



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114639805 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(21) 申请号 202210146358.X

H01M 4/587 (2010.01)

(22) 申请日 2022.02.17

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 广东邦普循环科技有限公司

地址 528137 广东省佛山市三水区乐平镇
智信大道6号

申请人 湖南邦普循环科技有限公司
湖南邦普汽车循环有限公司

(72) 发明人 谢英豪 余海军 李爱霞 张学梅
李长东

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 吴静均

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

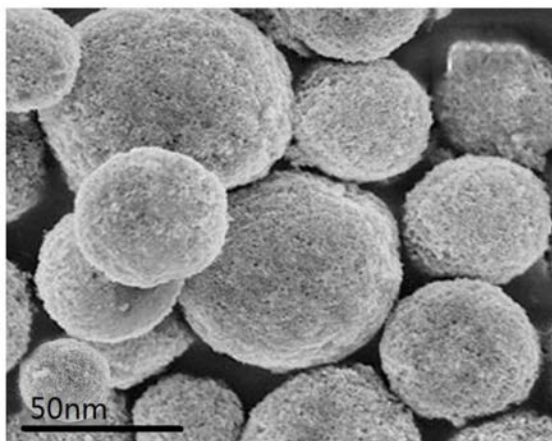
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法及其应用,包括将镍盐溶液与沉淀剂混合进行反应,通入二氧化碳气体反应得到沉淀物,将沉淀物置于管式炉的下风口处,取无水次亚磷酸钠置于管式炉的上风口处,管式炉加热,取出沉淀物并浸泡于氢氧化钠溶液中,得到多孔磷化镍,将多孔磷化镍与有机物混合进行碳化反应,即得多孔结构磷化镍@碳负极材料。本发明制得的负极材料具有多孔结构,在充放电过程中,其内部多孔结构既可以缓冲充放电过程中带来的体积变化又可以增大电极与电解液的接触面积,具有高的容量、优良的循环和倍率性能。



1. 一种多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1: 将镍盐溶液与沉淀剂混合进行反应,并通入二氧化碳气体控制反应pH为10.8-11.5,反应结束后进行陈化,固液分离得到沉淀物;所述沉淀剂为氢氧化钠、四羟基合铝酸钠和过硫酸钠的混合溶液;

S2: 将所述沉淀物置于管式炉的下风口处,取无水次亚磷酸钠置于所述管式炉的上风口处,所述管式炉加热一段时间,取出所述沉淀物并浸泡于氢氧化钠溶液中,固液分离得到多孔磷化镍;

S3: 将所述多孔磷化镍与有机物混合,在隔绝氧气下进行碳化反应,即得所述多孔结构磷化镍@碳负极材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述镍盐溶液的浓度为1-2mol/L,所述沉淀剂中,四羟基合铝酸钠的浓度为0.05-0.2mol/L、氢氧化钠的浓度为3-6mol/L、过硫酸钠的浓度为1-2mol/L,所述混合的方式为并流加入,以镍和铝的摩尔比为10:(1-2)来控制所述镍盐溶液与所述沉淀剂的流量。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述镍盐溶液为硫酸镍、氯化镍或硝酸镍的溶液中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,固液分离得到所述沉淀物后,还包括将所述沉淀物进行洗涤和干燥。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述无水次亚磷酸钠与所述沉淀物的质量比为(8-15):1。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述管式炉加热的温度为300-400℃;所述管式炉加热的时间为120-180min。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,取出所述沉淀物后先冷却至10℃以下,所述氢氧化钠溶液的温度为2-8℃。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述氢氧化钠溶液的浓度为0.1-2mol/L;所述浸泡的时间为10-25min。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述有机物为蔗糖、葡萄糖或乳糖中的至少一种。

10. 权利要求1-9任一项所述的制备方法在钠离子电池或锂离子电池中的应用。

多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂/钠离子电池负极材料技术领域,具体涉及一种多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 锂/钠离子电池得益于其高能量密度、高电压、高寿命等综合性能优势,已经作为一种新型的替代性能源。市场上目前应用的负极材料主要以石墨碳为主,可是由于其自身性质的缺陷,已经不能满足高效锂/钠离子电池不断增长的需求,亟需寻找容量更高稳定性更好的负极材料使锂/钠离子电池的性能进一步提升。过渡金属磷化物、硫化物具有远高于石墨碳的理论容量、合适的电压平台和环境友好性,是非常理想的锂/钠离子电池负极材料。

[0003] 其中,过渡金属磷化物由于在磁制冷、石油催化脱硫加氢等工业领域的重要应用吸引了研究者的兴趣。又因稳定的循环可逆性、较高的充放电理论比容量、较好的安全性能,是新型锂/钠离子电池负极材料的理想之选。如磷源丰富的 Ni_3P 、 NiP_2 、 NiP_3 均已应用于锂离子电池负极材料。有学者使用水热-微乳液法得到了六方相 Ni_2P 和四方相 Ni_{12}P_5 ,但此方法制备的颗粒分散性差,尺寸大、导电性差、形貌和结构不可控等因素,在充放电循环时会产生严重的体积膨胀,严重影响其电化学和循环性能。

[0004] 作为新型高性能离子电池负极材料,过渡金属磷化物由于具有理论容量较高以及来源丰富的优点而受到广泛关注。然而,金属磷化物在作为离子二次电池的负极材料时,随着离子的嵌入和脱出会产生明显的体积膨胀收缩效应,引起较快的容量衰退和较差的倍率性能。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法及其应用。

[0006] 根据本发明的一个方面,提出了一种多孔结构磷化镍@碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] S1:将镍盐溶液与沉淀剂混合进行反应,并通入二氧化碳气体控制反应pH为10.8-11.5,反应结束后进行陈化,固液分离得到沉淀物;所述沉淀剂为氢氧化钠、四羟基合铝酸钠和过硫酸钠的混合溶液;

[0008] S2:将所述沉淀物置于管式炉的下风口处,取无水次亚磷酸钠置于所述管式炉的上风口处,所述管式炉加热一段时间,取出所述沉淀物并浸泡于氢氧化钠溶液中,固液分离得到多孔磷化镍;

[0009] S3:将所述多孔磷化镍与有机物混合,在隔绝氧气下进行碳化反应,即得所述多孔结构磷化镍@碳负极材料。

[0010] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述镍盐溶液的浓度为1-2mol/L,所述沉

淀剂中,四羟基合铝酸钠的浓度为0.05-0.2mol/L、氢氧化钠的浓度为3-6mol/L、过硫酸钠的浓度为1-2mol/L,所述混合的方式为并流加入,以镍和铝的摩尔比为10:(1-2)来控制所述镍盐溶液与所述沉淀剂的流量。

[0011] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述镍盐溶液为硫酸镍、氯化镍或硝酸镍的溶液中的至少一种。

[0012] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,固液分离得到所述沉淀物后,还包括将所述沉淀物进行洗涤和干燥。

[0013] 在本发明的一些实施方式中,步骤S1中,所述陈化的时间为1-2h。

[0014] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述无水次亚磷酸钠与所述沉淀物的质量比为(8-15):1。

[0015] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述管式炉加热的温度为300-400℃;所述管式炉加热的时间为120-180min。进一步地,所述管式炉加热的升温速度为2-5℃/min。

[0016] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,取出所述沉淀物后先冷却至10℃以下,所述氢氧化钠溶液的温度为2-8℃。

[0017] 在本发明的一些实施方式中,步骤S2中,所述氢氧化钠溶液的浓度为0.1-2mol/L;所述浸泡的时间为10-25min。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,步骤S3中,所述有机物为蔗糖、葡萄糖或乳糖中的至少一种。

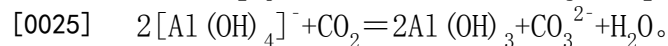
[0019] 在本发明的一些实施方式中,步骤S3中,所述碳化的温度为500-800℃;所述碳化的时间为1-12h。

[0020] 本发明还提供所述的制备方法在钠离子电池或锂离子电池中的应用。

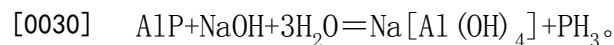
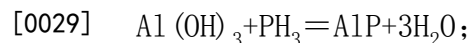
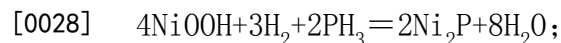
[0021] 根据本发明的一种优选的实施方式,至少具有以下有益效果:

[0022] 1、本发明首先通过制备掺杂铝的羟基氧化镍,再与次亚磷酸钠反应得到磷化镍铝,经冷的氢氧化钠浸泡后,得到多孔结构的磷化镍负极材料,经进一步碳化,即得目标产物多孔结构磷化镍@碳负极材料。

[0023] 2、在制备掺杂铝的羟基氧化镍时,通过四羟基合铝酸钠混合氢氧化钠与过硫酸钠,一方面,直接制备羟基氧化镍的同时,另一方面,使铝以氢氧化铝的形式进行共沉淀,达到镍、铝的原子级混合;反应方程式如下:



[0026] 3、次亚磷酸钠加热产生磷化氢,磷化氢与掺杂铝的羟基氧化镍反应得到的磷化镍铝,通过在冷的氢氧化钠溶液,利用磷化铝易溶解的特性,去除铝,从而使镍原子周围空出原子空位,利于负极材料充放电反应时的体积膨胀;反应方程式如下:



[0031] 4、本发明制得的负极材料为纳米级,粒径为10-100nm,且具有多孔结构,在充放电过程中,其内部多孔结构既可以缓冲充放电过程中带来的体积变化又可以增大电极与电解

液的接触面积,具有高的容量、优良的循环和倍率性能。另外,通过碳化处理,使颗粒内部及外部形成支撑性的碳骨架结构,从而进一步提升颗粒强度和导电性。

附图说明

[0032] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,其中:

[0033] 图1为本发明实施例1制备的多孔结构磷化镍@碳负极材料SEM图。

具体实施方式

[0034] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例制备了一种多孔结构磷化镍@碳负极材料,具体过程为:

[0037] (1) 配制1mol/L的硫酸镍溶液;

[0038] (2) 配制沉淀剂,沉淀剂为氢氧化钠、四羟基合铝酸钠、过硫酸钠的混合溶液,其中,四羟基合铝酸钠的浓度为0.05mol/L,氢氧化钠的浓度为3mol/L,过硫酸钠的浓度为1mol/L;

[0039] (3) 将硫酸镍溶液与沉淀剂并流加入到反应釜中,并通入二氧化碳气体控制反应pH为11.5,以镍和铝的摩尔比为10:2来控制镍盐溶液与沉淀剂的流量;

[0040] (4) 反应结束后,陈化1h,固液分离,得到沉淀物;

[0041] (5) 将沉淀物洗涤、干燥后,置于管式炉的下风口处;

[0042] (6) 取无水次亚磷酸钠置于管式炉的上风口处,无水次亚磷酸钠与沉淀物的质量比为8:1;

[0043] (7) 将管式炉以2°C/min的升温速度,升温至300°C,持续180min;

[0044] (8) 步骤(7)反应结束后,将沉淀物取出冷却至10°C以下,并加入到温度为2-8°C、浓度为0.1mol/L的氢氧化钠溶液中浸泡25min;

[0045] (9) 固液分离后,用去离子水洗涤沉淀物,并干燥,得到多孔磷化镍;

[0046] (10) 将多孔磷化镍与蔗糖溶液混合,隔绝氧气,在500°C下反应2h,得到粒径为10-100nm的多孔结构磷化镍@碳负极材料。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例制备了一种多孔结构磷化镍@碳负极材料,具体过程为:

[0049] (1) 配制1.5mol/L的氯化镍溶液;

[0050] (2) 配制沉淀剂,沉淀剂为氢氧化钠、四羟基合铝酸钠、过硫酸钠的混合溶液,其中,四羟基合铝酸钠的浓度为0.1mol/L,氢氧化钠的浓度为5mol/L,过硫酸钠的浓度为1.5mol/L;

[0051] (3) 将氯化镍溶液与沉淀剂并流加入到反应釜中,并通入二氧化碳气体控制反应pH为11.1,以镍和铝的摩尔比为10:1来控制镍盐溶液与沉淀剂的流量;

[0052] (4) 反应结束后,陈化1h,固液分离,得到沉淀物;

- [0053] (5) 将沉淀物洗涤、干燥后,置于管式炉的下风口处;
- [0054] (6) 取无水次亚磷酸钠置于管式炉的上风口处,无水次亚磷酸钠与沉淀物的质量比为11:1;
- [0055] (7) 将管式炉以3°C/min的升温速度,升温至350°C,持续150min;
- [0056] (8) 步骤(7)反应结束后,将沉淀物取出冷却至10°C以下,并加入到温度为2-8°C、浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液中浸泡15min;
- [0057] (9) 固液分离后,用去离子水洗涤沉淀物,并干燥,得到多孔磷化镍;
- [0058] (10) 将多孔磷化镍与葡萄糖溶液混合,隔绝氧气,在600°C下反应6h,得到粒径为10-100nm的多孔结构磷化镍@碳负极材料。
- [0059] 实施例3
- [0060] 本实施例制备了一种多孔结构磷化镍@碳负极材料,具体过程为:
- [0061] (1) 配制2mol/L的硝酸镍溶液;
- [0062] (2) 配制沉淀剂,沉淀剂为氢氧化钠、四羟基合铝酸钠、过硫酸钠的混合溶液,其中,四羟基合铝酸钠的浓度为0.2mol/L,氢氧化钠的浓度为6mol/L,过硫酸钠的浓度为2mol/L;
- [0063] (3) 将硝酸镍溶液与沉淀剂并流加入到反应釜中,并通入二氧化碳气体控制反应pH为10.8,以镍和铝的摩尔比为10:1来控制镍盐溶液与沉淀剂的流量;
- [0064] (4) 反应结束后,陈化2h,固液分离,得到沉淀物;
- [0065] (5) 将沉淀物洗涤、干燥后,置于管式炉的下风口处;
- [0066] (6) 取无水次亚磷酸钠置于管式炉的上风口处,无水次亚磷酸钠与沉淀物的质量比为13:1;
- [0067] (7) 将管式炉以5°C/min的升温速度,升温至400°C,持续120min;
- [0068] (8) 步骤(7)反应结束后,将沉淀物取出冷却至10°C以下,并加入到温度为2-8°C、浓度为2mol/L的氢氧化钠溶液中浸泡10min;
- [0069] (9) 固液分离后,用去离子水洗涤沉淀物,并干燥,得到多孔磷化镍;
- [0070] (10) 将多孔磷化镍与溶液混合,隔绝氧气,在800°C下反应12h,得到粒径为10-100nm的多孔结构磷化镍@碳负极材料。
- [0071] 对比例
- [0072] 本对比例用水热法制备了一种磷化镍,具体过程为:
- [0073] 将硝酸镍与次磷酸钠混合,得到悬浮溶液,置于60°C水浴中陈化2h,超声30min,再将液体倒入水热反应釜中,在120°C下反应12h后取出,静置分层,得到黑色固体,用去离子水和乙醇溶液洗涤,过滤,滤饼在60°C下干燥,得到黑色粉末状磷化镍(Ni₂P)。
- [0074] 试验例
- [0075] 取实施例1-3制得的负极材料和对比例磷化镍分别制备锂离子电池负极极片,以金属锂片为正极,并组装成CR2025扣式电池,在充放电电压为0.01-3V,电流密度为100mA/g(0.1C)下进行测试,结果如表1所示。
- [0076] 表1

	首次充放电后的克容量 mAh/g	二次充放电后的克容量 mAh/g	100 次充放电后的克容量 mAh/g
[0077] 实施例 1	988	899	701
实施例 2	971	835	683
实施例 3	979	856	682
对比例	849	726	567

[0078] 从表1可知,实施例的电化学性能明显优于对比例,这是由于实施例的负极材料具有多孔结构,在充放电过程中,其内部多孔结构既可以缓冲充放电过程中带来的体积变化又可以增大电极与电解液的接触面积,具有高的容量、优良的循环和倍率性能。并且实施例的负极材料还经过碳化处理,颗粒内部及外部形成支撑性的碳骨架结构,能够进一步提升颗粒强度和导电性。

[0079] 上面结合附图对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

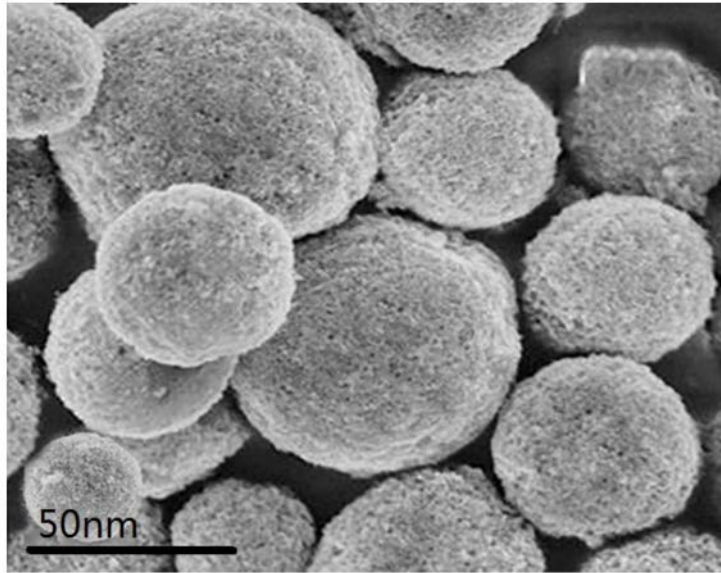


图1