



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103326002 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201310259359. 6

(22) 申请日 2013. 06. 26

(71) 申请人 冯林杰

地址 314300 浙江省嘉兴市海盐县沈荡镇永
庆村朱家浜 2 号

(72) 发明人 冯林杰

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/58 (2010. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种石墨烯-二硫化铁复合正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯-二硫化铁复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:(1)将氧化石墨烯超声剥离成氧化石墨烯,得到氧化石墨烯胶体溶液,用还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯;并进行刻蚀,洗涤,干燥得到石墨烯粉体,将所述石墨烯粉体分散于丙酮中得到石墨烯分散液;(2)利用 FeSO_4 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 制备高纯度二硫化铁纳米晶体;(3)将二硫化铁纳米晶体加入到上述石墨烯分散液中,机械搅拌混合糊状物,将得到的混合糊状物,加热,冷却,球磨过筛得到石墨烯-二硫化铁复合正极材料。本发明制备的复合正极材料,采用湿法制备高纯度二硫化铁,以保证二硫化铁的高能量密度,并采用高纯石墨烯覆盖,提高材料的导电性和离子迁移率。

1. 一种石墨烯-二硫化铁复合正极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 制备石墨烯分散液

通过使用改进型 Hummer 法,用浓硫酸和高锰酸钾在冰水浴中将石墨氧化成氧化石墨,将氧化石墨超声剥离成氧化石墨烯,得到均匀分散的氧化石墨烯胶体溶液,在 70-90℃ 水浴中用还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯;

将还原所得产物进行刻蚀,刻蚀剂为质量百分浓度为 25-30% 氢氟酸的水溶液,刻蚀时间为 5-8h,刻蚀完成后,将产物用水和乙醇中的交替反复洗涤 3-5 次,干燥得到石墨烯粉体,并将所述石墨烯粉体分散于丙酮中得到石墨烯分散液,该分散液的石墨烯浓度为 10-15g/l;

(2) 制备二硫化铁晶体

将 FeSO_4 搅拌溶解于丙酮和水的混合溶液中制成溶液一, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 搅拌溶解于有丙酮和水的混合溶液中制成溶液二,将溶液一滴入溶液二中,同时加入过量的 S 粉,其中所述的 FeSO_4 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 的摩尔比为 1-2 : 2-3 : 1-2,所述的 S 的用量应大于反应量,确保在反应中 Fe^{2+} 不被氧化成 Fe^{3+} ;

继续搅拌后,将所得的混合溶液放进反应釜内,加入丙酮至容积的 95% 以上,然后密封反应釜,在 200-220℃ 保温反应 24-36h 后,过滤,得到黑色沉淀,用二硫化碳、去离子水、有机溶剂和稀硫酸进行洗涤以去除富余的 S 粉,干燥研磨即得二硫化铁纳米晶体;

(3) 合成石墨烯-二硫化铁复合正极材料

将二硫化铁纳米晶体加入到上述石墨烯分散液中,其中二硫化铁纳米晶体与石墨烯质量比为 100 : 3-5,机械搅拌 3-6h 后得到混合糊状物,将得到的混合糊状物在氩气气体保护下,加热至 120-135℃,保持 6-10 h 后,再加热至 350-380℃,保持 10-15h,然后冷却至室温,通过球磨和过筛得到石墨烯-二硫化铁复合正极材料。

一种石墨烯 - 二硫化铁复合正极材料的制备方法

所属技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯 - 二硫化铁复合正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 自上世纪九十年代, Sony 公司使用片层石墨代替安全性极差的金属 Li, 制备成功第一种可充的锂离子二次电池以来, 锂离子电池因其高比能量, 无污染, 应用范围得到了飞速发展, 已从移动通讯电源、笔记本电脑、摄像机等扩大到电动工具、电动汽车等领域。

[0003] 锂 - 二硫化铁电池是由二硫化铁作为正极材料, 金属锂作为负极材料, 使用有机电解质组成的锂电池。锂 - 二硫化铁一次电池为室温放电电池, 其额定电压为 1.5 V, 这与现在所使用的一般用电器相匹配, 可以直接代替传统的 1.5 V 水溶液电池 (如 Zn/HgO、Zn/Ag₂O、Zn/MnO₂ 电池等)。其正极材料二硫化铁具有十分优异的特性, 在有机电解质中溶解度较小, 并且能够保持其电化学反应活性, 一次放电理论比容量高达 894 mAh/g, 其负极锂金属具有较低的标准电极电势 (-3.05 V), 其理论比容量值也高达 3860 mA/g; 因此锂 - 二硫化铁电池具有较高的能量密度、较好的大功率特性和较长的储存时间。

[0004] 锂 - 二硫化铁电池正极材料一般直接由天然黄铁矿经过除杂和粉碎制得, 所得到的二硫化铁材料导电性不高, 有效比表面积相对较低, 所制得的电池放电效率不高, 大电流放电特性欠佳。由于电解质与电极材料 (已放电的或未放电的) 之间不可取的氧化 / 还原反应可能会逐渐污染电解质并且降低其有效性或导致过量放气。这继而会导致灾难性的电池损坏。因此, 用于 Li/FeS₂ 电池中的电解质除了促进必需的电化学反应之外, 还应当能够具有良好的离子迁移率, 并且能够将锂离子 (Li⁺) 从阳极传送至阴极, 以便它能够参与阴极中必需的还原反应而产生 LiS₂ 产物。

发明内容

[0005] 为克服上述不足, 本发明提供一种石墨烯 - 二硫化铁复合正极材料的制备方法, 使用该方法制备的正极材料, 具有良好的充放电性能及循环稳定性。

[0006] 为了实现上述目的, 本发明提供的一种石墨烯 - 二硫化铁复合正极材料的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 制备石墨烯分散液

通过使用改进型 Hummer 法, 用浓硫酸和高锰酸钾在冰水浴中将石墨氧化成氧化石墨, 将氧化石墨超声剥离成氧化石墨烯, 得到均匀分散的氧化石墨烯胶体溶液, 在 70-90℃ 水浴中用还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯;

将还原所得产物进行刻蚀, 刻蚀剂为质量百分浓度为 25-30% 氢氟酸的水溶液, 刻蚀时间为 5-8h, 刻蚀完成后, 将产物用水和乙醇中的交替反复洗涤 3-5 次, 干燥得到石墨烯粉体, 并将所述石墨烯粉体分散于丙酮中得到石墨烯分散液, 该分散液的石墨烯浓度为 10-15g/l;

(2) 制备二硫化铁晶体

将 FeSO_4 搅拌溶解于丙酮和水的混合溶液中制成溶液一, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 搅拌溶解于有丙酮和水的混合溶液中制成溶液二, 将溶液一滴入溶液二中, 同时加入过量的 S 粉, 其中所述的 FeSO_4 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 的摩尔比为 1-2 : 2-3 : 1-2, 所述的 S 的用量应大于反应量, 确保在反应中 Fe^{2+} 不被氧化成 Fe^{3+} ;

继续搅拌后, 将所得的混合溶液放进反应釜内, 加入丙酮至容积的 95% 以上, 然后密封反应釜, 在 200-220℃ 保温反应 24-36h 后, 过滤, 得到黑色沉淀, 用二硫化碳、去离子水、有机溶剂和稀硫酸进行洗涤以去除富余的 S 粉, 干燥研磨即得二硫化铁纳米晶体;

(3) 合成石墨烯-二硫化铁复合正极材料

将二硫化铁纳米晶体加入到上述石墨烯分散液中, 其中二硫化铁纳米晶体与石墨烯质量比为 100 : 3-5, 机械搅拌 3-6h 后得到混合糊状物, 将得到的混合糊状物在氦气气体保护下, 加热至 120-135 °C, 保持 6-10 h 后, 再加热至 350-380 °C, 保持 10-15h, 然后冷却至室温, 通过球磨和过筛得到石墨烯-二硫化铁复合正极材料。

[0007] 本发明制备的复合正极材料, 采用湿法制备高纯度二硫化铁, 以保证二硫化铁的高能量密度, 并采用高纯石墨烯覆盖, 提高材料的导电性和离子迁移率。因此该复合材料在用于锂离子电池时, 具有良好的充放电性能及使用寿命。

具体实施方式

[0008] 实施例一

通过使用改进型 Hummer 法, 用浓硫酸和高锰酸钾在冰水浴中将石墨氧化成氧化石墨, 将氧化石墨超声剥离成氧化石墨烯, 得到均匀分散的氧化石墨烯胶体溶液, 在 70℃ 水浴中用还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯。

[0009] 将还原所得产物进行刻蚀, 刻蚀剂为质量百分浓度为 25% 氢氟酸的水溶液, 刻蚀时间为 5-8h, 刻蚀完成后, 将产物用水和乙醇中的交替反复洗涤 3 次, 干燥得到石墨烯粉体, 并将所述石墨烯粉体分散于丙酮中得到石墨烯分散液, 该分散液的石墨烯浓度为 10g/l。

[0010] 将 FeSO_4 搅拌溶解于丙酮和水的混合溶液中制成溶液一, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 搅拌溶解于有丙酮和水的混合溶液中制成溶液二, 将溶液一滴入溶液二中, 同时加入过量的 S 粉, 其中所述的 FeSO_4 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 的摩尔比为 1 : 2 : 1, 所述的 S 的用量应大于反应量, 确保在反应中 Fe^{2+} 不被氧化成 Fe^{3+} 。

[0011] 继续搅拌后, 将所得的混合溶液放进反应釜内, 加入丙酮至容积的 95% 以上, 然后密封反应釜, 在 200℃ 保温反应 36h 后, 过滤, 得到黑色沉淀, 用二硫化碳、去离子水、有机溶剂和稀硫酸进行洗涤以去除富余的 S 粉, 干燥研磨即得二硫化铁纳米晶体。

[0012] 将二硫化铁纳米晶体加入到上述石墨烯分散液中, 其中二硫化铁纳米晶体与石墨烯质量比为 100 : 3, 机械搅拌 6h 后得到混合糊状物, 将得到的混合糊状物在氦气气体保护下, 加热至 120 °C, 保持 10 h 后, 再加热至 350 °C, 保持 15h, 然后冷却至室温, 通过球磨和过筛得到石墨烯-二硫化铁复合正极材料。

[0013] 实施例二

通过使用改进型 Hummer 法, 用浓硫酸和高锰酸钾在冰水浴中将石墨氧化成氧化石墨, 将氧化石墨超声剥离成氧化石墨烯, 得到均匀分散的氧化石墨烯胶体溶液, 在 90℃ 水浴中

用还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯。

[0014] 将还原所得产物进行刻蚀,刻蚀剂为质量百分浓度为 30%氢氟酸的水溶液,刻蚀时间为 5h,刻蚀完成后,将产物用水和乙醇中的交替反复洗涤 5 次,干燥得到石墨烯粉体,并将所述石墨烯粉体分散于丙酮中得到石墨烯分散液,该分散液的石墨烯浓度为 15g/l。

[0015] 将 FeSO_4 搅拌溶解于丙酮和水的混合溶液中制成溶液一, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 搅拌溶解于有丙酮和水的混合溶液中制成溶液二,将溶液一滴滴入溶液二中,同时加入过量的 S 粉,其中所述的 FeSO_4 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 PVP 的摩尔比为 2 : 3 : 2,所述的 S 的用量应大于反应量,确保在反应中 Fe^{2+} 不被氧化成 Fe^{3+} 。

[0016] 继续搅拌后,将所得的混合溶液放进反应釜内,加入丙酮至容积的 95%以上,然后密封反应釜,在 220℃保温反应 24h 后,过滤,得到黑色沉淀,用二硫化碳、去离子水、有机溶剂和稀硫酸进行洗涤以去除富余的 S 粉,干燥研磨即得二硫化铁纳米晶体。

[0017] 将二硫化铁纳米晶体加入到上述石墨烯分散液中,其中二硫化铁纳米晶体与石墨烯质量比为 100 :5,机械搅拌 6h 后得到混合糊状物,将得到的混合糊状物在氩气气体保护下,加热至 135 °C,保持 6 h 后,再加热至 380 °C,保持 10h,然后冷却至室温,通过球磨和过筛得到石墨烯 - 二硫化铁复合正极材料。

[0018] 比较例

将碳黑与水按质量比为 1 :20 的比例混合后,得到悬浊液;将得到的悬浊液进行超声分散,超声功率为 800 瓦,保持 5 小时,再将黄铁矿加入到悬浊液中,其中黄铁矿与碳黑或乙炔黑的质量比为 60 :40,搅拌 8 小时后得到混合糊状物;将得到的混合糊状物在气流速度为 3 升 / 分钟的氩气或氙气保护下,加热至 90℃,保持 30 个小时后;再加热至 250℃,保持 10 小时,然后冷却至室温,通过球磨和过筛,球磨时间为 3 小时,过筛采用 170 目筛,得到颗粒状的一次锂电池二硫化铁 / 碳复合正极材料。

[0019] 取相同质量的上述实施例一、二以及比较例中的产物分别组装成相同规格扣式电池,以锂片 ($\Phi=16$ 纯度 >99.9%) 为对电极,以聚丙烯多孔膜 ($\Phi=18$) 为隔膜,以 LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) (VEC:VDMC=1:1) 的混合溶液作为电解液,CR2016 电池是在充满氩气的手套箱中完成。在测试温度为 25℃下进行电性能测试,经测试该实施例一和二的材料与比较例的产物相比,首次充放电速率提高了 17-25%,使用寿命提高 30% 以上。