



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106784713 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201611241816.9

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2016.12.29

H01M 4/139(2010.01)

H01M 10/052(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106784713 A

(56)对比文件

CN 101587951 A, 2009.11.25, 说明书第25-31行、实施例3.

(43)申请公布日 2017.05.31

CN 105304908 A, 2016.02.03, 说明书第22

(73)专利权人 西安理工大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路5号

段.

(72)发明人 燕映霖 王岩 任冰 陈利萍
杨蓉 许云华 李巧乐 秦海超
史忙忙 魏一奇

审查员 赵晔

(74)专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214

代理人 常娥

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

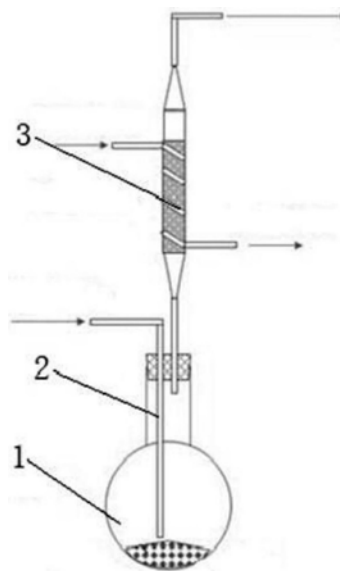
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种锂硫电池正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂硫电池正极材料的制备方法,将单质硫加入密封容器中,将预处理后的多孔碳材料装载在冷却装置中;向密封容器中通入惰性气氛,并打开真空泵,使密封容器中保持负压,至完全排除蒸发冷却装置中的空气;对密封容器进行加热,使单质硫受热升华为硫蒸汽,并逐渐充满冷却装置;开启冷却装置,根据多孔碳材料质量保持负载一定时间,得到负载硫多孔碳复合材料粉体;再将负载硫多孔碳复合材料粉体制成工作电极材料。本发明制备方法,简便易操作、获得的正极材料载硫量高、硫单质分布均匀,活性物质利用率高,并且节能环保,具有优异的电化学性能。



1. 一种锂硫电池正极材料的制备方法,其特征在于,该方法基于蒸发冷却装置,具体结构为:包括密封容器(1),所述密封容器(1)上连通有冷却装置(3)和惰性气体管(2),所述冷却装置(3)连接有真空泵;

具体方法为:

步骤1,将单质硫加入密封容器中,将预处理后的多孔碳材料装载在冷却装置中;

步骤2,向密封容器中通入惰性气氛,并打开真空泵,使密封容器中保持负压,至完全排除蒸发冷却装置中的空气;

步骤3,对密封容器进行加热,使单质硫受热升华为硫蒸汽,并逐渐充满冷却装置;

步骤4,开启冷却装置,根据多孔碳材料质量保持负载一定时间,得到负载硫多孔碳复合材料粉体;

步骤5,将步骤4得到的负载硫多孔碳复合材料粉体与KS-6、粘结剂聚偏氟乙烯混和研磨,加入N-甲基吡咯烷酮,搅拌形成均匀正极浆料;

步骤6,将步骤5得到的正极浆料均匀涂覆在铝箔上,然后干燥,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极材料;

步骤2中向密封容器中通入惰性气氛,并打开真空泵,使密封容器中保持负压-0.1~-10.0Mpa,保持30s~30min至完全排除蒸发冷却装置中的空气。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池正极材料的制备方法,其特征在于,所述冷却装置为冷凝管、多管冷却器或者冷却塔。

3. 根据权利要求1所述的锂硫电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤1中多孔材料的预处理是将多孔材料用去离子水清洗后在80~100℃下干燥10~24h。

4. 根据权利要求1所述的锂硫电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤2中惰性气氛为氦气、氖气、氩气或氙气。

5. 根据权利要求1所述的锂硫电池正极材料的制备方法,其特征在于,步骤3中加热温度为300~500℃。

一种锂硫电池正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电极材料制备技术领域,具体涉及一种锂硫电池正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着人类工业化进程的推进,地球资源日益枯竭,人们在急于寻找新型能源的同时,加倍关注对已有能源的可循环利用。另外使用化石燃料导致的环境污染问题也被环保人士及科学家们饱受诟病。因此对洁净能源太阳能和风能的开发利用迫在眉睫,而利用这些能源需要安全、低成本、高能量密度和长寿命的电化学储能器件来实现。锂离子电池作为一种新型的化学电源,具有循环寿命长,比容量高,电压稳定,没有记忆等突出的优点,可以满足人们对电子电器的电池性能的要求,而且轻便环保,也成为今后电动类交通工具的理想电源。

[0003] 目前,研究者正致力于开发电池能量密度高、循环寿命长、电池成本低且对环境友好的正极材料。锂硫电池作为一种新型电极材料,具有高达1675mAh/g理论比容量,高理论能量密度(2600Wh/kg)以及绿色环保和低成本而备受关注,成为最具潜力的下一代能量储存体系之一。但是由于活性物质单质硫的绝缘性,使得单质硫必须与电子导体相复合,制备成导电剂/硫复合结构,来增加正极对电子和离子的传导性。

[0004] 多孔碳材料是指具有不同孔结构的碳素材料,其孔径大小从相当于分子大小的纳米级超细微孔直到适应微生物增殖及活动的微米级细孔。近年来,多孔碳材料由于其优异的导电性能和表面吸附性能,在能源材料领域发挥了重要作用。在锂硫电池中,多孔碳作为导电框架,具有丰富孔道孔隙,将大部分硫颗粒锁入结构孔隙中,巨大的比表面积增加了单质硫和导电基质接触的活性位点,提升了单质硫的导电性,并且能够吸附充放电时产生的易溶解在电解液中多硫化物,减少了活性物质的流失,提升了循环性能。

[0005] 现有的锂硫电池正极材料的制备方法主要有:

[0006] (一)、吸附法:将多孔碳材料进行压块封装组成吸附袋或吸附模块,利用其优异的表面吸附能力将通过的含硫废气中的硫元素进行吸附。该方法虽然工艺简单,但未能充分利用多孔碳高比表面积及孔容,易中毒,负载硫效率低下。

[0007] (二)、溶剂交换法:将硫单质溶解于乙醇、乙醚、二硫化碳、四氯化碳、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、环己烷、甲苯和苯有机溶剂中,将上述溶剂浸渍多孔碳材料,再将有机溶剂蒸发后,单质硫重新析出负载在多孔碳材料中。但该方法中有机溶剂难以进入微孔结构,导致负硫不充分且不够均匀,且有机溶剂多有毒性,蒸发后需要回流冷凝以回收利用,导致工艺复杂,成本难以下降。

[0008] (三)、化学法:将硫代硫酸钠溶解在溶剂中,再将多孔碳材料分散在该溶剂中,加入酸改变溶液pH值,在一定条件下,硫代硫酸钠反应生成单质硫颗粒负载在多孔碳材料中,同种沉淀反应常用反应物还有硫化钠。但该方法中有机溶剂难以进入微孔结构,导致负硫不充分且不够均匀,且需经过控制条件以发生化学反应,反应精度难以控制,工艺复杂,成

本高。

[0009] (四)、热处理法:将单质硫和多孔碳材料按照一定比例混合,搅拌球磨后密封于特制容器中,抽真空或通入惰性气氛保护,再送入热处理炉中在40~150℃处理1~8小时,再加热到300℃以上处理1~3小时,去除未复合良好的多余单质硫,随炉冷却至室温,即可完成多孔碳负载单质硫工艺。这种方法工艺条件较为苛刻,负载时间较长,难以实现自动化工艺。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种锂硫电池正极材料的制备方法,该方法制备的正极材料中负载硫量高且硫单质分布均匀。

[0011] 本发明所采用的技术方案是,一种锂硫电池正极材料的制备方法,该方法基于蒸发冷却装置,具体结构为:包括密封容器,密封容器上连通有冷却装置和惰性气体管,冷却装置连接有真空泵;

[0012] 具体方法为:

[0013] 步骤1,将单质硫加入密封容器中,将预处理后的多孔碳材料装载在冷却装置中;

[0014] 步骤2,向密封容器中通入惰性气氛,并打开真空泵,使密封容器中保持负压,至完全排除蒸发冷却装置中的空气;

[0015] 步骤3,对密封容器进行加热,使单质硫受热升华为硫蒸汽,并逐渐充满冷却装置;

[0016] 步骤4,开启冷却装置,根据多孔碳材料质量保持负载一定时间,得到负载硫多孔碳复合材料粉体;

[0017] 步骤5,将步骤4得到的负载硫多孔碳复合材料粉体与KS-6、粘结剂聚偏氟乙烯混和研磨,加入N-甲基吡咯烷酮,搅拌形成均匀正极浆料;

[0018] 步骤6,将步骤5得到的正极浆料均匀涂覆在铝箔上,然后干燥,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极材料。

[0019] 本发明的特点还在于,

[0020] 冷却装置为冷凝管、多管冷却器或者冷却塔。

[0021] 步骤1中多孔材料的预处理是将多孔材料用去离子水清洗后在80~100℃下干燥10~24h。

[0022] 步骤2中向密封容器中通入惰性气氛,并打开真空泵,使密封容器中保持负压-0.1~-10.0Mpa,保持30s~30min至完全排除蒸发冷却装置中的空气。

[0023] 步骤2中惰性气氛为氮气、氦气、氖气、氩气或氙气。

[0024] 步骤3中加热温度为300~500℃。

[0025] 本发明的有益效果是,本发明锂硫电池正极材料的制备方法,具有以下特点:

[0026] (1)绿色环保、高效均匀:本发明通过将单质硫气化后在多孔碳表面凝结实现负载硫,反应温度较低(300℃即可),无废弃物产生,气相硫更容易进入多孔碳的多级孔道结构中,充分发挥多孔碳材料的结构优势,从而提高多孔碳材料的载硫量,另一方面由于气相硫冷却速度快,凝固后硫颗粒粒径细小,从而优化多孔碳负载硫的均匀程度,通过本次发明的多孔碳材料负载硫方法获得的硫碳复合材料作为锂硫电池正极材料,获得了优良的电化学性能;

[0027] (2) 负载工艺简单,易于扩大、自动化:本发明方法中,在完成仪器布置后,基本不需人工操作,即可完成。若能提供源源不断的硫源和连续更换的多孔碳材料即可实现自动化连续批量生产。

[0028] (3) 节能,节省正极材料制备时间,硫碳材料复合时间短,无需经过长时间热处理。

[0029] 综上所述,本发明提出了一种简便易操作、易于自动化的多孔碳材料负载单质硫的方法,且获得的硫碳复合材料具有载硫量高、硫单质分布均匀,活性物质利用率高的特性,并且节能环保,所制备的锂硫电池正极材料表现出优异的电化学性能。

附图说明

[0030] 图1为本发明方法中制备负载硫多孔碳复合材料粉体所用装置的示意图;

[0031] 图2为实施例4所制锂硫电池正极材料的X射线衍射图;

[0032] 图3为实施例4所制锂硫电池正极材料的扫描电子显微镜图片,白框选出的区域为能谱面扫描选择区域;

[0033] 图4为实施例4所制锂硫电池正极材料的硫元素的分布图;

[0034] 图5为实施例4所制锂硫电池正极材料的碳元素的分布图;

[0035] 图6为采用实施例4所合成的锂硫电池正极材料组装成放入电池在室温0.1C倍率下的充放电测试曲线,其中横坐标为放电比容量,单位为mAh/g,纵坐标为电压,单位为V。

[0036] 图中,1.密封容器,2.惰性气体管,3.冷却装置。

具体实施方式

[0037] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0038] 本发明锂硫电池正极材料的制备方法,该方法基于蒸发冷却装置,如图1所示,具体结构为:包括密封容器1,密封容器1上连通有冷却装置3和惰性气体管2,冷却装置3连接有真空泵;冷却装置3为冷凝管、多管冷却器或者冷却塔;

[0039] 具体方法为:

[0040] 步骤1,将单质硫加入密封容器1中,将预处理后的多孔碳材料装载在冷却装置3中;多孔碳材料的预处理是将多孔碳材料用去离子水清洗后在80~100℃下干燥10~24h;

[0041] 步骤2,向密封容器1中通入惰性气氛(惰性气氛为氮气、氦气、氖气、氩气或氙气),并打开真空泵,使密封容器1中保持负压-0.1~-10.0Mpa,保持30s~30min至完全排除蒸发冷却装置中的空气;

[0042] 步骤3,对密封容器1进行加热至300~500℃,使单质硫受热升华为硫蒸汽,保持1s~10min使蒸汽充满冷却装置3;

[0043] 步骤4,开启冷却装置3,根据多孔碳材料质量保持负载10s~1h,得到负载硫多孔碳复合材料粉体;

[0044] 步骤5,将步骤4得到的负载硫多孔碳复合材料粉体与KS-6、粘结剂聚偏氟乙烯混和研磨,加入N-甲基吡咯烷酮,搅拌形成均匀正极浆料;

[0045] 步骤6,将步骤5得到的正极浆料均匀涂覆在铝箔上,然后干燥,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极材料。

[0046] 实施例1

[0047] (1) 预处理乙炔黑多孔碳材料及所使用的容器导管:将1g乙炔黑多孔碳材料和所使用的容器和导管使用去离子水清洗后一并放入鼓风干燥箱中80℃下干燥10h,去除表面水分;

[0048] (2) 将1g单质硫放入密封容器中,冷却装置(冷凝管)内部装载1g乙炔黑多孔碳材料;

[0049] (3) 通入氮气,并打开真空泵,调节气瓶和真空泵气阀使密封容器内保持-0.1Mpa,保持30s至完全排除整个装置中的空气;

[0050] (4) 对密封容器加热至温度为500℃左右,密封容器中的单质硫受热升华为硫蒸汽,硫蒸汽在负压驱动下进入冷却装置,保持1s使硫蒸汽充满冷却装置;

[0051] (5) 开启冷凝管内水循环,对管内硫蒸汽进行快速冷却;

[0052] (6) 保持负载硫工艺10s,即可获得负载硫多孔碳复合材料粉体;

[0053] (7) 分别将0.35g负载硫多孔碳复合材料粉体与0.1g KS-6,0.05g粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)混和研磨,加入2mlN-甲基吡咯烷酮(nmp),搅拌形成均匀正极浆料;

[0054] (8) 将该正极浆料均匀涂覆在20微米的铝箔上,然后在60℃下干燥去溶剂后,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极,其中活性物质硫含量为热重差值与极片质量以及活性物质比例的乘积。

[0055] 实施例2

[0056] (1) 预处理酚醛树脂热解多孔碳材料及所使用的容器导管:将100g酚醛树脂热解多孔碳材料和所使用的容器和导管使用去离子水清洗后一并放入鼓风干燥箱中100℃下干燥24h,去除表面水分;

[0057] (2) 将100g单质硫放入密封容器中,冷却装置(多管冷却器)内部装载100g酚醛树脂热解多孔碳材料;

[0058] (3) 通入氮气,并打开真空泵,调节气瓶和真空泵气阀使密封容器内保持-10.0Mpa,保持30min至完全排除整个装置中的空气;

[0059] (4) 采用电热套加热密封容器,加热温度为300℃左右,密封容器中的单质硫受热升华为硫蒸汽,硫蒸汽在负压驱动下进入冷却装置,保持10min,使硫蒸汽充满冷却装置;

[0060] (5) 开启多管冷却器,冷却方法为喷淋冷却,冷却介质为盐溶液,对管内硫蒸汽进行快速冷却;;

[0061] (6) 保持负载硫工艺1h,即可获得负载硫多孔碳复合材料粉体;

[0062] (7) 分别将0.35g负载硫多孔碳复合材料粉体与0.1g KS-6,0.05g粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)混和研磨,加入2mlN-甲基吡咯烷酮(nmp),搅拌形成均匀正极浆料;

[0063] (8) 将该正极浆料均匀涂覆在20微米的铝箔上,然后在60℃下干燥去溶剂后,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极,其中活性物质硫含量为热重差值与极片质量以及活性物质比例的乘积。

[0064] 实施例3

[0065] (1) 预处理生物质多孔碳材料及所使用的容器导管:将生物质多孔碳材料和所使用的容器和导管使用去离子水清洗后一并放入鼓风干燥箱中90℃下干燥12h,去除表面水分;

[0066] (2) 将10g单质硫放入密封容器中,冷却装置(冷凝管)内部装载50g生物质多孔碳

材料;

[0067] (3) 通入氦气,并打开真空泵,调节气瓶和真空泵气阀使密封容器内保持-1.0Mpa,保持10min至完全排除整个装置中的空气;

[0068] (4) 采用酒精灯加热密封容器,加热温度为500℃左右,容器中的单质硫受热升华为硫蒸汽,硫蒸汽在负压驱动下进入冷却装置,保持1min使硫蒸汽充满冷却装置;

[0069] (5) 开启冷凝管,冷却方法冷媒循环冷却,冷却介质为有机溶剂;

[0070] (6) 保持负载硫工艺30min,即可获得负载硫多孔碳复合材料粉体;

[0071] (7) 分别将0.35g负载硫多孔碳复合材料粉体与0.1g KS-6,0.05g粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)混和研磨,加入2mlN-甲基吡咯烷酮(nmp),搅拌形成均匀正极浆料;

[0072] (8) 将该正极浆料均匀涂覆在20微米的铝箔上,然后在60℃下干燥去溶剂后,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极,其中活性物质硫含量为热重差值与极片质量以及活性物质比例的乘积。

[0073] 实施例4

[0074] (1) 预处理碳酸钙模版法制备的多孔碳材料及所使用的容器导管:将碳酸钙模版法制备的多孔碳材料和所使用的容器和导管使用去离子水清洗后一并放入鼓风干燥箱中100℃下干燥24h,去除表面水分;

[0075] (2) 将80g单质硫放入密封容器中,冷却装置内部装载40g碳酸钙模版法制备的多孔碳材料;

[0076] (3) 通入氦气,并打开真空泵,调节气瓶和真空泵气阀使密封容器内保持负压-2.0Mpa,保持15min至完全排除整个装置中的空气;

[0077] (4) 采用电热套加热密封容器,加热温度为300℃左右,密封容器中的单质硫受热升华为硫蒸汽,硫蒸汽在负压驱动下进入冷却装置,保持4min使硫蒸汽充满冷却装置;

[0078] (5) 开启冷凝管,冷却方法为冷媒循环冷却等,冷却介质为冰水混合物;

[0079] (6) 保持负载硫工艺40min,即可获得负载硫多孔碳复合材料粉体;

[0080] (7) 分别将0.35g负载硫多孔碳复合材料粉体与0.1g KS-6,0.05g粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)混和研磨,加入2mlN-甲基吡咯烷酮(nmp),搅拌形成均匀正极浆料;

[0081] (8) 将该正极浆料均匀涂覆在20微米的铝箔上,然后在60℃下干燥去溶剂后,冲片,制得面积为1.22cm²的正极圆片,经过真空干燥制成工作电极,其中活性物质硫含量为热重差值与极片质量以及活性物质比例的乘积。

[0082] 采用市售锂离子电池用锂片作为负极,将实施例1~4得到的正极材料装配成电池,采用扣式电池CR2025组装实验电池测试材料性能,装配顺序为负极壳-锂片-电解液-隔膜-电解液-正极片-垫片-弹片-正极壳,再将组装好的电池进行封装,整个过程均在氩气手套箱中完成。

[0083] 对上述的组装电池几个性能进行测试分析如下:

[0084] 循环性能测试:将上述制得的(2025式)扣式电池分别放置在测试系统上,静置12小时后,先以0.1C进行恒电流放电至1.5V,再搁置2分钟,接着以0.1C进行恒电流充电至3V。记录电池的首次放电容量,实施例1所得材料的首次放电比容量为1388.5mAh/g,然后重复上述步骤50次,记录电池的放电容量,经50次循环后放电容量维持在806.7mAh/g,容量保持率为58.1%,与同类电极材料相比,有效提高了电池的容量保持率,其他实施例数据如下表

1所示。

[0085] 表1循环性能测试性能对比

[0086]

编号	电池编号	初始放电比容量mAh/g	循环50次后放电比容量mAh/g
实施例1	A1	1121.8	503.3
实施例2	A2	1210.6	688.7
实施例3	A3	1311.0	725.4
实施例4	A4	1388.5	806.7

[0087] 图2为实施例4所制锂硫电池正极材料的X射线衍射图,单质硫具有典型的斜方晶体结构(JCPDS08-0247);通过模板法的多孔碳有一个较大较宽的衍射峰,其中 $2\theta=24^\circ$ 以及 44° 的位置分别对应着无定形碳的(002)面以及(100)面,表明多孔碳前驱体的结构是非晶的;多孔碳与单质硫复合的样品中单质硫的衍射峰依然较强烈,说明硫是以结晶态的形式存在于复合材料中,样品表面依然有硫颗粒存在。

[0088] 图3为实施例4所制锂硫电池正极材料的扫描电子显微镜图片,白框选出的区域为能谱面扫描选择区域。图4为实施例4所制锂硫电池正极材料的硫元素的分布图;图5为实施例4所制锂硫电池正极材料的碳元素的分布图;从图4图5可以看到硫元素和碳元素在各自的电子扫描区域内是均匀分布的。说明单质硫和多孔碳复合以后两者的分散较为均匀,多孔碳表面大部分孔隙被硫颗粒填充,并且在扫描区域内未出现团聚或大小不均等现象。

[0089] 图6为实施例4所合成的锂硫电池正极材料所组电池在在室温0.1C倍率下的充放电测试曲线。在室温0.1C倍率下,首次放电比容量为1388.5mAh/g,第20次放电比容量为1034.7mAh/g,第五十次放电比容量为806.7mAh/g。可见,本发明合成的负硫多孔碳复合材料用作锂硫电池正极材料时,具有较高的放电比容量和优异的循环性能。

[0090] 由上述实施例的检测结果可知,在不同的反应条件下,所得的负硫多孔碳正极材料均具有良好的电化学性能,从表1数据可知采用本发明方法制备得到的锂硫电池正极材料制成的锂硫电池具有较高的初始放电比容量,多次循环后,剩余可逆容量较高。说明利用气化单质硫,并经快速抽出至多孔碳中,冷却沉积的负硫方法是可行的,这使硫颗粒均匀分散在多孔碳的微孔,介孔或者大孔孔道结构中,多孔碳巨大的比表面积为单质硫颗粒提供了大量附着的活性位点,大大提高了活性物质的导电率,有效吸附和包裹多硫化物,提高了活性物质的利用率,减少活性物质的损失,从而提升了电池的循环性能;该方法制备工艺简单,易操作,成本低,能够确实有效的提升锂硫电池的电化学性能。

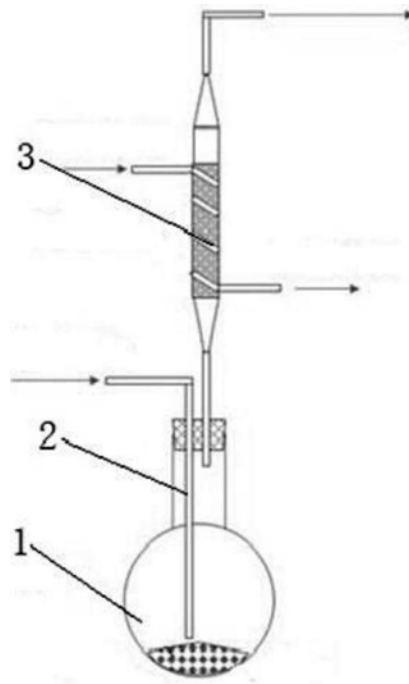


图1

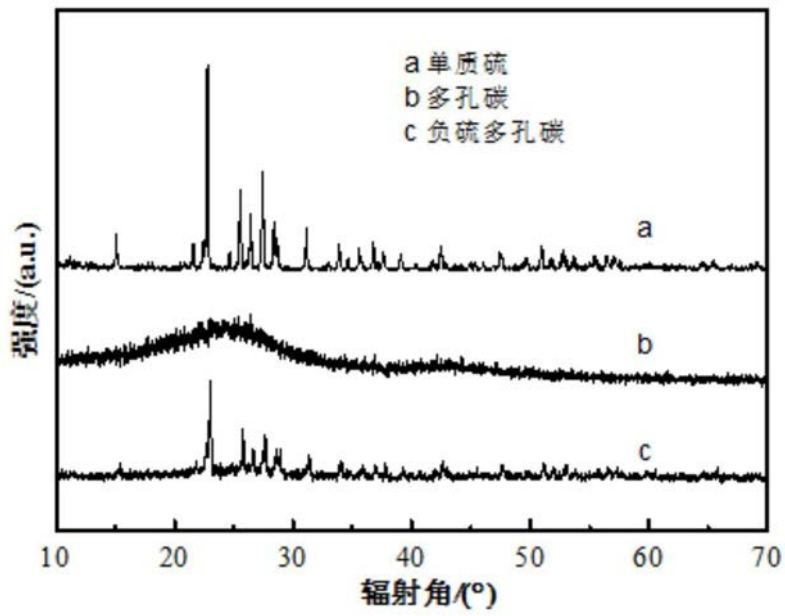


图2

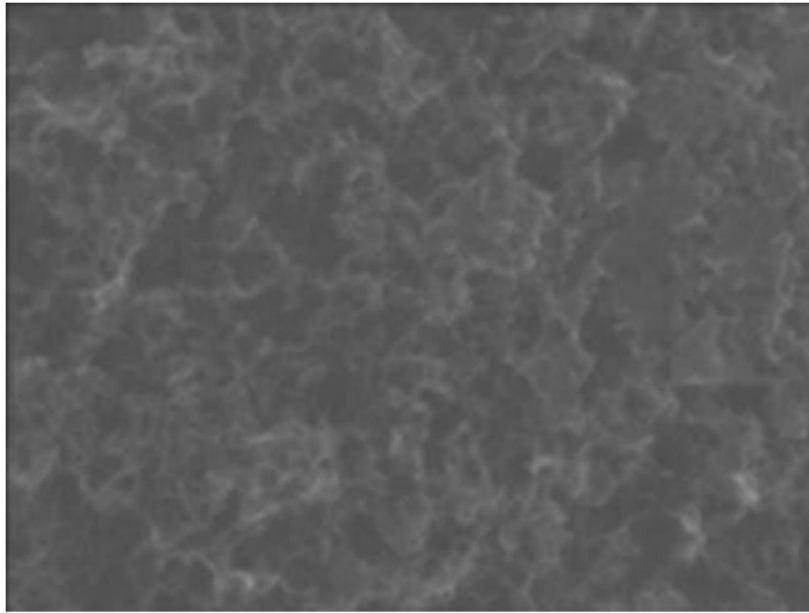


图3



图4



图5

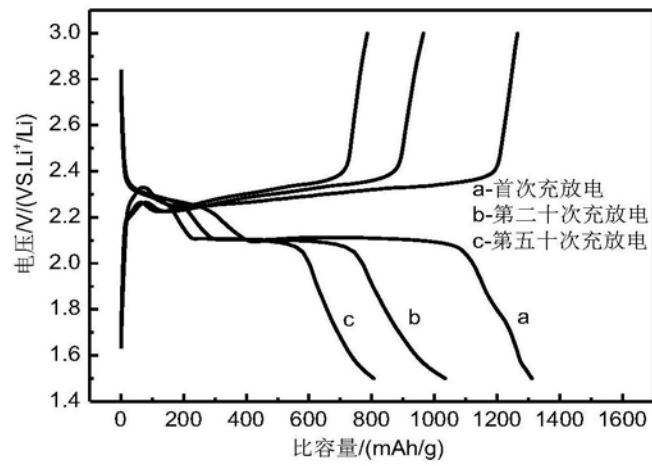


图6