(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118696432 A
(43)申请公布日 2024.09.24

(21)申请号 202380016001.2
(22)申请日 2023.01.10
(30)优先权数据
63/299,247 2022.01.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2023/050019 2023.01.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/133627 FR 2023.07.20
(71)申请人 魁北克电力公司
地址 加拿大
(72)发明人 K•阿穆泽加 D•勒布朗
A•保莱拉 A•盖尔斐
S•卡波利 P•布沙尔
F•拉鲁什 N•德拉波特
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李颖 林柏楠
(51)Int.Cl.
H01M 4/1395(2006.01)
H01M 4/134(2006.01)
H01M 6/18(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)
H01M 10/0565(2006.01)

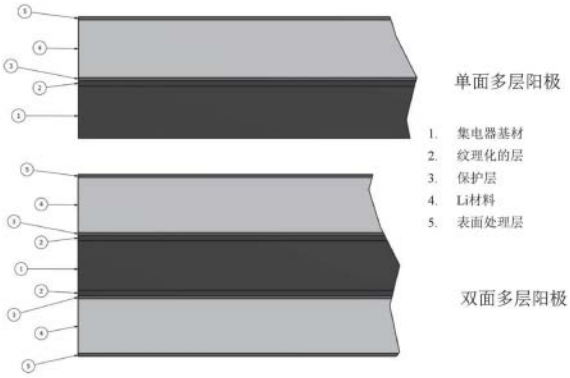
权利要求书3页 说明书9页 附图13页

(54)发明名称

用于生产锂电池的阳极的工艺

(57)摘要

提供了一种用于生产锂电池的阳极的方法。所述方法包括:提供集电器,在其上形成保护材料层,在所述保护材料层上沉积亲锂材料,以及在所述亲锂材料层上沉积熔融的锂材料。所述亲锂材料和所述熔融的锂材料随后反应以形成阳极活性材料。所述阳极的所述集电器和/或至少一个其他层可以在其表面上包括连续的3D结构。沉积在所述集电器上的所述保护材料构成所述集电器和所述阳极活性材料中的锂之间的屏障,因此避免了在所述集电器中形成裂纹。



CN 118696432 A

1.一种用于生产锂电池的阳极的方法,其包括:

a)提供集电器;

b)在所述集电器的表面上沉积保护材料层,以获得受保护的集电器;

c)在所述受保护的集电器的表面上沉积亲锂材料层;以及

d)在所述亲锂材料层上沉积熔融形式的锂材料层,所述亲锂材料由此与熔融的锂材料反应以形成活性阳极材料层。

2.一种用于生产锂电池的阳极的方法,其包括:

a)提供集电器;

b)在所述集电器的表面上沉积保护材料层,以获得受保护的集电器;

c)在所述受保护的集电器的表面上沉积亲锂材料层,然后c1)对所述亲锂材料层进行等离子体处理,以获得等离子体处理的亲锂材料层;以及

d)在进行过等离子体处理的所述亲锂材料层上沉积熔融形式的锂材料层,所述亲锂材料由此与熔融的锂材料反应以形成活性阳极材料层。

3.一种用于生产锂电池的阳极的方法,其包括:

a)提供集电器;

b)在所述集电器的表面上沉积保护材料层,以获得受保护的集电器;

c1)对所述受保护的集电器进行等离子体处理,以获得具有亲锂表面的等离子体处理的受保护的集电器;以及

d)在所述亲锂表面上沉积熔融形式的锂材料层,由此形成活性阳极材料层。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其进一步包括步骤a1)在进行步骤b)之前,在所述集电器的表面上形成连续的3D结构,以获得纹理化的集电器。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其进一步包括步骤b1)在进行步骤c)或c1)之前,在所述受保护的集电器的表面上形成连续的3D结构,以获得纹理化的受保护的集电器。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其进一步包括e)在形成的活性阳极材料层上沉积表面处理剂层。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其进一步包括步骤d1)在进行步骤e)之前,在所述阳极材料层的表面上形成连续的3D结构。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其进一步包括步骤e1)在所述表面处理剂层的表面上形成连续的3D结构。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中步骤a1)、b)、b1)、c)、c1)、d)、d1)、e)和e1)在所述集电器的两侧上进行,并且产生双面阳极,

任选地,步骤a1)、b)、b1)、c)、c1)、d)、d1)、e)和e1)在所述集电器的一侧上进行,然后在所述集电器的另一侧上进行;

任选地,步骤a1)、b)、b1)、c)、c1)、d)、d1)、e)和e1)中的每一个同时在所述集电器的一侧上进行,并且然后在所述集电器的另一侧上进行。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中步骤a1)和b1)各自独立地包括在所述集电器的所述表面上或在所述受保护的集电器的所述表面上电化学沉积导电材料,

任选地,所述导电材料是与所述集电器相同的材料;

任选地,所述导电材料是与所述集电器不同的材料。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中步骤a1)和b1)各自独立地包括在所述集电器的所述表面上提供一定的粗糙度,

任选地,步骤a1)和b1)各自独立地包括机械处理和/或激光处理、电化学氧化、化学蚀刻或任何合适的技术。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其中步骤b)包括电化学沉积、化学镀或任何合适的技术。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其中步骤c)包括电化学氧化或电化学还原,或任何合适的技术。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其中步骤c1)中的所述等离子体处理是大气压热等离子体。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中步骤d)包括渗透方法、波峰焊接、使用加热喷嘴、使用网纹辊或任何合适的技术。

16.根据权利要求1至1 5中任一项所述的方法,其中至少一个干燥步骤在步骤a1)、b)、b1)、c)、d)、d1)和e)中的任一步骤之后进行。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的方法,其中所述熔融形式的锂材料处于约180℃和约400℃之间的温度,

任选地,所述熔融形式的锂材料处于约210℃的温度。

18.根据权利要求1至17中任一项所述的方法,其中所述集电器包括为Cu、Al、Ni、Ti、C、不锈钢、导电聚合物或它们的组合的材料,

任选地,所述集电器包括Cu、Al或碳涂覆的铝。

19.根据权利要求1至18中任一项所述的方法,其中所述保护材料包括Ni、Co、Cr、Fe、Ti或它们的组合,

任选地,所述保护材料包括Ni。

20.根据权利要求1至19中任一项所述的方法,其中所述亲锂材料包括CuO、Cu_2O、ZnO、MnO_2、SnO_2、Cu、Au、Mg、Al、In、B、Zn、Sn、Si、SiO_2、SiO_x、金属氟化物、金属硼化物或它们的组合,

任选地,所述亲锂材料包括ZnO、Zn或Sn。

21.根据权利要求1至20中任一项所述的方法,其中所述亲锂表面具有连续的3D结构,

任选地,所述亲锂表面包括Ni。

22.根据权利要求1至21中任一项所述的方法,其中所述熔融形式的锂材料包括锂或其合金,

任选地,所述熔融形式的锂材料是锂金属;

任选地,所述锂合金是二元合金,如Li-Mg、Li-Al、Li-Na、Li-Si、Li-Sn、Li-Zn、Li-Ag、Li-K、Li-B或任何其他合适的二元锂合金;或者所述锂合金是如Li-Al-Na、Li-Mg-Na、Li-Al-Si、Li-Mg-Si的三元合金,或者包括如Cu、Zn、Sn、Ca、Sr的元素的三元合金,或者任何其他合适的三元锂合金。

23.根据权利要求1至16中任一项所述的方法,其中所述表面处理剂包括Ag、Zn、SiO_x、Sn、Si、Li_2CO_3、LiF、炭黑、碳纳米纤维、石墨烯或任何其他合适的表面处理剂。

24.根据权利要求1至23中任一项所述的方法,其中所述锂电池是锂离子电池或全固态电池。

25.一种通过根据权利要求1至24中任一项所述的方法生产的阳极。

26.一种用于锂电池的阳极,其包括:

集电器;

沉积在所述集电器上的保护材料层;和

活性阳极材料,所述活性阳极材料由于在亲锂材料和熔融形式的锂材料之间的反应而形成,

任选地,所述活性阳极材料通过在亲锂表面上沉积所述锂材料而形成。

27.根据权利要求25或26所述的阳极,其中:在所述集电器和所述活性阳极材料之间基本上没有物理相互作用或化学相互作用。

28.根据权利要求25至27中任一项所述的阳极,所述阳极是单面或双面的。

29.根据权利要求25至28中任一项所述的阳极,其中所述集电器具有在约4μm与约5μm之间的厚度。

30.一种适于生产根据权利要求25至29中任一项所述的阳极的设备。

31.一种根据权利要求25至29中任一项所述的阳极的用途,其用于制造锂电池。

32.一种制造锂电池的方法,其包括使用根据权利要求25至29中任一项所述的阳极。

33.一种锂电池,其包括根据权利要求25至29中任一项所述的阳极,

任选地,所述锂电池是锂离子电池或全固态电池。

用于生产锂电池的阳极的工艺

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求2022年1月13日提交的美国临时专利申请第63/299,247号的权益。该申请的内容通过引用以其整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及用于生产锂电池的阳极的方法。更具体地,本发明涉及一种用于生产阳极的方法,其中在亲锂材料和熔融形式的锂材料之间反应之后或者在亲锂表面上沉积锂材料之后形成阳极活性材料。阳极的集电器和/或至少一个其他层可以包括连续的3D结构。

背景技术

[0004] 例如与理论比能量为372mAh/g的诸如石墨等的材料相比,理论比能量为3860mAh/g的锂金属构成了储能系统(ESS)或电池的良好阳极材料。

[0005] 需要薄的Li金属箔来增加电池的能量密度并降低阳极的生产成本。然而,Li具有低的机械强度和电子导电性(分别比铜和铝低5倍和3倍)。因此,薄的独立式Li难以生产和处理。在本领域中已知使用沉积在由导电材料制成的基材上的薄层Li。通常,选择具有良好机械性能和良好电子导电性的基材,也称为集电器。即使是基材上厚度低至4微米至5微米的Li层也构成了比使用独立式Li更好的解决方案。

[0006] 在金属基材上沉积薄层Li的方法在本领域中是已知的。此类方法包括例如物理气相沉积(PVD)技术。然而,若干个缺点与PVD相关,如沉积速率相当低,并且整个技术相当昂贵。

[0007] 此外,已经观察到,当一层Li沉积在集电器上时,Li和导电材料之间会发生相互作用,这导致在集电器中形成裂纹。这将在下文中更详细地描述。当使用更理想的较薄集电器时,以及当进行涉及在高温下使用锂的其他沉积技术时,在集电器中形成裂纹变得特别普遍。

[0008] 发明人知道以下文件:US 2020/099039、WO 2020/240553、WO 2020/210913、WO 2014/201569、US 7,964,307B2、US 2021/0218032A1、US 11,437,624B2、WO 2022/077120A1和US2022/0328803。

[0009] 仍然需要用于生产锂电池的阳极的有效且具有成本效益的方法。特别地,需要此类方法,这些方法允许除PVD之外的其他Li沉积技术,并且不导致集电器损坏。

发明内容

[0010] 本发明人已经设计并实施了一种用于生产锂电池的阳极的方法。所述方法包括:提供集电器,在其上形成保护材料层,在所述保护材料层上沉积亲锂材料,以及在所述亲锂材料层上沉积熔融的锂材料。所述亲锂材料和所述熔融的锂材料随后反应以形成阳极活性材料。所述阳极的所述集电器和/或至少一个其他层可以在其表面上包括连续的3D结构。所

述方法还可以包括等离子体处理,所述等离子体处理可以导致亲锂表面的形成。沉积在所述集电器上的所述保护材料构成所述集电器和所述阳极活性材料中的锂之间的屏障,因此避免了在所述集电器中形成裂纹。

[0011] 在本发明的实施方案中,在沉积所述熔融的锂材料之前,将所述亲锂材料沉积在所述保护层上之后进行等离子体处理,产生等离子体处理的亲锂材料。

[0012] 在本发明的实施方案中,对所述保护层进行等离子体处理,导致形成亲锂表面,所述熔融的锂材料沉积在所述亲锂表面上。

[0013] 所述等离子体处理可以是热大气压等离子体或任何其他合适的等离子体处理。

[0014] 在本发明的实施方案中,所述集电器设有在其表面上形成的连续的3D结构。此外,包括所述保护层、所述亲锂表面、所述阳极活性材料层和表面处理剂层的阳极的至少一个其他层可以包括连续的3D结构。所述连续的3D结构可以通过在表面上电化学沉积或化学沉积导电材料来形成。可替代地,例如,关于集电器,可以通过使用可以包括机械处理和/或激光处理、电化学氧化、化学蚀刻或任何其他合适的技术在其表面提供一些粗糙度来形成连续的3D结构。

[0015] 在本发明的实施方案中,所述熔融形式的锂材料包括锂或其合金。

[0016] 在本发明的实施方案中,提供了一种阳极,其包括集电器、沉积在所述集电器上的保护材料层和阳极活性材料层,所述阳极活性材料层在亲锂材料和熔融形式的锂材料之间的反应之后形成或者在亲锂表面上沉积所述锂材料后形成。在本发明的实施方案中,所述阳极是单面的,或者所述阳极是双面的。在本发明的实施方案中,所述集电器具有在约4μm至约5μm之间的厚度。

[0017] 在本发明的实施方案中,提供了一种适于进行本文所述的方法以生产本文所述的阳极的设备。

[0018] 在本发明的实施方案中,所述锂电池是锂离子电池或全固态电池。

[0019] 因此,根据本发明的各方面,本发明提供了以下内容:

[0020] (1).一种用于生产锂电池的阳极的方法,其包括:a)提供集电器;b)在所述集电器的表面上沉积保护材料层,以获得受保护的集电器;c)在所述受保护的集电器的表面上沉积亲锂材料层;以及d)在所述亲锂材料层上沉积熔融形式的锂材料层,由此所述亲锂材料与熔融的锂材料反应以形成阳极活性材料层。

[0021] (2).一种用于生产锂电池的阳极的方法,其包括:a)提供集电器;b)在所述集电器的表面上沉积保护材料层,以获得受保护的集电器;c)在所述保护材料层上沉积亲锂材料层,然后c1)对所述亲锂材料层进行等离子体处理,以获得等离子体处理的亲锂材料层;以及d)在所述等离子体处理的亲锂材料层上沉积熔融形式的锂材料层,由此所述亲锂材料与熔融的锂材料反应以形成阳极活性材料层。

[0022] (3).一种用于生产锂电池的阳极的方法,其包括:a)提供集电器;b)在所述集电器的表面上沉积保护材料层,以获得受保护的集电器;c1)对所述受保护的集电器进行等离子体处理,以获得具有亲锂表面的等离子体处理的受保护的集电器;以及d)在所述亲锂表面上沉积熔融形式的锂材料层,从而形成阳极活性材料层。

[0023] (4).根据上述(1)至(3)中任一项所述的方法,其进一步包括a1)在进行步骤b)之前,在所述集电器的表面上形成连续的3D结构,以获得纹理化的集电器。

[0024] (5).根据上述(1)至(4)中任一项所述的方法,其进一步包括b1)在进行步骤c)或步骤c1)之前,在所述受保护的集电器的表面上形成连续的3D结构,以获得纹理化的受保护的集电器。

[0025] (6).根据上述(1)至(5)中任一项所述的方法,其进一步包括e)在形成的所述阳极活性材料层上沉积表面处理剂层。

[0026] (7).根据上述(1)至(6)中任一项所述的方法,其进一步包括d1)在进行步骤e)之前,在所述阳极活性材料层的表面上形成连续的3D结构。

[0027] (8).根据上述(1)至(7)中任一项所述的方法,其进一步包括e1)在所述表面处理剂层的表面上形成连续的3D结构。

[0028] (9).根据上述(1)至(8)中任一项所述的方法,其中步骤a1)、b)、b1)、c)、c1)、d)、d1)、e)和e1)在所述集电器的两侧上进行,并且产生双面阳极,任选地,步骤a1)、b)、b1)、c)、c1)、d)、d1)、e)和e1)全部在所述集电器的一侧上进行,然后在所述收集器的另一侧进行;任选地,步骤a1)、b)、b1)、c)、c1)、d)、d1)、e)和e1)中的每一个在所述集电器的一侧上同时进行,然后在所述集电器的另一侧上进行。

[0029] (10).根据上述(1)至(9)中任一项所述的方法,其中步骤a1)和b1)各自独立地包括在所述集电器的所述表面上或在所述受保护的集电器的所述表面上电化学沉积导电材料,任选地所述导电材料是与所述集电器相同的材料;任选地所述导电材料是与集电器不同的材料。

[0030] (11).根据上述(1)至(10)中任一项所述的方法,其中步骤a1)和b1)各自独立地包括在所述集电器的所述表面上或在所述受保护的集电器的所述表面上提供一些粗糙度,任选地,步骤a1)好b1)各自独立地包括机械处理和/或激光处理、电化学氧化、化学蚀刻或任何其他合适的技术。

[0031] (12).根据上述(1)至(11)中任一项所述的方法,其中步骤b)包括电化学沉积、化学镀或任何其他合适的技术。

[0032] (13).根据上述(1)至(12)中任一项所述的方法,其中步骤c)包括电化学氧化或电化学还原,或任何其他合适的技术。

[0033] (14).根据上述(1)至(13)中任一项所述的方法,其中步骤c1)中的所述等离子体处理是热大气压等离子体。

[0034] (15).根据上述(1)至(14)中任一项所述的方法,其中步骤d)包括渗透方法、波峰焊接、使用加热喷嘴、网纹辊或任何其他合适的技术。

[0035] (16).根据上述(1)至(15)中任一项所述的方法,其中在步骤a1)、b)、b1)、c)、d)和e)中的任一步骤之后进行至少一个干燥步骤。

[0036] (17).根据上述(1)至(16)中任一项所述的方法,其中所述熔融形式的锂材料处于在约180℃和约400℃之间的温度,任选地所述熔融形式的锂材料处于约210℃的温度。

[0037] (18).根据上述(1)至(17)中任一项所述的方法,其中所述集电器包括为Cu、Al、Ni、Ti、C、不锈钢、导电聚合物或它们的组合的材料,任选地所述集电器包括Cu、Al或碳涂覆的Al。

[0038] (19).根据上述(1)至(18)中任一项所述的方法,其中所述保护材料包括Ni、Co、Cr、Fe、Ti或它们的组合,任选地所述保护材料包括Ni。

[0039] (20).根据上述(1)至(19)中任一项所述的方法,其中所述亲锂材料包括CuO、Cu_2O、ZnO、MnO_2、SnO_2、Cu、Au、Mg、Al、In、B、Zn、Sn、Si、SiO_2、SiO_x、金属氟化物、金属硼化物或它们的组合,任选地所述亲锂材料包括ZnO、Zn或Sn。

[0040] (21).根据上述(1)至(20)中任一项所述的方法,其中所述亲锂表面具有3D结构,任选地所述亲锂表面包括Ni。

[0041] (22).根据上述(1)至(21)中任一项所述的方法,其中所述熔融形式的锂材料包括锂或其合金,任选地,所述熔融形式的锂材料是锂金属,任选地所述锂合金是二元合金,如Li-Mg、Li-Al、Li-Na、Li-Si、Li-Sn、Li-Zn、Li-Ag、Li-K、Li-B、Li-In,或任何其他合适的锂二元合金;或者所述锂合金是如Li-Al-Na、Li-Mg-Na、Li-Al-Si、Li-Mg-Si的三元合金,或者包括如Cu、Zn、Sn、Ca、Sr的元素的三元金属合金,或者任何其他合适的锂三元合金。

[0042] (23).根据上述(1)至(22)中任一项所述的方法,其中所述表面处理剂包括Ag、Zn、Al、SiO_x、Sn、Si、Li_2CO_3、LiF、炭黑、碳纳米纤维、石墨烯或任何其他合适的表面处理剂。

[0043] (24).根据上述(1)至(23)中任一项所述的方法,其中所述锂电池是锂离子电池或全固态电池。

[0044] (25).一种通过如上述(1)至(24)中任一项所述的方法生产的阳极。

[0045] (26).一种用于锂电池的阳极,其包括:集电器;沉积在所述集电器上的保护材料层;和阳极活性材料,所述阳极活性材料在亲锂材料和熔融形式的锂材料之间的反应之后形成,任选地所述阳极活性材料在亲锂表面上沉积锂材料之后形成。

[0046] (27).根据上述(25)或(26)所述的阳极,其中在所述集电器和所述阳极活性材料之间基本上不存在物理相互作用或化学相互作用。

[0047] (28).根据上述(25)至(27)中任一项所述的阳极,其为单面或双面的。

[0048] (29).根据上述(25)至(28)中任一项所述的阳极,其中所述集电器具有在约4μm至约5μm之间的厚度。

[0049] (30).一种适于生产如上述(25)至(29)中任一项所述的阳极的设备。

[0050] (31).如上述(25)至(29)中任一项所述的阳极在制造锂电池中的用途。

[0051] (32).一种制造锂电池的方法,其包括使用如上述(25)至(29)中任一项所述的阳极。

[0052] (33).一种锂电池,其包括如上述(25)至(29)中任一项所述的阳极,任性地所述锂电池是锂离子电池或全固态电池。

[0053] 本发明的其他目的、优点和特征在阅读以下仅参考附图以实例的方式给出的对其具体实施方案的非限制性描述后将变得更加明显。

附图说明

[0054] 本专利或申请文件含有至少一张彩色附图。在请求并支付必要的费用后,官方将会提供带有彩色附图的本专利或专利申请公开物的副本。

[0055] 在附图中:

[0056] 图1:由铜集电器箔组成的样品的横截面的EDS分析,该铜集电器箔被覆盖有作为亲锂材料的50nm厚的Zn涂层,并且放置成与熔融的Li接触。A)横截面的SEM图像;以及B)横截面上随深度变化的EDS线扫描分析。

[0057] 图2:根据本发明的阳极,示出了单面阳极和双面阳极。

[0058] 图3:对于Cu-Zn-Li和Cu-Ni-Zn-Li,在每个样品的背面的杯状箔的形状随时间的变化。

[0059] 图4:在与熔融Li接触30秒后Cu-Ni-Zn-Li和Cu-Zn-Li样品的背面的SEM和EDS分析。

[0060] 图5:不同Zn层厚度的Cu-Ni以及Cu-Ni-Zn基材上熔融的Li的接触角的变化。

[0061] 图6:不同Zn层厚度的Cu-Ni-Zn基材上的熔融的Li在接触10秒和30秒后的接触角的变化。

[0062] 图7:不同Sn层厚度的Cu-Ni以及Cu-Ni-Sn基材上熔融的Li的接触角的变化。

[0063] 图8:在Ni电沉积(a)、ZnO电沉积(b)和Li施加(c)之后的Cu箔样品的表面的照片。

[0064] 图9:Cu-Ni和Cu-Ni-Sn(40nm)与熔融的Li的接触角以及Cu-Ni Sn(40nm)与Li-Mg合金的接触角的变化。

[0065] 图10:样品的SEM图像(在低温断裂后)显示了厚度为5μm的Li薄层具有良好的均匀性(变化低于±1μm)。

[0066] 图11:横截面上随Cu-Ni-Sn-Li-Zn样品的深度变化的EDS线扫描分析。

[0067] 图12:不同Cu-Ni基材的亲锂活性表示为在两分钟铺展时间之后熔融的Li的总表面积。

具体实施方式

[0068] 在进一步描述本发明之前,应当理解,本发明不限于下面描述的特定实施方案,因为可以对这些实施方案进行变型并且仍然落入所附权利要求的范围内。还应当理解,所采用的术语是为了描述特定实施方案的目的;并且并不旨在进行限制。相反,本发明的范围将由所附的权利要求来确立。

[0069] 为了提供对本说明书中所使用的术语的清晰和一致的理解,以下提供了许多定义。此外,除非另有定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。

[0070] 当与权利要求和/或说明书中的术语“包括”结合使用时,词语“一个(a或an)”的使用可能意指“一个”,但它也与“一个或多个”、“至少一个”和“一个或多于一个”的含义一致。相似地,词语“另一个”可以意指至少第二个或更多个。

[0071] 如在本说明书和权利要求中所用,词语“包括(comprising)”(以及任何形式的包括,如“包括(comprise)”和“包括(comprises)”)、“具有(having)”(以及任何形式的具有,如“具有(have)”和“具有(has)”)、“包含(including)”(以及任何形式的包含,如“包含(includes)”和“包含(include)”)或“含有”(以及任何形式的含有,如“含有(contains)”和“含有(contain)”)是包容性的或开放式的,并且不排除额外的、未列举的元素或工艺步骤。

[0072] 如本文所用,术语“纹理化的集电器”是指在至少一个表面上形成有连续的3D结构的集电器。连续的3D结构可以通过导电材料的电化学沉积,或者通过包括机械处理和/或激光处理、电化学氧化(溶解)、化学蚀刻的技术,或者任何其他合适的技术来形成。应当注意,术语“纹理化的”在本文中还与包括连续的3D结构的阳极的任何其他层结合使用。此类层例如是保护层、活性阳极材料层和表面处理剂层。

[0073] 如本文所用,术语“亲锂表面”是指对锂具有亲和力的表面。该表面可以是其上具有保护材料的集电器的表面。此外,该表面可以包括连续的3D结构。亲锂性质可以通过等离子体处理赋予表面。

[0074] 本发明人已经设计并实施了一种用于生产锂电池的阳极的方法。

[0075] 我们的数据证实,当熔融的Li金属施加至Cu箔或Al箔上时(即使温度低至210℃),集电器金属的表面开始形成合金,并且一旦施加的熔融的Li层固化,集电器材料的碎片就会出现在Li层内部或其表面上。图1显示了由铜集电器箔组成的样品的横截面的EDS分析,该铜集电器箔被覆盖有作为亲锂材料的50nm厚的Zn涂层,并且放置成与熔融的Li接触。图1A是横截面的SEM图像,并且图1B对应于横截面上随深度变化的EDS线扫描分析。Si信号是由用于制备冷冻切片的样品的树脂产生的,并且由于不可避免地存在污染,在这种类型的分析中检测到C信号是正常的。来自氧的信号给出了沉积的Li层的顶部从哪里开始(在大约1.4μm处)以及它在哪里结束(在大约4.8μm处)的概念。如可以看出的,在沉积的Li层的表面检测到来自铜的非常强的信号,表明Cu的碎片已经从Cu箔表面脱离,并且已经在Li层的上部区段中形成金属间颗粒。

[0076] 应当注意,在图2中,附图标记1至5如下表示阳极的元件:1-集电器基材,2-纹理化的层,3-保护层,4-锂材料,以及5-表面处理层。

[0077] 在集电器厚度非常小的情况下,由于Li层和集电器表面之间的相互作用,重要的空穴开始出现在集电器材料中。这可能是一个重要的缺点,特别是当目的是使用非常薄的集电器箔(例如4μm至5μm)以便最小化阳极的生产成本并最大化电池的比能量密度和体积能量密度时。

[0078] 应当注意,不同类别的亲锂材料可以使用电化学方法在受控条件下(就沉积物的厚度和形态而言)在时间有效且可扩展的电化学装置中沉积在屏障层上。取决于亲锂材料的性质,在其沉积阶段,集电器可以接收阴极电流(在亲锂沉积期间成为阴极电极)或阳极电流。因此,集电器可以用作阴极(用于沉积元素如Zn、Sn、Si、金属硼化物或者甚至氧化物如ZnO、MnO_2或SnO_2),或用作阳极(用于沉积或形成化合物如CuO、Cu_2O、SnO_2或MnO_2)。

[0079] 与其他方法相比,电化学沉积的优点如下:

[0080] • 与PVD相比,它更具成本效益并且快得多,

[0081] • 与湿化学和热处理相比,厚度被更好地控制且更精确,并且工艺快得多(若干秒或若干分钟而不是若干个小时)

[0082] • 更容易控制沉积亲锂材料的确切区域,这又允许更好地控制将沉积Li层的位置。

[0083] • 卷到卷电化学亲锂沉积的扩展更容易且更具成本效益。

[0084] 实施例1

[0085] 使用5μm厚的铜箔来制备两组集电器。在一组中,在电解池中将40nm的Zn层沉积在铜箔上,以制备Cu-Zn箔样品。对于第二组,在沉积40nm的Zn层之前,电化学沉积300nm的Ni层(厚度通过使用石英微量天平晶体估计),以制备Cu-Ni-Zn箔样品。为了评估熔融的Li和Cu箔之间的相互作用的影响,在亲锂材料如Zn的存在下,通过在相同条件下与相同量的熔融的Li接触来测试两组制备的样品。对于每个测试(在配有净化装置的Ar手套箱中进行,以确保H_2O、O_2和N_2水平低于1ppm),将约0.1g的熔融的Li(通过在不锈钢注射器中将Li加热至

250℃制备,并且使用机械控制的活塞施加)沉积在样品(表面积为大约14cm^2)的表面上,样品放置在样品架上,样品架确保样品的平整度并允许将其温度控制在大约230℃。一旦Li液滴沉积,由于Zn层的亲锂作用,其开始在样品表面上延伸。允许每个样品与熔融的Li液滴接触持续一定的时间间隔(测试10秒、30秒、60秒和120秒的4次),然后允许样品冷却到室温。

[0086] 图3显示了在每个样品的背面的铜箔的形状。如可以看出的,无论接触的持续时间如何,Cu-Ni-Zn样品没有显示出任何受到与熔融的Li接触影响的迹象。然而,在Cu-Zn样品的情况下,即使在与熔融的Li接触10秒钟后,在与施加Li的区域相同的区域仍有较暗的区域的出现的可见迹象。在接触30秒后,在Cu-Zn的情况下,对应于Li施加的区域在背面显示出清晰的灰色区域。图4显示了在与Li接触30秒后Cu-Zn样品的背面的SEM图像和EDS分析。可以看出,大部分Cu被侵蚀,并且Cu仅作为小簇而不是完整的箔留下。如在图3中可以看到的,对于Cu-Zn-Li样品,在60秒和120秒后,与熔融的锂相互作用的影响变得更加重要。如图3和图4所示,沉积在铜箔上的Ni层很好地保护了Cu箔免受其与熔融的Li相互作用。

[0087] 实施例2

[0088] 为了评估Zn层的厚度对其亲锂性质的影响,用300nm的Ni电镀五个5μm Cu箔(14cm^2)的正方形样品,随后电镀厚度为40nm、60nm、80nm、100nm或150nm的Zn层。使用与实施例1中所述相同的装置来沉积熔融的Li(0.1g)的受控液滴,并且测量液滴的接触角随时间的变化。图5显示了不同Zn层厚度的Cu-Ni以及Cu-Ni-Zn基材上熔融的Li的接触角的变化。

[0089] 如从图5中可以看出的,当Cu箔仅被300nm的电沉积的Ni的保护层覆盖时,表面对Li没有亲锂性,其中在2秒后测得的接触角为大约118°。接触角实际上保持不变,在120秒后达到112°。相反,在Cu-Ni表面上仅电沉积40nm的Zn导致30秒后61°的低得多的接触角,显示Zn沉积物的亲锂效应。还可以看出,增加Zn沉积物的厚度导致甚至更低的接触角值。为了更好地显示Zn厚度对亲锂效应的影响,在不同的Cu-Ni-Zn样品上对于10秒和30秒的接触角时间,图5中的相同数据呈现在图6中。如可以看出的,在熔融的Li和具有150nm厚度的Zn层的Cu-Ni-Zn之间接触30秒后,获得了低至18°的接触角值。

[0090] 实施例3

[0091] 为了评估Sn的亲锂效应,用300nm的Ni电镀三个5μm Cu箔(14cm^2)的正方形样品,随后电镀厚度为40nm、60nm或80nm的Sn层。使用与实施例1中所述相同的装置来沉积熔融的Li(0.1g)的受控液滴,并且测量液滴的接触角随时间的变化。图7显示了不同Sn层厚度的Cu-Ni以及Cu-Ni-Sn基材上的熔融的Li的接触角的变化。与Zn的情况一样,与在表面上没有亲锂剂的Cu-Ni相比,Cu-Ni-Sn样品也显示出非常好的亲锂效应。在Sn的情况下,如在图7中可以观察到的,40nm、60nm和80nm的所有三个样品都显示出相似的亲锂活性。

[0092] 实施例4

[0093] 为了评估ZnO的亲锂效应,通过在具有300nm电沉积的Ni保护层的Cu箔(14cm^2)上电沉积ZnO薄层来制备Cu-Ni-ZnO的样品。在含有0.1M的$Zn(NO_3)_2$溶液作为电解质和Zn板作为阳极的电解槽中,通过使用Cu-Ni箔作为阴极来电沉积ZnO层。电解在5mA/cm^{2}的电流密度和62℃的温度下进行,持续36秒。ZnO层的厚度估计在大约30nm。然后将样品放入类似于实施例1中所述的手套箱中,并在加热板上加热至250℃。然后通过放置由挤出的Li制成的Li棒使Li在样品的表面上熔化。一旦Li已经熔化,使用由高温硅制成的手动操作的刀片去除

多余的Li。图8显示了在Ni电沉积(a)、ZnO电沉积(b)和Li施加(c)后Cu箔样品的表面的照片。如可以看出的,熔融的Li仅粘附在被电沉积的ZnO覆盖的区域上,显示了ZnO作为亲锂材料用于熔融的Li施加的功效。

[0094] 实施例5

[0095] 为了评估使用Li合金的Sn的亲锂效应,使用Cu-Ni-Sn(40nm)和具有90%-10%的重量Li:Mg比的Li-Mg合金进行了实施例3中所述的相同类型的实验。Cu-Ni和Cu-Ni-Sn(40nm)与熔融的Li的接触角的变化以及Cu-Ni-Sn(40nm)与Li-Mg合金的接触角的变化在图9中呈现。如可以看出的,尽管Sn(40nm)上Li-Mg(10%)的接触角值低于Sn(40nm)上Li的接触角值,但是当其接触角值与没有Sn亲锂层的Cu-Ni上Li的接触角值相比时,Sn(40nm)仍然表现出对Li-Mg(10%)的明显亲锂活性。

[0096] 实施例6

[0097] 该实施例显示了使用利用熔融的Li在集电器如5μm Cu箔上施加薄且均匀的Li层的容易扩展的方法的可行性。5μm Cu箔(130cm^2)的样品被电镀有300nm的Ni,随后电镀厚度为40nm的Sn层。然后将样品以2cm/s的恒定速度手动施加在部分地浸入在含有处于260℃的温度的熔融的Li的储器中的网纹辊的顶表面上。网纹辊具有700mm的长度和19mm的直径。它呈现出倒金字塔的特征(每25mm有20个金字塔),并且在每个金字塔中深度为大约400μm。在图10中显示了样品(在低温断裂后)的SEM图像。获得了厚度为5μm的具有良好均匀性(变化低于±1μm)的薄的Li层。

[0098] 实施例7

[0099] 为了显示在所提出的Li阳极材料的沉积的Li层上沉积表面处理层的可行性,通过DC溅射来处理类似于在实施例6中生产的Cu-Ni-Sn-Li样品。通过在0.008毫巴的真空下在99.9%纯度的Zn靶上施加50mA的DC电流并使用高纯Ar(6.0级;99.9999%纯度)来沉积平均靶值为50nm的Zn。图11显示了样品的横截面的EDS分析。在横截面上随深度变化的EDS线扫描分析显示了铜集电器箔(没有显示5μm的整个厚度)、3.5μm和4.0μm之间的Ni保护层、0.5μm和3.5μm之间的Li层(由于来自Li的信号非常弱,在该EDS中没有Li信号)以及在Li层的顶部上存在Zn层。

[0100] 实施例8

[0101] 两个5μm Cu箔(14cm^2)的正方形样品被电镀有300nm的光滑Ni,随后电沉积具有3D效果的粗糙Ni层。与光滑的Ni层相反,使用$NiSO_4$、NH_4Cl溶液作为电解质,在2000mA/cm^2的高电流密度和150/cm^2的总电荷下电沉积3D层。然后使用等离子体蚀刻手持等离子体棒,用非热大气压等离子体处理具有Ni3D的样品中的一个。该装置具有18W的输出,并且使用近场模块(用于导电材料)在2mm的距离和大约10mm/s的速度下处理样品。使用实施例1中所述的相同装置,在经和未经等离子体处理的Cu-Ni以及Cu-Ni-3DNi上沉积受控的熔融的Li液滴(0.1g)。由于Cu-Ni-3DNi样品的粗糙度和熔融的Li液滴的快速铺展,使用接触角参数进行亲锂活性的比较是具有挑战性的。在这种情况下,熔融的Li液滴在表面上铺展两分钟,并且测量铺展的Li的总表面积,并用作基材表面的亲锂活性的指标。结果在图12中呈现。如可以看出的,与仅覆盖有光滑Ni层的Cu箔相比,粗糙3DNi在基材上的电沉积导致表面的亲锂性提高。等离子体处理允许进一步提高Ni3D基材的亲锂性。

[0102] 如本领域技术人员将理解的,根据本发明的方法包括以下步骤:a)提供集电器;b)

在集电器的表面上沉积保护材料层;c)在保护材料层上沉积亲锂材料层;和d)在亲锂材料层上沉积熔融形式的锂材料层,由此亲锂材料与熔融的锂材料反应以形成阳极活性材料。在本发明的实施方案中,方法包括后续步骤e)在形成的阳极活性材料上沉积表面处理剂层。在本发明的实施方式中,在进行步骤b)之前,进行步骤a1),在集电器的表面上形成连续的3D结构,以获得纹理化的集电器。

[0103] 在本发明的实施方案中,步骤c)之后是步骤c1),该步骤是对亲锂材料进行等离子体处理,以获得等离子体处理的亲锂材料。然后进行步骤d)。在其他实施方案中,步骤c)完全被步骤c1)代替。在此类实施方案中,在保护层上进行等离子体处理,导致亲锂表面的形成;优选地,保护层包括连续的3D结构和/或保护层包括Ni。等离子体处理可以是热大气压等离子体或任何其他合适的等离子体处理。

[0104] 在本发明的实施方案中,可以在阳极活性材料层的表面和/或表面处理剂层的表面上形成连续的3D结构。因此,在步骤d)之后立即进行在阳极活性材料层的表面上形成连续的3D结构的步骤d1);和/或在步骤e)之后立即进行步骤e1),在表面处理剂层的表面上形成连续的3D结构。

[0105] 在集电器的表面上或在阳极的任何其他层上形成连续的3D结构以获得纹理化的集电器的步骤可以包括在集电器的表面上提供一些粗糙度。该步骤可以包括机械处理和/或激光处理、电化学氧化、化学蚀刻或技术人员已知的任何合适的技术。在本发明的实施方案中,可以将连续的3D结构赋予阳极活性材料层和/或表面处理层。

[0106] 在集电器的表面上沉积保护材料层的步骤,步骤b),可以包括电化学沉积、化学镀或本领域技术人员已知的任何其他合适的技术。

[0107] 在保护材料层上沉积亲锂材料层的步骤,步骤c),可以包括电化学氧化或电化学还原,或本领域技术人员已知的任何其他合适的技术。

[0108] 在亲锂材料层或亲锂表面上沉积熔融形式的锂材料层的步骤,步骤d),可以包括渗透方法、波峰焊接、使用加热喷嘴、网纹辊或任何其他合适的技术。

[0109] 如技术人员将理解的,本发明还提供了通过根据本发明的方法生产的阳极。阳极可以是单面或双面的。此外,阳极可以具有在约4μm至约5μm之间的厚度。

[0110] 如本领域技术人员将理解的,本发明进一步提供了一种适于实施根据本发明的生产阳极的方法的设备。阳极在锂电池制造中的用途以及包括使用阳极的用于生产锂电池的制造方法也在本发明的范围内。此外,本发明提供了包含该阳极的锂电池。锂电池可以是锂离子电池或全固态电池。

[0111] 如本领域技术人员将理解的,可以对如上所述的本发明的各种实施方案进行其他变化和组合。

[0112] 权利要求的范围不应被实施例中阐述的优选的实施方案所限制;而是应当给出与描述整体一致的最广泛的解释。

[0113] 该描述涉及许多文献,其内容通过引用以其整体并入本文。

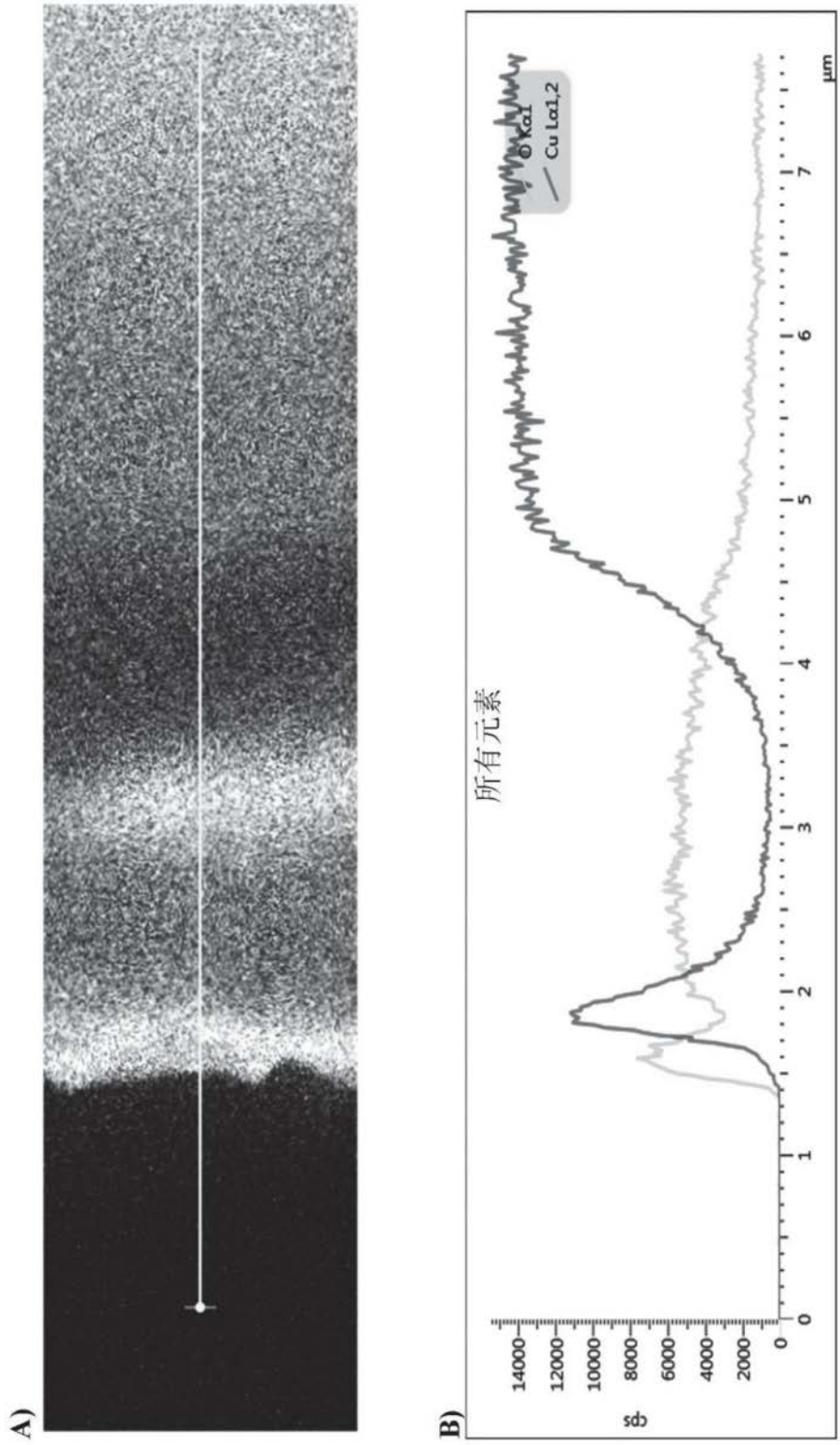

A)
B)
所有元素
O Ka1
Cu La1,2
cps
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
1
2
3
4
5
6
7
µm

图1

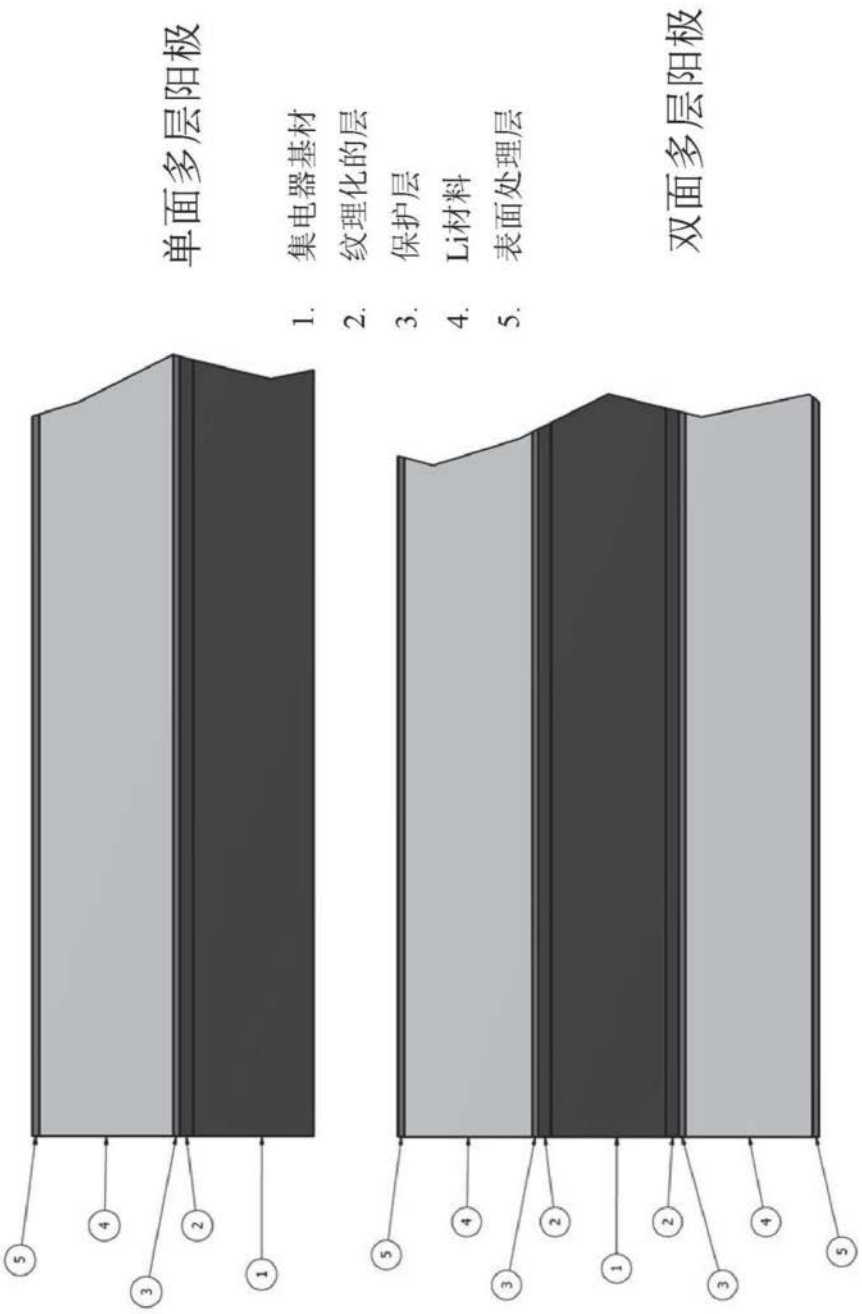
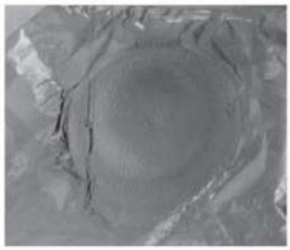


图2

在230℃下与熔融的Li的接触时间	Cu-Ni-Zn	Cu-Zn
10秒		
30秒		

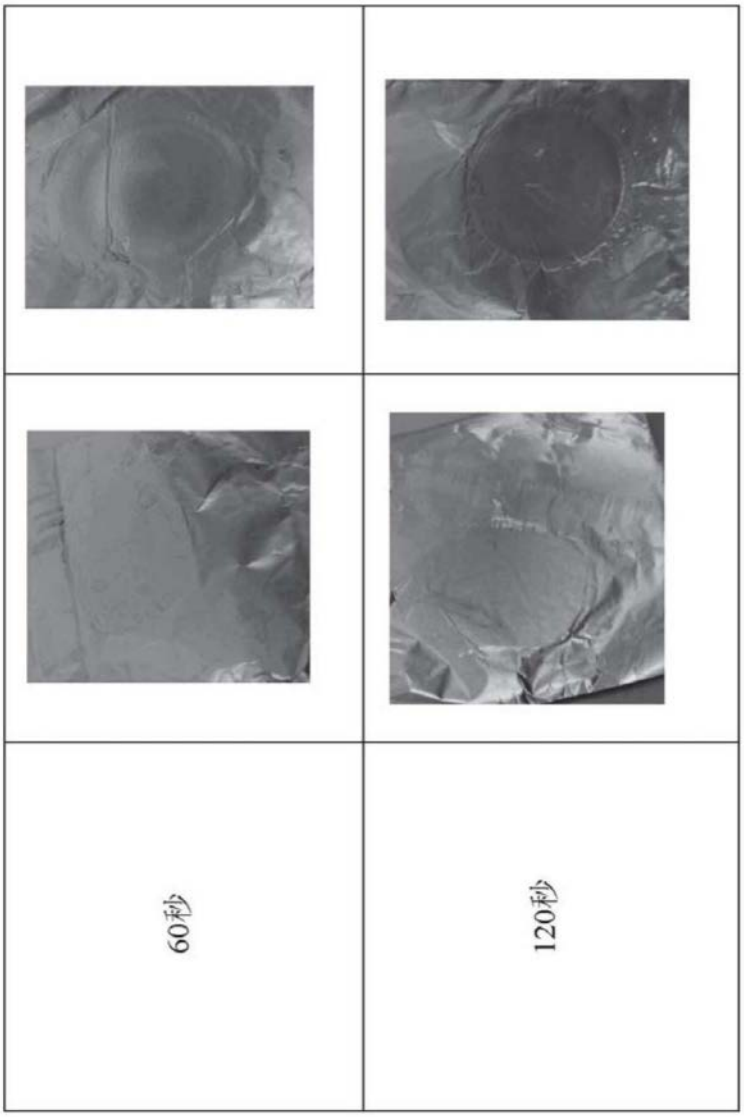


图3

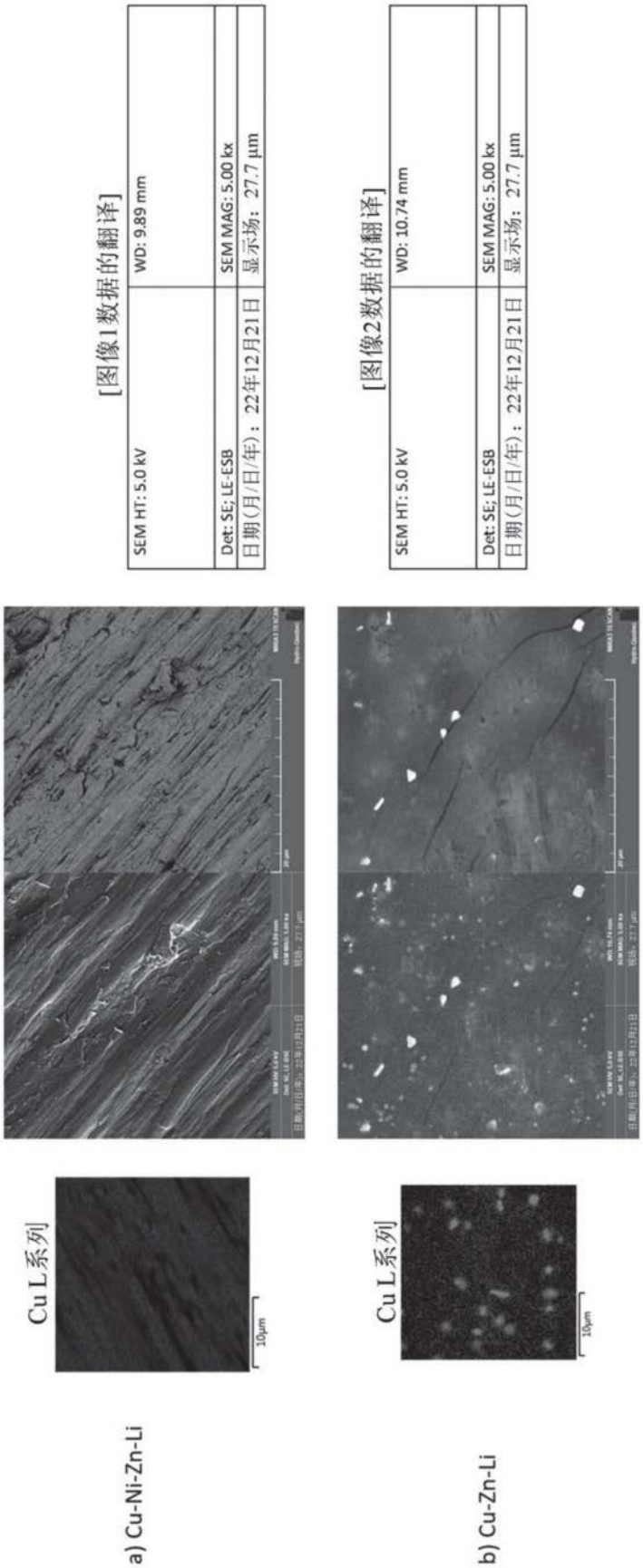

[图像1数据的翻译]
SEM HT: 5.0 kV
WD: 9.89 mm
Det: SE; LE-ESB
SEM MAG: 5.00 kx
日期(月/日/年)：22年12月21日
显示场：27.7 μm
[图像2数据的翻译]
SEM HT: 5.0 kV
WD: 10.74 mm
Det: SE; LE-ESB
SEM MAG: 5.00 kx
日期(月/日/年)：22年12月21日
显示场：27.7 μm
Cu L系列
10μm
a) Cu-Ni-Zn-Li
Cu L系列
10μm
b) Cu-Zn-Li

图4

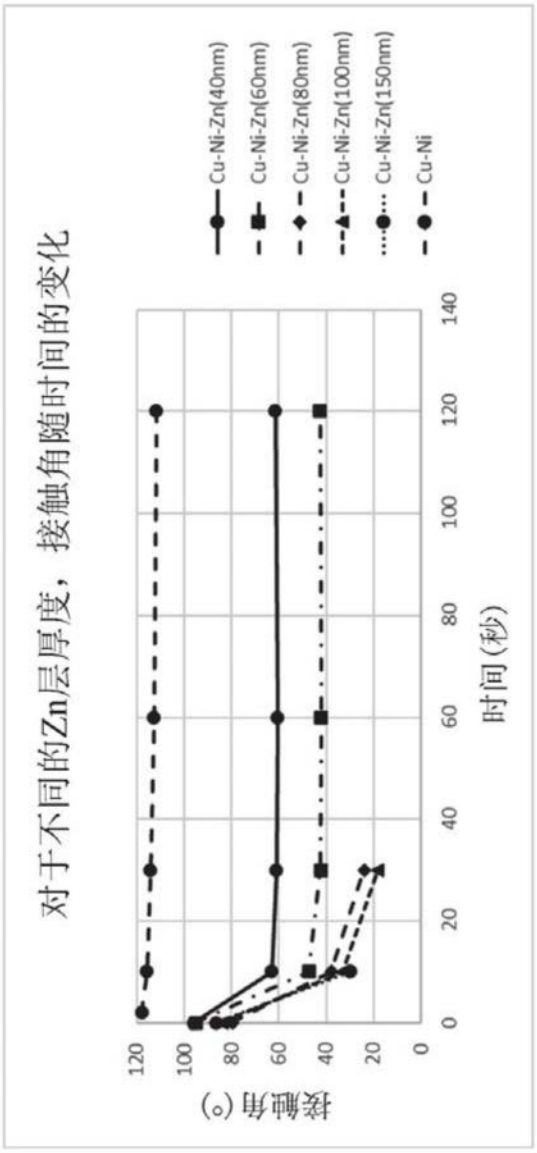

对于不同的Zn层厚度，接触角随时间的变化
Cu-Ni-Zn(40nm)
Cu-Ni-Zn(60nm)
Cu-Ni-Zn(80nm)
Cu-Ni-Zn(100nm)
Cu-Ni-Zn(150nm)
Cu-Ni
接触角(°)
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
时间(秒)

图5

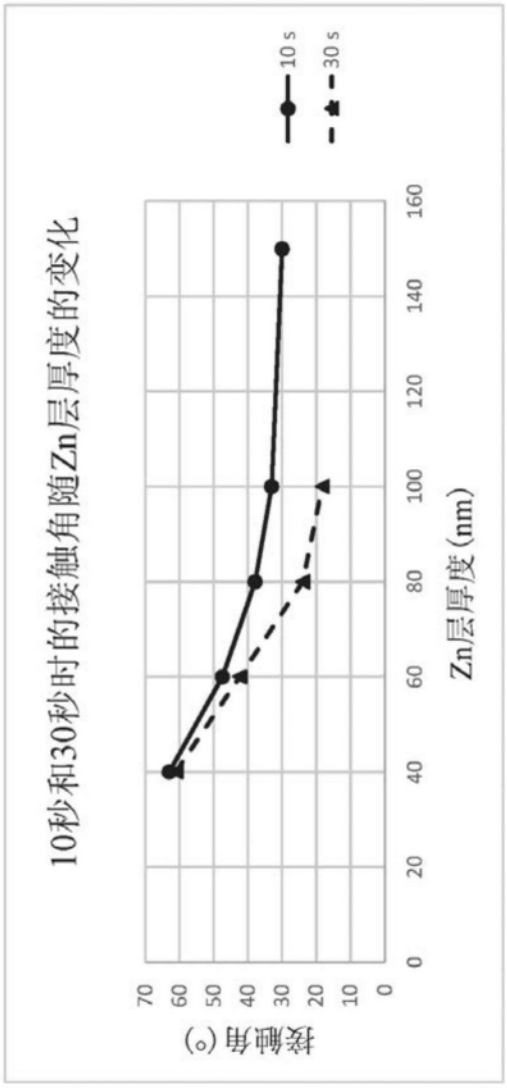

10秒和30秒时的接触角随Zn层厚度的变化
10 s
30 s
接触角(°)
Zn层厚度(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
0
20
40
60
80
100
120
140
160

图6

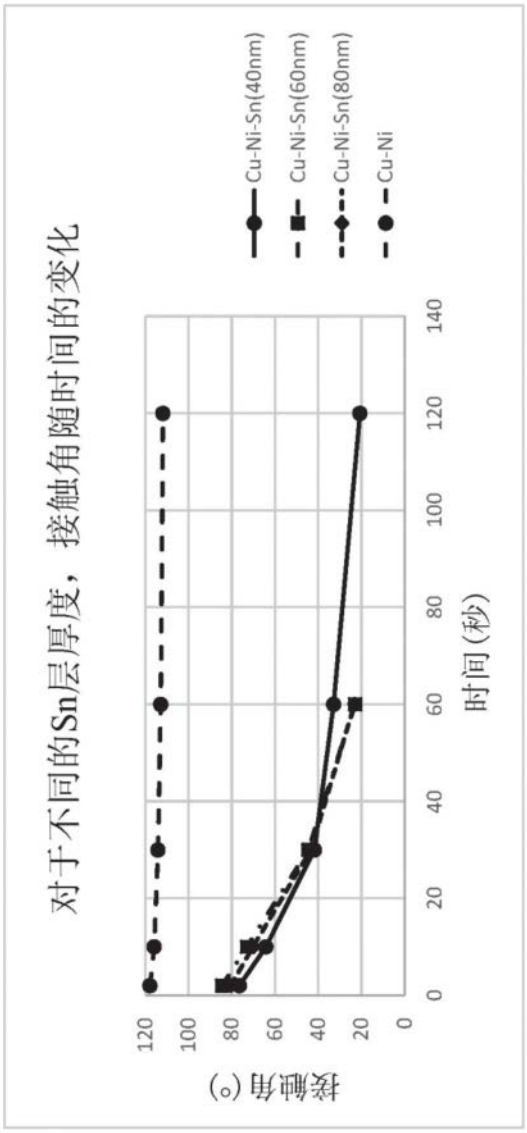

对于不同的Sn层厚度，接触角随时间的变化
Cu-Ni-Sn(40nm)
Cu-Ni-Sn(60nm)
Cu-Ni-Sn(80nm)
Cu-Ni
接触角(°)
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
时间(秒)

图7

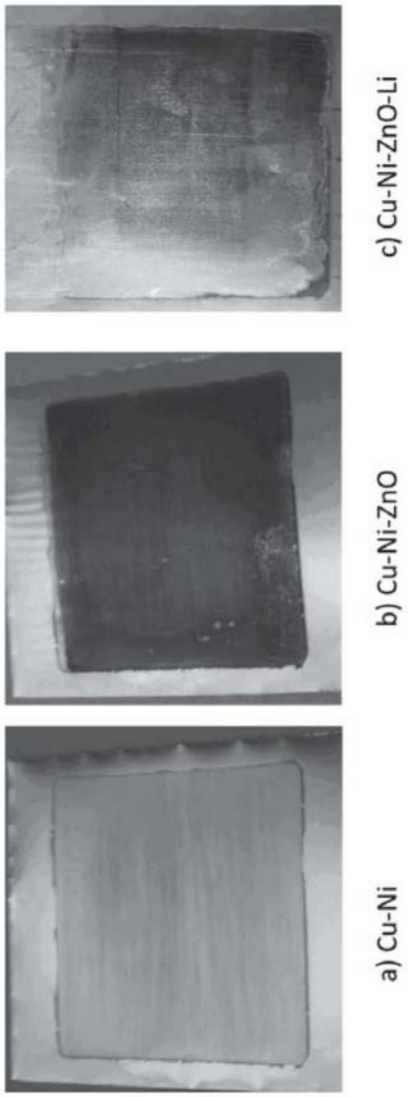


图8

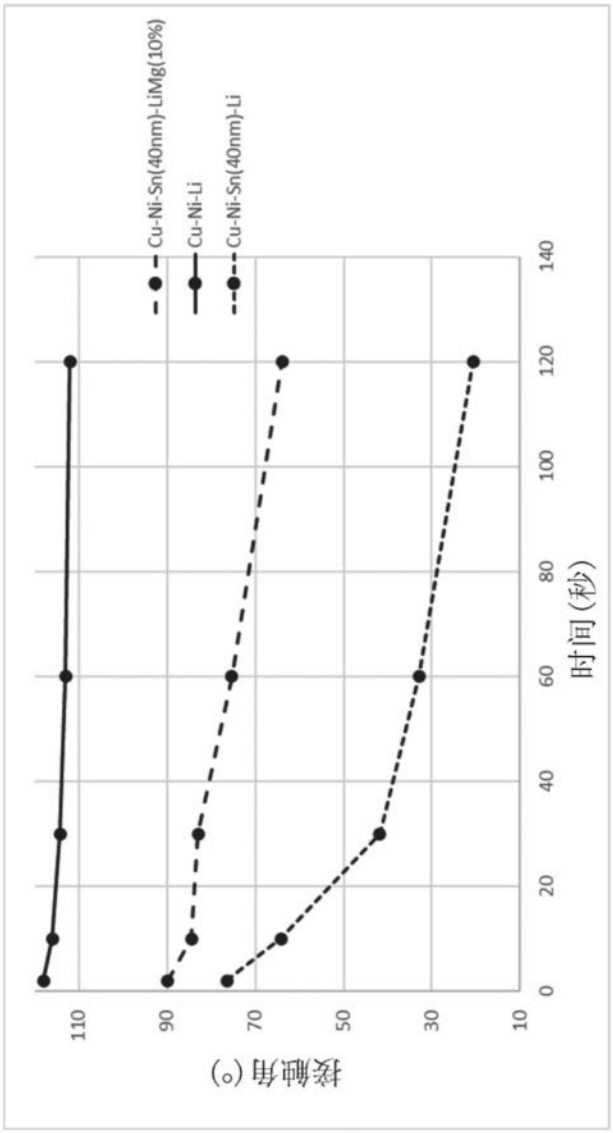

Cu-Ni-Sn(40nm)-LiMg(10%)
Cu-Ni-Li
Cu-Ni-Sn(40nm)-Li
接触角(°)
110
90
70
50
30
10
时间(秒)
0
20
40
60
80
100
120
140

图9

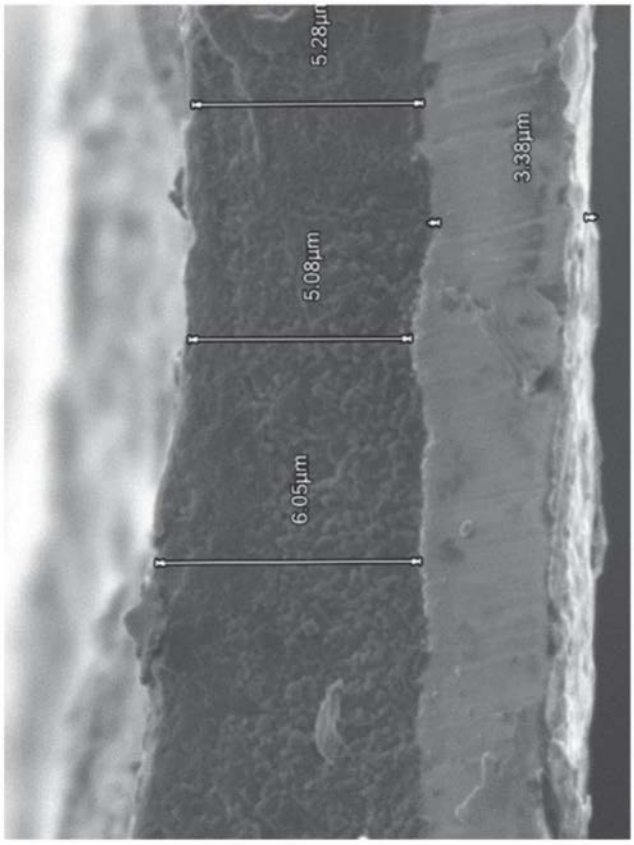


图10

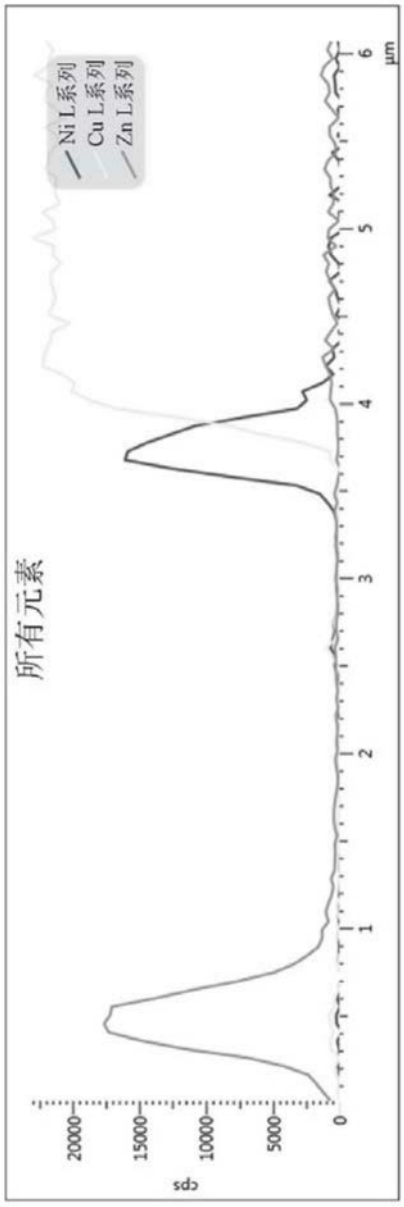

所有元素
Ni L系列
Cu L系列
Zn L系列
cps
20000
15000
10000
5000
0
1
2
3
4
5
6
μm

图11

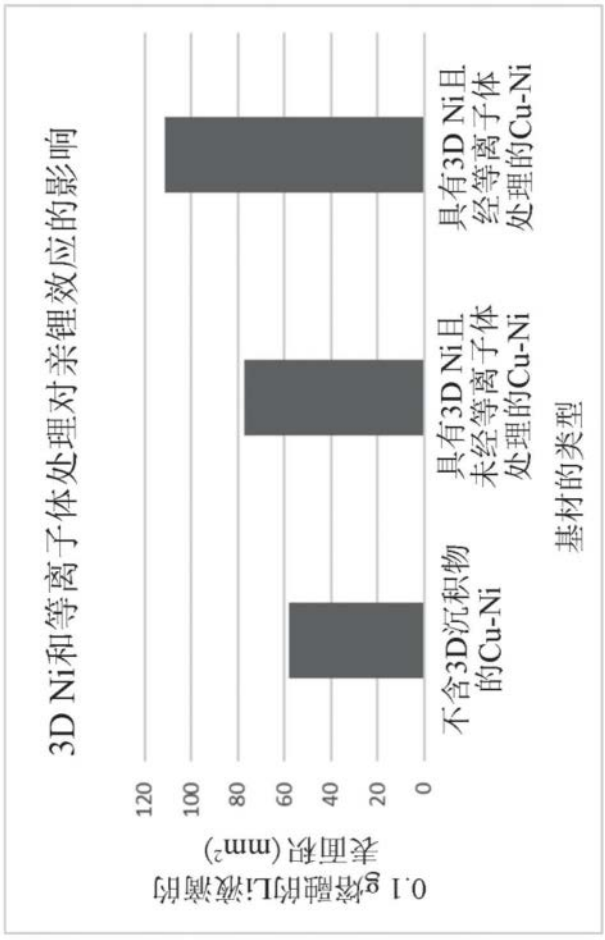

3D Ni和等离子体处理对亲锂效应的影响
0.1 g溶解的Li+液滴的
表面积 (mm²)
120
100
80
60
40
20
0
不含3D沉积物
的Cu-Ni
具有3D Ni且
未经等离子体
处理的Cu-Ni
具有3D Ni且
经等离子体
处理的Cu-Ni
基材的类型

图12