



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102522530 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201110443766. 3

US 2011/0165466 A1, 2011. 07. 07, 全文 .

(22) 申请日 2011. 12. 27

CN 102208608 A, 2011. 10. 05, 全文 .

(73) 专利权人 雷天电池技术有限公司

审查员 赵慧

地址 中国香港中环皇后大道十五号置地广场告罗士打大厦 2108 室

(72) 发明人 钟馨稼

(74) 专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有限公司 44101

代理人 张皋翔

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1485941 A, 2004. 03. 31, 全文 .

CN 101562244 A, 2009. 10. 21, 全文 .

CN 101562261 A, 2009. 10. 21, 全文 .

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料及其制备方法

(57) 摘要

一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料及其制备方法,由碳纳米管、升华硫按重量比例进行配料,球磨混料,再分别在 200℃~300℃和 300℃~400℃,负压和流动氩气气体中两次煅烧、各保温 5 小时,即制得稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。利用本发明的配方和制备方法制备的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料,颗粒度 < 1 微米,容量高 > 1000mAh/g,循环寿命长 (> 1000 次)。本制备方法工艺简单、低成本,性能优良、适用于工业化生产。是一种比能量密度高、循环性能好、利于环保、价格便宜等一系列优点的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

1. 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料的制作方法,包括以下步骤:

(1) 按重量比称取碳纳米管为 1 ~ 2、升华硫为 5;

(2) 将步骤 (1) 的碳纳米管与升华硫的混合料按重量比 2 :1 加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精,进行至少 10 小时的球磨混料;

(3) 将步骤 (2) 经球磨混料的碳纳米管与升华硫混合料在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$, 流动 N_2 气体保护下烘干 $8 \sim 24$ 小时;

(4) 将步骤 (3) 烘干后的碳纳米管与升华硫混合料置于 $-0.1 \sim -0.5\text{atmos}$ 负压条件下,在 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 下进行第一次 ≥ 5 小时的煅烧处理,获得熔融硫包覆的碳纳米管复合材料;

(5) 将步骤 (4) 获得碳纳米管复合材料按重量比 2:1 加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精介质中,经过高速研磨机研磨,使碳纳米管复合材料的颗粒度 ≤ 1 微米;

(6) 将步骤 (5) 获得的碳纳米管复合材料在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$, 流动 N_2 气体保护下烘干 $8 \sim 24$ 小时;

(7) 将步骤 (6) 烘干后的碳纳米管复合材料置于流动氩气条件下,在 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 进行第二次 ≥ 5 小时的煅烧处理,获得碳纳米管-硫复合材料;

(8) 将步骤 (7) 的碳纳米管-硫复合材料按 9 :1 掺入氧化钪进行气流粉碎、分级,获得颗粒尺寸 ≤ 1 微米的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是锂离子电池用正极材料,尤其是一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料及其制备方法,属于稀土类锂离子电池材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池是性能卓越的新一代绿色高能电池,已成为高新技术发展的重点之一。锂离子电池具有高电压、高容量、低消耗、无记忆效应、无公害、体积小、内阻小、自放电少和循环次数多等特点。目前,锂离子电池的应用领域已从移动电话、笔记本电脑、摄像机、数码相机等民用产品扩展到电动汽车及军事领域。锂离子电池的主要构成材料包括电解液、隔离材料、正负极材料等。正极材料占有较大比例(正负极材料的质量比为3:1~4:1),因为正极材料的性能直接影响着锂离子电池的性能,其成本也直接决定电池成本高低。

[0003] 现有锂离子电池的正极材料通常由磷酸铁锂、锰酸锂或三元材料、镍锰酸锂构成。这几种材料都存在比能量的不足,不能满足日益发展的汽车等动力电池的要求。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是弥补上述现有技术的缺陷,提供一种比能量密度高、循环性能好、利于环保、价格便宜等一系列优点的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

[0005] 本发明所要解决的另一技术问题是提供一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料的制备方法。

[0006] 本发明的第一个技术问题通过以下技术方案予以解决。

[0007] 这种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料由以下重量组分材料配比组成:

[0008] 碳纳米管 1~2

[0009] 升华硫 5

[0010] 氧化钨 0.67~0.78

[0011] 本发明的第一个技术问题通过以下进一步的技术方案予以解决。

[0012] 所述碳纳米管是多壁碳纳米管。

[0013] 本发明的第二个技术问题通过以下技术方案予以解决。

[0014] 这种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料的制作方法包括以下步骤:(1)按重量比为称取碳纳米管=1~2、升华硫=5;

[0015] (2)将步骤(1)的碳纳米管与升华硫混合料按重量比2:1加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精,进行至少10小时的球磨混料;

[0016] (3)将步骤(2)经球磨混料的碳纳米管与升华硫混合料在90~100℃,流动 N_2 气体保护下烘干8~24小时;

[0017] (4)将步骤(3)烘干后的碳纳米管与升华硫混合料置于-0.1~-0.5atmos负压条件下,在200℃~300℃下进行第一次 ≥ 5 小时的煅烧处理,获得熔融硫包覆的碳纳米管复

合材料；

[0018] (5)将步骤(4)获得碳纳米管复合材料按重量比 2:1 加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精介质中,经过高速研磨机研磨,使碳纳米管复合材料的颗粒度 ≤ 1 微米。(6)将步骤(5)获得的碳纳米管复合材料在 90 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$,流动 N_2 气体保护下烘干 8 ~ 24 小时。

[0019] (7)将步骤(6)烘干后碳纳米管复合材料置于流动氩气条件下,在 300 $^{\circ}\text{C}$ ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 进行第二次 ≥ 5 小时的煅烧处理,获得碳纳米管—硫复合材料；

[0020] (8)将步骤(7)的碳纳米管—硫复合材料按 9 :1 掺入氧化钪进行气流粉碎、分级,获得颗粒尺寸 ≤ 1 微米的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

[0021] 本发明与现有技术对比的有益效果是：

[0022] 本发明的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料,通过碳纳米管与升华硫的高温煅烧,在高温、真空状态下,熔融硫在毛细管的作用下吸入到碳纳米管内,进一步的高温处理,使得多余硫升华排除,制备出了碳纳米管—纳米硫复合正极材料。制备的复合正极材料具有高的电子、离子导电性和高的比容量,改善了单质硫、硫化锂在液体电介质中的循环性能。该制备方法工艺简单,能够大规模生产,适用于锂硫电池用正极材料。由于单质硫具有导电性差,生成的硫化锂在电解液中不稳定的因素,使其在液体电解液电池中不能很好的发挥作用。利用本发明的配方和制备方法制备的锂硫电池用纳米硫复合正极材料,颗粒度 <1 微米,容量高 $>1000\text{mAh/g}$,循环寿命长(>1000 次)。本制备方法工艺简单、低成本,性能优良、适用于工业化生产。是一种比能量密度高、循环性能好、利于环保、价格便宜等一系列优点的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施方式对本发明进行说明。

[0024] 实施例 1

[0025] 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料由以下重量组分的材料配比组成：

[0026] 多壁碳纳米管 1

[0027] 升华硫 5

[0028] 氧化钪 0.67

[0029] 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料的制作方法,包括以下步骤:(1)按重量比称取碳纳米管 =1、升华硫 = 5；

[0030] (2)将步骤(1)的碳纳米管与升华硫混合料按重量比 2 :1 加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精,进行至少 10 小时的球磨混料；

[0031] (3)将步骤(2)经球磨混料的碳纳米管与升华硫混合料在 100 $^{\circ}\text{C}$,流动 N_2 气体保护下烘干 24 小时。

[0032] (4)将步骤(3)烘干后的碳纳米管与升华硫混合料置于 -0.1atmos 负压条件下,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 进行第一次煅烧处理 5 小时,获得熔融硫包覆的碳纳米管复合材料；

[0033] (5)将步骤(4)获得碳纳米管复合材料按重量比 2:1 加入浓度 65% 酒精介质中,经过高速研磨机研磨,使碳纳米管复合材料的颗粒度 ≤ 1 微米。

[0034] (6)将步骤(5)获得碳纳米管复合材料在 100 $^{\circ}\text{C}$,流动 N_2 气体保护下烘干 24 小时。

[0035] (7)将步骤(6)烘干后碳纳米管复合材料置于流动氩气条件下,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 进行第二

次煅烧处理 5 小时, 获得碳纳米管-硫复合材料;

[0036] (8) 将步骤(7)的碳纳米管-硫复合材料按 9:1 掺入氧化钇进行气流粉碎、分级, 获得颗粒尺寸 ≤ 1 微米的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

[0037] 实施例 2

[0038] 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料由以下重量组分的材料配比组成:

[0039] 多壁碳纳米管 1.5

[0040] 升华硫 5

[0041] 氧化钇 0.72

[0042] 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料的制作方法包括以下步骤:

[0043] (1) 按重量比称取碳纳米管 =1、升华硫 = 5;

[0044] (2) 将步骤(1)的碳纳米管与升华硫混合料按重量比 2 :1 加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精, 进行至少 10 小时的球磨混料;

[0045] (3) 将步骤(2)经球磨混料的碳纳米管与升华硫混合料在 95 $^{\circ}\text{C}$, 流动 N_2 气体保护下烘干 20 小时。

[0046] (4) 将步骤(3)烘干后的碳纳米管与升华硫混合料置于 -0.2atmos 负压条件下, 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 进行第一次煅烧处理 6 小时, 获得熔融硫包覆的碳纳米管复合材料;

[0047] (5) 将步骤(4)获得碳纳米管复合材料按重量比 2:1 加入浓度 65% 酒精介质中, 经过高速研磨机研磨, 使碳纳米管复合材料的颗粒度 ≤ 1 微米。

[0048] (6) 将步骤(5)获得碳纳米管复合材料在 95 $^{\circ}\text{C}$, 流动 N_2 气体保护下烘干 20 小时。

[0049] (7) 将步骤(6)烘干后碳纳米管复合材料置于流动氩气条件下, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 进行第二次煅烧处理 6 小时, 获得碳纳米管-硫复合材料;

[0050] (8) 将步骤(7)的碳纳米管-硫复合材料按 9 :1 掺入稀土氧化钇进行气流粉碎、分级, 获得颗粒尺寸 ≤ 1 微米的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

[0051] 实施例 3

[0052] 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料由以下重量组分的材料配比组成:

[0053] 多壁碳纳米管 2

[0054] 升华硫 5

[0055] 氧化钇 0.78

[0056] 一种稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料的制作方法包括以下步骤:

[0057] (1) 按重量比称取碳纳米管 =2、升华硫 = 5;

[0058] (2) 将步骤(1)的碳纳米管与升华硫混合料按重量比 2 :1 加入浓度 $\geq 65\%$ 酒精, 进行至少 10 小时的球磨混料;

[0059] (3) 将步骤(2)经球磨混料的碳纳米管与升华硫混合料在 90 $^{\circ}\text{C}$, 流动 N_2 气体保护下烘干 16 小时。

[0060] (4) 将步骤(3)烘干后的碳纳米管与升华硫混合料置于 -0.5atmos 负压条件下, 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 进行第一次煅烧处理 7 小时, 获得熔融硫包覆的碳纳米管复合材料;

[0061] (5) 将步骤(4)获得碳纳米管复合材料按重量比 2:1 加入浓度 65% 酒精介质中, 经过高速研磨机研磨, 使碳纳米管复合材料的颗粒度 ≤ 1 微米。

[0062] (6) 将步骤(5)获得碳纳米管复合材料在 90 $^{\circ}\text{C}$, 流动 N_2 气体保护下烘干 16 小时。

[0063] (7)将步骤(6)烘干后碳纳米管复合材料置于流动氩气条件下,在 400℃进行第二次煅烧处理 7 小时,获得碳纳米管-硫复合材料;

[0064] (8)将步骤(7)的碳纳米管-硫复合材料按 9 :1 掺入氧化钒进行气流粉碎、分级,获得颗粒尺寸 ≤ 1 微米的稀土锂硫电池用纳米硫复合正极材料。

[0065] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下做出若干等同替代或明显变型,而且性能或用途相同,都应当视为属于本发明由所提交的权利要求书确定的专利保护范围。