



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110870105 A

(43)申请公布日 2020.03.06

(21)申请号 201880032983.3

凯·舍恩赫尔

(22)申请日 2018.05.15

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限公司 11290

(30)优先权数据

102017208218.6 2017.05.16 DE

代理人 曹正建 陈桂香

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.18

(51)Int.Cl.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/062458 2018.05.15

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/210791 DE 2018.11.22

C23C 4/08(2016.01)

C23C 6/00(2006.01)

C23C 8/12(2006.01)

C23C 8/80(2006.01)

C23C 4/123(2016.01)

(71)申请人 弗劳恩霍夫应用研究促进协会

地址 德国慕尼黑

申请人 德累斯顿工业大学

(72)发明人 斯特凡·卡斯凯尔 霍尔格·奥图

本杰明·舒姆 尼古拉·德雷塞尔

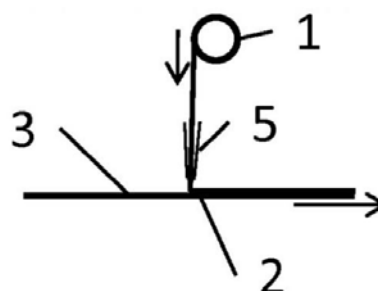
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

通过介体层制备涂覆有碱金属的基材、介体层及涂覆基材

(57)摘要

本发明涉及用于制备被涂覆有碱金属(1)的基材(2)的方法,在所述方法中,将介体层(3)施用到基材(2)的表面且在介体层(3)上施加碱金属(1),并且接着使碱金属(1)转化为固相,并且形成具有碱金属的涂层,其中,介体层(3)由通过介体层(3)的至少部分的化学还原而与碱金属(1)发生反应的材料组成。



1. 一种用于制备被涂覆有碱金属(1)的基材(2)的方法,其中,
将介体层(3)施用到所述基材(2)的表面,所述介体层由通过所述介体层(3)的至少部分的化学还原而与所述碱金属(1)发生反应的材料制成,且
在所述介体层(3)的表面上施加碱金属(1),且随后使所述碱金属(1)转化成固相,并且形成具有所述碱金属(1)的涂层。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述介体层(3)由在与所述碱金属(1)接触时发生反应以形成中介界面或边界层材料形成。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述介体层(3)由氧化材料形成,优选由硅、锡、铅、铝、锌、镉、铁、镍、铜、钴、锰、钛、铬、钒和/或钨的氧化物形成,并且通过所述金属氧化物的至少部分的还原与所述碱金属(1)发生反应以形成中介边界层。
4. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,所述介体层(3)由允许所述碱金属(1)的插层或插入的材料形成。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述介体层(3)由锂金属氧化物形成,优选由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ 、 LiNiCoMnO_2 、 LiNiCoAlO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或石墨形式的碳形成。
6. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,通过热氧化、气相涂覆操作,优选通过溅镀和/或化学气相沉积、湿式化学涂覆和/或热处理来形成所述介体层(3)。
7. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,通过激光熔化、利用加热装置的熔化、刮涂、利用狭缝式模具的施用、喷涂、散布涂覆、浸涂、气相方法、热喷涂和/或层叠来施用所述碱金属(1)。
8. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,将所述介体层(3)形成为具有0.1nm和1000nm之间的厚度,优选1nm和500nm之间的厚度,特别优选10nm和200nm之间的厚度。
9. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,将锂或钠用作所述碱金属(1),且/或所述基材(2)由铜、镍、碳纤维或聚酰亚胺形成。
10. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其特征在于,所述基材(2)由铜形成且所述介体层(3)由铜氧化物形成,或者所述基材(2)由镍形成且所述介体层(3)由镍氧化物形成。
11. 一种具有介体层(3)的基材(2),所述介体层由如下材料制成,所述材料与所述碱金属(1)发生化学反应并用于制备被涂覆有碱金属层的基材(2)。
12. 一种具有碱金属层(1)的基材(2),其中,在所述基材(2)和所述碱金属层(1)之间布置有介体层(3)。
13. 根据权利要求12所述的基材(2),其特征在于,所述基材(2)由铜形成且所述介体层(3)由铜氧化物形成,或者所述基材(2)由镍形成且所述介体层(3)由镍氧化物形成。
14. 一种具有由根据权利要求11至13中任一项所述的基材形成的阳极的电池单元。

通过介体层制备涂覆有碱金属的基材、介体层及涂覆基材

技术领域

[0001] 本发明涉及通过介体层 (Vermittlerschicht) 制备涂覆有碱金属的基材、介体层以及涂覆基材。

背景技术

[0002] 存在大量的基于锂的电池技术,在这些技术中,金属锂阳极代表了增加能量密度的关键因素,如同例如锂离子电池、锂硫电池、固态电池或锂空气电池的情况。目前对于具有小于50 μm 的箔厚度和大于100mm的箔宽度的所需锂箔所使用的制备技术(例如,挤压和轧制)由于锂的机械性能而正达到极限,并且因此不存在可用于制备具有上述尺寸的轧制产品的处理,由此阻碍了电池技术扩展到更大的单元规格。

[0003] 为了实现薄的材料厚度而不管锂的低机械稳定性,例如,在铜箔上层叠薄的锂箔;然而,这并不能实现期望的厚度。例如在文献W02005/001157A2中公开了通过气相沉积处理在铜箔上沉积金属锂。该方法的缺点在于最终的沉积速率相对较低,并且除了铜箔之外,基材附近的系统部件也被涂覆有锂,从而导致系统的维护、维修和清洁的显著工作量。

[0004] 锂的电化学沉积也受类似的缺点影响。因为锂的通过熔化进行的直接沉积同样难以实现,所以由于铜箔或类似基材的由金属熔体的高表面张力导致的不良浸湿性,不可能通过这种方式获得期望的层厚度。

发明内容

[0005] 因此,本发明的目的在于提出一种避免所述缺点并因此能够以大面积和低厚度的方式沉积碱金属的方法。

[0006] 通过根据权利要求1所述的方法和根据权利要求11和12的涂覆基材的发明来实现该目的。从属权利要求描述了有利实施例和改进例。

[0007] 用于制备被涂覆有碱金属的基材的方法包括将介体层施用到基材的表面的步骤。介体层由通过介体层的至少部分的化学还原而与碱金属发生反应的材料形成。向介体层的表面施加碱金属,并且随后使碱金属转化成固相或固体聚合状态,且形成具有碱金属的涂层。

[0008] 通过介体层的至少部分的化学还原与碱金属发生化学反应且/或与碱金属形成合金的介体层改善了碱金属对基材的浸湿性,从而甚至可以涂覆更大的面积且/或可以实现更大的层厚度。施用或施加时的碱金属可以是气态、液态或固态。通常以气相或液相或固相对介体层进行施用。在碱金属的施用之后,可以通过降低温度使碱金属转化成固相或固体聚合状态。在升高的温度下,优选在所施用的碱金属的熔化温度下,介体层的表面被碱金属浸湿或与碱金属接触。

[0009] 介体层可由硅、锡、锑、铝、镁、铋或所述化学元素的合金,或包括所述的元素或合金。这些元素或合金优选与诸如锂等碱金属形成合金。

[0010] 例如,介体层可以由在于碱金属接触时通过氧化材料的还原发生反应以形成中介

界面或边界层的材料形成。氧化材料优选由硅、锡、铅、铝、锌、镱、铁、镍、铜、钴、锰、钛、铬、钒和/或钨的氧化物形成。介体层通常通过金属氧化物的还原与碱金属发生反应以形成中介边界层。

[0011] 可能的是,介体层由如下材料形成,该材料允许作为化学反应的碱金属(例如在石墨中)的插层(Interkalation)或(例如在 LiMeO_2 中)的插入(Insertion)、合金的形成或通过还原进行的物理转化(转换)。通过还原进行的物理转化可以优选如下进行: $\text{Cu}_2\text{O}+2\text{Li}\rightarrow\text{Li}_2\text{O}+2\text{Cu}$ 或者 $\text{NiO}+2\text{Li}\rightarrow\text{Li}_2\text{O}+\text{Ni}$ 。

[0012] 介体层通常被设计为 Cu_2O 或 NiO ,因为它们可以容易通过液体锂还原出来。然而,介体层也可以由锂金属氧化物(例如, LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ 、 LiNiCoMnO_2 、 LiNiCoAlO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或它们的衍生物)或石墨形式的碳,因为这些材料不仅允许插层还允许插入。

[0013] 介体层可以通过热氧化、气相涂覆过程、优选溅镀和/或化学气相沉积(CVD)、湿式化学涂覆和/或热处理。特别地,这里,铜箔或镍箔的热氧化能够实现介体层的快速和有效的形成。

[0014] 通常,碱金属通过激光熔化(Laserschmelzen)、利用加热装置的熔化(Schmelzen mittels einer Heizvorrichtung)、刮涂(Rakeln)、利用狭缝式模具的施用(Aufbringen mittels einer Schlitzdüse)、散布涂覆(Streichen)、碱金属熔化物的喷涂(Sprühen von Alkalimetallschmelzen)、浸涂(Tauchbeschichten)、气相方法(Gasphasenverfahren)、热喷涂(thermisches Spritzen)、压力轧制(Druckwalzen)和/或层叠(Laminieren)。所述的方法允许使碱金属液化或转换成气态并还将其以预定的尺寸施用在介体层的表面上。然而,介体层也可以在碱金属的沉积的范围内在物理气相沉积(PVD)中使用。

[0015] 通常,介体层形成为具有0.1nm和1000nm之间的厚度,优选1nm和500nm之间的厚度,特别优选10nm和200nm之间的厚度,以便实现基材的充分覆盖,以用于碱金属的随后施用。

[0016] 碱金属优选为锂或钠,因为锂特别用于电池应用,其中,薄的层是重要的。基材可以由铜、镍、碳纤维或诸如聚乙烯、聚丙烯或聚酰亚胺等聚合物,且/或可包括所述的材料。

[0017] 基材优选由铜或镍形成且/或包括铜或镍,并且在铜基材的情况下,介体层由铜氧化物形成,且在镍基材的情况下,介体层由镍氧化物形成。

[0018] 基材通常是无空隙固体。基材优选是薄的、平面的箔,其具有小于 $20\mu\text{m}$ 的厚度,特别优选具有小于 $10\mu\text{m}$ 的厚度。

[0019] 热氧化可以在不超过2分钟的时段内,优选在小于1.5分钟的时段内,特别优选在小于1分钟的时段内执行,以便最快地且最有效地制备充分后的氧化物层。

[0020] 因此,通过所述方法制备的涂覆基材包括基材-介体层-碱金属层这一层序列。在施用碱金属层之前,基材具有由与碱金属发生化学反应的材料形成的介体层。因此,涂覆基材具有已经描述的特性,并且特别可以通过所述方法制备。所述的基材通常用作电池单元中的阳极。

[0021] 在附图中示出了本发明的示例性实施例,并在下文参考图1至10对其说明。

附图说明

- [0022] 图1示出通过加热喷嘴施用碱金属的示意侧视图；
- [0023] 图2示出通过加热容器施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0024] 图3示出通过激光熔化施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0025] 图4示出通过刮涂施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0026] 图5示出通过散布涂覆施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0027] 图6示出通过浸涂施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0028] 图7示出通过喷涂施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0029] 图8示出通过连续喷嘴 (Durchlaufdüse) 施用碱金属的对应于图1的示图；
- [0030] 图9示出通过压力轧制施用碱金属的对应于图1的示图；且
- [0031] 图10示出通过滑动涂覆 (Gleitbeschichtung) 施用碱金属的对应于图1的示图。

具体实施方式

[0032] 图1示出用于制备涂覆有作为碱金属1的锂的基材2的方法的示意侧视图。在所示的实施例中，基材2是铜箔，其通过热氧化而具有作为介体层3的铜氧化层。因此，介体层3与基材直接接触，即无阻碍地接触。通过加热喷嘴5使锂熔化。锂箔穿过电加热喷嘴5，并在此过程中被熔化。基材2在喷嘴5下方被扫掠地传输，且介体层3位于基材上。然后，熔化的锂被施加在介体层3的面向喷嘴5的表面上，其中，锂冷却，并返回到固体聚合状态，从而形成与介体层3直接接触的非渗透性锂层。

[0033] 如与图1相对应的图2所示，优选电加热的容器6也能够容纳液化锂，并通过容器6的面向基材2的狭缝式模具 (Schlitzdüse) 将锂施用至介体层3。在此情况下，容器6具有漏斗形状，以实现通过狭缝式模具的目标出射流动。该附图和下面附图中的重现特征被给予相同的附图标记。

[0034] 在图3所示的本发明的另一实施例中，激光辐射源4将电磁激光辐射引导至基材2或中间层3上的施加箔形式的锂的位置上，并且因此在该位置处，箔形式的锂被液化，并通过铜氧化物中间层3布设在基材2上。

[0035] 在图4所示的另一实施例中，基材2被加热，且锂 (碱金属1) 作为熔化物位于基材2上。锂通过涂覆刀7被刮掉预定厚度，并且施用到之前面对所施用的碱金属1的源的介体层3。

[0036] 在图5所示的示例性实施例中，使冷的锂箔在热的基材2上经过。在此情况下，基材2穿过电烤炉并在此过程中被加热。通过在基材2上散布涂覆冷的锂箔，使锂箔在被施加在基材2上的介体层3上的施加位置处熔化，并且熔化的锂箔浅薄地浸湿该介体层3。因此，在冷却之后，再次产生非渗透性锂涂层。

[0037] 接着，图6示出包含熔化的锂的加热槽8的示意性侧视图。使上面施用有介体层3的基材2穿过槽8。在离开槽8时，能够在刮刀9处刮掉过量的锂，并因此在基材2的两侧形成相同层厚度的锂层。

[0038] 图7示出其中通过喷涂来完成具有介体层3的基材2的涂覆的示例性实施例，其中，通过喷涂喷嘴10将碱金属沉积于在喷涂喷嘴10下方穿过的基材上。

[0039] 在图8所示的示例性实施例的情况下，通过从两侧将固体锂引导至基材2，在基材2

的两侧进行涂覆。因为在将锂施用在基材2或位于基材2上的任一侧上的介体层3上并在那里熔化之前基材2穿过加热的连续喷嘴11,所以以形成非渗透性锂层的方式涂覆基材2。

[0040] 在图9所示的示例性实施例中,通过压力辊方法来涂覆基材2,其中,通过将液体锂引入到加热的涂覆辊的表面压痕中,并利用辊将液体锂传送到基材2上,其中,锂被施用在介体层3上并沉积。

[0041] 在图10所示的另一示例性实施例中,通过在锂熔化池上均匀地引导基材来涂覆基材2,其中,基材2恰好与锂表面接触。在该所谓的表面接触拉制(Oberflächenkontakt-ziehen)中,通过包括基材2的穿行速度在内的因素来调节层厚度。通过锂熔化池的宽度来实现涂层宽度,并且因而,当使用具有大于锂熔化池宽度的宽度的箔时,产生了未涂覆的边缘。

[0042] 因此,在各种实施例中描述的方法通过薄的(通常厚度在0.1nm和1000nm之间的)介体层3的施用来进行锂在基材2上的大规模沉积。使用的可能的基材材料的示例包括铜箔、镍箔、多孔金属箔、碳纤维、尤其碳纤维垫、由碳纳米管制成的非编织纤维网(CNT非编织布)、编织金属线织物或诸如聚酰亚胺膜、编织聚酰亚胺纤维织物或铺设聚酰亚胺纤维网状织物等聚合物基材2。

[0043] 介体层3由诸如硅、锑、锡、铝、镁、铋或所述化学元素的合金(例如,CuSn,其与锂形成合金)。或者,介体层3也可以由在与液体锂接触时发生反应以形成中介界面(vermittelnden Grenzfläche)的材料形成;例如,该材料通过氧化材料的还原而发生反应以形成与锂形成合金的材料,例如氧化铝。这也可以例如通过允许锂的插层或嵌入的材料来实现。特别地,这些材料可以是在锂离子电池中被作为活性材料采用的材料,例如, LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ 、 LiNiCoMnO_2 、 LiNiCoAlO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或石墨形式的碳。然而,或者,也可以是在与锂接触时发生反应以产生允许插层或嵌入或其它化学反应的化合物的材料,其中,能够产生允许其它化学反应的化合物的材料的示例是不进行插层或嵌入而是直接(可逆地)转化金属氧化物的转化材料,例如,氧化钒、氧化锰、氧化铁、氧化铜、硫或硫化物。作为锂的替代,也可以类似地利用钠通过熔化形成均质层。转化材料的示例反应可以如下: $\text{MeO} + 2\text{Li} \rightarrow \text{Me} + \text{Li}_2\text{O}$ 。

[0044] 总而言之,可以使用通过锂或钠至少部分地还原的氧化介体层3。因此,该氧化介体层可以包括具有适合作为金属氧化物的下列元素的氧化物或氧化化合物:镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、钼、铟、锡、锑、铅、铋。

[0045] 对于碱金属1的施用,存在各种能够用于形成介体层3的可能处理。例如,能够在预热马弗炉中(或者在用于连续基材的高温连续炉中)在300℃至500℃下使厚度为12μm的铜箔表面氧化,以产生具有在0.1nm和1000nm之间的厚度的薄氧化层,以充当介体层3。以相同的方式,厚度2μm的镍箔的氧化,也可以在600℃下形成镍氧化物介体层。可以通过X射线来证明 Cu_2O 的形成。随后,在Ar氛围中,可以使固体锂与被加热到200℃的氧化铜箔接触,从而导致锂的熔化。接着,如图4所示,使用涂覆刮刀7,可以生成具有2μm至160μm的厚度的锂层。

[0046] 如上所述的示例性实施例的情况下,可以使方法的参数适配于期望的用途。优选在300℃下将铜箔加热一分钟,从而形成厚度约为10μm的能够被液体锂非常有效地浸湿的 Cu_2O 层。在400至500℃下,处理时间短于一分钟,但也形成不同的、较为不利的诸如CuO等铜氧化物。

[0047] 在该示例性实施例的变形例中,仅在基材2的某些区域中产生介体层3。由此,仅在将这些区域中将锂布设在基材2上。因此,能够实现图案化的锂层和/或几何形状,或者能够产生未涂覆的边缘区域以用于电流收集接头等。

[0048] 在另一示例性实施例中,可以使碳纤维非编织布(Freudenberg H14)在乙醇 SnCl_2 溶液或 SbCl_3 溶液(0.15M)中浸渍30s,干燥5分钟,并接着在预热马弗炉中的空气中在 300°C 下热处理5分钟。此后,在绝氧的情况下在 700°C 下执行60分钟的还原。随后,在锂熔化物中浸渍所制备的基材2。

[0049] 在另一示例性实施例中,也可以在与铜箔相同的条件下处理编织铜纤维(线厚度0.05mm,网孔尺寸0.2mm)并涂覆锂,或者使用粗糙的铜箔(称为ED箔),其具有低个位数 μm 的范围内的通过电沉积形成的树枝状铜结构,并通过热氧化转化成可浸湿状态

[0050] 虽然,例如,锂球不适于铜箔的未处理表面上的浸湿,但在如上处理的表面的情况下,在氩气氛中加热到大约 200°C 时,锂球能够浸湿箔表面。因此,能够制备诸如锂离子电池、锂空气电池、锂硫电池或固态电池等二次电池的电极或者诸如锂亚硫酰氯电池、锂锰氧化物电池、锂硫氧化物电池、锂氟化石墨电池、锂碘电池或锂硫化铁电池等一次电池的电极。

[0051] 仅在示例性实施例中公开的各种实施例的特征可以彼此组合,并且可以单独地保护。

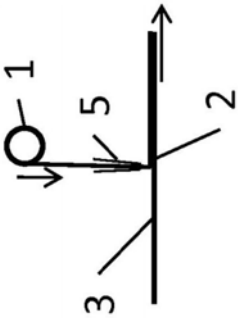


图1

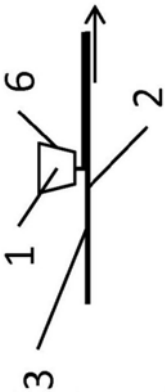


图2

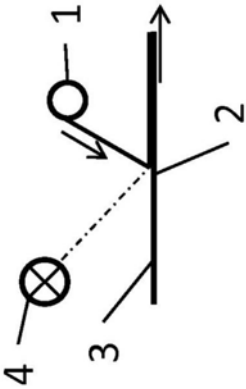


图3

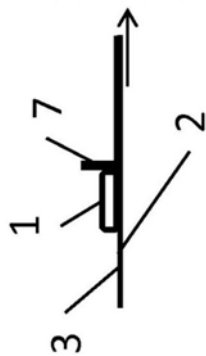


图4

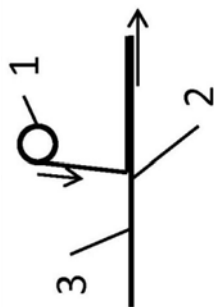


图5

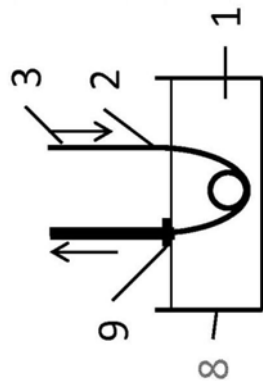


图6

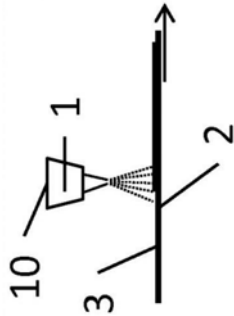


图7

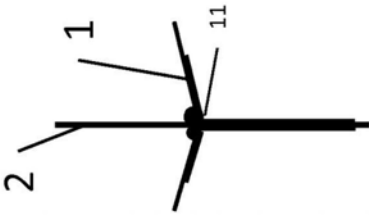


图8

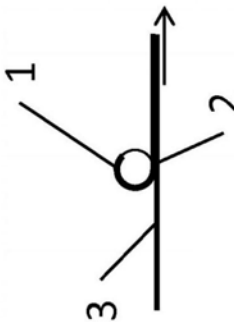


图9

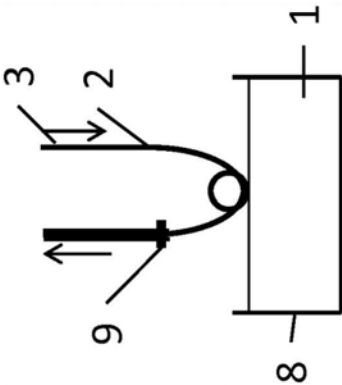


图10