

# 新型锂电池正极材料多硫化碳炔的研究

李晓林<sup>1</sup> 李 琰<sup>1</sup> 王维坤<sup>2</sup> 余仲宝<sup>2</sup> 王安邦<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 防化研究院军用化学电源研究与发展中心, 北京 100083)

**摘 要:** 为克服锂/硫电池的正极材料单质硫的导电性差、放电产物的部分溶解导致电池性能下降等问题,设计并制备了一种新型正极材料多硫化碳炔。通过核磁共振、拉曼光谱、X-射线及 SEM 等手段对其进行了研究,并得到其形态及结构信息,证明材料具有“主链导电、侧链储能”的结构。通过充放电性能测试及循环伏安测试对其电化学性能进行了研究,结果表明该材料具有较高的充放电效率与良好的循环性能,0.4 mA/cm<sup>2</sup> 的放电条件下 60 次循环后比容量可以达到 400 mAh/g,充放电效率接近 100%。

**关键词:** 锂电池; 正极材料; 多硫化碳炔

**中图分类号:** TM912.9

## 引 言

目前锂电池已经成为电池发展的主要趋势,而限制锂电池比容量提高的瓶颈是正极材料的比容量较低。高比容量、长循环寿命的硫系正极材料的开发成功将极大地推进 lithium metal polymer (LMP) 电池在 electric vehicle (EV) 和 hybrid electric vehicle (HEV) 电动汽车上的应用<sup>[1-2]</sup>。

含 S—S 键的有机硫化物是近年发展起来的新颖聚合物电极材料,它是通过 S—S 键的断裂和键合进行并完成还原和氧化反应,实现能量释放和存储。但其电化学反应可逆性差及动力学反应速率低等仍限制了它的实际应用<sup>[3]</sup>。单质硫和有机二硫或多硫化物在锂电池中应用的最大问题是容量衰减迅速,这归因于它们的电子离子绝缘以及材料或嵌锂产物溶解于有机溶剂<sup>[4]</sup>。

为了改善电池的性能,一般在制作阴极材料时添加大量的导电剂,以便增加阴极的导电性,或者添加具有强吸附性能的具有高比表面积的物质如纳米碳管和纳米 SiO<sub>2</sub> 等来抑制放电产物 Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x > 2) 的溶解扩散,以保持阴极结构的稳定<sup>[5-6]</sup>。这些方法都是从极片制备工艺上进行改进的,虽然在一定程度上改善了电池的性能,但是通过阴极材料本身的结构改性可能是更为有效的方法。杨裕生提出了

“主链导电、侧链储能”的思想<sup>[7]</sup>,即以聚合物主链为导电高分子,将可以发生氧化还原的多硫链以侧链形式连接在主链上。这种结构既能改善阴极材料的导电性,提高利用率,又可将部分硫固定在阴极区,从而减小因多硫离子的溶解而带来的电池性能下降<sup>[8]</sup>。多硫化碳炔是其中理论比能量最高的一种。

本文以碳炔与硫共热的方法制备了多硫化碳炔,并采用固体核磁共振碳谱、拉曼光谱、X-射线衍射、SEM 等手段得到合成产物多硫化碳炔的形态及结构信息,并通过充放电测试、循环伏安测试等手段考察了其电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

聚偏二氯乙烯 (PVDC),分析纯,浙江衢州化工厂;单质硫,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;四氢呋喃,分析纯,天津市元立化工有限公司;氮气,99%,北京海谱气体有限公司;N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、氢氧化钾、丙酮,分析纯,北京化工厂。

JY-HR800 型 Raman 光谱仪,激光光源的波长为 632 nm;D/max 2500PC 自动 X-射线衍射仪,日本 Rigaku 公司,用 Cu 靶 K 射线激发;ThermoNoran 型扫描电镜,美国 FEI 公司。

### 1.2 碳炔和多硫化碳炔的制备

将 20 g 聚偏二氯乙烯 (PVDC,自聚体)缓慢加入到 800 mL KOH/乙醇饱和溶液与 1200 mL 四氢呋喃的混合溶液中,N<sub>2</sub> 气保护下室温反应 1 h,用 2

收稿日期: 2006-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50402004)

第一作者: 男,1963 年生,副教授

E-mail: lixl@mail.buct.edu.cn

mol/L 的盐酸溶液将反应液中和至中性后,将产物过滤,水洗至无氯离子,再用丙酮洗涤至滤液无色,室温下真空干燥,得黑色粉末状产物。

将碳炔与升华硫以摩尔比 1:5 混合,球磨 1 h,使其均匀。将混合物在管式炉中以 10 /min 的速度加热至 350 ,保温 3 h,加热保温过程中通 N<sub>2</sub> 气保护。

### 1.3 电化学性能测试

将多硫化碳炔与乙炔黑、粘合剂(LA132)以 6:3:1(质量比)的比例混合研磨均匀,加入定量水和正丙醇的混合溶液(体积比 4:1),调成膏状刮涂于集流体镍箔上,涂层厚度约为(50 ± 5) μm,干燥后裁成 1 cm × 1 cm 的极片。电解液为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶液(溶剂是摩尔比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合溶液)。在 M. Braun 公司的 Ar 气氛手套箱中装配钮扣电池。采用蓝电电池测试系统(LAND BT-10)进行循环充放电测试,充放电电流密度为 0.4 mA/cm<sup>2</sup>,充放电电压上限为 3.0 V,下限为 1.0 V。循环伏安采用 Solartron 1280Z 电化学工作站,扫描速度为 0.05 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多硫化碳炔的结构

图 1 为多硫化碳炔的固体 <sup>13</sup>C-NMR 谱图。图中只在 δ = 135.9 处出现一个峰,归属为 sp<sup>2</sup> 杂化碳产生的峰,说明材料的碳基体为 π 电子共轭结构,且结构单一。

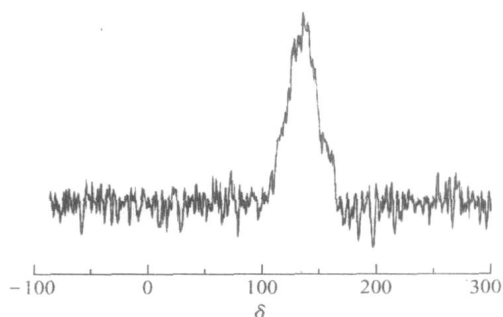


图 1 多硫化碳炔的固体 <sup>13</sup>C-NMR 谱图

Fig. 1 <sup>13</sup>C-NMR spectrum of carbyne polysulfide

产物的拉曼光谱中,在 1440 cm<sup>-1</sup> 处出现了双键的峰。同样在 469 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是表征 S—S 键的峰,779 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是表征 C—S 的峰。由图 1 和 2 可知该产物中确有 S—S 键以化学键的形式键合在 sp<sup>2</sup> 杂化的碳基体上,具备“主链导电、侧链储

能”的结构特点。

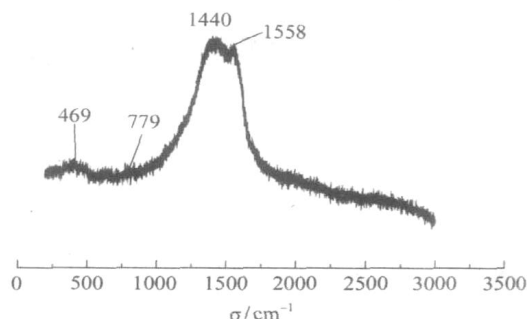


图 2 多硫化碳炔的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of carbyne polysulfide

多硫化碳炔的 XRD 曲线(图 3)显示了晶体和非晶混合的衍射特征。2 θ 角为 24 和 55 的包峰表明碳结构呈无定型态,在 002 面和 100 面有一定的择优取向。晶体衍射峰的存在说明产物中含有少量的单质硫,这部分硫可能嵌在碳基体的微孔中,或与石墨微晶边缘碳形成络合键,因此在 350 下未能分解。由元素分析的结果可知,多硫化碳炔的硫含量为 70.97%。

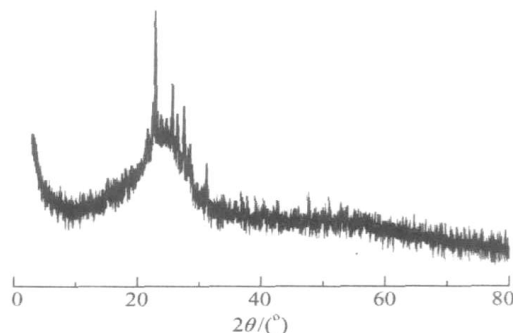


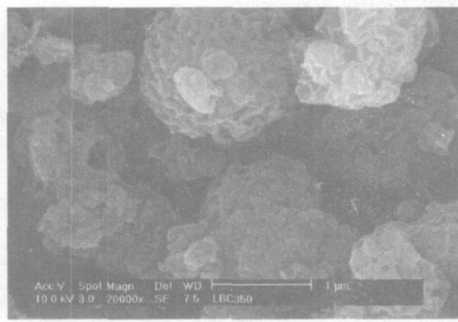
图 3 多硫化碳炔的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of carbyne polysulfide

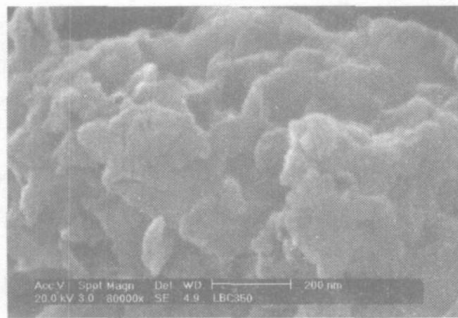
图 4 为多硫化碳炔在不同放大倍数下的 SEM 图片。由上图可知,多硫化碳炔为约几微米的团状颗粒,颗粒具有层状结构,内部存在微孔。电解液能否与电极材料充分接触对电池的性能会产生影响,多硫化碳炔的这种结构有利于电解液的渗透,使得电解质与电极材料能够充分的接触,提高了电极材料的利用率。

### 2.2 多硫化碳炔正极材料的电化学性能

以下将以其为正极材料,组装模拟电池并研究其电化学性能。从循环伏安曲线图(图 5)上可以看出第 1 次循环在 1.7 和 2.1 V 左右出现 2 个还原峰,2.1 V 处的峰在随后的循环中消失。由于单质



(a)  $2 \times 10^4$  倍



(b)  $8 \times 10^4$  倍

图 4 多硫化碳炔的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrographs of carbyne polysulfide

硫在此电解液体系中不具有可逆性,可以推测 2.1 V 的还原峰与单质硫有关。3 次循环后氧化还原峰面积没有大的变化,且还原峰逐渐向高电位移动,说明多硫化碳炔在此电解液体系中具有良好的可逆性。

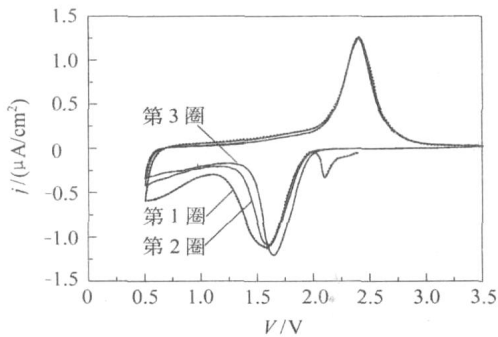
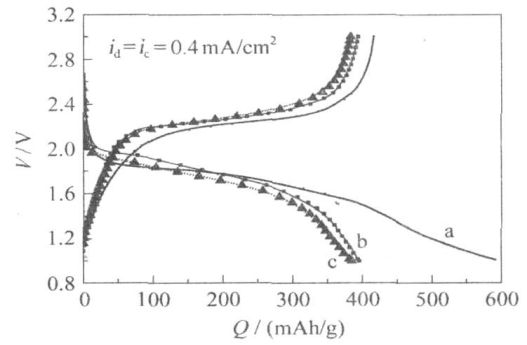


图 5 多硫化碳炔正极材料锂电池的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of carbyne polysulfide

图 6 为多硫化碳炔的充放电性能图,由图可知,平均放电电压为 1.7 V 左右,平均充电电压为 2.3 V 左右。首放容量达到 600 mAh/g。随着循环的进行,容量衰减很小,20 次循环后的充放电曲线几乎重合,说明这种材料有很好的循环性能及充放电效率。60 次循环后比容量还可以保持在 400 mAh/g 左右。



a—第 1 圈; b—第 2 圈; c—第 60 圈

图 6 多硫化碳炔正极材料锂电池的充放电性能图

Fig. 6 Capacity of carbyne polysulfide during charge-discharge cycles

图 7 为放电比容量/效率与循环次数的关系图。由图可知,与首放容量相比第 2 次放电容量显著降低,随后的多次循环容量衰减非常缓慢,与第 2 次放电的比容量几乎持平,容量保持率超过 90%,由图还可以看出,该材料的充放电效率非常高,一直维持在 100% 左右。

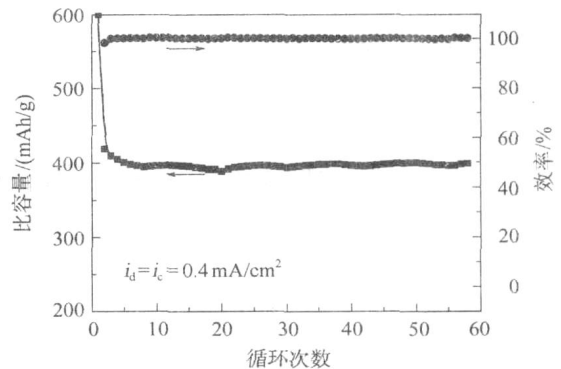


图 7 多硫化碳炔正极材料锂电池的循环性能曲线

Fig. 7 Cycling performance of carbyne polysulfide

与单质硫正极材料相比较,该材料的循环性能优良。它克服了单质硫正极材料由于“穿梭效应”而引起的循环效率低的缺点,且从第 2 次循环开始,容量衰减很小,表现出良好的可逆性。根据前文中对材料组成结构的分析,认为原因主要有以下两点:其一,具有电子共轭结构的碳基体为多硫链提供电子通道;其二,在高温作用下,单质硫分解为  $S_2$  或  $S_4$  等短硫链与碳基体反应,以化学键合或络合的方式联结到导电的碳基体上,这种结构从根本上提高了储能部位的导电性,进而改善了放电产物  $Li_2S$  的可逆性。通过双电极法<sup>[7]</sup>测量了该材料的电导率,结果表明室温下该材料的电导率达到  $10^{-4}$  (单位是 S/

cm)数量级,同样条件测出的单质硫的电导率仅 $10^{-7}$ (单位是 S/cm)数量级,大大改善了单质硫的导电性。

### 3 结论

通过碳炔与硫的共热的方法制备了一种具备“主链导电、侧链储能”结构的锂电池正极材料。电化学性能研究表明该材料的首次放电容量达 600 mAh/g,60 次循环容量为 400 mAh/g,从第 2 次循环后容量保持率超过 90%,充放电效率接近 100%。改善了单质硫正极材料循环效率低及容量保持率低的缺点。认为循环性能提高的根本原因在于材料导电性的改善。作为新型的锂电池正极材料,多硫化碳炔是一种很有研究前景的可逆高比容量储能材料。

#### 参考文献:

- [1] CHOI J W, CHERUVALL Y G, AHN H J, et al. Electrochemical characteristics of room temperature Li/FeS<sub>2</sub> batteries with natural pyrite cathode[J/OL]. Journal of Power Sources, 2006 [2006-06-05]. <http://www.elsevier.com/locate/jpowsour>.
- [2] 郑伟,胡信国,张翠芬. 二次锂电池用硫系正极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2005, 29: 619 - 622.
- [3] ZHENG W, LIU Y W, HU X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for advanced secondary lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 1330 - 1335.
- [4] 喻献国. 导电含硫聚合物的结构与性能及储锂机理研究[D]. 上海: 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 2005.
- [5] HAN S-C, SONG M-S, LEE H, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries [J]. Electrochem Soc, 2003, 150(7): 889 - 893.
- [6] 戈科文科 A, 斯科泰姆 T A, 许哲生, 等. 含有电活性硫材料的阴极以及使用该阴极的二次电池: 中国, 1285086A[P]. 2001-02-21.
- [7] 王维坤. 锂电池新型正极材料有机多硫化物的研究[D]. 北京: 中国人民解放军防化研究院, 2003.
- [8] 王维坤, 王安邦, 曹高萍, 等. 锂电池正极材料多硫化碳炔的制备及电化学性能[J]. 应用化学, 2005, 22: 367 - 371.

## Carbyne polysulfide as a novel cathode material for lithium batteries

LI XiaoLin<sup>1</sup> LI Yan<sup>1</sup> WANG Wei Kun<sup>2</sup> YU ZhongBao<sup>2</sup> WANG AnBang<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Military Power Sources R & D Center, Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The products obtained by co-heating carbon containing carbyne moieties and elemental sulfur, formed by base-induced carbonization of polyvinylidene chloride, have been characterized by <sup>13</sup>C-NMR and Raman spectroscopies, XRD and SEM. The material was shown to have a carbon skeleton with attached polysulfide groups, which resembles the theoretical structure of carbyne polysulfide. When used as the cathode in lithium batteries, this material exhibits a high capacity of 600 mAh/g at 0.4 mA/cm<sup>2</sup> and a very stable reversible capacity of 400 mAh/g after 60 cycles. The efficiency of the material is reaches almost 100% during charge/discharge cycles.

**Key words:** lithium battery; cathode material; carbyne polysulfide