



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106935842 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201710133874.8

(22) 申请日 2017.03.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935842 A

(43) 申请公布日 2017.07.07

(73) 专利权人 广东工业大学

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东路729号大院

(72) 发明人 施志聪 刘军 赵卓卓 柯曦

张邹鑫 黄宗雄

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102623678 A, 2012.08.01

CN 104600296 A, 2015.05.06

CN 106400074 A, 2017.02.15

CN 102859046 A, 2013.01.02

CN 104962962 A, 2015.10.07

CN 105251513 A, 2016.01.20

CN 105506693 A, 2016.04.20

CN 102623678 A, 2012.08.01

CN 105161687 A, 2015.12.16

US 2013327651 A1, 2013.12.12

US 2013327651 A1, 2013.12.12

A. von Hippel, et al..The

electroplating of metallic selenium.《The Journal of chemical physics》.1950,第1248页右栏.

王乔明,等.阴极电解法制备硒薄膜.《云南大学学报》.1987,全文.

审查员 林娟

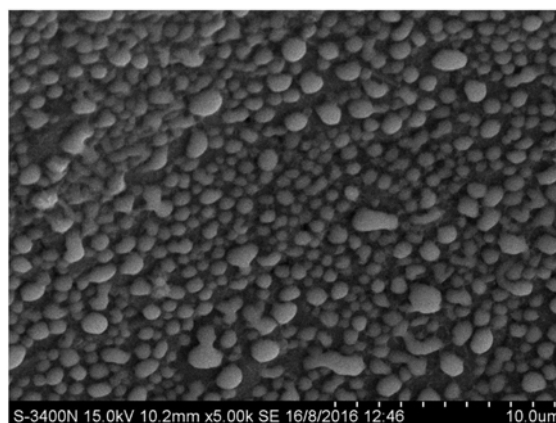
权利要求书1页 说明书9页 附图10页

(54) 发明名称

电镀硒的镀液、锂硒电池正极材料及锂硒电池

(57) 摘要

本发明提供了一种锂硒电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:A)将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混合液;B)将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到锂硒电池正极材料。本发明采用特定的电镀液,配合特定的电镀参数,制备得到纯度高且晶粒尺寸小的镀硒层,此方法制备出来的材料可以直接用于锂硒电池,而不需要添加任何导电剂和粘结剂。同时硒的负载量可以通过控制电镀时间,电镀电位和面电流很好的控制。本发明提供的锂硒电池正极材料的制备方法制备得到的锂硒电池正极材料具有优异的充放电比容量和循环性能。



1. 一种锂硒电池正极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

A) 将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混合液;

其中,所述亚硒酸或亚硒酸盐为0.645~102.5重量份;所述电解质盐为0.585~426重量份;所述pH调节剂为0.01~5.6重量份;所述pH缓冲剂为0.01~400重量份;所述表面活性剂为0.05~200重量份;所述水为500~1000重量份;

所述亚硒酸或亚硒酸盐选自二氧化硒,亚硒酸、亚硒酸钾、亚硒酸钠、亚硒酸钙、亚硒酸镁和亚硒酸锂中的一种或几种;所述电解质盐选自氯化钠、氯化钾、硫酸钾、硫酸钠、硝酸钾和硝酸钠中的一种或多种;所述pH调节剂选自氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种;所述pH缓冲剂选自邻苯二甲酸氢钾、磷酸盐、醋酸、醋酸钠、柠檬酸和柠檬酸盐中的一种或几种;所述表面活性剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、聚醚醇、辛基苯基聚氧乙烯醚和十六烷基三甲基溴化铵中一种或多种;

B) 将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到锂硒电池正极材料;

所述基底材料选自泡沫镍、泡沫金、泡沫铁、镍片、铁片和金片中的一种或几种;

所述电镀方式选自恒电流、恒电压、循环伏安和脉冲中的一种或几种;

所述恒电流电镀的电流为0.01~5mA,电镀时间为1min~5h;

恒电压电镀的电压为-0.3~-1V/cm²,电镀时间为30s~2h;

循环伏安电镀的扫描范围为0~-1 V,扫描速度0.001~0.1 V/s;

脉冲法电镀的电流范围为0.01~5mA。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤B) 电镀后还包括将电镀后得到的材料在碳材料分散液上浸泡、烘干得到碳包覆的锂硒电池正极材料。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述

亚硒酸及其盐在混合液中的浓度为5~500mmol/L;所述电解质盐在混合液中的浓度为0.01~3mol/L;所述pH缓冲剂在混合液中的浓度为0.01~2mol/L;所述表面活性剂在混合液中的浓度为0.0001~0.2mol/L;所述混合液的pH值为1~9。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述碳材料选自CMK、单壁CNT、多壁CNT、石墨烯、氧化石墨烯,CNF、活性炭、富勒烯与MOFs中的一种或多种;所述碳材料分散液的浓度为0.1~5mg/mL,浸泡时间为5s~24h。

5. 一种锂硒电池正极材料,其特征在于,由权利要求1~4任意一项所述的制备方法制备得到。

6. 一种锂硒电池,其特征在于,其正极由权利要求5所述的正极材料制得。

电镀硒的镀液、锂硒电池正极材料及锂硒电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其是涉及一种电镀硒的镀液、锂硒电池正极材料及锂硒电池。

背景技术

[0002] 随着社会经济的发展,全球汽车保有量的剧增,使得大量的化石燃料不断消耗,由此造成的全球能源危机和环境面临的巨大压力问题日益突出,发展新型清洁可再生的二次能源已迫在眉睫。

[0003] 锂离子电池作为一种可充电的二次储能体系,目前已在可携带数码产品、可穿戴电子器件、纯电动汽车以及储能电站等领域迅速发展应用,并且人们对于锂离子电池的需求越来越多,性能要求越来越高。

[0004] 在所有的可充电二次锂离子电池中,锂硒电池与传统的由石墨和嵌锂过渡金属氧化物组成的锂离子二次电池相比具有极高的理论比容量(675mAhg⁻¹)。同时与同类的锂硫电池相比,尽管理论质量比容量与锂硫电池相比欠佳。但是锂硒电池拥有可观的体积比容量,这在生产实践中有着深远的应用价值。与此同时,由于单质硒相比于硫具有极高的电子导电性,使得锂硒电池拥有更高的活性材料利用率和更好的倍率性能。从而成为各大科研院所及公司的研究热点课题之一,且极具规模应用价值。

[0005] 然而,硒在所有这些硒正极的复合材料中的含量都不高于70%,这使得用整个阴极的质量来算的话,其电极质量令人很不满意。同时硒碳等这些复合材料的制备方法通常都需要消耗大量时间和大量的能量。因此,急需一种新的简单高效节能的方法来制备硒电极材料。然而,硒电极在放电和充电过程中生成的中间产物高价态多硒化物易溶于电解液,导致单质硒的流失。此外,锂硒电池在充放电过程中还存在穿梭效应、自放电效应、电池极化严重、体积膨胀、负极锂的溶解形成SEI膜以及锂枝晶等问题。

[0006] 近年来,在电极材料中加入具有优良的导电性能和固定性质的材料,能进一步提高了硒的化学性质,例如采用多孔碳材料复合硒制备锂硒电池的正极材料,这样可以减少硒单质的溶解,同时硒分散于多孔碳的孔洞中可以减少与电解液的接触以避免活性组分的流失,从而达到提高锂硒电池的循环性能。但是,此类方法仍然会有部分活性组分与电解液接触,同时对于高负载硒的硒碳复合材料,其多孔碳表面会残留大量的活性组分硒,仍会使部分硒溶解在电解液中,因而无法完全对活性组分起到保护的作用以及对活性物质的充分利用。同时,上述传统包覆的方法制备得到的锂硒电池的正极材料需要导电剂和粘结剂,制备方法繁琐。

发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种锂硒电池正极材料的制备方法,本发明提供的锂硒电池正极材料的制备方法制备得到的锂硒电池正极材料无需导电剂和粘结剂并且具有优异的充放电比容量和循环性能。

[0008] 本发明提供了一种电镀硒的镀液,包括:

亚硒酸或亚硒酸盐 0.645~102.5 重量份;

电解质盐 0.585~426 重量份;

pH 调节剂 0.01~5.6 重量份;

[0009] pH 缓冲剂 0.01~400 重量份;

表面活性剂 0.05~200 重量份;

水 500~1000 重量份。

[0010] 优选的,所述亚硒酸或亚硒酸盐选自二氧化硒、亚硒酸、亚硒酸钾、亚硒酸钠、亚硒酸钙、亚硒酸镁和亚硒酸锂中的一种或几种;所述电解质盐选自氯化钠、氯化钾、硫酸钾、硫酸钠、硝酸钾和硝酸钠中的一种或多种;所述pH调节剂选自氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种;所述pH缓冲剂选自邻苯二甲酸氢钾、磷酸盐、醋酸、醋酸钠、柠檬酸和柠檬酸盐的一种或几种;所述表面活性剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、聚醚醇、辛基苯基聚氧乙烯醚和十六烷基三甲基溴化铵中一种或多种。

[0011] 本发明提供了一种锂硒电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0012] A) 将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混合液;

[0013] B) 将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到锂硒电池正极材料。

[0014] 优选的,所述步骤B) 电镀后还包括将电镀后得到的材料在碳材料分散液上浸泡、烘干得到碳包覆的锂硒电池正极材料。

[0015] 优选的,所述

[0016] 亚硒酸及其盐在混合液中的浓度为5~500mmol/L;所述电解质盐在混合液中的浓度为0.01~3mol/L;所述pH缓冲剂在混合液中的浓度为0.01~2mol/L;所述表面活性剂在混合液中的浓度为0.0001~0.2mol/L;所述混合液的pH值为1~9。

[0017] 优选的,所述电镀方式选自恒电流、恒电压、循环伏安和脉冲中的一种或几种。

[0018] 优选的,所述

[0019] 恒电流电镀的电流为0.01~5mA,电镀时间为1min~5h;

[0020] 恒电压电镀的电压为-0.3~-1v/cm²,电镀时间为30s~2h;

[0021] 循环伏安电镀的扫描范围为0~-1v,扫描速度0.001~0.1v/s;

[0022] 脉冲法电镀的电流范围为0.01~5mA。

[0023] 优选的,所述基底材料选自泡沫镍、泡沫金、泡沫铁、镍片、铁片和金片中的一种或几种;所述碳材料选自CMK、单壁CNT、多壁CNT、石墨烯、氧化石墨烯,CNF、活性炭、富勒烯与MOFs中的一种或多种;所述碳材料分散液的浓度为0.1~5mg/mL,浸泡时间为5s~24h。

[0024] 本发明提供了一种锂硒电池正极材料,由上述技术方案所述的制备方法制备得到。

[0025] 本发明提供了一种锂硒电池,其正极由上述技术方案所述的正极材料制得。

[0026] 与现有技术相比,本发明提供了一种锂硒电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:A) 将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混

合液;B)将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到锂硒电池正极材料。本发明采用特定的电镀液,配合特定的电镀参数,制备得到纯度高且晶粒尺寸小的镀硒层,同时可得到针状,岛状,杂乱尖状,竹笋状,多孔结构等不同形貌的结构。此方法制备出来的材料可以直接用于锂硒电池,而不需要添加任何导电剂和粘结剂。同时硒的负载量可以通过控制电镀时间,电镀电位和面电流很好的控制。本发明提供的锂硒电池正极材料的制备方法制备得到的锂硒电池正极材料具有优异的充放电比容量和循环性能。本发明的方法适用于高载硒量的二次锂硒电池材料上,可更好的提高其材料的充放电比容量和循环性能。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni材料的扫描电镜照片;

[0028] 图2为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的交流阻抗图谱;

[0029] 图3为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的循环伏安图谱;

[0030] 图4为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图;

[0031] 图5为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下循环100圈的充放电曲线图;

[0032] 图6为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.5C倍率下循环200圈的充放电曲线图;

[0033] 图7为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni材料的拉曼光谱图谱;

[0034] 图8为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni材料的扫描电镜照片;

[0035] 图9为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的交流阻抗图谱;

[0036] 图10为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的循环伏安图谱;

[0037] 图11为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图;

[0038] 图12为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下循环100圈的充放电曲线图;

[0039] 图13为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.5C倍率下循环200圈的充放电曲线图;

[0040] 图14为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的GO@Se@Ni材料的扫描电镜照片;

[0041] 图15为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的GO@Se@Ni材料的C, O, Ni和Se各元素的分布图;

[0042] 图16为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni材料中镍网,Se@Ni和G0@Se@Ni材料的拉曼光谱图;

[0043] 图17为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni电池材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图;

[0044] 图18为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni电池材料在0.1C倍率下循环100圈的充放电曲线图。

具体实施方式

[0045] 本发明提供了一种电镀硒的镀液,包括:

亚硒酸或亚硒酸盐 0.645~102.5 重量份;

电解质盐 0.585~426 重量份;

pH 调节剂 0.01~5.6 重量份;

[0046] pH 缓冲剂 0.01~400 重量份;

表面活性剂 0.05~200 重量份;

水 500~1000 重量份。

[0047] 本发明提供的电镀硒的镀液,包括0.645~102.5重量份亚硒酸或亚硒酸盐;优选包括10~80重量份亚硒酸或亚硒酸盐;更优选包括15~60重量份亚硒酸或亚硒酸盐;最优选包括25~50重量份亚硒酸或亚硒酸盐。

[0048] 在本发明中,所述亚硒酸或亚硒酸盐优选选自二氧化硒、亚硒酸、亚硒酸钾、亚硒酸钠、亚硒酸钙、亚硒酸镁和亚硒酸锂中的一种或几种;更优选选自亚硒酸、亚硒酸钾、亚硒酸钠和亚硒酸钙中的一种或几种;最优选为亚硒酸。

[0049] 本发明提供的电镀硒的镀液包括0.585~426重量份的电解质盐;优选包括3.5~350重量份的电解质盐;更优选包括15~300重量份的电解质盐;最优选包括25~280重量份的电解质盐。

[0050] 本发明所述电解质盐优选选自氯化钠、氯化钾、硫酸钾、硫酸钠、硝酸钾和硝酸钠中的一种或多种;更优选选自氯化钠、氯化钾、硫酸钾和硫酸钠中的一种或多种。

[0051] 本发明提供的电镀硒的镀液包括0.01~5.6重量份的pH调节剂;优选包括0.1~5重量份的pH调节剂;更优选包括0.5~4重量份的pH调节剂。

[0052] 本发明所述pH调节剂优选选自氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种;更优选选自氢氧化钠或氢氧化钾中的一种或多种。

[0053] 本发明所述电镀硒的镀液包括0.01~400重量份的pH缓冲剂;优选包括0.1~300重量份的pH缓冲剂;更优选包括1~200重量份的pH缓冲剂。

[0054] 本发明所述pH缓冲剂优选选自邻苯二甲酸氢钾、磷酸盐、醋酸、醋酸钠、柠檬酸和柠檬酸盐中的一种或几种;更优选选自邻苯二甲酸氢钾、磷酸盐和醋酸中的一种或几种。

[0055] 本发明提供的电镀硒的镀液包括0.05~200重量份的表面活性剂;优选包括0.1~150重量份的表面活性剂;更优选包括1~100重量份的表面活性剂。

[0056] 本发明所述表面活性剂优选选自聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、聚醚醇、辛基苯基

聚氧乙烯醚和十六烷基三甲基溴化铵中一种或多种;更优选选自聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧乙烷、聚醚醇和辛基苯基聚氧乙烯醚中一种或多种。

[0057] 本发明提供的电镀硒的镀液包括500~1000重量份的水;优选包括600~1000重量份的水;更优选包括800~1000重量份的水。

[0058] 本发明所述上述镀液的制备方法,优选具体为:

[0059] 将上述重量份的亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到镀液。

[0060] 本发明对于所述混合的具体方式不进行限定,本领域技术人员熟知的方式即可。本发明对于所述混合方式不进行限定,优选为先将亚硒酸或亚硒酸盐和水混合后,再与电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂混合。

[0061] 本发明提供了一种锂硒电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0062] A) 将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混合液;

[0063] B) 将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到锂硒电池正极材料。

[0064] 本发明提供的锂硒电池正极材料的制备方法首先将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混合液。

[0065] 其中,所述亚硒酸及其盐在混合液中的浓度优选为5~500mmol/L;更优选为50~450mmol/L;最优选为100~400mmol/L;

[0066] 所述电解质盐在混合液中的浓度优选为0.01~3mol/L;更优选为0.05~2.5mol/L;最优选为0.1~2mol/L;

[0067] 所述pH缓冲剂在混合液中的浓度优选为0.01~2mol/L;更优选为0.05~1mol/L;最优选为0.1~0.5mol/L;

[0068] 所述表面活性剂在混合液中的浓度优选为0.0001~0.2mol/L;更优选为0.001~0.08mol/L;最优选为0.01~0.05mol/L。

[0069] 在本发明中,加入pH调节剂使得所述混合液的pH值优选为1~9。

[0070] 上述混合得到的混合液即为电镀液。本发明对于所述混合方式不进行限定,优选为先将亚硒酸或亚硒酸盐和水混合后,再与电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂混合。

[0071] 将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到硒镀层。即为锂硒电池正极材料。优选具体为将混合液在20~55℃的温度条件下在基底上电镀,得到硒镀层。

[0072] 所述基底优选为经过表面处理的基底,本发明所述表面处理方式优选具体为:

[0073] 用溶剂超声处理,所述溶剂优选为丙酮、乙醇、盐酸和硝酸的一种或几种。

[0074] 更优选具体为:在丙酮中超声10~15min;在乙醇中超声10~15min;而后在2~3mol/L的盐酸中超声10~15min;最后再盐酸中浸泡20~30min;而后真空干燥20~24h最终得到表面处理的基底。

[0075] 本发明所述基底材料优选选自泡沫镍、泡沫金、泡沫铁、镍片、铁片和金片中的一种或几种。

[0076] 在本发明中,所述电镀方式选自恒电流、恒电压、循环伏安和脉冲中的一种或几种。

[0077] 优选具体为:

[0078] 所述恒电流电镀的电流优选为0.01~5mA,更优选为0.05~4.5mA;最优选为0.3~4.0mA;所述电镀时间优选为1min~5h;更优选为15min~4.5h;最优选为30min~4h;

[0079] 所述恒电压电镀的电压优选为-0.3~-1V/cm²,更优选为-0.50~-0.8V/cm²,最优选为-0.53~-0.7V/cm²;所述电镀时间优选为30s~2h;更优选为1min~1.5h;最优选为30min~1.2h;

[0080] 所述循环伏安电镀的扫描范围优选为0~-1V,扫描速度优选0.001~0.1V/s;更优选为0.01~0.08V/s;所述电镀时间优选为12.5s~100s;

[0081] 所述脉冲法电镀的电流范围优选为0.01~5mA;更优选为0.1~4.5mA;最优选为0.5~3.0mA;所述电镀时间优选为30min~3h。

[0082] 本发明优选电镀后还包括将电镀后得到的材料在碳材料分散液上浸泡、烘干得到碳包覆的锂硒电池正极材料。

[0083] 更优选具体为:将电镀后得到的硒镀层在碳材料分散液上浸泡、烘干得到碳包覆的锂硒电池正极材料。

[0084] 在本发明中,所述碳材料优选选自CMK、单壁CNT、多壁CNT、石墨烯、氧化石墨烯,CNF、活性炭、富勒烯与MOFs中的一种或多种;更优选为CMK、单壁CNT、多壁CNT、石墨烯、氧化石墨烯,CNF和活性炭、中的一种或多种;

[0085] 所述碳材料分散液的浓度优选为0.1~5mg/mL,更优选为0.5~3mg/mL,所述浸泡时间优选为5s~24h;更优选为1min~10h;最优选为1min~3h;所述浸泡次数优选为2~5次。

[0086] 所述烘干的温度优选为60~100℃;所述烘干时间优选为20~24h。

[0087] 本发明人创造性的首次采用电镀方法代替传统的化学方法制备硒电极材料。由该电镀液及方法可制备得到纯度高且晶粒尺寸小的镀硒层,同时可得到针状,岛状,杂乱尖状,竹笋状,多孔结构等不同形貌的结构。由上述所得材料经碳材料进行处理,性能更佳。此方法制备出来的材料可以直接用于锂硒电池,而不需要添加任何导电剂和粘结剂。同时硒的负载量可以通过控制电镀时间,电镀电位和面电流很好的控制。此方法还非常适合应用于高载硒量的二次锂硒电池材料上,可更好的提高其材料的充放电比容量和循环性能。

[0088] 本发明提供了一种锂硒电池正极材料,由上述技术方案所述的制备方法制备得到。

[0089] 本发明提供了一种锂硒电池,其正极由上述技术方案所述的正极材料制得。

[0090] 本发明所述的锂硒电池采用锂片为负极片,0.5mol/L的LiCF₃SO₃配合0.5mol/L LiNO₃的混合溶液(DME:DOL=1:1(V/V))为电解液,隔膜选用型号为Celgard 2400的聚丙烯微孔膜,组装成CR2032模拟电池;

[0091] 将上述所装电池连接电化学工作站,充放电仪进行电化学性能测试。

[0092] 本发明提供了一种锂硒电池正极材料的制备方法,包括如下步骤:A)将亚硒酸或亚硒酸盐、电解质盐、pH调节剂、pH缓冲剂、表面活性剂和水混合,得到混合液;B)将混合液在15~60℃的温度条件下在基底上电镀,得到锂硒电池正极材料。本发明采用特定的电镀液,配合特定的电镀参数,制备得到纯度高且晶粒尺寸小的镀硒层,同时可得到针状,岛状,杂乱尖状,竹笋状,多孔结构等不同形貌的结构。此方法制备出来的材料可以直接用于锂硒

电池,而不需要添加任何导电剂和粘结剂。同时硒的负载量可以通过控制电镀时间,电镀电位和面电流很好的控制。本发明提供的锂硒电池正极材料的制备方法制备得到的锂硒电池正极材料具有优异的充放电比容量和循环性能。本发明的方法适用于高载硒量的二次锂硒电池材料上,可更好的提高其材料的充放电比容量和循环性能。

[0093] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的电镀硒的镀液、锂硒电池正极材料及锂硒电池进行详细描述。

[0094] 实施例1

[0095] 利用精度为0.00001g的电子天平称量1.11g的二氧化硒;利用精度为0.00001g的电子天平称量1.86g的氯化钾;利用精度为0.00001g的电子天平称量0.02g的氢氧化钾;利用精度为0.00001g的电子天平称量0.1g的聚乙烯吡咯烷酮;利用精度为0.00001g的电子天平称量3.75g的邻苯二甲酸氢钾。将上述称得的药品依次充分均匀的混合在一个加入100ml去离子水的200ml容量的方口烧杯中,以制得电镀液。

[0096] 将0.5mm厚,长宽6*1cm的长条形泡沫镍在丙酮中超声10min,在乙醇中超声10min,在配制好的3mol/L的稀盐酸溶液中超声10min,在上述盐酸中浸泡30min,真空干燥24h以获得表面经过处理的表层良好的泡沫镍基底。对电极钛网装置在丙酮中超声10min,在乙醇中超声10min,在配制好的硝酸溶液中超声5min,在上述硝酸溶液中浸泡30min,真空干燥24h以获得表面干净的对电极装置。

[0097] 将上述所得溶液置于35℃恒温水浴釜中;连接入电镀装置,设置恒电位电镀电压参数为-0.53v,电镀时间为40min;以制得所需材料。

[0098] 将电镀材料用清水冲洗、真空干燥24h以获得良好的镀硒电池材料。将上述材料进行扫描电镜测试,结果如图1所示,图1为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni材料的扫描电镜照片;由图1可以看出电镀之后得到了较为均匀的颗粒状硒镀层。将上述所得镀硒材料直接用于电池正极材料。采用锂片为负极片,0.5mol/L的 LiCF_3SO_3 配合0.5mol/L LiNO_3 的混合溶液(DME:DOL=1:1(V/V))为电解液,隔膜选用型号为Celgard 2400的聚丙烯微孔膜,组装成CR2032模拟电池;将上述所装电池连接电化学工作站,充放电仪进行电化学性能测试。结果如图2~图8所示,其中图2为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的交流阻抗图谱;电镀得到了较为均匀的硒镀层,并且其作为正极材料的阻抗性能良好;图3为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的循环伏安图谱;在循环伏安中,多组还原峰2.18v,1.92v和1.35v也符合多步电化学反应中Se单质被还原成高阶的多硒化物 LiSe_n ($n>4$),之后中间产物进一步被还原成 Li_2Se_2 和 LiSe_2 ,两个氧化峰出现在2.3v和1.89v也符合 LiSe_2 被氧化成多硒化物,进一步被氧化成Se单质的过程。图4为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图;由图4可以看出,首圈放电比容量为336mah/g,且充电比容375mah/g;图5为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下循环100圈的充放电曲线图在循环充放电中,0.1c倍率下100圈后比容量为122mah/g;图6为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.5C倍率下循环200圈的充放电曲线图;在0.5c倍率下循环200圈后的比容量为68mah/g;图7为本发明实施例1中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni材料的拉曼光谱图谱。

[0099] 实施例2

[0100] 利用精度为0.001g的电子天平称量1.11g的二氧化硒;利用精度为0.001g的电子天平称量1.86g的氯化钾;利用精度为0.001g的电子天平称量0.02g的氢氧化钾;利用精度为0.00001g的电子天平称量0.05g的聚环氧乙烷;利用精度为0.00001g的电子天平称量2.15g的柠檬酸。

[0101] 将上述称得的药品依次充分均匀的混合在一个加入100ml去离子水的200ml容量的方口烧杯制得电镀液;

[0102] 将0.5mm厚,长宽6*1cm的长条形泡沫镍在丙酮中超声10min,在乙醇中超声10min,在配制好的3mol/L的稀盐酸溶液中超声10min,在上述盐酸中浸泡30min,真空干燥24h以获得表面经过处理的表层良好的泡沫镍基底。

[0103] 对电极钛网装置在丙酮中超声10min,在乙醇中超声10min,在配制好的硝酸溶液中超声5min,在上述硝酸溶液中浸泡30min,真空干燥24h以获得表面干净的对电极装置。

[0104] 将上述所得溶液置于35℃恒温水浴釜中,连接入电镀装置,设置恒电位电镀电压参数为0.5mA/cm²,电镀时间为3h;以制得所需材料。将电镀材料真空干燥24h以获得良好的镀硒电池材料;将上述材料进行扫描电镜测试,结果如图8所示,图8为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni材料的扫描电镜照片;由图8可以看出电镀得到了均匀性好的球形颗粒状的硒镀层;

[0105] 将上述所得镀硒材料直接用于电池正极材料。采用锂片为负极片,0.5mol/L的LiCF₃SO₃配合0.5mol/L LiNO₃的混合溶液(DME:DOL=1:1(V/V))为电解液,隔膜选用型号为Celgard 2400的聚丙烯微孔膜,组装成CR2032模拟电池;将上述所装电池连接电化学工作站,充放电仪进行电化学性能测试。结果如图9~图13所示,其中,图9为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的交流阻抗图谱;由图9可以看出,电镀得到了较为均匀的球形颗粒状的硒镀层,并且其作为锂硒电池正极材料的阻抗性能较好;图10为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料的循环伏安图谱;由图10可以看出,多组还原峰2.18v,1.98v和1.67v刚好符合多步电化学反应中Se单质被还原成高阶的多硒化物LiSe_n(n>4),之后中间产物进一步被还原成Li₂Se₂和LiSe₂,两个氧化峰出现在2.3v和1.82v也符合LiSe₂被氧化成多硒化物,进一步被氧化成Se单质的过程;图11为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图;由图11看出,图12为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.1C倍率下循环100圈的充放电曲线图;在循环充放电中,0.1c倍率下100圈后比容量为126mah/g;图13为本发明实施例2中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的Se@Ni电池材料在0.5C倍率下循环200圈的充放电曲线图;在循环充放电中,0.1c倍率下100圈后比容量为126mah/g。

[0106] 实施例3

[0107] 利用精度为0.001g的电子天平称量1.73g的亚硒酸钠;利用精度为0.001g的电子天平称量3.8g的硫酸钠;利用精度为0.001g的电子天平称量0.01g的氢氧化钠;利用精度为0.001g的电子天平称量0.052g的聚醚醇;利用精度为0.001g的电子天平称量0.08g的醋酸钠;将上述称得的药品依次充分均匀的混合在一个加入100ml去离子水的200ml容量的方口烧杯制得电镀液;

[0108] 将0.5mm厚(6*1cm)泡沫镍在丙酮中超声10min,在乙醇中超声10min,在配制好的3mol/L的稀盐酸溶液中超声10min,在上述盐酸中浸泡30min,真空干燥24h以获得表面经过处理的表层良好的泡沫镍基底。对电极钛网装置在丙酮中超声10min,在乙醇中超声10min,在配制好的硝酸溶液中超声5min,在上述硝酸溶液中浸泡30min,真空干燥24h以获得表面干净的对电极装置。

[0109] 将上述所得溶液置于40℃恒温水浴釜中;连接入电镀装置,设置恒电流电镀电流参数为0.5mA/cm²,电镀时间为3h;将电镀材料用2mg/mL的石墨烯浸泡冲洗若3次共6h;进一步真空干燥24h以获得良好的镀硒电池材料;将上述材料进行扫描电镜测试,结果如图14~图16所示,图14为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni材料的扫描电镜照片;图15为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni材料的C,O,Ni和Se各元素的分布图;图16为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni材料中镍网,Se@Ni和G0@Se@Ni材料的拉曼光谱图;由图14和图15可以看出褶皱薄片状的G0附着包覆在材料外表面,并且由EDS能谱测试结果显示Se,C,和O元素均匀的分布在泡沫镍的表面,同时图16的拉曼图谱也证实了G0包覆层的存在,Se@Ni电极材料在包覆过G0之后,在拉曼图谱中又出现了1350cm⁻¹和1580cm⁻¹的峰。它正好对碳原子晶格的缺陷和碳原子sp²杂化的面内伸缩振动。

[0110] 将上述所得镀硒材料直接用于电池正极材料。采用锂片为负极片,0.5mol/L的LiCF₃SO₃配合0.5mol/L LiNO₃的混合溶液(DME:DOL=1:1(V/V))为电解液,隔膜选用型号为Celgard 2400的聚丙烯微孔膜,组装成CR2032模拟电池。

[0111] 将上述所装电池连接电化学工作站,充放电仪进行电化学性能测试。

[0112] 结果如图17和18所示,其中图17为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni电池材料在0.1C倍率下的首次充放电曲线图;图18为本发明实施例3中提供的电镀硒的方法进行电镀获得的G0@Se@Ni电池材料在0.1C倍率下循环100圈的充放电曲线图;由图17和图18可以看出,相比于Se@Ni材料,经过G0分散液处理的G0@Se@Ni材料有着648mah/g的很高的首圈比容量,并且在0.1c倍率下循环100圈仍有245mah/g的比容量的保持。

[0113] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

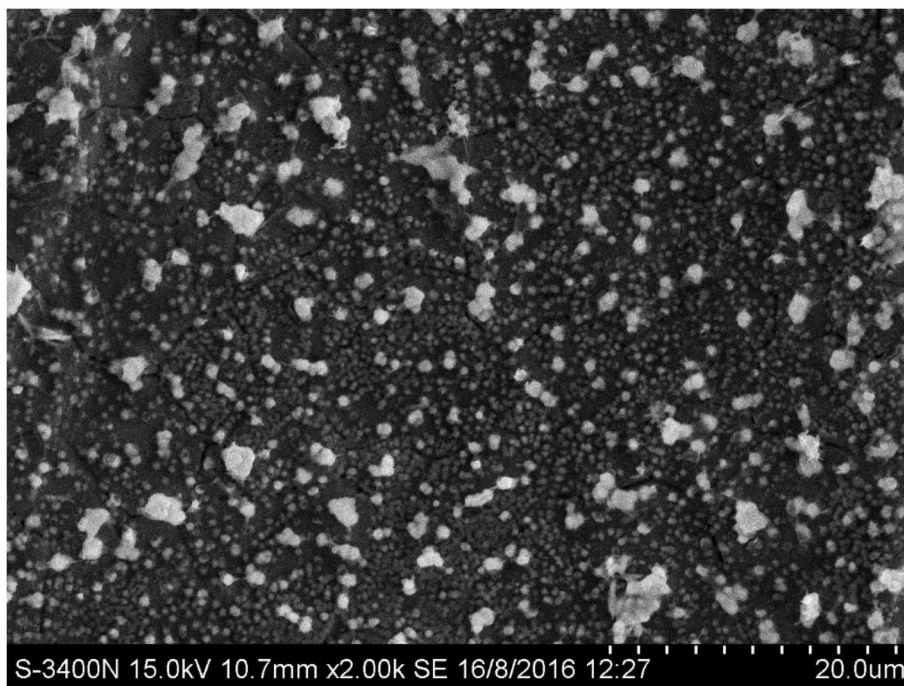


图1

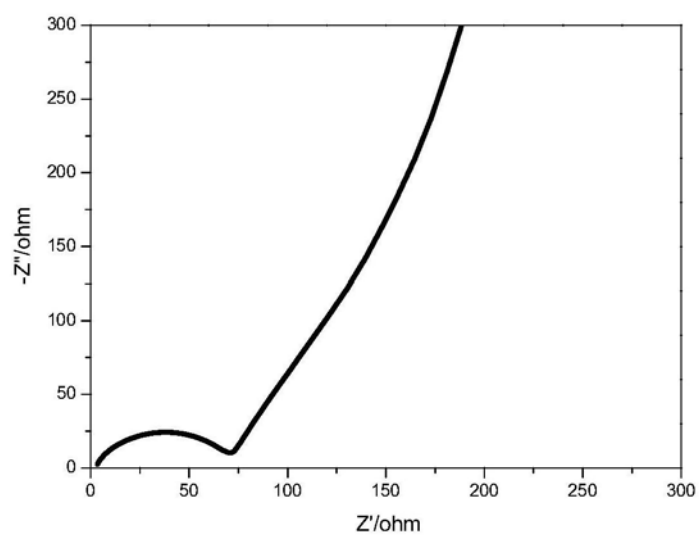


图2

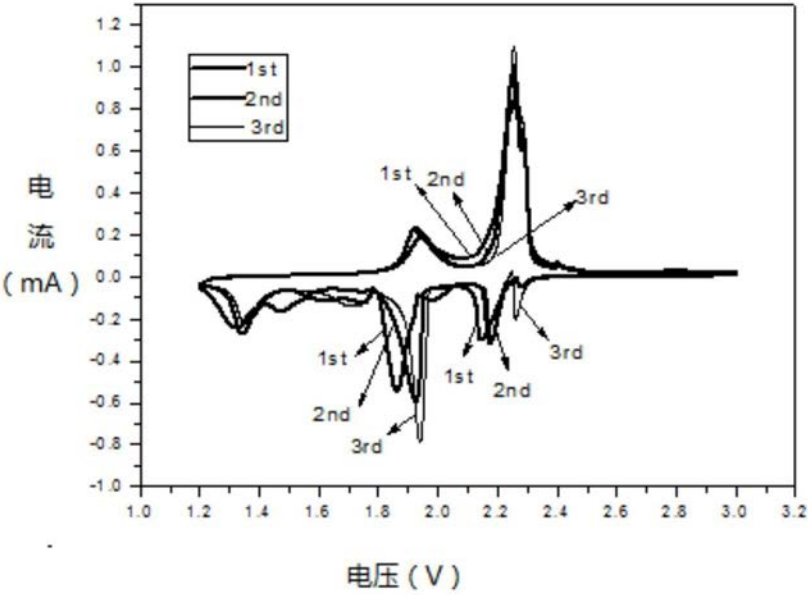


图3

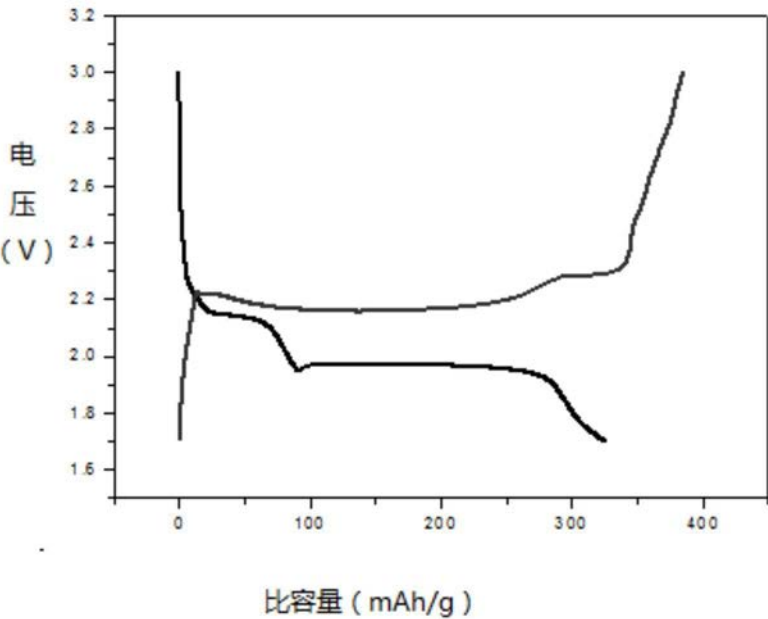


图4

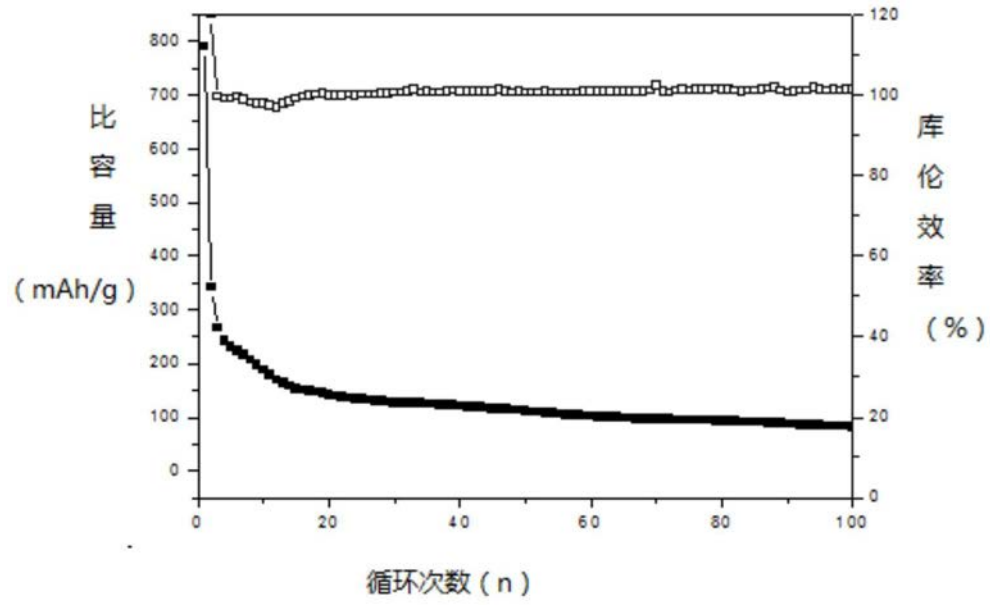


图5

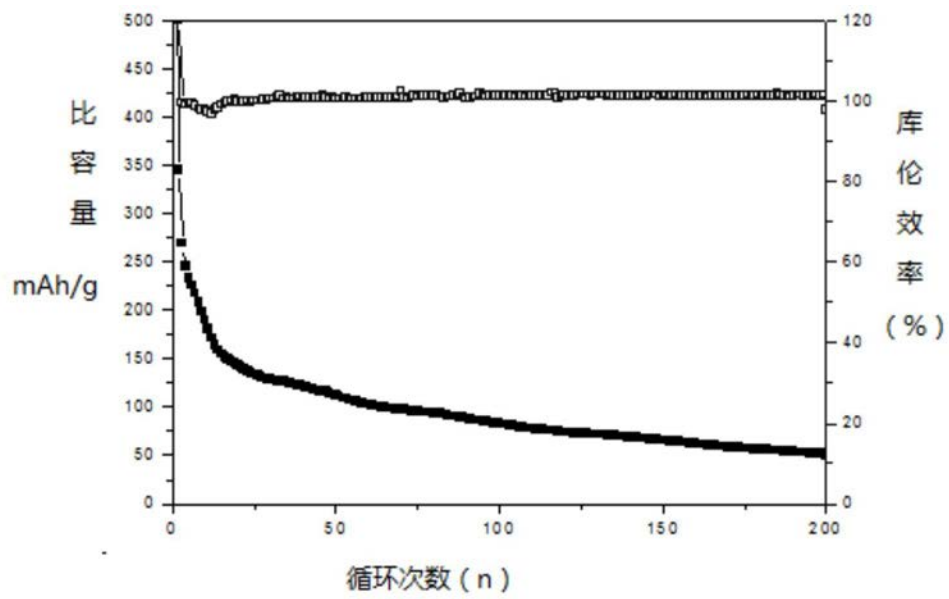


图6

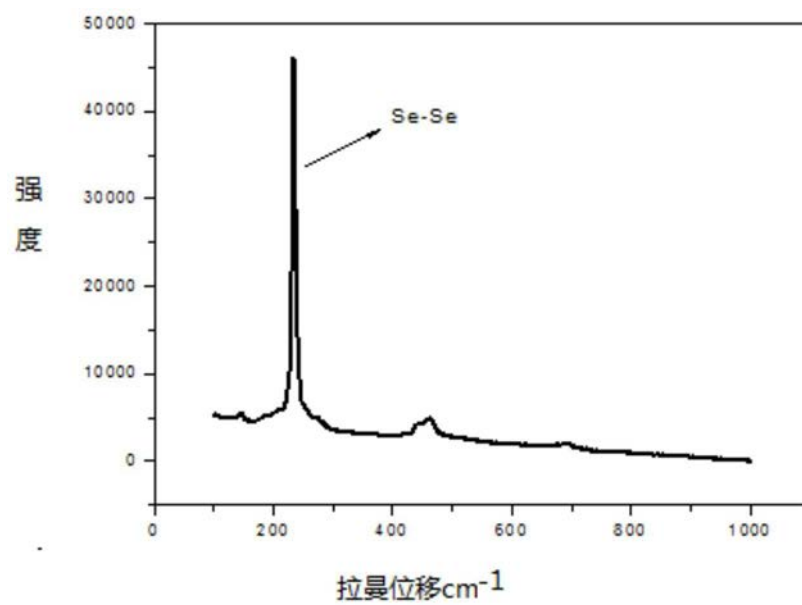


图7

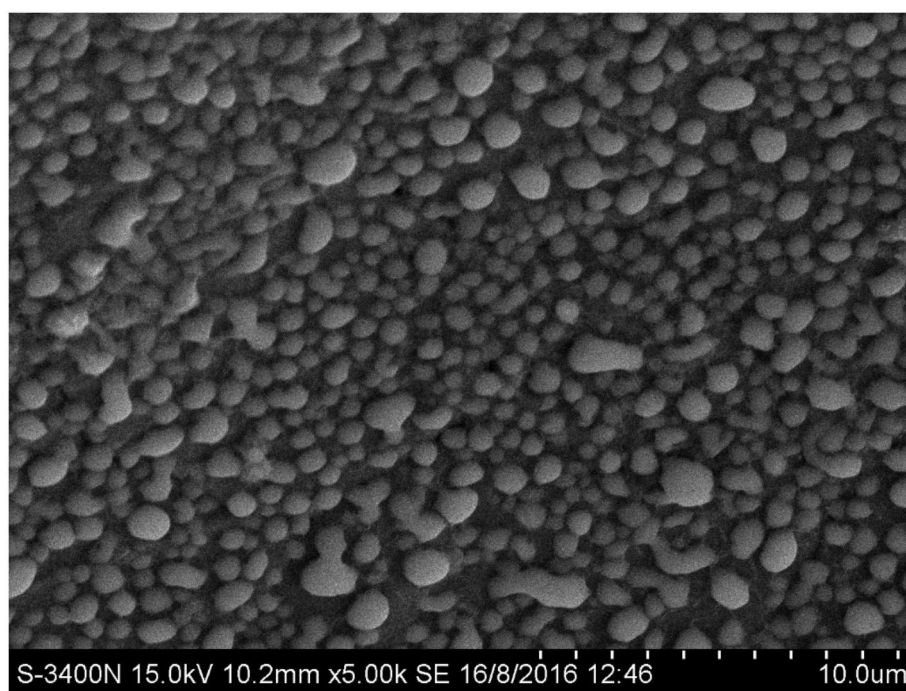


图8

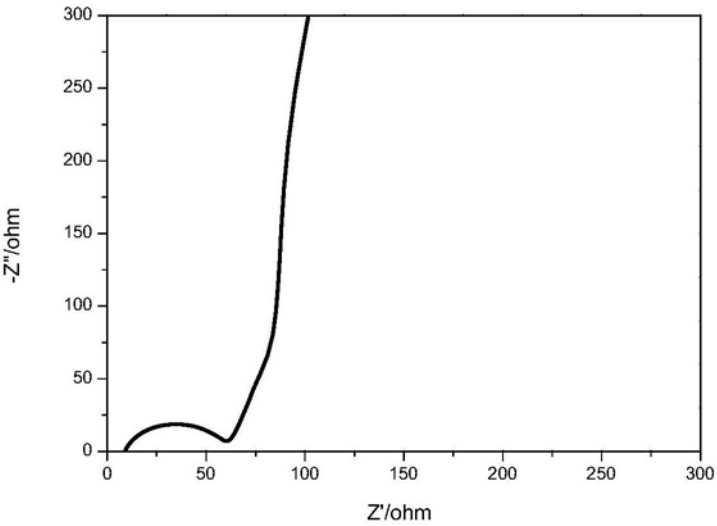


图9

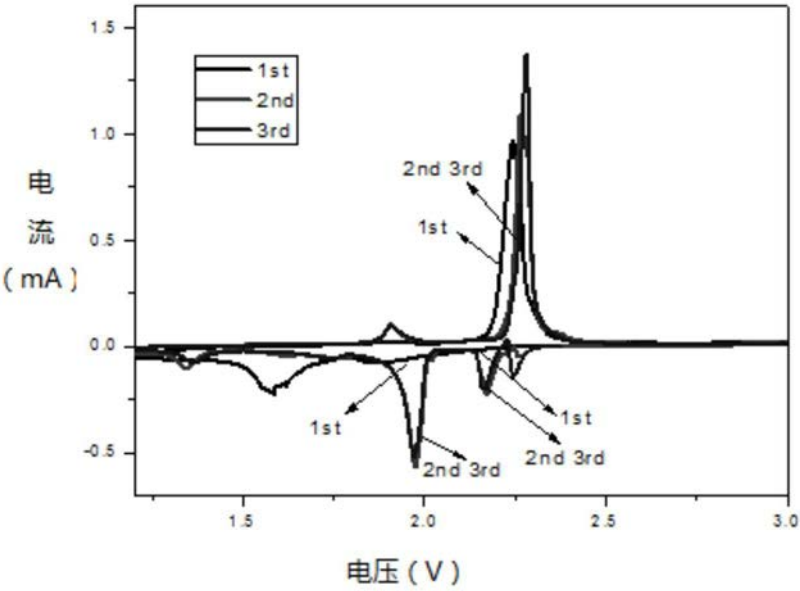


图10

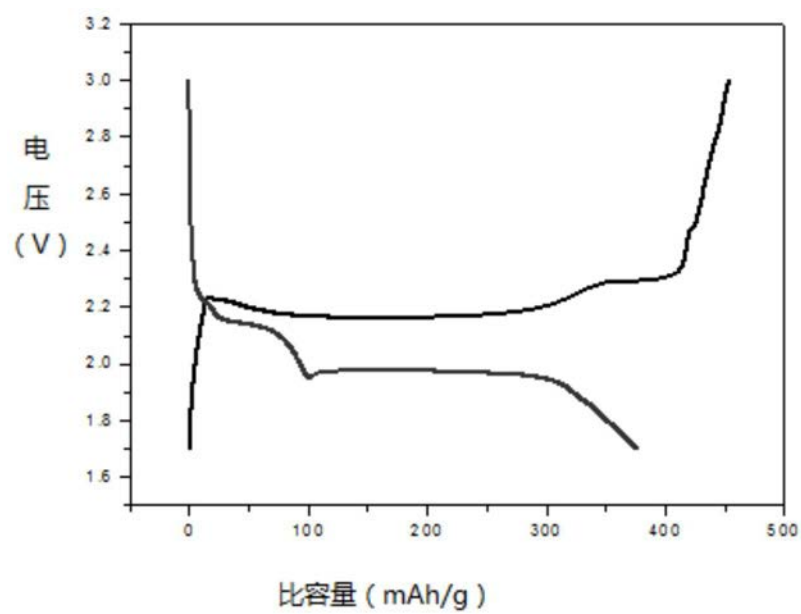


图11

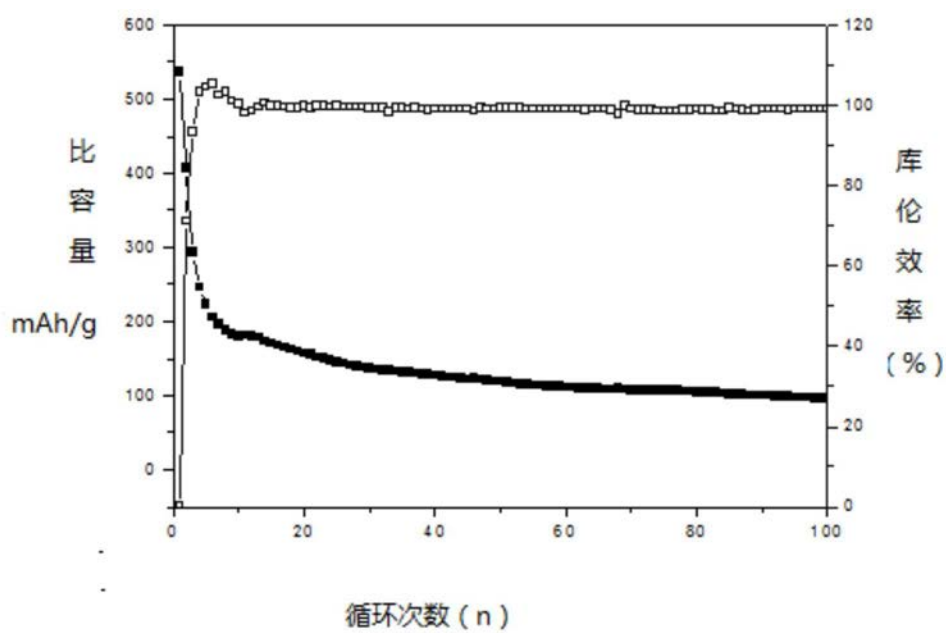


图12

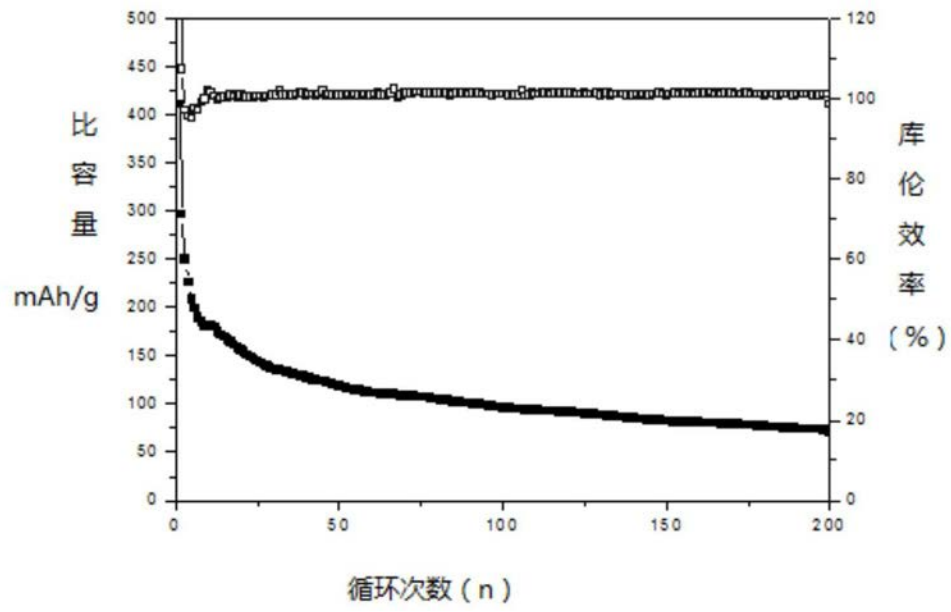


图13

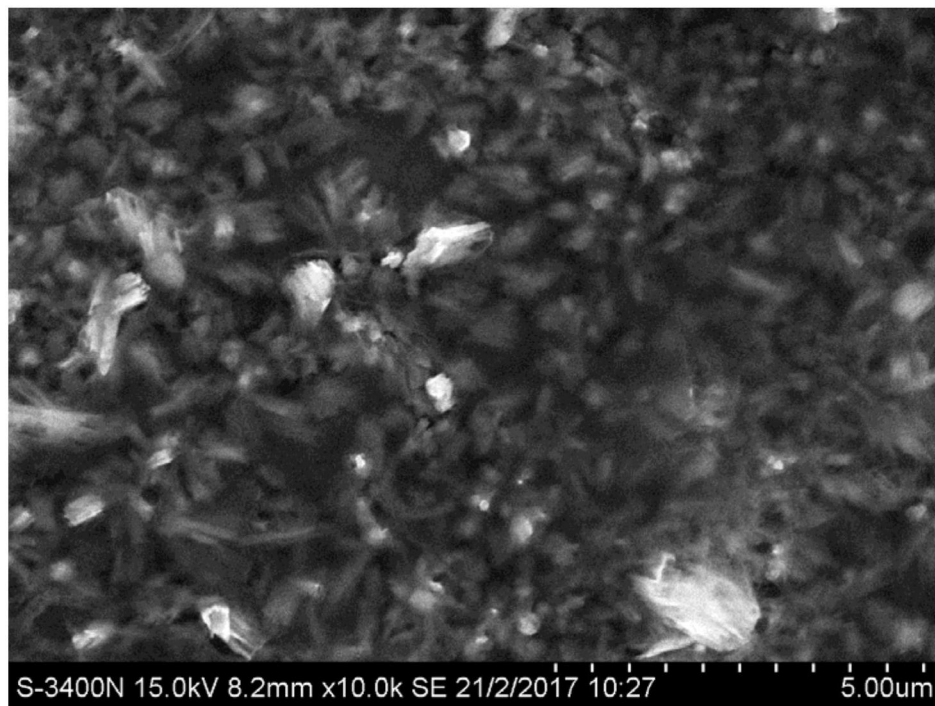


图14

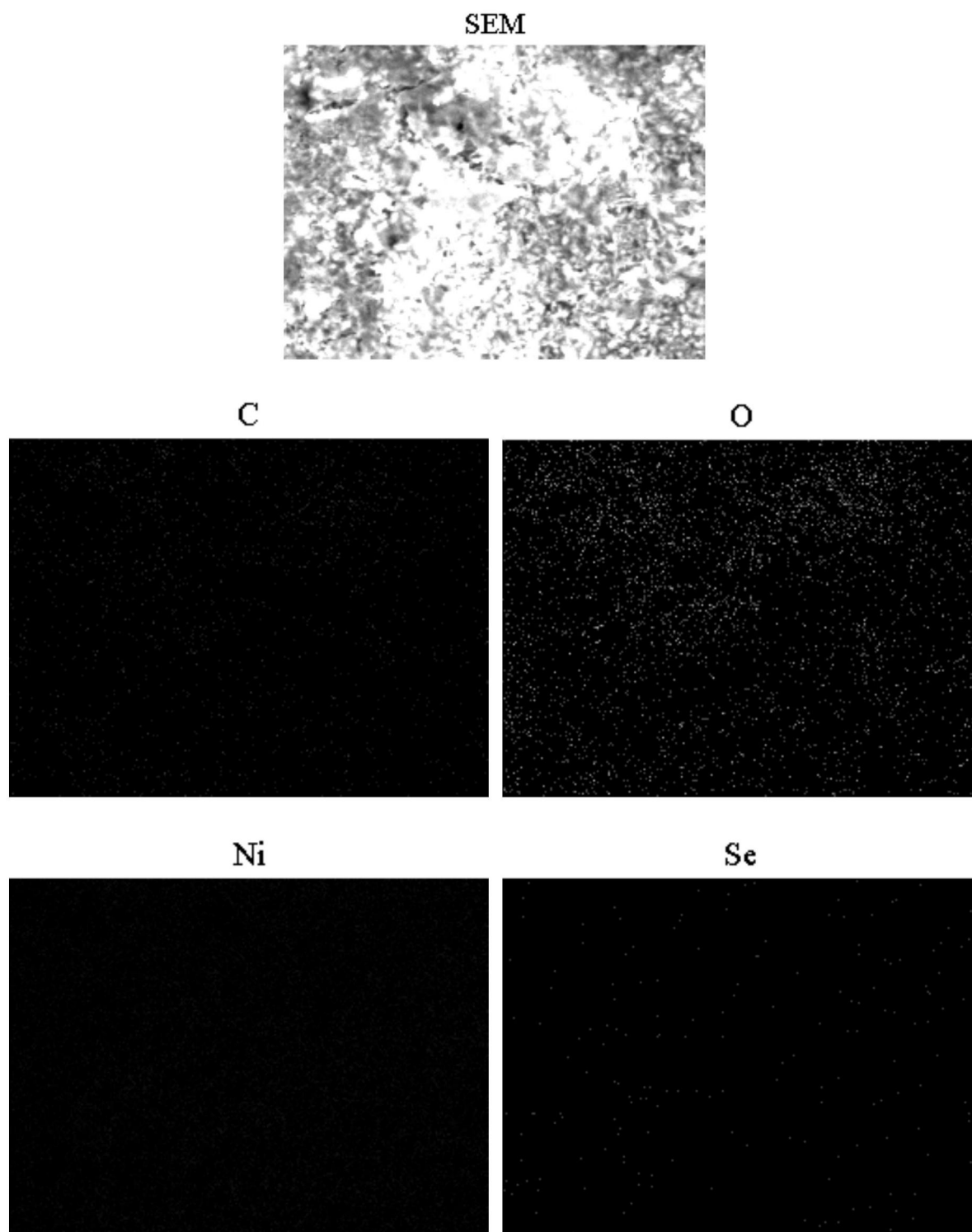


图15

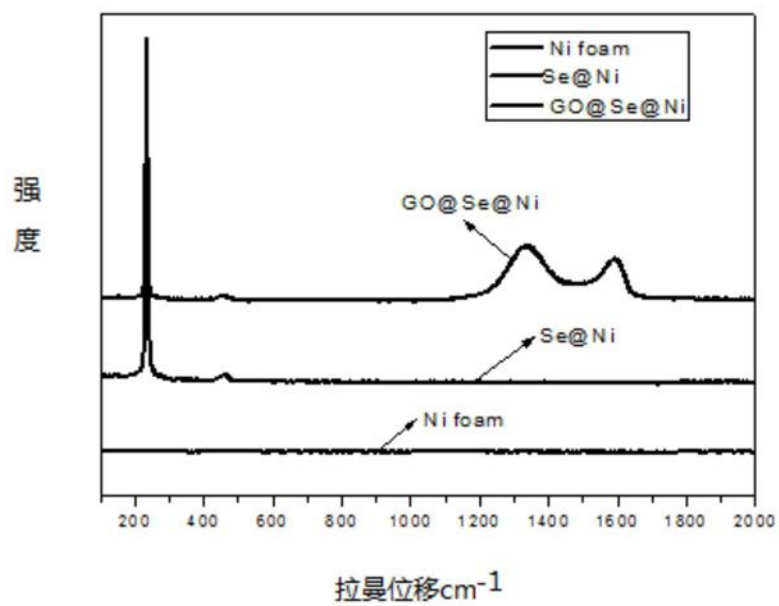


图16

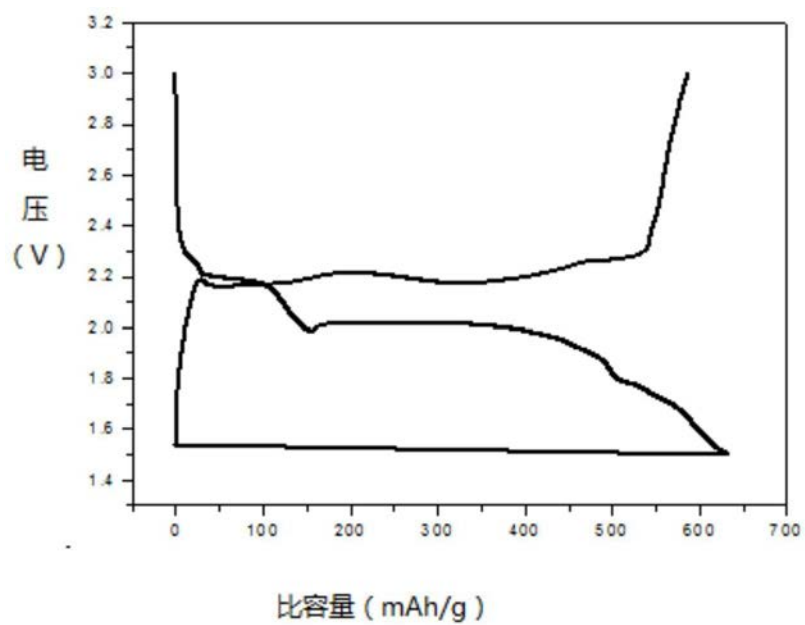


图17

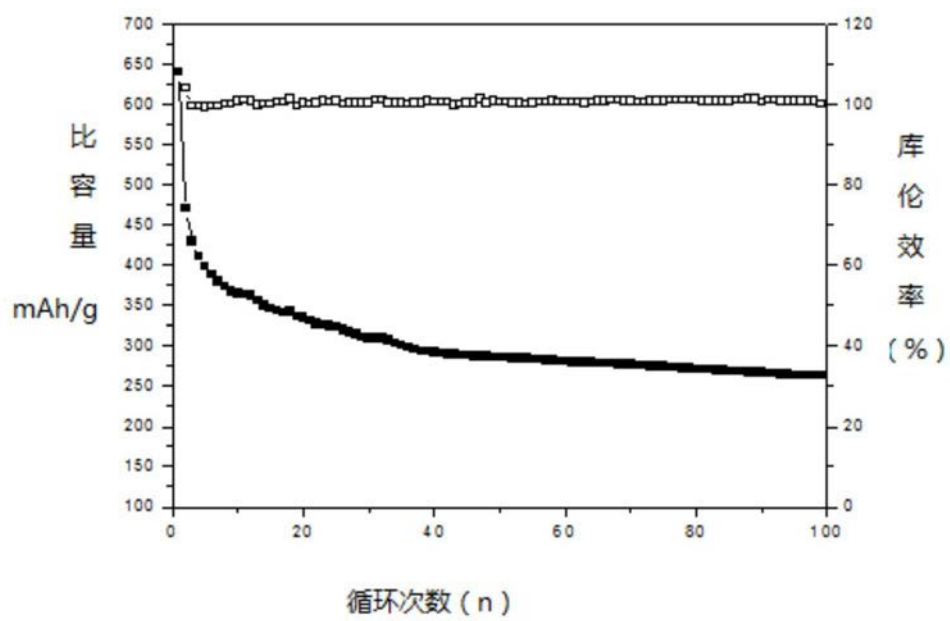


图18