



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103647047 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201310719637. 1

(22) 申请日 2013. 12. 23

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 董绍明 冷越 阚艳梅 甄琦
胡建宝 张翔宇

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 于永进

(51) Int. Cl.

H01M 4/1391 (2010. 01)

H01M 4/1393 (2010. 01)

H01M 4/131 (2010. 01)

H01M 4/133 (2010. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

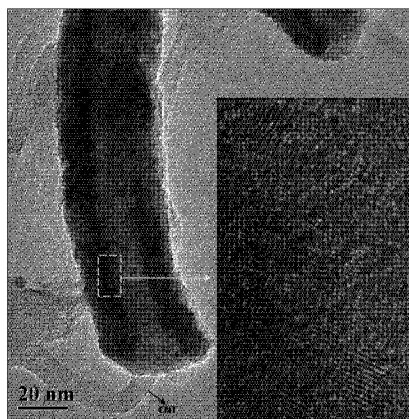
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料

(57) 摘要

本发明公开一种碳纳米管 /SnO₂同轴复合阵列锂离子电池负极材料的制备方法。首先利用电子束蒸发法在金属箔集流器上依次预沉积氧化铝缓冲层和铁催化剂层,然后利用热 CVD 法在该集流器上原位生长碳纳米管阵列,再在所得碳纳米管阵列上进行原子层沉积得到碳纳米管 /SnO₂同轴复合阵列。微晶状态 SnO₂纳米管均匀的包覆在碳纳米管的外表面,且与碳纳米管牢固结合,所得碳纳米管 /SnO₂同轴材料与金属基底直接牢固结合。该材料表现出了非常优异的电学性能。



1. 一种碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料的制备方法,包含以下步骤:

A) 采用真空电子束蒸发沉积法在作为集流器的金属箔上依次沉积氧化铝缓冲层和铁催化剂层,获得具有催化剂层 / 缓冲层 / 金属箔三层结构的基底;

B) 通过热 CVD 工艺直接在三层结构基底上原位生长碳纳米管阵列;

C) 通过原子层沉积法在所得碳纳米管阵列上沉积 SnO₂,得到碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列。

2. 权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:金属箔选用铜箔或钽箔。

3. 权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:氧化铝缓冲层的厚度为 5-20nm,铁催化剂层的厚度为 0.5-2nm。

4. 权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:热 CVD 工艺采用乙炔、氢气和氩气的混合气体作为原料气。

5. 权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:原子层沉积法沉积 SnO₂ 过程中,反应源选用四(二甲氨基)锡,沉积压强为 0.5-2torr,沉积温度为 200-400℃,保温时间为 1.5-3.5 小时。

6. 权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:SnO₂ 在碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列中所占重量百分比为 50-85%。

一种碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池用负极材料技术领域,具体涉及一种碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料的原位制备方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术进步,人们对高性能锂离子电池的需求与日俱增,而商用锂离子电池中石墨负极材料的 372mAh/g 理论容量限制了锂离子电池性能的提升。SnO₂ 作为负极材料具有 781mAh/g 的理论比容量,为其替代传统石墨负极材料提供了可能性。然而,SnO₂ 作为负极材料在放电充电过程(嵌入与脱嵌锂离子的过程)中体积变化巨大,造成活性材料极易破碎失效,该缺陷阻碍了其作为负极材料的实际应用。为了解决这一问题,将 SnO₂ 材料纳米化以弱化其体积效应带来的破坏、或者将其与其它具有导电和 / 或缓冲作用的材料复合,成为该领域的一个重要研究方向。

[0003] 由于碳纳米管具有高电导、大长径比、良好的机械性能等优势,SnO₂ 纳米材料与碳纳米管复合被寄予厚望。目前,将纳米化 SnO₂ 材料与碳纳米管复合制备锂离子电池负极材料已有为数不少的研究和报道,例如 Jianguo Ren, Junbing Yang. SnO₂nanocrystals deposited on multiwalled carbon nanotubes with superior stability as anode material for Li-ion batteries stability as anode material for Li-ion batteries. Journal of Power Sources196(2011)8701 - 8705 ;Ping Wu, Ning Du. CNTs@SnO₂@C Coaxial Nanocables with Highly Reversible Lithium Storage. J. Phys. Chem. C2010, 114, 22535 - 22538 ;Hao-Xu Zhang, Chen Feng. Cross-Stacked Carbon Nanotube Sheets Uniformly Loaded with SnO₂Nanoparticles:A Novel Binder-Free and High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries. Adv. Mater. 2009, 21, 2299 - 2304。但是,这些涉及纳米化 SnO₂ 材料与碳纳米管复合的方法多以溶液方法为主,且所得负极材料都不是在集流器上原位制备。这对活性材料与集流器的有效接触以及活性材料的有效利用造成了不利影响,也使得整个纽扣电池的制作工艺比较复杂。

[0004] 如果能够寻找到一种方法,使得能够在集流器上原位制备出纳米化 SnO₂ 与碳纳米管的复合负极材料,对于克服现有技术中的问题和促进高性能锂离子电池的发展,具有重要意义。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种直接在金属集流器上原位制备碳纳米管 /SnO₂ 同轴阵列复合负极材料的方法。通过该方法,可以实现负极材料与集流器间直接、高效的电学接触,提高负极材料的有效利用率,从而提高材料的可逆比容量,获得一种高可逆比容量、低体积效应、少团聚的锂离子电池负极材料。

[0006] 本发明的目的是通过下列方式实现。

[0007] 一种碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料的制备方法,包含以下步骤:

[0008] A) 采用真空电子束蒸发沉积法在作为集流器的金属箔上依次沉积氧化铝缓冲层和铁催化剂层,获得具有催化剂层 / 缓冲层 / 金属箔三层结构的基底;

[0009] B) 通过热 CVD 工艺直接在三层结构基底上原位生长碳纳米管阵列;

[0010] C) 通过原子层沉积法在所得碳纳米管阵列上沉积 SnO₂, 得到碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列。

[0011] 作为优选的技术方案,在上述制备方法中:

[0012] 金属箔选用铜箔或钼箔;电子束蒸发沉积法采用超高真空电子束蒸发系统实现,氧化铝缓冲层的厚度优选为 5-20nm,铁催化剂层的厚度优选为 0.5-2nm。

[0013] 热 CVD 工艺合成碳纳米管阵列过程中,采用乙炔、氢气和氩气的混合气体作为原料气,温度优选为 600-700°C。

[0014] 原子层沉积法沉积 SnO₂ 过程中,反应源选用四(二甲氨基)锡,沉积压强优选为 0.5-2torr,沉积温度优选 200-400°C,保温时间优选为 1.5-3.5 小时。

[0015] 优选地,制得的碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列高度为 120-200 μm,碳纳米管直径在 3-12nm,SnO₂ 微晶层以 20-40nm 左右厚度均匀包覆在碳纳米管外表面。优选 SnO₂ 在碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列中所占重量百分比为 50-85%。

[0016] 通过本发明上述方法制得的碳纳米管 /SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料,微晶状态 SnO₂ 纳米管均匀的包覆在碳纳米管的外表面,且与碳纳米管牢固结合,所得碳纳米管 /SnO₂ 同轴材料与金属基底直接牢固结合。

[0017] 利用该负极材料制备锂电池无需添加粘结剂、导电剂,无需球磨和涂覆过程,制作工艺简单。该材料作为负极材料组装成纽扣电池后测试电学性能表明,该材料具有非常优异的电学性能,首次放电比容量、首次充电比容量、最高可逆放电比容量和最高可逆充电比容量均达到很高的水准,库伦效率一直保持在 90% 以上。

附图说明

[0018] 图 1 是实施例 1 中未沉积 SnO₂ 的单纯碳纳米管阵列的扫描电镜图。

[0019] 图 2 的 a 和 b 分别是实施例 1 中沉积了 SnO₂ 之后的碳纳米管 /SnO₂ 同轴阵列的扫描电镜图和高分辨透射电镜图。

[0020] 图 3 是实施例 1 中所得碳纳米管 /SnO₂ 同轴阵列负极材料的前几次循环的电压容量曲线。

[0021] 图 4 是实施例 1 中所得碳纳米管 /SnO₂ 同轴阵列负极材料的前 30 次循环的充放电曲线。

[0022] 图 5 是实施例 1 中所得碳纳米管 /SnO₂ 同轴阵列负极材料的前 30 次循环的库伦效率曲线。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例和附图对本发明做进一步详细说明,但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

[0024] 实施例 1

[0025] 以厚度为 30 μm 、纯度为 99.90% 的钼箔为基底,通过超高真空电子束蒸发系统(型号:UMS500P)在 4.0×10^{-8} mbar 的压强下于常温以 0.02nm/s 和 0.05nm/s 的速率依次沉积 11nm 厚氧化铝和 0.8nm 厚铁,得到铁催化剂层 / 氧化铝缓冲层 / 金属钼箔三层结构。

[0026] 将所得的三层结构置于热 CVD 炉(型号:OTF-1200X)的中央加热区,在氩气保护下升温至 650 $^{\circ}\text{C}$,然后关闭氩气,通入氢气并预处理 20 分钟。再分别以 8sccm、60sccm 和 140sccm 的流速通入乙炔、氢气和氩气的混合气体至炉内压强升至 1.2×10^4 Pa,保温 30 分钟后降温,得到原位生长的碳纳米管阵列。

[0027] 采用原子层沉积系统(ALD,型号:Savannah-100)在所得原位生长碳纳米管阵列 / 金属箔上进行原子层沉积,反应源是四(二甲氨基)锡,压强为 131.6Pa(1torr),温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 2 小时,得到碳纳米管 / SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料。

[0028] A、产物结构表征

[0029] 图 1 是所得碳纳米管阵列的扫描电镜图,从中可以看出,CVD 制得的碳纳米管阵列高度约为 200 μm ,直径约为 8nm,且与金属基底直接牢固结合。

[0030] 图 2 的 a 和 b 分别是沉积了 SnO₂ 之后的碳纳米管 / SnO₂ 同轴阵列的扫描电镜图和高分辨透射电镜图。从中可以看出,碳纳米管外表面均匀分布有 30nm 左右厚度且与碳纳米管牢固结合的包覆层,该包覆层由纳米微晶组成,微晶晶面间距约 0.32nm,对应于 SnO₂ 的 (110)面。能谱分析表明,所制备的碳纳米管 / SnO₂ 同轴阵列中含 70.8wt% 的 SnO₂ 和 29.2wt% 的 CNTs。

[0031] B、电学性能测试

[0032] 在真空手套箱中以金属锂片为对电极和参比电极,Celgard2400 为隔膜,1M 的 LiPF₆/(EC+DMC) 溶液为电解质,将所得到的碳纳米管 / SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料组装成 2025 型钮扣半电池(无需加导电剂和粘结剂),测试电学性能。

[0033] 采用蓝电电池测试系统(型号:CT2001A)在 50mA/g 的恒电流、0.01-2V 电压区间测试所制备负极材料的充放电循环性能。

[0034] 图 3 是该材料前几次循环的电压容量曲线,图 4 是前 30 次循环的充放电曲线,图 5 是前 30 次循环的库伦效率曲线。

[0035] 可以看到,该材料首次放电比容量达到了 1447.0mAh/g,首次充电比容量为 721.2mAh/g,得到最高可逆放电比容量和最高可逆充电比容量分别是 810.9mAh/g 和 714.4mAh/g,其库伦效率一直保持在 94% 左右的高水平。

[0036] 实施例 2

[0037] 按照实施例 1 所示工艺制备碳纳米管 / SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料,区别仅在于其中原子层沉积 SnO₂ 的温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0038] 测试结果表明,所制备的负极材料首次放电比容量为 1168.2mAh/g,首次充电比容量为 693.3mAh/g,得到最高可逆放电比容量和最高可逆充电比容量分别是 735.1mAh/g 和 669.7mAh/g,其库伦效率一直保持在 95% 左右的高水平。

[0039] 实施例 3

[0040] 按照实施例 1 所示工艺制备碳纳米管 / SnO₂ 同轴复合阵列锂离子电池负极材料,区别仅在于其中原子层沉积 SnO₂ 的温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0041] 测试结果表明,所制备的负极材料首次放电比容量为 1521.9mAh/g,首次充电比容量为 716.7mAh/g,得到最高可逆放电比容量和最高可逆充电比容量分别是 752.8mAh/g 和 680.1mAh/g,其库伦效率一直保持在 91% 左右的高水平。

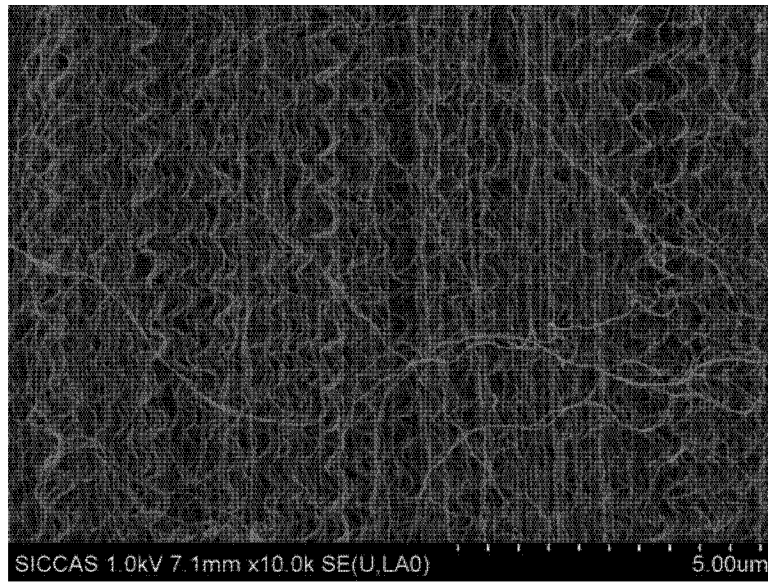


图 1

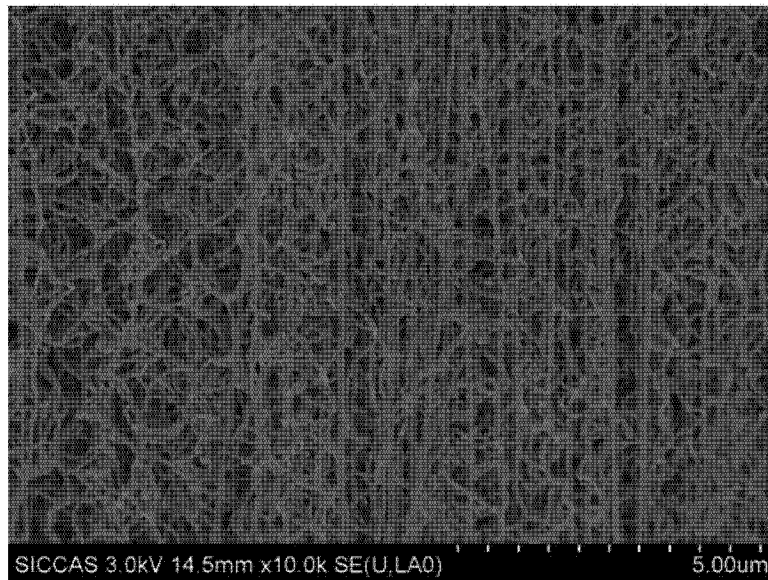


图 2a

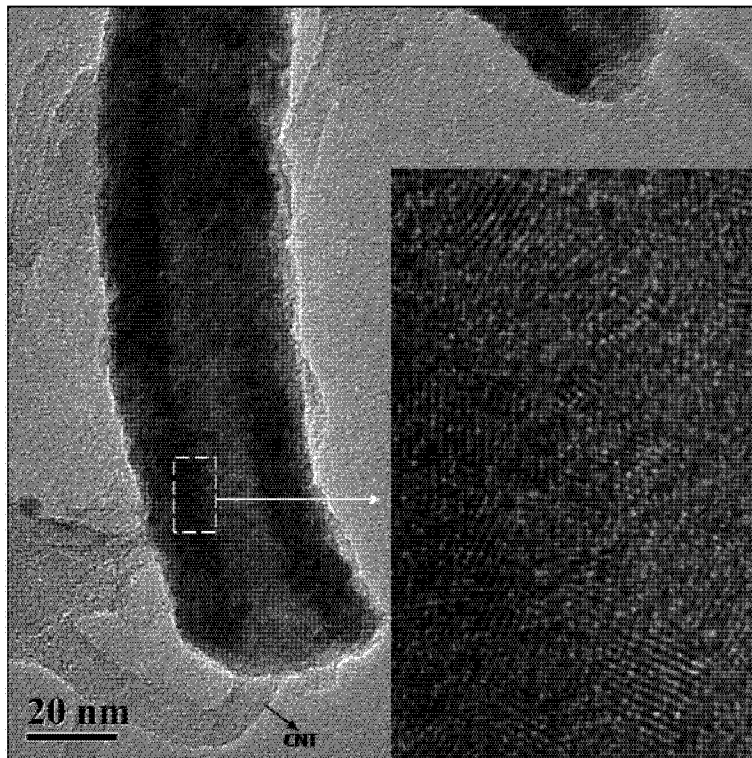


图 2b

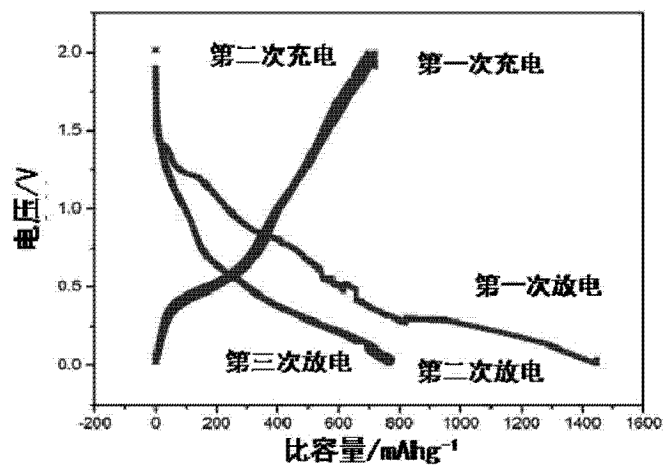


图 3

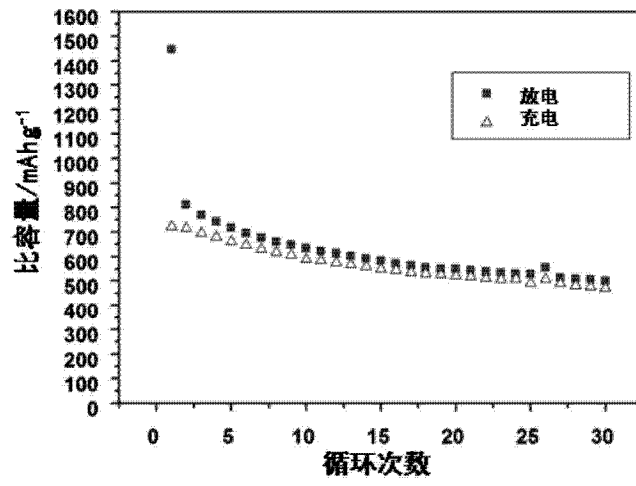


图 4

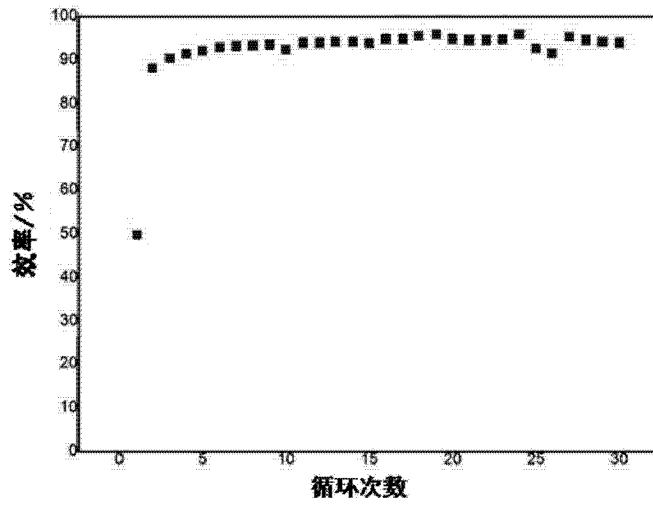


图 5