



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960957 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710271558.7

(22)申请日 2017.04.24

(71)申请人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市大学路8号

(72)发明人 倪世兵 陈启长 唐俊 杨学林

(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 蒋悦

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

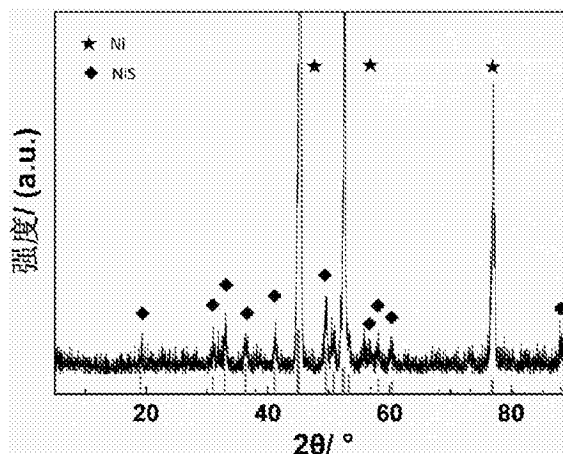
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种无粘结剂化合物NiS/Ni钠离子电池负极及制备方法

(57)摘要

本发明提供一种无粘结剂的化合物NiS/Ni钠离子电池负极的制备方法。具体是：1)先将泡沫镍剪成 3×4.5 (cm $\times$ cm)，取适量硫脲研磨成粉末；2)称取一定量的硫脲放置于陶瓷舟中，均匀平铺，并在其上放置1-5片泡沫镍，底层泡沫镍与硫脲粉末距离为3~4毫米；3)将陶瓷舟转移至管式炉中，在30 CCM氮气流量，10 $^{\circ}$ C/min加热速度下，加热至170-190 $^{\circ}$ C并维持4-12h，得到NiS/Ni复合结构。加热过程中，硫脲将分解为单质硫并与泡沫镍充分反应，最终在泡沫镍表面生成均匀的NiS样品。所得NiS/Ni可直接用于无粘接剂钠离子电池负极，显示了较好的电化学性能，具有很好的应用前景。



1. 一种无粘结剂化合物钠离子电池负极材料, 该材料的结构式为NiS/Ni, NiS均匀地原位生长在泡沫镍上。

2. 一种无粘结剂化合物NiS/Ni钠离子电池负极的制备方法, 其特征在于, 所述活性物质为NiS, 泡沫镍作为导电集流体, 该NiS/Ni负极的制备工艺如下:

1) 先将泡沫镍剪成 3×4.5 (cm $\times$ cm), 取适量硫脲研磨成粉末;

2) 称取硫脲放置于陶瓷舟中, 均匀平铺, 并在其上放置1-5片泡沫镍, 底层泡沫镍与硫脲粉末距离为3~4毫米;

3) 将陶瓷舟转移至管式炉中, 在30 CCM氮气流量, 10 $^{\circ}$ C/min加热速度下, 加热至170-190 $^{\circ}$ C并维持4-12h, 得到NiS/Ni复合结构。

3. 根据权利要求 2所述的制备方法, 其特征在于, 硫脲与泡沫镍质量比为1:10~50。

一种无粘结剂化合物NiS/Ni钠离子电池负极及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一类无粘结剂高性能钠离子电池负极,特别涉及一种化合物NiS/Ni制备方法,属于电化学电源领域。

技术背景

[0002] 在过去的几十年中,锂离子电池凭借其清洁高效、质量轻、能量密度大和循环寿命长等优点已经占领了便携式电子设备的电源市场。现今正逐渐被运用到新型混合动力汽车和纯电动汽车的动力电源中。与此同时,锂元素在地壳中的储量也成为其更大规模应用的限制因素。

[0003] 近期,人们不断开发其他备选电池技术,比如钠离子电池。钠离子电池具有原材料资源丰富、成本较低、比容量和效率较高等优点,较为符合规模化储能应用要求,在提升大规模可再生能源并网接入能力、提高电能使用效率和电能质量方面具有应用潜力,因而能更好的替代锂离子电池。钠与锂属于同族元素,和锂具有相似的物化性质,钠离子电池与锂离子电池具有相似的工作原理,但钠元素在地球上的储量更为丰富,并且其电极电位(Na^+/Na)较锂离子的(Li^+/Li)高 0.3 V,具有更好的安全性能。因此,从成本、能耗、资源等角度来说,钠离子电池在规模化储能方面具有更大的市场竞争优势。

[0004] 基于一种特殊的氧化/还原机理,过渡金属硫化物钠离子电池负极成为了研究热点。其中,硫化物理论容量较高,兼具环境友好、价格低廉以及储量丰富等优点,显示出很好的应用前景。目前,传统的硫化物制备方法多为水热法,反应过程中容易在电极表面吸附杂质基团,而电极干燥处理难以完全去除掉这些杂质基团,容易在充、放电过程中引起电极副反应,导致性能不理想。基于以上背景,本专利通过对泡沫镍进行低温干法硫化制备NiS/Ni复合结构。该方法有别于传统水热法,反应过程中升温阶段,硫脲受热与管式炉中剩余氧气反应分解生成硫单质并与镍均匀接触。恒温阶段,硫单质与镍充分反应,得到硫化镍。反应过程无水分子参与,作为电极时可以有效避免副反应。所得NiS/Ni作为钠离子电池负极,展现出明显的充、放电平台和良好的循环性能。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种钠离子电池负极的制备方法,活性材料为NiS,原位生长在泡沫镍上。所制备的NiS/Ni可直接用作无粘接剂钠离子电池负极,显示出了优良的电化学性能。

[0006] NiS/Ni负极材料的具体制备方法如下:

- (1) 将泡沫镍剪成尺寸为 3×4.5 (cm $\times$ cm) 小片,称取适量硫脲研磨成粉末;
- (2) 称取一定量的硫脲放置于陶瓷舟中,均匀平铺,并在其上放置1-5片泡沫镍,底层泡沫镍与硫脲粉末距离为3~4毫米;
- (3) 将陶瓷舟转移至管式炉中,在30 CCM氮气流量,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热速度下,加热至170-190 $^{\circ}\text{C}$ 并维持4-12h,得到NiS/Ni复合结构。

[0007] 本专利所涉及的NiS/Ni钠离子电池负极及其制备方法具有以下特点:

- (1) 电极制备温度低,方法简单可控,可重复性好;
- (2) 所制备的NiS均匀地原位生长在泡沫镍表面,与泡沫镍接触良好;
- (3) 所制备的NiS/Ni可直接用于钠离子电池负极,无需粘结剂;
- (4) NiS/Ni制备过程不接触水,电化学性能优异。

附图说明

- [0008] 图1 实施例1 所制备样品的XRD图谱。
- [0009] 图2 实施例1 所制备样品的SEM图。
- [0010] 图3 实施例1 所制备样品的前三次充放电曲线图(a)和循环性能图(b)。
- [0011] 图4 实施例2 所制备样品的循环性能图。
- [0012] 图5 实施例3 所制备样品的循环性能图。

具体实施方式

[0013] 实施例 1

将泡沫镍剪成尺寸为 3×4.5 (cm $\times$ cm)小片。取0.08 g硫脲粉末平铺于陶瓷舟内,并在其上放置3片泡沫镍,底层泡沫镍与硫脲粉末距离为3~4毫米。将陶瓷舟转移至管式炉中,在30 CCM氮气流量,10 $^{\circ}$ C/min加热速度下,加热至180 $^{\circ}$ C并维持8 h,得到NiS/Ni复合结构。所制备的样品经XRD图谱分析,如图1 所示,所有的衍射峰和NiS(XRD卡片JCPDS, NO. 12-0041)和Ni(XRD卡片JCPDS, NO. 04-0850)对应,表明成功地制备了NiS/Ni复合结构。对样品进行了SEM表征,由图2 可以看出,泡沫镍表面生长了NiS层,由大量颗粒组成。将上述步骤得到的NiS/Ni负极材料裁剪成14mm的圆片,在120 $^{\circ}$ C下真空干燥12h。以金属钠片为对电极,Grade GF/D为隔膜,配方为1.0M NaPF₆ in EC:DMC:EMC=1:1:1 Wt% with 5.0 %FEC的溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装成CR2025型电池。电池组装完后静置12h,再用CT2001A电池测试系统进行恒流充、放电测试,测试电压为0.02~3 V。图 3 表明,实施例 1 所制备的NiS/Ni电极在 0.75 A/g电流密度下首次充、放电比容量为318 mAh/g 和 369.6 mAh/g,50次循环之后充、放电比电容量分别保持在404.4 mAh/g 和409.1 mAh/g,显示了较好的电化学性能。

[0014] 实施例 2

将泡沫镍剪成尺寸为 3×4.5 (cm $\times$ cm)小片。取0.08 g硫脲粉末平铺于陶瓷舟内,并在其上放置3片泡沫镍,底层泡沫镍与硫脲粉末距离为3~4毫米。将陶瓷舟转移至管式炉中,在30 CCM氮气流量,10 $^{\circ}$ C/min加热速度下,加热至190 $^{\circ}$ C并维持8 h,得到NiS/Ni复合结构。按照实施例1 的方式组装电池。图 4 表明,实施例 2 所制备的NiS/Ni电极在 0.75 A/g电流密度下首次充、放电比容量为293.5 mAh/g 和 445 mAh/g,50次循环之后充、放电比容量保持在250 mAh/g 和259.2 mAh/g。

[0015] 实施例 3

将泡沫镍剪成尺寸为 3×4.5 (cm $\times$ cm)小片。取0.08 g硫脲粉末平铺于陶瓷舟内,并在其上放置3片泡沫镍,底层泡沫镍与硫脲粉末距离为3~4毫米。将陶瓷舟转移至管式炉中,在30 CCM氮气流量,10 $^{\circ}$ C/min加热速度下,加热至170 $^{\circ}$ C并维持8 h,得到NiS/Ni复合结构。按照实施例1 的方式组装电池。图5 表明,实施例3 所制备的NiS/Ni电极在 0.75 A/g 电流

密度下首次充、放电比容量为 308.55 mAh/g 和 445.4 mAh/g,50次循环之后充、放电比容量保持在346.8 mAh/g 和347.4 mAh/g。

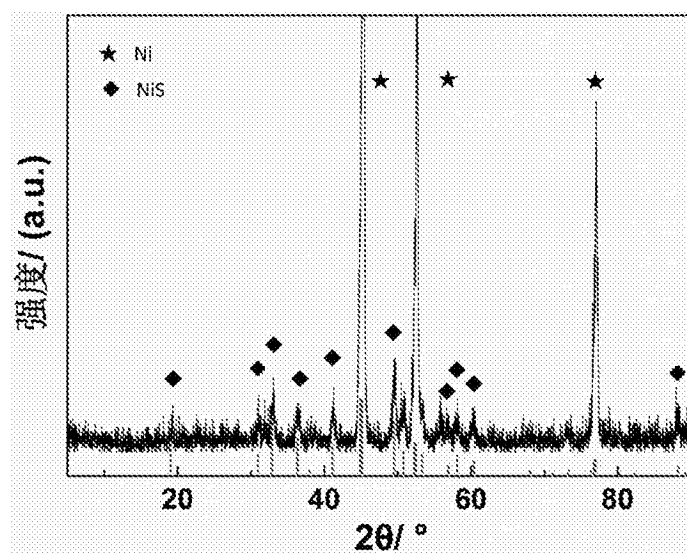


图 1

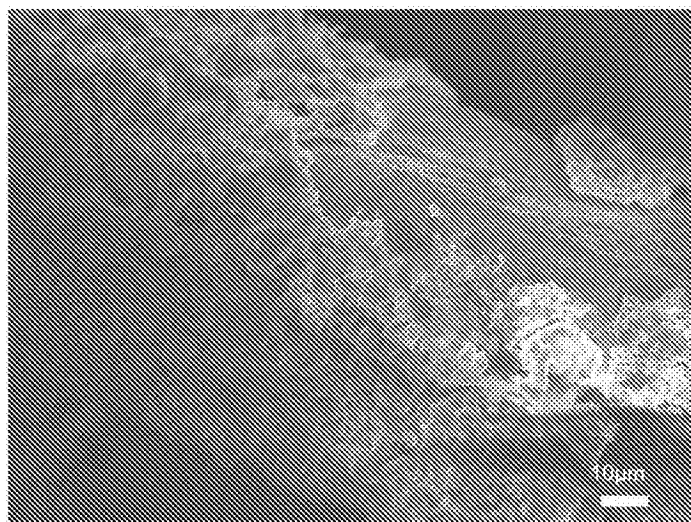


图 2

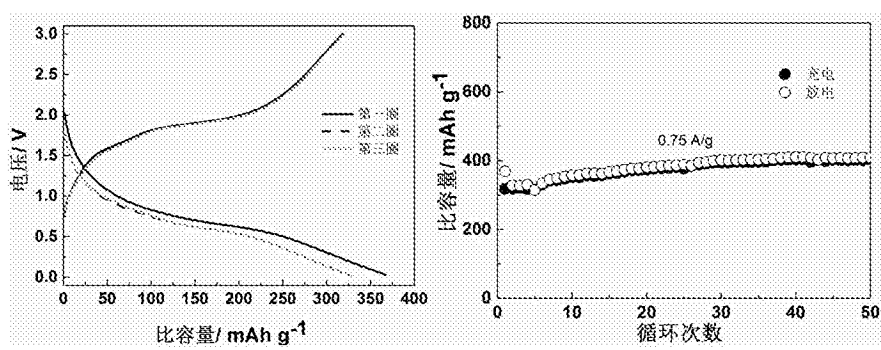


图 3

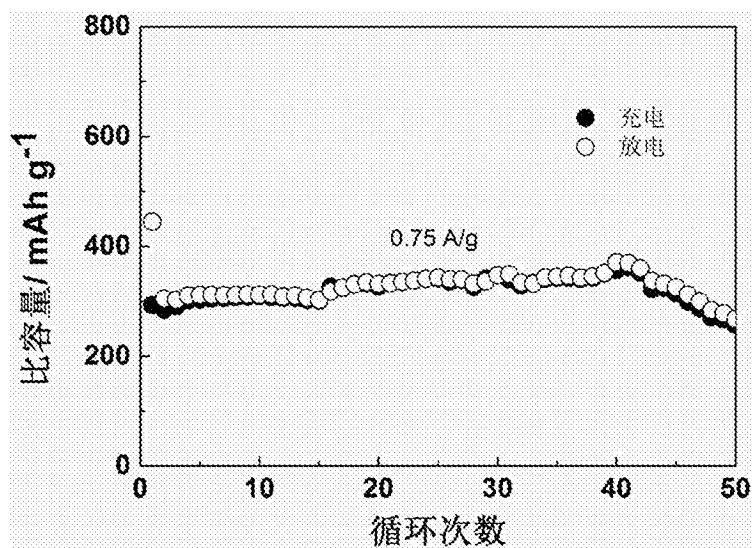


图 4

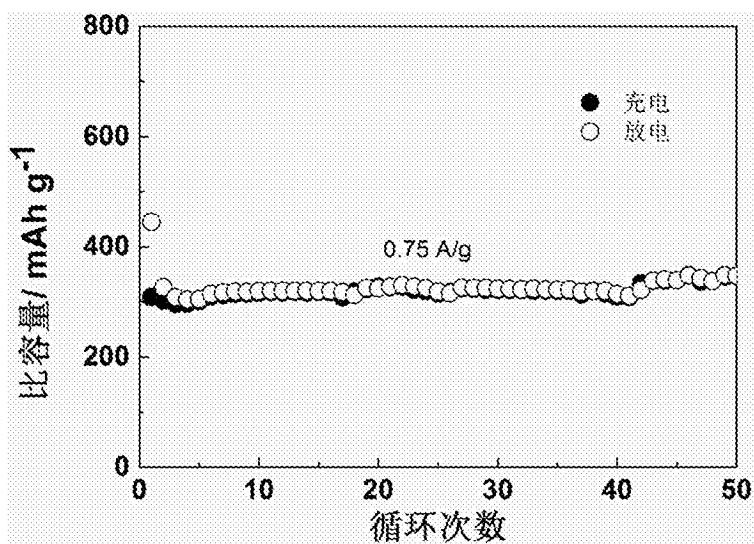


图 5