

热丝法制备锂硫电池正极材料

张 行¹,王传新¹,汪建华¹,皮华滨¹,吴雪梅²

(1. 武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074;

2. 江苏省薄膜材料重点实验室,江苏 苏州 215006)

摘 要:采用热丝化学气相沉积(HFCVD)裂解噻吩的方式制备了新型锂电池正极材料,通过 SEM、IR、Raman 和 EDAX 对正极材料的结构和性能进行表征. 结果表明,产物为颗粒状薄膜材料,颗粒的平均大小约为 400 nm,且主要由碳、硫两种元素组成. 通过充放电和循环性能测试对其电化学性能进行了初步考察. 结果表明,在 100 mA/g 的电流密度下,电池的首次放电比容量为 604 mAh/g,15 次循环后电池比容量维持在 336 mAh/g,讨论了放电电压平台低及循环容量衰减的原因.

关键词:热丝化学气相沉积;锂电池;正极材料

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.09.017

0 引 言

由金属锂作为负极,单质硫作为正极的锂硫电池具有很高的理论比能量,在未来的微电子芯片和电动汽车领域具有广阔的应用前景,因此是化学电源领域的重要研究方向^[1]. 然而由于单质硫的电绝缘性及放电产物 Li_2S_n ($n \geq 2$) 易在电解液中溶失等问题,阻碍了其商品化进程^[2]. 为此,人们尝试了多种方法以制备出一种安全有效的正极来克服上述问题. 大量的研究工作集中在单质硫、有机硫化物及多硫代聚合物三大类正极材料上^[3-5]. 然而这些正极的制备方法都有各自的缺点. 如单质硫正极制备过程中导电剂的加入会导致电极的比容量不高;有机硫化物正极工作温度高,快速充放电有较大极化产生;硫代聚合物正极制备工艺繁杂,反应条件要求苛刻等^[6-8].

另外,目前报道的这些正极的制备方法都是先制备正极活性物质,然后将其溶于特定的溶剂中,再加入粘接剂调制成糊状后涂布在金属片集流体上,经长时间真空干燥后才制成待用的正极. 其共同的缺点是工艺复杂、费时、且成本较高. 针对上述技术的不足,本研究采用热丝化学气相沉积(HFCVD)裂解噻吩,在不外加导电剂和粘接剂的前提下,探讨了一步制备锂电池正极的可能性,并初步考察了其电化学性能. 由于该正极材料的制备过程本身也是一个干燥的过程,因而能节省

大量的时间,具有潜在的研究价值.

1 实验部分

1.1 正极的制备

将表面平整的金属铝箔裁剪成直径为 10 mm 的圆片,先用丙酮将其超声洗涤 3 min,然后用蒸馏水超声洗涤 1 min,取出后晾干备用. 沉积前,先将 HFCVD 装置的热丝碳化,然后将处理好的金属铝箔经称重后放入 HFCVD 装置的基片台上(基片台利用循环水冷却),调节基片台高度,使热丝与基体(铝箔)保持适当的距离. 将腔体抽真空,以 Ar 为载气将噻吩携带至反应腔体内. 调节热丝功率和生长气压,使裂解后的活性基团在基体上沉积,一定时间后得到含硫正极薄膜材料. 将制备好的薄膜材料在真空化学气相沉积装置中自然冷却至室温,得到锂电池正极. 具体的沉积参数见表 1.

表 1 正极的沉积参数

Table 1 The deposition parameters of cathode

热丝 功率/W	噻吩 + Ar 流量/ (mL/min)	Ar 流量/ (mL/min)	热丝与 基体的 距离/mm	生长 气压/Pa	生长 时间/h
200	100	30	17	110	5

1.2 正极的表征

正极的表面形貌利用 JSM-5510LV 型扫描电镜观察. 正极活性物质的成分结构采用 Nicolet-Impact 420 傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、激光 Raman 光谱仪(LABRAM-HR)和 JSM-5510LV 型扫描电镜自带

收稿日期:2010-04-26

作者简介:张 行(1985-),男,湖北天门人,硕士研究生. 研究方向:等离子体技术及应用.

指导老师:王传新,男,博士,硕士生导师. 研究方向:低温等离子体技术.

的 EDAX Falcon 能谱仪(EDS)分析表征。

1.3 电化学性能测试

以上述方法制备的极片为正极,金属锂片为负极,以 Celgard2046 型隔膜纸为隔膜,1 mol/L LiCF_3SO_3 的 1,3-二氧戊环 + 二甲氧基乙烷(体积比为 50:50)为电解液,在氩气气氛手套箱中组装电池.在 Land 电池测试系统上进行充放电测试.限制电压为 1.5 ~ 3.0 V,充放电电流密度为 0.2 mA/cm².

2 结果与讨论

2.1 形貌观察

图 1 为正极的 SEM 图.制得的正极材料呈颗粒状薄膜结构,颗粒细小、均匀,平均粒径约为 400 nm,在小部分区域内出现了团簇现象.鉴于这种团聚现象只出现在较小的范围内,因而不会对比表面积造成太大的影响.同时,该正极表面膜层较为疏松,颗粒之间有微小的孔洞.这种结构有利于电解液与正极活性物质的充分接触,增加了电极的反应面积.另外,由于该正极材料直接沉积在集流体上,活性物质与集流体结合紧密,两者间的接触电阻小,电极导电性良好.

图 1 正极的 SEM 图

Fig. 1 The SEM photograph of cathode.

2.2 傅立叶红外光谱分析

图 2 为上述方法制备的正极的 FT-IR 图.在 IR 谱中,619.44 cm⁻¹ 处有一较强的吸收峰,对应 C—S 伸缩振动吸收峰,表明薄膜中含有硫,且主要与碳结合形成碳硫单键.在以噻吩为气源制备的正极材料中没有出现 C=C 以及 C—H 的伸缩振动吸收峰,表明在热丝放电作用下,噻吩发生了电离,含碳基团间的化学键发生了断裂,生成了含硫、碳的活性基团,这些活性基团沉积到金属铝箔基体上形成了碳硫复合材料.由于 C—S 键的键能为 289 kJ/mol,小于 C=S 键的键能,以 C—S 键的形式结合将使得随后放电过程中 Li 与 S 的结合变得更为容易,有利于电极反应.

2.3 Raman 光谱分析

为进一步考察该正极材料的结构,对其进行

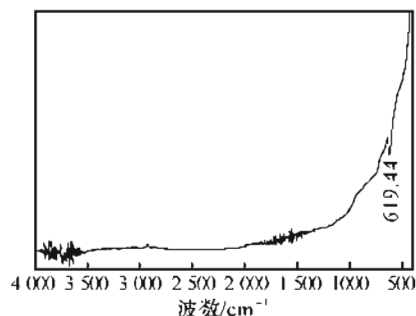


图 2 正极的 IR 光谱

Fig. 2 The Infrared Spectrum of cathode

了 Raman 光谱分析,如图 3 所示.此 Raman 光谱上表征碳结构的峰出现在 1 582 cm⁻¹ 和 1 345 cm⁻¹ 处.而碳材料中 1 580 cm⁻¹ 附近的峰一般被认为是石墨微晶中心部分类似于单晶石墨的 E_{2g} 振动模式,1 360 cm⁻¹ 附近的峰对应石墨微晶边缘的振动,分别称为 G 模式和 D 模式^[9].在活性基团的沉积过程中,石墨微晶边缘碳的振动由于受到了硫原子的影响,使得 1 360 cm⁻¹ 处的峰移至 1 345 cm⁻¹ 处,进一步说明了材料中 C—S 键的存在^[10].由于碳材料中的 G 峰和 D 峰对应的碳结构分别为链状和环状.因此,推测该正极材料是由直链碳和环状碳为骨架,在空间上呈网状结构,绝大多数的硫原子以 C—S 键的形式连接到碳骨架上.这种独特的网状结构能够使硫滞留在正极区,从而有效地阻止充电过程中多硫化物在电解液中的不可逆溶失,降低电解液中多硫化物的含量.在锂硫电池中,当电解液中的多硫化物达到一定含量时,电池中就会发生“穿梭现象”^[11],进而影响其循环性能.由此可见,正极材料的这种网状结构有利于提高电池的循环性能.

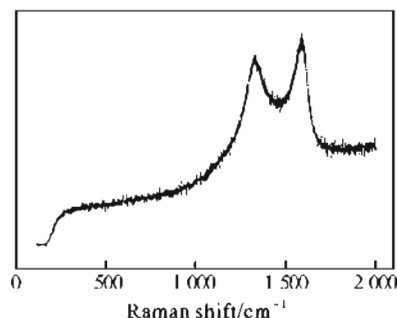


图 3 正极的 Raman 光谱

Fig. 3 The Raman Spectrum of cathode

2.4 EDAX 分析

EDAX Falcon 能谱仪(EDS)分析同样表明制备的正极薄膜材料主要由硫、碳两种元素组成,如图 4 所示.由于膜层较薄,基体铝箔也被检测出来,位于碳和硫之间的那个强峰即为基体铝箔产生.EDAX 检测数据显示,该正极薄膜材料的硫碳

质量百分比约为 1.31: 1. 通过对沉积气压、沉积温度等参数的调整, 可沉积出不同硫碳比的薄膜材料。

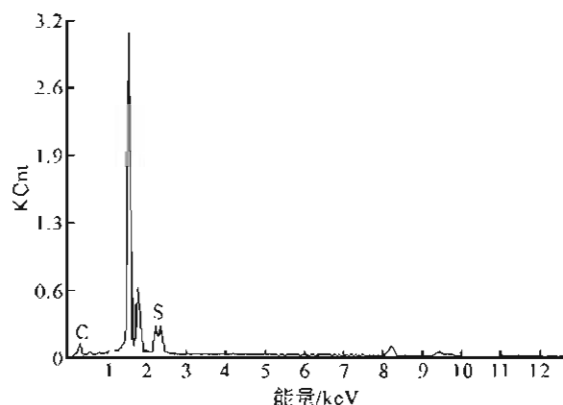


图4 正极的EDAX谱

Fig. 4 The EDAX spectrum of the cathode

2.5 电化学性能测试

为考察该方法制得的正极的性能, 将其与金属锂配合组装成电池, 并在 Land 电池测试系统上进行电化学性能测试, 其首次放电曲线如图 5 所示. 与常见的锂硫电池不同的是, 在 2.1 V 处的放电平台消失, 而在 1.8 V 附近出现一个较长的放电平台, 这与锂离子在某些无定型碳材料中的嵌入曲线相似^[12]. 我们推测该材料的放电过程是由锂离子的嵌入引起的, 只是嵌入电位较无定型碳材料有所提高, 这可能是由于硫原子键合到碳上造成的^[10]. 而 2.1 V 处的放电平台一般被认为是单质硫在接受电子生成一系列链状的 Li_2S_n ($2 < n < 8$) 后, 通过进一步还原生成锂硫化物 (Li_2S_2 , Li_2S) 时形成的. 因此推测该正极材料只含有极少量或者不含有单质硫, 因而在 2.1 V 处没有出现明显的放电平台. 其原因可能是由于沉积温度过高, 单质硫挥发并与碳发生反应形成了 C—S—C 键组成的均一化合物. 通过降低沉积温度, 有望得到高的放电平台. 在 100 mAh/g 的电流密度下, 电池的首次放电比容量为 604 mAh/g, 放电比容量不高可

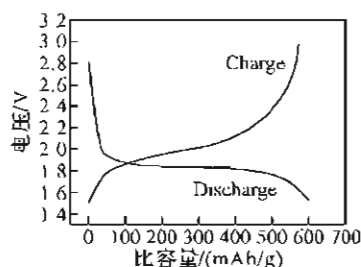


图5 电池的首次放电曲线

Fig. 5 The first discharge curve of the Li-S battery

能是正极材料中硫含量低所致. 如何通过工艺参数的调整以沉积出更高硫含量的薄膜材料, 还有

待进一步研究.

图 6 为电池的前 15 次充放电的循环曲线图. 15 次循环后电池比容量维持在 336 mAh/g, 电池的第二次放电容量与第一次放电容量相比有很大程度的衰减. 其原因可能是由于首次放电后, 有一部分硫离子溶解到电解液, 并扩散至负极与金属锂反应形成表面钝化层, 消耗掉了一部分硫, 从而导致了第二次放电容量大幅度下降. 另外, 从图 6 可以看到, 电池容量第 6 次循环附近还有一次较为明显的下降, 推测其原因可能是由于多次循环后原来只出现在小部分区域的团聚现象严重化, 造成活性物质与基底铝箔脱离, 永久地溶失于电解液中, 出现了类似于负极的“死锂”现象, 造成了电池容量的再次下降. 通过改进沉积方法, 增强薄膜与基底间的附着力, 是改善其循环性能的一种可行途径.

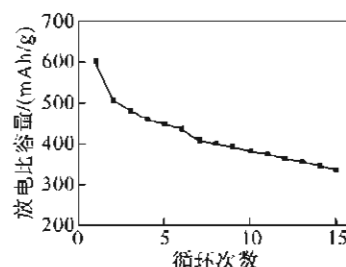


图6 电池的循环性能曲线

Fig. 6 The cycle characteristic of the Li-S battery

3 结 语

首次采用热丝化学气相沉积裂解噻吩的方式一步制备了锂电池正极. 该正极材料的首次放电比容量可达 604 mAh/g, 15 次循环后比容量为 336 mAh/g. 容量衰减较快的原因可能是由于首次充电过程中硫离子在电解液中的溶解以及多次循环后活性物质与集流体铝箔脱离造成的. 通过降低沉积温度, 可提高电池的放电平台. 调整沉积参数以沉积出高硫比例的正极材料, 可获得更高的比容量. 如能改进沉积方式, 获得附着力更为良好的正极薄膜材料, 该方法有望成为制备新型锂电池正极材料的一种有效途径.

参考文献:

- [1] 徐国祥, 其鲁, 闻雷, 等. 新型正极材料三硫代环磷氮烯无机聚合物的合成[J]. 无机化学学报, 2005(11): 1609-1613.
- [2] Yuan L X, Feng J K, Ai X P, et al. Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte [J]. Electrochemistry Communications, 2006(8): 610-614.

-
- [3] Wang J L, Yang J, Xie J Y, et al. Sulfur-carbon nanocomposite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002(4): 499 – 502.
- [4] Jeon B H, Yeon J H, Kim K M, et al. Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109: 89 – 97.
- [5] 李晓林, 李琰, 王维坤, 等. 新型锂电池正极材料多硫化碳的研究 [J]. *北京化工学报*, 2007, 34 (4): 401 – 404.
- [6] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries [J]. *Electrochemical Acta*, 2006, 51: 1330 – 1335.
- [7] Wang J, Chen J, Konstantinov K, et al. Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochemical Acta*, 2006, 51: 4634 – 4638.
- [8] Choi Y J, Kim K W, Ahn H J, et al. Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449: 313 – 316.
- [9] Chang C H, Beyerlein R A, Chan S S. Laser Raman investigations of C—S and its related carbons [J]. *Carbon*, 1984, 22(4/5): 393 – 396.
- [10] 王维坤, 王安邦, 曹高萍. 锂电池正极材料多硫化碳的制备及电化学性能 [J]. *应用化学*, 2005, 22 (4): 367 – 371.
- [11] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Low temperature performance of Li/S batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150: A306 – A311.
- [12] Wu Y P, Fanga S, Jianga Y, et al. Effects of doped sulfur on electrochemical performance of carbon anode [J]. *Power Sources*, 2002, 108: 245 – 249.

The study on a cathode material of lithium battery prepared by the decomposition of thiophene using HFCVD

ZHANG Hang¹, WANG Chuan-xin¹, WANG Jian-hua¹, PI Hua-bin¹, WU Xue-mei²

(1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Soochow University, Suzhou, 215006, China)

Abstract: A novel cathode material of lithium battery was prepared by the decomposition of thiophene using hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD). The structure and morphology of the material were characterized by SEM, IR, RAMAN and EDAX. Results show that asprepared powder was granular materials film and mainly composed of carbon and sulfur. The average size of the particles is about 400 nm. Its electrochemical properties were preliminary studied through the test of the charge-discharge cycle. The result indicated that its initial discharge capacity is up to 624 mAh/g at the current density of 100 mAh/g, after fifteen cycles, the specific capacity remained at 336 mAh/g. The causes of the low discharge voltage plateaus and the fading of the cycling capacity were discussed.

Key words: hot-filament chemical vapor deposition; lithium battery; cathode materials

本文编辑: 龚晓宁