



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108183214 B

(45)授权公告日 2020.04.14

(21)申请号 201711448252.0

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.12.27

H01M 10/052(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108183214 A

(43)申请公布日 2018.06.19

(73)专利权人 肇庆市华师大光电产业研究院

地址 526238 广东省肇庆市肇庆高新区荔园街双创园

(72)发明人 张永光

(74)专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务所(普通合伙) 12210

代理人 赵凤英

(56)对比文件

CN 104282907 A,2015.01.14,

CN 102815748 A,2012.12.12,

US 2017141382 A1,2017.05.18,全文.

CN 103872299 A,2014.06.18,全文.

Hongjian Chen et al..“Tungsten and nitrogen co-doped TiO₂ nanobelts with signifcant visible light photoactivity”.《Surface and Interface Analysis》.2017,

审查员 贾小丽

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

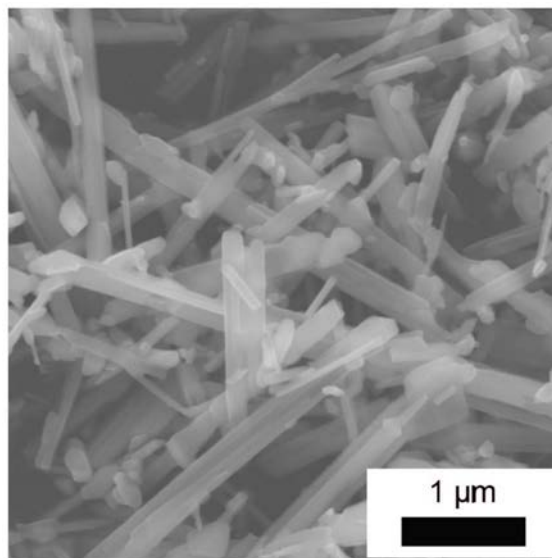
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明为一种纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料的制备方法。该方法包括以下步骤:第一步,前驱体的配制;第二,制备钨氮共掺的二氧化钛:得到W-N共掺TiO₂纳米带;第三步,将二硫化碳/硫溶液加入到上述钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液中,100-200℃下水热反应5-24h,得到水凝胶;清洗后,将得到的产物在零下45℃,真空度20mPa条件下真空冷冻干燥5-12h,即得到纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料。本发明克服了现有技术中锂硫电池正极活性物质利用率低、倍率性能差、循环寿命短、制备工艺复杂等缺点。



1. 一种纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料的制备方法,其特征为该方法包括以下步骤

第一步,前驱体的配制:

将钛酸四丁酯(TBT)滴加到混合溶液中搅拌,然后将悬浮液静置20-24小时;随后,收集沉积在容器底部的粉末,并在70-90 °C下在空气中干燥,得到纳米颗粒;其中,所述的混合溶液的组成为乙醇和氯化钠溶液,体积比乙醇:氯化钠溶液=100:0.1~1.0,每100mL乙醇加1~4 mL的钛酸四丁酯;氯化钠溶液的浓度为0.05~0.2M;

第二,制备钨氮共掺的二氧化钛:

将上步得到的纳米颗粒和钨酸铵分散在氢氧化钠溶液中,搅拌30-50分钟后,将混合物直接转移到聚四氟乙烯不锈钢高压釜中,将高压釜在180°C的烘箱中保持48-72小时,然后冷却至室温,分别用盐酸和去离子水洗涤后,在空气中在70-90 °C下干燥得到白色固体粉末,然后在400~700°C下保温1-3小时,得到W-N共掺TiO₂纳米带;其中,每50mL的氢氧化钠溶液中加入0.7-1.0 g纳米颗粒(S1)和0.37g钨酸铵;氢氧化钠溶液的浓度为8~12M;

第三步,制备硫/钨氮共掺的二氧化钛复合结构锂硫电池正极材料:

将纳米硫粉溶于二硫化碳中,配成2-30 mg/mL的二硫化碳/硫溶液;

另外将第二步制备的W-N共掺TiO₂纳米带加入到去离子水中,然后对其进行超声波分散1-3 h,得到钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液;取上述配置的二硫化碳/硫溶液加入到上述钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液中,常温下搅拌1-3 h,将该混合溶液装入不锈钢反应釜在100-200 °C下水热反应5-24 h,得到水凝胶;将水凝胶用去离子水清洗后,将得到的产物在零下45 °C,真空度20 mPa条件下真空冷冻干燥5-12 h,即得到纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料;

其中,钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液中质量比W-N共掺TiO₂:去离子水=0.001-0.03:1;体积比二硫化碳/硫溶液:钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液=10:20-50。

一种纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明的技术方案涉及一种制备新型纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛的复合材料，具体地说是一种应用于锂硫电池的纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着环境污染的日益严重和能源危机的不断加剧，高能量密度、低成本的可再生能源系统的开发逐渐成为人们研究的重点。锂离子电池具有工作电压高、容量高、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、无环境污染及工作温度范围宽等显著优点，被认为是高容量、大功率电池的理想之选，广泛应用于手机、笔记本电脑等电子设备，是21世纪的绿色环保电源。然而正极材料是制约锂二次电池发展的瓶颈，其价格、比容量和循环性能都需进一步优化。传统的正极材料如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等已商业化的正极材料的理论容量较低，不能满足未来发展对高能量密度二次电池的需求。

[0003] 锂硫电池由于具有很高的储锂理论比容量，且正极材料单质硫具有最高的理论比容量(1675mAh/g)，理论比能量为2600Wh/kg，且其储量丰富、价格低廉、环境友好、低毒性，被认为是一种很有前景的下一代高能量密度二次电池。但是硫的电导率低，放电过程中体积膨胀大，导致其电化学性能受到影响。

[0004] 纳米二氧化钛材料是优良的半导体材料，将纳米二氧化钛材料引入硫正极，可以通过负载、填充或包覆等修饰方法改善单质硫的电化学性能。由于纳米二氧化钛材料的高比表面积和较强的吸附作用，加入硫电极后可以达到抑制多硫化物的溶解扩散，提高锂硫电池体系的电化学性能的目的。虽然二氧化钛颗粒形貌尺寸均一，但是颗粒间容易发生团聚，颗粒尺寸较大，不利于硫的负载。

[0005] CN 105304932 A报道了一种二氧化钛包覆的锂硫电池正极料，其特点是由硫、碳纤维布和二氧化钛外壳制备而成，利用碳纤维布的微观结构及 TiO_2 对多硫化物的强吸附固定能力，一方面利用碳纤维布上存在的微孔缓冲硫锂化前后发生的体积变化；另一方面将锂硫电池在充放电过程中产生的多硫化物限制在 TiO_2 纳米管中。但是载硫量稍低为40%且在40个循环后仍然能够保持887mAh/g的比容量。

发明内容

[0006] 本发明针对锂硫电池正极活性物质利用率低、倍率性能差以及循环寿命短的问题，提供一种钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的制备方法。采用该方法得到的钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料在用于锂离子电池的正极时具有较好的电化学性能，克服了现有技术中锂硫电池正极活性物质利用率低、倍率性能差、循环寿命短、制备工艺复杂等缺点。

[0007] 本发明解决该技术问题所采用的技术方案是：

[0008] 一种纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料的制备方法，包括以下步骤

[0009] 第一步，前驱体的配制：

[0010] 将钛酸四丁酯(TBT)滴加到混合溶液中搅拌,然后将悬浮液静置20-24小时;随后,收集沉积在容器底部的粉末,并在70-90℃下在空气中干燥,得到纳米颗粒;其中,所述的混合溶液的组成为乙醇和氯化钠溶液,体积比乙醇:氯化钠溶液=100:0.1~1.0,每100mL乙醇加1~4mL的钛酸四丁酯;氯化钠溶液的浓度为0.05~0.2M;

[0011] 第二,制备钨氮共掺的二氧化钛:

[0012] 将上步得到的纳米颗粒和钨酸铵分散在氢氧化钠溶液中,搅拌30-50分钟后,将混合物直接转移到聚四氟乙烯不锈钢高压釜中,将高压釜在180℃的烘箱中保持48-72小时,然后冷却至室温,分别用盐酸和去离子水洗涤后,在空气中在70-90℃下干燥得到白色固体粉末,然后在400~700℃下保温1-3小时,得到W-N共掺TiO₂纳米带;其中,每50mL的氢氧化钠溶液中加入0.7-1.0g纳米颗粒(S1)和0.37g钨酸铵;氢氧化钠溶液的浓度为8~12M;

[0013] 第三步,制备硫/钨氮共掺的二氧化钛复合结构锂硫电池正极材料:

[0014] 将纳米硫粉溶于二硫化碳中,配成2-30mg/mL的二硫化碳/硫溶液;

[0015] 另外将第二步制备的W-N共掺TiO₂纳米带加入到去离子水中,然后对其进行超声波分散1-3h,得到钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液;取上述配置的二硫化碳/硫溶液加入到上述钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液中,常温下搅拌1-3h,将该混合溶液装入不锈钢反应釜在100-200℃下水热反应5-24h,得到水凝胶;将水凝胶用去离子水清洗后,将得到的产物在零下45℃,真空度20mPa条件下真空冷冻干燥5-12h,即得到纳米硫/钨氮共掺杂二氧化钛复合正极材料。

[0016] 其中,钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液中质量比W-N共掺TiO₂:去离子水=0.001-0.03:1;体积比二硫化碳/硫溶液:钨氮共掺的二氧化钛混合悬浮液=10:20-50。

[0017] 上述钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料制备方法,其中所涉及到的原材料均通过商购获得。

[0018] 本发明的制备方法中,采用水热法制备钨氮共掺的二氧化钛,工艺简单、生产成本低、易于实现工业化,而且可以制得纯度高的纳米带。利用钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的制备工艺及材料改性进行的改进,通过纳米带搭建的空间结构增大了接触面积更有效的增大了载硫量,有效抑制充放电过程中多硫化物在电解液中的溶解,提高了活性硫的利用率和充放电的电化学性能。

[0019] 本发明的有益成果:

[0020] (1) 本发明制备的复合正极材料将硫吸附在含有金属氧化物的三维二氧化钛网格中间,可有效地防止在电池循环过程中形成的多硫化物溶于电解液中,使电池具有良好的循环稳定性。

[0021] (2) 本发明提供的正极材料制备的正极应用于锂硫电池中,具有容量高、循环性能好、原料来源广泛、成本低、绿色无污染等优点。本发明中钨氮共掺的二氧化钛对充放电过程中的多硫化物产生吸附作用,显著降低了多硫化物在反应过程中的溶解,使得所制备的锂硫电池正极材料电化学性能优异。

[0022] (3) 本发明提供的锂硫电池用正极材料的原料价格低廉无污染,制备方法简单,生产效率高,适合规模化生产。本专利能够提高载硫量这个问题,通过热重测试分析,含硫量为48%。而首次充放电容量可达1400mAh/g,而循环100次后仍然保持在1000mAh/g左右,具有良好的电化学性能。

附图说明

- [0023] 图1为实施例1得到的钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的XRD图；
[0024] 图2为实施例1得到的钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的扫描图；
[0025] 图3为实施例1得到的钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的电化学性能图。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] (1) 将2.2mL的钛酸四丁酯(TBT)滴加到乙醇(100mL)和氯化钠溶液(0.4mL, 0.1M)的混合物中,得到下面的混浊溶液磁力搅拌30min。然后将悬浮液在静止条件下老化24小时。随后,收集沉积在容器底部的粉末,并在80°C下在空气中干燥。将该产物定义为样品1(S1),并用作下一步骤的前体。

[0028] (2) 在磁力搅拌的帮助下,将0.8g所制备的纳米颗粒(S1)、0.37g钨酸铵和尿素分散在50mL的10M氢氧化钠溶液中。搅拌约30分钟后,将最终混合物直接转移到100mL聚四氟乙烯不锈钢高压釜中。将高压釜在180°C的烘箱中保持72小时,然后冷却至室温。通过用盐酸和去离子水洗涤数次至溶液呈中性并在空气中在80°C下干燥得到白色固体粉末,然后通过400~700°C加热保温2小时得到W-N共掺TiO₂纳米带。

[0029] (3) 称取一定质量的纳米硫粉(纯度为99.99%)溶于二硫化碳中,配成20mg/mL溶液;

[0030] (4) 称取第二步制备的W-N共掺TiO₂,按照该物质与去离子水质量比为0.01:1的比例,将其加入到去离子水中,在常温下使用超声分散仪在50kHz对上述混合物超声波分散1h,得到W-N共掺TiO₂均匀混合悬浮液;

[0031] (5) 取上述配置的二硫化碳/硫溶液10mL加入到上述W-N共掺TiO₂均匀混合悬浮液(悬浮液的具体体积为40mL)中,常温下搅拌1h,得到W-N共掺TiO₂/硫混合溶液,将该混合溶液装入不锈钢反应釜在180°C下水热反应10h,得到水凝胶;

[0032] (6) 将反应得到的水凝胶用去离子水在90°C下反复清洗3次,将得到的产物在零下45°C,真空度20mPa条件下真空冷冻干燥12h,即得到纳W-N共掺TiO₂/硫复合材料。

[0033] (7) 扣式电池的组装和测试方法:将S/W-N/TiO₂复合材料、导电碳黑、PVDF按8:1:1的质量比分散于NMP中,均匀混合制成浆料,涂覆在铝箔上,烘干后冲压成直径14mm的正极片,用金属锂片作负极,电解液为0.3mol/L的LiNO₃,在充满氩气的手套箱中组装成CR2032扣式电池。电池在1.5~3.0V的充放电区间内,以0.1C的充放电倍率进行充放电和循环稳定性测试。

[0034] 本发明的对TiO₂进行氮掺杂具备以下意义:

[0035] 1. 在离子嵌入之后体积变化非常小。

[0036] 2. 具有非常好的结构稳定性,保证了材料具有优良的倍率和循环性能。

[0037] 3. 二氧化钛为绿色环保型材料且具有较低的价格。

[0038] 4. N掺杂TiO₂是N取代TiO₂晶格中O,可以增强其电子导电率。因为氮原子可以为导带提供额外的自由电子。另外氮掺杂形成的缺陷使材料呈现出更多的无定形态

[0039] 5. 循环过程中表现为高的放电比容量和更加稳定的循环稳定性。N元素对于S有一定的吸附作用,硫在N-TiO₂的分布更为均匀,硫均匀附着在N-TiO₂的管道上。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 2.2mL的钛酸四丁酯(TBT)滴加到乙醇(100mL)和氯化钠溶(0.4mL,0.1M)的混合物中,得到下面的混浊溶液磁力搅拌30min。然后将悬浮液在静止条件下老化24小时。随后,收集沉积在容器底部的粉末,并在80℃下在空气中干燥。将该产物定义为样品1(S1),并用作下一步骤的前体。

[0042] (2) 在磁力搅拌的帮助下,将0.8g所制备的纳米颗粒(S1)、0.37g钨酸铵和尿素分散在50mL的10M氢氧化钠溶液中。搅拌约40分钟后,将最终混合物直接转移到100mL不锈钢高压釜中。将高压釜在180℃的烘箱中保持72小时,然后冷却至室温。通过用盐酸和去离子水洗涤数次至溶液呈中性并在空气中在80℃下干燥得到白色固体粉末,然后通过400~700℃加热保温2小时得到W-N共掺TiO₂纳米带。

[0043] (3) 称取一定质量的纳米硫粉(纯度为99.99%)溶于二硫化碳中,配成20mg/mL的溶液;

[0044] (4) 称取一定质量第二步制备的W-N共掺TiO₂,按照W-N共掺TiO₂与去离子水质量比为0.01:1的比例,将混合物加入到去离子水中,在常温下使用超声分散仪在50kHz对上述混合物超声波分散1h,得到W-N共掺TiO₂均匀混合悬浮液;

[0045] (5) 取上述配置的二硫化碳/硫溶液10mL加入到上述W-N共掺TiO₂均匀混合悬浮液中,常温下搅拌1h,得到W-N共掺TiO₂/硫混合溶液,将该混合溶液装入不锈钢反应釜在180℃下水热反应12h,得到水凝胶;

[0046] (6) 将反应得到的水凝胶用去离子水在90℃下反复清洗3次,将得到的产物在零下45℃,真空度20mPa条件下真空冷冻干燥12h,即得到纳W-N共掺TiO₂/硫复合材料。

[0047] 实施例3

[0048] (1) 将2.2mL的钛酸四丁酯(TBT)滴加到乙醇(100mL)和氯化钠溶液(0.4mL,0.1M)的混合物中,得到下面的混浊溶液磁力搅拌30min。然后将悬浮液在静止条件下老化24小时。随后,收集沉积在容器底部的粉末,并在80℃下在空气中干燥。将该产物定义为样品1(S1),并用作下一步骤的前体。

[0049] (2) 在磁力搅拌的帮助下,将0.8g所制备的纳米颗粒(S1)、0.37g钨酸铵和尿素分散在50mL的10M氢氧化钠溶液中。搅拌约50分钟后,将最终混合物直接转移到100mL不锈钢高压釜中。将高压釜在180℃的烘箱中保持48小时,然后冷却至室温。因此通过用盐酸和去离子水洗涤数次并在空气中在80℃下干燥得到白色固体粉末,然后通过400~700℃加热保温2小时得到W-N共掺TiO₂纳米带。

[0050] (3) 称取一定质量的纳米硫粉(纯度为99.99%)溶于二硫化碳中,配成20mg/mL的溶液;

[0051] (4) 称取一定质量第二步制备的W-N共掺TiO₂,按照W-N共掺TiO₂与去离子水质量比为0.01:1的比例,将混合物加入到去离子水中,在常温下使用超声分散仪在50kHz对上述混合物超声波分散1h,得到W-N共掺TiO₂均匀混合悬浮液;

[0052] (5) 取上述配置的二硫化碳/硫溶液10mL加入到上述W-N共掺TiO₂均匀混合悬浮液中,常温下搅拌1h,得到W-N共掺TiO₂/硫混合溶液,将该混合溶液装入不锈钢反应釜在180℃下水热反应24h,得到水凝胶;

[0053] (6) 将反应得到的水凝胶用去离子水在90℃下反复清洗3次,将得到的产物在零下

45℃,真空度20mPa条件下真空冷冻干燥12h,即得到纳W-N共掺TiO₂/硫复合材料。

[0054] 为了确保本发明的方法科学、合理,发明人进行了相应的实验研究和筛选,才得以确定本发明的技术方案。具体实验内容如下:

[0055] (1) 钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的XRD如图1所示,我们可以看到钨氮共掺的二氧化钛的最强峰出现在 $2\theta=25.28^\circ$ 对应材料二氧化钛的(101)晶面,而钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的最强峰出现在 $2\theta=23.082^\circ$ 是S的(222)晶面,而二氧化钛的最高峰仍出现在 $2\theta=25.28^\circ$,通过对比我们可发现硫的加入并未改变二氧化钛的衍射峰只是增加了硫的衍射峰和改变峰的强度。

[0056] (2) 如图2通过SEM能过观察过钨氮共掺的二氧化钛/硫复合材料的基本形貌是纳米带状,具有高度生长取向,分布均匀,可以看出在这些纳米带能够搭建出三维空间结构可以用来进行载硫,图中在纳米带上附着硫。

[0057] (3) 如图3所示可以看出首次充放电容量可达1400mAh/g,而循环100次后仍然保持在1000mAh/g左右,具有良好的电化学性能。

[0058] 本发明未尽事宜为公知技术。

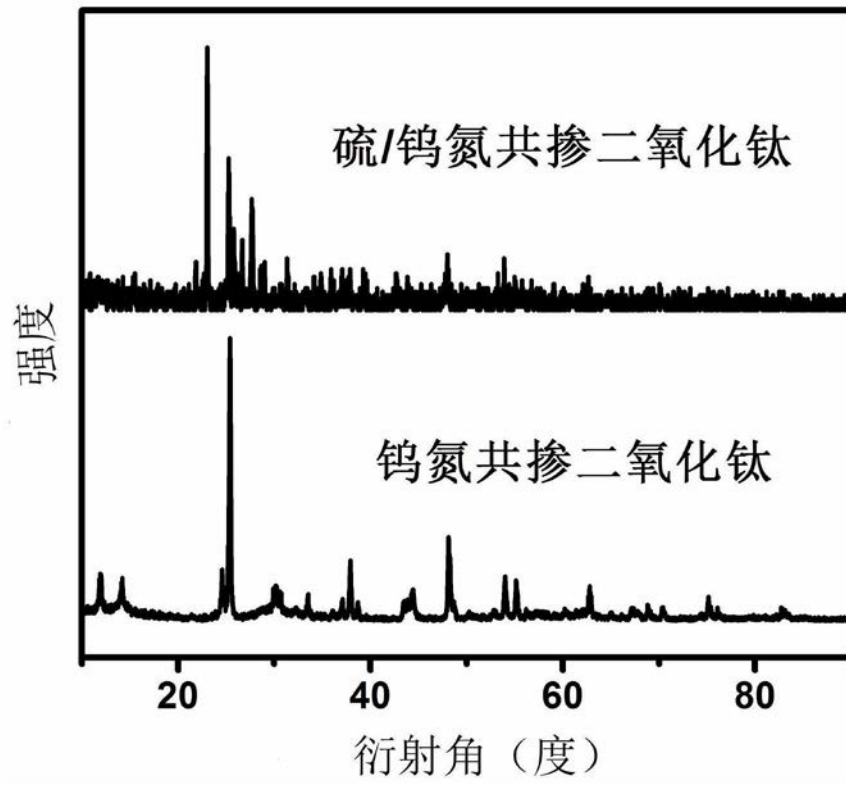


图1

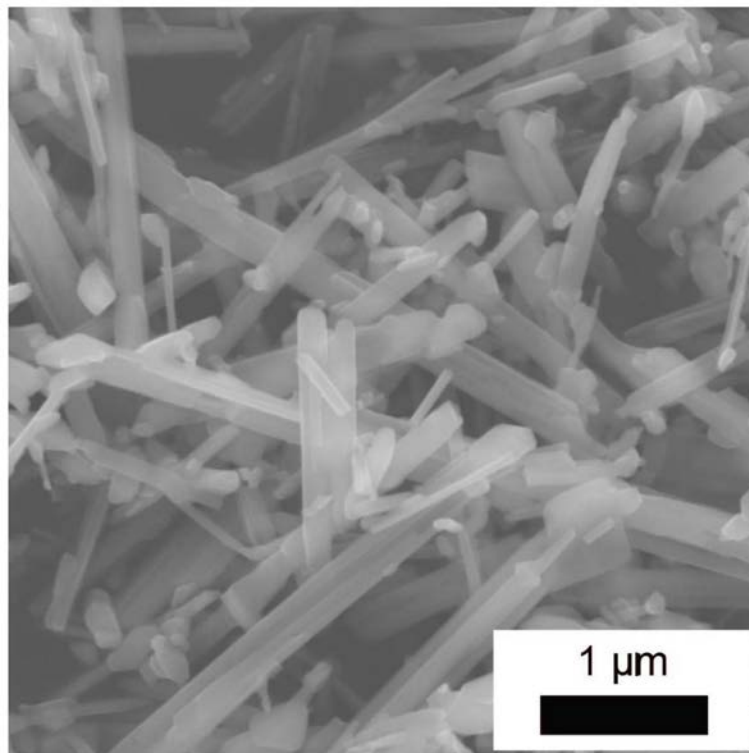


图2

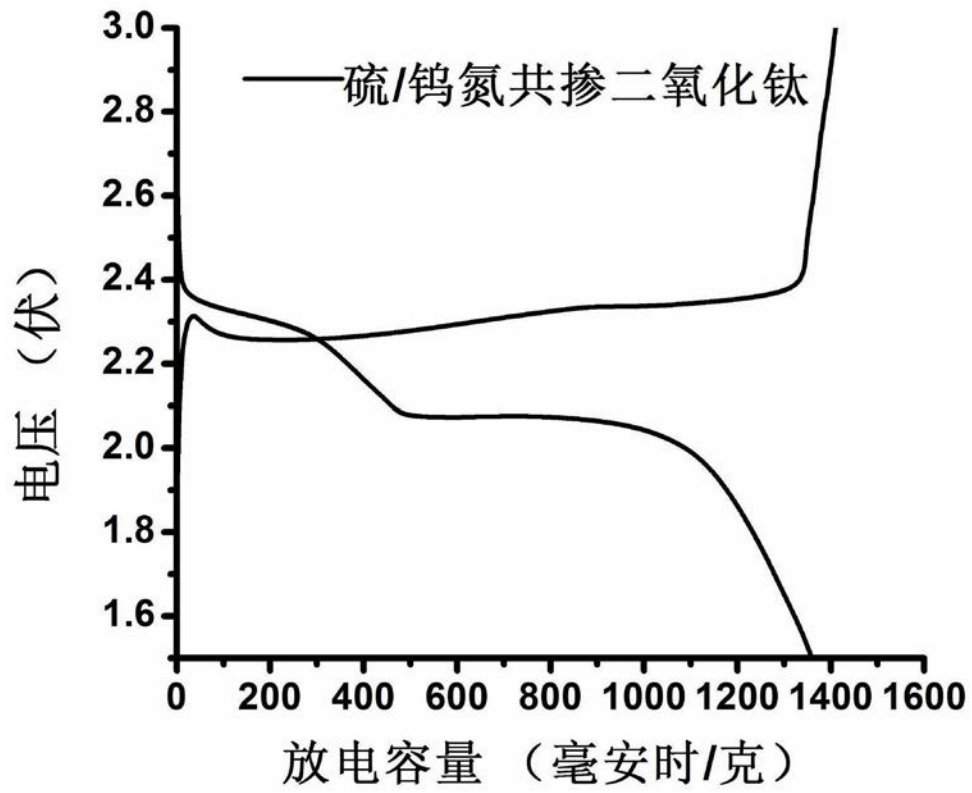


图3