

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.027

石墨烯在锂硫电池中的应用*

付海涛¹, 黄英¹, 杨毅文¹, 王可²

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129; 2. 上海空间电源研究所, 上海 200245)

摘要: 锂硫电池具有很高的能量密度 [2 600 (W · h)/kg], 其正极材料硫具有储藏丰富、对环境友好等优点, 因此锂硫电池成为下一代二次电池的研发重点。然而, 硫的高绝缘性、反应过程中体积的变化以及中间产物多硫离子溶解等难题, 使其目前很难实现商品化。石墨烯具有超高的导电性和优异的力学性能, 其与硫制成的复合材料作为电池正极材料可以有效地解决上述问题。从石墨烯-硫复合材料、石墨烯-碳-硫复合材料、石墨烯-聚合物-硫复合材料、石墨烯-氧化物-硫复合材料等方面出发, 总结了石墨烯在锂硫电池中作为正极材料的最新进展, 并且提出了未来石墨烯在锂硫电池中应用的研究主要在探索石墨烯简捷的制备方法、研究石墨烯新的应用方式、开发多种材料复合等方面。

关键词: 锂硫电池; 石墨烯; 正极材料; 硫-石墨烯复合材料

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0122-06

Application of Graphene in Lithium Sulfur Batteries

Fu Haitao¹, Huang Ying¹, Yang Yiwen¹, Wang Ke²

(1. Department of Applied Chemistry for college of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

2. Shanghai Institute of Space Power-sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: Lithium-sulfur batteries have a high energy density (2 600 Wh / kg), of which sulfur, the cathode material, possesses several advantages such as abundant storage and environmental- friendliness etc. Therefore, lithium-sulfur batteries have become attractive candidates for the next generation rechargeable batteries. However, some difficult problems such as high insulation of sulfur, volume changes during the reaction and the dissolution of the intermediate polysulfide ions make it hard to realize commercialization. Graphene owns high electrical conductivity and excellent mechanical properties, thus composite materials graphene with sulfur serving as the cathode can solve the above problems effectively. Based on the aspects of graphene-sulfur composite materials, graphene-carbon-sulfur composite materials, graphene-polymer-sulfur composite materials and graphene-oxide-composite materials, the recent progress of graphene used as lithium-sulfur batteries cathode was summarized. And the future research of the applications of graphene in lithium-sulfur battery primarily lies in the exploration of simple preparation method of graphene, new ways of application of graphene and the development of various kinds of composite materials, etc. was proposed.

Keywords: lithium-sulfur battery; graphene; cathode material; sulfur-graphene composite material

锂离子电池作为二次电池在通讯、移动电子设备、电动汽车、航空航天等多个领域应用广泛, 是目前实用化的主导能源。但经过多年的发展, 现用嵌锂化合物正极材料的锂离子电池已接近其理论容量, 比能量很难再有较大的提高, 故其不能满足人们对能源越来越大的需求^[1]。因此, 高能量密度、更长循环时间、低成本的新材料电池成为目前迫切需要研究的问题。锂硫电池能量密度高达 2 600 Wh/kg, 远大于现在商业化的锂离子电池。此外, 硫具有无毒性、对环境友好、价格低廉等优点, 其作为正极材料备受关注, 锂硫电池已成为了全世界的研究热点^[2]。然而, 硫是电子和离子绝缘体, 很难作为正极材料单独使用。另外, 锂硫电池在充放电过程中正极硫材料会产生不同的中间产物, 即多硫离子, 其容易

溶解在电解质中造成硫损失, 并且中间产物多硫离子容易在正负极之间扩散形成“穿梭效应”^[3], 阻碍了离子的迁移。这些问题限制了锂硫电池实际商品化生产, 而解决的办法是需要性能优异的导电材料与硫复合共同作为电池的正极。

自从 A. K. Geim 研究小组^[4]通过物理剥离方法成功制得石墨烯之后, 人们对其进行了大量的研究。石墨烯是由单层碳原子构成的平面二维材料, 具有非常高的电导率和理论

* 陕西省自然科学基金研究计划重点项目 (S2015YFJZ0171), 上海航天科技创新基金项目 (SAST201373), 2013 年度高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (博导类) (20136102110046)

联系人: 黄英, 教授, 博导, 主要从事功能材料的研究

收稿日期: 2015-04-10

表面积,因而适合作电极基体来提高材料的导电性。另外,石墨烯本身强度高且柔性好,可以构建成不同形状,甚至片层之间可以相互缠绕、交叠,构成丰富的孔道结构,更好地缓冲电极体积变化。基于石墨烯以上优越性能,锂硫电池领域的研究者们对其进行了不断地探索,目前石墨烯已成为应用储能器件中最有潜力的材料,受到了广泛的关注^[5]。笔者介绍了石墨烯在不同复合材料中的应用,以及石墨烯作为锂硫电池正极材料的研究现状及发展动态,展望了今后的发展趋势。

1 石墨烯-硫复合材料

在石墨烯-硫复合材料中,按照石墨烯应用的结构不同可分为基体结构和层膜结构两个方面。在基体结构方面,由于石墨烯具有良好的导电性与柔性,因而被用作导电骨架,如层状、纤维状、网膜状等;而层膜结构主要应用石墨烯二维结构的孔特征,使其作为一种膜结构来限制多硫化物的跨膜扩散。另外,按照石墨烯本身结构不同又可以分为石墨烯结构、氧化石墨烯结构和表面改性石墨烯结构。氧化石墨烯表面的含氧官能团对多硫离子有很好吸附作用,可以增加电池的循环能力。而表面改性石墨烯是研究者对石墨烯进行不同的处理,在其表面掺杂或者引入有益官能团,并且不改变石墨烯导电率等物理性能的结构,然后与硫复合并应用于电池中。

1.1 石墨烯基体结构-硫复合材料

研究者们充分应用石墨烯柔性好与强度高的特点,合成出了不同的石墨烯基体结构-硫复合材料。Huang Jiaqi等^[6]的“鱼网状”结构,Xu Hui等^[7]的核-壳式结构,Zhao Hongbin等^[8]的石墨烯包覆硫结构等都应用石墨烯作导电骨架,不仅可以缓和材料的体积变化,而且限制了多硫离子的逸出与溶解,表现出很好的电化学性能。最近,人们应用石墨烯的方式更加多样,提出了更为新颖的应用方法。

Xu Chunmei等^[9]制备出三维(3D)石墨烯-硫复合材料,图1为3D石墨烯-硫结构制备流程示意图。

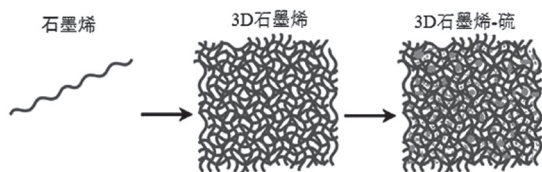


图1 3D石墨烯-硫结构制备流程示意图

Xu Chunmei等采用 CoCl_2 辅助还原的方法得到了三维的还原石墨烯薄层,与硫热混合后得到含硫73%(质量分数)的复合材料。该结构在0.1C放电倍率下,100次循环后可逆容量仍在 $700 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ 以上,在相同条件下进行对比,其性能相对还原氧化石墨烯-硫材料有很大的提高。原因在

于3D石墨烯结构为电子的传输提供一个稳定快速的通道,而且保持了电极的整体性与稳定性,缓和了体积的变化。

Li Hongfei小组^[10]为解决电池循环性差的问题,制备了紧密的多孔柱形石墨烯-硫结构。其先制备三维的柱形石墨烯水溶胶结构,负载硫后经过烘烤干燥将水溶胶蒸干,石墨烯因表面张力结构收缩,因而得到紧密的柱形复合结构。该材料具有很好的循环能力,在0.5C放电倍率下,300次循环后可逆容量为 $770 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$,平均每次循环容量衰减率仅为0.055%。由于紧密的石墨烯结构对多硫离子具有阻挡与吸附作用,大大限制了穿梭效应,从而使该材料的电化学能力稳定。

1.2 石墨烯层膜结构-硫复合材料

除了上述利用石墨烯制备不同的基体结构外,还有少数研究者将石墨烯用作层膜结构。这种结构在充分发挥石墨烯高导电特性的同时,石墨烯本身被利用成类似隔膜的结构,将多硫离子阻隔在层膜的一侧,使之不能透过石墨烯溶解到电解质中。该方式为石墨烯在锂硫电池中的应用提供了一个崭新的思路,并且取得了很好的成果。

Wang Xuefeng等^[11]将还原氧化石墨烯混合少量导电炭黑制成层膜,置于硫层和隔膜之间,形成一种类似三明治的结构。还原氧化石墨烯层膜有效地阻碍了多硫化物的穿梭效应,该结构放电容量为 $1260 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$,100次循环之后仍达到 $895 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ 。Zhou Guangmin等^[12]制备了石墨烯-硫+石墨烯-隔膜的结构(见图2),并且与其它三组不同材料的结构进行放电测试作对比。

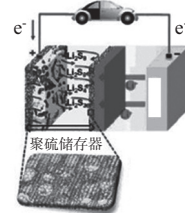


图2 石墨烯-硫+石墨烯-隔膜结构示意图

从四组不同材料的放电测试结果对比可知,作为集流体的石墨烯与作为夹层的石墨烯在结构中都发挥着重要作用,不仅放电容量高于其它三组结构,循环性能也十分稳定。研究表明,该结构在 1.5 A/g 的电流密度下达到了 $1000 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ 容量,300次循环后比容量还在 $680 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$ 以上,库仑效率也保持在97%以上。两层的石墨烯为电子的传输提供了顺畅的途径和良好的导电环境,因此放电容量远高于其它结构材料。另外,石墨烯的层膜结构使多硫离子在两个石墨烯片之间循环穿梭,可以有效阻挡多硫离子的溶解与扩散,这是循环及放电性能强于其它结构材料的主要原因。

1.3 氧化石墨烯-硫复合材料

氧化石墨烯表面具有丰富的含氧官能团,这些官能团的存在对硫及多硫化物有吸附作用,可以有效缓解穿梭效应从而增加电池的循环性能。但是缺点在于其导电性能较差,限制了复合材料的放电倍率性能的提升,因此氧化石墨烯在锂硫电池中的应用较少。然而,正是由于氧化石墨烯的特殊结构,少数研究者们将其制备成电极材料,研究氧化石墨烯的不同性能。

Huang Jiaqi 等^[13]为了解决电极可逆容量快速衰减的问题,研究出一种氧化石墨烯薄膜作为离子选择透过性膜的结构。由于氧化石墨烯表面的官能团与电解液中的离子静电相互作用,该膜结构可以与带正电荷的锂离子交换,但是阻止带负电荷的多硫离子通过,从而减少多硫化物的转移,增加电池的循环能力。该材料的放电测试表明,平均每次容量的衰减率只有 0.23%。

Wu Haiwei 等^[14]通过静电自组装的方法将氧化石墨烯与硫复合,得到硫粒子被氧化石墨烯密封包覆的核-壳式材料。其中氧化石墨烯的吸附作用和核-壳结构都对多硫离子的溶解有很大的抑制作用,因此该材料在 0.1C 放电倍率下,200 次循环充放电后,可逆容量仍为 494.7 (mA·h)/g,具有很好的循环能力。

Jin Won-kim 等^[15]将碳黑和氧化石墨烯分别与硫制备成复合材料,测试结果表明,氧化石墨烯结构具有更好的循环能力,其表面具有的羰基氧或羟基基团可以与硫进行化学键合,大大提高了硫与氧化石墨烯的结合程度,官能团的吸附作用对抑制多硫离子的溶解有重要作用。氧化石墨烯结构虽然放电倍率性能不是很高,但是在锂硫电池中优势也十分明显,尤其是在对多硫离子的吸附与提高电池循环稳定性方面有着独特的作用。将氧化石墨烯与导电性能良好的材料复合,会更好提升材料整体的电化学性能,因而氧化石墨烯在锂硫电池中会发挥越来越大的作用。

1.4 表面改性石墨烯-硫复合材料

对石墨烯进行表面改性是目前的一个重要研究方向。一方面,人们对石墨烯进行表面化学处理,引入孔结构或者其它官能团,想得到既不影响石墨烯本体导电能力,又可以提升其对硫吸附作用的改性石墨烯,从而获得高放电倍率、稳定循环的锂硫电池^[16]。Zu Chenxi 等^[17]用氢氧化钠溶液处理纳米石墨烯表面,得到表面有大量羟基官能团的石墨烯纳米片。羟基官能团与硫形成碳硫键,可以抑制多硫离子的溶解。在 1C 放电倍率下,100 次循环后可逆容量保持在 955 (mA·h)/g。石墨烯表面的官能团处理并未改变石墨烯的本体导电能力,因此该材料具有良好的放电倍率与循环性能。

另一方面,最近少数研究者开始将氮掺杂的石墨烯应用到锂硫电池。氮掺杂的石墨烯在储能系统中被广泛研究,并且在锂离子电池中有很好的表现^[18]。同时,将氮掺杂的石墨烯应用到锂硫电池也可以有效地提高电池的电化学性能。Wang Xiwen 等^[19]将氧化石墨烯通过水热法制备出氮掺杂的石墨烯片层,然后将硫原位沉积到其中,得到氮掺杂石墨烯-硫复合材料,与石墨烯-硫复合材料进行放电测试对比。结果表明,载硫量 80%(质量分数)的氮掺杂石墨烯-硫复合材料性能最好,放电容量明显高于石墨烯-硫复合材料。另外,该材料在 1C 放电倍率下,500 次循环后可逆容量保持在 578.5 (mA·h)/g。Qiu Yongcai 等^[20]将氧化石墨烯在 750℃与氨气环境下进行渗氮处理,石墨烯上的含氧官能团一部分分解,一部分变成氮官能团,然后与硫复合。结果表明,在 2C 放电倍率下,该材料可逆容量为 802 (mA·h)/g,并且经过 2000 次放电循环,平均每次循环容量衰减率只有 0.028%。该复合材料优秀的性能不仅得益于氮掺杂石墨烯具有高的比表面和良好的导电性,而且氮掺杂石墨烯表面的氮官能团对多硫离子有一定的约束能力。

2 石墨烯-碳-硫复合材料

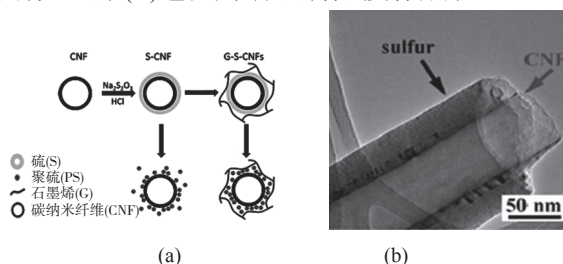
碳材料是锂硫电池的研究重点,其中多孔碳、碳纳米管、碳纤维等材料作电池正极不仅电化学性能表现优异,而且可以有效解决电极体积膨胀和中间产物多硫离子溶解等问题,具有很大的研究意义。而石墨烯作为一种新型的碳材料,具有与其它碳材料不同的优异性能。因此,人们将不同的碳材料与石墨烯共同用于复合材料,希望发挥不同材料之间的协同作用,从而得到性能更优异的材料。

多孔碳是指以碳质材料结构单元堆积而形成的具有孔结构的碳材料,孔的存在提供了储硫和反应的空间,而且可以限制多硫化物的扩散。Yang Xi 等^[21]用薄层的多孔碳包覆在石墨烯表面,然后将硫渗透到碳孔里,由此制成负载硫 68% 的复合材料,在 0.5C 的放电倍率下测试,首次放电容量为 885.5 (mA·h)/g,100 次循环后可逆容量为首放容量的 70%。Liu Shuangke 等^[22]利用 SiO₂ 模板法得到多孔碳,将硫熔融进入其孔隙中,然后利用表面张力和静电作用将氧化石墨烯片层覆盖到其表面。在 1C 的放电倍率下对其进行放电测试,可逆容量为 763 (mA·h)/g,经过 400 次充放电循环,容量衰减率每次只有 0.12%。在石墨烯-多孔碳-硫复合材料中,石墨烯既可以作导电基体,保证电子的高效运输,又可以对多孔碳进行包覆用作阻挡膜,来限制多硫离子的“穿梭效应”。多孔碳则为硫的载体,不仅可以增加载硫量,而且有效限制多硫离子溶解到电解液中。

碳纳米管与石墨烯在电学和力学等方面有着相似的性质,但石墨烯是二维材料,而碳纳米管是一维材料,它们分别

体现出二维和一维的各向异性,如导电性、导热性和力学性能。研究者将碳纳米管与石墨烯复合,石墨烯和碳纳米管复合材料形成三维网状结构,通过它们之间的协同效应,使其表现出比任意一种单一材料更加优异的性能^[23]。Chen Renjie 等^[24]将硫和多壁碳纳米管复合的核壳结构嵌入到石墨烯片层之间,合成一种三维的层状复合材料。该材料的含硫量达到 70%(质量分数),而且在 0.2 C 放电倍率下,初始容量为 1396 (mA · h)/g,100 次循环后,可逆容量仍为 844 (mA · h)/g。Sun Li 等^[25]将硫粒子、碳纳米管和石墨烯一起加入到乙醇和水的溶液中进行超声处理,去除溶液后得到石墨烯-碳纳米管-硫复合材料。对其进行放电测试,在 10C 高放电倍率下,初始容量仍达到 938 (mA · h)/g,在 1 C 的放电倍率下,1000 次循环后,可逆容量仍为 594 (mA · h)/g,是目前报道中最好的结果之一。上述两个例子均将二维的石墨烯和一维的碳纳米管相结合,得到三维多层导电骨架复合材料。该三维结构增加了电子的传输速度,导电能力明显提升,放电容量因而增加。另外,石墨烯片层的包覆既增加了硫的负载量又阻挡了硫粒子的流失,从而使电池的循环能力非常稳定。

Lu Songtao 等^[26]制备出一种石墨烯-硫-碳纳米纤维复合材料,合成过程见图 3a。先用 HNO₃ 将碳纳米纤维(CNFs)表面进行功能化处理,然后通过 Na₂S₂O₃ 与 HCl 的歧化反应在其表面覆上一层硫,合成复合结构 S-CNFs。从透射电镜(TEM)测试图(图 3b)中可以看出, CNFs 表面均匀连续地覆盖一层硫形成了紧密的复合结构。最后利用静电作用将石墨烯(G)包覆在其表面,合成复合材料 G-S-CNFs。



a—G-S-CNFs 的合成图解; b—S-CNFs 的 TEM 图

图 3 G-S-CNFs 的合成图及 S-CNFs 的 TEM 图

该结构具有非常好的循环性能,在 1C 的放电倍率下,进行 1500 次循环充放电,可逆容量从 745 (mA · h)/g 降到 273 (mA · h)/g,容量衰减率每次只有 0.043%。与之相似, Yang Zhizheng 等^[27]将硫粒子沉积到碳纤维表面,然后再把氧化石墨烯通过沉积和还原将之包覆,形成三层同轴的复合材料。研究表明,碳纤维作为硫负载的基底,增加了硫的导电性,而石墨烯的存在则缓和了体系的体积变化并且能够抑制多硫化物的溶解,石墨烯-硫-碳纳米纤维复合材料作为锂硫电池正极材料具有很大的潜力。

3 石墨烯-聚合物-硫复合材料

与碳材料比,导电聚合物同样具有良好的导电性,而且其丰富的形貌结构可以形成有效的导电网络从而提高正极的导电性。另外,聚合物的链结构对硫及还原产物具有一定的吸附作用,并且能够缓解反应过程中的体积变化。导电聚合物的优点不仅于此,其具有商业化的原料来源和简单成熟的制备方法,甚至在电池正极中其本身可以作为活性物质的一部分,提供一定的能量,因此聚合物作电池正极材料一直为研究重点。

由于石墨烯在电池中性能表现优异,与聚合物复合的研究在近几年也开始逐渐增多,在复合材料中,通常石墨烯作导电基体而聚合物作包覆层。如 Liu Ya 等^[28]制备的石墨烯-聚苯胺-硫复合材料,研究者在氧化石墨烯表面进行苯胺聚合过程,氧化石墨烯作为氧化剂恰好被还原成石墨烯,由此制得的复合材料作为硫的导电结构和载体,然后通过原位沉积将纳米硫粒子嵌入到复合材料上,得到复合正极材料。测试结果显示,在 0.1 C 放电倍率下,该材料首次放电容量为 1625 (mA · h)/g,接近了电池的理论容量,原因在于石墨烯和聚苯胺组成的网络结构明显地增加了导电率,硫分子得到了充分的利用,放电容量很高。Wang Lei 等^[29]先将氧化石墨烯和硫复合后还原,再用聚多巴胺(PD)对其进行包覆,最后用聚丙烯酸(PAA)与聚多巴胺(PD)在材料表面发生交联反应,得到表面具有共价键网络的复合材料。该材料在 1A/g 电流密度下,800 次充放电循环后可逆容量保持 530 (mA · h)/g 以上。聚多巴胺层缓和了反应过程中硫的体积变化,有效限制了多硫离子的泄露,并且与作导电基体的石墨烯形成了三维的导电网络,使电子传输能力大大提升,因此该电池不仅放电容量高,循环能力也非常稳定。

另外,有少数研究者将聚合物的纳米微粒与石墨烯复合并应用到电池材料中,取得了很好的成果。Yin Lichao 等^[30]在氧化石墨烯片层表面进行原位聚合,聚苯胺纳米粒子均匀地覆着在石墨烯表面,进行还原和渗硫的过程后,制备成石墨烯-聚丙烯腈-硫复合材料。在 0.1C 放电倍率下,该材料首次放电容量为 1500 (mA · h)/g,100 次循环之后可逆容量为首放容量的 80%。在 6C 高放电倍率下,可逆容量达到了 800 (mA · h)/g。与之相似, Li Jing 等^[31]先将还原后的氧化石墨烯加入到纳米丙烯腈有机溶液中,混合制得丙烯腈/氧化石墨烯复合材料,再将其与硫混合研磨制成复合材料。在 0.1C 放电倍率下,该材料 100 次循环后仍保持 1467 (mA · h)/g 容量,200 次循环之后容量保持在 1100 (mA · h)/g 之上。另外,在 2C 高放电倍率下,可逆容量为 828 (mA · h)/g。石墨烯和纳米聚丙烯腈结构非常稳定,在电池充放电过程中,丙烯腈纳米粒子对维持电极材料

的稳定有着独特的作用。而且石墨烯与聚丙烯腈复合结构充当于三维的纳米集流器,为电子的传导提供了有力保障。

4 石墨烯-氧化物-硫复合材料

近年来, Seh Zhiwei 等^[32]制备的 TiO_2 包覆硫的核壳式结构表现出非常优异的性能。研究表明,氧化物对多硫离子有阻挡和强吸附作用,这对电池的长循环放电十分有益。然而,人们发现氧化物只有在正极的表面才能充分发挥吸附能力^[33],想要增加材料的循环稳定性,往往将其应用到材料表层。这就需要高导电性的基体材料与之复合,而石墨烯是很好的选择。

Yu Mingpeng 等^[34]通过沉积法在石墨烯-硫复合材料的表面沉积一层 Al_2O_3 覆盖层。在 0.5 C 的放电倍率下,100 次循环之后可逆容量仍为 646 ($\text{mA} \cdot \text{h}$)/g。其容量是未包覆 Al_2O_3 覆盖层材料的两倍,循环性能也有了大的提高。Kim Kyong-hwan^[35]成功得到了一种石墨烯- SiO_2 -硫复合材料,图 4 为具体的合成步骤。先制备出具有介孔的石墨烯- SiO_2 复合结构,然后将硫渗透到介孔内制成复合材料。 SiO_2 充当结构的主体与石墨烯一起将硫包覆在中间,该材料具有高的载硫量。研究发现, SiO_2 的独特结构对多硫化物的溶解有很好的抑制作用,而石墨烯在提供导电性的同时又以层膜结构在一定程度上限制多硫离子扩散,增加了材料的循环性能。

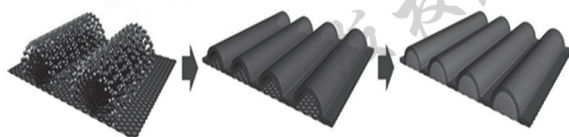


图 4 石墨烯- SiO_2 -硫复合材料的合成步骤

另外,少数研究者将氧化物纳米粒子应用到电池材料中,发现氧化物纳米粒子对电池材料循环性能的提升有很大的帮助。如 Ding Bing 等^[36]用 TiO_2 修饰氧化石墨烯,还原后将硫渗透到 TiO_2 纳米晶体间隙中形成一种三明治的结构,硫能够与石墨烯良好接触。该材料在 0.5 C 的放电倍率下,100 次充放电循环后容量为 737 ($\text{mA} \cdot \text{h}$)/g,容量损失了 25%。在 1 C 的放电倍率下,首次放电容量为 756 ($\text{mA} \cdot \text{h}$)/g,100 次循环后容量保持了初次容量的 79%。该结构的电子传输能力优异, TiO_2 纳米晶粒布满整个电极,对硫离子有很大的吸附力,进而增加了电极电化学稳定性。

5 其它

目前,人们对石墨烯的认识与研究在不断地深入,与石墨烯复合的材料也在逐渐增多。如 M. U. M. Patel 等^[37]将石墨烯和纳米纤维复合来作为硫的载体,Zhao Zhenxia 等^[38]制备了石墨烯包裹金属铬复合物的材料。另一方面,石墨烯作电极材料的应用方式也越来越多,其中石墨烯泡沫电极材

料的电化学性能表现最佳。

Xi Kai 等^[39]通过硫液渗透的方法合成出一种具有三维网络的石墨烯泡沫-硫复合正极材料。研究者首先在镍金属模板上进行化学蒸汽沉积,在模板表面生成石墨烯,然后用 FeCl_3 溶液将镍模板腐蚀,从而得到独立的石墨烯泡沫,最后将硫液在其表面渗透得到正极材料。从其结构 SEM 图(见图 5)中可以看出,石墨烯具有整齐的三维泡沫状结构,并且表面被硫层均匀的包覆,形成立体的导电网络,非常有利于电子的传输。测试表明,该材料在 3 200 mA/g 高电流密度下初次放电容量为 1 143 ($\text{mA} \cdot \text{h}$)/g,进行 400 次循环,平均每次循环容量衰减率只有 0.064%。与之相似,Zhou Guangmin 等^[40]应用石墨烯泡沫制备出一种柔性好、导电性强、载硫量高的复合材料。该材料在合成时用聚二甲基硅氧烷包覆在镍模板生成的石墨烯,腐蚀掉模板后用含硫混合液渗透,干燥后制得石墨烯泡沫-硫复合材料。该材料循环能力十分优秀,在 6 A/g 电流密度下,1 000 次循环充放电测试,每次容量衰减率仅为 0.07%。上述研究表明,石墨烯泡沫作为锂硫电池正极材料具有很优秀的性能。原因在于石墨烯泡沫能够为电子提供连续的三维网络结构,提高了材料的导电率;而且其可以负载质量分数很高的硫离子,具有很大的反应表面积,从而电化学性能优越。石墨烯泡沫因为质量轻、柔性好、导电性高等优点符合了未来电池材料的需要,随着研究的深入,其应用前景将十分广阔。

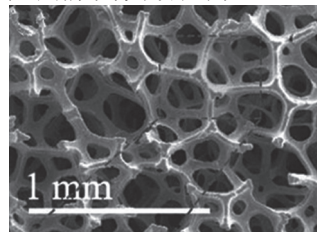


图 5 石墨烯泡沫-硫复合正极材料的 SEM 图

6 结语

目前,在锂硫电池的研究中,石墨烯材料的研究主要集中在石墨烯-硫材料、石墨烯-碳-硫复合材料、石墨烯-聚合物-硫复合材料、石墨烯-氧化物-硫复合材料等方面。石墨烯具有良好的力学、热学、电学等优异性能,对其所应用的电极有着决定性的影响,它既可单独用作硫的导电基体作为材料的骨架结构,又可以表面改性进而功能化,大幅度改善电化学性能。石墨烯可以有效地解决锂硫电池中正极材料体积变化、多硫离子溶解、单质硫导电性低等问题,展示出其在锂硫电池中应用的巨大潜力。

虽然目前对于石墨烯作锂硫电池材料的研究已经取得了一定的成果,但是距真正实现电池商业化还有很大的距离,今后研究重点可能集中于以下几方面:(1)探索操作简单的方法来制备高质量的石墨烯,确保材料中的石墨烯具有好

的电化学性能。当前仍缺少一种以低成本制备高质量的单层石墨烯的方法,氧化还原法制备的石墨烯表面残留含氧官能团,降低了石墨烯的电导率,从而影响到材料的倍率性能。(2)研究石墨烯在电池正极材料中新的应用方式,充分发挥石墨烯独特性能。通过对石墨烯结构的调变,可以进一步挖掘其在锂硫电池中的潜力。另外,对石墨烯进行活化处理从而实现功能化,定向改善石墨烯的电化学性能也是未来的研究方向。(3)开发多种材料的复合研究,以探索石墨烯应用新方法。将石墨烯与其它材料进行复合,通过不同材料间的协同作用弥补彼此不足,从而最大程度上发挥复合材料的优异性能,制备出电化学性能更好的电池材料。石墨烯应用在锂硫电池中的研究仍需深入,不可避免地会遇到各种问题。但是经过系统的研究,解决其中放电倍率性能低、循环能力差等问题,石墨烯必将成为具有广阔应用前景的电池材料。

参考文献

- [1] Manthiram A, et al. Chemical Reviews, 2014, 114(23):11 751–11 787.
- [2] Geng Xiuyu, et al. Solid State Electrochem, 2013, 17 :987–992.
- [3] Diao Yan, et al. Journal of Power Sources, 2013, 235:181–186.
- [4] Geim A K. Science, 2009, 324:1 530–1 534.
- [5] Wang Yunxiao, et al. Power Sources, 2013, 244:240–246.
- [6] Huang Jiaqi, et al. Nano Energy, 2013, 2:314–321.
- [7] Xu Hui, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(47):15 142–15 149.
- [8] Zhao Hongbin, et al. Journal of Power Sources, 2014, 245:529–536.
- [9] Xu Chunmei, et al. Journal of Power Sources, 2015, 275:22–25.
- [10] Li Hongfei, et al. Nano Energy, 2015, 1:007.
- [11] Wang Xuefeng, et al. Journal of Power Sources, 2013, 242:65–69.
- [12] Zhou Guangmin, et al. Adv Mater., 2014, 26:625–631.
- [13] Huang Jiaqi, et al. American Chemical Society, 2015, 9(3):3 002–3 011.
- [14] Wu Haiwei, et al. Materials Research Bulletin, 2015, 64:12–16.
- [15] Jin Won-kim, et al. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22:336–340.
- [16] Li Jian, et al. Progress in Chemistry, 2014, 26(7):1 233–1 243.
- [17] Zu Chenxi, et al. Adv. Energy Mater., 2013, 3:1 008–1 012.
- [18] Lee Jeongwoo, et al. Electrochimica Acta, 2012, 15:459–466.
- [19] Wang Xiwen, et al. Journal of Power Sources, 2014, 256:361–368.
- [20] Qiu Yongcai, et al. Nano Lett. 2014, 14, 4 821–4 827.
- [21] Yang Xi, et al. ACS nano, 2014, 8(5):5 208–5 215.
- [22] Liu Shuangke, et al. RSC Advances, 2015, 5(8):5 516–5 522.
- [23] Worsley Marcus A, et al. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(40):14 067–14 069.
- [24] Chen Renjie, et al. Nano letters, 2013, 13(10):4 642–4 649.
- [25] Sun Li, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2015(3):5 305–5 312.
- [26] Lu Songtao, et al. Nano letters, 2013, 13(6):2 485–2 489.
- [27] Yang Zhizheng, et al. RSC Advances, 2014, 4(92):50 964–50 968.
- [28] Liu Ya, et al. Materials Letters, 2014, 133:193–196.
- [29] Wang Lei, et al. Nano Letters, 2013, 13(9):4 206–4 211.
- [30] Yin Lichao, et al. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5):6 966–6 972.
- [31] Li Jing, et al. Journal of Power Sources, 2014, 252:107–112.
- [32] Seh Zhiwei, et al. Nature Communications, 2013, 4:1331.
- [33] Song Minsang, et al. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(6):791–795.
- [34] Yu Mingpeng, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(20):7 360–7 366.
- [35] Kim Kyong-hwan, et al. Carbon, 2014, 69:543–551.
- [36] Ding Bing, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45):14 280–14 285.
- [37] Patel M U M, et al. Journal of Power Sources, 2014, 254:55–61.
- [38] Zhao Zhenxia, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(33):13 509–13 512.
- [39] Xi Kai, et al. Nanoscale, 2014, 6(11):5 746–5 753.
- [40] Zhou Guangmin, et al. Nano Energy, 2015, 11:356–365.

我国塑料制品行业加工企业总体发展趋势

塑料工业作为我国轻工行业支柱产业之一,近几年增长速度一直保持在 10% 以上。塑料制品行业中,规模以上企业产值总额在轻工 19 个主要行业中位居第三,实现产品销售率 97.8%,高于轻工行业平均水平。

新常态下企业的发展是结构调整、创新驱动、控制资源环境要素的投入。其主流是以创新、绿色、循环、低碳发展为导向,以保护生态环境、治理环境污染为核心,以科学手段真正实现清洁生产。防止重蹈“先污染、后治理,边治理、边破坏”的覆辙。

总体发展趋势可以概括为以下三点:

1. 制造技术与高新技术的集成。

在塑料行业前沿技术不断取得突破的基础上,主攻当前

关键共性的核心技术,努力缩小与发达国家高新生产技术之间的差距。技术进步的加快将赋予塑料材料和塑料制品更多新功能,以满足国民经济的需求。

2. 现在比较普遍的数字化、智能化的制造技术。

数字化智能化技术是产品创新和制造技术创新的共性使能技术,并深刻改革制造业的生产模式和产业形态,是新的工业革命的核心技术。

3. 轻量化、精密化,清洁生产、生态化。

轻量化技术将为塑料工业的发展带来重大便利。未来,轻量化材料在汽车、飞机、轨道交通方面的运用将会越来越广;精密化是塑料制品行业加工业先进成型技术的一种体现,对行业具有重要的意义;清洁生产和生态化,为塑料加工业节能减排开创新的台阶。(全球再生塑料网)