



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120221663 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 27

(21) 申请号 202311838629.9

(22) 申请日 2023.12.27

(71) 申请人 江阴纳力新材料科技有限公司

地址 214445 江苏省无锡市江阴市璜土镇
华滨路26号

(72) 发明人 朱中亚 夏建中 韩梦婕 迟晓楠
李学法 张国平

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 姚品雅

(51) Int. Cl.

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

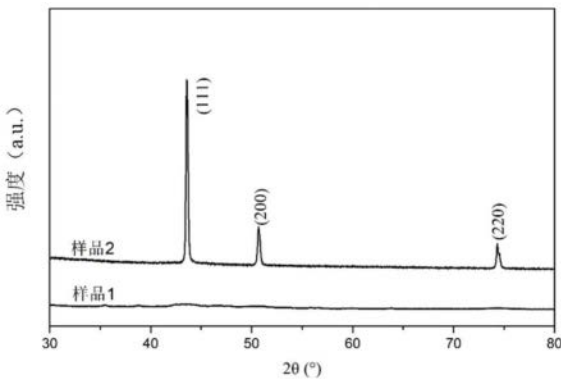
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合铜集流体及其制备方法和锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供一种复合铜集流体及其制备方法和锂离子电池,所述复合铜集流体包括:聚合物基膜;设置于所述聚合物基膜至少一表面的粘结层;设置于所述粘结层的相对远离所述聚合物基膜一侧表面上的复合铜层,所述复合铜层由无定形铜层和晶态铜层交替层叠而成。本发明通过构建无定形铜层与晶态铜层交替排布的多层结构,在电池针刺实验过程中无定形铜层易产生裂纹,并迅速向周边蔓延,从而带动相邻的晶态铜层发生大面积断裂,并碎片化,从而实现复合铜层与钢针分离,避免正负极集流体导通形成闭合回路以及因此而产生的电池热失控,从而提升电池的安全性能。



1. 一种复合铜集流体, 其特征在于, 所述复合铜集流体包括:
聚合物基膜;
设置于所述聚合物基膜至少一表面的粘结层;
设置于所述粘结层的相对远离所述聚合物基膜一侧表面上的复合铜层, 所述复合铜层由无定形铜层和晶态铜层交替层叠而成。
2. 根据权利要求1所述的复合铜集流体, 其特征在于, 所述复合铜层靠近所述粘结层的一侧为无定型铜层, 所述复合铜层远离所述粘结层的一侧为晶态铜层;
优选地, 所述无定形铜层和晶态铜层的层数均为 n 层, $n \geq 2$;
优选地, $2 \leq n \leq 10$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的复合铜集流体, 其特征在于, 所述复合铜层的厚度为 $500 \sim 2000\text{nm}$, 优选为 $800 \sim 1200\text{nm}$;
优选地, 所述无定形铜层的厚度为 $0 \sim 100\text{nm}$, 且不为0, 优选为 $20 \sim 80\text{nm}$;
优选地, 所述晶态铜层的厚度为 $0 \sim 300\text{nm}$, 且不为0, 优选为 $50 \sim 200\text{nm}$ 。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的复合铜集流体, 其特征在于, 所述聚合物基膜的厚度为 $1 \sim 10\mu\text{m}$;
优选地, 所述粘结层的材料包括氧化铝、氧化硅、氧化钛、镍、铬、钛、镍铬合金、镍铬铜合金、硅铝合金、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺或聚氨酯中的任意一种或至少两种的组合;
优选地, 所述粘结层的厚度为 $1 \sim 100\text{nm}$ 。
5. 根据权利要求1-3任一项所述的复合铜集流体, 其特征在于, 所述复合铜层沿着远离所述聚合物基膜的一侧表面上还设置有保护层;
优选地, 所述保护层的材料包括镍、铬、镍铬合金、氧化铝、氧化镍、氧化铬、氧化钴、铜铬氧化物、石墨、炭黑、碳纳米量子点、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯或氧化石墨烯中的任意一种或至少两种的组合;
优选地, 所述保护层的厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$, 优选为 $20 \sim 80\text{nm}$ 。
6. 一种如权利要求1-5任一项所述的复合铜集流体的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括以下步骤:
在聚合物基膜的至少一表面上依次制备粘结层和复合铜层, 所述复合铜层由无定形铜层和晶态铜层交替层叠制备得到。
7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 所述无定形铜层的制备方法包括蒸镀法和/或磁控溅射法;
优选地, 所述蒸镀法的具体工艺参数包括: 加热蒸发温度为 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$, 镀膜真空度 $< 0.1\text{Pa}$, 镀膜主辊冷却温度为 $-30 \sim -10^\circ\text{C}$, 镀膜时间为 $0.1 \sim 10\text{s}$;
优选地, 所述磁控溅射法的具体工艺参数包括: 靶功率为 $2 \sim 6\text{kW}$, 镀膜时舱体内真空度 $\leq 0.1\text{Pa}$, 气源的流量为 $10 \sim 200\text{mL/min}$, 镀膜时间为 $0.1 \sim 60\text{s}$, 镀膜主辊冷却温度为 $-30 \sim 0^\circ\text{C}$ 。
8. 根据权利要求6或7所述的制备方法, 其特征在于, 所述晶态铜层的制备方法包括电镀法;
优选地, 所述电镀法中, 电镀液的组分包括硫酸铜、硫酸、盐酸、光亮剂、整平剂和浸润

剂;

优选地,所述光亮剂包括聚二硫二丙烷磺酸钠、3-巯基-1-丙磺酸钠或N,N-二甲基二硫代甲酰胺丙烷磺酸钠中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述整平剂包括N,N-二乙基硫脲、2-巯基吡啶或健那绿中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述浸润剂包括聚乙二醇、聚丙二醇或聚氧乙烯醚中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述电镀法的具体工艺参数包括:平均阴极电流密度为 $1 \sim 3\text{A}/\text{dm}^2$,镀液温度为 $15 \sim 35^\circ\text{C}$,电镀时间为 $1 \sim 90\text{s}$ 。

9. 根据权利要求6-8任一项所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 采用熔融-挤出-双向拉伸法制备厚度为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 的聚合物基膜;

(2) 采用磁控溅射法、物理气相沉积或涂布法,在聚合物的两面各沉积一层厚度为 $1 \sim 100\text{nm}$ 的粘结层,得到表面含有粘结层的复合膜;

(3) 在所述复合膜的两面各交替沉积无定型铜层和晶态铜层,所述无定型铜层和晶态铜层的层数均 ≥ 2 层,得到含有复合铜层和粘结层的复合膜;

其中,无定型铜层采用磁控溅射法制备,制备工艺参数包括:以铜靶为靶材,靶功率为 $2 \sim 6\text{kW}$,镀膜时舱体内真空度 $\leq 0.1\text{Pa}$,气源的流量为 $10 \sim 200\text{mL}/\text{min}$,镀膜时间为 $0.1 \sim 60\text{s}$,镀膜主辊冷却温度为 $-30 \sim 0^\circ\text{C}$;晶态铜层采用电镀法制备,的制备工艺参数包括:平均阴极电流密度为 $1 \sim 3\text{A}/\text{dm}^2$,镀液温度为 $15 \sim 35^\circ\text{C}$,电镀时间为 $1 \sim 90\text{s}$;

(4) 采用物理气相沉积、化学气相沉积、原位成型或涂布法,在含有复合铜层和粘结层的复合膜两面各沉积一层厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 的保护层。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的负极包括如权利要求1-5任一项所述的复合铜集流体。

一种复合铜集流体及其制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,具体涉及一种复合铜集流体及其制备方法和锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,基于高分子聚合物膜的复合集流体得到新能源行业的广泛关注和应用。该复合集流体的制备通常采用在物理气相沉积(PVD)的方法在高分子薄膜(如聚酯类、聚烯烃类等)上沉积一层金属,从而制备出导电良好的复合集流体。相比传统的集流体,基于高分子聚合物膜的复合集流体具备成本低、质量轻、内部绝缘性好等特点。这些特点使得复合集流体在电池中应用时能够降低电池的成本、并提升电池的能量密度及安全性。

[0003] 复合集流体对于电池安全性能的提升主要是借助其基膜即高分子膜层的绝缘及阻燃性,然而,这虽然对电池安全性能有所提升,但提升有限。尤其是复合铜集流体,由于受限于目前工艺下金属层的结构,导致其对电池安全性能的提升不太明显。

[0004] 因此,为了进一步提升基于复合铜集流体电池的安全性能,有必要开发出一种新的复合铜集流体,从而促进复合铜集流体在电池中的应用和推广。

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复合铜集流体及其制备方法和锂离子电池。本发明通过构建无定形铜层与晶态铜层交替排布的多层结构,在电池针刺实验过程中无定形铜层易产生裂纹,并迅速向周边蔓延,从而带动相邻的晶态铜层发生大面积断裂,并碎片化,从而实现复合铜层与钢针分离,避免正负极集流体导通形成闭合回路以及因此而产生的电池热失控,从而提升电池的安全性能。

[0006] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 第一方面,本发明提供一种复合铜集流体,所述复合铜集流体包括:

[0008] 聚合物基膜;

[0009] 设置于所述聚合物基膜至少一表面的粘结层;

[0010] 设置于所述粘结层的相对远离所述聚合物基膜一侧表面上的复合铜层,所述复合铜层由无定形铜层和晶态铜层交替层叠而成。

[0011] 本发明通过构建无定形铜层与晶态铜层交替排布的多层结构,在电池针刺实验过程中无定形铜层易产生裂纹,并迅速向周边蔓延,从而带动相邻的晶态铜层发生大面积断裂,并碎片化,从而实现复合铜层与钢针分离,避免正负极集流体导通形成闭合回路以及因此而产生的电池热失控,从而提升电池的安全性能。

[0012] 本发明中,粘结层的作用是提升聚合物膜与复合铜层之间的粘结力。

[0013] 作为本发明一种优选的技术方案,所述复合铜层靠近所述粘结层的一侧为无定型铜层,所述复合铜层远离所述粘结层的一侧为晶态铜层。

[0014] 本发明中,限定复合铜层靠近所述粘结层的一侧为无定型铜层,远离所述粘结层

的一侧为晶态铜层,这样设计的目的是提升粘结层与铜层的粘结力,无定形态容易与粘结层发生融合。

[0015] 优选地,所述无定型铜层由无定形的铜组成,所述晶态铜层由晶态的铜组成。

[0016] 需要说明的是,无定形是指一些非完全晶体无定形区(非晶区)的结构或者一些无定形固体(非晶体)的构成方式。晶态是指原子呈规则排列的固态物体存在的占主导地位的状态。

[0017] 优选地,所述无定形铜层和晶态铜层的层数均为 n 层, $n \geq 2$,例如可以是2、4、6、8或10等。

[0018] 优选地, $2 \leq n \leq 10$ 。

[0019] 本发明中,若 n 过小,则制备的复合铜集流体对电池的安全性提升效果会变差;若 n 过大,则制备复合铜集流体的效率过低。

[0020] 作为本发明一种优选的技术方案,所述复合铜层的厚度为500~2000nm,例如可以是500nm、1000nm、1500nm或2000nm等,优选为800~1200nm。

[0021] 本发明中,若复合铜层的厚度过薄,则导电性较差;若复合铜层的厚度过厚,则制备的复合铜集流体太厚重,不利于提升电池的能量密度。考虑到导电性并兼顾能量密度的提升,优选厚度为800~1200nm。

[0022] 优选地,所述无定形铜层的厚度为0~100nm,且不为0,例如可以是10nm、30nm、50nm、70nm或90nm等,优选为20~80nm。

[0023] 本发明中,若无定形铜层的厚度过薄,则影响制备效率,且效果不明显;若无定形铜层的厚度过厚,则在制备过程中无定形的铜会向晶态铜转变,不利于电池安全性能的提升,且过厚会影响复合铜集流体的力学性能,导致力学性能变差。

[0024] 优选地,所述晶态铜层的厚度为0~300nm,且不为0,例如可以是50nm、100nm、150nm、200nm、250nm或300nm等,优选为50~200nm。

[0025] 本发明中,若晶态铜层的厚度过薄,则影响制备效率,提升制备难度;若晶态铜层的厚度过厚,则会导致层内柱状晶的长度过长,针刺过程中裂纹扩散受阻。

[0026] 作为本发明一种优选的技术方案,所述聚合物基膜的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯硫醚(PPS)、聚苯醚(PPO)、聚苯乙烯(PS或聚酰亚胺(PI)中的任意一种或至少两种的组合。

[0027] 优选地,所述聚合物基膜的厚度为1~10 μ m,例如可以是1 μ m、3 μ m、5 μ m、7 μ m或9 μ m等。

[0028] 本发明中,考虑到复合铜集流体的应用要求,同时兼顾制备工艺的难度和成本的高低,优选聚合物基膜的厚度为1~10 μ m。

[0029] 优选地,所述粘结层的材料包括氧化铝、氧化硅、氧化钛、镍、铬、钛、镍铬合金、镍铬铜合金、硅铝合金、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺或聚氨酯中的任意一种或至少两种的组合。

[0030] 优选地,所述粘结层的厚度为1~100nm,例如可以是1nm、3nm、5nm、7nm、9nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm或100nm等。

[0031] 本发明中,若粘结层的厚度过薄,则对复合铜集流体粘结力的提升不明显;若粘结

层的厚度过厚,则不能进一步提升粘结力,且影响生产效率。

[0032] 作为本发明一种优选的技术方案,所述复合铜层沿着远离所述聚合物基膜的一侧表面上还设置有保护层。

[0033] 本发明中,设置保护层的目的是防止复合铜层被化学腐蚀或物理损坏。

[0034] 优选地,所述保护层材料包括镍、铬、镍铬合金、氧化铝、氧化镍、氧化铬、氧化钴、铜铬氧化物、石墨、炭黑、碳纳米量子点、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯或氧化石墨烯中的任意一种或至少两种的组合。

[0035] 优选地,所述保护层的厚度为5~100nm,例如可以是5nm、10nm、30nm、50nm、70nm或90nm等,优选为20~80nm。

[0036] 优选地,所述保护层的厚度 $\leq$ 复合铜层厚度的十分之一。

[0037] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述的复合铜集流体的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0038] 在聚合物基膜的至少一表面上依次制备粘结层和复合铜层,所述复合铜层由无定形铜层和晶态铜层交替层叠制备得到。

[0039] 本发明提供的制备方法简单易行,易于放大生产。

[0040] 作为本发明一种优选的技术方案,所述无定形铜层的制备方法包括蒸镀法和/或磁控溅射法。

[0041] 优选地,所述蒸镀法的具体工艺参数包括:加热蒸发温度为1400~1600℃,例如可以是1400℃、1500℃或1600℃等,镀膜真空度 <0.1 Pa,例如可以是0.08Pa、0.06Pa或0.04Pa等,镀膜主辊冷却温度为-30~-10℃,例如可以是-30℃、-20℃或-10℃等,镀膜时间为0.1~10s,例如可以是0.1s、1s、5s或10s等。

[0042] 优选地,所述磁控溅射法的具体工艺参数包括:靶功率为2~6kW,例如可以是2kW、4kW或6kW等,镀膜时舱体内真空度 ≤ 0.1 Pa,例如可以是0.1Pa、0.08Pa或0.05Pa等,气源的流量为10~200mL/min,例如可以是10mL/min、50mL/min、100mL/min、150mL/min或200mL/min等,镀膜时间为0.1~60s,例如可以是1s、5s、10s、30s或60s等,镀膜主辊冷却温度为-30~0℃,例如可以是-30℃、-20℃、-10℃或0℃等。

[0043] 作为本发明一种优选的技术方案,所述晶态铜层的制备方法包括电镀法。

[0044] 优选地,所述电镀法中,电镀液的组分包括硫酸铜、硫酸、盐酸、光亮剂、整平剂和浸润剂。

[0045] 优选地,所述硫酸铜的浓度为80~130g/L,例如可以是80g/L、90g/L、100g/L、110g/L、120g/L或130g/L等,所述硫酸的浓度为80~160g/L,例如可以是80g/L、100g/L、120g/L、140g/L或160g/L等,所述氯离子的浓度为20~80mg/L,例如可以是20mg/L、40mg/L、60mg/L或80mg/L等,所述光亮剂的浓度为5~20ppm,例如可以是5ppm、10ppm、15ppm或20ppm等,所述整平剂的浓度为1~5ppm,例如可以是1ppm、3ppm或5ppm等,所述浸润剂的浓度为20~200ppm,例如可以是20ppm、50ppm、100ppm、150ppm或200ppm等。

[0046] 优选地,所述光亮剂包括聚二硫二丙烷磺酸钠、3-巯基-1-丙磺酸钠或N,N-二甲基二硫代甲酰胺丙烷磺酸钠中的任意一种或至少两种的组合。

[0047] 优选地,所述整平剂包括N,N-二乙基硫脲、2-巯基吡啶或健那绿中的任意一种或至少两种的组合。

[0048] 优选地,所述浸润剂包括聚乙二醇、聚丙二醇或聚氧乙烯醚中的任意一种或至少两种的组合。

[0049] 优选地,所述电镀法的具体工艺参数包括:平均阴极电流密度为 $1 \sim 3\text{A}/\text{dm}^2$,例如可以是 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 或 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 等,镀液温度为 $15 \sim 35^\circ\text{C}$,例如可以是 15°C 、 20°C 、 25°C 、 30°C 或 35°C 等,电镀时间为 $1 \sim 90\text{s}$,例如可以是 1s 、 10s 、 30s 、 60s 或 90s 等。

[0050] 作为本发明一种优选的技术方案,所述制备方法包括以下步骤:

[0051] (1) 采用熔融-挤出-双向拉伸法制备厚度为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 的聚合物基膜;

[0052] (2) 采用磁控溅射法、物理气相沉积或涂布法,在聚合物的两面各沉积一层厚度为 $1 \sim 100\text{nm}$ 的粘结层,得到表面含有粘结层的复合膜;

[0053] (3) 在所述复合膜的两面各交替沉积无定型铜层和晶态铜层,所述无定型铜层和晶态铜层的层数均 ≥ 2 层,得到含有复合铜层和粘结层的复合膜;

[0054] 其中,无定型铜层采用磁控溅射法制备,制备工艺参数包括:以铜靶为靶材,靶功率为 $2 \sim 6\text{kW}$,镀膜时舱体内真空度 $\leq 0.1\text{Pa}$,气源的流量为 $10 \sim 200\text{mL}/\text{min}$,镀膜时间为 $0.1 \sim 60\text{s}$,镀膜主辊冷却温度为 $-30 \sim 0^\circ\text{C}$;晶态铜层采用电镀法制备,的制备工艺参数包括:平均阴极电流密度为 $1 \sim 3\text{A}/\text{dm}^2$,镀液温度为 $15 \sim 35^\circ\text{C}$,电镀时间为 $1 \sim 90\text{s}$;

[0055] (4) 采用物理气相沉积、化学气相沉积、原位成型或涂布法,在含有复合铜层和粘结层的复合膜两面各沉积一层厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 的保护层。

[0056] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池的负极包括如第一方面所述的复合铜集流体。

[0057] 本发明所述的数值范围不仅包括上述列举的点值,还包括没有列举出的上述数值范围之间的任意的点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0058] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0059] (1) 本发明通过构建无定形铜层与晶态铜层交替排布的多层结构,在电池针刺实验过程中无定形铜层易产生裂纹,并迅速向周边蔓延,从而带动相邻的晶态铜层发生大面积断裂,并碎片化,从而实现复合铜层与钢针分离,避免正负极集流体导通形成闭合回路以及因此而产生的电池热失控,从而提升电池的安全性能。

[0060] (2) 本发明提供的制备方法简单易行,易于放大生产。

附图说明

[0061] 图1为本发明一个具体实施方式中制备得到的复合铜层和无定形铜层的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0062] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0063] 实施例1

[0064] 本实施例提供了一种复合铜集流体,所述复合铜集流体包括:

[0065] 聚合物基膜,材料为PET,厚度为 $4.5\mu\text{m}$;

[0066] 设置于所述聚合物基膜的两表面的粘结层,材料为镍铬合金,单面厚度为5nm,包括第一粘结层和第二粘结层;

[0067] 设置于所述粘结层的相对远离所述聚合物基膜一侧表面上的复合铜层,单面厚度为750nm,包括第一复合铜层和第二复合铜层,所述复合铜层由无定形铜层和晶态铜层交替层叠而成,所述复合铜层靠近粘结层的一侧为无定型铜层,所述复合铜层远离粘结层的一侧为晶态铜层,其中无定形铜层的层数为5层,每层的厚度为50nm,晶态铜层的层数为5层,每层的厚度为100nm;

[0068] 设置于所述复合铜层的相对远离所述聚合物基膜一侧表面上的保护层,材料为碳纳米管,单面厚度为12nm,包括第一保护层和第二保护层。

[0069] 本实施例还提供了上述复合铜集流体的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0070] (1) 采用熔融-挤出-双向拉伸法制备PET膜;

[0071] (2) 将所述PET膜置于磁控溅射机内,在PET膜的两面各沉积一层粘结层,具体工艺条件为:以镍铬靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5.0kW,氩气流量为50mL/min,镀膜真空度为0.08Pa,镀膜时间为1s,镀膜过程中主辊的温度为0℃,得到表面含有粘结层的PET复合膜;

[0072] (3) 将所述表面含有粘结层的PET复合膜置于磁控溅射机内,在所述复合膜的两面各交替沉积无定型铜层和晶态铜层,得到含有复合铜层和粘结层的PET膜;其中,①无定型铜层为5层,每层的制备工艺条件为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为15s,镀膜过程中主辊的冷却温度为-30℃;②晶态铜层的层数为5层,每层的制备工艺条件为:电镀液组分包括100g/L硫酸铜、120g/L硫酸、50mg/L氯离子、10ppm聚二硫二丙烷磺酸钠、2ppm N,N-二乙基硫脲和100ppm聚氧乙烯醚,平均阴极电流密度为 $1.7\text{A}/\text{dm}^2$,镀液温度为25℃,电镀时间为30s;

[0073] (4) 通过超声分散的方法将1.5g碳纳米管均匀分散到998.5g氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中,配制成固含量为0.15wt.%的涂布液,然后通过模头涂布的工艺将涂布液均匀涂覆到含有复合铜层和粘结层的PET膜的表面,最后在100℃下进行干燥,得到厚度为12nm的保护层,即可得到所述复合铜集流体。

[0074] 此外,为了证明本实施例复合铜层为无定形铜层和晶态铜层的层叠结构,首先按照本实施例的制备方法制备了两个样品,即:在PET膜表面按照本实施例中无定形铜的制备方法制备一层无定形铜,即为样品1;在样品1的表面按照本实施例中晶态铜的制备方法制备一层晶态铜,即为样品2。然后,按照X射线衍射仪的要求,进行制样,并置于X射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)内,以铜为靶材,扫描速度 $2.0000\text{deg}/\text{min}$,扫描范围 $30^\circ \sim 80^\circ$,测试结果如图1所示。由图可知,样品1的衍射图中未发现铜的衍射峰,而样品2中发现了铜的(111)、(200)、(220)等晶面取向的衍射峰,这说明按照本实施例的制备方法可以制备出无定形铜层和晶态铜层,即本实施例制备的复合铜层为无定形铜层和晶态铜层的层叠结构。

[0075] 实施例2

[0076] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定形铜层的厚度为20nm,每层的制备工艺条件为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为6s,镀膜过程中主辊的冷却温度为-30℃。

[0077] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0078] 实施例3

[0079] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定形铜层的厚度为80nm,每层的制备工艺条件为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为24s,镀膜过程中主辊的冷却温度为-30℃。

[0080] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定形铜层的厚度为100nm,每层的制备工艺条件为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为30s,镀膜过程中主辊的冷却温度为-30℃。

[0083] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0084] 实施例5

[0085] 本实施例与实施例1的不同之处为,晶态铜层的厚度为50nm,每层的制备工艺条件为:电镀液组分包括100g/L硫酸铜、120g/L硫酸、50mg/L氯离子、10ppm聚二硫二丙烷磺酸钠、2ppm N,N-二乙基硫脲和100ppm聚氧乙烯醚,平均阴极电流密度为1.7A/dm²,镀液温度为25℃,电镀时间为15s;

[0086] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0087] 实施例6

[0088] 本实施例与实施例1的不同之处为,晶态铜层的厚度为200nm,每层的制备工艺条件为:电镀液组分包括100g/L硫酸铜、120g/L硫酸、50mg/L氯离子、10ppm聚二硫二丙烷磺酸钠、2ppm N,N-二乙基硫脲和100ppm聚氧乙烯醚,平均阴极电流密度为1.7A/dm²,镀液温度为25℃,电镀时间为60s;

[0089] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0090] 实施例7

[0091] 本实施例与实施例1的不同之处为,晶态铜层的厚度为300nm,每层的制备工艺条件为:电镀液组分包括100g/L硫酸铜、120g/L硫酸、50mg/L氯离子、10ppm聚二硫二丙烷磺酸钠、2ppm N,N-二乙基硫脲和100ppm聚氧乙烯醚,平均阴极电流密度为1.7A/dm²,镀液温度为25℃,电镀时间为90s;

[0092] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0093] 实施例8

[0094] 本实施例与实施例7的不同之处为,无定形铜层和晶态铜层的层数均为2层。

[0095] 其余制备方法和参数与实施例7保持一致。

[0096] 实施例9

[0097] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定形铜层和晶态铜层的层数均为10层。

[0098] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0099] 实施例10

[0100] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定型铜层采用蒸镀法制备,每层的制备工艺条件为:以铜丝(纯度99.99%)为铜源,加热蒸发温度为1500℃,镀膜真空度为0.05Pa,镀膜主辊冷却温度为-30℃,镀膜时间为1.5s。

[0101] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0102] 实施例11

[0103] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定型铜层采用磁控溅射法和蒸镀法两步制备,每层的制备工艺条件为:①磁控溅射制备20nm的无定型铜:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为6s,镀膜过程中主辊的温度为-30℃;②蒸镀制备30nm的无定型铜:以铜丝(纯度99.99%)为铜源,加热蒸发温度为1500℃,镀膜真空度为0.05Pa,镀膜主辊冷却温度为-30℃,镀膜时间为0.9s。

[0104] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0105] 实施例12

[0106] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定型铜层和晶态铜层的层数均为1层,且导电层中无定型铜层的厚度为100nm,晶态铜层的厚度为300nm。无定型铜层的制备工艺条件为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为30s,镀膜过程中主辊的冷却温度为-30℃;晶态铜层的制备工艺条件为:电镀液组分包括100g/L硫酸铜、120g/L硫酸、50mg/L氯离子、10ppm聚二硫二丙烷磺酸钠、2ppm N,N-二乙基硫脲和100ppm聚氧乙烯醚,平均阴极电流密度为1.7A/dm²,镀液温度为25℃,电镀时间为90s。

[0107] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0108] 实施例13

[0109] 本实施例与实施例1的不同之处为,无定型铜层的厚度为120nm,每层的制备工艺条件为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为5kW,气源为氩气,氩气流量为60mL/min,镀膜真空度为0.09Pa,镀膜时间为36s,镀膜过程中主辊的冷却温度为-30℃。

[0110] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0111] 实施例14

[0112] 本实施例与实施例1的不同之处为,晶态铜层的厚度为320nm,每层的制备工艺条件为:电镀液组分包括100g/L硫酸铜、120g/L硫酸、50mg/L氯离子、10ppm聚二硫二丙烷磺酸钠、2ppm N,N-二乙基硫脲和100ppm聚氧乙烯醚,平均阴极电流密度为1.7A/dm²,镀液温度为25℃,电镀时间为96s;

[0113] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0114] 对比例1

[0115] 本对比例与实施例1的不同之处为,复合铜层为单层铜层,具体的制备工艺为:以铜靶(纯度:99.99%)为靶材,靶功率为12kW,氩气流量为50mL/min,镀膜真空度为0.08Pa,镀膜时间为100s,镀膜过程中主辊的温度为2℃。

[0116] 其余制备方法和参数与实施例1保持一致。

[0117] 性能测试

[0118] (一)对上述实施例和对比例制备的复合铜集流体进行拉伸强度的测试,具体测试方法包括:沿着制备的复合铜集流体纵向取样,然后参照国标GB/T1040.3-2006进行拉伸强度测试。

[0119] (二)将上述实施例和对比例制备的复合铜集流体组装成锂离子电池,进行安全性能测试。

[0120] 电池组装:对于正极,正极集流体采用传统铝集流体(厚度为13 μm),正极电极材料采用 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622);对于负极:负极集流体采用本发明制备的复合铜集流体,负极电极材料采用人造石墨;对于隔膜,采用氧化铝陶瓷涂覆的聚乙烯隔膜(厚度为25 μm);对于电解液,采用 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ 的碳酸酯溶液,碳酸酯溶液为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的混合液,且三者质量比例为1:1:1;利用上述材料组装得到锂离子电池。

[0121] 采用针刺实验验证电池的安全性能,具体如下:取上述制备的电池100个,置于针刺实验装置中,其中钢针的直径为3mm,针刺速度为10mm/s,针刺过程中电池不爆炸、不起火、不冒烟为通过,否则为不通过,记录电池通过、不通过的数量,可得出电池针刺通过率,即通过电池的数量/电池的总数量 $\times 100\%$ 。

[0122] 以上测试结果如表1所示。

[0123] 表1

	拉伸强度 (MPa)	针刺通过率 (%)
实施例 1	240	86
实施例 2	256	73
实施例 3	222	89
实施例 4	207	91
实施例 5	260	93
[0124] 实施例 6	222	79
实施例 7	211	70
实施例 8	231	67
实施例 9	235	91
实施例 10	233	90
实施例 11	238	96
实施例 12	180	30
实施例 13	190	50
[0125] 实施例 14	200	47
对比例 1	175	15

[0126] 分析:

[0127] 由实施例1-14及对比例1可以看出,相对传统复合铜集流体,本发明制备的复合铜集流体拉伸强度(力学性能)提升,基于制备的复合集流体的电池的针刺通过率提升,即安全性能提升,这得益于导电层无定形铜与晶态铜的层叠结构。

[0128] 由实施例1-4及实施例13可以看出:随着导电层中无定形铜的厚度提升,复合集流体的拉伸强度先提升后降低,这是由于较薄无定形铜的引入,可以为晶态铜拉伸过程中的移动提供缓冲,从而提升复合集流体的拉伸强度,而厚度过高,无定形铜与晶态铜的厚度比过高,导电层会表现出一定的无定形铜的特性,导致拉伸强度降低。随着导电层中无定形铜厚度的增加,基于制备的复合集流体的电池的针刺通过率呈现提升的趋势,而厚度过高,针刺通过率降低,这是由于无定形铜厚度的增加,无定形铜层在针刺形变时易产生裂纹,且产生的裂纹更易迅速向周边蔓延,从而更易带动相邻的晶态铜层发生大面积断裂,提升电池的安全性能。而当其厚度过高,在制备过程中无定形的铜会向晶态铜转变,不易于针刺过程中产生裂纹以及裂纹向周边的扩散,从而降低电池的安全性能。

[0129] 由实施例1、实施例5-7和实施例14可以看出,随着导电层中晶态铜的厚度提升,复合铜集流体的拉伸强度及基于复合铜集流体的电池的针刺通过率均呈现降低的趋势,这是由于晶态铜的厚度的增加,铜晶粒沿着厚度方形的尺寸变大,导致复合铜集流体的拉伸强度降低,且晶粒尺寸变大,不利于无定形铜带动晶态铜产生大面积的裂纹,导致针刺通过率降低,安全性能变差。

[0130] 由实施例1、实施例8、实施例9和实施例12可以看出,随着导电层中无定形铜及晶粒铜层数的增加,制备的复合集流体的拉伸强度先升高后降低,而基于复合铜集流体的电池的针刺通过率则呈现提升的趋势,这是由于层数的提升,可促进导电层在针刺过程中产生裂纹并迅速向周边扩散,进而提升电池的安全性能。

[0131] 由实施例1、实施例10和实施例11可以看出,采用磁控溅射和蒸镀组合的制备方式制备无定形铜层,制备的复合铜集流体对于电池安全性能的提升效果更好。

[0132] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法,但本发明并不局限于上述工艺步骤,即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

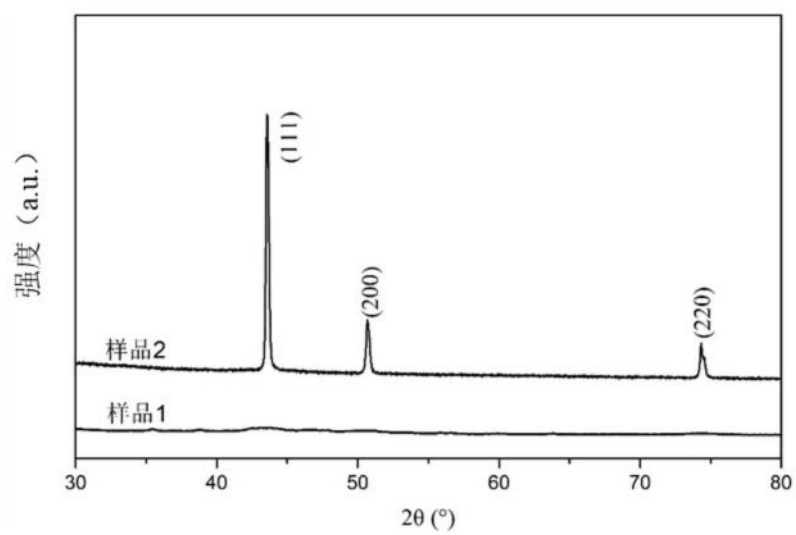


图1