



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111192997 A

(43)申请公布日 2020.05.22

(21)申请号 202010013780.9

B82Y 40/00(2011.01)

(22)申请日 2020.01.07

B82Y 30/00(2011.01)

(71)申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72)发明人 陈人杰 叶正青 江颖 李丽
吴锋

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/14(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

C01B 32/324(2017.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜及其制备方法。该方法利用废弃物橡子壳为原料,通过高温碳化、蚀刻剂蚀刻以及原位生长氧化锡纳米颗粒过程制备得到改性隔膜材料。橡子壳衍生活性炭具有分级多孔结构,可以物理吸附多硫化物,而极性氧化锡纳米粒子与极性多硫化物之间有强的化学作用,从而解决了锂硫电池严重的穿梭效应问题,进而提升了锂硫电池的库仑效率和循环稳定性。活性炭负载氧化锡隔膜组装的锂硫电池在0.2C电流密度下,初始容量为1019.2mAh g⁻¹,循环270圈后,每圈的损失率为0.16%,库仑效率仍为100%。在1C电流密度下循环440圈后,每圈的容量损失率为0.1%。

1. 一种活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料,是由活性炭作为载体负载氧化锡纳米颗粒。
2. 根据权利要求1所述的活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料,其特征在于:所述氧化锡纳米颗粒的粒径为3-200nm;
所述活性炭与所述氧化锡纳米颗粒的质量比为1:2-3;
所述活性炭为由橡子壳制得。
3. 一种制备权利要求1或2所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料的方法,包括:
 - 1) 将橡子壳碳化,得到橡子壳衍生碳;
 - 2) 将步骤1) 所得橡子壳衍生碳与蚀刻剂溶液混合进行蚀刻,烘干,得到活性炭;
 - 3) 将步骤2) 所得活性炭分散于溶剂中,超声加入锡盐,密封进行反应,反应完毕干燥后煅烧,即得。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述步骤1) 碳化步骤中,温度为800-1200℃;时间为1-5h;由室温升至碳化温度的升温速率为1-10℃min⁻¹;所用气氛为惰性气氛;具体为氩气气氛;
所述步骤2) 中,所述蚀刻剂溶液中,所用蚀刻剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钙、氯化锌、碳酸钾和HCl中至少一种;溶剂选自水、乙醇和甲醇中至少一种;质量百分浓度为20-40%;
所述橡子壳衍生碳与蚀刻剂溶液的质量比为1:1-10;
所述步骤2) 蚀刻步骤中,温度为700-900℃;时间为0.5-4h;所用气氛为惰性气氛;由室温升至蚀刻温度的升温速率为2-8℃min⁻¹;
所述步骤2) 烘干步骤中,温度为60-150℃;时间为12-24h;
所述步骤3) 中,所述溶剂选自乙醇、水和异丙醇中至少一种;
所述锡盐选自氯化锡、硫酸亚锡和硝酸锡中至少一种;
所述活性炭与锡盐的质量比为1:1~3;
所述水解反应步骤中,温度为60-100℃;时间为6-24h;
所述煅烧步骤中,温度为200-700℃;时间为0.5-4h。
5. 权利要求1或2所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料在制备隔膜或电池中的应用。
6. 一种改性隔膜材料,其改性材料为权利要求1或2所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料。
7. 根据权利要求6所述的改性隔膜材料,其特征在于:所述改性材料中还包括导电剂、粘合剂和溶剂中至少一种;
具体的,所述导电剂选自乙炔黑、碳纳米管和科琴黑中至少一种;
所述粘合剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和丙烯腈多元共聚物中至少一种;所述粘合剂的数均分子量为7000-50000;
所述溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N二甲基甲酰胺和乙腈中至少一种;
所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒、粘合剂和导电剂的质量比为1:0.1-0.5:0.1-0.25。
8. 一种制备权利要求6或7所述改性隔膜材料的方法,包括:
将所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒、所述导电剂和粘合剂于所述溶剂中混匀,以该混合物为原料,在隔膜一侧制备得到改性隔膜层,烘干,即得到所述改性隔膜材料;
或者,将所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒和所述粘合剂于所述溶剂中混匀,以该混合

物为原料,在隔膜一侧制备得到改性隔膜层,烘干,即得到所述改性隔膜材料。

9.根据权利要求8所述的方法,其特征在于:所述制备改性隔膜层的方法为涂覆或抽滤;

所述改性隔膜层的厚度为30-100 μm ;

所述烘干步骤中,温度为40-80 $^{\circ}\text{C}$;时间为6-24h。

10.权利要求6或7所述改性隔膜材料在制备电池或硫电池中的应用;

含有权利要求6或7所述改性隔膜材料的电池或硫电池。

活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜及其制备方法与应用,属于复合材料和电化学电池技术领域。

背景技术

[0002] 随着电动汽车、移动终端以及无人机等领域的迅速发展,商业化的锂离子电池的能量密度难以满足现阶段各种应用需求。锂硫电池硫正极材料具有环境友好,成本低廉的优点,其理论能量密度大约是锂离子电池3-5倍,是下一代高能量密度二次电池的有力竞争者。然而,锂硫电池在充放电过程中,中间产物多硫化物容易通过隔膜从硫正极穿梭到负极(穿梭效应),导致锂硫电池较大的容量损失和较低的库仑效率,严重限制了锂硫电池的实际应用。

[0003] 为了克服上述挑战,在隔膜的一侧涂覆功能材料是一种简单、有效的策略。具有大比表面积的活性炭材料凭借物理吸附作用,能够阻挡多硫化物的穿梭,但非极性碳材料与极性多硫化物弱的作用,锂硫电池中的穿梭效应仍然会发生。极性的金属氧化物通过强的化学吸附作用,限制多硫化物的穿梭行为,但其颗粒本身极易团聚,使其活性表面无法最大的发挥化学吸附作用。同时,金属氧化物直接暴露在电解液中还会导致一些副反应的发生。此外,具有低导电性的金属氧化物会限制多硫化物的转换和再利用。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本发明提供了活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜及其制备方法与应用。本发明选用新型生物质橡子壳作为前驱体,经过碳化和蚀刻过程制备得到高比表面积的分级多孔活性炭。在活性炭表面经原位低温氧化过程负载氧化锡颗粒,最终得到的活性炭/氧化锡复合材料进一步改性隔膜,进一步匹配碳纳米管/硫正极材料。最终,锂硫电池在不同电流密度下实现了好的循环稳定性。

[0005] 本发明要求保护一种活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料,该活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料是由活性炭作为载体负载氧化锡纳米颗粒。

[0006] 上述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料中,所述氧化锡纳米颗粒的粒径为3-200nm;

[0007] 所述活性炭与所述氧化锡纳米颗粒的质量比为1:2-3;

[0008] 所述活性炭为由橡子壳制得。

[0009] 本发明提供的制备所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料的方法,包括:

[0010] 1) 将橡子壳碳化,得到橡子壳衍生碳;

[0011] 2) 将步骤1) 所得橡子壳衍生碳与活化剂溶液混合进行蚀刻,烘干,得到活性炭;

[0012] 3) 将步骤2) 所得活性炭分散于溶剂中,超声加入锡盐,密封进行反应,反应完毕干燥后煅烧,即得。

[0013] 上述方法的步骤1) 碳化步骤中,温度为800-1200℃;具体为900℃;时间为1-5h;具体为2-3h;由室温升至碳化温度的升温速率为1-10℃ min⁻¹;具体为2-5℃ min⁻¹或4℃ min⁻¹

$^{-1}$;所用气氛为惰性气氛;具体为氩气气氛;

[0014] 所述步骤2)中,所述蚀刻剂溶液中,所用蚀刻剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钙、氯化锌、碳酸钾和HCl中至少一种;溶剂选自水、乙醇和甲醇中至少一种;质量百分浓度为20-40%;具体为质量百分浓度为32%的氢氧化钠水溶液或质量百分浓度为30%的盐酸;

[0015] 所述橡子壳衍生碳与蚀刻剂溶液的质量比为1:1-10;具体为1:3-8或1:4或1:5;

[0016] 所述步骤2)蚀刻步骤中,温度为700-900℃;具体为800℃;时间为0.5-4h;具体为2-3h;所用气氛为惰性气氛;具体为氩气气氛;由室温升至蚀刻温度的升温速率为2-8℃ min^{-1} ;具体为4℃ min^{-1} ;

[0017] 所述步骤2)烘干步骤中,温度为60-150℃;具体为90℃;时间为12-24h;

[0018] 所述方法还包括:在所述步骤2)蚀刻步骤之后,烘干步骤之前,将所得蚀刻产物洗涤;所用洗涤剂具体为盐酸或水;所述盐酸的浓度具体为0.8M;

[0019] 所述步骤3)中,所述溶剂选自乙醇、水和异丙醇中至少一种;具体为由乙醇和水组成的混合液;所述乙醇和水组成的混合液中,乙醇和水的体积比为1:1-3;

[0020] 所述锡盐选自氯化锡、硫酸亚锡和硝酸锡中至少一种;

[0021] 所述活性炭与锡盐的质量比为1:1~3;具体为1:1-1.5;

[0022] 所述反应步骤中,温度为60-100℃;具体为80-90℃;时间为6-24h;具体为12h;

[0023] 所述煅烧步骤中,温度为200-700℃;具体为400℃;时间为0.5-4h;具体为2h。

[0024] 另外,上述本发明提供的活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料在制备隔膜或电池中的应用,也属于本发明的保护范围。

[0025] 本发明还要求保护一种改性隔膜材料,其改性材料为前述本发明提供的活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料。

[0026] 上述改性隔膜材料中,所述改性材料中还包括导电剂、粘合剂和溶剂中至少一种;

[0027] 具体的,所述导电剂选自乙炔黑、碳纳米管和科琴黑中至少一种;

[0028] 所述粘合剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和丙烯腈多元共聚物中至少一种;所述粘合剂的数均分子量为7000-50000;具体为15000-30000;

[0029] 所述溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和乙腈中至少一种;

[0030] 所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒、粘合剂和导电剂的质量比为1:0.1-0.5:0.1-0.25;具体为7:2:1。

[0031] 本发明提供的制备所述改性隔膜材料的方法,包括:

[0032] 将所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒、所述导电剂和粘合剂于所述溶剂中混匀,以该混合物为原料,在隔膜一侧制备得到改性隔膜层,烘干,即得到所述改性隔膜材料;

[0033] 或者,将所述活性炭负载氧化锡纳米颗粒和所述粘合剂于所述溶剂中混匀,以该混合物为原料,在隔膜一侧制备得到改性隔膜层,烘干,即得到所述改性隔膜材料。

[0034] 上述方法所述制备改性隔膜层的方法为涂覆或抽滤;

[0035] 所述改性隔膜层的厚度为30-100 μm ;具体为50 μm ;

[0036] 所述烘干步骤中,温度为40-80℃;时间为6-24h。

[0037] 另外,上述本发明提供的改性隔膜材料在制备电池或硫电池中的应用及含有所述改性隔膜材料的电池或硫电池,也属于本发明的保护范围。

[0038] 本发明的有益效果包括:

[0039] 本发明设计一种活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜材料。选用废弃物橡子壳作为活性炭前驱体,通过简单的碳化、活化制备得到新型活性炭,进一步在活性炭上原位生长氧化锡,得到活性炭负载氧化锡材料。实验采用可再生废弃物为原料、成本低廉,制备过程简单。

[0040] 本发明制备的活性炭负载氧化锡材料应用于锂硫电池改性隔膜,活性炭和氧化锡分别起到物理吸附和化学吸附的作用,通过双重作用限制多硫化物穿梭。最终,在不同电流密度下锂硫电池都展现出良好的循环性能。该方法利用废弃物橡子壳为原料,通过高温碳化、蚀刻剂蚀刻以及原位生长氧化锡纳米颗粒过程制备得到改性隔膜材料。橡子壳衍生活性炭具有分级多孔结构,可以物理吸附多硫化物,而极性氧化锡纳米粒子与极性多硫化物之间有强的化学作用,从而解决了锂硫电池严重的穿梭效应问题,进而提升了锂硫电池的库仑效率和循环稳定性。活性炭负载氧化锡隔膜组装的锂硫电池在0.2C电流密度下,初始容量为1019.2mAh g⁻¹,循环270圈后,每圈的损失率为0.16%,库仑效率仍为100%。在1C电流密度下循环440圈后,每圈的容量损失率为0.1%。

附图说明

[0041] 图1为实施例1制备的活性炭负载氧化锡材料的X射线衍射图谱。

[0042] 图2为实施例1制备的橡子壳活性炭的扫描电镜图。

[0043] 图3为实施例1制备的活性炭负载氧化锡材料的扫描电镜图。

[0044] 图4为实施例1制备的活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜的扫描电镜图。

[0045] 图5为实施例1组装锂硫电池在0.2C下的循环性能曲线。

[0046] 图6为实施例2组装锂硫电池在1C下的循环性能曲线。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

[0048] 实施例1、

[0049] 1) 将洗净的橡子壳80℃烘箱中干燥24h。随后将其放入氧化铝瓷舟中,在氩气气氛下保护下,1200度碳化3h,升温速率2℃ min⁻¹,得到橡子壳衍生碳;

[0050] 2) 将步骤1) 所得橡子壳衍生碳与蚀刻剂溶液32wt%的氢氧化钠水溶液按照1:3的质量比搅拌均匀后,110℃烘干12h后,在管式炉中900℃蚀刻2h,升温速率4℃ min⁻¹,所用气氛为氩气气氛;随后将得到的样品用0.8M盐酸洗涤后,60℃烘干12小时,得到活性炭;

[0051] 3) 将步骤2) 所得0.2g活性炭分散在10ml乙醇和水(体积比为1:1)中,超声20min。随后0.2g氯化锡加入上述溶液搅拌30min,之后将其密封在90℃的烘箱中反应6h,随后在管式炉氩气气氛中200℃煅烧4h得到活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料。

[0052] 将上述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料与聚偏氟乙烯(数均分子量为15000)和乙炔黑按照7:2:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮混合均匀,50μm刮刀涂覆到隔膜上,烘干后裁剪成直径19mm隔膜(质量为0.1mg cm⁻²),锂片为负极,碳纳米管/硫复合材料为正极,以1mol/L双(三氟甲基磺酰)亚胺锂溶液为电解质溶液,溶剂为1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚的混合液(体积比v/v=1:1),0.2M硝酸锂作为电解液,静置24h后,在电压1.8-2.8V下,0.2C电流密

度下测试锂硫电池的循环性能。

[0053] 图1为本实施例所制得的活性炭负载氧化锡材料X射线衍射图谱,证明成功制备了该复合材料。

[0054] 图2为本实施例所制得的橡子壳活性炭材料的扫描电镜图,通过扫描电镜图可以清楚的看到活性炭是无定型块状和多孔结构。

[0055] 图3为本实施例所制得的活性炭负载氧化锡材料的扫描电镜图,可以观察到橡子壳多孔碳块上均匀负载了氧化锡纳米颗粒。

[0056] 图4为本实施例所制得的活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜表面的扫描电镜图,可以看到隔膜表面涂覆了一层微纳米结构的活性炭/氧化锡复合材料。

[0057] 图5为本实施例所制得的性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜在0.2C时的循环性能,在0.2C电流密度下,初始容量为1019.2mAh g⁻¹循环270圈后,每圈的损失率为0.16%,库仑效率仍为100%。

[0058] 实施例2:

[0059] 1) 将洗净的橡子壳80℃烘箱中干燥24h。随后将其放入氧化铝瓷舟中,在氩气气氛下保护下,900度碳化2h,升温速率5℃ min⁻¹,得到橡子壳衍生碳;

[0060] 2) 将步骤1)所得橡子壳衍生碳与蚀刻剂溶液30wt%盐酸按照1:8的质量比搅拌均匀后,100℃烘干6h后,在管式炉中800℃蚀刻3h,升温速率2℃ min⁻¹,所用气氛为氩气气氛;随后将得到的样品用水洗涤后,90℃烘干24小时,得到活性炭;

[0061] 3) 将步骤2)所得0.1g活性炭分散在10ml乙醇和水(体积比为1:1)中,超声20min,随后0.15g氯化锡加入上述溶液搅拌30min,之后将其密封在80℃的烘箱中反应12h,随后在管式炉氩气气氛中400℃煅烧2h得到活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料。

[0062] 该实施例所得活性炭负载氧化锡材料的X射线衍射图谱、橡子壳活性炭材料的扫描电镜图、活性炭负载氧化锡材料的扫描电镜图及所得活性炭负载氧化锡锂硫电池用隔膜表面的扫描电镜图,与实施例1无实质性差别。

[0063] 将上述活性炭负载氧化锡纳米颗粒材料与聚偏氟乙烯(数均分子量为30000)和碳纳米管按照7:2:1比例在N-甲基吡咯烷酮混合均匀,50um刮刀涂覆到隔膜上,烘干后,裁剪成直径19mm隔膜(质量为0.1mg cm⁻²),锂片为负极,碳纳米管/硫复合材料为正极,以1mol/L双(三氟甲基磺酰)亚胺锂溶液为电解质溶液,溶剂为1,3-二氧戊环和乙二醇二甲醚的混合液(体积比v/v=1:1),0.2M硝酸锂作为电解液,静置24h后,在电压1.8-2.8V下,1C电流密度下测试锂硫电池的循环性能。

[0064] 图6为本实施例所制得的活性炭负载氧化锡隔膜组装锂硫电池的循环性能,初始容量为1018.1mAh g⁻¹,1C电流密度下循环440圈后,每圈的容量损失率为0.1%。

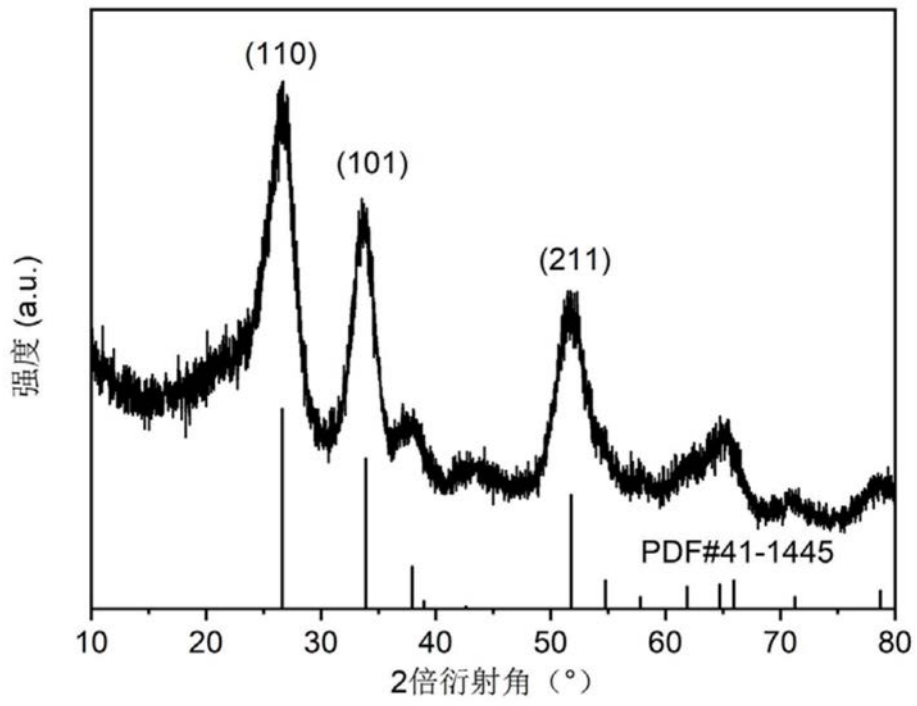


图1

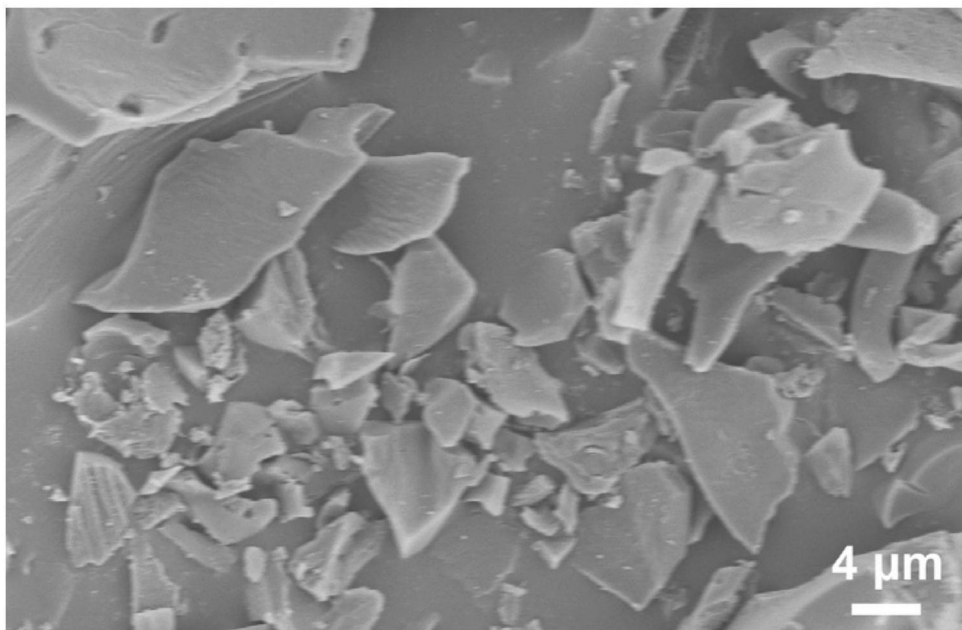


图2

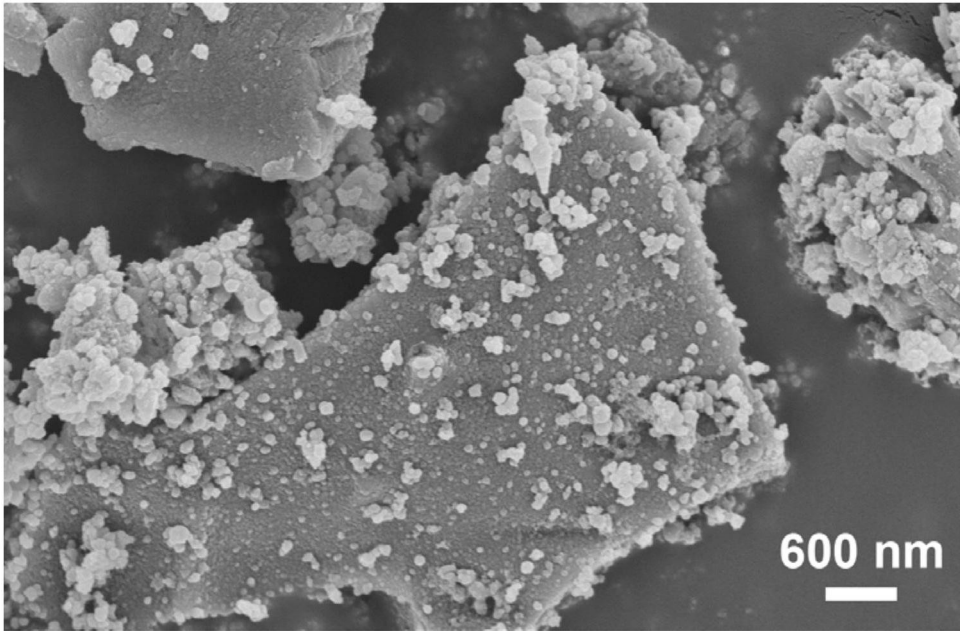


图3

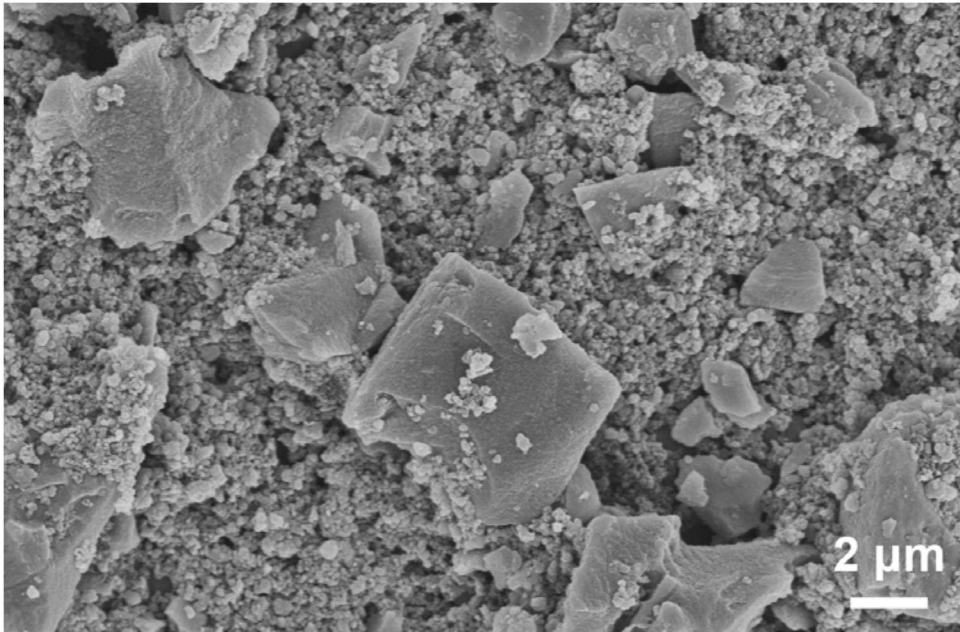


图4

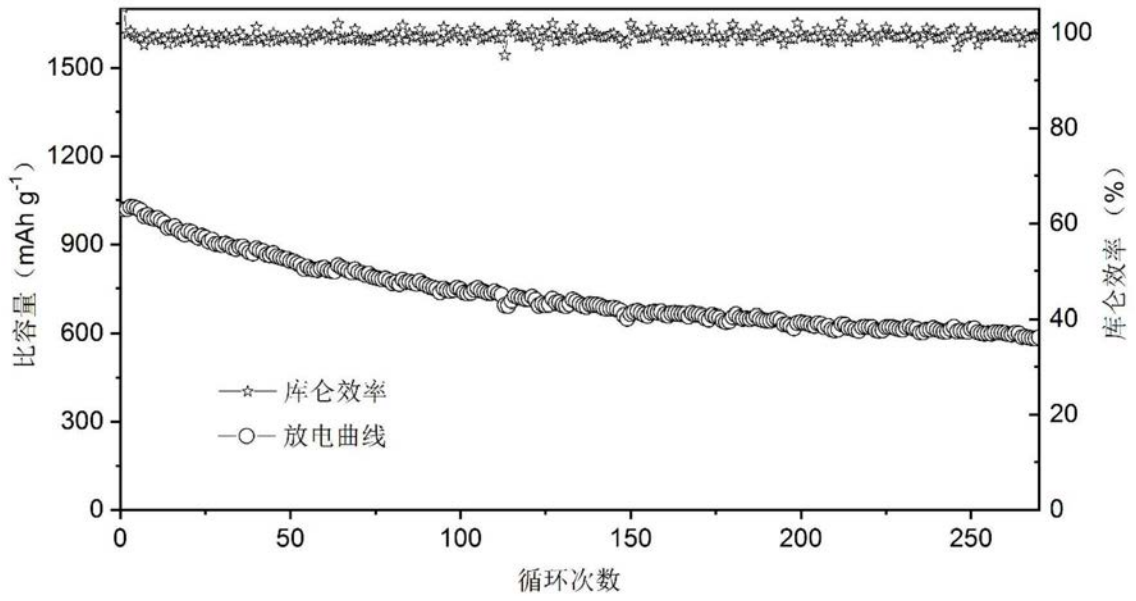


图5

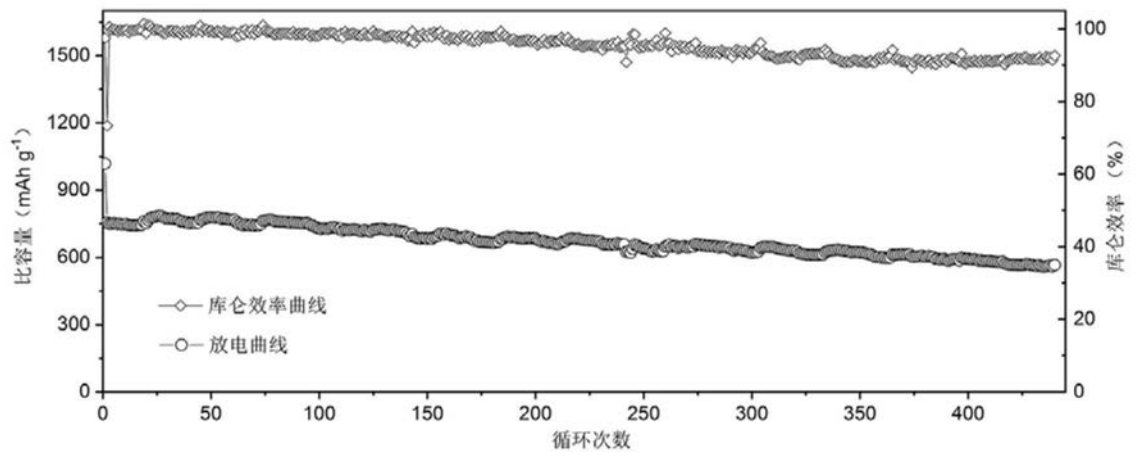


图6