



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115224263 A

(43) 申请公布日 2022.10.21

(21) 申请号 202211026127.1

(22) 申请日 2022.08.25

(71) 申请人 厦门海辰储能科技股份有限公司
地址 361100 福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼
201-1

(72) 发明人 刘泉泉 易梓琦 唐阳 张芹

(74) 专利代理机构 广州德科知识产权代理有限公司 44381
专利代理师 张雪梅 万振雄

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

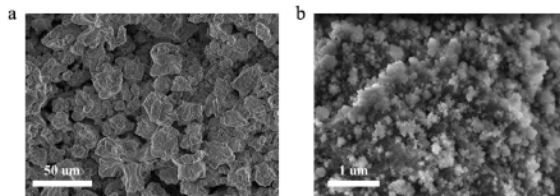
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

负极材料及其制备方法、负极极片及电池

(57) 摘要

本发明公开了一种负极材料及其制备方法、负极极片及电池,该负极材料应用于电池的负极材料,该制备方法包括以下步骤:将锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合以得到负极材料,负极材料为分级结构的碱金属与锡的合金材料;其中,锡粉的直径小于或等于 $100\ \mu\text{m}$ 。有机碱金属溶液自锡粉的表面开始发生反应,生成的负极材料体积变大,导致锡粉颗粒开裂,有机碱金属溶液沿开裂的裂缝进入锡粉颗粒的内部继续进行反应。这样,最终生成的合金材料为分级结构的纳米颗粒,相较于微米颗粒而言,纳米颗粒的材料机械性能更佳,不易破碎,有利于增加电池的使用寿命以及提升电池的循环稳定性。



1. 一种负极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:
将锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合以得到所述负极材料,所述负极材料为分级结构的碱金属与锡的合金材料;
其中,所述锡粉的颗粒直径小于或等于 $100\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法具体包括以下步骤:
将所述锡粉与第一有机溶剂混合,以形成混合液;
将所述混合液与所述有机碱金属溶液搅拌混合,以得到所述负极材料。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机碱金属溶液缓慢滴加于所述锡粉中。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述有机碱金属溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 。
5. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述锡粉与所述有机碱金属溶液搅拌混合的时间为 $0.5\text{h}\sim 48\text{h}$ 。
6. 根据权利要求1-3任一项所述的制备方法,其特征在于,所述有机碱金属溶液中的有机碱金属包括有机钠络合物、有机钾络合物、有机锂络合物中的至少一种;
所述有机碱金属溶液中的溶剂包括四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇三甲醚、正己烷中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述有机碱金属为有机钠络合物时,所述负极材料为钠锡合金材料,所述钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比小于或等于3.75。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述有机钠络合物中的钠的摩尔量与所述锡粉中锡的摩尔量之比小于3.75。
9. 一种负极材料,其特征在于,所述负极材料根据权利要求1-8任一项所述的制备方法制备而成。
10. 一种负极极片,其特征在于,所述负极极片包括如上述权利要求9所述的负极材料。
11. 一种电池,其特征在于,所述电池包括如上述权利要求10所述的负极极片。

负极材料及其制备方法、负极极片及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料技术领域,尤其涉及一种负极材料及其制备方法、负极极片及电池。

背景技术

[0002] 随着新能源的发展,锂离子电池、钠离子电池等离子电池作为新型的绿色能源应用越来越广泛,离子电池的负极材料采用锡的合金材料,以锡铁合金为例,相关技术中,制备锡铁合金时,通过将锡盐、铁粉以及小分子有机酸(比如,柠檬酸、水杨酸、苹果酸等)混合并在高温下反应进行制备。然而,这种用作负极的锡的合金制备方法所需的温度较高,对设备要求较高,而且小分子有机酸的成本较高,从而增加了制备负极的生产成本。

发明内容

[0003] 本发明实施例公开了一种负极材料及其制备方法、负极极片及电池,该制备方法反应条件温和,原料成本低,有利于降低生产成本。

[0004] 为了实现上述目的,第一方面,本发明实施例公开了一种负极材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0005] 将锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合以得到所述负极材料,所述负极材料为分级结构的碱金属与锡的合金材料;

[0006] 其中,所述锡粉的颗粒的直径小于或等于 $100\mu\text{m}$ 。

[0007] 由于该负极材料无需采用价格昂贵的小分子有机酸,能够大大降低负极材料的制备成本,即,降低了生产成本。此外,本申请采用微米级的锡粉与有机碱溶液反应制备得到了分级结构的负极材料,其一次颗粒的尺寸为纳米级尺寸,二次颗粒的尺寸为微米级尺寸,多个纳米级尺寸的一次颗粒团聚成微米级尺寸的二次颗粒,相较于采用纳米级锡粉制备形成纳米材料的负极材料而言,微米级的锡粉成本更低,进一步降低了生产成本。另外,本申请的制备方法无需高温条件,进一步降低了设备成本以及生产成本,还能够节约能源。

[0008] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述制备方法具体包括以下步骤:

[0009] 将所述锡粉与第一有机溶剂混合,以形成混合液;

[0010] 将所述混合液与所述有机碱金属溶液搅拌混合,以得到所述负极材料。

[0011] 通过将锡粉与第一有机溶剂混合,当将混合液与有机碱金属溶液时能够减缓有机碱金属与锡反应的剧烈程度,使得有机碱金属与锡的反应更加平稳,以提高反应的安全性。

[0012] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述有机碱金属溶液缓慢滴加于所述锡粉中。通过将有机碱金属溶液缓慢滴加于锡粉中,能够控制有机碱金属与锡的反应速率,从而避免反应过快而存在爆炸风险的问题。

[0013] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述有机碱金属溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 。示例性地,有机碱金属溶液的浓度为 0.1mol/L 、 0.5mol/L 、

0.8mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L等。通过控制有机碱金属溶液的浓度为0.1mol/L~2mol/L,能够控制有机碱金属与锡进行平稳的反应。当有机碱金属溶液的浓度小于0.1mol/L时,有机碱金属溶液与锡发生反应的速率过慢甚至难以发生反应,当有机碱金属溶液的浓度大于2mol/L,有机碱金属溶液的粘度过大,反应难以进行。

[0014] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述锡粉与所述有机碱金属溶液搅拌混合的时间为0.5h~48h。示例性地,锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间为0.5h、5h、10h、25h、40h、48h等。通过控制锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间,即,控制锡粉与有机碱金属溶液反应的时间,从而保证锡粉与有机碱金属溶液充分反应。当锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间小于0.5h时,锡粉与有机碱金属溶液难以反应完全,造成原料的浪费。当锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间大于48h时,反应时间过长,生产效率较低。

[0015] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述有机碱金属溶液中的有机碱金属包括有机钠络合物、有机钾络合物、有机锂络合物中的至少一种;

[0016] 所述有机碱金属溶液中的溶剂包括四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇三甲醚、正己烷中的至少一种。

[0017] 可以理解的是,当有机碱金属溶液中的有机碱金属为有机钠络合物时,有机钠络合物与锡反应生成的负极材料为钠锡合金材料,当有机碱金属溶液中的有机碱金属为有机锂络合物时,有机锂络合物与锡反应生成的负极材料为锂锡合金材料,当有机碱金属溶液中的有机碱金属为有机钾络合物时,有机钾络合物与锡反应生成的负极材料为钾锡合金材料。通过选择合适的溶剂,能够充分溶解有机碱金属络合物。

[0018] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述有机碱金属为有机钠络合物时,所述负极材料为钠锡合金材料,所述钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比小于或等于3.75。示例性地,钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比为1、2.25、3.75等。当有机碱金属为有机钠络合物时,有机钠络合物的摩尔量与锡的摩尔量之比即为反应生成的产物——钠锡合金中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比,这样,通过控制反应原料——有机钠络合物的摩尔量与锡的摩尔量之比,即可控制生成的钠锡合金中的钠和锡的摩尔量之比,从而能够精准控制反应产物,有利于匹配于不同性能的正极材料体系。需要说明的是,在钠锡合金中,一个锡最多与3.75个钠结合,因此,钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比小于或等于3.75。

[0019] 作为一种可选的实施方式,在本发明第一方面的实施例中,所述有机钠络合物中的钠的摩尔量与所述锡粉中锡的摩尔量之比小于3.75。示例性地,锡粉中锡的摩尔量与有机钠络合物中的钠的摩尔量之比为1、2、3、3.75等,由于有机钠络合物中的钠的摩尔量与锡粉中锡的摩尔量之比小于3.75,那么,有机钠络合物溶液中的钠可以反应完全,反应产物中的有机溶剂组分单一,便于回收利用。

[0020] 第二方面,本发明还公开了一种负极材料,所述负极材料根据上述第一方面所述的制备方法制备而成。由第一方面的制备方法制备而成的负极材料为分级结构的颗粒,其一次颗粒的尺寸为纳米级尺寸,二次颗粒的尺寸为微米级尺寸,多个纳米级尺寸的一次颗粒团聚成微米级尺寸的二次颗粒,相较于微米颗粒而言,较小的纳米级颗粒具有良好的动力性能,机械性能更佳,不易破碎,有利于增加电池的使用寿命以及提升电池的循环稳定

性。通过多个纳米级尺寸的颗粒相互连接形成微米级颗粒,较大的微米级颗粒较佳地保持了材料的振实密度,从而提高了电化学容量。同时,该分级结构的纳米颗粒存在孔结构,能够缓冲电池充放电过程中负极材料的体积变化,有利于提高电池的使用寿命。同时,该负极材料应用于离子电池时,具有该孔结构的分级结构的纳米颗粒有助于离子的快速传输,从而使得该离子电池具有快充性质。比如,当有机碱金属络合物为有机钠络合物时,其与锡反应生成具有分级结构的纳米钠锡合金,该钠锡合金应用于钠离子电池时,具有孔结构以及分级结构的纳米钠锡合金有助于钠离子的快速传输,从而使得该钠离子电池具有快充性质。

[0021] 第三方面,本发明还公开了一种负极极片,所述负极极片包括如上述第二方面所述的负极材料。可以理解的是,具有如上述第二方面所述的负极材料的负极极片,具有如上述第二方面所述的负极材料的全部技术效果,此处不再赘述。

[0022] 第四方面,本发明还公开了一种电池,所述电池包括如上述第二方面所述的负极极片。可以理解的是,具有如上述第三方面所述的负极材料的负极极片,具有如上述第三方面所述的负极材料的全部技术效果,此处不再赘述。

[0023] 相较于现有技术,本发明实施例的有益效果是:

[0024] 采用本实施例提供的负极材料及其制备方法、负极极片及电池,本申请制备的负极材料无需采用价格昂贵的小分子有机酸,能够大大降低负极材料的制备成本,即,降低了生产成本,此外,本申请采用微米级的锡粉与有机碱溶液反应,即可制备得到分级结构的纳米材料的负极材料,相较于采用纳米级锡粉制备形成纳米材料的负极材料而言,微米级的锡粉成本更低,进一步降低了生产成本。另外,本申请的制备方法无需高温条件,进一步降低了设备成本以及生产成本,还能够节约能源。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例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是本发明的一些实施例,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的附图。

[0026] 图1是本申请提供的微米锡粉的SEM图;

[0027] 图2是本申请中微米锡粉的XRD图以及实施例一所制备的 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末的XRD图;

[0028] 图3是实施例一所制备的 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末的SEM图;

[0029] 图4是实施例一所制备的 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末的TEM图;

[0030] 图5是实施例二所制备的 $\text{Na}_{2.25}\text{Sn}$ 合金粉末的SEM图;

[0031] 图6是实施例二所制备的 $\text{Na}_{2.25}\text{Sn}$ 合金粉末的TEM图;

[0032] 图7是实施例三所制备的 NaSn 合金粉末的SEM图。

具体实施方式

[0033] 在本发明中,术语“上”、“下”、“左”、“右”、“前”、“后”、“顶”、“底”、“内”、“外”、“中”、“竖直”、“水平”、“横向”、“纵向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或

位置关系。这些术语主要是为了更好地描述本发明及其实施例,并非用于限定所指示的装置、元件或组成部分必须具有特定方位,或以特定方位进行构造和操作。

[0034] 并且,上述部分术语除了可以用于表示方位或位置关系以外,还可能用于表示其他含义,例如术语“上”在某些情况下也可能用于表示某种依附关系或连接关系。对于本领域普通技术人员而言,可以根据具体情况理解这些术语在本发明中的具体含义。

[0035] 此外,术语“安装”、“设置”、“设有”、“连接”、“相连”应做广义理解。例如,可以是固定连接,可拆卸连接,或整体式构造;可以是机械连接,或电连接;可以是直接相连,或者是通过中间媒介间接相连,又或者是两个装置、元件或组成部分之间内部的连通。对于本领域普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0036] 此外,术语“第一”、“第二”等主要是用于区分不同的装置、元件或组成部分(具体的种类和构造可能相同也可能不同),并非用于表明或暗示所指示装置、元件或组成部分的相对重要性和数量。除非另有说明,“多个”的含义为两个或两个以上。

[0037] 本申请第一方面公开了一种负极材料的制备方法,该负极材料应用于电池,该制备方法包括以下步骤:

[0038] 将锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合以得到负极材料,负极材料为分级结构的碱金属与锡的合金材料;

[0039] 其中,锡粉的颗粒直径小于或等于 $100\mu\text{m}$ 。

[0040] 通过锡粉与有机碱金属溶液发生固液化学反应,有机碱金属溶液自锡粉的表面开始发生反应,反应生成的负极材料体积变大,导致锡粉颗粒的表面产生应力增大,从而使锡粉颗粒开裂,有机碱金属溶液可以沿开裂的裂缝进入锡粉颗粒的内部,继续进行反应,直至反应完全。这样,最终生成的负极材料为分级结构的颗粒,其一次颗粒的尺寸为纳米级,二次颗粒的尺寸为微米级(其中,一次颗粒是指晶粒的颗粒,二次颗粒是指一次颗粒团聚后的颗粒),分级结构指的是所合成的钠锡合金粉末是由纳米钠锡合金一次颗粒相互连接而组成的具有多孔结构的微米级钠锡合金粉末。相较于微米颗粒而言,较小的纳米级颗粒具有良好的动力性能,机械性能更佳,不易破碎,有利于增加电池的使用寿命以及提升电池的循环稳定性。通过多个纳米级尺寸的颗粒相互连接形成微米级颗粒,较大的微米级颗粒较好地保持了材料的振实密度,从而提高了电化学容量。

[0041] 同时,该分级结构的纳米颗粒存在孔结构,能够缓冲电池充放电过程中负极材料的体积变化,有利于提高电池的使用寿命。当该负极材料应用于离子电池时,具有该孔结构的分级结构的纳米颗粒有助于离子的快速传输,从而使得该离子电池具有快充性质。比如,当有机碱金属络合物为有机钠络合物时,其与锡反应生成具有分级结构的纳米钠锡合金,该钠锡合金应用于钠离子电池时,具有孔结构以及分级结构的纳米钠锡合金有助于钠离子的快速传输,从而使得该钠离子电池具有快充性质。

[0042] 本申请制备的负极材料无需采用价格昂贵的小分子有机酸,能够大大降低负极材料的制备成本,即,降低了生产成本,此外,本申请采用微米级的锡粉与有机碱溶液反应,即可制备得到分级结构的纳米材料的负极材料,相较于采用纳米级锡粉制备形成纳米材料的负极材料而言,微米级的锡粉成本更低,进一步降低了生产成本。

[0043] 另外,本申请的制备方法的反应条件温和、无需高温条件,进一步降低了设备成本以及生产成本,还能够节约能源。

[0044] 可选地,有机碱金属溶液中的有机碱金属包括有机钠络合物、有机钾络合物、有机锂络合物中的至少一种。

[0045] 以有机钠络合物为例,锡粉与有机钠络合物的反应式如下:

[0046] $\text{Sn} + x\text{Na} - \text{A} \rightarrow \text{Na}_x\text{Sn} + \text{A}$,其中,A为与钠配位的有机分子。

[0047] 可以理解的是,当有机碱金属溶液中的有机碱金属为有机钠络合物时,有机钠络合物与锡反应生成的负极材料为钠锡合金材料,当有机碱金属溶液中的有机碱金属为有机锂络合物时,有机锂络合物与锡反应生成的负极材料为锂锡合金材料,当有机碱金属溶液中的有机碱金属为有机钾络合物时,有机钾络合物与锡反应生成的负极材料为钾锡合金材料。

[0048] 进一步地,当该负极材料应用的电池为钠离子电池时,有机碱金属可以为有机钠络合物,当该负极材料应用的电池为锂离子电池时,有机碱金属可以为有机锂络合物,当该负极材料应用的电池为钾离子电池时,有机碱金属可以为有机钾络合物。这样,负极材料能够补偿电池首次充放电过程中的金属离子的损失,以提升电池的能量密度。

[0049] 以该负极材料为钠锡合金且应用于钠离子电池为例,钠锡合金能够补偿钠离子电池首次充放电过程中的金属离子的损失,以提升钠离子电池的能量密度。

[0050] 当有机碱金属为有机钠络合物时,负极材料为钠锡合金材料,钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比小于或等于3.75。示例性地,钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比为1、2.25、3.75等。当有机碱金属为有机钠络合物时,有机钠络合物的摩尔量与锡的摩尔量之比即为反应生成的产物——钠锡合金中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比,这样,通过控制反应原料——有机钠络合物的摩尔量与锡的摩尔量之比,即可控制生成的钠锡合金中的钠和锡的摩尔量之比,从而能够精准控制反应产物,有利于匹配于不同性能的正极材料体系。需要说明的是,在钠锡合金中,一个锡最多与3.75个钠结合,因此,钠锡合金材料中的钠的摩尔量与锡的摩尔量之比小于或等于3.75。

[0051] 可选地,锡粉中锡的摩尔量与有机钠络合物中的钠的摩尔量之比小于3.75。示例性地,锡粉中锡的摩尔量与有机钠络合物中的钠的摩尔量之比为1、2、3、3.75等,由于有机钠络合物中的钠的摩尔量与锡粉中锡的摩尔量之比小于3.75,那么,有机钠络合物溶液中的钠可以反应完全,反应产物中的有机溶剂组分单一,便于回收利用。

[0052] 可选地,有机碱金属溶液中的溶剂包括四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇三甲醚、正己烷中的至少一种。这样,该溶剂能够充分溶解有机碱金属络合物。

[0053] 为了提高有机碱金属具有较高的活性,为了提高有机碱金属与锡粉的反应的平稳性和安全性,第一种可选的实施方式中,制备方法具体包括以下步骤:

[0054] 将锡粉与第一有机溶剂混合,以形成混合液;

[0055] 将混合液与有机碱金属溶液搅拌混合,以得到负极材料。

[0056] 通过将锡粉与第一有机溶剂混合,当将混合液与有机碱金属溶液时能够减缓有机碱金属与锡反应的剧烈程度,使得有机碱金属与锡的反应更加平稳,以提高反应的安全性。

[0057] 具体地,向盛有锡粉的容器中加入第一有机溶剂,第一有机溶剂在容器中的高度大致与锡粉在容器中的高度平齐或稍高于锡粉的高度,即,第一有机溶剂加入的量能够没过锡粉即可,这样,能够控制有机碱金属溶液与锡平稳地反应,能够避免第一有机溶剂过多而导致稀释碱金属溶液而导致碱金属溶液与锡的反应速率过慢甚至无法发生反应的情况,

还能够避免第一有机溶剂过少而导致有机碱金属溶液与锡反应速率过快而存在爆炸的风险的问题。

[0058] 可选地,第一有机溶剂包括四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇三甲醚、正己烷中的至少一种。

[0059] 在第二种可选的实施方式中,有机碱金属溶液缓慢滴加于锡粉中。通过将有机碱金属溶液缓慢滴加于锡粉中,能够控制有机碱金属与锡的反应速率,从而避免反应过快而存在爆炸风险的问题。

[0060] 可选地,有机碱金属溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$ 。示例性地,有机碱金属溶液的浓度为 0.1mol/L 、 0.5mol/L 、 0.8mol/L 、 1mol/L 、 1.5mol/L 、 2mol/L 等。通过控制有机碱金属溶液的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 2\text{mol/L}$,能够控制有机碱金属与锡进行平稳的反应。当有机碱金属溶液的浓度小于 0.1mol/L 时,有机碱金属溶液与锡发生反应的速率过慢甚至难以发生反应,当有机碱金属溶液的浓度大于 2mol/L ,有机碱金属溶液的粘度过大,反应难以进行。

[0061] 可选地,锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间为 $0.5\text{h}\sim 48\text{h}$ 。示例性地,锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间为 0.5h 、 5h 、 10h 、 25h 、 40h 、 48h 等。通过控制锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间,即,控制锡粉与有机碱金属溶液反应的时间,从而保证锡粉与有机碱金属溶液充分反应。当锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间小于 0.5h 时,锡粉与有机碱金属溶液难以反应完全,造成原料的浪费。当锡粉与有机碱金属溶液搅拌混合的时间大于 48h 时,反应时间过长,生产效率较低。

[0062] 本申请第二方面公开了一种负极材料,该负极材料根据上述第一方面的制备方法制备而成。

[0063] 由第一方面的制备方法制备而成的负极材料为分级结构的纳米颗粒,即,一次颗粒的尺寸为纳米级,二次颗粒的尺寸为微米级,相较于微米颗粒而言,纳米颗粒的材料机械性能更佳,不易破碎,有利于增加电池的使用寿命以及提升电池的循环稳定性。同时,该分级结构的纳米颗粒存在孔结构,能够缓冲电池充放电过程中负极材料的体积变化,有利于提高电池的使用寿命。同时,该负极材料应用于锂离子电池时,具有该孔结构的分级结构的纳米颗粒有助于离子的快速传输,从而使得该锂离子电池具有快充性质。比如,当有机碱金属络合物为有机钠络合物时,其与锡反应生成具有分级结构的纳米钠锡合金,该钠锡合金应用于钠离子电池时,具有孔结构以及分级结构的纳米钠锡合金有助于钠离子的快速传输,从而使得该钠离子电池具有快充性质。

[0064] 本申请第三方面公开了一种负极极片,该负极极片包括如上述第二方面所述的负极材料。可以理解的是,具有如上述第二方面所述的负极材料的负极极片,具有如上述第二方面所述的负极材料的全部技术效果,此处不再赘述。

[0065] 本申请第四方面公开了一种电池,该电池包括如上述第三方面所述的负极极片。可以理解的是,具有如上述第三方面所述的负极材料的负极极片,具有如上述第三方面所述的负极材料的全部技术效果,此处不再赘述。

[0066] 下面将结合实施例和附图对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0067] 实施例一

[0068] 本发明实施例一公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0069] 向 118g 微米锡粉中加入四氢呋喃至没过微米锡粉,以形成混合液;

[0070] 向上述混合液中加入7.5L浓度为0.5mol/L钠萘的四氢呋喃溶液中搅拌反应24h,反应溶液颜色由深蓝色变为无色透明,此时,反应结束,生成产物 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 。

[0071] 将上述反应结束的溶液进行固液分离,并使用四氢呋喃清洗2-3次,室温下自然干燥,即可得到黑色的具有分级纳米结构的 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末,分离后的溶液可以加入碱金属块以生成有机碱金属溶液,从而可以进行循环使用。

[0072] 如图1所示,图1为本申请实施例使用的微米锡粉的SEM图,从图1可知,微米锡粉的颗粒尺寸在 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,颗粒形貌为不规则的球形,这种微米锡粉用作电池的负极材料时,在充放电时会发生巨大的体积变化,引起颗粒破碎粉化,从而导致电池的电化学性能较差。

[0073] 如图2所示,图2中的图a为本申请中微米锡粉的XRD图,图b为实施例一制备所得 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末的XRD图,由图2可知,微米锡粉与有机钠溶液反应后,得到了纯相的 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末。

[0074] 如图3和图4所示,图3和图4分别为实施例一所制备的 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末的SEM图和TEM图,由图3和图4可知,该 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 合金粉末为由一次纳米颗粒(颗粒尺寸小于50nm)组成的微米级多孔粉末。这种结构有利于与电解液的充分浸润以及缓冲电池充电放电过程时因发生电化学而发生的体积膨胀问题,有助于获得循环性能优异的电池。

[0075] 实施例二

[0076] 本发明实施例二公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的体积为4.5L,生成产物 $\text{Na}_{2.25}\text{Sn}$ 。

[0077] 如图5和图6所示,图5和图6分别为该实施例二所制备的 $\text{Na}_{2.25}\text{Sn}$ 合金粉末的SEM图和TEM图,从图中可以看出,该钠锡合金为纳米颗粒组成的分级多孔结构。

[0078] 实施例三

[0079] 本发明实施例三公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的体积为2L,生成产物 NaSn 。

[0080] 如图7所示,图7为实施例三所制备的 NaSn 合金粉末的SEM图,从图中可以看出,所制备的 NaSn 合金粉末为由一次纳米颗粒(颗粒尺寸小于50nm)组成的微米级多孔粉末。

[0081] 实施例四

[0082] 本发明实施例四公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例三的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的溶液浓度为0.1mol/L,体积为10L,搅拌反应的时间为48h。

[0083] 实施例五

[0084] 本发明实施例五公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的溶液浓度为1mol/L,体积为3.75L,搅拌反应的时间为12h。

[0085] 实施例六

[0086] 本发明实施例六公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的溶液浓度为2mol/L,体积为1.875L,搅拌反应的时间为0.5h。

[0087] 实施例七

[0088] 实施例七公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方

法的区别在于:搅拌反应的时间为12h,反应溶液由深蓝色变为浅蓝色,生成产物 Na_3Sn 。

[0089] 实施例八

[0090] 实施例八公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:搅拌反应的时间为50h,生成产物 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 。

[0091] 实施例九

[0092] 实施例九公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的体积为8L,搅拌反应的时间为24h,生成产物 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 。

[0093] 实施例十

[0094] 实施例十公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法与上述实施例一的制备方法的区别在于:钠萘的四氢呋喃溶液的体积为8L,搅拌反应的时间为48h,生成产物 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$ 。

[0095] 实施例十一

[0096] 本发明实施例十一公开了一种负极材料的制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0097] 向118g微米锡粉中加入四氢呋喃至没过微米锡粉,以形成混合液;

[0098] 向上述混合液中加入8.8L浓度为0.5mol/L钠锂的四氢呋喃溶液中搅拌反应24h,反应溶液颜色由深蓝色变为无色透明,此时,反应结束,生成产物 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 。

[0099] 将上述反应结束的溶液进行固液分离,并使用四氢呋喃清洗2-3次,室温下自然干燥,即可得到黑色的具有分级纳米结构的 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 合金粉末,分离后的溶液可以加入碱金属块以生成有机碱金属溶液,从而可以进行循环使用。

[0100] 请参阅表1,表1为上述实施例一至实施例十的反应条件及产物的汇总表。

[0101]

实施例/ 条件	锡粉与钠萘的 四氢呋喃溶液 中钠的摩尔比	钠萘的四氢呋 喃溶液的浓度	搅拌反 应时间	生成产物	反应溶液颜色
实施例一	1: 3.75	0.5M	24h	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	由深蓝色变为 无色透明
实施例二	1: 2.25	0.5M	24h	$\text{Na}_{2.25}\text{Sn}$	由深蓝色变为 无色透明
实施例三	1: 1	0.5M	24h	NaSn	由深蓝色变为 无色透明
实施例四	1: 1	0.1M	48h	NaSn	由深蓝色变为 无色透明
实施例五	1: 3.75	1M	12h	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	由深蓝色变为 无色透明
实施例六	1: 3.75	2M	30min	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	由深蓝色变为 无色透明
实施例七	1: 3.75	0.5M	28min	Na_3Sn	由深蓝色变为 浅蓝色
实施例八	1: 3.75	0.5M	50h	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	由深蓝色变为 无色透明
实施例九	1: 4	0.5M	24h	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	由深蓝色变为 浅蓝色
实施例十	1: 4	0.5M	48h	$\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$	由深蓝色变为 浅蓝色

[0102] 由上述实施例一、实施例七、实施例八可知,当反应时间为24h时,反应溶液变为无色透明,即,反应完全,当反应时间不足0.5h时,反应溶液的颜色仍为浅蓝色,即,有机钠络合物并未完全消耗,即,反应不完全,当反应时间超过48h时,反应时间过长,反应产物与实施例一相同,因此,反应时间过长并不会更进一步改进反应产物的结构,因此,反应时间设置为0.5h~48h既能够反应完全又不会过多浪费时间。

[0103] 由实施例一和实施例九可知,实施例九中的锡粉的锡与有机钠络合物中的钠的摩尔比大于1:3.75,反应产物仍然为 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$,而且反应溶液为浅蓝色,即,有机钠络合物未被完全消耗掉,反应后的溶液中仍然存在未反应的有机钠络合物,因此,可以通过控制锡粉中锡的摩尔量与有机钠络合物中的钠的摩尔量与之比小于3.75,以保证有机钠络合物溶液中的钠可以反应完全,反应产物中的有机溶剂组分单一,便于回收利用。

[0104] 由实施例九和实施例十可知,实施例十通过增加反应时间后,反应溶液的颜色仍然为浅蓝色,即,有机钠络合物未被完全消耗掉,进一步证明了反应产物仍然为 $\text{Na}_{3.75}\text{Sn}$,需要控制锡粉中锡的摩尔量与有机钠络合物中的钠的摩尔量与之比小于3.75。

[0105] 以上对本发明实施例公开的负极材料及其制备方法、负极极片及电池进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的负极材料及其制备方法、负极极片及电池及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

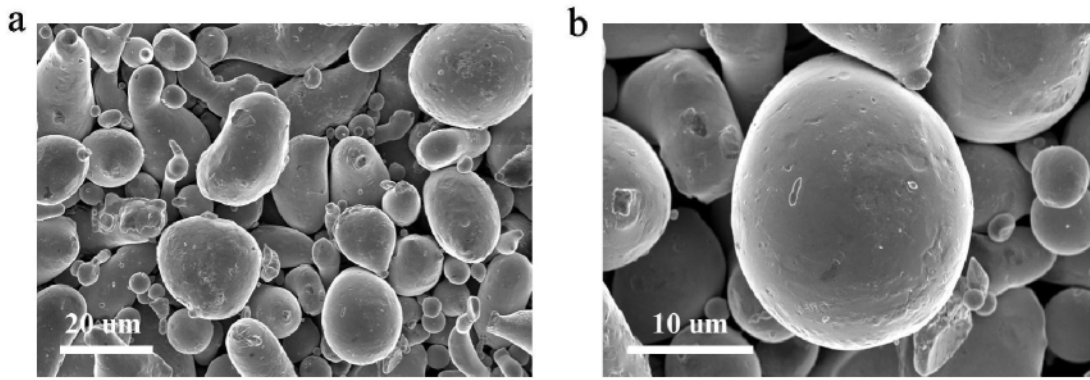


图1

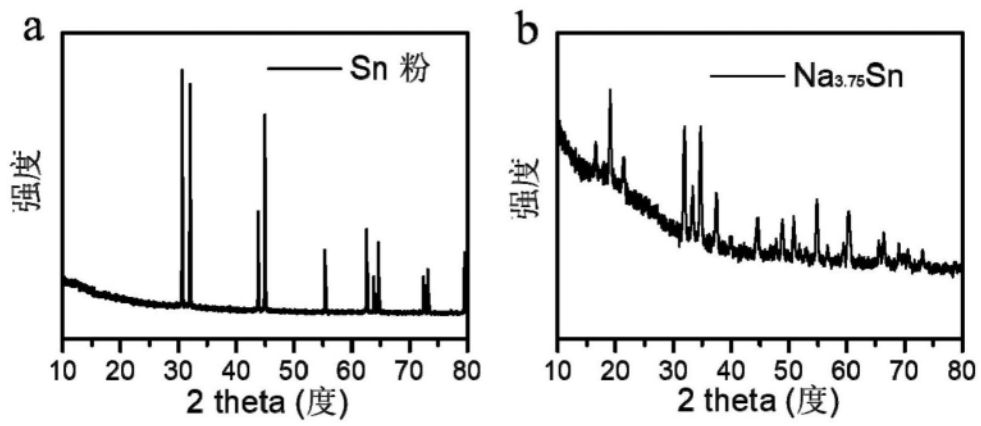


图2

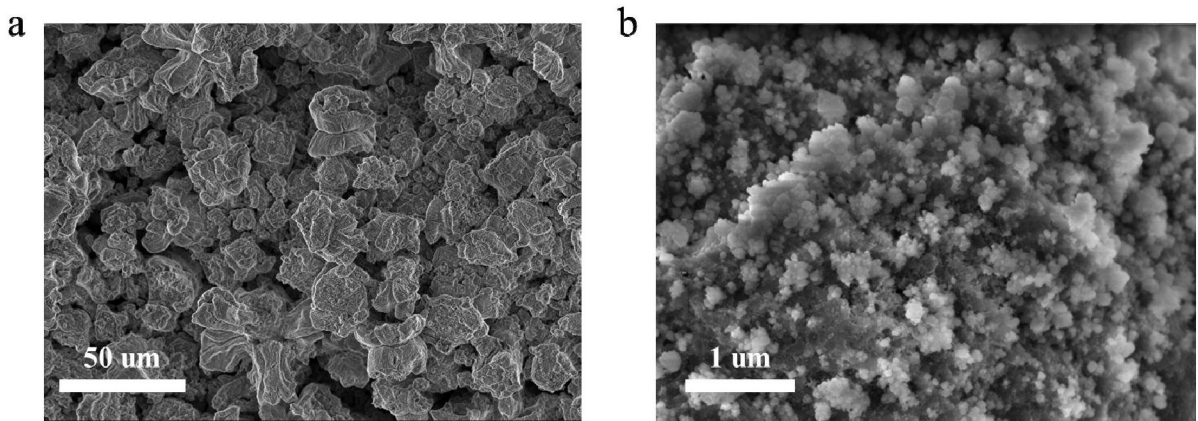


图3

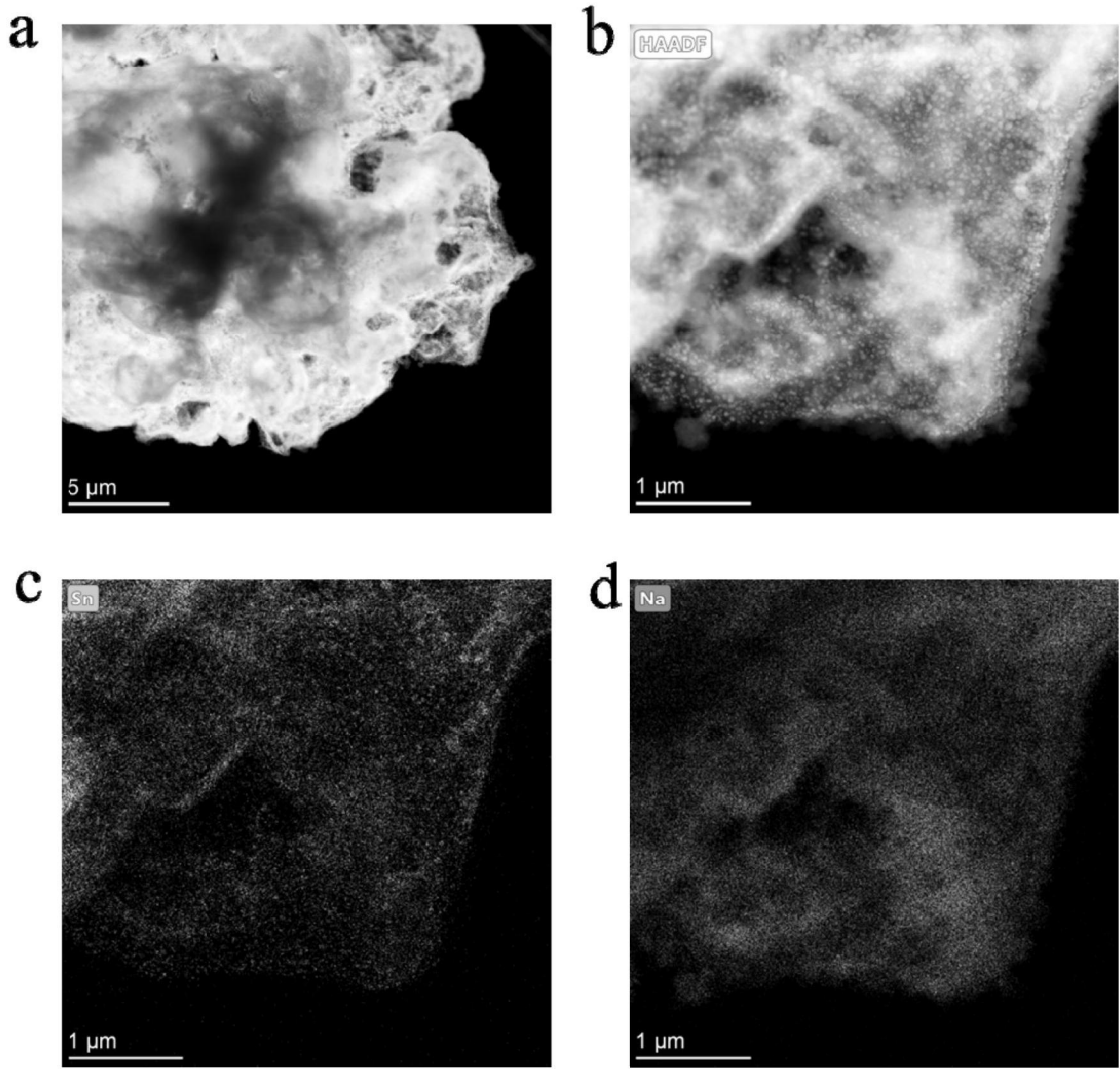


图4

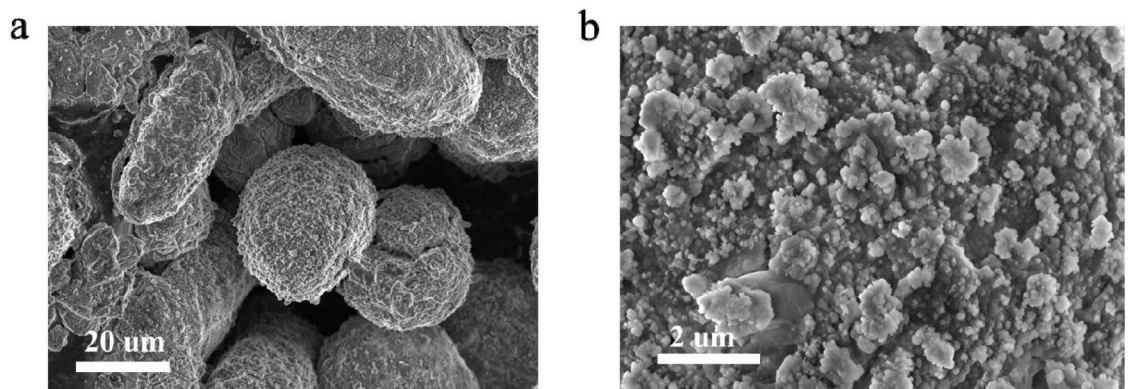


图5

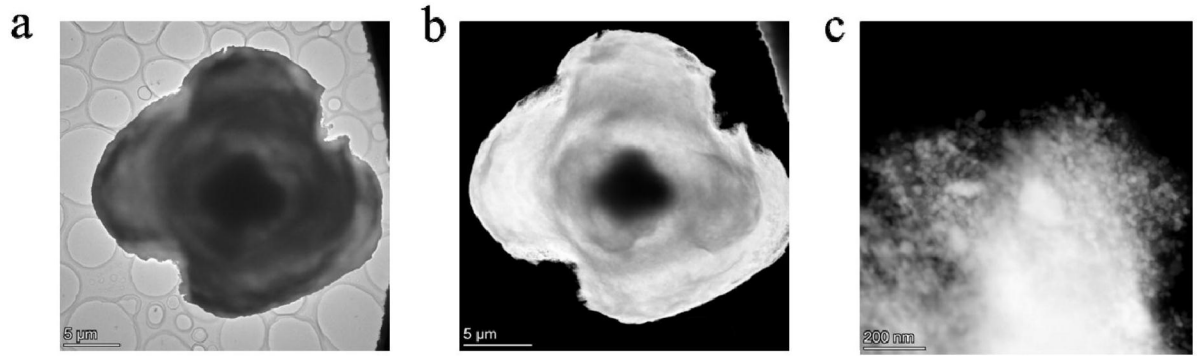


图6

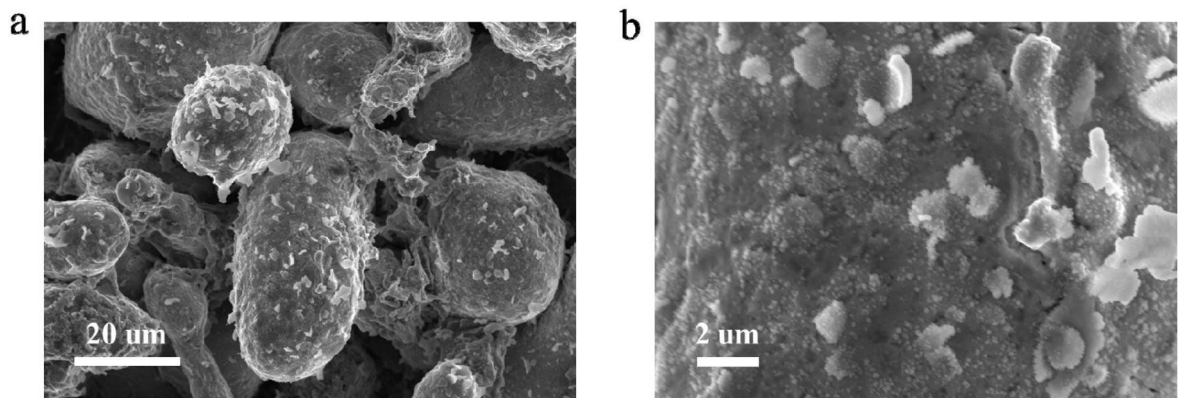


图7