

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2017.02.006

Co₃O₄ 添加剂对锂硫电池电化学性能的影响

杨蓉, 吕梦妮, 王黎晴, 付欣, 蔡秀琴, 姚秉华

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 采用溶液浸渍法使 Co₃O₄ 与导电炭黑 KS-6 均匀混合, 再与硫形成 Co₃O₄-KS-6/S 复合材料。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、热重(TG)、循环伏安(CV)和恒流充放电测试, 对材料进行分析, 探讨 Co₃O₄ 的添加对电池电化学性能的影响。结果表明: Co₃O₄-KS-6/S 复合材料中 Co₃O₄、S 在 KS-6 中均匀分布, 在 0.1 C 倍率下首次放电比容量可达 1298 mA·h/g, 循环 100 次后容量保持率约为 30.3%, 远高于 KS-6/S 复合材料, 其首次放电比容量为 999 mA·h/g, 循环 100 次后容量保持率约为 25.8%。

关键词: Co₃O₄; 溶液浸渍法; 锂硫电池; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2017)02-0159-05

Effects of Co₃O₄ as an additive on electrochemical properties of lithium/sulfur battery

YANG Rong, LÜ Mengni, WANG Liqing, FU Xin, CAI Xiuqin, YAO Binghua

(School of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Cobaltous oxide and electrically conductive carbon black KS-6 were uniformly mixed by the solution-dipping method, with the Co₃O₄-KS-6/S composite cathode material formed. X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), thermogravimetry analysis (TG), cyclic voltammetry (CV) and constant current charge and discharge testing were used as materials analysis to investigate the effect of Co₃O₄ on electrochemical properties of lithium/sulfur battery. The results showed that the Co₃O₄, S were distributed uniformly in the KS-6 of Co₃O₄-KS-6/S composites. The initial discharge capacity is 1298 mA·h/g at 0.1C rate, and after 100 cycles, the capacity retention rate is 30.3%. It is much higher than those of KS-6/S composites, which displayed the initial discharge capacity for 999 mA·h/g at 0.1C rate, and after 100 cycles, the capacity retention rate is 25.8%.

Key words: cobaltous oxide; solution-dipping method; lithium/sulfur battery; electrochemical properties

锂硫电池是由硫作为正极材料、金属锂片作为负极的二次电池,其理论比容量和理论比能量较高,分别为 1672 mA·h/g 和 2600 W·h/kg^[1],被认为是现在最具研究价值和应用前景的高能量锂硫二次电池体系之一。然而,目前锂硫电池仍存在着较多需要解决的问题,如硫正极材料及其放电产物导电性差,穿梭效应导致循环寿命低、活性物质利用率低等^[2,3],这些缺点导致锂硫电池的实际比容量远远小于理论比容量,且循环性能不好,阻碍了其大规模的商业化应用。

针对硫正极材料现在所存在的穿梭效应,众多研究者采取了不同的措施,例如将硫限制在多孔碳^[4,5]、碳纳米管^[6,7]、石墨烯^[8-10]和聚合物^[11,12]的孔道中,限制放电中间产物 Li₂S_x在电解液中的溶解和穿梭。这些材料均可提高电池性能,但是目前碳材料及聚合物制备比较繁琐,价位稍高,不适合大规模产业化应用。引入金属氧化物作为正极材料添加剂成为产业化的研究热点,这是因为纳米金属氧化物具有高比表面积及表面基团,利用其吸附性可以有效抑制硫及其还原产物在电解液中的溶解,提高正

收稿日期: 2016-08-31

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR50350);国家自然科学基金资助项目(21276208);陕西省教育厅自然科学基金专项资助项目(15JK1538);西安理工大学科技创新计划资助项目(2015CX011)

作者简介: 杨蓉,女,教授,博士,研究方向为化学电源。E-mail: yangrong@xaut.edu.cn

极反应的表面积,并对电池的氧化还原反应起到催化作用,其少量添加即可极大地提高电池的循环稳定性^[13-15]。如叶超超^[16]将 Co_3O_4 作为添加剂与单质硫、活性介孔碳混合后用球磨机球磨,所得复合材料经热处理使硫进入介孔碳中,后组装电池,其首次放电比容量可达 $821\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环20次后容量保持率为78.9%,但其仅通过球磨添加, Co_3O_4 在复合材料中分布不够均匀,故本文采用化学法制备在碳材料上均匀分布的 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料,从而利用其吸附 Li_2S_x ,以期提高锂硫电池的循环稳定性等电化学性能。

本文采用溶液浸渍法制备得到 Co_3O_4 -KS-6复合材料,后球磨覆硫,以导电炭黑KS-6作为硫的载体和导电剂,利用 Co_3O_4 防止硫在充放电过程中发生聚集,降低电荷传递自由程,进而提高电极电导率,且 Co_3O_4 具有可吸附多硫化物、可与硫结合生成 CoS_x 等优点^[17-18],能减缓穿梭效应,进而提高电池性能。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、热重(TG)、循环伏安(CV)和恒流充放电测试,对材料进行分析,研究 Co_3O_4 作为硫正极添加剂对电池性能的影响。

1 实验方法

1.1 溶液浸渍法制备得到 Co_3O_4 -KS-6复合材料

将 $0.18\text{ g Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 超声溶于 5 ml 去离子水中,得粉红色透明溶液,称取 0.5 g KS-6 加入上述溶液中去,调成浆状,磁力搅拌 24 h ,使 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和KS-6分布均匀,然后 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,最后在管式炉中,氮气保护下 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 5 h ,得到 Co_3O_4 -KS-6复合材料。作为对比,取 $0.18\text{ g Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在管式炉中,氮气保护下 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 5 h 直接得到 Co_3O_4 。

1.2 正极片的制备

将煅烧得到的 Co_3O_4 -KS-6复合材料与硫以 $4:6$ 混合研磨均匀,置于密闭容器中,冲入氩气约 20 min ,以排除里面的空气,避免高温下硫被氧化,并于 $156\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h ,得到所述含有添加剂 Co_3O_4 的锂硫电池正极活性材料 Co_3O_4 -KS-6/S。作为对比,将KS-6与硫以 $4:6$ 混合研磨均匀,后如上热处理得到锂硫电池正极活性材料KS-6/S。

按质量比 $8:1:1$ 的比例称取正极活性材料、KS-6、粘结剂PVDF(聚偏二氟乙烯),以N-甲基吡咯烷酮为溶剂调制均匀浆状,涂布后进行烘干压片,裁片制成正极片。

1.3 电池的组装和测试

以金属锂片作为负极片,电解液为含 $1\text{ wt}\%$ LiNO_3 的 $1\text{ mol/L LiTFSI/DOL-DME}(1:1,\text{V}\%)$,隔膜为Celgard2300,在手套箱中组装成扣式CR2025型电池。

1.4 性能测试

用日本岛津公司生产的XRD-6100型X射线衍射仪对正极材料进行物相分析,扫描步长 0.02 ° ,扫描速度 $10\text{ }^\circ/\text{min}$,在 $10\text{ }^\circ\sim 80\text{ }^\circ$ 之间收集数据。用日本电子株式会社生产的JSM-6700F型电子显微镜,测试电压为 15 kV ,对合成样品的形貌进行了观察,并用其配备的高性能X射线能谱仪进行试样成分分析。用DTG-60AH型差热-热重分析仪,在高纯氮气保护下(气流为 30 mL/min),以 10 K/min 的加热速率对样品进行分析,温度范围为室温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$,用热重分析法(TG)分析合成样品中硫的含量。

用上海辰华公司CHI660d型电化学工作站进行循环伏安测试。循环伏安测试电压扫描范围为 $1.0\sim 3.0\text{ V}$,扫描速率为 0.5 mV/s 。模拟电池充放电实验在新威尔电子有限公司生产的Neware BTS高精度电池测试系统中进行,用 0.1 C 倍率恒电流充放电测试,电压范围 $1.5\sim 3.0\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1是KS-6、S、 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -KS-6/S的XRD图。

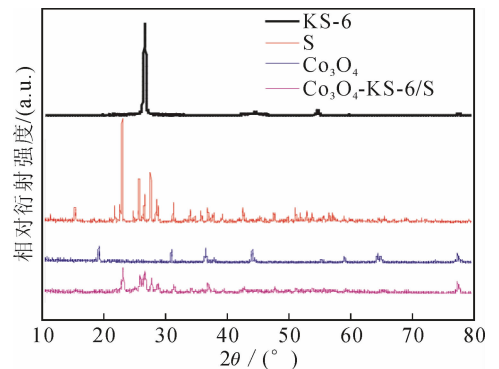


图1 KS-6、S、 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料的XRD图
Fig. 1 XRD patterns of KS-6, sulfur, Co_3O_4 and Co_3O_4 -KS-6/S composites

由图1可知,KS-6在 2θ 为 26.5 ° 处出现碳的特征衍射峰,对应(002)晶面,说明其具有理想石墨有序碳层排列结构;单质硫本身是以晶体结构存在的,在 2θ 为 23.1 ° 、 25.9 ° 、 26.4 ° 、 27.8 ° 、 28.7 ° 、

31.4°、34.2°处出现特征衍射峰, 对应其(222)、(026)、(224)、(117)、(313)、(044)、(137)晶面, 位置与硫(S_8)的标准谱(JCPDS: 74-1465)吻合, 表明单质硫结晶度较高; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 煅烧产物在 2θ 为19.0°、31.3°、36.8°、44.8°、59.3°、65.2°、77.3°处出现特征衍射峰, 对应 Co_3O_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)、(533)晶面, 位置符合 Co_3O_4 的标准谱(JCPDS: 43-1003); 采用溶液浸渍法得到 Co_3O_4 -KS-6, 后与S球磨, 热处理得到

Co_3O_4 -KS-6/S复合材料, 其中KS-6碳的特征峰峰强度变低, 表明其结晶性降低, 热处理后硫大部分分散于KS-6的空隙中, 但仍有一部分以晶态存在, 故存在硫的特征衍射峰, 但峰强度降低, 复合材料中有 Co_3O_4 的特征衍射峰, 证明 Co_3O_4 已被掺入, 其复合材料有利于提高电池的充放电比容量和循环稳定性。

2.2 SEM 和 EDS 分析

图2是 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料的SEM图及C、S、Co元素分布图。

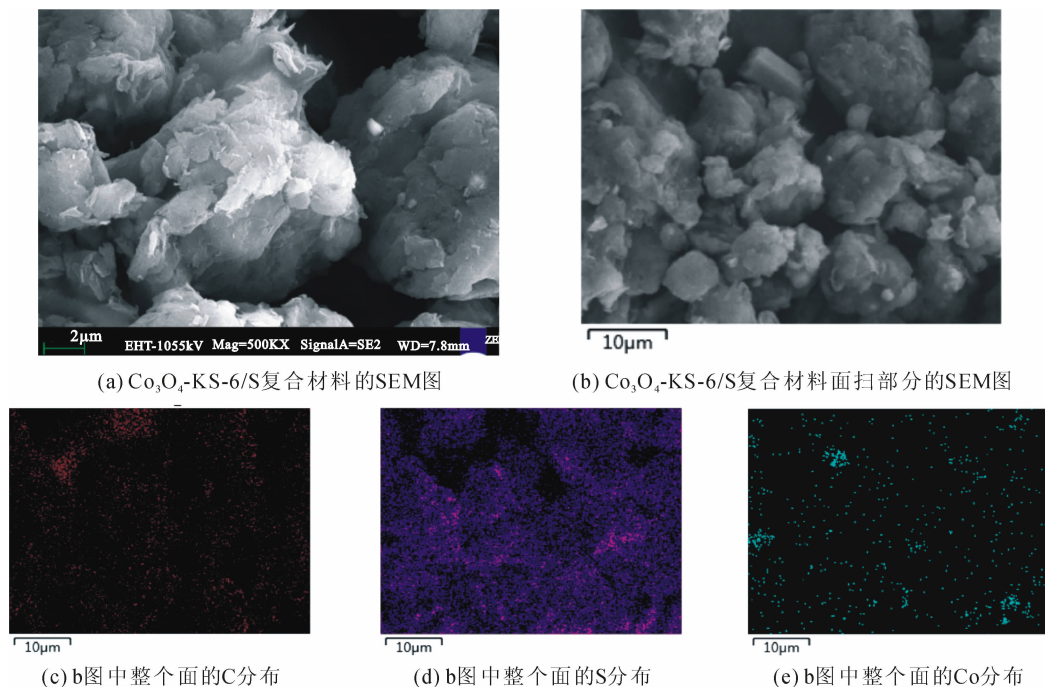


图2 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料的SEM图及C、S、Co元素分布图

Fig. 2 SEM image of Co_3O_4 -KS-6/S composite and distribution of elements C, S and Co

图2(a)为 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料的扫描电镜图, 可看出KS-6呈现片状多层结构, Co_3O_4 和S呈类球形。图2(b)是复合材料面扫选取图。由图2(c)、(d)和(e)可进一步获知, C元素和Co元素在采用溶液浸渍法得到的 Co_3O_4 -KS-6中分布均匀, 同时S在复合物中也显示出良好的分散性。其中KS-6为导电剂, 可提高复合材料电子电导率, Co_3O_4 的存在可防止硫在充放电过程中发生聚集, 降低电荷传递自由程, 进而提高电极电导率, 并且, Co_3O_4 可吸附放电中间产生的多硫化物、与硫结合生成 CoS_x ^[17-18], 减缓穿梭效应, 进而提高电池性能。

2.3 热重分析

图3是 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料和硫的热重曲线。由图3可得, 随着温度的逐渐升高, Co_3O_4 -KS-6/S复合材料和硫均从200℃左右开始失重, 380℃左右失重完成, 这是由于硫的损失引起的, 所以材料的重量

损失可以认为是材料的实际硫含量。 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料的实际含硫量为59.4 wt%, 跟球磨法混合时投料比硫含量60 wt%相比稍小, 说明热处理时只损失了极小部分硫。

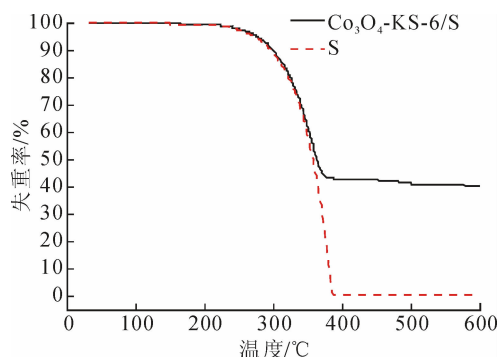


图3 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料和硫的热重曲线

Fig. 3 TG curves of the Co_3O_4 -KS-6/S composites and sulfur

2.4 电化学性能分析

图4是 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料与KS-6/S复合材料组装的锂硫电池在电压扫描范围为1.0~3.1 V,扫描速率为0.5 mV/s下的循环伏安图。由图4可以看出,硫和锂的反应是一个多步反应过程。正向扫描过程中,在2.35 V以及2.0 V处出现2个还原峰,其中2.35 V的还原峰对应的是硫单质转换为长链多硫化锂($\text{Li}_x\text{S}_n, 4 \leq n < 8$)的过程,2.0 V处对应的是长链多硫化锂进一步还原为短链多硫化锂($\text{Li}_x\text{S}_n, n < 4$)和硫化锂(Li_2S)的过程。负向扫描过程中,在2.45 V左右出现尖锐的氧化峰,对应的是多硫化锂和 Li_2S 氧化生成单质硫的过程^[19]。图4中两条CV曲线出峰位置相同,说明添加 Co_3O_4 不影响锂硫电池的氧化还原峰,其仍具有锂硫电池典型的基本特征。

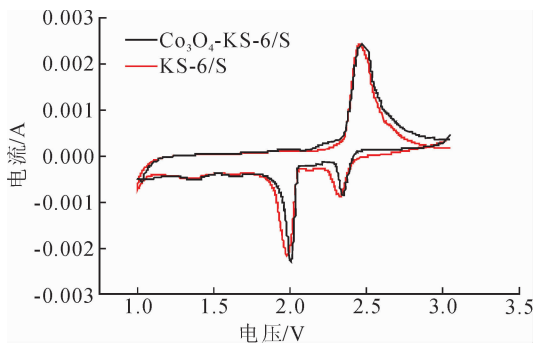


图4 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料与KS-6/S复合材料的循环伏安图

Fig. 4 CV curve of Co_3O_4 -KS-6/S composite and KS-6/S composite

制备的 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料与KS-6/S复合材料在0.1 C倍率、室温下的首次充放电曲线如图5所示。

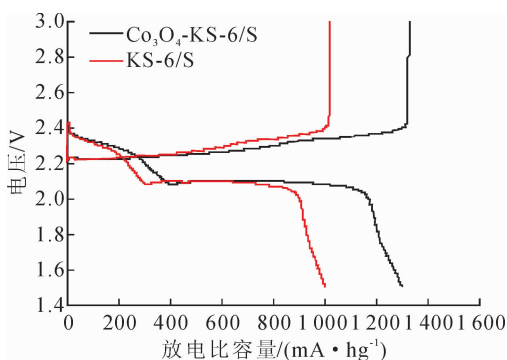


图5 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料与KS-6/S复合材料在0.1 C的首次充放电曲线

Fig. 5 Initial Charge-discharge curves of the cells with Co_3O_4 -KS-6/S and KS-6/S composites at 0.1 C

由图可知,两种材料的首次放电曲线均在2.3 V左右出现一个短放电平台,在2.1 V左右出现一个长而平稳的放电平台,分别对应于多硫化锂和简单硫化锂的生成,说明 Co_3O_4 添加后锂硫电池的首次放电平台不受影响,与CV测试结果一致。 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料首次放电比容量为1298 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,而KS-6/S复合材料首次放电比容量为999 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,证明添加 Co_3O_4 可以显著提高锂硫电池的首次放电比容量,这可能是因为添加 Co_3O_4 后,促进了活性物质硫在复合材料中的均匀分布,活性物质与电解液接触更加充分,硫的利用率得到提高,故而提高了电池的初始放电比容量。

为考察 Co_3O_4 添加对锂硫电池循环稳定性的影响,在室温0.1 C倍率下进行了恒流充放电测试,结果如图6所示。

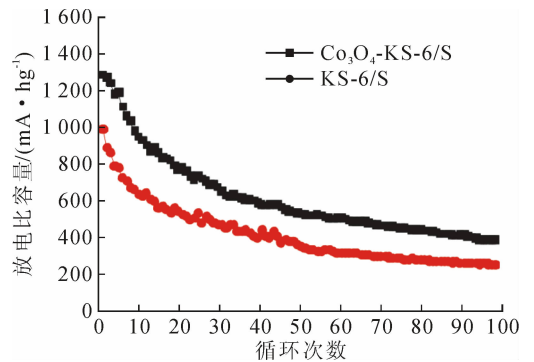


图6 Co_3O_4 -KS-6/S复合材料与KS-6/S复合材料组装的电池在0.1 C下的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of the cells with Co_3O_4 -KS-6/S and KS-6/S composites at 0.1 C

Co_3O_4 -KS-6/S复合材料在0.1 C倍率下首次放电比容量为1298 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,循环100次仍有393 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,容量保持率为30.3%。KS-6/S复合材料循环性能较差,0.1 C倍率下首次放电比容量为999 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,循环100次后为258 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,容量保持率为25.8%。对比可知,添加 Co_3O_4 提高了锂硫电池的循环性能。这说明均匀分布的 Co_3O_4 可以在一定程度上吸附放电中间产物多硫化锂,抑制了多硫化锂在电解液中的溶解和迁移,进而降低穿梭效应对电池性能的影响;抑制充电过程中硫在电极表面的直接沉积和聚集,从而减少“死硫”的产生和增加,因此,电池在循环过程中的容量衰减得到改善,进而电池稳定性得到提高。

3 结论

采用溶液浸渍法制备得到 Co_3O_4 -KS-6复合材料,后球磨覆硫,156 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后得 Co_3O_4 -KS-6/S

复合材料,其中 Co₃O₄、S 在 KS-6 中分布均匀。由充放电测试可得:Co₃O₄-KS-6/S 复合材料在 0.1 C 倍率下首次放电比容量较高,可达 1298 mA·h/g,循环 100 次后仍有 393 mA·h/g,容量保持率约为 30.3%,对比 KS-6/S 复合材料,其首次放电比容量为 999 mA·h/g,循环 100 次后为 258 mA·h/g,容量保持率约为 25.8%。说明添加 Co₃O₄后,Co₃O₄-KS-6/S 复合材料的首次放电比容量及循环性能较 KS-6/S 复合材料有很大提升。

参考文献:

- [1] ZHANG S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231(2): 153-162.
- [2] 刁岩,谢凯,洪晓斌,等. Li-S 电池硫正极性能衰减机理分析及研究现状概述[J]. *化学学报*, 2013, 71(4): 508-518.
DIAO Yan, XIE Kai, HONG Xiaobin, et al. Analysis of the sulfur cathode capacity fading mechanism and review of the latest development for Li-S battery[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71(4): 508-518.
- [3] KIM J W, JOEY D O, PARK D W, et al. Functionalized graphene-based cathode for highly reversible lithium-sulfur batteries [J]. *Chemosuschem*, 2014, 7(5): 1265-1273.
- [4] HU W, ZHANG H, WANG M, et al. Tri-modal mesoporous carbon/sulfur nanocomposite for high performance Li-S battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 322-328.
- [5] LI G, SUN J, HOU W, et al. Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Nature communications*, 2016, 7: 1-9.
- [6] DENG W, HU A, CHEN X, et al. Sulfur-impregnated 3D hierarchical porous nitrogen-doped aligned carbon nanotubes as high-performance cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 322: 138-146.
- [7] GU X, TONG C, WEN B, et al. Ball-milling synthesis of ZnO@sulphur/carbon nanotubes and Ni(OH)₂@sulphur/carbon nanotubes composites for high-performance lithium-sulphur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 196: 369-376.
- [8] ZHANG Q, TAN S, KONG X, et al. Synthesis of sulfur encapsulated 3D graphene sponge driven by micro-pump and its application in Li-S battery[J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(4): 333-339.
- [9] XING L B, XI K, LI Q, et al. Nitrogen, sulfur-co-doped graphene sponge as electroactive carbon interlayer for high-energy and-power lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 22-28.
- [10] JIANG Y, LU M, LING X, et al. One-step hydrothermal synthesis of three-dimensional porous graphene aerogels/sulfur nanocrystals for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 645: 509-516.
- [11] AN Y, WEI P, FAN M, et al. Dual-shell hollow polyaniline/sulfur-core/polyaniline composites improving the capacity and cycle performance of lithium-sulfur batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 375: 215-222.
- [12] AN Y L, SONG W, WEI P, et al. Polyaniline-wrapping hollow sulfur with MCM-41 template and improved capacity and cycling performance of lithium sulfur batteries [J]. *Renewable Energy*, 2016, 99: 289-294.
- [13] YERMUKHAMBETOVA A, BAKENOV Z, ZHANG Y, et al. Examining the effect of nanosized Mg_{0.6}Ni_{0.4}O and Al₂O₃ additives on S/polyaniline cathodes for lithium-sulphur batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 780: 407-415.
- [14] WANG S, YANG Z, ZHANG H, et al. Mesoporous β-MnO₂/sulfur composite as cathode material for Li-S batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 106: 307-311.
- [15] DHARMASENA R, SUMANASEKERA G, JASINSKI J, et al. Use of TiO₂ nano particles in Sulfur electrodes to enhance cyclability of Li-S batteries, March 15-18, 2016[C]. Baltimore: APS, 2016.
- [16] 叶超超,梁兴华,刘于斯,等. 不同比例 Co₃O₄对硫正极材料导电性能的影响[J]. *电源技术*, 2015, 39(8): 1614-1616.
YE Chaochao, LIANG Xinghua, LIU Yusi, et al. Effect of different proportions of Co₃O₄ on electrical properties of sulfur cathode materials [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(8): 1614-1616.
- [17] WANG Y M, WU J J, TANG Y F, et al. Phase-controlled synthesis of cobalt sulfides for lithium Ion Batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012, 4(8): 4246-4250.
- [18] LUO W, XIE Y, WU C Z, et al. Spherical CoS₂@carbon core-shell nanoparticles: one-pot synthesis and Li storage property [J]. *Nanotechnology*. 2008, 19(7): 075602-075607.
- [19] FU Y, SU Y S, MANTHIRAM A. Sulfur-carbon nanocomposite cathodes improved by an amphiphilic block copolymer for high-rate lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6046-6052.