



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116387512 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 04

(21) 申请号 202310332438.9

(22) 申请日 2023.03.29

(71) 申请人 蜂巢能源科技股份有限公司  
地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

(72) 发明人 徐昌盛 赵晓锋 刘静 杨红新

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463  
专利代理师 王震

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

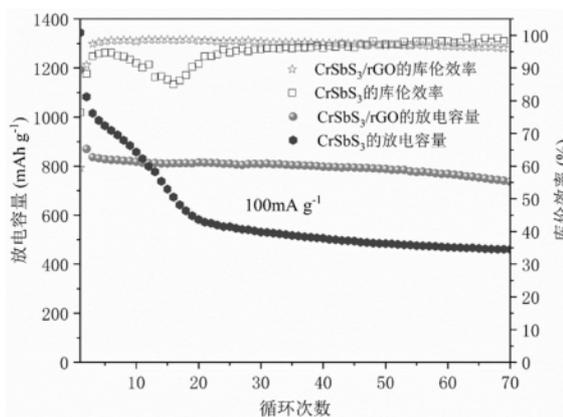
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

## (54) 发明名称

负极材料及其制备方法和应用

## (57) 摘要

本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种负极材料及其制备方法和应用。本发明的负极材料包括 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的复合材料;所述负极材料中,还原氧化石墨烯的质量含量为15%~25%。本发明通过 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯复合得到的负极材料,具有高容量,优异的稳定性和导电性。



1. 负极材料,其特征在于,所述负极材料包括 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的复合材料;所述负极材料中,还原氧化石墨烯的质量含量为15%~25%。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,所述还原氧化石墨烯可部分或全部替换为第一碳材料;所述第一碳材料为碳纳米管、碳纳米纤维、中空碳球、硬碳和软碳中的至少一种。

3. 如权利要求1或2所述的负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的混合物进行球磨处理。

4. 根据权利要求3所述的负极材料的制备方法,其特征在于,包含以下特征(1)至(2)中的至少一种:

(1) 所述球磨处理之前,还包括:将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯进行研磨处理;

(2) 所述球磨处理的转速为300~500r/min,所述球磨处理的时间为6~10h。

5. 根据权利要求3所述的负极材料的制备方法,其特征在于,所述还原氧化石墨烯的质量为所述还原氧化石墨烯和所述 $\text{CrSbS}_3$ 的总质量的15%~25%。

6. 根据权利要求3所述的负极材料的制备方法,其特征在于,所述负极材料的制备过程中,将所述还原氧化石墨烯部分或者全部替换为第一碳材料;所述第一碳材料为碳纳米管、碳纳米纤维、中空碳球、硬碳和软碳中的至少一种。

7. 根据权利要求3所述的负极材料的制备方法,其特征在于,包含以下特征(1)至(6)中的至少一种:

(1) 所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备原料包括 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ;

(2) 所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备方法包括:将 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 进行第一研磨,得到第一混合物;将所述第一混合物于密闭环境中进行热处理;

(3) 所述热处理具体包括:将所述第一混合物置于玻璃容器中,密封所述玻璃容器;将密封后的玻璃容器置于铁容器中,再将所述铁容器置于热处理装置中;

(4) 所述 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的质量比为1:1.7;

(5) 所述热处理的温度为550~700℃,所述热处理的时间为65~75h;

(6) 所述热处理的升温速率为2~4℃/min。

8. 根据权利要求3所述的负极材料的制备方法,其特征在于,包含以下特征(1)至(6)中的至少一种:

(1) 所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备原料包括单质Cr、单质Sb和单质S;

(2) 所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备方法包括:将单质Cr、单质Sb和单质S在真空条件下进行固相烧结;所述单质Cr、单质Sb和单质S的摩尔比为1:1:3;

(3) 所述固相烧结的温度为440~460℃,所述固相烧结的时间为1.5~2.5h;

(4) 所述单质Cr、单质Sb和单质S在固相烧结之前进行研磨,研磨时间为50~70min;

(5) 所述固相烧结在氮气条件下进行;

(6) 所述固相烧结的升温速率为1~3℃/min。

9. 负极片,其特征在于,包括权利要求1~2中任一项所述的负极材料或权利要求3~8中任一项所述的负极材料的制备方法制备得到的负极材料。

10. 钠离子电池,其特征在于,包括权利要求9所述的负极片。

## 负极材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种负极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 硬碳作为钠离子电池负极材料已经被广泛研究,但是其理论比容量有限的缺点不容忽视,而其它非碳负极材料主要缺点是循环稳定性差。根据电荷存储机制,钠离子电池负极材料主要分为三种类型,分别是插层型材料、转化型材料、合金化材料,其中转化型材料、合金化材料能提供较高的比容量;因此,如何构筑一种既能发生转化反应、又能发生合金化反应,可整体提升负极材料的比容量,提升电池的循环稳定性和倍率性能的负极材料至关重要。

[0003] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0004] 本发明的一个目的在于提供一种负极材料,以解决现有技术中的钠离子电池负极材料的比容量不足,循环性能及稳定性能不佳的技术问题。

[0005] 本发明的另一个目的在于提供一种所述的负极材料的制备方法,该方法简单,易操作,得到负极材料具有更高的稳定性和导电性。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种所述的负极片。

[0007] 本发明的另一个目的在于提供一种所述的钠离子电池。

[0008] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0009] 负极材料,包括 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的复合材料;所述负极材料中,还原氧化石墨烯的质量含量为15%~25%。

[0010] 在一种实施方式中,所述还原氧化石墨烯可部分或全部替换为第一碳材料;所述第一碳材料为碳纳米管、碳纳米纤维、中空碳球、硬碳和软碳中的至少一种。

[0011] 如上所述的负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的混合物进行球磨处理。

[0013] 在一种实施方式中,所述球磨处理之前,还包括:将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯进行研磨处理。

[0014] 在一种实施方式中,所述球磨处理的转速为300~500r/min,所述球磨处理的时间为6~10h。

[0015] 在一种实施方式中,所述还原氧化石墨烯的质量为所述还原氧化石墨烯和所述 $\text{CrSbS}_3$ 的总质量的15%~25%。

[0016] 在一种实施方式中,所述负极材料的制备过程中,将所述还原氧化石墨烯部分或者全部替换为第一碳材料;所述第一碳材料为碳纳米管、碳纳米纤维、中空碳球、硬碳和软碳中的至少一种。

[0017] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备原料包括 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 。

[0018] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备方法包括:将 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 进行第一研磨,得到第一混合物;将所述第一混合物于密闭环境中进行热处理。

[0019] 在一种实施方式中,所述热处理具体包括:将所述第一混合物置于玻璃容器中,密封所述玻璃容器;将密封后的玻璃容器置于铁容器中,再将所述铁容器置于热处理装置中。

[0020] 在一种实施方式中,所述 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的质量比为1:1.7。

[0021] 在一种实施方式中,所述热处理的温度为 $550\sim 700^\circ\text{C}$ ,所述热处理的时间为 $65\sim 75\text{h}$ 。

[0022] 在一种实施方式中,所述热处理的升温速率为 $2\sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0023] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备原料包括单质Cr、单质Sb和单质S。

[0024] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备方法包括:将单质Cr、单质Sb和单质S在真空条件下进行固相烧结;所述单质Cr、单质Sb和单质S的摩尔比为1:1:3。

[0025] 在一种实施方式中,所述固相烧结的温度为 $440\sim 460^\circ\text{C}$ ,所述固相烧结的时间为 $1.5\sim 2.5\text{h}$ 。

[0026] 在一种实施方式中,所述单质Cr、单质Sb和单质S在固相烧结之前进行研磨,研磨时间为 $50\sim 70\text{min}$ 。

[0027] 在一种实施方式中,所述固相烧结在氮气条件下进行。

[0028] 在一种实施方式中,所述固相烧结的升温速率为 $1\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0029] 负极片,包括所述的负极材料或所述的负极材料的制备方法制备得到的负极材料。

[0030] 钠离子电池,包括所述的负极片。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0032] (1)本发明通过 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯复合得到的负极材料可改善现有负极材料容量有限的问题,可逆容量提高,同时其在充放电循环过程中仍具有优异的稳定性和较好的快充快放能力。

[0033] (2)本发明负极材料的制备方法,简单易行。

[0034] (3)本发明的负极材料制备得到钠离子电池具有优异的循环稳定性和倍率性能;首次放电容量在 $1172.6\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及以上,循环70次后的容量保持率(与第二次放电容量相比)在77.3%及以上,循环70次后的库伦效率在95.3%及以上。

## 附图说明

[0035] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式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,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,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。

[0036] 图1为本发明实施例1中的负极材料及 $\text{CrSbS}_3$ 的循环容量图;

[0037] 图2为本发明实施例1中的负极材料制备的电池及 $\text{CrSbS}_3$ 制备的电池的交流阻抗谱图。

## 具体实施方式

[0038] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。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,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0039] 根据本发明的一个方面,本发明涉及一种负极材料,所述负极材料包括 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯(rGO)的复合材料;所述负极材料中,还原氧化石墨烯的质量含量为15%~25%。

[0040] 本发明的负极材料中, $\text{CrSbS}_3$ 中的Cr为钠惰性元素,不与钠发生化学反应,提升充放电循环过程中材料的结构稳定性;Sb可以和钠发生合金化反应,S可以和钠发生转化反应。本发明 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯形成的复合材料具有更加优异的稳定性和导电性。

[0041] 本发明的复合负极材料相较于 $\text{CrSbS}_3$ ,显著优势为循环稳定性更好, $\text{CrSbS}_3$ 随着充放电周数的增加,由于体积膨胀,容量会衰减得很快;本发明的复合材料相较于还原氧化石墨烯,显著优势为容量高很多。本发明的复合材料中, $\text{CrSbS}_3$ 是主体部分,即提供容量的部分,而还原氧化石墨烯的作用是两个,首先复合了还原氧化石墨烯可以缓存 $\text{CrSbS}_3$ 在充放电过程中的体积膨胀,增强循环稳定性,然后就是可以提升材料的导电性,增强高倍率性能;因此,本发明的原氧化石墨烯在负极材料中需要采用适宜的比例,还原氧化石墨烯的用量过高会导致负极材料的容量相比纯 $\text{CrSbS}_3$ 会低很多,还原氧化石墨烯的用量过低的话,增强循环稳定性的效果不明显。

[0042]  $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的复合材料作为钠离子电池负极材料,其循环过程中的可逆容量、倍率容量相较于硬碳有提高。

[0043] 本发明中的还原氧化石墨烯源自凯纳碳素新材料股份有限公司。

[0044] 在一种实施方式中,所述负极材料中,还原氧化石墨烯的质量含量包括但不限于为15%、15.5%、16%、16.5%、17%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%等。在一种实施方式中,所述负极材料中, $\text{CrSbS}_3$ 的质量含量为75%~85%,例如75%、75.5%、76%、76.5%、77%、78%、79%、79.5%或80%等。本发明通过限定还原氧化石墨烯和 $\text{CrSbS}_3$ 的适量比例,通过 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的协同复合作用,可进一步改善负极材料的稳定性及导电性。

[0045] 在一种实施方式中,所述还原氧化石墨烯可部分或全部替换为第一碳材料;所述第一碳材料为碳纳米管、碳纳米纤维、中空碳球、硬碳和软碳中的至少一种。在一种实施方式中,还原氧化石墨烯部分替换为第一碳材料,所述还原氧化石墨烯与所述第一碳材料的质量比为(7~9):(1~3)。

[0046] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及所述的负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0047] 将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯的混合物进行球磨处理。

[0048] 本发明通过将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯混合后进行球磨处理,操作简单,得到的负极材料具有较高的容量,可提升其制备得到的电池的稳定性及循环性能。

[0049] 在一种实施方式中,所述球磨处理之前,还包括:将 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯进行研磨处理。通过研磨处理,使 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯形成均匀的混合物。

[0050] 在一种实施方式中,所述球磨处理的转速为300~500r/min,例如300r/min、320r/

min、350r/min、370r/min、400r/min、420r/min、450r/min、470r/min、500r/min等。在一种实施方式中,所述球磨处理的时间为6~10h,例如6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h或10h等。本发明采用适宜的球磨转速及时间,可进一步保证负极材料的电化学性能。

[0051] 在一种实施方式中,所述还原氧化石墨烯的质量为所述还原氧化石墨烯和所述 $\text{CrSbS}_3$ 的总质量的15%~25%,例如15%、15.5%、16%、16.5%、17%、18%、18.5%、19%、19.5%、20%等。

[0052] 在一种实施方式中,在负极材料的制备过程中,将所述还原氧化石墨烯部分或者全部替换为第一碳材料;所述第一碳材料为碳纳米管、碳纳米纤维、中空碳球、硬碳和软碳中的至少一种。在一种实施方式中,负极材料的制备方法,包括:将 $\text{CrSbS}_3$ 、还原氧化石墨烯和第一碳材料的混合物进行球磨处理。

[0053] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备原料包括 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ (三硫化二铬)和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (三硫化二锑)。结合 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的高容量特性、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 的半导体特性,获得具有一定电化学性能的双金属硫化物 $\text{CrSbS}_3$ 。

[0054] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备方法包括:将 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 进行第一研磨,得到第一混合物;将所述第一混合物于密闭环境中进行热处理。

[0055] 在一种实施方式中,所述热处理具体包括:将所述第一混合物置于玻璃容器中,密封所述玻璃容器;将密封后的玻璃容器置于铁容器中,再将所述铁容器置于热处理装置中。玻璃容器包括玻璃管;铁容器包括铁管;热处理装置包括管式炉。

[0056] 本发明以 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 为原料,通过上述方法制备得到的材料,经表征为 $\text{CrSbS}_3$ 。

[0057] 本发明上述的制备方法可获得高稳定性及导电性的 $\text{CrSbS}_3$ ,可进一步提升负极材料的循环稳定性和倍率性能。

[0058] 在一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备原料包括单质Cr、单质Sb和单质S。

[0059] 在一种实施方式中,所述 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 和 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 的质量比为1:1.7。

[0060] 在一种实施方式中,所述热处理的温度为550~700℃,例如550℃、570℃、590℃、600℃、620℃、650℃、660℃、670℃、680℃、690℃或700℃等。所述热处理的时间为65~75h,例如65h、66h、67h、68h、69h、70h、71h、72h、75h等。本发明通过适宜的热处理温度和热处理时间可得到高纯、性能稳定的 $\text{CrSbS}_3$ 。

[0061] 在一种实施方式中,所述热处理的升温速率为2~4℃/min,例如2℃/min、2.5℃/min、3℃/min、3.5℃/min、4℃/min等。

[0062] 在另一种实施方式中,所述 $\text{CrSbS}_3$ 的制备方法包括:将单质Cr、单质Sb和单质S的混合物在真空条件下进行固相烧结;所述单质Cr、单质Sb和单质S的摩尔比为1:1:3。

[0063] 在一种实施方式中,所述固相烧结的温度为440~460℃(例如445℃、450℃、455℃等),所述固相烧结的时间为1.5~2.5h(例如1.8h、2h、2.2h等)。

[0064] 在一种实施方式中,所述单质Cr、单质Sb和单质S在固相烧结之前进行研磨,研磨时间为50~70min(例如55min、60min、65min等)。

[0065] 在一种实施方式中,所述固相烧结在氮气条件下进行。

[0066] 在一种实施方式中,固相烧结的升温速率为1~3℃/min(例如1.5℃/min、2℃/min或2.5℃/min等)。

[0067] 具体地,在一种实施方式中,将0.052g Cr粉、0.121g Sb粉和0.096g S粉通过研磨

均匀混合1h,然后在N<sub>2</sub>气氛450℃下硫化2h,升温速率为2℃/min,最后,用去离子水和乙醇离心洗涤3次,干燥后得到CrSbS<sub>3</sub>。

[0068] 本发明通过上述固相烧结方法制备得到的材料,经表征为CrSbS<sub>3</sub>。

[0069] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及负极片,包括所述的负极材料或所述的负极材料的制备方法制备得到的负极材料。

[0070] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及钠离子电池,包括所述的负极片。

[0071] 反应方程式:  $\text{CrSbS}_3 + 9\text{Na}^+ + 9\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb-Cr} + 3\text{Na}_2\text{S}$ , 根据负极材料合金化机制(指负极材料与钠离子发生合金化反应提供容量), 1mol的CrSbS<sub>3</sub>与钠离子反应有9mol电子转移, 根据理论容量计算公式:  $96485 \cdot n / (M \cdot 3.6)$ , 可以算出CrSbS<sub>3</sub>的理论比容量为893.35mAhg<sup>-1</sup>。

[0072] 下面结合具体的实施例、对比例进一步解释说明。

[0073] 实施例1

[0074] 负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0075] (1) 将0.17g的Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、0.10g的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>混合研磨均匀,然后将两者的混合物放在玻璃管里,封管;将玻璃管放入铁管中,再将铁管放入管式炉中,550℃加热72h,升温速率为2℃/min;加热完毕冷却至室温后,将玻璃管取出,钳爆,得到粉体CrSbS<sub>3</sub>;

[0076] (2) 称取0.1g的CrSbS<sub>3</sub>与0.025g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,放入行星式球磨机中以400r/min的转速球磨8h,制得CrSbS<sub>3</sub>/rGO负极材料。

[0077] 实施例2

[0078] 负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0079] (1) 将0.255g的Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、0.15g的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>混合研磨均匀,然后将两者的混合物放在玻璃管里,封管;将玻璃管放入铁管中,再将铁管放入管式炉中,600℃加热72h,升温速率为3℃/min;加热完毕冷却至室温后,将玻璃管取出,钳爆,得到粉体CrSbS<sub>3</sub>;

[0080] (2) 称取0.1g的CrSbS<sub>3</sub>与0.025g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,放入行星式球磨机中以400r/min的转速球磨8h,制得CrSbS<sub>3</sub>/rGO负极材料。

[0081] 实施例3

[0082] 负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0083] (1) 将0.17g的Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、0.10g的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>混合研磨均匀,然后将两者的混合物放在玻璃管里,封管;将玻璃管放入铁管中,再将铁管放入管式炉中,650℃加热68h,升温速率为4℃/min;加热完毕冷却至室温后,将玻璃管取出,钳爆,得到粉体CrSbS<sub>3</sub>;

[0084] (2) 称取0.1g的CrSbS<sub>3</sub>与0.025g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,放入行星式球磨机中以400r/min的转速球磨8h,制得CrSbS<sub>3</sub>/rGO负极材料。

[0085] 实施例4

[0086] 负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0087] (1) 将0.17g的Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、0.10g的Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>混合研磨均匀,然后将两者的混合物放在玻璃管里,封管;将玻璃管放入铁管中,再将铁管放入管式炉中,550℃加热72,升温速率为2℃/min;加热完毕冷却至室温后,将玻璃管取出,钳爆,得到粉体CrSbS<sub>3</sub>;

[0088] (2) 称取0.15g的CrSbS<sub>3</sub>与0.0375g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,放入行星式球磨机中以450r/min的转速球磨7h,制得CrSbS<sub>3</sub>/rGO负极材料。

[0089] 实施例5

[0090] 负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0091] (1) 将0.255g的 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、0.15g的 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 混合研磨均匀,然后将两者的混合物放在玻璃管里,封管,将玻璃管放入铁管中,再将铁管放入管式炉中,650℃加热72h,升温速率2℃/min;加热完毕冷却至室温后,将玻璃管取出,钳爆,得到粉体 $\text{CrSbS}_3$ ;

[0092] (2) 称取0.1g的 $\text{CrSbS}_3$ 与0.025g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,放入行星式球磨机中以500r/min的转速球磨8h,制得 $\text{CrSbS}_3/\text{rGO}$ 负极材料。

[0093] 实施例6

[0094] 负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0095] (1) 将0.17g $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、0.10g $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 混合研磨均匀,然后将两者的混合物放在玻璃管里,封管,将玻璃管放入铁管中,再将铁管放入管式炉中,700℃加热72h,升温速率2℃/min;加热完毕冷却至室温后,将玻璃管取出,钳爆,得到粉体 $\text{CrSbS}_3$ ;

[0096] (2) 称取0.1g的 $\text{CrSbS}_3$ 与0.025g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,放入行星式球磨机中以500r/min的转速球磨6h,制得 $\text{CrSbS}_3/\text{rGO}$ 负极材料。

[0097] 实施例7

[0098] 负极材料的制备方法,除称取0.085g的 $\text{CrSbS}_3$ 与0.015g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,其他条件同实施例1。

[0099] 实施例8

[0100] 负极材料的制备方法,除称取0.075g的 $\text{CrSbS}_3$ 与0.025g还原氧化石墨烯混合研磨均匀,其他条件同实施例1。

[0101] 对比例1

[0102] 负极材料的制备方法,除仅称取0.075g的 $\text{CrSbS}_3$ 研磨,放入行星式球磨机中以500r/min的转速球磨6h,其他条件同实施例1。

[0103] 对比例2

[0104] 本对比例的负极材料为实施例1中的还原氧化石墨烯。

[0105] 实验例

[0106] 将各实施例及对比例的负极材料分别制备成电池,具体制备方法分别如下:

[0107] (1) 将质量比为80:10:10的负极材料,导电剂(super-p)和粘合剂(羧甲基纤维素钠)进行研磨,均匀混合在一起,并用针管量取适量的去离子水当做溶剂,将混合物制成浆液;

[0108] (2) 在磁力搅拌器上进行9h的均匀搅拌,然后将所得的浆液均匀地涂在铜箔上,等其表面干,最后在真空烘箱中80℃干燥过夜,冲极片;

[0109] (3) 型号为2032的纽扣电池在充满Ar的手套箱中装备制得,此外,玻璃纤维作为电池的隔膜材料,手工擀制的钠片作为电池中的对电极以及参比电极;所制备的钠离子电池负极材料的圆形极片的直径为14mm。

[0110] 对各实施例、对比例的负极材料制备得到的上述电池进行性能测试,结果参见表1、图1和图2。

[0111] 对实施例1所得的负极材料 $\text{CrSbS}_3/\text{rGO}$ 、 $\text{CrSbS}_3$ 利用land电池测试系统对电极材料组装的电池进行 $0.1\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的循环测试,得到实施例1的 $0.1\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环数据,由图1可以

发现,  $\text{CrSbS}_3/\text{rGO}$ 的可逆容量大约为 $800\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,后面循环圈数的库伦效率都比较平稳,接近100%;而 $\text{CrSbS}_3$ 的容量衰减较大,其库伦效率也呈现先下降后上升的趋势,这也表明,加入适量的rGO所形成的复合负极材料,可缓冲充放电循环过程中的体积膨胀。图2给出了实施例1的负极材料 $\text{CrSbS}_3/\text{rGO}$ 和 $\text{CrSbS}_3$ 的电化学阻抗谱图,可以发现,加入适量的rGO所形成的复合负极材料,电极的电荷转移阻抗变小了,表明了 $\text{CrSbS}_3/\text{rGO}$ 负极材料具有更加优异的导电性。

[0112] 表1给出了各个实施例、对比例的负极材料分别制备的电池的首次放电容量、循环70次后的容量保持率、循环70次后的库伦效率,可知,本发明的负极材料制备的电池具有较高的首次放电容量、循环70次后的容量保持率和循环70次后的库伦效率,其中,首次放电容量在 $1172.6\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 及以上,循环70次后的容量保持率(与第二次放电容量相比)在77.3%及以上,循环70次后的库伦效率在95.3%及以上。本发明的负极材料相较于对比例1的 $\text{CrSbS}_3$ ,可显著提高循环70次后的容量保持率;相较于对比例2的还原氧化石墨烯,可显著提高首次放电容量。

[0113] 表1测试结果

组别	首次放电容量/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	循环70次后的容量保持率(与第二次放电容量相比)/%	循环70次后的库伦效率/%
实施例1	1192.6	84.5	96.1
实施例2	1172.6	79.7	95.8
实施例3	1197.6	77.3	95.4
实施例4	1192.0	83.1	95.7
实施例5	1196.4	83.3	95.9
实施例6	1193.6	82.5	95.7
实施例7	1182.4	83.1	95.3
实施例8	1203.1	80.2	95.4
对比例1	1330.2	36.3%	95.1
对比例2	78.4	90%	97%

[0114] 综上所述,本发明通过 $\text{CrSbS}_3$ 和还原氧化石墨烯复合得到的负极材料可改善现有负极材料容量有限的问题,首次放电容量高,同时其在充放电循环过程中仍具有优异的稳定性和较好的快充快放能力。

[0115] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,但本领域的普通技术人员应当理解:其

依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

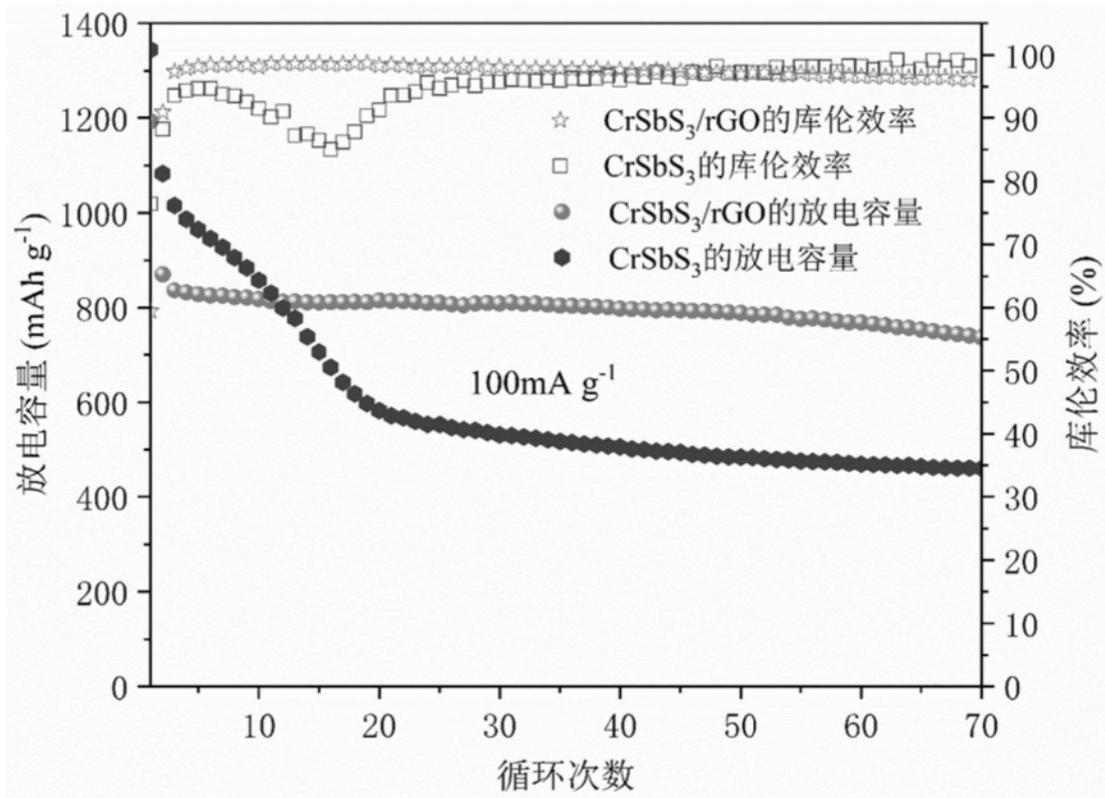


图1

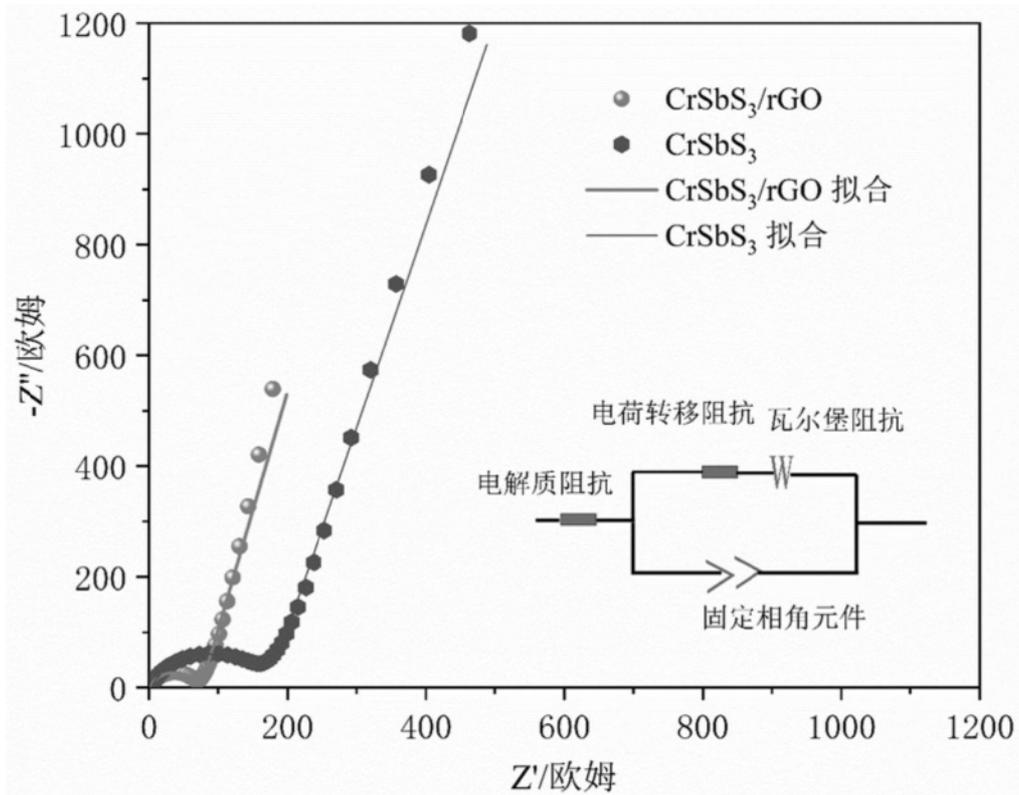


图2