



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960954 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(21)申请号 201710348057.4

(22)申请日 2017.05.17

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 范立双 吴宪 张乃庆 孙克宁

(74)专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公司 23206

代理人 高媛

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

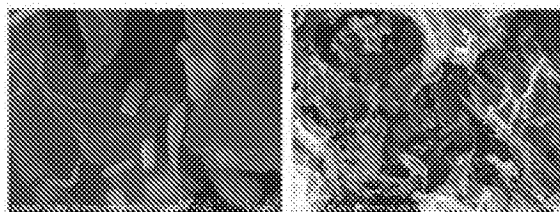
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

### (54)发明名称

一种普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法及应用

### (57)摘要

本发明公开了一种普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,所述方法步骤如下:(1)将铁氰化钾、盐酸、PVP、氧化石墨烯加入到聚四氟乙烯反应釜中进行水热反应,将水热产物离心分离、干燥,得到PB/rGO复合物;(2)将得到的PB/rGO复合物与单质硫混合,在惰性气体保护的条件下加热熔融后冷却到室温,得到普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料。本发明制备的复合材料中,普鲁士蓝价格便宜、无污染,作为锂硫电池正极材料能够抑制多硫化锂的穿梭效应,石墨烯具有很好的导电性,能够提升整体的电化学性能。



1. 一种普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述方法步骤如下:

(1) 将0.1~0.15g铁氰化钾、5~15mL盐酸、3.0~3.5gPVP、50~70mL氧化石墨烯加入到100mL聚四氟乙烯反应釜中进行水热反应,将水热产物离心分离、干燥,得到PB/rGO复合物;

(2) 将得到的PB/rGO复合物与单质硫混合,在惰性气体保护的条件下加热熔融后冷却到室温,得到普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料。

2. 根据权利要求1所述的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述氧化石墨烯以天然鳞片石墨为原料,氧化制备而成。

3. 根据权利要求1或2所述的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述氧化石墨烯的浓度为1~5mg/mL。

4. 根据权利要求1所述的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述盐酸的浓度为0.05~0.15M。

5. 根据权利要求1所述的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述水热反应温度为80~120℃,时间为20~25h。

6. 根据权利要求1所述的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述PB/rGO与单质硫的质量比为1:1~6。

7. 根据权利要求1所述的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,其特征在于所述加热熔融的温度为150~180℃,时间为10~24h。

8. 权利要求1-7任一权利要求所述方法制备得到的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料在锂硫电池正极中的应用。

## 一种普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于能源材料技术领域,涉及一种复合材料的制备方法及应用,尤其涉及一种普鲁士蓝/石墨烯/硫(PB/rGO/S)复合材料的制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 锂硫电池以金属锂为负极、单质硫为正极,理论比能量可达2600 Wh/kg,远大于现阶段所使用的商业化二次电池。此外,硫的来源广泛、价格低廉、环境友好,因此锂硫电池被认为是极具潜力的新一代高能量密度储能体系。

[0003] 但是锂硫电池体系活性物质利用率低,循环寿命差,倍率性能差,存在安全隐患,仍然制约着其商业化发展。造成上述问题的原因主要有以下几点:(1)单质硫和放电产物硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )导电性差,是离子绝缘体,导致整个电池体系的导电性很差;(2)锂硫电池放电的中间产物多硫化锂易溶解在醚类电解液中,导致放电产物通过电解液迁移到负极表面,与负极发生反应,使得负极活性物质减少,影响锂硫电池的性能;(3)单质硫在充电过程中体积膨胀严重(体积膨胀80%左右),引起锂硫电池的安全问题。以上的问题也是锂硫电池正要解决的问题。

[0004] 科研工作者们采用不同的正极制备方法抑制穿梭效应,提升锂硫电池的性能。最近几年研究发现,极性材料与硫复合成为抑制穿梭效应最有效的方法。相比较过去使用的碳材料而言,极性分子(金属氧化物、金属硫化物等)会与锂硫电池放电中间产物  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $4 \leq n \leq 8$ ) 之间产生很强的化学吸附作用,从而抑制 $\text{Li}_2\text{S}_n$ 溶解到电解液中。

### 发明内容

[0005] 本发明针对现有锂硫电池正极材料的不足,提供了一种普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法及应用,复合材料中普鲁士蓝价格便宜、无污染,作为锂硫电池正极材料能够抑制多硫化锂的穿梭效应,石墨烯具有很好的导电性,能够提升整体的电化学性能。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料的制备方法,包括如下步骤:

(1)以天然鳞片石墨为原料,氧化制备氧化石墨烯,具体步骤如下:向天然鳞片石墨中依次加入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、浓  $\text{HNO}_3$ 和  $\text{NaNO}_3$ 搅拌,再加入高锰酸钾和双氧水将石墨氧化得到氧化石墨烯。

[0007] (2)将0.1~0.15g铁氰化钾、5~15mL盐酸、3.0~3.5gPVP、50~70mL氧化石墨烯加入到100mL聚四氟乙烯反应釜中进行水热反应,将水热产物离心分离、干燥,得到PB/rGO复合物。

[0008] 本步骤中,所述盐酸的浓度为0.05~0.15M;氧化石墨烯的浓度为1~5mg/mL;水热反应温度为80~120℃,时间为20~25h。

[0009] (3)将得到的PB/rGO复合物与单质硫混合,在惰性气体保护的条件下加热熔融后冷却到室温,得到普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料。

[0010] 本步骤中,所述PB/rGO与单质硫的质量比为1:1~6;加热熔融的温度为150~180℃,

时间为10~24h。

[0011] 上述方法制备得到的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料可应用于锂硫电池正极中。

[0012] 本发明具有如下有益效果：

(1) 普鲁士蓝对锂硫电池放电中间产物 $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $4 \leq n \leq 8$ ) 有很强的吸附作用,能够抑制穿梭效应;

(2) 石墨烯具有很好的导电性,能够有效地提升复合物整体的电子导电率和离子导电率;

(3) 普鲁士蓝/石墨烯复合物的比表面积大,能够有效地抑制锂硫电池放电时体积膨胀的问题;

(4) 制作原料廉价、无污染,制备过程清洁环保,同时能够提升锂硫电池的循环性能。

### 附图说明

[0013] 图1为不同倍率下本发明制备的普鲁士蓝/石墨烯复合材料的SEM图;

图2为本发明制备的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料作为锂硫电池正极时的首次充放电曲线图;

图3为本发明制备的普鲁士蓝/石墨烯/硫复合材料作为锂硫电池正极时的0.1C放电循环曲线。

### 具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围中。

[0015] 实施例1

(1) 低温冷却液体循环条件下,向5 g天然鳞片石墨中依次加入120 mL浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、50 mL浓 $\text{HNO}_3$ 和2.5 g $\text{NaNO}_3$ ,连续搅拌2 h;逐步加入15 g高锰酸钾,搅拌1h撤离冷却液体循环系统,在室温下连续搅拌反应48 h后获得粘稠的氧化石墨溶液。向粘稠的氧化石墨溶液中缓慢加入80 mL去离子水,降至室温后,加去离子水将氧化石墨溶液稀释至750 mL,搅拌均匀后逐滴滴加30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,直到氧化石墨液的颜色变为亮黄色后静置。将所得溶液用HCl以1:10的比例进行稀释,得到浓度为5mg/mL的氧化石墨烯。

[0016] (2) 取0.11g铁氰化钾加入到10mL 0.1M的盐酸中,加入3.3g相对分子质量约为40000的PVP,搅拌均匀后加入60 mL浓度为5mg/mL 的氧化石墨烯搅拌30分钟,转移到100mL聚四氟乙烯反应釜中,100℃水热24小时,将水热产物离心分离,80℃干燥12小时得到 PB/rGO复合物。

[0017] (3) 将50 mg PB/rGO复合物与200 mg纯硫研磨均匀,放入管式炉中,通氩气做保护气155℃煅烧12小时,得到PB/rGO/S复合材料。

[0018] 实施例2

(1) 低温冷却液体循环条件下,向5 g天然鳞片石墨中依次加入120 mL浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、50 mL浓 $\text{HNO}_3$ 和2.5 g $\text{NaNO}_3$ ,连续搅拌2 h;逐步加入15 g高锰酸钾,搅拌1h撤离冷却液体循环系统,在室温下连续搅拌反应48 h后获得粘稠的氧化石墨溶液。向粘稠的氧化石墨溶液中缓

慢加入80 mL离子水,降至室温后,加去离子水将氧化石墨溶液稀释至750 mL,搅拌均匀后逐滴滴加30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,直到氧化石墨液的颜色变为亮黄色后静置。将所得溶液用HCl以1:10的比例进行稀释,得到浓度为3mg/mL的氧化石墨烯。

[0019] (2)取0.11g铁氰化钾加入到10mL 0.1M的盐酸中,加入3.3g相对分子质量约为40000的PVP,搅拌均匀后加入60 mL浓度为3mg/mL的氧化石墨烯搅拌30分钟,转移到100mL聚四氟乙烯反应釜中,100℃水热24小时,将水热产物离心分离,80℃干燥12小时得到 PB/rGO复合物。

[0020] (3)将50 mg PB/rGO复合物与200 mg纯硫研磨均匀,放入管式炉中,通氩气做保护气155℃煅烧12小时,得到PB/rGO/S复合材料。

#### [0021] 实施例3

(1)低温冷却液体循环条件下,向5 g天然鳞片石墨中依次加入 120 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、50 mL浓HNO<sub>3</sub>和2.5 gNaNO<sub>3</sub>,连续搅拌2 h;逐步加入15 g高锰酸钾,搅拌1h撤离冷却液体循环系统,在室温下连续搅拌反应48 h后获得粘稠的氧化石墨溶液。向粘稠的氧化石墨溶液中缓慢加入80 mL去离子水,降至室温后,加去离子水将氧化石墨溶液稀释至750 mL,搅拌均匀后逐滴滴加30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,直到氧化石墨液的颜色变为亮黄色后静置。将所得溶液用HCl以1:10的比例进行稀释,得到浓度为1mg/mL的氧化石墨烯。

[0022] (2)取0.11g铁氰化钾加入到10mL 0.1M的盐酸中,加入3.3g相对分子质量约为40000的PVP,搅拌均匀后加入60 mL浓度为1mg/mL 的氧化石墨烯搅拌30分钟,转移到100mL聚四氟乙烯反应釜中,100℃水热 24小时,将水热产物离心分离,80℃干燥12小时得到 PB/rGO复合物。

[0023] (3)将50 mg PB/rGO复合物与200 mg纯硫研磨均匀,放入管式炉中,通氩气做保护气155℃煅烧12小时,得到PB/rGO/S复合材料。

#### [0024] 实施例4

(1)低温冷却液体循环条件下,向5 g天然鳞片石墨中依次加入 120 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、50 mL浓HNO<sub>3</sub>和2.5 gNaNO<sub>3</sub>,连续搅拌2 h;逐步加入15 g高锰酸钾,搅拌1h撤离冷却液体循环系统,在室温下连续搅拌反应48 h后获得粘稠的氧化石墨溶液。向粘稠的氧化石墨溶液中缓慢加入80 mL去离子水,降至室温后,加去离子水将氧化石墨溶液稀释至750 mL,搅拌均匀后逐滴滴加30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,直到氧化石墨液的颜色变为亮黄色后静置。将所得溶液用HCl以1:10的比例进行稀释,得到浓度为5mg/mL的氧化石墨烯。

[0025] (2)取0.11g铁氰化钾加入到10mL 0.1M的盐酸中,加入3.3g相对分子质量约为40000的PVP,搅拌均匀后加入60 mL浓度为 5mg/mL的氧化石墨烯搅拌30分钟,转移到100mL聚四氟乙烯反应釜中,100℃水热 24小时,将水热产物离心分离,80℃干燥12小时得到PB/rGO复合物。

[0026] (3)将50 mg PB/rGO复合物与100 mg纯硫研磨均匀,放入管式炉中,通氩气做保护气155℃煅烧12小时,得到PB/rGO/S复合材料。

#### [0027] 实施例5

(1)低温冷却液体循环条件下,向5 g天然鳞片石墨中依次加入 120 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、50 mL浓 HNO<sub>3</sub>和2.5 gNaNO<sub>3</sub>,连续搅拌2h;逐步加入15 g高锰酸钾,搅拌1h撤离冷却液体循环系统,在室温下连续搅拌反应48 h后获得粘稠的氧化石墨溶液。向粘稠的氧化石墨溶液中缓

慢加入80 mL离子水,降至室温后,加去离子水将氧化石墨溶液稀释至750 mL,搅拌均匀后逐滴滴加30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,直到氧化石墨液的颜色变为亮黄色后静置。将所得溶液用HCl以1:10的比例进行稀释,得到浓度为5mg/mL的氧化石墨烯。

[0028] (2)取0.11g铁氰化钾加入到10mL 0.1M的盐酸中,加入3.3g相对分子质量约为40000的PVP,搅拌均匀后加入60 mL浓度为5mg/mL 的氧化石墨烯搅拌30分钟,转移到100mL聚四氟乙烯反应釜中,100℃水热24小时,将水热产物离心分离,80℃干燥12小时得到 PB/rGO复合物。

[0029] (3)将50 mg PB/rGO复合物与300 mg纯硫研磨均匀,放入管式炉中,通氩气做保护气155℃煅烧12小时,得到PB/rGO/S复合材料。

#### [0030] 实施例6

电极的制备及性能测试:将PB/rGO/S复合材料、Super P和PVDF按照质量比 8:1 :1 混合,用NMP做溶剂,形成浆料,搅拌12小时,涂覆在铝箔上作为正极,用金属锂作为负极,使用Celgard 2400型号隔膜,1mol/L的LiTFSI溶解在 DOL/DME (体积比为1:1) 溶剂中做电解液,1mol/L的LiNO<sub>3</sub>做添加剂,在手套箱中组装成扣式电池。采用Neware电池测试系统进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 1.7 ~2.8 V。

[0031] 图1是实施例1 制备的PB/rGO复合物的 SEM 图片,在图中可以看出普鲁士蓝均匀地分布在复合物体系中。

[0032] 图2为组装的扣式电池在电流密度为0.1C时充放电曲线,首次放电容量为1166.7 mAh/g。

[0033] 图3为组装的扣式电池在电流密度为0.1C时充放电循环50圈的曲线,循环三次容量保留率为78.7%,循环25次容量保留率为75.5%,循环50次容量保留率为72.4%。

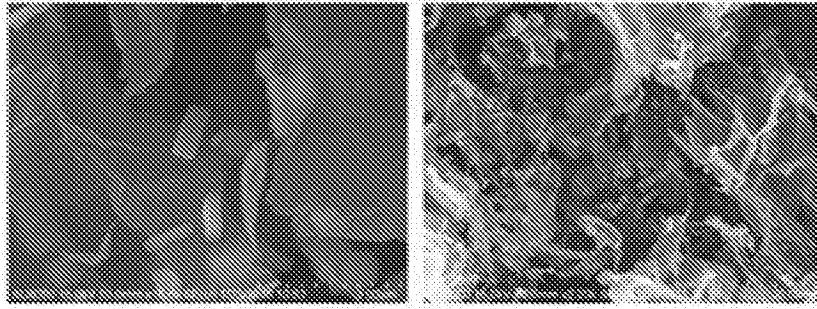


图1

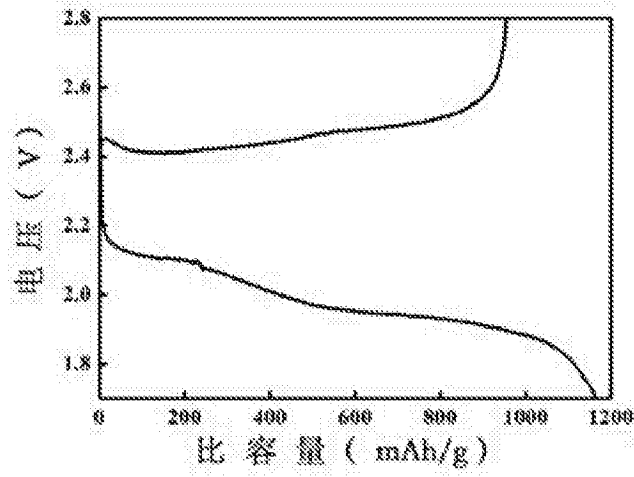


图2

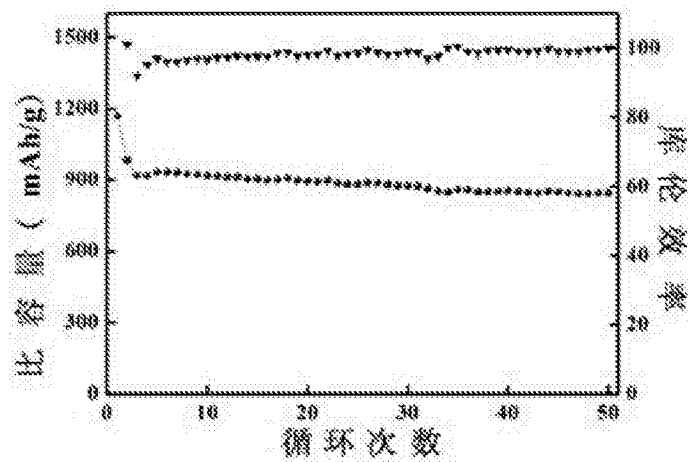


图3