



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104600316 A

(43) 申请公布日 2015.05.06

(21) 申请号 201510005856.2

H01M 4/1397(2010.01)

(22) 申请日 2015.01.07

H01M 4/136(2010.01)

(71) 申请人 上海大学

H01M 4/13(2010.01)

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

(72) 发明人 蒋永 赵兵 凌学韬 王志轩

高强 焦正 吴明红

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所（普通
合伙） 31205

代理人 陆聪明

(51) Int. Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/139(2010.01)

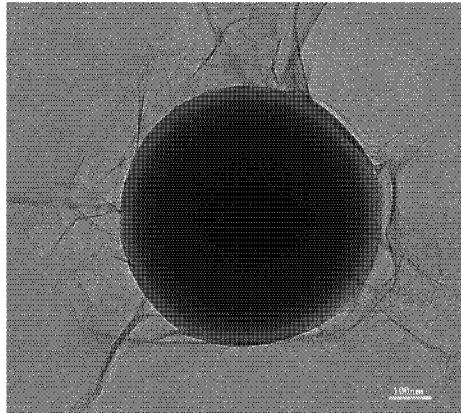
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料及其
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料及其制备方法，属锂离子电池正极材料技术领域。本发明方法的主要过程和步骤如下：以硫代硫酸钠为原料合成出亚微米硫颗粒，通过化学氧化法获得聚合物包覆硫，再以 Zeta 电位法包覆氧化石墨烯，获得双层核壳结构的硫 / 聚合物 / 石墨烯复合材料。本发明制得三元复合正极材料，聚合物层具有优异的导电性能，链与链之间连接形成的间隙为锂离子的嵌入提供了有利环境，石墨烯的进一步包覆为其提供了弹性空间，以及褶皱结构有利于抑制活性物质硫的体积膨胀带来的破坏与质量损失。本发明得到的双层核壳结构复合材料，结构稳定，大幅提高了硫正极的电化学性能及其稳定性，为锂硫电池的广泛应用提供了可能。



1. 一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料，其特征在于，以亚微米尺寸的单质硫为内核，由厚度为 5~100nm 的聚合物包围内核构成中间层，以及由氧化石墨烯包围聚合物中间层形成外包覆层。

2. 一种用于制备权利要求 1 所述的硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料的方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

a. 合成亚微米硫颗粒：取一定质量的硫代硫酸钠溶于一定体积的去离子水，加入质量百分比为 0.1~5% 的聚乙烯吡咯烷酮，混合均匀后加入与硫代硫酸钠化学计量比为 1:1 的酸，搅拌 1~10h 使其充分反应，反应后分别用去离子水与含 0.1~5% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液进行洗涤，洗涤后得到亚微米硫颗粒；

b. 聚合物包覆：将步骤 a 中得到的亚微米硫颗粒加入到含 1% 聚乙烯吡咯烷酮的溶液中，加入聚合物单体，10min 后加入酸溶液，1h 后加入已溶于去离子水的氧化剂，所述的聚合物单体、酸与氧化剂化学计量比为 1:10:0.5~2，冰水浴条件下搅拌 6~48h，反应完成后分别用去离子水与乙醇离心洗涤，干燥后得到核壳结构聚合物包硫复合材料；

c. 氧化石墨烯包覆：将上述步骤 b 得到的聚合物包硫复合物加入到定量的氧化石墨烯水溶液中，搅拌并超声 30min 后，滴加氨水至溶液 pH 为 10，使两种组分电势相当、均匀分散，再逐滴加入 0.01~1mol/L 盐酸溶液至 pH 为 2，使两种组分带不同电荷、且差值最大，搅拌 2h 后离心洗涤，置于真空烘箱干燥后即得核壳结构硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料。

3. 根据权利要求 2 所述的硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 a 中所述的酸为盐酸、硫酸、硝酸或甲酸。

4. 根据权利要求 2 所述的硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 b 中所述的聚合物单体为苯胺单体、吡咯单体或 3,4-乙撑二氧噻吩单体；所述的酸为盐酸；所述的氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、双氧水、高锰酸钾或重铬酸钾。

5. 根据权利要求 2 所述的硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 c 中所述的氧化石墨烯为化学氧化法合成的石墨烯氧化物水溶液。

6. 根据权利要求 2 所述的硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 b 中聚合物单体的加入量为步骤 a 中硫颗粒质量的 5~50%；步骤 c 中氧化石墨烯的加入量为步骤 b 中聚合物包硫复合材料质量的 10%~100%。

一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种作为锂电池正极材料的硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料及其制备方法，属锂离子电池正极材料技术领域。

背景技术

[0002] 数值信息技术、便携式电子产品、电动汽车以及空间科技等领域的迅猛发展，对化学电源的能量密度提出了更高的要求，探索和发展具有更高能量密度、低成本和环境友好的二次电池新体系成为当前化学电源界的紧迫任务。在已知的高能量密度二次电池新体系中，以单质硫为正极、金属锂为负极的锂硫二次电池，其理论比能量高达 $2600\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ （其中，锂和硫的理论比容量分别为 $3860\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1675\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ），相当于传统嵌入式锂离子电池的 6 倍以上。并且，单质硫还具有资源丰富、环境友好和价格低廉等特点，极具实用化应用开发前景。因此，锂硫二次电池成为当前化学电源领域的研究热点。

[0003] 然而，单质硫属于典型的电子和离子绝缘体（ 25°C 时电子电导率为 $5 \times 10^{-25}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ），存在电活性差、活性物质利用率低等本征性电化学反应问题。更为重要的是，硫电极的放电中间产物多硫化锂易溶于有机电解液中，导致活性物质的流失，严重影响了硫电极的循环寿命。而且，溶解于电解液中的多硫化物在充电过程中因发生正极氧化 / 负极还原的内部循环而产生“穿梭效应”，限制了硫电极充电过程的完成。上述问题严重制约了锂硫二次电池的发展。

[0004] 为抑制硫中间产物的溶解流失，目前最普遍采用的技术途径为：利用高电导性的多孔结构碳材料为基体，将单质硫填充到多孔碳基体的孔隙或孔道结构中形成硫碳复合材料。通过碳骨架实现体相内电子输送，借助孔隙或孔道的毛细吸附力实现硫的固定化。所用多孔碳基体包括：具有大孔结构的碳空心球和规整碳管，具有中孔结构的高取向介孔碳和多壁碳纳米管，以及孔径小于 2nm 的各种微孔碳等大量的研究结果证实，依靠多孔碳的物理吸附作用，硫 - 碳复合正极材料的循环稳定性得到了一定提高，但循环寿命离实际应用要求尚存在不小差距。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的缺陷，本发明的目的在于，提供一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料及其制备方法。聚合物具有优异的导电性能，聚合物分子间与链内的键合能进一步限硫和多硫化物。而理想的石墨烯是只有一个原子厚度的二维晶体，具有超大的比表面积（ $2630\text{m}^2/\text{g}$ ），同时具有独特的载流子特性和输运特性，是非常有潜力的储能材料。本发明以亚微米尺寸的单质硫为内核，聚合物为中间层，氧化石墨烯为外包覆层的双层核壳结构设计，可以在一定程度解决单质硫的体积膨胀、低离子电子运输和多硫化物的溶解问题，提升材料的放电比容量和循环性能。

[0006] 为达到上述目的，本发明采用如下技术方案。

[0007] 一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料，以亚微米尺寸的单质硫为内核，由厚度为

5~100nm 的聚合物包围内核构成中间层, 以及由氧化石墨烯包围聚合物中间层形成外包覆层。

[0008] 一种硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料的制备方法, 包括以下步骤:

a. 合成亚微米硫颗粒: 取一定质量的硫代硫酸钠溶于一定体积的去离子水, 加入质量百分比为 0.1~5% 的聚乙烯吡咯烷酮, 混合均匀后加入与硫代硫酸钠化学计量比为 1:1 的酸, 搅拌 1~10h 使其充分反应, 反应后分别用去离子水与含 0.1~5% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液进行洗涤, 洗涤后得到亚微米硫颗粒。

[0009] b. 聚合物包覆: 将步骤 a 中得到的亚微米硫颗粒加入到含 1% 聚乙烯吡咯烷酮的溶液中, 加入聚合物单体, 10min 后加入酸溶液, 1h 后加入已溶于去离子水的氧化剂, 所述的聚合物单体、酸与氧化剂化学计量比为 1:10:0.5~2, 冰水浴条件下搅拌 6~48h, 反应完成后分别用去离子水与乙醇离心洗涤, 干燥后得到核壳结构聚合物包硫复合材料。

[0010] c. 氧化石墨烯包覆: 将上述步骤 b 得到的聚合物包硫复合物加入到定量的氧化石墨烯水溶液中, 搅拌并超声 30min 后, 滴加氨水至溶液 pH 为 10, 使两种组分电势相当、均匀分散, 再逐滴加入 0.01~1mol/L 盐酸溶液至 pH 为 2, 使两种组分带不同电荷、且差值最大, 搅拌 2h 后离心洗涤, 置于真空烘箱干燥后即得核壳结构硫 / 聚合物 / 石墨烯三元复合材料。

[0011] 上述步骤 a 中所述的酸为盐酸、硫酸、硝酸、甲酸; 上述步骤 b 中所述的聚合物单体为苯胺单体、吡咯单体、3,4-乙撑二氧噻吩单体; 上述步骤 b 中所述的酸为盐酸; 上述步骤 b 中所述的氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、双氧水、高锰酸钾、重铬酸钾; 上述步骤 c 中所述的氧化石墨烯为化学氧化法合成的石墨烯氧化物水溶液。

[0012] 上述步骤 b 中聚合物单体的加入量为步骤 a 中硫颗粒质量的 5~50%; 步骤 c 中氧化石墨烯的加入量为步骤 b 中聚合物包硫复合材料质量的 10%~100%。

[0013] 本发明的优点和特点

同其它的硫 / 碳材料、硫 / 石墨烯复合材料相比, 我们制备的复合材料具备以下突出结构和性能特点:

(1) 原材料来源广泛, 工艺简单, 复合材料制备的过程在常温下即可操作, 制备周期短, 产量大, 效率高, 可规模化应用。

[0014] (2) 制备的硫 / 聚合物 / 石墨烯双层核壳结构三元复合材料的结构特点在于: 聚合物层具有优异的导电性能, 链与链之间连接形成的间隙为锂离子的嵌入提供了有利环境, 且包覆结构有利于抑制活性材料硫充放电过程中产生的多硫化锂溶解于电解液中; 石墨烯的进一步包覆为其提供了弹性空间, 以及褶皱结构有利于抑制活性物质硫的体积膨胀带来的破坏与质量损失。

[0015] (3) 通过这种简单的方法制备的石墨烯气凝胶负载硫的复合材料的电化学性能得到了很大提高, 在 0.1A/g 的电流密度下 50 次循环后仍能得到 847mAh/g 的比容量, 循环性能稳定。

[0016] 石墨烯包覆聚合物包覆硫的复合材料成功克服了硫的两个缺点, 是一种非常有前景的锂硫电池正极材料。

附图说明

[0017] 图 1 是实施例 1 制备的硫 / 聚合物 / 石墨烯复合材料的 XRD 图谱。

- [0018] 图 2 是实施例 1 制备的硫 / 聚合物 / 石墨烯复合材料的 SEM 图片。
- [0019] 图 3 是实施例 1 制备的硫 / 聚合物 / 石墨烯复合材料的 TEM 图片。
- [0020] 图 4 是实施例 1 制备的硫 / 聚合物 / 石墨烯复合材料的充放电性能图。
- [0021] 图 5 是实施例 1 制备的硫 / 聚合物 / 石墨烯复合材料的循环性能图。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例进一步说明本发明的方法。

[0023] 实施例 1

一、用传统的公知的工艺方法制备氧化石墨烯

将过硫酸钾($K_2S_2O_8$)2.5g, 五氧化二磷(P_2O_5)2.5g, 溶解于12mL浓硫酸中, 加热到80℃; 然后将3g天然石墨加入上述溶液, 保温80℃, 4.5小时; 冷却至室温, 用500mL去离子水稀释后, 静置过夜; 过滤, 用0.2mmfilter浮去残留酸; 60℃真空干燥箱中干燥; 将得到的预氧化物加入到120mL冰浴的浓硫酸中, 在搅拌下慢慢加入15g $KMnO_4$, 加的过程中保持温度在20℃以下。然后是温度控制在35℃搅拌2h。加250mL去离子水稀释, 稀释过程中也要在冰浴中使温度低于50℃。再搅拌2h, 再加0.7L去离子水, 并立刻加入20mL30%的 H_2O_2 , 混合物产生气泡, 颜色由褐色变成了亮黄色, 约0.5h后反应终止。将上述混合物过滤, 并用1L的1:10稀盐酸洗涤, 过滤以去除部分金属离子; 再用1L水洗涤过滤, 以去除多余的酸; 将上述溶液溶解于1L水中, 然后在100W超声功率下超声0.5h左右, 得氧化石墨烯溶液(G0), 离心分离后, 在空气中干燥得到棕黑色的产物即为需要的氧化石墨烯。

二、制备硫 / 聚苯胺 / 石墨烯复合材料

制备方法的步骤如下:

取0.4mmol的硫代硫酸钠与1g聚乙烯吡咯烷酮分别溶解于50mL的去离子水, 混合均匀后加入0.8mmol的浓盐酸溶液, 搅拌2h使其充分反应, 用1%的聚乙烯吡咯烷酮溶液洗涤。

[0025] 将所得沉淀物加入到100mL的1%的聚乙烯吡咯烷酮溶液中, 加入0.2mmol苯胺单体, 10min后加入2mmol的盐酸溶液, 1h后再加入0.2mmol的过硫酸铵溶液, 冰水浴条件下搅拌6h, 反应完成后分别用去离子水与乙醇离心洗涤, 干燥后得到核壳结构聚苯胺包硫复合材料。

[0026] 将上述步骤中得到的聚苯胺包硫复合物加入到200mL含30mg石墨烯氧化物的水溶液中搅拌10min, 再超声30min后滴加氨水至溶液pH为10, 搅拌均匀后逐滴加入0.01mol/L的盐酸溶液至pH为2, 搅拌2h后离心洗涤, 置于真空烘箱干燥后即得核壳结构硫 / 聚苯胺 / 石墨烯复合材料样品。

制得材料的电性能测试:

将制备的产物以复合材料:碳黑:PTFE质量比为8:1:1的比例直接擀磨成片, 铆成极片压在铝网上, 即得工作电极。以金属锂片为负极, 以聚丙烯微孔膜为隔膜, 以1mol/L二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)/1,3-二氧戊环(DOL)与二甲醚(DME)(体积比1:1)为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装CR2032型扣式锂硫电池。

[0028] 产物的XRD见图1所示, 由图可知我们制备的复合材料中含纯相的单质硫, 该产物中无明显杂质峰。图2和图3是制备的复合材料的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片,

可以看出双层包覆的硫 / 聚苯胺 / 石墨烯的包覆结构。从图 4 可以看到，复合材料的充放电平台明显，放电比容量可达 1309mAh/g。图 5 为该复合材料在 0.1A/g 时的循环性能图，50 次循环之后，比容量仍保持有 847mAh/g，显示该双层核壳结构三元复合材料良好的循环性能。

[0029] 实施例 2

氧化石墨烯的制备方法同上述的实施例 1。

[0030] 取 0.4mmol 的硫代硫酸钠与 0.1g 聚乙烯吡咯烷酮分别溶解于 50mL 的去离子水，混合均匀后加入 0.8mmol 的浓盐酸溶液，搅拌 5h 使其充分反应，用 5% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液洗涤。

[0031] 将所得沉淀物加入到 100mL 的 1% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液中，加入 0.2mmol 吡咯单体，10min 后加入 2mmol 的硫酸溶液，1h 后加入 0.2mmol 的双氧水，冰水浴条件下搅拌 18h，反应完成后分别用去离子水与乙醇离心洗涤，干燥后得到核壳结构聚吡咯包硫材料。

[0032] 将上述步骤中得到的聚吡咯包硫复合物加入到 200mL 含 15mg 石墨烯氧化物的水溶液中搅拌 10min，再超声 30min 后滴加氨水至溶液 pH 为 10，搅拌均匀后逐滴加入 0.1mol/L 盐酸溶液至 pH 为 2，搅拌 2h 后离心洗涤，置于真空烘箱干燥后即得核壳结构硫 / 聚吡咯 / 石墨烯复合材料样品。

[0033] 实施例 3

氧化石墨烯的制备同上述的实施例 1。

[0034] 取 0.4mmol 的硫代硫酸钠与 1g 聚乙烯吡咯烷酮分别溶解于 50mL 的去离子水，混合均匀后加入 0.8mmol 的浓盐酸溶液，搅拌 10h 使其充分反应，用 0.1% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液洗涤。

[0035] 将所得沉淀物加入到 100mL 的 1% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液中，加入 0.6mmol 苯胺单体，10min 后加入 6mmol 的硝酸溶液，1h 后再加入 1.2mmol 的高锰酸钾溶液，冰水浴条件下搅拌 48h，反应完成后分别用去离子水与乙醇离心洗涤，干燥后得到核壳结构聚苯胺包硫材料。

[0036] 将上述步骤中得到的聚苯胺包硫复合物加入到 200mL 含 120mg 石墨烯氧化物的水溶液中搅拌 10min，再超声 30min 后滴加氨水至溶液 pH 为 10，搅拌均匀后逐滴加入 1mol/L 盐酸溶液至 pH 为 2，搅拌 2h 后离心洗涤，置于真空烘箱干燥后即得核壳结构硫 / 聚苯胺 / 石墨烯复合材料样品。

[0037] 实施例 4

氧化石墨烯的制备同上述的实施例 1。

[0038] 取 0.4mmol 的硫代硫酸钠与 1g 聚乙烯吡咯烷酮分别溶解于 50mL 的去离子水，混合均匀后加入 0.8mmol 的浓盐酸溶液，搅拌 2h 使其充分反应，用 2% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液洗涤。

[0039] 将所得沉淀物加入到 100mL 的 1% 的聚乙烯吡咯烷酮溶液中，加入 0.1mmol 3,4-乙撑二氧噻吩单体，10min 后加入 1mmol 的甲酸溶液，1h 后加入 0.4mmol 的过硫酸钾溶液中，冰水浴条件下搅拌 24h，反应完成后分别用去离子水与乙醇离心洗涤，干燥后得到核壳结构聚 3,4-乙撑二氧噻吩包硫材料。

[0040] 将上述步骤中得到的聚 3,4-乙撑二氧噻吩包硫复合物加入到 200mL 含 30mg 石墨

烯氧化物的水溶液中搅拌 10min, 再超声 30min 后滴加氨水至溶液 pH 为 10, 搅拌均匀后逐滴加入 0.4mol/L 盐酸溶液至 pH 为 2, 搅拌 2h 后离心洗涤, 置于真空烘箱干燥后即得核壳结构硫 / 聚 3,4-乙撑二氧噻吩 / 石墨烯的复合材料样品。

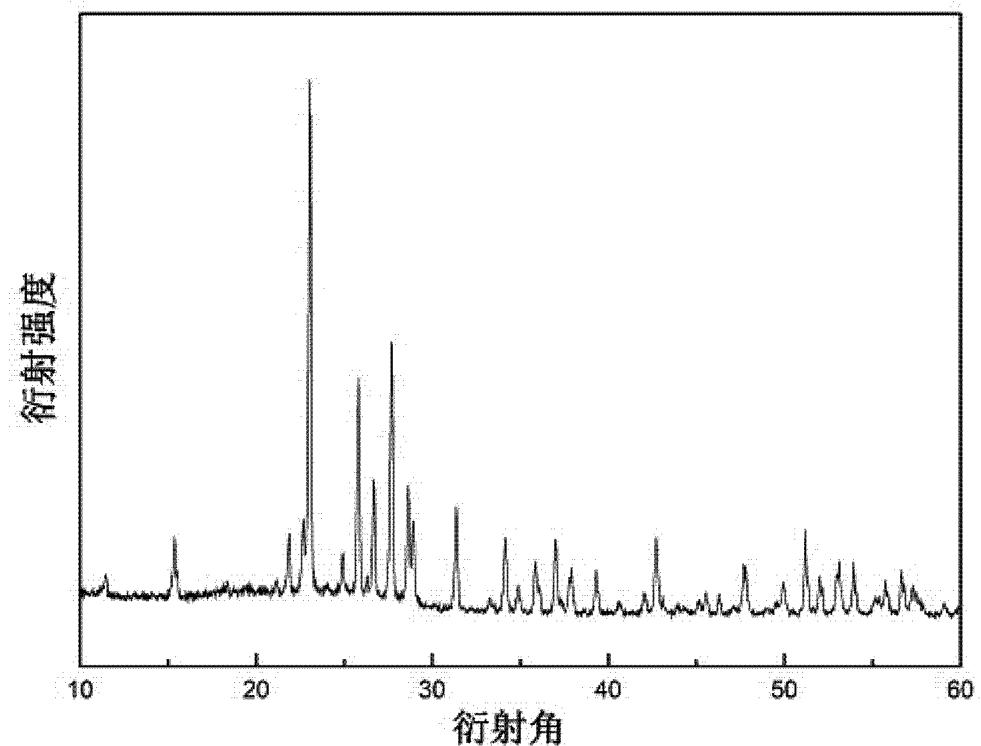


图 1

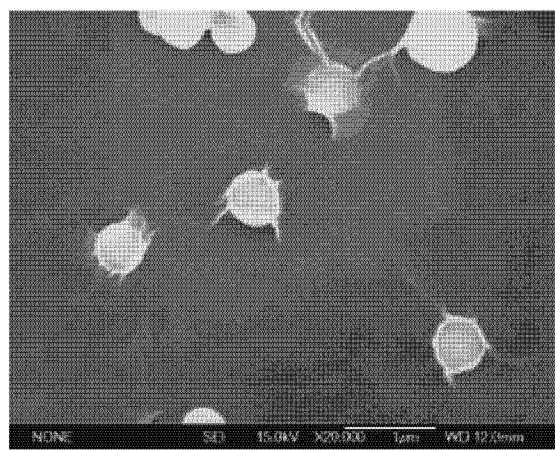


图 2

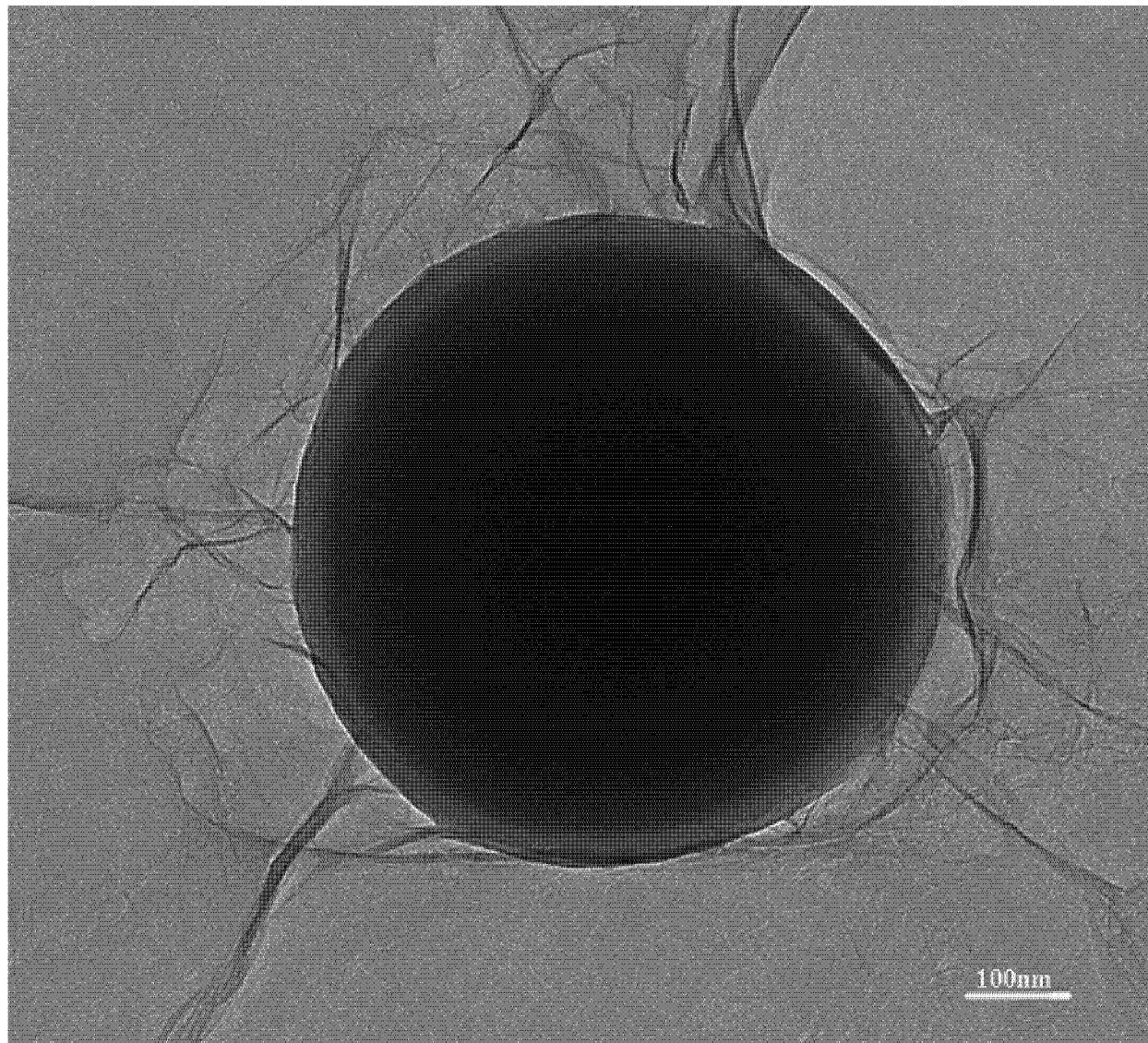


图 3

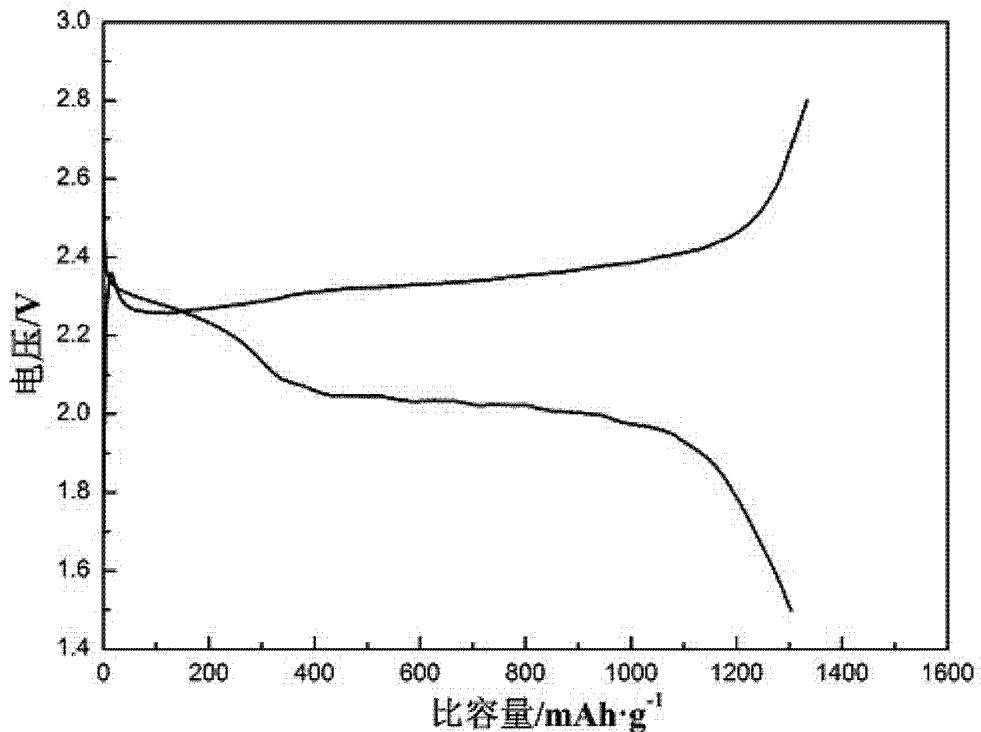


图 4

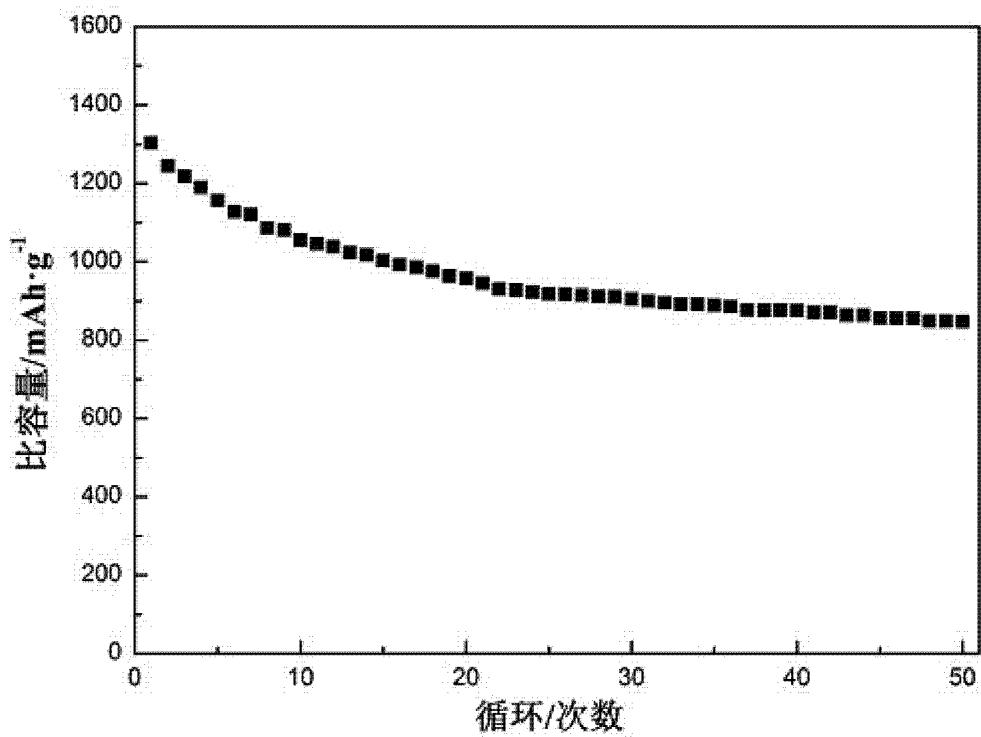


图 5