



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103178268 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201310070677. 8

(22) 申请日 2013. 03. 06

(73) 专利权人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72) 发明人 黄英 赵阳 张伟 王秋芬 宗蒙  
吴海伟

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心  
61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

H01M 4/583(2010. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 102332575 A, 2012. 01. 25,

CN 102332582 A, 2012. 01. 25,

JP 特开 2002-237302 A, 2002. 08. 23,

D. W. Zhang 等. Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> derived secondary

Li - Sn alloy electrode for lithium-ion

batteries. 《Journal of Alloys and Compounds》. 2005, 第 415 卷 (第 1-2 期), 第 229 - 233 页.

Qiufen Wang 等. Synthesis and properties of carbon-doped Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> nanocomposite as cathode material for lithium-ion batteries. 《Materials Letters》. 2011, 第 71 卷第 66-69 页.

审查员 季小丹

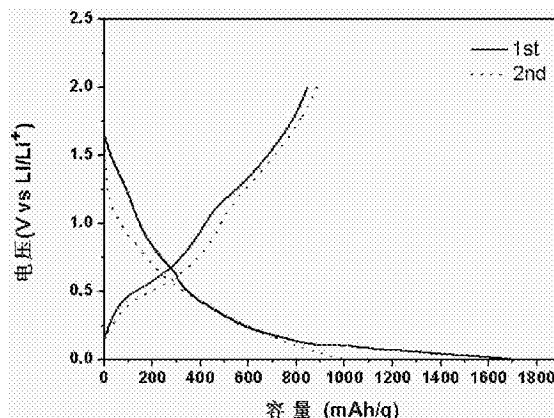
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂电池竹炭 / 锡酸锂复合负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提出的一种锂电池竹炭 / 锡酸锂复合负极材料的制备方法, 采用竹炭掺杂溶胶凝胶法制备竹炭 / 锡酸锂复合材料。本发明制备的竹炭 / 锡酸锂复合材料, 将锡酸锂与多孔且表面官能团丰富的竹炭复合, 使锡酸锂部分附着于竹炭表面, 部分进入竹炭孔道中, 通过竹炭特殊的结构缓冲其体积变化, 提高材料的稳定性。通过竹炭、锡酸锂的复合, 可以有效地缓解充放电时所引起的体积变化, 抑制在脱插锂反应时的“团聚”现象, 可以避免材料电极容量衰减过快, 使得竹炭 / 锡酸锂负极材料的容量远大于普通碳材料的理论容量, 且高于纯相锡酸锂的循环性能。



1. 一种锂电池竹炭 / 锡酸锂复合负极材料的制备方法, 其特征在于步骤如下:

步骤 1: 将摩尔比 0.5:3:2 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 乙二醇: 柠檬酸溶解在去离子水中, 在  $50^\circ\text{C}$  -  $60^\circ\text{C}$  下进行搅拌;

步骤 2: 加入与  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等摩尔量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 在  $90^\circ\text{C}$  -  $100^\circ\text{C}$  下搅拌, 使其水分大量蒸发, 形成溶胶;

步骤 3: 将竹炭浸入溶胶中, 使溶胶完全浸没竹炭, 1-1.5h 后将竹炭取出放入干燥箱中  $170$ - $180^\circ\text{C}$  烘干; 重复此步骤 3-4 次, 得到竹炭 - 干凝胶前驱体;

步骤 4: 将得到的竹炭 - 干凝胶前驱体放入马弗炉中烧结, 去除多余有机物, 然后将其转移至管式炉中, 在氩气气氛下于  $400^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$  预烧结 4h-5h, 继而在  $700^\circ\text{C}$  下煅烧 4h 得到竹炭 / 锡酸锂复合材料。

## 一种锂电池竹炭 / 锡酸锂复合负极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池技术领域的负极材料的制备方法,具体为一种锂离子电池负极材料竹炭 / 锡酸锂复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是近年来应用和开发前景最好的电源之一。改善和提高锂离子电池的电化学性能的关键是寻求合适的电极材料,使电池具有足够高的储锂量和很好的锂脱嵌可逆性,以保证电池大容量、高电压和长循环寿命的要求。

[0003] 目前,国内外对于碳基负极材料的制备及研究报道较多,大多数已商品化的负极材料也以碳基材料为主,但石墨材料的理论容量仅为 372mAh/g,存在着比容量低,首次充放电效率低,有机溶剂共嵌入等不足,人们致力于开发新型的高比容量非碳基负极材料,锡基材料以其特有的高比容量日益受到人们的关注。文献《Journal of Alloys and Compounds》,415, 1-2(2006) pp. 229-23 公开了一种锡酸锂( $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ )材料的制备方法。该文献采用溶胶凝胶法制备  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  粉末,其以  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为前驱体,以柠檬酸为络合剂,合成  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  粉末。先将  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶解在乙二醇溶液中,搅拌后加入柠檬酸,待溶液澄清后加入  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  搅拌至透明制得溶胶;再将制得的溶胶放入干燥箱中干燥,以使溶胶结晶;然后将蒸干溶剂的干凝胶放在电热炉上,加热使其燃烧直至完全;再将得到的干凝胶在马弗炉中于温度  $400^\circ\text{C}$  预烧 5h;最后把得到的上述物质经研磨后在马弗炉于  $700^\circ\text{C}$  烧结 5h 得到产物。经过恒电流充放电实验测试。其首次放电容量可达到 1080mAh/g,充电容量 423mAh/g,首次不可逆容量 657mAh/g,首次库伦效率仅为 39.1%,经过 50 次循环后容量保持 380mAh/g(在电流密度 60mA/g,电压范围  $0 \sim 1.0\text{V}$ )。但是,文献所述方法制备纯相  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  具有如下缺点:纯相的锡酸锂在放电循环过程中,体积发生了膨胀和收缩,引起晶粒破碎,结构崩塌,导致电极的破坏,减少了电极的循环寿命,并且其在脱插锂反应时容易“团聚”,致使初始不可逆容量增大,最终导致容量减小。

### 发明内容

[0004] 要解决的技术问题

[0005] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种锂电池竹炭 / 锡酸锂复合负极材料的制备方法,克服现有的方法制备的纯相  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  初始不可逆容量大的不足。

[0006] 技术方案

[0007] 一种锂电池竹炭 / 锡酸锂复合负极材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

[0008] 步骤 1:将摩尔比 0.5:3:2 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 乙二醇: 柠檬酸溶解在去离子水中,在  $50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$  下进行搅拌;

[0009] 步骤 2:加入与  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等摩尔量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,在  $90^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  下搅拌,使其水分大量蒸发,形成溶胶;

[0010] 步骤 3:将竹炭浸入溶胶中,使溶胶完全浸没竹炭,1-1.5h 后将竹炭取出放入干燥

箱中 170-180℃烘干；重复此步骤 3-4 次，得到竹炭-干凝胶前驱体；

[0011] 步骤 4：将得到的竹炭-干凝胶前驱体放入马弗炉中烧结，去除多余有机物，然后将其转移至管式炉中，在氩气气氛下于 400℃-500℃预烧结 4h-5h，继而在 700℃下煅烧 4h 得到竹炭/锡酸锂复合材料。

[0012] 有益效果

[0013] 本发明提出的一种锂电池竹炭/锡酸锂复合负极材料的制备方法，采用竹炭掺杂溶胶凝胶法制备竹炭/锡酸锂复合材料。本发明制备的竹炭/锡酸锂复合材料，将锡酸锂与多孔且表面官能团丰富的竹炭复合，使锡酸锂部分附着于竹炭表面，部分进入竹炭孔道中，通过竹炭特殊的结构缓冲其体积变化，提高材料的稳定性。通过竹炭、锡酸锂的复合，可以有效地缓解充放电所引起的体积变化，抑制在脱插锂反应时的“团聚”现象，可以避免材料电极容量衰减过快，使得竹炭/锡酸锂负极材料的容量远大于普通碳材料的理论容量，且高于纯相锡酸锂的循环性能。

[0014] 本发明的有效收益是：采用竹炭掺杂改性溶胶凝胶法制备  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ /竹炭复合负极材料，竹炭作为一种稳定的具有良好导电性的载体，其多孔结构可以有效地缓解充放电所引起的体积膨胀，避免“团聚”现象，减缓了电极材料容量的衰减，并且竹炭与  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  可以形成有效地协同作用，使得竹炭修饰的  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  负极材料的容量远大于普通碳材料的理论容量，且高于纯相  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  的循环性能。

#### 附图说明

[0015] 图 1 是实施例 1 中的产物在电流密度 60mA/g (0-2.0V) 条件下，前两次充放电曲线图；

[0016] 图 2 是实施例 1 中的产物在电流密度 60mA/g (0-2.0V) 条件下的循环性能图；

[0017] 图 3 是实施例 1 中竹炭/锡酸锂的 SEM 图；

[0018] 图 4 是实施例 1 中竹炭/锡酸锂的 XRD 图；

#### 具体实施方式

[0019] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述：

[0020] 实施例一：

[0021] (1) 将摩尔比 0.5:3:2 的  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 乙二醇 : 柠檬酸溶解在去离子水中，60℃下搅拌 1h；

[0022] (2) 再将与  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等摩尔量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  加入其中，90℃下搅拌，使其水分大量蒸发，形成溶胶；

[0023] (3) 将 0.01mol 竹炭浸入溶胶中，使溶胶完全浸没竹炭，1h 后将竹炭取出放入干燥箱中 180℃烘干；重复此步骤 3-4 次；

[0024] (4) 将步骤(3)所得到的竹炭-干凝胶前驱体放入马弗炉中，快速烧结，去除多余有机物，然后将其转移至管式炉中，氩气气氛下 400℃预烧结 5h，继而 700℃下煅烧 4h 得到竹炭/锡酸锂复合材料。

[0025] 将实施例 1 中的产物组装成 CR2016 扣式电池，以锂片 ( $\Phi=16$  纯度 >99.9%) 为对电极，以聚丙烯多孔膜 ( $\Phi=18$ ) 为隔膜，以  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC)

( $V_{EC}:V_{DMC}=1:1$ ) 的混合溶液作为电解液, CR2016 电池是在充满氩气的手套箱中完成。电极是用流延法拉膜而成, 所用的浆料为 65% (质量百分比) 的活性材料、20% 的 PVDF 溶液、15% 的导电炭黑、1- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混合而成, 电极膜的衬底为金属铜箔。在 60mA/g (0.1 倍率) 条件下, 进行充放电性能测试, 充放电电压范围为 0.05-2.0V。首次充放电曲线如图 1 所示, 循环性能如图 2 所示。测得产物的首次放电容量可达到 1688.6mAh/g, 首次充电容量 845.5mAh/g, 经过 50 次循环后放电容量保持 616.5mAh/g。

[0026] 产物的 XRD 谱图如图 4 所示, 由  $Li_2SnO_3$  的 XRD 谱图可以看出, 在  $2\theta=17.97^\circ$ 、 $34.35^\circ$ 、 $41.90^\circ$  处, 均有与标准卡片 PDF#31-0761 相对应的衍射峰。产物的 SEM 图如图 3 所示, 从图中可以看出, 部分锡酸锂附着在竹炭的表面, 另一部分的锡酸锂进入竹炭的孔径之中, 竹炭和锡酸锂可以形成有效地协同, 竹炭的多孔结构可以有效缓解锡酸锂在充放电过程中产生的体积膨胀。

[0027] 实施例二:

[0028] (1) 将摩尔比 0.5:3:2 的  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ :乙二醇:柠檬酸溶解在去离子水中, 60°C 下搅拌 1h;

[0029] (2) 再将与  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  等摩尔量的  $Li_2CO_3$  加入其中, 90°C 下搅拌, 使其水分大量蒸发, 形成溶胶;

[0030] (3) 将 0.03mol 竹炭浸入溶胶中, 使溶胶完全浸没竹炭, 1h 后将竹炭取出放入干燥箱中 180°C 烘干; 重复此步骤 3-4 次;

[0031] (4) 将步骤(3)所得到的竹炭-干凝胶前驱体放入马弗炉中, 快速烧结, 去除多余有机物, 然后将其转移至管式炉中, 氩气气氛下 400°C 预烧结 5h, 继而 700°C 下煅烧 4h 得到竹炭/锡酸锂复合材料。

[0032] 将实施例 2 中的产物组装成 CR2016 扣式电池(方法同实施例 1)。在电流密度 120mA/g (0.2 倍率) 条件下, 进行充放电性能测试, 充放电电压范围为 0.05-2.0V。测得产物的经过 50 次循环后放电容量保持 582mAh/g。

[0033] 实施例三:(竹炭量不同)

[0034] (1) 将摩尔比 0.5:3:2 的  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ :乙二醇:柠檬酸溶解在去离子水中, 60°C 下搅拌 1h;

[0035] (2) 再将与  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  等摩尔量的  $Li_2CO_3$  加入其中, 90°C 下搅拌, 使其水分大量蒸发, 形成溶胶;

[0036] (3) 将 0.025mol 竹炭浸入溶胶中, 使溶胶完全浸没竹炭, 1h 后将竹炭取出放入干燥箱中 180°C 烘干; 重复此步骤 3-4 次;

[0037] (4) 将步骤(3)所得到的竹炭-干凝胶前驱体放入马弗炉中, 快速烧结, 去除多余有机物, 然后将其转移至管式炉中, 氩气气氛下 400°C 预烧结 5h, 继而 700°C 下煅烧 4h 得到竹炭/锡酸锂复合材料。

[0038] 将实施例 3 中的产物组装成 CR2016 扣式电池(方法同实施例 1)。在电流密度 180mA/g (0.3 倍率) 条件下, 进行充放电性能测试, 充放电电压范围为 0.05-2.0V。测得产物的经过 50 次循环后放电容量保持 529.4mAh/g。

[0039] 由以上实施例的测试结果可知, 在电流密度 60mA/g (0.1 倍率), 充放电电压范围为 0.05-2.0V 的条件下, 本发明的产物的首次充放电容量高于溶胶凝胶法的  $Li_2SnO_3$  的充放

电容量(见背景技术中的文献报道)。经过 50 次循环后的容量保持高于溶胶凝胶的  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  的相应容量。并且在电流密度  $120\text{mA/g}$  (0.2 倍率)、 $180\text{mA/g}$  (0.3 倍率) 也表现出优异的电化学性能,说明竹碳 / 锡酸锂可以进行较大倍率充放电,可以用于更广阔的领域。

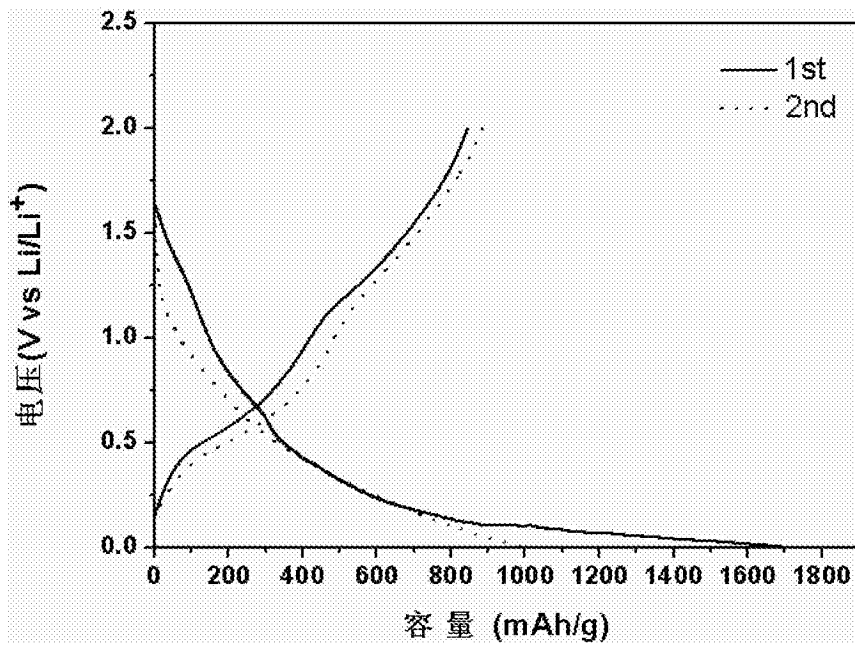


图 1

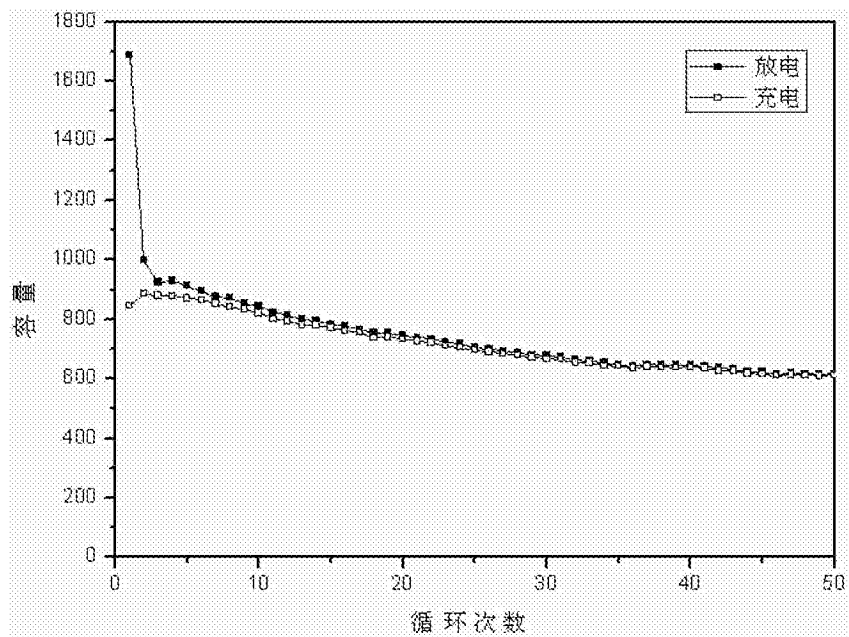


图 2

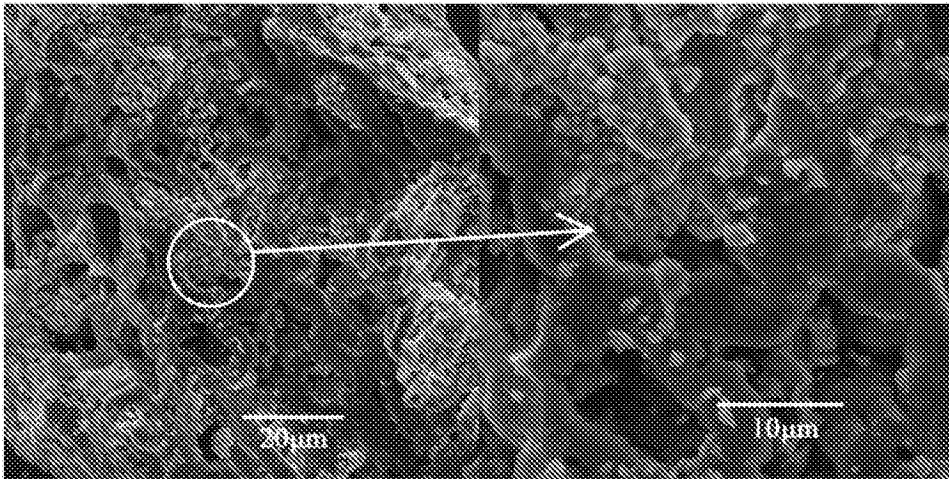


图 3

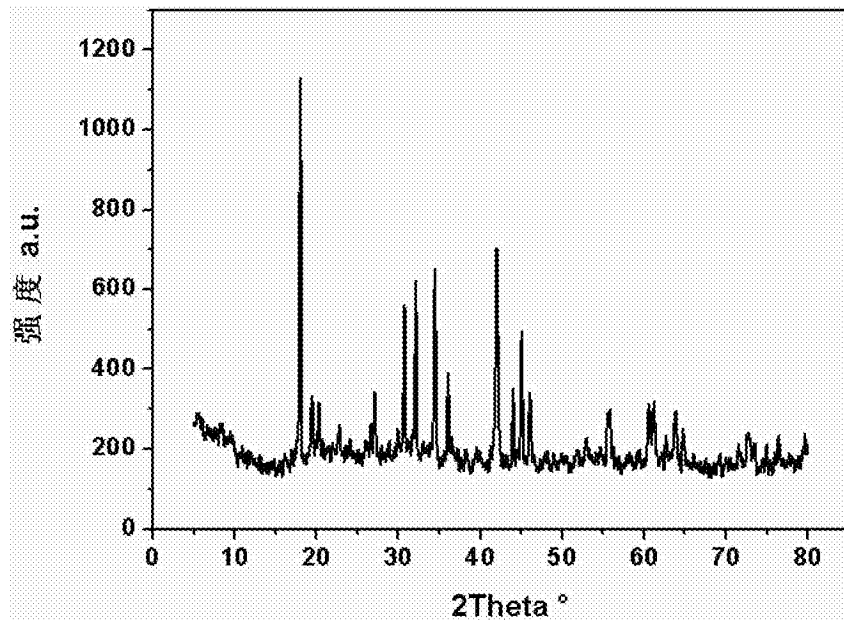


图 4