



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109378449 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201811069849.9

H01M 4/58 (2010.01)

(22) 申请日 2018.09.13

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109378449 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.02.22

CN 108091874 A, 2018.05.29

CN 107740135 A, 2018.02.27

(73) 专利权人 天津大学

CN 104599853 A, 2015.05.06

CN 108511701 A, 2018.09.07

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅
观路135号天津大学北洋园校区

审查员 户爱敏

(72) 发明人 师春生 刘华雄 赵乃勤 刘恩佐
何春年 何芳

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 程毓英

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

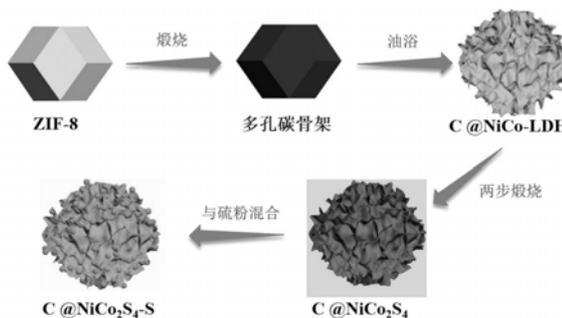
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

用于锂硫电池正极材料的NiCo₂S₄包覆多孔
碳骨架的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于锂硫电池正极材料的
NiCo₂S₄包覆多孔碳骨架的制备方法,包括下列
步骤:制备氮掺杂的多孔碳骨架。制备C@NiCo-
LDH复合材料:将上一步制得的氮掺杂的多孔碳
骨架与六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品
以及柠檬酸钠按摩尔比10-15:60-120:30-60:
30:10加入去离子水中,搅拌均匀后,在70-90℃
下进行油浴,冷凝回流3-6h,用去离子水和酒精
对反应产物进行离心,烘干后即得到NiCo-LDH包
覆多孔碳复合材料,记为C@NiCo-LDH。制备C@
NiCo₂S₄复合材料。在C@NiCo₂S₄复合材料上负载
硫。



1. 一种锂硫电池正极材料的制备方法,包括下列步骤:

1) 制备氮掺杂的多孔碳骨架

将六水合乙酸锌与二甲基咪唑按1:3-5的摩尔比溶于去离子水中,搅拌均匀后在室温下静置24小时,通过离心、真空烘干得到的沉淀产物,即为ZIF-8粉末;将ZIF-8粉末置于管式炉中,在氩气气氛下700-900 °C煅烧,保温2-4 h,煅烧完毕后将炉盖打开,在氩气的气氛下降温至室温,然后将样品从管式炉中取出,用硝酸对其酸化并酸洗掉锌,之后,用去离子水和酒精对酸洗后的产物进行抽滤,烘干即得到氮掺杂的多孔碳骨架;

2) 制备C@NiCo-LDH复合材料

将上一步制得的氮掺杂的多孔碳骨架与六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品以及柠檬酸钠按摩尔比10-15:60-120:30-60:30:10加入去离子水中,搅拌均匀后,在70-90 °C下进行油浴,冷凝回流3-6 h,用去离子水和酒精对反应产物进行离心,烘干后即得到NiCo-LDH包覆多孔碳复合材料,记为C@NiCo-LDH;

3) 制备C@NiCo₂S₄复合材料

将步骤2)制得的C@NiCo-LDH复合材料在空气下进行280 -320°C煅烧,保温2-4 h,得到C@ NiCo₂O₄,然后将C@ NiCo₂O₄与硫脲分别置于两个方舟内,放入管式炉中,在氩气气氛下,280 -320°C进行煅烧,保温2-4 h,煅烧完毕后将炉盖打开,在氩气的气氛下将样品降至室温,得到最终产物C@NiCo₂S₄,然后将最终产物从管式炉中取出;

4) 在C@NiCo₂S₄复合材料上负载硫

将步骤3)得到的最终产物与升华硫按照1:1.5-4的质量比混合研磨20-40 min,在150 °C-160°C下加热煅烧,保温6-12 h,得到C@NiCo₂S₄-S正极材料。

用于锂硫电池正极材料的NiCo₂S₄包覆多孔碳骨架的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂硫电池电极材料技术领域,具体涉及一种用于锂硫电池正极,可有效地抑制多硫化锂溶解并抑制硫体积膨胀的NiCo₂S₄包覆多孔碳骨架负载硫正极的制备方法。

背景技术

[0002] 由于能源危机及环境污染问题的日益严重,人们急需对太阳能、风能等清洁能源进行有效的收集利用,现今商业化的锂离子电池受其正极材料比容量的限制,难以满足日益增长的性能需求。而锂硫电池的硫正极因其具有高的理论比容量(1675mAh/g)及高理论比能量(2600Wh/kg)引起人们的广泛关注,与此同时,硫单质还具有储量丰富、环境友好、价格低廉,回收利用能耗低的优点,是最有望商业化的下一代二次电池。但锂硫电池在放电时,硫还原为硫化锂的过程中会发生多步还原反应生成多种长链多硫化锂(Li₂S_x, 4≤x≤8),其易溶于电解液中导致活性物质损失,容量衰减严重,循环稳定性差。溶解的长链多硫化锂在正负极之间形成浓度差,在浓度梯度的作用下迁移到负极,在负极表面被还原成短链多硫化锂,并在负极聚集,在浓度梯度作用下又迁移到正极表面,产生穿梭效应,降低库伦效率。此外,硫导电性差,锂化后体积膨胀79%会引起材料结构坍塌等因素都导致其离商业化应用还有一定差距。

[0003] 因此,有效地吸附多硫化锂,抑制其在电解液中的溶解是提高锂硫电池循环稳定性的重要途径。在锂硫电池的正极材料的结构设计思路,主要是将硫与载硫材料复合,达到对中间产物多硫化锂的有效吸附,提高材料导电性、并抑制硫的体积膨胀。近年来对载硫材料的研究主要集中在碳材料以及极性材料上,其中碳材料主要有石墨烯、碳纳米管、多孔碳、中空碳球等,其对多硫化锂可起到物理吸附的作用,且碳材料的导电性好也弥补了硫导电性差的缺点,但由于非极性的碳与极性的多硫化锂之间的结合力弱,故不能对多硫化锂起到强吸附作用。而极性材料,包括过渡金属硫化物、过渡金属氮化物等,可对多硫化锂起到强化学吸附的作用,但导电性相对碳材料较差。因此将碳材料与极性材料复合,以达到物理吸附及化学吸附的双重固硫效果,同时也提高材料本身的导电性,加快电子、离子的传输速度,最终得到优异电化学性能的锂硫电池正极材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种可以有效吸附多硫化锂,抑制其溶解于电解液中的NiCo₂S₄包覆多孔碳骨架复合材料(C@NiCo₂S₄)用于锂硫电池正极,该C@NiCo₂S₄复合材料的制备方法工艺过程简单,成本低廉,将其用于负载硫正极,可有效地吸附多硫化锂,并减缓硫的体积膨胀,提高电池的循环稳定性。C@NiCo₂S₄的制备以ZIF-8为前驱体,通过煅烧得到多孔碳,后续通过油浴在多孔碳上生长NiCo-LDH,经过煅烧后得到C@NiCo₂S₄复合材料,在电池体系中,通过与硫混合煅烧即可应用于锂硫电池正极。技术方案如下:

[0005] 一种用于锂硫电池正极材料的NiCo₂S₄包覆多孔碳骨架的制备方法,包括下列步

骤:

[0006] 1) 制备多孔碳骨架

[0007] 将六水合乙酸锌与二甲基咪唑按1:3-5的摩尔比溶于去离子水中,搅拌均匀后在室温下静置24小时,通过离心、真空烘干得到的沉淀产物,即为ZIF-8粉末。将ZIF-8粉末置于管式炉中,在氩气气氛下700-900℃煅烧,保温2-4h,煅烧完毕后将炉盖打开,在氩气的气氛下降温至室温,然后将样品从管式炉中取出,用硝酸对其酸化并酸洗掉锌,用去离子水和酒精对其抽滤,烘干即得到氮掺杂的多孔碳骨架。

[0008] 2) 制备C@NiCo-LDH复合材料

[0009] 将上一步制得的氮掺杂的多孔碳骨架与六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品以及柠檬酸钠按摩尔比10-15:60-120:30-60:30:10加入去离子水中,搅拌均匀后,在70-90℃下进行油浴,冷凝回流3-6h,用去离子水和酒精对反应产物进行离心,烘干后即得到NiCo-LDH包覆多孔碳复合材料,记为 C@NiCo-LDH。

[0010] 3) 制备C@NiCo₂S₄复合材料

[0011] 将步骤2制得的C@NiCo-LDH复合材料在空气下进行280-320℃煅烧,保温2-4h,得到C@NiCo₂O₄,然后将其与硫脲分别置于两个方舟内,放入管式炉中,在氩气气氛下,280-320℃进行煅烧,保温2-4h,煅烧完毕后将炉盖打开,在氩气的气氛下将样品降至室温,得到最终产物C@NiCo₂S₄,然后将最终产物从管式炉中取出。

[0012] 4) 在C@NiCo₂S₄复合材料上负载硫

[0013] 将步骤3得到的最终产物与升华硫按照1:1.5-4的质量比混合研磨20-40min,在150℃-160℃下加热煅烧,保温6-12h,得到负载不同硫含量的C@NiCo₂S₄-S正极材料。

[0014] 本发明方法具有以下优势:(1) 本方法得到的氮掺杂碳骨架内部具有丰富的大微孔和介孔,对多硫化锂起到了很好的物理吸附作用且提供了电子、离子传输通道,在循环过程中将减少活化时间,加速反应的进行;且具有大的比表面积,可负载更多的硫;(2) 本方法在碳骨架外包覆的NiCo₂S₄为极性材料,其中S-可与多硫化锂中的Li⁺成键,从而达到对多硫化锂的强化学吸附作用,抑制其溶解于电解液中,提高了循环稳定性;与此同时这种双金属硫化物的导电性优于单一金属硫化物,也提高了材料整体的导电性;(3) 得到的C@NiCo₂S₄具有催化活性,可加速锂离子的扩散,加速Li₂S转化为S,催化加速充电过程,提高其可逆容量;(4) 形成的核壳结构可以减缓硫锂化后的体积膨胀,可得到体积稳定的锂硫电池正极材料。

附图说明

[0015] 图1为本发明制备C@NiCo₂S₄-S流程图;

[0016] 图2为实施例1所制备的ZIF-8粉末的SEM图像;

[0017] 图3为实施例1所制备的C骨架SEM图像;

[0018] 图4为实施例1所制备的C@NiCo-LDH的SEM图像;

[0019] 图5为实施例1所制备的C@NiCo₂S₄的SEM图像;

[0020] 图6为实施例1所制备的C@NiCo₂S₄的TEM图像;

[0021] 图7为实施例1所制备的C@NiCo₂S₄-S电极材料在0.1C电流密度下的循环曲线及库伦效率;

[0022] 图8为实施例1所制备的C@NiCo₂S₄-S电极材料在0.1C下的充放电电压曲线。

具体实施方式

[0023] 以下给出本发明制备方法的具体实施例。这些实施例仅用于详细说明本发明制备方法,并不限制本申请权利要求的保护范围。

[0024] 实施例1

[0025] (1) 制备氮掺杂多孔碳。称取7g六水合乙酸锌溶于200ml去离子水中,称取28g二甲基咪唑溶于200ml去离子水中,分别搅拌均匀后,将两溶液混合在一起,搅拌15min后,在室温下静置24h,用去离子水和甲醇离心3次,60℃真空烘干12h得到ZIF-8粉末。将ZIF-8粉末置于管式炉中,在氩气气氛下800℃煅烧,保温2h,升温速率5℃/min,煅烧完毕后将炉盖打开,在氩气的气氛下将样品降至室温,然后将样品从管式炉中取出,用质量分数65%的浓硝酸对其酸化后用稀盐酸酸洗掉锌,用去离子水和酒精对其抽滤,80℃烘干12h后得到氮掺杂的多孔碳。

[0026] (2) 制备C@NiCo-LDH复合材料。将制得的多孔碳与六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品以及柠檬酸钠按10:60:30:30:10的摩尔比加入去离子水中,室温下搅拌10min后,倒入锥形瓶,在90℃下进行油浴,冷凝回流3h,用水和酒精对反应产物进行离心收集,80℃烘干后即得到NiCo-LDH包覆多孔碳复合材料。NiCo-LDH为片状,均匀生长多孔碳的表面。

[0027] (3) 制备C@NiCo₂S₄复合材料。将制得的C@NiCo-LDH复合材料放入小方舟,将小方舟放入箱式炉中,在空气气氛下进行300℃煅烧,保温2h,升温速度5℃/min,煅烧完毕后将箱门打开,待样品降至室温将样品从炉中取出得到C@NiCo₂O₄,然后将其与1g硫脲分别置于两个小方舟内,放入管式炉中,在氩气气氛下,300℃煅烧,保温2h,煅烧完毕后将炉盖打开,在氩气的气氛下将样品降至室温,然后将样品从管式炉中取出即得到C@NiCo₂S₄复合材料。

[0028] (4) 制备C@NiCo₂S₄-S锂硫电池正极材料。将步骤3得到的最终产物与升华硫按照3:7的质量比混合研磨30min,在155℃下加热煅烧,保温6h,得到负载硫含量70%的C@NiCo₂S₄-S复合材料。

[0029] (5) 锂硫电池的组装。将上述C@NiCo₂S₄-S复合材料与导电炭黑(super P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按8:1:1的质量比混合,滴入N-甲基吡咯烷酮使其混合均匀,充分搅拌4h形成浆料,用75μm的刮刀,将浆料涂在5*10cm²铝箔上,将极片放入真空干燥箱中60℃干燥12h,作为硫正极。用锂片作为负极,组装成锂硫电池。在本实施例中,采用锂片作为对电极组装成锂硫电池半电池。

[0030] (6) 锂硫电池电化学测试。首先在1.7-2.8V的电压范围内以0.02C电流密度下循环1周激活电池,然后以0.1C的电流密度进行充放电循环。

[0031] 实施例2

[0032] 与实施例1不同的是:(2) 制备C@NiCo-LDH复合材料。将制得的多孔碳与六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品按10:60:30:30的摩尔比加入40ml去离子水中,室温下搅拌10min后,倒入锥形瓶,在90℃下进行油浴,冷凝回流3h,用水和酒精对反应产物进行离心收集,80℃烘干后即得到NiCo-LDH包覆多孔碳复合材料。其余同实施例1,这里不再赘述。

[0033] 所得的材料与实施例1相比,C@NiCo-LDH中片状NiCo-LDH生长不够致密,导致后续生长的片状的NiCo₂S₄较少,且分布不均匀。

[0034] 实施例3

[0035] 与实施例1不同的是：(2) 制备C@NiCo-LDH复合材料。将制得的多孔碳与六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品、柠檬酸钠按10:120:60:60:10的摩尔比加入40ml去离子水中，室温下搅拌10min后，倒入锥形瓶，在90℃下进行油浴，冷凝回流6h，用水和酒精对反应产物进行离心收集，80℃烘干后即得到NiCo-LDH包覆多孔碳复合材料。其余同实施例1，这里不再赘述。

[0036] 所得的材料与实施例1相比，C@NiCo-LDH复合材料可生长出片状的NiCo-LDH结构，但是粘连在一起，比表面积减小，这也将导致活性物质硫的负载量降低。

[0037] 实施例4

[0038] 与实施例1不同的是：(3) 制备C@NiCo₂S₄复合材料。将制得的C@NiCo-LDH复合材料与1g 硫脲分别置于两个小方舟内，放入管式炉中，在氩气气氛下，300℃煅烧，保温2h，煅烧完毕后将炉盖打开，在氩气的气氛下将样品降至室温，然后将样品从管式炉中取出即得到C@NiCo₂S₄复合材料。其余同实施例1，这里不再赘述。

[0039] 所得的材料与实施例1相比，也可形成片状NiCo₂S₄包覆多孔碳骨架的结构，但不能形成中空的核壳结构，相应的活性物质硫的负载量降低，且抑制硫锂化后体积膨胀的能力下降。

[0040] 实施例5

[0041] (1) 制备NiCo₂S₄材料。将六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、乌洛托品、柠檬酸钠按60:30:30:10的摩尔比加入40ml去离子水中，室温下搅拌10min后，倒入锥形瓶，在90℃下进行油浴，冷凝回流3h，用水和酒精对反应产物进行离心收集，80℃烘干后即得到NiCo-LDH材料。将NiCo-LDH粉末与1g 硫脲分别置于两个小方舟内，放入管式炉中，在氩气气氛下，300℃煅烧，保温2h，煅烧完毕后将炉盖打开，在氩气的气氛下将样品降至室温，然后将样品从管式炉中取出即得到NiCo₂S₄材料。

[0042] (2) 制备NiCo₂S₄-S锂硫电池正极材料、锂硫电池的组装及电化学测试与实施例1相同，这里不再赘述。

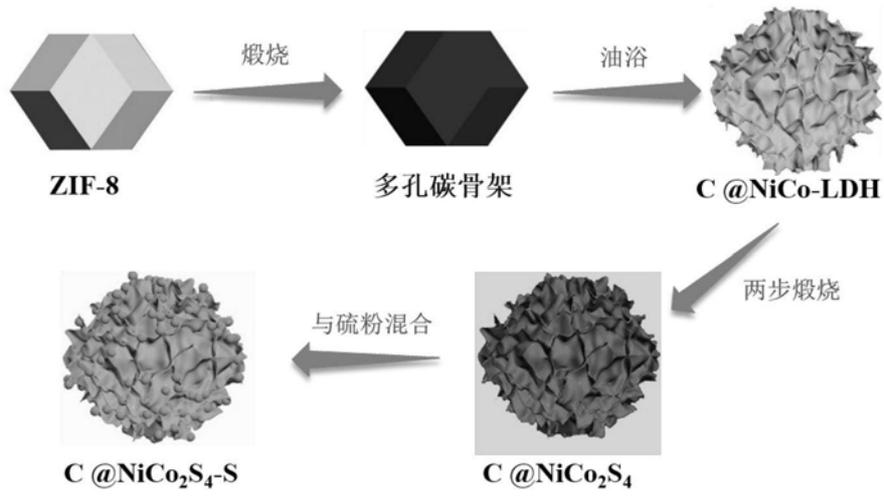


图1

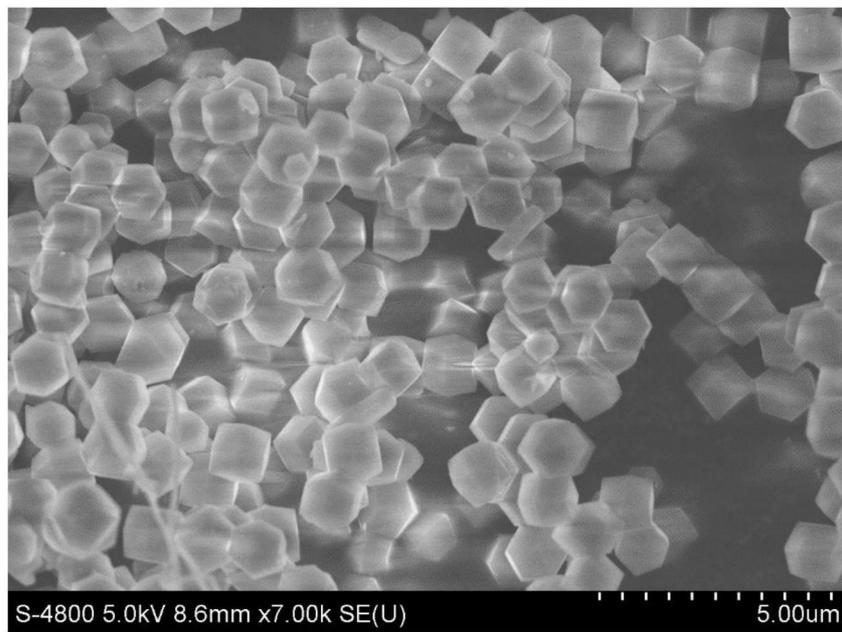


图2

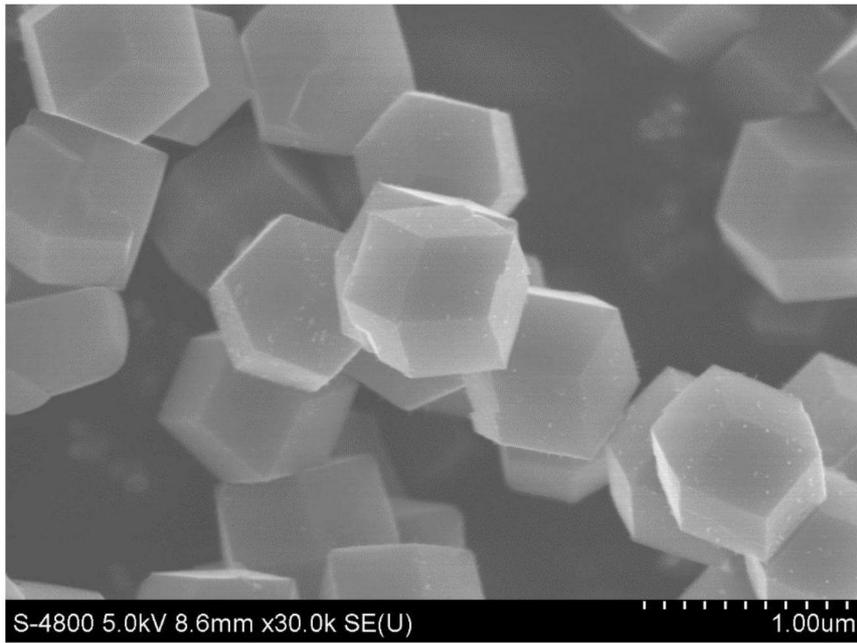


图3

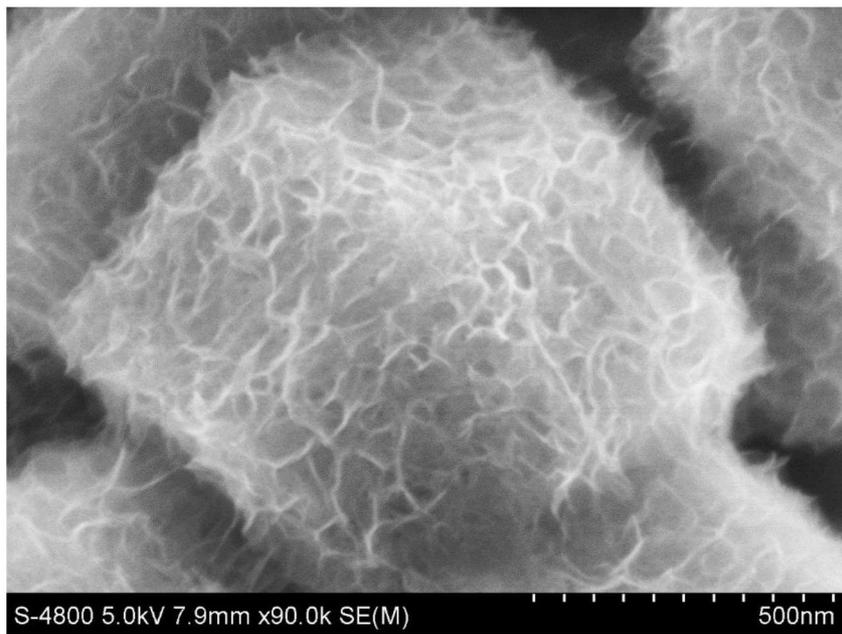


图4

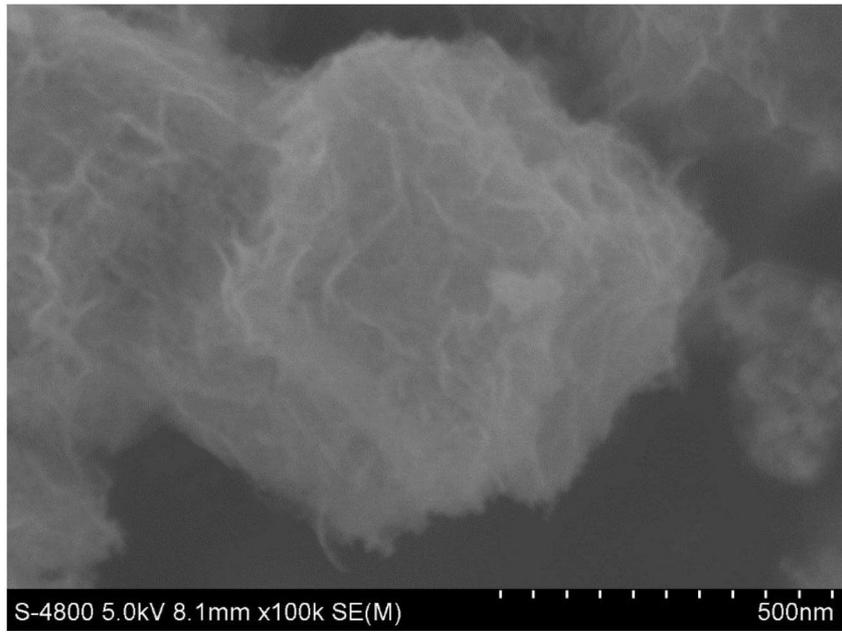


图5

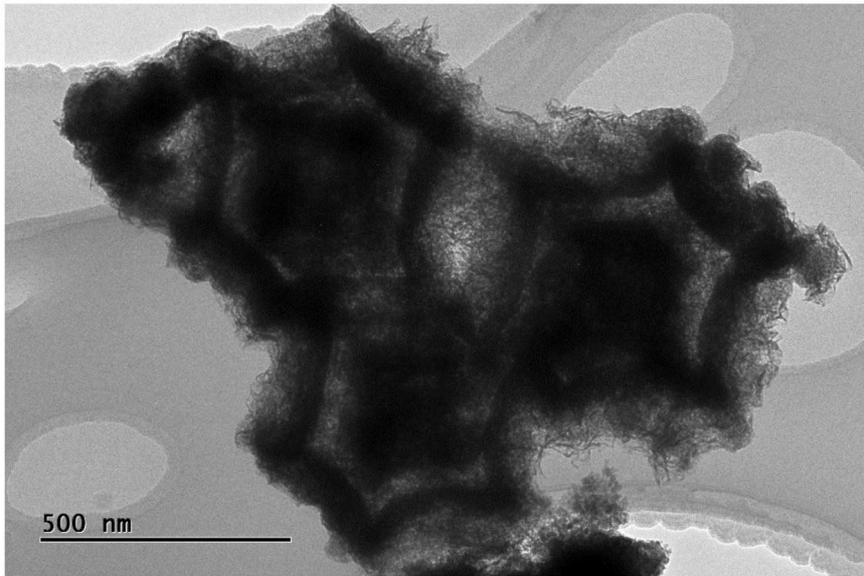


图6

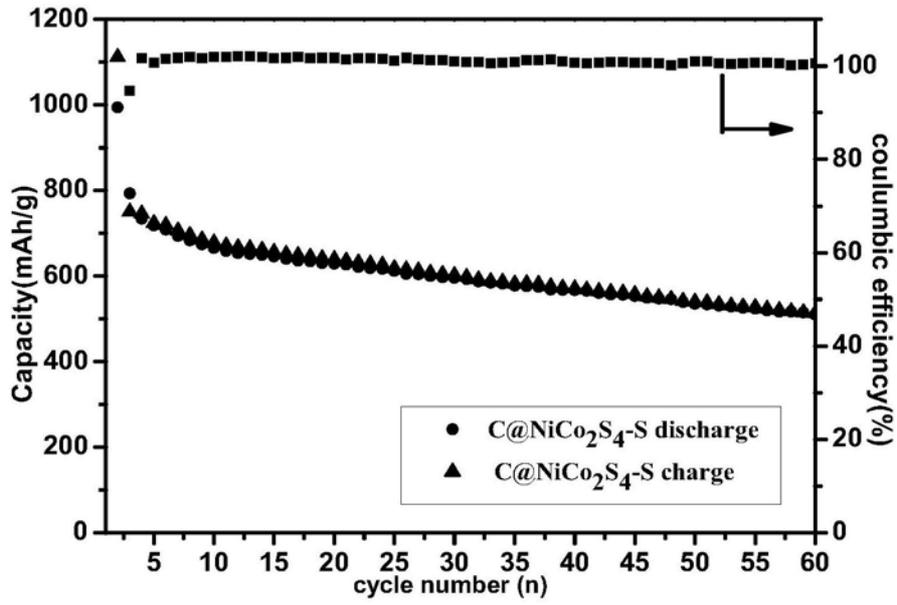


图7

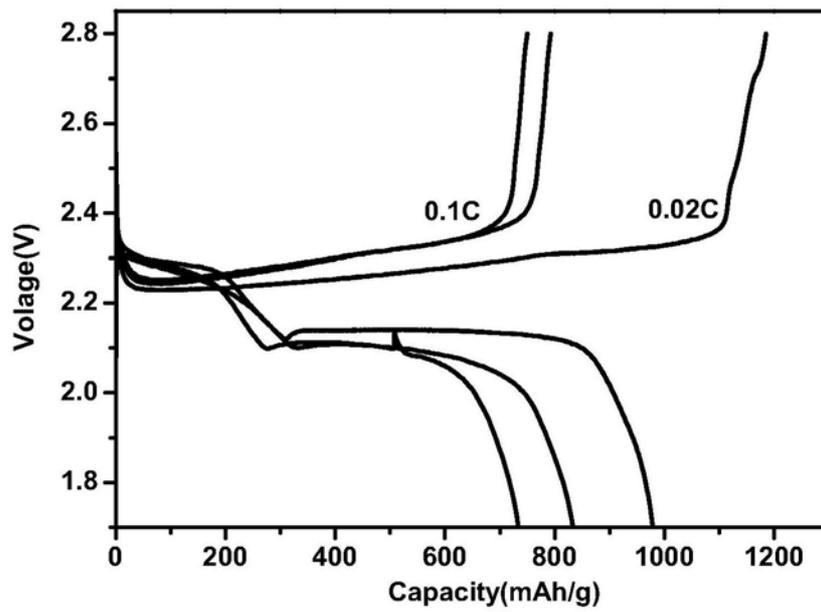


图8