



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108258209 A

(43)申请公布日 2018.07.06

(21)申请号 201711448918.2

H01M 10/052(2010.01)

(22)申请日 2017.12.27

H01M 10/058(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(71)申请人 温州大学

地址 325000 浙江省温州市瓯海区东方南路38号温州市国家大学科技园孵化器

(72)发明人 杨植 丁欣慰 聂华贵 阮春平 郭泽青 赖玉崇 禅丹 黄少铭

(74)专利代理机构 温州名创知识产权代理有限公司 33258

代理人 陈加利

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

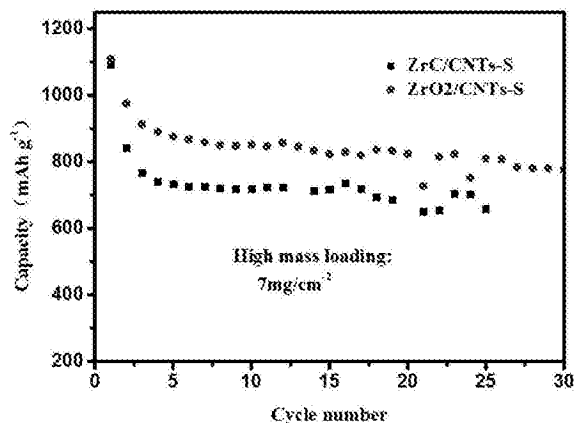
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供了一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料及其制备方法与应用,其制备方法为:将按一定比例混合,加入无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,得到碳纳米管/石墨烯混合物;所述的石墨烯与碳纳米管的质量比为1:1~5;将无机金属盐与所得混合物按一定比例混合后,加入无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀;在高温炉以1000~2800℃高温烧制2~4h;将所得复合材料与单质硫混合,研磨搅拌烘干后之后冷却至室温,即得同轴多孔碳纳米管/S复合材料;本发明提供了多功能石墨烯复合材料的制备方法,操作简单,易于大规模生产;制得的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料用于锂硫电池中,可以解决锂硫电池充放电过程中多硫离子在液态电解液中的溶解,有效抑制穿梭效应,提高锂硫电池循环稳定性。



1. 一种碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将石墨烯与碳纳米管按质量比为1:1~5混合,加入无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,得到碳纳米管/石墨烯混合物;

(2) 将无机金属盐与碳纳米管/石墨烯混合物按质量比为1:1~5混合后,加入无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,置于石墨炉中;

(3) 在石墨化炉以1000~2800℃高温烧制2~4h,得到碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料,其特征在于:所述的无机金属盐为氯化锆、氧化钛或六氯化钨,所制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料分别为碳化锆/碳纳米管/石墨烯复合材料、碳化钛/碳纳米管/石墨烯复合材料或碳化钨/碳纳米管/石墨烯复合材料。

3. 一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的制备方法,其特征在于:

将权利要求1或2所述的制备方法所制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料与单质硫按质量比1:1~4混合,研磨均匀后与加入CS₂中搅拌,碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料与CS₂的质量比1:10~15,然后置于10~30℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于120~160℃烘箱中保温8~12h,之后冷却至室温,即得同轴多孔结构的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料。

4. 一种如权利要求3所述的制备方法所制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料,其特征在于:所述的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料为碳化锆/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料、碳化钛/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料或碳化钨/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料,其中,碳化锆/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的组分简式为ZrC/CNTs/Gra-S,碳化钛/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的组分简式为TiC/CNTs/Gra-S,碳化钨/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的组分简式为WC/CNTs/Gra-S。

5. 一种如权利要求4所述的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料在电池正极材料的应用方法,其特征在于:

将所述的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料与导电添加剂、粘结剂按质量比1:0.05~0.25:0.05~0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮,搅拌并超声分散均匀,控制粘度在1000~10000cps,得到浆料,将所得浆料以150~400μm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至40~60℃烘箱内烘干,即得多孔碳纳米管载硫电池正极材料。

6. 根据权利要求5所述的应用方法,其特征在于:所述的导电添加剂为炭黑,所述粘结剂为聚偏氟乙烯。

7. 根据权利要求5所述的应用方法,其特征在于:集流体铝箔的厚度为30μm,在使用前用N-甲基吡咯烷酮和酒精清洗,以除去表面氧化层和杂质,自然风干后备用。

一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米复合材料研究领域,特别涉及一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的制备方法及其在锂硫电池正极的应用。

背景技术

[0002] 随着经济高速发展和能源消耗量的与日俱增,化石燃料储量的日趋枯竭以及燃烧造成的环境污染,使得人们对新型替代能源的需求越来越紧迫。新能源,特别是化学能源具有清洁环保和安全高效等特点,符合人类可持续发展战略的要求而倍受青睐。锂离子电池自1991年商业化以来,被广泛应用到便携式电子通信设备、电网存储、航天设备、电动骑车等领域,表现出可观的商业前景。经过20多年的发展,传统锂离子电池的正负极材料的性能均已接近其理论极限,但面对越来越庞大的储能系统仍不尽人意。

[0003] 锂硫电池理论比容量为 $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,理论比能量为 $2600 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$,远高于现有的锂离子电池。并且硫的储量丰富,价格低廉,低毒无公害。因此,锂硫电池成为下一代高比能锂电池的候选,引起了全世界范围的关注。然而,锂硫电池在充放电过程中形成的多硫化锂易溶于液态电解液中造成穿梭效应以及充放电过程中的体积膨胀和金属锂的腐蚀等问题造成了锂硫电池活性物质利用率低、库伦效率低、循环性能差,严重阻碍了其实用化进程。

[0004] 为了解决这些问题,实现其大规模的使用,必须研究开发简便且成本较低的制备方法来提高锂硫电池的电化学性能,从而提升锂硫电池的实际应用前景。

发明内容

[0005] 本发明为了克服现有技术的缺点和不足,提供了一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料及其制备方法与应用。

[0006] 作为本发明的第一个方面,包括如下步骤:

(1) 将石墨烯与碳纳米管按质量比为1:1~5混合,加入无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,得到碳纳米管/石墨烯混合物;

(2) 将无机金属盐与碳纳米管/石墨烯混合物按质量比为1:1~5混合后,加入无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,置于石墨炉中;

(3) 在石墨化炉以 $1000 \sim 2800 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧制2~4h,得到碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料。

[0007] 进一步设置是所述的无机金属盐为氯化锆、氧化钛或六氯化钨,所制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料分别为碳化锆/碳纳米管/石墨烯复合材料、碳化钛/碳纳米管/石墨烯复合材料或碳化钨/碳纳米管/石墨烯复合材料。。

[0008] 作为本发明的第二个方面,提供一种碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的制备方法,其技术方案是将所述的制备方法所制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料与单

质硫按质量比1:1~4混合,研磨均匀后与加入CS₂中搅拌,碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料与CS₂的质量比1:10~15,然后置于10~30℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于120~160℃烘箱中保温8~12h,之后冷却至室温,即得同轴多孔结构的碳化物/碳纳米管/石墨烯复合材料。

[0009] 作为本发明的第三个方面,提供一种如所述的制备方法所制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料,所述的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料为碳化锆/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料、碳化钛/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料或碳化钨/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料,其中,碳化锆/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的组分简式为ZrC/CNTs/Gra-S,碳化钛/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的组分简式为TiC/CNTs/Gra-S,碳化钨/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料的组分简式为WC/CNTs/Gra-S。

[0010] 作为本发明的第四个方面,提供一种如所述的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料在电池正极材料的应用方法,其技术方案是

将所述的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫复合材料与导电添加剂、粘结剂按质量比1:0.05~0.25:0.05~0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮,搅拌并超声分散均匀,控制粘度在1000~10000cps,得到浆料,将所得浆料以150~400μm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至40~60℃烘箱内烘干,即得多孔碳纳米管载硫电池正极材料。

[0011] 进一步设置是所述的导电添加剂为炭黑,所述粘结剂为聚偏氟乙烯。

[0012] 进一步设置是集流体铝箔的厚度为30μm,在使用前用N-甲基吡咯烷酮和酒精清洗,以除去表面氧化层和杂质,自然风干后备用。

[0013] 本发明的有益效果在于:

(1) 制备的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫(ZrC/CNTs/Gra-S、TiC/CNTs/Gra-S或WC/CNTs/Gra-S)复合材料,能够额外提供电子/离子传导途径,降低电池内阻,很大程度上提高了电池的放电容量和循环稳定性;

(2) 碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫(ZrC/CNTs/Gra-S、TiC/CNTs/Gra-S或WC/CNTs/Gra-S)复合材料能吸附多硫化物,从而抑制穿梭效应,提高锂硫电池性能;

(3) 载体多孔碳提供了储硫空间,并且能够限制多硫化物、硫化锂的扩散和运输;

综上所述,本发明提供了碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫(ZrC/CNTs/Gra-S、TiC/CNTs/Gra-S或WC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备方法,操作简单,将制得的碳化物/碳纳米管/石墨烯载硫(ZrC/CNTs/Gra-S、TiC/CNTs/Gra-S或WC/CNTs/Gra-S)复合材料用于锂硫电池中正极电极,可以解决锂硫电池充放电过程中多硫离子在液态电解液中的溶解,有效抑制穿梭效应,提高锂硫电池的库伦效率和循环稳定性。

附图说明

[0014] 图1 本发明碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)复合材料为正极时硫负载为7mg/cm²时的循环曲线图;

图2 本发明碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)复合材料锂硫电池0.01C下硫负载为10mg/cm²时的充放电平台;

图3 本发明碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)复合材料的扫描电镜图。

[0015]

具体实施方式

[0016] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0017] 实施例1

碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备及在锂硫电池中应用

(1)将石墨烯与碳纳米管的质量比为1:5混合,加入5ml无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,得到碳纳米管/石墨烯混合物;

(2)将氯化锆与所得混合物按1:5混合后,加入5ml无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀;

(3)在高温炉以2800℃高温烧制2~4h。

[0018] 碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)正极材料的制备方法,该ZrC/CNTs/Gra-S正极材料可按如下步骤进行:

(4)碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备:

将所得碳化锆/碳纳米管/石墨烯与单质硫按质量比1:4混合,研磨均匀后以料液质量比(即多孔碳纳米管与单质硫质量之和与CS₂的质量之比)1:10加入CS₂中搅拌,然后置于30℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于160℃烘箱中保温8h,之后冷却至室温,即得同轴多孔碳纳米管/S复合材料;

碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)正极材料在锂硫电池中的应用,包括如下步骤:

(1)碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)正极材料的制备:

将所得碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S)复合材料与炭黑(导电添加剂)、聚偏氟乙烯(粘结剂)按质量比1:0.25:0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌并超声分散均匀,控制粘度在10000cps,得到浆料,将所得浆料以400mm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至60℃烘箱内烘干,即得多孔碳纳米管/S正极材料;

所述集流体铝箔的厚度为30um,在使用前用N-甲基吡咯烷酮(NMP)和酒精清洗,以除去表面氧化层和杂质,自然风干后备用。

[0019] (2)电池的组装:将制得的碳化锆/碳纳米管/石墨烯-S(ZrC/CNTs/Gra-S),切成直径为14mm的圆形片,在干燥的环境下称重,并扣除空白铝片质量,制成正极极片,待用。作为对照实验,不含还原性试剂的石墨烯也通过同样的方式涂刷在正极材料表面,并按同样方法制成对照正极极片待用。在充满氩气,水和氧气含量均小于1ppm的手套箱中进行电池的组装。以商业金属锂片为参比电极和对电极,采用LiTFSI/DOL.DMC(1:1)且溶有1%LiNO₃的液态电解液,隔膜采用Celgard2400,组装成CR2025纽扣电池以后,静置24h,然后进行充放电测试;

(3)新威电池测试系统在不同倍率下进行电池充放电测试,测试条件为室温环境,窗口起始电压为1.6V,终止电压为3.0V。

[0020] 实施例2

碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备及在锂硫电池中应用

(1)将石墨烯与碳纳米管的质量比为1:5混合,加入5ml无水乙醇中,搅拌并超声分散

均匀,得到碳纳米管/石墨烯混合物;

(2)将氧化钛与所得混合物按质量份为1:5混合后,加入5ml无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀;

(3)在高温炉以2800℃高温烧制2~4h。

[0021] 碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S)正极材料的制备方法,该TiC/CNTs/Gra-S正极材料可按如下步骤进行:

(4)碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备:

将所得碳化钛/碳纳米管/石墨烯与单质硫按质量比1:1~4混合,研磨均匀后以料液质量比(即多孔碳纳米管与单质硫质量之和与CS₂的质量之比)1:15加入CS₂中搅拌,然后置于10~30℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于160℃烘箱中保温8h,之后冷却至室温,即得同轴多孔碳纳米管/S复合材料;

碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S)正极材料在锂硫电池中的应用,包括如下步骤:

(1)碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S)正极材料的制备:

将所得碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S)复合材料与炭黑(导电添加剂)、聚偏氟乙烯(粘结剂)按质量比1:0.25:0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌并超声分散均匀,控制粘度在10000cps,得到浆料,将所得浆料以400mm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至60℃烘箱内烘干,即得多孔碳纳米管/S正极材料;

所述集流体铝箔的厚度为30um,在使用前用N-甲基吡咯烷酮(NMP)和酒精清洗,以除去表面氧化层和杂质,自然风干后备用。

[0022] (2)电池的组装:将制得的碳化钛/碳纳米管/石墨烯-S(TiC/CNTs/Gra-S),切成直径为14mm的圆形片,在干燥的环境下称重,并扣除空白铝片质量,制成正极极片,待用。作为对照实验,不含还原性试剂的石墨烯也通过同样的方式涂刷在正极材料表面,并按同样方法制成对照正极极片待用。在充满氩气,水和氧气含量均小于1ppm的手套箱中进行电池的组装。以商业金属锂片为参比电极和对电极,采用LiTFSI/DOL.DMC(1:1)且溶有1%LiNO₃的液态电解液,隔膜采用Celgard2400,组装成CR2025纽扣电池以后,静置24h,然后进行充放电测试;

(3)新威电池测试系统在不同倍率下进行电池充放电测试,测试条件为室温环境,窗口起始电压为1.6V,终止电压为3.0V。

[0023] 实施例3

碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备及在锂硫电池中应用;

(1)将石墨烯与碳纳米管的质量比为1:5混合,加入5ml无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀,得到碳纳米管/石墨烯混合物;

(2)将六氯化钨与所得混合物按质量比1:5混合后,加入5ml无水乙醇中,搅拌并超声分散均匀;

(3)在高温炉以2800℃高温烧制4h。

[0024] 碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S)正极材料的制备方法,该WC/CNTs/Gra-S正极材料可按如下步骤进行:

(4)碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S)复合材料的制备:

将所得碳化钨/碳纳米管/石墨烯与单质硫按质量比1: 4混合,研磨均匀后以料液质量比(即多孔碳纳米管与单质硫质量之和与CS₂的质量之比)1: 15加入CS₂中搅拌,然后置于30℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于160℃烘箱中保温8h,之后冷却至室温,即得同轴多孔碳纳米管/S复合材料;

碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S)正极材料在锂硫电池中的应用,包括如下步骤:

(1)碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S)正极材料的制备:

将所得碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S)复合材料与炭黑(导电添加剂)、聚偏氟乙烯(粘结剂)按质量比1: 0.25: 0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌并超声分散均匀,控制粘度在10000cps,得到浆料,将所得浆料以400μm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至60℃烘箱内烘干,即得多孔碳纳米管/S正极材料;

所述集流体铝箔的厚度为30μm,在使用前用N-甲基吡咯烷酮(NMP)和酒精清洗,以除去表面氧化层和杂质,自然风干后备用。

[0025] (2)电池的组装:将制得的碳化钨/碳纳米管/石墨烯-S(WC/CNTs/Gra-S),切成直径为14mm的圆形片,在干燥的环境下称重,并扣除空白铝片质量,制成正极极片,待用。作为对照实验,不含还原性试剂的石墨烯也通过同样的方式涂刷在正极材料表面,并按同样方法制成对照正极极片待用。在充满氩气,水和氧气含量均小于1ppm的手套箱中进行电池的组装。以商业金属锂片为参比电极和对电极,采用LiTFSI/DOL.DMC(1:1)且溶有1%LiNO₃的液态电解液,隔膜采用Celgard2400,组装成CR2025纽扣电池以后,静置24h,然后进行充放电测试;

(3)新威电池测试系统在不同倍率下进行电池充放电测试,测试条件为室温环境,窗口起始电压为1.6V,终止电压为3.0V。

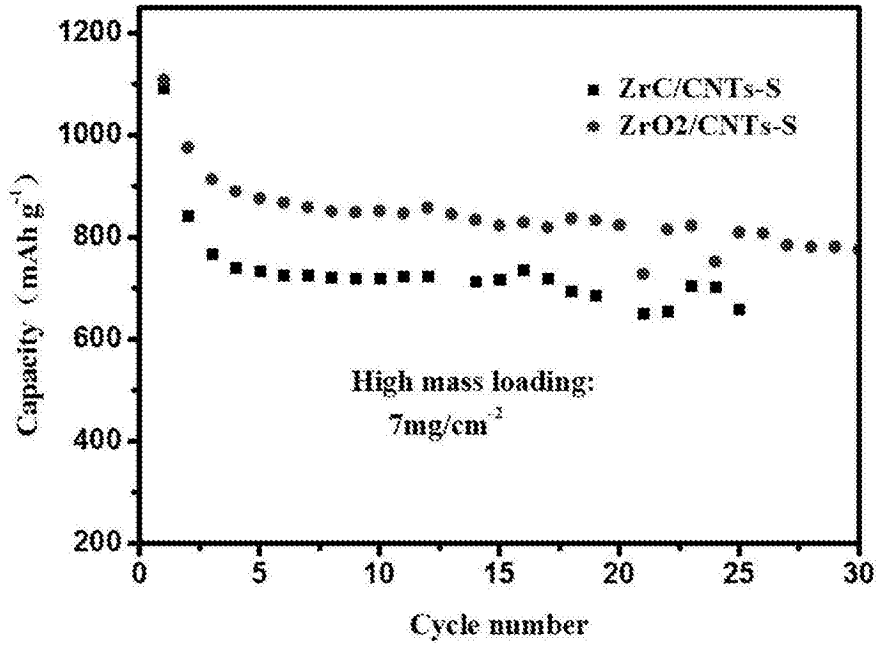


图1

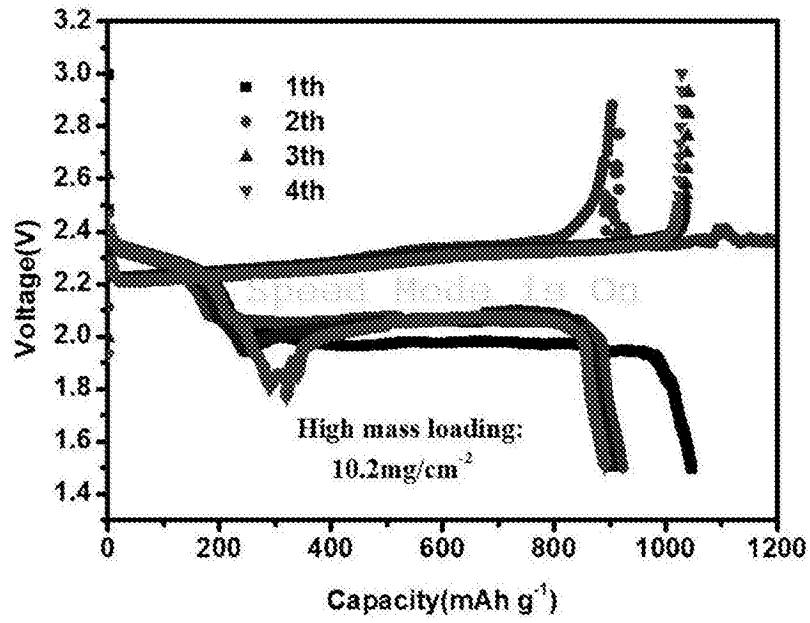


图2

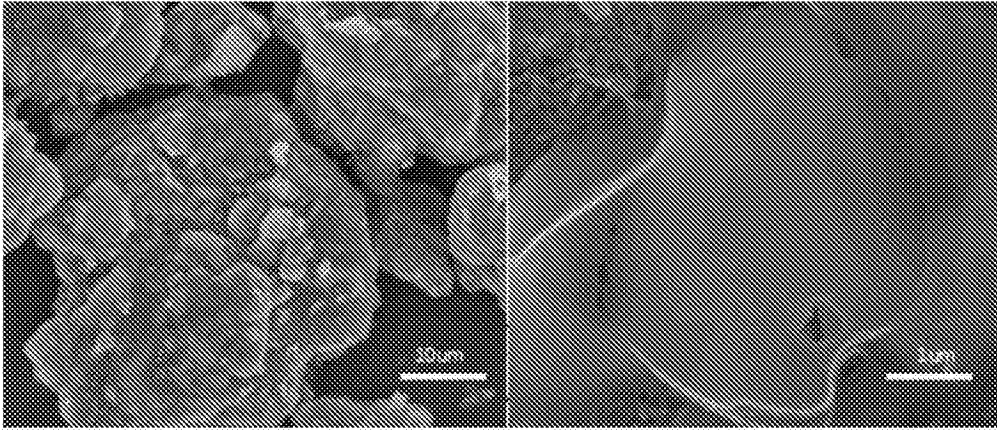


图3