



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109167045 B

(45) 授权公告日 2021.07.27

(21) 申请号 201811064314.2

(22) 申请日 2018.09.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109167045 A

(43) 申请公布日 2019.01.08

(73) 专利权人 肇庆市华师大光电产业研究院
地址 526060 广东省肇庆市高新区北江大道18号富民大厦3-304

(72) 发明人 张永光 崔国梁

(74) 专利代理机构 天津市尚文知识产权代理有限公司 12222

代理人 杨秀伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 101182207 A, 2008.05.21

CN 103254740 A, 2013.08.21

CN 101138740 A, 2008.03.12

CN 102019198 A, 2011.04.20

CN 105958035 A, 2016.09.21

CN 101562261 A, 2009.10.21

CN 104300112 A, 2015.01.21

US 2005042515 A1, 2005.02.24

US 2014147738 A1, 2014.05.29

边雪等. 喷雾热解法制备氢氧化镧. 《东北大学学报(自然科学版)》. 2015, 第36卷(第7期), Fugen Sun et al. A high-rate lithium-sulfur battery assisted by nitrogen-enriched mesoporous carbons decorated with ultrafine La₂O₃ nanoparticles. 《Journal of Materials Chemistry A》. 2013, 第1卷

审查员 何姣

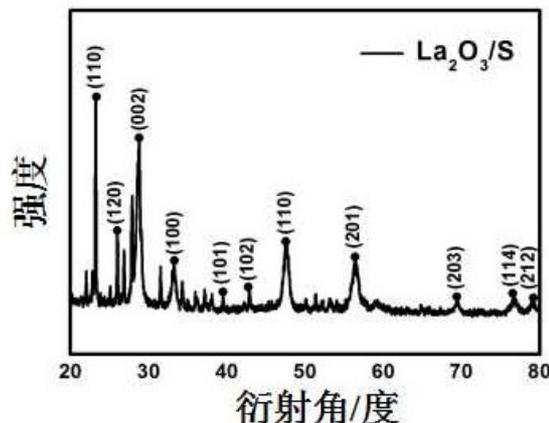
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种应用网状多孔纳米氧化镧制备硫基正极材料的方法

(57) 摘要

本发明的涉及由活性材料制备锂硫电池正极的方法, 属于材料化学领域。该方法利用喷雾干燥技术制备多孔网状纳米氧化镧, 而后经水热反应实现多孔网状纳米氧化镧与硫的复合, 得到稀土硫基正极材料, 在装配成电池后首次放电容量高达1095mAh/g。该方法产量高且具有工业可行性, 所得稀土硫基正极材料中的纳米氧化镧能够保证其高电导率以提高电子和离子的传输速率, 吸附可溶性聚硫化物; 网状多孔结构不仅可以提供丰富的活性位点, 也可以有效将硫包覆起来。



1. 一种应用网状多孔纳米氧化镧制备硫基正极材料的方法,其特征在于,所述正极材料由多孔网状纳米氧化镧和硫通过水热反应复合而成;

所述方法包括以下步骤:

第一步,多孔网状纳米氧化镧的制备:

按照体积比为1:1的比例将0.1mol/L硝酸镧和0.9mol/L尿素混合,然后利用超声细胞粉碎机在300~650W功率下对该混合溶液进行超声分散1~5h,将得到的均匀的混合溶液进行喷雾干燥处理;

第二步,多孔网状纳米氧化镧/硫正极材料的制备:

按照质量比1:1~10的比例称取步骤一得到的多孔网状纳米氧化镧和纳米硫,将混合物放置在研钵中研磨成均匀细小的粉体,向研钵中的混合物里滴加二硫化碳,然后再次进行充分的研磨,将得到的粉体收集起来放入反应釜中,在加热温度为155°C,保温时间为12h的条件下进行水热反应,即可得到多孔网状纳米氧化镧/硫复合材料。

2. 根据权利要求1所述的应用网状多孔纳米氧化镧制备硫基正极材料的方法,其特征在于,所述的喷雾干燥工艺为,温度保持在400~500°C,空气流速保持8~10cc/min,进料速率为0.5~1ml/min,通针速率为1次/5~30秒。

一种应用网状多孔纳米氧化镧制备硫基正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明的涉及由活性材料制备锂硫电池正极的方法,属于材料化学领域。

背景技术

[0002] 充电电池无疑是与人类活动密切相关的最重要的基本组成部分之一,已被广泛应用于便携式电子产品,如手机,笔记本电脑,汽车,可穿戴式传感器和医疗设备等,并且人们对其性能提出了越来越高的要求。目前,传统的商业锂离子电池受其自身理论比容量(300mAh/g)以及安全性问题的限制,很难满足锂离子电池实际应用质量的要求。因此,开发下一代能量密度高、环保、低成本的新型锂离子二次电池具有重要的战略意义。

[0003] 新型锂硫电池的理论比容量为2600Wh/kg,约为传统商业锂离子电池的五倍,并且锂硫电池还具有硫资源丰富、环境友好、价格便宜等优点,被认为是最具发展潜力的高性能电池之一。然而,锂硫电池的商品化还有很长的路要走。第一,由于单质硫在室温条件下作为电子和离子的绝缘体,导致了电子和离子的传输效率低,降低了库伦效率;第二,还原中间体“多硫化物”溶解在电解液中,产生剧烈的穿梭效应导致锂硫电池的循环寿命缩短;第三,硫的初始锂化形成长链多硫化锂($4 \leq n \leq 8$),它们溶于有机电解质并能穿过隔膜到达阳极侧。随后,可以进一步锂化成低阶短链多硫化锂($1 \leq n \leq 4$)沉积在锂表面,导致容量的连续衰减和活性物质利用率低的问题。第四,充放电过程中硫电极会发生相应的收缩和膨胀,一定程度上破坏电极的物理结构。因此,如何提高锂硫电池的循环寿命,提高正极活性物质利用率以及改善体积膨胀问题成为锂硫电池的研究热点。

[0004] 现有技术中,提高锂硫电池性能的方案主要是硫基正极结构的优化和改性,通常通过填充、混合或包覆的方法将单质硫和具有高的孔结构的多孔材料进行机械复合,形成正极复合材料,从而改善硫基正极的锂离子电导率和电池的循环性能。关于金属氧化物/硫复合正极材料研究的现有技术也有报道:CN201510606994报道了一种金属包覆的硫/镍钴锰锂氧化物电极材料的制备方法,按一定比例称量硫、镍钴锰锂氧化物并在氩气气氛下机械球磨2~20h,然后将所得产物分散在可溶性金属盐溶液并加入表面活性剂,搅拌1~10h,然后缓慢滴加碱溶液,搅拌2~5h,再过滤烘干,60~120℃静置1~10h,获得金属氧化物包覆的硫/镍钴锰锂氧化物电极材料,最后将金属氧化物包覆的硫/镍钴锰锂氧化物电极材料气氛保护加热到60~120℃,通入C1~C4的醇蒸气,还原获得金属包覆的硫/镍钴锰锂氧化物电极材料。

发明内容

[0005] 本发明针对上述问题,提供一种锂硫电池正极材料的制备方法,该方法利用喷雾干燥技术制备多孔网状纳米氧化镧,而后经水热反应实现多孔网状纳米氧化镧与硫的复合,得到稀土硫基正极材料,该方法产量高且具有工业可行性,所得稀土硫基正极材料中的纳米氧化镧能够保证其高电导率以提高电子和离子的传输速率,吸附可溶性聚硫化物;网状多孔结构不仅可以提供丰富的活性位点,也可以有效将硫包覆起来。具体步骤如下:

[0006] 第一步,多孔网状纳米氧化镧的制备:

[0007] 按照体积比为1:1的比例将0.1mol/L硝酸镧和0.9mol/L尿素混合,然后利用超声细胞粉碎机在300~650W功率下对该混合溶液进行超声分散1~5h,将得到的均匀的混合溶液进行喷雾干燥处理。喷雾干燥时温度保持在400~500℃,空气流速保持8~10cc/min,进料速率为0.5~1ml/min,通针速率为1次/5~30秒。由于硝酸镧与尿素在400℃的条件下会发生化学反应生成氧化镧以及氮气、二氧化碳和水蒸气,所以喷雾干燥结束会得到纯净的多孔网状纳米氧化镧;

[0008] 第二步,多孔网状纳米氧化镧/硫正极材料的制备:

[0009] 按照质量比1:1~10的比例称取步骤一得到的多孔网状纳米氧化镧和纳米硫,将混合物放置在研钵中研磨成均匀细小的粉体,向研钵中的混合物里滴加二硫化碳,然后再次进行充分的研磨,将得到的粉体收集起来放入反应釜中,在加热温度为155℃,保温时间为12h的条件下进行水热反应,即可得到多孔网状纳米氧化镧/硫复合材料。

[0010] 采用上述得到的多孔网状纳米氧化镧/硫正极材料可完成锂硫电池的装配和应用。

[0011] 上述步骤所涉及的原材料均通过商购获得。

[0012] 本发明的有益效果如下:

[0013] (1)本发明采用喷雾干燥法制备的氧化镧的结构为网状多孔结构,提高了载硫过程中硫进入孔结构的效率,显著提高了锂硫电池正极材料的电化学性能,循环过程中放电容量衰减很小,循环稳定性显著提高。

[0014] (2)利用网状多孔纳米氧化镧改性锂硫电池,氧化镧本身作为稀土氧化物有着独特的性质,其电导率高、表面结构的分子吸附能力强、活性表面积大等,能够有效地阻止多硫化物的穿梭效应,并且能够为活性物质硫提供良好的稳定网络结构,能够缩短电子与粒子的传输路径,提高硫单质的电化学活性,进而提高锂硫电池的整体性能。

[0015] (3)本发明在制备多孔网状纳米氧化镧/硫复合材料做正极中所采用的喷雾干燥和水热法是最为简便和高产的合成手段,并且喷雾干燥和水热策略容易、有效,易于实现多孔网状纳米氧化镧/硫复合正极制备的大规模和低成本工业化。

[0016] (4)本发明方法所制备的多孔网状纳米氧化镧/硫复合锂硫电池正极材料作为正极极片的工作电极组成的锂硫电池,在0.1C下电池的首次充放电比容量达1095mAh/g,具有高的放电容量和卓越的循环稳定性,其电化学性能明显优于上述现有技术制得的锂硫电池性能。

[0017] (5)本发明是一种具备高产量与工业可行性特点的锂硫电池正极材料制备方法。

附图说明

[0018] 图1为实施例1所制得的网状多孔氧化镧/硫复合结构的X射线衍射图。

[0019] 图2为实施例1所制得的网状多孔氧化镧/硫复合结构锂硫电池正极材料的透射电子显微镜照片。

[0020] 图3为实施例1所制得的网状多孔氧化镧/硫复合结构锂硫电池正极材料装配成电池后的电化学充放电曲线。

[0021] 图4为对比例所制得的纳米氧化镧/硫复合结构锂硫电池正极材料装配成电池后

的电化学充放电曲线。

[0022] 具体实施案例：

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0024] 实施例1：

[0025] 第一步，多孔网状纳米氧化镧的制备：

[0026] 按照体积比为1:1的比例将0.1mol/L硝酸镧和0.9mol/L尿素混合，然后利用超声细胞粉碎机在500功率下对该混合溶液进行超声分散3h。将得到的均匀的混合溶液进行喷雾干燥处理。喷雾干燥时温度保持在400℃，空气流速保持8cc/min，进料速率为0.5ml/min，通针速率为1次/5秒。由于硝酸镧与尿素在400℃的条件下会发生化学反应生成氧化镧以及氮气、二氧化碳和水蒸气，所以喷雾干燥结束会得到纯净的多孔网状纳米氧化镧。

[0027] 第二步，多孔网状纳米氧化镧/硫正极材料的制备：

[0028] 按照质量比1:2的比例称取所需要的氧化镧和纳米硫，将混合物放置在研钵中研磨成均匀细小的粉体，向研钵中的混合物里滴加二硫化碳，然后再次进行充分的研磨，将得到的粉体收集起来放入反应釜中，在加热温度为155℃，保温时间为12h的条件下进行水热反应，即可得到多孔网状纳米氧化镧/硫复合材料。

[0029] 图1为实施例1所制得的网状多孔氧化镧/硫复合结构的X射线衍射图。从图中可以看出，网状多孔氧化镧/硫复合结构中伴随着氧化镧特征峰的显现硫的特征峰比较明显，表明在该复合材料中硫已经丰富且均匀的被网状多孔的氧化镧所包覆，形成了包覆型结构，也表明了该结构的氧化镧材料对硫的吸附作用很强，载硫量很高。

[0030] 图2为实施例1所制得的网状多孔氧化镧/硫复合结构锂硫电池正极材料的透射电子显微镜照片。在透射图片中，更为直观的显示了本发明设计的网状多孔结构的纳米氧化镧。

[0031] 图3为实施例1所制得的网状多孔氧化镧/硫复合结构锂硫电池正极材料装配成电池后的电化学充放电曲线。由该图可见，在0.1C电流密度下，该材料的首次放电容量高达1095mAh/g，充电过程中（上升曲线）有一个反应平台，放电过程中（下降曲线）有两个反应平台，无多余的副反应平台也表明了该正极材料在循环过程中具有卓越的充放电稳定性。

[0032] 实施例2：

[0033] 第一步，多孔网状纳米氧化镧的制备：

[0034] 按照体积比为1:1的比例将0.1mol/L硝酸镧和0.9mol/L尿素混合，然后利用超声细胞粉碎机在600功率下对该混合溶液进行超声分散4h。将得到的均匀的混合溶液进行喷雾干燥处理。喷雾干燥时温度保持在400℃，空气流速保持10cc/min，进料速率为1ml/min，通针速率为1次/8秒。由于硝酸镧与尿素在400℃的条件下会发生化学反应生成氧化镧以及氮气、二氧化碳和水蒸气，所以喷雾干燥结束会得到纯净的多孔网状纳米氧化镧。

[0035] 第二步，多孔网状纳米氧化镧/硫正极材料的制备：

[0036] 按照质量比1:4的比例称取所需要的氧化镧和纳米硫，将混合物放置在研钵中研磨成均匀细小的粉体，向研钵中的混合物里滴加二硫化碳，然后再次进行充分的研磨，将得到的粉体收集起来放入反应釜中，在加热温度为155℃，保温时间为12h的条件下进行水热反应，即可得到多孔网状纳米氧化镧/硫复合材料。。

[0037] 对比例：

[0038] 第一步,前驱体溶液的制备:

[0039] 按质量比为1:2的比例取所需要的氯化镧和纳米硫,并在氩气气氛下机械球磨2h,然后将所得产物分散在50mL去离子水中并加入表面活性剂,搅拌1h。

[0040] 第二步,氢氧化镧/硫正极材料的制备:

[0041] 向前驱体溶液中缓慢滴加氢氧化钠碱溶液至pH=9,搅拌2h,再过滤烘干,60℃静置1h,获得氢氧化镧包覆纳米硫复合材料。

[0042] 第三步,纳米氧化镧/硫正极材料的制备:

[0043] 将得到的氢氧化镧包覆纳米硫复合材料气氛保护加热到250℃,热分解氢氧化镧获得纳米氧化镧/硫正极材料。

[0044] 图4为对比例所制得的纳米氧化镧/硫复合结构锂硫电池正极材料装配成电池后的电化学充放电曲线。由该图可见,在0.1C电流密度下,该材料的首次放电容量为895mAh/g,低于由实施案例1制备的多孔网状纳米氧化镧/硫正极材料的首次放电容量。

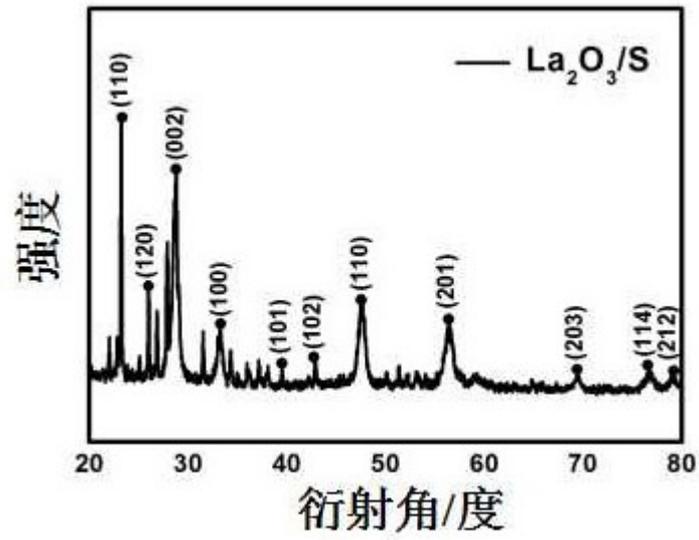


图1

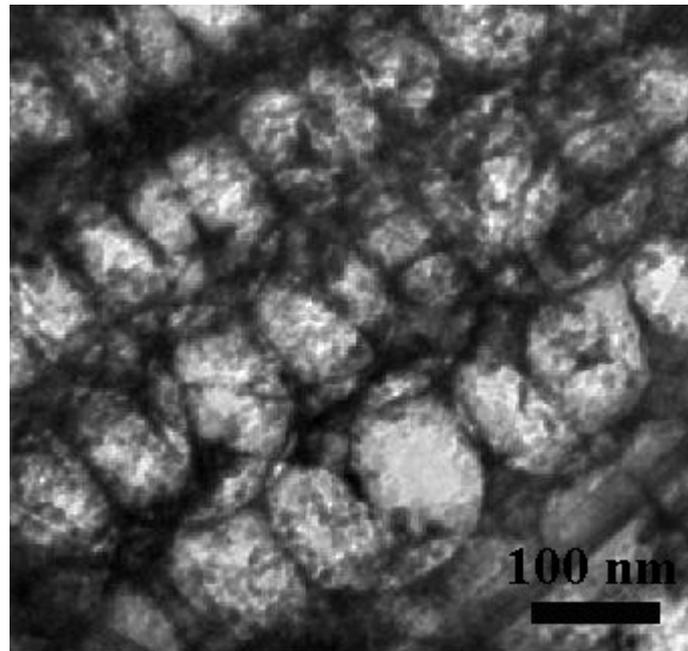


图2

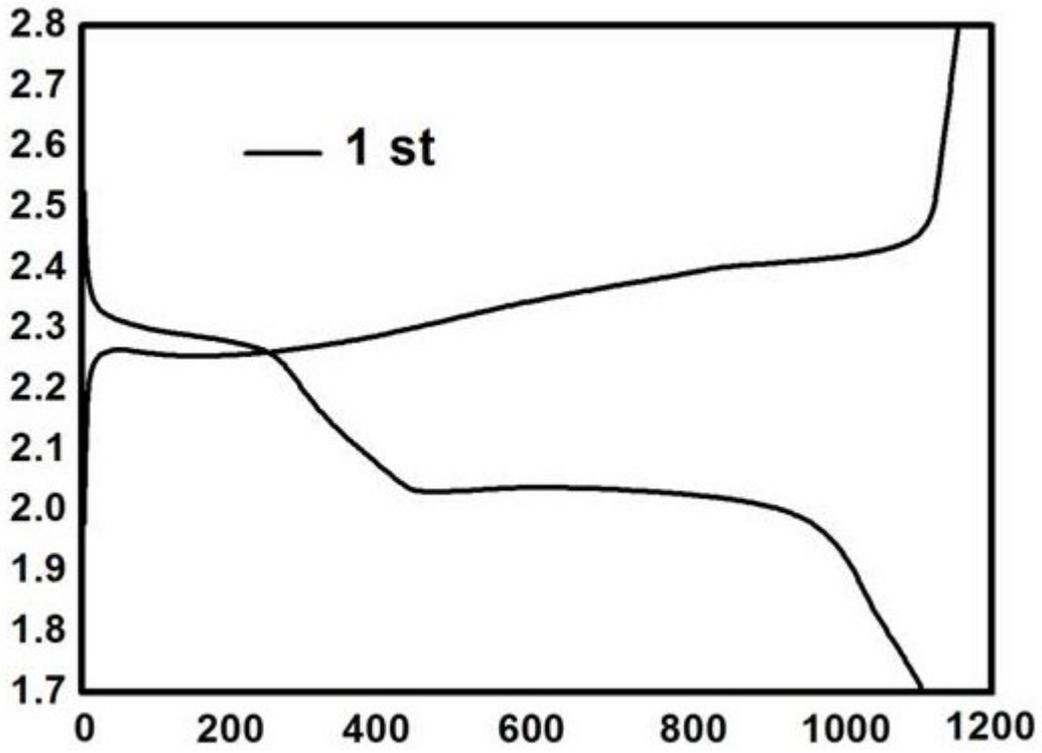


图3

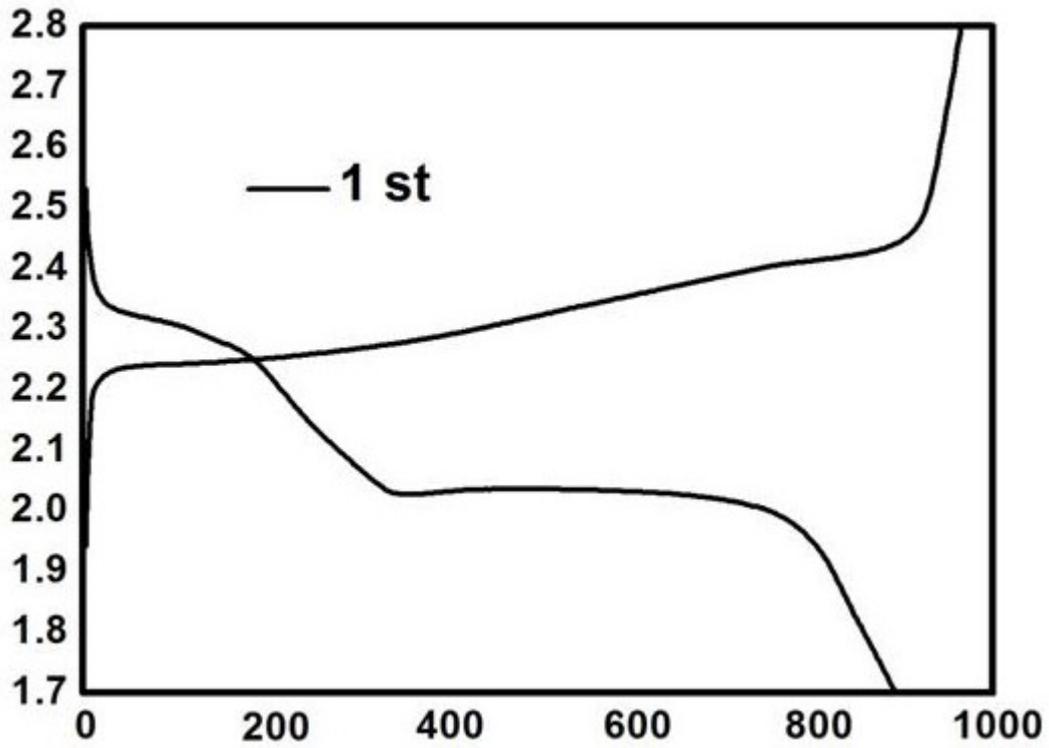


图4