

基于形状记忆效应的锂硫电池微型驱动装置设计及其充放电性能研究

蒋晓旭¹, 庞素敏¹, 李志和¹, 李 潇¹, 关 昕¹, 张 勇^{2*}, 赵 红^{2*}

¹平高集团有限公司, 河南 平顶山

²大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2025年2月28日; 录用日期: 2025年3月24日; 发布日期: 2025年4月2日

摘 要

锂硫电池因具有高能量密度、对环境友好及成本效益高等优点, 得到了众多科研人员的广泛关注, 但多硫化物“穿梭效应”仍是阻碍锂硫电池商业化应用的主要难题。因此, 本文利用形状记忆合金(SMA)和碳纳米管(CNT)设计一种仿生智能微型装置来捕获多硫化物, 微型驱动装置能感知温度的变化自动改变其形状, 从而带动碳纳米管捕获多硫化物。放置微型驱动装置的锂硫电池50次充放电循环以后的放电比容量达到了2150 mAh·g⁻¹, 远大于未放置微型驱动装置的锂硫电池放电比容量1678 mAh·g⁻¹, 显示出较高的比容量及较好的循环稳定性。本文设计搭建的仿生智能微型装置将为锂硫电池商业化应用提供很好的理论借鉴。

关键词

锂硫电池, “穿梭效应”, 形状记忆合金, 碳纳米管

Design of Micro Driving Device for Li-S Batteries Based on Shape Memory Effect and Their Charge-Discharge Performances Study

Xiaoxu Jiang¹, Sumin Pang¹, Zhihe Li¹, Xiao Li¹, Yong Zhang^{2*}, Hong Zhao^{2*}

¹Pinggao Company Ltd., Pingdingshan Henan

²School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Received: Feb. 28th, 2025; accepted: Mar. 24th, 2025; published: Apr. 2nd, 2025

*通讯作者。

文章引用: 蒋晓旭, 庞素敏, 李志和, 李潇, 关昕, 张勇, 赵红. 基于形状记忆效应的锂硫电池微型驱动装置设计及其充放电性能研究[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(2): 99-108. DOI: 10.12677/amc.2025.132012

Abstract

Lithium-sulfur batteries have drawn numerous attentions by many researchers, because of their high energy density, environmental friendliness and high-cost effectiveness. However, the “shuttle effect” of polysulfide is still the main difficulty that hinders the commercial application of lithium-sulfur batteries. Herein, to capture polysulfide, shape memory alloy (SMA) and carbon nanotubes (CNTs) are adopted to design a bionic intelligent micro-device. Sensing temperature deviation, the bionic micro-device automatically changes its shape, which drives CNTs to capture polysulfides. When the micro-driving devices is used in Li-S battery, a high specific discharge capacity of 2150 mAh·g⁻¹ is achieved after 50th charge-discharge cycles, which much higher than the discharge capacity (1678 mAh·g⁻¹) of Li-S battery without micro-driving devices, demonstrating high specific capacity and good cyclic stability. The bionic intelligent micro-device designed and constructed in this paper will provide some new ideas for the commercial application of lithium-sulfur batteries.

Keywords

Li-S Batteries, “Shuttling Effects”, Shape Memory Alloy, Carbon Nanotubes (CNTs)

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂硫电池是一种以单质硫为正极、金属锂为负极的新能源电池。在众多新能源电池中，锂硫电池具有能量密度高、原材料成本低以及环境友好等优点，得到了众多科研人员的广泛关注[1]-[3]。但是，锂硫电池的商业化应用仍受到一系列问题的严重阻碍，如硫正极导电能力差、金属锂负极体积膨胀、多硫化物“穿梭效应”等。其中，锂硫电池充放电过程中多硫化物从正极向负极扩散造成的“穿梭效应”问题，大幅度降低锂硫电池的循环寿命，是阻碍锂硫电池商业化应用的主要桎梏。

为了解决锂硫电池的“穿梭效应”难题，Su 等人[4]以微孔碳化纸作为双功能夹层制备锂硫电池的中间层，研究发现具有微孔碳纸的电池可以循环到 3 C，而保持在 846 mAh·g⁻¹ 以上的比容量可以循环 70 个循环，该中间层大大提高了锂离子电池的循环性能。2016 年，Li 等人[5]报道了一种环化聚丙烯腈铸造碳纳米纤维(CP@CNF)薄膜作为锂离子电池的中间层。在 0.3 C 条件下进行 200 次循环后，可逆比容量可保持在 710 mAh·g⁻¹，即使在 2 C 速率下也能获得 560 mAh·g⁻¹ 的比容量。Niu 等人[6]将超薄的多功能硫化物阻挡层(MPBL)涂在锂硫电池正极上，解决多硫化物的“穿梭效应”问题，在 1 C 条件下的 1000 个循环内，每个循环只有 0.042% 的比容量衰减。2024 年，Zhou 等人[7]报道的导电性碘化硫显著提高了固态锂硫电池的电化学性能，Jia 等人[8]总结了利用还原性介质提升锂硫电池性能的研究报道。

形状记忆效应是具有初始形状的材料变形后通过热、电、磁等信号刺激恢复初始形状的现象[9]-[12]。利用形状记忆材料设计能够自动膨胀-收缩的微型驱动装置，从而主动捕获多硫化物，将为解决锂硫电池的“穿梭效应”难题提供很好的启示。因此，本文利用镍钛形状记忆合金丝、碳纳米管等原材料制备微型驱动装置，解决锂硫电池的“穿梭效应”难题。本文设计搭建的微型驱动装置将为深海、极地以高纬度极寒地区锂电池的商业化应用提供很好的借鉴。

2. 实验方法

2.1. 微型驱动装置样品制备及其微观结构表征

本文首先采用真空感应电弧炉按照 1:1 的 Ni:Ti 原子比熔炼镍钛合金, 经过线切割及室温形状记忆训练以后, 获得了形状记忆转变温度为 50℃ 的镍钛合金丝或者小型弹簧。从直径为 2 mm 的镍钛形状记忆合金丝或者小型弹簧上剪下毫米尺度的镍钛合金丝样品, 准备制作微型驱动装置。将毫米尺度的形状记忆合金样品放入氩气保护的管式气氛保护炉中, 从室温升温至碳纳米管生长温度, 以酒精为碳源, 在毫米尺度的形状记忆合金样品表面生长碳纳米管, 获得微型驱动装置。为了研究反应温度对碳纳米管生长形态的影响规律, 本文分别在 650℃、750℃ 和 850℃ 三个反应温度生长制备了碳纳米管。

本文采用德国蔡司公司 SUPRA 55 型扫描电子显微镜观察碳纳米管的微观形态, 实验测试电压 20 kV。在实验之前, 先用导电胶将样品粘贴到铜台上, 进行 30 min 的抽真空和 3 min 的喷金工艺以后, 准备利用扫描电镜观察样品。将喷金处理后的样品放入扫描电镜观察室, 通过二次电子成像选择合适的观察区域, 对碳纳米管进行微观形貌观察, 并进行元素能谱分析。

2.2. 锂硫电池组装及其充放电性能测试

将电池壳套装(正极壳、负极壳、垫片和弹簧片)和已裁的隔膜、硫正极、自制微型驱动装置和金属锂片置于真空手套箱中。真空手套箱使用前打开真空泵, 净化柱循环进行内部净化循环。以单质硫为正极、金属锂片为负极, 按照正极壳、硫正极、自制卫星驱动装置、30 μ L 电解液、隔膜、60 μ L 电解液、锂片、垫片、弹簧片和负极壳的顺序将电池扣好封装。

本文将组装好的锂硫电池静置 6 小时以后, 从手套箱中取出, 采用蓝电电池测试仪测试锂硫电池的充放电性能, 按照恒电流充放电方式在设定的电压区间内, 采用恒电流对电池进行循环充放电, 并记录电压随时间的变化。通过此方法可以测试电池的循环稳定性、倍率性能以及容量等信息。

3. 实验结果分析及讨论

3.1. 形状记忆合金丝的变形与恢复

为了测试镍钛形状记忆合金在室温附近的形状记忆效应, 本文首先利用 3 V 直流电压对镍钛形状记忆合金丝进行通电加热测试。如图 1 所示, 长度为 85 mm、直径为 0.5 mm 的镍钛形状记忆合金丝在外力作用下被弯曲变形, 对其进行 3 V 直流电压通电加热, 通电加热至 3 秒钟时, 镍钛形状记忆合金丝开始恢复变形, 在 6 秒钟以后, 弯曲变形的镍钛形状记忆合金丝已经发生明显的恢复变形, 8 秒钟以后它已经完全恢复为直线形状。

3.2. 形状记忆合金弹簧的变形与恢复

为了进一步测试镍钛形状记忆合金在室温附近的形状记忆效应, 本文又对镍钛形状记忆合金弹簧进行了直流通电加热测试。如图 2 所示, 长度为 5 mm 的镍钛形状记忆合金弹簧在外力作用下被拉长至 12 mm 以后, 对其进行 3 V 直流电压通电加热, 通电加热至 7 秒钟时, 镍钛形状记忆合金弹簧开始恢复变形, 在 12 秒钟以后, 被拉长变形的镍钛形状记忆合金弹簧已经完全恢复为初始长度。

上述实验结果表明, 本文从镍钛形状记忆合金丝或者小型弹簧上剪下毫米尺度的样品、制作微型驱动装置以后, 再利用蓝电测试仪进行充放电时, 可以利用 3 V~5 V 的充电电压对锂硫电池中的微型驱动装置进行直流通电加热, 从而驱动其自动膨胀-收缩变形。

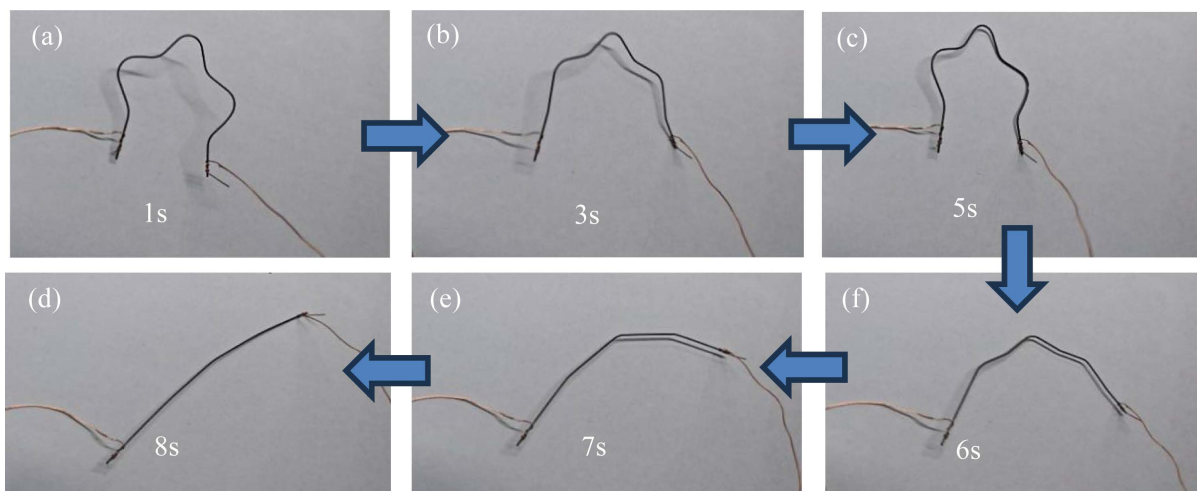


Figure 1. Heat deformation and recovery of shape memory alloy wire

图 1. 形状记忆合金丝的通电加热变形与恢复

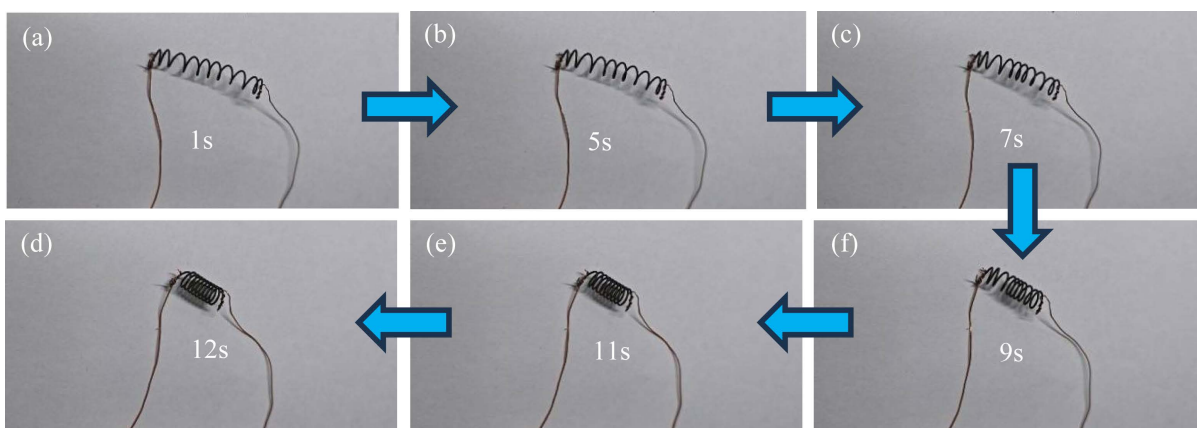


Figure 2. Heat deformation and recovery of shape memory alloy spring

图 2. 形状记忆合金弹簧的通电加热变形与恢复

3.3. 样品的扫描电子显微镜微观形貌表征

本文利用碳纳米管的较大比表面积吸附锂硫电池的多硫化物,抑制多硫化物的“穿梭效应”。因此,碳纳米管的微观形态对抑制多硫化物的“穿梭效应”具有重要的影响规律。如图 3~5 所示,本文对不同温度合成的碳纳米管形态做了扫描电镜观察。首先,图 3 是 650℃下利用金属镍作为催化剂生长碳纳米管的 SEM 显微组织,从图中不难看出,650℃下生长的碳纳米管数量较多,碳纳米管的直径都小于 100 nm,无固定形状,呈卷曲、缠绕分布。

图 4 是 750℃下利用金属镍作为催化剂生长碳纳米管的微观形态。从图 4 中容易看出,与 650℃的生长环境相比,750℃生长的碳纳米管数量明显增多。而且,750℃生长的碳纳米管的直径更小,有较固定形状,具有类似“章鱼”状的仿生结构,且分布比较均匀,预计对多硫化物的吸附和捕捉效果更好。

图 5 是 850℃利用金属镍作为催化剂生长碳纳米管的微观形态。由图 5 中可知,与 750℃的碳纳米管数量相比,850℃生长的碳纳米管数量相对较少,碳纳米管分布形状各异,出现了单根碳纳米管卷曲、缠绕的现象。与 650℃和 750℃生长的碳纳米管直径相比,850℃生长的碳纳米管也较为细小,直径变化不大。

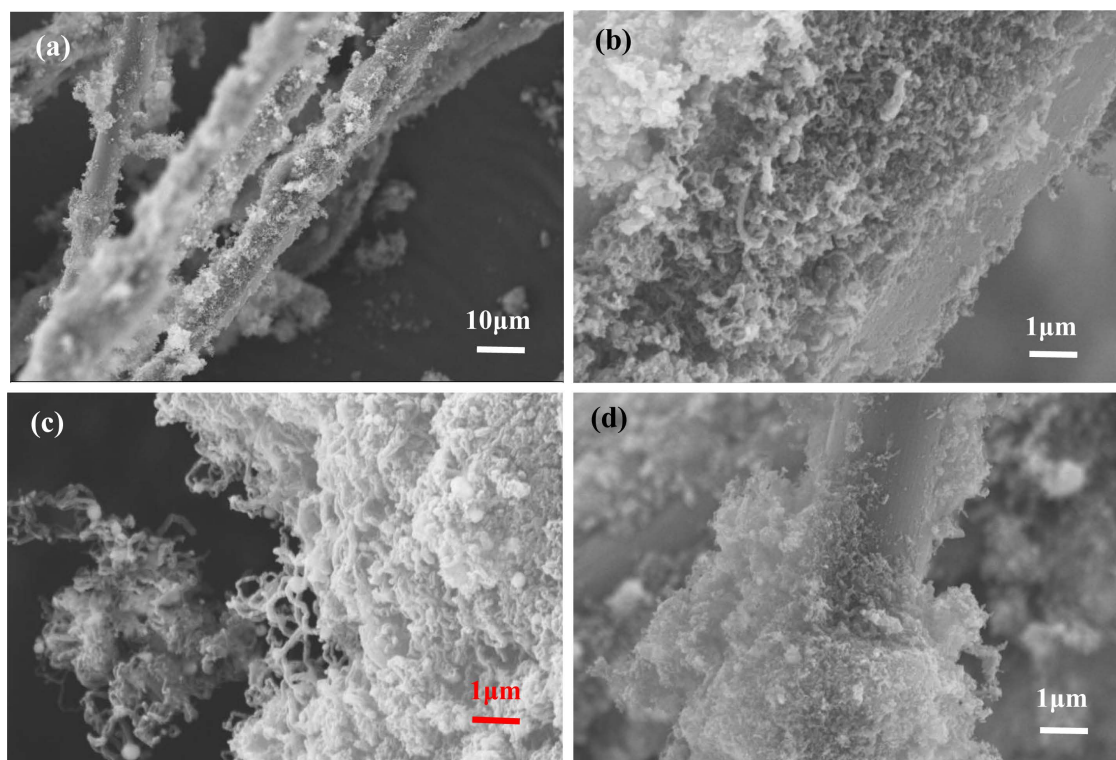


Figure 3. SEM observation of chemical vapor deposition grown carbon nanotubes at 650°C temperature

图 3. 650°C 化学气相沉积生长碳纳米管的扫描电镜形态观察

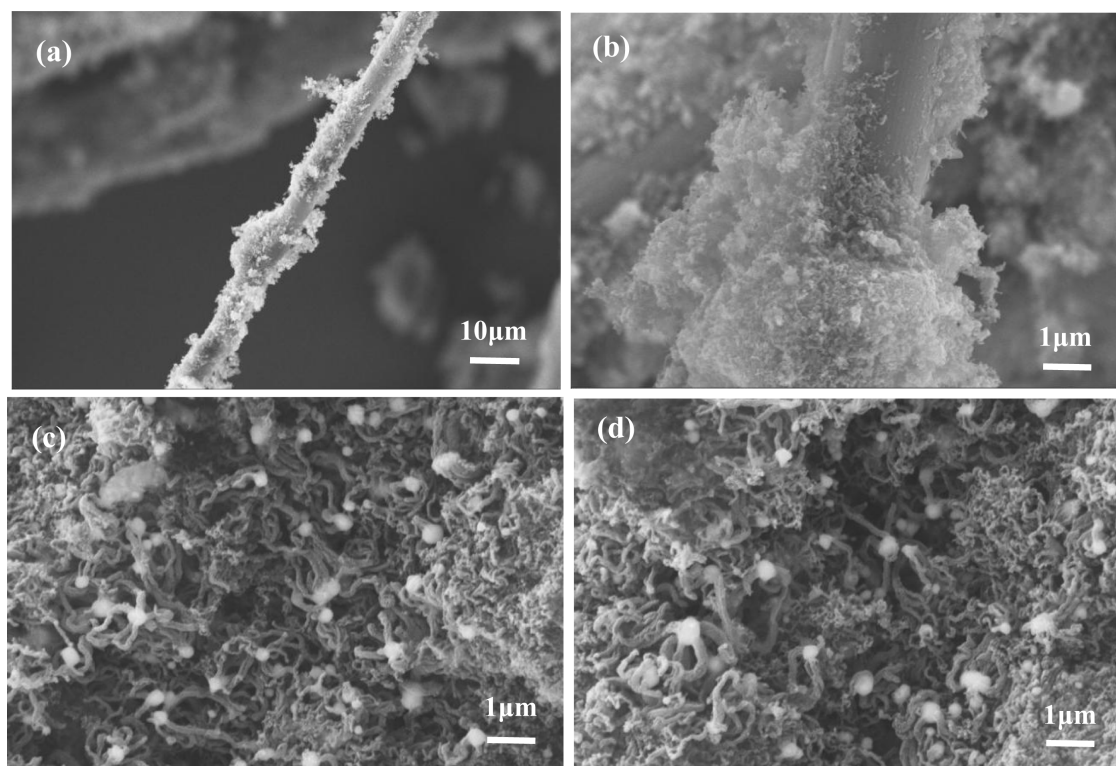


Figure 4. SEM observation of chemical vapor deposition grown carbon nanotubes at 750°C temperature

图 4. 750°C 化学气相沉积生长碳纳米管的扫描电镜形态观察

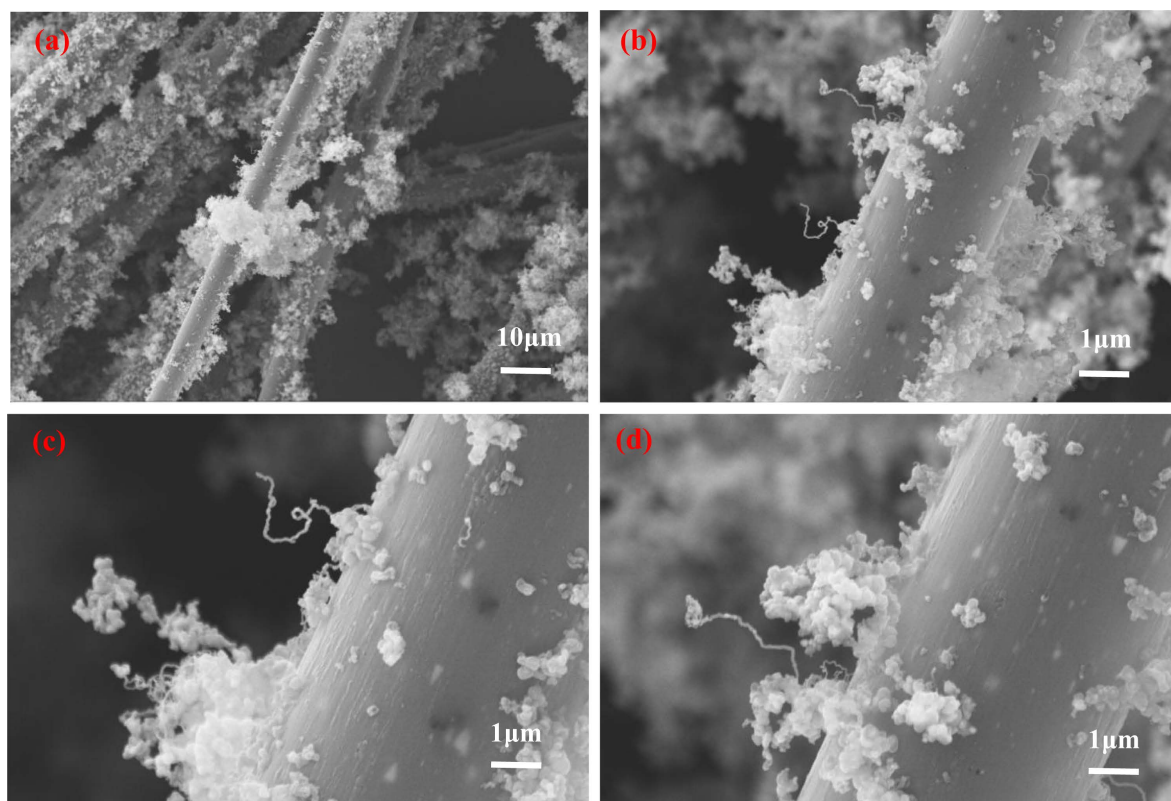


Figure 5. SEM observation of chemical vapor deposition grown carbon nanotubes at 850°C temperature

图 5. 850°C 化学气相沉积生长碳纳米管的扫描电镜形态观察

因此, 本文在 750°C 生长的碳纳米管数量相对较多, 而且分布均匀, 750°C 条件最有利于在镍钛形状记忆合金表面生长碳纳米管、制备微型驱动装置。

3.4. 锂硫电池充放电性能测试

如上所述, 本文通过在毫米尺度镍钛形状记忆合金表面生长碳纳米管, 制备了具有形状记忆效应的微型驱动装置。为了研究这一微型驱动装置在解决锂硫电池“穿梭效应”难题方面的作用机制, 本文利用这一微型驱动装置装配了锂硫电池, 并进行了充放电性能测试。如图 6(a) 所示, 未添加微型驱动装置时, 锂硫电池 2.0 V 左右的放电曲线比较平稳, 表现出较稳定的放电电压平台, 在电压 2.3 V 左右的充电曲线也比较平稳, 但出现充电容量不稳定增加的现象, 而且随着循环周次的增加, 锂硫电池极化程度增加, 放电平台越来越短, 说明存在不稳定的多硫化物, 其穿梭效应导致锂硫电池循环性能下降, 平均每周次循环衰减率为 0.314%。经 50 次充放电循环以后, 放电容量为 $1678 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

如图 6(b) 所示, 添加微型驱动装置以后, 锂硫电池在 2.0 V 左右的放电曲线比较平稳, 表现出较稳定的放电电压平台, 在电压 2.3 V 左右的充电曲线也很平稳。随着充放电循环次数增加, 锂硫电池极化程度增加, 放电平台越来越短, 但同等循环周次后容量都比未加微型驱动装置的锂硫纽扣电池大, 平均每周次循环衰减率为 0.264%。经 50 次充放电循环以后, 放电容量为 $2150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于未放置微型驱动装置锂硫电池的 $1678 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。如图 7 所示, 从库伦效率来看, 未加微型驱动装置的锂硫电池不稳定, 说明电池受到不稳定多硫化物“穿梭效应”的影响; 放置微型驱动装置以后, 锂硫电池库伦效率保持在 90% 以上, 而且比较稳定, 再一次证实了微型驱动装置对多硫化物“穿梭效应”的抑制作用。

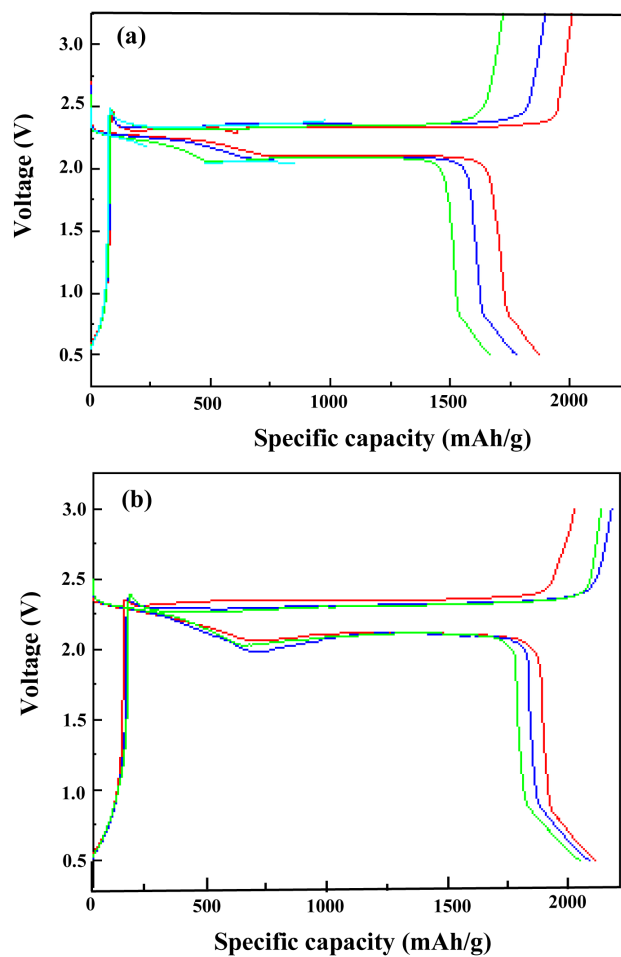


Figure 6. Charge-discharge cycling performances of Li-S batteries. (a) Without micro driving device; (b) With micro driving device

图 6. 锂硫电池充放电循环性能曲线。(a) 未采用微型驱动装置；(b) 采用微型驱动装置

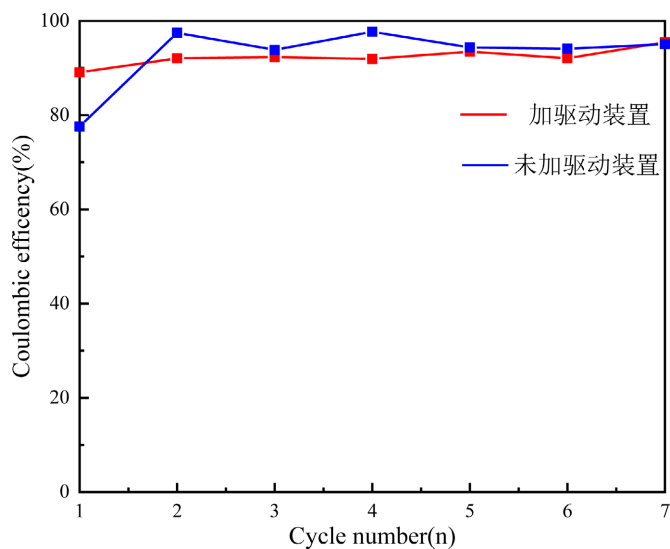
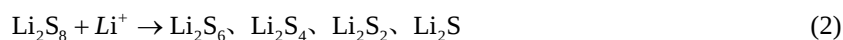


Figure 7. Columbia-cycling performances of Li-S batteries

图 7. 锂硫电池的库伦效应 - 循环周次曲线

3.5. 讨论

如何解决“穿梭效应”一直是锂硫电池面临的难题[13][14]。锂硫电池在放电时，金属锂负极与硫正极生成多硫化物，具体的内部反应如下[15][16]：



正极的环状 S_8 分子与负极来的 Li^+ 结合，经过多步反应，最终生成最终产物 Li_2S 。首先， S_8 和 Li^+ 结合，生成 Li_2S_8 。然后， Li_2S_8 继续和 Li^+ 反应，依次生成 Li_2S_6 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 、 Li_2S 。其中， Li_2S_2 、 Li_2S 为固体，中间产物 Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 为可溶于电解液的多硫化物，这些多硫化物从正极向负极扩散形成的“穿梭效应”是导致锂硫电池容量衰减的主要原因。

为了研究本文制备微型驱动装置在抑制多硫化物“穿梭效应”方面的作用机制，我们将锂硫电池 50 次循环以后的微型驱动装置取出，在扫描电镜下对其显微结构进行表征并进行元素能谱分析，如图 8

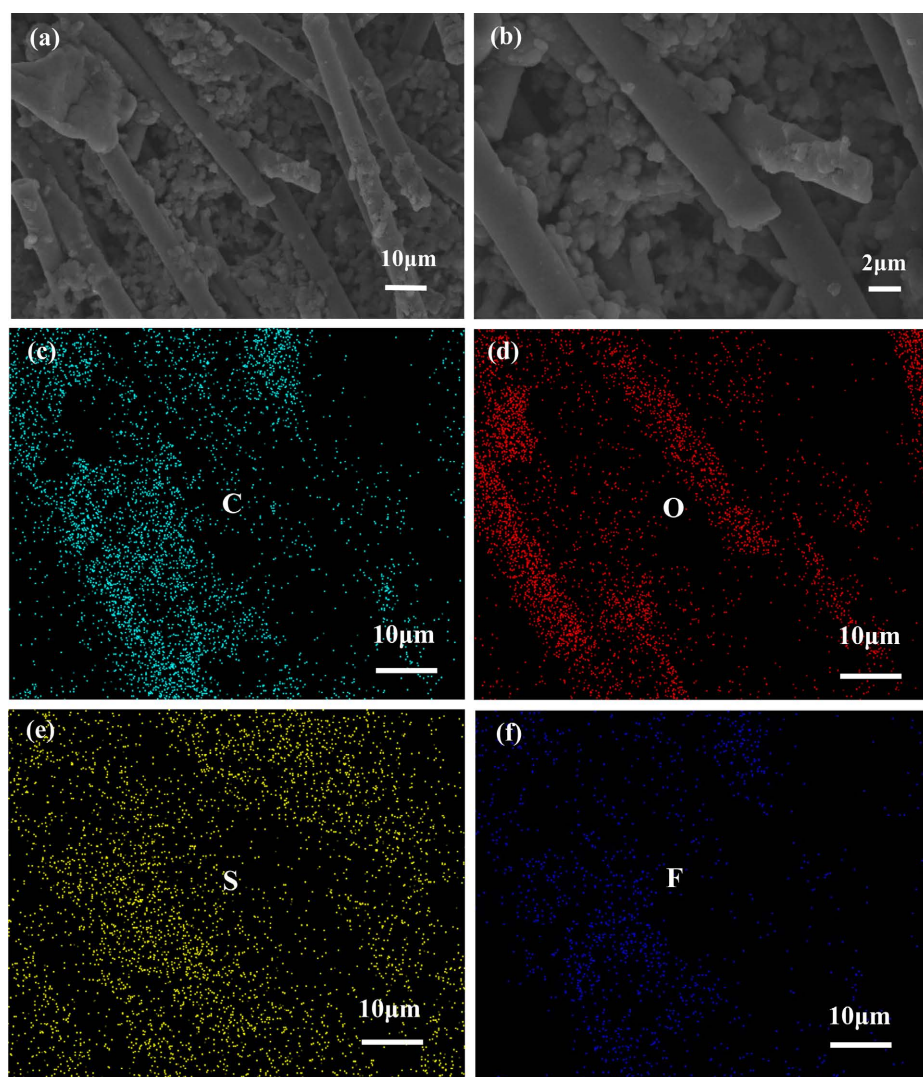


Figure 8. SEM observation and EDS analysis of carbon nanotubes after 50th charge-discharge cycles
图 8. 经 50 次充放电循环后碳纳米管的扫描电镜观察及其能谱分析

所示。除了 C、O 等元素以外，微型驱动装置的碳纳米管表面还发现 S、F 元素，预示着在锂硫电池充放电循环过程中，微型驱动装置的碳纳米管表面吸附了较多的多硫化物，它起到了捕获多硫化物、抑制“穿梭效应”的作用效果。

4. 结论

本文通过在形状记忆合金表面生长碳纳米管的方法制备锂硫电池微型驱动装置，解决锂硫电池的多硫化物“穿梭效应”问题，主要结论如下：

1. 通过 3 V 直流电压通电加热，可以驱动锂硫电池微型驱动装置中的镍钛形状记忆合金丝或者小型弹簧发生自动膨胀 - 收缩变形。
2. 在 650℃、750℃ 和 850℃ 三个反应温度中，750℃ 条件生长的碳纳米管数量相对最多，而且分布均匀，最有利于在镍钛形状记忆合金表面生长碳纳米管、制备微型驱动装置。
3. 放置微型驱动装置的锂硫电池 50 次充放电循环以后的放电比容量为 2150 mAh·g⁻¹，远大于未放置微型驱动装置的锂硫电池充放电 1678 mAh·g⁻¹，显示出较高的比容量及较好的循环稳定性。

基金项目

国家自然科学基金(22075035)，大连市科学技术基金(2022JJ11CG005)，辽宁省教育厅项目(LJKFZ20220204)。

参考文献

- [1] Zhou, G., Zhao, Y., Zu, C. and Manthiram, A. (2015) Free-Standing TiO₂ Nanowire-Embedded Graphene Hybrid Membrane for Advanced Li/Dissolved Polysulfide Batteries. *Nano Energy*, **12**, 240-249. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.029>
- [2] Dai, C., Lim, J., Wang, M., Hu, L., Chen, Y., Chen, Z., *et al.* (2018) Honeycomb-Like Spherical Cathode Host Constructed from Hollow Metallic and Polar Co₉S₈ Tubules for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1704443. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704443>
- [3] 康卫民, 马晓敏, 赵义侠, 等. 锂硫电池隔膜材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2015(11): 1258-1265.
- [4] Su, Y. and Manthiram, A. (2012) Lithium-Sulphur Batteries with a Microporous Carbon Paper as a Bifunctional Interlayer. *Nature Communications*, **3**, Article No. 1166. <https://doi.org/10.1038/ncomms2163>
- [5] Li, Q., Liu, M., Qin, X., Wu, J., Han, W., Liang, G., *et al.* (2016) Cyclized-Polyacrylonitrile Modified Carbon Nanofiber Interlayers Enabling Strong Trapping of Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 12973-12980. <https://doi.org/10.1039/c6ta03918a>
- [6] Niu, S., Lv, W., Zhou, G., Shi, H., Qin, X., Zheng, C., *et al.* (2016) Electrostatic-Spraying an Ultrathin, Multifunctional and Compact Coating onto a Cathode for a Long-Life and High-Rate Lithium-Sulfur Battery. *Nano Energy*, **30**, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.044>
- [7] Zhou, J., Holekevi Chandrappa, M.L., Tan, S., Wang, S., Wu, C., Nguyen, H., *et al.* (2024) Healable and Conductive Sulfur Iodide for Solid-State Li-S Batteries. *Nature*, **627**, 301-305. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07101-z>
- [8] Jin, W., Zhang, X., Liu, M., Zhao, Y. and Zhang, P. (2024) High-Performance Li-S Batteries Boosted by Redox Mediators: A Review and Prospects. *Energy Storage Materials*, **67**, Article ID: 103223. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103223>
- [9] Yang, H., D'Ambrosio, N., Liu, P., Pasini, D. and Ma, L. (2023) Shape Memory Mechanical Metamaterials. *Materials Today*, **66**, 36-49. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.04.003>
- [10] Zhou, S., Zhou, D., Gu, R., Ma, C., Yu, C. and Qu, D. (2024) Mechanically Interlocked [c2]daisy Chain Backbone Enabling Advanced Shape-Memory Polymeric Materials. *Nature Communications*, **15**, Article No. 1690. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45980-y>
- [11] 成慧, 薛超, 刘渝. 探索形状记忆合金在开关元件领域中的应用[J]. 中国标准化, 2019(S1): 194-198.
- [12] 袁发鹏, 黄金. 形状记忆合金温控开关驱动特性分析及试验[J]. 现代制造工程, 2018(3): 23-27, 52.

-
- [13] Qiu, D., Zhang, X., Zheng, D., Ji, W., Ding, T., Qu, H., *et al.* (2023) High-Performance Li-S Batteries with a Minimum Shuttle Effect: Disproportionation of Dissolved Polysulfide to Elemental Sulfur Catalyzed by a Bifunctional Carbon Host. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 36250-36261. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c06459>
- [14] Jin, Q., Zhao, K., Wu, L., Li, L., Kong, L. and Zhang, X. (2023) Enhancing Li Cycling Coulombic Efficiency While Mitigating “Shuttle Effect” of Li-S Battery through Sustained Release of Lino₃. *Journal of Energy Chemistry*, **84**, 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.05.020>
- [15] Wang, T., Dong, Q., Li, C. and Wei, Z. (2024) Sulfur Cathode Electrocatalysis in Lithium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Understanding. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **40**, Article ID: 2303061. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb202303061>
- [16] Chai, L., Wang, J., Wang, H., Zhang, L., Yu, W. and Mai, L. (2015) Porous Carbonized Graphene-Embedded Fungus Film as an Interlayer for Superior Li-S Batteries. *Nano Energy*, **17**, 224-232. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.001>