



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109935824 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201711351875.6

(22) 申请日 2017.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109935824 A

(43) 申请公布日 2019.06.25

(73) 专利权人 广东凯金新能源科技股份有限公司

地址 523000 广东省东莞市寮步镇牛杨村
金钗路1号B1栋1-3楼

(72) 发明人 晏萃 汤占磊 仰韻霖

(74) 专利代理机构 深圳市智圈知识产权代理事
务所(普通合伙) 44351

代理人 韩绍君

(51) Int. Cl.
H01M 4/48 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102832374 A, 2012.12.19

CN 101704548 A, 2010.05.12

CN 105118966 A, 2015.12.02

CN 105271373 A, 2016.01.27

L.A. Ma, T.L. Guo. Synthesis and field emission properties of needle-shaped SnO₂ nanostructures with rectangular cross-section.《Materials Letters》.2008,

Xiaobin Xu, Mingyuan Ge, Kenny Ståhl等. Growth mechanism of cross-like SnO structure synthesized by thermal decomposition.《Chemical Physics Letters》.2009,

Chengzhou Zhu, Youxing Fang, Dan Wen等. One-pot synthesis of functional two-dimensional graphene/SnO₂ composite nanosheets as a building block for self-assembly and an enhancing nanomaterial for biosensing.《J. Mater. Chem.》.2011,

Xiaoxiao Lu, Guolong Wu, Qinqin Xiong等. A novel microstructural reconstruction phenomenon and electrochemical performance of cactus-like SnO₂/carbon composites as anode materials for Na-ion batteries.《Electrochimica Acta》.2017, (续)

审查员 张佳良

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

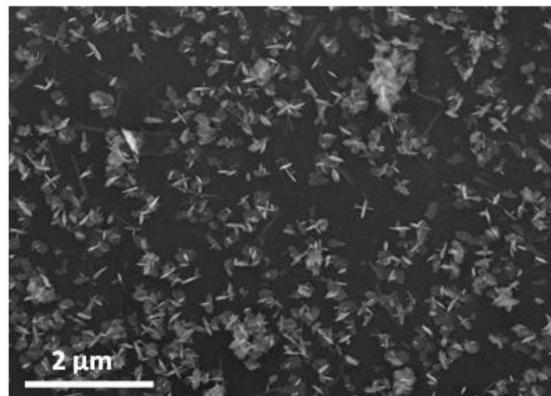
(54) 发明名称

一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料及其制备方法。所述制备方法

(1) 主要由膨胀石墨分散、(2) 锡盐和结构导向剂混合溶液的配制、(3) 锡盐和结构导向剂混合溶液的滴加、(4) 回流、(5) 硼氢化钠碱性溶液还原、(6) 过滤洗涤、(7) 中温煅烧, 制得的氧化锡的膨胀石墨负极材料具备特殊的形貌结构, 具备优异的电化学性能。



CN 109935824 B

[接上页]

(56) 对比文件

Yun-Hwa Hwang, Eun Gyoung Bae, Kee-Sun Sohn等. SnO₂ nanoparticles confined in a graphene framework for advanced anode materials.《Journal of Power Sources》

.2013,

Yamin Fu, Lu Wang, Yinghao Duan等. Facile synthesized SnO₂ decorated functionalized graphene modified electrode for sensitive determination of daidzein.《Talanta》.2017,

1. 一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料,其特征在于:包括膨胀石墨和氧化锡,所述氧化锡呈十字针状分布在膨胀石墨表面。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于:所述氧化锡与膨胀石墨的理论质量比为1:20~1:5。

3. 根据权利要求2所述的负极材料,其特征在于:所述负极材料的密度为 $0.164\sim 0.518\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $100\sim 230\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料的制备方法,包括如下步骤:

S1,将膨胀石墨浸入水中,搅拌10min~2h,得到膨胀石墨悬浊液;

S2,配制含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂,溶解;

S3,将含有结构导向剂的含锡盐溶液缓慢滴加到膨胀石墨悬浊液中;

S4,将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流0.5~2h,冷却至室温;

S5,在S4处理后的悬浊液中滴加过量的硼氢化钠碱性溶液,搅拌2~5h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

S6,过滤、洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至洗涤液的pH呈中性;

S7,将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$,保温1~3h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述结构导向剂为离子型聚电解质。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述结构导向剂为聚乙二烯基二甲基氯化铵、聚苯乙烯磺酸钾或聚苯乙烯磺酸钠。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述膨胀石墨的质量浓度为 $5\sim 20\text{g}/\text{L}$ 。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述含锡盐溶液的浓度为 $0.1\sim 1\text{mol}/\text{L}$,所述结构导向剂与Sn的质量比 $5\sim 20:1$ 。

9. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述硼氢化钠碱性溶液的使用量为:硼氢化钠与Sn的摩尔比大于等于 $0.25:1$;碱金属氢氧化物与Sn的摩尔比为 $2\sim 4:1$ 。

10. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:在最终制得的负极材料中,氧化锡与膨胀石墨的理论质量比为 $1:20\sim 1:5$ 。

一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池负极材料领域,尤其涉及一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料,以及这种材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着煤、石油、天然气等不可再生能源的频频告急,能源问题是人类跨入 21 世纪面对的严峻的问题,开发新能源和可再生清洁能源显得至关重要。锂离子电池与传统的二次电池相比,具有工作电压高、比能量大、放电电压平稳、循环寿命长、以及无环境污染等突出优点,已经广泛应用于移动电话、笔记本电脑以及便携式测量仪器等小型轻量化电子装置。同时也是未来混合动力汽车和纯动力汽车的首选电源。

[0003] 负极材料是锂离子电池的关键材料之一,目前商品化使用的锂离子电池负极材料主要是炭类负极材料。它具有高比容量(200~400mAh/g)、低电极电位($< 1.0V_{vsLi^+/Li}$)、高循环效率($> 95\%$)以及长循环寿命等优点。炭类负极材料中有中间相碳微球(MCMB)、石墨以及无定形碳,其中,石墨材料理论嵌锂容量高、导电性好、具有良好的层状结构,是近年来锂电池研究的重点之一。石墨材料可以分为人造石墨和天然石墨两种,天然石墨具有比表面积大、比容量高、首次效率高等优点,但是在充、放电过程中容易造成溶剂的共插入,从而导致它的循环性能差。人造石墨相对于天然石墨的石墨化度较低,但是其具有倍率性能好、与电解液兼容性好并且循环稳定性能好的优点,因此成为近年来的研究热点。

[0004] 但由于现有技术的限制,当前的人造石墨并不能大幅提高锂电池能量密度。为了提高锂电池的能量密度,锡基、硅基以及过渡金属因具备较高的理论容量,成为负极材料研究的主流。然而,这些材料在嵌锂/脱锂过程中体积膨胀收缩变化明显,材料的内应力大,在反复充放电后材料易发生破裂,从集流体上脱落,活性物质的含量下降,从而导致材料的循环性能变差。寻找一款高效、稳定的新型电极材料,成为当前锂电池负极材料领域继续解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是:解决现有技术中锂电池负极材料能量密度不够高,充放电循环性能差的技术问题,本发明提供了一种新型的锂电池负极材料及其制备方法,该负极材料具备特殊的形貌,即膨胀石墨表面负载的氧化锡具备十字针状结构。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用了如下技术方案。

[0007] 一种负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料,其特征在于:包括膨胀石墨和氧化锡,所述氧化锡呈十字针状分布在膨胀石墨表面。

[0008] 作为本发明改进的技术方案,所述氧化锡与膨胀石墨的理论质量比为 1:20~1:5。

[0009] 作为本发明改进的技术方案,所述负极材料的密度为 $0.164\sim 0.518g/cm^3$,比表面积为 $100\sim 230m^2/g$ 。

[0010] 本发明还提供了负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0011] S1,将膨胀石墨浸入水中,搅拌10min~2h,得到膨胀石墨悬浊液;

[0012] S2,配制含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂,溶解;

[0013] S3,将含有结构导向剂的含锡盐溶液缓慢滴加到膨胀石墨悬浊液中;

[0014] S4,将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流0.5~2h,冷却至室温;

[0015] S5,在S4处理后的悬浊液中滴加过量的硼氢化钠碱性溶液,搅拌2~5h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0016] S6,过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0017] S7,将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至300~500℃,保温1~3h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0018] 作为本发明改进的技术方案,所述结构导向剂为离子型聚电解质。

[0019] 作为本发明改进的技术方案,所述结构导向剂为聚乙二烯基二甲基氯化铵、聚苯乙烯磺酸钾或聚苯乙烯磺酸钠。

[0020] 作为本发明改进的技术方案,所述膨胀石墨的质量浓度为5~20g/L。

[0021] 作为本发明改进的技术方案,所述含锡盐溶液的浓度为0.1~1mol/L,所述结构导向剂与Sn的质量比5~20:1。

[0022] 作为本发明改性的技术方案,所述硼氢化钠碱性溶液的使用量为:硼氢化钠与Sn的摩尔比大于等于0.25:1;碱金属氢氧化物与Sn的摩尔比为2~4:1。

[0023] 作为本发明改进的技术方案,最终制得的负极材料中,氧化锡与膨胀石墨的理论质量比为1:20~1:5。

[0024] 有益效果:

[0025] 与现有技术相比,本发明提供的锂电池负极材料,其具备特殊的形貌结构,且具有能量密度高、充放电循环性能好等优点。原因分析如下:

[0026] 1. 膨胀石墨具有丰富的孔隙结构,吸附性强,导电性能良好,本身电阻率低,而且由于插入物与石墨层的相互作用而呈现出原有石墨及插层物质不具备的新性能。膨胀石墨具有比一般石墨更好的导热性和导电性。在膨胀石墨材料中,有选择性的掺入某些金属,将改变石墨微观结构和电子状态,增强石墨类材料的导电性,使电子更均匀的分布在石墨颗粒的表面,减小极化,从而改善其大电流充放电性能。

[0027] 2. 在含锡盐溶液中添加结构导向剂,使得锡离子与膨胀石墨作用时能够更好地与膨胀石墨片层相结合,阻止了锡离子在膨胀石墨片层的团聚;中温煅烧时,能够引导氧化锡晶体在膨胀石墨表面进行有序生长。

[0028] 3. 氧化锡在锂电池负极材料中具备较高的理论容量,当氧化锡以特殊形貌稳固附着在膨胀石墨表面,在嵌锂/脱锂过程中,膨胀石墨缓冲了氧化锡材料的体积收缩变化,故在反复充放电后,氧化锡与膨胀石墨组成的负极材料不会发生破裂,不易从集流体上脱落,从而显著提高了负极材料的充放电循环性能。没有接到导向剂引导的氧化锡,将会在膨胀石墨表面发生团聚,附着不牢固,从而导致制得的氧化锡/膨胀石墨材料作为锂电负极,初始容量高,但反复充放电后电化学性能显著下降。

[0029] 4.氧化锡与膨胀石墨的质量比过低,膨胀石墨的体积能量密度提升不多,氧化锡与膨胀石墨的质量比过高,则氧化锡在膨胀石墨表面附着不牢固,多次充放电后其电化学性能显著下降。

附图说明

[0030] 图1为实施例5制得的负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料的SEM图;

[0031] 图2为实施例9制得的氧化锡/膨胀石墨复合材料的SEM图。

具体实施方式

[0032] 为了使本领域的技术人员清楚明了地理解本发明,现结合具体实施方式和说明书附图,对本发明进行详细说明。

[0033] 实施例1

[0034] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌10min,得到5g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0035] S2:配制0.1mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为5:1;

[0036] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液66.4mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,1min内滴加完毕;

[0037] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流0.5h,冷却至室温;

[0038] S5:将62.7mg硼氢化钠和531.2mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到 S4处理后的悬浊液中,搅拌2h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0039] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0040] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至300℃,保温3h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0041] 实施例2

[0042] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌30min,得到10g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0043] S2:配制0.3mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为10:1;

[0044] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液22.1mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,1min内滴加完毕;

[0045] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1h,冷却至室温;

[0046] S5:将75.3mg硼氢化钠和796.8mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到S4处理后的悬浊液中,搅拌3h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0047] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0048] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃,保温2h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0049] 实施例3

[0050] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌1h,得到15g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0051] S2:配制0.5mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为15:1;

[0052] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液13.3mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,30s内滴加完毕;

[0053] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1.5h,冷却至室温;

[0054] S5:将75.3mg硼氢化钠和1062.4mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到 S4处理后的悬浊液中,搅拌4h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0055] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0056] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至500℃,保温1h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0057] 实施例4

[0058] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌2h,得到20g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0059] S2:配制1mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为20:1;

[0060] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液6.6mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,30s内滴加完毕;

[0061] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流2h,冷却至室温;

[0062] S5:将62.7mg硼氢化钠和796.8mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到 S4处理后的悬浊液中,搅拌5h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0063] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0064] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃,保温2h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0065] 实施例5

[0066] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌2h,得到10g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0067] S2:配制0.5mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为10:1;

[0068] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液13.3mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,30s内滴加完毕;

[0069] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1h,冷却至室温;

[0070] S5:将62.7mg硼氢化钠和796.8mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到 S4处理后的悬浊液中,搅拌4h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0071] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0072] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃,保温2h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0073] 实施例6

[0074] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌2h,得到10g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0075] S2:配制0.5mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为10:1;

[0076] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液33.2mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,1min内滴加完毕;

[0077] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1h,冷却至室温;

[0078] S5:将156.7mg硼氢化钠和1992mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到 S4处理后的悬浊液中,搅拌4h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0079] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0080] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃,保温2h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0081] 实施例7

[0082] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌2h,得到10g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0083] S2:配制0.5mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚乙二烯基二甲基氯化铵,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为10:1;

[0084] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液5.3mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,30s内滴加完毕;

[0085] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1h,冷却至室温;

[0086] S5:将25.1mg硼氢化钠和318.7mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到S4处理后的悬浊液中,搅拌4h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0087] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0088] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃,保温2h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0089] 实施例8

[0090] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌2h,得到10g/L的膨胀石墨悬浊液;

[0091] S2:配制0.5mol/L的含锡盐溶液,然后在含锡盐溶液中加入结构导向剂聚苯乙烯磺酸钾,溶解;所述结构导向剂的添加量与锡的质量比为10:1;

[0092] S3:将含有结构导向剂的含锡盐溶液13.3mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中,30s内滴加完毕;

[0093] S4:将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1h,冷却至室温;

[0094] S5:将62.7mg硼氢化钠和796.8mg氢氧化钠溶于10mL水中,然后滴加到 S4处理后的悬浊液中,搅拌4h,制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;

[0095] S6:过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料,直至滤液的 pH至为中性;

[0096] S7:将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃,保温2h,制得负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料。

[0097] 实施例9

[0098] S1:将膨胀石墨浸入水中,搅拌2h,得到10g/L的膨胀石墨悬浊液;

- [0099] S2: 配制0.5mol/L的含锡盐溶液;
- [0100] S3: 将含锡盐溶液13.3mL缓慢滴加到1L的膨胀石墨悬浊液中, 30s内滴加完毕;
- [0101] S4: 将S3处理后的膨胀石墨悬浊液加热回流1h, 冷却至室温;
- [0102] S5: 将62.7mg硼氢化钠和796.8mg氢氧化钠溶于10mL水中, 然后滴加到 S4处理后的悬浊液中, 搅拌4h, 制得含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料;
- [0103] S6: 过滤洗涤S5制得的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料, 直至滤液的 pH至为中性;
- [0104] S7: 将S6处理的含锡氧化物与膨胀石墨的复合材料在惰性气体保护下加热至400℃, 保温2h, 制得氧化锡/膨胀石墨复合材料。
- [0105] 将实施例1-8制得的负载十字针状氧化锡的膨胀石墨负极材料与实施例9 制得的氧化锡/膨胀石墨复合材料组装成对锂半电池, 测得各材料的电化学性能如下:
- [0106] 表1实施例1-9制得的材料的密度、初始容量及循环50次和300次后的容量

[0107]

	密度 (g·cm ⁻³)	初始容量 (mAh/g)	50次0.1C循环 后容量 (mAh/g)	300次0.1C循环 后容量 (mAh/g)
实施例 1	0.518	242	596	582
实施例 2	0.304	202	572	574
实施例 3	0.221	170	535	551
实施例 4	0.164	163	523	519
实施例 5	0.315	198	594	602
实施例 6	0.408	246	382	269
实施例 7	0.127	138	302	299
实施例 8	0.310	182	605	611
实施例 9	0.281	751	200	165

[0108] 显然, 上述实施例仅仅是为了清楚地说明所作的举例, 而非对实施方式的限制。对于所属领域的普通技术人员来说, 在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。只要是在本发明实施例基础上做出的常识性的改动方案, 都处于本发明的保护范围之内。

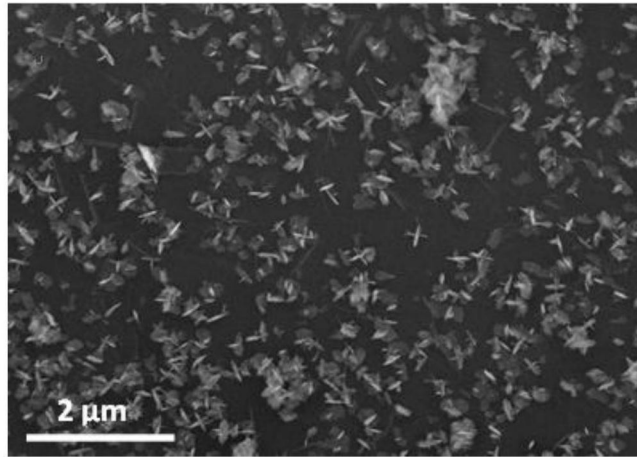


图1

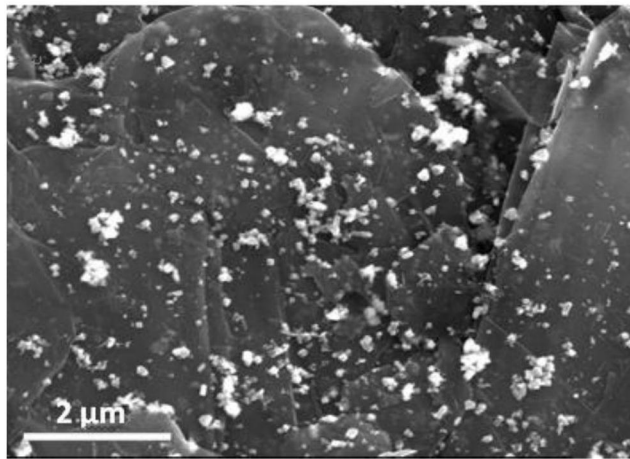


图2