

温度对锂硫电池放电过程的影响*

熊仕昭, 谢凯, 洪晓斌

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:为深入研究液相扩散过程对锂硫电池放电过程的影响,采用充放电测试、循环伏安测试了不同温度下锂硫电池的电化学性能,采用电子扫描显微镜观察分析了不同温度下放电后的正极形貌。实验结果表明,温度降低引起电解液粘度增加,离子在电解液中的扩散系数降低;当温度低于 10℃ 时,锂硫电池的放电性能明显恶化,低放平台容量的降低是电池性能恶化的主要原因。循环伏安测试分析表明,锂硫电池的低放平台是扩散控制过程,受温度影响较大。离子在电解液中的扩散过程受限引起碳骨架的钝化,进而造成低放平台活性物质未充分反应,这是锂硫电池放电过程受温度影响的主要原因。

关键词:扩散过程;温度;粘度;钝化;锂硫电池

中图分类号: TQ150.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2012)02-0150-05

Effect of temperature on discharge process of lithium sulfur batteries

XIONG Shizhao, XIE Kai, HONG Xiaobin

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The electrochemical properties of lithium sulfur batteries at different temperature were investigated by charge-discharge and CV (Cyclic Voltammetry) for probing into the effect of the liquid diffusion process on discharge process of the lithium-sulfur batteries. Surface morphology of sulfur cathodes was observed by SEM (scanning electron microscope). The surface of sulfur cathode was covered by a solid film in low temperature. It suggests that low temperature results in the decrease of diffusion coefficient and diffusion flux of electrolyte for the battery. The discharge properties of lithium sulfur batteries worsens obviously at less than 10 °C and below, and the decrease of low plateau specific capacity was mostly the cause of the worsening. The cyclic voltammetry showed that low plateau of discharge process was strongly affected by temperature because it was a diffusion-controlled process which can lead to polarization in cathode. The increase of diffusion resistance of ion in electrolyte caused the passivation of the carbon matrix, the passivation resulted in inadequate reaction of active material in low plateau, that is mostly the cause of the effect of temperature on discharge process of lithium sulfur batteries.

Key words: diffusion process; temperature; viscosity; passivation; lithium sulfur batteries

锂离子二次电池是 20 世纪 90 年代发展起来的绿色能源,因其具有高可逆容量、高电压、高循环性能和较高能量密度等优异性能而备受青睐,是目前实用化的主导电源^[1-2]。以金属锂为负极、单质硫为正极活性物质的锂硫电池具有比容量高(单质硫的理论比容量达 1680mAh · g⁻¹)、硫资源丰富、环境友好等优点^[3-4],一直是国内外高能量密度电池体系研究的热点。

锂硫电池的放电过程分为两个放电平台。第一个放电平台为 2.1 ~ 2.4V,在此过程中单质硫转化成可溶于电解液的高价态聚硫离子(S_n²⁻, 5 ≤ n ≤ 8);第二个放电平台为 1.5 ~ 2.1V,在此过程中高价态聚硫离子被还原成低价态聚硫离子

(S_n²⁻, 2 ≤ n ≤ 4)和不溶于电解液的 Li₂S^[5-8]。Cheon 等的研究表明,锂硫电池放电过程产生的高价态聚硫离子易溶于电解液,这会引起电解液粘度的上升,离子在电解液中的扩散过程受限,严重制约着锂硫电池的倍率性能和放电容量^[9-10]。

由 Stokes-Einstein 公式(1)可知,温度(*T*)是影响液相扩散系数的重要因素。其中 *k_B* 为波尔兹曼常数,*r* 为离子的溶剂化半径,*η* 为液相的粘度。温度不仅直接影响扩散系数,也影响液相的粘度。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (1)$$

为深入研究液相扩散过程对锂硫电池放电过

* 收稿日期:2011-04-20

基金项目:国家 863 计划资助项目

作者简介:熊仕昭(1985—),男,湖北十堰人,博士研究生,E-mail:kdbearx@gmail.com;

谢凯(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:kai_xie@hotmail.com

程的影响,采用充放电测试、循环伏安测试了不同温度下锂硫电池的电化学性能,采用电子扫描显微镜观察分析了不同温度下放电后的正极形貌,探索液相扩散过程对锂硫电池放电过程的影响机理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

单质硫(99.5%, Alfa Aesar 公司生产)于60℃下真空干燥24h。电解液采用1mol/L二(三氟甲基磺酸)亚胺锂的1,2-二甲氧基乙烷(DME)和二氧化戊环(DOL)(体积比为1:1)的混合溶液(H_2O 含量<30ppm,苏州诺莱特科技有限公司生产)。锂带(99.9%,成都顿威新型金属材料有限公司生产),Cellgard2000隔膜购于美国Cellgard公司(20 μm)。

1.2 电极的制备

单质硫与超导碳黑质量比例为3:1,单质硫与碳黑球磨1h混匀后,加热熔融,球磨粉碎熔融后为碳硫复合物。将碳硫复合物:乙炔碳黑:超导碳黑:粘合剂(PEO, 99%, Alfa Aesar 公司生产)质量比为70:10:10:10的混合物球磨4h后制成正极浆料。采用刀片将浆料均匀地涂于20 μm 厚的铝箔集流体上,60℃真空干燥12h,压制电极片待用。

1.3 电解液粘度的测定

采用基于Poiseuille定律的毛细管粘度计(乌氏粘度计,成都晶花玻璃厂生产)测量电解液的粘度。

1.4 电化学性能测试

采用Cellgard2000隔膜(20 μm ,美国Cellgard公司生产),以锂箔(99%,100 μm ,成都顿威新型金属材料有限公司生产)为负极,在氩气气氛手套箱(米开罗那, H_2O 含量<10ppm)中与硫正极组装模拟电池,采用LAND CT2001A-5V/1mA型电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)进行恒流放电测试,电压窗口为1.7~2.5V。

取出模拟电池的正极片,用电解液溶剂冲洗后,与辅助电极、参比电极组装三电极系统,采用AUT71864型电化学工作站测试循环伏安曲线,扫描速率为0.1mV/s,扫描范围为1.0~3.0V。

1.5 电子扫描显微镜

将正极片水平固定在样品台上,采用日立HTACHI S-480型扫描电子显微镜来观察正极片表面的微观形貌,工作电压为10kV。

2 结果与讨论

2.1 温度对锂硫电池放电容量的影响

锂硫电池电解液粘度随温度的变化曲线如图1所示。由图1可见,随着温度降低,电解液粘度不断上升,这会导致离子在电解液中的扩散系数变小,传质过程受限,造成电池内部浓差极化严重,电池性能恶化。

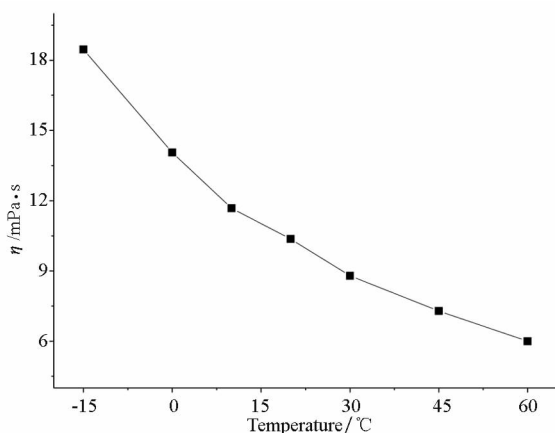


图1 锂硫电池电解液粘度随温度的变化曲线
Fig. 1 Variations of the viscosity of the electrolyte with temperature

不同温度下锂硫电池放电曲线如图2所示,不同放电阶段比容量随温度的变化曲线如图3所示。由图2和3可见,随着温度降低,锂硫电池的放电性能不断恶化,高平台比容量受温度影响比低平台比容量小。锂硫电池在高放电平台起始阶段由于单个聚硫离子中硫原子个数多(S_n^{2-} , $n=7,8$),部分单质硫尚未完全反应溶解,因此电解液中聚硫锂的浓度不高,电解液粘度不高^[10],硫正极中没有出现严重的浓差极化,因此,高放电平台容量受温度影响较小。随着反应的进行,单质硫完全反应溶解,且单个聚硫离子中硫原子个数逐渐变少。当高放电平台结束时,单个聚硫离子中硫原子个数最少(S_n^{2-} , $n \leq 4$),此时电解液中聚硫锂的浓度最高,电解液的粘度达到最大,离子扩散阻力最大,存在严重的浓差极化,因此,低放电平台容量受温度影响较大。

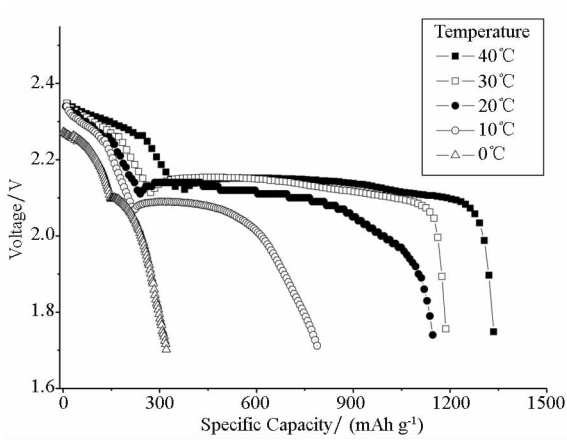


图 2 不同温度下锂硫电池的放电曲线
(电流密度: $0.24\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Fig. 2 Discharge curves of lithium-sulfur
batteries at temperature ($0.24\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

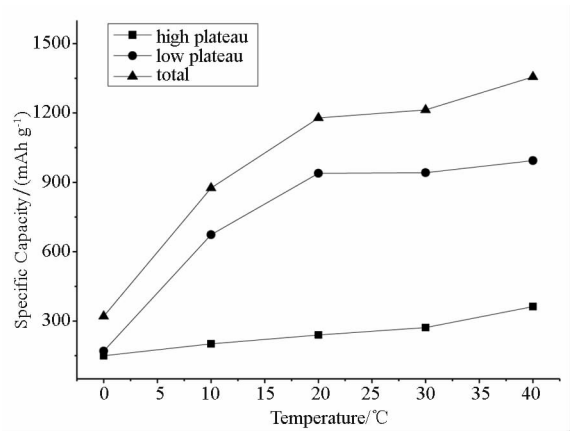


图 3 不同放电阶段比容量随温度的变化曲线
Fig. 3 Variations of the capacities of different
plateaus with temperature

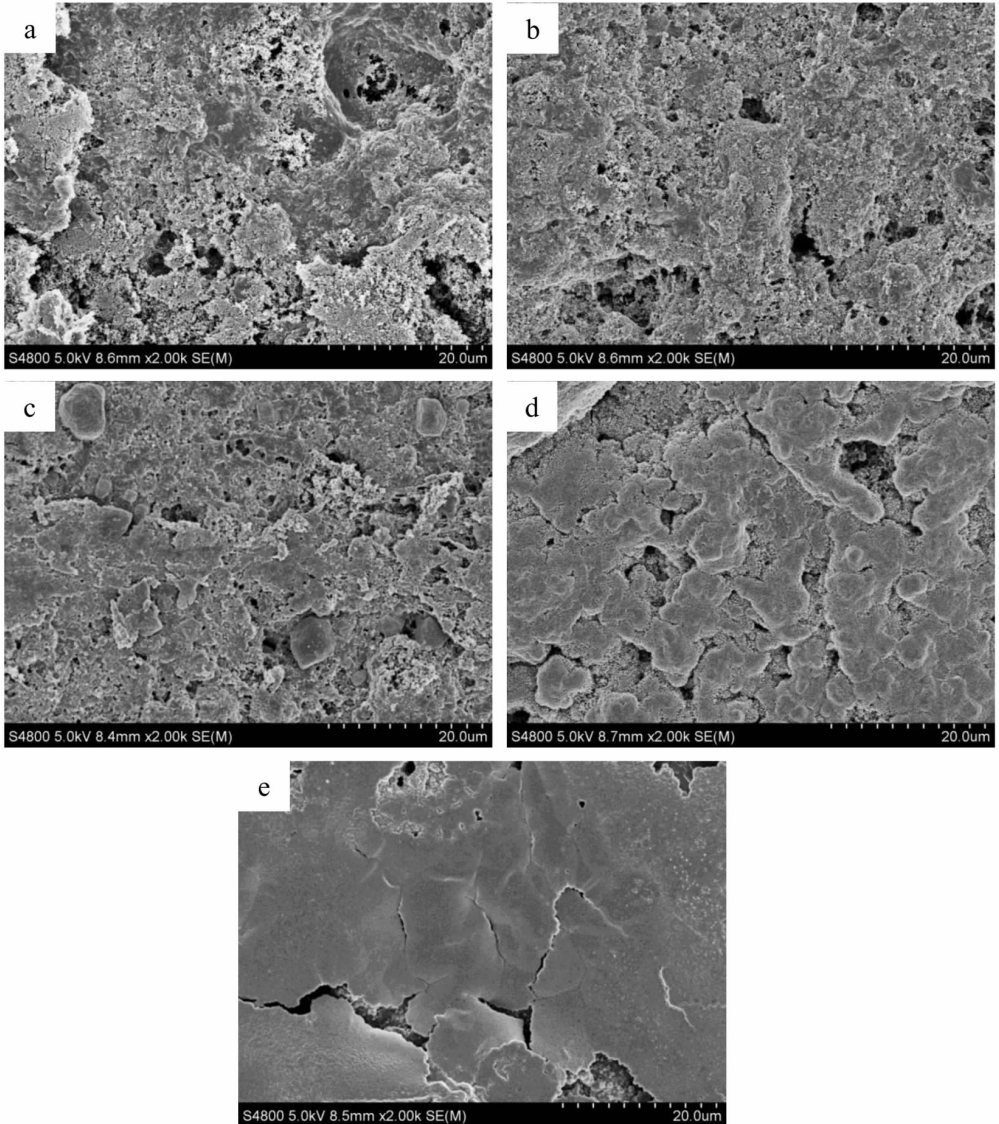


图 4 不同温度下高放电平台结束硫正极时的表面形貌 (a - 40°C , b - 30°C , c - 20°C , d - 10°C , e - 0°C)
Fig. 4 Surface morphology of sulfur cathode after high plateau at different temperature
(a - 40°C , b - 30°C , c - 20°C , d - 10°C , e - 0°C)

2.2 温度对硫正极表面形貌的影响

同温度下高放平台结束时硫正极的表面形貌如图4所示。由图4可见,随着温度降低,高放平台结束时硫正极表面不溶反应产物沉积变多。随着温度下降,电解液粘度上升,离子在电解液中的扩散系数降低,离子扩散阻力变大,这会造成锂离子的传输困难;另一方面,电化学反应的反应物和反应产物扩散困难,会造成高价态聚硫离子(S_n^{2-} , $4 \leq n \leq 8$)在碳骨架上继续得电子反应生成难溶和不溶于有机电解液的 Li_2S_2 和 Li_2S , Li_2S_2 和 Li_2S 会沉积在碳骨架上堵塞离子通道,进一步造成离子扩散阻力的增大^[6,11]。因此,温度越低,电池内部的浓差极化越严重,硫正极中难溶和不溶于有机电解液的 Li_2S_2 和 Li_2S 就会越早沉积在碳骨架上,正极骨架的钝化情况就会越严重,这是造成低放平台容量受温度影响较大的重要原因。

2.3 不同温度下硫正极的循环伏安分析

为进一步阐述温度对硫正极电极过程的影响,在不同温度下对锂硫电池进行循环伏安分析,不同温度下锂硫电池的循环伏安曲线如图5所示。锂硫电池的循环伏安曲线有两个阴极峰,第一个阴极峰是由高价态聚硫离子(S_n^{2-} , $n \geq 5$)还原成 S_4^{2-} 和更低价态锂硫化合物的过程,是化学步骤,第二个还原峰是由 S_4^{2-} 在扩散控制下还原成 S_2^{2-} 或 S^{2-} , 或者是两者混合物的过程,其中有由 Li_2S 和 Li_2S_2 沉积造成电极钝化的过程^[8,12-13]。由图5可见,锂硫电池不同温度下的循环伏安曲线都具有两个阴极峰,第一个阴极峰由化学过程控制,受温度影响较小,因此,峰值电位和峰值电流在不同温度下基本相同。第二个阴

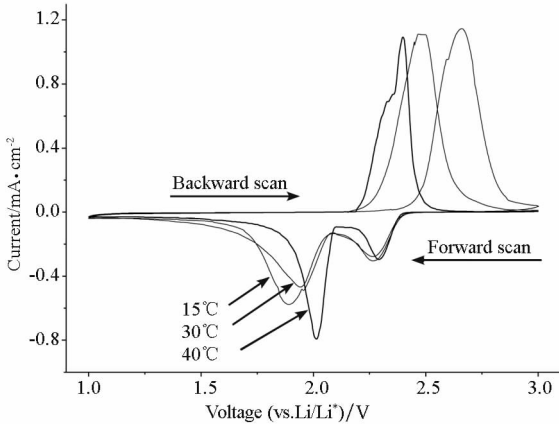


图5 不同温度下锂硫电池的循环伏安曲线
Fig.5 CV curves of lithium sulfur batteries at different temperature

极峰是扩散控制过程,当温度降低时,峰值电位会产生向低电位方向的偏移,不同温度下峰值电位的差值就是由扩散控制引起的浓差电势。这表明,在不同温度下第二个阴极峰的电化学过程受扩散影响的程度不同,温度越低,扩散阻力越大。锂硫电池循环伏安曲线的第二个阴极峰大部分对应放电过程的低放平台,循环伏安分析与前述的分析结果一致。

2.4 扩散过程制约锂硫电池放电过程的机理探讨

经上述分析可知,锂硫电池第二个阴极峰是受扩散控制的电化学过程,受温度影响较大。在硫正极中,由于活性物质是电子绝缘的,因此,各价态的活性物质只能在导电的碳骨架上得失电子才能完成电化学反应^[14-16]。锂硫电池低放平台各价态活性物质转化过程的示意图如图6所示,对应的电化学反应和能斯特方程如式(2)和式(3)所示。 E_1 和 E_2 分别是两个放电反应的电动势,是 S_4^{2-}/S_3^{2-} 和 $S_3^{2-}/Li_2S_2, Li_2S$ 这两对氧化还原电对发生转化时对应的电动势,不同氧化还原电对的转化对应不同的电动势^[17]。

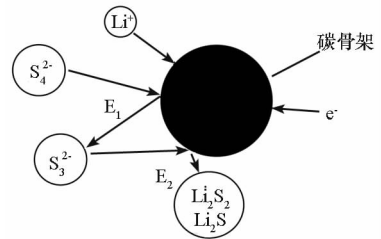


图6 锂硫电池活性物质转化过程示意图
Fig.6 Sketch of process of active material transforming in lithium sulfur batteries

$$3S_4^{2-} + 2e^- = 4S_3^{2-} \quad E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[S_4^{2-}]}{[S_3^{2-}]^4} \quad (2)$$

$$S_3^{2-} + 2e^- = S^{2-} + S_2^{2-} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[S_3^{2-}]}{[S^{2-}][S_2^{2-}]} \quad (3)$$

在没有扩散控制的理想情况下,碳骨架附近 S_4^{2-} 和 S_3^{2-} 的浓度和电解液中相同,不存在浓度梯度,在 S_4^{2-} 转化为 S_3^{2-} 的过程中均存在 $E_1 > E_2$ 。随着反应的进行,碳骨架附近的 S_4^{2-} 浓度降低, S_3^{2-} 的浓度升高, E_1 减小, E_2 增大,出现 $E_1 \leq E_2$, 发生 S_3^{2-} 转化为 Li_2S_2 和 Li_2S 的过程,此时电解液中 S_4^{2-} 几乎全部转化为 S_3^{2-} , S_4^{2-} 的转化率达到最大。

在扩散控制的情况下,碳骨架附近 S_4^{2-} 和

S_3^{2-} 的浓度和电解液中不同,存在浓度梯度。由于 S_4^{2-}/S_3^{2-} 的转化过程消耗 S_4^{2-} 产生 S_3^{2-} , 因此碳骨架附近 S_4^{2-} 的浓度比电解液中低, S_3^{2-} 的浓度比电解液中的高。随着 S_4^{2-} 转化为 S_3^{2-} , 碳骨架附近的 S_4^{2-} 浓度急剧降低, S_3^{2-} 的浓度急剧升高, 这会导致在碳骨架附近出现 $E_1 \leq E_2$, 发生 S_3^{2-} 转化为 Li_2S_2 和 Li_2S 的过程, 此时电解液中 S_4^{2-} 只有部分转化为 S_3^{2-} 。由于 Li_2S_2 和 Li_2S 会沉积钝化碳骨架, 阻碍电化学反应的进一步发生^[18-19], 电解液中剩余的 S_4^{2-} 直至放电结束都不能完全发生转化, 低放电平台活性物质的利用率降低, 放电容量下降。因此, 温度越低, 低放电平台活性物质的利用率越低, 这是随着温度降低放电容量下降的深层次原因。

3 结 论

1) 温度对锂硫电池的放电容量具有重要影响; 当温度低于 10°C 时, 锂硫电池的放电性能明显恶化。

2) 锂硫电池的低放电平台是扩散控制过程, 受温度影响较大。

3) 离子在电解液中的扩散过程受限造成低放电平台活性物质未充分反应, 是锂硫电池放电过程受温度影响的主要原因。

参考文献 (References)

[1] Dreyer W, Jamnik J, Guhlke C, et al. The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries[J]. *Nature materials*, 2010, 2730(12): 1-6.

[2] 李德湛, 盘毅, 谢凯, 等. 纳米 SiO_2 改性聚合物锂离子电池的研究[J]. *国防科技大学学报*, 2003, 25(3): 19-23.
LI Dezhan, PAN Yi, XIE Kai, et al. Study on plastic Li-ion battery modified by nano- SiO_2 [J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2003, 25(3): 19-23. (in Chinese)

[3] Liang C, Dudney N J, Howe J Y. Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19): 4724-4730.

[4] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. *Nature Materials*, 2009, 2460(17): 500-506.

[5] Ryua H S, Guoa Z, Ahn H J, et al. Investigation of discharge reaction mechanism of lithium/liquid electrolyte/sulfur battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 1179-1183.

[6] Kumaresan K, Mikhaylik Y, White R E. A mathematical

model for a lithium-sulfur cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(8) A576-A582.

[7] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Low temperature performance of li-S batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(3): A306-A311.

[8] Yamin H, Gorenshtein A, Penciner J, et al. Lithium sulfur battery oxidation/reduction mechanisms of polysulfides in THF solutions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1988, 135(5): 1045-1048.

[9] Chang D R, Lee S H, Kim S W, et al. Binary electrolyte based on tetra (ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery [J]. *Journal of Power Sources* 2002, 112: 452-460.

[10] Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. Rechargeable lithium sulfur battery ii. rate capability and cycle characteristics[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(6): A800-A805.

[11] Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. Rechargeable lithium sulfur battery i. structural change of sulfur cathode during discharge and charge [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(6): A796-A799.

[12] Kim B S, Park S M. In situ spectroelectrochemical studies on the reduction of sulfur in dimethyl sulfoxide solutions [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, 140(1): 115-122.

[13] Richard J B, Razo M A, Roe D K. The electrochemistry and spectroscopy of the sulfur rings, S_6 , S_7 , and S_8 [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1990, 137(7): 2143-2147.

[14] Choi Y J, Chung Y D, Baek C Y, et al. Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184: 548-552.

[15] Yuan L, Yuan H, Qiu X, et al. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 1141-1146.

[16] Han S C, Song M S, Lee H, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(7): A889-A893.

[17] Bard A J. 电化学方法:原理和应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 256-289.
Bard A J. *Electrochemical methods fundamentals and application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 256-289.

[18] Yuan L, Qiu X, Chen L, et al. New insight into the discharge process of sulfur cathode by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 127-132.

[19] Cheon S E, Choi S S, Han J S, et al. Capacity fading mechanisms on cycling a high-capacity secondary sulfur cathode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(12): A2067-A2073.