



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111540887 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 202010334747.6

(22) 申请日 2020.04.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111540887 A

(43) 申请公布日 2020.08.14

(73) 专利权人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路
818号

(72) 发明人 李星 张蓓蓓 刘语舟 仇晓阳

(74) 专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司
11403

代理人 李翔

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/52 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

D01D 5/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 110571429 A, 2019.12.13

CN 110624558 A, 2019.12.31

WO 2019243614 A1, 2019.12.26

Bon-Ryul Koo等. Enhanced cycling
properties of carbon-coated SnO₂-Co₃O₄
composite nanowires for lithium-ion
batteries.《J. Nanosci. Nanotechnol.》
.2016,第16卷(第10期),第10558页摘要、第
10559页实验细节第1-2段.

审查员 朱科

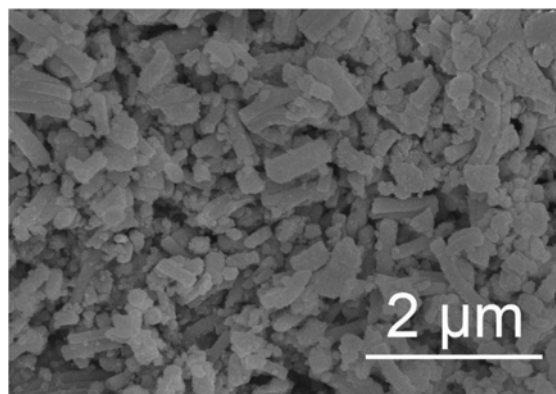
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物
锂电池材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料及其制备方法,本发明以乙酸钴·四水合物、二乙酸二丁基锡为主要原料,加入适量的高分子(PVP)为粘合剂,在高电压条件下利用静电纺丝技术,制备静电纺丝产品,然后分别在空气和氮气氛围下管式炉中进行烧结,得到一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料,在整个制备过程中,操作简单,成本低,设备投资少,适合批量生产。



1. 一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括以下步骤:

(1) 在烧杯中加入N,N-二甲基甲酰胺和无水乙醇, 加入二乙酸二丁基锡和乙酸钴·四水合物, 用冰醋酸调控溶液的pH为4 ~ 6, 搅拌2 h, 得到澄清透明溶液A;

(2) 将PVP加入到盛有溶液A的烧杯中, 搅拌3 h, 得到澄清透明纺丝前驱溶液B;

(3) 将澄清透明前驱溶液B装入注射器中, 在电压为 15 ~ 18 kV, 纺丝针头与接收器的垂直距离为13 ~ 16 cm, 流率为0.7 ~ 1.0 mL h⁻¹, 纺丝箱体温度的30 ~ 40 °C, 湿度为20 % ~ 30 %条件下进行静电纺丝, 得到静电纺丝产品, 并在80 °C干燥5 h;

(4) 将干燥后的静电纺丝产品转移到管式炉空气氛围下, 在400 ~ 500 °C温度下烧结3 h, 随后在氮气氛围下700 ~ 800 °C烧结1 ~ 2 h, 得到一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料;

所述的复合物锂电池材料中含碳质量百分比为5 ~ 10 %;

所述的复合物锂电池材料的化学式简写为Co₃O₄·SnO₂@C;

所用的溶剂、合成原料均为化学纯;

所述二乙酸二丁基锡和乙酸钴·四水合物的摩尔比为1:1, PVP与二乙酸二丁基锡的质量比为2:0.7。

2. 一种如权利要求1所述的制备方法得到的碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料, 其特征在于, 该复合物纳米棒作为锂电池负极材料, 在电流密度800 mA g⁻¹条件下, 充放电循环400次后, 其放电比容量能保持在91 mAh·g⁻¹以上, 库伦效率能保持为93%。

一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料化学领域,具体涉及到一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 伴随着人类经济社会的不断发展,经济全球化进程的不断推进,化石燃料的消耗使环境污染和能源短缺的问题日渐突出,人类开始意识到绿色环保可持续发展的重要性,为了减少化石燃料在使用过程中的污染,发展清洁可持续再生新能源及高效的能量存储系统,实现可再生能源的合理配置具有重要战略意义。锂离子电池 (LIBs) 具有比能量高、低自放电、循环性能好、无记忆效应和绿色环保等优点,是目前最具发展前景的高效二次电池和发展最成熟的化学储能电源。当今世界,锂离子电池具有广泛的应用,小到手机,电脑,电动汽车,大到火星着陆器、无人机、地球轨道飞行器、民航客机等航空航天器中,锂离子电池发挥着重要的作用,随着节能环保、信息技术、新能源汽车及航空航天等战略性新兴产业的发展,人类对锂二次电池性能提出了更高的要求,科研工作者们亟需在材料创新的基础上研发具有更高能量密度、更高安全性的高效锂二次电池。目前,制约高性能锂离子电池性能提高的最主要因素是缺乏系统化的锂离子电池电化学理论、新的锂离子电池体系以及高性能储锂材料。锂离子电池的核心和关键是新型储锂材料和电解质材料的开发与应用,纳米材料由于具有小尺寸效应、量子效应、表面效应和宏观量子轨道效应等特殊效应引起了人们的广泛关注,有望成为高性能的锂二次电池的储锂材料。

[0003] 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或以纳米结构作为基本单元构成的材料,由于具有这些特性,纳米材料具有普通材料所不具备的特性,纳米材料可作为光学材料、电子材料、磁性材料以及高强度、高密度材料,在催化、生物医学、环保、工程材料等领域得到了广泛的应用。一维纳米材料合成方法主要包括相转移法、水热法、静电纺丝法、化学气相沉积法、气相蒸发法等方法,其中静电纺丝技术是制备连续纳米纤维最简单有效的方法,S.Agarwal等人(Progress in Polymer Science,2013,38:963-991)综述了静电纺丝法的工作原理和在光电子器件中的应用。静电纺丝装置主要由纺丝针头,加高压装置,纺丝收集器,温度湿度控制装置等器件组成,纺丝前驱液是通过在溶液中加入高分子作为粘结剂(PVP,PAN,PMMA等)制备而成,在静电纺丝过程中,从针头喷射出来的溶液同时受到静电场力和溶液表面张力,当小液滴静电场力和表面张力平衡时,在针头处会形成泰勒锥(Taylor),当电压继续增大使液滴收到的静电场力大于表面张力时,液滴会被拉伸成纤维并继续在静电场力的作用下喷射在纺丝收集器上被收集起来,静电纺丝纤维形貌主要受以下几个因素的影响:系统参数(如聚合物的分子量,前驱体溶液的电导率、黏度、介电常数等),操作参数(如针头的规格、电压、流速、喷丝头与纺丝收集装置之间的距离等),环境参数(如湿度、温度等),此外,纺丝纤维退火过程中的参数(如煅烧温度、氛围、升温速率等)对纳米纤维材料的结构、形貌、和性能都有很大的影响。

[0004] 过渡金属氧化物 Co_3O_4 是一种重要的磁性p型半导体,在锂离子电池、超级电容器、气体传感器和催化剂等领域有广泛的应用,其制备方法有热分解法、化学喷雾热分解法、化学气相沉积法、静电纺丝法、溶胶-凝胶法等方法,由于 Co_3O_4 制备方法不同,形貌也大不相同,有纳米球、纳米立方体、纳米棒、纳米片、纳米纤维等形貌,形貌不同从而导致材料的性能不同。Q.Yang等人(Applied Surface Science,2018,443:401-406)报道了 Co_3O_4 包覆在碳纳米纤维里面作为锂离子电池负极材料,经过100圈充放电循环后保持 1024.1mA h^{-1} 的容量,金属氧化物 SnO_2 是一种n型宽带隙半导体材料,其在催化、气敏器件、锂离子电池等方面具有广阔的应用,J.Liu等人(Chemical Communications,2010,46:1437-1439)报道了 SnO_2 @C核壳结构作为锂离子电池负极材料,在 100mA g^{-1} 电流密度下50圈充放电循环后容量还保持 630mA h^{-1} 。刘语舟等人报道了一种四氧化三钴与氧化锡的复合物纳米线,但其作为锂电池材料容量太低(申请号201910990193.2),而其在有机合成催化氧化方面显示出良好的催化性能。碳包覆有利于提高材料的导电性能和电化学性能,因而该技术被广泛使用。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术,利用静电纺丝技术与高温烧结技术相结合,提供一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料及其制备方法。

[0006] 本发明为了解决上述技术问题所采取的技术方案为:一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料的制备方法,所述制备方法利用静电纺丝技术以乙酸钴·四水合物、二乙酸二丁基锡为主要原料,加入适量的高分子为粘合剂,搅拌一段时间,得到澄清透明纺丝前驱液,利用静电纺丝技术在高电压条件下,制备静电纺丝产品,随后在马弗炉中空气和氮气氛围下进行烧结,得到一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料,具体包括以下步骤:

[0007] (1) 在烧杯中加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇,加入适量二乙酸二丁基锡($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$)和乙酸钴·四水合物($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),用冰醋酸调控溶液的pH为4~6,搅拌2h,得到澄清透明溶液A;

[0008] (2) 将适量PVP(K-130,聚乙烯吡咯烷酮)加入到盛有溶液A的烧杯中,搅拌3h,得到澄清透明纺丝前驱溶液B;

[0009] (3) 将澄清透明前驱溶液B装入注射器中,在电压为15~18kV,纺丝针头与接收器的垂直距离为13~16cm,流率为 $0.7\sim 1.0\text{mL h}^{-1}$,纺丝箱体温度为 $30\sim 40^\circ\text{C}$,湿度为20%~30%条件下进行静电纺丝,得到静电纺丝产品,并在 80°C 干燥5h;

[0010] (4) 将干燥后的静电纺丝产品转移到管式炉空气氛围下,在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 温度下烧结3h,随后在氮气氛围下 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 烧结1~2h,得到一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料;

[0011] 所述的复合物锂电池材料中含碳质量百分比为5~10%;

[0012] 所述的复合物锂电池材料的化学式简写为 $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{SnO}_2$ @C;

[0013] 所述的溶剂、合成原料均为化学纯。

[0014] 在本发明的一些实施例中,二乙酸二丁基锡和乙酸钴·四水合物的摩尔比为1:1,PVP与二乙酸二丁基锡的质量比为2:0.7。

[0015] 进一步的,本发明还提供了上述制备方法得到的碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复

合物锂电池材料,该复合物纳米棒作为锂电池负极材料,在电流密度 800mA g^{-1} 下,循环400次,其放电比容量能保持在 $91\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,库伦效率能保持为93%。

[0016] 与现有技术相比,本发明采用静电纺丝技术合成的碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物锂电池材料的特点如下:

[0017] (1) 采用了静电纺丝和高温烧结技术成制备了碳包覆 $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{SnO}_2$ 复合物;

[0018] (2) 该复合物锂电池材料由于其尺寸为纳米级别,增大了电极材料与电解质的接触面积,缩短 Li^+ 的传输路径,提高锂离子的传输速率;

[0019] (3) 碳包覆能有效缓解金属氧化物在充放电过程中的体积膨胀效应,同时也增加了复合材料的导电性,提高复合材料的理论比容量。

附图说明

[0020] 图1为本发明制得的复合物锂电池材料的XRD图;

[0021] 图2为本发明制得的复合物锂电池材料的SEM图;

[0022] 图3为本发明制得的复合物作为锂离子电池负极材料在 800mA g^{-1} 电流密度下充放电循环性能图和库伦效率图。

具体实施方式

[0023] 以下结合实施例对本发明作进一步详细描述,本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0024] 实施例1:

[0025] 在烧杯中加入5.0mL的N,N-二甲基甲酰胺和5.0mL无水乙醇,加入0.498g (2mmol) 四水合乙酸钴($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和0.70g (2mmol) 二乙酸二丁基锡($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$),用冰醋酸调控溶液的pH为4,搅拌2h,得到透明澄清溶液A,将2.0g PVP (K-130,聚乙烯吡咯烷酮)加入到溶液A中,搅拌3h,形成澄清透明纺丝前驱溶液B,将澄清透明的纺丝前驱溶液B装入注射器中,在电压为15kV,纺丝针头与接收器之间垂直距离为13cm,流率为 0.7mL h^{-1} ,纺丝机箱体温度为 30°C ,箱体内空气湿度为20%的条件下进行静电纺丝,纺丝10h后,收集静电纺丝产品,并在 80°C 干燥5h;将干燥后的静电纺丝产品转移到管式炉的坩埚中,在空气氛围下 400°C 温度下烧结3h,随后在氮气氛围下 700°C 烧结1h,得到黑色粉末产物,即为一种碳包覆四氧化三钴与二氧化锡复合物;将得到产物元素分析显示碳的质量百分含量为10%;用X射线粉末衍射进行测试分析,结果显示所制备的产物为碳包覆 Co_3O_4 和 SnO_2 的复合物(图1);用扫描电子显微镜观察分析显示所制备的产物的形貌为纳米棒(图2),将得到的产物作为锂离子电池负极材料,在 800mA g^{-1} 电流密度下,进行充放电测试其循环性能,结果显示循环400次,其放电比容量能保持在 $91\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,库伦效率能保持为93%(图3)。

[0026] 实施例2:

[0027] 在烧杯中加入5.0mL的N,N-二甲基甲酰胺和5.0mL无水乙醇,加入0.498g (2mmol) 四水合乙酸钴($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和0.70g (2mmol) 二乙酸二丁基锡($(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$),用冰醋酸调控溶液的pH为6,搅拌2h,得到透明澄清溶液A,将2.0g PVP (K-130,聚乙烯吡咯烷酮)加入到溶液A中,搅拌3h,形成澄清透明纺丝前驱溶液B,将澄清透明的纺丝前驱溶液B装入注射器中,在电压为18kV,纺丝针头与接收器之间垂直距离为16cm,流率为 1.0mL h^{-1} ,纺

丝机箱体温度为40℃,箱体内空气湿度为30%的条件下进行静电纺丝,纺丝10h后,收集静电纺丝产品,并在80℃干燥5h;将干燥后的静电纺丝产品转移到管式炉的坩埚中,在空气氛围下500℃温度下烧结3h,随后在氮气氛围下800℃烧结2h,得到黑色粉末产物,将得到产物进行元素分析,结果显示碳的质量百分含量为5%;用X射线粉末衍射分析产物的组成结构;用扫描电子显微镜分析测试产物的形貌,将得到的产物作为锂离子电池负极材料,在一定的电流密度下测试其充放电循环性能和库伦效率。

[0028] 实施例3:

[0029] 在烧杯中加入5.0mL的N,N-二甲基甲酰胺和5.0mL无水乙醇,加入0.498g (2mmol)四水合乙酸钴 ($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$) 和0.70g (2mmol) 二乙酸二丁基锡 ($(C_4H_9)_2Sn(OOCCH_3)_2$),用冰醋酸调控溶液的pH为5,搅拌2h,得到透明澄清溶液A,将2.0g PVP (K-130,聚乙烯吡咯烷酮) 加入到溶液A中,搅拌3h,形成澄清透明纺丝前驱溶液B,将澄清透明的纺丝前驱溶液B装入注射器中,在电压为16.5kV,纺丝针头与接收器之间垂直距离为15cm,流率为 $0.8 mL h^{-1}$,纺丝机箱体温度为35℃,箱体内空气湿度为25%的条件下进行静电纺丝,纺丝10h后,收集静电纺丝产品,并在80℃干燥5h;将干燥后的静电纺丝产品转移到管式炉的坩埚中,在空气氛围下450℃温度下烧结3h,随后在氮气氛围下750℃烧结1.5h,得到黑色粉末产物,将得到产物进行元素分析,结果显示碳的质量百分含量为7%;用X射线粉末衍射分析产物的组成结构;用扫描电子显微镜分析测试产物的形貌,将得到的产物作为锂离子电池负极材料,在一定的电流密度下测试其充放循环性能和库伦效率。

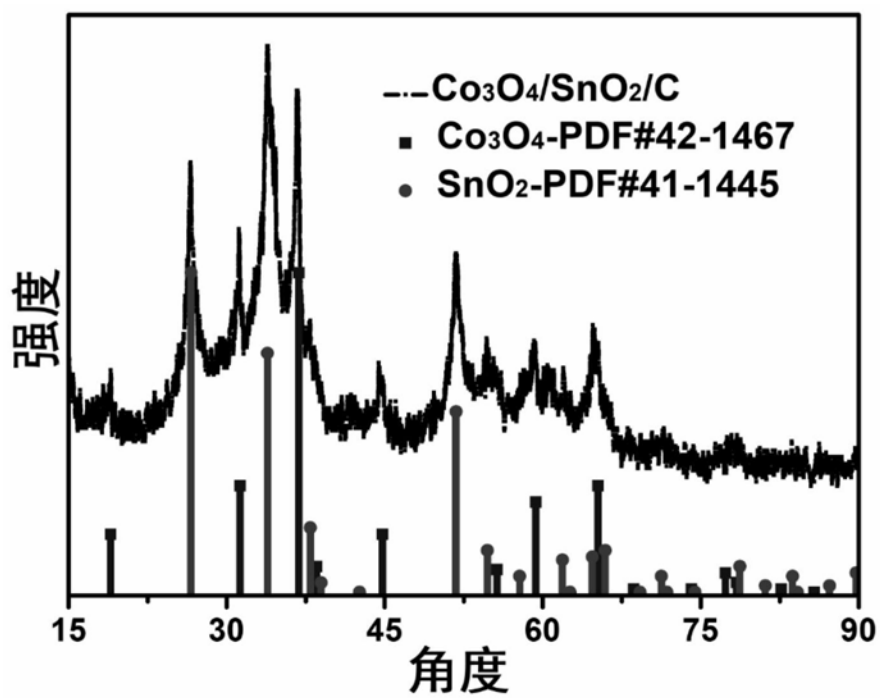


图1

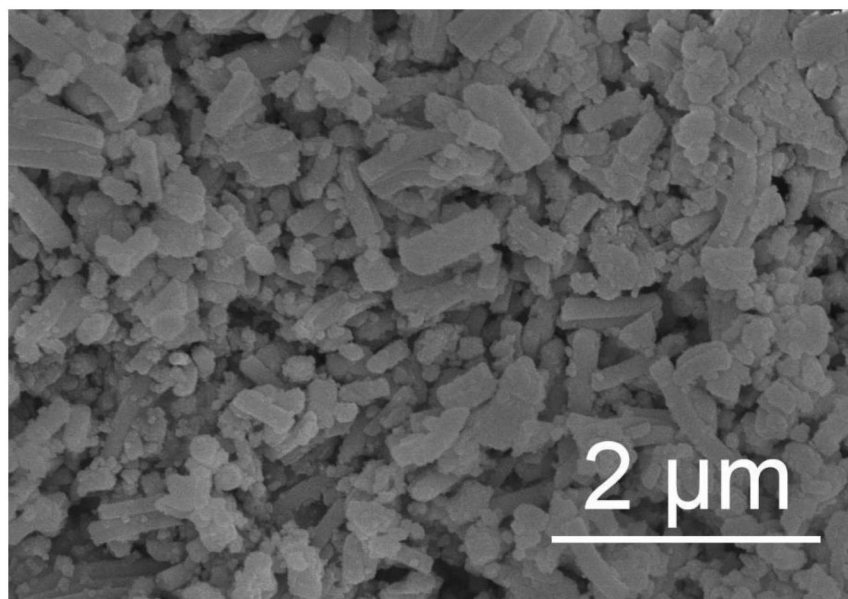


图2

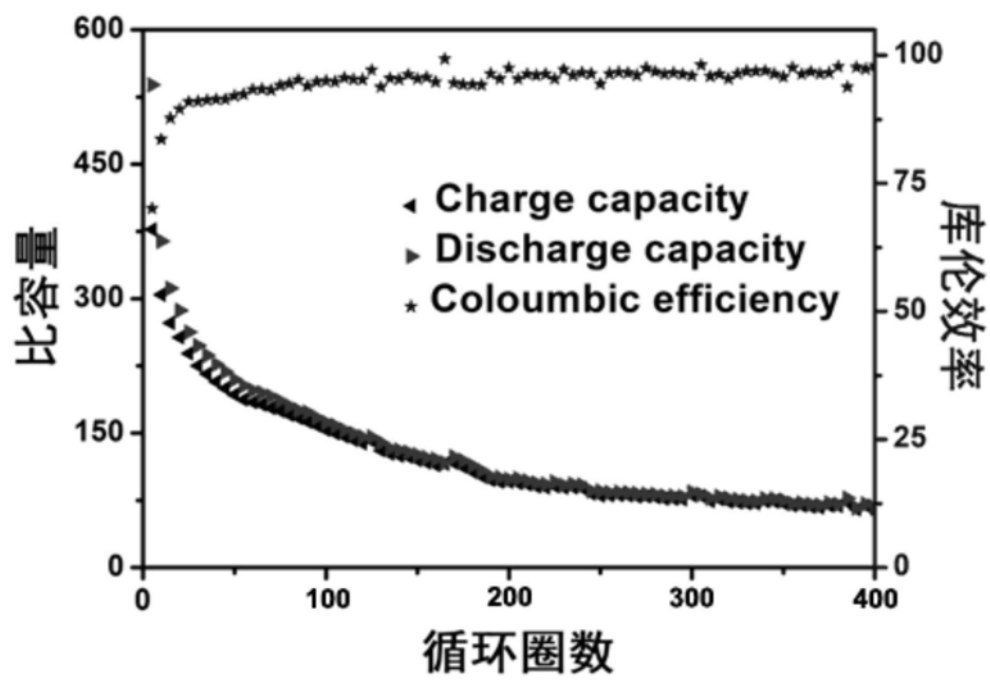


图3