

无粘结剂的柔性硫/碳纤维布电极的制备及电化学性能研究

袁光辉¹, 金华峰¹, 张永光²

(1. 安康学院 化学化工学院, 陕西 安康 725000;

2. 河北工业大学 能源装备材料技术研究院; 天津市材料层状复合与界面控制技术重点实验室, 天津 300130)

摘要:以碳布为基底, 通过浸渍法成功制备了柔性硫/碳纤维布电极. 制备的柔性硫/碳纤维布电极无需添加导电剂和粘接剂, 可直接用作硫正极极片组装电池, 大大简化了电池制备工艺. 电化学测试结果表明, 硫含量为 56.77% (质量分数) 的硫/碳纤维布电极展现出了最好的电化学性能, 即在 0.1 A/g 电流密度下的可逆放电比容量达 1 394 mAh/g; 充放电循环测试 100 次后, 可逆放电容量仍然维持在 733 mAh/g. 电化学性能的提高主要归因于碳纤维本身的导电性、柔韧性以及大量碳纤维相互交错互联的导电网络.

关键词:柔性硫/碳纤维布电极; 无粘结剂; 硫正极; 电化学性能

中图分类号: TM201.4

文献标志码: A

随着家用电子产品、电动汽车、可穿戴电子设备、电能存储等领域的快速发展, 近年来社会对高放电容量、高能量密度的可充电电池的需求显得更加迫切. 现阶段锂离子电池的能量密度 (150 Wh/kg) 已不能满足要求^[1-2]. 锂硫电池的能量密度高达 2 600 Wh/kg, 硫在理想状况下的放电容量高达 1 675 mAh/g^[3-4], 作为电池正极材料单质硫还具备价格低、污染少等优点, 所以锂硫电池是一种极具潜力的新一代高性能可充电电池. 目前的锂硫电池体系大多数都存在循环性能差、容量衰减快, 载硫量低和导电性差等缺点, 制约了其进一步发展和应用^[5-6].

为改进锂硫电池的电化学性能, 近年来的研究重点主要集中在硫正极复合材料方面. 研究学者们先后通过将硫与不同结构的材料复合制备出复合材料, 通过复合材料抑制充放电过程中多硫化物的流失来提高电极中硫的利用率, 从而提高锂硫电池的电化学储锂性能, 如硫/碳复合材料^[7-10]、硫/导电聚合物复合材料^[11-13]以及硫/金属氧化物复合材料^[14-16]等. 这些研究大多制备的是粉末材料, 粉末材料在具体制备成电池时还需要繁琐的传统极片制作工艺, 即将粉末材料、导电剂和粘结剂制成浆料, 采用刮涂或旋涂方式与集流体进行组装, 利用粘结剂增进电化学活性物质与集流体的结合. 然而一般的粘结剂都没有电化学活性, 导电性也很差. 所以使用粘结剂的传统极片制作工艺会使接触电阻增大, 电池的能量密度降低^[17]. 相比之下, 无粘结剂型的电极可直接用于组装电池, 工艺简单. 无粘结剂型电极制备工艺是将具备电化学活性的物质原位生长或沉积在集流体的表面, 与集流体在微纳米尺寸内充分接触, 可以消除因粘结剂而导致的接触电阻, 从而充分地发挥活性材料的电化学储锂性能^[18-19]. 泡沫镍和碳纤维布具有较高的孔隙率、良好的导电性和高比表面积, 都可以发挥三维网络结构巨大的传输电子的优势, 比较适合做无粘结剂型电极的基底. 目前无粘结剂型电极的研究主要是在泡沫镍等基底上原位生长金属氧化物用作锂离子电池负极材料^[20-22], 而有关锂硫电池的无粘结剂型硫正极的研究很少. 碳纤维布的密度很小, 相比泡沫镍, 碳纤维布单位面积的质量更轻,

收稿日期: 2017-10-26; **修回日期:** 2018-01-22.

基金项目: 国家自然科学基金 (21406052); 陕西省教育厅自然科学基金 (16JK1018); 人社部留学人员科技活动择优项目 (CG2015003002); 安康学院高层次人才启动项目 (2016AYQDZR05); 安康学院交叉融合项目 (2017AYJC01).

作者简介: 袁光辉 (1982-), 男, 河南睢县人, 安康学院讲师, 博士, 主要研究方向为锂电复合材料制备及电化学性能研究, E-mail: chem_yuan@163.com.

通信作者: 张永光 (1986-), 男, 辽宁沈阳人, 河北工业大学教授, 博士, 主要从事功能材料制备及性能研究, E-mail: yong-guangzhang@hebut.edu.cn.

从而可以有效降低电极中非活性物质的比例以提高电池的能量密度.此外,碳纤维布具备泡沫镍所没有的柔韧性,更适合做成柔性电极以适应卷曲类电池的工艺要求.

本工作尝试以碳布为基底,通过浸渍法成功制备了柔性硫/碳纤维布电极.通过调节浸渍次数可以调节硫/碳纤维布电极中的含硫量.电化学测试结果表明,含硫量为 56.77% (质量分数) 的硫/碳纤维布电极展现出了最好的电化学性能.在 0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 和 3.2 A/g 的恒定测试电流下的放电比容量分别为 1 396、979、743、611、425 和 324 mAh/g,当测试电流返回到 0.1 A/g 时,放电比容量亦能够保持在 680 mAh/g.

1 实验部分

1.1 材料制备

实验所用碳纤维布(以下简称碳布)购自南京曼卡特科技有限公司,使用前以浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (体积比 3:1) 混合液在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下超声酸化处理 1 h,随后用蒸馏水反复冲洗直至洗液的 $\text{pH}=7$,最后将碳布于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 10 h 备用.将 150 mg 硫粉溶于 3 mL CS_2 中形成硫的 CS_2 溶液.将此溶液用胶头滴管逐滴滴加在碳布上并令其自行渗透到碳布孔道中.随后将碳布进行超声,超声的同时 CS_2 会自行蒸发从而在碳布微孔、缝隙或孔道中析出硫单质.通过反复滴加硫的 CS_2 溶液可以控制碳布中硫单质的担载量.随后将碳布置于 N_2 气氛中, $155\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 10 h,使液态的硫均匀担载在碳布孔道或碳纤维上,降温冷却后即得柔性良好的硫/碳纤维布复合电极极片.具体的制备过程如图 1 所示.依据硫的 CS_2 溶液滴加量由少至多,极片分别标记为 S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3.

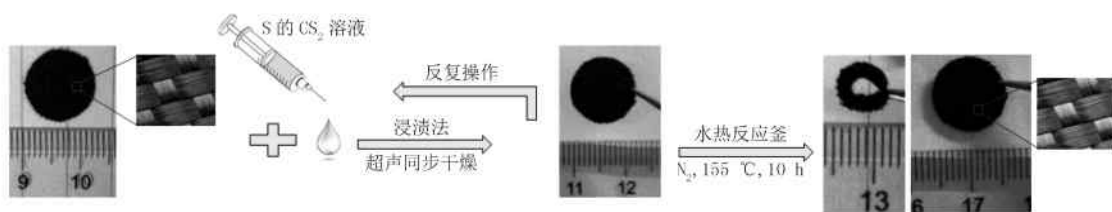


图1 硫/碳纤维布柔性电极极片的制作示意图

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,Bruker D8 advance,德国 Bruker AXS 公司)对硫/碳纤维布系列柔性电极材料进行 XRD 分析,辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$,波长为 $0.154\ 06\ \text{nm}$,管流为 $40\ \text{mA}$,管压为 $40\ \text{kV}$.采用扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 400 ESEM-FEG,美国 FEI 公司)观察基本形貌和元素分布,加速电压为 $20\ \text{KV}$.采用热分析仪(SDT Q600,美国 TA Instruments 公司)分析确认 S/CC 中硫的含量, N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

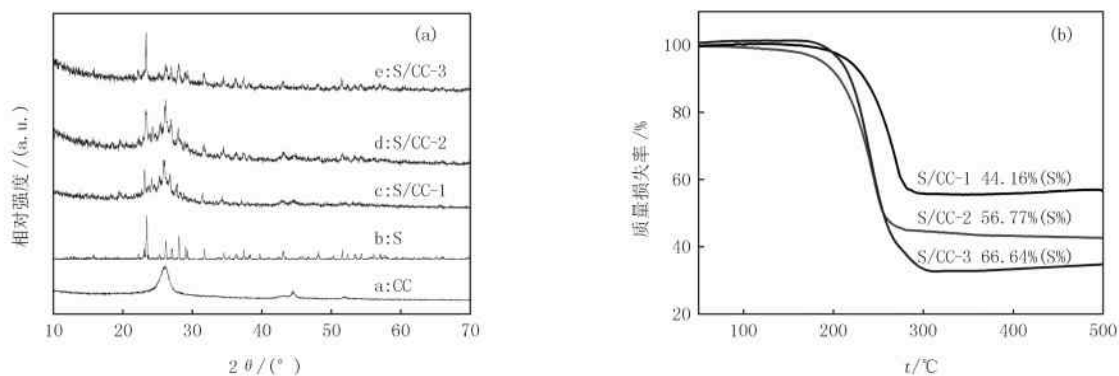
1.3 电极制备及电池测试

实验制备的柔性硫/碳纤维布电极不需要任何处理,也无须添加任何导电剂和粘接剂,可直接用作锂硫电池硫正极极片.作为对比用的硫正极制备方法如下:以泡沫镍为集流体,在研钵里将硫粉、导电剂乙炔黑、粘接剂聚偏二氟乙烯按照质量比为 7:2:1 的比例研磨混合,滴加适量的 N-甲基吡咯烷酮再研磨半小时成糊状浆料.将泡沫镍裁剪成直径 $12\ \text{mm}$ 的圆片并称重,将糊状浆料均匀的刷涂在泡沫镍圆片上.将圆片在真空烘箱中干燥 10 h,干燥温度控制在 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,之后用压片机下将泡沫镍圆片压制称重后作为电极片备用.以柔性硫/碳纤维布电极和所制的对比硫正极分别为工作电极,以聚丙烯多孔膜为隔膜,金属锂片为对电极,在惰性气体保护下组装纽扣电池,电池壳型号为 CR2025.电解液为 $1\ \text{mol/L}$ 六氟磷酸锂的碳酸二甲酯-碳酸乙烯酯-碳酸甲乙酯溶液.使用电化学工作站(CHI 660,上海辰华仪器有限公司)对组装的电池进行循环伏安测试和交流阻抗测试.循环伏安测试的扫描速度是 $0.1\ \text{mV/s}$,电位扫描范围是 $1.0\sim 3.0\ \text{V}$.交流阻抗测试的频率范围是 $0.01\sim 100\ \text{kHz}$.使用电池测试系统($5\ \text{V}$, $10\ \text{mA}$,深圳市新威电子有限公司)对组装的电池进行倍率和循环性能测试,测试电压为 $1.0\sim 3.0\ \text{V}$.

2 结果与讨论

2.1 物相及组成分析

图 2a 所示是单质硫(S)、碳布(CC)和柔性硫/碳纤维布极片(S/CC)的 XRD 谱图。a 线是碳布(CC)的 XRD 谱图中,CC 在 25.8° 和 43.6° 有两个明显的衍射峰,其中 25.8° 对应于碳(002)晶面的衍射峰,“馒头峰”的形状表明碳布中的碳有较强的非晶态。谱线 b 中,硫(S)在不同的衍射角显示出了多个衍射峰,经与 PDF 卡片(#08-0247)比对,证明实验所用的硫粉是斜方晶型晶体,结晶性良好。谱线 c~e 分别是不同硫含量的硫/碳纤维布极片的 XRD 谱图,从中可以看出,柔性硫/碳纤维布极片在 23.0° 显示了 S 的典型特征峰,同时在 $24.0\sim 27.0^\circ$ 之间呈现了较宽的“馒头峰”,是 S 和 C 特征衍射峰的叠加所致,说明实验制备的硫/碳纤维布材料中 S 和 C 已很好的复合。为了准确探究硫/碳纤维布中的硫含量,先后对实验样品做热重实验,热重曲线如图 2b 所示。在惰性气氛下,S 从 160°C 开始升华,当温度升高至 300°C 时 S 已完全升华。当温度从 300°C 升高到 500°C ,从热重曲线上可以看出此时材料的质量保持不变,说明 S 此时已全部升华,C 在惰性气氛下有良好的热稳定性,材料的质量损失率即为 S 的含量。由热重分析得 S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3 3 种硫/碳纤维布极片中硫的质量分数分别为 44.16%,56.77% 和 66.64%。



(a) XRD 图谱; (b) 柔性硫/碳纤维布的热重曲线。

图 2 样品的物相及组成分析图

2.2 形貌分析

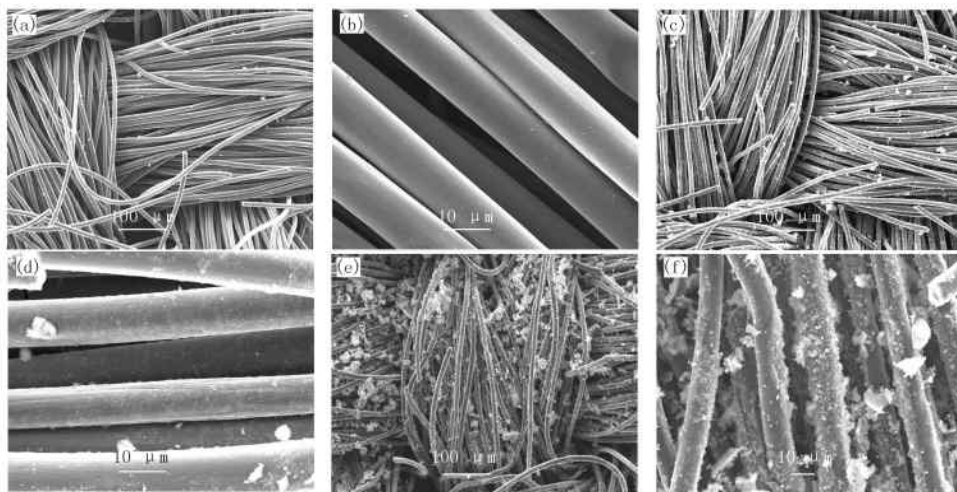
利用扫描电子显微镜(SEM)对制备的一系列的硫/碳纤维布极片的形貌进行观察,如图 3 所示。可以看出,当含硫量较低时,S/CC-1 的碳布表面几乎看不到团聚的硫颗粒(图 3a),放大后碳纤维上也看不出硫(图 3b),我们认为硫主要分布在碳布的空隙及部分碳纤维表面的坑洞。随着含硫量的增加,S/CC-2 的碳布表面也几乎看不到团聚的硫颗粒(图 3c),但放大后可以看出来除了极少量的团聚硫颗粒,大多数碳纤维的表面已均匀地包覆了一层硫单质,也较好地填充了部分碳纤维表面的坑洞,说明硫和碳纤维布能较好地复合(图 3d)。当含硫量进一步增加时,S/CC-3 的碳布表面出现了大量的硫颗粒的团聚,而由于硫单质导电性较差,所以理论上 S/CC-3 极片的电化学性能不能得到有效的发挥[图 3(e,f)]。

为进一步分析硫在硫/碳纤维布极片上的分布,选取 S/CC-3 样品进行元素分布测试,如图 4 所示。图 4a 为扫描照片,可以看出硫主要分布在碳布缝隙和包覆在碳纤维上,由于含硫量较大,极片表面已有不少团聚的硫颗粒,这与图 3 的结果相一致。图 4b、图 4c、图 4d 分别是与图 4a 对应的 C、O、S 元素的分布图。图 4c 中少量的 O 元素主要是来自酸化处理碳布后其表面少量的含氧官能团以及测试用的导电胶等表面的氧。比较图 4b 和图 4d 可以发现有一些碳纤维能被硫包覆,还有一些碳纤维没有被硫包覆,S 元素的分布主要集中在碳纤维间的缝隙和孔道中。而这些相互交错互联的导电性强的碳纤维有利于充放电过程中的电子传导,碳布孔道和缝隙有利于电解液渗透到其中从而有利于充放电过程中的锂离子传输。

2.3 电化学性能分析

不同硫含量的柔性硫/碳纤维布 S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3 用作硫正极的循环伏安曲线和首次充放电曲线如图 5 所示,CV 的扫描速度为 0.1 mV/s 。由图 5(a-c)所示,S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3 3 种柔性硫正极

的 CV 曲线基本一致,都呈现出了硫的 CV 特征峰.在正向扫描过程中 S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3 3 种复合硫正极均在 2.05 V 和 2.36 V 呈现两个强还原峰,在 2.36 V 的还原峰是 S 被还原为 Li_2Sn ($8 > n > 2$), 2.05 V 的还原峰是前面的 Li_2Sn 被深度还原为 Li_2S 和 Li_2S_2 .在反向扫描过程中 3 种柔性硫正极均在 2.55 V 附近存在一个强氧化峰,代表 Li_2S 和 Li_2S_2 被氧化逐步向 Li_2Sn ($8 > n > 2$) 转变.在 1.00~3.00 V 内没有呈现别的还原峰或氧化峰,表面硫/碳纤维布中的 C 为非活性材料,没有参与电化学反应.进一步比较得知, S/CC-3 电极的峰形较宽、峰电流小,而 S/CC-1 和 S/CC-2 的硫电极具有较高的峰电流和尖锐的峰形,这说明在相同的条件下, S/CC-3 电极的极化较强,而 S/CC-1 和 S/CC-2 电极具有较小的电极极化、较高的电化学活性及较好的电化学可逆性,可能是由于 S/CC-3 电极的硫含量较大,电极极片的导电性不好引起的.在第 3 次扫描中, S/CC-3 电极的峰电流明显降低,而 S/CC-1 和 S/CC-2 电极的峰电流没有明显变化,说明 S/CC-3 电极的电化学可逆性明显差于 S/CC-1 和 S/CC-2 电极.



(a, b) S/CC-1; (c, d) S/CC-2; (e, f) S/CC-3.

图 3 制备的硫/碳纤维布极片 SEM 照片

图 5d 展示了在恒定电流密度为 0.1 A/g 下, 3 种不同柔性硫电极的首次充放电曲线.由图 5d 可以看出, 放电曲线中的放电平台与 CV 曲线中的还原峰电压一致, 分别在 2.05 V 和 2.36 V 处.充电曲线中的充电平台与 CV 曲线中的氧化峰电压一致, 在 2.55 V 处.可以看出, S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3 电极首次放电容量分别为 1 358、1 394 和 1 244 mAh/g, 均远远高于单纯硫正极的初始放电容量 1 080 mAh/g. S/CC-2 电极具有最高的初始放电比容量, 可能是因为 S/CC-2 电极具有合适的硫含量, 能使活性物质硫更好地与导电性能良好的碳纤维网络接触, 从而有充足的反应来实现硫的电化学反应.而 S/CC-3 电极的硫含量较高, 有少量的单质硫没有嵌入到碳纤维网络中, 而是团聚成了硫颗粒, 这部分硫的放电容量得不到很好的发挥从而使总的放电容量降低.对比 S/CC-1 和 S/CC-2 电极, 两者的初始放电容量相差并不大, 而 S/CC-2 电极的硫含量 56.77% 却明显高于 S/CC-1 电极的硫含量 44.16%, 说明 S/CC-1 电极中碳纤维网络对单质硫的吸附还未饱和.

为了进一步研究 S/CC 复合极片的电化学性能, 对 S/CC-1、S/CC-2 和 S/CC-3 电极进行了循环性能和倍率性能的对比测试, 如图 6 所示.图 6a 为 3 个柔性电极的倍率性能图.由图中可以看出, 在不同的电流密度下, S/CC-2 的比容量整体高于 S/CC-1 和 S/CC-3 的比容量. S/CC-2 在 0.1、0.2、0.4、0.8、1.6 和 3.2 A/g 的恒定测试电流下的放电比容量分别为 1 396、979、743、611、425 和 324 mAh/g, 当测试电流返回到 0.1 A/g 时, 放电比容量亦能够保持在 680 mAh/g. S/CC-1 和 S/CC-2 的倍率性能与 S/CC-3 接近. S/CC-3 的倍率性能在 3 种硫/碳纤维布电极中是最差的, 在同样的电流下, S/CC-3 的放电比容量比 S/CC-2 的放电比容量要低 100~150 mAh/g.另外由图 6a 可以看出, 3 种柔性硫/碳纤维布电极的倍率性能均远远好于单纯硫正极的倍率性能, 这是由于碳布中碳纤维的交错导电网络可以提供更多的电化学反应位点, 同时也缩短了电子和锂离子的传输路径, 从而增强了电化学性能.当复合材料中硫含量从 44.16% 增加到 56.77% 时, 电极的首次放电

容量很接近,活性硫的利用率也都保持在80%,这主要是由于此时的硫含量不太高,碳纤维网络有足够的比表面积吸附这些少量的硫,此时电解液也可以很好地浸润硫,有利于其电化学活性的发挥.当硫含量由56.77%增加到66.64%时,过多的硫没有嵌入到碳微孔和碳纤维网络中,而是团聚成了硫颗粒,从而影响了硫放电容量的发挥从而使总的放电容量降低.所以,S/CC-3的倍率性能最差.

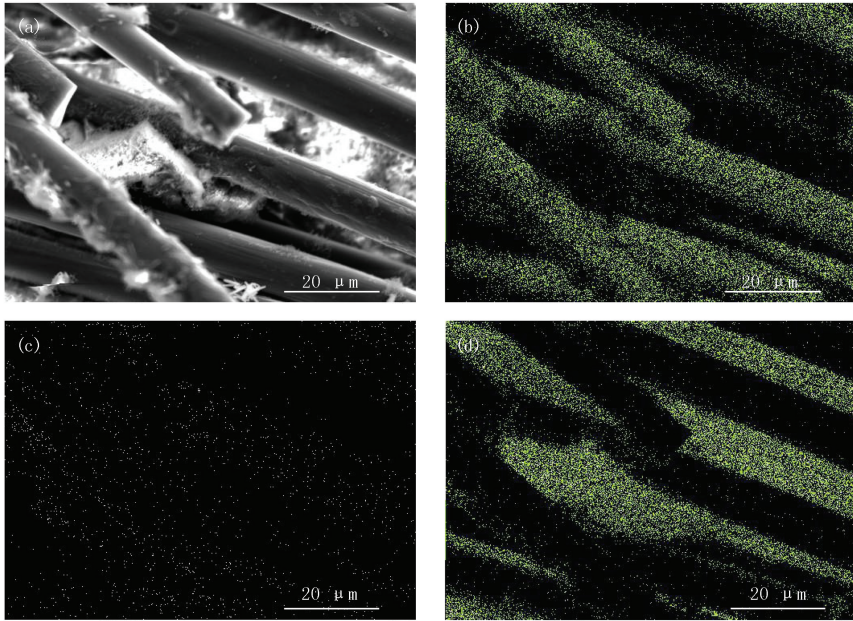


图4 S/CC-3的元素分布图

图4 S/CC-3的元素分布图

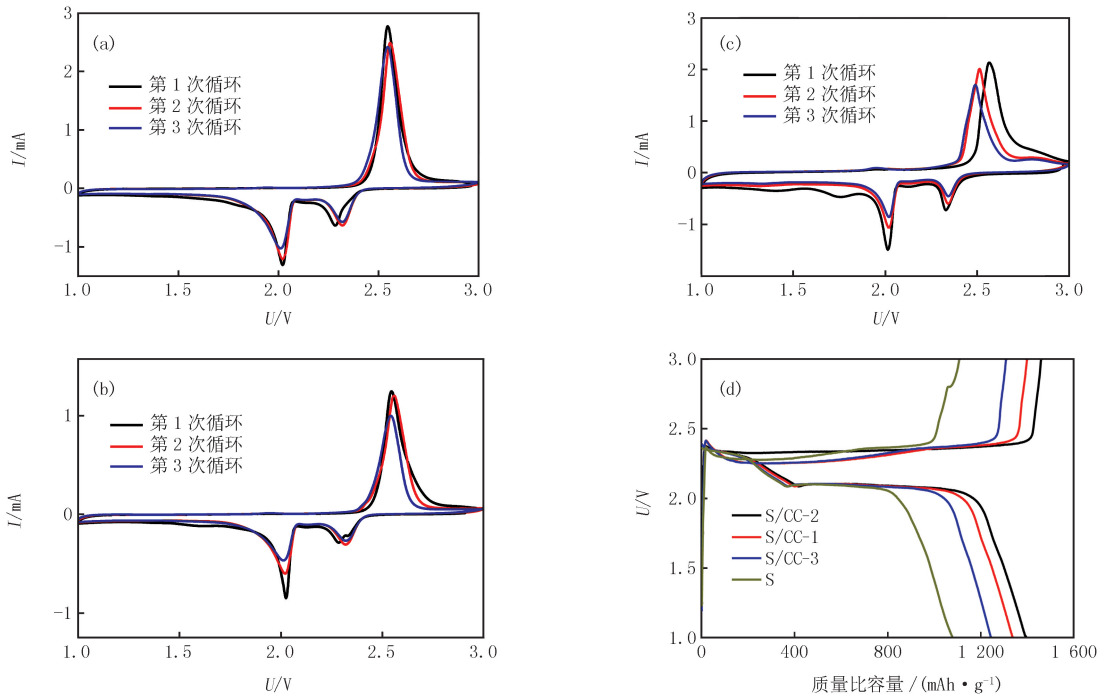


图5 S/CC-1(a)、S/CC-2(b)、S/CC-3(c)电极的循环伏安曲线及恒定电流0.1 A/g下各类电极的充放电曲线(d)

图6b展示了在电流密度为0.1 A/g下3个柔性电极的循环性能对比,由图6b可以看出,在电流密度为0.1 A/g下,3种电极的可逆放电容量大小顺序依次为S/CC-2、S/CC-1和S/CC-3,与图5d和图6a的趋势一

致.100次循环后,S/CC-1、S/CC-2和S/CC-3的放电容量分别稳定维持在667、733和569 mAh/g,库伦效率也在10次后维持在99%以上,展现出了很好的电化学循环性能.而单纯硫正极在100次循环后的放电容量仅有238 mAh/g,对比可知,硫/碳纤维布复合电极极大地提高了硫正极的电化学循环性能.3个柔性电极中,S/CC-3的电化学循环性能最差,原因是过大的硫含量使部分硫团聚成硫颗粒或团聚在碳纤维表面,减弱了整体电极片对活性物质硫的吸附力和复合材料的结构稳定性,从而导致充放电过程中多硫化物的流失和电极充放电容量的急剧衰减.结合分析和实验数据可知,在不同硫含量的柔性电极中,含硫量为56.77%的电极显示出了更好的倍率性能和更稳定的循环性能,主要归因于以下几个方面:(1)含硫量不高时,少量的单质硫能够很好地吸附在碳纤维自身微孔和大量碳纤维相互交织的网络结构中,从而使更多的硫能参与到有效的电化学反应中,放电容量得到很好的发挥,复合材料的倍率性能提高;(2)硫/碳纤维布柔性电极中的碳纤维导电性好、柔韧性强,其形成的三维导电网络可以提高电极片的导电性和减缓多硫化物在电解液中的溶解,从而提高硫正极的电化学稳定性.

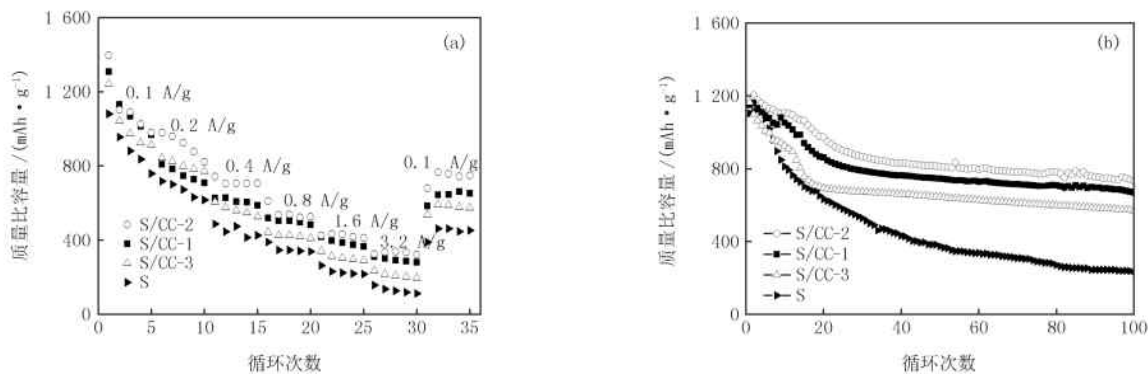


图6 S/CC-1、S/CC-2、S/CC-3和硫电极的倍率性能对比图(a)和0.1 A/g下的循环性能对比图(b)

为更好地研究碳纤维的加入对硫正极的电荷转移性能和离子导电性能的提高,对首次循环后的S/CC-1、S/CC-2、S/CC-3和S电极做了交流阻抗对比测试,如图7所示.经过首次循环,电极经过了一系列的还原和氧化反应后,在固体电极和电解液的相界面处已经形成了均一、稳定的界面薄膜(SEI膜),此时的交流阻抗更能反映出材料的离子和电荷转移电阻.从图7可以明显得知,S/CC-1、S/CC-2、S/CC-3和S电极具有相似的交流阻抗曲线,即由半圆弧和斜线两部分组成^[18-19].半圆弧曲线部分位于阻抗的高频率区,对应的是固体电极中材料的电荷转移电阻.半圆弧半径越小,材料的电荷转移电阻越小.斜线位于低频率区,反映的是Li⁺的扩散电阻.Li⁺扩散电阻的大小与斜线的斜率相反.由图7可知,S/CC-1、S/CC-2和S/CC-3电极的电荷转移电阻分别为80、115和150 Ω,明显比S电极的240 Ω要小,原因主要是硫/碳纤维布电极中的碳纤维导电性好、柔韧性强,在柔性电极中可以形成三维导电网络,硫/碳纤维布电极制备过程中单质硫能够原位沉积在碳纤维的微孔和网络结构中,从而提高了极片的导电性能.S/CC-1、S/CC-2和S/CC-3电极中,S/CC-1含硫量最低,电荷转移电阻最小.当硫含量过高时,硫自身团聚成大颗粒,致使其与碳纤维间的接触电阻增大,电荷在电解液和电化学活性物质硫之间的转移电阻增加.

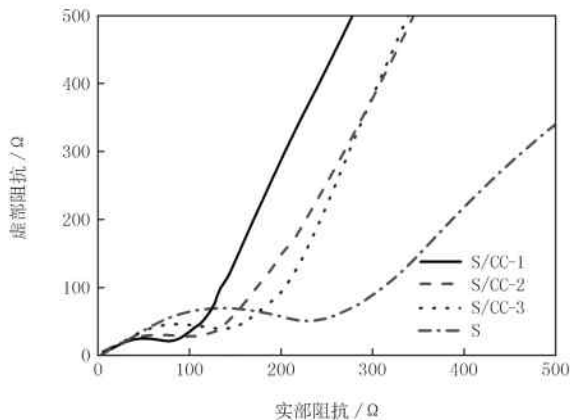


图7 S/CC-1、S/CC-2、S/CC-3和S电极首周循环后的交流阻抗对比

由图7可知,S/CC-1、S/CC-2和S/CC-3电极的电荷转移电阻分别为80、115和150 Ω,明显比S电极的240 Ω要小,原因主要是硫/碳纤维布电极中的碳纤维导电性好、柔韧性强,在柔性电极中可以形成三维导电网络,硫/碳纤维布电极制备过程中单质硫能够原位沉积在碳纤维的微孔和网络结构中,从而提高了极片的导电性能.S/CC-1、S/CC-2和S/CC-3电极中,S/CC-1含硫量最低,电荷转移电阻最小.当硫含量过高时,硫自身团聚成大颗粒,致使其与碳纤维间的接触电阻增大,电荷在电解液和电化学活性物质硫之间的转移电阻增加.

3 结 论

以碳布为基底,通过浸渍法成功制备了柔性硫/碳纤维布电极.制备的硫/碳纤维布电极无须添加导电剂和粘接剂可直接用作硫正极极片组装电池,大大简化了电池制备工艺.表征结果表明,硫在碳布中的分布主要是填充在碳布孔道、碳纤维孔洞中和包覆在碳纤维表面.高导电性的碳纤维及它们相互交错互联的柔性导电网络有利于充放电过程中锂离子和电子的传输,提高电化学性能.电化学测试结果表明,硫质量含量为56.77%的硫/碳纤维布柔性电极展现出了最好的电化学性能.在0.1 A/g电流密度下的可逆放电比容量达1 394 mAh/g;充放电循环测试100次后,可逆放电容量仍然维持在733 mAh/g,是一种潜在的锂硫电池柔性正极材料.

参 考 文 献

- [1] Hannan M A, Lipu M S H, Hussain A, et al. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 78: 834-854.
- [2] 汤宏伟, 秦亚雷, 侯燕, 等. 沉淀法制备 $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ 及其水基超级电容器性能测试[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(3): 102-105.
- [3] 袁光辉, 金华峰, 张永光. ZnO/石墨烯纳米复合材料一步水热法制备及电化学性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(7): 66-68.
- [4] Liu F, Liang J, Zhang C, et al. Reduced graphene oxide encapsulated sulfur spheres for the lithium-sulfur battery cathode[J]. *Results in Physics*, 2017, 7: 250-255.
- [5] 袁光辉. 石墨烯基复合材料的制备及在锂二次电池中的应用研究[D]. 西安: 西北大学, 2016.
- [6] 李宛飞, 刘美男, 王健, 等. 化学改性碳在锂硫电池中的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(1): 165-182.
- [7] Pang Q, Liang X, Kwok C Y, et al. A Comprehensive Approach toward Stable Lithium-Sulfur Batteries with High Volumetric Energy Density[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7. DOI: 10.1002/aenm.201601630.
- [8] Wang C, Wang X, Yang Y, et al. Slurryless Li_2S /Reduced Graphene Oxide Cathode Paper for High-Performance Lithium Sulfur Battery[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 1796-1802.
- [9] Yuan G, Wang G, Wang H, et al. A novel three-dimensional sulfur/graphene/carbon nanotube composite prepared by a hydrothermal co-assembling route as binder-free cathode for lithium-sulfur batteries [J/OL]. [2017-10-13]. <https://doi.org/10.1007/s11051-0142789-0>.
- [10] Yuan G, Wang G, Wang H, et al. A novel sulfur/carbon hollow microsphere yolk-shell composite as a high-performance cathode for lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(4): 1143-1149.
- [11] Ling M, Zhang L, Zheng T, et al. Nucleophilic substitution between polysulfides and binders unexpectedly stabilizing lithium sulfur battery[J]. *Nano Energy*, 2017, 38: 82-90.
- [12] Yan J, Liu X, Yao M, et al. Long-life, high-efficiency lithium-sulfur battery from a nano-assembled cathode[J]. *Chemistry Materials*, 2015, 27(14): 5080-5087.
- [13] Zhou W, Xiao X, Cai M, et al. Polydopamine-coated, nitrogen-doped, hollow carbon-sulfur double-layered core-shell structure for improving lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, 14: 5250-5256.
- [14] Li Z, Zhang J, Lou X W. Hollow carbon nanofibers filled with MnO_2 nanosheets as efficient sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 12886-12890.
- [15] Zhou T, Lv W, Li J, et al. Twinborn TiO_2 -TiN heterostructures enabling smooth trapping-diffusion-conversion of polysulfides towards ultralong life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1694-1703.
- [16] Qu Q, Gao T, Zheng H, et al. Strong surface-bound sulfur in conductive MoO_2 matrix for enhancing Li-S battery performance[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015. DOI: 10.1002/admi.201500048.
- [17] 周震, 阎杰. 粘结剂 PTFE 对泡沫型氢氧化镍电极电化学性能的影响[J]. *电化学*, 1998, 4(2): 142-146.
- [18] 李娜, 徐丹, 鲍迪, 等. 一种无粘结剂的柔性正极材料用于可充电的钠空气电池[J]. *催化学报*, 2016, 37(7): 1172-1179.
- [19] 卢松涛, 王志达, 陈艳, 等. 无粘结剂三维石墨烯-硫正极的电化学性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2014, 22(3): 7-10.
- [20] 韩丹丹, 徐鹏, 程谭奥, 等. 基于导电基底的多孔银耳状氧化镍的电化学行为[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(3): 527-536.
- [21] Zheng J, Lin J, Chu R, et al. ZnO nanoparticles anchored on nickel foam with graphene as morphology-controlling agent for high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017, 47(8): 969-978.
- [22] Cho S H, Cho S M, Bae K Y, et al. Improving the electrochemical behavior of lithium-sulfur batteries through silica-coated nickel-foam cathode collector[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 366-372.

Synthesis and electrochemical investigation of sulfur/carbon-fiber cloth as flexible binder-free electrodes for lithium-sulfur batteries

Yuan Guanghui¹, Jin Huafeng¹, Zhang Yongguang²

(1.Department of Chemistry and Chemical Engineering, Ankang University, Ankang 725000, China;

2.Research Institute for Energy Equipment Materials; Tianjin Key Laboratory of Laminating Fabrication and Interface Control Technology for Advanced Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Sulfur/carbon-fiber cloth flexible electrodes was synthesized by a simple immersion process. The sulfur/carbon-fiber cloth flexible electrodes could be used pressed directly as cathode for lithium-sulfur battery without binder and conductive additive, thereby simplifying the manufacturing process. The sulfur/carbon-fiber cloth flexible electrode, which contained 56.77% sulfur in mass, showed good electrochemical performance. The discharge capacity of this electrode was as high as 1 394 mAh/g at 0.1 A/g. After 100 cycles at 0.1 A/g, the discharge capacity was still 733 mAh/g. This enhanced electrochemical performance could be attributed to the flexibility and conductivity of carbon fibers and the conductive matrix formed by carbon fibers.

Keywords: flexible sulfur/carbon-fiber cloth electrode; binder-free; sulfur cathode; electrochemical performance

[责任编辑 赵晓华]

(上接第 45 页)

The design of unipolar pulse of TDR sampling system

Cao Xiaoli¹, Bai Taili²

(1.School of Electronics and Information Engineering, Sias International University, Zhengzhou 451100, China;

2. School of Aeronautics and Astronautics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract: In the sampling system of TDR, unipolar pulse is the key signal to open sampling gate. In this paper, an unipolar pulse generating circuit based on the avalanche triode and SRD shaping is proposed by analyses and comparisons. This circuit avoids the disadvantages such as high-voltage driving, and obtains the effective pulse bottom width under maintaining the pulse amplitude. In testing, the unipolar pulse with wide frequency spectrum, effective pulse width and amplitude satisfies sampling system's requirements.

Keywords: transistor; avalanche; ultra-wideband pulse; SRD; sampling

[责任编辑 杨浦]