

聚苯胺包覆蛋白石页岩/硫复合材料的制备及其电化学性能

柴二亚¹, 潘俊安¹, 袁国龙¹, 程 豪¹, 安 峰¹, 谢淑红²

(1. 湘潭大学 材料科学与工程学院, 薄膜材料及器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105; 2. 湘潭大学 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘 要: 以蛋白石页岩为载体, 通过化学沉积法制备蛋白石页岩/硫复合材料, 再利用化学氧化聚合法在其表面包覆一层聚苯胺, 制备出一种新型的蛋白石页岩/硫-聚苯胺复合材料, 作为锂硫电池的正极材料。SEM、TEM 和 BET 等测试结果表明蛋白石页岩呈层状多孔结构, 小尺寸硫在材料内分布均匀, 聚苯胺包覆的厚度约为 400 nm。电化学性能测试表明, 蛋白石页岩/硫-聚苯胺正极活化后放电比容量最高达到 1164.93 mAh/g, 在 0.5C (1.0C=1675 mA/g) 倍率下, 循环 300 次后放电比容量为 539.30 mAh/g, 库伦效率始终保持在 95% 以上, 说明蛋白石页岩具有良好的吸附性, 同时导电聚苯胺包覆层具有双效固硫的作用, 有利于吸附多硫化物和抑制穿梭效应。

关 键 词: 蛋白石页岩; 聚苯胺; 正极材料; 锂硫电池

中图分类号: O646 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Property of Polyaniline Coated Opal Shale/Sulfur Composite

CHAI Er-Ya¹, PAN Jun-An¹, YUAN Guo-Long¹, CHENG Hao¹, AN Feng¹, XIE Shu-Hong²

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Thin Film Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Opal shale/S composite was prepared by loading sulfur on opal shale *via* solution-based reaction- deposition method, and then polyaniline (PANI) was covered on the as-prepared opal shale/S composite by means of chemical oxidative polymerization method, which was used as cathode material of lithium-sulfur battery. Scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) characterization were conducted, and the results indicated that opal shale had a layered porous structure. As-prepared sulfur with small size was distributed uniformly in the composite. The PANI with around thickness of 400 nm was coated on the surface of the opal shale/S composite. Constant current charge-discharge tests showed that opal shale/S-PANI cathode obtained a maximum discharge specific capacity of 1164.93 mAh/g after activation and retained a discharge specific capacity of 539.30 mAh/g after 300 cycles at the current rate of 0.5C (1.0C=1675 mA/g). The coulombic efficiency of opal shale/S-PANI cathode always maintained more than 95%, indicating that opal shale with excellent adsorption properties and conductive PANI coating had double fixation effect for sulfur, which was beneficial to adsorb polysulfide and inhibit the shuttle effect.

Key words: opal shale; polyaniline; cathode material; lithium-sulfur battery

收稿日期: 2017-01-11; 收到修改稿日期: 2017-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(11472236, 11627801); 湖南省科学技术厅科技计划(2015JC3092)

National Natural Science Foundation of China (11472236, 11627801); Program for Science and Technology of Hunan Province (2015JC3092)

作者简介: 柴二亚(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 18295950394@163.com

通讯作者: 谢淑红, 教授. E-mail: shxie@xtu.edu.cn

相比于传统锂离子电池, 锂硫电池具有较高的质量能量密度(2600 Wh/kg)和体积能量密度(2800 Wh/L), 并且单质硫价格便宜、资源丰富, 从而成为近年来的研究热点之一^[1-3]。但是, 锂硫电池商业化应用仍面临许多挑战, 主要包括: (1)反应物(S_8)^[4]和放电终产物(Li_2S 和 Li_2S_2)^[5]导电性差, 导致电极材料活化困难; (2)硫电极在充放电过程中体积发生变化^[6], 加速电极的粉碎和破坏; (3)反应中间产物多硫化物(Li_2S_x , $2 < x < 8$)易溶于有机电解液, 导致活性物质流失及“穿梭效应”^[7], 从而严重影响电池的电化学性能。

近年来, 锂硫电池研究者利用 SiO_2 与 S 复合来抑制多硫化物的溶解和扩散, 取得了一定成果。Nazar^[8]和 Kim^[9]等发现将 SiO_2 纳米颗粒加入到硫正极复合材料中, 可以有效地改善电池的循环性能, 这是由于 SiO_2 纳米颗粒表面的 Si-O 基团带正电荷, 有利于吸附极性多硫化物, 抑制“穿梭效应”。蛋白石页岩^[10-12]是一种 SiO_2 含量超过 80% 的天然矿物, 具有微米级粒径、纳米级孔, 其储量丰富、比重小、结构疏松多孔、比表面积大、吸附性强, 具有较好的离子交换能力和亲疏性。随着锂硫电池研究工作的深入, 人们发现包覆结构可以提高电极材料的导电性, 缓解体积形变, 同时还可以抑制“穿梭效应”, 有利于改善锂硫电池的电化学性能^[13-17]。其中, 聚苯胺^[16-18]是一种最常见的导电聚合物, 具有特殊的官能团和独特的链结构, 可与硫或多硫化物发生化学作用, 有效地束缚多硫化物, 同时还具有导电性好、成本低、易合成和不溶于电解液等优点, 常被用于包覆硫电极以改善锂硫电池的性能。

因此, 本工作以蛋白石页岩为载体, 在其表面包覆一层聚苯胺, 利用蛋白石页岩和聚苯胺的协同作用, 双效抑制多硫化物的溶解和扩散, 从而提高锂硫电池的电化学性能。

1 实验方法

1.1 正极材料的制备

1.1.1 蛋白石页岩/硫复合材料的制备

将 0.5 g 蛋白石页岩加入到 10 mL 蒸馏水中, 再加入 3.875 g 五水合硫代硫酸钠, 超声震荡 30 min; 然后向混合液逐滴加入适量盐酸, 磁力搅拌 12 h 后用蒸馏水洗涤至 pH=7。最后经 60℃ 真空干燥 12 h, 得到蛋白石页岩/硫复合材料。

1.1.2 蛋白石页岩/硫-聚苯胺复合材料的制备

将 1 g 蛋白石页岩/硫复合材料加入到 10 mL 乙

醇中, 超声分散均匀; 抽取 0.5 mL 苯胺单体滴加到 10 mL 盐酸中, 搅拌 30 min 后与蛋白石页岩/硫溶液混合, 然后置于冰水浴中, 将氯化铁溶液缓慢滴加到混合液中, 持续搅拌 12 h。经抽滤、洗涤, 60℃ 真空干燥 24 h, 制得蛋白石页岩/硫-聚苯胺复合材料。

1.2 材料表征

采用 Minflex 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 辐射源为 Cu $K\alpha$, 扫描速度为 5°/min。采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行形貌表征。采用 JW-BK122W 型比表面积测试仪(BET)测试样品的比表面积和孔径分布。采用 Q50 型热重分析仪(TGA)对样品进行热重分析。

1.3 电池组装和性能测试

将制好的复合材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以 7:2:1 的质量比混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 磁力搅拌 12 h。将得到的浆料均匀涂在铝箔上, 在 60℃ 真空干燥 12 h, 裁成 $\phi 14$ mm 的极片。制得的正极片中复合材料、乙炔黑和 PVDF 的负载量分别约为 1.53、0.44 和 0.22 mg/cm², 并以锂片为负极, Celgard 2400 为隔膜, 1 mol/L LiTFSI/DOL-DME(1:1, V:V)为电解液, 在氩气气氛的手套箱(Mikrouna)中组装 2016 型扣式电池。使用电池测试系统(BTS-5V3A)在室温下进行恒流充放电性能测试, 电压范围为 1.0~3.0 V(vs. Li/Li⁺)。使用电化学工作站(CHI660D)进行循环伏安测试(CV: 扫描电压范围为 1.0~3.0 V, 扫描速率为 0.1 mV/s)和交流阻抗测试(EIS: 测试频率范围为 0.1 Hz~1 MHz)。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构与形貌

图 1 为硫、蛋白石页岩、蛋白石页岩/硫和蛋白石页岩/硫-聚苯胺的 XRD 图谱。由图 1 可知, 硫属于 Fddd 型斜方晶系结构, 衍射峰尖锐, 说明其结晶性好。蛋白石页岩主要由正方晶系的方石英(PDF#82-0512)和六方晶系的 α -石英(PDF#89-1961)组成。两种复合材料均具有硫和二氧化硅的特征峰, 且峰强明显低于单质硫。相比于包覆前, 包覆聚苯胺后复合材料的衍射强度略有降低。

图 2 为蛋白石页岩、蛋白石页岩/硫和蛋白石页岩/硫-聚苯胺的 SEM 和 TEM 照片。图 2(a)显示蛋白石页岩具有层状结构, 这种结构有利于硫的附着, 但蛋白石页岩粉末大小不均匀, 尺寸分布在 0.5~6 μ m 范围内。图 2(b)显示片层状结构的蛋白石页岩

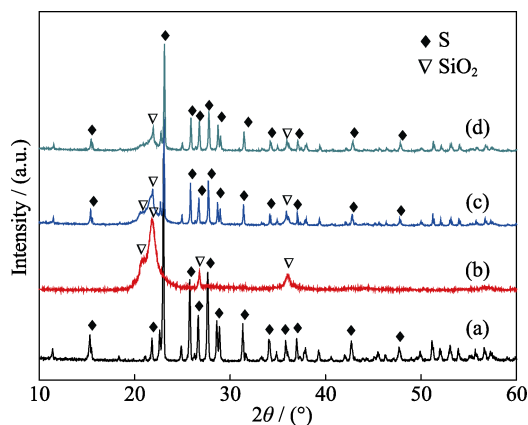


图 1 硫(a)、蛋白石页岩(b)、蛋白石页岩/硫(c)和蛋白石页岩/硫-聚苯胺(d)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of S (a), opal shale (b), opal shale/S (c) and opal shale/S-PANI (d)

由 50~150 nm 的晶粒构成。图 2(c)显示蛋白石页岩经化学法注硫后粉末平均粒径有所减小, 尺寸分布在 0.5~4 μm 范围内, 有硫附着在其表面。图 2(d)证实化学法制备的蛋白石页岩/硫复合材料中硫颗粒的尺寸较小, 大小在 20~40 nm, 且分散性较好。图 2(e)显示包覆聚苯胺后蛋白石页岩/硫的平均粉末粒径增大, 尺寸分布在 1~9 μm 范围内。图 2(f)显示蛋白石页岩/硫表面包覆的聚苯胺厚度约为 400 nm。

2.2 比表面积和孔径分析

图 3(a)为蛋白石页岩、蛋白石页岩/硫和蛋白石页岩/硫-聚苯胺的氮气等温吸脱附曲线, 均属于 IUPAC 分类中的 IV 型、H3 型滞后环^[19]。当相对压力(P/P_0)较小时, 吸附量缓慢增加, 曲线呈上升趋势; 当相对压力在 0.8~1.0 时, 吸附量大幅增加, 这是因

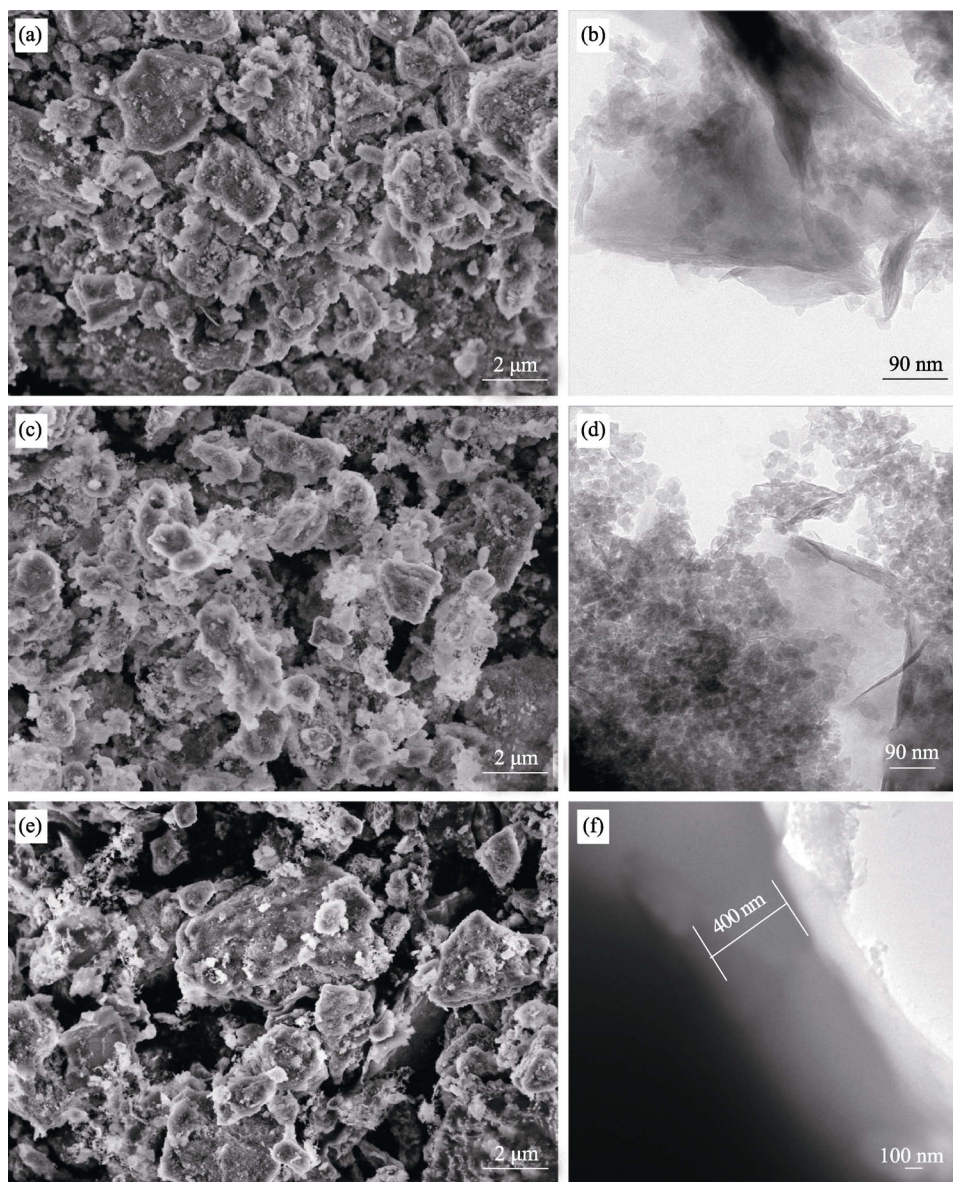


图 2 蛋白石页岩(a, b), 蛋白石页岩/硫(c, d), 蛋白石页岩/硫-聚苯胺(e, f)的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 2 SEM and TEM morphologies of opal shale (a,b), opal shale/S (c, d), and opal shale/S-PANI (e, f), respectively

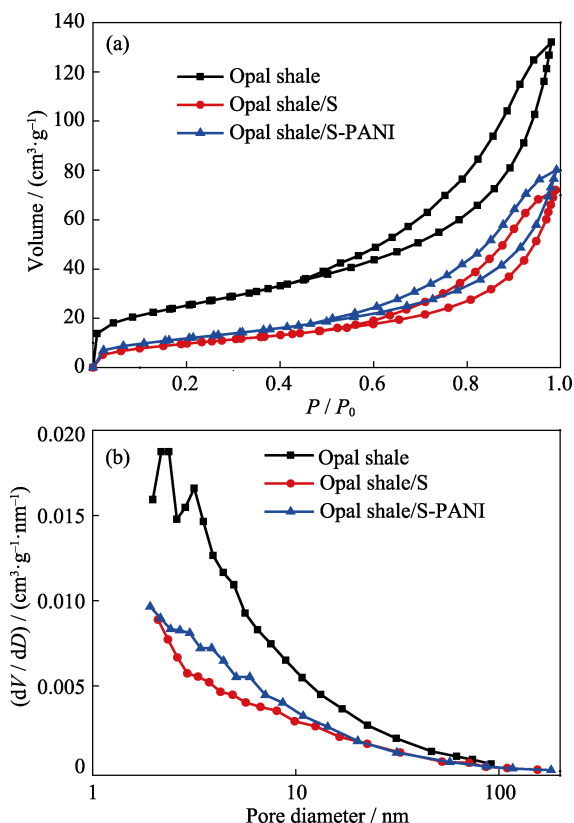


图 3 蛋白页岩、蛋白页岩/硫和蛋白页岩/硫-聚苯胺的氮气等温吸附脱附(a)和孔径分布图(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distribution (b) of opal shale, opal shale/S and opal shale/S-PANI

为材料中存在大量的介孔, 在高压区发生毛细凝聚使得氮气吸附量增加^[20]。蛋白页岩的比表面积和孔容分别为 $90.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$, 蛋白页岩/硫的比表面积和孔容分别减小为 $33.93 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表明部分硫进入蛋白页岩的孔隙中, 使得蛋白页岩的孔隙率减小。蛋白页岩/硫-聚苯胺的比表面积和孔容分别为 $44.02 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$, 相比于包覆前略有增大, 这是因为化学氧化法制得的聚苯胺结构具有多孔性, 且比表面积较大, 可适当增大材料孔隙率。

图 3(b)为样品对应的孔径分布图, 可以看出蛋白页岩的孔径主要为 2~5 nm 的介孔, 注硫后平均孔径减小, 聚苯胺包覆后平均孔径略有增大。

2.3 蛋白页岩/硫-聚苯胺的热重分析

图 4 为蛋白页岩/硫-聚苯胺在氮气气氛中的热重分析曲线, 温度测试范围为 $50 \sim 700^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由图 4 可知, 蛋白页岩/硫-聚苯胺的质量损失主要分为两个阶段, 当温度在 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ 范围时, 由于硫的蒸发引起失重, 对应硫的质量分数为 46.6%; 当温度在 $280 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围时, 由于聚苯胺的分解引起失重, 对应聚苯胺的质量分数为 6.7%。

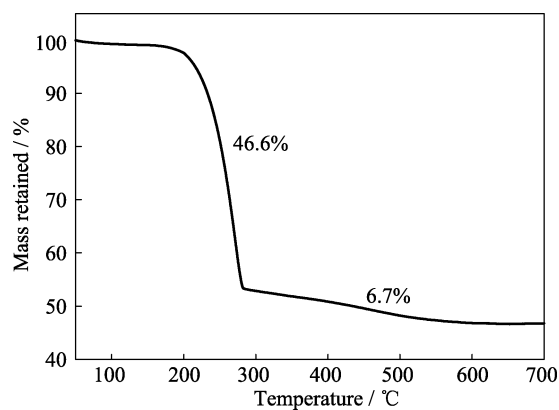


图 4 蛋白页岩/硫-聚苯胺的热重分析曲线

Fig. 4 Thermo gravimetric analysis (TGA) curve of opal shale/S-PANI

2.4 充放电性能测试

图 5(a)为 $0.5C$ 倍率下蛋白页岩/硫和蛋白页岩/硫-聚苯胺循环性能图, 由图可知, 蛋白页岩/硫的首次放电比容量为 832.39 mAh/g , 循环 300 次后衰减为 373.48 mAh/g , 容量保持率为 44.87%, 库伦效率保持在 95%左右, 表明蛋白页岩对多硫

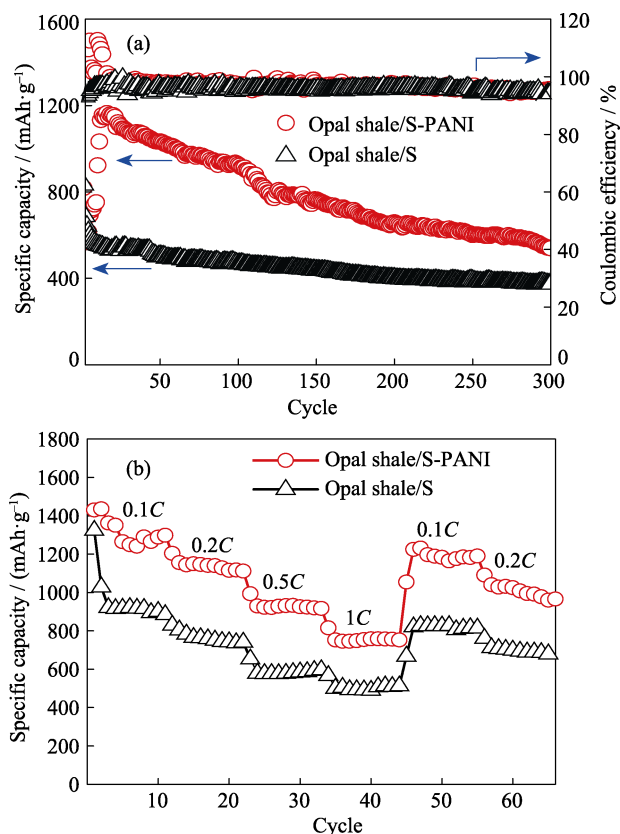


图 5 蛋白页岩/硫和蛋白页岩/硫-聚苯胺在 $0.5C$ 倍率下的循环性能图(a)和倍率性能图(b)

Fig. 5 (a) Cycling performance and the corresponding coulombic efficiency at $0.5C$ rate; (b) rate capability under different discharge rate of the opal shale/S and opal shale/S-PANI

化物有一定的吸附作用, 有利于提高电池的循环性能。蛋白石页岩/硫-聚苯胺在循环初始阶段, 由于聚苯胺的包覆, 一些深埋的硫需要较长时间与电解液接触才能逐渐电化学活化^[21], 放电比容量呈增大趋势, 经过 16 次循环活化后, 放电比容量达到最大为 1164.93 mAh/g; 随后放电比容量逐渐减小, 循环 300 次后衰减至 539.30 mAh/g, 容量保持率为 46.29%, 库伦效率始终保持在 95% 以上。这是因为聚苯胺包覆既能有效地抑制多硫化物的溶解和扩散, 增强材料的导电性, 又能在一定程度上缓解充放电过程中硫正极产生的结构应力, 从而可以进一步提高电池的性能。

图 5(b) 为蛋白石页岩/硫和蛋白石页岩/硫-聚苯胺的倍率性能图。在 0.1C 倍率下, 循环 11 次后蛋白石页岩/硫-聚苯胺的放电比容量保持在 1298.63 mAh/g, 倍率增大至 1C 时, 放电比容量降至 752.41 mAh/g, 而当倍率回复至 0.1C 时, 放电比容量恢复至 1224.45 mAh/g。在相同的倍率下, 蛋白石页岩/硫对应的放电比容量分别为 884.67、500.36 和 820.05 mAh/g。结果表明蛋白石页岩/硫和蛋白石页岩/硫-聚苯胺均具有较好的倍率性能, 且包覆聚苯胺后的材料倍率性能更加优异。

2.5 循环伏安特性

图 6 为蛋白石页岩/硫-聚苯胺的循环伏安曲线, 如图所示, 在 2.25 V 和 2.00 V 左右出现 2 个还原峰, 分别对应单质硫还原为高阶多硫化锂(Li_2S_x , $4 < x < 8$), 及高阶多硫化物进一步还原为低阶多硫化锂(Li_2S_x , $2 < x < 4$)和硫化锂(Li_2S)的过程。在 2.50 V 左右出现 1 个氧化峰, 对应 Li_2S 和 Li_2S_2 氧化生成单质硫的过程。对比发现, 循环 300 次后, 因为极化的原因氧化峰和还原峰分别向低电位和高电位移动, 但电位移动不大, 表明电极材料具有较好的循环可逆性。

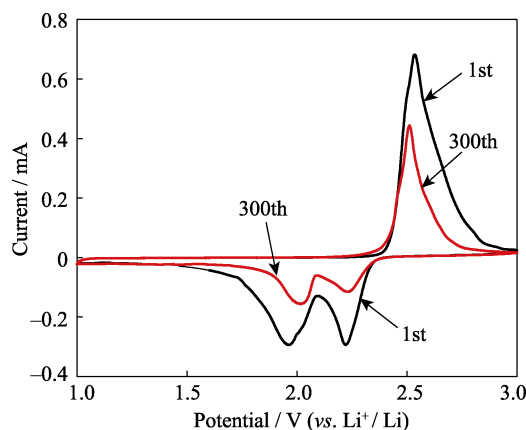


图 6 蛋白石页岩/硫-聚苯胺的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of opal shale/S-PANI after the first cycle and 300th cycle at 0.5C rate

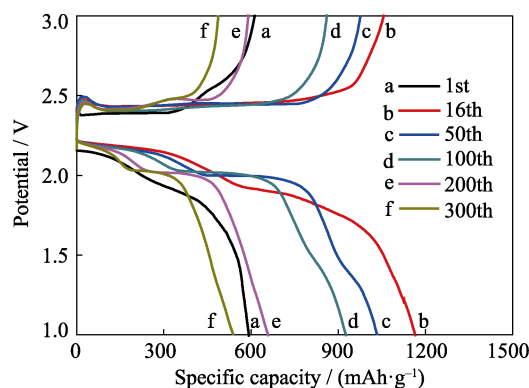


图 7 0.5C 倍率下蛋白石页岩/硫-聚苯胺的充放电曲线图
Fig. 7 Galvanostatic discharge-charge profiles of opal shale/S-PANI at 0.5C rate

图 7 为蛋白石页岩/硫-聚苯胺在 0.5C 倍率下分别循环 1、16、50、100、200、300 次的充放电曲线, 图中出现 2 个硫电极典型的放电平台, 与图 6 的循环伏安测试结果一致, 表明硫和锂的反应是个多步反应过程。循环初始阶段放电电压平台不明显, 循环 16 次后平台逐渐稳定, 这是由于循环过程中电极材料与电解液接触增多, 电极材料逐渐被活化造成的。且材料的可逆性较好, 循环 300 次后, 电压平台仍然明显且稳定。

2.6 电化学交流阻抗测试

图 8 为蛋白石页岩/硫-聚苯胺循环 1 次和 300 次的交流阻抗图。阻抗谱由高频区和中频区的 2 个半圆组成, 高频区的半圆对应电极的接触电阻^[22], 中频区的半圆对应电荷转移电阻^[23]。循环 300 次后, 电极的接触电阻略有减小, 这是因为循环过程中电极材料逐渐被电解液润湿, 电极材料活化完全, 使得接触电阻减小; 而电极的电荷转移电阻增大, 这是因为在循环过程中, 电极材料的表面逐渐生成了不溶于电解液的绝缘放电产物 Li_2S 和 Li_2S_2 , 导致电荷转移阻抗增大。

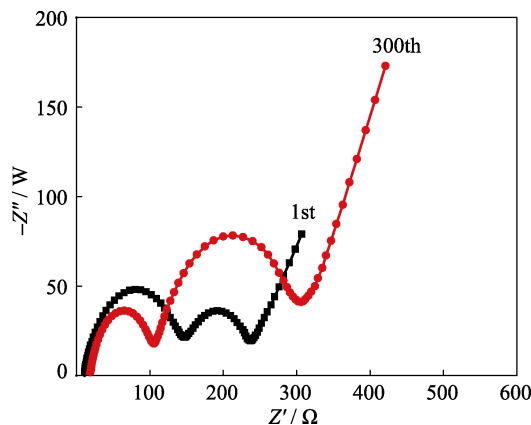


图 8 蛋白石页岩/硫-聚苯胺的交流阻抗图
Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy of opal shale/S-PANI after the first cycle and 300th cycle at 0.5C rate

3 结论

以蛋白石页岩为载硫体, 制备出具有包覆结构的蛋白石页岩/硫-聚苯胺复合材料。实验结果表明: 包覆聚苯胺后的蛋白石页岩/硫复合材料具有优异的电化学性能, 其放电比容量较高, 倍率性能较好, 库伦效率保持在 95% 以上。在 0.5C 倍率下, 蛋白石页岩/硫-聚苯胺经过活化之后, 放电比容量可达 1164.93 mAh/g, 循环 300 次后容量保持在 539.30 mAh/g, 远高于蛋白石页岩/硫相对应的放电比容量 823.39 和 373.48 mAh/g。

参考文献:

- [1] HU J J, LI G R, GAO X P. Current status, problems and challenges in lithium-sulfur batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1181–1186.
- [2] YANG Y, ZHENG G Y, CUI Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(7): 3018–3032.
- [3] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, *et al.* Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 2011, **11**(1): 19–29.
- [4] JI X L, NAZAR L F. Advances in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(44): 9821–9826.
- [5] ZHENG J M, GU M, WANG C M, *et al.* Controlled nucleation and growth process of Li₂S₂/Li₂S in lithium-sulfur batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, **160**(11): A1992–A1996.
- [6] SAH Z W, LI W Y, CHA J J, *et al.* Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1331–1336.
- [7] MIKHAYLIK Y V, AKRIDGE J R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**(11): A1969–A1976.
- [8] JI X L, EVERS S, BLACK R, *et al.* Stabilizing lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs. *Nature Communications*, 2011, **2**: 325–331.
- [9] KIM M, KANG S H, MANUEL J, *et al.* Investigation into the role of silica in lithium polysulfide adsorption for lithium sulfur battery. *Materials Research Bulletin*, 2015, **69**: 29–35.
- [10] ZHAO X F, HE C Y, LI X L. A novel adsorbent material opal shale. *North Environment*, 2005, **30**(2): 62–63.
- [11] YANG D F, WEI C D, NING W K, *et al.* Structure and adsorption properties of nenjiang opal shale. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2010, **40**(5): 1061–1065.
- [12] LI X L, ZHAO X F, ZHANG J L. Study on decolorization of new adsorption material opal shale. *North Environment*, 2004, **29**(1): 37–38.
- [13] KIM J H, SEO J, CHOI J, *et al.* Synergistic ultrathin functional polymer-coated carbon nanotube interlayer for high performance lithium-sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(31): 20092–20099.
- [14] SUN Q, HE B, ZHANG X Q, *et al.* Engineering of hollow core-shell interlinked carbon spheres for highly stable lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2015, **9**(8): 8504–8513.
- [15] WU F, CHEN J Z, CHEN R J, *et al.* Sulfur/polythiophene with a core/shell structure: synthesis and electrochemical properties of the cathode for rechargeable lithium batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(13): 6057–6063.
- [16] LI G C, LI G R, YE S H, *et al.* A polyaniline-coated sulfur/carbon composite with an enhanced high-rate capability as a cathode material for lithium/sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**(10): 1238–1245.
- [17] ZHOU W D, YU Y C, CHEN H, *et al.* Yolk-shell structure of polyaniline-coated sulfur for lithium-sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(44): 16736–16743.
- [18] GUSTAFSSON G, CAO Y, TREACY G M, *et al.* Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, 1992, **357**(6378): 477–479.
- [19] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(10): 3169–3183.
- [20] WANG Z D, ZHANG M L, MEI H Y, *et al.* The physical chemistry explanation of the capillary condensation and the circuit of adsorption-desorption. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2002, **23**(3): 233–235.
- [21] LI W Y, ZHENG G Y, YANG Y, *et al.* High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, **110**(18): 7148–7153.
- [22] ATEBAMBA J M, MOSKON J, PEJOVNIK S, *et al.* On the interpretation of measured impedance spectra of insertion cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157**(11): A1218–A1228.
- [23] CHEN J J, JIA X, SHE Q J, *et al.* The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(27): 8062–8066.