[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201603301

www.whxb.pku.edu.cn

石墨烯泡沫/还原氧化石墨烯气凝胶杂化嵌套网络材料 用于高性能锂硫电池

杨全红

(天津大学化工学院, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

随着能源消耗和需求的不断增长, 可开发利用的石油资源日益枯竭, 解决能源消耗和随之而来的环境污染的冲突已经成为一个全球化的问题, 因此对洁净能源太阳能和风能的开发利用迫在眉睫, 而利用这些能源需要安全、低成本、高能量密度和长寿命的电化学储能器件来实现。目前锂离子电池的实验室比能量虽已达到 $250 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但受正极材料比容量进一步提高的限制, 其比能量很难再有大的提高, 而且通过提高充电电压来增加比能量的途径将加剧安全问题, 因而发展新的电化学储能体系势在必行。

在新的电化学储能体系中, 以金属锂为负极、单质硫为正极的锂硫电池的理论比能量可达 $2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远高于现阶段所使用的锂离子二次电池。此外, 单质硫廉价、环境友好的特点又使该体系极具商业价值¹。然而, 目前研究者大多为了追求高的放电比容量和长的循环寿命, 而忽视了电池正极极片上硫的负载量问题。这一问题被称为“双低”问题, 即极片的低硫含量和低载硫量, 如极片的载硫量普遍小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (更多报道的是小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 硫含量普遍小于 $70\%(w)$ ²。通过数据换算³, 对应的正极极片的面积比容量约为 $0.4\text{--}2 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而通常已经商业化的锂离子电池的面积比容量约为 $4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。因此, “双低”问题导致目前锂硫电池的实际能量密度要低于现有的锂离子电池⁴。

最近, 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室任文才、成会明研究组提出将高导电的石墨烯泡沫与具有富含氧官能团的还原氧化石墨烯气凝胶相结合的思路, 结合化学气相沉积和气凝胶制备方法, 制备出一种三维石墨烯杂化嵌套多级网络结构材料⁵。该材料集成了石墨烯及其三维网络的高导电性、多孔材料的高孔隙

率和高比表面积, 以及还原氧化石墨烯丰富的含氧官能团等结构性能优势, 解决了现有三维多孔石墨烯材料不能兼具高导电性及丰富官能团的问题, 在电化学储能领域表现出良好应用前景。

例如, 他们将该材料作为锂硫电池正极集流体, 利用其多孔结构和大的表面积很好解决了锂硫电池面临的“双低”问题, 同时实现了高达 $14.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的载硫量和 $89.4\%(w)$ 的硫含量。此外, 其多孔结构还能有效地缓解硫颗粒的体积膨胀, 高导电网络有利于离子和电子的快速传导, 还原氧化石墨烯表面残留的含氧官能团可以为电极提供高活性的位点来固定硫颗粒, 抑制多硫化物的溶解和穿梭, 因此在实现高容量的同时还可有效提高锂硫电池的倍率和循环性能。例如, 以 $9.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的载硫量和 $83.0\%(w)$ 的硫含量的石墨烯杂化嵌套网络结构作为正极的锂硫电池在 $0.2C$ 倍率下表现出高达 $10.3 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积容量, 高于商用锂离子电池的两倍之多, 并且具有很好的循环性能, 甚至优于报道的低载硫量和低硫含量的锂硫电池的循环性能。利用该三维石墨烯杂化嵌套多级网络结构材料易于放大的特点, 他们还组装了正极面积可达 10 cm^2 的大尺寸软包锂硫全电池, 其比容量与扣式电池相当, 表现出良好的实用化前景。

由于高导电、多孔、富含官能团的综合结构性能优势, 这种石墨烯泡沫/还原氧化石墨烯气凝胶杂化嵌套多级网络结构材料还可在锂离子电池、超级电容器等其他电化学储能器件以及催化、传感等领域获得重要应用。

References

- (1) Yang, Y.; McDowell, M. T.; Jackson, A.; Cha, J. J.; Hong, S. S.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1486. doi: 10.1021/nl100504q
- (2) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500.

- doi: 10.1038/nmat2460
- (3) Miao, L.; Wang, W.; Yuan, K.; Yang, Y.; Wang, A. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 13231. doi: 10.1039/C4CC03410D
- (4) Kim, J. S.; Hwang, T. H.; Kim, B. G.; Min, J.; Choi, J. W. *Adv. Mater.* **2014**, 24, 5359. doi: 10.1002/adfm.201400935
- (5) Hu, G.; Xu, C.; Sun, Z.; Wang, S.; Cheng, H. M.; Li, F.; Ren, W. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 1603. doi: 10.1002/adma.v28.8