

镍纤维管改善锂硫电池性能

王传新,谢海鸥,汪建华,谢秋实,李天明

(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)

摘 要:为了改善锂硫电池的比容量和循环稳定性等电化学性能,以聚丙烯腈纤维为基体,采用无钼活化化学镀法在其表面镀一层镍,制备得到复合纤维.通过热处理去除复合纤维中的聚丙烯腈,得到氧化镍中空纤维,然后在氢等离子体气氛中对氧化镍中空纤维进行还原制备中空镍纤维管,并以它作为锂硫电池正极材料活性物质的载体,制备含镍纤维管的硫电极来改善锂硫电池的电化学性能.采用扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪表征镍纤维管的表面形貌和成分,结果表明:所制备的纤维管主要是镍,但含有少量的磷,可能是镀液中次磷酸盐中的磷元素被还原,且管径为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$,管壁厚度均匀,约 $0.7\ \mu\text{m}$.采用恒流充放电和交流阻抗谱对含镍纤维管硫电极的电化学性能进行表征,结果表明:添加镍的纤维管能够增强锂硫电池的电化学性能,在充放电电流密度为每平方厘米 $0.2\ \text{mA}$ 的条件下,镍纤维管增强硫电极的首次放电比容量为 $941.6\ \text{mAh/g}$,20 次循环后的放电比容量仍保持在 $593.3\ \text{mAh/g}$,表现出较高的放电比容量和良好的循环稳定性.

关键词:化学镀;中空镍纤维管;锂硫电池;正极材料

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.03.008

0 引 言

当锂与硫完全反应生成 Li_2S 时,以单质硫为正极,金属锂为负极的锂硫电池理论放电比容量为 $1\ 675\ \text{mAh/g}$,其质量比能量为 $2\ 600\ \text{Wh/kg}$ ^[1].除此之外,以单质硫为正极的锂硫电池成本低、环保^[2-3],使得其在手机、笔记本电脑和数码相机等 IT 产业及动力汽车等领域有广阔的应用前景.

但是,单质硫不导电($25\ ^\circ\text{C}$ 时导电率为 $5\times 10^{-30}\ \text{S/cm}$)且电化学活性较低^[4];锂硫电池充放电产物多硫化锂易溶解于电解液,不仅造成活性物质硫的损失,而且使电解液粘度增加而降低离子的迁移速率;此外,溶解在电解液中的部分多硫化物从正极扩散到负极附近,与锂发生自放电反应,导致锂硫电池的放电比容量降低和循环性变差,以上一系列综合因素都会降低硫的利用率,使得锂硫电池的电化学性能恶化^[5],限制其商业化应用.为了解决上述问题,研究人员尝试将多孔碳材料^[6-7]、一维导电碳材料^[8-9]及导电聚合物^[10-11]等与硫复合形成复合电极来改善正极的电化学性能.

本文采用无钼化学镀和氢等离子体还原的方

法制备中空 Ni 纤维管,并以它作为锂硫电池正极活性物质硫的载体.利用 Ni 纤维管优良的导电性能为含硫正极提供良好的导电通道,来提高正极的导电性;中空 Ni 纤维管大的表面积和特有的中空结构能够吸附多硫化物减少多硫化物的溶解,提高正极导电性和硫的利用率,以改善电池的放电比容量及循环稳定性等电化学性能.

1 实 验

1.1 中空 Ni 纤维管的制备

选用主要成分为聚丙烯腈的布纤维作为基体,其纤维的直径为 $10\ \mu\text{m}$,按以下步骤进行中空 Ni 纤维管的制备:

a. 纤维布基体的预处理:将基体置于丙酮中超声处理 5 min,再用体积比为 $1:4$ 的 H_2O_2 和 H_2SO_4 混合溶液对基体进行粗化 2 min,然后用去离子水清洗.

b. 无钼活化:将经过预处理的基体浸入一定浓度的 NiSO_4 和 HCl 混合溶液中,10 min 后取出,稍微滤干,然后再将其放入一定浓度的 NaOH 和 KBH_4 混合溶液中进行活化,20 s 后取出,稍微滤干.

c. 化学镀镍:将经过预处理、活化的基体放入

收稿日期:2012-11-28

基金项目:国家重点基础研究发展计划(No. 2011CB201600);湖北省自然科学基金(No. 2007ABA006);湖北省教育厅重点项目(2007)资助项目

作者简介:王传新(1965-),男,湖北荆门人,教授,博士.研究方向:低温等离子体技术及其应用.

化学镀液(主要成分有硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠等)中进行化学镀,温度为 88 ℃,时间 15 min,得 Ni/纤维布复合纤维。

d. 复合纤维的热处理:将按上述方法制备的复合纤维置于管式炉中热处理,其热处理温度为:先 450 ℃处理 2 h,然后 650 ℃处理 3 h,得中空氧化 Ni 管。

e. 微波等离子体 H 还原:将步骤 d 得到的中空氧化镍管置于微波等离子体中 H 还原,还原 20 min 后,获得中空 Ni 纤维管。

1.2 含硫正极的制备

Ni 纤维管增强硫正极的制备:先将 S(硫)与 AB(乙炔黑)按质量比为 2 : 1 球磨均匀混合,然后将该混合物与中空 Ni 纤维管及 LA32 水性粘结剂按质量比为 6 : 3 : 1 分散于乙醇中制成浆料,并涂覆在超声清洗后的铝箔上,60 ℃真空干燥 12 h,制得 Ni 纤维管增强硫正极,标记为 S/Ni 电极。

含乙炔黑硫对比正极的制备:将 $m_S : m_{AB} = 2 : 1$ (质量比)均匀球磨过的混合物和 LA32 水性粘结剂按质量比为 9 : 1 分散于乙醇中,制得浆料并涂覆在超声清洗后的铝箔上,60 ℃真空干燥 12 h,制得含乙炔黑硫正极,标记为 S/AB 电极。

1.3 锂硫电池的组装

以上述制备的 S/AB 电极及 S/Ni 电极为正极,金属锂片(纯度为 99.99%)作为负极,用体积比为 1 : 1 的 $\text{LiClO}_4/(\text{DOL} + \text{DME})$ (1,3-二氧戊环+乙二醇二甲醚)作电解液,且电解液浓度为 1 mol/L. CR2025 型扣式电池在充满氩气的真空手套箱中进行组装,隔膜采用 Celgard2320 型聚丙烯膜。

1.4 Ni 纤维管的表征及锂硫电池性能的测试

采用扫描电子显微镜(JSM-5510LV,日本产)观察所制备的 Ni 纤维管的表面形貌,并采用 X 射线能谱仪(FALCON,美国产)对其进行成分分析。采用电池测试系统(LAND CT-2001A 型)对锂硫电池进行恒流充放电测试,充放电区间为 1.5 ~ 3.0 V,恒流充放电密度为 0.2 mA/cm²。锂硫电池的电化学阻抗采用电化学工作站(CHI660b,上海产)进行测试,频率范围为 0.01 ~ 20 kHz。

2 结果分析与讨论

制备的 Ni 纤维管的 SEM 图如图 1 所示。由图 1(a)可知,Ni 纤维管的长度为 200 ~ 500 μm 左

右,管径大小基本一致。由图 1(b)可知,Ni 纤维管的内管径为 10 ~ 15 μm,壁厚大约 0.7 μm,其管壁粗糙且有微孔,这可能是受化学镀参数的影响(如温度、浓度等)。Ni 纤维管的中空结构和粗糙的管壁有利于硫及多硫化物的承载吸附,微孔能够缩短电解液润湿和电荷传输的路径。

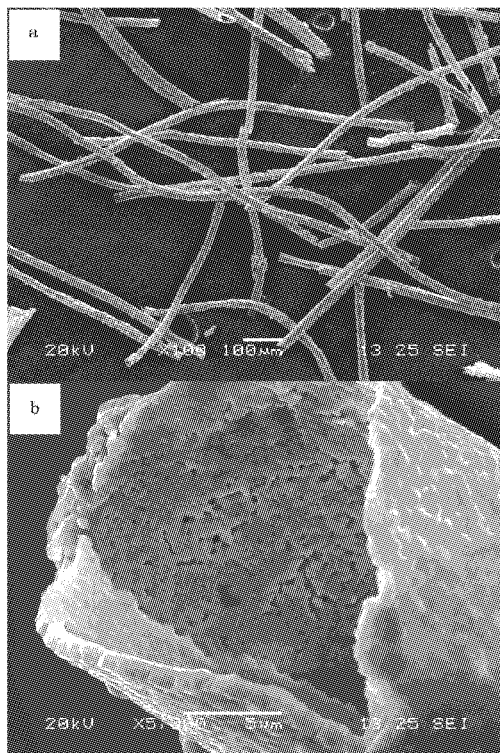


图 1 Ni 纤维管的 SEM 图 (a)低倍,(b)高倍

Fig. 1 SEM images of nickel fiber tube (a) low power, (b) high power

图 2 所示的是 Ni 纤维管的 EDAX 图谱。从图 2 中可以看出,上述所制备的中空 Ni 纤维管主要成分是 Ni,其质量分数为 86.01%,能够为含硫正极提供良好的导电性;还含有一定的 P,其质量分数为 13.99%,可能是镀液中次磷酸盐中的磷元素被还原出来,与 Ni 共沉淀形成了镍磷合金。

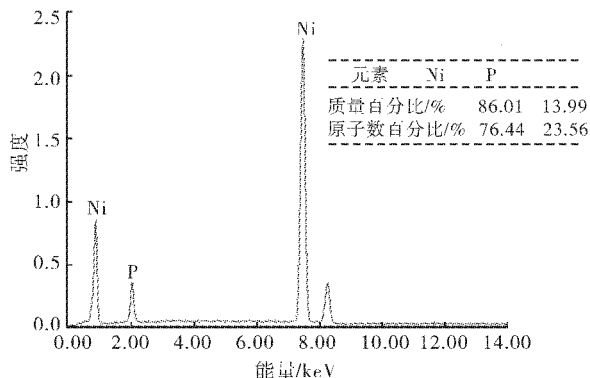


图 2 Ni 纤维管的 EDAX 图

Fig. 2 EDAX pattern of nickel fiber tube

图 3 为 S/AB 正极和 S/Ni 正极在充放电电流密度为 0.2 mA/cm^2 下的首次放电曲线. 在 2.3 V 和 2.1 V 附近分别都存在 2 个放电平台, 其中, 2.3 V 附近的平台对应于环状 S_8 分子转变成高阶态的 Li_2S_n ($n=3\sim 8$), 而 2.1 V 附近的平台则对应于高阶态的 Li_2S_n 转变成低阶态的 Li_2S 和 Li_2S_2 [12]. S/Ni 正极的首次放电比容量为 941.6 mAh/g , 高于 S/AB 正极 726.8 mAh/g (以活性物质硫的质量为基准) 的首次放电比容量, 这是因为 Ni 纤维管优良的导电性增强了锂硫电池正极的导电性, 且 Ni 纤维管特殊的中空结构和大的表面积对充放电过程中产生的多硫化物承载吸附减少了活性物质的损失, 提高了硫的利用率, 从而导致放电比容量的提高.

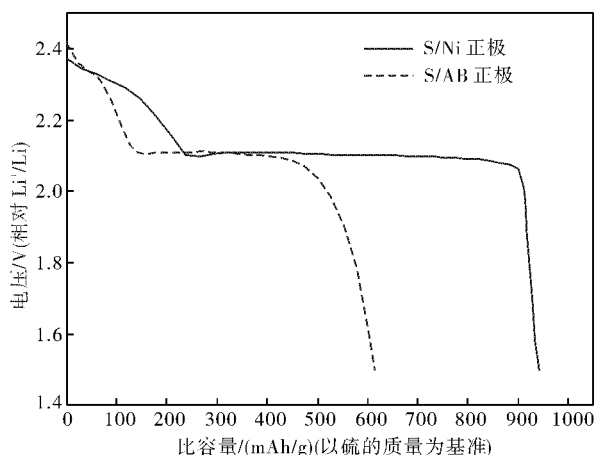


图 3 S/AB 正极和 S/Ni 正极首次放电曲线

Fig. 3 Initial discharge curves of S/AB and S/Ni cathode

图 4 所示为 S/AB 正极和 S/Ni 正极前 20 次的循环放电曲线. 随着循环充放电过程的进行, S/AB 正极和 S/Ni 正极放电比容量均衰减, 这是由于充放电过程中产生的多硫化物溶解于电解液中而造成正极活性物质的减少及硫利用率的降低而导致的, 但是, S/Ni 正极放电比容量衰减的幅度小. 循环 20 次后, S/AB 正极和 S/Ni 正极的放电比容量分别为 376.1 mAh/g 和 593.3 mAh/g , 容量保有率分别为 51.8% 和 63% , 由此可见, 含 Ni 纤维管硫正极显示出较高的放电比容量和良好的循环稳定性. 分析认为金属镍纤维优良的导电性为正极提供一个有效的电子传导路径, 增强了硫正极的导电性. 此外, Ni 纤维管特殊的中空结构和大的表面积有利于多硫化物的吸附限制, 使其在电解液中的溶解扩散及 Li_2S 和 Li_2S_2 等难溶绝缘物在正极表面的形成得到抑制, 从而使得活性物质循环利用率和正极导电性提高, 表现出电池放电比容量和循环稳定性的提升.

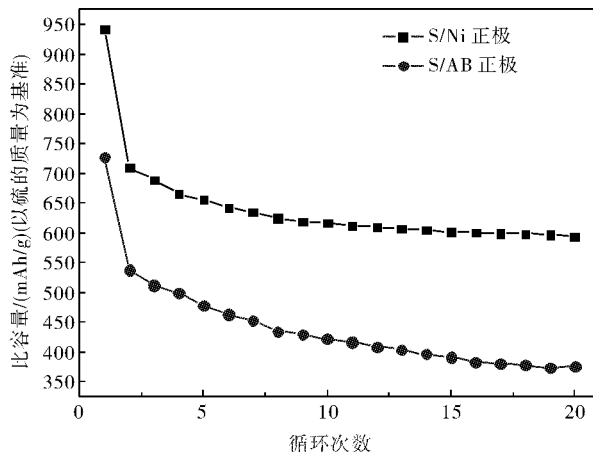


图 4 S/AB 正极和 S/Ni 正极循环放电曲线

Fig. 4 Cycle discharge curves of S/AB and S/Ni cathode

图 5 为 S/AB 正极和 S/Ni 正极电化学阻抗谱图. 由图 5 可知, S/AB 正极和 S/Ni 正极的电化学阻抗谱均由高频区的半圆与低频区的直线构成. 高频区, 与锂离子通过多层 SEI 膜扩散迁移以及电荷传递过程相关的半圆 [13-16], 且其直径反应电化学反应中界面阻抗以及电荷转移电阻的大小, 高频区半圆的直径越小, 其界面阻抗和电荷转移电阻越小, 电化学反应也就越容易进行 [17-19]; 低频区, 与锂离子在活性材料中的固态扩散相关的半圆 [13-16]. 从图 5 中可以看出, S/Ni 正极电化学反应的界面阻抗及电荷转移电阻比 S/AB 正极的界面阻抗和电阻要小, 这使得 S/Ni 正极中的电化学反应比 S/AB 正极更容易进行. 这是由于金属 Ni 纤维管优良导电性有助于电荷的转移, 且其大的表面积能够使吸附在其上面的硫与电解液充分接触, 大大增加电化学反应面积, 以及其表面微孔有利于电解液的渗透和电荷的传输, 因而界面阻抗以及电荷转移电阻小, 有利于电化学反应的进行.

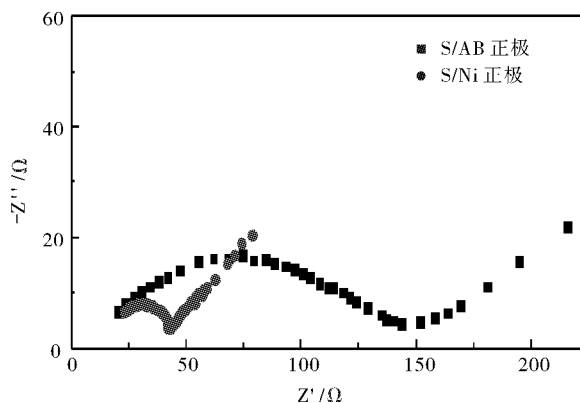


图 5 S/AB 正极和 S/Ni 正极电化学阻抗谱图

Fig. 5 Impedance spectra of S/AB and S/Ni cathode

3 结 语

采用无钨化学镀和氢等离子体还原的方法制备中空 Ni 纤维管,其管径大小基本一致,10~15 μm ,并以它作为正极材料制备 S/Ni 正极来改善锂硫电池的电化学性能。

Ni 纤维管优良的导电性有助于电荷的转移,增强正极的导电性,且其大的表面积能够使吸附在其上面的硫与电解液的充分接触,增大电化学反应的面积;能够抑制 Li_2S 和 Li_2S_2 等绝缘物质的积聚;能够吸附充放电过程中产生的多硫化物,减少活性物质硫的损失,提高硫的利用率,从而增强锂硫电池的放电比容量和循环稳定性等电化学性能。在充放电电流密度为 0.2 mA/cm^2 的条件下,S/Ni 正极的首次放电比容量为 941.6 mAh/g ,20 次循环后的放电比容量还保持在 593.3 mAh/g ,表现出较高的放电比容量和良好的循环稳定性。

致谢

感谢国家科技部基础研究司、湖北省科技厅、湖北省教育厅对本研究提供资助。

参考文献:

- [1] Marmorstein D, Yu T H, Striebel K A, et al. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes [J]. *J Power Sources*, 2000, 89(2): 219-226.
- [2] Chu May-Ming. Rechargeable positive electrodes: US 5814420 [P]. 1998-09-29.
- [3] Yamin H, Peled E. Electrochemical of a nonaqueous lithium/sulfur cell [J]. *J Power Sources*, 1983, 99(3): 281-287.
- [4] Xiangming He, Weihua Pu, Jianguo Ren, et al. Charge/discharge characteristics of sulfur composite electrode at different temperature and current density in rechargeable lithium batteries [J]. *Ionics*, 2008, 14(4): 335-337.
- [5] Shim J, Stiebel K A, Cairas E J. The lithium/sulfur rechargeable cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(10): 1321-1325.
- [6] Xiulei Ji, Kyu Tae Lee, Linda F Nazar. A highly ordered nanostructured carbon-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries [J]. *Nature material*, 2009, 8: 500-506.
- [7] 张文华, 陈瑶, 艾新平, 等. 硫/介孔碳复合正极材料的制备与表征 [J]. *电化学*, 2010, 16(1): 16-19.
- [8] 赵春荣, 余仲宝, 王维坤, 等. 纳米碳纤维-硫正极电化学性能 [J]. *电化学*, 2009, 15(1): 88-90.
- [9] Guangyuan Zheng, Yuan Yang, Judy J Cha, et al. Hollow carbon nanofiber encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries [J]. *Nano letters*, 2011, 11(10): 4462-4467.
- [10] Sun Mingming, Zhang Shichao, Jiang Tao, et al. Nanowire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(12): 1819-1822.
- [11] 喻献国, 解晶莹, 黄海江, 等. 二次锂电池用导电含硫聚合物正极材料的结构表征及电化学性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 354-360.
- [12] Yuan L X, Qiu X P, Chen L Q, et al. New insight into the discharge process of sulfur cathode by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Power Sources*, 2009, 189(1): 127-132.
- [13] Thomas M G S R, Bruce P G, Goodenough J B. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: application to $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [J]. *Electrochem Soc*, 1985, 132: 1521-1528.
- [14] Zaban A, Zinigard E, Aurbach D. Impedance spectroscopy of Li electrodes part 4: a general simple model of the Li-solution interphase in polar aprotic systems [J]. *Phys Chem*, 1996, 100: 3089-3101.
- [15] Ely Y E, Aurbach D. Langmuir, Identification of surface films formed on active metals and nonactive metal electrodes at low potentials in methyl formate solutions [J]. *Langmuir*, 1992, 8(7): 1845-1850.
- [16] Aurbach D, Ein-Eli Y, Markovsky B, et al. The study of Li of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates (EC-DEC) for rechargeable Li batteries [J]. *Electrochem Soc*, 1995, 142: 2882-2890.
- [17] 王洪波, 程方益, 陶占良, 等. 锂离子电池负极材料 ZnMn_2O_4 微米空心球的制备和电化学性能 [J]. *无机化学学报*, 2011, 27(5): 816-822.
- [18] 刘蓉芳, 程方益, 陶占良, 等. TiO_2 纳米管阵列制备及其电化学嵌锂性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2011, 27(6): 1021-1026.
- [19] Wu F, Wu S X, Chen R J, et al. Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Chinese Chemical Letter*, 2009, 20: 1255-1258.

Lithium-sulfur battery performance improved by nickel fiber tube

WANG Chuan-xin, XIE Hai-ou, WANG Jian-hua, XIE Qiu-shi, LI Tian-ming

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To improve lithium sulfur battery electrochemical properties, such as specific capacity and cycling stability, by depositing a layer nickel on the surface of polyacrylonitrile matrix, the composite fiber was prepared using palladium-free activation electroless plating method. The polyacrylonitrile matrix was removed by thermal treatment so as to gain hollow nickel oxide fiber tube. Then, the resulting nickel oxide was reduced under hydrogen plasmas atmosphere and hollow nickel fiber tube was obtained. Sulfur electrode was prepared by adding the prepared nickel fiber tube, which was used to load the active material of lithium-sulfur battery. Surface morphology and composition of nickel fiber tube were characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. The results show that the obtained nickel fiber tube consists of major nickel and a small amount phosphorus. The diameter and the thickness of uniform nickel fiber tube are $10\sim 15\ \mu\text{m}$ and about $0.7\ \mu\text{m}$, respectively. Electrochemical performance of sulfur electrode, containing nickel fiber tube, was tested by constant current charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicate that the fiber tube adding nickel can enhance the electrochemical performance of lithium-sulfur battery. When current density is $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$, initial discharge specific capacity of sulfur electrode which is enhanced by nickel fiber tube, is $941.6\ \text{mAh}/\text{g}$ and the discharge capacity remains $593.3\ \text{mAh}/\text{g}$ after 20 cycles, and the cell exhibits high discharge specific capacity and good cycle stability.

Key words: electroless plating; hollow nickel fiber tube; lithium-sulfur battery; cathode material

本文编辑: 龚晓宁