

Controllable Synthesis of N-Doped Reduced Graphene Oxide Sponge and Its Application in Li-S Batteries

Huizhen Zhang, Meng Feng, Hongbin Feng

Institute of Materials for Energy and Environment, School of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: fenghongbin09@163.com, zhanghuizhen_n@163.com, fengmeng16@163.com

Received: Apr. 1st, 2019; accepted: Apr. 15th, 2019; published: Apr. 22nd, 2019

Abstract

In this study, N-doped reduced graphene oxide sponges (N-RGOS) with adjustable sizes and various morphologies were successfully fabricated by hydrothermal and pyrolysis methods, using melamine sponge as template for assisted assemble of GO. The N-RGOS@S composites were prepared by loading elemental sulfur on N-RGOS. The samples were characterized by XRD, TG, SEM and XPS. The electrochemical performance of N-RGOS@S as a cathode material for lithium-sulfur batteries was tested. The composites delivered a stable cyclic stability with a specific capacity of 549.8 mAh·g⁻¹ maintained after 100 cycles at 0.1 C. And they also showed an excellent rate capability that can reach 495.5 mAh·g⁻¹ at 2 C. The excellent electrochemical performance is mainly attributed to the three-dimensional graphene network structure and nitrogen doping, which improves the conductivity of the electrode materials and hinders the diffusion of polysulfides during charging and discharging and reduces the shuttle effect.

Keywords

Assisted Assemble, Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide, Lithium-Sulfur Battery, Cathode Materials

氮掺杂石墨烯海绵的可控合成及其在锂硫电池中的应用

张慧珍, 冯梦, 冯红彬

青岛大学材料科学与工程学院, 能源与环境材料研究院, 山东 青岛
Email: fenghongbin09@163.com, zhanghuizhen_n@163.com, fengmeng16@163.com

收稿日期: 2019年4月1日; 录用日期: 2019年4月15日; 发布日期: 2019年4月22日

摘要

本研究采用水热法与热解法相结合的方法, 以三聚氰胺海绵为模板对氧化石墨烯进行辅助组装, 成功制备了形貌与尺寸可调的三维氮掺杂石墨烯海绵, 并通过负载单质硫合成了氮掺杂石墨烯海绵@硫复合材料(N-RGOS@S)。采用XRD, TG, SEM, XPS对样品进行了表征。将N-RGOS@S作为锂硫电池正极材料进行电化学性能测试, 测试结果表明, 所制备的复合材料具有优异的循环稳定性, 在0.1 C的电流密度下, 经过100次循环后, 放电比容量仍具有549.8 mAh·g⁻¹。同时还具有优异的倍率性能, 在电流密度为2 C时, 可逆比容量可达到495.5 mAh·g⁻¹。这种优异的电化学性能主要归功于三维石墨烯的网络结构和氮掺杂提高了电极材料的导电性, 并且可以抑制多硫化物在充放电过程中的扩散, 减少了穿梭效应的发生。

关键词

辅助组装, 氮掺杂石墨烯海绵, 锂硫电池, 正极材料

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 由于便携式电子设备和电动汽车的日益使用, 对高能量密度和长使用寿命的可充电电池的需求日益增加。但是传统的锂离子电池(LIBs)正接近其理论容量极限[1] [2]。在下一代储能系统中, 锂硫电池由于高理论比容量(1675 mAh·g⁻¹)和高比能(2600 Wh·kg⁻¹)而受到广泛的关注。此外, 正极活性物质硫具有原料丰富、无毒、成本低等优点。但是, 硫和硫化锂导电性差, 多硫化物在电解液中容易溶解和扩散, 以及硫的体积变化导致其循环稳定性差等问题阻碍了锂硫电池的发展[3]。目前, 通过添加导电添加剂和强吸附剂制备硫正极复合材料, 是解决这些问题的有效方法[4]。因此各种各样的碳材料作为添加剂已被广泛研究并应用于锂硫电池, 如活性炭[5], 介孔碳[6], 以及碳纳米管[7]和石墨烯[8]等。石墨烯因具有大的表面积, 优异的导电性等优点而被作为硫的载体[9], 但是石墨烯对多硫化物的吸附能力弱, 放电过程中形成的多硫化物仍可轻易扩散出石墨烯结构, 引发“穿梭”问题, 严重破坏电池的循环稳定性。最近, 研究人员发现可以通过制备三维多孔石墨烯负载硫的方式提高电极的导电性, 并抑制硫的损失; 另外还通过对石墨烯进行杂原子掺杂来增加石墨烯的活性位点, 如硼, 氮, 磷等元素的掺杂, 利用化学吸附, 更有效地固定多硫化物从而减少多硫化物的溶解和穿梭效应[10] [11]。

在本研究中, 采用硬模板法来制备三维氮掺杂石墨烯海绵, 如图 1(a)所示, 采用商品化的三聚氰胺海绵作为模板, 首先通过水热过程控制氧化石墨烯在模板中的组装, 然后在氩气中进行高温热解以制备三维氮掺杂石墨烯海绵。如图 1(b)所示, 设计合成了各种不同尺寸和形貌的氮掺杂石墨烯海绵, 通过将它与单质硫复合, 制备了氮掺杂石墨烯海绵@硫复合材料, 然后将这种复合材料作为正极材料, 以锂片为负极构建锂硫电池, 并探究了复合正极材料的电化学循环稳定性和倍率性能。

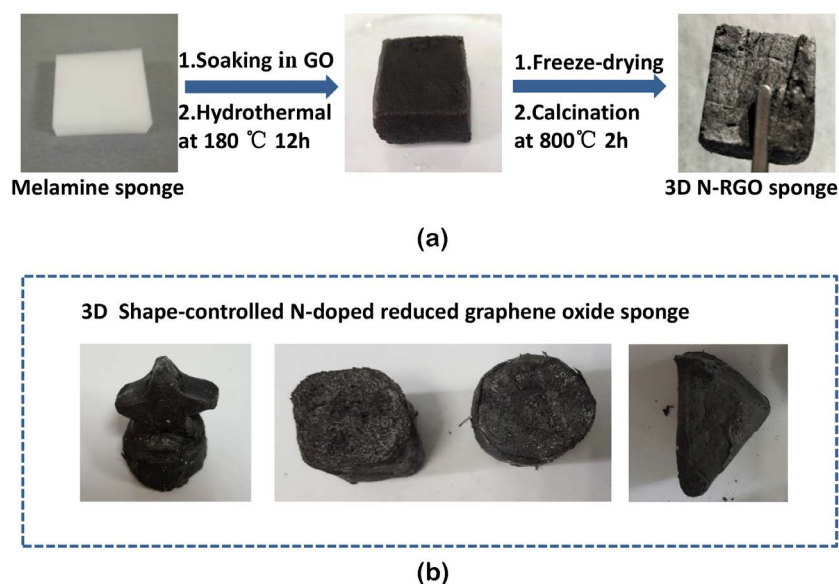


Figure 1. (a) The procedures for synthesis of the nitrogen-doped RGO sponges; (b) Nitrogen-doped RGO sponges with controllable morphology

图 1. (a) 氮掺杂石墨烯海绵合成过程示意图; (b) 各种形貌可控的氮掺杂石墨烯海绵

2. 实验

2.1. 氮掺杂石墨烯海绵@硫(N-RGOS@S)复合正极材料的制备

通过 Hummers 法制备得到氧化石墨烯。将三聚氰胺海绵(MS)切成一定形状, 将它浸泡在 $6 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的 GO 溶液中, 直至吸附饱和。置于水热反应釜中, 在 180°C 下反应 12 h, 产物用去离子水洗涤、冻干。然后, 在氮气保护下, 将冻干的样品在 800°C 的管式炉中煅烧 2 h, 得到的产物即 N-RGOS。最后将 50 mg N-RGOS 与 200 mg 升华硫混合研磨均匀, 在氩气气氛中, 155°C 下活化 10 h, 得到产物 N-RGOS@S。

2.2. 材料的表征

采用场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社 JSM-7800F)对材料微观形貌进行表征。采用 X 射线衍射仪(日本理学 Ultima IV)进行物相分析, 热重分析仪(美国梅特勒-托利多 TGA 2)测定硫的含量。X 射线光电子能谱仪(美国热电 Thermo escalab 250Xi)测定材料表面元素信息。

2.3. 电池测试

将活性电极材料, 炭黑和聚偏氟乙烯以 75:15:10 的质量比, 在 NMP 中研磨均匀, 涂覆铝箔上, 在 60°C 下真空干燥 10 h, 然后制成直径 12 mm 电极片, 作为正极。以锂片作为负极, Celgard2400 作为隔膜, 1M LiTFSI DME:DOL = 1:1 V%, 1% LiNO_3 为电解液, 在氩气填充的手套箱内组装纽扣电池。在新威电池测试仪器上进行循环性能和倍率性能测试, 电压范围 1.7 V~2.8 V。在 CHI660E 电化学工作站进行循环伏安测试, 扫描速率 $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压扫描范围 1.7 V~2.8 V。

3. 结果与讨论

首先通过 SEM 对样品形貌和微观结构进行观察, 图 2(a)是三聚氰胺海绵的 SEM 照片, 可以看到海绵模板具有三维纳米网络结构, 可为石墨烯的组装起到模板的作用。图 2(b)是氮掺杂石墨烯海绵的 SEM

照片。N-RGOS 具有微米大孔隙的互联三维石墨烯网络,说明三维石墨烯结构可在三聚氰胺海绵中组装,海绵的纤维结构在组装过程中可防止石墨烯片层的聚集。如图所示图 2(c), 图 2(d)为不同倍率下 N-RGOS@S 的 SEM 图片,可以看到硫纳米颗粒包裹于三维石墨烯网络中,多孔的石墨烯网络结构为硫的体积变化提供缓冲空间,并且有利于电解液的渗透,加快锂离子的传输速率。

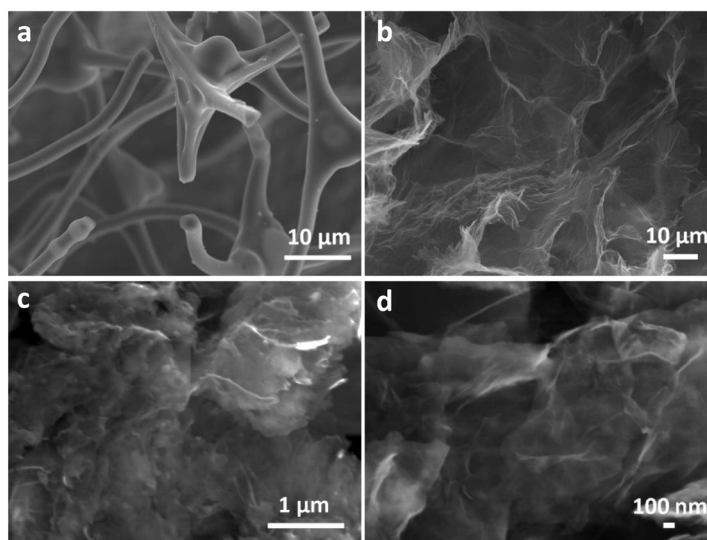


Figure 2. FESEM of (a) MS; (b) N-RGOS; (c), (d) N-RGOS@S
图 2. 场发射扫描电镜图像。(a) 三聚氰胺海绵(MS); (b) 氮掺杂石墨烯海绵(N-RGOS); (c), (d) 氮掺杂石墨烯海绵@硫复合材料(N-RGOS@S)

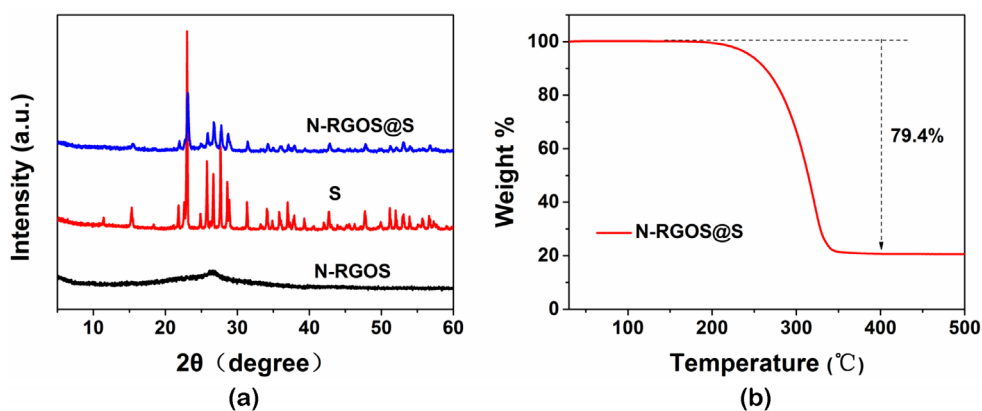


Figure 3. (a) XRD patterns of S, N-RGOS, N-RGOS@S composite; (b) TGA curve of N-RGOS@S composite

图 3. (a) 升华硫, N-RGOS, N-RGOS@S 复合材料的 XRD 图; (b) N-RGOS@S 复合材料的 TGA 曲线

为了确定 N-RGOS@S 复合材料的组成和结构,对其进行 XRD 分析。从图 3(a)可以看出复合材料中硫的峰位置与纯硫的峰位置基本一致,表明硫在负载到 N-RGO 的过程中没有发生晶体结构变化。N-RGOS 和 N-RGOS@S 在 $2\theta = 26^\circ$ 处的宽峰是石墨的(002)晶面的衍射峰,说明氧化石墨烯得到了较好的还原。图 3(b)是 N-RGOS@S 的 TGA 曲线。由图可知, N-RGOS@S 中的硫含量为 79.4 wt%, 与实验中预期载硫的含量 80%大致吻合,表明硫几乎完全负载到氮掺杂石墨烯上。

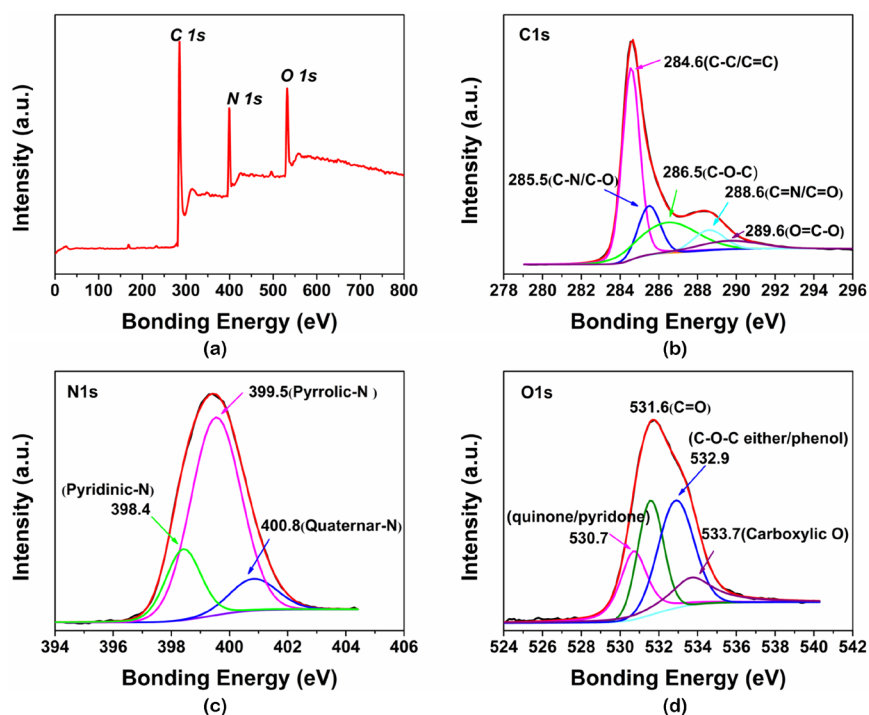


Figure 4. (a) XPS survey spectra of the N-RGOS; (b) C 1s, (c) N 1s and (d) O 1s XPS spectra of the N-RGOS

图 4. N-RGOS 的 XPS 全谱图(a); 以及 C1s (b), N1s (c), O1s (d)的 XPS 谱图分析

我们采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品进行了测试,进一步分析了 N-RGOS 的化学成分。从图 4(a)可以看出样品氮掺杂石墨烯海绵中主要含有碳,氮,氧三种元素;图 4(b)为 C 1s XPS 谱图所示, 284.6 eV、285.5 eV、286.5 eV、286.6 eV 和 289.6 eV 处的四个峰,分别对应 C-C/C=C、C-N/C-O、C-O-C、C=N/C=O 和 O=C-O 这五种碳,分别表示碳-氧和碳-氮的成键情况。图 4(c)为 N 元素的 XPS 谱图,经过拟合可以分为 3 个峰, 399.5 eV 处的强峰对应的是吡咯氮,而位于 398.4 eV 和 400.8 eV 处相对较弱的两个峰对应的是吡啶氮原子和石墨化氮。证明了三聚氰胺海绵在水热和退火的过程中成功对 RGO 进行了氮掺杂。

对 N-RGOS@S 复合材料的电化学性能进行研究。图 5(a)是在电位窗口为 1.7 V~2.8 V,扫描速率为 $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下的循环伏安(CV)曲线。结果表明,充放电过程中分别存在两个阳极氧化峰和两个阴极还原峰,这是由于锂硫电池是可逆反应,且硫与锂的反应是多步进行的。第一步是高电位下硫向多硫化锂的转变,第二步是低电位下多硫化锂向硫化锂(Li_2S)的转变。经过第一次电极活化循环后,阴极峰向高电位的方向移动,阳极峰向低电位的方向移动,说明氮掺杂石墨烯可以改善多硫化物的氧化还原动力学,降低阴极极化。图 5(b)是 N-RGOS@S 在 0.1 C 的电流密度下循环性能,首次放电比容量为 $1023.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充电比容量为 $1020.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率约为 99.7%,经过 100 次循环后,仍具有 $549.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 可逆放电比容量,并且容量趋于稳定,表明其具有较好的循环稳定性。图 5(c)显示了 N-RGOS@S 的倍率性能,在电流密度为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C 时, N-RGOS@S 其平均放电比容量分别为 819.8, 722.7, 629.1, 565.4, $495.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,当电流密度回到 0.1 C 时,放电比容量回升到 $641.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表明 N-RGOS@S 具有优异的倍率性能。这主要是由于氮掺杂提高了石墨烯的导电性,使得复合材料在大倍率下有更多的活性物质参与反应。图 5(d)充放电曲线的总体趋势可以看出,随着电流密度的增大,充放电容量逐渐减小,过电位逐渐增大。但即使在 2 C 的大电流倍率下,充放电平台仍然平坦和稳定,并拥有相对较低的过电位,这说明 N-RGOS@S 电极具有相当大的反应动力学和较小的阻力。

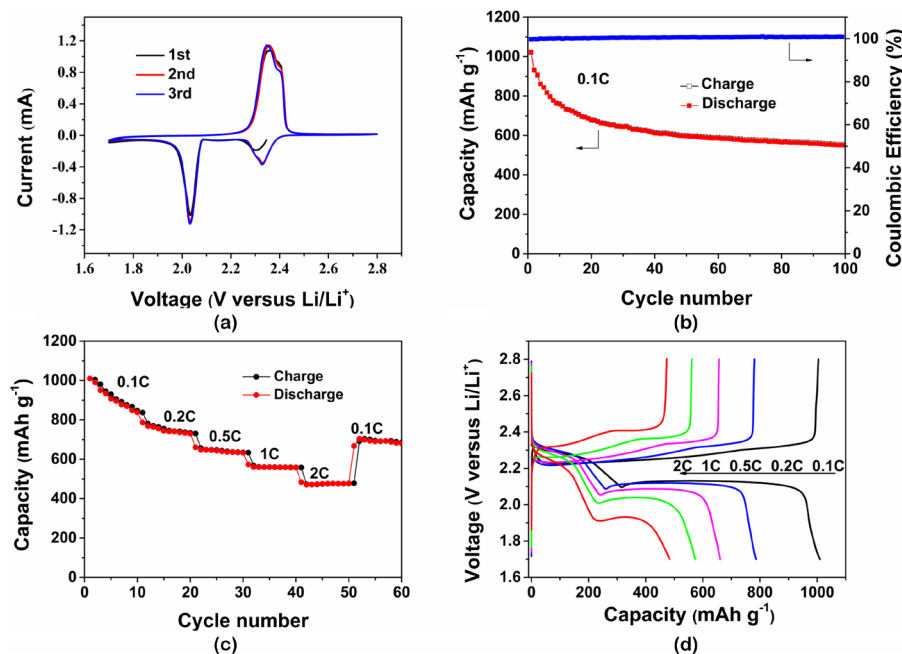


Figure 5. Electrochemical performance of the N-RGOS@S anodes material. (a) Cyclic voltammogram curves; (b) Cycling performance; (c) Rate performance; (d) Charge-discharge curves of N-RGOS@S composite

图 5. N-RGOS@S 正极材料的电化学性能。N-RGOS@S 的正极材料的 (a) 循环伏安曲线; (b) 循环性能; (c) 倍率性能; (d) 充放电曲线

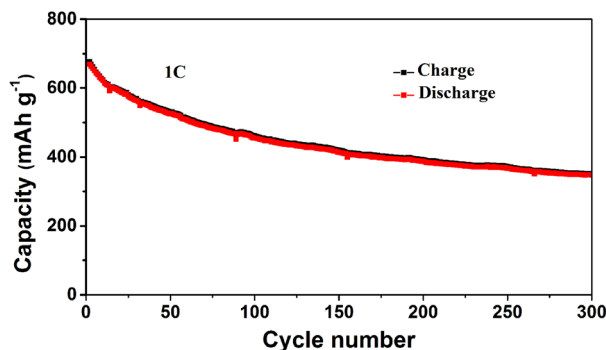


Figure 6. Long-term cycle stability of N-RGOS@S electrodes at 1C rate for 300 cycles

图 6. N-RGOS@S 电极在 1C 倍率下 300 次循环的长循环稳定性

通过将 N-RGOS@S 电极进行 300 次充放电循环测试来对其长循环性能进行评估。如图 6 所示，在 1 C 电流密度下，首次放电容量为 $669 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，经过 300 次循环后，容量为 $347 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，每次循环平均容量衰减 0.16%，表明 N-RGOS@S 电极具有较稳定的循环性能。

4. 结论

采用水热法和热解法结合的方法，以三聚氰胺海绵为模板，成功地制备了尺寸与形貌可调的三维氮掺杂石墨烯海绵，三聚氰胺海绵不仅为石墨烯的组装提供了模板，同时自身分解出的氮元素还实现了对石墨烯的原位氮掺杂。将氮掺杂石墨烯海绵用于高负载硫的锂硫电池，电池表现出优异的循环稳定性和

良好的倍率性能, 在 0.1 C 的电流密度下, 循环 100 次后仍具有 $549.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 在大电流密度 2 C 下仍保持有 $495.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要是因为 N-RGOS@S 的网络结构有效地缓冲负载硫的体积变化产生的应力; 而互连的三维导电网络为电子和离子传输提供了多种途径, 提高了传输速率; 石墨烯的原位氮掺杂有利于捕获多硫化物, 缓解了穿梭问题, 提高了循环稳定性。

致 谢

本项目感谢国家自然科学基金(40215020149)的资助; 感谢青岛大学能源与环境材料研究院对本项目的大力支持; 感谢导师在学术和生活方面的指导, 在学习和实验过程中耐心地帮我解决了很多问题, 才能顺利地各种工作。同时, 感谢师兄、师姐和同学们的帮助。

参考文献

- [1] Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. and Yushin, G. (2015) Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today*, **18**, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [2] Scrosati, B. and Garche, J. (2010) Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources*, **195**, 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- [3] Lu, S., Cheng, Y., Wu, X. and Liu, J. (2013) Significantly Improved Long-Cycle Stability in High-Rate Li-S Batteries Enabled by Coaxial Graphene Wrapping over Sulfur-Coated Carbon Nanofibers. *Nano Letters*, **13**, 2485-2489. <https://doi.org/10.1021/nl400543y>
- [4] Yu, X.G., Xie, J.Y., Yang, J., Huang, H.J., Wang, K. and Wen, Z.S. (2014) Lithium Storage in Conductive Sulfur-Containing Polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **573**, 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.07.004>
- [5] Wang, J.L., Yang, J., Xie, J.Y., Xu, N.X. and Li, Y. (2002) Sulfur-Carbon Nano-Composite as Cathode for Rechargeable Lithium Battery Based on Gel Electrolyte. *Electrochemistry Communications*, **4**, 499-502. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00358-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00358-2)
- [6] Ji, X., Lee, K.T. and Nazar, L.F. (2009) A Highly Ordered Nanostructured Carbon-Sulphur Cathode for Lithium-Sulphur Batteries. *Nature Materials*, **8**, 500-506. <https://doi.org/10.1038/nmat2460>
- [7] Zheng, W., Liu, Y.W., Hu, X.G. and Zhang, C.F. (2006) Novel Nanosized Adsorbing Sulfur Composite Cathode Materials for the Advanced Secondary Lithium Batteries. *Electrochimica Acta*, **51**, 1330-1335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.021>
- [8] Zhang, Y., Duan, X., Wang, J., Wang, C., Wang, J., Wang, J. and Wang, J. (2018) Natural Graphene Microsheets/Sulfur as Li-S Battery Cathode towards >99% Coulombic Efficiency of Long Cycles. *Journal of Power Sources*, **376**, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.061>
- [9] Wang, J.-Z., Lu, L., Choucair, M., Stride, J.A., Xu, X. and Liu, H.-K. (2011) Sulfur-Graphene Composite for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **196**, 7030-7034. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.106>
- [10] Cai, J., Wu, C., Zhu, Y., Zhang, K. and Shen, P.K. (2017) Sulfur Impregnated N, P Co-Doped Hierarchical Porous Carbon as Cathode for High Performance Li-S Batteries. *Journal of Power Sources*, **341**, 165-174. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.008>
- [11] Yang, C.P., Yin, Y.X., Ye, H., Jiang, K.C., Zhang, J. and Guo, Y.G. (2014) Insight into the Effect of Boron Doping on Sulfur/Carbon Cathode in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 8789-8795. <https://doi.org/10.1021/am501627f>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org