

活性炭/硫复合材料的制备及电化学性能研究

官燕燕 高艳飞* 李新芳

(中山火炬职业技术学院, 中山 528436)

摘 要 以葡萄糖和石墨烯为原料,采用超声喷雾法制备了不同粒径的球形活性炭,通过负载单质硫制备了活性炭/硫复合材料,将其用作锂硫电池的正极材料。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对复合材料的结构和形貌进行分析,通过充放电性能测试分析锂硫电池正极材料的电化学性能。结果表明:葡萄糖与石墨烯质量比为 1:1、于高温 600℃ 煅烧 2h 得到的活性炭表面光滑,粒径在 600~1600nm,用其制备的复合材料电化学性能最好。

关键词 锂硫电池,正极材料,葡萄糖,石墨烯,活性炭

Preparation and electrochemical property of AC/S composite

Guan Yanyan Gao Yanfei Li Xinfang

(Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436)

Abstract Using glucose and graphene as raw materials, spherical activated carbon(AC) with different particle sizes was prepared by ultrasonic spray method. The AC/S composite material was prepared by loading elemental sulfur, which was used as the anode material of lithium sulfur battery. X-ray diffractometer and scanning electron microscope were used to analyze the structure and morphology of the material. The results showed that the mass ratio of glucose to graphene was 1:1, the surface of AC obtained by calcining at high temperature of 600℃ for two hours was smooth, the particle size was 600~1600nm. The composite material which was prepared with it, owns best the electrochemical performance.

Key words lithium sulfur battery, anode material, glucose, graphene, activated carbon

目前虽然锂离子电池的理论比容量接近 300mAh/g,但是仍难以满足人类生产生活的需要^[1-3]。由于锂离子电池的比容量有限,因此其应用受到限制。锂硫电池超高的比容量(1675mAh/g)能够满足人们的需求,同时硫是地球上含量最多的非金属元素,其价格比其他材料更便宜,最重要的是硫作为电池的正极经过化学反应后所产生的物质对环境没有污染^[4-6]。锂离子电池的工作原理是锂离子在正负极之间通过隔膜和电解液不断循环进行移动,从而带动电流的产生。锂硫电池的工作原理与锂离子电池相似,但金属锂是作为负极,在反应过程中,锂离子移向正极,与硫发生反应,生成硫化物,硫离子在正负极之间连续不断的脱嵌作用下,使得电池能够重复充放电,从而延长电池的使用时间^[7]。锂硫电池也有缺陷,虽然硫相比于其他材料具有很多优势,但高容量锂硫电池的应用是个难题,需要深入研究,否则锂硫电池的应用只能停留在理论阶段^[8]。

正极材料导致锂硫电池容量衰减的原因如下^[9-11]:(1)单质硫导电性能及反应过程中产生的多硫化物的导电性能差;(2)正极结构被破坏;(3)聚硫锂的溶解;(4)活性物质不可逆氧化。碳纳米材料,如介孔碳球^[12]、空心碳纳米球^[12]、碳纳米管^[2]、石墨烯^[2]等具有优异的力学性能和导热性能,同时具有较大的比表面积、孔容量和多孔结构,是电极活性物质理想的载体,而且碳材料能够提高硫的导电性,加上其结构稳定,因此在使用中能够保持电池的安全性。为此,本研究以葡萄糖和石墨烯为原料制备活性炭,将其作为硫的载体,制备了活性炭/硫复合材料,将其用作锂硫电池正极材料,研究了复合材料的形貌、结构和电化学性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

葡萄糖($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$),分析纯,国药集团化

基金项目:广东省科技计划项目(2016A010104002)

作者简介:官燕燕(1982-),女,高级工程师,主要从事包装印刷材料与技术研究工作。

联系人:高艳飞(1981-),女,高级工程师,主要从事包装技术与应用研究工作。

学试剂有限公司;五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),分析纯,西陇化工有限公司;石墨烯,分析纯,苏州高通新材料科技有限公司;浓盐酸,分析纯,株洲市星空化玻有限公司;Celgard2400 多孔隔膜,美国 Celgard 公司;金属锂,电池级,天津中能锂业有限公司。

超声雾化器(420B 型),深圳新宙邦科技有限公司;磁力加热搅拌器(HJ-4A 型),常州国华科技有限公司;程序控温电磁管式炉(TCW-32B 型),上海国龙仪器仪表厂;真空干燥箱(DZF-6050 型),巩义市予华仪器有限责任公司;手套箱[Super(1200/750)MIKROUNA 型],米开罗那中国有限公司;扣式电池封口机(MSK-110 型),深圳科晶智达科技有限公司;涂布机(QTG 型),天津市中亚材料试验机厂;扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV 型),日本 JEOL 公司;X 射线衍射仪(XRD, D/Max-3C 型),日本理学株式会社;电池测试系统(BTS-5V10mA 型),深圳市新威尔电子有限公司。

1.2 活性炭/硫复合材料的制备

活性炭的制备:将葡萄糖和石墨烯分别按质量比 1:1、1:2、1:4 混合、搅拌 2h,将混合溶液放入超声雾化器容器中,设定电磁管式炉升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,在氩气保护中加热至 400°C 恒温,打开超声雾化器将溶液喷入电磁管式炉炉管,冷却后得到活性炭前驱体,活性炭前驱体样品命名为 SCM Q - n ($n=1,2,3$,分别表示葡萄糖和石墨烯质量比为 1:1、1:2、1:4)。将活性炭前驱体放入电磁管式炉中,于 600°C 煅烧 2h 得到活性炭。活性炭样品记作 SCM- n ($n=1,2,3$,分别表示葡萄糖和石墨烯质量比为 1:1、1:2、1:4)。

单质硫的制备:将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和聚乙烯比诺烷酮(PVP)加入 250mL 蒸馏水中搅拌 1~2h,再加入 4mL 浓盐酸搅拌 24h,离心、烘干后得到单质硫。

将葡萄糖和石墨烯质量比不同的活性炭与固态单质硫混合,研磨 30min 后放入电磁管式炉中,氩气保护下于 155°C 保温 12h,然后升温至 250°C 保温 1h,得到活性炭/硫复合材料,样品分别记作 SCM/S- n ($n=1,2,3$,分别表示葡萄糖和石墨烯质量比为 1:1、1:2、1:4)。

1.3 电极的制备

将活性炭/硫复合材料、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑按质量比 7:2:1 混合,均匀分散于 N -甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中,充分搅拌 24h,然

后用涂布机把所得浆料均匀涂覆于铝箔表面,置于真空干燥箱中于 60°C 恒温 12h,然后轧制成圆形极片。使用 Celgard 2004 多孔隔膜,以金属锂片为负极,1mol/L 双(三氟甲烷)磺胺基盐(LiTFSI),二甲氧基甲烷(DEM)和二氧基烷(DOL)的混合溶液(体积比 1:1:1)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型扣式电池。

1.4 分析与测试

采用扫描电子显微镜测试材料的微观形貌;采用 X 射线衍射仪分析材料的物相结构;采用电池测试系统在室温下进行恒流充放电及循环性能测试,电压范围 1.8~2.8V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为活性炭、单质硫以及活性炭/硫复合材料的 XRD 谱图。由图可以看出:活性炭没有出现明显的衍射峰,说明其处于无定型态;单质硫的衍射峰强度高,且波峰尖锐,这是因为单质硫具有较高的结晶度;活性炭/硫复合材料既保留了活性炭的特征峰,又保留了部分单质硫的衍射峰,其衍射峰强度较弱,说明活性炭载硫后,大部分单质硫被球形活性炭吸收,复合材料表面吸附着少量单质硫。由图可知,球形活性炭可以很好地负载单质硫,增强硫的导电性及体积伸缩性,缓解锂硫电池的“飞梭效应”。

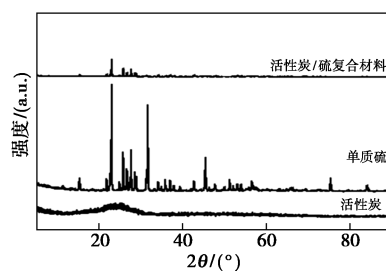


图 1 活性炭、单质硫、活性炭/硫复合材料的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为放大倍率不同的单质硫 SEM 图。由图可以看出,单质硫呈外壳蓬松的类球形结构且分散

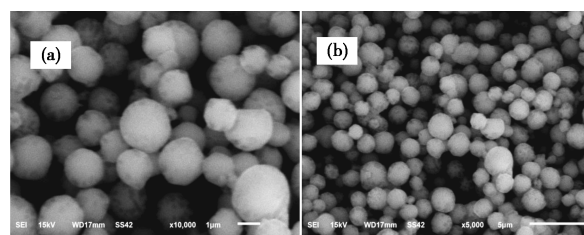


图 2 放大倍率不同的单质硫 SEM 图
[(a) $\times 10000$; (b) $\times 5000$]

性较好,没有团聚现象,其颗粒粒径在 1000 ~ 2200nm。这是因为在制备单质硫的过程中加入了分散剂 PVP,PVP 可以在单质硫颗粒表面形成一层有机分子膜,通过有机分子膜的隔断作用以及空间位阻效应增大单质硫颗粒之间的排斥力,阻碍颗粒团聚,也能阻碍颗粒进一步生长。

图 3 为放大 10000 倍的活性炭前驱体及活性炭样品的 SEM 图。由图可以看出:活性炭前驱体样品大都呈光滑且均匀的球形结构,颗粒较小,具有较大的比表面积。这样的结构能够为储存单质硫提供更为丰富的空间并能更好地抑制多硫化物的溶解,从而提高复合材料的导电性能。这是因为超声喷雾法是利用超声波的空化作用,将溶液转化成具有一定能量的极为细小的雾化液滴,通过高纯氩气的气流传动到电磁管式炉中恒温加热后形成均匀、细小的颗粒。通过对比图 3(a)、图 3(c)、图 3(e)可以看出,随着葡萄糖含量的减少,活性炭前驱体的粒径也随之减小,样品 SCMQ-1 的粒径范围在 600 ~ 1600nm,样品 SCMQ-2 粒径范围在 400 ~ 1500nm,样品 SCMQ-3 的粒径范围在 200 ~ 600nm;随着活性炭/硫与此同时,复合材料中葡萄糖含量的减少,也会使得颗粒的分散性变差,使得一部分颗粒分布集中从而粘结在一起。

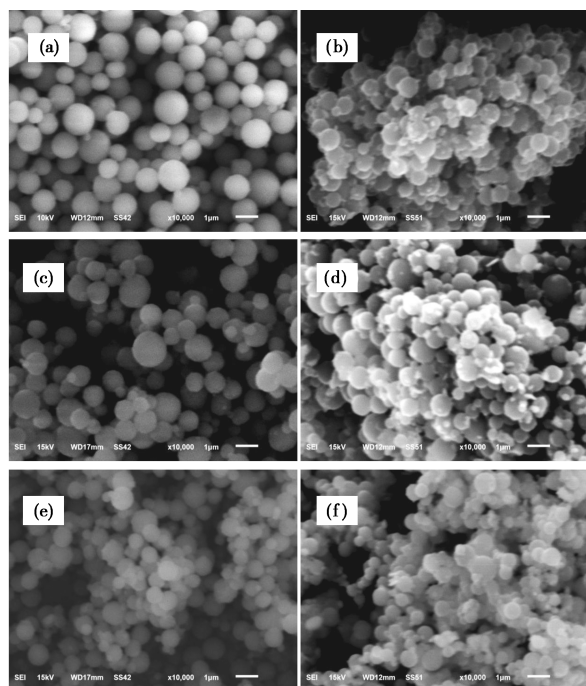


图 3 放大 10000 倍的活性炭前驱体及活性炭样品的 SEM 图

[(a)SCMQ-1;(b)SCM-1;(c)SCMQ-2;(d)SCM-2;
(e)SCMQ-3;(f)SCM-3]

通过对比活性炭前驱体样品[见图 3(a)、图 3(c)、图 3(e)]和 600℃ 煅烧 2h 后活性炭样品的 SEM 图[见图 3(b)、图 3(d)、图 3(f)]可以看出,活性炭球形结构基本不变,颗粒粒径减小,结构更为稳定,有利于载硫过程中对单质硫的吸收,提高单质硫的利用率;而随着葡萄糖含量的减少,高温煅烧后的活性炭也发生了不同程度团聚现象。葡萄糖与石墨烯质量比为 1:1 时制备的活性炭样品 SCM-1 表面最光滑,没有团聚现象。

2.3 电化学性能测试

在电压 1.8~2.8V、电流密度为 0.1C 条件下,以葡萄糖含量不同的活性炭/硫复合材料样品作为锂硫电池的正极,电池首次充放电曲线图见图 4。从图可以看出,葡萄糖含量不同的复合材料样品均出现 2 个明显的放电平台,其中,以样品 SCM/S-1 为正极的锂硫电池首次充放电比容量最大,为 993.7mAh/g,而以样品 SCM/S-2 和 SCM/S-3 为正极的锂硫电池,其充放电比容量分别为 942.6mAh/g、930.9mAh/g。这一结果说明未团聚的复合材料载硫能力更高,并且单质硫在活性炭中的负载分布更均匀、利用率更高。

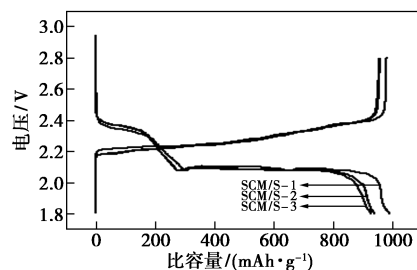


图 4 以葡萄糖含量不同的活性炭/硫复合材料样品为正极的锂硫电池首次充放电曲线图

在电压 1.8~2.8V、电流密度为 0.1C 条件下,以葡萄糖含量不同的活性炭/硫复合材料样品作为锂硫电池的正极,电池循环 20 次后的放电曲线图见图 5。由图可知,在前 4 次循环过程中,由于中间产物聚硫化锂易溶解在电解液中以及放电过程中形成

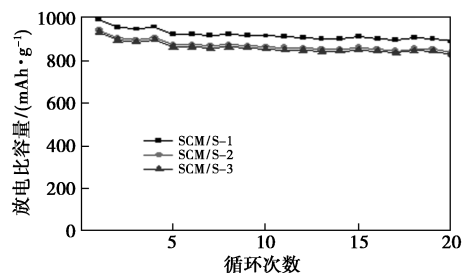


图 5 以葡萄糖含量不同的活性炭/硫复合材料为正极的锂硫电池循环 20 次的放电曲线图

导电绝缘物,导致复合材料活性物质的损失,从而使电池放电比容量损失较大。以样品 SCM/S-1 为正极的锂硫电池比容量损失相对较小,这是因为活性炭的结构稳定且没有团聚,与之复合的单质硫更多,这样溶解在电解液中的中间产物减少,同时随着葡萄糖含量减少,颗粒粘结现象加重,电池放电比容量损失的更多。循环 20 次后,以样品 SCM/S-1、SCM/S-2、SCM/S-3 为正极的锂硫电池放电比容量分别为 893.8mAh/g、840.9mAh/g 和 832.9mAh/g,由此可知以样品 SCM/S-1 为正极的锂硫电池循环性能最好。

3 结论

(1)以葡萄糖和石墨烯为原料,通过超声喷雾法和高温煅烧制备了活性炭。超声喷雾法制备的活性炭表面光滑、颗粒细小、分布均匀。葡萄糖与石墨烯质量比为 1:1 时,制备的活性炭表面最光滑,没有团聚现象,为单质硫提供了更多的附着点,因此更适合后续载硫。

(2)采用 PVP 作为添加剂,制备了颗粒均匀的一类球形单质硫。PVP 在硫表面形成包覆层,能有效地控制锂硫电池的“飞梭效应”和控制反应过程中硫的体积膨胀。将活性炭/硫复合材料作为锂硫电池的正极,电性能测试结果表明,样品 SCM/S-1 在 0.1C 电流密度下首次充放电比容量达到 993.7mAh/g,循环 20 次充放电比容量维持在 893.8mAh/g,表现出最佳的电化学性能。

(上接第 147 页)

裂分层损伤模式,缝合复合材料受到 II 型层间断裂破坏后主要损伤模式是树脂基体的断裂、纤维增强体与基体的脱粘、缝线拉伸断裂。

参考文献

- [1] 王春敏.三维缝合复合材料力学性能的研究进展[J].材料导报,2010,24(S1):204-206.
- [2] Carcea S C, Sinclair I, Spearinc S M. Fibre failure assessment in carbon fibre reinforced polymers under fatigue loading by synchrotron X-ray computed tomography [J]. Composites Science and Technology, 2016, 133: 157-164.
- [3] 崔文广, 高岩磊, 雷宽, 等. PA-6/碳纤维复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 24-26.
- [4] 孙涛. Z-pin 增强树脂基层合板制备与力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010.
- [5] 程小全, 酆正能, 赵龙. 缝合复合材料制备工艺和力学性能研究[J]. 力学进展, 2009, 39(1): 89-102.

参考文献

- [1] 陈人杰, 赵腾, 李丽, 等. 高比能锂硫电池正极材料[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(8): 78-92.
- [2] 张强, 程新兵, 黄佳琦. 碳质材料在锂硫电池中的应用研究进展[J]. 新型炭材料, 2014, 29(4): 241-264.
- [3] 梁宵, 温兆银, 刘宇. 高性能锂硫电池材料研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(2): 520-526.
- [4] 辛培明, 金波, 侯甲子. 锂硫电池正极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(4): 374-381.
- [5] 赵鹏, 王莉, 杨聚平. 锂硫电池研究进展[J]. 新材料产业, 2012(11): 60-68.
- [6] Evers S, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1135.
- [7] 苗力孝. 网络结构碳/硫复合材料的制备及其在锂硫电池中的电化学性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [8] 金朝庆, 谢凯, 洪晓斌. 锂硫电池电解质研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(1): 11-20.
- [9] Jung D S, Hwang T H, Lee J H. Hierarchical porous carbon by ultrasonic spray pyrolysis yields stable cycling in lithium-sulfur battery[J]. Nano Letters, 2014, 14(8): 4418-4425.
- [10] Zhang D A, Wang Q, Wang Q. High capacity and cyclability of hierarchical MoS₂/SnO₂ nanocomposites as the cathode of lithium-sulfur battery [J]. Electrochimica Acta, 2015, 173: 476-482.
- [11] 苑克国, 王维坤, 余仲宝. 锂硫电池硫膨胀石墨正极材料的电化学性能[J]. 电化学, 2009(2): 202-205.
- [12] 张娜, 刘敏, 陈永. 椰壳活性炭孔结构对 Li-S 电池性能的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(3): 52-55.

收稿日期: 2019-01-24

修稿日期: 2020-01-15

- [6] 谈昆伦, 刘黎明, 刘千, 等. 缝合对复合材料力学性能的影响[J]. 江苏纺织, 2012(S1): 32-40.
- [7] 艾涛, 王汝敏. Kevlar 缝合复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(1): 64-67.
- [8] 高峰, 矫桂琼, 宁荣昌, 等. 层间颗粒增韧复合材料层压板的 II 型层间断裂韧性[J]. 西北工业大学学报, 2005, 23(2): 184-188.
- [9] 孙浩, 许希武, 郭树祥. 含分层损伤缝合复合材料层板的剩余压缩强度[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 615-624.
- [10] 王瑞, 王广峰, 郭兴峰, 等. 缝合层合板的 I 型层间断裂韧性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1123-1128.
- [11] 张旭霞, 杨彩云. 玄武岩纤维增强缝合复合材料力学性能研究[J]. 西部皮革, 2012(24): 33-34.
- [12] Tan K T, Yoshimura A, Watanabe N, et al. Effect of stitch density and stitch thread thickness on damage progression and failure characteristics of stitched composites under out-of-plane loading[J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 194-204.

收稿日期: 2018-11-18

修稿日期: 2019-03-04