



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104934631 B

(45)授权公告日 2018.05.22

(21)申请号 201510117757.3

(22)申请日 2015.03.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104934631 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(30)优先权数据

14/219,831 2014.03.19 US

(73)专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

(72)发明人 N·辛格 M·P·罗威

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

H01M 10/05(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

(56)对比文件

WO 2013162234 A1, 2013.10.31, 权利要求
1-27、说明书第7-19, 26-92段、图1-3.

US 2007172737 A1, 2007.07.26, 全文.

CN 103003985 A, 2013.03.27, 全文.

JP 2006152376 A, 2006.06.15, 全文.

Rana Mohtadi, et al.. Magnesium

Borohydride: From Hydrogen Storage to
Magnesium Battery.《Angew.Chem.Int.Ed》
.2012, 第51卷9780-9783.

审查员 刘永欣

权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

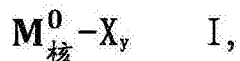
经由新型试剂合成的金属纳米颗粒及在电
化学装置中的应用

(57)摘要

本发明提供了经由新型试剂合成的金属纳
米颗粒及在电化学装置中的应用。具体地, 提供
了合成金属纳米颗粒的方法和如此制备的纳米
颗粒。该方法包括向零价金属与氢化物之间的新
型试剂络合物添加表面活性剂。通过该方法制备
的纳米颗粒包括在制作蓄电池电极中有用的不
含氧化物的零价锡纳米颗粒。

1. 合成金属纳米颗粒的方法,该方法包括:

向核试剂络合物添加表面活性剂以制备核纳米颗粒,该核试剂络合物由式I描述,



其中 $M_{核}^0$ 是零价金属,其中X是氢化物分子,并且其中y是大于零的值;和

在核纳米颗粒的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂,该壳试剂络合物由式II描述:



其中 $M_{壳}^0$ 是原子序数不同于 $M_{核}^0$ 的零价金属,其中X'是氢化物分子,其可与X相同或不同,并且其中y是大于零的值。

2. 权利要求1的方法,其中 $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 每个选自包括零价过渡金属和零价过渡后金属的组。

3. 权利要求2的方法,其中 $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 每个选自包括锡和铋的组。

4. 权利要求3的方法,其中 $M_{核}^0$ 为锡并且 $M_{壳}^0$ 为铋。

经由新型试剂合成的金属纳米颗粒及在电化学装置中的应用

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是2013年10月4日提交的申请号14/046,120的部分继续,通过引用将其以其全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明整体上涉及合成含有两种或更多种零价金属的纳米颗粒的方法,并且还整体上涉及包含这样的纳米颗粒的电极和包含这样的电极的电化学电池。

背景技术

[0004] 金属纳米颗粒,即具有小于100nm尺度的处于纯的或合金化形式的单质金属的颗粒,与它们相应的块体金属相比具有独特的物理、化学、电、磁、光学和其它性质。因此它们在例如尤其是化学、医学、能量和先进电子学的领域中得到使用和开发。

[0005] 金属性纳米颗粒的合成方法通常表征为“自顶向下”或“自底向上”并且包含各种化学、物理甚至生物途径。自顶向下技术涉及使用各种物理力将宏观尺度或块体金属物理分解为纳米尺度的颗粒。自底向上方法涉及由分离的原子、分子或簇形成纳米颗粒。

[0006] 用于自顶向下的金属纳米颗粒合成的物理力方法包括宏观尺度金属颗粒的研磨、宏观尺度金属的激光烧蚀和宏观尺度金属的火花电蚀。自底向上合成的化学途径通常包括将金属盐还原成零价金属,并且结合围绕成核种子颗粒的生长或自成核并生长成金属纳米颗粒。

[0007] 虽然这些方法中的每种方法在某些情形下可为有效的,但是每种方法也具有缺点或情形不可适用性。直接研磨方法可限于可获得的颗粒尺寸(制备小于~20nm的颗粒往往是困难的)并且可导致合金的化学计量比控制的丧失。其它物理方法可为昂贵的或者对于工业规模而言为不可修改的(unamenable)。

[0008] 在其中金属阳离子耐还原的情形下,化学还原技术可能无效。例如,众所周知Mn(II)不受化学还原影响。常规的化学反应途径还可不适合于制备用于对氧化为高度敏感的应用的纳米颗粒。例如,可难以由还原途径获得小于20nm的尺寸的锡纳米颗粒并且甚至当如此获得时其倾向于包含大比例的SnO₂。

[0009] 锡是用于蓄电池电极的有前景的材料。例如,作为Li离子蓄电池中的阳极,锡可储存常用石墨阳极的电荷密度的约三倍。近来显示了锡基材料在用作高能量密度Mg离子蓄电池的Mg离子插入型阳极中保持好的前景。特别地,由~100nm锡粉末制作的阳极材料实现了高容量和低插入/提取电压。

[0010] 在铋的镁化(其可在具有铋基阳极的Mg离子蓄电池的工作期间发生)时,认为形成了超离子导电材料Mg₃Bi₂。相比之下,镁化的锡不形成超离子导电材料并且如提及的其对于差的倍率能力具有敏感性。作为纳入锡和铋两者的有益性质的阳极活性材料,例如锡-铋核-壳纳米颗粒,可具有整体上改进电化学电池并且特别是Mg-离子电化学电池的性能的能力。

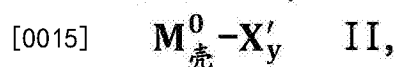
发明内容

[0011] 提供了经由新型试剂合成金属纳米颗粒的方法。还提供了包含通过所公开的方法合成的核-壳金属纳米颗粒的电极。另外提供了采用这样的电极的电化学电池。

[0012] 在一方面,公开了合成金属纳米颗粒的方法。该方法包括向核试剂络合物添加表面活性剂以制备核纳米颗粒的步骤,该核试剂络合物由式I描述,



[0014] 其中 $M_{\text{核}}^0$ 是零价金属,其中X是氢化物分子,并且其中y是大于零的值。该方法还包括在核纳米颗粒的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂的步骤,该壳试剂络合物由式II描述,

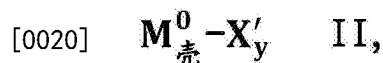


[0016] 其中 $M_{\text{壳}}^0$ 是原子序数不同于 $M_{\text{核}}^0$ 的零价金属,其中X'是氢化物分子,其可与X相同或不同,并且其中y是大于零的值。

[0017] 在另一方面,公开了包含核-壳金属纳米颗粒的电极。通过一种方法合成构成该电极的核-壳金属纳米颗粒,该方法包括向核试剂络合物添加表面活性剂以制备核纳米颗粒,该核试剂络合物由式I描述,



[0019] 其中 $M_{\text{核}}^0$ 是零价金属,其中X是氢化物分子,并且其中y是大于零的值。该方法还包括在核颗粒纳米的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂的步骤,该壳试剂络合物由式II描述,

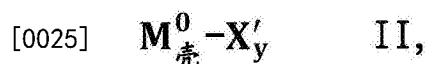


[0021] 其中 $M_{\text{壳}}^0$ 是原子序数不同于 $M_{\text{核}}^0$ 的零价金属,其中X'是氢化物分子,其可与X相同或不同,并且其中y是大于零的值。

[0022] 在另一方面,公开了电化学电池。该电化学电池具有包含核-壳金属纳米颗粒的电极。通过一种方法合成构成该电极的核-壳金属纳米颗粒,该方法包括向核试剂络合物添加表面活性剂以制备核纳米颗粒,该核试剂络合物由式I描述,



[0024] 其中 $M_{\text{核}}^0$ 是零价金属,其中X是氢化物分子,并且其中y是大于零的值。该方法还包括在核纳米颗粒的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂的步骤,该壳试剂络合物由式II描述,



[0026] 其中 $M_{壳}^0$ 是原子序数不同于 $M_{核}^0$ 的零价金属, 其中 X' 是氢化物分子, 其可与 X 相同或不同, 并且其中 y 是大于零的值。

附图说明

[0027] 由结合附图的以下实施方案描述本发明的各个方面和优点将变得清楚和更容易理解, 其中:

[0028] 图1是通过本文报道的方法合成的锡纳米颗粒的X射线衍射光谱; 和

[0029] 图2A是 Sn^0 粉末的X射线光电子能谱;

[0030] 图2B是通过本文报道的方法制备的 $Sn \cdot (LiBH_4)_2$ 络合物的X射线光电子能谱; 和

[0031] 图2C是图2A的 Sn^0 粉末的X射线能谱和图2B的通过图2的方法制备的 $Sn \cdot (LiBH_4)_2$ 络合物的X射线光电子能谱的交叠;

[0032] 图3是具有包含通过本文报道的方法合成的 $Sn-Bi$ 核-壳纳米颗粒的阳极的 Mg 离子电化学电池的第一循环镁化曲线; 和

[0033] 图4是具有包含通过本文报道的方法合成的 $Bi-Sn$ 核-壳纳米颗粒的阳极的 Mg 离子电化学电池的第一循环镁化曲线。

具体实施方式

[0034] 描述了合成金属纳米颗粒的方法、如此合成的纳米颗粒和包含该纳米颗粒的电化学装置。如在以下描述中解释的, 该方法涉及表面活性剂与包含零价金属和氢化物的新型试剂络合物之间的反应。“零价金属”可替代性地描述为单质金属或处于零氧化态的金属。新型试剂络合物可替代性地描述为络合物。

[0035] 如本文使用的, “金属”可意指碱土金属、碱金属、过渡金属、或过渡后金属。短语“过渡金属”可意指第3至12族的任何D区金属。短语“过渡后金属”可意指第13至16族的任何金属, 包括铝、镓、铟、锡、铊、铅或铋。在一些变体中, 金属将为过渡金属或过渡后金属。在一些实例中, 金属将为锡。

[0036] 如本文使用的, “氢化物”可为固体金属氢化物 (例如 NaH 或 MgH_2), 类金属氢化物 (例如 BH_3), 复合金属氢化物 (例如 $LiAlH_4$), 或还称作氢化物盐的类金属氢化物盐 (例如 $LiBH_4$)。术语“类金属”可意指硼、硅、锗、砷、锑、碲或钋中的任何类金属。在一些实例中, 氢化物将为 $LiBH_4$ 。由复合金属氢化物和类金属氢化物盐组成的组中的任何成员可称为“复合氢化物”。应当理解如本文中使用的术语氢化物还可包括相应的氟化物或氟化物。

[0037] 合成金属纳米颗粒的方法包括向核试剂络合物添加表面活性剂以制备核纳米颗粒的步骤, 该核试剂络合物由式I描述:



[0039] 其中 $M_{核}^0$ 是零价金属, 其中 X 是氢化物分子, 并且其中 y 是大于零的整数值或分数值。在一些情况下, y 将为等于或小于四的整数值或分数值。

[0040] 合成金属纳米颗粒的方法包括在核纳米颗粒的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂的另一个步骤, 该壳试剂络合物由式II描述,

[0041] $M_{壳}^0 - X'_y$ II,

[0042] 其中 $M_{壳}^0$ 是原子序数不同于 $M_{核}^0$ 的零价金属, 其中 X' 是氢化物分子, 其可与 X 相同或不同, 并且其中 y 是大于零的值。在许多情况下, y 可为大于零且小于或等于四的值。由 y 表示的值可为整数或分数, 例如 2.5。在上述的两个步骤中所使用的表面活性剂可为相同或不同的。

[0043] 在该方法的一些变体中, $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 将选自锡 (ten) 和铋。在一些这样的变体中, $M_{核}^0$ 将为锡并且 $M_{壳}^0$ 将为铋。在其它这样的变体中, $M_{核}^0$ 将为铋并且 $M_{壳}^0$ 将为锡。

[0044] 不受任何特定理论所束缚, 认为通过上面包括两个步骤的方法制备的金属纳米颗粒为核-壳金属纳米颗粒。如本文中使用的, 短语“核-壳”意指一种性质, 其中在纳米颗粒的质量中心处富集与 $M_{核}^0$ 相关的零价金属, 而在表面处富集与 $M_{壳}^0$ 相关的零价金属。在一些情况下, 短语“核-壳”可意指一种结构, 其中与 $M_{核}^0$ 相关的零价金属的不连续核部分或完全地表面涂覆有与 $M_{壳}^0$ 相关的零价金属的不连续层。因此, 通过所公开的方法合成的金属纳米颗粒在本文中有时将称作“核-壳金属纳米颗粒”。

[0045] 任选地, 可重复上述的第二步骤以便合成具有多个壳层的纳米颗粒。在其中采用壳试剂络合物和表面活性剂的顺序施加的情况下, 随后的施加应利用与壳试剂络合物的立即在前施加不同的 $M_{壳}^0$ 的壳试剂络合物。

[0046] 如本文中使用的, 术语“试剂络合物”可意指核试剂络合物、壳试剂络合物或两者。该试剂络合物可为单个分子实体的络合物, 例如与一个或多个氢化物分子络合的处于零氧化态的单个金属原子。或者该试剂络合物可以作为分子簇存在, 例如散布有氢化物分子的处于零氧化态的金属原子簇, 或处于零氧化态的金属原子簇, 该簇表面涂覆有氢化物分子或氢化物盐散布于整个簇中。

[0047] 在合成金属纳米颗粒的方法的一些方面, 可将该试剂络合物与溶剂或溶剂体系悬浮接触。在一些变体中, 合适的溶剂或溶剂体系将包括其中该试剂络合物的悬浮体在惰性环境中持续至少一天的间隔为稳定的那些。在一些变体中, 合适的溶剂或溶剂体系将包括其中该试剂络合物的悬浮体在惰性环境中持续至少一小时的间隔为稳定的那些。在一些变体中, 合适的溶剂或溶剂体系将包括其中该试剂络合物的悬浮体在惰性环境中持续至少五分钟的间隔为稳定的那些。

[0048] 如本文使用的短语“惰性环境”可包括为无水的大气环境。如本文使用的短语“惰性环境”可包括不含氧的大气环境。如本文使用的短语“惰性环境”可包括既无水又不含氧的大气环境。如本文使用的短语“惰性环境”可包括处于包含惰性气体例如氩的环境气氛中的封闭体 (enclosure), 或处于在真空下的空间中的封闭体。

[0049] 如短语“其中该试剂络合物持续一个间隔为稳定的”中使用的术语“稳定的”可意味着该试剂络合物不显著离解或经历共价转变。

[0050] 本文所公开的某些不同的方面中采用的溶剂或溶剂体系可为对纳入该试剂络合物中的氢化物为非反应性的材料。如上面在短语“对氢化物为非反应性的材料”中使用的，术语“非反应性的”可意味着该材料即溶剂或溶剂体系不直接参与或引起该试剂络合物的氢化物的共价反应至热力学显著的程度。根据这样的标准，合适的溶剂或溶剂体系可取决于所使用的氢化物而变化。在一些变体中，这可包括为非质子、非氧化性或两者的溶剂或溶剂体系。

[0051] 合适的溶剂或溶剂体系组分的非限制性实例可包括丙酮、乙腈、苯、1-丁醇、2-丁醇、2-丁酮、叔丁醇、四氯化碳、氯苯、氯仿、环己烷、1,2-二氯乙烷、二乙醚、二甘醇、二甘醇二甲醚（二甘醇，二甲醚）、1,2-二甲氧基-乙烷（甘醇二甲醚，DME）、二甲醚、二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基亚砷（DMSO）、二噁烷、乙醇、乙酸乙酯、乙二醇、丙三醇、庚烷、六甲基磷酰胺（HMPA）、六甲基磷三酰胺（Hexamethylphosphorous triamide）（HMPT）、己烷、甲醇、甲基叔丁醚（MTBE）、二氯甲烷、N-甲基-2-吡咯烷酮（pyrrolidinone）（NMP）、硝基甲烷、戊烷、石油醚（石油英）、1-丙醇、2-丙醇、吡啶、四氢呋喃（THF）、甲苯、三乙胺、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯。

[0052] 作为非限制性实例，在一些情况下卤代的烷基溶剂可为可接受的，在一些情况下烷基亚砷可为可接受的，在其它情况下含醚溶剂可为可接受的。在一些变体中THF可为合适的溶剂或溶剂系统组分。

[0053] 在合成金属纳米颗粒的方法的一些方面，可将该表面活性剂悬浮或溶解在溶剂或溶剂体系中。在其中将该试剂络合物与溶剂或溶剂体系悬浮接触并且将该表面活性剂悬浮或溶解在溶剂或溶剂体系中的不同变体中，可将该试剂络合物与具有与其中溶解或悬浮该表面活性剂的溶剂或溶剂体系相同或不同组成的溶剂或溶剂体系悬浮接触。

[0054] 在合成金属纳米颗粒的方法的一些方面，可在不存在溶剂下将该试剂络合物与表面活性剂合并。在一些这样的情况下，可在这样的合并后添加溶剂或溶剂体系。在其它方面，可向与溶剂或溶剂体系悬浮接触的试剂络合物添加没有悬浮或溶解在溶剂或溶剂体系中的表面活性剂。在又一个方面，可向没有与溶剂或溶剂体系悬浮接触的试剂络合物添加悬浮或溶解在溶剂或溶剂体系中的表面活性剂。

[0055] 如本文中使用的，短语“表面活性剂”可意指对于合成核-壳纳米颗粒的方法所公开的一个或两个步骤中使用的表面活性剂。表面活性剂可为本领域已知的任何表面活性剂。可用的表面活性剂可包括非离子型、阳离子型、阴离子型、两性、两性离子型、和聚合物表面活性剂及其组合。这样的表面活性剂通常具有亲脂部分，该亲脂部分为基于烃的、基于有机硅烷的或基于碳氟化合物的。不意味限制，可为合适的表面活性剂类型的实例包括烷基硫酸盐/酯和磺酸盐/酯、石油和木质素磺酸盐/酯、磷酸酯、磺基丁二酸酯、羧酸盐/酯、醇、乙氧基化的醇和烷基酚、脂肪酸酯、乙氧基化的酸、烷醇酰胺、乙氧基化的胺、氧化胺、烷基胺、腈、季铵盐、羧基甜菜碱、磺基甜菜碱或聚合物表面活性剂。

[0056] 在一些情况下，在合成金属纳米颗粒的方法中采用的表面活性剂将为能够氧化、质子化或以其它方法共价改性纳入该试剂络合物中的氢化物的表面活性剂。在一些变体中表面活性剂可为羧酸盐/酯、腈、或胺。在一些实例中表面活性剂可为辛胺。

[0057] 在一些变体中可在无水环境下、在不含氧的环境下或在无水和不含氧的环境下进行合成金属纳米颗粒的方法。例如，可在氩气下或在真空下进行合成金属纳米颗粒的方法。

虽然零价金属 M^0 可包含一些杂质例如金属氧化物,但是合成金属纳米颗粒的方法可在一些情况下制备不含氧化物物质的纯金属纳米颗粒。这样的一个情况显示在图1(通过该方法制备的零价锡纳米颗粒的X射线衍射光谱)中。应当注意的是,图1的衍射光谱指出不含氧化物的纯的零价锡并且测得11nm的平均最大颗粒尺度。

[0058] 可通过任何合适的方法制备试剂络合物。制备试剂络合物的合适方法的非限制性实例包括用由零价金属构成的制剂球磨氢化物的步骤。在本文中采用该步骤用于制备试剂络合物的方法称作“示例性方法”。在许多情况下,在该示例性方法中采用的由零价金属构成的制剂将具有高的表面积与质量的比率。在一些情况下,由零价金属构成的制剂将为金属粉末。预期的是,由零价金属构成的制剂可为高度多孔的金属、具有蜂窝结构的金属或一些其它具有高的表面积与质量的比率的制剂。

[0059] 在一些情况下,含有零价金属的制剂可包括零价过渡金属。合适的过渡金属包括但不限于镉、钴、铜、铬、铁、锰、金、银、铂、钛、镍、铈、钼、铯、钡、铟、钒和锌。在一些情况下,含有零价金属的制剂可包括零价过渡后金属。合适的过渡后金属包括铝、镓、铟、锡、铊、铅或铋。

[0060] 应当理解为过渡金属、过渡后金属、碱金属或碱土金属的零价金属将处于零氧化态。如本文中使用的,用“零价”和“零氧化态”意味着该材料可表现出明显但不必完全的零氧化态。例如,含有零价金属的制剂可包括一些表面杂质例如氧化物。

[0061] 预期的是,短语“高的表面积与质量的比率”可包括宽范围的表面积与质量的比率并且通常所采用的由零价金属构成的制剂的表面积与质量的比率将由该示例性方法的时间限制所需要的。在许多情况下,较高的表面积与质量的比率的由零价金属构成的制剂将导致该示例性方法更快速的完成。例如在其中由零价金属构成的制剂为金属粉末的情况下,较小颗粒尺寸的金属粉末可倾向于导致该示例性方法和由此的试剂络合物制备更快速的完成。

[0062] 适用于该示例性方法的氢化物的非限制性实例包括硼氢化钠、氢化铝锂、氢化二异丁基铝(DIBAL)、三乙基氢化硼锂(超氢化物)、氢化钠和氢化钾、氢化钙、氢化锂或硼烷。

[0063] 在该示例性方法的一些变体中,可以以氢化物分子与金属原子1:1的化学计量比将氢化物与由零价金属构成的制剂混合。在其它变体中,该化学计量比可为2:1、3:1、4:1或更高。在一些变体中,氢化物分子与由零价金属构成的制剂中的金属原子的化学计量比还可包括分数数量,例如2.5:1。应当理解,在其中利用该示例性方法制备试剂络合物的情况下,该示例性方法中的混合物的化学计量将倾向于控制根据式I的络合物由y值所指出的化学计量。

[0064] 预期的是在该示例性方法中使用的球磨机可为任何类型。例如所采用的球磨机可为桶式球磨机、喷磨机、砂磨机、水平旋转球磨机、振动球磨机或行星式球磨机。在一些实例中,在该示例性方法中采用的球磨机将为行星式球磨机。

[0065] 预期的是在该示例性方法中使用的球磨介质可为任何组成。例如,所采用的球磨介质可由金属例如不锈钢、黄铜、或硬铅(hardened lead)构成,或者它们可由陶瓷例如氧化铝或氧化硅构成。在一些变体中,该示例性方法中的球磨介质将为不锈钢。应当理解球磨介质可为各种形状,例如它们可为柱状或球状。在一些变体中,球磨介质将为球状。

[0066] 任选地,可采用各种分析技术来监测该示例性方法和确定其成功的完成。下面讨

论了一些这样的技术,例如X射线光电子能谱(XPS)和X射线衍射(XRD),但是可任选采用本领域已知为有用的任何分析手段。

[0067] 在图2A和2B中分别显示了对于单质锡粉末和对于试剂络合物 $\text{Sn} \cdot (\text{LiBH}_4)_2$ 的锡区域中的XPS扫描。在图2A和2B中,粗实线显示原始的XPS数据,细实线显示经调整的数据。虚线和/或点划线显示光谱的单个的解卷积(deconvoluted)的峰。解卷积的峰最大值的电子伏特数的中心点由箭头指出。

[0068] 图2C显示了来自图2A的未络合的锡经调整的光谱(点划线)与来自图2B的 $\text{Sn} \cdot (\text{LiBH}_4)_2$ 络合物经调整的光谱(实线)的交叠。如从图2C中可看到的,零价锡与硼氢化锂之间的络合形成导致新的峰出现和光谱朝向零价金属观察到的电子的较低电子能量整体偏移。在其中通过该示例性方法制备试剂络合物的一些情况下,与未络合的零价金属的光谱相比,纳入该试剂络合物中的零价金属的X射线光电子能谱将整体向较低能量偏移。在一些情况下,可通过中心在约484eV处的X射线光电子能谱峰的存在来识别其中 M^0 为锡且X为硼氢化锂的试剂络合物。

[0069] 在一些变体中,可在无水环境、不含氧的环境或无水和不含氧的环境下进行该示例性方法。例如,可在氩气下或在真空下进行该示例性方法。例如当在该示例性方法中使用的氢化物为对于分子氧、水或两者敏感的氢化物时,可包括该任选的特征。

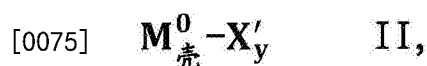
[0070] 公开了包含通过上述方法合成的核-壳金属纳米颗粒的蓄电池电极。如提及的,采用锡基阳极的Mg离子蓄电池已显示作为常规Li离子蓄电池的高能量密度替代物的希望(N.Singh等人,Chem.Commun.,2013,49,149-151;通过引用以其全文纳入本文)。特别地,基于 $\sim 100\text{nm}$ Sn^0 粉末的锡阳极在这样的体系中显示了给人印象深刻的容量和插入/提取电压。这样的阳极的锡纳米结构的急剧减少可改进这样的体系的倍率能力和可循环能力,但是需要不含氧化物的锡纳米颗粒。锡纳米颗粒例如本文公开并且在图1中表示的11nm不含氧化物的锡纳米颗粒可为这样的蓄电池体系中的有用阳极材料。此外,通过形成围绕锡核的铋壳,可以通过利用镁化的铋的超导性质来减少由锡中差的离子扩散速率引起的缺陷。

[0071] 电极可包括活性材料,该活性材料包含通过上面公开的合成核-壳纳米颗粒的方法合成的核-壳纳米颗粒。该方法包括向根据式I的试剂络合物添加表面活性剂的步骤:



[0073] 其中 $\text{M}_{\text{核}}^0$ 是零价金属,其中X是氢化物分子,并且其中y是大于零的值。在一些情况下,y可为大于零且小于或等于四的值。由y表示的该值可为整数或分数值,例如2.5。该步骤的产物可称作“核纳米颗粒”。

[0074] 构成该电极的核-壳金属纳米颗粒的合成可包括在核纳米颗粒的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂的额外步骤,该壳试剂络合物由式II描述,



[0076] 其中 $\text{M}_{\text{壳}}^0$ 是原子序数不同于 $\text{M}_{\text{核}}^0$ 的零价金属,其中X'是氢化物分子,其可与X相同或不同,并且其中y是大于零的值。在许多情况下,y可为大于零且小于或等于四的值。由y表示的值可为整数或分数值,例如2.5。在上述的两个步骤中所使用的表面活性剂可为相同

或不同的。在一些情况下， $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 可分别为Sn和Bi。在其它情况下， $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 可分别为Bi和Sn。

[0077] 可通过任何合适的技术制作该电极，例如压制粉末膜法，并且该电极可包括非活性材料（例如炭黑）和粘合剂。在一些情况下，该电极可包含具有小于50nm的平均最大尺度的金属纳米颗粒。在一些情况下，该电极可包含具有小于20nm的平均最大尺度的金属纳米颗粒。在一些情况下，该电极可包含具有约10nm的平均最大尺度的金属纳米颗粒。在一些情况下，该电极可包含具有小于10nm的平均最大尺度的金属纳米颗粒。

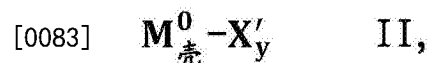
[0078] 该电极可包括过渡金属或过渡后金属的纳米颗粒。在一些变体中，该电极可包括锡纳米颗粒。在一些特别的变体中，该电极可包括具有约10nm的平均最大尺度的锡纳米颗粒。

[0079] 此外，还公开了具有上面公开的类型电极的电化学电池。如提及的，通过一种方法合成了构成该电极的核-壳纳米颗粒，该方法包括向根据式I的试剂络合物添加表面活性剂的步骤：



[0081] 其中 $M_{核}^0$ 是零价金属，其中X是氢化物分子，并且其中y是大于零的值。在许多情况下，y可为大于零且小于或等于四的值。由y表示的该值可为整数值或分数值，例如2.5。该步骤的产物可称作“核纳米颗粒”。

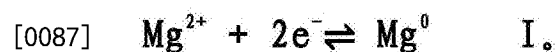
[0082] 构成该电化学电池内所包括的电极的核-壳金属纳米颗粒的合成可包括在核纳米颗粒的存在下向壳试剂络合物添加表面活性剂的额外步骤，该壳试剂络合物由式II描述，



[0084] 其中 $M_{壳}^0$ 是原子序数不同于 $M_{核}^0$ 的零价金属，其中X'是氢化物分子，其可与X相同或不同，并且其中y是大于零的值。在许多情况下，y可为大于零且小于或等于四的值。由y表示的值可为整数值或分数值，例如2.5。在上述的两个步骤中所使用的表面活性剂可为相同或不同的。在一些情况下， $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 可分别为Sn和Bi。在其它情况下， $M_{核}^0$ 和 $M_{壳}^0$ 可分别为Bi和Sn。

[0085] 上面提到的电化学电池的电极可为阳极或阴极，但是在一些特别的情况下可为阳极。在一些这样的特别情况下，该电极可为插入型阳极。该电化学电池可采用任何电化学反应并且可为适用于蓄电池的类型，例如在锂离子蓄电池中可用的锂电池，或可为适用于燃料电池的类型，例如氢燃料电池。

[0086] 在一些情况下，该电化学电池可为具有由反应I部分描述的类型的一般半电池反应的镁电化学电池或Mg离子电化学电池：



[0088] 在一些特别的情况下，该电化学电池可为具有包含根据本公开内容合成的纳米颗粒的插入型阳极并且包括根据反应II的工作半电池反应的Mg离子电化学电池：



[0090] 其中 M^0 表示纳入根据本公开内容的核-壳金属纳米颗粒的壳层中的零价金属,其中 x 为化学计量量,其可为大于零的整数值,并且其中 ω 是化学计量量,其可为大于零的整数值。在一些这样的特别情况下, x 可为一、二和三中的任一个, ω 可为一、二和三中的任一个。

[0091] 在又一些更特别的情况下,该电化学电池可为Mg离子电化学电池,其具有包含根据本公开内容合成的锡-铋核-壳纳米颗粒或铋-锡核-壳纳米颗粒的插入型阳极,并且包括根据反应III和反应IV中的至少一个的工作半电池反应:



[0094] 就以下实施例而言,进一步说明了本公开内容的各个方面。应当理解的是提供这些实施例来说明本公开内容的特定实施方案,并且这些实施例不应被视为在任何特别的方面限制本公开内容的范围或将本公开内容的范围限制于任何特别的方面。

[0095] 实施例1.锡核纳米颗粒的合成

[0096] 将0.503g锡金属粉末和0.187g硼氢化锂在行星式球磨机中合并。将合并物在行星式球磨机(使用Fritsch pulverisette 7行星式球磨机)中以400rpm在250mL不锈钢气密球磨罐中球磨4小时以制备 $Sn \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物,该球磨罐具有1³/₄英寸、3¹/₂英寸和5¹/₄英寸316不锈钢滚珠轴承。将所得的球磨络合物悬浮在THF中。用0.443g辛胺在10mL THF中的溶液滴定该悬浮体。接着发生的反应在约3小时内环境温度下进行至完成,导致具有约11nm的平均晶粒尺寸的零价锡纳米颗粒,如图1的X射线衍射光谱所示。图1的光谱指出不含氧化物物质的纯锡金属。在手套箱中在惰性条件下进行整个合成工序以避免氧化。

[0097] 实施例2.Sn-Bi核-壳纳米颗粒的合成

[0098] 在行星式球磨机中将铋粉末和硼氢化锂合并并且以400rpm球磨4小时以制备 $Bi \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物。将 $Bi \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物与实施例1的锡纳米颗粒在THF中共悬浮并且用2:1摩尔过量的辛胺: $Bi \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物滴定以制备Sn-Bi核壳纳米颗粒。在手套箱中在惰性条件下进行整个合成工序以避免氧化。

[0099] 实施例3.Bi-Sn核-壳纳米颗粒的合成

[0100] 将实施例2的 $Bi \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物悬浮在THF中并且用2:1摩尔过量的辛胺: $Bi \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物滴定以制备Bi核纳米颗粒。将实施例1的 $Sn \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物与Bi核纳米颗粒在THF中共悬浮并且用2:1摩尔过量的辛胺: $Sn \cdot (LiBH_4)_2$ 试剂络合物滴定以制备Bi-Sn核-壳纳米颗粒。在手套箱中在惰性条件下进行整个合成工序以避免氧化。

[0101] 实施例4.电极制作

[0102] 通过压制粉末膜法由实施例2中合成的类型的Sn-Bi纳米颗粒形成电极。简而言之,将根据实施例2的Sn-Bi纳米颗粒(本文也称作“活性材料”)、炭黑和聚偏氟乙烯(本文也称作“粘合剂”)以70%活性材料、20%炭黑和10%粘合剂(所有百分比(w/w))压制在一起。该方法制备了Sn-Bi电极。

[0103] 类似地,通过压制粉末膜法由实施例3中合成的类型的Bi-Sn纳米颗粒形成电极。

简而言之,将根据实施例3的Bi-Sn纳米颗粒(本文也称作“活性材料”)、炭黑和聚偏氟乙烯(本文也称作“粘合剂”)以70%活性材料、20%炭黑和10%粘合剂(所有百分比(w/w))压制在一起。该方法制备了Bi-Sn电极。在手套箱中在惰性条件下进行所有电极制作工序以避免材料氧化。

[0104] 实施例5.电化学电池构造和测试

[0105] 构造两个电化学电池,一个采用实施例4的Sn-Bi电极,另一个采用实施例4的Bi-Sn电极作为其电极。每个电化学电池使用Tomcell结构。简而言之,实施例4的电极(Sn-Bi或Bi-Sn)与具有玻璃纤维分隔体的Mg箔电极相对。电解质溶液为在1,2-二甲氧基乙烷中的3:1的 $\text{LiBH}_4:\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 。

[0106] 在50℃下和以C/200的C倍率测试了一个循环的阳极镁化。在图3中显示了Sn-Bi电极的第一循环镁化曲线,而在图4中显示了Bi-Sn电极的第一循环镁化曲线。应当注意的是,对于铋或锡阳极活性材料,电压没有在电池的理论电压处明显达到稳定,这暗示对于两种阳极类型的每种来说在核壳界面处一定程度的合金形成。

[0107] 前述描述涉及目前被认为是最实际的实施方案。然而应当理解,本公开内容不限于这些实施方案,而相反地,其旨在涵盖在所附权利要求的精神和范围内所包括的各种改变和等价配置,应给予该范围最宽泛的解释,从而包括法律所允许的所有这样的改变和等价结构。

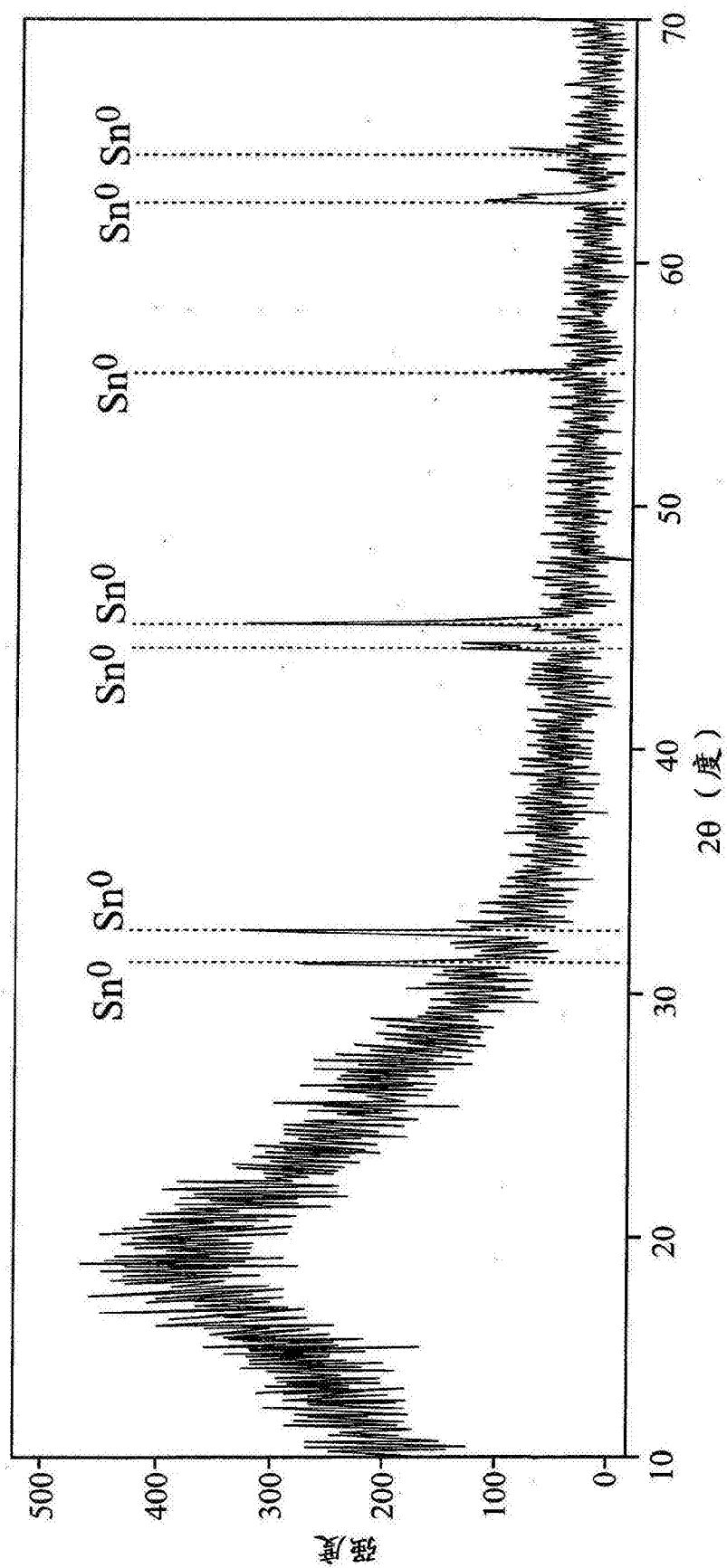


图1

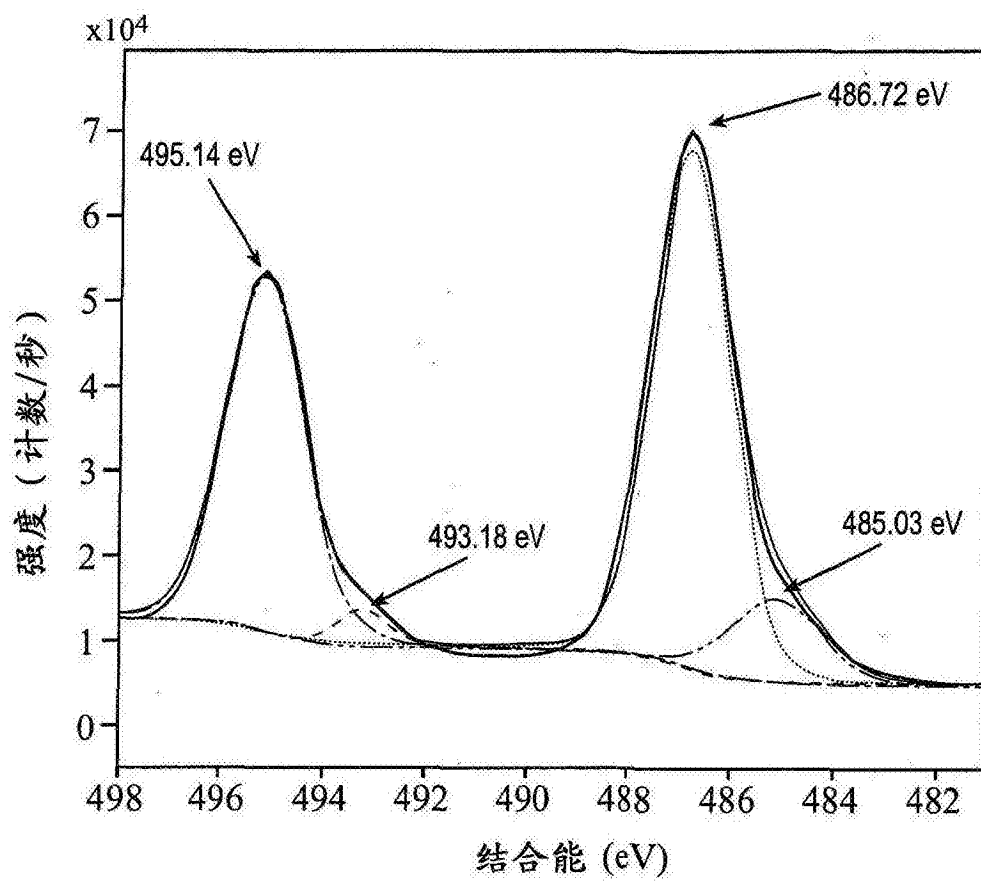


图2A

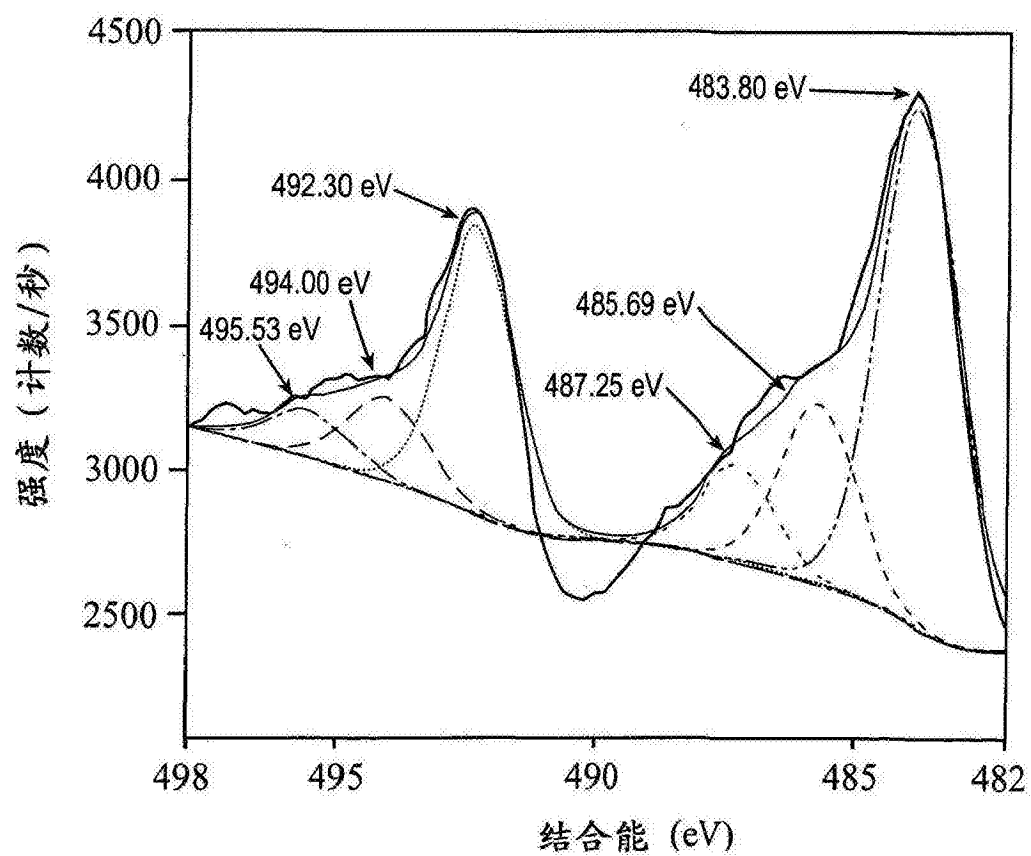


图2B

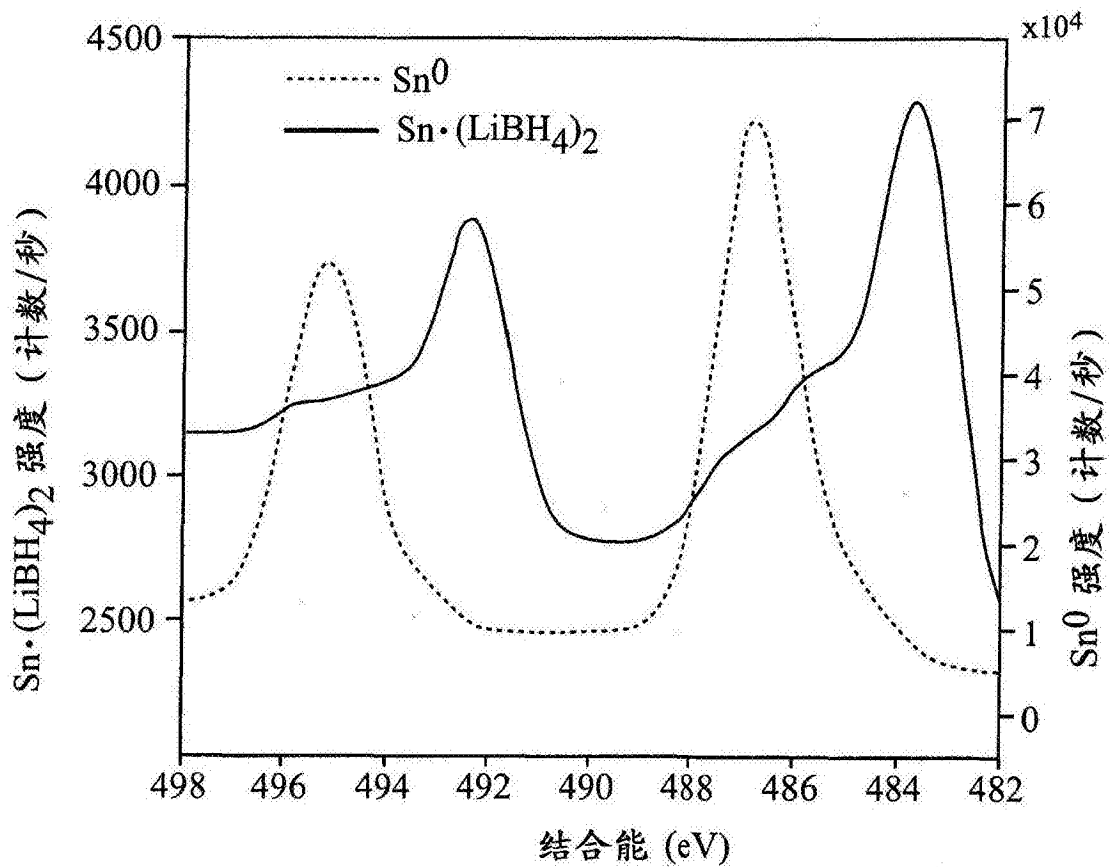


图2C

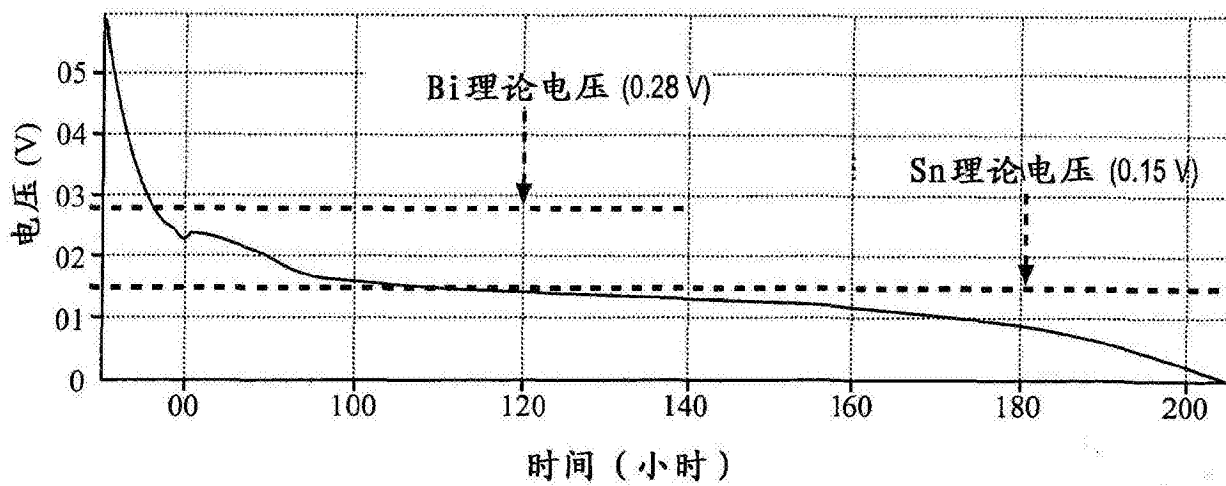


图3

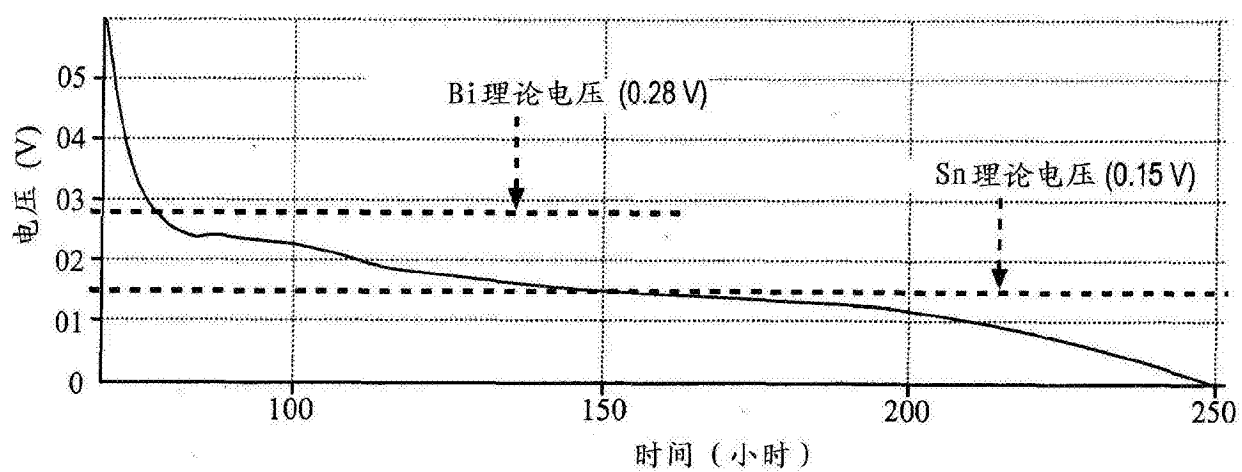


图4