



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114436333 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202210372491.7

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2022.04.11

(71) 申请人 中博龙辉装备集团股份有限公司
地址 313116 浙江省湖州市长兴县小浦镇
郎山工业集中区

(72) 发明人 李哲东 符兵

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
专利代理师 高燕

(51) Int. Cl.

C01G 39/02 (2006.01)

C01B 32/168 (2017.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

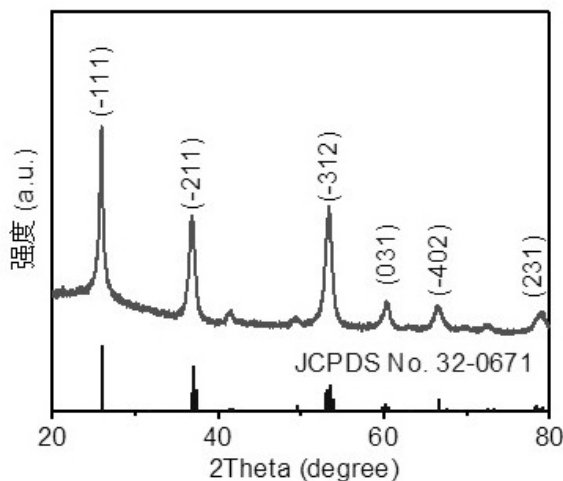
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球及其制备方法,包括以下步骤:(1)将碳纳米管导电浆料分散到纯水中,获得碳纳米管分散液;(2)将七钼酸铵分散到碳纳米管分散液中;(3)将步骤(2)得到的分散液喷雾干燥,得到黑色粉末;(4)将黑色粉末于惰性气氛下热处理,得到负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球。本发明利用喷雾干燥技术制备了钼复合碳纳米管前驱体,随后通过简单的热处理即可制得原位负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球,可用作锂硫电池正极硫载体,用于制备锂硫电池正极。



1. 一种负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将碳纳米管导电浆料分散到纯水中,获得碳纳米管分散液;

(2) 将七钼酸铵分散到碳纳米管分散液中;

(3) 将步骤(2)得到的分散液喷雾干燥,得到黑色粉末;

(4) 将黑色粉末于惰性气氛下热处理,得到负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球。

2. 根据权利要求1所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,其特征在于,所述的碳纳米管分散液中,碳纳米管的浓度为 $1\sim 2\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求1所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,其特征在于,所述的七钼酸铵的量以钼元素计,所述的碳纳米管的量以碳元素计,步骤(2)得到的分散液中,钼元素与碳元素的摩尔比为 $1:5.5\sim 10$ 。

4. 根据权利要求1所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,其特征在于,步骤(2)中通过搅拌分散,分散后进行超声处理;

所述的搅拌为机械搅拌;搅拌转速为 $400\sim 500 \text{ rpm}$,搅拌的时间为 $6\sim 12 \text{ h}$;

所述的超声处理为超声细胞粉碎机处理;超声功率为 $500\sim 1000 \text{ w}$,超声时间 $0.5\sim 1.5 \text{ h}$ 。

5. 根据权利要求1所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的喷雾干燥的进口温度为 $160\sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$,流量是 $800\sim 1200 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

6. 根据权利要求1所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述的热处理的温度为 $500\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,煅烧时间为 $1\sim 3 \text{ h}$ 。

7. 一种负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球,其特征在于,根据如权利要求1-6任一项所述的制备方法制备得到。

8. 一种锂硫电池正极,其特征在于,所述的锂硫电池正极的制备方法包括:

将如权利要求7所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球在 $150\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下与升华硫在惰性气氛下进行复合,反应时间为 $10\sim 15 \text{ h}$,得到二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料;

将所述的二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、导电剂和粘接剂混合均匀,制成电极浆料;

将电极浆料均匀涂覆在导电基底上,干燥后获得锂硫电池正极。

9. 根据权利要求8所述的锂硫电池正极,其特征在于,二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料中,硫与负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球的质量比为 $1\sim 4:1$;

二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、导电剂和粘接剂的质量比为 $7\sim 9:1:1$ 。

负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能源和新材料技术领域,尤其涉及一种负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着移动电子产品和电动汽车的快速发展,锂硫电池以其非常高的能量密度(2600 Wh kg^{-1})被认为是最有潜力的新一代储能器件之一。然而,由于受到各种问题的阻碍,锂硫电池至今仍未大规模商业化应用。

[0003] 首先,硫的绝缘性和放电产物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的差的导电性,严重限制了硫的负载量和利用率,导致实际容量远低于理论值,且倍率性能差。此外,在充放电过程中活性物质存在着巨大的体积变化,可能造成电极材料结构的坍塌,造成容量损失。放电中间产物多硫化锂(LiPSs)在电解液中的溶解和穿梭效应会导致正极活性物质损失,同时造成锂金属负极的腐蚀,降低库仑效率,导致严重的自放电行为。

[0004] 为了解决上述技术问题,研究人员采用多种策略来抑制穿梭效应,提高活性材料的利用率,如引入碳纳米管、多孔碳、石墨烯、碳纤维等,可有效提高电极的导电性并通过物理吸附限制LiPSs。然而,非极性碳材料在限制极性LiPSs的穿梭方面效率较低,在多次循环后依然存在严重的穿梭效应。

[0005] 为了改善电极材料对LiPSs的吸附能力,已经有多种极性化合物被用作硫载体材料,如二氧化钼、二氧化钛、二硫化钼、二氧化锰等。其中,二氧化钼具有较高的电导率、良好的稳定性、合适的极性以及较低的成本而受到广泛关注。此外,由非极性碳材基体结合过渡金属化合物组成的载体材料由于其同时具有高导电性和强极性所展现出的协同效应更有利于锂硫电池容量的发挥。然而,值得注意的是上述材料的合成方法非常复杂,如水热反应虽然可以制备纳米化合物,但是其难以适用于规模化生产。直接高温退火方法简单,但非常容易造成严重的团聚现象。

[0006] 例如,公开号为CN108550813A的中国专利文献公开了一种锂硫电池正极材料及制备方法、锂硫电池,属于锂电池技术领域。其中所述制备方法为首先将二氧化钼前驱体溶液与介孔碳混合形成介孔碳/二氧化钼前驱体混合物,然后将前驱体混合物置于管式炉中,在 Ar-H_2 混合气体的氛围下煅烧处理形成介孔碳/二氧化钼复合材料,再与单质硫混合,热处理得到介孔碳/二氧化钼/硫复合材料。

[0007] 因此,从产物的均一性和规模化生产角度考虑,仍需探索一种简单高效的电极材料制备方法。

[0008] 现有的技术普遍都需要用复杂的工艺先合成前驱体,有些方法还需要非常高的温度以及多达数小时至数天的反应时间,所制备的材料团聚严重,活性材料的利用率很低。制备时间过长更是不利于大规模工业化生产。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球及其制备方法,本发 明的制备方法具有工艺简单、成本低廉、产量高、产物高度均一、危险性小且绿色环保、重复 性好、可大规模制备等特点。

[0010] 本发明的技术方案如下:

一种负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将碳纳米管导电浆料分散到纯水中,获得碳纳米管分散液;

(2) 将七钼酸铵分散到碳纳米管分散液中;

(3) 将步骤(2)得到的分散液喷雾干燥,得到黑色粉末;

(4) 将黑色粉末于惰性气氛下热处理,得到负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电 微球。

[0011] 优选的,所述的碳纳米管分散液中,碳纳米管的浓度为 $1\sim 2\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

[0012] 优选的,所述的七钼酸铵的量以钼元素计,所述的碳纳米管的量以碳元素计,步骤 (2)得到的分散液中,钼元素与碳元素的摩尔比为 $1:5.5\sim 10$ 。

[0013] 为了分散充分,步骤(2)中通过搅拌分散,分散后进行超声处理。

[0014] 进一步优选的,所述的搅拌为机械搅拌;搅拌转速为 $400\sim 500\text{ rpm}$,搅拌的时间为 $6\sim 12\text{ h}$ 。

[0015] 进一步优选的,所述的超声处理为超声细胞粉碎机处理;超声功率为 $500\sim 1000\text{ w}$, 超声时间 $0.5\sim 1.5\text{ h}$ 。

[0016] 本发明通过喷雾干燥技术制备了钼复合碳纳米管前驱体,随后通过热处理即可制 得原位的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球,可用于锂硫电池正极硫载体。

[0017] 优选的,步骤(3)中,所述的喷雾干燥的进口温度为 $160\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$,流量是 $800\sim 1200\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

[0018] 优选的,步骤(4)中,所述的热处理的温度为 $500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$,升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 煅烧时间为 $1\sim 3\text{ h}$ 。

[0019] 本发明还提供了一种上述制备方法制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球。

[0020] 本发明还提供了一种锂硫电池正极,其制备方法包括:

将所述的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球在 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 下与升华硫在惰性 气氛下进行复合,反应时间为 $10\sim 15\text{ h}$,得到二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料;

将所述的二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、导电剂和粘接剂混合均匀,制 成电极浆料;

将电极浆料均匀涂覆在导电基底上,干燥后获得锂硫电池正极。

[0021] 优选的,二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料中,硫与负载二氧化钼纳米点的 碳纳米管微球的质量比为 $1\sim 4:1$ 。

[0022] 优选的,二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、导电剂和粘接剂的质量比为 $7\sim 9:1:1$ 。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

本发明利用喷雾干燥技术制备了钼复合碳纳米管前驱体,随后通过简单的热处理 即可制得原位负载二氧化钼纳米点的碳纳米管微球用于锂硫电池正极硫载体。本发明提供

的制备方法工艺简单、成本低廉、产量高、产物高度均一、危险性小且绿色环保、重复性好、可大规模制备的特点,可以展望其在储能电池等应用领域有非常好的应用前景,中试放大后适合大规模工业化生产。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例2制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的X射线衍射谱;

图 2 为实施例2制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的扫描电子显微镜图;其中(a)标尺为5 μm , (b)标尺为1 μm ;

图 3 为实施例2制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球的透射电子显微镜图;其中(a)标尺为2 μm , (b)标尺为10 μm ;

图 4 为实施例2制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球/硫及碳纳米管/硫的锂硫电池循环充放电测试图;

图 5 为实施例2制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球/硫的锂硫电池倍率性能测试图;

图 6 为实施例2制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电微球/硫的锂硫电池在不同倍率下的充放电曲线。

具体实施方式

[0025] 实施例 1

(1)将碳纳米管导电浆料溶解到纯水当中,超声分散后配成碳纳米管分散液500 mL,碳纳米管分散液中碳纳米管的浓度为2 mg mL^{-1} ;

(2)将七钼酸铵加入上述碳纳米管分散液中,七钼酸铵中的钼元素和碳纳米管中的碳元素的摩尔比为1:5.5,充分搅拌12 h,转速为400 rpm,随后超声处理功率1000 w,超声时间1 h;

(3)将上述分散液喷雾干燥,得到黑色粉末,喷雾干燥进口温度为160 $^{\circ}\text{C}$,流量是800 mL h^{-1} ;

(4)将步骤(3)得到的产物于氩气气氛下热处理,热处理温度为550 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$,煅烧时间为2 h。得到负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球。分别将本实施例制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球和碳纳米管材料在155 $^{\circ}\text{C}$ 下与升华硫在氩气下进行复合,反应时间为12 h,所得产物为二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫和碳纳米管/硫,硫与载体材料的质量比为7:3,随后组装成扣式电池进行性能测试:

组装扣式电池:称取二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、乙炔黑导电剂和PVDF粘结剂,质量比为8:1:1,加入适量的NMP后将其在玛瑙研钵中均匀研磨混合,随后将制成的电极浆料均匀涂覆在铝箔上,在温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥12 h,制得电极片后放入手套箱中。以该电极片为工作电极,金属锂为对电极,Celgard 2500为隔膜,1mol/L LiTFSI/DOL:DME (体积比1:1)为电解液,电解液添加剂为1% LiNO_3 ,组装组成CR2032扣式电池;将组装组成的CR2032扣式电池,在室温下进行100次恒流循环充放电测试,测试电压范围为

1.8~2.7 V, 二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料在0.2 C下的首次放电比容量为1189 mAh g⁻¹。随后进行了倍率充放电循环测试, 充放电倍率分别为0.2 C、0.3 C、0.5 C、1 C、2 C各11次, 然后再回到0.2 C。1.0 C下的首次放电比容量为870 mAh g⁻¹。

[0026] 实施例 2

(1) 将碳纳米管导电浆料溶解到纯水当中, 超声分散后配成碳纳米管分散液500 mL, 碳纳米管分散液中碳纳米管的浓度为1 mg mL⁻¹;

(2) 将七钼酸铵加入上述碳纳米管分散液中, 七钼酸铵中的钼元素和碳纳米管中的碳元素的摩尔比为1:7, 充分搅拌6h, 转速为450 rpm, 随后超声处理功率800 w, 超声时间1 h;

(3) 将上述分散液喷雾干燥, 得到黑色粉末, 喷雾干燥进口温度为180 °C, 流量是1000 mL h⁻¹;

(4) 将步骤(3)得到的产物于氩气气氛下热处理, 热处理温度为500 °C, 升温速度为5 °C min⁻¹, 煅烧时间为2 h。得到负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球。

[0027] 图1为本实施例制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球的X射线衍射谱; 可以看出, 在500 °C下所制备出的二氧化钼为单斜相(JCPDS No. 32-0671)。图2为本实施例制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球的扫描电子显微镜图; 从图2上可以很明显的看到由碳纳米管所编织成的导电网络及孔洞, 这可以使得微球可以很好的负载活性硫, 有利于电解液的浸润, 同时物理吸附多硫化锂。从图2可以看到经喷雾干燥后形成的微球直径集中在2-4 μm。图3为本实施例制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球的透射电子显微镜图, 从图3中的(a)中可以看出导电微球富有孔洞的结构。从图3中的(b)中可以看出所制备的二氧化钼纳米点尺寸小于5 nm。

[0028] 分别将本实施例制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球和碳纳米管材料在155 °C下与升华硫在氩气下进行复合, 反应时间为12 h, 所得产物为二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫和碳纳米管/硫, 硫与载体材料的质量比为7:3, 随后组装成扣式电池进行性能测试:

组装扣式电池: 称取二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、乙炔黑导电剂和PVDF粘结剂, 质量比为8:1:1, 加入适量的NMP后将其在玛瑙研钵中均匀研磨混合, 随后将制成的电极浆料均匀涂覆在铝箔上, 在温度为60 °C下真空干燥12 h, 制得电极片后放入手套箱中。以该电极片为工作电极, 金属锂为对电极, Celgard 2500为隔膜, 1mol/L LiTFSI/DOL:DME (体积比1:1) 为电解液, 电解液添加剂为1% LiNO₃, 组装组成CR2032扣式电池;

如图4所示, 将组装组成的CR2032扣式电池, 在室温下进行100次恒流循环充放电测试, 测试电压范围为1.8V~2.7 V, 二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料在0.2 C下的首次放电比容量为1216 mAh g⁻¹, 而碳纳米管/硫正极材料的首次放电比容量仅为1087 mAh g⁻¹。随后进行了倍率充放电循环测试, 如图5所示, 充放电倍率分别为0.2 C、0.3 C、0.5 C、1 C、2 C各11次, 然后再回到0.2 C。1.0 C下的首次放电比容量为907 mAh g⁻¹。

[0029] 图6为本实施例制备的二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料在不同倍率下的充放电曲线。我们可以看出二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料在0.2 C下具有标准的锂硫电池充放电平台, 且其具有优良的倍率性能和较高的库伦效率。

[0030] 实施例 3

(1) 将碳纳米管导电浆料溶解到纯水当中, 超声分散后配成碳纳米管分散液500 mL, 碳纳米管分散液中碳纳米管的浓度为 2 mg mL^{-1} ;

(2) 将七钼酸铵加入上述碳纳米管分散液中, 七钼酸铵中的钼元素和碳纳米管中的碳元素的摩尔比为1:10, 充分搅拌12 h, 转速为500 rpm, 随后超声处理功率500 w, 超声时间1 h;

(3) 将上述分散液喷雾干燥, 得到黑色粉末, 喷雾干燥进口温度为 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 流量是 1200 mL h^{-1} ;

(4) 将步骤(3)得到的产物于氩气气氛下热处理, 热处理温度为 $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速度为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 煅烧时间为2 h。得到负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球。

[0031] 分别将本实施例制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球和碳纳米管材料在 $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下与升华硫在氩气下进行复合, 反应时间为12 h, 所得产物为二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫和碳纳米管/硫, 硫与载体材料的质量比为7:3, 随后组装成扣式电池进行性能测试:

组装扣式电池: 称取二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料、乙炔黑导电剂和PVDF粘结剂, 质量比为8:1:1, 加入适量的NMP后将其在玛瑙研钵中均匀研磨混合, 随后将制成的电极浆料均匀涂覆在铝箔上, 在温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥12 h, 制得电极片后放入手套箱中。以该电极片为工作电极, 金属锂为对电极, Celgard 2500为隔膜, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI/DOL:DME}$ (体积比1:1) 为电解液, 电解液添加剂为1% LiNO_3 , 组装组成CR2032扣式电池;

将组装组成的CR2032扣式电池, 在室温下进行100次恒流循环充放电测试, 测试电压范围为 $1.8\text{V}\sim 2.7\text{V}$, 二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料在0.2 C下的首次放电比容量为 1190 mAh g^{-1} 。随后进行了倍率充放电循环测试, 充放电倍率分别为0.2 C、0.3 C、0.5 C、1 C、2 C各11次, 然后再回到0.2 C。1.0 C下的首次放电比容量为 889 mAh g^{-1} 。

[0032] 实施例1、3制备的负载二氧化钼纳米点的碳纳米管导电网络结构微球结构与实施例2制备的相似; 实施例1、3制备的二氧化钼纳米点@碳纳米管/硫正极材料的性能与实施例2制备的相似。

[0033] 由以上实施例可知, 本发明利用工业喷雾干燥结合热处理的方法所制备的原位生长二氧化钼纳米点碳纳米管正极硫载体材料的制备工艺简单、原料成本低、产物高度均一。由碳纳米管编织成独特的导电网络微球具有超高的导电性和丰富的孔隙, 小于5 nm的二氧化钼纳米点具有丰富的反应活性位点, 可有效的吸附锂硫电池放电过程中产生的多硫化锂, 抑制穿梭效应。这些结果也为锂硫电池电极材料设计和制备提供了一种简单的方法。

[0034] 以上所述的实施例对本发明的技术方案和有益效果进行了详细说明, 应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例, 并不用于限制本发明, 凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充和等同替换等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

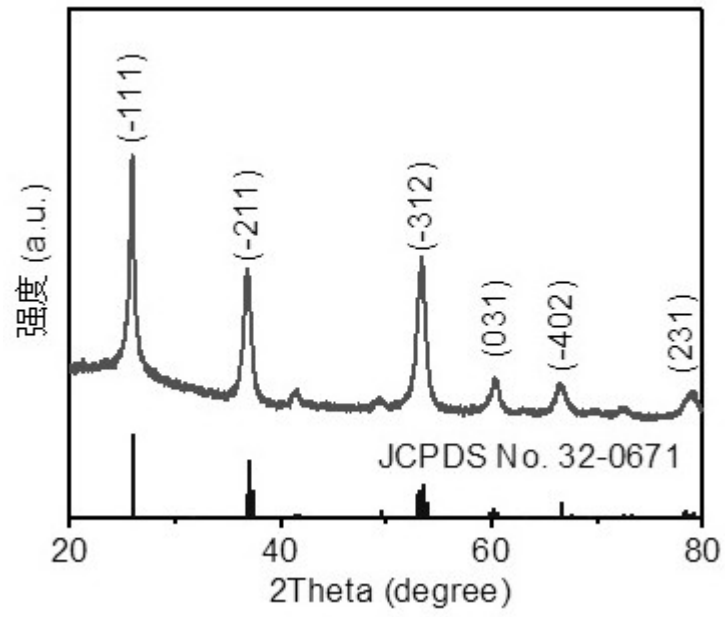


图1

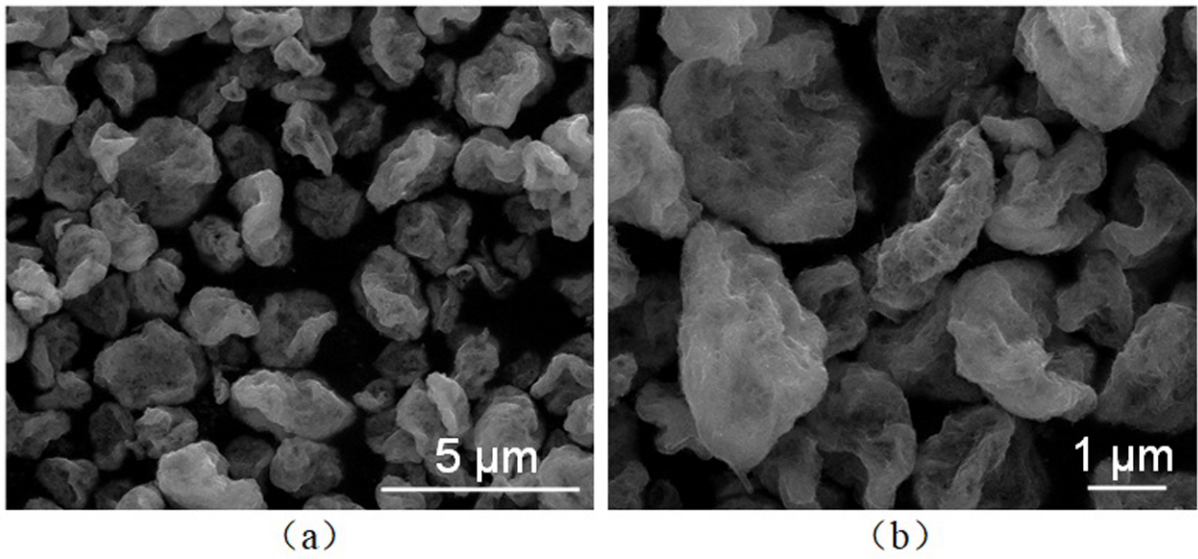


图2

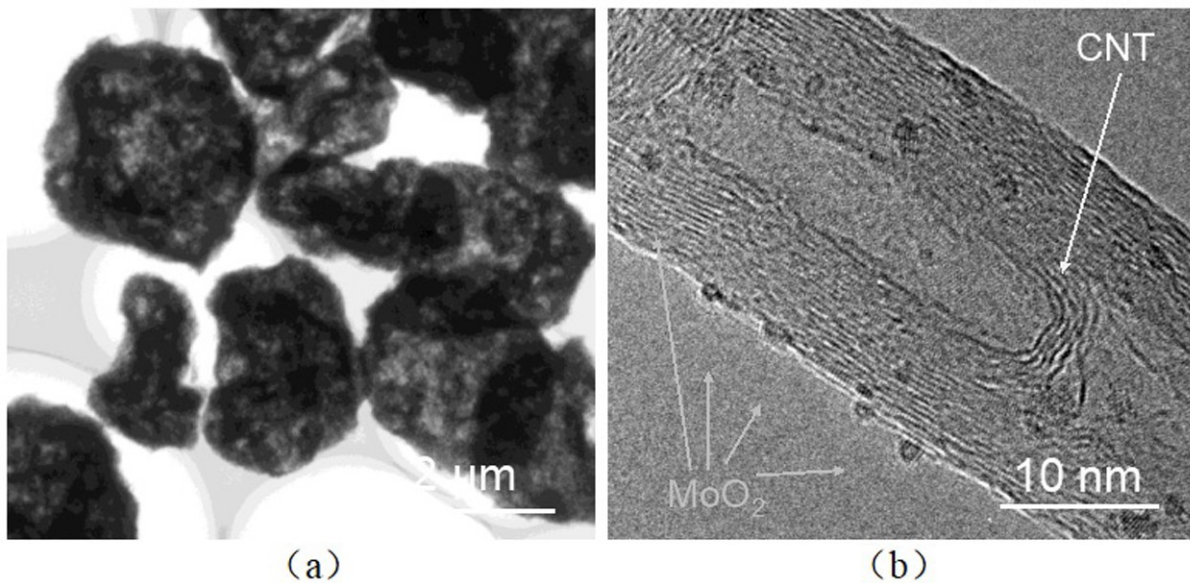


图3

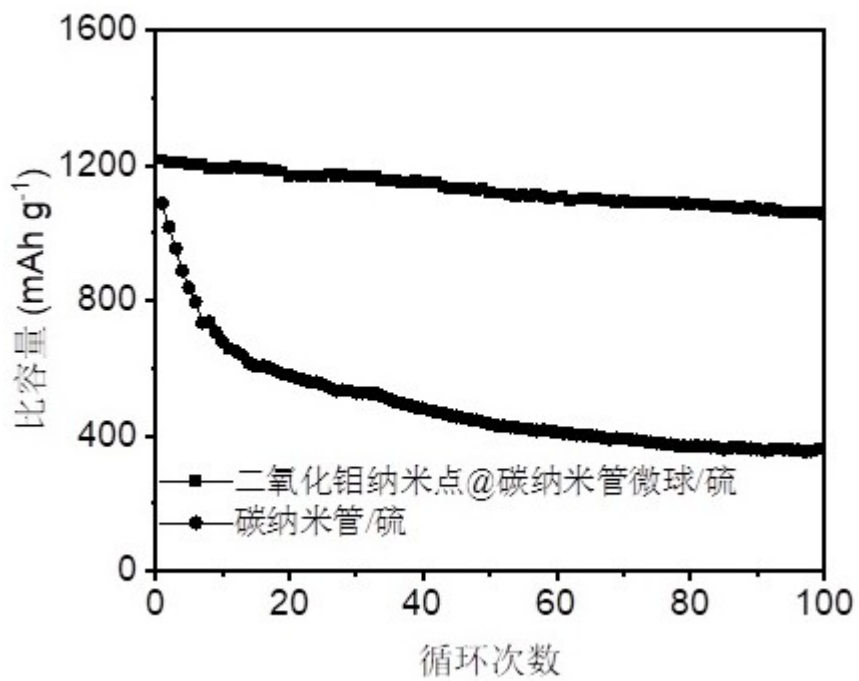


图4

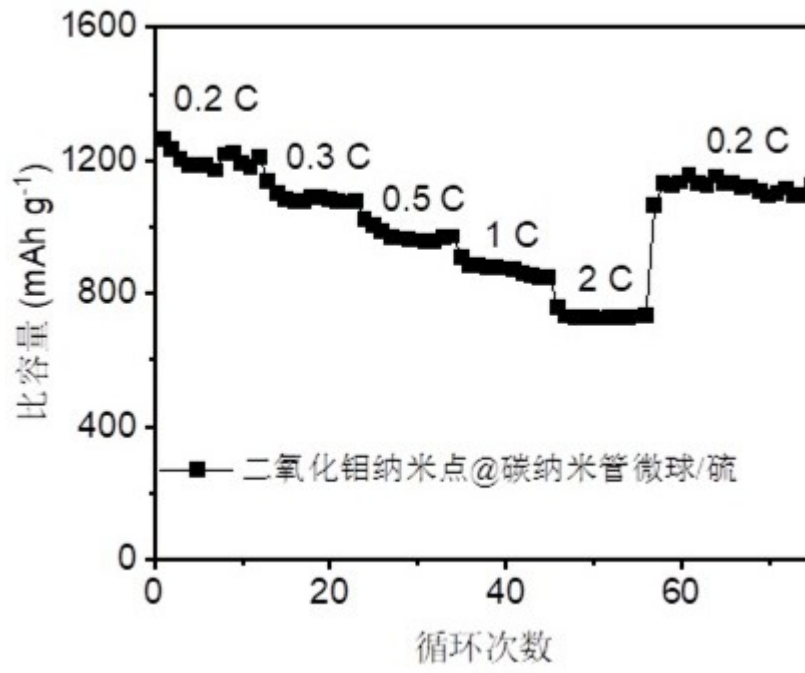


图5

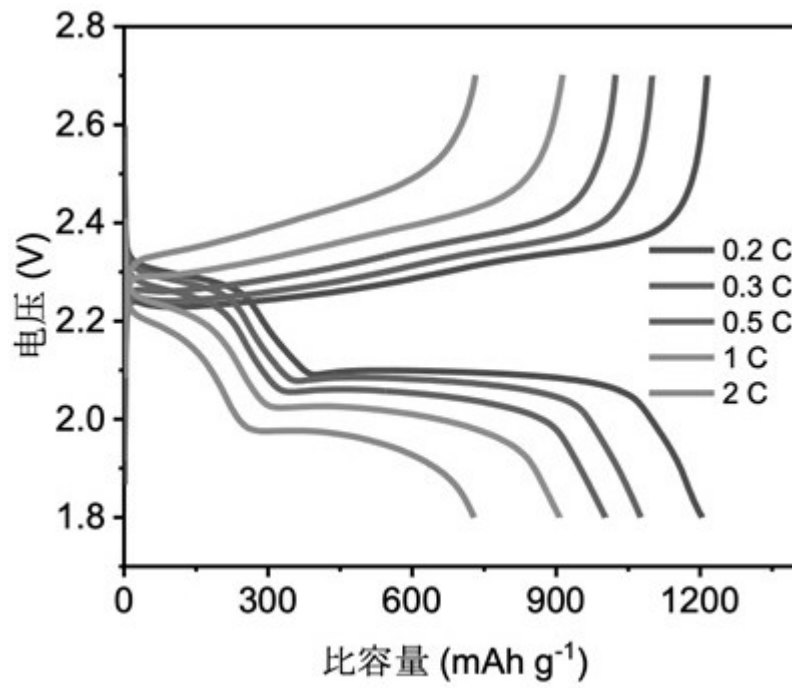


图6