

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.003

功能化石墨烯的制备及其在锂硫电池中的应用

罗迪¹, 张璐¹, 姚瑾¹, 杨蓉², 李兰², 燕映霖³, 雷颖²

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

3. 西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要: 采用改进的 Hummer's 法制备了氧化石墨 (GO), 对 GO 进行氨基接枝和还原, 以氨基为桥梁制备了氨基功能化石墨烯 (EFG)/聚苯胺 (PANI) 复合材料, 并采用化学沉积法制备了 EFG/PANI/硫 (S) 复合材料, 将其用作锂硫电池正极。通过傅立叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、比表面积分析仪对复合材料的微观结构、形貌和比表面积等进行了表征, 采用恒流充放电测试和交流阻抗测试对复合材料的电化学性能进行了研究。结果表明, 制备的 EFG/PANI 富含孔隙结构, 能够为锂硫电池的电化学反应提供充足的空间; 该材料中富含的氮能够与多硫化物中的 Li^+ 以化学键的方式结合, 有效缓解锂硫电池的“穿梭效应”。

关键词: 石墨烯; 功能化; 聚苯胺; 正极材料; 锂硫电池

中图分类号: O646; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0013-05

Preparation and Application of Functionalized Graphene for Lithium-Sulfur Batteries

Luo Di¹, Zhang Lu¹, Yao Jin¹, Yang Rong², Li Lan², Yan Yinglin³, Lei Ying²

(1. Shaanxi Electric Power Corporation Economic Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The graphite oxide (GO) was prepared by modified Hummer's method, and amino grafting and reduction of GO were performed. Then, amino-functionalized graphene (EFG)/polyaniline (PANI) composites was obtained by chemical deposition method and used as the cathode material for lithium-sulfur (Li-S) batteries. The microstructure, morphology and specific surface area of the EFG/PANI composites were characterized by FTIR, XRD, SEM, and BET, respectively. Electrochemical performance of the composites was determined by galvanostatic charge-discharge test and impedance spectroscopy. Results showed that the EFG/PANI was rich in the pore structure, providing enough space to accommodate the active materials for Li-S batteries, and alleviating the shuttle effect effectively with the chemical bond combination between abundant N and Li^+ in polysulfides to improve the electrochemical performance of Li-S batteries.

Keywords: graphene; functionalized; polyaniline; cathode material; lithium-sulfur battery

锂硫电池由于具有较高的理论比容量成为目前二次电池的研究热点, 然而其也面临很多挑战。如放电过程中, 活性物质多硫化物在电解液中的溶解度较大, 会部分流失到电解液中, 经过扩散穿过隔膜到达电池负极, 与负极材料发生反应形成低价态多硫化物, 甚至导致负极材料钝化腐蚀, 随着多次充放电进行, 活性物质的不可逆损失严重, 导致电池循

环稳定性较差; 由于其充放电过程是多相变过程, 多种活性物质转化过程中有高达 80% 的体积变化, 会对电极材料产生破坏^[1-2]。

石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积成的二维碳材料, 厚度仅有 $0.335 \text{ nm}^{[3-5]}$, 这种特殊的结构使其呈现出优异的物化性质, 其理论比表面积高达 $2600 \text{ m}^2/\text{g}^{[6]}$, 还具有优异的导热性能、力学性能和

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2015DFR50350), 国家自然科学基金项目 (21503166), 陕西省科技计划项目 (2017GY-160), 陕西省自然科学基金研究计划项目 (2017JQ5055)

通讯作者: 杨蓉, 教授, 主要研究方向为电化学 E-mail: yangrong@xaut.edu.cn

收稿日期: 2018-04-18

引用格式: 罗迪, 张璐, 姚瑾, 等. 功能化石墨烯的制备及其在锂硫电池中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):13-17.

Luo Di, Zhang Lu, Yao Jin, et al. Preparation and application of functionalized graphene for lithium-sulfur batteries[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):13-17.

高的电子迁移率等^[7]。目前,有大量研究表明,将石墨烯应用到锂硫电池中,能提高正极材料的电导率,有利于提高电池性能^[8]。但是,纯石墨烯的化学性质较稳定,难以与锂硫电池的活性物质发生作用,在缓解“穿梭效应”方面的贡献较小。

为了解决上述问题,通过在石墨烯晶格掺入杂原子或者接枝官能团来改变其表面性质^[9],在保持其优异的电导率、力学性能等的基础上,可以合理设计赋予其新的特性^[10-11]。笔者将 Hummer's 法^[12]制备的氧化石墨(GO)通过乙二胺和苯胺处理,制备了氨基功能化石墨烯(EFG)/聚苯胺(PANI)复合材料。然后利用化学沉淀法将硫(S)颗粒与EFG/PANI进行复合制备EFG/PANI/S正极材料,并组装成实验电池,进行电化学性能表征。

1 实验部分

1.1 原材料

天然鳞片石墨:青岛晟泰石墨有限公司;

30%双氧水、高锰酸钾、过硫酸铵、乙二胺:天津市天力化学试剂有限公司;

硝酸钠:西安化学试剂厂;

苯胺:天津市科密化学试剂有限公司;

硫代硫酸钠:天津市化学试剂三厂。

1.2 仪器及设备

X射线衍射(XRD)仪:XRD-6100型,日本岛津公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-S900型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA-3-SBU-EasyProbe型,中国泰斯肯有限公司;

比表面积(BET)及孔径分析仪:JW-BK122W型,北京精微高博科学技术有限公司;

交流阻抗测试(EIS)仪:CHI660D型,上海辰华公司;

充放电测试仪:Neware BTS型,深圳市新威电池检测设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) GO 的制备。

采用改进的 Hummer's 法制备。取 2 g 石墨粉分散于 86 mL 浓硫酸(98%)中,并将分散液置于冰水浴中,边搅拌边缓慢加入 6 g 高锰酸钾,溶液升温至 35℃下反应 2 h;随后将温度升至 98℃保持 15 min,再加入 560 mL 去离子水终止反应,并加入 25 mL 30%的双氧水,溶液从棕黑色变为黄色,将

制得的黄色浆料经 0.01 mol/L 的 HCl 和去离子水洗涤,干燥得到 GO,待用。

(2) EFG 及 EFG/PANI 复合材料的制备。

称取 90 mg 的 GO 置于烧杯中,加入去离子水超声得到分散液,在分散液中加入 120 μ L 的乙二胺,将溶液转移至聚四氟乙烯内胆反应釜中,在 95℃热水中反应 6 h,自然冷却降至室温,抽滤并用去离子水反复洗涤产物,冷冻干燥得到 EFG。

称取 100 mg 的 EFG,溶解于 100 mL 0.01 mol/L 的 HCl 溶液中,超声处理 30 min。加入 1 mL 苯胺并快速搅拌 30 min,直至形成均匀分散的溶液,将其作为溶液 A。将 3.1237 g 过硫酸铵充分分散在 HCl 溶液中,将其作为溶液 B。最后在冰浴条件下将溶液 B 缓慢加入到溶液 A 中,连续搅拌一定时间。反应结束后,溶液呈墨绿色,抽滤并用去离子水反复洗涤至滤液为无色,冷冻干燥可得 EFG/PANI。

(3) EFG/PANI/S 复合材料的制备。

首先将适量 EFG/PANI 超声分散于去离子水中,以硫化钠和硫代硫酸钠为硫源,按照硫碳比为 6:4 的比例进行原位化学覆硫,制得 EFG/PANI/S 复合材料。作为对比,在相同条件下制备了 EFG/S 复合材料。

(4) 电极制备及电池组装。

按照活性物质(EFG/PANI/S):导电剂:粘结剂=7:2:1的质量比混合分散于少量 N-甲基吡咯烷酮溶剂里,再将混匀的浆料均匀涂覆于铝箔上,80℃真空干燥 24 h 后,冲裁剪成电极片,待用。研究电极 EFG/PANI/S 为正极,隔膜为 Celgard 2400 型聚丙烯多孔膜,锂片为负极,电解液为 1 mol/L 二(三氟甲基磺酰)亚胺锂[LiN(CF₃SO₂)₂]/1,3-二氧戊环(DOL)+乙二醇二甲醚(DME)(1% LiNO₃),在高纯氩气手套箱内组装成 CR2025 型实验电池。

1.4 测试与表征

XRD 分析:扫描速度 10°/min,40 kV,40 mA,Cu 靶,步长 0.02°;

交流阻抗分析:正弦波幅值 5 mV,频率范围 0.01~10 000 Hz;

充放电测试:充放电电压范围 1.5~3.0 V。

2 结果与讨论

2.1 EFG/PANI 的表征

图 1 为 GO, EFG 和 EFG/PANI 的 FTIR 谱

图。从图1可以看出,GO在 $3261, 1735, 1619, 1056\text{ cm}^{-1}$ 处具有较强的吸收峰,分别对应于 —OH , C=O , C=C 和 C—O—C 的伸缩振动^[13];通过乙二胺处理的EFG在 3261 cm^{-1} 处的羟基吸收峰明显减弱, 1735 cm^{-1} 羰基、 1056 cm^{-1} 环氧基振动峰明显消失,并在 1567 cm^{-1} 和 1207 cm^{-1} 处出现了对应于 N—H 的弯曲振动和 C—N 的伸缩振动,表明氨基成功接枝到EFG表面;EFG/PANI在 1550 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处有吸收峰,分别对应于醌环和苯环的 C=C 伸缩振动,相对于纯PANI发生了红移^[14],说明EFG/PANI分子链共轭程度较高。在 1300 cm^{-1} 处对应的是醌环-苯环-醌环中 C—N 的伸缩振动。 $1133, 778\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应的是芳香环 C—H 面内弯曲振动峰和面外弯曲振动峰,表明EFG成功修饰到PANI表面。

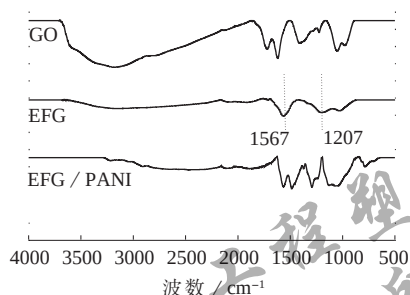


图1 GO, EFG和EFG/PANI的FTIR谱图

图2为GO, EFG和EFG/PANI的XRD谱图。GO在 2θ 为 10.8° 有一个明显的衍射峰,对应于GO的(001)晶面特征衍射峰,说明成功制备了GO。与GO对比, EFG的XRD曲线上没有了 10.8° 的特征峰,而是在 24° 左右出现了一个新的并不尖锐的峰包,说明GO被还原,且呈无序结构。与EFG相比, EFG/PANI在 2θ 为 $8.7^\circ, 14.9^\circ, 20.3^\circ$ 和 25.2° 处有四个衍射峰,分别对应PANI的(001), (011), (020)和(200)晶面^[15]。其中 14.9° 和 25.2° 处的衍射峰是由PANI分子链周期性垂直和平行排列所产生, 20.3° 处的衍射峰是由PANI链交替排列的衍射吸

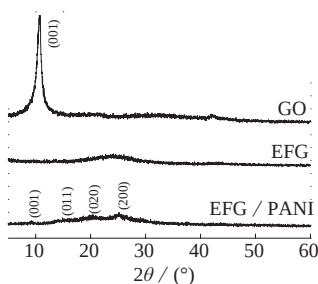


图2 GO, EFG和EFG/PANI的XRD谱图

收产生^[14],说明在EFG基体上, PANI发生原位聚合。乙二胺作为GO和PANI的连接结点,有助于PANI的引发、生长和结晶。

图3为EFG/PANI的SEM照片。由图3可看出, EFG/PANI具有较为明显和丰富的孔隙结构,呈现出相对松散的状态。该复合材料形成空间上的非紧密堆积,表明在功能化的石墨烯上通过原位修饰形成PANI,既减少了石墨烯本身的重叠,也使得PANI有效分散修饰在EFG上。EFG/PANI这种丰富的孔结构可以增大其比表面积,有利于电极材料对电解液的吸收和浸润,减少电池极化。此外, EFG/PANI中含有较丰富的氮原子,研究表明其与多硫化物中的 Li^+ 能够形成 $\text{N}\cdots\text{Li}$ 键^[16],能够有效缓解充放电过程中多硫离子的穿梭效应,从而提高锂硫电池的电化学性能^[17-19]。

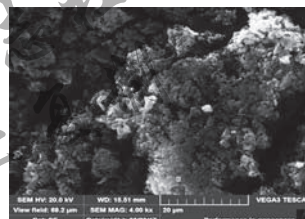
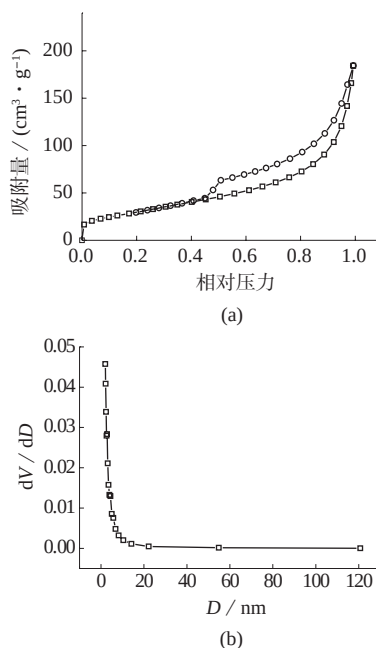


图3 EFG/PANI的SEM照片

为了分析EFG/PANI的孔隙率,通过气体吸附原理对EFG/PANI材料的比表面积进行测定,等温吸脱附曲线和孔径分布如图4所示。经检测得知



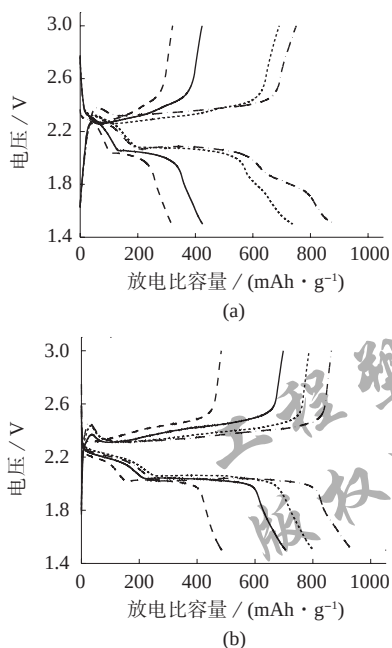
a—等温吸脱附曲线; b—孔径分布

图4 EFG/PANI的等温吸脱附曲线

该材料的比表面积达 $124.048 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔体积为 $0.998 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。再次证实, 以氨基为桥梁制备的 EFG/PANI 复合物不仅比表面积大, 而且富含孔隙结构, 这能够在充放电过程中为多硫化物提供大量的附着位点, 有利于电化学氧化还原反应的进行, 也有利于缓解多硫离子的穿梭效应。

2.2 电化学性能分析

将化学沉淀法覆硫后制备的 EFG/S 和 EFG/PANI/S 复合材料分别作为锂硫电池正极活性物质, 组装 CR2025 型实验电池, 测试其室温下在 0.1 C 倍率下的充放电性能, 结果见图 5, 相关数据见表 1。



— — —第1次; 第2次; ——第20次; - - - -第50次

a—EFG/S; b—EFG/PANI/S

图5 EFG/S 和 EFG/PANI/S 的充放电曲线

材料	第1次	第2次	第20次	第50次
EFG/S	879.3	734.3	423.8	318.5
EFG/PANI/S	938.3	804.4	709.9	485.2

锂硫电池的放电过程是一个多步的还原反应, 涉及到多个相变过程。其放电曲线由两个放电平台组成。首先, 环状的 S_8 得电子与 Li^+ 形成链状可溶性 Li_2S_8 , Li_2S_8 再得电子变为短链 Li_2S_n ($4 \leq n \leq 6$), 此过程对应电压为 2.3 V 的放电平台; 接着, Li_2S_n ($4 \leq n \leq 6$) 得电子形成难溶的 Li_2S_2 和 Li_2S , 在电压为 2.1 V 处出现一个放电平台, 整个放电过程中的理论放电比容量高达 1675 mAh/g 。充电过程中, Li_2S 失电子形成高价态多硫化物, 随后进一步被氧化为固态的 S_8 [18]。由图 5 和表 1 可看出,

EFG/S 的首次放电比容量为 879.3 mAh/g , 相比之下, EFG/PANI/S 高达到 938.3 mAh/g , 其经过 50 次循环之后电池容量仍有 485.2 mAh/g 。此外, 相比于 EFG/S, EFG/PANI/S 的充放电平台更稳定, 这归因于 EFG/PANI 丰富的孔结构, 它为 Li^+ 的快速传输提供了通道, 增加了反应动力, 从而降低了极化电压, 使得充放电反应更加稳定。

为了进一步测试电极材料的循环性能, 在 0.1 C 倍率下进行了长达 300 次的恒流充放电循环, 如图 6 所示。EFG/PANI/S 复合材料经过 300 次循环后, 其放电比容量基本稳定在 302 mAh/g , 库伦效率接近 100%, 表明 EFG/PANI/S 材料的循环稳定性较好, 这主要是由于接枝的 PANI 富含大量的氨基 $-\text{N}$, 能够通过 $\text{N} \cdots \text{Li}^+$ 键进而与多硫离子形成相互作用, 缓解穿梭效应; 同时, EFG/PANI 的丰富孔隙结构和大的比表面也提供了对多硫离子的物理吸附, 减少了活性物质的不可逆损失 [17-19], 从而提高了锂硫电池的循环性能。

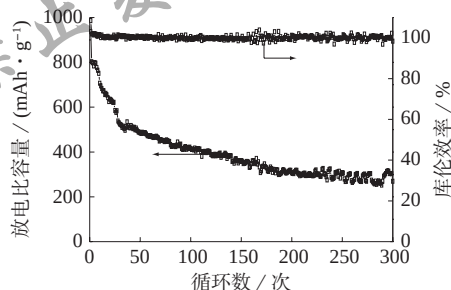


图6 EFG/PANI/S 的循环寿命曲线

图 7 是 EFG/PANI/S 复合正极材料在 0.1C 倍率下充放电循环 300 次前后的交流阻抗曲线, 两条曲线均由代表传荷阻抗的半圆弧和代表 Warburg 阻抗的斜线两部分组成 [20]。从图 7 可以明显看出, 循环前 EFG/PANI/S 复合材料的传荷阻抗为 314Ω , 远大于循环 300 次后的传荷阻抗 (15.8Ω)。这主要是充放电循环过程中, 富含孔隙

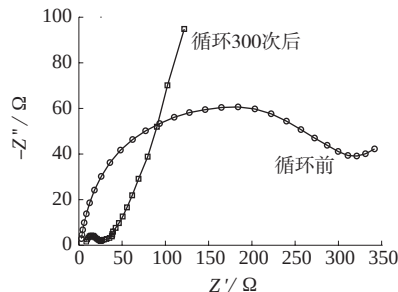


图7 EFG/PANI/S 的交流阻抗曲线

结构的 EFG/PANI/S 有助于电极材料与电解液的浸润以及活性物质的均匀分散,使得活性物质与电解液充分接触,降低了传荷阻抗。

3 结论

以苯胺为原料,与 EFG 上的氨基发生原位聚合成功接枝上 PANI,制备了富有较多孔隙的 EFG/PANI,再通过化学沉积法制备了 EFG/PANI/S,在 0.1C 倍率下,其首次放电比容量达到 938.3 mAh/g,循环 50 次之后仍有 485.2 mAh/g,300 次循环后容量基本保持在 302 mAh/g,循环稳定性良好。良好的性能主要归因于:(1)富含的氨基-N 能够吸附多硫化物,缓解穿梭效应;(2)PANI 的接枝能够扩大石墨烯的层间距,增加其比表面积和孔隙率,为电化学反应提供充足的场所,电化学反应动力学提高。

参考文献

- [1] Lu P, Feng Y Y, Zhang X Q, et al. The new progress in the application of the functionalized graphene[J]. *Science China*, 2010, 11:1 247-1 256.
- [2] Son Y, Lee J, Son Y, et al. Recent advances in lithium-sulfide cathode materials and their use in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(16):1-14.
- [3] 付海涛,黄英,杨毅文,等. 石墨烯在锂硫电池中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(6):122-127.
Fu Haitao, Huang Ying, Yang Yiwen, et al. Application of graphene in Lithium sulfur batteries[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(06):122-127.
- [4] 肖淑娟,于守武,谭小耀. 石墨烯类材料的应用及研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(5):1 345-1 348.
Xiao Shujuan, Yu Shouwu, Tan Xiaoyao. Research progress of graphene-based composite electrodes in asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(5):1 345-1 348.
- [5] 杨蓉,李兰,王黎晴,等. 微波法制备还原氧化石墨及其在锂硫电池中的应用[J]. *化工学报*, 2017, 68(11):4 333-4 340.
Yang Rong, Li Lan, Wang Liqing, et al. Preparation of reduced graphene oxide by microwave method and its application in lithium-sulfur batteries[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(11):4 333-4 340.
- [6] Komlev A A, Makarova T L, Lahderanta E, et al. Magnetism of aniline modified graphene-based materials[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2016, 415:45-50.
- [7] Li Y, Jian Z, Lang M, et al. Covalently functionalized graphene by radical polymers for graphene-based high-performance cathode materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(27):17 352-17 379.
- [8] Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7):2 644-2 647.
- [9] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11):6 156-6 214.
- [10] Wang A, Wang Y, Huang Z, et al. Covalent functionalization of reduced graphene oxide with porphyrin by means of diazonium chemistry for nonlinear optical performance[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:23 325-23 337.
- [11] 刘伟伟. 聚合物/石墨烯复合材料研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(1):133-136.
Liu Weiwei. Research progress in polymer / aligned graphene composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(1):133-136.
- [12] William S, Hummers J, Richard E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1 339-1 339.
- [13] Chen R. Graphene based three-dimensional hierarchical sandwich-type architecture for high-performance Li / S batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13:4 642-4 649.
- [14] 龚水水. 功能化石墨烯-聚苯胺纳米杂化材料的制备及其性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
Gong Shuishui. Fabrication and properties of functionized graphene-polyaniline nanohybrid materials[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [15] Zhao Q, Chen J, Luo F, et al. Vertically oriented polyaniline-graphene nanocomposite based on functionalized graphene for supercapacitor electrode[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(19):115-121.
- [16] Hou T Z, Peng H J, Huang J Q, et al. The formation of strong-couple interactions between nitrogen-doped graphene and sulfur / lithium (poly)sulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *2D Materials*, 2015, 2(1):014 001.
- [17] Zhou W, Yu Y, Hao C, et al. Yolk-shell structure of polyaniline-coated sulfur for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44):16 736-16 743.
- [18] Mikhaylik Y V, Akeidge J R. Polysulfide shuttle study in the Li / S battery system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(151):A1 969-A1 976.
- [19] Li L, Zhou G M, Yin L C, et al. Stabilizing sulfur cathodes using nitrogen-doped graphene as a chemical immobilizer for Li-S batteries[J]. *Carbon*, 2016, 108:120-126.
- [20] Deng Z, Zhang Z, Lai Y, et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium / sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(4):A553-A558.