



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108039460 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201711170934.X

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.22

H01M 4/62 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/052 (2010.01)

申请公布号 CN 108039460 A

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2018.05.15

(56) 对比文件

(73) 专利权人 西交利物浦大学

CN 106163980 A, 2016.11.23

地址 215000 江苏省苏州市工业园区仁爱路111号

CN 104841924 A, 2015.08.19

CN 106653390 A, 2017.05.10

(72) 发明人 易若玮 杨莉 赵策洲 赵胤超 刘晨光 耿显葳

CN 1590291 A, 2005.03.09

CN 106399874 A, 2017.02.15

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

审查员 李改

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

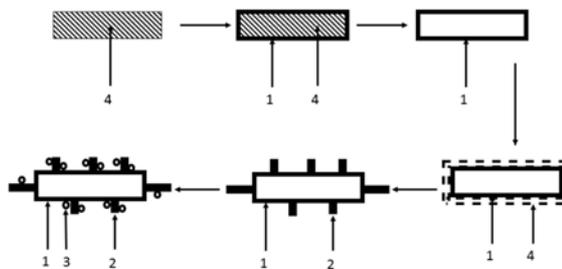
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管及其制备方法,以模板法制备石墨烯纳米管。本发明使用一维镍纳米棒作为模板制作石墨烯纳米管,并使用氰酸盐分解的方法在外表生长掺氮石墨烯纳米管,以及其在锂硫电池中作为正极材料的应用。本发明制备的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管利用导电性优良的石墨烯纳米管增强硫的导电性,同时也为硫的体积膨胀预留空间,防止内应力造成的开裂;在外层树枝状碳纳米管上掺杂的氮元素能有效吸附多硫化锂,阻止其溶解扩散,通过综合作用,提高了正极的充放电效率与容量循环稳定性。



1. 一种三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管的制备方法,其步骤如下:
 - A. 将可溶性镍盐与水溶性高聚物软模板、水合肼通过水热法制备一维镍纳米棒,步骤A具体如下:
 - A-1. 将水溶性高聚物软模板溶于水合肼中,进行超声震荡,同时加热后恒温;
 - A-2. 配置可溶性镍盐溶液,滴加至A-1的溶液中,滴加完毕后继续超声震荡30分钟反应;
 - A-3. 将A-2中的反应物取出,离心,将得到的固体先后用乙醇和蒸馏水洗涤几次,干燥后得到一维镍纳米棒;
 - B. 通过化学气相沉积法制备包被所述一维镍纳米棒的石墨烯纳米管,步骤B具体如下:
 - B-1. 将一维镍纳米棒置于氩气与氢气混合气流下,加热至750-1200℃后保持恒温,
 - B-2. 接着通入甲烷气体一段时间,然后关闭甲烷气体的通入,同时停止加热,冷却固体至室温,
 - B-3. 将固体加入稀盐酸并加热,充分反应后离心,得到的固体先后用乙醇与蒸馏水洗涤,最后干燥得到石墨烯纳米管;
 - C. 然后将石墨烯纳米管浸泡在无机盐前驱体溶液中,得到包裹无机盐前驱体涂层的石墨烯纳米管,所述无机盐前驱体选自亚铁氰化钾,亚铁氰化钠;
 - D. 再将步骤C得到的具有涂层的石墨烯纳米管,然后加热升温促使无机盐前驱体涂层分解,并在石墨烯管外生长出掺氮碳纳米管,得到树枝状氮掺杂石墨烯纳米管,
 - E. 最后利用熔融法将溶有硫的溶液与树枝状掺氮石墨烯纳米管复合,得到三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述可溶性镍盐选自硫酸镍,硝酸镍;所述水溶性高聚物软模板为聚乙烯吡咯烷酮,所述A-1中加热温度为50-120℃。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,B-1步骤中,氢气与氩气流量比为1:1-1:10,恒温的时间为1-30分钟;
 - B-2步骤中,通入的甲烷气体与氩气气流比为1:100 -1:600,通入时长为1-30分钟。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤D中,在氮气气氛下加热脱水一段时间,加热脱水温度为100-200℃,脱水时间为6-36小时;
掺氮石墨烯纳米管生长温度为700-1200℃,生长时间为3-24小时。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤E为三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管分散于硫的二硫化碳溶液中,然后将一边搅拌一边加热使二硫化碳蒸发完毕,得到固体;然后将前述固体在氮气气氛下加热,得到用于锂硫电池的复合正极材料;其中氮气气氛下加热温度为100-200℃。
6. 一种如权利要求1-5任一项所述制备方法制备得到的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管。
7. 一种锂硫电池,其包括:电池正负极壳体,隔膜,电解液,弹片,钢片,正负极集流器,正负极材料,所述正极材料为如权利要求1-5任一项所述方法制备得到的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管。

一种三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学技术领域,具体涉及锂硫电池领域,特别涉及一种三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管的制备方法及其在锂硫电池正极材料中的应用。

背景技术

[0002] 随着现代社会的发展,人们对于清洁可再生能源的要求显得越来越迫切。锂离子电池作为常见的二次电池,其比容量已经越来越无法满足人们对于电力储存的要求,尤其是对于可移动智能电子设备以及电动交通工具的续航支持。人们被迫在频繁的充电频率或较大的电池重量中进行选择,这严重降低了消费者的使用体验,也成为了制约移动智能设备的重要桎梏。因此,开发具有大容量、性能稳定下一代二次电池的要求越来越迫切。

[0003] 相对于传统锂离子电池,锂硫电池作为新一代二次电池,其比容量约为锂离子电池的十倍,是极具竞争力的二次电池。此外,相对于传统的锂离子电池中使用的钴酸锂和磷酸铁锂正极材料,锂硫电池使用的硫元素在地壳储量更为丰富,价格低廉,不会造成重金属污染,被认为是极具发展潜力的电池正极材料。

[0004] 但是硫本身的三个缺陷制约了它在正极材料上的应用。第一,硫本身为绝缘体,因此电子很难传输到硫表面发生电化学反应,使得电极极化严重,电极的反应效率极低。第二,硫在充电过程中形成了硫化锂,其密度小于硫,使得电极体积发生膨胀,体积膨胀率最大可达80%。充放电过程中反复的体积缩放会使得电极材料发生微观裂纹,最终导致材料发生崩落,使得循环容量降低。最后,硫与锂进行反应的中间产物多硫化锂在有机电解液中容易溶解,并在充放电过程中随着电解液在正负极之间来回穿梭,即“穿梭效应”。这最终导致正极活性材料的不断减少,电池充放电效率的不断降低。

[0005] 为解决这三大缺陷,研究者们采用了许多方法来改善硫电极的性能。首先,人们将硫制备成微粒甚至纳米级颗粒,以减小体积膨胀所带来的内部应力,避免电极材料的崩落失效;其次,与导电率较高的材料进行结合,以改善硫的电导率,加快硫的电化学反应速率,例如将硫与碳颗粒混合形成硫-碳复合材料等;第三,在硫正极材料当中加入多硫化物吸附剂或改变电极结构,抑制多硫化物的溶解,如加入掺氮石墨烯用于吸附多硫化物,或是将碳制备成空心微球碳壳将硫包裹在内以抑制多硫化物的析出。

发明内容

[0006] 本发明所要解决是锂离子电池的硫正极材料容易发生穿梭效应导致电池的循环性能不稳定的问题。

[0007] 本发明一方面提供三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管的制备方法,包括如下步骤:

[0008] A. 将可溶性镍盐与水溶性高聚物软模板、水合肼通过水热法制备一维镍纳米棒,

[0009] B. 通过化学气相沉积法制备包被所述一维镍纳米棒的石墨烯纳米管,

[0010] C. 然后将石墨烯纳米管浸泡在无机盐前驱体溶液中,得到包裹无机盐前驱体涂层的石墨烯纳米管,

[0011] D. 再将步骤C得到的具有涂层的石墨烯纳米管,然后加热升温促使无机盐前驱体涂层分解,并在石墨烯管外生长出掺氮碳纳米管,得到树枝状掺氮石墨烯纳米管,

[0012] E. 最后利用熔融法将溶有硫的溶液与树枝状掺氮石墨烯纳米管复合,得到三维树枝状掺氮石墨烯纳米管。

[0013] 本发明的技术方案中,步骤A的方法具体包括如下:

[0014] A-1. 将水溶性高聚物软模板溶于水合肼中,进行超声震荡,同时加热后恒温;

[0015] A-2. 配置可溶性镍盐溶液,滴加至A-1的溶液中,滴加完毕后继续超声震荡30分钟反应;

[0016] A-3. 将A-2中的反应物取出,离心,将得到的固体先后用乙醇和蒸馏水洗涤几次,干燥后得到一维镍纳米棒。

[0017] 优选地,所述可溶性镍盐选自硫酸镍,硝酸镍,且可溶性镍盐的浓度(以镍离子浓度计)为0.1-3mol/L;

[0018] 所述水溶性高聚物软模板为聚乙烯吡咯烷酮(PVP),所述水溶性高聚物软模板浓度为0.5-5g/mL,所述的水合肼的浓度为10-50%(质量分数),所述A-1中加热温度为50-120℃。

[0019] 本发明的技术方案中,步骤B的方法具体包括如下:

[0020] B-1. 将一维镍纳米棒置于氩气与氢气混合气流下,加热至一定温度后保持恒温,

[0021] B-2. 接着通入甲烷气体一段时间,然后关闭甲烷气体的通入,同时停止加热,冷却固体至室温,

[0022] B-3. 将固体加入稀盐酸并加热,充分反应后离心,得到的固体先后用乙醇与蒸馏水洗涤,最后干燥得到石墨烯纳米管。

[0023] 在上述步骤B的方法中,B-1步骤中,氢气与氩气流量比为1:1-1:10,所述一定温度为750-1200℃;恒温的时间为1-30分钟;

[0024] B-2步骤中,通入的甲烷气体与氩气气流比为1:100-1:600,通入时长为1-30分钟;

[0025] B-3中加入的稀盐酸浓度为0.5-5mol/L。

[0026] 本发明的技术方案中,步骤C的无机盐前驱体包括但不限于亚铁氰化钾,亚铁氰化钠,所述的无机盐前驱体溶液浓度为0.5-10g/L。

[0027] 本发明的技术方案中,步骤D中,在氮气气氛下加热脱水一段时间,所述加热脱水温度为100-200℃,脱水时间为6-36小时;

[0028] 所述的掺氮石墨烯纳米管生长温度为700-1200℃,生长时间为3-24小时。

[0029] 本发明的技术方案中,步骤E为三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管分散于硫的二硫化碳溶液中,然后将一边搅拌一边加热使二硫化碳蒸发完毕,得到固体;然后将前述固体在氮气气氛下加热,得到用于锂硫电池的复合正极材料;其中,硫的二硫化碳溶液浓度为0.1-2g/mL;氮气气氛下加热温度为100-200℃,加热时间为2-24h。

[0030] 本发明的另一方面提供一种可用于锂硫电池的大比容量,循环性能良好的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管正极材料。

[0031] 本发明的技术方案中,所述石墨烯纳米管主干直径为20-200nm,长度为50-500nm,壁厚为1-10层碳原子层。

[0032] 本发明的技术方案中,所述掺氮碳纳米管枝干的直径为20-100nm,长度为5-

800nm,壁厚为5-100nm。

[0033] 本发明第三方面提供一种锂硫电池,其包括:电池正负极壳体,隔膜,电解液,弹片,钢片,正负极集流器,正负极材料,所述正极材料为前述的正极材料。

[0034] 本发明制备得到的锂硫电池的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管正极材料,该正极活性材料以石墨烯纳米管为主干,以掺氮石墨烯纳米管为枝干,复合硫单质制成。石墨烯纳米管的中空结构能有效缓解硫在放电过程中体积的膨胀,同时改善硫的电导率;掺氮石墨烯纳米管能有效吸附多硫化物,阻止穿梭效应的发生,从而显著改善锂硫电池的循环性能。

附图说明

[0035] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且成为说明书的一部分,与本发明的实施例共同解释本发明,并不对本发明构成限制。在附图中,

[0036] 图1是本发明三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管整体结构示意图;

[0037] 图2是本发明三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管制备流程图之一。

[0038] 图中,1为石墨烯纳米管,2为掺氮石墨烯纳米管,3为硫,4为镍纳米棒,5为无机盐前驱体涂层。

具体实施方式

[0039] 以下结合附图描述本发明具体实施方式。

[0040] 实施例1

[0041] 本发明提供了该正极活性材料的制备方法,具体步骤包括:

[0042] (1) 将1-50g水溶性高聚物软模板溶于10-50% (质量分数) 水合肼中,进行超声震荡,同时加热至90-120℃后恒温;

[0043] (2) 配置浓度为0.1-3mol/L (以镍离子浓度计) 的可溶性镍盐溶液,滴加至(1)中的混合溶液,滴加完毕后继续恒温超声震荡30分钟;

[0044] (3) 将(2)中的反应物取出,离心,得到的固体分别先后使用乙醇和蒸馏水洗涤3-5次,干燥,得到一维镍纳米棒。

[0045] (4) 将一维镍纳米棒置于氢气与氩气气流比为1:1-1:10的混合气流下,加热至750-1200℃;

[0046] (5) 到达(4)中所述高温温度后,继续恒温1-30分钟,然后通入甲烷气体,与氢气气流比为1:100-1:600,通入时长1-30分钟;

[0047] (6) 关闭甲烷气体的通入,同时停止加热。将(2)中得到的固体冷却至室温,取出后加入浓度为0.5-5mol/L的稀盐酸并加热,充分反应后将溶液离心,得到的固体分别先后使用乙醇与蒸馏水洗涤3-5次,然后干燥,得到石墨烯纳米管;

[0048] (7) 将石墨烯纳米管浸泡在浓度为0.5-10g/L的无机盐前驱体的溶液中,再将其过滤干燥,使得石墨烯纳米管外沉积一层无机盐前驱体;

[0049] (8) 将步骤(7)中得到的产物在氮气气氛下加热至100-200℃脱水6-36小时,然后加热至700-1200℃并恒温3-24小时,使得无机盐前驱体涂层分解并生长出掺氮石墨烯纳米管,得到三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管;

[0050] (9) 将步骤(7)中得到的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管分散于浓度为0.5-2g/mL

的硫的二硫化碳溶液中,然后将一边搅拌一边加热使二硫化碳蒸发完毕;

[0051] (10) 将步骤(2)中得到的固体在氮气气氛下加热至100-200℃,得到用于锂硫电池的复合正极活性材料。

[0052] 实施例2

[0053] (1) 将1g水溶性高聚物软模板溶于40% (质量分数) 水合肼中,进行超声震荡,同时加热至95℃后恒温;

[0054] (2) 配置浓度为0.8mol/L (以镍离子浓度计) 的可溶性镍盐溶液25mL,滴加至(1)中的混合溶液,滴加完毕后继续恒温超声震荡30分钟;

[0055] (3) 将(2)中的反应物取出,离心,得到的固体分别先后使用乙醇和蒸馏水洗涤3次,干燥,得到一维镍纳米棒。

[0056] (4) 将一维镍纳米棒置于氢气与氩气气流比为1:4的混合气流下,加热至950℃;

[0057] (5) 到达(4)中所述高温温度后,继续恒温10分钟,然后通入甲烷气体,与氢气气流比为1:500,通入时长10分钟;

[0058] (6) 关闭甲烷气体的通入,同时停止加热。将(2)中得到的固体冷却至室温,取出后加入浓度为1mol/L的稀盐酸并加热,充分反应后将溶液离心,得到的固体分别先后使用乙醇与蒸馏水洗涤3次,然后干燥,得到石墨烯纳米管。

[0059] (7) 将石墨烯纳米管浸泡在浓度为3g/L的无机盐前驱体的溶液中,再将其过滤干燥,使得石墨烯纳米管外沉积一层无机盐前驱体。

[0060] (8) 将步骤(7)中得到的产物在氮气气氛下加热至120℃脱水12小时,然后加热至850℃并恒温20小时,使得无机盐前驱体涂层分解并生长出掺氮石墨烯纳米管,得到三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管。

[0061] (9) 将步骤(7)中得到的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管分散于5mL浓度为0.2g/mL的硫的二硫化碳溶液中,然后将一边搅拌一边加热使二硫化碳蒸发完毕;

[0062] (10) 将步骤(2)中得到的固体在氮气气氛下加热至140℃,得到用于锂硫电池的复合正极活性材料。

[0063] 实施例2

[0064] (1) 将0.5g水溶性高聚物软模板溶于50% (质量分数) 水合肼中,进行超声震荡,同时加热至90℃后恒温;

[0065] (2) 配置浓度为0.5mol/L (以镍离子浓度计) 的可溶性镍盐溶液25mL,滴加至(1)中的混合溶液,滴加完毕后继续恒温超声震荡30分钟;

[0066] (3) 将(2)中的反应物取出,离心,得到的固体分别先后使用乙醇和蒸馏水洗涤3次,干燥,得到一维镍纳米棒;

[0067] (4) 将一维镍纳米棒置于氢气与氩气气流比为1:4的混合气流下,加热至950℃;

[0068] (5) 到达(4)中所述高温温度后,继续恒温10分钟,然后通入甲烷气体,与氢气气流比为1:500,通入时长6分钟;

[0069] (6) 关闭甲烷气体的通入,同时停止加热。将(2)中得到的固体冷却至室温,取出后加入浓度为1mol/L的稀盐酸并加热,充分反应后将溶液离心,得到的固体分别先后使用乙醇与蒸馏水洗涤4次,然后干燥,得到石墨烯纳米管;

[0070] (7) 将石墨烯纳米管浸泡在浓度为4g/L的无机盐前驱体的溶液中,再将其过滤干

燥,使得石墨烯纳米管外沉积一层无机盐前驱体;

[0071] (8) 将步骤(7)中得到的产物在氮气气氛下加热至150℃脱水18小时,然后加热至900℃并恒温16小时,使得无机盐前驱体涂层分解并生长出掺氮石墨烯纳米管,得到三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管;

[0072] (9) 将步骤(7)中得到的三维树枝状氮掺杂石墨烯纳米管分散于4mL浓度为0.3g/mL的硫的二硫化碳溶液中,然后将一边搅拌一边加热使二硫化碳蒸发完毕;

[0073] (10) 将步骤(2)中得到的固体在氮气气氛下加热至160℃,得到用于锂硫电池的复合正极活性材料。

[0074] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实例的限制,上述实例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

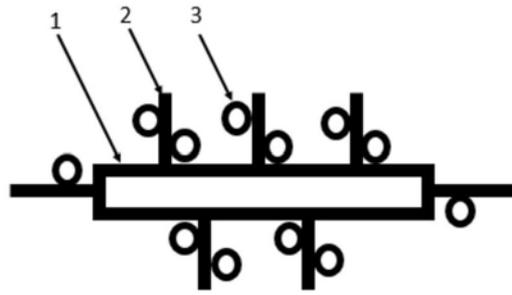


图1

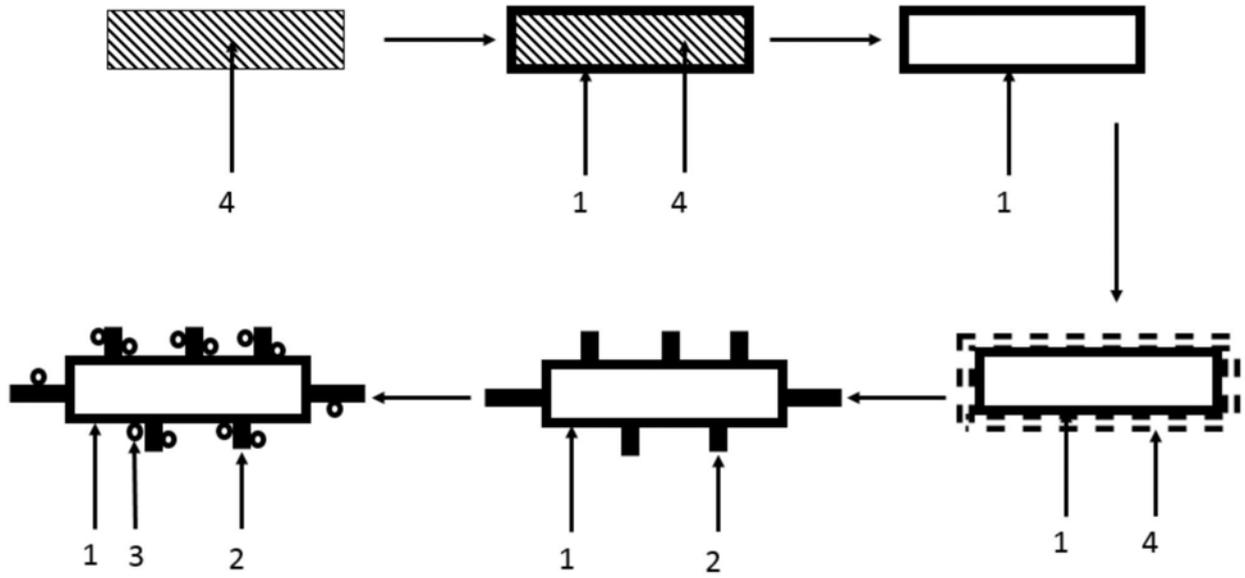


图2