

锂硫电池循环过程中变形演化的直接观测

王宇晖^{1,2}, 靳 俊², 郭战胜¹, 温兆银²

(1. 上海大学 上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 实验设计了一种可实时原位观测锂硫电池电极变形及电化学反应过程的实验装置。实验中观测到充放电过程中的硫电极的弯曲形变, 发现放电过程中硫正极形变增大, 曲率增大, 静置和充电过程中形变逐步还原, 曲率随之减小。同时还发现随着电化学反应的进行, 由于放电产物多硫化物的溶解, 正极附近的电解液呈黄色且不断加深。结合扫描电子显微镜(SEM)观察充放电前后的电极断面和表面的形貌, 验证硫正极在充放电过程中出现明显的形变, 从而导致电极曲率的变化。

关 键 词: 锂硫电池; 弯曲形变; 电极膨胀; 透明电池; 硫电极

中图分类号: O646 文献标识码: A

Direct View for the Deformation Evolution of Sulfur Electrode during Li-S Battery Cycling

WANG Yu-Hui^{1,2}, JIN Jun², GUO Zhan-Sheng¹, WEN Zhao-Yin²

(1. Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: An experimental set-up was developed which can observe electrode deformation and electrochemical reaction *in-situ* during the charge-discharge cycling of lithium-sulfur battery. The positive bending deformation during charge and discharge was monitored at real time. It was found that the positive curvature increased during discharge and reduced during open circuit. The curvature would recover the original state during charge period. As electrochemical reaction proceeds, the electrolyte near positive electrode gradually become yellow and deepened due to polysulfide dissolution of discharge products. Results of surface and section morphology observation on sulfur electrode before and after cycle using scanning electron microscope (SEM) were consistent with curvature changes during cycling and verified the volumetric expansion of sulfur electrode.

Key words: lithium-sulfur battery; bending deformation; electrode expansion; transparent battery; sulfur electrode

随着社会和经济的快速发展, 以及人们生活质量的提高, 对能源的需求越来越大, 日常生活中便携式电子设备以及电动汽车等对二次电池性能的要求也越来越高^[1], 因此迫切需要开发新型的高比能

电池。以单质硫与金属锂构成的二次电池体系的理论比能量密度可达 2600 Wh/kg, 其中硫正极的理论比容量是 1675 mAh/g, 并具有低成本、环境友好等特点, 成为近年来高能量密度二次电池领域中研究

收稿日期: 2016-05-17; 收到修改稿日期: 2016-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(51201177, 51372262, 11472165) National Natural Science Foundation of China (51201177, 51372262, 11472165)

作者简介: 王宇晖(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangyuhui@student.sic.ac.cn

通讯作者: 郭战胜, 教授. E-mail: davidzsguo@shu.edu.cn; 温兆银, 研究员. E-mail: zywen@mail.sic.ac.cn

的热点^[2-5]。

虽然锂硫电池具有很高的能量密度,但仍有一系列技术难题亟待解决。硫在锂化过程中生成的 Li_2S_x ($4 \leq x \leq 8$) 会溶解在电解液中,并扩散到负极与金属锂直接反应,生成不溶的 Li_2S_y ($y \leq 2$), 这样一方面造成锂负极的腐蚀和活性物质的损耗,另一方面在电池充电过程中 Li_2S_y 又会嵌锂生成可溶解的 Li_2S_x , 进而在充电过程中 Li_2S_x 和 Li_2S_y 相互转化,即所谓的“穿梭效应”,成为造成电池容量衰减和库伦效率降低的主要原因之一^[3,6-8]。与硅、锡负极类似,硫在锂化过程中存在严重的体积膨胀,使得硫正极在循环过程中出现反复的体积膨胀收缩现象^[3,9],导致电极结构损坏或电极与集流体分离,进而影响电池的循环性能。He 等^[9]通过实验观察发现硫复合电极在放电时厚度增加了约 22%,充电时则收缩。但到目前为止,研究人员还未能在线观察锂硫电池充放电过程中实际发生的体积变化及其相关反应。

针对锂硫电池中的穿梭效应和硫正极的体积膨胀问题,本工作设计了一种特殊结构的透明电池,使正极在固定后成悬臂梁结构,在充放电过程中可在线观测正极的形变情况。通过建立坐标系,根据正极所处位置的坐标计算在不同时刻下的平均曲率。最终得到正极的曲率随时间变化的规律,并通过扫描电子显微镜(SEM)观察电极形貌及厚度变化。

1 实验方法

1.1 实验材料

硫电极的组成与制备采用本实验室优化的体系与方法^[10-14]。制备正极浆料时,将硫碳复合材料(硫含量 75%)0.8 g、导电炭黑 0.05 g、碳纳米管 0.05 g、LA132 水性粘结剂(5%溶液)2 g 和 1.1 mL 去离子水混合,搅拌 12 h。将得到的浆料均匀涂覆在 20 μm 厚的铝箔上,涂布厚度为 90 μm ,60℃真空干燥 12 h。干燥后将正极裁剪成 3 mm×30 mm 的矩形,并预留一定长度的铝箔用来焊接极耳。负极为金属锂,隔膜为涂覆氧化铝的陶瓷隔膜。电解液为 1 mol/L 的双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)/乙二醇二甲醚(DME)+1,3-二氧戊环(DOL)(体积比为 1:1)。

1.2 电池组装

在充满氩气的手套箱中组装电池,水和氧气含量均小于 1×10^{-6} 。如图 1(a)所示,将材料按照正极、隔膜、负极的顺序叠放在一起组装成电池,并用石英片固定,使负极一侧与石英片接触,正极一侧不加限制,成悬臂梁结构,使其可以在充放电过程中

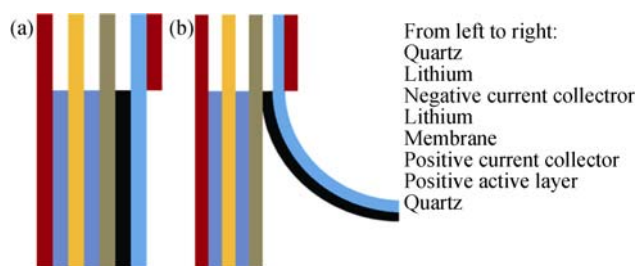


图 1 电池组装示意图

Fig. 1 Schematic of battery assembly (a) before and (b) after transformation

自由变形,变形后如图 1(b)所示。组装的电池静置 12 h 后进行测试。使用 BK-6808 电池测试系统进行充放电试验,电池以 0.2C 倍率循环,截止电压范围为 1.0~2.6 V。

1.3 形变测量

使用 CCD 实时监测电池充放电过程中电极的形变及电化学反应后电解液的变化。每隔 30 s 照相记录正极的形变状态。建立如图 2 所示的坐标系,其中矩形代表负极与隔膜,黑色曲线为正极,在曲线上取间隔均匀的 180 个点的坐标值,利用三点确认一个圆即得到一个曲率值,将曲率值取平均值得到相应时刻在此坐标系下正极的曲率。最后再用此坐标系下求的曲率乘以放大倍数,即实际物体的尺寸在照片中的放大倍数,可以得到正极在此时刻的平均曲率。

1.4 微观形貌表征

使用与观测形变相同的方式组装电池,通过扫描电子显微镜(SEM, 型号为 Hitachi S-3400N)分析正极在循环前后表面与断面的显微结构。为了准确反映充放电过程中电极的微结构变化,在放电前对制成的电极进行切割。断面的一侧用于放电前分析,另一侧则用于放电后的微结构分析。

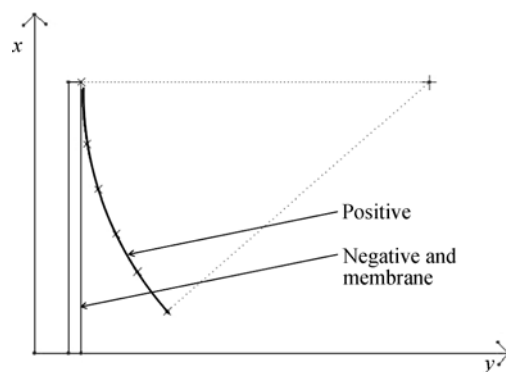


图 2 形变监测及曲率计算示意图

Fig. 2 Schematic of deformation monitoring and curvature calculation

2 实验结果

2.1 充放电过程的电化学反应以及电解液变化观测

典型的锂硫电池包括金属锂负极, 有机电解液, 含硫复合正极。放电过程中, 金属锂负极进行锂的电化学溶解过程并释放电子。锂离子通过电解液输运到正极, 电子通过外部电路运动到正极, 形成放电电流。硫在正极与锂离子和电子生成锂硫化物。放电反应的化学方程式如下所示, 充电反应为其逆反应。

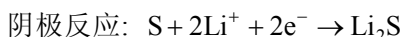
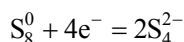


图3是锂硫电池前两次充放电曲线。通常锂硫电池^[15-18]放电曲线由两个平台组成, 第一个放电平台的电压范围在2.4~2.1 V, 元素硫被还原成可溶性的多硫化锂, 并且多硫化锂会被进一步还原。在高电压平台每个硫原子接受0.5个电子可以将起始正极材料环状 S_8 分子还原成 Li_2S_4 , 对应这个过程的电化学反应为:



每个硫原子接受0.5个电子也可解释为高放电平台的硫由 S_8 和 $x > 4$ 的聚硫离子 S_x^{2-} 组成。此时, 在正极附近的电解液中开始出现黄色物质, 图4(b)中照片2。黄色物质的主要成分为多硫化锂^[19-22]。第二个放电平台的电压范围在2.1~1.5 V, 可溶性聚硫离子被还原成硫化锂层覆盖在碳骨架上。低放电平台为硫原子接受另一个电子, 进行 Li_2S_4 的还原, 生成 Li_2S 和 Li_2S_2 的混合物。低放电平台的反应方程为:

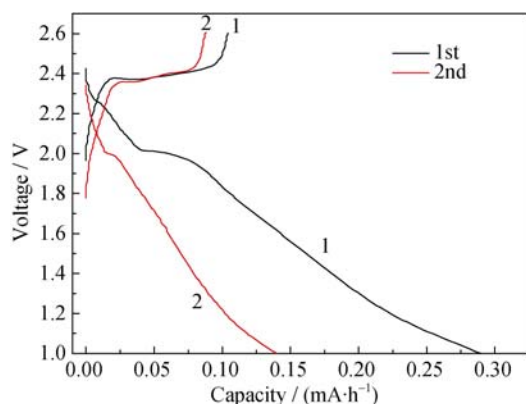
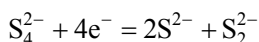


图3 锂硫电池第一次与第二次循环充放电曲线

Fig. 3 First and second charge-discharge curves of Li-S battery

此时, 正极中依然会有黄色物质不断生成, 并溶解在电解液中。第二个平台结束后, 放电电压持续下降, 黄色物质逐渐溶解在电解液中, 如图4(b)照片3~5, 反映了电解液中多硫化锂的变化过程。放电结束后, 电解液透明, 溶解的多硫化锂均匀溶解到电解液中。充电过程中, 又会有黄色物质溶解在电解液中, 主要是硫化锂反应生成的多硫化锂。这种透明电池的电解液相比于纽扣电池的含量要多, 通常纽扣电池中1.2 mg硫对应80 μL 电解液, 而在透明电池中2.3 mg硫对应60 mL的电解液, 大量的多硫化物溶解在电解液中, 对电池的充放电性能造成影响。该现象是图3中两次循环之间电池容量下降的主要原因, 即中间产物多硫化锂溶解在电解液中, 降低了电极中活性物质的质量, 致使电池容量迅速下降。此外, 第一次放电过程中伴随的激活活性颗粒和其他副反应也是造成第二次放电容量明显小于第一次放电容量的原因之一。

2.2 变形演化

电池在充放电过程中, 集流体铝箔不会由于电子传输而变形, 只有正极活性层由于锂离子的嵌入与脱嵌导致活性层膨胀和收缩, 进而使得紧密贴合的电极活性层由于反应过程中的应力与集流体一起发生弯曲变形。

电池在首次循环充放电过程中, 第一步以0.2 C放电, 截止电压为1.0 V。放电过程中, 正极由初始位置逐渐弯曲, 当电压降到1.0 V时达到最大形变, 即弯曲程度最大如图4(b)中照片1~5。在放电过程中, 硫与锂反应生成多硫化锂并最终生成硫化锂的整个过程中体积逐渐膨胀, 使得活性层发生膨胀现象, 进而使得活性层与铝箔发生弯曲变形。第二步为10 min的静置过程, 电极的形变有一定程度的恢复, 同时伴随有电压增加。在静置过程中, 活性层中的各离子浓度梯度降低, 电解液和活性层中发生的反应使正极中的硫化锂向多硫化锂转化使锂含量减少, 或结构应力松弛等原因都会造成形变恢复。第三步以0.2 C充电, 截止电压为2.6 V。充电过程中, 正极的形变继续恢复, 如图4(b)中照片6和7。充电过程与放电过程电极的形变正好相反, 硫化锂生成多硫化锂并最终转化为硫, 由于生成的硫密度大于硫化锂, 电极活性层体积收缩, 使得整个电极形变得到恢复。

通过对拍摄的每张照片进行取点分析, 计算得到正极的曲率, 可以得到正极在循环过程中的曲率变化, 如图4(a)所示。在放电阶段, 与放电曲线中两个放电平台相对应的曲率变化较为平缓。当电压下

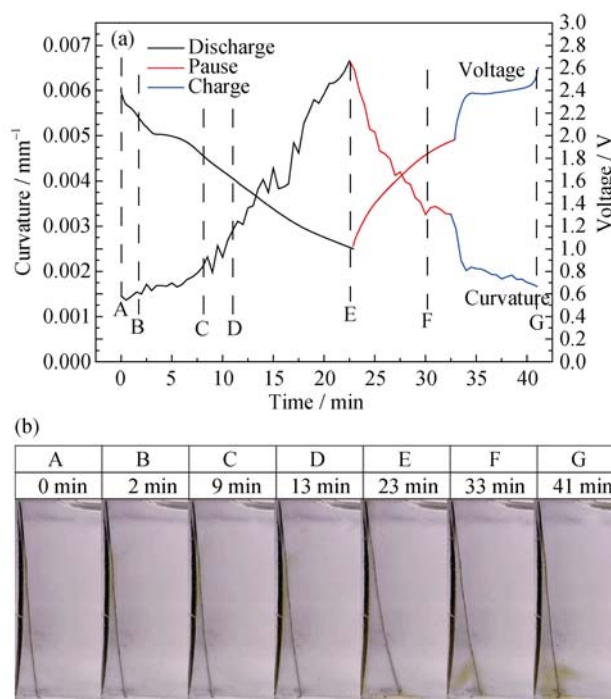


图 4 电压、电化学反应及电极形变与充放电时间的关系曲线
Fig. 4 Relation curves between voltage, electrochemical reaction, electrode deformation, and cycle time

(a) Changes in voltage and positive deformation over time under complete charge and discharge cycle; (b) Portion screenshot of electrochemical reaction and electrode deformation during cycle

降到 1.8 V 后, 曲率上升速率增快。在充电初始阶段形变恢复速度较快, 即曲率在短时间内快速减小, 与电压迅速上升一致。之后, 曲率下降速率较为平缓。当停止充电时, 电极形变基本恢复到初始放电状态。曲率的变化趋势与电池充放电电压的变化趋势一致。

2.3 微观形貌观测

图 5 分别显示了首次充放电前后电极横断面厚度变化的 SEM 观测结果。原始厚度为 $50\ \mu\text{m}$, 一个充放电后的厚度为 $53.5\ \mu\text{m}$, 铝箔的厚度为 $20\ \mu\text{m}$, 因此原始电极厚 $30\ \mu\text{m}$, 一次充放电后电极厚 $33.5\ \mu\text{m}$, 厚度增加了 11.67%。该厚度增加与 He 等^[9]的 22% 有差异, 主要可能是由于电极的组分材料不同, 并且本实验使用了过量的电解液, 活性物质转化为多硫化物溶解到电解液中, 电极中活性物质质量减少有关。可以明确的是电极在首次充放电后出现明显的厚度增加现象(即电极会发生明显的膨胀现象)。首次充放电中电池放电量远大于充电量, 即电极的膨胀量要大于收缩量, 因而首次充放电后得到的电极会出现膨胀现象。

图 6 分别显示为电极在首次充放电前后表面

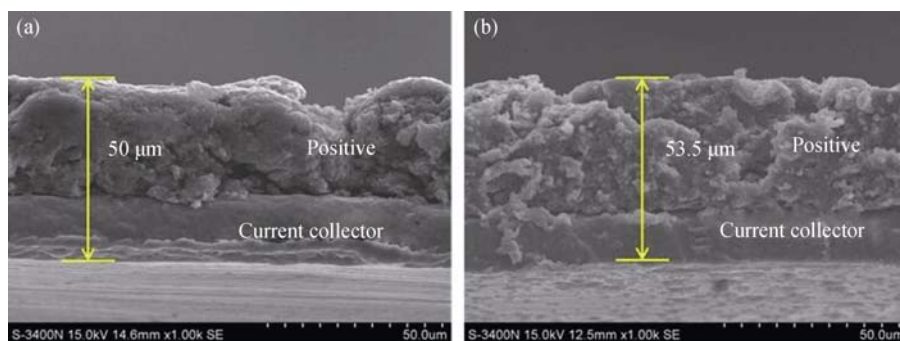


图 5 电极横断面厚度变化 SEM 照片

Fig. 5 Cross section showing thick changing of S electrode
(a) Before 1st charge-discharge cycle; (b) After 1st charge-discharge cycle

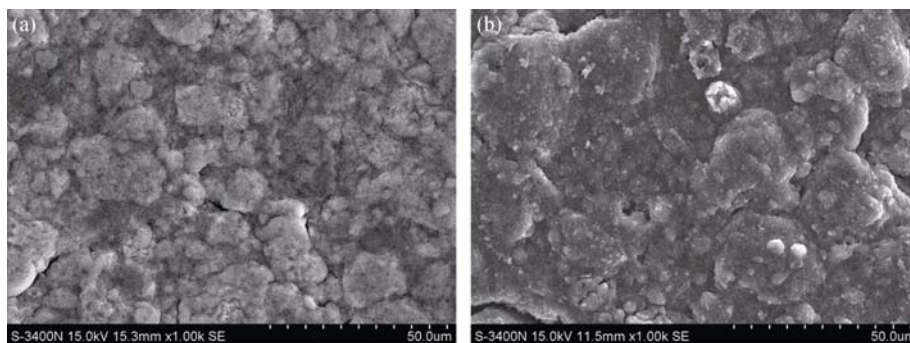


图 6 电极表面形貌的 SEM 照片

Fig. 6 Surface morphologies of S electrode
(a) Before 1st charge-discharge cycle; (b) After 1st charge-discharge cycle

形貌的变化。对比循环前后的断面与表面发现,循环后与循环前相比不是很平整,可能的原因如下:一方面S生成的 Li_2S_2 与 Li_2S 存在体积膨胀且在充电过程中并未完全转化成S;另一方面电解液中的溶剂,锂盐自身的分解沉积在表面^[23-25]。

3 结论

实验设计了能够实时观测锂硫电池充放电循环过程中硫正极的变形演化装置。结果表明,硫正极在放电过程中电极曲率逐渐增大,静置和充电过程中曲率逐渐减小至原来的状态,且电池电压变化越快,曲率变化也越快。结合SEM观测硫电极充放电前后的横截面厚度变化,验证了放电反应导致的体积膨胀。此外,设计的实验装置还直接观测到了锂硫电池的放电中间产物多硫化锂在电解液中的溶解现象。

参考文献:

- [1] LIN CHEN, LEON L SHAW. Recent advances in lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **267**: 770–783.
- [2] ROSENMAN ARIEL, ELAZARI RAN, SALITRA GREGORY, *et al.* The effect of interactions and reduction products of LiNO_3 , the anti-shuttle agent, in Li-S battery systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162**(3): A470–A473.
- [3] YANG YUAN, ZHENG GUANG-YUAN, CUI YI. Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(7): 3018–3032.
- [4] MANTHIRAM ARUMUGAM, FU YONG-ZHU, CHUNG SHENG-HENG, *et al.* Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(23): 11751–11787.
- [5] XU GUI-YIN, DING BING, PAN JIN, *et al.* High performance lithium-sulfur batteries: advances and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(32): 12662–12676.
- [6] YIN YA-XIA, XIN SEN, GUO YU-GUO, *et al.* Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(50): 13186–13200.
- [7] LI WEI-YANG, ZHANG QIAN-FAN, ZHENG GUANG-YUAN, *et al.* Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance. *Nano Letters*, 2013, **13**(11): 5534–5540.
- [8] BRUCE PETER G, FREUNBERGER STEFAN A, HARDWICK LAURENCE J, *et al.* LiO_2 and Li-S batteries with high energy storage. *Nat-Mater.*, 2012, **11**(1): 19–29.
- [9] HE XIANG-MING, REN JIAN-GUO, WANG LI, *et al.* Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2009, **190**: 154–156.
- [10] JIN JUN, WEN ZHAO-YIN, MA GUO-QIANG, *et al.* Mesoporous carbon/sulfur composite with polyaniline coating for lithium sulfur batteries. *Solid State Ionics*, 2014, **262**: 170–173.
- [11] MA GUO-QIANG, WEN ZHAO-YIN, JIN JUN, *et al.* Enhanced performance of lithium sulfur battery with polypyrrole warped mesoporous carbon/sulfur composite. *Journal of Power Sources*, 2014, **254**: 353–359.
- [12] MA GUO-QIANG, WEN ZHAO-YIN, JIN JUN, *et al.* Enhancement of long stability of Li-S battery by thin wall hollow spherical structured polypyrrole based sulfur cathode. *RSC Advances*, 2014, **4**(41): 21612–21618.
- [13] WANG QING-SONG, JIN JUN, WU XIANG-WEI, *et al.* A shuttle effect free lithium sulfur battery based on a hybrid electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(39): 21225–21229.
- [14] JIN JUN, WEN ZHAO-YIN, MA GUO-QIANG, *et al.* Flexible self-supporting graphene-sulfur paper for lithium sulfur batteries. *RSC Advances*, 2013, **3**(8): 2558–2560.
- [15] CHEON SANG-EUN, KO KI-SEOK, CHO JI-HOON, *et al.* Rechargeable lithium sulfur battery: I. structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(6): A796–A799.
- [16] CHEON SANG-EUN, KO KI-SEOK, CHO JI-HOON, *et al.* Rechargeable lithium sulfur battery: II. Rate capability and cycle characteristics. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(6): A800–A805.
- [17] MIKHAYLIK YURIY V, AKRIDGE JAMES R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, **151**(11): A1969–A1976.
- [18] MANTHIRAM ARUMUGAM, FU YONGZHU, SU YU-SHENG. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**(5): 1125–1134.
- [19] LI YA-JUAN, ZHAN HUI, LIU SU-QIN, *et al.* Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9): 2945–2949.
- [20] TOBISHIMA SHIN-ICHI, YAMAMOTO HIDEO, MATSUDA MINORU. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochimica Acta*, 1997, **42**(6): 1019–1029.
- [21] DIAO YAN, XIE KAI, XIONG SHI-ZHAO, *et al.* Analysis of polysulfide dissolved in electrolyte in discharge-charge process of Li-S battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(4): A421–A425.
- [22] SUO LIU-MIN, HU YONG-SHENG, LI HONG, *et al.* A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 1481.
- [23] JI XIU-LEI, LINDA F. NAZAR. Advances in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(44): 9821–9826.
- [24] DORON AURBACH, ELAD POLLAK, RAN ELAZARI, *et al.* J. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-Sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(8): A694–A702.
- [25] JI XIU-LEI, KYU TAE LEE, LINDA F NAZAR. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat. Mater.*, 2009, **8**(6): 500–506.