



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111682184 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 202010580004.7

(22)申请日 2020.06.23

(71)申请人 欣旺达电动汽车电池有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区公明
街道塘家南十八号路欣旺达工业园

(72)发明人 秦振海 徐莉娟 褚春波 张耀
王威 王明旺

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/13(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

锡基复合材料及其制备方法、负极片、锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池负极材料技术领域，具体提供一种锡基复合材料及其制备方法、负极片、锂离子电池。该制备方法包括以下步骤：将二氧化锡粉末、有机碳源投入高压反应设备中进行高压反应，获得碳包覆的二氧化锡；对碳包覆的二氧化锡进行碳热还原处理，获得碳包覆锡复合材料；碳包覆锡复合材料具有核壳结构，其中壳部分为碳，核部分为锡。还包括将碳包覆锡复合材料与升华硫置于保护气氛中进行反应，获得碳包覆二硫化锡复合材料的步骤。本发明锡基复合材料的制备方法获得的碳包覆锡复合材料可作为碳包覆二硫化锡复合材料的前驱体，避免常规方法合成碳包覆二硫化锡复合材料呈片状、条带状而导致锡基复合材料压实密度低、体积能量密度不足等问题。

1. 锡基复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将二氧化锡粉末、有机碳源投入高压反应设备中进行高压反应,获得碳包覆二氧化锡复合材料;

对所述碳包覆二氧化锡复合材料进行碳热还原处理,获得碳包覆锡复合材料;

所述碳包覆锡复合材料具有核壳结构,其中壳部分为碳,核部分为锡。

2. 根据权利要求1所述的锡基复合材料的制备方法,其特征在于,还包括将所述碳包覆锡复合材料与升华硫置于保护气氛中进行反应,获得碳包覆二硫化锡复合材料的步骤;

所述碳包覆二硫化锡复合材料具有核壳结构,其中壳部分为碳,核部分为二硫化锡。

3. 根据权利要求2所述的锡基复合材料的制备方法,其特征在于,还包括对所述碳包覆二硫化锡复合材料中过量的硫进行脱除的步骤。

4. 根据权利要求1所述的锡基复合材料的制备方法,其特征在于,所述高压反应的压强在0.1MPa~3.0MPa之间,反应温度在170℃~190℃之间;

和/或,

所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的锡基复合材料的制备方法,其特征在于,按照质量比,所述二氧化锡粉末与所述有机碳源的投料比例为1:(0.4~5.5);

和/或,

所述二氧化锡粉末的平均粒径不大于10 μm 。

6. 根据权利要求2所述的锡基复合材料的制备方法,其特征在于,按照质量比,所述碳包覆锡复合材料与所述升华硫的投料比例为1:(1.0~1.5);

和/或,

所述碳包覆锡复合材料与所述升华硫的反应温度为(300~350)℃,反应时间为(2~3)h。

7. 根据权利要求1所述的锡基复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳热还原处理的升温速率为(1~10)℃/min、恒温温度为(800~1000)℃、保温时间为(4~12)h。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的锡基复合材料的制备方法制备得到的锡基复合材料,其特征在于,所述锡基复合材料为具有核壳结构的碳包覆锡复合材料,所述碳包覆锡复合材料的壳部分为碳,核部分为锡;

或者,所述锡基复合材料为具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料,所述碳包覆二硫化锡复合材料的壳部分为碳,核部分为二硫化锡;

或者,所述锡基复合材料包括具有核壳结构的碳包覆锡复合材料和具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料。

9. 一种负极片,包括负极集流体和附着于所述负极集流体表面的负极活性材料,其特征在于,所述负极活性材料为权利要求8所述的至少一种锡基复合材料。

10. 一种锂离子电池,包括负极片,其特征在于,所述负极片为权利要求9所述的负极片。

锡基复合材料及其制备方法、负极片、锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料技术领域,特别涉及锡基复合材料及其制备方法、负极片、锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,商用石墨负极材料的理论比容量仅为372mAh/g,难以满足各种电子设备、电动汽车对电能的需求,因此,开发新型高比容量负极材料至关重要。二硫化锡(SnS₂)的理论比容量高达645mAh/g,接近商用石墨理论比容量的两倍,同时具有价格低廉、来源丰富等优点,因而有望成为取代石墨的新型负极材料。但是,SnS₂本身导电性较差,用做锂离子电池负极活性物质时会造成阻抗增加,导致库伦效率降低;同时,SnS₂在脱嵌锂时会发生严重的体积膨胀,造成电极材料剥离脱落和电极结构的破坏,从而导致电池循环寿命的快速衰减。

[0003] Hyun Sik Kim等人利用溶剂热法合成碳包覆二硫化锡纳米粒子,并将其作为锂离子电池负极材料,该材料在50mA/g下首次库伦效率仅为41%,循环50次后的可逆容量为668mAh/g,而不经碳包覆的二硫化锡在同样电流密度下经过50次循环后可逆容量仅为293mAh/g。

[0004] 公开号为CN104716311A的中国发明专利提供一种二硫化锡纳米片复合材料及其制备方法和应用。该方法首先通过水热法制备花状二硫化锡纳米片,然后再利用油酸吸附材料表面退火形成无定型碳,在预先制备的花状二硫化锡纳米片表面包覆无定型碳层。该方法得到的二硫化锡纳米片复合材料存在材料压实密度低、体积能量密度不足、极片涂布加工性能差等缺点。

[0005] 公开号为CN109950480A的中国发明专利提供一种锂离子电池负极材料碳包覆硫化锡纳米带的制备方法,其采用水热法制备硫化锡纳米带,并与多巴胺碳源进行聚合反应,得到碳包覆硫化锡纳米带产物。该方法制备的碳包覆硫化锡纳米带为条带形结构,材料存在大量锐利边缘,形貌不规则,在负极中应用容易造成涂布加工困难和粘结效果恶化;同时,不规则形状也会降低材料压实密度,导致体积能量密度不足等问题。

[0006] 为此,有必要寻求可以获得压实密度高的二硫化锡材料的制备方法,以解决压实密度低、体积能量密度不足、首次库伦效率低、体积膨胀率大等问题。

发明内容

[0007] 本发明提供锡基复合材料及其制备方法,旨在至少解决现有二硫化锡复合材料作为锂离子电池负极活性材料时存在的压实密度低、体积能量密度不足、首次库伦效率低等问题。

[0008] 进一步地,本发明还提供一种负极片以及锂离子电池。

[0009] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0010] 锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 将二氧化锡粉末、有机碳源投入高压反应设备中进行高压反应,获得碳包覆的二

氧化锡；

[0012] 对所述碳包覆的二氧化锡进行碳热还原处理,获得碳包覆锡复合材料;

[0013] 所述碳包覆锡复合材料具有核壳结构,其中壳部分为碳,核部分为锡。

[0014] 优选地,还包括将所述碳包覆锡复合材料与升华硫置于保护气氛中进行反应,获得碳包覆二硫化锡复合材料的步骤;

[0015] 所述碳包覆二硫化锡复合材料为核壳结构,其中壳部分为碳,核部分为二硫化锡。

[0016] 优选地,还包括对所述碳包覆的二硫化锡复合材料中过量的硫进行脱除的步骤。

[0017] 优选地,所述高压反应的压强在0.1MPa~3.0MPa之间,反应温度在170℃~190℃之间;

[0018] 和/或,

[0019] 所述有机碳源为葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素中的至少一种。

[0020] 优选地,按照质量比,所述二氧化锡粉末与所述有机碳源的投料比例为1:(0.4~5.5);

[0021] 和/或,

[0022] 所述二氧化锡粉末的平均粒径不大于10 μm 。

[0023] 优选地,按照质量比,所述碳包覆锡复合材料与所述升华硫的投料比例为1:(1.0~1.5);

[0024] 和/或,

[0025] 所述碳包覆锡复合材料与所述升华硫的反应温度为(300~350)℃,反应时间为(2~3)h。

[0026] 优选地,所述碳热还原处理的升温速率为(1~10)℃/min、恒温温度为(800~1000)℃、保温时间为(4~12)h。

[0027] 以及,采用上述所述的锡基复合材料的制备方法制备得到的锡基复合材料,所述锡基复合材料为具有核壳结构的碳包覆锡复合材料,所述碳包覆锡复合材料的壳部分为碳,核部分为锡;

[0028] 或者,所述锡基复合材料为具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料,所述碳包覆二硫化锡复合材料的壳部分为碳,核部分为二硫化锡;

[0029] 或者,所述锡基复合材料包括具有核壳结构的碳包覆锡复合材料和具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料。

[0030] 进一步地,一种负极片,包括负极集流体和附着于所述负极集流体表面的负极活性材料,所述负极活性材料为上述所述的至少一种锡基复合材料。

[0031] 相应地,一种锂离子电池,包括负极片,所述负极片为上述所述的负极片。

[0032] 本发明的有益技术效果为:

[0033] 相对于现有技术,本发明提供的锡基复合材料的制备方法,将有机碳源与二氧化锡粉末置于高压反应条件中进行反应,获得碳包覆的二氧化锡,并借助碳热还原反应,得到具有核壳结构的碳包覆锡复合材料。该方法不仅可疑获得具有球形或类球形的核壳结构的碳包覆锡复合材料,而且获得的碳包覆锡复合材料可以作为具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料的前驱体,避免常规方法合成碳包覆二硫化锡复合材料为片状、条带状而导致

锡基复合材料压实密度低、体积能量密度不足等问题。

[0034] 本发明提供的锡基复合材料,为具有核壳结构的碳包覆锡复合材料或者为具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料,能有效提高锡基复合材料的压实密度,进而提高体积能量密度,并且由于二硫化锡表面具有碳包覆层,使得锡基复合材料具有良好的导电性和稳定性的结构,作为锂离子电池负极活性材料时,一方面表现出良好的导电性,另一方面可以抑制体积膨胀,从而提高锂离子电池的首次库伦效率和循环性能。

[0035] 本发明提供的负极片,由于其负极活性材料为具有核壳结构的碳包覆锡复合材料、具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料中的至少一种,因而具有良好的导电性,并且具有良好的体积膨胀抑制效果。更为重要的是,获得的锡基复合材料呈球形或类球形,有较高的压实密度,因此涂覆成锂离子电池负极片并与正极片等组装成锂离子电池时,可以提高锂离子电池的库伦效率和循环性能。

[0036] 本发明提供的锂离子电池,由于其负极片中的负极活性材料是上述的锡基复合材料,因而相对于未包覆的锡基材料以及包覆了碳但呈片层状、条带状的锡基材料作为负极活性材料的锂离子电池具有较高的压实密度、体积能量密度,首次库伦效率以及循环性能也有一定幅度的提高。

附图说明

[0037] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,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。此外,这些附图仅仅用于说明的目的,而并非意在对本发明的保护范围构成限制。其中:

[0038] 图1为本发明锡基复合材料的制备工艺流程示意图;

[0039] 图2为本发明实施例1制备的锡基复合材料X射线衍射(XRD)谱图与标准物质的X射线衍射谱图(PDF)对比图;

[0040] 图3为本发明实施例1制备的锡基复合材料透射电镜(TEM)图;

[0041] 图4为本发明实施例1制备的锡基复合材料作为负极活性材料组装成的锂离子电池的库伦效率、循环性能测试曲线;

[0042] 图5为本发明实施例2制备的锡基复合材料X射线衍射(XRD)谱图与标准物质的X射线衍射谱图(PDF)对比图;

[0043] 图6为本发明实施例2制备的锡基复合材料透射电镜(TEM)图;

[0044] 图7为本发明实施例2制备的锡基复合材料与人造石墨、天然石墨的压力-压实密度曲线对比图;

[0045] 图8为本发明实施例2制备的锡基复合材料、商业未包覆的二硫化锡分别作为负极活性材料制成的锂离子电池的电化学阻抗谱;

[0046] 图9为本发明实施例2制备的锡基复合材料作为负极活性材料制成的锂离子电池的库伦效率、循环性能测试曲线。

具体实施方式

[0047] 为使本发明的发明目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合本发明公开实施例

的附图,对本发明公开实施例的技术方案进行清楚、完整的描述。

[0048] 显然,所描述的实施例是本发明公开的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于所描述的实施例,本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0049] 除非另做定义,此处使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属技术领域内具有一般技能的人士所理解的通常含义。本发明所使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性,而只是用来区别不同的组成部分。

[0050] 当部件被称为“固定于”或“设置于”另一个部件,它可以直接或者间接位于该另一个部件上。当一个部件被称为“连接于”另一个部件,它可以直接或间接连接至该另一个部件上。术语“上”、“下”、“左”、“右”、“前”、“后”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或者位置为基于附图所示的方位或位置,仅是为了便于描述,不能理解为对技术方案的限制。

[0051] 同样,“一个”、“一”或者“该”等类似词语也不表示数量限制,而是表示至少存在一个。“多个”的含义是两个或者两个以上,除非另有明确具体的限定。“包括”或者“包含”等类似的词语意指出现该词前面的元件或者物件涵盖出现在该词后面列举的元件或者物件及其等同,而不排除其他元件或者物件。

[0052] 技术术语解释:在本发明中,

[0053] $\text{SnO}_2@\text{C}$ 表示碳包覆二氧化锡复合材料;

[0054] $\text{Sn}@\text{C}$ 表示碳包覆锡复合材料;

[0055] $\text{SnS}_2@\text{C}$ 表示碳包覆二硫化锡复合材料;

[0056] $\text{SnO}_2@\text{C}$ 、 $\text{Sn}@\text{C}$ 及 $\text{SnS}_2@\text{C}$ 均可以表示锡基复合材料。

[0057] 请参阅图1,本发明的第一方面,提供一种锡基复合材料的制备方法。

[0058] 该锡基复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0059] 步骤S01、将二氧化锡粉末、有机碳源投入高压反应设备中进行高压反应,获得碳包覆二氧化锡复合材料;

[0060] 在一些实施例中,二氧化锡粉末的平均粒径不大于 $10\mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.5\%$ 。

[0061] 在一些优选的实施例中,二氧化锡粉末的平均粒径不大于 1000nm ,二氧化锡作为碳包覆锡、碳包覆二硫化锡的基础原料,其粒径大小会影响后续形成的碳包覆材料形貌,如果二氧化锡粉末的粒径过大,后续形成的碳包覆二硫化锡容易形成片状或者带状结构,不利于提高碳包覆二硫化锡复合材料的压实密度。

[0062] 在一些实施例中,有机碳源选自葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、纤维素中的至少一种。这些有机碳源在高压反应中作为碳包覆层原材料,而生成的碳包覆层在后续碳热还原中,起到还原剂的作用。

[0063] 在一些实施例中,有机碳源可以制成溶液再投入高压反应设备中。

[0064] 在一些实施例中,向高压反应设备投入二氧化锡粉末、有机碳源后,还可以加入适量的溶剂,所使用的溶剂可以是去离子水等。

[0065] 在一些实施例中,可以将二氧化锡粉末、有机碳源混匀后再投入高压反应设备中。

[0066] 在一些实施例中,高压反应设备为高压反应釜。

[0067] 在一些实施例中,高压反应釜自带磁力搅拌装置、超声分散装置等搅拌装置。

[0068] 为了使得碳包覆二氧化锡复合材料具有较为均匀的碳包覆层,按照质量比,二氧化锡粉末与所述有机碳源的投料比例为1:(0.4~5.5),比如可以是1:0.5、1:1.2、1:2、1:2.3、1:2.8、1:3.5、1:4.0、1:4.5、1:5.0、1:5.5等。

[0069] 优选为二氧化锡粉末:有机碳源=1:(1.6~2.8)。碳包覆量过多,比容量降低,而碳包覆量过少,起不到有效的包覆效果,难以抑制锡基材料的体积膨胀,对于最终得到的碳包覆二硫化锡的导电性改善效果以及首次库伦效率提高效果不明显。

[0070] 在一些实施例中,高压反应设备内的高压反应压强在0.1MPa~3.0MPa之间,反应温度在170℃~190℃之间,反应时间为3h~10h。

[0071] 经过高压反应设备的高压反应,可以获得碳包覆二氧化锡,但是会残留部分未参加反应的原料。

[0072] 为了去除碳包覆二氧化锡表面尚未参与反应的残留原料,可以采用去离子水、丙酮等清洗、过滤,经常规干燥方法干燥后备用或者直接进入步骤S02。

[0073] 步骤S02、对步骤S01得到的碳包覆二氧化锡复合材料进行碳热还原处理,获得碳包覆锡复合材料;

[0074] 在一些实施例中,碳热还原处理时,按照(1~10)℃/min的升温速率,升温至800℃~1000℃,在800℃~1000℃之间保温(4~12)h,即可实现碳热还原反应,得到碳包覆锡复合材料。经过碳热还原反应后,按照自然冷却的方式冷却至室温即可收集碳包覆锡复合材料备用或者直接进入步骤S03。

[0075] 经过步骤S02得到的碳包覆锡复合材料具有核壳结构,其中壳部分为碳,核部分为锡。

[0076] 该步骤得到的碳包覆锡复合材料,可以直接作为锂离子电池负极活性物质,由于其表面具有碳包覆层,可以有效抑制锡基材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀。

[0077] 步骤S03、将所述碳包覆锡复合材料与升华硫置于保护气氛中进行反应,获得碳包覆二硫化锡复合材料。

[0078] 步骤S03的目的是通过升华硫与碳包覆层内的锡反应生成二硫化锡,借助碳的包覆作用,可有效抑制生成的二硫化锡长大成片状、条带状,从而获得颗粒状的碳包覆二硫化锡复合材料,并提高碳包覆二硫化锡复合材料的压实密度,进而提高其体积能量密度。

[0079] 为了使得升华硫与碳包覆层内的锡充分反应生成二硫化锡,升华硫的投料量稍微过量。在一些实施例中,按照质量比,步骤S02得到的碳包覆锡复合材料与升华硫的投料比例为1:(1.0~1.5),如可以是1:1、1:1.2、1:1.3、1:1.4、1:1.5等1:(1.0~1.5)之间的任一比值。

[0080] 在保护气氛的保护下,可以有效避免引入杂质产物。在一些实施例中,保护气氛所使用的气体可以是氩气、氦气、氮气中的至少一种。

[0081] 在一些实施例中,碳包覆锡复合材料与升华硫的反应温度为(300~350)℃,在该温度下,升华硫渗入碳层并与锡发生反应,得到二硫化锡,控制在(300~350)℃下反应(2~3)h,得到碳包覆二硫化锡复合材料颗粒,经自然冷却至室温,即可。

[0082] 为了使得得到的碳包覆二硫化锡复合材料纯度更高,步骤S03后还可以进一步对碳包覆二硫化锡复合材料进行脱硫处理,以去除残留在碳包覆二硫化锡复合材料表面的过量的硫。

- [0083] 脱硫处理可以根据实际得到的碳包覆二硫化锡中残留的硫的量的多少进行处理。
- [0084] 对于本发明而言,将步骤S03得到的碳包覆二硫化锡复合材料置于保护气氛中,加热至200℃~300℃,并在200℃~300℃下保温1h~3h即可实现多过量硫的脱除,冷却至室温,得到高纯度的碳包覆二硫化锡复合材料。
- [0085] 上述脱硫处理的保护气氛可以是氩气气氛,也可以是氢气气氛,还可以是氮气气氛。
- [0086] 至此,本发明提供的锡基复合材料的制备方法,得到了若干种具有核壳结构的锡基复合材料,包括具有核壳结构的碳包覆锡复合材料,或者具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料,以及同时由具有核壳结构的碳包覆锡、具有核壳结构的碳包覆二硫化锡混合而成的复合材料。
- [0087] 在上述具有核壳结构的锡基复合材料中,壳部分均为碳,核部分可以是锡、二硫化锡或者锡和二硫化锡的混合物。
- [0088] 基于上述得到的锡基复合材料,均在锡基材料表面形成了碳包覆层,因此本发明的锡基复合材料如具有核壳结构的碳包覆锡复合材料可以单独作为锂离子电池负极活性材料;具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料可以单独作为锂离子电池负极活性材料,还可以将具有核壳结构的碳包覆锡复合材料以及具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料按照任一比例混合后作为锂离子电池负极活性材料。
- [0089] 进一步地,本发明的第二方面,提供一种基于上述锡基复合材料的负极片。
- [0090] 该负极片包括负极集流体以及附着于负极集流体表面的负极活性材料、粘结剂、导电剂等。
- [0091] 其中,该负极片使用的负极活性材料是上述锡基复合材料中的至少一种。
- [0092] 比如,负极活性材料可以是具有核壳结构的碳包覆锡复合材料、具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料、或者两者的混合物。
- [0093] 该负极片中使用的粘结剂为锂离子电池负极中常用的粘结剂,如可以是聚偏氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶/羧甲基纤维素钠(SBR/CMC)等。
- [0094] 基于上述负极片,本发明的第三方面,提供一种锂离子电池。
- [0095] 该锂离子电池包括正极片、负极片、隔膜、电解液、电池外壳等,其中所使用的负极片为本发明第二方面的负极片。
- [0096] 正极片所使用的正极活性材料可以磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂三元系列材料、镍钴铝酸锂三元材料等。
- [0097] 为了更有效的说明本发明的技术方案及其所产生的效果,下面通过若干例子做进一步的解释说明。
- [0098] 实施例1
- [0099] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0100] (1)、将2g平均粒径为50nm的二氧化锡粉末与60g质量浓度为2.0%的葡萄糖溶液混合,经超声波分散均匀后投入高压反应釜中,设定高压反应釜的压力为0.5MPa,反应温度为180℃,在180℃下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;
- [0101] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;
- [0102] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照5℃/min的升

温速率升温至900℃中,在900℃下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料。

[0103] 为验证实施例1得到的材料,对步骤(3)的产物进行XRD测试,并与标准物质的X射线衍射谱图进行对比,结果如图2所示。

[0104] 从图2可以看到,X射线衍射谱图中出现了尖锐的峰形,该尖锐的峰形为Sn的特征峰,说明经碳热反应得到的Sn,并且Sn的结晶度良好;而在26°附近的宽峰对应无定型碳结构,说明产物为碳和锡的复合物。

[0105] 为了验证所得碳和锡的复合物的形貌,对其进行透射电镜(TEM)扫描,结果如图3所示。

[0106] 从图3可以看到,无定形碳包覆在锡的表面,整个复合物呈核壳结构,并且无定形碳为壳,锡为核,具有核壳结构的碳包覆锡复合材料呈球形或者近似球形,粒径分布较为均匀,平均粒径大约在50nm~80nm之间。

[0107] 由此可以确定,实施例1已经获得了具有核壳结构的碳包覆锡复合材料,并且该复合材料呈球形或者近似球形,属于纳米级复合材料。

[0108] 为验证实施例1得到的碳包覆锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0109] 具体按照如下方法制作纽扣电池:

[0110] 将实施例1制备得到的碳包覆锡复合材料与导电炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯按照质量比为8:1:1的比例进行混合,调浆,将浆料均匀涂布在铜箔集流体上,干燥后裁切成电极片;以金属锂片为对电极,以1mol/L的LiPF₆和碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DEC)混合液(其中EC/DEC的体积比为1:1)为电解液,组装成CR2032型纽扣电池,静置24h待电压稳定后,按照电流密度为100mA/g的充放电条件进行库伦效率、循环性能测试,结果如图4所示。

[0111] 从图4可知,在100mA/g的电流密度下首次充电(脱锂)比容量达662.3mAh/g,首次库伦效率达到72.1%;以100mA/g的电流密度充放电(充电为脱锂、放电为嵌锂)循环50圈后容量仍高达386.7mAh/g,容量保持率为58.4%。

[0112] 实施例2

[0113] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0114] (1)、将2g平均粒径为50nm的二氧化锡粉末与60g质量浓度为3.0%的葡萄糖溶液混合,经超声波分散均匀后投入高压反应釜中,设定高压反应釜的压力为0.5MPa,反应温度为180℃,在180℃下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0115] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0116] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照5℃/min的升温速率升温至900℃中,在900℃下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料;

[0117] (4)、将步骤(3)得到的碳包覆锡复合材料与升华硫粉按质量比为1:1的比例放入充满氩气的密闭反应釜中,并在300℃下恒温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料;

[0118] (5)、将步骤(4)中的碳包覆二硫化锡复合材料放入瓷方舟中,进行脱硫处理,在氩气保护下300℃保温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料。

[0119] 对实施例2得到的材料进行相关性能的测试,包括X射线衍射谱图、透射电镜(TEM)

扫描、压实密度、电化学阻抗谱 (EIS)、首次库伦效率和循环性能等,具体测试过程和测试结果如下。

[0120] 1. X射线衍射谱图

[0121] 为确认实施例2得到的材料,对步骤(3)的产物进行XRD测试,并与标准物质的X射线衍射谱图进行对比,结果如图5所示。

[0122] 从图5可以看到,X射线衍射谱图中出现了尖锐的峰形,该尖锐的峰形为 SnS_2 的特征峰,说明经碳热反应得到的 SnS_2 ,并且 SnS_2 的结晶度良好;而在 26° 和 43° 附近的宽峰对应无定型碳结构,说明产物为碳和二硫化锡的复合物。

[0123] 2. 透射电镜扫描

[0124] 为了确认所得碳和二硫化锡的复合物的形貌,对其进行透射电镜(TEM)扫描,结果如图6所示。

[0125] 从图6可以观察到,无定形碳包覆在二硫化锡的表面,整个复合物呈核壳结构,并且无定形碳为壳,二硫化锡为核,具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料呈球形或者近似球形,粒径分布较为均匀,平均粒径大约在 $60\text{nm}\sim 80\text{nm}$ 之间。

[0126] 由此可以确定,实施例2已经获得了具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料,并且该复合材料呈球形或者近似球形,属于纳米级复合材料。

[0127] 3. 压实密度测试

[0128] 分别测量实施例2得到的材料与人造石墨、天然石墨的压实密度

[0129] 测试条件:

[0130] 设备:压实密度仪UTM7305,模具直径 13mm ;生产厂家:深圳三思纵横;

[0131] 规范性引用文件:GB/T 24533-2019锂离子电池石墨类负极材料;

[0132] 位移控制: $1\text{mm}/\text{min}$,力控制: 3000N ,力保载: 30s ,结果如图7所示。

[0133] 从图7可知,相同压力下,本实施例制备的碳包覆二硫化锡复合材料的压实密度是两款商业石墨的 $1.5\sim 1.9$ 倍,非常有助于锡基复合材料体积能量密度的提高。

[0134] 4. 电化学阻抗谱

[0135] 对未进行碳包覆的二硫化锡和实施例2得到的碳包覆二硫化锡复合材料进行电化学阻抗谱测试,测试设备为CHI660E电化学工作站,具体测试结果如图8所示。

[0136] 从图8可以看到,碳包覆二硫化锡复合材料的电荷传质阻抗 R_{ct} 明显小于未进行碳包覆的二硫化锡,说明经碳包覆后二硫化锡的导电性得以改善,从而促进电荷传质反应的进行。

[0137] 5. 首次库伦效率和循环性能测试

[0138] 为验证实施例2得到的碳包覆二硫化锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0139] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,首次库伦效率和循环性能测试结果如图9所示。

[0140] 从图9可知,在 $100\text{mA}/\text{g}$ 的电流密度下首次充电比容量达 $637.4\text{mAh}/\text{g}$,首次库伦效率达到 81.3% ;以 $100\text{mA}/\text{g}$ 的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达 $513.2\text{mAh}/\text{g}$,容量保持率为 80.5% 。

[0141] 实施例3

[0142] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0143] (1)、将2g平均粒径为50nm的二氧化锡粉末与70g质量浓度为4.0%的葡萄糖溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为0.1MPa,反应温度为190℃,在190℃下保温5h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0144] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0145] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照5℃/min的升温速率升温至950℃中,在950℃下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料。

[0146] 为验证实施例3得到的碳包覆锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0147] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达637.8mAh/g,首次库伦效率达到75.6%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达379.5mAh/g,容量保持率为59.5%。

[0148] 实施例4

[0149] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0150] (1)、将2g平均粒径为100nm的二氧化锡粉末与80g质量浓度为2.0%的柠檬酸溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为0.2MPa,反应温度为170℃,在170℃下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0151] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0152] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照8℃/min的升温速率升温至1000℃中,在1000℃下进行碳热还原处理8h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料。

[0153] 为验证实施例4得到的碳包覆锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0154] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达612.1mAh/g,首次库伦效率达到68.3%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达342.6mAh/g,容量保持率为56.0%。

[0155] 实施例5

[0156] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0157] (1)、将2g平均粒径为100nm的二氧化锡粉末与60g质量浓度为4.0%的葡萄糖溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为0.1MPa,反应温度为190℃,在190℃下保温5h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0158] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0159] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照5℃/min的升温速率升温至950℃中,在950℃下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料;

[0160] (4)、将步骤(3)得到的碳包覆锡复合材料与升华硫粉按质量比为1:1.5的比例放入充满氩气的密闭反应釜中,并在320℃下恒温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料;

[0161] (5)、将步骤(4)中的碳包覆二硫化锡复合材料放入瓷舟中,进行脱硫处理,在氩气

保护下300℃保温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料。

[0162] 为验证实施例5得到的碳包覆二硫化锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0163] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达621.3mAh/g,首次库伦效率达到79.7%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达489.0mAh/g,容量保持率为78.7%。

[0164] 实施例6

[0165] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0166] (1)、将2g平均粒径为500nm的二氧化锡粉末与80g质量浓度为2.0%的蔗糖溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为0.2MPa,反应温度为170℃,在170℃下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0167] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0168] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照5℃/min的升温速率升温至950℃中,在950℃下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料;

[0169] (4)、将步骤(3)得到的碳包覆锡复合材料与升华硫粉按质量比为1:1.2的比例放入充满氩气的密闭反应釜中,并在350℃下恒温2h,得到碳包覆二硫化锡复合材料;

[0170] (5)、将步骤(4)中的碳包覆二硫化锡复合材料放入瓷舟中,进行脱硫处理,在氩气保护下280℃保温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料。

[0171] 为验证实施例6得到的碳包覆二硫化锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0172] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达609.2mAh/g,首次库伦效率达到77.9%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达459.3mAh/g,容量保持率为75.4%。

[0173] 实施例7

[0174] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0175] (1)、将2g平均粒径为1μm的二氧化锡粉末与100g质量浓度为2.5%的柠檬酸溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为0.5MPa,反应温度为180℃,在180℃下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0176] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0177] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照5℃/min的升温速率升温至900℃中,在900℃下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料;

[0178] (4)、将步骤(3)得到的碳包覆锡复合材料与升华硫粉按质量比为1:1.5的比例放入充满氩气的密闭反应釜中,并在300℃下恒温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料;

[0179] (5)、将步骤(4)中的碳包覆二硫化锡复合材料放入瓷舟中,进行脱硫处理,在氩气保护下300℃保温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料。

[0180] 为验证实施例7得到的碳包覆二硫化锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0181] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达583.7mAh/g,首次库伦效率达到74.5%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达427.9mAh/g,容量保持率为73.3%。

[0182] 实施例8

[0183] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0184] (1)、将2g平均粒径为1 μ m的二氧化锡粉末与100g质量浓度为3.0%的柠檬酸溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为2.8MPa,反应温度为180 $^{\circ}$ C,在180 $^{\circ}$ C下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0185] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60 $^{\circ}$ C下干燥3h;

[0186] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照2 $^{\circ}$ C/min的升温速率升温至820 $^{\circ}$ C中,在820 $^{\circ}$ C下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料;

[0187] (4)、将步骤(3)得到的碳包覆锡复合材料与升华硫粉按质量比为1:1的比例放入充满氩气的密闭反应釜中,并在300 $^{\circ}$ C下恒温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料;

[0188] (5)、将步骤(4)中的碳包覆二硫化锡复合材料放入瓷舟中,进行脱硫处理,在氩气保护下200 $^{\circ}$ C保温3h,得到碳包覆二硫化锡复合材料。

[0189] 为验证实施例8得到的碳包覆二硫化锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0190] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达575.3mAh/g,首次库伦效率达到76.6%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达434.4mAh/g,容量保持率为75.5%。

[0191] 实施例9

[0192] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0193] (1)、将2g平均粒径为50nm的二氧化锡粉末与80g质量浓度为4.0%的葡萄糖溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为3.0MPa,反应温度为190 $^{\circ}$ C,在190 $^{\circ}$ C下保温5h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0194] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60 $^{\circ}$ C下干燥3h;

[0195] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照10 $^{\circ}$ C/min的升温速率升温至800 $^{\circ}$ C中,在800 $^{\circ}$ C下进行碳热还原处理6h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料。

[0196] 为验证实施例9得到的碳包覆锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0197] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达624.6mAh/g,首次库伦效率达到73.5%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达373.5mAh/g,容量保持率为59.8%。

[0198] 实施例10

[0199] 一种锡基复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0200] (1)、将2g平均粒径为100nm的二氧化锡粉末与80g质量浓度为3.0%的柠檬酸溶液混合,经超声波分散均匀后投入反应釜中,设定反应釜的压力为2.5MPa,反应温度为170 $^{\circ}$ C,

在170℃下保温3h后,自然降至室温,得到反应产物;

[0201] (2)、采用去离子水、丙酮冲洗步骤(1)得到的反应产物,并过滤,在60℃下干燥3h;

[0202] (3)、将经步骤(2)处理后的反应产物置于充满氩气的管式炉中,按照1℃/min的升温速率升温至850℃中,在850℃下进行碳热还原处理8h,随后自然冷却至室温,得到碳包覆锡复合材料。

[0203] 为验证实施例10得到的碳包覆锡复合材料的电化学性能,将其作为负极活性材料制备成CR2032型纽扣电池进行相应性能测试。

[0204] CR2032型纽扣电池的制作工艺、测试条件与实施例1相同,在100mA/g的电流密度下首次充电比容量达586.4mAh/g,首次库伦效率达到70.9%;以100mA/g的电流密度充放电循环50圈后容量仍高达355.4mAh/g,容量保持率为60.6%。

[0205] 从上述实施例1、3、4、9、10可以看出,采用本发明的锡基材料的制备方法,可以在二氧化锡表面包覆碳,获得碳包覆二氧化锡复合材料,通过碳热还原使得碳包覆二氧化锡复合材料转变成具有核壳结构的碳包覆锡复合材料,该具有核壳结构的碳包覆锡复合材料具有球形或者类球形的形貌,并且为纳米级复合材料。将其作为锂离子电池负极活性材料制备成锂离子电池时,锂离子电池在100mA/g的电流密度下首次库伦效率达到68%以上,并且经过50次循环后,容量保持率还可以达到55%以上。

[0206] 从上述实施例2、5、6、7、8可以看出,采用本发明锡基复合材料的制备方法制备得到的碳包覆二硫化锡复合材料为具有核壳结构的复合材料,并且该具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料的形貌呈球形或者类球形,是纳米级复合材料,相对于人造石墨、天然石墨,具有更高的压实密度。将得到的具有核壳结构的碳包覆二硫化锡复合材料作为锂离子电池负极活性材料制备成锂离子电池时,其阻抗相对于未包覆的二硫化锡有所降低,同时在100mA/g的电流密度下首次库伦效率达到74%以上,并且经过50次循环后,容量保持率还可以达到70%以上。

[0207] 综上所述,本发明提供的锡基材料的制备方法,可以有效提高碳包覆锡二硫化锡复合材料的导电性、压实密度,同时提高其作为锂离子电池负极活性材料的体积能量密度、首次库伦效率、抑制体积膨胀效应、提高循环性能等。

[0208] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

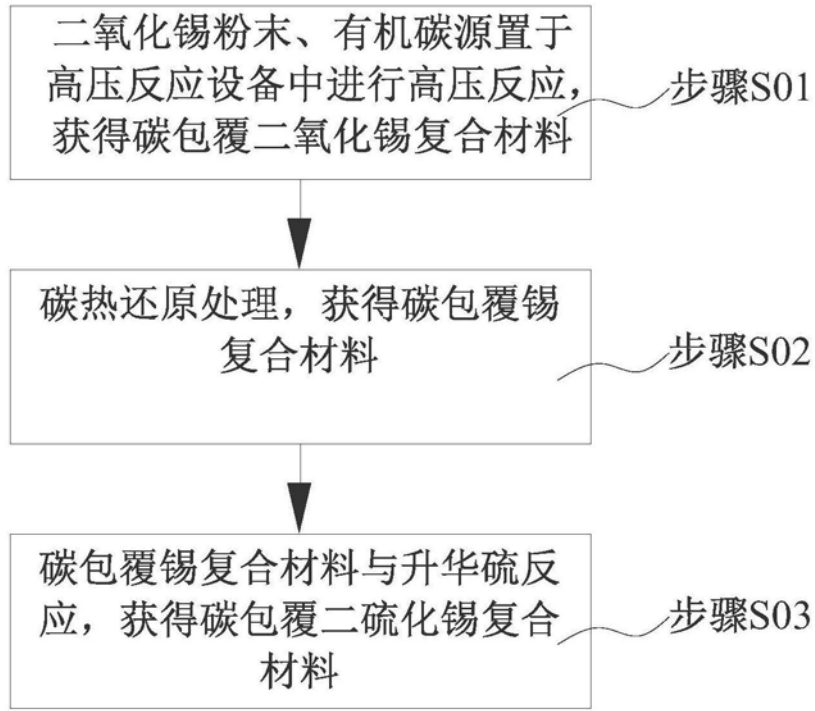


图1

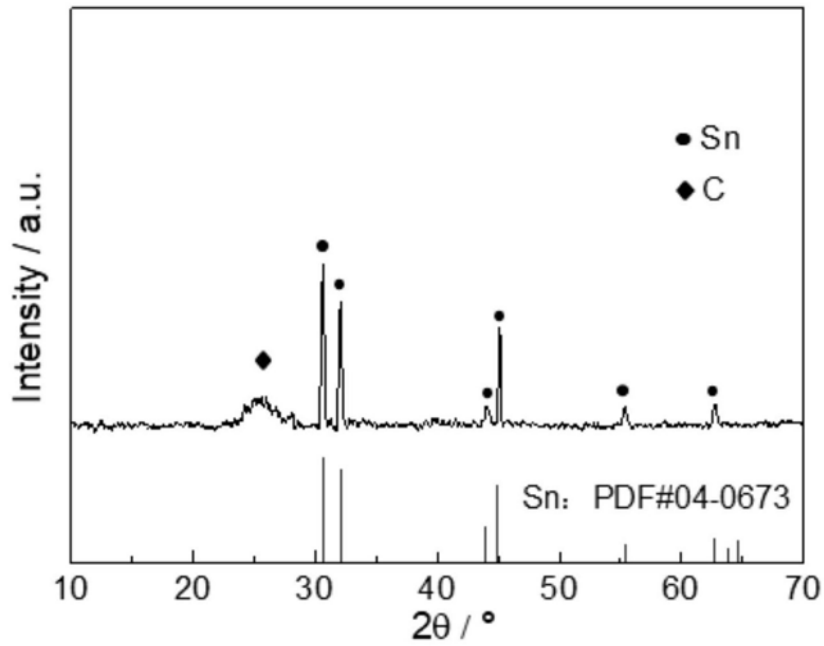


图2

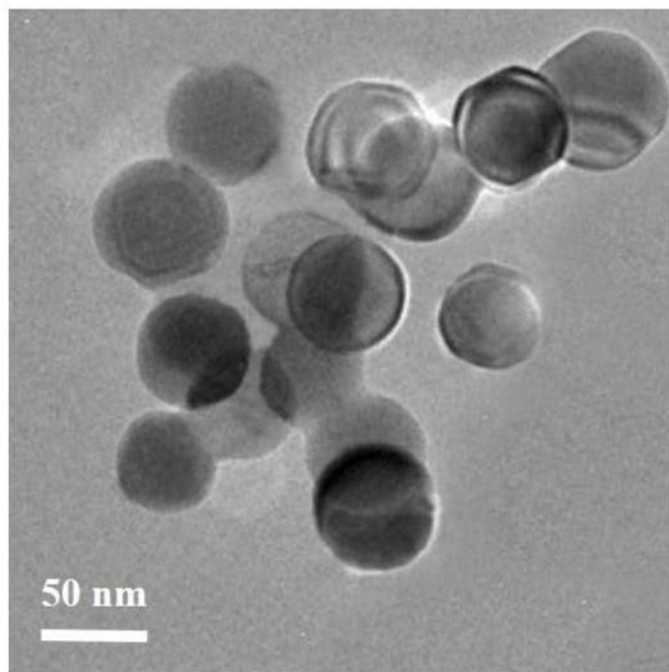


图3

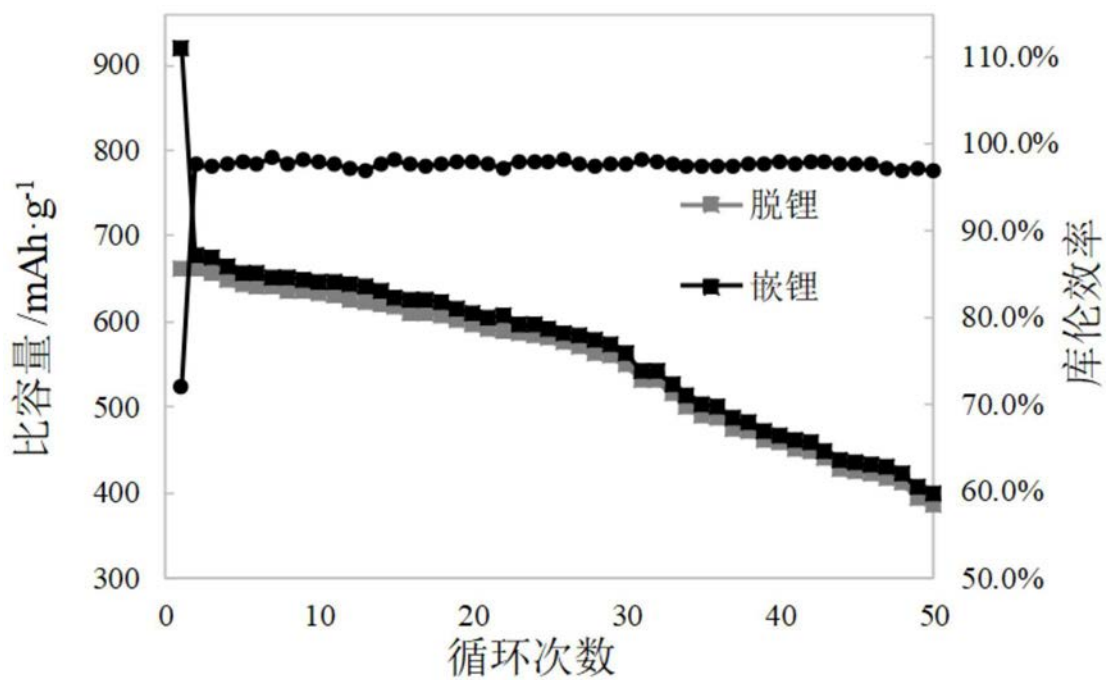


图4

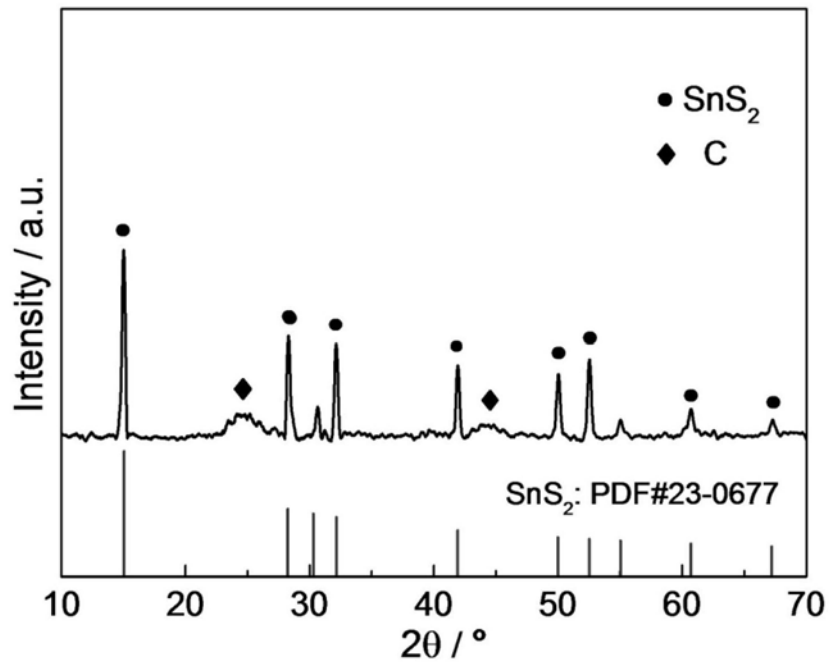


图5

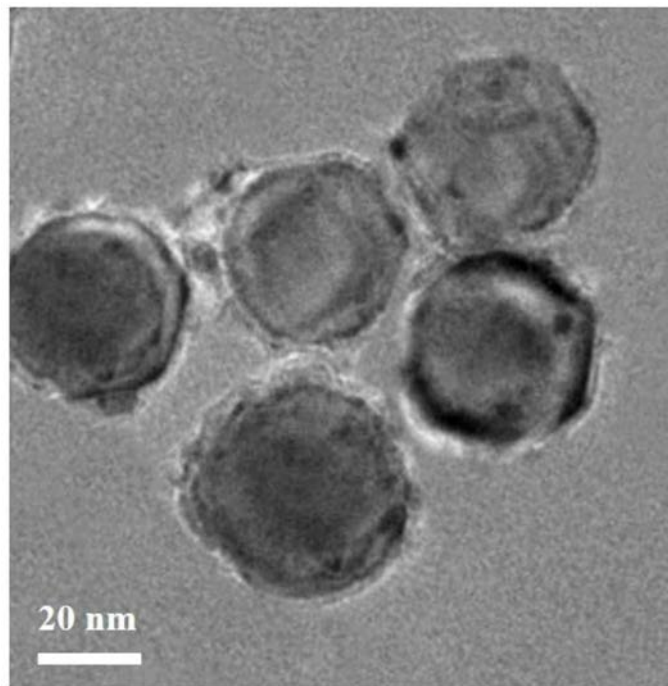


图6

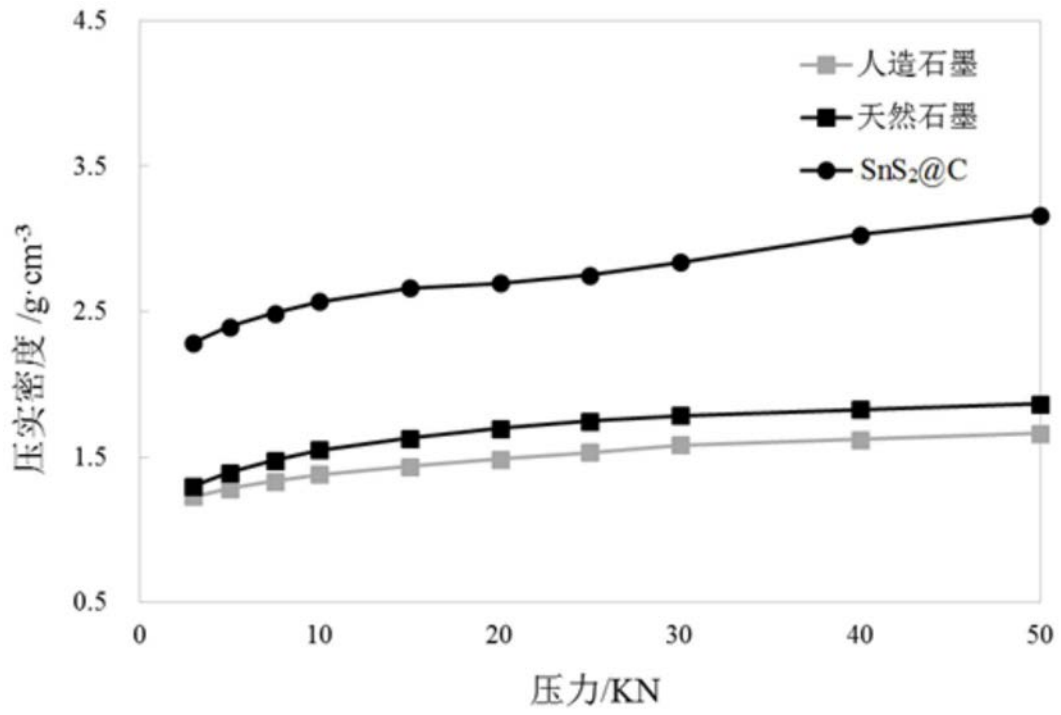


图7

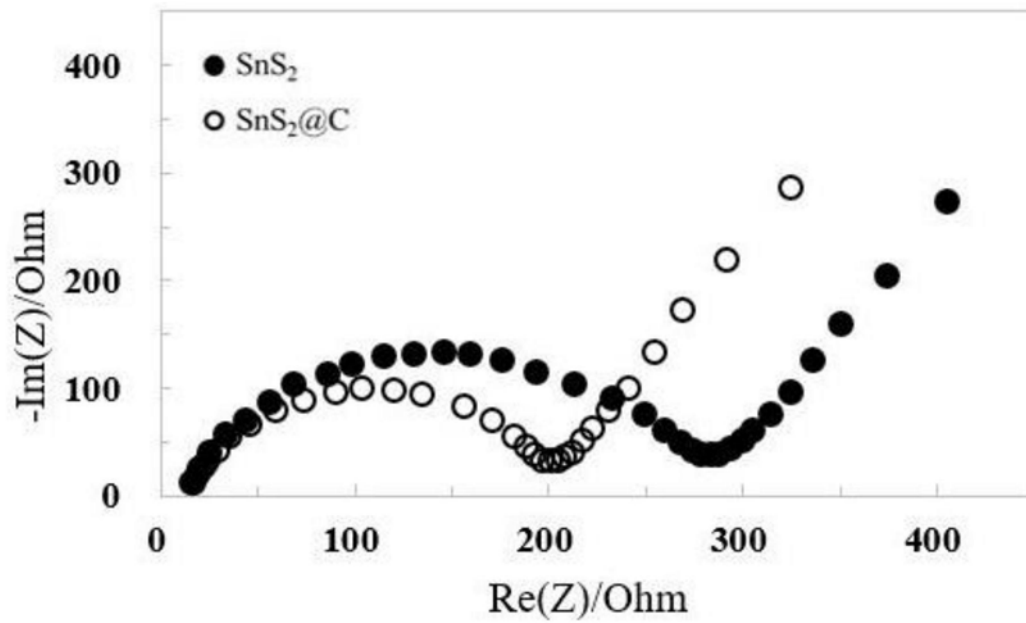


图8

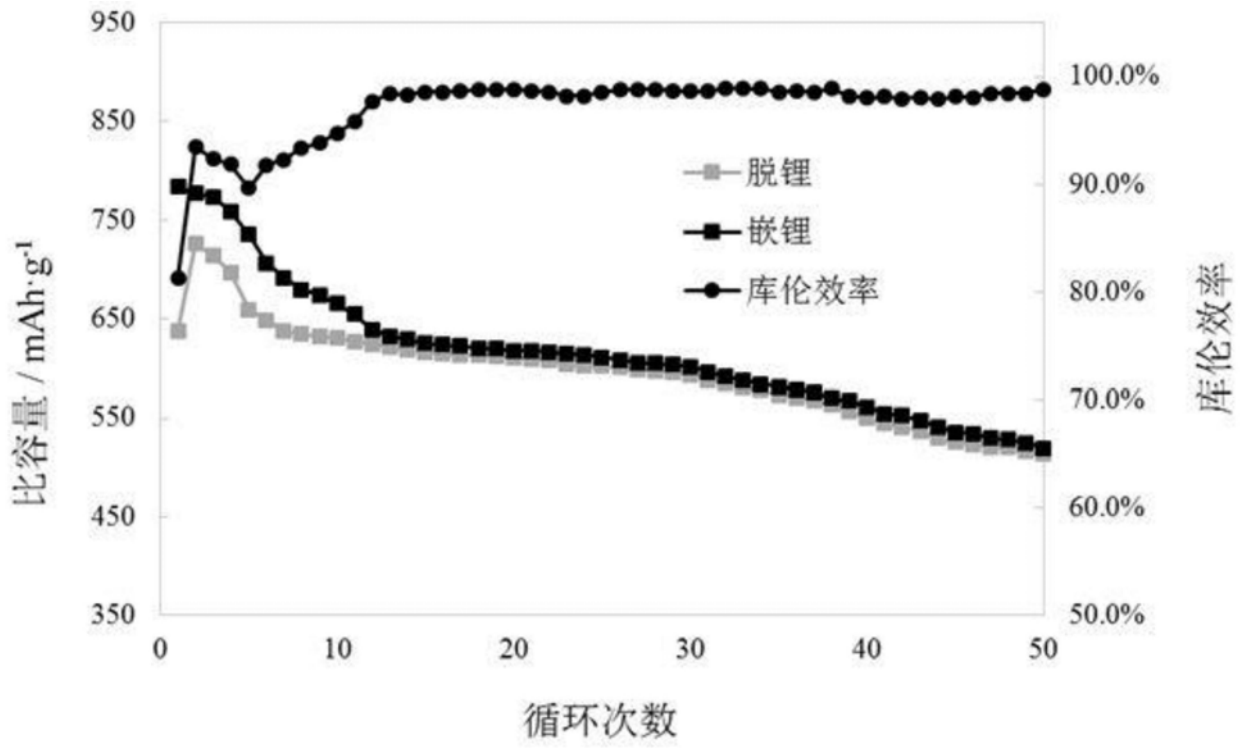


图9