

2017-02-28

An Investigation in the Performance of Lithium Sulfur Battery with a TiC Coated Separator

Jian-hua FANG

Yong CAO

Hefei Guoxuan High-tech. Co. Ltd., Hefei230001, Anhui, China,, yongcao@stu.xmu.edu.cn

Mao-ping YANG

Ming-sen ZHENG

Quan-feng DONG

Recommended Citation

Jian-hua FANG, Yong CAO, Mao-ping YANG, Ming-sen ZHENG, Quan-feng DONG. An Investigation in the Performance of Lithium Sulfur Battery with a TiC Coated Separator[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 86-90.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160606

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160606

Artical ID:1006-3471(2017)01-0086-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 86-90

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂硫电池用碳化钛涂层隔膜性能探究

方建华¹, 曹勇^{1*}, 杨茂萍¹, 郑明森², 董全峰^{2*}

(1. 合肥国轩高科动力能源有限公司, 合肥 230001; 2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 为提高锂硫电池的比容量和循环性能, 本文使用纳米碳化钛(TiC)作为涂层制备得到TiC/Celgard 涂层隔膜, 并探究其对锂硫电池性能的影响. 电化学性能测试结果表明, 涂层隔膜能有效提高电池在不同倍率下的比容量以及电池的循环性能, 在 2C 倍率下仍表现出 $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 0.5C 循环 100 周容量仍能保持在 $843.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 锂硫电池; 碳化钛; 涂层隔膜

中图分类号: O646

文献标识码: A

单质硫作为正极活性材料, 能够与金属锂发生两个电子的转移反应生成 Li_2S , 构成的锂硫电池可以达到 $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论比容量和 $2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的理论比能量, 是具有巨大潜力的下一代高比能锂二次电池^[1]. 然而, 由于单质硫的高绝缘性 ($5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$), 要实现其在电极上发生电子转移反应, 提高电化学性能, 必须将其负载到导电骨架上, 如碳材料, 导电聚合物等. 另外, 高聚态多硫化物易溶解于电解液中发生“穿梭效应”造成活性物质流失, 电池容量衰减. 导电骨架若对多硫化物具有固定作用可以缓解多硫化物的溶解. 传统的方法是通过构筑一个“夹层”或者“笼子”来束缚硫和多硫化物^[2-4], 但是这种作用大多是物理的, 在长循环过程中仍会存在因多硫化物溶解而造成“穿梭效应”的问题. 后来, 人们发现对多硫化物有很强的化学吸附作用的基底可以明显抑制多硫化物的“穿梭效应”. 例如, Wang 等系统研究了 S/聚吡咯复合材料, 结果表明, 聚吡咯作为导电聚合物不仅可以提高电导率, 而且对放电产物多硫化物有吸附的作用, 因此可以减少多硫化物的溶解损失, 从而改善电池循环性能^[5]. 氧化物材料, 如 $\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$, 它不但对多硫化物具有吸附作用, 而且对硫的还原和氧化反应有催化作用, 因此能改善锂硫电池的容量和循环性能^[6].

研究表明, 相比于非极性的碳表面, 氮掺杂的

碳可以大大提高对多硫化物的吸附能, 特别是吡啶型氮, 可以通过孤电子对与多硫化物中的锂相互作用, 从而实现对多硫化物的固定^[7-9]. 另外, 基于过渡金属氧化物, 如 MnO_2 、 Ti_4O_7 等, 其金属元素中心可以与多硫化物中的硫原子相互作用, 也可以大大提高对多硫化物的吸附能力^[10]. Cui 和 Nazar 于 2014 年几乎同时报道了高性能的 Ti_4O_7 -S 电极, 通过 DFT 计算和实验表征证明 Ti_4O_7 中的 O-Ti-O 中心对硫和多硫化物具有很强的吸附作用, 因此, 该电极表现出优异的容量和循环性能^[11-12]. 综上, 本文选择氮掺杂石墨烯(NG)作为正极导电骨架, 通过热复合的方法将硫均匀负载在氮掺杂石墨烯的表面, 提高硫正极的导电性和硫的利用率. 使用具有较高化学、电化学稳定性和导电性的 TiC 作为隔膜涂层, 以期达到氮掺杂石墨烯和 TiC 对充放电过程中高阶多硫化物起到协同的固定作用, 既可以进一步吸附溶解在电解液中的多硫化物, 又能保证吸附的多硫化物具有电化学反应活性, 从而提高电池比容量, 减小循环过程中的容量衰减.

1 实验

1.1 正极制备

将单质硫(Aladdin)与氮掺杂石墨烯^[13]按质量比 4:1 混合研磨后置于称量瓶中, 然后置于 $155 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中处理 6 h, 再经过研磨得到 S@NG 复合正极. 将得到的 S@NG 复合物, Super P-Li(瑞士特密

高)和 LA133(成都茵地乐)水性粘结剂按质量比 75:15:10 制备成浆料,然后涂布到涂碳铝箔中,经烘干滚压后剪切成直径为 12 mm 的极片。

1.2 TiC 涂层隔膜的制备

将 TiC (上海乃欧纳米科技有限公司), Super P-Li(一种导电炭黑)和 PVDF(聚偏氟乙烯)按质量比 8:1:1 分散到 NMP(N-甲基吡咯烷酮)中,密封搅拌 5 h 后均匀涂布到 Celgard2325 隔膜上,80 °C 真空烘干,得到 TiC/Celgard 涂层隔膜。

1.3 扣式电池组装

将 S@NG 正极,隔膜,金属锂负极和 0.5 mol·L⁻¹ LiCF₃SO₃ 和 0.5 mol·L⁻¹ LiNO₃ 的 DME/DOL(1:1, by volume)电解液(苏州佛赛),在充满氩气的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池。

1.4 材料的表征及电化学性能测试

使用 Hitachi-S4800 扫描电镜对隔膜进行形貌观察。使用 Solartron1280 电化学工作站进行循环伏安测试,使用深圳新威尔公司电池测试系统(BTS-5 V, 50 mA)对电池进行恒电流充放电测试。

2 结果与讨论

图 1 为 TiC/Celgard2325 涂层隔膜的截面扫描电镜照片。从图 1A 可以看出,Celgard2325 隔膜表现出典型的 PP/PE/PP 三层多孔结构,厚度约 25 μm。涂覆 TiC 后,表面为颗粒状 TiC 堆积结构,如图 1B 所示,颗粒尺寸在 50 nm 左右,颗粒之间形成多孔结构,保证电解液和离子的传输。从图中可以看出 TiC 涂层的厚度约 10~15 μm。

图 2 为正极使用的 S@NG 复合物的 SEM 照片和热重曲线。从图 2A 可以看出,硫均匀包覆在

NG 表面,NG 分散良好,硫和 NG 没有发生明显团聚现象。热重曲线显示,硫在复合物中含量为 75%。

图 3 为分别使用 TiC@Celgard 隔膜和 Celgard 隔膜电池的前 3 周循环伏安曲线对比,电位区间为 1.8~2.6 V,扫描速率为 0.05 mV·s⁻¹。需要说明的是,作者选择负载量相同的两片极片组装扣式电池进行循环伏安测试,以减少极片硫含量误差对循环伏安结果的影响,且图中纵坐标为归一化后的电流密度。从图中可以看出,二者在负扫过程中均对应两个还原峰:第一个还原峰为 2.34 V,对应 S₈ 分子还原成液相的高阶多硫化物(Li₂S_n, n=4~8)过程;第二个还原峰为 2.01 V,对应高阶多硫化物(主要为 Li₂S₄)还原成 Li₂S₂ 和 Li₂S 过程。从图中可以看出,涂覆 TiC 涂层后对负扫过程的还原峰位置几乎没有影响,但从归一化后的结果看,使用涂层隔膜还原峰峰强和峰面积有略微增加,可以认为对应较高的放电比容量。正扫过程中,二者同样表现出两个氧化峰,分别对应 Li₂S₂ 和 Li₂S 氧化成 Li₂S₄,以及 Li₂S₄ 进一步氧化成 Li₂S₈ 和 S₈ 的过程。使用普通 Celgard 隔膜氧化峰位置分别为 2.361 V 和 2.436 V,而使用 TiC/Celgard 隔膜氧化峰位置分别为 2.380 V 和 2.441 V。后者虽然表现出较大的极化但具有更高的峰强和峰面积,这与放电过程对应,说明使用涂层隔膜后电池具有更高的充电比容量。需要指出的是,文献中大部分循环伏安曲线中只表现出一个氧化峰,而本文中二者均表现出两个明显的氧化峰,这是因为使用的氮掺杂石墨烯正极导电骨架具有丰富的吡啶型 N,可以作为一种 Lewis 碱固定多硫化物,促进多硫化物在充电过程中较大部分转化成 Li₂S₈ 和 S₈。

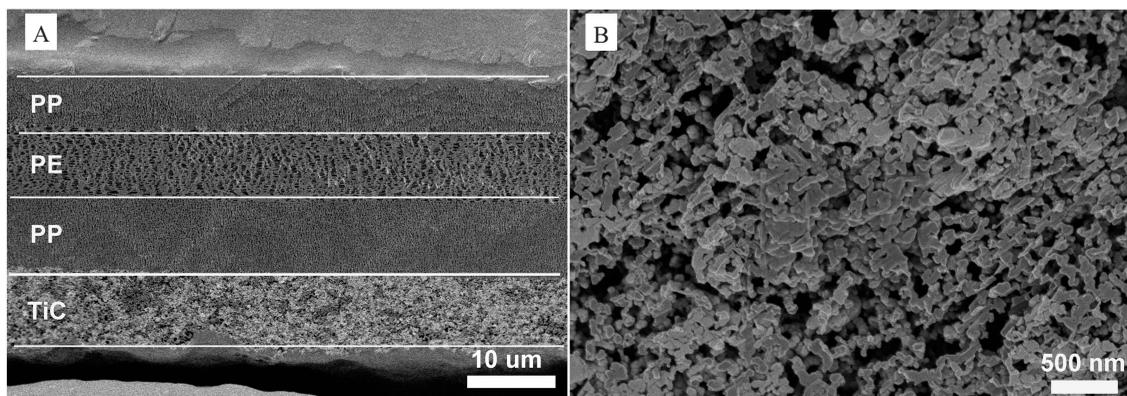


图 1 A. TiC/Celgard 2325 隔膜截面 SEM 照片; B. TiC/Celgard 涂层隔膜表面 TiC 层的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of the cross section of TiC/Celgard 2325 (A) and the surface of TiC coating layer (B)

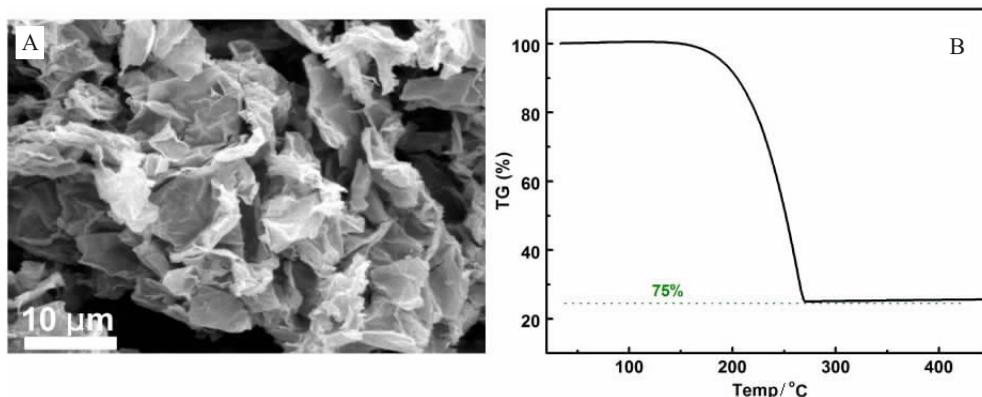


图 2 A. S@NG 复合正极材料 SEM 照片; B. S@NG 复合正极材料热重曲线
Fig. 2 A. An SEM image of the S@NG composite; B. TG curve of the S@NG composite

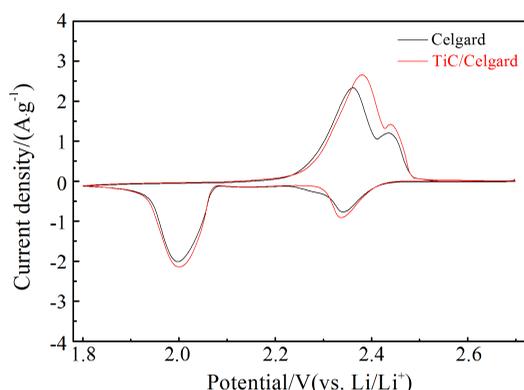


图 3 TiC/Celgard2325 隔膜和 Celgard2325 组装电池的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of half-cells with TiC/Celgard2325 and Celgard2325 separators

图 4 为使用 TiC/Celgard 隔膜电池的倍率性能及不同倍率下的充放电曲线。从图中可以看出,0.1 C 倍率下,首周放电比容量为 $1407 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;0.5 C 倍率下,循环 5 周后的放电比容量为 $991 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出较高的容量保持率;在更高的倍率 2 C 下,涂层隔膜仍能表现出高达 $650 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量;当电流重新调回 0.2 C 时,比容量可恢复到 $1100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出很高的容量恢复率和保持率。从不同倍率下的充放电曲线中可以看出,在 0.5 C 以下,充放电曲线表现出较小的极化,特别是充放电过程中,液相反应部分电位平台几乎重合,在较大倍率下,表现出较明显极化。

图 5 对比了 0.5 C 下,使用 TiC/Celgard 隔膜和 Celgard 隔膜电池的循环性能。如图所示,0.5 C 倍率下,使用 TiC/Celgard 隔膜电池首次放电比容量

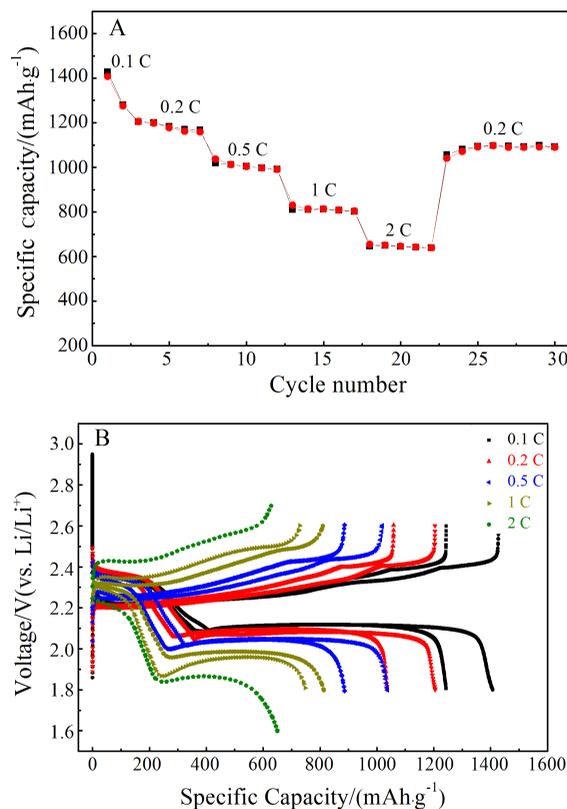


图 4 A. 使用 TiC/Celgard 隔膜电池倍率性能; B. 不同倍率下的充放电曲线
Fig. 4 Rate performance of a battery with TiC/Celgard separator (A) and the discharge and charge voltage profiles at different rates (B)

为 $1056.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 50 周循环后,容量保持在 $961.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 91.1%;100 周后,容量保持在 $843.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 79.8%。在相同条件下,使用普通 Celgard 隔膜电池,首周放

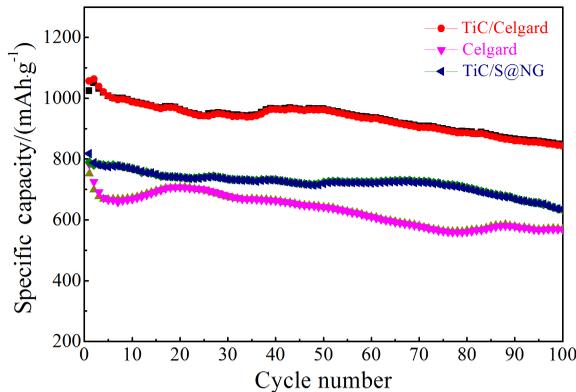


图 5 TiC/Celgard 隔膜、Celgard 隔膜以及 TiC 涂敷于正极片表面电池循环性能对比

Fig. 5 A comparison of the cyclic performance for different separators

电比容量为 $782.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但在随后的数周循环过程中容量迅速衰减. 10 周后比容量为 $667.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 然后容量缓慢回升后继续衰减, 50 周容量保持在 $641.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 81.9%; 循环 100 周后, 容量仅为 $567.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 72.5%. 为探究 TiC 涂层涂覆位置对电池性能的影响, 将 TiC 涂层涂覆到涂有 S@NG 复合物的正极片表面, 并测试其在 0.5C 倍率下的循环性能, 从图中可以看出, 其首周、第 50 和 100 周的比容量分别为 817.6、739.2 和 $636.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 88.1% 和 77.8%. 相比于 Celgard 隔膜, 比容量和容量保持率均有明显提高, 但仍低于 TiC/Celgard 隔膜.

通过以上性能测试结果, 可得出以下结论: 1) 在隔膜或者正极表面涂覆 TiC 涂层均可以提高电池循环过程中的比容量和容量保持率; 2) 涂层位置对电池容量提升有明显影响, 在隔膜上涂覆 TiC 可以更大程度地提高电池比容量和循环性能. 对于上述结论, 作者给出如下解释: 如图 6 所示, 氮

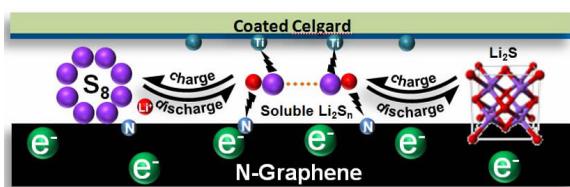


图 6 涂层隔膜作用机理示意图

Fig. 6 A scheme illustrating the mechanism of the TiC coated separator

掺杂石墨烯中氮原子可以作为 Lewis 碱提供电子与 Li_2S_n 中 Li 原子结合, 而 TiC 中 Ti 原子可以与 Li_2S_n 中的 S 原子结合, 这样, NG 基底和 TiC/Celgard 涂层隔膜可以将溶解的多硫化物固定在正极和隔膜之间的界面上, 不仅可以减缓多硫化物向负极的穿梭, 同时也保证溶解的多硫化物的电化学活性, 从而提高了电池的比容量和循环性能. 对于 TiC 位置对电池容量的影响, 作者认为, 这里使用的 Celgard2325 隔膜为三层 PP/PE/PP 隔膜, 具有较高的孔隙率, 因此, 在电池中, 会吸附较多的电解液 (一般电池中 90% 以上的电解液吸附在隔膜中), 因此, 在放电过程中, 多硫化物溶解到电解液中, 较大一部分吸附隔膜上, 但是, 由于隔膜的绝缘性, 吸附的多硫化物失去电化学活性且容易穿梭到负极. 在 S@NG 正极表面涂覆 TiC 涂层, 可以一定程度上吸附部分多硫化物, 从而降低隔膜中多硫化物的吸附量, 因此可以提高比容量. 而当隔膜上涂覆 TiC 涂层时, 可以更大程度保证隔膜上吸附的多硫化物具有电化学活性, 从而进一步提高电池的比容量.

3 结论

本文选择对多硫化物具有吸附作用的钛基化合物 TiC 作为涂层制备了 TiC/Celgard 涂层隔膜, 并探究其作为锂硫电池隔膜对电池倍率及循环性能的影响. 电化学测试结果表明, TiC/Celgard 涂层隔膜可以明显提高锂硫电池的比容量和循环性能. 对比实验表明, TiC 涂层位于隔膜表面比正极表面更能提高电池的比容量和循环稳定性.

参考文献 (References):

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [2] Schuster J, He G, Nazar L F, et al. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(15): 3591-3595.
- [3] Jayaprakash N, Shen J, Archer L A, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 123 (96): 6026-6030.
- [4] Zhang C, Wu H B, Lou X W D, et al. Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012,

- 124(38): 9730-9733.
- [5] Wang J, Chen J, Konstantinov K, et al. Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(22): 4634-4638.
- [6] Song M S, Han S C, Kim H S, et al. Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(6): A791-A795.
- [7] Chen J J, Yuan R M, Dong Q F, et al. Conductive Lewis base matrix to recover the missing link of Li_2S_8 during the sulfur redox cycle in Li-S battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 2048-2055.
- [8] Cao Y, Li X L, Dong Q F, et al. Ultra-high rates and reversible capacity of Li-S battery with a nitrogen-doping conductive Lewis base matrix[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 467-474.
- [9] Tao X, Wang J, Ying Z, et al. Strong sulfur binding with conducting magnéli-phase $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ nanomaterials for improving lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 5288-5294.
- [10] Liang X, Hart C, Nazar L F, et al. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communication*, 2015, 6: 5682.
- [11] Seh Z W, Hsu P C, Cui Y, et al. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communication*, 2013, 4: 1331.
- [12] Pang Q, Kundu D, Cuisinier M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 4759.

An Investigation in the Performance of Lithium Sulfur Battery with a TiC Coated Separator

FANG Jian-hua¹, CAO Yong^{1*}, YANG Mao-ping¹, ZHENG Ming-sen²,
DONG Quan-feng^{2*}

(1. *Hefei Guoxuan High-tech. Co. Ltd., Hefei 230001, China*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: To improve the specific capacity and cycle stability of lithium-sulfur (Li-S) battery, a TiC/Celgard coating separator was developed and its performance in Li-S battery was investigated. The electrochemical test results confirmed that the TiC coating layer could significantly increase the capacity and cycle stability. At a high rate of 2C, it still delivered the capacity of $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. At 0.5C, the specific capacity was maintained at $841.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles.

Key words: Li-S battery; TiC; coating separator