



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108091837 A

(43)申请公布日 2018.05.29

(21)申请号 201711191806.3

(22)申请日 2017.11.24

(71)申请人 北京欧美中科学技术研究院

地址 100097 北京市海淀区曙光花园望山  
园2号楼

(72)发明人 张成如

(74)专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11560

代理人 洪余节

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种二硫化钼/碳复合材料及其制备方法和  
用途

(57)摘要

一种二硫化钼/碳复合材料及其制备方法和用途,该制备方法首先以水为溶剂,加入对氨基苯酚、甲醛和氨水来制备多层C空心球,通过调控水,3-AP,甲醛和氨水的量来调控C空心球的层数;以合成的C空心球为骨架,再以钼酸铵为钼源,以硫脲为硫源经过水热法得到MoS<sub>2</sub>/C复合材料。并且本发明在制备复合材料的过程中,制备方法简单,制备过程安全,能耗低,可操作性强。

1. 一种二硫化钼/碳复合材料的制备方法,过程如下:以水为溶剂,加入对氨基苯酚(3-AP)、甲醛和氨水来制备C空心球,通过调控水,3-AP,甲醛和氨水的量来调控C空心球的层数;以合成的C空心球为骨架,再以钼酸铵为钼源,以硫脲为硫源经过水热法得到MoS<sub>2</sub>/C复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,包括以下步骤:

- ①将对氨基苯酚、甲醛和氨水加入水中,搅拌得到透明溶液;
- ②将丙酮加入到步骤①所得的透明溶液中,搅拌得到悬浮液;
- ③将步骤②制备的悬浮液进行固液分离,洗涤,干燥得到沉淀;
- ④将步骤③制备的沉淀进行研磨至细微粉末,煅烧,然后冷却至室温得到粉末;
- ⑤将步骤④得到的粉末和钼酸铵、硫脲依次加入到去离子水中,分散成均匀的悬浊液;
- ⑥将步骤⑤制备的悬浮液加热反应,结束后冷却至室温,固液分离,洗涤,干燥得到所述二硫化钼/碳复合材料。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤①中搅拌时溶液温度为25℃,搅拌的时间为0.5~1h,优选为0.5h。

4. 根据权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,步骤④中煅烧的温度为1000-1500℃,优选为1200℃,时间为1h以上,优选为2h。

5. 根据权利要求2-4任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤⑤中粉末、钼酸铵和硫脲质量比为2:1~4:1~4;

优选地,钼酸铵和硫脲的摩尔比为1:2.5-2.6。

6. 根据权利要求2-5任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤⑤中加入的去离子水的体积为粉末质量的150-300倍;

优选地,分散通过搅拌、超声进行,优选搅拌1h,超声0.5h。

7. 根据权利要求2-6任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤⑥中加热的温度为200℃,反应时间为24h。

8. 根据权利要求2-7任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤③和⑥中洗涤使用去离子水、无水乙醇依次进行;

优选地,先用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤2次;

优选地,干燥的温度为50~60℃,优选为50℃,干燥的时间为10-15h,优选为12h。

9. 一种权利要求1-8任一项所述的方法制备的二硫化钼/碳复合材料。

10. 一种权利要求9所述的二硫化钼/碳复合材料在锂离子电池负极材料中的应用。

## 一种二硫化钼/碳复合材料及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料领域,具体涉及二硫化钼/碳复合材料及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池(LIB)被认为是便携式电子和电动汽车中最有希望的储能装置,其中电极材料对其性能有着重要影响。虽然传统的石墨负极已经商业化,但其容量非常低( $372\text{mA h g}^{-1}$ ),在很大程度上限制了其在便携式电子和电动汽车中的实际应用。此外,由于LIB负极材料在长时间充放电过程中伴随着严重的体积膨胀,使材料破碎严重,导致不可逆的容量损失和循环稳定性降低。因此,LIB的循环性能、倍率性能和安全性能需要进一步提高。

[0003] 二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )是典型的二维过渡金属硫化物,特别地是, $\text{MoS}_2$ 拥有类似于石墨烯的层状结构,其中钼原子夹在两层硫原子之间,这是层状材料家族中最稳定和常见的结构之一。 $\text{MoS}_2$ 理论存储容量高达 $670\text{mAh/g}$ ,层状结构的特点易于锂离子嵌入-嵌出。尽管具有这些优点,但是 $\text{MoS}_2$ 依然具有稳定性差和容量快速衰减等缺点,严重阻碍了 $\text{MoS}_2$ 作为锂离子电池阳极材料的应用。一些石墨化的碳材料因其本身具有较好的导电性,在电化学领域内可以弥补一些其他材料在导电性不足方面的缺点,二者通过一定的实验方法可以实现结构上的复合,彼此在性能上可以互相弥补,使得原有材料在电化学性能上得到较大的改善,且石墨烯等碳材料具有较好的稳定性,在一定电流的冲击下依然可以保持结构稳定存在,不会导致电化学性能的下降。常规的水热方法制备的单纯 $\text{MoS}_2$ 储锂容量可以达到 $900\text{mAh/g}$ ,但却具有极差的循环稳定性,在 $0.1\text{A/g}$ 的电流密度下循环20次便降低到不足 $300\text{mAh/g}$ ,这一点极大地限制了 $\text{MoS}_2$ 在锂离子电池领域内的商业化发展。因此,对 $\text{MoS}_2$ 进行相关改性已成为主流趋势。

[0004] 纳米空心碳球(HCN)因具有独特的结构及优异的理化性能,已在能量转换储存、催化、吸附和生物医药等众多领域展现出巨大的应用前景,在学术界备受关注。为了实现HCN的性能最优化,往往需要在制备过程中对其结构、形貌及表面化学组成等进行调控。然而,目前HCN的制备方法主要依赖模板法(包括软模板和硬模板);其面临工艺冗长、污染严重、且缺乏控制和构筑复杂结构能力等诸多瓶颈。因此,开拓一种零模板、高效、无污染并易于调控的制备方法,并深入研究和揭示相应的形成机理,具有十分重要的科学意义及应用价值。

[0005] CN 104934602 A公开了一种二硫化钼/碳复合材料,包括二硫化钼层和碳空心球,所述二硫化钼层位于所述碳空心球的外部,所述碳空心球具有空心结构。该发明还公开了一种上述二硫化钼/碳复合材料的制备方法,包括多个步骤,以氨基改性二氧化硅球做模板,然后通过热解有机碳源包覆模板,再将其与四硫代钼酸铵通过溶剂热反应,在惰性气氛下高温碳化,最后将氧化硅模板去除,即可得到本发明的二硫化钼/碳复合材料。但是这种方法制备复合材料时步骤繁琐,并且无法调控C壳的层数。CN 105098151 A公开了一种二硫

化钼-碳空心球杂化材料,该二硫化钼-碳空心球杂化材料具有空心球的结构,单层或少层二硫化钼纳米片嵌入在碳材料中形成的杂化材料为空心球的壳层。但是该发明同样没有考虑C壳的层数对复合材料性能的影响。

### 发明内容

[0006] 为此,本发明的目的之一在于提供一种二硫化钼/碳复合材料的制备方法。本发明的制备方法简单,制备过程安全,能耗低,可操作性强。

[0007] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种二硫化钼/碳 ( $\text{MoS}_2/\text{C}$ ) 复合材料的制备方法,过程如下:以水为溶剂,加入对氨基苯酚(3-AP)、甲醛和氨水来制备C空心球,通过调控水,3-AP,甲醛和氨水的量来调控C空心球的层数;以合成的C空心球为骨架,再以钼酸铵为钼源,以硫脲为硫源经过水热法得到 $\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合材料。

[0009] 本发明的制备方法,可通过调控水,3-AP,甲醛和氨水的量来调控C空心球的层数。

[0010] 作为优选,本发明的 $\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] ①将对氨基苯酚、甲醛和氨水加入水中,搅拌得到透明溶液;

[0012] ②将丙酮加入到步骤①所得的透明溶液中,搅拌得到悬浮液;

[0013] ③将步骤②制备的悬浮液进行固液分离,洗涤,干燥得到沉淀;

[0014] ④将步骤③制备的沉淀进行研磨至细微粉末,煅烧,然后冷却至室温得到粉末;

[0015] ⑤将步骤④得到的粉末和钼酸铵、硫脲依次加入到去离子水中,分散成均匀的悬浊液;

[0016] ⑥将步骤⑤制备的悬浮液加热反应,结束后冷却至室温,固液分离,洗涤,干燥得到所述 $\text{MoS}_2/\text{C}$ 复合材料。

[0017] 作为优选,步骤①中搅拌时溶液温度为 $25^\circ\text{C}$ ,搅拌的时间为 $0.5\sim 1\text{h}$ ,优选为 $0.5\text{h}$ 。

[0018] 可使用 $0.1\text{g}$  3-AP、 $0.1\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $30\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $20\text{mL}$ 制得单层C空心球。

[0019] 可使用 $0.15\text{g}$  3-AP、 $0.15\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $45\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $30\text{mL}$ 制得双层C空心球。

[0020] 可使用 $0.32\text{g}$  3-AP、 $0.32\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $96\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $64\text{mL}$ 制得三层C空心球。

[0021] 可使用 $0.54\text{g}$  3-AP、 $0.54\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $162\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $108\text{mL}$ 制得四层C空心球。

[0022] 可使用 $0.6\text{g}$  3-AP、 $0.6\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $180\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $120\text{mL}$ 制得五层C空心球。

[0023] 可使用 $0.68\text{g}$  3-AP、 $0.68\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $136\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $204\text{mL}$ 制得六层C空心球。

[0024] 可使用 $0.7\text{g}$  3-AP、 $0.7\text{mL}$ 甲醛和氨水加入到 $140\text{mLH}_2\text{O}$ 中,充分搅拌后加入 $210\text{mL}$ 制得七层C空心球。

[0025] 步骤②中丙酮优选为逐滴加入。

[0026] 作为优选,步骤④中煅烧的温度为 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ ,优选为 $1200^\circ\text{C}$ ,时间为 $1\text{h}$ 以上,优

选为2h。煅烧优选在Ar气保护中进行。

[0027] 煅烧可在管式炉中进行。

[0028] 作为优选,步骤⑤中粉末、钼酸铵和硫脲质量比为2:1~4:1~4。

[0029] 优选地,钼酸铵和硫脲的摩尔比为1:2.5-2.6。

[0030] 优选地,加入的去离子水的体积为粉末质量的150-300倍,优选为200倍。

[0031] 优选地,分散通过搅拌、超声进行,优选搅拌1h,超声0.5h。

[0032] 作为优选,步骤⑥中加热的温度为200℃,反应时间为24h。

[0033] 悬浮液可放入高压釜中然后置于恒温箱中进行反应

[0034] 作为优选,步骤③和⑥中洗涤使用去离子水、无水乙醇依次进行。优选洗涤3~6次。

[0035] 优选地,先用去离子水洗涤3次,再用无水乙醇洗涤2次。

[0036] 优选地,干燥的温度为50~60℃,优选为50℃,干燥的时间为10-15h,优选为12h。

[0037] 本发明中固液分离可使用常规方法进行,如:离心、过滤等,优选为离心分离。

[0038] 本发明的目的之一还在于提供一种本发明所述的方法制备的MoS<sub>2</sub>/C复合材料。

[0039] 本发明的目的之一还在于提供一种本发明所述的MoS<sub>2</sub>/C复合材料在锂离子电池负极材料中的应用。

[0040] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0041] (1)采用本发明的制备方法,通过调控3-AP、甲醛、氨水和丙酮的量调控C空心球的层数,实现了C空心球层数的可控调控。

[0042] (2)在本发明中,钼酸铵和硫脲的摩尔比为1:2.5-2.6,硫脲稍微过量以保证钼酸铵反应完全,同时减缓MoS<sub>2</sub>的生成速率,减小MoS<sub>2</sub>的尺寸,为锂离子插入提供更多活性位点,从而使得材料具有良好的电化学性能。

## 具体实施方式

[0043] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅用于帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0044] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0045] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作和/或它们的组合。

[0046] 下面实施例和对比例制得的材料按照如下制备电极并进行性能测试。

[0047] 电极的制备:

[0048] 将实施例得到的二硫化钼/碳复合材料与炭黑、聚偏二氟乙烯按照7:1.5:1.5的重量比混合,再与氮甲基吡咯烷酮溶液混合,用氮甲基吡咯烷酮调节浆料粘度,然后将浆料用刮刀均匀涂抹在经过酒精清洗的铜箔上,在120℃下真空干燥12小时,然后经过压片,裁剪,制得研究电极。

[0049] 电极性能测试

[0050] 在扣式锂离子电池中进行性能测试。电池组装方式如下：

[0051] 以锂片作为对电极，Celgard2300作为隔膜，电解液采用含1M LiPF<sub>6</sub>的EC-DEC-EMC (1:1:1) 溶液，LiPF<sub>6</sub>是六氟磷酸锂，EC是碳酸乙烯酯，EMC是碳酸甲基乙基酯。测试时，温度为室温，采用恒流充放电，电流密度为100mA/g，电压控制范围是0~3V。

[0052] 实施例1

[0053] 将0.1g 3-AP、0.1mL甲醛和氨水加入到30mLH<sub>2</sub>O中，充分搅拌。搅拌0.5h后，取20mL丙酮加入到得到的溶液中，然后进行离心，洗涤，干燥，研磨后，在Ar气中1200℃煅烧2h，得到单层C空心球粉末。

[0054] 取0.2g制备的单层C空心球粉末分散在40mL去离子水中，得到均匀悬浮液，将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中，搅拌1h后超声分散0.5h，将悬浮液转移至反应釜后，置于200℃恒温箱中水热反应24h；将水热反应后的悬浮液进行离心，洗涤，干燥，研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0055] 经检测，所得产品的首次嵌锂容量为1035mAh/g，可逆脱锂容量为887mAh/g，首次库仑效率为86%。

[0056] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为766mAh/g。

[0057] 实施例2

[0058] 将0.15g 3-AP、0.15mL甲醛和氨水加入到45mLH<sub>2</sub>O中，充分搅拌。搅拌0.5h后，取30mL丙酮加入到得到的溶液中，然后进行离心，洗涤，干燥，研磨后，在Ar气中1200℃煅烧2h，得到双层C空心球粉末。

[0059] 取0.2g制备的双层C空心球粉末分散在40mL去离子水中，得到均匀悬浮液，将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中，搅拌1h后超声分散0.5h，将悬浮液转移至反应釜后，置于200℃恒温箱中水热反应24h；将水热反应后的悬浮液进行离心，洗涤，干燥，研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0060] 经检测，所得产品的首次嵌锂容量为1045mAh/g，可逆脱锂容量为892mAh/g，首次库仑效率为85%。

[0061] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为778mAh/g。

[0062] 实施例3

[0063] 将0.32g 3-AP、0.32mL甲醛和氨水加入到96mLH<sub>2</sub>O中，充分搅拌。搅拌0.5h后，取64mL丙酮加入到得到的溶液中，然后进行离心，洗涤，干燥，研磨后，在Ar气中1200℃煅烧2h，得到三层C空心球粉末。

[0064] 取0.2g制备的三层C空心球粉末分散在40mL去离子水中，得到均匀悬浮液，将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中，搅拌1h后超声分散0.5h，将悬浮液转移至反应釜后，置于200℃恒温箱中水热反应24h；将水热反应后的悬浮液进行离心，洗涤，干燥，研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0065] 经检测，所得产品的首次嵌锂容量为1039mAh/g，可逆脱锂容量为893mAh/g，首次库仑效率为86%。

[0066] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为769mAh/g。

[0067] 实施例4

[0068] 将0.54g 3-AP、0.54mL甲醛和氨水加入到162mLH<sub>2</sub>O中,充分搅拌。搅拌0.5h后,取108mL丙酮加入到得到的溶液中,然后进行离心,洗涤,干燥,研磨后,在Ar气中1200℃煅烧2h,得到四层C空心球粉末。

[0069] 取0.2g制备的四层C空心球粉末分散在40mL去离子水中,得到均匀悬浮液,将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中,搅拌1h后超声分散0.5h,将悬浮液转移至反应釜后,置于200℃恒温箱中水热反应24h;将水热反应后的悬浮液进行离心,洗涤,干燥,研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0070] 经检测,所得产品的首次嵌锂容量为1041mAh/g,可逆脱锂容量为878mAh/g,首次库仑效率为84%。

[0071] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为763mAh/g。

[0072] 实施例5

[0073] 将0.6g 3-AP、0.6mL甲醛和氨水加入到180mLH<sub>2</sub>O中,充分搅拌。搅拌0.5h后,取120mL丙酮加入到得到的溶液中,然后进行离心,洗涤,干燥,研磨后,在Ar气中1200℃煅烧2h,得到五层C空心球粉末。

[0074] 取0.2g制备的五层C空心球粉末分散在40mL去离子水中,得到均匀悬浮液,将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中,搅拌1h后超声分散0.5h,将悬浮液转移至反应釜后,置于200℃恒温箱中水热反应24h;将水热反应后的悬浮液进行离心,洗涤,干燥,研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0075] 经检测,所得产品的首次嵌锂容量为1045mAh/g,可逆脱锂容量为889mAh/g,首次库仑效率为85%。

[0076] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为768mAh/g。

[0077] 实施例6

[0078] 将0.68g 3-AP、0.68mL甲醛和氨水加入到136mLH<sub>2</sub>O中,充分搅拌。搅拌0.5h后,取204mL丙酮加入到得到的溶液中,然后进行离心,洗涤,干燥,研磨后,在Ar气中1200℃煅烧2h,得到六层C空心球粉末。

[0079] 取0.2g制备的六层C空心球粉末分散在40mL去离子水中,得到均匀悬浮液,将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中,搅拌1h后超声分散0.5h,将悬浮液转移至反应釜后,置于200℃恒温箱中水热反应24h;将水热反应后的悬浮液进行离心,洗涤,干燥,研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0080] 经检测,所得产品的首次嵌锂容量为1030mAh/g,可逆脱锂容量为881mAh/g,首次库仑效率为85.5%。

[0081] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为755mAh/g。

[0082] 实施例7

[0083] 将0.7g 3-AP、0.7mL甲醛和氨水加入到140mLH<sub>2</sub>O中,充分搅拌。搅拌0.5h后,取210mL丙酮加入到得到的溶液中,然后进行离心,洗涤,干燥,研磨后,在Ar气中1200℃煅烧2h,得到七层C空心球粉末。

[0084] 取0.2g制备的七层C空心球粉末分散在40mL去离子水中,得到均匀悬浮液,将0.2g钼酸铵、0.2g硫脲加入到得到的悬浮液中,搅拌1h后超声分散0.5h,将悬浮液转移至反应釜后,置于200℃恒温箱中水热反应24h;将水热反应后的悬浮液进行离心,洗涤,干燥,研磨后得到MoS<sub>2</sub>/C粉末。

[0085] 经检测,所得产品的首次嵌锂容量为1033mAh/g,可逆脱锂容量为882mAh/g,首次库仑效率为85%。

[0086] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为777mAh/g。

[0087] 对比例1

[0088] 与实施例1相同,除了使用0.2g钼酸铵、0.15g硫脲。

[0089] 经检测,所得产品的首次嵌锂容量为1020mAh/g,可逆脱锂容量为668mAh/g,首次库仑效率为65%。

[0090] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为534mAh/g。

[0091] 对比例2

[0092] 与实施例1相同,除了使用0.2g钼酸铵、0.39g硫脲。

[0093] 经检测,所得产品的首次嵌锂容量为935mAh/g,可逆脱锂容量为502mAh/g,首次库仑效率为53%。

[0094] 本实施例的二硫化钼/碳复合材料组装的锂离子电池前30次循环后可逆嵌锂容量为437mAh/g。

[0095] 从对比例1和2与实施例1的比较可以看出,钼酸铵和硫脲的量比对制得材料性能有着重要影响,在钼酸铵和硫脲的摩尔比为1:2.5-2.6时制得材料性能最佳。

[0096] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。