



(21) 申请号 202110855645.3

(22) 申请日 2021.07.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113683059 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 青岛中科赛锂达新能源技术合伙企业(有限合伙)

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号能源楼313

(72) 发明人 董甜甜 董国超 崔浩然

(51) Int.Cl.

C01B 17/22 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

US 2017369779 A1,2017.12.28

WO 2018173820 A1,2018.09.27

CN 112635759 A,2021.04.09

CN 112678781 A,2021.04.20

CN 112777571 A,2021.05.11

审查员 赵梦佳

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种硫化锂材料的制备方法

(57) 摘要

本发明属于电池技术领域,具体涉及到一种制备高纯度硫化锂材料的新型工艺方法,该方法所得硫化锂材料可用于制备锂硫电池正极材料和硫化物电解质材料。以氢氧化锂、硫脲和硫粉作为原料,原料混合后通过球磨机混合,而后在惰性气体保护下烧结制备硫化锂。本发明制备工艺简单,重现性好,易于操作,使用的原材料无毒害,便于大规模工业化生产。另外,制备的硫化锂具有较高的纯度,可用于制备正极、硫化物电解质材料。

1. 一种硫化锂材料的制备方法,其特征在于:以氢氧化锂、硫脲和硫粉作为原料,原料混合后通过球磨机混合,而后在惰性气体保护下烧结制备硫化锂,所述氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比1 : 0.5~3 :0.5~3混合,烧结温度为300-800℃。

2. 根据权利要求1所述的硫化锂材料的制备方法,其特征在于,将原料氢氧化锂,硫脲和硫粉分别真空干燥处理后,移入球磨机进行混合;其中,真空加热干燥条件为60~100℃,干燥时间为5-12h。

3. 根据权利要求1所述的硫化锂材料的制备方法,其特征在于,所述原料干燥处理后按比例混合移至球磨机中,在室温下经球磨混合,球磨时间1~6h,球磨机转速为300~600 r/min。

4. 根据权利要求1所述的硫化锂材料的制备方法,其特征在于,所述在惰性气体保护下烧结为惰性气体以流速为5 mL/min~100 mL/min通入,烧结时间为1~5h。

5. 根据权利要求1所述的硫化锂材料的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氮气、氩气和氦气的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的硫化锂材料的制备方法,其特征在于,所述硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)由硫氰酸铵衍生物或无机硫化物与尿素或胺类化合物反应得到;其中,无机硫化物为硫化钠、硫化钾、硫化钡中的一种或几种;胺类化合物为有机胺中的一种或几种。

一种硫化锂材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,具体涉及到一种制备高纯度硫化锂材料的新型工艺方法,该方法所得硫化锂材料可用于制备锂硫电池正极材料和硫化物电解质材料。

背景技术

[0002] 随着电动汽车和便携式电子设备的不断发展,传统锂电池能量密度有限、安全性差的缺点逐渐暴露出来。传统锂电池由于采用易挥发、易燃有机电解液,所以不可避免地面临电池燃烧、爆炸等安全风险。在这样的背景下,以固态电解质取代有机电解液有望大幅度提升锂电池的能量密度和安全性。固态电解质是固态电池的重要组成部分,其物理化学性质很大程度上决定了固态锂电池的电化学性能。与聚合物固态电解质相比,硫化物固态电解质室温下表现出高的离子电导率(超过 10^{-3}S/cm),这与液体电解质的离子电导率相当;另外,相比于石榴石型、LISICONU型无机固态电解质,硫化物固态电解质能与电极形成更好的界面接触,从而降低界面阻抗。因此,硫化物成为最具潜在应用价值的固态电解质之一。

[0003] 高纯度的硫化锂是制备高性能硫化物固态电解质的必备原料之一,也是锂硫电池中常用的正极材料,市场前景广阔。由于硫化锂对水极其敏感,所以在硫化锂生产、提纯、储存和运输过程中通常需投入较大成本来降低生成环境中水含量,在制备和保存过程都受到诸多限制,最终导致硫化锂的生产成本极高,市场价格昂贵。因此,寻找一种简单廉价的制备高纯度硫化锂方法成为亟待解决的问题之一。最早的硫化锂生产方法是直接利用二者的单质化合来制备,例如用锂的液氨溶液与单质硫反应,得到硫化锂;随后又研究出其他制备工艺,如:锂与硫化氢在四氢呋喃中反应,乙氧基锂分解硫氢化锂的乙醇加合物;碳酸锂与硫化氢反应等。但现有的这些高纯硫化锂的制备方法,反应温度高、周期长、使用的有机溶剂存在易燃易爆,具有刺激性和毒性等缺点。

[0004] 将硫粉和锂盐(碳酸锂,硝酸锂或草酸锂)在高温下密闭反应可以获得硫化锂。发明专利CN 102177090 A公开了一种直接将一种或几种锂盐化合物与硫直接混合在密封容器中加热至 650°C 下反应制备硫化锂,向反应体系内加入氟化锂或硼砂矿化剂可以在一定程度上降低反应温度,但此方法制备的硫化锂纯度较低。为了提高合成硫化锂的纯度,Zhao等人以三乙基硼氢化锂为锂源,以单质硫作为硫源在四氢呋喃溶液中 90°C 反应10min制备硫化锂。此方法不仅能够提高硫化锂的纯度,而且使得硫化锂的颗粒尺寸更均匀 [Zhao Y, Smith W, Wolden C A. Scalable synthesis of Li_2S nanocrystals for solid-state electrolyte applications. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167 (7): 070520;Nan C, Lin Z, Liao H, et al. Durable carbon-coated Li_2S core-shell spheres for high performance lithium/sulfur cells. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (12): 4659-4663],但三乙基硼氢化锂的强还原性使得其储存要求高,具有着火爆炸等安全隐患。为了获得更小尺寸的硫化锂材料,利用石墨限域的策略通过硫和三乙基硼氢化锂反应可以合成小尺寸的硫化锂纳米材料 [Zhang K, Wang L, Hu Z, et al. Ultrasmall Li_2S nanoparticles anchored in graphene

nanosheets for high-energy lithium-ion batteries. Scientific reports, 2014, 4 (1): 1-7]。虽然超小尺寸的硫化锂纳米材料拓展了其应用范围,但根据目前合成小尺寸硫化锂材料一些报道,反应条件苛刻,成本相对较高,不利于进行大规模的商业应用。为了提高硫化锂的生产规模,首先制备硫化锂和碳的复合材料再进一步纯化的方案被得到广泛采用。根据反应温度条件可以分为低温下锂金属和硫或二硫化碳在有机液体中合成(Tan G, Xu R, Xing Z, et al. Burning lithium in CS₂ for high-performing compact Li₂S-graphene nanocapsules for Li-S batteries. Nature Energy, 2017, 2(7): 1-10.)和高温下锂盐和碳在硫化氢的气氛下反应制备的方案(硫化锂和硬碳在硫化氢的气氛下通过高温反应生成硫化锂,中国专利公开号CN 108400327 A;Shi J, Zhang J, Zhao Y, et al. Synthesis of Li₂S-Carbon Cathode Materials via Carbothermic Reduction of Li₂SO₄. Frontiers in Energy Research, 2019, 7: 53)。但上述方式操作复杂、耗时耗能、原料成本高,以及纯度有限;因此需要获得一种高效、低廉且纯度高的制备硫化锂的方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种低成本制备高纯度硫化锂的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案实现:

[0007] 一种硫化锂材料的制备方法,以氢氧化锂、硫脲和硫粉作为原料,原料混合后通过球磨机混合,而后在惰性气体保护下烧结制备硫化锂。

[0008] 进一步的,将原料氢氧化锂,硫脲和硫粉分别真空干燥处理后,移入球磨机进行混合;其中,真空加热干燥条件为60~100℃,干燥时间为5-12h。

[0009] 所述氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比1 : 0.5~3 : 0.5~3混合,优选的混合比例为1 : 0.5~2 : 0.5~2。

[0010] 所述原料干燥处理后按比例混合移至球磨机中,在室温下经球磨混合,球磨时间1~6h,球磨机转速为300~600 r/min;经过球磨以后的反应混合物粒径50微米以下。

[0011] 所述在惰性气体保护下烧结为惰性气体以流速为5 mL/min~100 mL/min通入,在烧结温度为300-800℃,烧结时间为1~5h。

[0012] 所述惰性气体为氮气、氩气和氦气的一种或多种。

[0013] 所述硫脲(CH₄N₂S)由硫氰酸铵衍生物或无机硫化物与尿素或胺类化合物反应得到;其中,无机硫化物为硫化钠、硫化钾、硫化钡中的一种或几种;胺类化合物为有机胺中的一种或几种。

[0014] 一种方法所得硫化锂材料的应用,所述硫化锂材料作为锂硫电池正极材料或合成硫化物固态电解质的原料。

[0015] 所述石英加热管的加热区范围可根据反应物量而调整,如需公斤级制备时,可选择有效加热区域为300mm的石英烧结管。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0017] 1. 本发明硫化锂的新型制备方法,利用易得到且价格较为低廉的硫脲,硫粉和锂盐作为原料,进而较低生产成本,同时使得反应过程耗能低和杂质少等特点。

[0018] 2. 本发明的新型制备方法过程简单,制备周期短,无需纯化,制备设备简单且易于

操作,便于大规模工业化生产。

[0019] 3、本发明的新型的硫化锂制备方法,产物硫化锂的纯度较高,硫化锂含量达98%以上,且颗粒尺寸均匀。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1提供的制备所得硫化锂材料的SEM图。

[0021] 图2为本发明实施例2提供的制备所得硫化锂材料的SEM图。

[0022] 图3为本发明实施例1提供的制备所得硫化锂材料的XRD图。

[0023] 图4为本发明实施例2提供的制备所得硫化锂材料的XRD图。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0025] 实施例1

[0026] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中60℃干燥12h备用。原料干燥处理后将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比1 : 2 : 2混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨3小时,球磨机转所设定为300 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50微米以下(通常大致在40微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至10mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温5h。冷却至室温后,得到块状结构纯度为98%的硫化锂材料(参见图1和图3)。

[0027] 由图1和图3可见制备的硫化锂材料粒径均匀,虽然有团聚现象,但纯度仍能满足要求。

[0028] 实施例2

[0029] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中80℃干燥12h备用。将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比1 : 2 : 1混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨3小时,球磨机转所设定为400 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50微米以下(通常大致在30微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至10mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温5h。冷却至室温后,得到粒径均匀纯度为99 %的硫化锂材料(参见图2和图4);

[0030] 由图2可见制备的硫化锂材料粒径均匀,分散性好。另外,由图4可以看出所获得的硫化锂XRD衍射峰与标准卡片匹配,且无明显杂峰,表明合成的材料结晶性好纯度高。

[0031] 实施例3

[0032] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中60℃干燥10h备用。将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比1 : 1 : 2混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨3小时,球磨机转所设定为300 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50

微米以下(通常大致在40微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将适应少接管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至10mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温5h。冷却至室温后,得到纯度98%的硫化锂材料;

[0033] 实施例4

[0034] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中90℃干燥10h备用。将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比1 : 1 : 1混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨5小时,球磨机转所设定为300 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50微米以下(通常大致在35微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将适应少接管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至10mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温5h。冷却至室温后,得到纯度98%的硫化锂材料;

[0035] 实施例5

[0036] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中70℃干燥10h备用。将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比2 : 1 : 1混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨5小时,球磨机转所设定为400 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50微米以下(通常大致在30微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将适应少接管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至20mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温5h。冷却至室温后,得到纯度98%的硫化锂材料;

[0037] 实施例6

[0038] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中80℃干燥10h备用。将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比2 : 1 : 2混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨5小时,球磨机转所设定为300 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50微米以下(通常大致在40微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将适应少接管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至10mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温5h。冷却至室温后,得到纯度98%的硫化锂材料;

[0039] 实施例7

[0040] 将反应原料,即:氢氧化锂、硫脲和硫粉分别在鼓风干燥箱中80℃干燥10h备用。将氢氧化锂,硫脲和硫粉按质量比2 : 1 : 3混合,然后在型号为BYXQM-0.4L的行星式球磨机里常温下碾磨5小时,球磨机转所设定为300 r/min,球磨完成后,反应物颗粒粒径降低至50微米以下(通常大致在40微米左右);然后将反应物密封于反应容器中并转移到管式炉的石英烧结管内。利用真空泵将适应少接管内气体抽净,然后充入高纯氮气,反复三次,将管内空气置换干净,然后调节惰性气体流速至10mL/min;开启管式炉加热装置以5℃/min升温速度升至700℃下保温3h。冷却至室温后,得到硫化锂纯度98%的材料;

[0041] 由上述各实施例获得硫化锂材料纯度均能达到98%以上,使其满足直接作为硫化物电解质原料,同时本发明所得材料颗粒均匀;进而使得采用本发明方法获得材料将其作为固态电解质应用至固态锂离子电池,其高的纯度,以及均匀的粒径,使其能够在合成电解

质中。同时也可以作为锂电池的正极材料,能够应用到锂硫电池体系中。

[0042] 以上,仅为本发明较佳的具体实施方式,但发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

[0043] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

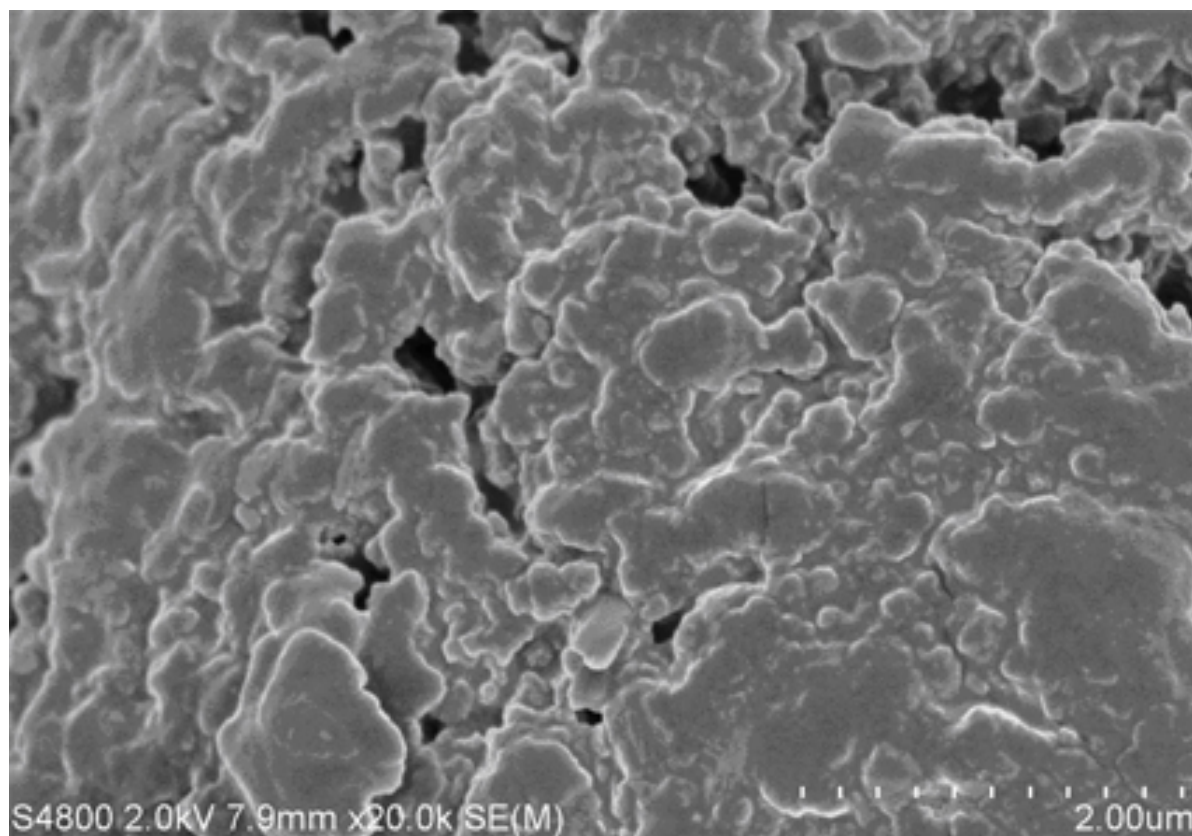


图1

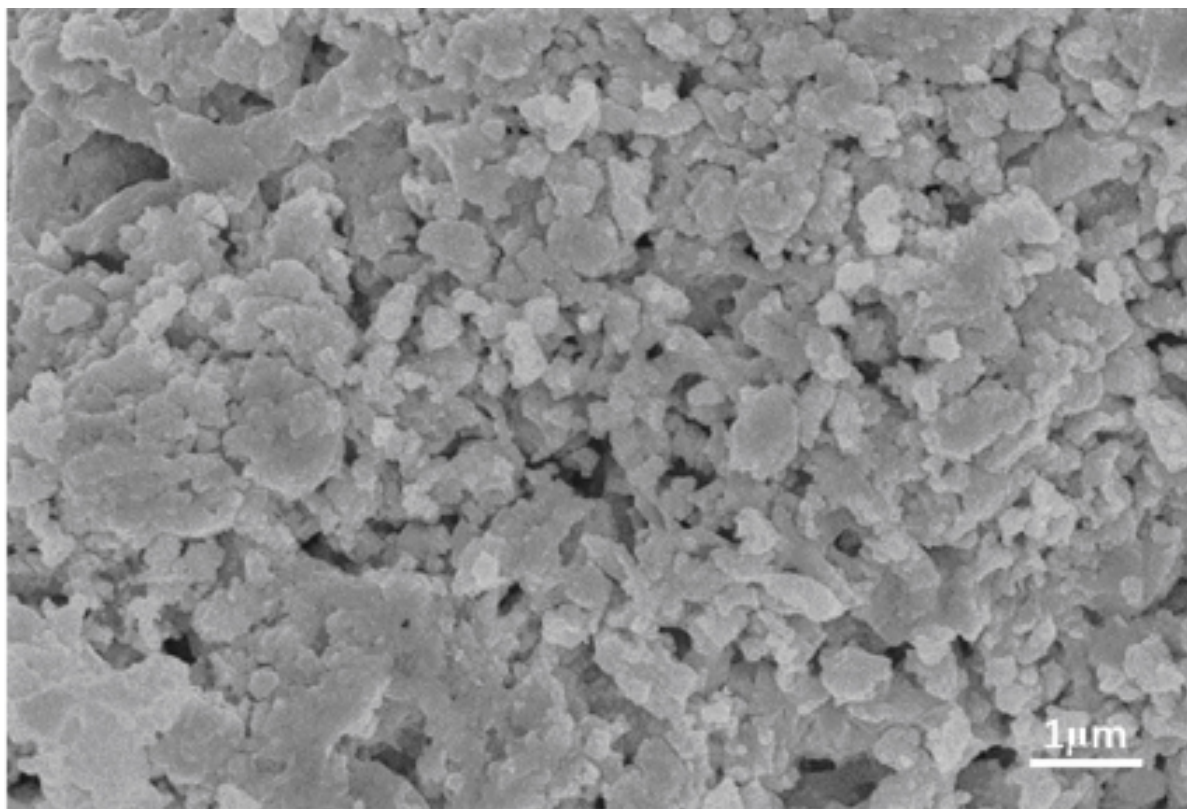


图2

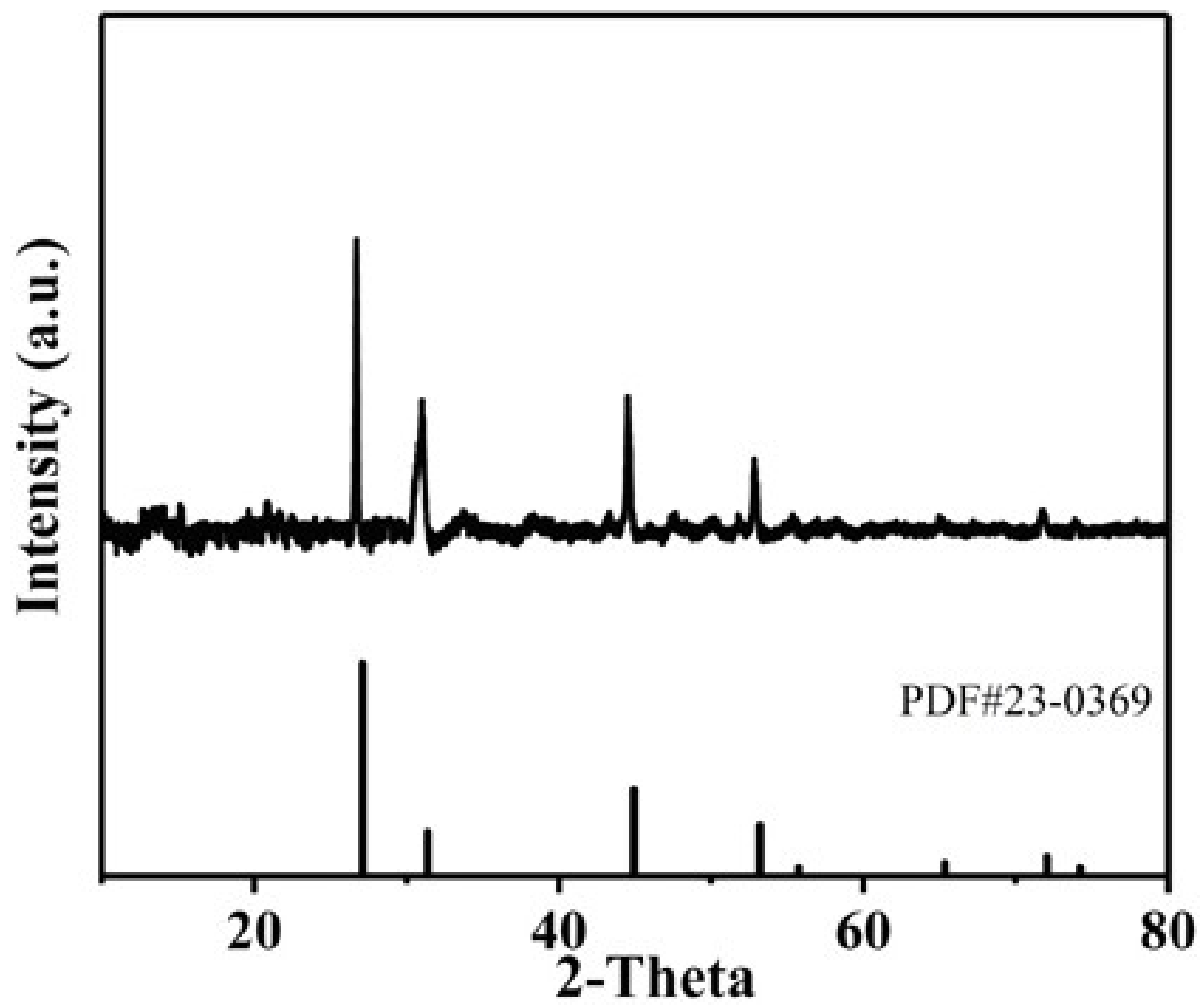


图3

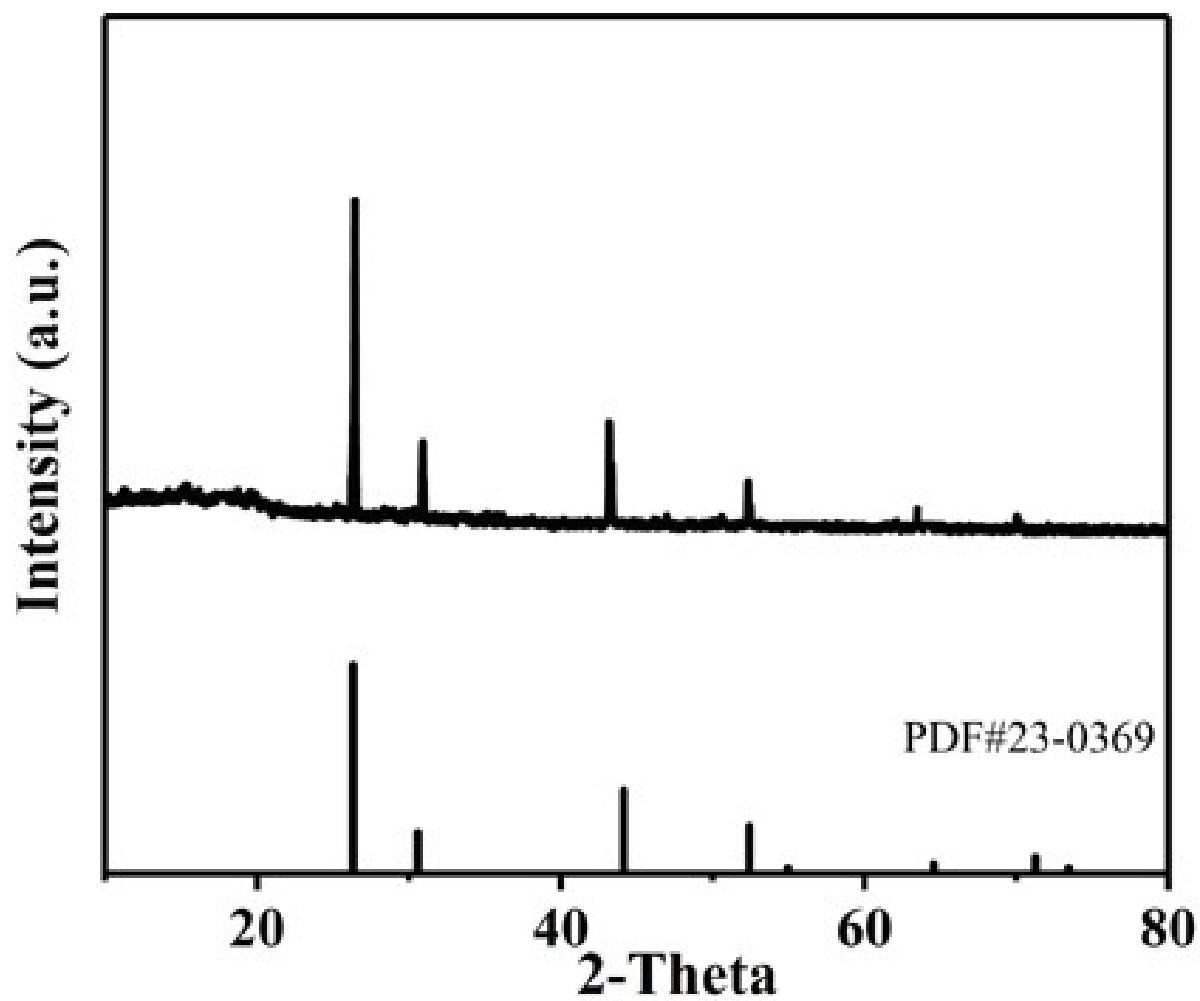


图4