

镁硫电池硫硒化合物正极材料的研究

朱悦丹¹, 王 犟¹, 努丽燕娜¹, 武 迪¹, 郭 瑞²

(1. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 2. 上海空间电源研究所, 上海 200245)

摘 要: 镁硫电池是较具发展潜力的新型电池, 其与锂硫电池相比具有体积能量密度高、安全性好的优点, 在航空航天领域具有良好的应用前景。作为正极材料, 硫理论比容量高、价格便宜, 但导电性能不佳; 硒导电性好, 但理论比容量较低、价格较贵。制备了兼具两者优点的硫硒化合物(硫硒摩尔比分别为 15:1、1:1、1:15), 并与微孔碳复合, 发现硫硒比为 1:1 的硫硒化合物/微孔碳复合正极材料 SSe/C 表现出最高的循环比容量, 在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下 45 次循环后仍然能具有 400 mAh·g⁻¹ 以上的比容量。因此, 硫硒化合物是一种较具有潜力的镁硫电池正极材料。

关键词: 镁硫电池; 正极材料; 硫硒化合物; 电化学性能; 微孔碳

中图分类号: O 646.5

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2021.05.001

Sulfur-Selenium Compound Cathode Materials for Magnesium-Sulfur Battery

ZHU Yuedan¹, WANG Jiang¹, NULI Yanna¹, WU Di¹, GUO Rui²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: Magnesium-sulfur (Mg-S) battery is a new type of battery with good application potential. Compared with lithium-sulfur (Li-S) battery, Mg-S battery has higher volumetric energy density, lower price, and better safety, and thus has a good application prospect in the aerospace field. As a cathode material element, sulfur has high theoretical specific capacity, and low price, but poor conductivity; while selenium has prominent conductivity, but low capacity and relatively expensive price. In this paper, sulfur-selenium compounds with both the advantages of selenium and selenium are prepared. The molar ratios of sulfur and selenium are 15:1, 1:1, and 1:15, respectively. The prepared compounds are then compounded with microporous carbon as sulfur-selenium/microporous carbon composites (SSe/C). It is found that the SSe/C cathode material with the sulfur-selenium ratio of 1:1 shows the highest cycle specific capacity. Moreover, its specific capacity is still more than 400 mAh·g⁻¹ after 45 cycles at the current density of 50 mA·g⁻¹. Therefore, Se-S compound is a promising cathode material for Mg-S battery.

Key words: magnesium-sulfur (Mg-S) battery; cathode material; sulfur-selenium compound; electrochemical performance; microporous carbon

0 引言

化学电源因其能量转换效率高、能量密度高、环境污染小等优点, 引起了人们广泛的关注。镍镉电池放电曲线平稳、过载能力强、低温性能较好, 是目前应用广泛的航空航天电池。然而, 镍镉电池的

记忆效应明显, 造价高昂, 爬碱现象的存在使其容易短路; 镉重金属的使用也与如今提倡的环保理念不符。锂离子电池能量密度大, 循环性能佳, 最容易实现航空电池的轻量化, 是当今航空航天电池研究的热点。由于锂元素化学性质活泼, 安全性不

收稿日期: 2020-06-01; 修回日期: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(21975159); 上海航天科技创新基金(SAST2018-117)

作者简介: 朱悦丹(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为硫硒正极材料。

通信作者: 努丽燕娜(1973—), 女, 研究员, 主要研究方向为可充镁电池关键材料。

佳,容易过热起火,且锂离子电池在使用过程中存在枝晶现象,产生的锂枝晶会刺穿隔膜引发电池短路,存在较大的安全隐患。锂离子电池的工作温度范围较窄,不适合太空这样极端的环境。镁与锂处于周期表中的对角线上,两者具有相似的物理性质和化学性质,相比于锂,镁还具有以下优点^[1]:1) 镁不存在枝晶现象,且镁元素的活泼性弱于锂,有着更高的安全性;2) 镁在地壳中的储量丰富,远超过锂,价格更为低廉(镁和锂分别为 2 260 美元/t 和 98 000 美元/t),成本更低;3) 镁的电极电位(-2.37 V vs. SHE)比锂的(-3.03 V vs. SHE)高,理论比容量较低(锂为 $3\,862\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,镁为 $2\,205\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),但是镁元素具有较高的体积比容量(锂为 $2\,046\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$,镁为 $3\,833\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$),在对体积要求严格的大容量储能方面具有优势。由此看来,可充镁电池容易做到小型化,且安全性较好,价格便宜,在航空电池领域展示出应用前景。

可充镁电池正极材料主要有以下几个大类:过渡金属硫化物^[2-5]、过渡金属氧化物^[6-7]、元素单质材料^[8-9]等。其中,以硫单质为正极可以得到较高的电池放电比容量。镁硫电池是负极为金属镁、正极活性物质为单质硫的新型可充镁电池体系,其理论比容量高($1\,671\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,以正极活性物质计算),能量密度大,价格较低且安全性好。MULDOON 等^[9]发现以 $\text{HMDSMgCl}\cdot\text{AlCl}_3/\text{THF}$ 为电解液的镁硫电池体系具有较高的首次放电容量,然而循环稳定性较差,其首次放电比容量可达 $1\,200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但很快衰减至 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,这可能与多硫化物在电解液中的溶解有关。FICHTNER 等^[10]将硫单质与石墨复合制备出新型正极材料,首次放电比容量高于 $450\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且循环 50 次之后仍能保持 $230\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。

硫的能量密度高,价格便宜,但导电性能不佳。多硫化物的溶解及其穿梭效应导致的比容量快速衰减等一系列锂硫电池中的问题^[11],也出现在了镁硫电池体系中。而位于同一主族的硒,虽然理论质量比容量较小($678\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),价格较贵,但它的体积比容量与硫相当(硒为 $3\,268\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$),电导率($1\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)比硫($5\times 10^{-28}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)高出了 25 个数量级,表明在充放电过程中可能具有更快的电荷转移速率,从而带来更高的电化学活性和电池性能。因此,硒作为正极材料在可充镁电池中的应用

也具备一定的前景,可以提供类似于硫的高体积能量密度,克服硫的一些缺陷。在以往的研究中,ABOUMIRANE 等^[12]研究发现 Se 以及硫硒化合物 Se_xS_y 可以在室温下作为锂离子电池和钠离子电池的正极材料。LI 等^[13]制备了无定形态的富硫 $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x/\text{C}$ ($x\leq 0.1$) 化合物,并证明此类正极材料在锂离子电池中拥有良好的电化学性能。

基于硫硒化合物正极材料在锂离子电池体系中表现出的优良电化学性能,本文提出在镁硫电池体系中,结合硫、硒两者的优点,制备硫硒化合物正极材料,并与微孔碳复合,通过 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)测试表征材料的结构和形貌,并通过恒流充放电测试手段研究其在镁硫电池中的表现,探究硫硒比例对硫硒化合物正极材料电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验试剂

本文所用试剂见表 1。

1.1.2 实验仪器

使用 LAND-CT2001A 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)对扣式电池进行恒流充放电测试。使用 D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)分析硫硒化合物/微孔碳正极材料的结构与组分。使用扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察硫硒化合物/微孔碳正极材料的形貌。

1.2 实验方法

1.2.1 正极材料的制备

将微孔碳与硫粉、硒粉进行混合(硫硒的投料摩尔比分别为 15:1、1:1、1:15,微孔碳的质量占整个样品的 50%),球磨 1.5 h 使样品混合均匀,将球磨后得到的正极材料前驱体倒入长颈玻璃烧瓶,密封并抽真空之后,置于管式电阻炉中,恒温 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 烧制 24 h,即可得到硫硒比例不同的硫硒化合物/微孔碳复合正极材料 $\text{S}_{15}\text{Se}/\text{C}$ 、 SSe/C 和 SSe_{15}/C 。不含微孔碳的硫硒比为 1:1 的正极材料 SSe 也由上述方法制备。

1.2.2 电极的制备

本实验中使用铜箔作为集流体,具体涂覆过程

表 1 实验中所用的主要试剂

Tab. 1 Main chemical reagents used in the experiment

名称	化学简式	规格	生产厂家
苯基氯化镁	PhMgCl	2.0 mol·L ⁻¹ in THF	Sigma-Aldrich 公司
无水三氯化铝	AlCl ₃	A.R	Sigma-Aldrich 公司
四氢呋喃	THF	A.R	Sigma-Aldrich 公司
无水氯化锂	LiCl	无水级	Alfa Aesar 公司
升华硫	S	A.R	国药集团药业股份有限公司
硒粉	Se	A.R	阿拉丁生化科技股份有限公司
镁条	Mg	>99.5%	Sigma-Aldrich 公司
微孔碳	C	A.R	ACS MATERIAL 公司

如下:按正极材料、导电剂、黏结剂质量比为 8:1:1 的比例,分别称取正极材料 80 mg、乙炔黑(Super P) 10 mg、质量分数 2.5% 的 PVDF/NMP 溶液 400 mg,依次缓慢加入至小烧杯中,再加入 3~4 滴 N-甲基吡咯烷酮(NMP),在磁力搅拌器上搅拌 4~6 h 使其充分混合,得到具备一定黏度的浆料。用无水乙醇清洗涂布器以及铜箔后,将制备得到的浆料用涂布器均匀涂布到铜箔上,厚度为 100 μm。将涂布后的铜箔置于 50 °C 恒温真空烘箱中干燥 12 h 以上,取出用压片机制成直径 12 mm 的极片,再置于 50 °C 恒温烘箱中干燥 4 h。将得到的电极分别称重,计算活性物质的质量,并分个装袋,置于干燥器中保存备用。

1.2.3 电解液的制备

本实验使用 (PhMgCl)₂-AlCl₃/THF+LiCl 电解液,其配置方法如下:在氩气氛围手套箱中称量 0.266 7 g 无水三氯化铝(AlCl₃)及 0.212 0 g 氯化锂(LiCl),溶解于 3 mL 四氢呋喃(THF)中,搅拌 6 h 后向溶液中缓慢滴加 2 mL 苯基氯化镁(PhMgCl)。在滴加过程中,溶液由澄清变为浑浊,最后回到澄清透明。滴加完成后,混合搅拌 12 h 以上制得黄色透明的 0.4 mol·L⁻¹ (PhMgCl)₂-AlCl₃+1.0 mol·L⁻¹ LiCl 电解液。表征电解液中镁沉积-溶出性能时使用不锈钢为正极,镁条为负极。沉积-溶出电流密度为 0.088 mA·cm⁻²,沉积 30 min,溶出截止电压为 0.8 V。

1.2.4 扣式电池的装配

扣式电池装配需在氩气氛围手套箱中进行。以镁条(使用前需用砂纸打磨光亮)作为负极,制得的电极片为正极,将材料按照以下顺序叠片式组装:正极壳—正极片—隔膜 PE—吸液纸—负极片—泡沫镍—负极壳,即可得到 CR2016 扣式电池。

1.2.5 电化学性能测试

使用 LAND-CT2001A 电池测试系统,在恒流条件下对 CR2016 扣式电池进行充放电,记录电位随时间的变化曲线。通过此曲线可以研究电极的充放电性能,计算电极的实际比容量。电池在装配后静置 4 h 以使电解液充分浸透电池,然后置于 25 °C 测试环境中,以电流密度为 50 mA·g⁻¹ 对电池进行恒流充放电测试,每次充放电转换都有 1 min 的静置时间。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

制备的硫硒/微孔碳复合正极材料及其前驱体需要进行结构与形貌表征,本实验采用的表征手段为 XRD 以及 SEM。

2.1.1 XRD

S₁₅Se、S₁₅Se/C 混合球磨后的前驱体以及 S₁₅Se/C 材料的 XRD 谱图如图 1(a)所示。在 S₁₅Se 正极材料的 XRD 谱图中,存在大量较强的 S 和 Se 峰,经对比,其衍射峰与 Monoclinic S₈ (71-0396)、Orthorhombic S₈ (85-0799)以及 Se (86-2246)相吻合。说明以上 3 种形态在 S₁₅Se 正极材料中均存在。在 S₁₅Se/C 混合球磨后前驱体的谱图中,仅含有少量较弱的 Se 的峰而几乎未见 S 的峰。将前驱体在 260 °C 温度下恒温 24 h 后得到 S₁₅Se/C 正极材料,其图像上的 S 峰与 Se 峰彻底消失。由于反应是在密闭容器中进行,S 和 Se 并不会损失,因此认为反应生成的硒硫化合物已经分散进入了多孔碳的孔隙之中,使得 XRD 谱图上仅显示多孔碳的弱衍射峰。图 1(b)为 SSe、SSe/C 球磨后前驱体以及 SSe/C 材料的 XRD

谱图。SSe 正极材料的谱图中主要为 Se(86-2246), 材料中的 S 以无定形态存在而无法通过 XRD 检测到其衍射峰。SSe/C 前驱体中, 其衍射峰主要为 Se (86-2246) 且强度较高。将前驱体在 260 °C 温度下恒温 24 h 后得到的 SSe/C 图谱中, 图像上的峰消失, 硫硒化合物已经完全分散进入多孔碳的孔隙之中。图

1(c) 为 SSe₁₅、SSe₁₅/C 前驱体以及 SSe₁₅/C 材料的 XRD 谱图。与硫硒比为 1:1 的材料相似, SSe₁₅ 中的 S 以无定形态存在而无法检测到其衍射峰。SSe₁₅/C 前驱体中主要为 Se (86-2246) 的衍射峰且强度较高。而在加热成为 SSe₁₅/C 材料后, 硫硒化合物进入了多孔碳的空隙中, 无法检测到衍射峰。

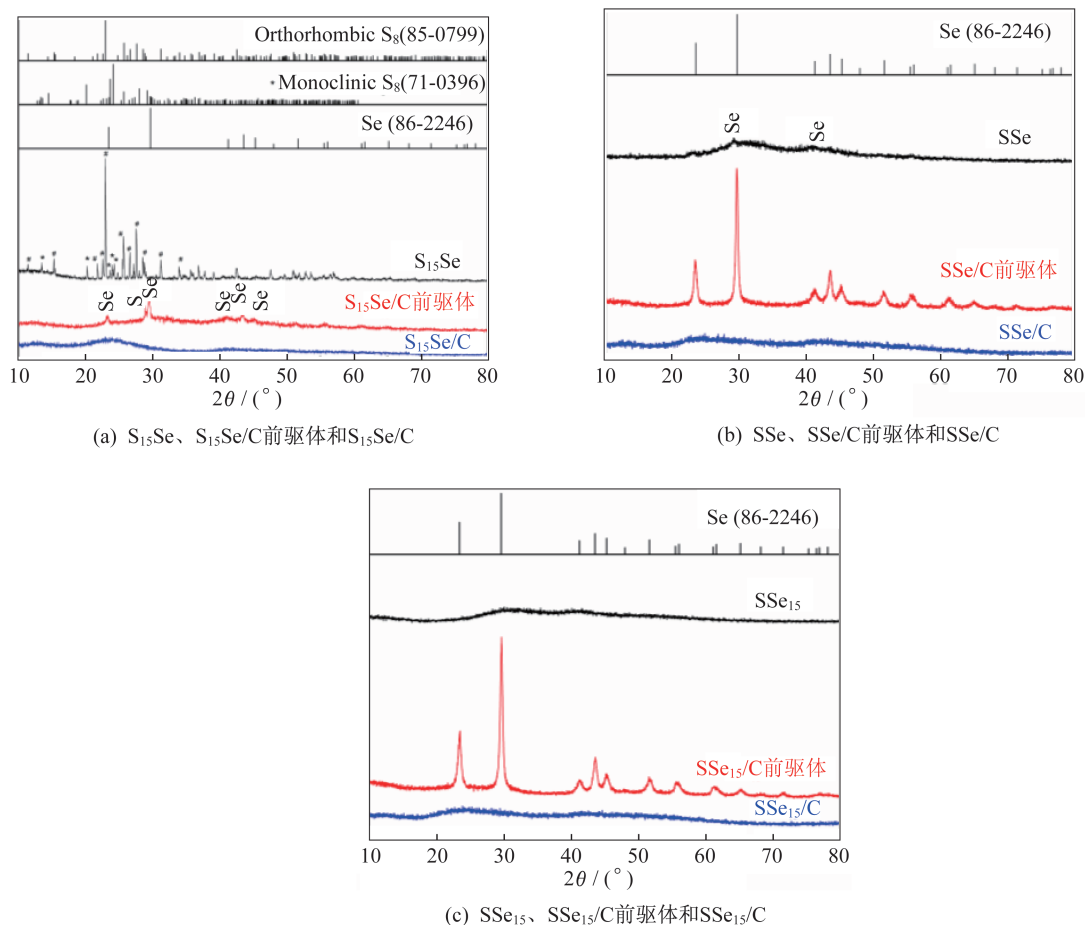


图 1 制备材料的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of prepared materials

以上 XRD 测试结果说明: 在不含碳的硫硒化合物正极材料中, 硫主要以无定形态存在, 硒主要以 Se(86-2246) 的形式存在; 而将含碳的硫硒化合物前驱体在密闭容器中加热后, 硫硒化合物会进入多孔碳的孔隙中, 无法检测到硫和硒的衍射峰。

2.1.2 SEM

对所得材料进行了 SEM 测试, 以观察不同比例的硫硒化合物/微孔碳复合材料在形貌上的差异。不同比例硫硒化合物/微孔碳复合材料的 SEM 照片如图 2 所示。图中可见, 3 种样品均呈形状不规则的

粉末或颗粒, 硫硒化合物附着在微孔碳的表面或内部; 随着硒含量的增多, 颗粒更小。

2.2 电化学性能分析

通过恒电流充放电方法进行 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{PhMgCl})_2 \cdot \text{AlCl}_3 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiCl 电解液在不锈钢上的镁沉积-溶出测试, 结果如图 3 所示。图 3(a) 为镁沉积-溶出前 10 次的电压曲线, 从初始循环开始, 电解液中的 Mg 沉积-溶出的过电位低于 0.2 V, 逐渐降低且稳定至低于 0.1 V。图 3(b) 为循

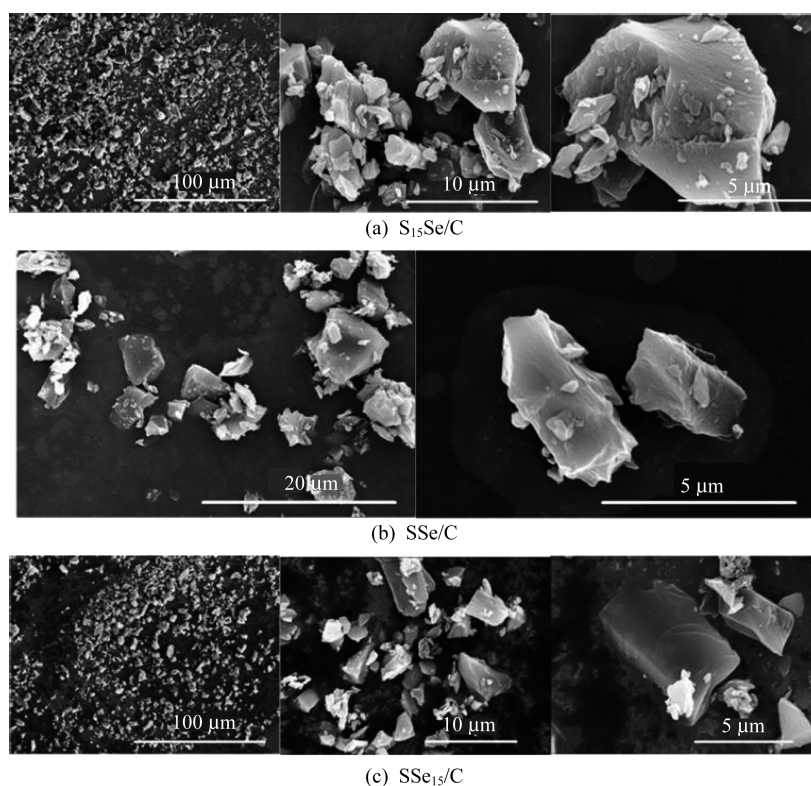


图 2 $S_{15}Se/C$ 、 SSe/C 和 SSe_{15}/C 的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of $S_{15}Se/C$, SSe/C , and SSe_{15}/C

环过程对应的库仑效率,电解液初始效率为 82.3%,在第 2 个循环中急剧上升至 93.7%,并在 100 个循环内稳定保持在 96% 以上,表明电解液中

Mg 的沉积和溶出行为具有高度可逆性,镁电极自身的循环性能对于下面讨论的镁硫电池性能无大的影响。

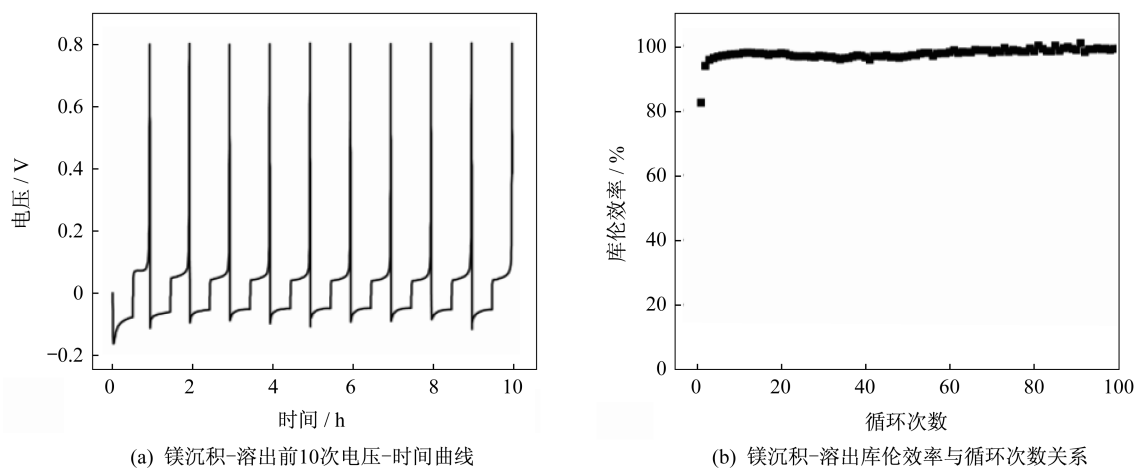


图 3 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCl}$ 电解液中的 Mg 沉积-溶出曲线和循环效率

Fig.3 Deposition-dissolution curves of magnesium and the corresponding Coulombic efficiency upon cycling in $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCl}$ electrolyte

不同比例的硫硒化合物/微孔碳复合正极材料在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线,以及充放

电比容量与循环次数的关系,如图 4 所示。观察 $S_{15}Se/C$ 正极材料的充放电曲线,当硒的质量含量

较少时,首次循环在 0.90 V 附近有明显的放电平台,循环数次后 0.90 V 处的放电平台消失,变为 1.10 V 的放电平台;首次 1.60 V 的充电平台在循环数次后稳定在 1.50 V 左右;对于 SSe/C 正极材料,当硫硒含量相当时,首次循环有 1.20 V 以及 1.55 V 两个较为明显的充电平台以及 1.00 V 左右的放电

平台,且随着循环次数的增加,放电平台几乎无变化;对于 SSe₁₅/C 正极材料,当硒含量较高时充放电平台均不明显。首次充放电过程中充电容量大于放电容量,表明存在放电中间产物多硫化物的溶解现象,这是造成其容量低且快速衰减的主要原因。

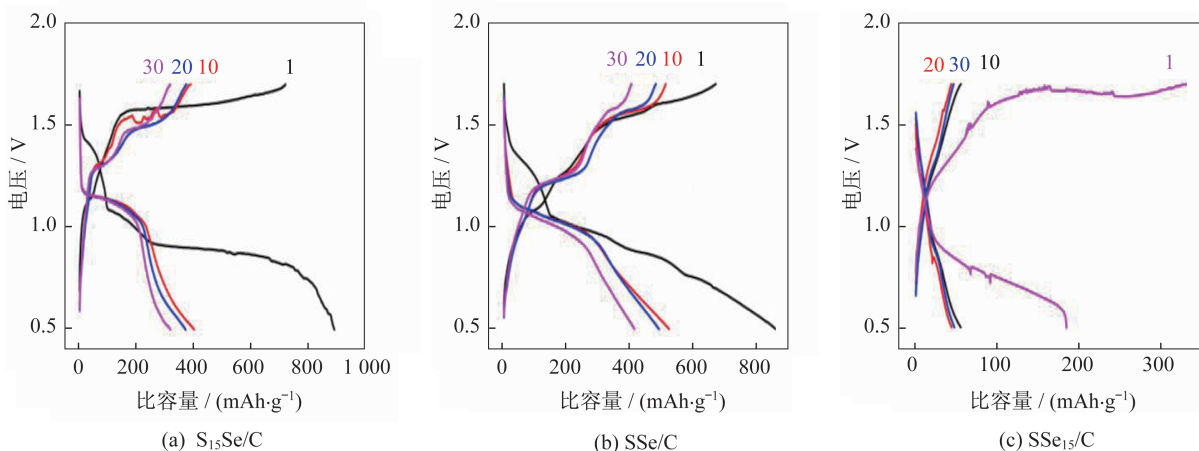


图 4 S₁₅Se/C、SSe/C、SSe₁₅/C 正极材料的放电-充电曲线

Fig. 4 Discharge-charge curves of S₁₅Se/C, SSe/C, and SSe₁₅/C cathode materials

不同比例的硫硒化合物/微孔碳复合正极材料如图 5 所示。从 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电比容量与循环次数的关系曲线可以得到,各样品的初始比容量均较大。但是随着循环的进行,容量衰减较为严重,各电池的容量在循环第 5 次后逐渐稳定。其中,SSe/C 材料比容量最高, S₁₅Se/C 次之, SSe₁₅/C 的比容量较低,且衰减最快。SSe/C 材料 45 次循环后比容量能够保持在 400 以上。

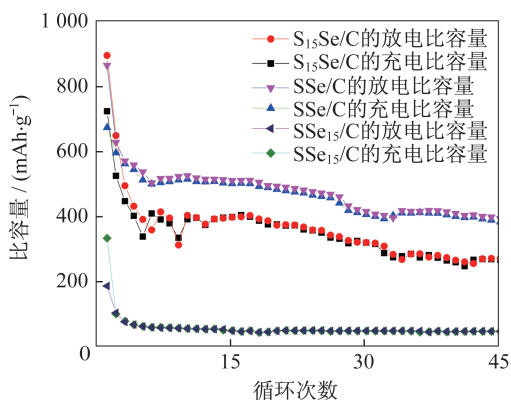


图 5 S₁₅Se/C、SSe/C、SSe₁₅/C 不同比例的硫硒化合物/微孔碳复合正极材料的循环性能

Fig. 5 Cycling performance of S₁₅Se/C, SSe/C, and SSe₁₅/C cathode materials

SSe/C 材料与 SSe 材料在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电比容量与循环次数的关系如图 6 所示。图中可见,SSe/C 材料的充放电比容量远高于 SSe 材料,说明微孔碳的存在增加了正极材料的导电性以及抑制了硫和硒及其硫化物的溶解。然而,SSe 材料的循环稳定性优于 SSe/C 材料,具体原因有待进一步研究。

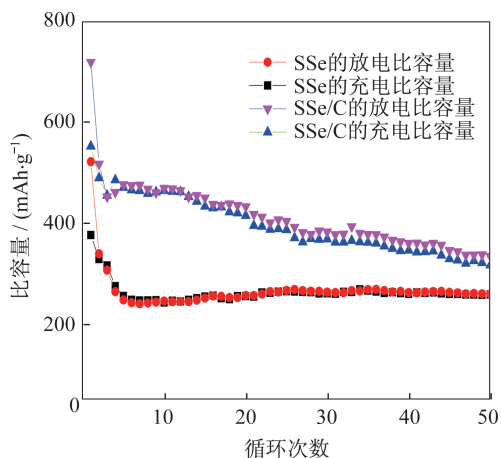


图 6 SSe 与 SSe/C 正极材料的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of SSe and SSe/C cathode materials

3 结束语

本文通过简单方法制备了不同硫硒比的硫硒化合物/微孔碳复合正极材料,以及不含碳的硫硒化合物正极材料,并通过 XRD、SEM 等物理表征和恒流充放电测试电化学表征,分析正极材料的结构形貌以及在镁硫电池体系中的电化学性能。本文发现在硫硒摩尔比分别为 15:1、1:1、1:15 的硫硒微孔碳复合正极材料 $S_{15}Se/C$ 、 SSe/C 、 SSe_{15}/C 中, SSe/C 表现出最高的循环比容量,在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下 45 次循环后仍然能具有 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上的比容量。同时比较了 SSe 以及 SSe/C 正极材料的电化学性能,发现硫硒化合物在复合微孔碳之后,充放电容量得到了大幅提升。

参考文献

- [1] SAHA P, DATTA M, VELIKOKHATNYI O, et al. Rechargeable magnesium battery: current status and key challenges for the future [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 66 (28): 1-86.
- [2] LI X, LI Y. MoS_2 nanostructures: synthesis and electrochemical Mg^{2+} intercalation [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (37): 13893-13900.
- [3] SURESH G, LEVI M, AURBACH D. Effect of chalcogen substitution in mixed $Mo_6S_{8-n}Se_n$ ($n=0, 1, 2$) chevre phases on the thermodynamics and kinetics of reversible Mg ions insertion [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(11): 3889-3896.
- [4] LEVI E, GERSHINSKY G, AURBACH D, et al. New insight on the unusually high ionic mobility in chevre phases [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (7): 1390-1399.
- [5] TAO Z, XU L, GOU X, et al. TiS_2 nanotubes as the cathode materials of Mg-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2004 (18): 2080-2081.
- [6] GREGORY T, HOFFMAN R, WINTERTON R. Nonaqueous electrochemistry of magnesium applications to energy storage [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(3): 775-780.
- [7] SHKLOVER V, HAIBACH T, RIED F, et al. Crystal structure of the product of Mg^{2+} insertion into V_2O_5 single crystals [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 123(2): 317-323.
- [8] SMITH J, NARUSE J, HIRAMATSU H, et al. Theoretical limiting potentials in Mg/O_2 batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1390-1401.
- [9] KIM H, ARTHUR T, ALLRED G, et al. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 427-433.
- [10] VINAYAN B, ZHAO-KARGER Z, DIEMANT T, et al. Performance study of magnesium-sulfur battery using a graphene based sulfur composite cathode electrode and a non-nucleophilic Mg electrolyte [J]. *Nanoscale*, 2015, 8(6): 3296-3306.
- [11] DIAO Y, XIE K, XIONG S, et al. Shuttle phenomenon: the irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li-S battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 235: 181-186.
- [12] ABOUIMRANE A, DAMBOURNET D, CHAPMAN K W, et al. A new class of lithium and sodium rechargeable batteries based on selenium and selenium-sulfur as a positive electrode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4505-4508.
- [13] LI X, LIANG J, ZHANG K, et al. Amorphous S-rich $S_{1-x}Se_x/C$ ($x\leq 0.1$) composites promise better lithium sulfur batteries in carbonate-based electrolyte [J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8 (11): 3181-3186.