



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102664249 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201210149585. 4

(22) 申请日 2012. 05. 15

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

(72) 发明人 王彪 马文静 黄智恒

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 林名钦

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/134(2010. 01)

G22C 13/00(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

(56) 对比文件

CN 102354747 A, 2012. 02. 15, 全文.

CN 102244254 A, 2011. 11. 16, 说明书

0005-0018 段, 权利要求 1-10.

李燕玲等. 锂离子电池 Cu_6Sn_5 负极的研究进展. 《电池工业》. 2010, 第 381-384 页.

姜冬冬等. 锡镍合金纳米阵列的制备与充放电性能研究. 《华南师范大学学报(自然科学版)》. 2009, 第 75-76 页.

姜冬冬等. 用于锂离子电池的锡纳米棒电极的制备与表征. 《物理化学学报》. 2009, 第 1481-1484 页.

审查员 焦永涵

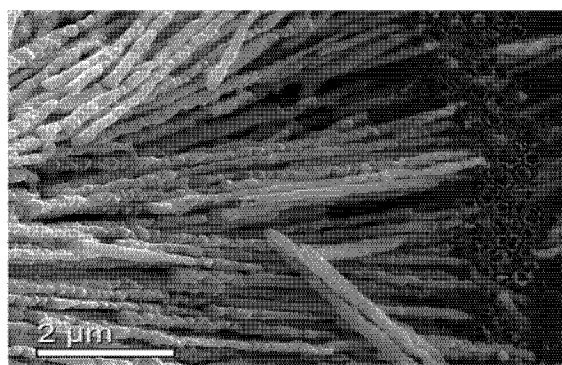
(54) 发明名称

一种锂离子电池负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池负极材料及其制备方法。该负极材料为纳米管结构的 Cu_6Sn_5 合金, 采用具有纳米级孔道的氧化铝膜—多孔氧化铝为模板, 通过电化学沉积的方式, 在模板中沉积 Cu_6Sn_5 纳米管合金而形成。本发明 Cu_6Sn_5 纳米管负极材料具有纳米管状结构, 可以抵抗材料在反复嵌锂 / 脱锂过程中的体积膨胀, 可以使材料具有优异的循环性能, 同时纳米管状结构具有大的比表面积, 可以缩短锂离子的扩散途径, 可以使材料具有好的快速充放性能。

权利要求书1页 说明书3页 附图2页



1. 一种锂离子电池负极材料的制备方法, 该负极材料为一种具有纳米管结构的 Cu_6Sn_5 合金, 其制备方法包括如下步骤:

a. 首先将孔径为 $100 \sim 200\text{nm}$ 的多孔氧化铝膜单面镀金, 再将氧化铝膜放置在平整的电极上, 其中镀金一面与电极接触, 用不与溶液反应的绝缘的粘结剂将镀金的多孔氧化铝膜固定在电极上, 再利用绝缘胶对非沉积部位进行绝缘处理;

b. 然后, 配制含铜锡离子的电解液, 通过对电解液配比的调控来控制电沉积产物的成分为 Cu_6Sn_5 合金;

c. 将制备好的电极浸泡在电解液中进行电沉积, 通过对电沉积参数的控制, 从而对产物的形貌进行控制, 在多孔氧化铝模板中沉积 Cu_6Sn_5 纳米管;

d. 在阴极电流保护下, 将上述步骤制备得到的材料浸泡在 NaOH 中 $40 \sim 60\text{min}$, 将多孔氧化铝模板腐蚀, 再利用去离子水反复清洗, 得到具有纳米管结构的 Cu_6Sn_5 合金;

所述步骤 b 中的电解液成分为: $0.025\text{mol/L CuCl}_2 + 0.075\text{mol/L SnCl}_2 + 2.4\text{mol/L HCl} + 0.5\text{mol/L K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.03\text{mol/L HCHO}$;

所述步骤 c 中沉积电流为 $1\text{mA} \sim 3\text{mA}/\text{cm}^2$, 沉积时间为 $15 \sim 40\text{min}$ 。

一种锂离子电池负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代电子科技的发展,各类便携式电子设备已经广泛应用在人们的日常生活中,如移动电话,笔记本电脑,数码相机等。锂离子电池具有的小体积,大容量,无污染,循环次数多等优点,逐渐成为了市场上便携式电子设备的主流能量存储设备。然而,随着近年来新能源汽车与高性能电子产品的开发与应用,人们对于锂离子电池的性能提出了更高的要求。开发新一代的高性能的锂离子电池材料,已成为科研工作者亟需解决的问题。

[0003] 锡基合金由于高理论容量(能够形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, 理论容量 994mAh/g),较好的导电性能,成为最受关注的锂电池负极材料。但是,由于锂与锡形成合金的过程中体积变化非常大,而金属本身的宏观机械性能无法抵抗因此而产生的应力,反复充放电后,会导致材料的粉末化而失效。为了提高锡基负极材料的循环稳定性能,人们提出在负极材料中引入惰性材料,在充放电过程中起缓冲作用,抵抗反复充放电过程中由体积变化所产生的应力。此外采用纳米结构负极材料也是一种提高锂离子电池性能的有效途径。纳米材料由于其纳米级空穴与通道,可提高锂离子的嵌入量,纳米合金材料的离子扩散路径短,表面积大,晶界区域大大增加,在动力学上具有明显优势;对于充放电过程中有体积变化的电极,纳米材料本身绝对体积变化较小,并且具有较好的塑性和蠕变行。因而相对常规负极材料,其循环性能明显改善。

[0004] 2005 年 Shin (Adv. Funct. Mater. 2005, 15 (4), 582-586) 等报导了电沉积法制备的三维多孔 Cu_6Sn_5 合金纳米材料,30 次循环后,其性能仍能够达到 400mAh/g。Wolfenstine 等人(J. Power Sources, 2002, 109 (1), 230-233) 利用化学还原法制备了纳米尺寸($<100\text{nm}$) Cu_6Sn_5 , 经过 100 次循环后仍有较高的可逆循环容量。可以看出锡基负极材料中引入惰性材料—铜,可以有效的提高材料的循环性能。此外, Park 等(Nano Lett. 2009, 9 (11), 3844-3847) 利用多孔氧化铝模板法合成的硅纳米管得到了 3247mAh/g 的可逆循环电容量,而且其衰减量非常小,在 200 圈循环后,仍可达到 2500mAh/g 以上的可逆电容量。可见一维管状纳米结构的锂电池负极材料在循环性能上的优异的特性。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种高比容量,性能稳定的锂离子电池负极材料及其制备方法。

[0006] 本发明的锂离子电池负极材料,是一种具有纳米管结构的 Cu_6Sn_5 合金。本发明提供的 Cu_6Sn_5 纳米管,是采用具有纳米级孔道的氧化铝膜—多孔氧化铝为模板,通过电化学沉积的方式,在模板中沉积 Cu_6Sn_5 合金,再将模板腐蚀去而获得的材料。

[0007] 本发明的纳米管结构的 Cu_6Sn_5 负极材料的制备方法,其具体步骤如下:

[0008] a. 首先依次用去离子水,丙酮超声清洗多孔氧化铝膜(孔径为100~200nm,厚度为60 μm),空气下晾干后,利用离子溅射对氧化铝膜单面镀金,溅射电流为10mA,时间为15~30min。再将氧化铝膜放置在平整的电极上,其中镀金一面与电极接触,用不与溶液反应的绝缘的粘结剂(如玻璃胶,环氧树脂胶等)将镀金的多孔氧化铝膜固定在电极上,再利用绝缘胶对非沉积部位进行绝缘处理。

[0009] b. 然后,配制具有铜锡离子的电解液,通过对电解液的中铜锡离子比例来控制电沉积产物的成分为 Cu_6Sn_5 合金。

[0010] c. 将制备好的电极浸泡在电解液中进行电沉积,通过对电解液配比的调控来控制电沉积产物的成分为 Cu_6Sn_5 合金,在多孔氧化铝模板中沉积 Cu_6Sn_5 纳米管。

[0011] d. 在阴极电流($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)保护下,将上述步骤制备得到的材料浸泡在1~2mol NaOH中40~60min,将多孔氧化铝模板腐蚀,得到具有纳米管结构的 Cu_6Sn_5 合金。

[0012] 所述步骤b中,电解液成份为 $0.025\text{mol/L CuCl}_2 + 0.075\text{mol/L SnCl}_2 + 2.4\text{mol/L HCl} + 0.5 \text{mol/L K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.03\text{mol/L HCHO}$ 。

[0013] 所述步骤c中沉积电流为 $1\text{mA} \sim 3\text{mA}/\text{cm}^2$,沉积时间为15~40min。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0015] 1. 本发明制备的负极材料具有纳米管结构,比表面积大,锂离子离子扩散路径短,可提高锂离子的嵌入量。此外,纳米管材料本身体积变化较小,可以抵抗充电过程中的体积膨胀。

[0016] 2. 本发明的纳米管结构 Cu_6Sn_5 负极材料,具有较高的比容量及良好的循环性能,具有潜在的应用前景。

附图说明

[0017] 图1为 Cu_6Sn_5 纳米管负极材料的扫描电镜图

[0018] 图2为 Cu_6Sn_5 纳米管的XRD图谱;

[0019] 图3为 Cu_6Sn_5 纳米管负极材料循环性能图。

具体实施方式

[0020] 以下结合实施例来进一步解释本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。

[0021] 实施例1

[0022] 1. 多孔氧化铝膜电极制备。将多孔氧化铝膜(孔径为200nm,厚度为60 μm)依次用去离子水,丙酮超声清洗,然后在空气中晾干;然后利用离子溅射在多孔氧化铝膜单面镀金,溅射电流为10mA,溅射时间为15min;再将多孔氧化铝膜镀金的一面放置在导电基片上,利用绝缘的玻璃胶将多孔氧化铝膜周围封住,将其固定在导电基片上。再将绝缘玻璃胶涂抹在多孔氧化铝之外的导电区域,对其进行绝缘处理。

[0023] 2. 将制备好的电极浸泡在电解液中,室温下以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流沉积40min。电解液为 $0.025\text{mol/L CuCl}_2 + 0.075\text{mol/L SnCl}_2 + 2.4\text{mol/L HCl} + 0.5 \text{mol/L K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.03\text{mol/L HCHO}$ 。

[0024] 3. 将上述制备的材料在阴极电流保护下,浸泡在1mol/L NaOH下60min,将模板

腐蚀。其中,阴极保护电流为 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀结束后,取出所得材料,用去离子水反复清洗至 pH 值中性,得到 Cu_6Sn_5 纳米管。 Cu_6Sn_5 纳米管负极材料的扫描电镜图如图 1; Cu_6Sn_5 纳米管的 XRD 图谱如图 2; Cu_6Sn_5 纳米管负极材料循环性能图如图 3。

[0025] 实施例 2

[0026] 1. 多孔氧化铝膜电极制备。将多孔氧化铝膜(孔径为 200nm, 厚度为 $60 \mu\text{m}$) 依次用去离子水,丙酮超声清洗,然后在空气中晾干;然后利用离子溅射在多孔氧化铝膜单面镀金,溅射电流为 10mA,溅射时间为 20min;再将多孔氧化铝膜镀金的一面放置在导电基片上,利用绝缘的玻璃胶将多孔氧化铝膜周围封住,将其固定在导电基片上。再将绝缘玻璃胶涂抹在多孔氧化铝之外的导电区域,对其进行绝缘处理。

[0027] 2. 将制备好的电极浸泡在电解液中,室温下以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流沉积 20min。电解液为 $0.025\text{mol/L CuCl}_2 + 0.075\text{mol/L SnCl}_2 + 2.4\text{mol/L HCl} + 0.5 \text{mol/L K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.03\text{mol/L HCHO}$ 。

[0028] 3. 将上述制备的材料在阴极电流保护下,浸泡在 2mol/L NaOH 下 40min,将模板腐蚀。其中,阴极保护电流为 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀结束后,取出所得材料,用去离子水反复清洗至 pH 值中性,得到 Cu_6Sn_5 纳米管。

[0029] 实施例 3

[0030] 1. 多孔氧化铝膜电极制备。将多孔氧化铝膜(孔径为 200nm, 厚度为 $60 \mu\text{m}$) 依次用去离子水,丙酮超声清洗,然后在空气中晾干;然后利用离子溅射在多孔氧化铝膜单面镀金,溅射电流为 10mA,溅射时间为 20min;再将多孔氧化铝膜镀金的一面放置在导电基片上,利用绝缘的玻璃胶将多孔氧化铝膜周围封住,将其固定在导电基片上。再将绝缘玻璃胶涂抹在多孔氧化铝之外的导电区域,对其进行绝缘处理。

[0031] 2. 将制备好的电极浸泡在电解液中,室温下以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流沉积 15min。电解液为 $0.025\text{mol/L CuCl}_2 + 0.075\text{mol/L SnCl}_2 + 2.4\text{mol/L HCl} + 0.5 \text{mol/L K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.03\text{mol/L HCHO}$ 。

[0032] 3. 将上述制备的材料在阴极电流保护下,浸泡在 1mol/L NaOH 下 60min,将模板腐蚀。其中,阴极保护电流为 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀结束后,取出所得材料,用去离子水反复清洗至 pH 值中性,得到 Cu_6Sn_5 纳米管。

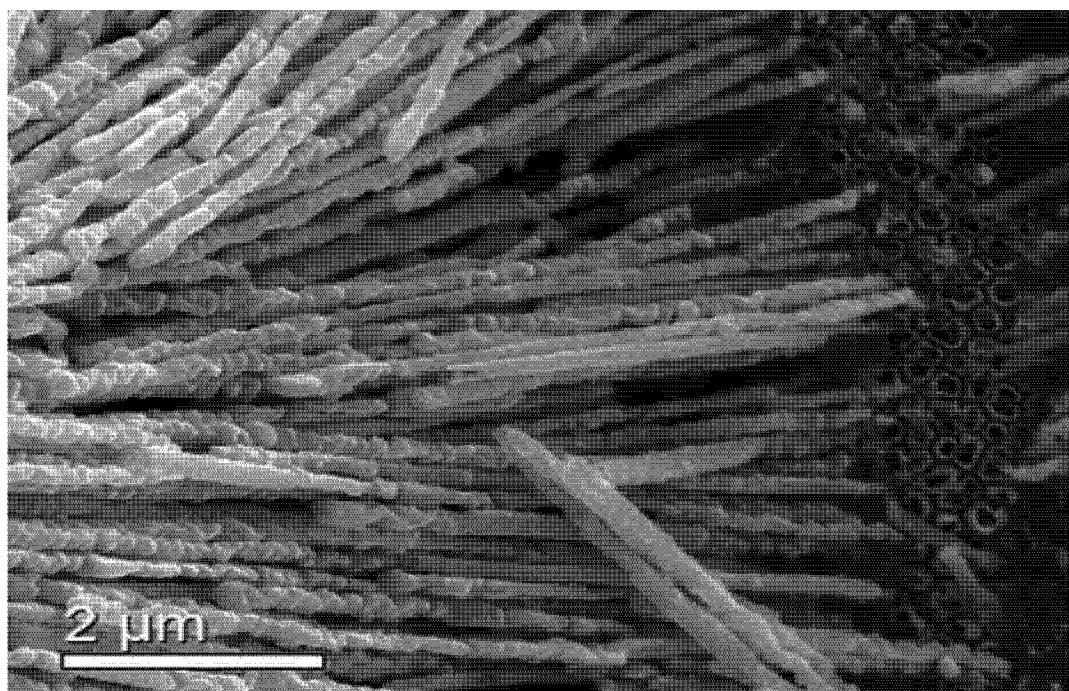


图 1

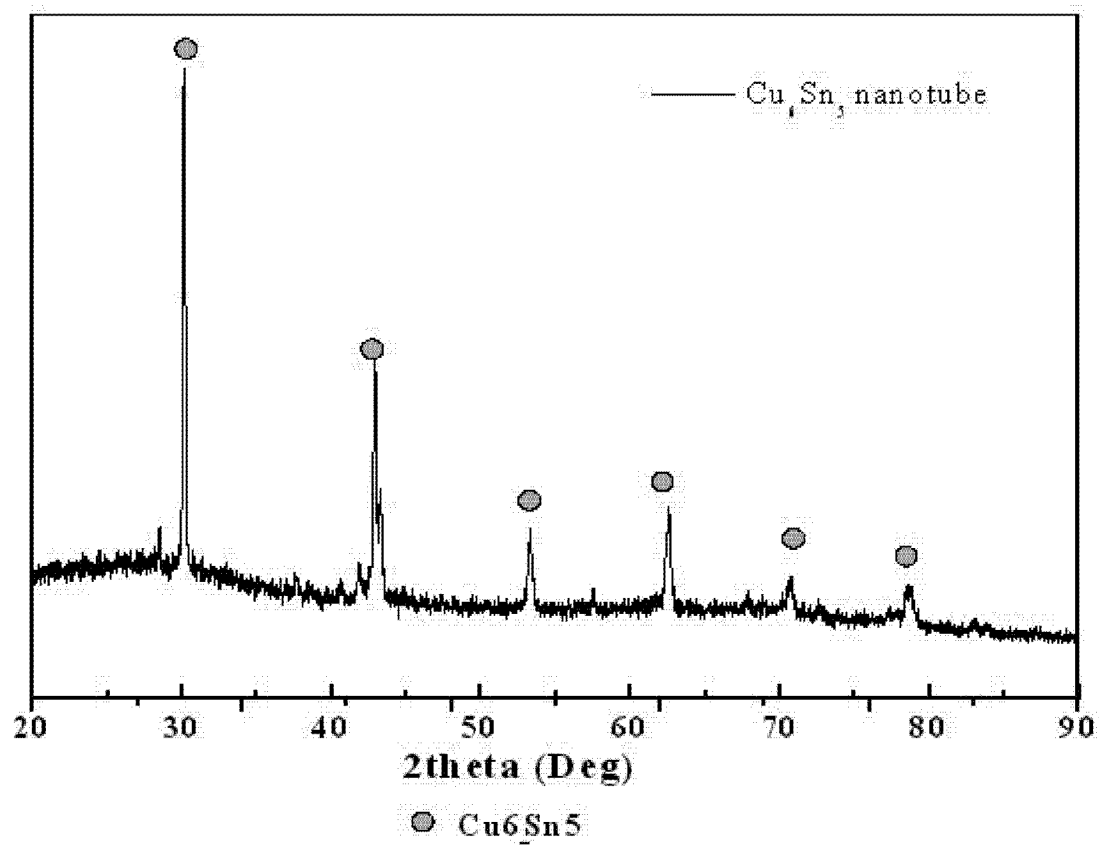


图 2

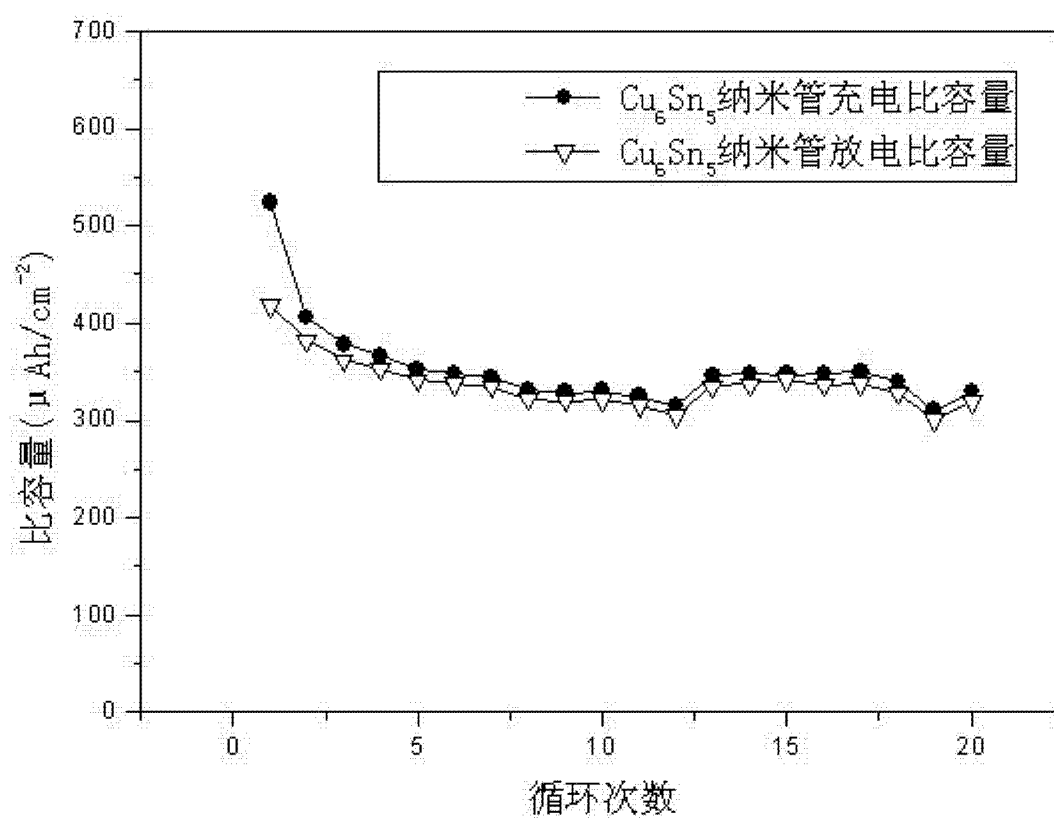


图 3