

文章编号: 1000-5862(2016)03-0225-06

二氧化钛-聚萘/硫正电极的制备及其电化学性能

熊云奎

(江西师范大学江西省精细化工重点实验室 江西 南昌 330027)

摘要:以3,4,9,10-二萘嵌苯(PTCDA)为原料成功合成聚萘(PPN),然后利用硫代硫酸钠为硫源,通过化学还原法制备聚萘/硫(PPN/S)复合材料,接着在PPN/S外表面包覆一层二氧化钛(TiO_2),最后制备出二氧化钛-聚萘/硫(TiO_2 -PPN/S)复合材料.采用扫描电镜、X-射线衍射和热重分析对复合材料 TiO_2 -PPN/S进行表征;采用充放电测试系统和电化学工作站对 TiO_2 -PPN/S电极的电化学性能进行测试.结果表明:PPN/S复合材料表面被 TiO_2 成功包覆,制得一种新型 TiO_2 -PPN/S复合材料; TiO_2 -PPN/S电极具有良好的循环稳定性,在电流密度为 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,首次放电容量达到 $1\,334.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,循环150次后,放电容量仍保持在 $691.4 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$;与含硫量相当的PPN/S电极相比, TiO_2 -PPN/S电极具有更佳的电化学性能.

关键词:3,4,9,10-二萘嵌苯;聚萘;复合材料;二氧化钛-PPN/S;正极材料

中图分类号:O 646 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.03.02

0 引言

利用硫作为电池的正极,其材料理论比容量和电池理论比能量较高,分别达到 $1\,672 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2\,600 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$,且单质硫储量丰富,具有低毒性、易获取、价格低廉等特点^[1].因此,锂硫电池有望成为新一代高能电池体系,并迅速成为一个研究热点.经对硫电极进行研究,研究人员发现硫电极存在以下不足:1)单质硫是离子和电子的绝缘体,室温电导率只有 $5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[2].2)硫在电化学过程中会产生多硫化锂,多硫化锂易溶于电解液中,从而产生“穿梭效应”,致使活性物质的利用率降低,电池容量、寿命受到严重影响^[3].3)硫电极在充放电过程中体积变化较大,易造成硫电极结构不稳定^[4].4)硫在电化学反应过程中,最终生成的还原产物为 Li_2S ,生成的 Li_2S 会覆在电极表面,而 Li_2S 的导电性差,在一定程度上阻碍了电子、离子的传输.为了缓解上述问题,研究人员采取从正极、电解液和负极3方面来改进.对正极(硫电极)的改进,目前主要是通过物理吸附的方法,即用二氧化钛^[5]、五氧化二钒、氧化镧^[6]、纳米碳纤维(CNF)^[7]、介孔碳^[8-9]、多壁碳纳米管(MWC-

NTs)^[10]、聚苯胺(PAn)^[11]、聚吡咯(PPy)^[12]和聚噻吩(PTh)^[13]等对单质硫进行包覆.通过这种包覆可以在一定程度上减缓多硫化锂的溶解,并明显增强硫电极的导电性.本课题组曾尝试过用聚萘(PPN)来作为锂离子电池正极^[14]及用聚萘来改善硫电极^[15],并取得了一些进展.但同时发现,在电极充放电多次后,多硫化锂还是会溶于电解液中,因为聚萘的层间隙边缘是敞开的.近年来,已有不少研究人员报道用2种材料同时改善硫电极的文献^[16-18],且收效显著.如果在PPN/S电极外表面再加一层 TiO_2 来增加一道屏障,不但能进一步地减缓多硫化锂的溶解,增加电池的循环寿命,且与PPN/S复合材料相比, TiO_2 -PPN/S复合材料的载硫量还存在加大的空间.因为前期的PPN/S复合材料是让硫进入到聚萘的层隙中去,而不允许硫覆在聚萘的外表面.本实验是让聚萘的层间隙内和外表面都覆硫,形成一种新型结构的PPN/S复合材料,然后再用多孔的 TiO_2 对该PPN/S复合材料表面进行包覆,最终形成 TiO_2 -PPN/S复合材料.

本文以硫代硫酸钠为硫源,通过化学还原法在PPN内、外表面覆硫,制备出PPN/S材料,然后参照文献[19]报道的方法,在PPN/S外表面包覆一层 TiO_2 ,即用导电聚合物(PPN)和金属氧化物(TiO_2)2种材料同时来改善硫电极,从而制备出一种新型

收稿日期:2016-02-31

基金项目:国家科技支撑(2012BAE07B00)和江西师范大学青年成长基金([2013]12号)资助项目.

作者简介:熊云奎(1978-),男,江西南昌人,助理研究员,主要从事锂硫电池正极材料方面的研究.

的 TiO_2 -PPN/S 复合材料, 并以其作为电池正极, 研究该新型复合材料的电化学性能.

1 试验

1.1 制备各种含硫量的 PPN/S 复合材料

以 3,4,9,10-二萘嵌苯四甲酸二酐(简称 PTC-DA, Acros 公司, 纯度为 98%) 为原料, 在高纯 Ar 的气氛中, 经 630 $^{\circ}\text{C}$ 的高温煅烧, 成功制备出聚萘. 把 10.28 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 天津市福晨化学试剂厂, 纯度 $\geq 99\%$) 溶于 100 mL 水中, 接着把 1 g 聚萘分散到硫代硫酸钠水溶液中, 搅拌 1 h, 然后超声 6 h, 再搅拌 1 h, 向该混合液中慢慢滴加 8 mL 盐酸(西陇化工股份有限公司, 质量分数 36% ~ 38%), 滴加完毕后再搅拌 4 h, 过滤, 用去离子水洗, 乙醇(天津市大茂化学试剂厂, 质量分数 $\geq 99.7\%$) 干燥得到 2.325 g PPN/S 复合材料, 即得到含硫量为 57% 的 PPN/S 复合材料.

制备其它含硫量的 PPN/S 实验步骤同上, 只是适当地改变硫代硫酸钠与盐酸的量.

1.2 二氧化钛-PPN/S 复合材料的制备

称取 0.6 g 含硫质量分数为 68% 的 PPN/S 复合材料分散于 50 mL 蒸馏水和 200 mL 异丙醇(天津市永大化学试剂有限公司, 质量分数 $\geq 99.7\%$) 中, 接着在此混合液中加入 4 mL 氨水(天津市永大化学试剂有限公司, 质量分数为 25%), 然后隔 0.5 h 加入 0.5 mL 双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯(Alfa Aesar, 质量分数为 75%), 共加入 2 次, 总计加入 1 mL 双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯, 加完双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯后, 再让此反应液在常温条件下反应 4 h, 过滤, 异丙醇、去离子水洗, 干燥得到 0.79 g 二氧化钛-PPN/S(TiO_2 -PPN/S) 复合

材料.

1.3 材料表征

采用 Dmax-2400 X-射线衍射仪(Rigaku, 日本)测试样品的物相, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 为辐射源. 利用 S-3400N 扫描电子显微镜(HITACHI, 日本)和 2100F 透射电子显微镜(JEOL, 日本)来观察样品微观形貌. 采用德国 PE 公司生产的 Diamond TG/DTA 热重/差热综合热分析仪进行热重分析(TGA).

1.4 电池的组装和电化学性能测试

将 PPN/S、 TiO_2 -PPN/S 复合材料分别与碳黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 7:2:1 放入研钵, 并加入 *N*-甲基吡咯烷酮作溶剂, 研磨均匀, 然后把浆体涂覆于铝箔上. 在 65 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h, 经压实后裁成 11 mm 的电极片. 在充满氩气的手套箱(威格, 苏州)中, 以 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂(LiTFSI)/乙二醇二甲醚(DME) + 1,3-二氧戊环(DOL) (体积比 1:1) 为电解液、Celgrad2300 为隔膜、锂片为负极, 及上述裁成圆形电极片为正极, 组装成 2025 型扣式电池. 在室温下, 通过 Land 电池测试系统(武汉, 蓝电)对电池进行恒流充放电测试, 充放电区间为 1.0 ~ 3.0 V, 电流密度为 $400\ \text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. 使用 CHI660 电化学工作站(上海, 华晟)进行循环伏安测试. 循环伏安电压扫描范围为 1.0 ~ 3.0 V, 扫描速度为 $0.1\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 材料的 X-衍射分析

图 1 中的 (I) 图是 S、 TiO_2 、PPN 和 PPN/S 的 X-射线衍射谱图, 从该图中可以清晰地看到 S、 TiO_2

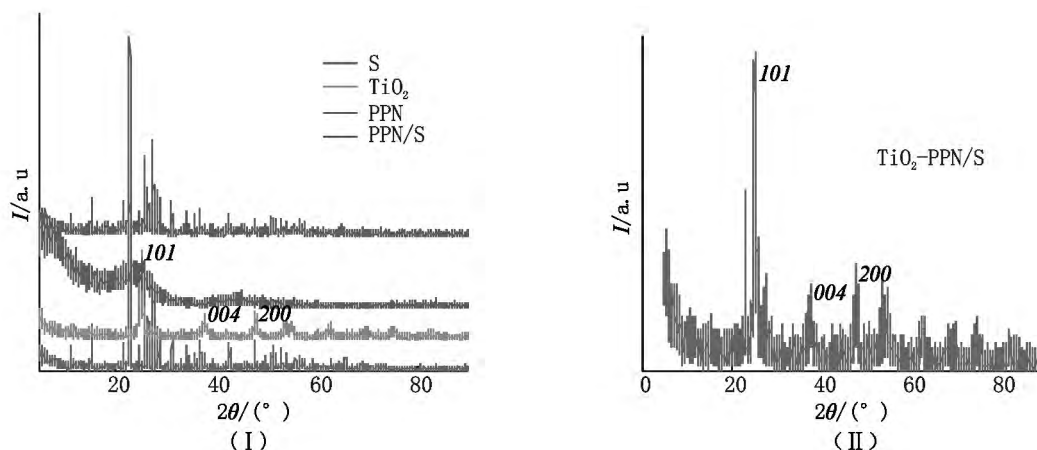


图1 S、 TiO_2 、PPN 和 PPN/S 的 X-射线衍射谱图 (I), TiO_2 -PPN/S 的 X-射线衍射谱图 (II)

和 PPN 都有自己的特征峰,在 $2\theta = 25.4^\circ$ 、 37.8° 、 47.6° 时, TiO_2 分别出现了 (101)、(004)、(200) 晶面,这是锐钛矿型的典型特征. 在 PPN/S 复合材料中却只能看到单质 S 的峰,这是因为单质 S 本身的特征峰较为明显,且 PPN 外表面覆有单质 S. 图 1 中的 (II) 图是 TiO_2 -PPN/S 的 X-射线衍射谱图,从该图中可以明显地看到锐钛矿相的 TiO_2 的特征峰,而覆在聚萘外表面的单质硫的特征峰却没看见,推断 PPN/S 复合材料的表面已被 TiO_2 成功包覆.

2.2 TiO_2 -PPN/S 和 PPN/S 复合材料的热重分析

图 2 是 TiO_2 -PPN/S、PPN/S 复合材料的热失重谱图,从图 2 可以看到 TiO_2 -PPN/S 和 PPN/S 2 种材料在 200°C 左右时,质量开始出现明显的变化,在 320°C 左右质量保持不变,说明 2 种材料中的单质 S 在 $200 \sim 320^\circ\text{C}$ 时,全部被蒸发掉了. 因为在这 2 种材料中 $200 \sim 320^\circ\text{C}$, PPN 和 TiO_2 的质量是不会变的,只有 S 的质量会发生变化,所以根据热失重曲线,可以计算出 2 种材料的 S 含量. 即 TiO_2 -PPN/S 和 PPN/S 2 种材料中 S 含量分别为 56.84% 和 51.93%, 2 种材料的 S 含量相当.

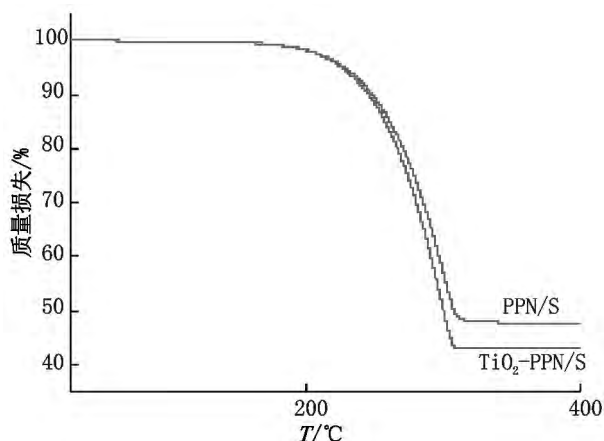


图 2 TiO_2 -PPN/S、PPN/S 复合材料的热失重谱图

2.3 材料的扫描电镜分析

图 3(a) 是 TiO_2 的 SEM 图(放大 20 000 倍),从图 3(a) 可明显地看到 TiO_2 是一些颗粒状的物体,图 3(b) 是 PPN/S 的 SEM 图(放大 20 000 倍),从图 3(b) 可以清楚地看到柱状物的 PPN,在 PPN 的外表面有部分的 S 覆在上面,结合上面 PPN/S 的热失重图,可判断大多数的 S 仍储存在 PPN 的层间隙里. 图 3(c) 是 TiO_2 -PPN/S 复合材料的 SEM 图(放大 300 倍),图 3(d) 也是 TiO_2 -PPN/S 复合材料的 SEM 图(放大 5 000 倍),从图 3(c) 和图 3(d) 可明显地看到 TiO_2 已把 PPN/S 复合材料包裹得严严实实.

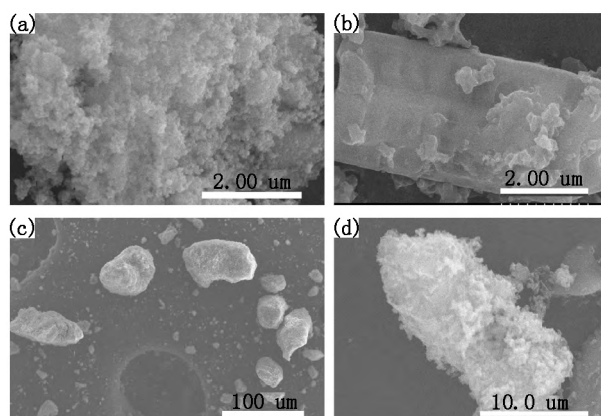


图 3 TiO_2 的 SEM 图(a), PPN/S 的 SEM 图(b), TiO_2 -PPN/S 的 SEM 图(c) 和图(d)

2.4 TiO_2 -PPN/S 电极和 PPN/S 电极的电化学性能研究

图 4 是 PPN/S 电极在电流密度 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下的充放电曲线图,图中包括第 1、2、50、100 和 150 次的充放电曲线,可以看到该电极的首次充放电容量为 $1225.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1216.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 2 次充放电容量为 $1204.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1160.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 50 次充放电容量为 $892.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $683.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 100 次的充放电容量为 $688.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $512.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 150 次的充放电容量为 $519 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $386.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. 在图中还可以看出 PPN/S 电极的放电平台为 2.30 V 和 2.05 V ,充电平台为 2.40 V .

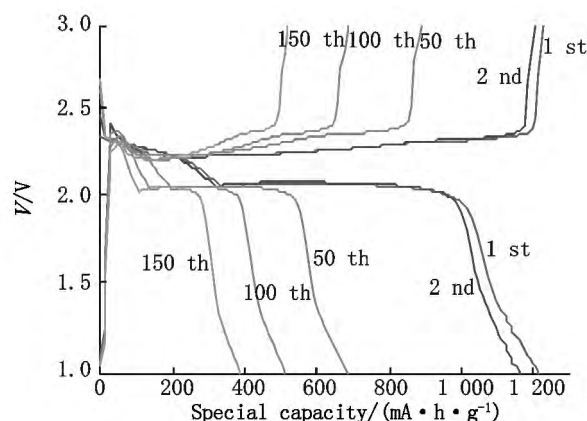


图 4 PPN/S 电极的第 1 次、第 2 次、第 50 次、第 100 次和第 150 次的充放电曲线图

图 5 是 TiO_2 -PPN/S 电极在电流密度为 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下所得的充放电曲线图. 图中包括第 1、2、50、100 和 150 次的充放电曲线,从该图可以看到 TiO_2 -PPN/S 电极首次充放电容量为 $1170.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1334.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 2 次充放电容量为 $1152.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1163.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 50

次充放电容量为 $935.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $834.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 100 次充放电容量为 $761.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $725.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 150 次充放电容量为 $705.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $691.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. 从图中可明确的看出充放电平台, 充电平台为 1.85 V 和 2.42 V , 放电平台为 1.75 V 和 2.07 V . 这就表明 PPN/S 复合材料表面包覆 TiO_2 后, 电化学反应发生了一定的变化, 致使 TiO_2 -PPN/S 电极与 PPN/S 电极的充放电平台有明显的不同.

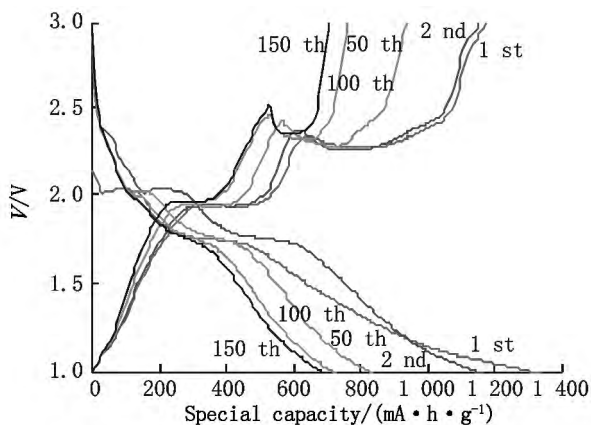


图5 TiO_2 -PPN/S 电极的第 1 次、第 2 次、第 50 次, 第 100 次和第 150 次的充放电曲线图

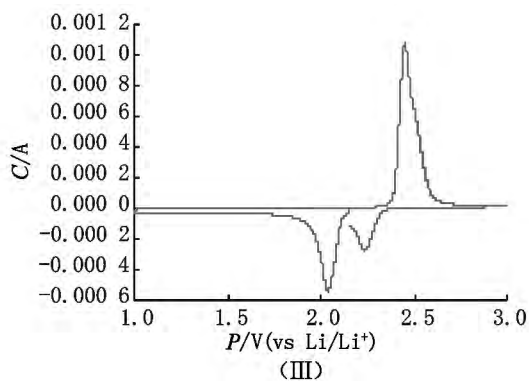


图 6 是 TiO_2 -PPN/S 和 PPN/S 2 种材料在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下的循环伏安曲线, 扫描范围为 $1.0 \sim 3.0 \text{ V}$. 在图 6 中, 图(III) 是 PPN/S 电极的首次循环伏安曲线, 从该图中可以清楚地看到 PPN/S 电极有 2 个还原峰和 1 个氧化峰, 还原峰的位置为 2.04 V 和 2.23 V , 氧化峰的位置为 2.45 V . 其中 2.23 V 左右的还原峰对应的是硫单质转换为长链多硫化锂 ($\text{Li}_x\text{S}_n, 4 \leq n < 8$) 的过程, 2.04 V 处对应的是长链多硫化锂进一步还原为短链多硫化锂 ($\text{Li}_x\text{S}_n, n < 4$) 和硫化锂 (Li_2S) 的过程^[20-21]. 在 2.45 V 出现尖锐的氧化峰, 对应的是 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 氧化生成 Li_2S_8 的过程^[21-22]. 图(IV) 是 TiO_2 -PPN/S 电极的首次循环伏安曲线, TiO_2 -PPN/S 电极的循环伏安曲线中同样有 2 个还原峰和一个氧化峰, 2 个还原峰的位置出现在 2.07 V 、 2.31 V , 另 1 个氧化峰的位置出现在 2.42 V . 从峰的基本特征来看, 应该是活性物质硫产生的氧化还原峰, 但峰出现的位置及峰高都与 PPN/S 电极有一定的区别. 从峰的强度来看, TiO_2 -PPN/S 电极明显要强, 这说明 TiO_2 -PPN/S 电极发生的电化学反应更强烈或更充分. 通过图 6 中的 2 个图可知, PPN/S 复合材料表面覆一层 TiO_2 之后, 电化学反应发生了一定的变化, 这种变化同样

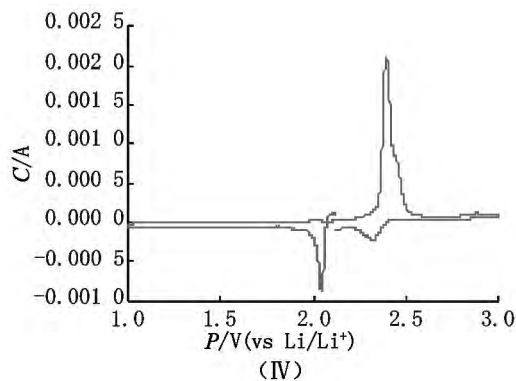


图 6 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, PPN/S 电极的循环伏安曲线(III), 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, TiO_2 -PPN/S 电极的循环伏安曲线(IV)

在 2 种材料的充放电曲线中也显现出来了. 为什么会出现这种变化, 这有待进一步研究.

图 7 是 TiO_2 -PPN/S 电极和 PPN/S 电极前 150 次的充放电容量曲线. 从图 7 可知, 在充放电容量方面, TiO_2 -PPN/S 电极比 PPN/S 电极有明显的优势. 不难看出, TiO_2 -PPN/S 电极前 150 次的充放电过程中, 库仑效率显然要高于 PPN/S 电极. 因此, 经 2 种材料电极前 150 次的充放电循环的对比, 表明 TiO_2 -PPN/S 电极比 PPN/S 电极有更好的循环稳定性. 这

主要是包覆在 PPN/S 复合材料外层的 TiO_2 对多硫化锂溶解有一定的减缓作用. 据崔毅等^[19] 报道, 此 TiO_2 层中有微孔, 即使有少部分多硫化锂溶解流出, 也可能被 TiO_2 层的微孔吸附. 另外, PPN 与 TiO_2 本身都有一定的弹性, 这对硫电极结构稳定性非常有利. 除此之外, 从图 7 还可以看到, 随着充放电次数的增加, TiO_2 -PPN/S 电极充放电曲线越来越靠近, 即 TiO_2 -PPN/S 电极的库仑效率随着充放电次数的增加, 越来越高.

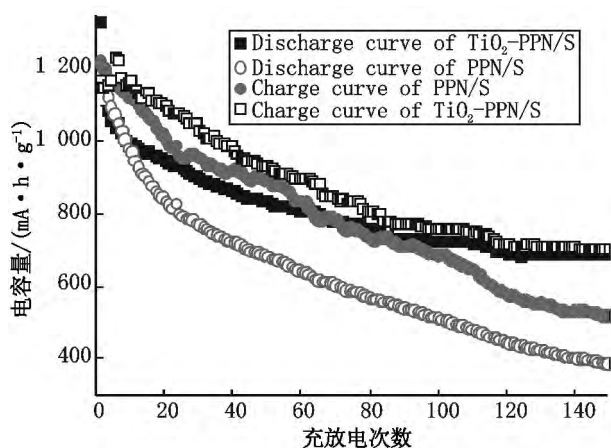


图7 TiO_2 -PPN/S 电极和 PPN/S 电极前
150 次的充放电容量曲线

3 结论

以聚萘为载体,通过化学还原法在聚萘内表面覆硫,制备出一种 PPN/S 复合材料,然后在 PPN/S 复合材料外表面包覆一层 TiO_2 ,从而成功制备出一种新型的 TiO_2 -PPN/S 复合材料.以含硫量相当的 PPN/S 和 TiO_2 -PPN/S 复合材料为正极进行研究,得到如下结果:

1) TiO_2 -PPN/S 电极首次放电容量高达 $1\,334.8\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,第 150 次放电容量仍保持在 $691.4\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,表明 TiO_2 -PPN/S 电极有良好的循环稳定性;

2) 与含硫量相当的 PPN/S 电极相比, TiO_2 -PPN/S 电极在电化学性能方面有着明显的优势;

3) 在 TiO_2 -PPN/S 电极中,通过 TiO_2 和 PPN 2 种物质来改进硫电极,在一定程度上缓解了多硫化锂溶解的问题,同时在某种程度上影响硫电极的电化学反应,从而大幅度地提高了硫电极的充放电容量.

4 参考文献

- [1] Yamin H, Peled E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell [J]. Journal of Power Sources, 1983, 9 (3): 281-287.
- [2] Choi Y J, Chung Y D, Baek C Y. Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184 (2): 548-552.
- [3] Yamin J, Peled E. Electrochemistry of an aqueous lithium/sulfur cell [J]. Journal of Power Sources, 1983, 9 (3):

281-287.

- [4] He Xiangming, Ren Jianguo, Li Wang, et al. Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2009, 190 (1): 154-156.
- [5] 马萍, 张宝宏, 巩桂英. $\text{V}_2\text{O}_5(\text{TiO}_2)/\text{S}$ 复合材料作锂电池正极的性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26 (8): 42-45.
- [6] Zheng W, Hu Xiaogang, Zhang C F. Electrochemical properties of rechargeable lithium batteries with sulfur-containing composite cathode materials [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9 (7): A364-A367.
- [7] Choi Y J, Kim K W, Ahn H J. Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 449 (1): 313-316.
- [8] Zhang Shengsheng, Foster Donald, Read Jeffrey. A high energy density lithium/sulfur-oxygen hybrid battery [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (11): 3684-3688.
- [9] Liang Xiao, Wen Zhaoyin, Liu Yu, et al. Highly dispersed sulfur in ordered mesoporous carbon sphere as a composite cathode for rechargeable polymer Li/S battery [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (7): 3655-3658.
- [10] Chen Jiajia, Jia Xin, Shen Qiuji. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (27): 8062-8066.
- [11] Zhang Shichao, Zhang Lan, Wang Weikun, et al. A novel cathode material based on polyaniline used for lithium/sulfur secondary battery [J]. Synthetic Metals, 2010, 160 (17): 2041-2044.
- [12] Liang Xiao, Liu Yu, Wen Zhaoyin, et al. A nano-structured and highly ordered polypyrrole-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (16): 6951-6955.
- [13] Wu Feng, Wu Shengxian, Chen Renjie, et al. Sulfur-polythiophene composite cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13 (4): A29-A31.
- [14] 熊云奎, 廖维林, 涂媛鸿. 石墨状聚萘的合成及其作为锂离子电池正极材料 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39 (5): 474-479.
- [15] Wu Borong, Chen Feibiao, Xiong Yunkui, et al. Stabilization of sulfur cathode with poly-peri-naphthalene for high electrochemical performance [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24 (2): 946-951.
- [16] Li Guochun, Li Guoran, Ye Shihai, et al. A Polyaniline-coated sulfur/carbon composite with an enhanced high-rate capability as a cathode material for lithium/sulfur batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2 (10): 1238-1245.
- [17] Wu Feng, Chen Junzheng, Li Li, et al. Improvement of rate

- and cycle performance by rapid polyaniline coating of a MWCNT/sulfur cathode [J]. *Journal of Physical Chemistry C* 2011 ,115(49) : 24411-24417.
- [18] Wang Jiawei ,Lü Chengcheng ,Zhang Yelong ,et al. Polyphenylene wrapped sulfur/multi-walled carbon nano-tubes via spontaneous grafting of diazonium salt for improved electrochemical pwrformance of lithium-sulfur battery [J]. *Electrochimica Acta* 2015 ,165: 136-141.
- [19] Seh Zhiwei ,Li Weiyang ,Cha Judy J ,et al. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries [J]. *Nature Communications* 2013 ,4(4) : 1331.
- [20] Ryu H S ,Ahn H J ,Kim K W ,et al. Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature [J]. *Journal of Power Sources* 2006 ,153(2) : 360-364.
- [21] Yang Yuan ,Zheng Guangyuan ,Cui Yi. Nanostructured sulfur cathodes [J]. *Chemical Society Reviews* ,2013 ,42(7) : 3018-3032.
- [22] Ji Liwen ,Rao Mumin ,Zheng Haimei ,et al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells [J]. *Journal of the American Chemical Society* , 2011 ,133(46) : 18522-18525.
- [23] Ran Elazari ,Gregory Salitra ,Arnd Garsuch ,et al. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries [J]. *Advanced Materials* 2011 ,23(47) : 5641.

The Preparation and Electrochemical Performance of Titanium Dioxide-Polyperinaphthalene/Sulfur Cathode Material for Lithium-Sulfur Battery

XIONG Yunkui

(Jiangxi Fine Chemical Key Laboratory ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 30027 ,China)

Abstract: Poly-peri-naphthalene has been prepared by 3 ,4 ,9 ,10-perylenetetracarboxylic acid anhydride ,sodium thiosulfate was as sulfur source and poly-peri-naphthalene/sulfur was prepared ,then poly-peri-naphthalene/sulfur was wrapped by titanium dioxide. At last ,TiO₂-PPN/S was synthesized. The TiO₂-PPN/S composite material was characterized by SEM ,XRD and TGA. The electrode of TiO₂-PPN/S was tested by charge and discharge system and electrochemical workstation. The results show TiO₂-PPN/S composite material was successfully synthesized. The electrode of TiO₂-PPN/S has a good cycle property ,the first discharge specific capacity is $1\,334.8\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at $400\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ after 150 cycles ,the discharge special capacity still maintain $691.4\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. To comparative sulfur content of PPN/S electrode ,the electrode TiO₂-PPN/S is better.

Key words: 3 ,4 ,9 ,10-perylenetetracarboxylic acid; poly-peri-naphthalene; composite material; TiO₂-PPN/S; cathode material

(责任编辑: 刘显亮)