



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910876 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201710164812.3

(22)申请日 2017.03.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910876 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 北京众创时空科技有限责任公司

地址 100012 北京市朝阳区北苑东路19号

院1号楼13层(来广营宏源广兴孵化器
C090号)

(72)发明人 李华丽

(74)专利代理机构 山东博睿律师事务所 37238

代理人 常银焕

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 102115027 A,2011.07.06,

CN 102883800 A,2013.01.16,

US 2011/0301279 A1,2011.12.08,

David Fernandez Rivas,et al..“Merging
microfluidics and sonochemistry:towards
greener and more efficient micro-sono-
reactors”.《Chemical Communications》.2012,
第48卷

审查员 严薇

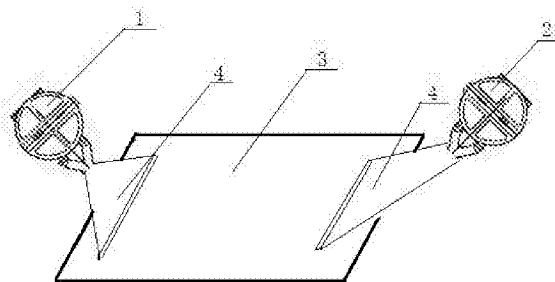
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化
锌及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及锂电池材料领域,具体涉及一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌及其制备方法。利用空化均质机以微射流的形式在氧化铝陶瓷面板上通过利用氯化钠诱使氧化锌的晶粒沿面方向快速生长,从而具有二维层结构的氧化锌,特别是,通过氯化钠在氧化锌层面生长方向快速形成纳米微粒镶嵌于氧化锌层中,使氧化锌在层生长方向形成微晶缺陷,水洗后形成微晶缺陷孔,从而得到二维纳米多孔氧化锌。显著的特点是该结构的氧化锌,层间距以及层面微晶缺陷孔形成了一个稳定的能级,用于锂电池负极,这种缺陷使氧化锌的电子导电性提高,并使锂离子扩散空间增大,有效的缓冲氧化锌充放电循环时的体积变化应力,在保持了氧化锌高比容量的前提下具有高倍率、长循环寿命的特性。



1. 一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征是具有纳米层状结构,且层面有均匀分布的微晶缺陷孔,由如下方法制备而成:

(1) 将过量的氯化钠分散于水中,通过辅助分散剂使氯化钠在研磨机中研磨使氯化钠以纳米微粒形式分散形成氯化钠分散液A;所述的分散剂为乳糖、甘露醇、预胶化淀粉、羧甲基淀粉中的一种;

(2) 将锌盐溶于三乙醇胺形成饱和溶液B;

(3) 将步骤(1)得到的氯化钠分散液A、步骤(2)得到的饱和溶液B分别装入空化均质机,通过空化均质机空化使流体产生强烈的爆裂和强力的微射流;

(4) 将步骤(3)分散液A、饱和溶液B产生的微射流引至氧化铝陶瓷板,氧化铝陶瓷板设置200-300℃的温度,分散液A、饱和溶液B产生的两股微射流分别与氧化铝陶瓷板呈15-30°角相对喷射至氧化铝陶瓷面板,由氯化钠诱导,使饱和溶液B沿陶瓷面各项同性快速生长形成氧化锌晶体层,从而层层生长形成二维氧化锌,同时氯化钠以纳米微粒形式快速镶嵌于氧化锌层中,使氧化锌在层生长方向形成微晶缺陷;

(5) 将步骤(4)得到的层面镶嵌氯化钠的二维氧化锌利用去离子水清洗,除去镶嵌的氯化钠,过滤、干燥、气流细化得到一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌。

2. 根据权利要求1所述一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征在于:步骤(1)所述氯化钠、水、分散剂以质量比5:5:0.5配合,通过研磨机研磨使已饱和析出的氯化钠以纳米微粒形式分散形成氯化钠分散液。

3. 根据权利要求1所述一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征在于:步骤(2)所述锌盐为硝酸锌、乙酸锌、硫酸锌、氯化锌中的一种。

4. 根据权利要求1所述一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征在于:步骤(3)所述空化均质机设置扁平状控阀,使空化形成的微射流形成大面积喷射,从而高效率的形成二维氧化锌。

5. 根据权利要求1所述一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征在于:步骤(4)分散液A、饱和溶液B进行相对喷射时,通过控制流量控制喷施配比为分散液A:饱和溶液B的体积比为1:10-15。

一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池材料领域,具体涉及一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池是在高倍率下可再充电的高性能电池,其单位能量密度为常规的铅蓄电池、镍-镉电池、镍-氢电池、镍-锌电池等的单位能量密度的三倍以上。为此锂电池成为车用动力电池的首选。目前,锂电池的正极新材料不断出现,性能不断提升。而作为负极的活性材料是锂离子电池的关键组件之一,其作为锂离子的受体,在充放电过程中实现锂离子的嵌入和脱出。因此,负极材料的好坏直接影响锂离子电池的整体性能。目前,商用锂离子电池负极材料广泛使用石墨及改性石墨的碳类材料,主碳类负极材料因其比容量较低(372mAh/g),显然不能满足车用锂离子电池大功率、高容量的要求,因而需要研发可替代碳材料的具有高能量密度、高安全性能、长循环寿命的新型锂离子电池负极材料。

[0003] 容量保持能力差是锂离子电池负极在高倍率充放过程中的最大问题,这主要与电极材料的结构、颗粒大小、电极导电性等密切相关。氧化锌(ZnO)由于具有较高的理论容量(988mAh/g),成为车用大功率动力锂离子电池相匹配的较佳负极材料。特别是氧化锌的锌与锂结合、分离稳定,有效防止充放电过程中锂晶枝的形成,具有良好的安全性,非常适合于车用动力锂电池使用。

[0004] 但在具体使用中,由于氧化锌自身导电性低、锂离子扩散受限,同时存在较大的体积变化。因此,如何提高氧化锌高倍率性能和体积稳定性一直成为其用于锂电池的瓶颈。充放电过程中,氧化锌循环性的体积变化产生的应力,导致寿命降低,循环性能下降较快,氧化锌的电子传导率低,不利于电池的大电流充放电。目前通常通过将氧化锌与其他导电性物质复合来提高了氧化锌在电池中的充放电性能。中国发明专利CN104022268A公开了一种锂离子电池用氧化锌/石墨烯复合材料的制备方法,通过氧化锌与石墨烯复合,克服氧化锌导电性差的问题,使体积变化得到了一定的控制,但同时也降低了容量。技术人员试图通过改变氧化锌粒径大小、形貌,如纳米化、线状化来改善氧化锌在锂电池负极中的性能,但收效并不大。

发明内容

[0005] 针对现有技术氧化锌用于锂电池负极存在难以高倍率充放电的缺陷,本发明提出一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征是具有纳米层状结构,且层面有均匀分布微晶缺陷孔,其显著的优势是二维纳米多孔氧化锌的层间距以及层面微晶缺陷孔面具有稳定的能级,这种缺陷使氧化锌的电子导电性提高,并使锂离子扩散空间增大。更为重要的是这种二维层结构以及层面中的微晶缺陷使得在充放电过程中,有效缓冲氧化锌循环时的体积变化应力,以解决氧化锌用于锂电池负极易膨胀导致的电池循环性能下降的问题。本发明的另一目的在于提供一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌的制备方法,以实

现具有高比容量、长循环寿命得锂电池负极材料的工业化生产。

[0006] 为解决上述问题,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌,其特征是具有纳米层状结构,且层面有均匀分布的微晶缺陷孔,由如下方法制备而成:

[0008] (1)将过量的氯化钠分散于水中,通过辅助分散剂使氯化钠在研磨机中研磨使氯化钠以纳米微粒形成分散形成氯化钠分散液A;所述的分散剂为乳糖、甘露醇、预胶化淀粉、羧甲基淀粉中的一种;

[0009] (2)将锌盐溶于三乙醇胺形成饱和溶液B;

[0010] (3)将步骤(1)得到的氯化钠分散液A、步骤(2)得到的饱和溶液B分别装入空化均质机,通过空化均质机空化使流体产生强烈的爆裂和强力的微射流;

[0011] (4)将步骤(3)分散液A、饱和溶液B产生的微射流引至氧化铝陶瓷板,氧化铝陶瓷板设置200-300℃的温度,分散液A、饱和溶液B产生的两股微射流分别与氧化铝陶瓷板呈15-30°角相对喷射至氧化铝陶瓷面板,由氯化钠诱导,使饱和溶液B沿陶瓷面各项同性快速生长形成氧化锌晶体层,从而层层生长形成二维氧化锌,同时氯化钠以纳米微粒形式快速镶嵌于氧化锌层中,使氧化锌在层生长方向形成微晶缺陷;

[0012] (5)将步骤(4)得到的层面镶嵌氯化钠的二维氧化锌利用去离子水清洗,除去镶嵌的氯化钠,过滤、干燥、气流细化得到一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌。

[0013] 优选的,步骤(1)所述氯化钠、水、分散剂以质量比5:5:0.5配合,通过研磨机研磨使已饱和析出的氯化钠以纳米微粒形成分散形成氯化钠分散液。

[0014] 优选的,步骤(2)所述锌盐为硝酸锌、乙酸锌、硫酸锌、氯化锌中的一种。

[0015] 优选的,步骤(3)所述空化均质机设置扁平状控阀,使空化形成的微射流形成大面积喷射,从而高效率的形成二维氧化锌。

[0016] 优选的,步骤(4)分散液A、饱和溶液B进行相对喷射时,通过控制流量控制较佳的喷施配比为分散液A:饱和溶液B的体积比为1:10-15。

[0017] 一个典型的应用是,将本发明得到的二维纳米多孔氧化锌用于锂离子电池负极材料测试表明,在3.5A/g的电流密度下循环500次,可逆比容量保持885mAh/g,容量保持率高于90%,具有很好的倍率性能。

[0018] 本发明创造性的利用空化均质机以微射流的形式在氧化铝陶瓷面板上通过利用氯化钠诱使氧化锌的晶粒沿面方向快速生长,从而具有二维层结构的氧化锌,特别是,通过氯化钠在氧化锌层面生长方向快速形成纳米微粒镶嵌于氧化锌层中,使氧化锌在层生长方向形成微晶缺陷,水洗后形成微晶缺陷孔,从而得到二维纳米多孔氧化锌。显著的特点是该结构的氧化锌,层间距以及层面微晶缺陷孔形成了一个稳定的能级,用于锂电池负极,这种缺陷使氧化锌的电子导电性提高,并使锂离子扩散空间增大,有效的缓冲氧化锌充放电循环时的体积变化应力,在保持了氧化锌高比容量的前提下具有高倍率、长循环寿命的特性。

[0019] 本发明一种用于锂电池负极的二维纳米多孔氧化锌及其制备方法,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:

[0020] 1、本发明所制备的二维纳米多孔氧化锌,具有纳米层状结构,且层面有均匀分布微晶缺陷孔,这种缺陷使氧化锌的电子导电性提高,并使锂离子扩散空间增大。更为重要的是这种二维层结构以及层面中的微晶缺陷使得在充放电过程中,有效缓冲氧化锌循环时的

体积变化应力。

[0021] 2、本发明利用空化均质机,通过氯化钠诱导使氧化锌快速沿面生长形成层结构,实现了高效制备二维层状氧化锌。

[0022] 3、本发明通过氯化钠在氧化锌面层的镶嵌,使得氧化锌面层出现微晶缺陷孔。

[0023] 4、本发明方法简单易行,实用化程度高,适合于工业化生产,得到的二维纳米多孔氧化锌性能稳定,适用于在锂电池负极大规模应用。

附图说明

[0024] 图1为本发明制备二维纳米多孔氧化锌的简易示意图。

[0025] 图2为本发明得到的二维纳米多孔氧化锌扫描电镜图。

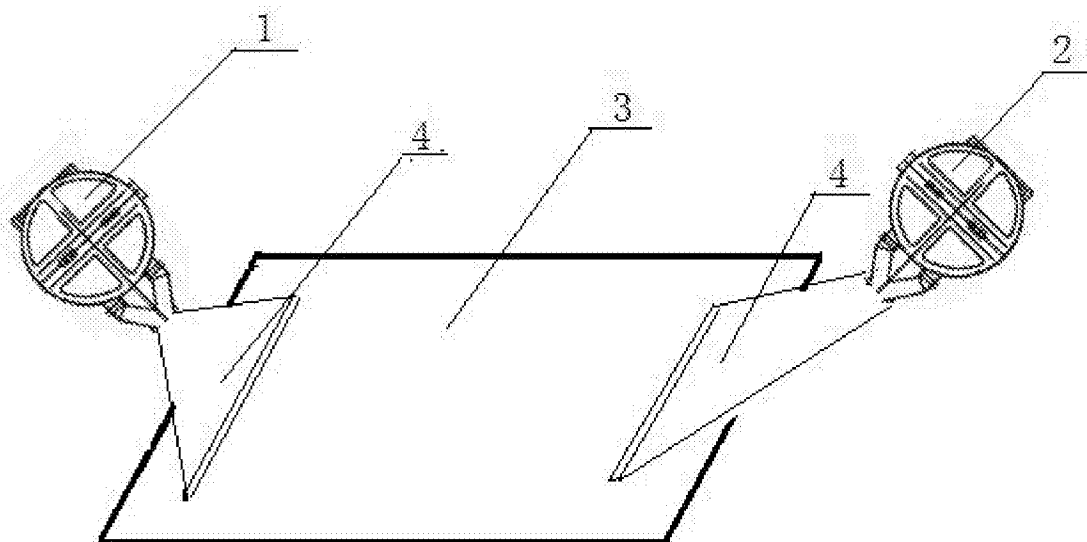


图1

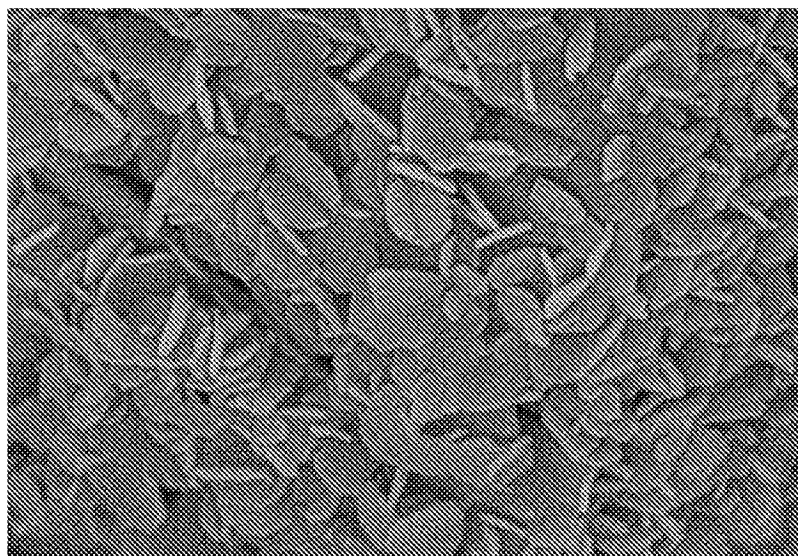


图2