



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102598173 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201080044266. 6

(22) 申请日 2010. 08. 03

(30) 优先权数据

61/232, 068 2009. 08. 07 US

61/232, 071 2009. 08. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CH2010/000187 2010. 08. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/014970 EN 2011. 02. 10

(73) 专利权人 欧瑞康先进科技股份有限公司

地址 列支敦士登巴尔策斯

专利权人 罗莎琳达·马蒂恩森

(72) 发明人 维尔讷·奥斯卡·马蒂恩森

格林·杰里米·雷诺兹

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 余朦 王艳春

(51) Int. Cl.

H01G 11/04(2013. 01)

H01G 11/24(2013. 01)

H01G 11/56(2013. 01)

H01G 11/70(2013. 01)

H01G 11/78(2013. 01)

(56) 对比文件

CN 1498436 A, 2004. 05. 19, 全文.

US 2008/0158778 A1, 2008. 07. 03, 全文.

CN 101310400 A, 2008. 11. 19, 全文.

W0 2008/153564 A1, 2008. 12. 18, 全文.

US 2002/0001747 A1, 2002. 01. 03, 全文.

审查员 刘茵

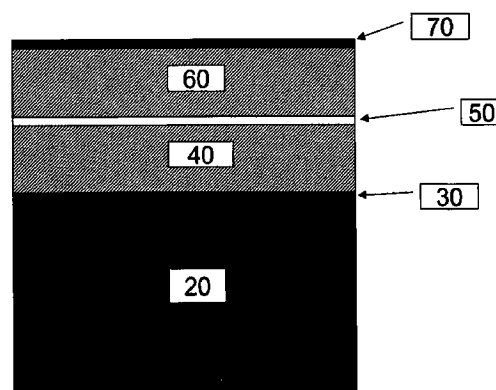
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

全固态电化学双层超级电容器

(57) 摘要

本发明提供制造类似超级电容器的电子电池的方法。制造类似超级电容器的电子电池的步骤如下。在基板上形成第一集电器。在第一集电器上形成第一电极。由第一固态电解质和第一导电材料形成第一电极, 其中第一导电材料使第一固态电解质中所包含的移动离子不可逆, 并且第一导电材料超过渗透极限。在第一电极上形成电解质。在该电解质上形成第二电极。第二电极由第二固态电解质和第二导电材料形成, 其中第二导电材料使第二固态电解质中所包含的移动离子不可逆, 并且第二导电材料超过渗透极限。在第二电极上形成第二集电器。



1. 一种制造电容器的方法,包括:

提供基板;

在所述基板上形成第一集电器;

在所述第一集电器上形成第一电极,所述第一电极由第一固态电解质和第一导电材料形成,所述第一导电材料具有第一表面,所述第一表面与所述第一固态电解质中所包含的移动离子起化学反应,所述化学反应局限于所述第一表面,所述第一导电材料超过渗透极限;

在所述第一电极上形成电解质;

在所述电解质上形成第二电极;以及

在所述第二电极上形成第二集电器。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二电极还包括第二固态电解质和第二导电材料,所述第二导电材料使所述第二固态电解质中所包含的移动离子不可逆,所述第二导电材料超过渗透极限。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二电极还包括第二固态电解质和第二导电材料,所述第二导电材料使所述第二固态电解质中所包含的移动离子可逆,所述第二导电材料超过渗透极限。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中,所述第二导电材料还包括在所述电容器的制造和操作期间所经历的温度下,与所述电解质中所包含的移动离子种类形成合金。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其中,所述第二电极还包括第二固态电解质和第二导电材料,所述第二导电材料具有第二表面,所述第二表面与所述第二固态电解质中所包含的移动离子起化学反应,所述化学反应局限于所述第二表面,所述第二导电材料超过渗透极限。

全固态电化学双层超级电容器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求共同拥有的于 2009 年 8 月 7 日提交的题为“All Solid-State Electrochemical Double Layer Supercapacitor(全固态电化学双层超级电容器)”的美国临时专利申请 61/232,068 和于 2009 年 8 月 7 日提交的题为“Fuel Cell/Supercapacitor/Battery Power System for Vehicular Propulsion(用于车辆推进的燃料电池 / 超级电容器 / 电池电力系统)”的美国临时专利申请 61/232,071 的优先权并与这两个临时专利申请相关,这两个美国临时专利申请通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及固态能量储存装置,尤其涉及这种装置中的电解质薄膜。本发明还涉及制造固态能量储存装置以及因此产生的诸如电池和超级电容器的装置的方法和系统。

背景技术

[0004] 随着发展中国家的工业化和需求增加,已知的全球原油存量正以不断增长的速度逐渐减少。2008 年每桶原油的价格超过了 100 美金,并且在未来可能更贵。对于发电,存在许多燃油发电厂的替代方案:天然气、煤、核能和水力发电厂已经广泛设置在美国和其它工业化国家。然而,燃烧天然气和煤都会导致大气层内二氧化碳浓度增加,且随着全球变暖加速,各国政府正在寻求这些日益关注的焦点的解决方案,所以目前对于诸如太阳能、风力和潮汐这些可再生能源感兴趣。人们应该知道,虽然在未来核能发电的百分比可能增加,但是这不是万能的。大家一定记得切尔诺贝利和三里岛的意外事故,以及有关于几百年甚至几千年以后仍具有危险的严重放射性废料问题。此外,虽然为了平和目的使用核能,但却提高了可裂变燃料的供应,并增加了核扩散的可能性及其伴随而来的所有问题。

[0005] 这种多面问题需要并入多种解决方案的策略。上述增加可再生能源的采用是一个良好的开端,但是我们必须学习减少每人消耗的能量,并且更有效使用能源。而实现这些目标的一项关键因素是有效储存能量。这个同样存在许多解决方案:将水抽向高地、在地下洞穴内储存压缩空气、将过多电能转换成燃料,诸如氢、飞轮、电池和电容等等。每种解决方案都有最佳的应用方式,目前来说电池和电容器是小型和中型便携式电子设备中优选的电能储存方法。然而,在车辆推进和负载平衡或功率调节应用方面,越来越有兴趣使用大型电池和电容器。电池和电容器已被提议用于储存风力和光电发电机产生的能量,在无风或无光线时提供电力。最后,出现运用在 MEMS(微电机系统)、SiP(系统封装)以及其它微电子装置上的新式薄膜电池。

[0006] 对于大多数工业操作而言,需要能量来制造电池和电容器。而且,这些装置本身并不产生能量,但它们更有效地运用能量。因此,重要的是考虑到已知应用中特定电池或电容器的净能量平衡。若能量储存装置在使用寿命期间储存的能量超过制造时使用的能量,那么会造成宝贵的能量节省,整体二氧化碳排放量的可能减少。然而,如果情况正好相反,则表示所讨论的技术并非一种“绿色”节能型技术。可再充电电池制造是一种能量相对密集的

操作：高能量密度锂离子电池特别需要高纯度材料，其中某些材料必须在高温下制备。许多早期的锂离子电池只有几百次的有限寿命，在许多一般便携式应用中的净能量平衡都是负值。在已知尺寸和重量的情况下，这种电池确实提供比较好的性能，因此减少了装置的整体尺寸和重量——在充分了解全球变暖以及能量储备减少的严重性之前，这是首要考虑。对于车辆推进和发电厂应用，关键在于电池的净能量平衡为正值，其使用寿命足以应付其使用。由于电化学电池的天性，其电极会在充电与放电期间经历化学变化。这些变化可为相位变化、构造变化和 / 或体积变化的形式，所有这些变化都会随时间严重耗损电极的完整性，并且减少电池容量。的确，最新一代锂离子电池中的充电与放电过程必须小心控制，过充过放都会限制效能并且导致电池过早故障。

[0007] 反之，电容器利用电荷的形态将其能量储存在电极上。不涉及到化学变化，并且大部分电容器都具有数百万次以上 100% 深度放电的使用寿命。电容器的充放电速度也远超过电化学电池，这对于捕捉迅速释放的能量，例如下降的电梯中以及汽车刹车能量再生应用，特别有吸引力。传统静电与电解电容器广泛应用于电子电路应用，但是每单位重量或体积只能储存相对少量的能量。在功率密度与使用寿命比能量密度更重要的前提下，电化学双层 (EDL) 电容器的出现已提供一种取代传统电化学电池的可行方案。事实上，最新一代 EDL 超级电容器具有 $\sim 25\text{Wh/kg}$ 的比能，大约等同于铅酸电化学电池。

[0008] 现有技术

[0009] 人们长久以来知道，在电介质与不可逆的电极之间的界面上存在非常大的静电容量。请参见 R. Kotz 和 M. Carlen 发表于 *Electrochimica Acta* 45, 2483-2498 (2000) 的“Principles and Applications of Electrochemical capacitors (电化学电容器的原理及应用)”。

[0010] 此现象是运用在现今市面上可获得的电化学双层 (EDL) 超级电容器上 (有时候称为“超电容器”)。请参见 2007 年 4 月美国能源部的 Report of the Basic Energy Science Workshop in Electrical Energy Storage (电能储存中的基本能量科学工厂报告) 中的“Basic Research Needs for Electrical Energy Storage (对电能储存的基本研究需要)”。

[0011] 此机制的接受要追溯到 1853 年，当年赫姆霍茨 (von Helmholtz) 发现电化学双层。请参见 H. von Helmholtz, *Ann. Phys. (Leipzig)* 89 (1853) 211。若两个电极都浸泡在电介质内，将在最接近正电极之处形成来自电解质的第一负离子层，而将在前述负离子附近形成来自电解质的第二正离子层，形成所谓的“赫姆霍茨双层”。在相对的负电极上发生类似的处理，不过在该情况下，正离子形成最靠近电极的层，如图 1 中示意性示出。

[0012] 因为此双层只形成于电极与电解质之间的界面上，所以需要建立使此界面区域最大化的构造。传统地，EDL 超级电容器由大表面积碳粉以及电解液制成。请参见 B. E. Conway, “Electrochemical Supercapacitors—Scientific Fundamentals and Technological Applications (电化学超级电容器—科学基础及技术应用)”, Kluwer, New York, 1999。然而，EDL 超级电容器的电容量并不一定与表面积成比例。使用 BET 方法测量具有最大表面积的大多数多孔性碳粉，有时具有比其它较少表面积材料低的电容量。这通常解释成是因为某些孔的尺寸错误，所以无法形成双层构造。

[0013] 近来的 EDL 超级电容器已经使用有机溶剂电解质 (K. Yuyama, G. Masuda,

H.Yoshida 和 T.Sato 在 Journal of Power Sources 162,1401(2006) 所发表的“Ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion have the best performance and stability for electric double layer capacitor applications(含四氟硼酸负离子的离子液具有对电双层电容器应用的最佳性能及稳定度)”或甚至聚合电解质(“Polymer Capacitor Catching Up with Li-ion Battery in Energy Density(赶上锂离子电池的聚合物电容器)”, http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20090615/171726/), 以提高电极之间的最高电压,而不引起电解质的电解。这提高可储存在这些电容器中的最高能量。近来,Eamex 公司已经申请能量密度 600Wh/ 公升的复合式 EDL 超级电容器的专利,该超级电容器包含一种以可逆方式合并来自聚合电解质的移动锂离子的负电极。现有技术的缺点

[0014] 相比于化学电池,现有的 EDL 超级电容器在每个单位质量或体积内储存相对少量电量而且会漏电,这意味着无法长时间储存电荷。其使用寿命以及峰值功率输出都低于静电电容器,尽管如此,它们还是大幅超越化学电池。而电解液需要密封的包装,也排除在系统级封装微电子应用当中的使用,这种应用最好使用全固态薄膜锂电池。请参见 B. Neudecker 于 2008 年 7 月在美国加州旧金山 Semicon West 2008TechXpot 所发表的“Volume PVD Manufacturing of Rechargeable Thin-Film Batteries(可再充电薄膜电池的成批 PVD 制造)”。

[0015] 此外,这些液体与有机聚合电解质限制了现有超级电容器在制造与操作期间所能承受且不发生故障的最高温度。因此,假定需要一种具备改进的能量密度且相比于现有装置而言减少漏电量的全固态 EDL 超级电容器。

[0016] 使用可逆地并入来自聚合物电解质的移动锂离子的电极的上述复合式 EDL 超级电容器,具有一个与电化学电池相关联的缺点,即在充/放电循环期间发生化学变化(在参考文献[6]中,锂离子在负电极上进行氧化还原反应,在装置充电时形成锂合金)。这种化学反应会折损这些复合式电容器的整体使用寿命。

[0017] 发明目的

[0018] 根据现有技术的限制,需要一种可以长时间储存电荷的改进的电化学双层超级电容器。

[0019] 现有技术无法提供本发明所附带的益处,因此本发明的目的在于提供一种克服现有技术缺点的改进。

[0020] 本发明的另一目的在于提供一种制造类似超级电容器的电子电池的方法,该方法包括:提供基板;在基板上形成第一集电器;在第一集电器上形成第一电极,第一电极由第一固态电解质和第一导电材料形成,第一导电材料使第一固态电解液中所包含的移动离子不可逆,第一导电材料超过渗透极限;在第一电极上形成电解质;在该电解质上形成第二电极,第二电极由第二固态电解质和第二导电材料形成,第二导电材料使第二固态电解液中所包含的移动离子不可逆,第二导电材料超过渗透极限;以及在第二电极上形成第二集电器。

[0021] 本发明的另一目的是提供制造电容器的方法,该方法包括:提供基板;在基板上形成第一集电器;在第一集电器上形成第一电极,第一电极由第一固态电解质和第一导电材料形成,第一导电材料具有第一表面,第一表面与第一固态电解质中包含的移动离子起

化学反应,该化学反应局限于第一表面,第一导电材料超过渗透极限;在第一电极上形成电解质;在该电解质上形成第二电极;以及在第二电极上形成第二集电器。

[0022] 上面已经概述了本发明的一些相关目的。这些目的应该被视为仅例示本发明的一些更显著的特征和应用。通过以不同方式应用所公开的本发明或在公开范围内修改本发明,都可获得许多其它有利的结果。因此除了参照附图理解由权利要求所限定的本发明范围,还可参阅发明内容和优选实施方式的详细描述来更完整的了解本发明的其它目的。

发明内容

[0023] 本发明描述了装置结构以及制造全固态电化学双层超级电容器的制造方法:我们偏爱称此装置为电子电池,因为尽管它的作用像是电容器,在电极与介电质之间的界面上储存电荷,但是每单位体积(能量密度)以及每单位质量(比能)可储存的能量比较像电池而非电容器。电子电池是利用结合金属粉末和固态电解质形成复合电极结构来制造的;每隔一对电极就用薄介电质分隔。该装置还可制成薄膜堆叠,使其适于取代 MEMS(微电机系统)、SiP(系统级封装)以及其它微电子应用的薄膜电池。

[0024] 本发明的特征在于提供一种制造类似超级电容器的电子电池的方法,该方法包括如下步骤。在基板上形成第一集电器。第一集电器还可包括由不同材料构成的至少两层。在第一集电器上形成第一电极。第一电极由第一固态电解质和第一导电材料形成。第一电极还可包括同步共沉积多相材料。第一固态电极可与第一导电材料按比例提供,使得电化学双层围绕导体的每个纳米颗粒的表面原子形成。第一固态电解质和第一导电材料可在纳米级别下紧密混合,以确保有最大数量导电原子或分子邻接固态电解质分子。第一导电材料使第一固态电解质中所包含的移动离子不可逆,第一导电材料超过渗透极限。在第一电极上形成电解质。该电解质还可包含单一绝缘成分。该电解质还可包含多成分纳米结构。该电解质还可包含纳米复合材料。纳米复合材料还可包含铁电材料和电解质材料。铁电材料还可包含弛豫铁电材料。该电解质的厚度可在 100 埃至 2 微米的范围内。该电解质还可包含同步共沉积多相材料。在该电解质上形成第二电极。第二电极还可包含同步共沉积多相材料。第二电极由第二固态电解质和第二导电材料形成。第二导电材料使第二固态电解质中所包含的移动离子不可逆。第二导电材料超过渗透极限。在第二电极上形成第二集电器。第二集电器还可包括由不同材料构成的至少两层。在第二集电器、第二电极、电解质、第一电极和第一集电器上方形成封装层。该封装层还可包含有机聚合物或无机材料。该封装层可包含各种封装材料的一个或多个涂覆。可将金属覆盖层施加至封装层。

[0025] 本发明的另一特征在于提供制造电容器的方法,该方法包括如下步骤。在基板上形成第一集电器。在第一集电器上形成第一电极。第一电极由第一固态电解质和第一导电材料形成。第一导电材料具有第一表面,其与第一固态电解质中所包含的移动离子与化学反应。该化学反应局限于第一表面。第一导电材料超过渗透极限。在第一电极上形成电解质。在该电解质上形成第二电极。在第二电极上形成第二集电器。第二电极还可包括第二固态电解质和第二导电材料。第二导电材料使第二固态电解质中所包含的移动离子不可逆或可逆。第二导电材料还可包括在电容器制造和操作期间所经历的温度下,与电解质中所包含的移动离子种类形成合金。第二导电材料可具有第二表面,第二表面与第二固态电解质中的移动离子起化学反应。该化学反应可能局限于第二表面。第二导电材料可超过渗透

极限。

[0026] 前面已经广泛概述本发明的更相关和重要的特征,以便更理解以下本发明的详细描述,从而可以更全面地了解本发明对于本技术的贡献。其后将描述本发明的其它特征,其形成本发明的所要求保护的主体。本领域技术人员应该理解,可容易地利用所公开的概念和特定实施方式作为修改和设计用于实现本发明的相同目的的其它结构的基础。本领域技术人员可认识到,这种等同结构不背离由所附权利要求所述的本发明的精神和范围。

附图说明

[0027] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的电化学双层的示意图;

[0028] 图 2 是根据本发明的一个实施方式的单层电子电池的示意剖视图;

[0029] 图 3 是根据本发明的一个实施方式的多层电子电池的示意剖视图;

[0030] 图 4 是根据本发明的一个实施方式的薄膜电子电池的示意剖视图;以及

[0031] 图 5 是根据本发明的一个实施方式的多层薄膜电子电池的示意剖视图。

[0032] 在附图的几个视图中,类似的参考标号表示相似的部件。

具体实施方式

[0033] 图 2 示出了电子电池的电池构造示意图。其基本概念非常类似于现有的 EDL 超级电容器和电化学电池,但还是有一些重要的区别。首先,每个电极由固态电解质和导电材料制造,该导电材料使固态电解质中所包含的移动离子不可逆 (irreversible)。这不同于电化学电池,电化学电池通常使用使电解质中的移动离子可逆 (reversible) 的导电电极材料。不可逆电极在电流流过外部电路时阻止移动离子从电解质通过界面进入电极;可逆电极在电流流过外部电路时允许移动离子从电解质通过界面进入电极,从而电化学电池内的电极在充电和放电期间经历化学变化。这些化学变化具有相位变化、结构变化和 / 或体积变化的形式,所有这些变化都会随着多次的充电放电循环严重耗损电池的完整性并且减少电池容量。反之,由于形成赫姆霍兹双层 (图 1),所以不可逆电极 / 电解质界面导致电荷通过界面分离。此双层结构持续到通过电极的电势达到足以允许开始电解为止。只要不发生电解,所制造的电容器就可经历数十万甚至数百万次充电 / 放电循环而不发生化学变化。此外,因为电极内缺少化学过程,所以这种电容器可以迅速吸收或释放电荷,允许快速充电 / 放电和非常高的功率密度。

[0034] 因为电子电池由固态电解质而不是液态或聚合物电解质制造,因此电子电池不同于传统的 EDL 超级电容器。因此,必须通过不同于现有 EDL 超级电容器的方法制造。

[0035] 电子电池内可储存的能量的量主要取决于电极 / 电解质界面面积和通过电极的电压。不作为电化学双层结构的一部分的电极和电解质材料不能用来储存大量的能量,因此重要的是在原子或分子级别下紧密混合电极和电解质材料。这种结构的特征为纳米复合材料。

[0036] 对于单一电池而言,通过电极的最大电压受到电解质的电化学稳定性范围的限制。针对热动力稳定性而言,极限为 $\sim 7V$,而一些固态电解质具有明显较高的动力稳定性极限。通过如图 3 所示将单独的电池堆叠在一起,可制造具有较高操作电压范围 (数百、数千或甚至数百万伏) 且仅受到实际考虑限制的电子电池。这种堆叠需要控制电路负责

充电和放电期间的许多电池之间的阻抗差,但是这项技术已经被开发以用于锂离子电池(R. S. Tichy 和 M. Borne 于 2009 年 3 月在 Micro Power Webinar 发表的“Building Battery Arrays with Lithium-Ion Cells(用锂离子电池构建电池阵列)”)并且可进行容易地修改以与高压串联电子电池堆叠一起使用。

[0037] 为了维持电容器的高功率密度特征,电极的阻抗必须被保持为低阻抗。电极内所包含的导电材料的数量必须超过渗透极限以确保充足的导电性。该渗透极限取决于所选电极与电解质材料的特性。通常,越多导电电极材料呈现出越低的渗透极限,但是电极纳米复合材料所包含的极小粒子尺寸会让情况变得复杂。

[0038] 适度的电压通过纳米尺寸可建立非常高的电场。这会提高电池内部的漏电,这是现有 EDL 超级电容器的已知问题,但是可通过明智的电子电池工程设计得到缓和,尤其是两个电极之间的固态电解质和介电分隔板的选择(参见图 2)。

[0039] 本发明描述了通过薄膜法制造电子电池的方法,该电池适于并入到微电子装置中,并且运用更经济、可调整的技术用于便携式电子设备、电气设备,并且最终用于大型车辆和发电厂应用。

[0040] 薄膜电子电池 10(如图 4 示意性示出)可按如下过程制造:在合适的基板 20 上涂覆导体,该导体作为电池 10 的集电器 30 中的一个。该集电器材料可以相当薄:原则上厚度为 5nm(50 埃),但是如果其厚一点则可以更坚固并且携带更多电流,优选的厚度为 100-500nm(1,000-5,000 埃)。优选地,所选择的集电器 30 不应在电池 10 制造和操作期间所经历的温度下与纳米复合电极 40 反应或形成合金。然而,在根据这里所提供的公开制造的负荷电容器的特殊情况下,希望与固态电解质中所包含的移动离子种类形成合金。在许多情况下,集电器 30 应该与其所接触的包含纳米复合材料电极 40 的电子导电成分的材料相同。在一些情况中,可能希望沉积集电器 30,集电器 30 包括由不同材料构成的两层或多层。例如,薄 Ti 层可直接沉积在基板 20 上以在后续处理期间确保基板 20 与集电器 30 之间的紧密粘贴,薄 TiN(氧化钛)层可沉积在 Ti 顶部以防止 Ti 与集电器 30 堆叠的其它成分产生反应和/或内部扩散,并且更多诸如 Pt 或 Ni 的导电金属可包含大量的集电器 30 堆叠。集电器 30 可用多种薄膜沉积技术来沉积,这些薄膜沉积技术包括但不限于直流(DC)磁控溅镀、射频(RF)磁控溅镀、热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延、化学气相沉积、电浆增强式化学气相沉积、原子层沉积、电镀、无电镀、溶胶凝胶法、电浆喷涂、双线电弧喷镀、热喷涂和电弧蒸镀。

[0041] 在一些实施方式中,薄膜集电器 30 堆叠可根据半导体工业已知且本领域技术人员熟悉的技术来制造图案。另一选项是提供遮盖以防止后续薄膜沉积在不想要的集电器 30 区域上。该遮盖技术只对视线实体气相技术有效,诸如 DC 磁控溅镀、RF 磁控溅镀、热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延、电浆喷涂、双线电弧喷涂、热喷涂和电弧蒸镀。

[0042] 现在可将电极 140 沉积在集电器上。电极 140 包含纳米复合材料,该材料包含导电和导离子成分。整体成分应该导电,这是通过确保包含充分数量的导电材料就能实现。针对能量储存目的,应该调整导电材料与导离子材料的最佳比例,使得在导体的每个纳米颗粒的表面原子周围形成电化学双层。此比例优选接近每个成分的等摩尔比,但是确切数目取决于单独纳米材料的材料特性。然而,实际上,可能有必要增加少量电子导体超过此最佳理论比例以确保充分的电极导电性。

[0043] 电极 140 可通过任何之前所列的可用于将集电器 30 沉积到基板 20 的技术来沉积,这些技术包括但不限于 DC 磁控溅镀、RF 磁控溅镀、热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延、化学气相沉积、电浆增强式化学气相沉积、原子层沉积、电镀、无电镀、溶胶凝胶法、电浆喷涂、双线电弧喷涂、热喷涂以及电弧蒸镀。重要的是,电极 40 的成分在纳米级别下紧密混合,以确保最大数量的导电原子或分子邻接固态电解质分子。如果通过溅镀、蒸镀或喷涂技术制备电极 40,那么该电子导体和固态电解质应该同步共沉积,以确保最大数量的导电原子或分子邻接固态电解质分子。诸如化学气相沉积或电镀的化学沉积技术应该使用先沉积一种成分接着再沉积另一种成分的循环。这些循环的期限与整体沉积率相比应该足够小,以确保在单次循环中每个成分只沉积一些单层。

[0044] 基板 20 在沉积期间的温度应该保持足够低以避免电极 40 的成分之间的不必要的化学反应。然而,更高的沉积温度通常促成较密的电极 40 并因此具有较高的电容量 / 能量储存密度。在固态电解质软化时的温度下沉积电极 40 是特别有利的,这通常会导致比较密集的结构。

[0045] 在沉积电极 140 之后,必须沉积介电分隔板 50,以防止电子电池 10 内部短路。介电分隔板 50 可以是单绝缘成分,或者可以是多成分纳米结构。在其最简单的形式中,介电分隔板 50 可以是固态电解质材料的超薄层,与电极 40、60 中所使用的相同。优选地,其应该足够厚以连续、无穿孔,使得由穿隧和其它机制导致的内部漏电应该被忽略,甚至是在电池 10 充满电时。实际上,分隔板 50 的厚度范围为 10nm(100 埃)至 2 微米。介电分隔板 50 可通过与集电器 30 沉积到基板 20 和电极 140 上的类似的技术进行沉积,这些沉积技术包括但不限于 DC 磁控溅镀、RF 磁控溅镀、热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延、化学气相沉积、电浆增强式化学气相沉积、原子层沉积、电镀、无电镀、溶胶凝胶法、电浆喷涂、双线电弧喷涂、热喷涂和电弧蒸镀。

[0046] 介电分隔板 50 可以是同步共沉积的多相材料。介电分隔板 50 中所包含的所有材料都应该与构造电极 40、60 的所有材料化学相容。优选的实施方式使用组合固态电解质 / 铁电介质分隔板 50。在铁电内操作的置换电流用于降低传统静电电容器内的整体内部电场,由此增加储存在电极 40、60 上的用于预定电位差的电荷量。能量也通过铁电材料晶格内的部分移动离子的置换进行储存。可选择居里点 (Curie point) 显著低于电子电池 10 的操作温度的铁电材料,在这种情况下,在电池板充电之后具有残留极化。可选地,所选择的铁电材料可以是弛豫铁电 (relaxor ferroelectric) 材料,其中电池 10 的操作温度接近介电质的居里点。另一实施方式使用内部阻挡层电容 (IBLC) 材料,其包含半导体颗粒或绝缘材料,通常具有高相对电容率,在颗粒边界内具有单独导离子相位。请参见 D. C. Sinclair、T. B. Adams、F. D. Morrison 和 A. R. West 在 Appl. Phys. Lett. 80, 2153 (2002) 发表的“ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 单步内部电池层电容器)”。优选的实施方式使用如并入电极 40、60 的介电分隔板 50 内的相同固态电解质。

[0047] 然后以采用先前列出的任何技术的电极 140 所使用的方式将电极 260 沉积到介电分隔板 50 上,这些技术包括但不限于 DC 磁控溅镀、RF 磁控溅镀、热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延、化学气相沉积、电浆增强式化学气相沉积、原子层沉积、电镀、无电镀、溶胶凝胶法、电浆喷涂、双线电弧喷涂、热喷涂和电弧蒸镀。再一次,最重要的是电极 60 的成分

在纳米级别下紧密混合,以确保最大数量的导电原子和分子邻接固态电解质分子。应该知道的是,电极 260 的成分并不一定要与电极 140 使用的成分相同,但是电极 260 应该导电且电极 260 中的固态电解质相位内的移动离子应该与电极 140 和介电分隔板 50 中使用的固态电解质中存在的种类相同。对于电极 140,沉积期间基板 20 的温度应该保持足够低,以防止电极 60 的成分之间的非所要的化学反应。

[0048] 在沉积电极 260 之后,以先前用于将集电器 30 沉积到基板 20 上的类似方式来沉积集电器 70。该顶端集电器 70 中使用的材料可与被选为底端集电器 30 的材料相同,但是并不是必要条件,在一些情况下,可选择不同的材料,尤其当电极 140 和电极 260 的成分不同时。

[0049] 如果每单位面积需要较高电池电压或较大能量密度,那么通过重复沉积与电极 140 相同的另一电极 342、另一超薄介电分隔板层 50、与电极 260 相同的另一电极 462 以及另一集电器 32 所需的步骤将薄膜电子电池堆叠在彼此之上。必要时此程序可重复多次。以这种方式,可制造如图 5 示意性示出的薄膜电子电池堆叠。

[0050] 在沉积薄膜电子电池的所有活性成分之后,需要沉积封装(未示出)。与电子电池的活性成分直接接触的封装层部分必须电绝缘,并且可以是有机聚合物或无机材料。如果选择无机材料,其优选应该是非晶体或玻璃。如果需要,可在介电封装层上应用金属覆盖层(未示出)。封装层可包含多种封装材料的一次或多重涂覆。例如,在优选的实施方式中氮化硅可用作封装材料。假设本领域技术人员已经了解氮化硅的固有属性,那么常常在氮化硅上涂覆诸如氧化硅的第二材料以确保封装层密封电子电池。可用作封装层的一部分的材料的其它示例包括氧化硅、聚对二甲苯、聚合物或金属。

[0051] 制造便携式电子设备、电气设备、大型车辆和发电厂应用的大型电子电池所涉及的原理和材料非常类似于制造薄膜电池所使用的原理和材料。然而,一些薄膜沉积技术,尤其诸如溅镀和蒸镀等那些涉及到真空沉积的技术,对于这些大型装置来说太过昂贵。此外,在基板上建造电池堆叠已经变成可选项,因为整体结构足够大以可容纳在没有支架的包装内。此时可使用诸如丝网印刷、平版印刷、喷墨印刷和薄带成型的厚膜技术来制造这些结构。起始材料应该是紧密混合的电子导体和固态电解质的纳米粒子以使表面上形成电化学反应的导体原子和分子数量最大化。纳米粒子可通过共同沉淀或本领域技术人员熟知的其他技术来制备。在制备纳米复合电极和分隔板期间,应注意避免个别纳米粒子凝聚成块。

[0052] 在组装和封装电子电池之后,应该经过极化处理。这应该通过在外触点之间施加最高额定电压并且监视电流,直到电流下降至常数值来实现。在极化期间,可加热电池来缩短所需的时间。所选择的温度取决于电子电池中固态电解质的材料属性,尤其取决于离子传导性的温度变化。当导电材料的所有表面都与固态电解质内形成的电化学反应接触时,将达到电池的最大容量。

[0053] 根据本发明制造的装置的示例如下:

[0054] 集电器 1 :Ti/TiN/Pt

[0055] 电极 1 :Ni+LiF

[0056] 介电分隔板 :LiF

[0057] 电极 2 :Ni+LiF

[0058] 集电器 2 :Pt

[0059] 使用复合式铁电 / 固态电解质介电分隔板的另一示例如下：

[0060] 集电器 1 :Ti/TiN/Pt

[0061] 电极 1 :Ni+LiF

[0062] 介电分隔板 :BaTiO₃+LiF

[0063] 电极 2 :Ni+LiF

[0064] 集电器 2 :Pt

[0065] 在电极 1 和 2 中使用不同电子导体的另一示例如下：

[0066] 集电器 1 :Ti/TiN/Pt

[0067] 电极 1 :Ni+LiF

[0068] 介电分隔板 :LiF

[0069] 电极 2 :RuO₂+LiF

[0070] 集电器 2 :Pt

[0071] 这些示例完全用于例示,并非用于限制本发明的范围。而且,虽然本文已经强调了本发明的特定实施方式的许多特性和优点,但是在不背离本发明范围和精神的前提下许多其它实施方式对本领域技术人员来说是显而易见的。

[0072] 本发明公开包括包含在所附权利要求中的内容,以及前述描述的内容。虽然以优选的形式用特定细节程度描述了本发明,但是可理解,本公开的优选形式仅是例示,在不背离本发明精神和范围的前提下,可对结构细节进行多种改变,并可对部件进行组合和布置。

[0073] 以上已描述了本发明。

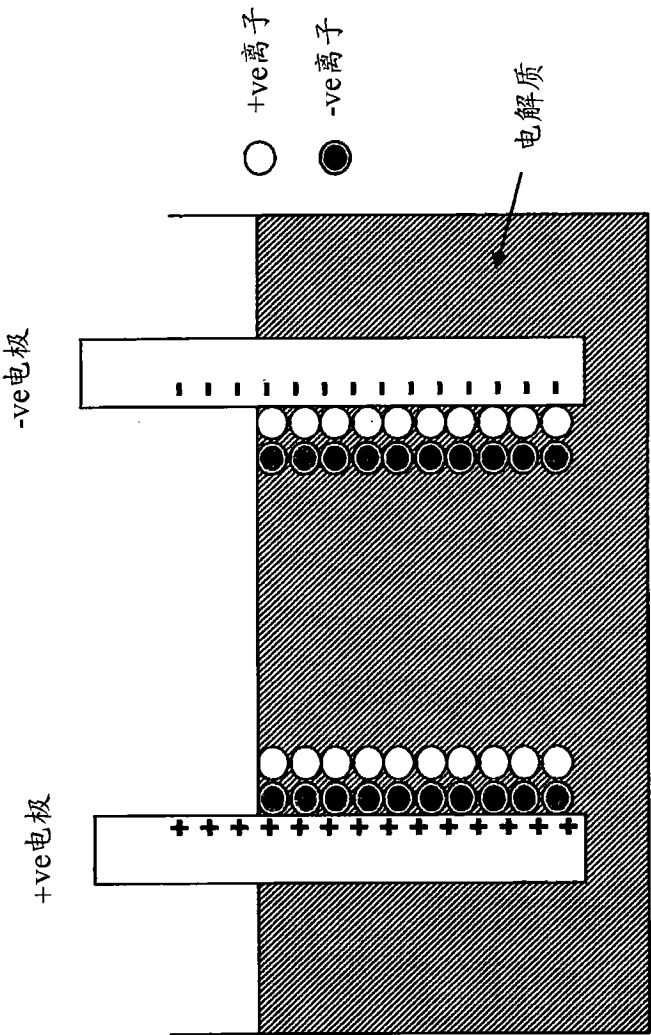


图 1 :电化学双层的示意图

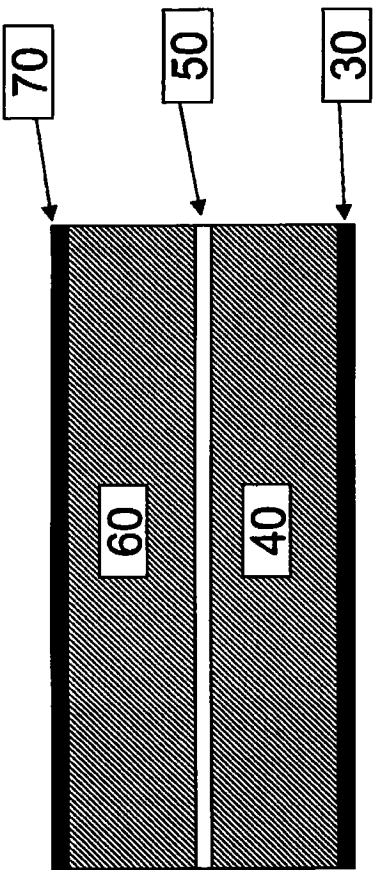


图 2 :单层电子电池的示意剖视图

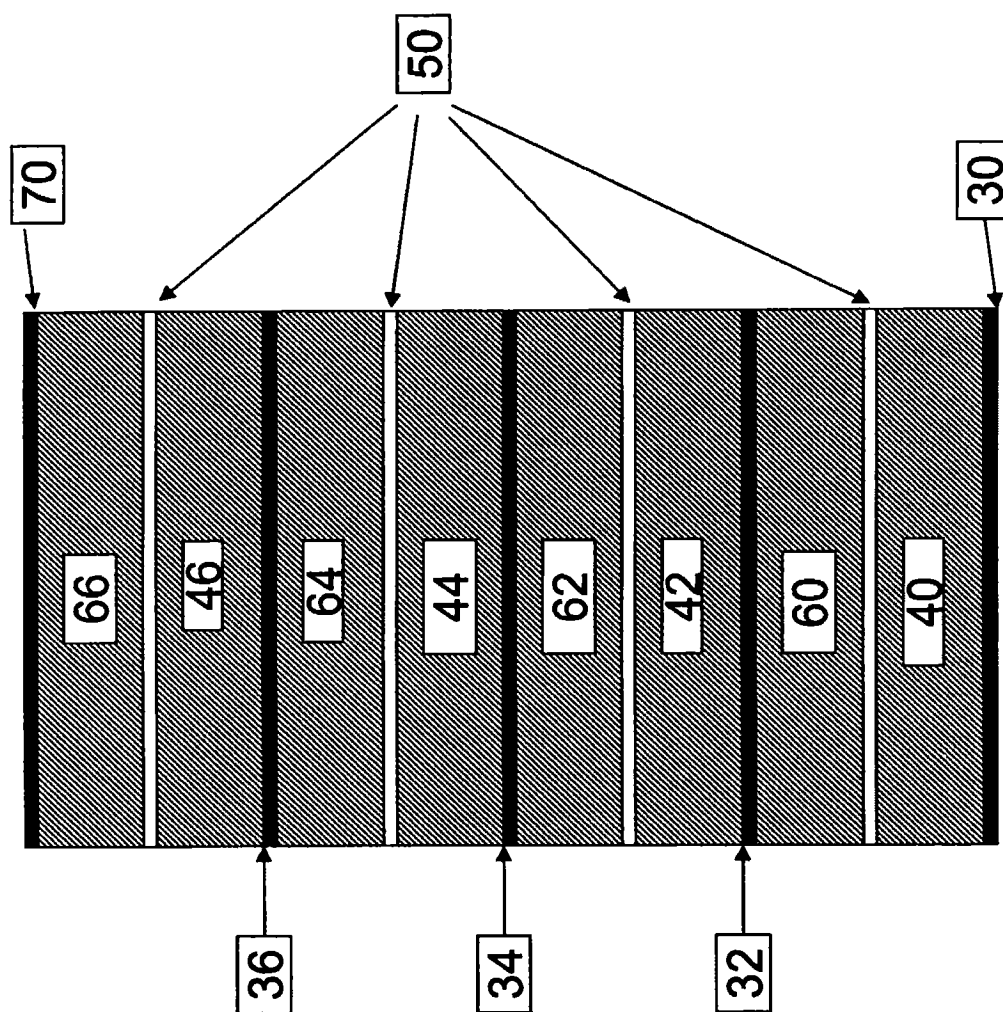


图3:多层电子电池的示意剖视图

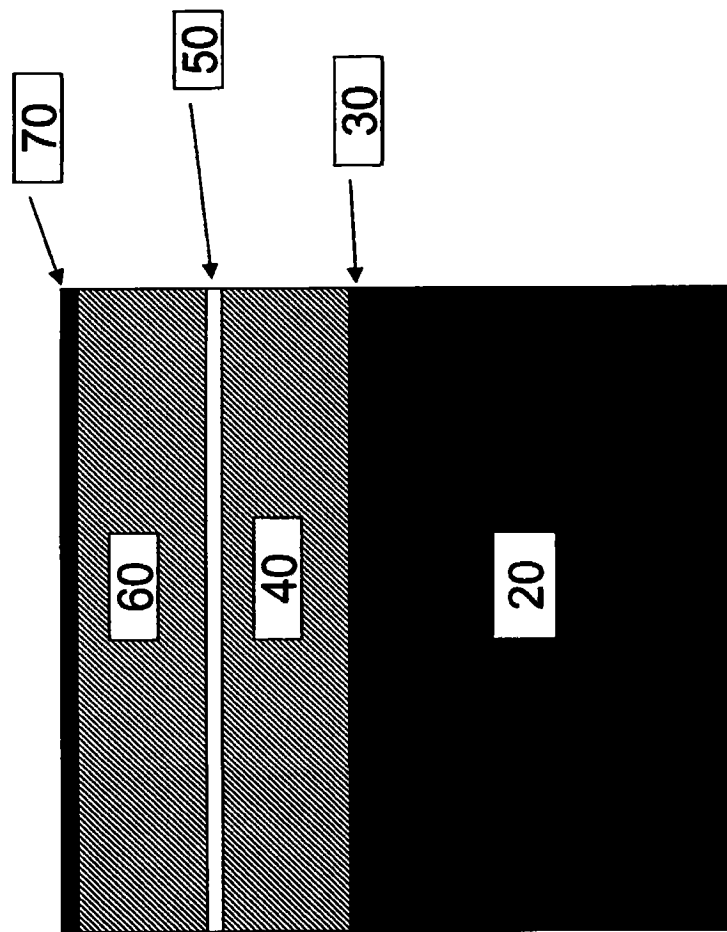


图4：薄膜电子电池的示意剖视图

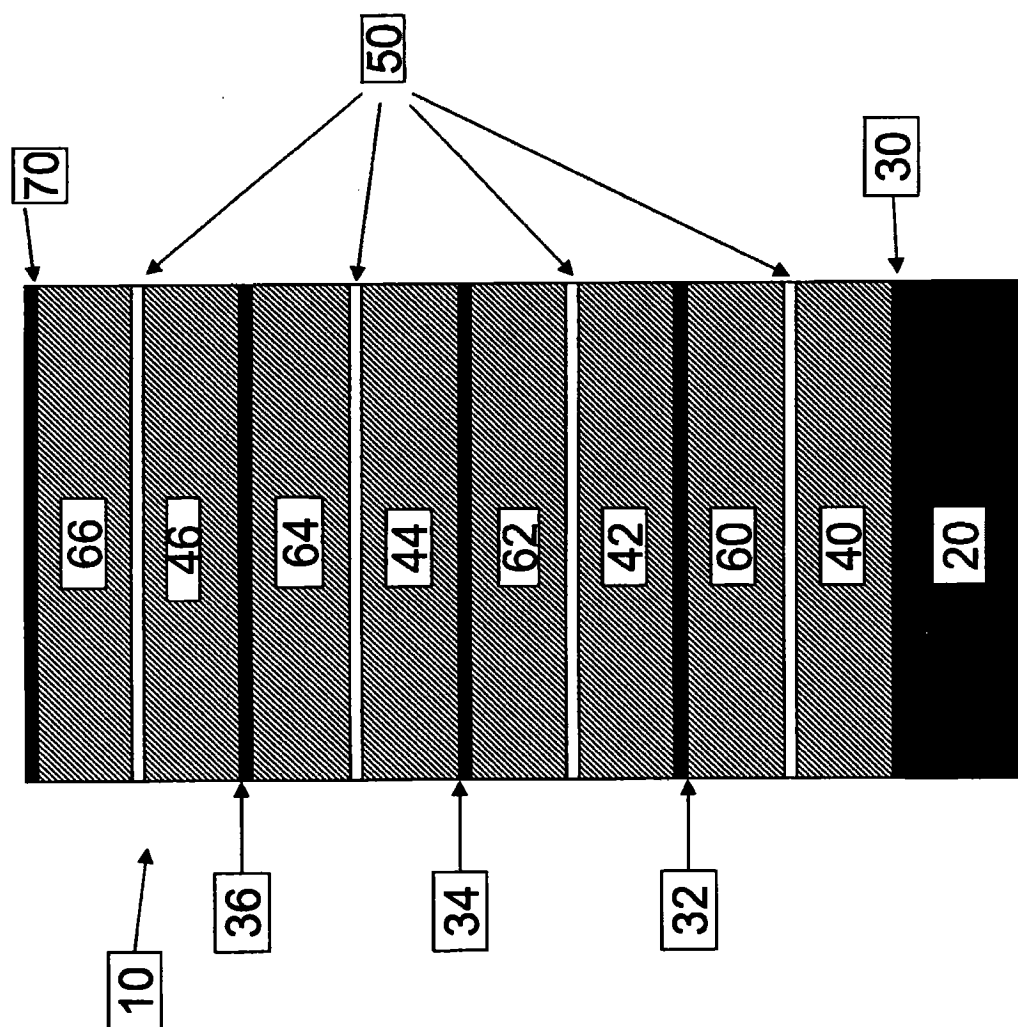


图 5 : 多层薄膜电子电池的示意剖视图