

蜂窝状三维碳材料的制备及其在 锂硫电池中的应用研究

付 欣¹ 杨 蓉^{1*} 刘 磊¹ 陈 丹¹ 朱岸明² 李嘶晨¹ 路蕾蕾¹

(1.西安理工大学理学院,西安 710048;2.国网陕西省电力公司经济技术研究院,西安 710065)

摘 要 采用高温热解将 Hummers 法制备的氧化石墨(GO)还原并与多孔碳(DK)复合制得石墨烯-多孔碳(RE-RGO-DK),再利用化学法制得石墨烯-多孔碳/硫(RE-RGO-DK/S)正极复合材料。结果表明,该复合材料为蜂窝状形貌和笼状结构的无定形碳,表面被石墨烯覆盖。电化学性能测试结果显示,RE-RGO-DK/S 首次放电比容量为 1132mAh/g,50 次充放电循环后比容量仍能保持 640mAh/g,表现出良好的循环性能。

关键词 锂硫电池,石墨烯,多孔碳,复合材料

Preparation of cellular 3-D graphite and its application in Li-S battery

Fu Xin¹ Yang Rong¹ Liu Lei¹ Chen Dan¹ Zhu Anming² Li Sichen¹ Lu Leilei¹

(1.School of Science,Xi'an University of Technology,Xi'an 710048;

2.Shaanxi Electric Power Corporation Economic Research Institute,Xi'an 710065)

Abstract Graphene oxide (GO) and porous carbon (DK) were synthesized by high temperature pyrolysis to obtain graphene-porous carbon material, and RE-RGO-DK/S anode composites were prepared by chemical method. The composite material had amorphous carbon structure coupled with honeycomb morphology and cage structure, and its surface covered with graphene. Characterized by electrochemical performance, the first discharge specific capacity was 1132mAh/g, and remained 640mAh/g after 50 charge-discharge cycles, which indicated good cycle stability.

Key words lithium-sulfur battery, graphene, porous carbon, composite material

二次电池作为一种良好的储能器件备受关注,在当今储能领域占有重要地位。锂硫电池是一种无毒环保、能量密度高的二次电池^[1-2],其理论比容量约为 1680mAh/g,理论能量密度约为 2600Wh/kg。硫因成本低、来源丰富、低毒等优势^[3-4]应用较广泛。目前限制锂硫电池商业化应用的主要原因是:硫是绝缘体,不适合直接用作电极材料;锂硫电池放电过程中生成的多硫化物在电解液中的穿梭效应,导致电池循环性能恶化;锂硫电池充放电过程中,硫会产生体积膨胀,电极稳定性变差使得电池的容量衰减加快;锂负极存在安全隐患等。因此,锂硫电池的发展和推广应用受到限制^[5]。

近年来,碳类材料因为具有高导电性、大比表面积以及可调控的孔结构,成为最受关注的一类硫正极载体材料^[6]。碳骨架不仅为硫及其放电产物提供

导电网络,而且纳米多孔结构可调节多硫化物的扩散^[7]。将碳材料与硫复合制备高性能的硫基正极材料是解决上述问题的重要途径之一^[8]。石墨烯因具有较高的电子迁移率和电导率,被广泛用于锂硫电池电极材料^[9-11]。石墨烯导电性能优异,将其作为载体与硫复合,有助于改善锂硫电池的电化学性能,但在抑制多硫离子的迁移和穿梭效应方面仍有欠缺。多孔碳(DK)材料因含大量的大孔、介孔、微孔而具有大的比表面积,因此吸附能力较强。锂硫电池电解液可以在 DK 的介孔和大孔中充分渗透,多硫化物可以被 DK 的微孔吸附而减少穿梭效应,从而改善电池的首次放电比容量和循环性能^[5]。

本研究利用石墨烯和 DK 的特点,制备了石墨烯-多孔碳/硫(RE-RGO-DK/S)正极复合材料,该材料有效地结合了石墨烯和 DK 的优点。DK 蜂窝

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR50350);国家自然科学基金资助项目(21503166);陕西省科技计划项目(2017GY-160);西安理工大学科技创新计划资助项目(2015CX011)

作者简介: 付欣(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂硫电池正极材料制备及性能研究。

联系人: 杨蓉(1973-),女,博士,硕士生导师,主要从事电化学研究。

状的多孔形貌可以将多硫化物束缚在孔道中,使多硫化物较难迁移到电解液中,有效地抑制了穿梭效应;同时三维石墨烯提供的导电网络,使锂硫电池能够保持较好的电化学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然石墨粉,青岛晟泰石墨有限公司;浓硫酸(H_2SO_4),分析纯,北京化工厂;高锰酸钾(KMnO_4)、葡萄糖、乙二胺、双氧水,均为分析纯,天津市天力化学试剂厂;氢氧化钾(KOH),分析纯,西安市三浦精细化工厂;硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),分析纯,天津市化学试剂厂;聚偏氟乙烯(PVDF),分析纯,天津市天力化学试剂厂;导电炭黑(Super P),天津登峰化学试剂厂;锂硫电池电解液:含质量分数 1%硝酸锂(LiNO_3)的 1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME)基二(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)/ LiTFSI /DOL-DME 电解液,苏州佛赛新材料有限公司;实验用水为双重去离子水。

X 射线衍射仪(XRD,XRD-7000 型),日本岛津制造所,测试条件为铜靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$,管电压 40kV,管电流 50mA,步长 0.02° ;扫描电子显微镜(SEM,MERLIN Compact 型),德国卡尔蔡司,测试电压为 30kV;透射电子显微镜(TEM,JEM-3010 型),日本电子株式会社;电化学工作站(CHI660D 型),上海辰华仪器有限公司;电池测试系统(Neware BTS 型),深圳新威尔电子有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 氧化石墨的制备

利用改进的 Hummers 法制备氧化石墨(GO)^[12]。冰浴搅拌下将 2g 天然石墨粉加入到 86mL 浓 H_2SO_4 (纯度 98%)烧杯中,分次加入 6g KMnO_4 ;然后把烧杯置于 35°C 水浴反应 1h,将 180mL 去离子水倒入其中,升温并保持反应温度为 98°C ,持续搅拌 15min,接着将 560mL 去离子倒入烧杯反应液中使反应终止;最后加入 25mL 双氧水,待溶液变为金黄色,过滤、离心、洗涤至中性后,即得 GO。

1.2.2 DK 材料的制备

称量 8g 葡萄糖,使其充分溶于去离子水,边搅拌边缓慢滴入 1.0mL 乙二胺,将混合液移入 25mL 反应釜中,于 220°C 水热反应 5h。降温后分别用水和乙醇洗涤数次,获得前驱体。将 KOH 与前驱体

按质量比 4:1 加到适量的去离子水中搅拌至黏稠状,于 80°C 干燥 24h。在氮气气氛下,于 600°C 煅烧 2h,降温后取出,分别用水和乙醇洗涤数次,烘干得到 DK 材料。

1.2.3 RE-RGO-DK/S 复合材料的制备

按质量比 1:1 称取 GO 和 DK,研磨均匀后转移至钢制密封容器中,通入氩气于 800°C 保温 30s,降温后得到产物石墨烯-多孔碳(RE-RGO-DK)。称取适量 RE-RGO-DK,加入去离子水进行室温超声分散。以碳硫质量比为 4:6,向 RE-RGO-DK 分散液中加入适量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,混合均匀后,缓慢加入盐酸至上述混合溶液中并适当过量,使其充分反应,搅拌反应 30min 后,过滤溶液,放置沉淀,用水和乙醇洗涤多次,干燥后待用。将干燥产物转移至反应釜中于 158°C 保温 10h,降至室温后得到 RE-RGO-DK/S 复合材料。按上述方法分别制备 RE-RGO/S 和 DK/S 复合材料作为对照。

1.3 电极的制备

按 RE-RGO-DK/S:PVDF:Super P 质量比为 8:1:1,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将上述材料混合成均匀浆料后涂覆在铝箔上,置于鼓风恒温干燥箱中在 50°C 干燥 12h,以除去过量的 NMP,再于真空干燥箱中 50°C 下干燥 24h。将所得样品裁成直径 12.5mm 的极片。将该极片作为正极,以 Celgard 2320 型聚丙烯多孔膜为隔膜,金属锂片为负极,电解液为 1mol/L LiTFSI /DOL-DME,在氩气手套箱中组装成实验电池。利用 CHI660D 型电化学工作站测试实验电池的循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)性能。CV 测试的电压范围为 1.0~3.1V,扫描速率为 0.5mV/s;EIS 测试范围在 0.001~100000Hz,正弦激励信号振幅为 5mV。在电压 1.5~3.0V 范围内,利用 Neware BTS 型电池测试系统对所组装的实验电池进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)为 GO、DK、RE-RGO-DK 的 XRD 谱图。从图可以看出:GO 在衍射角 2θ 为 10.8° 处出现强而尖锐的特征衍射峰;DK 在 2θ 为 25° 左右出现强度较低且峰宽较大的包峰,为典型的无定形碳的特征峰;GO 与 DK 混合热解制备的 RE-RGO-DK 在 2θ 为 10.8° 处的 GO 特征峰已经消失,取而代之的是在 25° 左右出现了强度较低且峰宽较大的

包峰,与DK的特征峰位置相同。说明热解后,GO已脱去含氧基团还原成石墨烯,RE-RGO-DK为无定形碳物相结构。图1(b)为单质硫、RE-RGO-DK及RE-RGO-DK/S的XRD谱图。由图可知,RE-RGO-DK/S与单质硫特征衍射峰基本重合,表明通过化学沉淀法,硫被负载到RE-RGO-DK上。

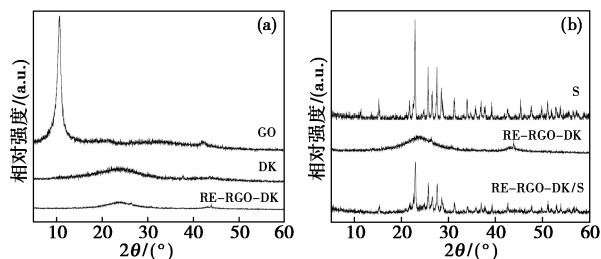


图1 GO、DK、RE-RGO-DK的XRD谱图(a)以及单质硫、RE-RGO-DK、RE-RGO-DK/S的XRD谱图(b)

2.2 SEM分析

图2(a)、图2(b)分别为DK、RE-RGO-DK的SEM图。从图2(a)看出,DK的形貌为蜂窝状,上面分布着孔径约 $1\mu\text{m}$ 的细密圆形小孔,孔洞呈开放

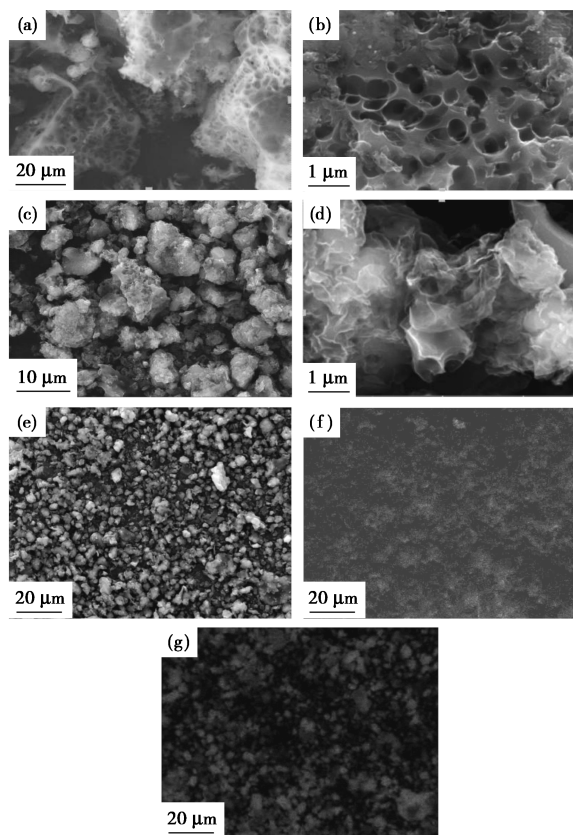


图2 材料的SEM图、测试元素分布的选区以及碳、硫元素分布图

[(a) DK; (b) RE-RGO-DK; (c) RE-RGO-DK/S($\times 1000$); (d) RE-RGO-DK/S($\times 2000$); (e) 测试 RE-RGO-DK/S 元素分布的选区; (f) 碳元素; (g) 硫元素]

和体内封闭2种类型,且分布较均匀。从图2(b)看出,RE-RGO-DK基本保持与DK类似的蜂窝状形貌,上面也分布着较为均匀的圆孔,可清晰看到部分孔洞已被覆盖。原因可能是由于GO热解还原成的石墨烯覆盖在孔上,形成了笼状的结构,笼状结构有利于阻止多硫化物的溶出。图2(c)、图2(d)为RE-RGO-DK/S在不同放大倍数下的SEM图。从图2(c)可看出,RE-RGO-DK/S形貌仍为蜂窝状,含有许多细密的小孔。从图2(d)分辨不出单质硫的分布情况,但可观察到纱状的石墨烯片层覆盖在DK上,在孔洞前形成类似“门”的结构。这个独特的三维立体结构与笼子类似,一方面可以给活性硫提供电化学反应场所,且在反应过程中产生的多硫离子由于空间位阻将不易发生迁移;另一方面,导电性能优异的石墨烯形成有利于电子/离子快速传输的导电网络,有助于提高锂硫电池的性能。图2(e)是测试RE-RGO-DK/S元素分布的选区。图2(f)、图2(g)分别为RE-RGO-DK/S中碳、硫元素分布图,从碳、硫元素分布图能观察到硫已成功负载到RE-RGO-DK上,但分布不是十分均匀。

2.3 TEM分析

为进一步考察DK与石墨烯的复合情况以及单质硫的分布情况,对RE-RGO-DK/S复合材料进行了TEM分析。从图3能清楚地观测到DK的孔状结构和石墨烯的片层状结构,从图看出石墨烯片层覆盖了DK的部分孔,与SEM分析结果相符。同时,图3显示分布在石墨烯片层上的硫颗粒仍存在一些较大的颗粒,说明硫负载到RE-RGO-DK时发生了一定的团聚。

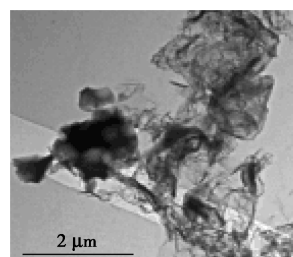


图3 RE-RGO-DK/S复合材料的TEM图

2.4 电化学性能分析

通过组装实验电池,考察了RE-RGO-DK/S复合材料的电化学性能。扫描速率为 0.5mV/s 、扫描范围在 $1.0\sim 3.1\text{V}$ 时,RE-RGO-DK/S复合材料的CV曲线图见图4。从图可知,正极硫与负极锂的反应是一个较为复杂的多步反应^[13]。负向扫描过程中有2个还原峰:位于 2.25V 的还原峰对应硫单质

到长链多硫化锂(S_n^{2-} , $n=4\sim 8$, n 为硫链上硫原子数)的还原过程;位于 1.86V 的还原峰对应长链多硫离子继续还原为短链多硫化锂(S_n^{2-} , $n=1\sim 4$)及硫化锂(Li_2S)的还原过程。而位于 2.50V 处的尖锐氧化峰则对应多硫离子以及 Li_2S 氧化生成单质硫的转变过程。

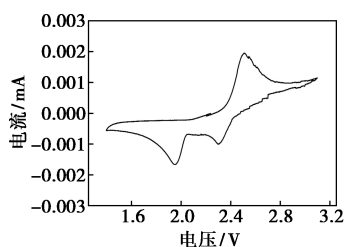


图 4 RE-RGO-DK/S 复合材料的 CV 曲线图

图 5 为 RE-RGO/S、DK/S 和 RE-RGO-DK/S 在 0.1C 倍率下的 CV 曲线图。从图可知:RE-RGO/S 的首次放电比容量最高,为 1551mAh/g;RE-RGO-DK/S 的首次放电比容量为 1132mAh/g,DK/S 的首次放电比容量低于 500mAh/g。充放电循环 50 次后,RE-RGO/S 的放电比容量衰减到 497mAh/g,DK/S 的比容量为 484mAh/g,而 RE-RGO-DK/S 仍保持在 640mAh/g。由此可见,RE-RGO-DK/S 的性能明显优于 RE-RGO/S 和 DK/S。这可能是由于覆盖在 DK 表面的石墨烯与 DK 的孔洞形成类似于笼状的结构,不仅提供了活性硫发生反应的场所,而且一定程度上制约了多硫离子的迁移和活性硫的损失。此外,具有高电子电导率的石墨烯提供了电子/离子高速传输的通道,从而提高了电池的性能。

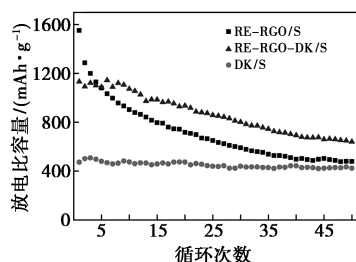


图 5 RE-RGO/S、DK/S、RE-RGO-DK/S 在 0.1C 倍率下的 CV 曲线图

图 6 为 RE-RGO-DK/S 在不同倍率下的循环寿命图。由图可知:RE-RGO-DK/S 在 0.2C 倍率下恒流充放电 30 次后,放电比容量维持在 600mAh/g 以上;在 0.5C 倍率下经过 30 次循环后,该复合材料放电比容量为 504mAh/g;倍率提高到 1C 时,复合材料再经 30 次循环后,放电比容量仍高

于 400mAh/g,表明 RE-RGO-DK/S 具有良好的倍率性能;RE-RGO-DK/S 的库仑效率在循环 90 次后仍保持在 95% 以上,说明 RE-RGO-DK/S 复合材料具有优异的电化学性能。原因为 RE-RGO-DK/S 复合材料具有 DK 和石墨烯的优点,在提高有效比容量的同时,缓解了多硫离子的迁移及活性物质的流失,从而提升了其作为锂硫电池正极材料的电化学性能,尤其是明显改善电池的倍率性能和循环性能。

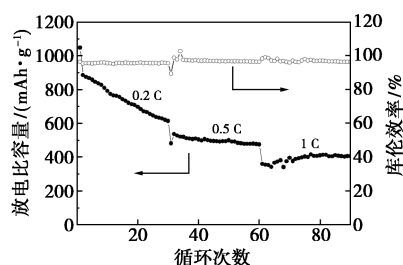


图 6 RE-RGO-DK/S 在不同倍率下的循环寿命图

RE-RGO-DK/S 复合材料平稳的循环放电比容量和较好的倍率循环性能与其电极/电解液界面特性密切相关^[6]。图 7 为 RE-RGO-DK/S 复合材料的 EIS 曲线图,插图为拟合的等效电路^[14]。由图 7 看出:电池放电前的阻抗曲线中只有低频和中频区半圆的曲线,对应于未放电状态,尚未形成固体电解质相界面(SEI)膜;而循环 20 次后的阻抗曲线出现了高频区半圆的曲线,对应于充放电后的状态,可推断 SEI 膜是在充放电过程中产生的。通过计算发现,未充放电前电解液接触阻抗(5.84Ω)与电荷传递阻抗(81.99Ω)均比经过 20 次充放电循环后电解液接触阻抗(2.548Ω)和电荷传递阻抗(11.31Ω)大。这可能是由于未进行放电时,正极为富硫态,而硫正极的导电性能不好;电解液没有充分渗透,导致阻抗较大。放电后,由于在充放电过程中电极表面产生了 SEI 膜,使阻抗曲线在高频区多了个半圆,这有助于抑制多硫化物和活性硫的流失^[15]。

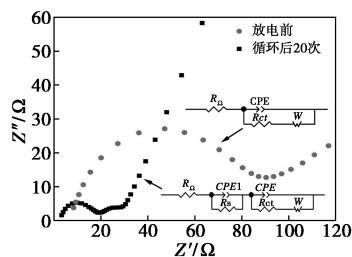


图 7 RE-RGO-DK/S 复合材料的 EIS 曲线图

注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; Z'' 为组成电极交流阻抗的虚部; R_e 为电解液的接触阻抗; CPE 为界面电容; R_{ct} 为电荷传递阻抗; W 为无限扩散阻抗; $CPE1$ 为工作电极与电解质之间的电容; R_s 为电解液阻抗。

3 结论

(1)采用高温热解法制得具有无定形碳结构的还原氧化 RE-RGO-DK 材料,再经化学法覆硫后得到 RE-RGO-DK/S 复合材料。

(2)RE-RGO-DK/S 复合材料呈蜂窝状形貌,含有大量孔径约为 $1\mu\text{m}$ 的细密圆孔,部分孔洞被石墨烯覆盖。

(3)电化学性能测试表明,在 0.1C 倍率下 RE-RGO-DK/S 的首次放电比容量为 1132mAh/g ,经 50 次循环后比容量为 640mAh/g ,具有良好的循环稳定性和倍率性能。这是由于 RE-RGO-DK/S 的蜂窝状形貌与覆盖的石墨烯形成的三维立体笼状结构能有效抑制多硫离子迁移,并有利于缩短离子在其中的扩散路径,促进电荷的传输与转移以及增加电极与电解液的界面反应位置,减缓充放电过程中正极结构的体积膨胀。

参考文献

- [1] 李宛飞,刘美男,王健,等.化学改性碳在锂硫电池中的研究进展[J].物理化学学报,2017,33(1):165-182.
- [2] 卢海,袁艳,杨庆浩,等.锂硫电池有机电解液研究现状与展望[J].功能材料,2017,48(1):1001-1013.
- [3] James R A, Yuriy V M, Neal W. Li/S fundamental chemistry and application to high performance rechargeable batteries [J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1): 243-245.
- [4] Chen S R, Zhai Y P, Xu G L, et al. Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium-sulfur battery [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(26): 9549-9555.

- [5] 胡欢欢.多孔碳的制备及其在锂硫电池中的应用[D].新乡:河南师范大学,2014.
- [6] 彭翊杰,张强.海胆状碳纳米管/纳米多面体超结构用于长寿命锂硫电池[J].物理化学学报,2017,33(1):7.
- [7] Zhang S, Zheng M, Lin Z, et al. Activated carbon with ultra-high specific surface area synthesized from natural plant material for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(38): 15889-15896.
- [8] 张胜利,陈功锋,宋延华,等.锂硫二次电池硫/碳正极复合材料的进展[J].化工新型材料,2014,42(5):18-19;29.
- [9] Li X, Cao Y, Liu J, et al. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(41): 16603-16610.
- [10] Zhuang X, Liu Y, Chen J, et al. Sulfur/carbon composites prepared with ordered porous carbon for Li-S battery cathode [J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23(3): 391-396.
- [11] Zhang J, Dong Z M, Wang X L, et al. Sulfur nanocrystals anchored graphene composite with highly improved electrochemical performance for lithium sulfur batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 270(3): 1-8.
- [12] 杨蓉,王黎晴,吕梦妮,等.锂硫电池石墨烯/纳米硫复合正极材料的制备及电化学性能[J].化工学报,2016,67(10):4363-4369.
- [13] Huang J Q, Liu X F, Zhang Q, et al. Entrapment of sulfur in hierarchical porous graphene for lithium-sulfur batteries with high rate performance from 40 to 60°C [J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 314-321.
- [14] 吕东生,李伟善.尖晶石锰氧化物锂离子嵌脱过程的交流阻抗谱研究[J].化学学报,2003,61(2):225-229.
- [15] 袁艳.锂硫电池硫基正极材料与电解液研究[D].长沙:中南大学,2014.

收稿日期:2017-09-08

修稿日期:2018-10-31

索尔维推出适用于 3D 打印仿真解决方案的高性能聚合物

索尔维推出 10% 碳纤填充的 KetaSpire® PEEK (聚醚醚酮) 及纯 Radel® PPSU (聚苯砜) 材料,适用于 e-Xstream engineering 公司最新发布的 Digimat®-AM (增材制造) 软件 (2019.0)。索尔维在现有的纯 KetaSpire® PEEK AM 材料基础上,扩充了适用于 e-Xstream engineering 公司 Digimat®-AM 软件的线材产品种类。

“索尔维不断扩充增材制造线材的产品种类,致力于引领这个快速发展的市场,”索尔维特种聚合物事业部,增材制造业务经理 Christophe Schramm 表示,“Digimat®-AM 软件让我们的客户可以模拟 3D 打印过程,并准确预测出 3D 打印设计的热变形行为,从而实现‘一次性打印成功’。”

索尔维的新材料也受益于 e-Xstream engineering 公司的 Digimat®-AM 软件。这个软件提供了先进的解决方案,为索尔维增材制造线材的各种关键性能 (如翘曲和残

余应力等),提供了极高的精确度和具有预测性的建模数据,帮助设计师和工程师优化工艺,尽可能在打印前减少部件可能出现的变形。对于要求极高的应用,Digimat® 软件可以通过 e-Xstream engineering 的打印工艺参数与材料性能之间的函数关系预测打印部件的性能 (如强度、刚性等),从而验证部件设计的可行性。

“随着索尔维不断推出新的增材制造材料,现在我们已经拥有可应用于 Digimat® 软件种类丰富的 3D 打印材料,我们希望借助富有竞争力的尖端材料,推动 3D 打印市场的设计和应用不断发展。”e-Xstream engineering 公司 CEO、MSC 软件公司首席材料战略师 Roger Assaker 补充道。“双方的合作为仿真技术在高性能聚合物材料和高要求的 3D 打印工艺 (如熔丝制造) 之间搭建了桥梁。”

(新型)