



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106252630 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610797467.2

(22)申请日 2016.08.31

(71)申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72)发明人 许家齐 曹勇

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所 34115
代理人 金凯

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

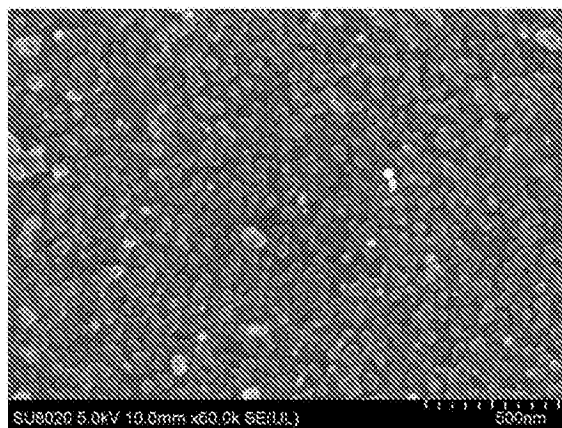
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料及其制备方法,属于新一代电化学储能领域。复合正极材料包括了以三聚氰胺类化合物为富氮碳源制备的富氮中空碳球作为载硫基体和导电网络,具有大的比表面积,高孔隙率以及优良的导电性,并通过简单的复合方法形成富氮中空碳球/硫复合正极材料。本发明提供的富氮中空碳球制备方法简单、环境友好,易于工业化生产,所制备的富氮中空碳球/硫应用在锂硫电池中表现出高的放电比容量、稳定的循环性能和良好的倍率性能等优点,在电动汽车、储能基站和便携式设备领域具有广阔的应用前景。



1. 一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料,其特征在于,其是由作为载体和导电网络的富氮中空碳球和均匀分散于富氮中空碳球空腔内和外层球壳上的硫组成;其中硫的质量百分数为30-80%,其余为富氮中空碳球。

2. 一种权利要求1所述锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)利用三聚氰胺类化合物作为碳源和氮源,乙酸钴作为固相催化剂或模板,三聚氰胺类化合物与乙酸钴按1:0.5~2的质量比搅拌30-60min,得到均匀的粉红色粉末混料,将所述混料在低真空或惰性气体氛围下300-850°C恒温梯度固相烧结4-6h,冷却至室温获得黑色烧结产物;

(2)将黑色烧结产物用质量分数为10-15%的HCl溶液浸泡洗涤24h,将上述盐酸洗涤的固体用微孔滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,经过干燥后得到富氮中空碳球;

(3)将富氮中空碳球与硫混合,加入溶剂,球磨60-180min,产物经过干燥后转移至不锈钢反应釜中进行加热,得到富氮中空碳球/硫复合正极材料。

3. 根据权利要求2所述锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中三聚氰胺类化合物包括三聚氰胺或三聚氰胺和双聚氰胺的混合物;所述低真空为-0.4~-0.7MPa,所述惰性气体氛围为氮气、氩气中的至少一种;所述恒温梯度固相烧结条件为:300-400°C保温1-2h,500-520°C保温1-2h,650-850°C保温1-2h,升温速率为1-5°C/min。

4. 根据权利要求2所述锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中滤膜为孔径为20-50 μ m的亲水滤膜,所述干燥温度为50-100°C,干燥时间为8-24h。

5. 根据权利要求2所述锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中硫选自单质硫、硫代硫酸钠或硫化钠,球磨机转速为200-500r/min,所述溶剂为异丙醇、乙醇、二硫化碳或丙酮中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中加热温度为140-170°C,时间为6-24h。

一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料及其制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明属于新一代电化学储能领域,具体是一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料及其制备方法。

背景技术

[0003] 近年来,随着高能量密度二次电池的快速发展,锂硫电池被认为是最具吸引力和潜力的下一代电化学储能系统。以锂负极和硫正极为基础计算,在硫完全反应生成硫化锂的情况下,锂硫电池能达到2600Wh/kg的比能量,大约是传统商用LiCoO₂/graphite体系锂离子电池的五倍。此外,硫还具有自然储量丰富,成本低廉,环境友好等特点。然而,阻碍锂硫电池广泛商业化的主要原因是由于硫本身固有的低导电性(5×10^{-30} S/cm, 25 °C),由此而导致硫几乎电子和离子绝缘性。这使得硫在电化学电极反应过程中低的利用率。更为严重的是,锂硫电池反应的中间产物在电解液中因为具有不同的溶解性而引起其在正负极之间产生穿梭效应,从而导致容量快速衰减和低的库伦效率。目前,改善锂硫电池电化学性能的研究主要集中在正极材料上,其中硫/碳基复合材料被认为是最简单有效的方法来提高锂硫电池性能。其中,中空碳纳米微球,由于其大的比表面积、大量的表面有效活性位以及优良的导电性而被广泛研究并应用在锂硫电池中。但是,对于制备方法简单、成本低,易于工业化生产的中空碳球对于高容量、长循环的新型锂硫电池正极材料仍是关键。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料及其制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

一种锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料,其特征在于,其是由作为载体和导电网络的富氮中空碳球和均匀分散于富氮中空碳球空腔内和外层球壳上的硫组成;其中硫的质量百分数为30-80%,其余为富氮中空碳球。

[0006] 本发明的另一个发明目的是提供上述锂硫电池用富氮中空碳球/硫复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)利用三聚氰胺类化合物作为碳源和氮源,乙酸钴作为固相催化剂或模板,三聚氰胺类化合物与乙酸钴按1:0.5~2的质量比搅拌30-60min,得到均匀的粉红色粉末混料,将所述混料在低真空或惰性气体氛围下300-850 °C恒温梯度固相烧结4-6h,冷却至室温获得黑色烧结产物;

(2)将黑色烧结产物用质量分数为10-15%的HCl溶液浸泡洗涤24h,将上述盐酸洗涤的固体用微孔滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,经过干燥后得到富氮中空碳球;

(3)将富氮中空碳球与硫混合,加入溶剂,球磨60-180min,产物经过干燥后转移至不锈钢反应釜中进行加热,得到富氮中空碳球/硫复合正极材料。

[0007] 进一步方案,所述步骤(1)中三聚氰胺类化合物包括三聚氰胺或三聚氰胺和双聚氰胺的混合物;所述低真空为-0.4~-0.7MPa,所述惰性气体氛围为氮气、氩气中的至少一种;所述恒温梯度固相烧结条件为:300-400° C保温1-2h,500-520° C保温1-2h,650-850° C保温1-2h,升温速率为1-5° C/min。

[0008] 进一步方案,所述步骤(2)中滤膜为孔径为20-50 μ m的亲水滤膜,所述干燥温度为50-100° C,干燥时间为8-24h。

[0009] 进一步方案,所述步骤(3)中硫选自单质硫、硫代硫酸钠或硫化钠,球磨机转速为200-500r/min,所述溶剂为异丙醇、乙醇、二硫化碳或丙酮中的一种或几种。

[0010] 进一步方案,所述步骤(3)中加热温度为140-170° C,时间为6-24h。

[0011] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

(1)本发明制备工艺简单,通过将易得的原材料进行搅拌混合,经一步法固相煅烧,再清洗干燥即可获得富氮中空碳球。

[0012] (2)富氮中空碳球在不经活化的情况下,比表面积能达到200-1000m²/g,平均直径50-150nm,平均壁厚为10-30nm,有利于抑制大颗粒的硫在复合材料中的形成,并能很好地承受充放电过程中正极活性材料体积的变化。

[0013] (3)富氮中空碳球具有一定的石墨结晶度,具有优良的导电性能,氮含量也高达4-6%,同时还有微孔和介孔结构,有利于改善复合材料的导电性,抑制多硫化物的溶解,提高电池的循环性能和倍率性能。

[0014] (4)本发明制备方法简单、成本低、全部副产物可回收再利用,对环境无污染,适合工业化大规模生产。

[0015] (5)本发明方法获得的富氮中空碳球/硫复合正极材料具有容量高、寿命长、循环性能和倍率性能好的特点。

附图说明

[0016] 图1为实施例1中富氮中空碳球的扫描电子显微镜照片。

[0017] 图2为实施例1中富氮中空碳球的氮气吸附脱附曲线及孔径分布图。

[0018] 图3为实施例1中富氮中空碳球的X射线衍射图。

[0019] 图4为实施例1中锂硫电池在0.5C倍率下的循环性能曲线。

[0020] 图5为实施例2中锂硫电池在0.5C倍率下的循环性能图。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细描述。

[0022] 实施例1

将三聚氰胺和Co(CH₃COO)₂·4H₂O按质量比1:1称量,用搅拌器先低速搅拌15min,再高速搅拌15min,得到均匀的粉红色粉末,将均匀的粉红色粉末置于坩埚中并转移至管式电炉中,低真空状态下400° C保温2h,500° C保温2h,650° C保温2h,升温速率2° C/min,产物用150ml质量分数为10%的HCL溶液浸泡洗涤24h后,用孔径为20-50 μ m的亲水滤膜抽滤并用去

离子水洗涤至中性,在80℃温度下干燥12h,得到富氮中空碳球。

[0023] 将1g富氮中空碳球与1.5g单质硫混合,加入乙醇后球磨120min,球磨机转速400r/min,烘干后转移至不锈钢反应釜中加热,加热温度为155℃,加热时间为12h,得富氮中空碳球/硫复合正极材料。

[0024] 将富氮中空碳球/硫复合材料、超导炭黑和聚偏氟乙烯按质量比8:1:1配比混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮配成浆料,混合均匀后涂抹在铝箔上,70℃干燥12h后得到正极片。以金属锂为负极,Celgard2400为隔膜,含有1M LiTFSI 的DOL+DME(体积比1:1)溶液为电解液,在氩气气氛手套箱内组装2032型扣式电池,再进行电化学性能测试(充放电电压区间为1.5-3.0V)。

[0025] 实施例2

将三聚氰胺和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按质量比1:2称量,用搅拌器先低速搅拌20min,再高速搅拌20min,得到均匀的粉红色粉末,将均匀的粉红色粉末置于坩埚中并转移至管式电炉中,氮气氛围状态下300℃保温1h,400℃保温1h,520℃保温2h,650℃保温2h,升温速率1℃/min,产物用150ml质量分数为10%的HCL溶液浸泡24h后,用孔径为20-50 μm 的亲水滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,在70℃温度下干燥24h,得到富氮中空碳球。

[0026] 将1g富氮中空碳球与1.5g单质硫混合,加入二硫化碳后球磨60min,球磨机转速500r/min,烘干后转移至不锈钢反应釜中加热,加热温度为160℃,加热时间为6h,得富氮中空碳球/硫复合正极材料。

[0027] 将富氮中空碳球/硫复合材料、超导炭黑和聚偏氟乙烯按质量比8:1:1配比混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮配成浆料,混合均匀后涂抹在铝箔上,70℃干燥12h后得到正极片。以金属锂为负极,Celgard2400为隔膜,含有1M LiTFSI 的DOL+DME(体积比1:1)溶液为电解液,在氩气气氛手套箱内组装2032型扣式电池,再进行电化学性能测试(充放电电压区间为1.7-2.8V)。

[0028] 实施例3

将三聚氰胺和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按质量比1:2称量,用搅拌器先低速搅拌30min,再高速搅拌30min,将得到的均匀粉红色粉末置于坩埚中并转移至管式电炉中,-0.4MPa低真空状态下350℃保温2h,500℃保温2h,750℃保温2h,升温速率3℃/min,产物用200ml质量分数为10%的HCL溶液浸泡24h后,用孔径为20-50 μm 的亲水滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,在100℃温度下干燥8h,得到富氮中空碳球。

[0029] 将1g富氮中空碳球与5g硫化钠混合,超声分散在100ml水中后加入20ml质量为1%的HCL溶液搅拌至6h,离心分离烘干后转移至不锈钢反应釜中加热,加热温度为160℃,保温时间为6h,得富氮中空碳球/硫复合正极材料。

[0030] 将富氮中空碳球/硫复合材料、超导炭黑和聚偏氟乙烯按质量比8:1:1配比混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮配成浆料,混合均匀后涂抹在铝箔上,70℃干燥12h后得到正极片。以金属锂为负极,Celgard2400为隔膜,含有1M LiTFSI 的DOL+DME(体积比1:1)溶液为电解液,在氩气气氛手套箱内组装2032型扣式电池,再进行电化学性能测试(充放电电压区间为1.5-3.0V)。

[0031] 检测结果

对实施例1制备的富氮中空碳球/硫复合材料进行了SEM,BET,XRD,BET,XPS,RAMAN,TGA

的表征以及电化学性能测试。从图1的检测结果可知,富氮中空碳球具有规则的球形形貌,大小约为50-100nm,同时可看到碳球表面的一些介孔结构。从图2的检测结果可知实施例1的富氮中空碳球具有明显的微孔和介孔分布,并具有大表面积和孔隙率。图3的X-ray图谱可以看到位于 26.4° 和 42.2° 的两个特征峰,对应于石墨的两个特征峰,这说明富氮中空碳球具有良好的导电性。图4中,实施例1的富氮中空碳球/硫正极材料在0.5C倍率下($1C=1675\text{mA/g}$),首次放电容量达到 1168mAh/g ,经过60次循环后其容量依然能达到 692mA/g 。图5中,实施例2的富氮中空碳球/硫正极材料在0.5C倍率下($1C=1675\text{mA/g}$),充放电曲线为1.7-2.8V条件下,首次放电容量达到 1044mAh/g ,经过60次循环后,容量依然能达到 697mAh/g 。说明该类材料具有容量高和稳定的循环性能。

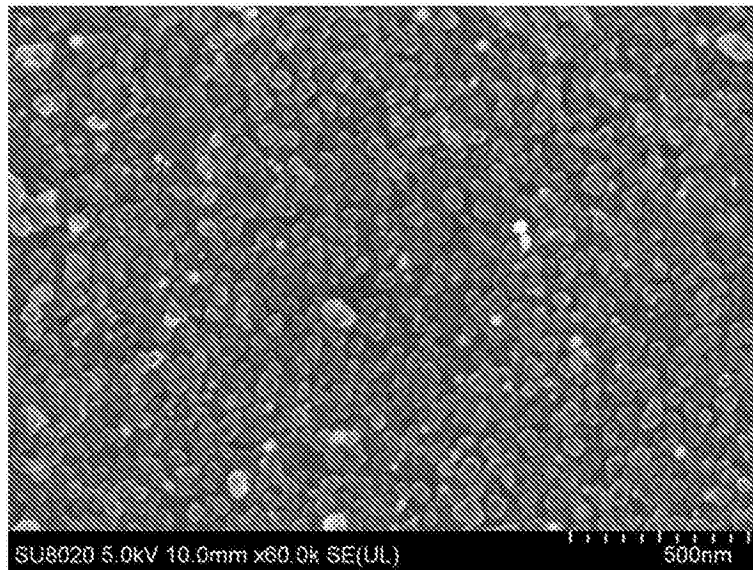


图1

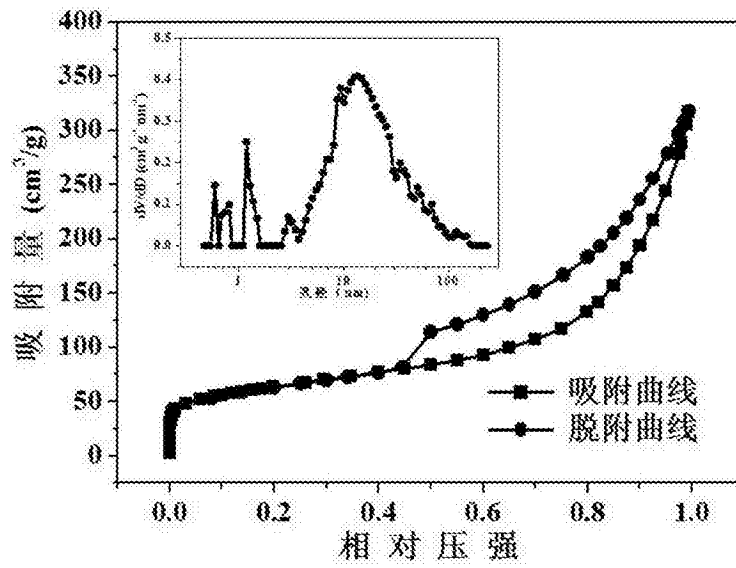


图2

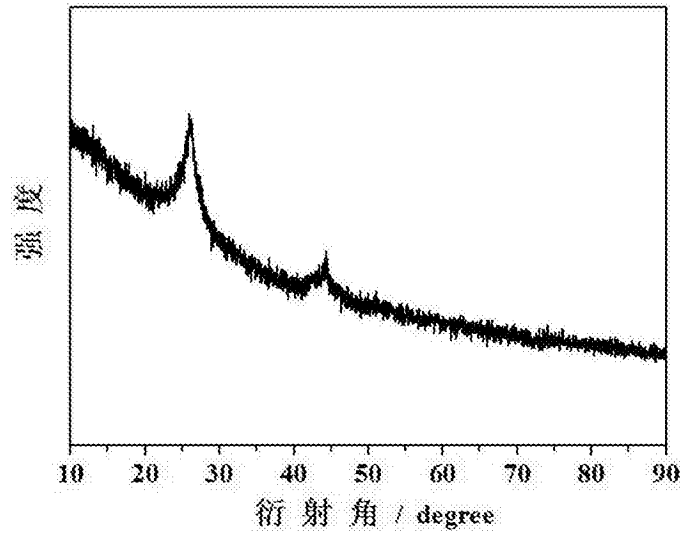


图3

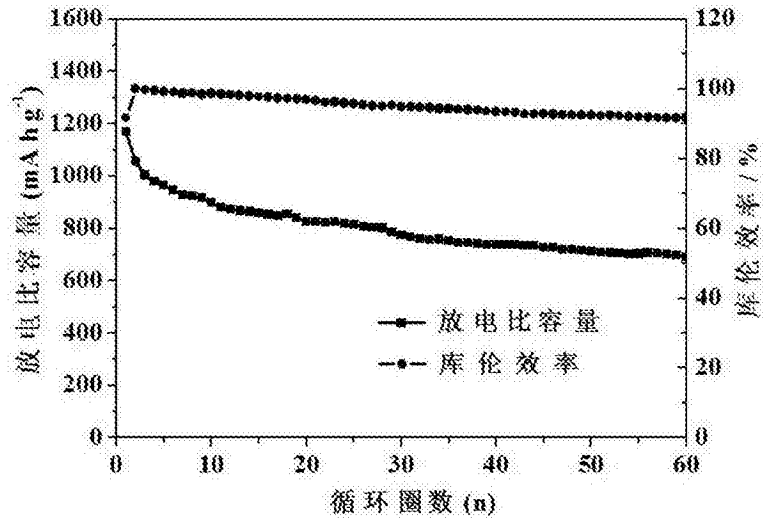


图4

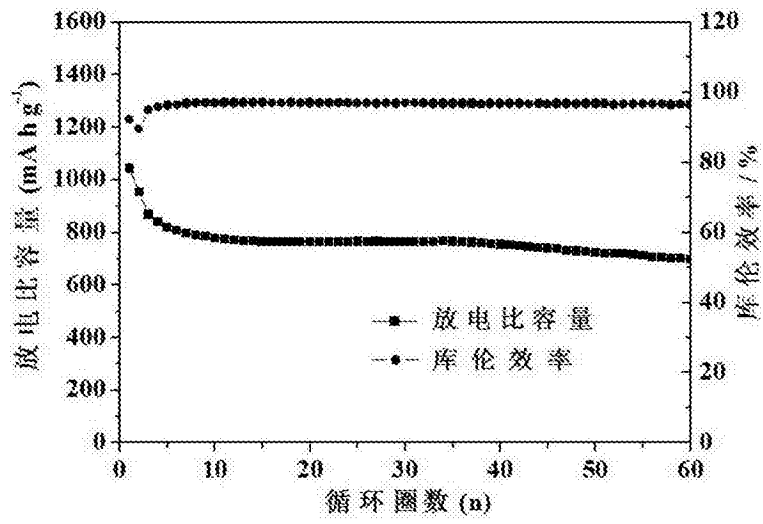


图5