

锂/硫电池用纳米硫的液相沉积法制备及性能

袁 艳, 陈白珍, 陈 亚

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 以升华硫粉为原料, 采用液相沉积法在水溶液体系下制备纳米硫材料。采用激光粒度分析仪和扫描电镜, 对纳米硫的合成条件进行分析与优化; 通过恒流充放电测试、电化学阻抗分析等方法对所制备纳米硫的电化学性能进行表征。结果表明: 在以甲酸为沉淀剂、PEG-400 为分散剂、多硫化钠溶液浓度为 0.2 mol/L 的合成条件下, 可制备出粒径范围为 50~80 nm、平均粒径约 65 nm 且分散性较好的类球形纳米硫材料。基于该纳米硫组装的锂/硫电池在 0.054 mA/cm² 电流密度下, 首次放电比容量达 1 050 mA·h/g, 经 10 次循环后, 放电容量仍可保持初始容量的 70% 左右(700 mA·h/g)。本方法工艺简单、操作方便、成本低廉, 适合锂/硫电池用纳米硫材料的工业化制备。

关键词: 纳米硫; 锂/硫电池; 液相沉积法

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Preparation and characterization of sulfur nanomaterial by liquid phase precipitation method for Li/S battery

YUAN Yan, CHEN Bai-zhen, CHEN Ya

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Sulfur nanomaterial was prepared in aqueous solution by liquid phase precipitation method with sublimed sulfur as the raw material. The synthesis conditions of the material were analyzed and optimized by laser size analysis device (LSA) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical performances of the materials were studied by charge-discharge test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that spherical sulfur nanomaterial with good dispersion is synthesized under the condition of using formic acid as the precipitant, PEG-400 as the dispersant and 0.2 mol/L sodium polysulfide solution. The range and average value of particle size are about 50~80 nm and about 65 nm, respectively. Also, the initial specific capacity of the Li/S battery assembled of sulfur nanomaterial can reach 1 050 mA·h/g at a current density of 0.054 mA/cm², and the discharge capacity retains 70% (700 mA·h/g) of the initial capacity after 10 cycles. This method is simple and low cost to prepare sulfur nanomaterial used in lithium sulfur batteries.

Key words: sulfur nanomaterial; Li/S battery; liquid phase precipitation method

便携式电子通信装备和电动汽车的发展, 对其所用化学电源的比能量指标提出了越来越高的要求^[1-3]。锂/硫电池具有高达 2.6 kW·h/g 的理论比能量, 被认为是极具应用前景的下一代高比能电池体系。单质硫是一种常用的锂/硫电池正极材料, 其比容量值可达 1 675 mA·h/g^[4-6], 且原料来源丰富、价格低廉、环境

友好, 近年来得到了国内外的广泛研究和关注^[7-9]。然而, 目前单质硫多为粒径在微米级且粒度分布较分散的升华硫产品, 直接用这种材料做正极不利于电池性能的发挥。纳米硫^[10-12]具有尺寸小、比表面积大、表面孔隙丰富等优点, 能够改善电池的电化学性能, 因此, 更适合应用于锂/硫电池中。

目前, 制备纳米硫材料主要采用高温气相凝固法, 该法需要在高温及惰性气体保护下进行, 制备条件苛刻、能耗大、成本高, 不适合工业化生产。GUO^[13]采用水-油两相微乳液法制备了具有规整类球形结构的纳米硫材料, 但该方法需使用大量有机溶剂和表面活性剂, 且后续的清洗过程比较繁琐。液相沉积法^[14-15]是近年发展起来的一种制备纳米材料的有效方法, 它是在溶液体系中以较温和的方式进行化学反应, 与前述制备方法相比, 更易于控制化学反应过程, 且操作及工艺简单、成本低廉。SHIN 等^[16]采用该方法制备了胶状微米级单质硫; WANG 等^[17]采用该方法制备了具有核-壳结构的硫/炭复合材料。然而, 通过液相沉积法制备单质纳米硫材料并将其用于锂硫电池的研究, 目前鲜见报道。

本文作者以升华硫粉为原料, 在水溶液体系中采用液相沉积法制备单质纳米硫材料, 分别研究不同合成条件(酸沉淀剂种类、分散剂种类及多硫化钠溶液浓度)对单质硫粒径的影响, 并将优化条件下制备的纳米硫材料组装成锂/硫电池, 对电池的电化学性能进行表征。

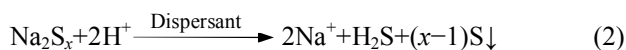
1 实验

1.1 材料制备

无水硫化钠(Na_2S)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙二醇-400(PEG-400)、十二烷基硫酸钠(SDS)、丙三醇(Glycerol)、甲酸(HCOOH)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、己烷为分析纯(Alfa Aesar)。升华硫粉(Alfa Johnson Matthey)和炭黑(Alfa Aesar)使用前分别在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 12 h。

纳米硫制备过程如下: 将硫化钠溶于去离子水中, 制成硫化钠溶液。取适量升华硫粉, 充分研磨后加入该硫化钠溶液中, 室温下搅拌至硫粉全部溶解, 得到多硫化钠溶液。取一定量多硫化钠溶液加入到含有适量分散剂的去离子水中, 用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节至 $\text{pH}>8$, 得到澄明的淡黄色反应液 A。另取适量分散剂加入至一定浓度的酸溶液中得到反应液 B。室温下将反应液 A 以 30 滴/min 的速度缓慢滴入处于搅拌状态下的反应液 B 中(确保反应液 B 的酸过量, 始终保持酸性反应体系), 此时淡黄色单质硫颗粒开始析出, 滴加完毕后继续搅拌 30 min 。将反应后溶液进行离心分离, 所得产物用己烷洗涤数次后, 室温下干燥 48 h。

上述整个反应过程如下:



作为对比, 反应液 A 中多硫化钠溶液浓度范围为 $0.05\sim0.5\text{ mol/L}$, 反应液 B 中的酸分别选取甲酸、盐酸和硫酸, 分散剂选择 SDS、PEG-400 和 Glycerol(丙三醇)。

1.2 材料表征

取一定量产物加入适量的丙酮中, 超声分散后, 用激光粒度分析仪(LSA, Malvern)测定其粒径分布, 并进一步计算其平均粒径。采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-JSM7500F)观察产物的微观形貌。

1.3 电池组装

将纳米硫粉末、炭黑和 CMC+SBR(2:1, 质量比)按 8:1:1 的质量比混合均匀后, 涂覆在覆碳铝箔上, 室温下放置 12 h, 然后冲压成面积为 0.9 cm^2 的电极片, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 48 h。在充满氩气的手套箱中, 将上述制备的电极、Celgard2400 多孔聚乙烯隔膜和金属锂片, 组装成 CR2032 型扣式电池, 所使用电解液为 $0.5\text{ mol/kg LiTFSI}(\text{PYR}_{14}\text{TFSI}+\text{PEGDME})$ ($m(\text{PYR}_{14}\text{TFSI}):m(\text{PEGDME})=1:2$, 质量比)。

1.4 电性能测试

采用 Maccor 电池测试系统对所组装的电池进行恒流充放电测试, 电压范围为 $1.5\sim3.0\text{ V}$, 充放电电流为 0.054 mA/cm^2 。采用 Solartron 1480 电化学工作站进行电化学阻抗测试, 频率范围为 $0.1\sim10\text{ MHz}$, 振幅 $\pm5\text{ mV}$ 。

2 结果与讨论

2.1 酸沉淀剂种类对硫粒径的影响

在上述合成方法中, 反应液 B 中使用的酸溶液主要起沉淀剂的作用, 表 1 所列为使用不同酸沉淀剂制备的硫粒径结果。可以看到, 酸沉淀剂种类的不同对产物的粒径大小有显著影响, 以硫酸和盐酸两种无机酸做沉淀剂制备的硫粒径均超过 250 nm , 而以甲酸做沉淀剂制备的硫粒径较小, 基本上可控制在 $50\sim80\text{ nm}$ 。且甲酸为有机酸, 酸性较弱, 与多硫化钠反应温和, 有利于对反应过程的控制, 因此, 在后续实验中均选择甲酸作为沉淀剂。

表 1 酸种类与硫粒径的关系

Table 1 Relationship between type of acid and sulfur size		
Acid	Concentration of acid/(mol·L ⁻¹)	Sulfur size/nm
HCOOH	2	50~80
HCl	1	250~300
H ₂ SO ₄	0.5	280~360

2.2 分散剂种类对硫粒径的影响

表 2 所列为无分散剂和及分别添加丙三醇、SDS 和 PEG-400 作为分散剂制备的硫粒径结果。由表 2 可以看到：不使用分散剂时，合成的产物粒径最大可达 1 000 nm；而使用 3 种不同分散剂后，产物粒径都一定程度上有所减小，其中使用 PEG-400 所得产物粒径最小，为 50~80 nm。由于纳米粒子具有较高的比表面积，容易在范德华力和库仑力共同作用下发生团聚，分散剂可在硫颗粒表面形成一层有机分子膜，通过该膜的隔断作用以及空间位阻效应增大颗粒之间的斥力，避免颗粒的团聚，防止纳米颗粒进一步长大。

表 2 分散剂种类与硫粒径的关系

Table 2 Relationship between type of dispersing agent and sulfur size	
Dispersing agent	Sulfur size/nm
Without dispersing agent	800~1 000
SDS	400~600
Glycerol	200~350
PEG-400	50~80

2.3 多硫化钠溶液浓度对硫粒径的影响

多硫化钠溶液浓度与硫粒径的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出：当多硫化钠溶液浓度低于 0.1 mol/L 时，产物平均粒径大于 100 nm；随着多硫化钠溶液浓度的增加，产物粒径逐渐减小，尤其在浓度为 0.2 mol/L 左右时，所得产物的粒径最小，平均粒径约为 65 nm；当浓度进一步提高时，产物粒径又开始逐步增大。这表明，在一定范围内增加多硫化钠溶液浓度，成核和生长速率适中，有利于小尺寸硫颗粒的生成，但多硫化钠溶液浓度过大，单位时间内的硫析出过多，容易引起产物的团聚和结块，导致硫粒径增大。因此，多硫化钠溶液浓度宜控制在 0.2 mol/L 左右。

2.4 优化合成条件下制备的纳米硫表征

依据上述结果，以甲酸为沉淀剂、PEG-400 为分散剂、多硫化钠溶液浓度为 0.2 mol/L 制备纳米硫材

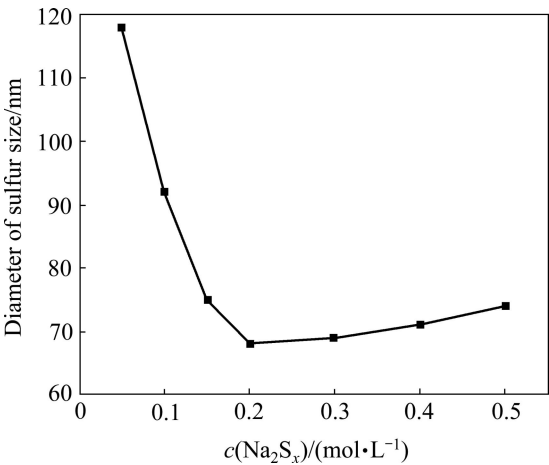


图 1 多硫化钠溶液浓度与硫粒径的关系

Fig. 1 Relationship between sulfur size and concentration of sodium polysulfide solution

料，所得产物的粒径分布如图 2 所示。由图 2 可以看到，在优化条件下制备的硫粒径基本集中在 50~80 nm 范围内，平均粒径约为 65 nm。

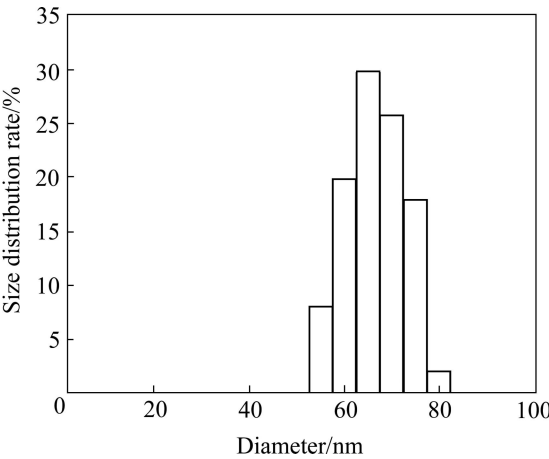


图 2 纳米硫的粒径分布

Fig. 2 Size distribution of sulfur nanomaterial

图 3 所示为所制备的纳米硫的 SEM 像。从图 3 中可以看出，该材料呈类球形结构，粒度较为均匀，虽然存在少量的二次团聚现象，但多数颗粒分散性较好，因而其具有较大的比表面积和较高的孔隙率。

2.5 纳米硫电极电化学性能测试

用上述纳米硫制备正极，组装成 Li/S 电池进行充放电性能测试，结果如图 4 所示。由图 4 可以看到，电池各放电曲线在 2.4 和 2.1 V 附近均出现了一个平台，前者对应单质硫转变为高价态多硫化物(Li₂S_n, n≥4)的过程，后者对应高价态多硫化物(Li₂S_n, n≥4)

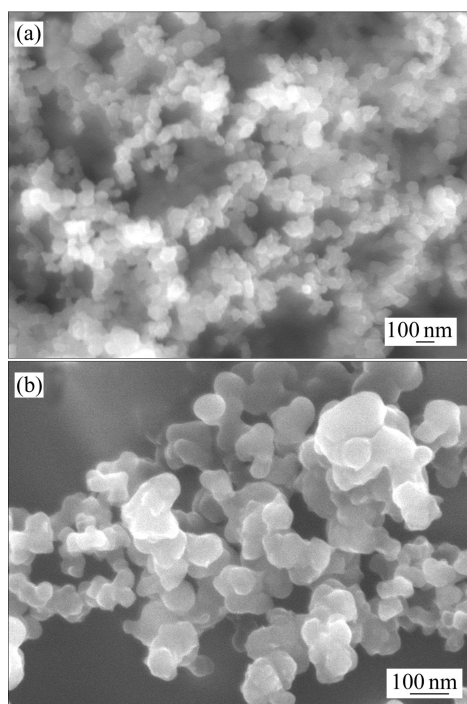


图 3 纳米硫的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of sulfur nanomaterial: (a) Low magnification; (b) High magnification

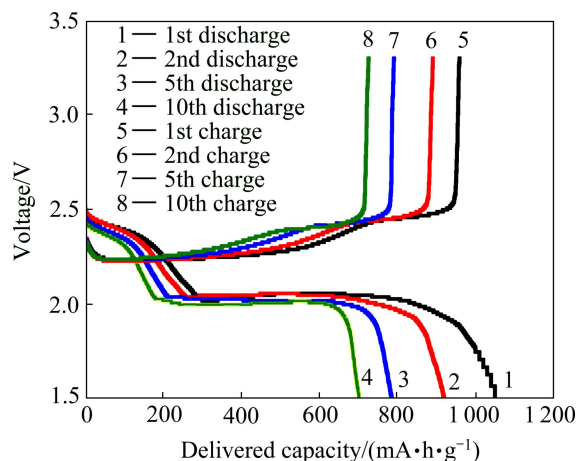


图 4 Li/S 电池的充放电曲线图

Fig. 4 Charge-discharge curves of Li/S cell

还原为低价态多硫化物($\text{Li}_2\text{S}_n, n < 4$)以及 Li_2S 的过程。电池的首次放电比容量高达 $1\,050\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，高于用其他普通硫材料组装电池测得的结果^[8]，说明所制备的纳米硫更能促进硫容量的发挥。这应该是由于纳米硫的尺寸小，有利于缩短离子在其中的扩散路径、促进电荷的传输与转移，同时其高比表面积特性可以吸附更多的电解液、增加电极与电解液的界面反应位置，其高孔隙率也可以提供更多的嵌锂空位，因此，具有比普通硫材料更高的容量。

图 5 所示为 Li/S 电池室温充放电循环性能曲

线。从图 5 可以看出，电池在前三次循环中，容量衰减较快，这主要由电池内部发生的复杂不可逆电化学反应引起^[18]。电池自第 4 次循环起，充放电容量基本趋于稳定，经 10 次循环后仍能保持初始容量的 70% 左右($700\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)，且电池的充放电效率接近 100%。

图 6 所示为 Li/S 电池循环过程中电化学阻抗变化图谱。从图 6 中可以看出，未经充放电测试的电池阻抗由一个半圆(界面阻抗)及一条 45°C 斜线(溶液扩散阻抗)构成，其界面阻抗高达 $500\ \Omega$ 左右。电池经首次循环后，阻抗在高频区呈现两个半圆，其中第一个半圆代表的界面阻抗迅速降低至 $150\ \Omega$ 左右，第二个半圆代表的电化学阻抗为 $170\ \Omega$ 左右。而电池经多次循环后，界面阻抗和电化学阻抗较首次循环均有所增加，这可能是由于反应过程中不溶性锂硫化物沉积于电极表面，影响了界面电荷的传输和电化学反应的进行。这也一定程度上解释了图 5 所示电池在循环过程中容量衰减的原因。

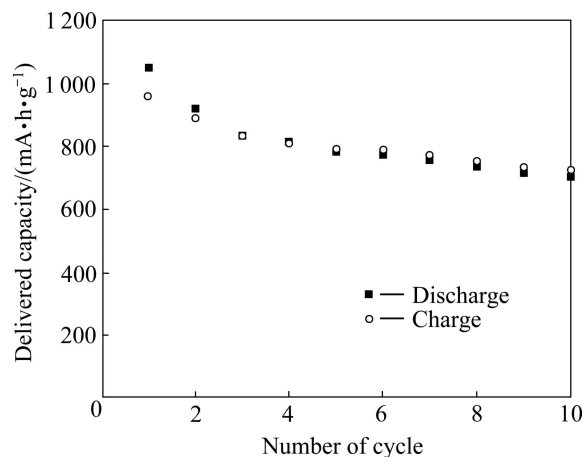


图 5 Li/S 电池充放电容量与循环次数的关系

Fig. 5 Relationship between charge-discharge capacity and cycle number of Li/S cell

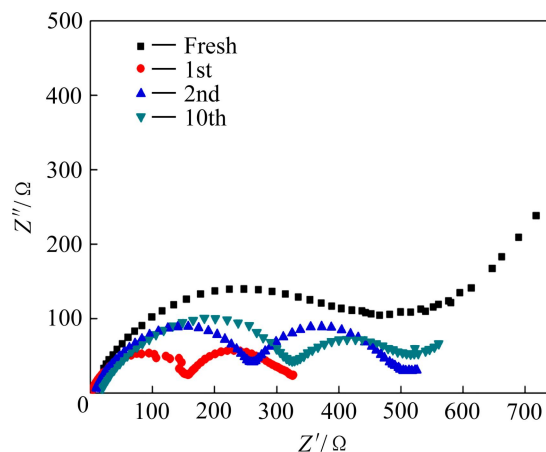


图 6 Li/S 电池的电化学阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of Li/S cell

3 结论

1) 采用液相沉积法制备纳米硫材料, 酸沉淀剂种类、分散剂种类及多硫化钠溶液浓度对纳米硫的粒径大小有显著影响。在以甲酸为沉淀剂、PEG-400 为分散剂、多硫化钠溶液浓度为 0.2 mol/L 的合成工艺条件下, 纳米硫粒径可控制到最小, 其平均粒径约为 65 nm, 粒径基本集中在 50~80 nm 范围内, 且单颗粒呈类球形结构, 颗粒之间分散性较好。

2) 与其他普通硫材料相比, 所制备的纳米硫材料应用于 Li/S 电池中具有更为优异的电化学性能。在 0.054 mA/cm² 电流密度下, 材料首次放电比容量高达 1 050 mA·h/g, 经 10 次循环后, 放电容量仍可保持初始容量的 70% 左右(700 mA·h/g)。因此, 基于优化的液相沉积法工艺制备的纳米硫材料在 Li/S 电池中展现了良好应用前景。

REFERENCES

- [1] SCROSATI B, HASSOUN J, SUN Y K. Lithium-ion batteries: A look into the future[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 3287-3295.
- [2] CAIRNS E J, ALBERTUS P. Batteries for electric and hybrid-electric vehicles[J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2010, 1(1): 299-320.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6688-6694.
- [4] WANG H L, YANG Y, LIANG Y Y, ROBINSON J T, LI Y G, JACKSON A, CUI Y, DAI H J. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2644-2647.
- [5] ZHANG B, QIN X, LI G R, GAO X P. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(10): 1531-1537.
- [6] 李 红, 徐 强, 余劲鹏, 桑 林. 锂硫电池关键材料改性的研究进展[J]. *电池*, 2012, 42(3): 160-163.
LI Hong, XU Qiang, YU Jin-peng, SANG Lin. Research progress in modification of key materials for lithium-sulfur battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2012, 42(3): 160-163.
- [7] WANG J, CHEW S Y, ZHAO Z W, ASHRAF S, WEXLER D, CHEN J, NG S H, CHOU S L, LIU H K. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries[J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 229-235.
- [8] 苑克国, 王安邦, 余仲宝, 王维坤, 杨裕生. 1,3-二氧戊环基 LiCF₃SO₃ 电解液对锂硫电池正极材料单质硫的电化学性能影响[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(9): 1738-1741.
YUAN Ke-guo, WANG An-bang, YU Zhong-bao, WANG Wei-kun, YANG Yu-sheng. Effects of LiCF₃SO₃ dioxolane-based electrolytes on the electrochemical properties of the sulfur cathode for rechargeable Li/S batteries[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(9): 1738-1741.
- [9] HE Min, YUAN Li-xia, ZHANG Wu-Xing, HU Xian-luo, HUANG Yun-hui. Enhanced cyclability for sulfur cathode achieved by a water-soluble binder[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(31): 15703-15709.
- [10] CHEN Jia-jia, JIA Xin, SHE Qiu-jie, WANG Chong, ZHANG Qian, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(27): 8062-8066.
- [11] JI X L, LEE K T, NAZAR L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulfur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [12] LIANG Xiao, LIU Yu, WEN Zhao-yin, HUANG Le-zhi, WANG Xiu-yan, ZHANG Hao. A nano-structured and highly ordered polypyrrole-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6951-6955.
- [13] GUO Yi-ming, ZHAO Jing-zhe, YANG Shao-feng, YU Kai-feng, WANG Zi-chen, ZHANG Heng-bin. Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique[J]. *Powder Technology*, 2006, 162(2): 83-86.
- [14] 李 顺, 刘家臣, 田勃然, 杜海燕. 纳米 TiO₂ 薄膜在光纤上的沉积[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(z2): 856-858.
LI Shun, LIU Jia-chen, TIAN Bo-ran, DU Hai-yan. TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition on the optical fiber[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(z2): 856-858.
- [15] 国伟林, 王西奎. 负载型纳米二氧化钛的液相沉积法制备及性能研究[J]. *化工技术与开发*, 2004, 33(5): 1-3.
GUO Wei-lin, WANG Xi-kui. Preparation and characterization of supported nanometer TiO₂ by liquid phase deposition method[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2004, 33(5): 1-3.
- [16] SHIN J H, CAIRNS E J. Characterization of N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-tetra(ethylene glycol) dimethyl ether mixtures as a Li metal cell electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(5): A368-A373.
- [17] WANG Chong, CHEN Jia-jia, SHI Yi-ning, ZHENG Ming-sen, DONG Quan-feng. Preparation and performance of a core-shell carbon/sulfur material for lithium/sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(23): 7010-7015.
- [18] 刁 岩, 谢 凯, 洪晓斌, 熊仕照. 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 Xiao-bin, XIONG Shi-zhao. 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.

(编辑 陈卫萍)