

离子液体对硫-超导炭黑复合材料电化学性能的影响

张波, 陈思婷, 高学平*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 以热处理方法由单质硫与超导炭黑制备硫含量为59%的硫-超导炭黑复合材料. X射线衍射、扫描电镜测试表明, 单质硫均匀地分散在高比表面积的超导炭黑中. 如于电解液中添加室温离子液体, 则可有效减弱复合材料中多硫化物在电解液的穿梭效应, 提高硫复合材料的电化学性能. 充放电测试表明, 该硫-超导炭黑复合材料在含有离子液体的电解液中循环50周后, 容量仍保持483.6 mAh/g.

关键词: 锂硫电池; 超导炭黑; 复合材料; 离子液体

中图分类号: O484

文献标识码: A

作为可充锂/硫电池正极材料的硫, 其理论比容量为1675 mAh/g, 理论比能量为2600 Wh/kg, 况且由于低成本和环境优势而具有很好的发展前途^[1-2]. 但在有机电解质中, 硫电极也存在一些不容忽视的问题^[2-5]. 比如单质硫的绝缘性, 这就需要与其它导电物质相复合, 而且电极反应生成的中间产物—多硫化物又会溶解在有机电解质中, 进而传输到锂负极, 生成低阶多硫化物, 然后再扩散回到硫正极, 如此又会引起锂电极的严重腐蚀, 破坏并使硫电极活性物质利用率降低, 电池的循环性能变差^[5-8]. 对此, 研究者们做了很多努力和尝试, 包括选择合适的电解液^[8-9], 制备硫-导电聚合物复合材料^[10]或硫-碳复合材料等等^[9, 11-14]. 早先的研究应用了热处理的方法将单质硫与导电剂乙炔黑复合, 制备出硫-乙炔黑复合材料. 其中, 以含硫37%的复合材料具有良好的循环性能^[14]. 可惜普通乙炔黑的比表面积只有65.1 m²/g, 以致它的单质硫负载量较低. 而目前工业中用于抗静电的超导炭黑, 不仅具有独特的形态和高的比表面积(约1400 m²/g), 且同普通的导电炭黑相比, 仅仅需要后者的1/3用量, 就可以获得较好的导电性能. 为了提高单质硫的负载量, 本文据此采用具有高比表面积的超导炭黑与单质硫复合, 制备了硫负载量为59%的硫-超导炭黑复合材料. 同时, 考

虑到室温离子液体具有不易燃、不挥发、电化学窗口宽和热稳定性高等诸多优点, 尝试在1 mol·L⁻¹ LiN(CF₃SO₂)₂ (DOL: DME = 1: 1, by Vol., 下同) 电解液中添加50%的N-甲基-N-丙基哌啶-TFSI室温离子液体, 期望借助它更好抑制多硫化物的溶解, 并据此研究了硫-超导炭黑复合材料在含有离子液体的电解液中的电化学性能.

1 实验

1.1 硫-超导炭黑复合材料的制备与表征

称取0.1 g 超导炭黑(卡博特, EC600-JD)和0.5 g 升华硫(天津福晨化学), 在研钵中研磨均匀, 然后将混合物放入充满氩气的反应釜中. 149 °C下加热6 h, 接着升温至300 °C保持2.5 h. 所得样品(复合材料)硫含量由加热前后质量变化计算为59%. 材料的物相分析和结构测定使用X射线衍射仪(XRD, X-ray Diffraction, 理学D/max-2500). 扫描电镜(SEM, 日立S-3500N)观察样品表面形貌.

1.2 电极的制备和电化学测试

将硫-超导炭黑复合材料和聚四氟乙烯(PTFE)按照质量比90: 10混合均匀. 滴加少量乙醇并搅拌30 min成浆状, 压制成膜, 冲成0.5 cm²电极片, 在50 °C下干燥24 h.

模拟电池在手套箱中装配,电解液为添加 50% N-甲基-N-丙基哌啶-TFSI 室温离子液体(上海成捷)的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DOL: DME = 1: 1) (苏州福禄)的混合溶液. 充放电测试使用 LAND CT-2001A 测试系统(武汉),充放电电流密度为 50 mA/g ,电位区间 $1.0\sim 2.8\text{ V}$. 交流阻抗测试使用 Zahner IM6ex 电化学工作站,频率范围 $100\text{ kHz}\sim 100\text{ mHz}$,扰动幅度 5 mV .

2 结果与讨论

图 1 是单质硫、超导炭黑和由热处理方法制备的复合材料的 XRD 图谱. 图中在 25° 附近出现宽化的衍射峰表明超导炭黑是无定形结构的,而单质硫尖锐的衍射峰表明它有良好的结晶状态. 对硫-超导电炭黑复合材料,则硫的尖锐衍射峰消失了,只存在一个宽化的衍射峰,表明此时硫以无定型或微晶形式均匀地分散在复合材料中. 图 2 是超导炭黑的 SEM 照片. 如图所示,由于超导炭黑具有 $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面积,因而显示出更加发达的链支结构,较之普通乙炔炭黑能够吸附更多的单质硫,明显提高硫的负载量.

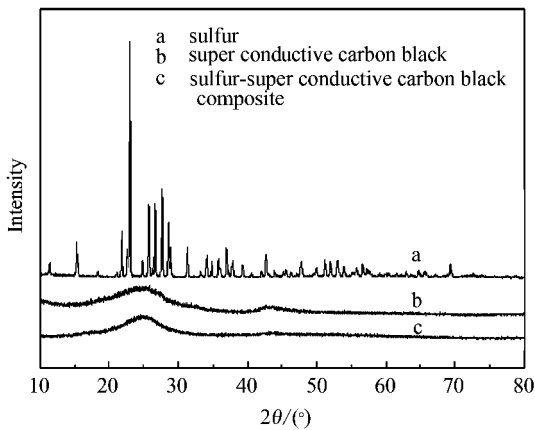


图 1 单质硫(a)、超导炭黑(b)和硫-超导炭黑复合材料(c)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the sulfur (a), super conductive carbon black (b) and sulfur-super conductive carbon black composite (c)

图 3 是硫-超导炭黑复合材料在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DOL: DME = 1: 1) 电解液中和添加了 50% N-甲基-N-丙基哌啶-TFSI 室温离子液体的电解液中的初始充放电曲线. 由图可知,硫复合电极于两种电解液中都在 2.1 V 和 1.6 V 处出现两个主要的放电平台,并在 2.3 V 处有一个小的放

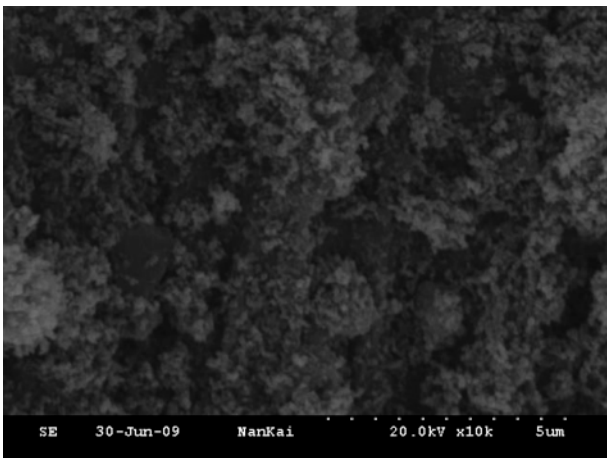


图 2 超导炭黑的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the super conductive carbon black

电平台. 硫复合电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DOL: DME = 1: 1) 电解液中的充电平台位于 2.3 V 处,由于多硫化物在电解液中的溶解,即使使用高比表面积的超导炭黑,也很难消除它(多硫化物)的穿梭效应,致使充电电位始终维持在 2.3 V ,而不能到达截止电位值 2.8 V ,从而限制了硫的后续氧化还原反应之进行. 在含有室温离子液体的混合电解液中,最明显的变化是充电电位可以达到截止电位 2.8 V ,且其放电比容量为 1224.8 mAh/g ,充电平台同样位于 2.3 V . 显然,添加离子液体的确能够有效减弱多硫化物在电解液中的穿梭效应.

图 4 给出硫负载量为 59% 的硫-超导炭黑复

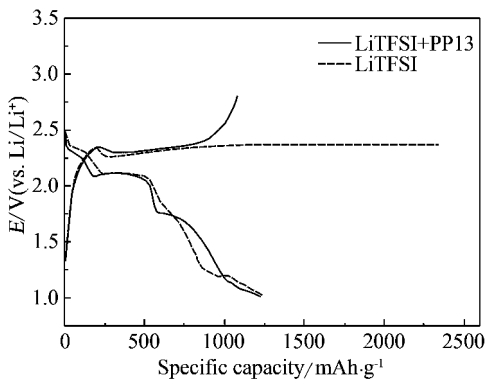


图 3 硫-超导炭黑复合材料在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DOL: DME) (1: 1) 电解液和添加 50% N-甲基-N-丙基哌啶 (PP13)-TFSI 室温离子液体的电解液中的初始充放电曲线

Fig. 3 Initial discharge-charge curves of the sulfur-super conductive carbon black composite in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DOL: DME) (1: 1) electrolyte and electrolyte mixed with ionic liquid

合材料在含有 50% N-甲基-N-丙基哌啶-TFSI 室温离子液体的电解液中的循环性能变化. 如图,该复合材料电极的初始放电容量达到了 1224.8 mAh/g,循环 10 周后,放电容量逐渐稳定在 540 mAh/g 左右,循环 50 周后,容量仍然保持在 483.6 mAh/g. 此后每周循环的容量损失平均仅为 1.5 mAh/g. 由此可见,上述复合材料在含有室温离子液体的电解液中,同样表现出良好的循环性能.

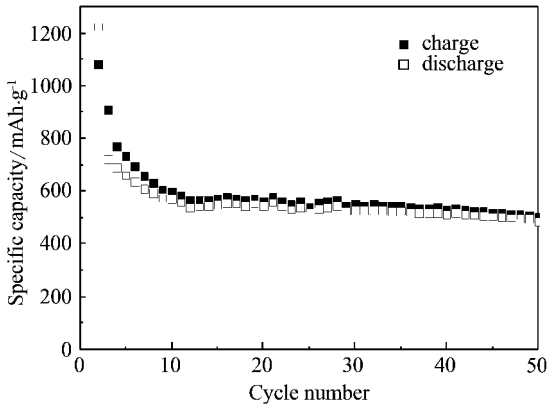


图 4 硫-超导炭黑复合材料在添加 50% 离子液体的混合电解液中的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of the sulfur-super conductive carbon black composite in electrolyte mixed with ionic liquid

图 5 是硫-超导炭黑复合材料在未添加和添加离子液体的电解液中的交流阻抗谱. 如图,阻抗谱线由一个典型的半圆和一条直线构成,高频区半圆表征电荷的转移电阻,低频区直线决定于离子扩散阻抗. 由图可知,添加了离子液体后,复合材料的电荷转移电阻有所降低. 对应的等效电路由溶液电阻(R_s)、电荷转移电阻(R_{ct})、Warburg 阻抗(W_1)和常相位元件(CPE)组成. 相关参数根据谱图拟合后,发现电荷转移电阻(R_{ct})由 46.6 Ω 降到 40.52 Ω ,Warburg 阻抗由 0.067 Ω 降到 0.035 Ω . 这表明,在电解液中加入离子液体后可以降低电极界面电荷转移电阻和增加电解液在复合材料纳米孔中的润湿程度,从而有效提高硫复合电极的电化学性能.

3 结 论

由热处理法制备的硫负载量为 59% 的硫-超导炭黑复合材料在含有 50% 的室温离子液体的电解液中,表现出良好的电化学性能,其初始放

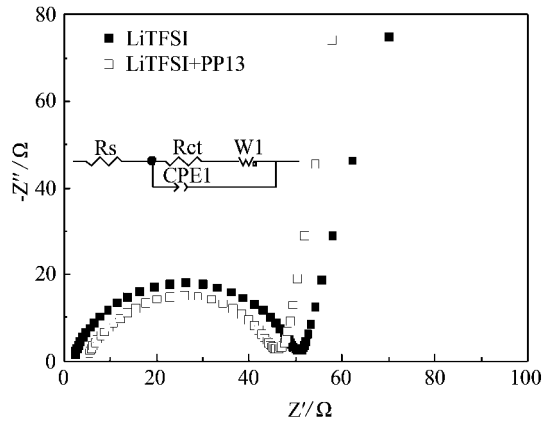


图 5 硫-超导炭黑复合材料在未添加和添加了离子液体的电解液中放电前的交流阻抗谱

Fig. 5 Impedance spectra of the sulfur-super conductive carbon black composite in electrolyte before discharge

容量达到了 1224.8 mAh/g,循环 50 周后,放电容量仍保持在 483.6 mAh/g. 采用超导炭黑作导电剂负载硫并于电解液中添加离子液体,即可有效地减弱多硫化物在电解液中的穿梭效应,从而提高了硫电极的放电容量和循环性能.

参考文献 (References) :

[1] Jin B, Kim J U, Gu H B. Electrochemical properties of lithium-sulfur batteries [J]. J Power Sources 2003, 117: 148-152.

[2] Peled E, Gorenshstein A, Segal M, et al. Rechargeable lithium-sulfur battery [J]. J Power Sources, 1989, 26: 269-271.

[3] Rauh R D, Abraham K M, Pearson G F, et al. A Lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte [J]. J Electrochem Soc, 1979, 126: 523-527.

[4] Yamin H, Gorenshstein A, Penciner J, et al. Lithium sulfur battery: oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions [J]. J Electrochem Soc, 1988, 135: 1045-1048.

[5] Jung Y J, Kim S. New approaches to improve cycle life characteristics of lithium-sulfur cells [J]. Electrochem Commun 2007, 9: 249-254.

[6] Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. Rechargeable lithium sulfur battery I. Structural change of sulfur cathode during discharge and dcharge [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150: A796-A799.

[7] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151: A1969-A1976.

- [8] Yuan L X ,Feng J K ,Ai X P ,et al. Improved discharge-ability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte [J]. *Electrochem Commun* ,2006 ,8: 610-614.
- [9] 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.
- [10] Wang J L ,Yang J ,Xie J Y ,et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Adv Mater* ,2002 ,14: 963-965.
- [11] 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 Commun* , 2002 ,4: 499-502.
- [12] Zheng W ,Liu Y W ,Hu X G ,et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries [J]. *Electrochim Acta* 2006 ,51:1330-1335.
- [13] Lai C ,Gao X P ,Zhang B ,et al. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites [J]. *J Phys Chem C* ,2009 ,113: 4712-4716.
- [14] Zhang B ,Lai C ,Zhou Z ,et al. Preparation and electrochemical properties of sulfur-acetylene black composites as cathode materials [J]. *Electrochimica Acta* , 2009 ,54: 3708-3713.

Performance of Sulfur-Super Conductive Carbon Black Composite in Electrolyte Mixed with Room Temperature Ionic Liquid

ZHANG Bo , CHEN Si-ting , GAO Xue-ping*

(*Institute of New Energy Material Chemistry ,Nankai University ,Tianjin 300071 ,China*)

Abstract: The sulfur-super conductive carbon black composite was prepared as cathode material of lithium/sulfur battery. The composite was characterized by scanning electron microscopy (SEM) ,X-ray diffraction (XRD) , and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The sulfur composite shows a high discharge capacity and a good cycle performance in electrolyte mixed with 50% of room temperature ionic liquid. In particular ,the discharge capacity of the composite was stabilized at 483.6 mAh/g after 50 cycles.

Key words: lithium sulfur battery ; super conductive carbon black ; composite ; ionic liquid