(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116420249 A
(43)申请公布日 2023.07.11

(21)申请号 202180066937.7
(22)申请日 2021.09.28
(30)优先权数据
63/085,082 2020.09.29 US
63/138,274 2021.01.15 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/052453 2021.09.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/072371 EN 2022.04.07
(71)申请人 赖安·雷德福德
地址 美国加利福尼亚
申请人 丹尼尔·卡罗瑟斯
(72)发明人 赖安·雷德福德
丹尼尔·卡罗瑟斯
(74)专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 11467
专利代理师 贺征华
(51)Int.Cl.
H01M 4/38(2006.01)

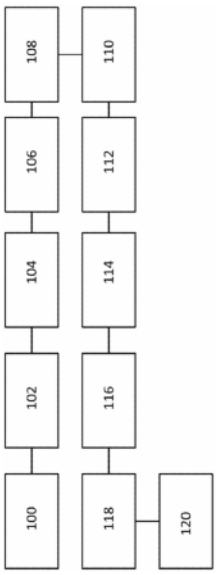
权利要求书1页 说明书8页 附图31页

(54)发明名称

改进的能量生成或能量存储系统

(57)摘要

公开了一种质子交换膜燃料电池(PEMFC),其包含由多孔硅晶片形成的多孔膜元件,其中孔至少部分地涂覆有贵金属。可替代地,可将多孔硅晶片夹在浸渍有贵金属的纸、碳或石墨片之间。分离器是使用MEMS技术形成的。还公开了一种锂离子电池,具有:阴极电极;由多孔硅基板形成的阳极电极,其中多孔硅基板的孔的表面至少部分地涂覆有金属硅化物;设置在阴极和阳极之间的分隔元件;以及电解液。



CN 116420249 A

1.一种质子交换膜燃料电池(PEMFC),包括由多孔硅晶片形成的分离膜元件。

2.根据权利要求1所述的PEMFC,其中多孔硅晶片的孔基本上为圆柱形通孔,和/或其中圆柱形通孔的长度与直径高宽比>25:1,优选35:1,更优选50:1。

3.根据权利要求1所述的PEMFC,其中多孔硅晶片的孔的表面至少部分地涂覆有贵金属,优选地,贵金属选自由银、金、铂、铑、铱、钯、钌和锇组成的组,和/或其中多孔硅晶片夹在浸渍有贵金属的纸、碳或石墨片之间,优选地,贵金属选自由银、金、铂、铑、铱、钯、钌和锇组成的组。

4.一种质子交换膜燃料电池(PEMFC),包括:

一种电组件,包括由多孔膜隔开的正电极和负电极,其中多孔膜包括多孔硅晶片。

5.根据权利要求4所述的PEMFC,其中多孔硅晶片的孔基本上是圆柱形通孔,和/或其长度与直径的高宽比＞25:1、优选35:1、更优选50:1。

6.根据权利要求4所述的PEMFC,其中多孔膜的孔至少部分地涂覆有贵金属催化剂,优选地贵金属选自由银、金、铂、铑、铱、钯、钌和锇组成的组,和/或其中多孔硅晶片夹在浸渍有贵金属的纸、碳或石墨片之间,优选地,贵金属选自由银、金、铂、铑、铱、钯、钌和锇组成的组。

7.一种形成用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)的膜的方法,包括:

提供硅晶片;

蚀刻延伸穿过晶片的至少一部分的通孔,其中通孔的长度与直径的高宽比>25:1,优选35:1,更优选50:1;和

孔的表面至少部分地涂覆有贵金属,或者将蚀刻的硅晶片夹在浸渍有贵金属的纸、碳或石墨片之间,其中贵金属优选地选自由银、金、铂、铑、铱、钯、钌和锇组成的组。

8.一种锂离子电池,包括:

阴极电极;

由多孔硅基板形成的阳极电极,其中多孔硅基板的孔的表面至少部分地涂覆有金属硅化物;

分隔元件,其设置在阴极和阳极之间;和

电解液。

9.根据权利要求8所述的锂离子电池,其中硅基板包括单晶硅、多晶硅或非晶硅,和/或其中金属硅化物涂层优选地选自由$TiSi_2$、$CoSi_2$和WSi_2组成的组。

10.根据权利要求8所述的锂离子电池,其中所述孔的长度与直径的高宽比>25:1,优选35:1,更优选50:1。

11.根据权利要求8所述的锂离子电池,其中电解液选自由$LiPF_6$、$LiBF_4$和$LiCoO_2$组成的组。

12.一种用于锂离子电池的电极,其中阳极电极包括由多孔硅形成的基板,其中孔的表面区域至少部分地涂有金属硅化物。

13.根据权利要求12所述的电极,其中硅基板包括单晶硅、多晶硅或非晶硅。

14.根据权利要求12所述的电极,其中所述孔的长度与直径的高宽比>25:1,优选35:1,更优选50:1。

15.根据权利要求12所述的电极,其中金属硅化物选自由$TiSi_2$、$CoSi_2$和WSi_2组成的组。

改进的能量生成或能量存储系统

技术领域

[0001] 本公开一方面涉及质子交换膜燃料电池和形成燃料电池的方法，更具体地涉及包括由多孔硅材料形成的新型膜的质子交换膜燃料电池，以及形成用于质子交换膜燃料电池的新型多孔硅膜的方法。另一方面，本公开涉及具有由至少部分地涂覆有金属硅化物的多孔硅基底形成的阳极电极的锂离子可充电电池。

背景技术

[0002] 燃料电池，尤其是质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其高理论效率和反应副产物的无污染特性而极具吸引力。

[0003] 此外，PEMFC提供大的功率范围，这使得它们适用于稳定的应用，例如用于发电的高功率装置，以及用于电动汽车，或需要自主电源的任何其他设备(发电机组、便携式电子设备等)。

[0004] 通常，PEMFC通过在阳极氧化燃料(例如氢气或甲醇)，并通过借助于质子交换膜从阳极到阴极的质子交换来运行。氧化反应产生的电子通过外部电路传送回阴极，其中化学能转化为电能和热。

[0005] PEMFC有很多优点，例如对二氧化碳不敏感；允许快速启动的相对较低的工作温度；使用和热管理的灵活性；电极腐蚀问题减少；以及没有电解液泄漏。

[0006] 但是，PEMFC也有缺点，例如对一氧化碳的高敏感性；相对较低的工作温度(低于100℃)，从而无法有效利用产生的热量；和昂贵的贵金属催化剂(通常基于铂)。

[0007] 用于PEMFC的有用膜必须不透气、具有良好的机械性能和高质子传导。此外，它们应该很薄，通常具有几微米的厚度。最后，膜应该由电化学和化学稳定的材料制成。

[0008] 目前，PEMFC的膜由全氟磺酸盐型离聚物(PFSA)形成，例如杜邦的Nafion®和Solvay特种聚合物的Aquivion®。在此类全氟磺酸盐离聚物中，膜的质子传导性由-SO_3H基团(磺酸功能)确保。

[0009] 然而，这种膜由于它们对甲醇和氢气的渗透性而具有缺点。此外，它们的机械性能会在超过其最佳工作温度(80℃)时降低。例如，这对于汽车领域尤其有限制。事实上，对于这种类型的应用，需要在-30和120℃之间且稍微湿润的气体(相对湿度在0和50％之间)存在的情况下运行的PEMFC。

[0010] PEMFC的性能还与其他问题相关，包括：

[0011] -一氧化碳(CO)的存在通常导致催化剂中毒。当通过重整获得氢气(燃料)时，它通常含有微量的一氧化碳。CO的存在会降低吸附它的铂基催化剂的效率。因此降低了PEMFC的性能。另一方面，CO在铂基催化剂上的吸附在低温下有利，但在高温下由于吸附反应的负熵而受到影响。因此，对CO的耐受性随温度而增加。由于CO中毒引起的PEMFC的性能退化因此可以在高温(大约140℃)下显著减弱。

[0012] -PEMFC的热管理在低温下更加复杂，因为典型的PEMFC其能量的40％到50％以热的形式产生。因此，当电池在低温下运行时，必须耗散大量能量。相反，当电池在120℃至140

℃范围内的温度运行时，电池产生的热量能够维持系统温度并且需要更小的冷却系统。这一点对于汽车行业的应用尤为重要。此外，对于高于100℃的温度，产生的热也可以用于其他目的(例如，热电联产模式中的加热)。

[0013] -膜的加湿在低温下是必不可少的，因为传统的PFSA型膜需要不断水合。加湿所必需的添加物会使系统复杂化并降低系统的可靠性。加湿是必要的，因为膜的质子传导率随着聚合物基质中所含的水量(其本身随着膜外水量(相对湿度)而增加)而增加。这种加湿的实现和管理更加复杂，并且随着温度的升高需要更多的能量。

[0014] 需要开发一种PEMFC膜，该膜能够在低温以及高温下与具有低含水量(<50％的相对湿度)的气体一起使用。

[0015] 此外，对高容量可充电电池的需求强劲且每年都在增加。例如航空航天、医疗设备、便携式电子产品和汽车应用的许多应用都需要高重量和/或体积容量的电池。锂离子电极技术在这个领域有重要的应用。然而，迄今为止，采用石墨电极的锂离子电池限于仅372mAh/g的理论比能量密度。

[0016] 由于其高电化学容量，硅是用于锂离子电池材料的有吸引力的活性电极。硅具有约4200mAh/g的理论容量，其对应于$Li_{4.4}Si$相。然而，硅并未广泛用于商用可充电锂离子电池。一个原因是硅在充电和放电循环期间表现出显著的体积变化。例如，硅在充电至其理论容量时可能膨胀多达400％。这种量级的体积变化会在活性材料结构中引起巨大的应力，从而导致断裂和粉碎、电极内电气和机械连接的损失以及容量衰减。

[0017] 传统的可充电锂离子电池电极通常包括聚合物粘合剂，用于将活性材料保持在碳或石墨基板上。然而，大多数聚合物粘合剂的弹性不足以适应一些高容量材料的大膨胀。结果，活性材料颗粒倾向于彼此分离以及与集电器分离。总的来说，需要高容量活性材料在可充电锂离子电池电极中的改进的应用，以最小化上述的缺点。

[0018] 美国专利号8,257,866和8,450,012提出通过提供一种电化学活性电极材料来解决现有技术可充电锂离子电池电极材料的弹性和膨胀问题，该电化学活性电极材料包括含有金属硅化物的高表面积模板和沉积在模板上的高容量活性材料层。据报道，模板用作活性材料的机械支撑和/或活性材料与例如基板之间的电导体。根据'866和'012专利的发明人，由于模板的高表面积，即使是薄的活性材料层也可以提供足够的活性材料负载和相应的单位表面积的电极容量。因此，活性材料层的厚度理论上可以保持足够小，以低于其断裂阈值从而在电池循环期间保持其结构完整性。活性层的厚度和/或组成也可以被特别地设计，以减少基板接口附近的膨胀并保持接口连接。

发明内容

[0019] 本公开一方面提供了一种能够在宽温度范围和宽相对湿度范围内使用的PEMFC膜。

[0020] 更具体地，本公开提供了一种新型多孔硅晶片基板材料和一种用于形成新型多孔硅晶片基板材料的方法及其在PEMFC中作为膜的用途。更具体地，本公开提供了一种使用MEMS(微机电系统)技术形成用作PEMFC的膜分离器的新型多孔硅晶片的方法。根据本公开，使用抗蚀剂沉积和光刻技术选择性地掩蔽硅晶片，并且对晶片的选定部分进行电化学蚀刻，以形成延伸穿过硅晶片的孔或通道。优选地，通道或孔的形状基本上是圆柱形的，并且

具有相对高的(例如＞25:1,优选35:1,更优选50:1)长度与横截面直径的高宽比。

[0021] 在一个实施方式中,孔径、膜选择性和离子电导率通过硅晶片的无机掺杂来“调整”,以在膜用作PEMFC中的分离屏障时仅允许带正电的离子穿过膜到达阴极。

[0022] 本公开还提供了PEMFC,其中新型多孔硅晶片用作膜材料。更具体地,本公开提供了一种PEMFC,其包括由多孔硅晶片形成的分隔膜元件。

[0023] 在一个实施方式中,多孔硅晶片的孔实质上为圆柱形通孔。优选地,圆柱形通孔具有的长径高宽比为>25:1,优选为35:1,更优选为50:1。

[0024] 在另一个实施方式中,处理多孔硅晶片的孔的表面以增强表面离子电导率。例如,孔的表面可以通过沉积优选为铂的贵金属催化剂来改性。

[0025] 本公开还提供了一种PEMFC,包括电组件,该电组件包括分别位于燃料电池中的阴极(正)和阳极(负)电极,且包括由多孔硅晶片形成的质子交换膜,该质子交换膜夹在两个涂有贵金属催化剂的多孔片之间。

[0026] 在PEMFC的一个特定实施方式中,催化剂包括贵金属,优选铂。

[0027] 此外,在锂离子可充电电池的情况下,为了克服现有技术中的上述和其他问题,我们提供了用于形成可充电锂离子电池的阳极电极的高表面积多孔硅基板材料。更具体地,根据本公开,硅基板材料经受电化学蚀刻,以形成互连的纳米结构或穿过硅基板材料的通孔或孔。此后,例如通过使用各种沉积技术在多孔硅基板材料上沉积合适的金属(例如钛或钨或钴),在硅基板材料的孔的表面上形成例如金属硅化物的电化学活性材料,各种沉积技术包括但不限于化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、热CVD、电镀、化学镀和/或溶液沉积技术,这些技术作为示例给出,多孔硅基板材料上的金属涂层通过加热转化为相应的金属硅化物。

[0028] 所得基板是多孔硅基板,其包括在多孔结构的壁上的金属硅化物的冶金结合的表面层,其有利地可用作可充电锂离子电池中的电极。

[0029] 虽然所得多孔基板材料的每电荷容积的效率可能略低于例如可充电锂离子电池中使用的常规的碳或石墨基电极,但多孔结构提供了几个显著的优点。一方面,多孔结构允许质子有更多时间移动通过电极基质。结果,充电循环期间的膨胀显著减少。因此,基板在充电循环期间不太可能形成枝晶或断裂。因此,可以增加充电和放电速率而没有断裂或爆炸的危险。此外,当用作阳极时,阳极可以做得比阴极大得多,从而进一步提高整体性能。

[0030] 本发明还提供锂离子电池,包括:阴极电极;由多孔硅基板形成的阳极电极,其中多孔硅基板的孔的表面至少部分地涂覆有金属硅化物;设置在阴极和阳极之间的分隔元件;和电解液。硅基板可以包括单晶硅、多晶硅或非晶硅。优选地,孔的长度与直径的高宽比>25:1,优选35:1,更优选50:1,并且电解液包含在有机溶剂(作为示例给出的如碳酸亚乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、2-丙基甲烷硫酸酯、苯基环己烷、叔戊苯或己二腈)中的常规锂盐电解液,如$LiPF_6$或$LiBF_4$。

[0031] 在一个实施方式中,金属硅化物涂层选自由作为示例给出的$TiSi_2$、$CoSi_2$和WSi_2组成的组。

[0032] 本公开还提供了一种用于锂离子电池的电极,其中阳极电极包括由多孔硅形成的基板,其中孔的表面区域至少部分地涂覆有金属硅化物。硅基板可以包括单晶硅、多晶硅或非晶硅,孔的长度与直径的高宽比为>25:1,优选35:1,更优选50:1,金属硅化物优选选自由

作为示例给出的$TiSi_2$、$CoSi_2$和WSi_2组成的组。

附图说明

[0033] 从下面的详细描述中可以看出本公开的进一步的特征和优点,其中相同的数字表示相同的部分,并且其中:

[0034] 图1是示出根据本公开的第一实施方式的用作PEMFC中的膜的多孔硅晶片的形成的示意性流程图;

[0035] 图2(a)-图2(h)是示出图1工艺的各个阶段的硅晶片的横截面图;

[0036] 图3是类似于图1的视图,示出了根据本公开的第二实施方式的用作PEMFC中的多孔膜的多孔硅晶片的形成;

[0037] 图4(a)-图4(k)是示出在图3的工艺的各个阶段的硅晶片的横截面图;

[0038] 图5(a)-图5(d)是示出根据本公开的另一个实施方式制造的多孔硅晶片的形成的示意性横截面图;

[0039] 图6是根据本公开的PEMFC的示意图;

[0040] 图7为根据本公开的一个实施方式的电极材料生产工艺的示意性框图;

[0041] 图8A和图8B是根据本公开的处于不同生产阶段的电极材料的横截面图;

[0042] 图9为根据本公开的另一实施方式的电极材料的生产工艺的示意性框图;

[0043] 图10为根据本公开的用于生产电极材料的又一种工艺的示意性框图;

[0044] 图11是根据本公开制造的可再充电电池的横截面图;

[0045] 图12为根据本公开的用于生产电极材料的又一种工艺的示意性框图;

[0046] 图13是根据本公开的可再充电电池的横截面图;和

[0047] 图14是根据本公开制造的电池的透视图。

具体实施方式

[0048] 以相对的而不是绝对的含义使用术语“上”和“下”和“左”和“右”以方便描述,以及用于描述元素的相对位置。这些术语可以互换地使用。

[0049] 下面将参照附图详细描述用于执行本公开的方式。

[0050] 第一实施方式

[0051] 图1及图2(a)-图2(h)为示出根据本公开第一实施方式的多孔硅晶片的制作步骤的示意图及横截面图。在附图中,为了清楚起见,在附图的水平方向上孔的横截面尺寸被放大显示。

[0052] 参考图1和图2(a)-图2(h),从硅晶片10开始,如图2(a)所示,在步骤100中沉积介电材料,以在晶片10的正面和背面形成硬掩模。在这种情况下,晶片的每一面将首先沉积50nm的SiO_2层12a、12b,然后是300nm的SiN_x层14a、14b。

[0053] 接下来,在步骤102中,正面掩模14a用光致抗蚀剂16图案化,光致抗蚀剂16在晶片的正面上旋涂和形成图案,并且聚合物材料18旋涂到晶片的背面上。图案16定义了硬掩模蚀刻,它又将用于深的各向异性蚀刻。用于后续背面蚀刻的对准元件(未示出)也在该步骤102中形成。

[0054] 图2(c)示出了在垫硬掩模蚀刻(步骤104)之后晶片的横截面。这里使用干法蚀刻

(等离子)来控制硬掩模的边缘,以确保在KOH蚀刻期间均匀的边缘腐蚀。

[0055] 如图2(d)所示,晶片的正面已在步骤106中旋涂有聚合物20以保护正面上的图案,而背面上的垫结构在步骤108中在22处被图案化。可替代地,可以在正面图案化之后沉积背面硬掩模。背面图案22与形成在晶片正面上的标记(未示出)对齐,以确保它们对齐。

[0056] 在步骤108图案化背面垫结构之后,在步骤110中使用干法蚀刻(等离子体)来蚀刻电介质,同时控制边缘形状。这在图2(e)中示出。

[0057] 图2(e)示出了与正面图案对齐的背面垫结构的氮化物(PAD)蚀刻。该步骤之后是为特征的湿法蚀刻做准备的抗蚀剂剥离和晶片清洁步骤112。

[0058] 图2(f)示出了在步骤114中抗蚀剂剥离之后和KOH或其他各向异性蚀刻之前的晶片构造。我们优选使用湿法蚀刻,以便可以同时蚀刻两个面,以确保在两个面上的相同的蚀刻深度。然而,等离子蚀刻可用于独立地蚀刻每个面。由电介质的蚀刻划定的开口区域24显示在晶片的每个面上。

[0059] 下一步骤116是蚀刻硅以使其局部变薄,从而产生限定用于在后续步骤118中形成多孔硅材料(将在下面描述)的较薄的硅区域的区域26。尽管可以使用工具蚀刻,但该步骤优选使用简单的开放浴蚀刻进行。图2(g)示出了各向异性湿法蚀刻116之后的晶片。

[0060] 随后在电化学蚀刻步骤118中,通过在晶片上施加均匀电场同时将晶片浸入电化学浸槽的蚀刻剂(如二甲基甲酰胺(DMF)/二甲基亚砜(DMSO)/HF蚀刻剂)中,来自步骤116的变薄或轮廓化的硅晶片进行电化学蚀刻,从而形成如图2(h)所示的穿过变薄部分26的通孔或孔28。遵循Santos等人(Electrochemically Engineered Nanoporous Material, Springer Series in Materials Science 220(2015),第1章)(其内容通过引用并入本文)的教导,可以通过控制蚀刻条件,即蚀刻电流密度、蚀刻剂浓度、温度、硅掺杂等,来控制明确定义的圆柱形微孔或通孔的生长。

[0061] 所得孔具有高的长度与横截面直径的高宽比,通常长度与直径的高宽比>25:1,优选35:1,更优选50:1。如图2(h)所示的所得结构包括多孔硅晶片30,其具有基本上圆柱形的通孔或孔28,通孔或孔28具有例如180μm的长度和1.6μm的直径,即高宽比为112.5:1,这对于用作将在下面描述的PEMFC中的膜是非常有效的。然后可以在步骤120中将所得的多孔硅晶片30的表面涂覆贵金属,可以将所得的涂覆有贵金属的多孔晶片30作为膜加入PEMFC中,如下所述。

[0062] 第二实施方式

[0063] 图3-图4示出了本公开的第二实施方式。图3的工艺步骤200-216以及图4(a)-图4(g)的截面图与图1的工艺步骤100-116和上述横截面图2(a)-图2(g)相同。

[0064] 然而,参考图4(h),在轮廓蚀刻步骤216完成后,我们在步骤218中例如通过喷镀将薄金属层40放置在成型的晶片的背面,然后在成型的晶片的正面进行光刻抗蚀剂步骤220。晶片背面上的金属层40促进与晶片改善的电接触,而在光刻步骤220中施加的抗蚀剂42在下面描述的随后的蚀刻步骤中限制多孔硅形成到硅的变薄区域26。

[0065] 如图4(i)所示,电化学蚀刻(步骤222)用于在未被抗蚀剂42保护的区域内形成多孔硅44。

[0066] 在多孔硅形成(步骤222)之后,通过在步骤224中在正面上旋涂光致抗蚀剂46来保护正面(参见图4(j)),并且使用湿法蚀刻(步骤226)从正面去除薄金属40。然后在抗蚀剂剥

离步骤228中剥离正面抗蚀剂46。图4(k)示出了金属蚀刻和光致抗蚀剂剥离之后的构造。然后可以在步骤230将孔用贵金属涂覆。可选地，在剥离步骤228之前，可以使用诸如原子层沉积的附加工艺来用贵金属涂覆孔的表面或孔径。得到的多孔硅晶片然后可以作为膜加入在PEMFC中，如下所述。

[0067] 第三实施方式

[0068] 图5-图6示出了本公开的第三实施方式。该工艺开始于硅晶片400，其一侧覆盖有抗蚀剂层402，另一侧覆盖有例如由诸如铂的贵金属形成的保护性金属层404(参见步骤图5(a))。抗蚀剂层402在步骤502被图案化，并且在步骤504被蚀刻以暴露晶片400的一侧的选定表面406(图5(b))。在步骤506中，当晶片浸入包含诸如HF和H_2O_2的蚀刻剂的电化学槽中时，通过在金属层404和基板晶片400之间施加均匀电场，来对覆盖抗蚀剂和图案化的晶片进行电化学蚀刻，由此产生穿过基板400的暴露部分到金属层404的基本上均匀的孔408(图5(c))。和以前一样，可以再次遵循Santos等人的教导，通过控制蚀刻条件，即蚀刻电流密度、蚀刻浓度、温度、硅掺杂等，来控制具有两个孔的明确定义的圆柱形微孔的生长。可替代地，可以通过用纳米多孔阳极氧化铝掩模覆盖硅晶片的选定部分来控制微孔或通孔的形成。自有序纳米多孔阳极氧化铝基本上是一种基于氧化铝的纳米多孔基质，其特征是六边形排列的单元的密织阵列，圆柱形纳米孔在其中心处垂直于下面的铝基板生长。纳米多孔阳极氧化铝可以再次遵循Santos等人的教导(其教导通过引用并入本文)通过铝的电化学阳极氧化来生产。然后可以在步骤508中去除抗蚀剂层402和保护性金属层404，留下的多孔硅晶片具有部分405，该部分405具有基本上圆柱形的通孔或孔408(图5)，然后可以用贵金属催化剂涂层对其进行涂覆，所得的多孔硅基板可以作为膜加入在PEMFC中，如下所述。

[0069] 贵金属催化剂可以是铂黑、碳载铂和/或其他复合贵金属材料，例如银、金、铑、铱、钯、钌和锇。

[0070] 现在参考图6，PEMFC如下进行组装：

[0071] 如上形成的多孔硅膜可结合到图6中示意性示出的PEMFC模块700中。PEMFC模块700包括夹在阳极电极或负电极704和阴极电极或正电极706之间的如上形成的多孔硅膜702。阳极/膜/阴极夹层依次夹在阳极侧的氢气流通道或板组件708和阴极侧的氧化剂(氧气或空气)流通道或板组件710之间。该组件在一个外壳(未示出)中保持在一起，该外壳包括用于使氧气、氢气和氧化物流动的配件、用于排出由氢气与氧化物的反应形成的水的集水槽和排水管(未示出)，以及包括跨有效载荷/源718耦合的电极714、716的电路712。

[0072] 在运行中，①气态氢燃料通过氢气流组件708被引导到燃料电池的阳极侧，而氧气(氧气或空气)通过氧化物气流组件710被引导到电池的阴极侧。②在阳极704，铂催化剂使氢分裂成正氢离子(质子)和带负电的电子。③多孔硅膜702仅允许带正电的离子通过它到达阴极。带负电的电子沿着外部电路712行进到阴极706，产生电流。④在阴极706，电子和带正电的氢离子与氧结合形成水，然后水聚集在电池底部并被去除。

[0073] 可以对以上公开做出各种改变。例如，如上所述，可以将贵金属催化剂直接涂覆在多孔硅基板膜的孔上，或者可以将多孔硅基板膜夹在浸渍有贵金属的多孔纸或碳或石墨片之间。此外，可以使用其他氢燃料源，例如甲醇和化学氢化物。

[0074] 现在参考图7-图14，改进的锂离子可再充电电池根据本公开如下形成。

[0075] 特别参考图7，从通常为50-200密耳厚的薄单晶硅晶片10开始，在电化学蚀刻步骤

1012中，通过以下方法对晶片1010进行电化学蚀刻：在晶片上施加均匀电场，同时将晶片浸入电化学浸槽中的蚀刻剂(诸如二甲基甲酰胺(DMF)/二甲基亚砜(DMSO)/HF蚀刻剂)中，从而形成穿过晶片的微米尺寸的通孔或孔1016，如图8A所示。遵循Santos等人(Electrochemically Engineered Nanoporous Material,Springer Series in Materials Science 220(2015)，第1章)(其内容通过引用并入本文)的教导，可以通过控制蚀刻条件，即蚀刻电流密度、蚀刻剂浓度、温度、硅掺杂等，来控制明确定义的圆柱形微孔或通孔的生长。

[0076] 所得孔具有高的长度与横截面直径的高宽比，通常长度与直径的高宽比>25:1，优选35:1，更优选50:1。如图8A所示，所得结构包含多孔硅晶片1018，其具有基本为圆柱形的通孔或孔1016，通孔或孔1016具有例如180μm的长度和1.6μm的直径，即高宽比为112.5:1，如下面将描述的，这对于用作锂离子电池中的电极非常有效。然后在步骤1020中，将所得多孔硅晶片1018的壁涂覆金属，诸如钛、钨或钴，然后在加热步骤1022中，对涂有金属的多孔硅晶片进行热处理，以在热处理步骤1022中将沉积的金属转化为相应的金属硅化物1025。得到多孔硅基板材料1024，其中材料的孔的壁表面涂覆有金属硅化物材料的薄层1026(图8A)。

[0077] 图9示出了本公开的替代实施方式。该工艺从硅晶片1030开始，薄金属层1032在步骤1034中例如通过喷镀在晶片1030的背面上被施加到硅晶片1030。晶片背面上的金属层1032促进与晶片的改善的电接触。使用电化学蚀刻(步骤1036)来形成穿过硅晶片1030的孔1037。在多孔硅形成之后，使用湿法蚀刻(步骤1038)从背面移除薄金属1032。与图8A所示的多孔硅基板相似的多孔硅晶片然后在步骤1040中被涂覆金属，该金属在与第一实施方式相似的加热步骤1042中被转化为硅化物。得到多孔硅基板，其中孔的壁表面的表面涂有类似于图8B所示的多孔硅基板的金属硅化物。

[0078] 图10示出了本公开的第三实施方式。该工艺开始于硅晶片1050，硅晶片1050在步骤1052中在一侧覆盖有例如由诸如铂的贵金属形成的保护性金属层1054。然后，在步骤1056中，当晶片被浸入含有蚀刻剂(例如HF和H_2O_2)的电化学槽中时，在金属层1054和基板晶片1050上施加均匀电场，由此来对硅晶片1050进行电化学蚀刻，由此产生穿过硅晶片基板1050的暴露部分到金属层1054的基本上均匀的孔1058。如前所述，再次遵循Santos等人的教导，明确定义的圆柱形微孔或通孔的生长可以通过控制蚀刻条件来控制，即蚀刻电流密度、蚀刻浓度、温度、硅掺杂等。可替代地，可以通过用纳米多孔阳极氧化铝掩模覆盖硅晶片的选定部分来控制微孔或通孔的形成。自序纳米多孔阳极氧化铝基本上是一种基于氧化铝的纳米多孔基质，其特征是六边形排列的单元的密织阵列，圆柱形纳米孔在其中心处垂直于下面的铝基板生长。可以再次遵循Santos等人的教导(其教导通过引用并入本文)，通过铝的电化学阳极氧化来生产纳米多孔阳极氧化铝。然后可以在步骤1058中去除保护性金属层1054，留下的多孔硅晶片具有基本上圆柱形的通孔或孔，其长度与直径的高宽比>25:1，优选35:1，更优选50:1，即，类似于图8A中所示的多孔硅基板。然后在步骤1058中，用金属涂覆多孔硅基板，在步骤1060中将多孔硅基板加热以将金属转化为金属硅化物，由此生产出其中孔的壁表面涂覆有类似于图8B的金属硅化物的多孔硅基板。

[0079] 如下文将描述的，如上生产的多孔硅晶片被组装成锂离子电池。

[0080] 图11示出了根据本公开的锂离子电池1060。电池1060包括外壳1062、由如上所述

形成的涂有金属硅化物的多孔硅基板形成的阳极1064、以及由膜或分离器1068隔开的由例如石墨形成的阴极66。阳极1064和阴极1066分别连接到外部突片1070、1072。含锂电解液1074(例如锂钴氧化物)包含在电池1060内。

[0081] 阳极和阴极都允许锂离子分别通过称为插入(嵌入)或取出(脱嵌)的过程移入和移出其结构。放电时,正锂离子通过电解液从负极(阳极)移动到形成锂化合物的正极(阴极),同时电子沿相同方向流过外部电路。当电池充电时,情况相反,锂离子和电子以更高的净能量状态移回负电极。

[0082] 本公开的一个特征和优点是阳极可以制造得在物理上比阴极大,即比阴极更厚。阳极的厚度增加的多孔结构允许质子有更多时间移动到电极矩阵中。此外,类似的能量储存需要更少的锂电解液。而且,由于质子更缓慢地进入阳极,因此可以实现更快的充电和放电速率,而没有电极断裂或粉碎的危险。

[0083] 在不脱离其精神和范围的情况下,可对上述公开内容进行变化。例如,虽然阳极生产已被描述为由单晶硅晶片形成,但单晶硅带可有利地用于形成阳极。参考图12,使用硅带1080允许连续的过程,其中带运行通过电化学蚀刻浴1082,以形成穿过带的孔,然后通过金属涂覆站1084,之后通过热处理站1086从而在孔壁表面形成金属硅化物。然后,所得多孔硅的金属硅化物涂覆的带可用于使用标准辊制造技术形成锂离子电池。例如,参考图13,涂有硅化物的多孔硅带阳极电极1084可以与阴极电极86一起组装成在分离片1088之间的堆。电极1084、1086和分离片88一起卷绕成果冻(jelly)卷,然后插入外壳1090,其中正极突片1092和负极突片1094从果冻卷延伸。然后可以将突片焊接到电极1084、1086的暴露部分,外壳1090填充有电解液,外壳1090被密封。得到了一种高容量锂离子可充电电池,其中阳极材料包括涂覆有多孔金属硅化物的多孔硅带,其能够重复充电和放电而没有不利影响。

[0084] 其他变化也是可能的。例如,硅可以是多晶硅或非晶硅,而不是使用单晶硅片或单晶硅带。此外,虽然钨、钴和钛已被描述为用于形成金属硅化物的优选金属,但也可以有利地使用通常用于形成金属硅化物的其他金属,包括银(Ag)、铝(Al)、金(Au)、钯(Pd)、铂(Pt)、Zn、Cd、Hg、B、Ga、In、Th、C、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se和Te。此外,虽然$LiPF_6$和$LiBf_4$已被描述为有用的电解液,但通常用于锂离子电池的其他电解液包括但不限于锂钴氧化物($LiCoO_2$)。

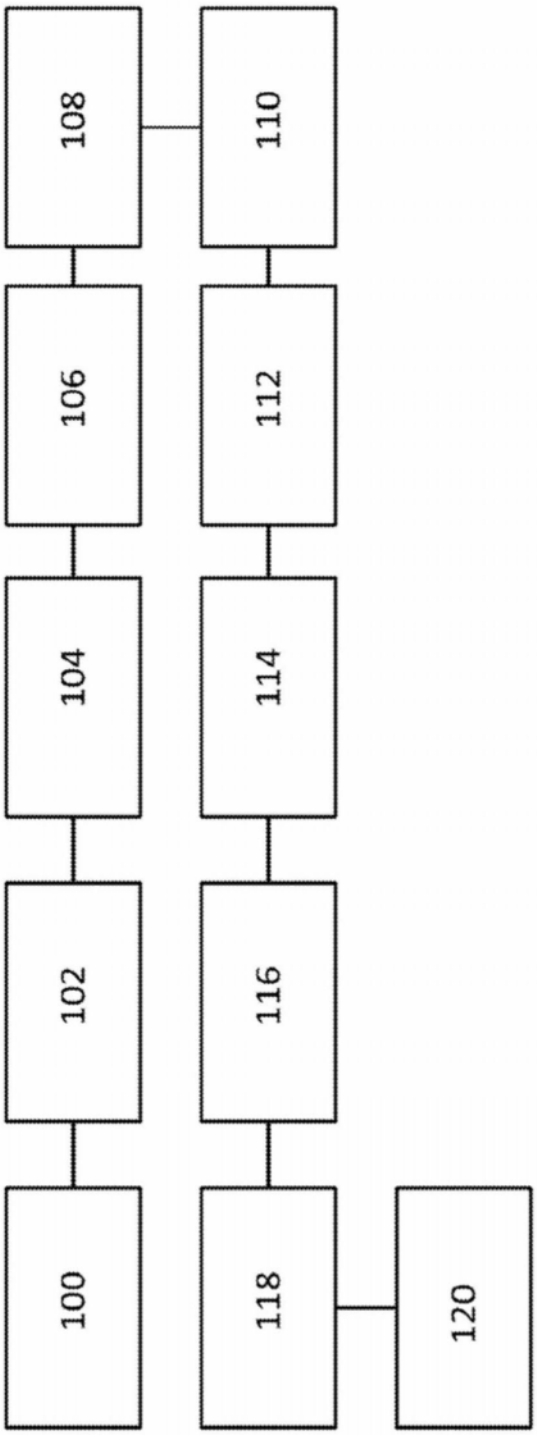


图1

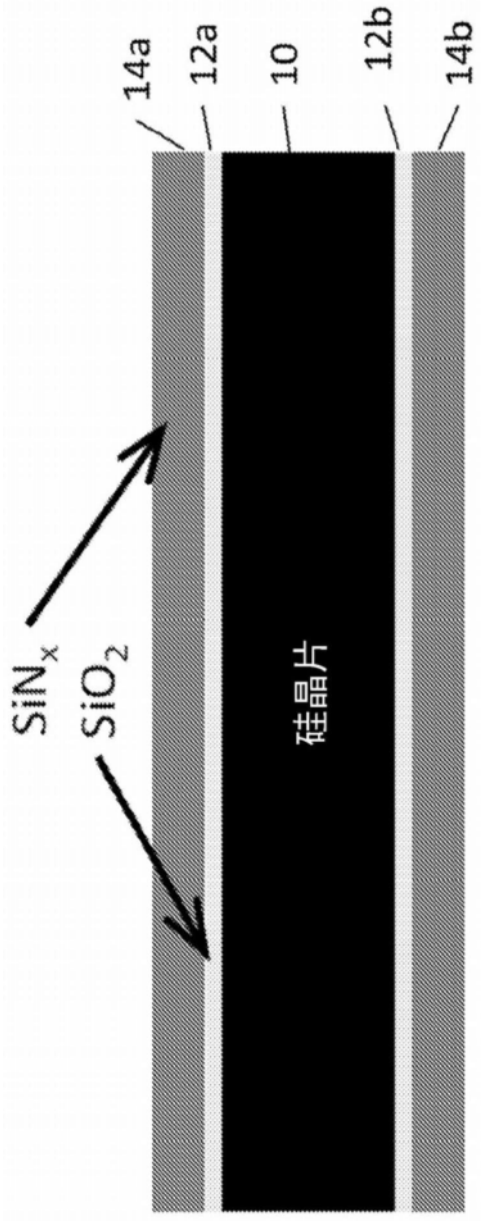


图2(a)

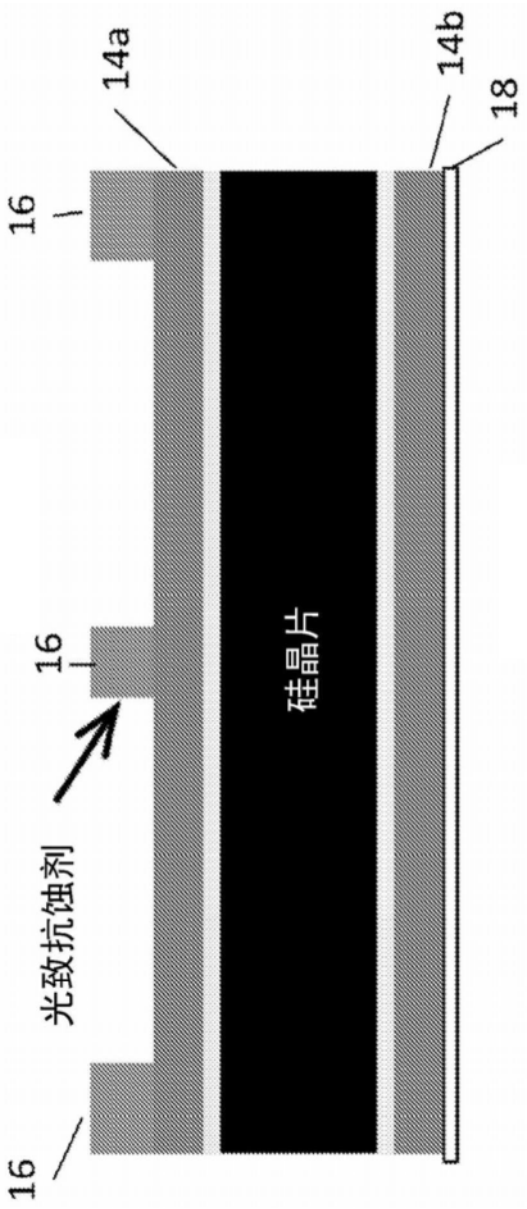


图2(b)

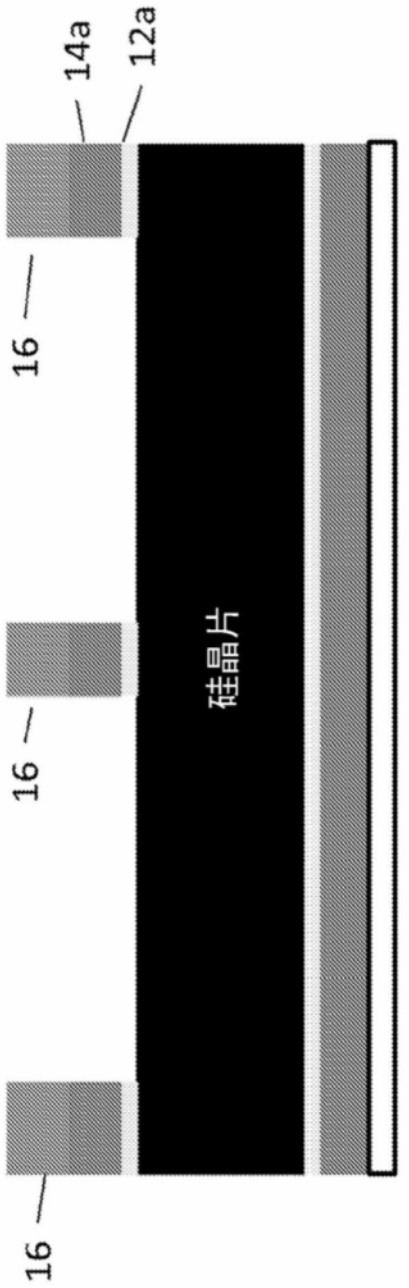


图2(c)

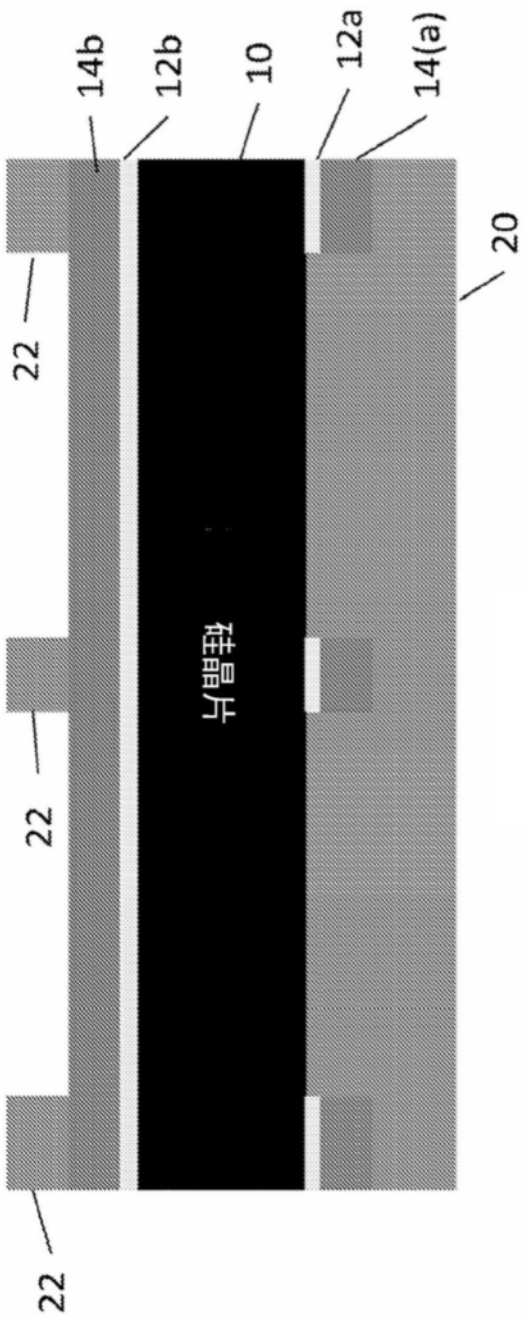


图2(d)

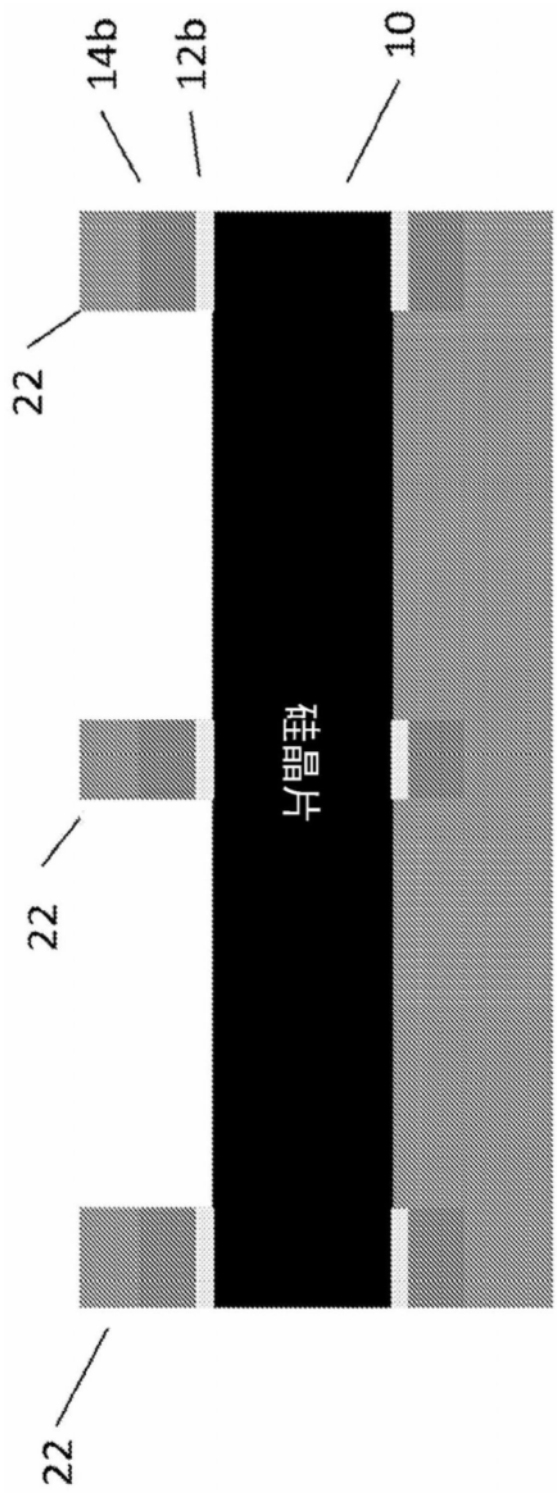


图2(e)

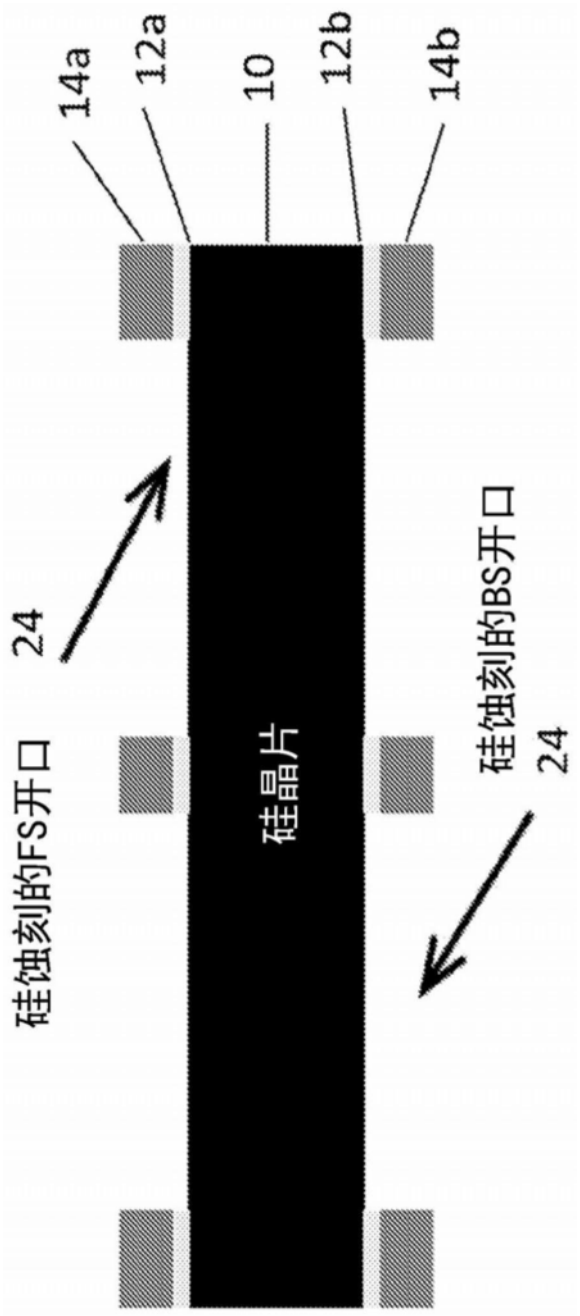


图2(f)

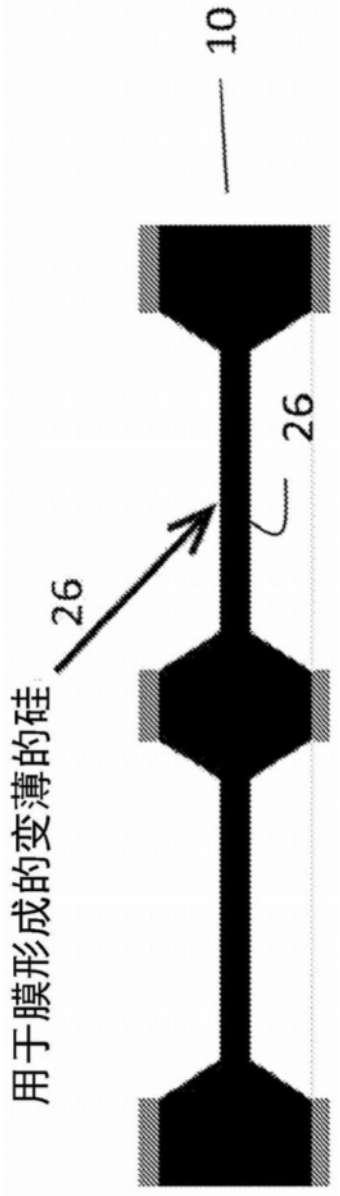


图2(g)

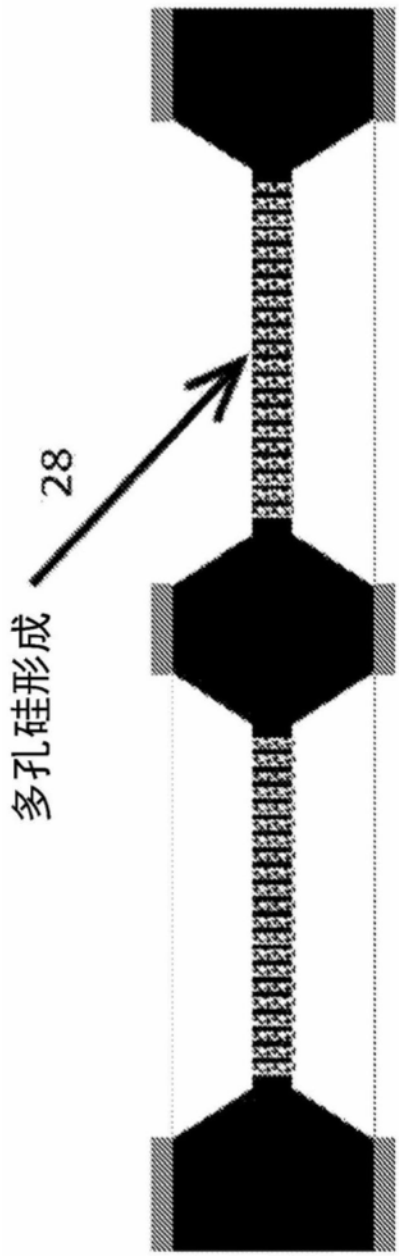


图2(h)

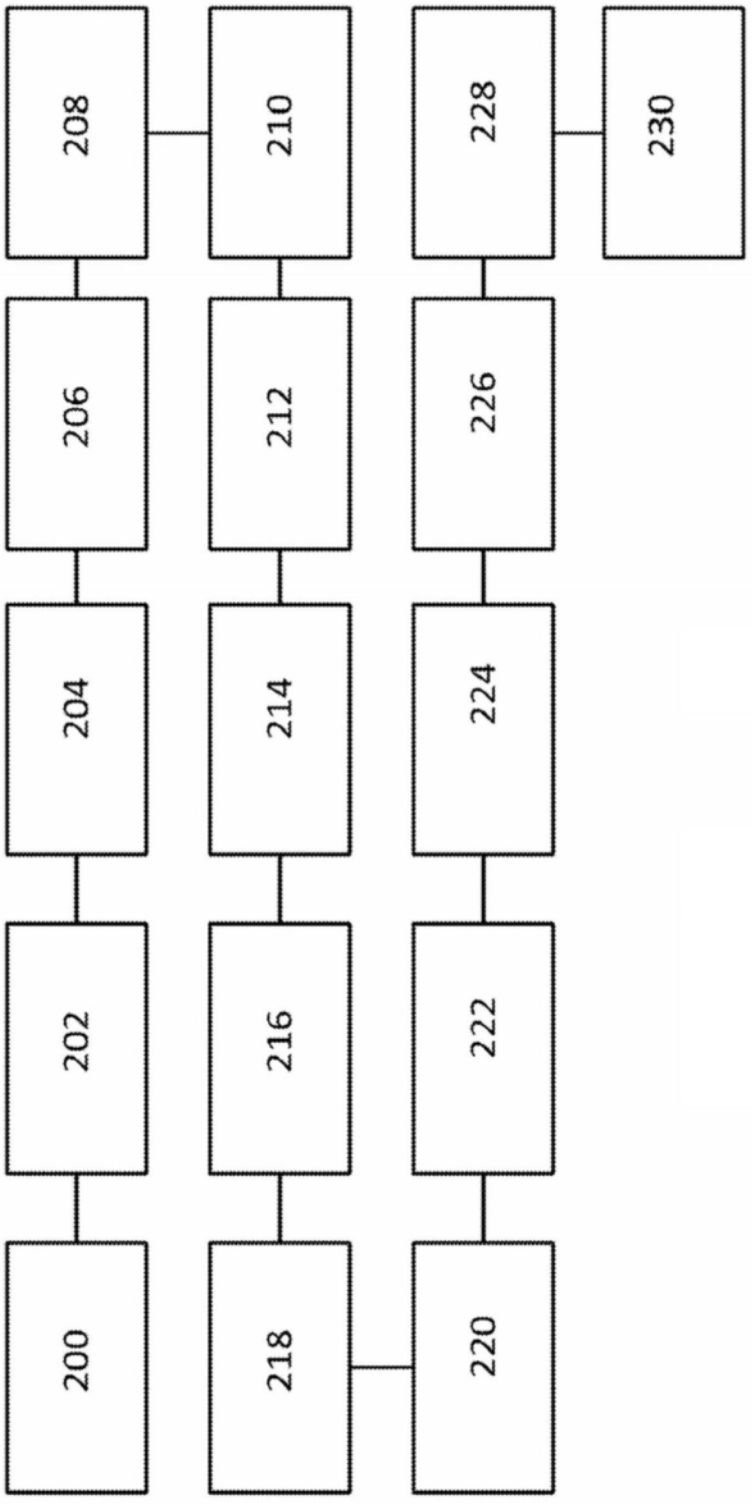


图3

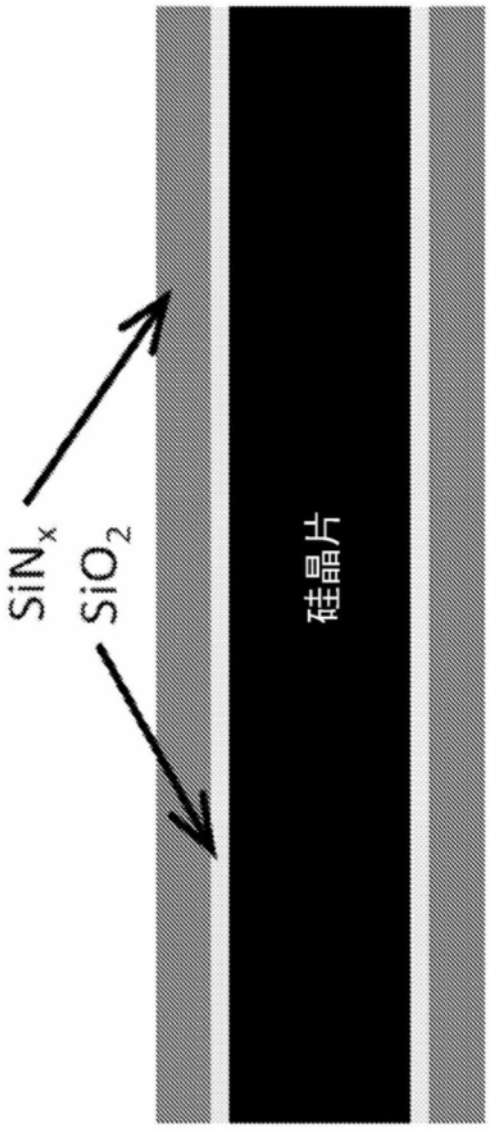


图4(a)

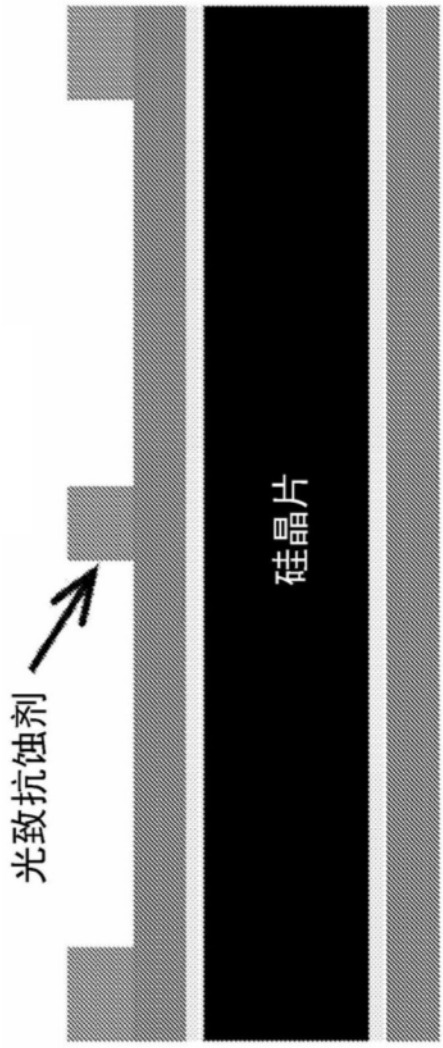


图4(b)

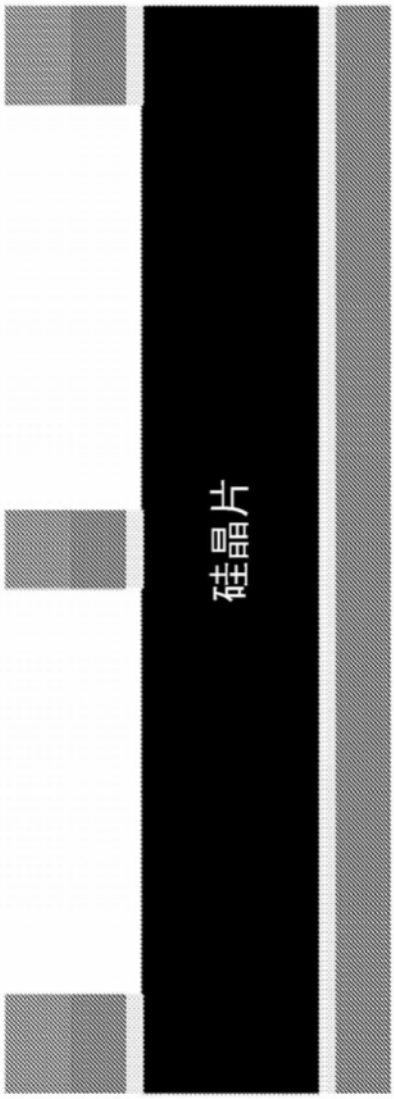


图4(c)

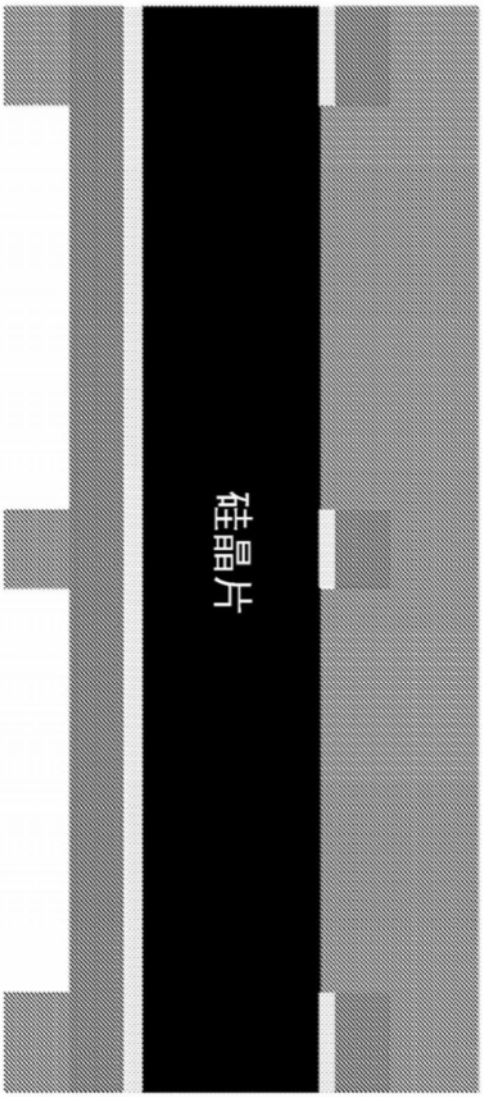


图4(d)

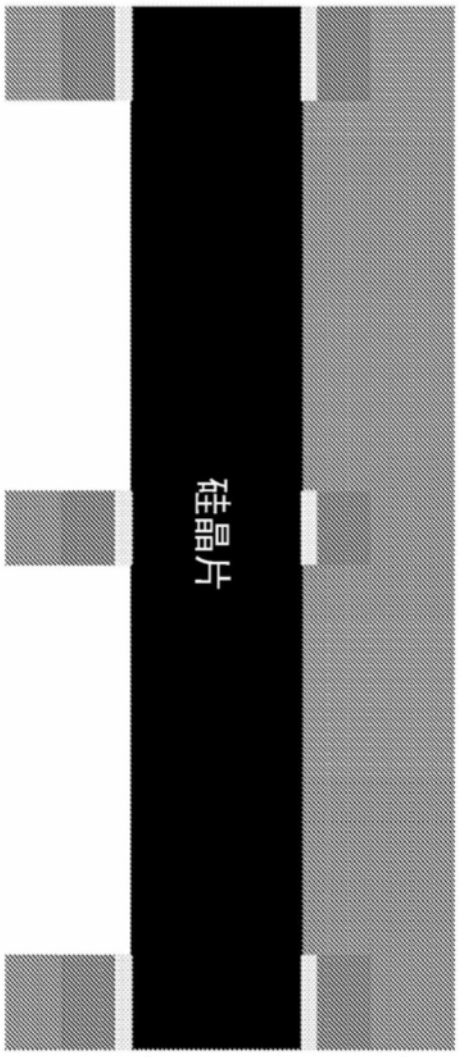


图4(e)

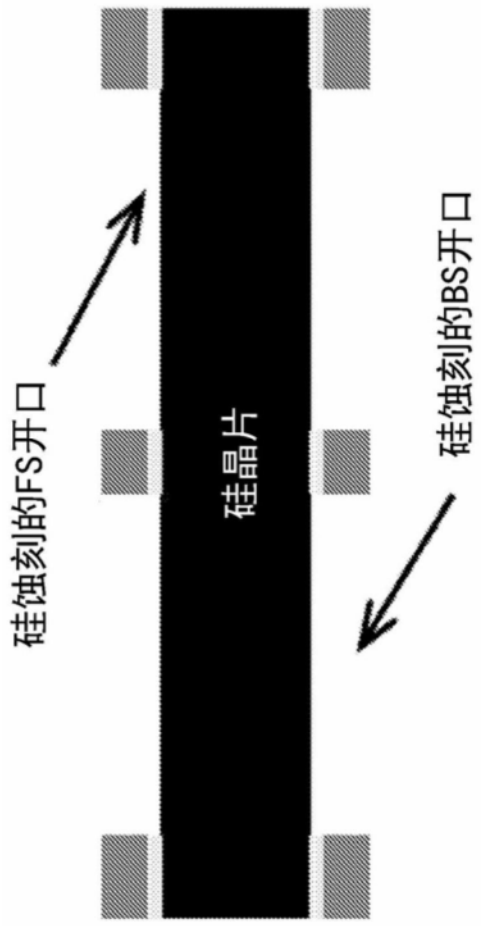


图4(f)

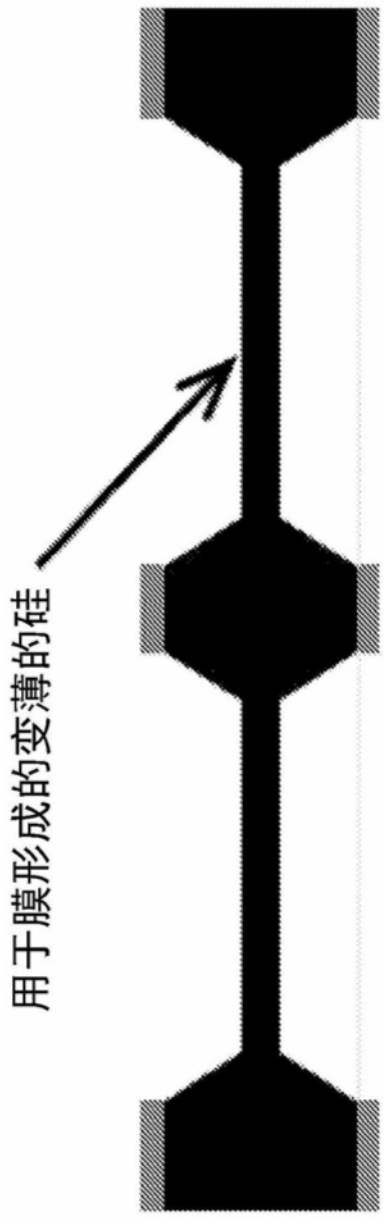


图4(g)

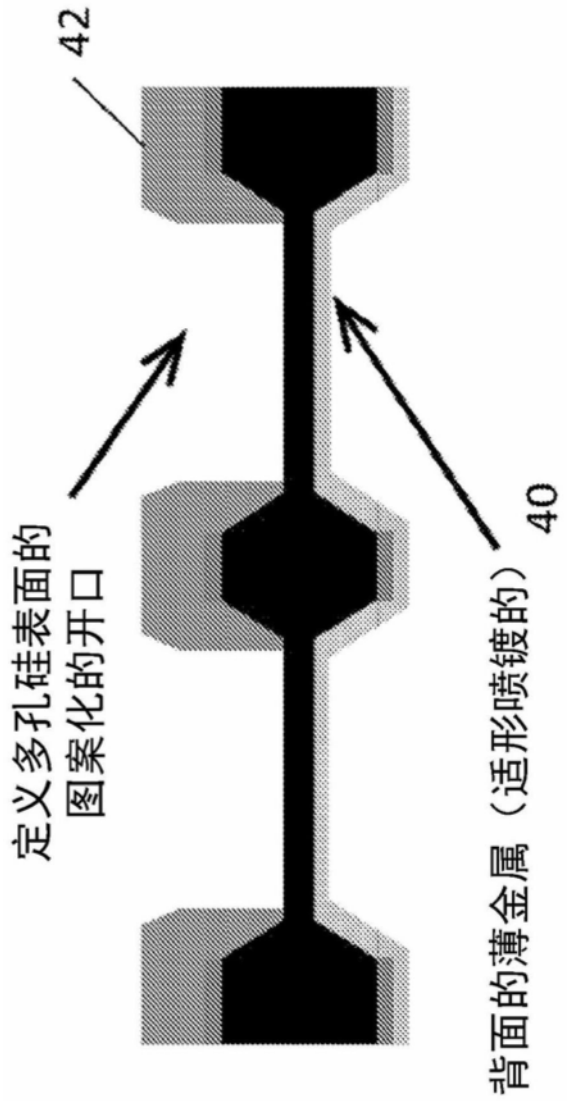


图4(h)

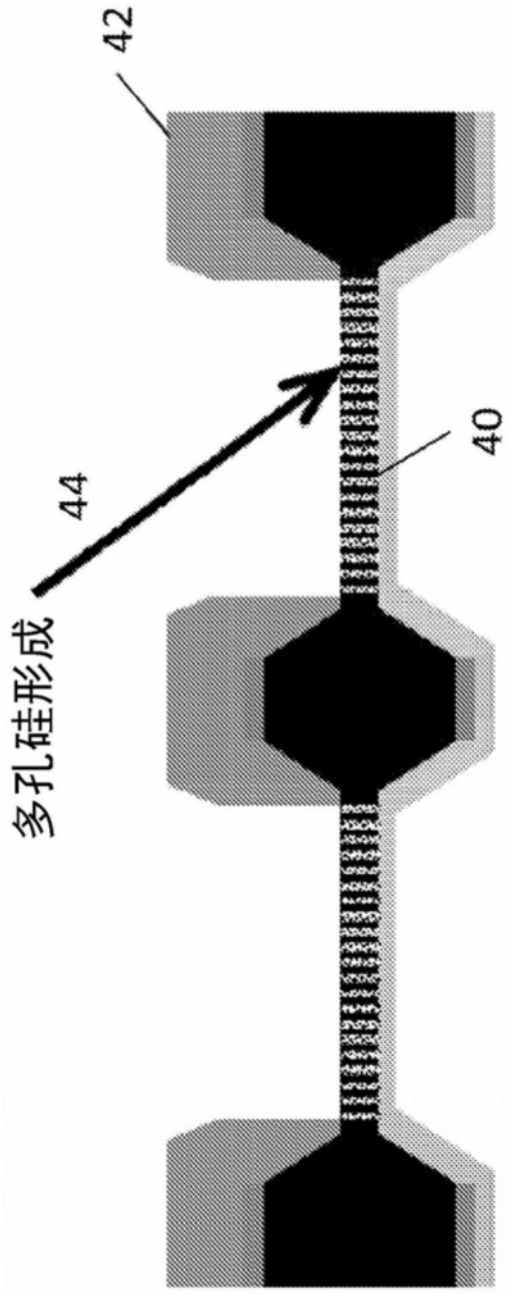


图4(i)

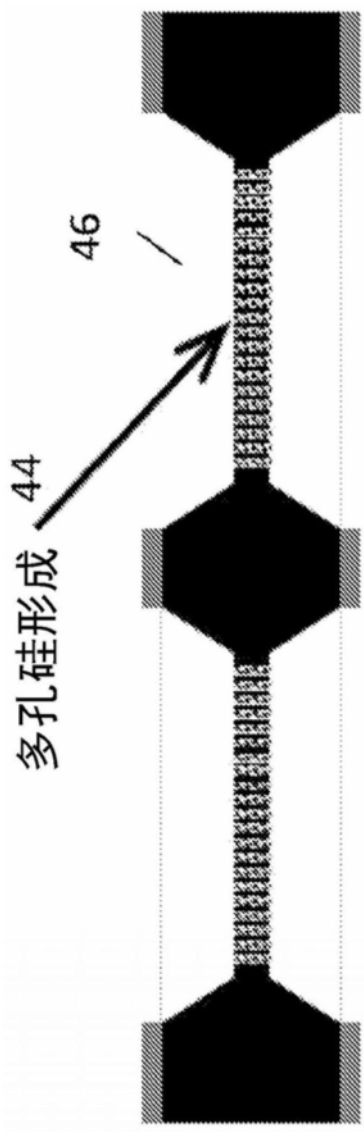


图4(j)

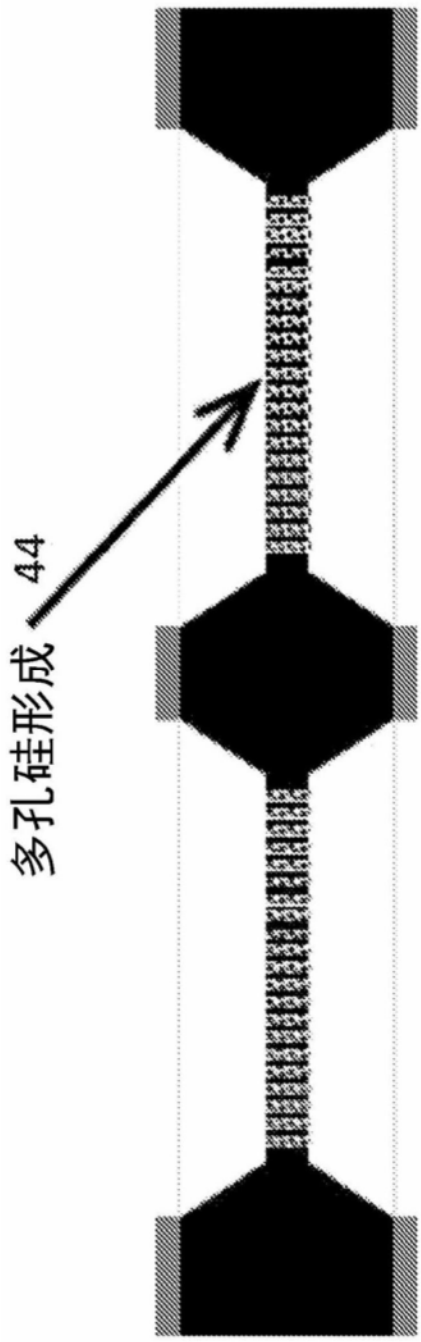


图4(k)

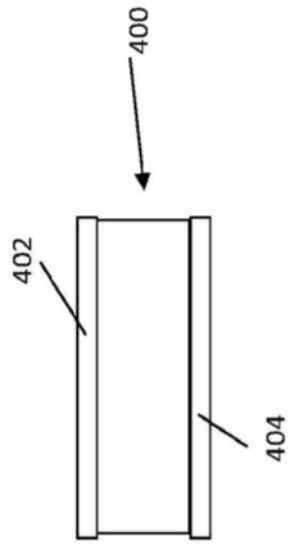


图5(a)

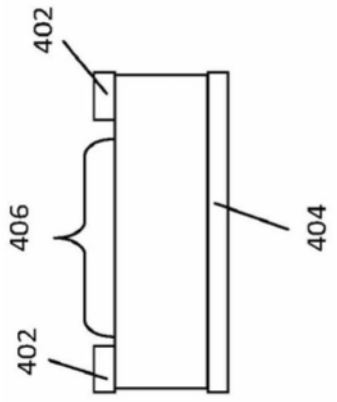


图5(b)

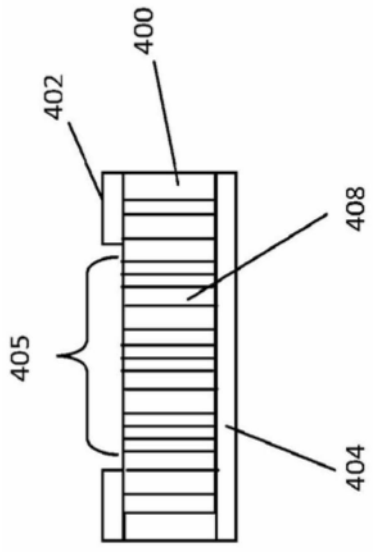


图5(c)

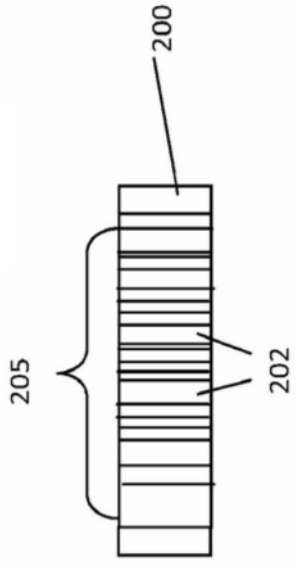


图5(d)

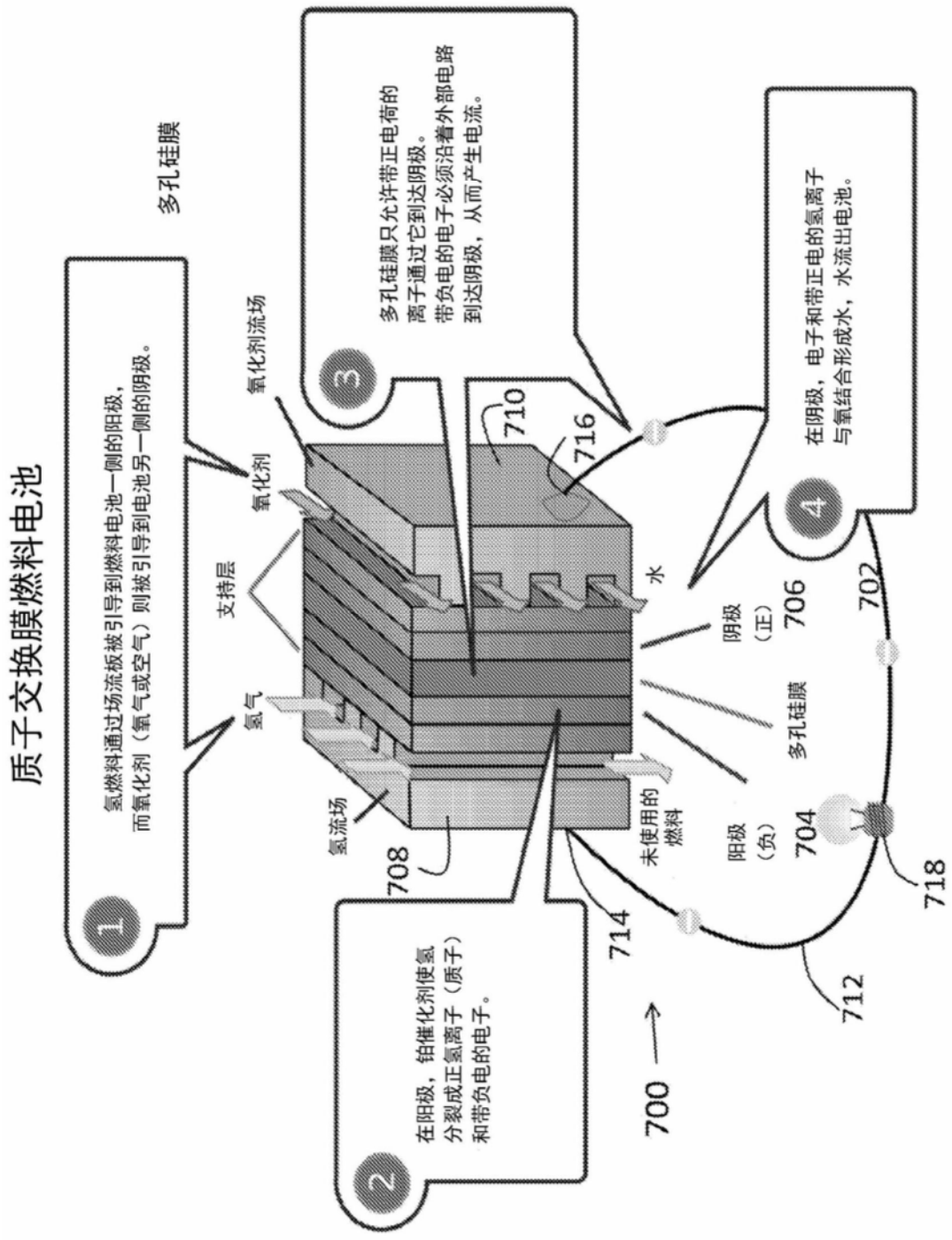

质子交换膜燃料电池
1
氢燃料通过场流板被引导到燃料电池一侧的阳极，
而氧化剂（氧气或空气）则被引导到电池另一侧的阴极。
多孔硅膜
氧化剂流场
氧化剂
支持层
氢气
氢流场
2
在阳极，铂催化剂使氢
分裂成正氢离子（质子）
和带负电的电子。
3
多孔硅膜只允许带正电荷的
离子通过它到达阴极。
带负电的电子必须沿着外部电路
到达阴极，从而产生电流。
4
在阴极，电子和带正电的氢离子
与氧结合形成水，水流出电池。
水
阴极
（正）
706
多孔硅膜
阳极
（负）
704
未使用的
燃料
700
702
708
710
712
714
716
718

图6

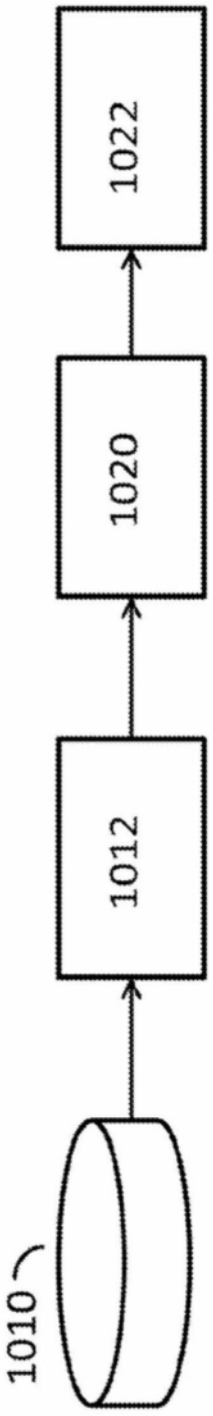


图7

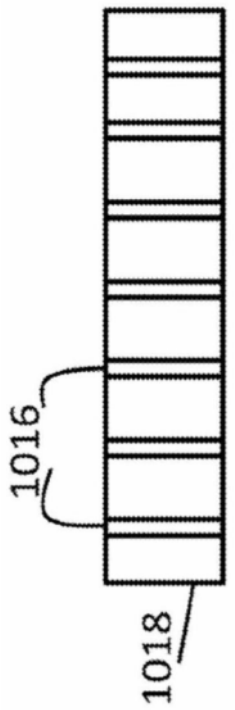


图8A

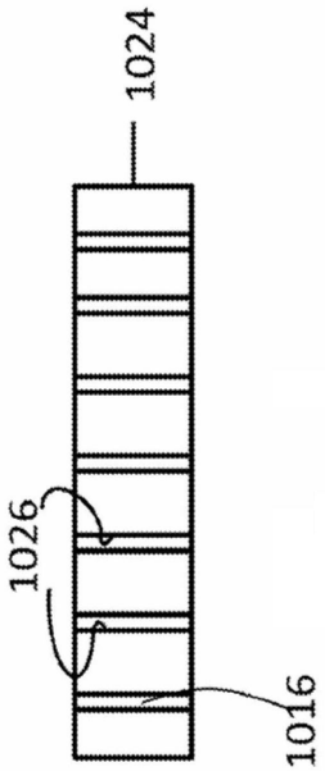


图8B

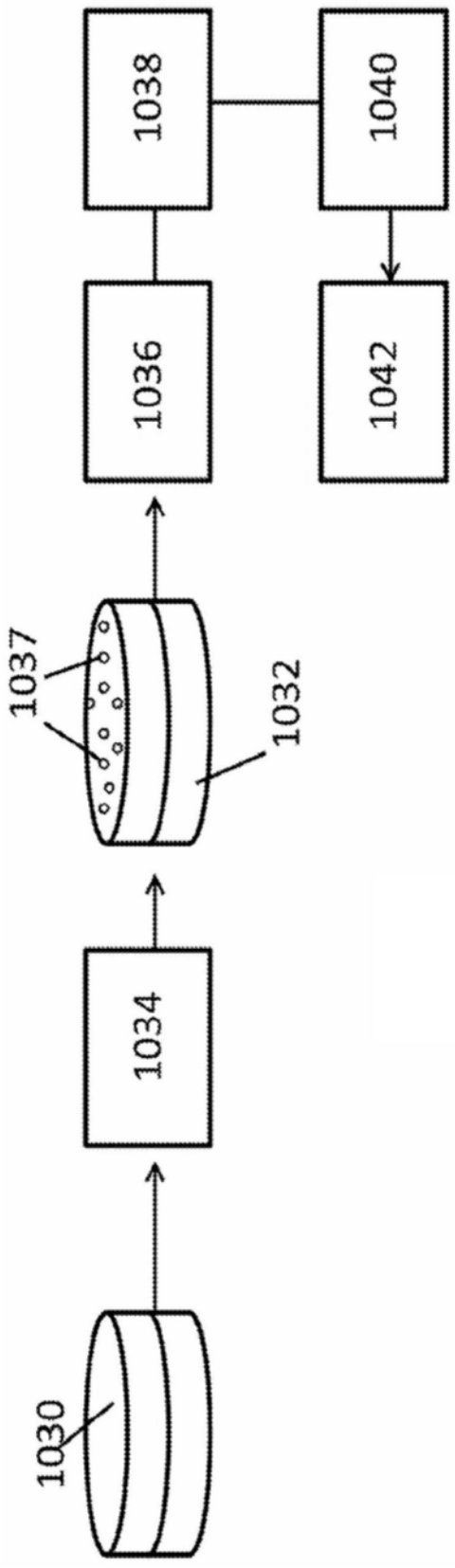


图9

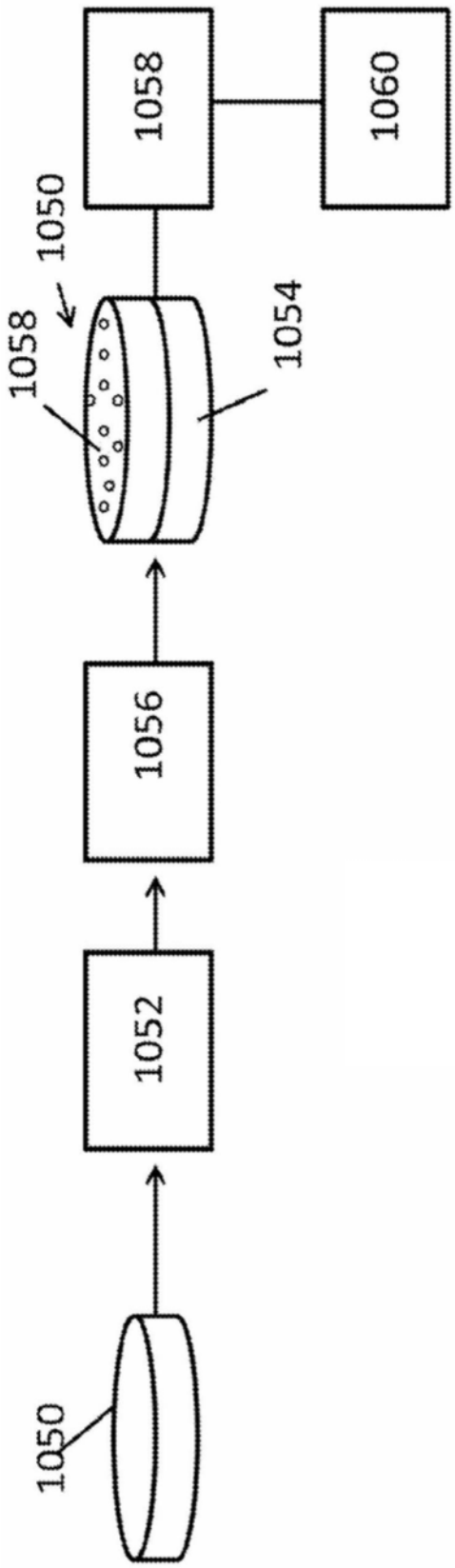


图10

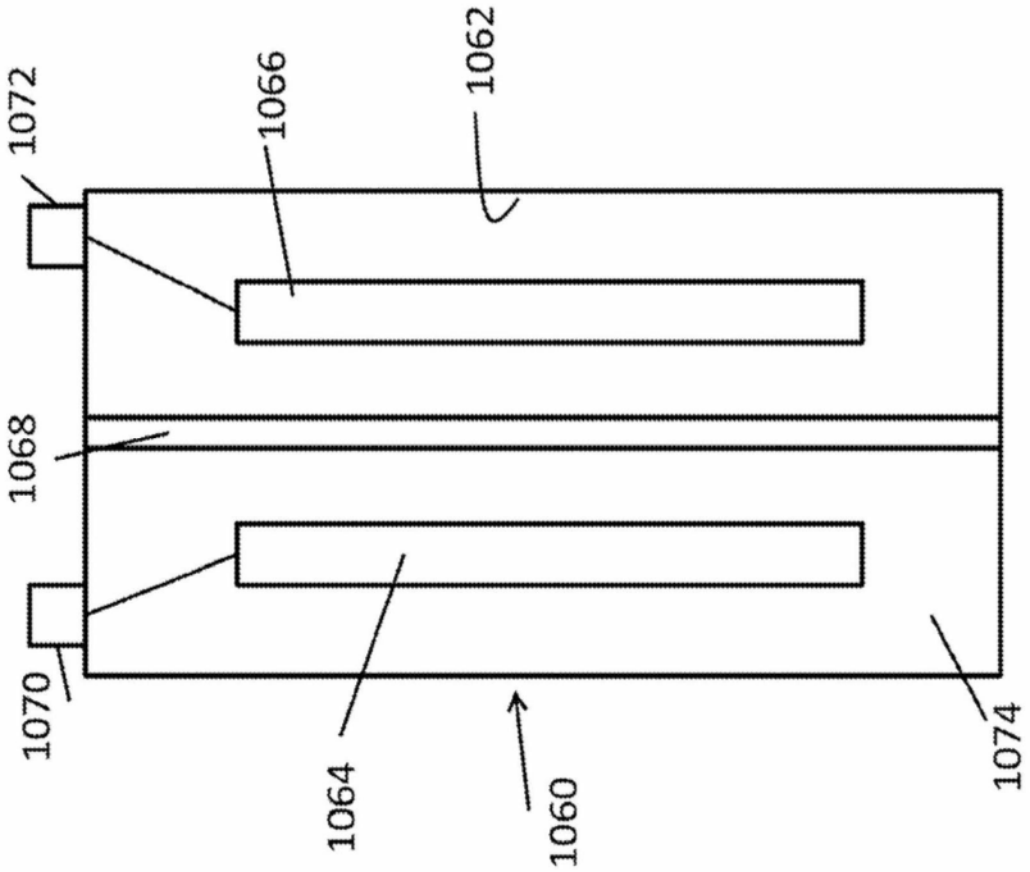

1072
1066
1062
1068
1070
1064
1060
1074

图11

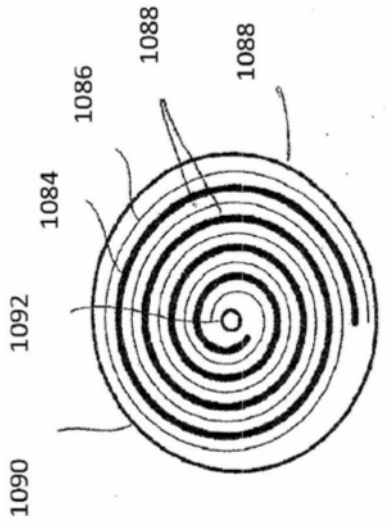

1088
1088
1086
1084
1092
1090

图12

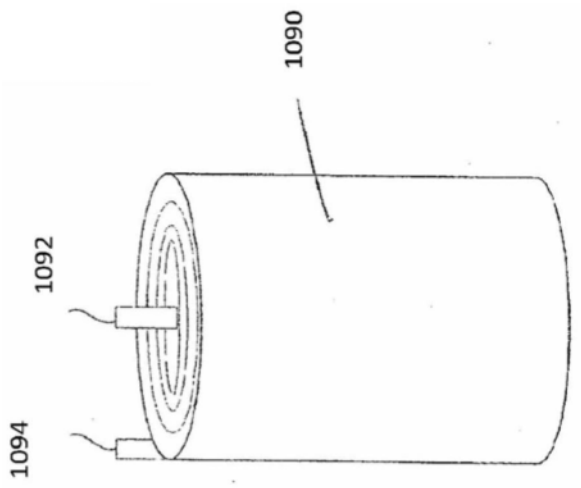


图13

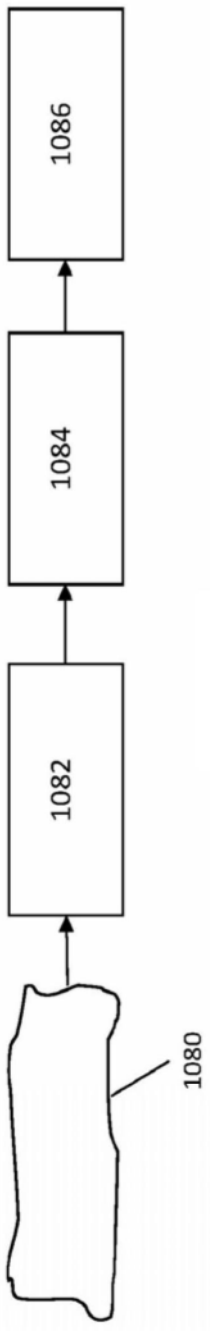


图14