



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935841 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201511031834.X

H01M 10/052(2010.01)

(22)申请日 2015.12.31

C01B 32/05(2017.01)

(71)申请人 深圳市比克动力电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街
道比克工业园6号厂房

申请人 深圳市比克电池有限公司

(72)发明人 郑芑

(74)专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有
限公司 44281

代理人 彭家恩

(51)Int.Cl.

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

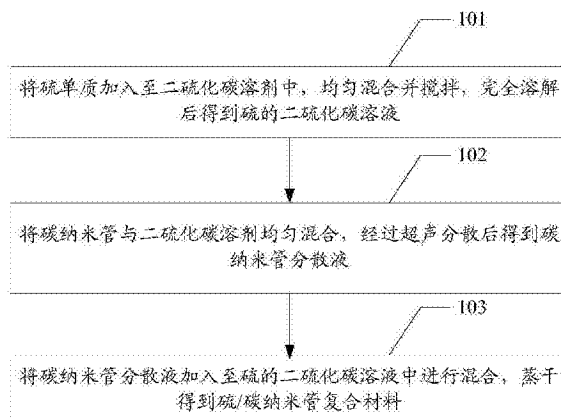
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的
制备方法

(57)摘要

本申请提供一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,将单质硫与CS₂溶剂均匀混合并搅拌,使得硫完全溶解,得到硫的CS₂溶液。将碳纳米管与CS₂溶剂均匀混合,超声分散,得到稳定的CNT分散液。将CNT分散液缓慢加入到硫的CS₂溶液,并不断搅拌,待混合均匀后蒸发溶剂,就可得到硫/碳纳米管复合材料。本申请将导电性较好的碳纳米管包覆在硫的表面,提高了硫的导电性,应用于硫锂电池正极时,能抑制中间产物多硫化锂在电解液中的溶解,与纯的硫单质正极材料相比,首次放电比容量和循环性能都有所提升。而且制备工艺简单、能耗较小,易于规模化生产。



1. 一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,包括:
将硫单质加入至二硫化碳溶剂中,均匀混合并搅拌,完全溶解后得到硫的二硫化碳溶液;
将碳纳米管与二硫化碳溶剂均匀混合,经过超声分散后得到碳纳米管分散液;
将所述碳纳米管分散液加入至所述硫的二硫化碳溶液中进行混合,蒸干得到硫/碳纳米管复合材料。
2. 如权利要求1所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,所述硫单质为升华硫。
3. 如权利要求1所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管包括:单壁碳纳米管、多壁碳纳米管及酸化后碳纳米管的至少一种或多种。
4. 如权利要求2所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,将所述碳纳米管分散液加入至所述硫的二硫化碳溶液中进行混合时,不断搅拌。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,所述硫的二硫化碳溶液中,硫单质与二硫化碳溶剂的比例为0.1%~10%。
6. 如权利要求1至4中任一项所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管分散液中,碳纳米管与CS₂溶剂的比例按照质量百分比记为0.1%~10%。
7. 如权利要求1至4中任一项所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,所述硫/碳纳米管复合材料中,硫含量占硫/碳纳米管复合材料的质量百分比为50%~90%。
8. 如权利要求4所述的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,其特征在于,将所述碳纳米管分散液加入至所述硫的二硫化碳溶液中进行混合时,搅拌时间为0.5h~3h。

一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 在环境污染、能源短缺的形势下,开发绿色环保,价格低廉的能源已经成为人们未来最为关注的热点之一。在众多能源技术中,锂电池因其较高的理论比容量和能量密度一直获得青睐并被广泛应用。特别是便携式电子设备如笔记本电脑、手机等迅速普及,使得人们对高能量、低排放、循环寿命长的能源需求愈发迫切。更重要的是,混合电动汽车和纯电动汽车的发展,对锂电池的能量密度和功率密度提出更高的要求。然而传统的锂电池理论比能量低(200Wh/kg),远远不能满足电动汽车350-400Wh/kg的要求。为解决这个问题,人们把眼光放到开发更大容量的电池体系。

[0003] 和普通锂离子电池相比,硫电极具有高的理论比能量和理论比容量,可以为电子器件提供足够的能量和循环寿命,因而成为最具有吸引力的电极材料。另外,单质硫的储量丰富,廉价易得,对环境友好。但是,锂硫电池也面临许多挑战。锂硫电池的主要问题有:(i)由于硫单质的导电性差,导致电池循环和倍率性差;(ii)反应过程中生成的多硫化物易溶于有机电解液中,并可以在正负极之间穿梭即穿梭效应;(iii)反应过程中电极体积膨胀加快电池容量衰减。

发明内容

[0004] 本申请提供一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,可以提升硫锂电池的放电比容量和循环性能。

[0005] 根据第一方面,一种实施例中提供一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,包括:将硫单质加入至二硫化碳溶剂中,均匀混合并搅拌,完全溶解后得到硫的二硫化碳溶液;将碳纳米管与二硫化碳溶剂均匀混合,经过超声分散后得到碳纳米管分散液;将所述碳纳米管分散液加入至所述硫的二硫化碳溶液中进行混合,蒸干得到硫/碳纳米管复合材料。

[0006] 可选的实施例中,所述硫单质为升华硫。

[0007] 可选的实施例中,所述碳纳米管包括:单壁碳纳米管、多壁碳纳米管及酸化后碳纳米管的至少一种或多种。

[0008] 可选的实施例中,将所述碳纳米管分散液加入至所述硫的二硫化碳溶液中进行混合时,不断搅拌。

[0009] 可选的实施例中,所述硫的二硫化碳溶液中,硫单质与二硫化碳溶剂的比例为0.1%~10%。

[0010] 可选的实施例中,所述碳纳米管分散液中,碳纳米管与CS₂溶剂的比例按照质量百分比记为0.1%~10%。

[0011] 可选的实施例中,所述硫/碳纳米管复合材料中,硫含量占硫/碳纳米管复合材料

的质量百分比为50%~90%。

[0012] 可选的实施例中,将所述碳纳米管分散液加入至所述硫的二硫化碳溶液中进行混合时,搅拌时间为0.5h~3h。

[0013] 本申请提供一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,将单质硫与CS₂溶剂均匀混合并搅拌,使得硫完全溶解,得到硫的CS₂溶液。将碳纳米管与CS₂溶剂均匀混合,超声分散,得到稳定的CNT分散液。将CNT分散液缓慢加入到硫的CS₂溶液,并不断搅拌,待混合均匀后蒸发溶剂,就可得到硫/碳纳米管复合材料。本申请将导电性较好的碳纳米管包覆在硫的表面,提高了硫的导电性,应用于硫锂电池正极时,能抑制中间产物多硫化锂在电解液中的溶解,与纯的硫单质正极材料相比,首次放电比容量和循环性能都有所提升。而且制备工艺简单、能耗较小,易于规模化生产。

附图说明

[0014] 图1为本申请的硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法的流程图。

具体实施方式

[0015] 下面通过具体实施方式结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0016] 实施例一:

[0017] 请参考图1,本申请实施例提供一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,包括:

[0018] 101、将硫单质加入至二硫化碳溶剂中,均匀混合并搅拌,完全溶解后得到硫的二硫化碳溶液。

[0019] 其中,硫单质优选为升华硫。

[0020] 本实施例步骤101是制备硫的二硫化碳溶液的过程。将单质S加入至CS₂溶剂中,单质S溶解于CS₂溶剂,待完全溶解后,即得到S的CS₂溶液。

[0021] 在硫的二硫化碳溶液中,硫单质与二硫化碳溶剂的比例为0.1%~10%。

[0022] 102、将碳纳米管与二硫化碳溶剂均匀混合,经过超声分散后得到碳纳米管分散液。

[0023] 碳纳米管(CNT)是一种具有特殊结构的一维米级,管的两端一般都封口,因此它有很大的强度,同时巨大的长径比有望使其制作成韧性极好的碳纤维量子材料。纳米管的结构与石墨的片层结构相同,所以具有很好的电学性能。

[0024] 本实施例步骤102是制备碳纳米管分散液的过程。将碳纳米管与CS₂溶剂均匀混合,再经过超声分散,即可得到稳定的CNT分散液。其中,优选的,碳纳米管可以采用:单壁碳纳米管、多壁碳纳米管及酸化后碳纳米管的至少一种或多种。

[0025] 在制备碳纳米管分散液时,优选控制碳纳米管与CS₂溶剂的比例为0.1%~10%。

[0026] 103、将碳纳米管分散液加入至硫的二硫化碳溶液中进行混合,蒸干得到硫/碳纳米管复合材料。

[0027] 在制备硫/碳纳米管复合材料时,优选控制硫含量占硫/碳纳米管复合材料的质量百分比为50%~90%。

[0028] 本实施例步骤103中,将步骤102中得到的CNT分散液(即碳纳米管分散液)加入至

硫的二硫化碳溶液中进行混合。加入时可以缓慢加入,并且不断搅拌,搅拌时间优选控制在0.5h~3h。混合后蒸干即得到硫/碳纳米管复合材料。该硫/碳纳米管复合材料由于碳纳米管包覆极大提高了硫的导电性,在应用于硫锂电池正极时,可以为电极的膨胀留出空间,阻挡多硫化物溶解在电解液中,因而提高了硫电极的容量和倍率性能。

[0029] 下面举一些具体的实施例,详细介绍本申请硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法的过程,并验证制备得到的硫/碳纳米管复合材料的性能。

[0030] 例一:

[0031] 步骤1、硫的CS₂溶液制备:将1g升华硫与200g CS₂溶剂均匀混合并搅拌,使得硫完全溶解,得到0.5wt%硫的CS₂溶液。

[0032] 步骤2、碳纳米管分散液的制备:将0.11g碳纳米管与140g CS₂溶剂均匀混合,超声分散,得到稳定的CNT分散液。

[0033] 步骤3、将CNT分散液缓慢加入到硫的CS₂溶液,并不断搅拌1小时,待混合均匀后蒸发溶剂,完全烘干得到硫/碳纳米管复合材料。

[0034] 将上述硫/碳纳米管复合材料、导电碳黑(super p)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照8:1:1的比例用N-甲基吡咯烷酮(Nmethyl-2-pyrrolidinone)作为溶剂调制成浆料,涂布在铝箔上,80℃烘干,制成电极,与锂片组装成CR2016扣式电池。实验测试得到上述电池首次放电比容量987.3mAh/g,100次循环后放电比容量597.3mAh/g,容量保持率为60.5%。

[0035] 例二:

[0036] 步骤1、硫的CS₂溶液制备:将1g升华硫与200g CS₂溶剂均匀混合并搅拌,使得硫完全溶解,得到0.5wt%硫的CS₂溶液。

[0037] 步骤2、碳纳米管分散液的制备:将0.25g碳纳米管与320g CS₂溶剂均匀混合,超声分散,得到稳定的CNT分散液。

[0038] 步骤3、将CNT分散液缓慢加入到硫的CS₂溶液,并不断搅拌1小时,待混合均匀后蒸发溶剂,完全烘干得到硫/碳纳米管复合材料。

[0039] 将上述硫/碳纳米管复合材料、导电碳黑(super p)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照8:1:1的比例用N-甲基吡咯烷酮(Nmethyl-2-pyrrolidinone)作为溶剂调制成浆料涂布在铝箔上,80℃烘干,制成电极,与锂片组装成CR2016扣式电池。实验测试得到上述电池首次放电比容量1029.6mAh/g,100次循环后放电比容量694.3mAh/g,容量保持率为67.4%。

[0040] 例三:

[0041] 步骤1、硫的CS₂溶液制备:将1g升华硫与200g CS₂溶剂均匀混合并搅拌,使得硫完全溶解,得到0.5wt%硫的CS₂溶液。

[0042] 步骤2、碳纳米管分散液的制备:将0.43g碳纳米管与547g CS₂溶剂均匀混合,超声分散,得到稳定的CNT分散液。

[0043] 步骤3、将CNT分散液缓慢加入到硫的CS₂溶液,并不断搅拌1h,待混合均匀后蒸发溶剂,完全烘干得到硫/碳纳米管复合材料。

[0044] 将上述硫/碳纳米管复合材料、导电碳黑(super p)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照8:1:1的比例用N-甲基吡咯烷酮(Nmethyl-2-pyrrolidinone)作为溶剂调制成浆料涂布在铝箔上,80℃烘干,制成电极,与锂片组装成CR2016扣式电池。实验测试得到上述电池首次放电比容量957.7mAh/g,100次循环后放电比容量622.1mAh/g,容量保持率为65.0%。

[0045] 可以看出,本申请提供一种硫锂电池正极用硫/碳纳米管复合材料的制备方法,将单质硫与CS₂溶剂均匀混合并搅拌,使得硫完全溶解,得到硫的CS₂溶液。将碳纳米管与CS₂溶剂均匀混合,超声分散,得到稳定的CNT分散液。将CNT分散液缓慢加入到硫的CS₂溶液,并不断搅拌,待混合均匀后蒸发溶剂,就可得到硫/碳纳米管复合材料。本申请将导电性较好的碳纳米管包覆在硫的表面,提高了硫的导电性,应用于硫锂电池正极时,能抑制中间产物多硫化锂在电解液中的溶解,与纯的硫单质正极材料相比,首次放电比容量和循环性能都有所提升。而且制备工艺简单、能耗较小,易于规模化生产。

[0046] 以上应用了具体个例对本发明进行阐述,只是用于帮助理解本发明,并不用以限制本发明。对于本发明所属技术领域的技术人员,依据本发明的思想,还可以做出若干简单推演、变形或替换。

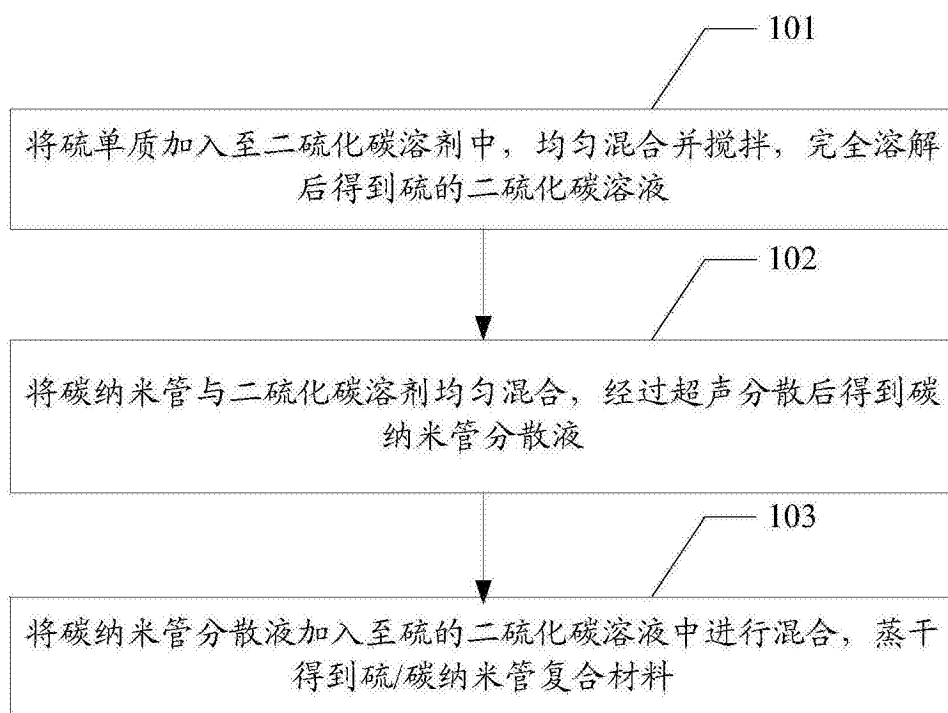


图1