



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103247788 A

(43) 申请公布日 2013.08.14

(21) 申请号 201210031914.5

(22) 申请日 2012.02.14

(66) 本国优先权数据

201210031821.2 2012.02.13 CN

(71) 申请人 苏州宝时得电动工具有限公司

地址 215123 江苏省苏州市工业园区东旺路
18号

申请人 陈璞

(72) 发明人 陈璞 张永光

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

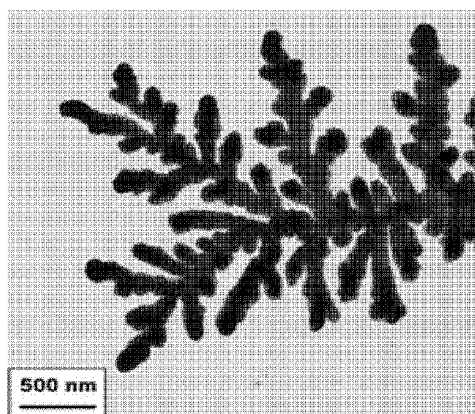
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

电极复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种电极复合材料的制备方法，所述电极复合材料包括单质硫和聚吡咯。该制备方法仅采用一步机械混合法制得具有良好电化学性能的电极复合材料，同时排除了可能会导致单质硫流失的热处理过程，不仅提高了电极复合材料的利用率，同时也简化了制备工艺，本发明揭示的制备方法具有良好的商业化应用前景。



1. 一种电极复合材料的制备方法,所述电极复合材料包括单质硫和聚吡咯,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

将聚吡咯与单质硫机械球磨混合,制得电极复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述单质硫为纳米级或微米级的颗粒。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述聚吡咯具有枝状纳米结构。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述聚吡咯的直径分布范围为25-150nm。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述球磨的时间范围为1-6h。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述球磨的转速范围为200-1200转/分。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:通过如下步骤制得所述聚吡咯:在含有溴化十六烷三甲基铵的水溶液中,加入吡咯单体,搅拌,待吡咯单体完全溶解后,再加入过硫酸铵的水溶液,反应时间范围为12-24h,所有反应均在温度范围为0-5℃下进行,得到的沉淀物即为聚吡咯,将聚吡咯洗涤后干燥处理。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述干燥处理过程是在真空环境下进行。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述干燥处理的温度的范围为50-100℃。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述干燥处理的时间范围为12-24h。

电极复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电极复合材料的制备方法,具体的,涉及一种含有单质硫和聚吡咯的电极复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着科技的发展,对能源尤其是可再生绿色能源的需求越来越突出,电池作为能量的储存和转换装置正发挥着不可替代的作用。锂离子电池因其具有很高的质量比能量和体积比能量,吸引了广泛的关注。低成本,高能量密度,长循环寿命,绿色环保的二次电池是目前锂离子电池开发的重点。

[0003] 已投入商业化的正极材料 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 和 LiFePO_4 ,以及另外一些有潜力的正极材料,如 LiMnPO_4 和 LiCoPO_4 因理论容量相对偏低,而不能完全满足电动汽车以及大型储能,如风能、太阳能的应用需求,因此,急需一种具有高能量密度、低成本的正极材料。

[0004] 锂-硫电池由于成本低、对环境友好、单质硫(S)高的理论容量(1672mAh/g)而成为众多最有潜力的正极材料之一。然而,单质S绝缘的性质以及放电中间产物多硫化锂溶于电解液造成的损失限制了锂-硫电池的应用。通过制备单质S和导电材料如碳、导电聚合物的复合材料来提高含硫正极材料的电子导电率。这些导电材料应具有大的比表面积和多孔结构从而吸收和容纳多硫化锂。另外,正极材料结构灵活性对于充放电期间承受大的体积变化也非常重要。最近,活性碳、多孔碳、多壁碳纳米管以及导电聚合物被广泛用作这一类的导电材料。在这些材料中,聚吡咯(PPy)是具有强吸附能力的导电聚合物,并且已经被应用在锂硫电池中。

[0005] Sun et al. 等人通过热处理方法合成了具有网状结构的纳米线S/PPy复合物,这种正极材料首次放电容量达到1222mAh/g,循环20次后的放电容量为570mAh/g。

[0006] 尽管对比于含有单质S正极材料的电池,含有S和PPy复合材料的电池在电化学性能上有显著的提高,但是制备这种复合材料中涉及的热处理步骤使得制备工艺比较复杂,耗时、耗能。另外,在热处理过程中由于S蒸发会使S有所损失。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种简单、易于工业化的电极复合材料的制备方法。

[0008] 本发明提供的一种电极复合材料的制备方法,所述电极复合材料包括单质硫和聚吡咯,所述制备方法包括如下步骤:

[0009] 将聚吡咯与单质硫机械球磨混合,制得电极复合材料。

[0010] 优选的,所述单质硫为纳米级或微米级颗粒。

[0011] 优选的,所述聚吡咯具有枝状纳米结构。

[0012] 优选的,所述聚吡咯的直径分布范围为25-150nm。

[0013] 优选的,所述球磨的时间范围为1-6h。

[0014] 优选的,所述球磨的转速范围为200-1200转/分。

[0015] 优选的,通过如下步骤制得所述聚吡咯:在含有溴化十六烷三甲基铵的水溶液中,加入吡咯单体,搅拌,待吡咯单体完全溶解后,再加入过硫酸铵的水溶液,反应时间范围为12-24h,所有反应均在温度范围为0-5℃下进行,得到的沉淀物即为聚吡咯,将聚吡咯洗涤后干燥处理。

[0016] 优选的,所述干燥处理过程是在真空环境下进行。

[0017] 优选的,所述干燥处理的温度的范围为50-100℃。

[0018] 优选的,所述干燥处理的时间范围为12-24h。

[0019] 本发明提供的一种电极复合材料的制备方法,仅采用一步机械球磨法制得具有良好电化学性能的电极复合材料,并且排除了可能会导致单质硫流失的热处理过程,不仅提高的电极复合材料的利用率,同时也大大简化了制备工艺,使得本发明提供的制备方法在产业化上的应用具有可观的前景。

附图说明

[0020] 下面结合附图和实施方式对本发明作进一步说明。

[0021] 图1是单质S, PPy和S/PPy的XRD衍射图谱;

[0022] 图2是S/PPy电极复合材料的TEM图片;

[0023] 图3是实施例2,对比例1和2中电池的循环伏安图;

[0024] 图4是实施例2中的电池恒电流充放电图谱;

[0025] 图5是实施例2和对比例1中的电池循环性能示意图;

[0026] 图6是实施例2和对比例1中的电池的交流阻抗谱图。

具体实施方式

[0027] 一种高容量、电化学可逆性好的电极复合材料的制备方法,电极复合材料包括单质硫和聚吡咯,具体制备方法包括如下步骤:将聚吡咯与单质硫机械球磨混合,制得电极复合材料。

[0028] 单质硫为纳米级或微米级颗粒,在具体实施方式中,单质硫的平均颗粒尺寸为150微米。聚吡咯具有枝状纳米结构,聚吡咯的直径分布范围为25-150nm。

[0029] 将聚吡咯和单质硫进行球磨混合,在具体实施方式中,聚吡咯与单质硫按照重量比1:2混合,球磨的时间范围为1-6h,转速范围为200-1200转/分。在具体实施方式中,将聚吡咯和单质硫在转速为600转/分下球磨混合3h。

[0030] 制备聚吡咯的步骤如下:在含有溴化十六烷三甲基铵的水溶液中,加入吡咯单体,搅拌,待吡咯单体完全溶解后,再加入过硫酸铵的水溶液,反应时间范围为12-24h,所有反应均在温度范围为0-5℃下进行,得到的沉淀物即为聚吡咯,将聚吡咯洗涤后干燥处理。

[0031] 在具体实施方式中,将吡咯单体加入到含有阳离子表面活性剂溴化十六烷三甲基铵的水溶液中,并充分搅拌,使吡咯单体完全溶解,随后加入氧化剂过硫酸铵,来引发吡咯单体的聚合反应,连续搅拌溶液24小时,将聚合得到的聚吡咯沉淀物通过过滤分离,为了得到纯度较高的聚吡咯,将沉淀物依次通过去离子水和乙醇洗涤,过滤,以去除表面活性剂和水溶性杂质。

[0032] 将洗涤后的聚吡咯进行干燥处理,具体的,干燥过程在真空环境下进行,干燥处理

的温度的范围为 50-100℃,在具体实施方式中,干燥处理的温度为 70℃。干燥处理的时间范围为 12-24h,在具体实施方式中,干燥时间为 12h。

[0033] 虽然单质硫有着可观的理论比容量,但是室温下单质硫为电子和离子的绝缘体,硫含量 100%的单质硫正极组成的锂硫电池在室温下是不可能进行充放电。聚吡咯 (PPy) 是一种导电性优良的聚合物,被广泛应用在电极表面修饰以及电极材料中,本发明揭示的一种制备含有单质硫和聚吡咯的电极复合材料的制备方法,使得制备得到的电极复合材料 S/PPy 具有良好的电化学性能,单质硫均匀的分布在纳米结构的 PPy 表面,PPy 为导电性优良的聚合物,因此能够增强 S/PPy 的导电性能,另外,枝状的 PPy 可以吸收充放电过程中生成的聚硫化锂,从而减少聚硫化锂在充放电过程中的溶解,提高硫的利用率。本发明中的制备方法简单易行,同时还排除了传统制备含硫电极材料的热处理过程,避免了热处理过程中由于单质硫升华造成的损失,更进一步的提高了单质硫的利用率。因此,本发明中揭示的电极复合材料的制备方法在含有这种电极复合材料的电池产业化应用上具有可观的前景。

[0034] 在具体的实施方式中,将电极复合材料、电子传导材料 AB、粘结剂 PVDF 混合,加入有机溶剂作为分散剂,制得正极浆料。采用任何可以在正极集流体的整个表面上提供基本均匀的涂覆层的方法,将制得的正极活性物质浆料沉积到正极集流体的表面上。例如,可以通过刮刀涂布法 (doctor blade),绕线拉杆法 (wired draw rod) 法、丝网印刷或其他方法。通过常压或低压以及环境温度或高温下的蒸发作用,可以将正极活性物质浆料层中去除溶剂,溶剂去除的速度优选为沿着浆料表面保持基本不变。随后将制得的正极与负极、电解质、隔膜一起组装成 CR2032 扣式电池。

[0035] 本发明中 S/PPy 电极复合材料是通过简单的一步制备法获得,而不需额外的热处理过程。这种方法既经济,对环境无害,因为排除了热处理过程不仅减少硫的损失,同时还避免了合成过程中有害的硫化物的产生。由这种复合物材料与液态电解液组成的电池的电化学性能显著的增强,电池性能同通过复杂技术制备的含有昂贵碳基材料的硫基正极材料相当。因此,本发明中提供的制备方法在制备含有具有高性能的硫基正极材料的锂离子电池的应用上具有可观的前景。

[0036] 下面通过具体的实施例对本发明进一步说明。

[0037] 实施例 1

[0038] 将 12.4g 的溴化十六烷三甲基铵 (CTAB) 溶解在 0.75L 的去离子水中,并加入 0.015L 的吡咯单体,搅拌 3h。随后,向其加入 0.045L 溶有 5.1g 过硫酸铵的水溶液,作为氧化剂,来引发聚合反应,溶液连续搅拌 24h。所有合成过程均在 0-5℃ 下进行,最终 PPy 的沉淀物通过过滤分离,通过去离子水、乙醇充分洗涤,并在 70℃ 下真空干燥 12h。将 PPy 与单质硫按照重量比 PPy : S = 1 : 2 混合,球磨混合 3h,转速为 600 转 / 分,制得电极复合材料 S/PPy。

[0039] 图 1 为单质 S,PPy 和 S/PPy 的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出:PPy 为无定形的。相比于单质硫,S/PPy 中出现了 S 的尖峰并且峰强变弱。并且图中没有观察到峰迁移的现象,表明球磨没有造成相变,S 的晶体结构依然存在于 S/PPy 中。但是,S/PPy 中 S 的特征峰变弱表明在球磨中,由于球磨产生热量使得温度升高并高于硫的熔点,部分熔融态的硫被多孔结构的 PPy 吸收。进一步,通过化学分析结果表明 S/PPy 中 S 的含量约为 65wt%,即通过本制备方法不会造成单质硫的流失。

[0040] 图 2 为 S/PPy 电极复合材料的 TEM 图片,从图中可以看出电极复合材料 S/PPy 具有枝状结构。

[0041] 制备所得的 PPy 的比表面积为 $129.8\text{m}^2\text{g}^{-1}$,孔的体积为 $0.55\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,与 S 混合后, S/PPy 的比表面积仅为 $4.4\text{m}^2\text{g}^{-1}$,孔的体积为 $0.052\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 。S/PPy 复合物比表面积和孔尺寸明显降低表明大量的硫沉积在 PPy 的孔隙中和表面。制备的 S/PPy 表面含有均匀的沉积 S 可以显著的提高正极复合物的导电性,导电性能的提高对于提高硫的利用率和正极硫的容量。此外,具有枝状纳米结构的 S/PPy 可以很好的适应充放电过程中体积的变化并且提高正极材料的循环性能。

[0042] 正极材料中含有较高含量的 S 对于构造高能量密度的电池来说是有利的。在制备 S/PPy 过程中排除掉热处理步骤,不仅节约能源,简化制备方法,同时还可以避免热处理硫升华时的损失。另外,还可以避免在高温条件下产生有毒的、易挥发的硫化物。因此,相对于常规的多步工艺以及高温技术制备导电的硫基材料的方法,本发明中提供的制备方法更简单可取。

[0043] 实施例 2

[0044] 通过组装正极含有电极复合材料 S/PPy 的 CR2032 扣式电池对 S/PPy 的电化学性能进行研究。

[0045] 将 S/PPy,粘结剂 PVDF 和导电剂 AB 按照重量比 8 : 1 : 1 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合,将所得的正极浆料平铺在直径为 1cm 的圆形镍箔上,60℃真空干燥 12h。为了使正极活性材料和镍箔之间接触良好,将正极进行压片处理。通过精确的称量、压制以及控制,使得制备得到的电极的重量和厚度相同。电池负极为锂金属,隔膜为浸渍有 1M 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 的四乙二醇二甲醚溶液的多孔聚丙烯。在充满高纯度氩气手套箱中组装扣式电池。

[0046] 对比例 1

[0047] 将 S,粘结剂 PVDF 和导电剂 AB 按照重量比 S : AB : PVDF = 6 : 3 : 1 混合制备正极,电池其余构成同实施例 2。

[0048] 对比例 2

[0049] 将 PPy,粘结剂 PVDF 和导电剂 AB 按照重量比 PPy : AB : PVDF = 6 : 3 : 1 混合制备正极,电池其余构成同实施例 2。

[0050] 将实施例 2,对比例 1 和 2 中提供的电池进行电化学性能测试。

[0051] 恒流下对电池进行充放电测试,电流密度 $100\text{mA}\text{g}^{-1}$,电压范围 1-3V。以正极中 S 的含量为基准计算实际的电流和比容量。

[0052] 使用恒电势仪 (VMP3, Biologic) 对电池进行循环伏安 (CV) 和交流阻抗 (AIS) 测试。CV 是在电压范围为 1-3V,扫描速率为 $0.1\text{mV}\text{S}^{-1}$ 下进行的。交流阻抗的频率变化范围从 1MHz 到 1Hz,电压幅度为 10mV。所有电化学测试均在室温下进行。

[0053] 图 3 为实施例 2,对比例 1 和 2 中电池循环 2 次的循环伏安图。从图中可以看出:对比例 1 中正极含有单质硫的电池在 1.5V 处出现较宽的还原峰,电化学过程比较缓慢并且可逆性较差。对比例 2 中正极含有 PPy 的电池在电压 1-3V 范围内电化学惰性,并且观察不到明显的电化学过程。实施例 2 中正极含有 S/PPy 的电池,在 2V 和 2.5V 处分别出现可逆的还原峰,这是由于 S 和 Li^+ 之间发生多步的电化学反应。通过 CV 结果反映 PPy 提高了单

质硫的电化学动力学。

[0054] 图 4 为实施例 2 的电池恒电流充放电图谱。从图中可以看出：电池放电时有两个平台，这一现象是由于在 Li/S 电池充放电循环时，在硫正极主要发生两个电化学反应。这一结果与 CV 测试正好吻合。最开始电化学反应为位于 2.5V 处较短的放电平台，对应的表明聚硫化锂 ($\text{Li}_2\text{S}_n, n \geq 4$) 的产生，这种聚硫化锂 ($\text{Li}_2\text{S}_n, n \geq 4$) 在液态电解液中是可溶解的。下一个位于 2.0V 的较长的放电曲线平台对应的是电化学反应的产物由聚硫化锂转变为 Li_2S ，生成 Li_2S 的反应动力学相比于聚硫化锂较慢。从图中可以看出循环第一次和第三次时的 2V 放电平台没有显著的区别，第三周循环的高电压平台变小并且循环几次后就消失了。在循环 3 次后，电池放电容量达到 1050mAhg^{-1} 。

[0055] 图 5 为实施例 2 和对比例 1 中电池循环性能示意图。从图中可以看出：实施例 2 的电池相比于对比例 1 的电池的循环性能有显著的提高。实施例 2 中正极含有 S/PPy 的电池在循环 25 次后放电容量稳定在 600mAhg^{-1} ，循环 40 次后还能达到 500mAhg^{-1} 。相比之下，对比例 1 中的电池随着循环次数增加放电容量衰减的很明显，循环 40 次后放电容量仅为 110mAhg^{-1} 。

[0056] 图 6 为实施例 2 和对比例 1 中的电池的交流阻抗谱。从图中可以看出：实施例 2 中正极含有 S/PPy 材料的电池相比于对比例 1 中的电池的半圆弧要小，这表明 S/PPy 的电荷迁移阻抗明显降低，这一现象的主要原因是 PPy 的导电率较高，电荷迁移速度提高使得正极的电化学性能提高。

[0057] 尽管发明人已经对本发明的技术方案做了较详细的阐述和列举，应当理解，对于本领域技术人员来说，对上述实施例作出修改和 / 或变通或者采用等同的替代方案是显然的，都不能脱离本发明精神的实质，本发明中出现的术语用于对本发明技术方案的阐述和理解，并不能构成对本发明的限制。

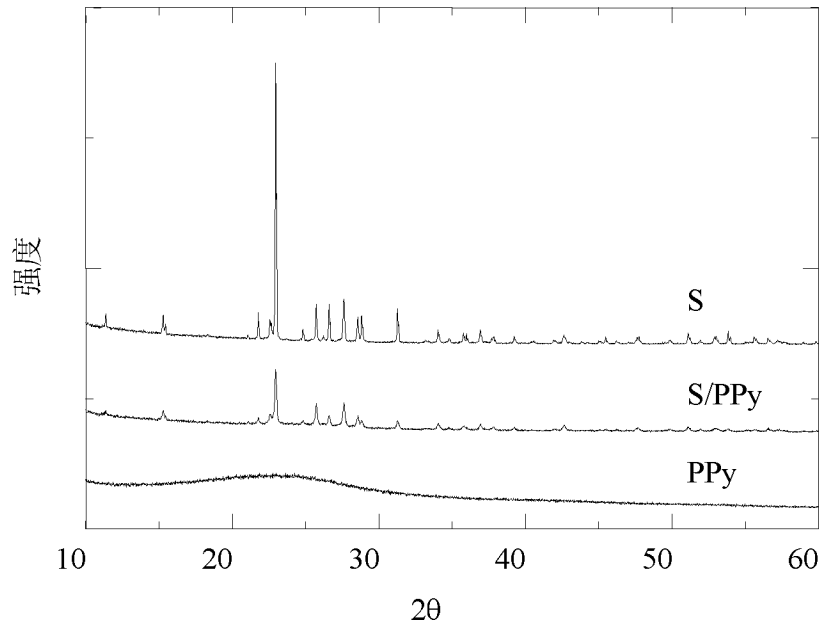


图 1

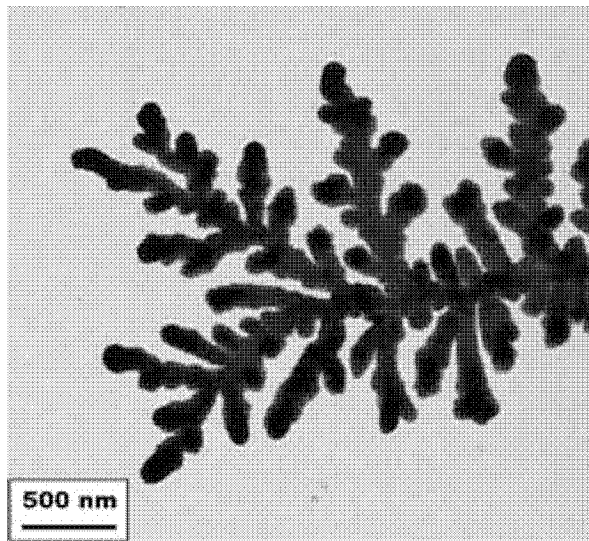


图 2

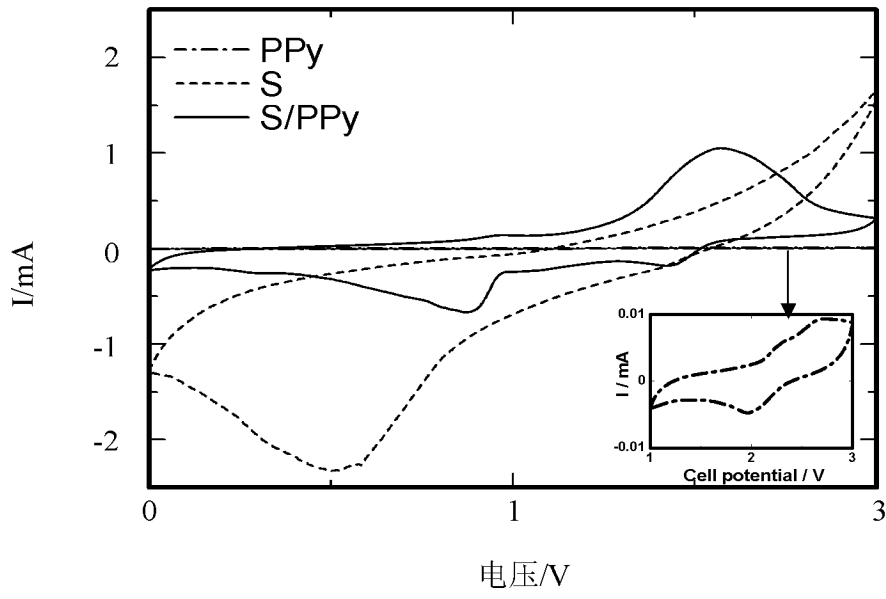


图 3

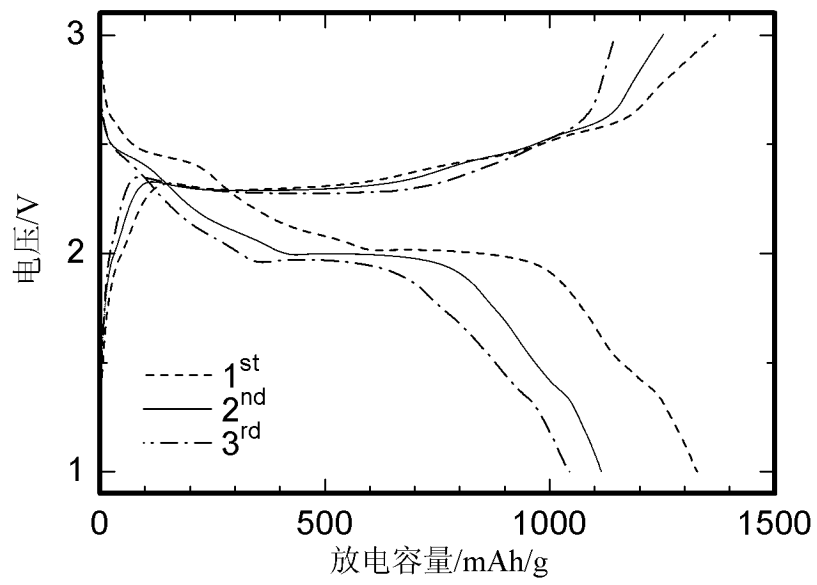


图 4

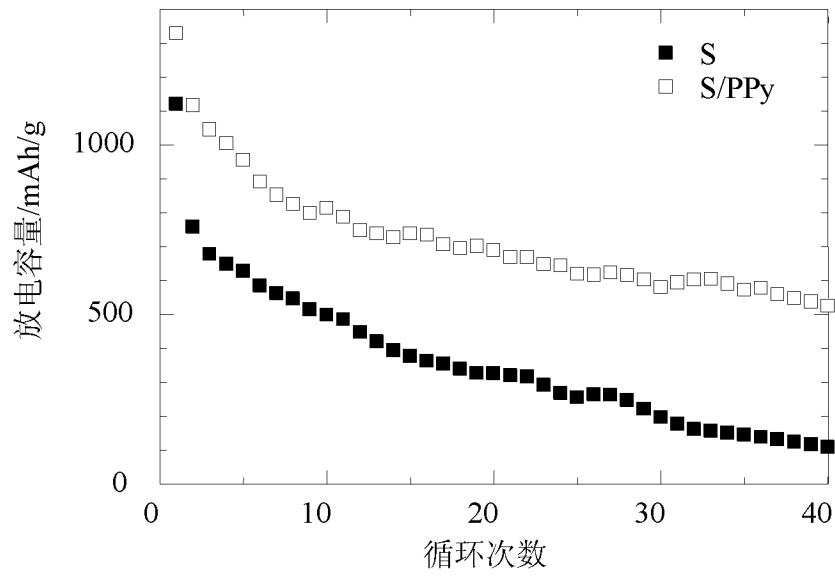


图 5

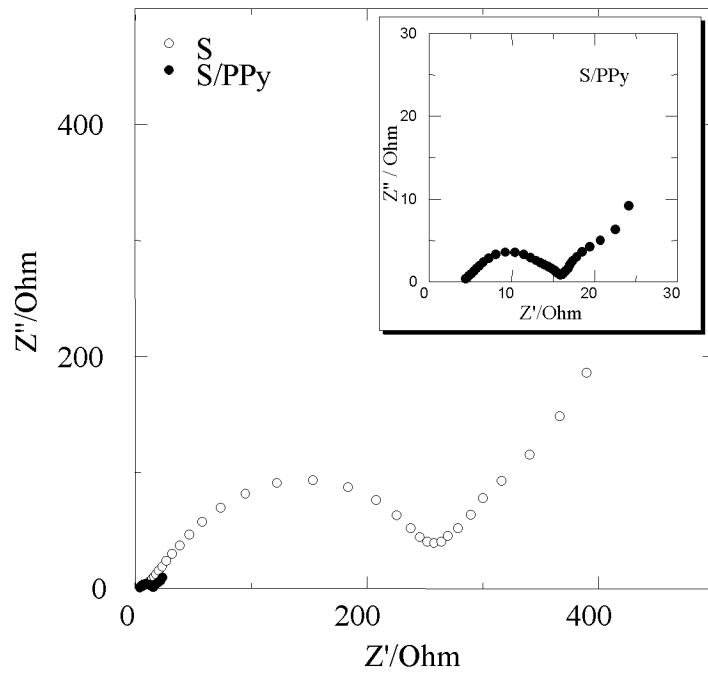


图 6