



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709406 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210556662.1

(22) 申请日 2022.05.19

(71) 申请人 中国电建集团成都勘测设计研究院
有限公司

地址 610072 四川省成都市青羊区浣花北
路1号

(72) 发明人 王宇霖 胡中波 杨杰

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通
合伙) 51124

专利代理师 许泽伟

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

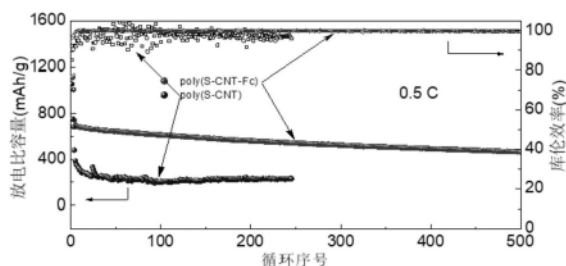
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

富硫共聚物材料、锂硫电池正极材料及其制
备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种富硫共聚物材料、锂硫电
池正极材料及其制备方法和应用,属于电化学储
能技术领域。本发明为解决锂硫电池中放电容量
低和循环稳定性差的问题,提供了一种新型富硫
共聚物材料,其以富硫共聚物作为主体,经反硫
化聚合,共价连接高导电性的石墨烯和具有催化
效应的二茂铁化合物,三者形成相互连接的富硫
共聚物交联网络;该材料可进一步制得富硫共聚
物锂硫电池正极材料,用于电池正极。经电池测
试证明,其能有效提升锂硫电池的电化学性能。



1. 富硫共聚物材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

a、在惰性气氛下,将G0和烯基修饰剂分散在有机溶剂中,于50~150℃下反应,反应完毕冷却到室温,经分离洗涤、真空干燥,得V-G0,V-G0再与水合肼反应,得V-rG0;

b、将V-rG0、烯基修饰的二茂铁和单质硫混合,加入溶剂进行超声,使三者充分混合,室温静置待溶剂挥发干后,真空烘干,研磨即得三者的混合物;

c、将步骤b所得混合物置于惰性环境中除去残留的水和氧,再升温进行聚合反应,反应完毕,即得富硫共聚物材料。

2. 根据权利要求1所述的富硫共聚物材料的制备方法,其特征在于:步骤a中,至少满足下列的一项:

所述G0和烯基修饰剂的摩尔比为10~15:1;

所述水合肼的加入量为G0摩尔量的10%~12%。

3. 根据权利要求1所述的富硫共聚物材料的制备方法,其特征在于:步骤a中,至少满足下列的一项:

所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺或甲苯;

所述烯基修饰剂为对氨基苯乙烯、2-氨基苯乙烯、4-乙烯基苯丙胺、4-乙烯基苯乙胺、4-乙烯基苯甲胺、1-(4-乙烯基苯基)乙烷-1-胺、3-胺基-苯乙烯、4-乙烯基苯酚、3-乙烯基苯-1,2-二醇、对乙烯基苯甲酸、2-甲基-2-(4-乙烯基苯基)丙酸、2,5-二乙烯基-1,4-苯二甲醛、2-乙烯基苯甲醛、3-乙烯基苯甲醛、4-乙烯基苯甲醛、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、3-(2-羧基乙烯基)苯硼酸、2-甲氧基-6-乙烯基苯硼酸、2-(4-乙烯基苯基)乙醇、4-氟-2-乙烯基苯酚、3-氟-4-乙烯基苯酚、3-氯-2-乙烯基苯酚、4-氯-2-乙烯基苯酚、3-氯-4-乙烯基苯酚、2-乙烯基-6-甲基苯酚、2-硝基-4-乙烯基苯酚、1-甲氧基-4-乙烯基苯、5-氯-2-乙烯基苯甲酸、3-(三氯乙烯基)苯胺、1,2,4-三甲氧基-5-乙烯基苯、1,4-二氨基-2,5-二乙烯基苯、N-(1-苯基乙烯基)苯甲酰胺、4-(羟甲基)-3-乙烯基苯乙酮、3-甲氧-5-[2-(4-甲氧-苯基)-乙烯基]-苯酚、2-异丙基-5-苯乙烯基苯-1,3-二醇或油胺中的至少一种;

50~150℃下反应的时间为10~12h;

V-G0与水合肼反应的温度为80~100℃;

V-G0与水合肼反应的时间为6~8h。

4. 根据权利要求1所述的富硫共聚物材料的制备方法,其特征在于:步骤b中,所述V-rG0、烯基修饰的二茂铁和单质硫的质量比为2~3:1~2:5~7。

5. 根据权利要求1所述的富硫共聚物材料的制备方法,其特征在于:步骤b中,至少满足下列的一项:

所述烯基修饰的二茂铁特征为含有烯基侧链修饰的二茂铁,包括乙烯基二茂铁、1,1'-二乙烯基二茂铁、1,2-二乙烯基二茂铁、丙烯基二茂铁、1,1'-二丙烯基二茂铁、1,2-二丙烯基二茂铁、烯丁基二茂铁、1,2-二丁烯基二茂铁、1,1-二烯丁基二茂铁、异丁烯基二茂铁、1,1'-二异丁烯基二茂铁、1,2-二异丁烯基二茂铁、1-甲基-2-(1-甲基乙烯)二茂铁、(1-甲基-2-丙烯基)二茂铁、(3-甲基-2-丁烯基)二茂铁、(1-羟基-2-丙烯基)二茂铁、1-(2-甲基-2-丙烯基)-2-(2-丙烯基)二茂铁、1-(2-异丁烯)-2-(2-丙烯基)二茂铁、环戊烯基二茂铁、环己烯基二茂铁、烯丙氧基二茂铁、N-二茂铁基丙烯酰胺、N-二茂铁基甲基丙烯酰胺或N-二茂铁基乙基丙烯酰胺中的至少一种;

所述溶剂为二硫化碳、甲苯或DMF；

所述超声的时间为0.5~2h；

所述烘干的温度为40~60℃；

所述烘干的时间为8~12h。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的富硫共聚物材料的制备方法，其特征在于：步骤c中，至少满足下列的一项：

所述升温的速率为5~10℃·min⁻¹升温；

所述聚合反应的温度165~185℃；

所述聚合反应的时间为0.5~10h。

7. 采用权利要求1~6任一项所述方法制备所得富硫共聚物材料。

8. 富硫共聚物锂硫电池正极材料的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：

按质量比为7~9:2~0.5:1~0.5取权利要求1~6任一项制备所得富硫共聚物材料、导电炭黑和粘结剂，经研磨、混合搅拌分散后涂覆在铝集流体表面，之后再经烘干，即得富硫共聚物锂硫电池正极材料。

9. 采用权利要求8所述方法制备所得富硫共聚物锂硫电池正极材料。

10. 权利要求9所述富硫共聚物锂硫电池正极材料在锂硫电池中的应用。

富硫共聚物材料、锂硫电池正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学储能技术领域,具体涉及一种富硫共聚物材料,及基于其的锂硫电池正极材料,及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其具有高能量密度、长循环寿命、低自放电率等优点,在便携式电子设备、电动汽车、智能电网等领域得到了广泛的应用。但由于电动汽车和智能电网的快速发展,对电池的比容量和比能量要求越来越高,锂离子电池的容量密度已经不能满足其需要,因此迫切需要开发具有更高比容量和比能量的二次电池。锂硫电池是由锂金属作负极,硫作正极的,正负极间由隔膜和有机液态电解液组成的一种电化学储能装置,具有 1675mAh g^{-1} 的高理论容量密度,是锂离子电池容量密度的4-5倍。此外,组成正极的硫元素在自然界中含量丰富,而且具有价格低、安全性高、环保性高等突出优点,因此被认为是最具有商业应用价值的下一代储能器件之一。

[0003] 尽管具有如此多的优点,锂硫电池的大规模产业化仍然面临许多挑战,比如正极硫的导电性差导致了较低的实际容量,以及中间产物多硫离子的穿梭效应导致较差的循环寿命。针对硫正极的低导电性,研究者一般通过引入高导电性的碳材料如多孔碳、石墨烯等形成复合正极;使用过渡金属等对硫产生物理吸附或化学吸附以限制多硫化锂的溶解和穿梭。但这些技术方案仍难以达到令人满意的结果。

[0004] 富硫共聚物利用反硫化反应,将正极的单质硫以硫链的形式固定在聚合物骨架中,相比于物理吸附和化学吸附而言,形成共价化学键强度更高,即对硫元素的限制作用更强,从而抑制中间产物多硫化物的溶解和穿梭效应。因此成为锂硫电池领域中又一新的研究方向。

[0005] 以富硫共聚物为主体的锂硫电池正极材料虽然能以共价S-S键的形式固定多硫元素来解决穿梭效应,但富硫共聚物固有的缺陷仍然会导致一些问题:(1)富硫共聚物是固有的离子电子绝缘体,其绝缘性会导致反应中电子和离子的传输受阻,使活性材料无法参与反应,降低了硫的利用率和转化效率,进而限制实际放电容量;(2)富硫共聚物极易溶解到电解液中,导致活性材料的损失,进而造成电极内部的接触不稳定,使电极的稳定性变差,产生严重的容量衰减。

[0006] 因此,如何提高以富硫共聚物为基体的锂硫电池正极材料的导电性和稳定性成为重要的课题。

发明内容

[0007] 针对解决锂硫电池中放电容量低和循环稳定性差的问题,本发明提出了一种新型富硫共聚物锂硫电池正极材料,其以富硫共聚物作为主体,通过引入高导电性的石墨烯作为导电骨架,以提高基体的导电性,同时引入具有催化效应的二茂铁化合物,以提高正极在充放电过程中的转化速率;与此同时,石墨烯、二茂铁、单质硫三者间通过共价键连接,保持

相互连接的富硫共聚物交联网络。

[0008] 为实现上述目的,本发明首先提供了一种富硫共聚物材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] a、在惰性气氛下,将G0(氧化石墨烯)和烯基修饰剂分散在有机溶剂中,于50~150℃下反应,反应完毕冷却到室温,经分离洗涤、真空干燥,得V-G0,V-G0再与水合肼反应,得V-rG0(烯基修饰的还原氧化石墨烯);

[0010] b、将V-rG0、烯基修饰的二茂铁和单质硫混合,加入溶剂进行超声,使三者充分混合,室温静置待溶剂挥发干后,真空烘干,研磨即得三者的混合物;

[0011] c、将步骤b所得混合物置于惰性环境中除去残留的水和氧,再升温进行聚合反应,反应完毕,即得富硫共聚物材料。

[0012] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,所述G0和烯基修饰剂的摩尔比为10~15:1。

[0013] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,所述水合肼的加入量为G0摩尔量的10%~12%。

[0014] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺或甲苯。

[0015] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,所述烯基修饰剂为对氨基苯乙烯、2-氨基苯乙烯、4-乙炔基苯丙胺、4-乙炔基苯乙胺、4-乙炔基苯甲胺、1-(4-乙炔基苯基)乙烷-1-胺、3-胺基-苯乙烯、4-乙炔基苯酚、3-乙炔基苯-1,2-二醇、对乙炔基苯甲酸、2-甲基-2-(4-乙炔基苯基)丙酸、2,5-二乙炔基-1,4-苯二甲醛、2-乙炔基苯甲醛、3-乙炔基苯甲醛、4-乙炔基苯甲醛、3-异丙炔基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、3-(2-羧基乙炔基)苯硼酸、2-甲氧基-6-乙炔基苯硼酸、2-(4-乙炔基苯基)乙醇、4-氟-2-乙炔基苯酚、3-氟-4-乙炔基苯酚、3-氯-2-乙炔基苯酚、4-氯-2-乙炔基苯酚、3-氯-4-乙炔基苯酚、2-乙炔基-6-甲基苯酚、2-硝基-4-乙炔基苯酚、1-甲氧基-4-乙炔基苯、5-氯-2-乙炔基苯甲酸、3-(三氯乙炔基)苯胺、1,2,4-三甲氧基-5-乙炔基苯、1,4-二氨基-2,5-二乙炔基苯、N-(1-苯基乙炔基)苯甲酰胺、4-(羟甲基)-3-乙炔基苯乙酮、3-甲氧基-5-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙炔基]-苯酚、2-异丙基-5-苯乙炔基苯-1,3-二醇或油胺的至少一种。

[0016] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,50~150℃下反应的时间为10~12h。

[0017] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,V-G0与水合肼反应的温度为80~100℃。

[0018] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤a中,V-G0与水合肼反应的时间为6~8h。

[0019] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤b中,所述V-rG0、烯基修饰的二茂铁和单质硫的质量比为2~3:1~2:5~7。

[0020] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤b中,所述烯基修饰的二茂铁特征为含有烯基侧链修饰的二茂铁,包括乙炔基二茂铁、1,1'-二乙炔基二茂铁、1,2-二乙炔基二茂铁、丙炔基二茂铁、1,1'-二丙炔基二茂铁、1,2-二丙炔基二茂铁、烯丁基二茂铁、1,2-二丁炔基二茂铁、1,1-二烯丁基二茂铁、异丁炔基二茂铁、1,1'-二异丁炔基二茂铁、1,2-二异

丁烯基二茂铁、1-甲基-2-(1-甲基乙烯)二茂铁、(1-甲基-2-丙烯基)二茂铁、(3-甲基-2-丁烯基)二茂铁、(1-羟基-2-丙烯基)二茂铁、1-(2-甲基-2-丙烯基)-2-(2-丙烯基)二茂铁、1-(2-异丁烯)-2-(2-丙烯基)二茂铁、环戊烯基二茂铁、环己烯基二茂铁、烯丙氧基二茂铁、N-二茂铁基丙烯酰胺、N-二茂铁基甲基丙烯酰胺或N-二茂铁基乙基丙烯酰胺的至少一种。

[0021] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤b中,所述溶剂为二硫化碳、甲苯或DMF。

[0022] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤b中,所述超声的时间为0.5~2h。

[0023] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤b中,所述烘干的温度为40~60℃。

[0024] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤b中,所述烘干的时间为8~12h。

[0025] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤c中,所述升温的速率为5~10℃·min⁻¹升温。

[0026] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤c中,所述聚合反应的温度165~185℃。

[0027] 其中,上述富硫共聚物材料的制备方法,步骤c中,所述聚合反应的时间为0.5~10h。

[0028] 本发明还提供了采用上述方法制备得到的富硫共聚物材料。

[0029] 在上述富硫共聚物材料的基础上,本发明还提供了一种富硫共聚物锂硫电池正极材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0030] 按质量比为7~9:2~0.5:1~0.5取上述制备所得富硫共聚物材料、导电炭黑和粘结剂,经研磨、混合搅拌分散后涂覆在铝集流体表面,之后再经烘干,即得富硫共聚物锂硫电池正极材料。

[0031] 本发明还提供了采用上述方法制备所得富硫共聚物锂硫电池正极材料。

[0032] 本发明还提供了上述富硫共聚物锂硫电池正极材料在锂硫电池中的应用。

[0033] 本发明的有益效果是:

[0034] 本发明以富硫共聚物为主体,引入石墨烯和二茂铁形成交联的共价网状聚合物结构;其中,元素硫以C-S和S-S键的形式连接在聚合骨架中,极大地抑制了硫元素在循环过程中的溶解;高导电性的石墨烯作为导电框架,提高了基体的导电性,同时还引入了具有催化效应的二茂铁化合物,二茂铁在多硫化物转化的过程中形成Lewis酸碱对,有利于形成催化多硫离子转化的高活性的中间体,因此能提高电池正极在充放电过程中的转化速率,从而提高电池的放电容量、循环稳定性等一系列电性能。

附图说明

[0035] 图1为本发明富硫共聚物材料的合成线路示意图。

[0036] 图2为实施例1中富硫共聚物材料的红外光谱测试图。

[0037] 图3为实施例1中以富硫共聚物材料作为正极的锂硫电池和对比例1中电池的电化学测试性能图。

具体实施方式

[0038] 具体的,富硫共聚物材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0039] a、在惰性气氛下,将G0(氧化石墨烯)和烯基修饰剂分散在有机溶剂中,于50~150℃下反应,反应完毕冷却到室温,经分离洗涤、真空干燥,得V-G0,V-G0再与水合肼反应,得V-rG0(烯基修饰的还原氧化石墨烯);

[0040] b、将V-rG0、烯基修饰的二茂铁和单质硫混合,加入溶剂进行超声,使三者充分混合,室温静置待溶剂挥发干后,真空烘干,研磨即得三者的混合物;

[0041] c、将步骤b所得混合物置于惰性环境中除去残留的水和氧,再升温进行聚合反应,反应完毕,即得富硫共聚物材料。

[0042] 本发明步骤a中,烯基修饰剂的加入量太少可能导致G0上的修饰量太少,从而无法形成交联的富硫共聚物,修饰量太多则会导致形成的共聚物上硫链过短,不利于充放电反应,经试验,本发明控制G0和烯基修饰剂的摩尔比为10~15:1。

[0043] 本发明步骤a中,加入水合肼的目的是为了还原V-G0上的未反应的含氧基团,为使含氧基团充分还原,本发明控制水合肼的加入量为G0摩尔量的10%~12%。

[0044] 本发明步骤a中,所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺或甲苯。

[0045] 本发明步骤a中,烯基修饰剂为对氨基苯乙烯、2-氨基苯乙烯、4-乙炔基苯丙胺、4-乙炔基苯乙胺、4-乙炔基苯甲胺、1-(4-乙炔基苯基)乙烷-1-胺、3-胺基-苯乙烯、4-乙炔基苯酚、3-乙炔基苯-1,2-二醇、对乙炔基苯甲酸、2-甲基-2-(4-乙炔基苯基)丙酸、2,5-二乙炔基-1,4-苯二甲醛、2-乙炔基苯甲醛、3-乙炔基苯甲醛、4-乙炔基苯甲醛、3-异丙炔基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯、3-(2-羧基乙炔基)苯硼酸、2-甲氧基-6-乙炔基苯硼酸、2-(4-乙炔基苯基)乙醇、4-氟-2-乙炔基苯酚、3-氟-4-乙炔基苯酚、3-氯-2-乙炔基苯酚、4-氯-2-乙炔基苯酚、3-氯-4-乙炔基苯酚、2-乙炔基-6-甲基苯酚、2-硝基-4-乙炔基苯酚、1-甲氧基-4-乙炔基苯、5-氯-2-乙炔基苯甲酸、3-(三氯乙炔基)苯胺、1,2,4-三甲氧基-5-乙炔基苯、1,4-二氨基-2,5-二乙炔基苯、N-(1-苯基乙炔基)苯甲酰胺、4-(羟甲基)-3-乙炔基苯乙酮、3-甲氧基-5-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙炔基]-苯酚、2-异丙基-5-苯乙炔基苯-1,3-二醇或油胺中的至少一种。

[0046] 本发明步骤a中,50~150℃下反应的时间为10~12h;V-G0与水合肼反应的温度为80~100℃;V-G0与水合肼反应的时间为6~8h。

[0047] 本发明所得富硫共聚物材料作为锂硫电池的正极,其硫含量不能太低;二茂铁则作为催化添加剂;V-rG0是导电基体,含量可以比二茂铁高;因此本发明步骤b中,控制V-rG0、烯基修饰的二茂铁和单质硫的质量比为2~3:1~2:5~7。

[0048] 本发明步骤b中,所述烯基修饰的二茂铁特征为含有烯基侧链修饰的二茂铁,包括乙炔基二茂铁、1,1'-二乙炔基二茂铁、1,2-二乙炔基二茂铁、丙炔基二茂铁、1,1'-二丙炔基二茂铁、1,2-二丙炔基二茂铁、烯丁基二茂铁、1,2-二丁炔基二茂铁、1,1-二烯丁基二茂铁、异丁炔基二茂铁、1,1'-二异丁炔基二茂铁、1,2-二异丁炔基二茂铁、1-甲基-2-(1-甲基乙炔)二茂铁、(1-甲基-2-丙炔基)二茂铁、(3-甲基-2-丁炔基)二茂铁、(1-羟基-2-丙炔基)二茂铁、1-(2-甲基-2-丙炔基)-2-(2-丙炔基)二茂铁、1-(2-异丁炔)-2-(2-丙炔基)二茂铁、环戊炔基二茂铁、环己炔基二茂铁、烯丙氧基二茂铁、N-二茂铁基丙烯酰胺、N-二茂铁基甲基丙烯酰胺或N-二茂铁基乙基丙烯酰胺中的至少一种。

[0049] 本发明制备富硫共聚物材料时,步骤b中,为使所得富硫共聚物材料能满足电池用要求,需要将混合物加入溶剂中进行超声分散,得到分散更均匀的混合物;其中,所述溶剂

为二硫化碳、甲苯或DMF;所述超声的时间为0.5~2h。

[0050] 本发明制备富硫共聚物材料时,步骤b中,超声分散均匀后,室温静置使溶剂挥发干后,放置真空干燥箱中,40~60℃烘干8~12h。

[0051] 本发明制备富硫共聚物材料时,步骤a中所采用的的烯基修饰剂的烯基,与步骤b中所采用的的烯基修饰的二茂铁的烯基,两者可相同,也可不同。

[0052] 本发明制备富硫共聚物材料时,步骤c中,控制升温的速率为5~10℃·min⁻¹升温至165~185℃进行聚合反应,聚合反应时间一般为0.5~10h,反应完毕即得富硫共聚物材料。

[0053] 本发明还提供了采用上述方法制备得到的富硫共聚物材料。

[0054] 在上述富硫共聚物材料的基础上,本发明还提供了一种富硫共聚物锂硫电池正极材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0055] 按质量比为7~9:2~0.5:1~0.5取上述制备所得富硫共聚物材料、导电炭黑和粘结剂,经研磨、混合搅拌分散后涂覆在铝集流体表面,之后再经烘干,即得富硫共聚物锂硫电池正极材料。

[0056] 本发明还提供了采用上述方法制备所得富硫共聚物锂硫电池正极材料。

[0057] 本发明还提供了上述富硫共聚物锂硫电池正极材料在锂硫电池中的应用。

[0058] 下面通过实施例对本发明作进一步详细说明,但并不因此将本发明保护范围限制在所述的实施例范围之内。

[0059] 实施例1

[0060] (1) 材料的合成部分(合成路线类似图1所示):

[0061] a、通过改进的Hummer's法制得G0,然后在惰性气氛下,分别称取10g G0和9.8g对氨基苯乙烯分散在N,N-二甲基甲酰胺中,于150℃下反应过夜,冷却到室温后经抽滤洗涤、真空干燥操作之后收集样品,再加入4g水合肼,在80℃反应6h得到V-rG0;

[0062] b、按照2:1:7的质量比分别称取V-rG0 100mg、乙烯基二茂铁50mg和单质硫350mg,加入二硫化碳超声1h,充分混合后在室温下静置,待溶剂挥发干后放置真空干燥箱中以50℃烘干12h,研磨即得三者的混合物;

[0063] c、将上述的混合物放置在含有惰性气体的手套箱中,经12h除去残留的水和氧,密封后再取出,之后再以5℃·min⁻¹的升温速率加热至170℃,在该温度下保持反应1h,使聚合完全,冷却至室温后取出固体研磨,即得最终产物富硫共聚物材料,记为poly(S-CNT-Fc)。

[0064] 该材料的红外光谱测试如图2所示。

[0065] (2) 极片的制备和电池的组装部分:

[0066] 以8:1:1的质量比分别称取步骤(1)中制备的富硫共聚物、导电炭黑和粘结剂,经研磨、混合搅拌分散后涂覆在铝集流体表面,之后再经烘干裁剪得到正极极片。电池的组装根据CR2025型纽扣电池的构造进行组装,然后进行电化学测试。该正极材料在500圈下的循环性能如图3所示。

[0067] 实施例2

[0068] (1) 材料的合成部分:

[0069] a、分别称取1g G0和1.3g 3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯,在惰性气氛下,分散在N,N-二甲基甲酰胺中,于150℃下反应过夜,冷却到室温后经抽滤洗涤、真空干燥操

作之后收集样品,再经0.4g水合肼还原反应得到V-rGO;

[0070] b、按照3:1:6的质量比分别称取V-rGO 150mg,烯丙氧基二茂铁50mg,单质硫300mg,加入二硫化碳超声1h,充分混合后在室温下静置,待溶剂挥发干后放置真空干燥箱中以50℃烘干12h,研磨即得三者的混合物;

[0071] c、将上述的混合物放置在含有惰性气体的手套箱中,经12h除去残留的水和氧,密封后再取出,之后再以10℃·min⁻¹的升温速率加热至175℃,在该温度下保持反应1h,使聚合完全,冷却至室温后取出固体研磨,即得最终产物。

[0072] (2) 极片的制备和电池的组装部分:与实施例1相同的操作制成正极片并组装成电池。

[0073] 实施例3

[0074] (1) 材料的合成部分:

[0075] a、分别称取1g GO和2.2g油胺,分散在N,N-二甲基甲酰胺中,于150℃下反应过夜,冷却到室温后经抽滤洗涤、真空干燥操作之后收集样品,再经0.4g水合肼还原操作得到V-rGO;

[0076] b、按照2:1.5:6.5的质量比分别称取V-rGO 100mg,N-二茂铁基丙烯酰胺75mg,单质硫325mg,加入二硫化碳超声1h,充分混合后在室温下静置,待溶剂挥发干后放置真空干燥箱中以50℃烘干12h,研磨即得三者的混合物;

[0077] c、将上述的混合物放置在含有惰性气体的手套箱中,经12h除去残留的水和氧,密封后再取出,之后再以10℃·min⁻¹的升温速率加热至180℃,在该温度下保持反应0.5h,使聚合完全,冷却至室温后取出固体研磨,即得最终产物。

[0078] (2) 极片的制备和电池的组装部分:与实施例1相同的操作制成正极片并组装成电池。

[0079] 对比例1

[0080] (1) 材料的合成部分:

[0081] a、按照2:7的质量比分别称取实施例1中的V-rGO100mg和单质硫350mg,加入二硫化碳超声1h,充分混合后在室温下静置,待溶剂挥发干后放置真空干燥箱中以50℃烘干12h,研磨即得三者的混合物;

[0082] b、将上述的混合物放置在含有惰性气体的手套箱中,经12h除去残留的水和氧,密封后再取出,之后再以5℃·min⁻¹的升温速率加热至170℃,在该温度下保持反应1h,使聚合完全,冷却至室温后取出固体研磨,即得最终产物,记为poly(S-CNT)。

[0083] (2) 极片的制备和电池的组装部分:

[0084] 与实施例1相同的操作制成正极片并组装成电池。该正极材料在500圈下的循环性能如图3所示。

[0085] 结合上述实施例和对比例,本发明在以富硫共聚物为主体的背景下,引入高导电性石墨烯和催化剂二茂铁与单质硫共聚合形成了交联的网状聚合物结构。石墨烯的引入提高了正极材料整体的导电性,二茂铁的存在有助于促进多硫化锂在充放电过程中的转化,三者的协同作用下,以该材料作为锂硫电池正极的电池电化学性能得到了显著提升。

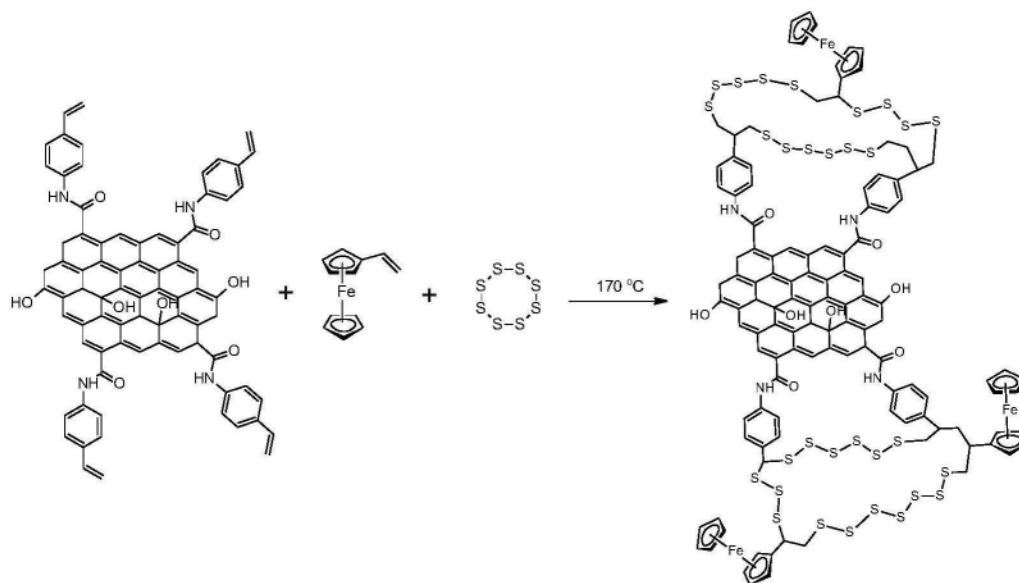


图1

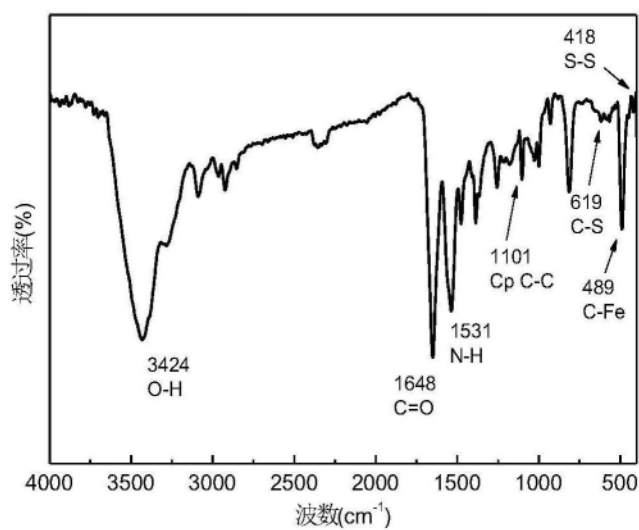


图2

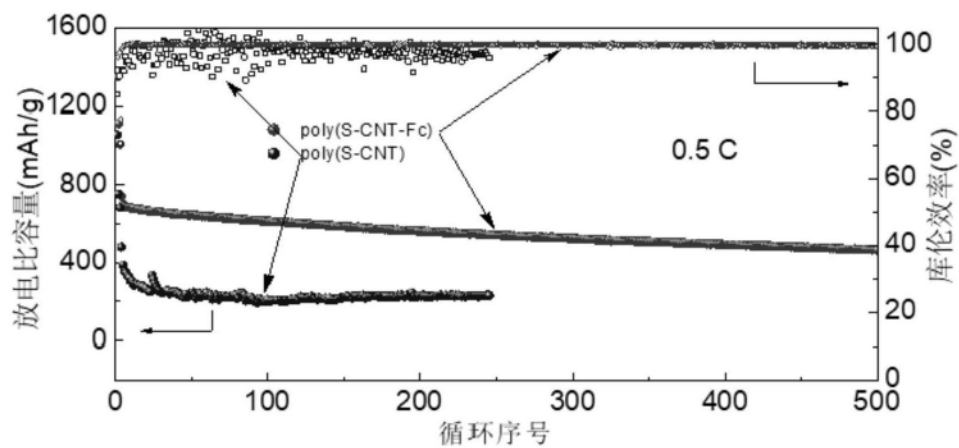


图3