



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105336928 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201510641793.X

H01M 4/06(2006.01)

(22)申请日 2015.09.30

审查员 许斌

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105336928 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(73)专利权人 湘潭大学

地址 411105 湖南省湘潭市西郊羊牯塘

(72)发明人 潘勇 李磊 朱岭 周洁

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所

43114

代理人 魏娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法及应用;该正极材料的制备过程是:氟化碳颗粒在表面活性剂作用下分散在水中后,加入吡咯单体混合均匀,得到氟化碳/吡咯悬浊液;在所得氟化碳/吡咯悬浊液中滴加含无机盐类氧化剂的酸性溶液,搅拌反应,反应产物依次经过洗涤、干燥,即得。该制备方法操作简单、避免了毒性有机溶剂的使用,无毒环保,成本低,满足工业生产的要求;制得的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的聚吡咯层包覆均匀,导电性能良好,可提高一次电池的倍率放电性能。

1. 一种聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,其特征在于:将氟化碳颗粒加入到含有表面活性剂的水溶液中,搅拌0.5h~2h,再超声处理0.5~2h,使氟化碳颗粒充分分散后,按氟化碳质量的0.25~2倍量加入吡咯单体,混合均匀,得到氟化碳/吡咯悬浊液;在所得氟化碳/吡咯悬浊液中滴加含无机盐类氧化剂的酸性溶液,于0°C~5°C温度条件下搅拌反应,反应产物依次经过洗涤、干燥,即得;所述的表面活性剂浓度为0.05~2.0g/L;所述的表面活性剂为OP-10、蔗糖酯和聚山梨酯中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,其特征在于:所述的氟化碳颗粒粒径分布在2~20 μ m之间,氟碳摩尔比为0.8~1.2。

3. 根据权利要求1所述的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,其特征在于:所述的含无机盐类氧化剂的酸性溶液由无机盐类氧化剂溶于酸性溶液中得到;所述的无机盐类氧化剂为FeCl₃、(NH₄)₂S₂O₈、KIO₃、K₂Cr₂O₇中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,其特征在于:所述的含无机盐类氧化剂的酸性溶液中无机盐类氧化剂的浓度为0.1g/mL~0.5g/mL。

5. 根据权利要求1所述的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,其特征在于:搅拌反应的时间为6~12h。

6. 根据权利要求1所述的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,其特征在于:搅拌反应过程中不断通入氩气,以除去氟化碳/吡咯悬浊液中的氧气。

一种聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一次电池正极材料的制备及其应用,特别涉及一种聚吡咯(PPy)包覆氟化碳正极材料的制备方法及在制备一次电池正极材料中的应用,属于有机/无机复合正极材料制备领域。

背景技术

[0002] 氟化碳作为一种新型能源材料,越来越受到广泛的关注。目前,世界上生产和应用锂-氟化碳电池的国家主要是美国和日本。美国国家航天宇航局(NASA)早就提出了利用氟化碳化合物作为锂电池的电极活性材料的理论,并已逐步形成工业化(氟化碳化合物作为电池电极活性材料,与非水系电解质组合成的电池,其能量为锌锰电池的6~9倍)。1973年,日本也开发出该种电池。在日本,该种电池也主要用于照相机、手表和微型存储器等民用领域。研究表明:氟化碳材料无毒、不污染环境、没有润湿性,是一种很好的电极材料。然而,在我国该技术领域才刚刚起步。

[0003] 在一次电池中,锂-氟化碳电池是目前理论比能量(约2180Wh/kg)最大的电池,也是最先作为商品的一种固体正极锂电池。与其它一次性电池相比,锂-氟化碳电池具有更多的优点:(1)环保无污染;(2)安全性高;(3)使用温度范围宽(常规产品即可满足-30~80℃的使用要求),高低温性能优良;(4)工作电压平稳;(5)自放电率低,无论是在使用过程中还是在正常储存下,其自放电率很低,只有0.5%。

[0004] 氟化石墨(通常表示为 $(CF_x)_n$)作为氟化碳的一种,由于其性能好,品质优良,已经受到了广泛的关注。R.Yazami等人报道锂-氟化碳电池的理论比容量与含氟量有关(R.Yazami,A.Hamwi,Electrochem.Commun.9(2007)1850),含氟量越多,理论比容量越大。

[0005] 氟化碳材料随着氟含量的增加,其导电性越来越低(T.Nakajima,R.Hagiwara,Electrochem.Soc.133(1986)1761.;T.Nakajima,A.Mabuchi.Electrochem.Soc.135(1988)273.),所以导致了电极材料严重的极化,电池放电平台比理论放电平台要低(D.Linden,T.B.Reddy(Eds.),Handbook of Batteries,third ed.,McGraw-Hill,2002(Chapter 14.9).)。当 $x=1$ 时,氟化碳便成为了绝缘材料(Advance Research Chemicals,Inc.,Carbonfluor product brochure)。

[0006] 为了获得性能好的锂-氟化碳电池,需要在锂-氟化碳电池导电性与比容量之间找一个平衡点。为了增加氟化碳的导电性,Yazami等(P.Lam,R.Yazami,J.Power Sources 153(2006)354.;R.Yazami,A.Hamwi,K.Guerin,Electrochem.Commun.9(2007)1850.)用了含氟量比较低的氟化碳制作电极组装电池,电池的功率容量和低温放电性能有了改善,但是却降低了电池的比容量。Q.Zhang等(J.Power Sources 195(2010)2914-2917)对氟化碳进行了表面碳包覆,因此提高了导电性,放电平台有所升高,放电倍率性能有了提高。

[0007] 自从1977年Heeger、MacDiarmid和白川英树等发现了掺杂的聚乙炔具有金属导电性之后,引发了一系列相关导电聚合物的研究热潮。1979年,美国IBM公司的Diaz等制备出了电导率高达100S/cm的导电聚吡咯膜。之后又相继发现了导电聚苯胺和聚噻吩导电聚合

物,因为导电聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等在空气孔具有较好的稳定性,因此引起了广泛的关注。

[0008] 专利(CN 102558856A)提出了一种用聚苯胺对氟化石墨进行包覆的方法,以此提高氟化石墨的电导率,但其并没有将该材料应用到电池中。并且,该专利提出的制备方法中,使用了甲醇作溶剂和后续清洗,而甲醇具有较强的毒性和挥发性,不利于环保和安全方面的要求。

[0009] 专利(CN 103022493A)提出了一种用聚噻吩对氟化石墨进行包覆的方法,以此提高氟化石墨的电导率,但其并没有将该复合材料应用到电池中。而且,该专利提出的方法中,使用有毒的氯仿作溶剂,最后需要甲醇进行洗涤,而氯仿、甲醇有较强的毒性和挥发性,不利于环保并且很容易对人身造成伤害。

[0010] H.Groult等人用电化学沉积方法在镶嵌在碳棒上氟化碳电极表面沉积了一层聚吡咯,提高了电池的放电性能,放电倍率提高到了4C,对应比容量约为 70mAh g^{-1} 。然而,该方法需要碳棒作基体,只能单体操作,效率低下,难产业化;并且4C倍率时,比容量仅为理论容量的8%左右。

发明内容

[0011] 针对现有技术存在的缺陷,本发明的目的是在于提供一种PPy层均匀包覆氟化碳颗粒,且具有稳定性好、导电性能好等特点的正极材料的制备方法,该方法操作简单,工艺条件温和,成本低,满足工业生产要求。

[0012] 本发明的另一个目的是在于提供所述聚吡咯包覆氟化碳正极材料的应用,将其制成正极用于一次电池表现出比容量高、功率密度大的特点。

[0013] 为了实现本发明的技术目的,本发明提供了一种聚吡咯包覆氟化碳正极材料的制备方法,该制备方法是将氟化碳颗粒在表面活性剂作用下分散在水中后,按氟化碳质量的0.25~2倍量加入吡咯单体,混合均匀,得到氟化碳/吡咯悬浊液;在所得氟化碳/吡咯悬浊液中滴加含无机盐类氧化剂的酸性溶液,于 $0^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 温度条件下搅拌反应,反应产物依次经过洗涤、干燥,即得。

[0014] 本发明的技术方案首次采用氧化法制备聚吡咯,并且将聚吡咯均匀包覆在氟化碳颗粒表面,在氟化碳颗粒表面形成致密稳定的聚吡咯薄膜。相对现有的制备聚苯胺及聚噻吩等包覆氟化碳颗粒材料的方法,本发明的技术方案有效避免了有毒介质的使用;同时也克服了通过电化学方法制备的聚合物包覆氟化碳颗粒包覆层不均匀的缺陷。

[0015] 本发明的制备聚吡咯包覆氟化碳正极材料的方法还包括以下优选方案:

[0016] 优选的方案,表面活性剂浓度为 $0.05\sim 2.0\text{g/L}$ 。

[0017] 优选的方案,表面活性剂为OP-10、蔗糖酯和聚山梨酯中的至少一种。优选的表面活性剂能使氟化碳颗粒充分分散均匀。

[0018] 优选的方案,氟化碳颗粒粒径分布在 $2\sim 20\mu\text{m}$ 之间,氟碳摩尔比为 $0.8\sim 1.2$ 。

[0019] 优选的方案,所述的含无机盐类氧化剂的酸性溶液由无机盐类氧化剂溶于酸性溶液中得到;所述的无机盐类氧化剂为 FeCl_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KIO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中的至少一种。

[0020] 优选的方案,含无机盐类氧化剂的酸性溶液中无机盐类氧化剂的浓度为 $0.1\text{g/mL}\sim 0.5\text{g/mL}$ 。

- [0021] 优选的方案,搅拌反应的时间为6~12h。
- [0022] 优选的方案,将氟化碳颗粒加入到含有表面活性剂的水溶液中,搅拌0.5h~2h,再超声处理0.5~2h,使氟化碳颗粒充分分散。
- [0023] 优选的方案,搅拌反应过程中不断通入氩气,以除去氟化碳/吡咯悬浊液中的氧气。
- [0024] 优选的方案,氟化碳颗粒为氟化焦炭、氟化石墨、氟化石墨烯、氟化碳纤维、氟化碳纳米管材料中的一种或几种。
- [0025] 优选的方案,酸性溶液最好是采用稀盐酸。稀盐酸浓度在1~3mol/L为宜。
- [0026] 优选的方案,吡咯单体在使用前最好是通过精馏提纯。
- [0027] 优选的方案,聚吡咯包覆氟化碳初产物在50~60℃条件下真空干燥12~24h。
- [0028] 本发明还提供了所述的聚吡咯包覆氟化碳正极材料的应用,将其应用于制备一次电池正极。
- [0029] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益技术效果:
- [0030] 1、本发明首次通过化学氧化合成方法,在氟化碳颗粒表面均匀包覆聚吡咯层,得到聚吡咯包覆氟化碳正极材料。聚吡咯包覆氟化碳正极材料相对氟化碳材料的导电性显著提高。将聚吡咯包覆氟化碳正极材料应用于一次锂电池,一次电池的放电倍率提高到了6C,对应比容量近300mAh g⁻¹,达理论容量的35%,相对现有技术中的锂-氟化碳电池,能量密度和功率密度大大提高。
- [0031] 2、本发明的制备方法无毒环保、工艺简单,可实现批量化生产。

附图说明

- [0032] 图1PPy包覆氟化碳正极材料示意图。
- [0033] 图2为实施例2制得的PPy包覆氟化石墨材料与氟化石墨原材料的扫描电镜图:(a)为原氟化石墨的扫描电镜图;(b)为PPy包覆后的氟化石墨扫描电镜图;(c)为(b)的局部放大扫描电镜图。
- [0034] 图3为实施例2制得的PPy包覆氟化石墨正极材料的透射电镜图。
- [0035] 图4为实施例2制得的PPy包覆氟化石墨正极材料与氟化石墨正极材料制成的电池恒流放电曲线图:(a)为原氟化石墨的放电曲线;(b)为PPy包覆后氟化石墨的放电曲线;(c)为对比例1材料的放电曲线。

具体实施方式

[0036] 下面给出本发明的实施例,是为了对本发明的进一步说明,而不是限制本发明权利要求的保护范围。

[0037] 实施例1

[0038] (1)称取1g氟化碳,倒入溶有分散剂的10mL去离子水中,通过磁力搅拌配成0.1g/mL的氟化碳悬浊液,搅拌30min使得团聚的大颗粒氟化碳充分分散;将上述氟化碳悬浊液进行超声分散30min,使团聚的氟化碳颗粒充分分散。在0℃的条件下,在含有氟化碳悬浊液的三口颈圆底烧瓶中边进行磁力搅拌,边通入氩气,向上述氟化碳悬浊液中加入0.125g吡咯单体,继续进行搅拌30min,使吡咯单体分散均匀。从而配置成氟化碳/吡咯的混合悬浊液。

[0039] (2) 称取0.5g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 加入到20mL 2mol/L的HCl溶液中, 配成浓度为0.025g/mL的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 搅拌均匀; 将上述配好的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液在磁力搅拌并有氩气保护气的条件下滴加到氟化碳/吡咯的混合悬浊液中, 将混合液密封, 在0℃条件下搅拌6h。

[0040] (3) 将步骤(2)所得反应产物进行抽滤, 沉淀物用去离子水、酒精交替洗涤数次, 直至洗涤液为无色中性, 收集沉淀物, 在60℃条件下真空干燥24h, 得到氟化石墨/聚吡咯正极材料。

[0041] (4) 将按上述过程制得的氟化碳/聚吡咯复合正极材料研磨均匀, 称取0.1g, 再按正极材料: 乙炔黑: PVDF=7:2:1的比例分别称取乙炔黑0.028g, PVDF0.014g, 将上述三种材料混合均匀, 加入适量NMP溶剂进行搅拌12h, 使得三种材料充分混合均匀。将调好的浆体在铝箔上进行涂布, 之后进行烘干、裁片, 制成电池极片。称量极片重量, 放入手套箱中装配2016型扣式锂电池, 负极为锂片, 电解液溶质为1mol/L的 LiPF_6 , 电解液溶剂为1:1的PC(碳酸丙稀酯)与EC(碳酸乙烯酯), 隔膜采用聚乙烯隔膜。

[0042] (5) 将实施例1所装配的电池与相同条件下未包覆PPy的氟化碳作正极的电池进行放电测试对比。由测试结果可知, 实施例1 PPy包覆氟化石墨($\text{CF}_x@PPy$)比原氟化石墨(CF_x)在放电平台上有所提高, 放电比容量得到了明显的提升, 且最大放电倍率由包覆前的1C提高到4C。

[0043] 表1

[0044]

样品	放电倍率	平均放电电压 (E/V)	放电比容 (mAh/g)
CF_x	0.1C	2.25	566

[0045]

	0.5C	1.95	364
	1C	1.87	288
$\text{CF}_x@PPy$	0.1C	2.25	856
	0.5C	2.14	742
	1C	2.03	666
	2C	1.90	495
	4C	1.71	248

[0046] 实施例2

[0047] (1) 称取1g氟化碳, 倒入溶有分散剂的10mL去离子水中, 通过磁力搅拌配成0.1g/mL的氟化碳悬浊液, 搅拌30min使得团聚的大颗粒氟化碳充分分散; 将上述氟化碳悬浊液进行超声分散30min, 使团聚的氟化碳颗粒充分分散。在0℃的条件下, 在含有氟化碳悬浊液的三口颈圆底烧瓶中边进行磁力搅拌, 边通入氩气, 向上述氟化碳悬浊液中加入0.0625g吡咯单体, 继续进行搅拌30min, 使吡咯单体分散均匀。从而配置成氟化碳/吡咯的混合悬浊液。

[0048] (2) 称取0.25g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 加入到10mL 2mol/L的HCl溶液中, 配成浓度为0.025g/

mL的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,搅拌均匀;将上述配好的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液在磁力搅拌并有氩气保护气的条件下滴加到氟化碳/吡咯的混合悬浊液中,将混合液密封,在 0°C 条件下搅拌6h。

[0049] (3) 将步骤(2)所得反应产物进行抽滤,沉淀物用去离子水、酒精交替洗涤数次,直至洗涤液为无色中性,收集沉淀物,在 60°C 条件下真空干燥24h,得到氟化石墨/聚吡咯正极材料。

[0050] (4) 将按上述过程制得的氟化碳/聚吡咯复合正极材料研磨均匀,称取0.1g,再按正极材料:乙炔黑:PVDF=7:2:1的比例分别称取乙炔黑0.028g,PVDF0.014g,将上述三种材料混合均匀,加入适量NMP溶剂进行搅拌12h,使得三种材料充分混合均匀。将调好的浆体在铝箔上进行涂布,之后进行烘干、裁片,制成电池极片。称量极片重量,放入手套箱中装配2016型扣式锂电池,负极为锂片,电解液溶质为 1mol/L 的 LiPF_6 ,电解液溶剂为1:1的PC(碳酸丙稀酯)与EC(碳酸乙烯酯),隔膜采用聚乙烯隔膜。

[0051] (5) 将实施例2所装配的电池与相同条件下未包覆PPy的氟化碳作正极的电池进行放点测试对比,放电结果如图4所示。由测试结果可知,实施例2 PPy包覆氟化石墨($\text{CF}_x@PPy$)比原氟化石墨(CF_x)在放电平台上有所提高,且最大放电倍率由包覆前的1C提高到6C。

[0052] 表2

[0053]

样品	放电倍率	平均放电电压 (E/V)	放电比容 (mAh/g)
CF_x	0.1C	2.25	566
	0.5C	1.95	364
	1C	1.87	288
$\text{CF}_x@PPy$	0.1C	2.25	712
	0.5C	2.17	686
	1C	2.15	566
	2C	1.96	514
	4C	1.94	360
	6C	1.93	294

[0054] 对比例1

[0055] (1) 称取1g氟化碳,倒入溶有分散剂的10mL去离子水中,通过磁力搅拌配成 0.1g/mL 的氟化碳悬浊液,搅拌30min使得团聚的大颗粒氟化碳充分分散;将上述氟化碳悬浊液进行超声分散30min,使团聚的氟化碳颗粒充分分散。在 0°C 的条件下,在含有氟化碳悬浊液的三口颈圆底烧瓶中边进行磁力搅拌,边通入氩气,向上述氟化碳悬浊液中加入0.5g吡咯单体,继续进行搅拌30min,使吡咯单体分散均匀。从而配置成氟化碳/吡咯的混合悬浊液。

[0056] (2) 称取2g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,加入到80mL 2mol/L 的HCl溶液中,配成浓度为 0.025g/mL 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,搅拌均匀;将上述配好的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液在磁力搅拌并有氩气保护气的条件下滴加到氟化碳/吡咯的混合悬浊液中,将混合液密封,在 0°C 条件下搅拌6h。

[0057] (3) 将步骤(2)所得反应产物进行抽滤,沉淀物用去离子水、酒精交替洗涤数次,直至洗涤液为无色中性,收集沉淀物,在60℃条件下真空干燥24h,得到氟化石墨/聚吡咯正极材料。

[0058] (4) 将按上述过程制得的氟化碳/聚吡咯复合正极材料研磨均匀,称取0.1g,再按正极材料:乙炔黑:PVDF=7:2:1的比例分别称取乙炔黑0.028g,PVDF0.014g,将上述三种材料混合均匀,加入适量NMP溶剂进行搅拌12h,使得三种材料充分混合均匀。将调好的浆体在铝箔上进行涂布,之后进行烘干、裁片,制成电池极片。称量极片重量,放入手套箱中装配2016型扣式锂电池,负极为锂片,电解液溶质为1mol/L的LiPF₆,电解液溶剂为1:1的PC(碳酸丙稀酯)与EC(碳酸乙烯酯),隔膜采用聚乙烯隔膜。

[0059] (5) 对比例1(CF_x:吡咯单体=2:1)由于加入吡咯单体的质量在所选范围之外,致使在CF_x表面包覆聚吡咯过厚,阻碍了Li⁺的转移。将该对比例所得材料进行装配电池,与实施例2进行放电测试对比。由测试结果可知,对比例1 PPy包覆氟化石墨(CF_x@PPy)正极材料的最大放电倍率只有2C。

[0060] 表3

[0061]

样品	放电倍率	平均放电电压 (E/V)	放电比容 (mAh/g)
CF _x	0.1C	2.25	566
	0.5C	1.95	364
	1C	1.87	288
CF _x @PPy (实施例 2)	0.1C	2.25	712
	0.5C	2.17	686
	1C	2.15	566
	2C	1.96	514
	4C	1.94	360
	6C	1.93	294
CF _x @PPy (对比例 1)	0.1C	2.24	576
	0.5C	2.05	486
	1C	1.98	345
	2C	1.84	219

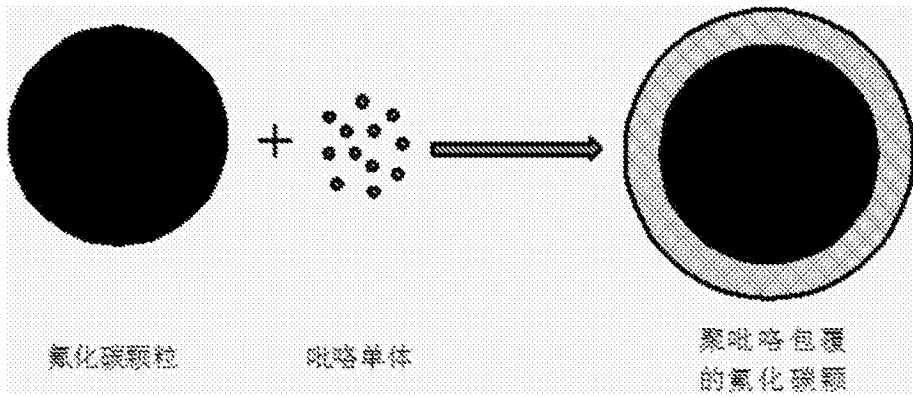
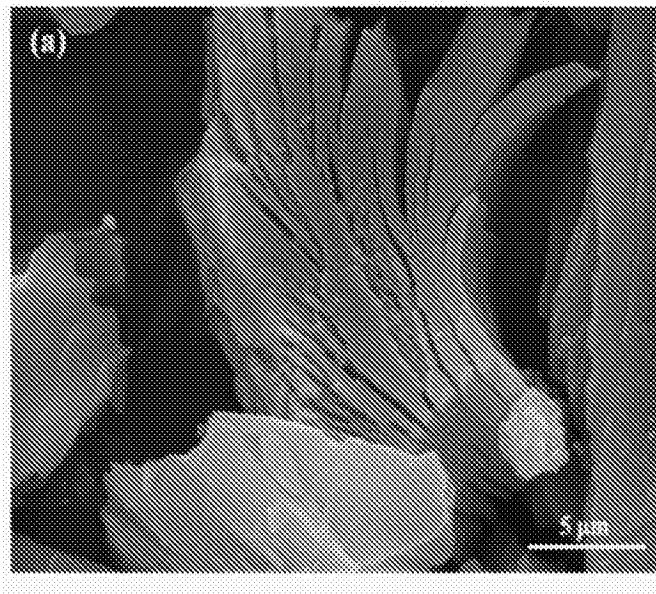
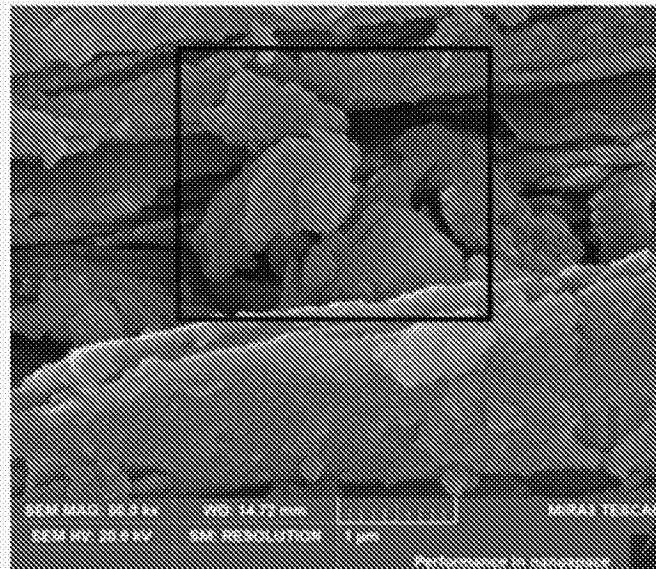


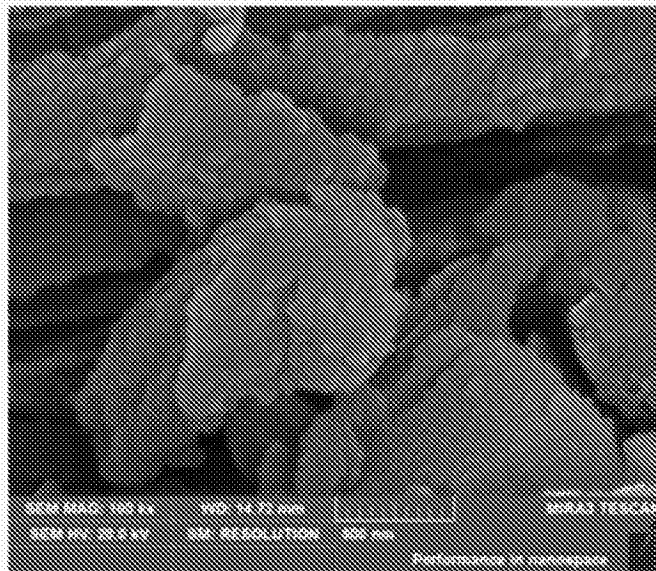
图1



(a)



(b)



(c)

图2

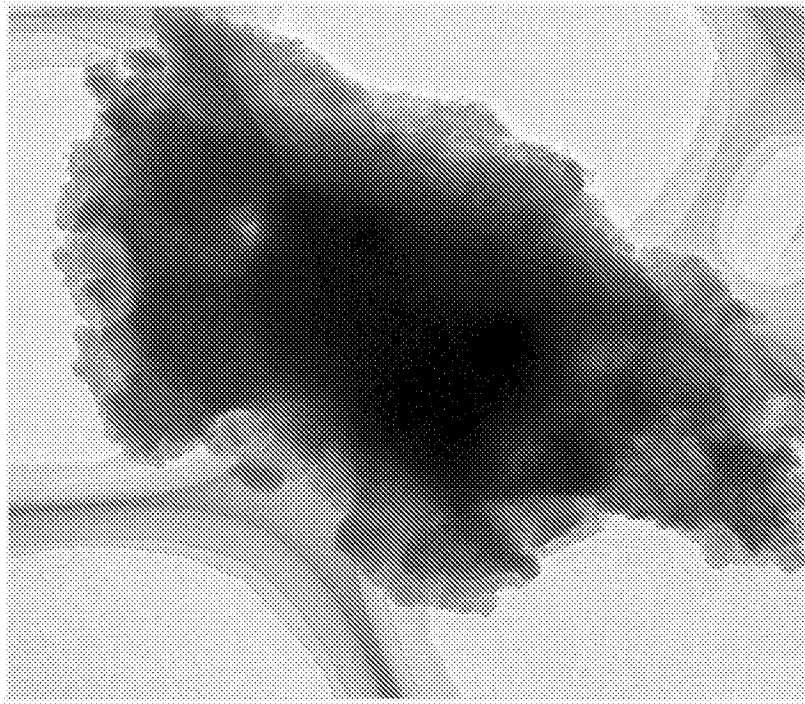
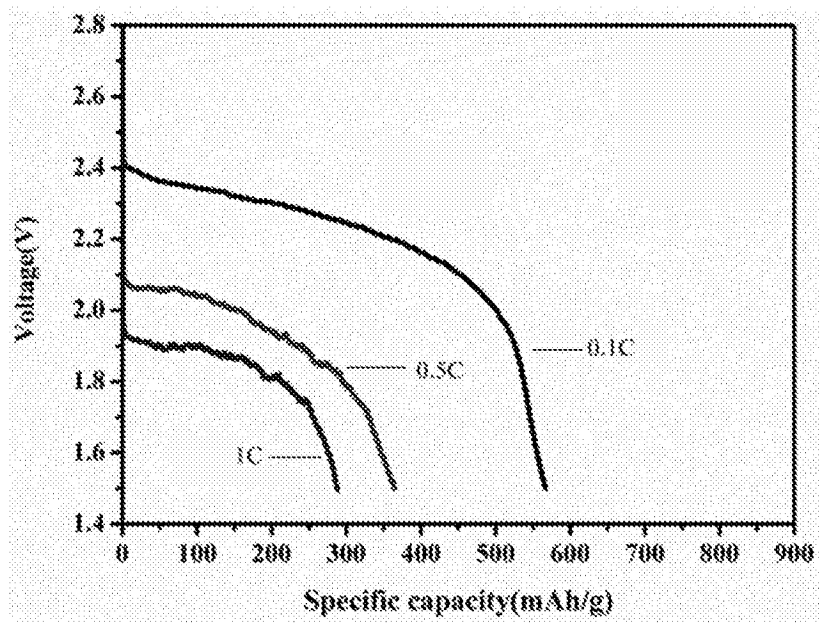
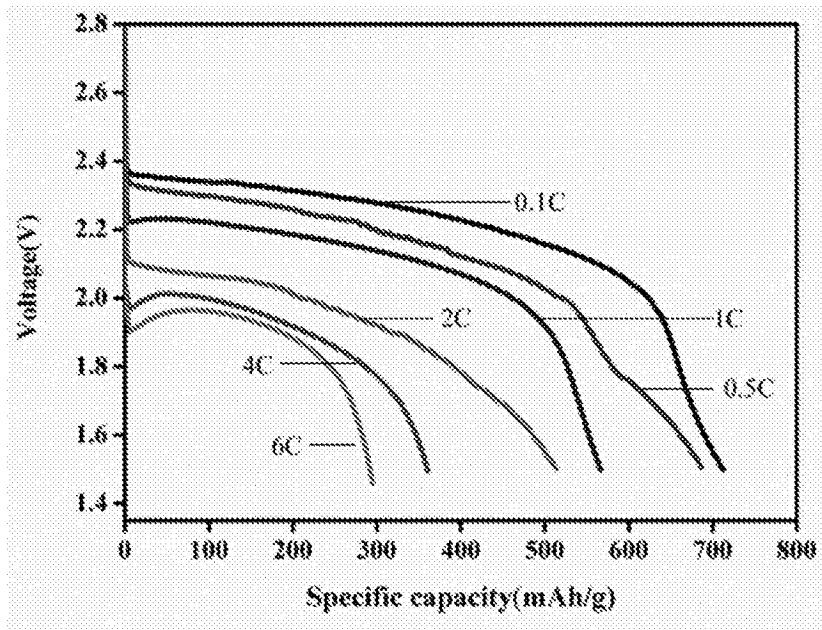


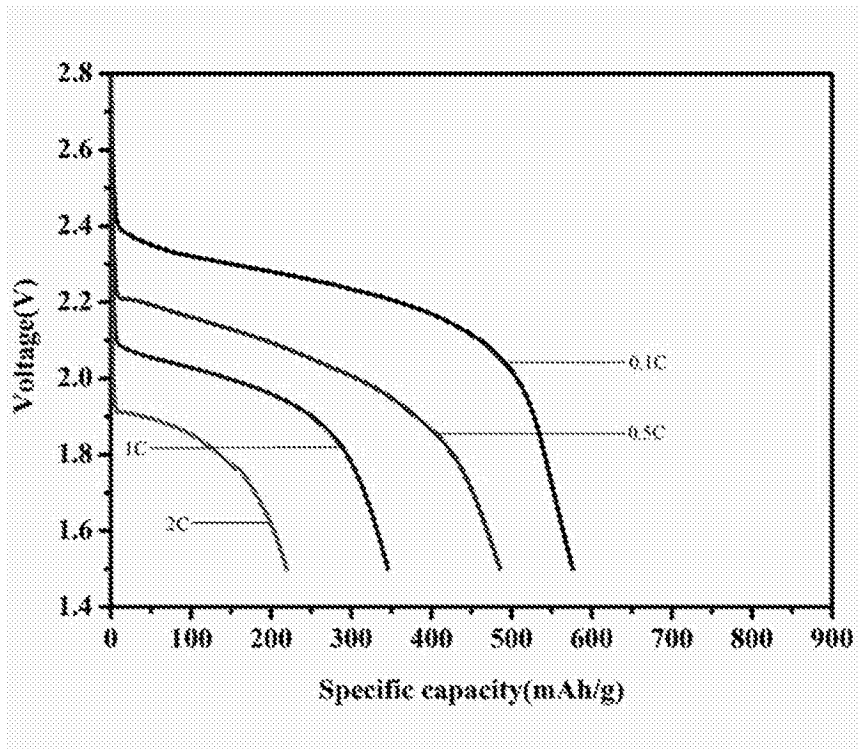
图3



(a)



(b)



(c)

图4