



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107887557 B

(45)授权公告日 2020.09.25

(21)申请号 201711006380.X

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.10.25

H01M 2/14(2006.01)

H01M 10/058(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107887557 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2018.04.06

CN 104362394 A,2015.02.18

CN 104362394 A,2015.02.18

(73)专利权人 西交利物浦大学

CN 103601181 A,2014.02.26

地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖高等教育区仁爱路111号

US 2016344010 A1,2016.11.24

KR 20170108496 A,2017.09.27

(72)发明人 易若玮 杨莉 赵策州 刘晨光
赵胤超 耿显葳

CN 104777207 A,2015.07.15

闫慧敏等.石墨烯在锂硫电池中的应用研究进展.《化工新型材料》.2016,(第08期),

陈克等.锂硫电池用石墨烯基材料的研究进展.《物理化学学报》.2017,(第04期),

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 范晴 丁浩秋

审查员 高天柱

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

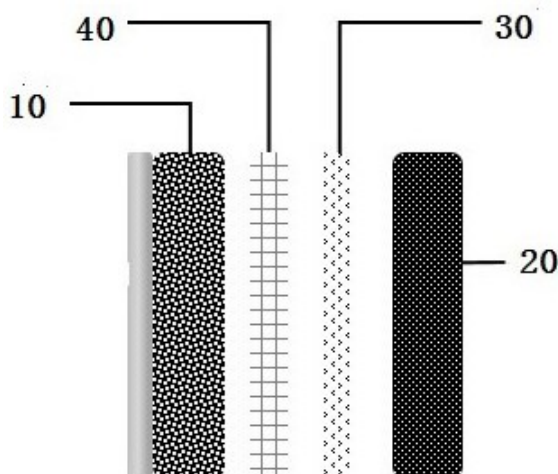
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池,包括正极、负极和电解质,所述正极和负极之间设有隔膜,所述正极和隔膜之间设置有氮掺杂的泡沫石墨烯片。能够有效地吸附溶解在电解液中的多硫化物,阻止了正极产生的多硫化物向锂负极的迁移,大大提高了电池的正极活性材料利用率。



1. 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池,包括正极、负极和电解质,所述正极和负极之间设有隔膜,其特征在于,所述正极和隔膜之间设置有氮掺杂的泡沫石墨烯片,所述氮掺杂的泡沫石墨烯片由表面覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片得到,所述表面覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片的制备方法包括:在泡沫镍表面通过化学气相沉积法沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍,将石墨烯片修饰的泡沫镍浸入溶有含氮有机物的吡啶中,干燥后得到前驱体,将该前驱体在氮气气氛保护下加热到600-900°C,并保温一定时间,冷却至室温,得到表面上覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片。

2. 根据权利要求1所述的氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池,其特征在于,所述氮掺杂的泡沫石墨烯片叠加有多层。

3. 根据权利要求1或2所述的氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池,其特征在于,所述氮掺杂的泡沫石墨烯片在氮气气氛保护下组装。

4. 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S01:制备得到表面覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片(Ni-foam@N-G);制备方法包括,在泡沫镍表面通过化学气相沉积法沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍,将石墨烯片修饰的泡沫镍浸入溶有含氮有机物的吡啶中,干燥后得到前驱体,将该前驱体在氮气气氛保护下加热到600-900°C,并保温一定时间,冷却至室温,得到表面上覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片;

S02:将表面覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片(Ni-foam@N-G)放入盐酸溶液中加热,至完全溶解;将得到的黑色薄片使用去离子水冲洗,直至洗涤液呈中性,真空干燥得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam);

S03:将氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)设置在锂硫电池的中间层,按照正极、氮掺杂的泡沫石墨烯片、隔膜、负极的顺序进行组装,最后加装电解质。

5. 根据权利要求4所述的氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,其特征在于,所述含氮有机物包括三聚氰胺、双氰胺、聚苯胺或聚吡咯其中的一种或多种的混合物。

6. 根据权利要求4所述的氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,其特征在于,所述步骤S03中在氮气气氛保护下组装锂硫电池。

氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂硫电池及其制备方法,具体地涉及一种以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂硫电池是以硫元素作为电池正极的一种二次化学电源,其比容量高达1675mAh/g,远远高于商业上广泛应用的钴酸锂电池的容量(<300 mAh/g),对于目前急切需求更大单位质量比容量电源的电动汽车行业具有巨大的吸引力。同时,正极活性材料使用的硫单质是一种对环境友好的元素,毒性极低,而且成本低于传统的锂离子电池正极材料,因此,锂硫电池是一种非常有前景的二次电源。

[0003] 但是硫单质本身的三个缺陷制约了锂硫电池的广泛应用。第一,硫本身为绝缘体,因此电子很难传输到硫表面发生电化学反应,使得电极极化严重,电极的反应效率极低。第二,硫在充电过程中形成了硫化锂,其密度小于硫,使得电极体积发生膨胀,体积膨胀率最大可达80%。充放电过程中反复的体积缩放会使得电极材料发生微观裂纹,最终导致材料发生崩落,使得循环容量降低。最后,硫与锂进行反应的中间产物多硫化锂在有机电解液中容易溶解,并在充放电过程中随着电解液在正负极之间来回穿梭,即“穿梭效应”。这最终导致正极活性材料的不断减少,电池充放电效率的不断降低。

[0004] 为解决这三大缺陷,研究者们采用了许多方法来改善硫电极的性能。例如,人们将硫制备成微粒甚至纳米级颗粒,以减小体积膨胀所带来的内部应力,避免电极材料的崩落失效;同时,与导电率较高的材料进行结合,以改善硫的电导率,加快硫的电化学反应速率,例如将硫与碳颗粒混合形成硫-碳复合材料等;第三,在硫正极材料当中加入多硫化物吸附剂或改变电极结构,抑制多硫化物的溶解;通过将活性物质硫与活性炭、介孔碳、纳米碳纤维(CNF)、多壁碳纳米管(MWCNTs)、石墨烯、聚丙烯腈(PAN)、聚苯胺(PAn)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)等具有特定结构的基质材料制备硫基复合正极材料,可以显著改善锂硫电池的循环性能和倍率性能。

[0005] 本发明因此而来。

发明内容

[0006] 针对上述存在的缺陷,本发明的目的是提出了一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池及其制备方法。该方法能够有效地吸附溶解在电解液中的多硫化物,阻止了正极产生的多硫化物向锂负极的迁移,大大提高了电池的正极活性材料利用率。

[0007] 本发明的技术方案是:

[0008] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池,包括正极、负极和电解质,所述正极和负极之间设有隔膜,所述正极和隔膜之间设置有氮掺杂的泡沫石墨烯片。

[0009] 优选的,所述氮掺杂的泡沫石墨烯片叠加有多层。

[0010] 优选的,所述氮掺杂的泡沫石墨烯片在氮气气氛保护下组装。

[0011] 本发明还公开了一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤:

[0012] S01:制备得到表面覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片(Ni-foam@N-G);

[0013] S02:将表面覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片(Ni-foam@N-G)放入盐酸溶液中加热,至完全溶解;将得到的黑色薄片使用去离子水冲洗,直至洗涤液呈中性,真空干燥得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam);

[0014] S03:将氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)作为锂硫电池的中间层,按照正极、氮掺杂的泡沫石墨烯片、隔膜、负极的顺序进行组装,最后加装电解质。

[0015] 优选的,所述步骤S01具体包括,在泡沫镍表面通过化学气相沉积法(CVD)沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍,将石墨烯片修饰的泡沫镍浸入溶有含氮有机物的吡啶中,干燥后得到前驱体,将该前驱体在氮气气氛保护下加热到600-900°C,并保温一定时间,冷却至室温,得到表面上覆盖氮掺杂石墨烯的泡沫镍片。

[0016] 优选的,所述含氮有机物包括三聚氰胺、双氰胺、聚苯胺或聚吡咯其中的一种或多种的混合物。

[0017] 优选的,所述步骤S03中在氮气气氛保护下组装锂硫电池。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点是:

[0019] 该锂硫电池采用氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层,利用泡沫石墨烯独特的多孔结构、石墨烯表面大量的纳米微孔结构,以及氮掺杂所产生的大量的氮原子活性位点,不仅极大地增强了电池充放电过程中物质的传输与交换,而且也极大地提高了正极表面的电子传输能力;并且,氮掺杂的泡沫石墨烯片能够有效地吸附溶解在电解液中的多硫化物,阻止了正极产生的多硫化物向锂负极的迁移,大大提高了电池的正极活性材料利用率,从而提高了电池的比容量以及循环稳定性。同时并不需要对正极极片进行任何改进,可以完全沿用锂离子电池的制造流程,是最接近工业实际生产应用的改良方法之一,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0020] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0021] 图1为本发明氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的结构示意图。

具体实施方式

[0022] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了,下面结合具体实施方式并参照附图,对本发明进一步详细说明。应该理解,这些描述只是示例性的,而并非要限制本发明的范围。此外,在以下说明中,省略了对公知结构和技术的描述,以避免不必要地混淆本发明的概念。

[0023] 实施例1:

[0024] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤:

[0025] (1)泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni foam@N-G)的制备

[0026] 首先在泡沫镍表面上沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍(Ni foam@G),具体为:面密度为200-400 g/m²的泡沫镍在流量为1000 s.c.c.m.的氩气与500 s.c.c.m.的氢

气混合气体下,以5°C/min 的速度升温至1000 °C,保温5 min,然后通入 50 s.c.c.m. 的甲烷10 min,然后在氩气与氢气混合气流保护下迅速冷却至室温,得到Ni-foam@G。

[0027] 接着,在Ni foam@G表面上进行氮掺杂处理,制备泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G):将三聚氰胺溶于吡啶中,配成吡啶的饱和溶液;随后,将Ni-foam@G浸入吡啶的饱和溶液中,静置1小时,然后从溶液中移出,在热空气流中干燥,得到前驱体;将该前驱体置于管式炉中,在氮气气流中,以4°C min⁻¹的升温速度加热到800°C,在此温度下保温2小时,再自然冷却到室温,得到泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G);

[0028] (2)氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)的制备

[0029] 将Ni-foam@N-G放入足量3mol L⁻¹的盐酸溶液中70°C加热4小时,直至镍完全溶解;将得到的黑色薄片放入大量的纯水中轻轻冲洗,直至洗涤液pH值呈中性,60°C下真空干燥,得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)。

[0030] (3)以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂-硫电池的组装

[0031] 制备含硫正极片:将升华硫粉、导电炭黑(super-P)和聚四氟乙烯粉(PVDF)按照重量比为8:1:1 均匀混合搅拌,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂继续搅拌12h,得到均匀的黑色浆料。使用刮刀将该黑色浆料均匀涂抹在铝箔上,然后在60°C下真空干燥12h以上,并剪切成一定规则形状,得到硫正极片。

[0032] 以氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)为中间层的锂-硫电池的组装:按照硫正极片10、N-G foam中间层40(一层或多层叠加)、隔膜30、锂片负极20的顺序,在氮气气氛保护下组装锂硫电池,其中需在正负极两侧滴加足量的锂硫电池专用电解液。

[0033] 得到的硫锂电池的结构如图1所示,N-G foam中间层层叠数为1层、2层、3层或更多层。

[0034] 采用通行的电池测试仪器与方法测试硫锂电池的充放电性能。

[0035] N-G foam中间层为1层时,电池平均充放电库仑效率为~91%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~850 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~500 mAh/g;

[0036] N-G foam中间层为2层时,电池平均充放电库仑效率为~93%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~900 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~600 mAh/g;

[0037] N-G foam中间层为3层时,电池平均充放电库仑效率为~94%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~950 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~650 mAh/g;

[0038] N-G foam中间层为4层时,电池平均充放电库仑效率为~96%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1000 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~800 mAh/g;

[0039] N-G foam中间层为5层时,电池平均充放电库仑效率为~97%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1000 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~850 mAh/g。

[0040] 实施例2:

[0041] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1)泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni foam@N-G)的制备

[0043] 首先在泡沫镍表面上沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍(Ni-foam@G):具体步骤可以与实施例1的相同。

[0044] 接着,在Ni-foam@G表面上进行氮掺杂处理,制备泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G):将双氰胺溶于吡啶中,配成吡啶的饱和溶液;随后,将Ni-foam@G浸入吡啶的饱

和溶液中,静置1小时,然后从溶液中移出,在热空气流中干燥,得到前驱体;将该前驱体置于管式炉中,在氮气气流中,以 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速度加热到 600°C ,在此温度下保温3小时,再自然冷却到室温,得到泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G);

[0045] (2)氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)的制备

[0046] 将Ni-foam@N-G放入过量的 4mol L^{-1} 的盐酸溶液中 75°C 加热5h,直至镍完全腐蚀溶解;将得到的黑色薄片使用大量去离子水小心地冲洗,直至洗涤液呈中性,然后在 65°C 下真空干燥11h以上,得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)。

[0047] (3)以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂-硫电池的组装。

[0048] 具体步骤可以与实施例1的相同。

[0049] 采用通行的电池测试仪器与方法测试电池的充放电性能。

[0050] N-G foam中间层为1层时,电池平均充放电库仑效率为 $\sim 93\%$ (100次循环), 0.2C 电流下首次充放电比容量为 $\sim 830\text{ mAh/g}$,100次循环后充放电比容量为 $\sim 450\text{ mAh/g}$;

[0051] N-G foam中间层为2层时,电池平均充放电库仑效率为 $\sim 94\%$ (100次循环), 0.2C 电流下首次充放电比容量为 $\sim 900\text{ mAh/g}$,100次循环后充放电比容量为 $\sim 570\text{ mAh/g}$;

[0052] N-G foam中间层为3层时,电池平均充放电库仑效率为 $\sim 95\%$ (100次循环), 0.2C 电流下首次充放电比容量为 $\sim 950\text{ mAh/g}$,100次循环后充放电比容量为 $\sim 630\text{ mAh/g}$;

[0053] N-G foam中间层为4层时,电池平均充放电库仑效率为 $\sim 95\%$ (100次循环), 0.2C 电流下首次充放电比容量为 $\sim 980\text{ mAh/g}$,100次循环后充放电比容量为 $\sim 680\text{ mAh/g}$;

[0054] N-G foam中间层为5层时,电池平均充放电库仑效率为 $\sim 99\%$ (100次循环), 0.2C 电流下首次充放电比容量为 $\sim 1000\text{ mAh/g}$,100次循环后充放电比容量为 $\sim 800\text{ mAh/g}$ 。

[0055] 实施例3:

[0056] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤:

[0057] (1)泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni foam@N-G)的制备

[0058] 首先在泡沫镍表面上沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍(Ni-foam@G):具体步骤与实施例1相同。

[0059] 接着,在Ni-foam@G表面上进行氮掺杂处理,制备泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G):将聚苯胺溶于吡啶中,配成吡啶的饱和溶液;随后,将Ni-foam@G浸入吡啶的饱和溶液中,静置1.5小时,然后从溶液中移出,在热空气流中干燥,得到前驱体;将该前驱体置于管式炉中,在氮气气流中,以 $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速度加热到 700°C ,在此温度下保温1.5小时,再自然冷却到室温,得到泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G);

[0060] (2)氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)的制备

[0061] 将Ni-foam@N-G放入过量的 2mol L^{-1} 的盐酸溶液中 85°C 加热4.5h,直至镍完全腐蚀溶解;将得到的黑色薄片使用大量去离子水小心地冲洗,直至洗涤液呈中性,然后在 55°C 下真空干燥13h以上,得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)。

[0062] (3)以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂-硫电池的组装。

[0063] 具体步骤与实施例1相同。

[0064] 采用通行的电池测试仪器与方法测试电池的充放电性能。

[0065] N-G foam中间层为1层时,电池平均充放电库仑效率为 $\sim 95\%$ (100次循环), 0.2C 电流下首次充放电比容量为 $\sim 900\text{ mAh/g}$,100次循环后充放电比容量为 $\sim 700\text{ mAh/g}$;

[0066] N-G foam中间层为2层时,电池平均充放电库仑效率为~97%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~950 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~760 mAh/g;

[0067] N-G foam中间层为3层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1000 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~790 mAh/g;

[0068] N-G foam中间层为4层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1100 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~800 mAh/g;

[0069] N-G foam中间层为5层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1100 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~900 mAh/g。

[0070] 实施例4:

[0071] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤

[0072] (1)泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni foam@N-G)的制备

[0073] 首先在泡沫镍表面上沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍(Ni-foam@G):具体步骤与实施例1相同。

[0074] 接着,在Ni-foam@G表面上进行氮掺杂处理,制备泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G):将聚吡咯溶于吡啶中,配成吡啶的饱和溶液;随后,将Ni-foam@G浸入吡啶的饱和溶液中,静置1小时,然后从溶液中移出,在热空气流中干燥,得到前驱体;将该前驱体置于管式炉中,在氮气气流中,以4°C min⁻¹的升温速度加热到900°C,在此温度下保温2小时,再自然冷却到室温,得到泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G);

[0075] (2)氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)的制备

[0076] 将Ni-foam@N-G放入过量的2.5mol L⁻¹的盐酸溶液中90°C加热3h,直至镍完全腐蚀溶解;将得到的黑色薄片使用大量去离子水小心地冲洗,直至洗涤液呈中性,然后在60°C下真空干燥12h以上,得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)。

[0077] (3)以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂-硫电池的组装。

[0078] 具体步骤与实施例1相同。

[0079] 采用通行的电池测试仪器与方法测试电池的充放电性能。

[0080] N-G foam中间层为1层时,电池平均充放电库仑效率为~96%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~900 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~660 mAh/g;

[0081] N-G foam中间层为2层时,电池平均充放电库仑效率为~98%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~950 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~720 mAh/g;

[0082] N-G foam中间层为3层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1000 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~790 mAh/g;

[0083] N-G foam中间层为4层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1100 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~800 mAh/g;

[0084] N-G foam中间层为5层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1100 mAh/g,100次循环后充放电比容量为~880 mAh/g。

[0085] 实施例5:

[0086] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤:

[0087] (1)泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni foam@N-G)的制备

[0088] 首先在泡沫镍表面上沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍(Ni-foam@G):具体

步骤与实施例1相同。

[0089] 接着,在Ni-foam@G表面上进行氮掺杂处理,制备泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G):将双氰胺、三聚氰胺分别溶于吡啶中,配成吡啶的饱和溶液,再将两者按照体积比1:1混合均匀;随后,将Ni-foam@G浸入该混合饱和溶液中,静置1小时,然后从溶液中移出,在热空气流中干燥,得到前驱体;将该前驱体置于管式炉中,在氮气气流中,以 $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速度加热到 800°C ,在此温度下保温2小时,再自然冷却到室温,得到泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G);

[0090] (2)氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)的制备

[0091] 将Ni-foam@N-G放入过量的 3.5mol L^{-1} 的盐酸溶液中 85°C 加热3h,直至镍完全腐蚀溶解;将得到的黑色薄片使用大量去离子水小心地冲洗,直至洗涤液呈中性,然后在 60°C 下真空干燥12h以上,得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)。

[0092] (3)以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂-硫电池的组装。

[0093] 具体步骤与实施例1相同。

[0094] 采用通行的电池测试仪器与方法测试电池的充放电性能。

[0095] N-G foam中间层为1层时,电池平均充放电库仑效率为~95%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~920 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~760 mAh/g;

[0096] N-G foam中间层为2层时,电池平均充放电库仑效率为~98%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~950 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~790 mAh/g;

[0097] N-G foam中间层为3层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1000 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~860 mAh/g;

[0098] N-G foam中间层为4层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1100 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~880 mAh/g;

[0099] N-G foam中间层为5层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1300 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~910 mAh/g。

[0100] 实施例6:

[0101] 一种氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂硫电池的制备方法,包括以下步骤

[0102] (1)泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni foam@N-G)的制备

[0103] 首先在泡沫镍表面上沉积石墨烯,得到石墨烯片修饰的泡沫镍(Ni-foam@G):具体步骤与实施例1相同。

[0104] 接着,在Ni-foam@G表面上进行氮掺杂处理,制备泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G):将聚苯胺、聚吡咯分别溶于吡啶中,配成吡啶的饱和溶液,再将两者按照体积比1:1混合均匀;随后,将Ni-foam@G浸入该混合饱和溶液中,静置1小时,然后从溶液中移出,在热空气流中干燥,得到前驱体;将该前驱体置于管式炉中,在氮气气流中,以 $4^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 的升温速度加热到 800°C ,在此温度下保温2小时,再自然冷却到室温,得到泡沫镍表面上氮掺杂石墨烯(Ni-foam@N-G);

[0105] (2)氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)的制备

[0106] 将Ni-foam@N-G放入过量的 2.5mol L^{-1} 的盐酸溶液中 90°C 加热3h,直至镍完全腐蚀溶解;将得到的黑色薄片使用大量去离子水小心地冲洗,直至洗涤液呈中性,然后在 60°C 下真空干燥12h以上,得到氮掺杂的泡沫石墨烯片(N-G foam)。

[0107] (3)以氮掺杂的泡沫石墨烯片为中间层的锂-硫电池的组装。

[0108] 具体步骤与实施例1相同。

[0109] 采用通行的电池测试仪器与方法测试电池的充放电性能。

[0110] N-G foam中间层为1层时,电池平均充放电库仑效率为~96%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1000 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~760 mAh/g;

[0111] N-G foam中间层为2层时,电池平均充放电库仑效率为~98%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1100 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~790 mAh/g;

[0112] N-G foam中间层为3层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1200 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~820 mAh/g;

[0113] N-G foam中间层为4层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1200 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~870 mAh/g;

[0114] N-G foam中间层为5层时,电池平均充放电库仑效率为~99%(100次循环),0.2C电流下首次充放电比容量为~1300 mAh/g, 100次循环后充放电比容量为~900 mAh/g。

[0115] 应当理解的是,本发明的上述具体实施方式仅仅用于示例性说明或解释本发明的原理,而不构成对本发明的限制。因此,在不偏离本发明的精神和范围的情况下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,本发明所附权利要求旨在涵盖落入所附权利要求范围和边界、或者这种范围和边界的等同形式内的全部变化和修改例。

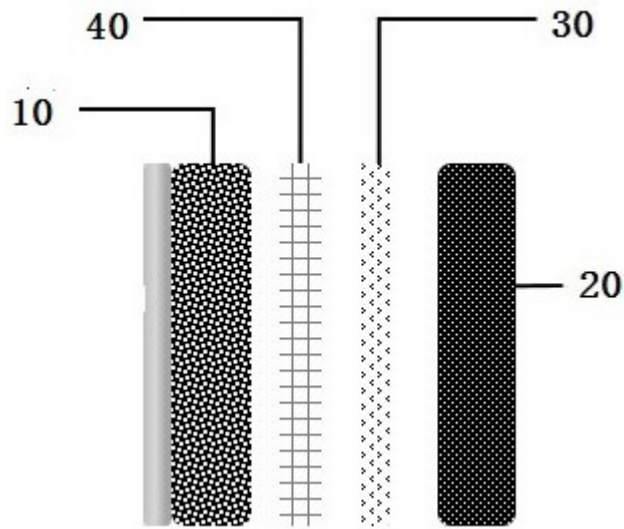


图1