



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920937 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710200467.4

(22)申请日 2017.03.30

(71)申请人 青岛亨迈新能源有限公司

地址 266706 山东省青岛市平度市三城路
与梧州路交叉口东南

(72)发明人 张永光 王新

(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

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

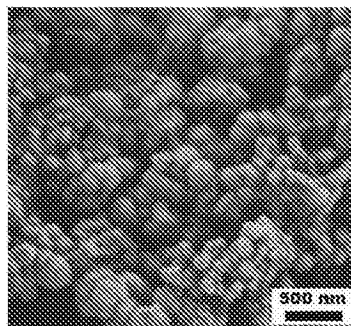
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种电极复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明为一种电极复合材料的制备方法。该方法包括以下步骤:(1)将聚丙烯腈纤维溶于二甲基甲酰胺中,得到混合溶液;(2)再向溶液中加入蔗糖;(3)将硫粉加入上述混合液体中;(4)将上述混合物放入到干燥箱中于烘干12~24 h,得到碳包覆的硫化聚丙烯腈材料前驱体;(5)将得到的碳包覆硫化聚丙烯腈球磨,得到碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末;(6)放入管式加热炉中加热,最终制得碳包覆硫化聚丙烯腈黑色粉末。本发明获得的碳包覆硫化聚丙烯腈材料造价低廉、对单质硫的利用率高、初始比容量也较高,并且由于表面碳层的存在,提高了材料的导电性能和循环性能。



1. 一种电极复合材料的制备方法,其特征为该方法包括以下步骤:

(1) 将聚丙烯腈纤维溶于二甲基甲酰胺中,60~100 °C 加热搅拌1~6 h,形成溶液,搅拌结束后停止加热,得到混合溶液;其中,每mL二甲基甲酰胺加入0.05~0.15 g聚丙烯腈纤维;

(2) 再向溶液中加入蔗糖,搅拌20~60 min;每100 mL溶液加入1~3 g蔗糖;

(3) 将硫粉分6~10批次加入上述混合液体中,每批次加入的硫粉质量相等,进行搅拌,待硫粉全部放入后再搅拌1~3 h;

其中,每100 mL溶液加入硫粉总量为20~60 g;

(4) 将上述混合物放入到干燥箱中于60~120 °C下烘干12~24 h,得到碳包覆的硫化聚丙烯腈材料的前驱体;

(5) 将得到的碳包覆硫化聚丙烯腈以300~600 r/min的速率球磨1~6 h,得到碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末;

(6) 将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式加热炉中,在氩气保护下以2~5 °C/min的升温速率加热至300~500 °C并保温3~8 h,最终制得电极复合材料。

一种电极复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料制备领域,尤其涉及一种碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂硫电池的理论容量为1675mAh/g,质量比能量为2600Wh/kg,实际比能量在室温下为730Wh/kg或900Wh/L,60℃为950Wh/kg或1200Wh/L,并且单质硫在自然界储量丰富、价格低廉,环境友好。但是室温下单质硫是电子的绝缘体,单质硫正极组成的锂硫电池在室温下不能进行充放电。通过研究发现S/PAN为正极材料的锂硫电池,凭借其高的S元素利用率、低廉的造价、轻微的自放电现象、较低的加工温度等特点成为目前高能动力电池的研究热点,极具商业应用潜力,是一种非常有前途的锂离子电池正极材料。

[0003] 但这类材料也存在自身的一些缺点,比如:该材料中硫的含量不够高,影响硫基正极材料的容量密度,同时,正极材料的堆积密度也较低,电子导电性差,低温性能和动力特性不够理想,这势必影响锂硫电池的体积能量密度和功率能量密度。因此,如何改善以硫化聚丙烯腈材料为正极的锂硫电池的循环性能和导电性是我们应该努力的方向。

[0004] 目前,碳包覆技术是改善硫正极材料电化学特性最实用和最有效的手段,此技术对提高硫正极材料的电化学特性有着巨大的作用。在锂离子电池正极材料的表面包覆碳层:一方面,可有效地防止反应中活性材料颗粒的脱落和生成的多硫化物的溶解,改善循环性能;另一方面,碳材料的导电性能好,碳包覆后可以改善活性材料的导电性。所以,碳包覆技术是一种能有效改善硫正极材料电化学性能的方法。例如:CN102097618A将铁源、磷源和pH剂按照摩尔比1:1:0.02-0.1的比例放入高温反应釜中,并且按照铁源重量的15%-25%加入碳源,经过反应得到碳包覆的磷酸铁纳米颗粒,之后再将锂源、碳包覆磷酸铁纳米颗粒、含M1和M2的金属盐按摩尔比1:0.94-0.98:0.01-0.03:0.01-0.03以及按铁源重量的15%-25%的碳源湿法混合并干燥,在惰性气体保护下经高温烧结得到碳包覆的正极材料 $\text{LiFe}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{PO}_4$ 。CN105576220A将磷酸铁锂材料与碳源混合制得混合物A,之后再与挥发性的铵盐混合得混合物B,另将去离子水与乙醇混合制得溶液C,最后将混合物B与溶液C混合配置成浆料,将浆料进行搅拌、冷冻、干燥、粉碎,加热,最后在氮气气氛中高温烧结制得样品。但不容回避的是上述碳包覆正极材料的合成工艺比较复杂,制备成本较高,电池性能虽得到提升却牺牲了锂硫电池体系成本低廉的优点,因此,如何既保持正极材料良好的性能又能够维持一个较低成本的制备技术,是研究人员亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对已有的硫化聚丙烯腈的缺陷,设计和提供一种简便易行的一次合成碳包覆硫化聚丙烯腈作为正极材料的制备方法。该方法是用二甲基甲酰胺将聚丙烯腈纤维进行溶解,之后加入蔗糖和硫粉加热搅拌进行混合,使碳均匀包覆在硫化聚丙烯腈材料的表面,将混合后的材料进行干燥,烧结,形成碳包覆的硫复合正极材料,从而提高了

正极材料的循环性能和导电性能。

[0006] 本发明的技术方案为：

[0007] 一种电极复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0008] (1) 将聚丙烯腈纤维溶于二甲基甲酰胺中，60~100℃加热搅拌1~6h，形成溶液，搅拌结束后停止加热，得到混合溶液；其中，每mL二甲基甲酰胺加入0.05~0.15g聚丙烯腈纤维；

[0009] (2) 再向溶液中加入蔗糖，搅拌20~60min；每100mL溶液加入1~3g蔗糖；

[0010] (3) 将硫粉分6~10批次加入上述混合液体中，每批次加入的硫粉质量相等，进行搅拌，待硫粉全部放入后再搅拌1~3h；

[0011] 其中，每100mL溶液加入硫粉总量为20~60g；

[0012] (4) 将上述混合物放入到干燥箱中于60~120℃下烘干12~24h，得到碳包覆的硫化聚丙烯腈材料的前驱体；

[0013] (5) 将得到的碳包覆硫化聚丙烯腈以300~600r/min的速率球磨1~6h，得到碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末；

[0014] (6) 将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式加热炉中，在氩气保护下以2~5℃/min的升温速率加热至300~500℃并保温3~8h，最终制得电极复合材料。

[0015] 本发明的有益效果为：

[0016] 本发明获得的碳包覆硫化聚丙烯腈材料造价低廉、对单质硫的利用率高、初始比容量也较高，并且由于表面碳层的存在，提高了材料的导电性能和循环性能。硫化聚丙烯腈材料在碳包覆前虽然初始能量很高，但是经过几十次循环后甚至可以衰减至初始能量的一半以下，并且衰减速率大。碳包覆后的硫化聚丙烯腈材料的初始能量虽然有所下降但是在同样的循环次数之后，能量要比没有碳包覆的高，衰减速率也大大降低。所以经过碳包覆后，材料的循环性能和导电性得到有效地改善。

[0017] 实施例1中，如附图5所示，在0.1C的倍率下，碳包覆硫化聚丙烯腈材料首次放电比容量达1380mAh/g，在100个循环后仍能保持950mAh/g以上，高于用其他普通硫材料组装电池测得的结果（一般硫材料为800mAh/g），说明所制备的碳包覆的硫化聚丙烯腈材料更能促进硫发挥其作用，这是由于硫化聚丙烯腈材料表面包覆碳层后，在保证较高容量的前提下，既防止了活性材料的脱落和多硫化物的溶解并且改善了硫化聚丙烯腈材料的导电性。因此，碳包覆硫化聚丙烯腈复合正极材料与普通正极材料所制作的电池相比拥有更高的容量和稳定性。

附图说明

[0018] 图1为实施例1中400℃硫化聚丙烯腈材料的扫描电镜 (SEM) 图；

[0019] 图2为实施例1中400℃碳包覆硫化聚丙烯腈材料的扫描电镜 (SEM) 图；

[0020] 图3为实施例1中400℃碳包覆硫化聚丙烯腈材料透射电镜 (TEM) 图；

[0021] 图4为实施例1中400℃硫化聚丙烯腈材料与碳包覆硫化聚丙烯腈材料X射线衍射 (XRD) 图；

[0022] 图5为实施例1中400℃碳包覆硫化聚丙烯腈材料作为锂硫电池正极在0.1C下测得的循环容量曲线；

具体实施方式

[0023] 为了更好地解释本发明,下面将结合实施实例和附图对本发明作进一步的解释。但仅是对发明进行进一步解释,本发明需要保护的范围并不局限于实施实例表示的范围。

[0024] 实施例1

[0025] (1) 取10g聚丙烯腈纤维溶于100mL二甲基甲酰胺溶液中,80℃加热搅拌2h,搅拌结束后停止加热;

[0026] (2) 将2g蔗糖加入到上述溶液中,搅拌30min,使其充分混合;

[0027] (3) 在溶液中加入40g硫粉(为使硫粉在溶液中混合均匀,将40g硫粉分8次加入溶液中每次搅拌10min)当硫粉完全放进去后再搅拌1.5h,使硫粉与溶液充分混合;

[0028] (4) 将混合物放入干燥箱中80℃进行干燥,干燥15h,得到碳包覆的硫化聚丙烯腈前驱体;

[0029] (5) 将碳包覆的硫化聚丙烯腈前驱体以350r/min的速率球磨3h制得其粉末;

[0030] (6) 将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式炉中在氩气的保护下,按2.5℃/min的升温速率升温到400℃,保温6h,制得碳包覆硫化聚丙烯腈黑色粉末。

[0031] (7) 将实施例1得到的碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料与导电剂Super P和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1充分研磨混合配成浆料,并均匀涂覆于集流体上进行干燥,将干燥的正极片剪裁成圆片,将正极片与锂负极片装配得到扣式锂离子电池。

[0032] 对所制备的样品进行SEM(SEM,S-4800,日本日立公司产)与TEM(TEM,JEM-2100F,日本电子光学公司产)分析。如附图所示,图1为硫化聚丙烯腈的SEM图,如图所示,硫化聚丙烯腈为不规则的块状结构,其尺寸大约为300nm左右。图2为碳包覆硫化聚丙烯腈复合材料的SEM图,可以明显看出其颗粒形状为球形,并且体积明显减小,大概100nm左右。图3为碳包覆硫化聚丙烯腈复合材料的TEM图,如图所示,中心黑色为硫化聚丙烯腈,在黑色周围的灰色物质为碳包覆层。对所制备的产品进行XRD(XRD,smart Lab,日本理学公司产)分析,如附图4所示。

[0033] 对所制备的样品进行电化学性能分析(BTS-5V5mA,新威),如附图5所示。从图5中我们可以看出,碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料制备成电池后,所测得的初始放电容量在1380mAh/g,经过100次循环后,容量仍能保持在950mAh/g以上,容量的保持率能达到69%。而硫化聚丙烯腈正极材料制备成的电池,经过100次循环后,容量保持在820mAh/g左右。由此可见,硫化聚丙烯腈经过碳包覆后,容量提高了近16%(循环100次后),表现出更好的循环性能。

[0034] 实施例2

[0035] 步骤同实施例1,不同之处是,步骤(6)中的管式炉加热至450℃。

[0036] (1) 取10g聚丙烯腈溶于100mL二甲基甲酰胺溶液中,80℃加热搅拌2h,搅拌结束后停止加热;

[0037] (2) 将2g蔗糖加入到上述溶液中,搅拌30min,使其充分混合;

[0038] (3) 在溶液中加入40g硫粉(为使硫粉在溶液中混合均匀,将40g硫粉分8次加入溶液中每次搅拌10min)当硫粉完全放进去后再搅拌1.5h,使硫粉与溶液充分混合;

[0039] (4) 将混合物放入干燥箱中80℃进行干燥,干燥15h,得到碳包覆的硫化聚丙烯腈

前驱体；

[0040] (5) 将碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体材料以350r/min的速率球磨3h制得其粉末；

[0041] (6) 将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式炉中在氩气的保护下，按2.5℃/min的升温速率升温到450℃，保温6h，制得碳包覆硫化聚丙烯腈黑色粉末。

[0042] (7) 将实施例2得到的碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料与导电剂Super P和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1充分研磨混合配成浆料，并均匀涂覆于集流体上进行干燥，将干燥的正极片剪裁成圆片，将正极片与锂负极片装配得到扣式锂离子电池。

[0043] 所得材料的表征结果和电化学性能数据同实施例1近似。

[0044] 实施例3

[0045] 步骤同实施案例1，不同之处是，步骤(6)中的管式炉加热至350℃。

[0046] (1) 取10g聚丙烯腈溶于100mL二甲基甲酰胺溶液中，80℃加热搅拌2h，搅拌结束后停止加热；

[0047] (2) 将2g蔗糖加入到上述溶液中，搅拌30min，使其充分混合；

[0048] (3) 在溶液中加入40g硫粉(为使硫粉在溶液中混合均匀，将40g硫粉分8次加入溶液中每次搅拌10min)当硫粉完全放进去后再搅拌1.5h，形成均相溶液；

[0049] (4) 将混合物放入干燥箱中80℃进行干燥，干燥15h，得到碳包覆的硫化聚丙烯腈前驱体；

[0050] (5) 将碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体材料以350r/min的速率球磨3h制得其粉末；

[0051] (6) 将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式炉中在氩气的保护下，按2.5℃/min的升温速率升温到350℃，保温6h，制得碳包覆的硫化聚丙烯腈黑色粉末。

[0052] (7) 将实施例3得到的碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料与导电剂Super P和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1充分研磨混合配成浆料，并均匀涂覆于集流体上进行干燥，将干燥的正极片剪裁成圆片，将正极片与锂负极片装配得到扣式锂离子电池。

[0053] 所得材料的表征结果和电化学性能数据同实施例1近似。

[0054] 实施例4

[0055] 步骤同实施案例1，不同之处是，步骤(2)中蔗糖的加入量变为1g。

[0056] (1) 取10g聚丙烯腈溶于100mL二甲基甲酰胺溶液中，80℃加热搅拌2h，搅拌结束后停止加热；

[0057] (2) 将1g蔗糖加入到上述溶液中，搅拌30min，使其充分混合；

[0058] (3) 在溶液中加入40g硫粉(为使硫粉在溶液中混合均匀，将40g硫粉分8次加入溶液中每次搅拌10min)40g硫粉完全放进去后再搅拌1.5h，使其充分混合；

[0059] (4) 将混合物放入干燥箱中80℃进行干燥，干燥15h，得到碳包覆的硫化聚丙烯腈前驱体；

[0060] (5) 将碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体材料以350r/min的速率球磨3h制得其粉末；

[0061] (6) 将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式炉中在氩气的保护下，按2.5℃/min的升温速率升温到400℃，保温6h，制得碳包覆的硫化聚丙烯腈黑色粉末。

[0062] (7) 将实施例4得到的碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料与导电剂Super P和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1充分研磨混合配成浆料，并均匀涂覆于集流体上进行干燥，将干燥的正极片剪裁成圆片，将正极片与锂负极片装配得到扣式锂离子电池。

[0063] 所得材料的表征结果和电化学性能数据同实施例1近似。

[0064] 实施例5

[0065] 步骤同实施案例1,不同之处是,步骤(2)中蔗糖的加入量变为1.5g。

[0066] (1)取10g聚丙烯腈溶于100mL二甲基甲酰胺溶液中,80℃加热搅拌2h,搅拌结束后停止加热;

[0067] (2)将1.5g蔗糖加入到上述溶液中,搅拌30min,使其充分混合;

[0068] (3)在溶液中加入40g硫粉(为使硫粉在溶液中混合均匀,将40g硫粉分8次加入溶液中每次搅拌10min)当硫粉完全放进去后再搅拌1.5h,使其充分混合;

[0069] (4)将混合物放入干燥箱中80℃进行干燥,干燥15h,得到碳包覆的硫化聚丙烯腈前驱体;

[0070] (5)将碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体材料以350r/min的速率球磨3h制得其粉末;

[0071] (6)将上述碳包覆硫化聚丙烯腈前驱体粉末放入管式炉中在氩气的保护下,按2.5℃/min的升温速率升温到400℃,保温6h,制得碳包覆的硫化聚丙烯腈黑色粉末。

[0072] (7)将实施例5得到的碳包覆硫化聚丙烯腈正极材料与导电剂Super P和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比8:1:1充分研磨混合配成浆料,并均匀涂覆于集流体上进行干燥,将干燥的正极片剪裁成圆片,将正极片与锂负极片装配得到扣式锂离子电池。

[0073] 所得材料的表征结果和电化学性能数据同实施例1近似。

[0074] 综上所述,本发明的实质特点是提供了一种用碳包覆硫化聚丙烯腈作为锂硫电池正极的制备方法,是一种制备工艺简单、价格低廉的合成高性能锂二次电池正极材料的制备方法。以碳包覆硫化聚丙烯腈作为正极材料,有效地防止反应中活性材料颗粒的脱落和生成的多硫化物的溶解,改善循环性能;并且由于碳层的存在改善了导电性。该方法不仅工艺简单、成本低,并且由该方法制得的碳包覆硫化聚丙烯腈材料具有良好的电化学特性。

[0075] 本发明未尽事宜为公知技术。

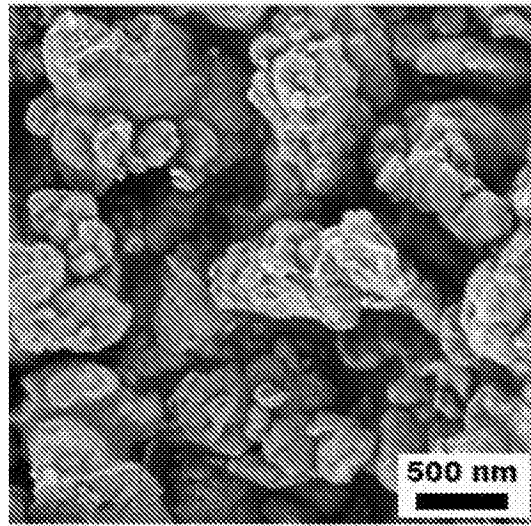


图1

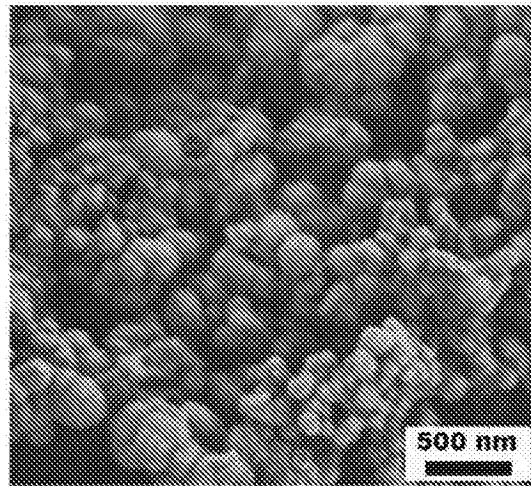


图2

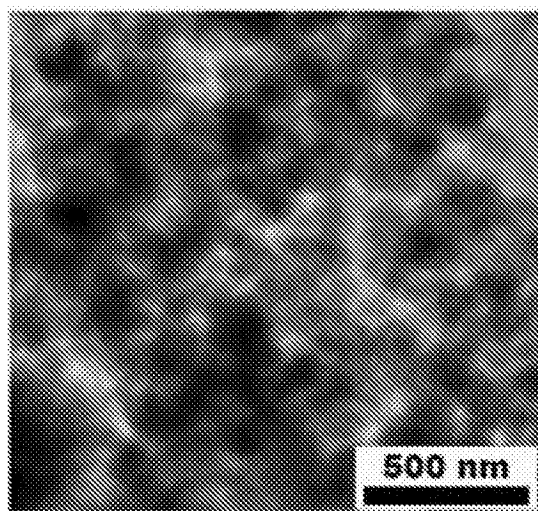


图3

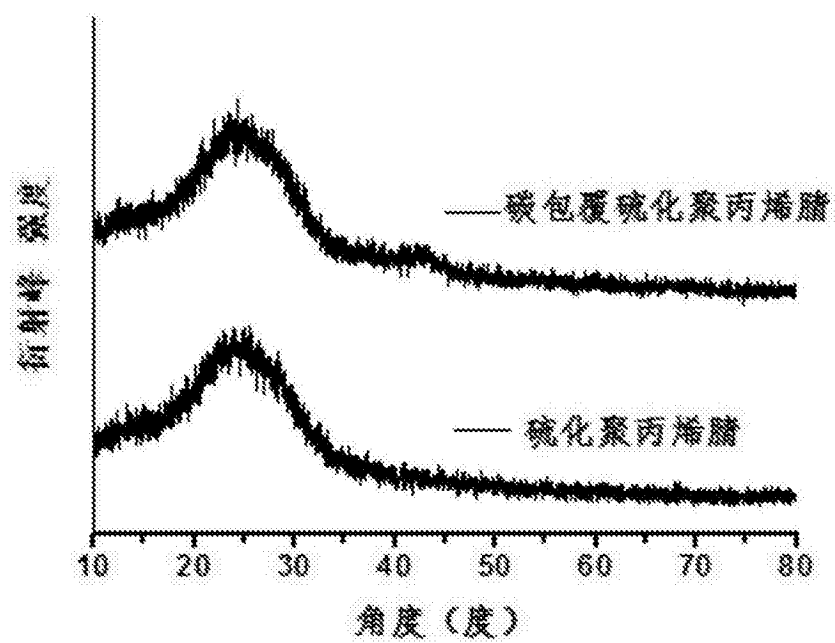


图4

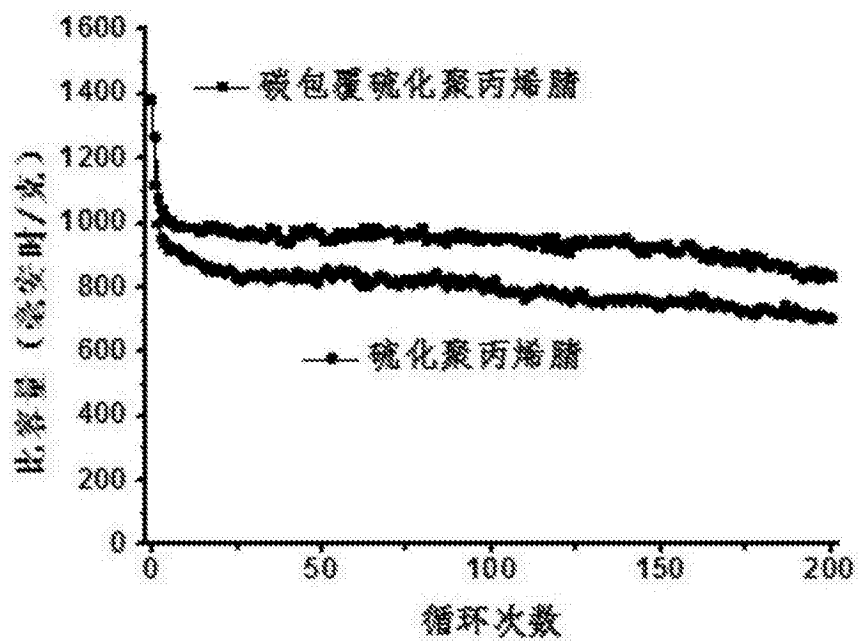


图5