(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104393257 B
(45)授权公告日 2017.09.22

(21)申请号 201410525768.0

(22)申请日 2009.02.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104393257 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(30)优先权数据
61/067,018 2008.02.25 US
61/130,679 2008.06.02 US
12/392,525 2009.02.25 US

(62)分案原申请数据
200980106188.5 2009.02.25

(73)专利权人 罗纳德·安东尼·罗杰斯基
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 罗纳德·安东尼·罗杰斯基

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 马爽 臧建明

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/583(2010.01)

(56)对比文件
CN 101061593 A,2007.10.24,
JP 特开2002-313319 A,2002.10.25,
JP 特开2006-179431 A,2006.07.06,
Candace K.Chan ET.AL.High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.《Nature Nanotechnology》.2007,31-35.

审查员 张建强

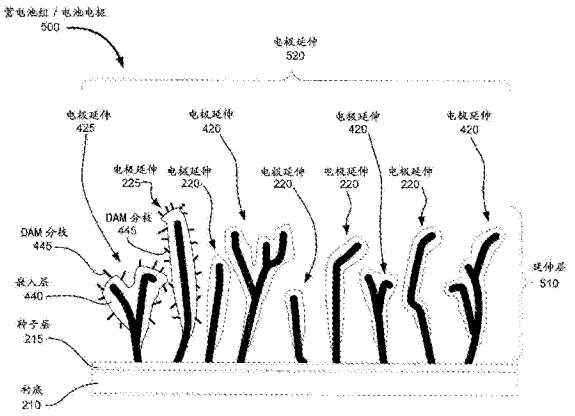
权利要求书1页 说明书8页 附图10页

(54)发明名称

高容量电极

(57)摘要

一种高容量电极包括多个支撑丝设置于其上的传导衬底。各支撑丝具有明显大于其宽度的长度并且可以例如包括碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)和/或纳米线(NW)。支撑丝涂有离子吸收容量大于纯支撑丝的材料如硅。可选地,保持支撑丝的与衬底邻近的主干区域无离子吸收材料。这一主干区域支持离子吸收材料的膨胀且不使支撑丝脱离衬底。



CN 104393257 B

1.一种在锂离子电池中使用的电化学活性电极，所述电化学活性电极包括：

传导衬底；

附着到所述衬底的多个支撑丝；

覆盖所述支撑丝的电化学活性材料的层，所述电化学活性材料具有比所述支撑丝的离子吸收容量大至少两倍的离子吸收容量，所述电化学活性材料被配置为在所述锂离子电池的循环期间接收和释放锂离子，其中所述支撑丝有助于去往和来自电化学活性材料的电流的导通并且对所述电化学活性材料的所述层提供支撑；以及

离子吸收材料，附着到一些但并非所有所述支撑丝。

2.根据权利要求1所述的电极，其中所述支撑丝包括金属和硅。

3.根据权利要求1所述的电极，其中所述支撑丝包括硅。

4.根据权利要求1所述的电极，其中所述支撑丝使用粘合剂附接至所述传导衬底。

5.根据权利要求1所述的电极，其中所述支撑丝包括碳纳米纤维。

6.根据权利要求1所述的电极，其中所述支撑丝包括碳纳米管。

7.根据权利要求1-6任一项所述的电极，其中所述电化学活性材料覆盖所述支撑丝少于25％。

8.根据权利要求1-6任一项所述的电极，还包括电化学活性材料上的上层。

9.根据权利要求8所述的电极，其中所述上层包括SiO_2。

10.根据权利要求8所述的电极，其中所述上层封装所述电化学活性材料。

11.根据权利要求1所述的电极，还包括电化学活性材料上的上层，所述上层包括SiO_2，其中所述电化学活性材料涂层覆盖所述支撑丝少于25％。

高容量电极

[0001] 本申请是申请日为2009年2月25日、申请号为200980106188.5的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求对2008年2月25日提交的美国专利申请12/392,525以及2008年2月25日提交的美国临时专利申请61/067,018和2008年6月02日提交的61/130,679的优先权和权益。通过引用将上述申请的公开内容包含于本文中。

技术领域

[0004] 本发明涉及电池组技术领域。

背景技术

[0005] 电池组/燃料电池(电池组)的四个基本设计参数包括能量密度、功率密度、循环寿命和安全性。能量密度是指电池组可以存储多少以兆焦耳/千克(MJ/kg)为单位测量的能量。功率密度(也称为功率与重量之比和比功率)是指每单位质量存储的能量可以多快地递送并且以千瓦特/千克(W/kg)为单位来测量。循环寿命是指电池组的电荷容量比对充电/放电循环次数。通常,越大的循环寿命越有用。针对电池组的安全性考虑包括可能对人或者财产有害的过程,例如有毒化学物释放和变得过热至燃点。

[0006] 图1图示了现有技术的锂离子蓄(可再充电)电池组/电池100的横截面。蓄电池组/电池100包括阳极120、电解质140、分隔体130、电解质140和阴极110。在一些情况下,电池组阳极120包括石墨。将石墨用于阳极120的原因包括Li离子嵌入相对容易和石墨成本低。可选地,阳极120包括向阳极的体(宏观)衬底直接施用的硅。使用硅的原因在于硅可以比石墨嵌入多大约十倍的Li离子。遗憾的是,硅通常在完全嵌入Li离子时膨胀400%或者更多,这可能引起硅破裂并且明显危及硅到阳极120的粘合性、因此减少寿命。

[0007] 在蓄电池组/电池100之间的分隔体130包括有孔膜。在一些实施例中,有孔膜是微孔聚烯烃膜。微孔聚烯烃未参与电池内部的反应。分隔体130通常约50微米厚并且包括孔135。孔135的尺寸的典型平均值约为2.0微米或者更大的规格。

[0008] 蓄电池组/电池100的阴极110一般为三种类型。这三种类型包括分层氧化物(比如$LiCoO_2$、$LiMnO_2$或者$LiNiO_2$)、聚阴离子(比如磷酸铁锂)或者尖晶石(比如氧化锰)。用于阴极110的材料通常是体材料或者体沉积/生长的膜。遗憾的是,由于这些材料的宏观性质,在阴极110的体材料中的离子扩散在充电和放电循环期间限制氧化和还原速率。离子的不良扩散速率限制总功率密度。阴极可以电耦合到电接触点150A以便从电池组/电池100汲取电流。阳极可以电耦合到电接触点150B以便从电池组/电池100汲取电流。

[0009] 在蓄电池组/电池100中的电解质140可以是溶解在诸如$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$等溶剂中的盐。

发明内容

[0010] 本发明的各种实施例包括一种系统，该系统包括：电极，设置于电解质的第一区域中并且包括衬底、附着到衬底的多个支撑丝和附着到支撑丝并且配置成在吸收离子时体积膨胀至少百分之五的离子吸收材料；分隔体，配置成分隔电解质的第一区域和第二区域；以及阴极，设置于电解质的第二区域中，该阴极、阳极和分隔体被配置成作为可再充电电池组工作。

[0011] 本发明的各种实施例包括一种电极，该电极包括：传导衬底；附着到该衬底的多个支撑丝，这些支撑丝包括碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)或者纳米线(NW)；以及离子吸收材料，附着到一些但非所有支撑丝并且配置成在吸收离子时体积膨胀至少五倍。

[0012] 本发明的各种实施例包括一种方法，该方法包括：接收传导衬底；形成耦合到传导衬底的多个支撑丝，这些支撑丝具有至少10:1的长径比(长度/宽度)；并且用离子吸收材料涂覆该多个支撑丝以形成电极，该离子吸收材料具有比支撑丝大至少十倍的离子吸收容量。

附图说明

[0013] 图1图示了现有技术的可再充电电池组的横截面。

[0014] 图2A图示了根据本发明各种实施例的电极的横截面。

[0015] 图2B是图示了根据本发明各种实施例的图2A的种子(seed)层的细节的横截面。

[0016] 图2C是根据本发明各种实施例的图2A的电极延伸的部分的横截面，该横截面图示了在支撑丝与嵌入层之间的下层以及封装嵌入层的上层。

[0017] 图3是根据本发明各种实施例的图2的电极的横截面，该横截面图示了图2A的支撑丝的细节。

[0018] 图4A图示了根据本发明各种实施例的替代电极的横截面。

[0019] 图4B图示了根据本发明各种实施例的替代电极的横截面。

[0020] 图4C是根据本发明各种实施例的图示了图4A的支撑丝的细节的横截面。

[0021] 图5A图示了根据本发明各种实施例的替代电极的横截面。

[0022] 图5B图示了根据本发明各种实施例的图5A的支撑丝和电极的细节。

[0023] 图6A图示了根据本发明各种实施例的图2A的电极延伸沿着线a-a截取的横截面。

[0024] 图6B图示了根据本发明各种实施例的图2A的支撑丝沿着线a-a截取的横截面。

[0025] 图6C图示了根据本发明各种实施例的图2A的支撑丝沿着线a-a截取的横截面。

[0026] 图7图示了根据本发明各种实施例的支撑丝的更多实施例。

[0027] 图8图示了根据本发明各种实施例的产生和可选地使用电极的方法。

具体实施方式

[0028] 本发明的各种实施例包括可再充电(蓄)电池组，该电池组包括改进的电极。在蓄电池组/电池100的阴极和/或阳极的一部分内可选地包括本发明的电极以建立改进的电池组。该电极通常包括使用种子层在衬底上生长的或者附着到衬底的电极延伸。该电极延伸被配置成增加电极的表面积，并且包括支撑丝和嵌入层。在各种实施例中，支撑丝材料包括碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)、纳米线NW(直径小于近似五微米的线)、金属、半导体、绝缘体、硅等。CNT、CNF和/或NW可以是单壁的或者多壁的。支撑丝可以提供通向衬底的电路径

和用于嵌入层的机械基部。嵌入层提供用于吸收和/或贡献来自电解质的离子的区域。如本文所用，在阳极和阴极均可以使用嵌入层。在各种实施例中，嵌入层包括配置用于贡献和/或接受来自电解质的离子的施主/受体材料(DAM)。这一离子贡献和/或接受可以包括吸附和吸收过程。嵌入层可以在吸收离子时体积膨胀至少百分之5、10、15、50、100、200或者400。

[0029] 在各种实施例中，DAM包括硅、石墨、Sn、Sn-C、金属间化合物、磷化物、氮化物、3D金属氧化物或者$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、MnO_2、钒氧化物V_2O_5和LiV_3O_8、聚阴离子材料如$Li_{(1-x)}VOPO_4$、$Li_{(x)}FePO_4$、$LiMnO_2$、Li_2FePO_4F、掺杂$LiMn_2O_4$等。在支撑丝上沉积或者生长DAM。在一些实施例中，支撑丝具有用于(尤其在DAM在嵌入层中膨胀和/或收缩期间)支撑DAM的附加强度(例如张拉、压缩、剪切等)。在一些实施例中，DAM覆盖支撑丝的部分而非全部。例如，支撑丝的部分可以保持未被涂覆。未被涂覆的部分可以提供例如在电极延伸与衬底之间的挠曲性和活动自由度。在一些境况中，这在DAM在嵌入层中膨胀和/或收缩期间减小支撑丝从种子层分离的可能性。

[0030] 电极延伸增加嵌入体积和表面积，由此通过沉积于平坦表面上的材料层提高电极的能量密度。电极延伸可以适于作为衬底与嵌入层之间的灵活接口，由此允许嵌入层的大的体积膨胀程度(例如2X、4X、6X等)而同时减小材料衬底分离的风险。电极延伸也可以减少离子在嵌入材料体中的扩散距离，因此提高电极的功率密度。

[0031] 图2A图示了电极200的横截面。根据本发明各种实施例可以在可再充电电池组如图1的蓄电池组/电池中使用一个或者多个电极200。电极200包括衬底210、可选种子层215和电极延伸220。电极延伸220包括支撑丝230和嵌入层240。种子层215可以用来启动支撑丝230的生长并且有助于电极延伸220连接到衬底210。在替代实施例中，电极延伸220直接耦合到衬底210。支撑丝230支撑嵌入层240并且提供嵌入层240与衬底210之间的电路径。嵌入层240包括DAM并且提供用于嵌入离子的表面/体积。电极200通常包括多个电极延伸220。

[0032] 支撑丝230的直径小于大约500纳米。(沿着它的长度平均。)具体而言，支撑丝230的直径可以在1-10纳米、10-50纳米和100-500纳米之间变化。

[0033] 在各种实施例中，衬底210包括有孔材料、金属、半导体和/或绝缘体。例如，衬底210可以包括低含氧量的铜。衬底210可以制作成多种形状。例如，衬底210可以是平面形(单面的和双面的)、圆柱形、鳍形等。在一些实施例中，选择衬底210的形状以便最大化可用表面积。在各种实施例中，衬底210的厚度根据蓄电池组/电池100的具体应用在从1微米到100微米、从100微米到一毫米、从一毫米到3毫米或者更大的范围内。

[0034] 可选种子层215服务于多个功能中的一个或者多个功能，并且可以包括若干子层。例如，种子层215可以包括初始层250、中间层和/或最终层260。种子层215可以被配置成通过控制支撑丝230在其中出现初始生长的面积来控制支撑丝230的直径(在图3中定义为支撑丝直径310)。可以选择初始层250、中间层和/或最终层260的相对和/或绝对厚度以控制支撑丝230的初始生长面积并且因此控制支撑丝直径310。替代地使用反胶束过程来控制支撑丝直径310，其中启动部位的直径310取决于反胶束过程中所用种子材料的适当尺寸或者数量。CNT/CNF/NW生长领域的技术人员应该理解其它方法也可用来控制支撑丝230的直径。在一些实施例中，种子层215可以控制支撑丝230到衬底的粘合性。在相邻支撑丝230之间的间距和/或支撑丝的直径可以限制DAM在嵌入层中的可能厚度并且反之亦然。

[0035] 种子层215可以控制支撑丝230的启动点密度和/或生长启动点的面密度。启动点

密度决定支撑丝230附着点的密度。附着点的密度可以在$10^6/cm^2$至$10^{11}/cm^2$之间，一般在$10^7/cm^2$至$10^{10}/cm^2$之间。启动密度可以表达为每单位面积的支撑丝启动部位数目，例如，数目/cm^2。面密度是支撑丝230的与种子层215和衬底210远离的末梢的密度。面密度可以大于附着点密度，因为支撑丝230如本文别处进一步讨论的那样是可以有分枝的。面密度可以表达为每单位面积的支撑丝末梢的数目，例如，数目/cm^2。

[0036] 在一些实施例中，种子层215是单层沉积于衬底210上的单一材料。可选地，种子层215包括不同材料制的多个(2个、3个或者更多)子层，例如初始层250、中间层和/或最终层260。种子层215的各子层可以被配置成执行各种功能。例如，子层之一可以包括配置成防止原子在层之间迁移的阻挡层；包括配置成将两层键合在一起的粘合层、配置成保护下层或者上层免受化学/物理降解的保护层；配置成提供传导性的传导层；配置成充当两层之间机械缓冲的应力/应变层；配置成将最终终止材料键合到下衬底/从下衬底释放最终种子层的键合/释放层；配置成禁止CNT/CNF/NW生长的层，和/或用于启动CNT/CNF或者NW生长的种子层。薄膜生长和沉积领域的普通技术人员能认识到种子层215的薄膜分层结构可以服务于其它效用。

[0037] 图2B是根据本发明各种实施例的、图示了图2A的种子层215的细节的横截面。图2B中所述种子层215包括含不同材料的子层的堆叠。如本文别处所述，子层包括例如初始层250、中间层255和最终层260。初始层250耦合到衬底并且形成用于中间层255的基部。中间层255沉积于初始层250上并且配置成形成用于最终层260的基部。最终层260沉积于中间层255上并且配置成提供用于支撑丝230的附着部位和支撑丝230生长的启动部位。可选地，最终层260被配置成禁止CNT/CNF/NW的生长。

[0038] 在各种实施例中，最终层260包括钼、铁、钴、镍等。最终层260中的各种材料可以启动或者终止生长和/或提供包括CNT、CNF和/或NW的附着。中间层255可以例如包括铁、钴、镍、钛、氮化钛、铝等。初始层250可以例如包括铂、钨、钛、铬等。应该理解种子层215的子层中可包括替代材料。

[0039] 在各种实施例中，支撑丝230包括NW、CNF和/或CNT。支撑丝230提供用于嵌入层240的沉积和生长的机械基部。支撑丝230也可以向嵌入层240的DAM提供强度(例如张拉强度、压缩强度、剪切强度等)。附加强度在DAM膨胀和/或收缩期间减小或者防止对嵌入层240的损坏。在各种实施例中，支撑丝230的材料包括CNT、CNF、NW、金属、半导体、绝缘体等。CNT可以包括单个壁或者多个壁。在一些实施例中，支撑丝230的CNT/CNF被配置为充当DAM。

[0040] 在一些实施例中，嵌入层240涂覆支撑丝230的某段而非整个长度。结果是支撑丝230的一部分形成未经涂覆的主干235。主干235被配置成提供用于支撑丝230的挠曲和活动的区域。这一挠曲可以减小因嵌入层240的膨胀和收缩所致的机械应力。这一应力如果未减小则可能引起支撑丝230破裂和/或从种子层215分离。主干235的长度可以在从若干埃至若干微米的范围内。在一些实施例中，选择主干235的长度使得嵌入层240在完全膨胀时未达到或者仅恰好达到种子层215。在各种实施例中，主干的长度至少为0.1、0.25、0.3、0.5或者1.0微米。在一些实施例中，主干235的长度明显大于一微米。主干235通常位于支撑丝230的与种子层215最近的一端附件。然而可以在支撑丝230的其它或者替代部分提供未经涂覆的主干235。例如，可以在与支撑丝230内的分枝附近提供未经涂覆的主干235。

[0041] 在一些实施例中，主干235是相对于电极延伸220的其它部分而言嵌入层240的涂

层减少的区域，而不是完全无涂层的区域。例如，主干235可以具有嵌入层240的如下涂层，该涂层的厚度少于在电极延伸220的其它区域中发现的嵌入层240的厚度的10、25或者50％。

[0042] 图2C是图2A的电极延伸220的如下部分的横截面，该部分包括在支撑丝230与嵌入层240之间的可选下层290，和封装嵌入层240的可选上层295。在一些实施例中，下层290被配置成提供用于嵌入层240的汽相-液相-固相(VLS)生长的种子层。取而代之，下层290包括金属或者一系列金属(例如金、银、铜等)或者盐(例如LiF)的薄层(少于一微米)。可以根据希望的效果使用其它材料来形成下层290。

[0043] 上层295可以生长/沉积于嵌入层240上。上层295可以部分地或者全部地封装嵌入层240。用于组成上层295的材料包括诸如金、银、铜等金属。上层295也可以包括类钻石涂层(DLC)或者诸如SiO_2、粘结剂、聚合物等绝缘体。上层295的厚度在金属、半导体或者绝缘体的情况下通常少于一微米。在各种实施例中，上层295的厚度可以对于粘结剂而言如一微米一样大或者对于聚合物而言更大。

[0044] DAM可以使用各种方法生长/沉积于支撑丝230上。这些方法例如包括蒸发、溅射、PECVD(等离子体增强化学气相沉积)、低压化学气相沉积(LPCVD)、VLS(汽相液相固相合成)、电镀、无电镀沉积、“无场”化学汽相沉积(CVD)、金属有机CVD、分子束外延(MBE)等。在一些实施例中，在支撑丝的表面之上的DAM分布是均匀的。可选地，DAM分布沿支撑丝230的长度是不均匀的。例如，主干450的高度可以在CNT/CNF/NW的高度的0％至99％之间变化。在一些实施例中，与衬底210邻近的DAM相对于支撑丝230的远端具有更小厚度。这样，DAM的厚度可以沿着支撑丝230随着与衬底210的距离而增大。

[0045] DAM的膨胀取决于DAM中包括的材料。例如在硅的情况下，膨胀可以多达400％。对于Sn(锡)，膨胀可以大约为233％。阴极膨胀出现在电极插入到电解质中时和当电池组被驱动为过放电时。DAM的厚度可以在从数纳米至数十纳米范围内。例如在各种实施例中，厚度(未经膨胀的)在1-10纳米、10-1000纳米、1微米至50微米之间。相对于阳极，在阴极上可选地使用更大厚度。

[0046] 多种方法可以用来实现主干235的希望长度。这样的方法的例子包括在生长期间控制支撑丝230的长径比、定向沉积、电沉积、无电沉积于底层以隔离主干、溅射和光蚀刻掩模层以打开支撑丝230至嵌入层240生长/沉积、在支撑丝230生长之前预耦合层隔离(即掩模种子位置)、修改支撑丝230的生长参数以实现有利的长径比(比如树状结构)、或者进行沉积和定向回蚀以使支撑丝230免于为DAM所覆盖。

[0047] 图3是图示了图2A的支撑丝230的细节的电极200的横截面。图3与图2A不同在于省略了嵌入层240以求简洁。在各种实施例中，支撑丝直径310可以是小于10纳米、在10与100纳米之间、在100与500纳米之间和大于500纳米。支撑丝直径310可以沿着支撑丝230的长度变化。

[0048] 在各种实施例中，支撑丝230的高度320为约一微米至约100微米、100微米至500微米、500微米至约1000微米、或者大于约1000。这一高度可以在支撑丝230倾斜或者弯曲时变化。用于支撑丝230生长的启动部位330可以包括经播种的基部，其中最终层260在支撑丝230的生长完成之后保持附着到种子层的先前层。可选地，支撑丝230包括丝延伸末梢340，其中最终层与其余种子层分离，在生长完成之后驻留于支撑丝的末梢上。

[0049] 图4A图示了根据本发明各种实施例的电极400的横截面，电极400包括作为图2A的电极延伸200的一个替代实施例的电极延伸420。图4A与图2A不同在于图4A中所示电极延伸420包括一个或者多个分枝。具体而言，电极延伸420包括支撑丝430，该支撑丝包括在与种子层215的单点接触的共享单个主干450的多个分枝420a、420b和420c。电极延伸420还包括可以向包括分枝420a-420c的支撑丝430施用的嵌入层440。支撑丝430和嵌入层440是支撑丝230和嵌入层240的替代实施例。图4A中所示多个分枝420a-420c提供电极延伸420的有效表面积增加并且因此提供DAM在嵌入层440中的有效体积和电极400的表面体积增加。电极400可以包括多个电极延伸420。电极可以包括多个电极延伸220和420的混合。

[0050] 图4B图示了电极400的替代实施例的横截面。电极400包括电极延伸425。图4B与图4A不同在于电极延伸425的嵌入层440包括由DAM形成的嵌入分枝445。通常，嵌入分枝445的分枝结构为0-10纳米级。然而在一些实施例中，分枝结构尺寸可以大于十纳米。类似地，DAM如本文别处所示可以在电极延伸220的嵌入层240中形成分枝。电极400可选地包括多个电极延伸425。电极400可以包括多个电极延伸220、420和/或425的混合物。

[0051] 图4C是图示了图4A的支撑丝430的细节的横截面。图4C与图4A和4B不同在于省略了嵌入层440以求简洁。图4C与图3不同在于图4C中所示支撑丝430包括一个或者多个分枝430a-430c，而图3中所示支撑丝230未包括分枝。可以使用多种方法来生成支撑丝分枝430a-430c。例如在一种方法中通过在出现生长之时改变反应性气体流量、反应性气体类型和温度来生成支撑丝分枝430a、430b和430c。CNT/CNF/NW生长领域的普通技术人员应该理解存在生长附加分枝430a、430b和430c的其它方法。尽管将支撑丝430图示为具有三个支撑丝分枝430a-430c，但是支撑丝430可以包括更多的分枝或者更少的分枝。

[0052] 图5A图示了根据本发明各种实施例的电极500的横截面。电极500是电极200和400的一个替代实施例。电极500包括延伸层510。延伸层510包括多个电极延伸520的阵列。电极延伸520例如包括电极延伸220、420和/或425，比如图2A、4A和4B中分别图示的电极延伸。电极500如本文别处讨论的那样还可以包括具有嵌入延伸的电极延伸225。

[0053] 图5B图示了图5A的电极500的支撑丝230和430的细节。图5B与图5A不同在于省略了电极延伸520的嵌入层240和440以求简洁。如图5A和图5B中所示电极延伸520可选地包括分别如图3和图4C中所示支撑丝230和/或430的有序的或者半有序的总体。电极延伸520提供经过支撑丝230和/或430通向衬底210的电路径。可选地，在各种应用中使用更高电阻。支撑丝230和/或430也提供用于DAM的沉积/生长的机械基部。支撑丝230和/或430还向电极延伸520提供用于在DAM在嵌入期间膨胀和/或收缩期间支撑嵌入层240和440并且防止嵌入层破裂和/或电极延伸520从衬底210分离的强度(例如张拉强度、压缩强度、剪切强度等)。

[0054] DAM可以涂覆一些而非所有支撑丝230和/或430。在一些实施例中，大多数支撑丝是用DAM涂覆的。然而支撑丝230和/或430的主干235可以保持未被涂覆，基本上未被涂覆或者最小程度地被涂覆。这具有的效果在于允许嵌入层240和/或440中的DAM在膨胀/收缩期间弯曲和移动而又减小支撑丝230和/或430在种子层215从衬底分离的可能性。在各种实施例中，嵌入层覆盖支撑丝230和/或430的90到99％、75到90％、25到75％、和少于25％。

[0055] DAM在嵌入层240和/或440中的厚度可以取决于支撑丝230和/或430的各种特征。这些特征包括最近邻支撑丝的间距或者支撑丝间距530和支撑丝230和/或430的直径310。

[0056] DAM可以使用各种方法生长/沉积于支撑丝230和/或430上以形成嵌入层440。这些

方法包括蒸发、溅射、PEVCD、低压化学气相沉积(LPCVD)、VLS、电镀和非电沉积。

[0057] 各种方法可以用来实现延伸层510的适当高度。这些方法的例子包括在进行定向沉积之时取决于经生长的支撑丝230的长径比;电沉积或无电沉积于底层以隔离主干;溅射和光蚀刻掩模层以打开支撑丝230至DAM生长/沉积;在支撑丝230和/或430生长之前预耦合层隔离(即掩模种子位置);修改支撑丝230和/或430的生长参数以实现有利的长径比(比如树状结构),或者进行沉积和定向回蚀以使支撑丝230和/或430免于为DAM所覆盖。

[0058] 在一些实施例中,支撑丝230和/或430的初始生长的直径310取决于种子层215的最终层厚度。例如在各种实施例中,种子层215的厚度可以小于150埃、在150与500埃之间、和大于500埃。用于种子层215的最终层的材料也可以控制支撑丝的初始直径310。例如,给定的镍的厚度在支撑丝230和/或430的初始生长期间产生的支撑丝直径310可以与相同的铁的厚度所产生的直径明显不同。标准光刻技术可以用来在种子层215的最终层260上印刷预定直径的启动部位330,其继而在支撑丝230和/或430生长的启动期间控制直径310。

[0059] 可以按照每单位面积的启动部位来表达延伸层510的启动密度540。启动密度540取决于支撑丝间距530的平均值。可以按照每单位面积的末梢500来表达延伸层510的面密度560。面密度560取决于启动密度和每个支撑丝230和/或430的末梢550的平均数目。启动密度540和面密度560以及支撑丝间距530可以部分地取决于与控制直径310相同的参数。在各种实施例中,最终种子层的厚度、材料选择、不同的反胶束过程技术、光刻模式等都可以对确定启动密度540和/或面密度560起作用。在一些实施例中,支撑丝间距530受支撑丝230和/或430的直径310影响。

[0060] 支撑丝230和/或430到衬底210的粘合性部分地取决于种子层的材料选择和所用的具体生长过程。在一些实施例中,碳化物可以形成于CNT/CNF的基部以提供粘合性,因此意味着末梢生长。基部生长在一些示例中也可以提供粘合性。

[0061] 图6A图示了图2A的电极延伸220的实施例沿着线a-a截取的横截面。DAM示于图6A中,DAM形成围绕支撑丝230的层。图6B图示了图2A的电极延伸220的实施例沿着线a-a截取的横截面。图6B与图6A不同在于图6B的嵌入层240包括使用本文别处讨论的用形成纳米结构的各种方法产生的DAM突起610。DAM突起包括基部620和末梢630。基部间隔640是在相邻DAM突起610的DAM基部620之间的距离。末梢间隔650是在相邻DAM突起610的DAM末梢630之间的距离。用于DAM基部间隔640的最小距离约为零。

[0062] 图6C图示了图2A的电极延伸220的实施例沿着线a-a截取的横截面。图6C与图6A不同在于电极延伸220包括与图4B中所示分枝430a-43-c相似的分枝670。分枝670包括嵌入层240。嵌入层240可选地未覆盖整个分枝670。因此,沿着分枝670在嵌入层240与支撑丝230之间形成分枝主干660。在一些实施例中,分枝末梢间隔距离655取决于为嵌入层240选择的厚度,并且分枝基部间隔距离645取决于嵌入层440的膨胀和分枝670的直径。

[0063] 图7图示了根据本发明各种实施例的支撑丝的更多实施例。这些实施例包括支撑帽710和支撑领720。支撑帽710和支撑领提供嵌入层240可以附着到的附加表面区域。支撑领720可以设置于启动部位附近(可选地与种子层215接触)或者沿着支撑丝230或者其分枝的长度的任一处。

[0064] 在一些实施例中,选择支撑帽710和/或支撑领720的宽度以在嵌入层240完全膨胀时至少与嵌入层的宽度一样大。例如,如果嵌入层在完全膨胀时具有160纳米的直径,那么

支撑帽710和/或支撑领720至少为160纳米。

[0065] 在各种实施例中，支撑帽710和/或支撑领720可以充当DAM的锚定点以及针对DAM沿着电极延伸425的长度膨胀的约束。例如支撑帽710可以被配置成防止DAM由于反复膨胀和收缩而从支撑丝430的末端移开。支撑帽710和/或支撑领720是支撑丝430的直径变化的例子。其它变化是可能的。例如，可以周期地、逐渐地和/或骤然地改变直径。在一些实施例中，支撑丝430在远离衬底210处相对于邻近衬底210处具有更大直径。

[0066] 图8图示了根据本发明各种实施例的产生和可选地使用电极的方法。在接收传导衬底的步骤810中接收衬底210。可以预备衬底210用于种子层215的添加或者支撑丝230的直接附着。衬底210可以由第三方提供或者可以由执行图8的方法的这一方制造。

[0067] 在可选地形成种子层的步骤815中，在衬底210上形成种子层215。形成种子层的步骤815在支撑丝230直接附着到衬底210的实施例中是可选的。在一些实施例中，形成种子层的步骤815包括沉积或者生长种子层215的多个子层。

[0068] 在形成支撑丝的步骤820中，多个支撑丝230形成于种子层215或者衬底210上。在各种实施例中，形成的支撑丝230具有至少5:1、10:1、20:1、50:1或者100:1的长径比(长度/宽度)。

[0069] 在涂覆步骤825中，用嵌入层240涂覆在形成支撑丝的步骤820中形成的支撑丝230以形成电极。如本文别处讨论的那样，支撑丝230的主干235可选地保留为未被涂覆或者有厚度比支撑丝230的其它区域小的涂层。在各种实施例中，涂覆于支撑丝230上的嵌入层240可以具有比支撑丝230大至少两倍、五倍或者十倍的离子吸附或者吸收容量。

[0070] 在可选的电解质步骤830中在电解质溶剂中放置在步骤825中形成的电极。电极可以是阴极或者阳极。在一些实施例中，放置经涂覆的支撑丝230与电解质接触将引起嵌入层240的离子吸收和膨胀。

[0071] 在可选的电池组步骤835中，在可再充电电池组的一个电池中放置在步骤825中形成的电极。电极可以用作阴极或者阳极。在一些实施例中，使用步骤825形成的电极使用于可再充电电池组的阴极和阳极中。

[0072] 在可选的循环电池组步骤840中，反复循环(充电和放电)步骤835的电池组。在该过程中，嵌入层240反复吸收和解吸离子而不用使多个支撑丝230脱离衬底210。已经发现使用这里描述的经改进的电极的一些实施例的可再充电电池组可以完全循环600次以上而不大量损失电荷携带容量。这一循环能力可以取决于主干235的存在或者尺寸。可以实现这一进行反复循环的能力而同时又实现电荷容量相对于缺乏嵌入层440的系统提高六倍以上。

[0073] 本文具体图示和/或描述了若干实施例。然而能理解修改和变化为上述教导所覆盖并且在所附权利要求的范围内而不脱离其精神实质和预期的范围。例如，附加粘结剂层可以用来覆盖包括电极延伸220的电极。粘结剂层可以包括配置成向和从嵌入层240传递离子的离子可渗透膜。

[0074] 本文描述的实施例是对本发明的举例说明。由于参照示例描述本发明的这些实施例，所以对所描述的方法和/或具体结构的各种修改或者适应可以变得为本领域技术人员所清楚。依赖于本发明的教导并且让这些教导发展本领域的所有这样的修改、适应或者变化视为在本发明的精神实质和范围内。因此，这些描述和附图不应理解成有限制意义，因为理解本发明决不仅限于所示实施例。

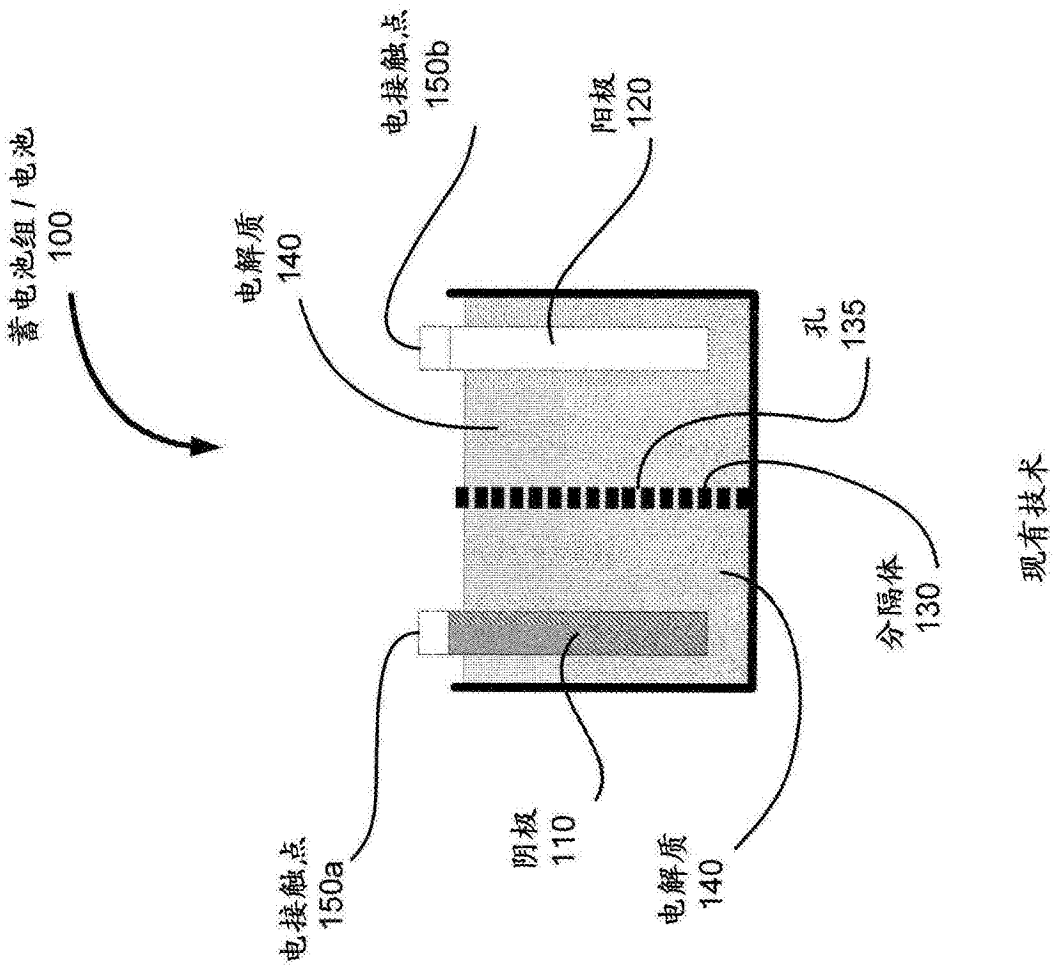

蓄电池组 / 电池
100
电解质
140
电接触点
150b
阳极
120
孔
135
分隔体
130
现有技术
电接触点
150a
阴极
110
电解质
140

图1

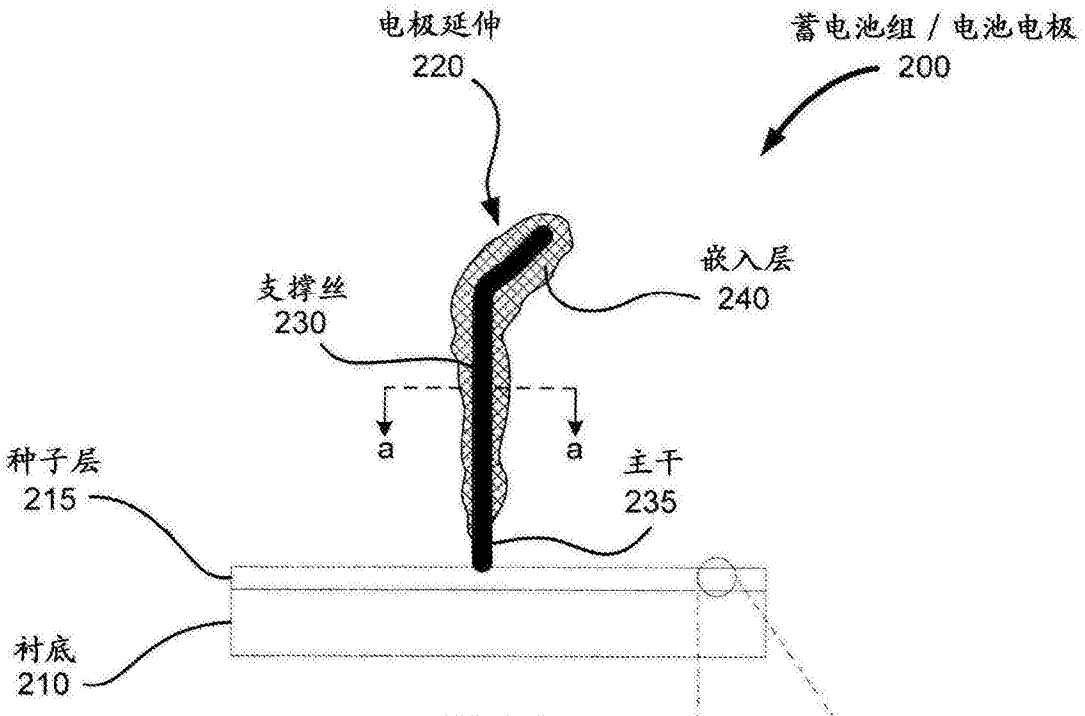

电极延伸
220
蓄电池组 / 电池电极
200
嵌入层
240
支撑丝
230
a
a
种子层
215
主干
235
衬底
210

图 2A

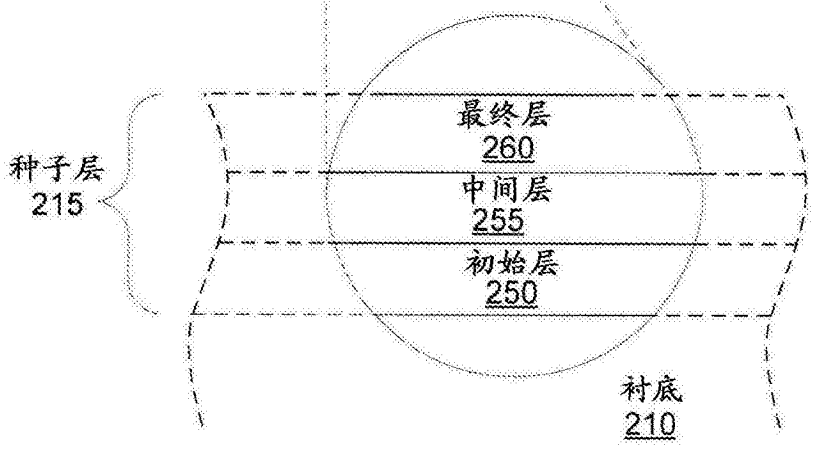

种子层
215
最终层
260
中间层
255
初始层
250
衬底
210

图 2B

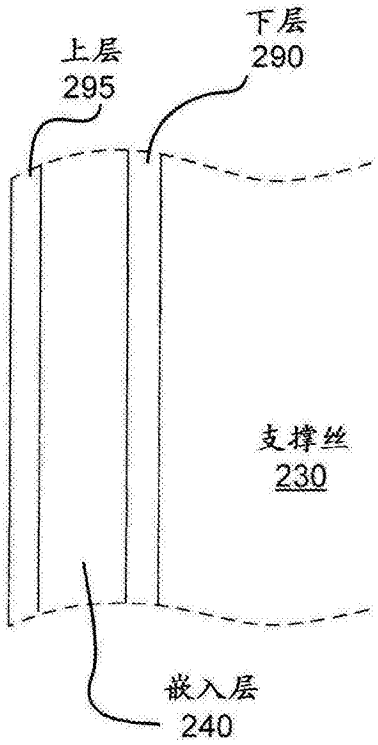

上层
295
下层
290
支撑丝
230
嵌入层
240

图 2C

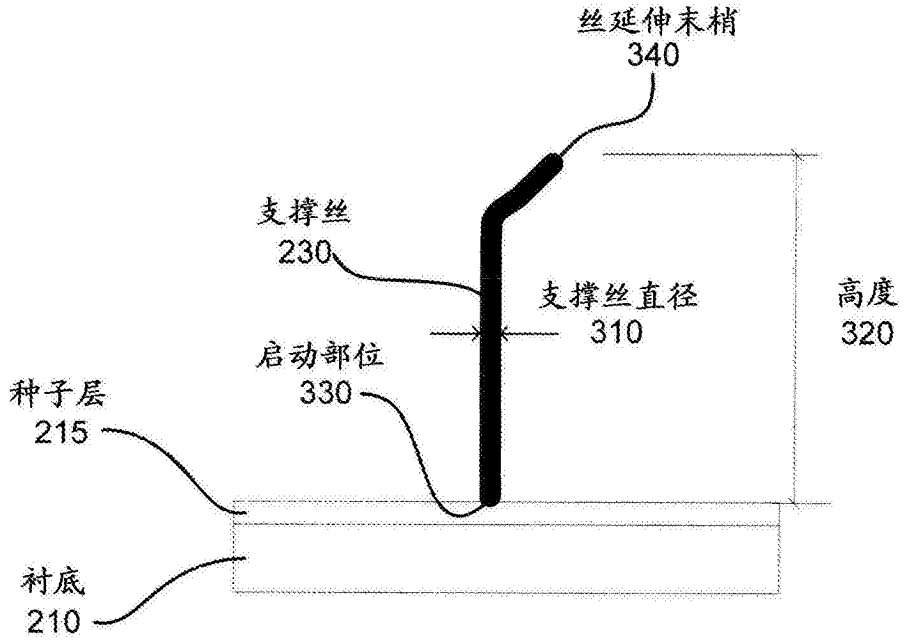

丝延伸末梢
340
支撑丝
230
支撑丝直径
310
高度
320
启动部位
330
种子层
215
衬底
210

图3

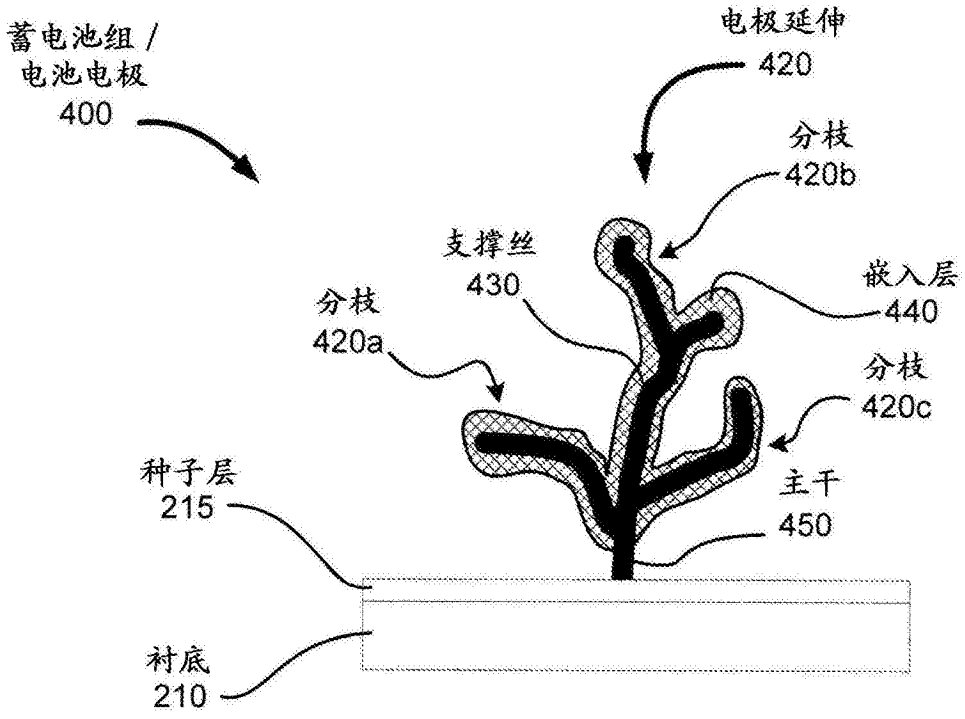

蓄电池组 /
电池电极
400
电极延伸
420
分枝
420b
支撑丝
430
嵌入层
440
分枝
420a
分枝
420c
主干
450
种子层
215
衬底
210

图4A

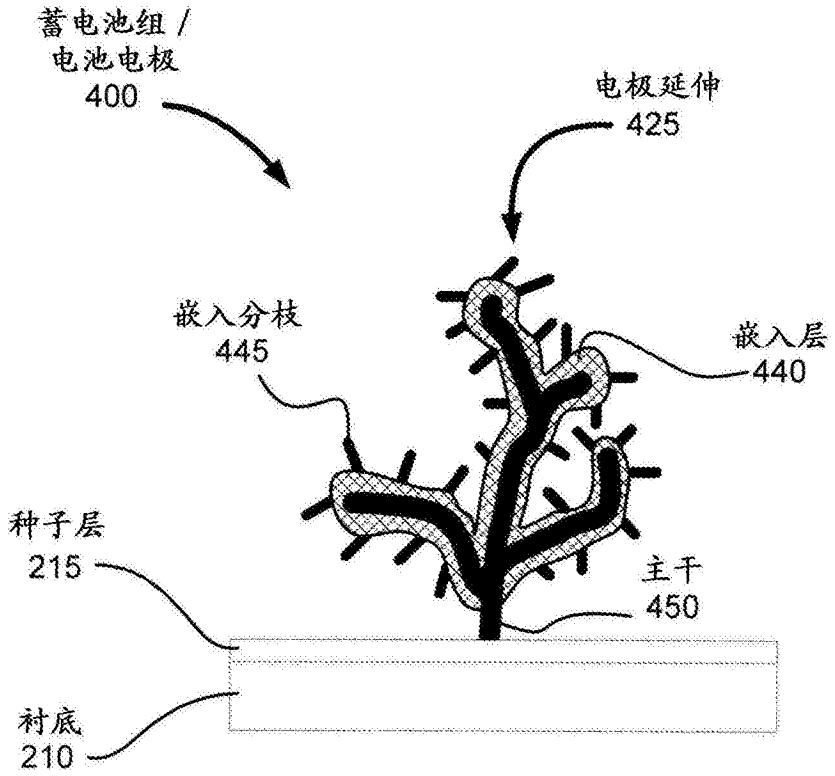


图4B

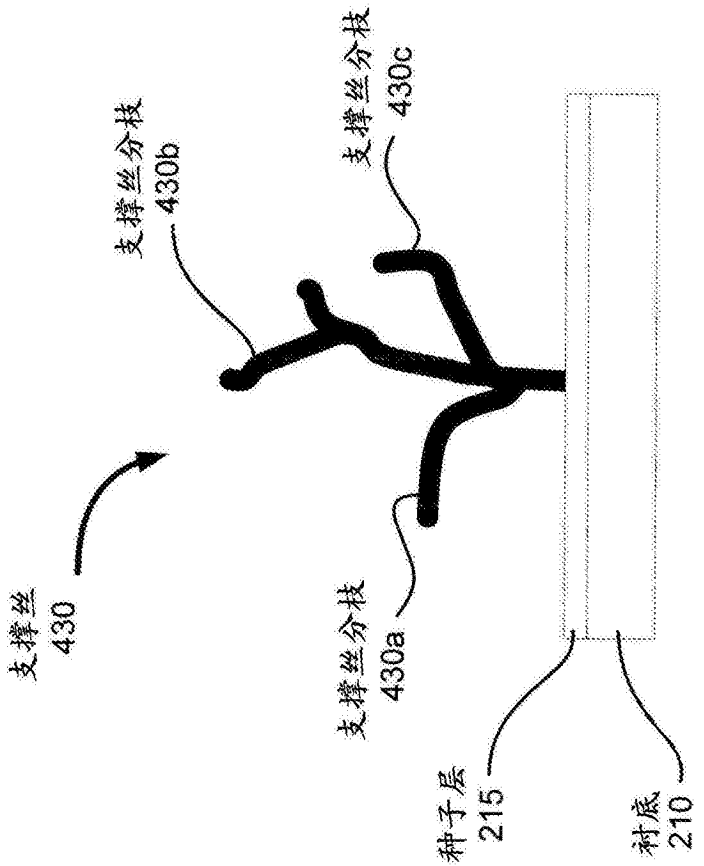


图4C

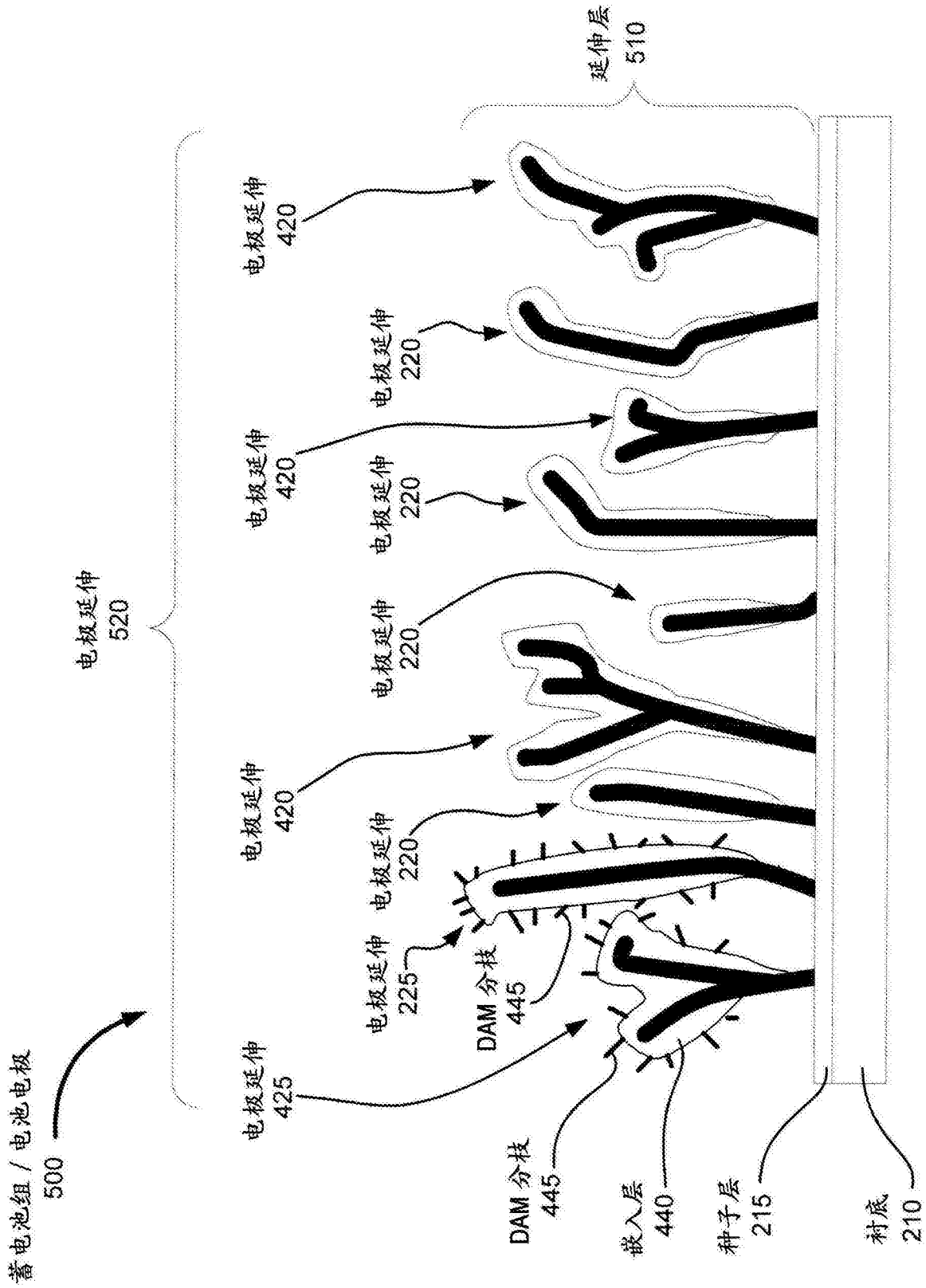

蓄电池组 / 电池电极
500
电极延伸
520
电极延伸
425
电极延伸
225
DAM 分枝
445
电极延伸
420
电极延伸
220
电极延伸
420
电极延伸
220
电极延伸
420
电极延伸
220
电极延伸
220
延伸层
510
DAM 分枝
445
嵌入层
440
种子层
215
衬底
210

图5A

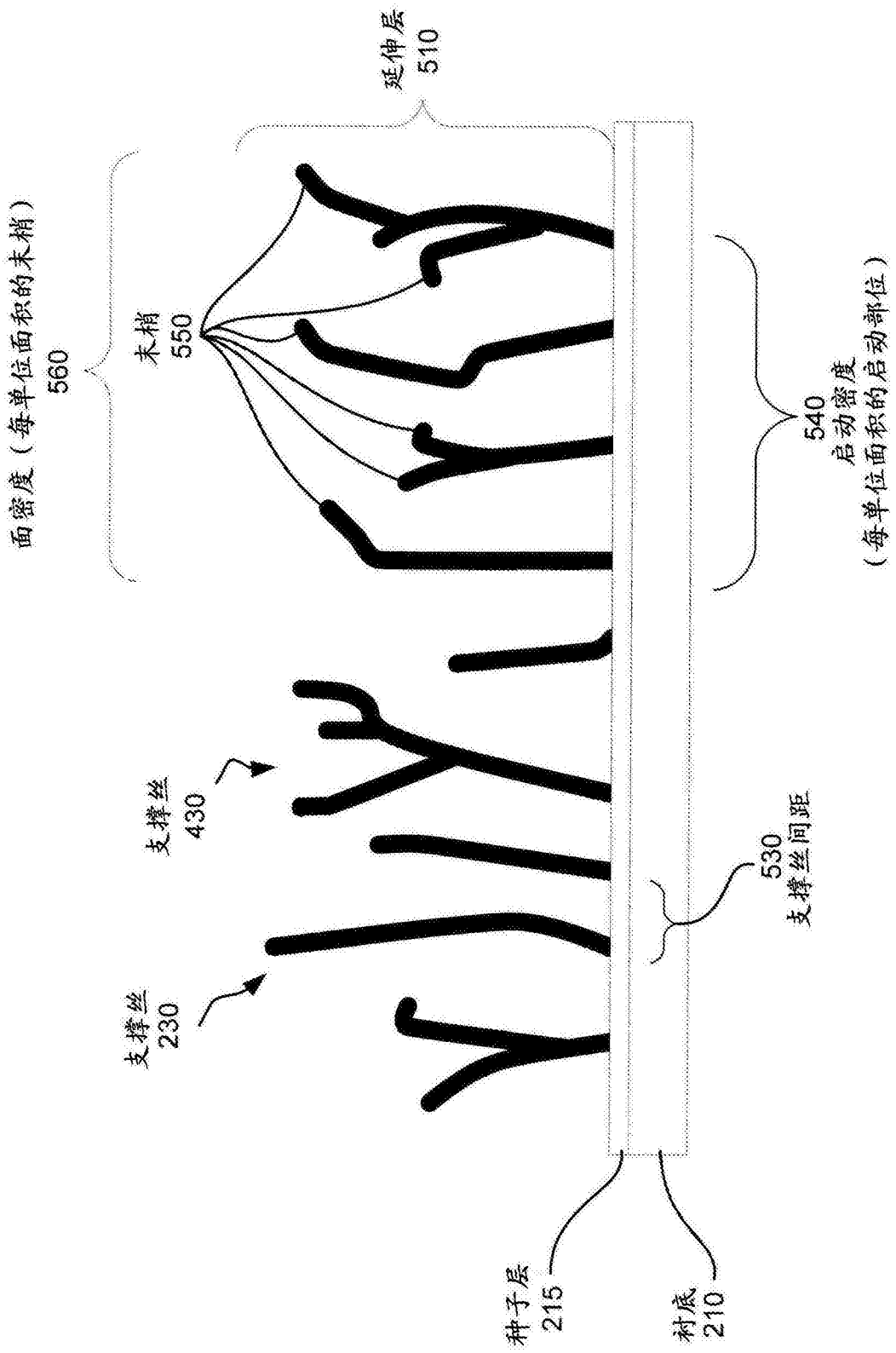

延伸层
510
面密度（每单位面积的末梢）
560
末梢
550
支撑丝
230
支撑丝
430
530
支撑丝间距
540
启动密度
（每单位面积的启动部位）
种子层
215
衬底
210

图5B

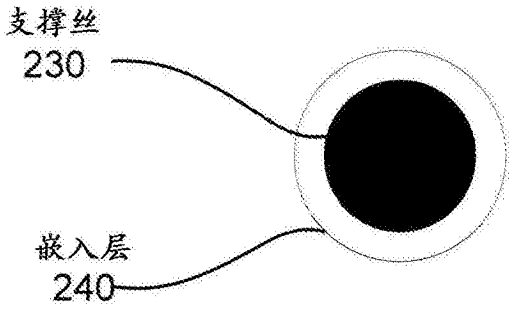

支撑丝
230
嵌入层
240

图6A

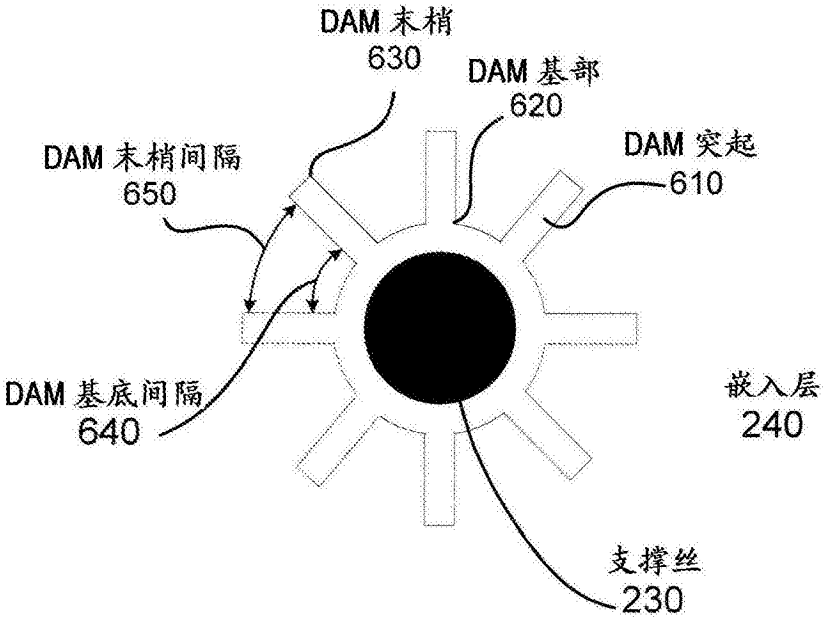

DAM 末梢
630
DAM 基部
620
DAM 突起
610
DAM 末梢间隔
650
DAM 基底间隔
640
嵌入层
240
支撑丝
230

图6B

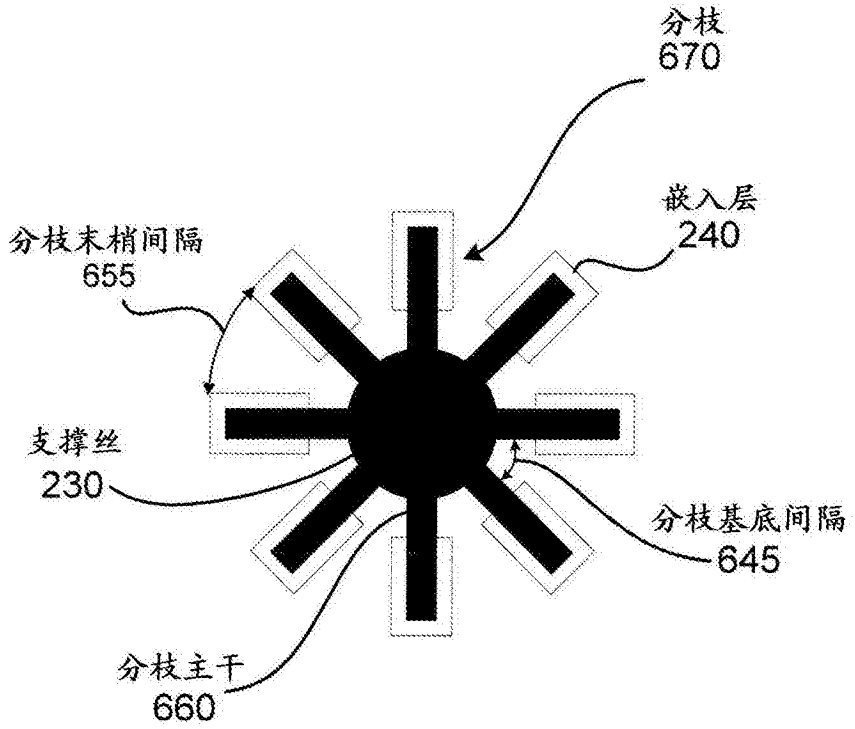

分枝
670
嵌入层
240
分枝末梢间隔
655
支撑丝
230
分枝基底间隔
645
分枝主干
660

图6C

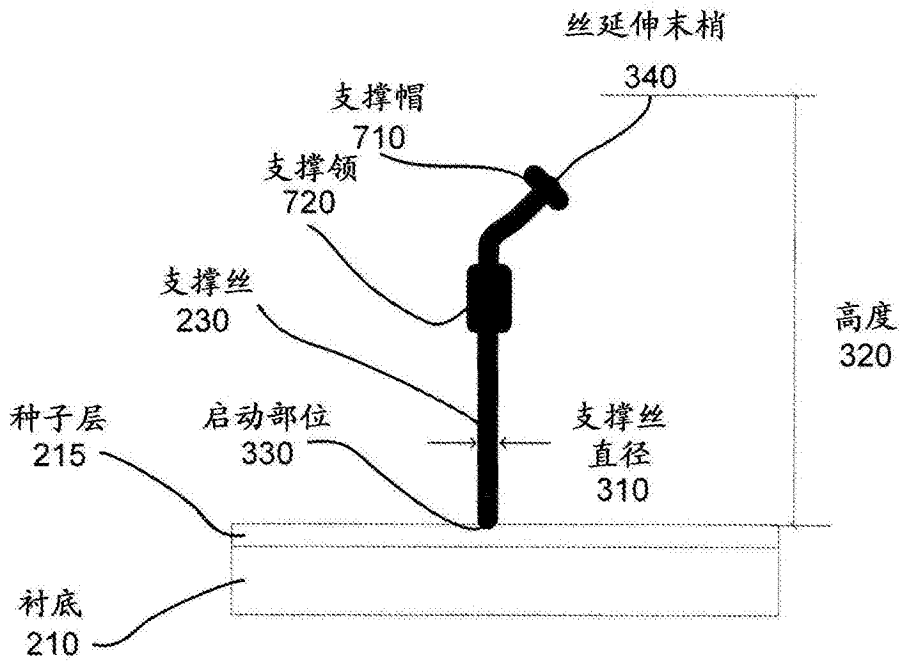

丝延伸末梢
340
支撑帽
710
支撑领
720
支撑丝
230
高度
320
种子层
215
启动部位
330
支撑丝
直径
310
衬底
210

图7

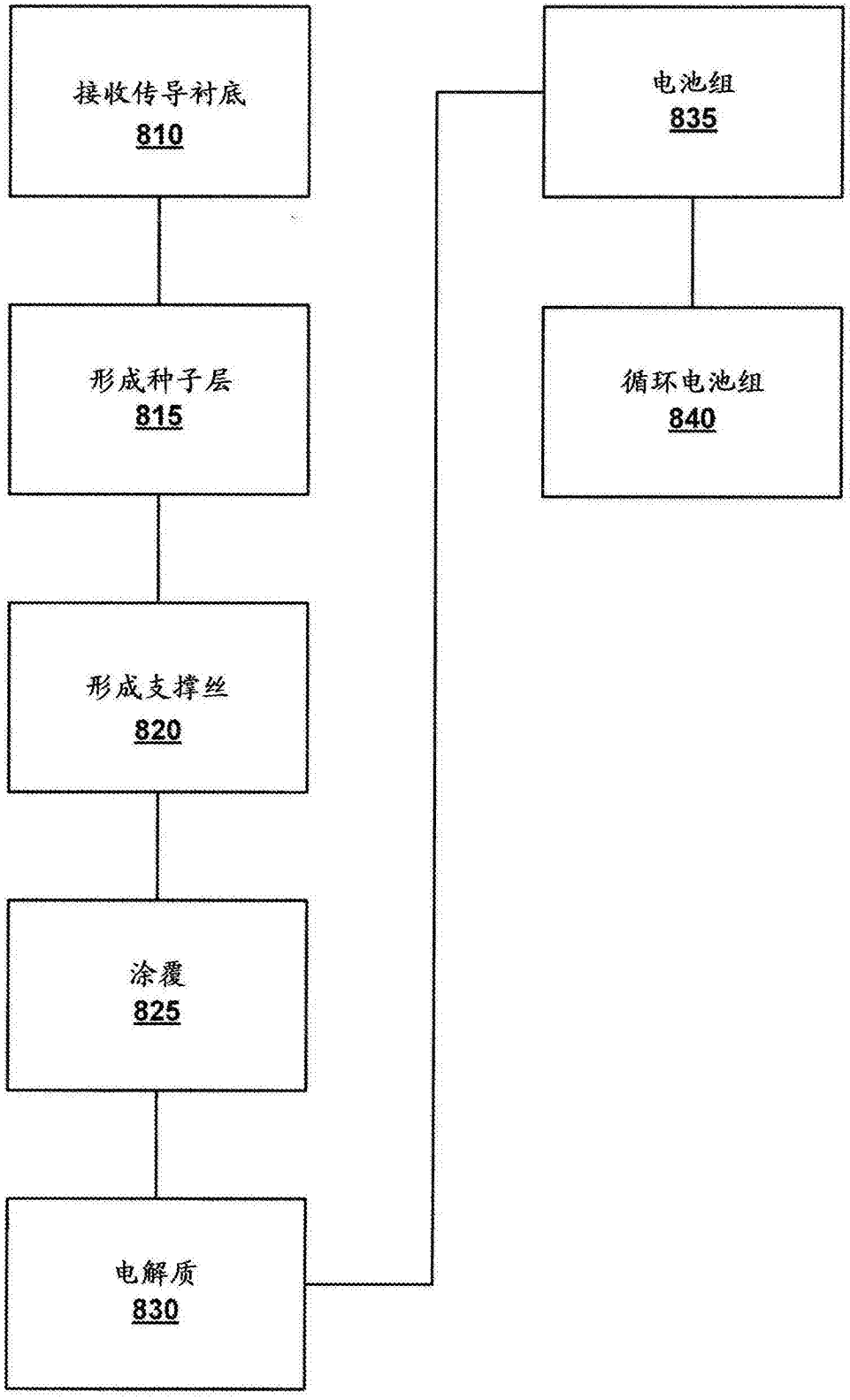

接收传导衬底
810
形成种子层
815
形成支撑丝
820
涂覆
825
电解质
830
电池组
835
循环电池组
840

图8