



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116864912 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 10

(21) 申请号 202310855952.0

H01M 50/44 (2021.01)

(22) 申请日 2018.12.18

H01M 50/434 (2021.01)

(30) 优先权数据

H01M 50/46 (2021.01)

62/609,796 2017.12.22 US

H01M 50/489 (2021.01)

(62) 分案原申请数据

H01M 10/04 (2006.01)

201880088803.3 2018.12.18

H01M 10/052 (2010.01)

(71) 申请人 新罗纳米技术有限公司

H01M 10/0525 (2010.01)

地址 美国加利福尼亚

H01M 10/054 (2010.01)

(72) 发明人 盖尔普·禹沈 约翰·朗德布什

H01M 10/058 (2010.01)

卡尔·库林斯基

H01M 10/0587 (2010.01)

(74) 专利代理机构 北京瀚仁知识产权代理事务

H01M 10/42 (2006.01)

所(普通合伙) 11482

H01G 11/52 (2013.01)

专利代理师 宋宝库 江宇

H01G 11/06 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

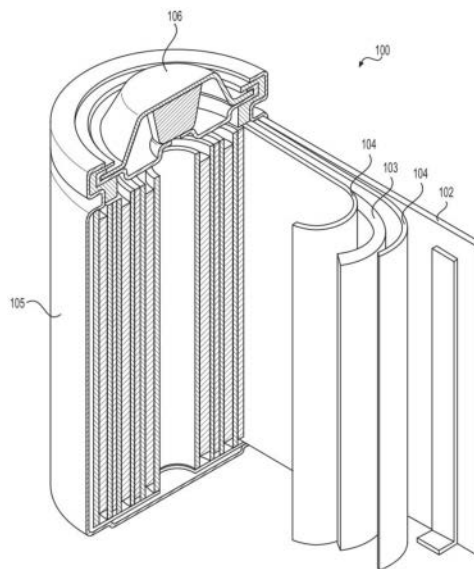
权利要求书4页 说明书37页 附图13页

(54) 发明名称

具有含陶瓷的分隔器层的分隔器

(57) 摘要

本申请的实施例涉及具有含陶瓷的分隔器层的分隔器。所述含陶瓷的分隔器层包含多孔的金属氧化物纤维，金属氧化物纤维的直径在约3nm至约2 μm的范围内，长径比在约20至约100,000的范围内，并且所述多孔金属氧化物纤维之间的总开孔体积在约0.01cm<sup>3</sup>/g至约1cm<sup>3</sup>/g的范围内。



1. 一种制造电池单元组件的方法,所述电池单元组件包括第一电极、第二电极和分隔器,所述方法包含:

(A1) 提供包含金属氧化物纤维、金属氢氧化物纤维或金属羟基氧化物纤维的分散体和溶剂组合物;

(A2) 将所述分散体直接涂覆在所述第一电极的卷上,以在所述第一电极上形成所述分隔器的第一层;

(A3) 提供所述第二电极;和

(A4) 组装所述第一电极和所述第二电极,其中所述分隔器位于所述第一电极和所述第二电极之间;

其中:

所述分隔器的厚度范围在约 $0.5\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 之间;和

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维的特征在于直径在约 $3\text{nm}$ 至约 $2\mu\text{m}$ 的范围内以及长径比在约20至约100,000的范围内。

2. 根据权利要求1所述的方法,所述方法进一步包含:在约 $40^\circ\text{C}$ 至约 $200^\circ\text{C}$ 的温度范围内热处理至少所述第一层。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中:

(A3) 包含将所述分散体直接涂覆在所述第二电极的卷上以形成所述分隔器的第二层。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述分隔器不包含任何独立的分隔器层。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维、或所述金属羟基氧化物纤维包含约2原子%至约40原子%的铝(A1)。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述分隔器另外包含在约0.1重量%至约50重量%范围内的聚合物。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中:

所述聚合物包含在约 $70^\circ\text{C}$ 至约 $120^\circ\text{C}$ 范围内熔化的热塑性塑料。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中:

所述聚合物包含聚合物粘合剂。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维中的至少一些通过烧结或化学键相互结合。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述分隔器的孔隙率在约25体积%至约80体积%的范围内。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维的总孔体积在约 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述第一电极是阳极电极;并且

其中所述阳极电极包含约3重量%至约70重量%的硅(Si)。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述溶剂组合物包含以下一种或多种：水、醇、乙二醇、乙二醇醚、醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲基乙基酮(MEK)、六甲基磷酰胺、环戊酮、乙腈，四亚甲基亚砷、 $\epsilon$ -己内酯。

14. 根据权利要求1所述的方法，其中：

所述分散体的涂覆是通过喷涂、狭缝模头涂覆、凹面涂、浸涂、辊涂和/或刀口涂进行的。

15. 根据权利要求1所述的方法，其中：

所述分隔器表现出在约0.1mm至约3cm范围内的最小弯曲半径。

16. 根据权利要求1所述的方法，其中：

所述分隔器表现出在约1MPa至约1000MPa范围内的拉伸强度。

17. 根据权利要求1所述的方法，其中：

所述分隔器表现出在约10nm至约1 $\mu$ m范围内的孔排阻大小。

18. 根据权利要求1所述的方法，其中：

在所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维上沉积官能表面涂层，所述官能表面涂层表现出约0.3nm至约30nm范围内的表面层厚度，所述官能表面涂层包含聚合物、碳、电介质和/或不同的陶瓷材料。

19. 根据权利要求1所述的方法，其中：

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维是通过醇盐前体纤维的转化来生产的。

20. 根据权利要求1所述的方法，其中：

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维包含(1)具有第一直径子范围内的第一平均直径和第一平均长径比的第一组所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维和(2)具有第二直径子范围内的第二平均直径和第二平均长径比的第二组所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维。

21. 根据权利要求20所述的方法，其中：

所述第一直径子范围在约5-8nm之间；以及

所述第二直径子范围在约40-60nm之间。

22. 根据权利要求20所述的方法，其中：

所述第一平均长径比约为1000；以及

所述第二平均长径比在约150至约250之间。

23. 一种电池单元组件，所述电池单元组件包括：

第一电极；

第二电极；和

位于所述第一电极和所述第二电极之间的分隔器；

其中：

所述分隔器包含第一层，所述第一层包含金属氧化物纤维、金属氢氧化物纤维或金属羟基氧化物纤维，所述第一层被直接沉积在所述第一电极上；

所述分隔器的厚度范围在约0.5 $\mu$ m至约10 $\mu$ m之间；和

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维的特征在于直径在约3nm至约2 $\mu$ m的范围内以及长径比在约20至约100,000的范围内。

24. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器包含第二层,所述第二层包含金属氧化物纤维、金属氢氧化物纤维或金属羟基氧化物纤维,所述第二层被沉积在所述第一层上。

25. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器不包含任何独立的分隔器层。

26. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中,所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维包含约2原子%至约40原子%的铝(A1)。

27. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器另外包含在约0.1重量%至约50重量%范围内的聚合物。

28. 根据权利要求27所述的电池单元组件,其中:

所述聚合物包含熔点在约70°C至约120°C范围内的热塑性塑料。

29. 根据权利要求27所述的电池单元组件,其中:

所述聚合物包含聚合物粘合剂。

30. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维中的至少一些通过烧结或化学键相互结合。

31. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器的孔隙率在约25体积%至约80体积%的范围内。

32. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述金属氧化物纤维的总孔体积在约0.1cm<sup>3</sup>/g至约1cm<sup>3</sup>/g的范围内。

33. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述第一电极是阳极电极;并且

其中所述阳极电极包含约3重量%至约70重量%的硅(Si)。

34. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器表现出在约0.1mm至约3cm范围内的最小弯曲半径。

35. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器表现出在约1MPa至约1000MPa范围内的拉伸强度。

36. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述分隔器表现出在约10nm至约1 $\mu$ m范围内的孔排阻大小。

37. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维包含官能表面涂层,所述官能表面涂层表现出约0.3nm至约30nm范围内的表面层厚度,所述官能表面涂层包含聚合物、碳、电介质和/或不同的陶瓷材料。

38. 根据权利要求23所述的电池单元组件,其中:

所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维包含(1)具有第一直径子范围内的第一平均直径和第一平均长径比的第一组所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维和(2)具有第二直径子范围内的第二平均

直径和第二平均长径比的第二组所述金属氧化物纤维、所述金属氢氧化物纤维或所述金属羟基氧化物纤维。

39. 根据权利要求38所述的电池单元组件, 其中:

所述第一直径子范围在约5-8nm之间; 以及

所述第二直径子范围在约40-60nm之间。

40. 根据权利要求38所述的电池单元组件, 其中:

所述第一平均长径比约为1000; 以及

所述第二平均长径比在约150至约250之间。

41. 一种电池单元, 包括:

权利要求23的所述电池单元组件; 和

电解质;

其中:

所述电解质被渗透到所述电池单元组件的所述分隔器中。

## 具有含陶瓷的分隔器层的分隔器

### 母案信息

本申请是申请号为“201880088803.3”、标题为“具有含陶瓷的分隔器层的分隔器”的中国专利申请的分案申请。

### 根据35 U.S.C. §119要求优先权

[0001] 本专利申请要求2017年12月22日提交的题为“具有分隔电极用柔性陶瓷层的可靠能量存储装置”的美国临时申请No. 62/609,796的权益,所述临时申请的全部内容通过引用明确地并入本文。

### 技术领域

[0002] 领域

[0003] 本公开的实施方案通常涉及具有含陶瓷的分隔器层的分隔器的设计和制造及其在电化学能量存储装置和其它应用中的用途,以及包括具有含陶瓷的分隔器层的分隔器的改良能量存储装置的设计和制造。

### 背景技术

[0004] 背景

[0005] 部分地由于其相对高的能量密度、相对高的比能量、重量轻和潜在的长寿命,高级可再充电电池对于广泛的消费电子设备、机动车辆、电网存储和其它重要应用是理想的。然而,尽管这些电化学能量存储装置在商业上日益普及,但仍需要进一步的发展,特别是对于在低排放或零排放、混合动力车辆或全电动汽车、消费电子设备、节能货船和机车、航空航天应用和电网中的潜在应用。特别地,对于多种电化学电容器和可再充电电池,如可再充电金属和金属离子电池(如可再充电锂电池和锂离子电池、可再充电钠电池和钠离子电池、可再充电镁电池和镁离子电池、可再充电钾电池和钾离子电池等)、可再充电碱性电池、可再充电金属氢化物电池、可再充电铅酸电池、其它可再充电水性电池、双层电容器、混合超级电容器和其它装置,期望在安全性、能量密度、比能量、功率密度、比功率、循环稳定性和使用寿命方面有进一步改善。此外,对于多种原电池以及在低温(例如,低于-20°C)或高温(例如,高于60°C,如用于钻井应用或特殊应用的电池,如热电池)下运行的原电池和可再充电电池,期望在能量密度、比能量、功率密度、比功率和使用寿命方面有所改善。

[0006] 用于许多这些原电池和可再充电的电化学能量存储装置(如锂离子(Li-离子)电池、多种水性电池和电化学电容器)的隔膜通常由多孔聚合物材料制成。这些隔膜需要电性地隔离电池单元中的阳极和阴极,以防止自放电,同时允许电解质离子在这些电极之间传输。用于制造这样的隔膜的聚合材料的已知实例包括烯烃(如聚丙烯或聚乙烯)、纤维素、芳族聚酰胺、尼龙、聚四氟乙烯等。在给定的隔膜应用中,聚合物的选择可以取决于其在装置制造和运行期间与电极(阳极和阴极)和电解质两者接触时的电化学和化学稳定性、所选电解质的润湿性、价格合理性、孔隙率和孔曲折度、机械性能、热特性以及其它因素。在能量存储装置中,这样的隔膜的典型厚度范围为从小至6微米到大至50微米。非常薄的聚合物膜使用

起来不安全,而非常厚的膜通常将能量存储装置的能量密度和比能量以及功率密度和比功率降低到不期望的水平。在某些常规Li离子电池中使用的隔膜的情况下,这样的聚合物膜的典型孔隙率在约30%至约50%的范围内,其中最典型的为约40%。尽管可以大量生产基于聚合物的隔膜,而且其又薄又柔软,但其受到多种限制,如有限的热稳定性、有限的强度和韧性(特别是如果制造得足够薄)、抗枝晶渗透性差、一些电解质的润湿性差、有限的电解质渗透性等。当能量存储装置达到其极限时,例如当这样的装置需要更快的充电、在更高的温度和更高的应力下更好的稳定性、更长的循环稳定性以及更长的使用寿命时,这些限制变得特别成问题。

[0007] 因此,仍然需要改进的隔膜和改进的电化学能量存储装置,其中电极是电性分隔和离子耦合的。另外,仍然需要改进的材料和改进的制造工艺。

### 发明内容

[0008] 本文公开的实施方案通过提供改进的电池、组分以及其它相关材料和制造工艺来解决上述需求。

[0009] 作为实例,分隔器布置有含陶瓷的分隔器层。所述含陶瓷的分隔器层包含多孔金属氧化物纤维,所述纤维的直径在约3nm至约2微米的范围内,长径比在约20至约100,000的范围内,并且在所述多孔金属氧化物纤维之间的总开孔体积在约 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。

### 附图说明

[0010] 呈现附图是为了帮助描述本公开的实施方案,并且提供附图仅仅是为了说明实施方案,而不是对其进行限制。除非上下文另有说明或暗示,否则附图中的不同阴影线、阴影和/或填充图案仅仅是为了在不同的组分、要素、特征等之间进行对照,而不是为了表达可能针对所采用的特定图案而在本公开之外限定的特定材料、颜色或其它特性的使用。

[0011] 图1示出了根据多个实施方案的示例性(例如,Li离子或Na离子等)电池,在所述电池中可以应用本文所述的组分、材料、方法和其它技术或其组合。

[0012] 图2示出了由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维生产的示例性陶瓷分隔器。

[0013] 图3是示出由小 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维生产的陶瓷分隔器的多个方面的横截面扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0014] 图4示出了直接沉积在铜箔集电器上的Si基Li离子电池阳极的一部分上的小 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维分隔器层涂层的实例。分隔器涂层是由小 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维的分散体沉积而成的。

[0015] 图5示出了具有高电压LCO阴极和Si基Li离子电池阳极的四个全电池单元的性能,其中所述全电池构造有直接涂覆在Si阳极上的(两种厚度的)小 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维分隔器层(厚SS阳极和薄SS阳极(thickSSAnode和thinSSAnode)),而与之相比的类似(对照)电池单元(对照4和对照5)使用常规商用聚合物(PP)分隔器生产。所有电池单元均构造有相同的阳极和阴极。容量(mAh/g)由阳极涂层的重量进行归一化。当电池单元以C/2倍率循环时,记录了中间循环滞后(V)。

[0016] 图6和图7A至7B示出了包含根据本公开的实施方案生产的小氧化物纤维的隔膜。

[0017] 图8A至8J示出了根据本公开的实施方案生产的几种类型的包含小纤维的隔膜的

几个示例性示意图。

[0018] 图9示出了根据本公开的实施方案的可以在分隔器层涂层中使用的示例性陶瓷小板。

### 具体实施方式

[0019] 在以下针对本发明的特定实施方案的描述和相关附图中公开了本发明的各方面。术语“本发明的实施方案”并不要求本发明的所有实施方案都包括所论述的特征、优点、过程或工作模式，并且在不脱离本发明的范围的情况下可以设计替代实施方案。此外，可以不详细描述或者可以省略本发明的公知要素，以免混淆其它更相关的细节。此外，术语“至少部分地”旨在解释为“部分地、基本上或完全地”。

[0020] 本文关于本发明的任何实施方案描述的任何数值范围都旨在不仅限定相关数值范围的上限和下限，而且还隐含地公开了所述范围内的每个离散值，其单位或增量与表征上限和下限的精度水平一致。例如，7nm至20nm的数值距离范围（即，以1为单位或以1为增量的精度水平）包含（以nm为单位）[7、8、9、10、……、19、20]的集合，就如同明确地公开了以1为单位或以1为增量的中间数字8到19一样。在另一个实例中，30.92%至47.44%的数值百分比范围（即，以百分之一为单位或以百分之一为增量的精度水平）包含（以%为单位）[30.92、30.93、30.94、……、47.43、47.44]的集合，就如同明确地公开了以百分之一为单位或以百分之一为增量的30.92至47.44之间的中间数字一样。因此，旨在将任何公开的数值范围所包含的任何中间数字都解释为如同已经明确地公开了这些中间数字一样，并且任何这样的中间数字都可以因此构成落在更大范围内的子范围的自身上限和/或下限。因此，旨在将每个子范围（例如，包括来自较宽范围的至少一个中间数字作为上限和/或下限的每个范围）都解释为借助于较宽范围的明确公开而被隐含地公开。

[0021] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述可能在含铝(Al)或氧(O)的小(纳米)线、晶须、(纳米)纤维、(纳米)带、其它细长的颗粒以及薄片（其可替代地被称为“小板”）、(纳米)片、其它平面状颗粒（包括多种多孔的细长颗粒或多孔的平面颗粒在内）的背景下描述某些实例，但是应当理解，多个方面可以适用于其它组合物（如其它金属氧化物以及金属氟氧化物、金属氟化物、金属氮氧化物、金属羟基氧化物（例如，粘土和其它羟基氧化物）、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属碳氧化物以及多种包含金属组合物的其它陶瓷细长颗粒）。用于这样的组合物的合适金属（或半金属）原子的实例可以包括（但不限于）以下的至少一种（取决于特定应用）或其组合：Al、Si、Ti、Li、Cu、Fe、Mg、Na、K、Cs、Ba、Be、C、Zn、Cr、Zr、Y、La、Ce、Sm、Mo、Nb、Ta、W、Ag、Ag、Pt，仅举几例。

[0022] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述可能在其组成中包含单一金属（例如，铝）的小(纳米)线、晶须、(纳米)纤维、(纳米)带、其它细长颗粒以及薄片、(纳米)片、其它平面状颗粒（包括多种多孔的细长颗粒或多孔的平面颗粒在内）的背景下描述某些实例，但是应当理解，多个方面可以适用于包含两种、三种或更多种金属的组合物。

[0023] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述可能在某些类型的颗粒（例如(纳米)纤维或薄片）的背景下描述某些实例，但是应当理解，多个方面可以适用于包含不同形状的颗粒（例如，纤维状颗粒与薄片状颗粒的组合）并且可以表现出不同的组成、微观结构或大小的组合物。

[0024] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述可能在纯金属氧化物的背景下描述某些实例,但是应当理解,多个方面可以适用于可能包含氧化物和一部分氧化物相邻物质两者的组合物,所述氧化物相邻物质例如是氢氧化物(其中氢原子与氧原子结合)、次氧化物(其中氧原子与氧原子结合)、羧酸盐(其中金属原子与碳酸酯基团结合)、氢化物(其中金属原子与氢结合)、氮化物(其中金属原子与氮结合)、氟化物(其中金属原子与氟结合)等。因此,在这样的组合物中金属原子的配位数可以不同于纯氧化物的配位数。

[0025] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述可能在纯醇盐的背景下描述某些实例,但是应当理解,多个方面可以适用于可能包含醇盐和一部分醇盐相邻物质两者的组合物,所述醇盐相邻物质例如是氢氧化物(包含与氧代基团结合的氢)、次氧化物(包含与氧代基团结合的氧)、羧酸盐(与碳酸酯基团结合的氧代基)、氮化物(与氮结合的氧代基)等。因此,在这样的组合物中金属原子的配位数可以不同于纯醇盐的配位数,并且醇基团(-ROH)与金属原子的比值可以不同于纯醇盐的比值。例如,在乙醇铝组合物的情况下,铝(A1)原子可能不是6-配位的(如对于纯Al(EtOH)<sub>3</sub>所预期的),但是,其例如可以包含6-配位的、5-配位的和4-配位的Al。类似地,乙醇基团(-EtOH)与Al原子的摩尔比可能不是3(如对于纯Al(EtOH)<sub>3</sub>所预期的),但是,例如其范围可以是从高至约10到低至约0.1。

[0026] 在本说明书的一个或多个实施方案的上下文中,术语“大块”(如“大块小纤维”、“大块小颗粒”、“大块小薄片”等)是指这样的样品,其中:颗粒(如小纤维、小薄片和其它小颗粒等)通过化学、静电和/或物理机制粘结在一起以形成大的团聚体(这样的团聚体的平均尺寸在约1 $\mu$ m至约10cm的范围内)。

[0027] 在本说明书的一个或多个实施方案的上下文中,术语“长径比”是指材料或颗粒的最长尺寸与最短尺寸的比值。

[0028] 在本说明书的一个或多个实施方案的上下文中,术语“分散体”是指(一种或多种)固体与(一种或多种)液体的混合物,而(一种或多种)固体与(一种或多种)液体以改变(一种或多种)固体和(一种或多种)液体两者的流体性质的方式相互作用。例如,可以将多种形状和大小的固体(纳米)颗粒分散在液体中,从而导致液体的粘度增加并且颗粒的布朗运动增加。术语“分散体”可以进一步指当多种形状和大小的固体(纳米)颗粒悬浮在液体(溶剂)中时的状态。术语“稳定的分散体”是指当颗粒(如纤维、薄片、纳米颗粒或多种其它形状和大小的颗粒)在对于给定的加工阶段(如将分散体在衬底上浇铸成薄膜等)足够的时间尺度内保持悬浮的条件。

[0029] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述也可能在(多种形状的致密或多孔颗粒,包括但不限于纤维状和薄片状的)(一种或多种)金属的某些氧化物的形成和应用的背景下描述某些实例,但是应当理解,本公开的多个方面可以适用于其它陶瓷材料(不一定是氧化物)以及多种陶瓷-陶瓷、陶瓷-玻璃、陶瓷-金属、陶瓷-碳、陶瓷-聚合物、玻璃-聚合物、玻璃-陶瓷-聚合物、聚合物-聚合物和其它复合材料的形成。

[0030] 尽管下面的一个或多个实施方案的描述也可能在用于电化学能量存储或能量转换装置的多孔膜的形成和应用的背景下描述某些实例,但是应当理解,本公开的多个方面(如膜的形成等)可以适用于广泛的其它应用,如多种复合材料、生物医学和医学应用、传感器(包括但不限于湿度传感器)、空气和液体膜净化(包括但不限于过滤或净化多种气体或液体中的小颗粒(例如,HEPA过滤)、细菌、细菌孢子、病毒、有害有机物等)、结构材料和装

置、光学装置、电绝缘或热绝缘等。

[0031] 为了简化和说明的目的,合适大小、形状、长径比、密度、孔隙率、晶体结构和形态的所有细长颗粒(如致密和多孔的纳米纤维和纤维、纳米线、晶须、纳米管、纳米带等)在本文中通常均可以称为“小纤维”。在本公开的一个或多个实施方案中,(多种组成的)各个小纤维的合适直径(或宽度)可以在约2nm至约1微米的范围内,并且(多种组成的)各个小纤维的合适长度可以在约50.0nm至约500.0mm的范围内。在本公开的一个或多个实施方案中,(多种组成的)各个小纤维的合适径长比(宽度与长度)可以在约1:4至约1:1,000,000的范围内。

[0032] 为了简化和说明的目的,合适大小、形状、长径比、密度、孔隙率、晶体结构和形态的所有平面颗粒在本文中通常均可以称为“小薄片”。在本公开的一个或多个实施方案中,(多种组成的)各个小薄片的合适厚度可以在约0.3nm至约0.6微米的范围内,并且各个小薄片的合适的平均宽度可以在约50nm至约5mm的范围内。在本公开的一个或多个实施方案中,(多种组成的)各个小薄片的合适径长比(宽度与长度)可以在约1:4至约1:1,000,000的范围内。

[0033] 为了简化和说明的目的,所有体积小于约 $0.2\mu\text{m}^3$ 的颗粒在本文中通常都可以称为“纳米颗粒”。

[0034] 在本说明书的一个或多个实施方案的上下文中,根据应用,在一个实例中,小纤维、小薄片和纳米颗粒的合适的真实密度(考虑闭合孔隙率)可以在约 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内(例如,对于在其组成中仅含Al金属的颗粒而言)和在约 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内(例如,对于在其组成中包含除Al之外的金属的颗粒而言)。根据应用和加工条件,在一个实例中,在各个小纤维、小薄片和纳米颗粒之间的合适孔体积(例如,总的开孔体积)(例如,包括纤维/薄片/纳米颗粒本身中的孔空间,如表面孔,再加上当部署在含陶瓷的分隔器层中时,纤维/薄片/纳米颗粒之间的任何中间开孔空间)可能在约 $0\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $5\text{cm}^3/\text{g}$ (例如,在一些设计中,在约 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1\text{cm}^3/\text{g}$ )的范围内。根据应用和加工条件,在一个实例中,微观结构的范围可以从无定形到纳米晶体,再到多晶,再到单晶,再到这些的混合物,再到其它类型。在一个实例中,根据应用和加工条件,小纤维和小薄片的合适的表面粗糙度可以在约0nm至约100nm的范围内。

[0035] 在Li离子电池、Na离子电池和其它可再充电电池和原电池以及电化学电容器(例如,双层电容器,伪电容器或混合装置)和选定类型的燃料电池单元中使用的某些常规聚合物隔膜具有有限的机械强度和低的热稳定性,这可能在这样的聚合物隔膜失效时导致热失控和电池单元爆炸。在一些应用中,减小聚合物隔膜的厚度对于增加这些能量存储装置的能量和功率密度是有利的,但在常规上是不可行的,因为减小聚合物隔膜的厚度可能将机械性能降低到电池单元运行可能变得不安全的水平,因为在电池单元运行期间分隔器失效的可能性高得无法接受。某些常规的聚合物隔膜还可能遭受电解质的有限润湿性和电解质离子的有限渗透性,这限制了电化学能量存储装置的充电速率和功率特性。

[0036] 已知与聚合物相比,陶瓷材料表现出更好的强度、更好的润湿性和更好的热性能,但通常太脆而不能用作隔膜。然而,根据一个或多个实施方案,当将陶瓷材料加工成多种纤维(特别是小纤维)时,纤维陶瓷材料可以变得足够柔韧以用作隔膜。此外,在一些设计中,减小陶瓷纤维的直径可以增加纤维的比强度和韧性以及其它机械性能(当用纤维的质量或

横截面积归一化时)。这样,由小陶瓷纤维(和其它材料)形成柔性、坚固且热稳定的陶瓷分隔器可以克服常规聚合物分隔器的一个或多个限制。然而,经济地形成高性能陶瓷分隔器是具有挑战性的。本公开的一个或多个实施方案涉及用于基于Li离子、Na离子、K离子、Ca离子、Zn离子、Cu离子、Mg离子的金属离子电池和其它可再充电电池和原电池(包括热电池)以及电化学电容器(包括双层电容器)的含陶瓷的(或纯陶瓷的)分隔器层(例如,独立于电极的独立隔膜或直接涂覆到电极和/或隔膜上的分隔器涂层)的合适的制造方法、合适的形态和合适的组成。

[0037] 由于金属离子电池(如Li离子电池)的广泛采用和普及,为了简洁和方便起见,下面的描述可以在Li电池和Li离子电池的背景下描述某些实例。然而,将容易理解的是,以下描述的多个实施方案可以应用于其它金属离子电池类型。

[0038] 在一些设计中,包含陶瓷纤维(包括小陶瓷纤维)的隔膜(或隔膜层)表现出在约 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $6.00\text{cm}^3/\text{g}$ (最通常在 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ )范围内的孔体积可能是有利的。例如,太小的孔体积可能不能提供足够的渗透性,而太大的孔体积可能会使膜的机械强度降低至低于一些应用(例如,Li离子电池和其它可再充电电池)的理想水平。

[0039] 图1示出了根据多个实施方案的示例性金属离子(例如,Li离子)电池,其中可以应用本文描述的组分、材料、方法和其它技术或其组合。这里出于说明目的示出了圆柱形电池,但是根据需要,也可以使用其它类型的布置,包括棱柱形或袋形(层压型)或柔性或纽扣电池。示例性电池100包括阳极102(negative anode)、阴极103(positive cathode)、插入在阳极102和阴极103之间的分隔器104、浸渍分隔器104的电解质(未示出)、电池壳体105和密封电池壳体105的密封件106。

[0040] 液体和固体电解质均可用于本文所述的一些或全部设计。在一个实例中,用于该类型的Li基或Na基电池的某些电解质可以包含有机溶剂的混合物中(如碳酸酯的混合物)的单一Li盐或Na盐((如用于Li离子电池的 $\text{LiPF}_6$ 和用于Na离子电池的 $\text{NaPF}_6$ 或 $\text{NaClO}_4$ 盐)。其它常见的有机溶剂包括腈、酯、砜、亚砜、磷基溶剂、硅基溶剂、醚等。这样的溶剂可以被改性(例如,磺化或氟化)。电解质还可包含离子液体(在一些设计中,是中性离子液体;在其它设计中,是酸性和碱性离子液体)。在一些设计中,合适的电解质可以包含熔融盐或基于熔融盐(在一些设计中,这样的电解质可以熔融渗透到电极和/或基于陶瓷的隔膜或涂层中)。在一些设计中,合适的电解质可以包括固态玻璃或陶瓷电解质,其表现出低于陶瓷膜(或层)的熔点的熔点,并且在熔体渗透温度下对膜材料的溶解度低(例如,对于(一种或多种)膜材料,约0体积%至5体积%的溶解度)。在一些设计中,可以将固态电解质溶解到溶剂中,渗透到陶瓷分隔器中并通过煅烧(例如,通过使用常规的溶胶-凝胶加工技术)形成。

[0041] 电解质还可包含多种盐的混合物(例如,用于可再充电的锂电池和锂离子电池的几种Li盐的混合物或Li盐和非Li盐的混合物)。

[0042] 例如,用于锂离子电池电解质的常见盐是 $\text{LiPF}_6$ ,而较少见的盐包括四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ ),双(草酸)硼酸锂( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )、二氟(草酸)硼酸锂( $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ )、多种酰亚胺锂(如 $\text{SO}_2\text{FN}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 或 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{PhCF}_3$ 等),等等。Na离子电池、Mg离子电池、K离子电池、Ca离子电池、Cu离子电池、Zn离子电池和其它金属离子电池的

电解质通常可能更独特,因为这些电池正处于开发的早期阶段。例如,这样的独特的电解质可以包含不同的盐和溶剂(在一些情况下,对于某些应用,离子液体或熔融盐可以代替有机溶剂)。

[0043] Li离子电池中使用的常规电极可以通过以下方式生产:(i)形成包含活性材料、导电添加剂、粘合剂溶液以及在一些情况下的表面活性剂或其它功能性添加剂的浆料;(ii)将浆液浇铸到金属箔上(例如,对于大多数阳极,使用Cu箔,而对于大多数阴极,使用Al箔);以及(iii)干燥所浇铸的电极以完全蒸发溶剂。

[0044] Li离子电池中使用的常规阴极材料可以是嵌入型的,从而在电池的充电或放电过程中,金属离子嵌入并占据这样的材料的间隙位置。当用于电极中时,这样的阴极经历非常小的体积变化。这样的常规阴极材料通常还表现出高密度(例如,在活性材料水平处为 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $6\text{g}/\text{cm}^3$ ),并且相对容易混合在浆料中。然而,这样的阴极表现出相对小的重量容量和体积容量(例如,分别小于约 $220\text{mAh}/\text{g}$ 和小于约 $800\text{mAh}/\text{cm}^3$ )。

[0045] 与嵌入型阴极材料相比,用于可再充电Li离子电池或Li电池的转化型阴极材料可提供更高的能量密度、更高的比能量或更高的比容量或体积容量。例如,基于氟化物的阴极由于其非常高的容量(在一些情况下超过 $300\text{mAh}/\text{g}$ (在电极水平处大于 $1200\text{mAh}/\text{cm}^3$ ))而可以提供出色的技术潜力。例如,在无Li状态下, $\text{FeF}_3$ 提供的理论比容量为 $712\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{FeF}_2$ 提供的理论比容量为 $571\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{MnF}_3$ 提供的理论比容量为 $719\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{CuF}_2$ 提供的理论比容量为 $528\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{NiF}_2$ 提供的理论比容量为 $554\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{PbF}_2$ 提供的理论比容量为 $219\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{BiF}_3$ 提供的理论比容量为 $302\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{BiF}_5$ 提供的理论比容量为 $441\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{SnF}_2$ 提供的理论比容量为 $342\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{SnF}_4$ 提供的理论比容量为 $551\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{SbF}_3$ 提供的理论比容量为 $450\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{SbF}_5$ 提供的理论比容量为 $618\text{mAh}/\text{g}$ ;  $\text{CdF}_2$ 提供的理论比容量为 $356\text{mAh}/\text{g}$ ; 以及 $\text{ZnF}_2$ 提供的理论比容量为 $519\text{mAh}/\text{g}$ 。氟化物的混合物(例如,合金形式)可提供根据混合物规则近似计算出的理论容量。使用混合的金属氟化物有时可能是有利的(例如,可以提供更高的倍率、更低的电阻、更高的实际容量或更长的稳定性)。在完全锂化状态下,金属氟化物转化为包含金属和LiF簇(或纳米颗粒)的混合物的复合材料。转化型金属氟化物阴极的整体可逆反应的实例可以包括:对于基于 $\text{CuF}_2$ 的阴极为 $2\text{Li}+\text{CuF}_2\leftrightarrow 2\text{LiF}+\text{Cu}$ , 或者对于基于 $\text{FeF}_3$ 的阴极为 $3\text{Li}+\text{FeF}_3\leftrightarrow 3\text{LiF}+\text{Fe}$ 。应当理解,可以以无Li或部分锂化或完全锂化状态两者来制备基于金属氟化物的阴极。前景好的转化型阴极(或一些情况下为阳极)材料的另一个实例是硫(S)(在无Li状态下)或硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ ,在完全锂化状态下)。为了减少活性材料在循环期间的溶解以改善电导率或改善S/ $\text{Li}_2\text{S}$ 电极的机械稳定性,可以利用多孔S、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、多孔S-C复合材料、 $\text{Li}_2\text{S}$ -C复合材料、多孔S聚合物复合材料、或包含S或 $\text{Li}_2\text{S}$ 或包含这两者的其它复合材料的形成。

[0046] 不幸地,在常规电池单元设计中,用于Li离子电池的许多转化型阴极受到多种性能限制。例如,这样的电极可能在循环期间改变体积,从而引起分隔器内的应力,分隔器最终可能会失效,特别是如果分隔器是由聚合物制成的话(如果电池单元在升高的温度下运行,则甚至会变得更加成问题)。因此,在包括转化型阴极的电池单元中,使用更坚固的陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可能是特别有利的。在另一个实例中,这样的阴极可能开始浸出一些离子,这些离子可能会穿过分隔器到达阳极,在该处所述离子可能会

导致固体电解质相界面(SEI)层中的损坏,这可能导致容量衰减和电阻增长。聚合物分隔器通常无法捕获这样的离子,从而使电池单元失效。陶瓷分隔器的使用可能是有利的,因为其极性性质可以导致这样的离子的吸附,从而提高电池单元的稳定性。在又一个实例中,转化型阴极的一些部分的溶解可以引起在电极-聚合物分隔器界面处的溶解产物(例如,在含S的阴极的情况下为多硫化物)的再沉淀,从而阻止离子传输。相反,陶瓷分隔器可以减少一些最可溶的物质(例如,在含S的阴极的情况下为较长链的多硫化物)的形成,或将其吸附到陶瓷分隔器的内表面中或将其分解成不易溶的物质。在这方面,使用具有高比表面积和高孔隙率(例如,在约20.0体积%至约95.0体积%的范围内,在一些设计中为约30.0体积%至约85.0体积%的范围内)的陶瓷分隔器可能是特别有利的。在又一个实例中,转化型活性材料可能需要电池单元在升高的温度下(例如,在约30°C至约300°C之间;例如,为了改善充电或放电力学等)运行,而聚合物分隔器在该温度下可能失效。相比之下,陶瓷分隔器可以在这样的升高温度下有效地运行。

[0047] Li离子电池中使用的常规阳极材料也可以是嵌入型的,从而在电池的充电或放电期间,金属离子嵌入并占据这样的材料的间隙位置。当用在电极中时,这样的阳极经历非常小的体积变化。然而,这样的阳极表现出相对小的重量容量和体积容量(例如,在石墨基或硬碳基阳极的情况下小于370mAh/g的可再充电比容量,以及小于600mAh/cm<sup>3</sup>的可再充电体积容量)。与嵌入型阳极相比,用于Li离子电池的合金型阳极材料提供更高的重量容量和体积容量。例如,与嵌入型石墨(或类石墨)阳极相比,硅(Si)提供约10倍重量容量以及约3倍的体积容量。因此,在一些设计中,使用在其组成中包含约2重量%至约80重量%的Si的阳极可能是有利的(例如,在一些设计中,可以使用包含约3重量%至约70重量%范围内的Si的阳极)。除了含Si阳极(包括多种含Si复合材料和纳米复合材料)之外,包含合金型活性材料的阳极的其它常见实例包括但不限于包含锆、铈、铝、镁、锌、镓、砷、磷、银、镉、铟、锡、铅、铋、其合金等的那些阳极。除了包含合金型活性材料的阳极外,其它有吸引力的类型的高容量阳极可以包括转化型阳极材料,如金属氧化物(包括氧化硅、氧化锂等)、金属氮化物、金属磷化物(包括磷化锂)、金属氢化物等。

[0048] 不幸地,在Li离子电池中使用的许多合金型或转化型阳极在常规电池单元设计中遭受多种性能限制。例如,这样的阳极可能在循环期间改变体积,从而引起分隔器内的应力,分隔器最终可能会失效,特别是如果分隔器是由聚合物制成的话(如果电池单元在升高的温度下运行,则甚至会变得更成问题)。在包含合金型或转化型阳极的电池单元中使用如本文所述的更坚固的陶瓷(或含陶瓷的)分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可能是特别有利的。在一些设计中,将合金型或转化型阳极用在被设计为实现更快充电的Li离子电池中,因为其(与石墨相比)较小的厚度可使电池单元承受更高的充电电流而不会失效。不幸地,常规的聚合物膜可能在很大程度上阻碍快速充电并且可能在电池单元中引起不希望的高电压降,导致阳极或阴极电势超过安全极限。在一些设计中,使用如本文所述的陶瓷(或含陶瓷的)分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)代替聚合物膜可以允许更快的离子传输(例如,较小的电压降),因此在这样的电池单元中使用时可能是特别有利的(特别是对于设计为在少于约30分钟至40分钟内从放电状态(或其全容量的约0%至10%)充电至其全容量的约80%至90%的电池单元,包括含有高容量合金型或转化型阳极材料的电池单元)。在一些设计中,使用内部孔隙率高(例如,约40%至90%)的薄的(例如,约0.5微米至约

10微米)陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)对于快速充电的电池单元(设计为或能够在少于约30分钟至40分钟内(并且在少于20分钟内,更是如此)从放电状态(或其全容量的约0%)充电至其全容量的约80%的电池单元)是有利的。

[0049] 在一些设计中,将合金型或转化型阳极(和/或转化型阴极)用在被设计为实现尽可能高的比能量或高能量密度的Li离子电池中。不幸地,常规的聚合物膜通常相当厚(例如,因为较薄的聚合物膜可能变得不安全),并且可能限制可获得的能量存储特性。在一些设计中,使用薄的(例如,约0.5微米至约10微米)但安全的陶瓷分隔器层(例如,如本文所述的独立隔膜或分隔器涂层)代替聚合物膜可导致更高的能量存储特性,因此在这样的高比能量或高能量密度电池单元中使用可能是特别有利的。在一些设计中,在比能量超过约270Wh/kg的电池单元中(例如,对于比能量超过约350Wh/kg至400Wh/kg的电池单元更是如此)或能量密度超过约650Wh/L的电池单元中(例如,对于能量密度超过约750Wh/L至850Wh/L的电池单元更是如此),使用分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)是特别有利的。因为在一些设计中,能量密集型电池单元还可能在自放电事件中在内部释放更多能量,所以使用具有更高热稳定性和机械稳定性的陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)从改善安全性的角度来看也可能是有利的。

[0050] 总体而言,当在一些设计中在其构造中使用陶瓷隔膜(或陶瓷分隔器层)时,高功率、快速充电或高能量电池单元(包括含有转化型或合金型阳极或转化型阴极的电池单元)可能会受益。

[0051] 此外,在一些设计中,在升高的温度下运行(例如,在约70°C至约500°C的温度下运行至少一部分其运行(充电或放电)时间(例如,约0.1%至约100%))的(一种或多种)专用电池单元可受益于包含如本文所述的薄的(并且在一些情况下是柔性的)、热更稳定且多孔的陶瓷(或含陶瓷的)分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层),特别是包含小陶瓷纤维或小陶瓷薄片的分隔器层。

[0052] 在一些设计中,可以由合适大小和长径比的小纤维来生产用于能量存储装置(例如,Li离子电池和Na离子电池、高温电池、原电池、电化学电容器等)的合适的电绝缘陶瓷隔膜。在一些设计中,可以使用小陶瓷薄片来代替小陶瓷纤维,或者作为小陶瓷纤维的补充(例如,为了在电极之间提供更稳固的电分隔或增强分隔器的机械性能,因为在纤维随机布置的情况下,薄片与纤维的接触面积可能比纤维与其它纤维的接触面积大,这可以允许更强的结合)。在一些设计中,除了小陶瓷薄片和/或小陶瓷纤维之外,还可以使用纳米颗粒。应注意,在一些设计中,如果薄片平行于分隔器层的平面定向,则薄片的存在可能会增加分隔器孔的曲折度,从而减慢给定厚度的分隔器中的离子传输速率。这就是为什么薄片状颗粒占最终层组成不超过约90.0重量%(在一些设计中,优选不超过50.0重量%)并且不超过总分隔器层体积的约40.0%(在一些设计中,优选不超过约20.0体积%)可能是有利的的一个原因。在一些设计中,使用较小的薄片(例如,横向尺寸在约10nm至约10微米范围内的薄片)可能同样是有利的。总体而言,尽管对本领域的人而言有点违反直觉,但是在经受了应变和应力的分隔器层在电池单元运行期间防止破裂和/或形成内部短路的能力方面,使用薄片状颗粒可能是非常有利的。在一些设计中,小陶瓷薄片包括用于增强离子传输的孔(或通道)可能是有利的。在一些设计中,这样的孔可以被定向为基本上垂直于薄片的平坦区域。在一些设计中,孔的特征尺寸(例如,在狭缝状孔的情况下为宽度,或在圆柱形孔的情况

下为直径)可以在约0.5nm至约500nm的范围内。在一些设计中,较小的孔(例如,低于第一特征尺寸阈值)可能无法提供足够快的离子传输,而较大的孔(例如,高于第一特征尺寸阈值或第二特征尺寸阈值,所述第二特征尺寸阈值高于所述第一特征尺寸阈值)可能无法在电池单元内的阳极与阴极之间提供足够的电性分隔。在一些设计中,小陶瓷纤维包含孔(例如,开孔或表面孔)可能是有利的。

[0053] 在一些设计中,在膜中组合不同大小的小纤维(例如,具有平均直径变化约10倍至100倍或者小纤维的长度变化约10倍至1,000,000倍的小纤维的不同子集)可能是有利的,以便达到良好的机械性能、良好的传输性能以及良好而可靠的分隔的组合。在一些设计中,可以将小纤维与较大纤维(例如,直径大于约1微米或长度大于约100微米的纤维)组合,以在膜中实现机械性能与传输性能的良好组合。在一些设计中,使用约10重量%至约100重量%的直径在约10nm至约200nm范围内的陶瓷纤维可能是有利的。在一些设计中,使用约20重量%至约100重量%的直径在约20nm至约200nm范围内的陶瓷纤维可能是有利的。在一些设计中,使用约10重量%至约100重量%的长度在约1微米至约500微米范围内的陶瓷纤维可能是有利的。在一些设计中,使用约20重量%至约100重量%的长度在约2微米至约200微米范围内的陶瓷纤维可能是有利的。在一些设计中,当比较最薄的10%的纤维的平均直径与最厚的2%的纤维的平均直径时,或者当比较最短的10%的纤维的平均长度与最长的2%的纤维的平均长度时,也可以计算纤维大小的上述期望变化。

[0054] 在一些设计中,在膜中组合不同大小的小薄片(例如,厚度变化约3倍至30倍或小薄片的横向尺寸变化约3倍至300倍的小薄片)可能是有利的,以便达到良好的机械性能、良好的传输性能以及良好而可靠的分隔的组合。在一些设计中,可以将小薄片与大薄片组合,以便在膜中实现机械性能与传输性能的良好组合。在一些设计中,可以将多孔薄片与无孔薄片组合(例如,出于类似的原因)。在一些设计中,在分隔器层中,将不同大小(或不同组成、孔隙率或表面化学性质)的一种或两种或更多种类型的薄片与不同大小(或不同组成、孔隙率或表面化学性质)的一种或两种或更多种类型的纤维相组合可能是有利的,以便达到最有利的性能特性(机械性能和离子传输速率)。

[0055] 在一些设计中,在具有有机电解质、聚合物电解质、离子液体电解质或熔融盐(或熔渗固体)电解质的Na离子电池或Li离子电池(以及其它类型的电池和电化学电容器)的情况下,使用氧化物(例如,包含氧化铝或铝锂氧化物、氧化镁、铝镁氧化物、铝镁锂氧化物、氧化锆等组成)小纤维或小薄片来形成陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可能是特别有利的。在一些设计中,在陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)中使用长径比在从约4至10到约1,000,000范围内的氧化物纤维(特别是小纤维)相比于长径比在从约1到约2至4范围内的“常规”氧化物颗粒的优势可以包括高纤维柔性、高纤维强度、高纤维韧性、在无规则堆积纤维时获得非常高孔隙率的能力(例如,超过约70%,这可能对于高渗透性很重要)、(与低长径比的颗粒之间的相互作用相比)纤维之间可能的更强的相互作用(例如,通过较大面积的结合或缠结)、在电极厚度变化的情况下增强的坚固性(或抗裂纹形成或抗裂纹扩展的能力)、在电极的一些区域膨胀的情况下(例如在约0.1%至20%内)增强的坚固性(或抗裂纹形成或抗裂纹扩展的能力)、获得较小孔径的能力(例如,这对于防止在阳极与阴极电接触时潜在的Li枝晶渗透或内部短路可能很重要)和制备具有低表面粗糙度和低缺陷率的薄多孔分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层))的能力。在一些设计中,

使用多孔的小陶瓷纤维(例如,孔隙率从约0.05体积%到约90体积%,优选地从约5体积%到约40体积%)相比于致密的小陶瓷纤维(以及多孔小薄片相比于致密的小薄片)的优势在于,对于相同的颗粒堆积密度,孔隙率更高(并且因此渗透率更高)。另外,多孔小纤维(在一些情况下为小薄片)由于其较高的表面粗糙度和较低的密度,与常规线相比,其可能堆积得不太致密,这进一步增加了分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)的渗透性。此外,多孔陶瓷纤维或薄片(即使当填充有电解质时)比致密的(例如,基本上无孔的)陶瓷纤维或薄片轻,这从增加电池单元的重量能量密度的角度来看是有利的。另外,多孔陶瓷纤维或薄片可以提供更大的表面积(例如,如果需要中和一些副反应产物),并且可以填充有功能性(纳米)颗粒或涂层。使用小陶瓷纤维(和小陶瓷薄片)(例如,直径在约2nm至约1微米之间并且长度在约50nm至约5mm之间的纤维或平均厚度在约0.3nm至约0.6微米之间并且平均宽度在约50nm至约5mm之间的薄片)相比于大陶瓷纤维(和大陶瓷薄片)(例如,直径在约1微米至约20微米之间的纤维或平均厚度在约0.6微米至约3微米之间的薄片)的优势包括其更高的强度、更高的韧性和更高的柔性(例如,其中每一项对于提高电池循环期间的机械稳定性都很重要)、在分隔器层(例如独立的隔膜或分隔器涂层)中可获得更高水平的表面光滑度(例如,对于降低应力集中并因此改善电池循环期间的机械稳定性很重要)、较小的孔径(并且因此可以更有力地防止意外内部短路或小颗粒渗透)、更小的膜厚度(并且因此更快的离子传输和更高的电池单元级能量密度)等。

[0056] 在一些设计中,隔膜层中的各个小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片)表现出在约50MPa至约50GPa范围内(例如,在约100MPa至约50GPa范围内)的平均拉伸强度可能是有利的(例如,用于改善电池单元稳定性或提高电池单元组装产量等优点)。在一些设计中,该范围为从约0.5GPa到约50GPa。

[0057] 在一些设计中,这样的含陶瓷的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)另外包含约0.1重量%至50重量%的聚合物或约0.01重量%至50重量%的多种形状和尺寸或两者兼有的另一种类型的陶瓷颗粒(以下称为“第二”陶瓷颗粒)可能是有利的(例如,用于增强机械性能或在过热时关闭电池单元,或用于改善阳极上的粘附或改善电化学稳定性等)。在一些设计中,聚合物组合物或第二陶瓷颗粒组合物可以位于这样的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)内的独特的单独层内。在一些设计中,可以将基于陶瓷的分隔器层制备为独立的膜,而在其它设计中,可以将基于陶瓷的分隔器层实施为在至少一个电极上(例如,在阳极上或在阴极上或在两者上)的涂层,或者也可以将其用作膜和涂层两者以获得最佳性能(例如,最优异的可靠性)。在一些设计中,可以将基于陶瓷的分隔器层实施为聚合物隔膜(例如,芳族聚酰胺隔膜)的一侧或两侧上的涂层。在一些设计中,一个电极可以涂覆有一种类型的分隔器层(例如,聚合物分隔器层,或包含一种类型/组成的陶瓷材料或一种大小分布或长径比分布的陶瓷材料或一种形状的陶瓷材料的分隔器层,或者包含一种类型的聚合物和一种类型的陶瓷材料的混合物或多种陶瓷材料(包括结合颗粒或多孔颗粒)的混合物的分隔器层等),而另一电极可以涂覆有另一种类型的分隔器层(例如,包含另一种类型/组成的陶瓷材料或多种陶瓷材料的混合物或另一种大小分布或长径比分布的陶瓷材料或另一种形状的陶瓷材料的分隔器层,或者包含不同聚合物/陶瓷混合物的分隔器层等),以达到所期望的性能特性。例如,在一些设计中,可以基于电极中不同大小的颗粒或基于对阳极和阴极中电化学稳定性的不同要求,或者基于匹配或控制不同层的机械性能以减少或

防止可能导致电池单元失效的裂纹或缺陷的形成的优势,基于对电极上不同副反应的抑制,和/或基于其它原因来实现性能的改善。

[0058] 在一些设计中,电极可以涂覆有(多种形状和大小的)聚合物、陶瓷或混合聚合物/陶瓷纳米颗粒,以便更好地平整和压平电极。在一些设计中,这样的涂层可以在具有包含小陶瓷(例如,氧化物)纤维或小陶瓷薄片的层的另外的涂层之前沉积。作为说明性实例,可以将自流平分散体(例如,目标平均厚度为约 $3\mu\text{m}$ )涂覆到已知厚度约为 $80\mu\text{m}$ (一侧)且最大颗粒(或团聚体)大小约为 $10\mu\text{m}$ 的电极上以获得厚度变化小于 $\pm$ 约 $1\mu\text{m}$ 的电极。在一些设计中,可以调节湿厚度以确保任何表面缺陷都被分隔器层涂层基本上覆盖(磨光)。

[0059] 根据特定的应用和膜组成,在一些设计中,分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)中的合适孔隙率可以在约5体积%至高达约99.9体积%(更优选地,约20.0体积%至约85.0体积%)的范围内,其中对于较厚的隔膜或对于需要更快的离子传输的应用而言,可能期望更高的孔隙率。

[0060] 在一些设计中,多孔且柔性的陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可能包含小纤维,其中至少一些小纤维彼此结合(例如,局部烧结或通过化学(主)键或通过使用陶瓷或聚合物或混合陶瓷/聚合物结合层彼此局部连接)和/或与其它类型的颗粒(例如,低长径比的薄片或颗粒)结合。在一些设计中,除了化学键之外或代替化学键,这样的结合可包括次键(例如氢键或范德华(van der Waals)键)。尽管单独的氢键或范德华键比单独的化学键显著地更弱(表现出更低的结合能),但是它们提供了能够(在断裂后)修复和重整新的次键的显著优势。相反,断裂的化学键通常是无法修复的或难以修复的。在一些设计中,包括氢键结合和高密度的次键的纤维(或薄片或不同形状的颗粒)之间较大的接触面积可以补偿各个次键的较低强度,因此,可以在相邻颗粒(例如,纤维、薄片等)之间形成非常强的整体结合。在一些设计中,多孔且柔性的陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可以包括小薄片,其中至少一些小薄片彼此结合(例如,局部烧结或通过化学(主)键或通过使用陶瓷或聚合物或混合陶瓷/聚合物结合层彼此局部连接)和/或与其它类型的颗粒(例如,低长径比的纤维或颗粒)结合。在一些设计中,除了化学键之外或代替化学键,这样的键可以包括氢键或范德华键。在一些设计中,多孔且柔性的陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可以包括小薄片和小纤维两者,它们中的至少一些彼此结合(例如,局部烧结或通过化学键或通过使用陶瓷或聚合物或混合陶瓷/聚合物结合层彼此局部连接)。在一些设计中,除了化学键之外或代替化学键,这样的结合可以包括氢键或范德华键。在一些设计中,多孔且柔性的陶瓷分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)可以包括不同大小的纤维或薄片。在一些设计中,可能有利的是,(各个纤维或薄片之间或者不同形状的颗粒之间的)结合区域的平均结合强度(例如,平均拉伸强度)的范围是各个小纤维(或小薄片)的平均强度(例如,平均拉伸强度)的约0.01%至超过约100.0%(例如,约1%至超过约100%)。通常,较高的结合强度对于实现膜的高强度是有利的。在一些设计中,可以将一些小纤维(或小薄片)与其它(例如,仍然小的)纤维(或薄片)组合使用,但那些纤维表现出明显更大的直径或厚度(例如,3倍至50倍),或明显更大的长度(例如,3倍至1,000倍)或明显更大的长径比(例如,3倍至1,000倍)或明显不同的(例如,3倍至1,000倍)弹性(最大应变)或刚度(弹性模量)或明显不同的(例如,约2倍至1,000倍)弯曲半径以获得期望的机械性能。在一些设计中,隔膜层强度(例如,在拉伸和压缩测试两者中)在约1.0MPa至约2,

000.0MPa(在一些设计中,约10.0MPa至约500.0MPa)的范围内可能是有利的。较高的强度可以有助于减小层厚度以及组装期间的电池单元制造缺陷。另外,较高的强度可以改善运行期间的电池单元鲁棒性。各个纤维(例如,小纤维)之间的良好结合可以帮助实现这样的强度值。

[0061] 在一些设计中,可以将小纤维(或小薄片)与大纤维(例如,直径大于约1微米但小于约10微米的纤维)或大薄片(例如,平均厚度超过约0.6微米但小于约3微米的薄片)组合使用以改善膜性能或可制造性。在一些设计中,将至少一些小纤维(或小薄片)与大纤维(或大薄片)结合。在一些设计中,这样的布置可以允许增强的机械稳定性。在一些设计中,纤维可能会缠结在一起。在一些设计中,纤维的至少一部分(例如,约0.1%至100%)的长径比可以超过100。在一些设计中,至少一些纤维(例如,约0.1%至100%)的长度可以超过活性电极颗粒的一个或多个平均线性尺寸(例如,平均直径)。在一些设计中,可能优选的是,至少一些纤维(例如,约0.1%至100%)的长度是活性电极颗粒的一个或多个平均线性尺寸(例如,平均直径)的约2倍至约20,000倍。

[0062] 在一些设计中,生产和使用具有足够低的弯曲半径的多孔且柔性的陶瓷分隔器层(例如,包含小纤维的独立隔膜或分隔器涂层)可能是有利的。这样的参数可以取决于膜的机械性能(例如,纤维之间的结合面积和强度、平均纤维长度等)、孔隙率、纤维缠结的程度、膜的厚度,并且特定的要求可以取决于电池单元组装技术、电池单元的大小和形状(例如,圆柱形电池单元与袋形电池单元)、分隔器是独立的还是呈电极上的涂层或另一种膜的形式和/或其它参数。在一些设计中,优选的是,实现并使用最小弯曲半径范围为约0.005cm至约20cm(在一些设计中,约0.1mm至约3cm,而在其它设计中,约0.2cm至约2cm)的分隔器层。

[0063] 电池单元的典型计算单元通常包括以下的单元面积:阳极集电箔的一半、阳极涂层的一侧、分隔器层、阴极涂层的一侧和阴极集电箔的一半。在一些设计中,(作为涂层)沉积在电极中的一个(或两个电极)上或沉积在隔膜的一个(或两个)表面上的多孔且柔性的陶瓷分隔器层可以包括小纤维或小薄片,所述小纤维或小薄片没有使用强化学键彼此牢固地结合或与较大的纤维或薄片牢固地结合。相反,在一些设计中,可以使用静电力或范德华力或氢键键合或通过使用少量(例如,约0.01重量%至30重量%)的聚合物粘合剂将小纤维或小薄片彼此结合或与较大的纤维或薄片结合。在一些设计中,如果电极在循环期间在横向尺寸上膨胀,则(一个或多个)这样的层内的小纤维或薄片可以有利地相对于彼此移动,而不会形成可能导致电池单元失效的裂纹或其它不期望的缺陷。在一些设计中,在电池单元的计算单元中使用两个或更多个分隔器涂层(例如,一个在阴极上而一个在阳极上,或者一个在分隔器上而另一个在阴极上,或者一个在阴极上、一个在阳极上并且第三个在分隔器上等)在减少形成内部短路的概率、提高高质量电池单元的产量和提高电池单元的鲁棒性方面,可能是有利的。

[0064] 在一些设计中,包含小陶瓷(例如,氧化物)纤维或薄片的独立的分隔器涂层表现出在约3.0微米至约60.0微米(在一些设计中,约5.0微米至约15.0微米)范围内的厚度可能是有利的。例如,太大的膜厚度可能会使电池的能量和功率密度降低到不期望的低水平,而太大的膜厚度可能会使其难以处理、难以实现高电池单元产量并难以防止电池单元运行期间的缺陷(例如,形成内部短路等)。

[0065] 如前所述,在一些设计中,电极中的至少一个(或两个)可以涂覆有分隔器层。在一

些设计中,电池单元中可能没有使用另外的独立隔膜。在一些设计中,这样的分隔器层制造工艺可能需要形成小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)的稳定分散体。在常规的电池单元结构中,制造聚合物分隔器的独立片并以大卷材的形式出售给电池制造工厂。将这些片切成用于所期望的电池单元构造的形状因子,或者保持为要卷绕成多层电池单元的片。在一些设计中,小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)的可涂覆分散体可以使涂层能够直接涂覆在电极表面上,同时电极仍然在卷上(例如,通过使用卷对卷工艺)。在一些设计中,形成合适的分隔器涂层使得能够减少电池单元中惰性物质(inactives)的体积分数(例如,因为这样的层可以被构造成比独立分隔器更薄;例如,厚度有利地为约0.5微米至约5.0微米),并且还可以简化电池单元结构并降低电池单元制造成本。在一些设计中,可以将多种极性溶剂有效地用于形成小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)的合适的分散体。这样的溶剂的合适实例包括,但不限于:水、多种醇(乙醇、甲醇、丙酮、丙醇等)、多种乙二醇、多种乙二醇醚、多种醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲基乙基酮(MEK)、六甲基磷酰胺、环戊酮、乙腈,四亚甲基砷、ε-己内酯等(取决于聚合物的用途、可用的设备、成本和其它因素)。在一些设计中,小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)的分散体(胶体)的合适粘度范围可以为约1cp至约10,000cp(例如,取决于所使用的涂覆方法),并且可以通过调节固体和/或添加剂的重量%进行调节。在一些设计中,可以显著降低或甚至完全消除为传统独立分隔器所建立的高拉伸强度要求(建立所述要求是为了能够加工隔膜的绕卷)。在一些设计中,合适的分散体还可包含聚合物粘合剂或表面活性剂或两者。例如,这样的聚合物可以有助于产生小纤维(或小薄片或小颗粒)的更均匀的分散体,并获得更好的机械性能。在一些设计中,可以将增塑剂与聚合物结合使用以增强分隔器涂层的性能。在一些设计中,最终涂层中聚合物粘合剂的合适分数可以在约0重量%至约50重量%(例如,约0.5重量%至约50重量%)的范围内。在一些设计中,最终涂层分隔器层的合适孔隙率可以在约10体积%至约90体积%(例如,更优选地,约25体积%至约80体积%)的范围内。在一些设计中,可以使用预计量的涂覆方式(如喷涂或狭缝模头(或凹印)涂覆方法)或自计量的涂覆方式(例如浸涂、辊涂、刀口涂等)来沉积这样的涂层分隔器层。在一些设计中,使用无溶剂(少溶剂)方法有利地沉积涂层。这样的合适的涂层的实例可以包括但不限于磁性辅助冲击涂层、超临界流体喷涂涂层、静电涂层、干粉涂层、可光固化涂层等。在一些设计中,在最终电池单元组装之前对涂层进行热处理可能是有利的。根据涂层组成和电池化学性质,合适的热处理温度可以在约40°C至约200°C的范围内。这样的处理可以增强涂层的粘附性和机械性能,有助于移除不期望的污染物或有利地在涂层中重新分布聚合物组分(如果存在的话)。在一些设计中,可能有利的是在沉积分隔器涂层之后不压延电极(例如,为了防止形成不期望的缺陷或为了其它性能、稳定性或成本效益)。

[0066] 应注意,包含小纤维(或小薄片)的悬浮液组合物,如在本申请中公开的用于制备涂层分隔器层的那些,也可以有效地用于制备独立隔膜。类似地,也可以使用相同或相似的方法来制备如本文所述的独立隔膜,以用于制备涂层分隔器层。

[0067] 在一些应用中(例如,在一些空气过滤或一些液体过滤中或在一些用于能量存储(例如,Li离子电池)或能量转换(例如,燃料电池)应用的膜中),可以将本文所述的分隔器层沉积在另一个独立的或受支撑的膜上(例如,具有较大孔的膜或表现出更好的机械性能

的膜)。如前所述,在一些设计中,独立电池隔膜的至少一侧可以类似地涂覆有小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)。这样的分隔器涂层也可以包含聚合物,并且可以与至少一个电极的涂层结合使用以增强电池单元安全性。在一些设计中,可以将卷对卷涂覆系统用于隔膜涂层。

[0068] 在一些设计中,狭缝模头涂覆可以特别有利地用于由小陶瓷(例如,氧化物)纤维和其它合适的颗粒或其混合物的合适分散体来形成分隔器层涂层(例如,在一个或两个电极的表面上)。在一些设计中,该分配过程在电极表面有瑕疵的情况下可能特别有价值。例如,如果已知电极的表面具有明显的厚度变化(例如,+/-约1 $\mu\text{m}$ 或+/-约3 $\mu\text{m}$ ),则可以将不确定度添加到分隔器的目标厚度。以这种方式,可填充电极中的谷,同时电极中的峰可具有分隔器层的另外缓冲。此外,由于小纤维可能具有与电极涂层中的不确定度相同数量级的长度尺寸,因此在一些设计中,以一定的厚度分配这样的纤维的涂层,所述厚度包括分隔器的期望厚度加上两倍的涂层的不确定度,其通常应足以覆盖任何峰。

[0069] 如上所述,在一些设计中,在能量存储应用中的基于陶瓷的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)在装置中使用时,可能会被液体或固体(在运行温度下)电解质渗透以便提供优异的强度、抗穿刺性、出色的热稳定性、低热膨胀系数、相对高的介电常数、低成本、薄的形式的可扩展的可制造性(例如,在一些设计中低至约0.1微米至0.5微米)、对广泛材料的良好润湿性、抵抗低电势下(例如,在氧化铝的情况下,相对于Li/Li<sup>+</sup>,低至约0V)的还原和高电势下(例如,相对于Li/Li<sup>+</sup>,高达约10V)的氧化的稳定性、抗枝晶生长和/或所公开的膜的其他积极属性,这使基于陶瓷的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)在广泛的能量存储应用中特别有吸引力,所述能量存储应用包括但不限于基于多种金属离子(如Li离子、Na离子、Mg离子等)的能量存储装置(例如,包括Li电池和Li离子电池、Na电池和Na离子电池、Mg电池和Mg离子电池在内的电池、电化学电容器、混合装置等),仅举几例。

[0070] 在一些设计中,在小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片)的表面上沉积另一种材料的层可能是有利的。这可能是为了机械性能的期望改变、介电性能的改变、界面特性的改变(如界面能、强度、润湿角、摩擦学特性等)、光学特性的改变、防止不期望的副反应和/或其它原因。在一些设计中,其它材料的合适表面层厚度范围可以为从薄至亚单层(例如,不连续单层,平均厚度在约0.01nm至0.2nm之间的范围内)到厚至约1.00 $\mu\text{m}$ (1微米)。在一个实例中,对于许多应用而言,在约0.3nm至约30nm的范围内的平均层厚度可能是优选的。

[0071] 根据应用,小陶瓷纤维(或薄片)上的表面层可以是聚合物、碳、电介质或陶瓷材料。合适的陶瓷表面层的实例包括但不限于:多种氧化物、多种硫属化物(例如,硫化物)和氧化硫属化物、多种卤化物(例如,氟化物)和氧化卤化物、多种氮化物和氮氧化物、多种碳化物和碳氧化物、多种硼化物、其混合物等。在一些应用中,小陶瓷纤维(或薄片)上的表面层还可能有利于形成复合材料表面层涂层。在一些应用中,小陶瓷纤维(或薄片)上的表面层还可能有利于形成多孔涂层。在一些设计中,涂层中的孔可以被另一种功能性材料填充。在一些应用中,涂层可以在多孔氧化物纤维内留下闭合的孔。在一些应用中,这些闭合的孔可以被另一种功能性材料填充(预填充)。在一些应用中,所述孔也可以是开放的。在一些应用中,涂层可以包括一个或多个闭合和填充(预填充)的孔以及一个或多个开孔(或表面孔)。

[0072] 在一些应用中,将两层或更多层材料作为表面涂层布置在小陶瓷纤维(或薄片)上



小有机金属纤维(例如,金属醇盐纤维,如乙醇铝或乙醇锂铝或乙醇铝镁或乙醇铝镁锂等)的中间形成,然后将其转化成小陶瓷(例如,氧化物)纤维。小有机金属纤维的这种中间形成可以有效地用于制造具有受控的孔隙率和结晶度的多孔小陶瓷(例如,氧化物)纤维(可以将这样的纤维制成例如X射线无定形或生产成具有受控的晶粒大小的多晶)。在一些设计中,无定形(或平均晶粒大小在小于约20.0nm的范围内、例如约0.5nm至约20.0nm之间的多晶)小纤维的形成和(在膜中的)使用可能特别有吸引力(例如,这些无定形或纳米晶体纤维可能不那么脆,表现出较高的强度或其它积极属性)。在说明性实例中,这样的技术可以涉及:(i)形成(一种或多种)合适的组成(例如,Li含量在约4原子%(at.%)至约50原子%的含锂金属合金)的(一种或多种)合适的双金属合金(例如,Al-Li、Mg-Li、Al-Mg-Li等);(ii)将这样的(一种或多种)双金属合金暴露于(一种或多种)合适的溶剂(例如,合适的醇如乙醇、异丙醇等),以优先地溶解反应性较高的金属(例如,来自Al-Li或Mg-Li或Al-Mg-Li合金的Li)并且同时形成(一种或多种)反应性较低的金属的小有机金属纤维(例如,Al或Mg或混合的金属醇盐,如乙醇盐、异丙醇盐、甲醇盐和其它相关化合物),同时防止反应性较低的金属的钝化;(iii)将小的有机金属纤维暴露在含氧环境中(例如,干燥空气)以将小的有机金属转化为小的氧化物纤维(例如,氧化铝(例如, $Al_2O_3$ )或氧化镁(例如,MgO)或混合的铝-镁氧化物或混合的铝-锂氧化物或铝-镁-锂氧化物或其它氧化物等),其可以是多孔的。在一些方法中,小的醇盐(例如,乙醇盐)纤维也可以由醇盐(例如,乙醇盐)粉末通过在醇(例如,乙醇)中在升高的温度(例如,50°C至200°C)下的溶液生长而形成。在一些设计和应用中(例如,如果用于Li离子电池分隔器中),小氧化物(或羟基氧化物或氟氧化物或氮氧化物,或更通常地,含氧的)纤维或小氧化物(或羟基氧化物或氟氧化物或氮氧化物,或更通常地,含氧的)薄片包含约2.0原子%至约50.0原子%的铝(Al)原子(例如,在一些设计中,约2.0原子%至约40.0原子%的铝(Al)原子)可能是有利的。在一些设计和应用中(例如,在一些过滤器和某些电池类型中),小氧化物(或者更通常地,含氧的)纤维或小氧化物(或者更通常地,含氧的)薄片包含约0.1原子%至约35.0原子%的硅(Si)原子可能是有利的。

[0078] 在一些合成方法中,所生产的小有机金属纤维可以形成团聚体(束),其可以通过在约室温至约200°C范围内的温度下(取决于特定的化学性质和溶剂性质,包括在不同温度下的蒸发点和蒸气压力)在溶剂(例如,醇,如乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇等)中进行热处理而至少部分地分离(剥离)成单个的纤维或较小的束。在一些设计中,所生产的小氧化物纤维可能包含大量的残留锂(例如,约0.01原子%至20原子%),这形成了锂铝氧化物或锂镁氧化物或锂铝镁氧化物,以及其它合适的组合物。在Li离子电池的一些设计中,Li的这种存在对于电池单元稳定性可能是有利的。在一些合成设计中,可以使用期望的pH(例如,碱性)的水或水溶液代替(一种或多种)溶剂来形成金属氢氧化物、金属或金属氧化物纤维。在一些合成设计中,在转化为氧化物(或其它陶瓷)纤维之前,可以将有机金属纤维至少部分地转化为氢氧化物纤维。在一些设计中,通过上述合成工艺生产的小陶瓷纤维可表现出在约20nm至约2,000nm(取决于合成条件)范围内的平均直径以及高的长径比(例如,在一个实例中,约20至约100,000;在另一个实例中,约50至约100,000)。在一些合成设计中,通过上述合成工艺生产的陶瓷(例如,氧化物)纤维的长度可以超过约10微米。在一些合成设计中,通过上述合成工艺生产的小陶瓷(例如,氧化物)纤维的长度可以超过约1mm。在一些设计中,当与溶剂分离并干燥时,小陶瓷(例如,氧化物)纤维可以形成大的聚集体或块状物(大块

体)。

[0079] 同样涉及小的有机金属(前体)纤维(例如,醇盐前体纤维)的中间形成的用于形成小的陶瓷纤维(或薄片)的另一种有利的示例性技术是基于所述有机金属(前体)纤维的吹纺丝(例如,熔融纺丝或溶液纺丝)及其随后在受控的气体环境(例如,干燥的空气或含氧环境)中通过热处理转变为氧化物(或其它陶瓷)纤维(包括多孔纤维)。在一些设计中,当在适当的(例如,含氧的)气体环境中在升高的温度下进行该过程时,可以在吹纺丝期间从处理装置转化为氧化物(或其它陶瓷)纤维。在一些设计中,可以有效地利用火焰热解。在一些设计中,可以将聚合物和/或其它材料添加到吹纺丝前体溶液中以控制其粘度、(纳米)纤维形态和最终产品(小纤维)的孔隙率。在一些设计中,可以将聚合物燃烧或氧化或以其它方式(至少部分地)从最终产品(小纤维)中去除。

[0080] 在一些设计中,通过上述合成工艺(或通过其它合适的合成工艺)生产的小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或者小薄片或大薄片)的分散体可以通过以下过程来形成:取小陶瓷纤维(或者小薄片或大薄片)的(一个或多个)块状物(或者束或聚集体),添加溶剂(如醇或水或其它),然后使用物理搅拌(例如,研磨、声波处理(sonication)、超声波处理、多种其它混合技术等)将束破碎,从而使各个小陶瓷纤维或薄片(或少于约10个至20个纤维或薄片的小束)能够在溶剂中自由漂浮。在一些设计中,可利用加热至升高的温度(例如,约50°C至200°C)并暴露于升高的压力(例如,约1atm.至1000atm.)来破碎束以提取各个小陶瓷纤维或薄片。在一些设计中,可以添加表面活性剂以获得更好的(例如,更稳定或包含较多部分的各个纤维或薄片)悬浮液。

[0081] 在一些设计中,所生产的小陶瓷(例如,氧化物如氧化铝或氧化镁或其它合适的氧化物)纤维(或薄片)的块状物(大块体)可以以一定方式物理地或化学地彼此连接,所述方式明显弱于使材料的原子结构形成纤维(或薄片)的化学键。可以使用适当形式的机械加工来破坏各个纤维或薄片之间的这样的弱结合,而不会出现各个纤维或薄片的显著断裂(或至少没有过度断裂)。合适的机械加工的实例包括但不限于:球磨(包括高冲击或高能球磨)、振动磨、行星式磨、辊磨、搅拌珠磨、声波处理和超声波处理。在一些情况下,所生产的各个陶瓷纤维(或薄片)的长度可能太长而无法形成稳定的悬浮液和/或无法用于隔膜或分隔器涂层中。尽管各个陶瓷纤维(或薄片)的最佳长度取决于所设计的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)的特定应用、特定溶剂和特定特性或其它因素,但是当根据上述合成工艺生产时,最大的小纤维长度(或最大的小薄片直径)可能很少超过500微米。在一些设计中,用于形成小陶瓷(例如,氧化物如氧化铝或氧化镁或其它合适的氧化物)纤维(特别是由金属或合金熔体氧化产生的颗粒)或薄片(特别是厚度小于约50nm的薄片)的稳定分散体的合适条件如下所述。

[0082] 图2示出了独立的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维隔膜201的示例图像。通过将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维分散体涂覆在衬底上、干燥涂层并从衬底上移除来制备该实例中的膜。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维分散体是通过合适的湿磨条件由所生产的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的块状物(大块体)制备的。

[0083] 图3示出了隔膜301的示例性扫描电子显微镜(SEM)横截面显微照片,隔膜301由通过铝合金熔体的氧化产生的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维制成。在该实例中,所述膜由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维分散体制备,所述分散体又通过合适的湿磨(在液体介质中研磨)条件由所生产的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的块状物(大块体)制备。

[0084] 在一些设计中,研磨条件(如速度、介质大小或直径、介质质量、容器几何结构、研磨类型等)可能会影响分散体特性(如小纤维或其小束的最终长径比和最终大小分布)。

[0085] 在一些工艺设计中,可使用辊磨机来分散小纤维(或薄片)的大块以实现超过10,000的最终纤维(或薄片)长径比。在一些实例中,可以使用辊磨机来分散小纤维(或薄片)的大块以实现超过约5,000的最终长径比。在一些实例中,可以使用辊磨机来分散小纤维(或薄片)的大块以实现超过约1,000的最终长径比。

[0086] 在一些工艺设计中,可以将小纤维(或薄片)的大块与研磨介质和溶剂一起放置在(例如,圆柱形)容器中。研磨介质的质量、溶剂和研磨条件的多个实例如下所述。在一些实例中(特别是关于通过金属或合金熔体的氧化产生的颗粒),研磨介质的直径可以在约0.01cm至约0.1cm之间选择。在一些实例中,研磨介质的直径可以在约0.1cm至约1cm之间选择。在一些实例中,研磨介质的直径可以在约1cm至约5cm之间选择。在一些设计中,可以组合不同大小(例如,直径)和/或组成的研磨介质,以获得最理想的分散体。在一些设计中,研磨介质的最佳大小(例如,直径)可以取决于纤维(或薄片)的尺寸和性质、机械搅拌的速度、容器的大小、研磨介质的密度和/或其它条件。例如,研磨介质直径太小(例如,低于约0.01cm)可能会导致长径比分布较宽的小纤维(或薄片)的非均质混合物和/或纤维(或薄片)束没有完全分开和分散。这样的分散体可能具有差的涂层质量,如不润湿衬底、涂层厚度不均匀和大孔隙率(涂层内未连接的薄膜的空余空间)等。由具有较差涂层质量的分散体制成的分隔器薄膜或隔膜可能具有较弱的穿刺性和拉伸强度,在电池单元制造期间或循环期间可能更容易发生短路,并且可能表现出较差的离子传输性能。另一方面,如果研磨介质太大,则所得分散体可能由许多大长径比的线的束组成,因为直径远大于纳米线宽度的介质可能无法高效地相互作用。这样的分散体可能产生具有差的表面均匀性和微孔隙度(不期望的大尺寸的大纤维束之间的空余空间)的涂层薄膜或隔膜。由具有差的涂层质量的分散体制成的薄膜将会减弱穿刺性和拉伸强度,并且更容易短路。

[0087] 在一些工艺设计中,将多种介质大小组合在一起以研磨小陶瓷纤维(或薄片)和/或使用具有不同介质大小或更广泛地,不同研磨条件(其包括使用不同的溶剂、不同的介质、不同的研磨能量和速度等)的多个研磨阶段可能是有利的。在一些设计中,通过多个阶段以不同类型的搅拌(例如,在单个阶段或在多个阶段中,不同研磨类型的组合或将研磨与声波处理(或超声波处理)组合在一起)来研磨小陶瓷纤维(或薄片)可能是有利的。

[0088] 在一些工艺设计中,研磨过程中使用的溶剂可以是水。在一些设计中,在研磨过程中使用的溶剂可以是碳链大小在1个至5个碳的范围内或在6个至10个碳的范围内的醇。在一些设计中,醇分子的最佳大小(例如,为了获得最稳定的分散体,其具有最大分数的期望大小的各个小纤维或薄片或薄片/纤维)可能会受到多个参数的影响,这是由于其对偶极矩的影响。在一些设计中,溶剂可以是乙二醇或乙二醇醚。在一些设计中,可以以少量或中等量(例如,约0.00001体积%至约20体积%)添加表面活性剂或其它添加剂溶剂或添加剂盐(其可包括有机盐或无机盐)以改善分散体质量或在膜(或涂层)制备的后期引起小纤维的掺杂(例如,引起纤维或薄片之间的局部烧结或结合等)。在一些设计中,不同大小(或批次)的纤维可以包含不同的添加剂。在一些设计中,在电极/分隔器涂层或隔膜形成之前将这些批次混合在一起。在一些设计中,各个批次或不同组成的纤维(或薄片)的特定掺杂可能会引起来自不同批次的粘合剂之间的粘合,而不会引起相同批次的纤维(或薄片)之间的类似

粘合(例如,在热处理时)。在一些设计中,可以在分散或研磨过程之后添加添加剂。在分散/研磨过程中使用添加剂的情况下,溶剂和添加剂的相容性可能会影响溶剂的选择。在一个实例中,溶剂的偶极矩的影响可以影响给定大小的颗粒(例如,纤维或薄片)的絮凝(团聚)时间。

[0089] 在一些设计中,合适的研磨介质材料可以是氧化钇( $Y_2O_3$ )稳定的氧化锆(YTZ)、刚玉( $Al_2O_3$ )、钢、碳化钨等,以提供一些实例。在一些设计中,研磨介质材料可能对分散体的性质有较大的影响。例如,如果介质不够致密,则介质可能没有足够的惯性以给定的研磨速度来破碎和分散大的纳米线束。相反,如果研磨介质的密度大于期望密度,则可能引起纤维(或薄片)垂直于其“长轴”断裂,导致颗粒的长径比不期望地小。

[0090] 在一些设计中,可以在研磨期间将(一种或多种)聚合物(在一些设计中具有增塑剂)和/或(一种或多种)表面活性剂添加到浆料中,以帮助形成稳定的胶体,所述胶体包含各个小纤维(或薄片)或仅相对少量的小纤维或薄片(例如,约2个至约2,000个)的团聚体。

[0091] 在一些实例中,小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片)在研磨容器中的适当加载可以在总分散体(例如,薄片/纤维+介质+溶剂+添加剂)质量的约0.01重量%至约1重量%之间。在一些实例中,小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片)在研磨容器中的适当加载可以在分散体总质量的约1重量%至约10重量%之间。在一些设计中,如果重量百分比太高,则研磨可能花费过长的时间,或者介质可能不会以产生基本均匀且稳定的分散体所需的期望方式冲击小纤维(或薄片)。此外,在一些设计中,小纤维(或薄片)的加载可能对分散体的最终粘度有直接影响,而最终粘度可能是最终分离器涂层(或隔膜)质量的关键参数。例如,如果重量百分比太低,则由于研磨期间介质-介质的碰撞/相互作用,研磨介质可能会不期望地过度磨损,并且分散体粘度可能低于期望值。在一些实例中,研磨介质在研磨容器中的加载可以在组合的(薄片/纤维、溶剂和添加剂)的总质量/重量的约1重量%至约50重量%之间。在一些实例中,研磨介质在研磨容器中的加载可以在组合的(薄片/纤维、溶剂和添加剂)的总质量/重量的约50重量%至约100重量%之间。在一些实例中,研磨介质在研磨容器中的加载可以在组合的(薄片/纤维、溶剂和添加剂)的总质量/重量的约100重量%至约200重量%之间。在一些实例中,研磨介质在研磨容器中的加载可以在组合的(薄片/纤维、溶剂和添加剂)的总质量/重量的约200重量%至约300重量%之间。在一个实例中,如果研磨介质的重量百分比太低,则研磨可能花费过长的时间,或者介质可能不会以产生基本均匀且稳定的分散体所需的期望方式冲击纳米线。此外,在一个实例中,研磨介质的加载可能对分散体的最终粘度有直接影响,而最终粘度可能是最终分离器薄膜/隔膜质量的关键参数。另一方面,在一个实例中,如果介质的重量百分比太高,则由于介质-介质的碰撞,研磨介质可能会过度磨损,并且分散体粘度可能低于期望值。

[0092] 在一些设计中,研磨容器的旋转速度可能会对分散体的质量产生很大影响,并且可能取决于研磨介质的大小和密度、小纤维(或薄片)的密度和机械性能、纤维和溶剂的密度差异、研磨容器的大小和/或其它参数。在一些实例中,研磨容器的合适的旋转速度可以在约50rpm至约100rpm之间。在一些实例中,研磨容器的合适的旋转速度可以在约100rpm至约200rpm之间。在一些实例中,研磨容器的合适的旋转速度可以在约200rpm至约300rpm之间。在一些实例中,研磨容器的合适的旋转速度可以在约300rpm至约400rpm之间。在一些实例中,研磨容器的合适的旋转速度可以在约400rpm至约600rpm之间。在一些实例中,研磨容

器的合适的旋转速度可以在约600rpm至约2000rpm之间。在一些实例中,研磨容器的合适速度可以在约0.3m/sec(米/秒)至约1m/sec之间。在一些实例中,研磨容器的合适速度可以在约1m/sec至约2m/sec之间。在一些实例中,研磨容器的合适速度可以在约2m/sec和约3m/sec之间。在一些实例中,研磨容器的合适速度可以在约3m/sec至约6m/sec之间。在一些实例中,研磨容器的合适速度可以在约6m/sec至约14m/sec之间。在一些设计中,如果研磨容器的旋转速度太高,则所得的分散体可能包含不期望的长径比的小纤维(例如,一直低到接近球形的纳米颗粒)。在一些设计中,由这样的不理想的分散体制成的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层薄膜)可能容易变脆和破裂,并且可能具有较差的机械性能,如减弱的穿刺性和拉伸强度并且更容易发生短路(例如,在制造和/或循环期间)。在一个实例中,如果研磨容器的旋转速度太低,则所得分散体可能由具有长径比的不理想广泛分布的小纤维(或薄片)的非均质混合物组成,因为研磨机的旋转速度可能无法给介质提供足够的能量来分解大的纤维(薄片)束。这样的分散体可能产生具有差的表面均匀性和微孔隙度(例如,具有不期望的大尺寸的大纤维束之间的空余空间)的薄膜。由这样的不理想的分散体制成的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层薄膜)可能表现出较差的质量(如减弱的穿刺性和拉伸强度,并且在电池单元构造或运行期间更容易发生短路)。在一些实例中,合适的研磨时间可以在约10分钟至约30分钟的范围内。在一些实例中,合适的研磨时间可以在约30分钟至约60分钟的范围内。在一些实例中,合适的研磨时间可以在约60分钟至约120分钟的范围内。在一些实例中,合适的研磨时间可以在约120分钟至约240分钟的范围内。在一些实例中,合适的研磨时间可以在约240分钟至约480分钟的范围内。在一些实例中,合适的研磨时间可以在约480分钟至五天的范围内。

[0093] 在研磨过程结束时,可以将所得研磨产物(例如,小陶瓷纤维或薄片与溶剂和/或添加剂的研磨混合物等)表征为浆料。在一些实例中,合适的最终浆料粘度可以在约50厘泊至约500厘泊的范围内。在一些实例中,合适的最终浆料粘度可以在约500厘泊至约1000厘泊的范围内。在一些实例中,合适的最终浆料粘度可以在约1000厘泊至约2000厘泊的范围内。在一些实例中,合适的最终浆料粘度可以在约2000厘泊至约10,000厘泊的范围内。在一些设计中,当产生陶瓷小纤维(或薄片)的稳定且功能性分散体时,最终浆料粘度可能是关键参数,所述参数可以通过研磨介质的加载、小陶瓷纤维(或薄片)的加载、溶剂组成、添加剂组成和/或加工条件进行控制。在一些设计中,能够用于控制包含小陶瓷纤维(或薄片)的最终浆料粘度的上述条件可以与可用于制备具有相似粘度的纳米颗粒分散体的条件完全不同。换言之,理想的分散体可以具有一定的粘度,但是并非所有具有一定粘度的分散体都是理想的。

[0094] 尽管研磨介质材料、溶剂、添加剂、研磨介质大小、小纤维(如 $Al_2O_3$ 或 $MgO$ 或 $ZrO_2$ 纤维或其它纤维)的加载、研磨速度和研磨时间有许多可能的组合,但这样的组合中的一些可能产生比其它组合显著更好质量的最终分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)。

[0095] 在合适的浆料配方的一个说明性实例中,将8g通过Al合金熔体氧化产生的大块小 $Al_2O_3$ 纤维破碎成约0.05g的小块,并放入8oz的广口瓶中。然后,将16小块直径为1/2"(1/2英寸)的钢介质与200ml乙醇一起添加到广口瓶中,并且无添加剂(无盐,无溶剂添加剂)。将样品在160rpm下在辊磨机混合12小时,以达到良好的分散体质量,并具有理想的小纤维均匀性和单独性以及理想的长径比。

[0096] 如上所讨论的,在一些设计中,对于从大块中获得小纤维(或薄片)的良好分散体而言最佳的研磨条件可能与对于纳米颗粒或大颗粒而言最佳的那些条件明显不同。例如,在一些设计中,为了获得平均大小为约100nm的纳米颗粒的分散体,应当优选地使用大小为约0.1mm或更小的介质。此外,在一些设计中,研磨机的速度和加载率应优选地进一步优化至要研磨的颗粒的类型以及溶剂和研磨时间。相反,在一些设计中,为了获得直径约100nm的小纤维的良好(例如,适于分隔器层制造,例如,作为独立的隔膜或分隔器涂层)分散体,可以优选地使用约为1mm或更大的介质大小。

[0097] 在上面的实例中,在研磨之前考虑材料的尺寸可能是有帮助的。作为说明,在研磨过程中,可以通过用大小约为10mm的量级的介质进行研磨,将尺寸约为100 $\mu$ m的量级的颗粒在大小上减小至约10 $\mu$ m的平均最长尺寸(例如,纤维的长度或薄片的宽度)。在纤维的情况下,在一些设计中,可以选择介质大小从而以纤维的最大尺寸(长度)为目标来在大小上进行减小。例如,如果纤维的长度为约100 $\mu$ m的量级,直径为约100nm的量级,则选择较大的介质直径如约10mm可能会优先将纤维长度在大小上减小到约10 $\mu$ m。此外,在一些设计中,如果将100 $\mu$ m x 100nm纳米纤维捆扎在一起成为约100 $\mu$ m宽的束,则纳米纤维可能被研磨介质破碎成约为10 $\mu$ m的最大大小,但大部分纤维甚至将更小,因为束可能优先断裂成直径约100nm的单纤维,其平均长度小于约10 $\mu$ m。

[0098] 在一些设计中,最终分散体中的小纤维(或薄片)的长径比(例如,在形成分隔器层、如独立的隔膜或分隔器涂层之前)可优选地在约1:4至约1:1,000,000的范围内。在一些实例中,长径比可以在约1:50至约1:500的范围内。在其它实例中,长径比可以在约1:500至约1:5,000的范围内。在其它实例中,长径比可以在约1:5,000至约1:50,000的范围内。在一些设计中,长径比可能影响分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)的机械性能(包括柔性、强度和韧性)以及孔径分布和密度。在一些设计中,可能优选的是组合不同大小以及不同长径比的纤维。在一些设计中,与小纤维或小薄片(如果使用薄片代替纤维或作为纤维的补充)相比,较大的纤维可优选地表现出较小的平均长径比(例如,约2倍或约4倍或更多倍)。类似地,在一些设计中,将小纤维与小薄片(每个都有其自身的长径比分布)或者将较大纤维与小薄片(每个都有其自身的长径比分布)或者小纤维与大纤维以及与另外的薄片(每个都有其自身的长径比分布)组合使用可能是有利的。

[0099] 在一个说明性实例中,可以以约2:1的重量比将平均长径比为约1,000的小纤维(例如,平均直径在约5nm至8nm之间)的分散体与平均长径比为约250的另一种较大纤维(例如,平均直径在约40nm至60nm之间)的分散体混合。该分散体混合物的特征可以在于具有两种母体分散体的双峰长径比分布特征。然后将该混合的悬浮液用于制备有效的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)。

[0100] 在另一个说明性实例中,可以以约1:1的重量比将平均长径比为约1,000的小纤维(例如,平均直径在约5nm至8nm之间)的分散体与平均长径比为约150的另一种较大纤维(例如,平均直径在约40nm至60nm之间)的分散体混合。该分散体混合物的特征可以在于具有两种母体分散体的双峰长径比分布特征。然后将该混合的悬浮液用于制备另一个有效的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)。

[0101] 在又一个说明性实例中,可以以约4:1的重量比将平均长径比为约1,000的小纤维(例如,平均直径在约5nm至8nm之间)的分散体与平均长径比为约200的另一种小多孔薄片

(例如,平均厚度在约3nm至6nm之间)的分散体混合。该分散体混合物的特征可以在于具有两种母体分散体的双峰长径比分布特征。然后可以将该混合的悬浮液用于制备另一个有效的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)。

[0102] 在本公开的其它实施方案中,除了多种大小的薄片和纤维之外,其它类型和形状的颗粒或纳米颗粒也可用于制备分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)(例如,纳米星、纳米环、平面和三维树枝状纳米结构等)。

[0103] 返回到使用添加剂来形成合适的分散体的方法,除了共溶剂和盐(有机盐和无机盐两者)之外,其它类型的添加剂可以包括但不限于(聚合物)粘合剂、烧结剂、抗粗化剂、增稠剂、乳化剂、静电稳定剂、表面活性剂、抗絮凝剂和/或其它类型的添加剂,可以将所述添加剂添加到溶剂中(例如,在制备分散体之前)或添加到分散体本身中以获得期望的分散体。在本公开中,将任何这样的材料都称为“添加剂”。

[0104] 在一个说明性实例中,可以在搅拌过程(例如,研磨)之前将约2重量%的量(相对于溶剂和小纤维或薄片两者的重量)的添加剂(例如,表面活性剂)添加到溶剂中。在另一个说明性实例中,可以在分散体一旦预形成之后,添加两种类型的添加剂(例如,约3重量%的量(相对于溶剂和小纤维或薄片两者的重量)的烧结助剂和约2重量%的量(相对于溶剂和小纤维或薄片两者的重量)的表面活性剂)。在另一个说明性实例中,可以在施加分散体期间添加添加剂(例如,相对于溶剂和小纤维或薄片两者的重量约4重量%的量的表面活性剂)。在又一个说明性实例中,可以在将分散体作为细雾施加到由小纤维(或薄片)的分散体生产的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)上之后,添加添加剂(例如,烧结助剂)。在一个实例中,也可以将(一种或多种)添加剂喷涂到分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)(或干燥的纤维或薄片)上,沉积在分隔器涂层(或隔膜)的顶部,或作为气态介质(蒸气)引入,以及其它添加方式。

[0105] 在一些设计中,当由陶瓷(例如,氧化物如氧化铝、锂铝氧化物、氧化镁、铝镁氧化物、锂镁氧化物、锂铝镁氧化物、氧化锆等)颗粒(小薄片、小纤维等)制备独立的隔膜时,通过使用一种加工技术或多种加工技术的组合来获得良好的机械性能可能是重要的。合适的加工技术的一个实例是以最终形式将各个(例如,随机堆积的,大多在平面内的)小纤维或薄片结合在一起(例如,通过烧结,包括压力辅助烧结或其它手段)以形成陶瓷隔膜。在一些设计中,如果分散体包含多种形状和大小的颗粒(例如,小纤维和大纤维、或小纤维和薄片等)的混合物,(例如,除了相同类型的颗粒之间的结合之外)则结合还可能发生在不同类型的颗粒之间。在一些设计中,结合的(例如,通过局部烧结)纤维(或薄片)可以理想地保留期望的挠曲和刚度特性,同时增加穿刺性和拉伸强度以及其它期望特性。在一些设计中利用氧化物纤维或薄片(例如,小的 $Al_2O_3$ 纤维或薄片)的一个挑战是,在没有添加剂的情况下,这样的纤维(或薄片)可能需要高温(例如,高于约800°C)以引发彼此结合(例如,通过烧结),并且在热处理过程中可能会不期望地粗化。粗化可能引起孔隙率和柔性的不期望减少,并且可能增加脆性和断裂韧性。因此,在一些设计中,可能期望利用抗粗化剂在基本上不发生粗化的低温下实现结合(例如,烧结)或在高温下减少(最小化)粗化。

[0106] 在一些设计中,合适的添加剂可以采取碱金属氢氧化物的形式(如LiOH、NaOH、KOH等)。这样的氢氧化物在加热时可以转变成氧化物,并且可以与小的氧化物(例如, $Al_2O_3$ 、MgO、ZrO<sub>2</sub>等)纤维(或薄片)形成低温共熔体,从而能够实现较低的烧结温度。在一些设计

中,将这样的添加剂引入到纤维(或薄片)的分散体(悬浮液)中或预先形成的分隔器层中(例如,独立的隔膜或分隔器涂层),在足够高的温度下进行热处理以提供适度但足够小的迁移率,从而引发转变为氧化物,以使其主要位于相邻纤维(或薄片)相互接触的区域。

[0107] 在一些设计中,隔膜可以首先不是由合适形状和大小的小的细长陶瓷(例如,氧化物)颗粒(例如,小纤维或小薄片等)形成,而是由有机金属化合物(例如,金属醇盐,如铝醇盐,如乙醇铝等)的小的细长颗粒(例如,小纤维或大纤维或小薄片或其混合物等)形成。

[0108] 在一个说明性实例中,可以将一种溶剂(“溶剂A”) (在该实例中为干丁醇)中的少量的LiOH浓溶液添加到分散在另一种溶剂(“溶剂B”) (在该实例中为干乙醇)中的小的铝(或镁或其它合适的金属)醇盐(例如,乙醇铝或异丙醇镁等)纤维(例如,直径约50nm至100nm)的分散体中。然后可以将混合物涂覆在衬底上以形成薄(例如,约20微米厚)膜。一旦留下干膜,就可通过在升高的温度(例如,约300°C至1100°C)下在氧化环境(例如,干燥空气)中加热样品而将氢氧化物和醇盐相转化为氧化物相。

[0109] 在一些设计中,使用合适形状和大小的陶瓷(例如,氧化物)颗粒(例如,小纤维或小薄片等)与有机金属化合物(例如,金属醇盐,如铝醇盐,如乙醇铝等)的合适形状和大小的颗粒(例如,小纤维或大纤维或小薄片或其混合物等)的混合物以形成分隔器层(例如,分隔器涂层或独立的隔膜)可能是有利的。在膜的情况下,在受控的环境中对沉积的膜进行热处理可软化有机金属颗粒(例如,小醇盐纤维),而陶瓷颗粒(例如,小氧化物纤维)则可帮助混合物保持期望的形状。然后,热处理可以将小氧化物纤维与小醇盐纤维结合,从而氧化物纤维将醇盐纤维结合(连接)在一起。在氧化环境中对膜进行进一步的热处理可以将醇盐转化为氧化物,从而形成具有期望性质(例如,足够的强度、柔性、孔隙率等)的氧化物膜。与用于纯氧化物颗粒(例如,纤维、薄片等)一样,类似的添加剂也可用于醇盐和氧化物的混合物。

[0110] 在一些设计中,合适的添加剂可采取碱金属硝酸盐的形式(如LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>等),其也可分解并与陶瓷(例如,氧化物)或有机金属(例如,醇盐)纤维或薄片或其它颗粒在原始分散体中反应。在一个说明性实例中,可以将溶剂A中的少量硝酸锂浓溶液添加到分散在溶剂B中的铝醇盐(在该实例中为乙醇盐)纳米线的溶液中。然后将混合物涂覆在衬底上以形成薄膜(例如,约5微米至100微米)、干燥并进行热处理(例如,在约300°C至800°C下)。在该实例中,溶剂A是但不限于是干醇如丁醇,并且溶剂B是但不限于是干醇如甲醇。一旦留下干膜,就可通过在氧化环境中加热样品将硝酸盐和醇盐相转化为氧化物相。

[0111] 在一些设计中,合适的添加剂也可以采取碱金属醇盐的形式,包括LiOR、NaOR、KOR、CsOR,其中R是碳数为1个至10个的烷烃。

[0112] 在一些设计中,在多种有机溶剂中将锂醇盐添加到小的醇盐纤维(或薄片)中(例如,添加到铝醇盐或镁醇盐中),以控制醇盐的相对溶解度(例如,使Li醇盐在小的金属醇盐纤维中能够沉淀,以便随后用作烧结剂)可能是有利的。在一个说明性实例中,可以将溶剂A中的少量锂醇盐浓溶液添加到分散在溶剂B中的小的铝醇盐纤维的溶液中。然后将混合物作为薄膜(例如,约3微米至50微米)涂覆在衬底上。如果溶剂B的蒸气压高于溶剂A,则随着溶剂B的蒸发,锂醇盐将开始沉淀,在铝醇盐纳米线的接合处成核,其中在该接合处可以获得最大的表面积。在该实例中,溶剂A可以是干醇如丁醇,或另一种合适的溶剂,溶剂B可以是干醇如甲醇,或另一种合适的溶剂。

[0113] 在一些设计中,在添加合适的添加剂之后,可以对小陶瓷(例如,氧化物)或有机金属(例如,醇盐)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)进行热处理(并结合,例如,烧结在一起,其中大多数纤维与至少一个相邻颗粒(如薄片的相邻纤维)结合)从而形成机械坚固的多孔膜。在一些合成设计中,在转化为陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)之前,(例如,膜中的)至少一部分有机金属(例如,醇盐)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)可以至少部分转化为氢氧化物或羟基氧化物纤维(或薄片或其它合适的颗粒)。在一些设计中,这样的中间相可以帮助结合这些纤维(或薄片或其它合适的颗粒)以形成具有期望柔性和孔隙率的机械坚固的多孔膜。在一些设计中,可将箱式炉、管式炉、带式炉、感应加热器或其它装置用于热处理。根据应用,在形成 $Al_2O_3$ 隔膜的情况下,合适的处理温度可以在约 $100^{\circ}C$ 至约 $1100^{\circ}C$ 之间,而在形成 $MgO$ 隔膜的情况下,合适的处理温度可以在约 $100^{\circ}C$ 至约 $2000^{\circ}C$ 之间。对于其它类型的陶瓷隔膜,合适的处理温度可以在约 $100^{\circ}C$ 至约 $2000^{\circ}C$ 之间的范围内。在一些说明性实例中,最高热处理温度可以在约 $200^{\circ}C$ 至约 $300^{\circ}C$ 之间、约 $300^{\circ}C$ 至约 $400^{\circ}C$ 之间、约 $400^{\circ}C$ 至约 $500^{\circ}C$ 之间、约 $500^{\circ}C$ 至约 $600^{\circ}C$ 之间、约 $600^{\circ}C$ 至约 $700^{\circ}C$ 之间、约 $700^{\circ}C$ 至约 $800^{\circ}C$ 之间、约 $800^{\circ}C$ 至约 $900^{\circ}C$ 之间、约 $900^{\circ}C$ 至约 $1000^{\circ}C$ 之间,或者约 $1000^{\circ}C$ 至约 $1100^{\circ}C$ 之间。在一些设计中,可以优选地优化烧结温度以匹配添加剂的化学性质,以使得能够烧结小(例如,氧化物)纤维的熔点或化学反应(即,相变或低温共熔体)在比没有添加剂的情况下所需温度低的温度下。

[0114] 在一些设计中,在热处理期间改变烧结气氛可能是有利的(例如,使添加剂与小陶瓷(例如,氧化物)纤维能够在期望的温度下发生化学反应,或使小陶瓷纤维之间能够发生表面反应)。这样的气氛的实例可以包括,但不限于包含氮气、氩气、氦气、氢气、水蒸气( $H_2O$ )和氧气或其多种混合物(例如,体积分数为约0%至约100%)等的那些。在一些设计中,气体环境(例如, $H_2O$ 等)可显著地增强小纤维表面上物质的表面扩散(相对于体(bulk)扩散而言),使得结合可以在足够低的温度下发生,在该温度下不会以不期望的快速度进行不期望的粗化。

[0115] 在一些方法中,可将反应性气体加热施加到小陶瓷(例如,氧化物)或有机金属(例如,醇盐)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)上。在一些设计中,可以针对最有利的膜形成来优化加热速率和反应性气体流量与非反应性气体流量的比值(如果使用气体混合物)。在一些设计中,根据混合物的组成和化学性质、压力和环境(例如,气氛),反应性气体与非反应性气体的比值可以在约0.1至0.990的范围内,温度斜率通常可以在约 $0.1^{\circ}C/分钟$ 至约 $1000^{\circ}C/分钟$ 的范围内。反应性气体的实例包括但不限于 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $NH_4OH$ 、 $NH_3$ 、 $O_2$ 、 $H_2$ 和 $NF_3$ 。非反应性气体的实例包括 $Ar$ 、 $N_2$ 和其它稀有气体。

[0116] 在一些设计中,可以使用激光处理或等离子体处理来引发小陶瓷(例如,氧化物)或有机金属(例如,醇盐)纤维之间的结合。

[0117] 在一些设计中,可以有利地在烧结(结合)期间施加机械(或静液)压力(例如,在约1atm.至约50,000atm.的范围内)以增加在烧结(结合)过程中纤维之间的表面积接触。在一些实例中,可以通过热压施加这样的压力,通过重力施加压力,通过动态真空施加负压。

[0118] 在一些设计中,施加到小陶瓷(例如,氧化物)或有机金属(例如,醇盐)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)上的热量在(一个或多个)加热阶段期间可以使用特定的升降速率(ramp rate),以最有利地形成膜。例如,根据混合物的组成和化学性质、压力和环境(例如,

气氛),合适的升降速率通常可以在约0.1℃/分钟至约1000℃/分钟的范围内。

[0119] 在一些设计中,聚合物分隔器可以包含结合在孔内或其中一个表面上的氧化物颗粒。在这些情况下,聚合物分隔器的主要功能是将阳极与阴极电性地分隔,同时添加氧化物颗粒以在升高的温度下提供额外的安全级别,其中聚合物膜在该升高的温度下可能会收缩和失效。不幸地,这样的复合膜的整体热稳定性可能很差,颗粒对膜的粘附性可能不是很好(例如,陶瓷颗粒在搬运期间可能从膜上脱落),并且这样的复合膜的总厚度通常相当大(例如,在一些设计中为约1微米至30微米,而在其它设计中为约15微米至30微米内)。

[0120] 本公开的一个或多个实施方案提供了(一种或多种)聚合物添加剂的添加,以主要用作改善的机械支撑或用作粘合剂,所述粘合剂将小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或其它合适的颗粒如薄片或其混合物)结合(或有助于结合)在一起(或者,在一些设计中,与电极或另一个隔膜结合)。在这样的设计中,聚合物的添加增强了包含小纤维的隔膜或隔膜层的机械性能(例如,强度、柔性、粘合性、断裂韧性等)。在一些设计中,如果隔膜在通常可能发生电化学还原的电势下与阳极直接接触,则向隔膜中添加聚合物可减少或防止小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或其它合适的颗粒,如薄片或其混合物)的电化学还原。例如,Li离子电池中的含锂或石墨或Sn或Si的阳极可能暴露在足够低的电势下,这可能会引发与其直接接触的氧化物(或陶瓷)纤维发生不期望的电化学还原,导致不可逆的Li损失。在一些设计中,在阳极与隔膜之间的聚合物粘合剂的薄层或向隔膜中添加的少量聚合物粘合剂可以防止这样的不期望的结果。

[0121] 在一些设计中,隔膜的聚合物组分的至少一部分(其包括小陶瓷(例如,氧化物)纤维或其它合适的颗粒,如薄片或其混合物)可以是聚合物纤维(包括多孔纤维和小纤维)或聚合物薄片(包括小薄片和多孔薄片)或包含聚合物的复合纤维或包含聚合物的复合薄片的形式。这样的聚合物纤维(或薄片)可与小陶瓷纤维(薄片)结合或/和缠结在一起以增强隔膜的机械性能或可加工性。由于聚合物组分的较高的弹性(和可变形性),所述聚合物组分可有助于在较大的接触面积上与陶瓷颗粒形成结合,因此可增强膜的整体强度。另外,在一些设计中,聚合物组分可以增强膜的整体弹性和膜的整体韧性。在一些设计中,聚合物组分(例如,纤维或薄片)可有助于形成更稳定的陶瓷颗粒悬浮液,从而形成更均匀的分隔层构造。在一些设计中,聚合物纤维或薄片可以具有比陶瓷纤维或薄片更小的尺寸或长径比(例如,聚合物纤维或薄片的直径或厚度可以在约1nm至约200nm的范围内)。在一些设计中,较小的聚合物纤维直径可允许较高分数的化学基团(相对于总聚合物质量),此外还可以使聚合物纤维或薄片更容易变形(例如,围绕陶瓷颗粒弯曲),因此可能与陶瓷颗粒形成更多的结合。另外,较小的聚合物纤维(或薄片)可表现出较高的(截面积归一化)强度(相对于较大的聚合物纤维或薄片)。同时,较大的纤维尺寸绝对地可以导致较高的纤维强度,因此,在一些设计中可能是有利的。因此,在其它设计中,聚合物纤维或薄片可以具有比陶瓷纤维或薄片更大的尺寸或长径比(例如,直径或厚度在约200nm至约10微米的范围内)。在其它设计中,使用不同大小的聚合物纤维(或薄片)的组合或者使用纤维(薄片)形状和非纤维(薄片)形状两者的聚合物可能是有利的(例如,作为具有较低长径比或随机形状的颗粒或者作为涂层等)。在一些设计中,聚合物纤维或薄片可与膜中的陶瓷颗粒形成主(化学)键。在其它设计中,聚合物纤维或薄片可以与陶瓷颗粒形成次键(已经讨论了其优点)。根据陶瓷颗粒的应用和尺寸,聚合物纤维或聚合物薄片的长径比可以在约10至约10,000,000的范围内。

[0122] 在一些设计中,单个聚合物薄片或纤维表现出约10MPa至约10GPa的范围内的拉伸强度可能是有利的。在一些设计中,聚合物薄片或纤维在约120℃至约400℃的范围内的表现出热稳定性可能是有利的。具有这样的热和机械性质的聚合物纤维(或纳米纤维)的实例包括但不限于多种纤维素纤维(或纳米纤维)、多种甲壳素纤维(或纳米纤维)、多种芳族聚酰胺纤维(或纳米纤维)等。

[0123] 在一些设计中,单个聚合物薄片或纤维包含可用于与陶瓷纤维(包括小纤维)或薄片(包括小薄片)形成主键或次键的官能团可能是有利的。

[0124] 在一些设计中,含陶瓷的分隔器层表现出在约1MPa至约1,000MPa范围内的拉伸强度(在室温下在空气中测量的)可能是有利的。在一些设计中,含陶瓷的分隔器层在运行温度范围内(特定温度范围可取决于应用;在一些设计中,例如,该范围可以从低至-70℃到高至+200℃)表现出约1MPa至约1,000MPa范围内的拉伸强度可能是有利的。

[0125] 在一些设计中,当浸入电解质或电解质溶剂混合物中时,含陶瓷的分隔器层表现出约1MPa至约1,000MPa范围内的室温拉伸强度可能是有利的。

[0126] 在一些设计中,含陶瓷的分隔器层表现出约1MPa至约2,000MPa范围内的抗压强度(在空气中,在室温下测量)可能是有利的。在一些设计中,含陶瓷的分隔器层在运行温度范围内(特定温度范围可取决于应用;在一些设计中,例如,该范围可以从低至-70℃到高至+200℃)表现出约1MPa至约2,000MPa范围内的抗压强度可能是有利的。

[0127] 在一些设计中,当浸入电解质或电解质溶剂混合物中时,含陶瓷的分隔器层表现出约1MPa至约1,000MPa范围内的室温拉伸强度可能是有利的。

[0128] 在一些设计中,当浸入电解质或电解质溶剂混合物中时,含陶瓷的分隔器层表现出约1MPa至约2,000MPa范围内的室温抗压强度可能是有利的。

[0129] 在一些设计中,含陶瓷的分隔器层在200Pa(施加在膜两侧的压力差)下表现出约 $1\text{L}/\text{m}^2 \text{ sec}$ 至约 $50,000\text{L}/\text{m}^2$ 的透气度可能是有利的,这取决于应用和支撑电极或膜(如果有的话)的渗透性。较高的透气性对于电池和超级电容器中的高倍率应用可能是有利的。

[0130] 在一些设计中,含陶瓷的分隔器层表现出不大于约1微米(例如,约10nm至约1,000nm)的孔排阻大小可能是有利的。也就是说,即使在分隔器层中可能存在较大的孔,其也可能仅与亚微米孔连接,从而没有大于例如1微米(或特定的孔排阻大小)的颗粒能够穿透膜。

[0131] 如前所述,可以有利地在约40℃至约300℃范围内的温度下(取决于聚合物组成和性质,如玻璃化转变温度、分解温度、热膨胀等)对聚合物-陶瓷膜进行热处理(包括在施加压力下进行治疗),以提高膜的机械性能或纯度。在一些设计中,包含小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或其它合适的颗粒,如薄片或其混合物)的含聚合物复合膜可以包含复合纤维,所述复合纤维包含更小陶瓷(例如,氧化物)纤维和(一种或多种)聚合物两者。在一些设计中,这样的复合纤维在隔膜中的分数可以在约1重量%至约100重量%的范围内。这样的复合纤维(包括小的复合纤维)可以通过多种纺丝技术来生产,所述纺丝技术例如是吹纺丝(例如,熔融纺丝或溶液纺丝)、电纺丝和更传统的纺丝技术(例如,湿法纺丝、干法喷射纺丝、干法纺丝等)。这样的方法可能依赖于聚合物-小纤维-溶剂胶体的形成或(例如,在熔融纺丝的情况下)聚合物-小纤维熔体的形成。在一个实例中,吹纺丝和电纺丝可以产生直径更小的复合纤维(如果小的陶瓷纤维为10nm或更小,则可降至10nm)。在纺丝期间,在一些设计中,

大多数小陶瓷纤维的取向可以与纤维长度平行。

[0132] 多种(例如上述那些)聚合物-小陶瓷纤维(或聚合物-小陶瓷薄片,或更通常地,聚合物-陶瓷颗粒)复合膜中聚合物的相对重量、分布和体积分数将决定其热性质、物理性质和化学性质,并且可以针对特定应用进行优化。例如,较高分数的聚合物组分可能导致降低的极性、降低的热稳定性、增加的热膨胀、降低的强度、更高的柔性、更高的最大伸长率、更容易的可加工性和/或降低的氧化稳定性。在另一个实例中,较高分数的小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它合适的颗粒)可能导致更好的电解质润湿、更高的平均介电常数、表面偶极子和与颗粒的静电相互作用、更高的机械强度(尤其是抗压强度)、更高的耐磨性、更低的热膨胀系数和/或更好的热稳定性。在另一个实例中,对于组分的一些最佳重量分数,可以实现这样的膜的最低断裂韧性或韧性模量(取决于加工条件、小陶瓷纤维的大小、性质和形状、聚合物组分的性质和形状、聚合物与陶瓷颗粒之间的结合、聚合物与陶瓷颗粒之间的接触面积等)。总体而言,在一些设计中,隔膜中的聚合物组分(或粘合剂)的合适量(相对于总陶瓷加聚合物的重量)通常可以在约0.0重量%至约80.0重量%的范围内(取决于应用、制备条件和期望的隔膜性能)。根据加工条件,过高分数的聚合物组分可能导致降低的膜渗透性和孔隙率以及降低的电解质润湿性、降低的热稳定性以及其它不期望的膜性能。

[0133] 在聚合物-陶瓷复合膜的一些设计中,尽管(一种或多种)聚合物添加剂仍然可以在阳极与阴极之间提供一定程度的增加的电性分隔,但是小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或其它合适的颗粒,如薄片或其混合物)可以提供阳极与阴极之间的大部分电性分隔。在一个实例中,相对较小的重量%的添加的聚合物(例如,相对于干复合膜总重量的约0.1重量%至20重量%)可以用于将小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或其它合适的颗粒,如薄片或其混合物)在其接合处结合在一起或与电极层本身结合在一起,以更好地适应循环期间(一个或多个)电极大小的任何改变。在一些实例中(例如,当由分散体制备膜时),可以将聚合物粘合剂以约0.001重量%至0.01重量%(相对于氧化物纤维或其它氧化物颗粒和溶剂的总质量)的加载量添加到小陶瓷(例如,氧化物)纤维(或薄片或其它颗粒类型)分散体中。在其它实例中,将粘合剂以约0.01重量%至0.1重量%的加载量(相对于氧化物纤维或其它氧化物颗粒和溶剂的总质量)添加到小纤维分散体中,并且在其它实例中,可以将粘合剂以约0.1重量%至50重量%的加载量(相对于氧化物纤维或其它氧化物颗粒和溶剂的总质量)添加到分散体中。聚合物-陶瓷复合膜中的小陶瓷(例如,氧化物)纤维的相对分数可以在相当宽的范围内,从约5重量%至约99.9重量%。在一些设计中,聚合物组分还可以有助于实现陶瓷颗粒在膜层中的均匀分布。在一些设计中,聚合物组分可以与陶瓷颗粒形成主(化学)键。在其它设计中,聚合物组分可以与陶瓷颗粒形成次键(例如,氢键或范德华键)。在一些设计中,聚合物组分与陶瓷颗粒之间可以存在主键和次键两者。

[0134] 在一些实例中(根据特定的应用、合成方法和期望的性质),复合聚合物-小陶瓷纤维(或聚合物-小陶瓷薄片,或更通常地,聚合物-陶瓷)膜中的聚合物组分可以包括热固性或热塑性聚合物(独立的或作为混合物或作为共聚物组分),包括但不限于:多种多糖以及多糖与其它聚合物的混合物,所述其它聚合物包括但不限于:蛋白质(例如,阿拉伯木聚糖、阿拉伯树胶、黄原胶、果胶、几丁质和几丁质衍生物;纤维素和纤维素衍生物,其包括多种改性的天然聚合物,如醋酸纤维素(CA)、醋酸丁酸纤维素(CBA)、羧甲基纤维素(CMC)、硝酸纤维素(CN)、乙基纤维素(EC)等纤维素衍生物;藻酸盐,其包括藻酸及其盐等);丙烯腈-丁二

烯-苯乙烯(ABS);烯丙基树脂(Allyl);酪蛋白(CS);甲酚甲醛(CF);氯化聚乙烯(CPE);氯化聚氯乙烯(CPVC);多种环氧树脂(聚环氧化合物)(包括氟化环氧树脂);表氯醇共聚物(ECO);乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM);乙烯-丙烯共聚物(EPM);乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA);乙烯乙醇(E/VAL);多种含氟聚合物(如聚四氟乙烯(PTFE)、聚四氟乙烯(PCTFE)、全氟烷氧基聚合物(PFA/MFA)、氟化乙烯丙烯(FEP)、四氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯及其共聚物(例如,THV)、聚乙烯四氟乙烯(ETFE)、聚乙烯氯三氟乙烯(ECTFE)、多种全氟弹性体(FFPM/FFKM)、包括氯三氟乙烯亚乙烯基氟化物(FPM/FKM)在内的多种碳氟化合物、四氟乙烯-丙烯(FEPM)、全氟聚醚(PFPE)、全氟磺酸(PFSA)、全氟聚氧杂环丁烷(perfluoropolyoxetane)、聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、多种氟硅橡胶(乙烯基、甲基等等);多种离聚物-热塑性聚合物;异丁烯-异戊二烯共聚物(HR);多种液晶聚合物(LCP);三聚氰胺甲醛(MF);天然橡胶(NR);酚醛塑料(PF);聚甲醛(POM);聚丙烯酸酯(ACM);聚丙烯酸(PAA);聚丙烯酰胺、聚丙烯腈(PAN);多种聚酰胺(PA)(包括通常称为芳族聚酰胺或聚芳酰胺的多种芳香族聚酰胺);聚芳基醚酮(PAEK);聚丁二烯(PBD);聚丁烯(PB);聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBTP);聚碳酸酯(PC);聚氯甲基环氧乙烷(表氯醇聚合物)(CO);聚氯丁二烯(CR);聚二环戊二烯(PDCP);聚酯(热塑性或热固性缩聚物形式);聚醚醚酮(PEEK);聚醚酰亚胺(PEI);聚醚砜(PES);聚乙烯(PE);聚乙烯氯化物(polyethylenechlorinates)(PEC);聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);聚(3,4-乙撑二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT:PSS);苯酚-甲醛(PF);聚酰亚胺(PI)(作为热塑性或热固性缩聚物);聚异丁烯(PIB);聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);聚甲基戊烯(PMP);聚甲醛(POM);聚酮(PK);聚甲基戊烯(PMP);聚环氧乙烷(PEO);聚苯醚(PPO);聚苯硫醚(PPS);聚邻苯二甲酰胺(PTA);聚丙烯(PP);氧化丙烯共聚物(GPO);聚苯乙烯(PS);聚砜(PSU);聚酯尿烷(AU);聚醚氨基甲酸酯(PUR);聚乙烯醇(PVA);聚乙酸乙烯酯(PVAc);聚乙烯醇缩丁醛(PVB);聚氯乙烯(PVC);聚乙烯醇缩甲醛(PVF);聚偏二氯乙烯(PVDC);苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN);苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR和YSBR);多种有机硅(SI)(如聚二甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷、六甲基二硅氧烷、Sylgard®、多种有机硅弹性体((苯基、甲基)(PMQ)、(苯基、乙烯基、甲基)(PMVQ)、(乙烯基、甲基)(VMQ)等);聚异戊二烯;脲甲醛(UF)等。在一些设计中,一些这样的聚合物可以至少部分地被氟化。

[0135] 在一些设计中,复合聚合物-小陶瓷纤维膜的聚合物和共聚物可包含以下单体成分中的至少一种:丙烯酸酯和改性丙烯酸酯(丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等)、邻苯二甲酸二烯丙酯、二酐、胺、醇、酸酐、环氧树脂、二脚架硅烷(dipodals)、酰亚胺(聚酰亚胺)、咪喃、三聚氰胺、聚对二甲苯、苯酚-甲醛、聚酯、脲醛、氨基甲酸酯、缩醛、酰胺、对苯二甲酸丁二醇酯、碳酸酯、醚酮、乙烯、亚苯基硫化物、丙烯、苯乙烯、砜、乙烯基、乙烯基缩丁醛、乙烯基氯化物、丁烯、氯丁基、氟丁基、溴丁基、表氯醇、氟碳化合物、异戊二烯、氯丁橡胶、腈、硫化物、硅酮等。

[0136] 在一些设计中,硅烷偶联剂可用于在聚合物与陶瓷(例如,氧化物)界面之间产生牢固的键。这些分子通常能够连接非活性表面,因为其具有官能有机基团和官能硅烷基团两者(R-Si-X<sub>3</sub>,其中R为有机配体,X通常为烷氧基、酰氧基、卤素或胺)。这些基团可以与聚合物和无机(陶瓷,如氧化物)表面共价结合或物理相互作用。硅烷偶联剂的三个主要示例结构包括三烷氧基硅烷、单烷氧基硅烷、二脚架硅烷(dipodal silane)。结合可以通过硅烷

基团的水解进行,从而产生羟基官能团。然后独立的硅烷单体能够通过缩合反应聚合。然后,与硅结合的羟基基团能够与无机衬底的羟基键形成氢键,然后使用氧作为与硅氧烷聚合物的桥键进行共价键合。也与硅氧烷聚合物连接的有机官能团可充当有机分子进行化学(例如,共价)结合或通过次键/物理相互作用(例如,范德华力、离子相互作用、氢键等)结合的位点。无水结合也是可能的,其中单体硅烷基团通过噁烷键共价结合到无机衬底上。向衬底添加单体可能能够产生硅烷偶联剂的单层薄膜。硅烷偶联剂可以通过处理最终的聚合物或通过硅烷偶联剂作为共聚物包含在内而与聚合物一起使用。硅烷偶联剂可用于通过配混或涂覆来改性树脂,或用于处理填料或陶瓷颗粒的表面。

[0137] 在一些设计中,硅烷偶联剂可用于在复合分隔器层材料中提供无机(例如,陶瓷)与有机(例如,聚合物)组分的更牢固的连接。包含硅烷偶联剂的复合分隔器层可以具有提高的机械稳定性、更好的热稳定性、更高的离子导电性和其它增强的性能。在硅烷偶联剂的帮助下,更广泛的聚合物材料也可用于与通常不相容(或不结合)的陶瓷一起使用。在一个示例性实施方式中,使用硅烷偶联剂对陶瓷材料(例如,陶瓷纤维或薄片)进行功能性改性。根据陶瓷、前体和/或周围材料的水敏性,可以使用水解(通常是三烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷)或无水(单烷氧基硅烷)共价键两者。这可以使用无水液相沉积(在一个实例中,使用在甲苯、四氢呋喃和/或烃溶液中的具有约5%硅烷偶联剂的回流衬底)、含水醇沉积(在一个实例中,使用在约95%的EtOH/约5%的H<sub>2</sub>O中的约2%的硅烷,调节至混合物的pH约为5)、含水沉积(在一个实例中,使用约0.5%至2.0%的硅烷,约0.1%的非离子表面活性剂,调节至pH约为5.5)、浸涂(在一个实例中,通过将陶瓷样品浸入2%的硅烷溶液约1分钟至2分钟)、喷涂(在一个实例中,通过用25%的硅烷溶液喷涂陶瓷粉末或膜)或气相沉积(在一个实例中,在约50℃至约200℃,在约5Torr至50Torr下)来完成。可使用二脚架硅烷来提高陶瓷-聚合物基体的水解稳定性。或者,可以引入硅烷偶联剂作为共聚物的单体成分,以提高机械强度、热稳定性和结合能力。可用来交联陶瓷复合材料的硅烷偶联剂的一些实例包括但不限于:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醛、氨基,酸酐、叠氮化物、羧化物、膦酸酯、磺酸酯、环氧、酯、卤素、羟基、异氰酸酯、掩蔽的异氰酸酯(masked isocyanate)、膦、磷酸酯、硫、乙烯基、烯烃、聚合物、UV活性物,以及荧光的、手性的、三氢、二脚架以及其它功能性硅烷。

[0138] 在一些设计中,对于复合膜而言,使用热稳定的聚合物可能是有利的,所述聚合物在惰性环境或空气中,在约120.0℃至约450.0℃的范围内的升高的温度下保持至少50%的其室温拉伸强度(在一些设计中,这样的热稳定性温度可能优选地超过150℃或甚至200℃)。在一些设计中,这样的聚合物可以在其原子组成中有利地包含氮(N)和/或氟(F)。在一些设计中,N或F或(N+F)两者的原子分数可以在约5原子%至约70原子%的范围内。这样的聚合物的说明性实例包括但不限于氟橡胶(化学结构(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)和多种聚酰亚胺(特别是半芳香族和芳香族聚酰亚胺)(例如,均苯四甲酸酐和对,对'-二氨基二苯醚的聚酰亚胺(III)、聚氧二苯基-均苯四甲酰亚胺等)。在一些设计中,使用具有侧链的聚酰亚胺或官能性聚酰亚胺与小陶瓷纤维结合可能是有利的。

[0139] 在一些设计中,将复合聚合物-小颗粒(例如,小陶瓷纤维、小陶瓷薄片等)膜在室温附近且在不劣化聚合物性质的相容气氛中(在一些情况下,仅在空气中或在含氧环境中)暴露于紫外(UV)光可能是有利的,以固化/交联聚合物并增强膜的机械性能。

[0140] 在一些设计中,可以在形成隔膜之前,将金属盐或盐混合物(例如,无机或有机或

混合的) 添加到小醇盐或氧化物纤维(例如,薄片或其它合适的颗粒或颗粒混合物)的悬浮液(分散体)中,或在膜预成形和干燥之后渗入膜中。这样的盐或盐混合物可以包括多种阴离子(例如, $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 以及它们的水合形式以及其它化合物)。合适的盐中的合适的有机阴离子的实例可以包括(但不限于)乙酸根和经取代的乙酸根、2-乙基己酸根和经取代的羧酸、环戊二烯、经取代的环戊二烯、环辛二烯和经取代的环辛二烯、三苯基膦(triphenylphosphine)和经取代的三苯基膦、乙酰丙酮和经取代的乙酰丙酮、二酮亚胺和经取代的二酮亚胺、联吡啶和经取代的联吡啶、双[1-N,N-二甲氨基)-2-丙醇基(DMAP)、乙腈二卤化物、羰基和经取代的羰基、环己烷和经取代的环己烷、硬脂酸酯和经取代的硬脂酸酯、卟啉和经取代的卟啉、甲酸酯、乙酸酯和乙酸烷基酯。在合适的盐中的阳离子(或其混合物)的实例包括但不限于 $Al^{3+}$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cr^{4+}$ 、 $Cr^{5+}$ 、 $Cr^{6+}$ 、 $K^+$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 等。在一些设计中,还可以使用 $Rb^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^+$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{5+}$ 、 $Mn^{6+}$ 、 $Mn^{7+}$ 、 $Ta^{3+}$ 、 $Ta^{4+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Cs^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 等。

[0141] 可以在其添加之前将这样的盐或盐混合物溶解在相容的溶剂中。然后,这些金属盐可通过暴露于UV光而转变为氧化物,并结合相邻的颗粒(例如,小纤维或薄片等)以形成坚固且柔性的分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)。在一些实例中,可以将金属醇盐如 $Ga(OR)_3$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $V(OR)_5$ 、 $Ni(OR)_2$ 、 $CuOR$ 、 $Zn(OR)_2$ 、 $LiOR$ 、 $NaOR$ 、 $KOR$ 、 $Mg(OR)_2$ 、 $Ca(OR)_2$ 等添加到陶瓷(例如,氧化物)小纤维和其它颗粒的分散体中,以通过暴露于UV光和含氧气氛(如环境气氛)而转化为氧化物。该工艺的低温使其特别有吸引力,因为其使热应力最小化并使其与热敏性衬底相容(例如,使其对于形成分隔器层作为电极或分隔器表面上的涂层非常有吸引力)。

[0142] 在一些设计中,硅氧烷可用作粘合添加剂,其可转化为 $SiO_2$ 。例如,可以用185nm的UV光将 $O_2$ 转化为 $O^3$ ,然后可以将 $O^3$ 暴露于254nm的UV光下光解离以形成分子氧和原子氧。然后,原子氧可与硅氧烷(或金属醇盐)反应以形成 $SiO_2$ (或金属氧化物)。在其它设计中,可以通过有机硅烷的气相化学吸附以及随后使用172nm真空紫外(VUV)光进行光氧化来形成 $SiO_2$ 粘合剂。

[0143] 在一些设计中,可以通过暴露于UV光或臭氧中将小的有机金属纤维(例如,小的醇盐纤维)(或薄片或其它合适的颗粒)或小的氢氧化物纤维(或薄片或其它合适的颗粒)转化为氧化物纤维(或薄片或其它合适的颗粒)。在一些设计中,这样的UV光暴露可以引发随机(或定向)的纤维(或薄片)与其它相邻纤维(或薄片)的结合以产生坚固且柔性的氧化物膜。在一些设计中,可以在UV暴露之前,将这样的小的有机金属(或氢氧化物)纤维(或薄片)与氧化物或其它陶瓷纤维(小或大)或薄片状颗粒(小或大)混合。在一些设计中,可以在UV暴露之前,将纤维(或薄片)分散体(具有或不具有另外的盐)涂覆到衬底上。在一些设计中,可以在UV暴露之前,干燥纤维(或薄片)涂层。在一些设计中,可以在UV暴露之前,将纤维(或薄片)涂层致密化(例如,通过施加机械压力,例如通过压延)。在一些设计中,可以在UV暴露之前,将纤维(或薄片)涂层加热(例如,加热至约+30°C至约500°C或更高范围内的温度)。

[0144] 在一些设计中,UV暴露可能在升高的温度下发生。在一些设计中,这样的升高的温度可以在约+30°C至约1200°C的范围内。

[0145] 在一些设计中,使用超薄(例如,小于约5 $\mu m$ 至10 $\mu m$ )和非常多孔(例如,孔隙率大于

约75%的总孔隙率)的氧化铝(或其它合适的氧化物和合适的陶瓷)膜可使Li电池和Li离子电池以及其它电池的倍率性能和能量密度显著地提高,同时提高或保持所需的安全水平。使用小的纤维状或薄片状结构可以获得该水平的孔隙率,其结合机械完整性和柔性有利于高倍率性能。然而,相比之下,“规则的”(例如,近球形的)颗粒基陶瓷结构需要显著更致密的堆积以产生机械网络,并且通常不是非常柔性。由于其在高电势下的高稳定性,因此这样的膜可以与Li电池单元和Li离子电池单元中的高压阴极(例如,相对于Li/Li<sup>+</sup>,平均锂化电势为约3.9V至约5.6V的阴极)组合使用。

[0146] 如上所述,除了使用独立的(例如,多孔氧化铝)隔膜之外,还可通过使用浇铸(例如,狭缝模头浇铸或叶片浇铸)或通过喷射沉积或通过场辅助沉积或通过浸涂或通过另一种合适的方法将小纤维或薄片(例如,由氧化铝或多孔氧化铝制成)直接沉积在至少一个电极上(或另一个膜上)。在一些设计中,这样沉积的纤维可以用作将阳极和阴极避开直接接触的集成(薄且柔性的)膜,同时提供对离子传输的小阻力并占据相对小的空间。在通过由分散体浇铸或喷雾干燥生产分隔器的实例中,可以在约40℃至约400℃范围内的温度下(在浇铸/喷雾干燥之后)干燥分隔器。

[0147] 图4示出了在电极上的小Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纤维涂层403的实例,以在涂覆在铜箔401上的Si基Li离子电池阳极402上产生作为涂层的分隔器层。

[0148] 图5示出了具有高电压锂钴氧化物(LCO)阴极和Si基Li离子电池阳极的四个全电池单元的选定性能特征的比较,其中所述全电池构造有直接涂覆在Si阳极上的两种厚度的小Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纤维分隔器(厚SS阳极和薄SS阳极(thickSSAnode和thinSSAnode))以及与之相比的常规商用聚合物(PP)分隔器(对照4和对照5)。所有测试的电池单元都是用相同的阳极和阴极建造的。容量(mAh/g)通过阳极涂层的重量进行归一化。当电池单元以C/2倍率循环时,记录了中间循环滞后(V)(Mid-cycle hysteresis)。在图5中清楚地看到具有小的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纤维分隔器层涂层的电池单元的较小滞后。

[0149] 除Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分隔器层(例如,涂层或独立膜)外,其它陶瓷分隔器层(包括由小纤维或小薄片(包括多孔小纤维和薄片)制成的或包含小纤维或小薄片(包括多孔小纤维和薄片)的那些)也可用作Li离子电池和其它电池中的分隔器。这些包括MgO、ZrO<sub>2</sub>、多种混合氧化物等。在一些设计中,重要的参数通常是机械性能、陶瓷膜在电解质中的稳定性以及(在与正电极或负电极直接接触的情况下)没有电化学反应(如与电极接触时显著的锂化或溶解)。

[0150] 在一些应用中,为了进一步减少与电极的小的副反应,将多孔聚合物层沉积在独立陶瓷(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>等)隔膜的一侧或两侧可能是有利的。例如,当将这样的膜用于Li电池或Li离子电池(或Na电池或Na离子电池或者其它金属电池或金属离子电池)时,在膜的阳极侧上沉积这样的多孔聚合物层(例如,多孔乙烯、多孔丙烯、多孔芳族聚酰胺、多孔纤维素、多孔糖等,上面提供了合适的聚合物的其它实例)可以减少或防止阳极与陶瓷分隔器之间的不期望的副反应(例如,锂化、电化学反应等)。类似地,在膜的阴极侧上形成这样的多孔聚合物层可以减少潜在的不期望的氧化反应。在一些设计中,这样的多孔聚合物层的合适厚度可以在约10nm至约10微米的范围内。在Li电池和Li离子电池(或其它金属电池或金属离子电池)的一些应用中,有利的是在膜的内表面上(例如,在各个线周围)沉积薄的(例如,约1nm至约200nm)、大部分无孔(致密)的聚合物层,以防止Li与陶瓷线直接接触(例如,

在Li枝晶形成的情况下)。在一些设计中,进一步优选的是这样的聚合物层与Li接触是稳定的并且在聚合物/Li界面处表现出高界面能。在这种情况下,Li枝晶的形成将导致系统能量的大幅增加,并且可显著降低或消除其生长。相反,Li与许多陶瓷材料的直接接触可导致形成低能量界面,这将降低Li枝晶的表面能并因此不期望地促进其传播。

[0151] 在一些应用中,陶瓷(例如,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>等)膜的一侧或两侧上的多孔聚合物层具有热响应性(或包含热响应层)并在超过一定温度时闭合孔可能是有利的。这可以提供电池单元的另外安全特征,因为超过一定温度(例如,对于一些应用,在约70°C至约120°C的范围内选择),膜将切断电流。在一些设计中,热响应层可以包含在超过临界温度(例如,对于通常的应用而言,在约70°C至约120°C的范围内选择)时熔化的热塑性塑料,以切断Li离子传导。

[0152] 在一些应用中,在中等大小的(例如,约10mAh至约200mAh)、大的(例如,约200mAh至约10,000mAh)或超大的(例如,大于约10,000mAh)电池单元中,在基于金属阳极的电池单元中使用氧化物(例如,氧化铝、氧化镁、氧化锆等)或其它合适的陶瓷小纤维或薄片(包括但不限于多孔小纤维或薄片)分隔器层(例如,独立的隔膜或分隔器涂层)(特别是与上面所讨论的聚合物涂层相组合)可能是特别有利的(例如,由于提高了对中等或大的或超大的电池单元特别重要的安全性)。合适的基于金属阳极的电池单元的实例包括但不限于具有以下阳极的电池单元:Li阳极(例如,如在Li金属电池中)、Mg阳极(例如,如在Mg金属电池中)、Na阳极(例如,如在Li金属电池中)、Zn阳极(许多电池化学成分,包括Zn或Zn合金阳极和不会引起小线膜溶解或还原的电解质)、K阳极(例如,如在K金属电池中),仅举几例。在一些设计中,可再充电金属阳极电池可以特别受益于该膜技术。这样的可再充电电池单元中的金属阳极在放电期间可能会发生金属剥离(以离子形式溶解到电解质中)并且在充电期间可能会发生重镀。该过程可导致枝晶的形成,所述枝晶可引起内部短路,从而可导致电池故障(而且在一些情况下,可能导致多种安全风险如火灾,特别是在Li电池化学中已知的)。使用固体电解质或具有固体陶瓷保护层的表面层保护通常很昂贵,并不总是可行的,并且不能始终保护电池单元免受枝晶的渗透(特别是在电池可能受到震动或暴露于多种应力的情况下,如在运输中使用)。虽然在一些电池研究中,大多数科学家通常会使用带有金属阳极的所谓半电池单元(例如,Li半电池单元)来评估其电极材料或分隔器的性能(通常在容量小于约10mAh的非常小的纽扣电池中),但是在商业电池单元中(特别是在具有液态水和有机电解质的可再充电电池单元中)很少使用金属阳极,因为其较高的成本以及可靠性和安全性问题(在枝晶引起的热失控和快速分解期间,特别是在使用易燃有机电解质时,较大大小的电池单元会释放较多的能量)。使用具有相对高的弹性模量的膜材料、高孔隙率和(可能重要的)小(例如,平均小于约2微米,更优选地小于约0.25微米)且曲折的孔的如本文所述的小纤维或薄片分隔器层(例如,隔膜或分隔器涂层)(例如,多孔氧化铝或氧化镁或氧化锆膜,提供几个实例)可以极大地抑制或消除枝晶生长,同时提供相对快速的金属(例如,Li、Mg、Zn等)沉积(电镀),从而获得很高的功率密度。尽管在一些应用中金属枝晶可以穿透许多聚合物膜(例如,在具有聚合物隔膜的电池单元中金属枝晶生长期间),但金属枝晶可能无法穿透各个小氧化物纤维(例如,小氧化铝纤维),即使它们都涂覆有聚合物层。因此,在一些应用中,金属枝晶的形成可能需要枝晶在小纤维周围生长,这可能会显著增加枝晶的比表面积。膜壁的小特征、其粗糙度、其介电特性或其表面特性也可能是抑制枝晶生长的

原因。

[0153] 在一些设计中,具有其它(非金属)阳极(例如,Si基或石墨基)的中等的或大的或超大的电池单元也可大大受益于在其构造中使用多孔陶瓷(例如,柔性)小纤维(包括但不限于多孔小纤维)或小薄片分隔器层(例如,隔膜或分隔器涂层),这是由于极大地提高的安全性、更高的抗压强度、降低的离子电阻、更好的热稳定性或其它积极属性。

[0154] 在一些应用中,在包含氧化物(例如,氧化铝、氧化镁、氧化锆等)小纤维或薄片(包括但不限于多孔小纤维或薄片)的隔膜与至少一个电极之间使用离子可渗透的(例如,多孔)聚合物层可能有益于其在电化学单元(例如,电池单元)中用作分隔器。在一些设计中,可以将这样的聚合物层沉积在膜上或电极上,或简单地夹在陶瓷膜与至少一个电极之间。在一些设计中,这样的聚合物层可以起到不同的有用功能。在一个实例中,其可以减小在电极与多孔氧化物分隔器之间的界面处的应力集中(例如,因为与氧化物相比,聚合物通常更软且更易变形)。这可导致在对电池堆进行加压时电池单元组装期间增强的可靠性,并导致更可靠的电池单元运行。在另一个实例中,这样的聚合物层可以使氧化物分隔器更易于处理(例如,在电池单元组装或氧化物膜生产期间)。在又一个实例中,这样的聚合物层可以增强氧化物膜与电极之间的粘附性(例如,基本上用作胶合/粘合层)。在又一个实例中,这样的聚合物层可以增强氧化物膜的电化学稳定性。如前所述,例如,在Li电池或Li离子电池的情况下,在氧化膜与阳极之间使用聚合物层可减少或防止由Li引起的氧化物还原或在低电势下(例如,相对于Li/Li<sup>+</sup>,低于约0.1V至2V,取决于氧化物和电解质的化学性质)的其它不利相互作用。在这种情况下,不仅可以使氧化铝、氧化镁和氧化锆,而且可以使用与Li接触通常不稳定或显著不太稳定的许多其它氧化物(例如,氧化硅、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化镉、氧化铜、氧化铬、氧化钛、多种氧化物的组合等)。如果将聚合物层放置在氧化物膜与阴极之间,则可以防止或在较高电势下(例如,相对于Li/Li<sup>+</sup>,高于约3V至4V,取决于氧化物和电解质的化学性质)氧化物与电解质或阴极之间的多种不期望的相互作用最小化。在又一个实例中,这样的聚合物层可以用作另外的安全机制。例如,如果加热到超过临界温度(或冷却到低于临界温度),则其可以防止离子传输(例如,通过闭合孔或通过电解质溶剂或其它机制变得不可渗透)。在一些设计中,这样的聚合物层的合适的孔隙率可以在约0体积%至约99体积%(更优选地,约10体积%至约90体积%)的范围内。在一些设计中,这样的聚合物层的合适厚度可以在约5nm至约20微米(更优选地,在约10nm至约10微米)的范围内。在一些设计中,小于约5nm的厚度可能会降低这样的聚合物层的有用性,而大于约20微米的厚度可能会不期望地增加总分隔器堆叠厚度,并且还可能产生有害影响(例如,加热期间的聚合物收缩还可能损坏氧化物膜)。在一些设计中,聚合物层可以是多层(包含氧化物纤维或氧化物薄片)膜的一部分,或者可以沉积在至少一个电极上或被制备成独立薄膜。聚合物层的组成可以取决于电化学电池单元的期望的特定功能性和特定化学性质,并且可以选自连同本文所述的聚合物复合材料一起讨论的所列聚合物组成。

[0155] 在一些应用中,使用氧化物(例如,氧化铝、氧化镁、氧化锆等)或其它合适的陶瓷小纤维或薄片(包括但不限于多孔小纤维和多孔小薄片)作为多种电池(如Li电池和Li离子电池、Na电池和Na离子电池等)和其它电化学能量存储装置的电极、固体(如聚合物、陶瓷、玻璃陶瓷或复合材料)电解质和分隔器中的热稳定、电绝缘机械增强材料也是非常有利的。在一些设计中,例如,与碳纳米管或碳纤维和纳米纤维相比,小纤维可以增强电极的机械强

度、抗疲劳性和整体耐用性,而不会为电解质的分解提供不期望的电化学活性表面积,这是由于氧化铝和其它氧化物缺乏导电性。另外,使用氧化物(例如,氧化铝、氧化镁等)或其它合适的陶瓷小纤维对于在电极内提供(并在循环期间保持)快速离子路径可能是有利的。例如,多孔氧化物(例如,氧化铝或氧化镁等)小纤维中的孔可以用作离子从顶表面进入电极主体的通路。由于这些孔可能仍填充有电解质,但没有电解质分解产物,并且由于氧化物的机械强度可以足够大以承受运行期间电极的体积变化而不会引起孔的塌陷,因此在一些设计中,这样的孔可以成功地用于在循环期间保持电极内的高离子导电性。

[0156] 图6示出了小氧化物纤维涂层601的实例,其包括由包含锂杂质的小乙醇铝纤维生产的小铝锂氧化物纤维。这样的小乙醇铝纤维又是通过将Li-Al合金颗粒暴露在干燥的乙醇中生产的。

[0157] 图7A示出了复合膜701的实例,其通过由包含小氧化物纤维(在该实例中为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和聚合物(PVA,平均分子量(MW)约为30,000)两者的胶体溶液浇铸来生产。将PVA溶解于乙醇溶剂中,并将氧化物纤维悬浮在该溶液中。在该实例中使用约91:9的重量比(氧化物:聚合物)。使用扫描电子显微镜(SEM)记录图7A中描绘的图像。图7B示出了图7A的复合膜701的示例曲率半径,由此实现了 $\approx 2.5\text{mm}$ 的小曲率半径而不会断裂。在一些设计中,聚合物的MW可以在宽范围内变化,其中最佳MW取决于聚合物组成、所使用的溶剂、聚合物在溶剂中的溶解度、聚合物分数和/或其它参数。在一些设计中,合适的MW可以在约500至约5,000,000的范围内。

[0158] 图8A至8J示出了包含小陶瓷颗粒并根据不同示例性实施方案生产的多种复合膜的几个示例性示意图。图8A示出了包含具有中间孔804A的小纤维802A的100%陶瓷隔膜的最简单情况;图8B示出了陶瓷膜,其包括图8A中所示的小纤维和孔,同时在一侧还包括多孔聚合物涂层806B;图8C示出了陶瓷膜,其包括小纤维、孔和聚合物涂层806B,同时在陶瓷膜的另一侧上还包括另一聚合物涂层808C;图8D示出了具有聚合物810D的陶瓷-聚合物复合膜,所述聚合物810D存在于具有中间孔814D的小纤维812D之中的大部分膜中(例如,作为粘合剂);图8E示出了包含小陶瓷纤维(或薄片)818E和聚合物纤维(或薄片)818E的陶瓷-聚合物复合膜;图8F示出了包含直径和长度显著不同的纤维(例如,长而粗的纤维820F和短而细的纤维822F)的陶瓷膜;图8G示出了包含具有中间孔828G的纤维状颗粒824G和非纤维状颗粒826G(例如,长径比 $>4$ 的薄片、长径比 $<2$ 的不规则形状的颗粒等)的陶瓷膜;图8H示出了包含两种或更多种类型(830H和832H)的不同形态和/或组成或微观结构的纤维的陶瓷-陶瓷复合膜;图8I示出了包含小纤维834I的陶瓷复合膜,所述小纤维834I在其表面上包含涂层壳836I(例如,由聚合物或另一陶瓷层制成);图8J示出了陶瓷-聚合物复合分隔器层,其包含小陶瓷(例如,氧化物)纤维838J、填充电极颗粒842J(其又电连接至电极集电器844J)之间的间隙的低长径比陶瓷(例如,氧化物)颗粒840J、布置在纤维838J之间的低长径比陶瓷(例如,氧化物)颗粒846J、以及聚合物粘合剂848J,其中所述陶瓷-聚合物复合分隔器层直接涂覆在电极表面上(例如,在含Si的阳极或其它合适的阳极或阴极上)。

[0159] 图9示出了根据本公开的一些实施方案的可以在分隔器层涂层中使用的示例性陶瓷小板901。图9中所示的陶瓷小板901代表含陶瓷的分隔器层的含陶瓷的组分(例如,在该实例中是由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成的小金属氧化物薄片(或小板))的片状构造的一个实例。在一个实例中,可以通过多种技术,包括但不限于层状材料的剥离(或部分蚀刻)、通过多种气相沉积技

术(例如,通过化学气相沉积等)、通过多种溶液合成技术(例如,溶胶-凝胶,水热,溶剂热,加热包含金属盐、金属醇盐、金属硅酸盐或其它合适的包含前体的金属的反应溶液等)等来合成薄片型(或小板型)小陶瓷颗粒,如图9中所示的那些。在另一个实例中,在一些设计中,可以在薄片型(或小板型)小陶瓷(例如,如图9所示的那些)的合成中使用催化剂或封端剂或表面活性剂。

[0160] 上述包含小陶瓷(例如,氧化物,如氧化铝、铝锂氧化物、铝镁氧化物、铝镁锂氧化物、镁氧化物、镁锂氧化物等)纤维的隔膜除了在能量存储应用(例如,在Li离子电池和其它电池中或在超级电容器中)中使用之外,其在空气净化应用中(例如,在HEPA过滤中)的使用也可能非常有吸引力并且非常有利。例如,这样的膜的高孔隙率(例如,约40体积%至80体积%)可使气流受到的阻力低,并因此每单位膜面积可处理(纯化)更大体积的空气。在另一个实例中,小纤维之间的小的孔大小使得能够有效排除(过滤)亚微米颗粒。在一些设计中,由于氧化物纤维的高极性(在其表面上存在高偶极矩),这样的材料由于小纤维表面与小颗粒之间的强静电相互作用还吸附了较小(比膜孔径小)的颗粒,这使得能够更有效地过滤(与聚合物HEPA过滤膜的过滤相比)。在一些设计中,陶瓷纤维的高机械强度和耐磨性增加了陶瓷膜的使用寿命。此外,在一些设计中,许多过滤的颗粒可以在低于全陶瓷膜稳定性的温度下在空气(或等离子体)中燃烧。因此,基于小纤维的陶瓷膜可以很容易地清洗而不会造成显著的损坏。相比之下,基于某些玻璃纤维或聚合物纤维的HEPA过滤器的热稳定性较差,无法通过这样的方式进行纯化。与聚合物相比,陶瓷过滤器的更好的热稳定性也可以允许有效地使用基于陶瓷小纤维的膜过滤器,并在炎热气候或温度可能相当高的应用中(例如,在车辆过滤器中,在多种工厂中等)具有长期稳定性。相比之下,如果长时间暴露在升高的温度下,则小聚合物HEPA过滤器通常迅速劣化。类似地,许多聚合物膜在暴露于低温下时失去其强度和延展性。因此,其在寒冷的气候下可能会劣化。相比之下,基于陶瓷小纤维的膜过滤器即使在冷却到低于约零下(-)70°C时,也可能不会显著降低其机械性能。

[0161] 在一些设计中,使用小陶瓷(例如,氧化物)纤维(特别是多孔纤维)也可能非常有利,因为其孔(或外表面)可以很容易地被加载基于耐用的金属或金属氧化物的催化剂(例如,氧化钛、铜、氧化铜、氧化铁、铁-铜氧化物、氯化铜、氯化铁、铁-铜氯化物等),例如以纳米颗粒或涂层的形式加载。这样的催化剂不仅可以有助于降解有机污染物,而且可以有效地杀死细菌、细菌孢子和病毒。这样的纳米颗粒的沉积可以通过前体盐的基于溶液的渗透,然后通过其氧化(在形成氧化物纳米颗粒的情况下)或还原(在形成金属纳米颗粒的情况下)来进行。小纤维(特别是小多孔纤维)的高表面积可以允许(一种或多种)催化剂的高度加载而不会显著降低膜的机械性能。

[0162] 类似地,将包含小陶瓷(例如,氧化物,如氧化铝、铝锂氧化物、铝镁氧化物、铝镁锂氧化物、氧化镁、镁锂氧化物等)纤维(包括多孔纤维以及加载有催化剂和抗菌剂的纤维)的上述隔膜用于水净化应用,特别是当所获得的平均孔径相当小(例如,约0.02微米至0.6微米)时,可能是有利的。在一些设计中,可以将这样的膜制成高度耐用并且在移除水中的细菌和多种有毒颗粒方面非常有效(例如,用于形成饮用水或足够安全以清洗手、脸或身体或食物(例如,水果、浆果、蔬菜等)或餐具的水)。在一些设计中,可以将这样的膜结合在吸管中,以允许直接饮用可能被多种有害细菌或病毒污染的储水(例如,湖泊和河流)。类似地,可以将这样的膜结合在多种水容器中(例如,用于产生饮用水等)。

[0163] 提供该描述是为了使本领域的任何技术人员都能够制造或使用本发明的实施方案。然而,应当理解,本公开不限于本文公开的特定配方、工艺步骤和材料,因为对这些实施方案的多种修改对于本领域技术人员而言将是显而易见的。也就是说,在不脱离本公开的精神或范围的情况下,本文定义的一般原理可以应用于其它实施方案。例如,除了所描述的在能量存储和转换装置中的用途之外,所描述的柔性陶瓷膜的合成还可以用于多种复合材料或隔膜的应用中。

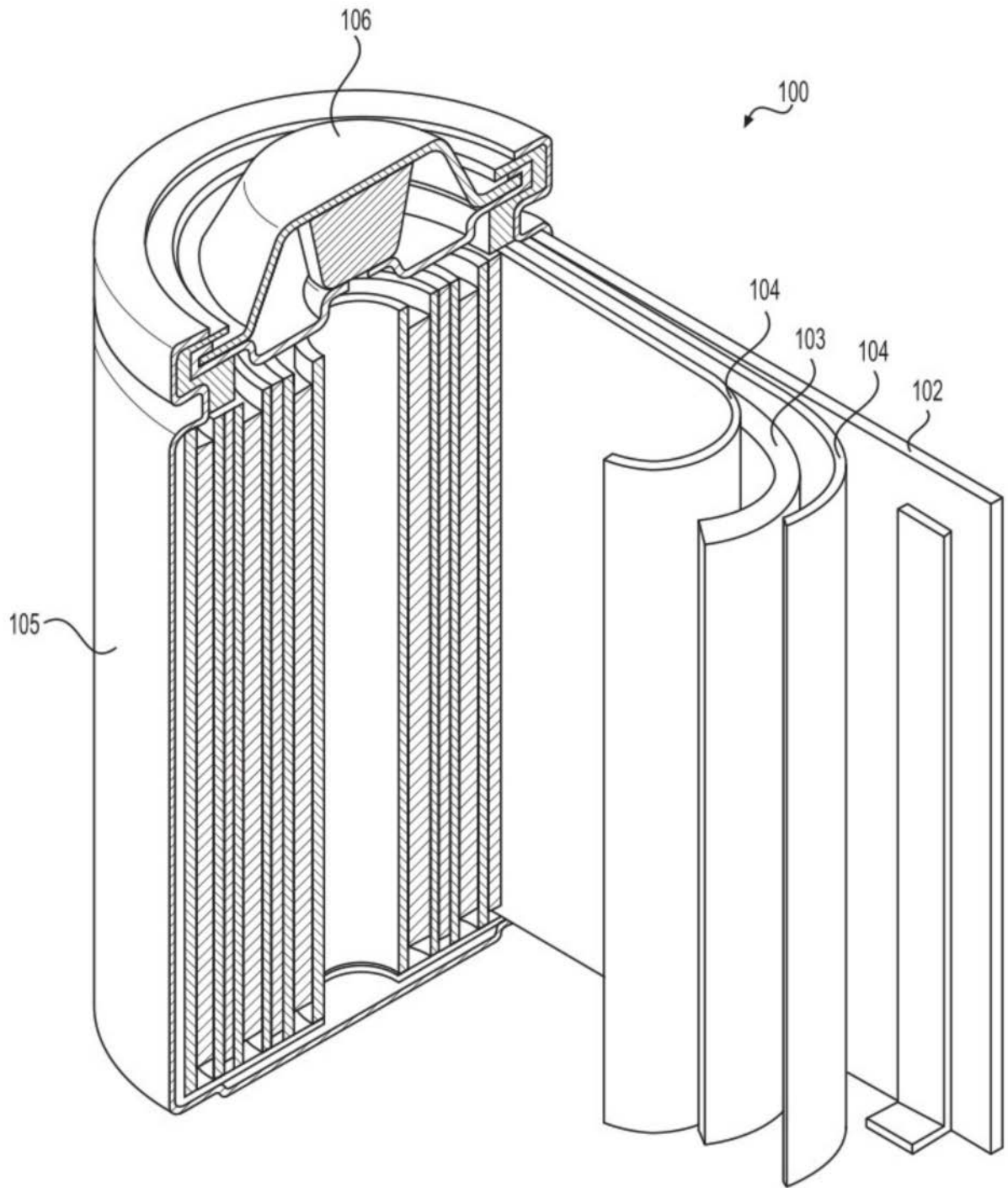


图1

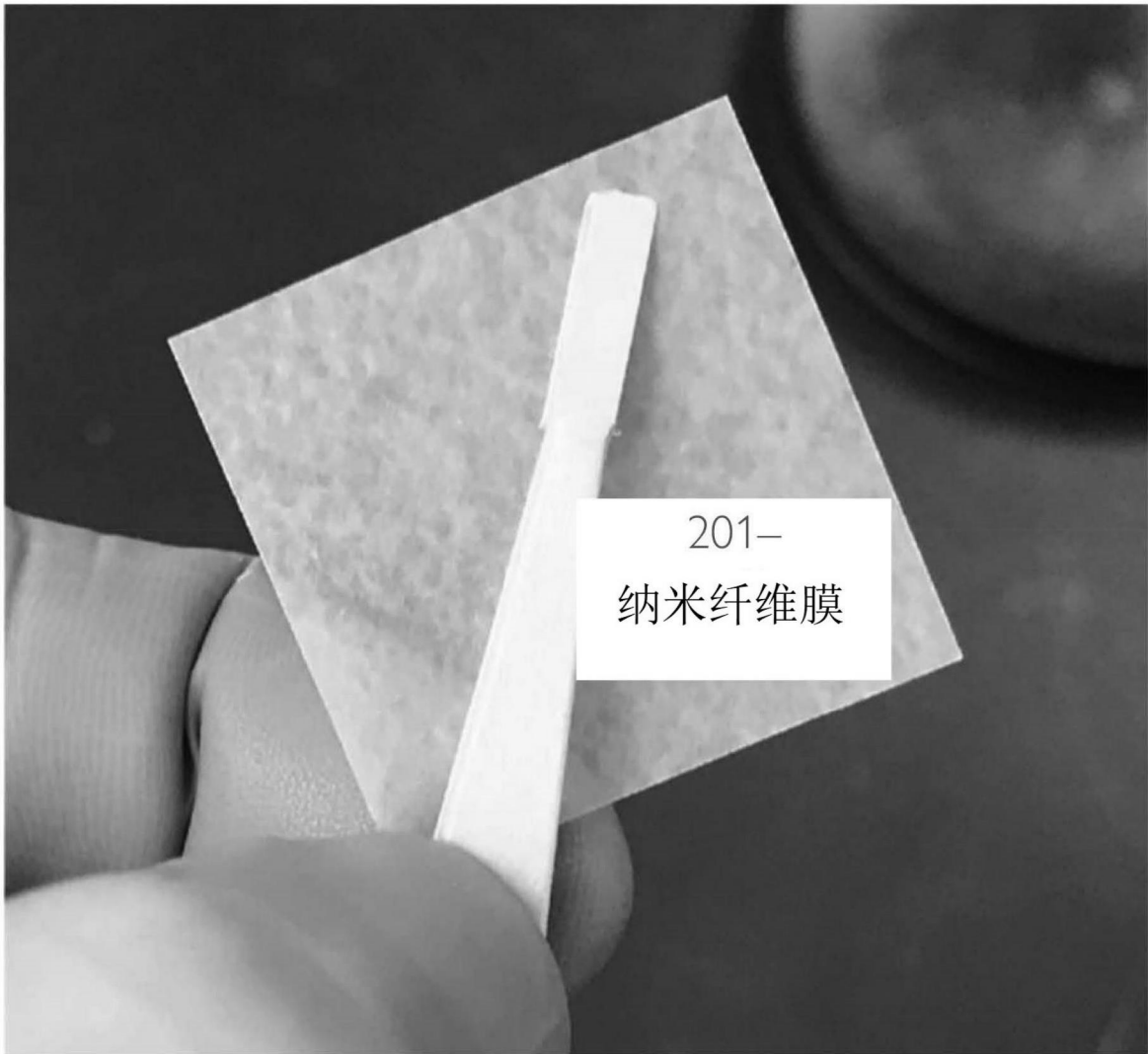


图2

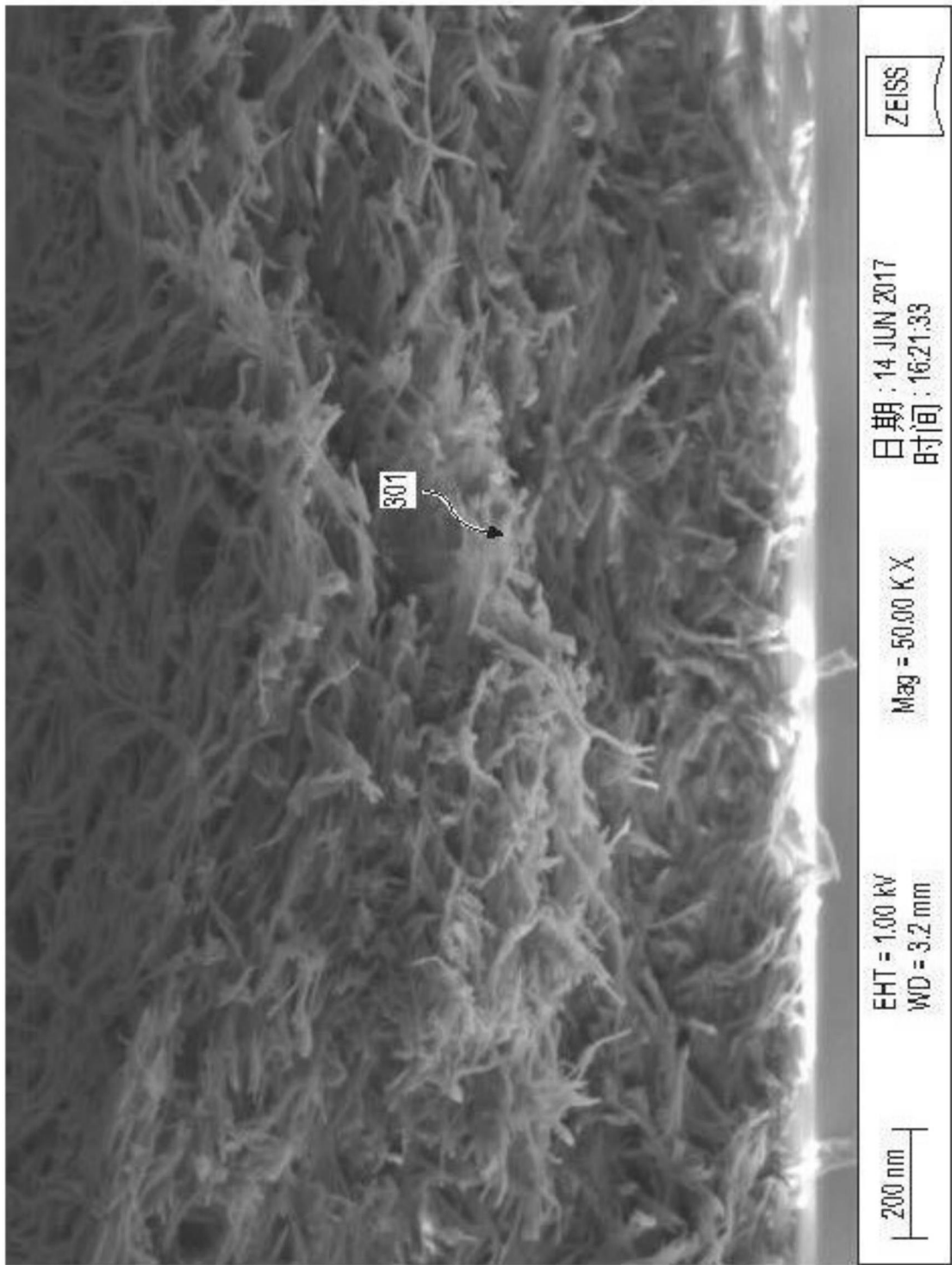
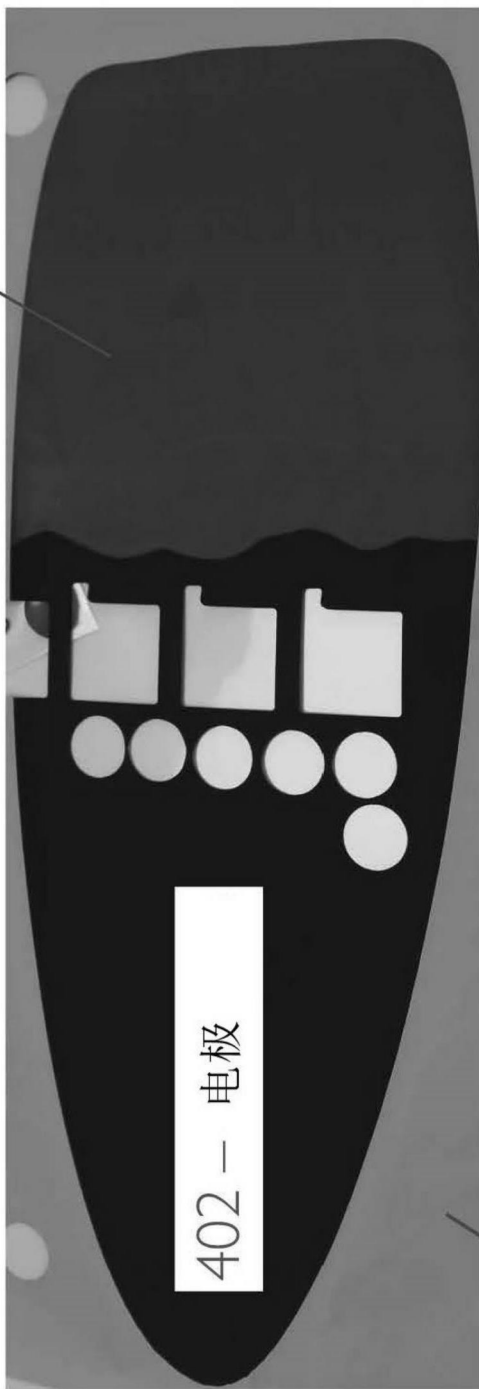


图3

403 - 具有小的 $Al_2O_3$ 纤维  
分隔器涂层的电极



401 - 铜箔集电器

图4

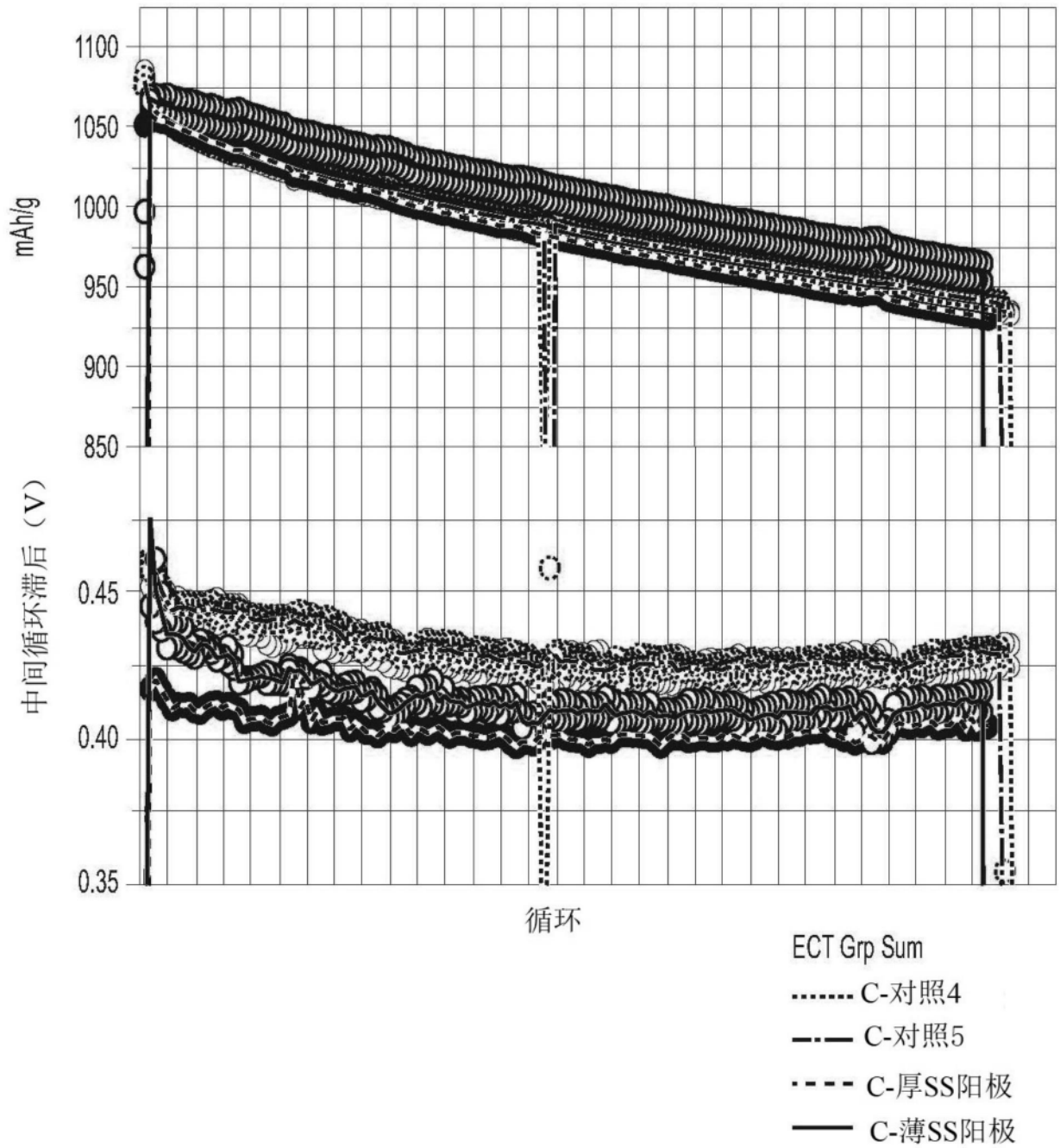


图5

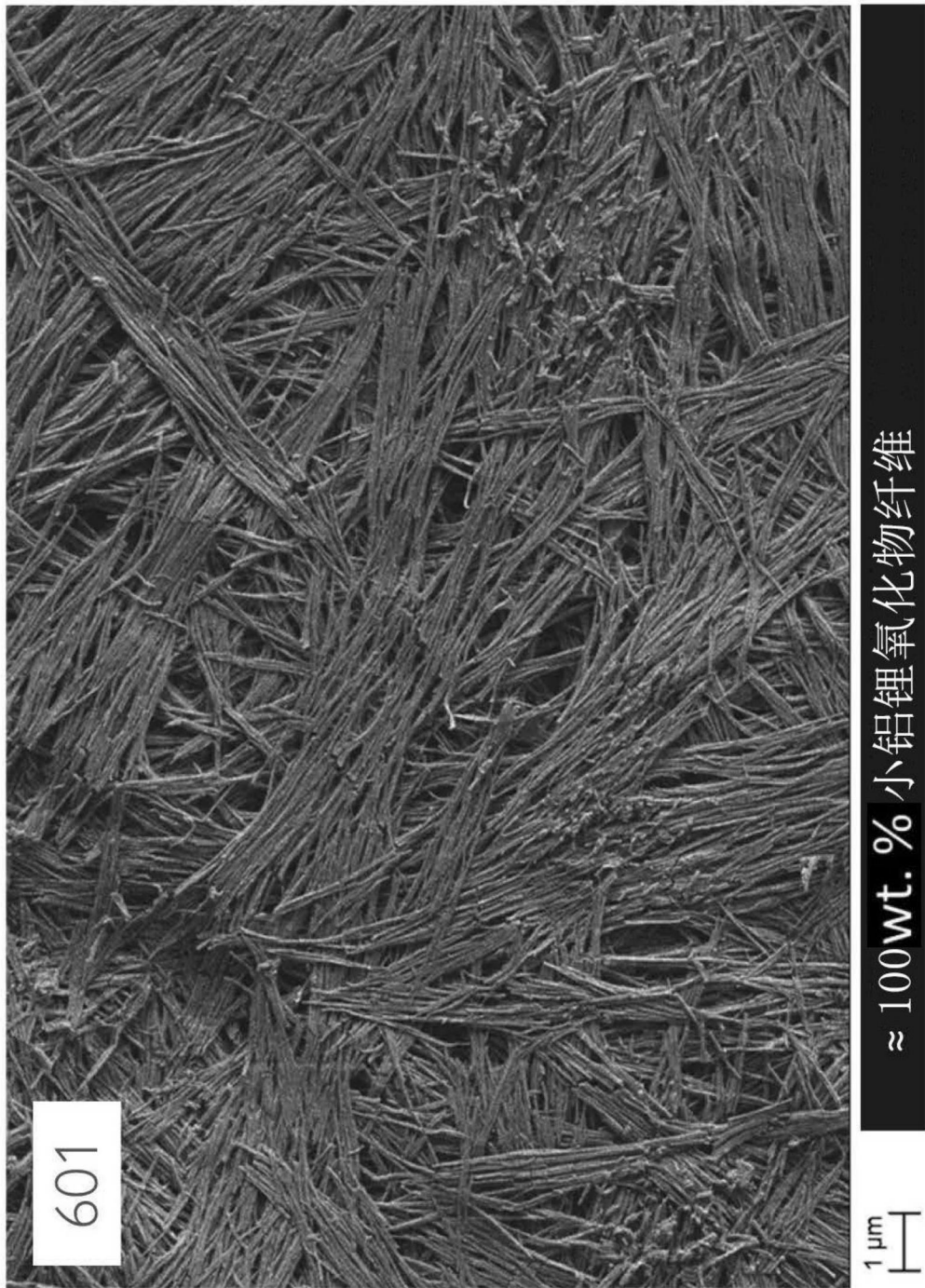


图6

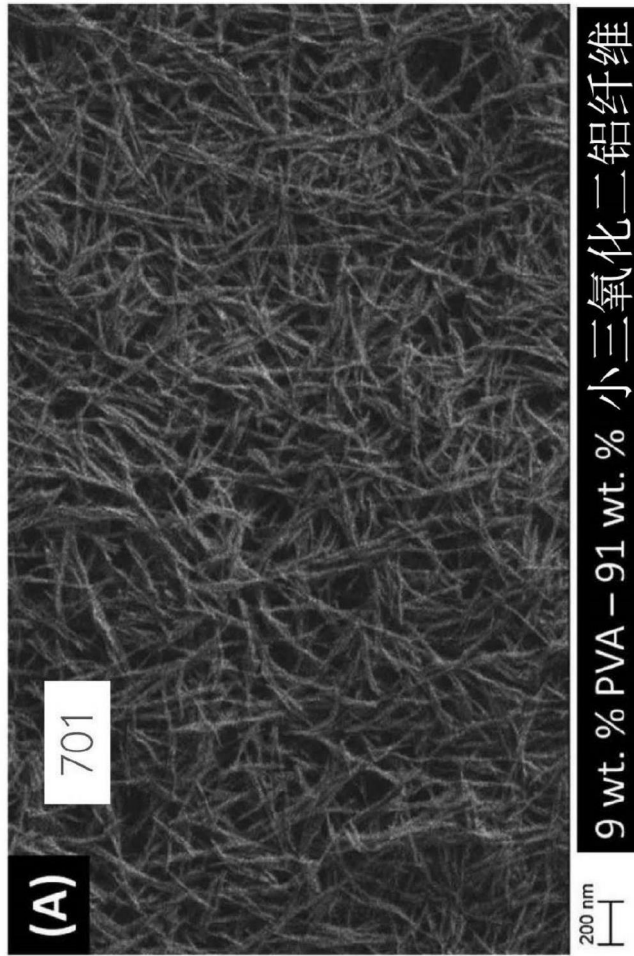


图7A

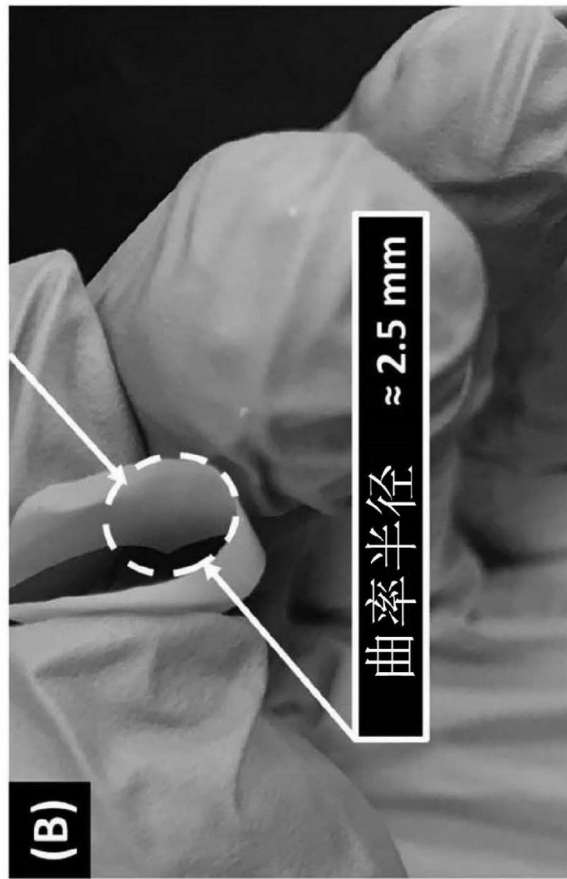


图7B

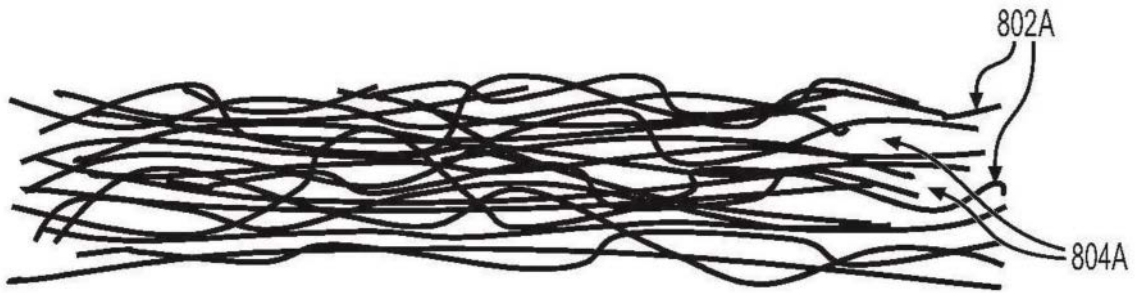


图8A

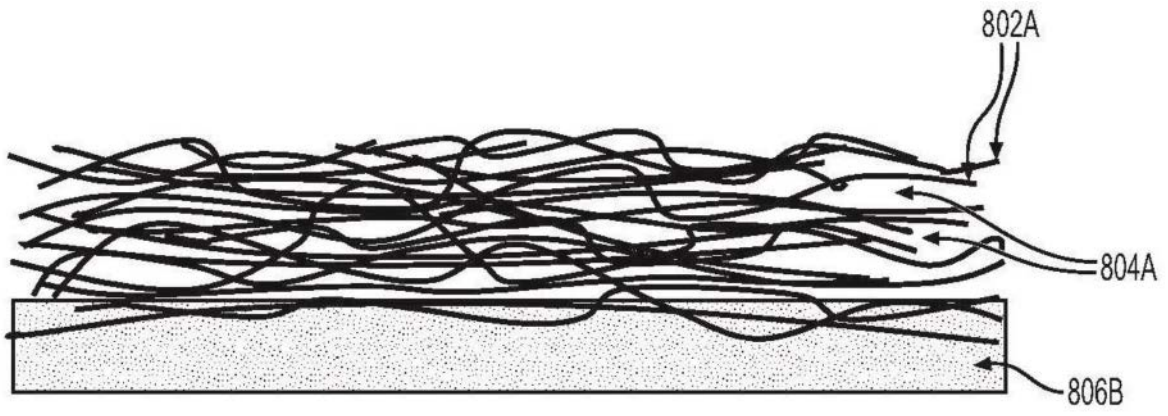


图8B

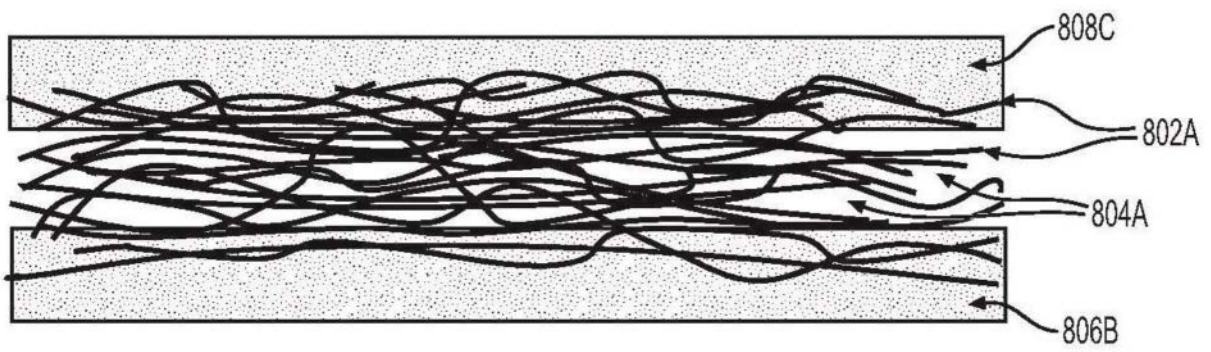


图8C

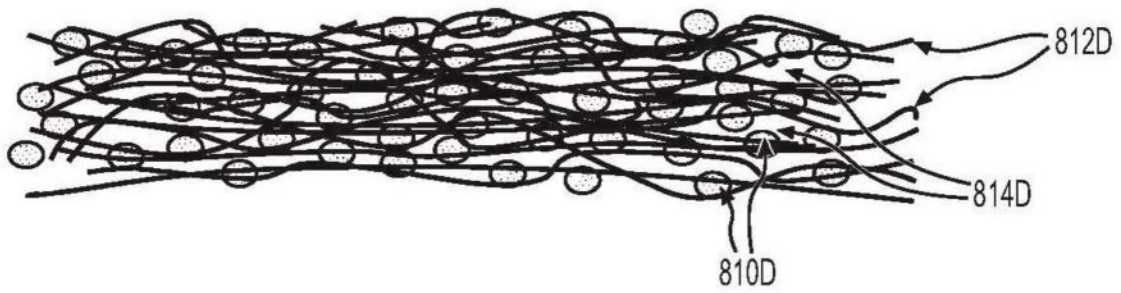


图8D

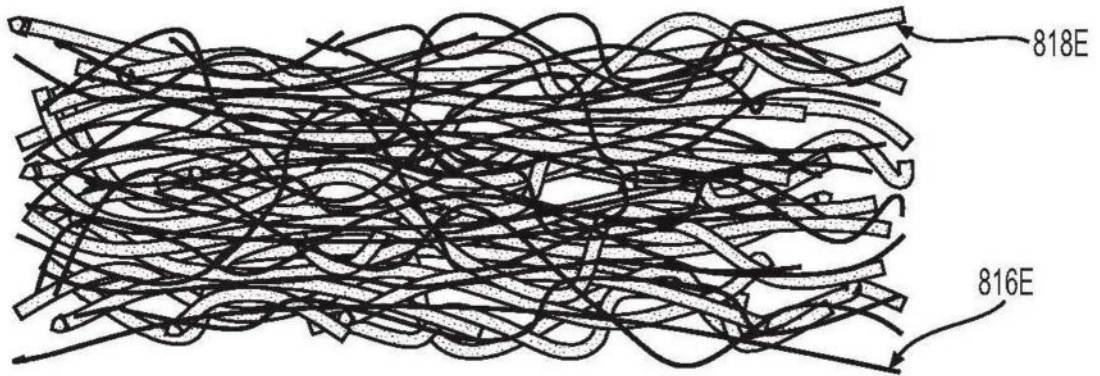


图8E

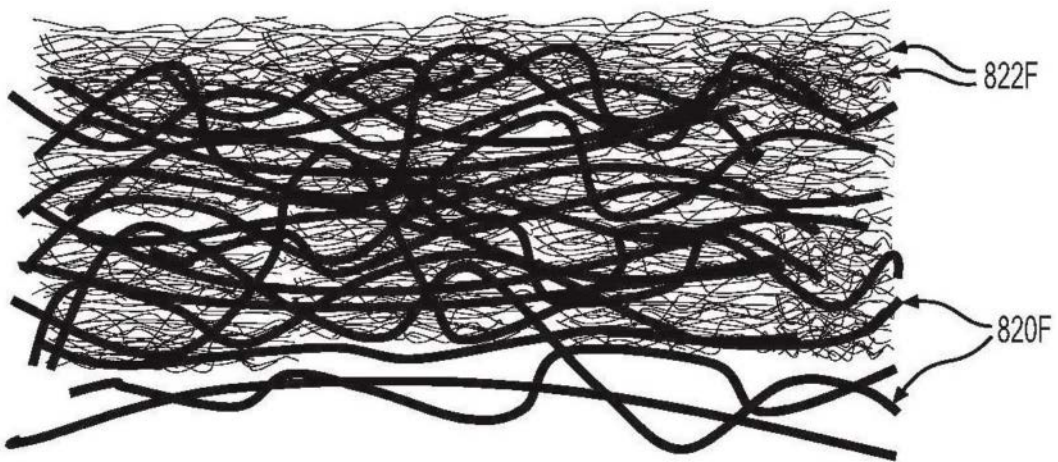


图8F

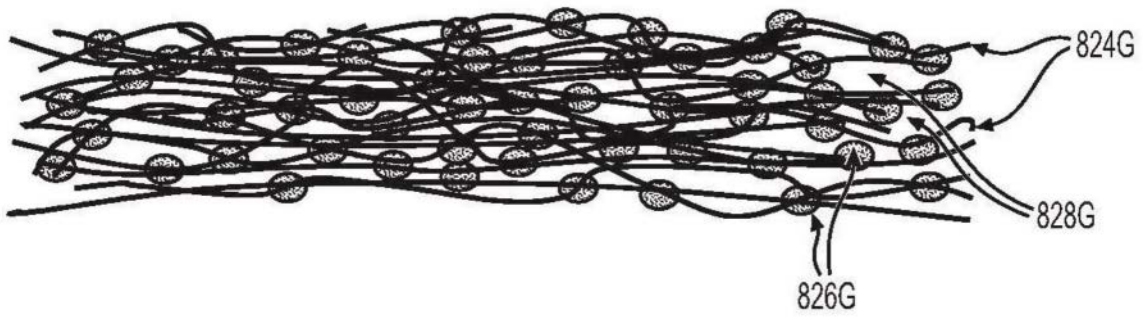


图8G

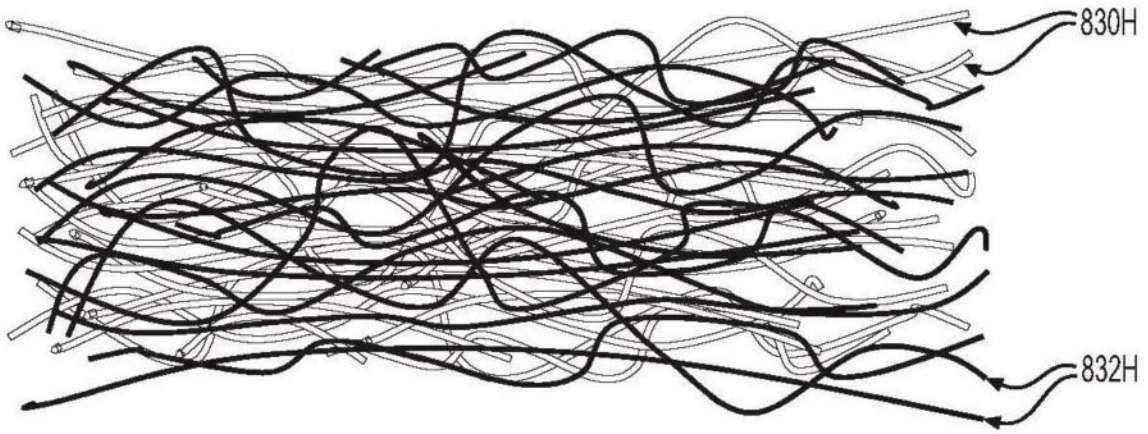


图8H

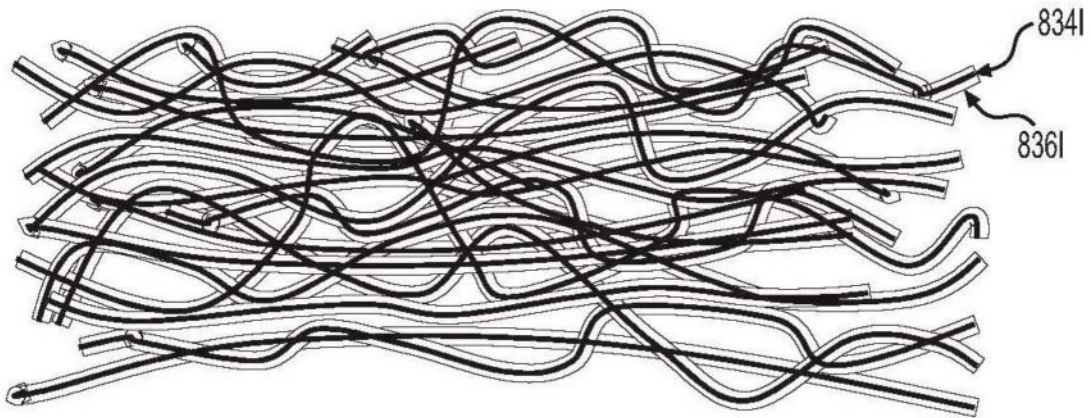


图8I

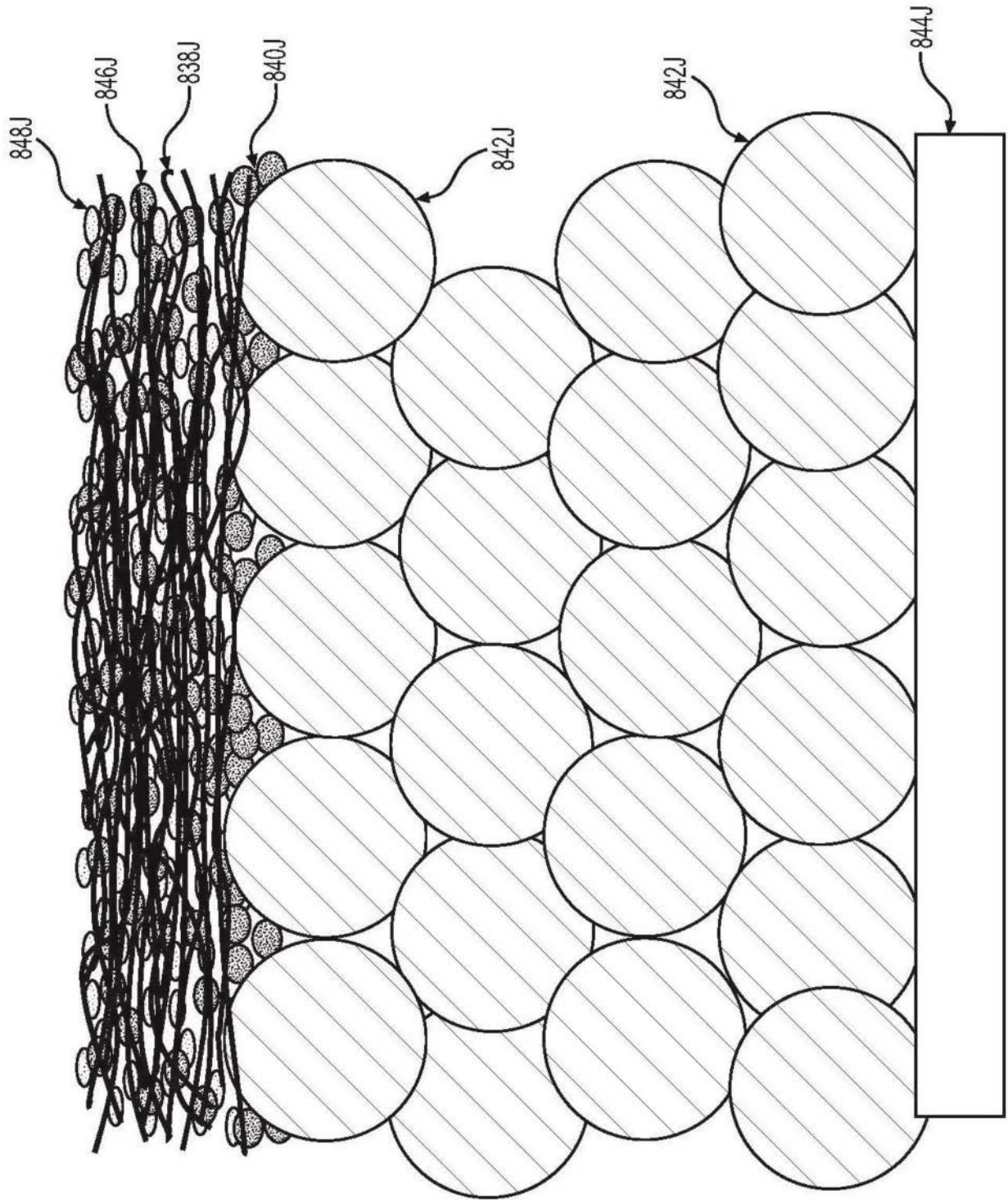


图8J



图9