



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111675208 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 03

(21) 申请号 202010512630.2

C01B 32/168 (2017.01)

(22) 申请日 2020.06.08

H01M 4/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/38 (2006.01)

申请公布号 CN 111675208 A

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(43) 申请公布日 2020.09.18

(56) 对比文件

(73) 专利权人 齐鲁工业大学

CN 105845904 A, 2016.08.10

地址 250000 山东省济南市长清区大学路  
3501号

CN 108063056 A, 2018.05.22

CN 102208608 A, 2011.10.05

(72) 发明人 任慢慢 钟文 王贺 杨飞

CN 110797522 A, 2020.02.14

肖亭娇 刘伟良

CN 105990573 A, 2016.10.05

US 2018269490 A1, 2018.09.20

(74) 专利代理机构 北京方圆嘉禾知识产权代理

WO 2018162378 A1, 2018.09.13

有限公司 11385

CN 106299282 A, 2017.01.04

专利代理师 李正

审查员 王晓娟

(51) Int. Cl.

C01B 32/16 (2017.01)

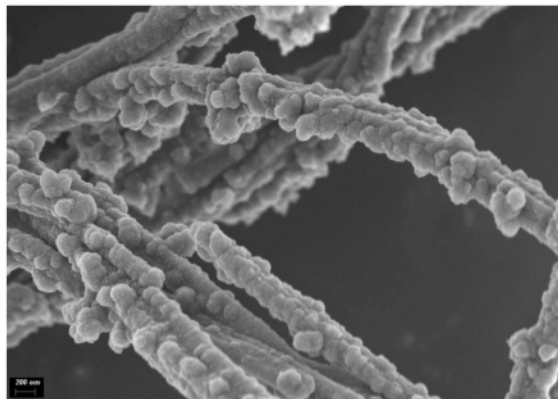
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料及其制备方法和应用,属于锂硫电池电极材料的制备技术领域。本发明采用软模板法,以甲基橙作为掺杂剂,以FeCl<sub>3</sub>作为氧化剂,同时以甲基橙-FeCl<sub>3</sub>胶束作为模板,先合成空心管状结构聚吡咯,将该结构的聚吡咯煅烧得到氮掺杂空心管状结构碳纳米管,以该结构碳纳米管作为硫的载体,吸附硫后制成的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料即为空心管状结构,能够提高硫的利用率,有利于电子快速传输,缩短离子的穿梭路径,能够有效提高锂硫电池正极材料的电子导电率和离子导电率,增强复合材料的导电性,使其具有良好的电化学性能,为制备锂硫电池正极材料提供了一种新的思路。



1. 一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的制备方法,包括以下步骤:  
将三氯化铁与甲基橙水溶液混合,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;  
将所述甲基橙-三氯化铁胶束溶液与吡咯混合,进行聚合反应,得到空心聚吡咯纳米管;  
将所述空心聚吡咯纳米管进行煅烧,得到氮掺杂空心碳纳米管;所述氮掺杂空心碳纳米管的直径为200~400nm;  
将所述氮掺杂空心碳纳米管与硫粉混合,进行吸附热处理,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料;  
所述吡咯与甲基橙水溶液中甲基橙的用量比为(500~1500) $\mu$ L:(0.1~0.3)g;  
所述硫粉与所述氮掺杂空心碳纳米管的质量比为(5~8):(1~4)。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,制备所述甲基橙水溶液时,所述甲基橙与水的用量比为(0.1~0.3)g:(150~450)mL。
3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述三氯化铁与甲基橙水溶液中甲基橙的质量比为(1.96~5.88):(0.1~0.3)。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚合反应的温度为室温,所述聚合反应的时间为24~48 h。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述煅烧的温度为700~900 $^{\circ}$ C,煅烧的时间为4~8 h。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述吸附热处理的温度为140~160 $^{\circ}$ C,保温时间为8~14 h。
7. 权利要求1~6任一项所述制备方法制备得到的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料,所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料为空心管状结构。
8. 权利要求7所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料在锂硫电池中作为正极材料的应用。

## 一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池电极材料的制备技术领域,尤其涉及一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 由于传统锂离子电池现已面临其能量密度极限,因此研究人员一直在努力开发具有高能量密度的新型储能系统,以满足对便携式电子设备、电动汽车和大型储能设备不断增长的需求。锂硫电池由于其高的理论比能量( $\sim 2600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )以及低成本、来源广且无毒等优点,在过去一段时间一直被广泛研究,并被视为最有潜力替代锂离子电池的新型电池。

[0003] 然而,锂硫电池的实际应用仍然面临硫及其放电产物 $\text{Li}_2\text{S}$ 的电导率差、放电中间产物( $\text{Li}_2\text{S}_n, 4\leq n\leq 8$ )在有机电解液中的高度溶解性以及电化学过程中硫电极庞大的体积膨胀( $\sim 80\%$ )等问题。这些问题导致硫的利用率低和电池较差的循环寿命。

[0004] 碳纳米材料作为轻质且导电的硫载体已成为硫负载的主要候选材料。研究发现,较大的表面积和多孔结构可以提高碳/硫复合材料中的硫含量,使多硫化物中间体在碳框架内受到物理约束,从而提高硫的利用率。同时碳框架可以提高材料的电导率并缓解电化学过程中庞大的体积变化。因此,研究新型碳/硫复合材料从而提高硫利用率具有重要的意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料及其制备方法和应用,所制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料为空心管状结构,硫利用率高,循环性能好。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将三氯化铁与甲基橙水溶液混合,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;

[0009] 将所述甲基橙-三氯化铁胶束溶液与吡咯混合,进行聚合反应,得到空心聚吡咯纳米管;

[0010] 将所述空心聚吡咯纳米管进行煅烧,得到氮掺杂空心碳纳米管;

[0011] 将所述氮掺杂空心碳纳米管与硫粉混合,进行吸附热处理,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。

[0012] 优选的,制备所述甲基橙水溶液时,所述甲基橙与水的用量比为 $(0.1\sim 0.3)\text{g}:(150\sim 450)\text{mL}$ 。

[0013] 优选的,所述三氯化铁与甲基橙水溶液中甲基橙的质量比为 $(1.96\sim 5.88):(0.1\sim 0.3)$ 。

[0014] 优选的,所述吡咯与甲基橙水溶液中甲基橙的用量比为 $(500\sim 1500)\mu\text{L}:(0.1\sim 0.3)\text{g}$ 。

[0015] 优选的,所述聚合反应的温度为室温,所述聚合反应的时间为 $24\sim 48\text{h}$ 。

- [0016] 优选的,所述煅烧的温度为700~900℃,煅烧的时间为4~8h。
- [0017] 优选的,所述硫粉与所述氮掺杂空心碳纳米管的质量比为(5~8):(1~4)。
- [0018] 优选的,所述吸附热处理的温度为140~160℃,保温时间为8~14h。
- [0019] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料,所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料为空心管状结构。
- [0020] 本发明提供了上述技术方案所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料在锂硫电池中作为正极材料的应用。
- [0021] 本发明提供了一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的制备方法,包括以下步骤:将三氯化铁与甲基橙水溶液混合,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;将所述甲基橙-三氯化铁胶束溶液与吡咯混合,进行聚合反应,得到空心聚吡咯纳米管;将所述空心聚吡咯纳米管进行煅烧,得到氮掺杂空心碳纳米管;将所述氮掺杂空心碳纳米管与硫粉混合,进行吸附热处理,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。
- [0022] 本发明采用软模板法,以甲基橙作为掺杂剂,以 $\text{FeCl}_3$ 作为氧化剂,甲基橙与 $\text{FeCl}_3$ 先形成纤维状甲基橙- $\text{FeCl}_3$ 胶束,然后以纤维状甲基橙- $\text{FeCl}_3$ 胶束作为模板,先合成空心管状结构的聚吡咯,将该结构的聚吡咯煅烧碳化之后得到氮掺杂空心管状结构碳纳米管,以该结构碳纳米管作为硫的载体,吸附硫后制成的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料即为空心管状结构,该特殊的空心纳米管状结构中,碳材料本身可以物理吸附多硫化物,然后其空心管状结构使其具有更大的比表面积,更有利于物理吸附充放电过程中产生的多硫化物,从而能够有效地缓解多硫化物中间体的穿梭效应,进而提高硫的利用率,有利于电子快速传输,缩短离子的穿梭路径,能够有效提高锂硫电池正极材料的电子导电率和离子导电率,增强复合材料的导电性,提高材料的放电比容量,使其具有良好的电化学性能,为制备锂硫电池正极材料提供了一种新的思路。
- [0023] 本发明的制备过程简单,成本低。

## 附图说明

- [0024] 图1为实施例1制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的SEM图;
- [0025] 图2为实施例2制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的TEM图;
- [0026] 图3为实施例3制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的循环性能曲线图。

## 具体实施方式

- [0027] 本发明提供了一种硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0028] 将三氯化铁与甲基橙水溶液混合,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;
- [0029] 将所述甲基橙-三氯化铁胶束溶液与吡咯混合,进行聚合反应,得到空心聚吡咯纳米管;
- [0030] 将所述空心聚吡咯纳米管进行煅烧,得到氮掺杂空心碳纳米管;
- [0031] 将所述氮掺杂空心碳纳米管与硫粉混合,进行吸附热处理,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。
- [0032] 在本发明中,若无特殊说明,所需制备原料均为本领域技术人员熟知的市售商品。
- [0033] 本发明将三氯化铁与甲基橙水溶液混合,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液。在本发

明中,制备所述甲基橙水溶液时,所述甲基橙与水的用量比优选为(0.1~0.3)g:(150~450)mL,更优选为(0.15~0.25)g:(200~350)mL,进一步优选为0.2g:300mL;所述水优选为去离子水。本发明对制备所述甲基橙水溶液的过程没有特殊的限定,按照本领域熟知的操作进行即可,具体可以是将甲基橙分散到去离子水中,形成甲基橙水溶液。

[0034] 在本发明中,所述三氯化铁与甲基橙水溶液中甲基橙的质量比优选为(1.96~5.88):(0.1~0.3),更优选为(2.0~5.0):(0.15~0.25),进一步优选为(3.0~4.0):(0.18~0.22)。本发明优选在搅拌条件下将三氯化铁加入到所述甲基橙水溶液中,所述搅拌的转速优选为600~1000r/min。在本发明中,将三氯化铁加入到所述甲基橙水溶液中后,出现血红色絮状沉淀物,所形成的沉淀物为纤维状甲基橙-FeCl<sub>3</sub>胶束。

[0035] 得到甲基橙-FeCl<sub>3</sub>胶束溶液后,本发明将所述甲基橙-FeCl<sub>3</sub>胶束溶液与吡咯混合,进行聚合反应,得到空心聚吡咯纳米管。在本发明中,所述吡咯与甲基橙水溶液中甲基橙的用量比优选为(500~1500) $\mu$ L:(0.1~0.3)g,更优选为(600~1200) $\mu$ L:(0.15~0.25)g,更优选为(800~1000) $\mu$ L:(0.18~0.22)g。本发明对所述甲基橙-三氯化铁胶束溶液与吡咯混合的过程没有特殊的限定,按照本领域熟知的过程将原料混合均匀即可。

[0036] 在本发明中,所述聚合反应的温度优选为室温,所述聚合反应的时间优选为24~48h,更优选为30~40h;所述聚合反应优选在搅拌条件下进行,本发明对所述搅拌的转速没有特殊的限定,按照本领域熟知的过程进行能够保证聚合反应顺利进行即可。在所述聚合反应过程中,甲基橙作为掺杂剂,FeCl<sub>3</sub>作为氧化剂,吡咯单体通过化学氧化法聚合而成空心聚吡咯纳米管(三氯化铁氧化吡咯发生聚合),纤维状甲基橙-FeCl<sub>3</sub>胶束在聚吡咯的合成过程中充当软模板的作用,保证合成空心纳米管状聚吡咯。

[0037] 完成所述聚合反应后,本发明将所得的沉淀用去离子水和乙醇交替抽滤洗涤数次,真空干燥后得到空心聚吡咯纳米管。在本发明中,聚合反应所得沉淀即为聚吡咯,本发明优选通过真空抽滤方法将所得沉淀分离出来。本发明对所述洗涤和真空干燥的过程没有特殊的限定,按照本领域熟知的过程进行即可,在本发明的实施例中,所述真空干燥的温度优选为60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C或80 $^{\circ}$ C。

[0038] 得到空心聚吡咯纳米管后,本发明将所述空心聚吡咯纳米管进行煅烧,得到氮掺杂空心碳纳米管。在本发明中,所述煅烧的温度优选为700~900 $^{\circ}$ C,更优选为750~850 $^{\circ}$ C,煅烧的时间优选为4~8h,更优选为5~6h;所述煅烧优选在惰性气体保护气氛下进行,本发明对所述惰性气体没有特殊的限定,本领域常用惰性气体均可。在煅烧过程中,空心聚吡咯纳米管发生碳化,形成氮掺杂空心碳纳米管,其中的氮元素掺杂来源于聚吡咯。在本发明中,所述氮掺杂空心碳纳米管的直径优选为200~400nm,更优选为250~350nm。

[0039] 得到氮掺杂空心碳纳米管后,本发明将所述氮掺杂空心碳纳米管与硫粉混合,进行吸附热处理,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。在本发明中,所述硫粉与所述氮掺杂空心碳纳米管的质量比优选为(5~8):(1~4),更优选为(6~7):(2~3)。本发明对所述氮掺杂空心碳纳米管与硫粉混合的过程没有特殊的限定,选用本领域熟知的过程能够将原料混合均匀即可。

[0040] 在本发明中,所述吸附热处理的温度优选为140~160 $^{\circ}$ C,更优选为145~155 $^{\circ}$ C,保温时间优选为8~14h,更优选为10~12h;所述吸附热处理优选在惰性气体保护气氛下进行,本发明对所述惰性气体没有特殊的限定,本领域常用惰性气体均可。在吸附热处理过程

中,硫发生热解并通过物理吸附的形式与氮掺杂碳管相结合。

[0041] 完成所述吸附热处理后,冷却至室温,即可得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。

[0042] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料,所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料为空心管状结构。

[0043] 本发明采用软模板法,以甲基橙作为掺杂剂,以 $\text{FeCl}_3$ 作为氧化剂,同时以 $\text{FeCl}_3$ 和甲基橙在水溶液中形成的纤维状甲基橙- $\text{FeCl}_3$ 胶束作为模板,先合成空心管状结构的聚吡咯,将该结构聚吡咯碳化之后所得到的氮掺杂碳材料即为氮掺杂空心管状结构碳纳米管,以该结构碳纳米管作为硫的载体,吸附硫后制成的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料即为空心管状结构。

[0044] 本发明提供了上述技术方案所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料在锂硫电池中作为正极材料的应用。本发明对所述应用的方法没有特殊的限定,按照本领域熟知的过程将所述硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料作为正极材料应用于锂硫电池中即可。

[0045] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 实施例1

[0047] 将0.1g甲基橙分散到150mL去离子水中,得到甲基橙水溶液;在剧烈磁力搅拌下(转速为600r/min),将1.96g $\text{FeCl}_3$ 加入甲基橙水溶液中,出现血红色絮状沉淀物,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;将500 $\mu\text{L}$ 吡咯单体加入到甲基橙-三氯化铁胶束溶液中,在室温下磁力搅拌24h,进行聚合反应,将所得沉淀用去离子水和乙醇交替抽滤洗涤三次,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,得到空心聚吡咯纳米管;将所述空心聚吡咯纳米管在氩气保护气氛下700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧5h,得到氮掺杂空心碳纳米管;将硫粉1.167g与所述氮掺杂空心碳纳米管0.5g按质量比7:3混合均匀,在氩气气氛下,155 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行保温吸附热处理12h,之后冷却到室温,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。

[0048] 性能测试

[0049] 1) 对实施例1制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料进行SEM表征,结果见图1,从图1可以看出,所得的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料为管状结构,其管直径大约为200nm。

[0050] 2) 将本实施例制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料作为锂硫电池的正极材料,组装锂硫电池,然后在新威测试系统上进行循环性能测试,充放电电压范围为1.7~2.8V。结果表明,本实施例制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料在1C下循环200次后放电容量为600.5mAh $\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0051] 实施例2

[0052] 将0.2g甲基橙分散到300mL去离子水中,得到甲基橙水溶液;在剧烈磁力搅拌下(转速为800r/min),将3.92g  $\text{FeCl}_3$ 加入甲基橙水溶液中,出现血红色絮状沉淀物,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;将1000 $\mu\text{L}$ 吡咯单体加入到甲基橙-三氯化铁胶束溶液中,在室温下磁力搅拌36h,进行聚合反应,将所得沉淀用去离子水和乙醇交替抽滤洗涤三次,然后在

70℃下真空干燥,得到空心聚吡咯纳米管;将所述空心聚吡咯纳米管在氩气保护气氛下800℃煅烧5h,得到氮掺杂空心碳纳米管;将硫粉1.5g与所述氮掺杂空心碳纳米管0.5g按质量比6:2混合均匀,在氩气气氛下,145℃条件下进行保温吸附热处理12h,之后冷却到室温,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。

[0053] 性能测试

[0054] 1) 对实施例2制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料进行TEM表征,结果见图2,从图2可以看出,所得的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料为空心纳米管结构,其管直径大约为200nm。

[0055] 2) 按照实施例1的方法对本实施例制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料进行循环性能测试,结果表明,本实施例制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料在1C下循环200次后放电容量为 $589.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0056] 实施例3

[0057] 将0.3g甲基橙分散到450mL去离子水中,得到甲基橙水溶液;在剧烈磁力搅拌下(转速为1000r/min),将5.88g  $\text{FeCl}_3$ 加入甲基橙水溶液中,出现血红色絮状沉淀物,得到甲基橙-三氯化铁胶束溶液;将1500 $\mu\text{L}$ 吡咯单体加入到甲基橙-三氯化铁胶束溶液中,在室温下磁力搅拌48h,进行聚合反应,将所得沉淀用去离子水和乙醇交替抽滤洗涤三次,然后在80℃下真空干燥,得到空心聚吡咯纳米管;将所述空心聚吡咯纳米管在氩气保护气氛下900℃煅烧5h,得到氮掺杂空心碳纳米管;将硫粉0.875g与所述氮掺杂空心碳纳米管0.5g按质量比7:4混合均匀,在氩气气氛下,155℃条件下进行保温吸附热处理12h,之后冷却到室温,得到硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料。

[0058] 性能测试

[0059] 1) 按照实施例1的方法对本实施例制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料进行循环性能测试,结果见图3,由图可知,本实施例制备的硫-氮掺杂空心碳纳米管复合材料在1C下,循环200次后容量基本稳定,而且在1C下循环200次后放电容量为 $610.9\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0060] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

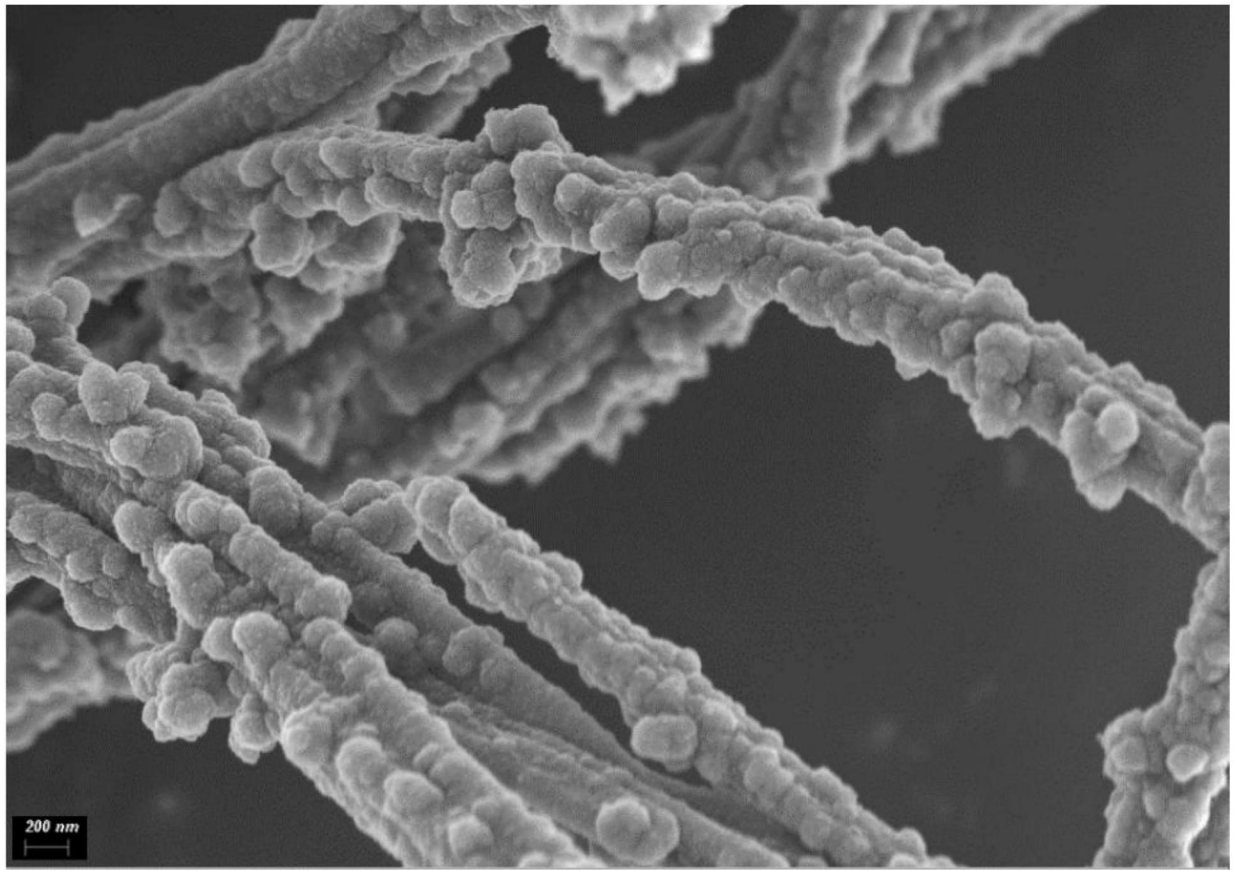


图1



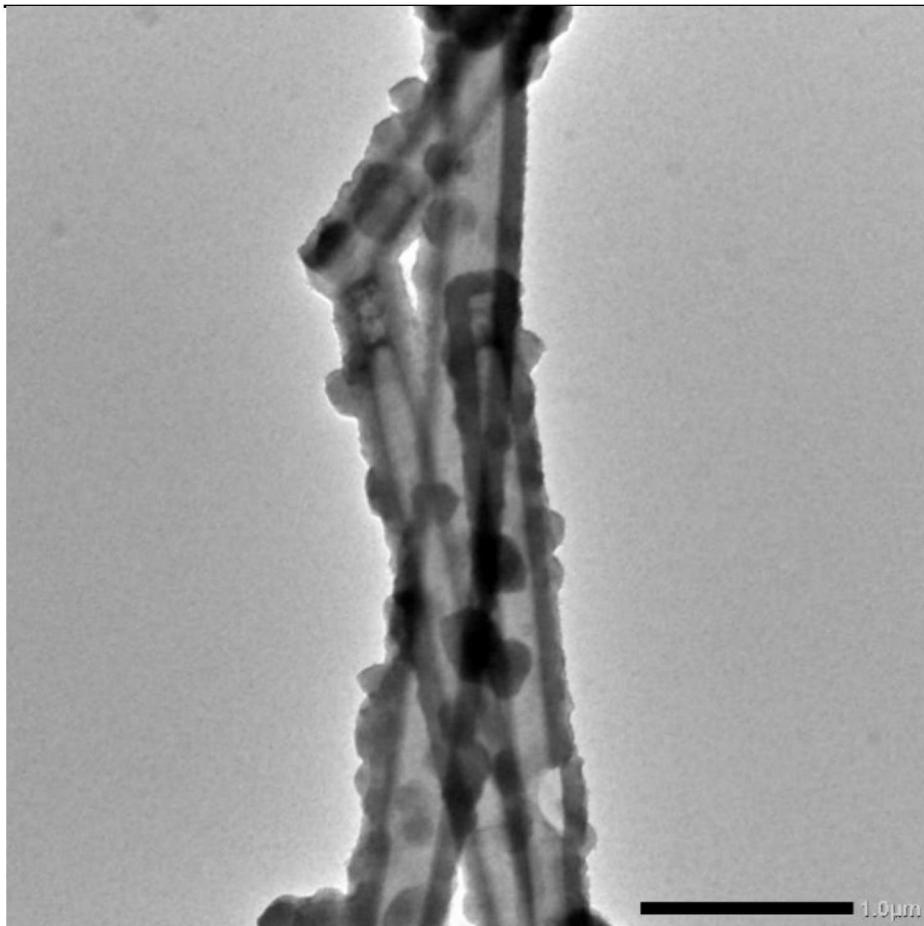


图2

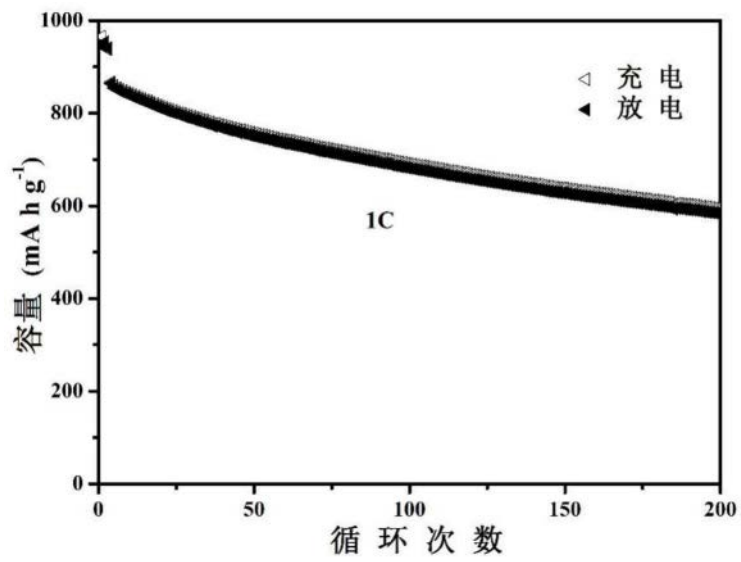


图3