



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107579233 A

(43)申请公布日 2018.01.12

(21)申请号 201710814073.8

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.09.11

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 黄小萧 潘虹 温广武 钟博  
夏龙 张涛 张晓东

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 贾泽纯

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

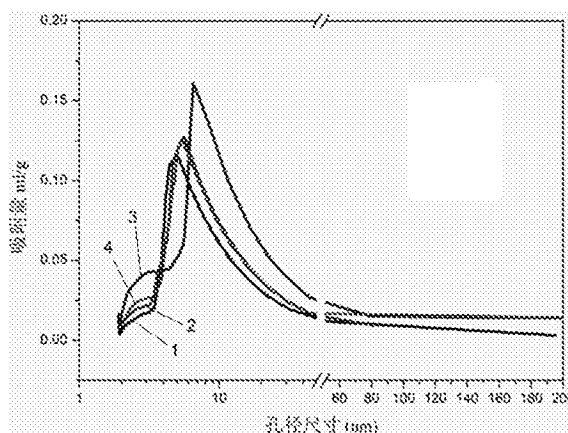
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

## (54)发明名称

一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物及其制备方法和应用

## (57)摘要

一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物及其制备方法和应用,它涉及一种纳米复合材料及其制备方法和应用。本发明的目的是要解决现有以多孔碳材料和多孔氧化物材料作为基础载体材料制备硫正极材料存在不能有效限制多硫化物的溶出,导致电池容量迅速降低及多孔金属氧化物制备困难耗能大的问题。一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物,它由嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液和碳材料的水分散液制备而成。制备方法:一、制备金属掺杂氧化硅分子筛;二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛;三、浸渍碳材料,得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物。金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物作为正极材料用于制备锂硫电池的正极。



1. 一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物,其特征在于它由嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液和碳材料的水分散液制备而成,所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳材料的水分散液中碳材料的质量比为(4~10):1;所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛由金属掺杂氧化硅分子筛和单质硫制备而成,且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%。

2. 根据权利要求1所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物,其特征在于所述金属掺杂氧化硅分子筛的孔径为2nm~9nm,孔容积在 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $4\text{cm}^3/\text{g}$ ,比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1600\text{m}^2/\text{g}$ ;所述金属掺杂氧化硅分子筛的颗粒呈现球形、六棱柱形或棒形;所述金属掺杂氧化硅分子筛中金属元素为Ti元素、Fe元素、Co元素或Ni元素。

3. 根据权利要求1所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物,其特征在于所述碳材料的水分散液中碳材料为炭黑、氧化石墨烯、弱还原氧化石墨烯或碳微/纳米管。

4. 如权利要求1所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳水化合物的制备方法,其特征在于它是按以下步骤完成的:

一、制备金属掺杂氧化硅分子筛:

a. 将表面活性剂溶于去离子水中,得到浓度为 $0.3\text{g}/\text{L}$ ~ $10\text{g}/\text{L}$ 的表面活性剂水溶液,然后利用酸性介质将浓度为 $0.3\text{g}/\text{L}$ ~ $10\text{g}/\text{L}$ 的表面活性剂水溶液的pH调至1~6,得到酸性表面活性剂水溶液;

b. 将酸性表面活性剂水溶液温度调至 $20\sim 60^\circ\text{C}$ ,并在温度为 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下加入硅源,搅拌反应1h~12h,静置12h~48h,得到静置后产物;所述酸性表面活性剂水溶液中表面活性剂与硅源中硅元素的摩尔比为(0.05~1):1;

c. 将静置后产物转移至高压釜内,在温度为 $35\sim 200^\circ\text{C}$ 下保温陈化1h~72h,得到陈化后反应物;

d. 将陈化后反应物进行过滤,对过滤得到的固体依次进行洗涤和干燥,得到干燥后固体,干燥后固体进行焙烧处理,即得到介孔氧化硅;

e. 将金属源溶液与介孔氧化硅加入异丙醇溶剂中,搅拌混匀,并在温度为 $25\sim 200^\circ\text{C}$ 下保温12h~72h,过滤后得到沉淀物,对沉淀物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛;所述介孔氧化硅与金属源溶液中金属元素的质量比(5~80):1;所述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为(0.1~1)g:40mL;

二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛:

采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中,得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛,所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%;

三、浸渍碳材料:

将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中,并磁力搅拌0.5h~12h,得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液,然后将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入碳材料的水分散液中,继续搅拌12h~48h,沉淀后离心分离,得到固体反应物,对固体反应物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物;所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳材料的水分散液中碳材料的质量比为(4~10):1。

5. 根据权利要求4所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳水化合物的制备方法,其特征

在于步骤一b中所述的硅源为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯或正硅酸丁酯。

6. 根据权利要求4所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,其特征  
在于步骤一e中所述金属源溶液中金属源的浓度为0.1mg/mL~3mg/mL,且所述金属源为钛  
化合物、铁化合物、钴化合物或镍化合物。

7. 根据权利要求4所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,其特征  
在于步骤一a中所述表面活性剂为三嵌段共聚物P123或三嵌段共聚物F127。

8. 根据权利要求4所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,其特征  
在于步骤一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧温度为150~600℃;焙烧时间为1h~  
10h。

9. 根据权利要求6所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,其特征  
在于步骤三中所述碳材料的水分散液中碳材料为炭黑、氧化石墨烯、弱还原氧化石墨烯或  
碳微/纳米管。

10. 如权利要求1所述的一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的应用,其特征  
在于金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物作为正极材料用于制备锂硫电池的正极。

## 一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米复合材料及其制备方法和应用,特别涉及一种适用于锂硫电池正极材料的纳米复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 可再充Li-S电池具有高的理论比能量密度,是插层反应锂离子电池的3~5倍,Li-S电池很可能是下一代储能系统的发展方向,尤其对于大规模的应用,具有广阔前景。然而限制其广泛应用的因素仍然存在,例如高内阻、自放电现象、循环容量迅速衰退等导致高的理论能量密度与实际能量密度有很大差异。要改善这些问题,可以通过设计新型的具有优异结构的S电极的方式。

[0003] 锂离子电池经过20多年的研究发展,已经达到了能量密度的极限,一般来说,插层材料的容量不会超过 $300\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。纯锂电池电动汽车最大行程也只能达到300km,使电动汽车的发展受到了限制,大规模、高能量密度、经济的储能系统亟待开发。1962年,Herbet和Ulam首次将元素S用做阳极电极材料,因为S具有很多优异性能,如化学当量小、价格便宜、无毒性。对于碱金属-S电池已经有过很多研究,例如可以在温度为 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 和室温下工作的Na-S电池。LI-S电池总的反应方程式为: $\text{S}_8+16\text{Li}^++16\text{e}^-\rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ ,平均电压是2.15V对应于 $\text{Li}^+/\text{Li}$ ,是现有插层阳极材料电压的 $1/2\sim 2/3$ ,理论容量是 $1672\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,在固态阳极材料中是最高的,因此相对于常见的锂离子电池,Li-S电池很有可能以最低的成本获得最大的能量密度。理论上它的能量密度和体积密度可以达到 $2500\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2800\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

[0004] Li-S电池最早形成是在1960年,阳极采用的是S加导电体加粘结剂,有机电解质把两极分割开来。这种模型也为随后的研究提供了平台。在电解质中,S电极主要经历3个过程,在高电位下,发生的是 $\text{S}^0\rightarrow\text{S}^{0.5-}$ 的转变,形成了可溶的多硫化物离子 $\text{S}_4^{2-}$ 。由于反应分子的属性,这一过程非常迅速,然后是 $\text{S}^{0.5-}\rightarrow\text{S}^{1-}$ 的转变,这个过程会形成不可溶的 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 固体。第三阶段是 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 向 $\text{Li}_2\text{S}$ 的转变,也是最难进行的一步,因为这个过程需要固相的传输,所以相对较慢。放电过程却只需要一步氧化即可完成,最终产物是 $\text{S}_8^{2-}$ 。需要注意的是,在充电过程中,S活性物质会膨胀,因为 $\text{Li}_2\text{S}$ 密度较小,而在放电过程体积又会减小,这点在实际设计过程中是需要注意的。

[0005] 并且由于采用金属锂做负极,充电过程中 $\text{Li}^+$ 易于在负极表面发生电镀沉积形成枝晶化金属锂,当锂枝晶生长到一定程度,最终穿过隔膜与正极接触而造成电池内部短路,这是造成锂硫电池循环性能差的一个重要原因。Li-S电池正极活性物质单质硫为电子和离子的绝缘体,必须与导电剂密切接触才能完成可逆的电化学反应,但导电剂的加入会增加消极重量,降低电池的能量密度。活性物质硫在导电剂骨架中的分散状态也决定了电化学反应的传质速率和电子传导速率,如果活性物质分散不均匀,将会降低活性物质利用率,从而影响电池的放电容量和循环性能。另外,Li-S电池在充放电过程中由于硫正极具有两个

放电平台,高电压平台产物高聚态多硫化锂易溶于电解液,溶解的较高聚态硫离子( $S_8^{2-}$ 、 $S_6^{2-}$ 、 $S_4^{2-}$ )能够扩散到负极,直接与金属锂反应,生成较低价态硫离子,再扩散回硫正极,再次生成较高价态硫离子,这就是Li-S电池中特有的飞梭效应。正是由于飞梭效应的存在使得电池具有抗过充电的能力。但同时也正是由于这种效应,聚硫离子扩散到锂负极将会生成不溶产物,它们将不会再扩散回正极,而是沉积在负极表面,一方面造成了锂负极的性能恶化,另一方面也将造成电池容量的不可逆损失,即循环性能下降。

[0006] 目前采用了多种方法来提高硫正极的电化学性能,比如,将硫和具有高导电的材料复合来提高电子传导,采用多孔材料吸附或者聚合物包覆来限制聚硫离子向电解液主体的散失,采用具有稳定空洞的柔性材料和多孔材料作为硫载体来缓冲循环过程中硫正极体积应变。其中对于改善锂硫电池最广泛的方法就是硫与导电多孔材料复合,一方面可以提高电极的导电性,另一方面也可以在一定程度上限制多硫化锂溶出。其中多孔材料包括多孔碳材料、金属氧化物材料等,但是多孔碳材料虽然对导电性有一定的提高,但是由于非极性的本质,使得其应用于锂硫电池正极材料时,不能有效地吸附极性的中间产物多硫化锂;而金属氧化物尤其是多孔金属氧化物,不仅制备困难耗能大,且低的导电性会提高整体电极的阻抗,因此报道很少。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是要解决现有以多孔碳材料和多孔氧化物材料作为基础载体材料制备硫正极材料存在不能有效限制多硫化物的溶出,导致电池容量迅速降低及多孔金属氧化物制备困难耗能大的问题,提供了一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物及其制备方法和应用。

[0008] 一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物,它由嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液和碳材料的水分散液制备而成,所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳材料的水分散液中碳材料的质量比为(4~10):1;所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛由金属掺杂氧化硅分子筛和单质硫制备而成,且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%。

[0009] 一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,它是按以下步骤完成的:

[0010] 一、制备金属掺杂氧化硅分子筛:

[0011] a、将表面活性剂溶于去离子水中,得到浓度为0.3g/L~10g/L的表面活性剂水溶液,然后利用酸性介质将浓度为0.3g/L~10g/L的表面活性剂水溶液的pH调至1~6,得到酸性表面活性剂水溶液;

[0012] b、将酸性表面活性剂水溶液温度调至20~60℃,并在温度为20~60℃下加入硅源,搅拌反应1h~12h,静置12h~48h,得到静置后产物;所述酸性表面活性剂水溶液中表面活性剂与硅源中硅元素的摩尔比为(0.05~1):1;

[0013] c、将静置后产物转移至高压釜内,在温度为35~200℃下保温陈化1h~72h,得到陈化后反应物;

[0014] d、将陈化后反应物进行过滤,对过滤得到的固体依次进行洗涤和干燥,得到干燥后固体,干燥后固体进行焙烧处理,即得到介孔氧化硅;

[0015] e、将金属源溶液与介孔氧化硅加入异丙醇溶剂中,搅拌混匀,并在温度为25~200

℃下保温12h~72h,过滤后得到沉淀物,对沉淀物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛;所述介孔氧化硅与金属源溶液中金属元素的质量比(5~80):1;所述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为(0.1~1)g:40mL;

[0016] 二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛:

[0017] 采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中,得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛,所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%;

[0018] 三、浸渍碳材料:

[0019] 将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中,并磁力搅拌0.5h~12h,得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液,然后将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入碳材料的水分散液中,继续搅拌12h~48h,沉淀后离心分离,得到固体反应物,对固体反应物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物;所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳材料的水分散液中碳材料的质量比为(4~10):1。

[0020] 一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的应用,金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物作为正极材料用于制备锂硫电池的正极。

[0021] 本发明优点:

[0022] 一、采用金属掺杂氧化硅分子筛作为S载体。成本低。工艺简单、能耗低,能够实现规模化生产。

[0023] 二、本发明制备的金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物表面带有羟基基团,与液态S有很好的润湿性,便于浸渍S;用于锂硫二次电池,在充放电过程中,可以通过Si-S键和掺杂金属元素后形成的金属-O极性键有效低吸附放电中间产物聚硫化锂,减少穿梭效应,因此表现出较高的硫利用率和导电性,使电池表现出高的比容量和良好的循环稳定性能;并且Ti的引入在一定程度上也提高了材料本身的导电性。

[0024] 三、本发明制备的金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物表面的碳材料可以提供很好的导电性,如氧化石墨烯、弱还原氧化石墨烯等有利于吸附回溶解的聚硫化锂,达到双重限域的目的。

[0025] 四、本发明制备的金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物作为锂硫电池正极材料具有很高的比容量和循环稳定性。利用该材料制备锂电池正极组成电池,该电池在0.1C放电,放电容量最高达到1638mA·h·g<sup>-1</sup>,经过200圈的循环后容量仍能保持在800mA·h·g<sup>-1</sup>~850mA·h·g<sup>-1</sup>。

[0026] 五、本发明步骤一制备的金属掺杂氧化硅分子筛的孔径为2nm~9nm,孔容积在0.8cm<sup>3</sup>/g~4cm<sup>3</sup>/g,比表面积为500m<sup>2</sup>/g~1600m<sup>2</sup>/g。

## 附图说明

[0027] 图1是实施例1制备的Fe-SiO<sub>2</sub>/S/GO复合材料SEM图;

[0028] 图2是实施例2制备的Ti-SiO<sub>2</sub>/S/BC复合材料SEM图;

[0029] 图3是实施例3制备的Ni-SiO<sub>2</sub>/S/CNT复合材料SEM图;

[0030] 图4是实施例4制备的Co-SiO<sub>2</sub>/S/rGO复合材料SEM图;

[0031] 图5是XRD曲线图,图中A表示实施例1制备的铁掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,图中B

表示实施例2制备的钛掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,图中C表示实施例3制备的镍掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,图中D表示实施例4制备的钴掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线;

[0032] 图6是孔径分布曲线图,图中1表示实施例1制备的铁掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,图中2表示实施例2制备的钛掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,图中3表示实施例3制备的镍掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,图中4表示实施例4制备的钴掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图;

[0033] 图7是G0扣式电池循环充放电曲线图;

[0034] 图8是BC扣式电池循环充放电曲线图,图中A表示充电曲线,图中B表示放电曲线;

[0035] 图9是不同倍率下CNT扣式电池循环充放电曲线图,图中A表示充电曲线,图中B表示放电曲线。

### 具体实施方式

[0036] 具体实施方式一:本实施方式是一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物,其特征在于它由嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液和碳材料的水分散液制备而成,所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳材料的水分散液中碳材料的质量比为(4~10):1;所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛由金属掺杂氧化硅分子筛和单质硫制备而成,且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%。

[0037] 本实施方式所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的浓度为0.5mg/mL~5mg/mL。

[0038] 本实施方式所述碳材料的水分散液中碳材料的浓度为0.2mg/mL~2mg/mL。

[0039] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一的不同点是:所述金属掺杂氧化硅分子筛的孔径为2nm~9nm,孔容积在0.8cm<sup>3</sup>/g~4cm<sup>3</sup>/g,比表面积为500m<sup>2</sup>/g~1600m<sup>2</sup>/g。其他与具体实施方式一相同。

[0040] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二之一不同点是:所述金属掺杂氧化硅分子筛的颗粒呈现球形、六棱柱形或棒形。其他与具体实施方式一或二相同。

[0041] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同点是:所述金属掺杂氧化硅分子筛中金属元素为Ti元素、Fe元素、Co元素或Ni元素。其他与具体实施方式一至三相同。

[0042] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同点是:所述碳材料的水分散液中碳材料为炭黑、氧化石墨烯、弱还原氧化石墨烯或碳微/纳米管。其他与具体实施方式一至四相同。

[0043] 本实施方式所述的弱还原氧化石墨烯是通过将氧化石墨烯在200~1000℃的真空条件下热处理得到的,热处理时间为0.5~10小时。

[0044] 具体实施方式六:本实施方式是一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫复合肥物的制备方法,它是按以下步骤完成的:

[0045] 一、制备金属掺杂氧化硅分子筛:

[0046] a、将表面活性剂溶于去离子水中,得到浓度为0.3g/L~10g/L的表面活性剂水溶液,然后利用酸性介质将浓度为0.3g/L~10g/L的表面活性剂水溶液的pH调至1~6,得到酸

性表面活性剂水溶液；

[0047] b、将酸性表面活性剂水溶液温度调至20~60℃，并在温度为20~60℃下加入硅源，搅拌反应1h~12h，静置12h~48h，得到静置后产物；所述酸性表面活性剂水溶液中表面活性剂与硅源中硅元素的摩尔比为(0.05~1):1；

[0048] c、将静置后产物转移至高压釜内，在温度为35~200℃下保温陈化1h~72h，得到陈化后反应物；

[0049] d、将陈化后反应物进行过滤，对过滤得到的固体依次进行洗涤和干燥，得到干燥后固体，干燥后固体进行焙烧处理，即得到介孔氧化硅；

[0050] e、将金属源溶液与介孔氧化硅加入异丙醇溶剂中，搅拌混匀，并在温度为25~200℃下保温12h~72h，过滤后得到沉淀物，对沉淀物依次进行洗涤和干燥，得到金属掺杂氧化硅分子筛；所述介孔氧化硅与金属源溶液中金属元素的质量比(5~80):1；所述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为(0.1~1)g:40mL；

[0051] 二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛：

[0052] 采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中，得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛，所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%；

[0053] 三、浸渍碳材料：

[0054] 将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中，并磁力搅拌0.5h~12h，得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液，然后将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入碳材料的水分散液中，继续搅拌12h~48h，沉淀后离心分离，得到固体反应物，对固体反应物依次进行洗涤和干燥，得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物；所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳材料的水分散液中碳材料的质量比为(4~10):1。

[0055] 本实施方式步骤二中所述熔融浸渍法的具体过程如下：将单质硫与金属掺杂氧化硅分子筛混合，在氮气或者氩气气氛保护下，先在温度158~160℃下保温6h~20h，然后升温至250~300℃，并在温度为250~300℃下保温0.5h~3h，即得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛，且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%~80%。

[0056] 本实施方式步骤一a中所述的酸性介质为浓度为1mol/L~2mol/L盐酸溶液或浓度为1mol/L~2mol/L硫酸溶液。

[0057] 本实施方式步骤三中所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的浓度为0.5mg/mL~5mg/mL。

[0058] 本实施方式步骤三中所述碳材料的水分散液中碳材料的浓度为0.2mg/mL~2mg/mL。

[0059] 本实施方式步骤一制备的金属掺杂氧化硅分子筛的孔径为2nm~9nm，孔容积在 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $4\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0060] 目前研究最广泛的是以多孔碳材料和多孔氧化物材料作为基础载体材料来提高导电性和限制硫溶出。1、单纯使用柔性材料包覆，虽然提高了导电性，然而并不能有效限制多硫化物的溶出。2、大多数碳材料是无3、多孔氧化物合成十分困难，一般需要经过高温裂解，或者复杂的步骤才能实现。本实施方式解决极性吸附问题、导电问题和体积膨胀问题，且制备方法简单。



[0061] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式六的不同点是:步骤一b中所述的硅源为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯或正硅酸丁酯。其他与具体实施方式六相同。

[0062] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式六或七之一不同点是:步骤一a中利用酸性介质将浓度为0.3g/L~10g/L的表面活性剂水溶液的pH调至2~6。其他与具体实施方式六或七相同。

[0063] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式六至八之一不同点是:步骤一a中利用酸性介质将浓度为0.3g/L~10g/L的表面活性剂水溶液的pH调至3~5。其他与具体实施方式六至八相同。

[0064] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式六至九之一不同点是:步骤一e中所述金属源溶液中金属源的浓度为0.1mg/mL~3mg/mL,且所述金属源为钛化合物、铁化合物、钴化合物或镍化合物。其他与具体实施方式六至九相同。

[0065] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式六至十之一不同点是:步骤一a中所述表面活性剂为三嵌段共聚物P123或三嵌段共聚物F127。其他与具体实施方式六至十相同。

[0066] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式六至十一之一不同点是:步骤一b中所述酸性表面活性剂水溶液中表面活性剂与硅源中硅元素的摩尔比为(0.05~0.7):1。其他与具体实施方式六至十一相同。

[0067] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式六至十二之一不同点是:步骤一b中所述酸性表面活性剂水溶液中表面活性剂与硅源中硅元素的摩尔比为(0.2~0.5):1。其他与具体实施方式六至十二相同。

[0068] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式六至十三之一不同点是:步骤一a中将表面活性剂溶于去离子水中,得到浓度为0.5g/L~5g/L的表面活性剂水溶液。其他与具体实施方式六至十三相同。

[0069] 具体实施方式十五:本实施方式与具体实施方式六至十四之一不同点是:步骤一a中将表面活性剂溶于去离子水中,得到浓度为1g/L~4g/L的表面活性剂水溶液。其他与具体实施方式六至十四相同。

[0070] 具体实施方式十六:本实施方式与具体实施方式六至十五之一不同点是:步骤一b中将酸性表面活性剂水溶液温度调至30~50℃,并在温度为30~50℃下加入硅源。其他与具体实施方式六至十五相同。

[0071] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式六至十六之一不同点是:步骤一b中将酸性表面活性剂水溶液温度调至35~40℃,并在温度为35~40℃下加入硅源。其他与具体实施方式六至十六相同。

[0072] 具体实施方式十八:本实施方式与具体实施方式六至十七之一不同点是:步骤一b中搅拌反应3h~10h,静置12h~48h。其他与具体实施方式六至十七相同。

[0073] 具体实施方式十九:本实施方式与具体实施方式六至十八之一不同点是:步骤一b中搅拌反应4h~6h,静置12h~48h。其他与具体实施方式六至十八相同。

[0074] 具体实施方式二十:本实施方式与具体实施方式六至十九之一不同点是:步骤一c中在温度为35~200℃下保温陈化12h~48h。其他与具体实施方式六至十九相同。

[0075] 具体实施方式二十一:本实施方式与具体实施方式六至二十之一不同点是:步骤

一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧温度为150~600℃。其他与具体实施方式六至二十相同。

[0076] 具体实施方式二十二:本实施方式与具体实施方式六至二十一之一不同点是:步骤一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧温度为200~500℃。其他与具体实施方式六至二十一相同。

[0077] 具体实施方式二十三:本实施方式与具体实施方式六至二十二之一不同点是:步骤一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧温度为400~500℃。其他与具体实施方式六至二十二相同。

[0078] 具体实施方式二十四:本实施方式与具体实施方式六至二十三之一不同点是:步骤一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧时间为1h~10h。其他与具体实施方式六至二十三相同。

[0079] 具体实施方式二十五:本实施方式与具体实施方式六至二十四之一不同点是:步骤一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧时间为3h~8h。其他与具体实施方式六至二十四相同。

[0080] 具体实施方式二十六:本实施方式与具体实施方式六至二十五之一不同点是:步骤一d中所述干燥后固体进行焙烧处理的焙烧时间为4h~6h。其他与具体实施方式六至二十五相同。

[0081] 具体实施方式二十七:本实施方式与具体实施方式六至二十六之一不同点是:步骤三中所述碳材料的水分散液中碳材料为炭黑、氧化石墨烯、弱还原氧化石墨烯或碳微/纳米管。其他与具体实施方式六至二十六相同。

[0082] 本实施方式所述的弱还原氧化石墨烯是通过将氧化石墨烯在200℃的真空条件下热处理得到的,热处理时间0.5~10小时。

[0083] 具体实施方式二十八:一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的应用,其特征在于金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物作为正极材料用于锂硫电池的正极。

[0084] 所述锂硫电池中锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、三氟甲基磺酸锂或二-三氟甲基磺酸酰亚胺锂。

[0085] 将偏氟乙烯加入N-甲基吡咯烷酮中,配制成偏氟乙烯质量分数为10%的偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物,然后将金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物、乙炔黑与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物混匀,得到正极浆料,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与乙炔黑的质量比为8:1,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物中偏氟乙烯的质量比为8:1,将正极浆料刮涂至铝箔上,厚度为50μm~150μm,烘干后得到电池正极,并以锂片为负极,微孔膜为隔膜,组装成扣式电池,测试电池性能,在0.1C放电,放电容量最高达到1638mA·h·g<sup>-1</sup>,经过200圈的循环后容量仍能保持在800mA·h·g<sup>-1</sup>~850mA·h·g<sup>-1</sup>。

[0086] 采用下述试验验证本发明效果

[0087] 实施例1:一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,它是按以下步骤完成的:

[0088] 一、制备金属掺杂氧化硅分子筛:

[0089] a、将2g三嵌段共聚物P123溶于去离子水中,得到浓度为0.3g/L的表面活性剂水溶

液,然后利用浓度为1mol/L的盐酸溶液将浓度为0.3g/L的表面活性剂水溶液的pH调至1,得到酸性表面活性剂水溶液;

[0090] b、将酸性表面活性剂水溶液温度调至38℃,并在温度为38℃下加入4.2g正硅酸乙酯,搅拌反应2h,静置12h;

[0091] c、将静置后产物转移至高压釜内,在温度为100℃下保温陈化12h,得到陈化后反应物;

[0092] d、将陈化后反应物进行过滤,对过滤得到的固体采用酒精和去离子水反复清洗,洗涤后的去离子水呈中性为止,然后进行干燥,得到干燥后固体,干燥后固体在温度为150℃空气气氛下焙烧1h,即得到介孔氧化硅;

[0093] e、将浓度为0.1mg/mL的硫酸亚铁溶液与介孔氧化硅加入40mL异丙醇溶剂中,搅拌混匀,并在温度为200℃下保温24h,过滤后得到沉淀物,对沉淀物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛;所述介孔氧化硅与硫酸亚铁溶液中Fe元素的质量比5:1;所述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为0.1g:40mL;

[0094] 二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛:

[0095] 采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中,具体过程如下:

[0096] 将单质硫与金属掺杂氧化硅分子筛混合,在氮气气氛保护下,先在温度158℃下保温6h,然后升温至250℃,并在温度为250℃下保温3h,即得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛,且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为10%;

[0097] 三、浸渍碳材料:

[0098] 将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中,并磁力搅拌0.5h,得到浓度为1mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液,然后将浓度为1mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入浓度为1mg/mL的氧化石墨烯的水分散液中,继续搅拌24h,沉淀后离心分离,得到固体反应物,对固体反应物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物(即为Fe-SiO<sub>2</sub>/S/GO复合材料);所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与氧化石墨烯的水分散液中氧化石墨烯的质量比为4:1。

[0099] 本实施例制备的Fe-SiO<sub>2</sub>/S/GO复合材料如图1所示,图1是实施例1制备的Fe-SiO<sub>2</sub>/S/GO复合材料SEM图,图中看到,球形的分子筛颗粒被氧化石墨烯紧密的包裹,颗粒分布均匀,提供了有效地电子离子传输路径,另外氧化石墨烯的包覆也在一定程度上减少了穿梭效应,提高电化学活性和循环寿命。

[0100] 实施例2:一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,它是按以下步骤完成的:

[0101] 一、制备金属掺杂氧化硅分子筛:

[0102] a、将2g三嵌段共聚物P123溶于去离子水中,得到浓度为10g/L的表面活性剂水溶液,然后利用浓度为2mol/L的盐酸溶液将浓度为10g/L的表面活性剂水溶液的pH调至6,得到酸性表面活性剂水溶液;

[0103] b、将酸性表面活性剂水溶液温度调至45℃,并在温度为45℃下加入3g正硅酸乙酯,搅拌反应2h,静置12h;

[0104] c、将静置后产物转移至高压釜内,在温度为35℃下保温陈化12h,得到陈化后反应

物；

[0105] d、将陈化后反应物进行过滤，对过滤得到的固体采用酒精和去离子水反复清洗，洗涤后的去离子水呈中性为止，然后进行干燥，得到干燥后固体，干燥后固体在温度为400℃空气气氛下焙烧6h，即得到介孔氧化硅；

[0106] e、将浓度为3mg/mL的钛酸异丙酯溶液与介孔氧化硅加入40mL异丙醇溶剂中，搅拌均匀，并在温度为180℃下保温15h，过滤后得到沉淀物，对沉淀物依次进行洗涤和干燥，得到金属掺杂氧化硅分子筛；所述介孔氧化硅与钛酸异丙酯溶液中Ti元素的质量比80:1；所述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为1g:40mL；

[0107] 二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛：

[0108] 采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中，具体过程如下：

[0109] 将单质硫与金属掺杂氧化硅分子筛混合，在氮气气氛保护下，先在温度160℃下保温20h，然后升温至300℃，并在温度为300℃下保温0.5h，即得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛，且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为30%；

[0110] 三、浸渍碳材料：

[0111] 将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中，并磁力搅拌12h，得到浓度为5mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液，然后将浓度为5mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入浓度为1mg/mL的炭黑的水分散液中，继续搅拌12h，沉淀后离心分离，得到固体反应物，对固体反应物依次进行洗涤和干燥，得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物(即为Ti-SiO<sub>2</sub>/S/BC复合材料)；所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与炭黑的水分散液中炭黑的质量比为10:1。

[0112] 本实施例制备的Ti-SiO<sub>2</sub>/S/BC复合材料如图2所示，图2是实施例2制备的Ti-SiO<sub>2</sub>/S/BC复合材料SEM图，图中看到，六棱柱形的分子筛颗粒表面附着着炭黑颗粒，且颗粒分布均匀，提供了有效地电子离子传输路径，提高电化学活性。

[0113] 实施例3：一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法，它是按以下步骤完成的：

[0114] 一、制备金属掺杂氧化硅分子筛：

[0115] a、将2g三嵌段共聚物P123溶于去离子水中，得到浓度为0.5g/L的表面活性剂水溶液，然后利用浓度为1mol/L的盐酸溶液将浓度为0.5g/L的表面活性剂水溶液的pH调至3，得到酸性表面活性剂水溶液；

[0116] b、将酸性表面活性剂水溶液温度调至50℃，并在温度为50℃下加入5g正硅酸乙酯，搅拌反应2h，静置24h；

[0117] c、将静置后产物转移至高压釜内，在温度为180℃下保温陈化24h，得到陈化后反应物；

[0118] d、将陈化后反应物进行过滤，对过滤得到的固体采用酒精和去离子水反复清洗，洗涤后的去离子水呈中性为止，然后进行干燥，得到干燥后固体，干燥后固体在温度为200℃空气气氛下焙烧8h，即得到介孔氧化硅；

[0119] e、将浓度为2mg/mL的氨基磺酸镍溶液与介孔氧化硅加入40mL异丙醇溶剂中，搅拌均匀，并在温度为120℃下保温24h，过滤后得到沉淀物，对沉淀物依次进行洗涤和干燥，得到金属掺杂氧化硅分子筛；所述介孔氧化硅与氨基磺酸镍溶液中Ni元素的质量比20:1；所

述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为0.2g:40mL;

[0120] 二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛:

[0121] 采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中,具体过程如下:

[0122] 将单质硫与金属掺杂氧化硅分子筛混合,在氮气气氛保护下,先在温度150℃下保温10h,然后升温至250℃,并在温度为250℃下保温2h,即得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛,且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为60%;

[0123] 三、浸渍碳材料:

[0124] 将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中,并磁力搅拌10h,得到浓度为2mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液,然后将浓度为0.5mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入浓度为1mg/mL的碳纳米管的水分散液中,继续搅拌24h,沉淀后离心分离,得到固体反应物,对固体反应物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物(即为Ni-SiO<sub>2</sub>/S/CN复合材料);所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与碳纳米管的水分散液中碳纳米管的质量比为6:1。

[0125] 本实施例制备的Ni-SiO<sub>2</sub>/S/CNT复合材料如图3所示,图3是实施例3制备的Ni-SiO<sub>2</sub>/S/CNT复合材料SEM图,图中看到,棒状的分子筛颗粒与碳纳米管均匀分散着,提供了有效地电子离子传输路径,提高电化学活性。

[0126] 实施例4:一种金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物的制备方法,它是按以下步骤完成的:

[0127] 一、制备金属掺杂氧化硅分子筛:

[0128] a、将2g三嵌段共聚物P123溶于去离子水中,得到浓度为3g/L的表面活性剂水溶液,然后利用浓度为2mol/L的盐酸溶液将浓度为3g/L的表面活性剂水溶液的pH调至4,得到酸性表面活性剂水溶液;

[0129] b、将酸性表面活性剂水溶液温度调至38℃,并在温度为38℃下加入10g正硅酸乙酯,搅拌反应2h,静置48h;

[0130] c、将静置后产物转移至高压釜内,在温度为200℃下保温陈化48h,得到陈化后反应物;

[0131] d、将陈化后反应物进行过滤,对过滤得到的固体采用酒精和去离子水反复清洗,洗涤后的去离子水呈中性为止,然后进行干燥,得到干燥后固体,干燥后固体在温度为150℃空气气氛下焙烧5h,即得到介孔氧化硅;

[0132] e、将浓度为1mg/mL的乙酸钴溶液与介孔氧化硅加入40mL异丙醇溶剂中,搅拌均匀,并在温度为25℃下保温12h,过滤后得到沉淀物,对沉淀物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛;所述介孔氧化硅与乙酸钴溶液中Co元素的质量比60:1;所述介孔氧化硅的质量与异丙醇溶剂的体积比为0.8g:40mL;

[0133] 二、制备嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛:

[0134] 采用熔融浸渍法将单质硫填充于金属掺杂氧化硅分子筛中,具体过程如下:

[0135] 将单质硫与金属掺杂氧化硅分子筛混合,在氮气气氛保护下,先在温度159℃下保温12h,然后升温至280℃,并在温度为280℃下保温1h,即得到嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛,且所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛中单质硫的质量分数为80%;

[0136] 三、浸渍碳材料:

[0137] 将嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛分散于去离子水中,并磁力搅拌8h,得到浓度为2mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液,然后将浓度为1mg/mL的嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液加入浓度为1mg/mL的弱还原氧化石墨烯的水分散液中,继续搅拌20h,沉淀后离心分离,得到固体反应物,对固体反应物依次进行洗涤和干燥,得到金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物(即为Co-SiO<sub>2</sub>/S/rGO复合材料);所述嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛的水分散液中嵌硫金属掺杂氧化硅分子筛与弱还原氧化石墨烯的水分散液中弱还原氧化石墨烯的质量比为5:1。

[0138] 本实施例步骤三中所述的弱还原氧化石墨烯是通过将氧化石墨烯在500℃的真空条件下热处理得到的,热处理时间为10小时。

[0139] 本实施例制备的Co-SiO<sub>2</sub>/S/rGO复合材料如图4所示,图4是实施例4制备的Co-SiO<sub>2</sub>/S/rGO复合材料SEM图,提供了有效地电子离子传输路径,另外还原氧化石墨烯的包覆也在一定程度上减少了穿梭效应,提高电化活性循环寿命。

[0140] 利用小角度X射线粉末衍射检测实施例1-4得到的金属掺杂氧化硅分子筛,检测结果如图5所示,图5是XRD曲线图,图中A表示实施例1制备的铁掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,图中B表示实施例2制备的钛掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,图中C表示实施例3制备的镍掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,图中D表示实施例4制备的钴掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料XRD曲线,通过图5看出,在小角度范围的XRD图谱中,4个样品都出现了满足布拉格方程的峰,代表所制备的金属掺杂分子筛具有规则排布的孔结构。

[0141] 利用氮气等温吸脱附测试检测实施例1-4步骤一制备的金属掺杂氧化硅分子筛,检测结果如图6所示,图6是孔径分布曲线图,图中1表示实施例1制备的铁掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,图中2表示实施例2制备的钛掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,图中3表示实施例3制备的镍掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,图中4表示实施例4制备的钴掺杂SiO<sub>2</sub>复合材料孔径分布曲线图,可以看到,4个样品经过掺杂后仍然保持2~9nm的孔径分布,有利于将硫渗透进孔道内。

[0142] 实施例5:GO扣式电池组装:

[0143] 将偏氟乙烯加入N-甲基吡咯烷酮中,配制成偏氟乙烯质量分数为10%的偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物,然后将实施例1制备的金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物、乙炔黑与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物混匀,得到正极浆料,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与乙炔黑的质量比为8:1,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物中偏氟乙烯的质量比为8:1,将正极浆料刮涂至铝箔上,厚度为50μm烘干后得到电池正极,并以锂片为负极,微孔膜为隔膜,组装成GO扣式电池,

[0144] 对GO扣式电池进行循环充放电检测,倍率电流为0.1C,检测结果如图7所示,图7是GO扣式电池循环充放电曲线图,通过图7可以看出,充电曲线和放电曲线重合,且电池初始放电容量在1600mA h g<sup>-1</sup>左右,接近理论容量。经过500圈循环充放电之后,仍然保持800mA h g<sup>-1</sup>的容量,说明电池具有很高的循环稳定性。

[0145] 实施例6:BC扣式电池组装:

[0146] 将偏氟乙烯加入N-甲基吡咯烷酮中,配制成偏氟乙烯质量分数为10%的偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物,然后将实施例2制备的金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物、乙炔黑与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物混匀,得到正极浆料,所述金属掺杂氧化硅分子

筛/硫碳复合物与乙炔黑的质量比为8:1,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物中偏氟乙烯的质量比为8:1,将正极浆料刮涂至铝箔上,厚度为100 $\mu\text{m}$ 烘干后得到电池正极,并以锂片为负极,微孔膜为隔膜,组装成BC扣式电池,

[0147] 对BC扣式电池进行循环充放电检测,倍率电流为0.1C,检测结果如图8所示,图8是BC扣式电池循环充放电曲线图,图中A表示充电曲线,图中B表示放电曲线,通过图8可以看出,充电曲线和放电曲线几乎重合,且电池初始放电容量在1500mA h g<sup>-1</sup>左右,接近理论容量。经过200圈循环充放电之后,仍然保持500mA h g<sup>-1</sup>的容量,说明电池具有较高的循环稳定性,比实施例5制备的G0电池循环寿命较短的原因在于,G0的柔性包覆,不仅在一定程度上限制多硫化锂溶解,而且G0表面官能团也提供一部分对多硫化锂的吸附作用。但是材料充放电容量的比值一直接近100%,说明本材料具有很高的反应动力活性很强。

[0148] 实施例7:CNT扣式电池组装:

[0149] 将偏氟乙烯加入N-甲基吡咯烷酮中,配制成偏氟乙烯质量分数为10%的偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物,然后将实施例3制备的金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物、乙炔黑与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物混匀,得到正极浆料,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与乙炔黑的质量比为8:1,所述金属掺杂氧化硅分子筛/硫碳复合物与偏氟乙烯-N-甲基吡咯烷酮混合物中偏氟乙烯的质量比为8:1,将正极浆料刮涂至铝箔上,厚度为150 $\mu\text{m}$ 烘干后得到电池正极,并以锂片为负极,微孔膜为隔膜,组装成BC扣式电池,

[0150] 对CNT扣式电池进行不同倍率下的充放电检测,检测结果如图9所示,图9是不同倍率下CNT扣式电池循环充放电曲线图,图中A表示充电曲线,图中B表示放电曲线,在电流从0.1C增大过程到2C,材料的容量是逐步变小的,当电流重减小回0.1C,材料的容量立即回复到初始水平,说明材料具有很高的反应动力。

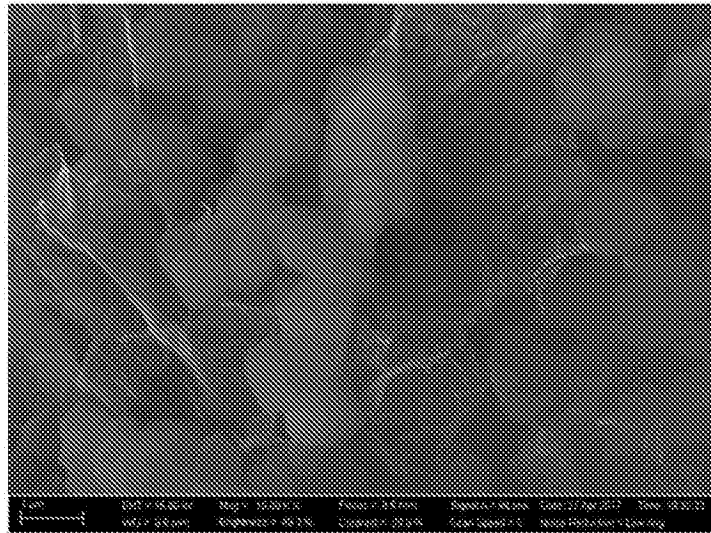


图1

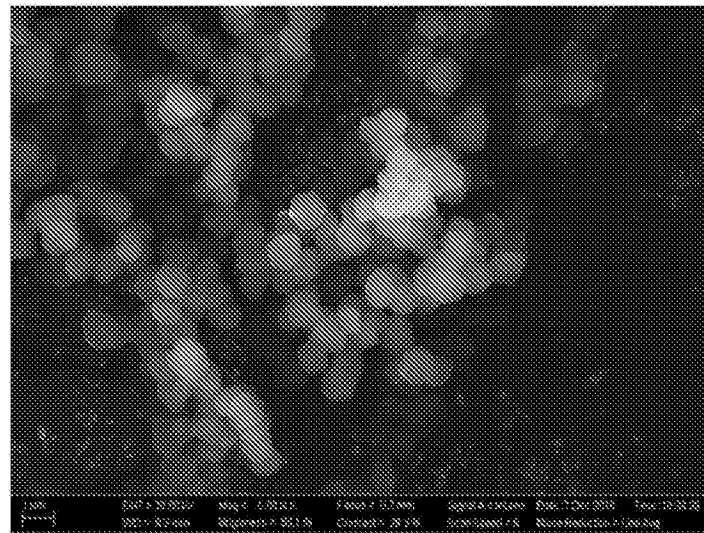


图2



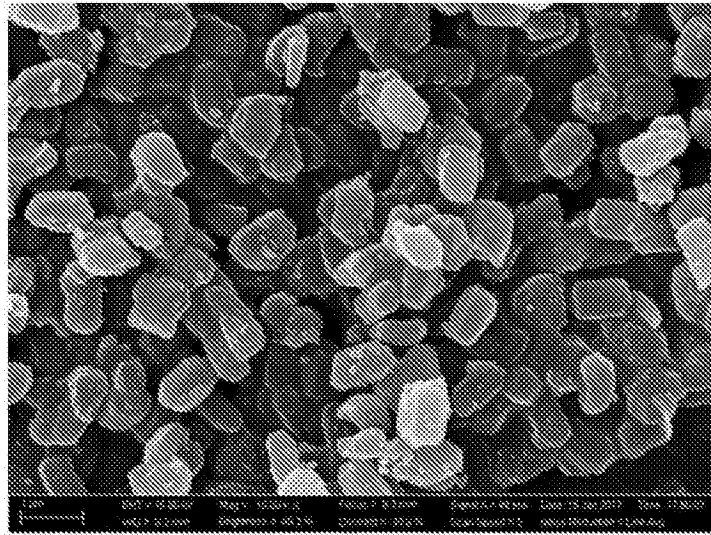


图3

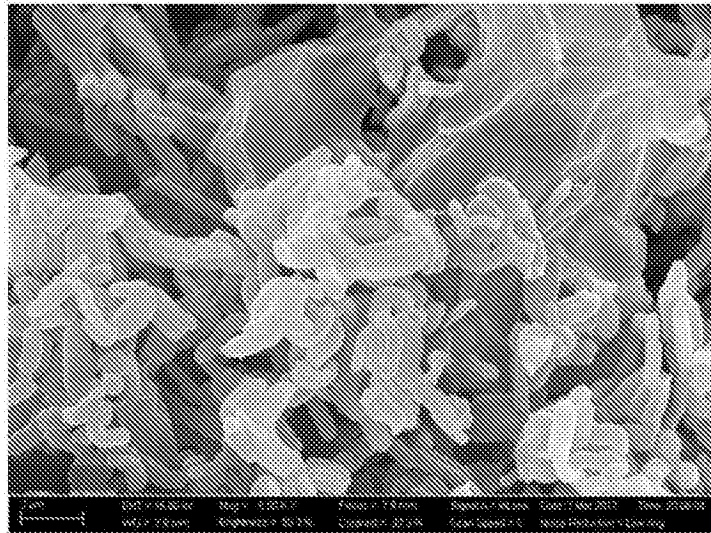


图4

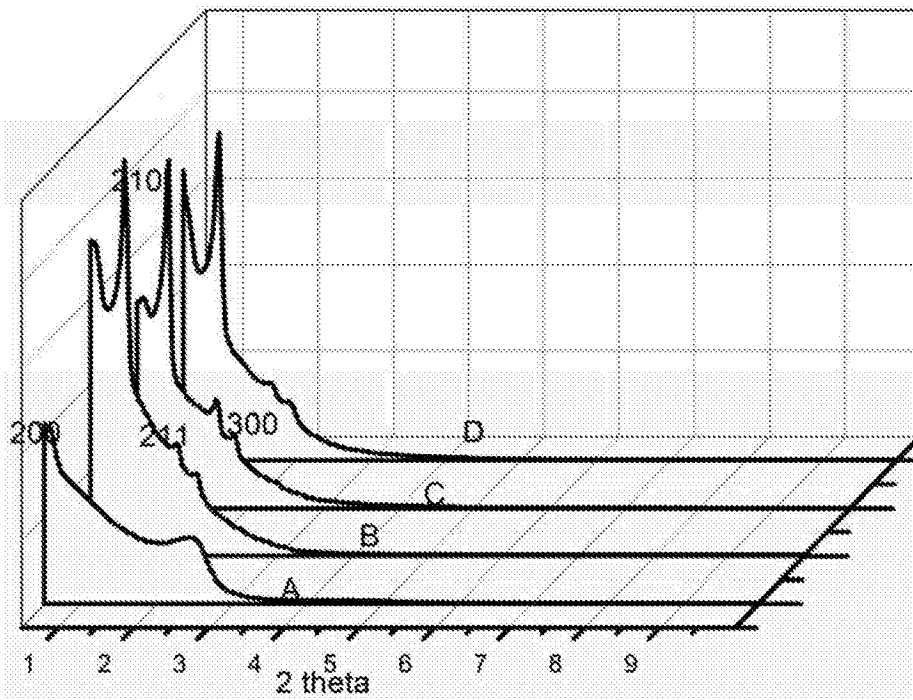


图5

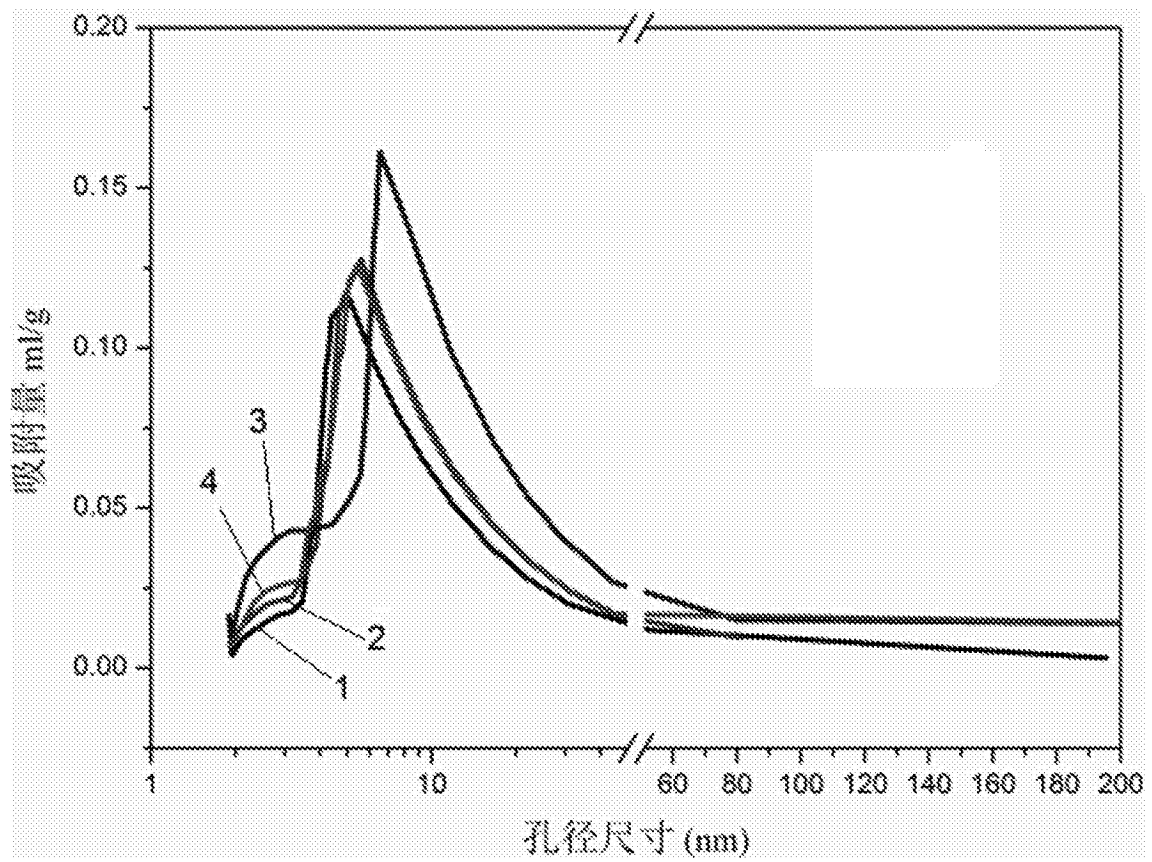


图6

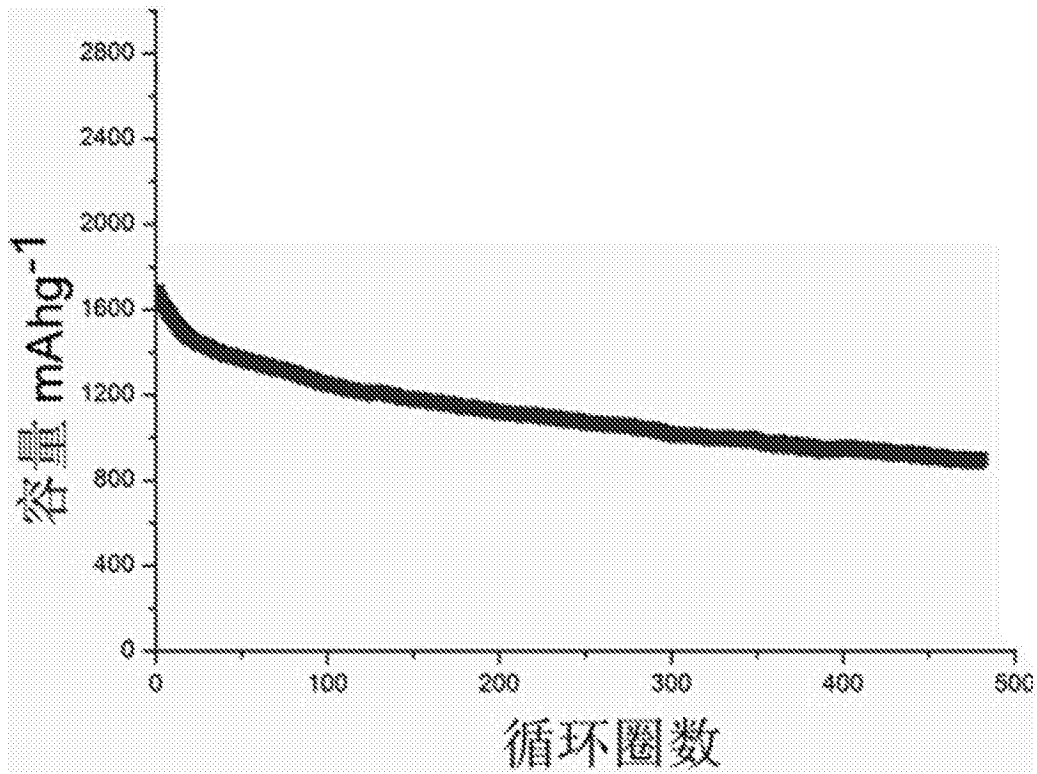


图7

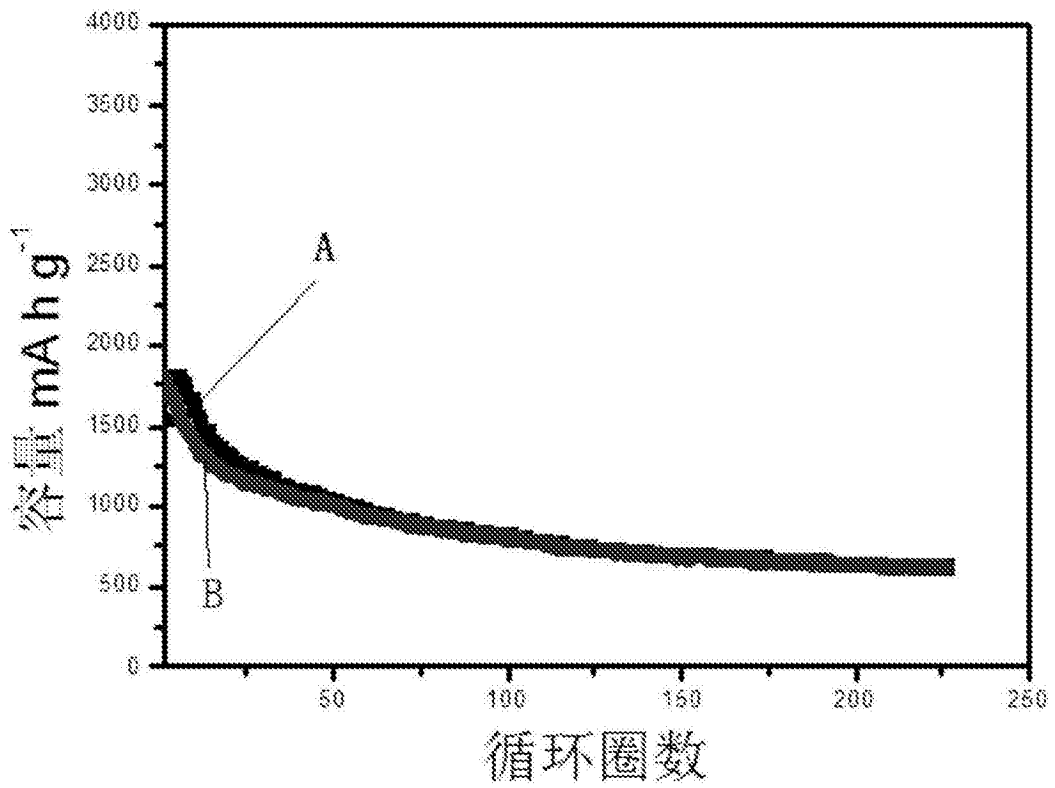


图8

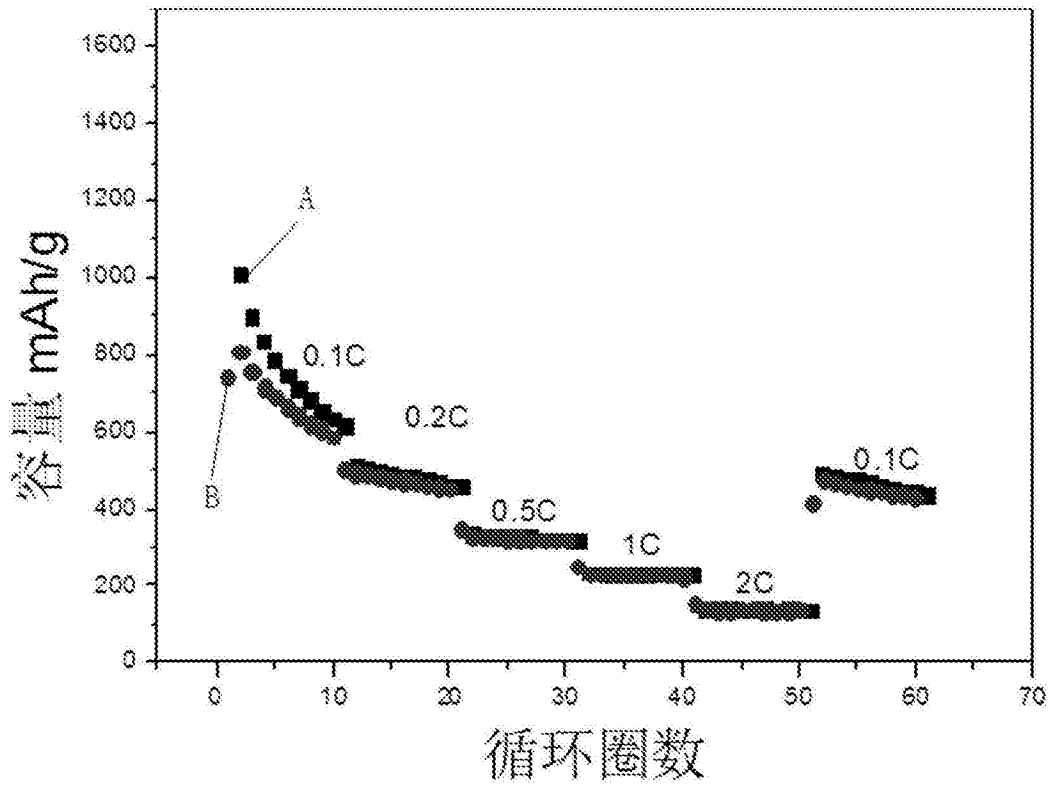


图9