

化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能

施再发, 杨少彬, 刘景东*, 张少铜, 张诗群, 吴丽坤

(福州大学 化学学院, 福州 350116)

摘要: 为提高锂硫电池的循环性能, 采用化学沉淀法制备了负载有 FeS 的介孔碳(MC)复合材料 FeS/MC, 通过热复合获得了负载 S 的 MC 复合材料 S/MC 和负载 S、FeS 的 MC 复合材料 S-FeS/MC。FeS/MC 的 SEM 照片表明, FeS 可充填 MC 表面的孔洞。N₂ 吸脱附等温线表明, 负载 FeS 后, MC 的比表面积大幅下降, 但平均孔径增大。XRD 谱图表明, 当负载 FeS 的含量达到 20wt% 时, 出现了 Fe₃S₄ 晶相。电化学性能测试结果表明: 负载于 MC 中的 FeS 本身没有电化学活性, 但它对多硫离子的氧化还原过程有催化作用, 提高了电极的可逆性; S-FeS/MC 的二次放电比容量保持率高于 S/MC 的比容量保持率, 表现出较轻的“飞梭效应”; S-FeS/MC 的二次放电比容量为 1 108.8 mA·h/g, 50 次循环容量保持率为 43.7%, 高于 S/MC 的容量保持率, 表现出较好的循环性能。

关键词: 化学沉淀法; FeS; 介孔碳; 介孔材料; 锂硫电池

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)02-0341-06

锂硫电池为最具潜力的高能可再充电体系, 以 S 完全还原为 Li₂S 计算, 相应正极理论比容量达 1 675 mA·h/g, 电池比能量达 2.6 kW·h/kg; 此外, 单质硫毒性低、储量丰富且价格低廉^[1-3]。

目前, 锂硫电池的循环稳定性较差、库仑效率较低, 其原因是 S 为离子导电性和电子导电性都很低的物质, 同时存在“飞梭效应”。S 与 Li 的反应是一个多步反应过程: (1) S 首先得电子生成 S₈²⁻, 溶于电解液中形成 S_n²⁻ 离子, 此过程对应于第 1 个 2.4~2.1 V 的放电平台, 放电比容量为 419 mA·h/g, 约为理论比容量的 1/4, 故用 S₄²⁻ 表示此阶段生成的多硫离子; (2) 多硫离子进一步还原生成 S₂²⁻ 和 Li₂S, 对应 2.1 V 的放电平台, 放电比容量为理论比容量的 1/2^[4-6]。选择具有高比表面积的材料作为 S 的载体, 以这一复合材料制成的锂硫电池性能有很大提高^[7-9]。使用多孔碳作为 S 放电载体虽然可以在一定程度上抑制“飞梭效应”, 但无法改善电池多次循环后正极结构破坏和 Li₂S 膜生成的现象, 而这两个现象正是电池容量衰减的主要原因^[10]。

在高阶多硫离子得电子形成低阶多硫离子的过程中, 锂离子必须参与以维持电荷平衡, 如能在电极上复合可嵌入锂离子的物质, 高阶多硫离子将可能因为锂离子的缺少而无法生成低阶多硫离子, 进而抑制具有钝化性质的 Li₂S 膜生成。

FeS 是一种典型的可嵌入锂离子的硫化物, 存在多种晶相结构, 可负载于介孔碳(MC)上用于锂离子电池的负极^[11], 其中, FeS₂ 晶相更是锂一次电池的正极活性物质^[12]。此外, 碳复合电极材料还能充分显示出负载物良好的电化学性能^[13]。如在 MC 上负载 FeS, 可能会影响多硫离子参与的电化学反应过程, 从而提高电池性能。本课题组在前人研究的基础上^[14-16]用化学沉淀法制备了负载 FeS、S 及 S 和 FeS 的 MC 复合正极材料 FeS/MC、S/MC 和 S-FeS/MC, 并对其性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 FeS/MC 的制备

按照文献^[17]的方法合成 MC, 按最终生成

收稿日期: 2014-02-17; 录用日期: 2014-05-23; 网络出版时间: 2014-06-17 17:01

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140617.002.html

基金项目: 国家基础科学人才培养基金(J1103303)

通讯作者: 刘景东, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为固体电解质及化学电源。 E-mail: ljd@fzu.edu.cn

引用格式: 施再发, 杨少彬, 刘景东, 等. 化学沉淀法制备 S-FeS/介孔碳复合材料及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 341-346. Shi Z F, Yang S B, Liu J D, et al. Preparation of S-FeS/mesoporous carbon composites by chemical precipitation and its electrochemical properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2): 341-346.

FeS 含量分别为 10wt%、20wt% 和 50wt% 的量称取相应质量的铁粉和 MC。先让铁粉与过量的盐酸（分析纯，湖南衡阳凯信化工试剂有限公司）充分反应，生成绿色的 FeCl₂ 溶液，加入 MC 浸渍，超声波振荡 2 h。然后加入物质的量过量 20% 的 Na₂S（分析纯，Aladdin 试剂上海有限公司）充分反应，超声波继续振荡 6 h。静置 24 h 后，采取离心分离的方法去除上层的清液。将得到的固体物质置于 60 °C 的鼓风干燥箱中干燥 2 h，然后转移至 60 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h，制得 FeS 含量分别为 10wt%、20wt% 和 50wt% 的样品，记作 FeS/MC-1、FeS/MC-2 和 FeS/MC-3，MC 复合材料的编号及复合材料中各组分的含量如表 1 所示。

表 1 MC 复合材料的编号及复合材料中各组分的含量
Table 1 Numbers of MC composites and contents of components in composites

Number	Content
FeS/MC-1	$m(\text{FeS}) : m(\text{MC}) = 10 : 90$
FeS/MC-2	$m(\text{FeS}) : m(\text{MC}) = 20 : 80$
FeS/MC-3	$m(\text{FeS}) : m(\text{MC}) = 50 : 50$
S/MC	$m(\text{S}) : m(\text{MC}) = 50 : 50$
S-FeS/MC-1	$m(\text{S}) : m(\text{FeS}) : m(\text{MC}) = 50 : 5 : 45$
S-FeS/MC-2	$m(\text{S}) : m(\text{FeS}) : m(\text{MC}) = 50 : 25 : 25$

Note: $m(\)$ — Mass of ().

1.2 S-FeS/MC 及 S/MC 的制备

将获得的 FeS/MC 与 S 按表 1 中的配比混合，用玛瑙研钵研磨 2 h，充分混合均匀后装入试管中，把试管熔封。然后放入马弗炉中，于 200 °C 下保温 6 h，再于 300 °C 下保温 3 h，以完成 S 与碳材料的复合。待冷却后打破试管，得到黑色产物，记为 S-FeS/MC-1 和 S-FeS/MC-2。将 FeS/MC 换成 MC，按上述方法制备 S/MC 复合材料。

1.3 复合材料的表征

采用 HIROX SH-4000 型能谱仪对样品进行能谱分析，工作电压为 20 kV，工作电流为 110 mA。采用 X’Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定样品的晶相，辐射源为 Cu K α 线，波长为 0.154 18 nm，石墨单色器，工作电压为 35 kV，工作电流为 35 mA，扫描步长为 0.02°，扫描速度为 5 (°)/s，扫描范围为 5°~80°。采用 Autosorb-1-C-TDC 型全自动比表面积和孔径分布分析仪对样品进行比表面积和孔径分布的测定。

电化学性能测试中，电解液为 LiCF₃SO₃ 的乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚（体积比为 1 : 1）溶液；在充满氩气的手套箱中组装纽扣电池

(CR2025)；采用 CT2001A Land 型电池测试系统对电池进行恒流充放电测试，测试充放电电压区间为 1.5~3.0 V，充放电电流为 0.1 mA，比容量数值按复合物中含有 S 的质量计算；以锂片为对电极和参比电极，采用 CHI660D 型电化学工作站进行循环伏安测试，电压扫描速度为 0.2 mV/s，扫描范围为 0.5~3.0 V。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及物相分析

图 1 为 MC、FeS/MC-1、S-FeS/MC-1 的 SEM 照片及 EDS 谱图。从图 1(a)中可以看出，所合成的 MC 是颗粒状的，含有丰富的孔洞，这是由模板 SiO₂ 溶解导致的。由图 1(b)和图 1(c)可见，MC 颗粒表面光滑，表明有部分 FeS 填充到 MC 孔洞中；图 1(d)和图 1(e)中也有此现象，但 S-FeS/MC 中的孔洞除了 FeS 外，还有由于在 300 °C 下 S 升华为气态，进而扩散至 MC 孔洞中，冷却后沉积充填 MC 孔洞的 S。从图 1(f)和图 1(g)的 EDS 能谱图中可以看出，复合材料中 C 的含量都较大，这是测试时采用石墨导电胶作导电物质导致的；Fe 元素的含量低于 S，这是由于投料中 Na₂S 过量，同时在合成过程中有部分 S 离子被氧化为单质 S；N 元素的存在是因为制备 MC 时，使用 N₂ 气氛碳化，可能有极少量 N₂ 吸附在 C 表面，在后续处理中难以除去；而 O 元素的存在则是由于部分 SiO₂ 模板未完全溶解。热复合 S 后，复合材料中 S 的含量增大到 18.08wt%，如图 1(g)所示。

图 2 为 MC 及 FeS/MC-1 的 N₂ 吸脱附等温线及孔径分布。利用曲线的脱附分支计算得 MC 的比表面积为 1 023.6 cm²/g，而 FeS/MC-1 的比表面积为 521.0 cm²/g。可知在 MC 表面沉积 FeS 后，比表面积大大减小，同时其最可几孔径从 3 nm 增大到 22 nm，表明 FeS 可高效负载于 MC 中，它主要充填的是 MC 中较小的孔洞。

图 3 为 MC、FeS、FeS/MC-1 和 FeS/MC-2 的 XRD 谱图。可以看出，按第 1 节中方法合成的 FeS 含有 FeS₂ 晶相，同时还含有过量 Na₂S 被氧化生成的单质 S，其组成和结构较复杂，为方便计算，仍以 FeS 表示它。在低负载量时未出现 FeS 的衍射峰，证明 FeS 均匀地负载在孔洞里。当 FeS 的负载量达 20wt% 时，出现单质 S 的衍射峰，且在衍射角

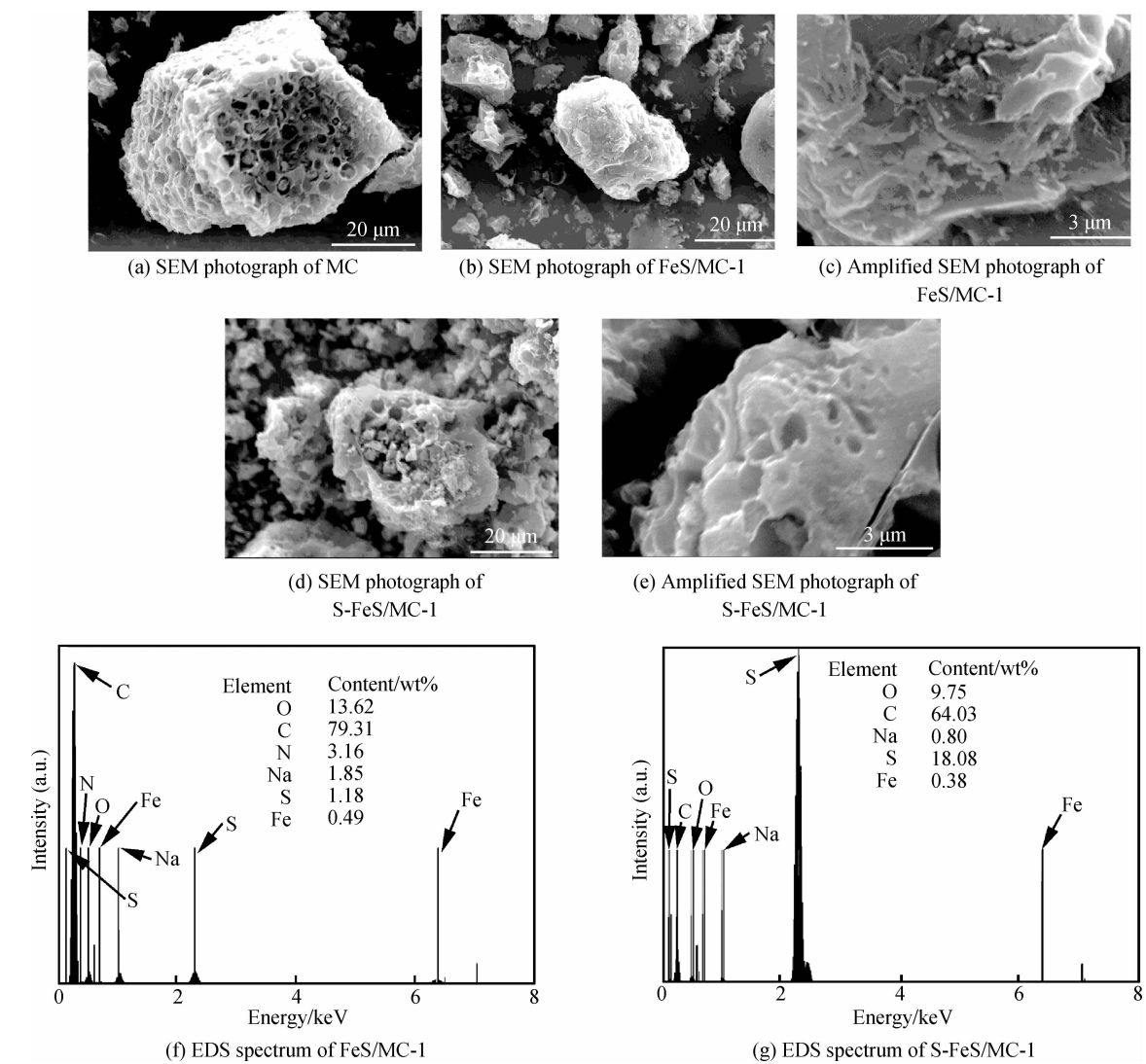


图 1 MC、FeS/MC-1、S-FeS/MC-1 的 SEM 照片及 EDS 谱图
Fig. 1 SEM photographs and EDS spectra of MC, FeS/MC-1 and S-FeS/MC-1

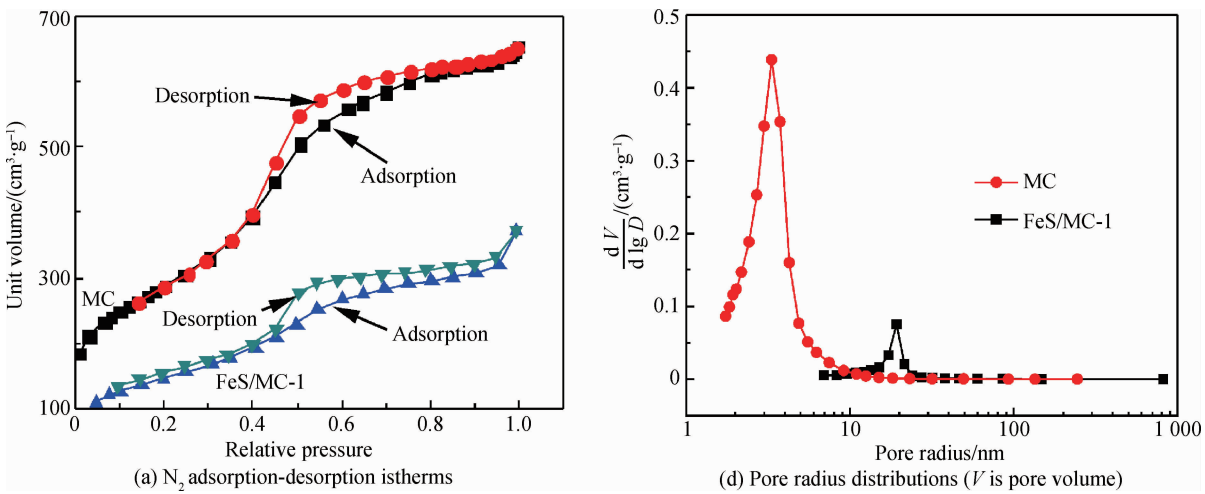


图 2 MC 及 FeS/MC-1 的 N_2 吸脱附等温线及孔径分布
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore radius distributions of MC and FeS/MC-1

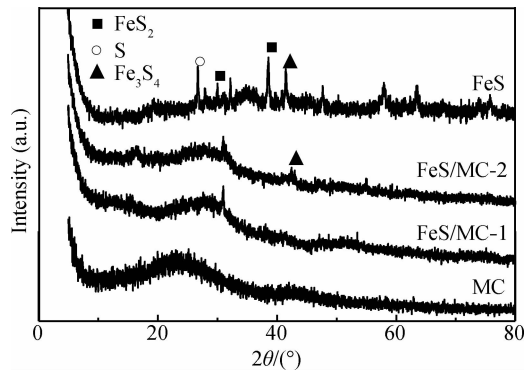


图3 MC、FeS、FeS/MC-1和FeS/MC-2的XRD谱图
Fig.3 XRD patterns of MC, FeS, FeS/MC-1 and FeS/MC-2

为42.4°处观察到另一个峰,其晶面指数 hkl 为(400),该峰对应相为 Fe_3S_4 ,属四方晶系,JCPDS卡片号为65-2125.该相中Fe与S的原子个数比小于2,故认为FeS有部分分解,生成的Fe与 FeS_2 反应,使硫铁物质的量之比减小.

2.2 电化学性能

图4为FeS/MC-3、S-FeS/MC-2和S/MC的循环伏安曲线. FeS/MC的循环伏安曲线上有2.4、1.8和1.3 V的还原峰及2.7 V的氧化峰,表现出与单质S在醚类电解液中相似的电化学特征^[4],而FeS晶相的氧化还原峰几乎观察不到.由文献[11]和文献[18]可知, FeS_2 在2.0 V(vs Li^+/Li)处有一个氧化峰,可知在该电极体系中,只有S具有电化学活性,而FeS晶相不具有电化学活性.正向扫描2.6~2.8 V出现的氧化峰对应于多硫化锂和 Li_2S 氧化生成高阶多硫离子的过程.对比这3种

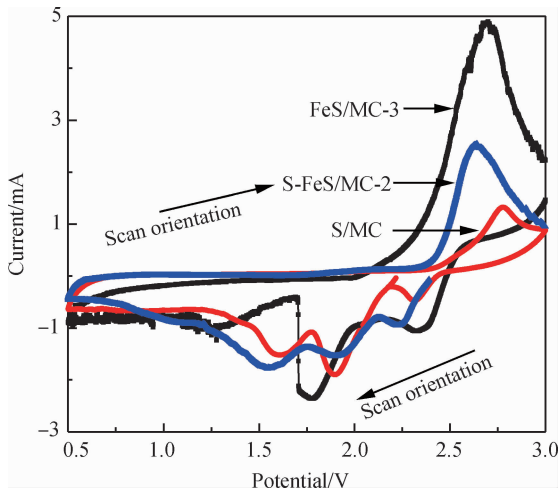
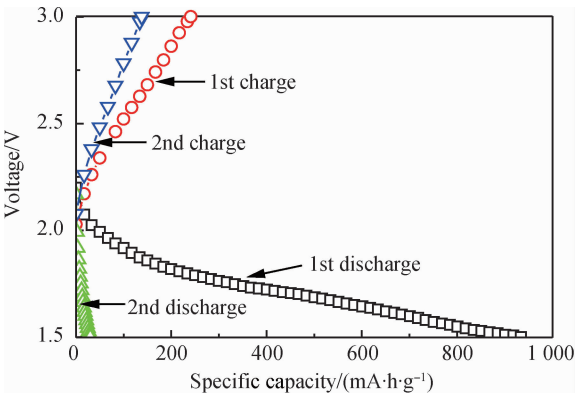
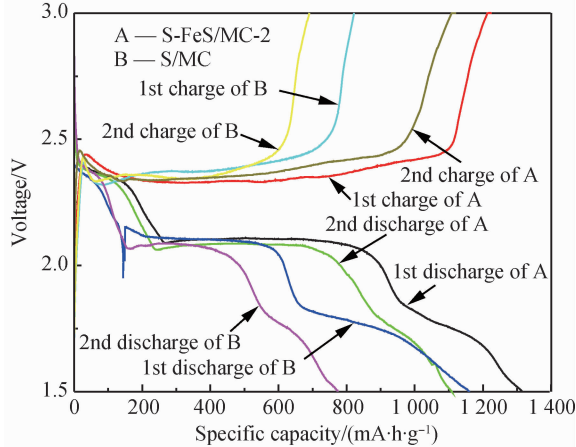


图4 FeS/MC-3、S-FeS/MC-2和S/MC的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammetry curves of FeS/MC-3, S-FeS/MC-2 and S/MC



(a) Charge-discharge curves of FeS/MC-3



(b) Charge-discharge curves of S-FeS/MC-2 and S/MC

图5 FeS/MC-3、S-FeS/MC-2和S/MC的充放电曲线
Fig.5 Charge-discharge curves of FeS/MC-3, S-FeS/MC-2 and S/MC

电极发现:负载FeS后氧化峰向低电位偏移且峰形较对称,这可能是由于负载的FeS对多硫离子的氧化具有催化作用,使电池的电化学极化程度减小,电极的可逆性增加了.

图5为FeS/MC-3、S-FeS/MC-2和S/MC的充放电曲线.从图5(a)中可以看出,FeS在首次放电时可放出较大容量,这是由FeS分解产生的S再还原产生的容量,在随后的循环中,这一容量迅速减小,证明负载于MC上的FeS没有电化学活性,这与循环伏安测试结果相一致,剩余的容量主要来自于MC表面的嵌锂作用.

因为存在多硫离子的溶解过程,可用二次放电比容量的保持率来衡量“飞梭效应”的轻重,比容量保持率高的则“飞梭效应”轻^[13].对比图5(b)中S-FeS/MC-2与S/MC的充放电曲线可发现,S-FeS/MC-2的二次放电比容量与首次放电比容量的比值为84.2%,而S/MC的二次放电比容量与首次放电比容量的比值为66.7%.由此可知FeS的加入

有助于吸收和驻留多硫离子, 从而抑制“飞梭效应”。S-FeS/MC-2 在 2.1 V 平台的放电比容量大于 S/MC 电极在这一平台的放电比容量, 而 S-FeS/MC-2 电极在 1.8~1.5 V 的放电比容量则较小, 证明 FeS 与多硫离子的转化过程存在某种相互作用, FeS 表面存在的硫对电极比容量产生贡献。

图 6 为 S-FeS/MC-2 和 S/MC 的循环性能曲线。可以看出, S-FeS/MC-2 的循环性能较 S/MC 的好, 二次放电比容量为 1 108.8 mA·h/g, 50 周循环后放电比容量为 484.4 mA·h/g, 容量保持率为 43.7%; S/MC 的二次放电比容量为 774.1 mA·h/g, 50 周循环后放电比容量为 167.5 mA·h/g, 容量保持率为 21.6%。可见, 负载 FeS 后放电比容量保持率提高了。从以上数据可知, 虽然 S-FeS/MC-2 在负载 FeS 后比表面积下降, 但电极的循环性能却比 S/MC 的好, 这应归因于 FeS 对多硫离子还原过程的催化作用。

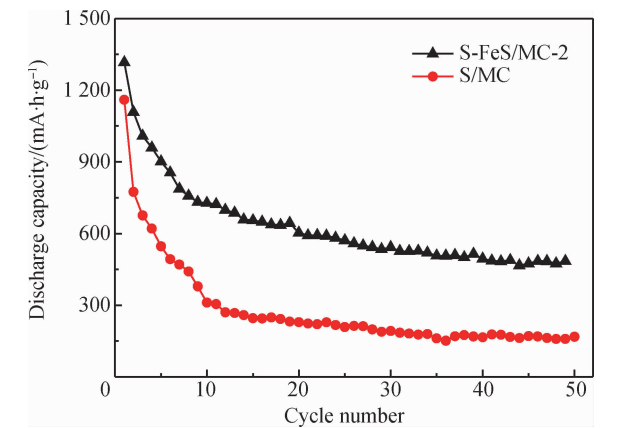


图 6 S-FeS/MC-2 和 S/MC 的循环性能曲线
Fig. 6 Cycling performance curves of S-FeS/MC-2 and S/MC

3 结 论

- (1) 通过液相沉淀法可得到负载 FeS 的介孔碳 (MC) 复合正极材料, 当 FeS 的含量小于 20wt% 时, FeS 可均匀负载在 MC 中; 而当 FeS 的含量高于 20wt% 时, 将出现 Fe₃S₄ 晶相; FeS 可填充 MC 孔洞, 造成 MC 比表面积下降。
- (2) 负载于 MC 中的 FeS 本身没有电化学活性, 但它对多硫离子的氧化还原过程有催化作用, 增强了电池的可逆性; 与 S/MC 复合材料相比, S-FeS/MC 复合材料的比容量和循环性能有明显提高。

参考文献:

[1] Wang W K, Yu Z B, Yuan K G, et al. Key materials of high

energy lithium sulfur batteries[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2-3): 540-546 (in Chinese).

王维坤, 余仲宝, 苑克国, 等. 高比能锂硫电池关键材料的研究[J]. 化学进展, 2011, 23(2-3): 540-546.

[2] Manthiram A, Fu Y Z, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1125-1134.

[3] Scott E, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1135-1143.

[4] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): A1969-A1976.

[5] Akridge J R, Mikhaylik Y V, White N. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 243-245.

[6] Zhang S S. New insight into liquid electrolyte of rechargeable lithium/sulfur battery[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97(5): 226-230.

[7] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 500-506.

[8] Lai C, Gao X P, Zhang B, et al. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(11): 4712-4716.

[9] Ahna W, Kim K B, Jung K N, et al. Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithiumsulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 202(3): 394-399.

[10] Cheon S E, Choi S S, Han J S, et al. Capacity fading mechanisms on cycling a high-capacity secondary sulfur cathode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(12): A2067-A2073.

[11] Ling F, Lin Q L, Yuan B, et al. Reduced graphene oxide wrapped FeS nanocomposites for lithium-ion battery anode with improved performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 5330-5335.

[12] Feng X, He X M, Pu W H, et al. FeS₂ cathode materials for lithium batteries[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(2-3): 396-403 (in Chinese).

冯旭, 何向明, 蒲薇华, 等. 锂电池正极材料 FeS₂[J]. 化学进展, 2008, 20(2-3): 396-403.

[13] Yang Y Z, Liu W F, Guo M C, et al. Preparation and electrochemical property of MnO₂/carbon microsphere composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 149-155 (in Chinese).

杨永珍, 刘伟峰, 郭明聪, 等. MnO₂/CMSs 复合材料的制备及其电化学性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 149-155.

[14] Liu H, Yue X, Liu J D. Effect of montmorillonite on the per-

- formance of mesoporous carbon/sulfur composite electrode [J]. Battery Bimonthly, 2012, 42(4): 186-188 (in Chinese).
- 刘慧, 岳鑫, 刘景东. 蒙脱石对介孔炭复合硫正极性能的影响[J]. 电池, 2012, 42(4): 186-188.
- [15] Chen L, Liu J D, Zhang S Q. Preparation of mesoporous carbon/sulfur composite loaded with ZnS and its property for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(10): 1127-1131 (in Chinese).
- 陈龙, 刘景东, 张诗群. 负载 ZnS 的介孔炭复合正极材料的制备及性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(10): 1127-1131.
- [16] Liu J D, Zhang S Q, Yang S B, et al. Phosphazene groups modified sulfur composites as active cathode materials for rechargeable lithium/sulfur batteries [J]. Ionics, 2013, 19(11): 1477-1482.
- [17] Yuan X, Liu Y Y, Zhou S P, et al. Synthesis of ordered mesoporous carbon and its application in aqueous macromolecular adsorption[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(17): 1814-1820 (in Chinese).
- 袁勋, 柳玉英, 嵇淑萍, 等. 有序介孔炭的合成及液相有机大分子吸附性能的研究[J]. 化学学报, 2007, 65(17): 1814-1820.
- [18] Zhang D, Mai Y J, Xiang J Y, et al. FeS₂/C composite as an anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217(11): 229-235.

Preparation of S-FeS/mesoporous carbon composites by chemical precipitation and its electrochemical properties

SHI Zaifa, YANG Shaobin, LIU Jingdong*, ZHANG Shaotong, ZHANG Shiqun, WU Likun
(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: In order to improve the cycle performance of lithium sulphur battery, chemical precipitation was adopted to prepare FeS immobilized mesoporous carbon (MC) composites FeS/MC. S immobilized MC composites S/MC and S-FeS immobilized composites S-FeS/MC were prepared by hot mixing. The SEM photographs show that holes on the surface of MC are filled by FeS; N₂ adsorption-desorption isotherms indicate that after the immobilization of FeS, the specific area of MC decreases greatly, while the average diameter of holes increases. XRD patterns show that when the content of immobilized FeS reaches 20wt%, Fe₃S₄ phase appears. Electrochemical test results show that although FeS immobilized in MC shows no electrochemical activity, it has catalytic effect in the redox process of polysulfides, thus enhances the reversibility of cathode. The retention rate of 2nd specific discharge capacity of S-FeS/MC is higher than that of S/MC, and shows the lighter "shuttle effect". 2nd specific discharge capacity of S-FeS/MC is 1 108.8 mA · h/g, and the capacity retention rate after 50 cycles is 43.7%, which is higher than the capacity retention of S/MC, and shows superior cycle performance.

Keywords: chemical precipitation; FeS; mesoporous carbon; mesoporous materials; lithium sulfur batteries