



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109417160 B

(45) 授权公告日 2021.11.09

(21) 申请号 201780041469.1
 (22) 申请日 2017.07.03
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109417160 A
 (43) 申请公布日 2019.03.01
 (30) 优先权数据
 16177826.1 2016.07.04 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.01.02
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2017/066417 2017.07.03
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/007277 EN 2018.01.11
 (73) 专利权人 IMEC 非营利协会
 地址 比利时勒芬
 专利权人 鲁汶天主教大学
 荷兰应用自然科学研究组织TNO
 (72) 发明人 S·莫伊特扎姆 P·威利肯
 P·布特 J·E·保尔德
 (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
 司 31100
 代理人 王颖 江磊

(51) Int.Cl.
 H01M 4/04 (2006.01)
 H01M 4/1315 (2006.01)
 H01M 4/13915 (2006.01)
 H01M 4/485 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2006.01)
 H01M 10/0562 (2006.01)
 C01G 23/07 (2006.01)
 H01M 6/40 (2006.01)

(56) 对比文件
 US 2015086809 A1,2015.03.26
 JP 2010275509 A,2010.12.09
 CN 105576236 A,2016.05.11
 US 2015064574 A1,2015.03.05
 CN 103594693 A,2014.02.19
 Chunmei Ban等.Atomic layer deposition of amorphous TiO₂ on graphene as an anode for Li-ion batteries.《Nanotechnology》.2013,第1-6页.
 Chunmei Ban等.Atomic layer deposition of amorphous TiO₂ on graphene as an anode for Li-ion batteries.《Nanotechnology》.2013,第1-6页.

审查员 毛超

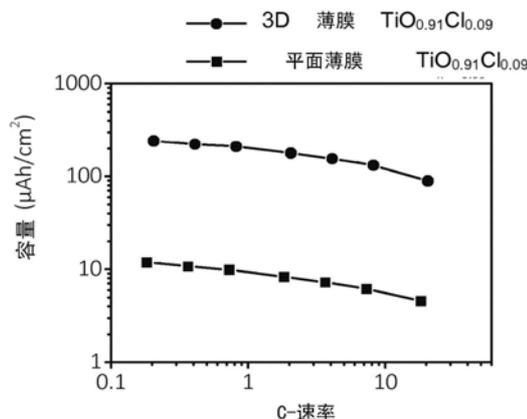
权利要求书1页 说明书19页 附图9页

(54) 发明名称
 离子嵌入电池电极及制造方法

(57) 摘要

本公开涉及离子嵌入型电池的电极层和电极层材料,其中电极层材料具有良好的电子导电性和良好的离子导电性,并且其中电极层提供良好的速率性能和高存储容量。本公开还涉及包括这种电极层(例如作为阳极)的离子嵌入型电池单元和电池。本公开还涉及用于形成这种电极层的方法以及用于制造离子嵌入型电池单元和电池的方法。根据本公开的电极层包含含氯的氧化钛,并且可以通过原子层沉积在低于150℃的温

度下沉积。



1. 一种离子嵌入电池单元(100)的负极,其包含负极层(14),所述负极层(14)包含含氯的氧化钛,所述含氯的氧化钛是无定形的或者是无定形的含氯的氧化钛和晶态的含氯的氧化钛的混合物,其中当通过卢瑟福背散射光谱法测量时,负极层(14)中氯与钛的比例为0.06至0.09。

2. 如权利要求1所述的负极,其特征在于,含氯的氧化钛具有通式 $TiO_{2-y}Cl_y$,其中y为0.06至0.09。

3. 如权利要求1所述的负极,其特征在于,负极层(14)的厚度在5nm至2微米的范围内。

4. 如权利要求1所述的负极,其特征在于,所述负极层(14)是薄膜电极层。

5. 如权利要求1所述的负极,其特征在于,所述负极层(14)是颗粒基电极层。

6. 一种离子嵌入电池单元(100),其包含如权利要求1所述的负极。

7. 一种离子嵌入电池,其包含至少一个如权利要求6所述的离子嵌入电池单元。

8. 一种形成如权利要求1所述的负极的方法,其中所述方法包括:通过进行原子层沉积工艺,使用 $TiCl_4$ 和 H_2O 前体在50°C至150°C范围内的沉积温度下在基材(10)上沉积含氯的氧化钛薄膜,所述含氯的氧化钛是无定形的,或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,沉积薄膜包括在非平面基材(10)上沉积薄膜。

10. 一种制造离子嵌入电池单元的方法,其中,所述方法包括根据权利要求8所述形成负极。

11. 如权利要求10所述的制造离子嵌入电池单元的方法,其中,形成负极包括在包括第一正极层(12)和电解质层(13)的层堆叠上沉积负极层(14)。

12. 一种制造离子嵌入电池的方法,所述离子嵌入电池包括至少一个离子嵌入电池单元,所述方法包括通过如权利要求10所述的方法制造所述至少一个离子嵌入电池单元。

13. 一种负极,其可以通过以下操作获得:通过进行原子层沉积工艺,使用 $TiCl_4$ 和 H_2O 前体在50°C至150°C范围内的沉积温度下在基材(10)上沉积含氯的氧化钛薄膜,所述含氯的氧化钛是无定形的,或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物,其中含氯的氧化钛具有通式 $TiO_{2-y}Cl_y$,其中y为0.06至0.09。

14. 含氯的氧化钛层在离子嵌入电极中的应用,其中含氯的氧化钛是无定形的,或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物,其中含氯的氧化钛具有通式 $TiO_{2-y}Cl_y$,其中y为0.06至0.09。

离子嵌入电池电极及制造方法

[0001] 本公开涉及离子嵌入型电池以及用于制造离子嵌入型电池的方法,所述离子嵌入型电池包括例如锂离子电池。

[0002] 更具体地,本公开涉及用于离子嵌入型电池的电极和电极层以及用于形成这种电极和电极层的方法。这些电极层可以例如用作薄膜电池、基于颗粒的电池、全固态电池或液体电解质电池中的电极。

[0003] 作为离子嵌入型电池如锂离子电池的电极受到极大关注的材料是 TiO_x ,因为其提供高理论容量(335mAh/g,或对于锐钛矿 TiO_2 为约1280mAh/cm³),有潜力成为目前电极材料的廉价、环保且稳定的替代品。然而,由于该材料的电子导电性低且Li离子导电性较差,因此其具有较差的速率性能,这使其不适合于实际应用。

[0004] 为了改进速率性能,正在研究诸如掺杂、纳米结构化或纳米尺寸化的方法以及使用不同的 TiO_x 多晶型物。 TiO_x 材料的掺杂可以导致材料的电子导电性提高,另外可以促进离子传导(离子扩散)。已经报道了在掺杂有阳离子和阴离子的锐钛矿和尖晶石 TiO_x 基颗粒中Li离子扩散的这种正传导效应。此外,已提出通过 H_2 进行还原型掺杂,从而提高锐钛矿 TiO_x 的电子导电性并改善锂离子储存动力学,即更高的锂离子嵌入和脱嵌速率,以及在更高的充电速率下能够获得更大的容量。这种氢掺杂工艺通常在高于300°C的温度下进行,例如在450°C下进行,这使其与无定形 TiO_x 不相容。在改善 TiO_x 速率性能的不同策略中,使用无定形 TiO_x 代替晶体(例如锐钛矿) TiO_x 显示出有希望的结果。然而,在这种情况下,纳米结构化或产生诸如 TiO_x /碳复合材料的复合材料对于实现良好的速率性能也是必要的。

[0005] 纳米尺寸化导致离子和电子的扩散路径减少,从而可以提高存储容量。有几个报告显示,基于无定形 TiO_x 的纳米尺寸化策略改进了存储容量,所述策略例如在无定形 TiO_x 层中引入(介孔)孔隙和产生纳米管。例如,无定形 TiO_x 的纳米尺寸化可包括通过钛片的阳极氧化形成纳米管。

[0006] 基于无定形 TiO_x 产生纳米复合材料,例如无定形 TiO_x /碳纳米复合材料(例如碳-二氧化钛/钛酸盐纳米复合材料),可以改善离子嵌入和脱嵌性质。例如,可以在碳纳米片上沉积无定形 TiO_x 薄膜,例如通过ALD(原子层沉积)来进行。尽管使用这种方法可以实现每单位重量 TiO_x 的高容量,但体积容量相当低。

[0007] 通常,包含例如纳米颗粒、纳米管或纳米片的纳米系统往往比基于薄膜的系统昂贵得多。此外,在诸如锂离子电池的离子嵌入型电池的背景下,由于纳米结构中每单位体积的表面积增加,所以寄生容量损失可能由于电极界面处的电解质劣化而增加。这是纳米级结构用于电池应用的主要缺点。Aarik等人[薄固体膜(thin solid films),第305卷,第1-2期,1997年8月1日,第270-273页]公开了通过ALD生长的包含氯的氧化钛薄膜。研究了它们的光学性质,它们不用于形成电极。

[0008] US2011/052994公开了一种用于锂离子电池的负极,其包含含有氯的氧化钛膜。该膜是结晶的。

[0009] US 2015/086809公开了一种沉积在半导体基材上的锂离子固态电池,其中在负极中使用纯二氧化钛薄层。

[0010] Chunmei Ban等人[纳米技术(nanotechnology),第24卷,第42期,2013年9月25日,第424002页]公开了一种通过ALD制造用于锂电池负极的 TiO_2 层的方法。

[0011] 本公开的一个目的是提供离子嵌入型电池的电极层材料和电极层,例如薄膜电极层或(纳米)颗粒基电极层,其中所述电极层提供良好的速率性能和高存储容量。

[0012] 更具体地,本公开的一个目的是提供离子嵌入型电池的电极层,其中所述电极层提供高于1C的充电速率,并且容量为理论最大容量的至少70%。

[0013] 本公开的一个目的是提供离子嵌入型电池的电极层材料和电极层,例如薄膜电极层或(纳米)颗粒基电极层,其中所述电极层材料具有良好的电子传导性和良好的离子传导性。

[0014] 更具体地,本公开的一个目的是提供离子嵌入型电池的电极层材料和电极层,其中所述电极层材料在放电状态下的电子传导率高于 10^{-7}S/cm ,并且在放电状态下的离子扩散率高于 $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ 。

[0015] 本公开的另一个目的是提供形成用于离子嵌入型电池的电极层的方法,其中所述电极层材料提供良好的速率性能和高体积存储容量。

[0016] 根据本公开的实施方式的电极层可以整合在离子嵌入型电池中,所述离子嵌入型电池包括例如Li离子、K离子、Na离子、Mg离子或Al离子电池,但本公开不限于此。

[0017] 通过根据本公开的方法和装置实现上述目的。

[0018] 在第一方面,本公开涉及一种离子嵌入电池单元的负极,该负极包含负极层,所述负极层包含含氯的氧化钛,所述氧化钛是无定形的或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物,当通过卢瑟福背散射光谱法(Rutherford Backscatter Spectroscopy)测量时,氯与钛的比例优选为0.01至0.1,更优选为0.06至0.09,还更优选为0.060至0.090。在本公开中提及含氯的氧化钛时,可以指通式 TiO_xCl_y 的材料,优选指通式 $\text{TiO}_{2-y}\text{Cl}_y$ 的材料。在一些实施方式中,y可以为0.01至0.1,优选为0.06至0.09。在一些实施方式中,含氯的氧化钛层可具有通式 $\text{TiO}_{2-y}\text{Cl}_y$,其中y为0.01至0.1,优选为0.06至0.09。根据本公开的实施方式的电极层的厚度可以例如在5nm至2微米的范围内,例如在100nm至1微米的范围内。

[0019] 优选地,负极层可以是无定形电极层,其中含氯的氧化钛处于无定形态。在本公开的另一一些实施方式中,负极层可包含无定形的含氯的氧化钛和晶态的含氯的氧化钛的混合物。

[0020] 在本公开的一些实施方式中,负极层可以是薄膜电极层。

[0021] 在本公开的一些实施方式中,负极层可以是(纳米)颗粒基电极层。

[0022] 根据本公开的实施方式的负极层可以在离子嵌入型电池单元中起阳极作用。

[0023] 在第二方面,本公开涉及包含根据第一方面的负极的嵌入电池单元。

[0024] 在第三方面,本公开涉及一种离子嵌入型电池,其包含至少一个根据第二方面的离子嵌入电池单元。

[0025] 在第四方面,本公开涉及一种形成根据第一方面的薄膜离子嵌入电池单元的负极的方法,其中该方法包括通过进行原子层沉积工艺在基材上沉积包含氯化物的氧化钛薄膜,其中沉积温度在 50°C 至 150°C 的范围内,其中 TiCl_4 和 H_2O 用作前体,并且其中含氯的氧化钛是无定形态的,或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物。

[0026] 沉积薄膜可以包括将薄膜沉积在平面基材上或非平面基材(例如3D基材)上。3D基材是包括3D特征的结构化基材,所述3D特征例如是多个高纵横比微柱、高纵横比微沟槽、多个纳米线、网格、(纳米)多孔结构和/或三维支架。3D特征可以以规则图案(例如规则阵列)存在,或者它们可以随机地分布在基材上。

[0027] 在第五方面,本公开涉及一种用于制造离子嵌入电池单元的方法,其中该方法包括形成根据第四方面的负极层。

[0028] 根据本公开实施方式的制造离子嵌入电池单元的方法可以包括将负极层沉积在包括第一正极层和电解质层的层堆叠上。

[0029] 在第六方面,本公开涉及一种用于制造离子嵌入电池的方法,所述离子嵌入电池包括至少一个离子嵌入电池单元,所述方法包括通过根据第五方面的方法制造所述至少一个离子嵌入电池单元。

[0030] 在第七方面,本公开涉及可以通过以下操作获得的负极:通过进行原子层沉积工艺,使用 $TiCl_4$ 和 H_2O 前体在 $50^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 范围内的沉积温度下在基材上沉积含氯的氧化钛薄膜,所述含氯的氧化钛是无定形态的,或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物。这种含氯的氧化钛通常是具有导电性和离子传导性的材料。

[0031] 在第八方面,本公开涉及含氯的氧化钛层在离子嵌入电极中的应用,其中含氯的氧化钛是无定形态的,或者是无定形的含氯的氧化钛与晶态的含氯的氧化钛的混合物。离子嵌入电极可以例如是例如离子嵌入型电池单元或离子嵌入型电池的电极。

[0032] 根据本公开的实施方式的电极层的优点在于其能够获得高储存容量而无需纳米结构化或纳米尺寸化和/或不需要形成碳纳米复合材料。然而,根据本公开的实施方式的电极层可以与纳米结构化方法组合。

[0033] 根据本公开的实施方式的方法的优点在于,其能够形成具有良好控制的厚度和良好控制的Cl含量的光滑电极层。

[0034] 根据本公开的实施方式的方法的优点在于,其能够形成具有良好保形性的薄膜电极层,即具有均匀厚度并且精确地遵循下面的基材的形貌的层。因此,本公开的方法可以有利地用于在3D结构上形成这样的层(例如,在用于制造3D电池架构的方法中),例如在包括多个高纵横比微柱、高纵横比微沟槽、多个纳米线、网格、(纳米)多孔结构和/或三维支架的结构上形成这样的层。由于使用根据本公开实施方式的基于ALD的方法进行的层的保形沉积,层的厚度在3D结构上和这些结构之间的凹陷中以及在这些结构的侧面上基本相同。

[0035] 根据本公开实施方式的方法的优点在于其可以容易地规模放大。在本公开的有利实施方式中,空间ALD可以用于形成电极层。与时间ALD相比,空间ALD的优点在于其允许更快的沉积,例如,电极层沉积速度快10倍。这产生更高的制造产量并且可能降低成本。这使得有可能用于卷对卷(roll-to-roll)制造。

[0036] 根据本公开实施方式的方法的优点在于使用低沉积温度,例如沉积温度在 $50^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 的范围内。这种低温的优点在于,根据本公开实施方式的电极层的沉积与仅在玻璃态下起作用的一些固态电解质相容,所述固态电解质包括例如LiPON或 $Li_2S-P_2S_5$ 。使用的低沉积温度能够防止这种材料的结晶,这对于实现最高可能的性能是重要的。另外,这种低沉积温度的优点在于它可以减轻集电器的氧化,或者减轻电池堆中使用的其他材料的化学(或结构)改性。

[0037] 根据本公开实施方式的方法的优点在于,所沉积的电极层是无定形电极层,与晶体电极层相比,其可以产生提高的存储容量。根据本公开实施方式的电极层可以在电池中以无定形态使用。然而,如果需要,它们可以转变成结晶状态,例如通过在相对低的温度下进行退火步骤,例如在约300°C进行退火步骤,但本公开不限于此。

[0038] 本公开特定和优选的方面在所附独立和从属权利要求中阐述。可以将从属权利要求中的特征与独立权利要求中的特征以及其它从属权利要求中的特征进行适当组合,而并不仅限于权利要求书中明确所述的情况。

[0039] 本公开的上述和其他特性、特征和优点会在下文具体实施方式中结合附图变得显而易见,其通过实例说明本公开的原理。本说明书仅为了举例,而不是限制本公开的范围。下文引用的参考图是指附图。

[0040] 图1示出了电池单元的示意性横截面。

[0041] 图2显示XPS测量结果,其说明了根据本公开实施方式的含氯的氧化钛薄ALD膜的氯与钛的比例(实心圆)和氧与钛的比例(实心方块)随ALD沉积温度的变化而变化的关系。

[0042] 图3显示RBS测量结果,其显示了根据本公开实施方式的含氯的氧化钛薄ALD膜的Cl/Ti比随ALD沉积温度的变化而变化的关系。

[0043] 图4显示了根据本公开实施方式对于不同Cl含量($y=0.06$; $y=0.07$ 和 $y=0.09$)的100nm厚的含氯的氧化钛薄膜在0.4C的C-速率下由充电/放电测量确定的电位-容量曲线,以及对于35nm厚的无定形TiO₂层在1C的C-速率下由充电/放电测量确定的电位-容量曲线。

[0044] 图5显示了根据本公开实施方式对于不同Cl含量($y=0.06$; $y=0.07$ 和 $y=0.09$)的100nm厚的含氯的氧化钛薄膜,由充电/放电测量确定的脱锂容量随C-速率的变化而变化的关系。

[0045] 图6显示了对于根据本公开实施方式形成的100nm厚的含氯的氧化钛层,在0.4的速率($5.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$)下测量的体积脱锂容量随Cl含量y的变化而变化的关系。

[0046] 图7显示了根据本公开方法在包括多个微柱的3D基材上沉积的含氯的氧化钛层的测量厚度随距离微柱顶部的距离的变化而变化的关系。

[0047] 图8显示了根据本公开方法沉积的含氯的氧化钛的平面(实心方块)和3D(实心圆)薄膜层的测量速率性能,其中Cl与Ti的比例为0.09。每单位占用面积(footprint area)的容量是作为C-速率的函数给出的。

[0048] 图9显示了根据本公开方法的沉积在硅微柱上的100nm厚的含氯的氧化钛层在2C(每单位占用面积 $0.53\text{mA}/\text{cm}^2$)下测得的每单位占用面积的嵌锂和脱锂容量随充电/放电循环次数的变化而变化的关系。

[0049] 图10显示了根据本发明实施方式生长的膜的Ti-Cl结合能范围内的XPS谱。

[0050] 图11显示了根据本发明实施方式制备的电极和对比无定形TiO₂膜的电化学表征。

[0051] 图12显示了根据本发明的电极和对比电极的存储容量。

[0052] 图13显示了a:柱的SEM显微照片(顶视图);根据本发明实施方式涂覆的柱的SEM显微照片(b:倾斜顶视图;c:横截面)。

[0053] 图14显示了与根据本发明实施方式的3D电极相比的平面电极的电化学特性。

[0054] 图15比较了根据本发明实施方式的电极与对比电极的占用容量(左上),活性材料容量(右上)和3D电极容量。

[0055] 在不同的图中,相同的附图标记表示相同或类似的元件。

[0056] 将就具体实施方式并参照某些附图对本公开进行描述,但本公开并不受此限制,仅由权利要求书限定。描述的附图仅是说明性的且是非限制性的。在附图中,一些元素的尺寸可能被夸大且未按比例尺绘画以用于说明目的。所述尺寸和相对尺寸不与本公开实践的实际减小相对应。

[0057] 在说明书和权利要求书中的术语第一、第二、第三等用来区别类似的元件,而不一定是用来描述时间、空间、等级顺序或任何其它方式的顺序。应理解,在合适的情况下,如此使用的术语可互换使用,本发明所述的实施方式能够按照除本文所述或说明的顺序以外的其它顺序进行操作。

[0058] 此外,在说明书和权利要求书中,术语顶部、底部、之上、之下等用于描述目的,而不一定用于描述相对位置。应理解,在合适的情况下,如此使用的术语可互换使用,本发明所述的实施方式能够按照本文所述或说明的取向以外的其它方向进行操作。

[0059] 应注意,权利要求中使用的术语“包含”不应解释为被限制为其后列出的部分,其不排除其它元件或步骤。因此,其应被理解为指出所述特征、集成、步骤或组分的存在,但这并不排除一种或多种其它特征、集成、步骤或组分或其组合的存在或添加。因此,“包括部件A和B的装置”的表述的范围不应限于仅由部件A和B组成的装置。其表示就本公开而言,所述装置仅有的相关组件是A和B。

[0060] 说明书中提及的“一个实施方式”或“一种实施方式”是指连同实施方式描述的具体特征、结构或特性包括在本公开的至少一个实施方式中。因此,在说明书中各处出现的短语“在一个实施方式中”或“在一种实施方式中”不一定全部指同一个实施方式,但可能全部都指同一个实施方式。此外,具体特征、结构或特性可以任何合适方式在一个或多个实施方式中组合,这对于本领域普通技术人员而言是显而易见的。

[0061] 类似地,应理解,在本公开的示例性实施方式的描述中,本公开的不同特征有时组合成一个单一实施方式、附图或其描述,这是为了简化公开内容并帮助理解本发明的一个或多个不同方面。然而,本公开内容中的方法不应被理解为反映一项发明,请求保护的本公开需要比各权利要求中明确引用的具有更多的特征。并且,如同所附权利要求所反映的那样,发明方面包括的特征可能会少于前述公开的一个单一实施方式的全部特征。因此,具体说明之后的权利要求将被明确地纳入该具体说明,并且各权利要求本身基于本公开独立的实施方式。

[0062] 此外,当本文所述的一些实施方式包括一些但不包括其它实施方式中所包括的其它特征时,不同实施方式的特征的组合应意在包括在本公开范围内,并且形成不同的实施方式,这应被本领域技术人员所理解。例如,在之后的权利要求中,所请求保护的任何实施方式可以任何组合形式使用。

[0063] 本文的描述中阐述了众多的具体细节。然而应理解,本公开的实施方式可不用这些具体细节进行实施。在其它情况中,为了不混淆对该说明书的理解,没有详细描述众所周知的方法、步骤和技术。

[0064] 提供以下术语,仅仅是为了有助于理解本公开。

[0065] 在本公开的上下文中,电池单元是包括两个电极层并且在其间具有电解质层的结构,即包括第一电极层/电解质层/第二电极层堆叠的结构。电池可以包括单个电池单元,或

者可以包括多个电池单元,例如至少两个电池单元。电池可包括串联或并联连接的两个或更多个电池单元,或包括串联和并联连接的电池单元的组合。

[0066] 在本公开的上下文中,离子嵌入型电池是包括电极的电池,所述电极能够在电池工作期间接受或释放阳离子或阴离子。离子嵌入型电池可以依赖于嵌入/脱嵌仅一种阳离子元素、多种阳离子元素、仅阴离子或阴离子和阳离子元素的混合物。离子嵌入型电池还包括电解质,该电解质允许所使用的相应离子的离子传导,同时相对于所使用的电极材料是(电)化学稳定的。

[0067] 在可充电电池中,每个电极在放电(即电池工作)期间具有第一极性,在充电期间具有相反的第二极性。然而,从技术上讲,负极在放电期间是阳极,在充电期间是阴极。反之亦可,正极在放电期间是阴极,在为电池充电时是阳极。在本公开的上下文中,使用放电(即电池工作)的术语。此外,在文本中,阳极是指负极,阴极是指正极。通过本公开,当称为“阳极材料”时,其是指负极材料,并且当称为“阴极材料”时,其是指正极材料。

[0068] 如本文所用,NC是指充电或放电速率,其是电池的额定电流容量C的N倍。N是一个数字;其可以是自然数或分数。

[0069] 在本公开的上下文中,薄膜是薄层或薄涂层,其厚度在10nm至10微米的范围内。薄膜电池是包括薄膜层的电池,即,其中阴极层、电解质层和阳极层是厚度在10nm到10微米之间的薄层的电池。

[0070] 在本公开的上下文中,纳米颗粒是直径在1nm到500nm的范围内,通常在10nm到100nm的范围内的颗粒。纳米颗粒可以例如具有特定的形状,例如球形、立方形、八面体形或锥形,或者它们可以具有无规形状。基于(纳米)颗粒的电极层是包含(纳米)颗粒和任选的添加剂的电极层,所述任选的添加剂诸如粘合剂和/或电子导体包括例如炭黑。

[0071] 现在通过对本公开若干实施方式的详细说明来描述本公开。很明显,可根据本领域技术人员知识构建本公开的其它实施方式,而不背离本公开的真正精神和技术教导,本公开仅受所附权利要求书的限制。

[0072] 在进一步的描述中,主要针对薄膜固态锂离子电池描述了本公开,但是本公开不限于此。例如,根据本公开的实施方式的电极层和方法也可以用于基于颗粒的电池和/或液体电解质电池的情况中。此外,根据本公开实施方式的电极层和方法还可以用于其他离子嵌入型电池,例如Mg离子、K离子、Na离子或Al离子电池。

[0073] 图1示出了薄膜电池单元100的示意性横截面。该薄膜电池单元100包括第一集电器层11、第一电极层12、电解质层13、第二电极层14和第二集电器层15的堆叠。该堆叠可以设置在基材10上。第一电极层12可以是负极层或阳极层,第二电极层14可以是正极层或阴极层,反之亦可,第一电极层12可以是正极层或阴极层,第二电极层14可以是负极层或阳极层。

[0074] 在进一步的描述中,假设第一电极层12是正极层且第一集电器层11是正集电器层,并且假设第二电极层14是负极层且第二集电器层15是负集电器层。

[0075] 根据本公开的实施方式的电极层可以有利地用作图1所示结构中的第二(负)电极层14,即,可以有利地在已经在基材10上沉积第一(正)集电器层11、第一(正)电极层12和电解质层13之后沉积。如进一步描述的,根据本公开实施方式的电极层可以有利地是无定形层。通过在已经沉积层堆叠的其他层之后沉积根据本公开实施方式的电极层,无定形电极

层的结晶风险(例如,结晶为锐钛矿相)可以得到避免。如果首先沉积无定形电极层,则可能存在由于堆叠的其他层的沉积而发生这种结晶的风险,这可能需要退火。无定形电极层的结晶会导致容量损失,因此优选避免。本公开实施方式的优点在于电极层在低温下沉积,使得在提供电极层之前使用并沉积无定形(玻璃态)固体电解质层的实施方式中,根据本公开实施方式的电极层的低沉积温度允许保持高速率性能。

[0076] 基材10可以例如包括半导体材料,例如IV族半导体材料,例如硅,金属(例如金属箔),碳纳米片,塑料箔或陶瓷材料如硅酸盐。在图1所示的实例中,基材10是平面基材。然而,基材10也可以是非平面基材,例如,包括多个3D特征或3D微结构,例如多个微柱,多个纳米线,或包括3D(纳米)网、纳米管和/或其他多孔结构的基材,例如多孔阳极氧化铝。3D特征可以以规则图案存在于基材上,例如规则阵列图案,或者它们可以随机分布在基材上。例如,基材10可以包括高纵横比柱的阵列,例如硅柱,第一集电器层11可以涂覆在其上。柱可以例如具有0.5微米至10微米范围内的直径、1微米至20微米的间距和10微米至200微米范围内的高度,但本公开不限于此。使用包括多个3D微结构的基材的优点在于其导致电池容量提高。

[0077] 第一集电器层11可以例如是正集电器层。正集电器层12是导电层,例如金属层(例如包括Pt、Al、Cu、Ti、W或Au)、导电聚合物层(例如聚苯胺)、导电陶瓷层(例如TiN)或导电氧化物(例如RuO₂)或碳层,但本发明不限于此。在基材10是导电基材的本公开实施方式中,基材也可以用作第一集电器层,并且可以不需要提供专用的第一集电器层11。

[0078] 第一电极层12可以例如是正极层或阴极层。对于锂离子电池,该层可以例如包括LiCoO₂、MnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O₂、LiNi_{1-x}Co_xO₂、LiNi_xCo_yAl_zO₂、Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂、LiFePO₄、Li₂FePO₄F、V₂O₅、V₂O₅-TeO₂、WO₃-V₂O₅、TiS_xO_y、MO_x、MS_x或Li-V₂O₅,但本公开不限于此。对于其他离子嵌入型电池,第一电极层12可以例如包括与上面列出的用于锂离子电池的材料类似的材料,但是Li被其他离子取代。例如,对于Na离子电池,第一电极层12可以例如包含NaMn₂O₄;对于Mg离子电池,第一电极层可以例如包含MgMn₂O₄;对于Al离子电池,第一电极层可以例如包含Al_xV₂O₃,本公开不限于此。

[0079] 电解质层13可以例如包括浸泡在液体电解质、凝胶-聚合物电解质或固态电解质中的隔膜(例如微孔隔膜)。对于具有液体电解质的实施方式,隔膜可以例如包含聚烯烃材料,例如聚乙烯或聚丙烯。液体电解质可包含溶剂,例如有机溶剂(例如碳酸亚丙酯,碳酸二甲酯)或水。对于锂离子电池,可移动离子(Li离子)可以例如通过在溶剂中溶解例如六氟磷酸锂或高氯酸锂而提供在液体电解质中。对于其他离子嵌入电池,可以通过使用可溶于所用特定溶剂的盐来提供可移动离子。例如,对于Mg离子电池,Mg(ClO₄)₂可以溶解在碳酸亚丙酯中以形成液体电解质。聚合物-凝胶电解质可包含聚合物主体,例如聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)与增塑剂和盐。固体电解质是固体离子导体,并且在锂离子电池的情况下,例如可以包含有机材料,例如聚(环氧乙烷/LiCF₃SO₃,或无机材料,例如锂超离子导体材料(LISICON材料,如Li₁₄ZnGe₄O₁₆),硫代-LISICON材料(例如Li₁₀GeP₂S₁₂),钠超离子导体材料(NASICON材料,如Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃),钙钛矿材料(例如La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃),石榴石材料(例如Li₇La₃Zr₂O₁₂)或无定形材料(例如LiPON,Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14}),但本公开不限于此。

[0080] 第二电极层14可以例如是负极层或阳极层。如进一步所述,在本公开的实施方式中,该负极层或阳极层是含氯的氧化钛层,例如无定形的含氯的氧化钛层。

[0081] 第二集电器层15可以例如是负集电器层。负集电器层15是导电层,例如金属层(例如Cu、Ni、Al)、有机导体层(例如聚吡咯)、导电陶瓷层(例如TiN、ITO)或(纳米)碳(例如无定形碳、碳纳米片),但本公开不限于此。

[0082] 本公开涉及离子嵌入电池单元和离子嵌入电池,例如薄膜锂离子电池和电池单元(本公开不限于此),其包括提供良好速率性能的负极层,例如高于1C的充电速率和理论最大容量的至少70%的容量,即使没有纳米结构化或碳复合物形成也是如此。在本公开的一些实施方式中,负极层14的电极材料包含含氯的氧化钛或优选由含氯的氧化钛组成,所述含氯的氧化钛是无定形态的或者是无定形的含氯的氧化钛和晶态的含氯的氧化钛的混合物。优选地,负极层14的电极材料包含无定形氧化钛,或优选由无定形氧化钛组成。当通过卢瑟福背散射光谱法测量时,负极层14中氯与钛的比例优选为0.01至0.1,更优选为0.06至0.09。含氯的氧化钛可具有通式 TiO_xCl_y ,其中 $1 \leq x < 2.0$ 且 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。含氯的氧化钛可具有通式 TiO_xCl_y ,其中x约为2且 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。不受理论束缚,含氯的氧化钛可具有通式 $TiO_{2-y}Cl_y$,其中y为0.01至0.1,优选为0.06至0.09。在根据本发明的实例中测量的容量大于如果膜能够通过使用Ti(IV)-Ti(III)氧化还原对接受 $1Li^+/Ti$ 而计算的理论容量。这有力地表明,通过使用Ti(III)和Ti(II)氧化还原态,每个 TiO_2 单元式嵌入多于一个 Li^+ 。在本发明的实施方式中观察到的增强的电子传导性还表明在 TiO_2 中的 O^{2-} 被 Cl^- 取代后Ti(III)态永久存在。这有力地表明了含氯的氧化钛的通式如下: $(TiO_2)_{1-y}(TiOCl)_y$,其可简化如下: $TiO_{2-y}Cl_y$ 。电极层的厚度可以例如在5nm到2微米的范围内,例如在5nm到1微米的范围内,例如在100nm到1微米的范围内,但本公开不限于此。当在3D电池结构中使用根据本公开的实施方式的负极层时,负极层的厚度可以取决于(例如受限于)3D结构的特定几何形状。

[0083] 本公开还提供了形成这种负极层14的方法。可以通过原子层沉积工艺提供根据本公开实施方式的电极层,其中沉积温度低于 $150^\circ C$,例如,在 $50^\circ C$ 至 $130^\circ C$ 之间,并且其中 $TiCl_4$ 和 H_2O 用作前体。

[0084] 进行实验,其中沉积100nm厚的包含具有不同量的Cl的含氯的氧化钛的无定形层。这些层在0.2C(相当于5小时内完全充电)的速率下显示接近理论 Li^+ 离子嵌入容量,并且在增加充电速度时非常好地保持该容量。这使得 Li^+ 速率性能优异,同时在多次循环中保持稳定。

[0085] 在实验中,在低于 $150^\circ C$ 的沉积温度下,使用 $TiCl_4$ 和 H_2O 作为前体,通过原子层沉积(ALD)沉积包含含氯的氧化钛的无定形层。所述前体以以下流量加料:对于 $TiCl_4$ 为50sccm,而对于 H_2O 为500sccm。制造100nm厚的包含含氯的氧化钛的薄膜电极层,其在容量和速率性能方面表现出优异的性能。通过降低沉积温度,可以引入更多的氯,进而提高了容量和速率性能。不受理论束缚,该机理可能源于电子传导性的增加和/或电极层内的改善的 Li^+ 扩散。

[0086] 在实验中,使用 $TiCl_4$ 和 H_2O 蒸气作为前体,通过空间原子层沉积(s-ALD)沉积包含含氯的氧化钛的无定形薄膜电极层。与时间原子层沉积相比,空间原子层沉积的优点在于其允许更快的沉积速率,例如对于100nm厚的层,沉积速度快10倍。这种更快的沉积速率有可能降低制造成本。然而,本公开不限于此。在本公开的一些实施方式中,还可以使用时间原子层沉积以及其他方法来形成包含含氯的氧化钛的无定形薄膜电极层。

[0087] 在用于形成根据本公开实施方式的电极层的替代方法中,例如可以使用基于溶胶-凝胶的合成方法,其基于用于制造 TiO_2 的已知途径,但是经修改以包括含Cl的化合物

(例如, HCl)。例如, 使用基于溶胶-凝胶的合成, 可以将钛的有机金属前体如异丙醇钛(IV)或丁醇钛(IV)与一定量的盐酸(HCl)溶液混合。这种方法能够制造包含含氯的氧化钛的(纳米)颗粒, 例如用作基于(纳米)颗粒的电极层中的活性材料。

[0088] 根据本公开的实施方式, 使用ALD用于沉积薄膜电极层是有利的, 其能够沉积具有良好控制的性质的光滑膜, 例如良好控制的层厚度和良好控制的Cl含量。这可以例如通过改变沉积温度、 $TiCl_4$ 和/或 H_2O 剂量和暴露时间来实现。例如, 可以通过改变沉积温度或通过改变对 $TiCl_4$ 前体的暴露时间来控制/改变Cl含量。在用空间ALD系统进行的实验中, 观察到当降低沉积温度时在电极层中掺入更多的Cl。ALD沉积的一个优点是沉积温度可低于 $150^\circ C$, 例如在 $50^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 之间。这种低沉积温度可以防止负极层结晶。这可能另外导致具有低表面粗糙度的光滑层, 例如 $\leq 5nm$ RMS粗糙度, 例如 $\leq 1nm$ RMS粗糙度。由于ALD的自限性生长, 使用ALD的另一个优点是其允许保形沉积, 这是开发3D薄膜电池所需的。如果需要, 可以进行沉积后退火以获得包含含氯的氧化钛的晶体薄层, 例如单晶或多晶薄层, 或包含晶体和无定形态的混合物的层。

[0089] 空间ALD概念基于半反应的空间分离而不是时间分离。空间ALD反应器具有单独的各区域, 这些区域将不同的前体逐一地暴露于在反应器下方移动的基材。在反应区之间和周围, 惰性气体屏障将前体流分开。在这里描述的实验中, 在反应器中沉积包含含氯的氧化钛的层, 其中将单独的反应区入口结合到安装在保持基材的旋转台顶部上的圆形反应器头部中。前体入口结合在圆形反应器头部中并被排气区包围。

[0090] 将根据本公开实施方式的包含含氯的氧化钛的无定形薄膜沉积在TiN/Si基材上。通过在200mm Si晶片上溅射沉积70nm厚的TiN层来制备基材。将晶片切成 $2cm \times 2cm$ 的片, 在其上进行进一步的ALD沉积和表征。对于空间原子层沉积(s-ALD), 将四个 $2cm \times 2cm$ 样品安装在支架上并装入s-ALD反应器中。用于沉积的前体是 $TiCl_4$ 和 H_2O , 它们分别以50sccm和500sccm的剂量加料。以20、30和40rpm的基材旋转速度进行沉积, 这直接影响前体暴露于基材的时间。调节旋转循环的量以使得到的膜厚度为100nm。取决于温度, 这是在1155至1538个循环之间。在沉积期间控制基材的温度并固定在 $50^\circ C$ 至 $130^\circ C$ 之间的不同温度下。

[0091] 使用X射线光电子能谱(XPS)和卢瑟福背散射光谱法(RBS)测定包含含氯的氧化钛的膜的化学计量。图2显示XPS测量结果, 其说明了包含含氯的氧化钛的薄ALD膜的氯与钛的比例(实心圆)和氧与钛的比例(实心方块)随ALD沉积温度的变化而变化的关系。图3显示RBS测量结果, 其显示了含氯的氧化钛薄ALD膜的Cl/Ti比随ALD沉积温度的变化而变化的关系。

[0092] 从XPS测量(图2)可以得出结论, 对于在 $50^\circ C$ 和 $130^\circ C$ 之间的沉积温度下进行的沉积, Cl/Ti比在0.01和0.07之间, 并且Cl/Ti比随着沉积温度的升高而降低。对于该范围内的不同沉积温度, O/Ti比看起来约为2.3, 这意味着它基本上与沉积温度无关。从XPS测量获得的O/Ti比高于约2的预期比, 因为在这些测量中没有考虑OH-表面物质的存在而进行校正。

[0093] 根据RBS测量(图3), 测得Cl/Ti比的类似趋势, 表明较低的沉积温度导致ALD沉积的含氯的氧化钛膜中较高的Cl/Ti比。使用RBS, 测得在 $100^\circ C$ 至 $130^\circ C$ 之间沉积的含氯的氧化钛膜的Cl/Ti比在0.064至0.088的范围内。不受理论束缚, 图2中所示的XPS测量结果与图3中所示的RBS测量结果之间的差异可能与XPS是表面敏感技术而RBS是“体相”技术有关。因此, XPS结果显示含氯的氧化钛层的上部几纳米的组成, 而RBS结果显示反映总Cl含量的本

体组成。而且,对于RBS测量,可能存在对下面的TiN基材的一些干扰,这可能导致高估或低估的Cl含量。此外,观察到保持基材的旋转台的旋转速度(即前体的暴露时间)对Cl/Ti比有很小的影响,对于较低的旋转速度具有较低的Cl/Ti比。然而,这种影响不如沉积温度的影响显著。然而,这意味着代替沉积温度或者除了沉积温度之外,在本公开的实施方式中,旋转速度也可以用作用于改变含氯的氧化钛层的Cl含量的控制机制。

[0094] 根据RBS测量结果,还得出层中的绝对Ti含量。使用100nm的层厚度,计算所有y值的材料密度为约 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。这明显低于例如锐钛矿 TiO_2 的密度($3.8\text{g}/\text{cm}^3$)。

[0095] 对于含氯的氧化钛薄膜的电化学表征,使用定制的三电极特氟隆(Teflon)电池,其可以夹在基材上并填充有电解质。电池单元包含两个隔室,一个隔室包含Li金属箔作为对电极,另一个隔室包含Li金属箔作为参比电极。具有Li参比电极的隔室通过靠近工作电极表面的牵引毛细管连接到主隔室。所有实验均在室温(21°C)下使用在碳酸亚丙酯(PC)中的 1M LiClO_4 作为电解质来进行。测量在Ar填充的手套箱中进行,该手套箱含有 1ppm O_2 和 $0\text{ppm H}_2\text{O}$ 。通过刮擦样品背面并施加GaIn糊料并与Cu箔接触来形成与基材的接触。使用Nova 1.10软件通过PGSTAT101Autolab(瑞士万通(Metrohm))控制电化学电池。

[0096] 在 0.1V 和 3.2V 之间以 10mVs^{-1} 进行5次循环伏安循环。随后,进行恒电流充电/放电实验,其中电流密度范围为 2.6 至 $530\mu\text{A}/\text{cm}^2$,截止电压为 3.0 和 0.1V ,以表征 Li^+ 离子存储容量。所有电压均相对于 Li^+/Li 给出。

[0097] 在理想情况下,含氯的氧化钛膜能够接受 1Li^+ 离子/Ti(通过使用Ti(IV)-Ti(III)氧化还原对),这将导致最大理论容量为 $\sim 1280\text{mAh}/\text{cm}^3$,假设密度相当于锐钛矿 TiO_2 的密度。

[0098] 图4显示了根据本公开实施方式对于不同Cl含量(曲线a: $y=0.06$;曲线b: $y=0.07$ 和曲线c: $y=0.09$)的 100nm 厚的含氯的氧化钛薄膜在 0.4C ($5.3\mu\text{A}/\text{cm}^3$)的速率下由充电/放电测量确定的电位-容量曲线。从RBS测量确定Cl含量(y值)。另外,对于 35nm 厚的无定形 TiO_x 层(没有Cl掺入)测量的电位-容量曲线显示为参照(曲线d)。对于所有层,获得倾斜的电位分布,这是无定形 TiO_2 的典型特征。最高的Cl含量(在这种含氯的氧化钛的情况下,通过RBS测量的Cl/Ti比为 0.09)实现最大的容量。通过RBS测量的Cl/Ti比为 0.06 的 100nm 的含氯的氧化钛膜具有最低的容量。

[0099] 在理想的系统中,薄膜电极的总容量(容量以 mAh/cm^2 表示)线性地取决于膜厚度(层厚度)。电极层越厚,单位面积可获得的容量越高,因为每个区域有更多的活性材料。因此,可以预期,当将无定形 TiO_2 膜厚度从 35nm 增加到 100nm 时,容量会线性增加(或者另外说明,预计体积容量保持恒定)。如图4所示,当比较现有技术的 35nm 无定形 TiO_2 层和依据本公开实施方式的通过RBS测量的Cl/Ti比为 0.06 的 100nm 厚的含氯的氧化钛之间的容量(单位为 mAh/cm^2)时,观察到面积容量(areal capacity)减小,这与预期的相反。这可以通过增加膜厚度的次要效应来解释,即随着层内电荷传输距离的增加,电子和离子电阻增加。这些增加的电阻可以在一定的充电速率下有效地限制可用容量。规避这个问题的一种方法是限制充电速率,这进而意味着将花费更长的时间来对电极进行充电/放电。基于图4所示的结果,在含氯的氧化钛的 100nm 电极层在实验中通过RBS测量的Cl/Ti比为 0.06 的情况下,电阻损耗导致面积容量小于现有技术的 35nm 无定形 TiO_2 电极层在相同的充电速率下的面积容量。这表明,在这种特定情况下,简单地增加膜厚度限制了膜的速率性能,这又降低了可用容

量。然而,实验结果还表明,根据该实例,当根据本公开的实施方式电极层具有较高的Cl含量时(例如,含氯的氧化钛的电极层,其具有通过RBS测量的0.09的Cl/Ti比),对于100nm厚的电极层,实现了约 $12\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (或约 $1200\text{mAh}/\text{cm}^3$)的较高的容量。可以预期,由于通过RBS测量的Cl/Ti比为0.09的含氯的氧化钛层的优异速率性能,将这种层的厚度增加到高于100nm可以进一步增加容量(高于 $12\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$),同时保持高于1C的充电能力。

[0100] 图5显示了根据本公开实施方式对于不同Cl含量(曲线a: $y=0.06$;曲线b: $y=0.07$ 和曲线c: $y=0.09$)的100nm厚的含氯的氧化钛薄膜,由充电/放电测量确定的体积容量随C-速率的变化而变化的关系。通过改变充电和放电期间施加的电流密度(其中 $1\text{C}=\sim 12.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 或 $1280\text{mA}/\text{cm}^3$)来探测速率性能。图5的结果显示,在最低测量的C-速率(0.5C)下,通过RBS测得的Cl/Ti比分别为0.09、0.07和0.06的含氯的氧化钛的体积容量为1189、791和 $204\text{mAh}/\text{cm}^3$ 。100nm厚的 TiO_2 层的理论容量为 $1280\text{mAh}/\text{cm}^3$ (假设为锐钛矿密度),这表明根据本发明实施方式的通过RBS测量的Cl/Ti比为0.09的含氯的氧化钛层可以在0.5C下达到该理论体积容量的约94%。例如,在20C下,通过RBS测得的Cl/Ti比为0.09的含氯的氧化钛膜保持0.5C容量的50%,这对于处于该厚度范围(即100nm)的活性材料来说是极高的。为了计算理论容量,使用锐钛矿氧化钛的密度($3.82\text{g}/\text{cm}^3$),考虑到RBS显示根据本公开实施方式的无定形层的密度可能没有那么高,可能导致对理论容量的过高估计。在计算中使用通过RBS测量的密度($2.8\text{g}/\text{cm}^3$),理论容量将是 $940\text{mAh}/\text{cm}^3$ 。这低于通过RBS测量的Cl/Ti比为0.09的含氯的氧化钛所测得的值($1189\text{mAh}/\text{cm}^3$),表明每 TiO_2 单位式嵌入超过1个 Li^+ (通过使用Ti(III)和Ti(II)氧化还原态),和/或表明从RBS计算的密度被低估。

[0101] 图6显示了对于根据本公开实施方式形成的100nm厚的含氯的氧化钛层,在 $5.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (0.4C)的电流密度下测量的体积脱锂容量随Cl含量y的变化而变化的关系。测量这些电化学性质的最高Cl含量是Cl含量 $y=0.09$ 。通过空间ALD在 100°C 的沉积温度下沉积该层。通过进一步降低ALD沉积温度,可以沉积具有更高Cl含量的层。

[0102] 进行进一步的实验,其中将根据本公开实施方式的含氯的氧化钛的电极层沉积在包含3D结构的基材上,更特别地沉积在包含硅微柱的基材上。通过光刻和深反应离子蚀刻在300mm Si晶片上制造硅微柱。在 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的区域上以规则图案(以正方形格子排列)提供硅微柱。50 μm 高微柱的直径约为2 μm ,柱间间距为2 μm 。利用时间ALD,在微柱上沉积21nm厚的TiN集电器层。通过空间ALD,在不同的沉积温度(100°C , 115°C 和 130°C)下,在包含具有TiN集电器的硅微柱的基材上沉积下一个含氯的氧化钛电极层。 TiCl_4 和 H_2O 用作前体, TiCl_4 的流量为50sccm, H_2O 的流量为500sccm。

[0103] 为了表征含氯的氧化钛层的保形性,测量微柱阵列边缘处的壁上的层厚度随深度的变化(即,作为距微柱顶部的距离的函数)。出于实际原因,这些测量是在微柱阵列的边缘处进行的,但是假设在阵列边缘处通过RBS测量的Cl/Ti比为0.06的含氯的氧化钛层的厚度代表微柱上的厚度。这些厚度测量的结果显示在图7中。当比较顶部厚度(距顶部0 μm 的距离)与底部厚度(距顶部50 μm 的距离)时,可以看出沿柱深度的厚度最多有20%的下降。通过增加对前体的暴露,例如,通过降低沉积的旋转速度,可以进一步优化该方法。

[0104] 在 100°C 下沉积在3D微柱阵列结构上的含氯的氧化钛薄膜电极层在速率性能方面进行了电化学表征,并将结果与沉积在平面基材上的相同组成的含氯的氧化钛薄膜电极层的速率性能进行了比较。图8示出了沉积在平面TiN涂覆硅基材上的100nm厚的通过RBS测量

C1/Ti比为0.09的含氯的氧化钛层的测量速率性能(实心方块),以及如上所述沉积在3D硅微柱阵列上的100nm厚的通过RBS测量C1/Ti比为0.09的含氯的氧化钛层的测量速率性能(实心圆)。在最低施加的C-速率(0.2C)下,测得沉积在平面基材上的电极层的容量为11.9 μ Ah/cm²,并且测得沉积在3D基材上的电极层的容量为242 μ Ah/cm²(每单位占用面积)。这表明3D电极的容量比平面电极的容量高约20.3倍,这与微柱阵列的预期面积增加(即增加约20.6倍)一致。图8中所示的测量结果进一步说明了在没有任何显著的速率性能损失的情况下实现了这种容量增加。例如,在20C的速率下,测得沉积在平面基材上的电极层的容量为4.56 μ Ah/cm²,并且测得沉积在3D基材上的电极层的容量为89 μ Ah/cm²(每单位占用面积),相当于容量增加19.5倍。这表明可以使用3D结构有效地缩放容量,同时保持快速充电特性。

[0105] 此外,测试了沉积在包括微柱的3D硅基材上的通过RBS测量的C1/Ti比为0.09的含氯的氧化钛电极层的稳定性。图9显示了在2C(0.53mA/cm²占用面积)的速率下测量的嵌锂和脱锂容量。第一次循环的容量为177 μ Ah/cm²,在第50次循环时保留该容量的95.4%。因此,可以得出结论,通过RBS测量的C1/Ti比为0.09的含氯的氧化钛3D电极层对于锂离子嵌入/脱嵌是稳定的,并且可以在多次循环中可逆地嵌入/脱嵌锂离子而只有极少的容量损失。

[0106] 其它实例

[0107] 制备平面和微柱基材的方法

[0108] 平面基材:通过物理气相沉积,用60nm TiN涂覆200mm n型磷掺杂晶体Si晶片,切成1 \times 1cm²的片,随后原样用于空间原子层沉积(s-ALD)以沉积无定形TiO₂(am-TiO₂),随后进行电化学表征。选择TiN是因为其起到集电器的作用,并且阻挡锂扩散到Si中。在am-TiO₂沉积的152mm Si晶片上进行s-ALD am-TiO₂工艺的每次循环的生长测定。

[0109] 硅微柱基材:300mm的n型磷掺杂Si晶片用于Si微柱制造。采用标准光刻图案化与深反应离子蚀刻相结合来制造柱结构。Si微柱阵列以1 \times 1cm²正方形限定在300mm晶片上,并且阵列之间的间距为1cm。柱子以正方形格子排列,直径和柱间间距为2 μ m,(标称)高度为50 μ m(参见示意图的补充信息)。通过常规ALD在370 $^{\circ}$ C下使用基于等离子体的工艺将23nm TiN集电器沉积在柱上。用于SEM和电化学表征的平面和微柱基材被切割为2 \times 2cm²的正方形(中心具有微柱阵列),在其上进行s-ALD沉积。

[0110] 结构表征

[0111] 从本公开的余下部分中可以清楚地看出,实验结果是指向通式为TiO_{2-y}Cl_y的含氯的氧化钛。因此,为了简洁,在本文的余下部分中将使用该式。用NOVA 200(FEI)扫描电子显微镜(SEM)检查沉积在平面TiN/Si和微柱基材上的TiO_{2-y}Cl_y膜的厚度和表面形态。使用X射线光电子能谱(XPS)和卢瑟福背散射光谱(RBS)测定TiO_{2-y}Cl_y层中氯的化学态和含量。使用来自ULVAC-PHI(Q1)的Quantera工具进行XPS。在XPS测量之前,通过用Ar⁺离子在1keV下溅射清洁2分钟来除去样品的表面污染物。对于RBS测量,He⁺束被加速到1.52MeV的能量并从膜上散射。通过飞行时间能量望远镜检测背散射的离子,其提供关于元素组成的信息。

[0112] 电化学表征

[0113] 使用定制的三电极聚四氟乙烯(PTFE)电池单元,使用Kalrez[®]0形圈(对于平面和3D基材,暴露表面积分别为1.1和1.79cm²)将该电池单元夹在基材上并填充液体电解质(10-15mL)。电池单元包含两个隔室,一个隔室包含Li金属箔作为对电极,另一个隔室包含

Li金属箔作为参比电极。具有Li参比电极的隔室通过靠近工作电极表面(在~4mm处)的牵引毛细管连接到主隔室。所有实验均在室温(21°C)下使用LiClO₄的碳酸亚丙酯电解质溶液来进行。为了便于制备,一个含有LiClO₄(100g,电池级,干燥,99.99%,西格玛-奥尔德里奇公司(Sigma Aldrich))的安瓿瓶的物料溶解在碳酸亚丙酯(100mL,99.7%,西格玛-奥尔德里奇公司)中,得到0.94M的溶液。测量在Ar填充的手套箱中进行,该手套箱中O₂和H₂O含量保持在低于1ppm。通过刮擦样品背面并施加共晶镓铟(阿法埃莎公司(Alfa Aesar))并与Cu箔接触来形成样品的电接触。使用Nova 1.10软件通过PGSTAT101 Autolab(瑞士万通(Metrohm))控制电化学电池单元。在0.1V至3.2V的范围内以10mV s⁻¹记录五个循环伏安图(CV)循环,之后进行恒电流嵌锂/脱锂实验,截止电压为3.0和0.1V。在CV和嵌锂/脱锂实验之间,电极在3.0V下松弛,直至达到1/50C的截止电流。具体地,对于平面样品,连续施加5、10、25、50、100、250、500、2.5和5μA的电流。对于3D样品,依次施加0.1、0.2、0.5、1、2和5、0.05和0.1mA。使用具有TiO_{2-y}Cl_y的3D电极进行长期循环测试,其中TiO_{2-y}Cl_y以100/70ms沉积。在长期循环之前,以10mV s⁻¹记录五个CV循环。随后在10C的速率下施加1000次嵌锂和脱锂循环,并且在1C下进行5次循环。所有电压均相对于Li⁺/Li给出。

[0114] 结果

[0115] (氯掺杂)氧化钛膜的空间ALD

[0116] 使用旋转型反应器,其允许安装不超过152mm的圆形基材。前体入口被排气区包围,并且结合在位于样品上方的150mm直径的圆形反应器头部中。入口被气体轴承平面包围,气体轴承平面将不同的反应区分开并防止前体混合。通过使加压的N₂流过位于气体轴承表面上的孔来形成气体轴承。样品台可以以不同的旋转频率旋转。整个结构安装在控制沉积温度的对流烘箱中。在四个2x2cm²样品上同时进行沉积,所述样品安装在支架上并装入s-ALD反应器中。对于各沉积运行,加载两个平面和两个3D基材。沉积前体是TiCl₄和H₂O,各自分别以50sccm和500sccm的剂量加料。在反应器外控制前体瓶的温度,并将TiCl₄保持在室温,将H₂O保持在50°C。进行具有20、30和40rpm基材旋转频率的沉积,其分别对应于样品中心处的气体暴露时间为140、90和70ms。基材温度固定在100、115或130°C,这足够低,可以形成无定形TiO₂膜。每次循环的生长通过光谱椭偏仪测定,其中TiO₂层沉积在完整的152mm Si晶片上(数据未显示),其取决于与晶片中心的距离,允许在相同的沉积运行中探测几次暴露时间。对于100、115和130°C,确定每次循环的生长为0.085、0.080和0.075nm/循环。使用这些值,分别采用1155、1225和1538次旋转循环来获得100nm膜。作为无氯参比,使用四异丙醇钛(TTIP)和H₂O作为前体,通过s-ALD在100°C和10rpm旋转频率下沉积am-TiO₂样品。需要更长的TTIP暴露时间(相对于TiCl₄)以确保自限性生长。

[0117] 通过扫描电子显微镜(SEM)测定平面TiN/Si基材上的沉积膜的厚度和形态,对于在100°C和115°C沉积的层,其显示光滑、封闭和无裂缝的膜。然而,对于在130°C沉积的膜,从SEM可以看到一些微粒特征(未示出)。由于130°C TiO_{2-y}Cl_y膜的不均匀性以及相关的确定精确膜密度的困难(见下文),我们没有进一步评估这些膜的电化学性能。

[0118] 氯掺杂氧化钛膜的化学分析

[0119] 使用卢瑟福背散射光谱法(RBS)测量氯掺杂的TiO₂膜的化学计量。表1给出了不同沉积条件下Ti含量、Cl:Ti原子比和膜密度的结果。对于在100°C和115°C下进行的沉积(同时用于TiCl₄和TTIP),测得Ti含量相等,而Ti含量在130°C时更高。基于TiO_{2-y}Cl_y的化学计

量,计算在100°C和115°C下沉积的层的密度为 2.8 g cm^{-3} ,与暴露时间无关。注意,该密度明显低于例如本体锐钛矿 TiO_2 的密度($\sim 3.8\text{ g cm}^{-3}$)。对于在130°C的沉积,计算出密度为 3.3 g cm^{-3} ,不受理论束缚,该密度可能与由于表面顶部存在的附聚物而过高估计封闭膜中的Ti含量有关。基于Ti含量并假设Ti(IV)还原为Ti(III),计算出在100°C和115°C下沉积的 TiCl_4 和TTIP基 TiO_2 的理论体积容量均为 935 mAh cm^{-3} 。

[0120] 接下来,分析用 TiCl_4 和TTIP前体沉积的不同层的Cl含量。对于最低沉积温度100°C,实现最高Cl含量($\text{TiO}_{1.912}\text{Cl}_{0.088}$)。与100°C相比,在115°C和130°C下沉积都会导致Cl含量降低。对于在115°C的沉积,研究了气体前体暴露时间对Cl含量的影响,这表明较短的暴露时间导致更多的Cl掺入。因此,沉积温度和暴露时间都可用于控制Cl含量。对于通过s-ALD沉积的基于TTIP的无定形 TiO_2 层,没有测量Cl,因为前体中没有氯。

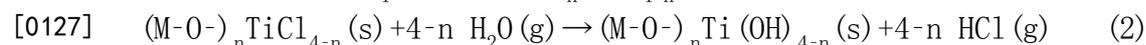
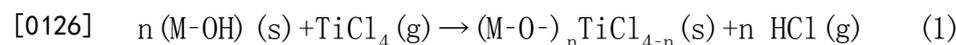
[0121] 在表1中,对于通过S-ALD在不同沉积条件(温度/暴露时间)和气体前体下沉积的100nm无定形 TiO_2 膜,给出了通过RBS测量的Ti含量、Cl:Ti原子比、膜密度和理论体积容量。

	温度/暴露时间	Ti 含量 ($10^{23}, \text{ cm}^{-3}$)	Cl:Ti 原子比	密度* (g cm^{-3})	理论体积容量(mAh cm^{-3}) [†]	
[0122]	TiCl ₄ + H ₂ O	100 °C / 70 毫秒	21	0.088	2.84	935
		115 °C/ 70 毫秒	21	0.074	2.84	935
		115 °C/ 90 毫秒	21	0.060	2.83	935
		115 °C/ 140 毫秒	21	0.059	2.82	935
		130 °C/ 90 毫秒	25	0.064	3.31	1092
	TTIP + H ₂ O	100 °C/ 220 毫 秒	21	0	2.79	935

[0123] *基于 $\text{TiO}_{2-y}\text{Cl}_y$ 化学计量

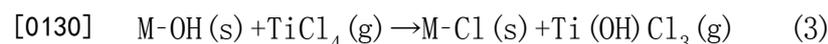
[0124] [†]由Ti(IV)还原为T(III)的Ti含量计算。

[0125] 图10显示了在100°C和130°C下通过s-ALD生长的 $\text{TiO}_{2-y}\text{Cl}_y$ 膜的Ti-Cl结合能范围内的XPS谱,其峰值约为199eV,对应于Ti-Cl结合能。谱图中明显的肩部是由于3p_{3/2}和3p_{1/2}中的轨道分裂。对于相似的层厚度,根据RBS测量,在较低温度下氯的量较高。这意味着在较低温度下更多的氯与钛结合。不受理论束缚,几种机理可以解释薄膜中Ti-Cl键的存在。膜的理想生长将遵循以下反应途径:



[0128] 不受理论束缚,对持久性Cl的存在的解释可能是-Cl与-OH的不完全配体交换反应(方程式2)。当 H_2O 剂量(即 H_2O 分压和暴露时间的组合)不足以导致完全反应时,会发生这种情况。另一方面,观察到的Cl/Ti比可能是在特定沉积温度下形成化学平衡的结果。在这种情况下,增加 H_2O 剂量不会导致Cl/Ti比的变化。

[0129] 也可能发生更复杂的机理,如非生长配体交换反应。例如,可能发生以下反应:



[0131] 在该反应中形成的物质是可移动物质,其也可以在材料的表面上迁移。通常仅在200°C或更高的沉积温度下观察到这些物质。可能的变化可能是在 H_2O 或 TiCl_4 脉冲期间形成的气态HCl与形成的表面羟基的竞争反应:



[0133] 导致形成 TiCl_4 脉冲的非活性位点并在膜中掺入氯。Leem等人的一项研究表明在

TiCl₄脉冲之后向ALD循环中添加HCl脉冲减小了层的厚度,从而减少了活性位点的数量。

[0134] 从RBS可以看出,在脉冲和吹扫时间增加的情况下(这些与当前设置相关),氯的掺入量减少。这暗示了不完全的配体交换反应,但不排除其他可能的原因。

[0135] 氯掺杂氧化钛膜的电化学性能

[0136] 通过循环伏安法和恒电流充电/放电实验测定了在平面TiN-Si基材上通过s-ALD由TiCl₄和TTIP(am-TiO₂)前体沉积的100nm无定形TiO_{2-y}Cl_y膜的Li⁺离子嵌入/脱嵌性质,如图11所示。对于不同的am-TiO_{2-y}Cl_y和am-TiO₂层,图11a给出了在3.2到0.1V之间测量的以10mV s⁻¹进行的第五次循环伏安图(CV)。电流响应明显取决于膜的特定沉积条件,因此取决于氯化物含量。测量TiO_{1.912}Cl_{0.088}膜(100°C/70毫秒)(实线)的最大总电流密度。对于该层,分别在相对于Li⁺/Li的1.3和1.6V附近观察到非常明确的宽的还原和氧化峰,其分别对应Li⁺离子嵌入到无定形TiO_{1.912}Cl_{0.088}结构中和从其中脱嵌。CV曲线的形状类似于先前报道的纳米尺寸的am-TiO₂和无氯的TTIP am-TiO₂参照(长虚线)。对于基于TiCl₄的TiO_{2-y}Cl_y膜,较低的Cl含量导致不那么明确的还原峰和较低的电流密度。点划线对应于TiO_{1.926}Cl_{0.074}膜(115°C/70毫秒)。点线对应于TiO_{1.940}Cl_{0.060}膜(115°C/90毫秒)。短虚线对应于TiO_{1.941}Cl_{0.059}膜(115°C/140毫秒)。

[0137] 图11b显示了对于不同的TiO_{2-y}Cl_y膜,在0.5C(+4.5μA cm⁻²)的速率下获得的恒电流充电/放电实验和得到的电位-容量曲线(恒电流脱锂曲线)。测量的容量很大程度上取决于Cl⁻含量,并且对于最高Cl含量(y=0.088,实线)达到最高容量。点划线对应于TiO_{1.926}Cl_{0.074}膜(115°C/70毫秒)。点线对应于TiO_{1.940}Cl_{0.060}膜(115°C/90毫秒)。短虚线对应于TiO_{1.941}Cl_{0.059}膜(115°C/140毫秒)。长虚线对应于不含氯的TTIP am-TiO₂参照。电压-容量曲线也类似于先前关于纳米尺寸的am-TiO₂的报道,并且对于所有测试的样品,大部分脱锂(>65%)发生在相对于Li⁺/Li的1V和2V之间。不同C-速率下所有嵌锂/脱锂测试的平均库仑效率约为93%。通常,我们看到速率性能受到脱锂步骤的限制,因此,脱锂容量如下所示。

[0138] 通过在3.0至0.1的电压范围内应用不同的C-速率(在0.25-50C之间)来研究TiO_{2-y}Cl_y膜的速率性能。针对C-速率的(脱锂)容量如图11c所示。在0.25C下,对于y=0.088(实心圆)、0.074(菱形)、0.060(三角形)和0.059(正方形),分别获得10.3、6.8、3.7和1.8μAh cm⁻²的容量。此外,TiO_{1.912}Cl_{0.088}层的容量比无氯am-TiO₂参照(2.4μAh cm⁻²,空心圆)的容量高330%。在较高的C-速率下,TiO_{1.911}Cl_{0.088}可达的容量分别为最大容量的83%(在1C的速率下)和26%(在50C的速率下)。

[0139] 在图11d中,将在0.25C下获得的最大脱锂容量相对于从RBS获得的Cl:Ti原子比作图。正方形、三角形、菱形、实心圆和空心圆的含义如图11c中所定义。作为参照,还给出了无Cl的膜的容量。对含Cl样品的容量相对于Cl:Ti原子比进行了线性拟合(R²=0.95)。所有电压均相对于Li⁺/Li给出。如上所示,氯越多,Li⁺离子的存储容量越高。有趣的是,在Cl:Ti原子比和最大容量之间发现了线性关系,其在y=0.06附近与不含氯的am-TiO₂的容量相交。因此,为了提高最大容量,y>0.06的TiO_{2-y}Cl_y的组成是有利的。

[0140] 对于y=0.09,获得了相对于无Cl am-TiO₂的容量的5倍的增强。此时,尚未看到饱和,对于更高的Cl含量可以实现进一步增强。沉积温度降低到低于100°C原则上可以增加Cl含量。但是,100°C目前接近自限ALD工艺的极限。

[0141] 将具有最高Cl含量的膜(TiO_{1.912}Cl_{0.088})的最大脱锂容量相对于由膜厚度和RBS密

度确定的其重量进行归一化,导出在0.25C下的重量容量为362mAh g⁻¹。有趣的是,该值高于每个TiO₂嵌入1个Li所预期的值(=336mAh g⁻¹)。这表明Ti(III)的一部分(~10%)可以可逆地还原为Ti(II)。在热力学上,由于电位相对于Li⁺/Li为0.37V,在晶体TiO₂中Ti(III)可以还原为Ti(II)。然而,据认为这在动力学上是不可行的,并且据我们所知,仅在涂覆有Li金属的小二氧化钛纳米颗粒(<10nm)的情况下观察到过一次。

[0142] 不受理论束缚,本结果表明,通过掺杂氯可以在亚微米厚的am-TiO₂膜中进一步还原为Ti(II)。

[0143] 在图12中,我们比较了本公开的最佳性能的氯掺杂am-TiO₂(TiO_{1.912}Cl_{0.088},实心星形)和无Cl am-TiO₂电极与现有技术中报道的纳米级TiO₂电极在1C(=336mAh g⁻¹)下的重量存储容量。图12中显示的在1C下的现有技术的重量存储容量来自以下参考文献:M.J.Sussman等人,Chem.Eng.2015,3,334;G.Lui等人,Nano Energy 2016,24,72;B.Wang等人,ChemNanoMat 2015,1,96;K.Saravanan等人,Energy Environ.Sci.2010,3,939;J.Ye等人,ACS Nano 2015,9,2194;Y.Shen等人,Nanoparticle Res.2013,15,1913;Z.Jin等人,Nanotechnology 2014,25,395401;J.Cheng等人,J.Mater.Chem.A 2014,2,2701;X.Xin等人,ACS Nano 2012,6,11035;J.Liu等人,Adv.Mater.2011,23,998;N.Li等人,Adv.Funct.Mater.2011,21,1717;H.Yang等人,J.Power Sources 2015,288,401;Y.Zhang等人,ACS Appl.Mater.Interfaces 2014,6,4458;M.Samiee等人,J.Power Sources 2014,245,594;W.Li等人,Chem.Mater.2015,27,5014;J.-Y.Shin等人,J.Mater.Chem.2012,24,543;M.Li等人,Electrochem.commun.2015,57,43;M.Xie等人,J.Electrochem.Soc.2015,162,A974;H.Xiong等人,J.Phys.Chem.C 2012,116,3181;X.H.Wang等人,J.Mater.Chem.A 2015,3,15394。

[0144] 正方形是锐钛矿纳米结构;菱形是无定形TiO₂;圆形是锐钛矿/C复合材料;三角形是掺杂的锐钛矿;实心星形是根据本发明一个实施方式的TiO_{1.912}Cl_{0.088};空心星形是按照本公开中制备的TTIP am-TiO₂。为了比较不同的纳米结构(薄膜,纳米颗粒和纳米管),采用Li离子扩散到这些纳米结构中的典型距离,即:TiO₂膜的膜厚度,颗粒的半径,纳米管壁厚的一半。在1C的速率下,本发明的100nm无定形TiO_{1.912}Cl_{0.088}膜比最佳性能的纳米尺寸电极(对于管壁厚度为10nm的am-TiO₂纳米管,容量为250mAh g⁻¹)提供多20%的容量(301mAh g⁻¹)。此外,在50C下,本发明的无定形TiO_{1.912}Cl_{0.088}达到92mAh g⁻¹,仍然优于纳米尺寸基TiO₂电极,但am-TiO₂纳米管除外。

[0145] 不受理论束缚,我们对增强容量和优异速率性能的假设是基于离子和电子传导性的增强。增强的电子传导性可以通过在TiO₂中的O²⁻被Cl⁻取代后Ti(III)态永久存在来解释。众所周知,Ti(III)的存在增加了电子传导性,这提高了速率性能,进而提高了可达容量。注意,通过掺杂引入永久Ti(III)可能以最大容量为代价。然而,在本发明情况中,对于最高达9%的Ti(III)(xCl=0.088),观察到容量增加而没有任何可达容量的损失。相反,最大容量仍在增加并超过Ti(IV)完全还原为Ti(III)所产生的容量,特别是当考虑到只有~90%的Ti可用作Ti(IV)(即对于Li_{0.9}TiO_{1.91}Cl_{0.09},容量为~302mAh g⁻¹)时。在此假设下,在362mAh g⁻¹的最大容量下形成约17%的Ti(II)。还已知Li⁺的离子传导率对于无定形TiO₂而言比对于晶体TiO₂更高;对于无定形态,Li离子扩散系数为约3.5x10⁻¹²cm²s⁻¹,而对于锐钛矿,Li离子扩散系数为~1x10⁻¹⁴cm²s⁻¹。可以形成显著比例的Ti(II)的事实表明在Cl掺杂的

材料中Li⁺离子的接近性良好。与氧相比,氯化物的离子半径较大,某种程度上产生较宽的“通道”供Li⁺扩散。此外,局部离子电荷分布的变化可能降低库仑排斥,使得Ti(II)形成,并实现每个Ti不止嵌入1个Li⁺的锂嵌入。

[0146] 注意,无定形TiO₂(和本发明情况中的TiO_{2-yCl_y})的嵌锂和脱锂机理与锐钛矿TiO₂不同,这导致无定形TiO₂不存在“电压平台”(见图11b)。这种平台通常是富Li和贫Li区域之间的一级相变的结果。无定形结构可能抑制这种转变的发生,使得Li⁺离子在更宽的电位范围内连续嵌入。在锐钛矿TiO₂的情况中,形成正交Li_{0.6}TiO₂相,其导致Li⁺离子扩散系数的数量级降低,阻止进一步的嵌锂。TiO₂的无序无定形结构可能允许更容易的Li⁺离子扩散,因为在材料内可以获得更多随机路径。可以讨论倾斜的电位响应是否不如完整电池单元中的电位平台那么有利,但一个好处是通过直接测量电池电压能够确定充电状态。此外,TiO_{1.911}Cl_{0.088}的平均脱锂电位相对于Li⁺/Li为1.65V(在1C下测量),其比锐钛矿TiO₂的脱锂电位(~1.9V)低0.25V。由于二氧化钛被认为是锂离子电池中的负极,因此较低的脱锂电位将导致放电期间的较高的能量密度。

[0147] Cl掺杂无定形氧化钛作为3D薄膜电极的说明

[0148] 为了实现小型自主设备,需要集成能量存储,以提供小占用面积和快速充电功能。为此设想的电池是三维(3D)全固态薄膜电池。其实际实施的关键是具有成本效益的保形涂层技术和高速率性能电极材料。在全固态3D电池中整合由S-ALD沉积的Cl掺杂am-TiO₂薄膜有诸多益处。首先,相对低的沉积温度(<150°C)有利于制造全3D电池堆,因为它可防止下层或集电器的结晶或氧化。例如,无定形LIPON固体电解质在高于360°C时结晶,这导致室温离子传导率的数量级降低,因此必须予以防止。其次,Cl掺杂am-TiO₂不存在微晶,从而产生光滑层,这确保了与固体电解质的良好界面和整个堆叠的完整性。最后,S-ALD提供了一个独特的机会,以比传统ALD高得多的沉积速率沉积高品质自限性膜。为了说明通过s-ALD沉积的Cl掺杂amTiO₂作为3D薄膜电极,在TiN涂覆的硅微柱上沉积100nm TiO_{2-y}Cl_y。通过光刻图案化和深反应离子蚀刻制造Si微柱并且以正方形格子排列。如图13a-c的SEM显微照片所示,柱子的高度约为50μm,直径和间距为2μm。图13a是未涂覆柱的顶视图;图13b是Cl掺杂无定形氧化钛涂覆的柱的倾斜顶视图,图13c是其横截面图像。插图显示了1x1cm²Si微柱阵列的数字照片图像。

[0149] 3D结构提供约21-25x的面积增强因子(AEF),在其上测试不同的TiO_{2-y}Cl_y s-ALD沉积条件。

[0150] 图14给出了在不同沉积条件下沉积的平面(2D)和微结构化(3D)TiO_{2-y}Cl_y电极在处于PC中的1M LiClO₄中的电化学结果。图14a显示了在100°C和70毫秒曝光时间下沉积的2D和3D电极以10mVs⁻¹记录的循环伏安图,其对应于平面基材的TiO_{1.912}Cl_{0.088}的组成。3D样品的还原峰和氧化峰的形状类似于平面样品的形状(也参见图11a)。如同对于较大的欧姆降所预期的,峰值电位稍微偏移。与平面电极相比,3D电极的峰值电流密度显示出30倍的增加,这在仅考虑面积增加所预期的范围内。

[0151] 图14b显示在1C的电流密度下(对于2D和3D电极分别为9和200μA cm⁻²)测得的2D和3D电极的容量-电位曲线。为了容易地比较嵌锂和脱锂特性,测量的容量通过它们各自在0.25C下测量的在截止电压3.0V时达到的最大脱锂容量而归一化。对于最高Cl含量,再次发现最高的占用面积容量;在0.25C下,对于y=0.088和y=0.074,占用面积容量分别达到242

和 $164\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 。对于两种Cl含量,3D电极的容量恰好是2D电极的容量的24倍,与AEF一致。此外,3D电极具有与平面电极相同的容量相对于C-速率的趋势,表明速率性能是相当的,如果相同膜厚度所预期的。具体而言,性能最佳的3D电极($\text{TiO}_{1.912}\text{Cl}_{0.088}$)可分别在1C和20C时获得其最大容量的87% ($211\mu\text{Ah cm}^{-2}$) 和37% ($89\mu\text{Ah cm}^{-2}$)。这类似于平面样品的可达容量的百分比,并且表明通过3D结构化可以有效地增强平面容量,同时保持相同的速率性能。

[0152] 研究了3D $\text{TiO}_{1.912}\text{Cl}_{0.088}$ 电极在超过1000次恒电流嵌锂/脱锂循环(未示出)中的循环稳定性。首先,施加10C的速率1000次循环,然后施加1C的速率5次循环。对于恒电流实验,使用相对于 Li^+/Li 的3.0和0.1V的截止电位。对于前30次循环(在10C下),占用面积容量从 $133\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 略微增加至约 $140\mu\text{Ah cm}^{-2}$,并且在随后的970次循环中保持恒定。因此,对于Cl掺杂无定形 TiO_2 膜,观察到在10C下1000次循环期间的容量没有损失。整个循环实验的平均脱锂/嵌锂库仑效率为99.96%。在10C下测量的第一次循环具有83.4%的库仑效率,并且在1C下的第一次循环具有111.2%的库仑效率。这表明在第一次循环期间,捕获了一定量的锂,随后以较低的C-速率回收。因此,3D Cl掺杂 TiO_2 电极可以在超过1000次循环内可逆地嵌入/脱出锂而没有容量损失并具有高库仑效率。

[0153] 在文献中发现了3D Cl掺杂无定形氧化钛电极与 TiO_2 薄膜电极的比较。

[0154] 为了对本发明表现最佳的3D $\text{TiO}_{2-y}\text{Cl}_y$ 电极进行基准测试,我们将其速率性能与文献中的3D TiO_2 薄膜电极进行了比较。具体而言,我们选择了3D集电器设计,其具有间距足够的周期性结构,用于整个薄膜电池堆的保形沉积(正极和负极均被固态电解质隔开)。因此,省略了关于例如 TiO_2 /碳复合物或 TiO_2 涂覆的纳米多孔Au的报道。图15概括了通过ALD (E.Eustache等人;M.Létiche等人;S.K.Cheah等人)和CVD (J.Xie等人)保形沉积的硅微柱 (J.Xie等人, J.Electrochem.Soc.2016,163,A2385)、硅微管 (E.Eustache等人, Adv.Energy Mater.2014,4,1301612;M.Létiche等人, Adv.Energy Mater.2016,201601402,1601402)和铝纳米棒 (S.K.Cheah, Nano Lett.2009,9,3230) 上的 TiO_2 薄膜电极所获得的容量。注意J.Xie等人的CVD锐钛矿膜沉积在与本工作中所用相同的Si微柱阵列上。已经检测了与电极性能相关的三种不同性质:(1) 占用面积容量,(2) 活性材料容量和(3) 3D电极体积容量。

[0155] 圆形代表通过ALD在Si微管上沉积的150nm TiO_2 锐钛矿 (E.Eustache等人);正方形代表通过LPCVD在Si微柱上沉积的40nm TiO_2 锐钛矿 (J.Xie等人);星形代表通过ALD在Si微管上沉积的155nm TiO_2 锐钛矿/1IPO (M.Létiche等人);菱形代表通过ALD在Al纳米棒上沉积的17nm TiO_2 锐钛矿/无定形态 (S.K.Cheah等人);圆形代表根据本发明一个实施方式的在Si微柱上的100nm Cl掺杂无定形氧化钛。

[0156] 图15a比较了不同3D TiO_2 薄膜电极在不同C-速率下的占用面积容量(如所报道的那样)。在0.06C的低速率下,对于涂覆有Pt集电器和155nm锐钛矿 $\text{TiO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$ (LIPO)的Si微管阵列,获得 $370\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 的最高占用面积容量。报道的Si微管结构的AEF约为53x,对应的“等效” TiO_2 厚度约为 $8.2\mu\text{m}$,超过本发明的Si微柱阵列上的3D TiO_2 (AEF~21x,有效膜厚度为100nm)的四倍。然而,高占用面积容量和快速充电对于某些应用是非常有利的,在这些应用中,用于能量存储的表面积有限并且需要快速再充电,例如在健康监测设备中。实际上,3D薄膜电池的主要优点是其快速充电能力。然而,如图15a所示,在1C以上,基于3D Si微管的电极的容量快速衰减,并且对于高于10C的C-速率仅保持了小于 $10\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 的容量。相比之下,直到10C,本发明的快速动力学3D Cl掺杂am- TiO_2 电极仍保持了大于 $100\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 的占

用面积容量;即比所有其他3D TiO_2 电极好至少10倍。

[0157] 图15b给出了对于不同的C-速率, TiO_2 活性材料的体积容量(每活性材料体积的容量)。该值是通过将占用面积容量除以等效的 TiO_2 厚度获得的(=AEF×有效 TiO_2 膜厚度)。在所有C-速率下,本发明的3D $\text{TiO}_{1.912}\text{Cl}_{0.088}$ 电极提供最高的体积容量。这种高体积容量解释了为什么在3D结构上的较薄的 TiO_2 膜(100nm $\text{TiO}_{1.912}\text{Cl}_{0.088}$ 相比于155nm锐钛矿)仅具有一半的面积增强(AEF为21x相比于53x)但仍具有相似的占用面积容量。

[0158] 最后,我们还分析了整个3D结构的体积容量,表示为“3D电极容量”。通过将占用面积容量除以柱或微管高度来获得该值。3D电极容量指示最终能量存储装置的体积容量(忽略包装和基材支撑件)。成功的3D电极设计将最大化 Li^+ 离子嵌入材料的体积,同时最小化3D集电器(和固态电解质)的体积。图15c显示了不同3D TiO_2 电极的3D电极容量。在0.08C的低C-速率下,对于涂覆有150nm锐钛矿 TiO_2 的Si微管电极(AEF为25x)获得最佳3D电极容量(57mAh cm^{-3})。然而,类似于图15a-b的结果,从0.25C到25C的速率,3D无定形 $\text{TiO}_{2-y}\text{Cl}_y$ 电极具有最高的3D体积容量。

[0159] 上文详细描述了本发明的某些实施方式。但是应理解,不管上文看起来有多详细,都可以很多种方式实施本发明。应注意,当描述本发明某些特征或方面时使用特定术语不应理解为表示该术语在此被重新限定为局限于包括与该术语相关的本发明特点或方面的任何特定特征。

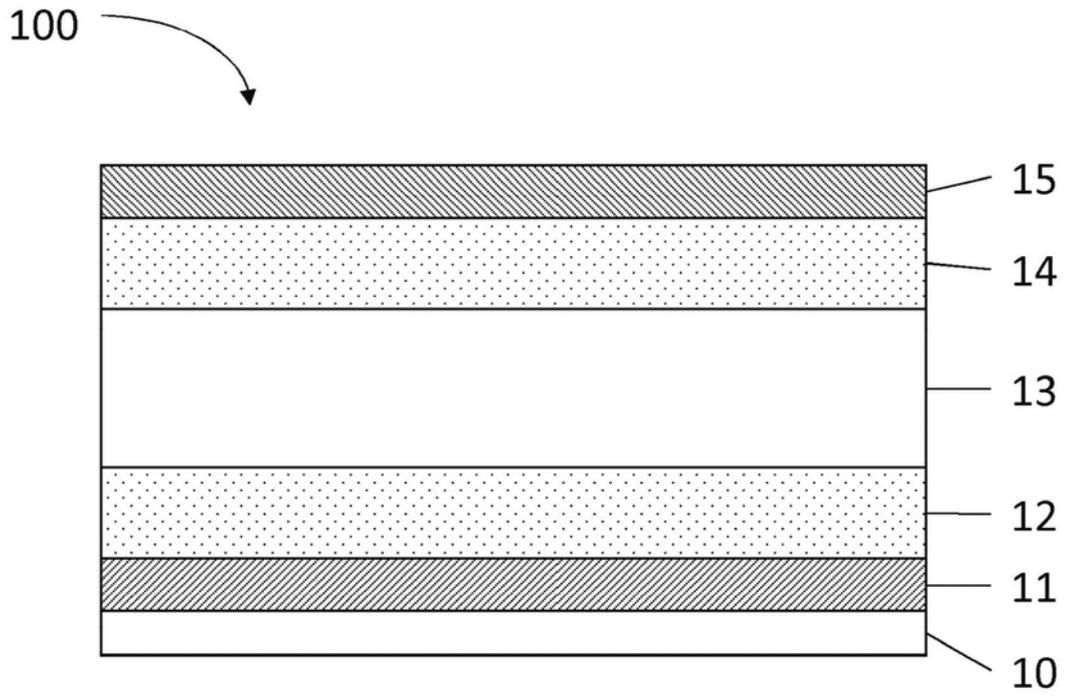


图1

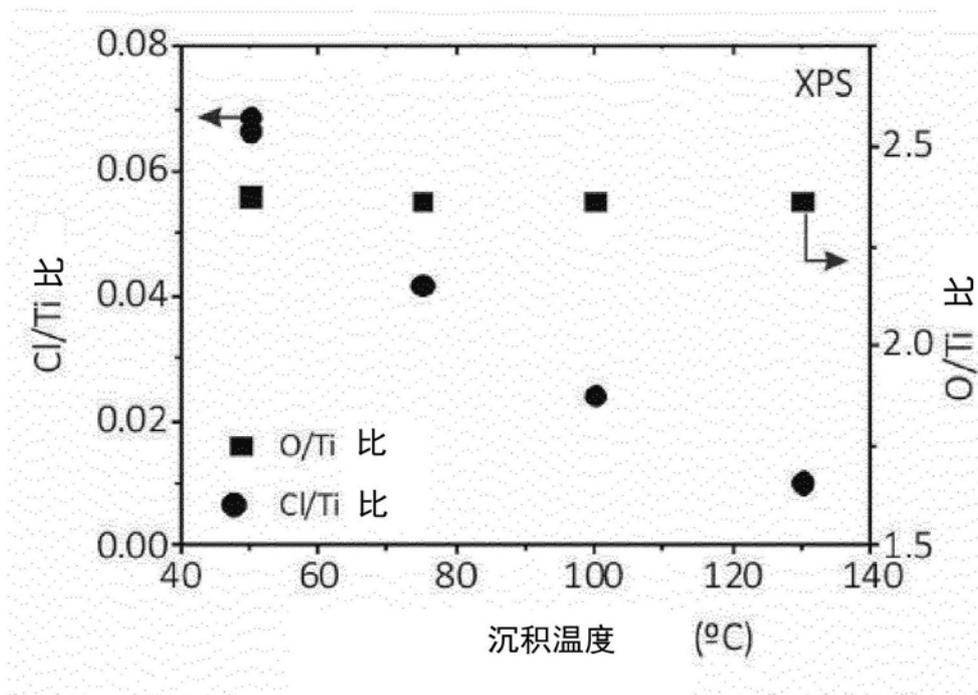


图2

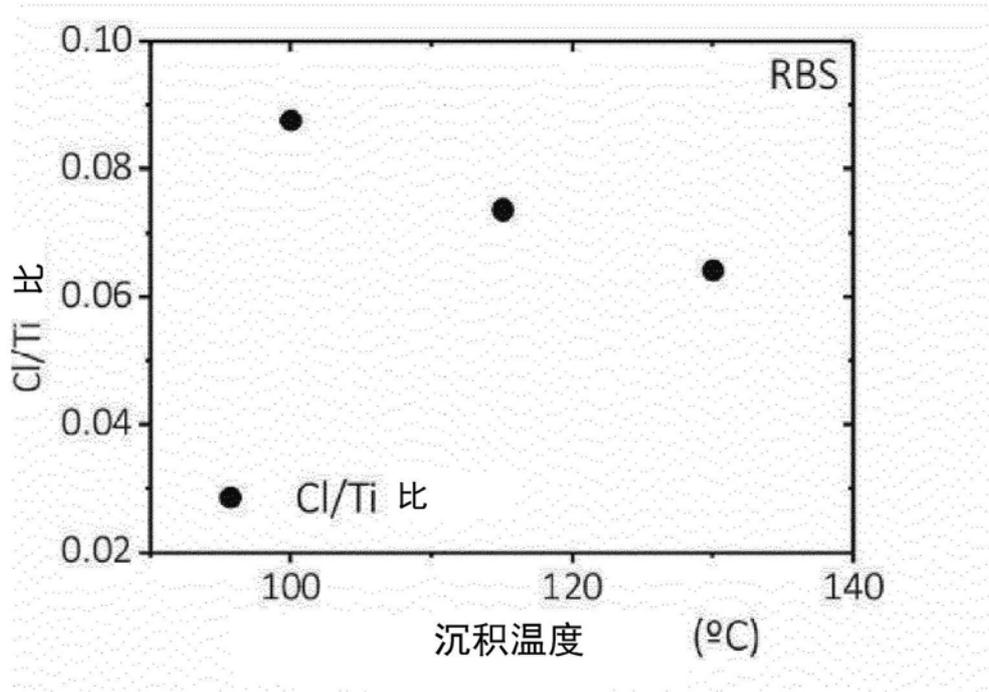


图3

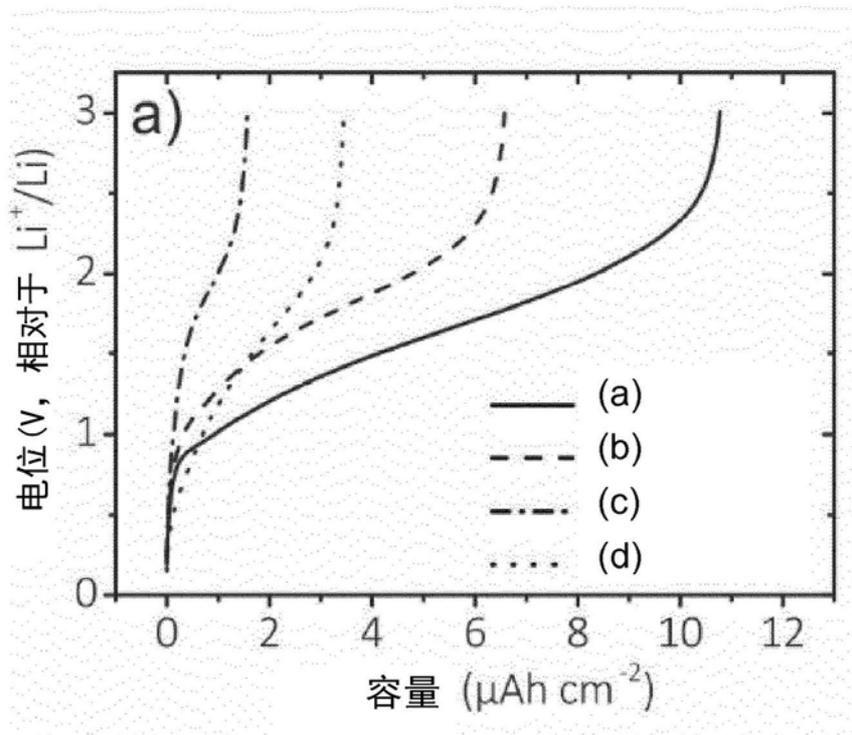


图4

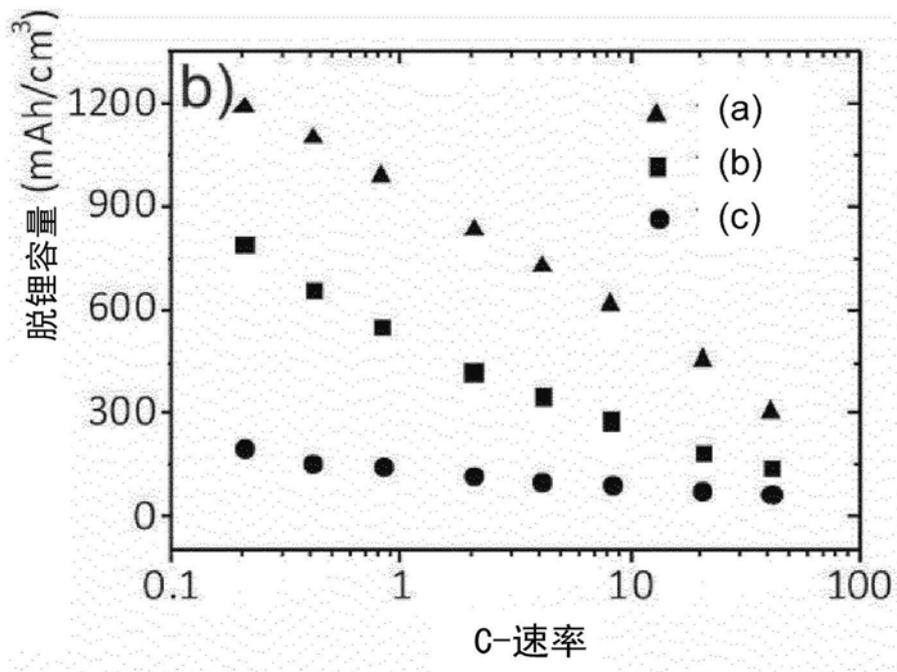


图5

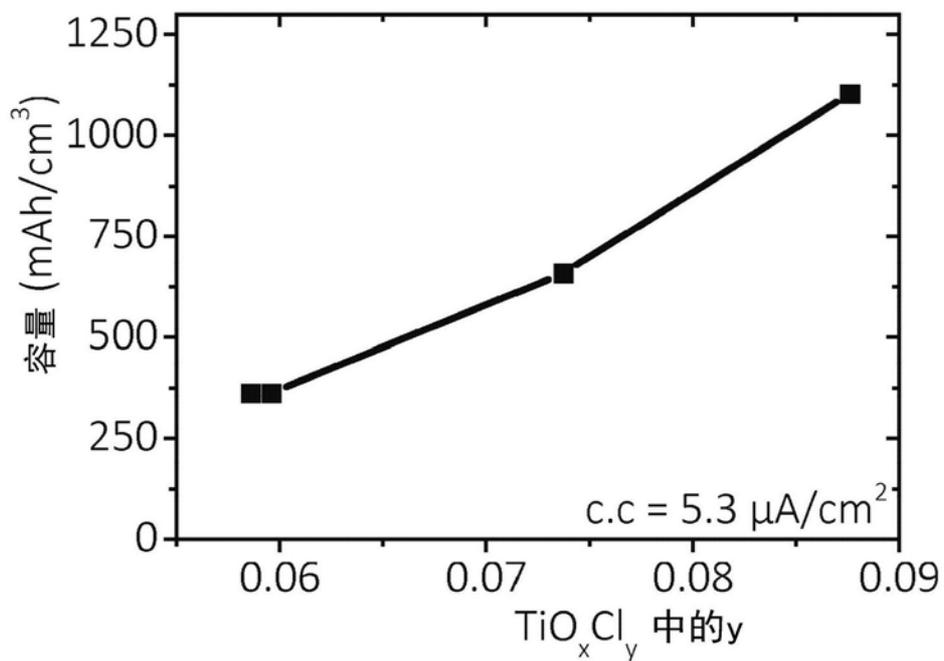


图6

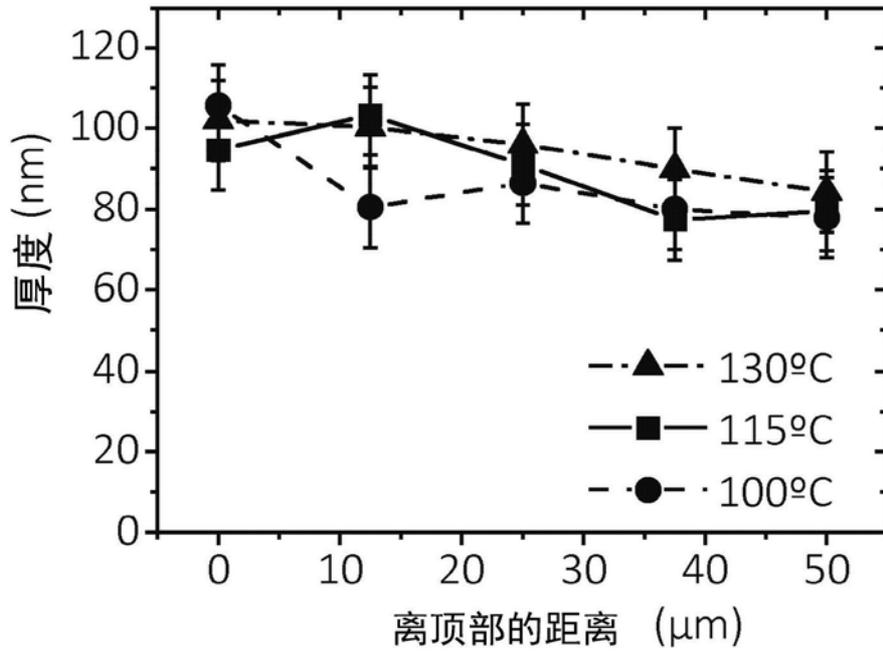


图7

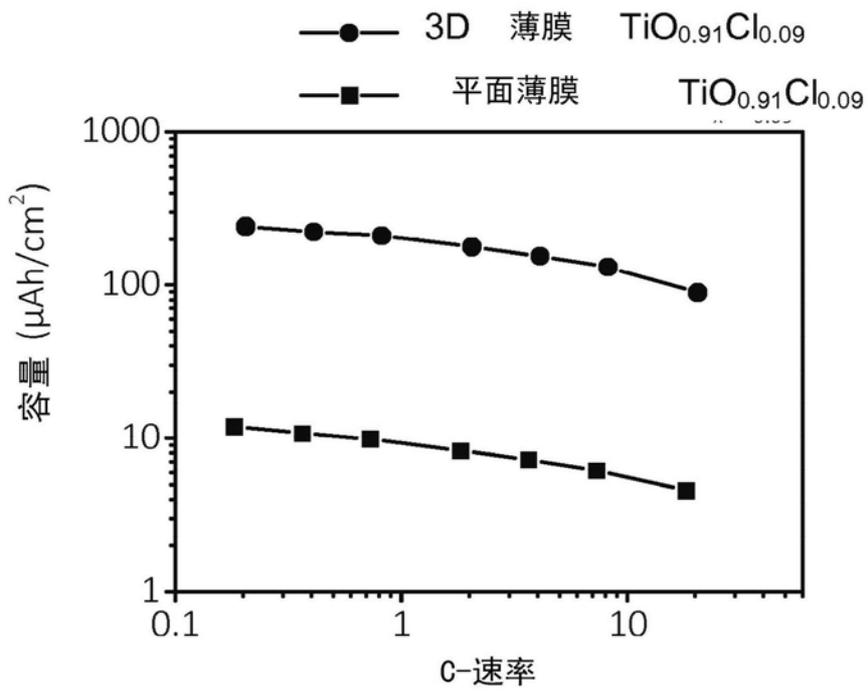


图8

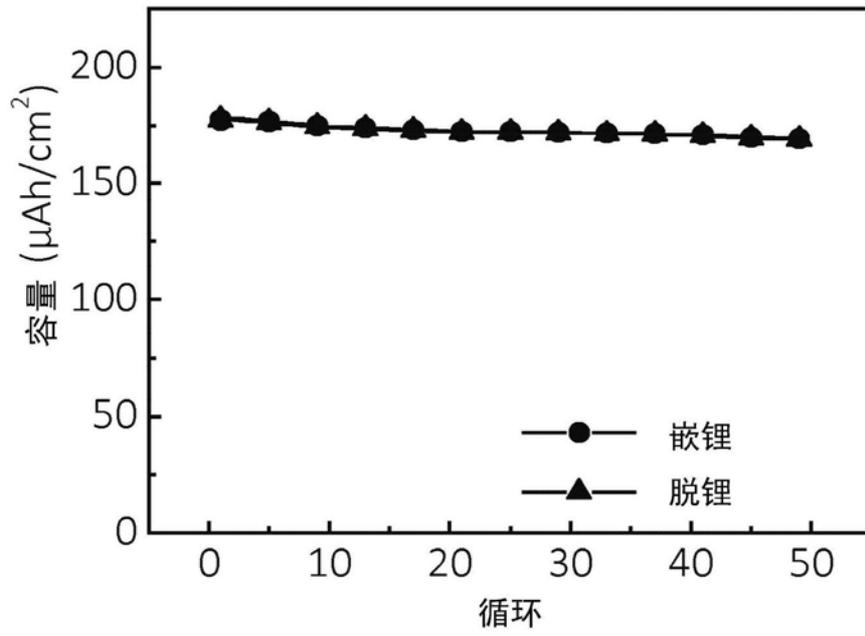


图9

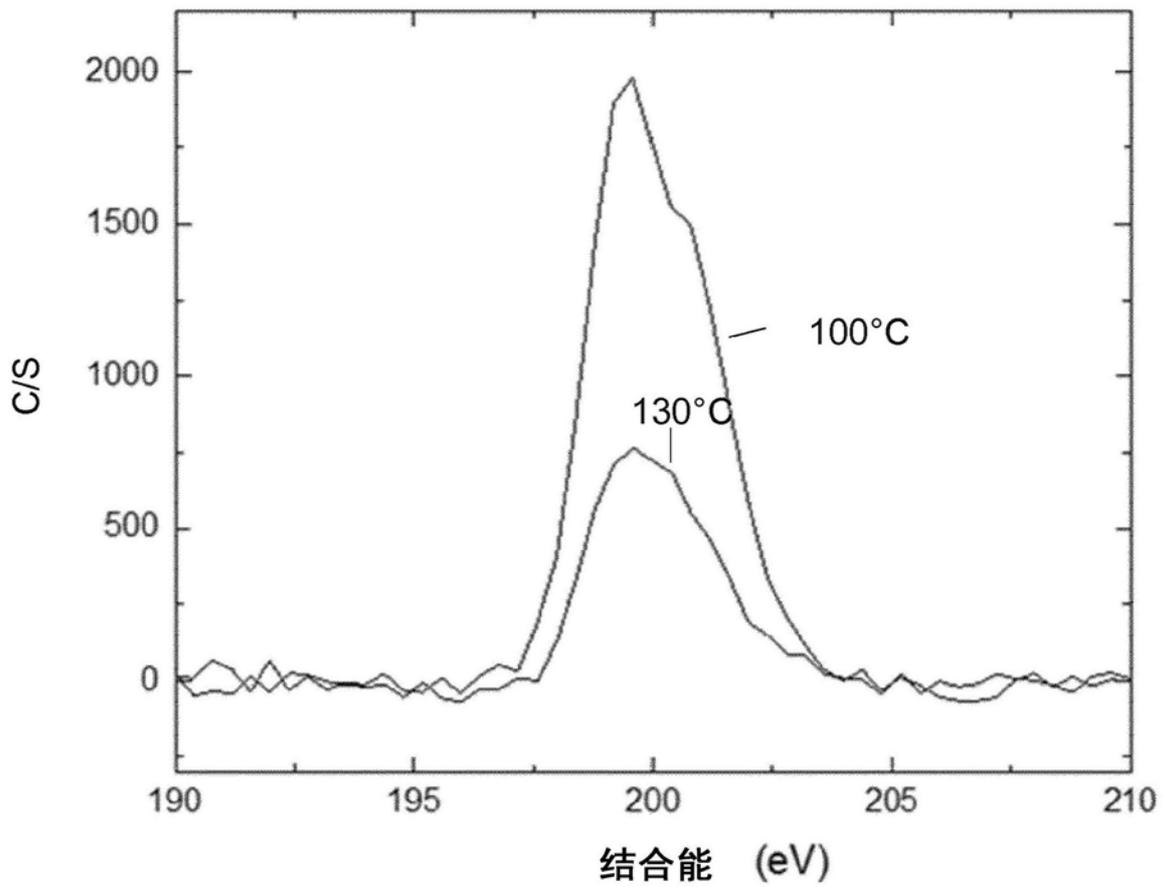


图10

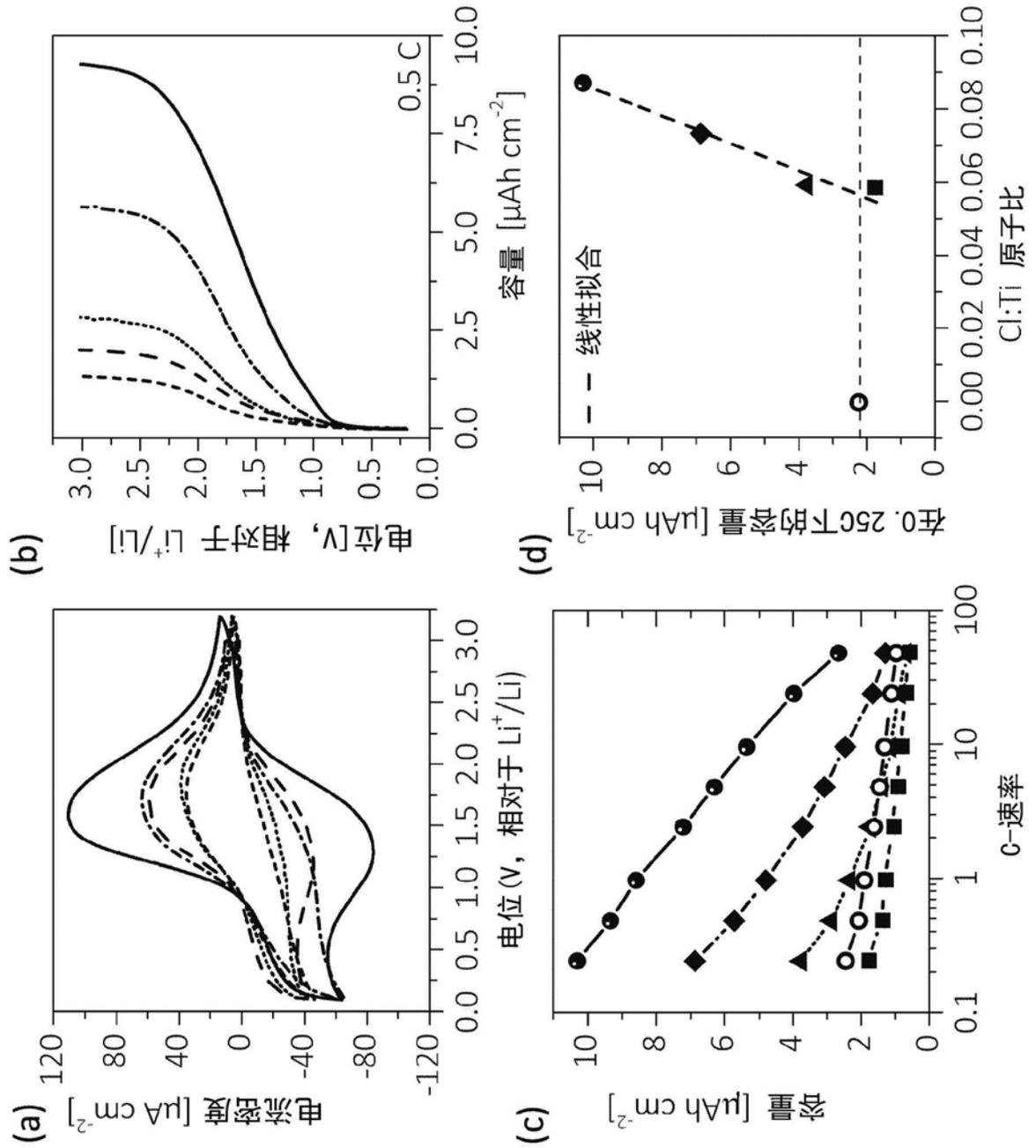


图11

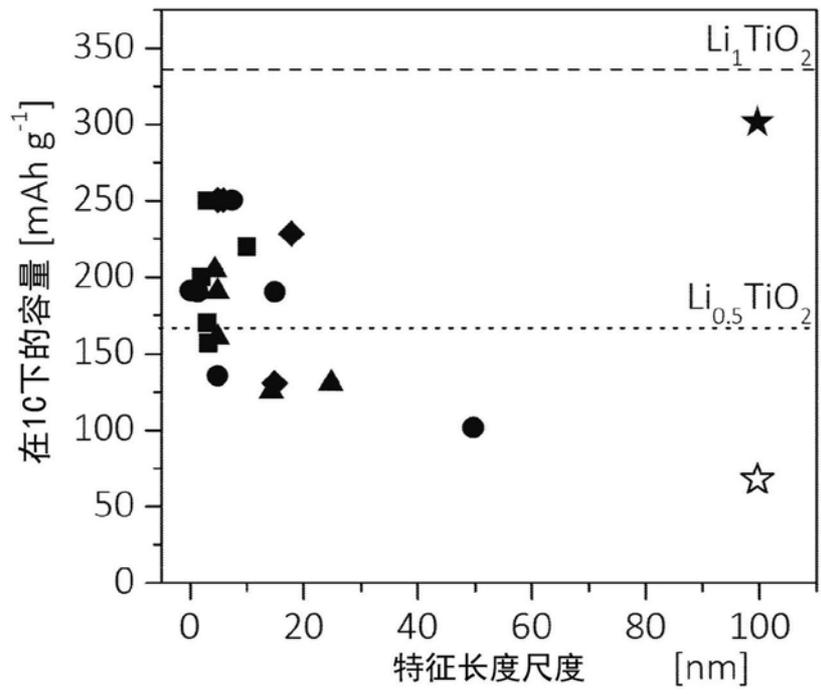


图12

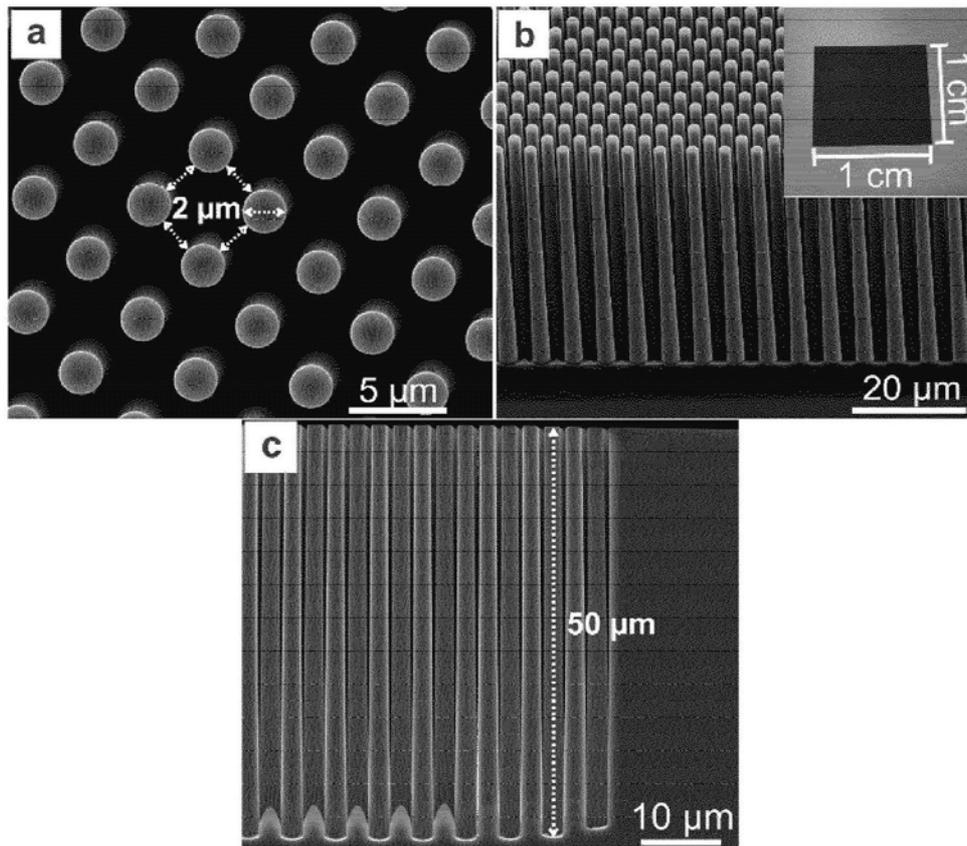


图13

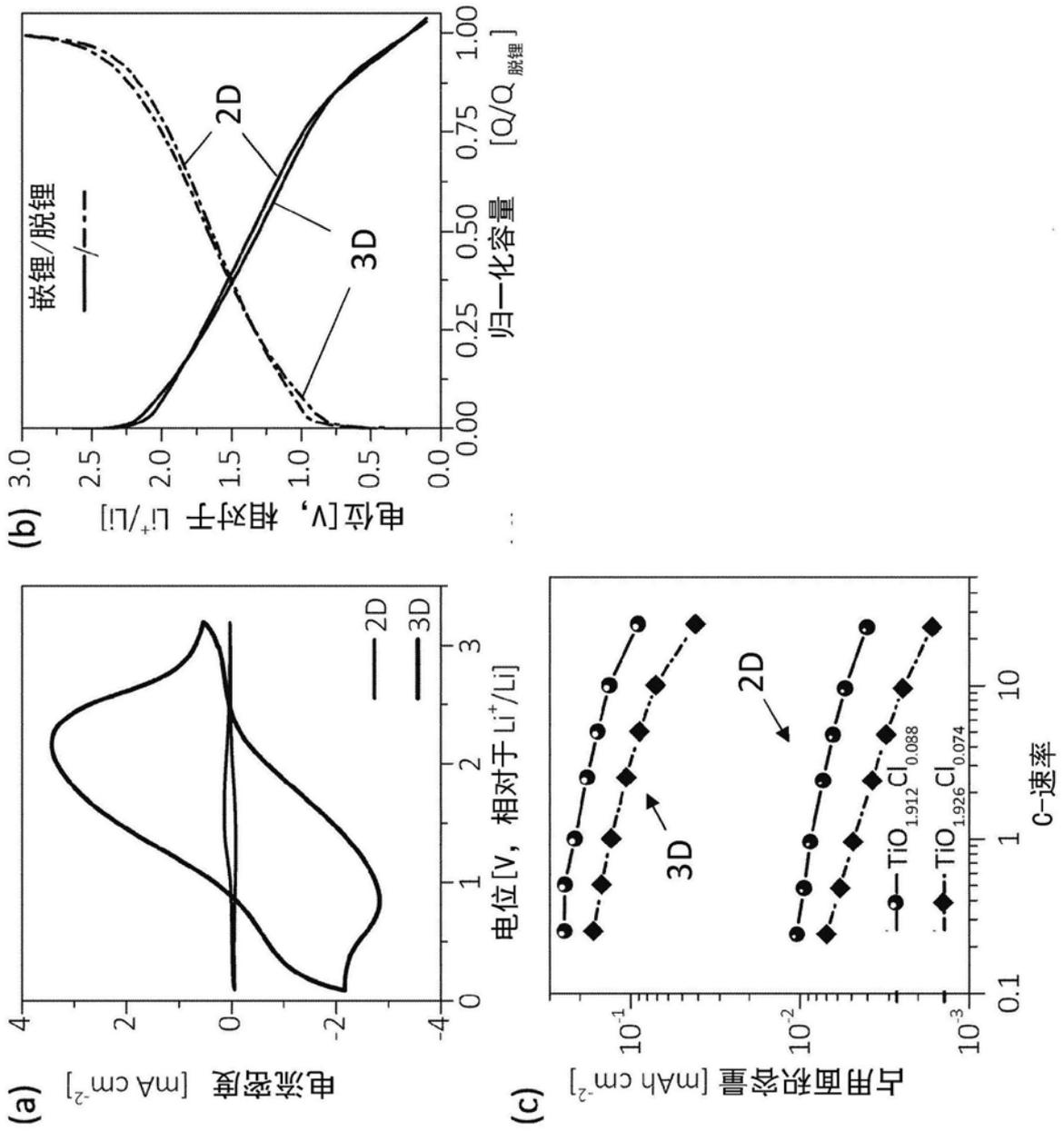


图14

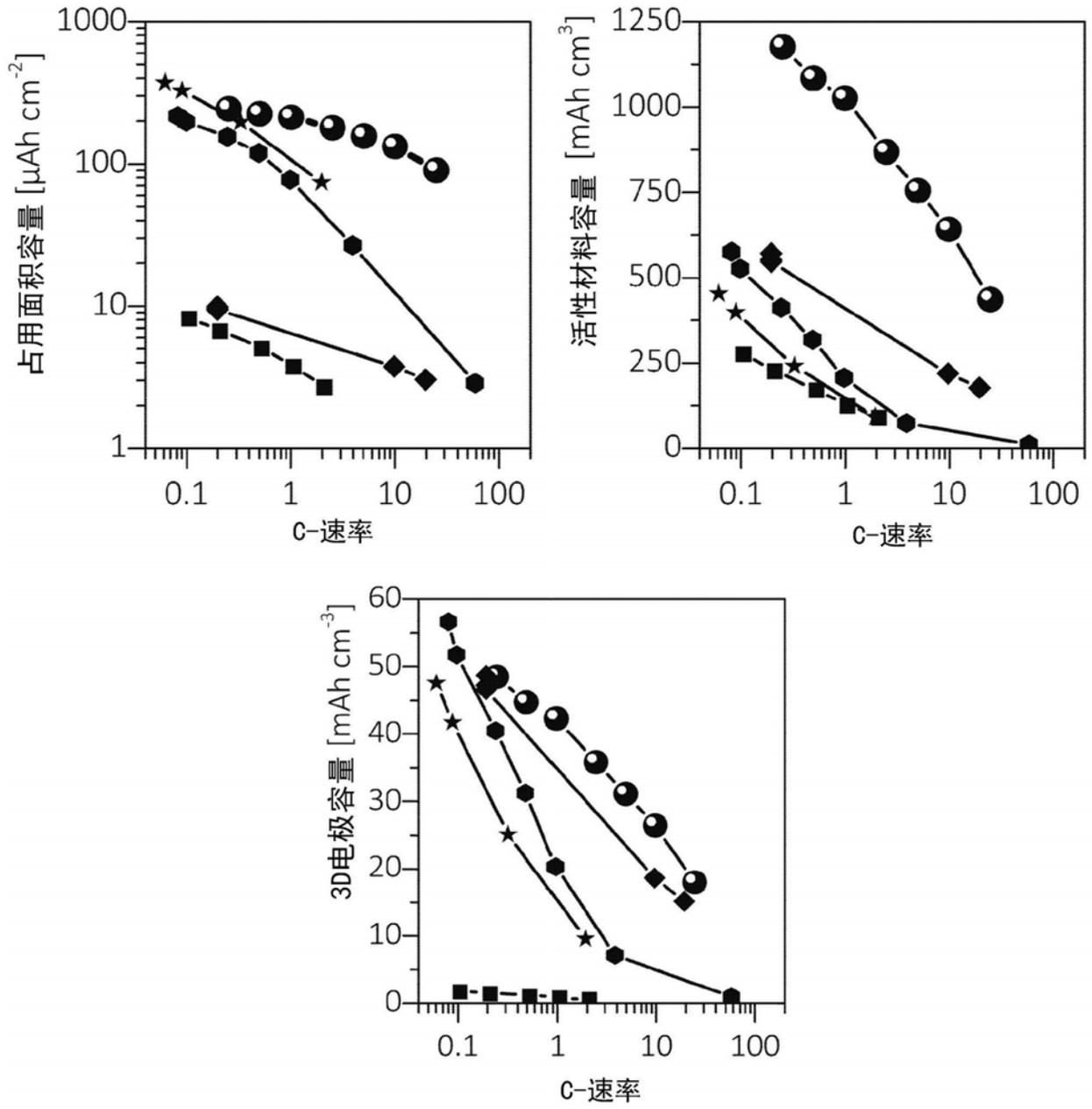


图15