

材料研发

引文格式:施洪勇,杨佳,夏立新,等. 熔浸-液相硫化法制备高容量硫化锂/石墨复合正极材料[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(1): 85-95.

SHI Hongyong, YANG Jia, XIA Lixin, et al. Preparation of high capacity lithium sulfide/graphite composite cathode material by immersion-liquid phase vulcanization method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 85-95.

熔浸-液相硫化法制备高容量硫化锂/石墨复合正极材料

施洪勇^{1,2,3,4}, 杨佳^{1,2,3,4}, 夏立新^{1,2,3,4}, 潘顺伟^{1,2,3,4},
崔兆丰^{1,2,3,4}, 谈仁杰^{1,2,3,4}, 谈宏磊^{1,2,3,4}

(1. 昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程研究中心, 云南 昆明 650093;

3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

4. 昆明理工大学 云南省有色真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 硫化锂复合石墨材料的制备是许多学者关注的热点,而如何制备高容量的硫化锂复合石墨结构材料则更具有研究意义,目前采用石墨热还原硫酸锂方法进行工业规模生产此材料,该过程需要高温体系,并且属于固相反应,反应速率以及粒径均受限于硫酸锂。本文提出在真空体系下利用高温使锂熔浸入廉价石墨层内部,并在同体系下进行硫化制得硫化锂/石墨复合正极材料的思路。研究进行了熔浸-液相硫化试验,并考察了各参数对所制备材料的锂挥发率和锂填充率的影响,得到以下主要结论:最佳熔浸工艺参数为熔浸温度 1 173 K、时间 180 min,最佳硫化工艺参数为硫化温度 453 K、时间 40 min,该反应过程全程处于真空体系中,既稳定高活性的锂,又提高锂与硫的反应程度,而浸入石墨中的锂在得到保护的同时,也将锂尺寸限制在微米级;所制备的硫化锂/石墨复合正极材料中锂基本上是处于石墨夹层内,产物中硫化锂含量为 78.88%;硫化锂/石墨复合材料的结构更有利于电子传导,将其作为正极进行储能测试,势垒仅为 3.0 V,比容量高达 921.6 mAh/g。

[关键词] 硫化锂复合石墨结构材料;复合正极材料;熔浸-液相硫化;锂填充率;储能;比容量;势垒

[中图分类号] TF13; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0085-11
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.010

[收稿日期] 2024-08-16 [修订日期] 2024-09-29

[录用日期] 2024-10-03 [出版日期] 2025-02-01

[第一作者] 施洪勇(1997—),男,重庆綦江人,硕士研究生,主要研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 杨佳(1988—),男,博士,教授,主要研究方向为有色金属冶金。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52104350,52264038);国家重点研发计划(2022YFC2904204);云南省自然科学基金项目(202001AT070045);昆明理工大学分析测试中心项目(2022M20212202120)。

0 引言

硫化锂中锂含量达 66.7%,将其作为电池正极可以提供 1 166 mAh/g 的理论高比容量和 2 451 Wh/kg 高比能量,是锂硫电池体系中不可或缺的组成部分^[1-4]。硫化锂是锂硫电池的优选正极材料^[5],使用硫化锂作为锂硫电池正极,可以避免硫正极体积膨胀以及解决锂负极枝晶生长问题^[6],从

而保障锂硫电池充放电过程平稳进行。硫化锂除了作为活性正极材料,也是合成全固态锂电池的硫化物电解质(SSEs,如 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$)的关键材料^[7]。

硫化锂的制备过程除了考虑反应速率以及提供能量,还需要对制备所得的硫化锂进行后端处理。如果直接应用硫化锂正极,会由于硫化锂的低电导率($3.4 \times 10^{-7} \cdot \text{S/cm}$),导致参与电池反应的有效活性物质的量较少,大幅降低电池容量^[8];另外,硫化锂正极需要较高的初始活化势垒,氧化还原反应发生困难且中间产物多硫化锂会溶解到电解质中并穿梭污染阳极^[9]。为了解决上述问题,还需要对硫化锂进一步处理,采用复合正极形式实现性能提高。多数学者以构建特定结构、制备纳米硫化锂晶体两个出发点进行硫化锂复合正极研究,目前以二次加工硫化锂、石墨热还原硫酸锂以及热处理含锂化合物和含硫化合物三条主流路线进行硫化锂复合正极的制备^[10]。二次加工硫化锂一般都是采用球磨或重结晶的途径^[11-15],而这过程中需要添加导电基体或辅助试剂;石墨热还原含锂化合物和含硫化合物反应属于直接合成硫化锂复合正极的工艺,相较于二次加工工艺,更具有工业生产应用优势;石墨热还原硫酸锂是目前工业规模生产的方法,该过程需要高温体系,并且属于固相反应,反应速率以及粒径都受限于硫酸锂^[16-17]。将含锂化合物和含硫化合物直接反应,特别是金属锂与单质硫反应,并优化动力学条件,会是一个高效且确保硫化锂晶粒尺寸的优异方法。

在真空体系下进行金属锂与单质硫直接制备硫化锂的工艺在一定程度上大幅提高了反应程度,稳定了高活性金属锂并快速生成硫化锂。金属锂与单质硫直接反应构建纳米复合硫化锂正极有两种思路:第一种是先构建纳米碳和硫结构,再实现硫的锂化^[18];第二种方法是通过锂先与碳复合,再进一步硫化^[19]。第一种思路中,碳与硫先构建骨架结构在实际中虽然很容易实现,但是需要控制较佳的工艺条件,保持硫在碳中以未饱和状态进行锂化;另外,由于碳包覆硫太少,会导致包裹住的硫与固/液/气态锂接触少而反应程度低,如果硫太多,会导致外层硫与固态锂反应,为无效包覆,大幅降低了锂利用率;还有,金属锂虽然熔点低,但是液态时流动性差,且熔融态下极易膨胀,气态时饱和蒸气压高、蒸发速

率低,限制了锂与被碳包覆的硫充分反应^[20]。第二种思路中,虽然能制备出符合要求的硫化锂复合材料,但是实验条件和设备仪器有要求(CVD、等离子体)、涉及复杂的反应过程(预锂化、高温退火)、消耗昂贵的化学品(碳纳米管、氧化石墨烯)等问题,而造成硫化锂复合材料制取成本高,限制其方法应用于大规模工业生产过程中。本文借鉴第二种思路,以工业上制取所得锂蒸汽或锂液为研究背景,将锂溶于碳中,一方面稳定了具有高活性的锂,以一种简易、有效的方法存储金属锂;另一方面为实现锂的高值化利用进行复合结构预处理。常见碳结构中代表性的物质是多孔碳和片层石墨。多孔碳因具有比表面积大、孔内部空间大等优势可以作为装载或包覆锂硫电池中硫和硫化锂正极的载体;石墨具有大孔隙和一定间距的层结构,可以用于锂离子的快速扩散及多硫化锂的区域固定等。锂原子半径为152 pm,而石墨层间距一般为335 pm;另外,石墨含有一定的大空隙,能够使锂进入石墨层间。本文在真空体系下将锂熔解浸入石墨,再进行硫化,从而制得硫化锂/石墨复合正极材料;试验考察了熔浸和硫化过程的最优工艺参数,并根据表征和分析结果进行了验证;并对制备所得复合材料进行储能测试。

1 试验介绍

1.1 材料与设备

1) 试验原料。升华硫,来自国药集团化学试剂有限公司,单质锂圆片,来自阿拉丁试剂有限公司。

2) 试验用到的主要设备。双温区管式电阻炉,上海意丰电炉有限公司,型号YFK60×600/100K-2GC;热电偶,奥特温度仪表厂,型号XNZ-101;电子天平,奥多利斯科学仪器(北京)有限公司,型号BS224S;手套箱,布劳恩惰性气体系统(上海)有限公司,型号UNllab Plus;OmniES-扫描型发射光谱测量系统,北京卓立汉光仪器有限公司。

1.2 硫化锂/石墨复合材料的合成

熔浸试验中每次试验称取0.29 g 锂片和2.90 g 石墨粉,置于同一个镍坩埚内,从石英管一端送至反应区内;装好法兰后,开启真空泵进行抽气,压力示数低于100 Pa后关闭抽气调节阀并充入Ar气体,待压力表示数趋于0时,关闭充气阀即完成第一次洗气操作,重复上述两次洗气操作后,准备工作完毕;洗气完毕后,开启抽气调节阀调节管内压强至

100 Pa 以下;调节控温面板,设置 10 K/min 的升温速率将管内温度升至 1 173 K,然后分别保温 60 min、120 min、180 min、240 min 和 300 min 进行试验。

液相硫化试验中每次试验称取 0.30 g 锂/石墨复合物和 4.50 g 单质硫粉放置于同一个石墨坩埚内,从石英管一端送至反应区内。装好法兰后,开启真空泵进行抽气,压力示数低于 100 Pa 随后关闭抽气调节阀并充入 Ar 气体,待压力表示数趋于 0 时,关闭充气阀即完成第一次洗气操作,再重复上述两次洗气操作后,准备工作完毕。洗气完毕后,开启抽气调节阀调节管内压强至 100 Pa 以下。调节控温面板,设置 10 K/min 的升温速率将管内温度分别升至 373 K、393 K、413 K、433 K 和 453 K,在此温度下分别保温 15 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min,进行试验。

1.3 表征

采用扫描电镜 (SEM) 观测产物的微观形貌,能谱 (EDS) 分析元素组成及分布。石墨硫分析仪用于测试材料中石墨、硫元素总量。利用 (0.5 ~ 1) μm 的高能电子束激发分析试样的微区内 (μm 范围内) 成分、形貌和化学结合状态等特征。在 $5^\circ \sim 90^\circ$ 的

工作条件下,采用 $\text{K}\alpha$ 射线衍射 (XRD, $\text{K}\alpha 0\text{-iv}$) 测试样品的晶体结构,且 XRD 测试的样品均是在手套箱进行研磨、制样。采用 Raman 光谱分析分子结构,收集激发光波长不同的散射光谱得到分子振动等信息。采用蓝电电池测试系统进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 熔浸温度对锂嵌入石墨层程度的影响

熔浸目的是锂融化后能够均匀充斥到石墨内部,为了使尽可能多的锂进入石墨,在真空体系下以一定频率压缩锂液加速锂源向石墨内部扩散。由于金属锂熔点较低,仅为 453.5 K,但熔点高达 1 615 K。通过较低的温度即可实现锂的熔浸,但是为了实现石墨包覆锂而不是锂包覆石墨的设想,需要将石墨外部的锂挥发掉。通过分析金属锂饱和蒸气压和蒸发速率找到合适的熔浸温度,从而实现石墨包锂的理想结构,不同温度下饱和蒸气压见图 1^[21-22]。由图 1 可以看出,金属锂的饱和蒸气压和蒸发速率在温度 400 ~ 1 200 K 时均较小,而在 1 173 K 之后开始增加明显。1 173 K 时锂饱和蒸气压为 1.67 kPa,蒸发速率为 0.003 88 $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$,选取此温度既可保证锂不会快速蒸发,又使锂有足够时间嵌入石墨内部。

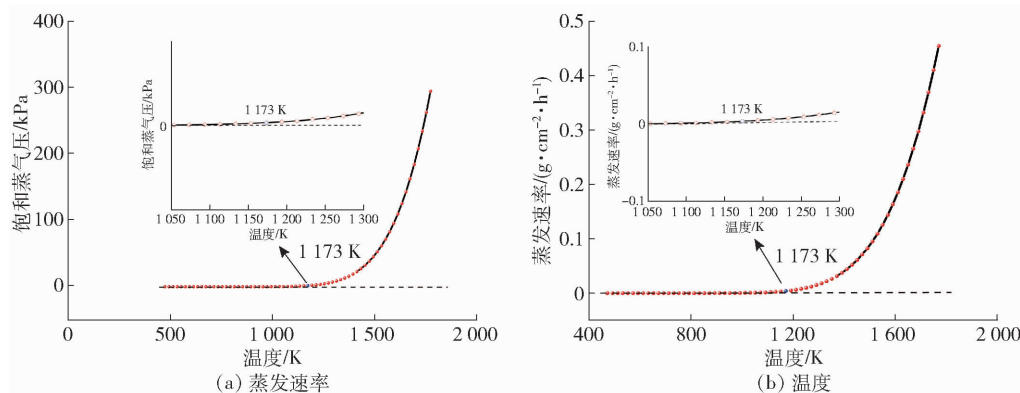


图 1 金属锂饱和蒸气压和蒸发速率与温度的关系

Fig. 1 The relationship between temperature and saturated vapor pressure and evaporation rate of lithium metal

2.2 熔浸时间对锂嵌入石墨层程度的影响

为了确保锂彻底进入石墨层中并保证石墨包围锂,选择石墨与锂摩尔比为 5.8:1,进一步设置熔浸温度为 1 173 K,熔浸时间分别设为 60 min、120 min、180 min、240 min、300 min 进行试验,考察熔浸时间对锂浸入石墨层程度的影响,结果见图 2、表 1。锂填充率定义为锂/石墨复合结构中锂与石墨的比重,

用于反映锂浸入石墨的程度以及扩散情况。详细计算方法见式 (1)。

$$\text{锂填充率} = \frac{m_{\text{锂片}} - m_{\text{锂挥发}}}{m_{\text{锂/石墨复合物}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_{\text{锂片}}$ 为锂片初始质量, g; $m_{\text{锂挥发}}$ 为锂片挥发损失质量, g; $m_{\text{锂/石墨复合物}}$ 为最终锂片和石墨复合总质量, g; 锂填充率为锂/石墨复合结构中锂与石墨的质

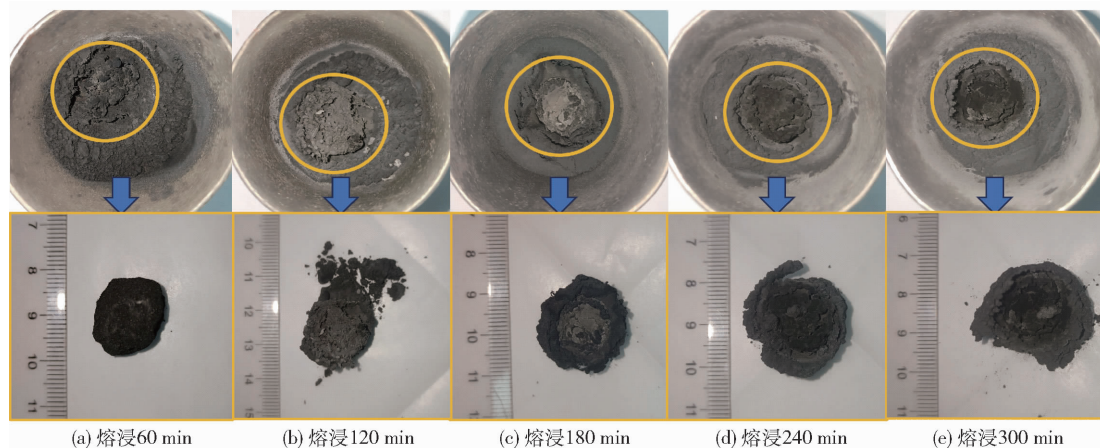


图2 不同熔浸时间下锂浸入石墨层实物图

Fig. 2 The physical image of lithium embedded in graphite layer under different immersion time

表1 不同熔浸时间下锂浸入石墨层试验数据

Table 1 Experimental data of lithium embedded in graphite layer under different immersion time

熔浸时间	锂挥发量/ g	锂挥发率/ %	(锂/石墨 复合物)/g	锂填充率/ %
60 min	0.04	13.79	0.82	30.49
120 min	0.09	31.03	0.74	27.03
180 min	0.13	44.83	0.62	25.81
240 min	0.14	48.28	0.56	26.79
300 min	0.15	51.72	0.66	21.21

量比,%。

由表1知,随着熔浸时间的增加,锂挥发率大幅提升,从最初的13.79%升至51.72%。而在熔浸时间为180 min之前锂挥发较剧烈,之后锂挥发急剧降低,60 min内仅挥发0.01 g。这说明180 min是一个转折点,区别于初期锂挥发的情况,超过一定时间锂会挥发困难。由此得出结论仅有少部分是位于石墨表面,而大部分是进入石墨夹层。在初期,锂液进入石墨中较难挥发,随着时间推移,锂/石墨复合物将整体上浮,位于石墨层外或者断口处的锂将优先挥发,最后再挥发孔洞内边缘的锂。而在锂挥发率达到44.83%后,基本将石墨孔洞外、层外以及断口处的锂挥发掉。根据锂填充率可以知道石墨夹层中的锂最优范围在21.21%~27.03%,而结合不同熔浸时间下锂嵌石墨层程度实物图,发现熔浸180 min时锂/石墨复合结构上层扩散区域形成直径2.5 cm圆饼,随着熔浸时间的延长,上层扩散区域仅是局部

出现凸出。综上所述,考虑到锂挥发情况与锂浸入石墨中程度,选择熔浸时间为180 min较佳。

2.3 硫化温度对锂/石墨复合物硫化程度的影响

为了探究硫化温度对锂/石墨复合物硫化程度的影响,对第一段试验熔浸温度1173 K、石墨与锂摩尔比5.8:1、熔浸时间180 min条件下所得锂/石墨复合物进行硫化处理。第二段硫化试验设置硫化时间40 min、硫与锂/石墨复合物质量比15:1,而硫化温度分别设为373 K、393 K、413 K、433 K和453 K,考察硫化温度对锂/石墨复合物硫化程度的影响,结果见图3、表2。

由图3可知,在硫化温度超过393 K后观测不到明显的硫剩余,且随着温度升高,坩埚中未反应而残留的硫越少,到硫化温度为453 K时,仅剩余锂/石墨复合物。表2中数据也说明了在硫化温度较低时,硫挥发量较少(5.33%、10.00%);硫化温度为453 K时硫基本挥发完全,硫挥发率达到79.58%。虽然在一定程度上可以通过反应前后锂/石墨复合物的质量变化来反映硫化程度,但是无法排除在冷凝过程中,硫残留在锂/石墨复合物表面或内部而影响质量变化。因此对不同硫化温度下锂/石墨复合物反应产物进行了Raman测试表征锂/石墨复合物的元素组成,进一步通过锂的化合物形态判断锂的硫化程度。

为了使锂/石墨复合物中未反应的锂暴露在空气中,而利用锂容易氧化的特点,将硫化后所得锂/石墨复合物进行研磨然后送Raman测试,结果见图4。由图4可以观测到,在硫化温度373~433 K

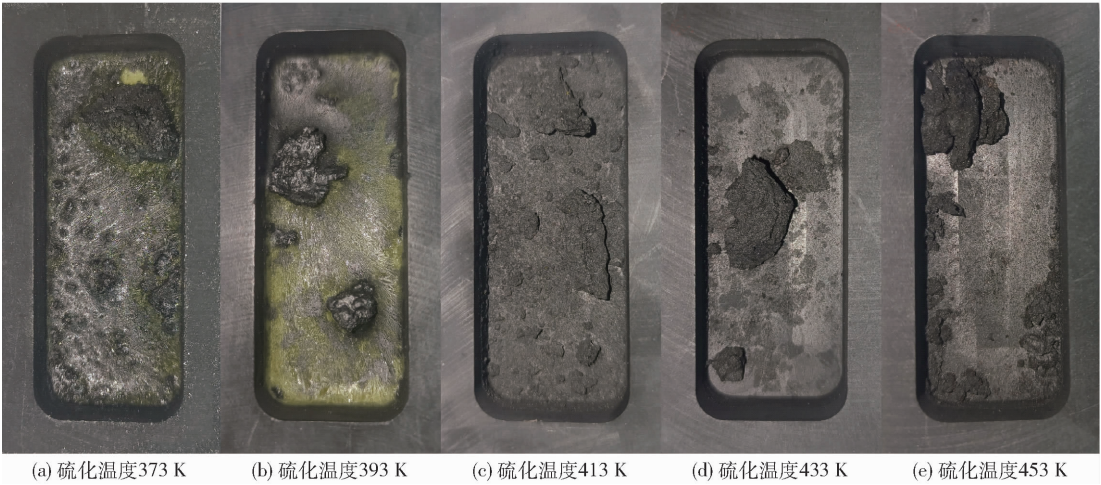


图 3 不同硫化温度下锂/石墨复合物硫化实物图

Fig.3 Sulfide diagram of lithium/graphite composites at different sulfidation temperatures

表 2 不同硫化温度下锂/石墨复合物硫化试验数据

Table 2 Sulfuration experimental data of lithium/graphite composites at different sulfidation temperatures

硫化温度	硫挥发量/g	硫挥发率/%
373 K	0.06	5.33
393 K	0.48	10.00
413 K	0.79	16.46
433 K	1.85	38.54
453 K	3.82	79.58

时,产物锂/石墨复合物存在 156 cm^{-1} 、 220 cm^{-1} 峰位信号,将其分配为 Li_2O 中 $\text{Li}-\text{O}$ 键,其中振动模式分别对应着 $\text{O}-\text{Li}-\text{O}$ 键的对称弯曲振动模式 (158.03 cm^{-1})、 LiO_6 八面体振动模式 (223 cm^{-1})^[23-24];随着硫化温度升高,信号变弱,453 K 时信号消失。这现象说明了在低于 453 K 时存在未硫化的锂被氧化,而随着温度升高锂硫化程度增加,453 K 时锂硫化完全。在 $2\,698\text{ cm}^{-1}$ 处观测到尖锐峰位信号,该信号峰偏移归咎于 $\text{S}-\text{H}$ 的伸缩振动产生,为 Li_2S 与水接触产生 LiSH 振动引起 ($2\,641\text{ cm}^{-1}$)^[25]。在硫化温度 373 ~ 453 K 区间均存在 $\text{S}-\text{H}$ 的振动模式,随着温度升高,信号变得尖锐,这说明了硫化温度升高会产生更多的硫化锂,进一步证实温度与硫化程度的关系;硫化温度 373 ~ 433 K 时,在 474 cm^{-1} 处有着明显峰位信号,该峰位为 S_8

特征峰(472.2 cm^{-1})^[26],而在 453 K 未检测到硫的信号。硫的存在证明靠锂/石墨复合物质量变化并不能反应硫化程度,会有一定量硫未与锂反应; $1\,346\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,583\text{ cm}^{-1}$ 的两个信号峰分配给石墨特有的无序(D)带波段振动模式和石墨化(G)带波段振动模式($1\,350\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,580\text{ cm}^{-1}$),D 带为无序石墨结构振动引起,G 带为石墨化石墨原子键拉伸振动引起^[27];采用两个带的峰值比(I_D/I_G)表征石墨层的石墨化程度,而石墨化程度越高电导率越好,该锂/石墨复合物峰值强度比为 0.85,石墨化程度较高,具有优异的电子导电性^[28]。由上述分析得出硫化温度达 453 K 时锂硫化完全,为最佳硫化温度。

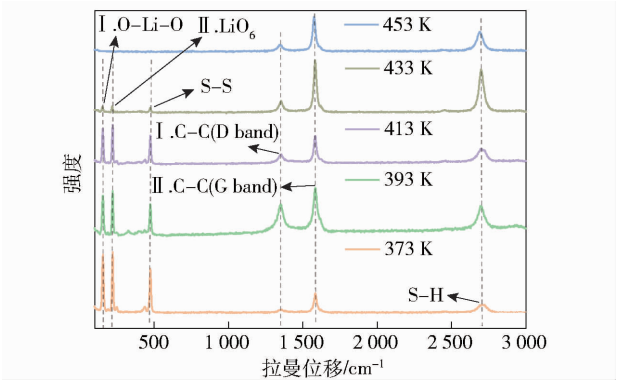


图 4 不同硫化温度下锂/石墨复合物的 Raman
Fig.4 Raman spectra of lithium/graphite composites at different sulfidation temperatures

2.4 硫化时间对锂/石墨复合物硫化程度的影响
为了探究硫化完全所需要的最短时间,固定实

验条件硫化温度 453 K、硫与锂/石墨复合物质量比 15: 1、真空体系,硫化时间分别设置为 15 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min,考察不同硫化时间对锂/石墨复合物硫化程度的影响,结果见图 5、表 3。

由图 5 可知,硫化时间 15 ~ 40 min 区间内均未观测到硫的剩余,产物外观并没有明显变化。根据所收集试验数据可知,硫化时间 15 ~ 40 min 时,挥

发率最低可达 73. 96%,最高可达 91. 25%;随着硫化时间延长,挥发率呈现先升高达到一定之后再降低。这可以解释为硫化初期真空体系中硫分压较低,硫挥发较快,在这过程中硫挥发占据主要地位而与锂反应的硫较少,挥发量较大;硫分压增加到一定阈值后,硫会扩散到硫分压较低区域,在这过程中,气态或液态硫又将与未反应的锂反应或回流,并残留在石墨中,从而致使挥发量降低。

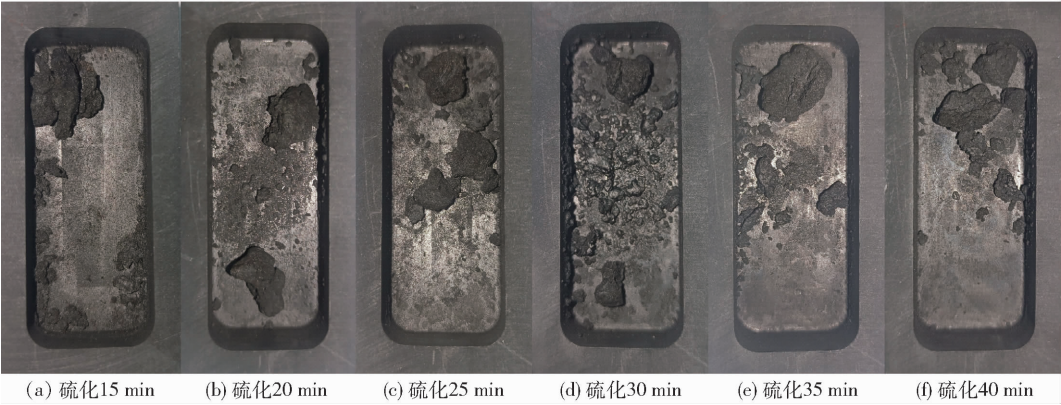


图 5 不同硫化时间下锂/石墨复合物硫化实物图

Fig. 5 Sulfide diagram of lithium/graphite composite at different sulfidation time

表 3 不同硫化时间下锂/石墨复合物硫化试验数据

Table 3 Sulfuration experimental data of lithium/graphite composites at different sulfuration time

硫化时间	硫挥发量/g	硫挥发率/%
15 min	3. 55	73. 96
20 min	3. 63	75. 63
25 min	4. 33	90. 21
30 min	4. 49	91. 25
35 min	3. 99	83. 13
40 min	3. 82	79. 58

为确定不同硫化时间对锂/石墨复合物硫化程度的影响,将不同硫化时间处理后的锂/石墨复合物研磨进行 Raman 测试,结果见图 6。由图 6 可知,在 146 cm^{-1} 、 214 cm^{-1} 、 464 cm^{-1} 、 $1\,344\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,573\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,696\text{ cm}^{-1}$ 处都检测到峰值信号,这些信号反应了六种振动模式,将其分别分配给 O—Li—O 键的对称弯曲振动模式、 LiO_6 八面体振动模式、 S_8 振动模式、无序(D)带波段振动模式、石墨化(G)带波段振动模式以及 S—H 的伸缩振动模式。在硫化时间

15 ~ 35 min 区间内,均检测到氧化锂与硫的存在,说明这个硫化时间内锂未完全硫化,且锂/石墨复合物中残留着单质硫,而硫化时间达 40 min 则硫化完全。硫化时间越久,得到硫化锂的含量及纯度越高。锂/石墨复合物峰值强度比为 0. 85,石墨化程度较高,具有优异的电子导电性。由上述分析得出,硫化时间 40 min 时锂硫化完全,为较佳硫化时间。

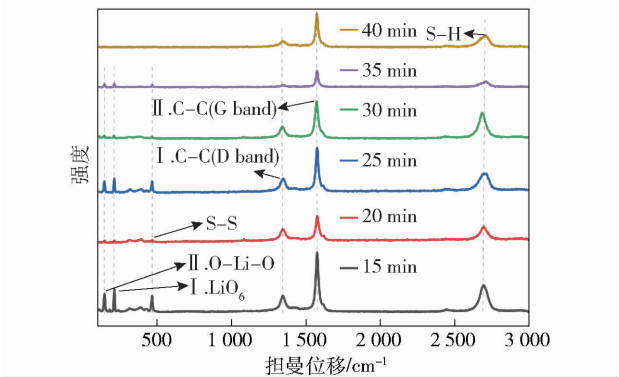
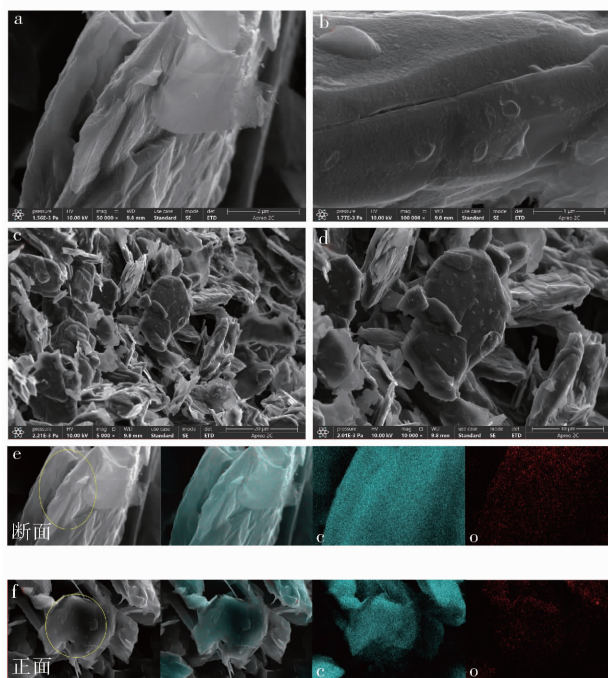


图 6 不同硫化温度下锂/石墨复合物的 Raman
Fig. 6 Raman spectra of lithium/graphite composites at different sulfidation temperatures

3 产物分析

3.1 锂/石墨复合结构

为了验证熔浸实验产物中锂在石墨中存在位



(a~d) - 块状锂/石墨复合物不同位置的高倍电镜; (e~f) - 块状锂/石墨复合物的断面和正面 EDS 面扫

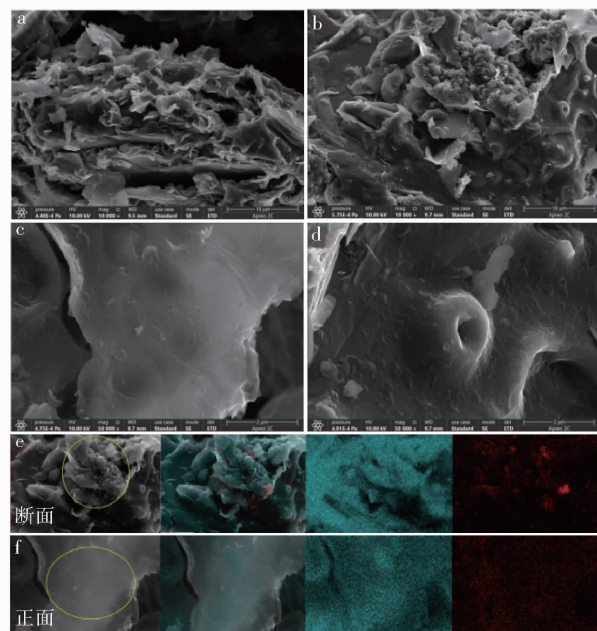
图 7 锂/石墨复合块状物 SEM/EDS

Fig. 7 SEM/EDS of lithium/graphite composite block

置,将锂/石墨复合块状物送 SEM 检测,结果见图 7。由图 7 可以看出,产物整体呈现为典型石墨片状结构,在片之间有亚微米级的大孔隙以及孔洞。石墨包锂块状是以十几微米的小块堆积形成,这也在一定程度上保证石墨吸收了锂,而不是锂包裹住石墨。根据对选定的断面和正面进行 EDS 面扫分析(图 7e~f),结果显示断面和正面的氧含量差距不大且都是少量存在(6.72% 和 6.76%);而在接近断口或者片状边缘氧含量会高于其他部分,由于 EDS 无法检测到锂元素,而块状物中氧仅与锂结合,可以将氧元素分布近似为锂元素分布。锂在断口或者片状边缘含量高,这在一定程度上说明锂大部分或全部都进入到石墨夹层中,而由于暴露在空气中,进入孔隙或孔洞的氧与锂反应,导致锂的体积膨胀,使其被挤出孔隙或孔洞夹层。这印证了上述试验中关于锂大部分位于石墨夹层中以及石墨外部的锂优先挥

发的分析。较低的氧含量证明石墨夹层中的锂确实得到了较好的保护。

在同等条件下,将锂/石墨复合块状物研磨后送 SEM 检测,结果见图 8。由电镜可以看出,整体仍保持石墨片状结构,且断面或切口更多。通过研磨会破坏石墨层之间的结构导致石墨片或以剪切力出现更多断口或以层对向分离,夹层中的锂更多暴露出来。而根据对选定的断面和正面进行 EDS 面扫分析,结果显示断面和正面的氧含量分别为 10.64% 和 17.79%,此结果均比未研磨前氧含量高,证明了破坏片层结构导致更多的锂被氧化,而以层构造的滑动会造成氧含量的突增。由上述电镜分析确定了锂装载于石墨层与层之间,且石墨在一定程度上保护锂避免被氧化。



(a~d) - 粉末状锂/石墨复合物不同位置的高倍电镜; (e~f) - 粉末状锂/石墨复合物的断面和正面 EDS 面扫

图 8 锂/石墨复合粉末 SEM/EDS

Fig. 8 SEM/EDS of lithium/graphite composite powder

3.2 硫化锂/石墨复合物成分

为了解硫化锂/石墨复合物的具体成分以及判断所得硫化锂/石墨复合物是否有锂、氧化锂和其他杂质的存在,通过 XRD 检测硫化锂/石墨复合物的成分。由于制得的硫化锂/石墨复合物并不是粉末和规则固体,同时为了测试更有说明力,将产物在惰性气氛下进行研磨后送测试,检测结果见图 9。根

据图 9 可以知道该产物含有 S、C、LiSH 和 Li_2SO_4 。检测到 S 元素这说明仍有硫残留在石墨中,而上述试验拉曼测试在最佳条件下未检测到应该是含量低或信号弱造成,硫的存在也干扰到锂/石墨复合物硫化程度的判断,需要进一步检测硫与硫化锂的含量。检测到 LiSH 和 Li_2SO_4 ,说明成功得到了含石墨的硫化锂,但研磨后测试成分会使硫化锂短时间内暴露在空气中,从而被反应掉。未检测到其他杂质,一方面说明该产物纯度较高且不会发生副反应,另一方面再次说明了试验过程中采用真空体系的优越性。

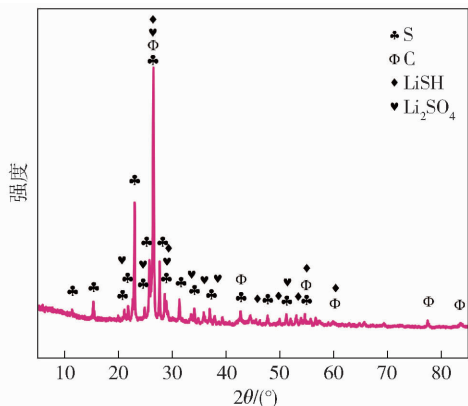


图 9 硫化锂/石墨复合物的 XRD

Fig. 9 XRD of lithium sulfide/graphite composites

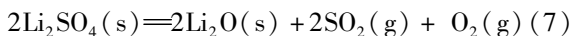
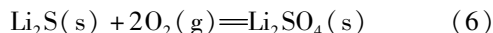
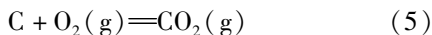
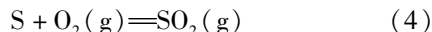
3.3 硫化锂/石墨复合物成分含量

上文试验中得到最佳硫化条件,但仅通过硫化锂/石墨复合物质量变化并不能准确得到其中硫化锂的含量,因此需要进一步测试来确定硫化锂的含量。常用于检测硫化锂碳/复合材料中硫化锂含量的手段有热重分析、EA 分析,但是考虑到使用的石墨稳定性超过普通炭以及较高硫含量对设备的损耗(不能确定硫含量是否 $\leq 10\%$),该硫化锂/石墨复合物并不适用于这两种方法^[29-30]。因此采用石墨硫分析仪对硫化锂/石墨复合物中石墨和硫化锂含量进行了表征,同时也对比由试验数据进行理论计算所得的成分含量,结果见表 4。理论计算是基于锂填充率(式(1))得到石墨与锂的理论质量比,进一步以硫化后硫化锂/石墨复合物的质量变化得到石墨与硫化锂的理论百分含量(式(2)、式(3))。产物在测试过程中发生的反应见式(4)~(7)。

$$m_{\text{硫化锂}} = \frac{m_{\text{锂/石墨复合物}} \times \text{锂填充率}}{M_{\text{锂}}} \times M_{\text{硫化锂}} \quad (2)$$

硫化锂含量 =

$$\frac{m_{\text{硫化锂}}}{m_{\text{硫化锂}} + m_{\text{锂/石墨复合物}}} \times (1 - \text{锂填充率}) \times 100\% \quad (3)$$



式中: $m_{\text{硫化锂}}$ 为硫化锂质量,g; $m_{\text{锂/石墨复合物}}$ 为最终锂片和石墨复合总质量,g; $M_{\text{硫化锂}}$ 为硫化锂的摩尔质量,g/mol; $M_{\text{锂}}$ 为锂的摩尔质量,g/mol;锂填充率为锂/石墨复合结构中锂与石墨的比重,%;硫化锂含量为硫化锂/石墨复合结构中硫化锂的百分含量,%。

根据表 4 知,相较于碳硫仪分析,理论计算所得出的石墨含量较高,而硫化锂含量低。说明在第一步锂熔浸石墨过程中挥发的锂蒸气可能带走了一定量的石墨,致使锂含量理论计算低而石墨高,这导致后序硫化得到的硫化锂含量低于实际值。而碳硫仪一般是检测碳材料,在 3 073 K 对具有耐高温特性的石墨粉进行充分燃烧,会获得准确的含量。由此认为硫化锂/石墨复合材料中硫化锂准确含量为 78.88%。

表 4 硫化锂/石墨复合物成分含量数据

Table 4 Composition content data of lithium sulfide/graphite composite

试验组	石墨含量/%	硫化锂含量/%
理论计算	46.41	53.59
石墨硫仪分析	21.12	78.88

3.4 硫化锂/石墨复合物储能

将上述试验所得石硫化锂/石墨复合材料制备成正极材料,并组成电池进行测试。电极制备:将该硫化锂/石墨复合材料、导电石墨和 N-甲基吡咯烷酮按 80:10:10 的质量比混合再滴加聚偏二氟乙烯进行研磨制备成浆料,涂在铝箔上,在加热板上加热然后冷凝后形成极片。电化学测试结果如图 10 所示。硫化锂/石墨复合正极在 0.1 C 首圈初始放电平台为 3.0 V,充电比容量最高达 921.6 mAh/g,放电比容量最高达 305.8 mAh/g;而在充电过程中发生了两个氧化反应导致出现两个弧度的曲线。在第一次充电过程中并没有出现参考文献中较大的势垒

(3.4 V), 硫化锂/石墨复合正极的势垒为 3.0 V, 这说明在初始电化学过程中电荷转移更容易, 石墨引导或加速了电荷的传输^[31]。使用该石墨夹硫化锂作为正极材料获得较高容量, 可以总结为以下几个原因: ①反应程度高, 在真空体系下以气固或液固反应模型实现自发反应快速、充分完成; ②硫化锂尺寸小, 锂是以液态进入间距一般为 335 pm 的石墨层中, 随后硫化造成体积膨胀但是位于夹层内的硫化锂的尺寸仍保持在亚微米级或微米级范围内; ③高度石墨化石墨层结构除了提升正极的电导率, 还能避免中间产物多硫化物与电解液直接接触, 从而解决多硫化物溶解问题^[32]; ③适当硫的掺杂在一定程度上提供了自身容量^[33-34]。在充放电过程中不可避免发生了一些副反应(金属锂析出、电极极化、多硫化物穿梭效应等), 但是对于整体石硫化锂/石墨复合材料的储能特性影响并不明显。

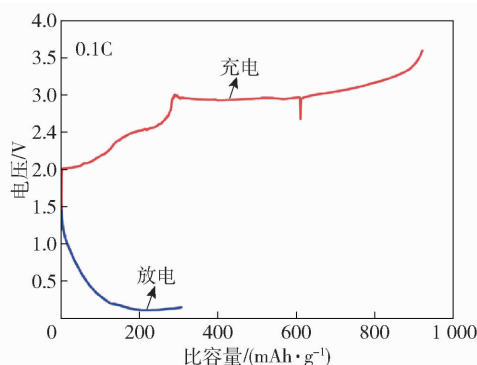


图 10 硫化锂/石墨复合材料正极的首圈比容量(0.1 C)

Fig. 10 The first cycle specific capacity (0.1 C) of lithium sulfide/graphite composite cathode

4 结论

本文探究了通过熔浸-液相硫化方法制备高电导率且高容量的硫化锂/石墨复合材料, 通过试验对熔浸温度、熔浸时间、硫化温度和硫化时间进行考察, 并通过控制熔浸温度和熔浸时间, 分析了锂挥发率和锂填充率两个指标, 用于说明锂在石墨中的扩散和挥发行为以及嵌入石墨层的程度, 得到以下主要结论。

1) 最佳熔浸工艺参数为熔浸温度 1 173 K、时间 180 min, 此条件下锂填充率处于最优范围, 且所制备中间产品表现状态最好。

2) 最佳硫化工艺参数为硫化温度 453 K、时间 40 min, 此时锂/石墨复合物硫化完全。

3) 所制备的硫化锂/石墨复合正极材料中锂基本上是处于石墨夹层内; XRD 检测到产物主要含有 LiSH、Li₂SO₄、C 和 S, LiSH 和 Li₂SO₄ 为 Li₂S 检测时暴露空气的产物; 根据理论计算及石墨硫仪分析, 产物中夹硫化锂含量为 78.88%。

4) 将硫化锂/石墨复合材料的结构更有利于电子传导, 将其作为正极进行储能测试, 势垒仅 3.0 V, 比容量高达 921.6 mAh/g。

5) 该反应过程全程处于真空体系中, 既稳定高活性的锂, 又提高锂与硫的反应程度; 而浸入石墨中的锂在得到保护的同时, 也将锂尺寸限制在微米级。

[参考文献]

- [1] ZHANG Qiaran, HAN Aiguo, ZHANG Xin, et al. Green synthesis for battery materials: a case study of making lithium sulfide via metathetic precipitation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(1): 1358-1366.
- [2] LIU Yuzhao, MENG Xiangyu, WANG Zhiyu, et al. Development of quasi-solid-state anode-free high-energy lithium sulfide-based batteries[J]. Nature Communications, 2022, 13: 4415.
- [3] CHO Youngseul, JANG Myeongseok, LEE Sang Kyu, et al. The quinone-based conjugated microporous polymer as an effective electrode additive for activated graphene host material in lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 463: 142422.
- [4] KIM Andrew, OH Seok Hyeon, ADHIKARI Arindam, et al. Recent advances in modified commercial separators for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11: 7833-7866.
- [5] KLEIN Michael J, VEITH Gabriel M, MANTHIRAM Arumugam. Chemistry of sputter-deposited lithium sulfide films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(31): 10669-10676.
- [6] 房彬. 高活性硫化锂正极材料的设计及其电化学性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
- FANG Bin. Design and their electrochemical performance of highly active lithium sulfide cathode materials[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2022.
- [7] ZHANG Xin, YANG Haoyu, SUN Yujia, et al. Lithium sulfide: magnesothermal synthesis and battery applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(36): 41003-41012.
- [8] JIAO Meng, ZHANG Wenjia. Research progress of cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2022, 46(8): 825-832.
- [9] LIU Yuzhao, MENG Xiangyu, WANG Zhiyu, et al. Development of quasi-solid-state anode-free high-energy lithium sulfide-based

- batteries[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4415.
- [10] WAN Fengming, FANG Liran, ZHANG Xin, et al. Lithium sulfide nanocrystals as cathode materials for advanced batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 138 – 169.
 - [11] KAISER Mohammad Rejaul, LIANG Xin, LIU Hua-Kun, et al. A methodical approach for fabrication of binder-free Li_2S -C composite cathode with high loading of active material for Li-S battery[J]. *Carbon*, 2016, 103: 163 – 171.
 - [12] LI Xiang, GAO Mingxia, DU Wubin, et al. A mechanochemical synthesis of submicron-sized Li_2S and a mesoporous $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ hybrid for high performance lithium/sulfur battery cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6471 – 6482.
 - [13] CHEN Lin, LIU Yuze, ASHURI Maziar, et al. Li_2S encapsulated by nitrogen-doped carbon for lithium sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42): 18026 – 18032.
 - [14] WU Feixiang, LEE Jung Teal, FAN Feifei, et al. A hierarchical particle-shell architecture for long-term cycle stability of Li_2S cathodes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(37): 5579 – 5586.
 - [15] WU Feifei, POLLARD Travis P., ZHAO Enbo, et al. Layered LiTiO_2 for the protection of Li_2S cathodes against dissolution; mechanisms of the remarkable performance boost[J]. *Energy and Environmental Science*, 2018, 11(4): 807 – 817.
 - [16] KOHL M., BRUCKNER J., BAUER I., et al. Synthesis of highly electrochemically active Li_2S nanoparticles for lithium-sulfur-batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31): 16307 – 16312.
 - [17] PENG Y, ZHANG Y, WEN Z, et al. Constructing fast electron and ion conductive framework for Li_2S as advanced lithium sulfur battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 346: 57 – 64.
 - [18] ZHENG Shiyu, CHEN Yvonne, XU Yunhua, et al. In situ formed lithium sulfide/microporous carbon cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 10995 – 11003.
 - [19] CHEN Chunguang, LI Dongjiang, GAO Lu, et al. Carbon-coated core-shell $\text{Li}_2\text{S}@ \text{C}$ nanocomposites as high performance cathode materials for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 1428 – 1433.
 - [20] KAPAT A, ALLAIN J P, BEDOYA F, et al. Liquid lithium wetting and percolation in a porous tungsten/liquid Li plasma facing component (PFC)[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2022, 178, 113087.
 - [21] LIAN Xuexin, ZHONG Dawen. Modeling and simulation of lithium vacuum evaporation process using COMSOL multiphysics [J]. *Journal of Thermal Science*, 2024, 33: 86 – 100.
 - [22] 蒋文龙, 杨佳琦, 齐俊峰, 等. 真空下金属锂蒸发速率的测定与分析[J]. *昆明理工大学学报(自然科学学报)*, 2022, 47(3): 1 – 6.
JIANG Wenlong, YANG Jiaqi, QI Junfeng, et al. Determination and analysis of evaporation rate of lithium metal in vacuum[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science)*, 2022, 47(3): 1 – 6.
 - [23] CHAKRABARTI Shamik, THAKUR Awalendra K. & BISWAS K. Raman and FTIR spectroscopy study of LiFeTiO_4 and $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ [J]. *Ionics*, 2016, 22: 2045 – 2057.
 - [24] ZHAO L Z, CHEN Y W, WANG G R. Raman spectra study of orthorhombic LiMnO_2 [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(31 – 32): 1399 – 1402.
 - [25] HUANG Xiaoxuan, WANG Hongjia, YANG Jingliang. Direct S-H evidence revealing the photo-electrocatalytic hydrogen evolution reaction mechanism on CdS using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(17): 4026 – 4032.
 - [26] LI Shanlin, MEI Houshan, SONG Yixin, et al. Fe and Co containing N-doped graphene sulfur cathode for high performance Li-S batteries and in situ Raman investigation [J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 123: 111901.
 - [27] ALSHAHRANI Abdullah, BIN-SHUWAISH Mohammed S, AL-HAMDAN Rana S, et al. Graphene oxide nano-filler based experimental dentine adhesive. A SEM/EDX, Micro-Raman and microtensile bond strength analysis [J]. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2020, 18.
 - [28] FENG Ying, GU Junjie, YU Feng, et al. Non-stoichiometric carbon-coated LiFePO_4 as cathode materials for high-performance Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(53): 33544 – 33551.
 - [29] 房彬, 徐富良, 江永明, 等. 纳米硫化锂/石墨复合正极材料的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(1): 43 – 49.
FANG Bin, XU Fuliang, JIANG Yongming, et al. Fabrication of nanoscale $\text{Li}_2\text{S}/\text{carbon}$ composite cathode and its electrochemical performance [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences)*, 2023, 49(1): 43 – 49.
 - [30] YE Fangmin, HOU Yuan, LIU Meinan, et al. Fabrication of mesoporous Li_2S -C nanofibers for high performance Li/ Li_2S cell cathodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9472 – 9476.
 - [31] WANG Jian, JIA Lujie, DUAN Shaorong, et al. Single atomic cobalt catalyst significantly accelerates lithium ion diffusion in high mass loading Li_2S cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 375 – 382.
 - [32] CHOI Seung Ho, BAUCOM Jesse, LI Xinru, et al. Porous carbon microspheres with highly graphitized structure for potassium-ion storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 48 – 53.
 - [33] LIU ChiYou, LI Elise Y.. Adsorption Mechanisms of Lithium Polysulfides on Graphene-Based Interlayers in Lithium Sulfur Batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2): 455 – 463.
 - [34] XU Feng, LI Xiang, XIAO Fei, et al. A battery with sulphur cathode and lithiated graphite anode based on Lithium shuttle

reaction[J]. Materials Technology, 2016, 31(9): 517–520.

Preparation of high capacity lithium sulfide/graphite composite cathode material by immersion-liquid phase vulcanization method

SHI Hongyong^{1,2,3,4}, YANG Jia^{1,2,3,4}, XIA Lixin^{1,2,3,4}, PAN Shunwei^{1,2,3,4},
CUI Zhaofeng^{1,2,3,4}, TAN Renjie^{1,2,3,4}, TAN Honglei^{1,2,3,4}

(1. State Key Laboratory of Complex Non-ferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Engineering Research Center for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;

3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

4. Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: The preparation of lithium sulfide composite graphite materials is a hot topic for many scholars, and how to prepare high-capacity lithium sulfide composite graphite structural materials is of more research significance. At present, the method of graphite thermal reduction of lithium sulfate is used to produce this material on an industrial scale. The process requires a high-temperature system and belongs to a solid phase reaction. The reaction rate and particle size are limited by lithium sulfate. In this paper, the idea of preparing lithium sulfide/graphite composite cathode material by using high temperature to immerse lithium into a cheap graphite layer in a vacuum system and sulfurizing in the same system is proposed. The effects of various parameters on the lithium volatilization rate and lithium filling rate of the prepared materials were investigated. The main conclusions are as follows: The optimum leaching process parameters are the leaching temperature of 1 173 K and the time of 180 min. The optimum vulcanization process parameters are the vulcanization temperature of 453 K and the time of 40 min. The reaction process is in a vacuum system, which not only stabilizes the highly active lithium but also improves the reaction degree of lithium and sulfur. The lithium immersed in graphite is protected and the lithium size is limited to the micron level. The lithium in the prepared lithium sulfide/graphite composite cathode material is basically in the graphite interlayer, and the content of lithium sulfide in the product is 78.88%. The structure of lithium sulfide/graphite composite is more conducive to electron conduction. It is used as a positive electrode for energy storage tests. The barrier is only 3.0 V, and the specific capacity is as high as 921.6 mAh/g.

Key words: lithium sulfide composite graphite structural material; composite cathode material; melt-immersion-liquid phase vulcanization; lithium filling rate; energy storage; specific capacity; potential barrier