



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111244427 A

(43)申请公布日 2020.06.05

(21)申请号 202010072389.6

H01M 4/04(2006.01)

(22)申请日 2020.01.21

H01M 10/052(2010.01)

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市江干区下沙高教园区2号大街浙江理工大学

(72)发明人 胡毅 毛杰挺 吴克识

(74)专利代理机构 杭州永航联科专利代理有限公司 33304

代理人 罗伟清

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

应用于锂金属电池的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种应用于锂金属电池的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极及其制备方法,属于储能体系器件材料制备技术领域。一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,该方法包括以下步骤:(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1-3混合,且不包括质量比1:1,置于坩锅中,加热至熔融温度,搅拌均匀,得到熔融混合物;(2) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极:将步骤(1)得到的 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物冷却,然后用机械法压制成厚度均匀的复合负极。所得到的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合材料具有高的锂离子和电子扩散速率,用于锂金属电池能有效提高电池的电化学性能。

1. 一种应用于锂金属电池的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备: 二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1-3混合,且不包括质量比1:1,置于坩埚中,加热至熔融温度,搅拌均匀,得到熔融混合物;

(2) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极: 将步骤(1)得到的 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物冷却,然后用机械法压制厚度均匀的复合负极。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的二氧化锗纳米颗粒与锂片的质量比为1:1.3-2。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的二氧化锗纳米颗粒与锂片的质量比为1:1.4-1.6。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的熔融温度为200-400摄氏度。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中的搅拌时间为10-60分钟。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中复合负极的厚度为100-200纳米。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)和(2)均在氩气气氛, $\text{H}_2\text{O} < 0.5 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.5 \text{ ppm}$ 下操作。

8. 一种权利要求1所述的制备方法制得的应用于锂金属电池的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极。

应用于锂金属电池的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种储能体系器件材料,特别涉及一种应用于锂金属电池的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极及其制备方法,属于储能体系器件材料制备技术领域。

[0002] 背景技术+

为了满足日益增长的能源需求,减少对化石燃料的依赖,有必要发展可再生和清洁能源技术。水电、太阳能和风力发电系统是最合适的选择,但由于它们的间歇性质,需要能量储存系统来储存多余的能量并按需供应。可充电电池,如锂金属/离子、镍金属氢化物和铅酸等被认为是储存电化学能量的主要候选者。其中,锂离子电池(LIB)由于具有比其他电池更好的蓄电能力、长寿命稳定性和耐热性,因此位居榜首。但是锂离子电池受石墨负极的限制,无法再满足人们的需求。

[0003] 锂金属负极具有高的理论容量(3860 mAh g^{-1})、低的氧化还原电位(相对于标准氢电极为 -3.04 V)以及最低的密度(0.53 g cm^{-3}),是一种理想的负极材料。然而,锂金属负极具有高反应活性与热力学不稳定性,在锂离子反复沉积和剥离过程中,金属锂负极表面容易生长出锂枝晶,并发生粉化;循环过程中固体电解质界面(SEI)的不断破裂生成会消耗大量的电解液,极大降低了电池的利用率,造成安全隐患,缩短电池使用寿命;此外,锂金属负极在沉积/剥离过程中会形成死锂以及无限的体积膨胀,从而限制了锂金属电池的进一步应用。这些问题可能导致低库仑效率、高电极阻抗、容量损失、短寿命和安全问题。造成这些问题的原因主要有以下几点:

1、Li是一种非常活泼的金属,其外层只有一个电子,由于原子核与内部电子之间的屏蔽作用,很容易失去外层电子而形成 Li^+ ,使其具有很高的反应性和热力学不稳定性;

2、可充电电池通常在恒流密度下工作,在两个相对的电极之间有等量的电流流动。由于正极通常是多孔的,电场分布均匀,电流密度因其较高的电活性表面积而归一化。Li金属负极无孔且平面,其电场线垂直于其表面,产生极高的局部电流密度。这也使得锂金属负极具有很高的活性,并导致了一些严重的问题,如枝晶的生长、不稳定的SEI与电解质溶液的反应以及安全问题;

3、在循环过程中锂负极无限的体积膨胀是锂金属电池中的另一个问题。如果电极体积膨胀较为严重,电极粉化导致电池失效。

发明内容

[0004] 本发明提供一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极,具备良好的电化学性能。

[0005] 本发明还提供一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法。

[0006] 本发明解决其技术问题采用的技术方案是:

一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,该方法包括以下步骤:

(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1-3混合,且不包

括质量比1:1,置于坩埚中,加热至熔融温度,搅拌均匀,得到熔融混合物;

(2)GeO₂-Li复合负极:将步骤(1)得到的GeO₂-Li熔融混合物冷却,然后用机械法压制厚度均匀的复合负极。

[0007] 本发明方法制备简单,得到的GeO₂-Li复合材料能够保持自支撑,且具有良好的机械强度。二氧化锗产生的无序框架具有空隙和优异的机械性能,可缓解锂的体积膨胀,并抑制锂枝晶的生长。所得到的无机GeO₂-Li复合材料具有高的锂离子和电子扩散速率,应用于锂金属电池,能有效提高电池的电化学性能。作为锂金属电池负极材料时,具备良好的电化学性能。

[0008] 作为优选,步骤(1)中的二氧化锗纳米颗粒与锂片的质量比为1:1.3-2。进一步优选的是,步骤(1)中的二氧化锗纳米颗粒与锂片的质量比为1:1.4-1.6。

[0009] 作为优选,步骤(1)中的熔融温度为200-400摄氏度。

[0010] 作为优选,步骤(1)中的搅拌时间为10-60分钟。

[0011] 作为优选,步骤(2)中复合负极的厚度为100-200纳米。

[0012] 作为优选,步骤(1)和(2)均在氩气气氛,H₂O < 0.5 ppm,O₂ < 0.5 ppm下操作。

[0013] 一种本发明所述的制备方法制得的应用于锂金属电池的无机GeO₂-Li复合负极。

[0014] 本发明首先将二氧化锗纳米颗粒与锂片高温下熔融混合,搅拌均匀后,冷却至一定温度,然后机械法压制厚度均匀的复合负极,得到GeO₂-Li复合材料。该材料可应用于锂金属电池的储能领域,具有以下特点:

(1)本发明制备简单,反应条件易控制和实现;

(2)GeO₂形成的3D无序骨架具有空隙、良好的亲锂性和机械强度,将锂储存在GeO₂的3D无序骨架内,抑制锂枝晶不可控的生长,缓解体积膨胀,有利于提高电极整体电化学性能;

(3)所得到的GeO₂-Li复合材料作为锂金属电池负极,具备良好的电化学性能。

附图说明

[0015] 图1是实施例1制得的GeO₂:Li=1:1的数码照片图;

图2是实施例制得的无机GeO₂-Li复合负极的扫描电子显微镜图,(a)为实施例2制得的无机GeO₂-Li复合负极,(b)为实施例4制得的无机GeO₂-Li复合负极;

图3是实施例2制得的无机GeO₂-Li复合负极的x射线衍射图谱;

图4是实施例2制得的无机GeO₂-Li复合材料用作Li/LiFePO₄电池负极的电化学性能图;

图5是实施例3制得的无机GeO₂-Li复合材料用作Li/LiFePO₄电池负极的电化学性能图;

图6是实施例2制得的无机GeO₂-Li复合材料与Bare Li的循环稳定性相比较的电化学性能图,其中(a)和(b)分别为GeO₂-Li对称电池和 Bare Li对称电池;

图7是实施例2制得的无机GeO₂-Li复合材料与Bare Li在循环0、1、10次后的电阻对比图,其中(a)和(b)分别为GeO₂-Li对称电池和Bare Li对称电池。

具体实施方式

[0016] 下面通过具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的具体说明。应当理解,本发

明的实施并不局限于下面的实施例,对本发明所做的任何形式上的变通和/或改变都将落入本发明保护范围。

[0017] 在本发明中,若非特指,所有的份、百分比均为重量单位,所有的设备和原料等均可从市场购得或是本行业常用的。

[0018] 实施例1

一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1混合,置于坩埚中,加热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极:将步骤(1)得到的 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制厚度均匀的复合负极。

[0019] 本实施例制得的复合材料由于Li金属的量不足,导致无法压制成电极片,其冷却后的数码照片图见图1。

[0020]

实施例2

一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1.5混合,置于坩埚中,加热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极:将步骤(1)得到的 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制厚度均匀的复合负极。复合材料形貌图见图2。x射线衍射图谱见图3。

[0021] 本实施例制得的复合材料组装成Li/LiFePO₄电池的电化学性能见图4。

[0022] 实施例3

一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:3混合,置于坩埚中,加热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极:将步骤(1)得到的 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制厚度均匀的复合负极。

[0023] 本实施例制得的复合材料组装成Li/LiFePO₄电池的电化学性能见图5。

[0024]

实施例4

一种应用于锂金属电池负极的无机 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:3混合,置于坩埚中,加热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌10 min,得到熔融混合物;

(2) $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 复合负极:将步骤(1)得到的 $\text{GeO}_2\text{-Li}$ 熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制厚度均匀的复合负极。复合材料形貌图见图2。

[0025]

实施例5

一种应用于锂金属电池负极的无机 GeO_2 -Li复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) GeO_2 -Li熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:2混合,置于坩埚中,加热至250 °C,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) GeO_2 -Li复合负极:将步骤(1)得到的 GeO_2 -Li熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制成厚度均匀的复合负极。

[0026] 实施例6

一种应用于锂金属电池负极的无机 GeO_2 -Li复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) GeO_2 -Li熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1.6混合,置于坩埚中,加热至250 °C,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) GeO_2 -Li复合负极:将步骤(1)得到的 GeO_2 -Li熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制成厚度均匀的复合负极。

[0027]

实施例7

一种应用于锂金属电池负极的无机 GeO_2 -Li复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) GeO_2 -Li熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1.4混合,置于坩埚中,加热至250 °C,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) GeO_2 -Li复合负极:将步骤(1)得到的 GeO_2 -Li熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制成厚度均匀的复合负极。

[0028]

实施例8

一种应用于锂金属电池负极的无机 GeO_2 -Li复合负极的制备方法,该方法具体步骤如下:

(1) GeO_2 -Li熔融混合物的制备:二氧化锗纳米颗粒与锂片以质量比1:1.3混合,置于坩埚中,加热至250 °C,搅拌30 min,得到熔融混合物;

(2) GeO_2 -Li复合负极:将步骤(1)得到的 GeO_2 -Li熔融混合物冷却至一定的温度,然后用机械法压制成厚度均匀的复合负极。

[0029] 应用 GeO_2 纳米颗粒对负极材料的循环寿命以及循环稳定性能影响试验

采用实施例2的制备方法制备 GeO_2 -Li复合负极,分别测试Bare Li负极与 GeO_2 -Li复合负极的循环寿命以及其循环稳定性,结果见图6。

[0030]

应用 GeO_2 纳米颗粒对负极材料循环前后的电阻性能影响试验

采用实施例2的制备方法制备 GeO_2 -Li复合负极,分别测试Bare Li负极与 GeO_2 -Li复合负极在0、1和10次循环后的电阻,结果见图7。

[0031] 实施例1制得的 GeO_2 :Li=1:1的数码照片图如图1所示,通过图1的数码照片图分析

发现,二氧化锗相较于锂的含量过量,形成的混合粉末无法通过机械的方法将其压制成完整的电极片。

[0032] 实施例2和4制得的无机 GeO_2 -Li复合负极的扫描电子显微镜图如图2所示,通过对实施例2和4的扫描电子显微镜比较观察,(a)当 GeO_2 :Li=1:1.5时, GeO_2 -Li复合材料表面比较光滑,且 GeO_2 的分布比较均匀;(b)当 GeO_2 :Li=1:3时, GeO_2 -Li复合材料表面比较粗糙,且大量的 GeO_2 粉末暴露在复合负极材料表面。 GeO_2 -Li复合材料中锂的含量越高,在机械压制过程中 GeO_2 由于刚性,暴露在负极材料表面,这会导致电池电阻增加,甚至无机骨架在循环过程中崩塌。

[0033] 实施例2制得的无机 GeO_2 -Li复合负极的x射线衍射图谱如图3所示,通过图3分析发现, $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ 的标准PDF卡片能很好的对应实施例2制得的无机 GeO_2 -Li复合材料的峰,说明 GeO_2 与Li在表面形成了 $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ 合金层。 $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ 合金层存在有助于 Li^+ 的快速传输,而且具有高强度的合金层能够缓解循环过程中锂的体积膨胀。

[0034] 将实施例2中制得的无机 GeO_2 -Li复合负极应用于Li/LiFePO₄电池进行电化学性能测试发现,该材料1C的电流密度下循环,初始放电比容量具有136.7 mAh/g,库伦效率为91.8%;循环150圈后比容量仍有136.3 mAh/g,库伦效率为98.8%,且循环过程中循环稳定性较好。将实施例3中制得的无机 GeO_2 -Li复合负极应用于Li/LiFePO₄电池进行电化学性能测试发现,该材料1C的电流密度下循环,初始放电比容量仅有123.3 mAh/g,库伦效率仅为84.9%;循环150圈后比容量仅有121.6mAh/g,库伦效率为98.75%。与实施例2相比,实施例3中制得的无机 GeO_2 -Li复合负极具有较低的放电比容量和初始库伦效率。

[0035] 将实施例2中制得的无机 GeO_2 -Li复合负极应用于对称电池进行循环稳定性测试。该材料与Bare Li负极在电流密度为 1mA cm^{-2} ,面积容量为 1mAh cm^{-2} 下的循环稳定性性能图如图6所示,图6(a)中Bare Li负极循环至510 h时,极化电压快速增大,达到50mV,这主要是SEI膜在循环过程中不断地破坏和生成导致极化的增加。图6(b)中无机 GeO_2 -Li复合负极能循环达1100 h不发生短路,且具有较好的循环稳定性,相较于Bare Li负极具有较小的极化电压,1100 h时仅为30mV。刚性的 GeO_2 能够提高SEI膜的强度,适应循环过程中因体积膨胀而产生的应力应变。

[0036] 将实施例2中制得的无机 GeO_2 -Li复合负极应用于对称电池进行电阻性能测试。该材料与Bare Li负极在循环0、1、10次后的电阻对比图如图7所示,图7(a)中Bare Li负极循环前电阻为 $215\ \Omega$,循环1次和10次后电阻分别降为75和 $23\ \Omega$ 。图7(b)中无机 GeO_2 -Li复合负极循环前电阻仅为 $66\ \Omega$,循环1次和10次后电阻分别降为21和 $10\ \Omega$ 。这主要是 GeO_2 的掺杂,提高了界面 Li^+ 的快速传输,降低了界面电阻。综上,实施例2所制备的复合材料具有优异的电化学性能。

[0037] 综上,本发明将二氧化锗纳米颗粒与锂片高温下熔融混合,搅拌均匀后,冷却至一定温度,然后机械法压制厚度均匀的复合负极,得到 GeO_2 -Li复合材料。 GeO_2 形成的3D无序骨架具有空隙、良好的亲锂性和机械强度,将锂储存在 GeO_2 的3D无序骨架内,抑制锂枝晶不可控的生长,缓解体积膨胀,有利于提高电极整体电化学性能。

[0038] 以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案,并非对本发明作任何形式上的限制,在不超出权利要求所记载的技术方案的前提下还有其它的变体及改型。



图1

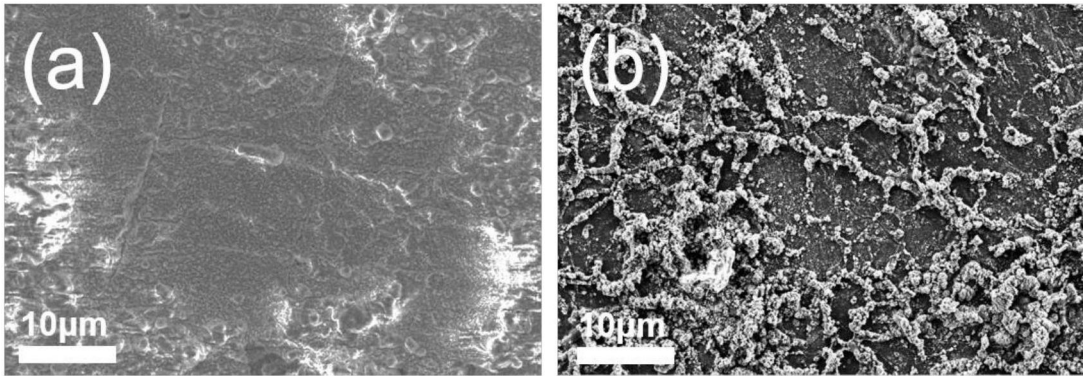


图2

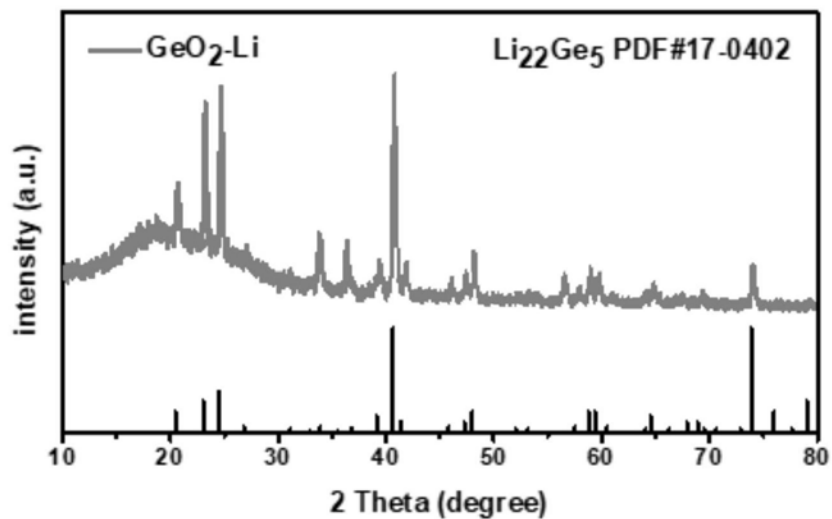


图3

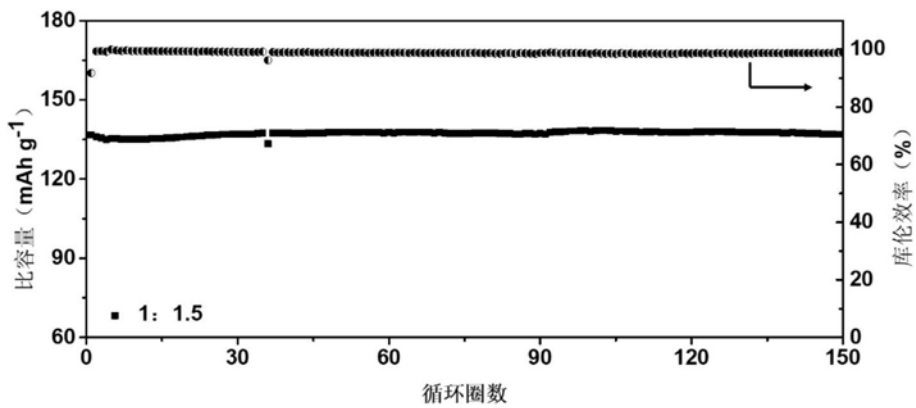


图4

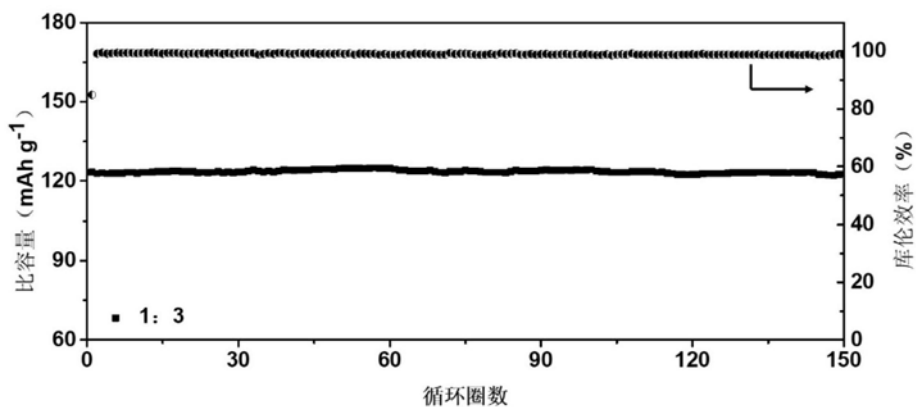


图5

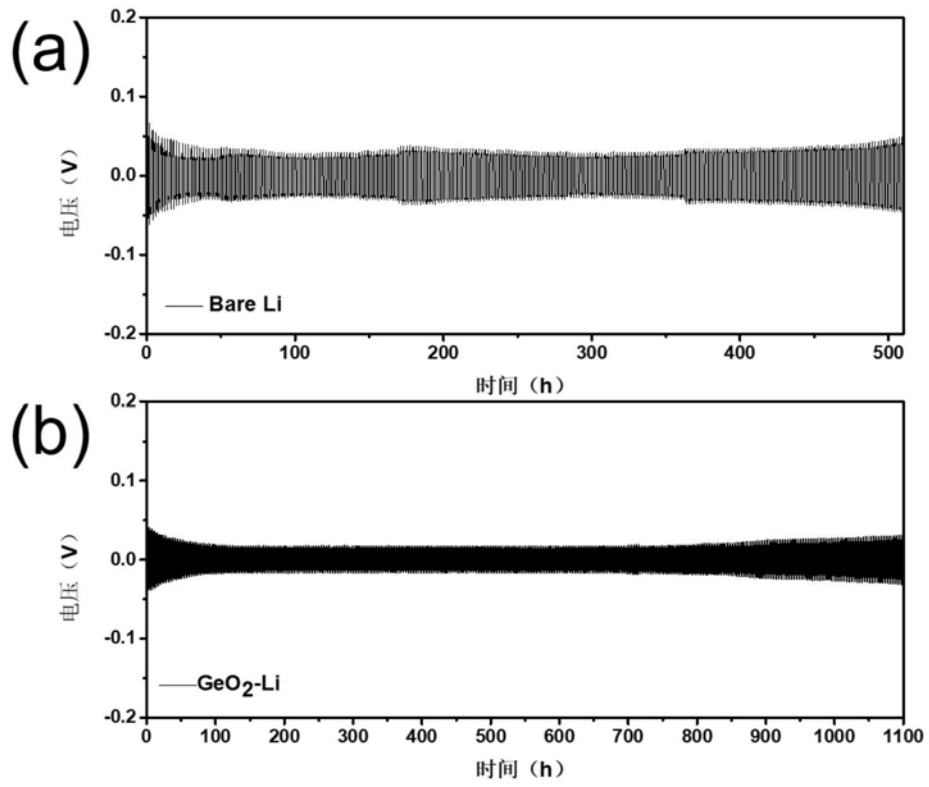


图6

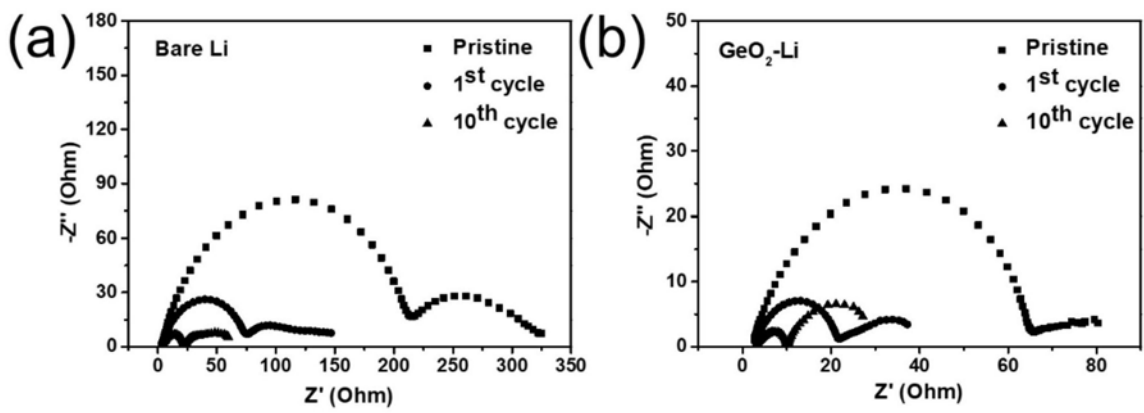


图7