



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920989 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710348214.1

(22)申请日 2017.05.17

(71)申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 赵金保 李赫 蒋嘉丽

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

H01M 10/054(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池

(57)摘要

一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池，涉及钠离子电池。铜硒化合物为负极材料的钠离子电池包括电池正极、电池负极、含钠电解质、分隔正极和负极的隔膜；所述电池负极材料铜硒化合物，包括非化学计量的 Cu_{2-x}Se 和化学计量的 CuSe_2 、 CuSe 和 Cu_2Se 等， Cu_{2-x}Se 中 x 代表晶胞中Cu原子缺陷位， x 的范围 $0\sim 0.4$ ，不包含0和0.4。制备方法： Cu_{2-x}Se 粉末的制备； CuSe 粉末的制备； Cu_2Se 粉末的制备； CuSe_2 粉末的制备。铜硒化合物具有高安全性、高比容量、价格相对低廉及合成制备简便。相比于现有的硬碳等碳基负极材料，铜硒化合物负极具有更高的嵌脱钠电位，表面不易析出钠枝晶。

1. 一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于包括电池正极、电池负极、含钠电解质、分隔正极和负极的隔膜;所述电池负极材料铜硒化合物,包括非化学计量的 Cu_{2-x}Se 以及化学计量的 CuSe_2 、 CuSe 和 Cu_2Se ,所述 Cu_{2-x}Se 中 x 代表晶胞中Cu原子缺陷位, x 的范围在0~0.4之间,不包含0和0.4。

2. 如权利要求1所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于所述电池负极材料铜硒化合物包括以下步骤:

1) Cu_{2-x}Se 粉末的制备为:取硝酸铜和硒粉溶于去离子水、乙二醇、水合肼的溶剂中,混合,将溶液转移至水热釜中,反应后,用乙醇和水清洗,干燥后即得 Cu_{2-x}Se 粉末;

2) CuSe 粉末的制备为:取氯化铜和硒粉溶于去离子水、乙二醇、水合肼体的溶剂中,混合,将溶液转移至水热釜中,反应后,用乙醇和水清洗,干燥后即得 CuSe 粉末;

3) Cu_2Se 粉末的制备为:取醋酸铜和硒粉,溶于去离子水、乙二醇、水合肼溶剂中,混合,将溶液转移至水热釜中,反应后,用乙醇和水离心清洗,干燥后即得 Cu_2Se 粉末;

4) CuSe_2 粉末的制备为:将二水合氯化铜加入三乙二醇中,搅拌直至溶解生成铜前驱溶液,将硒粉、聚乙烯吡咯烷酮和三乙二醇加入容器中,冷凝回流条件下加热,并磁力搅拌直至分散后,将铜前驱溶液、三亚乙基四胺依次加入容器中,冷凝回流反应,冷却至室温,所得产物用乙醇洗涤,干燥后得 CuSe_2 粉末,即铜硒化合物为负极材料的钠离子电池。

3. 如权利要求2所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于在步骤1)中,所述硝酸铜和硒粉的质量比为2:0.5,所述硒粉采用99.999%高纯硒粉;所述去离子水、乙二醇、水合肼的体积比为7:2:1;所述水热釜采用100ml的水热釜;所述反应是在100℃下反应12h;所述真空是在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h。

4. 如权利要求2所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于在步骤2)中,所述氯化铜和硒粉的质量比为2:0.5,所述硒粉采用99.999%高纯硒粉;所述去离子水、乙二醇、水合肼的体积比为7:2:1;所述水热釜采用100ml的水热釜;所述反应是在100℃下反应12h;所述真空是在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h;所述氯化铜替换为硫酸铜。

5. 如权利要求2所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于在步骤3)中,所述醋酸铜和硒粉的质量比为2:0.5,所述硒粉可采用99.999%高纯硒粉;所述去离子水、乙二醇、水合肼的体积比为7:2:1;所述水热釜采用100ml的水热釜;所述反应是在100℃下反应12h;所述真空是在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h;所述醋酸铜替换为金属铜粉。

6. 如权利要求2所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于在步骤4)中,所述二水合氯化铜和三乙二醇的比例为0.043g:10mL,其中二水合氯化铜按质量计算,三乙二醇按体积计算;所述硒粉、聚乙烯吡咯烷酮和三乙二醇的比例为0.04g:0.1g:40mL,其中硒粉和聚乙烯吡咯烷酮按质量计算,三乙二醇按体积计算;所述加热的温度为210℃;所述冷凝回流反应是在210℃冷凝回流反应45min;所述干燥是在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h。

7. 如权利要求1所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于所述铜硒化合物与导电剂、粘结剂混合,制成浆料,再涂覆于集流体上,经过电化学循环活化后得到负极电极。

8. 如权利要求1所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于所述导电剂选自碳材料,所述碳材料选自碳黑导电剂、石墨导电剂、Super-P、科琴黑、碳纳米管、碳纳

米棒、石墨烯中的至少一种。

9. 如权利要求1所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于所述电池正极材料为嵌钠化合物,所述嵌钠化合物选自钴酸钠、镍酸钠、镍锰酸钠、镍钴锰酸钠、镍钴铝酸钠、磷酸钠、磷酸亚铁钠、磷酸锰钠、磷酸钒钠、铁酸钠中的至少一种。

10. 如权利要求1所述一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池,其特征在于所述含钠电解质包括液体电解质和固体电解质;

所述液体电解质为基于质子型有机溶剂和离子液体的电解质,其中,基于质子型有机溶剂的电解质选自醚电解液和碳酸酯电解液:醚电解液的溶剂选自1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚和三乙二醇二甲醚中的至少一种,溶质选自六氟磷酸钠、高氯酸钠和二(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的至少一种;碳酸酯电解液的溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯中的至少一种,溶质选自六氟磷酸钠、高氯酸钠和二(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的至少一种;离子液体电解质的阳离子包括但不限于季铵盐离子、季磷盐离子、咪唑盐离子和吡咯盐离子,阴离子包括卤素离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子和二(三氟甲基磺酰)亚胺根离子;

所述固体电解质包括无机固态电解质和聚合物电解质,其中,所述无机固态电解质选自一种或多种固态陶瓷电解质;所述聚合物电解质包括以聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯,聚偏二氟乙烯、聚乙二醇二甲醚、偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物为基的钠盐聚合物电解质及其接枝、交联或共混产物;

所述分隔正极和负极的隔膜材料包括:聚烯烃类如聚乙烯和聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚酰亚胺、玻璃纤维滤纸和陶瓷材料及其复合结构。

一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池,尤其是涉及一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池。

背景技术

[0002] 随着能源问题日益严峻,新能源如太阳能、风能、地热能等成为热点研究方向,世界范围内很多国家都对新能源开发、利用投入大量的精力。而在新能源的利用过程中,由于时间或地域的限制,大型储能设施至关重要,化学电源作为一种储能设备,具有能量转化效率高、便于储存运输等优势,特别是二次电池,可以起到循环储能的作用。现阶段使用最为广泛、性能最为优异的的化学电源是锂离子电池,但由于锂的自然丰度相对较低($\sim 20\text{ppm}$),资源分布不均(多集中在南美洲),价格相对较高,在大规模储能电站的应用上受到一定的限制。而钠在地壳中的丰度高($>20000\text{ppm}$),是地壳中含量最高的元素之一,分布均匀,价格相对较低。钠是碱金属中次轻的元素,且电位(-2.71V vs. SHE)与锂(-3.04V vs. SHE)相近,因此近年来钠离子电池得到越来越广泛的关注,成为二次电池领域中一个新的研究热点。

[0003] 电极材料的开发在钠离子电池技术发展中至关重要,优秀负极材料的开发是钠离子电池中最具有挑战性的工作之一。过渡金属硒化物由于具有较高的理论比容量、出色的循环稳定性,有望成为钠离子电池负极材料,一些论文和专利报道了有关过渡金属硒化物在钠离子电池负极材料中的应用。如 FeSe_2 (K.Zhang et al. (2015). "FeSe₂Microspheres as a High-Performance Anode Material for Na-Ion Batteries". Adv Mater. 27, 3305-3309.)、 MoSe_2 (Y.N.Ko et al. (2014). "Hierarchical MoSe₂yolk-shell microspheres with superior Na-ion storage properties". Nanoscale. 6, 10511-10515.)、 NiSe_2 (J.S.Cho et al. (2016). "First Introduction of NiSe₂to Anode Material for Sodium-Ion Batteries:A Hybrid of Graphene-Wrapped NiSe₂/C Porous Nanofber". Sci Rep. 6, 23338.)等。其中,铜硒化合物具有理论比容量较高、电子电导率高、价格相对低廉等优点,但迄今为止的专利尚未报道关于铜硒化合物作为负极材料及用这种负极的钠离子电池。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种铜硒化合物为负极材料的钠离子电池。

[0005] 本发明包括电池正极、电池负极、含钠电解质、分隔正极和负极的隔膜;所述电池负极材料铜硒化合物,包括非化学计量的 Cu_{2-x}Se 以及化学计量的 CuSe_2 、 CuSe 和 Cu_2Se 等,所述 Cu_{2-x}Se 中 x 代表晶胞中Cu原子缺陷位, x 的范围在 $0\sim 0.4$ 之间,不包含0和0.4。

[0006] 所述铜硒化合物为负极材料制备方法包括以下步骤:

[0007] 1) Cu_{2-x}Se 粉末的制备为:取硝酸铜和硒粉溶于去离子水、乙二醇、水合肼的溶剂中,混合,将溶液转移至水热釜中,反应后,用乙醇和水清洗,干燥后即得 Cu_{2-x}Se 粉末;

[0008] 在步骤1)中,所述硝酸铜和硒粉的质量比可为 $2:0.5$,所述硒粉可采用99.999%高

纯硒粉；所述去离子水、乙二醇、水合肼的体积比可为7:2:1；所述水热釜可采用100ml的水热釜；所述反应可在100℃下反应12h；所述真空可在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h。

[0009] 2) CuSe粉末的制备为：取氯化铜和硒粉溶于去离子水、乙二醇、水合肼体的溶剂中，混合，将溶液转移至水热釜中，反应后，用乙醇和水清洗，干燥后即得CuSe粉末；

[0010] 在步骤2)中，所述氯化铜和硒粉的质量比可为2:0.5，所述硒粉可采用99.999%高纯硒粉；所述去离子水、乙二醇、水合肼的体积比可为7:2:1；所述水热釜可采用100ml的水热釜；所述反应可在100℃下反应12h；所述真空可在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h；所述氯化铜可替换为硫酸铜。

[0011] 3) Cu₂Se粉末的制备为：取醋酸铜和硒粉，溶于去离子水、乙二醇、水合肼溶剂中，混合，将溶液转移至水热釜中，反应后，用乙醇和水离心清洗，干燥后即得Cu₂Se粉末；

[0012] 在步骤3)中，所述醋酸铜和硒粉的质量比可为2:0.5，所述硒粉可采用99.999%高纯硒粉；所述去离子水、乙二醇、水合肼的体积比可为7:2:1；所述水热釜可采用100ml的水热釜；所述反应可在100℃下反应12h；所述真空可在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h；所述醋酸铜可替换为金属铜粉。

[0013] 4) CuSe₂粉末的制备为：将二水合氯化铜加入三乙二醇中，搅拌直至溶解生成铜前驱溶液，将硒粉、聚乙烯吡咯烷酮和三乙二醇加入容器中，冷凝回流条件下加热，并磁力搅拌直至分散后，将铜前驱溶液、三亚乙基四胺依次加入容器中，冷凝回流反应，冷却至室温，所得产物用乙醇洗涤，干燥后得CuSe₂粉末，即铜硒化合物为负极材料的钠离子电池。

[0014] 在步骤4)中，所述二水合氯化铜和三乙二醇的比例可为0.043g:10mL，其中二水合氯化铜按质量计算，三乙二醇按体积计算；所述硒粉、聚乙烯吡咯烷酮和三乙二醇的比例可为0.04g:0.1g:40mL，其中硒粉和聚乙烯吡咯烷酮按质量计算，三乙二醇按体积计算；所述加热的温度可为210℃；所述冷凝回流反应可在210℃冷凝回流反应45min；所述干燥可在50~80℃真空干燥箱干燥6~12h。

[0015] 所述铜硒化合物与导电剂、粘结剂混合，制成浆料，再涂覆于集流体上，经过电化学循环活化后得到负极电极。所述导电剂可选自碳材料，所述碳材料可选自碳黑导电剂、石墨导电剂、Super-P、科琴黑、碳纳米管、碳纳米棒、石墨烯等中的至少一种；所述粘结剂没有特殊要求，只要满足电池体系的化学稳定性和电化学稳定性、保证适当的粘结力即可，最好选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇(PVA)、聚四氟乙烯(PTFE)、羟甲基纤维素钠(CMC)、聚烯烃类(PP,PE等)、丁腈橡胶(NBR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯腈(PAN)等聚合物中的至少一种。

[0016] 所述电池正极材料为嵌钠化合物，所述嵌钠化合物选自钴酸钠、镍酸钠、镍锰酸钠、镍钴锰酸钠、镍钴铝酸钠、磷酸钠、磷酸亚铁钠、磷酸锰钠、磷酸钒钠、铁酸钠等中的至少一种。

[0017] 所述含钠电解质包括液体电解质和固体电解质。

[0018] 所述液体电解质为基于质子型有机溶剂和离子液体的电解质，其中，基于质子型有机溶剂的电解质选自醚电解液和碳酸酯电解液：醚电解液的溶剂选自1,3-二氧戊环(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)、二乙二醇二甲醚(DEGDME)和三乙二醇二甲醚(TEGDME)中的至少一种，溶质选自六氟磷酸钠、高氯酸钠和二(三氟甲基磺酰)亚胺钠(NaTFSI)中的至少一种；碳酸酯电解液的溶剂选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸

乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 中的至少一种, 溶质选自六氟磷酸钠、高氯酸钠和二(三氟甲基磺酰)亚胺钠 (NaTFSI) 中的至少一种; 离子液体电解质的阳离子包括但不限于季铵盐离子、季磷盐离子、咪唑盐离子和吡咯盐离子, 阴离子包括但不限于卤素离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子和二(三氟甲基磺酰)亚胺根离子。

[0019] 所述固体电解质包括无机固态电解质和聚合物电解质, 其中, 所述无机固态电解质选自一种或多种固态陶瓷电解质; 所述聚合物电解质包括但不限于以聚环氧乙烷 (PEO)、聚丙烯腈 (PAN)、聚氯乙烯 (PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚乙二醇二甲醚 (PEGDME)、偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物 (PVDF-HFP) 等为基的钠盐聚合物电解质及其接枝、交联或共混产物。

[0020] 所述分隔正极和负极的隔膜材料包括但不限于: 聚烯烃类如聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚酰亚胺 (PI)、玻璃纤维滤纸和陶瓷材料及其复合结构; 其中, 若钠离子电池使用固体电解质, 电池结构中隔膜部分可省略。

[0021] 与现有技术相比, 本发明提供的铜硒化合物负极材料的优势在于, 铜硒化合物具有高安全性、高比容量、价格相对低廉及合成制备方法简便等优点。相比于现有的硬碳等碳基负极材料, 铜硒化合物负极具有更高的嵌脱钠电位, 表面不易析出钠枝晶, 安全性好; 铜硒化合物嵌脱钠离子的反应是多电子氧化还原反应, 理论比容量最高可达 487mAh/g; 铜硒化合物的价格相对低廉, 且本发明提供的合成制备方法较为简便。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备的 Cu_{2-x}Se 材料的XRD图谱;

[0023] 图2为本发明实施例1所制备 Cu_{2-x}Se 电极的循环伏安图;

[0024] 图3为本发明实施例1所制备 Cu_{2-x}Se 电极前三圈的充放电曲线;

[0025] 图4为本发明实施例1所制备 Cu_{2-x}Se 电极的循环性能图。

具体实施方式

[0026] 本发明下面将通过具体实施例进行更详细的描述, 但本发明的保护范围并不受限于这些实施例。

[0027] 实施例1

[0028] (1) 钠离子电池负极制备: 取 2.0g 硝酸铜以及 0.5g 高纯硒粉 (99.999%), 溶于去离子水、乙二醇、水合肼体积比为 7:2:1 的溶剂中, 混合均匀, 将溶液转移至 100ml 的水热釜中, 在 100℃ 下反应 12h。随后用热水和无水乙醇清洗数次, 最后在 60℃ 真空干燥箱干燥 12h, 即得 Cu_{2-x}Se 粉末。所制备的样品经过 XRD 分析, 结果如图 1 所示, 所有的衍射峰与 Cu_{2-x}Se (XRD 卡片号 JCPDS, No. 06-0680) 对应, 表明成功制备了 Cu_{2-x}Se 物质。将 Cu_{2-x}Se 粉末与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 8:1:1 混合研磨均匀, 用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调浆, 充分搅拌均匀, 涂覆于大小合适的铜箔上 (厚度 0.01mm), 在真空烘箱 80℃ 下烘干过夜, 制作成极片。

[0029] (2) 半电池制备: 以金属钠片为对电极, Celgard 聚乙烯 (PE) 薄膜为隔膜, 溶解有高氯酸钠 (1mol/L) 的三乙二醇二甲醚 (TEGDME) 溶液为电解液, 在氩气保护的手套箱中组装 CR2032 型电池。电池组装完成后静置 12h, 用 CHI-660E 电化学工作站进行循环伏安测试, 测

试电压为1.0~3.0V,扫速为0.2mV/s。图2表明,该电池具有明显的氧化还原电对,且具有循环能力。再用新威CT-3008W电池测试系统进行恒电流充放电测试,测试电压为1.0~3.0V,充放电电流密度为100mA/g。图3展示了该电池前三圈的充放电曲线,该电池首圈放电比容量为137mAh/g,且电池具有较好的循环稳定性;图4展示了该电池充放电循环100圈的充放电比容量,循环100圈之后,放电比容量保持在102mAh/g,循环性能出色。

[0030] 实施例2

[0031] (1) 钠离子电池负极制备:采用实施例1步骤(1)的方法制备负极极片。

[0032] (2) 钠离子电池制备:以步骤(1)中制备的电极为负极,以镍锰酸钠为正极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池。电池组装完成后静置12h后进行电化学性能测试。

[0033] 实施例3

[0034] 本实施例的钠离子电池负极材料采用如下方法制得:取2.0g氯化铜以及0.5g高纯硒粉(99.999%),溶于去离子水、乙二醇、水合肼体积比为7:2:1的溶剂中,混合均匀,将溶液转移至100ml的水热釜中,在100℃下反应12h。随后用热水和无水乙醇清洗数次,最后在60℃真空干燥箱干燥12h,即得CuSe粉末。将CuSe粉末与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的铜箔上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成极片。

[0035] 以金属钠片为对电极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池,静置12h后以100mA/g电流密度在1.0~3.0V电压范围进行充放电测试。

[0036] 实施例4

[0037] (1) 钠离子电池负极制备:采用实施例3步骤(1)的方法制备负极极片。

[0038] (2) 钠离子电池制备:以步骤(1)中制备的电极为负极,以镍锰酸钠为正极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池。电池组装完成后静置12h后进行电化学性能测试。

[0039] 实施例5

[0040] 本实施例的钠离子电池负极材料采用如下方法制得:取2.0g硫酸铜以及0.5g高纯硒粉(99.999%),溶于去离子水、乙二醇、水合肼体积比为7:2:1的溶剂中,混合均匀,将溶液转移至100ml的水热釜中,在100℃下反应12h。随后用热水和无水乙醇清洗数次,最后在60℃真空干燥箱干燥12h,即得CuSe粉末。将所得CuSe粉末与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的铜箔上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成极片。

[0041] 以金属钠片为对电极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池,静置12h后以100mA/g电流密度在1.0~3.0V电压范围进行充放电测试。

[0042] 实施例6

[0043] (1) 钠离子电池负极制备:采用实施例5步骤(1)的方法制备负极极片。

[0044] (2) 钠离子电池制备:以步骤(1)中制备的电极为负极,以镍锰酸钠为正极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池。电池组装完成后静置12h后进行电化学性能测试。

[0045] 实施例7

[0046] 本实施例的钠离子电池负极材料采用如下方法制得:取2.0g醋酸铜以及0.5g高纯硒粉(99.999%),溶于去离子水、乙二醇、水合肼体积比为7:2:1的溶剂中,混合均匀,将溶液转移至100ml的水热釜中,在100℃下反应12h。随后用热水和无水乙醇清洗数次,最后在60℃真空干燥箱干燥12h,即得Cu₂Se粉末。将Cu₂Se粉末与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的铜箔上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成极片。

[0047] 以金属钠片为对电极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池,静置12h后以100mA/g电流密度在1.0~3.0V电压范围进行充放电测试。

[0048] 实施例8

[0049] (1) 钠离子电池负极制备:采用实施例7步骤(1)的方法制备负极极片。

[0050] (2) 钠离子电池制备:以步骤(1)中制备的电极为负极,以镍锰酸钠为正极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池。电池组装完成后静置12h后进行电化学性能测试。

[0051] 实施例9

[0052] 本实施例的钠离子电池负极材料采用如下方法制得:取2.0g铜粉以及0.5g高纯硒粉(99.999%),溶于去离子水、乙二醇、水合肼体积比为7:2:1的溶剂中,混合均匀,将溶液转移至100ml的水热釜中,在100℃下反应12h。随后用热水和无水乙醇清洗数次,最后在60℃真空干燥箱干燥12h,即得Cu₂Se粉末。将Cu₂Se粉末与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1混合研磨均匀,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)调浆,充分搅拌均匀,涂覆于大小合适的铜箔上(厚度0.01mm),在真空烘箱80℃下烘干过夜,制作成极片。

[0053] 以金属钠片为对电极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池,静置12h后以100mA/g电流密度在1.0~3.0V电压范围进行充放电测试。

[0054] 实施例10

[0055] (1) 钠离子电池负极制备:采用实施例9步骤(1)的方法制备负极极片。

[0056] (2) 钠离子电池制备:以步骤(1)中制备的电极为负极,以镍锰酸钠为正极,Celgard聚乙烯(PE)薄膜为隔膜,溶解有高氯酸钠(1mol/L)的三乙二醇二甲醚(TEGDME)溶液为电解液,在氩气保护的手套箱中组装CR2032型电池。电池组装完成后静置12h后进行电化学性能测试。

[0057] 实施例11

[0058] 本实施例的钠离子电池负极材料采用如下方法制得:将0.25mmol(0.043g)的二水合氯化铜加入10mL三乙二醇中,室温搅拌直至溶解生成澄清透明溶液,得到铜前驱溶液。将

0.5mmol (0.04g) 高纯硒粉 (99.999%) , 0.1g 的聚乙烯吡咯烷酮和 40mL 三乙二醇加入三颈烧瓶中, 冷凝回流条件下加热至 210℃, 并磁力搅拌直至分散均匀。随后将铜前驱溶液、0.005mL 三亚乙基四胺依次迅速加入三颈烧瓶中, 210℃ 冷凝回流反应 45min, 冷却至室温, 所得产物用乙醇离心洗涤数次, 置于 60℃ 真空干燥箱干燥 12h, 得到 CuSe₂ 粉末。将 CuSe₂ 粉末与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照质量比 8:1:1 混合研磨均匀, 用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调浆, 充分搅拌均匀, 涂覆于大小合适的铜箔上 (厚度 0.01mm), 在真空烘箱 80℃ 下烘干过夜, 制作成极片。

[0059] 以金属钠片为对电极, Celgard 聚乙烯 (PE) 薄膜为隔膜, 溶解有高氯酸钠 (1mol/L) 的三乙二醇二甲醚 (TEGDME) 溶液为电解液, 在氩气保护的手套箱中组装 CR2032 型电池, 静置 12h 后以 100mA/g 电流密度在 1.0~3.0V 电压范围进行充放电测试。

[0060] 实施例 12

[0061] (1) 钠离子电池负极制备: 采用实施例 11 步骤 (1) 的方法制备负极极片。

[0062] (2) 钠离子电池制备: 以步骤 (1) 中制备的电极为负极, 以镍锰酸钠为正极, Celgard 聚乙烯 (PE) 薄膜为隔膜, 溶解有高氯酸钠 (1mol/L) 的三乙二醇二甲醚 (TEGDME) 溶液为电解液, 在氩气保护的手套箱中组装 CR2032 型电池。电池组装完成后静置 12h 后进行电化学性能测试。

[0063] 本发明提供了一种使用铜硒化合物为负极材料的可充放电钠离子电池及其制备工艺, 其中, 负极材料为铜硒化合物, 该材料包括非化学计量的 Cu_{2-x}Se 以及化学计量的 CuSe₂、CuSe 和 Cu₂Se 等。采用本发明工艺制备的钠离子电池, 具有较高的充放电比容量和优秀的循环稳定性, 其首圈放电比容量为 137mAh/g, 循环 100 圈后, 放电比容量保持在 102mAh/g。该铜硒化合物循环比容量较高、循环稳定性出色、价格较为低廉, 适用于钠离子电池。

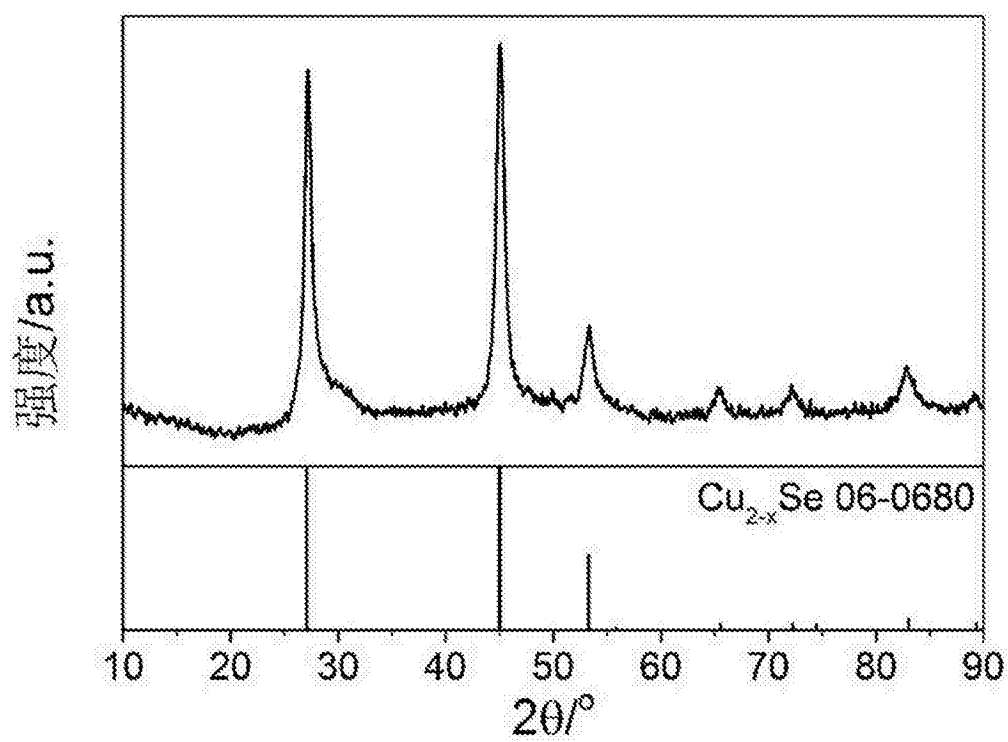


图1

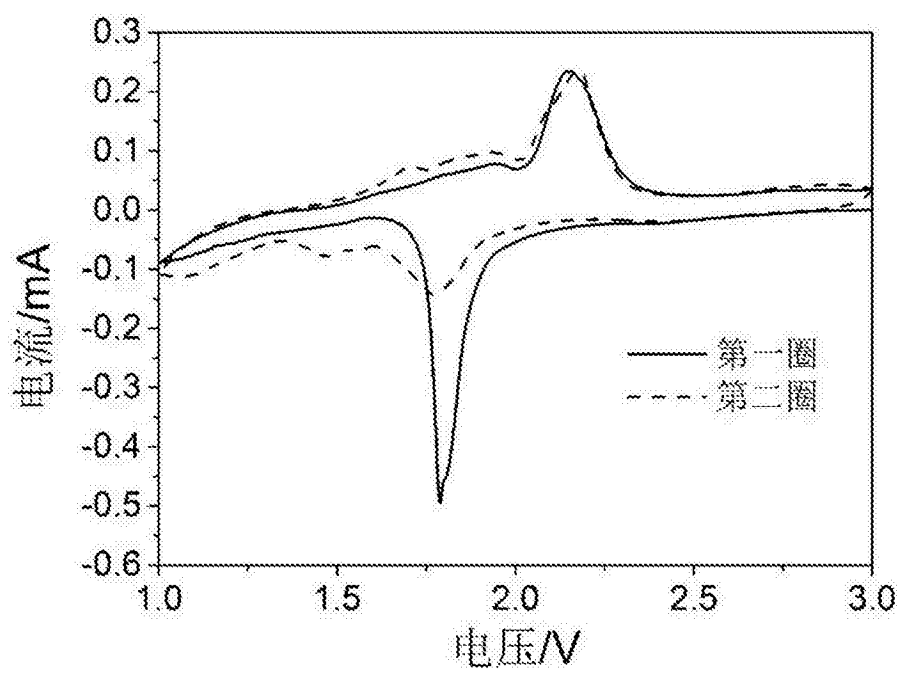


图2

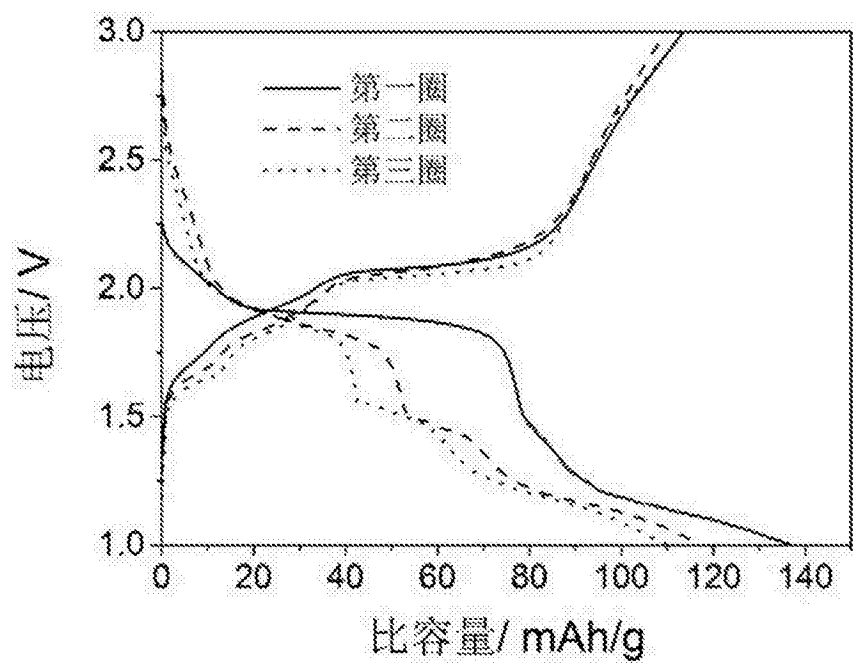


图3

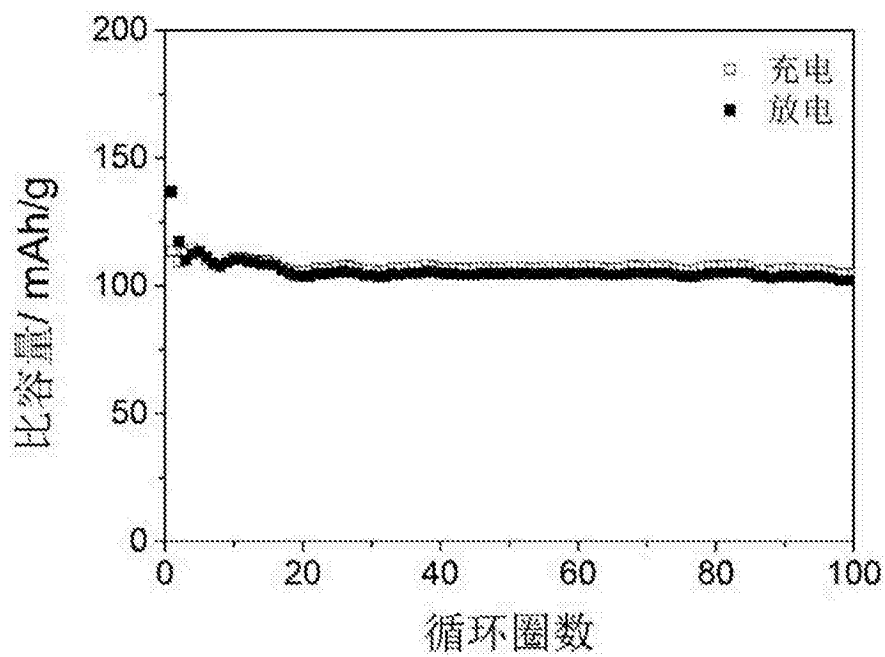


图4