



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115241443 A

(43) 申请公布日 2022.10.25

(21) 申请号 202211025298.2

H01M 4/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.25

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 江苏师范大学

地址 221116 江苏省徐州市铜山新区上海路101号

(72) 发明人 闫霄 刘小雨 马昕 顾洪飞

谭春梅 王敏 李彦娟

(74) 专利代理机构 北京淮海知识产权代理事务

所(普通合伙) 32205

专利代理师 李妮

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C01G 49/12 (2006.01)

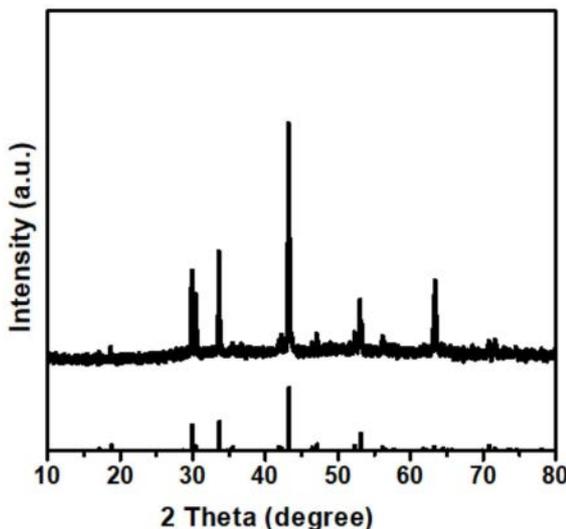
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,包括以下步骤:将金属硫酸盐与碳源及熔融盐介质分散到一定的水中,搅拌成均一的混合溶液;将混合溶液转移到蒸发皿中,设定冷冻温度和冷冻时间进行冷冻干燥;将经过冷冻干燥后的样品进行研磨至粉末状后,在烧结气氛中进行高温热处理,除盐干燥后获得具有层状结构的TMS/C复合材料。该方法无需额外硫源,制备工艺绿色简单、成本低、反应时间短,所制备得到的材料的粒径分布均匀、纯度结晶度高、电化学容量高,将其作为锂离子电池负极材料时可表现出优异的电化学性能。



1. 一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将金属硫酸盐与碳源及熔融盐介质分散到一定的水中,搅拌成均一的混合溶液;

(2) 将混合溶液转移到蒸发皿中,设定冷冻温度和冷冻时间进行冷冻干燥;

(3) 将经过步骤(2)冷冻干燥后的样品进行研磨至粉末状后,在烧结气氛中进行高温热处理,除盐干燥后获得具有层状结构的TMS/C复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,金属硫酸盐、碳源、熔融盐介质之间的质量比为1:(0.5~1):(4~6);常温下以转速1000r/min搅拌2h;所述金属硫酸盐在混合溶液中的浓度为0.5mol/L。

3. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,金属硫酸盐为硫酸亚铁、硫酸钴、硫酸铜、硫酸镍、硫酸亚锡、硫酸氧钒中的一种。

4. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,碳源为葡萄糖、柠檬酸、酒石酸、酚醛树脂、多巴胺中的一种。

5. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,熔融盐介质为氯化钠、氯化钾、氯化锂中一种或几种。

6. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,冷冻温度为-50~-30℃,冷冻时间为12-24h。

7. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,烧结温度为800-1000℃,烧结时间为3-5h。

8. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,烧结气氛为氮气、氩气、氩气/氢气混合气氛中的一种。

9. 根据权利要求1或2所述的一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,除盐干燥过程为:将烧结后的样品置于60-80℃条件下油浴除盐12-24h,再在70-90℃的真空气氛下烘干12-20h。

一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电极材料技术领域,具体涉及一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法。

背景技术

[0002] 可充电锂离子电池在缓解能源危机和环境污染方面发挥着重要作用。负极材料作为电池的关键部件,对高性能电池的发展具有重要意义。目前,商业上使用石墨作为锂离子电池的负极材料,它兼具稳定性高、导电性好、来源广等优点。但其理论容量较低,仅为372mAh/g。

[0003] 转化基的过渡金属硫化物 M_xS_y ($M=Mn, Fe, Ni, Co, Cu$) 有较高的理论容量,其理论容量比商用的石墨电极高近两倍,其电压平台在1.0V以上,避免了锂枝晶的形成,保证其高的安全性。这些优势表明,金属硫化物有望成为下一代锂离子电池负极材料。但是,过渡金属硫化物在充放电过程的体积变化、锂多硫化物的溶解和导电性能差等问题导致其作为电池负极材料的循环性能和倍率性能不理想。研究表明,金属硫化物与碳复合材料(TMS/C)可改善其电化学性能。

[0004] 常见合成过渡金属硫化物/碳的方法主要是水热法、溶剂热法、高温固相等,但是,这些方法合成工艺较为复杂、耗费时间长且难以控制材料的形貌及尺寸大小。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,该方法无需额外硫源,制备工艺绿色简单、成本低、反应时间短、容易控制材料的形貌及尺寸大小,所制备得到的材料的粒径分布均匀、纯度结晶度高、电化学容量高,将其作为锂离子负极材料时可表现出优异的电化学性能。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将金属硫酸盐与碳源及熔融盐介质分散到一定的水中,搅拌成均一的混合溶液;

[0008] (2) 将混合溶液转移到蒸发皿中,设定冷冻温度和冷冻时间进行冷冻干燥;

[0009] (3) 将经过步骤(2)冷冻干燥后的样品进行研磨至粉末状后,在烧结气氛中进行高温热处理,除盐干燥后获得具有层状结构的TMS/C复合材料。

[0010] 优选的,步骤(1)中,金属硫酸盐、碳源、熔融盐介质之间的质量比为1:(0.5~1):(4~6);常温下以转速1000r/min搅拌2h;所述金属硫酸盐在混合溶液中的浓度为0.5mol/L。

[0011] 优选的,步骤(1)中,金属硫酸盐为硫酸亚铁、硫酸钴、硫酸铜、硫酸镍、硫酸亚锡、硫酸氧钒中的一种。

[0012] 优选的,步骤(1)中,碳源为葡萄糖、柠檬酸、酒石酸、酚醛树脂、多巴胺中的一种。

- [0013] 优选的,步骤(1)中,熔融盐介质为氯化钠、氯化钾、氯化锂中的一种或者几种。
- [0014] 优选的,步骤(2)中,冷冻温度为 $-50\sim-30^{\circ}\text{C}$,冷冻时间为12-24h。
- [0015] 优选的,步骤(3)中,烧结温度为 $800-1000^{\circ}\text{C}$,所述烧结时间为3-5h;
- [0016] 优选的,步骤(3)中,所述烧结气氛为氮气、氩气、氩气/氢气混合气氛中的一种。
- [0017] 进一步的,步骤(3)中,除盐干燥过程为:将烧结后的样品置于 $60-80^{\circ}\text{C}$ 条件下油浴除盐12-24h,再在 $70-90^{\circ}\text{C}$ 真空气氛下烘干12-20h。
- [0018] 与现有技术方案相比,本发明具有以下优点:
- [0019] 本发明以金属硫酸盐和碳源为原料,利用熔融盐为模板,一步转化成TMS/C复合材料。本发明方法更加简单,具有普适性,可通过不同金属硫酸盐制备不同的TMS/C复合材料;同时利用熔融盐为模板提供液态环境,离子扩散速度显著加快,反应物达到分子尺度的混合,使反应由固固反应转变为固液或液液反应。而且该方法无需额外硫源,制备工艺绿色简单、成本低、反应时间短、容易控制材料的形貌及尺寸大小,所制备得到的材料的粒径分布均匀、纯度结晶度高,利于锂离子的传输,该负极复合材料能够缓解嵌锂时造成的体积膨胀,在保持材料结构的完整性前提下,提高材料的循环寿命和倍率性能,其电化学容量高,将其作为锂离子负极材料时可表现出优异的电化学性能。

附图说明

- [0020] 图1为本发明实施例一所制备的FeS/C复合材料的XRD图;
- [0021] 图2为本发明实施例一所制备的FeS/C复合材料的SEM图;
- [0022] 图3为本发明实施例一所制备的FeS/C复合材料组装的锂离子电池在1C电流密度下充放电循环曲线图。
- [0023] 图4是本发明实施例一制备得到FeS/C复合材料作为锂离子电池负极材料的倍率性能图。

具体实施方式

- [0024] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。
- [0025] 实施例一
- [0026] 一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,包括以下步骤:
- [0027] (1) 将1g硫酸亚铁和0.5g葡萄糖分散到7.19ml水中($C(\text{FeSO}_4) = 0.5\text{mol/L}$),再添加5g LiCl与KCl的混合物(LiCl与KCl之间的质量比为45:55),搅拌成均一的混合溶液;
- [0028] (2) 将混合溶液转移到蒸发皿中,将混合溶液冷冻干燥24h,设置冷冻温度 -40°C ;
- [0029] (3) 将经过步骤(2)冷冻干燥后的样品进行研磨至粉末状后,在氩气气氛中进行高温热处理,烧结温度为 900°C ,烧结时间为5h,将烧结后的样品置于 80°C 条件下油浴除盐12h,再在 80°C 的真空气氛下烘干15h,获得具有层状结构的FeS/C复合材料。
- [0030] 对本实施例制备得到的FeS/C复合材料进行表征测试,图1的XRD结果显示,所有衍射峰均归属于标准峰,证明获得了纯相FeS。图2的SEM结果显示,FeS/C复合材料具有层状结构。
- [0031] 对本实施例制备得到的FeS/C复合材料进行电化学性能的测试:将制得的负极复合材料、导电剂Super P以及粘结剂聚偏氟乙烯混合均匀后充分研磨,然后与分散剂N-甲基

吡咯烷酮混合使样品呈粘稠状,涂于铜箔上,烘干,将干燥的样品切割成直径为10mm的电极片。将该极片、14mm的圆形锂片、16mm的圆形Celgard 2400、电解液(1MLiPF₆溶解于碳酸乙烯/碳酸甲酯/碳酸二乙酯v=1:1:1)、电极壳、垫片组装成电池并封口,在室温下静置4h,然后进行电化学性能测试。从图3中可以看出,在1C的电流密度下,该锂离子电池拥有831.5mAh/g的初始比容量,经过100周的循环之后,容量保持在581.6mAh/g,容量保持率高达69.9%。从图4中可以看出,在5C的电流密度下,放电比容量仍达402.6mAh/g,倍率也表现出优异的电化学性能。

[0032] 实施例二

[0033] 一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,包括以下步骤:

[0034] (1) 将0.5g硫酸钴和0.5g葡萄糖分散到3.55mL水中($C(\text{CoSO}_4) = 0.5\text{mol/L}$),再添加3g NaCl,搅拌成均一的混合溶液;

[0035] (2) 将混合溶液转移到蒸发皿中,将混合溶液冷冻干燥18h,设置冷冻温度-30℃;

[0036] (3) 将经过步骤(2)冷冻干燥后的样品进行研磨至粉末状后,在氩气气氛中进行高温热处理,烧结温度为800℃,烧结时间为4h,将烧结后的样品置于60℃条件下油浴除盐24h,再在70℃的真空气氛下烘干20h,获得具有层状结构的Co₉S₈/C复合材料。

[0037] 对本实施例所制备得到的复合材料进行电化学性能的测试,测试过程同实施例一。测试结果为:在1C的电流密度下,该锂离子电池拥844.8mAh/g的初始比容量,经过100周的循环之后,容量保持在487.2mAh/g,容量保持率达57.2%。在5C的电流密度下,放电比容量仍达295.1mAh/g,倍率也表现出优异的电化学性能。

[0038] 实施例三

[0039] 一种锂离子电池负极材料过渡金属硫化物/碳的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 将1g硫酸铜和0.6g酚醛树脂分散到12.5mL水中($C(\text{CuSO}_4) = 0.5\text{mol/L}$),再添加4g NaCl,常温下以转速1000r/min搅拌2h,搅拌成均一的混合溶液;

[0041] (2) 将混合溶液转移到蒸发皿中,将混合溶液冷冻干燥12h,设置冷冻温度-50℃;

[0042] (3) 将经过步骤(2)冷冻干燥后的样品进行研磨至粉末状后,在氩气气氛中进行高温热处理,烧结温度为1000℃,烧结时间为3h,将烧结后的样品置于70℃条件下油浴除盐20h,再在90℃的真空气氛下烘干12h,获得具有层状结构的CuS/C复合材料。

[0043] 对本实施例所制备得到的复合材料进行电化学性能的测试,测试过程同实施例一。测试结果为:在1C的电流密度下,该锂离子电池拥有1031.5mAh/g的初始比容量,经过100周的循环之后,容量保持在621.6mAh/g,容量保持率达60.2%。在5C的电流密度下,放电比容量仍达437.5mAh/g,倍率也表现出优异的电化学性能。

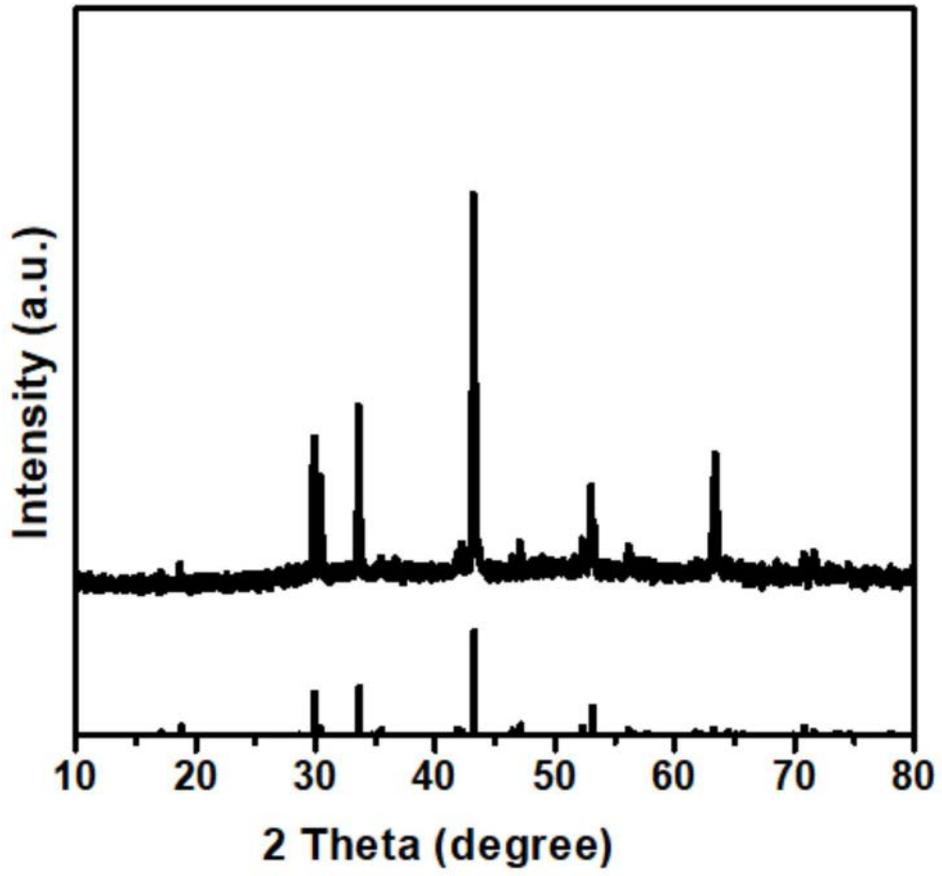


图1

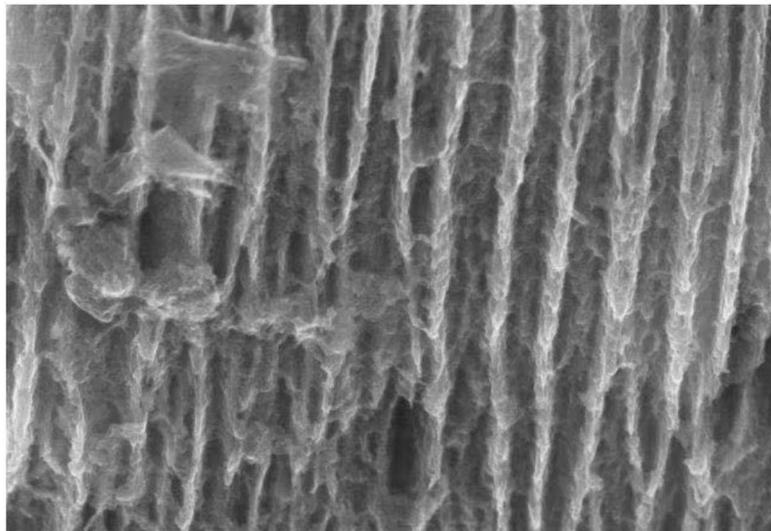


图2

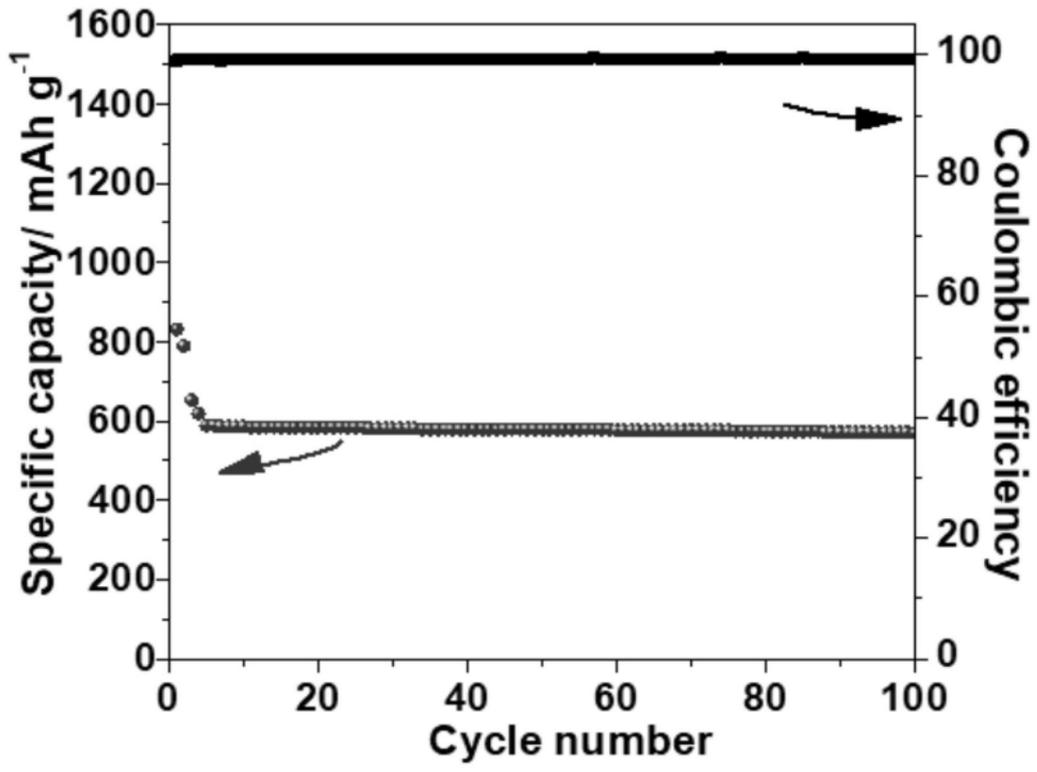


图3

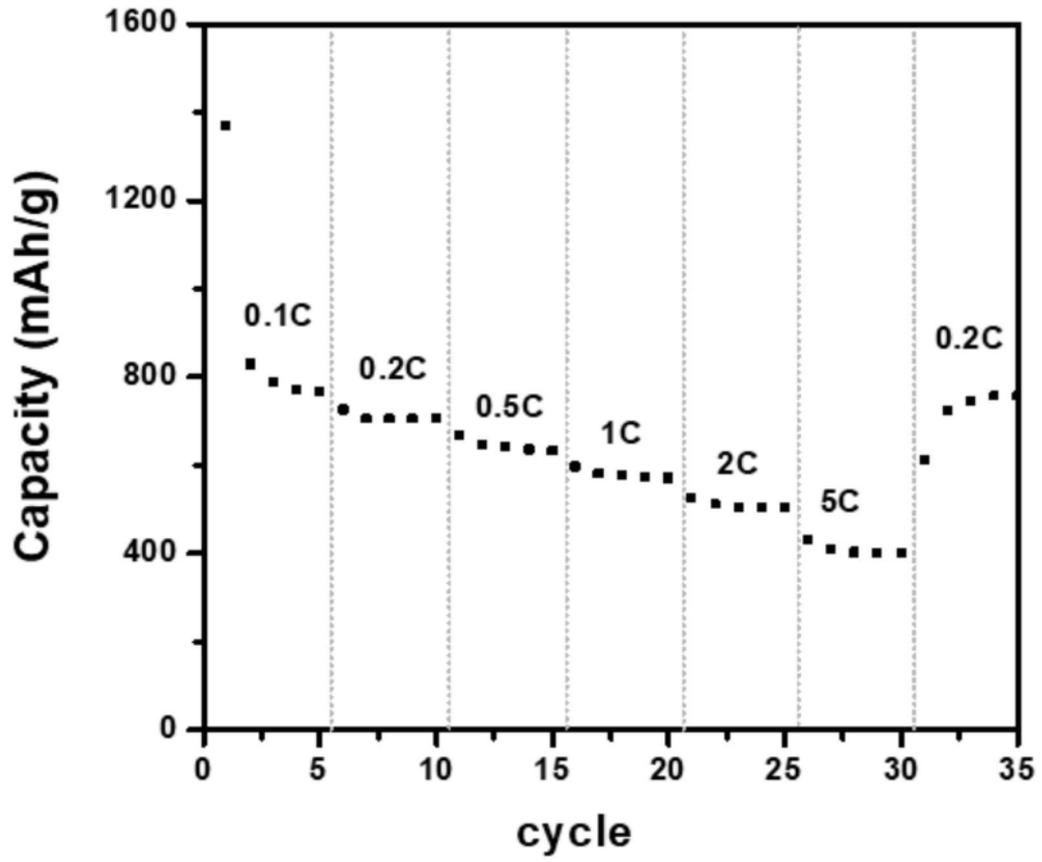


图4