



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920941 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201710208003.8

H01M 4/58(2010.01)

(22)申请日 2017.03.31

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920941 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(56)对比文件

CN 102208608 A, 2011.10.05,

CN 106252630 A, 2016.12.21,

审查员 谢波

(72)发明人 许家齐 杨立铭

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

代理人 金凯

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

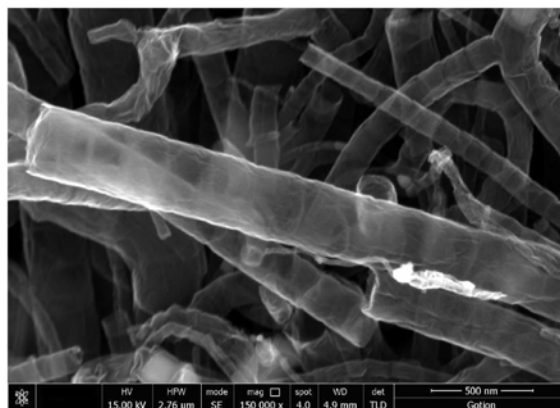
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极
材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料及其制备方法,涉及电池材料技术领域。本发明复合正极材料由硫,钴、钛、氮共掺杂碳纳米管制成;其中钴的掺杂含量为1%-3%、钛的掺杂含量为1%-1.5%,氮的掺杂含量为3%-5%,本发明提供的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管制备方法简单、环境友好,易于工业化生产,所制备的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料应用在锂硫电池中表现出高的放电比容量、稳定的循环性能和良好的倍率性能等优点,在电动汽车、储能基站和便携式设备领域具有广阔的应用前景。



1. 一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料,其特征在于,所述正极材料由以下重量百分比的原料制成:单质硫30~85%,余量为钴、钛、氮共掺杂碳纳米管,所述钴、钛、氮共掺杂碳纳米管作为钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的载体及导电网络,所述单质硫均匀分散于钴、钛、氮共掺杂碳纳米管的外壁和管内;其中,所述钴、钛、氮共掺杂碳纳米管是由三聚氰胺和钛酸四丁酯混合物作为碳源、氮源和钛源,钴源作为固相催化剂和模板原位合成,其中钴的掺杂含量为1%~3%、钛的掺杂含量为1%~1.5%,氮的掺杂含量为3%~5%。

2. 一种如权利要求1所述钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将三聚氰胺、钛酸四丁酯、钴源按照质量比为4~8:1:8~16称取原料,将三聚氰胺与钛酸四丁酯混合得到混合物,再向混合物中加入钴源,搅拌30~60min,得到粉末混料;

S2、将粉末混料在惰性气体氛围下300~850℃恒温梯度固相烧结4~6h,冷却至室温,得烧结物;

S3、将步骤S2制得的烧结物用质量分数为10~15%的HCl溶液浸泡洗涤20~30h,HCl溶液的用量为烧结物的8~12倍,将HCl溶液洗涤后的烧结物用滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,经过干燥后得到钴、钛、氮共掺杂碳纳米管;

S4、将步骤S3制备的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管与硫混合,加入溶剂,用球磨机球磨60~180min,干燥后转移至反应釜中加热进行热熔处理,即可。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S2所述恒温梯度固相烧结的条件为:以1~5℃/min的升温速率升温至300~400℃保温1~2h,再升温至500~520℃保温1~2h,再升温至650~850℃保温1~2h。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S1所述钴源为乙酸钴、氯化钴、醋酸钴中的一种。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S2中所述惰性气体氛围为氮气、氩气中的至少一种;步骤S3中所述滤膜为亲水滤膜,且滤膜孔径为20~50μm。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S3和步骤S4所述干燥温度为50~100℃,干燥时间为8~24h。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S4所述球磨机转速为200~500r/min;所述溶剂为异丙醇、乙醇、二硫化碳、丙酮中的至少一种。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:步骤S4所述加热温度为140~170℃,加热时间为6~24h。

一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术领域,涉及一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备和电动汽车的快速发展,人们对高能量密度的二次电池的需求日益增加。其中,锂硫电池因为高的能量密度(2600 Wh/kg)被认为是最具吸引力和潜力的下一代电化学储能系统。此外,硫还具有自然储量丰富,成本低廉,环境友好等特点。然而,阻碍锂硫电池广泛商业化的主要原因是由于硫本身固有的低导电性($5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$, 25°C)和特殊的“穿梭效应”现象。这使得硫在电化学电极反应过程中低的利用率以及反应过程中容量的快速衰减。

[0003] 现有技术中,将硫束缚在导电材料和纳米孔结构材料被学术界认为是最简单有效的方式来提高锂硫电池的正极材料性能的方法。其中,碳纳米管作为一种相互交织的导电网络,为锂硫电池提供了一个新的方向。它不仅可以有效地包裹多硫化物,同时可以作为还原产物和电解液的“蓄水池”,提高电池的循环稳定性和寿命。但是,现有技术中的制备方法复杂、成本高,不易于工业化生产。

发明内容

[0004] 针对现有技术不足,本发明提供一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料及其制备方法,解决了现有技术中锂硫电池碳纳米管/硫复合正极材料的制备方法复杂、成本高,不易于工业化生产的技术问题。

[0005] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:

[0006] 一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料,所述钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料由以下重量百分比的原料制成:硫30-85%,余量为钴、钛、氮共掺杂碳纳米管;其中钴的掺杂含量为1%-3%、钛的掺杂含量为1%-1.5%,氮的掺杂含量为3%-5%。

[0007] 优选的,所述钴、钛、氮共掺杂碳纳米管作为钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的载体及导电网络;所述硫均匀分散于钴、钛、氮共掺杂碳纳米管的外壁和管内。

[0008] 优选的,所述硫为单质硫、硫代硫酸钠、硫化钠中的至少一种。

[0009] 一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] S1、将三聚氰胺、钛酸四丁酯、钴源按照质量比为4-8:1:8-16称取原料,将三聚氰胺与钛酸四丁酯混合得到混合物,再向混合物中加入钴源,搅拌30-60min,得到粉末混料;

[0011] S2、将粉末混料在惰性气体氛围下 $300-850^\circ \text{C}$ 恒温梯度固相烧结4-6h,冷却至室温,得烧结物;

[0012] S3、将步骤S2制得的烧结物用质量分数为10-15%的HCl溶液浸泡洗涤20-30h,HCl溶液的用量为烧结物的8-12倍,将HCl溶液洗涤后的烧结物用滤膜抽滤并用去离子水洗涤

至中性,经过干燥后得到钴、钛、氮共掺杂碳纳米管;

[0013] S4、将步骤S3制备的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管与硫混合,加入溶剂,用球磨机球磨60-180min,干燥后转移至反应釜中加热进行热熔处理,即可。

[0014] 优选的,步骤S2所述恒温梯度固相烧结的条件为:以1-5°C/min的升温速率升温至300-400°C保温1-2h,再升温至500-520°C保温1-2h,再升温至650-850°C保温1-2h。

[0015] 优选的,步骤S1所述钴源为乙酸钴、氯化钴、醋酸钴中的一种。

[0016] 优选的,步骤S2所述滤膜为亲水滤膜,且滤膜孔径为20-50 μm ,所述惰性气体氛围为氮气、氩气中的至少一种。

[0017] 优选的,步骤S3和步骤S4所述干燥温度为50-100°C,干燥时间为8-24h。

[0018] 优选的,步骤S4所述球磨机转速为200-500r/min;所述溶剂为异丙醇、乙醇、二硫化碳、丙酮中的至少一种。

[0019] 优选的,步骤S4所述加热温度为140-170°C,加热时间为6-24h。

[0020] 本发明提供一种钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料及其制备方法,与现有技术相比优点在于:

[0021] 本发明钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的制备方法简单、成本低、全部副产物可回收再利用,对环境无污染,适合工业化大规模生产,通过将易得的原材料进行搅拌混合,经一步法固相煅烧,再清洗干燥即可获得钴、钛、氮共掺杂碳纳米管;钴、钛、氮共掺杂碳纳米管在不经活化的情况下,比表面积能达到150~300 m^2/g ,平均管径100-300 nm,平均长度为5-20 μm ,有利于形成三维的导电网络结构,并能很好地储存电解液和硫或中间产物多硫化物,并且能够承受充放电过程中正极活性材料体积的变化;

[0022] 本发明钴、钛、氮共掺杂碳纳米管具有一定的石墨结晶度,具有优良的导电性能,氮含量也高达3-6%,同时还有微孔和介孔结构,有利于改善钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的导电性,抑制多硫化物的溶解,提高电池的循环性能和倍率性能;

[0023] 本发明制备方法获得的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料具有容量高、寿命长、循环性能和倍率性能好的特点。

附图说明

[0024] 图1为本发明钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的扫描电子显微镜照片图。

[0025] 图2为本发明钴、钛、氮共掺杂碳纳米管的X射线衍射图。

[0026] 图3为本发明钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的锂硫电池在0.5C倍率下的循环性能曲线。

[0027] 图4为本发明钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的锂硫电池在0.5C倍率下的循环性能图。

具体实施方式

[0028] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合实施例对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性

劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 实施例1:

[0030] 将三聚氰胺、碳酸四正丁酯和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按质量比8:1:8称量,用搅拌器先低速搅拌15min,再高速搅拌15min,得到均匀的粉红色粉末,将均匀的粉红色粉末置于坩埚中并转移至管式电炉中,氮气状态下 400°C 保温2h, 500°C 保温2h, 650°C 保温2h,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,产物用10倍固体粉末质量的质量分数为10%的HCL溶液浸泡洗涤24h后,用孔径为20-50 μm 的亲水滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,在 80°C 温度下干燥12h,得到钴、钛、氮共掺杂碳纳米管。

[0031] 将1g钴、钛、氮共掺杂碳纳米管与4g单质硫混合,加入乙醇后球磨120min,球磨机转速400r/min,烘干后转移至不锈钢反应釜中加热,加热温度为 155°C ,加热时间为12h,得钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料。

[0032] 将钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合材料、超导炭黑和聚偏氟乙烯按质量比75:15:10配比混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮配成浆料,混合均匀后涂抹在铝箔上, 70°C 干燥12h后得到正极片。以金属锂为负极,Celgard2400为隔膜,含有1M LiTFSI 的DOL+DME(体积比1:1)溶液为电解液,在氩气气氛手套箱内组装2032型扣式电池,再进行电化学性能测试(充放电电压区间为1.6-2.7V)。

[0033] 实施例2:

[0034] 将三聚氰胺、碳酸四正丁酯和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按质量比8:1:16称量,用搅拌器先低速搅拌20min,再高速搅拌20min,得到均匀的粉红色粉末,将均匀的粉红色粉末置于坩埚中并转移至管式电炉中,氮气氛围状态下 400°C 保温2h, 520°C 保温2h, 650°C 保温2h,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,产物用10倍固体粉末质量的质量分数为10%的HCL溶液浸泡洗涤24h后,用孔径为20-50 μm 的亲水滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,在 70°C 温度下干燥24h,得到富氮中空碳球。

[0035] 将1g富氮中空碳球与4g单质硫混合,加入二硫化碳后球磨60min,球磨机转速500r/min,烘干后转移至不锈钢反应釜中加热,加热温度为 160°C ,加热时间为6h,得富氮中空碳球/硫复合正极材料。

[0036] 将富氮中空碳球/硫复合材料、超导炭黑和聚偏氟乙烯按质量比75:15:10配比混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮配成浆料,混合均匀后涂抹在铝箔上, 70°C 干燥12h后得到正极片。以金属锂为负极,Celgard2400为隔膜,含有1M LiTFSI 的DOL+DME(体积比1:1)溶液为电解液,在氩气气氛手套箱内组装2032型扣式电池,再进行电化学性能测试(充放电电压区间为1.6-2.7V)。

[0037] 实施例3:

[0038] 将三聚氰胺、碳酸四正丁酯和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按质量比4:1:16称量,用搅拌器先低速搅拌30min,再高速搅拌30min,将得到的均匀粉红色粉末置于坩埚中并转移至管式电炉中, -0.4MPa 氮气状态下 400°C 保温2h, 500°C 保温2h, 850°C 保温2h,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,产物用10倍固体粉末质量的质量分数为10%的HCL溶液浸泡洗涤24h后,用孔径为20-50 μm 的亲水滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,在 100°C 温度下干燥8h,钴、钛、氮共掺杂碳纳米管。

[0039] 将1g富氮中空碳球与5g硫化钠混合,超声分散在100ml水中后加入20ml质量为1%

的HCL溶液搅拌至6h,离心分离烘干后转移至不锈钢反应釜中加热,加热温度为160°C,保温时间为6h,得到钴、钛、氮共掺杂碳纳米管硫复合正极材料。

[0040] 将钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合材料、超导炭黑和聚偏氟乙烯按质量比8:1:1配比混合,再加入适量N-甲基吡咯烷酮配成浆料,混合均匀后涂抹在铝箔上,70°C干燥12h后得到正极片。以金属锂为负极,Celgard2400为隔膜,含有1M LiTFSI 的DOL+DME(体积比1:1)溶液为电解液,在氩气气氛手套箱内组装2032型扣式电池,再进行电化学性能测试(充放电电压区间为1.5-3.0V)。

[0041] 实施例4:

[0042] 本实施例钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料由硫和钴、钛、氮共掺杂碳纳米管制成,其中钴、钛、氮共掺杂碳纳米管作为钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的载体及导电网络;硫均匀分散于钴、钛、氮共掺杂碳纳米管的外壁和管内;硫为硫代硫酸钠。

[0043] 本实施例钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0044] S1、将三聚氰胺、钛酸四丁酯、乙酸钴按照质量比为4:1:16称取原料,将三聚氰胺与钛酸四丁酯混合得到混合物,再向混合物中加入乙酸钴,搅拌30-60min,得到粉末混料;

[0045] S2、将粉末混料在惰性气体氛围下300°C恒温梯度固相烧结4h,冷却至室温,得烧结物;

[0046] S3、将步骤S2制得的烧结物用质量分数为10%的HCl溶液浸泡洗涤20h,HCl溶液的用量为烧结物的8倍,将HCl溶液洗涤后的烧结物用滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,经过干燥后得到钴、钛、氮共掺杂碳纳米管;

[0047] S4、将步骤S3制备的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管与硫代硫酸钠混合,加入溶剂,用球磨机球磨60min,干燥后转移至反应釜中加热进行热熔处理,即可。

[0048] 实施例5:

[0049] 本实施例钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料由硫和钴、钛、氮共掺杂碳纳米管制成,其中钴、钛、氮共掺杂碳纳米管作为钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的载体及导电网络;硫均匀分散于钴、钛、氮共掺杂碳纳米管的外壁和管内;硫为硫化钠。

[0050] 本实施例钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0051] S1、将三聚氰胺、钛酸四丁酯、氯化钴按照质量比为4:1:8称取原料,将三聚氰胺与钛酸四丁酯混合得到混合物,再向混合物中加入氯化钴,搅拌60min,得到粉末混料;

[0052] S2、将粉末混料在惰性气体氛围下850°C恒温梯度固相烧结6h,冷却至室温,得烧结物;

[0053] S3、将步骤S2制得的烧结物用质量分数为15%的HCl溶液浸泡洗涤30h,HCl溶液的用量为烧结物的12倍,将HCl溶液洗涤后的烧结物用滤膜抽滤并用去离子水洗涤至中性,经过干燥后得到钴、钛、氮共掺杂碳纳米管;

[0054] S4、将步骤S3制备的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管与硫化钠混合,加入溶剂,用球磨机球磨180min,干燥后转移至反应釜中加热进行热熔处理,即可。

[0055] 检测结果:

[0056] 对实施例1制备的钴、钛、氮共掺杂碳纳米管/硫复合材料进行了SEM,BET,XRD,的表征以及电化学性能测试。从图1的检测结果可知,钴、钛、氮共掺杂碳纳米管具有规则的形

貌,外径约为100-300nm。从图2的X-ray图谱可以看到位于 26.4° 和 42.2° 的两个特征峰,对应于石墨的两个特征峰,同时也可以看到钴的三个特征峰,对应于钴的(111)、(200)、(220)。图3中,实施例1的富氮中空碳球/硫正极材料在0.5C倍率下($1C=1675\text{mA/g}$),充放电曲线为1.6-2.7V条件下首次放电容量达到997 mAh/g,经过100次循环后其容量依然能达到462mA/g。图4中,实施例2的富氮中空碳球/硫正极材料在0.5C倍率下($1C=1675\text{mA/g}$),充放电曲线为1.7-2.8V条件下,首次放电容量达到1044mAh/g,经过100次循环后,容量依然能达到507 mAh/g。说明该类材料具有容量高和稳定的循环性能。

[0057] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

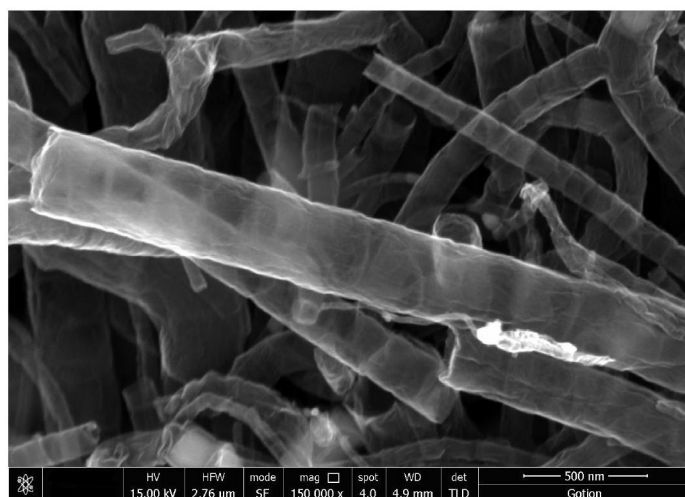


图1

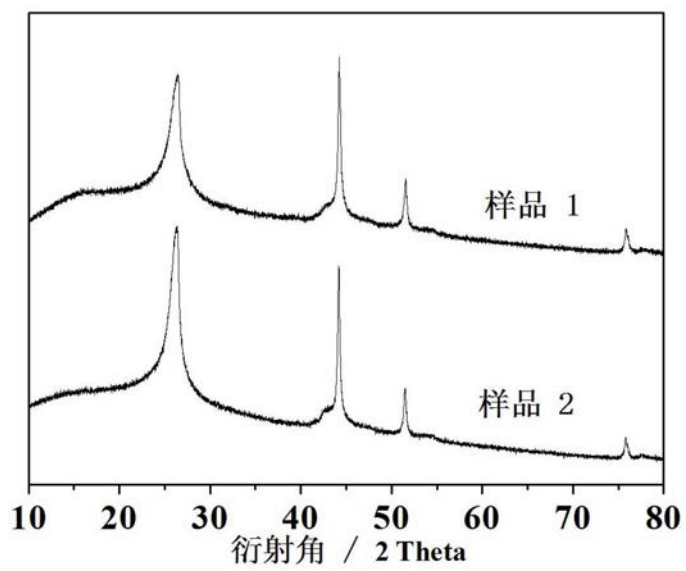


图2

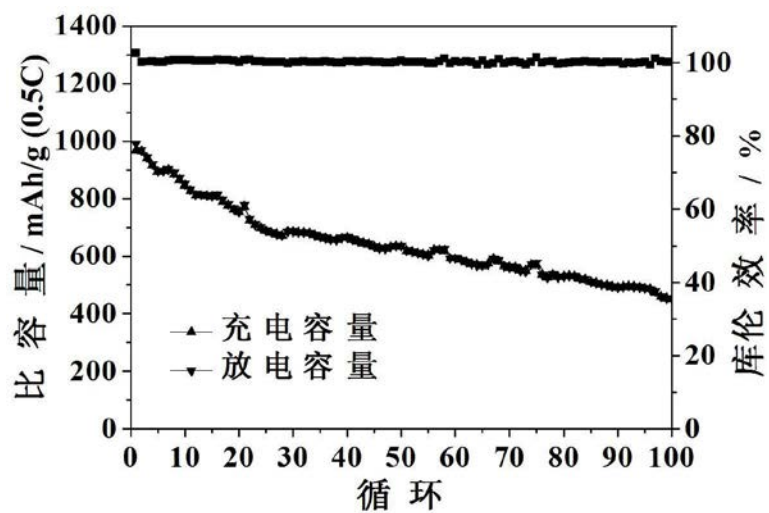


图3

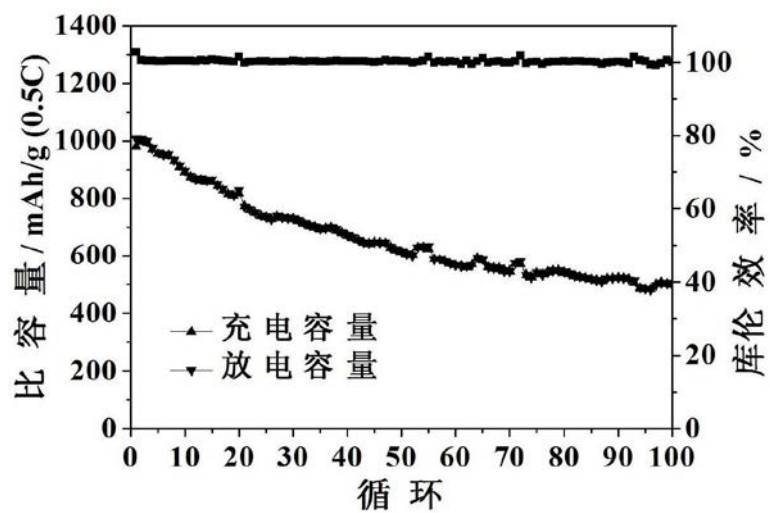


图4