



NiCo₂S₄ & KB 复合材料的制备及其电化学性能

朱仁霞, 张茜, 马丹阳, 蔡玉荣
(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 针对锂-硫电池中活性物质硫和 Li₂S/Li₂S₂ 导电性差, 充放电过程中硫的体积膨胀、中间产物多硫化物离子易溶于电解液等问题, 以科琴黑(KB)、六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)、六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 和尿素为原料, 经水热和热熔过程制备出均匀分散的 NiCo₂S₄ & KB/S 正极材料, 并将该正极材料应用于锂-硫电池电化学性能研究。结果表明: 经过 0.5 M 硫化钠处理的 NiCo₂S₄ & KB/S 电极表现出优异的电化学性能; 在低电流密度下(0.2 C), 初始放电比容量为 1278 mAh/g, 循环 100 圈后其比容量仍保持在 984 mAh/g, 库伦效率达到 94.20%; 在 5.0 C 的高电流密度下, 首圈放电比容量为 437 mAh/g, 200 圈后容量仍能保持 331 mAh/g, 平均每圈衰减率为 0.12%。该复合材料为锂-硫电池的正极材料的设计与制备提供一种新的思路和方法。

关键词: NiCo₂S₄ & KB 复合材料; 正极材料; 锂-硫电池; 科琴黑; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0322-10

Preparation and electrochemical property of NiCo₂S₄ & KB composite materials

ZHU Renxia, ZHANG Qian, MA Danyang, CAI Yurong

(College of Material Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The active substances sulfur and Li₂S/Li₂S₂ in the Lithium-Sulfur battery have poor electrical conductivity. And, sulfur volume expands and the intermediate products polysulfide is dissolved in the electrolyte during charge/discharge process. For these problems, Ketjen black(KB), nickel nitrate hexahydrate(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O), cobalt nitrate hexahydrate(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) and urea were used as the raw materials to prepare evenly dispersed NiCo₂S₄ & KB/S anode material by hydrothermal reaction and hot melting. The anode material was used to study the electrochemical property of Lithium-Sulfur battery. The results show that NiCo₂S₄ & KB/S electrode treated by 0.5 M Na₂S has excellent electrochemical property: The initial specific discharge capacity is 1278 mAh/g under the low current density (0.2 C) and a high capacity of 984 mAh/g can still be maintained even after 100 cycles. The coulombic efficiency can reach 94.20%. Furthermore, under the high current density of 5.0 C, its initial specific discharge capacity is 437 mAh/g, and its capacity can still reach 331 mAh/g after 200 cycles. Besides, the average attenuation rate of each cycle is only 0.12%. NiCo₂S₄ & KB composite material provides a new through and method for the design and preparation of anode material of Lithium-Sulfur battery.

Key words: NiCo₂S₄ & KB composite material; anode material; Lithium-sulfur batteries; Ketjen black; electrochemical property

收稿日期: 2019-11-02 网络出版日期: 2020-01-02

基金项目: 浙江理工大学基本科研业务费项目(2019Y006)

作者简介: 朱仁霞(1993-), 女, 江西上饶人, 硕士研究生, 主要从事锂-硫电池正极方面的研究

通信作者: 蔡玉荣, E-mail: caiyr@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,随着智能手机、电动汽车等众多产品的飞速发展,储能电池在当今现代社会生产生活中的作用越来越重要^[1]。目前市面上已经推广使用的储能电池主要是锂二次电池,该电池体系具有工作电压高、能量密度大、使用寿命长、无记忆效应以及自放电小等优点,被誉为“21 世纪新型绿色电池”,但是在实际应用中锂二次电池存在续航时间短、易发热等问题^[2-3]。当前,高能量密度、高安全性的储能电池引起了人们的密切关注。锂-硫电池因其具有高的比能量(2600 Wh/kg)、低的成本以及环保等优点成为备受关注的新一代高能二次电池^[4-7],但该电池体系在应用中还存在着许多制约,主要的问题有:a)硫(5×10^{-30} S/cm, 25 °C)和锂多硫化物(Li_2S_x , $2 \leq x \leq 8$)的导电性差;b)长链的 LiPs 化合物(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)极易溶于电解质,造成比容量急剧下降、库仑效率低、活性材料利用率低等问题;c)单质硫在充放电过程中,易发生体积变化,易造成材料结构和电极层结构的破坏^[8-12]。

为了解决上述问题,导电性好的碳材料、极性好的金属化合物被引入锂-硫电池的硫基正极材料中。碳材料^[13](如碳纳米管^[14-15]、石墨烯^[16]、介孔碳^[17]等)具有比表面积大、导电性好等优点,可以为活性物质硫提供导电框架,碳材料中的介孔或微孔可以容纳更多的活性物质,也可减少充放电过程中电极体积变化,防止材料结构破坏^[18]。但是,非极性碳材料与极性 $\text{LiPs}/\text{Li}_2\text{S}$ 之间的弱相互作用力会降低碳材料对活性物质和多硫化物离子束缚作用,造成活性材料脱落,从而导致容量衰减、倍率性能降低^[19]。而极性金属化合物(金属氧化物^[20]、碳化物^[21]、硫化物^[22]等)对多硫化物离子具有很好的吸附性,但是一般的金属化合物电化学活性较低,会造成吸附的多硫化物转化缓慢,一定时间下多硫化物离子不能完全转化为 Li_2S 和 Li_2S_2 ,会造成活性物质利用率低、电池比容量低的情况^[23]。因此,锂-硫电池正极材料基体的选择需具备以下条件:a)导电性好;b)具有充分的缓冲空间,能将活性物质、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 进行储存和限域;c)催化活性好,能对多硫化物的转化有一定促进作用;d)对多硫化物有强的吸附性。

由上述启发,本文以科琴黑(KB)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和尿素为原料,经水热法过程制备出金属化合物 NiCo_2S_4 和 KB 的复合材料,并将该复合材料

作为锂-硫电池硫基正极材料。通过利用 NiCo_2S_4 高的电化学活性、管状结构^[24-26]以及科琴黑的高导电性^[27],来提高锂-硫电池的电化学性能。该合成方法简单高效,所得复合材料的应用可为锂-硫电池的正极材料的设计与制备提供一种新的思路和方法。

1 实验与方法

1.1 试剂

尿素(AR)和六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)购买于上海展云化工有限公司,六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)和九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR)购买于麦克林,科琴黑(KB, EC600JD)产于日本狮王公司,聚偏氟乙烯(PVDF, AR)购买于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,升华硫(S, AR)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.50%)购买于阿拉丁,电解液(1 mol/L LiTFSI + DOL/DME(体积比 1:1) + 1.00% LiNO_3)购买于景宏新能源有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体 $\text{Ni-Co-O}&\text{KB}$ 复合材料制备

用水热法合成 $\text{Ni-Co-O}&\text{KB}$ 前驱体。分别称取 146 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、291 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、300 mg 尿素和 200 mg KB 溶于 20 mL 水中,超声搅拌均匀,然后将混合溶液转移至 40 mL 反应釜内,120 °C 下保温 6 h。冷却后,将反应产物用去离子水多次洗涤,离心,直至上清液澄清,然后放于 60 °C 真空烘箱中烘干,即可得 $\text{Ni-Co-O}&\text{KB}$ 前驱体。

1.2.2 NiCo_2S_4 & KB 复合材料制备

用水热法合成 NiCo_2S_4 & KB。称取 50 mg 的前驱体 $\text{Ni-Co-O}&\text{KB}$,分别溶于 0.3 M 和 0.5 M 硫化钠溶液(20 mL)中,超声搅拌均匀,将混合溶液转移至 40 mL 的反应釜内,密封,120 °C 保温 6 h。将反应产物用去离子水进行多次洗涤,离心,直至上清液无异味后转移至 60 °C 真空烘箱中烘干,即可得 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)和 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)复合材料。

1.2.3 NiCo_2S_4 & KB/S 复合材料制备

实验采用热熔法制备 NiCo_2S_4 & KB/S 复合材料。将上述两种复合材料按照 NiCo_2S_4 & KB:S=2:8(质量比)准确称量 NiCo_2S_4 & KB 和 S,充分研磨后转移至玛瑙罐中,滴入少量乙醇,使用行星式球磨机球磨 120 min(转速:600 r/min)。结束后干燥,得到

NiCo_2S_4 & KB/S 混合物粉末。载硫(氩气气氛):将混合物在 155°C , 保温 12 h 后升至 200°C , 保温 30 min, 即可得 NiCo_2S_4 & KB (0.3 M)/S 和 NiCo_2S_4 & KB (0.5 M)/S 复合材料。

1.2.4 多硫化物吸附实验

在氩气气氛下,分别称取硫化锂和升华硫(质量比 1:5)置于 50 mL 的样品瓶内,注满电解液,密封,常温下搅拌 48 h,即得到多硫化物溶液。称取适量的 NiCo_2S_4 & KB 复合材料加入多硫化物溶液样品瓶内,与多硫化物溶液进行对比,观察不同吸附时间多硫化物溶液的颜色变化。

1.3 测试与表征

1.3.1 材料表征

采用 Carl Zeiss SET Pte Ltd 公司产的带有能谱分析仪(EDS)的 Ultra55 型扫描电子显微镜(SEM)表征材料的微观形貌、特征外貌(加速电压为 3 kV)和材料表面的化学元素组成及分布(加速电压为 10 kV);采用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司的 TGA/DSC1/1600 型热重分析仪分析复合材料中的硫含量以及材料的热稳定性,测试条件: N_2 气氛,气体流量 10 mL/min;采用美国 GATAN 产的 832 型透射电子显微镜观察材料的内部微观形貌、元素分布等情况(加速电压 300 kV);采用美国 Thermo Fisher Scientific 产的 K-Alpha 型 X 射线衍射仪分析样品的组成、晶体结构、晶体尺寸以及晶格缺陷等信息,测试范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 电化学性能测试

a) 电极准备。将 NiCo_2S_4 & KB/S 复合材料、KB 和聚四氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 准确称量后混合,充分混合后,用玻璃棒将浆料均匀的涂覆在平整干净的铝箔上,真空 60°C 处理 12 h,取出后进行切片(14 mm)、压片和称量。

b) 电池组装。在氩气环境的手套箱中(测试环

境: H_2O 含量不大于 0.1 mg/L, O_2 含量不大于 0.1 mg/L),金属锂片(14 mm)作为对电极, Celgard 2400 (16 mm)作为隔膜,1 M LITFSI + DOL/DME(添加 1.00% LiNO_3)作为电解液,按照正极壳-电极片-隔膜-金属锂片-泡沫镍-负极壳的顺序组装电池。

c) 电池测试。在 25°C 下,采用 Neware BTS-5V5 mA/10 mA 型测试柜对电池进行恒流充放电测试,测试电压的范围为 1.7~3.0 V。采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站进行交流阻抗测试(EIS)和循环伏安测试(CV),阻抗的扫描频率为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz,循环伏安测试的测试电压是 1.7~3.0 V,扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 实验制备原理分析

图 1 为 NiCo_2S_4 & KB/S 复合材料的制备示意图以及结构示意图。首先将经过球磨处理的 KB 混合于双金属离子溶液中,超声搅拌均匀,经水热反应(120°C , 6 h)后,离心洗涤得到 Ni-Co-O & KB 前驱体;然后进一步水热硫化处理(Na_2S ; 120°C , 6 h),得到 NiCo_2S_4 & KB 复合材料;最后利用热熔法将硫载入复合材料中,制得 NiCo_2S_4 & KB/S 复合材料。前驱体 Ni-Co-O & KB 体系中 Ni-Co-O 为互相交错的浅紫色的纳米针状复合氧化物,进一步水热硫化处理后,在柯肯达尔效应作用下, Na_2S 中的 S^{2-} 首先与 Ni-Co-O 外表面的 O^{2-} 发生离子交换,生成薄 NiCo_2S_4 纳米粒子层,随后纳米针状 Ni-Co-O 内部的 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 向外扩散, S^{2-} 向内运输进一步生成 NiCo_2S_4 ,在这过程中,由于 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 的扩散速率比 S^{2-} 快,导致在临近界面处形成缺陷,形成中空管状 NiCo_2S_4 [28]。 NiCo_2S_4 & KB 复合材料中 KB 的高导电性、 NiCo_2S_4 的高电化学活性以及其特殊的空心管状结构都为锂-硫电池的电化学性能提供了有利的帮助。

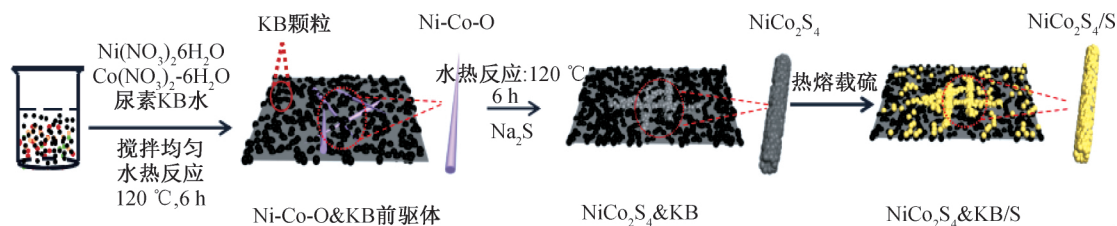


图 1 NiCo_2S_4 & KB/S 复合材料的制备示意图以及结构示意图

2.2 形貌结构分析

实验采用 FE-SEM、TEM 对复合材料的微观结构进行表征(如图 2 所示)。在本实验中分别探究了

在 0.3 M 和 0.5 M 的硫化钠下的 NiCo_2S_4 & KB 复合材料(NiCo_2S_4 & KB (0.3 M)、 NiCo_2S_4 & KB (0.5 M))对锂-硫电池的电化学性能的影响。从 Ni-Co-

$\text{O}&\text{KB}$ 复合材料前驱体的 SEM 图(图 2(a))中可以看出,金属氧化物 Ni-Co-O 呈现出纳米针状形状,经过不同浓度(0.3 M、0.5 M) Na_2S 处理后(图 2(b)、图 2(c)), NiCo_2S_4 & KB(0.3 M) 和 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M) 复合材料中的 NiCo_2S_4 的横向直径都变大,纵向长度都变短,形状由纳米针状变成纳米棒状。其中, NiCo_2S_4 & KB(0.3 M) 复合材料中的 NiCo_2S_4 保持了相对完整的纳米棒形状,该复合材料中的 NiCo_2S_4 为实心结构(图 2(b)右上角的 TEM 图),而 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M) 复合材料中

的 NiCo_2S_4 表层呈现出褶皱蜘蛛网状结构,该复合材料中的 NiCo_2S_4 为中空管状结构(图 2(d)的 TEM 图),而且图 2(d)中的残余核心部分(亮色区域)证实了图 1 的实验原理(柯肯达尔效应)。为了进一步探究复合材料的电化学性能,分别将两种复合材料和硫复合,由 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)/S 复合材料(图 2(e)) 和 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 复合材料(图 2(f))电镜图可以看到,两种复合材料材料表面呈现均匀分布的现象,这有利于提高锂-硫电池的电化学性能。

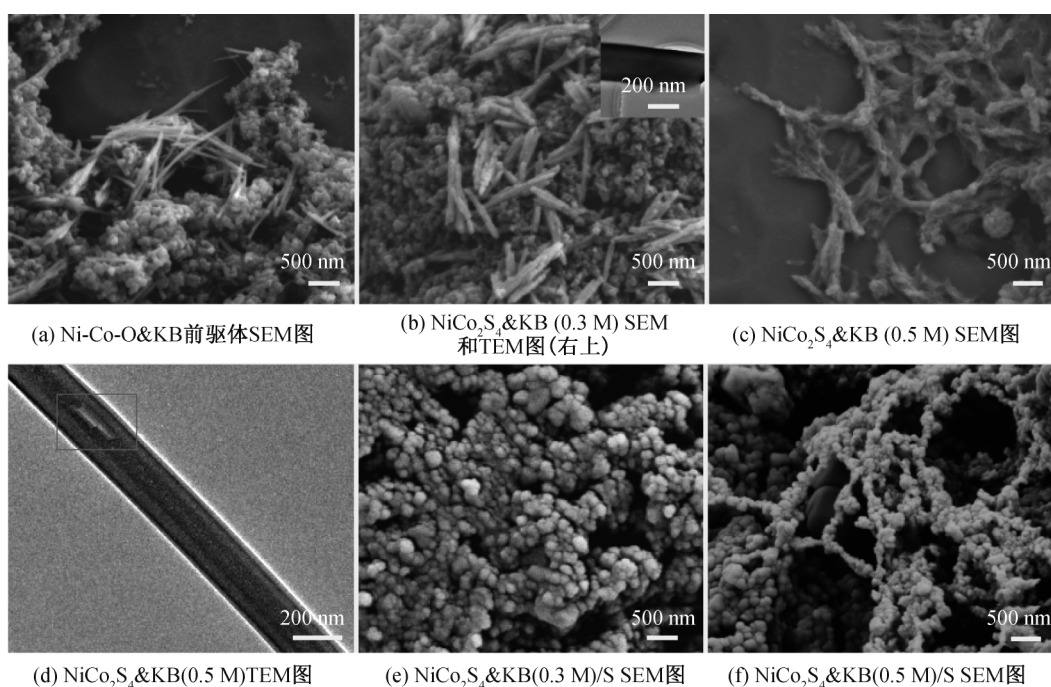


图2 各种复合材料的 SEM 和 TEM 图像

2.3 组成成分及元素分布分析

为进一步了解 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M) 复合材料中管状 NiCo_2S_4 的成分分布情况,本文测量了 NiCo_2S_4 特征 X 射线的强度,得到二维分布图像如

图 3。由图 3 可知, S、Ni、Co 三种元素呈点状均匀分布,点与点之间存在空隙,说明管状 NiCo_2S_4 是由纳米点组成且管壁存在孔隙,这与前面 SEM(图 2(c))的蜘蛛网状结构相呼应。

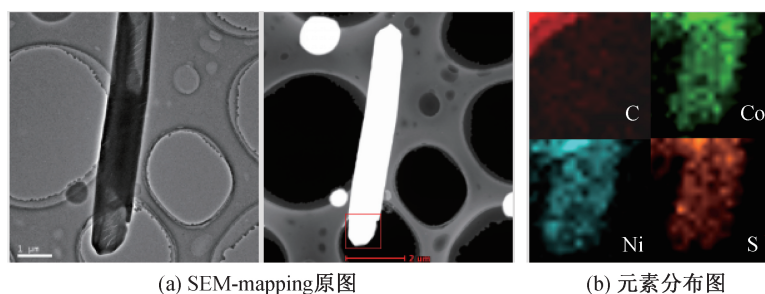


图3 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M) SEM-mapping 原图及元素分布图

为了测定 NiCo_2S_4 & KB 复合材料的成分组成,使用 X 射线衍射法及热重分析进行测定。分别对 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)、 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)、KB 进行 X 射线衍射测试(图 4(a)),并与 NiCo_2S_4 的标

准 PDF (PDF # 20-0782) 卡片进行对照,发现 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)、 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M) 复合材料中 16.3°、26.8°、31.5°、38.3°、47.4°、50.4° 和 55.2° 的衍射峰与立方晶系 PDF # 20-0782

(NiCo_2S_4) 的 (111)、(220)、(400)、(311)、(422)、(511) 和 (440) 晶面衍射相一致, 说明两种复合材料中的双金属硫化物均为 NiCo_2S_4 。利用热重分析进一步测定 NiCo_2S_4 & KB 复合材料中各组分含量。首先, 在实验中选择合成条件相同, 以不添加 KB 的 Ni-Co-O 前驱体作为对比样来确定 Ni-Co-O & KB 前驱体复合材料中的 KB 的含量, 分别对 Ni-Co-O & KB 前驱体、Ni-Co-O 前驱体、KB 进行热重分析 (N_2 氛围, 500°C) (图 4(b)), 实验中取 450°C 的失重值, 计算出 Ni-Co-O & KB 中 KB 含量为 47.40%, 由于 Ni-Co-O & KB 前驱体加热形成 NiCo_2O_4 & KB^[29-30] (N_2 氛围, 450°C), 根据热重分析曲线计算出 NiCo_2O_4 & KB 中 NiCo_2O_4 的含量为 39.02%; 然后经过硫化钠反应后, S^{2-} 完全取代 NiCo_2O_4 & KB 中 O^{2-} , NiCo_2O_4 & KB 转化为 NiCo_2S_4 & KB, 此时可计算出 NiCo_2S_4 & KB 复合材料中 NiCo_2S_4 含量为 55.30%, 进一步算出

NiCo_2S_4 & KB 复合材料中 NiCo_2S_4 含量为 55.30%, KB 的含量为 44.70% (NiCo_2S_4 分子量为 304.5, NiCo_2O_4 分子量为 240.5)。

图 4(c) 是 NiCo_2S_4 & KB/S (0.5 M) 和 NiCo_2S_4 & KB/S (0.3 M) 的硫含量 TG 图, 经过计算可得 NiCo_2S_4 & KB/S (0.5 M) 的硫含量为 76.21%, NiCo_2S_4 & KB/S (0.3 M) 的硫含量为 75.47%, 两者硫含量接近。从失重曲线上看, NiCo_2S_4 & KB/S (0.3 M) 的失重曲线比 NiCo_2S_4 & KB/S (0.5 M) 的失重曲线陡且几乎与 S 的失重曲线重合, 这说明 NiCo_2S_4 & KB/S (0.3 M) 复合材料中硫颗粒主要存在于材料表面, 而 NiCo_2S_4 & KB/S (0.5 M) 复合材料中因 NiCo_2S_4 存在明显的管状结构, 存在于管状结构中活性物质硫在高温条件下失重比较困难, 所以曲线变化较缓。因此, 与 NiCo_2S_4 & KB (0.3 M) 复合材料相比, NiCo_2S_4 & KB (0.5 M) 复合材料对硫的固定效果更明显。

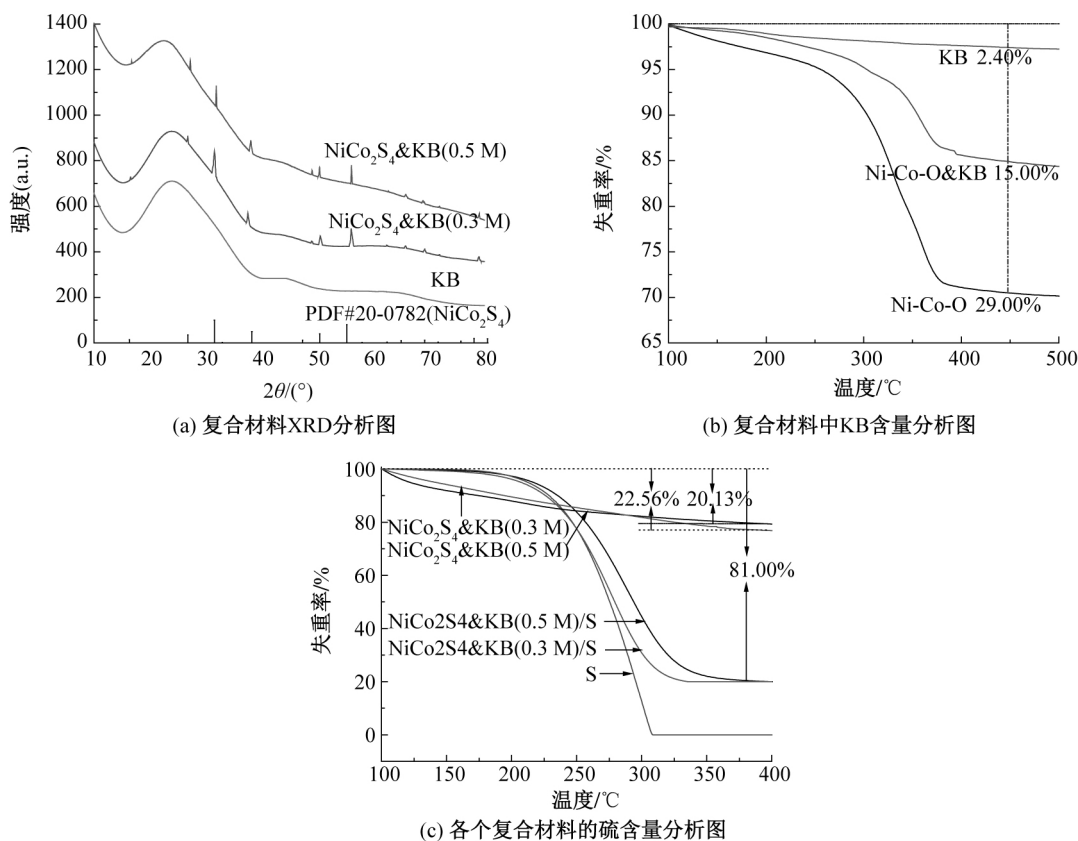


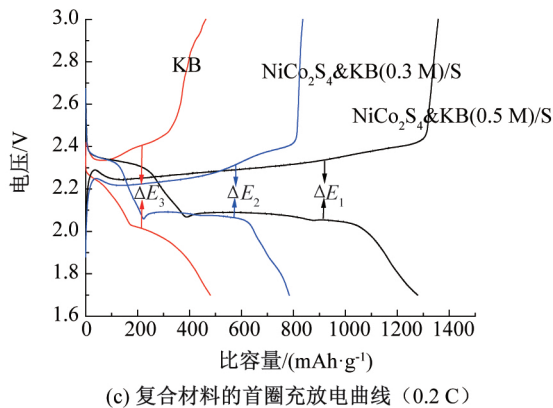
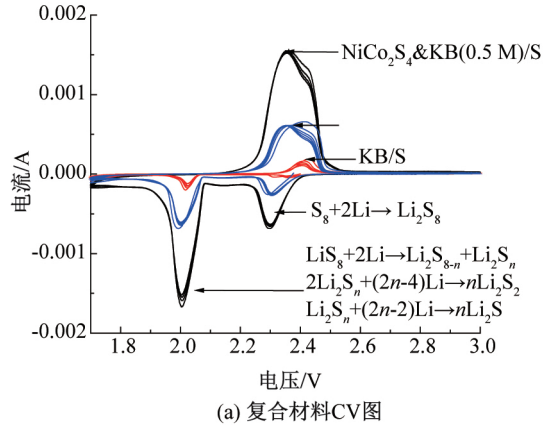
图4 NiCo_2S_4 & KB (0.3 M)、 NiCo_2S_4 & KB (0.5 M) 的组成成分分析图

2.4 电化学性能测试

图 5(a) 分别是 NiCo_2S_4 & KB (0.5 M)/S、 NiCo_2S_4 & KB (0.3 M)/S、KB/S 电极第 1 圈到第 5 圈的循环伏安曲线 (CV), 测试电压为 1.7~3.0 V, 扫描速率为 0.1 mV/s。从 NiCo_2S_4 & KB (0.5 M)/S 复合材料的 CV 曲线看, 分别出现了 2.3、2.0 V 的还原

峰和 2.4 V 的氧化峰, 该 CV 曲线是典型的锂-硫电池循环伏安曲线。其中, 2.3 V 还原峰对应锂-硫电池第一放电平台, 是单质硫 (S_8) 逐渐转化为可溶性长链多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_n, 4 \leq n \leq 8$) 过程, 2.0 V 还原峰对应锂-硫电池第二放电平台, 该放电平台是锂-硫电池主要比容量贡献平台, 主要是长链多硫化物向低溶

解性的短链多硫化物(Li_2S_2 和 Li_2S)转化过程, 2.4 V 的氧化峰对应的是锂-硫电池充电过程, 该过程涉及多步骤反应, 主要是短链多硫化物最终反应生成 S_8^{2-} 离子^[31]。对比 KB/S 电极的循环伏安曲线,



NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 和 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)/S 电极电流峰值要更大, 说明 NiCo_2S_4 的电化学活性高, 能够促进多硫化物离子的转化, 加快氧化还原反应。

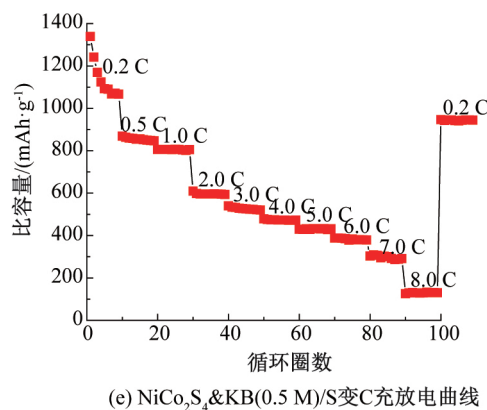
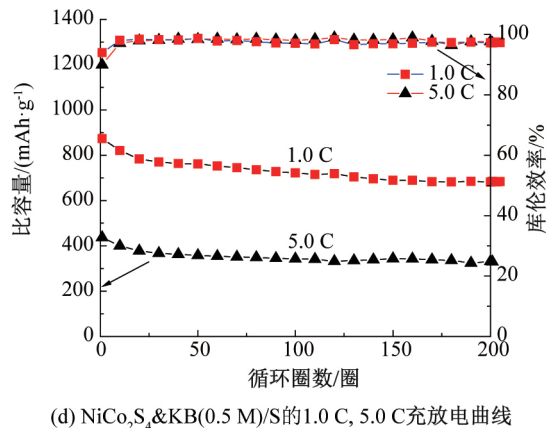
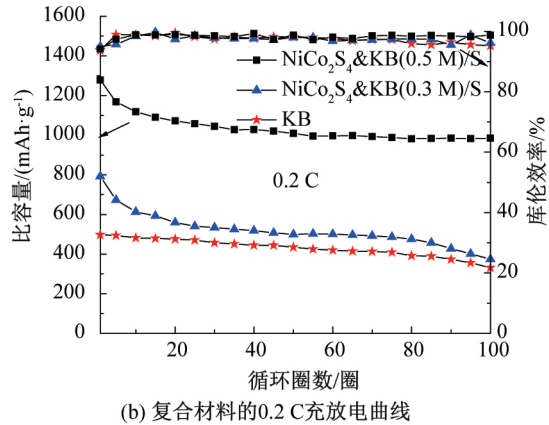


图 5 NiCo_2S_4 /S(0.3 M)、 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S、KB/S 复合材料的电化学测试图

分别以 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S、 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)/S、KB/S 为电极材料组装成锂-硫电池进行不同电流密度下的充放电性能研究。在 0.2 C (1.0 C = 1675 mAh/g) 低电流密度下 (图 5(b)), NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 电极初始比容量为 1278 mAh/g, 首圈库伦效率为 94.20%, 循环 100 圈后仍保持了 984 mAh/g 的高容量。 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 电极表现出较高容量的原因可能是: 一方面 KB 的

存在使得 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 体系分散均匀, 有利于活性物质的分散, 会使体系的导电性提高, 进而降低正极材料的极化, 另一方面体系中管状 NiCo_2S_4 的存在, 能够缓解充放电过程中的体积膨胀, 而且多硫化物离子可以被 NiCo_2S_4 吸附, 从而抑制多硫化物离子的扩散。相比之下, NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)/S 电极首圈容量较低 (792 mAh/g), 在循环第 70 圈后下降到 508 mAh/g, 这可能是因为

$\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.3 \text{ M})/\text{S}$ 体系中 NiCo_2S_4 管状结构不明显,导致在充放电过程中对活性物质硫及硫化锂等物质的束缚作用较小,造成活性物质利用率和比容量都比 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极差。 KB/S 电极的首圈容量最低,仅有 497 mAh/g ,说明大部分活性材料没有被很好利用,这也说明了由于 NiCo_2S_4 存在使得 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.3 \text{ M})/\text{S}$ 体系对多硫化物的吸附、转化及固定效果大大提高。图 5(c)是在 0.2 C 电流密度下不同电极材料首圈的充放电曲线图。 ΔE 是充放电平台的电压差, ΔE 越小,说明极化越小,充放电越容易。由图可以看到, KB/S 电极的 ΔE 最大, $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.3 \text{ M})/\text{S}$ 电极的 ΔE 大小相接近,说明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.3 \text{ M})/\text{S}$ 两者电极极化较小。而 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极的 0.2 C 首圈充放电图中比容量高,电压平台长,说明 NiCo_2S_4 的催化活性高,能够促进高度可逆的还原氧化反应,提高活性物质的利用率,与循环伏安曲线相呼应^[32]。

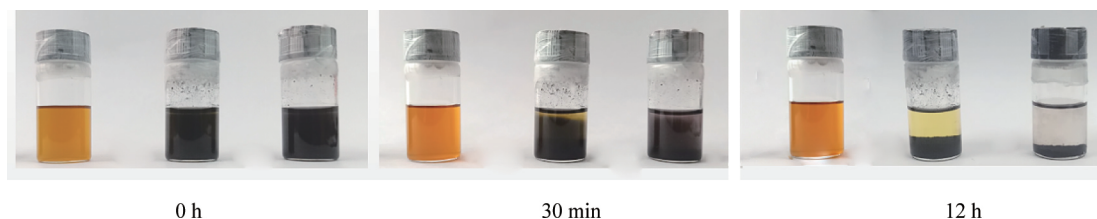
由于 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.3 \text{ M})/\text{S}$ 、 KB/S 电极的电化学性能差,下一步的工作不再探究。为了进一步说明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极的电化学性能,将电流密度增加到 1.0 C 和 5.0 C (图 5(d)),在 1.0 C 电流密度下, $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极首圈达到 873 mAh/g ,经过 200 圈恒流充放电循环后,依旧保持 683 mAh/g 高的比容量,容量保持率为 78.24% ,平均每圈比容量衰减量为 0.11% ,而在 5 C 电流密度下,首圈容量为 437 mAh/g ,200 圈后比容量高达 331 mAh/g ,平均每圈衰减率为 0.12% 。在高电流密度下, $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极表现出优异的循环稳定性,其原因为:高导电性的 KB ,使得 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极形成良好的导电体系,降低了体系的极化,提高了离子传输速率;管状 NiCo_2S_4 的存在,能够减少充放电过程中的体

积变化造成的容量衰减,而且高的电化活性 NiCo_2S_4 能提高多硫化物的转化,增加电池的循环稳定性。综上所述,这些原因导致了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极在高电流密度下表现出优异的电化学性能。

图 5(e)是 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})/\text{S}$ 电极在不同倍率下的充放电曲线图。在低电流密度(0.2 C)下,首圈放电容量达到 1338 mAh/g ,当电流密度增加到 0.5 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 、 6.0 、 7.0 、 8.0 C 时,首圈容量分别为 868 、 806 、 609 、 540 、 479 、 429 、 387 、 303 、 129 mAh/g 。 1.0 C 与 2.0 C 之间的比容量出现断层,这可能是因为在高电流密度下,电极极化增大,活性物质利用率降低,导致整体比容量下降明显。 2.0 C 以后,比容量变化趋于稳定,极化现象稳定在一定水平。直至 8.0 C ,电流过大,充放电时间急剧缩短,转化效率急剧下降(长链多硫化物转化为硫化锂,硫化锂转化为 S_8),导致电极比容量急剧下降,直至为零。由倍率性能看,该 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 复合材料对多硫化物的吸附和硫的固定有着优异的效果,特别是高倍率性能下,比一般电极有着更优异的电化学性能^[33-36]。

2.5 多硫化物吸附实验

采用多硫化物吸附实验验证 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 对多硫化物的吸附作用(如图 6)。将 10 mg 的 KB 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 粉末分别加入到装有等体积的多硫化物溶液小玻璃瓶内中,随时间变化观察多硫化物溶液的颜色变化。开始时, KB 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 的多硫化物溶液呈现黑色,30 min 后,两种混合溶液出现少量的分层现象,并伴随着不同程度的颜色变化,经过长时间吸附作用后(12 h),含有 KB 的多硫化物溶液依旧呈现出黄色,而加了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 复合材料的多硫化物溶液变的澄清透明,说明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 能很好地吸附多硫化物。该现象为上述说法提供了依据。

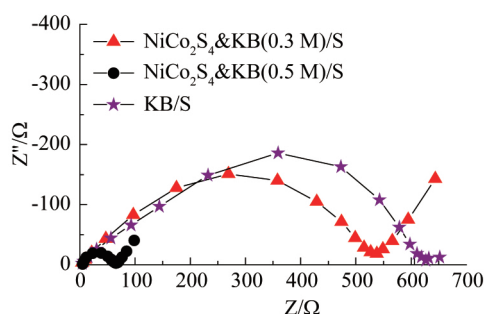


注:瓶中物质从左往右依次为空白、 KB 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4 \& \text{KB}(0.5 \text{ M})$ 。

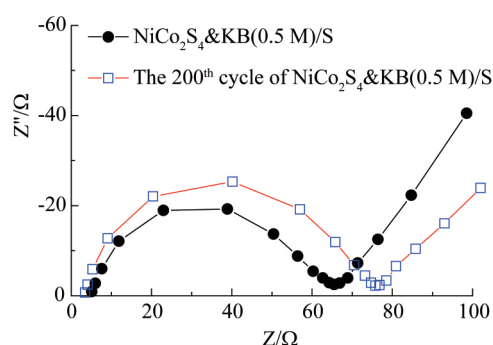
图 6 不同材料对多硫化物吸附效果图

2.6 交流阻抗分析

利用电化学交流阻抗测试来研究电极的电荷转移和 Li^+ 扩散情况,图7中 NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)/S、 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 以及 KB/S 电极的交流阻抗曲线都符合奈奎斯特图特征:曲线由半圆弧高频区和低频直线部分的组成, X 轴上的截距是电极/电解质的界面阻抗值,高频区域的半圆弧直径是电荷转移阻抗(电池主要阻抗区域),低频区的直线斜率是 Warburg 阻抗,该阻抗值与电池负极中的锂离子扩散有关^[37]。从图7(a)看, NiCo_2S_4 & KB(0.3 M)/S 和 KB/S 电极的阻抗都比 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 大,原因可能是残留在复合材料表面的硫过



(a) 循环前电极阻抗图



(b) NiCo_2S_4 (0.5 M)/S 循环前后阻抗图

图7 复合材料的交流阻抗图

3 结论

通过简单地水热反应制备出混合均匀的 KB 和中空管状 NiCo_2S_4 复合材料,并将其用作锂-硫电池的正极材料,所得主要研究结论如下:

a) 经 0.5 M 硫化钠处理的 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 复合材料具有优异的电化学性能。科琴黑的加入有效增加了活性材料的导电性和分散性;双金属硫化物与多硫化物相互作用,将多硫化物限制在正极,抑制其扩散,而 NiCo_2S_4 的电化学活性高,有利于多硫化物离子的转化,加快氧化还原反应; NiCo_2S_4 的管状结构既为活性物质提供更多的空间,提高了硫含量,也为充放电过程中体积变化提供了缓冲空间,而且管状结构也能够束缚活性物质硫和硫化锂等物质,减少活性物质的消耗。

b) 用该复合材料制备得到的锂-硫电池具有较高的比容量和循环稳定性。在 0.2 C 充放电条件下,初始放电比容量为 1278 mAh/g,循环 100 圈后其比容量仍保持在 984 mAh/g,库伦效率达到 94.20%;在 5.0 C 的高倍率充放电条件下,首圈放电比容量为 437 mAh/g,300 圈后容量仍能达到

多,发生团聚现象,导致材料整体上表现出大的阻抗。而对于 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 电极来说,空心管状 NiCo_2S_4 使硫封装在管状内部,团聚现象减少,综合 NiCo_2S_4 和 KB 优异的导电性以及复合材料的高分散性,使得体系阻抗减小(65 Ω)。图7(b)为 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 循环前和在 5.0 C 倍率下循环 200 圈后阻抗图,在 5.0 C 倍率下循环 200 圈后的阻抗为 80 Ω,相比循环前的电极阻抗(65 Ω),阻抗明显增大,这是因为充放电过程中电极表面会沉积导电性差的 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$,导致阻抗增大。 NiCo_2S_4 & KB(0.5 M)/S 优异导电性能有效的提高电子转移速率,提高锂-硫电池的电化学性能。

331 mAh/g,平均每圈衰减率为 0.12%,呈现出优异的快速充放电性能。

参考文献:

- [1] 宋永华, 阳岳希, 胡泽春. 电动汽车电池的现状与发展趋势[J]. 电网技术, 2011, 35(4): 1-7.
- [2] Fang R P, Zhao S Y, Sun Z H, et al. More reliable lithium-sulfur batteries: Status, solutions and prospects [J]. Advanced Materials, 2017, 29(48): 1606823.
- [3] Li Z, Huang Y M, Yuan L X, et al. Status and prospects in sulfur-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. Carbon, 2015, 92: 41-63.
- [4] Hu J J, Li G R, Gao X P. Current status, problems and challenges in lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(11): 1181-1186.
- [5] Mikhaylik Y V, Kovalev I, Schock R, et al. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: Status, remaining problems and solutions [J]. ECS Transactions, 2010, 25(35): 23-34.
- [6] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2419-2430.

- [7] He J R, Manthiram A. A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 20: 55-70.
- [8] 林山, 朱仁霞, 马丹阳, 蔡玉荣, 等. MOFs 改性玻璃纤维膜的制备及其在锂硫电池隔膜中的应用[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(5): 615-622.
- [9] 蔡周阳, 李玉姣, 林山, 等. 氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂硫电池正极材料的研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(5): 551-559.
- [10] Evers S, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 46(5): 1135-1143.
- [11] Fan L L, Deng N P, Yan J, et al. The recent research status quo and the prospect of electrolytes for lithium sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 874-897.
- [12] Chung S H, Manthiram A. Current status and future prospects of metal - sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019: 1901125.
- [13] Zhang L L, Wang Y J, Niu Z Q, et al. Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2019, 141: 400-416.
- [14] Guo J C, Xu Y H, Wang C S. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4288-4294.
- [15] Gueon D, Hwang J T, Yang S B, et al. Spherical macroporous carbon nanotube particles with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur battery cathodes[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 226-233.
- [16] Tang C, Li B Q, Zhang Q, et al. CaO-templated growth of hierarchical porous graphene for high-power lithium-sulfur battery applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(4): 577-585.
- [17] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [18] Fu A, Wang C, Pei F, et al. Recent advances in hollow porous carbon materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2019, 15(10): 1804786.
- [19] Zheng G Y, Zhang Q F, Cha J J, et al. Amphiphilic surface modification of hollow carbon nanofibers for improved cycle life of lithium sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1265-1270.
- [20] Fan L S, Wu H X, Wu X, et al. Fe-MOF derived jujube pit like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite as sulfur host for lithium-sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 444-451.
- [21] Peng H J, Zhang G, Chen X, et al. Enhanced electrochemical kinetics on conductive polar mediators for lithium-sulfur batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 12990-12995.
- [22] Xiang K, Wen X, Hu J, et al. Rational fabrication of nitrogen, sulfur Co-doped carbon nanotubes/ MoS_2 for high-performance Lithium-Sulfur batteries [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3602-3614.
- [23] Dai C L, Hu L Y, Li X Y, et al. Chinese knot-like electrode design for advanced Li-S batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 354-361.
- [24] Chen H, Jiang J, Zhang L, et al. Highly conductive NiCo_2S_4 urchin-like nanostructures for high-rate pseudocapacitors[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 8879-8883.
- [25] Wang J G, Jin D D, Zhou R, et al. One-step synthesis of NiCo_2S_4 ultrathin nanosheets on conductive substrates as advanced electrodes for high-efficient energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 100-106.
- [26] Yang J, Yu C, Fan X M, et al. Electroactive edge site-enriched nickel-cobalt sulfide into graphene frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1299-1307.
- [27] Shan L, Yurong C, Jing Y, et al. Entrapment of polysulfides by a Ketjen Black/mesoporous TiO_2 modified glass fiber separator for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 412-419.
- [28] Yang Z, Zhu X, Wang K, et al. Preparation of NiCo_2S_4 flaky arrays on Ni foam as binder-free supercapacitor electrode[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 690-695.
- [29] 余大江, 郭绍义, 袁永锋, 等. 水热法-高温煅烧处理制备 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{MoO}_4$ 纳米片阵列/泡沫 Ni 复合材料及其赝电容性能研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(6): 855-860.
- [30] Chen H C, Jiang J J, Zhang L, et al. Facile synthesized porous NiCo_2O_4 flowerlike nanostructure for high-rate supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 28-36.
- [31] Ma F, Liang J S, Wang T Y, et al. Efficient entrapment and catalytic conversion of lithium polysulfides on hollow metal oxide submicro-spheres as lithium-sulfur battery cathodes[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(12): 5634-5641.

- [32] Zhou G M, Tian H Z, Jin Y, et al. Catalytic oxidation of Li_2S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114 (5): 840-845.
- [33] Dai C, Hu L, Li X, et al. Chinese knot-like electrode design for advanced Li-S batteries[J]. Nano Energy, 2018, 53: 354-361.
- [34] Zhang J T, Hu H, Li Z, et al. Double-shelled nanocages with cobalt hydroxide inner shell and layered double hydroxides outer shell as high-efficiency polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55 (12): 3982-3986.
- [35] Dai C L, Hu L Y, Wang M Q, et al. Uniform $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ hollow spheres constructed from ultrathin nanosheets as efficient polysulfide mediator for long-term lithium-sulfur batteries [J]. Energy Storage Materials, 2017, 8: 202-208.
- [36] Li Y, Cai Y, Cai Z, et al. Sulfur-infiltrated yeast-derived nitrogen-rich porous carbon microspheres @ reduced graphene cathode for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 285: 317-325.
- [37] Guo Y, Wu H, Zhang Y, et al. Vesicle-like sulfur/reduced graphene oxide composites for high performance lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 724: 1007-1013.

(责任编辑:刘国金)