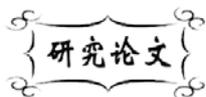


中图分类号: TM911
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 04-0274-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.11.004



硫化物负极材料的制备及电化学性能

韩理¹, 张苗¹, 杨朝¹, 苏丹阳¹, 王静^{1,2}

¹华北理工大学材料科学与工程学院, 河北唐山 063000

²华北理工大学河北省无机非金属材料重点实验室, 河北唐山 063000

摘要:以一水合醋酸铜为铜源、碳纳米管为碳源, 采用溶剂热法合成了纳米级硫化铜和碳纳米管复合材料。测试结果表明: CuS 呈毛绒球状, 粒径在 250 nm 左右, 分散在碳纳米管交织成的网络结构中。在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下, CuS:CNTs 为 7:3 的纳米 CuS/CNTs 复合材料样品电化学性能优异, 循环稳定性较好, 循环 50 次后仍有 283.4 mAh·g⁻¹ 的放电比容量。

关键词: 锂离子电池; 负极材料; 溶剂热; CuS/CNTs; 电化学性能

Facile Synthesis and Electrochemical Properties of Sulfide Anode Materials

HAN Li¹, ZHANG Miao¹, YANG Zhao¹, SU Dan-Yang¹, WANG Jing^{1,2}

¹ North China University of Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Tangshan 063000, China

² North China University of Science and Technology, Key Laboratory of Inorganic Material of Hebei Province, Tangshan 063000, China

Abstract: Solvothermal method was used to synthesis CuS/CNTs nanocomposite material, adapting Cu(CH₃COO)₂ and carbon nanotubes (CNTs) as copper and carbon sources, respectively. The results showed that CuS particles, having an average size of about 250 nm, present a fur-covered spherical structure and dispersed in carbon nanotubes conductive networks. The nanocomposite material with a CuS/CNTs ratio of 7:3 shows excellent electrochemical properties and good cycling performance at a current density of 100 mA·g⁻¹, which delivered a discharge capacity of 283.4 mAh·g⁻¹ after 50 cycles.

Key words: Li-ion battery; Anode material; Solvothermal; CuS/CNTs; Electrochemical performance

收稿日期: 2017-11-26

收到修改稿日期: 2018-04-09

基金项目: 河北省科技计划项目 (16273706D)

第一作者: 韩理 (1994-), 男, 河北石家庄人, 本科生。E-mail: 582914644@qq.com。

通讯作者: 王静 (1972-), 女, 河北保定人, 教授。E-mail: wangj2004@ncst.edu.cn。

锂离子电池是绿色高能的化学电源,作为一种重要储能器件被广泛应用于数码产品、交通工具、航空航天、医学等领域^[1-3]。商业化锂离子电池负极材料是石墨,理论容量低(只有 $374 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),无法满足持续大电流放电要求^[4,5]。过渡金属硫化物负极材料由于具有更高的理论比容量,被认为是一种具有开发和应用潜力的新型锂离子电池负极材料^[6]。但是,金属硫化物负极材料也存在循环稳定性差、大电流放电性能较差等缺点^[7]。

材料纳米化^[8,9]可缩短离子传输距离,增大比表面积,进而达到提高循环性能的目的。此外,硫化物与碳复合^[10],使活性物质均匀附着在三维立体结构中,能够抑制离子之间的团聚,提高离子扩散速率,从而增强其导电性能。Zhou 等人^[11]采用层状 MoS_2 与石墨烯复合获得具有良好循环稳定性且可逆容量达到 $1060 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 2D 层状 MoS_2/C 负极材料。刘淑敏等人^[12]采用水热法合成球形层状结构纳米 CuS ,通过控制水热过程中的溶剂、反应时间和温度改善了材料的电化学性能。

碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs) 具有优越的导电性和力学性能,被广泛应用于锂离子电池负极材料^[13]。Wu 等人^[3]合成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 带状纳米材料相比于纯 Fe_2O_3 具有更好的循环性能,且经 50 次循环后其可逆容量仍达到 $865.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Wang 等人^[6]通过溶剂热法合成 CuS/CNTs 纳米复合材料,研究表明其具有较高比容量及良好的循环稳定性。

本研究采用溶剂热法制备了碳纳米管掺杂纳米硫化铜基负极材料,对其结构及电化学性能进行了测定,通过对比不同比例碳掺杂的负极材料,研究了材料复合对其电化学性能的影响。

1 实验

1.1 纳米 CuS/C 复合材料的制备

纯 CuS 的制备:称取 $\text{Cu}(\text{AC})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇, CS_2 溶于蒸馏水。待分别溶解后,置于同一烧杯中磁力搅拌,将混合物转移至反应釜中在 120°C 下溶剂热反应 12 h,离心分离后制得纳米 CuS 材料。

CuS/CNTs 复合材料的制备:采用同步溶剂热法^[14],在制备纯 CuS 的反应溶剂中加入酸化后的 CNTs,磁力搅拌 30 min,而后将混合物转移至反应釜中,一步溶剂热反应得到复合材料。

1.2 样品表征

分别采用日本株式会社理学电子的 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku DMax 衍射系统) 和日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜表征样品的晶体结构及微观形貌。

将活性材料、乙炔黑 (导电剂) 和 PVDF (粘结剂) 按 80:10:10 (质量比) 比例称量,加入适量氮甲基吡咯烷酮作为溶剂,调制浆状后均匀涂覆在干净铜箔上制成电极膜。将电极膜真空干燥并冷却后作为工作电极。采用金属 Li 片作对电极,微孔聚丙烯膜 Celgard2400 为隔膜,浓度为 1 M 的 LiPF_6 碳酸乙烯酯 (EC) + 二甲基碳酸酯 (DMC) + 二乙基碳酸酯 (EMC) (体积比 1:1:1) 溶液作为电解液,在手套箱内组装成试验电池。样品的充放电测试采用 Land CT2001A 型充放电测试仪,电流密度为 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,电压范围为 $0.01 \text{ V} \sim 2.5 \text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 CuS/CNTs 复合材料

2.1.1 CuS/CNTs 复合材料的组成、形貌

图 1 所示为纳米 CuS 材料的 XRD 图谱。可以看出纯 CuS 的 XRD 图谱特征峰位置及相对强度与

PDF 卡片 78-0877 一致, 衍射峰三强峰分别对应位于 29.3° 、 31.8° 和 47.9° 。衍射峰较尖锐, 说明制备的 CuS 结晶度良好, 晶体发育完善, 纯度高, 不含杂质。纯碳纳米管在 26.30° 处存在明显特征峰, 但是峰强较低^[3]。纳米 CuS 与碳纳米管复合材料的 XRD 图谱中存在碳纳米管的特征峰, 但不明显, 没有其他峰, 说明溶剂热法制备出了纯的纳米 CuS/CNTs 复合材料。

纳米 CuS, CuS/CNTs 复合材料与碳纳米管的微观结构如图 2 (a)、(b)、(c)。由图 2 (a) 可明显看出, 纯 CuS 样品呈较规则的毛毡球状, 为纳米级颗粒, 具有高的比表面积, 与碳纳米管复合后 [如图 2(b)], 球状 CuS 较为均匀的分散在碳纳米管交织成的网中。纯碳纳米管为细长的空心管 [如图 2(c)], 互相交织成网状结构, 不仅有利于抑制纳米 CuS 颗粒团聚, 而且可以增强锂离子在电极材料中的扩散^[15]。

2.1.2 CuS/CNTs 复合材料的电化学分析

图 3 给出了纯 CuS 和 CuS/CNTs 复合材料在 0.1 mV/s 扫描速率下测得的循环伏安曲线。

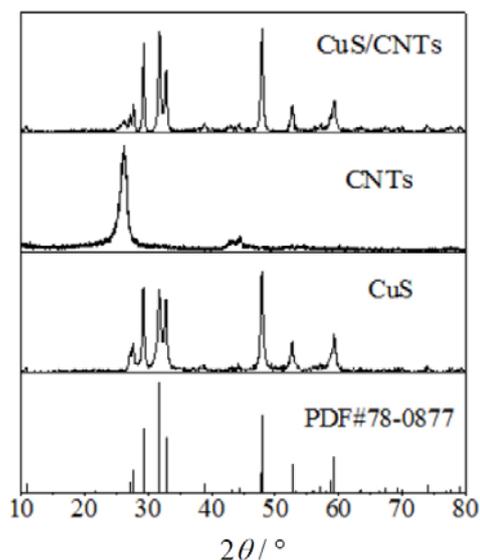


图 1 纯 CuS、碳纳米管、CuS/CNTs 复合材料的 XRD 图谱
Figure 1 XRD patterns of pure CuS, CNTs and CuS/CNTs composites



图 2 (a) 纯 CuS、(b) CuS/CNTs 复合材料和 (c) 碳纳米管的 FESEM 图谱
Figure 2 FESEM images of (a) CuS(a), (b) CuS/CNTs and (c) CNTs

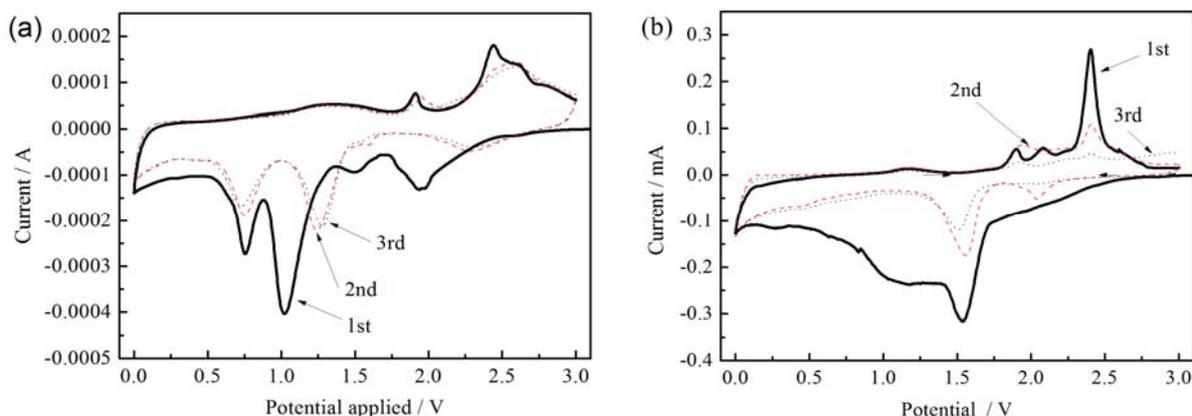


图 3 (a) 纯 CuS 和 (b) CuS/CNTs 复合材料在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线
Figure 3 Cyclic voltammetry curves of (a) pure CuS and (b) CuS/CNTs composites at a scan rate of 0.1 mV/s

由图 3 (a)可知, 纯 CuS 电极材料在 0 V ~ 3 V 电压范围内, 分别在 2.0 V、2.4 V 附近出现了两个氧化峰, 在 1.9 V、1.6 V 附近出现了两个还原峰, 并且在 1.0 V 附近出现了偏峰现象。在图 3 (b) 中, CuS/CNTs 复合材料在 0 V ~ 3 V 电压范围内, 分别在 2.0 V、2.4 V 处出现了两个氧化峰, 在 1.6 V 附近出现了一个还原峰。两种材料中氧化峰出现两次的原因可能是 CuS 在反应过程中经历了由二价铜离子到一价铜离子再到铜单质的变化过程^[16,17]。

依照图 3 所示循环伏安曲线, 分别对纯 CuS 和 CuS/CNTs 复合材料进行了充放电性能测试。纳米 CuS 负极材料第 1 次、第 2 次及第 10 次充放电电压-比容量关系曲线如图 4 (a) 所示。由图可知, 首次比容量为 381.44 mAh·g⁻¹, 库伦效率约为 40.14%, 说明首次不可逆容量较高, 这主要是由于 CuS 纳米粒子比表面积大, 形成 SEI 膜消耗了大量的锂离子^[18]; CuS 的放电曲线在 1.6 V、1.9 V 处分别对应一个较平缓的平台, 充电曲线在 2.0 V、2.4 V 处出现平台, 这也分别对应于嵌锂、脱锂的可逆过程。图 4 (b) 为 CuS/CNTs 复合材料第 1 次、第 2 次及第 10 次充放电电压-比容量关系曲线, 在复合材料中, CuS/CNTs 的主要放电依旧分别出现在 1.6V 和 1.9 V 附近, 主要充电平台仍出现在 2.0 V 和 2.4 V 附近, 说明反应机理与纯 CuS 基本相同。同时, 复合材料在首次及第 10 次的比容量分别为 1016.24 mAh·g⁻¹ 和 599.27 mAh·g⁻¹, 库伦效率分别为 55.36% 和 80.97%。可以看出, 复合材料的首次比容量及循环效率都要高于纯 CuS, 尤其是首次比容量比纯 CuS 高出近一倍。

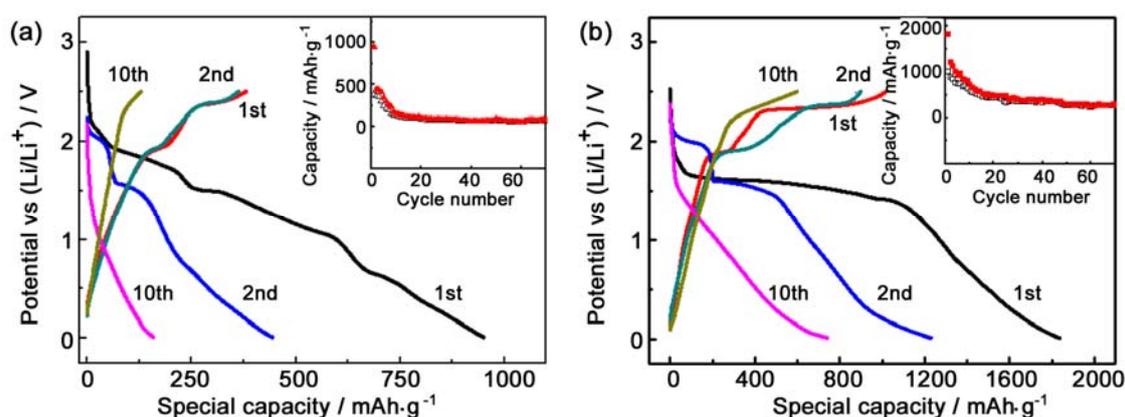


图 4 (a) 纯 CuS 和 (b) CuS/CNTs 复合材料在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线
Figure 4 Discharge and charge curves of (a) pure CuS and (b) CuS/CNTs composites at a current density of 100 mA·g⁻¹

在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下, 纯 CuS 首次比容量仅为 381.44 mAh·g⁻¹。CuS/CNTs 复合材料的首次比容量为 1016.2 mAh·g⁻¹。经过 50 次循环后, CuS/CNTs 复合材料比容量仍可达 283.4 mAh·g⁻¹, 循环效率为 27.9%, 而纯 CuS 经 50 次循环结束时的比容量仅为 56.16mAh·g⁻¹, 循环效率仅为 14.7%。

CuS 在储锂过程中发生两步反应:



第一步生成中间相 Li_xCuS, 接着发生转换反应生成 Cu 单质和 Li₂S。Li₂S 生成过程中发生的一些副反应会导致循环性能变差^[19]。

因此, 利用碳纳米管作为纳米金属硫化物的骨架, 使纳米 CuS 颗粒均匀分布在碳纳米管网络中, 改善了反应环境, 增大了反应接触面积, 缓冲了材料结构的变化, 从而提高其导电率和循环稳定性, 改善了锂离子电池的性能^[20]。

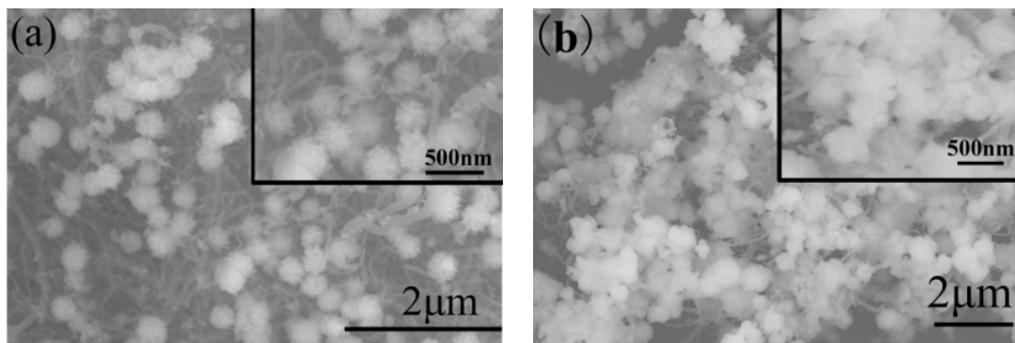


图 5 (a) 3CNTs7Cu 和 (b) 与 (b) 2CNTs8Cu 复合材料样品的 FESEM 图谱
Figure 5 FESEM images of the samples of (a) 3CNTs7Cu and (b) 2CNTs8Cu

2.2 不同复合比例对 CuS/CNTs 复合材料的影响

制备了 CuS/CNT 质量比各不相同的样品, 分别标记为 3CNTs7Cu (CuS:C = 7:3)、2CNTs8Cu (CuS:C = 8:2)、1CNTs9Cu (CuS:C = 9:1)。

纳米 CuS/CNTs 复合材料的 FESEM 微观结构如图 5 所示。由图 5 (a) 可以明显看出, CuS:C = 7:3 的样品 (3CNTs7Cu) 中, CuS 球形颗粒无规则分布于 CNTs 三维网络结构中, 因此可认为在材料中, CNTs 呈骨架结构, 球状 CuS 嵌于骨架之间。在 CuS:C = 8:2 样品 (2CNTs8Cu) 中, CuS 表现为毛绒球状, 粒径差距较大。由图 5 (a)、(b) 两图的局部放大图可以看出, 3CNTs7Cu 样品粒径相近且颗粒较分散, 2CNTs8Cu 样品中颗粒分散性不好, 有团聚现象, 颗粒尺寸差距较大。

对三种不同复合比例的纳米 CuS/CNTs 复合材料的电化学性能进行了测试, 结果如图 6 所示。由图可见, 3CNTs7Cu、2CNTs8Cu、1CNTs9Cu 三种样品的首次充电比容量分别为 $1016.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $316.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1181.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。2CNTs8Cu 样品首次比容量略高。循环 10 次后, 三个样品的放电比容量分别为 $740.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $117.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $594.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。循环 20 次后, 3CNTs7Cu 样品放电比容量最高, 为 $483.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此得知, 3CNTs7Cu 样品首次放电比容量虽然略差于 2CNTs8Cu 样品, 但循环稳定性较好, 20 次后仍有 $483.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。上述材料的循环性能都较差, 这可能是由于 CuS 与碳纳米管的结合能力不足导致, 同时由 SEM 图可知复合材料较为团聚, 使得材料分布不均, 这也会在一定程度上影响材料的性能。

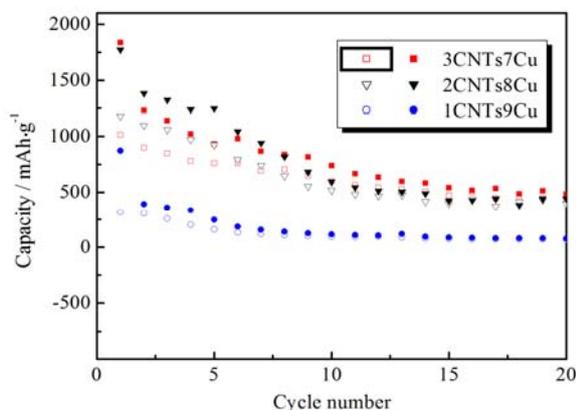


图 6 不同 CNTs 掺杂量的 CuS/CNTs 复合材料循环性能

Figure 6 Cycling performance of CuS/CNTs composites with different CNTs content

3 结 论

水热法制备的纯 CuS 形貌结构和电化学性能与 CuS/CNTs 复合材料的结构和性能具有较大差异。将 CNTs 以不同比例掺入 CuS 制备出 CuS/C 复合材料, 可改善 CuS 的分散性, 且以但 CuS/CNTs = 7:3 复合时分散性最好, 粒径更均匀。CuS/CNTs = 7:3 的纳米 CuS/CNTs 复合材料样品在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 50 次后, 容量为 $283.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 相对于其它比例复合材料具有更高的比容量, 但循环稳定性较差。

下一阶段的实验研究需进一步完善复合材料的结构以期有效改善其电化学性能。

参考文献

- [1] 黄震雷, 应皆荣, 孙莞柠, 等. 锂离子电池含硫无机电极材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39 (1): 182–188.
- [2] YUAN D, HUANG G, ZHANG F, et al. Facile synthesis of CuS/rGO composite with enhanced electrochemical lithium-storage properties through microwave-assisted hydrothermal method [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 203: 238–245.
- [3] WU M, CHEN J, WANG C, et al. Facile synthesis of Fe₂O₃ nanobelts/CNTs composites as high-performance anode for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132: 533–537.
- [4] ZHANG L, XIA G, GUO Z, et al. Boron and nitrogen co-doped porous carbon nanotubes webs as a high-performance anode material for lithium ion batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (32): 14252–14260.
- [5] JIANG X, YANG X, ZHU Y, et al. In situ assembly of graphene sheets-supported SnS₂ nanoplates into 3D macroporous aerogels for high-performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237 (3): 178–186.
- [6] WANG H, MA J, LIU S, et al. CoS/CNTs hybrid structure for improved performance lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 676: 551–556.
- [7] CHEN M, ZHANG J, XIA X, et al. Construction of cobalt sulfide/nickel core-branch arrays and their application as advanced electrodes for electrochemical energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 195: 184–191.
- [8] 张乐. 硫化铜及其复合物作锂离子电池电极材料的研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2015.
- [9] GORIPARTI S, MIELE E, ANGELIS FD, et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257 (3): 421–443.
- [10] XU J, LIU Y, HE L, et al. Facile synthesis of CuO mesocrystal/MWCNT composites as anode materials for high areal capacity lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (10): 12027–12032.
- [11] ZHOU X, WANG Z, CHEN W, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of two dimensional layered MoS₂/graphene composite for reversible lithium storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 264–268.
- [12] 刘淑敏. 过渡金属硫化物及其复合材料的合成和电化学性能研究[D]. 长春: 长春理工大学硕士学位论文, 2014.
- [13] ABBAS SM, AHMAD N, ATA UR, et al. High rate capability and long cycle stability of Cr₂O₃ anode with CNTs for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 260–269.
- [14] 魏明真. 溶剂热法合成纳米材料的研究进展[J]. *四川化工*, 2007, (3): 22–24.
- [15] GONG C, XUE Z, WEN S, et al. Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318: 93–112.
- [16] DEBARTt A, DUPONT L, Patrice R, et al. Reactivity of transition metal (Co,Ni,Cu) sulphides versus lithium: the intriguing case of the copper sulphide [J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8 (6): 640–651.
- [17] LAI CH, HUANG KW, CHENG JH, et al. Direct growth of high-rate capability and high capacity copper sulfide nanowire array cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (32): 6638–6645.
- [18] REN Y, WEI H, YANG B, et al. Double-sandwich-like CuS@reduced graphene oxide as an anode in lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 145: 193–200.
- [19] 施连伟, 赵灵智, 李昌明. 碳纳米管及其复合材料在锂离子电池负极材料中的研究进展[J]. *材料导报*, 2013, (S2): 131–135.
- [20] 瞿佰华. 硫化物复合材料的合成及其储锂(钠)性能研究[D]. 长沙: 湖南大学博士学位论文, 2015.