

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.003

基于电沉积导电高分子改性硫电极的 Li-S 电池^{*}

仲玉娇,刘振,郑祥,袁宁一,丁建宁

(常州大学材料科学与工程学院,江苏省光伏科学与工程协同创新中心,江苏常州 213164)

摘要:采用电化学法,在硫电极表面沉积一层聚(3,4-乙烯二氧噻吩)薄膜,并研究了相关锂-硫(Li-S)电池的电化学性能。结果表明,这种简单的电化学方法容易实现在整个硫电极表面制备一层致密、均匀、厚度可控的导电高分子薄膜,并且显著提高Li-S电池的循环稳定性。其中,薄膜电沉积500次时,其改性硫电极的初始放电比容量为955 mAh/g,在放电电流密度为900 mA/g时,800次充放电循环后比容量为590 mAh/g,即每个循环的容量损失率仅为0.047%。

关键词:电化学法;导电高分子;Li-S电池;电化学性能

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0011-04

Li-S Batteries based on Electrodeposited Conductive Polymer Modified S Cathode

Zhong Yujiao, Liu Zhen, Zheng Xiang, Yuan Ningyi, Ding Jianning

(School of Materials Science & Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering,

Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : A novel method through electrochemical process to modify a dense and uniform poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film (E-PEDOT film) on the S cathode was proposed. In addition, the electrochemical performance of Li-S battery was investigated. The results revealed that stable enough Li-S batteries by modifying the common S cathode using a simple electrochemical method were obtained. Li-S batteries with this E-PEDOT film (electrodeposited 500 times) modified S cathode showed an initial capacity of 955 mAh/g and retained about 590 mAh/g after 800 cycles, which means a slow capacity decay rate of 0.047% per cycle over the first 800 cycles at a current density of 900 mA/g.

Keywords : electrochemical method ; conductive polymer ; Li-S batteries ; electrochemical performance

随着社会的发展,人们对便携、高能量密度储能器件的需求不断增加,而锂-硫(Li-S)电池的理论比容量(1 675 mAh/g)和能量密度(2 600 Wh/kg)是商品化锂离子电池的3~5倍^[1-2]。硫也是一种低成本、资源丰富和环境友好的元素,因而Li-S电池被认为是最具研究潜力的能源之一^[3-6]。

尽管Li-S电池具有这些优势,但是Li-S电池仍然面临着容量衰减快的问题,这些问题主要由硫电极中硫活性物质的损失造成的。充放电过程形成的可溶性多硫化物(Li₂S_x, x=4~8)扩散至锂金属负极时,与锂金属负极发生还原反应。其中,部分的还原产物(例如Li₂S₄)扩散到硫电极并被进一步氧化,产生了“穿梭效应”^[7];而不溶性还原产物(如Li₂S₂, Li₂S)可能沉积在锂金属表面形成非电活性材料,从而造成硫电极中硫活性物质的损失。已报道的Li-S电池循环稳定性较差,鲜有电池在800次循环以后容量仍保持60%以上。

为了提高Li-S电池的循环性能,近年来研究人员采用了多种方法。例如,通过采用碳纳米管^[8-11]、碳微球^[3,12-13]、石墨烯^[14-17]、金属氧化物^[18-20]和导电高分子^[21-22]等材料来改性,在一定程度上抑制了可溶性多硫化物的损失,提高了硫的利用率。此外,研究者还通过固态电解质或者添加剂^[23-24],减缓电池容量衰减。目前对于整个硫电极的改性还处于初级阶段,本课题组曾采用溶液滴定的方法在硫电极表面修饰一层导电高分子薄膜^[25],但是这种方法很难保证整个硫电极的质量密度和表面张力分布均匀,在厚的硫电极表面产生的“咖啡环效应”尤为明显。因而需要寻求一种可控性高的能在整个硫电极表面形成厚度均匀、应力分布均匀的导电高分子膜

^{*} 国家自然科学基金项目(14020269,51272033),江苏省科技厅自然科学基金项目(14020226)

联系人:袁宁一,教授,主要研究方向为新能源与器件

收稿日期:2016-03-17

的方法。

笔者将整个硫电极浸没在电解液中,采用电化学法以3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)为单体电沉积在硫电极表面。这种通过外加电压的方式,可以保证整个硫电极电压相同,同一溶液界面与硫电极表面的电势差相等,在硫电极表面极易形成质量密度相同的电化学聚3,4-乙烯二氧噻吩(E-PEDOT)薄膜;在溶液浓度相同的情况下,根据循环次数精确控制E-PEDOT薄膜的厚度。同时这层原位生长的E-PEDOT薄膜与电极的表面接触紧密,将可溶性多硫化物有效地控制在导电高分子薄膜内侧,减少硫活性物质的损失,提高硫活性材料的利用率,进而改善Li-S电池的使用寿命。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EDOT、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、1,3-二氯戊烷(纯度99%)、高氯酸锂(纯度98%)、乙二醇二甲醚(纯度99.5%)、硝酸锂(纯度99.9%);阿拉丁试剂(上海)有限公司;

聚偏四氟乙烯(PTFE)粘合剂(HSV900) 炭黑:深圳市科晶智达科技有限公司;

无水乙醇:分析纯,99%,上海凌峰化学试剂有限公司;

N-甲基吡咯烷酮:分析纯,国药集团试剂厂;

微孔膜: Celgard2340,美国 Celgard 隔膜有限公司;

碳/硫复合物:硫含量为56%,自制^[26]。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LA型,日本电子公司;

手套箱:Universal型,米开罗那有限责任公司;

电化学工作站:CHI604型,上海辰华仪器有限公司;

八通道电池测试仪:BTS-5V20 mA型,深圳新威电子科技有限公司。

1.3 试样制备

(1)E-PEDOT薄膜改性硫电极的制备。

将碳/硫复合物、导电剂炭黑、PVDF粘合剂按照质量比8:1:1机械混合均匀,分散在N-甲基吡咯烷酮溶剂中制备浆料,然后涂布在铝箔集流体上,烘干制备硫电极。

采用两电极法在硫电极表面制备一定厚度的E-PEDOT薄膜,具体制备方法如下:首先,以硫电

极作为工作电极,铂电极作为对电极,溶液为EDOT(0.1 mol/L)与高氯酸锂(1 mol/L)的混合水溶液。其次,在电化学工作站上通过循环伏安法,在硫电极表面制备E-PEDOT薄膜,电沉积的电压范围为-0.3~1.0 V,扫描速度为0.05 V/s,根据电沉积循环次数来控制E-PEDOT薄膜的厚度。最后,将E-PEDOT薄膜改性的硫电极取出,并用无水乙醇和去离子水洗去改性硫电极表面残余的盐,于60℃干燥2 h,即可制备得到E-PEDOT薄膜改性的硫电极。

(2)扣式电池制备。

将所制备的正极片冲成圆片,以锂金属为对电极,微孔膜 Celgard2340 为隔膜,液体电解质为双(三氟甲磺酰)亚胺锂(0.8 mol/L)、硝酸锂(0.2 mol/L)溶于体积比1:1的乙二醇二甲醚和1,3-二氯戊烷的溶剂中配置得到,在氩气氛围的手套箱中组装2032型扣式电池,电池容量为1675 mAh。

1.4 性能测试

表面形貌:用SEM观察E-PEDOT薄膜改性硫电极前后的表面形貌变化。

循环性能:恒流放电,充放电电压区间为1.8~3.0 V,E-PEDOT薄膜改性硫电极测试电流密度为900 mA/g,未改性硫电极测试电流密度为335 mA/g;

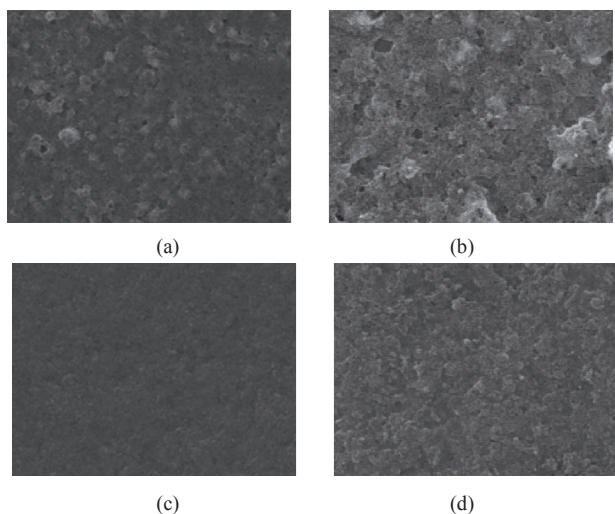
交流阻抗:对未放电的Li-S电池,在电化学工作站上进行交流阻抗测试,频率范围0.01~100 000 Hz,扫描速率为5 mV/s,以交流阻抗的虚数部分(Z'')对实数部分(Z')作图。

倍率性能:对2032型扣式电池进行测试,放电速率设置为0.2C(循环1~3次),0.5C(循环4~9次),0.75C,1C,2C,0.2C,对应的电流密度依次为335,837.5,1256.25,1675,3350,335 mA/g。

2 结果与讨论

2.1 硫电极的表观形貌表征

硫电极在用E-PEDOT薄膜改性前后的SEM照片如图1所示。从图1a和图1b可以看出,未改性的硫电极具有多孔粗糙的表面形貌;图1c和图1d为电沉积循环500次的改性硫电极,E-PEDOT薄膜的质量通过电沉积前后硫电极的质量变化确定得到,约为0.1 mg/cm²。在电化学沉积以后,多孔的硫电极表面形成了一层致密的连续的E-PEDOT薄膜,这层薄膜有效地包覆在硫电极表面,从图中未发现硫电极表面存在明显的裂缝。



a—未修饰,放大 300 倍;b—未修饰,放大 1000 倍;

c—E-PEDOT 薄膜改性,放大 300 倍;d—E-PEDOT 薄膜改性,放大 3000 倍

图 1 未修饰的硫电极和 E-PEDOT 薄膜改性硫电极的 SEM 照片

2.2 电化学性能

为了探索 E-PEDOT 薄膜对 Li-S 电池性能的影响,分别研究了 E-PEDOT 薄膜改性硫电极的循环性能、倍率性能及交流阻抗。

图 2 为硫电极在不同厚度 E-PEDOT 薄膜(薄膜厚度通过电沉积循环次数来控制)改性前后的充放电循环性能曲线。由图 2 可看出,随着 E-PEDOT 沉积厚度的增加,循环稳定性呈现先提高后下降的趋势,但是相比未修饰的硫电极而言,稳定性均有很大提高,这说明 E-PEDOT 薄膜可以有效提高电池的循环稳定性。当 E-PEDOT 薄膜的电沉积循环次数从 100 次增加到 500 次, E-PEDOT 薄膜的厚度不会阻碍锂离子的传输,虽然传输距离有所增加,但是这层原位生长的 E-PEDOT 薄膜包覆可溶性多硫化物的作用仍处于主要作用,因而在这一电沉积循环区间内循环稳定性呈现明显上升趋势;当 E-PEDOT 薄膜达到一定厚度时,对可溶性多硫化物的包覆作用虽然增强了,但是,由于锂离子的传输

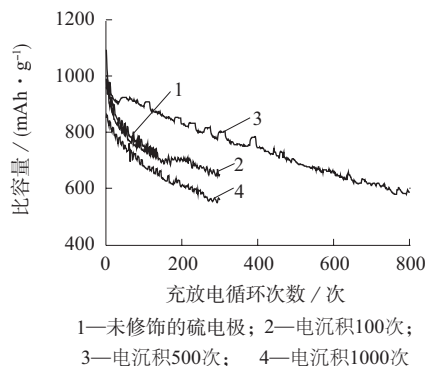
1—未修饰的硫电极; 2—电沉积100次;
3—电沉积500次; 4—电沉积1000次

图 2 不同厚度 E-PEDOT 薄膜改性硫电极的循环性能

速率与传输距离成反比,厚度成为了锂离子传输的主要阻力,因而稳定性有所下降。

对于电沉积 500 次的 E-PEDOT 薄膜,其改性硫电极初始比容量为 955 mAh/g,800 次循环后比容量为 590 mAh/g,保持率在 60% 以上;而未改性硫电极,初始比容量为 1088 mAh/g,100 次循环后比容量快速衰减,仅为初始比容量的 35%。

图 3 为不同厚度 E-PEDOT 薄膜改性硫电极的交流阻抗图。从图 3 可以看出,随着 E-PEDOT 薄膜厚度的增加,电荷传输电阻也不断增加,这与图 2 中电池循环稳定性先增加后下降的趋势一致。因而,将 E-PEDOT 薄膜控制在一定厚度范围内,可以显著提高电池的稳定性。

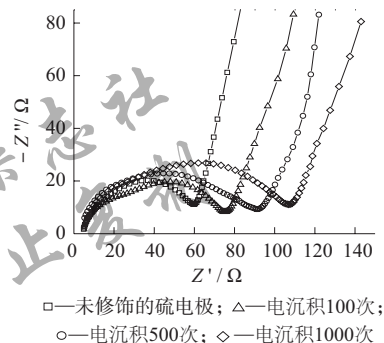


图 3 不同厚度 E-PEDOT 薄膜改性硫电极的交流阻抗图

Li-S 电池在低电流密度下可以保持较高的容量,而在高速充放电过程中,电化学反应的快慢很大程度上取决于锂离子的迁移速率。因此,研究了硫电极在不同电流密度下的放电性能,如图 4 所示。由图 4 可看出,充放电 25 次后, E-PEDOT 薄膜改性的硫电极在电流密度为 3350 mA/g 时,比容量为 560 mAh/g,而低电流密度 (335 mA/g) 下,比容量增加至 1020 mAh/g,接近其初始比容量 1180 mAh/g。而未修饰的硫电极在低电流密度下,比容量仅回升至 935 mAh/g。由图 4 还可看出,不同厚度的 E-PEDOT 薄膜对电池倍率性能基本没

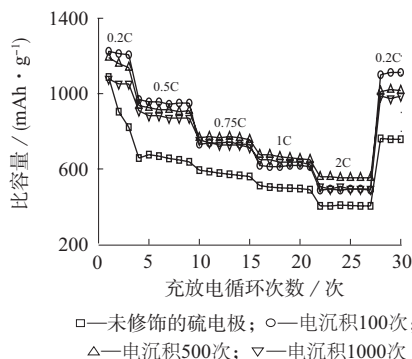
□—未修饰的硫电极; ○—电沉积100次;
△—电沉积500次; ▽—电沉积1000次

图 4 不同厚度 E-PEDOT 薄膜改性硫电极的倍率性能曲线

有影响,但随着薄膜厚度的增加,初始比容量值有下降的趋势,主要是由锂离子的初始迁移速度决定的。

为了更加直观地观察可溶性多硫化物在放电过程中的扩散情况,采用一个透明的玻璃装置来研究,如图5所示。硫电极上单质硫的负载量约为 1.5 mg/cm^2 ,放电过程在室温下完成,放电电流 335 mA/g 。可溶性多硫化物形成在放电容量为 $0 \sim 400 \text{ mAh}$ 的过程中,未改性的硫电极在放电过程中电解液颜色不断快速加深至黄色,这说明可溶性多硫化物明显由硫电极扩散至电解液中。而 E-PEDOT 薄膜改性的硫电极在放电深度不断增加的过程中,电解液颜色并无明显变化。这一现象更加直观说明了 E-PEDOT 薄膜可以有效地吸附可溶性多硫化物离子、阻止多硫化物离子扩散进电解液,减少硫活性物质损失的可能性,进而加大 Li-S 电池的循环稳定性。

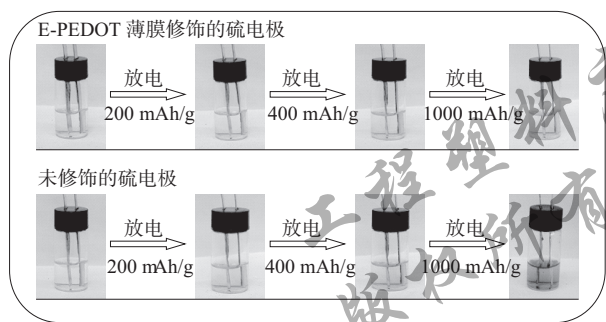


图5 E-PEDOT 薄膜改性前后硫电极放电过程中电解液颜色变化

3 结论

采用电化学方法,在整个硫电极表面原位生长 E-PEDOT 薄膜,研究了不同厚度 E-PEDOT 薄膜对 Li-S 电池性能的影响。结果表明,电沉积循环 500 次, E-PEDOT 薄膜改性硫电极的电池循环稳定性得到了显著的提高,测试电流密度为 900 mA/g 时,电池每个循环的容量损失率仅为 0.047% ;但是薄膜过厚也会面临电荷传输内阻增加的问题。这种沉积 E-PEDOT 薄膜的电化学方法主要具有以下 3 个优势:(1) 方法简单可控性强;(2) 避免“咖啡环效应”, E-PEDOT 薄膜在整个硫电极均匀分布;(3) 有效提高 Li-S 电池的稳定性。

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451:652-657.
- [2] Peramunage D, Licht S. A solid sulfur cathode for aqueous batteries [J]. Science, 1993, 261:1 029-1 032.
- [3] Zhang C, Wu H B, Yuan C, et al. Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(38):9 592-9 595.
- [4] Guo B, Ben T, Bi Z, et al. Highly dispersed sulfur in a porous aromatic framework as a cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Communications, 2013, 49(43):4 905-4 907.
- [5] Wei W, Pol V G, Khalil A. Ultrasound assisted design of sulfur / carbon cathodes with partially fluorinated ether electrolytes for highly efficient Li / S batteries[J]. Advanced Materials, 2013, 25(11):1 608-1 615.
- [6] Ye H. Tuning the porous structure of carbon hosts for loading sulfur toward long lifespan cathode materials for Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(22):6 602-6 608.
- [7] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium / sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. Journal of Power Sources, 2013, 231(2):153-162.
- [8] Li Y, Mi R, Li S, et al. Sulfur-nitrogen doped multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(28):16 073-16 080.
- [9] Guo J, Xu Y, Wang C. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Nano Letters, 2011, 11(10):4 288-4 294.
- [10] Li S, Li M, Jiang Y, et al. Sulfur nanocrystals confined in carbon nanotube network as a binder-free electrode for high performance lithium sulfur batteries[J]. Nano Letters, 2014, 14(7):4 044-4 049.
- [11] He M, Yuan L X, Zhang W X, et al. Porous carbon nanotubes improved sulfur composite cathode for lithium-sulfur battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(6):1 641-1 647.
- [12] Miao L X. A high sulfur content composite with core-shell structure as cathode material for Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(38):11 659-11 664.
- [13] Zhang B. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(10):1 531-1 537.
- [14] Scott E, Nazar L F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content[J]. Chemical Communications, 2012, 48(9):1 233-1 235.
- [15] Yang J, Sham T K, Sun A. LiFePO₄-graphene as a superior cathode material for rechargeable lithium batteries: Impact of stacked graphene and unfolded graphene[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(5):1 521-1 528.
- [16] Zheng S, Wen Y, Zhu Y, et al. In situ sulfur reduction and intercalation of graphite oxides for Li-S battery cathodes [J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(16):1 400-1 402.

- butadiene-styrene(ABS) and its alloys[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(1):48-51, 56.
- [5] 罗明华, 周霆, 吴文俊, 等. ABS树脂的增韧研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(8):38-40, 76.
- Luo Minghua, Zhou Ting, Wu Wenjun, et al. Study on the toughening on ABS resin[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(8):38-40, 76.
- [6] 何连成, 王乐, 郑红兵, 等. 板材用ABS树脂改性及其加工应用[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(12):30-33.
- He Lianheng, Wang Yue, Zheng Hongbing, et al. Modification of ABS use of plate and its process application[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):30-33.
- [7] 汪炉林, 焦蓓, 王林, 等. 高耐热阻燃ABS材料制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(11):25-30.
- Wang Lulin, Jiao Qian, Wang Lin, et al. Preparation and properties of high heat resistant and flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11):25-30.
- [8] 张友根. 基于生态环境保护原则的汽车绿色塑料工程的持续科学发展[J]. 塑料工业, 2015, 43(2):1-9.
- Zhang Yougen. Scientific development of car green plastic and engineering based on the principle of ecological environmental protection[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(2):1-9.
- [9] 王力, 韩柏东. 烯烃发泡材料在汽车上的应用[J]. 汽车技术, 2001(1):25-28.
- Wang Li, Han Bodong. The application of olefin foaming material in the car[J]. Automotive Technology, 2001(1):25-28.
- [10] Forest C, Chaumont P, Cassagnau P, et al. Generation of nanocellular foams from ABS terpolymers[J]. European Polymer Journal, 2015, 65:209-220.
- [11] Gandhi A, Asija N, Gaur K K, et al. Ultrasound assisted cyclic solid-state foaming for fabricating ultra-low density porous acrylonitrile-butadiene-styrene foams[J]. Materials Letters, 2013, 94:76-78.
- [12] 虞吉钧, 杨永兵, 岳邦毅, 等. ABS微孔发泡材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(1):12-15.
- Yu Jijun, Yang Yongbing, Yue Bangyi, et al. Study of preparation and properties of microcellular ABS foam[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):12-15.
- [13] 杨永兵, 虞吉钧, 周如东, 等. 模压成型ABS微孔发泡材料的研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(12):116-119.
- Yang Yongbing, Yu Jijun, Zhou Rudong, et al. Research on microcellular ABS foam by compression molding[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(12):116-119.
- [14] 蒋团辉, 刘运锦, 张纯, 等. 注射温度对ABS复合材料发泡行为及力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2015, 43(9):23-28.
- Jiang Tuanhui, Liu Yunjin, Zhang Chun, et al. Influence of injection temperature on the foaming behavior and mechanical properties of ABS composites[J]. Plastic Science and Technology, 2015, 43(9):23-28.
- [15] 龚维, 何力, 高家诚, 等. 聚丙烯微发泡材料发泡助剂实验[J]. 重庆大学学报, 2009, 32(2):181-186.
- Gong Wei, He Li, Gao Jiacheng, et al. Foaming accelerators for polypropylene microcellular foamed plastics[J]. Journal of Chongqing University, 2009, 32(2):181-186.
- [16] 郝明洋, 段焕德, 张纯, 等. 聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的发泡行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2015(10):81-86, 91.
- Hao Mingyang, Duan Huande, Zhang Chun, et al. Foam behavior of polypropylene / organic montmorillonite composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015(10):81-86, 91.
- [17] Gong W, Gao J C, Jiang M, et al. Modeling and characterization of the relationship between cell size and mechanical behavior of microcellular PP / mica composites[J]. International Polymer Processing, 2010, 25(4):270-274.
- (上接第14页)
- [17] Zhou G, Yin L C, Wang D W, et al. Fibrous hybrid of graphene and sulfur nanocrystals for high performance lithium-sulfur batteries[J]. Acs Nano, 2013, 7(6):5367-5375.
- [18] Zhao C, Shen C, Xin F, et al. Prussian blue-derived Fe_2O_3 / sulfur composite cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Materials Letters, 2014, 137:52-55.
- [19] Wei S Z, Li W, Cha J J, et al. Sulphur- TiO_2 yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries[J]. Nature Communications, 2013, 4(4):1331-1336.
- [20] Lee J, Hwang T, Lee Y, et al. Coating of sulfur particles with manganese oxide nanowires as a cathode material in lithium-sulfur batteries[J]. Materials Letters, 2015, 158:132-135.
- [21] Zheng G, Zhang Q, Cha J J, et al. Amphiphilic surface modification of hollow carbon nanofibers for improved cycle life of lithium sulfur batteries[J]. Nano Letters, 2013, 13(3):1265-1270.
- [22] Li W, Zhang Q, Zheng G, et al. Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance[J]. Nano Letters, 2013, 13(11):5534-5540.
- [23] Zhang S S. Role of LiNO_3 in rechargeable lithium / sulfur battery[J]. Electrochimica Acta, 2012, 70(6):344-348.
- [24] Xiong S, Xie K, Hong X, et al. Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium-sulfur batteries[J]. Ionics, 2011, 18(3):249-254.
- [25] Liu Z, Zhang X H, Lee C S. A stable high performance Li-S battery with a polysulfide ion blocking layer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(16):5602-5605.
- [26] Zhong Y J, Liu Z, Zheng X, et al. Rate performance enhanced Li / S batteries with a Li ion conductive gel-binder[J]. Solid State Ionics, 2016, 289(6):23-27.