



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104201380 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410408783. 7

(22) 申请日 2014. 08. 19

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 赵海雷 张子佳 曾志鹏 高春辉  
夏青

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理  
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010. 01)

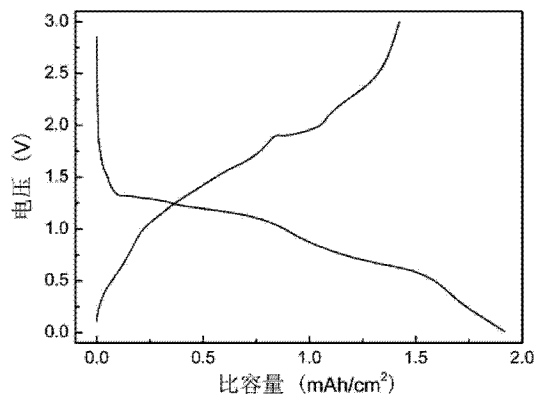
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法

(57) 摘要

一种具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,属于新能源材料和电化学领域。其特征是采用溶剂热法,利用具有三维多孔结构的 Ni 网作为载体,合成出具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。在溶剂热过程中形成的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  活性物质直接负载在 Ni 网上基体,使得活性物质  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  和集流体 Ni 网接触更牢固。多孔 Ni 网的空隙可以有效的缓冲  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  在脱嵌锂过程中的体积变化,提高复合材料的循环稳定性。同时, Ni 网的三维导电网络可以提高复合材料的电子导电性,从而改善材料的倍率性能。本发明制备过程工艺简单、绿色无污染、成本低、易工业化生产。以此方法制备的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料粒径小且分布均匀,用该材料制备的电极无需添加任何聚合物粘结剂和导电剂并且表现出优异的电化学性能,可广泛应用于各种便携式电子设备、电动汽车以及航空航天等领域。



1. 一种具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征是采用溶剂热法,利用具有三维多孔结构的 Ni 网作为载体,合成出具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料,具体工艺步骤为:

(1) 合成前驱体:选用镍盐和弱碱为原料,称取一定质量,溶解于一定量溶剂中,搅拌均匀形成澄清溶液,其中镍盐的浓度控制在  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ mol/L}$ ,弱碱的浓度控制在  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol/L}$ ;将得到的澄清溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入一片 Ni 网于聚四氟乙烯内衬中,于恒温箱内一定温度下反应  $2 \sim 20 \text{ h}$ ;

(2) 将步骤(1)得到的产物用去离子水和乙醇洗涤,并将产物于真空干燥箱中干燥,得到 Ni 网负载的前驱体;

(3) 合成负载于 Ni 网上的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料:选用无机硫盐为原料,称取一定质量,溶解于一定量溶剂中,无机硫盐的浓度控制在  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ mol/L}$ ,搅拌均匀形成澄清溶液,将得到的澄清溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并将步骤(2)得到的 Ni 网负载的前驱体置于聚四氟乙烯内衬中,于恒温箱内一定温度下反应  $1 \sim 10 \text{ h}$ ;

(4) 将步骤(2)得到的产物用去离子水和乙醇洗涤,并将产物于真空干燥箱中干燥,得到具有片层结构的负载于 Ni 网上的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。

2. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的镍盐为硝酸镍、氯化镍、乙酸镍或其结晶水化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的弱碱为尿素、氨水,碳酸钠、乙酸钠或其结晶水化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、乙二醇中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的一定温度,是指恒温箱的温度为  $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述的无机硫盐为硫化钠、硫化钴、硫化锡或其结晶水化合物。

7. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述的溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、乙二醇中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述的一定温度,是指恒温箱的温度为  $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 一种具有片层结构的纳米 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料和电化学领域,具体涉及一种具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料及其制备方法。

### 技术背景

[0002] 锂离子电池是现有综合性能最好的二次电池,具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、无记忆效应、环境友好等特点,是一种绿色高能电池,已广泛应用于移动电话、笔记本电脑等便捷式电子设备,并逐步向电动工具、电动汽车用动力电池和大型储能电池领域拓展。锂离子电池的电化学性能与电极材料的结构和性能密切相关。电极材料的选择很大程度上决定了电池的性能优劣。常用的电极材料如石墨等,综合性能优异但比容量较低。目前大型的电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)以及插电式混合动力汽车(PHEV),规模储能,空间技术等对高比能量锂离子电池提出了迫切的需求。因此,要发展高比能量锂离子电池,就需要研究开发新型的锂离子电池电极材料。

[0003] 含硫无机电极材料在比容量、能量密度和功率密度等方面具有独特的优势,因此成为近年来电极材料研究的热点之一。含硫无机电极材料包括简单二元金属硫化物、硫氧化物、Chevre1 相化合物、尖晶石型硫化物、聚阴离子型磷硫化物等,其中二元金属硫化物电极材料种类繁多,它们一般具有较高的理论比容量和能量密度,并且导电性好,价廉易得,化学性质稳定,安全无污染,是潜在的锂离子电池负极材料。

[0004]  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  理论容量高达 445 mAh/g,资源丰富,低毒,导电性较好,近年来受到了研究者的广泛关注。但是,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  在脱嵌锂过程中伴随较大的体积变化,在充放电过程中活性颗粒容易粉化,导致活性物质失去电接触或者从集流体表面脱落,导致容量的快速衰减。另外,充放电过程中巨大的体积变化,使得生成的 SEI 膜结构不稳定,或者由颗粒开裂引起的新鲜表面再次与电解液反应生成 SEI 膜,导致电极的循环效率低下。导致容量快速衰减。目前,许多研究都试图通过各种方法来改善其电化学性能,如(1) 纳米化:制备出纳米尺度的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料,如纳米颗粒、纳米线、纳米管和纳米花,可以使活性物质的体积变化更加均匀,并使电极材料绝对体积变化变小,同时还能缩短锂离子的扩散距离,提高电极反应速率,改善电极循环性能。但是纳米材料易团聚,纯纳米硫化镍材料不能从根本上解决循环稳定性问题。(2) 多孔空心结构化:利用表面活性剂、离子亲和和性合成出具有微孔、介孔、大孔等空心结构性质的颗粒,这些颗粒中的空隙可以作为体积变化的缓冲器,改善电极的循环稳定性。同时空心结构有助于电解液的浸润,提高锂离子的传输效率。但是此类材料在合成过程中多数用到有机等有毒物质,且制备工艺较为复杂,不适合规模化制备。(3) 复合化:硫化镍基材料的复合化主要是在降低活性物质体积效应的同时引入导电性好、体积效应小的活性或非活性缓冲基体,通过体积补偿、增加导电性等方式提高硫化镍材料的循环稳定性。复合化材料主要有二硫化三镍 / 碳( $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{C}$ ) 复合材料、二硫化三镍 / 导电基体复合材料等。

[0005] 文献中具有代表性的硫化镍基电极材料的研究工作包括:

(1) 浙江大学材料系赵新兵教授研究小组首先制备出氧化石墨,然后以氧化石墨、四水

醋酸镍、硫脲和柠檬酸三钠为原料,通过一步水热法制备超薄硫化镍纳米片/石墨烯原位复合材料。由于这种独特的微观结构以及石墨烯的导电、分散剂及约束作用,NiS/石墨烯复合材料表现出优异的电化学性能。在 50 mA/g 的电流密度下,100 次循环后,NiS/石墨烯电极依然有 481 mAh/g 的放电容量(RSC Adv., 2013, 3, 3899-3906)。但是氧化石墨制备方法复杂,成本高。

[0006] (2)云南民族大学化学系苏长伟教授研究小组以  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为镍源,硫脲为硫源,采用电沉积法制备出  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$  复合材料。该材料表现出优异的循环性能和倍率性能。在 0.6C 的电流密度下,首次放电容量为 338 mAh/g,100 次循环后依然有 322 mAh/g,其容量保持率高达 95.3% (J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 767-773)。但该制备过程工艺复杂,控制因素和影响参数多,能耗高。

[0007] (3)清华大学材料系 Chen Lih-Juann 教授研究小组采用溶液法制备出 Ni 网支撑的纳米 NiS 阵列。以该材料制备的电极,在 0.1 C 的电流密度下,首次充放电容量分别为 430,480 mAh/g,循环 100 次后其容量保持率大于 80% (J. Mater. Chem., 2009, 19, 7277-7283)。但是该电极在前 30 次循环中容量持续衰减,循环稳定性差。

[0008] 纵观文献和专利,制备特殊形貌的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料多使用表面活性剂、有机模板等,但此类制备方法工艺过程复杂,原材料大多有毒且价格昂贵,产率低,能耗大,成本高,不利于大规模生产。制备复合物多采用喷雾热解法、电沉积法,但此类制备方法工艺过程复杂,可控性差,成本高。

## 发明内容

[0009] 本发明目的是为了解决现有制备方法工艺过程复杂,原材料大多有毒且价格昂贵,产率低,能耗大,成本高,不利于大规模生产的问题。提供了一种颗粒粒径小且分布均匀、具有片层结构、电化学性能良好的锂离子电池负极材料  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  的制备方法。

[0010] 一种具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料的制备方法,其特征是采用溶剂热法,利用具有三维多孔结构的 Ni 网作为载体,合成出具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料,其具体步骤为:

(1) 合成前驱体:选用镍盐和弱碱为原料,称取一定质量,溶解于一定量溶剂中,搅拌均匀形成澄清溶液,其中镍盐的浓度控制在  $1 \times 10^{-3} \sim 1$  mol/L,弱碱的浓度控制在  $1 \times 10^{-2} \sim 1$  mol/L。将得到的澄清溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入一片 Ni 网于聚四氟乙烯内衬中,于恒温箱内一定温度下反应 2~20 h;

(2) 将步骤(1)得到的产物用去离子水和乙醇洗涤,并将产物于真空干燥箱中一定温度下干燥 1~5 h,得到 Ni 网负载的前驱体;

(3) 合成  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料:选用无机硫盐为原料,称取一定质量,溶解于一定量溶剂中,无机硫盐的浓度控制在  $1 \times 10^{-3} \sim 1$  mol/L,搅拌均匀形成澄清溶液,将得到的澄清溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并将步骤(2)得到的 Ni 网负载的前驱体置于聚四氟乙烯内衬中,于恒温箱内一定温度下反应 1~10 h;

(4) 产物用去离子水和乙醇洗涤,并将产物于真空干燥箱中一定温度下干燥 1~5 h,得到具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。

[0011] 上述制备方法中步骤(1)所述的镍盐为硝酸镍、氯化镍、乙酸镍或其结晶水化合物。

- [0012] 步骤(1)所述的弱碱为尿素、氨水,碳酸钠、乙酸钠或其结晶水化合物。
- [0013] 步骤(1)所述的溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、乙二醇中的一种或几种。
- [0014] 步骤(1)所述的一定温度,是指恒温箱的温度为 120~200 °C。
- [0015] 步骤(3)所述的无机硫盐为硫化钠、硫化钴、硫化锡或其结晶水化合物。
- [0016] 步骤(3)所述的溶剂为去离子水、无水乙醇、甲醇、乙二醇中的一种或几种。
- [0017] 步骤(3)所述的一定温度,是指恒温箱的温度为 120~200 °C。
- [0018] 本发明采用广泛应用的工业原料,通过简单的溶剂热法,利用具有三维多孔结构的 Ni 网作为载体,制备出具有片层结构的纳米  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。其中以 Ni 基体可以直接作为电极集流体,因此本发明实现了在不添加任何聚合物粘结剂和导电剂的情况下即可将活性物质负载在集流体上。Ni 网独特的三维多孔导电网络可以提高复合材料的电子导电性,缓冲脱嵌锂过程中的体积变化,并最终使材料表现出优异的电化学性能。该制备过程工艺简单、绿色无污染、成本低、易工业化生产。以此方法制备的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料粒径小且分布均匀,并具有片层结构特征,该电极无需添加任何聚合物粘结剂和导电剂并且表现出优异的电化学性能,是一种理想的锂离子电池负极材料,可广泛应用于各种便携式电子设备、电动汽车以及航空航天等领域。

#### 附图说明

- [0019] 图 1 是实施例 1 的二硫化三镍材料的场发射扫描电镜图片。
- [0020] 图 2 是实施例 1 的二硫化三镍材料的首次充放电曲线图。
- [0021] 图 3 是实施例 1 的二硫化三镍材料的循环容量图。

#### 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但并不限于本发明的保护范围:

实施例 1:

称取 0.19 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.10 g 尿素溶解于 70 ml 去离子水中,搅拌均匀形成浅绿色澄清溶液。混合溶液持续搅拌 1 h,然后将得到的澄清溶液倒入 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入一片 Ni 网于聚四氟乙烯内衬中,在 100 °C 下反应 18 h。将反应得到的前驱体分别用去离子水和乙醇洗涤,并于真空条件 50 °C 下干燥 2 h。称取 0.14 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解于 70 ml 去离子水中,搅拌均匀形成澄清溶液,然后将得到的澄清溶液倒入 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入上述得到的前驱体,在 140 °C 下反应 7 h。将反应得到的产物分别用去离子水和乙醇洗涤,并于真空条件 50 °C 下干燥 2 h,最后得到负载于 Ni 网上的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。将制得的产物冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$  (体积比为 1:1:1) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 组装成纽扣电池。对电池进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 0.01~3.0 V,结果表明,该电极具有较好的电化学性能, 0.2 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,首次放电容量为 1.92 mAh/cm<sup>2</sup>, 循环 20 次后放电容量为 1.16 mAh/cm<sup>2</sup>, 循环稳定性良好。

[0023] 实施例 2:

称取 0.48 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.19 g 氨水溶解于 70 ml 无水乙醇中,搅拌均匀形成浅绿色澄清溶液。混合溶液持续搅拌 1 h,然后将得到的澄清溶液倒入 100 ml 带有聚四氟乙烯

内衬的水热釜中,并放入一片 Ni 网于聚四氟乙烯内衬中,在 180 °C 下反应 10 h。将反应得到的前驱体分别用去离子水和乙醇洗涤,并于真空条件 50 °C 下干燥 2 h。称取 0.2 g  $\text{SnS}_2$  溶解于 70 ml 无水乙醇中,搅拌均匀形成澄清溶液,然后将得到的澄清溶液倒入 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入上述得到的前驱体,在 180 °C 下反应 18 h。将反应得到的产物分别用去离子水和乙醇洗涤,并于真空条件 50 °C 下干燥 2 h,最后得到负载于 Ni 网上的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。将制得的产物冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$  (体积比为 1:1:1) 为电解液,Celgard 2400 为隔膜,组装成纽扣电池。对电池进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 0.01~3.0 V,结果表明,该电极具有较好的电化学性能,0.2 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,首次放电容量为 2.02 mAh/cm<sup>2</sup>,循环 20 次后放电容量为 1.13 mAh/cm<sup>2</sup>,循环稳定性良好。

[0024] 实施例 3:

称取 0.6 g  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,0.9 g 尿素溶解于 70 ml 乙醇和酒精混合液(1:1, V/V)中,搅拌均匀形成浅绿色澄清溶液。混合溶液持续搅拌 1 h,然后将得到的澄清溶液倒入 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入一片 Ni 网于聚四氟乙烯内衬中,在 120 °C 下反应 12 h。将反应得到的前驱体分别用去离子水和乙醇洗涤,并于真空条件 50 °C 下干燥 2 h。称取 0.7 g  $\text{CoS}$  溶解于 70 ml 乙醇和酒精混合液(1:1, V/V)中,搅拌均匀形成澄清溶液,然后将得到的澄清溶液倒入 100 ml 带有聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并放入上述得到的前驱体,在 160 °C 下反应 7 h。将反应得到的产物分别用去离子水和乙醇洗涤,并于真空条件 50 °C 下干燥 2 h,最后得到负载于 Ni 网上的  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  材料。将制得的产物冲压为圆形电极极片,以金属锂为对电极,1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$  (体积比为 1:1:1) 为电解液,Celgard 2400 为隔膜,组装成纽扣电池。对电池进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 0.01~3.0 V,结果表明,该电极具有较好的电化学性能,0.2 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,首次放电容量为 2.12 mAh/cm<sup>2</sup>,循环 20 次后放电容量为 1.12 mAh/cm<sup>2</sup>,循环稳定性良好。

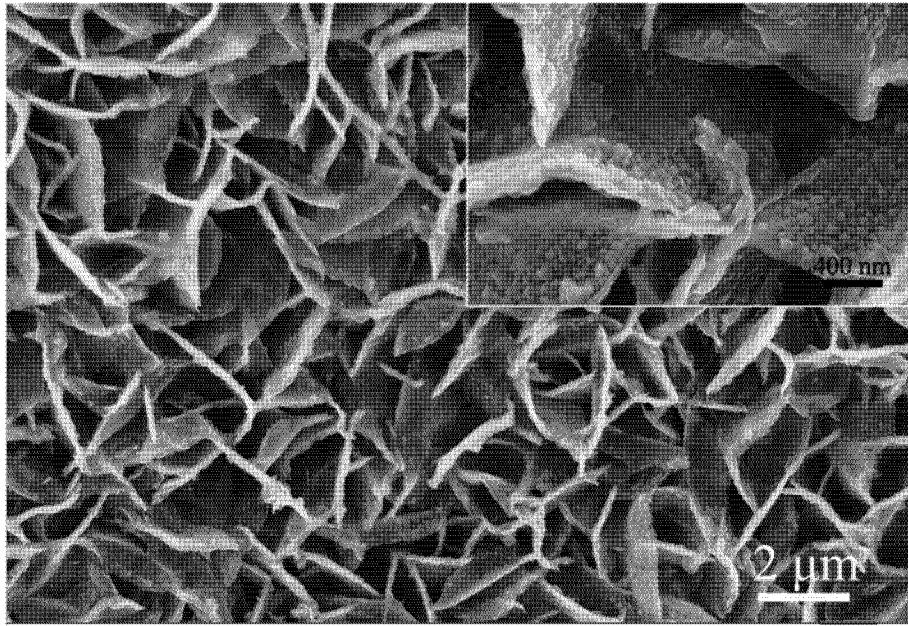


图 1

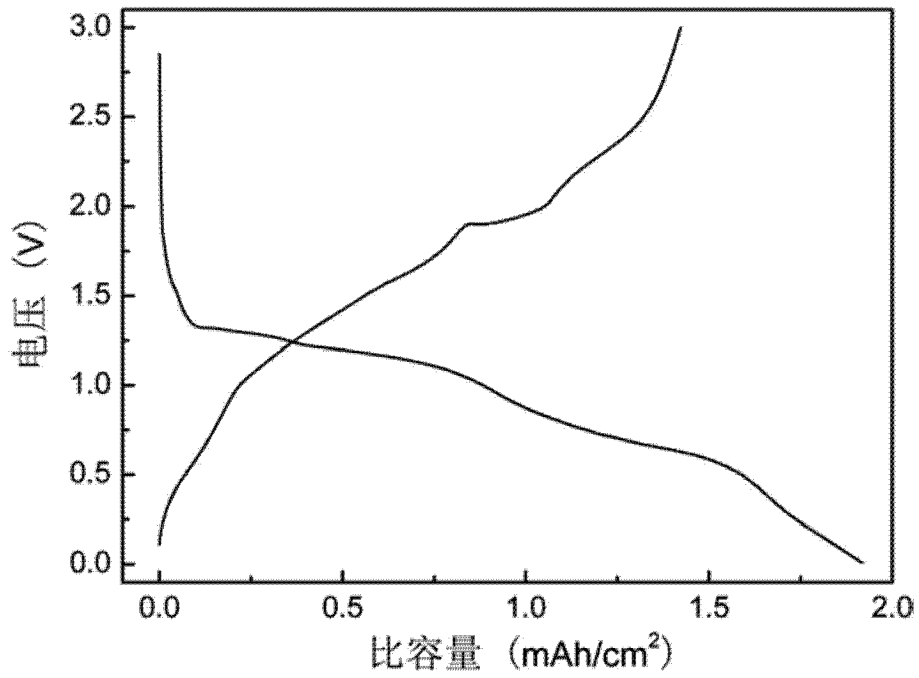


图 2

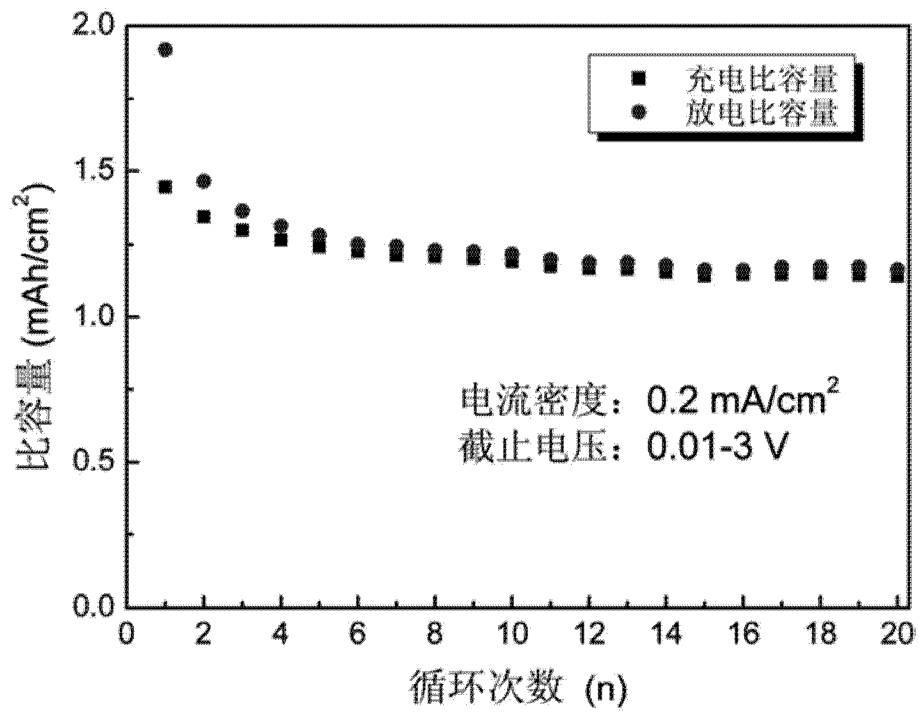


图 3