

锂离子电池单质硫复合正极材料 研究进展

韩恩山, 宋芸聘, 王晨旭, 陈佳宁

(河北工业大学化工学院应用化学系, 天津 300130)

摘要:单质硫复合材料是继金属氧化物及金属硫化物之后发展起来的新型电池正极材料。主要介绍了单质硫复合材料(包括单质硫/纳米金属氧化物、单质硫/聚合物、单质硫/碳材料)的商业现状和技术现状,并展望了单质硫复合材料的改进方向及其发展前景。

关键词:锂离子电池;单质硫复合材料;比容量

中图分类号: O646.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0027-04

Research progress in sulfur composites as cathode materials for Li-ion batteries

HAN En-shan, SONG Yun-pin, WANG Chen-xu, CHEN Jia-ning

(Department of Applied Chemistry School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Elemental sulfur composite material is developed as a new battery cathode material after metal and metal oxides, metal sulfide. The commercial and technical actualities of elemental sulfur composite positive material, including elemental sulfur/nano-metal oxides, elemental sulfur/polymer, elemental sulfur/carbon materials composite materials, are introduced, the improvement direction and development foreground of elemental sulfur composite positive material are viewed too.

Key words: Li-ion batteries; sulfur composite material; specific capacity

正极材料一直是制约锂离子电池发展的瓶颈,其价格、比容量、倍率充放电性能和循环性能都需要进一步优化,以满足航空航天、动力汽车等大型高功率动力能源的需求。由于受正极较低的理论储锂容量限制,改进这些过渡金属氧化物基正极材料并不能使锂离子电池在能量密度上有很大提高,因此需要开发高能量密度、长循环寿命、低成本、环境友好的新型电化学储能正极材料。目前研究较多的正极材料是氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、钒的氧化物、磷酸亚铁锂等^[1]。另外,还出现了一些新型正极材料,如导电聚合物、纳米正极材料、有机含硫化合物和含硫复合材料^[2],其中单质硫复合材料是高容量正极材料中的一个重要研究领域,它们初步表现出的一些良好电化学性能展示了其在未来化学电源中的应用潜力^[3]。

1 单质硫正极材料

在已知的电池正极材料中,单质硫是一种高比能电池材料,在 Li/S 电池中,正极的理论比容量是

1 672 mAh/g,理论比能量是 2 600 Wh/kg。另外,锂和硫的反应是可逆的,作为二次锂电池的正极材料,硫还具有容易还原、价格便宜、安全等优点。因此,硫是一种十分有吸引力的二次锂电池正极活性物质^[4]。

室温下热力学最稳定的硫分子是由 8 个 S 原子相连组成的冠状 S₈, S₈ 分子之间的结合形成结晶性很好的单质硫。单质硫的高容量和可充放电性来源于 S₈ 分子中 S—S 键的电化学断裂和重新键合,在锂电池中电化学还原时,硫得到电子使 S—S 键断开,产生硫阴离子 S_n²⁻,并与 Li⁺ 结合生成多聚硫化锂 Li₂S_x (x ≤ 8),它只是中间体,进一步反应得到最终产物 Li₂S 或 Li₂S₂;电化学氧化时, Li₂S 或者 Li₂S 失去电子,硫阴离子重新键接生成 S₈,同时 Li⁺ 迁移到负极还原成 Li,整个电化学过程具有可逆性^[5]。单质硫作为锂离子电池正极材料具备以下优点:①比容量很高;②价格便宜,资源丰富且环境友好;③高放电平台,高、低温下操作性能良好;④能量密度高,功率放电比率高;⑤放电电压稳定、自放电率低、

储存寿命长、无记忆效应；⑥大电流充放电倍率；⑦天然的过充电保护能力，安全性好。

但是，单质硫的室温电子电导率 $5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$ ，也没有离子状态的 S 存在，是典型的电子和离子绝缘体，因此用作电极活性物质材料时 S_8 活化比较困难^[6]。而这样的电化学氧化还原电池体系也遇到比较严重的问题。首先，硫是电子和离子绝缘体，电子和离子在阴极的传输非常困难，室温电化学反应动力学速度很慢；其次，还原过程产生的中间体多聚硫化物易溶于有机溶剂中，活性物质的损失导致硫利用率降低；第三，反应产物 Li_2S 会沉积在阴极上，由于它是电子绝缘体，一方面阻碍电荷的传输，另一方面改变了电极/电解质的界面状况。这些问题最终导致 Li/S 二次电池硫活性物质利用率低、容量衰减迅速。

因此，需要对硫正极材料进行改性处理，以改变单质硫作为锂离子正极材料的缺陷。近年来，在硫正极的改进方面人们进行了许多有意义的研究，其中研究比较多的是单质硫复合材料。

2 单质硫复合材料

2.1 单质硫/纳米金属氧化物复合材料

纳米材料的粒径极小，比表面积大，因而表现出新的光、电、磁性质和化学性质^[7]。金属氧化物材料大多是优良的半导体，在充电电池、电化学元件、传感器和催化方面的潜在应用价值使之成为研究热点^[8]。通过负载、填充或包覆等修饰方法可改善材料的性能，得到分子水平的功能性材料^[9-11]。纳米金属氧化物还可以有效地抑制单质硫及其放电产物多硫化物阴离子溶解到液态电解质中，大大提高了锂/硫电池体系的电化学性能。因此许多人开始将纳米金属氧化物材料与单质硫复合，以此来改善单质硫作为锂离子电池正极材料的缺点。

马萍等^[12]采用纳米金属氧化物 (V_2O_5 、 TiO_2) 与单质硫机械混合，在保证单质硫高比容量的同时，利用纳米材料独有的物理化学性能，使金属氧化物作为导电剂附在硫颗粒表面，硫粒子周围包覆了金属氧化物导电剂，有助于增加硫的导电能力，并且可以阻止硫颗粒之间的团聚。通过循环伏安、交流阻抗和电池性能的对比，对材料的电化学性能进行了分析。结果表明：采用 V_2O_5 改性的硫材料，首次放电比容量达 844.68 mAh/g ，样品循环容量衰减明显改善，30 次后比容量保持在 696.71 mAh/g 。而 TiO_2/S 复合材料初始放电比容量为 578.21 mAh/g ，30 次循

环后比容量为 347.71 mAh/g 。

Wei 等^[13]采用固相反应法制取纳米氧化镧，并将其与单质硫合成出了一种新型单质硫复合材料，其中纳米氧化镧以其强的吸附能力，有效地抑制了单质硫及其放电产物多硫化物阴离子的溶解，还增加了正极材料的表面积。纳米氧化镧能在锂-硫体系中促进 S—S 单键氧化还原的速度，提高体系的电化学动力学特性，起到一定的催化效果。循环伏安测试表明，单质硫复合材料在 $1.0 \sim 3.5 \text{ V}$ 扫描区间纳米氧化镧是非活性材料，纳米氧化镧的加入并没有参与电化学反应，只提高了体系的电化学性能。其循环性能与传统硫电极相比得到了很大提高。在首次放电过程中，氧化镧复合电极的比能量高达 800 mAh/g ，复合材料中的硫几乎全部被还原。在循环 80 次后，其比能量仍保持在 450 mAh/g ，这意味着复合材料中的硫表现出很好的循环性能。

2.2 单质硫/聚合物复合材料

由于单质硫在室温下为电子和离子的绝缘体，正极活性物质的放电产物多为硫化物，易溶进电解液中，造成活性物质的利用率低和循环性能差。但单质硫是一种良好的脱氢试剂，在一定温度下加热有机聚合物与单质硫的混合物，单质硫使有机聚合物的主链脱氢，生成具有共轭电子的导电聚合物，同时反应留下的单质硫在熔融状态下与导电聚合物在分子水平上接触，形成硫/有机聚合物复合材料^[14-15]。因此单质硫/有机聚合物复合材料引起了很多电池材料研究者的兴趣。

这类材料主链为线性碳链，侧链含有 S—S 键，有着很高的硫碳比和比容量。单质硫/聚合物复合材料的这些优点引起了许多研究者的兴趣，他们对其进行了比较深入的研究。但这类复合电极材料都是结构仍不很清楚的混合物，合成中对反应条件要求苛刻，过程较繁杂，有的主链中含 S—S 结构，容易在放电时解聚溶失，造成正极解体、循环性能下降。为解决上述问题，王维坤等^[16]提出了“主链导电、侧链储能”的设计思路，在此思路指导下设计并合成了一系列导电高分子含硫复合材料。由于导电高分子结构在材料中占较大分量，这些材料的理论比容量均不及单质硫的 40%。

Wang 等^[17]利用硫与 PAN 和 PEO 等聚合物在惰性气体氢气的保护下发生反应，得到聚碳硫化物。与热解、硫化两步法相比，具有工艺简单和设备少的优点，但产品含硫量的控制精确性稍差。李颖等^[18]制备了一种单质硫/聚丙烯腈复合材料，初始

放电比容量 800 mAh/g, 经过 60 次循环后, 比容量仍保持在 560 mAh/g, 该复合材料具有高的比容量和良好的循环性能。郑伟等^[19]用单质硫与 PEO、PVC 复合, 制备了单质硫/聚合物复合材料, 研究了它作为锂离子电池正极材料的电化学性能。研究表明, 用液相法合成的单质硫/PVC 复合材料首次放电比容量达到 572.22 mAh/g, 而用机械混合法合成的单质硫/PVC 复合材料及单质硫/PEO 复合材料首次放电比容量分别为 445.24、286.33 mAh/g, 且循环性能不是很好。

马萍等^[20]采用原位聚合法在硫表面上原位生成聚苯胺, 合成了聚苯胺包覆硫复合材料, 在硫的表面均匀附着导电性优良的聚苯胺, 弥补了单质硫是离子和电子绝缘体的缺点, 提高材料的导电性和电化学活性, 保持了单质硫理论比容量高的优点, 有效地改善锂硫电池的电化学性能。以 0.2 mA/cm² 电流密度充放电, 含聚苯胺为 15% 的聚苯胺/硫复合材料的首次放电容量为 1 134.01 mAh/g, 比单质硫电极增加了 82.42%; 充放电循环 30 次后放电比容量为 526.89 mAh/g。当充放电电流密度提高到 0.3 mA/cm² 时, 聚苯胺/硫复合材料的放电容量分别为 704.81 mAh/g。

Wang 等^[21]用化学氧化法合成了一种硫/聚吡咯复合材料, 通过 XRD、SEM、EDS 测试表明, 聚吡咯包覆在单质硫表面, 并通过充放电、循环伏安、交流阻抗测试, 研究了它作为锂离子电池正极材料的电化学性能, 其中第一次循环放电比容量为 1 280 mAh/g, 20 次循环后放电比容量高达 700 mAh/g 以上, 表现出了良好的电化学性能。Pu 等^[22]制备了硫/聚丙烯腈复合材料, 其初次放电比容量达 960 mAh/g, 30 次循环后还能有 700 mAh/g 以上的比容量。

以上所述的单质硫聚合物复合材料要达到实际应用水平, 目前还存在许多问题: ①室温下氧化还原反应速度很慢, 达不到快速充放的要求; ②材料本身不导电, 在制成正极材料时必须多加导电剂, 这样大大降低了体系的能量密度; ③放电时产生的小分子硫化物溶解于电解液中, 并在负极沉积, 影响电池的循环性能; ④容量不高, 大电流放电性能不好; ⑤材料制备工艺很复杂, 材料成功制备的难度比较大, 周期长; ⑥成本相对较高; ⑦电化学可逆性差及动力学反应速率低; ⑧电极材料制备过程对环境的污染很大, 有的电极材料在合成过程中有毒气体的释放十分严重, 严重污染环境, 在倡导绿色化学的大趋势下

不宜继续研究等。这些问题都严重制约着单质硫聚合物复合正极材料的实用化进程。

2.3 单质硫/碳材料复合材料

作为与单质硫复合的材料, 碳材料具备以下优点^[23-24]: ①孔容高, 以承载大量的硫, 保证材料具有高比容量; ②比表面积大, 能够将小分子的放电产物吸附在正极区, 减少因放电产物与负极直接接触而发生的自放电; ③导电性好, 以改善单质硫的电绝缘性质, 提高硫的利用率。所以有人将尽量多的单质硫填充到高导电性、高孔容、高比表面的中孔 (20 nm 左右) 碳材料的孔中, 制成高硫含量的碳硫复合正极材料, 既利用高孔容中的大量硫保证高容量, 又可减少硫的粒度和离子、电子的传导距离, 增加硫的利用率; 利用碳材料高比表面的强吸附特性抑制放电产物的溶解和向负极的迁移, 减小自放电和多硫离子穿梭效应; 避免在充放电时不导电的产物在碳粒外表面沉积成愈来愈厚的绝缘层, 从而减轻极化, 延长循环寿命。

Kim 等^[25]描述了硫与各种碳材料如碳黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、活性炭等与硫先均匀混合, 之后在 30 ~ 100 °C 下干燥制备碳硫复合材料的方法。Wang 等^[26]报道了将硫在惰气保护下于 100 ~ 400 °C 下熔化升华并扩散进入活性炭等的微孔中, 制备纳米硫复合材料的方法。Su-Suk 等^[27]为了抑制单质硫溶于电解液中以及为了改变由于硫和金属锂的反应而造成活性物质利用率低的问题, 在锂-硫电池中加入多壁碳纳米管 (MWNT) 和铁作为导电材料。观察 MWNT 和铁对硫电极性能的影响, 活性物质的利用率得到了一定的提高。

Skotheim 等^[28]提出用电活性过渡金属硫化物覆盖电活性含硫材料, 然后加入导电剂, 制备正极活性物质。过渡金属硫化物有效包覆或嵌入电活性含硫材料, 并从静电和化学嵌入, 从而阻止电化学含硫材料向集电极的转移。然而, 过渡金属硫化物的效果并不是很理想。

为了解决单质硫不导电和放电产物硫化物溶于电解质的问题, He 等^[29-30]开发了一种把硫的颗粒纳米化, 并与导电材料复合的工艺, 制备纳米硫复合材料。材料具有较高的循环容量和较好的循环性能, 以复合材料为正极组装成纽扣电池, 测试结果表明, 以 1 mA/cm² 的电流密度充放电, 循环容量达到 700 mAh/g 以上。

Zheng 等^[31]研究了单质硫进入多壁碳纳米管的纳米孔或微孔之中, 形成纳米复合材料 (MSC)。

MSC 正极材料的首次放电比容量高达 700 mAh/g, 60 次循环后容量还保持在 464 mAh/g; 并且 MSC 的低放电平台比传统材料的低放电平台更长, 充放电平台无明显变化, 说明该纳米复合材料结构较稳定。Wang 等^[32]用蔗糖合成出了一种介孔碳材料与单质硫的复合物, 该复合物首次放电比容量达 1 300 mAh/g, 40 次循环后比容量为 400 mAh/g 以上, 实验表明该复合物展示了良好的电化学性能。

3 结语

单质硫复合材料作为锂离子电池正极材料, 存在的主要问题是: 硫的绝缘性导致材料的利用率不高, 且循环容量衰减严重。正极材料单质硫及其放电产物的绝缘性和溶解性是锂硫电池性能恶化的根源。因此, 需要从结构上对单质硫复合正极进行改造, 在保持其高比容量的同时, 尽量减少或阻止可溶性放电产物的不可逆溶失。另外, 减少单质硫的粒径大小也将是改善硫电极性能非常有效的手段之一。

新兴技术领域和产业的出现给传统的供电系统提出了全新的挑战, 对电池的性能尤其是高能量密度也提出了越来越高的要求。虽然通过改进现有电池材料制备工艺和电池制作工艺, 在一定程度上可以提高电池的性能, 但较大幅度提高电池的能量密度最终还要依靠新的材料。性能优良、价格低廉的高容量硫复合正极材料和以此为正极的锂硫电池将具有广阔的市场前景。以此为基础进一步研发高容量的锂离子动力电池, 将有助于我国在高技术领域的国际竞争中取得领先的地位。

参考文献

- [1] 曹艳军, 龙翔云, 程云峰. 锂离子电池正极材料的研究现状和展望[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(13): 16-17.
- [2] 李景虹. 先进电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 吴宇平, 万荣春, 姜长印. 锂离子二次电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] Cheon S, Ko K, Cho J, *et al.* Rechargeable lithium sulfur battery: I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge[J]. Electrochem Soc, 2003, 150: A796-799.
- [5] 喻献国. 导电含硫聚合物的结构与性能及储锂机理研究[D]. 上海: 中国科学院研究生院, 2005.
- [6] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 3rd. New York: McGrawHill, 1985: 3-5.
- [7] Bauer F, Glasel H J, artmann E, *et al.* Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants[J]. Int J Adhesion & Adhesives, 2004(24): 519.
- [8] Seidl M, Schurr M, Brugger A, *et al.* Zinc oxide thin films prepared by means of langmuir blodgett multilayers[J]. Appl Phys A, 1999, 68: 81.
- [9] 王彦卿, 张朝平. 纳米金属氧化物粉体的制备方法及其应用[J]. 贵州大学学报, 2002, 19(4): 354-357.
- [10] 李凤生, 杨毅, 马振叶, 等. 纳米功能复合材料及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [11] 朱宝林, 李凯荣, 张守民, 等. 一维金属氧化物的制备及其修饰[J]. 化学进展, 2008, 20(1): 48-52.
- [12] 马萍, 张宝宏, 巩桂英, 等. V₂O₅(TiO₂)/S 复合材料作锂电池正极的性能研究[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(8): 42-45.
- [13] Zheng Wei, Hu Xinguo, Zhang Cuifen. Electrochemical properties of rechargeable lithium batteries with sulfur-containing composite cathode materials[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(7): A364-A367.
- [14] 何向明, 蒲薇华, 王久林, 等. 锂离子电池正极材料硫化聚合物的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 517-521.
- [15] 洪良贺, 王建营, 孙家跃, 等. 高比容量聚有机多硫化物电池正极材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 33-36.
- [16] 王维坤, 王安邦, 曹高萍, 等. 锂电池正极材料多硫化碳的电化学性能[J]. 应用化学, 2005, 22(4): 367-371.
- [17] Wang J L, Yang J, Xie J Y, *et al.* Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte[J]. Electrochem Comm, 2002(4): 499-502.
- [18] 李颖, 付逊, 胡广侠, 等. 新型锂离子电池正极含硫复合材料的研究[J]. 2004, 28(5): 261-263.
- [19] 郑伟, 胡信国, 张翠芬. 新型锂电池用硫/聚合物复合材料的研究[J]. 信阳师范学院学报, 2006, 19(3): 322-326.
- [20] 马萍, 张宝宏, 徐宇虹, 等. 聚苯胺包覆对提高单质硫正极材料的性能研究[J]. 现代化工, 2007, 27(3): 30-33.
- [21] Wang J, Chen J, Konstantinov K, *et al.* Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2006(51): 4634-4638.
- [22] Pu Weihua, He Xiangming, Wang Li, *et al.* Sulfur composite cathode materials: comparative characterization of polyacrylonitrile precursor[J]. Ionics, 2007(13): 273-276.
- [23] 李青, 曾昌凤, 张利雄. 模板法制备丰富中孔炭材料的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(12): 1269-1273.
- [24] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 28-48, 51-67.
- [25] Kim N I, Lee C B, Lee W J, *et al.* Cathode containing uticomponent binder mixture and lithium-sulfur battery using the same: US, 20040058246[P]. 2004.
- [26] Wang Jiulin, Yang Jun, Xie Jingying. Composites single substance sulphur nano-material for positive electrode of secondary electrochemical power supply and its prepn: 中国, 1384556A[P]. 2002.
- [27] Samsung SDI Co LTD. Positive active material for rechargeable lithium-sulfur batteries and method of preparing same: US, 6818349 [P]. 2004-11-06.
- [28] Moltech Corporation. Electrochemical cells comprising novel composite cathodes and processes for fabricating same: US, 5919587[P]. 1999-07-06.

造成的。Yudin 用含有苯环的联乙醚和含有苯环的二酐混合生成预聚物后与磁粉混合,然后在 220℃ 下模压成型成粘结磁体。此 PI 分子链上含有大量的苯环,所以分子链非常僵硬,提高了 PI 亚胺化温度,所以在一定温度范围内粘结磁体的黏度增加不明显,有效提高了粘结磁体的加工性能,并且能够在不降低磁性能的前提下提高其热稳定性。

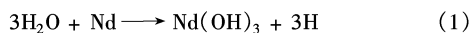
笔者所在课题组利用反应挤出工艺,制备了尼龙基 NdFeB 粘结磁体^[4]。通过对比尼龙树脂直接熔融包覆磁粉的工艺,发现该工艺制备的粘结磁体力学性能与磁性能基本保持不变,但是在加工过程中黏度降低 1 个数量级,非常适合用以成型各种结构精细的磁性制件。同时研究了该体系的结晶动力学,发现无论以何种工艺制备 NdFeB 粘结磁体,磁粉的存在会极大地阻碍尼龙的结晶程度,但是不会影响尼龙的结晶温度。一定量的氨基硅烷偶联剂的存在可以提高尼龙在粘结磁体中的结晶程度,认为这是存在氨基硅烷偶联剂可以提高粘结磁体机械性能的主要原因。

2 耐腐蚀性

由于 NdFeB 磁体中的 Nd 元素是非常活泼的元素之一,所以其非常容易受到外界热、光、氧、酸、碱的侵蚀。相对来说,烧结磁体的耐腐蚀性一般不如相应的塑料粘结磁体,因为塑料在磁体的腐蚀过程中起到屏蔽作用,所以从这个意义上来说,粘结磁体具有更广阔的应用环境^[5-6]。

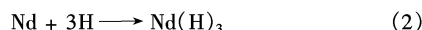
2.1 湿热腐蚀

磁体较多工作在湿热的环境中,因此磁体的最高工作温度与其热氧稳定性至关重要。而一些电气操纵的大中型驾驶设备(例如电车)要求马达中磁体的转矩损失要降到最低,以避免过高的生热和能量损失^[7]。在高温或者潮湿的环境中,Otaigbe 等^[8]认为 NdFeB 与水蒸气在磁体晶相的表面发生了式(1)中的反应。



如果氢原子能够渗入晶体内部,也能跟富钕相

发生式(2)中的反应。



腐蚀将导致晶体界面的膨胀,最后使界面趋于被破坏。研究发现,氢原子渗入晶体内部后发生的反应是在湿热环境下磁体被腐蚀的主要反应。所以随着磁粉颗粒的减小,表面积增大,暴露在外界的晶界富 Nd 相越多,被腐蚀的速率就越快,磁性能损失的就越严重^[9]。当然,如果表面包覆一层处理剂后,可以在一定范围内保护晶体不受腐蚀物质的侵袭,上述反应发生的趋势将大大减缓。

磁场的存在对于 NdFeB 磁体的热腐蚀行为有较大的影响。未经磁化的 NdFeB 磁体的腐蚀速率明显比已经磁化的 NdFeB 磁体要慢,这是由于磁场的存在,使得磁体中存在一种氧转移效应^[10],这种效应能够将分散的氧转移到磁体粉末的表面,从而加速磁体的腐蚀。Rodewald 等^[11]研究了各向同性和各向异性磁粉粘结磁体的热稳定性,认为在高温下短期的(小于 1 h)磁损失是由于矫顽力对温度有依赖性,而长期的热稳定性取决于热效应的后期影响。当温度升高到一定程度时,磁体粒子与粘结剂的界面会发生明显的解离现象^[12]。

Tattam 等^[13]研究了由于基体的不同而导致粘结磁体在湿热环境下耐腐蚀性的不同。他们分别研究了环氧树脂、锌和聚四氟乙烯作为基体的粘结 NdFeB 磁体的腐蚀性,发现在相同的腐蚀环境中,聚四氟乙烯基粘结磁体经过热处理(180℃)后拥有最好的耐腐蚀性,而环氧树脂基粘结磁体表现出最好的初始抗腐蚀性。Tattam 特别指出,所有的原材料都没有经过特别处理。之所以基体不同导致的粘结磁体的耐腐蚀性不同,是由于各种树脂不同程度地与磁粉表面反应,这些反应有些会保护磁粉抵抗外界腐蚀,而有些反而会恶化磁粉的耐腐蚀性^[14]。

2.2 酸碱腐蚀

Nd 的标准电势(E^0)为 -2.431 V,由于磁体多相结构特别是铁的存在,使得形成一种电池效应,从而加速 Nd 在酸碱离子溶液中的腐蚀行为。目前主要是通过控制 NdFeB 磁体中富 Nd 相的形态结构或者

(上接第 30 页)

- [29] He Xiangming, Pu Weihua, Ren Jianguo, *et al.* Charge/discharge characteristics of sulfur composite cathode materials in rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7372 - 7376.
- [30] He Xiangming, Pu Weihua, Li J J, *et al.* Nano sulfur composite for Li/S polymer secondary batteries[J]. *Key Eng Mat*, 2006 (326/327/328):

541 - 544.

- [31] Zheng W, Liu Y W, Hua X G, *et al.* Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2006(51): 1330 - 1335.
- [32] Wang J, Chew S Y, Zhao Z W, *et al.* Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries[J]. *Carbon*, 2008(46): 229 - 235. ■