

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101465424 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200810237470.4

(22) 申请日 2008.12.29

(73) 专利权人 武汉市力诚科技有限公司

地址 430074 湖北省武汉市洪山区吴家湾东湖东路3号

(72) 发明人 高建明 丁晓夏 罗卫城 董贤昌

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 张安国

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

审查员 焦延峰

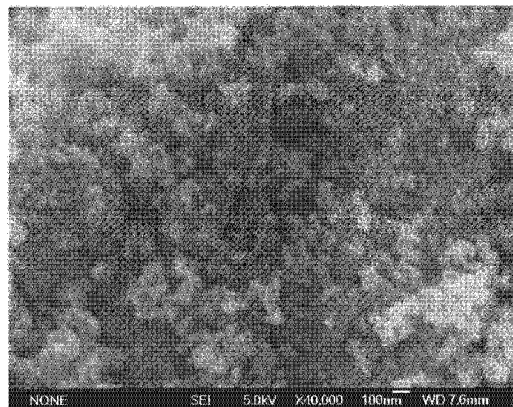
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锂离子电池负极粉体碳素复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极粉体碳素复合材料及其制备方法。该材料是利用铁包敷纳米三氧化二铝作催化剂,用气相沉积生长和石墨包敷复合材料的方法将包括金属化合物和非金属化合物合成的锂电池负极活性物质,为石墨包敷的锡合金带钼、铝、铁稳定元素的部分中空球形粉体材料。其中,所述的金属化合物为锡的卤化物、铁的硫酸盐、铝的氧化物和钼酸盐化合物,所述的非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷。本发明的锂离子电池负极粉体碳素复合材料,是具有高容量长寿命的锂离子二次电池的负极材料。经测算,该锂离子电池负极粉碳素复合材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命已达到 1000 次。



1. 一种锂电池负极材料的制备方法,其特征在于制备步骤依次如下:

1)、按 0.8-12mol 氯化亚锡,0.2-9mol 硫酸亚铁,0.05-5mol 纳米三氧化二铝,0.004-0.2mol 钼酸铵,0.5-6mol 二氧化硅,0.2-5mol 五氧化二磷的比例,将纳米三氧化二铝,氯化亚锡,硫酸亚铁,二氧化硅和五氧化二磷在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入钼酸铵,搅拌 2-6 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟;

2)、在 50-90℃温度下徐徐加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 1-3 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟;

3)、将浆料在压滤机中滤干;

4)、放入 180℃的烘箱中烘 1-3 小时,冷却后取出;

5)、再放入程控电炉中;

6)、打开电炉,同时通入氢气,电炉温度稳定在 500-700℃时向电炉通入乙烯;

7)、30-60 分钟后关掉电炉,关掉所有气源,待电炉冷却后取出成品;

8)、将该成品球磨 2 小时后即为高容量的锂电池负极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于,制备步骤 1) 中,氯化亚锡为 0.5-6mol,硫酸亚铁为 0.2-5mol,纳米三氧化二铝为 0.1-3mol 钼酸铵为 0.01-0.1mol;

步骤 2) 中、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟。

3. 根据权利要求 1 所述的锂电池负极材料的制备方法,其特征在于,制备步骤 1) 中,氯化亚锡为 1-4mol,硫酸亚铁为 0.5-3mol,纳米三氧化二铝为 0.2-1mol,钼酸铵为 0.02mol。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的方法制备的锂电池负极材料,其特征在于,该负极材料为石墨包敷的金属化合物和非金属化合物合成的锂电池负极活性物质锡合金带钼、铝、铁稳定元素的部分中空的球形粉体材料。

5. 权利要求 4 所述的锂电池负极材料的应用,其特征在于,在二次锂电池中作为高容量锂离子二次电池负极材料。

锂离子电池负极粉体碳素复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能源行业二次电池材料制备方法及工艺。更特别的涉及锂电池负极粉体碳素复合材料制备方法和应用。

背景技术

[0002] 自 1990 年由日本 SONY 公司首先研制成功并商品化锂离子电池以来,由于它具有高电压、高比能、长寿命、无污染等诸多优点,使得锂离子电池一经问世,就得到广泛的应用。目前不仅使用在移动电话、笔记本电脑、数码相机、移动视听等消费电子产品上,而且由于全球石油价格的飞速上涨,电动汽车的实用化也受到世界各国的极大重视,锂离子电池在汽车行业的应用越来越普及,因此对于锂离子电池的性能提出了更高的要求。最初实现商品化的锂离子电池采用的正极材料为钴酸锂,负极材料为碳材料。经过多年的发展,商品化锂离子电池制备技术和生产工艺已得到了长足的发展,但制备锂离子电池所用的正极材料和负极材料的种类依然没有发生大的改变,商品化锂离子电池依然采用钴酸锂作正极,碳材料做负极。

[0003] 目前应用最广泛的碳素材料是中间相碳微球 (MCMB),其可逆容量可达 325mAh/g。一些生产厂家也用天然石墨作为负极材料。虽然最高可逆容量可达到 350mAh/g,但此容量与石墨的品质存在很大的联系,且天然石墨储备有限。还有一类就是改性石墨,即采用在石墨表面包覆一层无定形热解碳或其他金属与非金属材料的工艺方法,形成具有核-壳结构的复合石墨。虽然碳素材料作为锂离子二次电池负极有较好的循环性能,但仍存在一些缺点,如碳负极在有机电解液中会形成钝化层,引起容量的起始不可逆损失,碳素材料存在明显的电压滞后现象及容量有限,体积较大等一系列不足。

[0004] 另一类负极材料是锡基负极材料,这类材料被认为是很有前景的负极材料,其研究普遍受到重视。锡的氧化物有氧化锡和氧化亚锡。氧化锡和氧化亚锡都具有一定的储锂能力,其混合物也具有储锂能力。在锡氧化物中对 SnO_2 的研究较多,由于制备方法的不同,性能也有较大的差别。Brouse 等用低压化学气相沉积法 (CVD) 制备的晶型 SnO_2 薄膜,其可逆容量可超过 500mAh/g,而且循环性能较好,充放电 100 次后锂离子电池的容量衰减不多。除首次充放电循环时,不可逆容量较大而导致充放电效率不高外,以后充放电效率可达 90% 以上。但是锡氧化物作为锂离子电池负极材料存在的一个问题是反应前后体积变化较大,在反应前后会导致结构的变形和不稳定,影响电池的循环性能和寿命。日本富士公司最终没有实现锡氧化物负极材料的产业化,是因为在充放电过程中生成了 LiSn 合金,由于体积变化大,首次充放电不可逆容量较高,导致循环性能不理想。

[0005] 人们还研究了其他的一些材料,如:钛氧化物、硅材料、铝基合金、锆基合金、铅基合金等。但这些材料一般由于存在这样或那样的缺点,均未能产业化。

[0006] 本发明研制的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命已达到 1000 次。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是提供一种锂离子电池负极粉体碳素复合材料及其制备方法。

[0008] 本发明的锂离子电池负极粉体复合材料以及其他目的将通过下列描述和说明来进一步阐述。

[0009] 本发明的锂电池负极材料,是利用铁包敷纳米三氧化二铝催化剂气相沉积生长和石墨包敷复合材料的方法将金属化合物和非金属化合物合成的锂电池负极活性物质,为石墨包敷的锡合金带钼、铝、铁稳定元素的部分中空的球形粉体材料,其中,所述的金属化合物为锡的卤化物、铁的磺酸盐、铝的氧化物和钼酸盐化合物,所述的非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷。

[0010] 在本发明的锂电池负极材料中金属化合物占负极活性物质的重量百分比为 60-90wt%,非金属化合物占负极活性物质的重量百分比为 10-40wt%,较好的是所述的金属化合物、占负极活性物质的重量百分比为 80wt%,非金属化合物占负极活性物质的重量百分比为 20wt%。

[0011] 较好的是所述的铝的氧化物为纳米三氧化二铝,所述的锡的卤化物为氯化亚锡,所述的铁的磺酸盐为硫酸亚铁,所述的钼酸盐为钼酸铵。

[0012] 在本发明的锂电池负极材料中所述的金属化合物的摩尔组成为:0.8-12mol 氯化亚锡,0.2-9mol 硫酸亚铁,0.05-5mol 纳米三氧化二铝,0.004-0.2mol 钼酸铵。

[0013] 进一步的,在本发明的锂离子电池负极粉体碳素复合材料中,所述的金属化合物的组成为:0.5-6mol 氯化亚锡,0.2-5mol 硫酸亚铁,0.1-3mol 纳米三氧化二铝,0.01-0.1mol 钼酸铵。

[0014] 较好的是,在本发明的锂离子电池负极粉体碳素复合材料中,所述的纳米金属化合物、的组成为:1-4mol 氯化亚锡,0.5-3mol 硫酸亚铁,0.2-1mol 纳米三氧化二铝,0.02mol 钼酸铵。

[0015] 所述的非金属化合物的摩尔组成为:0.5-6mol 二氧化硅,0.2-5mol 五氧化二磷。

[0016] 本发明的的锂电池负极材料的制备方法,制备步骤依次如下:

[0017] 1、按 0.8-12mol 氯化亚锡,0.2-9mol 硫酸亚铁,0.05-5mol 纳米三氧化二铝,0.004-0.2mol 钼酸铵,0.5-6mol 二氧化硅,0.2-5mol 五氧化二磷的比例,将纳米三氧化二铝、氯化亚锡、硫酸亚铁、二氧化硅和五氧化二磷在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入钼酸铵或钼,搅拌 2-6 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟;

[0018] 2、在 50-90℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 1-3 小时得到浆料,搅拌速度搅拌速度为 2000 转 / 分钟;

[0019] 3、将浆料在压滤机中滤干;

[0020] 4、放入 180℃的烘箱中烘 1-3 小时,冷却后取出;

[0021] 5、再放入程控电炉中;

[0022] 6、打开电炉,同时通入氢气,电炉温度稳定在 500-700℃时向石英管通入乙烯;

[0023] 7、30-60 分钟后关掉电炉,关掉所有气源,待电炉冷却后取出成品;

[0024] 8、将该成品球磨 2 小时后即为高容量的锂电池负极材料。

[0025] 可以选择的是,本发明的锂电池用负极粉体材料的制备方法,制备步骤依次如

下：

[0026] 1、按 0.5-6mol 氯化亚锡,0.2-5mol 硫酸亚铁,0.1-3mol 纳米三氧化二铝 0.01-0.1mol 钼酸铵,0.5-6mol 二氧化硅,0.2-5mol 五氧化二磷的比例,将纳米三氧化二铝、氯化亚锡、硫酸亚铁、二氧化硅和五氧化二磷在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入钼酸铵或钼,搅拌 2-6 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0027] 2、在 80℃ 温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0028] 3、将浆料在压滤机中滤干 ;

[0029] 4、放入 180℃ 的烘箱中烘 1-3 小时,冷却后取出 ;

[0030] 5、再放入程控电炉中 ;

[0031] 6、打开电炉,同时通入氢气,电炉温度稳定在 500-700℃ 时向电炉通入乙烯 ;

[0032] 7、30-60 分钟后关掉电炉,关掉所有气源,待电炉冷却后取出成品 ;

[0033] 8、将该成品球磨 2 小时后即为新型高容量的锂电池负极材料。

[0034] 本发明的锂离子电池负极粉体碳素复合材料在二次锂电池中的应用,其作为高容量锂离子二次电池负极材料。

[0035] 本发明利用纳米催化剂气相沉积生长和石墨包敷复合材料的方法合成锂离子二次电池的锂电池负极材料,形成具有高容量长寿命的锂离子二次电池的锂电池负极材料。经测算,我们研制的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命已达到 1000 次。

[0036] 附图说明

[0037] 图 1 为本发明的锂电池负极材料粉体的 SEM 图。

[0038] 图 2 为本发明的锂电池负极材料粉体的 XRD 图。

[0039] 从图 1 可见本发明的锂电池负极材料为部分中空的球形粉体材料。

[0040] 在本发明中使用的所有原材料等均是常规使用的,可以从市场购得。在本发明中,如非特指,所有的量、百分比均为重量单位。

[0041] 下面结合实施例对本发明进行具体的描述。由技术常识可知,本发明可以通过其他的不脱离其精神实质或必要特征的实施方案来实现。因此,下列实施方案,就各方面而言,都只是举例说明,并不是仅有的。所有在本发明范围内或等同本发明的范围内的改变均被本发明包含。

[0042] 具体实施方式

[0043] 实施例 1

[0044] 按以下步骤制备本发明的锂电池负极材料

[0045] 1、按上述配方将 0.8-12mol 氯化亚锡,0.2-9mol 硫酸亚铁和 0.05-5mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入 0.004-0.2mol 钼酸铵,搅拌 4 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0046] 2、在 80℃ 温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0047] 3、将浆料在压滤机中滤干 ;

[0048] 4、放入 180℃ 的烘箱中烘 1-3 小时,冷却后取出 ;

[0049] 5、再放入程控电炉中；

[0050] 6、打开电炉，同时通入氢气，电炉温度稳定在 500-700℃时向电炉通入乙烯；

[0051] 7、30-60 分钟后关掉电炉，关掉所有气源，待电炉冷却后取出成品；

[0052] 8、将该成品球磨 2 小时后即为新型高容量的锂电池负极材料。

[0053] 本发明的锂电池负极板在二次锂电池中的应用，其作为新型高容量锂离子二次电池负极材料。

[0054] 经测算，用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g，循环寿命大于 1000 次。

[0055] 实施例 2

[0056] 按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0057] 1、将 3mol 氯化亚锡，2.5mol 硫酸亚铁，0.3mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀，水与溶质的重量比为 2 : 1，再加入 0.02mol 钼酸铵搅拌 4 小时，搅拌速度为 2000 转 / 分钟；

[0058] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水，加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等，继续搅拌 2 小时得到浆料，搅拌速度为 2000 转 / 分钟；

[0059] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0060] 经测算，用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g，循环寿命大于 1000 次。

[0061] 实施例 3

[0062] 按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0063] 1、将 2.0mol 氯化亚锡，1.4mol 硫酸亚铁，0.7mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀，水与溶质的重量比为 2 : 1，再加入 0.02mol 钼酸铵搅拌 4 小时，搅拌速度为 2000 转 / 分钟；

[0064] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水，加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等，继续搅拌 2 小时得到浆料，搅拌速度为 2000 转 / 分钟；

[0065] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0066] 经测算，用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g，循环寿命大于 1000 次。

[0067] 实施例 4

[0068] 按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0069] 1、将 0.5mol 氯化亚锡，0.1mol 硫酸亚铁，0.05mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀，水与溶质的重量比为 2 : 1，再加入 0.009mol 钼酸铵搅拌 4 小时，搅拌速度为 2000 转 / 分钟；

[0070] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水，加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等，继续搅拌 2 小时得到浆料，搅拌速度为 2000 转 / 分钟；

[0071] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0072] 经测算，用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g，循环寿命大于 1000 次。

[0073] 实施例 5

[0074] 按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0075] 1、将 9mol 氯化亚锡,7mol 硫酸亚铁,3mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入 0.1mol 钼酸铵搅拌 6 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0076] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 3 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0077] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0078] 经测算,用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命大于 1000 次。

[0079] 实施例 6 :按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0080] 1、将 1.0mol 氯化亚锡,1.1mol 硫酸亚铁,0.5mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入 0.009mol 钼酸铵搅拌 2.5 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0081] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2.5 小时得到浆料 (搅拌速度为 2000 转 / 分钟) ;

[0082] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0083] 经测算,用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命大于 1000 次。

[0084] 实施例 7 :按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0085] 1、将 2.0mol 五氧化二磷,1.4mol 硫酸亚铁,0.7mol 纳米三氧化二铝在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入 0.02mol 钼酸铵搅拌 4 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0086] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0087] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0088] 经测算,用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命大于 1000 次。

[0089] 实施例 8

[0090] 按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0091] 1、将 2.0mol 氯化亚锡,1.4mol 硫酸亚铁,0.7mol 纳米二氧化硅在蒸馏水中搅拌均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入 0.02mol 钼酸铵搅拌 4 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0092] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0093] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0094] 经测算,用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命大于 1000 次。

[0095] 实施例 9

[0096] 按以下步骤制备本发明的锂电池用负极粉体材料

[0097] 1、将 2.0mol 五氧化二磷,1.4mol 硫酸亚铁,0.7mol 纳米二氧化硅在蒸馏水中搅拌

均匀,水与溶质的重量比为 2 : 1,再加入 0.02mol 钼酸铵搅拌 4 小时,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0098] 2、在 80℃温度下逐步加入氢氧化钠溶液或氨水,加入氢氧化钠或氨水的摩尔数与溶液中酸根的摩尔数相等,继续搅拌 2 小时得到浆料,搅拌速度为 2000 转 / 分钟 ;

[0099] 以下制备方法同实施例 1 中的步骤 3-8。

[0100] 经测算,用上述方法制备的锂离子电池负极材料其容量已达到大于 1000mAh/g,循环寿命大于 1000 次。

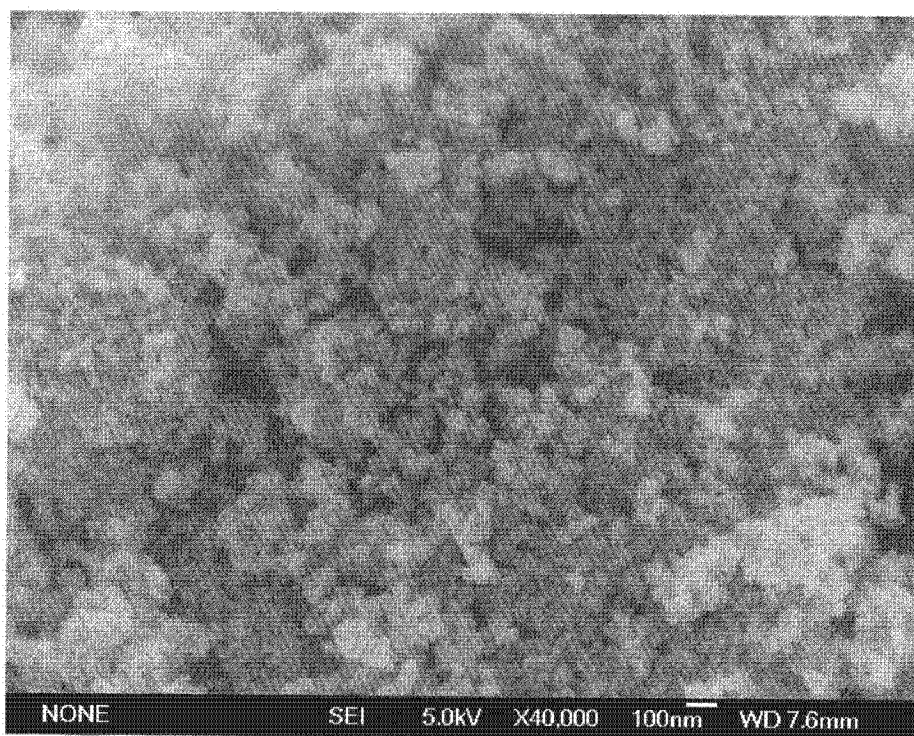


图 1

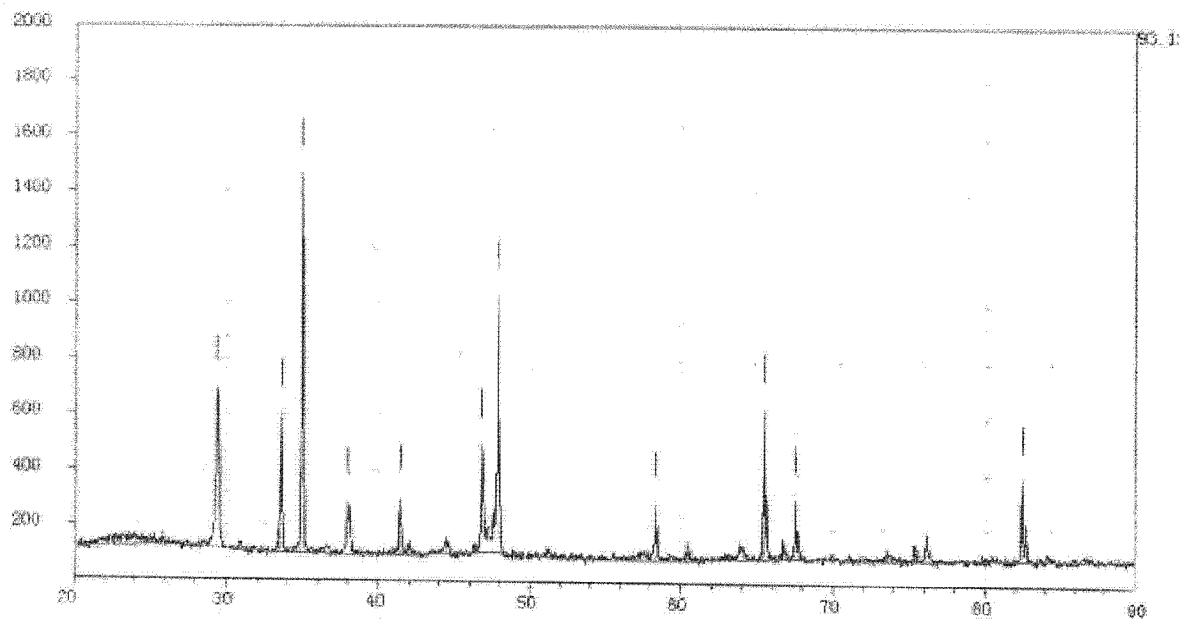


图 2