

DOI: 10.13208/j.electrochem.130427

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 105-109

Artical ID:1006-3471(2014)02-0105-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

碳膜夹层锂硫电池的电化学性能

余劲鹏^{1,2}, 张 明¹, 丁 飞², 唐致远¹, 刘兴江^{1,2*}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国电子科技集团公司第十八研究所化学与物理电源技术国家重点实验室, 天津 300384)

摘要: 选取 Super-P(SP)、KB 或 MWCNTs 导电碳膜夹层, 并置于硫电极与隔膜间组装成扣式锂硫电池. 相关评估结果表明, 碳膜夹层可显著提高锂硫电池循环性能, 硫电极(载硫量为 80%, by mass, 下同)循环 40 周后比容量均在 800 mAh·g⁻¹ 以上. 上述三种碳膜的物理性质有较大差异, 导致相应电池具有不同电性能. KB 碳膜夹层电池呈现较强的电化学极化效应; SP 碳膜夹层电池循环初期可释放出最高的比容量, 而循环稳定性较差; MWCNTs 碳膜可视为较适宜的导电碳夹层材料.

关键词: 锂硫电池; 导电碳膜; 夹层; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

近来 Manthiram 等报道^[1-2], 在锂硫电池正极与隔膜之间添加一层多孔导电碳膜夹层, 能显著改善锂硫电池的电化学性能. 这种结构电池在 0.2C (1C = 1675 mAh·g⁻¹) 倍率下首周放电容量为 1446 mAh·g⁻¹, 循环 50 周以后放电容量仍然高达 962 mAh·g⁻¹. 依据各种测试结果分析, 该类碳膜夹层在电池中不仅可以增强硫电极的电导率, 还可有效抑制多硫化物向负极迁移. 此外, 导电碳膜夹层中的粘结剂, 使碳膜有良好的柔韧性, 且具有一定机械强度. 这样, 即使硫或硫化物在碳膜中析出, 仍可保障碳膜夹层结构不至于崩溃, 确保其导电网络的完整性. 因此, 导电碳膜的存在不仅强化了硫电极的电子导电能力, 还为反应提供了更多的反应活性位点. 该设计理念绕开了传统的硫电极内部修饰改性思路, 仅从硫电极外部改性入手, 探索出一条改善锂硫二次电池性能的新途径.

上述文献报道分别采用多壁碳纳米管(MWCNTs)和导电炭黑 BP2000 夹层. 两者均极大提升了电池的电化学性能, 但由于其测试条件没有统一, 不能比较两者的优劣. 本文选择 SP、KB 和 MWCNTs 作为夹层碳源. 前两者均属纳米级圆形颗粒, 孔容量有所差异, 后者则为纤维状结构. 作者试图依据三者之间物理性质的差异, 评估其在锂硫电池中的

作用, 比较出最优碳材料, 以期为择优选取碳膜夹层材料提供依据.

1 实 验

1.1 导电碳膜夹层

将 SP、KB 或 MWCNTs 导电碳和 PTFE 粘结剂分别按 1:1 质量比混合, 加入适量异丙醇搅匀, 用辊压机压制成薄膜(厚度约为 0.2 mm), 经 120 °C 干燥后, 截下圆面积约为 2 cm² 的膜片即可.

1.2 扣式电池组装

将正极材料、SP 和 LA133 水性胶按 8:1:1 质量比混浆, 均匀涂覆于铝箔上烘干. 制得的工作电极与金属锂片负极、Celgard2400 聚丙烯微孔隔膜和 1 mol·L⁻¹ LiTFSI 和 0.4 mol·L⁻¹ LiNO₃ 的 DME/DOL (1:1, by volume) 电解液, 在充满高纯氩气氛的手套箱中组装成 2430 型扣式电池. 其中, 将上述碳膜置于硫电极与隔膜之间, 组装成有碳膜夹层结构的锂硫扣式电池. 此外, 还组装了无碳膜夹层的和无硝酸锂添加剂的扣式电池.

1.3 材料表征和电化学性能测试

使用 QUADRASORB SI 型全自动比表面和孔径分析仪(美国康塔仪器)测试材料的颗粒孔径特征和比表面积. 使用 XL30 型扫描电镜(荷兰 Philips)观察样品的微观形貌, 工作电压 5.0 V. 由

收稿日期: 2013-04-27, 修订日期: 2013-07-04 * 通讯作者, Tel: 13920658585, E-mail: xjliu@nklps.org

中国电子科技集团公司第十八研究所化学与物理电源技术国家重点实验室基金项目(No. 9140C160203120C16074)资助

D41-11D/ZM 型微控四探针测试仪(北京七星华创电子)测定导电碳膜方块电阻. 使用 1400 型电化学测试工作站(美国 Solartron)测试交流阻抗, Multi-StatData 软件进行控制数据采集. 测试温度: 室温, 测试电压: 开路, 交流电振幅 5 mV, 频率范围 0.1 ~ 100 kHz. 使用 CT2001A 型恒电流充放电仪(武汉蓝电)测试扣式电池恒流充放电曲线, 电压范围 1.7 ~ 2.5 V, 电流密度 100 mA·g⁻¹.

2 结果与讨论

图 1 示出了三种导电碳材料的氮气吸脱附等温线. 据 IUPAC 规定, 不同吸附等温线形状有着不同的吸附机理. 图 1 中所有材料的测试结果都分别展现出第一类和第二类等温线的组合^[3]. KB 和 MWCNTs 材料在平衡相对压力 $P/P_0 < 0.1$ 时均有一定吸附量, 表明两者颗粒都有微孔^[4], 而 SP 材料在该区域的吸附量接近于 0 cm³·g⁻¹, 可视为无孔型碳材料. KB 和 MWCNTs 材料在平衡相对压力 $P/P_0 > 0.9$ 时吸附量迅速上升, 这可能是微孔间缝隙的大孔吸附. 此外, 在平衡相对压力 $P/P_0 = 0.1 \sim 0.9$ 区域的 KB 吸附曲线斜率较陡峭, 说明该颗粒存在一定的介孔. 表 1 中给出 KB 和 MWCNTs 材

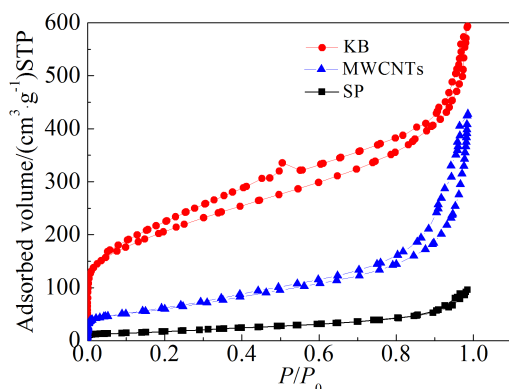


图 1 不同导电碳粉末样品的吸附等温线

Fig. 1 Nitrogen adsorption isotherms of different conductive carbon powders

表 1 三种导电碳材料粉末的比表面积 (25 °C, 2000 1/S 剪切力)

Tab. 1 Specific surface areas of the three kinds of conductive carbon powders (25 °C, 2000 1/S of shear force)

Carbon powders	SP	KB	MWCNTs
Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	59.316	422.551	203.481

料的比表面积分别为 422.551 m²·g⁻¹ 和 203.481 m²·g⁻¹, 而 SP 的仅为 59.316 m²·g⁻¹. 这个结果与上述碳材料的氮气吸脱附等温线性性质基本一致.

图 2 示出不同放大倍率下三种碳膜的 SEM 照片. 从照片可以看出, 三种碳膜表面都有明显的缝隙, 这保障了电解液有较好的膜渗透性; SP 和 KB 颗粒尺寸均在 100 nm 以下, 两者相差不大; 而纳米纤维状 MWCNTs 则互相缠绕在一起, 有利于进一步增强碳膜的结构稳定性. 此外, 导电碳颗粒间散布的粘结剂也能有效阻止颗粒间的团聚现象.

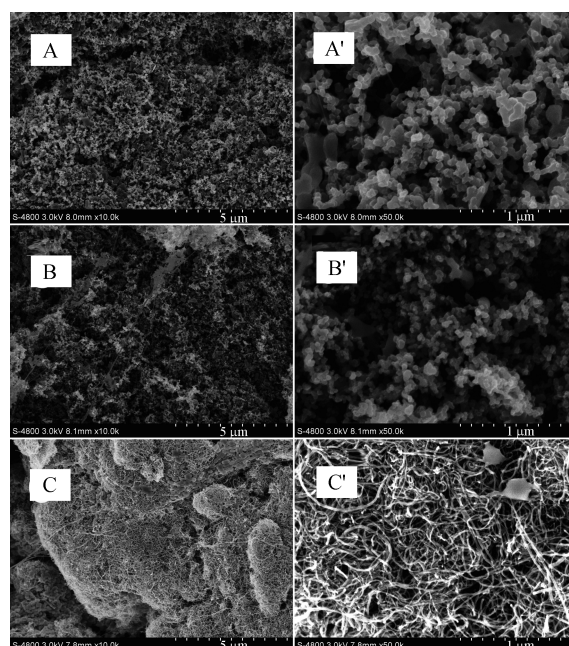


图 2 不同放大倍率下的 SP 膜(A, A')、KB 膜(B, B')和 MWCNTs 膜(C, C')的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images at low- (A) and high-magnification (A') of SP film, low- (B) and high-magnification (B') of KB film, low- (C) and high-magnification (C') of MWCNTs film

图 3 示出有(a, b, c)、无(d)碳膜夹层锂硫扣式电池的交流阻抗谱图. 谱图中高频区域半圆弧与横坐标的首个交点即电池内阻. 从该图中可以清楚地看到, 含导电碳夹层的电池内阻均要小于无夹层电池的, 这间接证实了导电碳夹层显著改善了硫电极的电子电导率. 高频区半圆弧的直径则反映了电荷传递电阻. 含碳膜夹层电池的谱图, 高频区半圆弧直径明显小于无碳膜夹层的电池. 这说明其硫电极

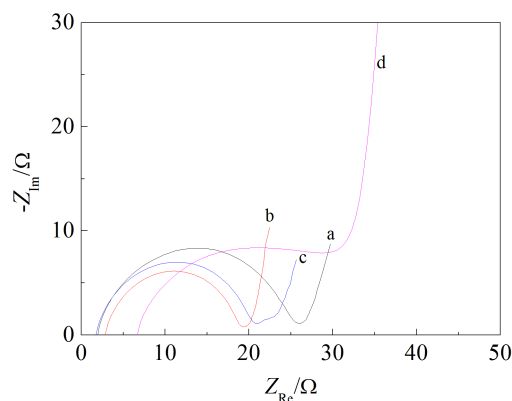


图3 含KB(a)、MWCNTs(b)、SP(c)三种不同夹层的电池和无夹层电池(d)开路交流阻抗图比较(硫电极载硫量80%)

Fig. 3 Comparison in electrochemical impedance spectra of the fresh cells with the KB (a), MWCNTs (b), SP (c) carbon interlayer and without interlayer (d) (80% sulfur loading in the electrode)

的电荷传递电阻明显小于普通单质硫电极的电荷传递电阻,电化学反应速率显著快于后者,这一结果与 Manthiram 课题组报道一致^[1]。

作者采用含硫量为80%的硫电极(不包括集流体),分别装配了含有不同导电碳膜夹层的扣式电池。在1.7~2.5 V之间,以 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度进行充放电。电池循环至第4周的放电曲线如图4所示。从图4中可看出,具有SP膜夹层的电池,单质硫电极的第一放电平台始于2.35 V,但下降很快,第二平台位于2.09 V,且曲线十分平稳,放电容量达 $1041.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;含MWCNTs和KB碳膜夹层的电池,首个放电平台形状与SP碳膜夹层电池相似,其第二放电平台则更倾斜,电化学极化逐渐增强,放电容量也逐渐降低。图5显示,这三种碳膜夹层电池在循环4周后,其性能基本保持稳定;循环至40周时,各放电容量依然保持在 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。其中SP碳膜夹层的电池初期放电容量最高,15周后略有衰减,循环性能略逊于另两种碳膜夹层电池。这似乎表明,经过一定的循环次数后,电池中的SP膜夹层的阻挡作用受到了一定的削弱。综上所述,MWCNTs膜更适宜作为锂硫电池的夹层。而若无导电碳膜夹层,电池即使 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流放电,其放电比容量仍极低。

对于图4中含有MWCNTs和KB膜夹层电

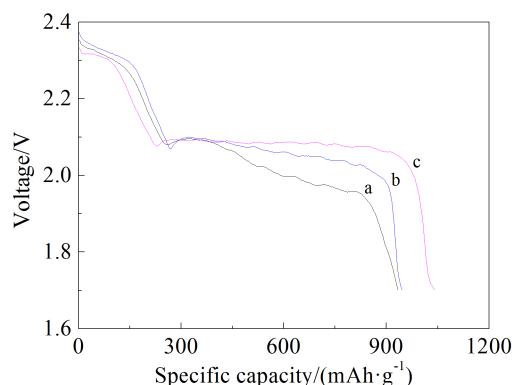


图4 含KB(a)、MWCNTs(b)和SP(c)三种碳膜夹层电池的第四周放电曲线(硫电极载硫量80%)

Fig. 4 The fourth charge-discharge profiles of the Li-S cells with the KB (a), MWCNTs (b) and SP (c) carbon interlayer respectively (80% sulfur loading in the electrode)

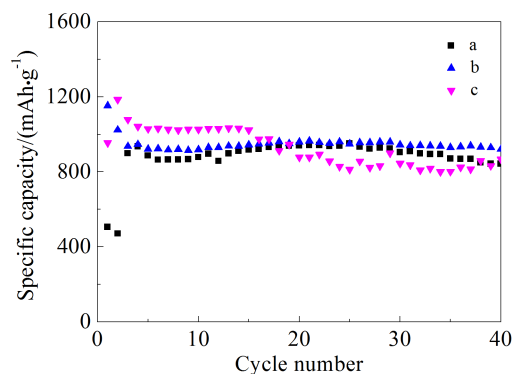


图5 含KB(a)、MWCNTs(b)和SP(c)三种碳膜夹层电池的循环寿命曲线(硫电极载硫量80%)

Fig. 5 Cycling performances of the Li-S cells with the KB (a), MWCNTs (b) and SP (c) carbon interlayer (80% sulfur loading in the electrode)

池,其放电曲线表现出较强电化学极化的原因是不是因为它们的电阻较大所导致?表2给出了三种导电碳膜的方块电阻值。SP、KB和MWCNTs三种干燥碳膜平均膜厚依次为0.195 mm、0.246 mm和0.352 mm。依据方块电阻和膜厚相乘的数值^[5],大致可判断三种碳膜电阻率大小排序 $\text{SP} > \text{KB} > \text{MWCNTs}$ 。若电池的电化学性能对碳夹层电阻率敏感的话,则三种电池放电曲线的极化效应也应如此。这与图4的结果并不相符,说明电池放电曲线

表 2 三种导电碳膜的电性质

Tab. 2 Electrical properties measured for the three kinds of conductive carbon films

Carbon film	SP	KB	MWCNTs
Average sheet resistance/ $(\Omega \cdot \square^{-1})$	33.375	19.831	8.017
Average film thickness/mm	0.195	0.246	0.352
Average resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	0.651	0.488	0.282

的极化效应并不主要取决于碳膜导电能力. 那么是否是随着碳膜中碳颗粒比表面积增大, 提高了该处电解液的粘度, 显著降低了离子的迁移速率所致? 作者改变硫电极的碳硫组分, 使正极材料、SP 和 LA133 水性胶的质量比为 6:3:1, 强化电极的导电能力. 图 6 示出上述三种碳膜夹层电池的首周放电比容量均超过 $1600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且循环性能较好. 循环至第 4 周, 含 SP 碳膜夹层的电池比容量高达 $1347 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且三者放电曲线的形状相近, 无明显电化学极化效应 (见图 7). 因此, 图 4 中三种碳膜夹层电池放电曲线具有明显差异的原因仍需探究.

图 8 比较了硝酸锂添加剂对含 MWCNTs 碳膜夹层电池电化学性能的影响. 从图 8 看出, 电解液无 LiNO_3 添加剂时, 电池在充电曲线 2.36 V 处呈现一长平台, 表现出较强的“穿梭效应”. 尽管其库仑效率较低, 但并不明显影响其后的循环性能 (见图 9). 当有副反应发生, 足量的硫仍可保障其放电容量. 总之, 即使有碳膜夹层的锂硫电池也必

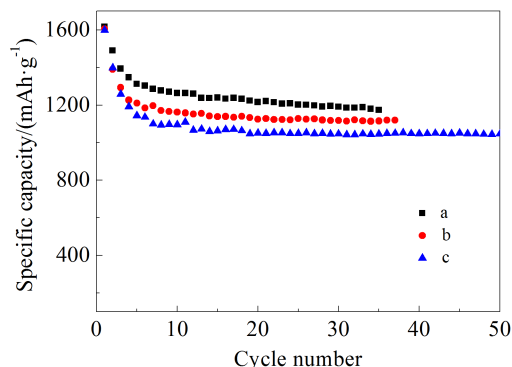


图 6 含 SP(a)、KB(b)和 MWCNTs(c)三种碳膜夹层电池的循环寿命曲线 (硫电极载硫量 60%)

Fig. 6 Cycling performances of the Li-S cells containing the SP (a), KB (b) and MWCNTs (c) carbon interlayer (60% sulfur loading in the electrode)

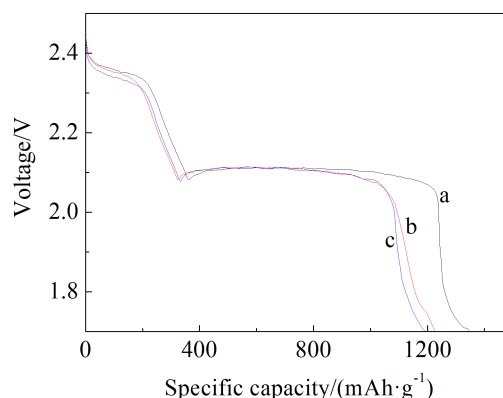


图 7 含 SP(a)、KB(b)和 MWCNTs(c)三种碳膜夹层电池的第四周放电曲线 (硫电极载硫量为 60%)

Fig. 7 The fourth charge-discharge profiles of the Li-S cells containing the SP (a), KB (b) and MWCNTs (c) carbon interlayer (60% sulfur loading in the electrode)

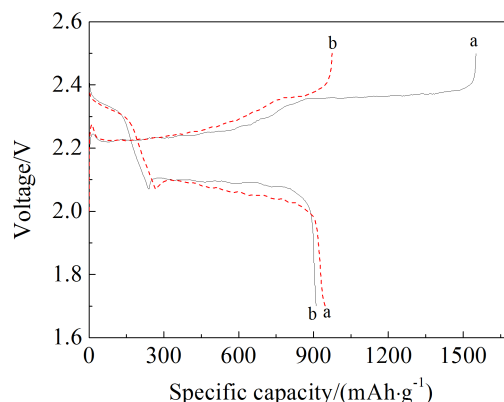


图 8 含 MWCNTs 碳夹层锂硫扣式电池在不同电解液中的充放电曲线

a. 无 LiNO_3 ; b. 含 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ 添加剂 (硫电极载硫量为 80%)Fig. 8 Typical charge-discharge profiles of the Li-S cell with MWCNTs interlayer in different electrolytes a. without LiNO_3 ; b. with $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiNO}_3$ additive (80% sulfur loading in the electrode)

须采取有效措施以提高电池循环的库仑效率.

3 结 论

在锂硫电池中引入三种碳膜夹层, 均能有效降低电池内阻, 提高硫电极中单质硫的利用率. 80% 载硫量时, 夹层电池中的硫电极依然能呈现出优良的电化学性能. KB 碳膜夹层电池在循环过程中显

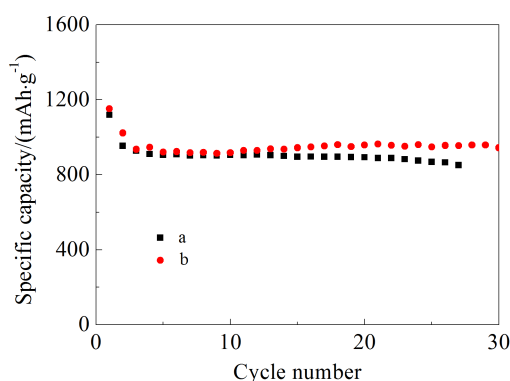


图9 含MWCNTs夹层锂硫扣式电池在不同电解液中的循环寿命曲线

a. 无 LiNO_3 ; b. 含 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ 添加剂(硫电极载硫量80%)

Fig. 9 Cycling performance of the Li-S cell with MWCNTs interlayer in different electrolytes

a. without LiNO_3 ; b. with $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiNO}_3$ additive (80% sulfur loading in the electrode)

示最强电化学极化效应;而SP碳膜夹层电池循环初期释放出最高的比容量,但循环稳定性较差;MWCNTs碳膜可视为较为适宜的锂硫电池夹层材

料。从实用角度考虑还需降低碳膜夹层厚度,并尝试构筑颗粒状SP与纤维状MWCNTs的混合碳膜,以期提高锂硫电池的综合性能。

总之,提高硫电极表层的导电能力可能是一种较为有效改善锂硫电池性能的技术途径。

参考文献(References):

- [1] Su Y S, Manthiram A. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium-sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer[J]. Chemical Communications, 2012, 48(70): 8817-8819.
- [2] Su Y S, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer[J]. Nature Communications, 2012, 3: Article number 1166.
- [3] Pognon G, Brousse T, Belanger D. Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors[J]. Carbon, 2011, 49(4): 1340-1348.
- [4] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered ordered organic-inorganic nanocomposite materials[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3169-3183.
- [5] Yang D R(杨德仁). Test and analysis of semiconductor materials (半导体材料测试与分析)[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2010: 11.

Effects of Carbon Interlayer on Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Cell

YU Jin-peng^{1,2}, ZHANG Ming¹, DING Fei², TANG Zhi-yuan¹, LIU Xing-jiang^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineer and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Science and Technology on Power Sources Laboratory, Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300384, China)

Abstract: Three kinds of conductive carbon films were prepared with Super-P (SP), KB and MWCNTs, and then the as-prepared carbon films were applied as an interlayer between a sulfur electrode and a separator for constructing a coin-type lithium-sulfur (Li-S) cell, respectively. The assessment results show that all the cells delivered the reversible capacities higher than $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 40 cycles when the sulfur loading was up to 80% (by mass) in the sulfur electrode. Due to significant differences of physical properties among the carbon materials, the cell with a KB interlayer exhibited higher electrochemical polarization; the cycling performance of the cell with a SP interlayer was poorer than that of the other cells, although the discharge capacity was the highest in the initial cycles; MWCNTs film was the best choice as an interlayer in the Li-S cells.

Key words: lithium-sulfur batteries; conductive carbon film; interlayer; electrochemical performance