



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104868109 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201510221775. 6

(22) 申请日 2015. 05. 04

(71) 申请人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路 94 号

(72) 发明人 师唯 杨皓 王美慧 赵秀霞  
程鹏

(74) 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司 12002

代理人 侯力

(51) Int. Cl.

H01M 4/48(2010. 01)

H01M 4/583(2010. 01)

H01M 4/36(2006. 01)

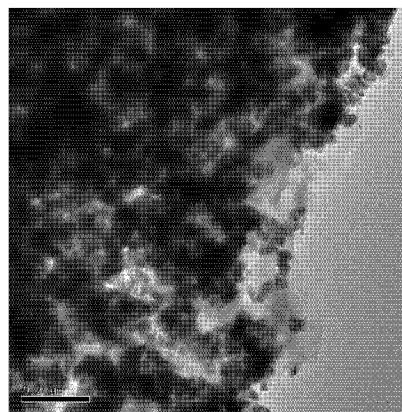
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料

(57) 摘要

一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料的制备方法, 步骤如下 :1) 制备 HKUST-1 ; 2) 活化 HKUST-1, 除去占据孔道的有机溶剂, 隔绝空气下注射法加入锡的氯化物溶液并充分浸渍孔道 ;3) 移除溶剂得到前驱体, 在氩气保护下, 马弗炉 600 度灼烧, 均苯三酸配体碳化、铜锡还原并合金化, 得到铜锡合金与碳的高分散复合物 ;4) 用硝酸选择性移除铜, 将锡氧化为二氧化锡并以纳米化形式存于多孔碳孔道中, 得到高性能复合材料。本发明的优点是 :该方法制备的二氧化锡 / 多孔碳复合材料的复合牢固、操作简单、产品均匀, 用于锂离子电池负极材料容量高, 电流密度高、库仑效率高、倍率性能电流密度高 ;可以批量生产, 生产成本低。



1. 一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于步骤如下:

1) 将三水硝酸铜水溶液与均苯三酸 - 乙醇溶液混合得到混合液, 在电热鼓风干燥箱中 120℃ 条件下加热 12 小时, 然后自然降到室温, 将过滤后的蓝绿色块状晶体在 65℃ 条件下干燥 3 小时, 制得 HKUST-1 (香港科技大学金属有机框架 1 号);

2) 将上述 HKUST-1 在真空度为 0.01MPa、140℃ 温度下活化 6 小时以除去溶剂, 在惰性气体干燥氩气保护下加入浓度为 1mol/L 的氯化锡溶液或氯化亚锡溶液直至刚好没过固体, 搅匀得到糊状物;

3) 将上述糊状物 100℃ 充分干燥后研磨 10 分钟, 然后在惰性气体氩气保护下于 600℃ 灼烧 2h, 制得铜锡合金 - 多孔碳复合物;

4) 将上述铜锡合金 - 多孔碳复合物用浓度为 50wt% 硝酸浸洗 2 次, 过滤后用去离子水洗涤 5 次, 然后在真空度为 0.01MPa、140℃ 温度下干燥 6 小时, 制得二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料。

2. 根据权利要求 1 所述二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料的制备方法, 其特征在于: 所述三水硝酸铜水溶液中三水硝酸铜与水的用量比为 0.3mmol:1mL, 均苯三酸 - 乙醇溶液中均苯三酸与乙醇的用量比为 1.0mmol:6mL, 混合液中三水硝酸铜与均苯三酸的摩尔比为 1.8:1.0。

## 一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池负极材料制备领域,特别是一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池作为近年来已在各种电子产品和通讯工具中广泛应用的储能功能装置,将被逐步开发为多用途电源,其将全面地向安全、低成本及高比容量的方向发展。锂离子电池的负极材料是提高锂离子电池可逆容量与循环寿命的关键因素。目前,碳材料是商品化的锂离子电池的主要负极材料。但是碳的储锂能力较低,理论比容量仅为 372mAh/g。锡的合金及其化合物具有较高的理论储锂容量 (1Sn-4.4Li),是前景较好的锂离子电池负极材料。然而,该类材料在充放电过程中体积变化较大,碎裂严重,导致其循环性能较差。材料学研究得知,多孔碳复合锡纳米结构材料在具有高的比表面积的同时,能有效限制锡类材料的体积膨胀,充放电过程中锂离子嵌入脱嵌可逆性好,在充放电过程中可以减少体积变化、延长电极寿命和提高循环性能。当然,该材料制备较为繁复,性能得不到保证,急需一种简单有效的方法来解决这个问题。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是针对上述存在问题,提供一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料,该材料是由纳米二氧化锡与一种金属有机框架 HKUST-1 高温煅烧制得,材料的复合牢固、操作简单、产品均匀,而且作为锂离子电池负极材料容量高、库仑效率高。

[0004] 本发明的技术方案:

[0005] 一种二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料的制备方法,步骤如下:

[0006] 1) 将三水硝酸铜水溶液与均苯三酸 - 乙醇溶液混合得到混合液,在电热鼓风干燥箱中 120℃ 条件下加热 12 小时,然后自然降到室温,将过滤后的蓝绿色块状晶体在 65℃ 条件下干燥 3 小时,制得 HKUST-1 (香港科技大学金属有机框架 1 号);

[0007] 2) 将上述 HKUST-1 在真空度为 0.01MPa、140℃ 温度下活化 6 小时以除去溶剂,在惰性气体干燥氩气保护下加入浓度为 1mol/L 的氯化锡溶液或氯化亚锡溶液直至刚好没过固体,搅匀得到糊状物;

[0008] 3) 将上述糊状物 100℃ 充分干燥后研磨 10 分钟,然后在惰性气体氩气保护下于 600℃ 灼烧 2h,制得铜锡合金 - 多孔碳复合物;

[0009] 4) 将上述铜锡合金 - 多孔碳复合物用浓度为 50wt% 硝酸浸洗 2 次,过滤后用去离子水洗涤 5 次,然后在真空度为 0.01MPa、140℃ 温度下干燥 6 小时,制得二氧化锡 / 多孔碳复合的锂离子电池负极材料。

[0010] 所述三水硝酸铜水溶液中三水硝酸铜与水的用量比为 0.3mmol:1mL,均苯三酸 - 乙醇溶液中均苯三酸与乙醇的用量比为 1.0mmol:6mL,混合液中三水硝酸铜与均苯三酸的摩尔比为 1.8:1.0;

[0011] 该制备方法使用 MOFs 材料作吸收剂并提供碳源和金属源,通过合金化分散和复合锡,使用硝酸选择性移除铜,得到高性能锂离子负极。

[0012] 本发明的优点是:该方法制备的二氧化锡/多孔碳复合材料的复合牢固、操作简单、产品均匀,而且作为锂离子电池负极材料容量高,电流密度为 100mA/g 时 50 周后仍高于 900mAh/g,库仑效率高,倍率性能电流密度为 1A/g 时稳定高于 300mAh/g;可以批量生产,而产生的废液可以回收硝酸铜、废气可在封闭体系中再生成硝酸,降低生产成本。

#### 附图说明

[0013] 图 1 为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的透射电子显微图片。

[0014] 图 2 为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的扫描显微元素分布图 (EDS)。

[0015] 图 3 为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料在电流密度为 100mA/g 时的充放电容量及库仑效率图。

[0016] 图 4 为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的倍率性能 (电流密度从 0.1A/g 到 1A/g) 图。

#### 具体实施方式

[0017] 实施例:

[0018] 一种二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的制备方法,步骤如下:

[0019] 1) 在标准 25mL 聚四氟乙烯反应釜中,将三水硝酸铜水溶液与均苯三酸-乙醇溶液混合得到混合液,在电热鼓风干燥箱中 120℃ 条件下加热 12 小时,然后自然降到室温,将过滤后的蓝绿色块状晶体在 65℃ 条件下干燥 3 小时,制得 HKUST-1 (香港科技大学金属有机框架 1 号);所述三水硝酸铜水溶液中三水硝酸铜与水的用量比为 0.3mmol:1mL,均苯三酸-乙醇溶液中均苯三酸与乙醇的用量比为 1.0mmol:6mL,混合液中三水硝酸铜与均苯三酸的摩尔比为 1.8:1.0;

[0020] 2) 将制得的 HKUST-1 在真空度为 0.01MPa、140℃ 温度下活化 6 小时以除去溶剂,在惰性气体干燥氩气保护下加入浓度为 1mol/L 的氯化锡溶液直至刚好没过固体,搅匀得到糊状物;

[0021] 3) 将上述糊状物在 100℃ 温度下充分干燥后研磨 10 分钟,然后在惰性气体氩气保护下于 600℃ 灼烧 2h,制得铜锡合金-多孔碳复合物;

[0022] 4) 将上述铜锡合金-多孔碳复合物用浓度为 50wt% 硝酸浸洗 2 次,过滤后用去离子水洗涤 5 次,然后在真空度为 0.01MPa、140℃ 温度下干燥 6 小时,制得二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料。

[0023] 图 1 为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的透射电子显微图片,图中表明:二氧化锡被包覆于多孔碳之中,二氧化锡纳米粒子的尺寸小于 100 纳米且分散较为均匀。

[0024] 图 2 为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的扫描显微元素分布图 (EDS),图中表明:通过硝酸浸洗除铜,浅色点 (代表铜) 已很少,深色点 (代表锡) 很多

(居主要)而且均匀;铜的含量已经大为减少,远远少于锡的含量,而由均匀的锡元素点分布,可知二氧化锡纳米颗粒在多孔碳中分布均匀。

[0025] 将制得的锂离子电池负极材料用于组装电池,方法如下:

[0026] 将锂离子电池负极材料与导电乙炔黑和粘合剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比为75:15:10的比例混合,加200微升N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀成稠流体,锂离子电池负极材料与N-甲基吡咯烷酮的用量比为40毫克:200微升,用制膜器均匀涂覆在光洁铜箔表面,然后将极片在80℃下真空干燥10小时;将电极片经挤压式打孔机压制后制成锂离子电池的负极片;将制成的电极片与锂片装配成锂离子扣式电池进行性能检测。电解液、隔膜均使用通用市售品。电池装配过程在绝氧干燥手套箱中完成。装配好的电池静置12小时后在25℃±2℃下进行恒流充放电测试,充放电电压为0.01-3伏。

[0027] 图3为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料在电流密度为100mA/g时的充放电容量及库仑效率图,图中表明:50周后可逆容量仍然在900mAh/g以上,库仑效率第二周超过85%、第四周达近100%。

[0028] 图4为制得的二氧化锡/多孔碳复合的锂离子电池负极材料的倍率性能(电流密度从0.1A/g到1A/g),图中表明:倍率性能使用同条件组装的电池测量,以极片物质量计电流密度分别为0.1A/g、0.2A/g、0.5A/g和1A/g时可逆容量均较高,高电流充电后低电流性质可回复,倍率性能和循环性能较好。

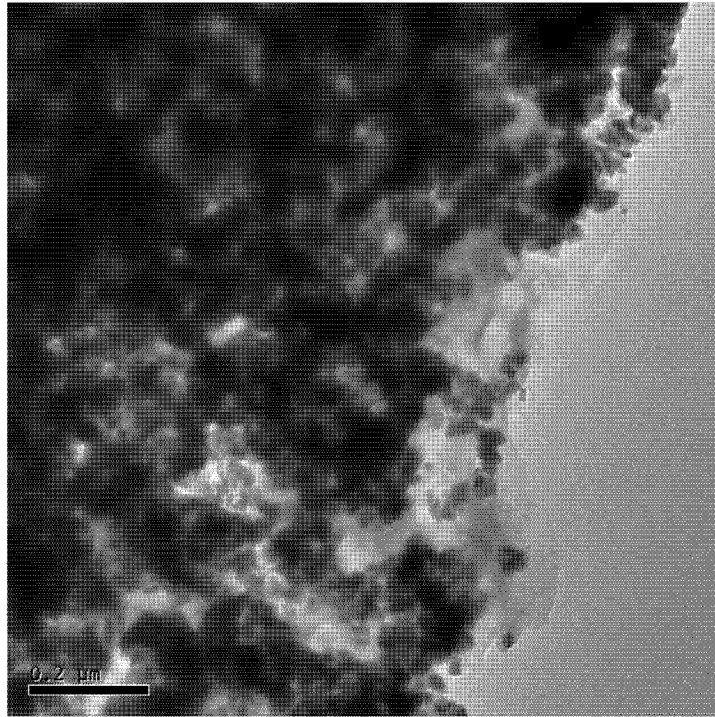


图 1

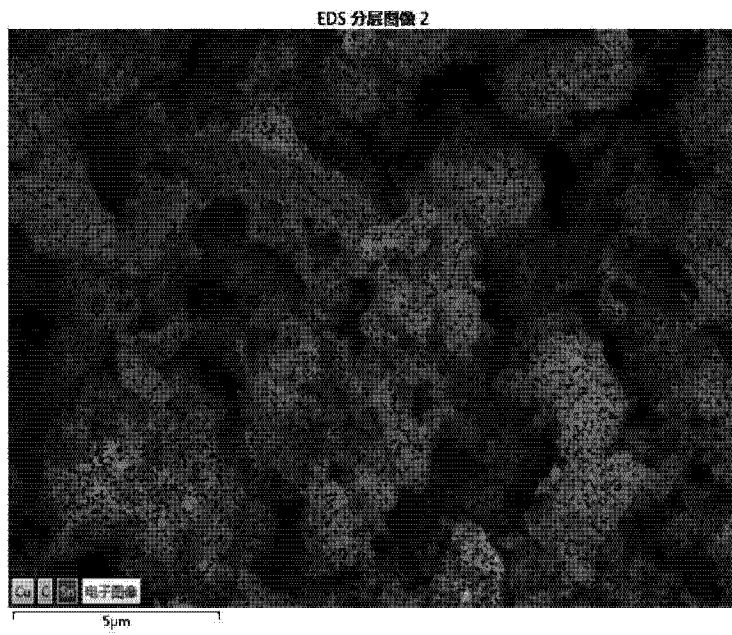


图 2

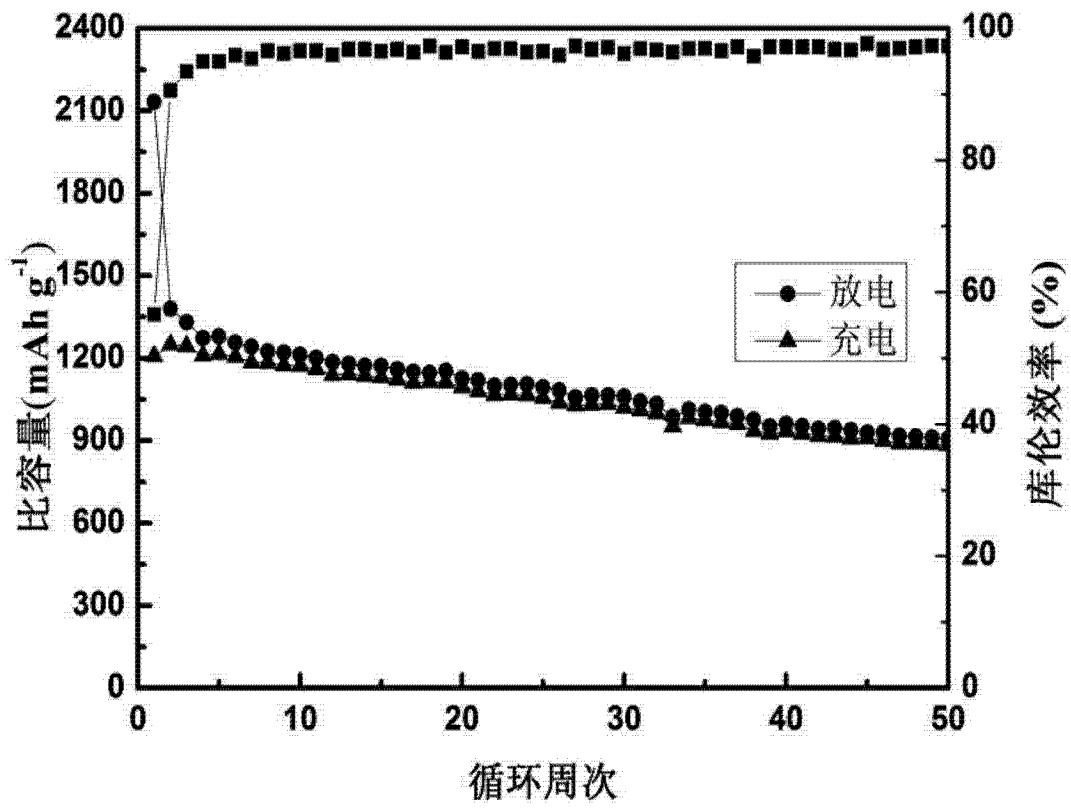


图 3

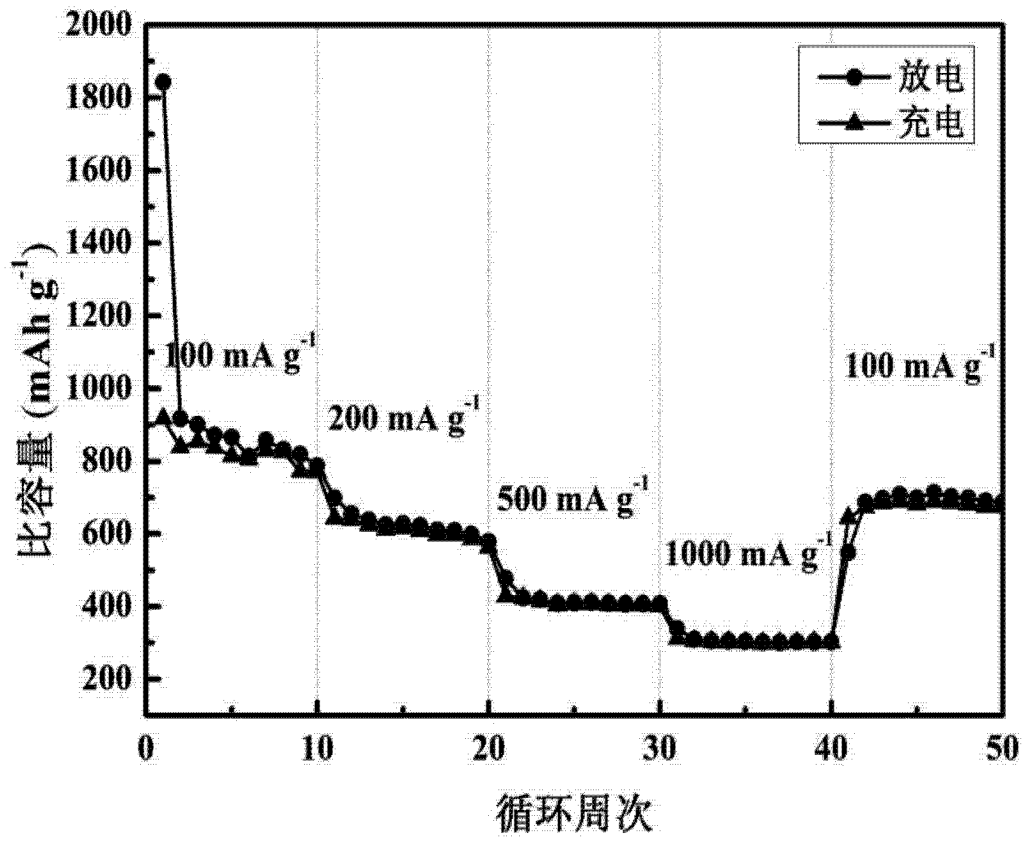


图 4