



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105118966 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201510600582.1

审查员 尹朝丽

(22)申请日 2015.09.19

(73)专利权人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市青岛经济技术开发区长江西路66号

(72)发明人 李忠涛 邓深圳 王书敬 王元坤 吴明铂

(74)专利代理机构 北京冠和权律师事务所 11399

代理人 李建华

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

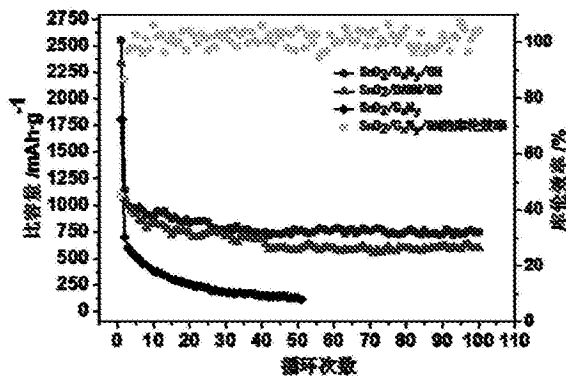
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

一种用于锂电池负极的高氮含量锡碳复合材料及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于锂电池负极的复合材料,采用由二氨基马来腈(DAMN)作为修饰剂对氧化石墨进行氮掺杂的方法制备而成。在氮掺杂的过程中加入SnCl4·5H2O,通过高温碳化形成氮化碳与氧化锡的复合结构。本发明采用一步水热法可控制制备高含氮量的SnO2/CxNy/GN复合材料,将该复合材料用于锂离子电池负极时表现出良好的电化学性能。SnO2颗粒的纳米级分散及其表面与氮掺杂石墨烯的交联聚合。二氨基马来腈的引入不仅提高了氧化石墨的导电性,同时提供了更多的反应活性位与SnO2纳米晶反应,使SnO2纳米颗粒稳定的均匀分散于氮化碳与石墨烯片层中。



1. 一种用于锂电池负极的复合材料,其特征在于:采用由含氰基和氨基的有机物、锡盐和氧化石墨三种原料按质量比4:6:1的比例制备而成;所述含氰基和氨基的有机物为二氨基马来腈,所述锡盐为 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种用于锂电池负极的复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)将氧化石墨于蒸馏水中超声分散,得到氧化石墨烯溶液,将得到的溶液标记为溶液A;

(2)将溶液A加热到30-60℃,搅拌下缓慢加入二氨基马来腈,使其充分溶解,得到的溶液记为溶液B;

(3)搅拌下,二氨基马来腈完全溶解后将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述溶液B;

(4) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解后,使混合液在120-180℃条件下反应8-20 h;

(5)反应后,自然降至室温;反应产物经离心洗涤干燥后在400-600℃煅烧2小时以上;即可得到 $\text{SnO}_2/\text{C}_x\text{N}_y/\text{GN}$ 复合材料。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述氧化石墨烯溶液浓度为 $0.3-3.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述反应是在水热釜中进行的。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤(5)中所述煅烧是在惰性气体氛围下进行。

一种用于锂电池负极的高氮含量锡碳复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料的制备,特别涉及一种用于锂电池负极的复合材料。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有单体电压高、能量密度大、循环寿命长、安全环保等优点,而被广泛应用于各种电子产品中。锂离子电池的性能主要取决于正、负极材料的性能。因此,锂离子电池性能的提高主要取决于正、负极材料性能的提高。

[0003] 目前商业化的锂离子电池的负极材料为石墨基负极材料。但石墨基负极材料容量低、电压滞后,已不能满足人们的需求。而过渡金属氧化物具有较高的理论比容量,但其在充放电过程体积容易发生膨胀,导致循环稳定性差。为了克服这些缺点,人们集中于研究同时具有较高比容量和循环稳定性的锂离子电池负极材料。在这些研究中, SnO_2 在循环过程中的高理论容量($782\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),已经吸引了很多关注。碳包覆氧化锡负极材料能同时结合碳和锡的各自优点,表现出优异的性能。然而,目前的碳包覆材料,由于其相对不均匀的纳米粒和包覆碳的低导电性,使其容量保持能力仍然有限。而且之前的一些制备碳包覆材料的方法相对复杂。因此找到一种简单且可以同时保证 SnO_2 纳米粒的均匀分散和导电的碳基体的构建的方法,具有重要的意义。

[0004] 据之前的研究发现,具有杂原子(如硼、氮、硫、磷等)掺杂的碳材料比未掺杂的碳材料具有更高的比容量和更好的循环稳定性。而在这些杂原子中,由于氮的电负性比碳大,原子半径比碳小,掺杂氮原子将会填补氧化石墨共轭体系中的缺陷位,同时将石墨烯片层中的含氧官能团转换为共轭规整度更高的 $\text{C}=\text{N}$ 键。一些氨基化合物含有活性较高的基团,在提高氧化石墨导电性的同时,也为氧化石墨烯与无机材料的复合提供更多的反应活性位。因此,氮掺杂碳材料是很有应用前景的锂离子电池电极材料。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的缺陷,本发明的目的是提供一种用于锂电池负极的复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明通过如下技术方案实现:

[0007] 一种用于锂电池负极的复合材料,采用由含氰基和氨基的有机物、锡盐和氧化石墨三种原料制备而成。

[0008] 在上述方案的基础上,所述含氰基和氨基的有机物为二氨基马来腈。

[0009] 在上述方案的基础上,所述锡盐为 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

[0010] 在上述方案的基础上,氧化石墨于蒸馏水中超声分散,得到氧化石墨烯溶液。

[0011] 在上述方案的基础上,所述氧化石墨溶液烯的浓度为 $0.3\text{--}3.0\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

[0012] 在上述方案的基础上,氧化石墨烯溶液加热到 $30\text{--}60^\circ\text{C}$ 的条件下加入二氨基马来腈。

[0013] 在上述方案的基础上,二氨基马来腈完全溶解后加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

[0014] 在上述方案的基础上,SnCl₄·5H₂O完全溶解后混合液在120-180℃条件下反应8-20h。

[0015] 在上述方案的基础上,所述反应是在水热釜中进行的。

[0016] 在上述方案的基础上,反应产物经离心洗涤干燥后在400-600℃煅烧2h以上。

[0017] 在上述方案的基础上,煅烧是在惰性气体氛围下进行。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 本发明采用一步水热法可控制制备高含氮量的SnO₂/C_xN_y/GN复合材料,将该复合材料用于锂离子电池负极时表现出良好的电化学性能。SnO₂颗粒的纳米级分散及其表面与氮掺杂石墨烯的交联聚合。二氨基马来腈的引入不仅提高了氧化石墨的导电性,同时提供了更多的反应活性位与SnO₂纳米晶反应,使SnO₂纳米颗粒稳定的均匀分散于氮化碳与石墨烯片层中。

附图说明

[0020] 本发明有如下附图:

[0021] 图1为SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO和SnO₂/C_xN_y/GN的XRD图谱,其中(a)SnO₂/C_xN_y的XRD图(b)SnO₂/DAMN/GO的XRD图(c)SnO₂/C_xN_y/GN的XRD图;

[0022] 图2为SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO和SnO₂/C_xN_y/GN的TEM图以及SnO₂/C_xN_y/GN的HR-TEM图,其中(a)SnO₂/C_xN_y的TEM图(b)SnO₂/DAMN/GO的TEM图(c)SnO₂/C_xN_y/GN的TEM图(d)SnO₂/C_xN_y/GN的HR-TEM图;

[0023] 图3为SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO和SnO₂/C_xN_y/GN的FT-IR图谱,其中(a)SnO₂/C_xN_y的FTIR图(b)SnO₂/DAMN/GO的FTIR图(c)SnO₂/C_xN_y/GN的FTIR图;

[0024] 图4为SnO₂/C_xN_y/GN在空气中的TGA图;

[0025] 图5为SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO和SnO₂/C_xN_y/GN在100mA g⁻¹的电流密度下的循环稳定性及SnO₂/C_xN_y/GN的库伦效率图;

[0026] 图6为SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO和SnO₂/C_xN_y/GN的交流阻抗图;

[0027] 图7为SnO₂/C_xN_y/GN材料的倍率性能图;

[0028] 图8为SnO₂/C_xN_y/GN的循环伏安及容量电压图;

具体实施方式

[0029] 以下结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0030] 实施例1

[0031] 首先利用石墨粉通过优化的Hummers法合成氧化石墨。将200mg氧化石墨在200ml蒸馏水中超声分散2小时,形成氧化石墨烯溶液,将得到的溶液液标记为溶液A。将溶液A加热到45℃,搅拌下缓慢加入0.80g二氨基马来腈,使其充分溶解,得到的溶液记为溶液B。搅拌下,将1.20g SnCl₄·5H₂O溶于上述溶液B。然后,将混合液转移至水热釜,在150℃下水热12小时。反应后,自然降至室温。将所得产物离心洗涤数次,产品在70℃下干燥。最后,在高纯度N₂气氛下的管式炉中500℃煅烧2小时,即可得到SnO₂/C_xN_y/GN复合材料。用上述相同的方法,分别制备未添加氧化石墨和不碳化处理的复合材料,分别标记为SnO₂/C_xN_y和SnO₂/DAMN/GO。

[0032] 分析表征

[0033] 采用荷兰X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪(XRD, CuK α , $\lambda=0.15406\text{nm}$)对样品进行结构、物相分析。采用德国STA 409PC Luxx热重分析仪(TGA)在空气气氛下测试样品的二氧化锡含量。通过用日本Hitachi S-4800型扫描电子显微镜(SEM)与JEM-2100UHR型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌和结构。样品中所含元素及官能团通过美国Thermo Nicolet NEXUS 670型红外光谱测试仪(FT-IR)分析。

[0034] 结果及分析:

[0035] 图1(a)、(b)、(c)中都有五个较宽的衍射峰,分别归属于SnO₂的(110),(101),(200),(211)和(301)晶面衍射(JCPDS No. 41-1445)。宽泛的衍射峰表明所制备复合材料中SnO₂都保持在较小的尺寸。从图中还可以发现,(c)与(a)相比,加入石墨烯后衍射峰的峰宽变大,说明石墨烯的加入促进了氧化锡颗粒的分散。(c)与(b)相比,经过高温热处理后衍射峰的峰宽变小,说明高温热处理使氧化锡颗粒发生团聚。

[0036] 为进一步验证复合材料的微观结构,对三种复合材料做了透射电镜测试(图2所示)。图2中(c)和(b)图相比,氧化锡粒径变大,说明经过高温碳化后,氧化锡晶粒发生轻微的团聚。(c)和(a)图相比,加入石墨烯后氧化锡颗粒的分散性得到了明显的改善,说明石墨烯的加入能促进氧化锡的分散。这与XRD图谱的表征结果是相一致的(如图1所示)。SnO₂/C_xN_y/GN的纳米结构被进一步表征通过高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM),如图2(c)所示,SnO₂纳米颗粒均匀地分散在氮化碳的表面上。图2(d)的插图中可以清楚地发现SnO₂的晶格条纹。晶格间距为0.323nm和0.230nm的晶格条纹分别对应着SnO₂的(110)和(200)晶面。

[0037] 为了表征氧化石墨烯的还原程度以及氮化碳材料的结构变化,将样品进行了傅里叶变换红外光谱测试(如图3)。众所周知,氧化石墨烯在以下红外吸收峰:1740cm⁻¹处对应着-COOH、在1401cm⁻¹对应着O-H、在1220cm⁻¹对应着C-OH、在827和1052cm⁻¹分别对应着O=C=O和C-O,另外,在1620cm⁻¹处有一个SP²C=C的典型特征峰。图3中,三个样品的红外光谱图中在617cm⁻¹都有一个明显的红外吸收峰,这归因于Sn-O的伸缩振动。在(b)图中样品SnO₂/DAMN/GO含有-COOH、-CHO和O-H的红外吸收峰,而(c)图样品SnO₂/C_xN_y/GN中未检测到,这是由于样品中的氧化石墨烯在经过高温处理以后得到了还原。此外,可以发现样品SnO₂/DAMN/GO在2270cm⁻¹有很强的-C \equiv N峰,而在样品SnO₂/C_xN_y/GN和SnO₂/C_xN_y中变得很非常弱,并且在1300cm⁻¹处产生了C-N峰,在1630cm⁻¹处产生了C=N峰,说明经过高温碳化之后有氮化碳的形成。样品SnO₂/C_xN_y/GN和SnO₂/C_xN_y的曲线中900cm⁻¹~600cm⁻¹吸收峰变得比样品SnO₂/DAMN/GO更明显,这是由于芳香族化合物增加所致。因此,样品经过较高的热处理温度可以形成氮化碳共轭导电网络,并且在高温下氧化石墨会更彻底的还原为石墨烯。这与交流阻抗谱图结果一致(如图6所示)。

[0038] 为了得到SnO₂/C_xN_y/GN复合材料中氧化锡的含量,对该样品进行了热失重测试(如图4)。据图4可知,300℃之前复合材料只有轻微的质量损失,说明复合材料中的碳和氧化锡在空气中对300℃温度依然保持着化学稳定性。300-550℃质量损失明显,这归因于氮化碳和石墨烯在空气中的剧烈燃烧反应。最后,只有SnO₂粒子可以被保留。根据SnO₂/C_xN_y/GN的TGA曲线,可得样品中的氧化锡含量约为38%。

[0039] 综合以上分析可以推断,本发明已经成功制备出SnO₂/C_xN_y/GN复合材料。

[0040] 电化学性能测试

[0041] 按8:1:1的质量比称取上述复合样品(活性物质)、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)(PVDF事先溶解在N-甲基吡咯烷酮中),三者均匀混合形成浆料;将浆料均匀涂敷于铜箔上。极片放入真空干燥箱中100℃干燥10h后,剪成直径为16mm的薄片制成极片。以金属锂为对电极,在充满氩气的手套箱中制作CR2032型纽扣电池,隔膜采用美国Celgard2400,电解液采用LiPF₆/EC:DEC(1:1体积比)。采用LandCT2001A电池测试系统测试样品的充放电性能,充放电终止电压为0.005-2.5V。循环伏安测试采用Ametek PARSTAT4000电化学工作站测试,扫描速率为0.2mV·s⁻¹,电压范围0.01-2.5V。

[0042] 图5为SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO和SnO₂/C_xN_y/GN在100mA g⁻¹的电流密度下的循环稳定性及SnO₂/C_xN_y/GN的库伦效率图。由图5可知,SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO、SnO₂/C_xN_y/GN三个样品首次充放电比容量分别为850.6/1811.3mAh·g⁻¹、985.8/2338.8mAh·g⁻¹、1164.1/2556.6mAh·g⁻¹。三个样品在首次放电过程中都有一个比较大的不可逆容量损失,分别为53.0%、57.8%和54.4%,这归因于固体电解质膜(SEI膜)的形成和SnO₂的分解。SnO₂/C_xN_y、SnO₂/DAMN/GO、SnO₂/C_xN_y/GN经过50次循环后的容量保留率(与第二次相比)分别为16.5%、54.1%和69.4%。值得注意的是,SnO₂/C_xN_y/GN样品经过100次循环以后比容量衰减很少,仍然保持在730mAh g⁻¹左右。

[0043] 正如图5所示,SnO₂/C_xN_y/GN样品的库伦效率除前两次外都保持在100%左右,显示了该材料良好的电化学可逆性。SnO₂/C_xN_y/GN良好的电化学性能归因于SnO₂纳米颗粒在氮化碳中的均匀分布(XRD和TEM已证明)。另外,通过热处理不但有助于导电网络的构建,而且可以使氧化石墨烯更彻底的还原,这两者都可以显著增加复合材料的导电性。相反,SnO₂/C_xN_y样品的容量衰减非常快,这可能是由于氧化锡颗粒在氮化碳中的分散性不好以及材料的导电性较差。

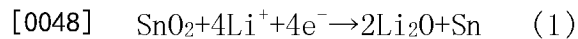
[0044] 为进一步证明三种复合材料的导电性,对它们进行了交流阻抗测试(如图6)。图6为三个不同原料所制得样品的交流阻抗图,交流阻抗曲线是由高频区的半圆和低频区的直线组成。高频区的半圆直径越小,样品的电阻越小。从图中可以看出,SnO₂/C_xN_y/GN具有最小的电阻。这说明高温碳化有助于氮化碳共轭网络的形成(与傅里叶红外测试结果一致,如图3所示),提高了材料的导电性。另外,石墨烯的加入也大大提高了材料的导电性。

[0045] 图7为SnO₂/C_xN_y/GN复合材料的倍率充放电循环性能图。由图可知,经过不同电流密度充放电再返回到100mA·g⁻¹的电流密度,其比容留仍能返回到750mA·g⁻¹左右。说明经过大电流充放电后材料的结构并未遭到破坏,材料的稳定性很好。

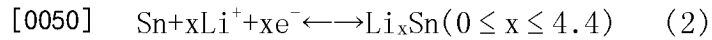
[0046] 综上所述SnO₂-S/N-GNs复合材料之所以呈现出如此优异的电化学性能,归其原因主要有以下三点:首先,N掺杂石墨烯包覆在SnO₂纳米颗粒尺寸外围,有效的抑制了循环过程中SnO₂的体积膨胀问题;其次,引入含有较高活性基团的二氨基马来腈,经高温碳化后交联聚合成共轭网状结构的氮化碳,在提高氧化石墨烯导电性的同时,也为氧化石墨烯与无机材料的复合提供更多的反应活性位,增加复合材料的电化学性能;另外,石墨烯的加入有利于反应过程中SnO₂纳米颗粒的分散,可以获得颗粒尺寸更小的纳米颗粒,可以减缓嵌锂/脱锂过程中的体积膨胀效应,促进离子传输速率。

[0047] 为了进一步研究该复合材料的储能机理,将该复合材料组装成电池进行了循环伏安测试(如图8所示)。从图8(a)中可以观察到,第一次循环中在0.6V附近有一个弱的不可逆还原峰,该峰在后面的循环中没有出现,这归因于固体电解质膜(SEI膜)的形成及氧化锡分

解为金属锡的过程。该峰与图8(b)中首次放电曲线上0.6V附近的放电平台相对应。如公式(1)所示:



[0049] 在0.22V附近的清晰的还原峰和0.54V附近的氧化峰分别与锡、锂的合金反应及Sn从 Li_xSn 合金中去除有关。如公式(2)所示:



[0051] 本论文以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、二氨基马来腈和氧化石墨为原料经过水热和高温处理制备出了兼具三者优点的氮化碳复合氧化锡材料。实验数据表明,该材料表现出优异的电化学性能:在 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,恒流充放电循环100次比容量仍能维持在 $730\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。本实验方法简单、温和、经济环保,为开发大容量高性能锂离子电池开辟了一个新的路径。

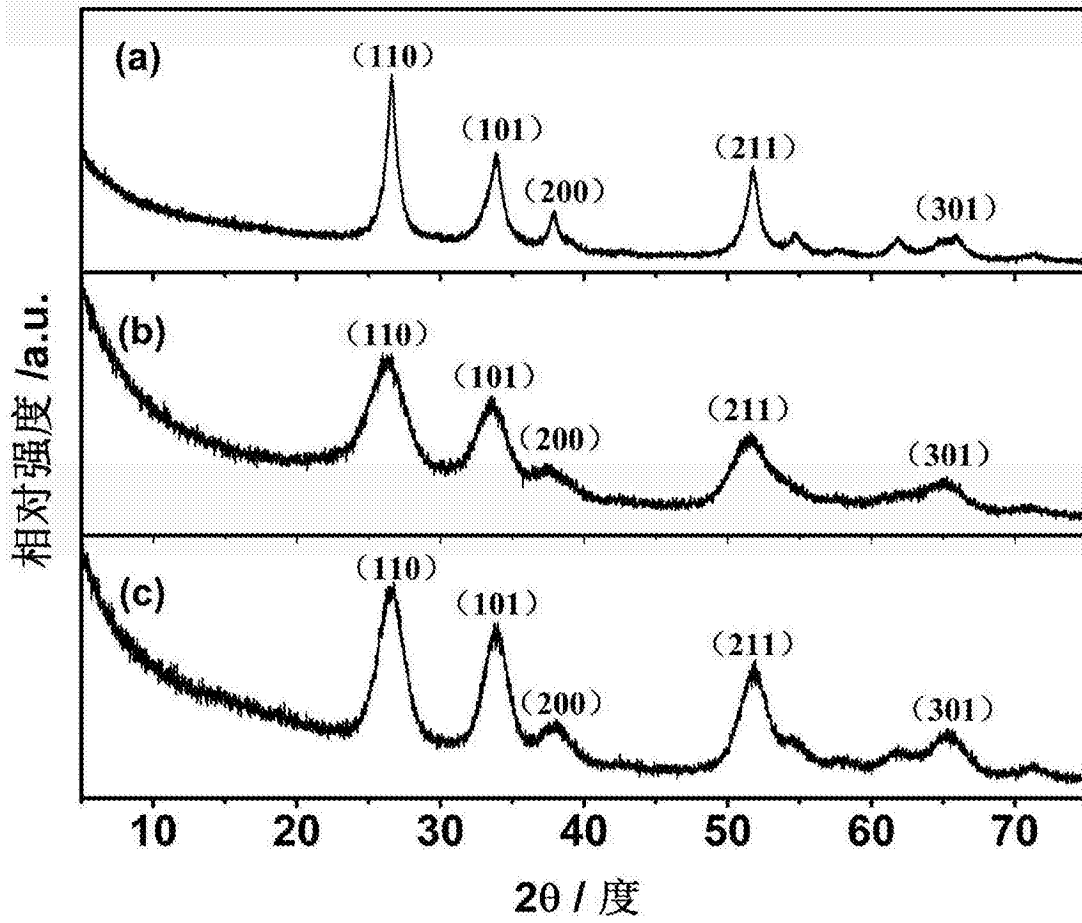


图1

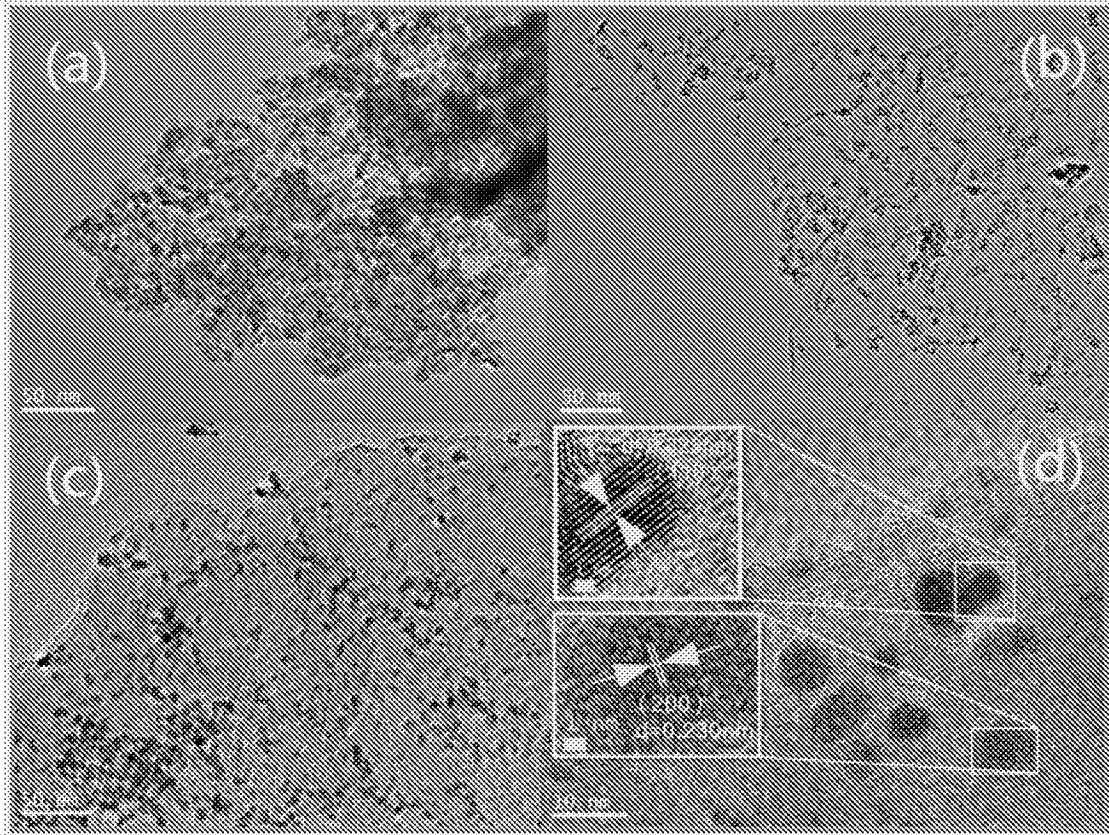


图2

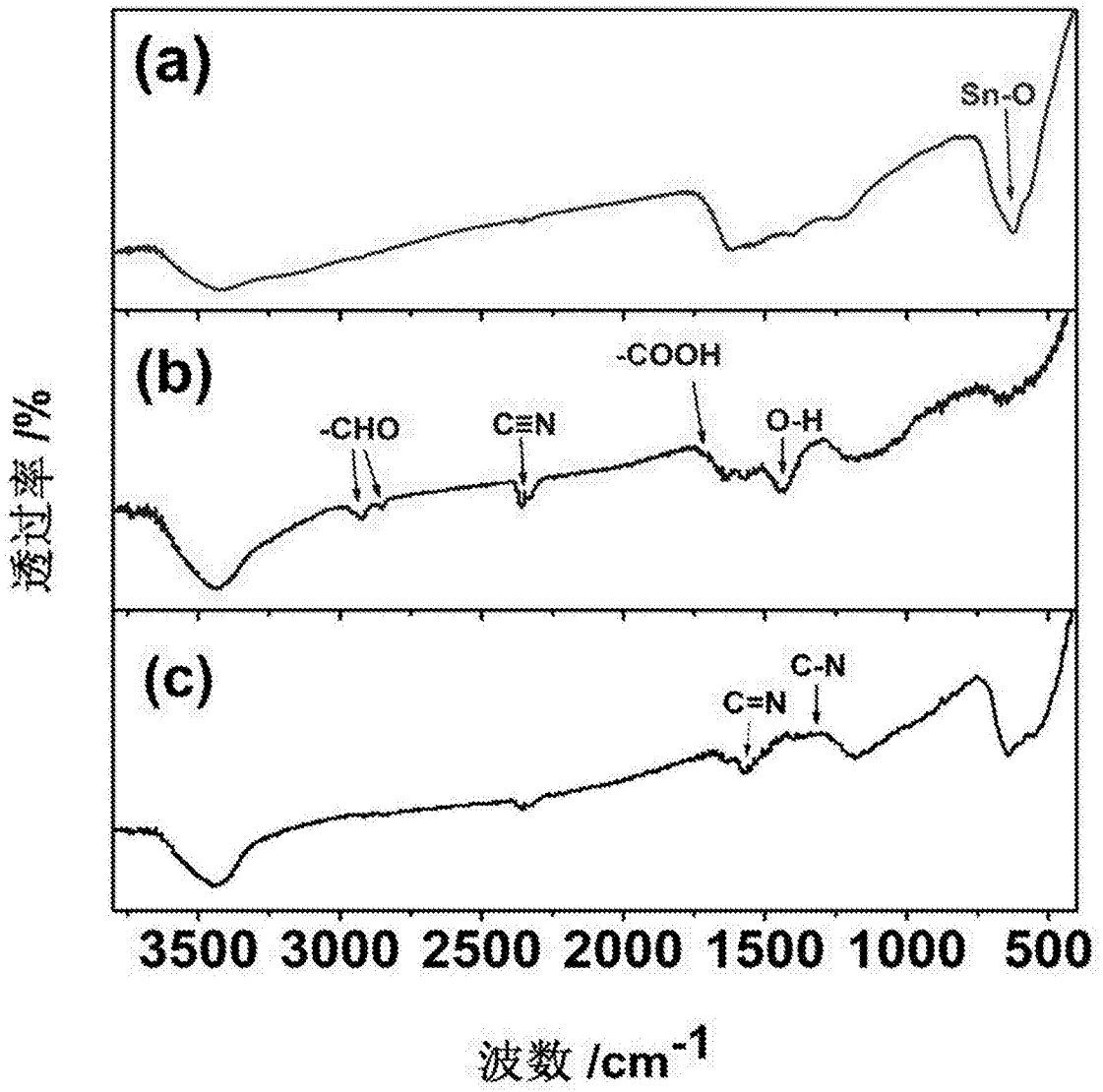


图3

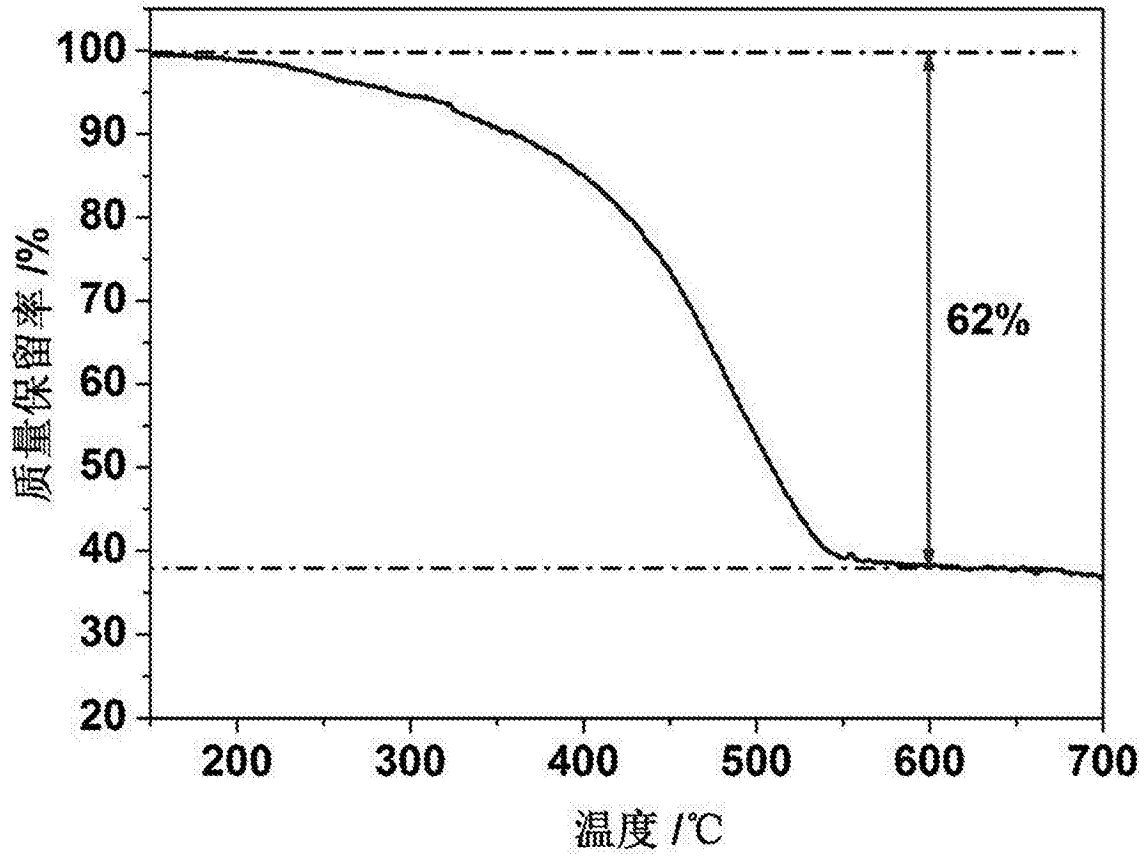


图4

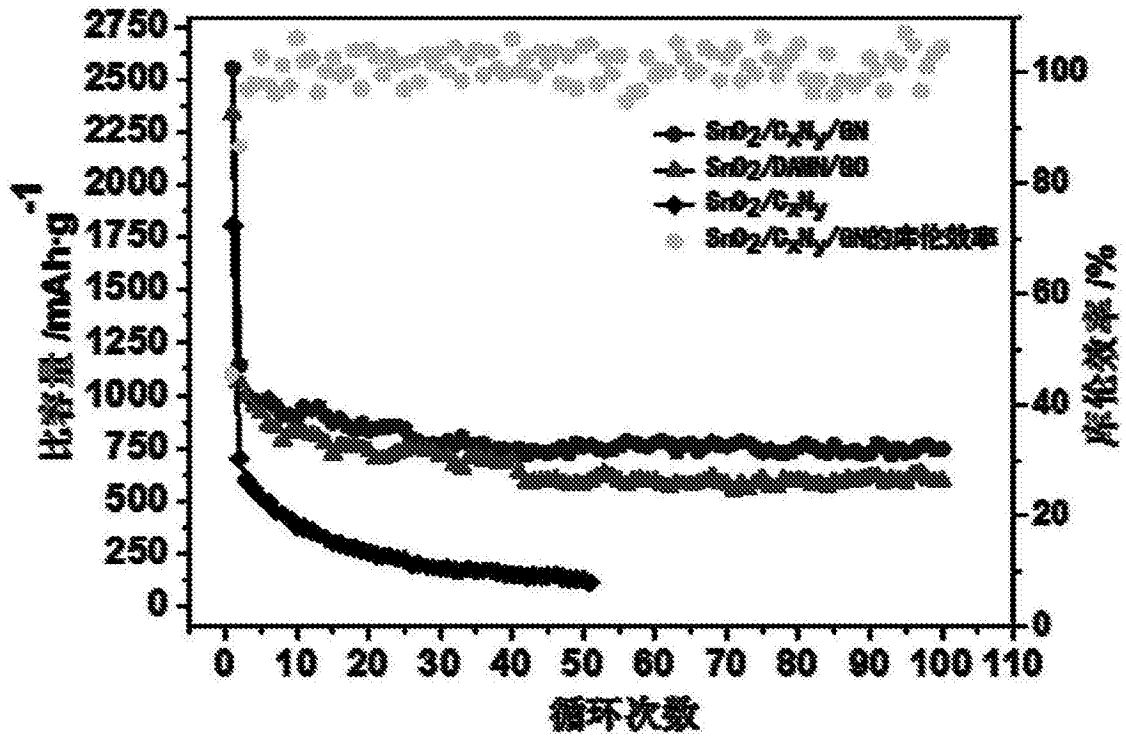


图5

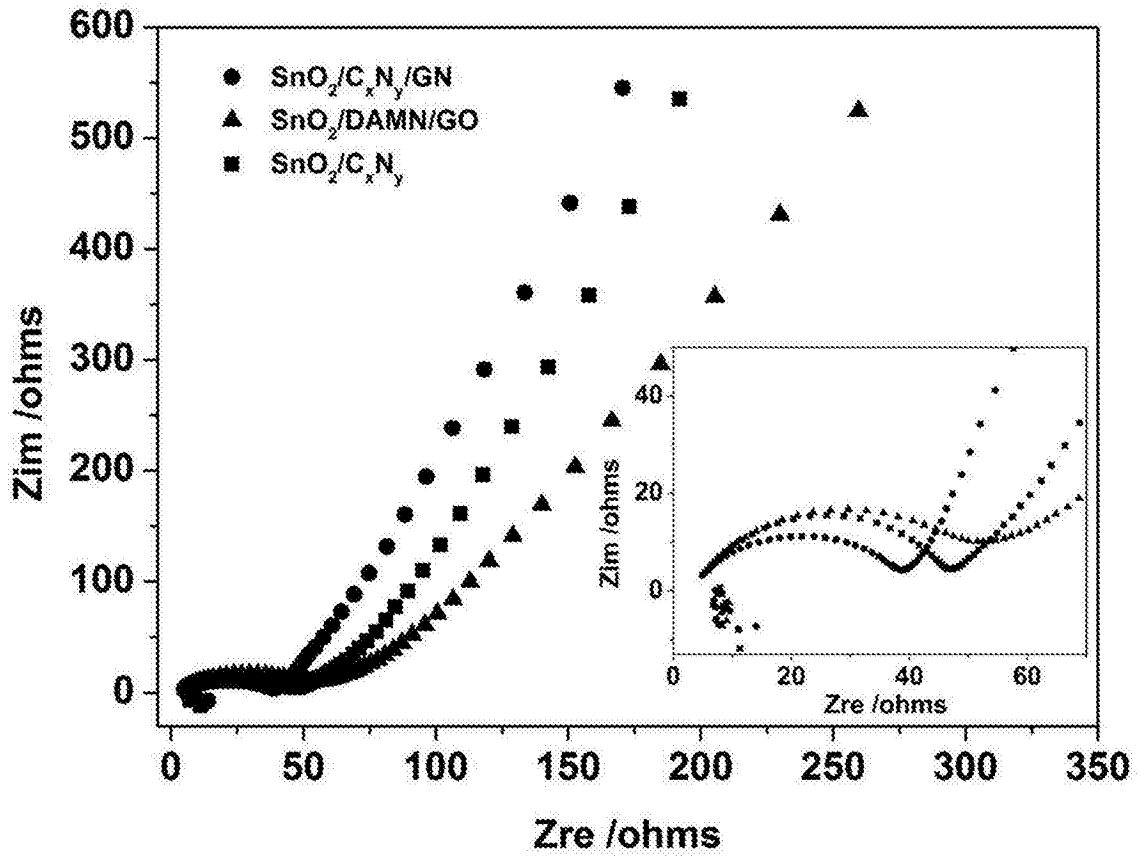


图6

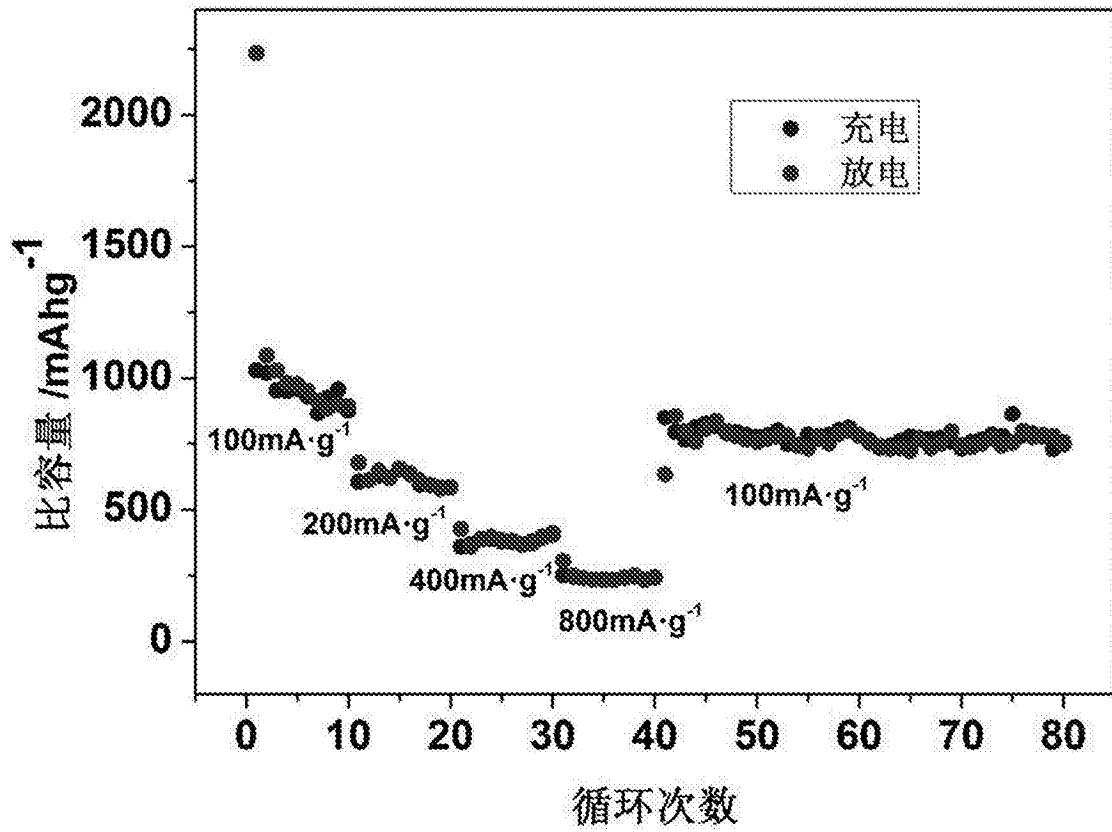


图7

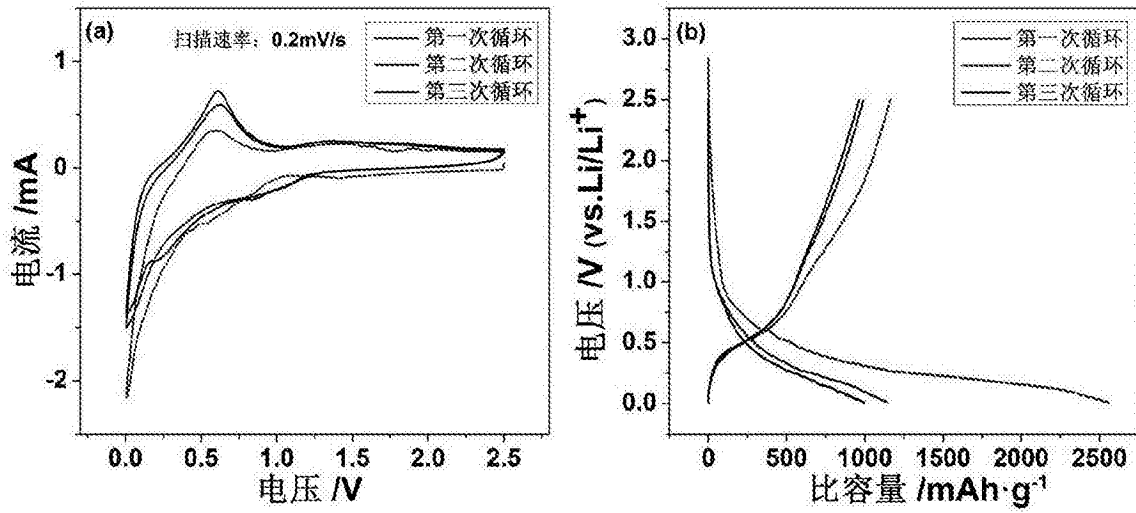


图8