

多功能磷化铁碳布(FeP/CC)中间层高效催化多硫化物实现锂硫电池的高容量与高稳定性

周俊粮 赵振新 武庭毅 王晓敏*

(太原理工大学 材料科学与工程学院 太原 030024)

摘要 锂硫电池高的比能量密度($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), 使其成为一种很有前景的储能系统. 然而, 在氧化还原反应中, 中间产物多硫化物(LiPSs)的穿梭效应, 以及缓慢的电化学反应动力学导致阴极和阳极的严重降解, 使容量迅速衰减. 在此, 制备了一种多功能磷化铁碳布(FeP/CC)中间层, 为锂硫电池提供了更多的活性位点, 不仅可以物理捕获多硫化物(LiPSs)以抑制穿梭效应, 确保稳定的循环, 而且对 LiPSs 具有催化能力, 有助于提高电化学反应动力学. 带有 FeP/CC 中间层的锂硫电池可实现 $1329 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首圈放电容量, 在 100 圈循环后, 仍然能保持在 $1100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 并且 FeP/CC 表现出优异的对 LiPS 吸附与催化转化能力. 这种多功能 FeP/CC 中间层为高稳定性以及高容量的锂硫电池提供了一种可行的思路.

关键词 锂硫电池; 磷化铁; 催化转化; 中间层

Efficient Catalytic Conversion of Polysulfides in Multifunctional FeP/Carbon Cloth Interlayer for High Capacity and Stability of Lithium-sulfur Batteries

Zhou, Junliang Zhao, Zhenxin Wu, Tingyi Wang, Xiaomin*

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract With the progress of science and the development of human society, traditional energy is increasingly exhausted, and low energy density lithium ion battery is not enough to support the demand for energy, so the development of high capacity of clean energy system is imminent. Unlike Li-ion batteries, Li-sulfur batteries have a high specific energy density ($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), making them a promising energy storage system. However, in oxidation-reduction reaction, the shuttle effect of intermediate polysulfides (LiPSs) and slow electrochemical reaction kinetics lead to severe degradation of the cathode and anode, resulting in rapid capacity decay. In this paper, a multifunctional FeP/carbon cloth (FeP/CC) interlayer was prepared by hydrothermal synthesis. The FeP grows evenly in a “needle” shape on a smooth carbon cloth. This structure provides more active sites for Li-S batteries and greatly improves the electrochemical reaction kinetics by utilizing the catalytic ability of phosphate to Li-S batteries. In addition, carbon cloth (CC), as the matrix, can also play the role of “physical domain limiting”, thereby physically trapping LiPSs, inhibiting the shuttle effect and ensuring the cycle stability. In subsequent electrochemical tests, the FeP/CC interlayer lithium-sulfur battery had a first cycle discharge capacity of $1329 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and a reversible capacity of $1100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles. When the sulfur load reaches $3.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the current density is 1 C , the cyclic capacity is stable at $495 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. In addition, FeP/CC showed excellent adsorption and catalytic conversion ability for LiPSs in visual adsorption experiments and ultraviolet spectrum tests. This multifunctional FeP/CC interlayer provides a feasible idea for the development of high stability and high capacity lithium-sulfur batteries.

Keywords lithium-sulfur battery; iron phosphide; catalytic conversion; interlayer

1 引言

近年来, 各种各样的手机、电脑等可携带式电子设备与新能源汽车的普及, 使得人们对于高效、绿色、健康的能源储备系统的需要越来越迫切^[1]. 目前为止, 钠离子电池巨大的扩散障碍和显著的体积膨胀极大地限

制了其进一步应用^[2], 以及镁离子电池中, 镁金属阳极上的离子钝化层抑制电化学反应限制其商业化^[3]. 而锂硫电池系统的高能量密度($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), 以及硫单质的高理论比容量密度($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 是传统锂离子电池的 3~5 倍, 因此被视为可取代传统锂离子电池的新型能源系统^[4]. 更值得一提的是, 硫的全球储备量十

* E-mail: Wangxiaomin@tyut.edu.cn

Received January 12, 2023; published March 24, 2023.

The authors appreciate the support from National Natural Science Foundation of China (52072256), Key Research & Development Program of Shanxi Province (202102030201006), Shanxi Province Science and Technology Plan List of Bidding Projects (20201101016), Shanxi Science and Technology Major Project (20181102019), and Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (HGKY2019031).

国家自然科学基金(52072256)、山西省重点研发计划(202102030201006)、山西省科技计划揭榜招标项目(20201101016)、山西省科技重大专项(20181102019)和山西省回国留学人员科研教研资助项目(HGKY2019031).

分丰富并且对环境十分友好,这也大大促进了锂硫电池的发展^[5].在锂硫电池中,非金属硫作为正极材料,金属锂作为负极材料,其整体的电化学反应可表示为 $S_8 + 16e^- + 16Li^+ = 8Li_2S$ ^[6].然而,由于电解液中可溶性多硫化物(LiPSs)和元素S的严重穿梭效应、硫阴极的巨大体积膨胀(约80%)以及绝缘硫和 Li_2S_2/Li_2S 之间多步转化的缓慢氧化还原动力学,使得锂硫电池的进一步发展受到严重阻碍^[7].

研究者们付出很多努力来解决这些问题,设计硫主体来提高其导电性^[8]、对普通隔膜进行优化改性^[9]、在有限的正极空间添加多功能中间层^[10],通过物理限域、化学吸附以及催化转化^[11]等手段进一步抑制多硫化物的穿梭效应,从而提高电池的循环稳定性.在这些方法中,中间层作为一种多功能的夹层在抑制穿梭效应方面更加简洁高效.研究表明,中间层的引入不仅可以作为一个物理屏障来抑制多硫化物的穿梭起到物理限域的效果,还可以作为第二集流体来提供更多的活性位点,从而加速电化学反应动力学^[6].中间层材料的选择,除了简化工艺和降低成本外,最重要的是对多硫化物的有效物理限制和化学吸附,通过物理化学等方法提高硫正极的导电性以及多硫化物的捕获能力,从而提高锂硫电池的循环稳定性^[12].

为了增强中间层的化学吸附并增加氧化还原反应的动力学,研究者已经开发了大量的过渡金属化合物.例如,过渡金属氧化物^[13]、碳化物^[14]、硫化物^[15]、磷酸盐^[16]等具有很强的键合和相互作用,可以有效地吸附LiPSs^[17].除金属性质外,还提供快速离子传输.例如Wang等^[18]采用了一种多功能多孔钒氮(VN)纳米线夹层作为高性能锂硫电池的多硫化物阻挡层,带有VN纳米线夹层的锂硫电池在0.5 C的电流密度下循环300圈后,仍然有着 $878 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量.Xia等^[19]将FeP纳米粒子的碳微球作为锂硫电池的阴极电催化剂,其实现高达4 C的卓越高速率性能,并且Li-S软包电池具有高的比容量($8.6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$).除此之外,合理利用硫正极的有限空间在其插入中间层,不仅可以作为物理屏障阻碍多硫化物的穿梭,提供更多的活性位点,从而捕获多硫化物进行催化转化,提高硫的利用率,还可以作为一种物理保护,提高锂硫电池的安全性,例如Zhao等^[20]设计了一种磷化铁/海绵碳(FeP/SC)复合材料作为改性隔膜,既能够提高氧化还原动力学又能降低电池的可燃性,提高锂硫电池的安全性.这一思路为锂硫电池的商业化又提供了一种可行的方案.

我们提出将FeP生长在针状的碳布上作为中间层,其基体碳布可为FeP提供更多的活性位点,并且碳布起到物理限域的效果,可以阻碍多硫化物的穿梭,而FeP起到催化转化的效果^[21],促进电化学反应动力学,因此FeP/CC中间层对多硫化物(LiPSs)具有较强的化学吸附与催化转化能力.将FeP/CC组装电池可实现 1329

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首圈放电容量,并且100圈循环后,仍然能保持在 $1100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆充放电容量.

2 结果与讨论

图1揭示了FeP/CC中间层的制备流程,首先将原始碳布进行氧化处理,再以 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaSO_4 为溶剂水热6 h得到FeOOH/CC,最后以次亚磷酸钠为磷化剂 350°C 退火2 h得到FeP/CC中间层.含有中间层的锂硫电池的具体工作原理,其中FeP/CC依附在硫正极表面,可以有效地抑制多硫化物的穿梭效应,还为 Li^+ 的传输建立了通道,而碳布自身所携带的众多活性位点也为锂硫电池的反应提供了催化转化的场所.

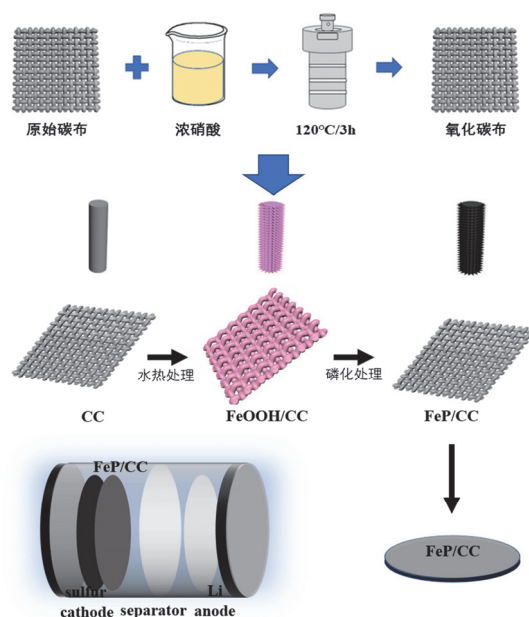


图1 FeP/CC制备流程图以及锂硫电池组装工作原理图
Figure 1 Flow chart of FeP/CC preparation and working principle of lithium-sulfur battery assembly

如图2a, 2b为FeOOH/CC的扫描电子显微镜(SEM)图谱,图2c, 2d为FeP/CC的SEM图,从图中我们不难看出FeOOH与FeP全都均匀地分布在碳布表面,而形成一根一根的“针状体”,表明初步合成了FeOOH/CC与FeP/CC,这与图3a, 3b的X射线衍射仪(XRD)的表征一致.其中向外四散的“针状体”负载了均匀的FeOOH与FeP,提供了更多的活性位点,图2e、2f分别为图2d的能量色散X射线谱(EDS),从图中也可以看出Fe与P的分布均匀.这为后续充放电过程中,可以更好地锚定与催化转化多硫化物(LiPSs),从而抑制充放电过程中的“穿梭效应”,提高硫的利用率进而延长电池的使用寿命^[22].从图2g, 2h中看出,经过退火后的FeP/CC表现的更加柔软,并且具有一定的韧性,经过反复折叠之后未发现明显折痕,而图2h中的FeOOH/CC经过反复折叠后可以发现明显的一条折痕,且有损坏的征兆.除此之外,FeP/CC、FeOOH/CC和CC的厚度为0.36 mm,质量

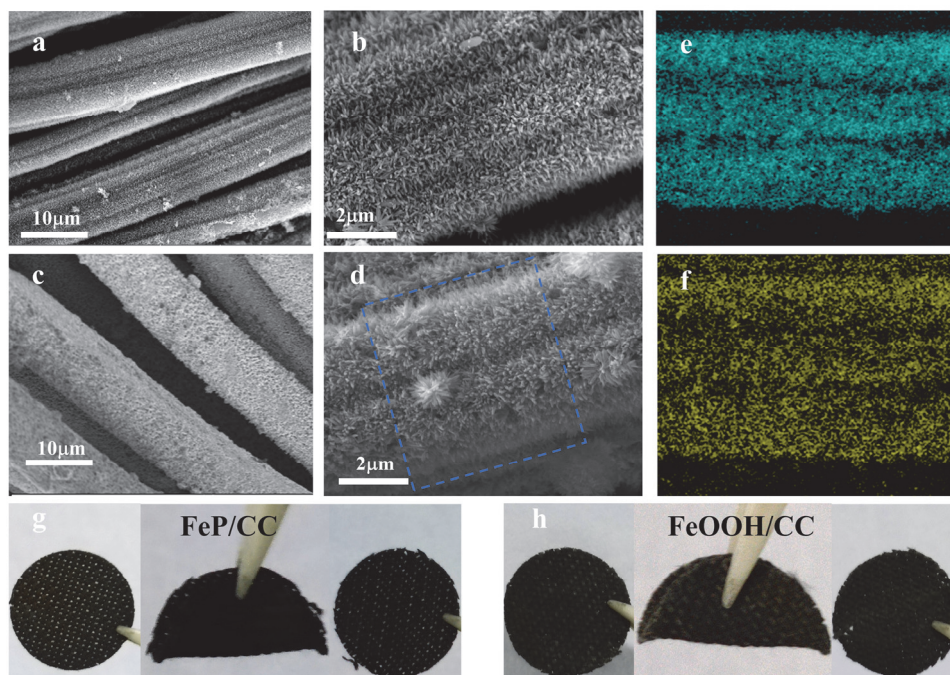


图 2 (a, b) FeOOH/CC 中间层的 SEM 图; (c, d) FeP/CC 中间层的 SEM 图; (e, f) P 和 Fe 的 EDS 能谱图; (g, h) FeP/CC 与 FeOOH/CC 的光学图片
Figure 2 (a, b) The SEM image of FeOOH/CC interlayer; (c, d) the SEM image of FeP/CC interlayer; (e, f) the EDS spectra of P and Fe, respectively; (g, h) the optical pictures of FeP/CC and FeOOH/CC, respectively

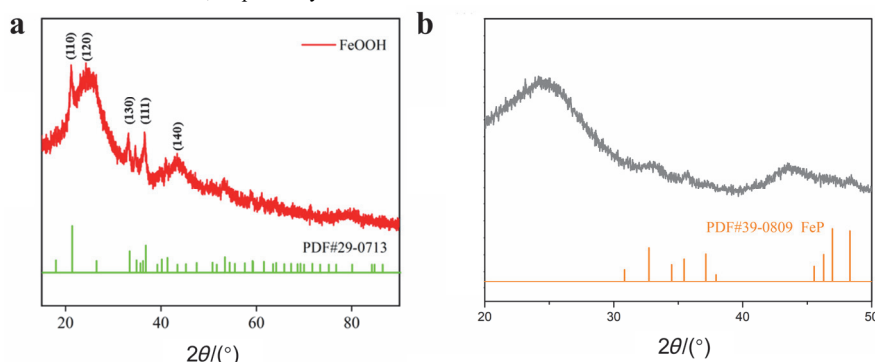


图 3 (a) FeOOH 和(b) FeP 的 XRD 图谱
Figure 3 XRD patterns of (a) FeOOH and (b) FeP

分别为 19.8 mg、21.74 mg 和 18.1 mg, 因此我们推测这样的轻便“柔性”中间层可以增大与电解液的接触面积, 并且作为物理屏障可以更好地阻隔多硫化物的穿梭, 因此其对于多硫化物的捕获能力更好。

为了验证中间层的吸附能力, 在配置好的 Li_2S_6 溶液中分别加入相同条件的 FeOOH/CC 和 FeP/CC. 结果如图 4a 所示, 在静态吸附 12 h 后, FeOOH/CC 的溶液颜色变化不明显, 说明 FeOOH/CC 对多硫化物的吸附能力不足, 而 FeP/CC 复合材料所在溶液完全脱色, 表明 FeP/CC 比 FeOOH/CC 有着更优异的吸附多硫化物能力, 紫外光谱图也进一步证实了 FeP/CC 复合材料对多硫化物有强的锚定作用. 针对 FeP/CC 对多硫化物(LiPsSs)的强吸附效果, 对吸附前后的 FeP/CC 做了 X 射线光电子能谱(XPS)表征, 如图 4b 所示, 吸附前的 FeP/CC 显示出 P 2p_{3/2} (128.7 eV)和 P 2p_{1/2} (129.6 eV)的清晰特征峰, 而

在与 Li_2S_6 反应后, 这两个峰的位置均向左略微移动到 128.8 和 129.6 eV 的较高能量值处, 峰的强度降低, 而这可以解释为 Li_2S_6 分子和 P 原子之间的电子转移升高了 Fe—P 的结合能和 P 的 XPS 信号, 并且这种电子转移可以进一步促进多硫化物的电化学氧化转化^[23]. 同样, FeP/CC 的 Fe 2P 光谱由 Fe 2p_{3/2} (711 eV)和 Fe 2p_{1/2} (725 eV)组成, 从图 4d 中不难看出, FeP/CC 在吸附 Li_2S_6 后, 其特征峰明显右移 0.6 eV, 这表明 FeP/CC 对多硫化物确实有着较强的吸附作用, 这也验证了可视吸附实验的结论. 在图 4c 中, S 2p 的特征峰可以反映为四种硫环境, 其中 168.2 eV 和 169.3 eV 处的特征峰归因于硫代硫酸盐和聚硫酸根化合物, 164.2 eV 源自桥接硫(S_B^0), 而 161 eV 对应于末端硫(S_T^{-1})和硫化物, 这也表明了化学相互作用的机制^[7].

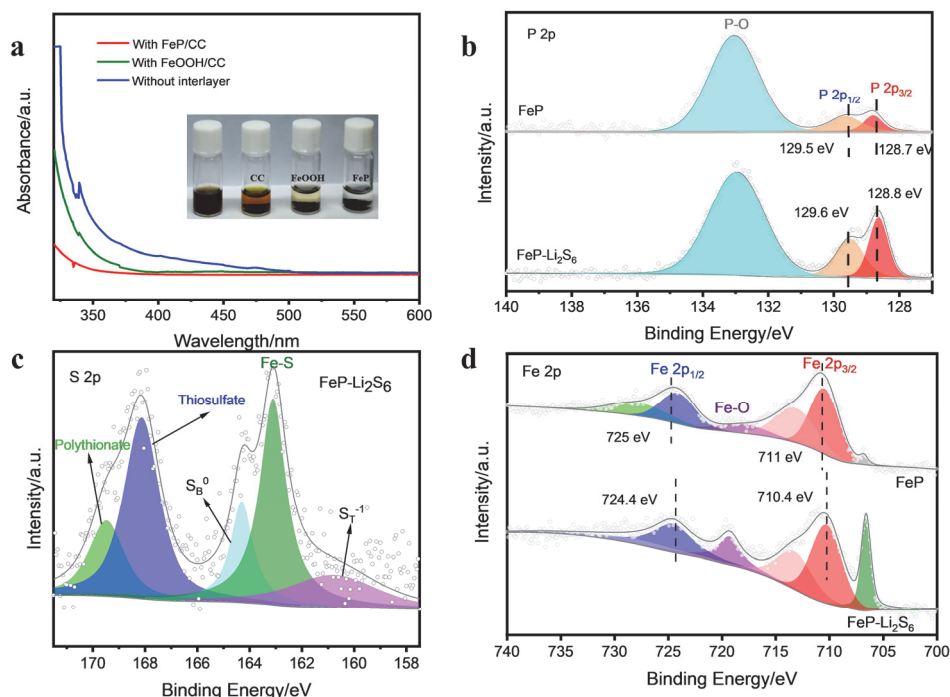


图4 (a) 电极材料对多硫化物的光学吸附实验以及紫外光谱分析图谱; (c) Li₂S₆吸附后 FeP/CC 复合材料的高分辨率 S 2p; (b) P 2p 和(d) FeP/CC 复合材料吸附 Li₂S₆ 前后的 Fe 2p 峰

Figure 4 (a) Optical adsorption experiment and ultraviolet spectrum analysis of polysulfides on electrode materials; (c) high-resolution S 2p of FeP/CC composites after Li₂S₆ adsorption; (b) P 2p and (d) Fe 2p peaks of FeP/CC composites before and after Li₂S₆ adsorption

图 5a 显示了电压在 1.7~2.8 V, 电流密度为 0.1 C 的条件下分别对 KB//S、FeOOH/CC-KB//S 和 FeP/CC-KB//S 的锂硫电池进行充放电测试。从图中可以看出三种电池都具有明显的充放电平台, FeP/CC-KB//S 电池首圈充放电可达到 1329 mAh·g⁻¹ 并且曲线比较规整没有额外的氧化还原反应, 意味着 FeP 作为催化剂稳定发挥作用, 不对电池容量产生影响。相对于 FeOOH/CC-KB//S 电池(1280 mAh·g⁻¹)以及 KB//S 电池(1120 mAh·g⁻¹) FeP/CC-KB//S 电池具有明显的高可逆容量。图 5b 进一步研究了三种电池在不同电流密度下的倍率性能, FeP/CC-KB//S 电池具有高的电流密度响应和良好的可逆性。当电流在 0.1、0.2、0.5、1、2 C (1 C=1675 mAh·g⁻¹) 不同电流密度时, 放电容量分别为 1246、1020、830、710、535 mAh·g⁻¹, 均优于同条件下的两组对照电池。将电流密度恢复到 0.1 C 时, FeP/CC-KB//S 电池放电容量恢复到 1120 mAh·g⁻¹, 这表明了中间层出色的容量保持能力。此外, 值得注意的是, 不含有中间层的电池在大电流密度下容量会迅速衰减, 而具有中间层的电池依旧具有可观的容量, 说明此时是中间层上的多硫化物在参与反应, 也从另一侧证实了中间层具有容纳和再利用多硫化物的能力。

为了测试电池的循环稳定性, 将不同电池在 0.1 C 电流密度下进行恒流充放电测试, 如图 5c, 从图中不难看出含有 FeOOH/CC 和 FeP/CC 的电池初始容量相差不

大, 但是随着电池的充放电, 我们发现 FeOOH/CC 电池的稳定性大幅降低, 与不含中间层的电池差距不大, 而含有 FeP/CC 的电池在循环 100 圈之后仍然保持 1100 mAh·g⁻¹ 的可逆容量。

通过循环伏安(CV)测试, 可以初步地了解研究对象的反应过程, 图 5d 显示了在 1.7~2.8 V 的电压区间内, 扫速为 0.1 mV·s⁻¹ 下不同锂硫电池的 CV 曲线。从整体图像来看, 图像在 2.0 和 2.3 V 处可以观察到两个明显的还原峰, 这两个还原峰分别对应着反应中 S 元素的还原过程。其中 2.31 V 处的峰为 S 元素还原为长链多硫化锂(Li₂S_x, x=4, 6, 8)的过程^[24], 2.0 V 处的还原峰对应于长链多硫化物转化为短链多硫化物(Li₂S₂ 和 Li₂S)的过程, 这两个还原反应是锂硫电池最主要的放电反应。在 2.4 V 左右的氧化峰对应放电反应的逆过程, 是短链多硫化物转变为长链多硫化物最后转变为硫单质的过程。由图可知 FeP/CC-KB//S 与 FeOOH/CC-KB//S 和 KB//S 阴极相比, 具有更高的峰值电流强度, 说明在低扫描速率下反应动力学增强, 更有利于多硫化物的转化。

通过电化学阻抗谱(EIS)测试可以检测电池在反应过程中电极的电荷转移动力学大小。电化学阻抗图通常是由半圆和直线组成, 其中图像的起始点为超高频区域, 起始点的大小代表了电解液电阻的大小, 高频区半圆代表了接触电阻与电极和电解质之间的电荷转移电阻(*R*_{ct}), 而中频区的半圆表示电解液/阴极界面的电荷转

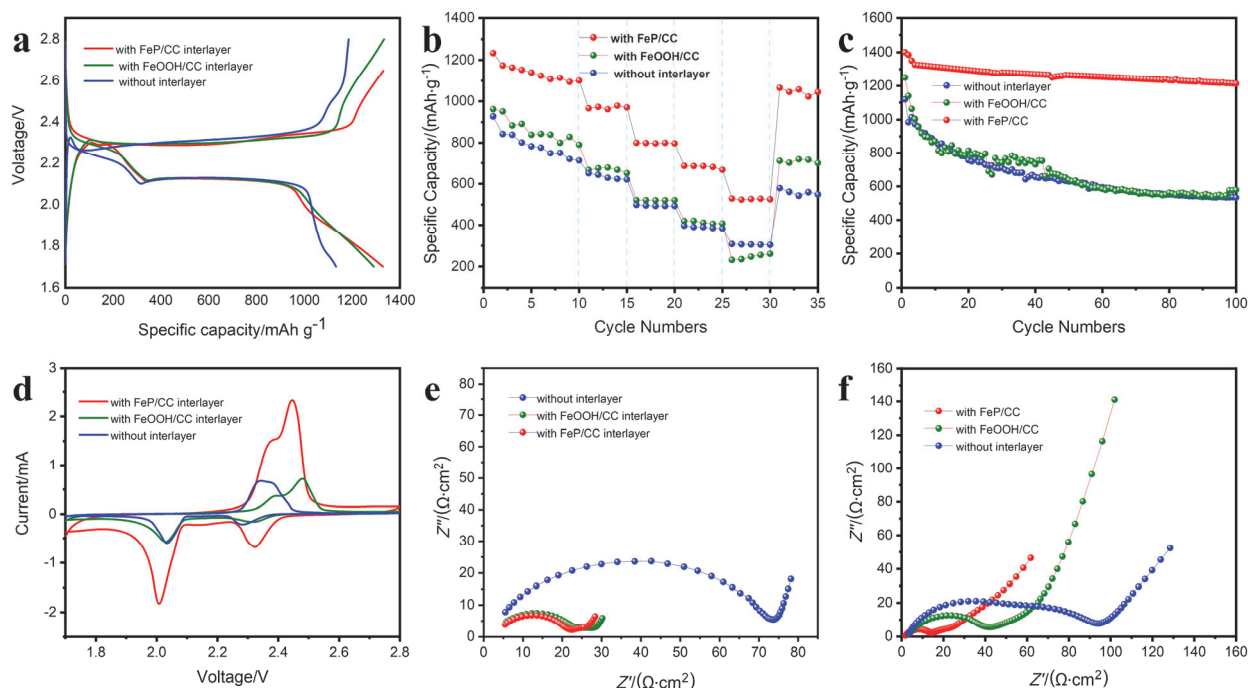


图5 (a) 首圈充放电曲线; (b) 倍率测试曲线; (c) 0.1 C 小电流长循环; (d) 0.1 mV·s⁻¹ 下不同锂硫电池的 CV 曲线; (e) 反应前的阻抗; (f) 循环 100 圈之后的阻抗

Figure 5 (a) The charge/discharge curves for the first cycle; (b) the magnification test curves; (c) the long cycle at 0.1 C low current; (d) the CV curves of different lithium-sulfur batteries at 0.1 mV·s⁻¹; (e) the impedance before reaction; (f) the impedance after 100 cycles

移电阻和不溶性的多硫化物的产生, 低频区的线性斜率反映了 Li⁺ 的扩散阻抗. 图 5e 为 FeP/CC-KB//S、FeOOH/CC-KB//S 和 KB//S 的电池循环前的阻抗分析. FeP/CC-KB//S 在高频区有着最小的半圆, 说明复合材料会降低电极与电解液的界面电阻, 具有更有利的电荷转移动力学. 图 5f 为不同电池在 0.1 C 的电流密度下循环 100 圈之后的阻抗图谱, 对比于图 5e 可以清晰地看到阻抗均有所增大, 但是含有 FeP/CC 中间层的电池增幅不明显, 这与 FeP 本身具有的催化性能有关, 加速了多

硫化物的催化转化.

为了进一步探究 FeP/CC 中间层的深层电化学性能, 对电池加大负载量并且采用严苛的电流方式对电池进行测试. 实验数据如图 6a 所示, 对 KB//S 进行热重表征, 其负载了 63.7% 的硫, 随后将正极硫负载量提升到 3.4 mg·cm⁻² 且在 1 C 的电流密度下进行测试, 如图 6b 所示, FeP/CC 电池不仅具有较高的可逆容量(500 mAh·g⁻¹, 远高于其他两个对照组)而且 FeP/CC 中间层的加入大大提高了电池的循环稳定性, 此外 FeP/CC 电池也能在 100

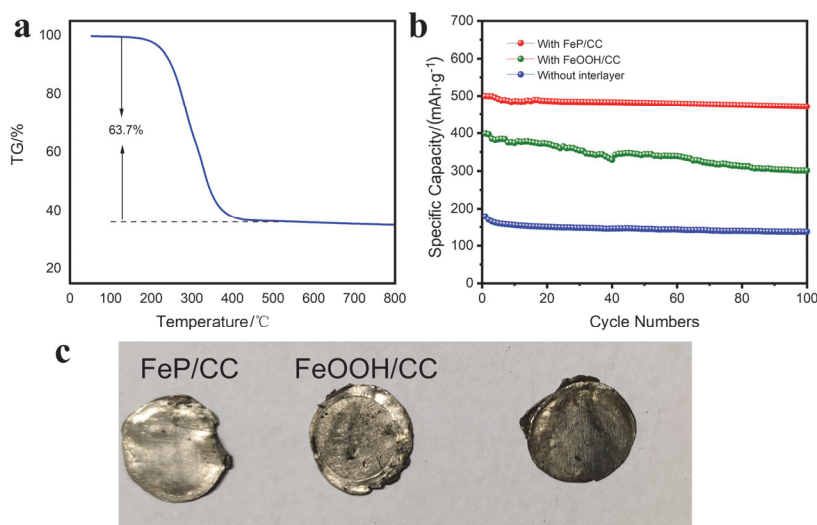


图6 (a) KB//S 热重曲线; (b) 不同电池的高负载实验; (c) 循环 100 圈之后的锂片形貌图

Figure 6 (a) KB//S thermogravimetric curve; (b) high load experiments of different batteries; (c) the morphology of lithium sheet after 100 cycles

个循环中保持 98.3% 的高库仑效率, 证明了对穿梭效应的有效抑制. 在电池循环 100 圈之后对三种电池进行拆除, 由图 6c 所示, 带有 FeP/CC 电池的锂片最为整洁, 这是因为 FeP/CC 对锂硫电池整体的电化学反应起到了一个有效的催化以及保护作用.

为了进一步探究中间层的插入对 Li^+ 传输速率的影响, 将两种中间层电池在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同扫描速率下进行 CV 测试(图 7a~7c), 图 7d~7f 给出了各氧化还原电流峰值处相应的 $I-v^{1/2}$ (I 代表电流, v 代表扫描速率) 曲线. 表明峰值电流与扫描速率的平方根具有良好的线性关系, 说明反应是由 Li^+ 扩散控制的. 从 CV 图中可以看出在循环过程中, FeP/CC-KB//S 比 FeOOH/CC-KB//S 和 KB//S 有着更高的电流响应和更大的峰面积, 并且从图 7a~7c 明显看出随着扫速的提高, FeOOH/CC-KB//S 和 KB//S 的还原峰越来越不明显, 说明了 FeP/CC 材料的反应活性与稳定性更高, 由此推断出 FeP/CC 的引入可以提高电池的催化活性与使用寿命. FeP/CC-KB//S 阴极的 $I-v^{1/2}$ 斜率(峰 A、B、C 分别为 7.13、4.06、3.56) 远高于 FeOOH/CC-KB//S (峰 A、B、C 分别为 4.14、3.61、2.39) 和 KB//S 阴极的 $I-v^{1/2}$ 斜率(峰 A、B、C 分别为 3.37、1.37、1.22) (图 7b, 7d), FeP/CC-KB//S 表现出更高效的 Li^+ 转移速率, 即引入 FeP 有利于提高锂离子的传输能力, 从而促进电池反应动力学. 同时, 随着扫描速率的提高, FeP/CC-KB//S 的电流增加趋势大于对比材料. 正如前期测试的一样, FeP/CC-KB//S 在较快的氧化还原过程中提供了更好的传质途径, 促进了多硫化物的沉积和溶解.

进一步研究了 Li_2S 的成核过程, Li_2S 的沉积量强烈依赖于主体材料和 Li_2S 之间的界面能, LiPSs 的转化涉及到固相到液相的转变, 因此通过 Li_2S 的成核实验, 可以判断材料在电池反应中对 LiPSs 的液固转化能力的大小. 结果如图 8c, 8d 所示, 图像主要分为三大部分. 位于 Y 轴上的阴影部分是电极材料对 Li_2S_8 的转化能力, X 轴上为 Li_2S_6 的转化能力, 在图像中间的浅色部分则为多硫化物转化为 Li_2S 的能力, 这些部分面积越大代表着能力越强, 性能越稳定. 经过图像对比发现在 FeP/CC 中间层的参与下, 浅色部分的面积最大, 峰位最强, 说明 Li_2S 的氧化还原反应得到了显著增强. 根据法拉第定律计算可得 FeP/CC 中间层上沉淀 Li_2S 的量($242.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 高于 FeOOH/CC 中间层($130.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). 并且, FeP/CC-KB//S 的电池显示出最高的电流强度和更快的响应时间, 这表明 Li_2S 在 FeP/CC 表面快速地捕获和成核. 这得益于 FeP 晶体生长在碳布上可以暴露更多的活性位点, 从而增大与 LiPSs 的接触面积.

为了进一步探索电化学动力学, 对含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Li_2S_6 电解质的对称电池进行循环伏安法测试, 如图 8a 所示, 图像分别有 A、B、C、D 四个对应的峰反映了与多硫化物的反应过程和反应强度. FeP/CC 在 -0.1 、 -0.35 、 0.1 、 0.35 V 处有四个明显的氧化还原峰, 表明有高的电化学可逆性. FeOOH/CC 在 -0.15 、 -0.5 、 0.15 、 0.5 V 处仅显示四个较低的峰, 表明电极反应的可逆性降低. 而纯 KB//S 电极只在 -0.6 V 处显示一个长的还原峰, 在 0.6 V 处显示一个对应的氧化峰, 此阶段对于 LiPSs 的转化能力较弱. 由于对称电池中 Li_2S_6 是电解液

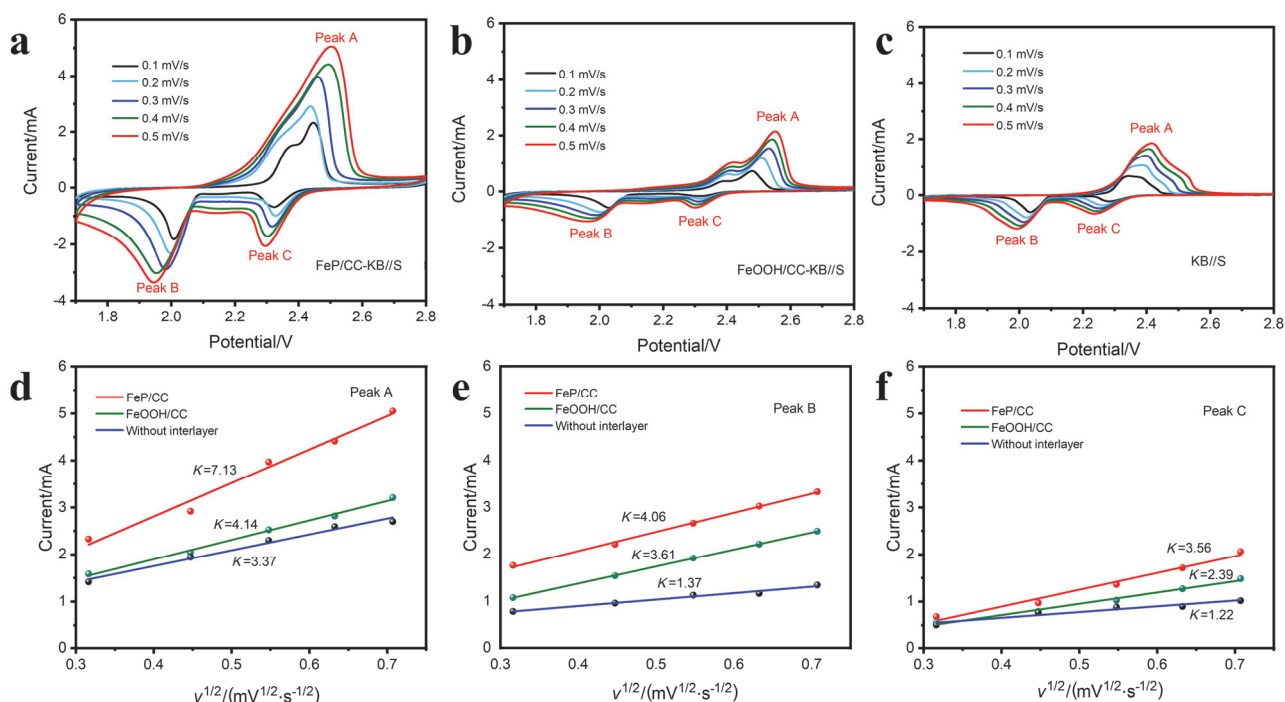


图 7 不同扫速($0.1 \sim 0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 的 CV 曲线图以及对应的离子扩散速率曲线

Figure 7 The CV curves for different sweep rates ($0.1 \sim 0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) and the corresponding ion diffusion rate curves

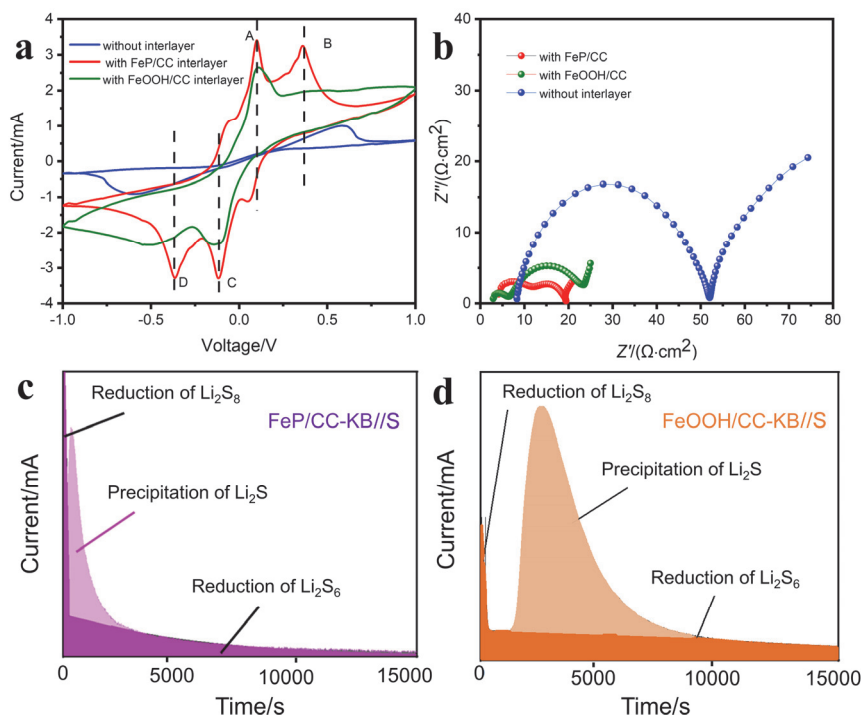


图8 (a, b) 对称电池的 CV 以及阻抗图; (c, d) 对照组与实验组沉积曲线

Figure 8 (a, b) The CV and impedance plots of the symmetric cell; (c, d) the deposition curves of the control and experimental groups

中唯一的电化学活性物质, 因此可以合理地将这些峰归因于 Li_2S_6 和 Li_2S 之间的可逆转化, 其中 A 和 B 两个氧化峰代表 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 氧化为 Li_2S_6 和 Li_2S_6 氧化为 S, 与之相对应的 C 和 D 两个还原峰代表 S 还原为 Li_2S_6 和 Li_2S_6 还原为 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$. 从总体图像来看, FeP/CC 有着比其余两组更高的峰值强度, 表明了 FeP/CC 有着较强的 LiPSs 转化能力, 其中 FeP/CC 的 B 峰和 D 峰尤其突出说明此处发生反应的强度最高, 对应的过程为液相转变为固相的反应, 说明 FeP/CC 对液相的多硫化物有着强锚定作用. 这归因于, FeP 晶体边缘的 Fe—P 键能够很快地催化液相多硫化物之间的转变. 通过对称电池的阻抗分析图 8b, 可以分析极片之间的电阻大小, 由图像曲线可知 FeP/CC 材料具有最小的高频区半圆, 说明 FeP/CC 材料与电解液之间的界面电阻最小, 有利于反应过程中电子的快速传输, 加速氧化还原反应的进行.

3 结论

在本工作中, 设计了一种多功能 FeP/CC 中间层为锂硫电池的高容量与高稳定性提供了可行的方案. 对 FeP 元素状态的研究表明, FeP 可以通过化学键吸收 LiPSs 以抑制穿梭效应, 通过电化学性能测试, FeP/CC 锂硫电池表现出了优异的初始放电容量 ($1329 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 以及更加稳定的循环能力, 这归因于 FeP 对多硫化物优异的催化转化能力, 缓解了多硫化物的穿梭效应. 动力学研究表明 FeP 可以催化 LiPSs, 尤其是在 $\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4$ 过程中, 通过测试 CV 以及锂离子传输速率, 含有 FeP/CC

的锂硫电池表现出优异的电化学反应动力学. 此外, 作为中间层的碳布置于有限的正极空间, 有效地阻碍多硫化物的穿梭效应, 而“针状物”的碳布为 FeP 提供了更多的活性位点, 使其与电解液充分接触, 更好地捕获与催化转化多硫化物.

4 实验部分

4.1 材料的制备

4.1.1 功能化碳布的制备

为了使碳布与材料更好地复合, 将上述制备好的碳布进行表面的改性. 这种处理能够增强碳纤维与复合材料的结合强度, 主要有以下方法: 清除表面杂质; 在纤维表面形成微孔或刻蚀沟槽, 增加表面能; 引进具有极性反应性官能团. 在本实验中, 采用浓硝酸对碳布进行氧化刻蚀并引进含氧官能团. 量取 80 mL 浓硝酸倒入放有碳布的高压反应釜中, 在 120°C 条件下水热 3 h. 冷却至室温, 取出碳布用去离子水清洗 3 次, 放入烘箱干燥得到改性的功能化碳布.

4.1.2 FeOOH/CC 中间层的制备

取 4 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mmol NaSO_4 溶于 90 mL 去离子水中并搅拌均匀, 将溶液倒入放有处理好的碳布的高压反应釜中, 在 160°C 条件下水热 6 h. 冷却至室温, 取出碳布用去离子水清洗 3 次, 放入烘箱 60°C 干燥 6 h, 得到羟基氧化铁碳布中间层.

4.1.3 FeP/CC 中间层的制备

将放有 FeOOH/CC 的刚玉舟放在真空管式炉下游,称取不多于 1 g 的次亚磷酸钠放于真空管式炉的上游,在氩气的氛围条件下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 2 h,最后降温 70 min 至室温,得到磷化铁碳布中间层。

4.2 KB//S 正极材料的制备

称取 30 mg 科琴黑(KB)与 90 mg 升华硫(S)放入研钵中充分研磨 40 min,使得二者可以完全混合,以便后续的高温载硫,以及最终正极片的活性物质均匀分布,将研磨好的 KB//S 放入刚玉舟内,在真空状态下,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 720 min,最后随炉降温。将载硫后的样品、导电剂(炭黑)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 7:2:1 的比例混合放入研钵中研磨 40 min,再缓慢向研钵中滴加 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)有机溶剂继续湿磨,使得研磨好的粉末完全混合直至成奶油状,最后将材料涂覆铝箔集流体上,放入真空烘箱烘干,得到 KB//S 正极片。

4.3 多硫化物的吸附实验

首先将 Li_2S 和 S 以 1:5 的物质的量比溶于二氧戊环(DOL)和乙二醇二甲醚(DME) (体积比为 1:1)的混合溶液中,在充满氩气的手套箱内加热搅拌,得到 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Li_2S_6 溶液。分别将 FeOOH/CC 和 FeP/CC 浸入在 1.5 mL 的 Li_2S_6 溶液中,静置 12 h 和空白 Li_2S_6 溶液作为对照。

4.4 锂硫电池的组装以及电化学表征

标准 CR2025 纽扣电池由 KB//S 正极、FeP/CC 中间层、聚丙烯(PP)隔膜以及锂负极组装而成。电解质为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶解在 DOL 和 DME(体积比为 1:1)的混合溶液中,以摩尔分数为 1% 的硝酸锂(LiNO_3)为添加剂。在电压范围为 1.7~2.8 V 内使用新威 10V10A 型测试系统对电池进行恒流充放电测试。利用普林斯顿 PAR273A 电化学工作站(恒电位仪/恒电流仪)进行循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试,其中 CV 测试的电压窗口为 1.7~2.8 V, EIS 的频率范围为 100 kHz 到 0.01 Hz。

References

- [1] Zhao, J. Y.; Lian, J.; Zhao, Z. X.; Wang, X. M.; Zhang, J. J. *Nano-Micro Lett.* **2022**, *15*, 19.
- [2] Cheng, X. Q.; Bai, Q.; Li, H. J.; Dou, H. L.; Zhao, Z. X.; Bian, D. Y.; Wang, X. M. *Chem. Eng. J.* **2022**, *442*, 136222.
- [3] Dou, H. L.; Zhao, X. L.; Zhang, Y. J.; Zhao, W. Y.; Yan, Y. T.; Ma, Z.-F.; Wang, X. M.; Yang, X. W. *Nano Energy* **2021**, *86*, 106087.
- [4] (a) Zhang, H.; Liu, S. W.; Yu, X. F.; Chen, S. L. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *822*, 153664. (b) Azam, S.; Wei, Z.; Wang, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *615*, 417.
- [5] Chen, F.-Y.; Wu, Z.-Y.; Adler, Z.; Wang, H. T. *Joule* **2021**, *5*, 1704.
- [6] Li, T.; Li, Y.; Yang, J.; Deng, Y.; Wu, M.; Wang, Q.; Liu, R.; Ge, B.; Xie, X.; Ma, J. *Small* **2021**, *17*, e2104613.
- [7] (a) Zhang, J. Y.; Zhang, C. Q.; Wu, S. M.; Zheng, J.; Zuo, Y. H.; Xue, C. L.; Li, C. B.; Cheng, B. W. *Electrochim. Acta* **2016**, *208*, 174. (b) Zhu, X.; Jiang, X.; Yao, X.; Leng, Y.; Xu, X.; Peng, A.; Wang, L.; Xue, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 45726.
- [8] He, J. W.; Jiao, L.; Cheng, X. Y.; Chen, G. H.; Wu, Q.; Wang, X. Z.; Yang, L. J.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 896 (in Chinese). (何家伟, 焦柳, 程雪怡, 陈光海, 吴强, 王喜章, 杨立军, 胡征, 化学学报, **2022**, *80*, 896.)
- [9] Huang, J. Q.; Sun, Y. Z.; Wang, Y. F.; Zhang, Q. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 173 (in Chinese). (黄佳琦, 孙滢智, 王云飞, 张强, 化学学报, **2017**, *75*, 173.)
- [10] Wang, Z. Y.; Wang, H. M.; Liu, S.; Li, G. R.; Gao, X. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 20222.
- [11] Peng, H.-J.; Huang, J.-Q.; Cheng, X.-B.; Zhang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700260.
- [12] Nie, Z.; Zhang, H.; Lu, Y.; Han, C.; Du, Y.; Sun, Z.; Yan, Y.; Yu, H.; Zhang, X.; Zhu, J. *Chem. Eng. J.* **2021**, *409*, 128137.
- [13] Ren, Z. W.; Zhao, Z. X.; Zhang, K.; Wang, X. M.; Wang, Y. Z. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 1531.
- [14] He, M. X.; Li, X.; Li, W. H.; Zheng, M.; Wang, J. J.; Ma, S. B.; Ma, Y. L.; Yin, G. P.; Zuo, P. J.; Sun, X. L. *Chem. Eng. J.* **2021**, *411*, 128563.
- [15] Wen, G. Y.; Shi, Z. H.; Sui, Y. L.; Wang, B. J.; Zhang, X. P.; Zhang, Z. W.; Wu, L. J. *Colloid Interface Sci.* **2022**, *623*, 697.
- [16] Zhu, T.; Chen, D.; Liu, G.; Qi, P.; Gu, X.; Li, H.; Sun, J.; Zhang, S. *Small* **2022**, *18*, e2203693.
- [17] Zhang, Y.; Wang, Y.; Luo, R.; Yang, Y.; Lu, Y.; Guo, Y.; Liu, X.; Cao, S.; Kim, J. K.; Luo, Y. *Nanoscale Horiz.* **2020**, *5*, 530.
- [18] Wang, P.; Zhang, Z. A.; Hong, B.; Zhang, K.; Li, J.; Lai, Y. Q. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *832*, 475.
- [19] Xia, G.; Zheng, Z. Q.; Ye, J. J.; Li, X. T.; Biggs, M. J.; Hu, C. *Chem. Eng. J.* **2021**, *406*, 126823.
- [20] Zhao, Z. X.; Pathak, R.; Wang, X. M.; Yang, Z. W.; Li, H. J.; Qiao, Q. Q. *Electrochim. Acta* **2020**, *364*, 137117.
- [21] Li, H. J.; Wang, X. M.; Zhao, Z. X.; Pathak, R.; Hao, S. Y.; Qiu, X. M.; Qiao, Q. Q. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *99*, 184.
- [22] Yang, X. L.; Wu, Z. H.; Zhang, Y. J.; He, X. J.; Jia, J. Z.; Yang, X. Z.; Zhou, J. L. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2021**, *37*, 1943 (in Chinese). (杨小兰, 吴忠辉, 张亚军, 何欣健, 贾金柱, 杨雄智, 周俊丽, 无机化学学报, **2021**, *37*, 1943.)
- [23] Li, H. J.; Hao, S. Y.; Tian, Z.; Zhao, Z. X.; Wang, X. M. *Electrochim. Acta* **2019**, *321*, 134624.
- [24] Wu, Z.-L.; Ji, S.-B.; Liu, L.-K.; Xie, T.; Tan, L.; Tang, H.; Sun, R.-G. *Rare Metals* **2020**, *40*, 1110.

(Cheng, B.)