



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102769126 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210248009. 5

(22) 申请日 2012. 07. 18

(71) 申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路 99 号

(72) 发明人 赵宏滨 潘兰英 邢思忆 石蕾
徐甲强

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

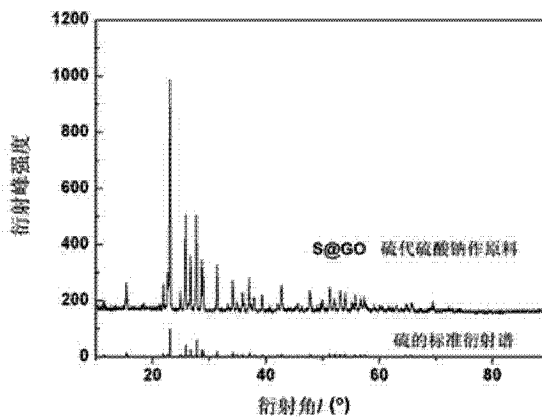
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 6 页

(54) 发明名称

一种纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高比容量的纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料的制备方法, 将该材料应用到高比容量的锂硫二次电池的电极材料中, 属于材料合成和电化学电源相交叉的应用领域。其特征是先在表面活性剂的保护下采用简易的化学方法合成纳米硫颗粒, 再通过表面活性剂与氧化石墨烯之间的相互作用将氧化石墨烯及碳材料均匀地吸附于纳米硫颗粒的表面, 形成具有核壳型的纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料。通过氧化石墨烯及碳材料在硫表面的包覆, 使得硫电极材料具有更加稳定的结构、高的电导率和良好的循环性能。本方法不涉及对环境有害的材料、在较低的温度下就可完成, 合成过程中能源消耗低, 对设备的要求低, 合成的材料具有高的充放电容量、无毒、对人体无害, 加之硫在自然界的丰度较高, 因此具有良好的工业前景, 可用于大规模工业生产。



1. 一种纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料的制备方法, 该方法的工艺步骤和条件如下:

a. 将用于生成纳米硫的物质加入到去离子水中, 通过搅拌、超声将物质完全溶解; 将表面活性剂曲拉通、或十二烷基三甲基溴化铵、或十二烷基苯磺酸钠加入到装有去离子水的三口烧瓶中, 室温下搅拌使之完全溶解; 其中表面活性剂与生成的纳米硫的重量比为 0.01:1~0.1:1; 将两溶液在三口烧瓶进行混合;

b. 将上述装有溶液的三口烧瓶在 30-70°C 油浴中恒温 20min, 缓慢滴加适量浓 HCl, 继续恒温 10min~1h; 在剧烈搅拌下加入含有氧化石墨烯和碳材料乙炔黑、或单壁和多壁碳纳米管的 50mL 水醇溶液; 其中氧化石墨烯与碳材料的重量比为 1:1~5:1; 继续反应 10min~1h 后冷却至室温;

c. 将上述混合物经过离心、乙醇洗涤、在 60~80°C 温度下干燥后得到纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料。

2. 如权利要求 1 所述的纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料的制备方法, 其特征在于其中所述的用于生成纳米硫的物质为硫代硫酸钠, 或硫化钠和升华硫, 或硫化钠和三氯化铁。

3. 如权利要求 1 所述的纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料制备方法, 其特征在于所述的氧化石墨烯选自 Hummers 化学氧化石墨法或改进 Hummers 法所得到的 3~10 层氧化石墨烯。

一种纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明采用化学法制备纳米级硫、以氧化石墨烯包覆的改性材料,并将其作为锂硫电池的正极材料,构建高比容量和循环性能好的锂硫电池正极材料。

背景技术

[0002] 近年来,电池在现代社会中扮演着越来越重要的角色,对电池的性能提出了更高的要求。于是高能量密度锂硫电池正极材料的制备及电化学性能研究成为热门项目。传统正极材料的比能量都较低,以单质硫为正极的材料与其他电池体系相比在比能量和比功率都具有较大优势因而受到广泛关注。

[0003] 锂硫二次电池是以含硫活性成分为正极、含锂盐的有机非水溶液体系为电解质、金属锂为负极构成,以 S-S 键的电化学断裂和重新键合为原理的电池体系。按照最终还原反应产物 Li_2S 计算,单质硫的理论比容量是 1675 mAh/g,金属锂具有理论比容量 3860 mAh/g, Li/S 电池的最终理论能量密度高达 2600 Wh/kg,是锂离子电池理论能量密度的 5 倍多。

[0004] 虽然锂硫二次电池具有诸多优点,但是仍然存在一些待解决的问题限制了其在实际中的广泛应用。锂硫电池正极活性物质单质硫为电子和离子的绝缘体,必须与导电剂密切接触才能完成可逆的电化学反应,但导电剂的加入会增加电极重量,降低电池的能量密度。活性物质硫在导电剂骨架中的分散状态也决定了电化学反应的传质速率和电子传导速率,如果活性物质分散不均匀,将会降低活性物质利用率,从而影响电池的放电容量和循环性能。

[0005] 本发明旨在研究纳米硫在锂硫电池上的应用。采用化学法制备纳米硫后在表面活性剂的作用下以氧化石墨烯包覆,同时添加适当的碳导电剂,以达到均匀复合的目的,尽可能抑制电化学反应过程中产生的多硫离子溶解及其在两极间的穿梭,改善正极材料的电化学稳定性和循环性能,实现充放电 100 次循环放电容量维持在 650 mAh/g 以上(以氧化石墨烯和硫总重量计算),制备高容量具有优良循环性能的锂硫电池正极材料。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,发明了一种具有电化学活性的、高容量密度和高能量密度的纳米硫 / 氧化石墨烯的复合材料,可用于锂硫电池正极材料。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

1. 用现有的化学氧化方法制备出氧化石墨烯;
2. 用化学法制备纳米级尺寸的单质硫;
3. 用曲拉通、十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠等不同的表面活性剂吸附在硫表面防止纳米硫的团聚;
4. 用氧化石墨烯包覆,并在其中掺杂适量碳导电材料以改善硫的电导率;
5. 对所制备的材料进行电导率和电化学性能测试。

[0008] 本发明一种纳米硫 / 氧化石墨烯复合电极材料的制备方法,该方法的工艺步骤和

条件如下：

a. 将用于生成纳米硫的物质加入到去离子水中,通过搅拌、超声将物质完全溶解;将表面活性剂曲拉通、或十二烷基三甲基溴化铵、或十二烷基苯磺酸钠加入到装有去离子水的三口烧瓶中,室温下搅拌使之完全溶解;其中表面活性剂与生成的纳米硫的重量比为 0.01:1~0.1:1;将两溶液在三口烧瓶进行混合;

b. 将上述装有溶液的三口烧瓶在 25~70℃油浴中恒温 20min,缓慢滴加适量浓 HCl,继续恒温 10min~10h;在剧烈搅拌下加入含有氧化石墨烯和碳材料乙炔黑、或单壁和多壁碳纳米管的 50mL 水醇溶液;其中氧化石墨烯与碳材料的重量比为 1:1~5:1;继续反应 10min~1h 后冷却至室温;

c. 将上述混合物经过离心、乙醇洗涤、在 60~80℃温度下干燥后得到纳米硫/氧化石墨烯复合材料。

[0009] 所述的用于生成纳米硫的物质为硫代硫酸钠,或硫化钠和升华硫,或硫化钠和三氯化铁。

[0010] 所述的氧化石墨烯选自 Hummers 化学氧化石墨法或改进 Hummers 法所得到的 3~10 层氧化石墨烯。

[0011] 为了测试所制备材料的电化学活性,本发明将纳米硫/氧化石墨烯复合材料作为正极组装了可充放电的型号为 2016 的锂硫电池。电极制备和电池的组装:活性物质/乙炔黑/粘结剂=80%/10%/10% (质量比),在磁搅拌混合 5~10 h 后,刮涂于洁净的铝箔表面,于真空干燥箱中 40~80℃下干燥 12~24h,再制成一定直径的正极片,最后通过压力机对正极片压平;负极采用商业化的锂片;电解液采用 1mol/L 的二(三氟甲基磺酸)亚胺锂的 1,3-二氧戊环-乙二醇二甲醚混合有机混合溶液。所制备的二次锂-硫电池在 20℃下以 0.1C 的电流密度进行充放电,正极活性物质比容量 600~800 mAh/g,循环充放电 100 次,容量保持率近 90%。

[0012] 本发明所得的纳米硫/氧化石墨烯复合材料具有材料新颖、硫的分散性好、颗粒尺寸小、容量高、稳定性好、制备工艺简单、成本低等优点。

[0013] 为了更进一步的了解本发明,特以实例做详细说明,并给出附图来描述本发明所涉及的纳米硫/氧化石墨烯复合材料的合成以及其作为锂-硫电池正极材料的电化学性能。

附图说明

[0014] 图 1 是以硫代硫酸钠为原料制备纳米硫/氧化石墨烯复合材料与升华硫的 XRD 对比图;

图 2 是以硫代硫酸钠为原料制备纳米硫/氧化石墨烯复合材料的电化学性能测试图;

图 3 是以硫化钠和升华硫为原料制备硫/氧化石墨烯复合材料与升华硫的 XRD 图;

图 4 是以硫化钠和升华硫为原料制备硫/氧化石墨烯复合材料的电化学性能测试图;

图 5 是采用硫化钠与三氯化铁为原料制备纳米硫/氧化石墨烯复合材料与升华硫的 XRD 对比图;

图 6 是用硫化钠与三氯化铁为原料制备硫/氧化石墨烯复合材料的电化学性能测试图。

具体实施方式

[0015] 现将本发明的具体实施例叙述于后。

[0016] 实施例一

以化学法制备纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,其过程和步骤如下:

采用硫代硫酸钠为原料制备纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料:将 1.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶解于 250ml 的去离子水中,加入 10 mL 浓度为 1% 的十二烷基苯磺酸钠,在一洁净的三口烧瓶中搅拌 1h;小心转移至 70℃ 油浴,缓慢滴加 12mL 浓 HCl,保温 10min;在剧烈搅拌下加入含有 20mg 氧化石墨烯和 10mg 乙炔黑的 50mL 水醇溶液,20min 后冷却至室温,离心,于 60℃ 真空干燥 12h 后得正极材料。

[0017] 参见附图 1,图 1 为升华硫和 S@ 氧化石墨烯(GO)的 XRD 图谱。根据 PCPDS 卡片检索可以看出以硫代硫酸钠为原料反应生成的硫结晶良好,衍射峰明显,根据谢乐公式计算硫颗粒尺寸约 65nm,氧化石墨烯的衍射峰由于其含量相对较少而体现不明显,但通过产物颜色和质量的增加可以判断纳米硫能与氧化石墨烯较好地复合。

[0018] 所得复合材料按下述方法制成电极:称取 80mg 纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,10mg 乙炔黑,将两者搅匀后加入粘结剂,搅拌 5h 后,将浆料涂覆于表面洁净的铝箔上,于 80℃ 真空干燥 12h,后用切片机切成直径 9mm 极片作为正极,金属锂片为对电极,聚丙烯微孔薄膜为隔膜,电解液采用 1mol/L 的二(三氟甲基磺酸)亚胺锂的 1,3- 二氧戊环- 乙二醇二甲醚混合有机混合溶液。在氩气手套箱中组装成 2016 钮扣式电池进行电化学测试。测试温度为 20℃,以 0.1mA 的充放电速率在 1.0 到 3.0 伏之间充放电。参见附图 2,所测得 S-氧化石墨烯复合材料的首次充电比容量为 1350 mAh/g (以 S-氧化石墨烯复合材料重量计算),首次放电比容量 730 mAh/g,循环 100 次放电容量维持在 650 mAh/g。显示出了较好的电化学稳定性。而纯硫不经氧化石墨烯改性,电化学性能很差,首次充放比容量仅为 420 mAh/g,循环 100 次后容量仅有 300 mAh/g。

[0019] 实施例二

以化学法制备纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,其过程和步骤如下:

采用硫化钠和升华硫为原料制备纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料:将 0.3g 升华硫和 0.3g Na_2S 加入到去离子水中,超声 5h 待升华硫完全溶解,将 100mg 十二烷基三甲基溴化铵分散到有 250 mL 去离子水的三口烧瓶中,均匀搅拌至完全溶解。将上述两种溶液混合搅拌 2h 至呈橘黄色;小心转移至 70℃ 油浴,缓慢滴加 12mL 浓 HCl,保温 10min;在剧烈搅拌下加入 20mg 氧化石墨烯和和 10mg 乙炔黑的 50mL 水醇溶液,20min 后冷却至室温,离心,于 60℃ 真空干燥后得正极材料。

[0020] 参见附图 3,图 3 为升华硫和 S@ 氧化石墨烯(GO)的 XRD 图谱。根据 PCPDS 卡片检索可以看出以硫化钠和升华硫为原料反应生成的硫结晶良好,衍射峰明显,根据谢乐公式计算硫颗粒尺寸约 65nm,氧化石墨烯的衍射峰由于其含量相对较少而体现不明显,但通过产物颜色和质量的增加可以判断纳米硫能与氧化石墨烯较好地复合。

[0021] 所得复合材料按下述方法制成电极:称取 80mg 纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,10mg 乙炔黑,将两者搅匀后加入粘结剂,搅拌 5h 后,将浆料涂覆于表面洁净的铝箔上,于 80℃ 真空干燥 12h,后用切片机切成直径 9mm 极片作为正极,金属锂片为负极,聚丙烯微孔

薄膜为隔膜,电解液采用 1mol/L 的二(三氟甲基磺酸)亚胺锂的 1,3-二氧戊环-乙二醇二甲醚混合有机混合溶液。在氩气手套箱中组装成 2016 钮扣式电池进行电化学测试。测试温度为 20℃,以 0.1mA 的充放电速率在 1.0 到 3.0 伏之间充放电。参见附图 4,所测得 S-氧化石墨烯复合材料的首次充电比容量为 1145 mAh/g (以 S-氧化石墨烯复合材料重量计算),首次放电比容量 690 mAh/g,循环 100 次放电容量维持在 640 mAh/g,显示出了较好的电化学稳定性。而纯硫不经氧化石墨烯改性,电化学性能很差,首次充放比容量仅为 420 mAh/g,循环 100 次后容量仅有 300 mAh/g。

[0022] 实施例三

以化学法制备纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,其过程和步骤如下:

采用硫化钠与三氯化铁为原料制备纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,具体如下:将 1g 硫化钠和 0.01g 曲拉通分别溶解于 100ml 的去离子水中,在一洁净的三口烧瓶中将两者混合搅拌 1h,25℃下,向其中加入 2mL 浓 HCl,在硫化钠和浓 HCl 反应生成硫化氢后用恒压滴液漏斗缓慢加入 100mL 的 1mol/L 的三氯化铁溶液,并密封三口烧瓶,强烈搅拌反应 10h,使三氯化铁能将硫化氢充分氧化生成单质硫;在剧烈搅拌下加入 20mg 氧化石墨烯和 10mg 乙炔黑的 50mL 水醇溶液,20min 后冷却至室温,离心,于 80℃真空干燥 12h 后得正极材料。

[0023] 参见附图 5,图 5 为升华硫和 S@氧化石墨烯(GO)的 XRD 图谱。根据 PCPDS 卡片检索可以看出以硫化钠与三氯化铁为原料反应生成的硫结晶良好,衍射峰明显,根据谢乐公式计算硫颗粒尺寸约 78 nm,氧化石墨烯的衍射峰由于其含量相对较少而体现不明显,但通过产物颜色和质量的增加可以判断纳米硫能与氧化石墨烯较好地复合。

[0024] 所得复合材料按下述方法制成电极:称取 80mg 纳米硫 / 氧化石墨烯复合材料,10mg 乙炔黑,将两者搅匀后加入粘结剂,搅拌 5h 后,将浆料涂覆于表面洁净的铝箔上,于 80℃真空干燥 12h,后用切片机切成直径 9mm 极片作为正极,金属锂片为负极,聚丙烯微孔薄膜为隔膜,电解液采用 1mol/L 的二(三氟甲基磺酸)亚胺锂的 1,3-二氧戊环-乙二醇二甲醚混合有机混合溶液。在氩气手套箱中组装成 2016 钮扣式电池进行电化学测试。测试温度为 20℃,以 0.1mA 的充放电速率在 1.0 到 3.0 伏之间充放电。参见图 6,所测得 S-氧化石墨烯复合材料的首次充电比容量为 975 mAh/g (以 S-氧化石墨烯复合材料重量计算),首次放电比容量 730 mAh/g,循环 100 次放电容量维持在 700 mAh/g,显示出了较好的电化学稳定性。而纯硫不经氧化石墨烯改性,电化学性能很差,首次充放比容量仅为 420 mAh/g,循环 100 次后容量仅有 300 mAh/g。

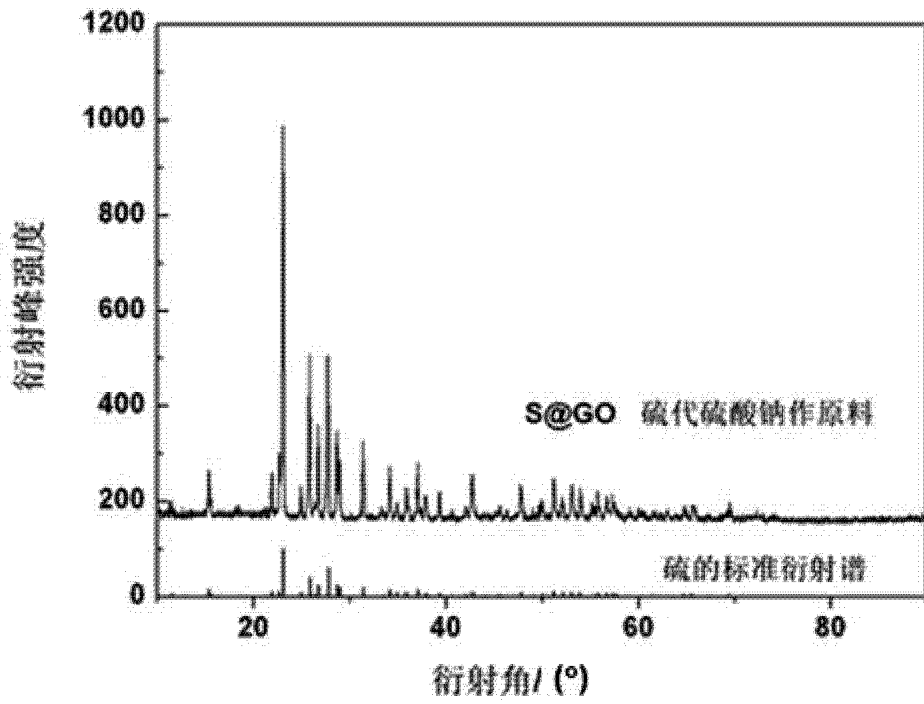


图 1

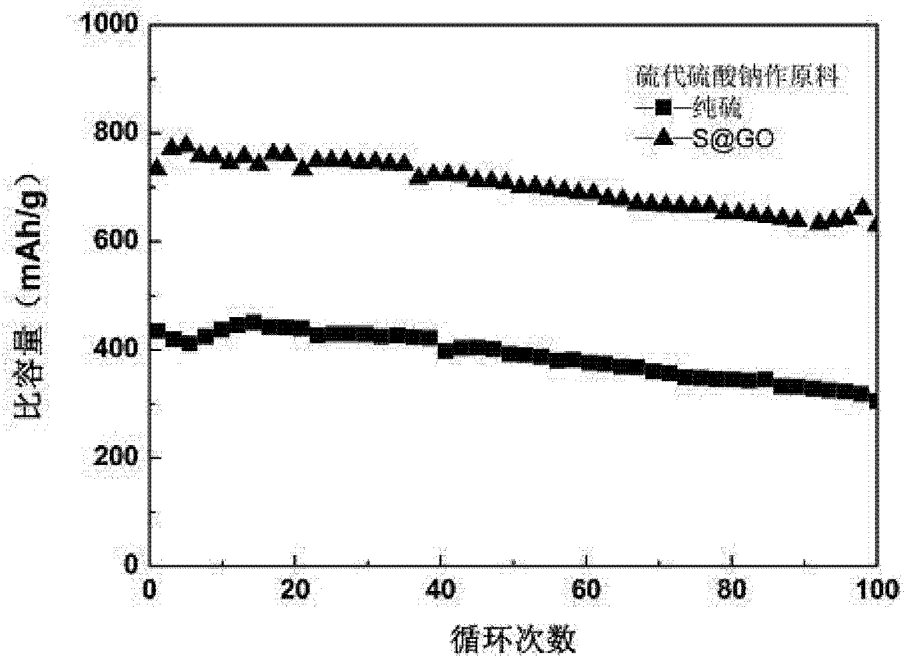


图 2

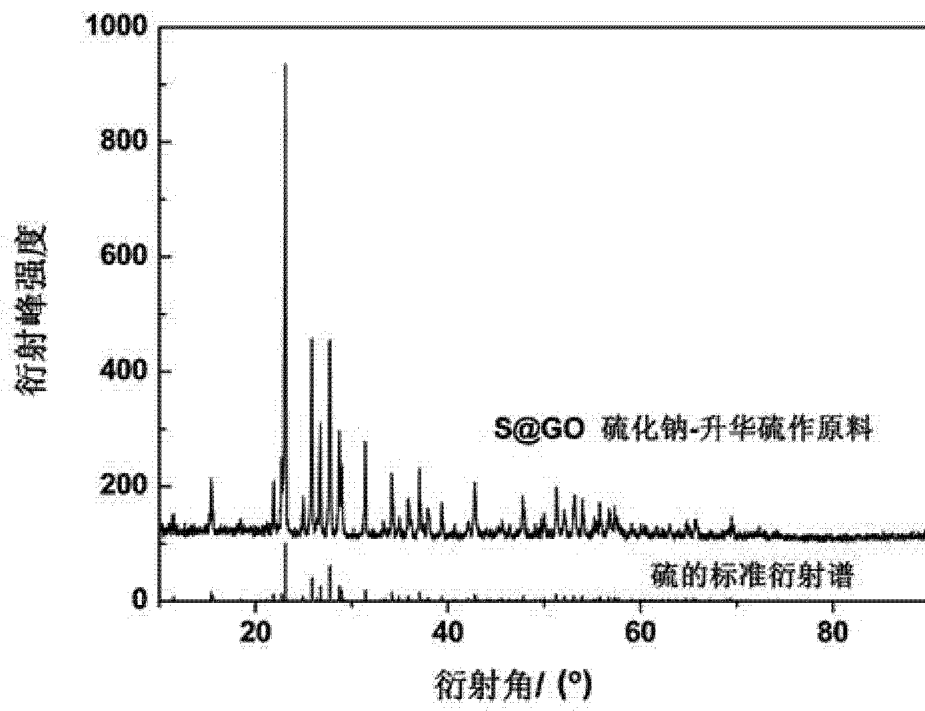


图 3

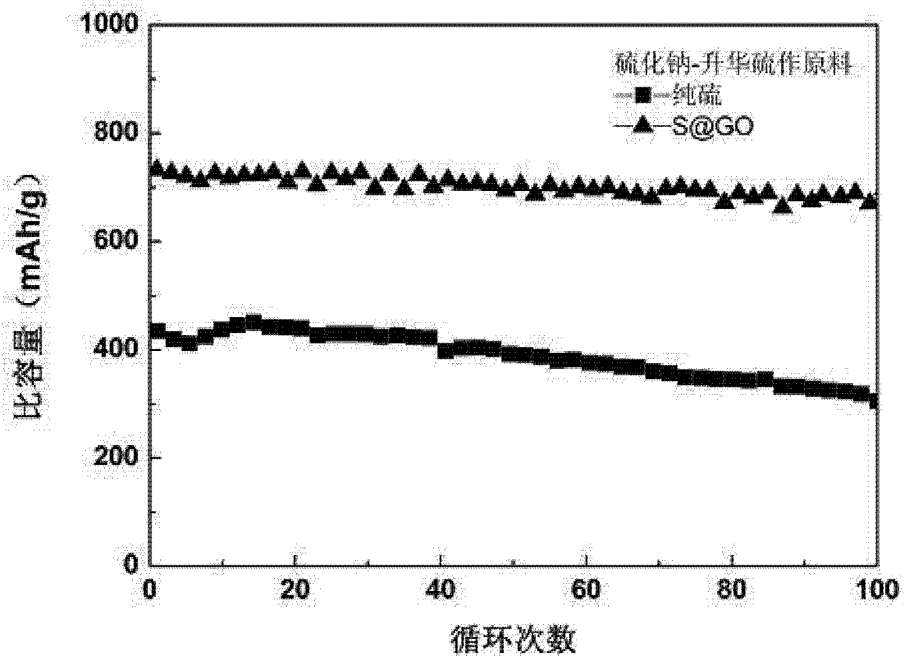


图 4

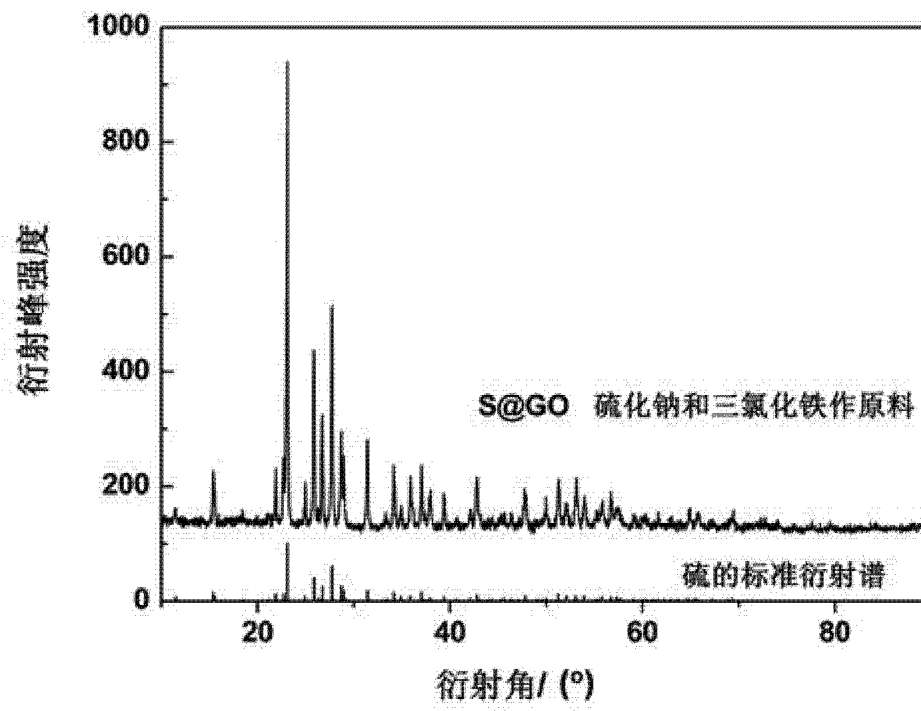


图 5

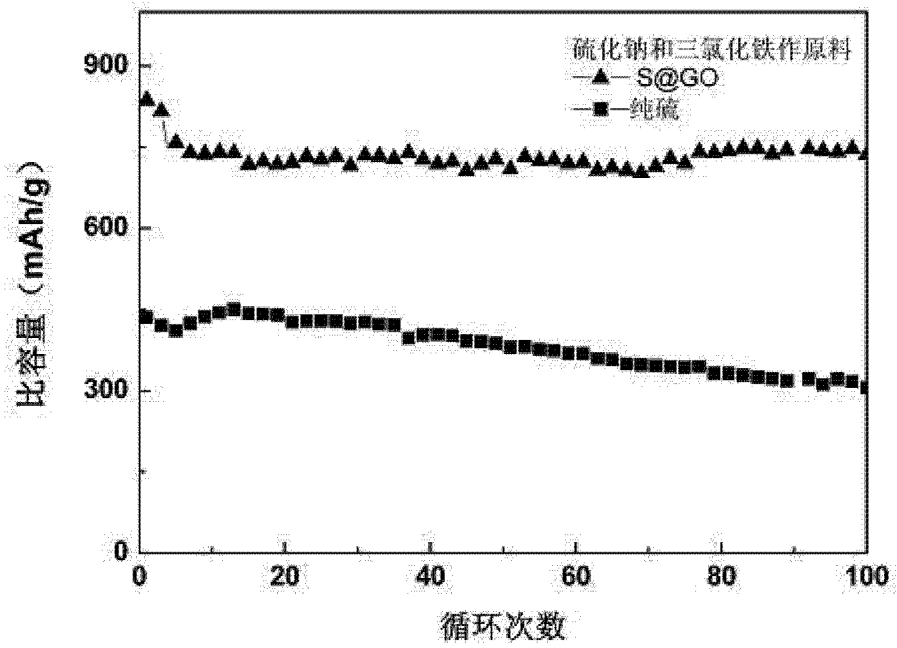


图 6