



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103947015 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201280054099.2

布鲁诺·维耶曼

(22)申请日 2012.10.30

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103947015 A

代理人 丁业平 金小芳

(43)申请公布日 2014.07.23

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

1159886 2011.11.02 FR

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

C25D 13/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.04

C25D 9/04(2006.01)

H01M 4/1391(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/052514 2012.10.30

(56)对比文件

US 5518839 A, 1996.05.21,

JP 特开2002-42792 A, 2002.02.08,

CN 1945881 A, 2007.04.11,

US 2008/0226986 A1, 2008.09.18,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/064779 FR 2013.05.10

审查员 于涛

(73)专利权人 I-TEN公司

地址 法国罗纳-阿尔卑斯大区罗纳省

(72)发明人 法比安·加邦 弗雷德里克·布耶

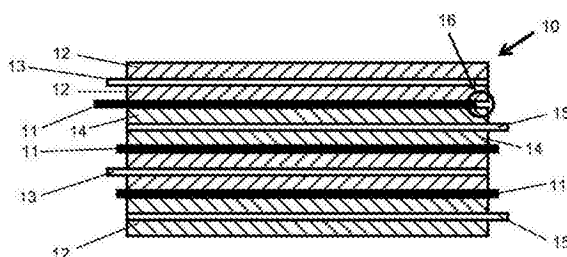
权利要求书4页 说明书26页 附图23页

(54)发明名称

全固态薄膜电池的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种全固态薄膜电池的制造方法,所述电池包括阳极材料层、固态电解质材料层和阴极材料层,在该方法中,所述这三层均是通过电泳法沉积的;所述阳极层和所述阴极层均沉积在导电基底上,该导电基底优选为薄金属片或带、或金属化的绝缘片、带或膜,其中所述导电基底或其导电元件能够充当电池集电体;并且所述电解质层沉积在阳极和/或阴极层上。该方法还包括至少这样一个步骤,其中将所述片或带层叠从而形成至少一个有以下层叠结构的电池:“集电体/阳极/电解质/阴极/集电体”。



1. 一种全固态薄膜电池的制造方法,所述电池包括阳极材料膜(阳极膜)、固体电解质材料膜(电解质膜)和阴极材料膜(阴极膜),所述方法的特征在于:

-这三种膜均是采用电泳法从活性材料的颗粒的悬浮液中沉积的;

-所述阳极膜和所述阴极膜均沉积在导电基底上,所述导电基底或其导电元件能够充当电池集电体;

-所述电解质膜沉积在阳极和/或阴极膜上;

并且特征在于,所述方法还包括至少一个这样的步骤,在该步骤中将所述片或带层叠,从而形成至少一个具有“集电体/阳极/电解质/阴极/集电体”型层叠结构的电池,所述活性材料的颗粒的平均尺寸D50小于100nm,并且所述活性材料为阴极材料、电解质材料或阳极材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述导电基底为薄金属片或带、或金属化的绝缘片或带或膜。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:还包括至少一个所谓的固结步骤,该固结步骤的目的在于提高通过电泳沉积的膜中至少一者的密度,

该至少一个固结步骤可在具有至少一个阳极膜或至少一个阴极膜的所述导电基底上进行,

所述至少一个阳极膜或阴极膜可被覆有至少一个电解质膜,

并且所述至少一个固结步骤可在层叠之前进行,以及/或者在所述层叠结构上进行,

所述至少一个固结步骤包括机械致密化步骤和/或在温度 T_R 下的退火步骤, T_R 不超过进行所述退火步骤的阳极材料、阴极材料或电解质材料中熔融温度最低的那种材料的熔融或分解温度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)的0.7倍。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述固结步骤后的所述阳极膜、电解质膜和阴极膜中的至少一者的孔隙率低于15%。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述温度 T_R 不超过进行所述退火步骤的阳极材料、阴极材料或电解质材料中熔融温度最低的那种材料的熔融或分解温度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)的0.5倍。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述温度 T_R 不超过进行所述退火步骤的阳极材料、阴极材料或电解质材料中熔融温度最低的那种材料的熔融或分解温度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)的0.3倍。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:固结步骤在所述层叠步骤之后进行。

8. 根据权利要求1所述的全固态薄膜电池的制造方法,包括以下步骤:

(a) 提供含有“P+”颗粒的第一胶体悬浮液“SP+”,将其称作“阴极材料”悬浮液;

(b) 提供含有“P-”颗粒的第二胶体悬浮液“SP-”,将其称作“阳极材料”悬浮液;

(c) 提供含有“Pn”颗粒的第三胶体悬浮液“SPn”,将其称作导电性“固态电解质材料”悬浮液;

(d) 提供导电基底;

(e) 在对电极的存在下,将第一导电基底浸没在含有阴极材料P+颗粒的所述SP+悬浮液的浴中,然后在所述第一导电基底和所述对电极之间施加电压,从而获得在所述第一导电材料基底上的含有阴极材料P+颗粒的电泳沉积物;

(f) 在对电极的存在下,将第二导电基底浸没在含有阳极材料P-颗粒的所述SP-悬浮液的浴中,然后在所述第二基底和所述对电极之间施加电压,从而获得在所述导电材料基底上的含有阳极材料P-颗粒的电泳沉积物;

(g) 在对电极的存在下,将在步骤(e)中被覆的第一基底和/或在步骤(f)中被覆的第二基底浸没在固态电解质材料Pn颗粒的所述SPn悬浮液的浴中,然后在所述第一和/或第二被覆基底和对电极之间施加电压,从而获得在所述基底上的无机固体电解质材料颗粒的电泳沉积物;

(h) 层叠阴极基底和阳极基底以获得电池。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:所述导电基底为带或片状。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:SP+和/或SP-和/或SPn颗粒的电泳沉积通过阴离子电泳进行。

11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:步骤(h)包括热固结步骤,所述热固结步骤可在机械固结步骤之后或与机械固结步骤相伴进行。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于:所述机械固结步骤为等静压或震动。

13. 根据权利要求3、5、6、7或11所述的方法,其特征在于:所述固结步骤在真空中或在惰性气氛中进行。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:用于沉积阳极膜和阴极膜的导电基底由铝制成。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于:所述基底的厚度介于1和10 μm 之间。

16. 根据权利要求14或15所述的方法,其特征在于:所述基底是通过对铝箔进行电解抛光而制备的。

17. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述阳极材料、阴极材料和/或固态电解质材料中的纳米颗粒的平均尺寸 D_{50} 小于1 μm 。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于:所述阳极材料、阴极材料和/或固态电解质材料中的纳米颗粒的平均尺寸 D_{50} 小于100nm。

19. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于:所述阳极材料、阴极材料和/或固态电解质材料中的纳米颗粒的平均尺寸 D_{50} 小于50nm。

20. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于:所述阳极材料、阴极材料和/或固态电解质材料中的纳米颗粒的平均尺寸 D_{50} 小于30nm。

21. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述阳极材料选自下面材料中的一种或多种:

(i) 氮氧化锡(通式 SnO_xN_y);

(ii) 混合硅锡氮氧化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$,其中 $a>0, b>0, a+b\leq 2, 0<y\leq 4, 0<z\leq 3$)(也称作SiTON);以及以下形式的氮氧化物: $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$,其中 $a>0, b>0, a+b\leq 2, 0<c<10, 0<y<24, 0<z<17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 和 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$,其中 X_n 为元素F、Cl、Br、I、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、Ge、Pb中的至少一种;

(iii) Si_xN_y 型氮化物、 Sn_xN_y 、 Zn_xN_y 、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (其中 $\text{M}=\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}$);

(iv) 氧化物 SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于:所述混合硅锡氮氧化物为

$\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ 。

23. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于:所述阳极材料选自 Si_xN_y 型氮化物(其中 $x=3$ 且 $y=4$)、 Sn_xN_y 型氮化物(其中 $x=3$ 且 $y=4$)、 Zn_xN_y 型氮化物(其中 $x=3$ 且 $y=4$)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 型氮化物(其中 $\text{M}=\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}$)。

24. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于:所述阳极材料为 $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ 。

25. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述阴极材料选自以下 M_x 材料中的一种或多种:

-氧化物 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (其中 x 选自于 $\text{Al}、\text{Fe}、\text{Cr}、\text{Co}、\text{Rh}、\text{Nd}$ 、其它稀土元素,并且其中 $0 < x < 0.1$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;

-磷酸盐 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;

-以下硫族化物的各种各样的锂化物的形式: V_2O_5 、 V_3O_8 、 TiS_2 、 TiO_yS_z 、 WO_yS_z 、 CuS 、 CuS_2 。

26. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述电解质材料选自以下 M_x 材料中的一种或多种:

-基于氮氧化锂和磷的锂化合物(称作 LiPON),其形式为 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{N}_z$,其中 $x \sim 2.8$, $2y+3z \sim 7.8$ 且 $0.16 \leq z \leq 0.4$,也可以是以下形式的所有变体: $\text{Li}_w\text{P}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{S}_z$,其中 $2x+3y+2z=5=w$ 且 $3.2 \leq x \leq 3.8$, $0.13 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.2$, $2.9 \leq w \leq 3.3$,或者 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$,其中 $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2.9 \leq t \leq 3.3$, $0.94 \leq x \leq 0.84$, $0.094 \leq y \leq 0.26$, $3.2 \leq u \leq 3.8$, $0.13 \leq v \leq 0.46$, $0 \leq w \leq 0.2$;

-基于氮氧化锂、磷和硅的锂化合物(称作 LiSiPON);

- LiBON 、 LiBSO 、 LiSiPON 、 LiSON 、硫代- LiSiCON 、 LiPONB 类型的锂氮氧化物(其中 $\text{B}、\text{P}$ 和 S 各自代表硼、磷和硫);

-化合物 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiAlGaSP_4 ;

-基于以下的配制物: Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 LiF 、 P_2S_3 、 Li_2S 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M}=\text{Ge}、\text{Ti}$ 和/或 Hf ,并且其中 $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 0.6$)。

27. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于:所述电解质材料为 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 。

28. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于:所述电解质材料为 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ 。

29. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于:所述电解质材料选自基于以下的配制物: $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $0.30\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3-0.44\text{LiI}$ 、 $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$ 、 $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$ 、 $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$ 、 $0.7\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{P}_2\text{S}_5$ 。

30. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:电子传导性纳米颗粒和/或锂离子传导性纳米颗粒同时沉积作为电极材料纳米颗粒。

31. 根据权利要求30所述的方法,其特征在于:所述传导性纳米颗粒由陶瓷或玻璃陶瓷材料构成。

32. 根据权利要求31所述的方法,其特征在于:所述陶瓷或玻璃陶瓷材料选自以下材料: LiPON 型化合物、 LiSiPON 型化合物、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 LiF 、 P_2S_3 、 Li_2S 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、

$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中 $\text{M}=\text{Ge}、\text{Ti}、\text{Hf}$ 并且 $0< x < 1$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$, ($0=< x < 0.8$; $0=< y < 1.0$; $0=< z < 0.6$)、粉末混合物 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $30\text{Li}_2\text{S}-26\text{B}_2\text{S}_3-44\text{LiI}$ 、 $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$ 、 $2\text{Li}_3\text{PO}_4-98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$ 、 $(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})/\text{AlPO}_4$ (比例为2:1)、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 LiBO_2 、 LiPON 、 LiBSO 、 LiSiPON 、 LiSON 、硫代- LiSiCON 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiPONB 、 LiAlGaSP_4 。

33. 根据权利要求31或32所述的方法, 其特征在于: 所述传导性纳米颗粒选自 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{Nb}_{0.46}$ 型化合物。

34. 根据权利要求31或32所述的方法, 其特征在于: 所述传导性纳米颗粒选自 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{Ni}_{1.0}$ 型化合物。

35. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于: 所述 SP^+ 、 SP^- 和 SPn 悬浮液中的至少一种不含任何稳定剂。

36. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于: 所述 SP^+ 、 SP^- 和 SPn 悬浮液中的至少一种含有介于2和20g/L之间的干固体份。

37. 根据权利要求8所述的方法, 其特征在于包括: 在沉积 P^+ 、 P^- 和/或 Pn 颗粒的步骤之前, 沉积旨在降低导电带的 ξ 电位的化合物的步骤。

38. 一种全固态薄膜电池, 其能够根据权利要求1至37中任意一项所述的方法获得。

39. 根据权利要求38所述的电池, 其特征在于: 其具有高于250Wh/kg和/或高于500Wh/升的能量密度。

40. 根据权利要求38或39所述的电池, 其特征在于: 其还包括含有金属元素的至少一个覆膜, 即设置在电极的边缘上的终端膜(81、82、83), 以及覆盖所述电池的其他面的绝缘保护膜(80), 使得所述绝缘保护膜(80)和所述至少一个金属覆膜(81、82、83)形成所述电池的密封性保护, 以与环境空气隔开。

全固态薄膜电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域,具体而言涉及锂离子电池领域。最具体而言,其涉及全固态锂离子电池以及这种薄膜型电池的新制造方法。

背景技术

[0002] 用于向独立的电气装置(如电话和笔记本电脑、便携设备、独立式传感器)供电、或者用于为电动汽车提供牵引力的理想电池应该具有长寿命、能够储存大量的能量和功率储备,并且不存在过热或者甚至可能爆炸的风险。

[0003] 当前,这些电气装置基本上由锂离子电池(本文称为“Li离子”电池)供电,在各种提议的储存技术中,其具有最好的能量密度。另一方面,Li离子电池可利用不同的结构和不同化学组成的电极制成。

[0004] 许多文章和专利中都记载了制备Li离子电池的方法,2002年(Kluever Academic/Plenum出版社)出版的“锂离子电池的进展(Advances in Lithium-Ion Batteries)”一书(W.van Schalkwijk和B.Scrosati)中全面地列出了这些方法。Li离子电池可通过印刷技术(特别是辊涂、刮刀、带式铸造)来制造。这些技术可用于制备厚度介于50至400 μm 之间的沉积物。可通过改变沉积物的厚度及其孔隙率以及活性颗粒的尺寸来调节电池的功率和能量。沉积形成电极的墨(或糊状物)含有活性材料颗粒,还有粘结剂(有机的)、在颗粒间形成电接触的碳粉、以及在电极干燥步骤中被蒸发的溶剂。对电极进行压延步骤,以提高颗粒间电接触的性能并且使沉积物致密化。在该压缩步骤之后,电极活性颗粒占该沉积物体积的约60%,这意味着在颗粒间通常有40%的孔隙率。孔被电解质填充。

[0005] 这些电池还包括位于阳极和阴极之间的隔膜。

[0006] 隔膜为约20 μm 厚的多孔聚合物膜。在将阳极和阴极层叠或卷绕(二者之间夹有隔膜)以最终组装成电池的过程中添加电解质。电解质向隔膜还有电极所含的孔中迁移,由此在电极之间提供离子导电性。其可以是液体(溶解有锂盐的非质子溶剂),或者为浸渍有锂盐并且在一定程度上聚合的凝胶的形式。在墨的配制物中使用的粘结剂也有助于锂离子的传输。所述粘结剂浸渍有电解质,该电解质可以为含有锂盐的非质子有机溶剂或为离子液体。

[0007] 通过改变沉积物的厚度和墨中含有的活性颗粒的密度和尺寸可改变电池的功率和能量。能量密度的增加必然会损害功率密度。功率高的电池电芯(cell)必须使用薄的非常多孔的电极和隔膜,相反,能量密度的增加则通过增加该厚度和降低孔隙率来实现。John Newman于1995年1月发表在J.Electrochem.Soc.,第142卷第1期中的文章“Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model”论证了电极厚度及其孔隙率对它们的放电速率(功率)和能量密度的相应影响。

[0008] 然而,孔隙率的增大往往会增加电池电芯内部短路的风险。金属锂可沉淀在孔中。相似地,如果电极颗粒过小,则它们将从电极上脱离并移向这些孔中。

[0009] 另外,在高电势和/或过高温度以及痕量湿度的影响下,基于有机溶剂和锂盐的电

解质往往会劣化(氧化)。在电池电芯暴露于温和的外部环境的情况下,该劣化可为缓慢而连续的(老化),然而在过热或过载的情况下,劣化也可变得快速而突然。该电解质的蒸发和燃烧可引起剧烈反应,该反应可导致电芯爆炸。

[0010] 可将锂离子传导性的致密聚合物膜用作隔膜以降低这些风险。这些膜具有较大的电阻,它们必须较薄,以免由于其离子导电率低而过度降低电池的性能。当前用于制造聚合物膜的技术以及其不良的机械性能使其不可能获得小于 $30\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 的厚度。例如,这在专利申请W02004/051769(Avestor有限合伙公司)中有所披露。如专利申请EP1049188A1(Ohara KK)中所公开的那样,加入可传导锂离子的陶瓷颗粒以提高聚合物膜的机械性能。然而,所获得的膜厚仍然接近 $20\mu\text{m}$ 。专利申请EP1424743A1(Ohara KK)公开了将电解质膜直接沉积在电极的表面以进一步降低这些膜的厚度。所公开的方法之一包括将电极的表面覆墨,该墨含有聚合物电解质和锂离子传导性的无机固态电解质颗粒。

[0011] 另外,通过这些技术获得的聚合物膜仅仅覆盖电极表面,而电极边缘仍然是裸露的。电芯边缘的介电绝缘性并不完美,其依赖于设置这些膜时的精度和机械应力。这可导致少量的漏电流,其可引发自放电现象,更有甚者会导致电芯内部的短路。

[0012] 另外,含有锂盐的有机电解质的使用限制了可使用的电极材料的选择,因为它们中的多数对阳极和阴极的强还原或氧化电势有反应。

[0013] 已有人提出了电解质和电极膜的另一个制造方法。其是在真空下沉积锂离子传导性的陶瓷或玻璃陶瓷(vitro-ceramics)的薄膜、以及锂嵌入性电极材料。该技术可提供没有孔隙率的致密膜,从而提供能防止电池中发生内部短路的优异的机械性能。没有孔隙率的存在意味着锂离子可通过扩散穿过该膜,而不需要使用含有锂盐的有机的聚合物基或溶剂基电解质。这种膜可覆盖整个电极,包括其边缘。

[0014] 这种全无机膜具有优异的抗老化、安全以及耐温性能。

[0015] 此外,用可包含多个相的略微复杂的化学组合物制造致密的高质量的薄膜具有许多益处,这不仅是针对高性能Li离子电池的制备而言的,对许多其他应用来说也是如此。

[0016] 在电池中相继叠加薄的致密无机膜可大幅提高Li离子电池的性能。

[0017] 在电池的致密薄膜的制备中已经使用了不同的真空沉积技术。特别是,采用CVD沉积(化学气相沉积)来制备电子领域的薄膜。该技术及其变型(EVD、OMCVD)可提供高质量且强粘结性的膜,但沉积速率低(约 1 至 $10\mu\text{m/h}$),并且反应过程可能需要高温(有可能高于 600°C),而所有类型的基底均不能承受该温度。另外,这些技术经常需要使用高腐蚀性气体。

[0018] 物理气相沉积技术也具有缺点。“热喷涂法”技术特别适合用于制备几百微米厚的相对较厚的沉积物,但它们并不是十分精确并且不能用来获得完全均一且可控的薄膜。根据喷射模式的不同,PVD(物理气相沉积)技术包括几种变型。待沉积化合物可通过RF(射频)激发而蒸发或者在离子束辅助下沉积(IBAD)。用该技术获得的沉积速率在每小时 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 的数量级。PVD沉积技术可获得几乎不含孤立缺陷的质量极好的沉积物,并且可在较低温度下用于制备沉积物。然而,由于不同元素的蒸发速率存在差异,所以难以用该技术沉积复杂的合金以及控制沉积物的化学计量。该技术非常适合用于制备薄膜,但一旦进行增加沉积物厚度的尝试(例如,大于 $5\mu\text{m}$ 的厚度),就发生柱状生长,并且沉积时间会变得太长以至于难以设想要在薄膜微电池领域中投入工业应用。

[0019] PVD沉积是薄膜微电池的制造中最常用的技术。这些应用需要没有孔隙率及其他

孤立缺陷的膜,以保证这些装置正常工作所必需的良好离子导电性和低的电阻率。

[0020] 然而,用于制造这种膜的真空沉积技术是非常昂贵的,并且难以在工业上实现大面积和高生产率。

[0021] 目前可用于制造薄膜的其他技术包括基于对致密颗粒沉积物进行固结的实施方案。这类技术包括通过溶胶-凝胶法来制备沉积物。该技术包括在水解、聚合和缩合步骤之后在基底的表面上沉积得到聚合物网格。在加快反应进程而蒸发溶剂的过程中,在该表面上出现溶胶-凝胶转化。这种技术可用于制造致密且非常薄的沉积物。由此得到的膜厚在一百纳米的数量级。应当进行接续的步骤以增加沉积物的厚度,但是不要引起出现裂纹或发生龟裂的风险。因此,一旦试图增加沉积物的厚度,该技术就会产生工业生产率方面的问题。

[0022] 可将上述喷墨技术用于制备薄的沉积物。然而,如果要获得介于1至5微米厚的沉积物,则需要可流动的墨。墨的流动性取决于干固体份(dry extract)的含量、粒径、以及溶剂和溶解在该墨中的任何有机化合物的性质。为了制备薄膜沉积物,必须减少干固体份并且不能有过小的粒径(粒径大于约一百纳米)。另一方面,溶剂量增加会加大干燥阶段过程中在沉积物中形成裂纹、空腔和集簇(cluster)的风险。这样会导致沉积物变得非常难以达到致密。最终使沉积物致密化是通过蒸发包含在该墨中的溶剂而实现的。该干燥步骤难以控制,这是因为密度较低且局部孔隙率较低的区域比密度较高的区域干燥得更快。由于干燥时这些局部差异产生的毛细效应将会导致密度较高的、仍处于被浸状态的区域聚集到一起。固结这些沉积物仅有的方式是,在非常高的压力(所需的压力随着粒径的减小而增加)下进行致密化和/或在高温(接近于形成颗粒的材料熔融温度)下进行烧结。

[0023] 非常高的温度是对起始多孔的结构进行固结所必需的。如果要求伴随着这些孔的填充而发生的沉积物厚度上的收缩不导致裂纹,则温度的提升难以控制。此外,并非所有的基底都能经得住这样的温度,而且沉积物的厚度也不能利用上文所述的现行的液相沉积技术来准确控制。

[0024] 最后,还有另一种可供替代的将材料沉积成电化学装置(特别是电池)中的薄膜的实施方案。其为电泳颗粒沉积法。例如,美国专利申请US7,662,265(麻省理工学院)公开了通过电泳进行薄膜电化学装置(包括电池)的制造,其中,同时得到电极之一(阳极或阴极)和固态电解质,而另一个电极已经通过电泳沉积形成。其中提及了许多阴极材料,特别是 LiCoO_2 和 LiFePO_4 ,并且所提到的固态电解质为聚合物电解质。

[0025] 美国专利US6,887,361(加州大学)公开了一种在电化学装置基底上以固态形式形成陶瓷多孔薄膜的方法。通过对陶瓷颗粒在异丙醇中的悬浮液进行电泳而沉积,随后进行干燥和烧结。该方法基本上适用于固体氧化物燃料电池(SOFC)。

[0026] 专利申请US2007/184345、W02007/061928、US2008/286651和W02010/011569(Infinite Power Solutions公司)公开了这样的电化学装置,该装置包括通过真空沉积以外的技术沉积而成的阴极;具体而言,其公开了通过由微米级尺寸的 LiCoO_2 粉末的电泳而沉积成阴极膜;然而,该膜包括空腔,并且其必须通过接近于沉积材料的熔点温度的高温烧结进行固结。电池的其他部分通过真空沉积而获得。

[0027] 美国专利US7,790,967(3G Solar公司)公开了通过始于 TiO_2 纳米颗粒悬浮液的电泳而沉积成由 TiO_2 形成的纳米多孔电极。该电极的厚度在 $10\mu\text{m}$ 的数量级。

[0028] 一些文献描述了电泳在制造薄膜电池的一些部件中的应用;这些文献中所述的电泳都形成多孔膜。

[0029] 日本专利JP4501247 (DENSO) 公开了一种电池电极的制造方法,其中通过电泳形成活性材料膜。更具体而言,该专利公开了这样一种方法,其中将集电体浸渍在溶液中,该溶液包含处在溶剂中的活性材料,该方法成为电池电极的更通用的制造方法的一部分。溶液中所含的所述活性材料的电泳是通过在该溶液中产生电势梯度而进行的,该活性材料在集电体的表面上形成活性材料膜,并结合至所述集电体的表面。其中提及了使用该方法来制造锂离子电池的阴极。而用于制造阳极和电解质的技术都没有提及。

[0030] 日本专利申请JP2002-042792 (DENSO) 公开了一种在电池电极上沉积固态电解质的方法,该沉积通过电泳进行。沉积后不进行固结。所考虑的电解质基本上为聚合物电解质和碘化锂。

发明内容

[0031] 本发明的第一个目的是利用提供高沉积速率、低投资和操作成本的方法制造全固态薄膜电池,该电池包括具有优异的几何精度的膜,特别是,该膜具有精确控制的厚度和极少量的缺陷。

[0032] 本发明的另一个目的是利用在工业上容易实施并且几乎不产生污染的方法制造薄膜电池。

[0033] 本发明的另一个目的是公开一种非常简单的用于制造具有各种化学组成的薄膜的方法。

[0034] 另一个目的是制造具有更好的功率密度和更好的能量密度的电池。

[0035] 又一个目的是制造寿命更长的电池,其能够经受暴露于高温的情况而不会劣化。

[0036] 这些目的使用下述的全固态薄膜电池的制造方法而实现,所述电池包括阳极材料膜(阳极膜)、固态电解质材料膜(电解质膜)以及阴极材料膜(阴极膜),这三种膜均是通过电泳法沉积的,要知道的是,阳极膜和阴极膜均沉积在导电基底上(优选为薄金属片或带或金属化的塑料片或带,或者金属化的绝缘膜,所述导电基底中的至少一个可用作电池集电体),并且固态电解质材料膜沉积在阳极和/或阴极膜上,要知道的是,所述方法还包括至少这样一个步骤,其中将所述片或带层叠从而形成至少一个具有“集电体/阳极/电解质/阴极/集电体”型的层叠结构的电池。有利的是,该方法还包括至少一个所谓的固结步骤,以提高至少一个电泳沉积膜的密度。可对具有至少一个阳极膜或至少一个阴极膜的导电基底进行该至少一个固结步骤,所述至少一个阳极膜或阴极膜可覆有至少一个电解质膜,并且所述至少一个固结步骤可在层叠之前进行和/或在层叠结构上进行,所述至少一个固结步骤包括机械致密化步骤和/或在温度 T_R 下的退火步骤, T_R 优选不超过经受退火处理的阳极材料、阴极材料或电解质材料中熔融温度最低的那种材料的熔融或分解温度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)的0.7倍,优选为不超过0.5倍(更优选为不超过0.3倍)。

[0037] 更具体而言,这些目的通过使用下述的全固态薄膜电池的制造方法而实现,该方法包括以下步骤:

[0038] (a) 提供含有“P+”颗粒的第一胶体悬浮液“SP+”,将其称作“阴极材料”悬浮液;

[0039] (b) 提供含有“P-”颗粒的第二胶体悬浮液“SP-”,将其称作“阳极材料”悬浮液;

[0040] (c) 提供含有“Pn”颗粒的第三胶体悬浮液“SPn”，将其称作导电性“固态电解质材料”悬浮液；

[0041] (d) 提供导电基底，优选为带或片状；

[0042] (e) 在对电极的存在下，将第一导电基底浸没在所述含有阴极材料的SP+悬浮液的浴中，然后在所述第一导电基底和所述对电极之间施加电压，从而获得在所述第一导电材料基底上的含有阴极材料P+颗粒的电泳沉积物；

[0043] (f) 在对电极的存在下，将第二导电基底浸没在所述含有阳极材料的SP-悬浮液的浴中，然后在所述第二基底和所述对电极之间施加电压，从而获得在所述导电材料基底上的含有阳极材料P-颗粒的电泳沉积物；

[0044] (g) 在对电极的存在下，将在步骤(e)中被覆的第一基底和/或在步骤(f)中被覆的第二基底浸没在固态电解质材料Pn颗粒的所述SPn悬浮液的浴中，然后在所述第一和/或第二被覆基底和对电极之间施加电压，从而获得在所述基底上的无机固体电解质材料颗粒的电泳沉积物；

[0045] (h) 组装(层叠)阴极和阳极基底以获得电池。

[0046] 有利的是，所述P+和/或P-和/或Pn颗粒为纳米颗粒。

[0047] 在该方法中步骤(a)、(b)、(c)和(d)的顺序并不重要；相似地，步骤(e)和(f)的顺序也不重要。可在步骤(g)之前切割基底。

[0048] 本发明的另一个目的是在经不住非常高温度的基底上制备电泳沉积物。

[0049] 该目的可使用这样的方法实现，其中步骤(h)包括相继地或同时进行的机械固结和/或低温(T_R)烧结步骤，或者在步骤(h)后接着进行这种步骤。有利的是，该温度 T_R 不超过600℃。在某些实施方案中，其不超过400℃。

[0050] 所谓的固结步骤的目的在于提高至少一个电泳沉积膜的密度，该步骤可在具有至少一个阳极膜或至少一个阴极膜的导电基底上进行，在层叠之前和/或在层叠结构上，所述至少一个阳极或阴极膜可覆有至少一个电解质膜。

[0051] 所述固结步骤包括至少一个机械致密化步骤和/或在温度 T_R 下的热处理(退火)步骤， T_R 优选不超过经受退火处理的阳极材料、阴极材料或电解质材料中熔融温度最低的那种材料的熔融或分解温度(以℃表示)的0.7倍，优选为不超过0.5倍(更优选为不超过0.3倍)。对于没有熔点的物质的情况，术语“熔融温度”是指分解温度。在任何情况下， T_R 优选不超过600℃的温度，在某些实施方案中不超过400℃。在这两个步骤(机械和热处理)都要实施时，可在致密化之前或之后进行热处理，或者这两个步骤可同时进行。

[0052] 至少一个、优选全部的电泳沉积膜被固结。可在电解质沉积之前和/或之后，和/或在组装或层叠步骤之后，在各个基底上进行该固结操作。非常有利的是，在组装或层叠步骤之后进行固结步骤，从而在电解质膜之间(电解质沉积在各个电极上的情况)或者在电极膜和沉积在所述电极膜上的电解质之间获得良好的结合效果。

[0053] 可使用机械方法进行固结，例如通过在两个辊之间穿过、或通过压缩(优选等静压)、或通过震动、或通过热处理、或通过这些方法的组合来进行固结。热固结可在一个或几个机械固结步骤之后、之前或伴随它们进行。

[0054] 在一个具体的实施方案中，固结、尤其是热处理是在真空或在惰性气氛下进行的。

[0055] 通过电泳进行的沉积优选使用小于1μm(更优选为小于100nm，甚至小于30nm)的颗

粒的胶体悬浮液。使用优选小于100nm、甚至更优选小于30nm的纳米颗粒能够在固结后提供高密度。该密度可有利地达到固体物质的理论密度的85%，优选为90%，还更优选为95%。

[0056] 有利的是，固结后至少一个所述膜的孔隙率低于15%，优选地低于10%，还更优选地低于5%。

[0057] 在根据本发明的方法中，阳极、阴极和/或固态电解质材料中纳米颗粒的平均尺寸 D_{50} 优选地小于1 μm ，更优选地小于100nm，更为优选的是该纳米颗粒小于50nm，还更优选为小于30nm。这使得能够在较低温度下对薄膜进行热固结。这是为什么优选近似球形或立方体形状的颗粒的原因。

[0058] 热固结之后阳极、阴极和/或电解质膜中的至少一者的平均晶粒尺寸小于1 μm ；这增加了电池的寿命，可能是因为电池的局部不平衡减少所致。热处理的持续时间应当适当，以防止一些晶粒过度（“寄生”）生长的风险。

[0059] 本发明的另一个目的是在电泳沉积之后获得高度致密的膜，尤其是没有空腔、裂纹和集簇，从而有利于低温下的固结。

[0060] 在一些实施方案中，在步骤(a)、(b)和(c)中提供的SP+、SP-和/或SPn胶体悬浮液的 ξ (zeta) 电位大于40mV，甚至更优选大于60mV，从而获得稳定的悬浮液，其不含任何可能会导致沉积膜中存在缺陷的颗粒集簇。这种悬浮液可含有空间稳定剂或优选含有静电稳定剂。

[0061] 然而，优选的是悬浮液不含任何稳定剂。有利的是，不含稳定性的稳定剂的悬浮液的干固体份介于2和20g/L之间，粒径优选小于100nm，更优选小于50nm。在该情况下，悬浮液的 ξ 电位通常小于40mV，更优选介于25和40mV之间。

[0062] 在沉积P+、P-和/或Pn颗粒之前，利用以下步骤可有利于纳米颗粒的电泳沉积：在颗粒沉积步骤之前，在导电带上沉积被设计为降低 ξ 电位的化合物。

[0063] 本发明的另一个目的是沉积化学组成极为广泛的薄膜，该化学组成可关联几个相，从而增加沉积物的功能。该目的通过利用电泳技术而实现，电泳技术使得容易利用颗粒混合物的悬浮液而沉积成膜。

[0064] 本发明的另一个目的是能够非常精确地控制沉积厚度（在从几百纳米至几十或者甚至约一百微米的厚度范围内）。更精确地说，需要这样一种方法，其可确保沉积物的整个表面厚度完全一致（即使是在粗糙或不平整的基底上也是如此），并且可确保在工业规模上具有优异的再生产性和重复性。还需要使用这样的技术，其允许在基底的边缘上连续并恒定的沉积。

[0065] 在一个有利的实施方案中，固结后阳极膜和/或阴极膜的厚度小于10 μm ，更优选地小于5 μm 。固结后电解质膜的厚度有利地小于5 μm ，更优选地小于2 μm ，还更优选地小于1 μm 。

[0066] 又一个目的是实现原料的最优经济化。

[0067] 这些目的通过电泳的使用以及整个沉积过程中的沉积电流的精确控制来实现，要知道电泳沉积仅仅发生在充分导电的基底上。

[0068] 本发明的另一个目的是全固态薄膜电池，其可通过根据本发明的方法制造而成；其能量密度优选为大于250Wh/kg和/或高于500Wh/升。

[0069] 又一个目的为薄膜电池，其包括几个“集电体/阳极/电解质/阴极/集电体”元件，这些元件以不含任何锂盐作为电解质的单件刚性结构的形式堆叠。

[0070] 又一个目的为一种电池,其可通过根据本发明的方法获得,其还包括含有金属元素的至少一个覆膜(即在电极的边缘上沉积的终端膜(termination film))以及绝缘保护膜,该绝缘保护膜覆盖电池的其他面,使得所述绝缘保护膜和所述至少一个金属覆膜形成电池的密封性保护,以与环境空气隔开。

附图说明

[0071] 图1(a)、(b)、(c)和(d)以图解方式示出了通过将近似各向同性形状的颗粒进行堆叠而形成的膜。图1(e)示出了利用PVD技术在基底上沉积的膜。

[0072] 图1(a)以图解方式示出了颗粒2在基底1上的致密沉积。全部颗粒2都与其相邻的颗粒2a、2b、2c、2d相接触。在颗粒2之间存在孔3。有意地使该图(以及图1(b)、1(c)和1(d))中的堆积体没有像六方密堆积体那样致密,从而可以更容易地看见颗粒2之间的孔3。

[0073] 图1(b)以图解方式示出了颗粒2的致密沉积,其可利用根据本发明的方法获得。

[0074] 图1(c)示出了位于基底上的颗粒2的沉积物,该沉积物具有缺陷。这些缺陷基本上为空腔6,其与集簇5的存在有关;因此这些空腔6形成集簇间的孔,这与集簇内的孔3不同,孔3的几何尺度要小得多。在利用根据本发明的方法进行沉积的情况下,当所使用的悬浮液稳定性不足时就会形成这些集簇5。

[0075] 图1(d)示出了在干燥之后出现了裂纹的颗粒沉积物;这些裂纹可为开口(贯通)裂纹7或者为内部(非贯通)裂纹8。

[0076] 图1(e)示出了可利用PVD类的技术获得的致密沉积物4;该致密沉积物的孔隙率接近0%,这是因为其不是通过堆叠颗粒而形成的。

[0077] 图2以图解方式示出了在根据现有技术的电池中,电池电极的层叠或缠绕10,在该电池的电极间设置有隔膜11。更准确地说,各个阴极12和各个阳极14分别连接至阴极集电体13和阳极集电体15,并且各个阴极12通过隔膜11与其阳极14隔开,该隔膜发挥以下作用:通过其浸渍有电解质的孔来传输锂离子,并在电极之间提供电绝缘。如果隔膜11在电极12和电极14之间布置不当(例如,在制造过程中出现布置失误、振动、冲击),那么在电极12和电极14之间在所述电极的边缘上的缺陷16中会出现短路(或漏电流)。

[0078] 图3至25示出了本发明的实施方案。

[0079] 图3(a)、3(b)、3(c)、3(d)和图4示出了用根据本发明的方法的特定实施方案中的四个步骤所获得的产品。

[0080] 图5a、5a'、5b、5b'、5c、5c'示出了根据本发明的方法的特定实施方案中的不同步骤所获得的产品。

[0081] 图6a、6a'、6b、6b'、6c、6c'示出了根据本发明的方法的特定实施方案中的不同步骤所获得的产品。

[0082] 图7a、7a'、7b、7b'、7c、7c'示出了根据本发明的方法的特定实施方案中的不同步骤所获得的产品。

[0083] 图8、9、10和11示出了在根据本发明的方法结束时所获得的不同类型的电池。

[0084] 图12和13分别示出了在电极带上弄出切口的一个方法。

[0085] 图14a、14b、14c、14d示出了根据本发明的方法的另一个特定实施方案中的不同步骤所获得的产品,其中,其上沉积电极的基底为金属化的聚合物带。

[0086] 图15a、15b、15c、15d、15e、15f示出了根据本发明的方法的另一个特定实施方案中的不同步骤所获得的产品,其中,其上沉积电极的基底包括光敏聚合物的带材或可用于制造围绕金属膜的模板的聚合物的带材。

[0087] 图16a、16b、16c、16d示出了根据本发明的方法的另一个特定实施方案中的不同步骤所获得的产品,其中,其上沉积电极的基底为含有金属化区域的聚合物板。

[0088] 图17和22示出了根据本发明的方法的典型实施方案。

[0089] 图18a和18b以图解方式示出了实施根据本发明的方法的装置。

[0090] 图19示出了通过电泳制备沉积物的原理。

[0091] 图20为沉积两种不同尺寸的纳米颗粒的图解表示。

[0092] 图21a、21b、21c示出了在不同的颗粒组合结构中的锂扩散路径。

[0093] 图21d示出了作为沉积物密度的函数的孔隙率的变化。

[0094] 图22示出了根据本发明的方法的一个实施方案的步骤。

[0095] 图23a为含有10g/L干固体份的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒悬浮液的伏安曲线。图23b为含有2g/L干固体份的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒悬浮液(其中含有几ppm的柠檬酸)的伏安曲线。

[0096] 图24为示出悬浮液中 $(\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3)$ 电解质颗粒的尺寸分布的DLS图。

[0097] 图25示出了与图11中所示的电池相类似的电池,其还包括与环境气体隔开的保护性覆层。

[0098] 附图中使用的标记:

[0099]

1	基底
2、2a、2b、2c、2d	颗粒
3	孔
4	由 PVD 沉积得到的膜
5	团聚体
6	空腔
7	开口裂纹
8	非开口裂纹
9	模板
10	根据现有技术的电池
11	隔膜
12	阴极
13	阴极集电体
14	阳极
15	阳极集电体
16	缺陷
17	小于颗粒 2 的颗粒
20	基底
21	阳极
22、22'、22''	电解质
23、23'、23''	切割边缘
24	阴极
25	两个电解质膜之间的连接
26	供电电源、电压源
27	基底和对电极
28	沉积物
29	胶体悬浮液
30	颗粒
35、36	电接触、终端
41	开卷机
42	胶体悬浮液
43	对电极

[0100]

44	基底（箔）
45	干燥箱
46	机械致密化装置
47	干燥被覆有电泳沉积膜的基底
50	基底边缘
60	被覆有光敏树脂的金属膜
61、61a、61b	聚合物膜
62	基底 60 的金属膜
63	阴极膜
64a、64b	模板
65	绝缘基底
66	电解质膜
67	阳极膜
68a、68b	绝缘基底 65 上的金属膜
71	阴极带
72	阳极带
73	凹口
74	阳极板
75	阴极板
76	颗粒和包含在孔中的电解质之间的表面接触区域（低电阻扩散路径）
77	颗粒间的点接触区域（在这种点接触位置锂扩散受限）
78	固结过程中颗粒熔接，导致产生固体中的扩散路径，以传输电荷（电子和离子）
79	将颗粒彼此固结的可熔相
80	聚合物保护膜
81、82、83	终端膜
84	聚合物保护膜和终端膜的搭接

具体实施方式

[0101] 就本发明的目的而言，“电泳沉积”或“通过电泳进行沉积”是指通过以下方法沉积成膜：所述方法用于将液体介质中的带电颗粒（其预先被制成悬浮液）沉积到导电基底的表面上，颗粒朝向基底的表面移动是通过在位于悬浮液中的两个电极之间施加电场而发生的，其中一个电极形成在其上得到沉积物的导电基底，另一个电极（对电极）位于液相中。由此，如果 ξ 电位具有下面描述的适当值时，则在基底上形成致密的颗粒沉积物。

[0102] 在本文的上下文中，粒径是指其最大尺寸。因此，“纳米颗粒”是其至少一个维度小于100nm的颗粒。粉末或一组颗粒的“粒径”或“平均粒径”以 D_{50} 给出。

[0103] 悬浮液的“ ξ 电位”被规定为溶液中心和颗粒的剪切面之间的电位差。其代表了悬浮液的稳定性。该剪切面（或流体动力学半径）对应于包围颗粒的假想球体，其中当颗粒在溶液中移动时溶剂随着颗粒移动。 ξ 电位的理论基础和测定对于研究电泳沉积的电化学工作者而言是已知的；其可由电泳迁移率推导得到。有几种市场化的技术和装置用于直接测定 ξ 电位。当干固体份较少时， ξ 电位可利用Malvern公司制造的Zetasizer Nano ZS型装置来测定。该装置使用光学仪器来测定颗粒的位移速度作为所施加的电场的函数。此外，需要

对该溶液进行高度稀释以使光能够通过。当干固体份的量较大时, ξ 电位可利用声电泳(acoustophoresis)技术来测定, 例如可利用由Colloidal Dynamics公司制造的被称作“acoustosizer”的装置测定。然后通过声学技术来测定颗粒速度。

[0104] “分散剂”是指能够稳定胶体悬浮液的化合物, 特别是能够阻止颗粒聚集的化合物。

[0105] 根据本发明的方法包括基本上阴极、阳极和固态电解质材料颗粒的电泳沉积步骤。与通过已知方法得到的膜的缺陷量相比, 本发明的这种方法能够显著地降低所得到的膜的缺陷量, 特别是大孔、空腔、龟裂和集簇的量; 当制备沉积物的悬浮液充分稳定时, 所沉积的膜的质量更好。

[0106] 根据本发明的方法可用于沉积电极和/或电解质的薄膜。这些膜的厚度通常小于约20 μm , 优选地小于约10 μm , 还更优选地小于5 μm 。

[0107] 根据本发明的全固态薄膜电池的制造方法是一种有益的可以替代已知技术(尤其是PVD沉积技术)的备选方法, 原因在于: 本发明的方法可用于在低温下在大面积的基底上制造非常致密的沉积物, 具有高沉积速率, 并且能够在从十分之一微米至几十或甚至数百微米这样宽的厚度范围内容易且非常精确地控制厚度(取决于颗粒的大小), 而不需要为复杂且生产能力并不太高的机器付出非常昂贵的投资。

[0108] 图1a至1c示出了位于颗粒2之间的团聚体内的孔3(在本文中将其称作“孔”)和位于集簇5之间的集簇间的孔6(将其称作“空腔”6)之间的差异。

[0109] 致密沉积物是无任何空腔或裂纹的沉积物。另一方面, 这样的沉积物确实也具有孔隙率, 孔隙率以百分比形式的比率表示并通过下式进行计算:

[0110] 孔隙率[%] = [(固态材料的密度-真实密度)/真实密度] $\times$ 100 其中, “真实密度”是沉积膜的实测密度; 固态材料的密度是沉积材料的固体密度, 忽略在堆叠时产生孔隙率的颗粒的存在。

[0111] 以下对根据本发明的方法中的各步骤进行描述。

[0112] 悬浮液的制备

[0113] 优选地由非常稳定的SP+、SP-、SPn胶体悬浮液进行沉积, 由此在电泳沉积工序后获得具有完全一致的厚度而没有凹凸不平、缺陷很少且尽可能致密的沉积物。悬浮液的稳定性取决于P+、P-、Pn颗粒的大小以及所使用的溶剂和用于稳定胶体悬浮液的稳定剂的性质。这些胶体悬浮液的获得分别对应于根据本发明的方法的主要实施方案中的步骤(a)、(b)和(c)。

[0114] “SP+”是指用于获得阴极膜的材料颗粒“P+”的胶体悬浮液, “SP-”是指含有用于获得阳极膜的材料颗粒“P-”的胶体悬浮液, “SPn”是指用于获得电解质膜的材料颗粒“Pn”的胶体悬浮液。

[0115] 含有纳米级尺寸颗粒的胶体悬浮液是优选的, 以有利于随后的沉积物的固结(根据需要), 以及确保能够以非常精确的厚度和轮廓(粗糙度)形成薄膜沉积物。这些颗粒的平均尺寸D₅₀优选地小于100nm, 更优选地(尤其是在悬浮液包含高熔点材料的颗粒的情况下)小于30nm。如果含有小颗粒的沉积物是致密的, 则会极大地促进该沉积物的固结。

[0116] 由稳定的胶体悬浮液进行电泳沉积可避免孔、空腔和集簇的形成, 该孔、空腔和集簇不利于沉积物的固结。此外, 利用该技术, 不论沉积颗粒的尺寸如何, 都能得到具有优异

的致密性的沉积物,而无需采用机械压制。

[0117] 悬浮液的稳定性可通过其 ξ 电位来表示。在本发明的上下文中,当悬浮液的 ξ 电位大于40mV时,则认为该悬浮液是稳定的,当 ξ 电位大于60mV时,则认为其是非常稳定的。另一方面,当 ξ 电位小于20mV时,则会产生颗粒集簇。因此,在某些实施方案中,由 ξ 电位大于40mV,甚至更优选地大于60mV(绝对值)的胶体悬浮液进行沉积,以保证薄膜具有良好的致密性。然而,在本发明的其他优选的实施方案中,悬浮液具有少量的颗粒干固体份并且 ξ 电位小于40mV,下文将详细说明。

[0118] 用于电泳中的胶体悬浮液包含电绝缘溶剂(其可以为有机溶剂、或软化水、或混合溶剂)以及待沉积的颗粒。

[0119] 在稳定的悬浮液中,颗粒不会彼此聚集而产生集簇,集簇可能会导致在沉积物中存在空腔、集簇和/或重要的缺陷。在该悬浮液中颗粒保持孤立。

[0120] 此外,在本发明的一个实施方案中,获得致密沉积物所必需的悬浮液的稳定性是通过加入稳定剂而获得的。稳定剂避免了粉末的絮凝和集簇的形成。其可为静电型或空间型。静电稳定是基于电荷间的静电相互作用,并且是通过带电体(离子)在溶液中的分布而获得的。

[0121] 静电稳定通过颗粒的表面电荷来控制;因此,其可能依赖于pH。空间稳定利用的是非离子表面活性剂聚合物或者甚至蛋白质,当加入悬浮液中时,其就会吸附于颗粒的表面,从而由于颗粒间空间的拥挤而导致排斥作用。这两种稳定机制的结合也是可行的。出于本发明的目的,静电稳定是优选的,这是因为其容易实施、可逆、廉价且有利于后续的固结工序。

[0122] 然而,本发明人已经观察到,在完全不加入稳定剂的情况下,利用本发明所用的电池材料的纳米颗粒也能够获得稳定的颗粒(所述颗粒自身不团聚)和/或集簇(由数个颗粒集聚而成)的胶体悬浮液。颗粒和/或集簇优选地小于100nm,还更优选地小于50nm。

[0123] 对于介于2g/L和20g/L之间、优选地介于3g/L和10g/L之间的少量的干固体份,更具体而言对于约4g/L的干固体份,在醇和丙酮中得到这些悬浮液。对于本发明,不添加稳定剂的颗粒的稳定胶体悬浮液是特别优选的。

[0124] 该悬浮液的 ξ 电位通常小于40mV,更具体而言介于25mV和40mV之间。这可能意味着该悬浮液趋于不稳定,但是本发明人已经观察到,使用这种悬浮液进行电泳沉积会得到质量非常好的沉积膜。

[0125] 利用这种类型的悬浮液,纳米颗粒带负电,因此其与阴离子电泳沉积是相容的。向悬浮液中加入稳定剂或阳离子来改变纳米颗粒的表面电荷以使其与阳离子电泳极化相容,这可能会导致沉积物被污染。具有低挥发性的有机稳定剂可将纳米颗粒电隔离,这样会阻止任何电化学响应。

[0126] 当所使用的溶剂为水时,沉积电压必须优选为低于5V。当高于5V时,可使水电解,导致在电极上产生气体,这会使得沉积物成为多孔的并且会减弱其与基底的粘结。含水介质中的电化学反应还导致金属阳离子的生成,该金属阳离子会污染沉积物。

[0127] 在一个优选的实施方案中,在有溶剂的相中进行沉积。由此能够在更高的电压下进行操作,这样会提高沉积速率。

[0128] 根据本发明,用于制造阴极薄膜的纳米颗粒优选但并非仅限于选自以下M_x材料

中的一种或多种:

[0129] (i) 氧化物 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (其中 x 选自于Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、其它稀土元素,并且其中 $0 < x < 0.1$)、 LiFeO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;

[0130] (ii) 磷酸盐 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;

[0131] (iii) 以下硫族化物的各种各样的锂化物的形式: V_2O_5 、 V_3O_8 、 TiS_2 、 TiO_yS_z 、 WO_yS_z 、 CuS 、 CuS_2 。

[0132] 根据本发明,用于制造阳极薄膜的纳米颗粒优选但并非仅限于选自于以下材料中的一种或多种:

[0133] (i) 氮氧化锡(通式 SnO_xN_y);

[0134] (ii) 混合硅锡氮氧化物(通式 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$,其中 $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$) (也称作SiTON),特别地为 $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$;以及以下形式的氮氧化物: $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$,其中 $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ 和 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$,其中 X_n 为元素F、Cl、Br、I、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、Ge、Pb中的至少一种;

[0135] (iii) Si_xN_y 型氮化物(特别地,其中 $x = 3$ 且 $y = 4$)、 Sn_xN_y (特别地,其中 $x = 3$ 且 $y = 4$)、 Zn_xN_y (特别地,其中 $x = 3$ 且 $y = 4$)、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (其中 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu);

[0136] (iv) 氧化物 SnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 。

[0137] 阳极或阴极可通过向上述材料中加入电子传导材料的纳米颗粒而制得,特别是石墨和/或用于制造电解质膜的那种类型的锂离子传导材料的纳米颗粒。有一些电极材料是较差的离子导体和电导体,因此当沉积厚度大于 $0.5\mu\text{m}$ 时,该电极可能电阻过大而不能再发挥作用。通常电极需要 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的厚度,以使电池具有良好的能量密度。在这种情况下,需要进行电极材料颗粒和(离子和/或电)传导颗粒的共沉积。

[0138] 电解质必须为良好的离子导体还必须是电绝缘体。根据本发明,用于制造电解质薄膜的纳米颗粒优选地选自于以下 M_x 材料中的一种或多种:

[0139] (i) 基于氮氧化锂和磷的锂化合物(称作LiPON),其形式为 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$,其中 $x \sim 2.8$, $2y+3z \sim 7.8$ 且 $0.16 \leq z \leq 0.4$,并且特别地为 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$,也可以是以下形式的所有变体: $\text{Li}_w\text{P}_x\text{N}_y\text{S}_z$,其中 $2x+3y+2z=5=w$ 且 $3.2 \leq x \leq 3.8$, $0.13 \leq y \leq 0.4$, $0 \leq z \leq 0.2$, $2.9 \leq w \leq 3.3$,或者 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$,其中 $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2.9 \leq t \leq 3.3$, $0.94 \leq x \leq 0.84$, $0.094 \leq y \leq 0.26$, $3.2 \leq u \leq 3.8$, $0.13 \leq v \leq 0.46$, $0 \leq w \leq 0.2$;

[0140] (ii) 基于氮氧化锂、磷和硅的锂化合物(称作LiSiPON),特别地为 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$;

[0141] (iii) LiBON 、 LiBSO 、 LiSiPON 、 LiSON 、硫代- LiSiCON 、 LiPONB 类型的锂氮氧化物(其中B、P和S各自代表硼、磷和硫);

[0142] (iv) 化合物 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiAlGaSP_4 ;

[0143] (v) 基于以下的配制物: Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 Li_2O 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 LiF 、 P_2S_3 、 Li_2S 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $\text{M} = \text{Ge}$ 、 Ti 和/或 Hf ,并且其中 $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 0.6$),特别地为以下配制物 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $0.30\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3-0.44\text{LiI}$ 、 $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$ 、 $0.02\text{Li}_3\text{PO}_4-0.98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$ 、 $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-$

$\text{AlPO}_4 \cdot 0.7\text{Li}_2\text{S} - 0.3\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0144] 一旦对所需的化学组成(即,粉末或粉末混合物的性质)进行了限定,就将纳米颗粒制成在适当液相中的溶液。在有些实施方案中加入稳定剂是为了获得 ξ 电位优选大于40mV、甚至更优选大于60mV的悬浮液。

[0145] 有利的是,所使用的悬浮液不含有任何稳定剂,特别是所使用的悬浮液含有少量的干固体份(通常低于20g/L,优选低于10g/L),尤其是其含有小于100nm、优选地小于50nm的颗粒。在该情况下,悬浮液的 ξ 电位通常介于25mV和40mV之间。

[0146] 例如,所使用的溶剂可基于酮、醇或二者的混合物。

[0147] 可使用的空间稳定剂具体而言包括聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯酸(PAA)、柠檬酸和硝化纤维,前提是其在所选择的有机溶剂中是可溶的。

[0148] 静电稳定可通过加入碘化物、加入酸或碱来实现。当在有溶剂的相中制备悬浮液时,该溶液可通过加入痕量的水和酸进行酸化或碱化。

[0149] 可控制悬浮液的电导率,以在两个电极之间获得较大的电位梯度,而不会产生任何介电击穿的风险。优选地,胶体悬浮液的电导率介于 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间。可加入少量的酸和强碱,以控制悬浮液和带电颗粒表面的电导率。

[0150] 在将纳米颗粒制成悬浮液之前,可能需要进行粉末研磨和/或分散步骤,以使颗粒解聚集,并且能调整其尺寸(以获得小于100nm或者甚至小于30nm的平均尺寸)和减少尺寸分布,从而获得具有无集簇的纳米级尺寸颗粒的稳定悬浮液。也可使用超声波来辅助解聚集并使颗粒成为悬浮液。

[0151] 在研磨和分散步骤过程中,颗粒中产生的缺陷也能够降低固结温度,其与机械压缩时的作用方式相同。

[0152] 膜的沉积

[0153] 根据本发明,电池中至少一个并优选全部的膜(换言之,阳极、固态电解质和阴极)是电泳沉积的(根据本发明的方法的主要实施方案之一的步骤(e)、(f))(另见图22,本发明的另一个实施方案的步骤1.A、1.B、4.1和4.B)。颗粒的电泳沉积是通过在基底(在其上进行沉积)和对电极之间施加电场而实现的,目的是使胶体悬浮液中的带电颗粒移动从而将其沉积在基底上。由于没有粘结剂和其他溶剂与颗粒一起沉积在表面上,所以可导致产生非常致密的沉积物。由于电泳沉积所获得的致密性以及沉积物中不存在任何大量的有机化合物,所以能够限制或者甚至防止在干燥步骤中出现沉积物龟裂的风险或者出现其他缺陷。

[0154] 此外,由于通过电泳获得的沉积物不含有任何粘结剂或者其他有机化合物这样的事实,因此根据本发明的方法不需要进行任何腐蚀性或有毒化合物的燃烧或蒸发步骤。经济和环境方面的约束条件的增加使得有必要减少向大气中的排放,因而本发明满足这些约束条件。

[0155] 另外,取决于所施加的电场和悬浮液中颗粒的电泳迁移率,沉积速率可以非常高。所施加的电压为200V时,可获得 $10\mu\text{m}/\text{分钟}$ 数量级的沉积速率。

[0156] 图19示出了电泳沉积的工作原理。

[0157] 本发明人已经观察到,该技术可用于在非常大的面积上以优异的均匀性制备沉积物(前提是颗粒浓度和电场在整个基底表面上都是均匀的)。其还适用于连续带工艺,换言之,有利的是该基底为带;在电泳沉积过程中,有利的是,相对于液相该带为固定的。

[0158] 该基底可以是具有导电表面或导电元件(例如导电区域)的片或带;在根据本发明的方法的主要实施方案中,在步骤(d)中提供基底。例如,可使用厚度为(例如)6 μm 的铜或铝箔,或者具有导电表面沉积物的聚合物带。

[0159] 有利的是,该基底为薄的铝片。铝基底与阴离子电泳沉积法相容,而不像一些其他金属特别是铜那样倾向于在阳极极化中溶解。铜带的这种表面溶解会阻碍形成稳定的用于结合电极沉积物的基底。本发明人已经观察到,在电池材料中使用纳米颗粒,可能获得单分散性的颗粒的胶体悬浮液,而不需要添加稳定剂,但是这些纳米颗粒通常是负电性的,因而可与阴离子电泳沉积相容。对于约为4g/L的少量的干固体份,在醇类有机溶剂(例如乙醇)和/或酮类(例如丙酮)中得到这些悬浮液。

[0160] 可按照(例如)下面的方式制备基底:提供厚度介于5和20 μm 之间的铝箔,优选约为15 μm 厚的铝箔。接着将该箔放置为被保持“平坦”。优选通过(例如)浸没在清洁浴中将铝箔的表面清洁。该清洁可通过(例如)在超声波下浸没于NGL技术制备的清洁剂浴中、随后用蒸馏水冲洗而完成。

[0161] 对该箔进行电解抛光以降低其厚度和/或消除表面粗糙度和/或微观粗糙度。该电解抛光处理可在化学组成为80%的无水乙醇、13.8%的蒸馏水、6.2%的高氯酸(70%)的溶液中进行。所施加的电压约为15V。如果需要,可将处理浴冷却以防止由高电流密度引起的过热。

[0162] 为了获得更好的表面质量,可使用其他的浴配制物,例如基于由EP-Systems制备的EPS1250或EPS1300型溶液的浴。

[0163] 电解抛光处理之后,用蒸馏水漂洗表面。在该处理后,箔厚通常介于1和10 μm 之间。

[0164] 可有利地将该箔用作根据本发明的方法中的阳极基底和阴极基底。

[0165] 可选地,可在电解抛光处理之后,紧接着直接在箔表面上进行镀镍处理。可以采用不同的方式进行该处理,要么通过电化学沉积,要么通过浸没在含有镍盐的溶液中,或者两者相继进行。例如,可在具有如下组成的浴中进行电解沉积:300g/l的氨基磺酸镍、30g/l的 H_3BO_3 、30g/l的 NiCl_2 。使用镍对电极在铝箔上进行镀镍,该铝箔的表面已经通过在约为2A/ dm^2 的电流密度下进行电解抛光而被预先活化了。该镀镍处理防止了在铝表面上形成氧化物膜,并且提高了电接触的质量以及沉积物的粘附力。

[0166] 各阴极膜和阳极膜的厚度优选为介于2 μm 和10 μm 之间。电解质膜的厚度优选为小于2 μm 。

[0167] 在沉积成膜之后并且在热处理烧结步骤(如果有的话)之前,可进行机械固结步骤(例如通过压制),从而进一步压实颗粒并使颗粒变形,这将进一步简化后续的固结。

[0168] 然而,在其他实施方案中,热处理优选地在机械固结步骤之前进行。

[0169] 电泳沉积可以按照“间歇”(静态)式操作或者以连续操作来进行。图18a和18b示出了进行电泳沉积的不同方法,以在导电基底上制备薄带或覆层。

[0170] 在电泳沉积期间,可使用稳定的电源向导电基底和位于该基底的各面上的两个电极之间施加电压。该电压可为直流或交流电压。对所得电流的精确监控有助于监测沉积厚度并对其进行精确控制。当沉积的膜是绝缘膜时,其厚度对电场值有影响,在该情况下,可控电流沉积模式是优选的。根据界面电阻率来调整电场值。

[0171] 图18a以图解方式示出了使用根据本发明的方法的装置。位于对电极43和导电基

底44之间的供电电源没有示出。向两个对电极43和基底44之间施加电场以将胶体悬浮液42中的颗粒沉积在基底44的两个面上。

[0172] 采用解绕机41将用作基底的成卷的导电箔(带)44解绕。沉积之后,在干燥炉45中干燥沉积膜并使用合适的致密化装置46通过机械压实而将该膜固结。可在受控的气氛下、在介于环境温度和沉积材料的熔融温度之间的温度下进行压实。

[0173] 图18a的视图对于在用来制造电池电极的集电体上制造活性材料沉积物而言具有吸引力。然而,可能仅仅使基底的一个面被覆就已经足够了。图18b还示出了在单个导电面上形成覆层而不用机械固结的装置。

[0174] 该沉积技术还能使表面完美地被覆,而不管其几何形状如何以及是否存在粗糙度缺陷。因而,其可确保沉积物的介电性能。

[0175] 没有机械接触意味着可在极大的面积上制成沉积物。用已知的沉积技术(如辊涂、刮刀等),难以确保在大的基底上得到完全均一的厚度,这就是为什么涂装线(coating line)的宽度通常受限的原因。例如,当需要制造高功率Li离子电池沉积物时,或者说要制成薄沉积物时,带宽最大为约200至300mm,这强烈地限制了根据现有技术的涂装线的产能。

[0176] 在将非导电或者仅仅略微导电的材料沉积在基底的表面上时,任何被覆盖得不是很好的区域均具有更好的导电性,于是较高的沉积速率便局部集中,这往往会抵消或者甚至消除这种缺陷。因此所得到的沉积物的内在质量是优异的,只有很少的缺陷并且沉积物是非常均一的。

[0177] 图17中的框图示出了根据本发明的方法的典型实施方案:

[0178] 步骤1:悬浮液的制备。在第一步骤中,我们使用具有覆层(薄膜)所需的化学组成的粉末。

[0179] 步骤2:将金属基底浸渍在胶体悬浮液中。胶体悬浮液能够覆盖基底的整个表面。在一个特定的实施方案中,可在基底的表面上施加模板,以限制与悬浮液接触的面积,从而减小沉积物的面积。

[0180] 步骤3:在位于胶体悬浮液中的基底和对电极之间施加电场。该电场可以是恒定的和/或变化的(交流电场)。电场的平均方向(换言之,即施加至电极的电位)与待沉积(阳离子电泳或阴离子电泳)的颗粒的电荷相适应。

[0181] 步骤4:干燥。干燥条件取决于沉积厚度和溶剂的性质。

[0182] 步骤5:固结沉积物。

[0183] 图5示出了根据本发明的方法的另一个实施方案。

[0184] 沉积物的固结

[0185] 有利的是,对沉积膜进行固结以使空穴、孔、裂纹和其他与致密相关的缺陷最小化。该沉积物的固结步骤可通过 ([0186] 一通过机械手段,特别是通过等静压。所施加的压力优选介于30MPa和100MPa之间;约为50MPa的值可提供非常好的结果。在其他实施方案中,所施加的压力高于250MPa,或者甚至高于400MPa;

[0186] 一通过热处理。其温度与沉积粉末的化学组成密切相关。取决于沉积材料的性质,保持受控的气氛以防止覆层氧化可能也是有用的;

[0187] 一通过热和机械手段的结合,特别是通过高压烧结。

[0188] 一通过热和机械手段的结合,特别是通过高压烧结。

[0189] 电池薄膜的基底包括一般为金属的导电的材料。当该基底为金属的时候,优选地,在电池的制造过程中避免对其高温加热,以防止氧化的风险和表面性质的劣化。表面氧化的减少对降低电接触电阻是特别有益的,该电接触电阻是能量储存和/或能量产生装置运行时的一个要点。

[0190] 如上所述的质量极优的电泳膜、特别是致密的膜能够缩短热处理时间、降低热处理温度,并能够限制与这些热处理有关的收缩,从而得到均一的纳米晶体结构。这有助于获得无缺陷的致密膜。

[0191] 本发明人已经观察到,如果减小沉积颗粒的尺寸,就能够降低热处理的温度。因此,在无需施加高温和/或长时间热处理的情况下,就能够制得孔隙率小于5%或者甚至2%的薄膜或相对较厚的膜沉积物。此外,对于低温沉积物,该致密化技术还显著地降低了收缩的风险。因此,不再需要使用高度复杂和昂贵的热处理循环来固结电池电极和电解质膜的陶瓷沉积物。

[0192] 在机械和/或热固结阶段期间,可以有利的是,在真空下或者在惰性气氛中进行操作,以防止颗粒表面上出现污染,这种污染对颗粒彼此之间的固结机制可能是不利的。

[0193] 对于如根据本发明的方法中用到的那些颗粒的粒径而言,表面能的增加成为通过热处理进行固结的主要驱动力;当粒径减小时,表面能的增加会导致固结温度的大幅降低。然而,如果要使固结温度的降低是有效的,则首先可能需要对颗粒进行机械压缩和/或以致密堆积的方式沉积。在该情况下,颗粒间机械接触的增加有利于扩散过程,该扩散过程导致固结。因此,通常对致密沉积物进行加压。该加压致密化技术(轧光)非常适合用于由微米级或更大的颗粒构成的沉积物。

[0194] 集簇和集簇间的空腔的存在对固结也有影响。随着空腔尺寸的增加,扩散距离也增加,并且获得良好固结所需的固结温度也提高。

[0195] 因此,对于电泳沉积的纳米颗粒而言,能够趋近于致密堆叠的球粒的理论几何密度(74%),而无需机械致密化步骤。

[0196] 利用喷墨技术不能获得这样的结果。利用上文提到的喷墨技术进行纳米颗粒的沉积是很难得到薄膜的,这是因为粒径的减小导致悬浮液的粘度增加。因此,不得不通过增加溶剂的比例来减少干固体份;在这种情况下,当从原始膜中除去大部分溶剂时会导致产生孔和空腔,在不利用极端的温度和/或压力的情况下,实际上几乎无法填充这些孔和空腔。

[0197] 由电泳获得的沉积物的高度致密性和待蒸发溶剂的量少非常显著地降低了干燥之后出现裂纹的风险。此外,颗粒的尺寸小且比表面积大往往有利于通过热处理进行的固结步骤(在本文中常称作“烧结”)。沉积物能够在不超过 $0.7T_f$ 、或者甚至 $0.5T_f$ 或 $0.3T_f$ 的温度下进行固结,其中 T_f 为与沉积颗粒具有相同化学组成的固体材料的熔融温度或分解温度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。当几种颗粒共同沉积时,应该考虑熔融温度最低的颗粒。也可以向该沉积物施加机械压缩作用,以进一步降低该固结温度,从而进一步增加其致密性和/或产生有助于加速固结工序的孤立的缺陷,并获得无孔的薄膜。

[0198] 这种薄膜制造方法可直接用于诸如低熔融温度的铝箔之类的基底。

[0199] 但是,由于纳米颗粒对于表面污染十分敏感,因此优选地在真空下或在惰性气氛中实施这些固结处理。

[0200] 图22以图解方式示出了根据本发明的电池的制造步骤,其中使用了根据本发明的

方法的一个实施方案;各步骤所获得的产品以图解方式在图3(a)至3(d)和4中示出。在步骤1.A和1.B中,采用电泳分别在导电基底20上沉积阴极膜24和阳极膜21。如图3(a)中的阳极21所示,可在导电基底的两个面上制得该沉积物。在步骤2.A和2.B中干燥电泳沉积膜。在步骤3.A和3.B中,将其通过机械和/或加热的手段固结。该机械固结可获得高于固体本体的理论密度的90%、或者甚至高于95%的密度。可在机械固结之前或之后进行干燥。

[0201] 在此阶段,重要的是要记住这一点,使用电泳技术能够获得初始致密性非常优异的沉积物。在固结过程中,这种沉积物的收缩较小,因此,即使是在大的面积上制备厚的沉积物,在膜中也很少有缺陷或没有缺陷。另外,如果初始膜较致密并且颗粒较小,则该固结步骤可在低温下以更短的时间更容易地进行。有利的是使用小颗粒(<30nm)和/或平行六面体形状的颗粒,以进一步提高烧结前的致密性。

[0202] 在步骤4.A和4.B中,电解质膜22分别沉积在阳极21和阴极24上。膜的厚度可在1 μ m的数量级。该沉积物也覆盖了电极的边缘,如在图3(b)还有图12b中以图解方式示出的那样。这种将电极边缘隔离的方式防止了短路以及漏电流的风险。在步骤5.A和5.B这两个步骤中干燥该电解质沉积物。

[0203] 如图12所示,在步骤6.A和6.B中切割电极的一个边缘。有利的是,将与带相关的边缘切割,从而留下边缘上被覆有电解质的三个边缘。因为该电解质是介电性的,所以,在接下来的层叠步骤之后,可以看见在电芯的一侧上仅为阳极接触而在电芯的另一侧上仅为阴极接触,从而制成电池元件的并联组件并制成更高容量的电池电芯。图3(c)以图解方式示出了切割之后的这种电芯剖面,基底20已被覆有(在此情况中为两面均覆有)阴极膜21并在边缘23上被切割。在步骤7中,制备层叠体,使得层叠顺序为:阳极21的切割边缘23'与阴极24的被覆有电解质22的边缘在层叠体的两个相对的侧面上交替。图4示出了两种基底20的层叠体,一种在两面上覆有阳极膜21,另一种则覆有阴极膜24,电解质膜22'和22''彼此叠置的那两个面形成公共界面25。在步骤8中,可将该层叠体固结以在电解质膜22的两个面22'和22''之间获得良好的结合(“焊接”)作用。如果阳极膜和阴极膜的熔融温度远远大于电解质膜的熔融温度,则优选在层叠前分别对阳极膜和阴极膜进行热固结,然后进行层叠体的热固结以将电解质膜固结。

[0204] 一旦层叠结束,在阴极集电体和阳极集电体分别可见(未被绝缘电解质覆盖)的水平下添加终端(电接触)35、36。如图4所示,这些接触区域可在层叠体的相对侧上,以收集电流,但它们还可在相同侧或相邻侧上。

[0205] 在一个特定的实施方案中,图4中所示的层叠体是通过将两个半电极一起卷绕在芯轴上而获得的圆柱状电芯。对于图4的构造,阳极连接从一侧伸出,而阴极连接从另一侧伸出。

[0206] 下面所有的图均示出了在层叠体中的仅仅两个电芯,但明显,层叠电芯的数量可以很多。

[0207] 图5a至5c'示出了根据本发明的电泳沉积的不同步骤。

[0208] 图5a示出了与本发明主要实施方案的步骤d)相对应的步骤:基底的获得,在此情况下为金属箔1的形式。

[0209] 图5a'示出了与本发明主要实施方案的步骤d)相对应的步骤:基底的获得,在此情况下为金属箔1的形式,在该步骤中,使用绝缘模板9对基底1的表面实施部分保护。该模板

可用可剥除的聚合物膜制成或为绝缘柔性模板。

[0210] 图5b和5b'示出了与本方法的主要实施方案的步骤e)相对应的步骤:通过电泳在基底1的导电部分上沉积阴极纳米颗粒24,接着进行覆层的固结。在图5b中,在基底1的整个表面并且在两个面上都进行沉积,然而在图5b'中,部分基底被模板9保护。

[0211] 图5c和5c'示出了与本方法的主要实施方案的步骤g)相对应的步骤:在阴极上电泳沉积电解质纳米颗粒。

[0212] 通过根据图5a至5c'的方法所获得的产品对应于这样的情况,其中:所得的基底是带状形式的,然后从该带上切掉覆有阴极和电解质的基底板。

[0213] 图6a至6c'示出了与图5a至5c'同样的产品,但是阴极膜和电解质膜还覆盖基底的边缘。该产物是由其上沉积有阴极膜和电解质膜的经预先切割的基底1板而获得的。

[0214] 图7a至7c'示出了与图5a至5c'同样的产品,但是电解质膜还覆盖基底的一个边缘。在该实施方案中,在带上电泳沉积阴极纳米颗粒,之后将该带切割,并且在切割之后沉积电解质。

[0215] 图8示出了在根据本发明的方法之后所获得的电池。该电池包括成堆的电解质22/阳极21/基底1/阳极21/电解质22和电解质22/阴极24/基底1/阴极24/电解质22,它们在其电解质膜的位置处组装到一起。该图中示出的电池终端仅连接至未被覆的基底的末端(这是因为它们在沉积过程中被绝缘模板保护),以限制电极边缘上发生短路的风险。

[0216] 图9示出了在根据本发明的方法之后所获得的电池。该电池包括成堆的电解质22/阳极21/基底1/阳极21/电解质22和电解质22/阴极24/基底1/阴极24/电解质22,它们在其电解质膜的位置处组装到一起。在该图中示出的电池中,终端连接在稍微偏置(offset)的电极边缘上,以限制电极边缘上发生短路的风险。

[0217] 图10示出了在根据本发明的方法之后所获得的电池。该电池包括成堆的电解质22/阳极21/基底1/阳极21/电解质22和电解质22/阴极24/基底1/阴极24/电解质22,它们在其电解质膜的位置处组装到一起。在该图中示出的电池中,每一堆的一些或全部边缘覆有阳极或阴极、电解质材料。这使得可通过将集电体与边缘的未被覆区域压接而形成接触。

[0218] 图11示出了根据一个实施方案所制造的电池,其与图10中的电池相似,但是使用了图7a至7c'示出的实施方案来构造层叠体。

[0219] 在图8至11中所示的实施方案中,电池为三维多膜组件。这种类型的组件通常被设计为使用“拾取-放置”(pick and place)式技术在集成电路上进行表面安装。该全固态薄膜电池可使用电子工业联合会(Electronic Industries Alliance)所规定的尺寸标准来制造。

[0220] 图8至11的电池所获得的高的能量密度以及单位体积的功率是由于没有基底以及存在大量以并联形式连接的层叠的电池所致。

[0221] 该三维组件结构是特别高效的,因为该组件没有集成为包(package),不过有可能需要保护该多膜层叠体免受空气中的潮气作用以及氧化作用,以使其性能不随时间而劣化并延长其寿命。图25示出了根据图11的具有多膜结构的全固态薄膜电池的实施方案,其还包括保护元件80、81、82、83。

[0222] 如图25所示,保护膜80改善了由电池的顶部和底部边缘的电解质膜所提供的保护作用,以保护电芯不受大气元素的影响。

[0223] 该保护构造通常以薄膜80的形式设置在电池的顶部和底部。保护膜的厚度和性质由待获得的渗透率值确定。保护膜所需要的渗透率值特别取决于位于其下面的电解质膜22的保护性质。一般而言,暴露于空气中,需要小于 $0.1\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的渗透率以确保电池的寿命。可用于制造该保护膜的树脂非限制性地包括环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸树脂、聚丙烯、聚乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯)。这些树脂可在UV下聚合,例如为Humiseal公司制造的HumiSeal® UV40型树脂。

[0224] 保护膜80沉积在电池的顶部和底部。电极的边缘没有被该膜80保护。它们与大气的元素保持潜在接触,长期这样会使性能劣化。

[0225] 这些边缘被覆有含有金属元素的覆层81、82、83,以在保持电连接的同时保护位于电池侧面的这些边缘,覆层优选突出超过末端84,以覆盖聚合物膜80,从而确保电池受到最佳的保护作用。

[0226] 在一些实施方案中(未示出),可将这些终端(含有金属元素的覆层)制成单金属膜83(例如锡)的形式。

[0227] 在一个优选的实施方案中,如图25所示,它们可由多层膜81、82、83组成。该不同的层81、82、83非限制性地为导电聚合物膜(诸如含有银的树脂)、镍膜和锡膜。

[0228] 所述不同的膜除了提供防止大气气体导致劣化这样的保护作用以外,各自还可发挥特殊的功能。锡膜83确保了电池界面的焊接性。镍膜82在焊接组装步骤过程中保护聚合物膜81。在某些实施方案中,在导电聚合物膜的下面还沉积有铜底膜(未示出)。

[0229] 因为导电聚合物膜81是可变形的,所以,如果对电路施加形变,则导电聚合物膜可吸收施加至焊接在所述电路上的电池的任何形变。该相对柔性的导电膜可由此防止具有机械负载的界面处的任何断裂。另外,虽然认为优选用于制造电池的嵌入锂的材料是尺寸稳定的,但取决于其嵌入比,它们具有一定的变形比(例如, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相比,为1%)。因此,在电极材料的嵌入和脱除步骤的过程中,膜81可提高电接触的可靠性,同时吸收形变。

[0230] 这样制造的、由若干个膜构成的终端对电极的边缘起到保护作用。

[0231] 在一些有利的实施方案中,聚合物膜和终端的沉积是在完全干燥的气氛中(即,优选小于 -50°C 的露点)、并且在调节为约 20°C 的环境温度下进行的。为了确保电池的寿命,保护膜和终端对大气气体具有阻隔性能是必要的,另外,在制造步骤过程中,在这些覆层下面不夹带痕量的水分也是必要的。

[0232] 还可将不同的连接件焊接到芯片形式的电池的末端上。可在隧道式烘炉中的最后焊接制造步骤(如回流焊)中通过红外或气相焊接来安装这些连接件。因此,可在最后时间区别组件和界面而不需要投资新的制造模板或改变制造程序。该连接件可以是导线、极耳或其他形式。

[0233] 最后,该三维薄膜电池结构不含有任何金属锂或有机电解质,因此可以在组装到电路板上之前进行测试,并且可进行焊接而没有任何如果其处于部分充电或放电的状态而受损的风险。

[0234] 上文中参考图25的电池,对电池的保护进行了说明,然而,这种类型的保护还可用于图8、9、10、11的实施方案中。聚合物膜80还可覆盖层叠体的边缘。这在制造图8或图9所示电池的方法中是特别有用的,其中电极的边缘完全没有被电解质覆盖或者没有被良好地覆

盖。

[0235] 图12示出了在阳极带72和阴极带71上(均包括凹口73)进行切割、并将其依次层叠以制造电池电芯的方法。将具有凹口的阳极带和阴极带彼此叠加,以使得切割面A和B彼此重合。一旦进行了切割,就可获得图11所示的交替层叠体。

[0236] 图13示出了图12中的切口的配合,以在电路板上工作。为了使图更清楚,未示出交叉影线。相似地,被覆有电解质膜的阳极74板和阴极75板以切割部分头对脚的方式层叠,以使得切割面A和B彼此重合。

[0237] 对图5至13所示的各个实施方案而言,可用金属化的聚合物膜来替换金属基底箔,该膜为“可剥除的”,换言之,其可溶解于适当的溶液中或其可被剥离。

[0238] 图14a示出了与本发明的主要实施方案的步骤d)相对应的步骤:获得基底60,在该情况下,为覆有金属膜62的“可剥除的”聚合物膜61的形式。

[0239] 图14b示出了与该方法的主要实施方案的步骤e)相对应的步骤:在基底60的导电部分上电泳沉积阴极纳米颗粒63。

[0240] 图14c示出了聚合物膜的剥除(或剥离)。

[0241] 图14d示出了在图14c的步骤中暴露出来的金属膜62上沉积阴极纳米颗粒63。

[0242] 图15a示出了与本发明的主要实施方案的步骤d)相对应的步骤:获得基底60,在该情况下,为两侧覆有光敏聚合物树脂膜61a、61b的金属膜62的形式。

[0243] 图15b示出了在金属膜62的一个面上部分曝光和显影而由聚合物61a制成模板,包括生成模板64a。

[0244] 图15c示出了与该方法的主要实施方案的步骤e)相对应的步骤:在基底60的导电部分(未被覆聚合物或光敏树脂的部分)上电泳沉积阴极纳米颗粒63。

[0245] 图15d示出了在金属膜62的另一个面上显影而由部分曝光的聚合物61b制成模板,包括生成模板64b。

[0246] 图15e示出了与该方法的主要实施方案的步骤e)相对应的步骤:在基底60的导电部分(金属膜62上既没有被覆光敏聚合物或树脂、也没有被覆阴极颗粒63的部分)上电泳沉积阴极纳米颗粒63。

[0247] 图15f示出了模板64a、64b的剥除。

[0248] 图16a示出了与本发明的主要实施方案的步骤d)相对应的步骤:获得基底,在此情况下为部分覆有金属膜68a、68b的绝缘板65的形式。

[0249] 图16b示出了与该方法的主要实施方案的步骤e)相对应的步骤:在基底的金属部分68a上电泳沉积阴极纳米颗粒63。

[0250] 图16c示出了与该方法的主要实施方案的步骤f)相对应的步骤:在基底的覆有阴极63的金属部分68a上电泳沉积阴极纳米颗粒66。

[0251] 图16d示出了沉积阳极薄膜后的电池的截面图。

[0252] 图20示出了致密沉积的尺寸不一致的纳米颗粒2、17。这种堆叠体可通过共沉积不同尺寸的纳米颗粒的混合物或通过相继沉积不同尺寸的颗粒来直接获得。

[0253] 图21a示出了浸渍有电解质的致密堆叠颗粒的锂扩散路径。在颗粒和包含于孔中的电解质之间存在表面接触区域76。该扩散路径仅仅略有电阻。在颗粒间还存在点接触区域77。在该点接触位置上的锂扩散是受限的。

[0254] 图21b示出了在固结过程中颗粒之间的界面的发展过程。可在固态相中实现扩散路径78,而无需在孔中使用液体电解质。

[0255] 图21c示出了在含有“可熔”相79的复合沉积物固结之后所获得的结构。

[0256] 图21d以图解方式示出了固结对于孔隙类型的影响。这一点能够证明并解释本发明的电池的孔隙率是如何达到小于30%的。在此水平下,孔被封闭并且不再能浸渍吸入电解质。

[0257] 当孔隙率低时,薄膜电池的性能(Wh/l、Wh/kg)更好。

[0258] 电泳使得能够利用难以或者甚至不能通过真空法获得膜的组合物来沉积成膜;例如,可以向矿物质相中加入聚合物,或者能够制成尖晶石(LiMn_2O_4)或橄榄石(LiMPO_4 ,其中M有利地表示Fe、Co或Mn)型化合物的沉积物,而这是难以通过真空沉积获得的。

[0259] 利用根据本发明的方法所获得的电池与已知的电池存在一些结构方面的不同。其电解质全部是固体。其膜可具有不能够通过真空沉积所获得的组成。阳极膜、阴极膜和固态电解质膜的孔隙率较低并可获得小于10%、甚至5%的值,而用已知方法可获得的孔隙率通常高于20%,其中该孔隙率以膜的真实密度和理论密度之间的比值来表示。其晶粒尺寸可远低于膜是通过喷墨沉积而形成的薄膜电池中的晶粒尺寸,这是因为由电泳沉积而成的膜更加致密(即使在固结前也是如此)。因为固结在相对低的温度下进行,因此该膜可掺有聚合物。

[0260] 有利的是,在根据本发明的电池中,所有集电体都是由比铜或银更廉价的铝制成的。在根据现有技术的电池中通常不能使用铝,或者铝的使用仅限于阴极,这要么是因为它们的制造需要过高的温度(与铝的熔点相比),要么是因为铝连接件可被电解质中所含的锂盐以及施加到电池中的集电体上的极端电压所侵蚀。在特定的电池中集电体使用单一的材料这一事实有利于回收。

[0261] 根据本发明的电池的另一个结构特征是,电解质膜覆盖阳极膜和阴极膜的至少一侧的边缘的一部分。

[0262] 根据本发明的电池的最后一个结构特征是其在使用过程中的尺寸稳定性:利用难以通过真空沉积来实施的一些电极材料(特别是尖晶石、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、橄榄石),锂的嵌入不会导致体积发生任何变化。这可延长电池的寿命,特别是可延长通过堆叠几个“集电体/阳极/电解质/阴极/集电体”结构所制造的电池的寿命。

[0263] 本发明具有许多优点。利用电泳制备阳极膜、固态电解质膜和阴极膜的方法简便、快速且价廉。本方法不必在干燥气氛中使用,这与根据现有技术的方法(其使用对湿度非常敏感的锂盐或金属锂)不同。所得到的电池具有高功率密度;其也具有高能量密度(大约高达已知的锂离子电池的两倍),这归因于电解质膜具有极低的孔隙率及其薄度。没有任何腐蚀性锂盐这一点延长了电池的寿命,降低了内部短路的风险,并且还提高了其耐温性;因此,不同于已知的锂离子薄膜电池,根据本发明的电池能够进行波峰焊接。所以,根据本发明的电池更加安全。此外,其自放电率更低,因为电解质膜覆盖了电极的边缘。

[0264] 实施例

[0265] 根据本发明的方法可以按照以下所述进行实施。

[0266] 实施例1-薄膜电池的制造

[0267] 1-SP+胶体悬浮液的制备

[0268] 合成了包含纳米颗粒集簇的 LiMn_2O_4 粉末,从而得到用于阴极材料的P+颗粒的SP+悬浮液。这是利用以下文章中所述的Pechini方法得到的:“Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process”,W.Liu,G.C.Farrington,F.Chaput,B.Dunn,J.Electrochem.Soc.,第143卷,第3期,1996年。在 600°C 下进行煅烧步骤之后,粉末中含有大小介于50nm和100nm之间的集簇。

[0269] 然后将该粉末制成浓度为20g/L的在乙醇中的悬浮液。

[0270] 将SP+悬浮液倒入球磨机的碗中,该球磨机预先填充有0.1mm直径的陶瓷球。在几毫升作为复合剂的聚丙烯酸的存在下进行2小时的研磨,得到颗粒尺寸(D_{50})等于30nm的胶体溶液。该悬浮液的 ξ 电位大约等于65mV。

[0271] 2-阴极膜的沉积

[0272] 然后将包含在悬浮液中的 LiMn_2O_4 颗粒沉积在由100 μm 厚的铜片构成的基底上。通过以下方式进行沉积:在基底和对电极之间施加100V的电压,直到获得4 μm 厚的沉积物,其中所述基底和对电极均浸没在胶体悬浮液中。接着在500MPa的压力下将该沉积物致密化,在 500°C 下热处理1小时从而固结之前在 90°C 下干燥1小时。所得沉积物的孔隙率小于10%。

[0273] 3-SP-胶体悬浮液的制备

[0274] 首先,合成了包含纳米级颗粒集簇的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末,这是利用以下文章中所述的方法得到的:“Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery”,M.Kalbac等人,J Solid State Electrochem(2003) 8:2-6。该合成是通过以下方式进行:在氩气下,混合0.9M的 LiOEt 溶液和在乙醇中的丁醇钛(IV)。用化学计量比 $\text{Li}/\text{Ti}=4:5$ 来制备混合物。然后将所得溶液与4%的聚乙二醇水溶液水解。然后在 40°C 蒸发以前,将该混合物混合11小时,获得粘稠的糊剂。在 500°C 煅烧之后获得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末。

[0275] 然后将该粉末制成浓度为20g/l的在醇中的悬浮液,其中已经添加了少量的炭黑。将该悬浮液倒入球磨机的碗中,该球磨机预先填充有0.1mm直径的陶瓷球。在作为复合剂的聚丙烯酸的存在下进行3小时的研磨,得到颗粒尺寸(D_{50})约等于40nm的胶体溶液。该悬浮液的 ξ 电位等于60mV。

[0276] 4-阳极膜的沉积

[0277] 然后,将悬浮液中的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和炭颗粒沉积在由100 μm 厚的铜片构成的基底上。通过以下方式进行沉积:在基底和对电极之间施加200V的电压,直到获得4 μm 厚的沉积物,其中所述基底和对电极均浸没在胶体悬浮液中。接着在500MPa的压力下将该沉积物致密化,在 450°C 下热处理2小时从而固结之前,在 90°C 下干燥1小时。所得沉积物的孔隙率小于10%。

[0278] 5-SPn胶体悬浮液的制备

[0279] 制备含有电解质颗粒的胶体悬浮液的第一步是,利用Trans.Nonferrous Me.Soc.China16(2006),第281-285页中公开的Xiao等人的文章“Thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets”中所述的方法合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 纳米粉末。将化学计算量的 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{-COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中,然后在搅拌的同时向该混合物中加入 $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 。在加入化学计算量的软化水用于醇盐的水解之后,在 140°C 下将所得的悬浮液干燥4小时从而形成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}$

(PO₄)₃凝胶。然后将该凝胶在900℃下煅烧2小时以获得Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃的聚集粉末;之后将该粉末制成在乙醇中的浓度为20g/L的悬浮液。

[0280] 将该悬浮液注入到球磨机的碗中,该球磨机预先填充有0.1mm直径的陶瓷球。在作为复合剂的聚丙烯酸的存在下进行3小时的研磨,得到颗粒尺寸(D₅₀)等于15nm的胶体溶液。该悬浮液的 ξ 电位约为60mV。

[0281] 6-制造电化学电芯

[0282] 随后,通过在均被浸没于胶体悬浮液中的基底和对电极之间施加100V的电压,将悬浮液中的Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃颗粒沉积在固结的LiMn₂O₄沉积物上,直到获得2 μ m厚的沉积物。

[0283] 然后用阳极覆盖被覆有电解质纳米颗粒薄膜(未烧结)的阴极(LiMn₂O₄)。然后,在400MPa下压缩集电体+/阴极/电解质/阳极/集电体层叠体,接着在300℃下固结30分钟,直到获得完全致密化的无机Li离子电池电芯。

[0284] 实施例2:阳极膜的制造

[0285] 1-基底的制备

[0286] 获得了15 μ m厚的铝箔。然后将该铝箔置于解绕机中并置于支撑架上,从而为铝箔建立刚性支撑结构而不会使铝箔褶皱。该支撑架设置有绝缘外表面,并在内表面上存在电接触部位。该内部导电表面与铝箔接触并对其施加电位。然后将框架中的铝箔浸没在表面清洁浴中。所述清洁是利用NGL技术在超声波下浸没在清洁剂浴中、随后用蒸馏水冲洗而完成的。

[0287] 一旦表面被清洁,就进行溶液中的电解抛光处理,该溶液的化学组成为80%无水乙醇、13.8%蒸馏水和6.2%高氯酸(70%)。利用铅对电极在15V的偏压下对铝进行电解抛光。对处理浴进行冷却以防止由高电流密度引起的过热。

[0288] 电解抛光处理之后,用蒸馏水冲洗表面。

[0289] 2-SP-胶体悬浮液的制备

[0290] 在不添加稳定剂的情况下制得该胶体悬浮液,以保证电极具有优异的纯度。通过研磨并分散Li₄Ti₅O₁₂纳米颗粒制备了在醇(例如乙醇)中的Li₄Ti₅O₁₂胶体悬浮液。

[0291] 从Aldrich公司购得Li₄Ti₅O₁₂纳米颗粒,然后在浓度为10g/L的条件下在乙醇中进行研磨。在该研磨-分散步骤之后,对悬浮液进行超声波照射,之后使之沉降。沉降之后只取出该悬浮液的上浮物,以保证获得不含大于100nm的集簇的纳米颗粒的单分散性胶体悬浮液。

[0292] 由此得到不含稳定剂的悬浮液。我们观察到,纳米胶体的稳定性很大程度上取决于其粒径以及在悬浮液中的浓度。当其粒径接近大约10nm时,颗粒能够在悬浮液中保持稳定而无需添加任何稳定剂。这些颗粒具有高比表面积和低质量,使得相互作用会导致该体系表现得如同真实气体一样,能够凝集而产生胶态晶体。这些纳米颗粒的电泳沉积导致这种所谓的胶态晶体相凝集在基底的表面上。

[0293] 3-阳极膜的沉积

[0294] 通过电泳在上述步骤1中得到的电解抛光的铝箔上沉积Li₄Ti₅O₁₂颗粒形成薄膜。

[0295] 所用的沉积条件为10V/cm,这使得在仅仅30秒的阴离子电泳之后就得到大约0.5 μ m厚的致密沉积物。

[0296] 然后将该沉积物在500℃下退火1小时,然后在50MPa下进行压制。

[0297] 所得到的即为阳极。

[0298] 然后在0.1V/秒下绘制该电极的循环伏安曲线,从而验证与锂离子有关的嵌入性能。图23a示出了由此得到的曲线图。

[0299] 实施例3:阳极膜的制造

[0300] 该基底与实施例2中所述的基底相同。

[0301] SP-颗粒悬浮液的制备方法与实施例2中所用的制备方法类似,不同之处在于将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒悬浮液稀释至2g/L并向该悬浮液中加入柠檬酸使其浓度为 $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ 。对该悬浮液进行超声波照射并在沉降后获取上浮物。

[0302] 在与实施例2中相同的条件下沉积SP-颗粒。然后干燥沉积物并在50MPa下固结。

[0303] 然后在0.1V/秒下绘制该电极的循环伏安曲线,从而验证与锂离子有关的嵌入性能。图23b示出了由此得到的曲线图。

[0304] 由此得到的电极全部为固体并粘附于基底上,而不需要在沉积物中加入PVDF型粘结剂。

[0305] 实施例4:阴极膜的制造

[0306] 1-SP+颗粒胶体悬浮液的制备

[0307] 利用下面实施例6a中描述的方法合成了 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 纳米粉末。将该纳米粉末研磨并分散在醇中,从而得到20g/L的 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 悬浮液。持续研磨-分散直到悬浮液中颗粒的大小变为30nm。然后在酮类溶剂中稀释该悬浮液从而得到5g/L的悬浮液。沉积条件为70mV/cm,在阴离子电泳仅仅进行了几秒之后就得到约1 μm 的沉积物。

[0308] 实施例5:电解质膜的制造

[0309] 1-SPn颗粒胶体悬浮液的制备

[0310] 按照与实施例1中相同的方法合成 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 纳米粉末。

[0311] 通过研磨-分散将 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 纳米粉末制成在乙醇中的胶体悬浮液。不向胶体悬浮液中加入稳定剂,该胶体悬浮液含有10g/L的干固体份。由此得到的悬浮液为完全稳定的。

[0312] 利用Malvern Instruments公司制造的市售Zetasizer仪器通过DLS(动态光散射)(也称作光子相关光谱)测定胶体悬浮液中纳米颗粒的粒度分布。测量原理基于悬浮液中颗粒的布朗运动。该测量技术可量化悬浮液中颗粒的扩散速率,从而可推导出颗粒的流体动力学半径。图24中示出的DLS测量结果说明了悬浮液中颗粒的尺寸分布。

[0313] 该悬浮液中颗粒的平均尺寸为60nm。如上所述,我们几乎只对沉降后的悬浮液上浮物进行研究,以保证没有取出任何集簇。

[0314] 实施例6:可用作阳极材料、阴极材料或电解质材料的纳米颗粒的合成

[0315] a) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$

[0316] 将少量的 Li_2CO_3 粉末溶于加热至70℃的柠檬酸和乙二醇的混合物中。每加入一部分,就观察到有 CO_2 放出。将混合物温度升高至90℃,然后向最终溶液中加入化学计量的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并将所得混合物的温度升高至140℃,直到得到硬的起泡物质。然后将该物质置于250℃的干燥烘箱中,直到获得粉末。然后将所得到的粉末在800℃下煅烧6小时。所得到的粉末可用于制备锂离子型电池的阴极膜。

[0317] b) LiMnPO₄

[0318] 在研钵中对化学计算量的Li₃PO₄粉末和MnSO₄ • 4H₂O粉末进行研磨。将所得到的研磨粉末置于190℃的高压釜中12小时。对所得到的产物进行洗涤、离心、之后在40℃下干燥一夜。所得到的粉末可用于制备锂离子型电池的阴极膜。

[0319] c) LiFePO₄

[0320] 在研钵中对化学计算量的Li₃PO₄粉末和FeSO₄ • 7H₂O粉末进行研磨。将所得到的研磨粉末置于190℃的高压釜中12小时。对所得到的产物进行洗涤、离心、之后在40℃下干燥一夜。所得到的粉末可用于制备锂离子型电池的阴极膜。

[0321] d) Li_{2.9}PO_{3.3}No_{0.36}/Li_{2.9}PO_{3.3}No_{0.46} (LIPON)

[0322] 将未进行任何高温热处理的Li₃PO₄纳米粉末置于管式炉中的氧化铝舱中。然后在氨气氛中在650℃下对该粉末进行2小时的热处理。由此得到的粉末可用于制备锂离子型电池的电解质膜。

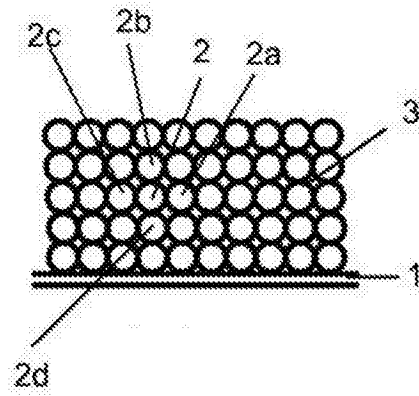


图1 (a)

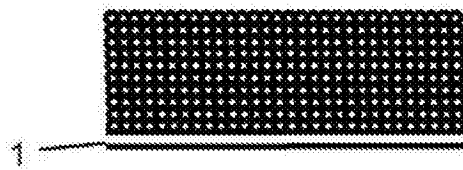


图1 (b)

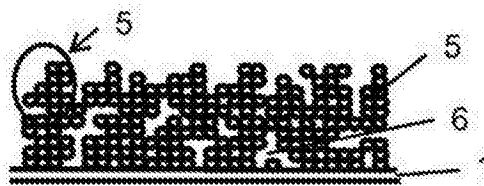


图1 (c)

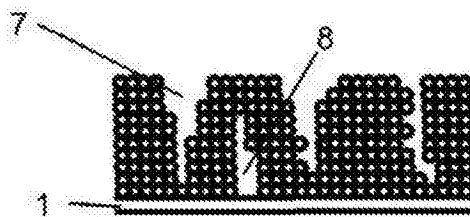


图1 (d)



图1 (e)

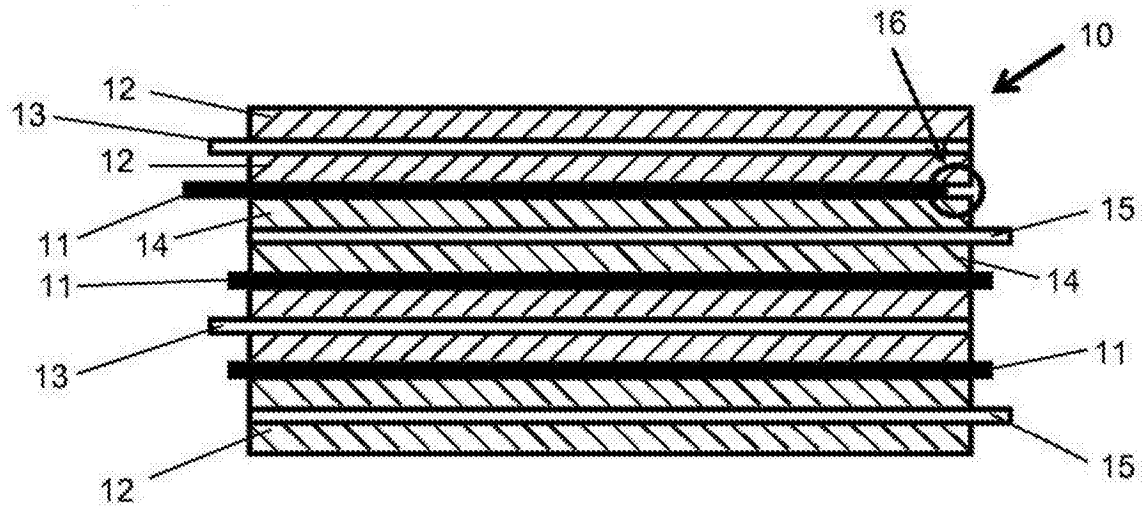


图2

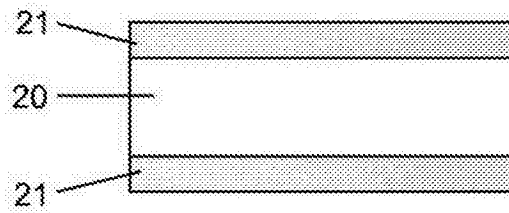


图3 (a)

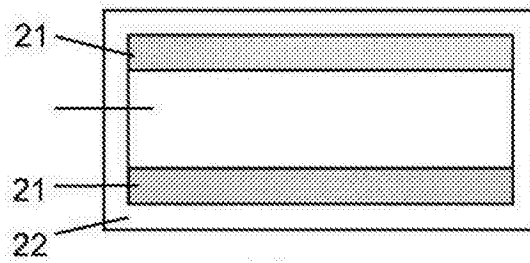


图3 (b)

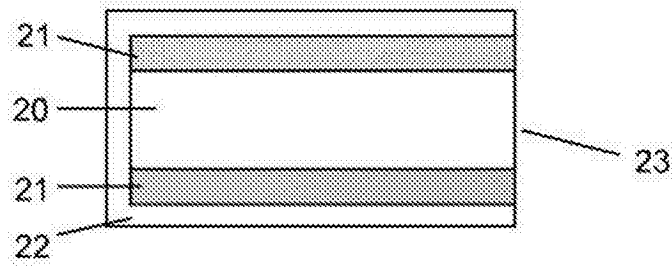


图3 (c)

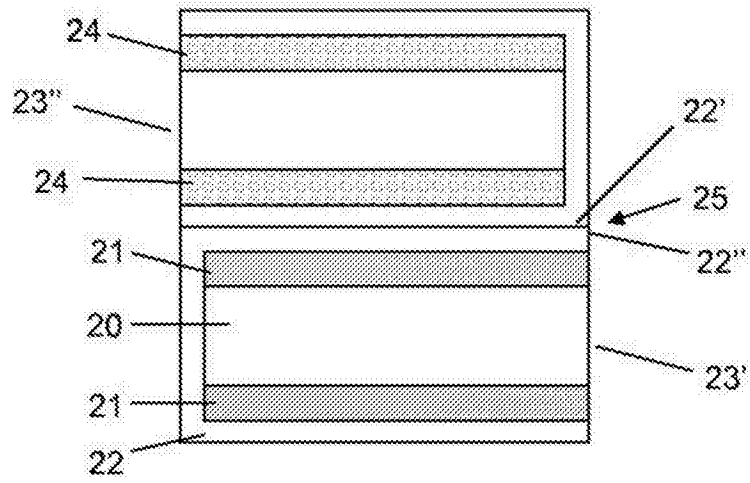


图3(d)

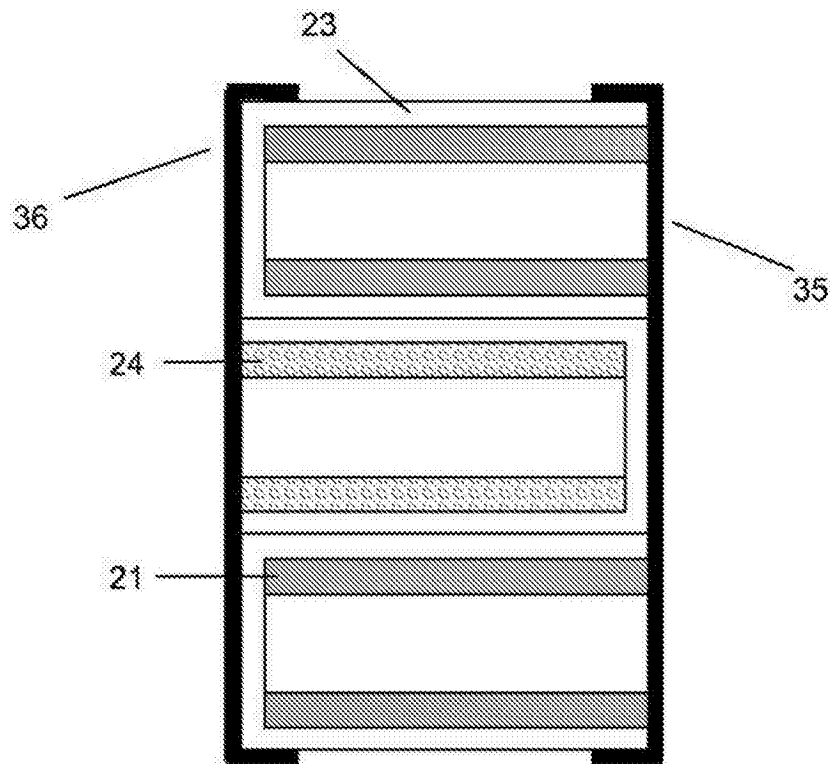


图4



图5a

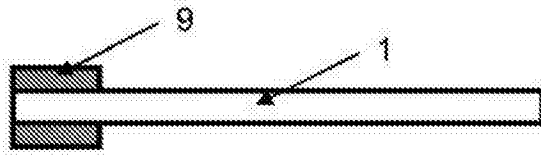


图5a'

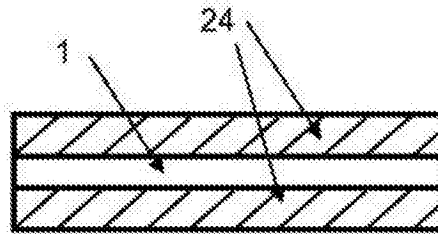


图5b

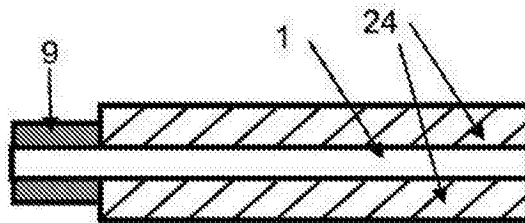


图5b'

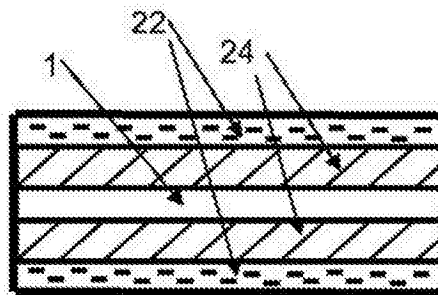


图5c

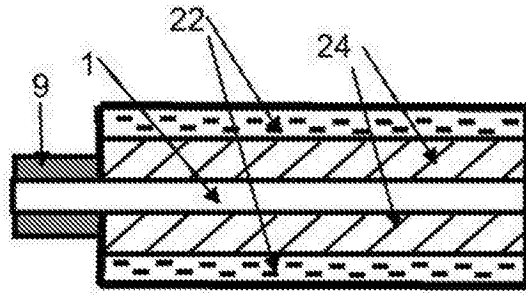


图5c'

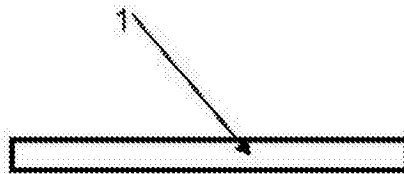


图6a

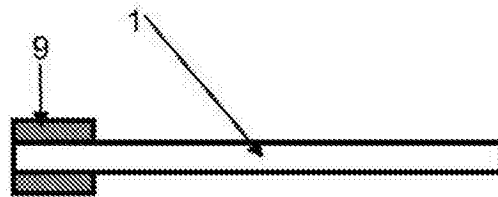


图6a'

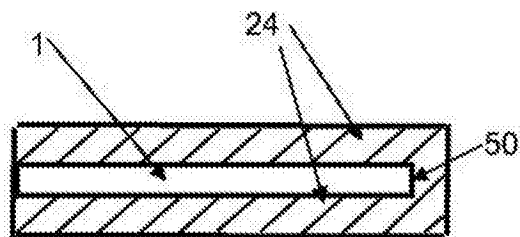


图6b

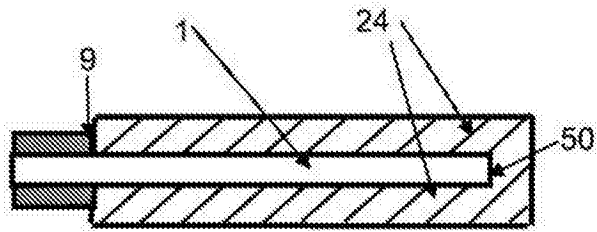


图6b'

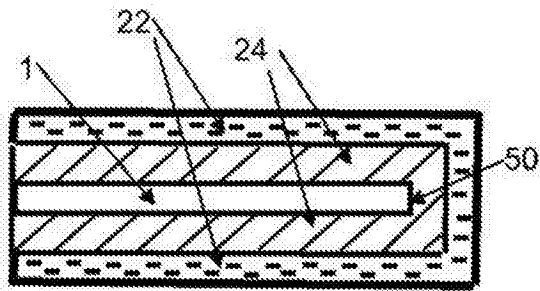


图6c

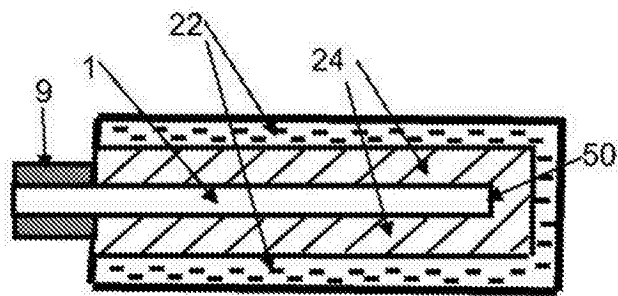


图6c'

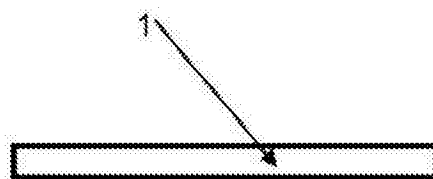


图7a

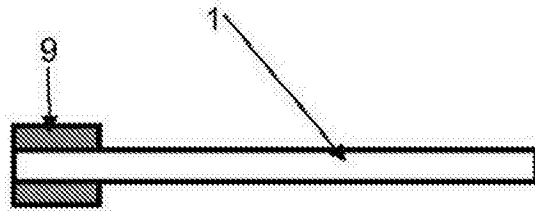


图7a'

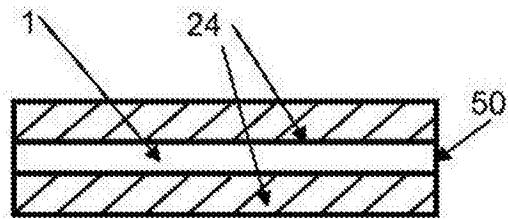


图7b

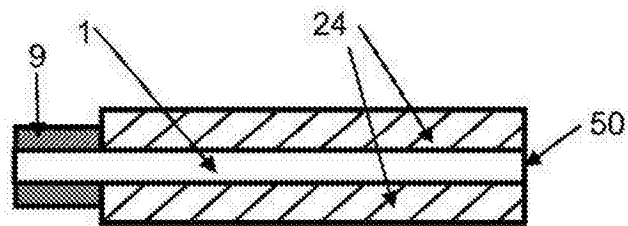


图7b'

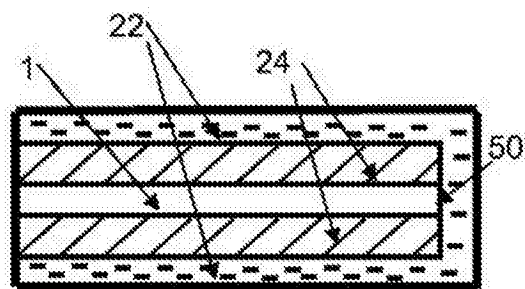


图7c

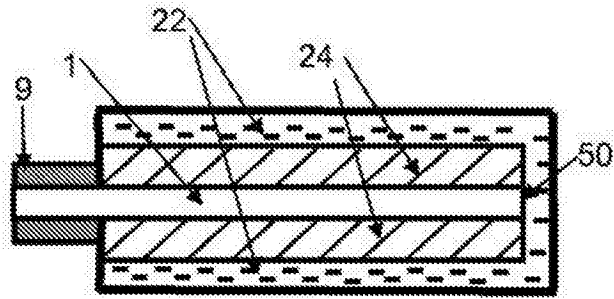


图7c'

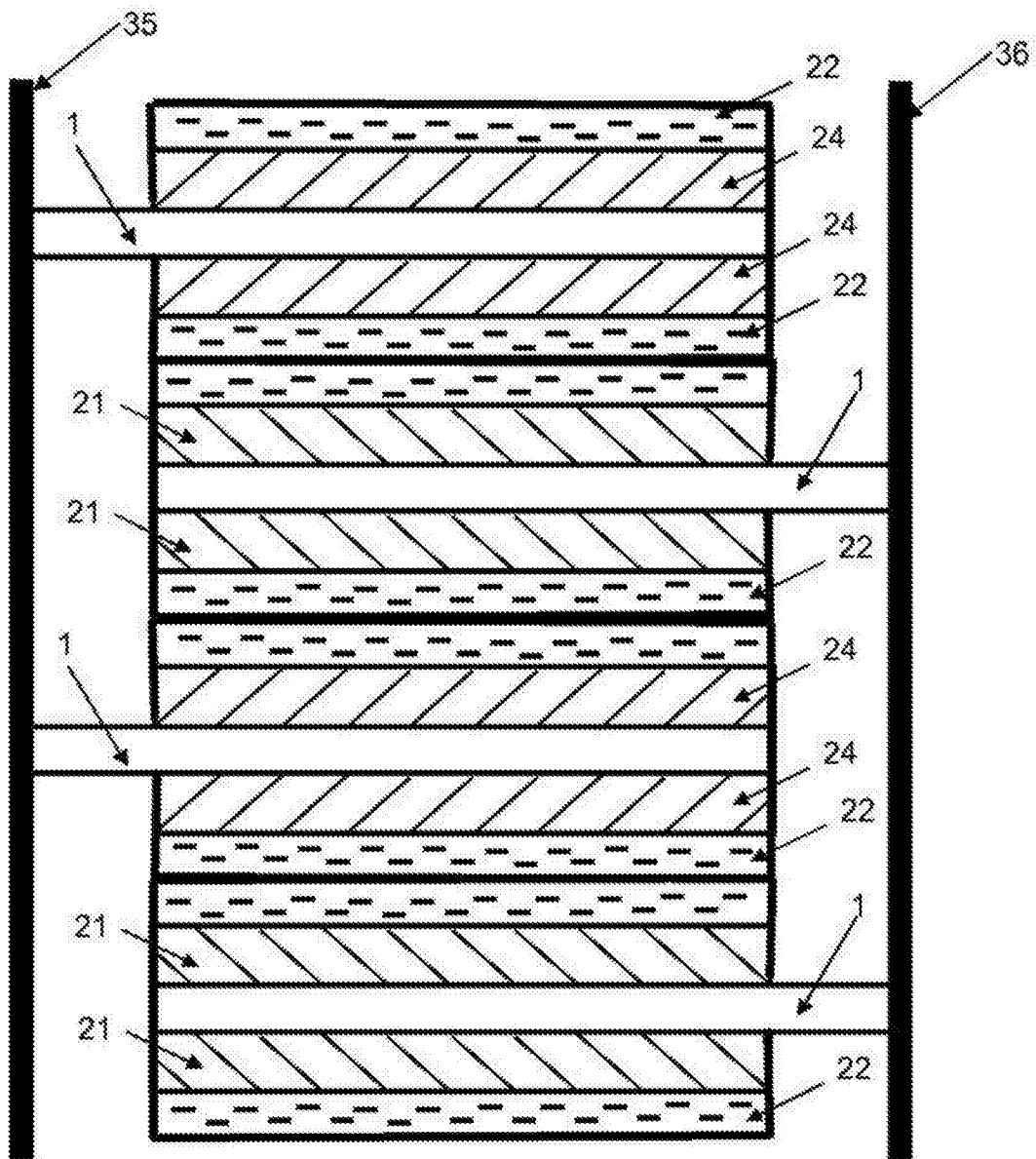


图8

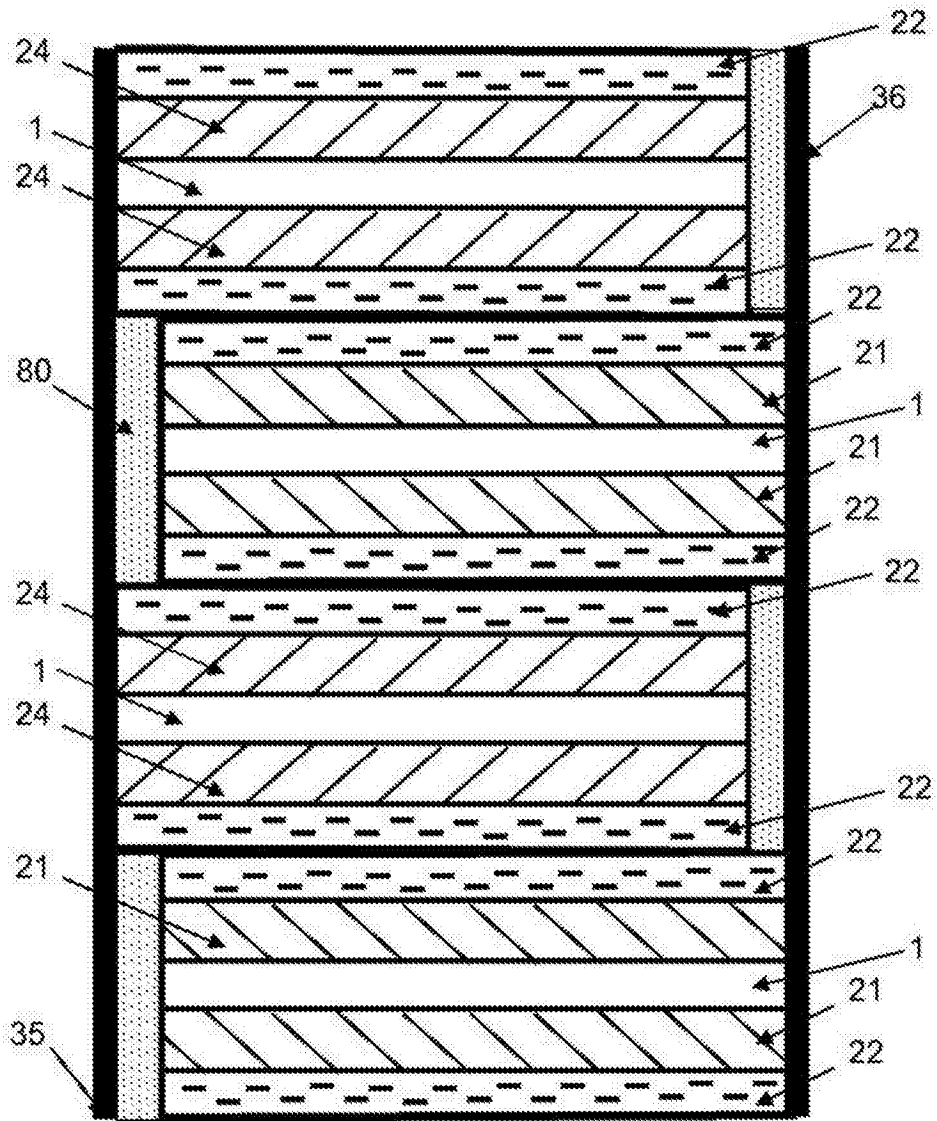


图9

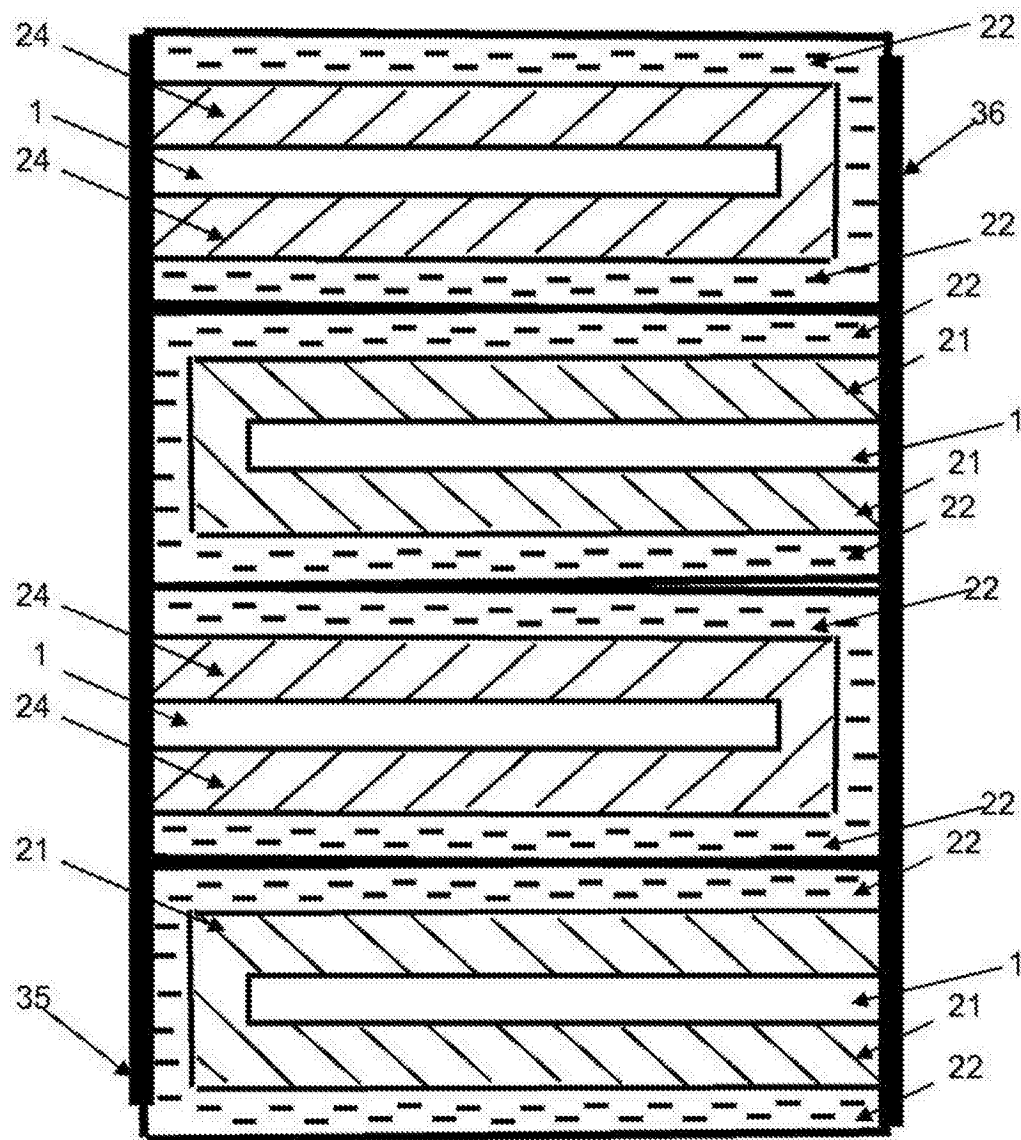


图10

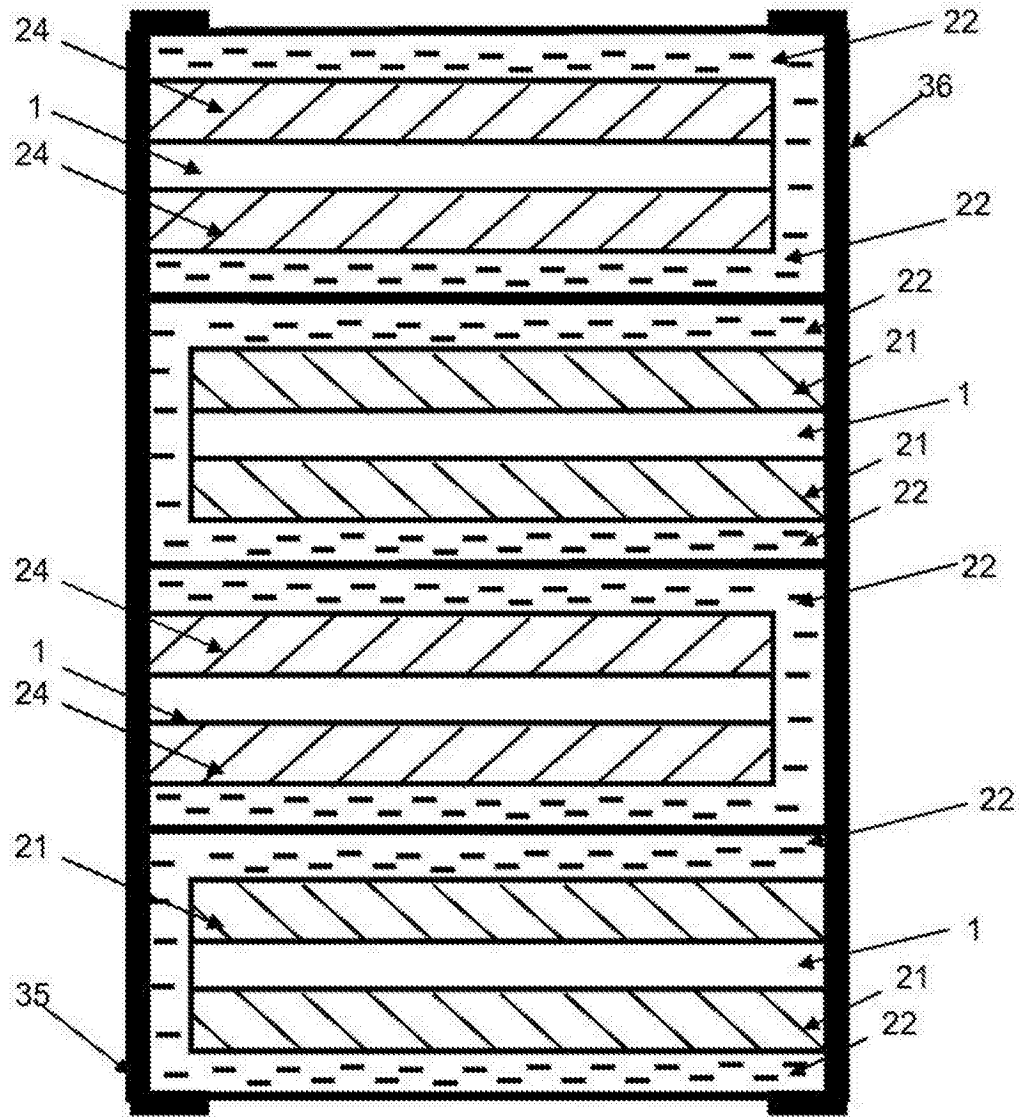


图11

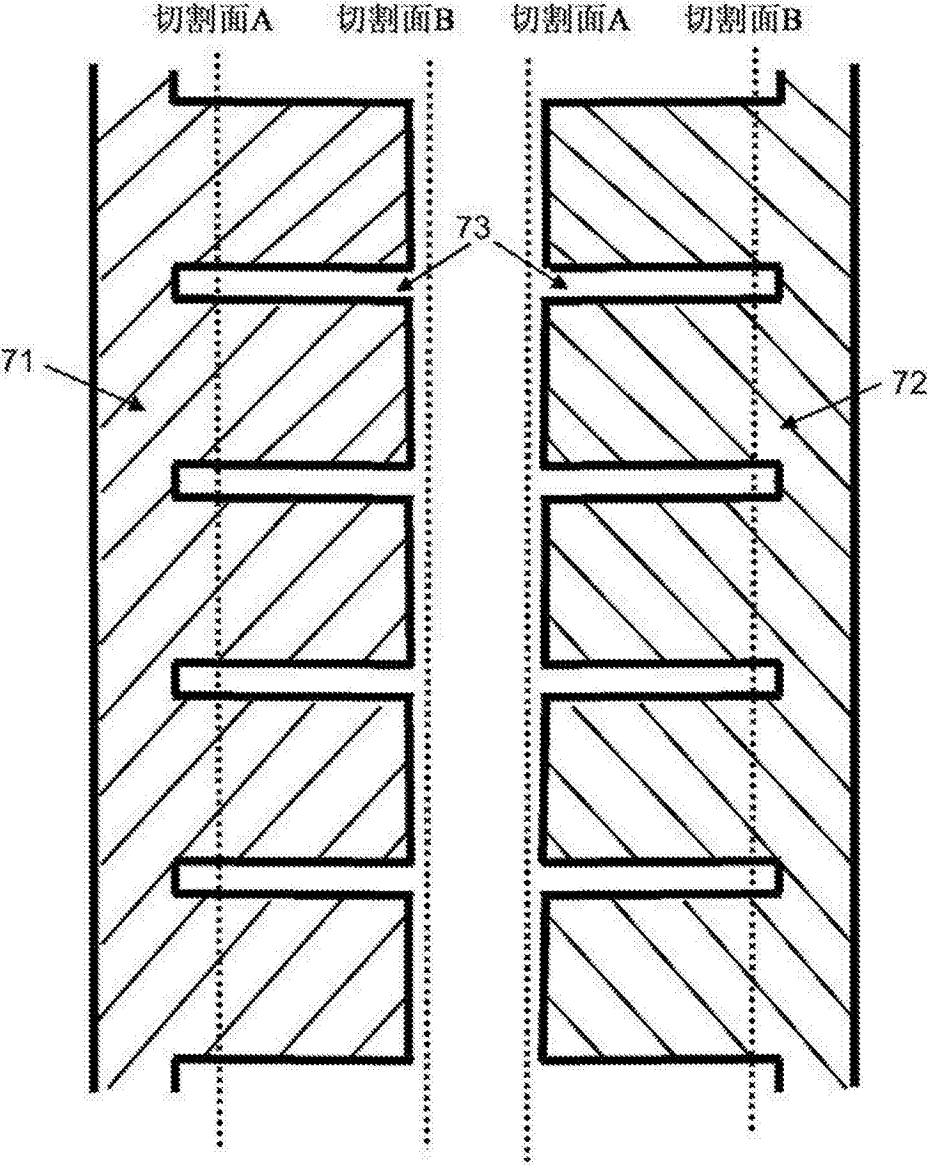


图12

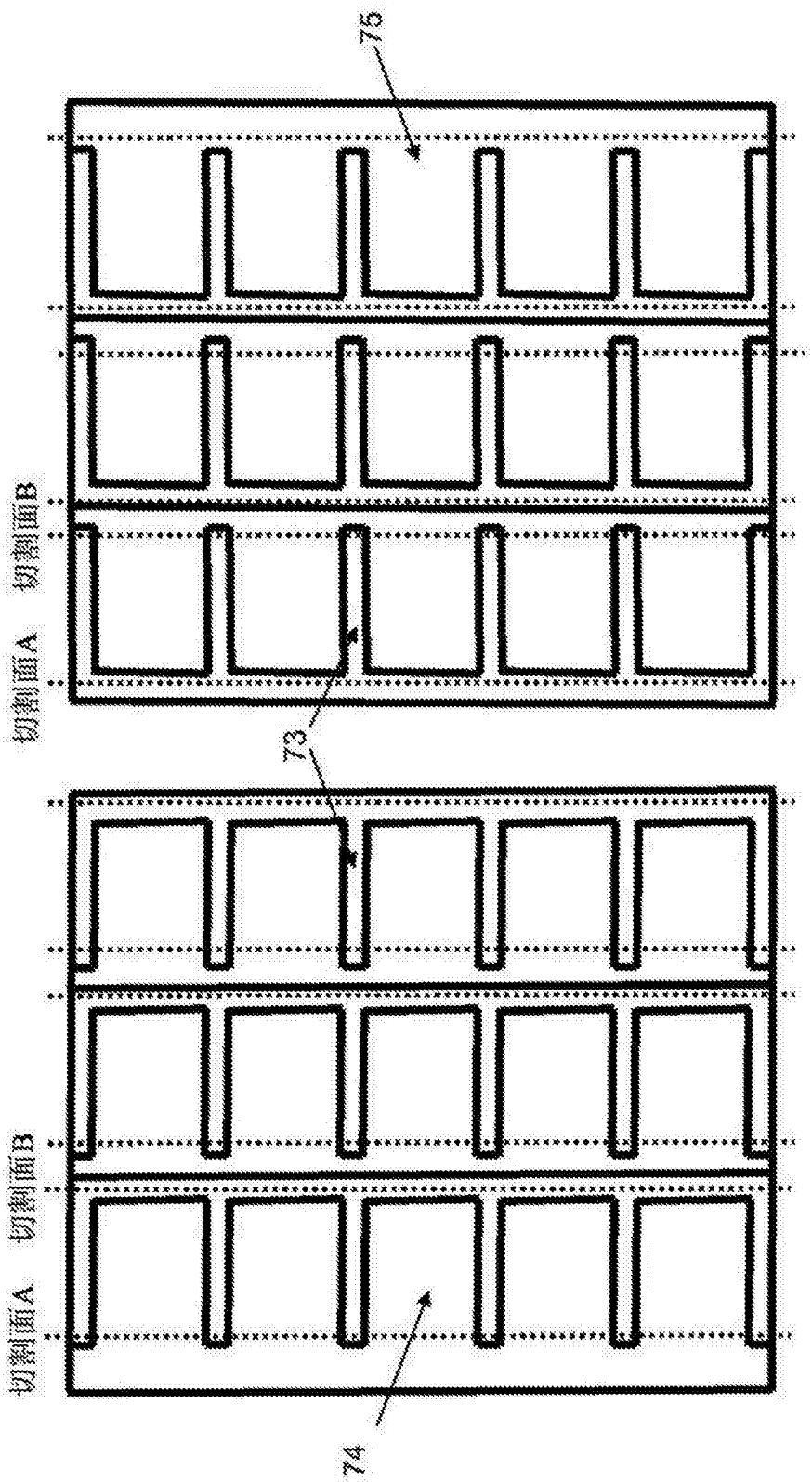


图13

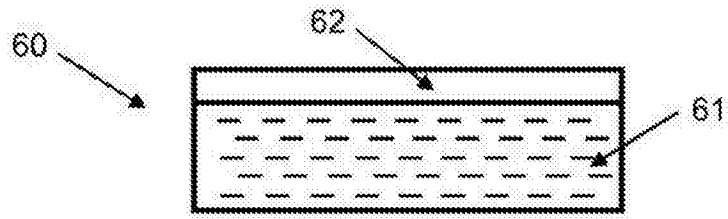


图14a

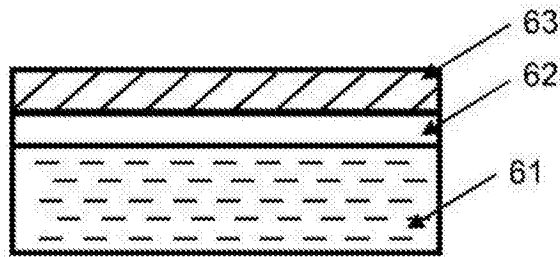


图14b



图14c

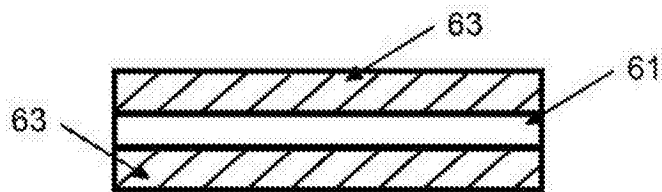


图14d

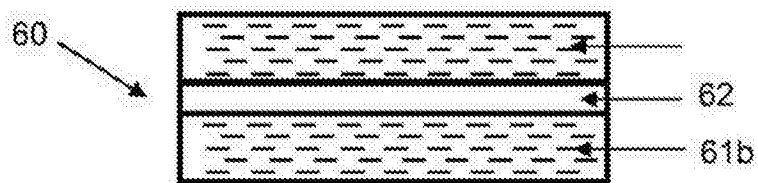


图15a

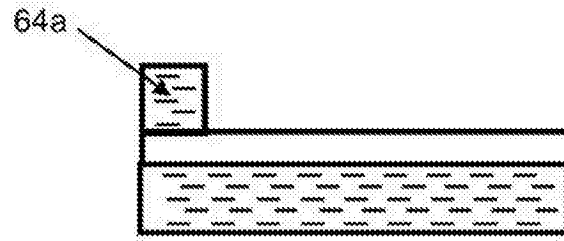


图15b

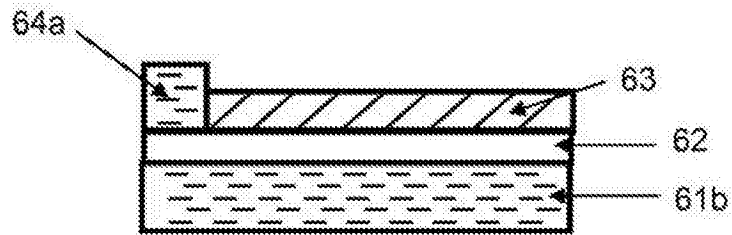


图15c

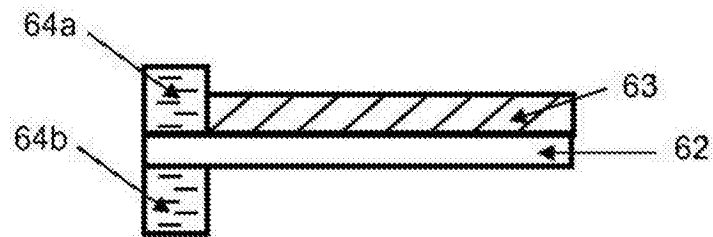


图15d

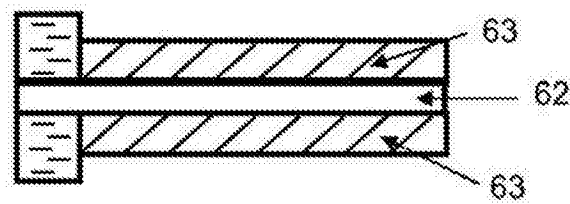


图15e

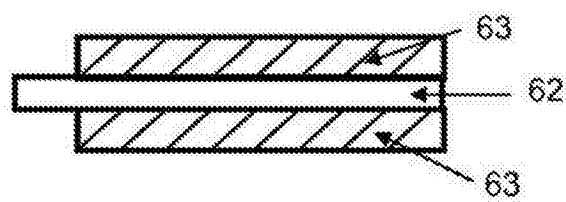


图15f

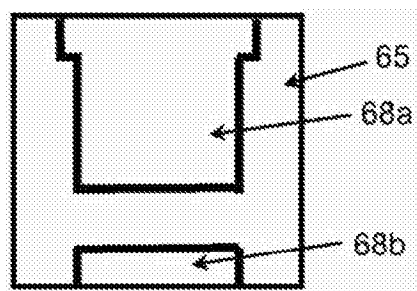


图 16a

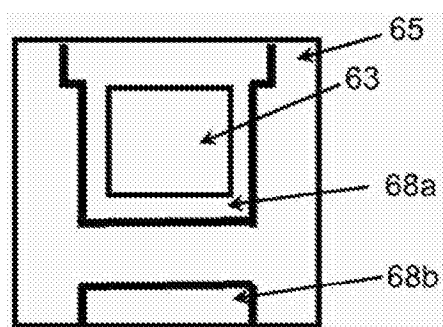
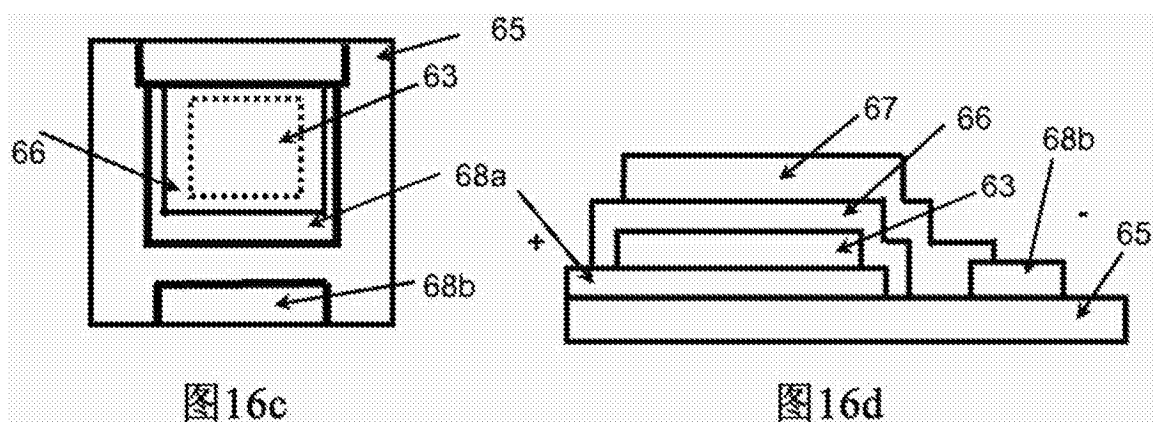


图 16b



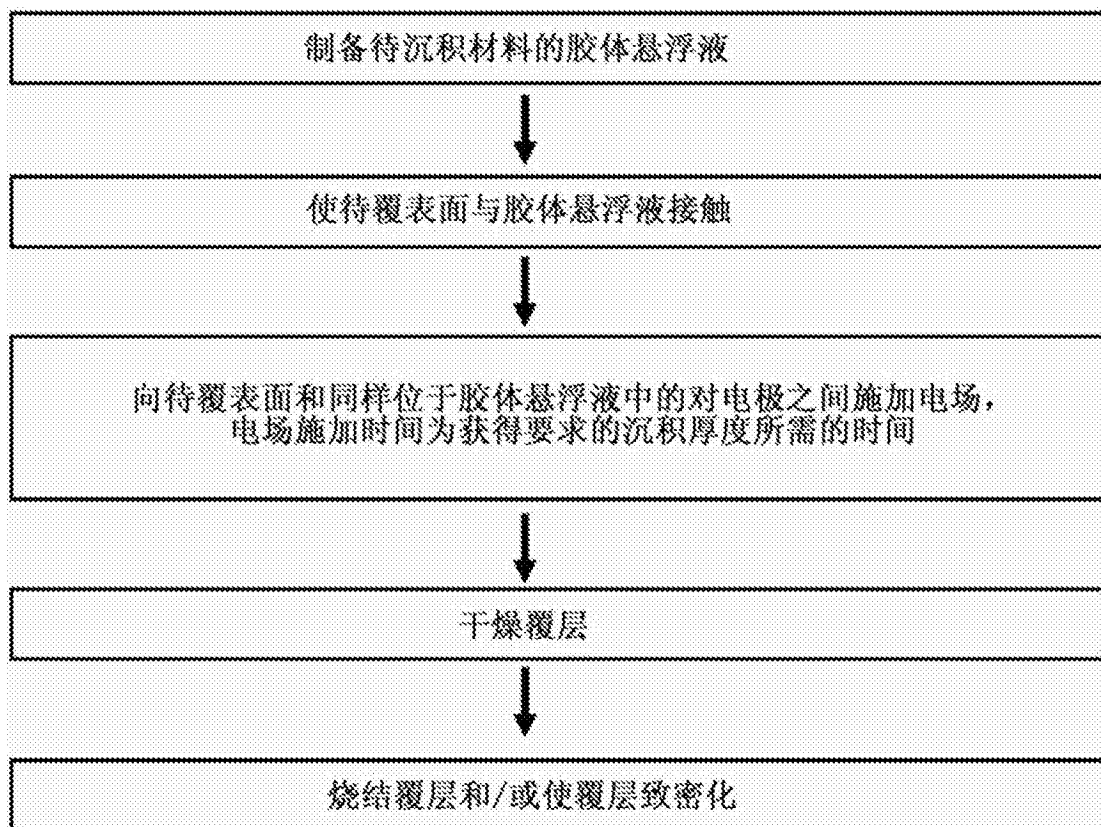


图17

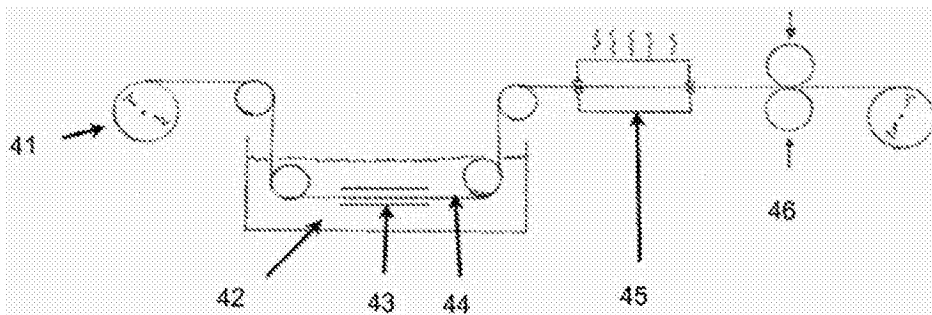


图18a

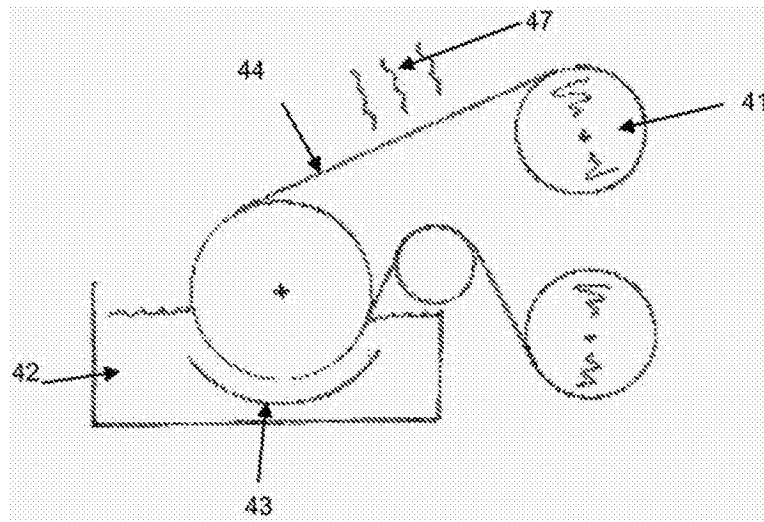


图18b

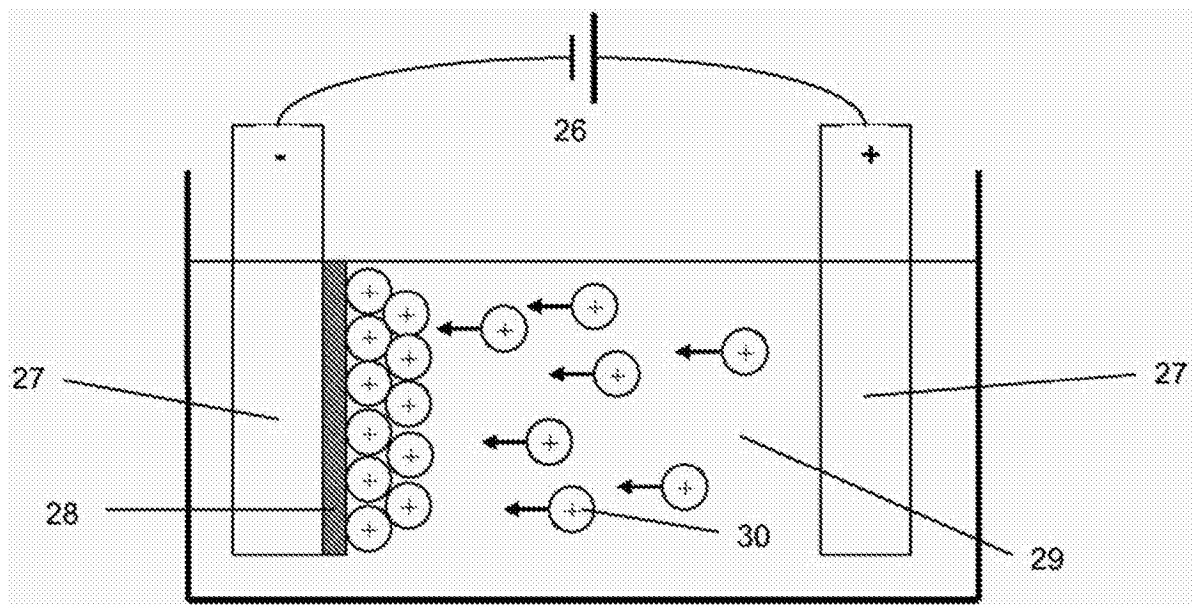


图19

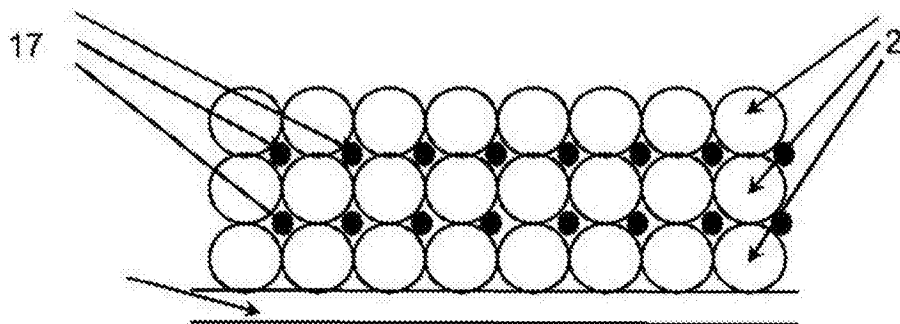


图20

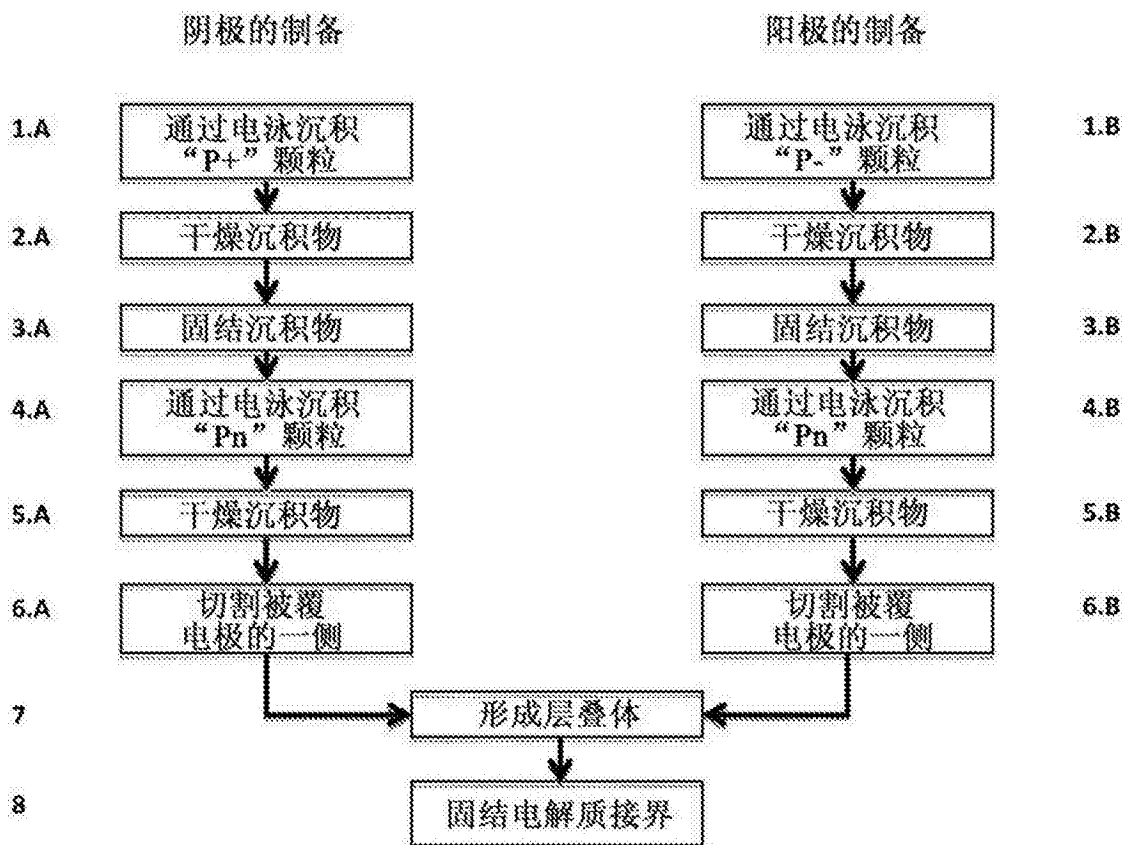


图22

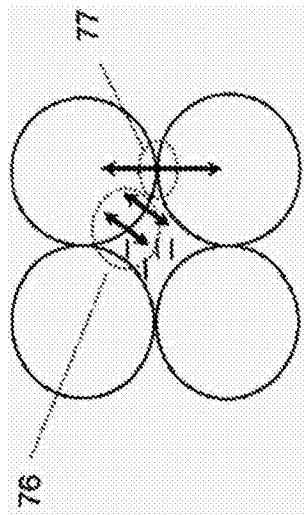


图21a

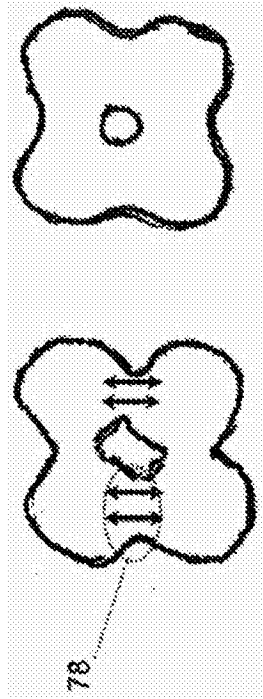


图21b

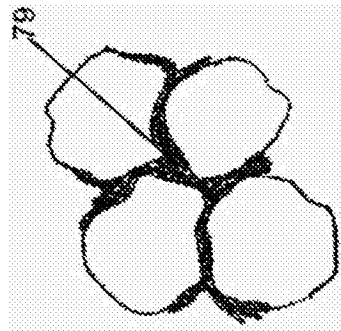


图21c

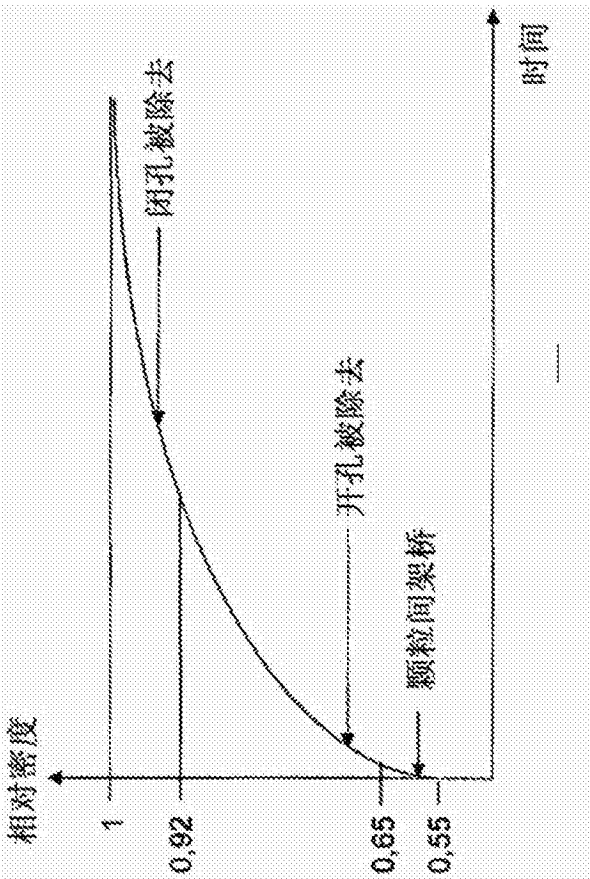


图21d

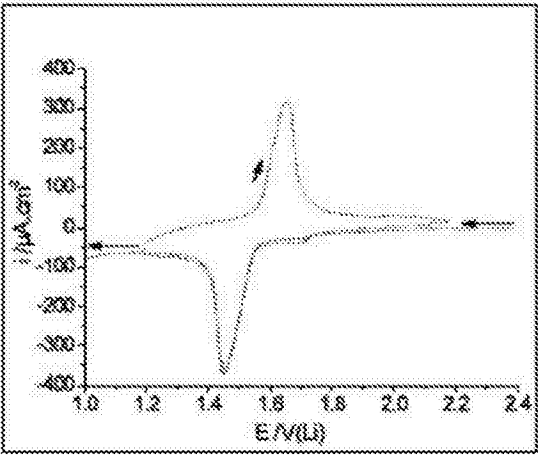


图23a

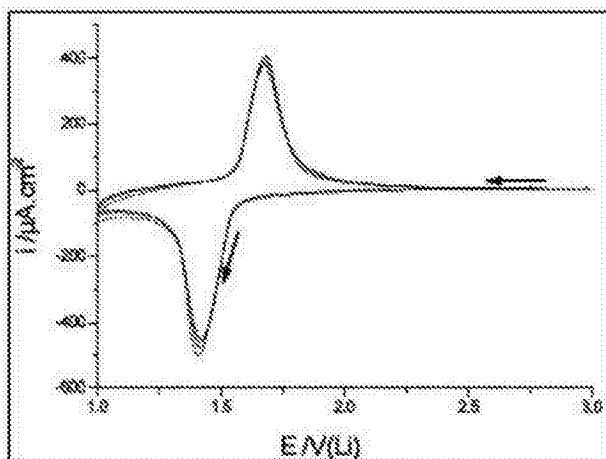


图23b

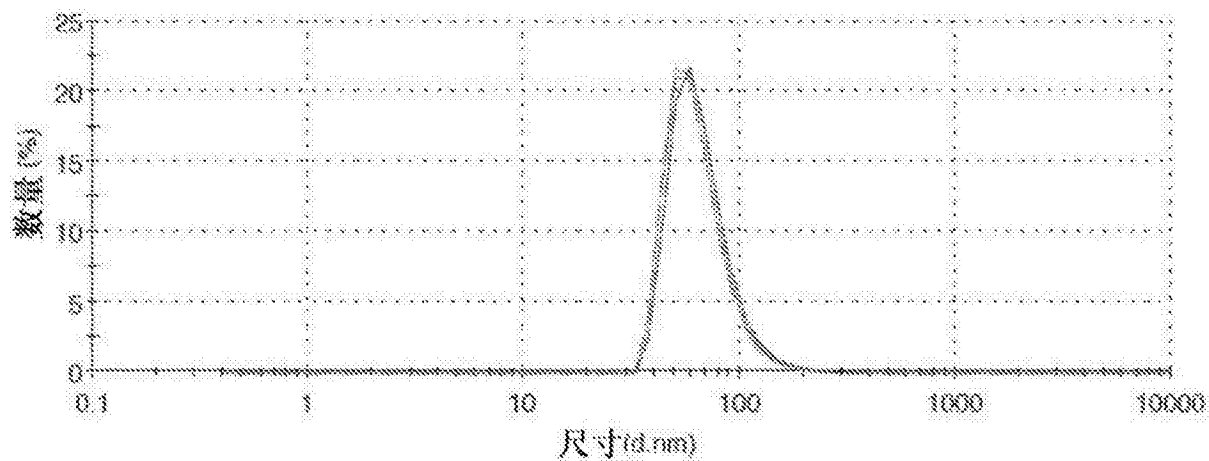


图24

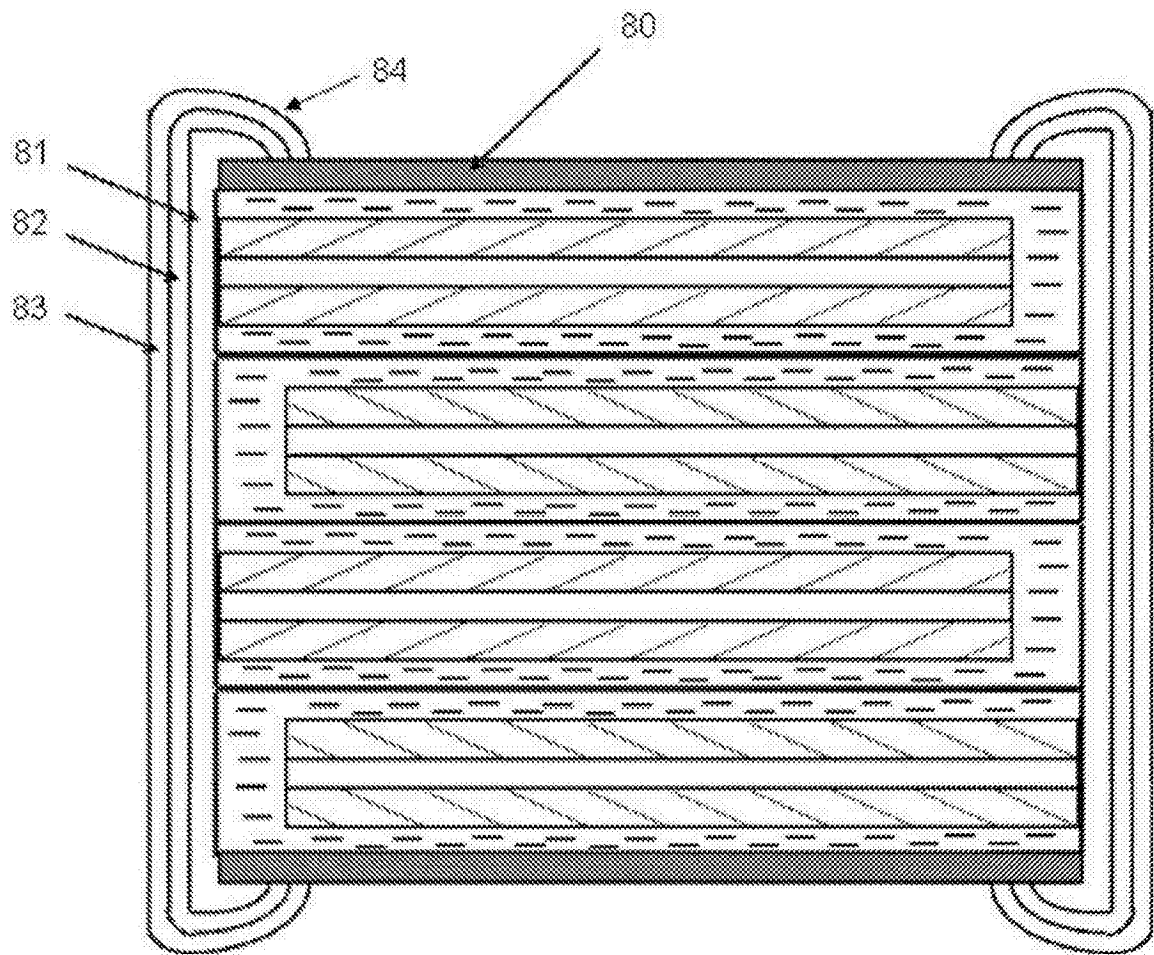


图25