



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106941163 B

(45)授权公告日 2019.10.15

(21)申请号 201710231203.5

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.04.10

H01M 10/052(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941163 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 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

(56)对比文件

CN 106450205 A, 2017.02.22,

CN 105958031 A, 2016.09.21,

CN 105024054 A, 2015.11.04,

CN 102456876 A, 2012.05.16,

审查员 何小丽

(72)发明人 钟玲珑

(74)专利代理机构 深圳市汉唐知识产权代理有

限公司 44399

代理人 刘海军

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

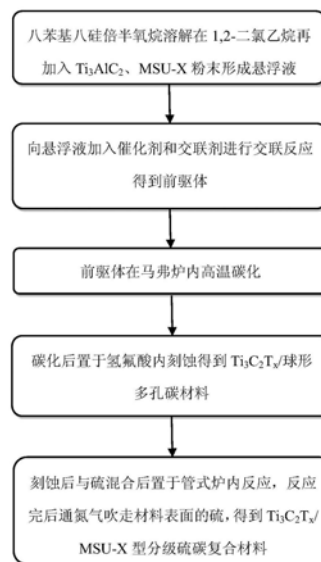
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种 $Ti_3C_2T_x$ /MSU-X型分级硫碳复合材料

(57)摘要

本发明提供一种 $Ti_3C_2T_x$ /MSU-X型分级硫碳复合材料,该复合材料由球形分级结构的碳材料、分散在分级结构碳材料中的 $Ti_3C_2T_x$ 和单质硫组成,分级碳材料在外层对单质硫和 $Ti_3C_2T_x$ 进行包覆,其中 $Ti_3C_2T_x$:碳:硫的质量比为0.1-0.3:0.1-0.3:1,分级碳材料由介孔碳材料和外层包覆的有机物碳化而成的微孔碳材料组成。该复合材料中 $Ti_3C_2T_x$ 上的T为-F基团或-OH基团,与氧化石墨烯表面的氧均为强极性基团,能对充放电过程中形成的多硫化物形成强烈的化学吸附,同时多孔碳材料的微孔也能对多硫化物进行物理吸附,这种同时具有物理和化学吸附的能力能有效的阻止多硫化物运动,减少飞梭效应的发生,提高锂硫电池的寿命。



1. 一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料的制备方法, 其特征在于, 该复合材料由球形分级结构碳材料、分散在分级结构碳材料中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和单质硫组成, 分级结构碳材料在外层对单质硫和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行包覆, 该复合材料中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的T为-F基团或-OH基团, 其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$: 分级结构碳材料: 硫的质量比为0.1-0.3:0.1-0.3:1, 分级结构碳材料由介孔碳材料和外层包覆的有机物碳化而成的微孔碳材料组成; 所述制备方法包括如下几个步骤:

步骤(1) 将八苯基八硅倍半氧烷加入到1, 2-二氯乙烷中, 再机械搅拌溶解, 再加入 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末和MSU-X粉末, 搅拌形成悬浮液;

步骤(2) 向悬浮液中加入无水氯化铝催化剂和四氯化碳交联剂, 搅拌交联反应, 反应结束后, 加入乙醇/水溶液, 乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥, 得到前驱体;

步骤(3) 将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉, 碳化反应;

步骤(4) 将碳化后的产物置于氢氟酸中进行刻蚀, 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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /分级结构碳材料;

步骤(5) 将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /分级结构碳材料与单质硫混合均匀, 放置于密封的管式炉内反应, 再加热后通入氮气反应, 自然冷却后, 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料; 所述步骤(1) 中八苯基八硅倍半氧烷: 1, 2-二氯乙烷的比例为1g: 50-100mL, 搅拌反应温度为50-70℃, 八苯基八硅倍半氧烷与 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末的质量比为1: 0.05-0.5, 八苯基八硅倍半氧烷与MSU-X的质量比为1: 0.05-0.5, 催化剂的质量为八苯基八硅倍半氧烷质量的5-10%, 交联剂质量为八苯基八硅倍半氧烷质量10-40倍, 搅拌反应时间为5-10小时, 乙醇/水溶液中乙醇: 水的体积比为2-4: 1, 乙醇/稀盐酸溶液中稀盐酸为质量分数为10%的盐酸溶液, 乙醇与稀盐酸体积比2-4: 1。

2. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(3) 中马弗炉中的反应气氛为氮气, 反应温度800-1200℃, 反应时间1-5小时, 升温速度1-5℃/分钟。

3. 如权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4) 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1所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(5) 中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /分级结构碳材料与单质硫的质量比为0.1-0.3: 1, 管式炉内初期反应温度为155-165℃, 反应时间为10-20小时, 通入氮气后的反应温度为180-200℃, 反应时间为10-30分钟。

一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料

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。

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。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是提供一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料,该复合材料由球形分级结构的碳材料、分散在分级结构碳材料中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和单质硫组成,分级碳材料在外层对单质硫和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行包覆,其中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$:碳:硫的质量比为0.1-0.3:0.1-0.3:1,分级碳材料由介孔碳材料和外层包覆的有机物碳化而成的微孔碳材料组成。

[0004] 本发明提供一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料的制备方法如下:

[0005] (1)将1.5mmol八苯基八硅倍半氧烷加入到70mL 1,2-二氯乙烷中,在60℃机械搅拌溶解,再加入 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末和MSU-X粉末,搅拌形成悬浮液;

[0006] (2)向悬浮液中加入2mmol无水氯化铝催化剂和40 mL四氯化碳交联剂加入,搅拌交联反应10h,反应结束后,加入乙醇/水溶液,乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥,得到前驱体;

[0007] (3)将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉,900℃3h2 °C/min高温碳化反应;

[0008] (4)将碳化后的产物置于氢氟酸中进行刻蚀,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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{球形多孔碳材料}$;

[0009] (5)将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{球形多孔碳材料}$ 与单质硫混合均匀,放置于密封的管式炉内155-165℃反应12小时,再加热到200℃通入氮气反应30分钟,自然冷却后,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$

型分级硫碳复合材料。

[0010] 步骤(1)中八苯基八硅倍半氧烷:1,2-二氯乙烷的比例为1g:50-100mL,搅拌反应温度为50-70℃,八苯基八硅倍半氧烷与 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末的质量比为1:0.05-0.5,八苯基八硅倍半氧烷与MSU-X的质量比为1:0.05-0.5;

[0011] 步骤(2)中催化剂为无水氯化铝,催化剂的质量为八苯基八硅倍半氧烷质量的5-10%,交联剂为四氯化碳,交联剂质量为八苯基八硅倍半氧烷质量10-40倍,搅拌反应时间为5-10小时,乙醇/水溶液中乙醇:水的体积比为2-4:1,乙醇/稀盐酸溶液中稀盐酸为质量分数为10%的盐酸溶液,乙醇与稀盐酸体积比2-4:1;

[0012] 步骤(3)中马弗炉中的反应气氛为氮气,反应温度800-1200℃,反应时间1-5小时,升温速度1-5℃/分钟;

[0013] 步骤(4)中氢氟酸的浓度为20%-50%,腐蚀的时间为4-24小时;

[0014] 步骤(5)中 $Ti_3C_2T_x$ /球形多孔碳材料与单质硫的质量比为0.1-0.3:1,管式炉内初期反应温度为155-165℃,反应时间为10-20小时,通入氮气后的反应温度为180-200℃,反应时间为10-30分钟。

[0015] 本发明具有如下有益效果:(1) $Ti_3C_2T_x$ /MSU-X型分级硫碳复合材料中具有分级的孔结构,由大量的微孔和介孔组成,内部的介孔被外部的微孔所包围,这种结构的优点是,硫能注入到内部的介孔结构中,而外部较小的微孔作为限制锂多硫化物的一个物理屏障可以提供有效的储硫空间;(2)该复合材料外层包覆的碳材料有效的限制硫基材料的运动,使其只在内部运动;(3)该复合材料中 $Ti_3C_2T_x$ 上的T为-F基团或-OH基团,与氧化石墨烯表面的氧均为强极性基团,能对充放电过程中形成的多硫化物形成强烈的化学吸附,同时多孔碳材料的微孔也能对多硫化物进行物理吸附,这种同时具有物理和化学吸附的能力能有效的阻止多硫化物运动,减少飞梭效应的发生,提高锂硫电池的寿命。

附图说明

[0016] 图1是本发明复合材料的制备工艺流程图。

[0017] 图2是本发明复合材料的充放电性能图。

具体实施方式

[0018] 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:

[0019] 实施例1

[0020] (1)将1g八苯基八硅倍半氧烷加入到50mL 1,2-二氯乙烷中,在50℃机械搅拌溶解,再加入0.05g Ti_3AlC_2 陶瓷粉末和0.05g MSU-X粉末,搅拌形成悬浮液;

[0021] (2)向悬浮液中加入0.05g无水氯化铝催化剂和10g四氯化碳交联剂加入,搅拌交联反应5小时,反应结束后,加入乙醇/水溶液,乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥,得到前驱体;

[0022] (3)将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉,800℃煅烧5h,升温速度1℃/min;

[0023] (4)将碳化后的产物置于浓度为20%氢氟酸中刻蚀24小时,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 $Ti_3C_2T_x$ /球形多孔碳材料;

[0024] (5)将0.1g $Ti_3C_2T_x$ /球形多孔碳材料与1g单质硫混合均匀,放置于密封的管式炉

内165℃反应10小时,再加热到200℃通入氮气反应10分钟,自然冷却后,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料。

[0025] 实施例2

[0026] (1)将1g八苯基八硅倍半氧烷加入到100mL 1,2-二氯乙烷中,在70℃机械搅拌溶解,再加入0.5g Ti_3AlC_2 陶瓷粉末和0.5g MSU-X粉末,搅拌形成悬浮液;

[0027] (2)向悬浮液中加入0.1g无水氯化铝催化剂和40g四氯化碳交联剂加入,搅拌交联反应10小时,反应结束后,加入乙醇/水溶液,乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥,得到前驱体;

[0028] (3)将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉,1200℃煅烧1h,升温速度5℃/min;。

[0029] (4)将碳化后的产物置于浓度为50%氢氟酸中刻蚀4小时,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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /球形多孔碳材料;

[0030] (5)将0.3g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /球形多孔碳材料与1g单质硫混合均匀,放置于密封的管式炉内155℃反应20小时,再加热到180℃通入氮气反应30分钟,自然冷却后,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料。

[0031] 实施例3

[0032] (1)将1g八苯基八硅倍半氧烷加入到70mL 1,2-二氯乙烷中,在60℃机械搅拌溶解,再加入0.1g Ti_3AlC_2 陶瓷粉末和0.2g MSU-X粉末,搅拌形成悬浮液;

[0033] (2)向悬浮液中加入0.08g无水氯化铝催化剂和20g四氯化碳交联剂加入,搅拌交联反应8小时,反应结束后,加入乙醇/水溶液,乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥,得到前驱体;

[0034] (3)将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉,1000℃煅烧3h,升温速度3℃/min;。

[0035] (4)将碳化后的产物置于浓度为30%氢氟酸中刻蚀16小时,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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /球形多孔碳材料;

[0036] (5)将0.2g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /球形多孔碳材料与1g单质硫混合均匀,放置于密封的管式炉内160℃反应15小时,再加热到190℃通入氮气反应20分钟,自然冷却后,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料。

[0037] 实施例4

[0038] (1)将1g八苯基八硅倍半氧烷加入到80mL 1,2-二氯乙烷中,在65℃机械搅拌溶解,再加入0.2g Ti_3AlC_2 陶瓷粉末和0.4g MSU-X粉末,搅拌形成悬浮液;

[0039] (2)向悬浮液中加入0.07g无水氯化铝催化剂和30g四氯化碳交联剂加入,搅拌交联反应6小时,反应结束后,加入乙醇/水溶液,乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥,得到前驱体;

[0040] (3)将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉,900℃煅烧4h,升温速度2℃/min;。

[0041] (4)将碳化后的产物置于浓度为40%氢氟酸中刻蚀10小时,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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /球形多孔碳材料;

[0042] (5)将0.15g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /球形多孔碳材料与1g单质硫混合均匀,放置于密封的管式炉内158℃反应18小时,再加热到185℃通入氮气反应25分钟,自然冷却后,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{MSU-X}$ 型分级硫碳复合材料。

[0043] 实施例5

[0044] (1)将1g八苯基八硅倍半氧烷加入到60mL 1,2-二氯乙烷中,在55℃机械搅拌溶解,再加入0.3gTi₃AlC₂陶瓷粉末和0.2g MSU-X粉末,搅拌形成悬浮液;

[0045] (2)向悬浮液中加入0.09g无水氯化铝催化剂和25g四氯化碳交联剂加入,搅拌交联反应7小时,反应结束后,加入乙醇/水溶液,乙醇/稀盐酸溶液洗、水洗、真空干燥,得到前驱体;

[0046] (3)将前驱体置于氮气氛围保护的马弗炉,1100℃煅烧2h,升温速度4℃/min;。

[0047] (4)将碳化后的产物置于浓度为35%氢氟酸中刻蚀12小时,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Ti₃C₂T_x/球形多孔碳材料;

[0048] (5)将0.25g Ti₃C₂T_x/球形多孔碳材料与1g单质硫混合均匀,放置于密封的管式炉内1625℃反应13小时,再加热到195℃通入氮气反应20分钟,自然冷却后,得到Ti₃C₂T_x/MSU-X型分级硫碳复合材料。

[0049] 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。

[0050] 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)	850	830	846	861	835

[0051] 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850 mAh/g,充放电效率为98.7%,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。

[0052] 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。

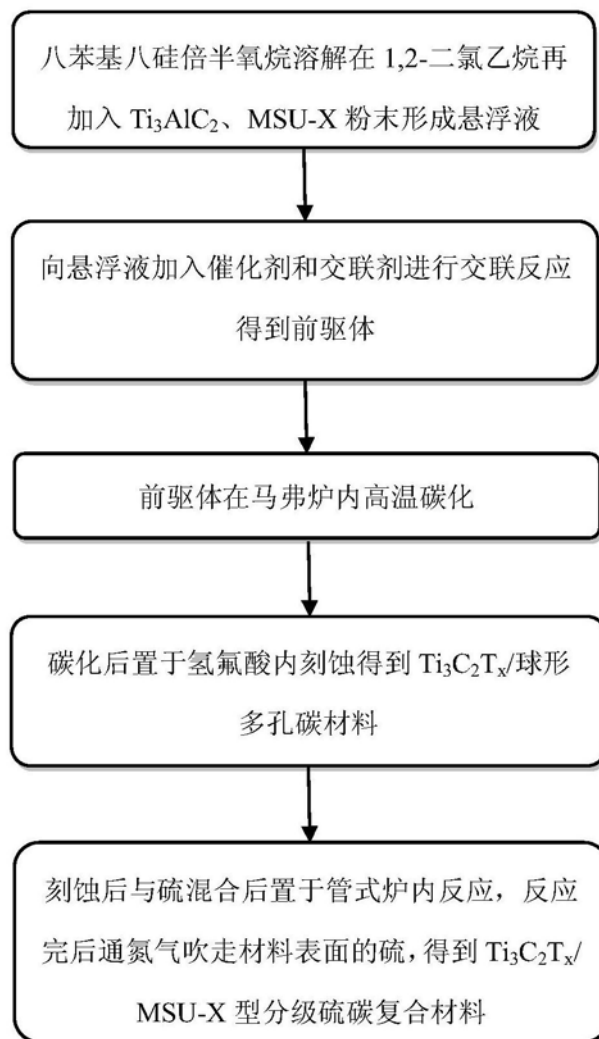


图1

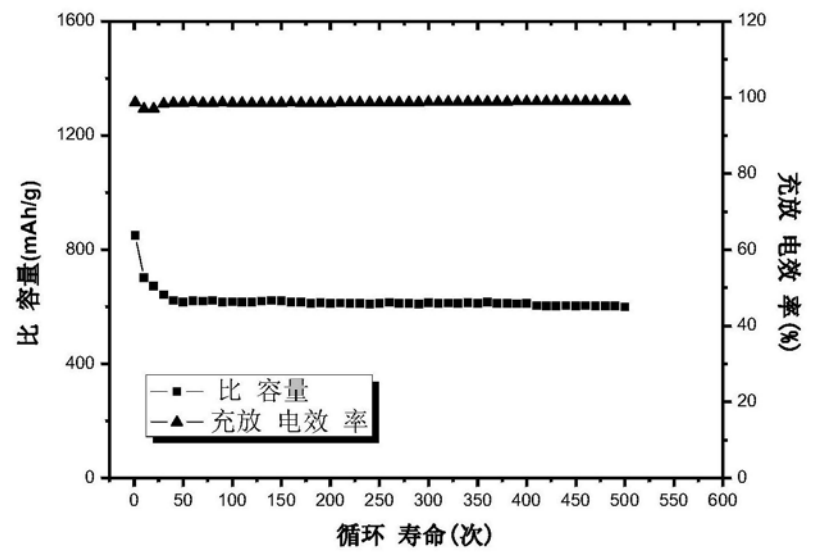


图2