



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107946553 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711011167.8

(22)申请日 2017.10.25

(71)申请人 温州大学

地址 325000 浙江省温州市瓯海区东方南路38号温州市国家大学科技园孵化器

(72)发明人 杨植 阮春平 聂华贵 郭泽青
赖玉崇 黄少铭

(74)专利代理机构 温州名创知识产权代理有限公司 33258

代理人 陈加利

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/66(2006.01)

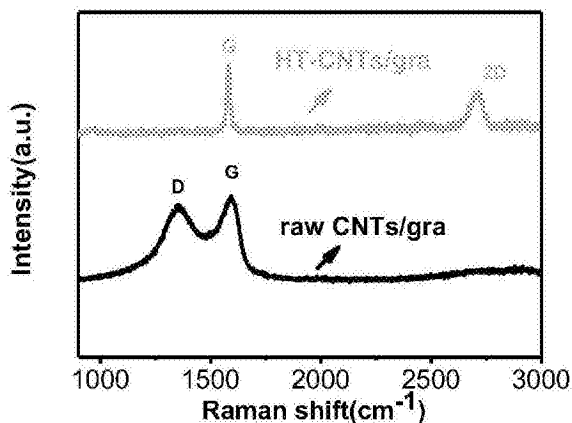
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料及其制备与应用

(57)摘要

本发明提供了一种高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料及其制备与应用,其制备方法:将碳纳米管和石墨烯混合,加入乙醇,超声分散均匀,置于50℃烘箱烘干,得到碳纳米管和石墨烯的复合物;并将该复合物置于高温石墨化炉中,在高纯度氩气保护下,利用程序升温法升至2850℃,并持续2h,得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。该发明制备方法简单,易大规模生产;同时高温石墨化处理能有效修复碳材料的表面缺陷结构和剔除表面的含氧官能团,使得该材料的电导和热导能力得到极大的改善;使用该高温材料得到的载硫正极在高倍率大电流的充放电循环中展现极大优势及能有效保护隔膜完整性。



1. 一种高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,按如下方法制备:

(1) 将碳纳米管和石墨烯按质量比1~3:1混合后,加入乙醇,超声分散均匀,置于50~60℃烘箱烘干,得到碳纳米管和石墨烯的复合物;

(2) 将步骤(1)所得的碳纳米管和石墨烯的复合物置于高温石墨化炉中,在氩气保护下,利用程序升温法,首先以300~400℃/0.5h升温至1200℃,之后以200~300℃/0.5h升温2850℃,并在2850℃条件下持续1~5h,得到所述的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。

2. 根据权利要求1制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的碳纳米管为多壁碳纳米管、单壁碳纳米管、阵列碳纳米管中的一种或多种组合;石墨烯为单层石墨烯、双层石墨烯、多层石墨烯中的一种或多种组合。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述乙醇的体积用量以碳纳米管和石墨烯的复合物的质量计为100~500mL/g。

4. 一种根据权利要求1-3任一项所述的制备方法制备的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。

5. 一种根据权利要求4所述的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料作为锂硫电池正极载硫材料的应用,其特征在于,应用的方法为:

(1) 高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S复合材料的制备

将高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料与单质硫按质量比1:1~4混合,研磨均匀后以料液质量比1:10~20加入CS₂中搅拌,然后置于10~25℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于155℃烘箱中保温12h,之后冷却至室温,即得高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S复合材料;

所述的料液质量比是高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料与单质硫质量之和与CS₂的质量之比;

(2) 高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S正极材料的制备

将步骤(1)所得高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S复合材料与炭黑、聚偏氟乙烯按质量比1:0.05~0.25:0.05~0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮,搅拌并超声分散均匀,控制粘度在1000~5000cps,得到浆料,将所得浆料以150~750mm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至55℃烘箱内烘干,即得高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S正极材料。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于:所述集流体铝箔的厚度为30um,在使用前用N-甲基吡咯烷酮和酒精清洗,去除表面氧化层和杂质,自然风干后使用。

高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明主要涉及在碳纳米材料领域,尤其在石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料及其制备与应用方面。

背景技术

[0002] 锂硫电池由于高能量密度,1675mAhg⁻¹的理论容量和廉价成本成为大型储能领域中最具有希望的可充放电电池系统之一。然而,硫的不导电性和多硫化物的穿梭效应一直是锂硫电池的不足之处。

[0003] 针对锂硫电池中存在的这些不足之处,人们从上世纪60年代开始探究其解决方案,提出将绝缘性的硫和碳纳米管,石墨烯,多孔碳等导电碳材料复合作为锂硫电池的正极材料,但这些方法过程复杂,繁琐且对于改善多硫化物的穿梭效应方面效果不佳。近年来,人们通过引入二氧化钛,碳化钛等金属类化合物在很大程度上改善了多硫化物的穿梭效应,同时在电池的电化学性能方面也表现出优异的性能。但为了进一步满足其在实际生活中的需要,满足对大型载流体的快速充放电是不可或缺的要求。因此,具有三维结构的高电导,热导的材料作为正极载硫材料无疑是一个极佳的选择之一。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的缺点和不足,而提供一种高石墨化程度的三维碳纳米管石墨烯复合材料的制备方法,合成方法简单,易于大规模生产。

[0005] 本发明的第二个目的是提供一种高石墨化程度的三维碳纳米管石墨烯复合材料。

[0006] 本发明的第三个目的是提供一种高石墨化程度的三维碳纳米管石墨烯复合材料作为锂硫电池正极载硫材料的应用,极大改善了锂硫电池高倍率大电流的充放电性能。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料,其制备方法:

[0009] (1)将碳纳米管和石墨烯按质量比0.5~3:1混合后,加入乙醇,超声分散均匀,置于50℃烘箱烘干,得到碳纳米管和石墨烯的复合物。

[0010] 所述碳纳米管为多壁碳纳米管、单壁碳纳米管、阵列碳纳米管;

[0011] 所述石墨烯为单层石墨烯、双层石墨烯、多层石墨烯;

[0012] 所述乙醇的体积用量以碳纳米管和石墨烯的复合物的质量计为100~500mL/g,优选200~300mL/g;

[0013] (2)将步骤(1)所得的碳纳米管和石墨烯的复合物置于高温石墨化炉中,在氩气保护下,利用程序升温法,首先以300~400℃/0.5h升温至1200℃,之后以200~300℃/0.5h升温2850℃,并在2850℃条件下持续1~5h,得到所述的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。

[0014] 所述高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料可作为正极载硫材料应用于锂硫电池中,所述应用的方法为:

[0015] (1) 高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S复合材料的制备

[0016] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料与单质硫按质量比1:1~4混合,研磨均匀后以料液质量比(即高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料与单质硫质量之和与CS₂的质量之比)1:10~20加入CS₂中搅拌,然后置于10~25℃下至CS₂挥发完全后,剩余物质于155℃烘箱中保温12h,之后冷却至室温,即得高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S复合材料。

[0017] (2) 高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S正极材料的制备

[0018] 将步骤(1)所得高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S复合材料与炭黑(导电添加剂)、聚偏氟乙烯(粘结剂)按质量比1:0.05~0.25:0.05~0.15混合,然后加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌并超声分散均匀,控制粘度在1000~5000cps,得到浆料,将所得浆料以150~750mm的厚度均匀涂覆在集流体铝箔上,然后将铝箔转移至55℃烘箱内烘干,即得高石墨化三维碳纳米管石墨烯/S正极材料,

[0019] 所述集流体铝箔的厚度为30um,在使用前用N-甲基吡咯烷酮(NMP)和酒精清洗,去除表面氧化层和杂质,自然风干后使用。

[0020] 本发明的有益效果在于:

[0021] (1) 本发明制备高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料合成方法简单,易大规模生产。

[0022] (2) 三维网络结构提供有效的电子传输通道,改善锂硫电池正极的导电性。

[0023] (3) 2850℃高温石墨化处理修复了三维碳纳米管和石墨烯复合材料的表面缺陷结构和剔除了碳材料表面的含氧官能团,使得该材料的电导和热导能力得到极大的改善。

[0024] (4) 使用该高温材料得到的载硫正极在高倍率大电流的充放电循环中展现极大优势及能有效保护隔膜的完整性。

附图说明

[0025] 图1高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的扫描电子显微镜图;

[0026] 图2碳纳米管石墨烯复合材料和高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的拉曼表征对比图;

[0027] 图3碳纳米管石墨烯复合材料和高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料2种载硫电极的倍率性能对比图;

[0028] 图4碳纳米管石墨烯复合材料和高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料载硫电极的循环性能图。

具体实施方式

[0029] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0030] 实施例1

[0031] A、高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的制备:

[0032] (1) 称取多壁碳纳米管1000mg,多层石墨烯500mg,混合溶于300ml乙醇中,剧烈搅拌并超生2h,之后置于75℃烘箱中烘干,得到碳纳米管石墨烯复合物;

[0033] (2) 将步骤(1)所得到的碳纳米管石墨烯复合物置于高温石墨化炉体中,在高纯氩

气的保护下,利用程序升温法,首先以400℃/0.5h升温至1200℃,之后以300℃/0.5h升温2850℃,并在2850℃条件下持续2h,得到所述的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。

[0034] B、制备锂硫二次电池正极片:

[0035] 取300mg高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料,700mg单质硫充分研磨混合,之后将其溶于10mL二硫化碳,剧烈搅拌12h,待二硫化碳挥发完,将混合物转移置恒温烘箱中,升温至155℃,恒温12h,冷却得后得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫复合正极材料,通过热重分析测试得其实际硫含量为65%。

[0036] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫复合材料300mg与导电添加剂炭黑35.3mg、粘接剂聚偏氟乙烯17.6mg混合,然后加入3mL NMP并超声分散、充分搅拌,控制好浆料的粘度在1000cps,随后以200mm的厚度用刮刀涂覆在集流体铝箔上(铝箔用NMP和酒精清洗三遍,以除去表面氧化层和杂质,自然风干,铝箔厚度为30um)。然后将铝箔转移至45℃烘箱内,烘干,即得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫正极片。

[0037] C、电池的组装与测试:

[0038] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫正极片经双辊机滚压密实以后,切成直径为14mm的圆形片,在干燥的环境下称重,并扣除空白铝片质量,制成正极极片,待用;作为对照实验,将未经过高温石墨化处理的碳纳米管石墨烯复合材料做相同处理;在充满氩气,水和氧气含量均小于1ppm的手套箱中进行电池的组装;以商业金属锂片为参比电极和对电极,采用LiTFSI/DOL.DMC(1:1)且溶有1%LiNO₃的液态电解液,隔膜采用Celgard2400,组装成CR2025纽扣电池以后,静置12h,然后用新威电池测试系统在10C倍率下进行电池充放电测试,测试条件为室温环境,窗口起始电压为1.5V,终止电压为2.8V;静置时间为10s。

[0039] 图4为本实施例制得的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料与未高温石墨化处理的碳纳米管石墨烯复合材料作为锂硫电池的载硫正极在10C下的循环对比图,从图中可以看出,具有高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的锂硫电池的容量明显优于未高温石墨化处理的碳纳米管石墨烯复合材料的。

[0040] 实施例2

[0041] A、高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的制备:

[0042] (1) 称取阵列碳纳米管500mg,多层石墨烯500mg,混合溶于200ml乙醇中,剧烈搅拌并超声2h,之后置于75℃烘箱中烘干,得到碳纳米管石墨烯复合物。

[0043] (2) 将步骤(1)所得到的碳纳米管石墨烯复合物置于高温石墨化炉体中,在高纯氩气的保护下,利用程序升温法,首先以400℃/0.5h升温至1200℃,之后以300℃/0.5h升温2850℃,并在2850℃条件下持续2h,得到所述的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。

[0044] B、制备锂硫二次电池正极片:

[0045] 取300mg高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料,700mg单质硫充分研磨混合,之后将其溶于12mL二硫化碳,剧烈搅拌12h,待二硫化碳挥发完,将混合物转移置恒温烘箱中,升温至155℃,恒温12h,冷却后得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫复合正极材料,通过热重分析测试得其实际硫含量为63%。

[0046] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫复合材料300mg与导电添加剂炭黑16.7mg、粘接剂聚偏氟乙烯16.7mg混合,然后加入4mL NMP并超声分散、充分搅拌,控制好浆料的粘度在1000cps,随后以200mm的厚度用刮刀涂覆在集流体铝箔上(铝箔用NMP和酒精清洗三遍,

以除去表面氧化层和杂质,自然风干,铝箔厚度为30um)。然后将铝箔转移至45℃烘箱内,烘干,即得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫正极片。

[0047] C、电池的组装与测试:

[0048] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫正极片经双辊机滚压密实以后,切成直径为14mm的圆形片,在干燥的环境下称重,并扣除空白铝片质量,制成正极极片,待用。在充满氩气,水和氧气含量均小于1ppm的手套箱中进行电池的组装;以商业金属锂片为参比电极和对电极,采用LiTFSI/DOL.DMC(1:1)且溶有1%LiNO₃的液态电解液,隔膜采用Celgard2400,组装成CR2025纽扣电池以后,静置12h,然后用新威电池测试系统在10C下进行电池充放电测试,测试条件为室温环境,窗口起始电压为1.5V,终止电压为2.8V;静置时间为10s。与原始为高温热处理的复合材料对比,循环1000圈充放电循环后还剩250mAh/g,充放电效率99%。

[0049] 实施例3

[0050] A、高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料的制备:

[0051] (1)称取阵列碳纳米管1000mg,单层石墨烯500mg,混合溶于300ml乙醇中,剧烈搅拌并超声3h,之后置于75℃烘箱中烘干,得到碳纳米管石墨烯复合物。

[0052] (2)将步骤(1)所得到的碳纳米管石墨烯复合物置于高温石墨化炉体中,在高纯氩气的保护下,利用程序升温法,首先以400℃/0.5h升温至1200℃,之后以300℃/0.5h升温2850℃,并在2850℃条件下持续3h,得到所述的高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料。

[0053] B、制备锂硫二次电池正极片:

[0054] 取300mg高石墨化三维碳纳米管石墨烯复合材料,700mg单质硫充分研磨混合,之后将其溶于12mL二硫化碳,剧烈搅拌12h,待二硫化碳挥发完,将混合物转移置恒温烘箱中,升温至155℃,恒温12h,冷却后得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫复合正极材料,通过热重分析测试得其实硫含量为67%。

[0055] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫复合材料300mg与导电添加剂炭黑56.3mg、粘接剂聚偏氟乙烯18.8mg混合,然后加入3.5mL NMP并超声分散、充分搅拌,控制好浆料的粘度在1000cps,随后以200mm的厚度用刮刀涂覆在集流体铝箔上(铝箔用NMP和酒精清洗三遍,以除去表面氧化层和杂质,自然风干,铝箔厚度为30um)。然后将铝箔转移至45℃烘箱内,烘干,即得到高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫正极片。

[0056] C、电池的组装与测试:

[0057] 将高石墨化三维碳纳米管石墨烯/硫正极片经双辊机滚压密实以后,切成直径为14mm的圆形片,在干燥的环境下称重,并扣除空白铝片质量,制成正极极片,待用。在充满氩气,水和氧气含量均小于1ppm的手套箱中进行电池的组装。以商业金属锂片为参比电极和对电极,采用LiTFSI/DOL.DMC(1:1)且溶有1%LiNO₃的液态电解液,隔膜采用Celgard2400,组装成CR2025纽扣电池以后,静置12h,然后用新威电池测试系统在15C下进行电池充放电测试,测试条件为室温环境,窗口起始电压为1.5V,终止电压为2.8V;静置时间为5s。与原始未高温热处理的复合材料对比,循环1500圈充放电循环后还剩273mAh/g,充放电效率99%。

[0058] 以上所揭露的仅为本发明较佳实施例而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,因此依本发明权利要求所作的等同变化,仍属本发明所涵盖的范围。

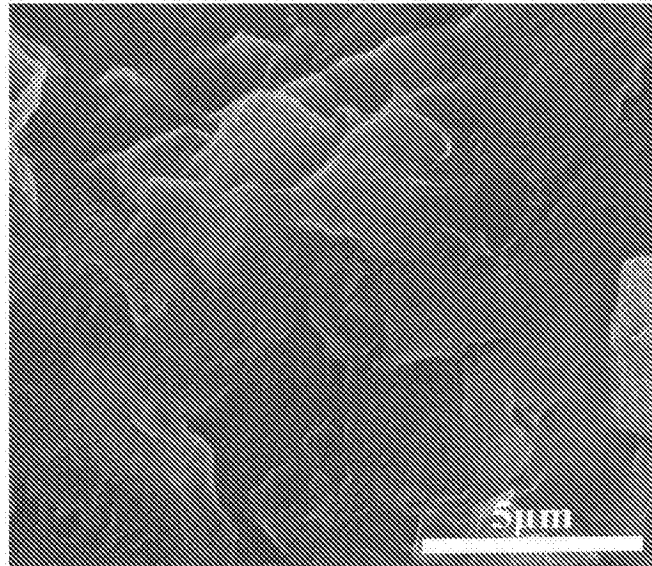


图1

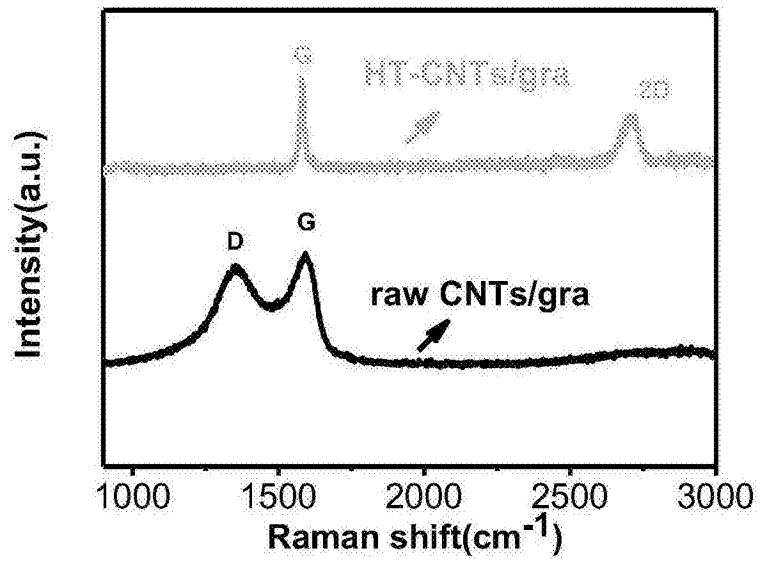


图2

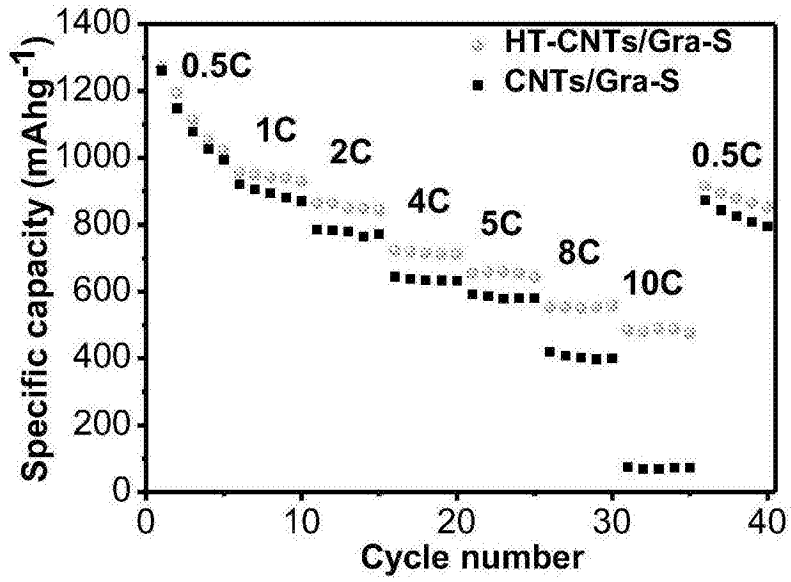


图3

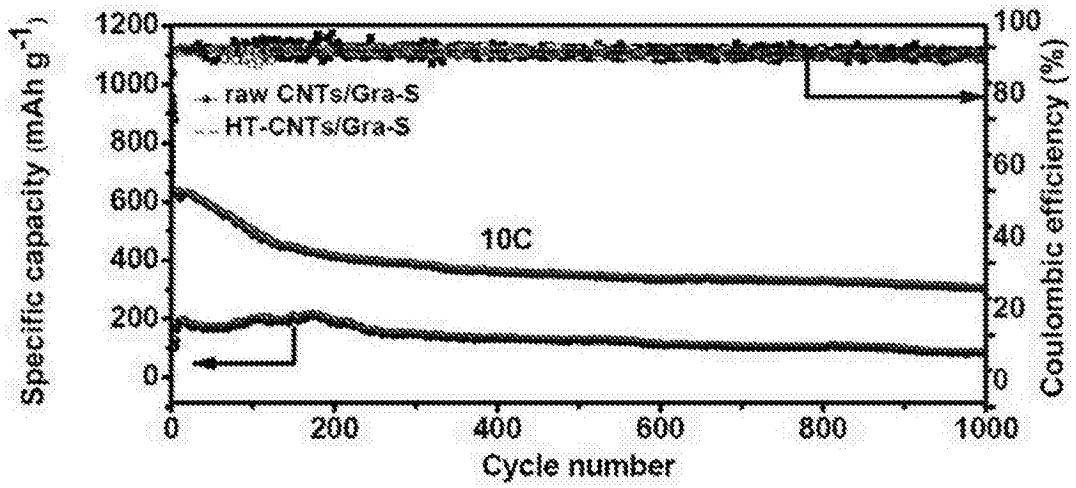


图4