



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107706367 B

(45)授权公告日 2019.11.19

(21)申请号 201710782777.1

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.09.03

H01M 10/24(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107706367 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(73)专利权人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东路46号

(72)发明人 上官恩波 王芹 李晶 付淑倩

常照荣 李全民

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代

理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

(56)对比文件

US 3836397 A,1974.09.17,

CN 1719642 A,2006.01.11,

CN 102208637 A,2011.10.05,

CN 103022464 A,2013.04.03,

CN 105958032 A,2016.09.21,

CN 103066262 A,2013.04.24,

CN 105514365 A,2016.04.20,

CN 105552331 A,2016.05.04,

CN 106654401 A,2017.05.10,

CN 105457025 A,2016.04.06,

Sukeun Yoon.Facile microwave

synthesis of CoFe2O4 spheres and their

application as anode for lithium-ion

batteries.《J Appl Electrochem》.2014,第

1069-1074页.

审查员 卫怡

权利要求书2页 说明书7页 附图3页

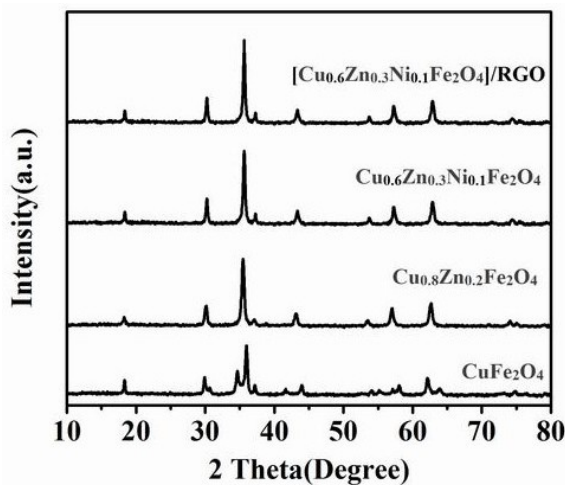
(54)发明名称

碱性二次电池负极材料[Cu_xZn_yNi_zFe₂O₄]及使用该负极材料的电池

(57)摘要

本发明公开了一种碱性二次电池负极材料Cu_xZn_yNi_zFe₂O₄及使用该负极材料的电池,属于二次电池负极材料技术领域。本发明的技术方案要点为:碱性二次电池负极材料,由尖晶石型结构复合铁酸盐[Cu_xZn_yNi_zFe₂O₄]或尖晶石型结构复合铁酸盐[Cu_xZn_yNi_zFe₂O₄]与碳材料组成的复合材料构成,其中0.95≥x≥0.5,0.5>y>0,0.5>z>0,x+y+z=1。本发明还公开了该碱性二次电池负极材料的制备方法及其在碱性二次电池负极板中的应用。本发明制得的负极材料0.2C放电克容量达到530mAh/g,5C放点克容量达到480mAh/g,采用该负极材料制备的碱性二次电池具有成本低廉、高倍率性能好和循环寿命长的优

点。



1. 碱性二次电池负极材料在制备碱性二次电池负极板中的应用,其特征在于:所述碱性二次电池负极材料由尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 或尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 与碳材料组成的复合材料构成,其中 $0.95 \geq x \geq 0.5, 0.5 > y > 0, 0.5 > z > 0, x+y+z=1$;碱性二次电池负极板包括负极载体和负极载体上或内的活性物质,该活性物质由以下重量百分比的原料制备而成:尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 负极材料50%-90%、添加剂5%-40%、导电剂1%-20%和粘结剂水溶液0.5%-5%或尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料55%-90%、添加剂5%-40%和粘结剂水溶液0.5%-5%;所述添加剂为硫酸镍、硫化镍、硫化亚钴、氧化铋、硫化铋、硫化亚铁、羰基铁粉、四氧化三铁、四硫化三铁、氧化锌、氧化钒、氧化钼、氧化亚锡、二氧化铈、二氧化钛或短纤维中的至少两种;所述导电剂为超导石墨、鳞片石墨、乙炔黑、科琴黑、超导炭黑、碳纳米管、石墨烯、氧化亚钛、镍粉、钴粉、铜粉或锡粉中的一种或多种;所述粘结剂为聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚乙烯醇或羟丙基甲基纤维素中的一种或多种;所述负极基体为穿孔钢带、三维立体钢带、不锈钢网、发泡镍、发泡铜、发泡铁或铜网。

2. 根据权利要求1所述的碱性二次电池负极材料在制备碱性二次电池负极板中的应用,其特征在于:所述尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 与碳材料组成的复合材料中碳材料为鳞片石墨、碳纳米管、氧化石墨烯、乙炔黑、科琴黑或碳纤维,复合材料中碳材料的质量百分含量为0.1%-20%。

3. 根据权利要求1所述的碱性二次电池负极材料在制备碱性二次电池负极板中的应用,其特征在于所述尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 负极材料的具体合成步骤为:

(1) 将可溶性铜盐、可溶性铁盐、可溶性镍盐和可溶性锌盐加入到去离子水中配制成摩尔浓度为0.5-7mol/L的铜铁镍锌复合盐溶液;

(2) 将碱性氢氧化物溶于去离子水中配制成摩尔浓度为1-8mol/L的碱性溶液;

(3) 于15-80°C将碱性溶液加入到铜铁镍锌复合盐溶液中,持续搅拌直至反应完成后混合液的pH值为7-14;

(4) 将混合液转入水热反应釜中于100-180°C水热反应1-48h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到褐色粉末;

(5) 在惰性气体氮气或氩气气氛或空气气氛下,将褐色粉末于300-800°C热处理1-24h,研磨,过筛后得到目标产品尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 负极材料。

4. 根据权利要求1所述的碱性二次电池负极材料在制备碱性二次电池负极板中的应用,其特征在于所述尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料的具体合成步骤为:

(1) 将可溶性铜盐、可溶性铁盐、可溶性镍盐和可溶性锌盐加入到去离子水中配制成摩尔浓度为0.5-7mol/L的铜铁镍锌复合盐溶液,再将碳材料均匀分散到铜铁镍锌复合盐溶液中得到含有碳材料的铜铁镍锌复合盐溶液;

(2) 将碱性氢氧化物溶于去离子水中配制成摩尔浓度为1-8mol/L的碱性溶液;

(3) 于15-80°C将碱性溶液加入到含有碳材料的铜铁镍锌复合盐溶液中,持续搅拌直至反应完成后混合液的pH为7-14;

(4) 将混合液转入水热反应釜中于100-180°C水热反应1-48h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到黑色粉末;

(5) 在惰性气体氮气或氩气气氛或空气气氛下,将黑色粉末于300-800℃热处理1-24h,研磨,过筛后得到目标产品尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料。

5. 根据权利要求3或4所述的碱性二次电池负极材料在制备碱性二次电池负极板中的应用,其特征在于:所述可溶性铜盐为硝酸铜、硫酸铜、醋酸铜或氯化铜,所述可溶性铁盐为硝酸铁、硫酸铁、醋酸铁或氯化铁,所述可溶性锌盐为硝酸锌、硫酸锌、醋酸锌或氯化锌,所述可溶性镍盐为硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍或氯化镍,所述碱性氢氧化物为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂。

6. 根据权利要求1所述的碱性二次电池负极材料在制备碱性二次电池负极板中的应用,其特征在于碱性二次电池负极板的具体制备步骤为:首先将重量百分比为50%-90%的尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料、重量百分比为5%-40%的添加剂和重量百分比为1%-20%的导电剂混合均匀或将重量百分比为55%-90%的尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料和重量百分比为5%-40%的添加剂混合均匀,再加入重量百分比为0.5%-5%的粘结剂水溶液中,搅拌均匀制成活性物质浆料,然后将制得的活性物质浆料涂覆在负极基体上,经过烘干,压片,冲切,焊接极耳,制得碱性二次电池负极板;所述添加剂为硫酸镍、硫化镍、硫化亚钴、氧化铋、硫化铋、硫化亚铁、羰基铁粉、四氧化三铁、四硫化三铁、氧化锌、氧化钪、氧化铟、氧化亚锡、二氧化铈、二氧化钛或短纤维中的至少两种;所述导电剂为超导石墨、鳞片石墨、乙炔黑、科琴黑、超导炭黑、碳纳米管、石墨烯、氧化亚钛、镍粉、钴粉、铜粉或锡粉中的一种或多种;所述粘结剂为聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚乙烯醇或羟丙基甲基纤维素中的一种或多种;所述负极基体为穿孔钢带、三维立体钢带、不锈钢网、发泡镍、发泡铜、发泡铁或铜网。

7. 一种碱性二次电池,包括电池壳体及密封于电池壳体内的极板组和电解液,其中极板组包括正极板、负极板和隔膜,其特征在于:所述负极板采用权利要求1中所述的碱性二次电池负极板。

碱性二次电池负极材料 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 及使用该负极材料的电池

技术领域

[0001] 本发明属于碱性二次电池负极材料技术领域,具体涉及一种碱性二次电池负极材料及其制备方法和使用该负极材料的电池。

背景技术

[0002] 碱性二次电池(譬如镉镍二次电池、氢镍二次电池、锌镍二次电池、铁镍二次电池)相对于锂离子电池,由于具有安全性好和性价比高等独特优点,被人们广泛应用于各种储能装置。由于镉负极存在的环境污染问题,镉镍二次电池在民用市场的应用目前已受到限制。由于储氢合金负极活性物质价格较高,氢镍电池的发展受到了极大地限制。锌镍二次电池市场目前处于发展中。但由于锌镍二次电池使用的锌负极存在形变和枝晶等问题,该类型电池的循环寿命较差,亟待提高。近年来,铁镍二次电池的发展广受关注。然而,以四氧化三铁为主要活性物质的铁负极一直存在钝化和析氢的问题,造成其倍率性能差($< 2\text{C}$)和活性物质利用效率低(实际克容量仅能达到 $200\text{--}300\text{mAh/g}$),严重制约了该类型电池的发展。碱性二次电池通常使用的是工艺相对成熟的镍正极,负极的相关技术进步显然是制约其发展的一个关键因素。目前,新型负极材料的开发是促进碱性二次电池发展的重要手段,受到了科研工作者的广泛关注。

发明内容

[0003] 本发明解决的技术问题是提供了一种价格低廉、倍率性能好且循环性能优异的新型碱性二次电池负极材料及其制备方法和使用该负极材料的电池。

[0004] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,碱性二次电池负极材料,其特征在于由尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 或尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合材料构成,其中 $0.95 \geq x \geq 0.5, 0.5 > y > 0, 0.5 > z > 0, x+y+z=1$ 。

[0005] 进一步限定,所述尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合材料中碳材料为鳞片石墨、碳纳米管、石墨烯、乙炔黑、科琴黑或碳纤维,复合材料中碳材料的质量百分含量为 $0.1\% \text{--} 20\%$ 。

[0006] 本发明所述的碱性二次电池负极材料的制备方法,其特征在于所述尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料的具体合成步骤为:

[0007] (1) 将可溶性铜盐、可溶性铁盐、可溶性镍盐和可溶性锌盐加入到去离子水中配制成摩尔浓度为 $0.5\text{--}7\text{mol/L}$ 的铜铁镍锌复合盐溶液;

[0008] (2) 将碱性氢氧化物溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 $1\text{--}8\text{mol/L}$ 的碱性溶液;

[0009] (3) 于 $15\text{--}80^\circ\text{C}$ 将碱性溶液加入到铜铁镍锌复合盐溶液中,持续搅拌直至反应完成后混合液的pH值为 $7\text{--}14$;

[0010] (4) 将混合液转入水热反应釜中于 $100\text{--}180^\circ\text{C}$ 水热反应 $1\text{--}48\text{h}$,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到褐色粉末;

[0011] (5) 在惰性气体氮气或氩气气氛或空气气氛下,将褐色粉末于300-800℃热处理1-24h,研磨,过筛后得到目标产品尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料。

[0012] 本发明所述的碱性二次电池负极材料的制备方法,其特征在于所述尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料的具体合成步骤为:

[0013] (1) 将可溶性铜盐、可溶性铁盐、可溶性镍盐和可溶性锌盐加入到去离子水中配制成摩尔浓度为0.5-7mol/L的铜铁镍锌复合盐溶液,再将碳材料均匀分散到铜铁镍锌复合盐溶液中得到含有碳材料的铜铁镍锌复合盐溶液;

[0014] (2) 将碱性氢氧化物溶于去离子水中配制成摩尔浓度为1-8mol/L的碱性溶液;

[0015] (3) 于15-80℃将碱性溶液加入到含有碳材料的铜铁镍锌复合盐溶液中,持续搅拌直至反应完成后混合液的pH为7-14;

[0016] (4) 将混合液转入水热反应釜中于100-180℃水热反应1-48h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、干燥得到黑色粉末;

[0017] (5) 在惰性气体氮气或氩气气氛或空气气氛下,将黑色粉末于300-800℃热处理1-24h,研磨,过筛后得到目标产品尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料。

[0018] 进一步限定,所述可溶性铜盐为硝酸铜、硫酸铜、醋酸铜或氯化铜,所述可溶性铁盐为硝酸铁、硫酸铁、醋酸铁或氯化铁,所述可溶性锌盐为硝酸锌、硫酸锌、醋酸锌或氯化锌,所述可溶性镍盐为硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍或氯化镍,所述碱性氢氧化物为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂。

[0019] 本发明所述的碱性二次电池负极板,其特征在于:所述碱性二次电池负极板是由上述碱性二次电池负极材料制备而成的。

[0020] 进一步限定,所述碱性二次电池负极板包括负极载体和负极载体上或内的活性物质,该活性物质由以下重量百分比比的原料制备而成:尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料50%-90%、添加剂5%-40%、导电剂1%-20%和粘结剂水溶液0.5%-5%或尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料55%-90%、添加剂5%-40%和粘结剂水溶液0.5%-5%。

[0021] 本发明所述的碱性二次电池负极板的制备方法,其特征在于具体步骤为:首先将重量百分比比为50%-90%的尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料、重量百分比比为5%-40%的添加剂和重量百分比比为1%-20%的导电剂混合均匀或将重量百分比比为55%-90%的尖晶石型结构铁酸盐 $[\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_z\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 与碳材料组成的复合负极材料和重量百分比比为5%-40%的添加剂混合均匀,再加入到重量百分比比为0.5%-5%的粘结剂水溶液中,搅拌均匀制成活性物质浆料,然后将制得的活性物质浆料涂覆在负极基体上,经过烘干,压片,冲切,焊接极耳,制得碱性二次电池负极板。

[0022] 进一步限定,所述添加剂为硫酸镍、硫化镍、硫化亚钴、氧化铋、硫化铋、硫化亚铁、羰基铁粉、四氧化三铁、四硫化三铁、氧化锌、氧化钇、氧化铊、氧化亚锡、二氧化铈、二氧化钛或短纤维中的至少两种;所述导电剂为超导石墨、鳞片石墨、科琴黑、超导炭黑、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯、氧化亚钛、镍粉、钴粉、铜粉或锡粉中的一种或多种;所述粘结剂为聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚乙烯醇或羟丙基甲基纤维素中的一种或多种;所述负极基体为穿孔钢带、三维立体钢带、不锈钢网、发泡镍、发泡铜、发泡铁或铜网。

[0023] 本发明所述的碱性二次电池,包括电池壳体及密封于电池壳体内部的极板组和电解液,其中极板组包括正极板、负极板和隔膜,其特征在于:所述负极板采用上述的碱性二次电池负极板。

[0024] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:尖晶石型结构铁酸盐 $[Cu_xZn_yNi_zFe_2O_4]$ 及其碳复合材料通过多种有益金属离子的协同作用和复合优化,极大改善了其充放电循环过程中的结构稳定性;不同金属离子的掺杂调控了该新型材料的倍率性能和析氢行为,极大的减少析氢反应的发生,提高了充电效率,改善了材料的容量性能。锌离子的掺杂有利于改善材料的循环稳定性。镍离子的掺杂有利于抑制铁电极的钝化。铜离子有利用改善材料的倍率性能。同时与碳材料的复合可以进一步明显地改善电极的导电性,减小电化学极化,改善电池的倍率性能和循环性能。通过这些金属元素和碳元素的协同作用,电极配方的优化,可以使得该新材料的0.2C放电克容量达到530mAh/g,5C放点克容量达到480mAh/g,1C循环200次后容量保持率达到92%。采用该新型负极材料制备的碱性二次电池具有比能量高、倍率性能好和循环寿命长的优点。

附图说明

[0025] 图1是实施例及对比例制得的碱性二次电池负极材料的XRD图;

[0026] 图2是实施例制得的 $[Cu_{0.6}Zn_{0.3}Ni_{0.1}Fe_2O_4]$ 负极材料的SEM图;

[0027] 图3是实施例制得的 $[Cu_{0.6}Zn_{0.3}Ni_{0.1}Fe_2O_4]$ /石墨烯复合负极材料的TEM图。

具体实施方式

[0028] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0029] 实施例1

[0030] $[Cu_{0.8}Zn_{0.1}Ni_{0.1}Fe_2O_4]$ 负极材料的制备:

[0031] 将氯化铜、硫酸锌、氯化镍和硫酸铁按摩尔比为Cu/Zn/Ni/Fe=0.8/0.1/0.1/2加入到去离子水中配制成总摩尔浓度为3mol/L的铜铁镍锌复合盐溶液;将氢氧化钾溶于去离子水中配制成摩尔浓度为3mol/L的氢氧化钾溶液;于30℃将氢氧化钾溶液加入到铜铁镍锌复合盐溶液中调节混合液的pH为13,持续搅拌40min;将混合液转入水热反应釜中于130℃水热反应5h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、于80℃干燥5h得到褐色粉末;在氮气气氛下,将褐色粉末于700℃热处理1h,研磨,过筛后得到目标产品 $[Cu_{0.8}Zn_{0.1}Ni_{0.1}Fe_2O_4]$ 负极材料。

[0032] $[Cu_{0.8}Zn_{0.1}Ni_{0.1}Fe_2O_4]$ 负极材料的应用:

[0033] 将合成的 $[Cu_{0.8}Zn_{0.1}Ni_{0.1}Fe_2O_4]$ 负极材料82g、氧化铋4g、硫化亚铁6g、鳞片石墨5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.4g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀,制成负极浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜,装入特制模拟电池壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液,组装成半密封的碱性二次电池。

[0034] 实施例2

[0035] $[Cu_{0.5}Zn_{0.3}Ni_{0.2}Fe_2O_4]$ 负极材料的制备:

[0036] 将硝酸铜、硫酸锌、硫酸镍、氯化铁按摩尔比为 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Ni}/\text{Fe}=0.5/0.3/0.2/2$ 加入到去离子水中配制成总摩尔浓度为 $4\text{mol}/\text{L}$ 的铜铁镍锌复合盐溶液；将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 $4\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液；于 20°C 将氢氧化钠溶液加入到铜铁镍锌复合盐溶液中调节混合液的 pH 为11，持续搅拌30min；将混合液转入水热反应釜中于 150°C 水热反应20h，冷却至室温后，经过滤、洗涤、于 80°C 干燥5h得到褐色粉末；在氮气气氛下，将褐色粉末于 600°C 热处理4h，研磨，过筛后得到目标产品 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料。

[0037] $[\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料的应用：

[0038] 将合成的 $[\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料83g、二氧化铈2g、氧化钪2g、硫化亚铁5g、乙炔黑5g、质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液1.5g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀，制成负极浆料，通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上，经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜，装入特制模拟电池壳中，注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液，组装成半密封的碱性二次电池。

[0039] 实施例3

[0040] $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料的制备：

[0041] 将硫酸铜、硫酸锌、硫酸镍和硝酸铁按摩尔比为 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Ni}/\text{Fe}=0.6/0.3/0.1/2$ 加入去离子水中配制成总摩尔浓度为 $2\text{mol}/\text{L}$ 的铜铁镍锌复合盐溶液；将氢氧化钾溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钾溶液；于 30°C 将氢氧化钾溶液加入到铜铁镍锌复合盐溶液中调节混合液的 pH 为12，持续搅拌40min；将混合液转入水热反应釜中于 170°C 水热反应1h，冷却至室温后，经过滤、洗涤、于 80°C 干燥5h得到褐色粉末；在空气气氛下，将褐色粉末于 500°C 热处理10h，研磨，过筛后得到目标产品 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料。

[0042] $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料的应用：

[0043] 将合成的 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料68g、氧化钪2g、四氧化三铁10g、硫化亚铁10g、超导炭黑5g、镍粉5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.4g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀，制成负极浆料，通过拉浆模具涂布至发泡铜两侧上，经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜，装入特制模拟电池壳中，注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液，组装成半密封的碱性二次电池。

[0044] 实施例4

[0045] $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]/\text{RGO}$ 复合负极材料的制备：

[0046] 将氯化铜、硫酸锌、氯化镍和硫酸铁按摩尔比为 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Ni}/\text{Fe}=0.6/0.3/0.1/2$ 加入到去离子水中配制成总摩尔浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 的铜铁镍锌复合盐溶液，将一定量的氧化石墨烯分散到铜铁镍锌复合盐溶液中得到含有碳材料的铜铁镍锌复合盐溶液，控制最终样品的碳含量在10%；将氢氧化钾溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 $3\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钾溶液；于 30°C 将氢氧化钾溶液加入到含有碳材料的铜铁镍锌复合盐溶液中调节混合液的 pH 值为13，持续搅拌40min；将混合液转入水热反应釜中于 130°C 水热反应5h，冷却至室温后，经过滤、洗涤、于 80°C 干燥5h得到黑色粉末；在氮气气氛下，将黑色粉末于 600°C 热处理1h，研磨，过筛后得到目标产品 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]/\text{RGO}$ 复合负极材料。

[0047] $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]/\text{RGO}$ 负极材料的应用：

[0048] 将合成的 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]/\text{RGO}$ 复合负极材料62g、硫化亚铁20g、二氧化铈5g

和质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液1.5g混合均匀,制成负极浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜,装入特制模拟电池壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH 电解液,组装成半密封的碱性二次电池。

[0049] 对比例1

[0050] [CuFe₂O₄] 负极材料的制备:

[0051] 将氯化铜和硫酸铁按摩尔比为Cu/Fe=1/2加入去离子水中配制成总摩尔浓度为1mol/L 的铜铁复合盐溶液;将氢氧化钾溶于去离子水中配制成摩尔浓度为1mol/L的氢氧化钾溶液;于20℃将氢氧化钾溶液加入到铜铁复合盐溶液中调节混合液的pH为14,持续搅拌 30min;将混合液转入水热反应釜中于150℃水热反应2h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、于80℃干燥5h得到褐色粉末;在氮气气氛下,将褐色粉末于500℃热处理2h,研磨,过筛后得到目标产品 [CuFe₂O₄] 负极材料。

[0052] [CuFe₂O₄] 负极材料的应用:

[0053] 将合成的 [CuFe₂O₄] 负极材料82g、硫化铋5g、硫化亚铁5g、超导炭黑5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.4g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀,制成负极浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜,装入特制模拟电池壳中,注入质量浓度为30%的 KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液,组装成半密封的碱性二次电池。

[0054] 对比例2

[0055] [Cu_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄] 负极材料的制备:

[0056] 将硫酸铜、氯化锌和氯化铁按摩尔比为Cu/Zn/Fe=0.9/0.1/2加入去离子水中配制成总摩尔浓度为2mol/L的铜铁锌复合盐溶液;将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 1mol/L的氢氧化钠溶液;于20℃将氢氧化钠溶液加入到铜铁锌复合盐溶液中调节混合液的 pH为12,持续搅拌30min;将混合液转入水热反应釜中于140℃水热反应4h,冷却至室温后,经过滤、洗涤、于80℃干燥5h得到褐色粉末;在氮气气氛下,将褐色粉末于500℃热处理10h,研磨,过筛后得到目标产品 [Cu_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄] 负极材料。

[0057] [Cu_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄] 负极材料的应用:

[0058] 将合成的 [Cu_{0.9}Zn_{0.1}Fe₂O₄] 负极材料82g、硫化铋5g、四硫化三铁5g、超导炭黑5g、质量浓度为2.5%的CMC溶液1g、质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液0.5g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.3g混合均匀,制成负极浆料,通过拉浆模具涂布至钢带两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜,装入特制模拟电池壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液,组装成半密封的碱性二次电池。

[0059] 对比例3

[0060] [Cu_{0.9}Ni_{0.1}Fe₂O₄] 负极材料的制备:

[0061] 将氯化铜、硫酸化镍和硫酸铜铁按摩尔比为Cu/Ni/Fe=0.9/0.1/2加入去离子水中配制成总摩尔浓度为1mol/L的铜铁镍复合盐溶液;将氢氧化钠溶于去离子水中配制成摩尔浓度为 2mol/L的氢氧化钠溶液;于50℃将氢氧化钠溶液加入到铜铁镍复合盐溶液中调节混合液的 pH为14,持续搅拌20min;将混合液转入水热反应釜中于160℃水热反应8h,冷

却至室温后,经过滤、洗涤、于80℃干燥5h得到褐色粉末;在氮气气氛下,将褐色粉末于600℃热处理1h,研磨,过筛后得到目标产品 $[\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料。

[0062] $[\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料的应用:

[0063] 将合成的 $[\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料82g、氧化锌5g、硫化铋5g、碳纳米管5g、质量浓度为2.5%的HPMC溶液1.2g、质量浓度为4%的聚乙烯醇溶液0.3g和质量浓度为60%的PTFE水溶液0.2g混合均匀,制成负极浆料,通过拉浆模具涂布至发泡镍两侧上,经过干燥、辊压、裁切制成负极板。将烧结正极板与负极板之间夹隔着碱性电池隔膜,装入特制模拟电池壳中,注入质量浓度为30%的KOH和质量浓度为2%的LiOH电解液,组装成半密封的碱性二次电池。

[0064] 部分样品表征:

[0065] 上述实施例及对比例中部分产品的XRD衍射测试结果如图1所示,将图1与铁酸铜的标准衍射峰相比较,可以发现其数据与标准峰很吻合,说明其他元素(锌、镍)很好的掺入了铁酸盐晶格,得到了纯度较高的复合掺杂铁酸盐产品。

[0066] $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料的SEM测试结果如图2所示。由图2可以看到,上述实施例中得到的 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料呈现类球形颗粒形貌,一次颗粒为纳米级颗粒。 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]/\text{RGO}$ 负极材料的TEM测试结果如图3所示。由图2可以看到,上述实施例中得到的 $[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ 负极材料呈现类球形颗粒形貌,负载在石墨烯上。其中,一次颗粒为纳米级颗粒,直径约为30-50nm。

[0067] 电池性能测试:

[0068] 容量测试:将采用具体实施例1-4和对比例1-3制备的模拟电池经0.2C活化后,0.2C充电6h,之后电池搁置30min,然后以0.2C和5C分别放电至电压为1.0V和0.8V,测定负极材料的容量性能。电池循环性能测试:将具体实施例1-4和对比例1-3制得的电池分别在25℃环境温度下进行1C充放电测试,循环200次。

[0069] 电池电性能测试结果列在表1中。

[0070] 表1电池充放电性能测试

[0071]

电池类别	负极材料化学式	0.2C 克容量 (mAh/g)	5C 克容量 (mAh/g)	1C 循环 200 次	
				最大克容量 (mAh/g)	容量保持率
实施例 1	$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	516	497	505	88.2%
实施例 2	$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	510	485	501	89.5%
实施例 3	$\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	520	472	512	90.4%
实施例 4	$[\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]/\text{RGO}$	535	505	523	92.0%
对比例 1	CuFe_2O_4	462	410	447	74.8%
对比例 2	$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	505	478	498	80.6%
对比例 3	$\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	495	462	486	85.7%

[0072] 从以上测试结果可以看出,采用本发明制备的负极材料具有较高的克容量、优异的倍率性能和循环稳定性,能满足商业化电池,特别是高容量高功率电池的要求。这些性能

的改进主要归因于:1) 合成方法的优化,尤其是高温处理工序对样品的容量开发起到至关重要的作用;2) 有益金属离子锌和镍的掺杂对负极材料结构晶格的修饰和调控作用,极大地改善了材料的容量性能和循环性能,尤其是高倍率性能;3) 碳材料的复合掺杂有利于改善材料的导电性,促进容量开发和大电流引用;4) 研究还发现,电极配方的优化是影响铁酸盐电极性能的关键因素之一。合理的电极配方优化是提高该材料整体性能的重要手段。

[0073] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

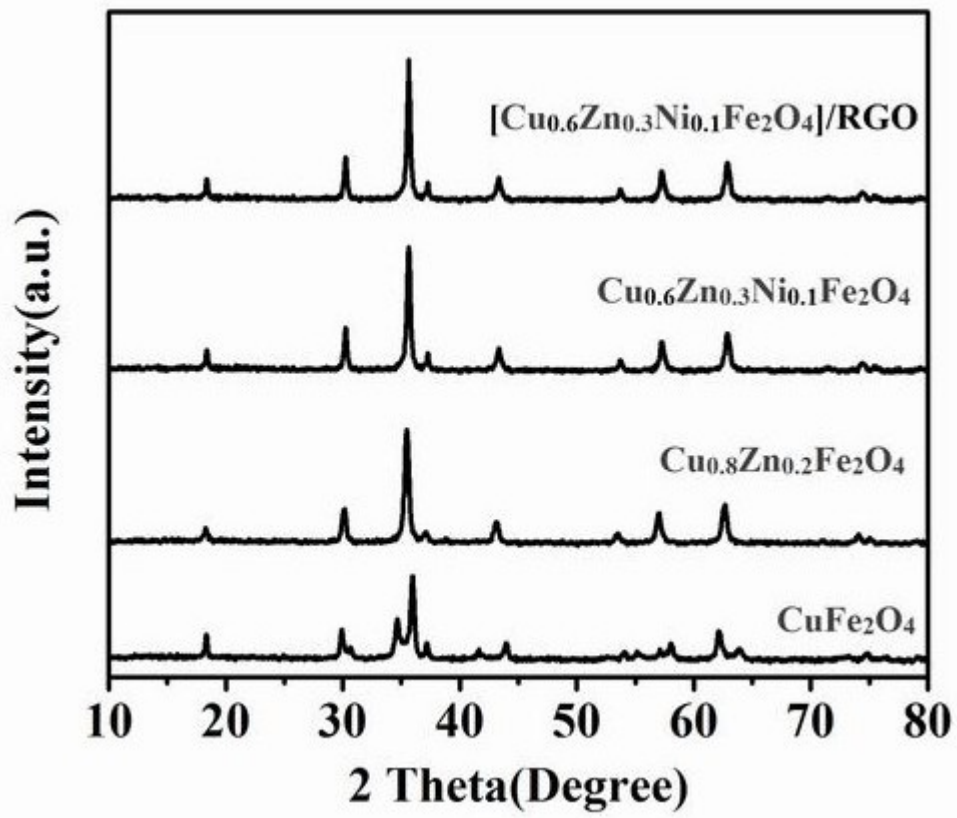


图1

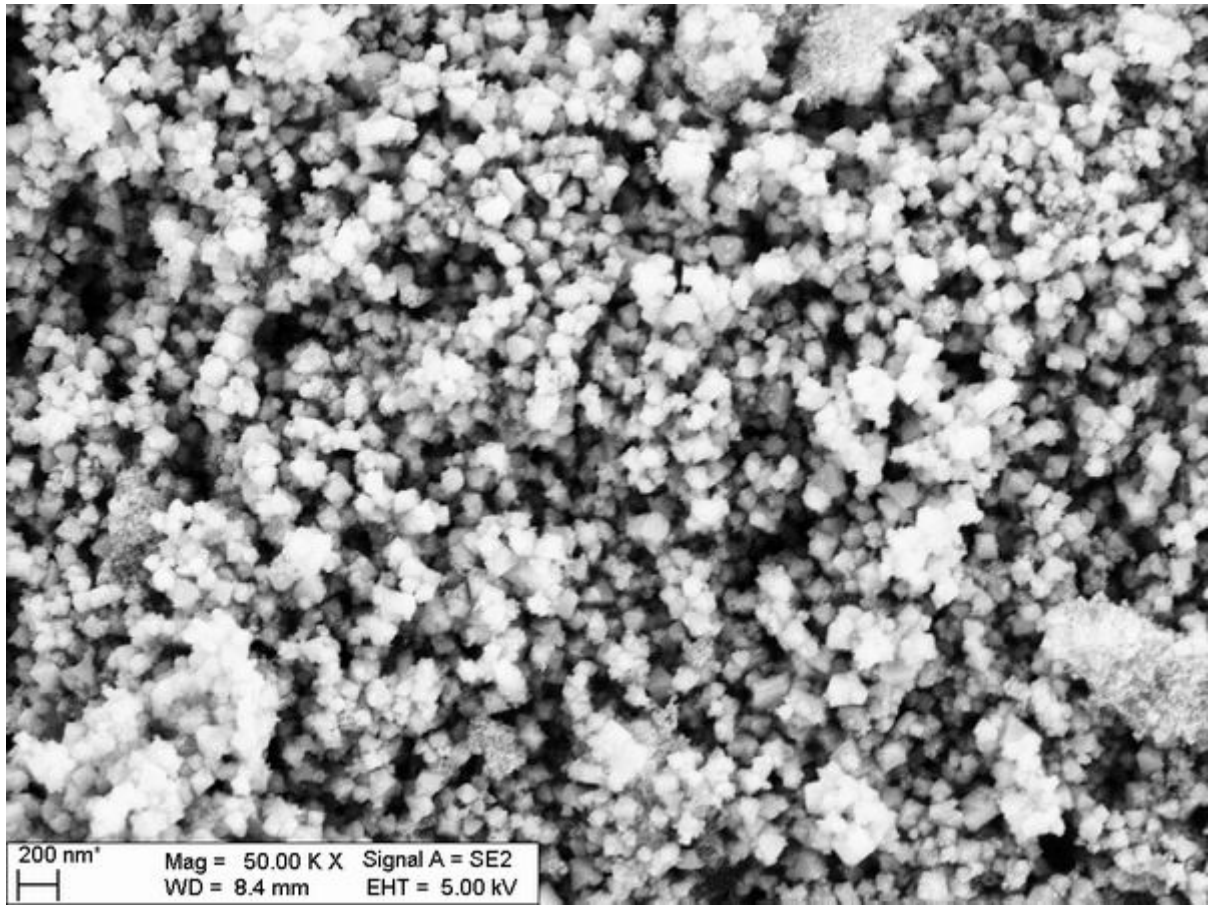


图2

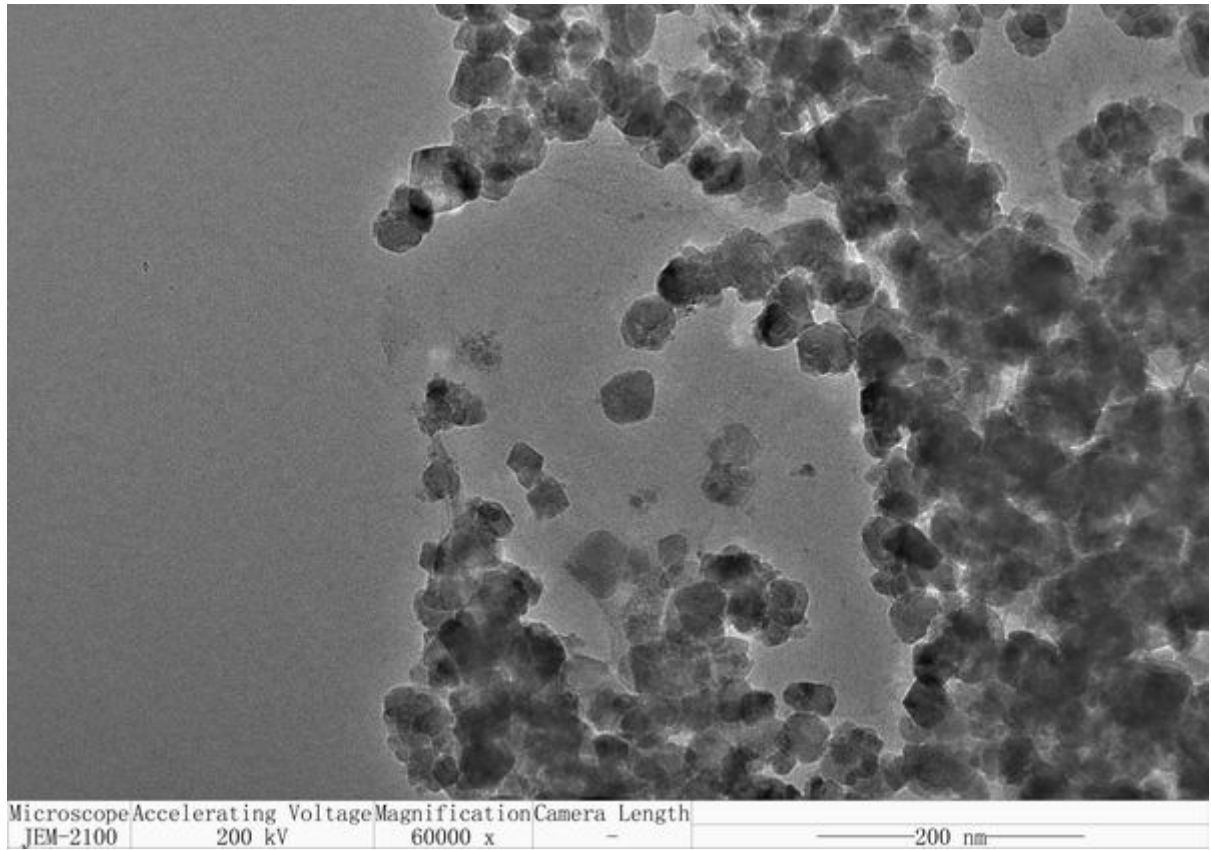


图3