

脉冲激光沉积 NiCo_2S_4 薄膜及其电化学特征

刘家斌^{1,2} 张 辉¹ 崔艳华^{*,1} 刘效疆^{*,1} 刘敬松²

(¹ 中国工程物理研究院电子工程研究所, 绵阳 621000)

(² 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621000)

摘要: 采用脉冲激光沉积法制备了 NiCo_2S_4 薄膜, 利用恒流充放电和循环伏安测试研究了 NiCo_2S_4 薄膜作为锂离子电池负极材料的电化学性能和充放电机理。采用高分辨电子显微镜和选区电子衍射(TEM&SAED)表征了 NiCo_2S_4 薄膜首次循环过程中的组成与结构变化。恒流充放电测试结果显示 NiCo_2S_4 薄膜在 $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的放电电流下, 0~3 V(vs Li^+/Li) 范围内, 薄膜的首次放电容量为 $698 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 200 次循环之后的放电容量为 $365 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在循环伏安测试中得到了分步反应的可逆氧化还原峰。TEM 和 SAED 分析结果揭示了 NiCo_2S_4 薄膜与 Li 的电化学反应机理: 首次放电过程中 NiCo_2S_4 与 Li 发生转化反应生成了 Li_2S 、Ni 和 Co, 充电后生成了 CoS 和 NiS 复合薄膜。后续循环为 CoS 和 NiS 复合薄膜的可逆分解与形成。研究表明 NiCo_2S_4 是一种有潜在应用价值的锂离子电池负极材料。

关键词: NiCo_2S_4 薄膜; 脉冲激光沉积; 负极; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)12-2331-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.306

Pulsed Laser Deposited NiCo_2S_4 Thin Films and Investigation of Their Electrochemical Properties

LIU Jia-Bin^{1,2} ZHANG Hui¹ CUI Yan-Hua^{*,1} LIU Xiao-Jiang^{*,1} LIU Jin-Song²

(¹Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621000, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621000, China)

Abstract: NiCo_2S_4 thin films have been successfully prepared by pulsed laser deposition. The structural, electrochemical properties and reaction mechanism of the NiCo_2S_4 thin film anodes for lithium ion batteries have been investigated by transmission electron microscopy (TEM), selected-area electron diffraction measurements (SAED), the charge/discharge measurements and cyclic voltammetry (CV). The charge/discharge results suggested that in the range of 0~3.0 V (vs Li^+/Li), the reversible discharge capacity was $698 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. After 200 cycles, the discharge capacity was $365 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Multistep reactions are revealed by the CV data of NiCo_2S_4 thin films. *Ex situ* TEM results showed that NiCo_2S_4 could react with Li to form Li_2S , Co and Ni during initial discharging and NiS and CoS formed upon charging. The reversible electrochemical reacting occurred between NiS, CoS and Li_2S , Co, Ni during the following cycles. NiCo_2S_4 was believed to be a promising anode material for rechargeable lithium batteries due to its good cycle performance.

Key words: NiCo_2S_4 thin films; pulsed laser deposition; anode; lithium ion batteries

收稿日期: 2015-03-10。收修改稿日期: 2015-09-16。

中国工程物理研究院科学技术基金(No.2013A0302014)和中国工程物理研究院超精密加工技术重点实验室基金(No.ZZ13007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cuiyanhua@netease.com, xjliu@caep.cn

近年来, 锂离子电池由于在大规模储能和新能源汽车领域具有巨大应用前景而受到广泛的关注^[1]。许多研究者都致力于探索新的电极材料以此来提高锂离子电池的能量密度和倍率性能。在探索新型锂离子电池电极材料的过程中, 过渡金属硫化物如 NiS ^[2-4], CoS ^[5-7], MoS_2 ^[8]等由于其相对较高的理论容量和相对低廉的价格受到了广泛的关注, 比如 NiS 具有 $590 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 比目前商用的负极碳材料容量大很多。然而, 大多数过渡金属硫化物由于具有较低的导电性以及其在嵌锂和脱锂过程中会发生较大的体积变化, 导致结构退化严重; 使得材料的电化学性能快速下降, 从而极大的限制了其在锂离子电池中的应用^[9-10]。相对于二元过渡金属硫化物而言, 三元或四元的金属硫化物, 如 CoSbS ^[11], $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ^[12-15] 和 CuInZnS ^[16], 由于其本身较高的理论容量, 且多种过渡金属的结合可能发展出更利于锂离子迁移的物质结构并提高硫化物的电导率, 从而可能提供更高的电化学活性, 因此可能比二元金属硫化物拥有更好的电化学性能。最近 NiCo_2S_4 ^[17-19] 作为一种超级电容器电极材料得到广泛报道, 由于其物质结构中具有两种不同的过渡金属元素, 因此比二元金属硫化物具有更丰富的氧化还原反应和更好的导电性。然而目前尚无 NiCo_2S_4 作为锂离子电池电极材料的报道, 结合其良好的导电性, 我们很容易联想到其可能在锂离子电池中也有比二元硫化物更好的电化学性能, 因此, 研究 NiCo_2S_4 在锂离子电池中的电化学性能及其电化学反应机理是十分必要的。

激光脉冲沉积方法近年来多用于锂离子电池的材料制备, 一方面可以制备用于全固态薄膜锂离子电池的电极材料, 另一方面由于将电化学活性物质制备成纳米薄膜能够有效降低内阻, 且无需添加导电剂和粘结剂等其他成分, 更便于了解材料本身的电化学行为特征^[20], 因此常用于研究材料本身的电化学反应机理。本文采用了脉冲激光沉积法制备了纳米结构的 NiCo_2S_4 薄膜电极, 测试了 NiCo_2S_4 薄膜作为锂离子电池电极材料的电化学性能, 并利用非原位高分辨率透射电子显微镜和选区电子衍射对其结构进行了表征, 探索了 NiCo_2S_4 薄膜电化学反应机理。

1 实验部分

1.1 样品制备

将 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{S}}=1:2:4.2$ 的 Ni 粉、 Co 粉和 S 粉(Alfa

Aesar, 均为 99.99%, S 过量是为了补充 S 的损失)经过研磨均匀后称取混合物 1.5 g, 压成直径为 13 mm 的靶。另外采用不锈钢片作为基片(1 cm×1 cm), 基片与靶距离为 38 mm, 激光与靶表面成 45° 入射角。沉积过程中基片温度为 200°C 。沉积后原位退火 1 h。355 nm 激光由 Nd: YAG (DCR-150, Spectra Physics) 产生的 1 064 nm 基频经三倍频后获得, 重复频率 10 Hz, 脉宽 10 ns, 能量密度约为 $2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积时间为 0.5 h。

1.2 薄膜表征

薄膜的质量用全自动电子天平(Sartorius, BP-211D)测量基片在沉积前后的质量差来确定。薄膜的晶体结构采用 X 射线衍射分析 (XRD, Bruker D8 ADVANCE)来表征; 薄膜形貌采用扫描电子显微镜 SEM(Cambridge S-360)进行表征。薄膜放电和充电后的成份采用 JEOL 2010 透射电子显微镜表征测量, 其中 TEM 加速电压为 200 kV。

1.3 电化学性能测试

电化学测量采用双电极系统(循环伏安测试采用三电极系统), 其中制备的薄膜作为工作电极, 锂片作为对电极和参比电极, 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4/\text{EC}$ (碳酸乙烯酯)+DMC(碳酸二甲酯)(体积比 1:1, 国泰华荣)。电池的装配在干燥的手套箱(MB-BL-1)中操作。恒电流充放电测试在 LAND 电池测试系统 (测试精度, 99%)(武汉金诺电子有限公司)上进行, 充放电条件: 电压范围 0~3.0 V, 电流密度 $3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。循环伏安测试采用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司), 电压范围 0~3.0 V, 扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

图 1 是利用脉冲激光沉积技术制备的 NiCo_2S_4 薄膜的 XRD 图, 从图中可以看出, 在 26.8° 、 31.5° 、 38.3° 、 50.4° 和 55.3° 都出现了明显的 NiCo_2S_4 相的衍射峰, 这表明通过脉冲激光法制备的薄膜组分主要为纯相的 NiCo_2S_4 , 并没有其他明显的杂质衍射峰出现。

图 2(a)和(b)分别是原始 NiCo_2S_4 薄膜表面和截面的非原位扫面电镜图。从(a)图中可以看出通过脉冲激光法制备的薄膜比较致密, 表面比较平整, 没有出现裂缝。在薄膜的表面出现了部分的颗粒可能是由脉冲激光沉积技术本身的缺陷所导致的。从(b)图中可以看出, 薄膜的厚度大约为 258 nm, 且薄膜与基片之间的结合比较紧密。

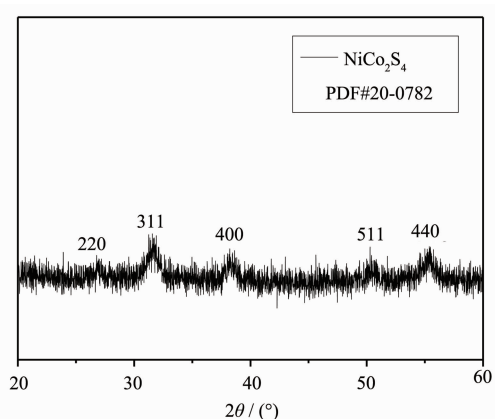
图 1 NiCo_2S_4 薄膜的 XRD 图Fig.1 XRD pattern of NiCo_2S_4 thin film

图 3 为 NiCo_2S_4 薄膜在 0~3.0 V 范围间的循环伏安特性曲线,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,开路电压为

2.90 V。从循环伏安图中可以看出 NiCo_2S_4 薄膜在放电过程中出现了 1.4、0.8、0.22 V 的 3 个还原峰,在充电过程中出现了 1.9、1.0 和 0.45 V 的 3 个与还原峰相对应的氧化峰,表明 NiCo_2S_4 薄膜的放电过程和充电过程都是分步骤进行的。首次放电过程中,经过 1.4、0.8 和 0.22 V 处的 3 个还原过程, Li 逐步与 NiCo_2S_4 薄膜反应,最终可能生成 Li_2S 、Ni 和 Co;而在首次充电过程中,出现 1.9、1.0 和 0.45 V 的 3 个氧化反应过程,最终可能生成 CoS 和 NiS,但是在充放电过程中具体的电化学反应比较复杂,需要进一步研究确定。在第二次到第三次循环中, NiCo_2S_4 薄膜 3 个还原峰、氧化峰位置几乎一致,表明从第二次循环后, NiCo_2S_4 薄膜具有良好的循环性能。在首次循环过程中,由于 SEI 膜的生成和 Co 的三价变成二价导致了一定的不可逆容量损失。

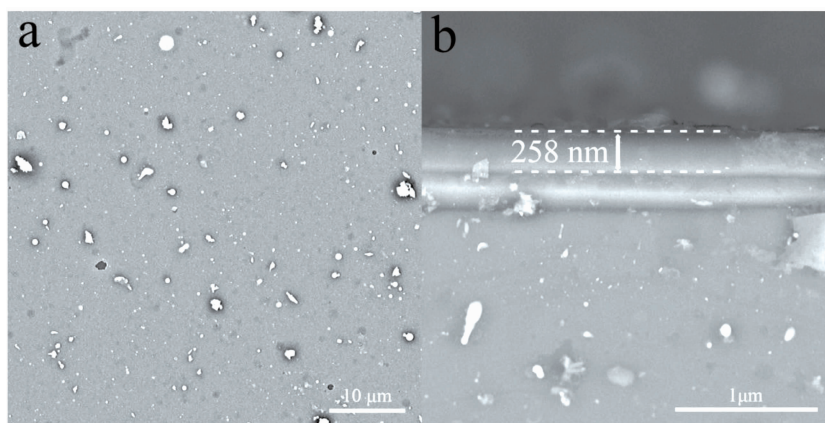
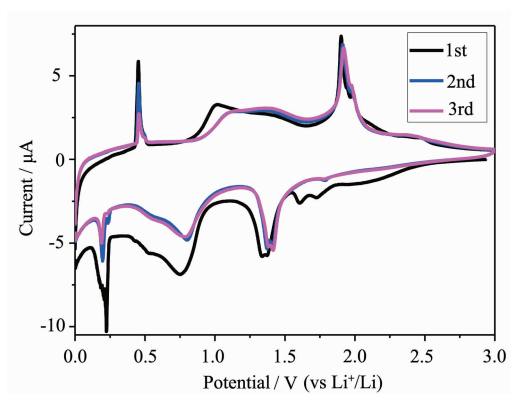
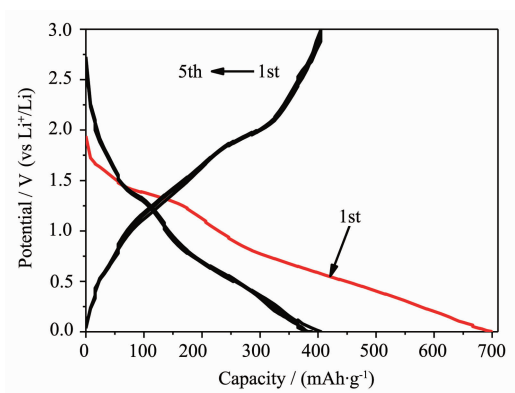
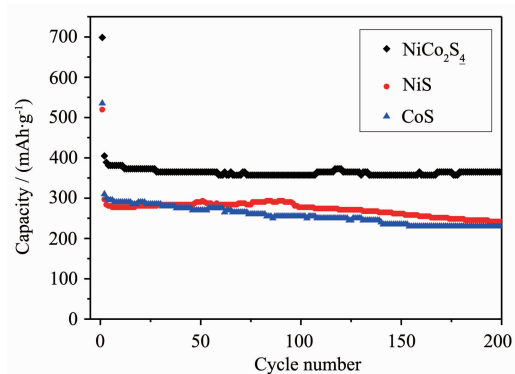
图 2 原始 NiCo_2S_4 薄膜的表面(a)和截面(b)的非原位扫描电镜图Fig.2 Surface (a) and cross-sectional (b) *ex situ* SEM images of NiCo_2S_4 thin film图 3 NiCo_2S_4 薄膜前 3 圈循环伏安曲线Fig.3 First three CVs of NiCo_2S_4 thin film

图 4 是 NiCo_2S_4 薄膜作为锂电池电极在前 5 次的充放电曲线图,循环电压范围为 0~3.0 V。首次放

电曲线在 1.40 和 0.8 V 附近都出现了明显的放电平台,很好的对应了循环伏安曲线中的 2 个还原峰。同时首次的放电比容量达到 $698 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 非常接近 NiCo_2S_4 理论容量 ($704 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 由此可以推断出 NiCo_2S_4 在首次放电过程中几乎完全分解, 生成了 Li_2S 、Ni 和 Co。第一次充电过程中在 1.8 V 有 1 个平台, 对应于 Li_2S 的分解和 Ni、Co 金属颗粒被氧化, 除此之外并没有明显的充电平台, 这可能是由于动力学原因导致的。第二次以后的放电曲线同样在 1.4 和 0.8 V 出现了 2 个明显的平台, 但是与第一次放电平台相比, 这 2 个平台变得更加倾斜, 出现了一定的容量损失。此后的充放电曲线几乎一致, 表现出了良好的循环性能, 此外第 2 次开始到第 5 次放电容量趋于稳定, 保持在 $365 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

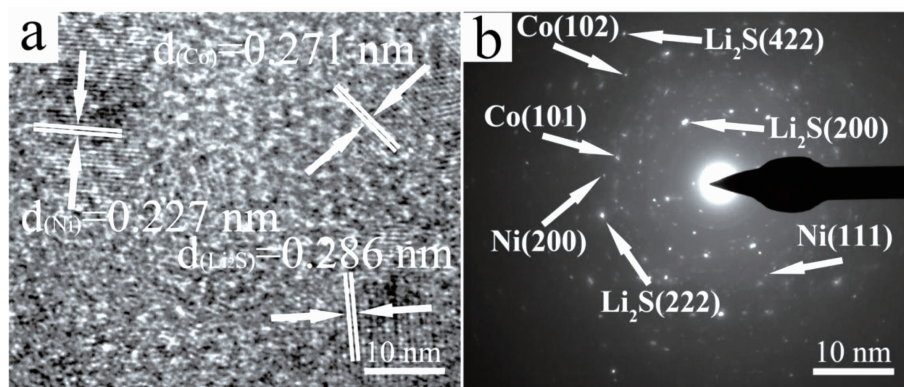
图 4 NiCo_2S_4 薄膜电极前 5 圈的恒流放电/充电曲线Fig.4 First five charge-discharge profiles of NiCo_2S_4 thin film图 5 NiCo_2S_4 薄膜, NiS 和 CoS 薄膜电池前 200 圈循环性能对比图Fig.5 Cycling performance of NiCo_2S_4 , NiS and CoS thin films

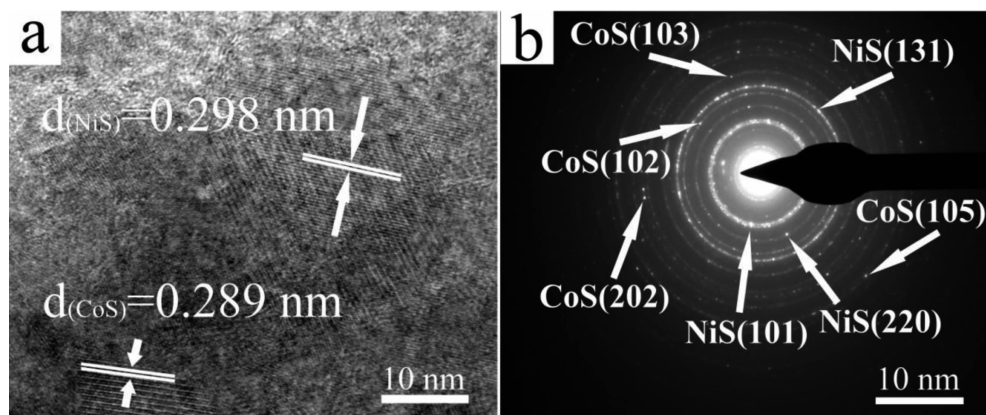
为了对比 NiCo_2S_4 薄膜和 NiS 与 CoS 薄膜的循环性能,我们在与 NiCo_2S_4 薄膜相同条件下制备了 NiS 与 CoS 薄膜。图 5 是 NiCo_2S_4 , NiS 和 CoS 薄膜前 200 次放电容量与循环次数的关系图。 NiS 和 CoS 薄

膜是在与 NiCo_2S_4 薄膜相同条件下测试的。从图中可以看出 NiCo_2S_4 薄膜首次放电到第二次放电过程中容量衰减较大,这可能是首次放电过程中电解液分解生成不可逆的 SEI 层所导致的,并且原始薄膜中的三价 Co 只能回到二价,因此带来了不可逆容量损失。然后放电容量在 2 次循环之后趋于稳定,保持在 $365 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,显示出很好的可逆性。而且与二元硫化物 CoS 和 NiS 的薄膜相比, NiCo_2S_4 薄膜有更好的循环性能和较大的可逆容量。根据之前文献报道^[21-24],其原因可能是纳米复合材料中的 Li_nX ($n=1$ or 2, $\text{X}=\text{F}$, O or S) 和金属之间的晶界可以储存多余的锂,此外复合材料中的晶界要比单一体系多,使得锂离子的传输更容易。 NiCo_2S_4 薄膜的充放电曲线和循环性能图可以表明, NiCo_2S_4 薄膜比单一体系硫化物具有更好的电化学性能,可以被用来作为锂离子电池的负极材料。

为了研究 NiCo_2S_4 薄膜的锂电化学反应机理,我们通过非原位 TEM 研究了 NiCo_2S_4 薄膜在第一次循环中薄膜成份的变化。图 6(a)(b)是 NiCo_2S_4 薄膜首次放电至 0 V 后的非原位 TEM 高分辨像和选区电子衍射图。图中可以看到明显的晶格条纹,而电子衍射花样是由一些离散点组成的衍射环,经过标定可得,放电后的薄膜主要由 Ni (JCPDS No.4-850)、 Co (JCPDS No.5-7727)和 Li_2S (JCPDS No.23-369)构成。这个结果说明放电到 0 V 后, NiCo_2S_4 发生了分解,形成了 Ni 、 Co 金属颗粒和 Li_2S 的混合物。

同理,图 7(a)(b)是 NiCo_2S_4 薄膜首次充电至 3.0 V 时薄膜的高分辨像和选区电子衍射图。从高分辨像中可以看到,经过放电-充电后的 NiCo_2S_4 薄膜生成了 CoS 和 NiS 。选区电子衍射图经过标定可得,充电后的薄膜主要由 NiS (JCPDS No.12-41) 和 CoS

图 6 NiCo_2S_4 薄膜放电到 0 V 时的(a)非原位 TEM 高分辨和(b)选区电子衍射图Fig.6 Ex situ high resolution TEM image (a) and SAED (b) of NiCo_2S_4 thin film discharging to 0 V

图 7 NiCo_2S_4 薄膜充电到 3 V 时的(a)非原位 TEM 高分辨和(b)和选区电子衍射图Fig.7 Ex-situ high resolution TEM image (a) and SAED (b) of NiCo_2S_4 thin film charging to 3.0 V

(JCPDS No.65-407)组成,一系列的多晶衍射环可以归属于 CoS 和 NiS 不同的晶面。这说明了经过充电后薄膜变成了 CoS 和 NiS 的混合物。基于以上高分辨率透射电子显微镜和选区电子衍射的结果,我们可以得出在 0~3.0 V 之间充放电过程中 NiCo_2S_4 薄膜发生的如下电化学反应:



从循环伏安图和恒流充放电循环图中可以得出,首次循环后的充放电容量和平台基本保持不变,说明发生了相同的可逆氧化还原过程,对应于 NiS 和 CoS 复合薄膜的可逆分解与生成,且生成的 NiS 和 CoS 复合薄膜比单一的 NiS 或 CoS 薄膜具有更高的放电容量和更好的循环性能。

3 结 论

采用脉冲激光溅射 Ni,Co 和 S 粉末的混合靶成功制备了用于锂离子电池的 NiCo_2S_4 薄膜电极材料。该 NiCo_2S_4 薄膜的厚度约为 258 nm,首次放电容量为 $698 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,200 次循环之后的容量为 $365 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。充放电测试、循环伏安曲线和 *ex situ* TEM 表征结果证实了 NiCo_2S_4 薄膜首次放电过程中和 Li 发生电化学反应生成 Li_2S 、Ni 和 Co,在后续的循环过程中则发生 NiS 和 CoS 复合薄膜可逆分解与生成,而且 NiS 和 CoS 复合薄膜表现出了比单一的 NiS 或 CoS 薄膜更高的放电容量和更好的循环性能。

参考文献:

[1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**,**414**:359-367

- [2] Geng H, Kong S F, Wang Y. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**: 15152-15158
- [3] Ruan H C, Li Y F, Qiu H Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **588**:357-360
- [4] Mi L W, Chen Y F, Wei W T, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**: 17431-17439
- [5] Gu Y, Xu Y, Wang Y. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2013**,**5**:801-806
- [6] Wang Q H, Jiao L F, Du H M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**2**:327-329
- [7] Wang Y, Wu J J, Tang Y F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**:4246-4250
- [8] Sen U K, Mitra S. *J. Solid State Electrochem.*, **2014**,**18**:2701-2708
- [9] Zhang Z, Zhou C K, Huang L, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**114**:88-94
- [10] Liu S Y, Lu X, Xie J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:1588-1595
- [11] Lee J O, Seo J U, Song J H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2013**,**28**:71-74
- [12] Li J J, Shen J, Li Z Q, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**92**:330-333
- [13] Yang X, Xu J, Xi L J, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2012**,**14**:931
- [14] Zhou W H, Zhou Y L, Feng J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2012**,**546**:115-119
- [15] Yin X S, Tang C H, Chen M H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:7927-7932
- [16] Tang X S, Yao X Y, Chen Y, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**257**:90-95
- [17] Wan H Z, Jiang J J, Yu J W, et al. *CrystEngComm*, **2013**, **15**:7649-7651
- [18] Yang J Q, Guo W, Li D, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**144**:

16-21

[19]Chen H C, Jiang J J, Zhang L, et al. *J. Power Sources*,
2014,254:249-257

[20]ZHANG Hua(张华), ZHOU Yong Ning(周永宁), WU Xiao
Jing(吴晓京), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报),
2008,24:1287-1291

[21]Jamnik J, Maier J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003,5**:5215-

5220

[22]Zhukovskii Y F, Kotomin E A, Balaya P, et al. *Solid State
Sci.*, **2008,10**:491-495

[23]Yu X Q, Sun J P, Tang K, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2009,11:9497-9503

[24]Dai H Q, Zhou Y N, Sun Q, et al. *Electrochim. Acta*,
2012,76:145-515