



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114792803 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 31

(21) 申请号 202110109454.2

(22) 申请日 2021.01.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114792803 A

(43) 申请公布日 2022.07.26

(73) 专利权人 贝特瑞(江苏)新能源材料有限公司

地址 213000 江苏省常州市金坛区复兴南路519号

(72) 发明人 郭道峰 程兴旺 吴敦勇 李守斌

(74) 专利代理机构 深圳市世纪恒程知识产权代理事务所 44287

专利代理师 张志江

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 104760999 A, 2015.07.08

CN 104876271 A, 2015.09.02

CN 109148855 A, 2019.01.04

CN 110921711 A, 2020.03.27

审查员 冯婷

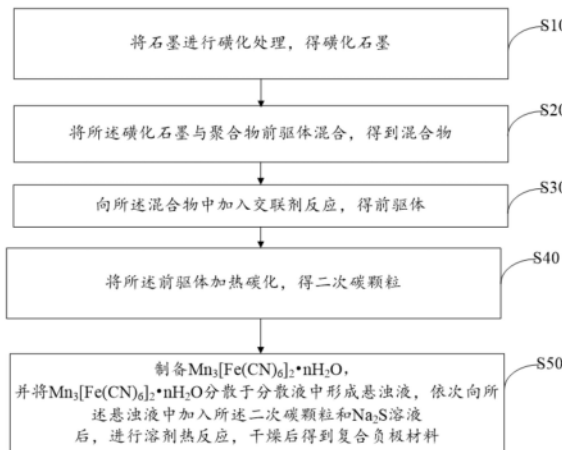
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

复合负极材料、其制备方法、电池负极及锂离子电池

(57) 摘要

本申请公开一种复合负极材料、其制备方法、电池负极及锂离子电池,涉及电池材料技术领域。所述复合负极材料,包括二次碳颗粒和负载在所述二次碳颗粒上的 γ -MnS,所述二次碳颗粒包括无定形碳和石墨,所述石墨的粒径小于 $2\mu\text{m}$,所述二次碳颗粒的粒径为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。本申请提出的复合负极材料,增大了复合负极材料的粒径,使得复合负极材料颗粒尺寸均匀,掺杂结构稳定,在制成电池负极时,充放电循环中石墨不易剥落,此外,在二次碳颗粒表面负载了 γ -MnS,使得复合负极材料的比容量大大提高, γ -MnS与电解液、导电基体之间的接触面积增大,增大了 Li^+ 离子传输系数,复合负极材料的脱锂、嵌锂能力更强,材料不易粉化,循环性能更好。



1. 一种复合负极材料,其特征在于,包括二次碳颗粒和负载在所述二次碳颗粒上的 γ -MnS,所述二次碳颗粒包括无定形碳和石墨,所述石墨的粒径小于 $2\mu\text{m}$,所述二次碳颗粒的粒径为 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求1所述的复合负极材料,其特征在于,所述石墨包括石墨尾料;和/或,所述 γ -MnS为纳米片状 γ -MnS;和/或,所述 γ -MnS的粒径为 $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$;和/或,所述复合负极材料中,所述 γ -MnS的质量分数为 $5\% \sim 50\%$ 。

3. 一种复合负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S10、将石墨进行磺化处理,得磺化石墨;

S20、将所述磺化石墨与聚合物前驱体混合,得到混合物;

S30、向所述混合物中加入交联剂并加热反应,得前驱体;

S40、将所述前驱体加热碳化,得二次碳颗粒;

S50、制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,并将 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分散于分散液中形成悬浊液,依次向所述悬浊液中加入所述二次碳颗粒和 Na_2S 溶液后,进行溶剂热反应,干燥后得到复合负极材料。

4. 如权利要求3所述的复合负极材料的制备方法,其特征在于,步骤S10具体包括:

S11、将石墨加入浓硫酸和乙酸酐的混酸中,并在加热搅拌条件下反应,得磺化石墨粗品;

S12、将所述磺化石墨粗品经洗涤、干燥后,得所述磺化石墨。

5. 如权利要求4所述的复合负极材料的制备方法,其特征在于,

在步骤S11中,所述浓硫酸与所述乙酸酐的体积比为 $1:(15 \sim 30)$;和/或,

在步骤S11中,所述石墨在所述混酸中的浓度为 $0.01\text{g/mL} \sim 0.1\text{g/mL}$;和/或,

在步骤S11中,所述加热温度为 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$;和/或,

在步骤S11中,所述反应时间为 $2\text{h} \sim 8\text{h}$;和/或,

在步骤S12中,所述干燥为真空干燥;和/或,

在步骤S12中,干燥温度为 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$;和/或,

在步骤S12中,干燥时间为 $2\text{h} \sim 36\text{h}$ 。

6. 如权利要求3所述的复合负极材料的制备方法,其特征在于,

在步骤S20中,所述聚合物前驱体包括柠檬酸、多巴胺和蔗糖中的至少一种;和/或,

在步骤S20中,所述聚合物前驱体与磺化石墨的质量之比为 $1:(1 \sim 5)$;和/或,

在步骤S20中,所述混合物中包括水,所述水与所述聚合物前驱体的质量之比为 $(10 \sim 100):1$;和/或,

在步骤S30中,所述交联剂包括乙二醇和丙三醇中的至少一种;和/或,

在步骤S30中,所述交联剂与所述聚合物前驱体的摩尔比为 $(1 \sim 5):1$;和/或,

在步骤S30中,所述加热温度为 $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$;和/或,

在步骤S30中,反应时间为 $1\text{h} \sim 10\text{h}$;和/或,

在步骤S40中,所述加热碳化具体包括:以 $5^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,保温 $2\text{h} \sim 5\text{h}$,之后再以 $5^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$,保温 $8\text{h} \sim 16\text{h}$ 。

7. 如权利要求3所述的复合负极材料的制备方法,其特征在于,步骤S50具体包括:

S51、将聚乙烯吡咯烷酮和六氰合铁酸钾溶于水中,形成溶液I,将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,形成溶液II,将溶液II加入溶液I中,搅拌反应后,得含有沉淀的混合液,离心分离得沉淀,将所述沉淀洗涤、干燥,得产物A,其中,产物A的化学式为 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

S52、将产物A加入乙二醇中,混合均匀,得悬浊液a,将二次碳颗粒加入所述悬浊液a中,搅拌均匀后,再加入 Na_2S 溶液,混合均匀,得悬浊液b,将悬浊液b进行溶剂热反应,充分反应后,离心得黑色沉淀,将所述黑色沉淀洗涤、干燥后,得到复合负极材料。

8. 如权利要求7所述的复合负极材料的制备方法,其特征在于,

在步骤S51中,所述聚乙烯吡咯烷酮与水的质量之比为1:(5~500);和/或,

在步骤S51中,所述六氰合铁酸钾与水的摩尔比为1:(1000~2000);和/或,

在步骤S51中,所述 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与水的摩尔比为1:(300~1500);和/或,

在步骤S51中,所述搅拌时间为2h~8h;和/或,

在步骤S51中,所述离心分离时,离心转速为5000r/min~12000r/min,离心时间为3min~8min;和/或,

在步骤S51中,所述洗涤次数为1次~5次;和/或,

在步骤S51中,所述干燥为真空干燥;和/或,

在步骤S51中,干燥温度为60℃~80℃;和/或,

在步骤S51中,干燥时间为6h~12h;和/或,

在步骤S52中,所述产物A与乙二醇的质量之比为1:(80~4500);和/或,

在步骤S52中,所述产物A与二次碳颗粒的质量之比为(0.1~2.25):1;和/或,

在步骤S52中,所述 Na_2S 溶液与乙二醇的体积之比为1:(1~2);和/或,

在步骤S52中, Na_2S 溶液中的 Na_2S 与产物A中的锰元素的摩尔比为(1~2):1;和/或,

在步骤S52中,所述搅拌时间为2h~6h;和/或,

在步骤S52中,所述溶剂热反应的温度为100℃~150℃;和/或,

在步骤S52中,所述溶剂热反应的反应时间为6h~12h;和/或,

在步骤S52中,所述溶剂热反应的升温速率为1℃/min~5℃/min;和/或,

在步骤S52中,所述离心时,离心转速为5000r/min~12000r/min,离心时间为3min~8min;和/或,

在步骤S52中,所述洗涤次数为1次~5次;和/或,

在步骤S52中,所述干燥为真空干燥;和/或,

在步骤S52中,所述干燥温度为60℃~80℃;和/或,

在步骤S52中,所述干燥时间为6h~12h。

9. 一种电池负极,其特征在于,所述电池负极包括如权利要求1至2任意一项所述的复合负极材料或根据权利要求3~8任一项所述复合负极材料的制备方法制备的负极材料。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的负极包括如权利要求1至2任意一项所述的复合负极材料或根据权利要求3~8任一项所述复合负极材料的制备方法制备的负极材料。

复合负极材料、其制备方法、电池负极及锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池材料技术领域,特别涉及一种复合负极材料、其制备方法、电池负极及锂离子电池。

背景技术

[0002] 石墨作为二次可充电电池负极材料具有如下优点:1、石墨具有高电子电导;2、层状结构在嵌锂前后体积变化小;3、容量高;4、电位低。在充放电过程中,负极石墨小颗粒内离子迁移路径短,扩散阻抗较小,但是小颗粒之间的阻挡作用将使液相扩散速度降低。相反,大颗粒虽然有利于离子的液相扩散,但是离子在碳材料中的固相扩散过程变得相对困难,二者竞争的结果使得石墨存在最佳的粒径大小和分布。如此,在石墨的制备流程中,会因为产品的分级筛选工序,余留下粒径偏小的颗粒。

[0003] 以石墨尾料为例,石墨尾料因其粒径小,比表面积高、振实密度低、形状不规则、加工性能差等缺点,不能再用作电池负极材料,主要用于钢铁冶金等方面作为增碳剂使用,这样,利用价值极低,不仅增加了生产成本,还造成了资源的浪费。因此,一般会将石墨尾料经过一定处理后,重复利用。

[0004] 然而,现有的小粒径石墨的处理方式,一般是将颗粒较小的石墨包裹成颗粒较大的产物,上述包裹一般是物理结合,使得包覆层后的大颗粒不稳定,充放电过程中会发生石墨层的剥落;也有一些化学处理的方式,但是会引入杂原子,对材料的性能造成影响。

发明内容

[0005] 本申请的主要目的是提出一种复合负极材料、其制备方法、电池负极及锂离子电池,旨在以小颗粒石墨为原料制备一种结构稳定、性能较好的高价值复合负极材料。

[0006] 为实现上述目的,本申请提出一种复合负极材料,包括二次碳颗粒和负载在所述二次碳颗粒上的 γ -MnS,所述二次碳颗粒包括无定形碳和石墨,所述石墨的粒径小于 $2\mu\text{m}$,所述二次碳颗粒的粒径为 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0007] 可选地,所述石墨包括石墨尾料;和/或,

[0008] 所述 γ -MnS 为纳米片状 γ -MnS;和/或,

[0009] 所述 γ -MnS 的粒径为 $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$;和/或,

[0010] 所述复合负极材料中,所述 γ -MnS 的质量分数为 $5\% \sim 50\%$ 。

[0011] 本申请进一步提出一种复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] S10、将石墨进行磺化处理,得磺化石墨;

[0013] S20、将所述磺化石墨与聚合物前驱体混合,得到混合物;

[0014] S30、向所述混合物中加入交联剂反应,得前驱体;

[0015] S40、将所述前驱体加热碳化,得二次碳颗粒;

[0016] S50、制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,并将 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分散于分散液中形成悬浊液,依次向所述悬浊液中加入所述二次碳颗粒和 Na_2S 溶液后,进行溶剂热反应,干燥后得

到即为复合负极材料。

[0017] 可选地,步骤S10具体包括:

[0018] S11、将石墨加入浓硫酸和乙酸酐的混酸中,并在加热搅拌条件下反应,得磺化石墨粗品;

[0019] S12、将所述磺化石墨粗品经洗涤、干燥后,得所述磺化石墨。

[0020] 可选地,在步骤S11中,所述浓硫酸与所述乙酸酐的体积比为1:(15~30);和/或,

[0021] 在步骤S11中,所述石墨尾料在所述混酸中的浓度为0.01g/mL~0.1g/mL;和/或,

[0022] 在步骤S11中,所述加热温度为40℃~80℃;和/或,

[0023] 在步骤S11中,所述反应时间为2h~8h;和/或,

[0024] 在步骤S12中,所述干燥为真空干燥;和/或,

[0025] 在步骤S12中,干燥温度为50℃~100℃;和/或,

[0026] 在步骤S12中,干燥时间为2h~36h。

[0027] 可选地,在步骤S20中,所述聚合物前驱体包括柠檬酸、多巴胺、蔗糖中的至少一种;和/或,

[0028] 在步骤S20中,所述聚合物前驱体与磺化石墨的质量之比为1:(1~5);和/或,

[0029] 在步骤S20中,所述混合物中包括水,所述水与所述聚合物前驱体的质量之比为(10~100):1;和/或,

[0030] 在步骤S30中,所述交联剂包括乙二醇和丙三醇中的至少一种;和/或,

[0031] 在步骤S30中,所述交联剂与所述聚合物前驱体的摩尔比为(1~5):1;和/或,

[0032] 在步骤S30中,所述加热温度为40℃~200℃;和/或,

[0033] 在步骤S30中,反应时间为1h~10h;和/或,

[0034] 在步骤S40中,所述加热碳化具体包括:以5℃/min~10℃/min的升温速率升温至300℃~500℃,保温2h~5h,之后再以5℃/min~10℃/min的升温速率升温至800℃~1200℃,保温8h~16h。

[0035] 可选地,步骤S50具体包括:

[0036] S51、将聚乙烯吡咯烷酮和六氰合铁酸钾溶于水中,形成溶液I,将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,形成溶液II,将溶液II加入溶液I中,搅拌反应后,得含有沉淀的混合液,离心分离得沉淀,将所述沉淀洗涤、干燥,得产物A,其中,产物A的化学式为 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

[0037] S52、将产物A加入乙二醇中,混合均匀,得悬浊液a,将二次碳颗粒加入所述悬浊液a中,搅拌均匀后,再加入 Na_2S 溶液,混合均匀,得悬浊液b,将悬浊液b进行溶剂热反应,充分反应后,离心得黑色沉淀,将所述黑色沉淀洗涤、干燥后,得到复合负极材料。

[0038] 可选地,在步骤S51中,所述聚乙烯吡咯烷酮与水的质量之比为1:(5~500);和/或,

[0039] 在步骤S51中,所述六氰合铁酸钾与水的摩尔比为1:(1000~2000);和/或,

[0040] 在步骤S51中,所述 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与水的摩尔比为1:(300~1500);和/或,

[0041] 在步骤S51中,所述搅拌时间为2h~8h;和/或,

[0042] 在步骤S51中,所述离心分离时,离心转速为5000r/min~12000r/min,离心时间为3min~8min;和/或,

[0043] 在步骤S51中,所述洗涤次数为1次~5次;和/或,

- [0044] 在步骤S51中,所述干燥为真空干燥;和/或,
- [0045] 在步骤S51中,干燥温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$;和/或,
- [0046] 在步骤S51中,干燥时间为 $6\text{h} \sim 12\text{h}$;和/或,
- [0047] 在步骤S52中,所述产物A与乙二醇的质量之比为 $1:(80 \sim 4500)$;和/或,
- [0048] 在步骤S52中,所述产物A与二次碳颗粒的质量之比为 $(0.1 \sim 2.25):1$;和/或,
- [0049] 在步骤S52中,所述 Na_2S 溶液与乙二醇的体积之比为 $1:(1 \sim 2)$;和/或,
- [0050] 在步骤S52中, Na_2S 溶液中的 Na_2S 与产物A中的锰元素的摩尔比为 $(1 \sim 2):1$;和/或,
- [0051] 在步骤S52中,所述搅拌时间为 $2\text{h} \sim 6\text{h}$;和/或,
- [0052] 在步骤S52中,所述溶剂热反应的温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$;和/或,
- [0053] 在步骤S52中,所述溶剂热反应的反应时间为 $6\text{h} \sim 12\text{h}$;和/或,
- [0054] 在步骤S52中,所述溶剂热反应的升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$;和/或,
- [0055] 在步骤S52中,所述离心时,离心转速为 $5000\text{r}/\text{min} \sim 12000\text{r}/\text{min}$,离心时间为 $3\text{min} \sim 8\text{min}$;和/或,
- [0056] 在步骤S52中,所述洗涤次数为1次 $\sim$ 5次;和/或,
- [0057] 在步骤S52中,所述干燥为真空干燥,干燥温度为 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $6\text{h} \sim 12\text{h}$ 。
- [0058] 本申请进一步提出一种电池负极,所述电池负极包括如上所述的复合负极材料或根据如上所述的复合负极材料的制备方法制备的负极材料。
- [0059] 本申请进一步提出一种锂离子电池,所述锂离子电池的负极包括如上所述的复合负极材料或根据如上所述的复合负极材料的制备方法制备的负极材料。
- [0060] 本申请提出的复合负极材料,将无定形碳和粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的石墨通过复合形成粒径为 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的二次碳颗粒,增大了复合负极材料的粒径,使得复合负极材料颗粒尺寸均匀,结构稳定,在二次碳颗粒表面负载了 $\gamma\text{-MnS}$,减缓了二次碳颗粒由于表面活性基团损失的不可逆容量,使得复合负极材料的比容量大大提高, $\gamma\text{-MnS}$ 与电解液、导电基体之间的接触面积增大,增大了 Li^+ 离子传输系数,相比于使用 $\alpha\text{-MnS}$ 或 $\beta\text{-MnS}$,复合负极材料的脱锂、嵌锂能力更强,减缓了石墨层的剥落,材料不易粉化,循环性能更好。
- [0061] 本申请提出的复合负极材料的制备方法,先对石墨的表面进行磺化改性,使得其表面带有 SO_3^- ,增加了石墨表面的活性位点;然后含有丰富官能团的聚合物前驱体“入侵”石墨表面并与 SO_3^- 相连接,形成“冠状病毒”般颗粒,再加入交联剂,使得表面含有聚合物前驱体的石墨通过交联剂的连接,互相交联,最后通过高温碳化反应生成无定形碳掺杂石墨的结构,形成二次碳颗粒。磺化后的石墨表面活性位点、聚合物前驱体以及交联剂的结合方式都是化学方式,化学键的结合力强度远远大于物理掺杂的范德华力的结合强度,使得得到的二次碳颗粒的粒径增大,比单纯的物理掺杂均匀,而且结构稳定,再通过溶剂热法实现二次碳颗粒与 $\gamma\text{-MnS}$ 复合,使得 $\gamma\text{-MnS}$ 负载在二次碳颗粒的表面,形成复合负极材料,通过制备纳米片状 $\gamma\text{-MnS}$,应用于锂电池负极材料时,增加了电解液、导电基体的结合界面,提高了电解液与电极固液界面处 Li^+ 离子传输量,缩短了 Li^+ 离子和电子的传输距离,缓解了电池充放电过程中的体积变化,从而提高了材料的质量比容量、倍率性能和循环稳定性。另一方面, $\gamma\text{-MnS}$ 是纤锌矿结构,与 $\alpha\text{-MnS}$ (NaCl结构)、 $\beta\text{-MnS}$ (闪锌矿)相比较,更有利于 Li^+ 的嵌入和脱出。纳米片状 $\gamma\text{-MnS}$ 与二次碳颗粒复合提高了材料的导电性,增加了负极材料的电子

电导,从而增加了电池的电化学性能。

附图说明

[0062] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅为本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0063] 图1为本申请提出的复合负极材料制备方法的一实施例的流程示意图;

[0064] 图2为图1所示的制备复合负极材料方法的微观原理图;

[0065] 图3为实施例1得到的二次碳颗粒(a)、复合负极材料(b)、纳米片状 γ -MnS(c)的扫描电镜及 γ -MnS的取向晶面(d)图;

[0066] 图4为对比例1得到的复合负极材料的扫描电镜;

[0067] 图5为实施例1中得到的产物A、复合负极材料、纳米片状 γ -MnS的XRD图;

[0068] 图6为实施例1得到的复合负极材料和对比例1中得到的二次碳颗粒的拉曼光谱;

[0069] 图7为实施例1、对比例1及对比例2分别得到的材料的倍率性能和循环性能图。

[0070] 本申请目的的实现、功能特点及优点将结合实施例,参照附图做进一步说明。

具体实施方式

[0071] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0072] 需要说明的是,实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。另外,全文中出现的“和/或”的含义,包括三个并列的方案,以“A和/或B”为例,包括A方案、或B方案、或A和B同时满足的方案。此外,各个实施例之间的技术方案可以相互结合,但是必须是以本领域普通技术人员能够实现为基础,当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在,也不在本申请要求的保护范围之内。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0073] 现有的小粒径石墨的处理方式,一般是将颗粒较小的石墨包裹成颗粒较大的产物,上述包裹一般是物理结合,使得掺杂层后的大颗粒不稳定。

[0074] 鉴于此,本申请提出一种复合负极材料、其制备方法、电池负极及锂离子电池,旨在以小颗粒石墨为原料制备一种结构稳定、性能较好的高价值复合负极材料。

[0075] 本申请提出的复合负极材料,包括二次碳颗粒和负载在所述二次碳颗粒上的 γ -MnS,所述二次碳颗粒包括无定形碳和石墨,所述石墨的粒径小于 $2\mu\text{m}$,所述二次碳颗粒的粒径为 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0076] 本申请提出的复合负极材料,将无定形碳和粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的石墨通过复合形成粒径为 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的二次碳颗粒,增大了复合负极材料的粒径,使得复合负极材料颗粒尺寸

均匀,结构稳定,在二次碳颗粒表面负载了 γ -MnS,减缓了二次碳颗粒由于表面活性基团损失的不可逆容量,使得复合负极材料的比容量大大提高, γ -MnS与电解液、导电基体之间的接触面积增大,增大了 Li^+ 离子传输系数,相比于使用 α -MnS或 β -MnS,复合负极材料的脱锂、嵌锂能力更强,减缓了石墨层的剥落,材料不易粉化,循环性能更好。

[0077] 优选地,所述石墨包括石墨尾料,石墨尾料因其粒径小,比表面积高、振实密度低、形状不规则、加工性能差等缺点,不能再用作电池负极材料,主要用于钢铁冶金等方面作为增碳剂使用,这样,利用价值极低,不仅增加了生产成本,还造成了资源的浪费。因此,采用石墨尾料制备上述复合负极材料,可以实现石墨尾料的高值化利用,复合可持续发展要求。

[0078] 此外,在本发明实施例中, γ -MnS优选为纳米片状 γ -MnS,进一步增大了 γ -MnS颗粒与电解液、导电基体的结合界面,有利于电化学反应的进行。 γ -MnS的粒径优选为200nm~800nm。

[0079] 进一步地,复合负极材料中,所述 γ -MnS的质量分数为5%~50%,上述范围内, γ -MnS与二次碳颗粒复合进一步提高了复合负极材料的导电性,增加了复合负极材料的电子电导,从而增加了制得电池的电化学性能。

[0080] 本申请进一步提出了复合负极材料的制备方法,图1为本申请提出的复合负极材料制备方法的一实施例的流程示意图,请参阅图1,复合负极材料的制备方法包括以下步骤:

[0081] S10、将石墨进行磺化处理,得磺化石墨。

[0082] 在本申请实施例中,优选使用石墨尾料进行处理,在将石墨制备电池负极材料前,需要将石墨进行分级,以得到所需粒径范围的负极材料和粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的石墨尾料,本申请实施例旨在采用粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的石墨尾料制备二次碳颗粒,实现石墨尾料的高值化利用。

[0083] 进一步地,步骤S10具体包括:

[0084] S11、将石墨加入浓硫酸和乙酸酐的混酸中,并在加热搅拌条件下反应,得磺化石墨粗品;

[0085] 优选地,在步骤S11中,浓硫酸与乙酸酐的体积比为1:(15~30);石墨尾料在混酸中的浓度为0.01g/mL~0.1g/mL,研究表明,制得的二次碳颗粒的最优粒径在 $10\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 范围内,为了实现上述效果,磺化时,需要将石墨尾料在混酸中的浓度控制在上述范围内,如超出范围,则石墨尾料磺化不完全,导致聚合物前驱体与石墨尾料复合不够,二次碳颗粒偏小;低于这个范围,会导致石墨表面磺化过度,聚合物前驱体“进攻”过多,二次碳颗粒偏大;加热温度为 40°C ~ 80°C ,反应时间为2h~8h;此外,本申请实施例中所用的水优选为去离子水,能够避免水中的杂质对产品形貌的影响,后文所用的水均优选为去离子水,不再赘述。

[0086] S12、将所述磺化石墨粗品经洗涤、干燥后,得所述磺化石墨。

[0087] 优选地,在步骤S12中,干燥为真空干燥,干燥温度为 50°C ~ 100°C ,干燥时间为2h~36h。上述条件下,不会对磺化石墨尾料的结构造成破坏。

[0088] S20、将所述磺化石墨与聚合物前驱体混合,得到混合物。

[0089] 本步骤具体实施时,可按照如下操作进行:将聚合物前驱体溶解于水中,得到溶液,之后向所述溶液中加入所述磺化石墨尾料,充分混合,得混合液。

[0090] 优选地,在步骤S20中,聚合物前驱体包括柠檬酸、多巴胺、蔗糖中的至少一种,上述前驱体通过其表面的羟基(-OH)、羧基(-COOH)或者氨基(- NH_2)与磺化石墨尾料表面的

SO_3^- 活性位点相连接,形成“冠状病毒”般颗粒此外,聚合物前驱体与磺化石墨尾料的质量之比优选为1:(1~5),水与聚合物前驱体的质量之比优选为(10~100):1,可以为10:1,20:1,30:1,100:1等,上述配比下,能够得到目标粒径范围的二次碳颗粒。

[0091] S30、向所述混合物中加入交联剂并加热反应,得前驱体。

[0092] 在步骤S30中,交联剂优选包括乙二醇和丙三醇中的至少一种,交联剂选择乙二醇和/或丙三醇,是因为其碳链上含有多个羟基,能够捕获聚合物前驱体上的羧基或者氨基。而且乙二醇或丙三醇作为交联剂,起络合作用,它们的碳链长度较短,这样在交联的过程中,不会引起碳链的交缠,而且在空间上限制了络合的数量,这就能有效地将粒径低于 $2\mu\text{m}$ 的石墨尾料,络合为粒径 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的络合物,再经过后续的高温碳化后,生成二次碳颗粒,保证了制备的二次碳颗粒尺寸的均一性。并且乙二醇和丙三醇的价格廉价,适合工业化大批量生产。

[0093] 进一步地,交联剂与聚合物的摩尔比为(1~5):1,反应过程中,加热温度优选为 $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,反应时间优选为1h~10h。

[0094] 本申请提出的复合负极材料的制备方法,在制备二次碳颗粒的过程中,需将聚合物前驱体、去离子水、石墨尾料、交联剂的加入量控制在本申请的范围内,超出本申请的范围,则会造成二次碳颗粒尺寸偏大等缺点,低于本申请的范围,则碳化后颗粒尺寸偏小。

[0095] S40、将所述前驱体加热碳化,得二次碳颗粒;

[0096] 本步骤具体实施时,可按照如下操作进行:将所述前驱体干燥处理,以除去所述前驱体中的水分,得黑色物质,之后在惰性气体保护下将所述黑色物质加热碳化,得二次碳颗粒。

[0097] 优选地,在上述操作中,干燥温度 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$,干燥时间8h~24h;惰性气体为氮气或氩气。

[0098] 此外,加热碳化具体包括:以 $5^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,保温2h-5h,之后再以 $5^\circ\text{C}/\text{min} \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$,保温8h-16h。本申请的制备方法,需采用本申请实施例的阶梯式碳化温度,否则二次碳颗粒将不能碳化完全,影响二次碳颗粒的尺寸及形貌。

[0099] S50、制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,并将 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分散于分散液中形成悬浊液,依次向所述悬浊液中加入所述二次碳颗粒和 Na_2S 溶液后,进行溶剂热反应,干燥后得到复合负极材料。

[0100] 具体地,步骤S50包括:

[0101] S51、将聚乙烯吡咯烷酮和六氰合铁酸钾溶于水中,形成溶液I,将 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中,形成溶液II,将溶液II加入溶液I中,搅拌反应后,得含有沉淀的混合液,离心分离得沉淀,将所述沉淀洗涤、干燥,得产物A,其中,产物A的化学式为 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0102] 优选地,在步骤S50中,聚乙烯吡咯烷酮与水的质量之比为1:(5~500);六氰合铁酸钾与水的摩尔比为1:(1000~2000); $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与水的摩尔比为1:(300~1500);搅拌时间为2h~8h;所述离心分离时,离心转速为 $5000\text{r}/\text{min} \sim 12000\text{r}/\text{min}$,离心时间为3min~8min;洗涤次数为1次~5次;干燥为真空干燥,干燥温度为 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$,干燥时间为6h~12h。

[0103] S52、将产物A加入乙二醇中,混合均匀,得悬浊液a,将二次碳颗粒加入所述悬浊液

a中,搅拌均匀后,再加入 Na_2S 溶液,混合均匀,得悬浊液b,将悬浊液b进行溶剂热反应,充分反应后,离心得黑色沉淀,将所述黑色沉淀洗涤、干燥后,得到复合负极材料。

[0104] 优选地,在步骤S60中,产物A与乙二醇的质量之比为1:(80~4500);产物A与二次碳颗粒的质量之比为(0.1~2.25):1;所述 Na_2S 溶液与乙二醇的体积之比为1:(1~2), Na_2S 溶液中的 Na_2S 与产物A中的锰元素的摩尔比为(1~2):1,本申请的制备方法,在制备二次碳颗粒与 γ -MnS复合负极材料过程中, γ -MnS优选为纳米级、片状,其粒径在200nm~800nm之间最佳,为此,需将 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2S 溶液的加入量和配比控制在本申请的上述范围内,超出上述范围,溶剂热后会导致 γ -MnS尺寸偏大,材料的导电性降低,低于本申请的范围,溶剂热后会导致 γ -MnS颗粒不能形成二维片状结构。

[0105] 此外,优选地,搅拌时间为2h~6h;溶剂热反应的温度为100℃~150℃;溶剂热反应的反应时间为6h~12h;溶剂热反应的升温速率为1℃/min~5℃/min;离心时,离心转速为5000r/min~12000r/min,离心时间为3min~8min;洗涤次数为1次~5次;干燥为真空干燥,干燥温度为60℃~80℃,干燥时间为6h~12h。上述条件下,得到的复合负极材料性能较好。

[0106] 本申请提出的复合负极材料的制备方法,先采用浓硫酸与乙酸酐的混酸对小粒径石墨的表面进行磺化改性,使得其表面带有 SO_3^- ,增加了小粒径石墨表面的活性位点;然后含有丰富官能团的聚合物前驱体“入侵”石墨尾料表面并与 SO_3^- 相连接,形成“冠状病毒”般颗粒,再加入交联剂,使得表面含有聚合物前驱体的小粒径石墨通过交联剂的连接,互相交联,通过高温碳化反应形成二次碳颗粒。磺化后的石墨表面活性位点、聚合物前驱体以及交联剂的结合方式都是化学方式,化学键的结合力强度远远大于物理掺杂的范德华力的结合强度,使得得到的二次碳颗粒的粒径增大,比单纯的物理掺杂均匀,而且结构稳定,再通过溶剂热法实现二次碳颗粒与 γ -MnS复合,使得 γ -MnS附着在二次碳颗粒的表面,形成复合负极材料,通过制备纳米片状 γ -MnS,应用于锂电池负极材料时,增加了电解液、导电基体的结合界面,提高了电解液与电极固液界面处 Li^+ 离子传输量,缩短了 Li^+ 离子和电子的传输距离,缓解了电池充放电过程中的体积变化,从而提高了材料的质量比容量、倍率性能和循环稳定性。另一方面, γ -MnS是纤锌矿结构,与 α -MnS(NaCl结构)、 β -MnS(闪锌矿)相比较,更有利于 Li^+ 的嵌入和脱出。纳米片状 γ -MnS与二次碳颗粒复合提高了材料的导电性,增加了负极材料的电子电导,从而增加了电池的电化学性能。

[0107] 请参照图2,图2为本申请实施例的制备复合负极材料微观原理图,先采用浓硫酸与乙酸酐的混酸对石墨尾料的表面进行磺化改性,使得其表面带有 SO_3^- ,增加了石墨尾料表面的活性位点;然后含有丰富官能团的聚合物前驱体“入侵”石墨尾料表面并与 SO_3^- 相连接,形成“冠状病毒”般颗粒,再加入交联剂,使得表面含有聚合物前驱体的石墨尾料通过交联剂的连接,互相交联,最后通过高温碳化反应生成无定形碳掺杂石墨尾料的结构,形成二次碳颗粒。

[0108] 之后,再通过溶剂热法实现二次碳颗粒与 γ -MnS复合,使得纳米片状 γ -MnS附着在二次碳颗粒的表面,形成复合负极材料,通过制备纳米片状 γ -MnS,应用于锂电池负极材料时,增加了电解液、导电基体的结合界面,提高了电解液与电极固液界面处 Li^+ 离子传输量,缩短了 Li^+ 离子和电子的传输距离,缓解了电池充放电过程中的体积变化,从而提高了材料的质量比容量、倍率性能和循环稳定性。另一方面, γ -MnS是纤锌矿结构,与 α -MnS

(NaCl结构)、 β -MnS(闪锌矿)相比较,更有利益 Li^+ 的嵌入和脱出。纳米片状 γ -MnS与二次碳颗粒复合提高了材料的导电性,增加了负极材料的电子电导,从而增加了电池的电化学性能。

[0109] 以下给出复合负极材料的制备方法的一具体实施例:

[0110] (1) 将石墨尾料加入浓硫酸与乙酸酐的混合溶液中,并搅拌一段时间至混合均匀,之后用去离子水反复冲洗碘化后石墨尾料至清洗液pH呈中性,然后将碘化石墨尾料在真空干燥箱中干燥。

[0111] (2) 将柠檬酸分散在去离子水中,加热条件下用磁力搅拌器搅拌,得溶液;向溶液中逐步加入上述碘化石墨尾料,继续在加热条件下,用磁力搅拌器上搅拌后得混合液。

[0112] (3) 向上述混合液中加入乙二醇,在加热条件下搅拌,得到黑色粘稠液体。

[0113] (4) 将黑色粘稠液体在鼓风干燥箱干燥后得到黑色物质,将黑色物质转移至管式炉中,在氮气气体保护下进行高温反应。其中先从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400°C ,并在 400°C 保温5h,最后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 850°C ,保温10h,从而得到二次碳颗粒。

[0114] (5) 采用共沉淀法制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,在制备过程中,将聚乙烯吡咯烷酮和 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与去离子水混合,标记为溶液I。并在另外去离子水中加入的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为溶液II。然后将溶液II缓缓加入溶液I中,在 25°C 下搅拌,然后仔细离心分离棕色固体沉淀,再用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,将制备好的 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在真空干燥箱中干燥。

[0115] (6) 二次碳颗粒复合纳米片状 γ -MnS制备过程:将 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入乙二醇中,得到悬浊液a。然后将如上得到的二次碳颗粒加入悬浊液a中,搅拌,直至碳颗粒均匀分散。再向悬浊液a中逐滴加入 Na_2S ,形成悬浊液b,之后,悬浊液b在 25°C 搅拌。然后将悬浊液b转移至高压反应釜中,在 100°C 下保温8h。完成溶剂热反应后,离心出黑色固体沉淀,然后用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,在真空干燥箱里干燥,获得复合负极材料粗品。将得到的复合负极材料粗品球磨,然后过200目筛,得到复合负极材料。

[0116] 本申请进一步提出一种电池负极,所述电池负极包括如上所述的复合负极材料。

[0117] 本申请进一步提出一种锂离子电池,所述锂离子电池的负极包括如上所述的复合负极材料。

[0118] 以下结合具体实施例和附图对本申请的技术方案作进一步详细说明,应当理解,以下实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0119] 实施例1

[0120] (1) 石墨尾料的碘化:将5.0g石墨尾料加入5mL浓硫酸与100mL乙酸酐的混合溶液中,并在 70°C 搅拌4h,得碘化石墨尾料粗品。

[0121] 用去离子水反复冲洗碘化石墨尾料粗品至清洗液pH呈中性,之后在真空干燥箱中 60°C 干燥24h。

[0122] (2) 将0.5g柠檬酸分散在去30mL离子水中,在 60°C 下用磁力搅拌器搅拌30min,得到溶液;向溶液中逐步加入0.5g步骤(1)中制备的碘化石墨尾料,在 60°C 下,用磁力搅拌器上搅拌2h得到混合液;

[0123] (3) 向步骤(2)中的混合液中加入0.32g乙二醇(乙二醇:柠檬酸=2:1, mol/mol)。

在130℃下搅拌6h,得到黑色粘稠液体。

[0124] (4) 将上述黑色粘稠液体在80℃鼓风干燥箱干燥24h后得到黑色物质。将黑色物质转移至管式炉中,在氮气保护下进行高温反应。其中,先从室温以10℃/min的升温速率升温至400℃,并在400℃下保温5h,最后再以10℃/min的升温速率升温到850℃,保温10h,从而得到二次碳颗粒。

[0125] (5) 采用共沉淀法制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,在制备过程中,将2.0g聚乙烯吡咯烷酮和1.0mmol的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与20mL去离子水混合,形成溶液I。并在另外20mL去离子水中加入2.0mmol的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液II。然后将溶液II缓缓加入溶液I中,在25℃下搅拌3h,然后离心分离出棕色固体沉淀,再用无水乙醇和去离子水反复冲洗固体沉淀。最后,将固体沉淀在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0126] (6) 复合负极材料的制备,将0.225g的 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入40mL的乙二醇中,得悬浊液a,然后将0.2g的步骤(4)中制备的二次碳颗粒加入悬浊液a中,搅拌,直至二次碳颗粒均匀分散。再向其中逐滴加入40mL的0.1M的 Na_2S 溶液,之后,在25℃搅拌3h,得悬浊液b,然后将悬浊液b转移至100mL的高温反应釜中,在100℃下反应8h,然后,离心出黑色固体沉淀,用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到复合负极材料。

[0127] 对得到的复合负极材料做XRD和扫描电镜,XRD图可知复合负极材料的XRD图中含有石墨、碳、 γ -MnS的特征峰,扫描电镜可以看出,复合负极材料中,二次碳颗粒的粒径为10 μm ~50 μm ,二次碳颗粒的表面复合有 γ -MnS。

[0128] 实施例2

[0129] (1) 石墨尾料的磺化:将1.05g石墨尾料加入5mL浓硫酸与100mL乙酸酐的混合溶液中,并在70℃搅拌4h,得磺化石墨尾料粗品。

[0130] 用去离子水反复冲洗磺化石墨尾料粗品至清洗液pH呈中性,之后在真空干燥箱中60℃干燥24h。

[0131] (2) 将0.5g柠檬酸分散在去30mL离子水中,在60℃下用磁力搅拌器搅拌30min,得到溶液;向溶液中逐步加入0.5g步骤(1)中制备的磺化石墨尾料,在60℃下,用磁力搅拌器上搅拌2h得到混合液;

[0132] (3) 向步骤(2)中的混合液中加入丙三醇,使得丙三醇与柠檬酸的摩尔比为1:1,在130℃下搅拌6h,得到黑色粘稠液体。

[0133] (4) 将上述黑色粘稠液体在80℃鼓风干燥箱干燥24h后得到黑色物质。将黑色物质转移至管式炉中,在氮气保护下进行高温反应。其中,先从室温以10℃/min的升温速率升温至400℃,并在400℃下保温5h,最后再以10℃/min的升温速率升温到850℃,保温10h,从而得到二次碳颗粒。

[0134] (5) 采用共沉淀法制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,在制备过程中,将4.0g聚乙烯吡咯烷酮和0.55mmol的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与20mL去离子水混合,形成溶液I。并在另外20mL去离子水中加入0.73mmol的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液II。然后将溶液II缓缓加入溶液I中,在25℃下搅拌3h,然后离心分离出棕色固体沉淀,再用无水乙醇和去离子水反复冲洗固体沉淀。最后,将固体沉淀在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0135] (6) 复合负极材料的制备,将0.55g的 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入40mL的乙二醇中,

得悬浊液a,然后将0.24g的步骤(4)中制备的二次碳颗粒加入悬浊液a中,搅拌,直至二次碳颗粒均匀分散。再向其中逐滴加入20mL的0.1M的 Na_2S 溶液,之后,在25℃搅拌3h,得悬浊液b,然后将悬浊液b转移至100mL的高温反应釜中,在100℃下反应8h,然后,离心出黑色固体沉淀,用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到复合负极材料。

[0136] 对得到的复合负极材料做XRD和扫描电镜,XRD图可知复合负极材料的XRD图中含有石墨、碳、 γ -MnS的特征峰,扫描电镜可以看出,复合负极材料中,二次碳颗粒的粒径为10 μm ~ 50 μm ,二次碳颗粒的表面复合有 γ -MnS。

[0137] 实施例3

[0138] (1) 石墨尾料的磺化:将10.5g石墨尾料加入5mL浓硫酸与100mL乙酸酐的混合溶液中,并在70℃搅拌4h,得磺化石墨尾料粗品。

[0139] 用去离子水反复冲洗磺化石墨尾料粗品至清洗液pH呈中性,之后在真空干燥箱中60℃干燥24h。

[0140] (2) 将0.5g柠檬酸分散在去30mL离子水中,在60℃下用磁力搅拌器搅拌30min,得到溶液;向溶液中逐步加入0.5g步骤(1)中制备的磺化石墨尾料,在60℃下,用磁力搅拌器上搅拌2h得到混合液;

[0141] (3) 向步骤(2)中的混合液中加入乙二醇,使得乙二醇与柠檬酸的摩尔比为5:1,在130℃下搅拌6h,得到黑色粘稠液体。

[0142] (4) 将上述黑色粘稠液体在80℃鼓风干燥箱干燥24h后得到黑色物质。将黑色物质转移至管式炉中,在氮气保护下进行高温反应。其中,先从室温以10℃/min的升温速率升温至400℃,并在400℃下保温5h,最后再以10℃/min的升温速率升温到850℃,保温10h,从而得到二次碳颗粒。

[0143] (5) 采用共沉淀法制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,在制备过程中,将0.04g聚乙烯吡咯烷酮和1.1mmol的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与20mL去离子水混合,形成溶液I。并在另外20mL去离子水中加入3.67mmol的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液II。然后将溶液II缓缓加入溶液I中,在25℃下搅拌3h,然后离心分离出棕色固体沉淀,再用无水乙醇和去离子水反复冲洗固体沉淀。最后,将固体沉淀在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0144] (6) 复合负极材料的制备,将0.01g的 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入40mL的乙二醇中,得悬浊液a,然后将0.1g的步骤(4)中制备的二次碳颗粒加入悬浊液a中,搅拌,直至二次碳颗粒均匀分散。再向其中逐滴加入40mL的0.1M的 Na_2S 溶液,之后,在25℃搅拌3h,得悬浊液b,然后将悬浊液b转移至100mL的高温反应釜中,在100℃下反应8h,然后,离心出黑色固体沉淀,用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到复合负极材料。

[0145] 对得到的复合负极材料做XRD和扫描电镜,XRD图可知复合负极材料的XRD图中含有石墨、碳、 γ -MnS的特征峰,扫描电镜可以看出,复合负极材料中,二次碳颗粒的粒径为10 μm ~ 50 μm ,二次碳颗粒的表面复合有 γ -MnS。

[0146] 实施例4

[0147] (1) 石墨尾料的磺化:将8.0g石墨尾料加入5mL浓硫酸与100mL乙酸酐的混合溶液中,并在70℃搅拌4h,得磺化石墨尾料粗品。

[0148] 用去离子水反复冲洗碘化石墨尾料粗品至清洗液pH呈中性,之后在真空干燥箱中60℃干燥24h。

[0149] (2) 将0.5g柠檬酸分散在去30mL离子水中,在60℃下用磁力搅拌器搅拌30min,得到溶液;向溶液中逐步加入0.5g步骤(1)中制备的碘化石墨尾料,在60℃下,用磁力搅拌器上搅拌2h得到混合液;

[0150] (3) 向步骤(2)中的混合液中加入0.32g乙二醇(乙二醇:柠檬酸=2.5:1,mol/mol)。在130℃下搅拌6h,得到黑色粘稠液体。

[0151] (4) 将上述黑色粘稠液体在80℃鼓风干燥箱干燥24h后得到黑色物质。将黑色物质转移至管式炉中,在氮气保护下进行高温反应。其中,先从室温以10℃/min的升温速率升温至400℃,并在400℃下保温5h,最后再以10℃/min的升温速率升温到850℃,保温10h,从而得到二次碳颗粒。

[0152] (5) 采用共沉淀法制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,在制备过程中,将0.08g聚乙烯吡咯烷酮和0.73mmol的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与20mL去离子水混合,形成溶液I。并在另外20mL去离子水中加入1.2mmol的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液II。然后将溶液II缓缓加入溶液I中,在25℃下搅拌3h,然后离心分离出棕色固体沉淀,再用无水乙醇和去离子水反复冲洗固体沉淀。最后,将固体沉淀在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0153] (6) 复合负极材料的制备,将0.02g的 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入40mL的乙二醇中,得悬浊液a,然后将0.017g的步骤(4)中制备的二次碳颗粒加入悬浊液a中,搅拌,直至二次碳颗粒均匀分散。再向其中逐滴加入40mL的0.1M的 Na_2S 溶液,之后,在25℃搅拌3h,得悬浊液b,然后将悬浊液b转移至100mL的高温反应釜中,在100℃下反应8h,然后,离心出黑色固体沉淀,用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到复合负极材料。

[0154] 对得到的复合负极材料做XRD和扫描电镜,XRD图可知复合负极材料的XRD图中含有石墨、碳、 γ -MnS的特征峰,扫描电镜可以看出,复合负极材料中,二次碳颗粒的粒径为10 μm ~50 μm ,二次碳颗粒的表面复合有 γ -MnS。

[0155] 实施例5

[0156] (1) 石墨尾料的碘化:将3.0g石墨尾料加入5mL浓硫酸与100mL乙酸酐的混合溶液中,并在70℃搅拌4h,得碘化石墨尾料粗品。

[0157] 用去离子水反复冲洗碘化石墨尾料粗品至清洗液pH呈中性,之后在真空干燥箱中60℃干燥24h。

[0158] (2) 将0.5g柠檬酸分散在去30mL离子水中,在60℃下用磁力搅拌器搅拌30min,得到溶液;向溶液中逐步加入0.5g步骤(1)中制备的碘化石墨尾料,在60℃下,用磁力搅拌器上搅拌2h得到混合液;

[0159] (3) 向步骤(2)中的混合液中加入0.32g乙二醇(丙三醇:柠檬酸=3:1,mol/mol)。在130℃下搅拌6h,得到黑色粘稠液体。

[0160] (4) 将上述黑色粘稠液体在80℃鼓风干燥箱干燥24h后得到黑色物质。将黑色物质转移至管式炉中,在氮气保护下进行高温反应。其中,先从室温以10℃/min的升温速率升温至400℃,并在400℃下保温5h,最后再以10℃/min的升温速率升温到850℃,保温10h,从而得到二次碳颗粒。

[0161] (5) 采用共沉淀法制备 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 前驱体,在制备过程中,将0.1g聚乙烯吡咯烷酮和0.55mmol的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与20mL去离子水混合,形成溶液I。并在另外20mL去离子水中加入0.92mmol的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液II。然后将溶液II缓缓加入溶液I中,在25℃下搅拌3h,然后离心分离出棕色固体沉淀,再用无水乙醇和去离子水反复冲洗固体沉淀。最后,将固体沉淀在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0162] (6) 复合负极材料的制备,将0.09g的 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加入40mL的乙二醇中,得悬浊液a,然后将0.09g的步骤(4)中制备的二次碳颗粒加入悬浊液a中,搅拌,直至二次碳颗粒均匀分散。再向其中逐滴加入40mL的0.1M的 Na_2S 溶液,之后,在25℃搅拌3h,得悬浊液b,然后将悬浊液b转移至100mL的高温反应釜中,在100℃下反应8h,然后,离心出黑色固体沉淀,用无水乙醇和去离子水反复冲洗。最后,在真空干燥箱中60℃干燥12h,得到复合负极材料。

[0163] 对得到的复合负极材料做XRD和扫描电镜,XRD图可知复合负极材料的XRD图中含有石墨、碳、 γ -MnS的特征峰,扫描电镜可以看出,复合负极材料中,二次碳颗粒的粒径为10 μm ~50 μm ,二次碳颗粒的表面复合有 γ -MnS。

[0164] 对比例1:

[0165] 除不进行步骤(1)和步骤(3)外,其他与实施例1相同。

[0166] 对比例2:

[0167] 除不进行步骤(1)、步骤(3)、步骤(5)和步骤(6)外,其他与实施例1相同。

[0168] 对实施例1中得到的二次碳颗粒、复合负极材料、纳米片状 γ -MnS做扫描电镜,得到图3,即实施例1得到的二次碳颗粒(a)、复合负极材料(b)、纳米片状 γ -MnS(c)的扫描电镜及 γ -MnS的取向晶面(d)图,其中,(a)显示的是二次碳颗粒的微观形貌图,从图中可以看出,二次碳颗粒的大小为10 μm ~50 μm ;(b)显示了复合负极材料的SEM图,从图中可以看出,二次碳颗粒的表面复合有 γ -MnS;(c)显示了纳米片状 γ -MnS的SEM图,从图中可以看出 γ -MnS呈现片状二维结构,其尺寸在200nm~600nm范围;(d)揭示了在高倍透射电镜下晶格距离为0.200nm晶面,这对应 γ -MnS的(110)取向的晶面。

[0169] 对对比例1中得到的复合材料做扫描电镜,得到图4,从图4可以看出,单一地利用柠檬酸进行物理掺杂的二次碳颗粒有大有小,颗粒不均匀,直径大约在5 μm ~80 μm 之间。

[0170] 对实施例1中得到的产物A、复合负极材料、纳米片状 γ -MnS做XRD,得到图5,即实施例1中得到的产物A、复合负极材料、纳米片状 γ -MnS的XRD图,可以看出,Mn前驱体 $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 特征峰突出明显,说明成相好; γ -MnS样品的衍射峰与JCPDS卡片(No. 40-1289)一一对应,它显示了一个六边形结构的晶体。此外,所有 γ -MnS特征峰窄而高,这表明 γ -MnS样品的良好的结晶性能。复合负极材料的XRD图谱能够与石墨、碳、 γ -MnS的特征峰一一对应,体现了复合负极材料制备流程的可行性。

[0171] 对实施例1中得到的复合负极材料(G@C@ γ -MnS)和实施例例1中得到的二次碳颗粒(G@C)做拉曼光谱,得到图6,即实施例1得到的复合负极材料和对比例1中得到的二次碳颗粒的拉曼光谱,拉曼光谱显示了G@C和G@C@ γ -MnS在1325.21和1331.96 cm^{-1} 的D峰。同时还揭示了G@C和G@C@ γ -MnS在1538.31 cm^{-1} 和1536.38 cm^{-1} 的G峰。G@C和G@C@ γ -MnS的ID/IG分别为3.0852和2.1940,随着ID/IG值的降低,说明缺陷指数下降。这表明溶剂热法可以促进无定形碳向石墨化碳的转化。此外,G@C@ γ -MnS的拉曼光谱中出现了另一个在634.82 cm^{-1} 的

特征峰,这是 γ -MnS 的特征峰。

[0172] 对实施例1得到的二次碳颗粒和复合负极材料、对比例1及对比例2得到的材料分别做倍率性能和循环性能测试,得图7,即实施例1、对比例1及对比例2分别得到的材料的倍率性能和循环性能图,测试方法如下:

[0173] 1) 电极制备

[0174] 配置的粘结剂溶液(质量比PVDF:NMP=1:49)。负极材料(对实施例1和对比例1、2及3得到的材料)、导电炭黑Super P和粘结剂按照质量比8:1:1混合,脱泡搅拌30min,获得均匀发亮的料浆,再将其均匀涂布在铜箔上,在100℃下真空干燥2h。根据不同的电池规格,将得到的极片切成不同形状(锂/钠离子电池极片为直径0.8-1.4cm的圆片)。

[0175] 2) 电池组装

[0176] 使用CR2016纽扣电池进行电化学测试,该纽扣电池在氧气和水含量低于0.1ppm的氩气手套箱中完成。选择高纯度锂片作为对电极,隔膜为PE膜,电解质为1M的LiPF₆(溶剂为体积比为1:1的碳酸乙烯酯(EC):碳酸二甲酯(DMC)混合液)。

[0177] 3) 电池测试

[0178] 装好的电池静置5h后,进行充放电测试,首次以0.05C放电,然后分别以0.1C、0.5C、1C、2C、8C的充放电倍率循环五圈后,回到0.1C倍率进行长循环。

[0179] 请参阅图7,可以看出,实施例1制备的复合负极材料的倍率性能和循环性能图。可以看出与对比例相比,复合负极材料拥有最佳的倍率性能和循环性能,电池经过8C大电流的充放电后,当回到0.1C循环时,放电比容量与之前的0.1C相比,没有较大变化。这说明复合负极材料在承受高电流密度后,电极结构没有改变。

[0180] 实施例1得到的二次碳颗粒具有较稳定的循环性能,说明实施例1中制得的二次碳颗粒的结构有较高的稳定性。但是与实施例1的复合负极材料相比,其放电比容量较低,这说明纳米片状 γ -MnS 能够提升电池的放电比容量。

[0181] 与实施例1的复合负极材料相比较,对比例1制得的材料无论是放电比容量还是循环稳定性都较低,这可能是单纯的无定形碳的物理掺杂结构不稳定,在充放电“嵌锂”和“脱锂”过程中会造成脱落,从而导致循环性能的降低。此外,广泛的粒径分布会影响Li⁺离子的传输速率, γ -MnS的部分容量释放不出来,从而导致了放电比容量地降低。

[0182] 对比例2中得到的材料,无论是放电比容量还是循环稳定性都较低,其较差的电性能归结于物理掺杂的“脆弱性”及广泛的粒径分布。在充放电过程中,掺杂层的剥落和Li⁺离子的传输速率的降低都会影响其电性能。

[0183] 综上,本申请制备的复合负极材料,粒径为10 μ m~50 μ m,结构和性能稳定,拥有最佳的倍率性能和循环性能,在承受高电流密度后,电极结构没有改变。性能优越,可以广泛用于电池负极材料生产中。

[0184] 以上仅为本申请的优选实施例,并非因此限制本申请的专利范围,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包括在本申请的专利保护范围内。

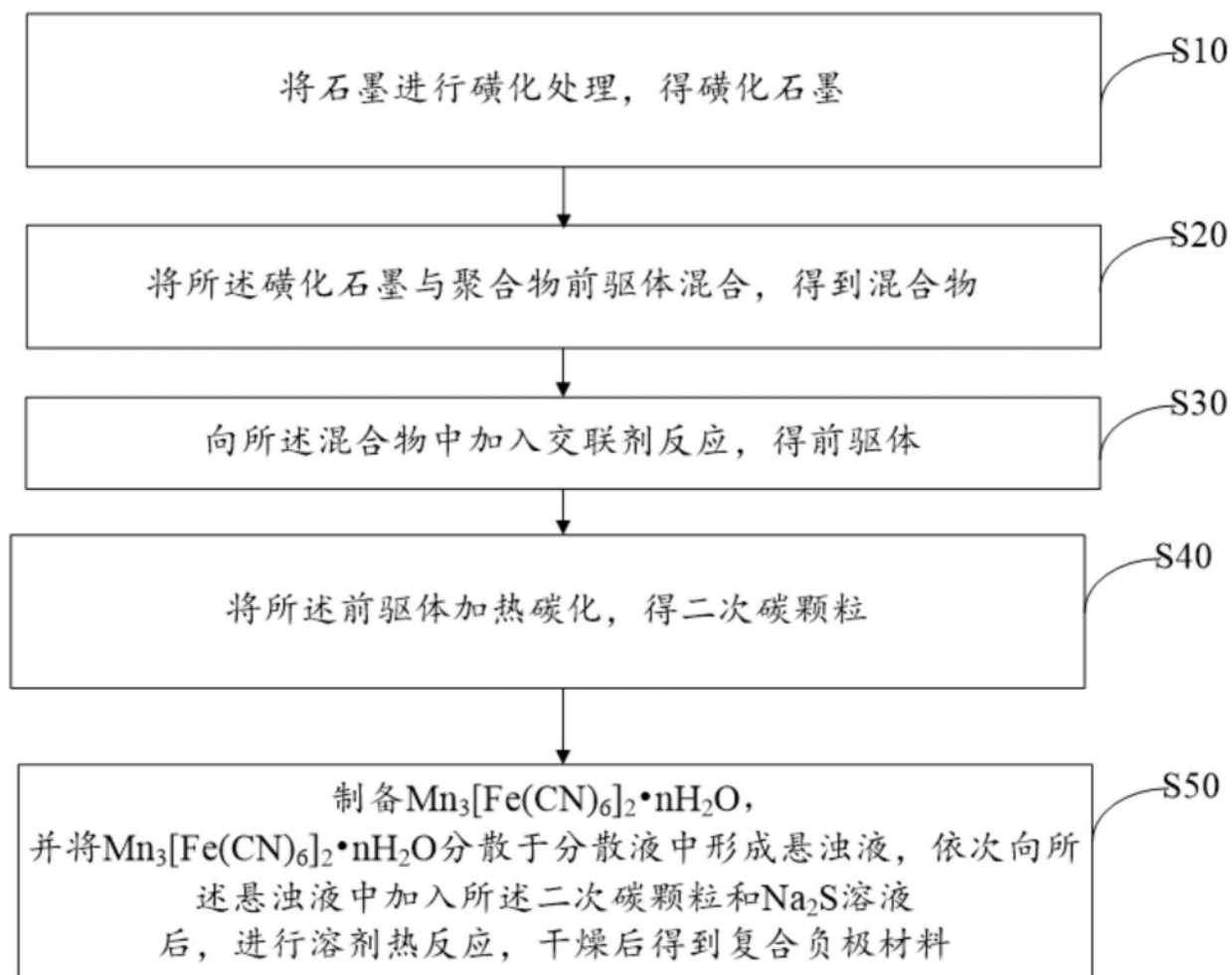


图1

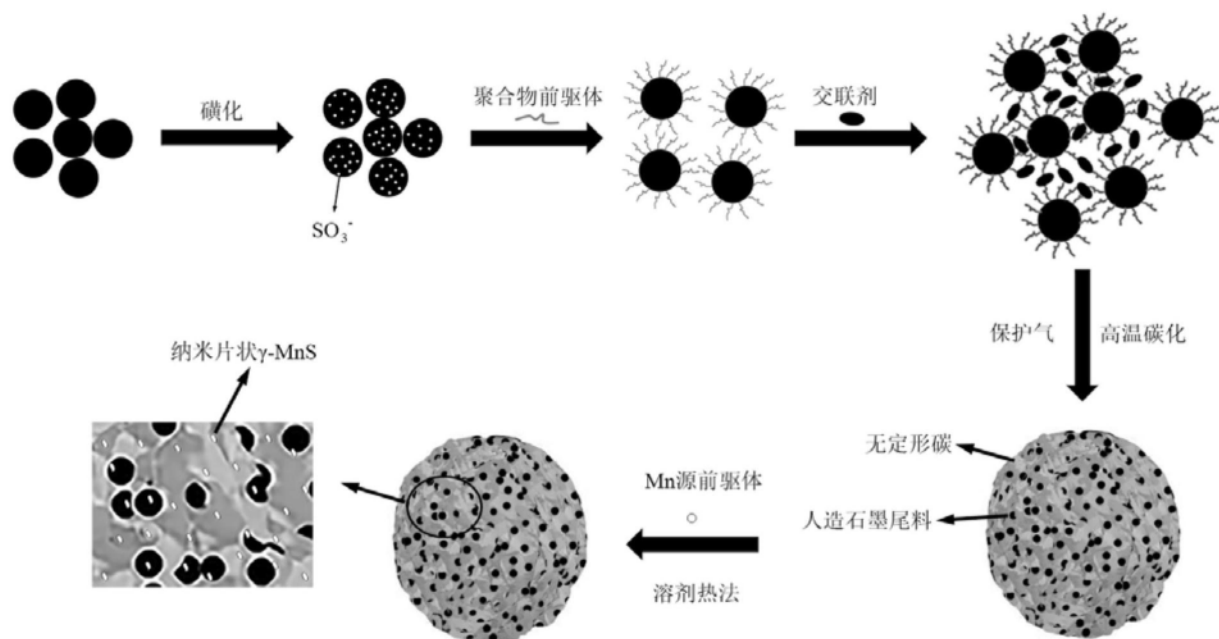


图2

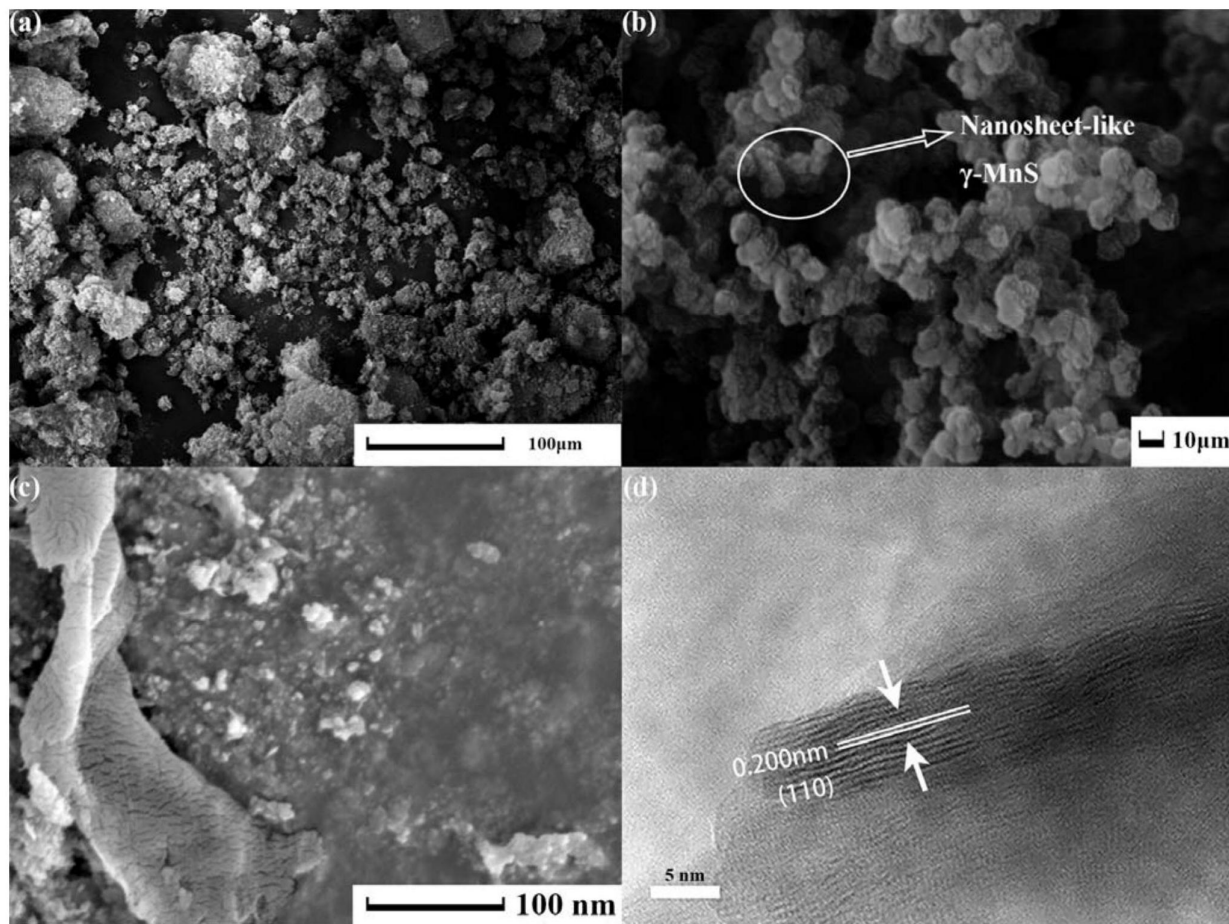


图3

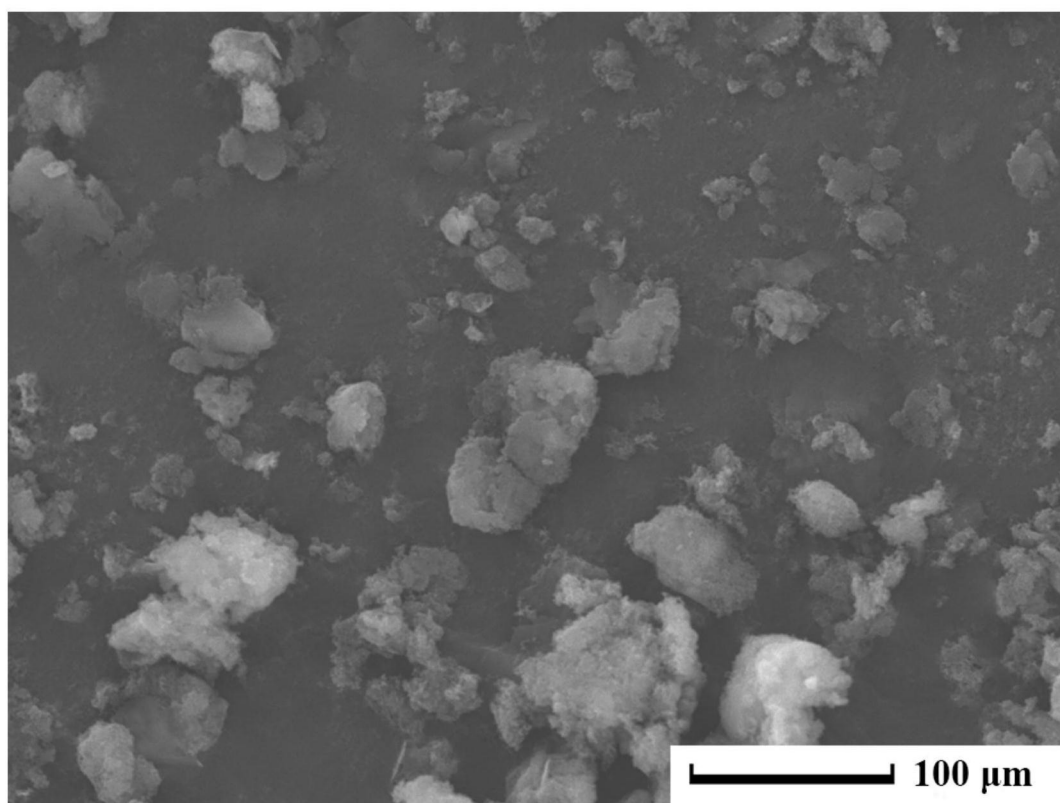


图4

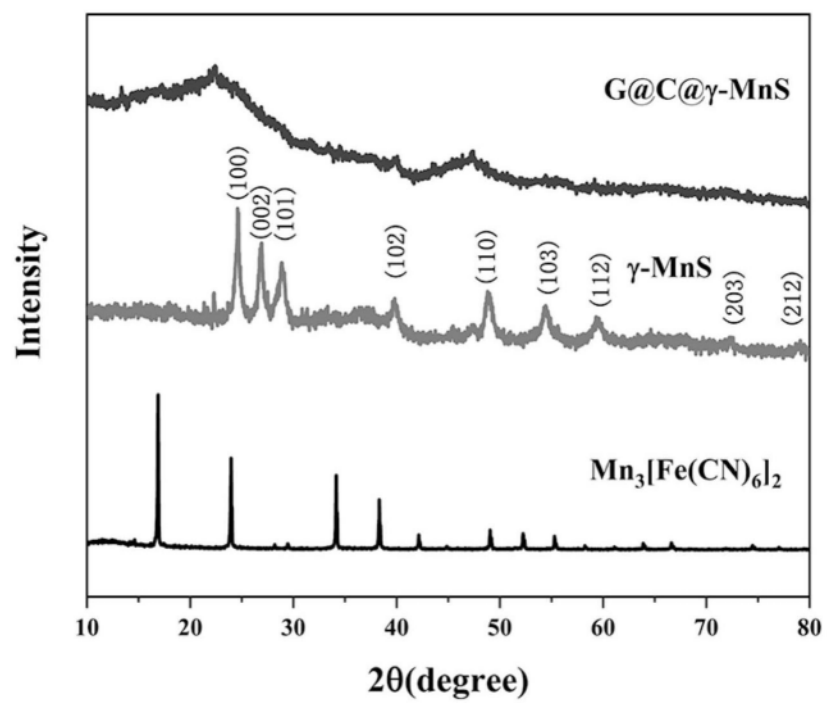


图5

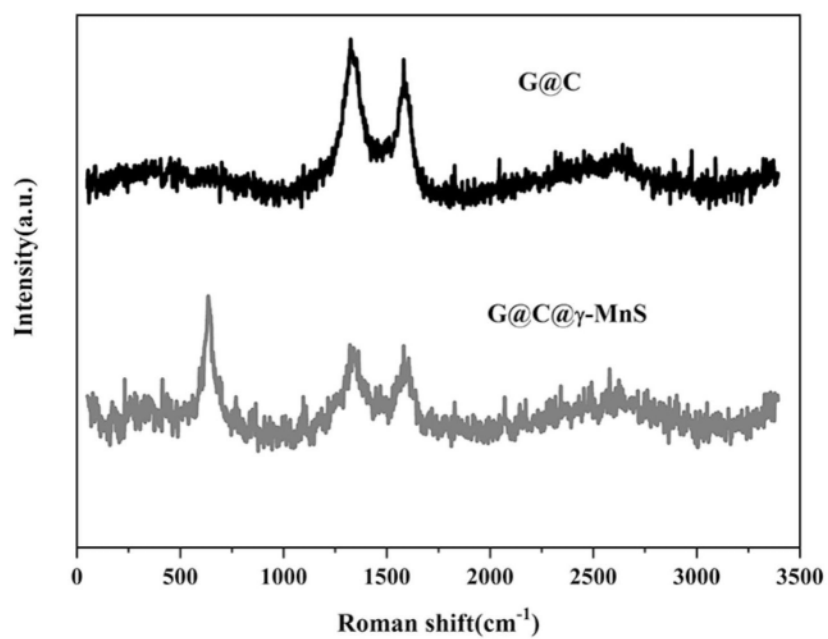


图6

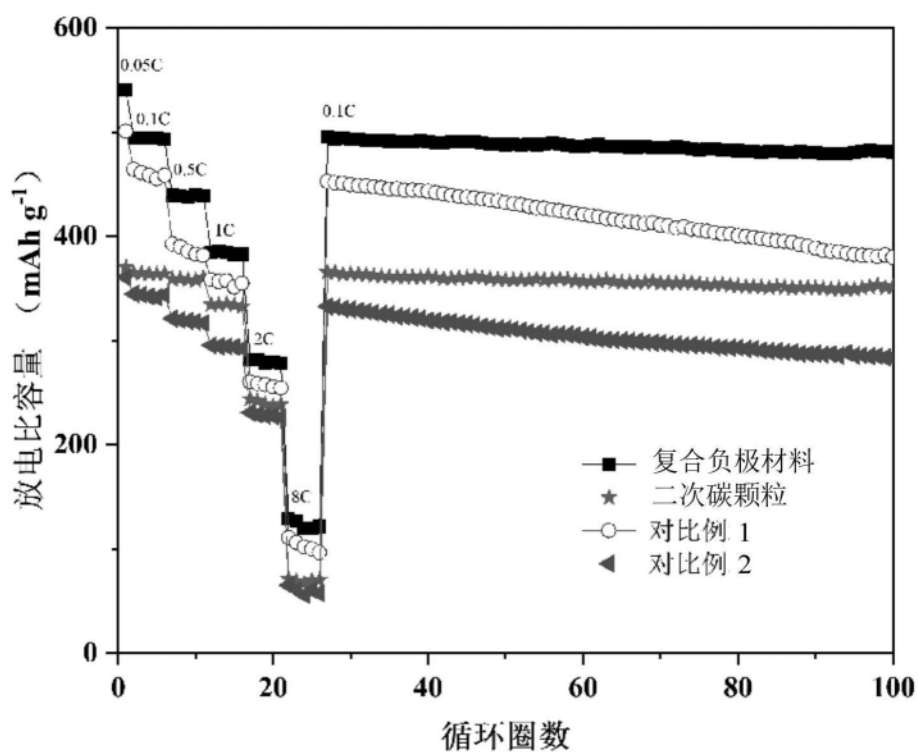


图7