



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106946285 B

(45)授权公告日 2018.07.27

(21)申请号 201710164813.8

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.03.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106946285 A

JP 昭60-186417 A, 1985.09.21, 全文.

CN 101428847 A, 2009.05.13, 全文.

CN 106395887 A, 2017.02.15, 全文.

(43)申请公布日 2017.07.14

黄绘敏等.氧化锡多孔纳米纤维的制备及储

(73)专利权人 威海南海新能源材料有限公司

锂性能.《高等学校化学学报》.2012,第33卷(第7期),第1619页摘要、第1620页第1.2节及2.1节.

地址 264200 山东省威海市南海新区方圆路北、龙泰路西

审查员 张超磊

(72)发明人 陈庆 曾军堂

(74)专利代理机构 北京科家知识产权代理事务所(普通合伙) 11427

代理人 陈娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

C01G 19/02(2006.01)

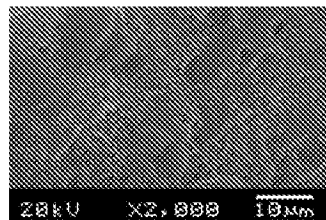
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种锂电池用纤维状多孔氧化锡负极材料及制备方法

(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的纤维状多孔氧化锡负极材料及制备方法。通过在锡中预先分散氯化钠晶粒,纺丝后形成的纳米线中氯化钠以晶粒形态分布,进一步通过二价氧化,使锡纳米线转化为氧化锡纳米线,同时掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,孔缺陷被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔。这种具有贯通孔的纤维状氧化锡可嵌入更多地锂离子,提高电池的能量密度。并解决了在充放电循环过程中氧化锡体积膨胀收缩导致的粉化,使氧化锡的电容量损失大幅减低。



1. 一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料,其特征是氧化锡为纳米级纤维状,其单个纤维上布满均匀的贯通孔,所述贯通孔是为晶粒缺陷孔;

其具体制备步骤如下:

(1) 将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:100-300混合均匀,然后送入螺杆挤压机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

(2) 将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高压气体为氮气,通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

(3) 将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应10-30s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

(4) 将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

2. 一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法,其具体制备步骤如下:

(1) 将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:100-300混合均匀,然后送入螺杆挤压机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

(2) 将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高压气体为氮气,通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

(3) 将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应10-30s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

(4) 将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

3. 根据权利要求2所述一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的螺杆挤压机为双螺杆挤压机。

4. 根据权利要求2所述一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的螺杆挤压机为同向双螺杆挤压机。

5. 根据权利要求2所述一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述高温高压均质机的压力设置为3-5MPa。

6. 根据权利要求2所述一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)在第一阶的反应时间为15s,该反应时间较佳的保证锡表面快速形成较薄的氧化锡层而不至于纳米线变形。

一种锂电池用纤维状多孔氧化锡负极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池材料领域,具体涉及一种锂电池用纤维状多孔氧化锡负极材料及制备方法。

背景技术

[0002] 随着经济的高速发展,人类面临着能源危机和环境污染的严峻挑战,世界各国都不断寻求更加清洁环保的绿色能源。其中,锂电池由于其具有能量密度高、电压高、循环寿命长、自放电率低、无记忆效应、放电电压稳定、充放电快速和环保等优点,被广泛应用于动力电池。锂电池的正极材料研究相对较多,无论从材料种类的选择还是改性,都达到了较高的水平。随着正极材料的发展,特别是在动力电池中的应用,现有以碳为主的负极材料越来越不适应发展的需要。负极材料作为储锂的主体,其容量和稳定性是影响性能的关键。

[0003] 目前,商品化的锂离子电池主要采用石墨或改性石墨作为负极材料。然而,石墨的理论嵌锂最大容量仅为372mAh/g,且首次不可逆损失大、倍率放电性能差,另外,在锂离子嵌入时,电解液的部分溶剂也会跟随嵌入,容易发生结构的变化。显然不能满足车用锂离子电池大功率、高容量的要求。因此,在锂电池领域,目前急需负极材料的更新换代。

[0004] 已有研究表明,纳米过渡金属氧化具有较高的理论比容量,而且容量保持率高,如硅、钛、锡等的氧化物成为研究的热点。但这类过渡金属氧化物材料在锂离子嵌入和脱出的过程中会有较大的体积膨胀和收缩变化,从而导致电极材料的粉化,进而与集流体失去电接触,极大的影响了此类材料的循环性能以及应用。

[0005] 氧化锡因为具有高比容量(理论充放电容量为790mAh/g)、低嵌锂电势、安全性能好等优点而倍受关注,而且氧化锡资源丰富,价格便宜,对环境污染小,有望替代碳材料成为新型锂电池负极材料。但是氧化锡在嵌脱锂过程中同样存在严重的体积效应,首次充放电膨胀收缩率高达50%以上,并且循环期间锂离子的反复嵌入与脱出过程中易出现粉化现象,从而导致氧化锡首次不可逆容量较大,电化学性能迅速下降,循环稳定性较差,限制了它在锂离子电池中的广泛应用。

[0006] 技术人员企图通过改变氧化锡的颗粒大小和形貌来改善其性能,如纳米带、纳米线、纳米粒子、空心球等。通过纳米化缩短电子、离子的传输距离,增大电极/电解液界面的面积,特别是可缓冲体积变化所产生的应力,进而提高电极材料的循环稳定性。如中国发明专利CN 103708535B公开一种碳掺杂二氧化锡纳米线锂电池负极材料,通过使氧化锡纳米线化,可以提高储锂能力和锂离子扩散速率,缓解体积变化的影响。但均未能从根本上解决体积膨胀和收缩变化导致的粉化现象。

发明内容

[0007] 针对氧化锡用于锂电池负极存在体积膨胀粉化、电容量损失大、寿命短的缺陷,本发明提出一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料,其特征是氧化锡为纳米级纤维状,其单个纤维上布满均匀的贯通孔,该贯通孔是由晶粒缺陷产生,一方面使氧化锡具有优

异的电子传导功能,另一方面嵌锂发生在贯通孔,有效地抑制氧化锡的体积膨胀收缩,在同等条件下,可嵌入更多地锂离子,提高电池的能量密度。有效解决了普通纳米线氧化锡电容量损失大、寿命短的缺陷。本发明的另一目的在于提供一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法。

[0008] 为解决上述问题,本发明采用以下技术方案:

[0009] 一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料,其特征是氧化锡为纳米级纤维状,其单个纤维上布满均匀的贯通孔,所述贯通孔是为晶粒缺陷孔。

[0010] 一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料的制备方法,其具体制备步骤如下:

[0011] (1)将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:100-300混合均匀,然后送入螺杆挤压机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

[0012] (2)将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高压气体为氮气,通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

[0013] (3)将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应10-30s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

[0014] (4)将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

[0015] 优选的,步骤(1)所述的螺杆挤压机为双螺杆挤压机。

[0016] 进一步优选的,步骤(1)所述的螺杆挤压机为同向双螺杆挤压机,其显著的优势是其具有强力剪切分散功能,将氯化钠较佳的研磨至微晶粒并均匀分散于半熔融态的锡中。

[0017] 优选的,步骤(2)所述高温高压均质机的压力设置为3-5MPa,从而形成强大的喷射流使纺丝达到纳米级。

[0018] 优选的,步骤(3)在第一阶的反应时间为15s,该反应时间较佳的保证锡表面快速形成较薄的氧化锡层而不至于纳米线变形。

[0019] 本发明一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料,通过在锡中预先分散氯化钠晶粒,纺丝后形成的纳米线中氯化钠以晶粒形态分布,进一步通过二阶氧化,使锡纳米线转化为氧化锡纳米线,同时掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,孔缺陷被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔。这种具有贯通孔的纤维状氧化锡可嵌入更多地锂离子,提高电池的能量密度。并解决了在充放电循环过程中氧化锡体积膨胀收缩导致的粉化,使氧化锡的电容量损失大幅减低。

[0020] 一个典型的应用是,将本发明得到的纤维状多孔氧化锡负极材料与锰酸锂正极材料组成电池测试组,电池性能测试结果显示,制备的电极材料首次放电容量为725 mAh/g,循环300次后容量为690mAh/g,容量保持率大于90%。因此,通过在氧化锡纤维形成贯通微孔,从根本上解决了氧化锡作为锂电池负极容量衰减的缺陷。

[0021] 本发明一种用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料及制备方法,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:

[0022] 1、本发明纤维状多孔氧化锡负极材料,每个单纤维上布满了均匀的由贯通孔,不但可嵌入更多地锂离子,而且使得在充放电循环过程中的体积变化明显得到抑制,有效解决了普通纳米线氧化锡电容量损失大、寿命短的缺陷。

[0023] 2、本发明通过预掺杂氯化钠晶粒,使得氧化锡纳米线上形成了晶粒级别的缺陷孔,其方法简单易行,缺陷孔均匀而稳定,适合于工业化生产。

附图说明

[0024] 图1 为本发明纤维状多孔氧化锡的扫描电镜图。

[0025] 具体实施方案:

[0026] 以下具体实施方式,对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述技术思想情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包括在本发明的范围内。

[0027] 实施例1

[0028] (1)将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:100在高速分散机中分散均匀,然后送入38型同向双螺杆挤出机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,在200rpm的转速下,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

[0029] (2)将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高压气体为氮气,压力设置为3MPa,通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

[0030] (3)将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应15s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

[0031] (4)将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

[0032] 实施例1得到的纤维状多孔氧化锡外观呈絮状,通过扫描电镜观察,如附图1,微观为纤维状的交织体,纤维长约5μm以内,纤维直径达到纳米级别。用于锂电池电极,电池性能测试结果显示,制备的电极材料首次放电容量为725 mAh/g,循环300次后容量为690mAh/g,容量保持率大于90%。因此,通过在氧化锡纤维形成贯通微孔,从根本上解决了氧化锡作为锂电池负极容量衰减的缺陷。

[0033] 实施例2

[0034] (1)将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:200混合均匀,然后送入螺杆挤压机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

[0035] (2)将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高

压气体为氮气,压力设置为5MPa通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

[0036] (3)将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应10s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

[0037] (4)将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

[0038] 将实施例2得到的纤维状多孔氧化锡用于锂电池电极,电池性能测试结果显示,制备的电极材料首次放电容量为700mAh/g,循环300次后容量为643mAh/g。

[0039] 实施例3

[0040] (1)将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:300混合均匀,然后送入双螺杆挤压机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

[0041] (2)将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高压气体为氮气,通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

[0042] (3)将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应30s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

[0043] (4)将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

[0044] 将实施例3得到的纤维状多孔氧化锡用于锂电池负极,与正极为磷酸锰铁锂材料组成的测试电池组进行循环稳定性测试,首次放电容量为720mAh/g,循环300次后容量为620mAh/g,具有良好的循环稳定性。

[0045] 实施例4

[0046] (1)将粉末状的氯化钠与锡粉以质量比10:300混合均匀,然后送入锥形螺杆挤压机,设置螺杆挤出压机的温度为220-230℃,通过螺杆的旋转剪切、分散使氯化钠研磨形成晶粒并均匀分散于半熔融状态的锡中形成掺杂锡;

[0047] (2)将步骤(1)得到的掺杂锡趁热送入高温高压均质机,设置温度为300-350℃,高压气体为氮气,压力设置为4MPa通过均质机高温高压,使掺杂锡形成喷射流进入高电压静电纺丝,得到径向为纳米级别的纳米线;

[0048] (3)将步骤(2)得到的纳米线送入二阶式流化床,设置第一阶流化床温度在150-200℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下表面快速氧化,反应20s,形成表面氧化的纳米线;然后进入第二阶流化床,设置第二阶流化床温度在800-810℃之间,通过充足的空气使纳米线在完全悬浮状态下快速氧化,在此条件下掺杂于锡的氯化钠晶粒熔融形

成晶粒缺陷孔,同时锡被氧化,从而使得氧化锡纳米线布满均匀的贯通孔;

[0049] (4)将步骤(3)得到的物料用去离子水清洗,除去残余的氯化钠,烘干、细化,得到用于锂电池的纤维状多孔氧化锡负极材料。

[0050] 将实施例4得到的纤维状多孔氧化锡用于锂电池负极,与正极为磷酸锰铁锂材料组成的测试电池组进行循环稳定性测试,首次放电容量为718mAh/g,循环300次后容量为652mAh/g,具有良好的循环稳定性。

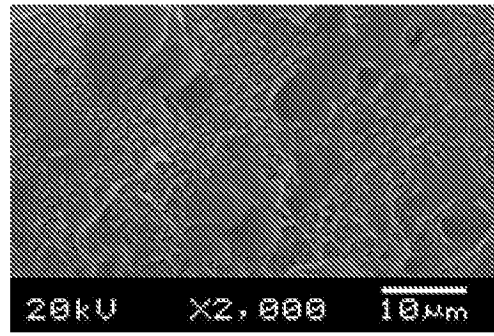


图1