



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113454251 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 11

(21) 申请号 201980083934.7

(22) 申请日 2019.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113454251 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(30) 优先权数据  
62/781,579 2018.12.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2019/067295 2019.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/132149 EN 2020.06.25

(73) 专利权人 赛莫必乐公司  
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 韩基甲 朴惠智 洪基哲 崔喜满

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258  
专利代理师 谭玲玲

(51) Int. Cl.  
C22C 3/00 (2006.01)  
B22F 3/11 (2006.01)  
H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 4/80 (2006.01)

审查员 周航

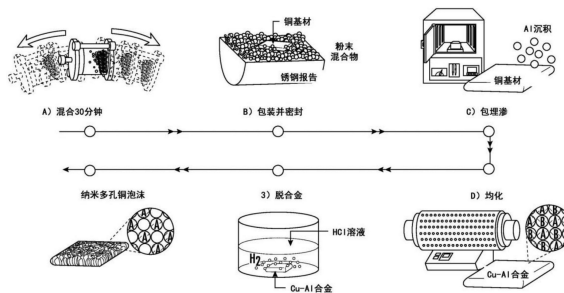
权利要求书2页 说明书7页 附图16页

(54) 发明名称

用作电极的具有分层结构的大面积铜纳米泡沫

(57) 摘要

一种简便方法基于使用大面积铜箔代替铜粉末的包埋渗工艺。通过控制包埋渗时间和合金元素(例如,铝)的量,能够产生分层多微孔或纳米多孔铜。当用锡活性材料涂布时,所述分层多微孔或纳米多孔铜能够被用作先进锂离子电池负极。纽扣电池测试显示出如与传统石墨负极比较高四倍的面积容量(例如,每平方厘米7.4毫安时,在多达20次循环情况下没有任何性能降级)。



1. 一种方法,所述方法包括:  
使用包埋渗工艺来制造前体合金,其中所述前体合金形式为箔;  
使所述前体合金脱合金;并且  
使用所述脱合金的前体合金,遍及试样形成纳米级铜支柱和孔;以及  
获得分层多微孔或纳米多孔铜或全纳米多孔铜的试样,  
其中所述前体合金的箔包含铝-铜合金,铝浓度具有从20原子%至85原子%的浓度。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法包括  
在盐酸的脱合金溶液中处理所述前体合金,其中能够将纽带尺寸修改为从50纳米至500纳米,  
将孔尺寸控制为从10纳米至10微米,这由不同铝-铜相的不同腐蚀行为产生。
3. 根据权利要求2所述的方法,所述方法包括:  
当形成前体合金时,从400摄氏度至900摄氏度选择包埋渗温度。
4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述脱合金溶液是0.01摩尔至20摩尔的盐酸溶液并且处于20摄氏度至100摄氏度下。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述包埋渗工艺包括使用一种或多种金属粉末、填料和卤化物盐活化剂的混合粉末包装。
6. 根据权利要求2所述的方法,其中能够基于参考标准氢电极的化学腐蚀电位差来对所制作的前体合金执行所述脱合金工艺,  
其中铝能够用与铜比拥有更大的腐蚀性的另一元素替换,所述另一元素能够包括选自由以下项组成的组的材料:镁(Mg)、硅(Si)、铬(Cr)、铌(Nb)、锌(Zn)、钛(Ti)、钼(Mo)、锡(Sn)和锰(Mn)。
7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述卤化物盐活化剂是选自由以下项组成的组的材料:氯化钠(NaCl)、氟化钠(NaF)和氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中能够将所述包埋渗温度设置在金属前体的熔化温度以下。
9. 根据权利要求2所述的方法,其中所述脱合金溶液选自由以下项组成的组:氯化氢(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)和高氯酸(HClO<sub>4</sub>)。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述制造的分层多微孔或纳米多孔或全纳米多孔铜(NPC)由于其大的表面面积和独特的三维结构而用于各种能源装置。
11. 一种包括根据权利要求1所述的试样的锂离子电池负极集流器,其中所述试样用锡活性材料涂布,由此经涂布的试样与锂离子起反应并且储存锂离子,而且在充放电循环过程期间很好地适应体积膨胀。
12. 一种包括根据权利要求1所述的试样的锂离子电池负极集流器,其中所述试样用锡活性材料涂布,并且  
在纳米铜泡沫负极中填充附加负极活性材料,其中所述材料包括基于石墨的材料、基于金属的材料或基于氧化物的材料中的至少一种。
13. 根据权利要求12所述的锂离子电池负极集流器,其中所述附加负极活性材料选自由以下项组成的组:人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、锡-锂基合金、硅-锂基合金、铟-锂基合金、铋-锂基合金、锗-锂基合金、铌-锂基合金、镓-锂基合金,以及包含SnO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuO、

---

NiO和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中的至少一种的基于氧化物的材料。

## 用作电极的具有分层结构的大面积铜纳米泡沫

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2018年12月18日提交的美国专利申请62/781,579的权益,该申请连同本申请中引用的所有其他参考文献一起通过引用并入。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及金属电极的领域,并且更具体地涉及制造在包括电池和储能单元的能源装置中用作先进电极的具有分层结构的大面积铜纳米泡沫的技术。

### 背景技术

[0004] 尚未在实际应用实现脱合金的纳米多孔铜的制造技术。这是因为任何结果具有通过在脱合金之前使用金属“粉末”来产生前体合金所引起的小尺寸和差机械性能。

[0005] 因此,需要改进的具有为锂离子电池仔细地设计的结构的电极材料,以提高锂离子电池容量和功率性能以供在现代移动和电子装置中使用。

### 发明内容

[0006] 简便合成基于使用铜箔代替铜粉末的包埋渗工艺。取决于包埋渗时间和铝的量,分层多微孔或纳米多孔铜被产生并且能够用锡进行涂布以用作锂离子电池负极(anode)。纳米铜泡沫负极的纽扣电池测试显示出由于其相当更高的表面面积而比传统石墨负极高四倍的面积容量(每平方厘米7.4毫安时,在多达20次循环情况下没有任何性能降级)。

[0007] 一种技术利用包埋渗工艺来以箔的形式制造前体合金并且利用脱合金工艺来遍及试样形成纳米级铜支柱和孔,产生分层多微孔或纳米多孔或全纳米多孔铜(NPC)。附加地,此方法能够用于在具有高再现性和像样的机械性能的新箔基工艺的基础上制造大面积纳米铜泡沫。与任何常规方法比较,此方法是更简单的制造工艺。

[0008] 作为代表性实施例,铝-铜合金前体箔被选择并且以能够从约20原子%至约85原子%变化的铝浓度来处理。铝浓度能够表示当它被随后蚀刻掉时的孔隙率。合金前体能够在脱合金溶液(HCl)中起反应。由于铝-铜相不同所以腐蚀行为不同,能够将纽带尺寸修改为从约50纳米至约500纳米,并且能够将孔尺寸控制为从约10纳米至约10微米。

[0009] 为了形成铝-铜前体合金箔,包埋渗温度能够从约400摄氏度至约900摄氏度变化。在约20摄氏度至约100摄氏度下,脱合金溶液可以是约0.01摩尔至约20摩尔的盐酸(HCl)溶液。包埋渗可以包含一种或多种金属粉末、填料和卤化物盐活化剂的混合粉末包。

[0010] 能够基于参考标准氢电极的化学腐蚀电位差来对所制作的前体合金进行脱合金工艺。因此,铝能够用与铜比拥有更大的腐蚀性的另一元素替换。例如,其他元素可以是镁(Mg)、硅(Si)、铬(Cr)、铌(Nb)、锌(Zn)、钛(Ti)、钼(Mo)、锡(Sn)或锰(Mn)或任何组合。卤化物盐可以是氯化钠(NaCl)、氟化钠(NaF)或氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)或组合。

[0011] 能够将包埋渗温度设置在金属前体的熔化温度以下。脱合金溶液可以是以下溶液中的一种:氯化氢(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)或高氯酸(HClO<sub>4</sub>)或组

合。

[0012] 所制造的分层多微孔或纳米多孔或全纳米多孔铜(NPC)由于其大的表面面积和独特的三维结构而能够被用于各种能源装置。作为一个实施例,它在用锡活性材料涂布之后被用作锂离子电池负极集流器,所述锡活性材料与锂离子起反应并且储存锂离子,而且在充放电循环过程期间很好地适应体积膨胀。

[0013] 能够在纳米铜泡沫负极中填充附加负极活性材料,诸如基于石墨的材料、基于金属的材料或基于氧化物的材料。它也能够选自以下项中的一种:人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、锡-锂基合金、硅-锂基合金、钢-锂基合金、铈-锂基合金、锆-锂基合金、铋锂基合金、镓锂基合金,以及包含二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )、氧化钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、氧化铜( $\text{CuO}$ )、氧化镍( $\text{NiO}$ )或氧化铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )中的至少一种的基于氧化物的材料或组合。

[0014] 在考虑以下详细描述和附图后,本发明的其他目的、特征和优点将变得显而易见,在附图中,相似的附图标记在所有图中表示相似的特征。

### 附图说明

[0015] 图1示出了所提出的用于对铜箔使用包埋渗铝涂布工艺来产生纳米多孔或多微孔或纳米多孔铜以产生大面积纳米铜泡沫的新颖合成方法的简图。更具体地,取决于所使用的初始铜箔的尺寸,能够相对容易地扩大最终纳米铜泡沫产品的面积。

[0016] 图2A-2F示出了p3h和p6h样品在脱合金之后的x射线衍射图样及其在纳米多孔铜泡沫样品的表面上对应的SEM图像。

[0017] 图3A-3F示出了p12h和p15h样品在脱合金之后的x射线衍射图样及其在具有分层结构的纳米多孔铜泡沫的表面上对应的SEM图像。

[0018] 图4A-4B示出了 $\text{SnO}/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 锂离子电池负极在约0.01-3.0伏特中在每平方厘米约1毫安下的循环性能以及 $\text{SnO}/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 负极的面积容量与类似的纳米级负极材料的面积容量的比较。

[0019] 图5示出了铝-铜合金前体箔的铝成分变化和涂布厚度随着在约800摄氏度下进行的包埋渗工艺的时间增加的曲线图。

[0020] 图6A-6F示出了在包埋渗铝涂布工艺期间的铜箔样品的扫描电子显微镜(SEM)横截面图像(a:p15m,b:p30m,c:p3h,d:p6h,e:p12h和f:p15h),其比较了铜箔试样的增加的厚度。

[0021] 图7A-7D示出了包埋渗试样(a:p15m和b:p30m)的表面在脱合金之后的SEM图像和所对应的x射线衍射图样。p15m和p30m样品两者的x射线衍射图样指示仅铜和 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ 相的存在。

[0022] 图8示出了p15h样品的反向散射SEM图像从而示出固溶体 $\alpha\text{-Al}$ (较暗区域:A)和 $\text{Al}_2\text{Cu}$ (较亮区域:B)的连续网络。在部署时,均匀三维连接的 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 相分别产生了微孔和纳米孔。

[0023] 图9示出了使用标准金相方法的纳米多孔和多微孔或纳米多孔铜样品中的支柱尺寸分布的比较曲线图。

[0024] 图10示出了根据由本专利描述的技术制造的分层多微孔或纳米多孔铜样品的脱合金机制的简图。固溶体 $\alpha\text{-Al}$ 相产生微孔,然而金属间 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 相在脱合金时产生纳米孔。

[0025] 图11示出了p15h多微孔或纳米多孔铜样品在使用化学镀方法进行锡涂布之后在约150摄氏度下热处理约1小时情况下的x射线衍射图样。

### 具体实施方式

[0026] 纳米多孔金属结构由于其独特的三维结构而能够提供有益的性能,诸如出色的比表面积、低密度和高效的催化反应。因此,纳米多孔金属结构具有用于在诸如电催化剂、致动器和储能器(例如,电池和二次电池)的能源装置中使用的潜力。可使用诸如化学脱合金、金属熔体脱合金和氧等离子体脱合金的不同的方法来产生纳米多孔金属的各种合成物。化学脱合金方法是用于制造纳米多孔金属的最常用方法,所述纳米多孔金属通常由平均直径小于100纳米的孔组成。在这种情况下,化学脱合金使用各种酸或碱溶液来选择性地溶解来自合金的一种或多种元素(不太贵重的金属)。

[0027] 最近,已讨论了具有互连纳米尺寸的孔结构的纳米多孔铜(NPC)。已开发了几种处理方法来在诸如粉末冶金、电解电镀和铸锭方法的脱合金之前制备合金前体。所有这些前体方法由于其在生产大尺寸样品时的复杂性和局限性而具有要克服的缺点以供在实际应用中使用。特别地,常见的粉末冶金方法需要高压力和温度以使两种或更多种不同的粉末完全固结。因此,使用这种方法生产的纳米多孔铜通常显示出微尺寸缺陷,这最终在脱合金工艺期间(或在最终纳米多孔铜中)导致裂纹。

[0028] 为了改进最终纳米多孔铜样品的机械性能并且提高其面积,与用于铜箔的包埋渗铝涂布工艺结合地描述新的简便脱合金技术。换句话说,使用包埋渗方法来将均匀薄铝层涂布到所制备的铜箔上,以用后续热处理工艺来产生铜-铝合金前体;根据该技术,能够通过制备大的初始铜箔来生产大面积纳米铜泡沫样品。取决于所需最终孔隙率和孔结构,能够通过控制包埋渗时间和温度来精确地控制铝涂布层的厚度。

[0029] 通过对存在于铝-铜合金前体中的相进行轻微操纵,可连同传统纳米多孔铜一起产生分层结构的多微孔或纳米多孔铜。更具体地,独特的分层多微孔或纳米多孔铜是通过优化成分和热处理工艺来产生的。这基于铝与铜之间的相图,使得能够形成由固溶体 $\alpha$ -Al和金属间 $Al_2Cu$ 组成的双相。在这种情况下,能够在酸溶液中优先地蚀刻掉 $\alpha$ -Al的固溶相以在金属间 $Al_2Cu$ 元胞相之间产生微孔,所述金属间 $Al_2Cu$ 元胞相稍后也被蚀刻掉以产生纳米孔。预期具有纳米孔和微孔的组分的分层结构(由于其大的表面积)能够具有用于在各种电催化剂以及需要高电化学效率的其他能源相关领域如锂离子电池(LIB)中使用的有前途的应用。

[0030] 为了演示在此技术中制造的多微孔或纳米多孔铜的有前途的能源装置应用,它在被用作为负极活性材料的锡进行涂布(通过化学镀工艺)之后被用作锂离子电池的先进负极,完全不含粘合剂和导电剂。能够与锂形成各种合金的锡已作为用于先进锂离子电池的高容量负极活性材料最近吸引了显著关注。这是因为它的理论容量(例如,每克991毫安时)比石墨(例如,每克372毫安时)高。然而,当它被应用于传统锂离子电池负极时,仍然存在一个重要的缺点。锡在锂离子在充电或放电过程期间的嵌入或脱嵌期间遭受严重的体积膨胀(多达300%),这最终导致铜箔负极设计的过早循环故障。

[0031] 此研究已演示了用锡涂布的分层多微孔或纳米多孔铜能帮助解决通过在循环期间使用锡所引起的问题。调查了结构表征并且将多微孔或纳米多孔结构的三维(3-D或3D)

多孔铜-锡负极的锂离子电池负极性能与具有纳米结构的锡基负极的锂离子电池负极性能进行了比较。使用x射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱术(EDS)进行微观结构检查。另外,分析了用锡涂布的多微孔或纳米多孔铜负极的容量和循环性能。

[0032] 实施例1:纳米多孔铜样品制备

[0033] 铝-铜合金前体在脱合金之前使用包埋渗方法来合成。图1示出了整体处理路线的简图。第一步骤示出了在包埋渗工艺中使用的粉末的混合。粉末由作为活化剂的3重量%的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 粉末(100微米,Alfa Aesar,美国)、作为涂布金属源的15重量%的纯铝粉末(99.8%,+325目,Alfa Aesar,美国)以及作为填料的82重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(60 $\mu\text{m}$ ,Alfa Aesar,美国)组成。机械混合(8000-DMixer Mill,SPEX Sample Prep,美国)进行持续30分钟以获得均匀地混合的粉末。在混合之后,使用不锈钢封皮进行包装和密封(图1b)以用于后续热处理步骤;然后在恒定800摄氏度下进行包埋渗(图1c)持续15分钟、30分钟、3小时、6小时、12小时或15小时以形成不同的铝铜合金前体箔以供在空气管式炉中进行比较。在下文中将经包埋渗的铝铜合金前体箔称为p15m、p30m、p3h、p6h、p12h和p15h。在包埋渗工艺结束时,将经密封的封皮插入到水中。随后,进行附加热处理工艺(图1d)以便在氩气氛中在管式炉中在500摄氏度下均化9小时或在700摄氏度下均化6小时。然后在50摄氏度下的3重量%的 $\text{HCl}$ 溶液中进行铝铜合金前体的脱合金工艺(图1e),以从铝铜合金中蚀刻掉铝原子。最终纳米多孔铜用无水乙醇冲洗。结合EDS分析仪使用SEM(JSM7401F,JEOL)来表征和分析经包埋渗的铝铜合金前体箔和经脱合金的纳米多孔铜样品的微观结构。也使用具有铜K- $\alpha$ 辐射(波长为1.5406埃)的XRD(Rigaku Ultima III X射线衍射计)来确定铝与铜之间的合金相。

[0034] 实施例2:化学锡涂布工艺

[0035] 为了演示所合成的纳米多孔铜作为锂离子电池负极的性能,通过化学镀来将高容量负极活性材料(锡)涂布到纳米多孔铜上。将纳米多孔铜浸入在60摄氏度下的镀锡溶液中1分钟。镀锡溶液由含有2克无水氯化锡(II)( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、2克一水磷酸钠(sodium phosphate monohydrate)( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、10.5克硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )和0.84毫升浓盐酸的200毫升去离子水组成。随后,在氩气氛中在管式炉中将涂布锡的纳米多孔铜负极样品在150摄氏度下热处理1小时。

[0036] 实施例3:锂离子电池纽扣电池循环测试

[0037] 制备直径尺寸为11毫米并且厚度为250微米的铜盘。使用作为工作电极的涂布锡的纳米多孔铜负极试片以及用于对电极和参考电极两者的锂金属箔来在干燥氩气氛中在手套箱中组装CR2032型纽扣电池。电解液是体积比为3:7的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二亚乙酯(DEC)的传统1.3摩尔 $\text{LiPF}_6$ 溶液。在25摄氏度下在3.0伏特到0.01伏特(对锂离子/锂)的电压范围内在每平方厘米1毫安的电密度下对经组装的含有涂布锡的纳米多孔铜负极试片的纽扣电池进行恒电流测试。

[0038] 实施例的结果:基于包埋渗对铝-铜前体的处理

[0039] 包埋渗时间从15分钟到15小时变化以产生具有范围从9.7原子%的铝到79.6原子%的铝的成分的不同铝-铜合金前体箔。箔试样的厚度随着包埋渗时间增加直到15小时而从 $255.0 \pm 0.5$ 微米增加到 $1139.6 \pm 26.6$ 微米(表S1,图5和图6A-6F)。

[0040] 表S1提供了包埋渗时间从15分钟到15小时变化的铝-铜合金前体样品的列表。基于在包埋渗工艺前后的重量测量结果,相对铝和铜成分被估计为原子%。在均化工艺之后

存在的主要相通过x射线衍射来标识。

[0041] 表S1

[0042]	试样	Al (原 子%)	Cu (原 子%)	包埋渗时 间	在均化之后的主 要相
	p15m	9.7±0.2	93.3±0.2	15 分钟	Cu、Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>
	p30m	45.9±1.5	54.2±1.5	30 分钟	Cu、Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>
	p3h	52.2±0.6	47.8±0.6	3 小时	Al <sub>2</sub> Cu
[0043]	p6h	60.7±3.1	39.3±3.1	6 小时	Al <sub>2</sub> Cu
	p12h	75.0±3.3	25.0±3.3	12 小时	α-Al、Al <sub>2</sub> Cu
	p15h	79.6±2.9	20.4±2.9	15 小时	α-Al、Al <sub>2</sub> Cu

[0044] 只有当铝的成分足够高时才能够通过脱合金获得三维连接的纳米多孔铜。p15m和p30m样品仅包含铜和Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>相。由于铝含量低，它们不能通过试样的内部与脱合金溶液起反应(图7A-7D)。脱合金溶液的类型(例如，盐酸或氢氧化钠)也影响存在于合金前体中的每个组成相的腐蚀行为。例如，铝铜相在盐酸(HCl)溶液中拥有良好的稳定性，然而铝和Al<sub>2</sub>Cu相不拥有良好的稳定性。因此，只有当使用盐酸溶液时，Al<sub>2</sub>Cu和α-Al相才变得不稳定并且往往产生纳米多孔铜。

[0045] 图2A-2F示出了p3h和p6h样品的X射线衍射(XRD)图样，其中所有峰对应于仅Al<sub>2</sub>Cu相，其能够在脱合金时产生均匀三维纳米孔。结果，p3h(图2C-2D)和p6h(图2E-2F)样品都能够将整个铝溶解在盐酸溶液中并且贯穿样品的整个厚度形成纯纳米多孔铜纽带。p3h(图2C-2D)和p6h(图2E-2F)样品的平均纽带尺寸(在脱合金之后)被估计分别为150±64纳米和125±26纳米。由于更细的Al<sub>2</sub>Cu相的形成，纳米多孔铜在脱合金之后的纽带尺寸随着铝含量增加而减小了。

[0046] 图3A-3F也示出了仅包含固溶体α-Al和Al<sub>2</sub>Cu相的p12h(图3C-3D)和p15h(图3E-3F)样品的x射线衍射图样。有趣的是注意，p12h和p15h样品都由遍及整个试样的分层结构的微孔或纳米孔组成。p12h和p15h样品的平均微孔直径被计算分别为5.5±2.2微米和6.5±2.4微米。p15h样品的平均微孔直径比p12h样品的平均微孔直径大18%。这是因为在p15h样品中固溶体α-Al的量更大，这在铜支柱之间产生更大的微孔。

[0047] 除微孔以外，每个铜支柱还由随机结构的纳米级纽带之间的纳米级孔组成。对于p12h和p15h样品，纳米尺寸纽带的平均厚度被估计分别为209.8±100.7纳米和98.7±46.7纳米(图9)。此外，p15h样品的反向散射SEM图像清楚地示出了α-Al(较暗区域)和Al<sub>2</sub>Cu(较

亮区域)相的均匀连续网络(图8)。在脱合金工艺期间, $\alpha$ -Al相首先溶解以产生微孔。 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 相稍后溶解以在每个微米级 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 支柱中产生纳米孔,如图10示意性地所示。

[0048] 分层多孔铜作为负极的锂离子电池循环性能

[0049] 为了潜在用作先进锂离子电池负极,分层多微孔或纳米多孔铜样品(p15h)被作为负极集流器和多孔基材应用于锡涂布。具有很好地发展的孔隙率的集成的分层电极结构可以是减轻锡在重复充电或放电过程期间的大体积变化的合理设计。

[0050] 图11示出了涂布锡的多微孔或纳米多孔铜在150摄氏度下附加地热处理1小时情况下的x射线衍射图样。在热处理之后涂布锡的铜泡沫负极揭示了 $\text{SnO}/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 相的衍射峰。 $\text{Cu}_2\text{O}$ 相通常在介于70摄氏度与130摄氏度之间的温度下形成。附加地, $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 的金属间化合物已知对与锂离子的反应是非活性的,并且这种非活性材料的均匀存在(如在复合材料中一样)能够有利地缓冲充电或放电过程期间的体积变化。

[0051] 图4A示出了涂布锡的多微孔或纳米多孔铜负极在0.01-3伏特的范围内在每平方厘米1毫安下的循环性能。此样品的首次放电容量多达每平方厘米10.9毫安时。第二和第三放电容量分别为每平方厘米8.3和8.0毫安小时。初始循环的稍微降级的容量是由于与 $\text{SnO}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}$ 氧化物活性材料相关联的不可逆反应而导致的。附加地,放电容量在第二十次循环时稳定为每平方厘米7.4毫安时,而未观察到任何性能降级。相比之下,先前的报告揭示了锡基负极在初始循环期间的容量严重降级和过早失效。

[0052] 图4B示出了涂布锡的多微孔或纳米多孔铜负极与近年来已开发的类似的纳米级负极材料如纳米颗粒、纳米片和纳米线之间的性能比较。在类似的电流密度条件下与其他类似的纳米结构负极材料比较,涂布锡的多微孔或纳米多孔铜负极(在此方法中使用新的基于铜箔的包埋渗工艺来制造)示出了优异的面积容量性能。例如,它示出了与传统石墨负极比高大约四倍的面容量。

[0053] 本专利示出了涂布锡的分层多微孔或纳米多孔铜负极能够通过有效地减小由在充电/放电过程期间锡活性材料的大体积膨胀所引起的应力来实现稳定且改进的容量。更具体地,在不添加粘合剂和导电剂的情况下作为集流器和活性负极材料来自集成的多微孔或纳米多孔铜或锡负极在20次循环之后提供每平方厘米7.4毫安时的显著可逆的容量。分层多微孔或纳米多孔铜的实际应用不限于锂离子电池负极应用;然而,它也应该适用于能够利用其极大的表面面积和独特的孔结构的其他能源领域。

[0054] 图5示出了铝-铜合金前体箔的铝成分变化和涂布厚度随着在800摄氏度下进行的包埋渗工艺的时间增加的曲线图。

[0055] 图6A-6F示出了在包埋渗铝涂布工艺期间的铜箔样品的SEM横截面图像(a:p15m, b:p30m, c:p3h, d:p6h, e:p12h和f:p15h),其比较了铜箔试样的增加的厚度。

[0056] 图7示出了经包埋渗的试样(a:p15m和b:p30m)的表面在脱合金之后的SEM图像和所对应的x射线衍射图样。p15m和p30m样品两者的x射线衍射图样指示仅铜和 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ 相的存在。注意,仅两个相的存在由于其低铝含量而不能使脱合金变得在样品的整个内部中完全。然而,仅样品的外表面被脱合金,这产生了一些不规则的表面孔(如SEM图像中所示)。

[0057] 图8示出了p15h样品的反向散射SEM图像从而示出固溶体 $\alpha$ -Al(较暗区域:A)和 $\text{Al}_2\text{Cu}$ (较亮区域:B)的连续网络。在部署时,均匀三维连接的 $\alpha$ -Al和 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 相分别产生了微孔和纳米孔。

[0058] 图9示出了使用标准金相方法的纳米多孔和多微孔或纳米多孔铜样品中的支柱尺寸分布的比较曲线图。

[0059] 图10示出了示出如描述的那样制造的分层多微孔或纳米多孔铜样品的脱合金机制的简图。固溶体 $\alpha$ -Al相产生微孔,然而金属间 $Al_2Cu$ 相在脱合金时产生纳米孔。

[0060] 图11示出了p15h多微孔或纳米多孔铜样品在使用化学镀方法进行锡涂布之后在150摄氏度下热处理1小时情况下的x射线衍射图样。

[0061] 结论

[0062] 与对铜箔进行包埋渗铝涂布处理结合地成功地开发了简便脱合金方法来制备具有约10-80原子%的铝的铜-铝合金前体。在800摄氏度下15小时的包埋渗时间产生了固溶体 $\alpha$ -Al和金属间 $Al_2Cu$ 相的双相,这能在脱合金时产生分层结构的多微孔或纳米多孔铜。在这种情况下,能在酸溶液中优先地蚀刻掉固溶体 $\alpha$ -Al相,从而留下微孔。随后, $Al_2Cu$ 相能在 $Al_2Cu$ 微米级支柱中产生纳米孔。

[0063] 为了演示多微孔或纳米多孔铜的有前途的能源应用,它在(通过化学镀工艺)用作为负极活性材料的金属锡涂布它之后作为锂离子电池的先进负极被应用。这产生了 $SnO/Cu_3Sn/Cu_2O/Cu$ 相的组合。另外,如与传统石墨比较,涂布锡的分层多微孔或纳米多孔铜负极显示出四倍更高的容量。这是通过有效地减小由在充电或放电过程期间的大体积膨胀所引起的应力在成功采用锡活性材料涂布情况下实现的。

[0064] 已出于图示和描述的目的提出了本发明的描述。它不旨在为详尽的或者将本发明限于所描述的精确形式,并且许多修改和变化鉴于以上教导是可能的。实施方式被选取和描述以便最好地说明本发明的原理及其实际应用。本说明书将使得本领域的其他技术人员能够在各种实施方式中并且按如适于特定用途的各种修改而最好地利用和实践本发明。本发明的范围由以下权利要求限定。

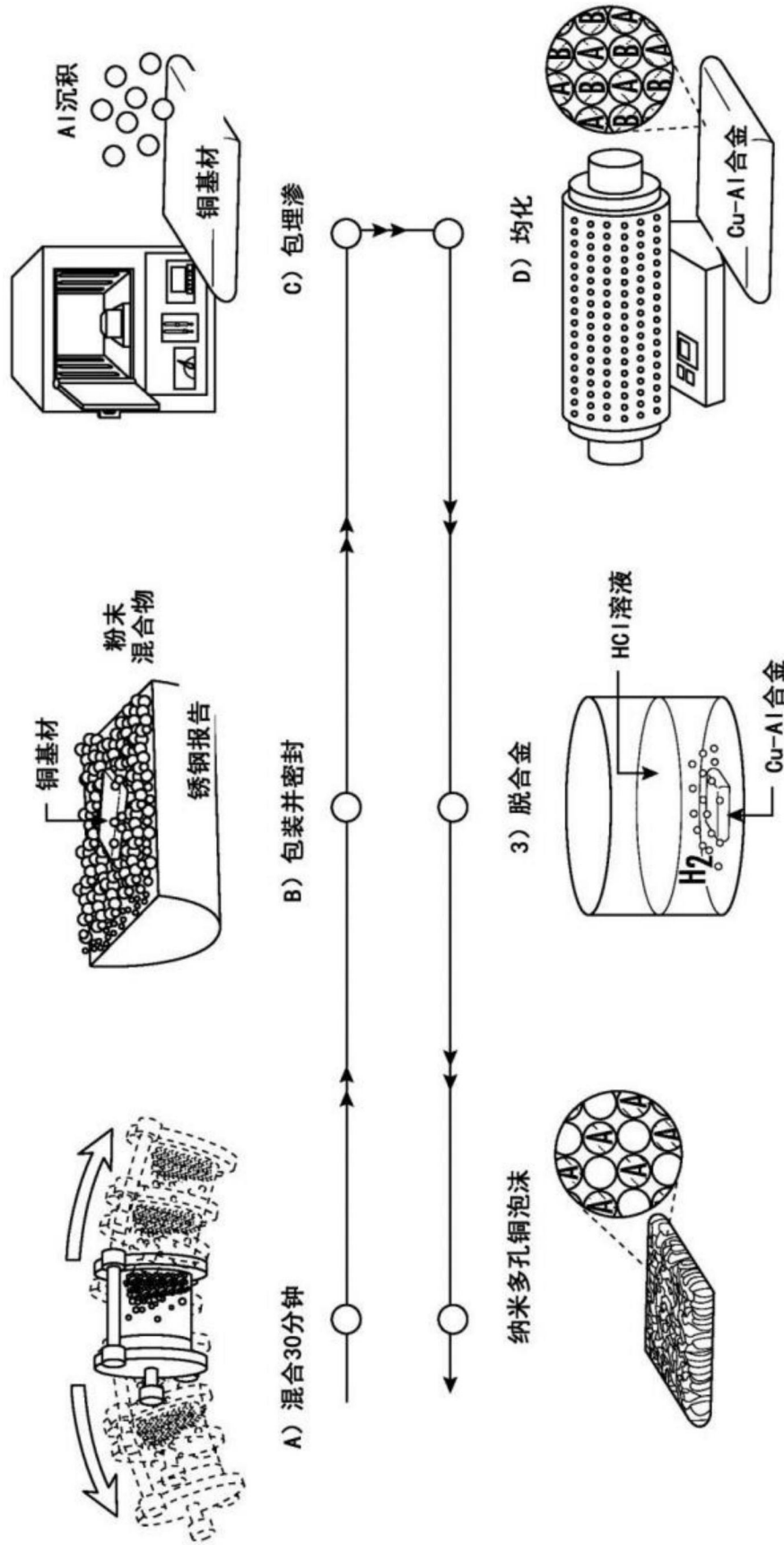


图1

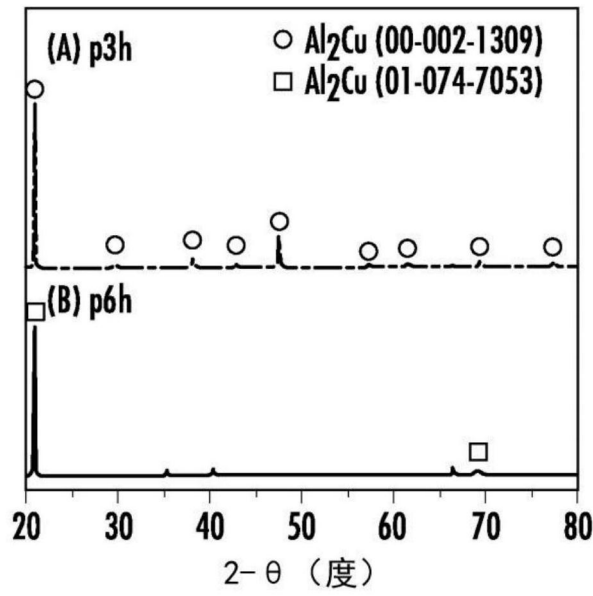


图 2A

图 2B

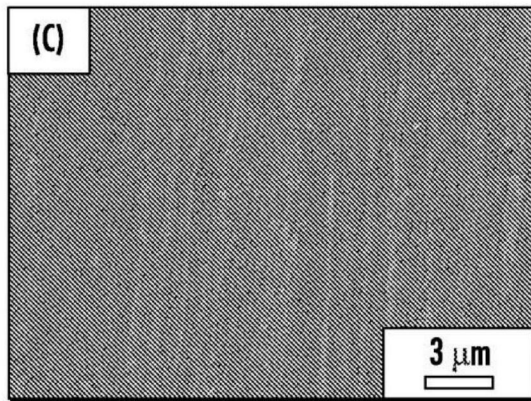


图 2C

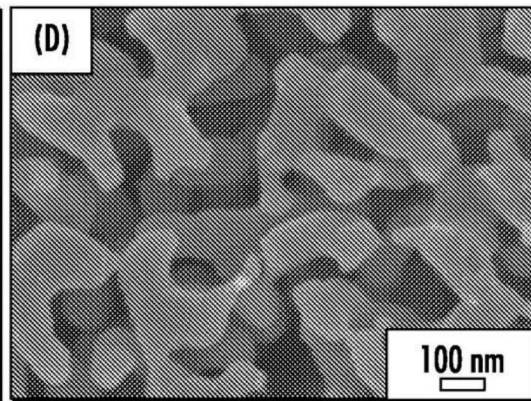


图 2D

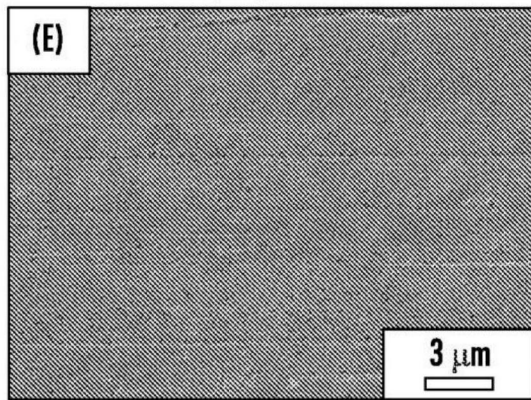


图 2E

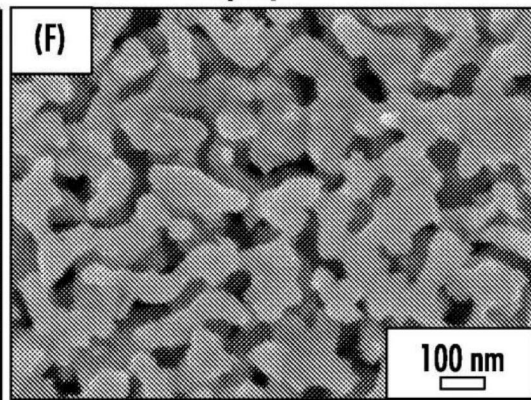


图 2F

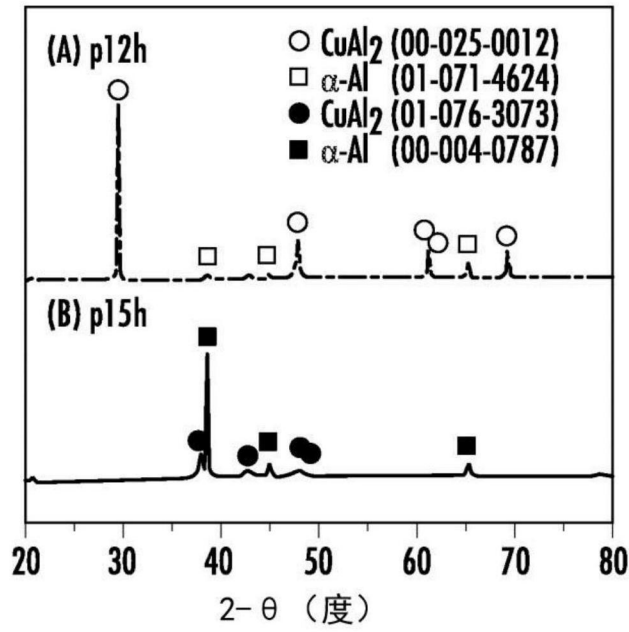


图 3A

图 3B

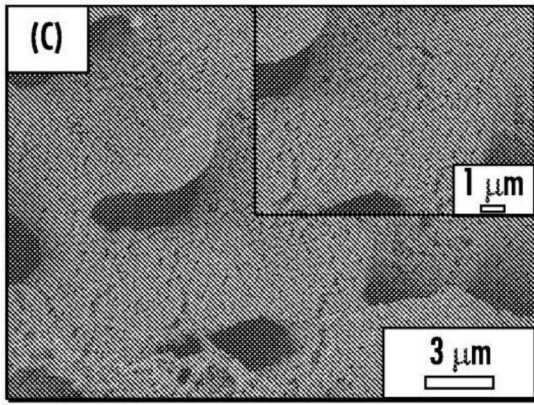


图 3C

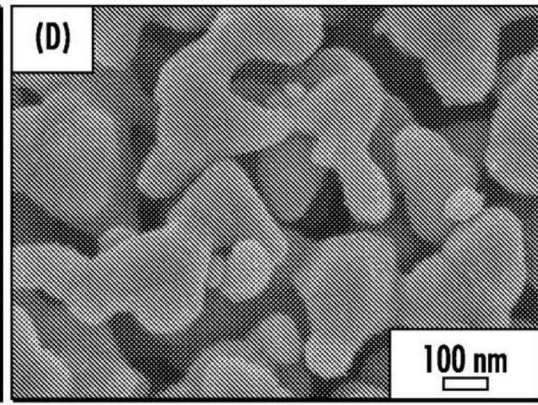


图 3D

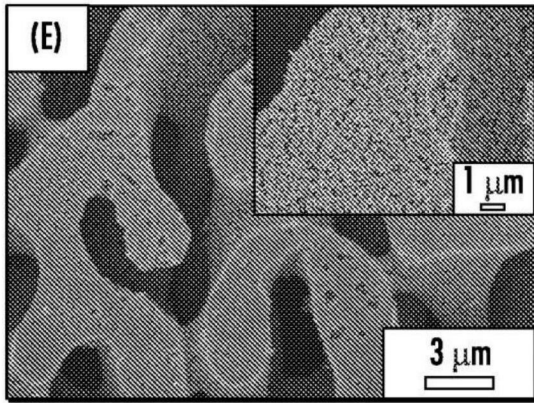


图 3E

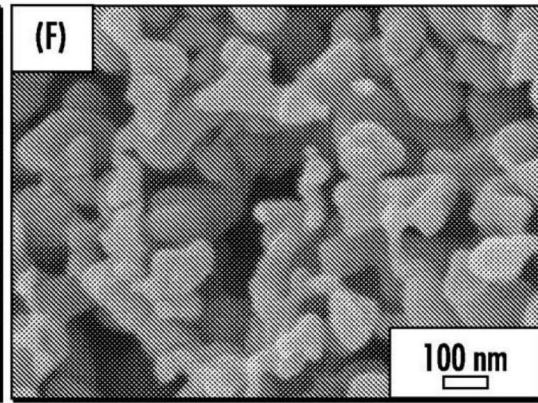


图 3F

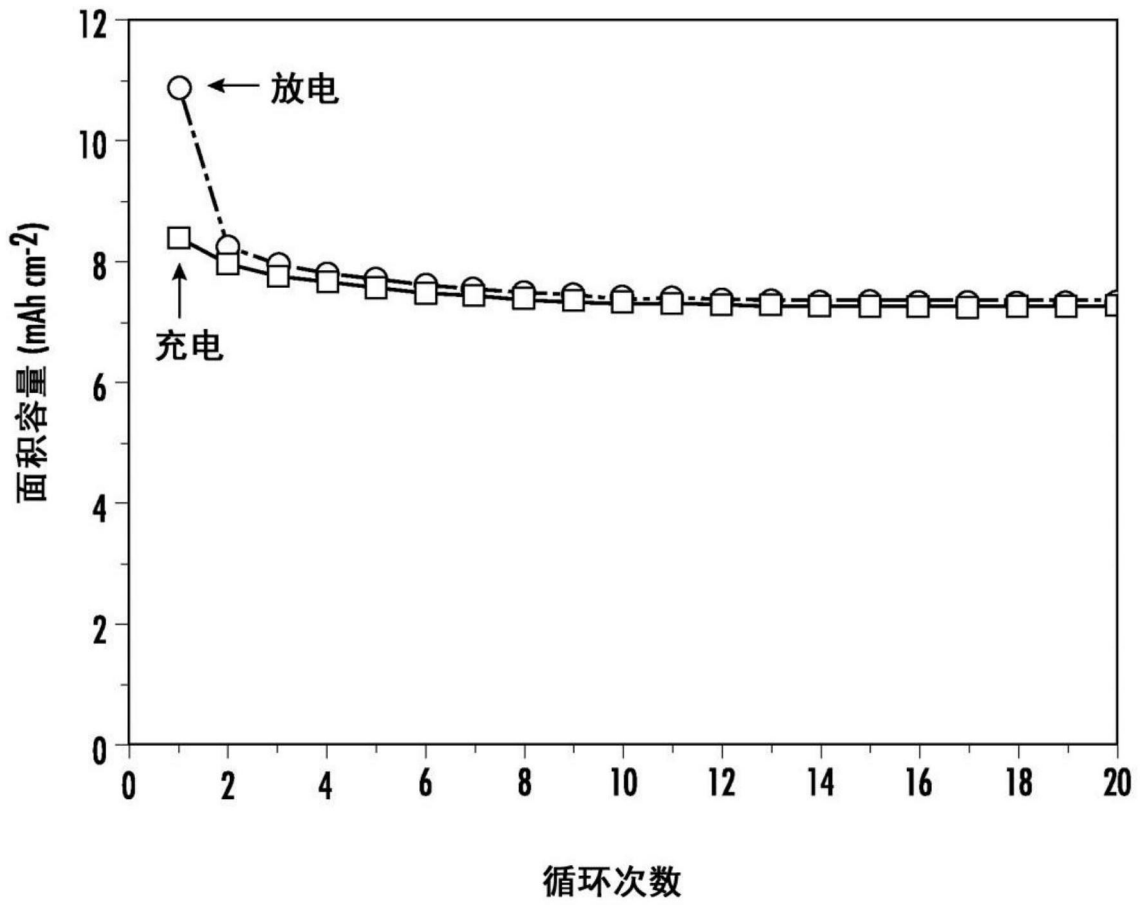


图4A

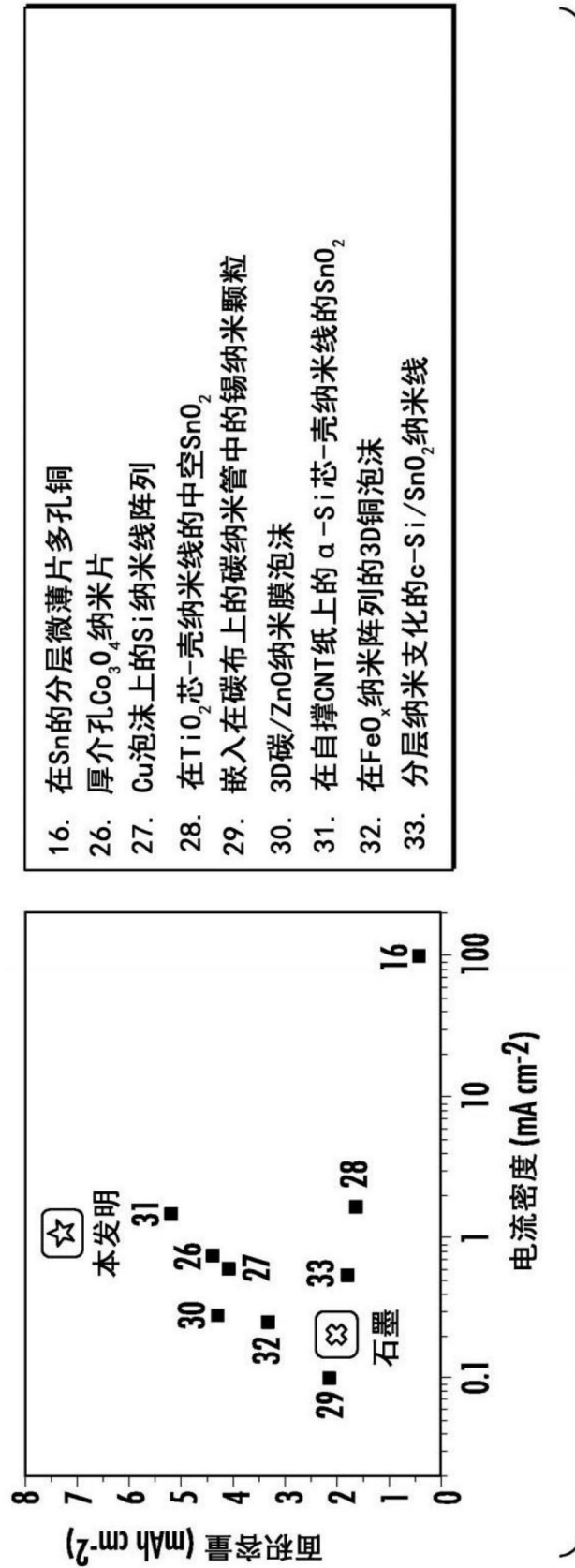


图 4B

图4B

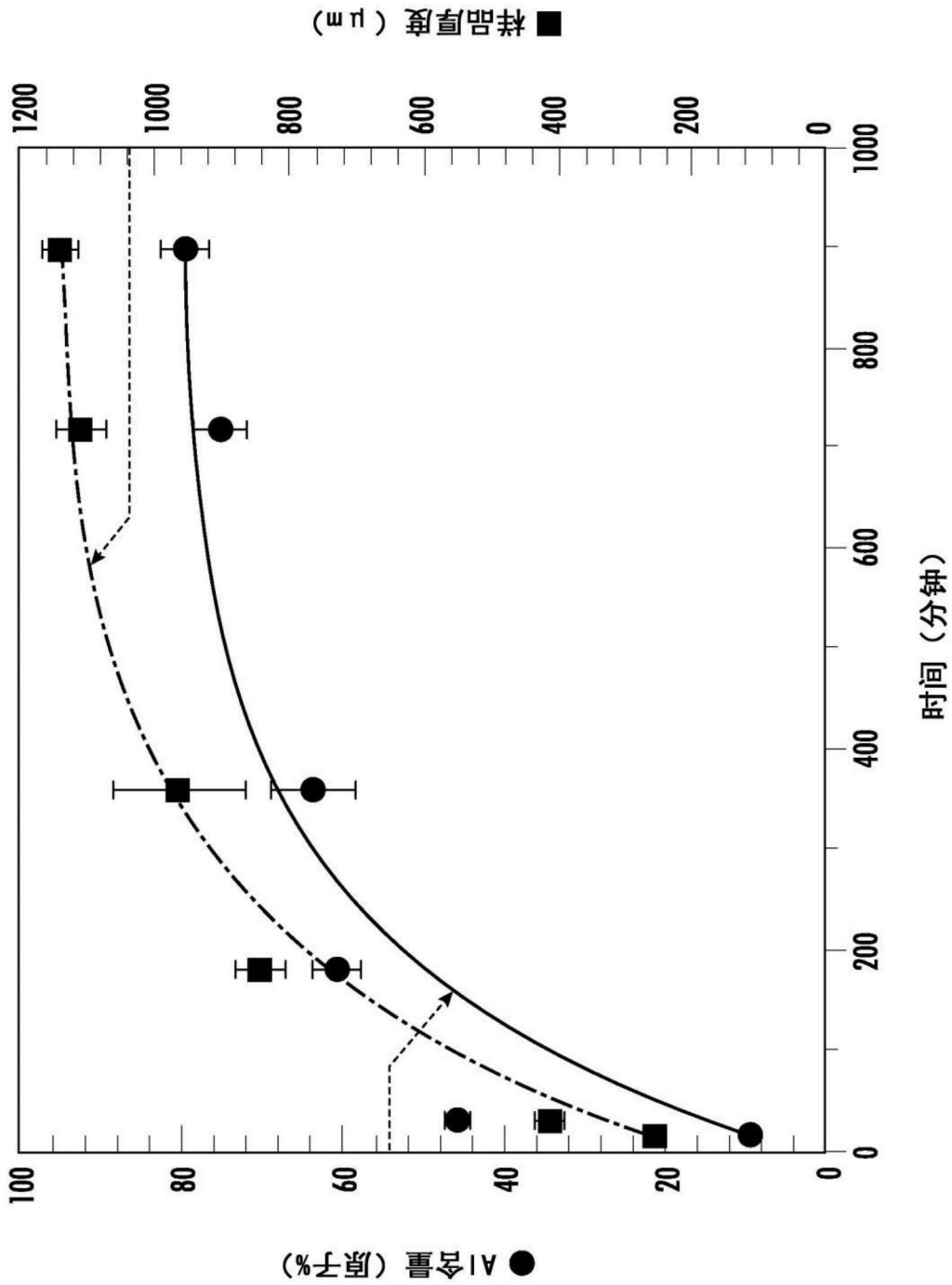


图5

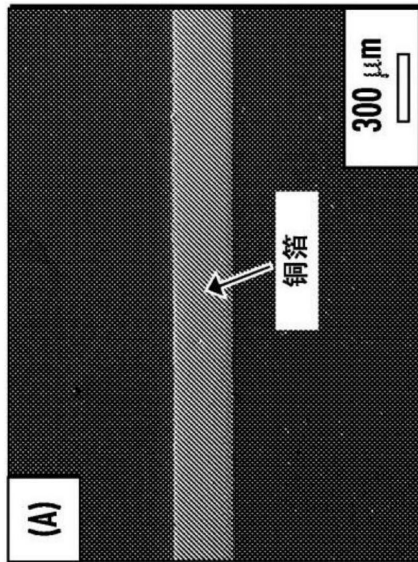


图6A

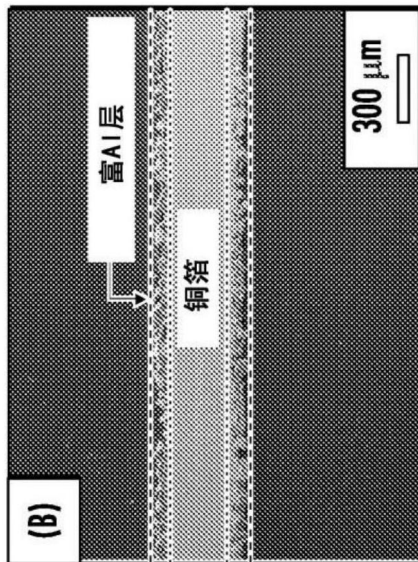


图6B

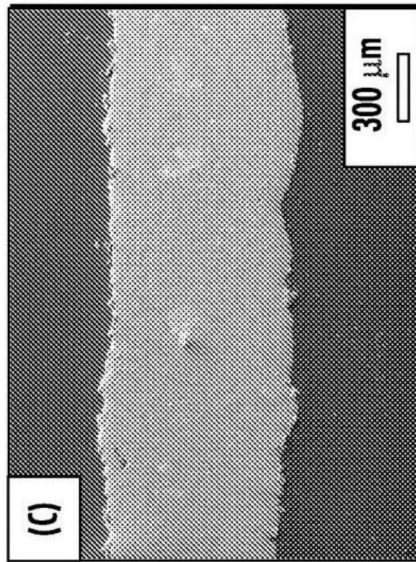


图6C

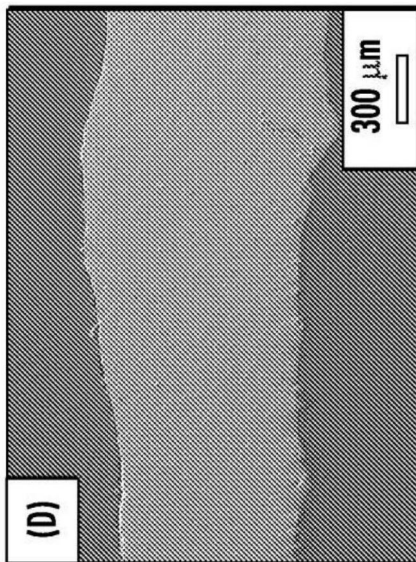


图6D

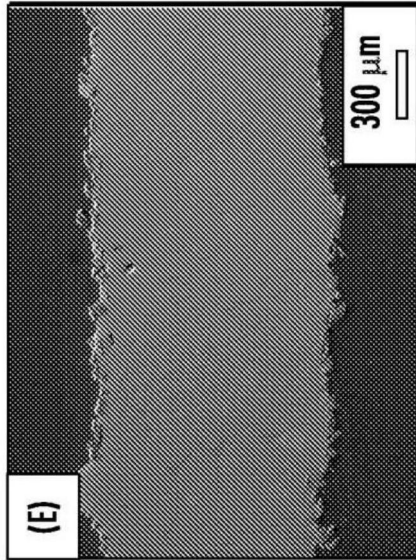


图6E

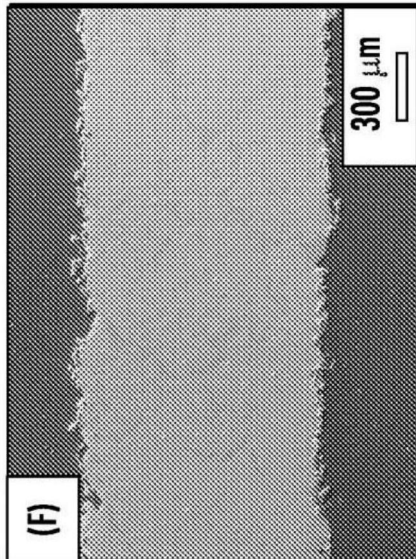


图6F

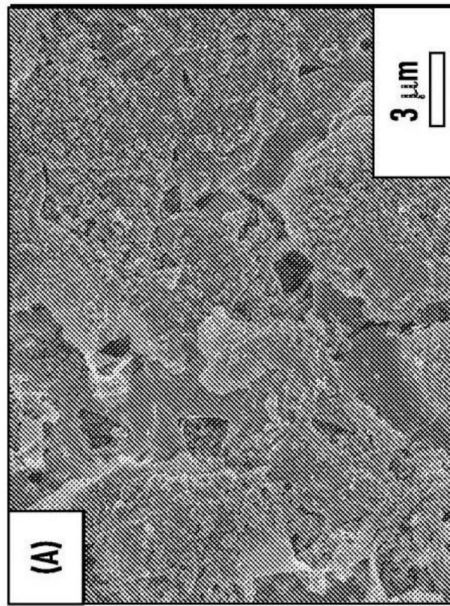


图7A

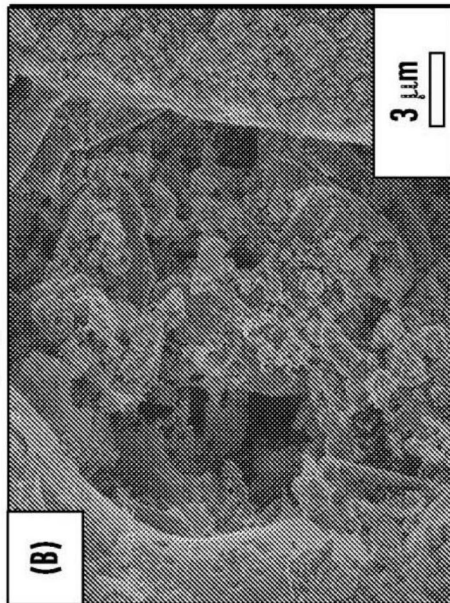


图7B

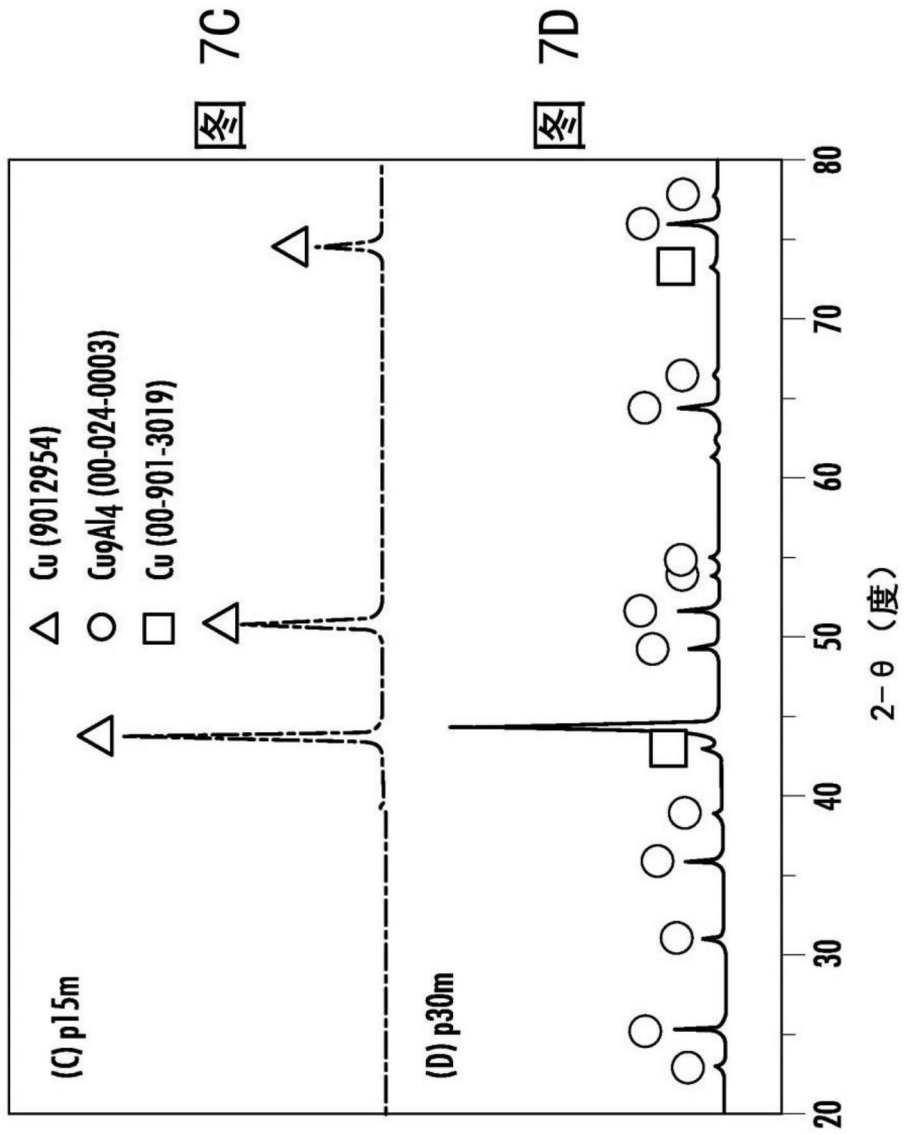
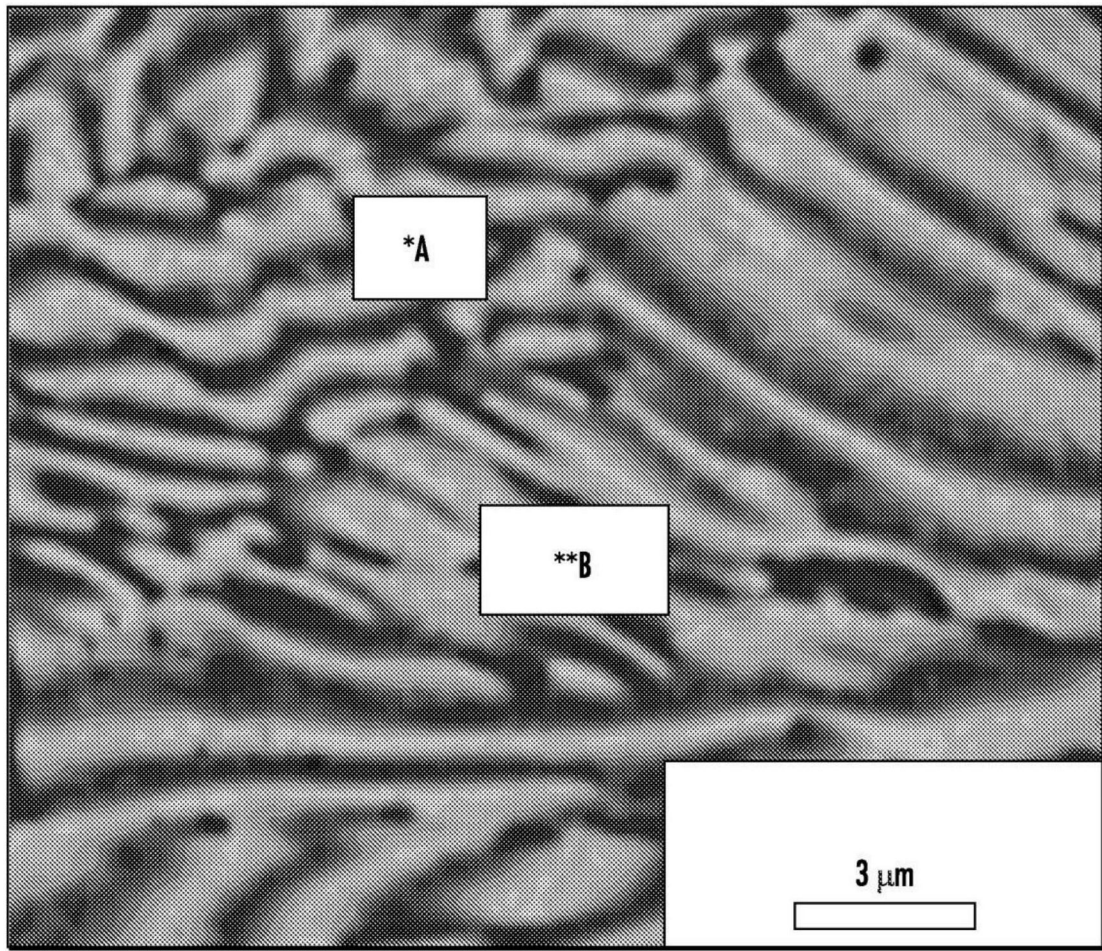


图 7C

图 7D



\*A: 96.5Al-3.5Cu (原子%)

\*\*B: 63.2Al-36.8Cu (原子%)

图8

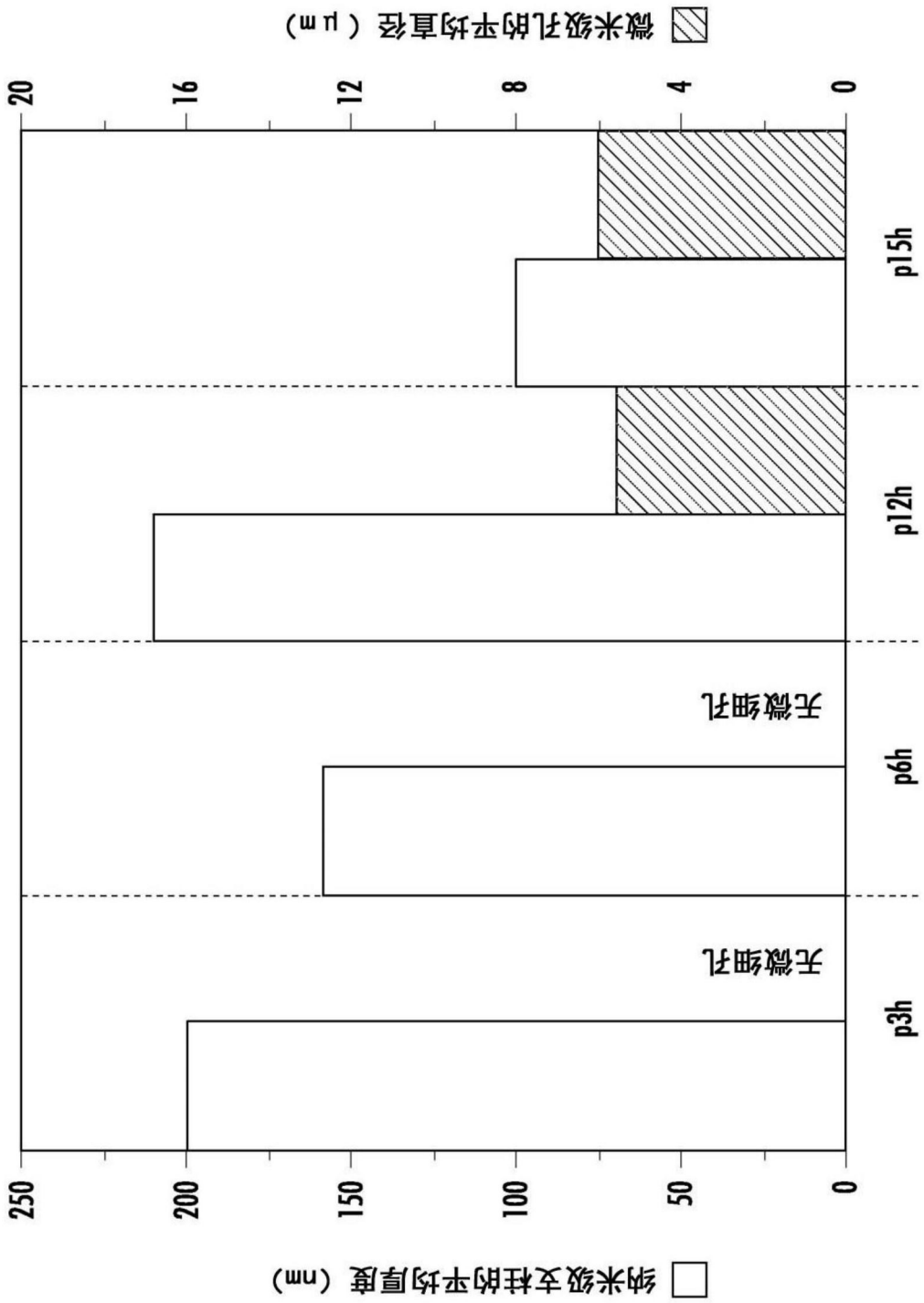


图9

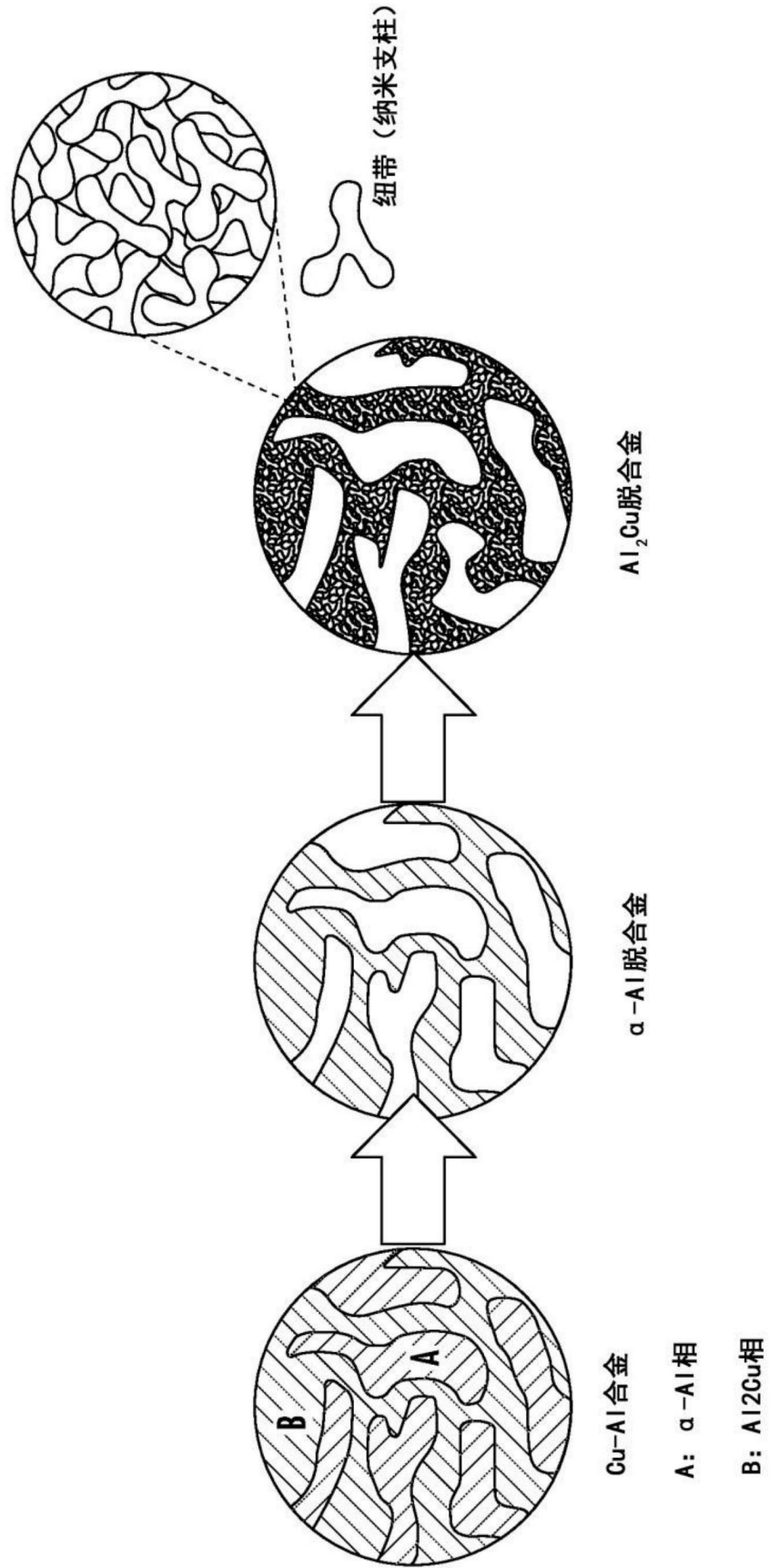


图10

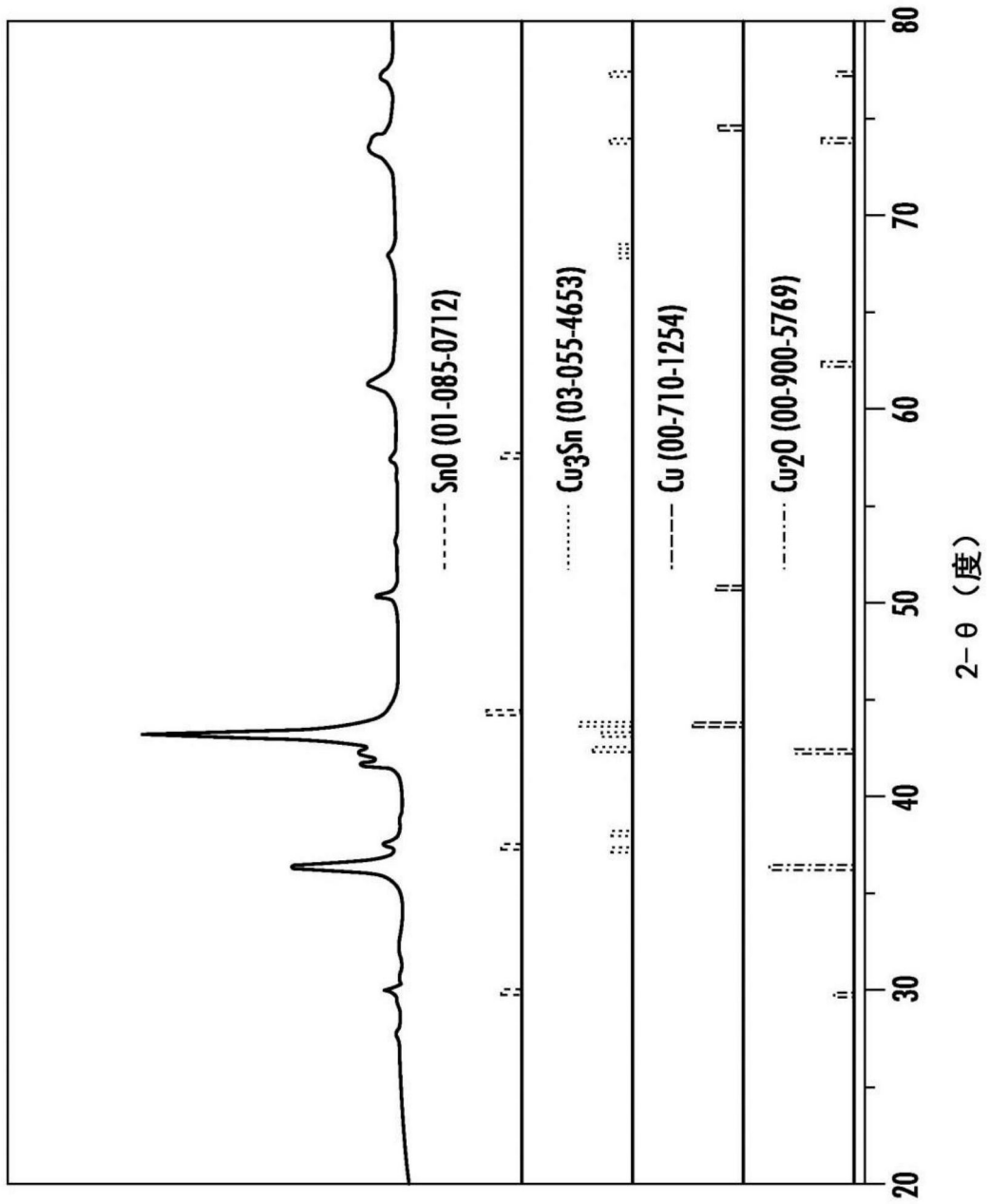


图11