



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102332575 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201110284939. 1

(22) 申请日 2011. 09. 22

(71) 申请人 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 王秋芬 赵阳 齐暑华

王岩 姚文慧 王雷 张银玲

何倩 宗蒙

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

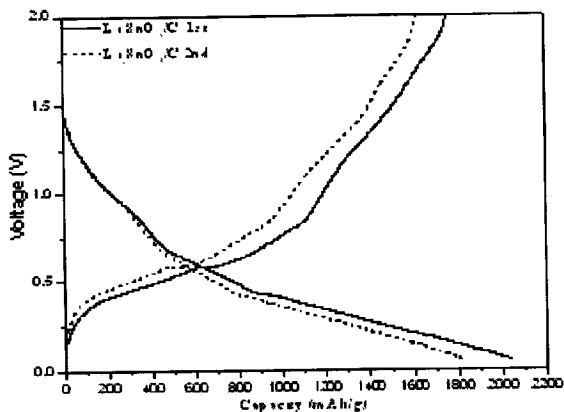
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法,用于解决现有的方法制备的纯相Li₂SnO₃初始不可逆容量大的技术问题。技术方案是采用水热法直接合成Li₂SnO₃前驱体,而后在氩气保护下经烧结得到碳掺杂的锡酸锂材料。由于碳的掺杂,有效地缓解了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,避免了材料电极容量衰减过快,在电流密度60mA g⁻¹条件下,充放电电压范围为0.05-2.0V条件下,初次不可逆容量由背景技术的657mAh g⁻¹降低到289.2-489.8mAh g⁻¹,使得碳掺杂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Li₂SnO₃的循环性能。



1. 一种锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法,其特征在于包括下述步骤:

(a) 采用水热法制备 Li_2SnO_3 前驱体;

首先将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 和去离子水按摩尔比 1 : 6 : 1.67 混合,得到 A 溶液;

将分子量为 6000 的表面活性剂聚乙二醇、无水乙醇和去离子水按摩尔比 1 : 98 : 35 充分混合,得到 B 溶液;

待 A 溶液和 B 溶液都充分溶解后,在磁力搅拌下,把 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,使之完全溶解,得到混合溶液;

而后在混合溶液中,加入葡萄糖水溶液,继续搅拌,直至完全溶解,得到含葡萄糖的混合溶液;

将含葡萄糖的混合溶液移入不锈钢反应釜中在 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 下保温 18 ~ 24h,得到 Li_2SnO_3 前驱体;

(b) 将得到的 Li_2SnO_3 前驱体用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次后,转移至培养皿中置于烘箱中 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 干燥,得到干燥的 Li_2SnO_3 前驱体;

(c) 将干燥的 Li_2SnO_3 前驱体在氩气保护下于管式炉中 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 烧结 3 ~ 4h,得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料。

锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池负极材料的制备方法,特别是涉及一种锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锡基材料以其高的理论容量、低成本、低毒性、宽广的实用性是理想的锂离子电池负极材料。文献“《Journal of Alloys and Compounds》,415,1-2(2006)pp. 229-233”公开了一种锡酸锂(以下简称 Li_2SnO_3) 材料的制备方法。该方法采用溶胶凝胶法合成了纯相 Li_2SnO_3 。方法是将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于乙二醇中,搅拌后加入柠檬酸制得溶胶,制得的溶胶放入干燥箱中干燥,以使溶胶结晶;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;将得到的干凝胶在马弗炉中温度 400°C 时,预烧 5h;把得到的上述物质经研磨后马弗炉中温度 700°C 烧结 5h;得到 Li_2SnO_3 。在电流密度 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下,充放电电压范围为 0.05-2.0V,经过充放电性能测试,初次放电容量可达到 $1080\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充电容量 $423\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初次不可逆容量 $657\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 50 次循环后容量保持 $380\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但是,文献所述方法制备纯相 Li_2SnO_3 具有如下缺点:采用溶胶凝胶法制备比较繁琐,步骤较多,并且 Li_2SnO_3 电极的初次不可逆容量较大。这是由于锡在充放电循环过程中,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

[0003] 为了克服现有的方法制备的纯相 Li_2SnO_3 初始不可逆容量大的不足,本发明提供一种锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法。该方法采用水热法直接合成 Li_2SnO_3 前驱体,然后在氩气保护下经烧结得到碳掺杂的锡酸锂材料。本发明合成的无定形碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料,由于碳的掺杂,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,降低初始不可逆容量,使得碳掺杂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 Li_2SnO_3 的循环性能。

[0004] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种锂电池碳掺杂锡酸锂负极材料的制备方法,其特点是包括以下步骤:

[0005] (a) 采用水热法制备 Li_2SnO_3 前驱体;

[0006] 首先将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 和去离子水按摩尔比 1 : 6 : 1.67 混合,得到 A 溶液;

[0007] 将分子量为 6000 的表面活性剂聚乙二醇、无水乙醇和去离子水按摩尔比 1 : 98 : 35 充分混合,得到 B 溶液;

[0008] 待 A 溶液和 B 溶液都充分溶解后,在磁力搅拌下,把 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,使之完全溶解,得到混合溶液;

[0009] 而后在混合溶液中,加入葡萄糖水溶液,继续搅拌,直至完全溶解,得到含葡萄糖的混合溶液;

[0010] 将含葡萄糖的混合溶液移入不锈钢反应釜中在 170 ~ 180℃ 下保温 18 ~ 24h, 得到 Li_2SnO_3 前驱体。

[0011] (b) 将得到的 Li_2SnO_3 前驱体用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次后, 转移至培养皿中置于烘箱中 55 ~ 60℃ 干燥, 得到干燥的 Li_2SnO_3 前驱体;

[0012] (c) 将干燥的 Li_2SnO_3 前驱体在氩气保护下于管式炉中 700 ~ 800℃ 烧结 3 ~ 4h, 得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料。

[0013] 本发明的有益效果是: 由于采用水热法直接合成 Li_2SnO_3 前驱体, 而后在氩气保护下经烧结得到碳掺杂的锡酸锂材料。由于碳的掺杂, 有效地缓解了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, 避免了材料电极容量衰减过快, 在电流密度 60mA g^{-1} 条件下, 充放电电压范围为 0.05-2.0V 条件下, 初次不可逆容量由背景技术的 657mAh g^{-1} 降低到 $289.2\text{-}489.8\text{mAh g}^{-1}$, 使得碳掺杂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 Li_2SnO_3 的循环性能。

[0014] 下面结合附图和实施例对本发明作详细说明。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明实施例 3 制备的碳掺杂 Li_2SnO_3 的 TEM 图。

[0016] 图 2 是本发明实施例 3 制备的碳掺杂 Li_2SnO_3 在电流密度 60mA g^{-1} (0.05 ~ 2.0V) 条件下, 初次和第 2 次的充放电曲线图。

[0017] 图 3 是本发明实施例 3 制备的碳掺杂 Li_2SnO_3 在电流密度 60mA g^{-1} (0.05 ~ 2.0V) 条件下的循环性能图。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] (1) 水热过程:

[0020] (a) A 溶液: 将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 和去离子水按 1 : 6 : 1.67 的比例 (摩尔比) 混合, 得到 A 溶液;

[0021] (b) B 溶液: 将聚乙二醇、无水乙醇和去离子水按 1 : 98 : 35 的比例 (摩尔比) 充分混合, 得到 B 溶液;

[0022] (c) 待两者充分溶解后, 在磁力搅拌下, 把 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中, 使之完全溶解;

[0023] (d) 而后在混合溶液中, 加入 2.2mol/L 葡萄糖水溶液, 继续搅拌, 直至完全溶解;

[0024] (e) 将混合溶液移入 100ml 不锈钢反应釜中 170℃ 保温 24h。

[0025] (2) 将得到的物质用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次后, 转移至培养皿中放入烘箱, 置于 55℃ 烘箱中干燥, 得到前驱体;

[0026] (3) 热处理过程: 将前驱体在氩气保护下于管式炉中 750℃ 烧结 3.5h, 得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料。

[0027] 将实施例 1 制备的碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料组装成 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 LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) (VEC : VDMC = 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。在电流密度 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下,进行充放电性能测试,充放电电压范围为 $0.05\text{--}2.0\text{V}$ 。测得得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料的初次放电容量可达到 $1979.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初次充电容量 $1525.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初次不可逆容量 $454.3\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 50 次循环后放电容量保持 $560\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。并且在电流密度 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电电压范围为 $0\text{--}1.0\text{V}$ 时,初次不可逆容量在 $450\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,50 次循环后放电容量保持 $450\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。

[0028] 实施例 2

[0029] (1) 水热过程:

[0030] (a) A 溶液:将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、LiOH 和去离子按 1 : 6 : 1.67 的比例 (摩尔比) 混合,得到 A 溶液;

[0031] (b) B 溶液:将聚乙二醇、无水乙醇和去离子水按 1 : 98 : 35 (摩尔比) 充分混合,得到 B 溶液;

[0032] (c) 待两者充分溶解后,在磁力搅拌下,把 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,使之完全溶解;

[0033] (d) 而后在混合溶液中,加入 2.2mol/L 葡萄糖水溶液,继续搅拌,直至完全溶解;

[0034] (e) 将混合溶液移入 100ml 不锈钢反应釜中 173C 保温 22h 。

[0035] (2) 将得到的物质用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次后,转移至培养皿中放入烘箱,置于 58C 烘箱中干燥,得到前驱体;

[0036] (3) 热处理过程:将前驱体在氩气保护下于管式炉中 700C 烧结 4h ,得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料。

[0037] 将实施例 2 中得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料组装成 CR2016 扣式电池 (方法同实施例 1)。在电流密度 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下,进行充放电性能测试,充放电电压范围为 $0.05\text{--}2.0\text{V}$ 。测得得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料的初次放电容量可达到 $1891.7\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充电容量 $1401.9\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,初次不可逆容量 $489.8\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 50 次循环后放电容量保持 $550\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。并且在电流密度 $60\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电电压范围为 $0\text{--}1.0\text{V}$ 时,初次不可逆容量在 $480\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,50 次循环后放电容量保持 $430\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。

[0038] 实施例 3

[0039] (1) 水热过程:

[0040] (a) A 溶液:将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、LiOH 和去离子按 1 : 6 : 1.67 的比例 (摩尔比) 混合,得到 A 溶液;

[0041] (b) B 溶液:将聚乙二醇、无水乙醇和去离子水按 1 : 98 : 35 的比例 (摩尔比) 充分混合,得到 B 溶液;

[0042] (c) 待两者充分溶解后,在磁力搅拌下,把 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,使之完全溶解;

[0043] (d) 而后在混合溶液中,加入 2.2mol/L 葡萄糖水溶液,继续搅拌,直至完全溶解;

[0044] (e) 将混合溶液移入 100ml 不锈钢反应釜中 176C 保温 20h 。

[0045] (2) 将得到的物质用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次后,转移至培养皿中放入烘箱,置于 59C 烘箱中干燥,得到前驱体;

[0046] (3) 热处理过程 :将前驱体在氩气保护下于管式炉中 800℃ 烧结 3h, 得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料。

[0047] 将实施例 3 制备的得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料组装成 CR2016 扣式电池 (方法同实施例 1)。在电流密度 60mAhg^{-1} 条件下, 进行充放电性能测试, 充放电电压范围为 0.05-2.0V。得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料的 TEM 图如图 1 所示, 前两次的充放电曲线如图 2 所示, 循环性能如图 3 所示。

[0048] 由图 1 可知, 实施例 3 得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料是由无定形碳掺杂的 20nm 的棒状颗粒 Li_2SnO_3 组成, 纳米粒子均匀地分布于无定形碳之间; 由 TEM 图中可清晰地看出 Li_2SnO_3 粒子的晶格条纹, 由此说明了本实施例得到了稳定的碳掺杂的 Li_2SnO_3 晶体。

[0049] 由图 2 可知, 实施例 3 制备的得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料, 在电流密度 60mAhg^{-1} (0.05-2.0V) 条件下, 初次放电容量为 2045.8mAhg^{-1} , 初次充电容量为 1756.6mAhg^{-1} , 初次不可逆容量 289.2mAhg^{-1} , 由图 3 可知, 经过 50 次循环后, 放电容量接近 600mAhg^{-1} 。并且在电流密度 60mAhg^{-1} , 充放电电压范围为 0-1.0V 时, 初次不可逆容量在 350mAhg^{-1} 左右, 50 次循环后放电容量保持 500mAhg^{-1} 以上。

[0050] 实施例 4

[0051] (1) 水热过程:

[0052] (a) A 溶液 :将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、LiOH 和去离子水按 1 : 6 : 1.67 的比例 (摩尔比) 混合, 得到 A 溶液;

[0053] (b) B 溶液 :将聚乙二醇、无水乙醇和去离子水按 1 : 98 : 35 的比例 (摩尔比) 充分混合, 得到 B 溶液;

[0054] (c) 待两者充分溶解后, 在磁力搅拌下, 把 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中, 使之完全溶解;

[0055] (d) 而后在混合溶液中, 加入 2.2mol/L 葡萄糖水溶液, 继续搅拌, 直至完全溶解;

[0056] (e) 将混合溶液移入 100ml 不锈钢反应釜中 180°C 保温 18h。

[0057] (2) 将得到的物质用去离子水和无水乙醇离心洗涤数次后, 转移至培养皿中放入烘箱, 置于 60°C 烘箱中干燥, 得到前驱体;

[0058] (3) 热处理过程 :将前驱体在氩气保护下于管式炉中 800°C 烧结 3h, 得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料。

[0059] 将实施例 4 制备的得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料组装成 CR2016 扣式电池 (方法同实施例 1)。在电流密度 60mAhg^{-1} 条件下, 进行充放电性能测试, 充放电电压范围为 0.05-2.0V, 测得得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料的初次放电容量可达到 1904.8mAhg^{-1} , 初次充电容量 1547.1mAhg^{-1} , 初次不可逆容量 357.7mAhg^{-1} , 经过 50 次循环后放电容量保持 570mAhg^{-1} 左右。并且在电流密度 60mAhg^{-1} , 充放电电压范围为 0-1.0V 时, 初次不可逆容量在 400mAhg^{-1} 左右, 50 次循环后放电容量保持 490mAhg^{-1} 左右。

[0060] 由以上实施例的测试结果可知, 在电流密度 60mAhg^{-1} , 充放电电压范围为 0.05-2.0V 的条件下, 本发明制备的得到碳掺杂的 Li_2SnO_3 材料的初次充放电容量均高于纯相 Li_2SnO_3 的充放电容量, 均低于纯相 Li_2SnO_3 的初次不可逆容量。经过 50 次循环后的容量保持高于纯相 Li_2SnO_3 的相应容量。所以, 碳掺杂的 Li_2SnO_3 是良好的锂离子电池负极材料。

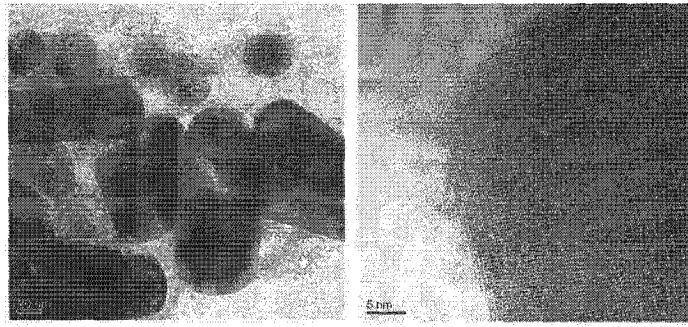


图 1

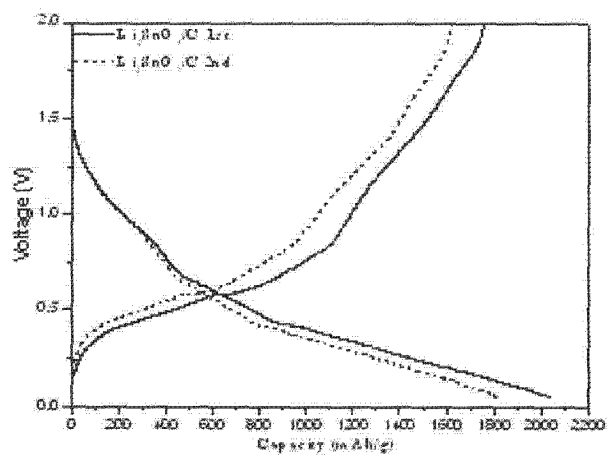


图 2

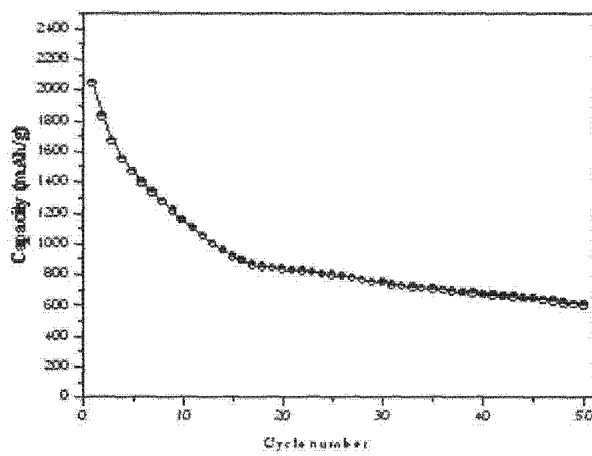


图 3