



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972161 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710218777.9

(22)申请日 2017.04.05

(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 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

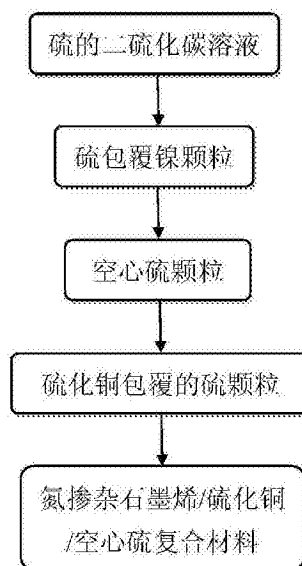
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料的制备方法

(57)摘要

一种氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料的制备方法,包括如下几个步骤:步骤(1)将硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成均一的溶液;步骤(2)将高纯度镍粉经过高能球磨机球磨,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;步骤(3)将球形颗粒加入到加入氯化铁溶液中,搅拌反应,水洗、过滤;步骤(4)将过滤后的沉淀物加入到含氯化铜、硫代乙酰胺和表面活性剂的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热搅拌反应,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒。该复合材料中空心结构的设计为硫材料在充放电过程中的体积膨胀预留空间,能有效提高起电化学性能。



1. 一种氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下几个步骤:

步骤(1)将硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成均一的溶液;

步骤(2)将高纯度镍粉经过高能球磨机球磨,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;

步骤(3)将球形颗粒加入到加入氯化铁溶液中,搅拌反应,水洗、过滤;

步骤(4)将过滤后的沉淀物加入到含氯化铜、硫代乙酰胺和表面活性剂的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热搅拌反应,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

步骤(5)将氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中硫的二硫化碳溶液浓度为1-5g/mL。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中镍粉:硫粉的质量比为0.05-0.2:1,球磨时间为0.5-2小时,机械搅拌时间为0.5-1小时。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中氯化铁溶液的浓度为1-2mol/L,搅拌反应时间为1-5小时。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中氯化铜:硫代乙酰胺:表面活性剂:硫的质量比为1-2:1-1.5:0.1-0.2:10,加热反应的温度为:60-90℃,反应时间为5-30分钟,表面活性剂可以为十二烷基苯磺酸钠、二辛基琥珀酸磺酸钠、十八烷基硫酸钠中的一种或者多种。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(5)中氮掺杂石墨烯悬浮液的浓度为0.5-2g/L,氮掺杂石墨烯氮掺杂石墨烯:硫的质量比为1-2:10,搅拌反应的反应时间为5-30分钟。

一种氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料的制备方法

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。

背景技术

[0002] 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。

[0003]

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料,该复合材料由空心结构的硫、硫外层包覆的硫化铜材料和氮掺杂的石墨烯网络组成,导电性良好的在外层石墨烯提供导电网络,空心结构的硫基材料提供膨胀的空间,硫外层包覆的硫化铜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。

[0005] 本发明提供一种氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料的制备方法流程如下:

- (1)将硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成均一的溶液;
- (2)将高纯度镍粉经过高能球磨机球磨,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;
- (3)将球形颗粒加入到加入氯化铁溶液中,搅拌反应,水洗、过滤。

[0006] (4)将过滤后的沉淀物加入到含氯化铜、硫代乙酰胺和表面活性剂的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热搅拌反应,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

(5)将氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

[0007] 步骤(1)中硫的二硫化碳溶液浓度为1-5g/mL;

步骤(2)中镍粉:硫粉的质量比为0.05-0.2:1,球磨时间为0.5-2小时,机械搅拌时间为0.5-1小时;

步骤(3)中氯化铁溶液的浓度为1-2mol/L,搅拌反应时间为1-5小时;

步骤(4)中氯化铜:硫代乙酰胺:表面活性剂:硫的质量比为1-2:1-1.5:0.1-0.2:10,加热反应的温度为:60-90℃,反应时间为5-30分钟,表面活性剂可以为十二烷基苯磺酸钠、二辛基琥珀酸磺酸钠、十八烷基硫酸钠中的一种或者多种;

步骤(5)中氮掺杂石墨烯悬浮液的浓度为0.5-2g/L,氮掺杂石墨烯氮掺杂石墨烯:硫的质量比为1-2:10,搅拌反应的反应时间为5-30分钟。

[0008] 本发明具有如下有益效果:(1)氮掺杂石墨烯具有超高的电导率,通过该方法制备出的氮掺杂石墨烯/硫化铜/空心硫复合材料能够有效的提高锂硫电池正极材料的电子导电率和离子导电率,同时石墨烯上的氮能对多硫化物进行化学吸附,减少充放电时的硫损失;(2)该复合材料中硫化铜的包覆能对硫基材料进行物理保护,同时硫化铜也能对多硫化物进行化学吸附,降低穿梭效应;(3)该复合材料中空心结构的设计为硫材料在充放电过程中的体积膨胀预留空间,能有效提高起电化学性能。

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100g硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成1g/mL的溶液;

(2)将5g高纯度镍粉经过高能球磨机,球磨0.5小时,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌0.5小时,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;

(3)将球形颗粒加入到加入1mol/L氯化铁溶液中,搅拌反应5小时,水洗、过滤。

[0012] (4)将过滤后的沉淀物加入到含10g氯化铜、10g硫代乙酰胺和1g十二烷基苯磺酸钠的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热到60℃搅拌反应30分钟,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

(5)将10g氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀浓度为0.5g/L悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

[0013] 实施例2

(1)将100g硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成5g/mL的溶液;

(2)将20g高纯度镍粉经过高能球磨机,球磨2小时,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌1小时,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;

(3)将球形颗粒加入到加入2mol/L氯化铁溶液中,搅拌反应1小时,水洗、过滤。

[0014] (4)将过滤后的沉淀物加入到含20g氯化铜、15g硫代乙酰胺和2g二辛基琥珀酸磺酸钠的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热到90℃搅拌反应5分钟,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

(5)将20g氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀浓度为2g/L悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

[0015] 实施例3

(1)将100g硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成2g/mL的溶液;

(2)将10g高纯度镍粉经过高能球磨机,球磨1小时,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌0.6小时,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;

(3)将球形颗粒加入到加入1.5mol/L氯化铁溶液中,搅拌反应3小时,水洗、过滤。

[0016] (4)将过滤后的沉淀物加入到含15g氯化铜、12g硫代乙酰胺和1.5g十八烷基硫酸钠的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热到70℃搅拌反应15分钟,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

(5)将15g氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀浓度为1g/L悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

[0017] 实施例4

(1)将100g硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成3g/mL的溶液;

(2)将15g高纯度镍粉经过高能球磨机,球磨1.5小时,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌0.7小时,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;

(3)将球形颗粒加入到加入1.2mol/L氯化铁溶液中,搅拌反应4小时,水洗、过滤。

[0018] (4)将过滤后的沉淀物加入到含12g氯化铜、11g硫代乙酰胺和1.2g十二烷基苯磺酸钠溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热到80℃搅拌反应10分钟,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

(5)将12g氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀浓度为1.5g/L悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

[0019] 实施例5

(1)将100g硫粉加入到二硫化碳中搅拌溶解形成4g/mL的溶液;

(2)将18g高纯度镍粉经过高能球磨机,球磨1.6小时,球磨后加入到上述溶液中,搅拌形成均一的悬浮液,机械搅拌0.8小时,喷雾干燥后形成硫包覆的球形颗粒;

(3)将球形颗粒加入到加入1.8mol/L氯化铁溶液中,搅拌反应2小时,水洗、过滤。

[0020] (4)将过滤后的沉淀物加入到含18g氯化铜、14g硫代乙酰胺和1.8g二辛基琥珀酸磺酸钠的溶液中,搅拌成均一悬浮液,加热到75℃搅拌反应25分钟,离心、水洗得到硫化铜包覆的硫颗粒;

(5)将18g氮掺杂石墨烯加入到水中超声分散形成均匀浓度为1.8g/L悬浮液,再将硫化铜包覆的硫颗粒加入,搅拌,抽滤,水洗后得到复合材料。

[0021] 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LiNO₃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0.5C,性能如表1所示。

[0022] 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)	1020	1010	970	980	1010
-----------------	------	------	-----	-----	------

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99%以上,首次充放电容量为1020 mAh/g,充放电效率为84.3%,第二次充放电容量为1150 mAh/g,200次充放电循环后,容量相对于第二次放电容量仍然保有85%以上,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。

[0023] 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。

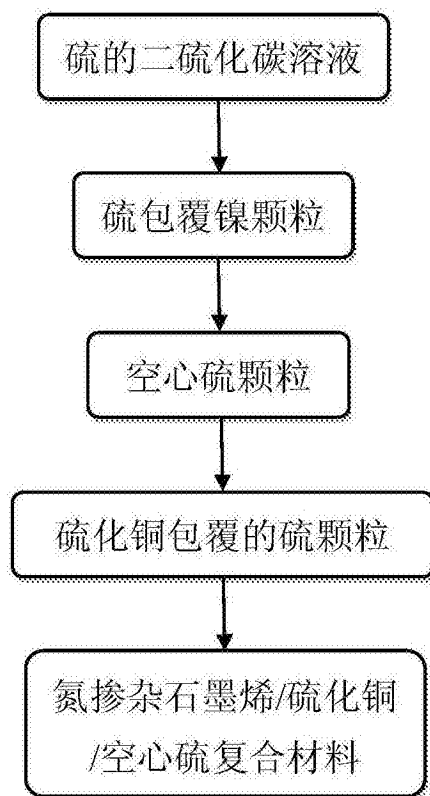


图1

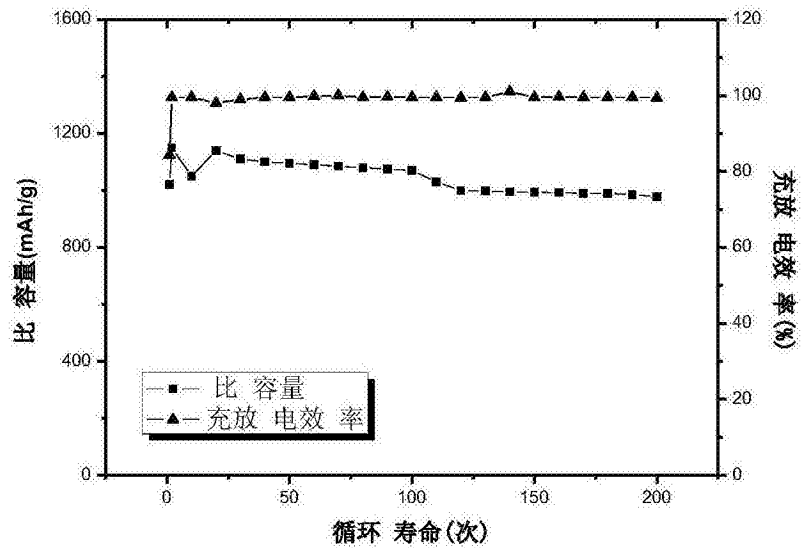


图2