



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108417806 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201810226733.5

审查员 户爱敏

(22) 申请日 2018.03.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108417806 A

(43) 申请公布日 2018.08.17

(73) 专利权人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东  
路46号

(72) 发明人 高书燕 田苗 王淼

(74) 专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代

理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

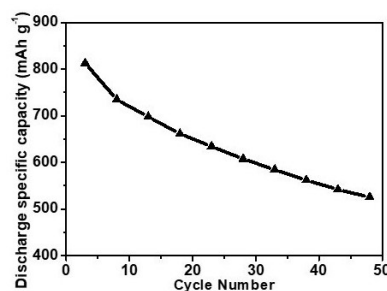
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法,将生物质、氧化镁和碳酸氢钾在玻璃研钵中充分研磨得到物料A;将物料A转移至瓷舟中并将瓷舟平放于管式炉内,通入氮气或氩气使物料A在升温过程中处于氮气或氩气环境中得到物料B;将物料B转移至烧杯内并倒入盐酸溶液浸泡12h,用高纯水进行洗涤直至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱内于40-60℃干燥12h得到囊泡状多孔碳材料即物料C;将物料C与升华硫混合,在空气条件下于120℃混合12h使硫成功掺杂在物料C中,最终制得锂硫电池硫/碳复合正极材料。本发明使用生物质经过处理制得囊泡状多孔碳材料作为载硫基质,在锂硫电池领域较为新颖且具有一定的普适性。



1. 一种锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 将生物质、氧化镁和碳酸氢钾按质量比1:1:3的比例在玻璃研钵中充分研磨10min,使三种物质充分混合均匀得到物料A,其中生物质为法国梧桐树树皮、荠菜或核桃皮;

(2) 将物料A转移至瓷舟中并将瓷舟平放于管式炉内,通入氮气或氩气使物料A在升温过程中处于氮气或氩气环境中,具体升温过程为:由室温经过1h升温至300℃并保持2h,再以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至800℃并保持2h,然后自然降温至室温得到物料B;

(3) 将物料B转移至烧杯内并倒入 $2\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸溶液浸泡12h,用高纯水进行洗涤直至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱内于40-60℃干燥12h得到囊泡状多孔碳材料,该囊泡状多孔碳材料的比表面积为 $1430-1853\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ,孔直径为2.67-3.05nm,孔容为 $1.007-1.394\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ;

(4) 将囊泡状多孔碳材料与升华硫按质量比2:3的比例混合,在空气条件下于120℃混合12h使硫掺杂在囊泡状多孔碳材料中,最终制得锂硫电池硫/碳复合正极材料。

## 一种锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂硫电池技术领域,具体涉及一种锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 如今,人们越来越重视可持续能源的发展,环境友好的可再生能源需要与低成本且安全的储能设备结合,从而更好地满足能源的按需排放,并广泛地适应于实际应用。电池作为能量储存与释放的中介,它的产生与发展推动了储能技术的发展,其中锂离子电池因寿命长、无记忆效应等优势中脱颖而出。然而,锂离子电池较低的能量密度等缺点限制其更好地应用于实际中。由此,锂硫电池作为一种新型的储能电池得到了广大研究者的青睐,目前在电动车、便携式设备等领域都有一定的研究价值。然而,锂硫电池现有的一些局限性使其与商业应用的全面推广仍存在一定的距离。比如,锂硫电池在工作中自身容量衰减速度较快,硫单质作为正极材料具有较低的电导率,中间产物多硫化物产生的“穿梭效应”严重阻碍了其循环稳定性等。针对锂硫电池在研究工作中遇到的瓶颈,目前研究人员提出诸多的解决方案,较为常见的是对锂硫电池正极材料进行优化,通过加入各种基质与硫结合,可以改变正极材料的结构和形貌,从而提高锂硫电池的性能,其中硫/碳复合正极材料成为研究的热点。碳材料本身具有良好的导电性,可以改进单质硫绝缘性的短板;碳材料还具有多孔性,提供更多的活性位点,且更容易实现与硫的掺杂;不同结构的碳材料可以实现不同的硫负载量;同时,碳材料的成本低,尤其是生物质制得的碳材料容易获取,环境友好,工艺简单,成为广大研究者关注的热点。生物质经过一定过程的处理能够生成多孔碳结构的碳材料,其具有优异的稳定性、较大的比表面积和良好的导电性等优势,将其与硫结合作为锂硫电池的复合正极材料能够有效提高锂硫电池的电化学性质。因此,探索一种由生物质制备多孔碳材料的普适性方法更有利于硫/碳复合正极材料的推广与普及。

### 发明内容

[0003] 本发明解决的技术问题是提供了一种环境友好、操作简单且成本低廉的锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法,该方法使用生物质经过处理制得囊泡状多孔碳材料作为载硫基质,在锂硫电池领域较为新颖且具有一定的普适性。

[0004] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种锂硫电池硫/碳复合正极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

[0005] (1)将生物质、氧化镁和碳酸氢钾按质量比1:1:3的比例在玻璃研钵中充分研磨10min,使三种物质充分混合均匀得到物料A,其中生物质为法国梧桐树树皮、芥菜或核桃皮;

[0006] (2)将物料A转移至瓷舟中并将瓷舟平放于管式炉内,通入氮气或氩气使物料A在升温过程中处于氮气或氩气环境中,具体升温过程为:由室温经过1h升温至300℃并保持2h,再以10℃ min<sup>-1</sup>的升温速率升温至800℃并保持2h,然后自然降温至室温得到物料B;

[0007] (3)将物料B转移至烧杯内并倒入 $2\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸溶液浸泡12h,用高纯水进行洗涤直至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱内于 $40-60^{\circ}\text{C}$ 干燥12h得到囊泡状多孔碳材料;

[0008] (4)将囊泡状多孔碳材料与升华硫按质量比2:3的比例混合,在空气条件下于 $120^{\circ}\text{C}$ 混合12h使硫成功掺杂在囊泡状多孔碳材料中,最终制得锂硫电池硫/碳复合正极材料。

[0009] 进一步限定,步骤(3)所制得的囊泡状多孔碳材料的比表面积为 $1430-1853\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,孔直径为 $2.67-3.05\text{nm}$ ,孔容为 $1.007-1.394\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 。

[0010] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:

[0011] 1、本发明中引入碳酸氢钾和氧化镁双模板对碳材料进行活化,碳酸氢钾作为活化剂,因其刻蚀作用而生成的微孔结构增加了碳材料的孔体积和比表面积,因此有更多的活性位点暴露出来,同时所用的氧化镁起到模板作用,加入氧化镁有利于产生更多的介孔结构,进一步增加碳材料的孔体积,二者的结合生成含有多孔的碳材料,促进碳材料与硫的结合,同时增强正极材料的导电性;

[0012] 2、本发明所制得的囊泡状多孔碳材料的比表面积为 $1430-1853\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,孔直径为 $2.67-3.05\text{nm}$ ,孔容为 $1.007-1.394\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ,较大的比表面积对锂离子的扩散起到促进作用,同时对电解液的浸润也有积极作用,而较小的孔直径又很好地抑制了多硫化锂的溶解,因此更多的活性物质得以保留下来,较大的孔容有利于提升碳材料的载硫量,进而有效提升锂硫电池的性能;

[0013] 3、本发明所制得的囊泡状多孔碳结构存在缺陷,有利于硫更好地进入多孔碳材料内部实现碳材料载硫;

[0014] 4、本发明中的生物质法国梧桐树皮、芥菜或核桃皮作为硫掺杂的基底并未应用于锂硫电池领域,这种选择实现固硫效果的同时也兼顾了材料的低成本和无污染的优势;

[0015] 5、本发明所制得的硫/碳复合正极材料运用在锂硫电池中,硫含量达到68%,首次放电比容量为 $885-986\text{mAh g}^{-1}$ ,在电压范围为 $1.8-2.8\text{V}$ 时, $0.2\text{C}$ 倍率下循环充放电50次后,放电比容量为 $476-518\text{mAh g}^{-1}$ ,体现出较好的循环性能。

## 附图说明

[0016] 图1是本发明实施例1制得的囊泡状多孔碳材料的透射电镜图及高分辨率透射电镜图(插图);

[0017] 图2是本发明实施例2制得的囊泡状多孔碳材料的透射电镜图及高分辨率透射电镜图(插图);

[0018] 图3是本发明实施例3制得的囊泡状多孔碳材料的透射电镜图及高分辨率透射电镜图(插图);

[0019] 图4是本发明实施例1制得的囊泡状多孔碳材料的吸脱附曲线及孔径分布图;

[0020] 图5是本发明实施例2制得的囊泡状多孔碳材料的吸脱附曲线及孔径分布图;

[0021] 图6是本发明实施例3制得的囊泡状多孔碳材料的吸脱附曲线及孔径分布图;

[0022] 图7是本发明实施例1制得的囊泡状多孔碳材料用于锂硫电池的循环性能图;

[0023] 图8是本发明实施例2制得的囊泡状多孔碳材料用于锂硫电池的循环性能图;

[0024] 图9是本发明实施例3制得的囊泡状多孔碳材料用于锂硫电池的循环性能图。

### 具体实施方式

[0025] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

#### [0026] 实施例1

[0027] (1)将1g法国梧桐树皮、1g氧化镁和3g碳酸氢钾在玻璃研钵中充分研磨10min,使三种物质充分混合得到物料A1;

[0028] (2)将物料A1转移至瓷舟中并将瓷舟平放于管式炉内,使物料A1在升温过程中处于氮气环境下,其中氮气的流速为 $75\text{mL min}^{-1}$ ,升温过程为:由室温经过1h升温至 $300^{\circ}\text{C}$ 并保持2h,再以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $800^{\circ}\text{C}$ 并保持2h,然后自然降温至室温得到物料B1;

[0029] (3)将物料B1转移至烧杯内并倒入 $2\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸溶液浸泡12h,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中于 $40-60^{\circ}\text{C}$ 干燥12h得到囊泡状多孔碳材料C1;

[0030] (4)将囊泡状多孔碳材料C1与升华硫按质量比2:3的比例混合,在大气条件下于 $150^{\circ}\text{C}$ 混合12h,最终得到锂硫电池硫/碳复合正极材料D1;

[0031] (5)将制得的复合正极材料D1用于锂硫电池的测试中,首次放电比容量为 $986\text{mAh g}^{-1}$ ,在电压范围为1.8-2.8V时,0.2C倍率下循环充放电50次后,放电比容量为 $518\text{mAh g}^{-1}$ ,体现出较好的循环性能。

#### [0032] 实施例2

[0033] (1)将1g芥菜、1g氧化镁和3g碳酸氢钾在玻璃研钵中充分研磨10min,使三种物质充分混合得到物料A2;

[0034] (2)将物料A2转移至瓷舟中并将瓷舟平放于管式炉内,使物料A2在升温过程中处于氮气环境下,其中氮气的流速为 $75\text{mL min}^{-1}$ ,升温过程为:由室温经过1h升温至 $300^{\circ}\text{C}$ 并保持2h,再以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $800^{\circ}\text{C}$ 并保持2h,然后自然降温至室温得到物料B2;

[0035] (3)将物料B2转移至烧杯内并倒入 $2\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸溶液浸泡12h,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中于 $40-60^{\circ}\text{C}$ 干燥12h得到囊泡状多孔碳材料C2;

[0036] (4)将囊泡状多孔碳材料C2与升华硫按质量比2:3的比例混合,在大气条件下于 $150^{\circ}\text{C}$ 混合12h,最终得到锂硫电池硫/碳复合正极材料D2;

[0037] (5)将制得的复合正极材料D2用于锂硫电池的测试中,首次放电比容量为 $925\text{mAh g}^{-1}$ ,在电压范围为1.8-2.8V时,0.2C倍率下循环充放电50次后,放电比容量为 $517\text{mAh g}^{-1}$ ,体现出较好的循环性能。

#### [0038] 实施例3

[0039] (1)将1g核桃皮、1g氧化镁和3g碳酸氢钾在玻璃研钵中充分研磨10min,使三种物质得到充分混合得到物料A3;

[0040] (2)将物料A3转移至瓷舟中并将瓷舟平放于管式炉内,使物料A3在升温过程中处于氮气环境下,其中氮气的流速为 $75\text{mL min}^{-1}$ ,升温过程为:由室温经过1h升温至 $300^{\circ}\text{C}$ 并保持2h,再以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速率升温至 $800^{\circ}\text{C}$ 并保持2h,然后自然降温至室温得到物料B3;

[0041] (3)将物料B3转移至烧杯内并倒入 $2\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸溶液浸泡12h,用高纯水洗涤至滤液呈中性,然后置于鼓风干燥箱中于 $40-60^{\circ}\text{C}$ 干燥12h得到囊泡状多孔碳材料C3;

[0042] (4)将囊泡状多孔碳材料C3与升华硫按质量比2:3的比例混合,在大气条件下于

150℃混合12h,最终得到锂硫电池硫/碳复合正极材料D3;

[0043] (5)将制得的复合正极材料D3用于锂硫电池的测试中,首次放电比容量为885mAh g<sup>-1</sup>,在电压范围为1.8-2.8V时,0.2C倍率下循环充放电50次后,放电比容量为476mAh g<sup>-1</sup>,体现出较好的循环性能。

[0044] 通过高分辨率透射电镜图可以判断出由该方法合成的碳材料内部结构是多孔的且碳材料结构存在缺陷,这有利于硫很好地进入碳材料内部以实现载硫,通过该方法对不同生物质进行活化处理都能够得到这样的结构,由此可以得出该处理方法具有一定的普适性,并且使用该方法制得的复合正极材料用于锂硫电池在测试中均体现了较好的循环性能。

[0045] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

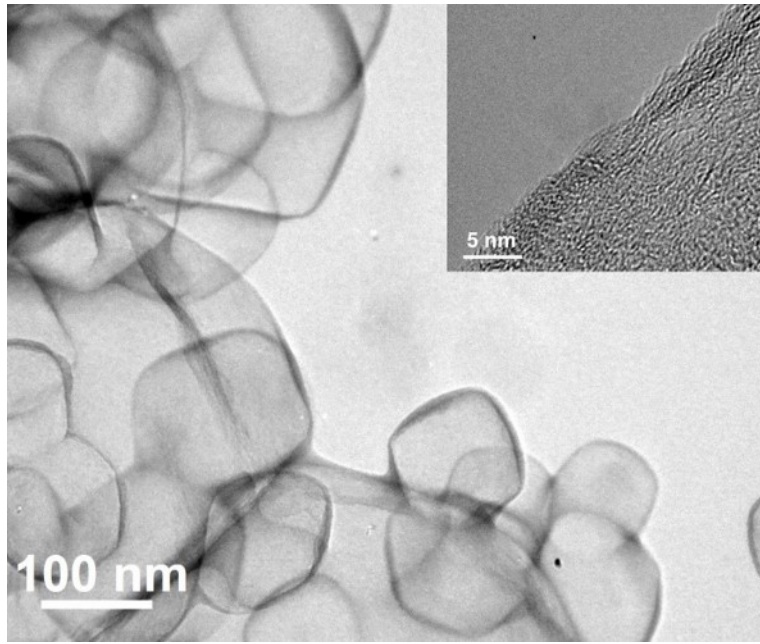


图1

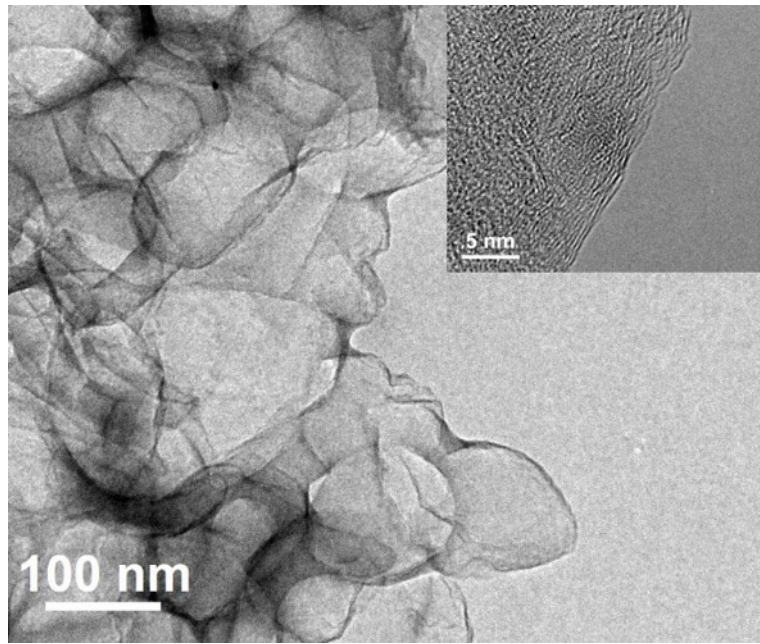


图2

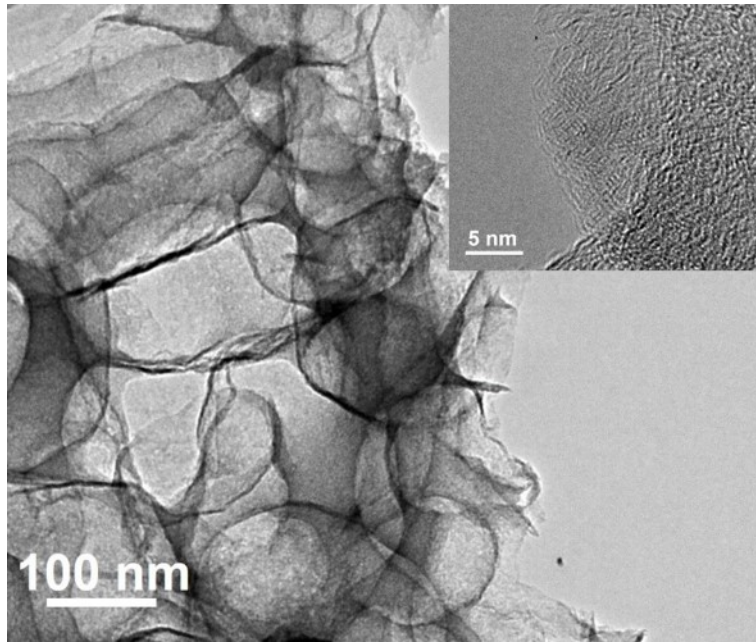


图3

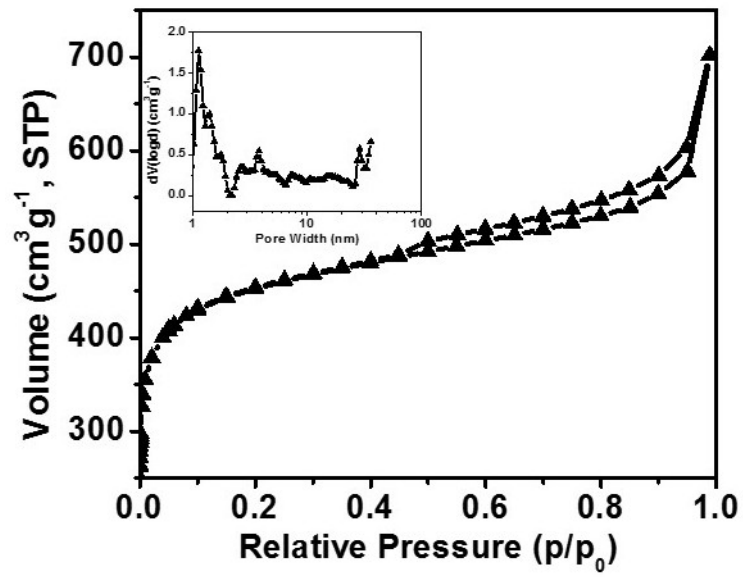


图4



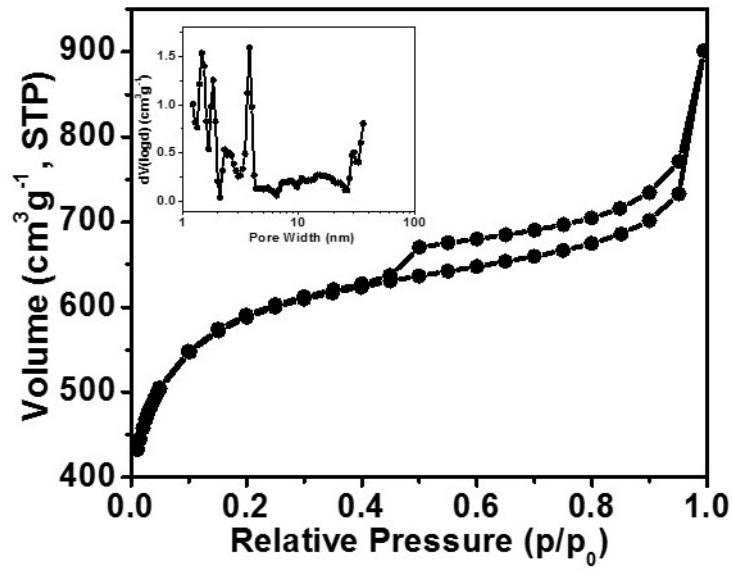


图5

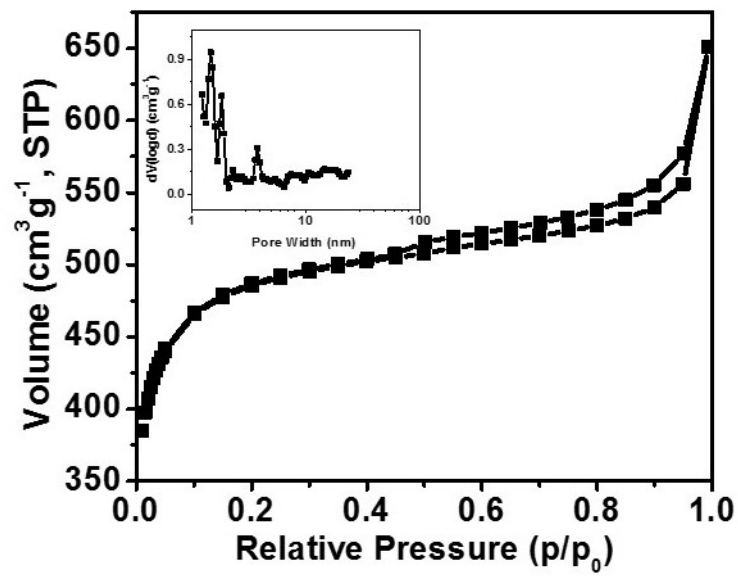


图6

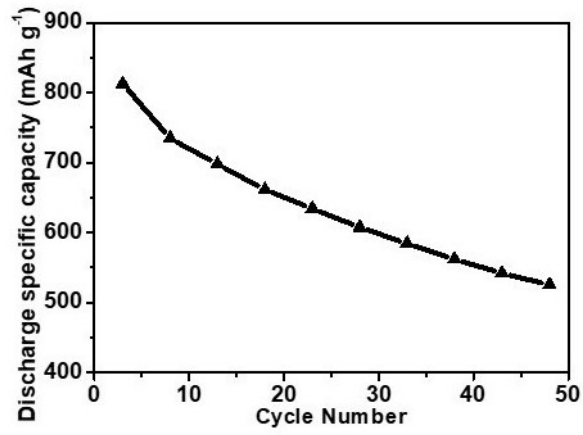


图7

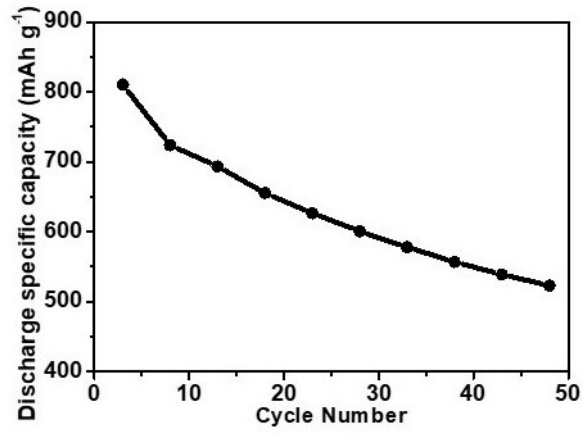


图8

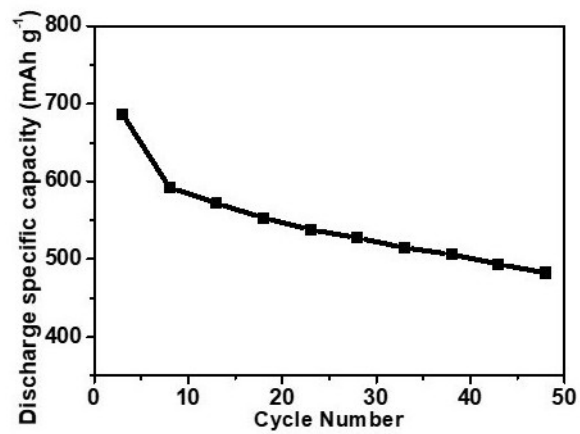


图9