



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108091881 A

(43)申请公布日 2018.05.29

(21)申请号 201711466508.0

(22)申请日 2017.12.28

(71)申请人 上海应用技术大学

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路120-121号

(72)发明人 张全生 党国举 周敦凡 闵凡奇  
张绍乙 张绍凡 王振宇

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 杨军

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

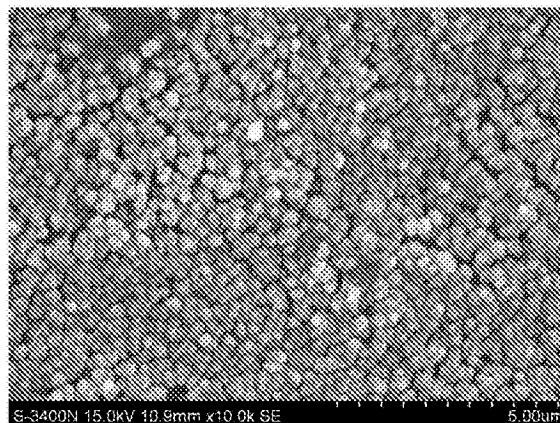
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种碳膜-M集流体的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳膜-M集流体的制备方法。本发明以导电的碳膜为基底,通过溶液中的置换反应,使碳膜上均匀生长所需要的金属膜层。通过使碳膜与活泼金属之间的连接作用,以及活泼金属与溶液中的次活泼金属离子的置换反应,从而使得电子在碳膜与活泼金属间转移,使得溶液中的金属离子在碳膜表面发生还原反应,制得碳膜-M集流体。本发明方法简单,条件可控,可以制备各种碳膜-金属集流体,并且大规模生产。本发明根据不同的置换时间、置换温度可以得到各种不同形貌的碳膜-金属表面,此碳膜-金属集流体可以应用于锂离子电池材料、电化学传感器材料、催化材料等各种领域。



1. 一种碳膜-M集流体的制备方法,其特征在于,本发明以导电的碳膜为基底,基底上设有活泼金属片,基体连同活泼金属片置于次活泼金属盐溶液中,通过置换反应,使碳膜上均匀生长次活泼金属;其中:活泼金属的金属性强于次活泼金属的金属性。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的碳膜为碳纤维膜、碳纳米管膜、或者其他碳材料形成的膜或混合碳膜。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,活泼金属是分别镁,铝、锌,铁,锡或铅,次活泼金属和活泼金属相匹配,分别是次活泼金属铜,银,铂,金中的一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,次活泼金属盐溶液为水溶液。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,次活泼金属盐溶液的质量浓度为0.1%-10%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,置换反应的时间为0.001-10h,置换温度为室温-100℃。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,置换反应的时间为0.5~2h,置换温度为室温。

## 一种碳膜-M集流体的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体的说,涉及一种碳膜-M集流体的制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,锂电池发展迅速,国家大力主导新能源行业的发展,传统的锂电池集流体已经无法满足现阶段能量密度对其性能的要求,高比能集流体已经成为主流趋势,而且传统石墨作为负极也已经无法满足现在电池所要求的能量密度,金属锂作为负极应用于电池是大势所趋。单纯碳膜作为集流体,可以提高电池的容量和能量密度,但却有显著的缺点,首次容量损失很大,所以必须和导电性好的材料复合。

[0003] 碳膜-M集流体的制备方法大多都是以碳膜为基体,通过电镀方法而得,但是电镀方法得到的碳膜-M集流体一部分受到镀液配方的问题或环保问题的限制,只能制备少量碳膜-M集流体,而且电镀工艺复杂,不易调控,还有一个重要的限制原因就是电流密度在碳膜上分布并不是均匀,导致所得的金属在碳膜上的生长严重不均,很难调控。本发明采用置换反应,根据金属盐浓度以及置换时间,可以方便调控金属生长的形貌与厚度,工艺简单、适合工业生产。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的是提供一种碳膜-M集流体的制备方法。本发明方法简单,条件可控,采用置换反应,使得金属离子在碳膜表面均匀生长,制备各种碳膜-金属集流体。根据不同的置换时间、置换温度可以得到各种不同形貌的碳膜-金属表面,此碳膜-金属集流体可以应用于锂离子电池材料、电化学传感器材料、催化材料等各种领域。

[0005] 本发明的技术方案具体介绍如下。

[0006] 一种碳膜-M集流体的制备方法,本发明以导电的碳膜为基底,基底上设有活泼金属片,基体连同活泼金属片置于次活泼金属盐溶液中,通过置换反应,使碳膜上均匀生长次活泼金属;其中:活泼金属的金属性强于次活泼金属的金属性。

[0007] 本发明中,活泼金属可以是镁,铝、锌,铁,锡或铅,次活泼金属和活性金属相匹配,分别与是铜,银,铂,金的任一种;或者是按照镁,铝、锌,铁,锡,铅顺序,每个金属的前面的金属作为活泼金属、此金属作为次活泼金属。

[0008] 本发明中,活泼金属为锌;次活泼金属为铜。

[0009] 本发明中,次活泼金属盐溶液为水溶液。

[0010] 本发明中,次活泼金属盐溶液的质量浓度为0.1%-10%。

[0011] 本发明中,置换反应的时间为0.001-10h,置换温度为室温-100℃。

[0012] 本发明中,置换反应的时间为0.5~2h,置换温度为室温。

[0013] 和现有技术相比,本发明的有益效果在于,本发明方法简单,条件可控,采用置换反应,使得金属离子在碳膜表面均匀生长,制备各种碳膜-金属集流体,可以大规模生产。根

据不同的置换时间、置换温度可以得到各种不同形貌的碳膜-金属表面,此碳膜-金属集流体可以应用于锂离子电池材料、电化学传感器材料、催化材料等各种领域。

### 附图说明

- [0014] 图1实施例1制备的CNT-Cu的SEM图。
- [0015] 图2实施例2制备的导电碳毡-Cu的SEM图
- [0016] 图3实施例3制备的CNT-Cu的SEM图
- [0017] 图4实施例4制备的CNT-Zn的SEM图
- [0018] 图5是实施例4制备的CNT-Zn的SEM的放大图
- [0019] 图6为实施例1-3所得到的碳膜-金属集流体的循环性能数据图

### 具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施例并结合附图对本发明进一步阐述,但并不限制本发明。

#### [0021] 实施例1

- [0022] 1) 配制质量分数为0.2%的硫酸铜水溶液;
- [0023] 2) 配制质量分数为0.05%的CNT乙醇悬浮液;
- [0024] 3) 取90mL上述悬浮液与100mL高压反应釜中;
- [0025] 4) 将反应釜放入200℃恒温箱中处理5h;
- [0026] 5) 取30mL上述处理液用直径为5cm的PTFE滤膜真空抽滤;
- [0027] 6) 将上述得到的PTFE滤膜以及附着在上面的CNT一起放入60℃真空烘箱中处理6h,得到具有一定柔韧性与机械强度的CNT纸;
- [0028] 7) 将CNT膜(CNT膜来源是用CNT粉抽滤获得,CNT膜厚度20μm)与锌片的通过导线或者夹子一面紧贴在一起,用夹子固定,室温下将其放入上述配制好的硫酸铜溶液中;
- [0029] 8) 放置时间为30min后取出,真空烘干得到CNT-Cu集流体,铜颗粒平均粒径为2μm。

[0030] 图1实施例1制备的CNT-Cu的SEM图。有图可以看出,被还原的铜颗粒呈现圆球形生长在了CNT纸表面。

#### [0031] 实施例2

- [0032] 1) 配制质量分数为5%的硫酸铜水溶液;
- [0033] 2) 取市面上可以买的导电碳毡(单根碳纤维在1μm组成的膜),厚度30μm;
- [0034] 7) 将导电碳毡与铁片的一面紧贴在一起,用夹子固定,室温下将其放入上述配制好的硫酸铜水溶液;
- [0035] 8) 放置时间为1h后取出,真空烘干得到导电碳毡-Cu集流体,Cu的沉积厚度在0.5μm。

[0036] 图2实施例2制备的导电碳毡-Cu的SEM图。由图可以看出,被还原的铜颗粒呈现圆球形生长在了CNT纸表面。相比于图2来看,导电碳毡上生长了更多的球型颗粒。

#### [0037] 实施例3

- [0038] 1) 配制质量分数为10%的硫酸铜水溶液;
- [0039] 2) 取市面上可以买的CNT膜(单根碳纳米管在10nm组成的膜),厚度20um;

[0040] 7) 将CNT膜与锡片的一面紧贴在一起,用夹子固定,室温下将其放入上述配制好的硫酸铜水溶液;

[0041] 8) 放置时间为2h后取出,真空烘干得到CNT-Cu集流体,铜的沉积厚度1 $\mu$ m。

[0042] 图3实施例3制备的CNT-Cu的SEM图。由图可以看出,被还原的铜颗粒呈现圆球形生长在了CNT纸表面。相比于图1、图2来看,CNT膜上生长了更多的球型颗粒。

[0043] 实施例4

[0044] 1) 配制质量分数为10%的硫酸锌水溶液;

[0045] 2) 取市面上可以买的CNT膜(单根碳纳米管在10nm组成的膜),厚度20 $\mu$ m;

[0046] 7) 将CNT膜与铝片的一面紧贴在一起,用夹子固定,室温下将其放入上述配制好的硫酸锌水溶液;

[0047] 8) 放置时间为30min后取出,真空烘干得到CNT-Zn集流体,锌层的厚度1 $\mu$ m。

[0048] 图4实施例4制备的CNT-Zn的SEM图。图5是实施例4制备的CNT-Zn的SEM的放大图,由图可以看出,被还原的锌呈现一种纳米线的结构生长在CNT纸表面。

[0049] 实施例5

[0050] 1) 以实施例1、2、3得到碳膜-Cu集流体为负极;

[0051] 2) 极片大小12mm,电解液为1mol/L的六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯溶液;

[0052] 3) 隔膜为聚丙烯膜(Celgard2400)

[0053] 4) 锂片作为对电极,分别组装2016扣式电池;

[0054] 5) 测试制备得到的循环半电池的循环稳定性。

[0055] 6) 首先在0.5mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下沉积10小时金属锂,然后在0.5mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下,对电池先充电5小时,再放电5小时恒流充放电测试。

[0056] 图6为实施例1-3所得到的碳膜-金属集流体的循环性能数据,从数据对比可知,铜/锂对称电池在循环过程中效率基本不稳定,循环一段时间后,基本上效率变得很小,可能原因是平整的铜箔上容易形成锂枝晶,从而消耗电解液,刺穿隔膜,造成局部短路,碳膜-金属合金/锂对称电池具有较好的循环稳定性,原因是三维结构的集流体比表面积比单纯未处理铜箔比表面积大很多,导致其实际的电流密度比单纯未处理铜箔小很多,从而抑制锂枝晶生长,而且碳膜中碳纤维的空隙进一步的限制了锂枝晶的生长,从而具有较好的循环稳定性。

[0057] 以上为本发明的其中具体实现方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些显而易见的替换形式均属于本发明的保护范围。

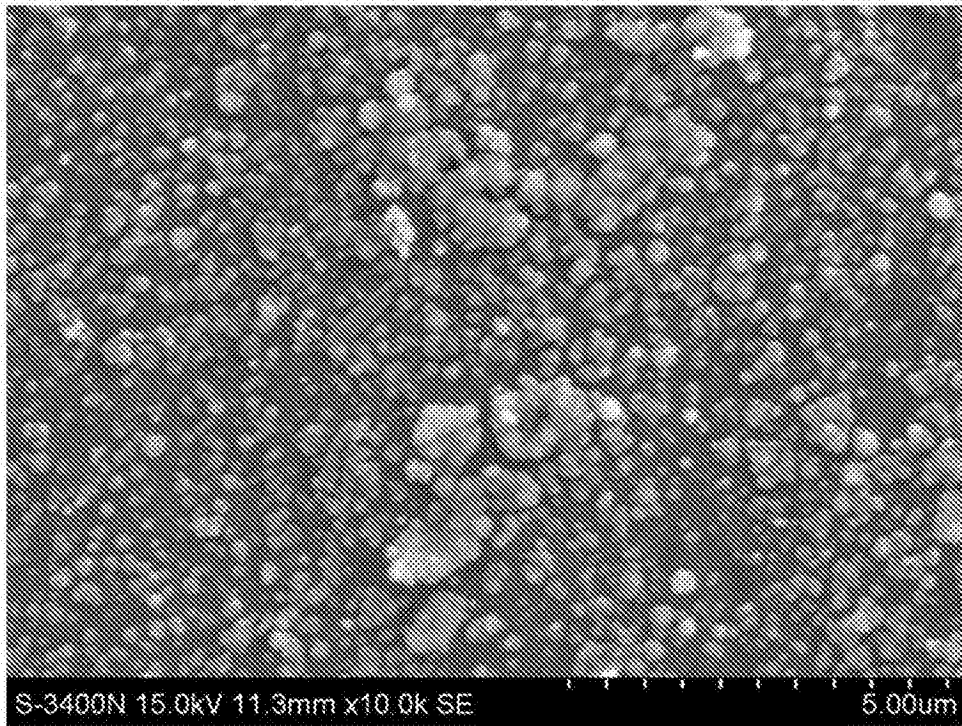


图1

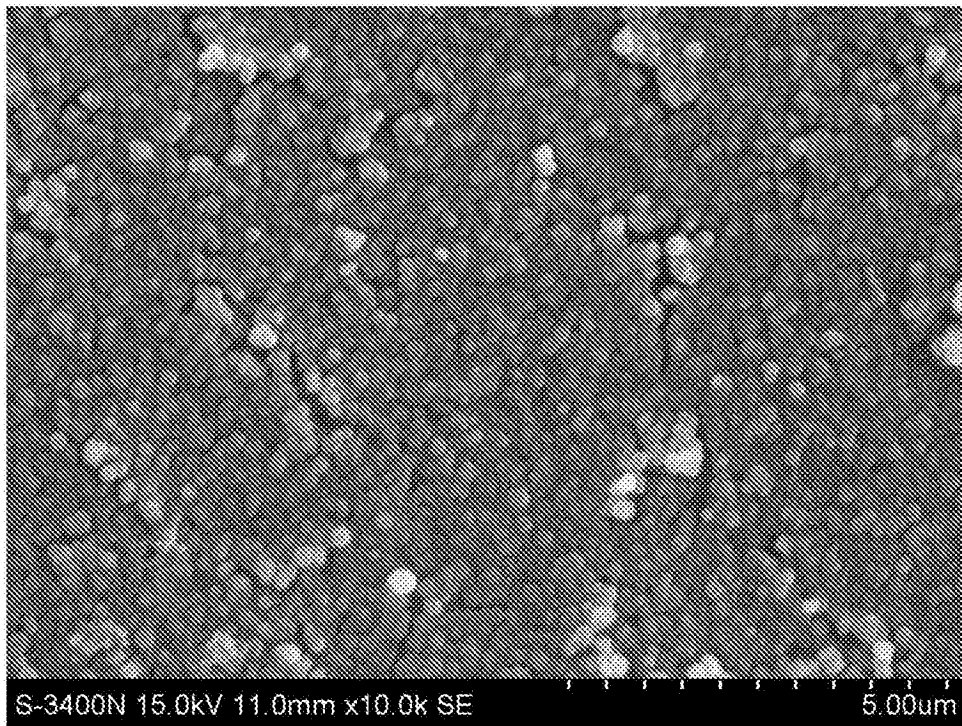


图2

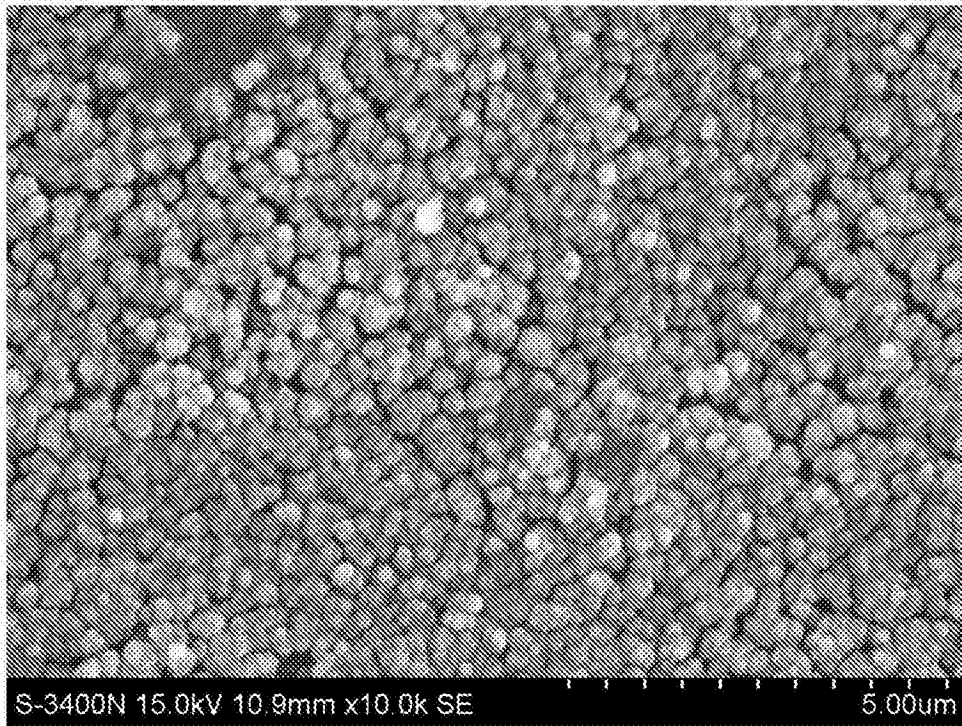


图3

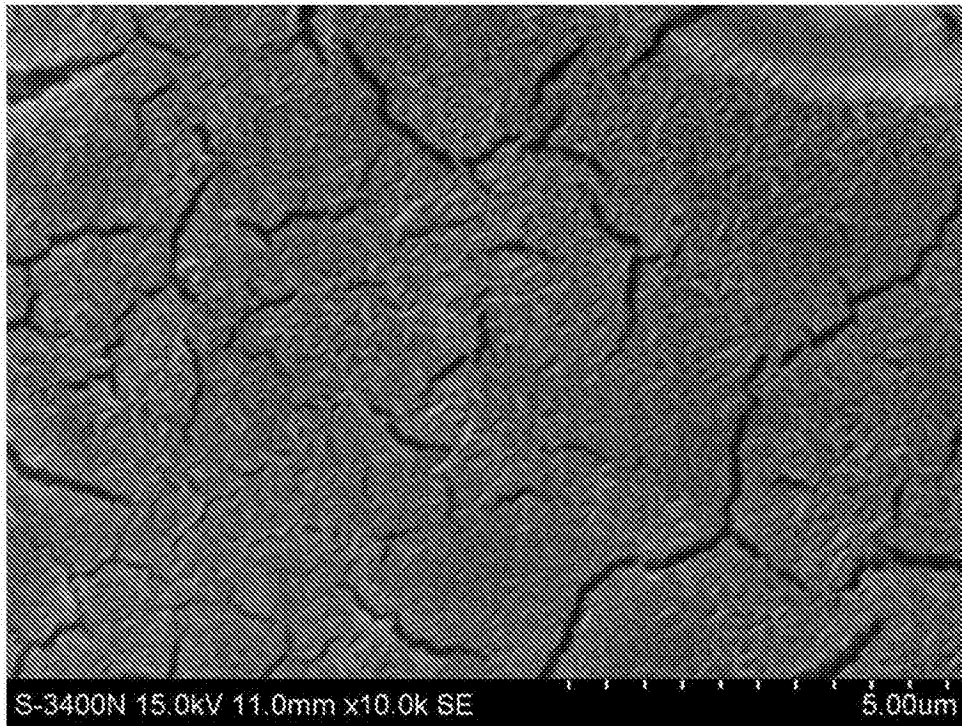


图4

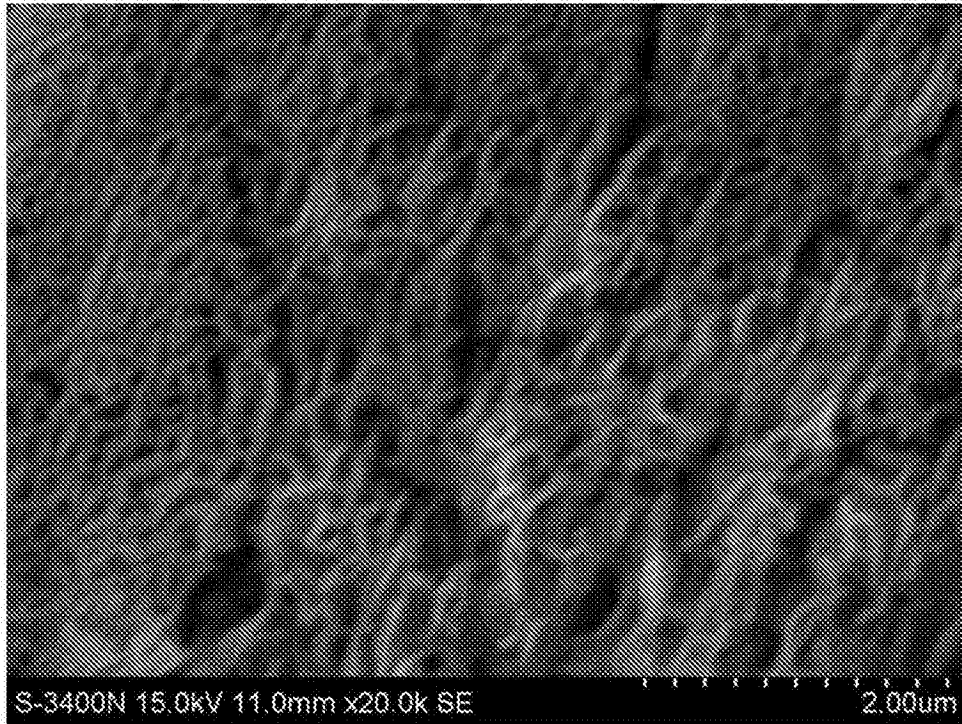


图5

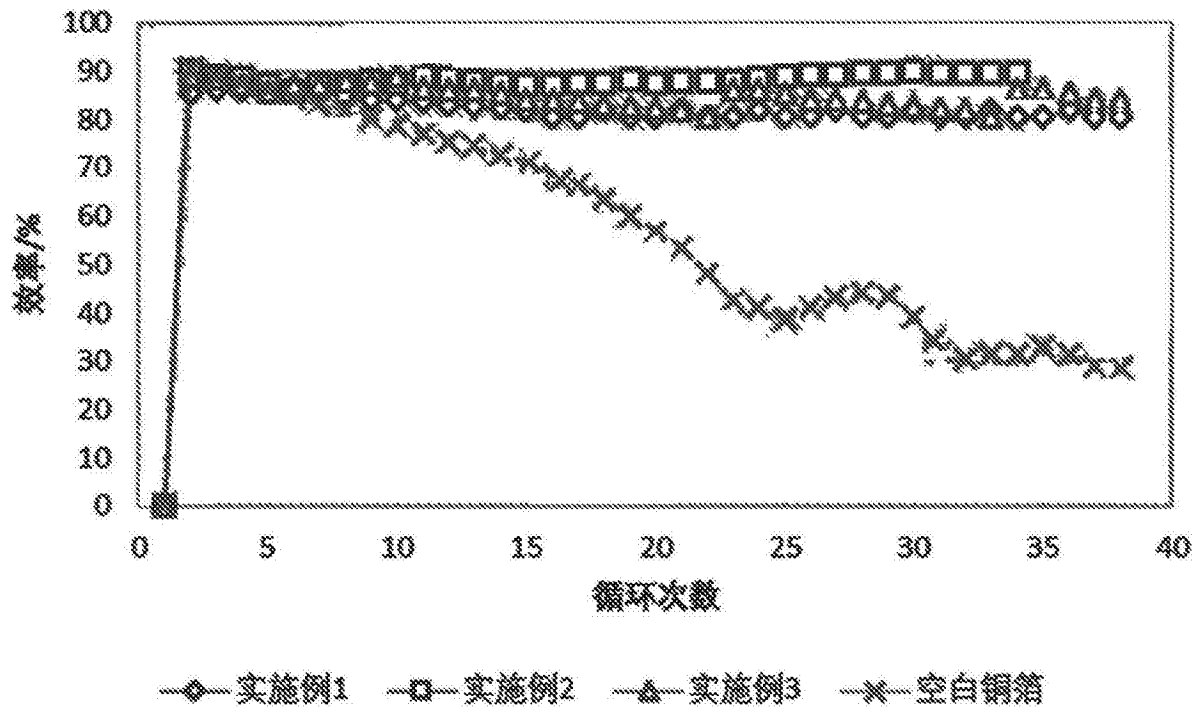


图6