



Fe₂O₃/rGO 复合载硫体的构建及 硫复合正极电化学性能

董伟^{1,2}, 赵美娜¹, 梁冰², 杨芳¹, 沈丁¹, 孟令强¹, 李明伟¹,
刘凤霞¹, 杨绍斌^{1,3}, 董亮⁴

- (1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;
2. 辽宁工程技术大学 力学与工程学院, 阜新 123000;
3. 辽宁工程技术大学 矿物材料与清洁转化研究院, 阜新 123000;
4. 国家电投集团 东方新能源股份有限公司, 石家庄 050031)

摘要: 正极材料的穿梭效应和导电性能是限制锂硫电池发展与应用的重要因素。针对以上问题, 采用水热法制备了 Fe₂O₃/rGO 载硫体, 并与 rGO 和 Fe₂O₃@rGO 载硫体进行对比。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、比表面积分析仪以及电化学性能测试等分析测试手段对材料的物相组成、微观结构以及电化学性能进行分析表征。结果表明: 采用原位法制备的 Fe₂O₃/rGO 复合材料中 Fe₂O₃ 颗粒尺寸明显比机械混合法制备的 Fe₂O₃@rGO 中的 Fe₂O₃ 颗粒尺寸小, 其中纳米 Fe₂O₃ 的生成阻碍了 rGO 片层的聚集, 增大了层间距, 获得了更大的孔径(8 nm)、孔容积和比表面积。制备的正极材料 Fe₂O₃/rGO/S 具有更好的循环稳定性, 在 0.2C 电流密度下, 经过 100 次循环后, 仍保留 782 mA·h/g 的容量。电化学性能的提高得益于 Fe₂O₃/rGO 大的比表面积以及良好的阻抗性能。

关键词: 锂硫电池; 石墨烯; Fe₂O₃; 正极材料; 载硫体

文章编号: 1004-0609(2022)-07-2019-08

中图分类号: TM911

文献标志码: A

引文格式: 董伟, 赵美娜, 梁冰, 等. Fe₂O₃/rGO 复合载硫体的构建及硫复合正极电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 2019–2026. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39678

DONG Wei, ZHAO Mei-na, LIANG Bing, et al. Construction of Fe₂O₃/rGO sulfur-carriers and electrochemical performance of sulfur composite cathode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 2019–2026. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39678

随着科技的发展, 目前应用最广泛的锂离子电池, 受理论容量的限制, 已逐渐不能满足技术发展的需求。为进一步提高二次电池容量, 研发人员将研究方向转向其他具有更高能量密度的电池体系。其中, 锂硫电池体系受到人们的普遍关注, 硫的理论比容量为 1675 mA/g, 是下一代电池体系热点研

究方向之一, 极具发展潜力^[1-4]。

Li-S 电池典型的放电反应为 $16\text{Li} + \text{S}_8 \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$, 此过程中产生一系列可溶性中间体 $\text{Li}_2\text{S}_x (4 \leq x \leq 8)^{[5]}$, 也称为多硫化锂。多硫化锂可以溶解到电解质中, 在正极负极之间移动, 即穿梭效应。在电池循环过程中, 穿梭效应会引起正极活性物质减少、负极腐蚀以

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21808095, 51874167); 辽宁省教育厅基本科研项目面上项目(LJKZ0339, LN2019JL026); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-16, LNTU20TD-09)

收稿日期: 2020-05-21; **修订日期:** 2021-10-09

通信作者: 董伟, 副教授, 博士; 电话: 15041837946; E-mail: lgddongwei@163.com

及容量衰减等问题,是限制锂硫电池发展的重要因素之一^[6]。目前,针对穿梭效应研究较多的方法有两种,即物理吸附法和化学吸附法。物理吸附方面,主要采用的材料为碳材料如多孔碳、石墨烯、碳纳米管和碳纤维等^[7-10],是利用碳材料的多孔性,将多硫化锂限制在孔径中。与物理吸附法不同,化学吸附法主要采用的材料为极性材料,利用极性分子对极性多硫化锂分子间产生的偶极作用抑制其溶解于电解液中。与物理吸附材料相比,化学吸附材料与多硫化锂分子之间的相互作用更强烈,如 TiO_2 ^[11-13]、 SiO_2 ^[14-15]、 Ti_4O_7 ^[16-17]、 Al_2O_3 ^[18-19]、 MgO ^[20-21]以及 Co_9S_8 ^[22-23]等,已经在锂硫电池中得到了广泛研究。

Fe_2O_3 是一种廉价易得的极性材料,在锂硫电池正极材料中的研究与应用也在逐步展开,如ZHAO等^[24]通过将普鲁士蓝进行简单退火来制备多孔 Fe_2O_3 ,与硫复合制备成锂硫电池正极材料。结果表明,与未添加多孔 Fe_2O_3 的正极材料相比,加入5%多孔 Fe_2O_3 的正极材料的循环性能明显改善,在0.5C倍率下循环50次后,可逆容量为574 mA·h/g,证实了 Fe_2O_3 材料具有抑制穿梭效应的能力。然而, Fe_2O_3 的导电性比较差,且活性物质硫和反应产物多硫化锂的导电性本身也不理想。若直接将 Fe_2O_3 与硫的复合材料作为正极材料,会导致硫利用率低,反应动力学过程缓慢,因此,良好的导电性对于锂硫电池来说也是至关重要的。在这方面,LEE等^[25]制备了多壁碳纳米管(MWCNT)和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的复合材料($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$)作为载硫体,结果表明正极材料在1C倍率下,经过500次循环后容量仍能达到545 mA·h/g,展现了良好的研究前景。石墨烯具有比表面积高和导电性好等优点,是锂硫电池优选的复合载体材料^[26]。基于此,为了进一步探索锂硫电池正极载硫材料合理的结构,拓宽rGO和 Fe_2O_3 的应用领域及作用,本文采用一步水热法,制备了 Fe_2O_3 微球和还原氧化石墨烯复合材料($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$),并以此为载硫体,获得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 正极材料,研究了其结构、形貌以及电化学性能。

1 实验

1.1 制备方法

1) 还原氧化石墨烯的制备

采用改进 Hummers 法来制备氧化石墨溶液,

清洗至中性后,配置浓度为2%(质量分数)溶液。称取一定量的氧化石墨溶液,超声10 h,置于反应釜中,180℃保温12 h,冷却后取出,抽滤,冷冻干燥,获得的还原氧化石墨烯标记为rGO。

2) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的制备

称取氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4 g,溶于蒸馏水中,采用碳酸钠调节pH值至6。然后放入到反应釜中,180℃保温12 h,冷却后取出,蒸馏水抽滤清洗三遍,80℃烘干,获得 Fe_2O_3 颗粒。

将上述rGO和 Fe_2O_3 通过研磨混合在一起(质量比1:1),获得混合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 。

3) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的制备

称取氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4 g,溶于蒸馏水,配置氯化铁溶液。称取一定量氧化石墨溶液(按照理论生成rGO和 Fe_2O_3 质量比1:1称取),超声10 h。然后与氯化铁溶液混合均匀,采用碳酸钠调节pH值至6,然后继续超声30 min。放入反应釜中180℃保温12 h,冷却后取出,将所得的沉淀物用去离子水清洗三遍,抽滤,冷冻干燥,获得复合材料标记为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 。

rGO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的合成过程示意图如图1所示。

4) rGO/S、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的制备

将载硫支撑体(rGO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$)和升华硫粉按照35:65进行研磨混合(即活性物质中S含量为65%,质量分数),然后置于密闭反应釜中,于155℃恒温12 h,冷却后过孔径48 μm的筛,获得rGO/S、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 电极活性材料。

5) 正极极片的制备

将活性材料、导电剂炭黑以及黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照8:1:1进行配置,混合均匀,制浆,采用N-甲基吡咯烷酮调节浆料黏度。以铝箔为集流体进行涂布,完毕后于60℃在真空干燥箱中干燥8 h,取出后进行切片,获得极片。以Cellgard-2400为隔膜、纯锂片为对电极、1 mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶于DOL和DME中(体积比1:1)溶液为电解液,在手套箱中进行电池组装,电池壳为2032纽扣电池壳。

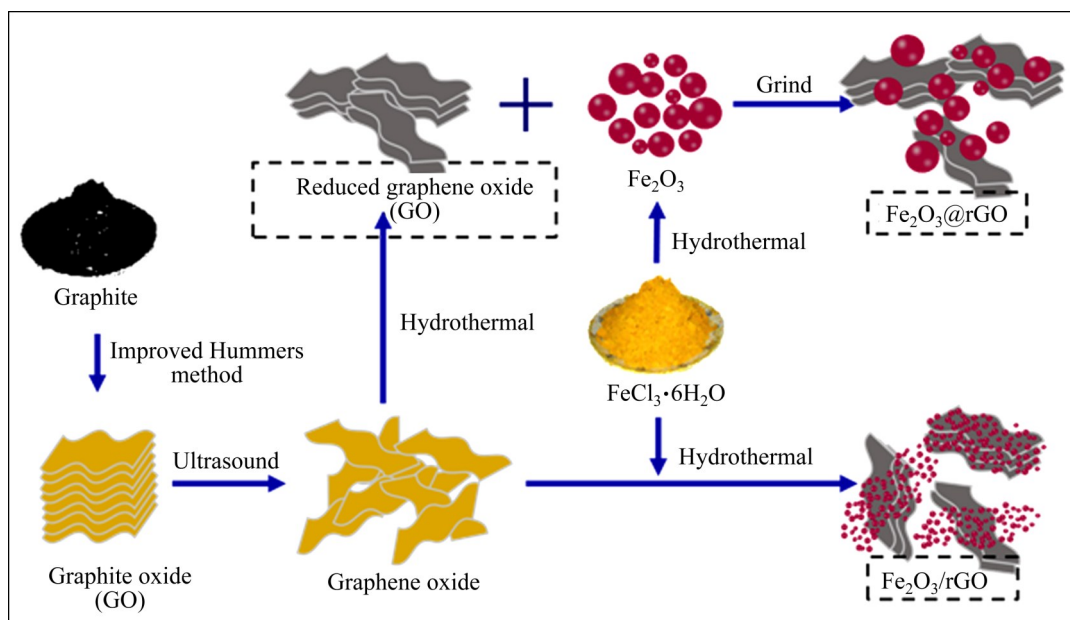


图1 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rrGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的合成过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rrGO}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$

1.2 表征与测试

结构表征采用日本岛津X射线电子衍射仪(XRD, XRD-6000), 表面形貌采用日本电子场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F), 比表面积测试采用比表面积检测仪(BET, Autosorb-IQ)。恒流充放电采用新威恒流充放电测试仪, 电压范围为1.7~2.8 V。循环伏安和交流阻抗, 采用上海辰华CHI660E进行测试, 循环伏安电压范围1.7~2.8 V, 交流阻抗频率范围0.01 Hz至100 kHz, 振幅为5 mV。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

样品rGO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的XRD谱如图2(a)所示, rGO/S、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的XRD谱如图2(b)所示。从图2(a)看出, Fe_2O_3 在 24.2° 、 33.1° 、 35.7° 、 40.9° 、 49.4° 、 54.1° 、 62.4° 和 64.1° 出现明显特征峰, 经过标准卡片库比对, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS:084-0306)的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面一一对应。表明生成的 Fe_2O_3 为赤铁矿结构, 并且没有杂质峰产生, 纯度较高。XRD背底明显, 峰强度较低, 说明材料的晶化程度较低。rGO在 24° 附近

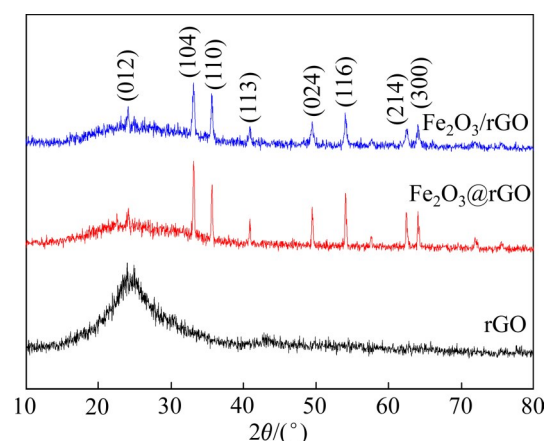


图2 rGO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of rGO, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$

出现宽泛的馒头峰, 为典型的无定形碳材料的特征峰, 表明制备的rGO具有高度无序结构。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 复合材料, 峰强度进一步降低并宽化, 说明两者结合之后晶化程度进一步降低。

图3所示为rGO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 载硫体的SEM像。由图3(a)和(b)可以看出, rGO呈褶皱的薄纱状。由图3(c)和(d)可以看出, 采用机械混合制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 材料由椭圆形 Fe_2O_3 颗粒和薄纱状rGO片组成, 其中椭圆 Fe_2O_3 颗粒直径为1~3 μm , 全部位于rGO表面或者分散在四周。从图3(e)、(f)中可以看出, 采用水热法原位合成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/$

rGO 复合材料, 球形颗粒的尺寸大幅度减小(减小 10~30 倍), 尺寸降低到 100 nm 左右, 球形颗粒均匀分布在石墨烯片层间以及表面。这是由于原位合成过程中, 氧化石墨烯表面有大量均匀含氧官能团, 在水中表面呈电负性。当加入 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 溶于水中带正电的 Fe^{3+} 被带负电的氧化石墨烯吸引, 同时水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。水解得到的大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为形核核心, 使得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 颗粒得到充分细化。在水热反应中, 借助于水热反应的高温高压作用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分解生成 Fe_2O_3 , 与此同时氧化石墨烯表面剩余含氧官能团也分解, 氧化石墨烯被还原为还原氧化石墨烯(rGO)。 Fe_2O_3 颗粒生成于 rGO 表面, 对 rGO 的自组装起到了阻碍作用, 形成了夹层结构

的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 复合材料(见图 3(f))。

图 4 所示为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的 N_2 吸附等温线和孔径分布曲线。由图 4(a) 可知, 两种材料的吸附等温线均表现出 IV 型等温线和 H3 回滞环, 表明材料中存在介孔。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的孔径分布曲线(见图 4(b))。由图可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 的孔径分布集中在 2 nm 附近, 而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的孔径主要集中于 8 nm 附近, 即 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的孔径要大于 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 的孔径。这可能与 rGO 层间生产的 Fe_2O_3 有关, Fe_2O_3 的存在阻碍了 rGO 片层的聚集, 增大了层间距, 获得了更大的孔径。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 的比表面积是 $185 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 的比表面积是 $312 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表明原位反应合成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 复合材料具有更大

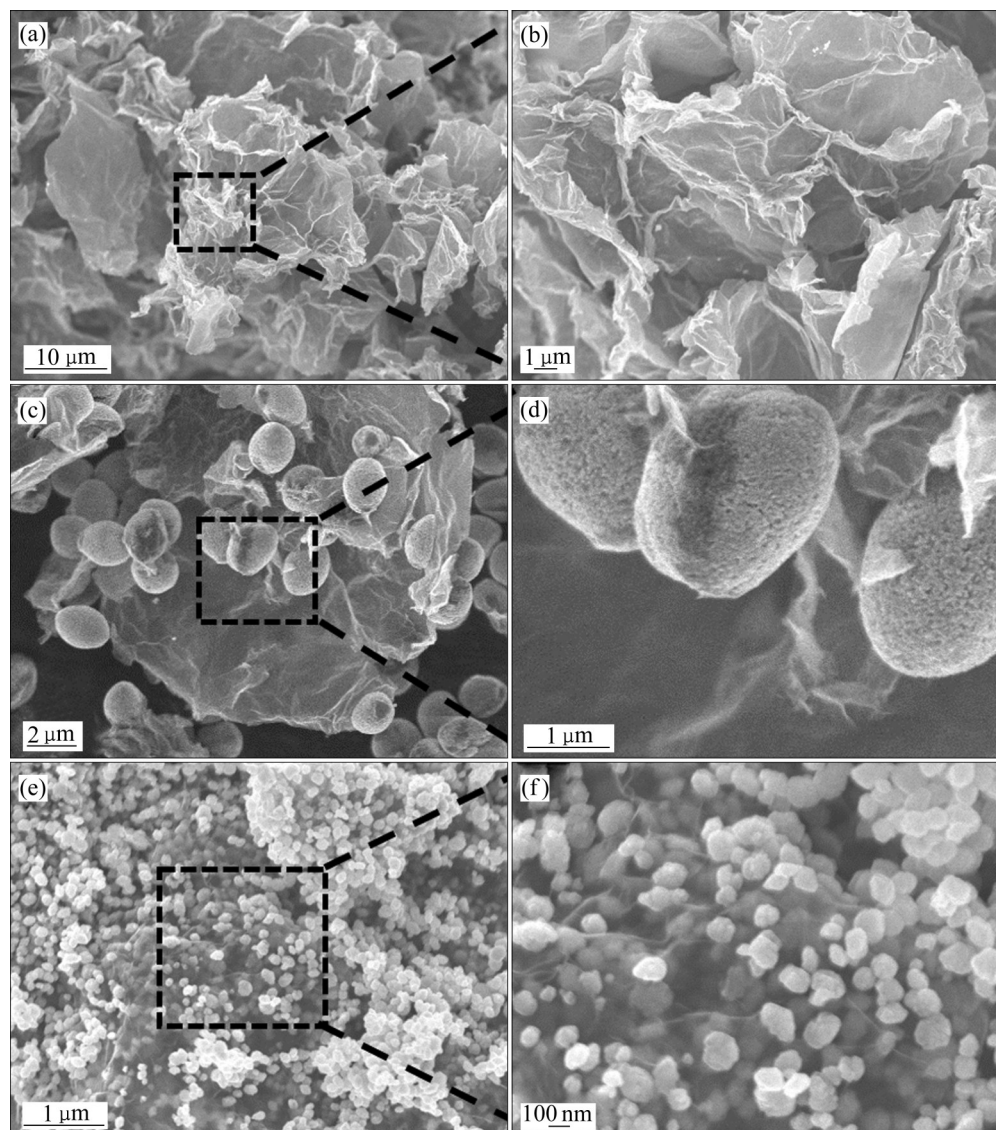


图 3 rGO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 载硫体的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of rGO ((a), (b)), $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ ((c), (d)) and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ((e), (f)) sulfur host framework

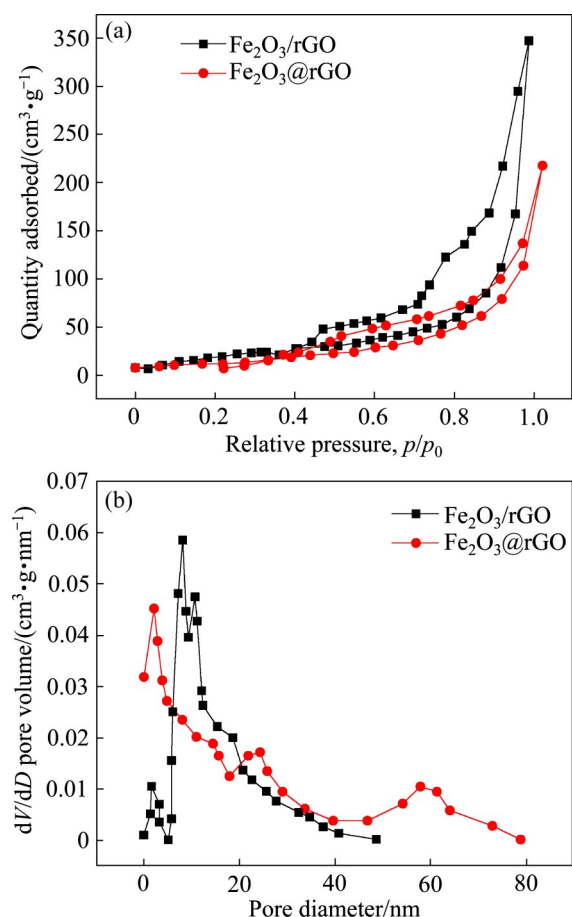


图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 的 N_2 吸附等温线和孔径分布曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distributions curves(b) of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$

的比表面积更有利于硫的负载与分散以及材料导电性的改善。

2.2 电化学性能分析

图 5 所示为 rGO/S 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 作为锂硫电池正极材料的充放电、循环性能和倍率性能曲线。从充放电曲线(0.2C)可以看出(见图 5(a)), 放电过程中每个放电曲线均中在 2.3 V 和 2.1 V 附近出现两个平台, 2.3 V 附近平台对应 Li_2S_8 、 Li_2S_6 和 Li_2S_4 的生成反应; 2.1 V 附近的长平台, 对应 Li_2S_2 和 Li_2S 的生成反应, 这些平台均是锂硫电池的特征平台。充电过程为放电过程的可逆反应, 两个充电电压平台彼此重叠于 2.2~2.5 V 之间。表明充放电过程中有极化现象, 这主要是由于放电结束时反应形成的 $\text{Li}_2\text{S}_n(n=1\sim 2)$ 为绝缘固体,

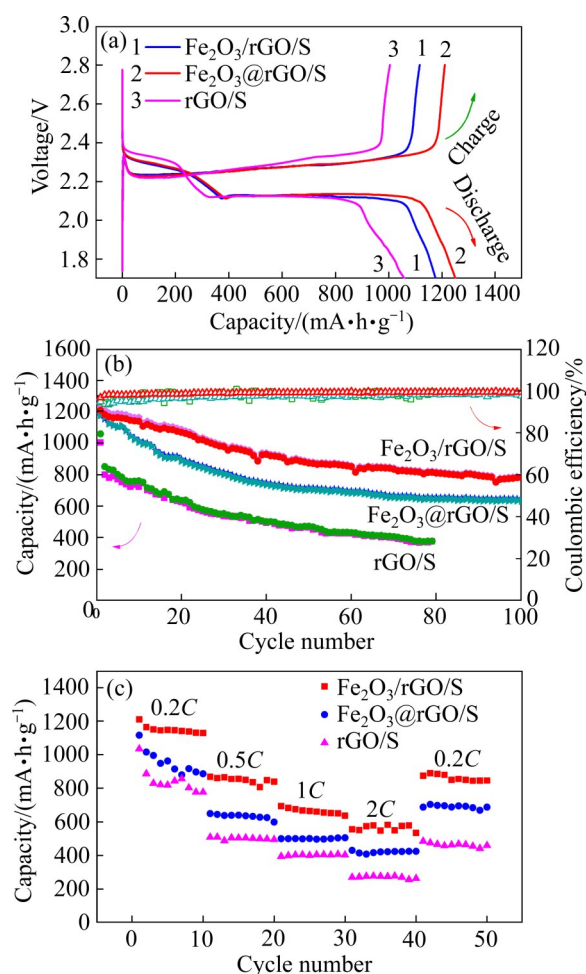


图 5 rGO/S 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的充放电曲线、循环性能曲线和倍率性能曲线

Fig. 5 Charge and discharge curves(a), cycle performance(b) and rate performance curves(c) of rGO/S , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$

充电时需要克服很大的相变势垒^[27]。 rGO/S 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的首次放电容量分别为 1059、1176 和 1248 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 从图 5(a)可知三个样品初始放电容量差异不大。从图 5(b)中可以看出, 经过 100 次循环以后, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的容量分别为 650 和 782 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 而 rGO/S 经过 80 次循环以后容量就已经降低到 377 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。这在一定程度上表明 Fe_2O_3 对材料的循环性能提升是有利的。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 具有更好的循环稳定性, 这得益于材料 rGO 与 Fe_2O_3 颗粒组成的优良三维支撑体结构, 其中纳米级 Fe_2O_3 均匀分布, 保证了其良好的化学吸附能力, 同时大大增加了材料的比表面积, 增加了材料的物理吸附能力。从倍率性能曲线(见图 5

(c))可以看出,三者相比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 倍率性能最好,在 $0.2C$ 、 $0.5C$ 、 $1C$ 和 $2C$ 倍率下平均放电容量分别为1150、849、664和563 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,电流返回到 $0.2C$ 时平均容量为862 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

图6所示为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 作为锂硫电池正极材料的循环伏安曲线和交流阻抗谱。从图6(a)中可以看出, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 在还原反应过程中均存在两个还原峰。氧化过程为还原过程的可逆过程,对应的两个峰通常会交叠在一起表现为宽泛的氧化峰。这是由于还原反应结束时反应形成的 $\text{Li}_2\text{S}_n(n=1\sim 2)$ 为绝缘固体,氧化时需要克服很大的相变势垒从而导致一定程度上的极化现象造成的^[27]。两者相比 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的氧化峰明显左移,其首个还原峰和氧化峰的差值为0.19 V,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 中首个还原峰和氧化峰的差值为0.26 V。表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 的极化较大,较大的极化的产生可能是由于载硫体比表面积小且孔径较大,导致S分布不均匀以及较差的导电性,与比表面积分析一致,说明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 载硫体结构载硫效果更好。

从图6(b)中可以看出,EIS曲线全部由高频区

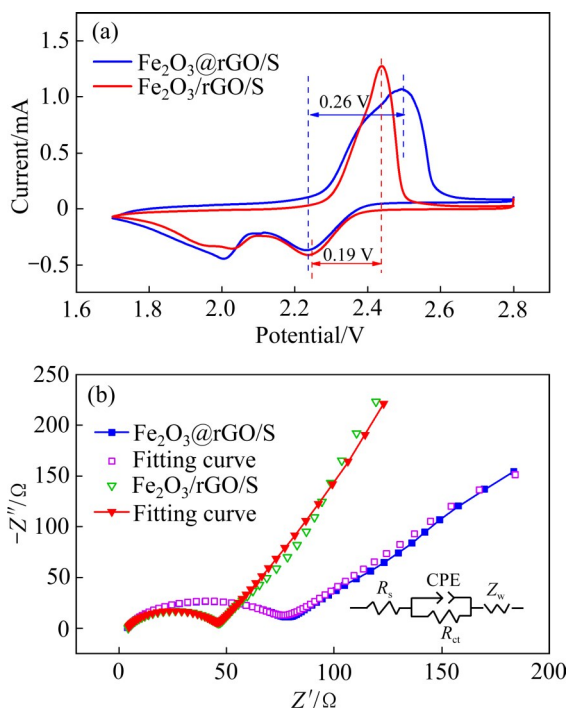


图6 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的循环伏安曲线及交流阻抗曲线

Fig. 6 CV curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ (a) and EIS curves of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ (b)

域半圆和低频区域的斜线组成。图中的插图是等效电路图,用于拟合数据。EIS曲线和高频区域的实轴的交点代表系统欧姆电阻(R_s),半圆为固体/电解质界面上的电荷转移电阻(R_{ct}),斜线为电极中 Li^+ 扩散的 Warburg 阻抗。 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}/\text{S}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 的 R_s 分别为4.7 Ω 和4.2 Ω ,而 R_{ct} 分别为52.2 Ω 和26.2 Ω ,表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 导电性能更好,其中界面电荷转移电阻提高显著,这可能是由于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 载硫体中小的 Fe_2O_3 颗粒尺寸和大的比表面积所致。

3 结论

1) 针对锂硫电池中穿梭效应导致的循环性能差以及硫导电性差的问题,制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 载硫体,并制备了rGO和 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 载硫体作为对比。

2) 采用原位法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 复合材料中 Fe_2O_3 颗粒尺寸较机械混合法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ 中的 Fe_2O_3 尺寸显著降低, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 具有更大的孔容积和更高的比表面积。

3) 制备的正极材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ 具有更好的循环稳定性,在 $0.2C$ 倍率下,经过100次循环以后容量为782 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。电化学性能的提高得益于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 载硫体中小的 Fe_2O_3 颗粒尺寸、大的比表面积所提供的良好的化学和物理吸附能力以及良好的导电性能。

REFERENCES

- [1] XU Z L, KIM J K, KANG K. Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batteries[J]. Nano Today, 2018, 19: 84-107.
- [2] 陈跃辉, 杨绍斌, 李思南, 等. 第一性原理在锂硫电池正极材料中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(11): 2313-2326.
CHEN Yue-hui, YANG Shao-bin, LI Si-nan, et al. Applications of first-principles in cathode material of lithium-sulfide batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11): 2313-2326.
- [3] 温兆银, 靳俊, 谷穗, 等. 锂硫电池中的表面修饰[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1367-1381.
WEN Zhao-yin, JIN Jun, GU Sui, et al. Surface modification for lithium sulfur batteries[J]. Journal of the Chinese

- Ceramic Society, 2017, 45(10): 1367–1381.
- [4] DONG W, MENG L Q, HONG X D, et al. MnO₂/rGO/CNTs framework as a sulfur host for high-performance Li-S batteries[J]. *Molecules* (Basel, Switzerland), 2020, 25(8): 1989.
- [5] WILD M, O'NEILL L, ZHANG T, et al. Lithium sulfur batteries: A mechanistic review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3477–3494.
- [6] LIANG X, KWOK C Y, LODI-MARZANO F, et al. Tuning transition metal oxide-sulfur interactions for long life lithium sulfur batteries: The "goldilocks" principle[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1501636.
- [7] WU F, WU S X, CHEN R J, et al. Electrochemical performance of sulfur composite materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Chinese Chemical* 2009, 20: 1255–1258.
- [8] LAI C, GAO X, ZHANG B, et al. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4712–4716.
- [9] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385–388.
- [10] 王杰, 孙晓刚, 陈珑, 等. 多壁碳纳米管夹层抑制锂硫电池穿梭效应[J]. *化工进展*, 2018, 37(3): 1070–1075.
- WANG Jie, SUN Xiao-gang, CHEN Long, et al Multi-walled carbon nanotube interlayer for checking of the shuttle effect of lithium-sulphur battery[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(3): 1070–1075.
- [11] ZHA C, WU D, ZHANG T, et al. A facile and effective sulfur loading method: Direct drop of liquid Li₂S₈ on carbon coated TiO₂ nanowire arrays as cathode towards commercializing lithium-sulfur battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 17: 118–125.
- [12] SHAN L, YURONG C, JING Y, et al. Entrapment of polysulfides by a Ketjen black & mesoporous TiO₂ modified glass fiber separator for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 412–419.
- [13] WU J, LI S, YANG P, et al. S@TiO₂ nanospheres loaded on PPy matrix for enhanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 279–285.
- [14] LIU T, SUN X, SUN S, et al. A robust and low-cost biomass carbon fiber@SiO₂ interlayer for reliable lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 684–692.
- [15] KOU W, LI X, LIU Y, et al. Triple-layered carbon-SiO₂ composite membrane for high energy density and long cycling Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5900–5909.
- [16] GUO Y, LI J, PITCHERI R, et al. Electrospun Ti₄O₇/C conductive nanofibers as interlayer for lithium-sulfur batteries with ultra long cycle life and high-rate capability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 390–398.
- [17] WANG F, DING X, SHI R, et al. Facile synthesis of Ti₄O₇ on hollow carbon spheres with enhanced polysulfide binding for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 17(7): 10494–10504.
- [18] WU Y, XIAO Q, HUANG S, et al. Facile synthesis of hierarchically γ -Al₂O₃@C yolk-shell microspheres for lithium-sulfur batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 221: 258–262.
- [19] ZHU F, LIU J, ZHAO H, et al. Preparation and performance of porous polyetherimide/Al₂O₃ separator for enhanced lithium-sulfur batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(11): 2883–2890.
- [20] DING G, LI Y, ZHANG Y, et al. Waste to wealth: Exhausted nitrogen-doped mesoporous carbon/MgO desulfurizers turned to high-sulfur-loading composite cathodes for Li-S batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 21(11): 19096–19103.
- [21] SUN W, SUN X, PENG Q, et al. Nano-MgO/AB decorated separator to suppress shuttle effect of lithium-sulfur battery[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(4): 1589–1597.
- [22] LIN H, ZHANG S, ZHANG T, et al. A cathode-integrated sulfur-deficient Co₉S₈ catalytic interlayer for the reutilization of "lost" polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 7073–7082.
- [23] WANG N, CHEN B, QIN K, et al. Rational design of Co₉S₈/CoO heterostructures with well-defined interfaces for lithium sulfur batteries: A study of synergistic adsorption-electrocatalysis function[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 332–339.
- [24] ZHAO C, SHEN C, XIN F, et al. Prussian blue-derived Fe₂O₃/sulfur composite cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 52–55.
- [25] LEE J, JEON Y, OH J, et al. γ -Fe₂O₃ nanoparticles anchored in MWCNT hybrids as efficient sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur battery cathode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 858: 113806.
- [26] 刘勇志, 王勇, 王聪伟, 等. 石墨烯应用于锂硫电池的研究进展[J]. *新型炭材料*, 2020, 35(1): 1–11.
- LIU Yong-zhi, WANG Yong, WANG Cong-wei, et al. Recent advances in graphene materials used in Li-S batteries[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(1): 1–11.
- [27] ZHANG S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 153–162.

Construction of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ sulfur-carriers and electrochemical performance of sulfur composite cathode

DONG Wei^{1,2}, ZHAO Mei-na¹, LIANG Bing², YANG Fang¹, SHEN Ding¹, MENG Ling-qiang¹, LI Ming-wei¹,
LIU Feng-xia¹, YANG Shao-bin^{1,3}, DONG Liang⁴

(1. College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

3. Institute of Mineral Material and Clean Transformation, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

4. Dong Fang New Energy Corporation, State Power Investment Company, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The shuttle effect and electrical conductivity of lithium-sulfur battery cathode materials are important factors that limit the development and application of lithium-sulfur batteries. In response to the above problems, the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ sulfur-carrier was prepared by hydrothermal method, and rGO and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ sulfur-carriers were prepared for comparison. The phase composition, microstructure and electrochemical properties of the materials were characterized by means of X-ray diffractometer, scanning electron microscope, specific surface area analyzer and electrochemical performance test. The results show that the size of Fe_2O_3 particles in $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ composites prepared by in-situ method is significantly lower than that of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{rGO}$ prepared by mechanical mixing method. The formation of nano Fe_2O_3 hinders the aggregation of rGO layers, increases the interlayer spacing and obtains larger pore size (8 nm), pore volume and specific surface area. The prepared cathode material of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}/\text{S}$ has better cycle stability at a current density of 0.2C. After 100 cycles, the remaining capacity is 782 mA · h/g. The improvement of electrochemical performance is attributed to the large pore volume and good impedance performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$.

Key words: lithium-sulfur battery; graphene; Fe_2O_3 ; cathode material; sulfur-carrier

Foundation item: Projects(21808095, 51874167) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (LJKZ0339, LN2019JL026) supported by General Scientific Research Projects of Liaoning Province Educational Department, China; Projects(LNTU20TD-16, LNTU20TD-09) supported by the Discipline Innovation Team of Liaoning Technical University, China

Received date: 2020-05-21; **Accepted date:** 2021-10-09

Corresponding author: DONG Wei; Tel: +86-15041837946; E-mail: lgddongwei@163.com

(编辑 龙怀中)