



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107452951 A

(43)申请公布日 2017. 12. 08

(21)申请号 201710686776.7

(22)申请日 2017.08.11

(71)申请人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路2号

(72)发明人 李长明 赵文喜

(74)专利代理机构 北京汇泽知识产权代理有限公司 11228

代理人 武君

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

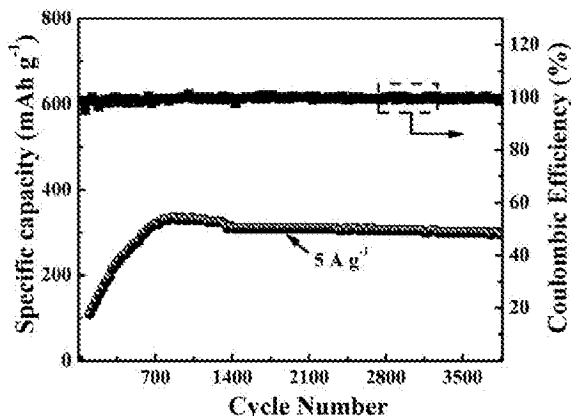
权利要求书1页 说明书5页 附图9页

(54)发明名称

$XS_2@YSe_2$ 核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及 $XS_2@YSe_2$ 核壳结构电极材料的制备方法,其中X、Y系过渡金属元素,属于钠离子电池材料技术领域,利用两步溶剂热法合成了新型的 $XS_2@YSe_2$ 电极材料,作为典型的例子,特别制备了 $FeS_2@FeSe_2$ 电极材料并进行了详细的测定。该制备方法操作简便、周期短、成本低;作为典型的例子发明制备的 $FeS_2@FeSe_2$ 电极材料具有大的比容量、超长的循环寿命、优异的倍率性能、使用安全、成本低和环境友好等特点,展现出了广阔的应用前景,有效克服了碳包覆的核壳结构电极材料的缺点。



1. $XS_2@YSe_2$ 核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 利用溶剂热法制备 XS_2 微米球中间产物作为基本材料;

(2) 将步骤(1)中所得的中间产物加入到含有X或Y源和硒源的前驱体溶液中,并通过溶剂热法获得 $XS_2@YSe_2$ 核壳微球电极材料;

其中,所述的X和Y各自独立地为过渡金属,优选为Fe, Co, Ni, Sb或Sn,X和Y可以相同或不同。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述 X、Y 均为Fe。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将一定量的铁源、硫源和尿素(CH_4N_2O)加入到有机混合溶液中并搅拌,然后将悬浮液转移到高温反应釜内,放入鼓风干燥箱进行高温反应,其后让反应釜自然冷却,将反应釜中的 FeS_2 微米球用去离子水和无水乙醇洗涤,并在真空干燥箱中干燥;

(2) 首先将一定量的铁源和硒源溶解在一定量的去离子水中并持续搅拌,然后滴加一定量的水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)在上述溶液中并持续搅拌,接着将步骤(1)制备的一定量的 FeS_2 微米球加入上述混合溶液中并搅拌,最后将悬浮液转移到高温反应釜内,放入鼓风干燥箱进行高温反应,其后让反应釜自然冷却,将反应釜中的 $FeS_2@FeSe_2$ 核壳微球用去离子水和无水乙醇洗涤,然后在真空干燥箱中干燥。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中铁源为硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫酸亚铁铵($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)和氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)中的一种或多种,硫源为硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫脲(CH_4N_2S)、升华硫或硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)一种或多种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中加入的铁源、硫源和尿素的摩尔比为1:(1~3):(1~7)。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中有机混合溶液为N,N二甲基甲酰胺(C_3H_7NO)和乙二醇($(CH_2OH)_2$)。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中将悬浮液转移到10~100 ml的反应釜内高温150~200℃反应8~12小时。

8. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中铁源为硫酸亚铁铵($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$),硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)和氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)中的一种或多种,硒源为硒粉(Se)。

9. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中加入的硒源与水合肼的比为1g:(2.5~62.5) ml。

10. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中加入的铁源、硒源和 FeS_2 微球的摩尔比为1:(2~4):(1~3)。

11. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中将悬浮液转移到10~100ml的反应釜内高温150~200℃反应10~24小时。

12. 采用权利要求1~11任一项所述方法制得的 $XS_2@YSe_2$ 核壳微球电极材料在钠离子电池中的应用。

XS₂@YSe₂核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池材料技术领域,具体涉及XS₂@YSe₂核壳微球电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有能量密度高、循环寿命长、高低温适应性强和绿色环保等特点而被广泛的研究和应用。然而由于锂资源在地壳中的含量很少(约为0.0065%),并且人们对于智能电网、便携式电子产品和电动汽车的需求不断的增大,这就使得锂资源出现严重的匮乏并导致了锂离子电池价格的持续上涨。相比于金属锂而言,金属钠和锂处在同一主族从而表现出了相似的物理化学性质。同时钠资源储量丰富、分布广泛且价格便宜使得钠离子电池作为锂离子电池潜在的替代者受到研究者的青睐。但是钠离子电池相比于锂离子电池也存在着致命的缺点,它的半径是锂离子半径的1.34倍,使其在脱嵌过程中会造成电极材料晶格结构的形变以及材料形貌结构的坍塌,从而表现出了难以令人满意的性能。因此寻求具有较大层间距的电极材料具有重要的意义。

[0003] 对于层状结构的碳材料而言,它们已经被广泛的应用于商业的锂离子电池中,但是当它作为钠离子电池负极的时候由于层间距较小很难实现钠离子的可逆脱嵌,使其拥有相对较低的比容量。而过渡金属硫族化合物如CoSe, MoS₂, WS₂和FeS₂等由于具有和石墨类似的层状结构并且价格便宜、容易获得等特点被认为是一类很有前景的钠离子电池材料。而且这类材料作为钠离子电池负极时不仅每摩尔的金属离子能够与多个电子发生反应,而且存在着转换和合金反应机理,使得它们具有迷人的理论容量。但是美中不足的是当钠离子在这些材料中可逆脱嵌时会使得材料产生巨大的体积膨胀,造成电极材料与电解液之间的接触面积丢失,同时电极材料结构的坍塌导致钠离子脱嵌的动力学也会受到明显的影响,最终使得电极材料的容量和寿命出现快速的衰减。最近,研究者们热衷于利用碳材料包覆过渡金属硫化物从而构建核壳的异质结构去解决上述存在的问题。比如说,Cho等人制备了碳包覆的FeSe₂@rGO复合纳米纤维材料作为钠离子电池负极循环150圈后获得了412 mAh g⁻¹。但是这些碳包覆的材料的循环寿命仍然低于2000圈,无法满足大规模的商业化生产。此外,碳材料作为电极材料的组成单元由于低的理论容量和振实密度会阻碍复合物材料的进一步发展。因此,构建一个由两种不同过渡金属硫族化合物组成的核壳结构材料将能够很好的结合它们各自的优点进而克服当前碳包覆的核壳结构电极材料的缺点。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供了XS₂@YSe₂核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法,制备的电极材料能够提供优异的钠储存性能,具有广阔的应用前景。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

XS₂@YSe₂核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 利用溶剂热法制备XS₂微米球中间产物作为基本材料;

(2) 将步骤(1)中所得的中间产物加入到含有X或Y源和硒源的前驱体溶液中,并通过溶剂热法获得 $XS_2@YSe_2$ 核壳微球电极材料;

其中,所述的X和Y各自独立地为过渡金属,优选为Fe, Co, Ni, Sb或Sn,X和Y可以相同或不同。

[0006] 进一步,所述 X、Y 均为Fe,其 $XS_2@YSe_2$ 核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将一定量的铁源、硫源和尿素(CH_4N_2O)加入到有机混合溶液中并搅拌,然后将悬浮液转移到高温反应釜内,放入鼓风干燥箱进行高温反应,其后让反应釜自然冷却,将反应釜中的 FeS_2 微米球用去离子水和无水乙醇洗涤,并在真空干燥箱中干燥;

(2) 首先将一定量的铁源和硒源溶解在一定量的去离子水中并持续搅拌,然后滴加一定量的水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)在上述溶液中并持续搅拌,接着将步骤(1)制备的一定量的 FeS_2 微米球加入上述混合溶液中并搅拌,最后将悬浮液转移到高温反应釜内,放入鼓风干燥箱进行高温反应,其后让反应釜自然冷却,将反应釜中的 $FeS_2@FeSe_2$ 核壳微球用去离子水和无水乙醇洗涤,然后在真空干燥箱中干燥。

[0007] 进一步,所述步骤(1)中铁源为硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫酸亚铁铵($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)和氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)中的一种或多种,硫源为硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫脲(CH_4N_2S)、升华硫或硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)一种或多种。

[0008] 进一步,所述步骤(1)中加入的铁源、硫源和尿素的摩尔比为1:(1~3):(1~7)。

[0009] 进一步,所述步骤(1)中有机混合溶液为N,N二甲基甲酰胺(C_3H_7NO)和乙二醇($(CH_2OH)_2$)。

[0010] 进一步,所述步骤(1)中将悬浮液转移到10~100 ml的反应釜内高温150~200℃反应8~12小时。

[0011] 进一步,所述步骤(2)中铁源为硫酸亚铁铵($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)和氯化亚铁($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)中的一种或多种,硒源为硒粉(Se)。

[0012] 进一步,所述步骤(2)中加入的硒源与水合肼的比为1g:(2.5~62.5) ml。

[0013] 进一步,所述步骤(2)中加入的铁源、硒源和 FeS_2 微球的摩尔比为1:(2~4):(1~3)。

[0014] 进一步,所述步骤(2)中将悬浮液转移到10~100ml的反应釜内高温150~200℃反应10~24小时。

[0015] 本发明还公开了采用上述方法制得的 $XS_2@YSe_2$ 核壳微球电极材料在钠离子电池中的应用。

[0016] 本发明的有益效果在于:

本发明利用两步溶剂热法合成了新型的 $XS_2@YSe_2$ (X、Y为过渡金属)核壳微球电极材料。该类电极材料具有超长的循环稳定性、优异的倍率性能和大的可逆容量,使其能够作为钠离子电池的负极材料使用,且制备过程简单便捷、原材料成本低廉,所需制备条件较低,便于商业化应用。

附图说明

[0017] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚,本发明中以X、Y 均为Fe 为例,制备了 $FeS_2@FeSe_2$ 核壳结构的钠离子电池负极材料并提供如下附图进行说明。

- [0018] 图1为实施例1所得 FeS_2 微球的扫描电镜图,透射电镜图及能谱图。
- [0019] 图2为实施例1所得 FeS_2 微球的XRD图。
- [0020] 图3为实施例1所得 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料的扫描电镜图,透射电镜图及能谱图。
- [0021] 图4为实施例1所得 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料的XRD图。
- [0022] 图5为实施例1所得 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料的XPS图。
- [0023] 图6为实施例1所得 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料在不同扫速的CV曲线。
- [0024] 图7为实施例1所得 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料的倍率性能图。
- [0025] 图8为以 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料制备的半电池在 1 A g^{-1} 电流密度下的循环测试曲线图。
- [0026] 图9为以 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料制备的半电池在 5 A g^{-1} 电流密度下的循环测试曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面将结合附图,对本发明的优选实施例进行详细的描述,但所举实施例不作为对本发明的限定。优选实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照试剂制造厂商所建议的条件进行。

[0028] 实施例1

以X、Y 均为Fe 为例, $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法

(1) 制备 FeS_2 微米球材料:

首先,将 1 mmol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在含有 15 ml N-N二甲基甲酰胺和 20 ml 乙二醇的混合溶液中搅拌30分钟,接着,将 5 mmol 的尿素加入到上述溶液中并搅拌30分钟,最后将上述悬浮液转移到 50ml 的高压反应釜中,将其放入鼓风干燥箱 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应12个小时。最后将所得产物用去离子水和无水乙醇离心清洗;

(2) 制备 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料:

将 1 mmol 的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2 mmol Se溶解在 30 ml 的去离子水中,并搅拌30分钟。接着在上述溶液中加入 4 ml 的水合肼并搅拌30分钟,将 1 mmol 步骤(1)制得的 FeS_2 微米球加入到上述溶液中并搅拌30分钟。最后将上述悬浮液转移到 50 ml 的高压反应釜中,将其放入鼓风干燥箱 180°C 反应24个小时。最后将所得产物用去离子水和无水乙醇离心清洗。

[0029] 实施例2

以X、Y 均为Fe 为例, $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法

(1) 制备 FeS_2 微米球材料:

首先,将 1 mmol 的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在含有 15 ml N-N二甲基甲酰胺和 20 ml 乙二醇的混合溶液中搅拌30分钟,接着,将 5 mmol 的尿素加入到上述溶液中并搅拌30分钟,最后将上述悬浮液转移到 50 ml 的高压反应釜中,将其放入鼓风干燥箱 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应12个小时。最后将所得产物用去离子水和无水乙醇离心清洗;

(2) 制备 $\text{FeS}_2@FeSe_2$ 核壳微球电极材料:

将 1 mmol 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 4 mmol Se溶解在 40 ml 的去离子水中,并搅拌40分钟。接着在上述溶液中加入 10 ml 的水合肼并搅拌30分钟,将 1 mmol 步骤(1)制得的 FeS_2 微米球加

入到上述溶液中并搅拌30分钟。最后将上述悬浮液转移到100 ml的高压反应釜中,将其放入鼓风干燥箱200℃反应10个小时。最后将所得产物用去离子水和无水乙醇离心清洗。

[0030] 实施例3

以X、Y 均为Fe 为例,FeS₂@FeSe₂核壳结构的钠离子电池负极材料的制备方法

(1) 制备FeS₂微米球材料:

首先,将1 mmol的FeCl₂·4H₂O 和2 mmol的CH₄N₂S 溶解在含有15 ml N-N二甲基甲酰胺和20 ml乙二醇的混合溶液中搅拌30分钟,接着,将5 mmol的尿素加入到上述溶液中并搅拌30分钟,最后将上述悬浮液转移到50 ml的高压反应釜中,将其放入鼓风干燥箱180℃反应12个小时。最后将所得产物用去离子水和无水乙醇离心清洗;

(2) 制备FeS₂@FeSe₂核壳微球电极材料:

将1 mmol的Fe (NH₄)₂ (SO₄)₂·6H₂O 和 3 mmol Se溶解在40 ml的去离子水中,并搅拌40分钟。接着在上述溶液中加入8 ml的水合肼并搅拌30分钟,将1 mmol步骤(1)制得的FeS₂微米球加入到上述溶液中并搅拌30分钟。最后将上述悬浮液转移到100 ml的高压反应釜中,将其放入鼓风干燥箱150℃反应20个小时。最后将所得产物用去离子水洗涤二次、无水乙醇离心清洗一次。

[0031] 实施例4

以实施例1中制备的FeS₂@FeSe₂电极材料制作钠离子电池及所得电池相关性能测试

取实施例1制得的FeS₂@FeSe₂电极材料与乙炔黑、CMC粘结剂按质量比60:30:10混合,再加入适量的去离子水,在玛瑙研钵中研磨至糊状,涂覆在直径为13 mm的铜箔上,然后将铜箔于120℃真空干燥12h,从而得到钠离子电池的负极片,接着将其转移至充满氩气的手套箱中进行纽扣电池的组装,纽扣电池型号为CR2032,金属钠片作为对电极,隔膜为聚丙烯微孔膜Celgard 2400或者玻璃纤维,电解液为1mol/L的NaCF₃SO₃溶液(溶剂为二乙二醇二甲醚溶液)。将组装好的电池放置6 h以上后,在Land测试系统上进行电化学性能测试,电压范围为0.5~2.9 V。

[0032] 图1为FeS₂微米球的扫描电镜、透射电镜及能谱图。由扫描电镜图可以看出大量表面光滑却形貌均匀的FeS₂微米球堆积在一起,且每个微米球直径约在2 μm。由FeS₂微米球的能谱图表明该材料包含有Fe和S元素,且两种元素均匀分布于微米球上。

[0033] 图2 为FeS₂微米球的X射线衍射图,可以看出该材料具有良好的立方相结晶结构,而且没有检测到其他杂峰的存在,说明所合成的FeS₂微米球具有较高的纯度。

[0034] 图3 为FeS₂@FeSe₂核壳微米球的扫描电镜、透射电镜及能谱图。由扫描电镜图可以看出大量表面粗糙但形貌均匀的微米球堆积在一起,且每一个微球直径仍然维持在2 μm左右。并且通过投射电镜清楚的观察到了核壳结构的存在。由FeS₂@FeSe₂核壳微米球进行能谱图表明该核壳材料包含有Fe,S和Se元素,且这三种元素均匀分布于微米球上。

[0035] 图4 为FeS₂@FeSe₂核壳微米球的X衍射进行物相分析。由图可知,该核壳结构由立方相的FeS₂和正交相的FeSe₂组成且它们都有良好的晶体结构,此外没有检测到其他杂峰的存在,说明所合成的FeS₂@FeSe₂核壳微米球具有较高的纯度。

[0036] 图5 为FeS₂@FeSe₂核壳微米球的X射线光电子能谱图。由图可知,该材料主要由Fe, Se和S三种元素组成。

[0037] 图6 为FeS₂@FeSe₂核壳微球电极材料在不同扫速下的循环伏安(CV)测试。由图可

知,所有曲线检测到有6个氧化还原峰的存在,并且曲线随着扫速增加,曲线形状保持良好,说明FeS₂@FeSe₂核壳材料具有好的倍率性能。

[0038] 图7 为FeS₂@FeSe₂核壳微球电极材料的倍率性能测试图。由图可知,该材料在电流密度由10到0.1 A g⁻¹的变化过程中,其放电容量由203 mAh g⁻¹增加到596 mAh g⁻¹,说明FeS₂@FeSe₂核壳材料具有优异的倍率性能。

[0039] 图8 为FeS₂@FeSe₂核壳微球电极材料在1 A g⁻¹的循环稳定性测试,由图可知,电极循环2700圈后其放电比容量仍有350 mAh g⁻¹,容量保留率为97%,说明该材料展现出优秀的循环性能。

[0040] 图9 为FeS₂@FeSe₂核壳微球电极材料在5 A g⁻¹的循环稳定性测试,由图可知,电极循环3850圈后其放电比容量仍有301.5 mAh g⁻¹,容量保留率为105.5%,说明该材料展现出杰出的循环性能。

[0041] 需要说明的是,本发明中,铁源、硫源和硒源的选择或者是相应的滴加量、反应温度、反应时间等参数均可按公知常识作出相应调整。

[0042] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

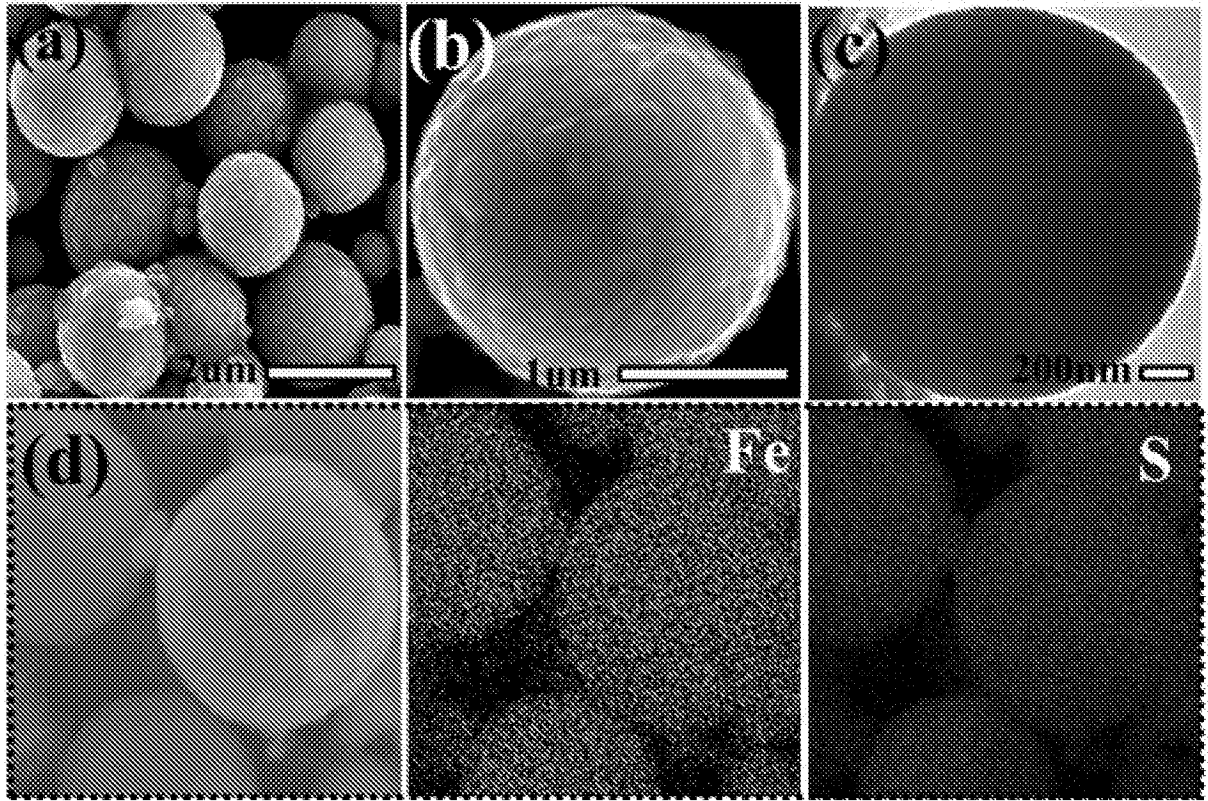


图1

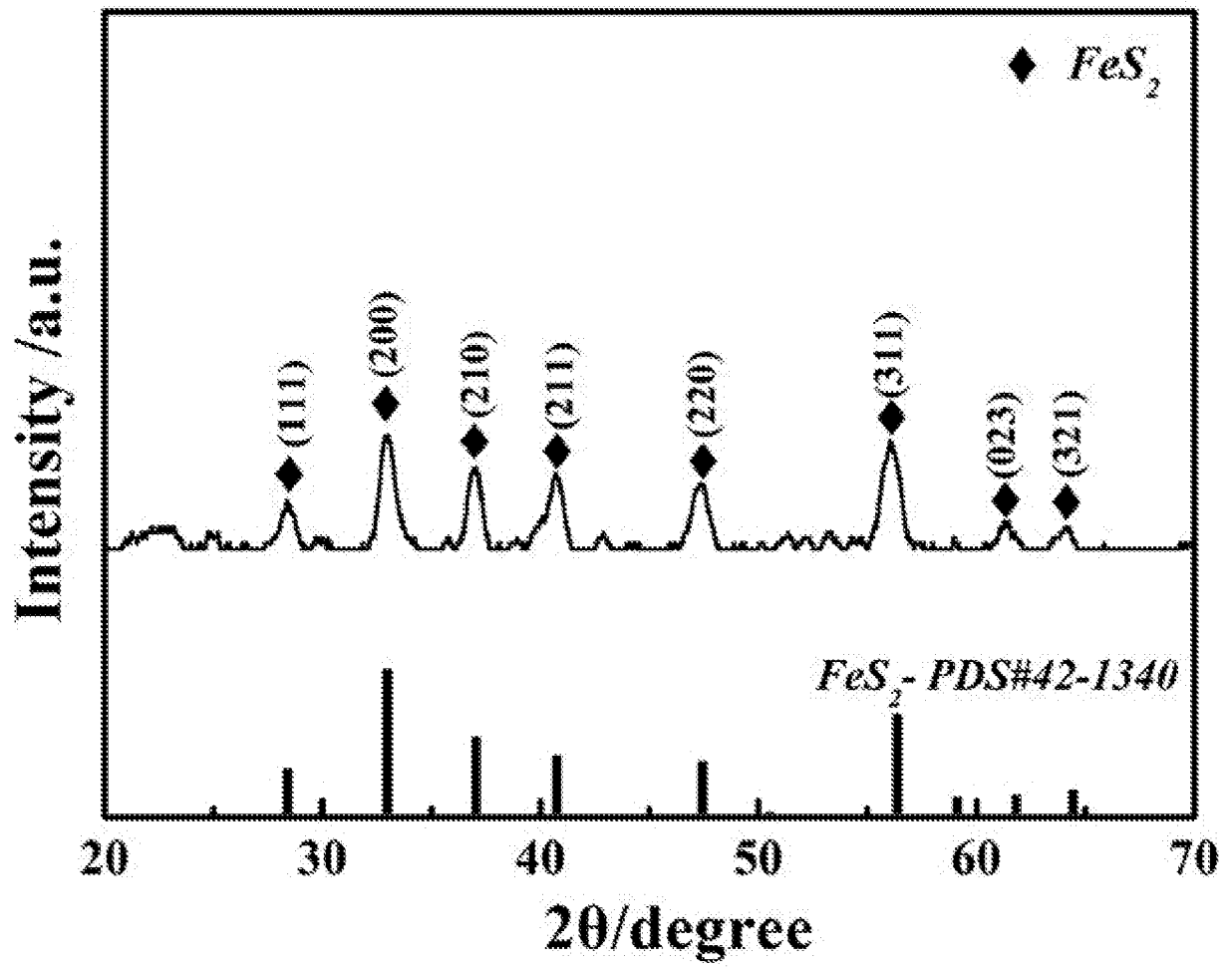


图2

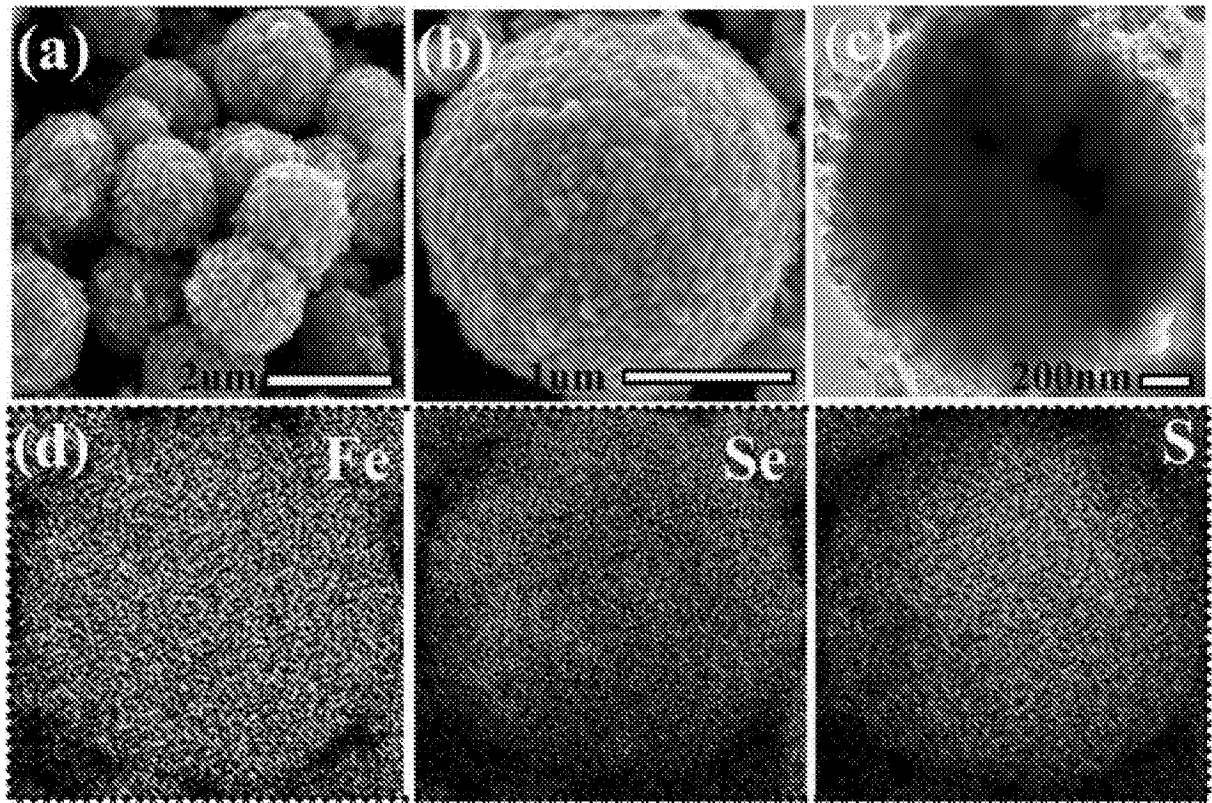


图3

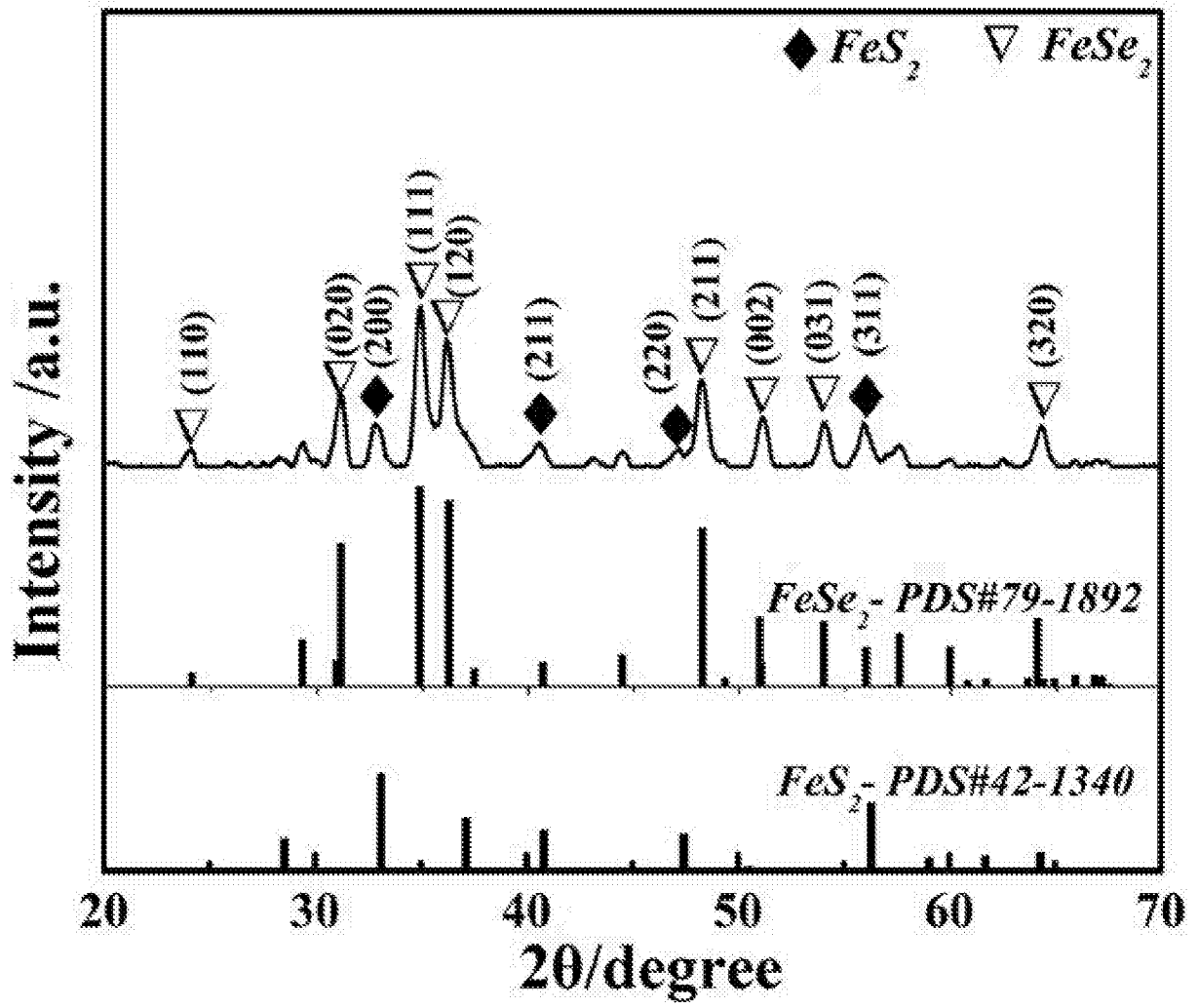


图4

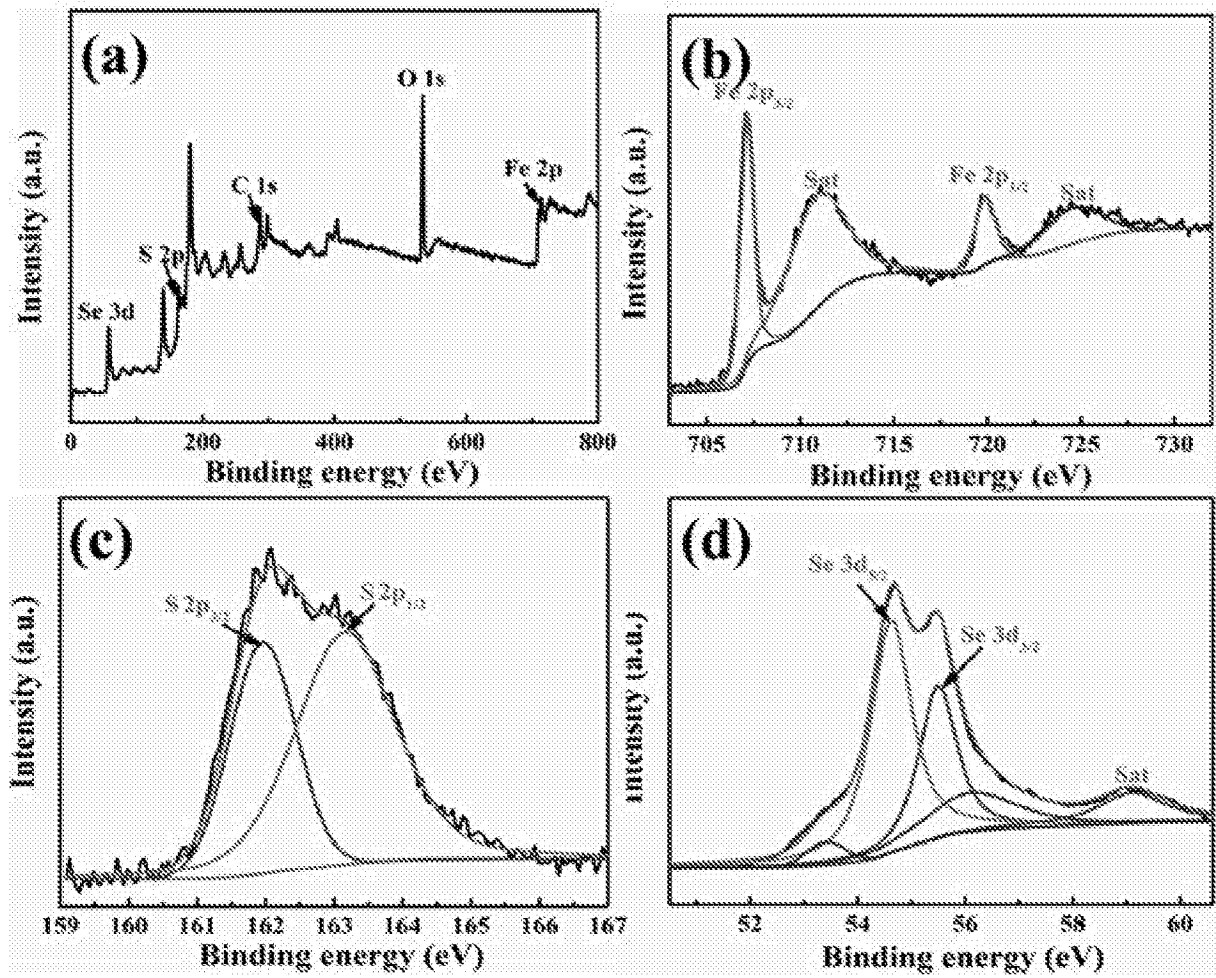


图5

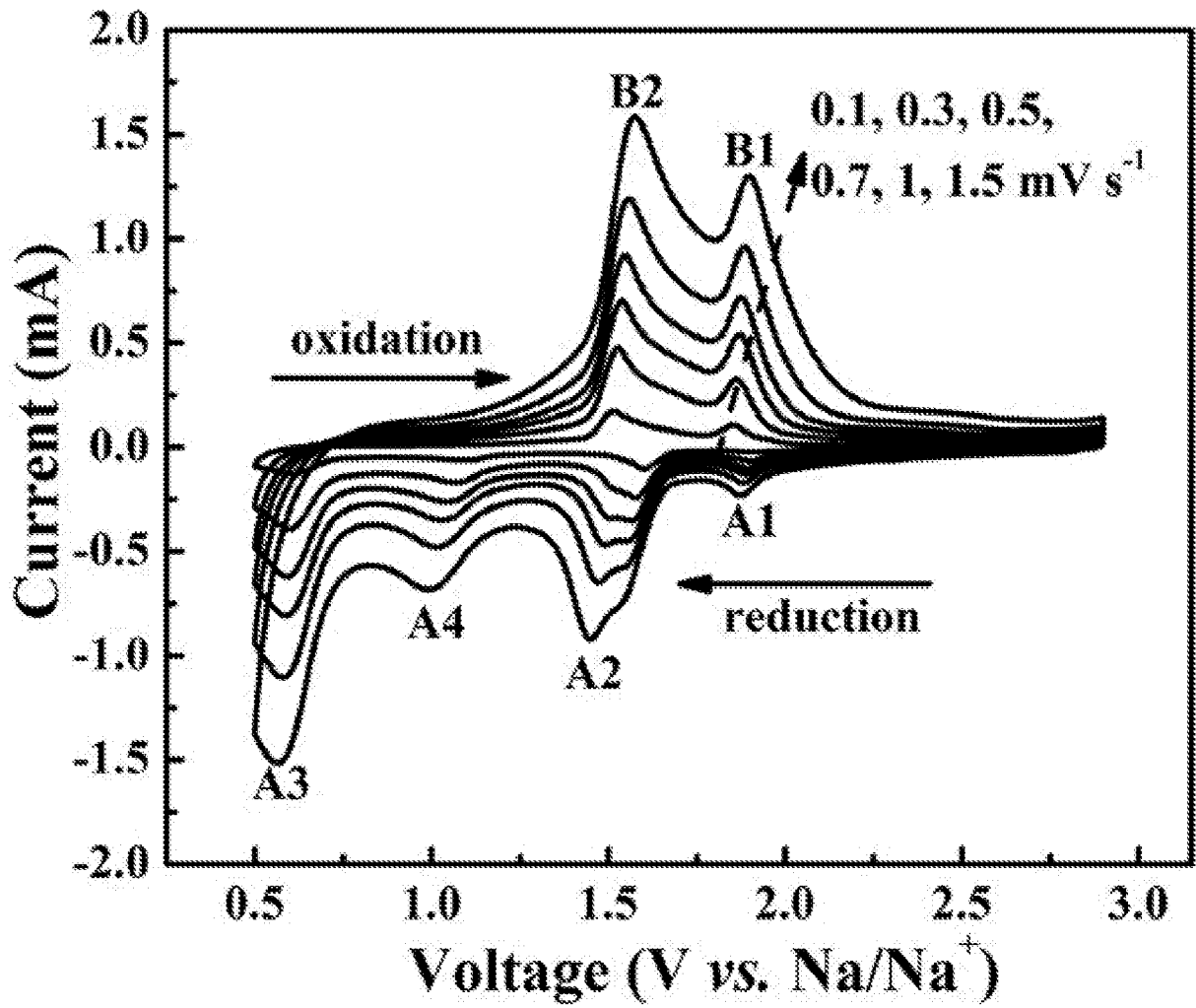


图6

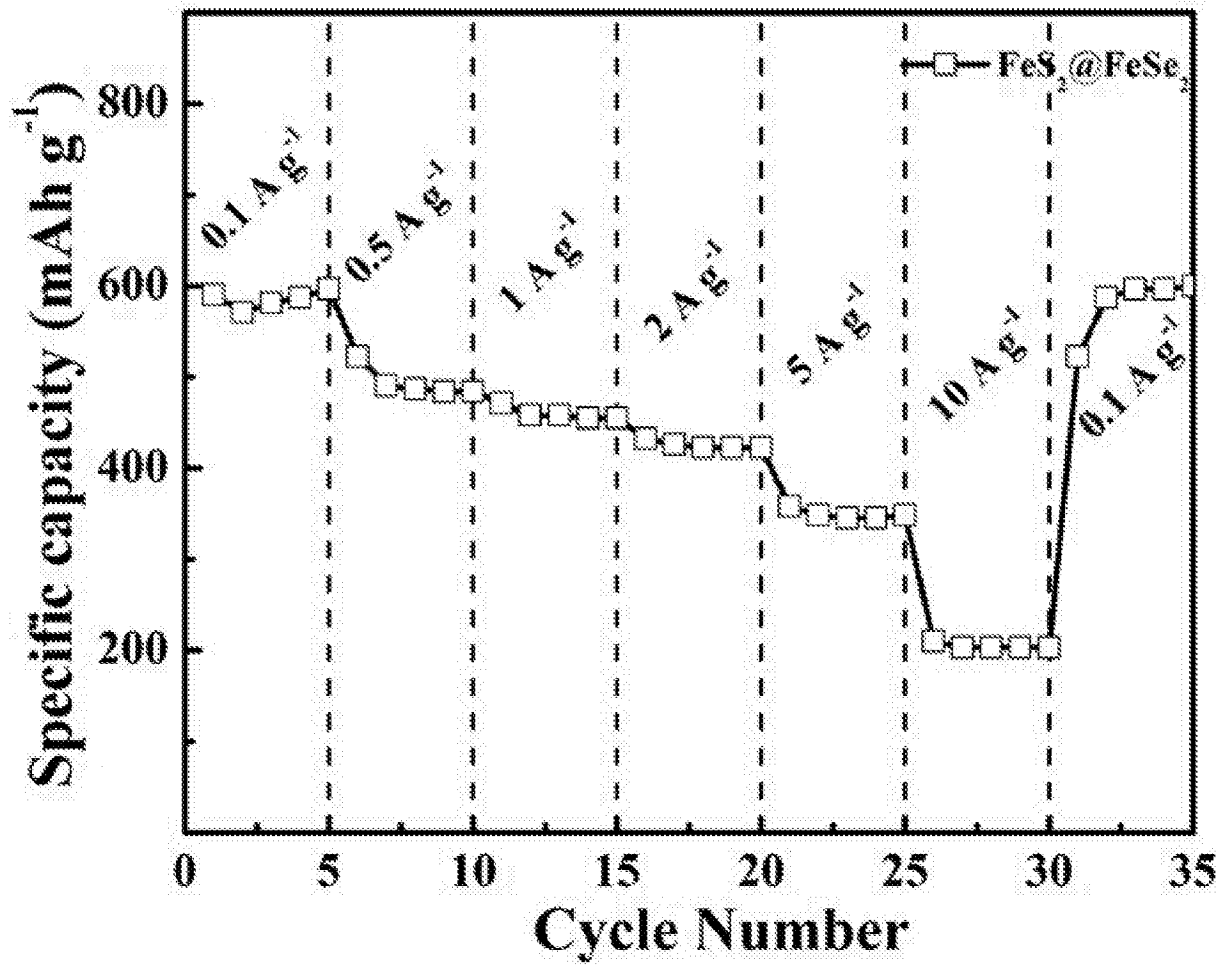


图7

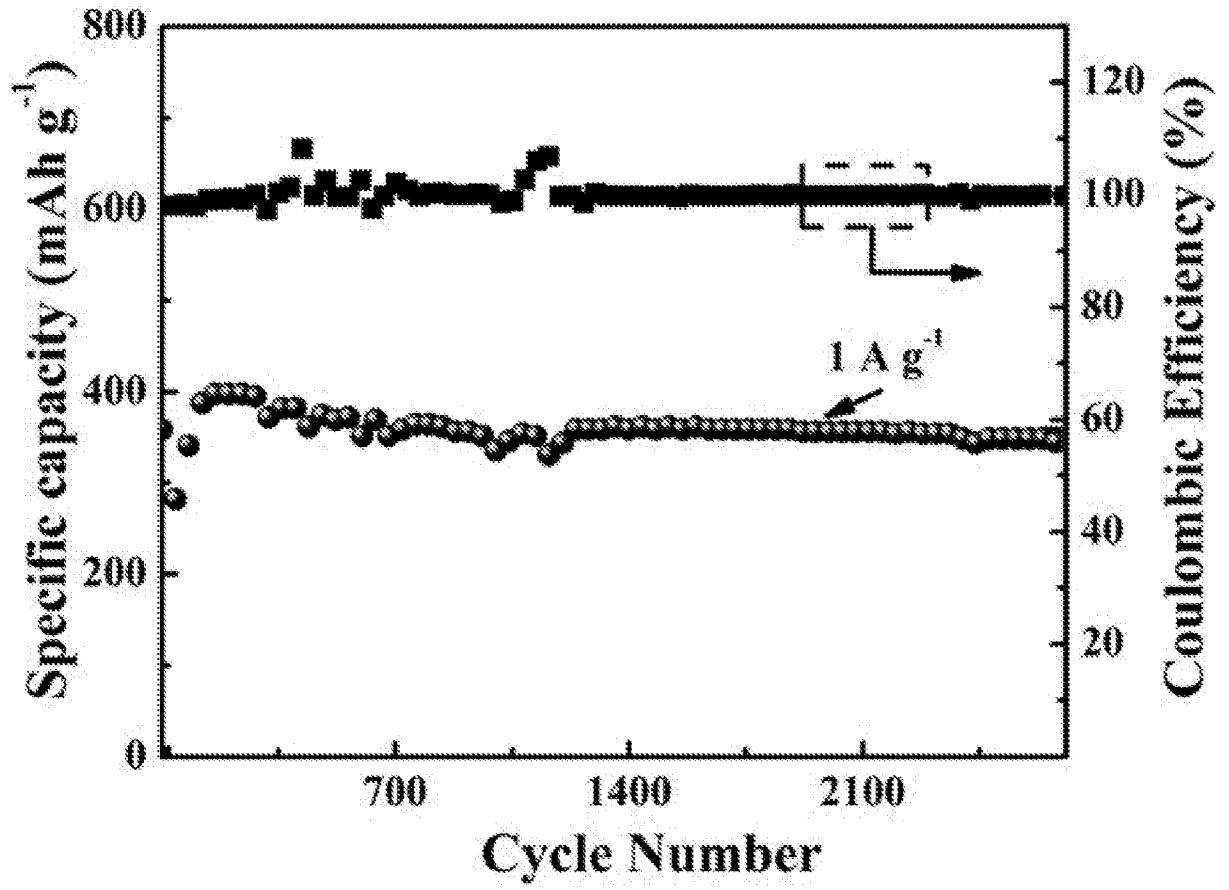


图8

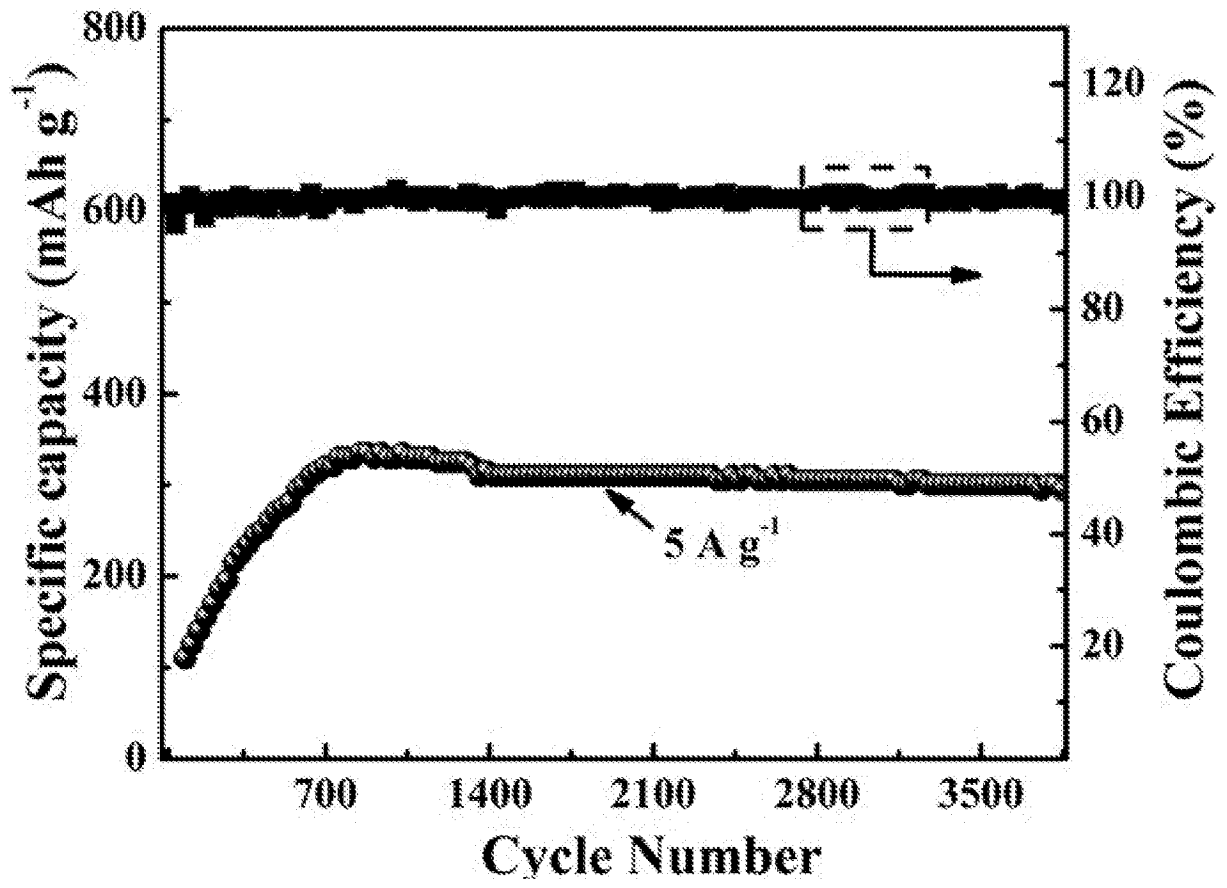


图9