



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107400903 B

(45)授权公告日 2020.03.27

(21)申请号 201710469240.X

C25D 7/00(2006.01)

(22)申请日 2017.06.20

C25D 5/50(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/66(2006.01)

申请公布号 CN 107400903 A

H01M 4/80(2006.01)

(43)申请公布日 2017.11.28

审查员 童晓晨

(73)专利权人 广东工业大学

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东
路729号

(72)发明人 施志聪 程乙峰 柯曦 刘军
刘丽英 王乃光

(74)专利代理机构 广东广信君达律师事务所
44329

代理人 杨晓松

(51)Int.Cl.

C25D 3/38(2006.01)

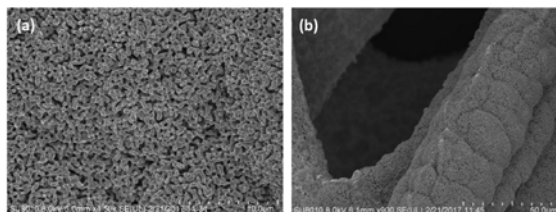
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法,该方法具体步骤包括:S1)在泡沫镍基底上自组装聚苯乙烯胶态晶体模板;S2)在自组装聚苯乙烯胶态晶体模板的泡沫镍表面电化学沉积铜;S3)将电镀铜后的基底进行退火处理除去聚苯乙烯胶态晶体模板。本发明通过在自组装聚苯乙烯胶态晶体模板的泡沫镍表面电化学沉积铜,然后在高温下把聚苯乙烯胶态晶体模板去除,获得三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。该泡沫镍具有大的比表面积,三维联通孔结构,将其作为锂二次电池集流体可以降低电极的有效电流密度,抑制锂枝晶的产生,且可以容纳沉积的锂金属,有效地提高电池在循环过程中的库伦效率和循环稳定性。



1. 一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法,其特征在于,包括如下具体步骤:

S1. 将泡沫镍浸入聚苯乙烯乳液中,蒸发干燥处理后取出,得到自组装聚苯乙烯胶态晶体的泡沫镍基底;

S2. 以步骤S1所得泡沫镍基底为工作电极,镀铂钛网为对电极,甘汞电极为参比电极,将上述电极浸入镀液中,所述镀液为 CuSO_4 和 H_2SO_4 混合液,所述 CuSO_4 的含量为 $0.06\sim 0.2\text{mol/L}$,所述 H_2SO_4 的含量为 $0.0005\sim 0.002\text{mol/L}$;在三电极体系中进行电化学沉积,得到沉积铜的泡沫镍基底;

S3. 对步骤S2所得沉积铜的泡沫镍基底进行退火处理,所述退火的升温速率为 $0.5\sim 5\text{ }^\circ\text{C/min}$,所述退火的温度为 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,所述退火的时间为 $1\sim 6\text{h}$,除去聚苯乙烯胶态晶体模板,得到三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。

2. 根据权利要求1所述的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述聚苯乙烯乳液为聚苯乙烯溶于无水乙醇中,所述聚苯乙烯乳液的质量浓度为 $25\sim 45\%$,所述聚苯乙烯乳液的粒径为 $50\sim 400\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法,其特征在于,步骤S1中所述干燥的温度为 $50\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,所述干燥的时间为 $6\sim 10\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法,其特征在于,步骤S2中所述电化学沉积的电流密度为 $9\sim 15\text{mA cm}^{-2}$,所述电化学沉积的温度为 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$,所述电化学沉积的时间为 $20\sim 240\text{min}$ 。

5. 一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍,其特征在于,所述三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍是通过权利要求1-4任一项所述的方法制备得到。

6. 权利要求5所述三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍在锂二次电池领域中的应用。

一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于多孔金属复合材料技术领域,更具体地,涉及一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 泡沫金属材料由于具有高的孔隙率、大的比表面积及独特的三维网状结构,在吸波、过滤、催化、储能等领域得到广泛的应用。由于泡沫镍的结构稳定、导电性良好、耐腐蚀且价格便宜,非常适合作为载体材料。例如,泡沫镍常作为集流体负载电池电极材料,在泡沫镍表面负载纳米功能材料可以用于电催化领域。目前,锂电池中由于锂枝晶的生长造成了锂电池循环性能差,安全性能低,将锂电池集流体中的铜箔加工成三维纳米多孔结构,抑制锂枝晶的生长从而提高电池性能,是提高锂电池性能的有效策略。工艺简单、成本低廉的纳米多孔铜制备方法的开发,成为锂电池行业备受关注的课题。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了克服现有技术的缺陷,提供一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法。该方法结合模板法与电化学沉积法,在泡沫镍基底上构筑三维纳米多孔铜结构,在微米级的多孔结构中创造性地引入了三维纳米多孔结构,形成多级泡沫复合结构。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种上述方法制备的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。该三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍具有大的比表面积和三维联通孔结构。

[0005] 本发明的再一目的在于提供上述三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的应用。

[0006] 本发明上述目的通过以下技术方案予以实现:

[0007] 一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍的制备方法,包括如下具体步骤:

[0008] S1.将泡沫镍浸入聚苯乙烯乳液中,蒸发干燥处理后取出,得到自组装聚苯乙烯胶态晶体的泡沫镍基底;

[0009] S2.以步骤S1所得泡沫镍基底为工作电极,镀铂钛网为对电极,甘汞电极为参比电极,将上述电极浸入镀液中,在三电极体系中进行电化学沉积,得到沉积铜的泡沫镍基底;

[0010] S3.对步骤S2所得沉积铜的泡沫镍基底进行退火处理,除去聚苯乙烯胶态晶体模板,得到三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。

[0011] 优选地,步骤S1中所述聚苯乙烯乳液为聚苯乙烯溶于无水乙醇中,所述聚苯乙烯乳液的质量浓度为25~45%,所述聚苯乙烯乳液的粒径为50~700nm。

[0012] 优选地,步骤S1中干燥的温度为50~80℃,所述干燥的时间为6~10h。

[0013] 优选地,步骤S2中所述镀液为CuSO₄和H₂SO₄混合液,所述CuSO₄的含量为0.06~0.2mol/L,所述H₂SO₄的含量为0.0005~0.002mol/L。

[0014] 优选地,步骤S2中所述电化学沉积的电流密度为9~15mA cm⁻²,所述电化学沉积的温度为20~40℃,所述电化学沉积的时间为20~240min。

[0015] 优选地,步骤S3中所述退火的升温速率为0.5~5℃/min,所述退火的温度为400~

600℃,所述退火的时间为1~6h。

[0016] 一种三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍是由上述的方法制备得到。

[0017] 所述三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍在锂二次电池领域中的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] 1. 本发明结合模板法与电化学沉积法,在泡沫镍基底上构筑三维纳米多孔铜结构,在微米级的多孔结构中创造性地引入了三维纳米多孔结构,形成多级泡沫复合结构。在泡沫镍基底上构筑三维纳米多孔铜相较于在平面导电基底上构筑的三维多孔铜具有更大比表面积,三维多孔铜孔间连通,孔径以及孔形貌可控。

[0020] 2. 本发明的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍具有大的比表面积,三维联通孔结构,将其作为锂二次电池集流体可以降低电极的有效电流密度,抑制锂枝晶的产生,且可以容纳沉积的锂金属,有效地提高电池在循环过程中的库伦效率和循环稳定性。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1中使用的泡沫镍表面的扫描电子显微镜照片。

[0022] 图2为实施例1得到的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍表面的扫描电子显微镜照片。

[0023] 图3为实施例1的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍和对比例1的商用泡沫镍作为锂电池集流体上负载锂负极循环充放电300圈的库伦效率对比图。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的内容,但不应理解为对本发明的限制。若未特别指明,实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0025] 实施例1

[0026] 1. 取分散在无水乙醇中的聚苯乙烯乳液,聚苯乙烯微球粒径为400nm,乳液质量比浓度为45%,将泡沫镍浸入聚苯乙烯乳液中,将其放入烘箱中,温度为60℃,乳液蒸发时间为6h。蒸发结束后取出泡沫镍,即可得到自组装聚苯乙烯胶态晶体的泡沫镍基底。

[0027] 2. 取180mL基础镀液(0.2mol/L CuSO_4 +0.0005mol/L H_2SO_4),以镀铂钛网为对电极,甘汞电极为参比电极,将步骤1制得的样品为工作电极,在三电极体系中进行电化学沉积,电极工作面积为 1cm^2 ,沉积电流为12mA;沉积温度为30℃,沉积时间为120min,电沉积结束后将泡沫镍取出,用去离子水反复清洗多次,用氮气吹干。

[0028] 3. 取步骤2制得的样品在3%的氩氢混合气氛保护下退火,升温速率为 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$,退火温度为450℃,退火时间为4h,退火结束后取出,用无水乙醇反复清洗,用氮气吹干,即可得到三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。

[0029] 4. 将步骤3制得的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍作为阴极,锂片为阳极,在三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍上电沉积 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的金属锂。

[0030] 5. 将步骤4制得的金属锂电极与磷酸铁锂负组装机全电池。

[0031] 6. 将步骤3制得的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍和作为对电极的锂片组装成金属锂半电池。

[0032] 7. 将步骤6组装的电池在0~1V的电压区间以 $50\mu\text{A}$ 的电流充放电循环5周,以消除

表面污染和稳定SEI膜。然后按 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的容量密度以 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行充放电循环,充电截止电压为1V。

[0033] 利用扫描电子显微镜对步骤1中使用的泡沫镍进行表征,图1为本发明实施例中使用的泡沫镍表面的扫描电子显微镜图片。从图1中可以看出泡沫镍表面比较光滑。利用扫描电子显微镜对步骤3中得到的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍材料进行表征,图2为本实施例得到的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍表面的扫描电子显微镜照片。其中,(a)为放大600倍,(b)为放大4500倍。从图2中可以看出,三维纳米多孔铜均一旦致密地包覆在泡沫镍的骨架表面。从图1和图2(b)可以看到泡沫镍很好地上生长了一层纳米多孔铜。从图2(a)可以看到纳米多孔铜呈现蠕虫状的微孔形貌,孔径均匀,孔间相互连通。

[0034] 图3为实施例1的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍和对比例1的商用泡沫镍作为锂电池集流体上负载锂负极循环充放电300圈的库伦效率对比图。从图3可以看出金属锂为负极,分别以泡沫镍和三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍为对电极,组装成半电池并进行电池充放电测试,在容量密度为 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$,电流密度为 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,充电截止电压为1V的测试条件下,三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍比泡沫铜有更高的循环寿命和循环稳定性,在100圈之后拥有更高的库伦效率。

[0035] 实施例2

[0036] 1.取分散在无水乙醇中的聚苯乙烯乳液,聚苯乙烯微球粒径为50nm,乳液质量比浓度为30%,将泡沫镍浸入聚苯乙烯乳液中,将其放入烘箱中,温度为 50°C ,乳液蒸发时间为10h。蒸发结束后取出泡沫镍,即可得到自组装聚苯乙烯胶态晶体的泡沫镍基底。

[0037] 2.取180mL基础镀液($0.1\text{mol/L CuSO}_4+0.002\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$),以镀铂钛网为对电极,甘汞电极为参比电极,将步骤1制得的样品为工作电极,在三电极体系中进行电化学沉积,电极工作面积为 1cm^2 ,沉积电流为9mA;沉积温度为 35°C ,沉积时间为200min,电沉积结束后将泡沫镍取出,用去离子水反复清洗多次,用氮气吹干。

[0038] 3.取步骤2制得的样品在3%的氩氢混合气氛保护下退火,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,退火温度为 450°C ,退火时间为6h,退火结束后取出,用无水乙醇反复清洗,用氮气吹干,即可得到三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。

[0039] 4.将步骤3制得的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍作为阴极,锂片为阳极,在三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍上电沉积 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的金属锂。

[0040] 5.将步骤4制得的金属锂电极与磷酸铁锂负极组装成全电池。

[0041] 6.将步骤3制得的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍和作为对电极的锂片组装成金属锂半电池。

[0042] 7.将步骤6组装的电池在0~1V的电压区间以 $50\mu\text{A}$ 的电流充放电循环5周,以消除表面污染和稳定SEI膜。然后按 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的容量密度以 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行充放电循环,充电截止电压为1V。

[0043] 实施例3

[0044] 1.取分散在无水乙醇中的聚苯乙烯乳液,聚苯乙烯微球粒径为700nm,乳液质量比浓度为25%,将泡沫镍浸入聚苯乙烯乳液中,将其放入烘箱中,温度为 75°C ,乳液蒸发时间为5h。蒸发结束后取出泡沫镍,即可得到自组装聚苯乙烯胶态晶体的泡沫镍基底。

[0045] 2.取180mL基础镀液($0.06\text{mol/L CuSO}_4+0.001\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$),以镀铂钛网为对电极,

甘汞电极为参比电极,将步骤1制得的样品为工作电极,在三电极体系中进行电化学沉积,电极工作面积为 1cm^2 ,沉积电流为 15mA ;沉积温度为 20°C ,沉积时间为 20min ,电沉积结束后将泡沫镍取出,用去离子水反复清洗多次,用氮气吹干。

[0046] 3.取步骤2制得的样品在3%的氩氢混合气氛保护下退火,升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$,退火温度为 600°C ,退火时间为 1h ,退火结束后取出,用无水乙醇反复清洗,用氮气吹干,即可得到三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍。

[0047] 4.将步骤3制得的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍作为阴极,锂片为阳极,在三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍上电沉积 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的金属锂。

[0048] 5.将步骤4制得的金属锂电极与磷酸铁锂负极组装成全电池。

[0049] 6.将步骤3制得的三维纳米多孔铜修饰的泡沫镍和作为对电极的锂片组装成金属锂半电池。

[0050] 7.将步骤6组装的电池在 $0\sim 1\text{V}$ 的电压区间以 $50\mu\text{A}$ 的电流充放电循环5周,以消除表面污染和稳定SEI膜。然后按 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的容量密度以 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行充放电循环,充电截止电压为 1V 。

[0051] 对比例1

[0052] 1.将商用泡沫镍作为阴极,锂片为阳极,在镍铜集流体上电沉积 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的金属锂。

[0053] 2.将步骤1制得的金属锂电极与磷酸铁锂负极组装成全电池。

[0054] 3.将步骤2制得的泡沫镍和作为对电极的锂片组装成金属锂半电池。

[0055] 4.将步骤3组装的电池在 $0\sim 1\text{V}$ 的电压区间以 $50\mu\text{A}$ 的电流充放电循环5周,以消除表面污染和稳定SEI膜。然后按 $1\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的容量密度以 $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行充放电循环,充电截止电压为 1V 。

[0056] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合和简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

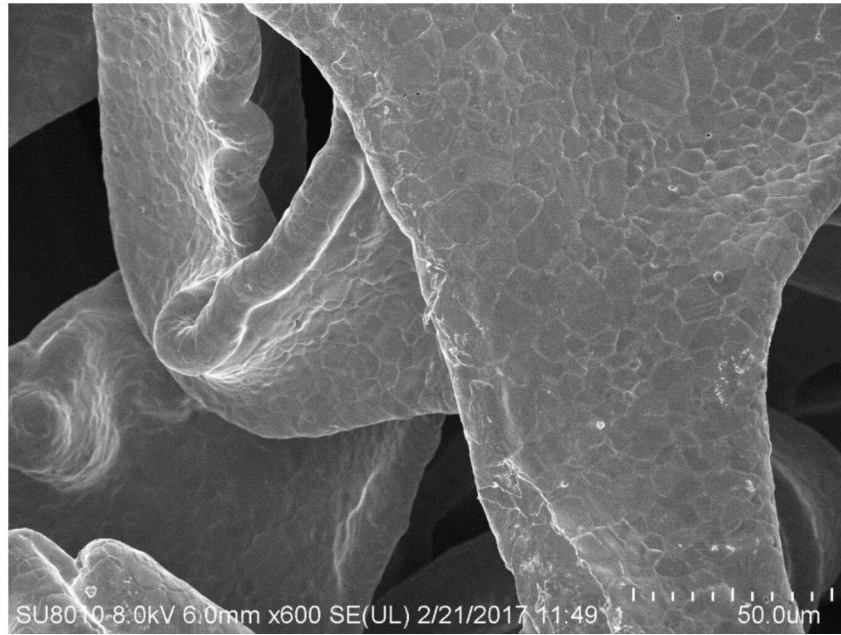


图1

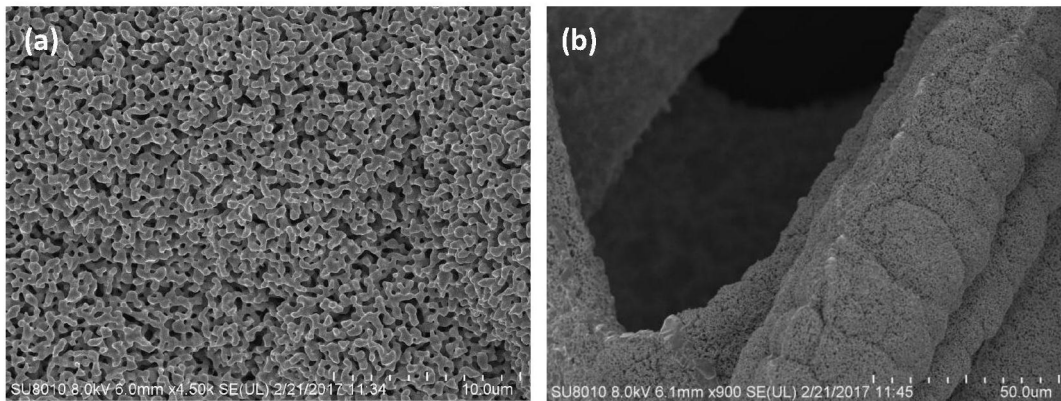


图2

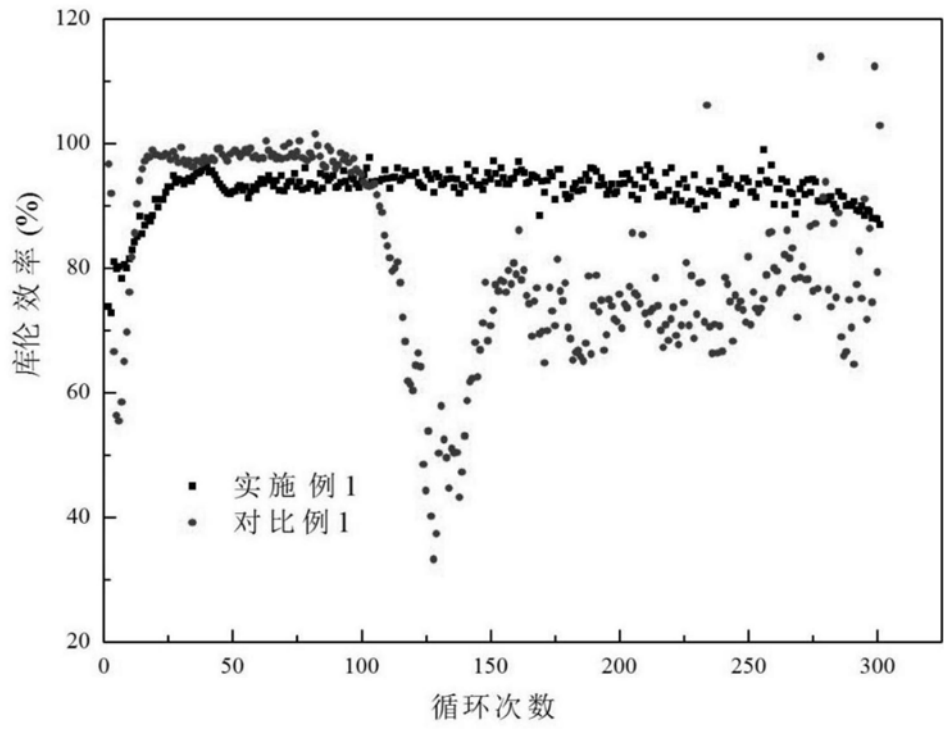


图3