



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920945 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710230349.8

(22)申请日 2017.04.10

(71)申请人 深圳市佩成科技有限责任公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南头街
道南山大道3128号中山苑5-602

(72)发明人 钟玲珑

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

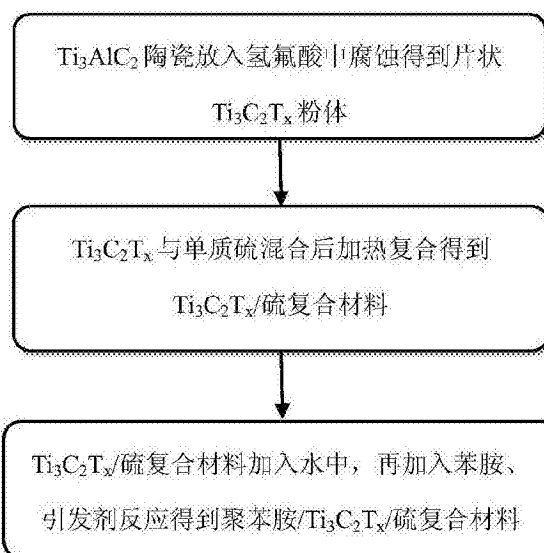
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料

(57)摘要

本发明提供一种聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料,该复合材料由硫、片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和聚苯胺组成,内层为硫和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料,外层为包覆硫和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的聚苯胺,其聚苯胺: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$:硫的质量比为0.05-0.2:0.05-0.2:1。复合材料中包覆层聚苯胺能对硫基材料进行物理保护,限制充放电过程产生的多硫化物在聚苯胺内部,从而降低穿梭效应;该复合材料从物理限域和化学吸附两个方面同时限制多硫化物的移动,有效的提高锂硫电池的寿命。



1. 一种聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料,该复合材料由硫、片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和聚苯胺组成,内层为硫和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料,外层为包覆硫和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的聚苯胺,其聚苯胺: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$:硫的质量比为0.05-0.2:0.05-0.2:1。

2. 一种制备如权利要求1所述的聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料的方法,其特征在于,包括以下几个步骤:

步骤(1)将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入氢氟酸中腐蚀,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体;

步骤(2)将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体与单质硫按比例均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应,恒温,反应完成后冷却至室温,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料;

步骤(3)将得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入苯胺搅拌,然后加入引发剂过硫酸铵,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中氢氟酸的浓度为20%-50%,腐蚀的时间为4-24小时。

4. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体与单质硫的质量比为0.05-0.2:1,加热反应温度为155-165℃,时间为5-12小时。

5. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中苯胺与单质硫的比例为0.05-0.2:1;引发剂与苯胺的比例为1:0.01-0.1,引发剂选用偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过硫酸铵中的一种。

一种聚苯胺/Ti₃C₂T_x/硫复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料合成,特别涉及一种锂硫电池正极材料的制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 锂硫电池是以金属锂为负极,单质硫为正极的电池体系。锂硫电池的具有两个放电平台(约为2.4 V 和2.1 V),但其电化学反应机理比较复杂。锂硫电池具有比能量高(2600 Wh/kg)、比容量高(1675 mAh/g)、成本低等优点,被认为是很有发展前景的新一代电池。但是目前其存在着活性物质利用率低、循环寿命低和安全性差等问题,这严重制约着锂硫电池的发展。造成上述问题的主要原因有以下几个方面:(1)单质硫是电子和离子绝缘体,室温电导率低($5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),由于没有离子态的硫存在,因而作为正极材料活化困难;(2)在电极反应过程中产生的高聚态多硫化锂 Li_2S_n ($8 > n \geq 4$) 易溶于电解液中,在正负极之间形成浓度差,在浓度梯度的作用下迁移到负极,高聚态多硫化锂被金属锂还原成低聚态多硫化锂。随着以上反应的进行,低聚态多硫化锂在负极聚集,最终在两电极之间形成浓度差,又迁移到正极被氧化成高聚态多硫化锂。这种现象被称为飞梭效应,降低了硫活性物质的利用率。同时不溶性的 Li_2S 和 Li_2S_2 沉积在锂负极表面,更进一步恶化了锂硫电池的性能;(3)反应最终产物 Li_2S 同样是电子绝缘体,会沉积在硫电极上,而锂离子在固态硫化锂中迁移速度慢,使电化学反应动力学速度变慢;(4)硫和最终产物 Li_2S 的密度不同,当硫被锂化后体积膨胀大约79%,易导致 Li_2S 的粉化,引起锂硫电池的安全问题。上述不足制约着锂硫电池的发展,这也是目前锂硫电池研究需要解决的重点问题。

[0004]

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种聚苯胺/Ti₃C₂T_x/硫复合材料,该复合材料材料由硫、片状Ti₃C₂T_x和外层包覆的聚苯胺组成,导电性良好的聚苯胺提供导电网络,同时聚苯胺的包覆限制硫基材料自由移动,片状Ti₃C₂T_x钛能够吸附放电产物多硫化物的溶解,提高材料的电化学性能。

[0006] 本发明提供一种聚苯胺/Ti₃C₂T_x/硫复合材料,该复合材料由硫、片状Ti₃C₂T_x和聚苯胺组成,内层为硫和Ti₃C₂T_x复合材料,外层为包覆硫和Ti₃C₂T_x复合材料的聚苯胺,其聚苯胺:Ti₃C₂T_x:硫的质量比为0.05-0.2:0.05-0.2:1。

[0007] 本发明提供一种聚苯胺/Ti₃C₂T_x/硫复合材料的制备方法如下:

(1)将 Ti₃AlC₂陶瓷粉末放入氢氟酸中腐蚀,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状Ti₃C₂T_x粉体;

(2)将Ti₃C₂T_x粉体与单质硫按比例 1:1 均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应至 155° C,恒温 5-12h,反应完成后冷却至室温,得到Ti₃C₂T_x/硫复合材料;

(3) 将得到的 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入苯胺搅拌,然后加入引发剂过硫酸铵,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料。

[0008] 步骤(1)中氢氟酸的浓度为20%–50%,腐蚀的时间为4–24小时;

步骤(2)中 $Ti_3C_2T_x$ 粉体与单质硫的质量比为0.05–0.2:1,加热反应温度为155–165℃,时间为5–12小时;

步骤(3)中苯胺与单质硫的比例为0.05–0.2:1;引发剂与苯胺的比例为1:0.01–0.1,引发剂选用偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过硫酸铵中的一种;

本发明具有如下有益效果:聚苯胺/ $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料中的 $Ti_3C_2T_x$ 上的T为–F基团或–OH基团,为强极性基团,能对充放电过程中形成的多硫化物形成强烈的化学吸附,能有效的阻止多硫化物穿过隔膜到达负极;同时复合材料中包覆层聚苯胺能对硫基材料进行物理保护,限制充放电过程产生的多硫化物在聚苯胺内部,从而降低穿梭效应;该复合材料从物理限域和化学吸附两个方面同时限制多硫化物的移动,有效的提高锂硫电池的寿命。

附图说明

[0009] 图1是本发明的工艺流程图。

[0010] 图2是本发明复合材料的充放电性能图。

具体实施方式

[0011] 下面结合附图,对本发明的较优的实施例作进一步的详细说明:

实施例1

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 20%的氢氟酸中腐蚀24h,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $Ti_3C_2T_x$ 粉体;

(2) 将0.5g $Ti_3C_2T_x$ 粉体与10g单质硫均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应至 155° C,恒温 12h,反应完成后冷却至室温,得到 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料;

(3) 将得到的 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入0.5g苯胺搅拌,然后加入0.05g引发剂偶氮二异丁腈,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料。

[0012] 实施例2

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 50%的氢氟酸中腐蚀4h,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $Ti_3C_2T_x$ 粉体;

(2) 将2g $Ti_3C_2T_x$ 粉体与10g单质硫均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应至 165° C,恒温 5h,反应完成后冷却至室温,得到 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料;

(3) 将得到的 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入2g苯胺搅拌,然后加入0.02g引发剂过氧化二苯甲酰,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料。

[0013] 实施例3

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 30%的氢氟酸中腐蚀20h,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $Ti_3C_2T_x$ 粉体;

(2) 将1g $Ti_3C_2T_x$ 粉体与10g单质硫均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应至 160° C,恒温 10h,反应完成后冷却至室温,得到 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料;

(3) 将得到的 $Ti_3C_2T_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入1g苯胺搅拌,然后加入0.05g引

发剂过硫酸铵,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料。

[0014] 实施例4

(1)将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 40%的氢氟酸中腐蚀15h,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体;

(2)将1.5g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体与10g单质硫均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应至 162°C ,恒温8h,反应完成后冷却至室温,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料;

(3)将得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入1.5g苯胺搅拌,然后加入0.08g引发剂偶氮二异丁腈,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料。

[0015] 实施例5

(1)将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 35%的氢氟酸中腐蚀13h,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体;

(2)将0.8g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体与10g单质硫均匀混合,放置于密封的反应釜中,在氮气的气氛中加热反应至 157°C ,恒温 9h,反应完成后冷却至室温,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料;

(3)将得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料加入水中搅拌,再加入0.8g苯胺搅拌,然后加入0.03g引发剂过氧化二苯甲酰,搅拌、静置、过滤、真空烘干,获得聚苯胺/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /硫复合材料。

[0016] 电极的制备及性能测试:将复合材料、乙炔黑和PVDF 按质量比80:10:10在NMP中混合,涂覆在铝箔上为电极膜,金属锂片为对电极,CELGARD 2400为隔膜,1mol/L的LiTFSI/DOL-DME (体积比1:1)为电解液,1mol/L的 LiNO_3 为添加剂,在充满Ar手套箱内组装成扣式电池,采用Land电池测试系统进行恒流充放电测试。充放电电压范围为1-3V,电流密度为0.2C,性能如表1所示。

[0017] 表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
首次放电比容量 (mAh/g)	1034	1030	1037	1035	1028

图2是本发明实施例1复合材料制备成锂硫电池的充放电性能图。从图中可以看出充放电效率可以达到98%以上,首次充放电容量为1034 mAh/g,充放电效率为98.4%,500次充放电循环后,容量仍然保有70%,说明该复合材料的结构能有效抑制飞梭效应,提高硫电池的寿命。

[0018] 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,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

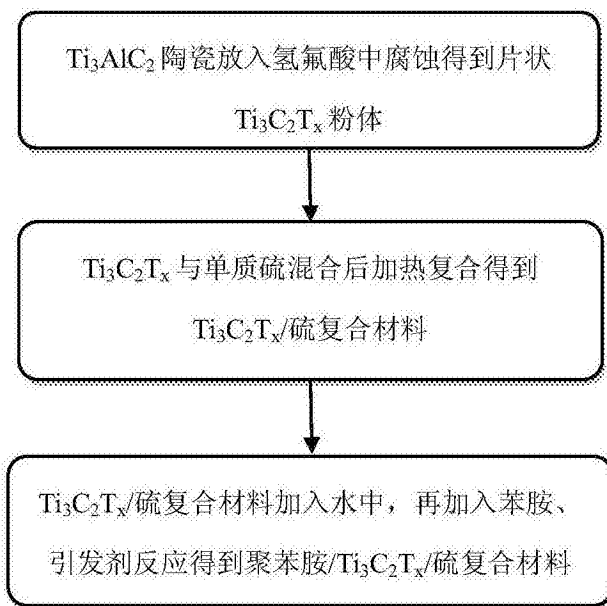


图1

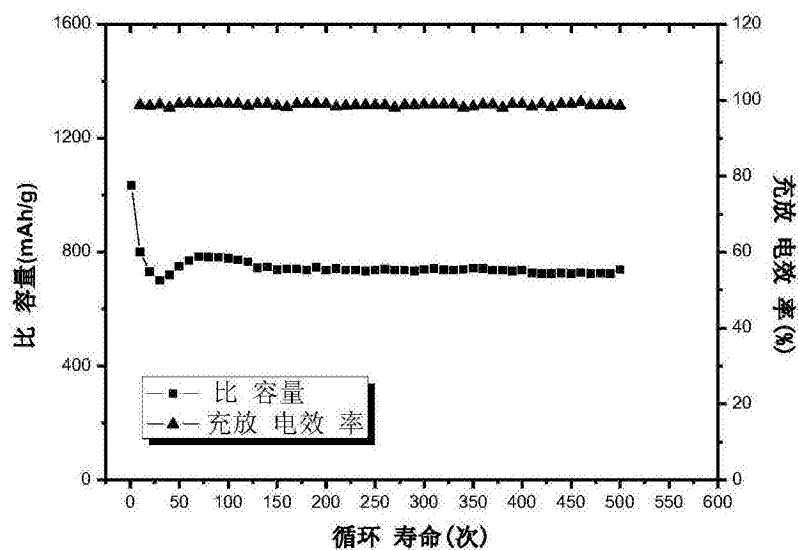


图2