



(10) 授权公告号 CN 113428881 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202110776468.X

H01M 4/58 (2010.01)

(22) 申请日 2021.07.09

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 30/00 (2011.01)

申请公布号 CN 113428881 A

审查员 杨梦凡

(43) 申请公布日 2021.09.24

(73) 专利权人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经济开发区白杨街道

(72) 发明人 叶方敏 房彬 刘爱萍 蔡志鹏

徐富良 王智欣

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所

(普通合伙) 33296

专利代理师 姜术丹

(51) Int. Cl.

C01D 15/06 (2006.01)

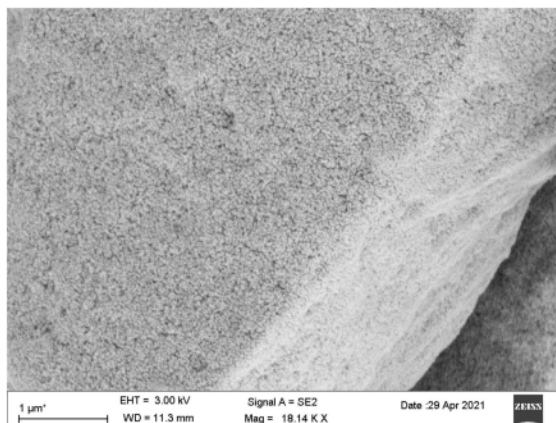
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

反溶剂沉淀法制备 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEI}$ 纳米颗粒

(57) 摘要

本发明涉及一种 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEI}$ 纳米颗粒的制备方法,该方法包括以下步骤:将 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 加入水中溶解,然后加入适量甲醇得到透明 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合溶液;将聚乙烯亚胺溶于甲醇中得到PEI醇溶液;将制备的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合溶液滴加到制备的PEI醇溶液中,得到透明或微蓝色溶液;将透明或微蓝色溶液自然升温到室温,得到蓝色或白色的 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEI}$ 分散液,然后离心得到 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{PEI}$ 纳米颗粒,制备得到的纳米颗粒粒度可控,稳定性高,分散性好,不易团聚。



1. 一种 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 纳米颗粒的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

步骤一: 将 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 加入水中溶解, 然后按水/醇体积比3:1~3:5加入醇得到透明 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合溶液, 置于 $10^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 温度下;

步骤二: 将聚乙烯亚胺溶于醇中得到PEI醇溶液, 置于 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 恒温并搅拌; 所述PEI的分子量大于等于10000, 所述PEI醇溶液中PEI的浓度为 $0.5\text{g/L}\sim 40\text{g/L}$ ;

步骤三: 按 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中的水/PEI醇溶液体积比1:100~10:100, 将步骤一制备的 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 混合溶液滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中, 滴加过程中PEI醇溶液保持 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 恒温并搅拌, 滴加完得到透明或微蓝色溶液;

步骤四: 将步骤三得到的透明或微蓝色溶液保持 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 并继续搅拌直到升温至室温, 得到蓝色或白色的 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 分散液, 然后离心得 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 纳米颗粒。

2. 如权利要求1所述的 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 纳米颗粒的制备方法, 其特征在于, 所述步骤四中离心速率大于等于 $10000\text{r/min}$ , 离心时间 $10\text{min}\sim 60\text{min}$ 。

3. 一种 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 纳米颗粒, 其特征在于, 使用所述权利要求1-2任一制备方法制备的 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 纳米颗粒。

4. 一种如权利要求3所述的 $\text{Li}_2\text{SO}_4@\text{PEI}$ 纳米颗粒作为锂硫电池正极 $\text{Li}_2\text{S}$ 纳米颗粒的前驱体的应用。

## 反溶剂沉淀法制备Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料领域,尤其涉及Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒的制备方法。

### 背景技术

[0002] 硫化锂(Li<sub>2</sub>S)是锂硫电池的具有优势的正极替代材料。它可以减轻硫正极遇到的体积膨胀问题,可以与无锂负极配对成电池来避免锂枝晶生长问题。然而,可商购的Li<sub>2</sub>S粉末由于粒度较大而提供较差的电化学性能,因此,开发纳米尺寸Li<sub>2</sub>S的廉价合成路线成为构建实用的Li<sub>2</sub>S正极的关键。Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为Li<sub>2</sub>S的廉价前驱体,通过高温下的反应:Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+xC→Li<sub>2</sub>S+xCO<sub>y</sub>(x=2-4,y=1-2),来实现Li<sub>2</sub>S的合成,因此前驱体Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的粒度在一定程度上决定着生成的Li<sub>2</sub>S的粒度。为了实现纳米尺寸Li<sub>2</sub>S的廉价合成,有必要制备纳米尺寸的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>前驱体。

[0003] 最简单的方法可能是基于盐的水溶液缓慢蒸发的方法,可以添加多种添加剂,以控制生成的晶体的形态。但使用这种方法获得的晶体不可避免地具有大的颗粒尺寸,通常在微米级。为了将颗粒尺寸降至纳米级,采用喷雾干燥、蒸汽冲击冷却和从气溶胶中快速蒸发水分等技术。然而,这些产品的典型特征是粒度分布广泛。并且这类蒸发方法是高度耗能的。如果可以不通过蒸发水而完成盐从水中的分离,则可以节约大量能量。

[0004] 另一种方法是通过反溶剂结晶方法。在反溶剂方法中,待结晶的盐通过将反溶剂加入含有所述盐的溶剂中来获得,反之亦然。通过这种方法引发了盐的结晶。然后,需要的话,可以通过离心或过滤将所得盐从反应混合物中分离出来。传统反溶剂方法的主要缺点在于:由于容器的几何形状以及加入反溶剂的速度和位置,所得产物的粒度可在较大范围内变化。例如,当按比例扩大该方法的规模时,或者当改变工艺设定时,由于工艺条件改变而可得到不同的产物。特别是对于工业规模上的方法,该反溶剂方法因缺乏再现性和稳健性而成问题。

[0005] 在反溶剂结晶中经常用到的方法是所谓的准乳液溶剂(QESD)扩散方法。在QESD方法中,在反溶剂中产生含有溶解的结晶物质的溶剂液滴。通常而言,由高剪切方法产生液滴,该方法是混合领域中熟知的技术。一旦形成这些液滴,反溶剂就扩散到这些液滴中,导致晶体的沉淀,即溶剂和反溶剂需要分别从液滴中扩散出来和扩散到液滴中。形成的晶体分散在反溶剂和(从原来的液滴中扩散出来的)溶剂的混合物中。需要的话,可以向反溶剂和/或溶剂中加入乳化剂(或乳化剂的混合物)以助于稳定液滴。然而,该方法的关键在于在反溶剂作为连续相的地方形成液滴。液滴大小受到溶剂和反溶剂之间的物理相互作用的控制,例如表面张力的控制。然而,由于在QESD方法中同时发生乳化和反溶剂结晶,从而使结晶的化合物的粒度分布很难控制。

[0006] 由此,为了得到纳米级的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,需要改进的反溶剂方法,可以控制粒度分布和粒度大小。在实际的应用中,纳米材料易团聚,导致其分散性差。故常需包覆表面活性剂阻止团聚,且提高分散性。

[0007] 聚乙烯亚胺(PEI)是含有胺的聚合物,在现有材料具有最高的阳离子密度,其在水

中以聚阳离子的形态存在,能够中和和吸附所有阴离子物质,还能螯化重金属离子。其具有高附着性、高吸附性,能与羟基形成氢键,与羧基形成离子键,也能与碳酰基形成共价键。同时,由于其具有极性基团(胺)和疏水基(乙烯基)构造,可用作表面活性剂,阻止纳米粒子生长,并且可溶于水中去除。

[0008] 因此,将PEI作为Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>纳米颗粒的表面活性剂具有潜在的优势。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的在提供一种简便的方法制备出粒度可控、粒度窄、分散性好的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒。

[0010] 为解决上述技术问题,本发明提供一种先乳化后反溶剂结晶的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤一,将Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入水中溶解,然后按水/醇比3:1~3:5加入适量甲醇(或乙醇、丙醇、乙二醇,或乙二醇与其中一种一元醇的混合溶液)得到透明Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液,以此降低熔点,然后置于适当低温下;

[0012] 步骤二,将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)中得到PEI醇溶液,并置于-50℃~-90℃恒温持续剧烈搅拌;

[0013] 步骤三,将步骤一制备的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液转移到注射器中,然后按Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液中的水/PEI醇溶液体积比1:100~10ml:100缓慢滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中,滴加过程中PEI醇溶液始终保持-50℃~-90℃恒温剧烈搅拌,滴加完得到透明或微蓝色溶液,若有凝固的颗粒,则继续保持-50℃~-90℃搅拌直到完全熔化溶解;

[0014] 步骤四,将步骤三的透明或微蓝色溶液保持-50℃~-90℃继续搅拌10-100min(优选20min),然后置于室温环境下继续搅拌直到自然升温到室温,得到蓝色或白色的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI分散液,随后离心,即得Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒。

[0015] 作为优选,所述步骤一中Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和水的质量比为1:23~1:5,所述加入醇为乙二醇/乙醇比1ml:1ml~4ml:1ml的混合醇。

[0016] 作为优选,所述步骤二中PEI的分子量大于等于10000,所述PEI溶于甲醇或乙醇,所述PEI醇溶液中PEI的浓度为0.5g/L~40g/L。

[0017] 优选地,所述步骤四中离心速率大于等于10000r/min,离心时间10min~60min。

[0018] 本发明还包括一种Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒,使用上述任一制备方法制备的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒。

[0019] 进一步地,所述Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒的粒径小于50nm。

[0020] 本发明还包括,制备的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒作为锂硫电池正极Li<sub>2</sub>S纳米颗粒的前驱体的应用。

[0021] 本发明产生的有益效果是:

[0022] 本发明首先在低温下向醇中滴加Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的水醇混合溶液,得到透明的或微蓝色(出现少量结晶)的微乳液,然后在升温过程中,高于某一温度时开始发生反溶剂结晶,由于水(溶剂)在醇(反溶剂)中分散均匀,导致瞬间发生大量Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>结晶,粒度分布较窄,且可通过控制盐的浓度和PEI(表面活性剂)的浓度来控制粒度大小。

[0023] 本发明的制备方法简单,适合工业生产,制备出的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒粒度可控,

粒度分布窄,分散性好,不易团聚,可用于锂硫电池正极 $\text{Li}_2\text{S}$ 纳米颗粒的前驱体。

### 附图说明

[0024] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中

[0025] 图1为实施例制备得到的 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 纳米颗粒的扫描电子显微镜图;

[0026] 图2为实施例制备得到的 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 纳米颗粒的扫描电子显微镜图。

### 具体实施方式

[0027] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0028] 实施例

[0029] 一种 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 纳米颗粒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0030] 步骤一,将 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 加入水中溶解,然后按水/醇比 $3\text{ml}:1\text{ml}\sim 3\text{ml}:5\text{ml}$ 加入适量甲醇(或乙醇、丙醇、乙二醇,或乙二醇与其中一种一元醇的混合溶液)得到透明 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 混合溶液,以此降低熔点,然后置于 $10^\circ\text{C}\sim -50^\circ\text{C}$ 温度下;

[0031] 步骤二,将聚乙烯亚胺(PEI)溶于甲醇(或乙醇、丙醇)中得到PEI醇溶液,并置于 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 恒温持续剧烈搅拌;

[0032] 步骤三,将步骤一制备的 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 混合溶液转移到注射器中,然后按 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 混合溶液中的水/PEI醇溶液体积比 $1\text{ml}:100\text{ml}\sim 10\text{ml}:100\text{ml}$ 缓慢滴加到步骤二制备的PEI醇溶液中,滴加过程中PEI醇溶液始终保持 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 恒温剧烈搅拌,滴加完得到透明或微蓝色溶液,若有凝固的颗粒,则继续保持 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 搅拌直到完全熔化溶解;

[0033] 步骤四,将步骤三的透明或微蓝色溶液保持 $-50^\circ\text{C}\sim -90^\circ\text{C}$ 继续搅拌 $20\text{min}$ ,然后置于室温环境下继续搅拌直到自然升温到室温,得到蓝色或白色的 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 分散液,随后离心,即得 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 纳米颗粒。

[0034] 具体地,所述步骤一中 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 和水的质量比为 $1:14$ ,所述加入醇为乙二醇/乙醇比 $2\text{ml}:1\text{ml}$ 的混合醇,并按水/混合醇比 $1\text{ml}:1\text{ml}$ 加入混合醇。

[0035] 进一步地,所述步骤一中的 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 混合溶液置于 $0^\circ\text{C}$ 。

[0036] 作为优选,所述步骤二中的PEI溶于乙醇中,PEI的分子量为 $10000$ ,PEI乙醇溶液浓度为 $10\text{g/L}$ ,PEI乙醇溶液置于 $-90^\circ\text{C}$ 恒温搅拌。

[0037] 进一步地,所述步骤三中按 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4$ 混合溶液中的水/PEI乙醇溶液体积比 $3\text{ml}:100\text{ml}$ 缓慢滴加,滴加过程中PEI乙醇溶液始终保持 $-90^\circ\text{C}$ 恒温剧烈搅拌。

[0038] 进一步地,所述步骤四中将步骤三的透明或微蓝色溶液保持 $-90^\circ\text{C}$ 继续搅拌 $20\text{min}$ ,所述离心速率 $10000\text{r/min}$ ,离心时间 $20\text{min}$ 。

[0039] 表征测试:

[0040] 实施例1制备的 $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 纳米复合材料的扫描电子显微镜图如图1和图2所示,从图2可以看出, $\text{Li}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{@PEI}$ 纳米颗粒粒径约 $40\text{nm}$ ,且粒度分布窄;由于离心导致的较为密集的聚集,但其颗粒之间并没有自发吸附团聚现象,这可以从离心前的混合溶液为蓝色(瑞利散射现象)以及激光照射产生丁达尔效应得到证实,另外离心前的混合溶液长时间放置

后沉淀较少,同时离心得到的Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒可以通过超声分散轻松分散,证明Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>@PEI纳米颗粒分散性优异。

[0041] 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。

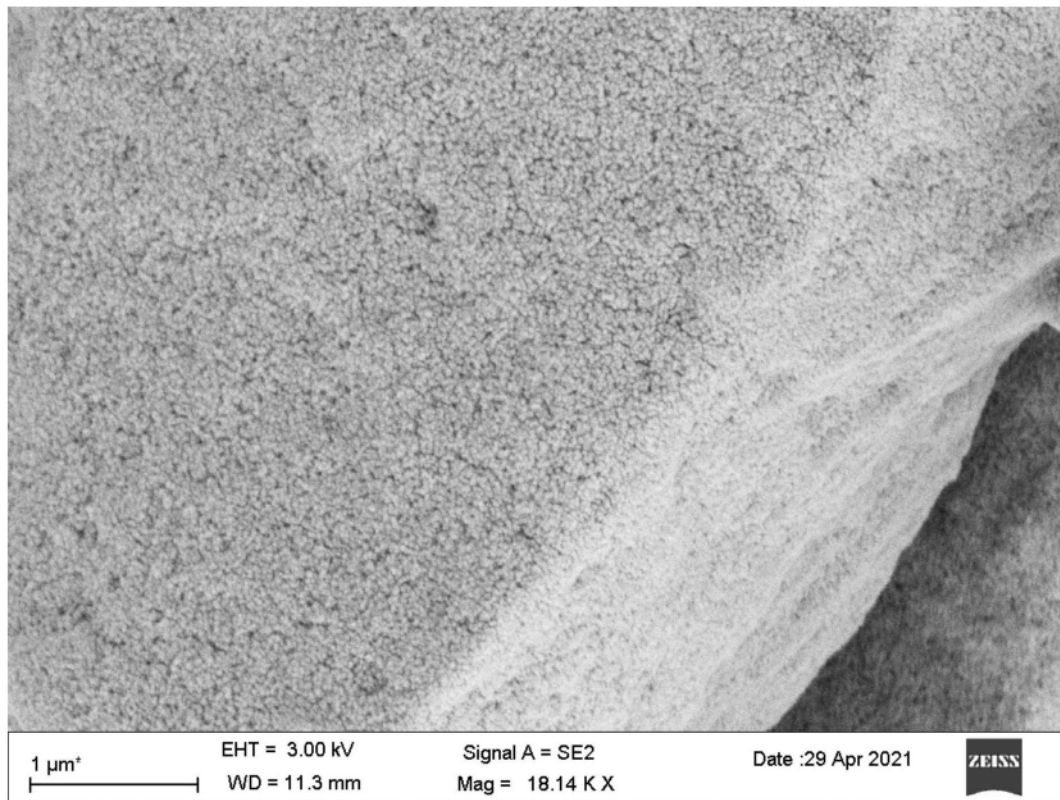


图1

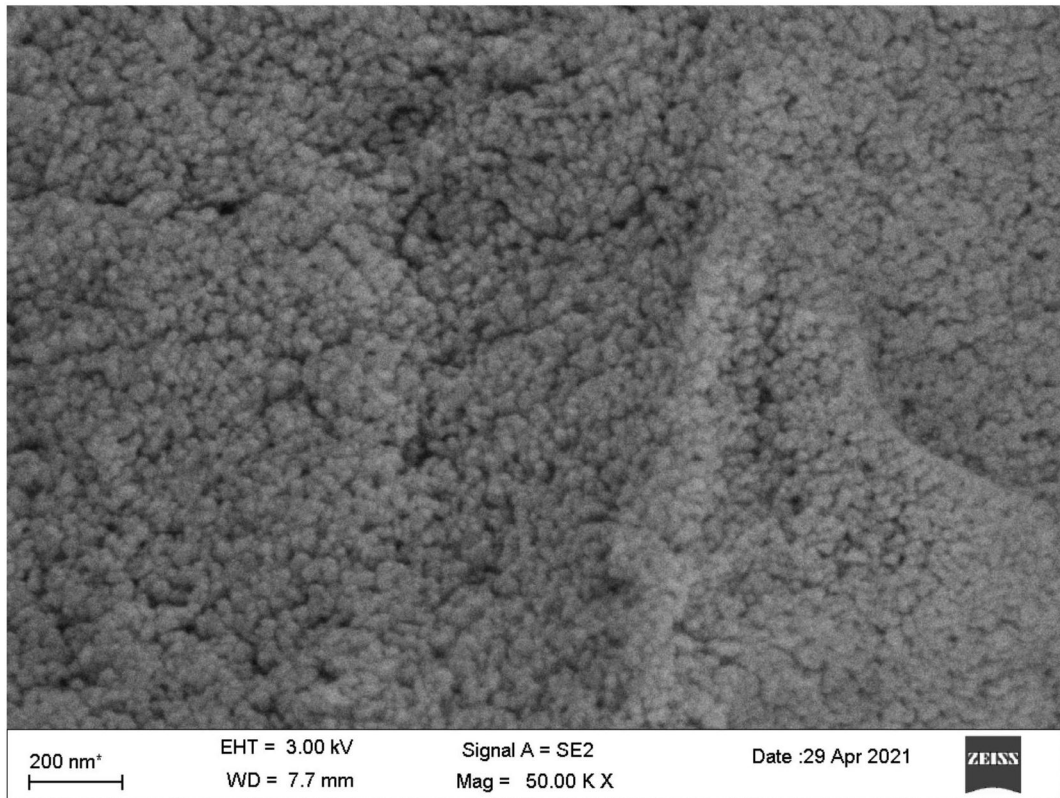


图2