



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910875 B

(45)授权公告日 2019.10.11

(21)申请号 201710126569.6

(22)申请日 2017.03.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910875 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 曲婕 吕志刚 丁建宁 袁宁一

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

(56)对比文件

CN 1598013 A,2005.03.23,

CN 105244474 A,2016.01.13,

CN 105714551 A,2016.06.29,

CN 105484043 A,2016.04.13,

CN 105714397 A,2016.06.29,

Matjaz Kristl et al..Sonochemical preparation of copper sulfides with different phase in aqueous solutions.《Materials Research Bulletin》.2012,

王旭向.铜硫化合物作为锂电池正极材料的性能及机理研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库,工程科技I辑》.2014,

审查员 卫怡

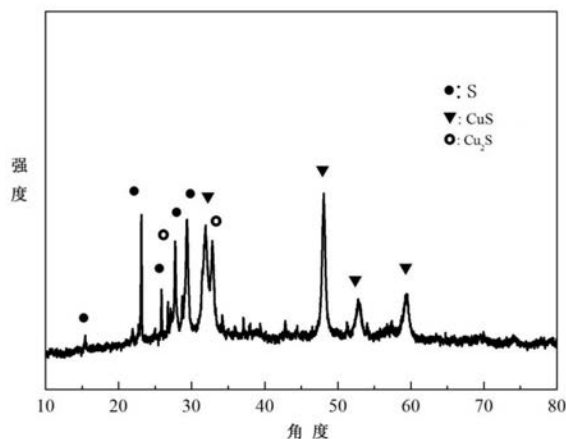
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54)发明名称

一种用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明属于电池电极材料技术领域,特别涉及一种用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法。将无水氯化铜或含结晶水的氯化铜和无水硫代硫酸钠或含结晶水的硫代硫酸钠混合,并在球磨罐中充分球磨;再将得到的混合物充分洗涤后,烘干即得CuS/Cu₂S/S三元复合材料。



1. 一种用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法,其特征在于:所述的制备方法为,

(1) 将无水氯化铜或含结晶水的氯化铜和无水硫代硫酸钠或含结晶水的硫代硫酸钠混合,并在球磨罐中充分球磨;

(2) 将步骤(1)球磨后得到的混合物充分洗涤后,烘干即得CuS/Cu₂S/S三元复合材料。

2. 如权利要求1所述的用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,无水氯化铜或含结晶水的氯化铜和无水硫代硫酸钠或含结晶水的硫代硫酸钠按照2:5的摩尔比混合。

3. 如权利要求1所述的用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,球磨时间为2-4h,球磨时转速设定为100-500转/min。

4. 如权利要求1所述的用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,采用乙醇或水洗涤。

5. 如权利要求1所述的用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,烘干温度为60℃,烘干时间为24h。

一种用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池电极材料技术领域,特别涉及一种用于锂硫电池的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着全球经济快速发展,人类对能源需求的不断增长以及环境污染的日益严重,能源的储存和转换已成为制约世界经济可持续发展的重要因素,发展具有高能量密度、长循环寿命、高安全性、绿色环保和低成本的二次电池具有重大意义。在各种储能技术中,锂硫电池具有理论比能量高(2500Wh/kg)、资源丰富、价格便宜、绿色环保等显著优点,成为了发展前景最为明朗的高能电池体系。然而,锂硫电池存在活性物质利用率低、循环寿命短、倍率性能差、自放电严重等问题,严重制约了其产业化应用。

[0003] 为了改善锂硫电池存在的问题,近年来的研究重点主要集中在正极复合材料方面。复合材料的选择一般要遵循三个主要的原则:1、要有良好的导电性;2、拥有合适的尺寸和一定机械强度结构,能够对活性物质起到良好的固定作用并解决充放电循环过程中体积膨胀的问题;3、复合材料之间最好有物理吸附或化学相互作用,避免循环过程中“穿梭效应”的出现。

[0004] 金属硫化物尤其是铜的硫化物具有跟石墨烯一样良好的导电性,同时还具有高的理论容量,是一种比较理想的正极材料载体。对于大多数的正极材料,其相应的制备方法比较复杂,价格不菲,这会大大限制其商业化应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:提供一种简单、成本低并可规模生产的新型CuS/Cu₂S/S三元复合材料的制备工艺,以解决常规硫电极所存在的问题,并为商业化生产提供技术保障。本发明采用一步球磨法制备出来的三元复合材料,三种材料呈现出分子级别的混合,铜的硫化物与多孔硫之间有很强的化学作用,可以有效地限制硫的溶解及多硫化物扩散到电解质中,确保复合材料的循环性能;同时铜的硫化物具有较高的导电率和理论比容量,可以提高电池整体的容量。

[0006] 具体的制备工艺为:

[0007] (1)将无水氯化铜或含结晶水的氯化铜和无水硫代硫酸钠或含结晶水的硫代硫酸钠混合,并在球磨罐中充分球磨,

[0008] 其中,球磨时间为2-4h,转速设定为100-500转/min;

[0009] (2)将步骤(1)球磨后得到的混合物用乙醇或水充分洗涤后,烘干即得CuS/Cu₂S/S三元复合材料,

[0010] 其中,烘干温度为60℃,烘干时间为24h。

[0011] 本发明在无需高温、无需依靠水解反应、甚至无需溶剂分散的情况下,采用简易的研磨(干磨)方式制备出CuS/Cu₂S/S三元复合材料,有效地避免了锂硫电池中存在的问题,

和其他含硫复合正极材料相比,在保持了材料的循环性能的同时,具有良好的高倍率放电性能;同时制备方法简单,价格低廉、可规模化生产,具有实用前景。

附图说明

[0012] 图1为实施例1所制备的CuS/Cu₂S/S三元复合材料的XRD图。

[0013] 图2为实施例1所制备的CuS/Cu₂S/S三元复合材料在不同电流密度下的放电循环曲线以及相应的库伦效率。

具体实施方式

[0014] 实施例1

[0015] (1) 将无水氯化铜和无水硫代硫酸钠按2:5的摩尔比混合,并在球磨罐中以3000转/min 的转速球磨4小时;

[0016] (2) 将步骤(1)球磨后得到的混合物用乙醇洗涤3遍后,于60℃下烘干24小时即得CuS/Cu₂S/S三元复合材料。

[0017] 对上述所得CuS/Cu₂S/S三元复合材料进行XRD测试,结果显示为CuS、Cu₂S和S组成的三元复合正极材料,如图1所示。

[0018] 将本实施例制备的CuS/Cu₂S/S三元复合材料作为正极材料,与乙炔黑及PVDF按照7: 2:1的重量比混合,加入适量乙醇,充分搅拌使混料均匀,然后擀片、冲片,50℃干燥24h备用,所制备的圆极片直径为8mm;

[0019] 以上述所得极片为正极、金属锂为负极、电解液为2.8mol/L的LiN(CF₃SO₂)₂溶液(溶剂为二氧戊环和二甲氧基乙烷按照体积比1:1所配的混合液),在手套箱中组装成电池。

[0020] 对上述所装电池在室温条件下进行充放电研究,充放电电压范围为1.5V~3.0V。如图2 所示,样品无论在小电流密度还是大电流密度下,均能保持良好的充放电循环稳定性(按照整体复合材料来计算),电池的库伦效率保持在100%。

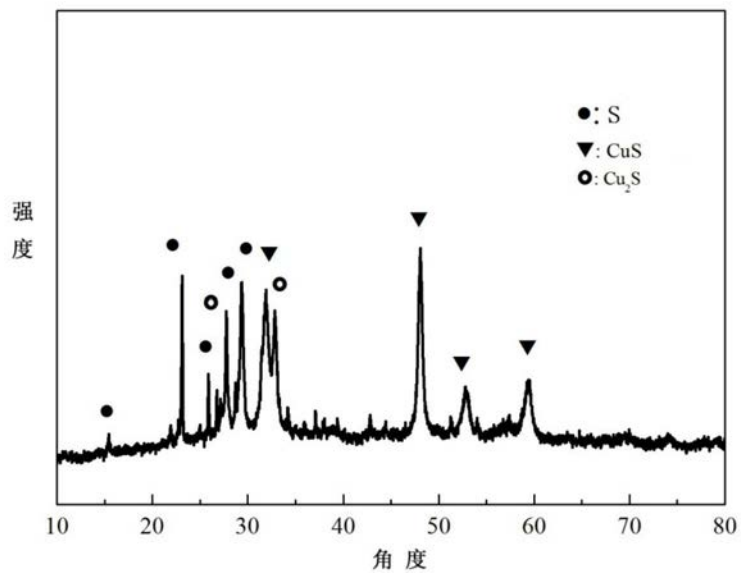


图1

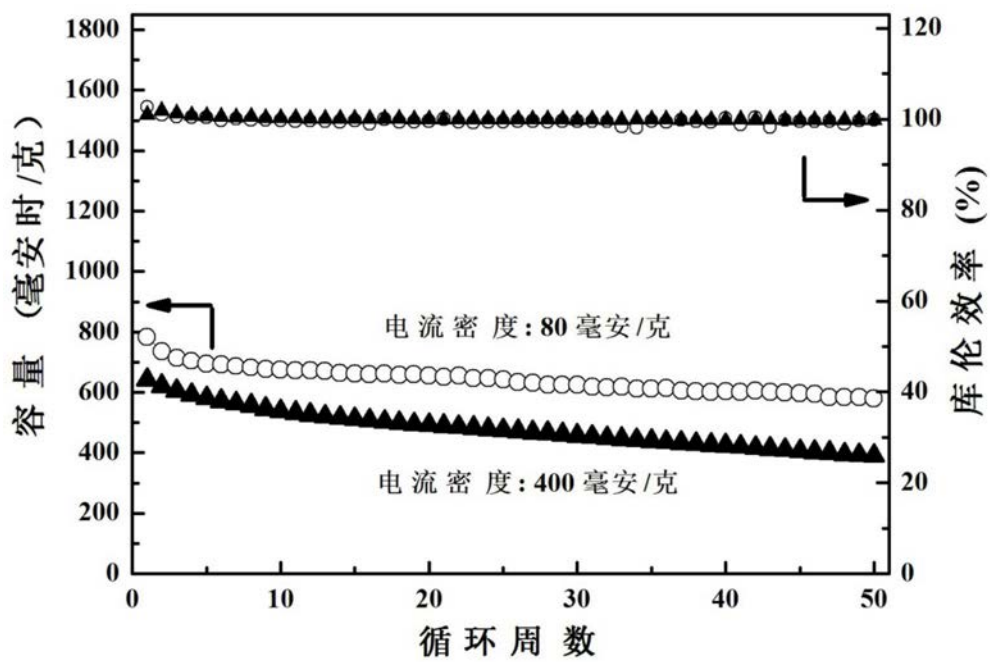


图2