



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104137318 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201280060612. 9

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2012. 12. 10

代理人 杨洁

(30) 优先权数据

61/569, 228 2011. 12. 10 US

61/587, 632 2012. 01. 17 US

61/587, 659 2012. 01. 18 US

13/708, 137 2012. 12. 07 US

(51) Int. Cl.

H01M 10/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/068778 2012. 12. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/086508 EN 2013. 06. 13

(71) 申请人 卡尔普特利能源股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 D·尤帕德雅亚

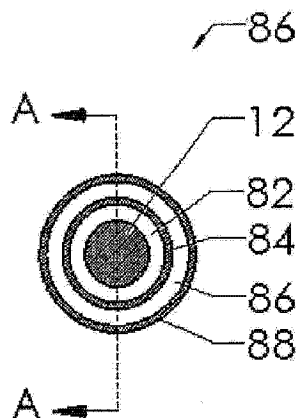
权利要求书3页 说明书9页 附图15页

(54) 发明名称

金属线上的锂离子电池和电池活性元件

(57) 摘要

揭示了导电金属线 (12) 上的电池以及导电金属线 (12) 上的电池的元件, 以及制造电池和电池元件的方法, 所述导电金属线具有 5 - 500 微米的圆形横截面直径。在一个实施例中, 电池具有多孔阳极 (42) 或阴极层 (74) 的特性, 这辅助电池中的离子交换。形成多孔阳极或阴极层的方法包括富含惰性气体或氢气的碳或硅层在已加热的金属线上的沉积, 之后是富含惰性气体或氢气的碳硅层的退火。具有线上电池 (901) 束 (900) 的能量存储设备 (902) 作为另一种能力存储设备也被揭示。



1. 一种电池,包括:
导电金属线,具有范围为 5 — 500 微米的直径的圆形横截面;
设置在所述金属线上的第一层;
形成在所述第一层上的第二层,其中所述第一和第二层之一是碳而另一层是硅,所述金属线和所述第一和第二层形成第一电极;
与所述第一电极间隔开的圆柱形第二电极;以及
占据所述第一和第二电极之间的空间的电解质。
2. 如权利要求 1 所述的电池,其特征在于,所述第一和第二层具有形成在其中的孔,且所述孔提供用于所述第一和第二电极之间的离子交换的扩大了的区域。
3. 如权利要求 2 所述的电池,其特征在于,当所述碳层是第一层而所述硅层是第二层时,所述电池还包括沉积在所述硅层上的第二碳层。
4. 如权利要求 3 所述的电池,其特征在于,还包括沉积在所述第二碳层上的另一硅层。
5. 如权利要求 1 所述的电池,其特征在于,所述第一层是富含惰性气体或氢气的硅或碳层。
6. 一种形成电极组件的方法,包括:
加热具有圆形横截面的导电金属线;
将富含惰性气体或氢气的碳或硅层沉积在所述金属线上以形成具有圆形横截面的电极层;以及
对所述富含惰性气体或氢气的碳或硅层和金属集电器进行退火,其中退火在所述电极层中创建了孔,所述孔提供用于电池中离子交换的扩大了的区域。
7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,还包括将阴极材料层沉积在所述富含惰性其它或氢气的碳或硅层上,以在退火前形成阴极。
8. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述电极层是阳极层。
9. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述退火包括真空退火。
10. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,还包括在沉积所述富含惰性气体或氢气的碳或硅层之前,氢蚀刻所述金属线的氧化物。
11. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,还包括电阻加热所述导电金属线。
12. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述富含氙气的碳层被沉积在所述线上,并且所述方法还包括在将所述富含氙气的碳层退火之后,将富含氢气的硅层沉积在所述富含氙气的碳层上。
13. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述富含氢气的硅层被沉积在所述金属线上,并且所述方法还包括在将所述富含氙气的碳层退火之后,将富含氙气的碳层沉积在所述富含氢气的硅层上。
14. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,还包括将碳涂敷的应力柔顺层沉积在所述富含氢气的硅层上。
15. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,具有范围从 10% 到 80% 的氢气百分比的所述富含氢气的硅层被沉积。
16. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,具有范围从 10% 到 80% 的氙气百分比的所述富含氙气的碳层被沉积。

17. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,还包括在沉积所述富含惰性气体或氢气的碳或硅层之前沉积硅粘合层。

18. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,还包括将期望的量的冷却气体注入反应器中的所述导电金属线穿过的每一个沉积室以由此控制反应器腔室温度,其中所述冷却气体包括氢气或氦气。

19. 一种供在电池中使用的电化学装置,包括:

电极元件,所述电极元件包括具有范围为 5 — 500 微米的直径且具有圆形横截面的导电金属线,以及沉积在所述金属线上且具有圆形横截面的电极层。

20. 如权利要求 19 所述的电化学装置,其特征在于,所述电极层是包括碳层和硅层的阳极层,所述碳和硅层之一沉积在所述金属线上,而另一个沉积在所述硅和碳层中的另一个上。

21. 如权利要求 19 所述的电化学装置,其特征在于,还包括第二电极元件,所述第二电极元件包括具有范围为 5 — 500 微米的直径且具有圆形横截面的金属线,以及沉积在所述金属线上且具有圆形横截面的电极层,至少所述第一和第二电极元件包括多个电极元件,所述第二电极元件连接到所述第一电极元件,其中所述第一和第二电化学元件两者都包括阳极和阴极。

22. 如权利要求 21 所述的电化学装置,其特征在于,所述多个电极元件通过交织连接。

23. 如权利要求 22 所述的电化学装置,其特征在于,所述多个电极元件沉积在堆叠中。

24. 如权利要求 21 所述的电化学装置,其特征在于,所述多个电极元件形成阳极或阴极,所述阳极或阴极以箔形式与阴极或阳极中的另一个进行电化学通信,且电介质将所述多个电极元件分开。

25. 如权利要求 21 所述的电化学装置,其特征在于,所述电极层是阴极层。

26. 如权利要求 19 所述的电化学装置,其特征在于,所述电极层具有形成在其中的孔。

27. 一种能量存储设备,包括:

电池阵列,每个电池具有具备圆形横截面的导电金属线、与所述导电金属线一起形成的第一电极、与所述第一电极间隔开的圆柱形第二电极,以及占据所述第一和第二电极之间的空间的电解质,其中所有第一电极连接在第一输出电极,而所有第二电极连接在第二电极输出。

28. 如权利要求 27 所述的能量存储设备,其特征在于,每个电池的所述金属线并联地电连接到所述第一输出电极。

29. 如权利要求 27 所述的能量存储设备,其特征在于,所述第二电极包括外部集电器,并且其中所述阵列中的所有外部集电器都彼此进行物理和电接触,并电连接到所述第二输出电极。

30. 如权利要求 27 所述的能量存储设备,其特征在于,还包括第二电池阵列,每个电池具有具备圆形横截面的导电金属线、与所述导电金属线一起形成的第一电极、与所述第一电极间隔开的圆柱形第二电极,以及占据所述第一和第二电极之间的空间的电解质,其中所有第一电极连接在第一输出电极,而所有第二电极连接在第二电极输出,其中所述第二电池阵列串联地电连接到所述第一电池阵列。

31. 如权利要求 27 所述的能量存储设备,其特征在于,所述电池阵列中的至少一个所

选电池具有与所述电池阵列中的其它电池不同的长度和 / 或横截面直径。

32. 如权利要求 27 所述的能量存储设备,其特征在于,所述第一电池阵列串联地与安全电路电连接。

33. 一种电池,包括:

第一电极,所述第一电极包括具有圆形横截面并被隔断围绕的阳极线;

可移除芯轴管,所述芯轴管包括限定空腔室的表面,所述第一电极线缠绕在所述可移除芯轴管周围;

第二电极,所述第二电极包括具有圆形横截面的阴极线,所述第二电极缠绕在所述第一电极周围;

外壳材料,所述外壳材料包封所述第一和第二电极以及所述可移除芯轴管;以及沉积在所述空腔室中的电解质。

金属线上的锂离子电池和电池活性元件

技术领域

[0001] 本发明一般涉及电池,尤其涉及可充电电池和可充电电池元件,主要地,电极,以及制造故障安全损坏耐受的可充电电池和可充电电池元件的方法。

背景技术

[0002] 在能量存储系统中效率改善的要求驱动着电池向具有更高能量密度、增加的放电深度、更长的生命周期和更轻的灵活形状因素的发展。如今大部分的研究努力是向着锂离子电池 (LIB),因为它们相比于其它类型的可充电电池化学物质而言固有的更高能量密度,以及在多次充放电循环后可忽略的记忆效应。因此,在过去的二十年中,重要的资源被引向改善活性电极材料的电化学性能、开发安全电极和电解质,并降低 LIB 的制造成本。然而,LIB 被设计为符合特定应用需求,并且常常在各种参数之间,诸如高能量密度对高电源、充电放电速率对容量和生命周期、安全对成本等之间作出折衷。这些折衷变得需要,主要是缘于由活性材料、电解质和隔断的电化学特性以及电池制造方法所施加的限制。

[0003] 各种形状和大小的锂离子电池 (LIB) 广泛用在各种类型的便携电子设备、医疗设备中,并被考虑用在电动车中,以及用在太阳能系统、智能电网和电子工具中。然而,当前锂离子电池技术领域的技术状态 (SOTA) 在能量容量、充电速度和制造成本方面受限。基于能源部 (DOE) 报告,花费在锂离子电池开发上的十年努力以及数十亿资金,LIB 的制造成本并没有显著降低并且仍高于 DOE 的目标三到六倍 (目前 700 美元 /kWh 相比 150 美元 /kWh 的目标)。同样,锂离子电池的性能并没有预想的那样提高,尤其是对与可缩放制造平台而言。对价格停滞和性能稳定而不进步的关键贡献是继续依靠相同的使用二十年前开发的传统卷箔层压电池制造技术。另一个贡献因素是基于粉末的活性电极材料的合成,它贡献的 40-50% 的电池成本。因此,需要新的电池设计和制造范例来解决成本问题。此外基于锂离子电池技术的石墨阳极的技术状态在能量容量、充电速度和安全方面受限制。由于受限的阳极容量,电池需要更频繁充电。竞争的阳极解决方案尚未克服根本的挑战,导致受限的日历寿命以及缓慢的充电。

[0004] 据报道,基底上的阴极材料在合适条件下的退火改善电池性能,因为升高温度的退火导致阴极材料结晶。然而,升高温度的退火增加了阴极制造的成本。因此,为了改善的性能和安全,需要提供,例如,低成本的具有期望的晶体结构的阴极制造方法。

[0005] 因为基于箔的结构存储大量能量,锂离子电池本质上并不安全。对电池的破坏可造成短路,释放大量能量,并导致热泄漏、起火,和爆炸。

[0006] 因此,下一代的锂离子电池需要,例如,电池和电池元件的成本效益连续制造方法,以及例如,具有故障安全电池设计的更高容量的阳极解决方案。

[0007] 相关技术的描述

[0008] 本领域中已知电缆型电池满足了灵活形状因素的需求。例如,公开号 10-2005-0099903 的韩国专利 (Ahn 等人) 揭示了线型电池,其具有形成在内部集电器上的内部电极、形成在内部电极上的电解质、形成在内部电极上的外部电极,以及外部集电器,

且在外部电极上形成保护涂敷部分。公开号 2012/0100408 的美国专利 (Kwon 等人) 也揭示了电缆型二次电池, 其包括具有细长线型圆形横截面的第一极性集电器的电极组件、形成在第一极性集电器上的至少两个第一极性电极活性材料层、形成在电解质层上的至少两个第二极性活性材料, 以及配置来围绕第二极性电极活性材料层的第二极性集电器。公开号 2012/0009331 的美国专利 (Kwan 等人) 揭示了包括使用电极浆的制造电缆型二次电池的方法。在这些电池和电池元件中的缺点是它们不能提供具有供离子交换的扩大了区域的小型电池。

发明内容

[0009] 本发明的各实施例包括将长的圆形横截面的金属线用作固态电池中的电极的基底的电池元件。线上的薄膜可形成阴极、阳极和电解质。我们将这样的电池定义为能量线且各实施例导致电池结构, 例如, 将固态电池的卓越性能特性 (卓越的周期和日历生命、高放电深度、快速充电速率) 与使用基于粉末的活性材料制作的传统电池的高能量容量进行组合。金属线基底可作为电化学电池单元中的集电器。本发明的一个实施例包括, 例如, 制造非晶态三维多孔硅碳合成阳极活性材料的低成本方法。一个实施例描述了创建多孔阳极结构的方法。在一个实施例中, 提供了创新的低成本退火技术对沉积的阴极材料进行热处理来创建需要的结晶以及孔隙结构。提供了制作高密度电池的描述, 其允许损坏耐受电池的形成。通过参考后面部分的说明书和所附附图可理解本发明的各实施例的本质和优点。

[0010] 在一个实施例中, 本发明包括具有形成在金属线上的第一和第二多孔层的导电金属线基底、金属线、和形成第一圆柱电极和与第一电极间隔开的第二圆柱电极的第一和第二层, 以及第一和第二电极之间设置的电解质。多孔层为第一和第二电极之间的离子交换提供扩大了区域。

[0011] 在一个实施例中, 本发明包括制造多孔电极组件的方法。

[0012] 在另一个实施例中, 本发明包括用于电池中的电化学装置, 该电池包括具有圆形横截面的导电金属线和设置在金属线上的多孔电极层的电化学组件。该电化学装置可形成阳极或阴极。它可被并联或串联地连接到一个或多个另外的电化学装置。一种形式的连接是, 例如, 将邻近的电化学装置的构件交织在一起。该电化学装置可被用来形成不同类型的电池。

[0013] 本发明的一个实施例包括具有电池阵列的能量存储设备, 每个电池, 具有形成在金属线上的第一和第二圆柱电极, 全部的第一电极连接在第一输出电极上, 而全部的第二电极连接在第二电极输出上。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 是金属线基底的侧视图。

[0016] 图 2 是处理金属线基底的系统的正视图。

[0017] 图 3a 是阳极元件的实施例的横截面侧视图。

[0018] 图 3b 是阳极元件的另一个实施例的横截面侧视图。

[0019] 图 3c 是阳极元件的另一个实施例的横截面侧视图。

[0020] 图 4a 是具有通过沉积室的盖板的多个金属线基底的透视图。

[0021] 图 4b 是图 4a 的金属线基底的局部横截面正视图。

- [0022] 图 4c 是图 4b 的金属线基底的局部横截面正视图。
- [0023] 图 5a 是阳极元件的横截面侧视图。
- [0024] 图 5b 是图 5a 的阳极元件沿着线 A-A 的局部横截面视图。
- [0025] 图 6 是阴极元件的退火系统的正视图。
- [0026] 图 7a 是非多孔阴极元件的横截面侧视图。
- [0027] 图 7b 是图 7a 的阴极元件沿着线 A-A 的局部横截面视图。
- [0028] 图 7c 是多孔阴极元件的横截面侧视图。
- [0029] 图 7d 是图 7c 的阴极元件沿着线 B-B 的局部横截面视图。
- [0030] 图 8a 是电池的横截面侧视图,该电池以形成在线基底上的阳极层为特征。
- [0031] 图 8b 是图 8a 的电池沿线 A-A 的横截面正视图以及电路的框图。
- [0032] 图 8c 是电池的横截面侧视图,该电池以形成在线基底上的阴极层为特征。
- [0033] 图 8d 是图 8c 的电池沿线 A-A 的横截面正视图以及电路的框图。
- [0034] 图 8e 是电池的正视图,该电池以阳极元件和基于箔的阴极为特征。
- [0035] 图 8f 是电池的正视图,该电池以阴极元件和基于箔的阳极为特征。
- [0036] 图 9a 是电池束的电池组件以及电路的框图的透视图。
- [0037] 图 9b 是图 9a 的电池束的局部横截面视图。
- [0038] 图 9c 是图 9b 的 A 部分的放大视图。
- [0039] 图 9d 是能量存储设备的透视图和具备剖视图。
- [0040] 图 9e 是图 9d 的能量存储设备的电路框图。
- [0041] 图 10 是电池束的电路框图。
- [0042] 图 11a 是用芯轴形成的电池的横截面视图。
- [0043] 图 11b 是图 11a 的电池没有芯轴的横截面视图。

具体实施方式

[0044] 本发明的一个实施例涉及在导电金属线基底上制造固态锂离子电池,具有用于全都与该线相关联的阴极、阳极、电解质和集电器的各种不同材料。图 1 描绘了金属线基底 1 的圆形横截面区域。金属线 1 用作直径为 D(5 微米到 500 微米范围)的集电器。在沉积之前,使用诸如喷丸的机械方式或诸如化学蚀刻的化学方式来清洁金属线并生成期望的表面粗糙度的纹理,以便增强电极涂层和基底之间的机械和化学接合。使电极具有圆柱横截面,相比于传统电极制作中平的矩形金属片或箔电极而言提供了表面区域的增加。表面区域的增加结合阳极膜厚度减少,为 LIB 提供了快速充电能力,而相等能量密度的重量和体积减少。在金属线上制作固态电池的新方法使得能够设计损坏耐受的高密度电池。

[0045] 阳极材料的制作

[0046] 本发明的各实施例包括在长的圆柱横截面的固态或空心金属线上使用热化学气相沉积 (CVD) 技术的硅碳分层合成阳极材料的低成本制造方法,该金属线由钛、钢,或电镀了钨或锡的铜制成。改善当今的锂离子电池的能量密度的最有期望的手段是将基于石墨的阳极用诸如硅的更高能量密度的材料来代替。然而,因为在大量锂的插入和抽取期间的大扩展和收缩,硅的循环性能通常是有问题的。本发明的各实施例解决了在获得出众的 Li 插入 / 抽取性能中的几个关键问题,并维持了结构完整性。此外,薄硅膜的容量对于实用目

的而言是不够的。本发明的一个实施例通过以下来解决该问题：创建其中碳层既作为插入的混合物也作为用于锂化引起的内部应力的管理的机械柔顺层的多层硅和碳结构，另外创建硅层和电解质之间的反应障，多孔和 / 或纳米结晶微结构、优良的基底—薄膜粘合，和薄膜结构内的受控应力状态。硅碳分层合成阳极的容量可通过改变单个硅和碳层的厚度来配合。制作“线上阳极”结构解决了获得出众的 Li 插入 / 抽取性能必须的几个关键因素。线上阳极结构的合适类比是圆柱压力容器。使用这个比较，薄膜中的电化学锂化引起的线上阳极结构中的压力类似为压力容器中归因于组合的压力加载的应力。硅扩展和收缩可被分别比作内部和外部的压力加载，导致主要的切线或环绕应力部件。指望围绕圆柱结构的圆周的环境应力的连续的本性来消除边缘效应以及平面阳极中常见的应力集中，即，圆形横截面几何形状的薄膜堆叠中的压缩应力水平相对于平面的几何形状而言更低。用于阳极制作的圆形横截面的线的使用提供了相比于传统平面阳极结构几个关键的益处，包括容纳与体积扩展相关的应力。

[0047] 将结构陶瓷薄膜沉积在各种基底形式上的热 CVD 的应用是众所周知的过程。然而，现有技术方法没有服务于本发明的需求，其中，例如，多层薄膜多孔结构被形成为电化学活性材料。在本发明的一个实施例中，设计了多级反应器 20（图 2）来创建这样的电化学活性材料，如下所述。

[0048] 在本发明的一个实施例中，线 1（图 1）被电阻加热，而含碳和 / 或硅的前体在不同位置注入以将阳极材料沉积在金属线 1 的圆周上。硅（诸如二氯甲硅烷）和碳（诸如甲烷）的传统 CVD 前体沿着反应器 200（图 2）的长度被注入。通过在前体接触加热的线表面时的热击穿机制来获得前体化合物分解。外部的等离子源诸如 RF 或微波也可被用来进一步辅助活性前体材料的分解。非晶态和 / 或纳米结晶硅碳分层合成阳极材料被沉积在移动的线上，根据沉积参数厚度范围从 2 到 20 μm 。线的移动速度可以变化以增加或减少经沉积的阳极材料的厚度。沉积温度可通过在金属线穿过沉积室时以不同电流密度对金属线进行电阻加热来变化。在反应器 20 的不同腔室中移动的线沉积温度可通过诸如合适量的冷却气体（诸如氢气或氩气）来调节。各涂敷层的厚度变化也可通过改变处理腔室里化学物质与稀释气体（诸如氢气或氩气）的比例来实现。以下是设想的用于制作“线上阳极”结构的典型的处理流程的示例方法：

[0049] 1. 在腔室 202 中对线的电阻加热以及对天然氧化物的氢蚀刻。

[0050] 2. 在腔室 204 中硅粘合层（ ~ 20 到 50nm）的沉积。

[0051] 3. 在腔室 206 中将第一碳涂敷沉积为应力柔顺层。

[0052] 4. 在腔室 208 中硅层的沉积。

[0053] 5. 在腔室 210 中将第二碳涂敷沉积为应力柔顺层。

[0054] 所描述的制造方法可用于其它合适的锂离子电池阳极材料。

[0055] 图 2 描绘了连续穿过化学气相沉积反应器 200 中的各个沉积室（例如腔室 202、204、206、208 和 210）的金属线 2。可使用张紧轮来控制线的张力以及连接在卷轴 214 和 218 上的线馈送。在一个实施例中，非晶态或纳米结晶碳硅碳厚膜合成阳极使用碳和硅的高蒸汽压力前体来沉积。为了将阳极材料沉积在金属线的圆周上，线被电阻加热而含碳和 / 或硅的气体在不同位置被注入。对于阳极的碳成分，可使用诸如甲烷或乙炔或己烷或任何包含碳原子的蒸汽压大于 0.5 托的前体气体的 CVD 气体。诸如二甲基金刚烷的含碳的液态前

体也可与液体蒸发器和质量流控制器一起使用。对于阳极的硅成分,使用诸如甲硅烷或任何不同的含硅其它(或高蒸汽压力液体)的 CVD 气体。诸如甲基硅烷的包含碳和硅成分两者的气体也可被用来形成碳硅厚膜合成阳极。沉积温度范围从 200 到 2000 摄氏度,并且通过在金属线穿过沉积室时电阻加热金属线来实现。废气通过端口或出口 222、226、230、234 和 238 抽吸。

[0056] 参考图 2,随着线被电阻加热,阳极材料被沉积在金属线 2 的圆周上。基于电刷的电连接点 240 和 242 为电阻加热提供电流。H₂ 气通过入口 220 被注入腔室 202 中用于线 2 的氢蚀刻。废气从出口 222 中抽吸出去。硅前体通过入口 224 注入腔室 204 用于线 2 上硅粘合层的沉积。废气从出口 226 中抽吸出去。碳前体通过入口 228 注入腔室 206 用于将第一碳涂敷沉积为硅粘合层上的应力柔顺层。废气从出口 230 中抽吸出去。硅前体通过入口 232 注入腔室 208 用于碳层上硅层的沉积。废气从出口 234 中抽吸出去。碳前体通过入口 236 注入腔室 210 用于硅层上碳层的沉积。废气从出口 238 中抽吸出去。

[0057] 在另一个实施例中,如图 3a 描绘的,比 10 纳米厚但比 5 微米薄的碳层 10 被沉积在金属线集电器 12 上,接着范围从 1 微米到 100 微米的厚度不同的硅层 14 的沉积。在如图 3b 描绘的另一个实施例中,比 10 纳米厚但比 5 微米薄的薄硅层 16 被沉积,接着是厚度范围从 1 微米到 100 微米的碳层 18。如图 3c 描绘的,厚度范围 10 纳米到 100 微米的碳 20 和硅 22 的交替层被沉积。基于这些实施例,硅和碳层的各种其它配置是可能的,诸如上面描绘述的金属线上的单层硅或单层碳的沉积。

[0058] 图 4a 示出了穿过沉积室 32 的金属线 12 由导辊 33 导入腔室中。在金属线基底进入沉积室 32 之前,盖子 34 沿着线的长度方向被放置在金属线上期望的位置,以阻止沿着穿过沉积室 32 的金属线 12 的长度的所选区域处的沉积。盖子沿着金属线基底的长度的放置 36 之间的距离(图 4b)根据特定应用所需阳极线的大小(图 4c)而可变。盖子可以用陶瓷或金属片制成。一旦沉积完成,并且在沉积室的退出端,盖子 34 可被移除,暴露下面的金属线。这些没有涂敷的区域可被用于电化学电池单元中的电连接。

[0059] 在一个实施例中,移动的线被电阻加热而在各位置注入含硅和/或碳的前体气体连同诸如氢气或惰性气体的稀释气体。在一个示例中,富含氢气的硅层包括 10-80% 的氢气。在另一个示例中,富含氩气的碳层包括 10-80% 的氩气。处理条件,诸如压力、温度、流动速率,和前体气体与稀释气体比率被改变,使得氢气和/或惰性气体被限制在增长的阳极层内。在阳极层形成之后,涂敷了阳极的线通过真空腔室同时电阻加热超过 1000 摄氏度。这导致限制在阳极层内的氢气和/或惰性气体逸出,创建扩散路径和多孔结构。该方法可被应用以创建多孔阴极结构,导致电池更快的充电/放电。该结构在图 5a 和 5b 中示出,其中金属线 12 阳极涂敷 42 和孔 44。以下步骤是用于创建这样的结构的示例方法。

[0060] 1. 线的电阻加热和天然氧化物的氢蚀刻。

[0061] 2. 硅粘合层的沉积。

[0062] 3. 通过增加氩气对碳前体的比率,高度富含氩气的碳层的沉积。

[0063] 4. 随后对线和富含氩气的碳层的真空退火,且允许氩气从碳层逸出,创建碳层内的多孔路径。

[0064] 5. 通过增加氢气对硅前体的比率,高度富含氢气的硅层的沉积。

[0065] 6. 随后对富含氢气的硅层和线的真空退火,允许氢气从硅层逸出,创建多孔硅层

结构。

[0066] 7. 碳涂敷沉积为应力顺应层以及硅和电解质之间的反应障。

[0067] 阴极材料的制作

[0068] 本发明的各实施例涉及在长的圆形横截面的金属线基底上制造阴极活性材料的方法。该金属线基底用作电化学电池单元中的集电器。在一个实施例中,采用类似上面描述的形成阳极的方法将阴极材料(诸如 LiCoO_2) 沉积在金属线上,但是使用阴极形成前体、物理蒸汽沉积、热喷射、喷射分解、溶胶凝胶和使用阴极材料和 / 或含有或不含结合材料的阴极材料前体的可用的粉末冶金方法。也可使用液相沉积。这个低成本制造方法可以用于分层的、尖晶石,和橄榄石类型结构,以及适于锂离子类型电池的基于阴极材料的金属合金。在一个实施例中,阴极材料被沉积在金属线基底上,金属线基底被电阻加热到 100 摄氏度到 2000 摄氏度的温度范围。由于金属线基底的热扩展系数高于阴极材料,张力被引入阴极材料内并且实现更高级别的引入张力的结晶化。

[0069] 在一个实施例中,提供了创新的低成本退火技术来对经沉积的阴极材料进行热处理。在将阴极材料沉积在金属线基底上之后,在随后的步骤中,电流通过金属线以将该基底电阻加热到期望的温度,以在经沉积的阴极材料内引入期望的扩散、结晶化和接合。图 6 是经沉积阴极的低成本的提高了温度的退火方法所用设备的示意。连续的所沉积的阴极金属线 50 从线卷轴 54 通过退火室 52 到接收卷轴 56。通过电源 60 在连接点 58 使用未涂敷区域(图 4),电流通过金属线,电阻加热金属线。使用传感器 62 可监控温度并通过反馈到电源 60 来控制温度。设定点电流也可被施加通过经沉积的材料。可通过改变输入电流来控制已涂敷的金属线的温度以进行电阻加热,且范围为 200C 到 2000C。在退火处理期间,诸如氧或氮或氟的各种环境可被注入。

[0070] 图 7a 和 7b 是线基底 12 上的经退火的阴极材料 70 的纵向的横截面和侧视图。结晶化的程度通过改变温度和时间来控制,温度和 / 或时间增加导致晶体大小增加。

[0071] 在一个手势两种,在阴极沉积之前,线被电阻加热,同时含硅和 / 或碳的气体连同氢气或诸如氩气的惰性气体被注入化学蒸汽沉积反应器 200(图 2) 用于阳极形成,如上所述。处理条件被改变使得氢气和 / 或惰性气体被限制在形成涂敷的增厚的多孔结构内。随后阴极材料沉积,如前面的描述所教导的。在阴极退火期间,碳和硅层内的受限气体逸出,创建多孔阴极结构。图 7c 和 7d 描绘了经退火的阴极 74,其具有多孔结构 76 和沉积在线基底 12 上的薄基底碳层 80。在一个示例中,碳层比 5 微米更薄,且在阴极材料的沉积之前如上面图 5 描述的那样被沉积用于阳极的形成。通过参考说明书后面的部分和附图可以实现对本发明的本质和优点的进一步理解。

[0072] 固态电池的制作

[0073] 根据本发明描述的对阳极和阴极制作的教导,可制造固态电池,其中电化学电池单元将被创建在具有圆形横截面的整体的大表面积金属线基底上。本发明的各实施例的优点是,例如,它们导致将固态电池的优良的性能特性(卓越的周期和日历生命、高放电深度、快速充电速率)与使用基于粉末的活性材料制作的传统电池的高能量容量相结合的电池结构。

[0074] 该低成本连续制造技术可被用于创建高容量、基于多孔膜“线上电池”结构的三维阵列。如应用所需要的,不同尺寸的各“线上电池”被束在一起以改善封装密度,并被以串

联或并联连接,以形成大容量电池。通过应用改变各线的长度,成束的“线上电池”可以如需要的那样长。

[0075] “线上电池”技术具有创建具有特别高的充电放电速率足够的能量密度和生命周期的 LIB 的潜能。本发明的各实施例可通过使用与大表面区域耦合且增加了基于硅的阳极容量的多层多孔膜结构,以减少电子和 Li 离子移动通过的路径长度,来实现高充电放电速率。本发明的各实施例可通过将线几何结构与大容量三维多孔含硅阳极以及小于 2 微米厚的电解质层组合,导致容积和重量容量两者的可观的改善,来实现“线上电池”结构的特定的能量密度。

[0076] 参见图 8a,在本发明的一个实施例中,一种固态锂离子电池 (80) 的制造方法包括以下步骤:(1) 如前面的教导中所描述的,将活性阳极材料 82 沉积在金属线 12 上,(2) 使用标准沉积技术或前面的教导中对使用合适的电解质前体的阳极制作的描述,来沉积锂磷氧氮化物 (LIPON) 或其它合适的电解质 84,(3) 如前面的教导中描述的沉积活性阴极材料 86,4) 对经沉积的阴极材料的升高的热退火,以在所需环境中引入所期望的水平结晶化,如前所述,以及 5) 通过诸如等离子喷涂或物理蒸汽沉积或溅射已知方法,使用诸如 Al、Cu 或 W 的导电金属前体的金属集电器电极 88 沉积。

[0077] 在如图 8c 涉及的另一个实施例中,固态 LIB90 通过以下制造:(1) 如前面的教导中所描述的,将活性阴极材料 92 沉积在金属线 12 上,(2) 对经沉积的阴极材料 12 的升高的热退火,以在所需环境中引入所期望的水平结晶化,如前所述,(3) 使用标准沉积技术或前面的教导中对使用合适的电解质前体的阳极制作的描述,来沉积诸如锂磷氧氮化物 (LIPON) 的锂盐或其它合适的电解质 94,(4) 如前面的教导中描述的沉积活性阳极材料 96,以及 (5) 通过诸如等离子喷涂或物理蒸汽沉积或溅射已知方法,使用诸如 Al、Cu 或 W 的导电金属前体的金属集电器 98 沉积。电源用字母 P 表示。

[0078] 在图 8e 涉及的一个实施例中,LIB101 被示为包括:用上面描述的教导制作的金属线 100 上的阳极,以及诸如 LiPF₆ 的液态电解质 102,以及诸如铜箔上 LiCoO₂ 的基于传统箔片的阴极 104,以及隔断 106。金属线上的阳极可以是各种几何形状,诸如纺织、交织、空心螺旋、多个堆叠等。线上阳极配置向制造技术提供了极大的几何和功能性能。

[0079] 在图 8f 涉及的另一个电池 (110) 的实施例中,用上面描述的教导制作的金属线 112 上的阴极与诸如 LiPF₆ 的液态电解质和诸如铝箔上的石墨的传统基于箔的阳极 116 连同隔断 118 一起使用。金属线 112 上的阴极可以是各种几何形状,诸如纺织、交织、空心螺旋、多个堆叠等。线上阴极配置向制造技术提供了极大的几何和功能性能。

[0080] 在另一个实施例中,用上面描述的教导制作的在分开的金属线上的阳极和阴极两者可与诸如 LiPF₆ 的液态电解质或聚合电解质,连同隔断一起使用来制作锂离子电池。金属线上的阳极和阴极两者可以是各种几何形状,诸如纺织、交织、空心螺旋、多个堆叠等。线上活性元件形成配置向制造技术提供了极大的几何和功能性能。同样,由于电流流过金属线基底引入的磁场可通过将金属线电池平行、串行或交织模式安排来被收获,以增强电化学电池单元的内部电位。

[0081] 在此描述的示例配置仅用于说明,且并不旨在限制可能的配置的范围,以及遵循本发明的原理可获得的组合。这些教导的原理可被用于各元件,诸如电极或电解质或任何它们的组合。

[0082] 故障安全和损坏耐受的电池设计

[0083] 本发明的各实施例便于用于充电的控制电路的实现,并且单个和多个束级别两者均安全,允许损坏耐受且本质上安全的电池结构的制作。现存的基于箔的电池单元需要外部保护电路来防止在阳极-阴极短路的时候的热泄漏和/或电池单元断裂。这些外部保护电路降低了给定电池单元的容积效率,并常常需要从被保护的电池单元获取的寄生电流。基于热开关的原理,所提出的“线上电池”单元结构可担当集成了的保护电路。承载了“线上电池”的容量的电流将通过选择合适的线直径来设计,使得线将在阳极-阴极短路时在预先设计的位置融化并断开电路,有效地使得束中的每个单独的“线上电池”成为热开关。与现有基于箔的电池单元相比较,“线上电池”结构被期望提供较高的安全、改善了的容积效率,并且不需要获取寄生电流用于维持外部保护电路。

[0084] 在图 9a-9e 涉及的一个实施例中,多个不同直径的用于改善封装密度的低能力密度线电池 901 的阵列或束 900 被捆在一起,以形成适于电子、汽车、医疗设,防御和能力存储应用中的高密度电池 902。参照图 9a-9c,束 900 的每个电池 901 包括一个导电的金属线基底 904、沉积在金属基底上的与阴极材料层 910 间隔开的阳极材料层 906、沉积在阳极材料层和阴极材料层之间的空间中的电解质 908,以及阴极层和顶部集电器 912。束 900 内的金属线 904 的直径范围从 2 — 500 微米并被合适地选择以改善束内的封装密度。图 9a 描绘了并行连接的线上电池的阵列的单个束 900。该束包括聚合物壳体 903。根据应用的需要,各线的直径和长度以及束中线的数量可以改变。

[0085] 参照图 9d 和 9e,高密度电池 902 可被封装在聚合物鞘 914 中。阳极端子 904、阳极连接线 906 和阴极连接被示出,以形成单片电池 902。因应用的需要,单个线电池 901 可被并行连接。这些成束的线电池可以如需要的那样长,受限于各线电池的长度。

[0086] 在束 900 中,每个能量线 901 的最外或顶部的集电器 912(图 9e)相互接触,且沿着能量线的长度在多个位置收获电子。顶部集电器 912 由导电金属制成,包括例如钢、钨,或经涂敷的金属或陶瓷线。成百的单个电池线可并联连接以形成一个电池束 900。根据当前需求,线的数量和长度可因应用的需要而增加,而合适的带单个电池线直径可被选择来改善单个束的封装密度。例如,单个电池 901 可具有大于 50 微米的直径而且可以长至 10 英里长。此外,几个束 900 可被串接以生成所需要的应用电压。图 9e 中描绘的几个束被串接以制造更高容量的电池。根据应用需要,电池中束的数量可以增加。

[0087] 此概念便于用于在两个、单个以及多个束级别的充电和安全控制电路的实现。在每个组的末端区域,金属芯从成束的端子隔离是需要的,以防止稳健电池的阳极和阴极的本地短路。这通过在线进入沉积室之前将盖子或间隔物放置在金属线上来实现(如图 4a 和 4b 所描述的)。在此描述的示例配置仅用于说明,且不在限制可能的配置的范围,以及遵循本发明的原理可获得的组合。

[0088] 根据本发明前面给出的教导,并参考图 10,描述了损坏耐受电池设计实施例。因应用所需,单能量线的束 1000a-e 由串联连接 142 串接以形成高能量密度的电池 1002,连接到,例如,电源 132。如图 10 所描绘,如所描述的,包括多个低能量线电池的高能量密度电池的制作,允许对电池 1002 的破坏 134,其中仅损坏了的线电池 1000a 和 1000c 不能工作,而其它束线电池 1000b、1000d 和 1000e 工作(尽管输出较低能量)。本发明的应用防止因能量线束内的阳极和阴极之间的短路而释放大量能量。相比于基于箔设计可释放大量能量而

言,由于损坏导致的阳极-阴极短路仅仅从损坏了的单个线电池束释放低能量。

[0089] 相比于传统方法,本发明的各实施例还提供高度灵活性,并提供可观的优点,如图 11a 和 11b 的电化学电池单元中呈现的。例如,阳极和阴极线可被用于创建螺旋形结构。根据本发明前面给出的教导,并参见图 11a,带有集成的隔断 152 的阳极线 151 被缠绕在有孔的芯轴管 150 周围。接着缠绕阴极线 153 和外壳材料 154。阳极线 151 和阴极线 153 被用作集电器。阳极和阴极可从,例如,导电金属、涂敷了的金属、金属涂敷氧化物,或碳线来制成。芯轴管 150 用诸如 LiPF₆ 的标准电解质来填充,以制成螺旋线电池。这些螺旋线电池可以如需要的那样长,受限于芯轴管 150 的长度。预想这样的方法的几个其它改变。在图 11b 描述的另一个实施例中,空心的芯轴管 150 在被填充了液态电解质 157 连同提供容纳的外壳材料 158 后被移除。这样的螺旋结构也可使用上面描述的方法,使用带有或不带有芯轴管 150 的固态电池线来被创建(图 8)。在此描述的示例配置仅用于说明,且不旨在限制可能的配置的整个范围,以及遵循本发明的原理可获得的组合。

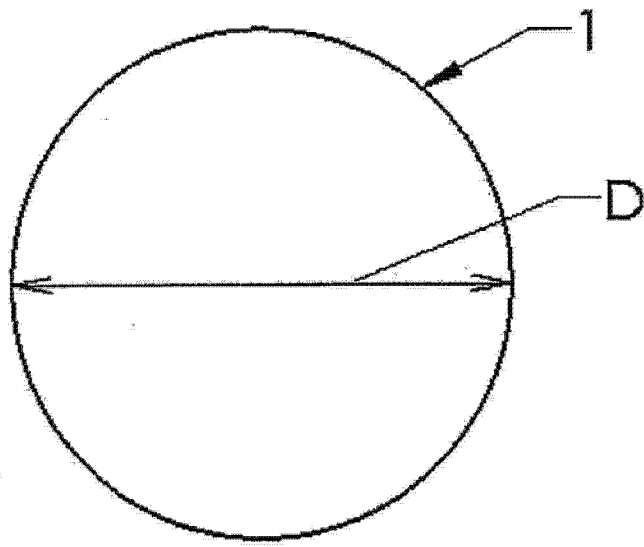


图 1

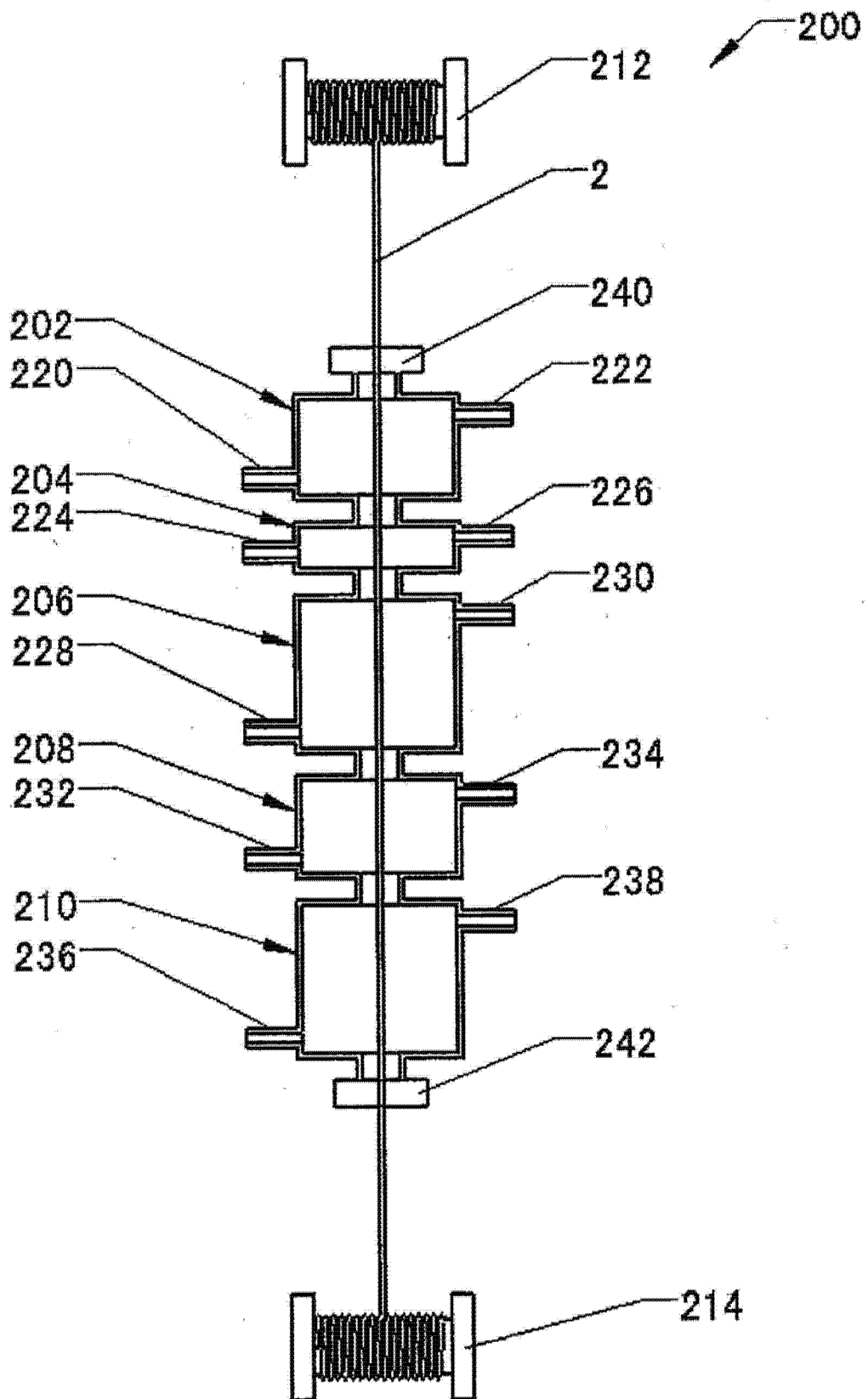


图 2

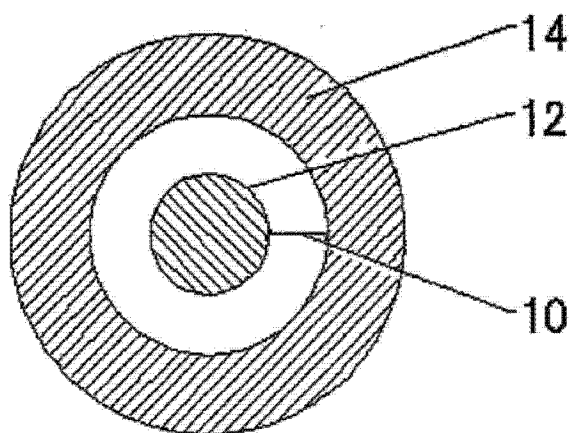


图 3a

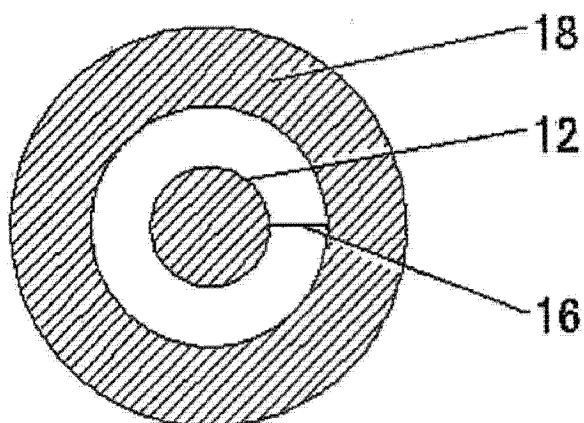


图 3b

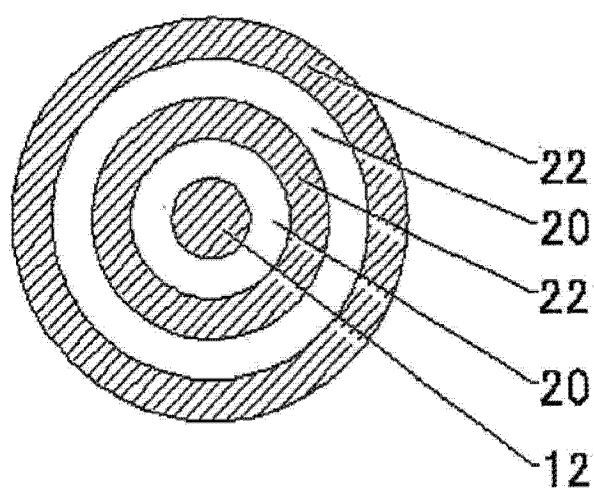


图 3c

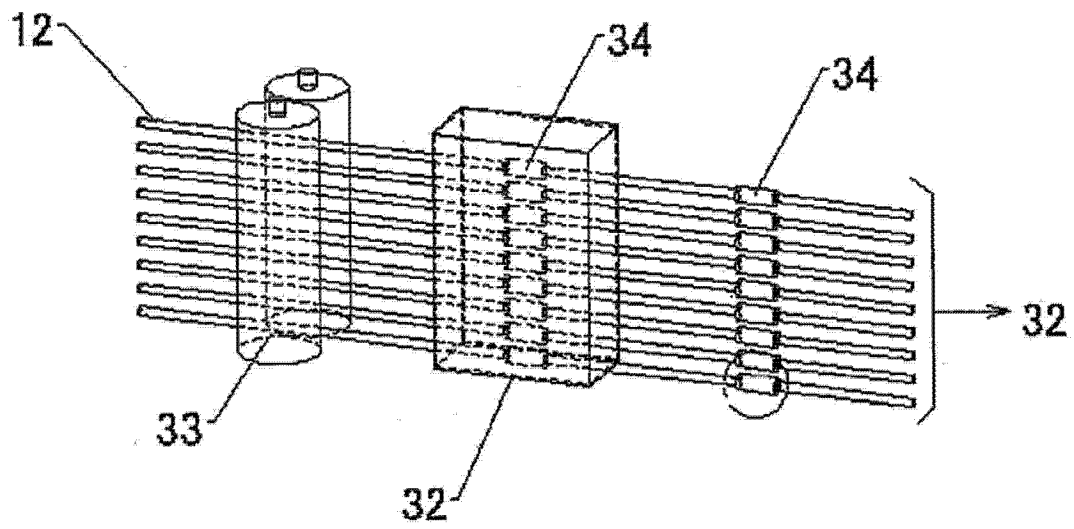


图 4a

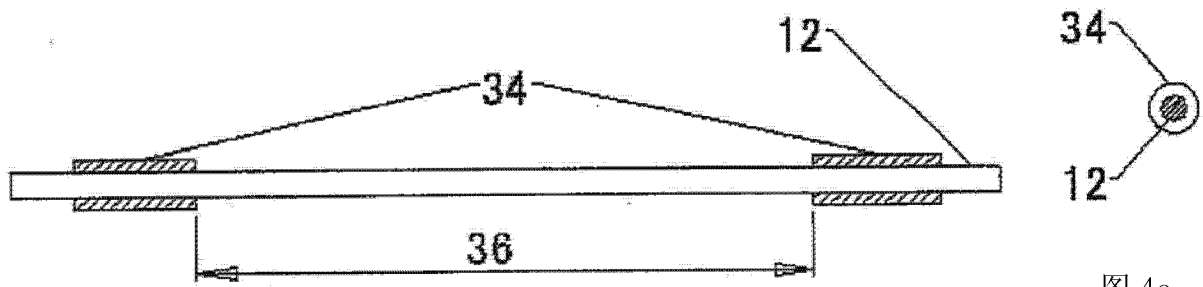


图 4b

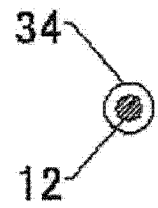


图 4c

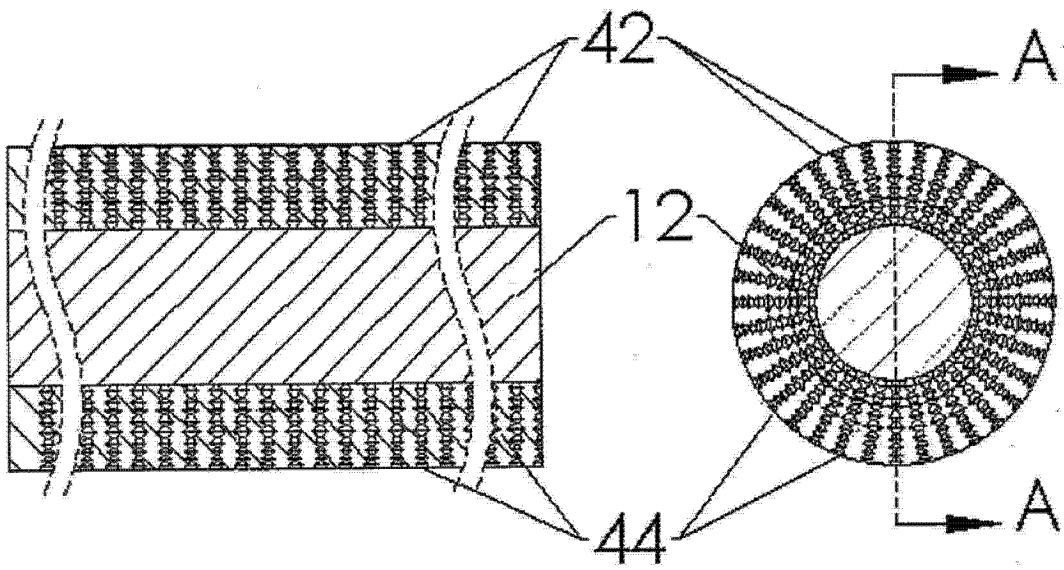


图 5b

图 5a

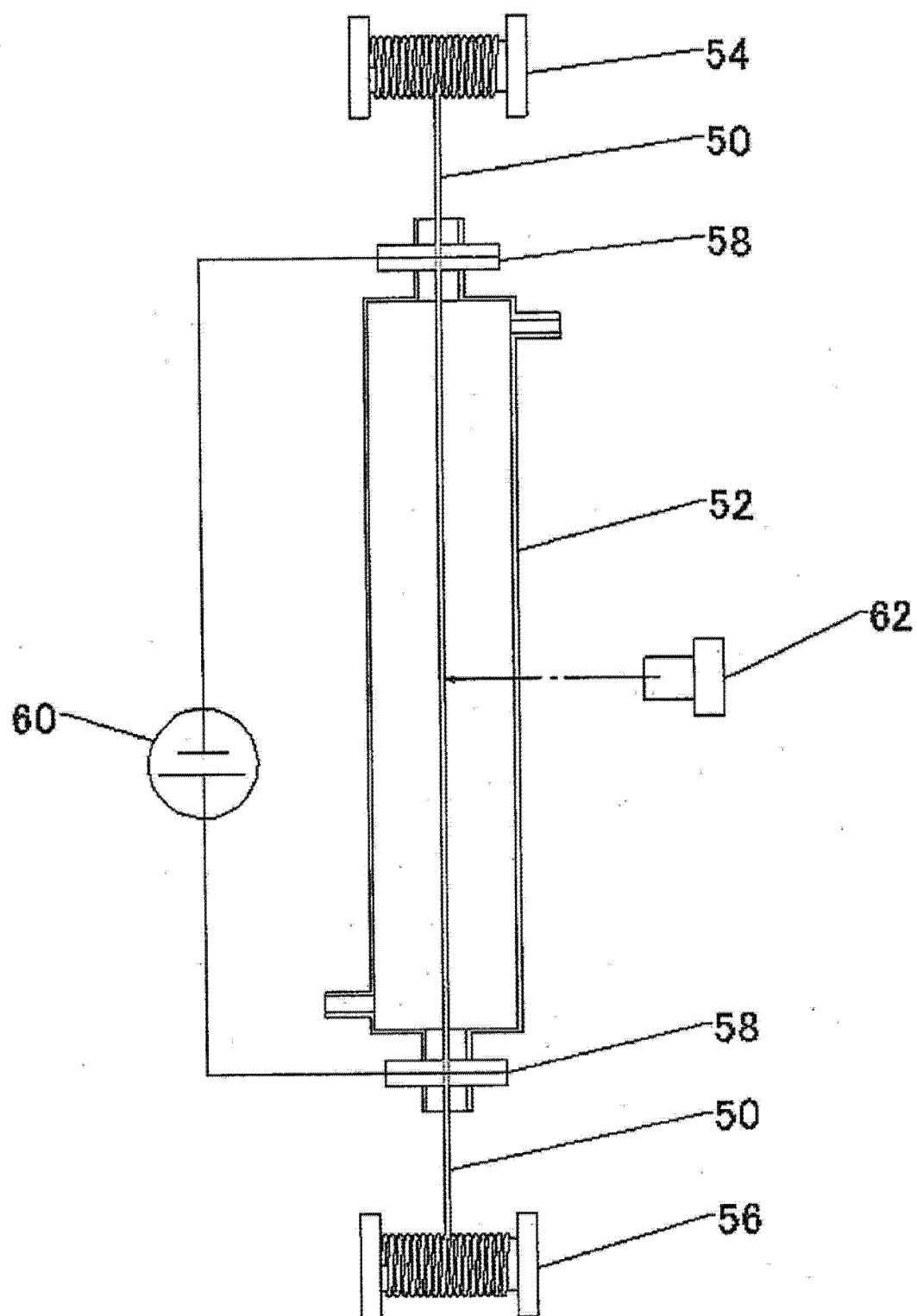


图 6

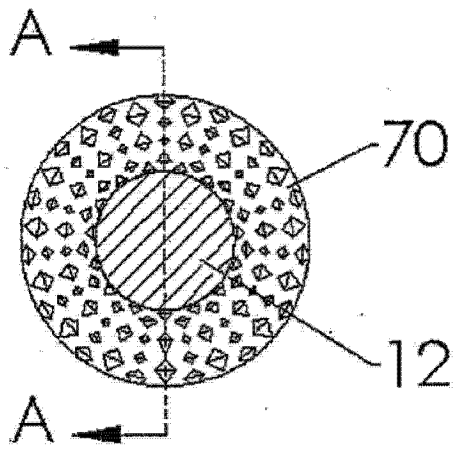


图 7a

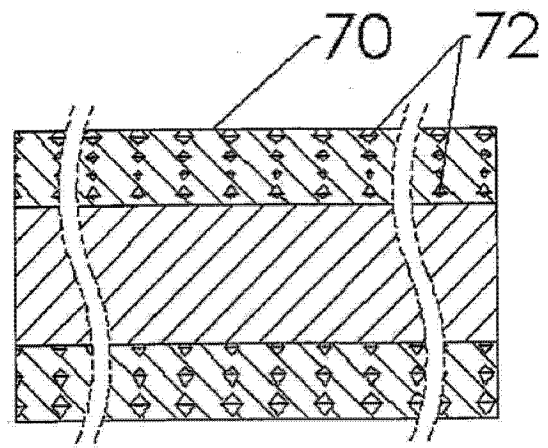


图 7b

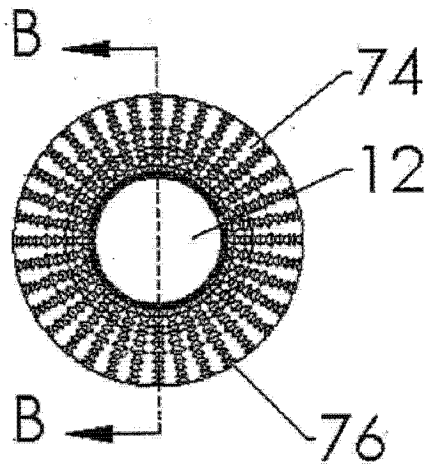


图 7c

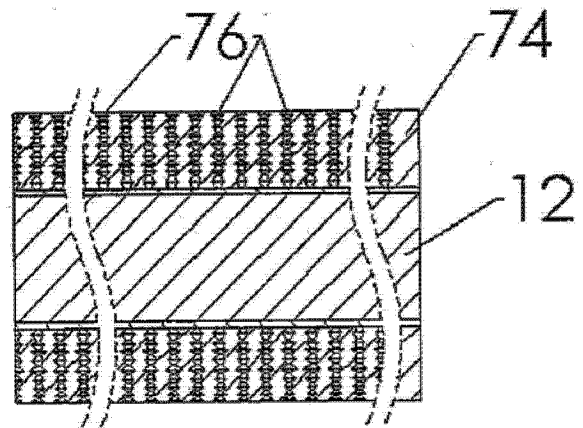


图 7d

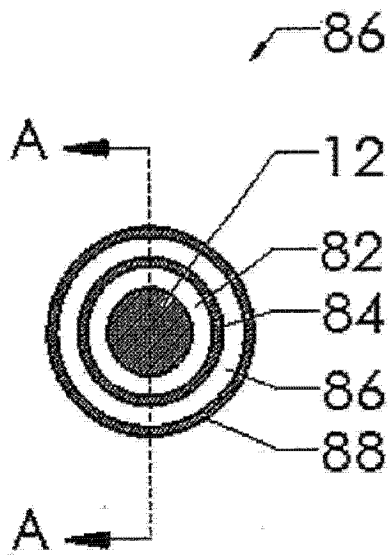


图 8a

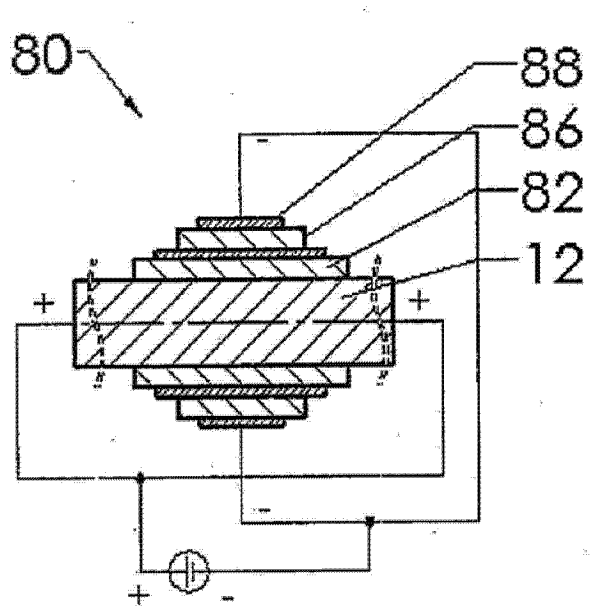


图 8b

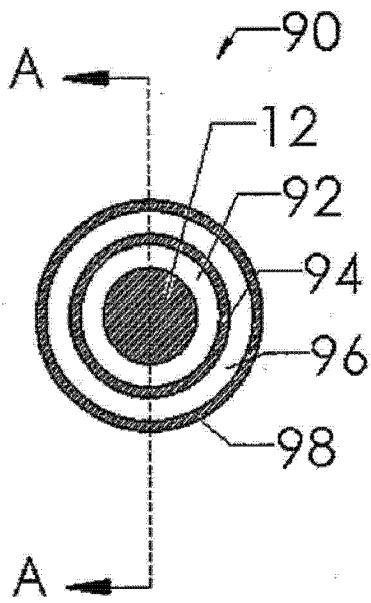


图 8c

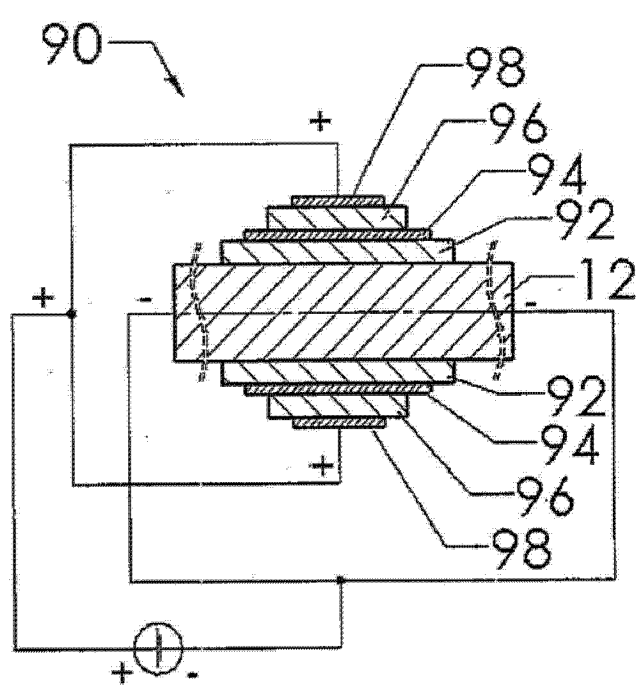


图 8d

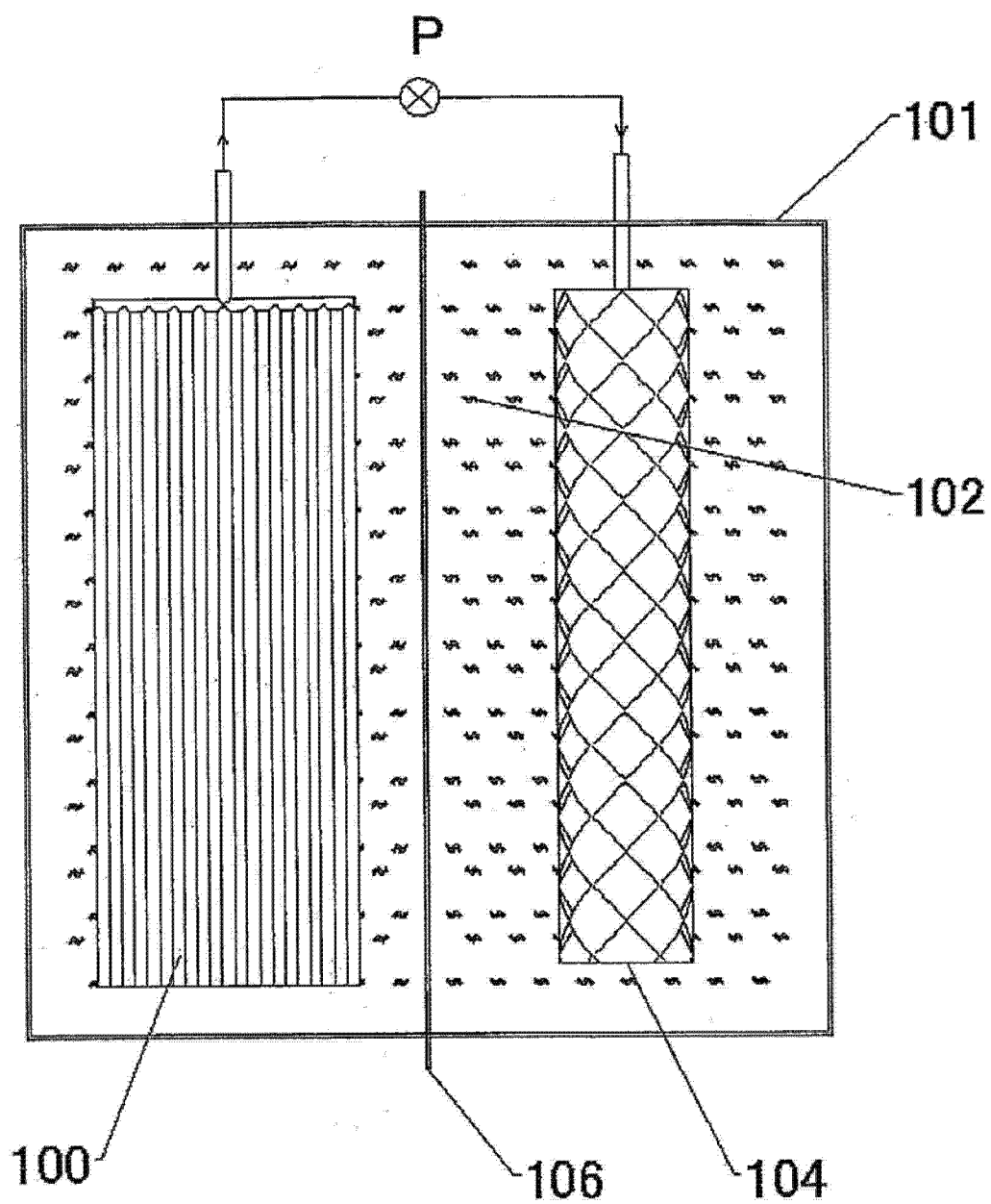


图 8e

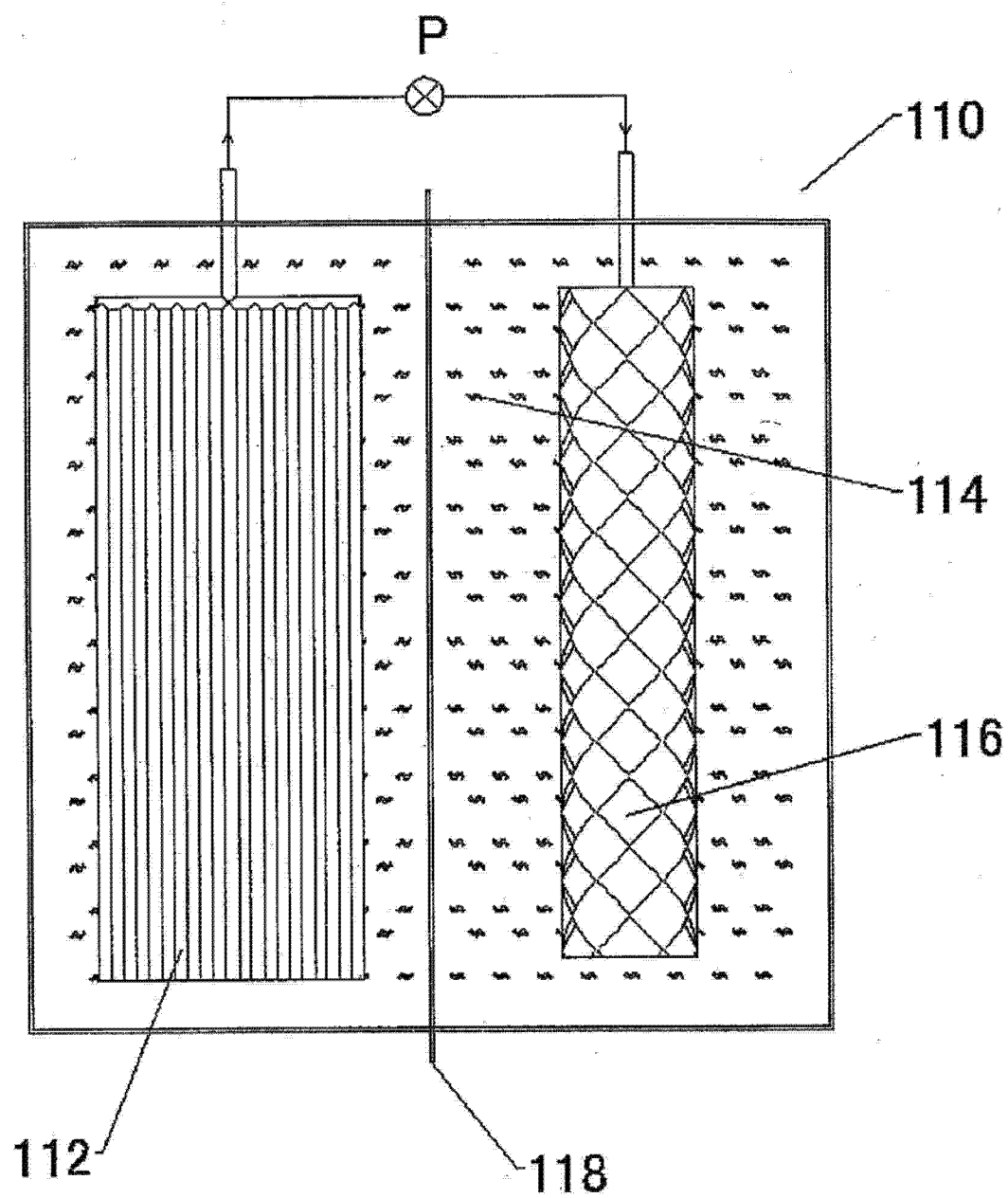


图 8f

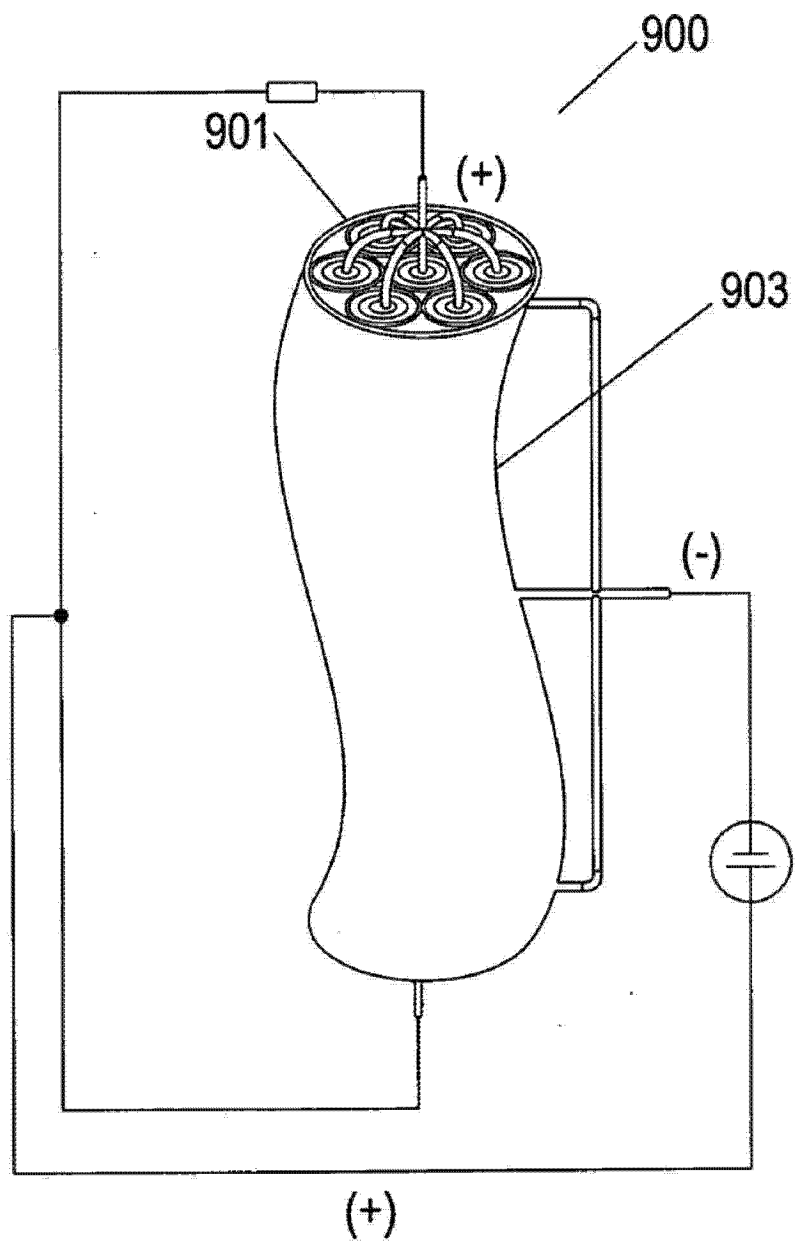


图 9a

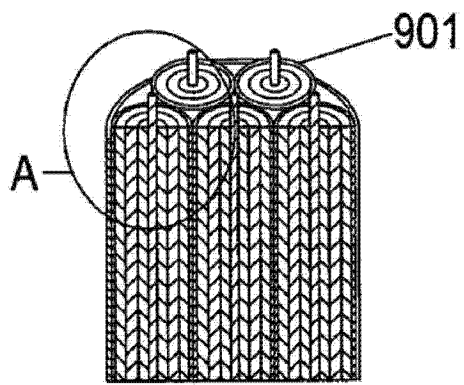


图 9b

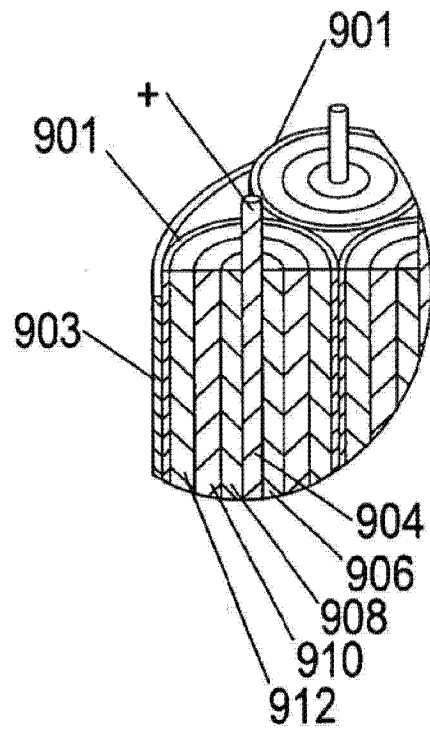


图 9c

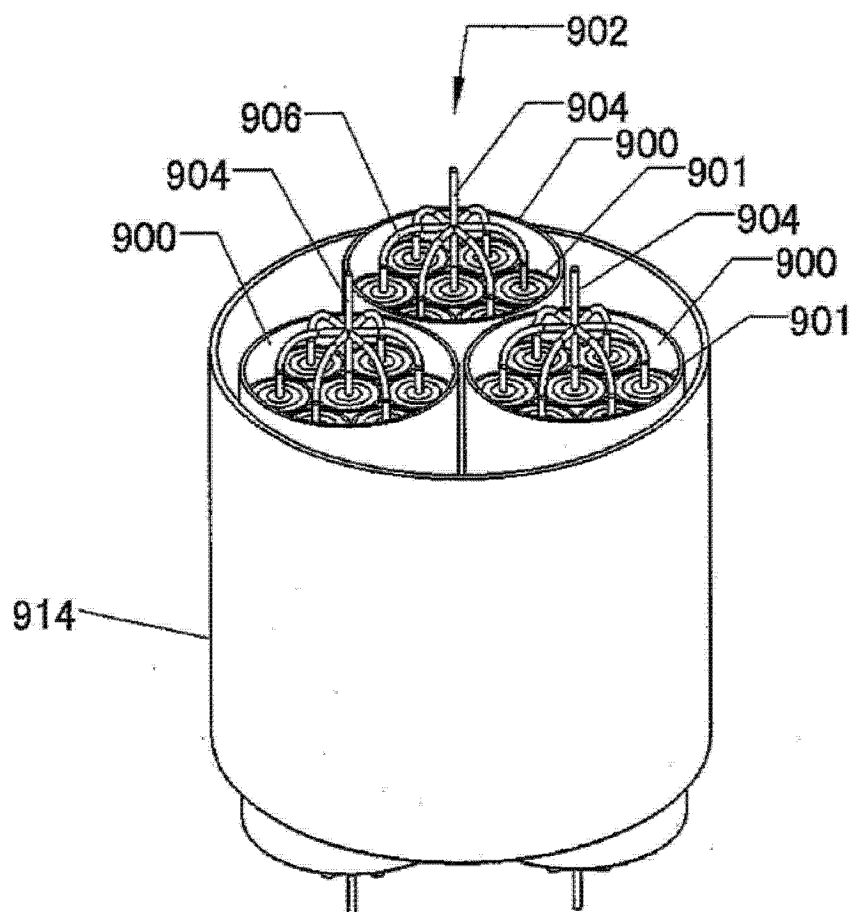


图 9d

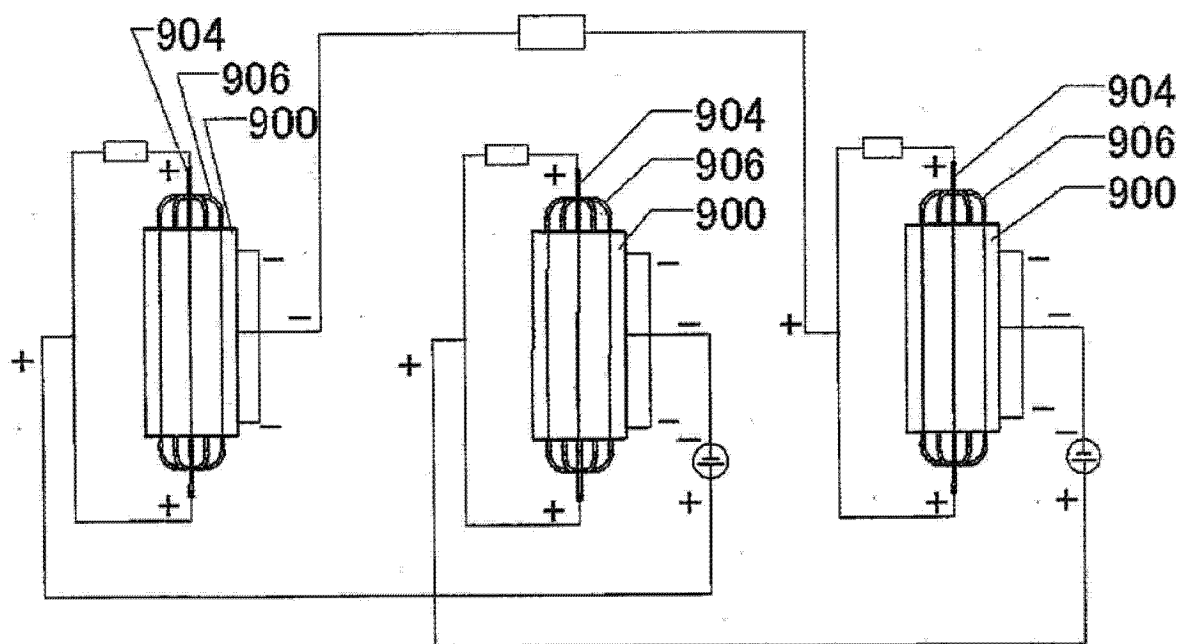


图 9e

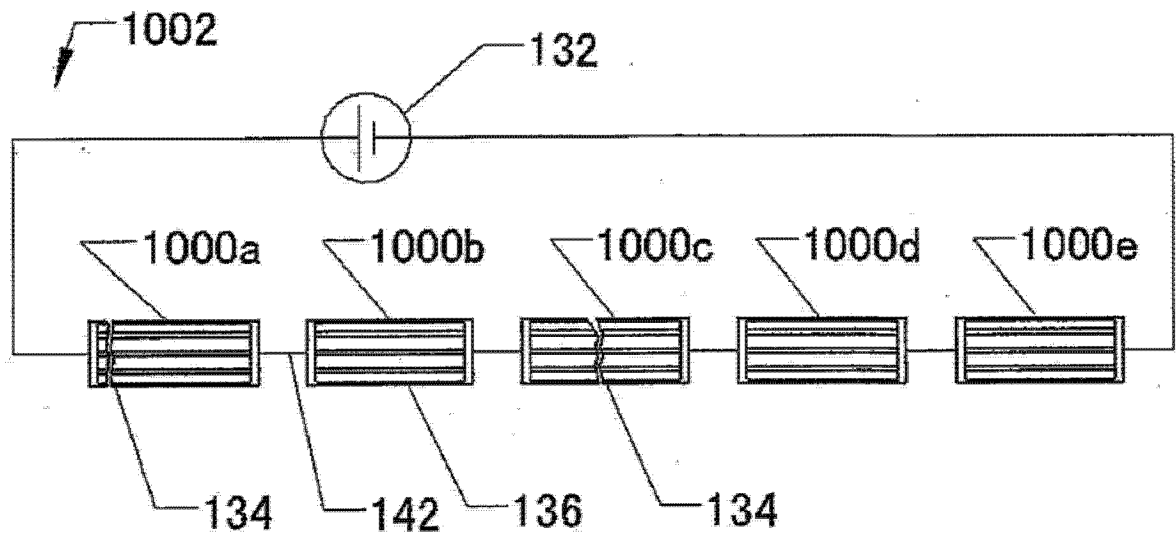


图 10

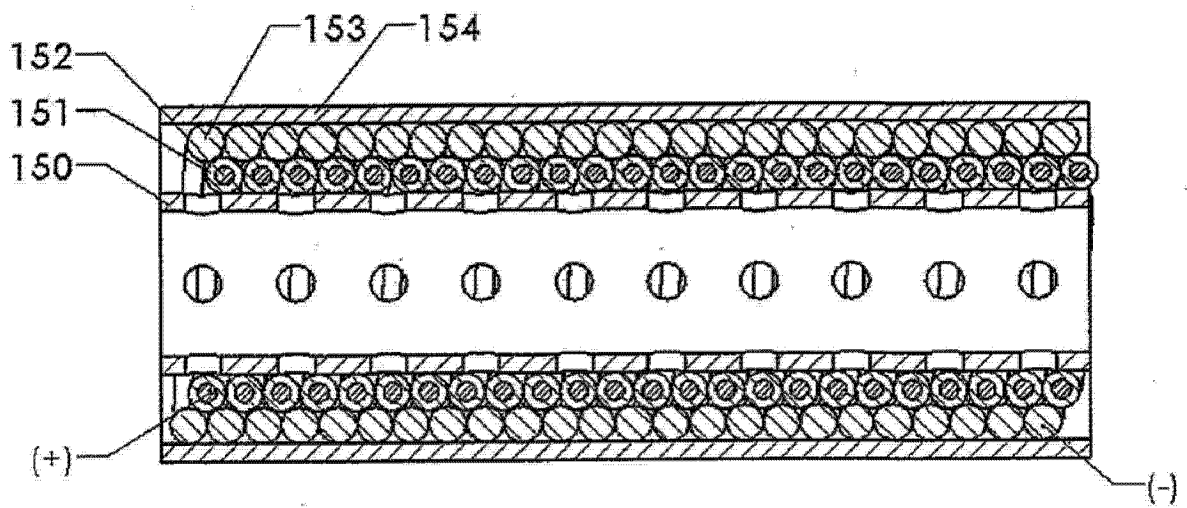


图 11a

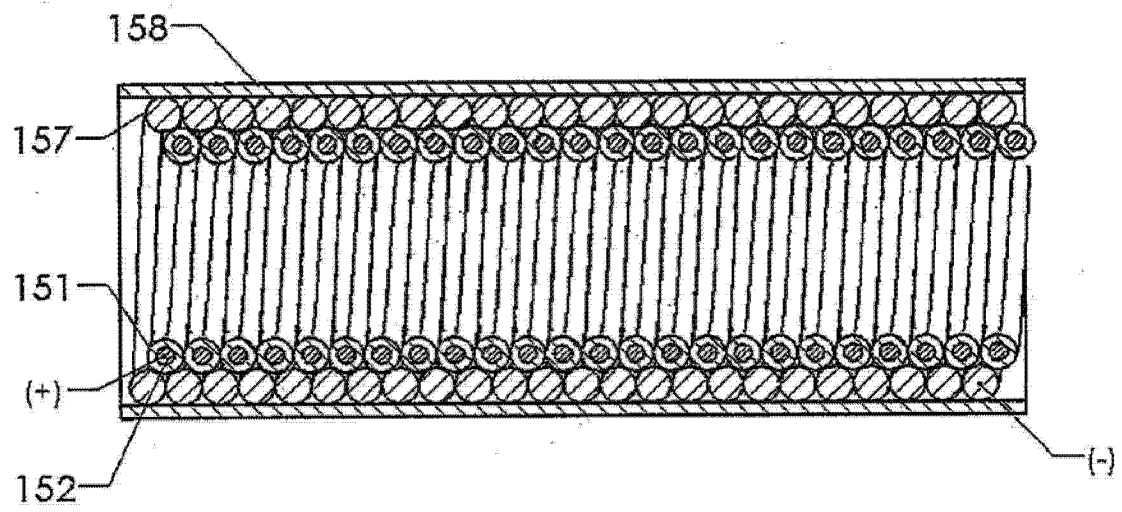


图 11b