



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109524617 A

(43)申请公布日 2019.03.26

(21)申请号	201811373037.3	H01M 4/134(2010.01)
(22)申请日	2015.03.31	H01M 4/1395(2010.01)
(30)优先权数据		H01M 4/36(2006.01)
	61/972,481 2014.03.31 US	H01M 4/46(2006.01)
(62)分案原申请数据		H01M 4/50(2010.01)
	201580024001.2 2015.03.31	H01M 4/62(2006.01)
(71)申请人	泰克年研究发展基金会公司	H01M 4/66(2006.01)
地址	以色列,海法	H01M 10/054(2010.01)
(72)发明人	Y·艾茵艾莉 D·格尔曼	H01M 10/0569(2010.01)
	B·莎拉特斯福 A·克瑞斯博格	H01M 12/08(2006.01)
(74)专利代理机构	北京纪凯知识产权代理有限公司	B23K 35/36(2006.01)
	公司 11245	C25D 3/66(2006.01)
代理人	张全信 赵蓉民	C25D 5/34(2006.01)
		C25D 5/54(2006.01)
(51)Int.Cl.		
	H01M 4/04(2006.01)	

权利要求书1页 说明书42页 附图15页

(54)发明名称

钝态金属活化方法和其用途

(57)摘要

本发明的名称是钝态金属活化方法和其用途。公开了使用含氟阴离子的组合物进行的活化金属比如自钝化的金属的表面的方法,和金属-氧化物溶解的方法。还公开了利用含铝的阳极材料和含氟阴离子的电解质的电化学电池,其特征为高效率、低腐蚀、和任选地机械或电化学可充电性。还公开了用于在相对低的温度和环境大气下融合(焊接、钎焊等)自钝化的金属的方法,和使用金属-氧化物来源在自钝化的金属上电沉积金属的方法。

1. 活化金属或金属合金的表面的方法,所述方法包括使所述表面与含氟阴离子的组合物接触,以从而获得活化的金属表面,其中所述含氟阴离子组合物包括至少一种 $[(\text{HF})_n\text{F}]^-$ 种类。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述接触进行至少10秒。

3. 权利要求1所述的方法,其中活化期是至少1小时。

4. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述活化的金属表面基本没有钝化层。

5. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述活化的金属表面包括氟氢化物-金属种类(HF-种类)。

6. 权利要求5所述的方法,其中所述活化的金属表面在衰减全反射红外光谱中展示至少两个峰,其具有选自 3150cm^{-1} 至 2840cm^{-1} 、 1110cm^{-1} 至 800cm^{-1} 、 2505cm^{-1} 至 2200cm^{-1} 、 1920cm^{-1} 至 1600cm^{-1} 和/或 1170cm^{-1} 至 870cm^{-1} 的波数范围。

7. 权利要求1-6中任一项所述的方法,进行的同时,在 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的最大腐蚀电流密度下,在1小时的时期内每 1cm^2 表面积减少小于 $1 \cdot 10^{-4}$ 克的所述金属或所述金属合金。

8. 权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述金属选自自钝化金属、过渡金属、贵金属、后过渡金属、基本金属、贱金属、碱土金属、碱金属、镧系、锕系和其合金。

9. 权利要求8所述的方法,其中所述金属或金属合金包括自钝化的金属或自钝化的金属合金。

10. 权利要求9所述的方法,其中所述自钝化的金属选自铝、铬、钛和钽。

钝态金属活化方法和其用途

[0001] 本申请为分案申请，原申请的申请日是2015年3月31日、申请号是201580024001.2(PCT/IL2015/050350)、发明名称为“钝态金属活化方法和其用途”。

[0002] 发明领域和发明背景

[0003] 本发明，在其一些实施方式中，涉及金属化学，并且更具体地，但是非排他地，涉及活化自钝化的(self-passivated)金属比如铝的表面的方法、再活化金属氧化物的方法和这些方法在例如电化学电池中的用途。

[0004] 当暴露于室温下的空气，或另一种氧化环境时，一些金属(比如铝)和金属合金(比如不锈钢)倾向于形成硬的、相对惰性的表面。此现象被称为自钝化或自然钝化。在铝的情况下，例如，自然地形成大约2-3nm厚的非晶态氧化铝的表层，其在具体的环境条件中提供抵御腐蚀和其它化学过程的有效保护层。铝合金通常形成较厚的氧化物层——5-15nm厚，但是倾向于更易受腐蚀影响。

[0005] 与铝一样，硅——一种自钝化(self-passivating)非金属——也是天然地电化学上不起反应的，通常覆盖有在周围条件中形成的天然的氧化物的钝化层。氢氟酸(HF)通常用于硅表面活化，并且还是用于氧化硅(二氧化硅， SiO_2)溶解的在工业上使用的试剂。然而，氧化铝(三氧化二铝， Al_2O_3)极少溶于氢氟酸；与二氧化硅相比低2-3个数量级[Kurt R. 等, J. Am. Ceram. Soc., 82[12] 3561-66 (1999)]，使得氢氟酸是用于铝活化的不太有效的试剂。

[0006] 基于作为阳极的铝和铝合金的电池组系统呈现出高效、廉价、和高性能电源的潜能。铝基电池组系统的主要优势包括高能含量(8kWh/kg)、低当量、高天然丰度(低价格)、和安全特性，以及相对无毒和环境安全的副产物。例如，在电动汽车推进的背景下，铝包含大约一半的每单位重量汽油的能含量和三倍的每单位体积的能量。

[0007] 仍挑战尝试使用铝作为基于无水溶液的电化学电池中的燃料来源(阳极)的那些人的主要障碍之一是克服其被氧化物或其它保护层自钝化的倾向，其引起金属阳极在电化学上更不反应并且因而不能用作阳极。在碱性水溶液中，铝(还有应用的任何其它阳极)基电源遭受各种问题。那些之中的一个可以包括由腐蚀反应造成的严重的阳极重量损失，其显著地减少电池组能量容量并且还通过形成不溶的产物降级电解质自身。

[0008] 在能量容量和电池电势方面，铝空气($\text{Al}/\text{空气}$)系统在理论上代表可行的金属阳极/空气(氧)阴极电池组。然而，至今为止，不存在利用铝阳极的商业化电池组产品，这是由于上面提及的原因，也就是腐蚀和电解质降级、以及在峰值湿度条件(高和低二者)中性能退化、和 CO_2 中毒(在碱性环境中)，其全部都引起可逆电极电势的减小，即，电池电压比理论值相当低[Li, Q. 等, J. Power Sources, 2002, 110, p.1-10]。

[0009] 铝/氧系统在二十世纪六十年代早期首先由研究者证明，其发现添加氧化锌或某些有机抑制剂——例如烷基二甲基苄基-铵盐——至电解质显著地减少 10M氢氧化钠或氢氧化钾溶液中汞齐化铝阳极的腐蚀[Zaromb, S., J. Electrochem. Soc., 1962, 109, p.1125-1130; Bockstie, L. 等, J. Electrochem. Soc., 1963, 110, p.267-271]。

[0010] 至今为止的主要研发努力已经集中于具有两种类型的电解质——即碱性电解质

和盐水电解质——的金属/空气电池。在热力学方面,铝阳极应当展示盐水中-1.66V和碱性电解质中-2.35V的电势;然而,实际的铝电极在显著更低的电势下操作,这是因为(a)铝正常地被氧化物/氢氧化物膜覆盖,其由于内电阻引起达到稳态电压的延迟;(b)铝经历寄生性腐蚀反应,其导致金属不是100%利用和产氢。

[0011] 铝电极处氢氧离子的逐步消耗使得铝酸盐(铝盐)在电解质中更饱和,其最后超过饱和并且形成随氢氧离子的再生而沉淀的氢氧化铝的晶体。除阳极的电化学消耗之外,铝在碱性电解质中是热力学上不稳定的并且与电解质反应以生成氢。此寄生性腐蚀反应或自放电使阳极的库伦效率降级并且必须被抑制,以便最小化容量损失。

[0012] 熔盐构成无水介质,其已经被认为是替代的电解质,铝在其中不形成表面氧化物膜。由于铝可以电沉积自无水介质,这样的电解质被认为适于研发可再充电铝电池组。自二十世纪七十年代,已经进行了相当的研究用于研发铝蓄电池组,其中最早尝试通过使用 $\text{NaCl}-(\text{KCl})-\text{AlCl}_3$ 作为电解质来研发 Al/Cl_2 电池组系统[Holleck, G.L.等, J. Electrochem. Soc., 1972, 119, p. 1161-1166]。由于与氯储存相关联的困难,金属氯化物被推荐为阴极材料;然而,金属氯化物在熔体中的高溶解度限制了这样的电池组系统的发展[Weaving, J.S.等, J. Power Sources, 1991, 36, p. 537-546]。硫和其族元素也被建议为阴极候选,以及过度金属和其硫化物,但是出于成本和其它技术方面和考虑, FeS_2 和 FeS 是至今为止Al基系统最常使用的阴极[Li, Q.等, J. Power Sources, 2002, 110, p. 1-10]。全部这些熔盐电池组系统在高温下(至少超过100 °C)操作,并且展示出高放电容量,但是由于金属硫化物的溶解度观察到显著的容量损失,并且在充电期间铝枝状晶体的形成仍损害电池组效率。

[0013] 室温离子液体(RTIL)是一类溶剂,其涵盖由相对大分子的有机阳离子(例如咪唑鎓(immadazolium)、四烷基铵、𬝓、哌啶鎓、吡啶和甜菜碱)与相对小的无机阴离子(例如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AlCl_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{Et}_3\text{OSO}_3^-$)的缀合产生的宽范围的液体材料。这些材料——其仅由离子组成——可以与高温熔盐比较,其中明显的差异是RTIL的熔点接近室温(大约25 °C)。Hagiwara, R.等[J. Fluor. Chem., 1999, 99 (1) 和 J. Electrochem. Soc., 2002, 149, D1]报道了含氟氢化物的RTIL——比如氟阴离子-RTIL $\text{EMIm}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ ——的合成和性质,比如在升高的温度下的电导率和热稳定性。

[0014] 几个研究者已经探究了使用氯铝酸盐RTIL作为电解质用于铝电池组[Egan, D.等, J. Power Sources, 2013, 236, p. 293-310]。这些研究由于1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物(EMIC)和 AlCl_3 之间的高度放热反应受限于艰难的制备。空气和水稳定离子液体比如1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰)酰胺([EMIm]TFSI)、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰)酰亚胺([BMP]TFSI)、[(三己基-十四烷基)磷鎓]双(三氟甲磺酰)酰亚胺($\text{P}_{14,6,6}$, TFSI)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐[BMIIm]TFB被认为是氯铝酸盐离子液体的替代物;然而,提供商业化铝/离子液体电池组系统的努力仍不成功。

[0015] 金属盐和金属氧化物在离子液体和包含离子液体的电解质中的低溶解度为这些溶液的可能的电化学应用带来严重的缺点。低溶解度假设是以下事实的结果:大多数离子液体包含弱配位阴离子,如四氟硼酸盐、六氟磷酸盐或双(三氟甲磺酰)酰亚胺。具有氟化阴离子的离子液体比具有配位阴离子——如氯离子或羧酸离子——的离子液体具有更低的熔点和黏度,但是它们的溶剂化能力非常差。可以通过混合离子液体与具有低蒸气压的配

位添加剂来增加金属盐在离子液体中的溶解度。实例是添加聚(乙二醇)至离子液体。其它实例是“深共熔溶剂(deep eutectic solvent)”比如氯化胆碱和脲的混合物或氯化胆碱和羧酸的混合物。增加金属盐在离子液体中的溶解度的另外的方法是使用具有附加配位基团的离子液体,所谓的“任务特异性(task specific)”RTIL。

[0016] 后者离子液体通常与更常规的离子液体混合,以便降低其熔点和黏度。这样的离子液体混合物的实例是胆碱(betainium)双(三氟甲磺酰)酰亚胺, [Hbet][Tf₂N]。此离子液体——携带羧基——对金属氧化物具有选择性增溶能力。这样的氧化物中是氧化铀(VI)、氧化锌(II)、氧化镉(II)、氧化汞(II)、氧化镍(II)、氧化铜(II)、氧化钡(II)、氧化铅(II)、和氧化银(I)。即使发现各种氧化物溶解于此特定的RTIL,但是发现氧化铁、氧化钴、氧化铝和氧化硅不溶于或非常难溶于其中[Nockemann P.等,J.Phys.Chem.B,2006,110,20978-20992]。

[0017] 多种衬底上的金属沉积是存在挑战的另一个领域,特别地当衬底是自钝化的金属并且还当用于沉积的金属离子的来源是不溶的氧化物或另外的不反应的金属种类时。一些金属沉积过程仍需要使用晶种,并且这样的加晶种(seeding)使得沉积结果更不均一,尤其是沉积在超精细的结构特征上时。例如,超大规模集成电路(ULSI)中Ta₂N₅/Ta扩散势垒的电镀铜是复杂的科学和工程难题,其需要加晶种和高度防护的工作环境,致使沉积图案的除垢(scaling)、扩散势垒层制造和电镀自身是困难的任务。

[0018] 另外的背景技术包括美国专利号5,082,812、5,411,583和5,587,142,以及德国专利号DE19731349。

发明内容

[0019] 对以下方法仍存在需求:其中避免或去除自钝化的金属——比如铝——的钝化层,并且致使表面是化学或电化学活性的。

[0020] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了活化金属或金属合金的表面的方法,其包括使表面与含氟阴离子的组合物接触,以从而获得活化的金属表面。

[0021] 根据本发明的任何实施方式中的一些,接触被进行至少10秒。

[0022] 根据本发明的任何实施方式中的一些,活化期是至少1小时。

[0023] 根据本发明的任何实施方式中的一些,活化的金属表面基本没有钝化层。

[0024] 根据本发明的任何实施方式中的一些,活化的金属表面包括氟氢化物-金属种类(HF-种类)。

[0025] 根据本发明的任何实施方式中的一些,活化的金属表面展示出衰减全反射红外光谱中的至少两个峰,其具有选自从3150cm⁻¹至2840cm⁻¹、从1110cm⁻¹至800cm⁻¹、从2505cm⁻¹至2200cm⁻¹、从1920cm⁻¹至1600cm⁻¹和/或从1170 cm⁻¹至870cm⁻¹的波数范围。

[0026] 根据本发明的任何实施方式中的一些,进行的同时,在50μA/cm²的最大腐蚀电流密度下,在1小时的时期内每1cm²表面积减少小于1·10⁻⁴克的金属或金属合金。

[0027] 根据本发明的任何实施方式中的一些,其中金属选自自钝化金属、过渡金属、贵金属、后过渡金属、基本金属、贱金属(poor metal)、碱土金属、碱金属、镧系、锕系和其合金。

[0028] 根据本发明的任何实施方式中的一些,其中金属或金属合金包括自钝化的金属或自钝化的金属合金。

- [0029] 根据本发明的任何实施方式中的一些,自钝化的金属选自铝、铬、钛和钽。
- [0030] 根据本发明的任何实施方式中的一些,自钝化的金属合金是铝。
- [0031] 根据本发明的任何实施方式中的一些,自钝化的金属合金是合金钢。
- [0032] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了包括阳极、阴极和电解质的电化学电池装置,其中阳极包括铝并且电解质是含氟阴离子的组合物。
- [0033] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极展示出如在图9的曲线8中呈现的衰减全反射红外光谱的峰中的至少两个。
- [0034] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极基本没有钝化层。
- [0035] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极包括氟氢化物-金属种类(HF-种类)。
- [0036] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极展示出衰减全反射红外光谱的至少两个峰,其具有选自从 3150cm^{-1} 至 2840cm^{-1} 、从 1110cm^{-1} 至 800cm^{-1} 、从 2505cm^{-1} 至 2200cm^{-1} 、从 1920cm^{-1} 至 1600cm^{-1} 和/或从 1170cm^{-1} 至 870cm^{-1} 的波数范围。
- [0037] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极包括至少99%的铝。
- [0038] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极通过电连接与阳极可操作地相连。
- [0039] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极是氟氢化物-金属种类(HF-种类)的嵌入(intercalation)阳极。
- [0040] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阳极是金属离子的嵌入阳极。
- [0041] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是空气阴极。
- [0042] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是含金属氧化物的阴极。
- [0043] 根据本发明的任何实施方式中的一些,金属氧化物选自 MnO_2 和 V_2O_5 。
- [0044] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是金属硫化物阴极。
- [0045] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是嵌入阴极。
- [0046] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是转换阴极。
- [0047] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是氟化阴极。
- [0048] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是金属氟化物阴极。
- [0049] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是选自 CoF_2 、 CoF_3 、 FeF_2 、 FeF_3 、 CuF_2 、 MoF_5 和 SnF_4 的金属氟化物。
- [0050] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是氯阴极。
- [0051] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是硫阴极。
- [0052] 根据本发明的任何实施方式中的一些,电化学电池装置是可充电电化学电池,其具有初始容量 C_0 和 n 次放电/再充电循环后的总容量 ΣC_n 。
- [0053] 根据本发明的任何实施方式中的一些, ΣC_n 大于 C_0 。
- [0054] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了用于将第一金属或第一金属合金融合至第二金属或第二金属合金的工艺方法,其中第一金属或第二金属中的至少一种是自钝化的金属,该工艺方法包括使为自钝化金属的第一金属和/或第二金属的表面与含氟阴离子的组合物接触,以从而获得活化的金属表面,熔化第一金属或第二金属中的至少一种,和/或任选地熔化填料金属以便于填充第一金属和第二金属之间的界面,和冷却第一金属和第二金属或冷却填料,以从而将第一金属融合至第二金属。
- [0055] 根据本发明的任何实施方式中的一些,工艺方法进一步包括使不是自钝化的金属

的第一金属或第二金属的表面与含氟阴离子的组合物接触,以从而获得活化的金属表面。

[0056] 根据本发明的任何实施方式中的一些,工艺方法进一步包括填料金属,并且工艺方法包括使填料金属的表面与含氟阴离子的组合物接触,以从而获得活化的金属表面。

[0057] 根据本发明的任何实施方式中的一些,填料金属是自钝化的金属。

[0058] 根据本发明的任何实施方式中的一些,活化的第一金属、第二金属和/或填料金属表面基本没有钝化层。

[0059] 根据本发明的任何实施方式中的一些,本文呈现的融合金属的方法在低于钝化层的熔化温度的温度下进行。

[0060] 根据本发明的任何实施方式中的一些,本文呈现的融合金属的方法在环境大气下进行。

[0061] 根据本发明的任何实施方式中的一些,处理的任何的第一金属、第二金属和/或填料金属中活化的金属表面包括氟氢化物-金属种类(HF-种类)。

[0062] 根据本发明的任何实施方式中的一些,处理的任何的第一金属、第二金属和/或填料金属中活化的金属表面展示出衰减全反射红外光谱中的至少两个峰,其具有选自从 3150cm^{-1} 至 2840cm^{-1} 、从 1110cm^{-1} 至 800cm^{-1} 、从 2505cm^{-1} 至 2200cm^{-1} 、从 1920cm^{-1} 至 1600cm^{-1} 和/或从 1170cm^{-1} 至 870cm^{-1} 的波数范围。

[0063] 根据本发明的任何实施方式中的一些,第一金属或第二金属中的一种选自自钝化的金属、过渡金属、贵金属、后过渡金属、基本金属、贱金属、碱土金属、碱金属、镧系、铜系和其合金。

[0064] 根据本发明的任何实施方式中的一些,自钝化的金属选自铝、铬、钛和钽。

[0065] 根据本发明的任何实施方式中的一些,自钝化的金属是铝。

[0066] 根据本发明的任何实施方式中的一些,第一金属合金或第二金属合金是合金钢。

[0067] 根据本发明的任何实施方式中的一些,工艺方法包括焊接、硬钎焊和/或软钎焊。

[0068] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了用于将第一金属沉积在第二金属的表面上的方法,方法包括使第二金属与含氟阴离子的组合物接触以从而得到活化的金属表面,并且将第一金属沉积在活化的表面上。

[0069] 根据本发明的任何实施方式中的一些,本文呈现的金属沉积的方法进一步包括使第二金属与含氟阴离子的组合物分离,将第二金属置于包括第一金属的来源的电解质中,在电解质中时的第二金属和与电解质电连通的电极之间施加阴极电势或阴极电流。

[0070] 根据本发明的任何实施方式中的一些,本文呈现的金属沉积的方法进一步包括将第一金属的来源添加入含氟阴离子的组合物。

[0071] 根据本发明的任何实施方式中的一些,来源选自第一金属的盐、第一金属的氧化物、第一金属的硫化物、第一金属的氮化物、第一金属的氧化形式和其任何组合。

[0072] 根据本发明的任何实施方式中的一些,方法进一步包括在与含氟阴离子的组合物接触时的第二金属和与含氟阴离子的组合物电连通的电极之间施加阴极电势或阴极电流。

[0073] 根据本发明的任何实施方式中的一些,第二金属是自钝化的金属。

[0074] 根据本发明的任何实施方式中的一些,第一金属是铜并且第二金属包括钽。

[0075] 根据本发明的任何实施方式中的一些,方法被进行而不需要用第一金属对第二金属进行加晶种。

[0076] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括至少一个 $[(\text{HF})_n\text{F}]^-$ 种类。

[0077] 根据本发明的任何实施方式中的一些, $[(\text{HF})_n\text{F}]^-$ 种类的摩尔浓度是0.01 百分比至50百分比范围内的含氟阴离子的组合物。

[0078] 根据本发明的任何实施方式中的一些, $[(\text{HF})_n\text{F}]^-$ 种类选自 HF_2^- 、 H_2F_3^- 、 H_3F_4^- 、 H_4F_5^- 、 H_5F_6^- 、 H_6F_7^- 、 H_7F_8^- 和其任何组合。

[0079] 根据本发明的任何实施方式中的一些, $[(\text{HF})_n\text{F}]^-$ 种类是由式 $[(\text{HF})_{2.3}\text{F}]^-$ 表示的低聚氟氢化物(oligofluorohydrogenate)阴离子群体。

[0080] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括选自金属阳离子、无机阳离子、有机阳离子、多原子阳离子、有机金属阳离子、和其任何组合的阳离子。

[0081] 根据本发明的任何实施方式中的一些,金属阳离子选自 K^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 La^{+3} 、 Al^{3+} 和其任何组合。

[0082] 根据本发明的任何实施方式中的一些,有机金属阳离子选自二茂铁鎓(ferrocenium)、烷基八甲基二茂铁鎓和烷基二茂钴鎓(cobaltocenium)。

[0083] 根据本发明的任何实施方式中的一些,无机阳离子选自水合氢离子、铵、磷鎓、含氧阳离子(oxycation)、N-氧铵(oxoammonium)和其任何组合。

[0084] 根据本发明的任何实施方式中的一些,有机阳离子选自烷基铵、胍鎓(guanidinium)、叔丁基阳离子、胆碱、草鎓、烷基磷鎓、烷基化含氧阳离子、烷基化N-氧铵、N,N-二烷基化咪唑鎓阳离子、N,N-二烷基化吡咯烷鎓阳离子、N,N-二烷基化哌啶阳离子、N-烷基-吡啶阳离子、1-烷基-3-甲基咪唑鎓、1-甲基-1-烷基-吡咯烷鎓、1-甲基-1-烷基-哌啶鎓、和其任何组合。

[0085] 根据本发明的任何实施方式中的一些,N,N-二烷基化咪唑鎓阳离子选自二甲基-咪唑鎓、1-乙基-3-甲基-咪唑鎓、1-丙基-3-甲基-咪唑鎓、1-丁基-3-甲基-咪唑鎓、1-戊基-3-甲基-咪唑鎓、1-己基-3-甲基-咪唑鎓、1-乙基-3-丙基-咪唑鎓、1-乙基-3-丁基-咪唑鎓和二乙基-咪唑鎓。

[0086] 根据本发明的任何实施方式中的一些,N,N-二烷基化吡咯烷鎓阳离子选自二甲基-吡咯烷鎓、1-乙基-1-甲基-吡咯烷鎓、1-丙基-1-甲基-吡咯烷鎓、1-丁基-1-甲基-吡咯烷鎓、1,1-二乙基-吡咯烷鎓和1-乙基-1-丙基-吡咯烷鎓。

[0087] 根据本发明的任何实施方式中的一些,N,N-二烷基化哌啶阳离子选自二甲基-哌啶鎓、1-乙基-1-甲基-哌啶鎓、1-丙基-1-甲基-哌啶鎓、1-丁基-1-甲基-哌啶鎓、1,1-二乙基-哌啶鎓和1-乙基-1-丙基-哌啶鎓。

[0088] 根据本发明的任何实施方式中的一些,N-烷基-吡啶阳离子选自1-甲基-吡啶鎓、1-乙基-吡啶鎓、1-丙基-吡啶鎓、1-丁基-吡啶鎓和1-戊基-吡啶鎓。

[0089] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括室温离子液体(氟阴离子-RTIL)。

[0090] 根据本发明的任何实施方式中的一些,RTIL包括选自1-乙基-3-甲基-咪唑鎓氟阴离子或1-丁基-1-甲基-吡咯烷鎓氟阴离子的有机阳离子。

[0091] 根据本发明的任何实施方式中的一些,RTIL是 $\text{EMIm}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ 和/或 $\text{PyR}_{14}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ 。

[0092] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括选自有机溶剂、

无机溶剂、极性溶剂、非极性溶剂、质子溶剂、非质子溶剂、离子溶剂、非离子溶剂、熔盐、离子液体和其任何可混溶和/或不可混溶组合的溶剂。

[0093] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括选自碳酸烷基酯、酯、内酯、醚、腈、酰胺、亚砷、砷、醇、烃、芳香族烃、固态溶剂、和其任何可混溶和/或不可混溶组合的溶剂。

[0094] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括选自碳酸丙烯酯(PC)、四甘醇二甲醚(tetraglyme) (TEGDME) 和二甲基硫醚(DMS) 的溶剂。

[0095] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物包括选自 [EMIm] [TFSI]、EMIm [Solfanate] 和[EMIm] [三氟酰亚胺] 的离子液体。

[0096] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物进一步包括氟阴离子盐。

[0097] 根据本发明的任何实施方式中的一些,氟阴离子盐是三氟二氢钾和/或二氟氢钾。

[0098] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物进一步包括氟阴离子-RTIL。

[0099] 根据本发明的任何实施方式中的一些,氟阴离子-RTIL是EMIm (HF)_{2.3}F 和/或Pyr₁₄ (HF)_{2.3}F。

[0100] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物进一步包括选自金属盐、金属氧化物、增稠剂、胶凝剂、聚合物、单体、交联剂、塑化剂、稀释剂、湿润剂、表面活性剂、流变改进剂、催化剂、加速剂、阻抑剂、抑制剂、和其任何组合的添加剂。

[0101] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物是溶液、液体、凝胶、糊剂、悬浮液、乳剂、胶体、半固体、固体和其任何组合的形式。

[0102] 根据本发明的任何实施方式中的一些,含氟阴离子的组合物被嵌入物质组合物,物质组合物包括液体和/或聚合物和/或生物聚合物和/或膜和/或多孔基质和/或凝胶和/或固体。

[0103] 除非另外限定,本文使用的全部技术和/或科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员一般理解的相同的含义。虽然与本文描述的那些类似或等价的方法和材料可以用于本发明的实施方式的实践或测试,但是下面描述了示例性方法和/或材料。在冲突的情况下,以本专利说明书为准,包括定义。另外,材料、方法和实例只是说明性的并且不意欲必然是限制性的。

附图说明

[0104] 参考附图,仅通过举例的方式,在本文描述了本发明的一些实施方式。现在详细地具体参考附图,强调显示的细节是通过举例的方式并且出于说明性地讨论本发明的实施方式的目的。就这一点而言,描述连同附图使得本领域技术人员清楚本发明的实施方式可以如何被实践。

[0105] 在附图中:

[0106] 图1呈现了显示在作为电解质的EMIm (HF)_{2.3}F RTIL中针对凝胶基参比电极的作为时间的函数的开路电势的比较曲线,其使用由钛 (Ti,以正方形标记的曲线)、钽 (Ta,以圆形标记的曲线) 和304级不锈钢(ss 304,以三角形标记的曲线) 制成的未处理的 (即,具有天然

氧化物层) 阳极;

[0107] 图2呈现了显示5mV/sec的扫描速率下作为电流密度[A/cm²]的函数的电势的比较曲线,其中以正方形标记的曲线表示在将未处理的(即,具有天然氧化物层)钛阳极浸入EMI(HF) 2.3F RTIL电解质中后得到的测量,并且由圆形标记的曲线表示在浸入相同电解质30分钟后得到的测量;

[0108] 图3呈现了显示Al/EMI(HF) 2.3F/空气电池组配置的5mV/sec的扫描速率下作为电流密度[A/cm²]的函数的电势的比较曲线,其反映铝箔(以圆形标记的曲线)和空气电极(以正方形标记的曲线)的性状;

[0109] 图4根据本发明的示例性实施方式呈现了显示在Al/EMI(HF) 2.3F/空气电池组中测量的作为时间(电池放电)的函数的电势的比较曲线,其显示三种放电电流密度下的电池性状:以正方形标记的无氧环境(手套箱)中的0.5 mA/cm²、以圆形标记的环境空气中的0.5mA/cm²和以三角形标记的环境空气中的1.5mA/cm²;

[0110] 图5根据本发明的示例性实施方式呈现了显示在铝/空气电池组——包括 RTIL EMI(HF) 2.3F电解质(以圆形标记的曲线)并且包括RTIL Pyr14(HF) 2.3F 电解质(以正方形标记的曲线)——中测量的作为时间(电池放电)的函数的电势的比较曲线,其显示0.25mA/cm²的电流密度下的电池性状;

[0111] 图6呈现了显示在Al/EMI(HF) 2.3F/MnO₂电池组(以正方形标记的曲线)和Al/EMI(HF) 2.3F/V₂O₅电池组(以圆形标记的曲线)中测量的作为时间(电池放电)和阴极类型的函数的电势的比较曲线,其显示0.25mA/cm²的电流密度下的电池性状;

[0112] 图7呈现了显示使用EMI(HF) 2.3F作为电解质的三电极配置中如在电池——包括作为工作电极的铝箔和作为对电极的空气电极——中测量的作为时间的函数的针对凝胶基参比电极的电势(左侧垂直轴,伏特)和作为时间的函数的腐蚀电流(右侧垂直轴,μA/cm²)的双重曲线,其显示铝在OCP条件下的腐蚀电流并且反映OCP条件下阳极的性状;

[0113] 图8呈现了显示作为波长的函数的透光度的比较曲线,其由原始的 EMI(HF) 2.3F RTIL样品(曲线1)、未暴露的铝样品(曲线2)、未暴露的硅片样品(曲线3)、暴露于EMI(HF) 2.3F RTIL 1小时后的铝样品(曲线4)和暴露于 EMI(HF) 2.3F RTIL 1小时后的硅片样品(曲线5)的衰减全反射(ATR)红外扫描产生;

[0114] 图9呈现了显示作为波长的函数的透光度的比较曲线,其由 EMI(HF) 2.3F RTIL样品(曲线6)——其中与H₃F₄⁻种类相关联的峰61和65分别具有大约2990cm⁻¹和大约960cm⁻¹的波数,并且与H₂F₃⁻种类相关联的峰 62、63和64分别具有大约2355cm⁻¹、大约1770cm⁻¹和大约1020cm⁻¹的波数——和未暴露的铝样品(曲线7)、和暴露于EMI(HF) 2.3F RTIL 1小时后的铝样品(曲线8)——其中峰81、82、84和85分别对应于曲线6中的峰61、63、64和65——的衰减全反射(ATR)红外扫描产生;

[0115] 图10A-F呈现了显示在三电极铝基电化学电池中进行的动电位实验中获得的作为时间的函数的电势的比较曲线,其显示0.1mA/cm²的放电电流密度下的电池性状,如针对含氟阴离子的组合物(电解质)(以三角形标记的曲线)测量的和针对原始的溶剂(以正方形标记的曲线)测量的,所述含氟阴离子的组合物包括充当溶剂/稀释剂的碳酸丙烯酯(图10A)、四甘醇二甲醚(图10B)和二甲基硫醚(图10C)、[EMI][TFSI](图10D)、[EMI][三氟酰亚胺](图10E)和 [EMI][Sulfonate](图10F)和按体积计30%与其混合并且充当氟阴离子

种类的来源的[EMIm][$(\text{HF})_{2.3}\text{F}$]，然而在电池放电之前的前24小时，铝允许与含氟阴离子的组合物接触；

[0116] 图11呈现了根据本发明的一些实施方式的铝/空气电池组的显示电压对时间和展现 0.5mAcm^{-2} 下的放电/充电循环的比较曲线，其在每次放电/充电循环10mAh的恒定电流中使用 $\text{Pyr}_{14}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL (由圆形标记) 和溶解于 $\text{Pyr}_{14}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M铝双(三氟甲烷)磺酰亚胺(AlTFSI)盐(由三角形标记)，其中电池在放电之前以完全配置静止24小时；

[0117] 图12呈现了根据本发明的一些实施方式的铝/空气电池组的显示电压对时间和展现 0.5mAcm^{-2} 下的放电的比较曲线，其使用溶解于EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M铝双(三氟甲烷)磺酰亚胺(AlTFSI)盐(由上三角形标记)、溶解于 EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M AlF_3 (由下三角形标记)和溶解于EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (由右三角形标记)；

[0118] 图13A-F呈现了显示如在根据本发明的一些实施方式的Al/空气电池组中测量的在 5mVsec^{-1} 的速率下扫描的动电位测量的结果的比较性电压对电流曲线，所述Al/空气电池组包括作为电解质的四甘醇二甲醚(图13A中的下三角形)和四甘醇二甲醚中按体积计30%的EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ (图13A中的上三角形)，包括作为电解质的碳酸丙烯酯(图13B中的下三角形)和碳酸丙烯酯中按体积计30%的EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ (图13B中的上三角形)，包括作为电解质的DMS(图13C中的下三角形)和DMS中按体积计30%的EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ (图13C中的上三角形)，包括作为电解质的原始的EMImTFSI RTIL(图13D中的下三角形)和EMImTFSI中按体积计30%的EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ (图13D中的上三角形)，包括作为电解质的原始的EMIm三氟磺酰亚胺RTIL(图13E中的下三角形)和EMIm 三氟磺酰亚胺RTIL中按体积计30%的EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ (图13E中的上三角形)，并且包括作为电解质的原始的EMImSulfonate RTIL(图13F中的下三角形)和EMImSulfonate RTIL中按体积计30%的EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ (图13F中的上三角形)，其中使电池在测量之前以完全配置静止1小时；

[0119] 图14呈现了电压对时间曲线，其显示根据本发明的一些实施方式的Al-空气电池组的放电电流，其使用具有混合在其中的 $2\text{M}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ 并且形成半固体(糊剂)状态电解质，其中放电在 22°C 下进行；

[0120] 图15A-B呈现了使用铝填充焊丝(filler wire)焊接的铝片和在不具有惰性气氛保护的120V和65A下形成的焊弧的照片，其中图15A中的片和填充焊丝还没有被活化，并且图15B中的片和填充焊丝已经通过与EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL接触30分钟被活化；

[0121] 图16呈现了显示电化学窗口的比较性循环伏安图(cyclic voltammograms)曲线，所述电化学窗口针对凝胶参比电极横跨-1V上至1V的电势范围，如浸入EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ 的玻璃碳电极在两个扫描方向中在 5mV/sec 的扫描速率下记录的，其中从OCP至-1V进行的扫描被为“阴极1”(由正方形标记)并且从OCP至1V进行的扫描被称为“阳极1”(由圆形标记)；

[0122] 图17呈现了比较曲线，其显示针对凝胶基参比电极的电化学电池在 5mV/sec 的扫描速率下记录的循环伏安图，所述电化学电池包括作为工作电极的玻璃碳和EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ ——根据本发明的一些实施方式的示例性含氟阴离子的组合物，并且进一步包括50mM的氧化铜(I)(Cu_2O ，由正方形标记)或10mM的氧化铜(II)(CuO ，由圆形标记)；和

[0123] 图18呈现了比较曲线，其显示针对凝胶基参比电极的电化学电池在 5mV/sec 的扫描速率下记录的循环伏安图，所述电化学电池包括作为工作电极的玻璃碳和EMIm($\text{HF})_{2.3}\text{F}$ ——根据本发明的一些实施方式的示例性含氟阴离子的组合物，并且进一步包括50mM

的氧化铜(I) (Cu_2O , 由正方形标记) 或 10mM的氧化铜(II) (CuO , 由圆形标记), 并且进一步显示表示用于溶解峰比较的铜箔“阳极1”分支 (Cu^0 , 由三角形标记) 的曲线。

具体实施方式

[0124] 本发明, 在其一些实施方式中, 涉及金属化学, 并且更具体地, 但是非排他地, 涉及活化自钝化的金属比如铝的表面的方法、再活化金属氧化物的方法和这些方法在例如电化学电池中的用途。

[0125] 参考附图和所述的描述可以更好地理解本发明的原理和操作。

[0126] 在详细地解释本发明的至少一种实施方式前, 应当理解本发明不必然地将其应用限制为下列描述中陈述的或通过实施例示例的细节。本发明能够具有其它实施方式或以多种方式实践或实施。

[0127] 本发明人已经认为与典型的水性电解质相比, RTIL电解质和包含离子液体的电解质是有利的, 特别是在使用自钝化金属比如铝的系统中, 其在这些溶剂中不倾向于寄生性产氢反应。另外地, RTIL介质为可能的铝沉积提供热力学条件并且因此产生可充电铝和其它自钝化金属基电源。

[0128] RTIL被认为与通常使用的有机溶液相比是环境友好的。它们的低蒸气压甚至在相当升高的温度下提供优势比如消防和爆炸安全、容易存放、运输和回收。大量的阳离子-阴离子组合允许其性质的显著的变化, 并且高固有离子电导率、不燃性、热和化学稳定性以及相当大的电化学窗口 (在一些情况下多达5V) 使得RTIL为电化学应用中高端电解质的合适候选。

[0129] 在考虑与铝基电池组并且特别地铝-空气电池组的商业化产品相关联的限制时, 并且在寻找改进的铝基电池组时, 本发明人已经令人惊讶地发现当暴露于低聚氟氢化物阴离子 (氟阴离子) ——其形成在本文也称为氟阴离子-RTIL 的一些包括低聚氟氢化物阴离子的室温离子液体 (RTIL) 的一部分——时, 铝可能通过去除氧化物或在钝化层中发现的其它表面钝化种类经历去钝化或活化。

[0130] 如上文讨论的, 虽然二氧化硅可溶于氢氟酸 (HF), 但是氧化铝不能。因而, 人们将期望氧化铝展示与二氧化硅相比在存在低聚氟氢化物阴离子的情况下相同的较差的溶解度/反应性; 然而, 本发明人已经令人惊讶地发现氧化铝以与二氧化硅类似的速率溶解或与含氟阴离子的组合物反应。

[0131] 在进一步调查用作电解质的示例性含氟阴离子的组合物对铝阳极的表面的活化作用的同时, 本发明人已经在将金属暴露于含氟阴离子的电解质之前和之后使铝样品经受衰减全反射 (ATR) 红外光谱分析, 并且发现对应于含氟阴离子的电解质的光谱特征的光谱特征 (参见, 实施例5和图8和9)。这些清楚的和可测量的光谱特征在暴露于含氟阴离子的组合物后展示在铝样品中, 并且在大体上相同的条件下不展示在硅样品中, 因此它们被视为处理的表面的化学改性的指纹。不受限于任何具体的理论, 已经推测这些光谱特征由与阳极的表面上的活化的铝相关联的“HF-种类”产生, 因此已经假设铝阳极的表面已经被除了惰性氧种类和其它钝化种类之外或优选地替代惰性氧种类和其它钝化种类的反应性HF-种类在其端基种类处改变。

[0132] 旨在揭示通过与含氟阴离子的组合物接触的铝活化背后的机制的进一步研究引

[0146] 在本发明的实施方式的背景下,术语“镧系”涵盖镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、钇、镱、镱、铟、铥、镱、镱和镱。

[0147] 在本发明的实施方式的背景下,术语“钢系”涵盖钢、钽、镨、铈、镧、铪、铌、锡、锆、铟、镍、钼、钨、钒、钛和铝。

[0148] 可以根据本发明的实施方式活化的合金之一是合金钢。合金钢是已经向其添加另外的金属元素——比如锰、镍、铬、钼、铝、硼、钛、钒和铌——的钢(铁和碳),以便改变钢的特性。

[0149] 在本发明的实施方式的背景下,术语“碱金属”涵盖锂、钠、钾、铷、铯和钫。

[0150] 在本发明的实施方式的背景下,术语“非金属”涵盖硼、锗、砷、锑、碲、硒、钼和碲。

[0151] 在本发明的实施方式的背景下,术语“类金属”涵盖**铍、铋、镭、元素 113、铥、元素115和釷**。

[0152] 金属可以处于多种氧化状态,其表示为 M^n ,其中整数 n 表示氧化值。因而,处于其金属状态的金属具有氧化值零(M^0)。还原金属具有大于0的氧化值,也就是 M^+ 、 M^{+2} 、 M^{+3} 等,并且通常作为阳离子发现于金属配位络合物、金属氧化物、和其它含金属的化合物。

[0153] 如本领域已知的,金属的钝化层可以被机械地和/或化学地去除,以暴露金属的原始的表面,然而,如果不保持在保护条件下,这些过程通常不致使金属的表面更具有反应性或免于未来和立即的再钝化。在本发明的实施方式的背景下,使用含氟阴离子的组合物从金属的表面去除钝化层,并且由于含氟阴离子的组合物将金属的表面从钝态的改变为反应性的,被认为是活化。

[0154] 在本发明的一些实施方式中,含氟阴离子的组合物是电解质。在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物是金属活化(或去钝化)处理组合物。在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物是焊接、熔融、硬钎焊、接合、软钎焊、连接组合物。

[0155] 在本文使用术语“电解质”以描述导电组合物,其包括带静电的种类,比如离子。在一些实施方式中,电解质是溶液、液体、凝胶、糊剂、悬浮液、乳剂、胶体、半固体、固体、或包括液体和/或凝胶和/或固体的物质组合物。在一些实施方式中,电解质包括水溶液或有机溶液或其混合物。在本实施方式的背景下,电解质包括氟阴离子种类。

[0156] 含氟阴离子的组合物:

[0157] 如遍及本文描述的实施方式中的任一个在本文中可交换地使用的,术语“氟阴离子”、“低聚氟氢化物”和“低聚氟化氢”指的是由式 $[(\text{HF})_n\text{F}]^-$ 表示的包含氟和氢的一类阴离子,其中 $n=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10$ 等;也就是 n 在1-7的范围内,低聚氟氢化物阴离子分别是 HF_2^- 、 H_2F_3^- 、 H_3F_4^- 、 H_4F_5^- 、 H_5F_6^- 、 H_6F_7^- 、 H_7F_8^- 。在本文注意,遍及本发明的使用的任何离子种类的方括号是可选的。

[0158] 不受限于具体的理论,假设多种低聚氟氢化物阴离子的存在和分布取决于制备低聚氟氢化物的起始材料和过程。进一步假设多种低聚氟氢化物阴离子在与金属、金属离子、金属氧化物和其它形式的金属基化合物的相互作用中起不同的作用,如将在下文描述的。

[0159] 示例性氟阴离子组合,或低聚氟氢化物阴离子的群体,可以由式 $[(\text{HF})_{2.3}\text{F}]^-$ 表示,其中非整数n值2.3表示大约30%的 $[\text{H}_3\text{F}_4]^-$ 或 $[(\text{HF})_3\text{F}]^-$ 种类和70%的 $[\text{H}_2\text{F}_4]^-$ 或 $[(\text{HF})_2\text{F}]^-$ 种类的群体分布。

[0160] 注意到,根据本发明的一些实施方式,无水环境中的低聚氟氢化物阴离子被发现

具有与HF(氢氟酸)的反应性概况完全不同的反应性概况。具体而言,水性HF是中性种类,并且虽然一些带电的低聚氟氢化物阴离子可能在水性HF溶液中发现,特别是 HF_2^- ,但是存在不稳定的中间体和过渡种类,其在分解回中性化合物前不能合计入实质浓度。强烈对比之下,无水环境中的低聚氟氢化物阴离子主要是阴离子高级低聚氟氢化物。HF——是中性的并且是与低聚氟氢化物或氟阴离子完全不同的种类——展示对金属和金属氧化物不同的化学过程和反应性。

[0161] 根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物基本没有中性HF种类,或基本没有HF。

[0162] 根据本发明的一些实施方式,包括在其中作为带负电的组分的氟阴离子种类的组合物在本文被称为“含氟阴离子的组合物”。含氟阴离子的组合物可以是溶液、液体、凝胶、糊剂、悬浮液、乳剂、胶体、半固体、固体、或物质组合物的形式,所述物质组合物包括嵌入其中的液体和/或聚合物/生物聚合物/膜和/或多孔基质和/或凝胶和/或固体和氟阴离子种类。注意,当前要求保护的含氟阴离子的组合物可以根据其应用和用途展示任何黏度值和任何剪切力值。

[0163] 根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物的带正电的组分是任何形式的阳离子,比如,举非限制性实例,金属阳离子、无机阳离子、有机阳离子、多原子阳离子、有机金属阳离子、和其任何组合。

[0164] 根据本发明的实施方式,“金属阳离子”是具有比质子少的电子的金属原子。示例性金属阳离子非限制性地包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 La^{+3} 、 Al^{3+} 等,但是任何金属阳离子和给予离子净正静电电荷的任何氧化态预期在术语的范围内。金属阳离子还可以被称为无机阳离子。

[0165] 根据本发明的一些实施方式,“无机阳离子”通常是不包括碳原子的多原子阳离子(具有多于一个原子的阳离子)。示例性无机阳离子非限制性地包括铵(NH_4^+)、磷鎓(PH_4^+)和水合氢离子(H_3O^+)、含氧阳离子和N-氧铵。

[0166] 根据本发明的实施方式,“有机金属阳离子”是在具有一个或多个配体的络合物中包括配位金属的阳离子,其中络合物具有净正电荷。示例性有机金属阳离子包括二茂铁鎓、烷基八甲基二茂铁鎓阳离子、二茂钴鎓($[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$)和甲基二茂钴鎓。

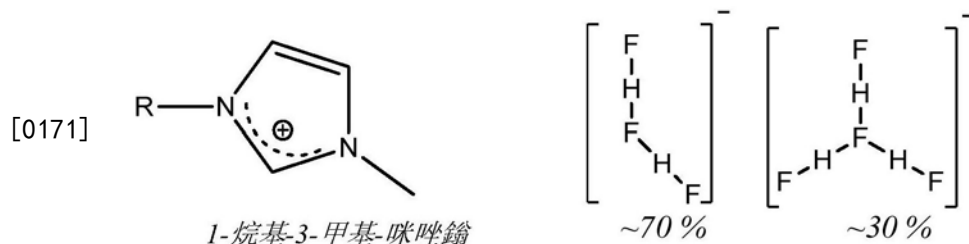
[0167] 根据本发明的实施方式,“有机阳离子”是包括碳并且任选地进一步包括氧、氮、硫和氢原子、通常形成具有净正电荷的多原子种类的阳离子。有机阳离子通常是多原子阳离子。示例性有机阳离子非限制性地包括季铵类和烷基铵(NR^+ ,R为烷基),比如胆碱(示例性生物相容性阳离子)、胍鎓($\text{C}(\text{NH}_2)_3^{+3}$)、叔丁基阳离子($\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$)、草鎓(C_7H_7^+)、烷基磷鎓(PR^+ ,R为烷基)、烷基化含氧阳离子、烷基化N-氧铵、N,N-二烷基化咪唑鎓(在本文还称为1-烷基-3-烷基-咪唑鎓)阳离子、N,N-二烷基化吡咯烷鎓(在本文还称为1-烷基-1-烷基-吡咯烷鎓)阳离子、N,N-二烷基化哌啶鎓(在本文还称为1-烷基-1-烷基-哌啶鎓)阳离子和N-烷基-吡啶鎓(在本文还称为1-烷基-吡啶鎓)阳离子。

[0168] 在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物是离子液体。在一些实施方式中,离子液体是室温离子液体(RTIL),在本文称为“氟阴离子-RTIL”。因此,术语“氟阴离子-RTIL”——如遍及本文使用的,并且出于本文描述的实施方式中的任一个——指的是室温离子液体的家族,其中阴离子种类中的至少一些包括低聚氟氢化物阴离子,比如,例如, $[(\text{HF})_{2.3}\text{F}]^-$ 氟

阴离子种类。通常,氟阴离子-RTIL进一步包括有机阳离子。

[0169] 一种示例性氟阴离子-RTIL——其是根据本发明的一些实施方式的含氟阴离子的组合物——是EMIm (HF)_{2.3}F,其包括[1-乙基-3-甲基咪唑鎓]⁺阳离子和[(HF)_{2.3}F]⁻阴离子。EMIm (HF)_{2.3}F又称为EMIm低聚氟化氢、EMI • (HF)_{2.3}F 或EMIm (HF)_{2.3}F。注意,基于1-乙基-3-甲基-咪唑鎓 (EMIm) 阳离子的RTIL 通常展示低黏度和高电导率。如在下面的方案1中图解的示例性氟阴离子 -RTIL EMIm (HF)_{2.3}F由1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子和[(HF)_{2.3}F]⁻阴离子构成,其中R=乙基。通过与氟化氢的反应合成EMIm (HF)_{2.3}F RTIL由 Hagiwara, R.等[J. Electrochem. Soc. 149, 2002, D1]报道。如下文讨论的,氟氢化物阴离子中的指示2.3不意为是非整数,而是表示 (HF)₂F⁻和[(HF)₃F]⁻种类的混合物,因此EMIm (HF)_{2.3}F还可以表示为EMIm: (HF)₂F: (HF)₃F。

[0170] 方案1



[0172] R=甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等

[0173] 根据本发明的一些实施方式,RTIL的示例性有机阳离子可以非限制性地基于N,N-二烷基化咪唑鎓阳离子、N,N-二烷基化吡咯烷鎓阳离子、N,N-二烷基化哌啶鎓阳离子和N-烷基-吡啶鎓阳离子。根据一些实施方式,还考虑上文呈现的氟阴离子种类、另外的RTIL阴离子和任何RTIL阳离子的任何组合。

[0174] 例如,1-烷基-3-烷基-咪唑鎓阳离子可以展示两种相同或两种不同的N- 烷基取代基,其可以选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。具有1-烷基-3-烷基-咪唑鎓阳离子的示例性氟阴离子-RTIL包括二甲基-咪唑鎓氟阴离子([DMIm] [(HF)_{2.3}F])、1-乙基-3-甲基-咪唑鎓氟阴离子 ([EMIm] [(HF)_{2.3}F])、1-丙基-3-甲基-咪唑鎓氟阴离子 ([PrMIm] [(HF)_{2.3}F])、1-丁基-3-甲基-咪唑鎓氟阴离子 ([BMIm] [(HF)_{2.3}F])、1-戊基-3-甲基-咪唑鎓氟阴离子 ([PeMIm] [(HF)_{2.3}F])、1-己基-3-甲基-咪唑鎓氟阴离子 ([HMIm] [(HF)_{2.3}F])、1-乙基-3-丙基-咪唑鎓氟阴离子 ([EPIm] [(HF)_{2.3}F])、1-乙基-3-丁基-咪唑鎓氟阴离子 ([EBIm] [(HF)_{2.3}F])、二乙基-咪唑鎓氟阴离子 ([DEIm] [(HF)_{2.3}F]) 等。

[0175] 具有N,N-二烷基-吡咯烷鎓阳离子的示例性氟阴离子-RTIL包括二甲基-吡咯烷鎓氟阴离子(DMPyr (HF)_{2.3}F或Pyr₁₁ (HF)_{2.3}F)、1-乙基-1-甲基-吡咯烷鎓氟阴离子(EMPyr (HF)_{2.3}F或Pyr₁₂ (HF)_{2.3}F)、1-丙基-1-甲基-吡咯烷鎓氟阴离子 (PMPyr (HF)_{2.3}F或Pyr₁₃ (HF)_{2.3}F)、1-丁基-1-甲基-吡咯烷鎓氟阴离子 (BMPyr (HF)_{2.3}F或Pyr₁₄ (HF)_{2.3}F)、1,1-二乙基-吡咯烷鎓氟阴离子 (DEPyr (HF)_{2.3}F 或Pyr₂₂ (HF)_{2.3}F)、1-乙基-1-丙基-吡咯烷鎓氟阴离子 (EPPyr (HF)_{2.3}F或 Pyr₂₃ (HF)_{2.3}F) 等。

[0176] 具有N,N-二烷基-哌啶鎓阳离子的示例性氟阴离子-RTIL包括二甲基-哌啶鎓氟阴离子(DMPip (HF)_{2.3}F或Pip₁₁ (HF)_{2.3}F)、1-乙基-1-甲基-哌啶鎓氟阴离子(EMPip (HF)_{2.3}F或Pip₁₂ (HF)_{2.3}F)、1-丙基-1-甲基-哌啶鎓氟阴离子 (PMPip (HF)_{2.3}F或Pip₁₃ (HF)_{2.3}F)、1-丁基-1-甲基-哌啶鎓氟阴离子 (BMPip (HF)_{2.3}F或Pip₁₄ (HF)_{2.3}F)、1,1-二乙基-哌啶鎓氟阴离

子(DEPip(HF)_{2.3}F 或Pip₂₂(HF)_{2.3}F)、1-乙基-1-丙基-哌啶鎓氟阴离子(EPPip(HF)_{2.3}F或Pip₂₃(HF)_{2.3}F)等。

[0177] 具有N-烷基-吡啶鎓阳离子的示例性氟阴离子-RTIL包括1-甲基-吡啶鎓氟阴离子、1-乙基-吡啶鎓氟阴离子、1-丙基-吡啶鎓氟阴离子、1-丁基-吡啶鎓氟阴离子、1-戊基-吡啶鎓氟阴离子等。

[0178] 根据一些实施方式,氟阴离子-RTIL是EMIm(HF)_{2.3}F或Pyr₁₄(HF)_{2.3}F。

[0179] 根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物包括根据本发明的实施方式的氟阴离子-RTIL和一种或多种溶剂。在本发明的实施方式的背景下,溶剂是本领域中已知的任何有机或无机溶剂,包括极性溶剂、非极性溶剂、质子溶剂、非质子溶剂、离子溶剂和非离子溶剂、和其任何可混溶和/或不可混溶的组合。

[0180] 示例性溶剂非限制性地包括碳酸烷基酯(比如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯)、酯和内酯(比如 γ -丁内酯和 γ -戊内酯)、醚(比如三醇二甲醚和四甘醇二甲醚)、腈(比如乙腈)、酰胺(比如N,N-二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺)、亚砷(比如DMSO)、砷(比如乙基甲基砷)、醇(比如甲醇、乙醇、异丙醇)、烃(比如戊烷、己烷、环己烷)、芳香族烃(比如苯、甲苯)、固态溶剂(比如聚氧化乙烯)、和其任何可混溶和/或不可混溶的组合。

[0181] 示例性非极性溶剂非限制性地包括己烷、苯、甲苯、1,4-二噁烷、氯仿、二乙醚和二氯甲烷(DCM)。

[0182] 示例性极性非质子溶剂非限制性地包括四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯(EtOAc)、丙酮、二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈(MeCN)和二甲基亚砷(DMSO)。

[0183] 示例性极性质子溶剂非限制性地包括甲酸、正丁醇、异丙醇(IPA)、硝基甲烷、乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、2,2,2-三氟乙醇(也称为TFE或三氟乙醇)、乙酸(AcOH)、四甘醇二甲醚(在本文还称为三水缩四乙二醇二甲醚和TEGDME)和水。

[0184] 四甘醇二甲醚(tetraethylene glycol dimethyl ether)(也称为三水缩四乙二醇二甲醚(tetraglyme))是具有卓越化学和热稳定性的极性非质子溶剂。其高沸点和稳定性使得其是分离过程和高温反应的理想候选。TEGDME还用于锂离子电池组技术并且与三氟乙醇组合作为工作对(working pair)用于有机吸收式热泵。

[0185] 在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物包括水。

[0186] 在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物基本上没有水。在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物中的水含量按质量(重量)计小于含氟阴离子的组合物的总质量的90%,或按质量计小于80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%、1%、0.1%,或小于0.01%。

[0187] 在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物包括氟阴离子盐和溶剂,但是如本文限定的这些术语,氟阴离子盐包括溶解于溶剂的氟阴离子种类和一种或多种阳离子。示例性氟阴离子盐非限制性地包括三氟二氢钾和二氟氢钾。

[0188] 在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物包括其它类型的阴离子,比如卤化物(比如Cl⁻、Br⁻、I⁻)、有机和无机多原子阴离子(比如AlCl₄⁻、Al₂Cl₇⁻、B(CN)₄⁻、C(CN)₃⁻、N(CN)₂⁻、NO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻)和其它阴离子比如双三氟甲磺酰亚胺(bistriflimide)(也称为双(三氟甲烷)磺酰亚胺并且俗称为TFSI或[(CF₃SO₂)₂N]⁻)。

[0189] 在一些实施方式中,含氟阴离子的组合物是氟阴离子-RTIL、作为稀释剂的离子液

体中的氟阴离子-RTIL、作为溶剂的离子液体中的氟阴离子盐、非离子溶剂中的氟阴离子盐、和其任何组合。因此,根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物包括氟阴离子-RTIL和/或离子液体(包括除氟阴离子之外的阴离子)和/或氟阴离子盐和/或溶剂,只要组合物包括如本文限定的氟阴离子种类。

[0190] 根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物中氟阴离子种类的摩尔含量在0.01%至50%的范围内(考虑阳离子的最大摩尔含量)。根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物中氟阴离子种类的摩尔含量是至少0.01%、0.1%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%或至少45%。

[0191] 示例性和非限制性含氟阴离子的组合物包括:

[0192] 氟阴离子-RTIL比如EMIm(HF)_{2.3}F或Pyr₁₄(HF)_{2.3}F;

[0193] 氟阴离子-RTIL,比如与RTIL混合的EMIm(HF)_{2.3}F,比如1-乙基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐([EMIm][PF₆]);

[0194] 氟阴离子-RTIL,比如EMIm(HF)_{2.3}F,与极性非质子溶剂混合,比如二甲基硫醚(DMS)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基亚砜(DMSO);

[0195] 氟阴离子盐,比如溶解于RTIL的三氟二氢钾和二氟氢钾,比如1-丁基-3-甲基咪唑鎓三氟硼酸盐([BMIM][BF₃]),或生物相容性RTIL比如硝酸胆碱([Ch][NO₃]);

[0196] 和上面的任何组合。

[0197] 根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物进一步包括一种或多种添加剂,其可以包括——如非限制性实例——增稠剂、胶凝剂、聚合物、单体和交联剂、塑化剂、稀释剂、湿润剂、表面活性剂、流变改进剂、催化剂和/或加速剂、阻抑剂和/或抑制剂、金属盐、金属氧化物、和可以改变含氟阴离子的组合物的力学、化学和/或生物学性质的多种其它试剂中的一种或多种。

[0198] 增稠剂,也称为流变改进剂或力学试剂(mechanical agent)和触变剂,被添加至含氟阴离子的组合物,以便增加组合物的黏度而基本上不增加其期望的性质,以及减弱或加速在组合物和包含组合物的系统中发生的化学过程。增稠剂还用于改进其它成分在组合物中的悬浮,并且稳定组合物的力学性质,比如使乳剂稳定。可以在本发明的一些实施方式的背景下使用的示例性增稠剂非限制性地包括卡波姆比如Carbopol®941和其它Carbopol®聚合物,金属盐,金属氧化物比如白垩、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化钛和氧化镁,无机粉末比如黏土、二氧化硅、硅酸盐和滑石,有机聚合物比如聚氨酯、胶乳、苯乙烯/丁二烯、聚乙烯醇,纤维素类聚合物和树胶(羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、瓜尔胶、黄原胶、纤维素、刺槐豆和阿拉伯树胶),糖类(角叉菜胶、短链寡糖、魔芋和海藻酸盐),蛋白质(酪蛋白(cassein)、胶原和白蛋白),改性的蓖麻油,有机硅氧烷(硅树脂、二甲聚硅氧烷),聚乙二醇,丙烯酸聚合物,聚羟基甲基丙烯酸乙酯(HEMA)和对甲氧基甲基苯丙胺(PMMA)等。

[0199] 胶凝剂被添加至含氟阴离子的组合物,以便使组合物成凝胶状,改变其黏度或包括在形成弱内聚的内部结构的胶体混合物中作为液体或乳剂的组合物。在本发明的一些实施方式的背景下,胶凝剂包括当溶解或分散于液体介质中时经历交联和/或缠结的物质。示例性胶凝剂非限制性地包括纤维素衍生物(甲基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素)、卡波姆、泊洛沙姆、海藻酸和多种海藻酸盐、多糖、琼脂、角叉菜胶、刺槐豆胶、果胶和明胶。

[0200] 交联剂被添加至含氟阴离子的组合物,以便通过使形成组合物的一部分的聚合物链交联来改变其力学性质。交联剂的示例非限制性地包括二乙烯基苯的衍生物、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯的衍生物、亚甲基双丙烯酰胺的衍生物、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、甲醛基和无甲醛交联剂、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、富马酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基(甲基)丙烯酸乙酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、二异氰酸三烯丙酯、 α -亚甲基-N-乙炔吡咯烷酮、4-乙炔基(甲基)丙烯酸苄酯、3-乙炔基(甲基)丙烯酸苄酯、2,2-双((甲基)丙烯酰氧基苯基)六氟丙烷、2,2-双((甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷、1,4-双(2-(甲基)丙烯酰氧基六氟异丙基)苯、1,3-双(2-(甲基)丙烯酰氧基六氟异丙基)苯、1,2-双(2-(甲基)丙烯酰氧基六氟异丙基)苯、1,4-双(2-(甲基)丙烯酰氧基异丙基)苯、1,3-双(2-(甲基)丙烯酰氧基异丙基)苯、1,2-双(2-(甲基)丙烯酰氧基异丙基)苯等。

[0201] 塑化剂被添加至含氟阴离子的组合物,以便增加组合物的塑性或流动性。示例性塑化剂非限制性地包括天然和合成橡胶,羟基-封端的聚丁二烯(HTPB),酯塑化剂比如二羧酸/三羧酸酯基塑化剂、邻苯二甲酸酯、偏苯三甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、马来酸酯、苯甲酸酯、对苯二甲酸酯、1,2-环己烷二羧酸二异壬酯、环氧化植物油、烷基磺酸苯酯、磺酰胺、有机磷酸酯、丁三醇三硝酸酯、二硝基甲苯、三羟甲基乙烷三硝酸酯、二甘醇二硝酸酯、三甘醇二硝酸酯、双(2,2-二硝基丙基)甲缩醛,双(2,2-二硝基丙基)乙缩醛,2,2,2-三硝基乙基2-硝酰基乙基醚,二醇/聚醚,聚合物塑化剂比如聚丁烯,生物相容性塑化剂比如乙酰化单酸甘油酯、柠檬酸烷基酯和硝酸甘油。

[0202] 稀释剂也被添加至含氟阴离子的组合物,以便改变其力学性质并且致使其更适于具体的应用,比如泵送性、流动性、覆盖性、喷涂性等。根据本发明的一些实施方式,稀释剂非限制性地包括有机和无机溶剂,以及如本文描述的任何其它溶剂。

[0203] 表面活性剂(surface-active agent)或表面活性剂(surfactant)被添加至含氟阴离子的组合物,以便改变其力学性质并且致使其更适于具体的应用,比如泵送性、流动性、覆盖性、喷涂性等,并且以便降低组合物的表面张力和/或其与包括组合物的系统中的其它组分和相的界面张力,并且改变其吸收其中的固体、液体和/或蒸汽的能力。在本发明的一些实施方式的背景下,表面活性剂包括乳化剂、洗涤剂、发泡剂等。表面活性剂的非限制性实例包括在其头部基团(head group)处包含阴离子官能团的阴离子表面活性剂,比如硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、和羧酸盐(硬脂酸钠、月桂酰肌氨酸钠和羧酸盐基含氟表面活性剂比如全氟壬酸盐、全氟辛酸盐(PFOA或PFO))、丁二酸二辛基磺酸盐比如二辛基磺基琥珀酸钠、全氟辛烷磺酸盐(PFOS)、全氟丁烷磺酸盐、直链烷基苯磺酸盐(LAB),包含阳离子头部基团的阳离子表面活性剂比如二盐酸奥替尼啶(octenidine dihydrochloride)、烷基三甲基铵盐、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、氯化苯甲烃铵(BAC)、苄索氯铵(BZT)、5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷、二甲基双十八烷基氯化铵、西曲溴铵、双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB),两性离子表面活性剂和两性表面活性剂比如磺酸盐和磺基甜菜碱(sultaine)、3-[(3-胆酰胺丙基(cholamidopropyl))二甲氨基(dimethylammonio)]-1-丙烷磺酸盐(CHAPS)、椰油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱、甜菜碱、

椰油酰胺丙基甜菜碱、磷脂、磷酸酰丝氨酸、磷酸酰乙醇胺、磷酸酰胆碱、鞘磷脂,非离子表面活性剂比如脂肪醇、十六醇、十八醇、十六十八醇、油醇、聚氧化亚乙基二醇烷基醚、八甘醇单十二醚、五甘醇单十二醚、聚氧化亚丙基二醇烷基醚、葡萄糖苷烷基醚、辛基酚聚氧化亚乙基二醇醚、烷基酚聚氧化亚乙基二醇烷基醚、丙三醇烷基酯、聚氧化亚乙基二醇脱水山梨醇烷基酯、脱水山梨醇烷基酯、椰油酰胺MEA、椰油酰胺DEA、氧化十二烷基二甲胺、聚氧化亚乙基二醇和聚氧化亚丙基二醇的前端共聚物、聚乙氧基化牛脂胺(POEA)等。

[0204] 湿润剂——在本文还称为保湿剂——被添加至含氟阴离子的组合物,以便保持其湿润。在本发明的实施方式的背景下,湿润剂包括丙三醇、山梨醇、丙二醇、己二醇和丁二醇、MP-二醇、脲、 α -羟酸(AHA's)、脂肪酸、神经酰胺、蛋白质、和封闭物(occlusive)(物理地封堵介质损失)比如矿脂、羊毛脂、矿物油、有机硅、氧化锌等。

[0205] 催化剂和/或加速剂被添加至含氟阴离子的组合物,以便加速组合物中或组合物与均在阳极和阴极上的金属或/和电极之间的界面处的化学或电化学反应。在本发明的一些实施方式的背景下,催化剂可以是非均相的或均相的,这取决于催化剂是否以其底物相同的相存在。用于阴极氧还原/析出的催化剂——其可以加速电化学氧还原反应(ORR)和/或氧析出反应(OER)——非限制性地包括铂和其合金(例如,PtAu纳米颗粒)、碳质材料比如石墨烯纳米片、过渡金属氧化物(例如,Mn基尖晶石和钙钛矿)、和无机-有机复合物(例如,金属大环衍生物)。根据本发明的一些实施方式,用于金属或/和氧化物反应(比如腐蚀反应)的加速剂的非限制性实例包括聚(乙二醇)双(羧基甲基)醚(例如,PEG二酸600)和 HF_2^- 。

[0206] 阻抑剂和/或抑制剂被添加至含氟阴离子的组合物,以便减弱组合物中或组合物和金属之间的界面处的化学和电化学反应。在本发明的一些实施方式的背景下,特定的阻抑剂和抑制剂可以有效地减小暴露于环境/介质或其它材料的材料的腐蚀速率/反应速率。腐蚀阻抑剂非限制性地包括阳极阻抑剂、阴极阻抑剂、混合阻抑剂、吸附剂、成膜剂、非氧化钝化剂和氧化钝化剂。阳极阻抑剂非限制性地包括正磷酸盐、苯甲酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐和钼酸盐、羟基乙基喹啉酚酸季铵、羟基乙基喹啉对甲基酚酸季铵和羟基乙基喹啉对硝基酚酸季铵,离子类型的全氟表面活性剂(包括烃链表面活性剂 CTAB)、二壬基苯酚磷酸酯(DPE)、磷酸、酒石酸、琥珀酸和柠檬酸、氧化锌、PEG(300-900)、GAFAC RA 600和PEG二酸600和其它改性的有机聚合物、咪唑(IMZ)。阴离子阻抑剂非限制性地包括聚磷酸盐、单宁酸、木质素和锌盐。混合腐蚀阻抑剂非限制性地包括磷酸盐、硅酸盐、芳香族唑、胺和酰胺、炔醇、含硫化合物、肼和亚硫酸盐。

[0207] 金属盐被添加至含氟阴离子的组合物作为金属离子的来源用于阴极/阳极处的沉积和电化学反应,如下文示例的。一般而言,基于本文描述的多种阴离子和阳离子的全部类型的无机和有机盐也被添加至含氟阴离子的组合物,以便改变组合物的离子强度并且影响其电化学和静电性质。

[0208] 金属氧化物被添加至含氟阴离子的组合物作为金属的来源用于阴极/阳极处的沉积和电化学反应金属沉积,如下文示例的。示例性金属氧化物和其它氧化物非限制性地包括四氧化锑(Sb_2O_4)、氧化钴(II,III)(Co_3O_4)、氧化铁(II,III)(Fe_3O_4)、氧化铅(II,IV)(Pb_3O_4)、氧化锰(II,III)(Mn_3O_4)、氧化银(I,III)(Ag_2O)、八氧化三铈(U_3O_8)、氧化铜(I)(Cu_2O)、一氧化二碳(C_2O)、一氧化二氯(Cl_2O)、氧化锂(Li_2O)、氧化钾(K_2O)、氧化铷

(Rb₂O)、氧化银 (Ag₂O)、氧化铯 (I) (Tl₂O)、氧化钠 (Na₂O)、氧化铝 (II) (Al₂O)、氧化钡 (BaO)、氧化铍 (BeO)、氧化镉 (CdO)、氧化钙 (CaO)、一氧化碳 (CO)、氧化铬 (II) (CrO)、氧化钴 (II) (CoO)、氧化铜 (II) (CuO)、氧化铁 (II) (FeO)、氧化铅 (II) (PbO)、氧化镁 (MgO)、氧化汞 (II) (HgO)、氧化镍 (II) (NiO)、氧化氮 (NO)、氧化钯 (II) (PdO)、氧化锶 (SrO)、一氧化硫 (SO)、二氧化二硫 (S₂O₂)、氧化锡 (II) (SnO)、氧化钛 (II) (TiO)、氧化钒 (II) (VO)、氧化锌 (ZnO)、氧化铝 (Al₂O₃)、三氧化锑 (Sb₂O₃)、三氧化砷 (As₂O₃)、氧化铋 (III) (Bi₂O₃)、三氧化硼 (B₂O₃)、氧化铬 (III) (Cr₂O₃)、三氧化二氮 (N₂O₃)、氧化铒 (III) (Er₂O₃)、氧化钆 (III) (Gd₂O₃)、氧化镓 (III) (Ga₂O₃)、氧化钬 (III) (Ho₂O₃)、氧化铟 (III) (In₂O₃)、氧化铁 (III) (Fe₂O₃)、氧化镧 (La₂O₃)、氧化镱 (III) (Lu₂O₃)、氧化镍 (III) (Ni₂O₃)、三氧化磷 (P₄O₆)、氧化铈 (III) (Pm₂O₃)、氧化铈 (III) (Rh₂O₃)、氧化钐 (III) (Sm₂O₃)、氧化钪 (Sc₂O₃)、氧化铽 (III) (Tb₂O₃)、氧化铊 (III) (Tl₂O₃)、氧化铪 (III) (Tm₂O₃)、氧化钛 (III) (Ti₂O₃)、氧化钨 (III) (W₂O₃)、氧化钒 (III) (V₂O₃)、氧化镱 (III) (Yb₂O₃)、氧化钇 (III) (Y₂O₃)、二氧化碳 (CO₂)、三氧化碳 (CO₃)、氧化铈 (IV) (CeO₂)、二氧化氯 (ClO₂)、氧化铬 (IV) (CrO₂)、四氧化二氮 (N₂O₄)、二氧化锗 (GeO₂)、氧化铪 (IV) (HfO₂)、二氧化铅 (PbO₂)、二氧化锰 (MnO₂)、二氧化氮 (NO₂)、氧化钚 (IV) (PuO₂)、氧化铈 (IV) (RhO₂)、氧化钌 (IV) (RuO₂)、二氧化硒 (SeO₂)、二氧化硅 (SiO₂)、二氧化硫 (SO₂)、二氧化碲 (TeO₂)、二氧化钍 (ThO₂)、二氧化锡 (SnO₂)、二氧化钛 (TiO₂)、氧化钨 (IV) (WO₂)、二氧化铀 (UO₂)、氧化钒 (IV) (VO₂)、二氧化锆 (ZrO₂)、五氧化锑 (Sb₂O₅)、五氧化砷 (As₂O₅)、五氧化二氮 (N₂O₅)、五氧化铌 (Nb₂O₅)、五氧化磷 (P₂O₅)、五氧化钽 (Ta₂O₅)、氧化钒 (V) (V₂O₅)、三氧化铬 (CrO₃)、三氧化钼 (MoO₃)、三氧化铼 (ReO₃)、三氧化硒 (SeO₃)、三氧化硫 (SO₃)、三氧化碲 (TeO₃)、三氧化钨 (WO₃)、三氧化铀 (UO₃)、三氧化氙 (XeO₃)、七氧化二氯 (Cl₂O₇)、七氧化锰 (Mn₂O₇)、氧化铼 (VII) (Re₂O₇)、氧化锝 (VII) (Tc₂O₇)、四氧化锇 (OsO₄)、四氧化钌 (RuO₄)、四氧化氙 (XeO₄)、四氧化铱 (IrO₄) 和四氧化𨨏 (HsO₄)。

[0209] 活化金属表面的方法：

[0210] 如上文讨论的，本发明人已经发现使钝化的金属与含氟阴离子的组合物接触导致去除钝化的金属表层并且形成基本上稳定的活化的金属表层——其特征为可检测的HF-种类，其与处理的金属的持续活化相关。

[0211] 根据本发明的实施方式的一个方面，提供了活化金属或金属合金的表面的方法，如在各自实施方式中的任一个中描述的，其通过使金属或金属合金的表面与含氟阴离子的组合物接触来实施，以从而获得活化的金属表面。

[0212] 金属与含氟阴离子的组合物的接触时期或暴露时期取决于期望的活化水平、包括氧化的金属钝化层的种类的化学性质、金属钝化层的晶体结构、金属钝化层和组合物的厚度、和含氟阴离子的组合物相对于待处理的金属样品的表面的体积。根据本发明的一些实施方式，用于进行金属表面活化的金属表面与含氟阴离子的组合物的接触时间或暴露时间短至10秒、30秒、1分钟、5分钟、10分钟、30分钟或60分钟、或1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、12小时、18小时、24小时、48小时或72小时，或在1至60分钟或0.5小时至2小时、1-4小时、2-6小时、12-24小时或24-72小时的范围内。注意，其它更短或更长的接触时期被考虑。

[0213] 在本发明的任何实施方式的背景下，HF-种类与金属——例如，铝——化学地或物

理地缔合,并且不受限于任何具体的理论,使用术语“缔合的”以描述可能涉及共价结合、离子-离子(盐)结合或其它静电相互作用、金属-配体络合的化学缔合。物理缔合可以描述为表面力缔合或物理吸附。

[0214] 不受限于任何具体的理论,本发明人已经假定钝化的金属的活化在两个独立的过程中发生,其包括(i)去除或穿透在金属表面上存在的钝性氧化物、硫化物、氢氧化物和/或其它钝性种类的钝化层,和(ii)通过在暴露的金属表面上形成一层活性“HF-种类”将金属表面上的化学端基种类从惰性种类改变为反应性种类。

[0215] 不受限于任何具体的理论,假设含氟阴离子的组合物中的氟阴离子种类与钝化的金属的反应的结果之一是形成溶解入介质(含氟阴离子的组合物)的金属-氟基种类。进一步假设这些氟氢化物-金属种类是电化学活性的,与形成钝化层的氧化的金属种类不同,也就是金属-氟基种类能够在阳极上被直接地或间接地还原或在阴极上被直接地或间接地氧化。

[0216] 不受限于任何具体的理论,在本文注意在进行本文呈现的金属活化方法的过程期间,根据本发明的一些实施方式,含氟阴离子的组合物与处于多种 M^n 状态的氧化的金属原子——其形成包括金属表面上的钝化层的一部分种类(例如,金属氧化物、金属氢氧化物等)——反应,以及与金属的大部分表面处的金属原子(主要地 M^0) 反应,使得源于钝化层的氧化的金属原子和金属表面处的金属原子被转变为HF-种类。形成处理的(活化的)金属表面的一部分的 HF-种类在某些光谱技术中是可检测的,即使在清洗和同时暴露于周围条件的时间过去后,并且在本文被称为当前提供的方法的指纹。由溶解钝化层,或由溶解任何其它来源的金属氧化物种类产生的HF-种类是电化学反应性的并且因而可以被利用为用于电沉积和其它电化学反应、嵌入等的金属来源。

[0217] 不受限于任何具体的理论,假设 $H_2F_3^-$ 种类与和钝化层(例如,氧化物)反应相关联并且 $H_3F_4^-$ 种类与转化暴露的金属表面以展示HF-种类相关联,如此术语在下文限定的。进一步假设 HF_2^- 种类与金属的腐蚀相关联。

[0218] 在本发明的实施方式的背景下,术语“活化”指的是从金属表面去除钝化层,使得新暴露的金属表面允许在其上发生物理、化学和电化学反应。在一些实施方式中,术语“活化”指的是从金属的表面化学去除钝化层,与钝化层的机械去除——例如通过熔融、切割、刮削、抛光和/或其它磨料方法——相反。注意,活化可以由化学和机械手段的组合提供,并且术语“活化”意为涵盖这些组合。

[0219] 在本发明的实施方式的背景下,根据本发明的实施方式中的任一个,使具有涂覆至少一些其表面的钝化层的金属物体与含氟阴离子的组合物接触的作用涉及两种种类,包括金属钝化层(所有氧化的金属种类,其包括金属氧化物、金属氢氧化物、金属硫化物、金属硫醇、金属氮化物和其它氧化的金属种类和金属钝化端基)以及去钝化的或暴露的金属表面。

[0220] 根据本发明的实施方式,金属活化的一部分是含氟阴离子的组合物对包括氧化的金属层的种类的作用,在本文称为“溶解”、“分解”和“与……反应”,意思是对包括氧化的金属层的种类的作用是它们不再附着至金属表面——视为其溶解的作用。该作用进一步包括使嵌段断裂和分解,使包括氧化的金属层钝化种类聚集和低聚(oligomer)——视为其分解的作用。该作用可以进一步包括氟阴离子种类与溶解的/分解的氧化的金属的化学反

应——产生电化学反应性的氟氢化物-金属种类的作用,在本文还称为形成“HF-种类”。

[0221] 根据本发明的实施方式,金属活化的另一部分是含氟阴离子的组合物对去钝化的或暴露的金属表面的作用。此部分的金属活化涉及氟阴离子种类与新近暴露的金属在其表面处的化学反应——在金属表面上产生电化学反应性的氟氢化物-金属种类或HF-种类的作用。

[0222] 在本发明的实施方式的背景下,术语“活化”涵盖从处理的金属的表面化学去除钝化层。根据本发明的任何实施方式中的一些,活化的金属表面基本没有钝化层,也就是处理的金属(与本文描述的含氟阴离子的组合物接触的金属)的表面包括,就质量和/或覆盖面积而言,小于80%、小于70%、小于60%、小于50%、小于40%、小于30%、小于20%、小于10%、小于5%或小于1%的未处理的金属的钝化层。

[0223] 在本发明的实施方式的背景下,术语“活化”还涵盖形成某些化学端基种类,在本文称为氟氢化物-金属种类或“HF-种类”,其由于使含氟阴离子的组合物与基本不干扰的金属接触在活化的金属或金属合金表面上形成,可能促进多种表面的化学和电化学反应,并且延迟自钝化过程。

[0224] 根据本发明的任何实施方式中的一些,一旦与含氟阴离子的组合物接触,处理的金属样品的活化的表面展示特定的光谱特征,如本文讨论的,其可以通过由已经建立的光谱方法获得的它们的峰值波数鉴定。波数可以在处理的多种金属样品之间类似,或对于某些类型的金属和金属合金以可测量的量稍微改变。

[0225] 在一些实施方式中,一旦与含氟阴离子的组合物接触,处理的金属样品的活化的表面展示通常在大约 $3150\text{--}2840\text{cm}^{-1}$ (通常大约 2990cm^{-1})、大约 $1110\text{--}800\text{cm}^{-1}$ (通常大约 960cm^{-1})、大约 $2505\text{--}2200\text{cm}^{-1}$ (通常大约 2355cm^{-1})、大约 $1920\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ (通常大约 1770cm^{-1})和/或大约 $1170\text{--}870\text{cm}^{-1}$ (通常大约 1020cm^{-1})的一些特性光谱峰,如通过基本如本文描述的ATR-FTIR光谱仪测量的。物体的表面的分析ATR-FTIR中的这些光谱峰中一些的出现展现了通过如本文描述的HF-种类的表面改变,并且此光谱图案或其任何部分被视为本文描述的方法的指纹。

[0226] 在一些实施方式中,处理的金属样品的活化的表面展示在上文呈现的至少两个、至少三个、至少四个或全部光谱峰,其表征在处理的表面上存在HF-种类。

[0227] 在一些实施方式中,处理的金属样品的活化的表面展示在上文呈现的任何光谱峰中的至少两个。

[0228] 在一些实施方式中,处理的金属样品的活化的表面展示在上文呈现的任何光谱峰中的至少三个。

[0229] 在一些实施方式中,处理的金属样品的活化的表面展示在上文呈现的任何光谱峰中的至少四个。

[0230] 根据本发明的实施方式,归因于用含氟阴离子的组合物处理金属表面的光谱特征的出现本文被称为“HF-种类指纹”。

[0231] 如下文讨论的,本文描述的方法的这些指纹——其可以在已经由此活化的金属或金属合金的表面上检测到,也就是如本文讨论的“HF-种类”的光谱特征——也在使用电解质含氟阴离子的组合物的电化学电池装置中的铝基阳极的背景下存在。

[0232] 在一些实施方式的背景下,术语“活化”进一步指的是从金属的表面非腐蚀性地化

学去除钝化层,例如,通过化学地去除构成金属钝化层的化学种类,基本不减少处于其金属状态的底层基本金属或合金(处于零氧化态的金属)。因此,在本发明的一些实施方式的背景下,术语“非腐蚀性”在全部其语法变化中指的是金属的表面处理以去除其上的钝化层,同时最小化或基本上避免减少底层金属或合金。

[0233] 评价非腐蚀性过程的一个方式是通过线性极化电阻(LPR)。LPR是通过监测在工艺流(process stream)中带电电极之间生成的电化学电势和电流之间的关系测量腐蚀的电化学方法,其允许通过使腐蚀性与流体的电阻相关来计算腐蚀速率。简略地,两个或三个电极探头被插入工艺系统,其中电极彼此之间电隔离。小电势——其不影响自然腐蚀过程——被施加在元件之间并且测量得到的电流。极化电阻 R_p 是施加的电势和得到的电流水平的比率。测量的电阻事实上是过电势相对在接近腐蚀电势的电势处测量的电流密度的线性曲线的斜率,或如果曲线是非线性的则是腐蚀电势处的这样的曲线的切线。极化电阻由 $R_p[\Omega \text{ cm}^2] = \Delta E / \Delta i$ 给出,其中 R_p 是有效的瞬时电阻, ΔE 是电势的小变化并且 Δi 是电流密度的变化。如果电极以高速率腐蚀并且金属离子容易地传递入溶液,则在电极之间施加的小电势将产生高电流,并且因此产生低极化电阻,并且此效果对应于高腐蚀速率。以围绕 $\pm 20\text{--}50\text{mV}$ 范围下的开路电势的小间隔测量线性极化测量。

[0234] 应当注意,提议的腐蚀电流测量的方法不意为限制本发明的范围,并且提供为评价当前要求保护的方法的特性中一个的示例性手段。进一步注意,提议的腐蚀电流测量的方法可以特别地应用于整体物体或大体上平的表面,其中在腐蚀过程期间可以假设恒定的表面积。否则,表面变化相关电流和实际电化学腐蚀反应电流的去卷积应当被校正;也就是,应当在计算中实施作为腐蚀的函数的表面积的动态因子。当尝试评价粉末样品中的腐蚀时这是更重要的。

[0235] 由测量的腐蚀电流可以通过 $m = (i \cdot t / F) (M_w / z)$ 计算金属的重量(质量)损失,其中“ m ”是作为表面积的函数的质量损失(gr/cm^2),“ i ”是腐蚀电流密度(mA/cm^2),“ t ”是暴露于腐蚀环境的时间,“ F ”是法拉第常数(C/mol),“ M_w ”是物质的摩尔质量(gr/mol)并且“ z ”是参与电化学腐蚀反应的离子的价数。对于示例性腐蚀评价的示例性展现,参见下列实施例部分中的实施例4。

[0236] 因此,根据本发明的一些实施方式,如通过近极化电阻评价的,使用整体平面金属样品,在给定的RTIL溶液中的大约 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的最大腐蚀电流密度下在1小时的时期内观察到小于大约 $1 \cdot 10^{-4}\text{gr}/\text{cm}^2$ 、 $1 \cdot 10^{-5}\text{gr}/\text{cm}^2$ 或 $1 \cdot 10^{-6}\text{gr}/\text{cm}^2$ 的质量损失的同时,活化金属或金属合金的表面的方法是有效的。

[0237] 可选地,根据一些实施方式,如基于处理的表面和 0.1mm 的深度(厚度)估算的,在减少按质量(重量)计小于 0.01% 、 0.1% 、 0.2% 、 0.5% 或小于 1% 的处于其金属态的底层金属或合金的同时,金属的非腐蚀性活化是有效的。注意底层金属或合金的厚度被用作参照并且可以是任何其它可测量的深度。

[0238] 由本文描述的方法提供的活化过程的非腐蚀性也是使用电解质——含氟阴离子的组合物——的电化学电池装置中的铝基阳极的背景下的特征,如下文讨论的。

[0239] 本文呈现的金属活化过程的作用在金属的初始活化后和在从含氟阴离子的组合物去除处理的金属或从处理的金属去除含氟阴离子的组合物后维持延长的期间,使得处理的金属是化学和电化学活性的持续至少某一时期,在本文被称为“反应期”或“活化期”。术

语“反应期”或“活化期”指的是介于处理的金属与含氟阴离子的组合物分离的时间点和与钝化相反处理的金属仍是化学和/或电化学活性的时间点之间的时期。

[0240] 使处理的金属与含氟阴离子的组合物分离,根据本发明的一些实施方式,意为处理的金属不再与含氟阴离子的组合物接触。在一些实施方式中,使处理的金属与含氟阴离子的组合物分离,意为含氟阴离子的组合物被从处理的金属的表面清洗掉。在一些实施方式中,使处理的金属与含氟阴离子的组合物分离,意为处理的金属暴露于周围条件,或暴露于致使金属钝化的相同的条件。在一些实施方式中,当暴露于环境湿度、环境氧水平和环境温度时,处理的金属在反应期期间保持化学和/或电化学活性。

[0241] 在本发明的一些实施方式中,活化期是无限制的。在一些实施方式中,反应期是将处理的金属从含氟阴离子的组合物分离后至少1小时、至少2小时、至少3小时、至少4小时、至少5小时、至少10小时、至少20小时、至少1天、至少2天、至少3天、至少4天、至少5天、至少1周、至少2周、至少3周、至少1个月、至少2个月、至少3个月、至少6个月、至少1年、至少2年或至少3年。

[0242] 在本发明的实施方式的背景下,术语“溶解”指的是热力学上有利的化学过程——通过其共同称为“溶质”的物质的(包括络合物、聚合物等)原子、离子或分子被吞没在被称为“溶剂”的另一种物质的多个原子、离子或分子中——以形成溶剂中溶质的溶液。在固体溶质的情况下,非晶态、晶态或另外的体相结构分裂以使离子、原子和/或分子分离。处于平衡的溶解过程的最终结果受溶质/溶剂/环境系统的热力学能量支配,而溶解过程自身受动力过程支配,并且可以被热、搅拌和时间影响。

[0243] 活化金属表面的方法可以应用在各种金属上,包括自钝化金属、扩散势垒金属(包括氮化物、碳化物和其合金)、过渡金属、贵金属、后过渡金属、基本金属、贱金属、碱土金属、镧系、铜系和其任何合金。

[0244] 钝化金属基电池组:

[0245] 用于活化自钝化的金属的方法的实施方式在电化学电池和电池组的领域中。在实施本发明的同时,已经发现如上文描述的含氟阴离子的组合物可以被成功地用作电化学电池电解质,其可以致使自钝化的金属比如铝的自然钝化表面是活性的,以便于成为电化学电池中高效的阳极材料。如下列实施例部分中展现的,本发明人已经展现了高效的铝/空气电池组。

[0246] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了电化学电池装置,例如电池组,其包括用作阳极的自钝化的金属比如铝、阴极和用作电解质的含氟阴离子的组合物(含氟阴离子的电解质)。

[0247] 在电化学电池装置的背景下,阳极是使用根据本发明的一些实施方式的用于活化金属的方法活化的金属。

[0248] 在使用金属作为阳极燃料的来源的电化学电池装置的背景下,上文描述的金属活化过程可以同时地或顺序地发生。例如,自钝化的金属比如铝在其使用之前可以具有天然的氧化物钝化层,其意为它已经被环境大气或包含的液体氧化为某一受限的水平(受限的腐蚀);一旦浸入根据本发明的一些实施方式的含氟阴离子的电解质,氧化物层基本被去除并且金属的表面暴露于电解质(活化的金属表面);一旦电池已经投入使用,随着其被消耗以产生其氧化的可溶或不溶的种类和“行进”至阴极的电子,金属被可控制地氧化。

[0249] 根据本发明的一些实施方式,电化学电池包括阳极和阴极,并且在使阳极和阴极与如上文描述的并且用作电解质的含氟阴离子的组合物接触之后是可操作的,或被鉴定为是可操作的。可以通过将含氟阴离子的电解质引入电池中的隔室(使得至少阳极接触电解质),或通过将电极浸入含氟阴离子的电解质中来提供接触。

[0250] 在本实施方式的背景下,术语“电化学电池装置”指的是一般含义上的电池组,由一个或多个电化学电池或伏打电池构成,其储存化学能并且由于其电极之间的电势差将其提供为可用的电能(例如,电力)。

[0251] 电化学电池的类型包括原电池、电解电池、燃料电池、流动池和伏打电池,每个包括两个半电池:一个用于化学燃料的氧化氧化反应(负极或阳极) 并且一个用于氧化剂的还原反应(正极或阴极)。

[0252] 电池组生成电力而不需要燃烧燃料和氧化剂。其它可能的电池组配置可以涉及基于还原反应的阴极和基于氧化反应的阳极,比如存在于嵌入化学碱性电化学电池中,例如Li离子电池组。如与其他发电方法发生的相反,化学能通过两个半电池之间的氧化还原电势差驱动被转化为电流和一些热。电池组因此表征为具有带正电的阳极、带负电的阴极、被称为电解质的离子传导材料、和引导得到的电流进出电路的传导性负极和正极端子。

[0253] 如本文使用的,术语“燃料电池”指的是一类电化学电池,其连续地将化学能直接转化为电能,只要供应燃料和氧化剂。电力通过在存在电解质的情况下引发的燃料(在阳极侧上)和氧化剂(在阴极侧上)之间的反应生成,其流入电池,同时电解质保留在电池中。实质上,燃料电池可以连续地操作,只要维持必要的前述的流动。燃料电池不同于常规的电化学电池,其中它们消耗必须被补充的来自外源的反应物,因此构成热力学开放系统,而电池组例如化学地储存电能并且因此代表热力学封闭系统。

[0254] 根据本发明的一些实施方式,电化学电池具开放系统燃料电池配置——其中燃料是金属燃料,或封闭系统电池组配置——其中阳极是含金属的(例如,包括金属)。根据一些实施方式,电化学电池是封闭系统电池组配置。

[0255] 根据本发明的一些实施方式,电化学电池具嵌入配置,其中金属比如铝充当阳极并且阴极材料具有在其晶格或另外的其结构中包含金属阳离子的能力。在这样的电化学电池的放电期间,金属阳离子被产生并且嵌入阴极的结构中。使这样的电化学电池再充电,金属阳离子从阴极的结构释放并且在阳极上沉积为金属原子(M^0)。根据本发明的一些实施方式,电化学电池具有嵌入配置,其中阳极和阴极二者能够嵌入并且含氟阴离子的电解质充当嵌入过程的离子来源。

[0256] 根据本发明的一些实施方式,电化学电池具有转换配置,其中金属比如铝充当阳极并且阴极材料具有通过电化学改变包含金属离子的能力。在放电过程期间,金属阳离子从阳极释放并且化学改变阴极材料,并且此化学改变在电池的再充电期间是可逆的。

[0257] 根据本发明的一些实施方式,电化学电池具有流动池配置,其中Red/Ox 电偶和Red' /Ox' 电偶——不同于氧化还原电势——被用于电池同时使电解质循环。在阳极处,具有较低氧化还原电势的Red' /Ox' 电偶反应并且Ox' 被还原为Red',而在阴极处,具有较高氧化还原电势的Re/Ox电偶反应并且Red被氧化为Ox。通过逆变电池极性,意思是从放电模式转至再充电模式,发生反向(逆)反应。电池可以恒定地操作,只要Ox/Red和Ox`/Red`浓度差维持电势差。

[0258] 在一些实施方式中,如本文描述的电化学电池进一步包括与阳极和阴极缔合的电连接,以允许电极之间电流的流动。

[0259] 根据本发明的一些实施方式,铝阳极或其它自钝化金属的表面通过与含氟阴离子的电解质接触而被改变,以便于基本不再展示钝化种类,比如铝电池组情况下的氧化铝,或其它金属钝化种类。换句话说,一旦被装配和任选地在被电子地或电化学地使用之前,本文呈现的电化学电池装置中阳极的表面基本上没有钝化层。无钝化层阳极表面的此状态贯穿电池组的寿命周期,或至少只要阳极的表面与含氟阴离子的电解质的接触就被维持。

[0260] 在一些实施方式中,电解质与阳极和阴极接触(例如,直接接触)。在一些实施方式中,电解质介于阳极和阴极之间布置。

[0261] 在一些实施方式中,电化学电池装置进一步包括隔片,比如可以阻止电解质与电极中的任一个直接接触的膜或其它机械元件。在一些实施方式中,隔片阻止阳极和阴极之间的直接接触并且保护电池免于内部短路。隔片可以基于纸和其它纤维素基材料,特氟隆,编织和非编织的棉纤维,尼龙,聚酯和玻璃,基于聚乙烯、聚丙烯、聚(四氟乙烯)、聚氯乙烯的聚合物薄膜和膜,以及自然存在的物质比如橡胶、石棉、木材等。

[0262] 根据一些实施方式,含氟阴离子的组合物是氟阴离子-RTIL,其被用作电解质,同时活化铝/空气电池组中的铝阳极。

[0263] 根据本发明的一些实施方式,当前描述的电化学电池装置中阳极的表面表征为展示HF-种类指纹,也就是阳极展示与用上文描述的含氟阴离子的组合物处理的金属的光谱特征共有的光谱特征(峰)中的至少一些。

[0264] 具体地,根据一些实施方式,铝阳极展示衰减全反射(ATR)红外光谱,其展示含氟阴离子的电解质的两种主要阴离子种类的至少一些类似的特征,也就是 H_2F_3^- 和 H_3F_4^- 种类的光谱特征。换句话说,在含氟阴离子的电解质的光谱中观察到的峰中的一些——其在原始的阳极金属的光谱中不存在——在阳极已经暴露于含氟阴离子的电解质之后,可以在阳极的样品中观察到,甚至在指纹的光谱测量之前其已经被清洗和延长储存(参见,上文描述的“活化期”)之后。

[0265] 在示例性实施方式中,自钝化的金属阳极的样品的洁净表面与含氟阴离子的电解质接触至少一小时;其后用有机溶剂——比如,但不限于乙醇——清洗表面并且进行分光光度分析(参见,下列实施例部分中的实施例5)。归因于HF-种类的峰的光谱学鉴定基于原始的氟阴离子-RTIL的光谱学研究,比如由Hagiwara, R.等[J. Phys. Chem. B 2005, 109, 5445-5449; 其通过引用并入,如同在本文充分陈述的一样]提供的。

[0266] 至少当使用如在下述实施例部分中的实施例5中描述的光谱测量时,归因于 H_3F_4^- 种类的示例性峰分别具有大约 2990cm^{-1} 和大约 960cm^{-1} 的波数(例如,图9中的曲线6的峰61和65),并且归因于 H_2F_3^- 种类的示例性峰分别具有大约 2355cm^{-1} 、大约 1770cm^{-1} 和大约 1020cm^{-1} 的波数(例如,图9中的曲线6的峰62、63和64)。

[0267] 在示例性实施方式中,至少当使用如在下述实施例部分中的实施例5中描述的光谱测量时,铝阳极和氟阴离子-RTIL电解质展示如在图9的曲线6中和图8的曲线4中呈现的衰减全反射红外光谱的峰中的至少两个(参见,下文的实施例5)。

[0268] 根据本发明的一些实施方式,阳极与含氟阴离子的电解质的接触或暴露时间——

其实现操作电池并且展示前述HF-种类指纹——短至1、5、10、30 或60分钟,或1、2、3、4、5、6、12、18、24、48或72小时,或在5-60 分钟或0.5-2小时、1-4小时、2-6小时、12-24小时或24-72小时的范围内。注意其它更短或更长的接触时期被考虑。

[0269] 在本发明的一些实施方式中,一旦已经与含氟阴离子的电解质接触,含铝的阳极展示通常在大约3150-2840 cm^{-1} (通常大约2990 cm^{-1})、大约1110-800 cm^{-1} (通常大约960 cm^{-1})、大约2505-2200 cm^{-1} (通常大约2355 cm^{-1})、大约 1920-1600 cm^{-1} (通常大约1770 cm^{-1}) 和/或大约1170-870 cm^{-1} (通常大约1020 cm^{-1}) 处的一些特性光谱峰,如通过基本如本文描述的ATR-FTIR光谱仪测量的。

[0270] 在一些实施方式中,在暴露于含氟阴离子的电解质之后,含铝的阳极展示上文呈现的光谱峰中的至少两个、至少三个、至少四个或全部,这表征为在其表面上存在HF-种类。

[0271] 根据一些实施方式,HF-种类指纹在将金属暴露于含氟阴离子的电解质后至少24、48、72、96或144小时,或1、2、4、8或12周可以检测到。根据一些实施方式,HF-种类指纹在将金属暴露于含氟阴离子的电解质后至少 24小时可以检测到。在一些实施方式中,HF-种类指纹在将自钝化金属阳极从含氟阴离子的电解质分离后至少3年、至少2年、至少1年、至少6个月、至少3个月、至少2个月、至少1个月、至少3周、至少2周、至少1周、至少5天、至少4天、至少3天、至少2天、至少1天、至少20小时、至少 10小时、至少5小时、至少3小时、或至少1小时可以检测到。

[0272] 在本文注意,在暴露于含氟阴离子的电解质后,比如针对金属(例如,铝) 表面实施的分光光度分析中的峰的波数可能由于分析装置或其工作参数中的一些上移或下移,并且可能进一步取决于含氟阴离子的电解质的类型和金属阳极。其它实验条件可以影响归因于处理的金属的表面的HF-种类的峰的存在、波数和强度,比如暴露时间、清洗步骤和溶剂、和在暴露和光谱学测量之间保存样品的条件。本发明的实施方式意为涵盖金属表面在暴露于含氟阴离子的电解质后的分光光度分析中的任何变化,其等同于本文描述的变化(例如,在归因于处理的金属的表面的HF-种类的峰的存在、波数和强度的方面),所述本文描述的变化等同于本文为这些峰呈现的值(在使用本文描述的分光光度方法和系统之后)。

[0273] 不受限于任何具体的理论,在本文注意本文描述的光谱特征指示铝和其它自钝化金属表面的活化,其不再展示钝性氧化物种类并且反而展示反应性 HF-种类。有趣地,此观察未见于其它物质,比如硅。预期此观察在其它金属的样品中展示,至少通过在金属或合金的表面上存在含氟阴离子的电解质的一些指纹,也就是HF-种类特有的光谱特征,其未见于原始的金属,将展示在含氟阴离子的电解质-处理的金属中。

[0274] 因此,根据本发明的一些实施方式,在暴露于含氟阴离子的电解质之后,阳极的表面表征为ATR-FTIR光谱,其展示归因于HF-种类的至少一个峰或至少两个峰或至少三个峰,如在本文的各个实施方式中的任一个中限定的,其在暴露于如本文描述的含氟阴离子的电解质之前不存在于阳极的 ATR-FTIR光谱中。

[0275] 根据本发明的一些实施方式,阳极的金属——比如铝——可以掺杂其它元素和物质,或大体上是纯的。在一些实施方式中,铝阳极由至少99%的铝 (99%纯度)、至少98%的铝、至少97%的铝、至少95%的铝、至少93%的铝、至少90%的铝、或至少85%的铝 (85%纯度) 制成。注意具有小于85%的铝 (小于85%纯度) 的铝阳极也被考虑。

[0276] 根据本发明的一些实施方式,本文描述的电化学电池装置使用自钝化的金属作为金属-空气电池组中的燃料,使得来自环境空气的氧作为阴极处的氧化剂被消耗。在这样的实施方式中,阴极是空气阴极。

[0277] 根据本发明的一些实施方式,本文描述的电化学电池装置使用铝作为铝-空气电池组中的燃料,使得来自环境空气的氧作为阴极处的氧化剂被消耗。在这样的实施方式中,阴极是空气阴极。

[0278] 如本文使用的,术语“空气阴极”指的是设计在电化学电势中用于氧还原的电极。空气阴极引导来自环境大气和/或加压大气和/或任何氧的外部来源的氧进入电解质,在电解质中氧分子发生反应。在一些实施方式中,将用电解质中的种类——比如,例如,阳极的材料离子(例如,铝离子)——发生阴极反应以便于生成电流。包括空气阴极的电化学电池通常被称为空气电池组。空气阴极材料通常包括多孔碳和/或纤维碳和/或金属网比如镍网作为集电器。空气阴极的实施还可以使用碳基材料、纳米管和纤维作为反应表面和/或集电器。类似的实施可能涉及石墨烯和其它单层结构作为反应表面和/或集电器。额外地,金属基泡沫的一些应用还可以利用为替换碳基材料作为氧反应的可能表面。

[0279] 根据一些实施方式,空气阴极可以至少包括导电材料并且起着氧的氧化-还原反应位点的作用。根据一些实施方式,空气阴极可以包括由空气阴极复合材料组成的空气阴极层,所述空气阴极复合材料除导电材料之外还包括催化剂、胶黏剂等。在空气阴极层中,供应的氧与金属离子反应和/或与从阳极传导的含氟阴离子的电解质自身反应以在导电材料的表面上产生金属氧化物种类或金属-氧-氟化物种类。根据一些实施方式,空气阴极层通常是多孔的并且确保氧的扩散率,其是活性材料。

[0280] 空气阴极层的厚度取决于空气电池组的预期用途等变化,并且根据一些实施方式可以在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 的范围内。

[0281] 根据一些实施方式,导电材料可以是任何导电的材料,并且典型实例之一是碳质材料,在电化学电池的面积或空间方面,其优选地是具有高比表面积的导电材料。

[0282] 根据一些实施方式,碳质材料优选地具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或更大、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更大、或 $600\text{m}^2/\text{g}$ 或更大的比表面积。具有高比表面积的碳质材料的实例包括炭黑、活性炭、碳纤维(例如,碳纳米管、碳纳米纤维)、石墨和石墨烯。

[0283] 根据一些实施方式,导电材料在空气阴极层中的含量取决于密度、比表面积变化,并且在按重量计 0.1% 至 99% 、或按重量计 5% 至 85% 的范围内。

[0284] 根据一些实施方式,胶黏剂包括可以在电池组中使用的物质,比如聚偏二氟乙烯(PVDF),聚四氟乙烯(PTFE)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),以及凝胶聚合物比如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、聚丙烯酸酯、聚氧化乙烯和聚甲基丙烯酸酯。注意凝胶聚合物具有粘合性质和液体滞留性质,使得除固定导电材料和催化剂之外,它们还对阻止电解质泄露是有效的。根据一些实施方式,胶黏剂的含量在按重量计 5% 至 50% 、或按重量计 10% 至 30% 的范围内。在一些实施方式中,空气阴极中的导电材料不含胶黏剂。

[0285] 根据一些实施方式,催化剂是可以促进空气阴极中氧的氧化-还原反应的物质,并且可以由导电材料化学地和物理地负载。根据一些实施方式,催化剂包括,例如,酞菁化合物比如酞菁钴、酞菁锰、酞菁镍、氧化锡酞菁、酞菁钛和酞菁二锂;萘菁化合物比如萘菁钴;大环络合物比如铁卟啉;与过渡金属配位的大环络合物(比如铁卟啉);无机氧化物比如

MnO₂、CeO₂、Co₃O₄、NiO、V₂O₅、Fe₂O₃、ZnO、CuO、LiMnO₂、Li₂MnO₃、LiMn₂O₄、Li₄Ti₅O₁₂、Li₂TiO₃、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{2/3}O₂、LiNiO₂、LiVO₃、Li₅FeO₄、LiFeO₂、LiCrO₂、LiCoO₂、LiCuO₂、LiZnO₂、Li₂MoO₄、LiNbO₃、LiTaO₃、Li₂WO₄、Li₂ZrO₃、NaMnO₂、CaMnO₃、CaFeO₃、MgTiO₃和KMnO₂；和贵金属比如Pt、Au、Ag、Pd、Ru和Ir。根据一些实施方式，催化剂在空气阴极层中的含量在按重量计0.01%至90%的范围内。在一些实施方式中，空气阴极不含催化剂。

[0286] 根据一些实施方式，除空气阴极层之外，空气阴极进一步包括用于从空气阴极层收集电流的空气阴极集电器。根据一些实施方式，空气阴极集电器可以是多孔的或致密的，只要其具有期望的电子电导率，并且根据一些实施方式，阴极集电器是多孔的。在使用多孔集电器作为空气阴极集电器的实施方式中，空气阴极集电器可以提供在空气阴极层内部，空气阴极层和空气阴极集电器是堆叠的（互相挨着）。根据一些实施方式，用于空气阴极集电器的材料可以是，例如，非金属材料比如高度电子导电陶瓷材料，其包括碳质材料、氮化钛和其它纳米管/纤维/结构。根据一些实施方式，集电器包括碳质材料比如炭纸、或非编织碳织物或碳布。根据一些实施方式，空气阴极集电器的厚度在0.1μm至1,000μm、或20μm至400μm的范围内。在一些实施方式中，空气-电极是独立的空气-电极。在一些实施方式中，电化学电池装置是不含集电器的装置。

[0287] 用于产生空气阴极的示例性非限制性方法可以包括以下过程，其中导电材料、胶黏剂和催化剂与溶剂混合以制备空气阴极复合材料糊剂并且将糊剂施加和干燥，同时可以根据需要在糊剂干燥后进行按压或加热。另外，通过将空气阴极复合材料糊剂施加至空气阴极集电器的表面并且干燥施加的糊剂，可以产生其中空气阴极层和空气阴极集电器被堆叠的空气阴极。可选地，空气阴极可以通过以下方法提供：通过施加和干燥空气阴极复合材料糊剂获得的空气阴极集电器和空气阴极层被堆叠并且然后被适当地按压或加热。

[0288] 在一些实施方式中，空气阴极是金属网；或多孔陶瓷（金属氧化物）结构，其覆盖有催化剂或没有催化剂；或可印刷材料阴极；或碳纤维或管生长的无晶种的和基于晶种的阴极。

[0289] 根据一些实施方式，空气阴极复合材料糊剂的溶剂是挥发性的，并且可以非限制性地包括水、有机溶剂比如丙酮、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）和N,N-二甲基乙酰胺（DMA）。根据一些实施方式，溶剂具有200℃或更小的沸点。

[0290] 在一些实施方式中，空气电极是铂和/或其它贵金属基空气阴极。

[0291] 根据本发明的实施方式，任何商业上可获得的空气阴极或任何其它合适的阴极被考虑。

[0292] 根据一些实施方式，本文呈现的电化学电池装置——基于自钝化金属阳极——可以装配任何其它类型的阴极，包括但不限于氧化物基阴极比如氧化锰（MnO₂）阴极、氧化钒（五氧化二钒，V₂O₅）阴极和由CuO、P₂O₅、SnO₂、PbO₂、FeO、Fe₂O₃、CoO、Co₂O₃、NiO和AgO组成的其它金属-氧化物基阴极。

[0293] 根据一些实施方式，本文呈现的电化学电池装置——基于铝阳极——可以装配任何其它类型的阴极，包括但不限于氧化物基阴极比如氧化锰（MnO₂）和氧化钒（五氧化二钒，V₂O₅）阴极。

[0294] 根据本发明的任何实施方式中的一些，阴极是金属硫化物阴极、或嵌入阴极、或转换阴极、或氟化阴极、或金属氟化物阴极（比如CoF₂、CoF₃、FeF₂、FeF₃、CuF₂、MoF₅和SnF₄）、或

氯阴极、或硫阴极。

[0295] 根据本发明的任何实施方式中的一些,阴极是前述阴极的组合。

[0296] 当前要求保护的方法允许使用自钝化金属作为可能在多种电池配置中的阳极,所述电池配置使用不同的阴极材料比如多种金属氧化物、金属硫化物、金属橄榄石、金属硫酸盐、金属卤素、卤素、八面体原子簇(Chevrel相)基材料、金属碳酸盐以及MXenes(源自MAX相的2-维过渡金属碳化物和氮化物,其是六方碳化物和氮化物)阴极基材料。

[0297] 当前要求保护的方法允许使用铝作为可能在多种电池配置中的阳极,所述电池配置使用不同的阴极材料铝比如多种金属氧化物、金属硫化物、金属橄榄石、金属硫酸盐、金属卤素、卤素、八面体原子簇(Chevrel相)基材料、金属碳酸盐以及MXenes(源自MAX相的2-维过渡金属碳化物和氮化物,其是六方碳化物和氮化物)阴极基材料。

[0298] 注意,与半电池配置相反,电化学电池的电势是可以在全电池配置中测定的值,并且此值取决于整个电池——包括阳极、阴极和电解质——的化学过程。例如,如通过热力学计算估算的,铝与氧的一般水相反应的理论电势对于终产物 Al_2O_3 是大约2.7V。如针对凝胶基 Fc/Fc^+ 参比电极测量并且呈现在下列实施例部分中的,铝/空气电池组的电化学电池的电势特征为至少-1.0 V、至少-1.1V、至少-1.15V、至少-1.2V、至少-1.3V、至少-1.4V、至少-1.5V、至少-1.6V或至少-1.7V的铝半电池的电势。

[0299] 本发明的电化学电池(例如,电化学电池装置)特征为展示低阳极腐蚀,也就是电化学电池中的阳极不被副反应不受控制地用尽,所述副反应与电池的电路中的电子通道不相关但是来源于电池中的腐蚀。

[0300] 如本文使用的,术语“腐蚀”指的是物质——通常是金属——与其环境的反应,其导致物质的逐步降解和在其位置中形成氧化产物。因此,腐蚀通常指的是金属与氧化剂比如氧的电化学氧化,其通常产生氧化物(一种或多种)和/或原始金属的盐(一种或多种)。

[0301] 在电化学电池和电池组的背景下,低腐蚀电流指示具有最小燃料损失和最小的不受控的电子损失的稳定的和高效的电池,其不有助于电化学系统的预期放电电流。这样的腐蚀电流与电化学电池的放电电流相关,并且因此被估算为受控的放电电流和腐蚀电流之间的比率,其中放电电流与腐蚀电流的比率在更高效的电池中被期望更高;同时电池可以展示多种放电电流下不同的比率。例如,展示大约 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的受控的放电电流、 $0.1-0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小(比放电电流低小于2-3个数量级)级别的腐蚀电流的电化学电池被认为是低腐蚀。

[0302] 如下面实施例部分中展现的(实例4),根据本发明的一些实施方式的示例性铝基电池组展现比电池组的放电电流小三个数量级的腐蚀电流。在实施例部分中,其中呈现的铝/空气电池组特征为至少1:50、任选地多于100:1、任选地多于500:1、并且进一步任选地多于1000:1的放电电流与腐蚀电流的比率。

[0303] 注意,为了评价电化学电池的总质量,人们将查看电池的总容量,其表现出放电与腐蚀的比率以及最佳放电电流二者。

[0304] 根据本发明的一些实施方式,如在本实施方式中的任一个中描述的,包括自钝化金属阳极比如铝阳极、阴极和含氟阴离子的电解质的电化学电池是可充电电化学电池,或可再用的蓄电池组。

[0305] 根据本发明的一些实施方式,如在本发明的实施方式中的任一个中描述的,包括

铝阳极、阴极和作为电解质的氟阴离子-RTIL和/或电解质中的氟阴离子盐和/或氟阴离子基种类的电化学电池是可充电电化学电池,或可再用的蓄电池组。

[0306] 在一些实施方式中,本文描述的电化学电池是电化学可充电电池或机械可充电电池、或燃料电池。在机械可充电电池或燃料电池中,可以通过置换阳极或其一些部分(一个或多个)来补充阳极。在这样的实施方式中,装置的其它组件被考虑为全部或部分可置换或可补充或可再生的,比如电解质,阴极或其部分。

[0307] 在一些实施方式中,本文提供的电化学电池装置是电化学可充电电池或蓄电池,其中阳极材料(例如铝)在放电期间被氧化($M^0 \rightarrow M^{+n} + ne^-$)并且当电流被逆转(电池组再充电过程)时作为阳极的表面的金属(M^0)沉积物被还原回金属态。在一些实施方式中,还原的金属被嵌入电极材料。换句话说,如下文进一步详细描述,本文提供的电化学电池装置能够经历至少一次充电-放电循环。

[0308] 一般而言,电化学装置的可充性可以由装置的放电深度(DOD)等限定,然而DOD通常规定为电池的额定初始容量的百分数(以安培-时为单位),其中100%的DOD意为电池在一次放电/再充电循环后的全部放电,并且零百分比的DOD意为没有放电。

[0309] 在本发明的实施方式的背景下,如在本实施方式中的任一个中描述的电化学电池装置的初始容量被称为第零容量(C_0),其实质上是准备放电的崭新的和新近装配的荷电电池。因此,一次放电/再充电循环后电池的容量在本文被称为第一容量(C_1),两次放电/再充电循环后电池的容量被称为第二容量(C_2),以此类推。例如,n次放电/再充电循环后电池的总容量(ΣC_n)——其中n是整数——是 C_0 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、等、多至 C_n 的总和。

[0310] 因此,根据一些实施方式,如在本实施方式中的任一个中描述的电化学电池特征为经历至少大约1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或大约100%的DOD下的至少一次放电/再充电循环的容量。可选地,根据一些实施方式,由此提供的装置特征为一次放电/再充电循环之后的总容量——也就是 $C_0 + C_1$ ——大于 C_0 ($C_0 + C_1 > C_0$)。根据一些实施方式, ΣC_n 大于 C_0 ($\Sigma C_n > C_0$)。

[0311] 融合金属的过程:

[0312] 用于活化自钝化的金属的方法的另一个实施方式在金属融合领域中。典型的焊接和软钎焊涉及熔化一种或多种金属并且使熔融金属融合在一起。在自钝化的金属的情况下,焊接、硬钎焊或软钎焊这些金属的过程由于它们的表面上的钝化层更难以实行,其通常特征为高于基本金属的熔化温度,和金属再钝化的趋势以及当在这些升高的温度下暴露于环境大气时通常燃烧。在实施本发明的同时,本发明人已经发现甚至当融合由自钝化的金属制成的两个物体时,使待融合的金属与如本文描述的含氟阴离子的组合物接触给予卓越的焊接物(weld)。

[0313] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了将第一金属或第一金属合金融合至第二金属或第二金属合金的工艺方法,其中第一金属或第二金属中的至少一种是自钝化的金属。根据本发明的实施方式,该工艺方法通过使第一金属的表面、或第二金属的表面、或第一和第二金属二者的表面、或为自钝化金属的第一或第二金属中的一个与如上文描述的含氟阴离子的组合物接触而进行,以从而获得活化的金属表面。工艺方法进一步包括使第一和第二金属中的两种或一种熔化或使填料金属熔化以便于填充第一和第二金属之间的界面,并且冷却第一和第二金属。

[0314] 在融合金属的背景下,根据本发明的一些实施方式,第一、第二或填料金属中的任何一个独立地是使用活化金属的方法活化的金属。

[0315] 在本发明的实施方式的背景下,术语“融合”指的是本领域中已知的过程中的任一个,如焊接、硬钎焊、软钎焊、或另外地金属-接合或金属-连接两种或更多种金属物体至彼此。

[0316] 在本发明的实施方式的背景下,术语“焊接”指的是通过引起聚结而接合金属物体的过程。这通常通过以下完成:熔化金属物体并且添加填充材料以形成熔融材料的池(焊接池)——其冷却以变为接头,有时连同热使用压力,或单独地——以产生焊接物。这不同于软钎焊和硬钎焊,它们涉及在金属物体之间熔化较低熔点材料以形成它们之间的结合,而不熔化金属物体。需要施加的高温,以便高效地熔化涉及的金属。对于所有金属和合金,尤其是由氧化物层保护的金属和合金,需要的温度比施加的较大的电压和电流表现出的温度高。而且,在自钝化的金属的情况下,当焊接时,如果没有施加保护环境比如氩、CO₂和氮,熔融焊接池倾向于与环境氧快速反应。焊接方法中的一些包括自动保护金属极电弧焊(SMAW),又称作“粘结焊(stick welding)”;气体保护钨极电弧焊(GTAW),又称作TIG(钨,惰性气体),其使用非自耗钨电极以产生焊接物,同时焊接区域通过惰性保护气体比如氩或氦免于大气污染;金属极惰性气体保护焊(GMAW),一般称为MIG(金属,惰性气体),其使用喂丝枪(wire feeding gun),所述喂丝枪以可调节的速度供给焊丝并且使氩基保护气体或氩和二氧化碳(CO₂)的混合物在熔池(weld puddle)上方流动以保护其免于大气污染;药芯焊接电弧焊(FCAW),几乎与MIG焊接相同,除了其使用填充有焊药的特殊管状焊丝,并且取决于填料其可以在具有保护气体或不具有保护气体的情况下使用;埋弧焊(SAW),其使用自动进料消耗电极和颗粒状可熔焊药的掩蔽层(blanket),其中熔融焊接物和弧区通过被“埋”在焊药掩蔽层下而免于大气污染;和电渣焊(ESW),其是用于垂直或接近垂直位置中1英寸(25mm)和12英寸(300mm)之间的较厚材料的高产的单道焊过程。

[0317] 在本发明的实施方式的背景下,术语“硬钎焊”指的是金属-接合过程,由此填料金属被加热至熔点以上并且通过毛细作用被分布在两种或更多种紧贴的金属物体之间。使填料金属稍微高于其熔化温度,同时通过合适的气氛——通常是惰性气体的通量——被保护,并且允许一起在物体表面流动(称作湿润),并且然后冷却以使金属物体接合在一起。硬钎焊与软钎焊类似,只是用于熔化填料金属的温度高于用于硬钎焊的温度。

[0318] 在本发明的实施方式的背景下,术语“软钎焊”指的是以下过程:其中两种或更多种金属物体通过熔化和使填料金属(焊料)流入接头而接合在一起,填料金属具有比相邻的金属更低的熔点。软钎焊与焊接的不同在于软钎焊不涉及熔化金属物体。在硬钎焊中,填料金属在更高的温度下熔化,但是金属物体不熔化。

[0319] 一般而言,注意,去除钝化层和/或改变融合区域处金属的表面——其通过使金属物体的表面与如本文描述的含氟阴离子的组合物接触来进行——将允许融合过程在由施加的较低电压和电流产生的较低温度下发生。额外地,具有上述HF-种类的改变的金属表面将阻止进一步表面钝化和熔池氧化,这意为不需要保护性惰性气体。

[0320] 在硬钎焊和软钎焊的情况下,使金属物体的表面与如本文描述的含氟阴离子的组合物接触将提供填料金属和软钎焊的/硬钎焊的金属物体之间更好的附着。

[0321] 根据本发明的一些实施方式,使金属物体的表面与如本文描述的含氟阴离子的组

合物接触将允许融合当前认为不可能融合的金属,比如铝和铜。

[0322] 在一些实施方式中,工艺方法进一步包括使用填料金属,并且工艺方法进一步包括使填料金属的表面与含氟阴离子的组合物接触,以从而获得活化的填料金属表面。在一些实施方式中,填料金属是自钝化的金属。

[0323] 根据一些实施方式,该工艺方法在比任一个金属的钝化层的熔化温度低的温度下进行。

[0324] 根据一些实施方式,该工艺方法在环境大气下作用,也就是该工艺方法不需要融合过程在惰性气氛中实施。

[0325] 金属沉积:

[0326] 除了在上文提供的金属表面活化、电化学电池装置和金属融合过程中的用途,如本文呈现的用于活化金属表面的方法可以有效地用于多种工业和研究应用,比如金属的化学和物理气相沉积,包括涂漆和阳极化的多种涂布过程,以及微电子领域中的多种应用。例如,Ta基扩散势垒的顶部上的铜电化学沉积——比如在镶嵌过程中——可以在含氟阴离子的组合物中有效地实施作为在铜沉积步骤之前钽表面活化的预处理。根据本文呈现的实施方式中的一些,使用金属活化方法还可以致使使用的晶种多余,允许衬底上更精细的结构特征以更高效和简单的方式涂布有沉积的金属。

[0327] 在金属沉积的背景下,衬底金属是使用根据本发明的一些实施方式的用于活化金属的方法活化的金属。另外,根据本发明的一些实施方式,用作沉积金属来源的金属氧化物也是被含氟阴离子的组合物去除和改变的金属钝化种类的一部分。

[0328] 金属沉积的方面还与包括由钝态金属比如铝制成的阳极的蓄电池组的方面相关,其中放电过程需要电解质中氧化的金属种类还原回金属态并且沉积在阳极上。

[0329] 此外,在其中阳极材料被氧化为金属氧化物的实施方式中,电池组放电的过程还需要致使金属氧化物为电化学反应性的并且使得这些氧化物被用作可以沉积在阳极上的金属种类的来源的能力。如在下列实施例部分中展现的,使用含氟阴离子的组合物允许以下二者:活化钝态金属表面以允许其上的沉积,以及将金属氧化物转变为电化学反应性金属来源用于金属沉积。本文描述的含氟阴离子的组合物的此双重功能开辟了通向基于铝和其它自钝化的金属的全功能可充电电池组,以及使用其它金属的其它类型电池组的改进的途径。

[0330] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了用于将第一金属沉积在第二金属的表面上的方法,其包括使第二金属的表面与如本文描述的含氟阴离子的组合物接触以从而得到活化的金属表面,并且将第一金属沉积在活化的表面上。

[0331] 根据本发明的一些实施方式,本文呈现的金属沉积的方法可以应用于任何导电或半导电表面——比如,非限制性地,玻璃碳、半导体(例如,硅)、导电聚合物和碳富勒烯和纳米管——上金属的电沉积。

[0332] 在一些实施方式中,方法进一步包括使第二金属与含氟阴离子的组合物分离并且将其放置在包括第一金属的来源的电解质中,并且在第二金属和在电解质中放置的电极之间施加阴极电势或阴极电流。

[0333] 在一些实施方式中,方法在不变的容器(一锅(single-pot)电沉积)中实施,也就是第二金属被维持在含氟阴离子的组合物中,并且方法进一步包括将第一金属的来源添加

入含氟阴离子的组合物。一锅电沉积出于多种原因是有利的,包括节省操作步骤比如清洗、干燥等。

[0334] 在一些实施方式中,第一金属的来源是第一金属的盐、第一金属的氧化物、第一金属硫化物、第一金属的氮化物、第一金属的氧化形式和其任何组合。

[0335] 在其中第一金属的来源被添加至含氟阴离子的组合物的一些实施方式中,方法进一步包括在浸入含氟阴离子的组合物的第二金属和与相同的含氟阴离子的组合物电连通的电极之间施加电势。

[0336] 在一些实施方式中,方法进一步包括在浸入含氟阴离子的组合物的第二表面和与相同的含氟阴离子的组合物电连通的电极之间施加电势。

[0337] 在一些实施方式中,如上文描述的,第二金属是自钝化的金属。

[0338] 在一些实施方式中,如上文描述的,第二金属是扩散势垒金属。

[0339] 在一些实施方式中,第一金属是铜并且第二金属包括钽。在一些实施方式中,第二金属上的第一金属沉积在不以第二金属进行加晶种的情况下进行。

[0340] 如上文讨论的,用于将金属的氧化形式沉积在金属衬底上的方法的一个示例性用途是在可充电电池组比如具有含氟阴离子的电解质的Al/空气电池组中,其中铝阳极在放电期间被消耗,同时氧化铝在空气阴极上形成,并且其中氧化铝在再充电期间在阴极上被回收并且充当沉积在阳极上并且补充其用于下一次放电的铝离子的来源。含氟阴离子的电解质的贡献在放电和再充电二者中做出,并且在阳极和阴极二者上做出。

[0341] 预期在由本申请成熟的专利的期限期间,将发展出许多相关方法、用途和组合物,并且术语方法、用途、组合物、电池组和装置的范围意欲包括所有推断的这样的新技术。

[0342] 如遍及本文使用的,并且对于本文描述的实施方式中的任一个,术语“大约”指的是 $\pm 10\%$ 。

[0343] 术语“包含(comprises)”、“包含(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有(having)”和它们的同源词意为“包括但不限于”。

[0344] 术语“由……组成”意为“包括并限于”。

[0345] 术语“基本上由……组成”意思是组合物、方法或结构可以包括额外的成分、步骤和/或部分,但前提是额外的成分、步骤和/或部分不实质性地改变要求保护的组合物、方法或结构的基本和新颖特性。

[0346] 如本文使用的,短语“基本上没有”某些物质指的是完全没有此物质或包括不多于0.1重量百分比的物质的组合物。

[0347] 本文使用的词语“示例性”意为“充当实例、例子或例证”。描述为“示例性”的任何实施方式不必然解释为相对于其它实施方式是优选的或有利的和/或从其它实施方式排除并入的特征。

[0348] 本文使用的词语“任选地”或“可选地”意为“提供在一些实施方式中并且没有提供在其它实施方式中”。除非这样的特征矛盾,本发明的任何具体实施方式可以包括多种“任选的”特征。

[0349] 如本文使用的,除非上下文另外明确规定,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物。例如,术语“化合物”或“至少一种化合物”可以包括多种化合物,包括其混合物。

[0350] 遍及本申请,本发明的多种实施方式可以以范围格式呈现。应当理解范围格式的

描述仅仅出于方便和简洁并且不应当解释为对本发明的范围的僵化的限制。因此,范围的描述应当认为已经具体地公开了所有可能的子范围以及该范围内的个体数值。例如,范围的描述比如从1至6应当认为已经具体地公开了子范围比如从1至3、从1至4、从1至5、从2至4、从2至6、从 3至6等,以及该范围内的个体数字,例如,1、2、3、4、5和6。这不论范围的宽度均适用。

[0351] 每当本文指示数值范围时,其意为包括指示的范围内的任何引用的数字(分数或整数)。短语“在第一指示数字和第二指示数字之间的范围内(ranging/ranges between)”和“在第一指示数字至第二指示数字的范围内(ranging/ranges from...to)”在本文可交换地使用并且意为包括第一和第二指示数字和其之间的所有分数和整数数字。

[0352] 如本文使用的,术语“方法”指的是用于完成给定任务的方式、手段、技术和程序,其包括但不限于化学、药理学、生物学、生物化学和医学领域的从业者已知或由他们已知的方式、手段、技术和程序容易地发展出的那些方式、手段、技术和程序。

[0353] 可以领会本发明的某些特征——其为了清楚在不同的实施方式的背景下描述——还可以以组合提供在单个实施方式中。相反地,本发明的多种特征——其为了简洁在单个实施方式的背景下描述——还可以单独地或以任何合适的子组合或如合适的在任何其它本发明的描述的实施方式中提供。在多种实施方式的背景下描述的某些特征不认为是那些实施方式的必要特征,除非该实施方式在不具有那些要素的情况下是无效的。

[0354] 如上文描绘的和如在权利要求部分中要求保护的本发明的多种实施方式和方面在下列实施例中发现实验支持。

[0355] 实施例

[0356] 现在参考下列实施例,其与上面的描述一起以非限制性方式说明本发明的一些实施方式。

[0357] 实施例1

[0358] 钝态金属活化

[0359] 为了展现当前要求保护的方法活化自钝化的金属表面的能力,在电化学电池中对具有大约2-5nm厚的天然氧化物钝化层的不同金属和合金进行开路电势(OCP)实验。

[0360] 使用二电极电化学电池配置,其中自钝化金属和其天然氧化物充当工作电极。凝胶基电极被利用作参比电极[Shvartsev, B.等, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15 (41), p.17837-45]。实验在包括用于自钝化金属样品的聚丙烯夹具的电化学电池中进行,用螺丝固定的后触点不锈钢板支撑所述聚丙烯夹具。暴露的表面是0.95cm²。

[0361] 自钝化金属钛(Alfa Aesar, 99%纯度, 0.5mm厚)的样品和自钝化金属钽(Alfa Aesar, 99.95%纯度, 0.25mm厚)的样品——每个展示大约2-3nm的天然氧化物层——被用作示例性自钝化金属。在表面活化实验之前用丙酮和乙醇清洗自钝化的金属样品,这在室温下进行。

[0362] 在电池被装配后,添加0.6ml的示例性含氟阴离子的组合物,也就是 EMIm(HF)_{2.3}F RTIL。用EG&G Princeton Applied Research稳压器/恒流器273 进行开路电势(OCP)测量。在一些实验中,测量与电解质添加同时开始。

[0363] 图1呈现了在作为电解质的EMIm(HF)_{2.3}F RTIL中针对凝胶基参比电极的作为时间的函数的开路电势测量的结果,其使用由钛(Ti,以正方形标记的曲线)、钽(Ta,以圆形标记

的曲线)和304级不锈钢(ss 304,以三角形标记的曲线)制成的未处理的阳极,其全部展示在其上的天然氧化物层。

[0364] 如图1中可见,对于所有金属电极,OCP在相对较高的值下开始,其反映指示金属的表面上存在氧化物-钝化层的氧化腐蚀曲线。在几十秒后,OCP 值快速地减小,这指示存在不含氧化物层的裸金属电极表面。注意初始和最终电势之间的差异取决于示例性含氟阴离子的组合物EMI_m(HF)_{2.3}F RTIL电解质中金属或合金的平衡。

[0365] 在钛电极上进行动电位实验以便展现由于浸入示例性含氟阴离子的组合物EMI_m(HF)_{2.3}F RTIL而不施加任何电流或电势而处于活化态的金属的表面。在两个时间点进行测量:电极刚浸入电解质时;和浸入相同的电解质溶液半个小时后,用于确保金属表面活化已经实现。

[0366] 图2呈现了如针对示例性含氟阴离子的组合物EMI_m(HF)_{2.3}F RTIL电解质中未处理的钛阳极测量的动电位实验的结果,其显示了5mV/sec的扫描速率下作为电流密度[A/cm²]的函数的电势[V]的曲线,其中以正方形标记的曲线表示在将电极浸入电解质之后得到的测量,并且由圆形标记的曲线表示在浸入相同电解质30分钟后得到的测量。

[0367] 如图2中可见,在浸入钝化的钛阳极之后,曲线展示低阳极电流,其指示由于其表面上的天然氧化物层的钝化阳极性性状。如图2中进一步可见,在施加电流之前浸入示例性含氟阴离子的组合物EMI_m(HF)_{2.3}F RTIL电解质半个小时的类似的钛阳极展示相对较高的阳极电流。已经得出结论,由氟阴离子-RTIL处理的阳极展示的更高的阳极电流是对活性Ti溶解有利的表面条件的结果。

[0368] 实施例2

[0369] 铝-空气电池组

[0370] 由于铝形成钝化氧化物层的倾向,铝作为阳极燃料来源的用途已经被妨碍。下列实施例展现了在活化铝-空气电池组中的铝阳极中使用本文描述的方法。

[0371] 示例性含氟阴离子的组合物1-乙基-3-甲基-咪唑鎓低聚氟氢化物 EMI_m(HF)_{2.3}F和1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓低聚氟氢化物Pyr₁₄(HF)_{2.3}F(Boulder Ionics,US)RTIL被用于金属活化并且被用作电化学电池电解质。

[0372] 为了阳极和阴极性状研究,使用三电极配置,其中0.25mm厚的铝箔(99.997%纯度,Alfa Aesar)充当阳极极化测量中的工作电极,并且多孔碳基空气电极(Electric Fuel,Inc.)用于阴极极化实验。

[0373] 多孔碳基空气电极展示533m²/g的表面积、5.43nm的平均孔径和19 mg/cm²的碳荷载(carbon loading),并且按重量计6.6%的MnO₂催化剂分散在按重量计77%的活化的碳粉末中,还有作为胶黏剂的按重量计16.4%的PTFE。

[0374] 铂电极被用作对电极并且同样地利用Fc/Fc⁺凝胶基参比电极。

[0375] 半电池实验:

[0376] 在具有镍金属(98%纯度,光谱)集电器的包含聚丙烯基夹具的电化学电池中进行半电池实验。暴露的电极表面是1.13cm²。

[0377] 在实验之前,在乙醇和在丙酮中清洗铝电极并且然后干燥。不对空气电极进行预处理。

[0378] 在电池被装配后,添加1ml的RTIL。在实验之前电池被放置数小时,这取决于使用

的空气阴极的类型。

[0379] 用VersaSTAT Princeton Applied Research稳压器/恒流器进行动电位实验。

[0380] 对提出的Al/EMI(HF) 2.3F/空气电池组的初始实验以半电池配置进行。这些测量提供可以在这样的配置中得到的电池电势和有效的电流密度,并且动电位测量呈现在图3中。

[0381] 图3呈现了在5mV/sec的扫描速率下在铝/空气电池组配置中实施的OCP 暴露动电位实验24小时后测量的作为电流的函数的电势的曲线,其显示来自铝箔(以圆形标记的曲线)和空气电极(以正方形标记的曲线)的读数。

[0382] 如图3中可见,铝/空气燃料电池展示了2.15V的开路电势。另外,在小于0.5V的相当低的极化下,铝和空气电极二者的电流密度在1-15mA/cm²和更高的范围中。

[0383] 这些结果明确地展现当前保护的金属活化方法致使铝/空气燃料电池配置为高效的铝基电池组。

[0384] 全电池(电池组)实验:

[0385] 在使用Arbin BT2000电池组测试系统的两种电极模式(没有参比电极)中,用相同的活性材料——铝和空气电极——进行电池组放电实验,并且结果呈现在图4中。

[0386] 图4呈现了根据本发明的实施方式在Al/EMI(HF) 2.3F/空气电池组中测量的作为时间(电池放电)的函数的电势的比较曲线,其显示三种放电电流密度下的电池性状:以正方形标记的无氧环境(手套箱)中的0.5mA/cm²、以圆形标记的环境空气中的0.5mA/cm²和以三角形标记的环境空气中的1.5mA/cm²。

[0387] 如图4中可见,电池组展示支持高达1.5mA/cm²并且甚至更高的电流密度的能力,同时无氧环境中的电池组放电不能支持施加的电流密度。

[0388] 用基于Pyr₁₄⁺阳离子和(HF) 2.3F⁻阴离子的另一种示例性RTIL进行另外的全电池放电实验。实验在0.25mA/cm²的放电电流密度下进行。

[0389] 图5呈现了根据本发明的实施方式在铝/空气电池组——包括RTIL EMI(HF) 2.3F电解质(以圆形标记的曲线)和包括RTIL Pyr₁₄(HF) 2.3F电解质(以正方形标记的曲线)——中测量的作为时间(电池放电)的函数的电势的比较曲线,其显示0.25mA/cm²的电流密度下的电池性状。

[0390] 如图5中可见,结果指示,根据本发明的实施方式,Pyr₁₄(HF) 2.3F也充当铝/空气电池组中的有效的金属(铝)活化剂和有效的电解质。虽然在放电期间电势的初始下降比使用EMI(HF) 2.3F的电池的情况下的电势高,但是使用 Pyr₁₄(HF) 2.3F的电池的总容量更大(Pyr₁₄(HF) 2.3F的67mAh相比于 EMI(HF) 2.3F的53mAh)。注意Pyr₁₄(HF) 2.3F的电导率可能低于EMI(HF) 2.3F 的电导率,这可以解释两种比较的电池的放电差异。

[0391] 实施例3

[0392] 铝-金属氧化物电池组

[0393] 为了验证当前保护的活化的铝的方法的能力——所述铝被用作其它电池组设置中的阳极,利用铝作为阳极和EMI(HF) 2.3F作为电解质测试两种另外的阴极——一种是氧化锰(MnO₂)并且另一种是氧化钒(五氧化二钒,V₂O₅)。

[0394] 基于上述电极的电池系统依照针对铝/空气电池组描述的程序在0.25 mA/cm²的电流密度下放电。

[0395] 图6呈现了在Al/EMIm (HF) 2.3F/MnO₂电池组(以正方形标记的曲线)和 Al/EMIm (HF) 2.3F/V₂O₅电池组(以圆形标记的曲线)中测量的作为时间(电池放电)的函数的电势的比较曲线,其显示0.25mA/cm²的电流密度下的电池性状。

[0396] 如图6中可见,包括铝基阳极和五氧化二钒基阴极的电池展示13.4mAh 的放电容量,其与使用MnO₂基阴极的相当的电池配置相比高两个数量级,所述MnO₂基阴极展示0.331mAh的电池放电容量。

[0397] 这些结果明确地表明,使用当前保护的方法致使在使用如本文描述的不同阴极材料的电池配置中使用铝作为阳极是可能的。

[0398] 实施例4

[0399] 铝腐蚀测量

[0400] 为了说明RTIL对钝态金属的低腐蚀作用,铝被用作电池组电池配置中的阳极。用VersaSTAT Princeton Applied Research稳压器/恒流器通过线性极化技术进行实验。如上文描述的,在使用EMIm (HF) 2.3F作为电解质的三电极配置中用相同的电池结构和相同活性材料、铝阳极和空气阴极进行随时间测定腐蚀电流的实验。

[0401] 图7呈现了在使用EMIm (HF) 2.3F作为电解质的三电极配置中如在包括作为工作电极的铝箔和作为对电极的空气电极的电池中测量的作为时间的函数的针对凝胶基参比电极的电势(左侧垂直轴,伏特)和作为时间的函数的腐蚀电流(右侧垂直轴,μA/cm²)的双重曲线,其显示电池电势的相对稳定性和铝在 OCP配置中的腐蚀电流的缓慢发展。

[0402] 如图7中可见,铝在EMIm (HF) 2.3F中的腐蚀在几十微安(μA)的范围内,其比公布的碱性环境中铝的腐蚀速率低三个数量级[Doche,M.L.等,Corros. Sci.41(1999),p.805;和Egan,D.R.等,Journal of Power Sources 236(2013)]。此外,铝的稳定的电势在图7中清楚地观察到,具有由于铝/电解质相互作用的相对小的60mV的初始偏移,接着是如针对凝胶基Fc/Fc⁺参比电极(上面描述的)测量的大约-1.15V的几乎平的电势曲线。

[0403] 结果明确地展现在铝的初始活化后,电势是相对稳定的,这指示系统在维持铝的表面化学和电化学活性的方面是稳定的。

[0404] 注意,测量的RTIL溶液的腐蚀电流密度——其中至多50μA/cm²——针对1小时暴露计算为 $16.8 \cdot 10^{-6}$ gr/cm²的重量损失。与使用碱性金属活化溶液的先前研究[Doche,M.L.等,Corros.Sci.41(1999),p.805]相比——其中测量的电流密度被发现是大约10mA/cm²并且通过应用类似的计算和暴露时间,用当前保护的方法获得的结果是 $33.6 \cdot 10^{-4}$ gr/cm²的重量损失。此结果展现至少两个数量级的质量损失方面的腐蚀的减少。

[0405] 实施例5

[0406] 活化表面的分析

[0407] 根据本发明的实施方式,对活化的铝表面进行衰减全反射(ATR)红外光谱分析。也对单晶p-型硅片样品比较地进行此分析。借助装备有DTGS探测器的Nicolet光谱仪获得衰减全反射傅里叶变换红外(ATR-FTIR)光谱。使用装备有45°的入射角下的金刚石晶体的反射ATR配件。

[0408] 简略地,在暴露于EMIm (HF) 2.3F RTIL之前和之后1小时分析铝和硅样品。在用磨料物理清洁表面后,样品的暴露通过在固体表面上施加100μl的 EMIm (HF) 2.3F实现。其后,用乙醇清洗暴露于氟阴离子-RTIL的金属表面并且进行分光光度法分析。

[0409] 基于Hagiwara,R.等的研究[Journal of the Electrochemical Society,149(1) D1-D6 (2002)],还分析RTIL用于对照。如在Hagiwara等中描述的,原始的 EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL展示关于“HF-种类”的很好识别的光谱峰,比如在大约 490、1100、1800和2400 cm^{-1} 处展示宽峰的 H_2F_3^- 部分;和在IR光谱中的大约900和2900 cm^{-1} 处展示峰的 H_3F_4^- 部分。 EMI^+ 部分在大约1000、1800、2000 和2600 cm^{-1} 处展示宽峰。

[0410] 图8呈现了作为波长的函数的透光度的比较曲线,其由原始的 EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL样品(曲线1)、未暴露于EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL的铝样品(曲线2)、未暴露于EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL的硅片样品(曲线3)、暴露于EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL 1小时后的铝样品(曲线4)和暴露于EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL 1小时后的硅片样品(曲线5)的衰减全反射(ATR)红外扫描产生。

[0411] 如图8中可见,原始的EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL展示期望的光谱,而处理的铝样品展示在未处理的铝样品中不可见的不同的峰,并且因此归因于由暴露于 RTIL造成的表面结合的“HF-种类”。那些峰表明铝和RTIL之间的嵌入(化学的和/或物理的)。注意在ATR扫描之前用乙醇清洁表面在峰值强度和位置方面不影响光谱。在针对硅片实施的比较测量中,处理的和未处理的硅片样品二者展示在归因于“HF-种类”的峰的方面没有显著变化的类似的光谱。

[0412] 图9呈现了作为波长的函数的透光度的比较曲线,其由EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL样品(曲线6)——其中与 H_3F_4^- 种类相关联的峰61和65分别具有2990 cm^{-1} 和960 cm^{-1} 的波数,并且与 H_2F_3^- 种类相关联的峰62、63和64分别具有 2355 cm^{-1} 、1770 cm^{-1} 和1020 cm^{-1} 的波数——和未暴露的铝样品(曲线7)、和暴露于EMIm (HF) $_{2.3F}$ RTIL 1小时后的铝样品(曲线8)——其中峰81、82、84 和85分别对应于曲线6中的峰61、63、64和65——的衰减全反射(ATR)红外扫描产生。

[0413] 如图9中可见,RTIL处理的铝样品展示由RTIL的HF-种类引起的峰,并且可以根据它们的波数被追踪和鉴定。

[0414] 上面呈现的实验的结果是出乎意料的并且显示以与铝类似的方式硅不受 RTIL影响。

[0415] 实施例6

[0416] 稀释的RTIL中的金属活化

[0417] 为了展现来自包括在溶剂中稀释的氟阴离子-RTIL在内的多种含氟阴离子的组合物的氟阴离子种类对钝化的金属的作用,使用具有三电极配置的铝基电化学电池,其中0.25mm厚的铝箔(99.997%纯度,Alfa Aesar)在阳极极化测量中充当工作电极,并且多孔碳基空气电极(Electric Fuel, Inc.)用于阴极极化实验。多孔碳基空气电极展示533 m^2/g 的表面积、5.43nm的平均孔径和 19 mg/cm^2 的碳荷载,并且按重量计6.6%的 MnO_2 催化剂分散在按重量计 77%的活化的碳粉末中,还有作为胶黏剂的按重量计16.4%的PTFE。铂电极被用作对电极并且同样地利用Fc/Fc $^+$ 凝胶基参比电极。

[0418] 六种示例性含氟阴离子的组合物被用作上述电池中的电解质,每种使用 [EMIm] [(HF) $_{2.3F}$] RTIL作为氟阴离子种类的来源,以按体积计30%在多种溶剂和离子液体中混合,其包括碳酸丙烯酯(PC)、四甘醇二甲醚(TEGDME、或三水缩四乙二醇二甲醚)和二甲硫醚(DMS)、[EMIm] [TFSI]、[EMIm] [三氟酰亚胺]和[EMIm] [Solfanate]。

[0419] 图10A-F呈现了在三电极铝基电化学电池中进行的动电位实验中获得的作为时间

的函数的电势的比较曲线,其显示 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流密度下的电池性状,如针对含氟阴离子的组合物(电解质)(以三角形标记的曲线)测量的和针对原始的溶剂(以正方形标记的曲线)测量的,所述含氟阴离子的组合物包括充当溶剂/稀释剂的碳酸丙烯酯(图10A)、四甘醇二甲醚(图10B)和二甲基硫醚(图10C)、[EMIm][TFSI](图10D)、[EMIm][三氟酰亚胺](图10E)和[EMIm][Sulfonate](图10F)和按体积计30%与其混合并且充当氟阴离子种类的来源的[EMIm][(HF) $_{2.3}\text{F}$],然而在电池放电之前的前24小时,铝允许与含氟阴离子的组合物接触。

[0420] 如图10A-F中可见,当在其中不具有低聚氟氢化物阴离子的原始的溶剂和离子液体被用作电解质时,在前24小时记录到倾斜的不稳定的OCP,这指示不充分的氧化物溶解和阳极表面的去活,并且导致不能在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流应用下放电的不能操作的电池。相比之下,当按体积计30%的EMIm (HF) $_{2.3}\text{F}$ 被添加至溶剂并且在相同的条件下研究电池时,记录了大约2.1V的稳定的OCP(类似于原始的EMIm (HF) $_{2.3}\text{F}$ 中的OCP),并且电池放电长达50小时。

[0421] 实施例7

[0422] 含氟阴离子的电解质中的添加剂

[0423] 使用如根据本发明的实施方式在上文呈现的Al/空气电池组进行全电池放电实验,其中基于 Pyr_{14}^+ 阳离子和(HF) $_{2.3}\text{F}$ 阴离子的示例性RTIL具有在其中溶解的铝盐。实验在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流密度下进行。

[0424] 图11呈现了根据本发明的一些实施方式的铝/空气电池组的显示 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的放电/充电循环的电压对时间的比较曲线,其在每次放电/充电循环10mAh的恒定电流中使用 $\text{Pyr}_{14}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL(由圆形标记)和溶解于 $\text{Pyr}_{14}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M铝双(三氟甲烷)磺酰亚胺(AlTFSI)盐(由三角形标记),其中电池在放电之前以完全配置静置24小时。

[0425] 如图11中可见,在使用氟阴离子-RTIL电解质的Al-空气电池组中得到4至6次之间的放电/充电循环,并且所述电解质具有在其中溶解的额外的金属离子。

[0426] 为了展现根据本发明的一些实施方式的Al/空气电池组在添加多种氧化金属来源——比如金属氧化物和金属离子(盐)——至电解质的情况下是可操作的,进行另外的全电池实验。添加多种氧化金属来源至电解质的动机是具有富金属离子的电解质,其可以帮助在电极处的扩散控制以及金属沉积和溶解过程。

[0427] 图12呈现了根据本发明的一些实施方式的铝/空气电池组的显示 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的放电的电压对时间的比较曲线,其使用溶解于EMIm (HF) $_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M铝双(三氟甲烷)磺酰亚胺(AlTFSI)盐(由上三角形标记)、溶解于EMIm (HF) $_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M AlF_3 (由下三角形标记)和溶解于EMIm (HF) $_{2.3}\text{F}$ RTIL的0.1M $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (由右三角形标记)。

[0428] 如图12中可见,不同的氧化的Al添加剂改变Al-空气电池组的性能和性状。例如,AlTFSI显示了展示1.4V下的放电平台的最长放电时间(多于250小时)。 AlF_3 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二者展示1.45V下的放电平台,其具有大约225小时的较短的放电时间。结果指示根据本发明的一些实施方式的Al-空气电池组的性能可以按照需要的应用根据添加剂调整。

[0429] 由于在离子液体中的锂的情况下,存在的锂离子越多,在一定量的添加剂后电解质的导电越小,所以添加氧化金属来源不降低电池组的性能的事实是出乎意料的。

[0430] 图13A-F呈现了显示如在根据本发明的一些实施方式的Al/空气电池组中测量的

在 5mVsec^{-1} 的速率下扫描的动电位测量的结果的比较性电压对电流曲线,所述Al/空气电池组包括作为电解质的四甘醇二甲醚(图13A中的下三角形)和四甘醇二甲醚中按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ (图13A中的上三角形),包括作为电解质的碳酸丙烯酯(图13B中的下三角形)和碳酸丙烯酯中按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ (图13B中的上三角形),包括作为电解质的DMS(图13C中的下三角形)和DMS中按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ (图13C中的上三角形),包括作为电解质的原始的EMI(TFSI) RTIL(图13D中的下三角形)和EMI(TFSI)中按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ (图13D中的上三角形),包括作为电解质的原始的EMI(三氟酰亚胺) RTIL(图13E中的下三角形)和EMI(三氟酰亚胺) RTIL中按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ (图13E中的上三角形),并且包括作为电解质的原始的EMI(Sulfonate) RTIL(图13F中的下三角形)和EMI(Sulfonate) RTIL中按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ (图13F中的上三角形),其中使电池在测量之前以完全配置静置1小时。

[0431] 如13A-F中可见,当原始的溶剂比如四甘醇二甲醚(图13A)、碳酸丙烯酯(图13B)或DMS(图13C),和原始的RTIL比如EMI(TFSI)(图13D)、EMI(三氟酰亚胺)(图13E)和EMI(Sulfonate)(图13F)被用作Al/空气电池组中的电解质时,与当按体积计30%的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ 被添加至其时获得的结果相比获得较低的电流和较高的电势,其中后者分别显示大于1个、两个或三个数量级的密度。此外,较低的测量电势(不具有EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ 的情况下大约-1.6至-1.4而具有EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ 的情况下大约-1.9至-1.6)在电解质中存在氟阴离子种类的情况下提供金属表面活化的明确指示。

[0432] 实施例8

[0433] 半固态电解质

[0434] 为了展现使用半固体、凝胶或固体含氟阴离子的组合物作为电解质的概念,构建如根据本发明的一些实施方式在上文呈现的Al-空气电池组以包括EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ RTIL基电解质,其通过在其中混合 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粉末变为半固体。

[0435] 特征为大约3微米的平均粒径的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 从Alfa Aesar获得并且按原样使用。

[0436] 图14呈现了电压对时间曲线,其显示根据本发明的一些实施方式的Al-空气电池组的放电电流,其使用具有混合在其中的 $2\text{M}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ 并且形成半固体(糊剂)状态电解质,其中放电在 22°C 下进行。

[0437] 如图14中可见,添加高浓度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(至多 2M)至EMI(HF) $_{2.3}\text{F}$ RTIL得到半固体(糊剂)状态电解质,其表现令人满意。系统中电势的初始下降指示由于电解质的较低电导率造成的高的固有电阻率,然而,电池组的放电在 $20\mu\text{A}$ 下稳定持续60小时的运转,同时在 $50\mu\text{A}$ 下测量到低得多的平台(1.4V)。

[0438] 实施例9

[0439] 自钝化金属的焊接

[0440] 如本领域中已知的,自钝化金属比如铝的焊接由于自然形成和快速地再形成的钝化层是挑战性的任务,所述钝化层通常展示比基本金属高的熔化温度。因此,自钝化金属的焊接通常需要使用较高的电压和电流用于熔融电弧(melting arc)和使用惰性气体保护焊接接头免于天然氧化性周围环境。

[0441] 本文呈现的试验展现了在减小的焊接温度(低于熔化钝化氧化物层所需的温度)下焊接铝中使用了根据本发明的一些实施方式的含氟阴离子的组合物,同时致使使用惰性

气氛(例如,氩)非必要而且不燃烧焊接金属。

[0442] 两个0.5cm厚的5005铝片被浸泡在EMIm (HF) _{2.3}F RTIL中30分钟。

[0443] 类似地,用EMIm (HF) _{2.3}F RTIL处理5005铝焊条/填充焊丝30分钟。

[0444] 两个处理的片和处理的填充焊丝与含氟阴离子的组合物分离,擦拭干燥并且在周围条件下保存2小时,并且其后使用配置为在120V和65A下产生熔融电弧的Fronius焊机焊接在一起。注意用于焊接铝的机器的典型设置是 120V和95A。

[0445] 图15A-B呈现了使用铝填充焊丝焊接的铝片和在不具有惰性气氛保护的 120V和65A下形成的焊弧的照片,其中图15A中的片和填充料还没有被活化,并且图15B中的片和填充料已经通过与EMIm (HF) _{2.3}F RTIL接触30分钟被活化。

[0446] 如图15A-B中可见,金属燃烧并且使用未处理的铝和未处理的填充焊丝片不融合,而处理的片经由处理的填充焊丝融合。

[0447] 实施例10

[0448] 来自金属氧化物的金属的电沉积

[0449] 为了显示金属氧化物——比如金属/空气电池组的放电期间在阴极上沉积的那些——可以在再充电期间在阴极处被还原并且充当在阳极上被氧化为金属的金属离子的来源,如蓄电池组(可充电电池组)所需要的,本发明人已经采用玻璃碳作为铜沉积的衬底,并且采用氧化铜作为铜原子的来源。玻璃碳被广泛地用作金属衬底的典型以展现金属沉积,这是由于与其它金属衬底相比,其电化学特性允许高度精确地检测沉积的金属。因此,在本发明的实施方式的背景下,玻璃碳衬底被视为任意金属衬底,包括但不限于可充电电池组中的金属阳极。

[0450] 使用被用作根据本发明的任何实施方式中一些的示例性含氟阴离子的组合物的EMIm (HF) _{2.3}F (Boulder Ionics, Inc.) 而不需要进一步纯化。

[0451] 铜箔(厚度0.25mm,99.98%纯度,Sigma-Aldrich)和玻璃碳(GC)板(厚度 3mm,ALS Co, Japan)被利用为工作电极。

[0452] 在每次实验前施用0.05μm Al₂O₃抛光悬浮液(Buehler)对GC电极进行抛光。在10% H₂SO₄溶液中通过浸出(emersion)清洁铜10秒。在清洁和抛光准备后在氮气流下干燥所有表面。

[0453] 氧化铜(I)粉末(99%,Alfa Aesar)和氧化铜(II)粉末(>99%,Sigma- Aldrich)被用作沉积实验中铜阳离子的来源。

[0454] 使用EG&G稳压器/横流器273A(Princeton Applied Research)进行电化学测量。

[0455] 三电极配置被用于循环伏安法测量,其使用Cu或GC作为工作电极材料,Pt丝被用作对电极并且相同的凝胶基电极被用作参比电极。产生的实验在5mV/sec的扫描速率下进行。

[0456] 图16呈现了测量电化学窗口的比较性循环伏安图曲线,所述电化学窗口针对凝胶参比电极横跨-1V上至1V的电势范围,如浸入EMIm (HF) _{2.3}F的玻璃碳电极在两个扫描方向中在5mV/sec的扫描速率下记录的,其中从OCP至 -1V进行的扫描被为“阴极1”(由正方形标记)并且从OCP至1V进行的扫描被称为“阳极1”(由圆形标记)。

[0457] 如图16中可见,在电化学窗口内还没有观察到还原或氧化峰的证据。

[0458] 图17呈现了针对凝胶基参比电极的电化学电池在5mV/sec的扫描速率下记录的循

环伏安图的比较曲线,所述电化学电池包括作为工作电极的玻璃碳和EMI_m(HF)_{2.3}F——根据本发明的一些实施方式的示例性含氟阴离子的组合物,并且进一步包括50mM的氧化铜(I) (Cu₂O,由正方形标记)或10mM的氧化铜(II) (CuO,由圆形标记)。

[0459] 如图17中可见,在0.5mA • cm⁻²和更高的电流中,对于包含CuO₂的EMI_m(HF)_{2.3}F清楚的阴极还原峰在-0.4V处是可见的,并且对于包含CuO的EMI_m(HF)_{2.3}F在-0.75V处是可见的。还原峰指示电极的表面的金属铜(Cu⁰)沉积。如图17中进一步可见,对于两种氧化铜,在0.05V处获得类似的阳极峰。阳极峰高度和其下的面积的差异表示GC的表面上金属铜沉积的速率(量)的差异。

[0460] 为了验证在图17中观察到的铜的沉积,使用铜(Cu⁰)箔进行循环伏安图的“阳极1”扫描。

[0461] 图18呈现了针对凝胶基参比电极的电化学电池在5mV/sec的扫描速率下记录的循环伏安图的比较曲线,所述电化学电池包括作为工作电极的玻璃碳和EMI_m(HF)_{2.3}F——根据本发明的一些实施方式的示例性含氟阴离子的组合物,并且进一步包括50mM的氧化铜(I) (Cu₂O,由正方形标记)或10mM的氧化铜(II) (CuO,由圆形标记),并且进一步显示表示用于溶解峰比较的铜箔“阳极1”分支(Cu⁰,由三角形标记)的曲线。

[0462] 如图18中可见,Cu峰值位置与来自CuO或CuO₂的先前沉积的铜金属的测量的阳极峰几乎相同,这指示CuO和CuO₂的阴极方向循环的确沉积铜。

[0463] 上文呈现的实验明确地显示了当前提供的根据本发明的一些实施方式的方法的用于将金属氧化物转化为可以电化学反应并且电化学地沉积在导电衬底上的种类的适用性。

[0464] 根据本发明的一些实施方式,此实验还指示可充电电化学电池装置(电池组)——基于作为电解质的含氟阴离子的组合物——的成功性能,其中沉积在阴极上的氧化物能够在再充电过程期间变回可沉积的金属离子并且补充阳极。

[0465] 虽然已经结合其具体实施方式描述了本发明,但是很明显许多替代选择、修改和变化将对本领域技术人员显而易见。因此,其意欲包含落入所述权利要求的精神的宽范围内的所有这样的替代选择、修改和变化。

[0466] 本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请以与下列相同的程度在此通过引用以其全部并入本说明书:如同每个单独的出版物、专利或专利申请被具体地和分别地指示通过引用并入本文一样。另外,本申请中任何参考文献的引用或鉴定不应当被解释为承认这样的参考文献可作为本发明的现有技术获得。关于使用章节标题的程度,它们不应当被解释为必然是限制性的。

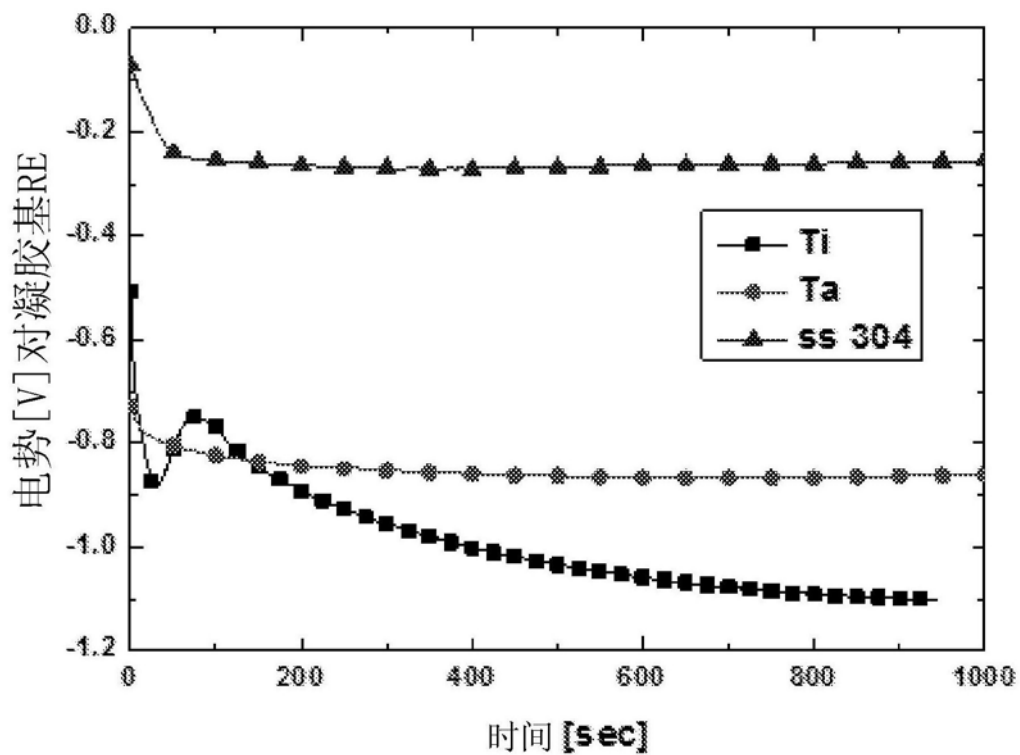


图1

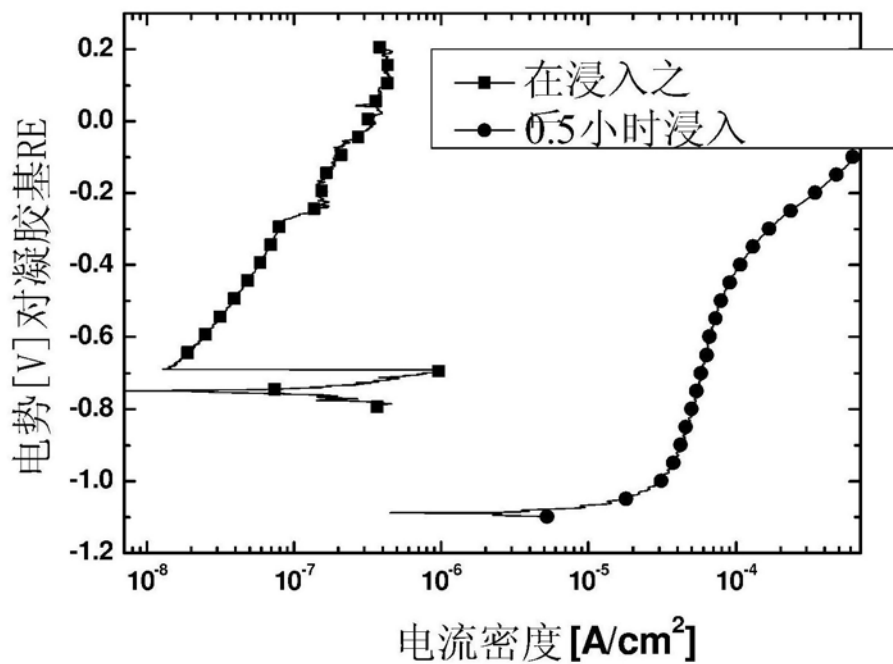


图2

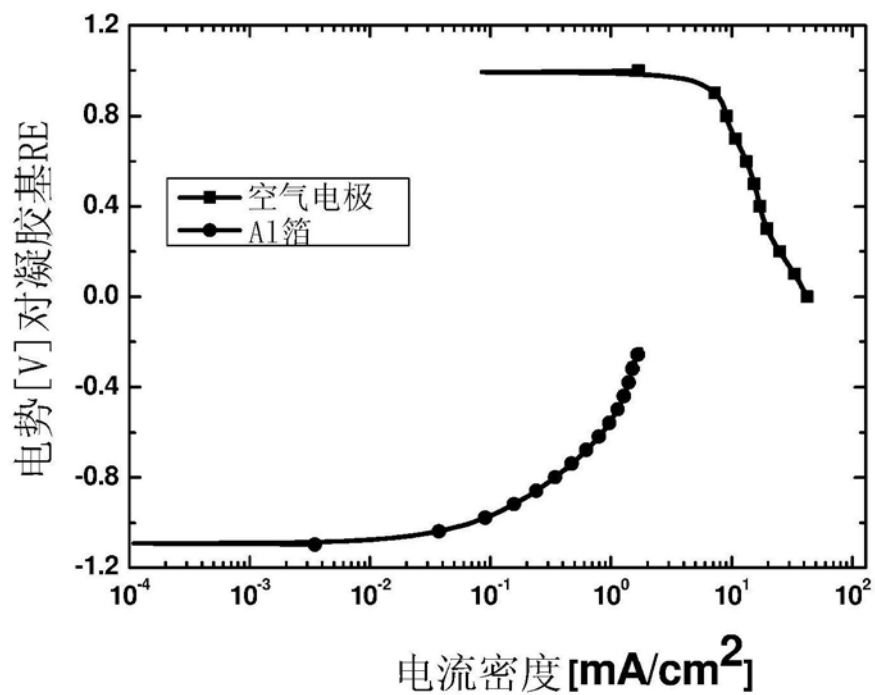


图3

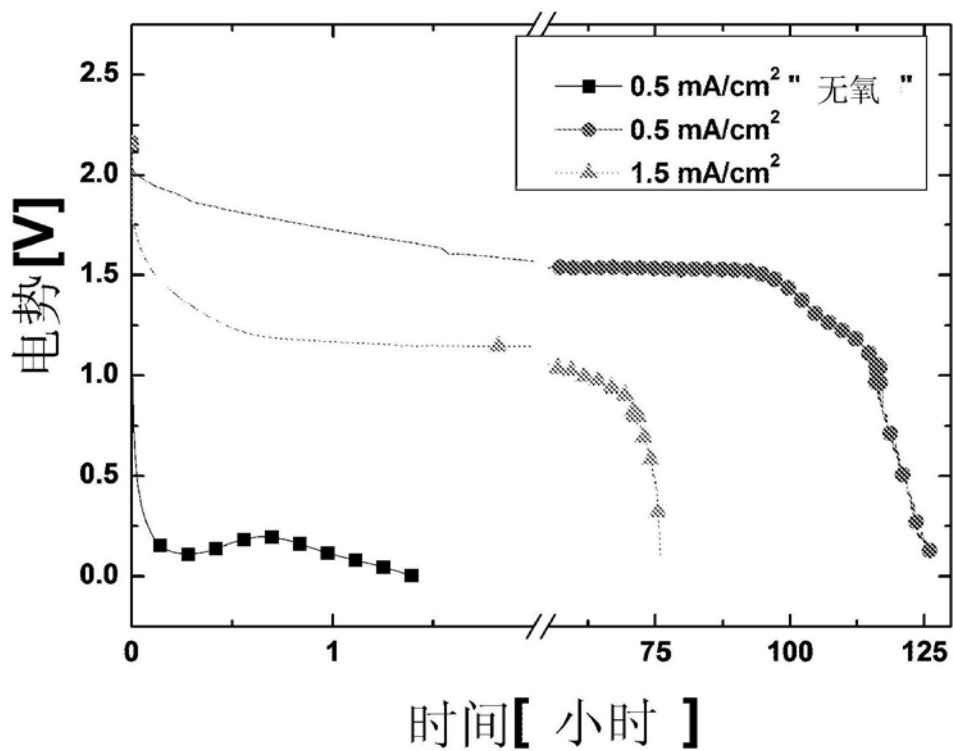


图4

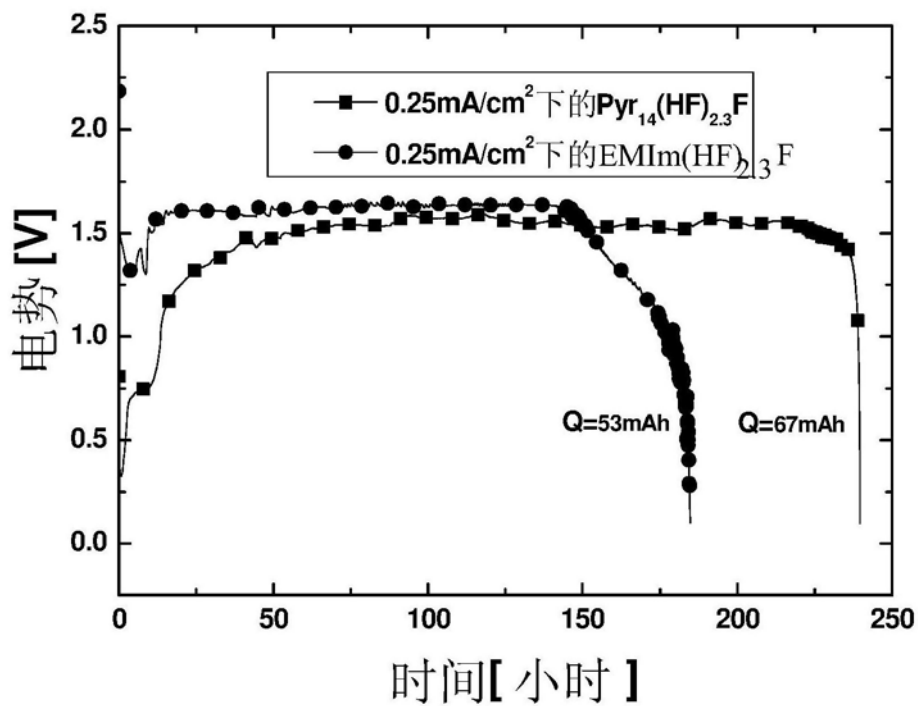


图5

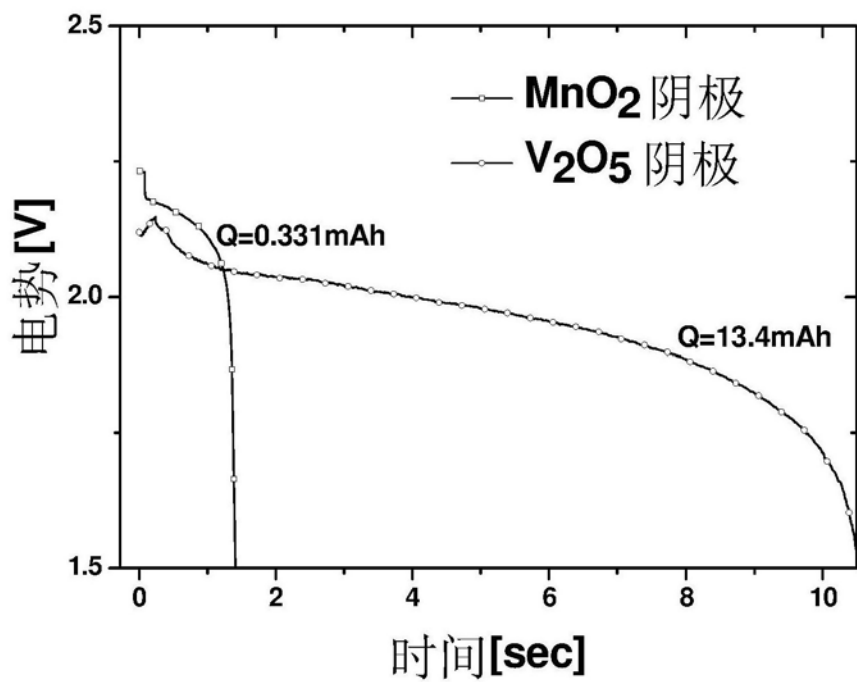


图6

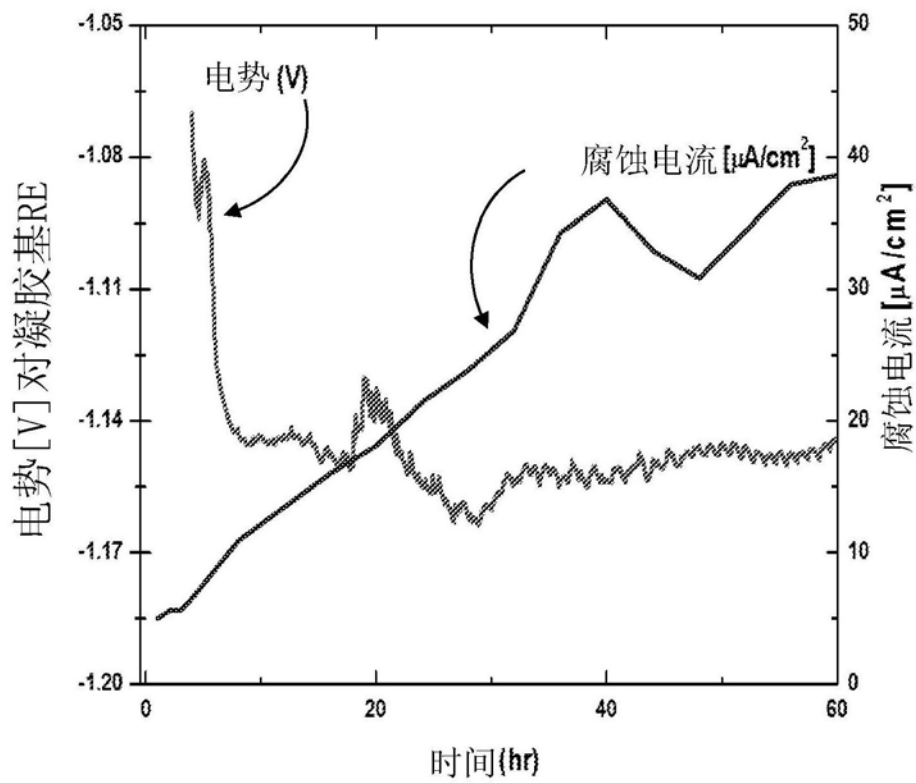


图7

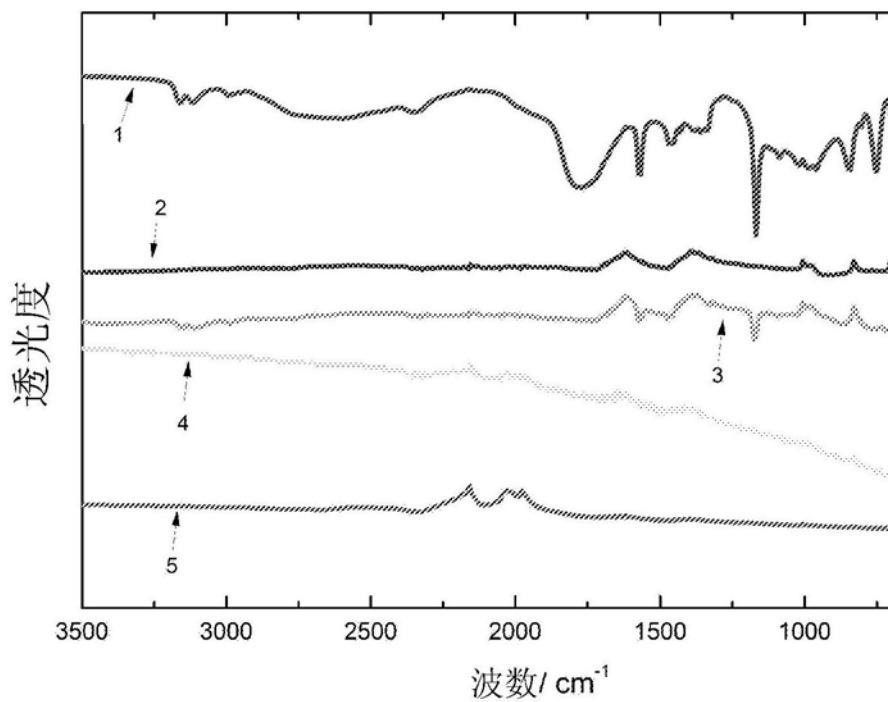


图8

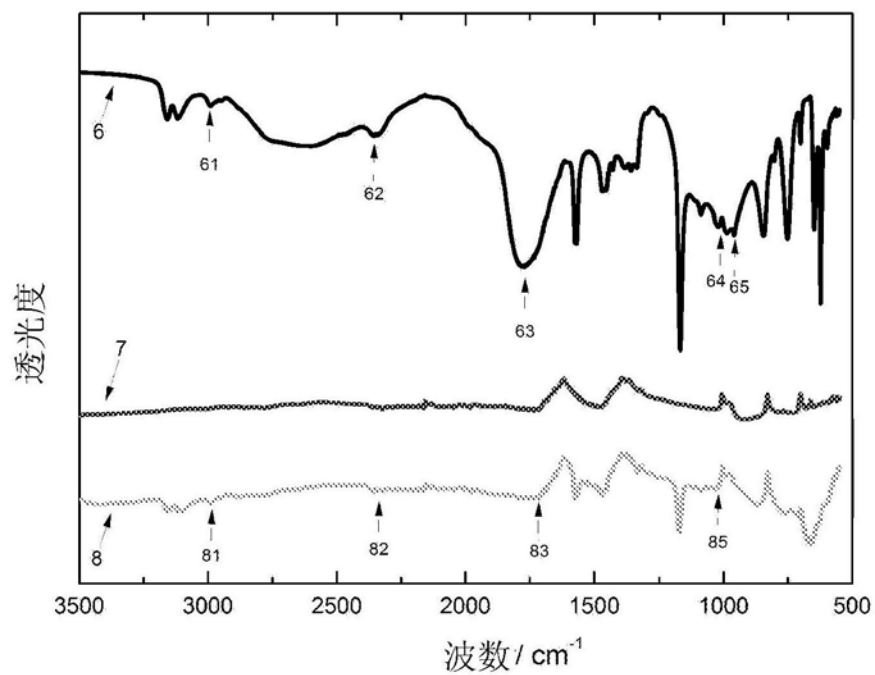


图9

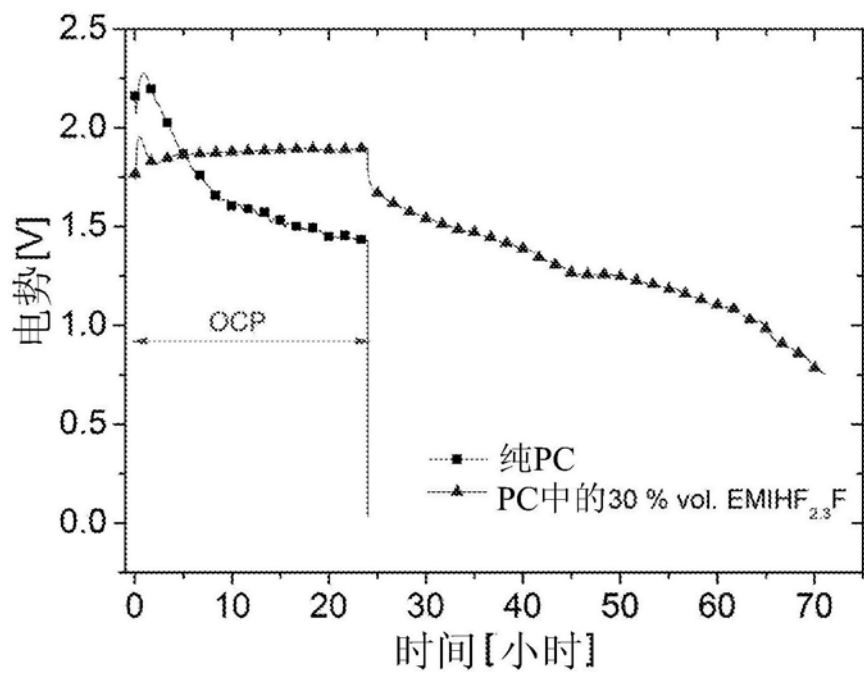


图10A

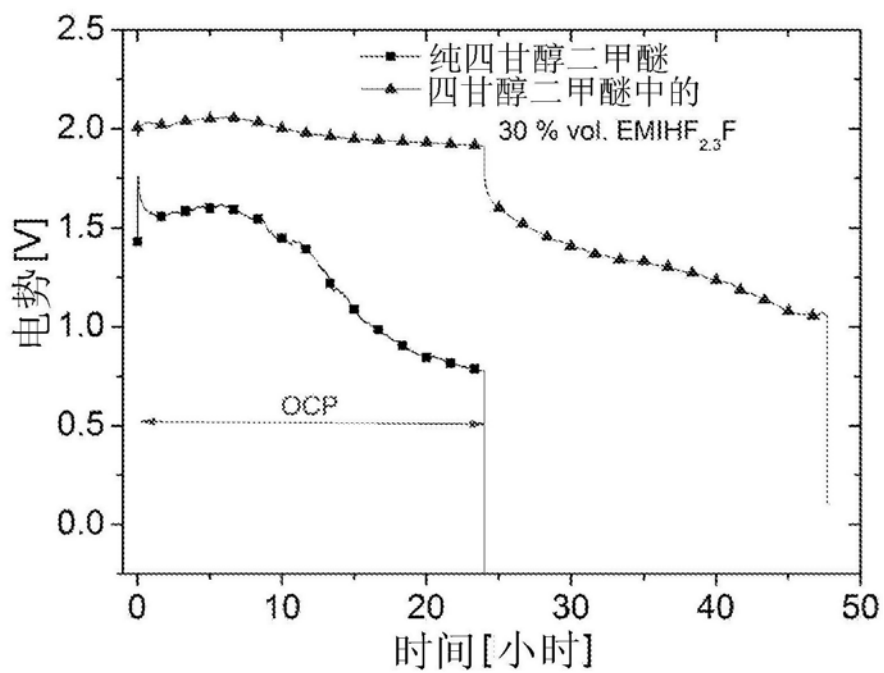


图10B

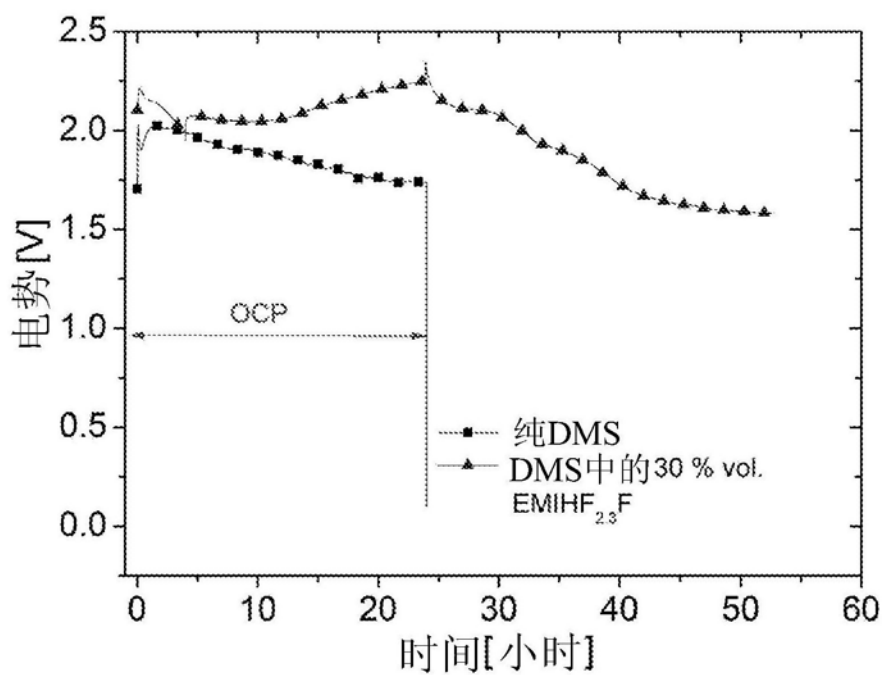


图10C

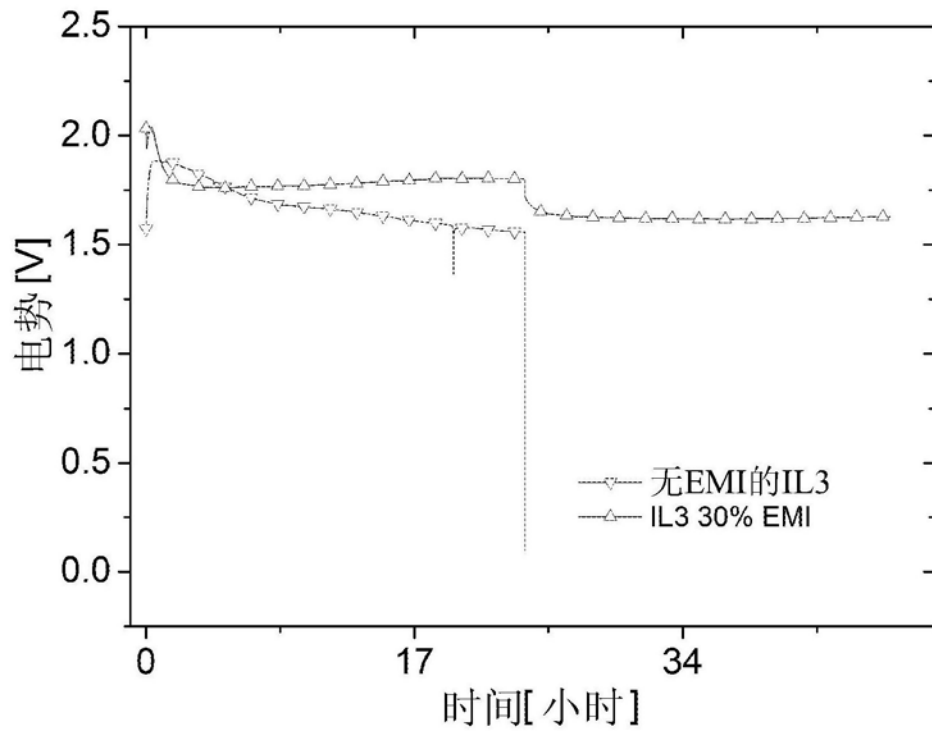


图10D

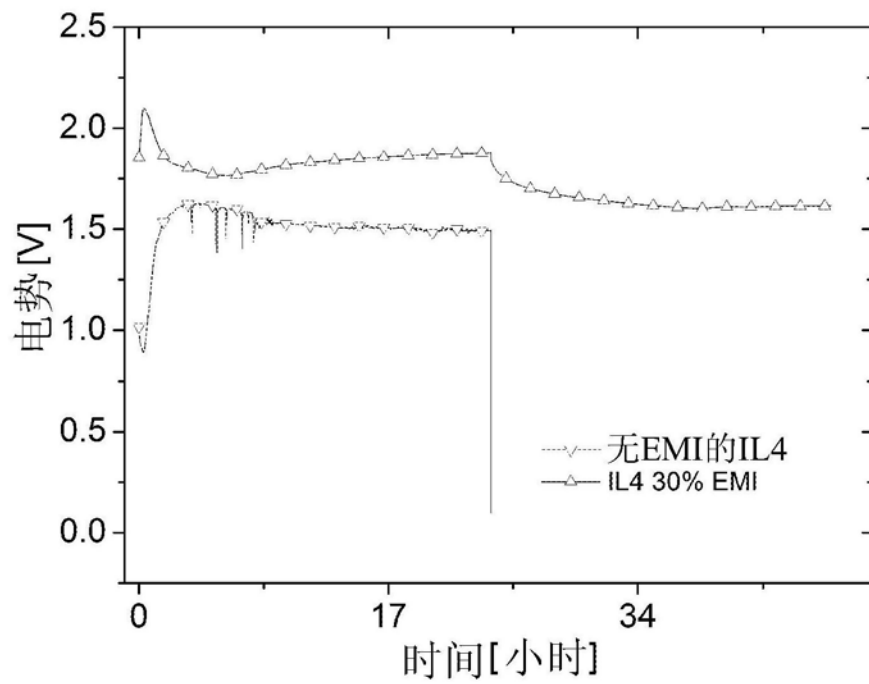


图10E

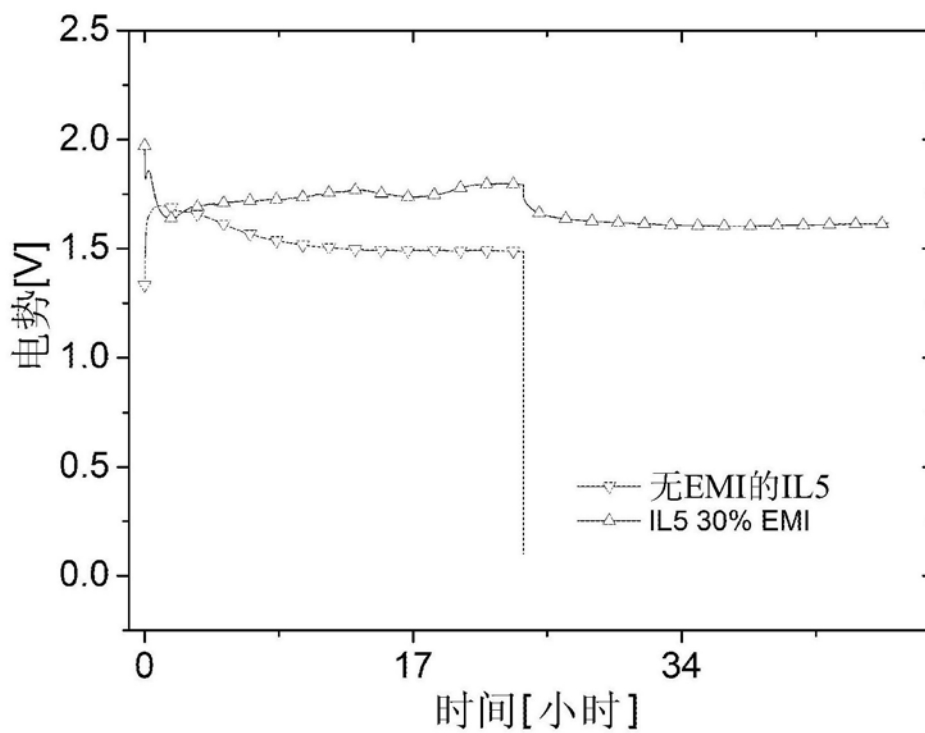


图10F

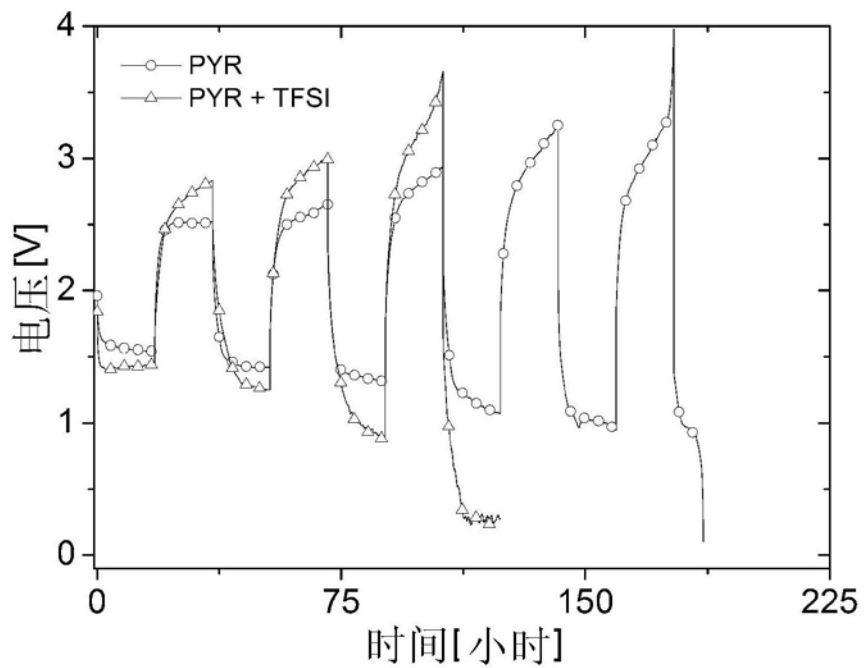


图11

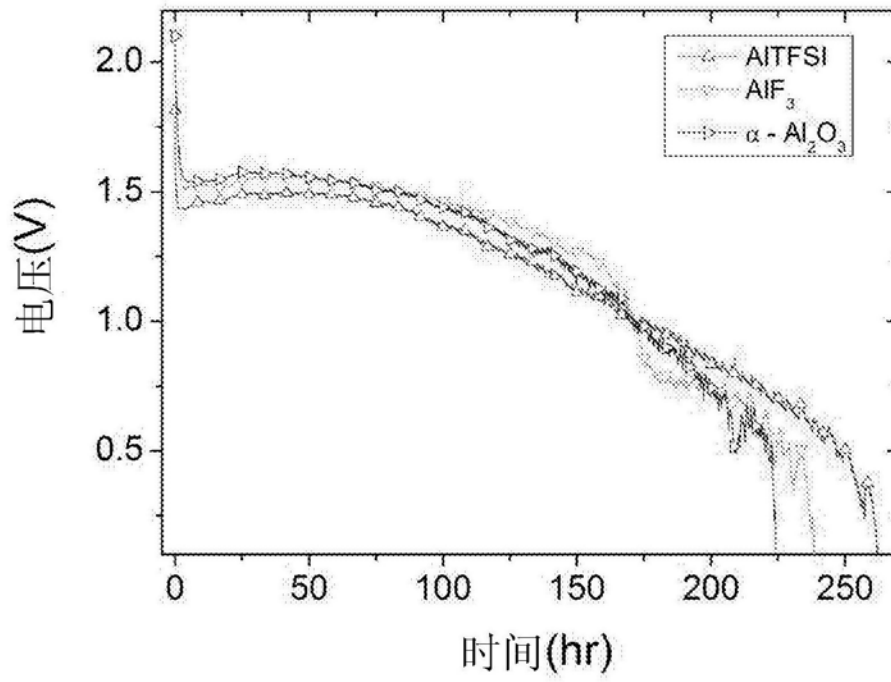


图12

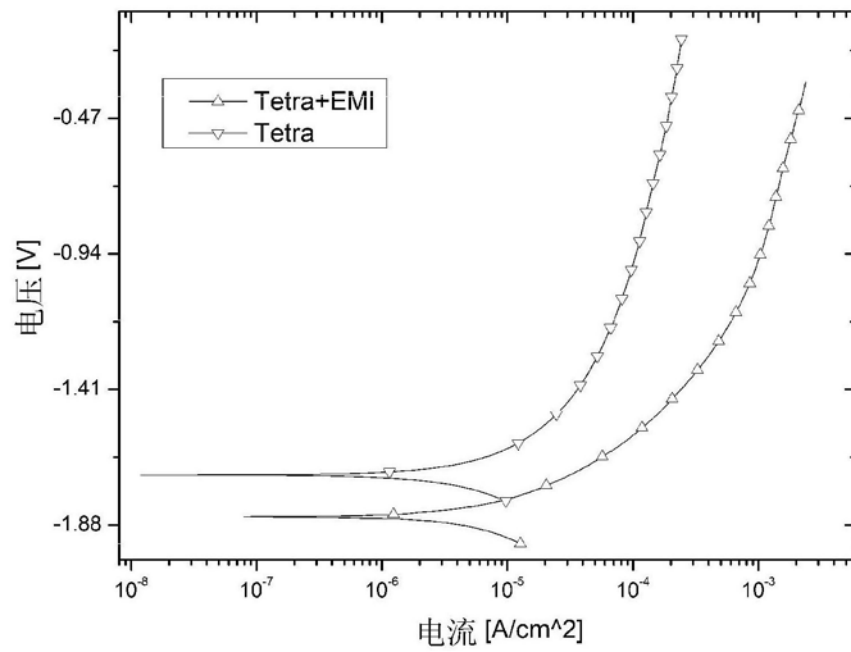


图13A

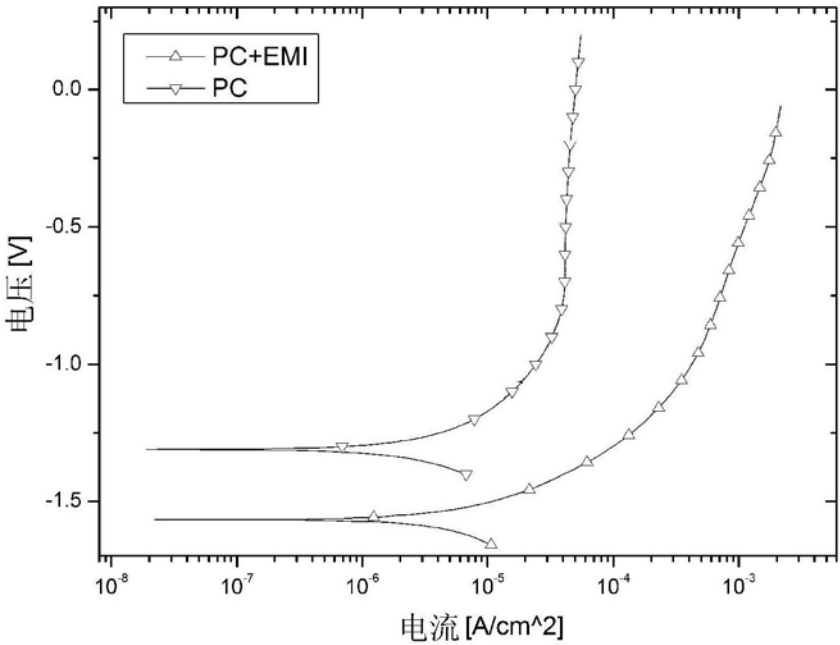


图13B

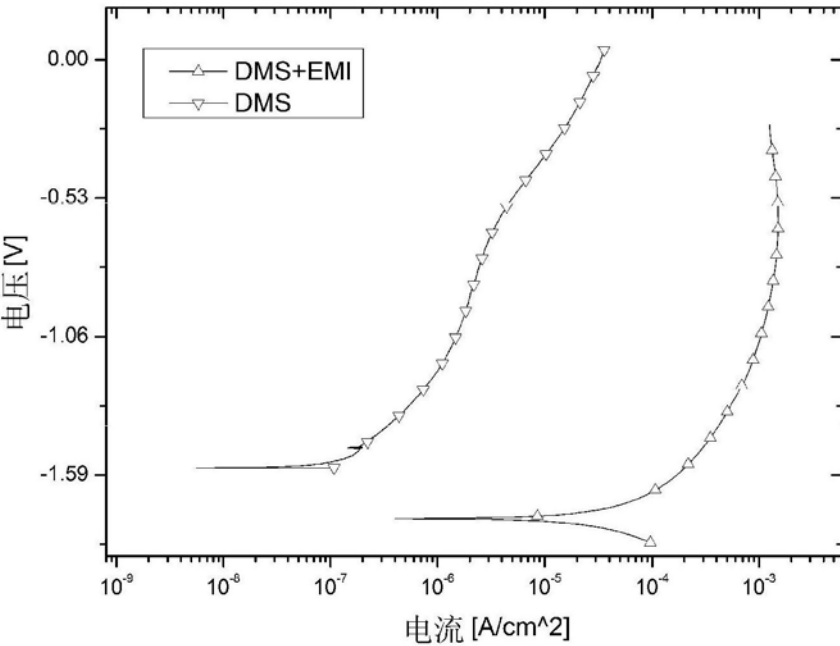


图13C

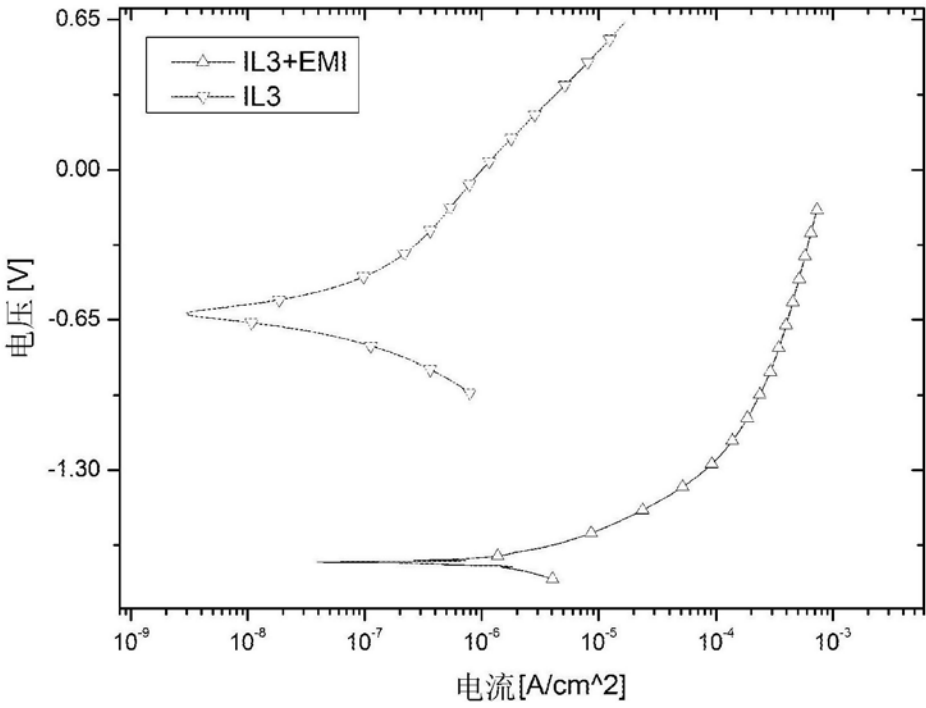


图13D

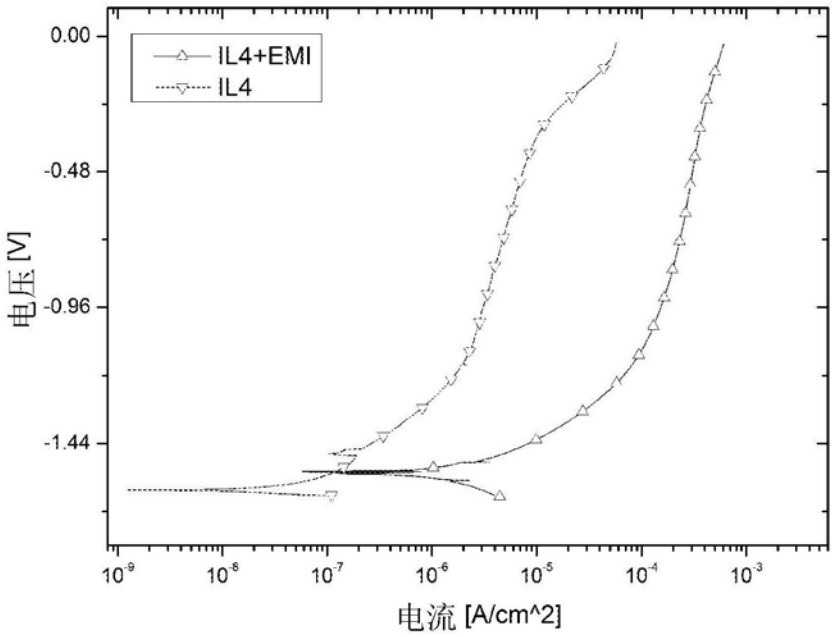


图13E

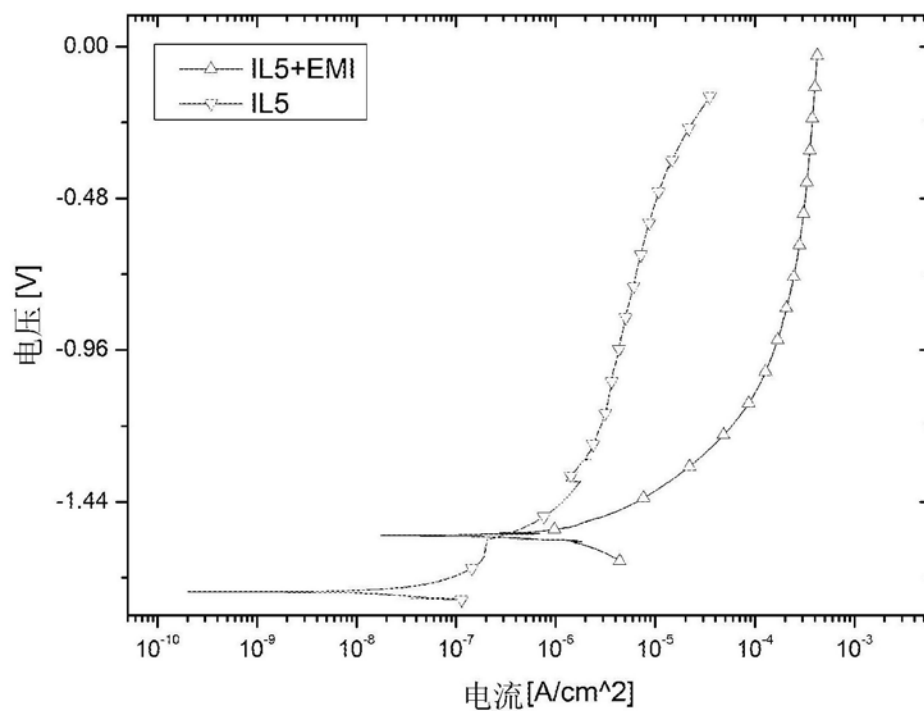


图13F

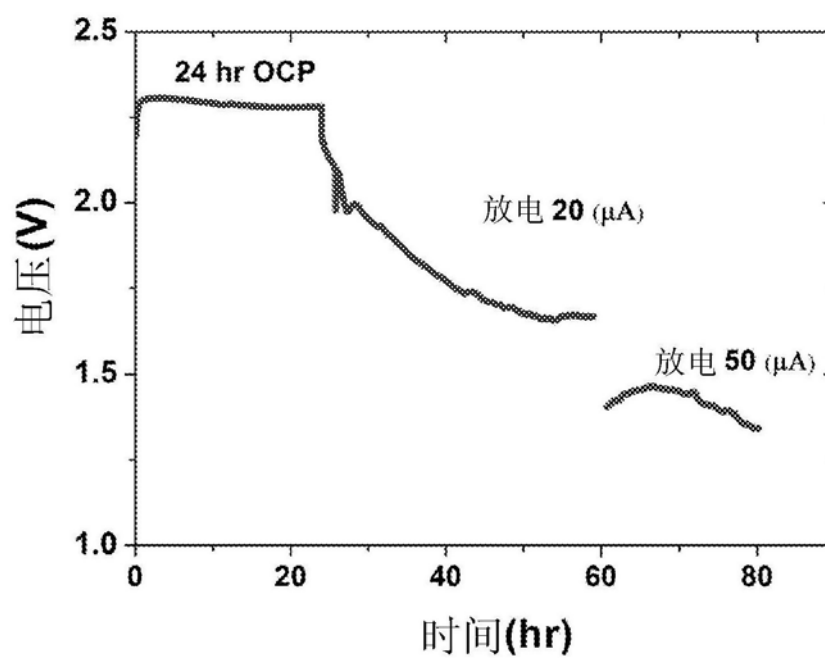


图14

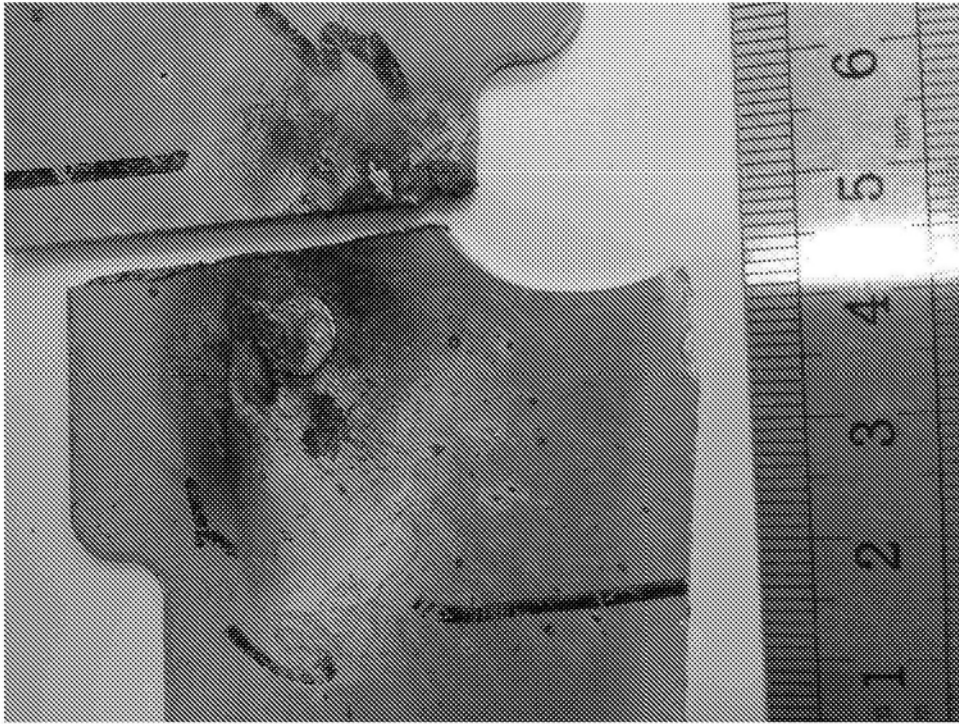


图15A

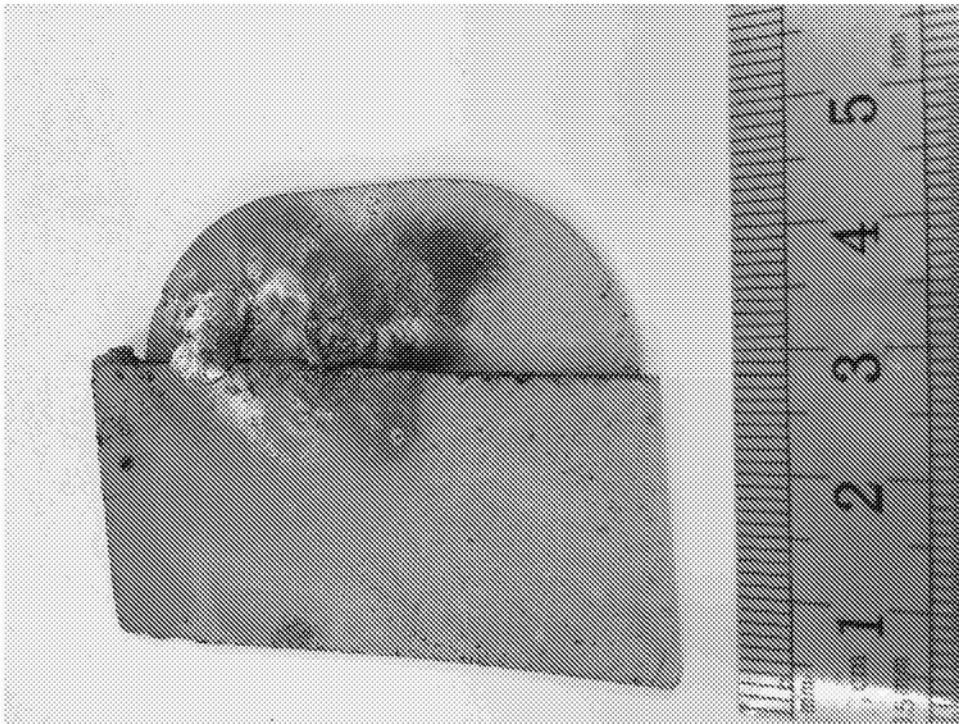


图15B

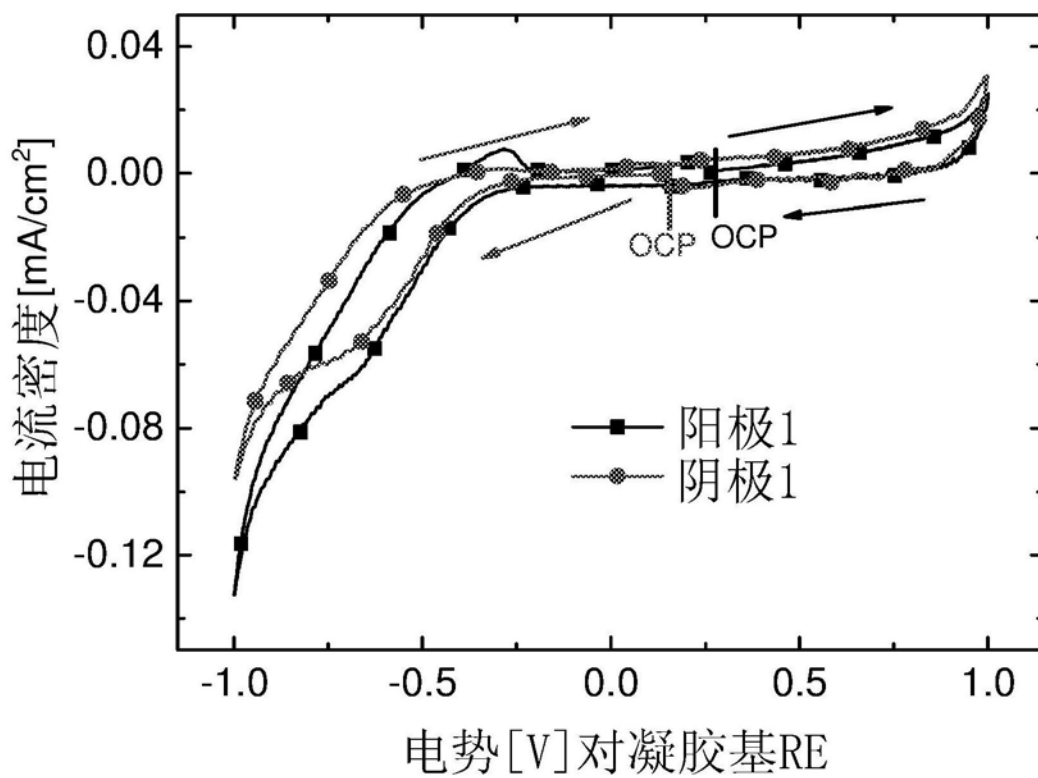


图16

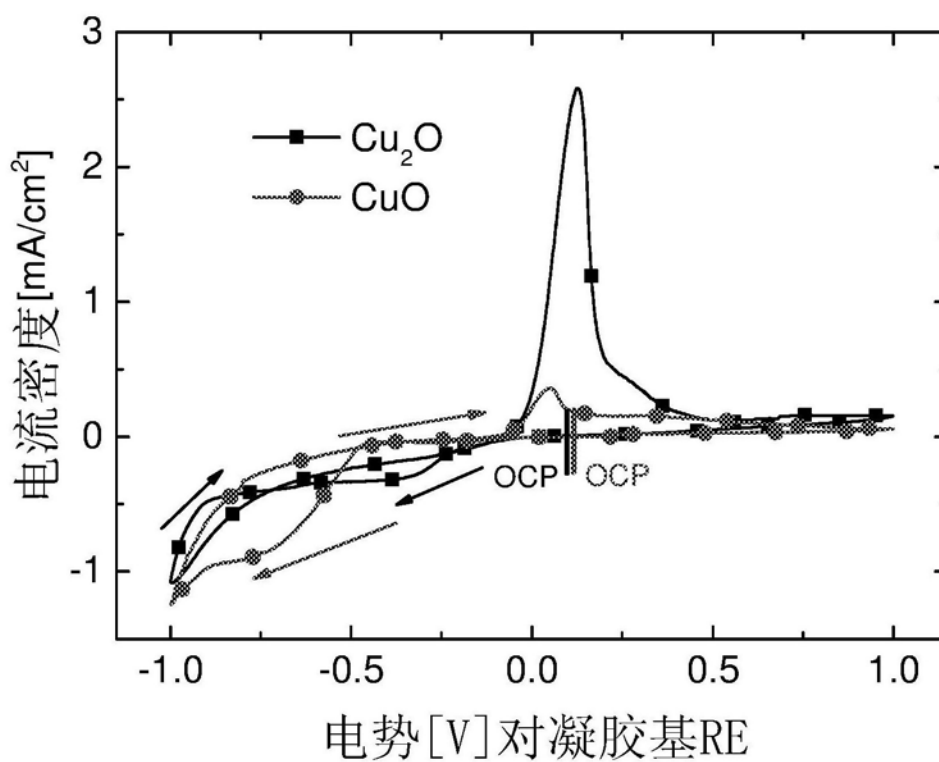


图17

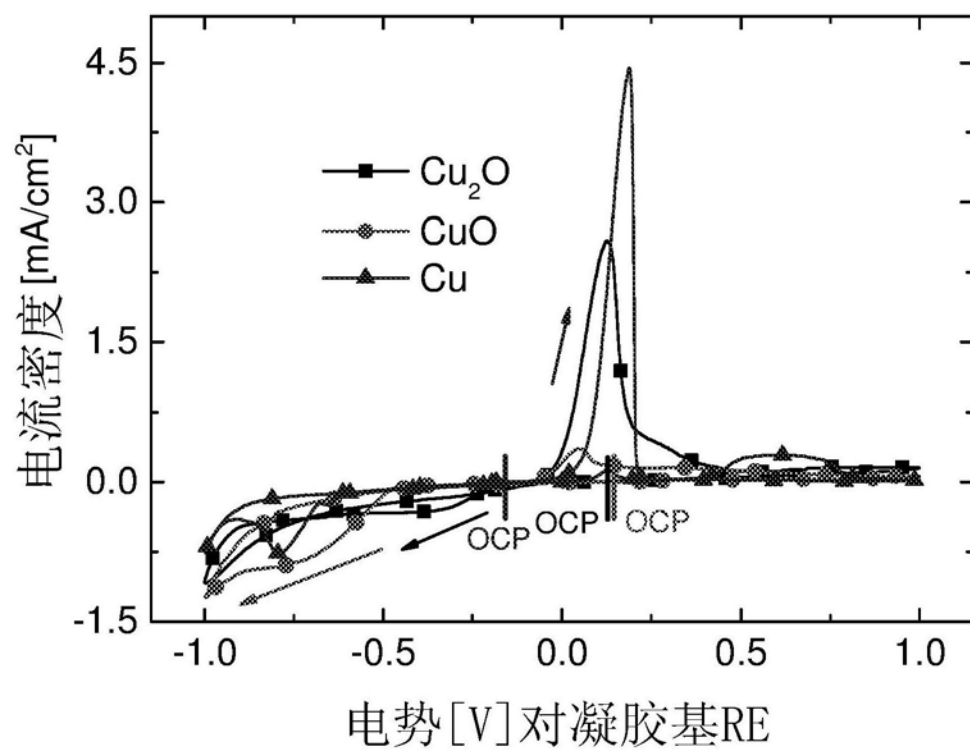


图18