



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108475812 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201780007175.7

(22)申请日 2017.01.20

(30)优先权数据

62/286,075 2016.01.22 US

62/286,083 2016.01.22 US

62/287,497 2016.01.27 US

62/308,740 2016.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/014359 2017.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/127694 EN 2017.07.27

(71)申请人 加州理工学院

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 I·M·达罗莱斯 阿津·法希米

王聪 阿德里安努斯·I·艾莉亚

露西安娜·森东 莫泰扎·格哈比

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 艾娟 郑霞

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/0561(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01G 11/56(2006.01)

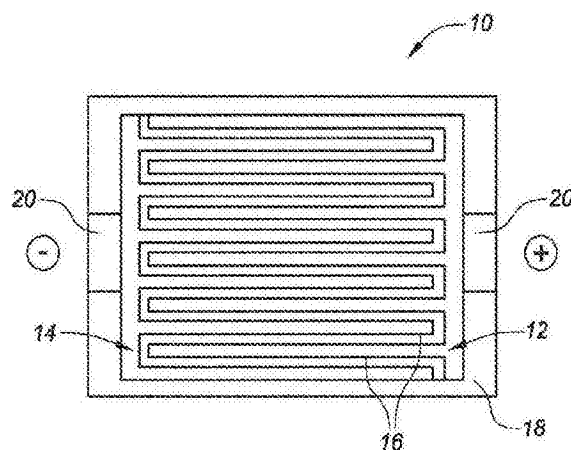
权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

垂直碳纳米管和锂离子电池化学

(57)摘要

描述了可再充电锂离子电池的特征,该电池任选地使用垂直排列的碳纳米管支架。描述了用于使用垂直排列的碳纳米管的三维电池架构的制造方法和固体聚合物电解质。还描述了聚(环氧乙烷)双(叠氮化物)和石墨烯聚(乳酸)复合涂层用于这样的电池或其他中。



1. 一种电化学电池,包括:
阳极,所述阳极包括支撑并入第一活性材料的碳纳米管的第一基材;
阴极,所述阴极包括支撑并入第二活性材料的碳纳米管的第二基材;以及
固体聚合物结构,所述固体聚合物结构作为电绝缘设置在所述第一基材和所述第二基材之间;
单独的固体聚合物,所述单独的固体聚合物作为电解质设置在所述阳极和所述阴极中的每个的所述碳纳米管之间。
2. 如权利要求2所述的电化学电池,其中所述第一基材和所述第二基材包括不锈钢。
3. 一种电化学电池的制造方法,所述方法包括:
形成阳极,所述阳极包括支撑并入第一活性材料的碳纳米管的第一基材;
形成阴极,所述阴极包括支撑并入第二活性材料的碳纳米管的第二基材;
形成固体聚合物绝缘体,所述固体聚合物绝缘体被配置成紧密地配合在所述阳极基材和所述阴极基材之间;以及
将所述阳极、所述阴极和所述固体聚合物绝缘体组装成紧密配合关系。
4. 如权利要求3所述的方法,其中所述固体电解质形状通过光刻被形成。
5. 如权利要求3所述的方法,还包括用聚合物电解质糊状物填充在所述阳极和所述阴极之间。
6. 如权利要求5所述的方法,还包括使所述聚合物电解质固化成固态。
7. 如权利要求5所述的方法,还包括在所述组装之后填充在所述阳极和所述阴极之间。
8. 如权利要求5所述的方法,其中所述聚合物电解质包含官能化的聚(乙二醇)、锂盐、离子液体和氧化石墨烯。
9. 一种电化学电池,包括:
阳极,所述阳极包括支撑并入第一活性材料的碳纳米管的第一陶瓷基材;
阴极,所述阴极包括支撑并入第二活性材料的碳纳米管的第二陶瓷基材;以及
固体电解质,所述固体电解质设置在所述阳极和所述阴极之间。
10. 如权利要求9所述的电化学电池,还包括在所述第一基材和所述第二基材上图案化的金属。
11. 如权利要求10所述的电化学电池,其中所述陶瓷是 Al_2O_3 。
12. 一种聚合物电解质,包含:官能化的聚(乙二醇)、锂盐、离子液体和作为填料的氧化石墨烯。
13. 一种制造电化学电池的方法,包括:
施加聚合物电解质,所述聚合物电解质在电极之间包含作为糊状物的官能化的聚(乙二醇)、锂盐、离子液体和作为填料的氧化石墨烯;以及
使所述糊状物固化成固体聚合物。
14. 一种电化学电池的阳极部分,包含:
并入硅的阳极;和
在所述并入硅的阳极上的聚(环氧乙烷)双(叠氮化物)固体电解质界面(SEI)层。
15. 一种电化学电池,包括:
阳极,所述阳极包含支撑硅活性材料并且被包封在聚(环氧乙烷)双(叠氮化物)中的碳

纳米管的第一组件；

阴极,所述阴极包括支撑第二活性材料的碳纳米管的第二组件;以及
电解质,所述电解质设置在所述阳极和所述阴极之间。

16. 如权利要求15所述的电化学电池,其中所述第二活性材料是硫。

17. 一种电化学电池的部分,包括:

在电池的阳极和阴极中的至少一个上形成的石墨烯和聚(乳酸)(PLA)层。

18. 一种电化学电池,包括:

阳极,所述阳极包括并入第一活性材料的碳纳米管的第一组件;

阴极,所述阴极包括并入第二活性材料的碳纳米管的第二组件;

电解质,所述电解质设置在所述阳极和所述阴极之间;以及

所述阳极和所述阴极中的至少一个具有支撑包封在石墨烯和PLA复合物中的活性材料的碳纳米管中的单独的碳纳米管。

19. 如权利要求1-11或18中任一项所述的电化学电池,其中所述第一活性材料包含硅并且所述第二活性材料包含硫。

20. 如权利要求19所述的电化学电池,包含锂离子并且被封装在壳体中。

垂直碳纳米管和锂离子电池化学

[0001] 领域

[0002] 本公开内容涉及锂离子(Li-离子)电化学电池(electrochemical cell)(即电池(battery)),特别是二次(即,可再充电)锂离子电池(LiB)。

[0003] 背景

[0004] LIB已经是储存电能的重要手段。在二次电池中,LIB具有若干显著的优点,例如高体积能量密度和重量能量密度、长搁置寿命和较宽的操作温度范围。LIB的商业化已使得实现了笔记本电脑和高性能智能手机。

[0005] 目前大多数商用锂离子电池都是基于含锂过渡金属氧化物作为正电极或阴极并且含碳材料(特别是石墨)作为负电极或阳极的组合。如此构造,由于电极材料的有限的充电比容量(specific charge capacity),现有LIB的比能量对于诸如以下的许多应用仍然是不足的:电动车辆、插入式混合电动车辆和智能电网社区系统(smart grid community system)。

[0006] 为了显著提高LIB的能量密度,已经设想了使用硅阳极和 Li_2S 阴极。硅具有4,200mAh/g的理论充电容量,这比具有372mAh/g理论容量的当前的石墨阳极高十倍以上。基于硫的材料由于其丰富性、低成本和高理论容量而被认为是最有前景的阴极之一。当与有毒的过渡金属化合物相比时,硫还被认为更加环境友好。

[0007] 硅阳极和 Li_2S 阴极化学产生具有1550Wh/kg的理论比能量的LIB,这是现有LIB的理论比能量的四倍。尽管如此,硫阴极和硅阳极具有阻碍它们的实际应用的缺点。

[0008] 硫使用的主要缺点是在充放电循环期间在液体电解质中高度可溶的多硫化物物质的形成。结果在于所谓的“穿梭效应(shuttle effect)”,穿梭效应从硫正电极移除活性材料并且还损坏或失活阳极表面区域。此外,基于硫的电池具有低电子传导率以及伴随的低效率。

[0009] 使用有机硅阳极的缺点是在循环后发生的大的体积变化(>400%)。这个问题导致硅与集流器的破裂、裂纹和分离,这导致循环期间的容量损失。另外,体积变化还导致固体电解质界面(SEI)膜的不可逆的且连续的形成。该表面膜钝化阳极表面并且防止电解质溶液的进一步分解。然而,在电化学循环期间由硅经历的高体积变化可以连续地使SEI层弱化和破裂,这在每个循环中将新鲜的硅暴露于电解质。

[0010] 在这方面,在锂化/脱锂纳米结构(例如,纳米线)支撑物之后保护活性材料不被粉碎方面的努力已证明是有效的。然而,由于纳米结构材料增加的表面积,这种行为增加了与循环后SEI的持续断裂/重新形成有关的问题。已经提出涂覆在硅颗粒上的薄碳层可以增强SEI的机械稳定性并且改善阳极寿命。然而,形成碳的薄层需要高温退火,这导致碳化硅的形成,使得硅的一部分无活性。

[0011] 迄今尚未确定全面解决方案。相反,上文提到的问题具有不同限制的硅阳极和硫阴极LIB,使得它们目前遭受快速的容量衰减、差的循环寿命、低的系统效率和/或大的内阻。

[0012] 还已知的是,LIB可能出现安全问题。特别是当越来越多的能量被封装入电池时

(正如硅阳极和硫阴极化学),安全成为优先考虑的事。目前许多LIB使用挥发性的且易燃的有机溶剂电解质。因此,如果电池由于过充、内部短路、物理损坏或其他故障机制而过热,则其可能经历热失控,热失控可能导致严重的火灾和爆炸的危险。改善这些电解质的安全性的尝试已经集中在使用聚合物或陶瓷/玻璃固体电解质来制造固态电池。

[0013] 使用基于聚(环氧乙烷)和Li盐之间的共混物的体系已经获得了最有前景的结果。然而,这些材料具有非常差的离子电导率,这限制了它们的可行性。向聚合物电解质中添加离子液体或陶瓷填料已示出离子电导率的显著增强。尽管在室温已经获得了高达 $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的电导率值,但这仍然太低而不能与液体电解质竞争,从而限制了将它们应用于高温操作中。此外,离子电导率的增加常常导致聚合物电解质的降低的机械性能。

[0014] 本文的实施方案以不同方式解决上述的性能和/或安全考虑。因此,它们呈现出所述的优点或如由本领域技术人员根据下文将理解的优点。

[0015] 概述

[0016] 第一组的实施方案涉及用于三维(3D)电池架构的固体聚合物电解质。聚合物电解质是官能化的聚(环氧乙烷)或正如当聚(环氧乙烷)的分子量低于 $20,000 \text{ g/mol}$ 时聚(环氧乙烷)被称为的聚(乙二醇)(无论哪种方式,PEG)、锂盐、离子液体和作为填料的氧化石墨烯的组合。所谓的“3D”电池可以与美国专利公布号(USPPN) 2015/0010788中描述的那些共享它们的架构,该专利通过引用并入本文。

[0017] 也可以使用如下详述的其他架构和/或相关的制造方法。这些实施方案还可以利用或共享在也通过引用并入本文的'788公布中描述的硅和硫(即,Si/S)和其他相关的化学。

[0018] 然而,配置后,聚合物电解质在系统中起若干关键的作用或功能。即,其提供了取决于实施方案单独的或组合的用于以下的手段,以提供优良的电池性能:(1)阳极和阴极之间的锂离子传输;(2)电极之间的物理屏障,以避免阳极和阴极接触(否则导致电路短路(electrical path shorting));(3)由于聚合物电解质不含挥发性的和易燃的有机溶剂,确保了电池的安全;(4)通过缓冲电极的应力和应变来适应电极的体积变化;(5)防止多硫化物溶解和多硫化物穿梭机制;以及(6)在阳极表面上与聚合物形成稳定的SEI,其可能结合至并由此稳定Si表面。

[0019] 第二组的实施方案涉及用于3D电池生产的制造方法或工艺。在一种方法中,制造微尺度的聚合物结构(microscale polymer structure)以分隔交织的(interlaced)或交错的(interleaved)阳极和阴极(即,负电极和正电极)集流器结构。插入的微结构的聚合物元件的放置避免了电短路。

[0020] 在另一种方法中,产生尺寸稳定的陶瓷基材,以便在其上施加导电生长基材(例如,镍)之后提供交织的或交错的阳极和阴极,用于垂直排列的碳纳米管(VACNT)生长。在将电活性材料并入和/或沉积在VACNT上之后,可以在没有电短路的情况下(具有或不具有前述的微结构绝缘)组装电池,其中余下的间隙填充有液体或固体电解质。

[0021] 第三组的实施方案涉及使用聚(环氧乙烷)双(叠氮化物)(PEO-N₃)以在硅阳极的循环期间形成稳定的SEI的组合物和方法。在具有高的Li离子电导率以及与硅表面良好的结合的情况下,聚合物层将保护硅同时允许良好的电池性能。特别地,薄层(例如,从约10nm至约100nm之间)提供低电阻率(例如,从约 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 至约 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$),因此电池性能基本不

受影响,而聚合物有效地防止电解质分解。这些实施方案有利地结合VACNT架构被使用—无论是以如在下文后进一步详述的3D布置或2维(2D)布置被使用。

[0022] 第四组的实施方案涉及其中石墨烯聚(乳酸)(PLA)复合物覆盖电池的阴极材料和/或阳极材料的组合物和方法。与第三组的实施方案一样,这些有利地结合VACNT架构被使用—无论是以2D布置还是3D布置被使用。

[0023] 主题化学、架构、半电池和/或由其构造的单个电池或单元电池、电池组、包括它们的成套工具(有和没有组件)、使用方法和制造方法都包括在本公开内容的范围内。上文描述了其一些方面,并且在下文结合附图提供了更详细的讨论。在查阅以下附图和详细描述后,本文描述的主题的其他系统、设备、方法、特征和优点对本领域普通技术人员将是明显的或将变得明显。

[0024] 意图是所有这样的另外的系统、设备、方法、特征和优点被包括在本描述内、在本文描述的主题的范围内并且由所附权利要求保护。绝不当将示例性实施方案的特征解释为限制所附权利要求,而无需对权利要求中的那些特征进行明确叙述。

[0025] 附图简述

[0026] 这里关于其结构和操作两者阐述的主题的细节都可以通过研究附图而变得清楚,其中相同的参考数字指的是相同的部分。图中的部件不一定是按比例,而是将重点放在图示主题的原理上。此外,所有图示都意图传达概念,其中相对的大小、形状和其他详细属性可以示意性地而不是字面上地或精确地图示。

[0027] 图1A-图1C是3D电池架构实施方案的顶视图、侧视图和透视图。

[0028] 图2A和图2B是用于图1A-图1C实施方案的分别呈糊状物和刚固化的固体形式的电解质。

[0029] 图3是比较固体聚合物电解质实施方案的电导率的图。

[0030] 图4是可应用于其各种实施方案的电极(阳极或阴极)构造的详细侧视横截面图。

[0031] 图5是电极元件的光学显微镜视图。

[0032] 图6是具有以微结构绝缘元件的较高放大倍率的插图细节的光学显微镜视图。

[0033] 图7是示出图5和图6中的元件的组件的光学显微镜视图。

[0034] 图8是详述包括如结合图5-图7所描述的部件的实施方案的制造方法的流程图。

[0035] 图9A和图9B分别是在其上的镍集流器沉积之前和之后的陶瓷基材的顶视图。

[0036] 图10是详述包括如结合图9A-图9B所描述的部件的实施方案的制造方法的流程图。

[0037] 图11是在另一实施方案中详述SEI生产或用PEO-N3制造的流程图。

[0038] 图12是图示具有和不具有G/PLA阱(G/PLA trap)的S-VACNT电极的性能的循环的图。

[0039] 图13A和图13B是详述分别采用石墨烯PLA复合物的多硫化物阱型阴极和阳极生产的流程图。

[0040] 详细描述

[0041] 下文描述了各种实例或实施方案。以非限制性的含义参考这些实例,因为应当注意,它们被提供以说明设备、系统和方法的更宽泛地可应用的方面。可以对这些实施方案做出各种改变,并且可以替代等同物而不脱离各种实施方案的真实的精神和范围。另外,可以

进行许多修改以使特定的情况、材料、物质组成、工艺、工艺行为或步骤适应于本发明的目的、精神或范围。所有这样的修改意图在本公开内容的范围内。

[0042] 在本主题被详细地描述之前,应当理解,本公开内容不限于描述的特定的示例性实施方案,因为这些当然可以变化。还应当理解,本文所使用的术语仅是为了描述特定实施方案的目的,而不意图是限制性的,因为本公开内容的范围将仅通过所附权利要求来限制。

[0043] 关于本文提供的任何实施方案描述的所有特征、要素、部件、功能、行为和步骤意图可以与来自任何其他实施方案的那些可自由组合和用来自任何其他实施方案的那些可替代。如果仅关于一个实施方案描述某特征、要素、部件、功能或步骤,则应当理解的是,该特征、要素、部件、功能、行为或步骤可以与本文描述的每个其他实施方案一起使用,除非明确陈述或以其他方式不可能。因此,本段用作先行基础和书面支持用于在什么时候引入权利要求,其组合来自不同实施方案的特征、要素、部件、功能、行为和步骤,或者用另一个实施方案的那些替代来自一个实施方案的特征、要素、部件、功能、行为和步骤,即使以下描述在特定情况下没有明确说明这样的组合或替代是可能的。相反,可以设计权利要求以排除任何任选的要素(例如,上文没有指出为关键性的任何要素)。因此,该陈述意图用作先行基础用于关于权利要求要素的陈述的诸如“仅”、“唯一”及类似的排他性术语,或者用于直接地或通过使用关于任何给定要素的术语“由.....组成”的暗示的任何其他类型的“否定”限制。对每一种可能的组合和替代或消除的明确叙述都过于繁琐,并且据此被涵盖。

[0044] 第一组的实施方案

[0045] 在上文概述的第一组的实施方案中,描述了与可以基于Si/S LIB电池化学的3D电池架构结合使用的“高性能”聚合物电解质。聚合物电解质是官能化的聚(乙二醇)(PEG)、锂盐、离子液体和作为填料的氧化石墨烯的组合。

[0046] 整体组合利用硅和硫的有利的能量特性,同时还考虑到寿命和成本问题。而且,聚合物电解质由于不存在有毒的和不稳定的材料以及不存在易燃的有机溶剂而提供了安全性。

[0047] 图1A-图1C图示了使用聚合物电解质的3D Si/S电池10的基本配置。阴极12和阳极14被图案化为具有梳状“齿”或交替的“指状物”的梳型配置,使得当以交织的方式组装时两个电极元件(即,阳极和阴极)处于相同的平面中。聚合物电解质16填充电极表面(连同任何任选的微结构绝缘特征,如下文提及的)之间的空间。

[0048] 在如图1A和图1B中所示的完整或完全的组件中,这些元件被容纳或设置在罩18内,并且还可以包括VNCT被设置在其上的集流器部分20(在这种上下文中,“设置”意指生长、粘附或以其他方式附于其上)。

[0049] 如所示的,电极在相同的平面内交织。可选择地,它们可以被安置为彼此相对或彼此面对。

[0050] 当相互配合(interfit)时,前一种布置将电极12和电极14表面或元件彼此非常靠近地放置,从而减少离子扩散长度或距离。插入的聚合物电解质16保证阳极和阴极之间的Li离子传输,并且在电极元件之间起物理屏障的作用。

[0051] 电解质包含以下的组合或(任选地)由以下的组合组成:官能化的聚(乙二醇)(PEG)、锂盐、离子液体和作为填料的氧化石墨烯。如图2A中所示,电解质16在室温被制备成糊状物。电解质16可以以这种浆料或糊状形式被引入3D架构的通道22中。然后将电解质16

固化或以其他方式硬化成固态物质。

[0052] 在交联之后,组合物发展其预期的机械性能,从糊状物转变成能够表现为可伸展的自立式膜的状态。在电池中的通道的外部,这可以在图2B中看到。

[0053] 制备聚合物电解质的过程及其至电极系统的并入可以在不使用有机溶剂的情况下完成。在主题电极被组装到模具中之后,聚合物电解质可以被并入。

[0054] 在一个实例中,所有化合物在约60°C或更高(例如,高至约80°C,作为下文详述的任选地缔合的组分的叠氮化物官能团开始分解时的最大值)被混合在一起,直到混合物均匀(即,利用小于约60°C的聚(乙二醇)的低熔解温度)。然后将混合物倒在图1C中所见的电极系统24的顶部。

[0055] 由于其在至少约60°C的温度的流动性,聚合物电解质混合物能够注入到电极系统中。该过程可以在真空或惰性(例如惰性气体或N₂)气氛下进行。

[0056] 随后固化聚合物电解质。通过紫外(UV)光、炉或烘箱加热和/或微波能量的固化导致聚合物的交联和机械强度的显著增加。聚合物电解质的机械性能(例如柔性、弹性和/或可变形性)可以通过改变组分比率来优化。示例性化合物包括PEO_yLiTFSI_xBMPTFSI,具有y摩尔比率EO/Li和x摩尔比率BMP/Li,其中PEO=聚(环氧乙烷),LiTFSI=双(三氟甲基磺酰基)锂盐并且BMPTFI(离子液体)=1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺,并且y可以从10变化到20且x可以从0变化到4。当x=0时,聚合物电解质膜是非粘结性的、坚硬的且不可拉伸的。在下表中示出了如图3中呈现的被测试电导率的这样的化合物的实例:

[0057]

实例	PEO _y LiTFSI _x BMPTFSI组成	在UV交联后的性能
A	PEO ₁₅ LiTFSI ₂ BMPTFSI	澄清、可拉伸、适度粘性
B	PEO ₁₆ LiTFSI ₂ BMPTFSI	澄清、可拉伸、适度粘性
C	PEO ₁₇ LiTFSI ₂ BMPTFSI	澄清、可拉伸、轻微粘性
D	PEO ₂₀ LiTFSI ₂ BMPTFSI	澄清、可拉伸、不粘

[0058] 表1

[0059] 在任何情况下,所选材料一起协同工作。

[0060] 即,在固化后,PEG的官能团经历导致机械性能的显著增加(按照上文的)的交联。盐(例如,按照上文的)和/或离子液体(例如,1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(EMI-TFSI)、N-甲基,N-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(MPP-TFSI)、N-丁基,N-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(BMP-TFSI)、N-丁基,N-丙基吡咯烷鎓三(五氟乙基)三氟磷酸盐(BMP-FAP)和N-丁基,N-丙基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)酰亚胺(BMP-FSI)和/或如在通过参考以其整体并入本文的USPPN 20150380767中所呈现的那些)的不同组合的并入显著增强聚合物电解质的离子电导率。氧化石墨烯(GO)片材具有优良的机械性能并且与PEG强烈地相互作用,增加了聚合物电解质的拉伸强度。另外,GO氧基团促进离子传输并且改善离子电导率。因此,这种特定的聚合物电解质具有非常好的机械性能和良好的离子电导率两者。

[0061] 图3中给出了作为聚合物电解质的若干组成(上表1中呈现的实例A-D)的温度的函数的离子电导率的实例。如所示的,在室温可以实现接近1mS/cm的离子电导率,这对于固体电解质来说被认为是高的。通过比较,玻璃-陶瓷电解质具有在10⁻⁵S/cm至10⁻⁴S/cm范围内

的离子电导率,并且基于PEO的电解质具有在 10^{-5} S/cm范围内的电导率。

[0062] 仍然,电导率保持比典型的液体电解质例如常规的在碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯中1M六氟磷酸锂(EC/DMC中的1M LiPF₆)低约一个数量级。连同选定的电池架构和任选的Si/S化学,二次电池具有非常好的性能(例如,如下文详述的)。

[0063] 3D架构允许在活性材料之间通过电解质的短的离子传输长度。示例性的距离(按照下文)导致从阳极到阴极的快速离子传输,并且反之亦然。考虑具有500 μ m高的VACNT的3D Si/Li₂S电池架构,所述电池架构以各种交织的电极“指状物”宽度配置有不同电导率的电解质(即,用主题聚合物电解质为1mS/cm,并且用1M LiPF₆液体电解质为10mS/cm),以下值被建模:

[0064]

指状物宽度(μ m)	电解质	功率密度(W/L)	能量密度(Wh/L)
25	1mS/cm	17600	740
	10mS/cm	176000	
50	1mS/cm	6780	910
	10mS/cm	67800	
200	1mS/cm	630	1100
	10mS/cm	6300	

[0065] 表2

[0066] 可选择地,考虑具有给定厚度以及相应的固体电解质选项的2D Si/Li₂S电池架构(即,具有面对的电极平面),以下值被建模:

[0067]

电极厚度(μ m)	电解质	功率密度(W/L)	能量密度(Wh/L)
25	1mS/cm	2920	685
	10mS/cm	29200	
50	1mS/cm	1030	900
	10mS/cm	10300	
200	1mS/cm	89	1170
	10mS/cm	890	

[0068] 表3

[0069] 在这两种情况下,获得的值都是关于包括电解质厚度为 $25\mu\text{m}$ 的模型,其中电解质厚度是在3D情况中在指状物之间的间隙,并且电极厚度等于在2D实例的情况下在表3中呈现的CNT的高度。

[0070] 第二组的实施方案

[0071] 设想(但不一定)3D电极架构和用于其制造的工艺用于与上述固体电解质结合使用。电极布置是在制造电池中的关键考虑因素之一。尽管目前具有2D几何构造的Li-离子电池需要大的占地面积以获得大容量,但3D电池架构具有使用平面外尺寸的优势。这可以通过增加给定占地面积内的电极材料的量来增加区域容量(areal capacity)。其还可以通过允许具有较短离子扩散距离的更易接近的表面来改善电化学性能。

[0072] 图4中图示了示例性电极架构。硅26和硫28可以提供活性电极材料。VACNT结构30分别提供支架(scaffold)和(任选的)石墨烯外壳32。当采用图1A-图1C中所示的配置时,这允许(例如,硅和硫)电池化学在充电和放电循环期间自由地膨胀和收缩。

[0073] 这里的实施方案包括两个新的3D电池制造工艺,用于生产高纵横比电极元件,例如如图1A-图1C和图4中所示的。对于“高纵横比”,意指在2与约25之间,其中最大VACNT高度可以是约 $500\mu\text{m}$,并且给定指状物的宽度为从约 $25\mu\text{m}$ 至约 $200\mu\text{m}$ 。

[0074] 主题工艺允许每个电极的分离的和独立的制备。这是有利的,因为将不同的阳极活性材料和阴极活性材料并入每个VACNT阵列涉及不同的方法。

[0075] 在这两种工艺中,阴极结构和阳极结构被图案化为特定的结构,该特定的结构允许电极相间错杂为交替的阳极和阴极。这种配置的实例在图1A-图1C和图5-图7中提供。

[0076] 在组装时,电极在相同的平面内(任选地,连同其基材支撑表面),但定位成彼此不接触。如图1C和图4中所示,电极在其之间具有足够的通道空间或间隙22,以适应在充电-放电循环期间由体积变化引起的应力和应变(即,即使具有Si/S化学),而高功率密度可以通过在活性材料(通常,小于 $100\mu\text{m}$)和电解质(通常,小于 $100\mu\text{m}$ 并且优选地低至约 $30\mu\text{m}$)中保持短的电子和离子传输长度来实现。

[0077] 在这些实施方案中,所包括的集流器的形状指定阴极和阳极二者的形状。制造工艺可以通过分离集流器开始,从单件材料加工它们。无接触的高速激光或放电加工(EDM)技术可以被用于制造精确的电极。可选择地,可以加工单个(相对于成对的)件。

[0078] 如图5中所示,在组装的电池结构中,可以使用涂覆有镍(Ni)和催化剂(未示出)的不锈钢(SS)作为集流器20。在这个实例中,每个集流器“指状物”元件为 1.44cm 长度和 $335\mu\text{m}$ 宽度,并且被配置为约 $30\mu\text{m}$ 的交错部分之间的通道22。

[0079] 值得注意地,如果对于催化性能期望的或以其他方式期望的,镍(Ni)可以在切割之前或之后沉积在不锈钢上(使用熟知的微制造技术,例如光刻、物理气相沉积(PVD)或电镀)。随着催化剂的添加,VACNT支架(图5中未示出)然后通过CVD沉积技术在图案化的集流器上直接地生长。Si和S(或 Li_2S)可以分别被并入每个电极上的VACNT支架中。然后石墨烯(或石墨烯和PLA复合物)可以被用于包裹或涂覆Si/VACNT和S/VACNT(或 Li_2S /VACNT)。值得注意地,VACNT支架的使用允许使用硅活性材料和硫活性材料的非常厚的膜(例如,多达若干mm),而不增长其内部电阻或影响功率密度。

[0080] 为了在组装后在集流器部分之间的电绝缘,可以使用微结构聚合物元件。光刻技术可以被用于使用环氧基光致抗蚀剂(例如,SU-8/2002/2100或SU-8/2002/2150)制造微结

构化的“模具”。该元件将被用于分离阳极和阴极(例如,装配到上文提及的示例性30 μm 通道或间隙中)。用于光致抗蚀剂图案化的光刻工艺通常包括旋涂、软烘烤(soft bake)、近UV暴露、显影和后烘烤。

[0081] SU-8微结构可以形成在玻璃或氧化硅基材或任何类型的非导电基材上。为了对基材的良好附着和总高纵横比微结构(例如粗略地约5至约25),SU-8/2002可以被用作基层,随后施加SU-8 2100或2150。

[0082] 图6示出了通过光刻技术制成的氧化硅晶片上的SU-8微结构元件40。装配在间隙22中的每条“线”的宽度是10 μm ,并且总厚度是约250 μm 。该厚度与约25 μm 至约250 μm 的集流器20厚度协调。换句话说,如图7中所示放置或安置之后,一个或更多个微结构元件使电极基材或集流器与电短路隔离,因为其通常与不锈钢集流器的厚度匹配。此外,聚合物微结构或微结构化的元件40单独地分离电极的基底。在它们的公共的(平面的)表面之上,电解质将VACNT 30和相关的活性材料26、28和/或外壳32分开。SU-8材料元件40实例的电阻为 $2.8 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0083] 图8详述了与上述相关的工艺。工艺100在102处开始。沿着一条作用线,在104处,制成上述提及的模具微结构元件。

[0084] 沿着另一条线,在106处,集流器部分被切割,任选地如上所述。在108处,VACNT在基材或集流器电极部分上生长。

[0085] 对于电池的阳极“侧”或部分,在110处,可以将Si并入CNT支架中。对于阴极侧,在112处,可以将 Li_2S 并入其CNT中。

[0086] 在114处,阳极和阴极与微结构“模具”元件组装在一起。在116处,使该子组件填充有如上(或以其他方式)所述的和/或用其封装的聚合物电解质。尽管未图示,但然后可以施加壳体和各种电连接部(例如,如结合图1A和图1B所图示的)。

[0087] 在这组实施方案的另一个实例中,制造工艺涉及通过激光切割或其他方式以限定的图案(例如,以前述的“梳状”或“刷子”形状)切割陶瓷(例如, Al_2O_3)基材。图9A中图示了这样的方法,其中陶瓷基材片50、52相互插入。图9B示出了在镍集流器20材料沉积之后的两片陶瓷基材。使用陶瓷或非导电聚合物例如聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为基材提供以下潜在优点,包括:1)尺寸稳定性,2)抗切割翘曲(resistance to warping from cutting),3)实现更细的特征分辨率(feature resolution)的能力,和/或4)没有热影响区。

[0088] 再次,VACNT支架然后可以通过CVD沉积技术在图案化的集流器上生长。Si和 Li_2S 还可以分别被并入切割的电极的每一侧上的VACNT支架中。然后,可以使用石墨烯来包裹或涂覆VACNT。最后,如上所述,电极(阴极和阳极)相互插入。

[0089] 根据图10更详细地说,在工艺120在122处开始之后,工艺120涉及在124处切割陶瓷基材。然后用金属(例如,镍)涂覆或图案化基材。在128处,VACNT在图案化的金属上生长,该图案化的金属将用作陶瓷基材上的集流器。

[0090] 如上所述,活性材料在130和132处被并入VACNT中。任选地,在134处,可以在336和138处将加载的VACNT封装入石墨烯膜中。

[0091] 然后在140处组装阳极和阴极(不需要分离的微结构模具)并且在142处填充(任选地)聚合物电解质。根据上文,聚合物电解质然后可以被固化。此外,如上所述,电极可以被封装,和/或完成其他最终的电池制造行为或步骤,例如包封该结构,等。

[0092] 第三组的实施方案

[0093] 第三组的实施方案涉及使用聚(环氧乙烷)双(叠氮化物)(PEO-N3)聚合物生产在硅阳极上(例如,如在图4中的阳极14上的涂层32中)预先形成的稳定的SEI。如此生产的在硅表面26上的薄的(例如,在约2nm和100nm之间)保护层有助于高性能和良好的可循环性锂离子电池(例如,已经获得经过10个循环维持理论值的80%的容量)。

[0094] 在施加(例如,如下文进一步描述的)和固化之后,聚合物的叠氮化物官能团被转化成高度反应性的氮宾自由基,这导致聚合物的交联及其机械性能的显著增加。这些机械性能可以通过向聚合物基质中并入少量(例如,总组合物的按重量计约1%至约2%)的石墨烯、离子液体或小有机关分子来增强。因此,聚合物层能够帮助适应硅电极的体积变化(即,其缓冲电极的应力和应变)。

[0095] 叠氮化物基团的另一个重要特征是当它们经历UV照射时它们与硅表面结合的能力。此特征保护硅表面并防止电解质在每个循环中的进一步分解。总之,这些特征或方面提供了在硅阳极的循环期间形成稳定的SEI的聚合物层。主题聚合物还提供了高锂离子电导率(例如约1mS/cm)。值得注意地,基于聚(环氧乙烷)的聚合物由于其众所周知的高离子电导率而被广泛用于固态锂离子电池中。因此,当聚合物层保护硅表面时,其还允许锂离子传输到阳极材料和从阳极材料传输。

[0096] 用于形成聚合物层的工艺150可以如图11中所示在不施加高温(例如,约80°C或更低)的情况下完成。具体地,在152处,将PEO-N3溶解于有机溶液中。然后,在154处,将硅阳极浸涂到PEO-N3溶液中。在156处,随后固化薄的(例如,在约10μm至100μm之间,更优选地10μm至20μm之间)聚合物层。UV光、对流热(例如在约250°C)或微波可以被用于固化。

[0097] 第四组的实施方案

[0098] 在又一组的实施方案中,对于锂-硫电池产生所谓的“多硫化物阱”。示例性的锂硫电池包括含锂的阳极、阴极和在含锂的阳极和含硫的阴极之间的隔板。为了防止活性材料的损失和停止多硫化物向阳极侧的迁移,硫活性材料28电极(阴极)12(至少部分地)覆盖有石墨烯和热塑性聚合物(例如,聚(乳酸)(PLA))复合物层32,如图4中所示。石墨烯和PLA复合物层示出有效的多硫化物阱,以防止否则会在电池中出现的穿梭机制(即,多硫化物在电解质中的溶解)。在硫电池中导致差的循环寿命、低的比容量和低的能量效率的前述问题采用包含硫和VACNT的复合物的阴极来解决,所述复合物涂覆或覆盖有石墨烯和PLA复合物。VACNT被用于增强基于S的阴极的电导率,而石墨烯和PLA复合物有助于或完全防止多硫化物溶解到电解质中,并且最小化在石墨烯和PLA外壳内的硫颗粒的破裂。换句话说,由于石墨烯片材的柔性结构,石墨烯和PLA是多硫化物的理想的阱。类似地,石墨烯片材可能有助于PLA链限制效应(confinement effect),这导致刚度和强度的提高。

[0099] 在充电-放电循环期间,石墨烯和PLA复合物外壳防止电解质与形成于VACNT中的多硫化物之间的直接接触。因此,可以避免多硫化物溶解到电解质中(如上文所述)而同时允许电化学反应发生。这种活性最终提高了电池的循环寿命,提高了总容量并且使S-VACNT的容量衰减最小化,如图12中具有G/PLA阱160相对在158处不具有其的数据中所见。清楚地,观察到高得多的初始容量和总容量,并且在施加G/PLA阱时在10次循环后没有观察到明显的衰减。此外,石墨烯外壳还降低VACNT的内阻以最终改善总电池效率。

[0100] 图13A图示了用于这样的阴极制备的工艺162。在164处,制备熔融的硫和含硫的溶

液。它们在166处被用来通过熔化注入来自上文的硫并且流入VACNT间隙,同时允许在涂覆的CNT之间的一些间隙,使得电解质可以通过)。由于硫与碳具有非常好的亲和性,CNT容易被涂覆,这允许每个单独的CNT被涂覆。成功的硫注入工艺导致VACNT结构按重量计约300%至约350%之间(或约60%的硫与VACNT的比率)的变化。在VACNT支架被硫注入之后,石墨烯和PLA复合物在168处封装VACNT(通过浸渍、旋涂或其他方式)。

[0101] 典型地,通过将石墨烯和PLA小球或线材溶解在氯化溶剂中获得不同浓度的石墨烯和PLA溶液,目的是获得具有按重量计1%至10%的Si的G/PLA涂层。石墨烯和PLA溶液通过旋涂法、滴涂法或喷涂法被沉积在VACNT/S电极上。

[0102] 在制备电池阳极时可以使用相同的方法。在这样的实施方案中,关于图4描述的用于阳极14和阴极12中的每一个的涂层32包括石墨烯和PLA复合物。在一个特定的示例性实施方案中,该涂层32仅包含石墨烯和PLA复合物并且不包含其他材料。将Si-VACNT阳极与石墨烯和PLA混合(hybridize)提供了利用Si的高理论容量同时避免了由于极大体积变化造成的结构损坏的解决方案。

[0103] 这样的涂层可以施加在按照上文形成的稳定的SEI层上。除了在这种情况下之外,在图13B的工艺170中,有机硅通过CVD或其他技术在172处被并入阳极中。然后在174处将Si-VACNT阴极用石墨烯和PLA复合物封装。

[0104] 实施方案变型

[0105] 包括使用方法和/或制造方法的主题方法可以以逻辑上可能的事件的任何顺序以及任何所叙述的事件顺序来执行。此外,在提供值的范围的情况下,应理解,在该范围的上限和下限之间的每一个中间值以及在所陈述的范围中的任何其他陈述的值或中间值,被涵盖在本发明内。此外,设想的是,所描述的本发明实施方案或变型的任何任选的特征可以独立地或与本文描述的任何一个或更多个特征组合地被提出和要求保护。

[0106] 尽管已经参照任选地并入了各种特征的若干实例描述了本发明,但本发明不限于如关于本发明的每个变型所设想地描述或指示的那些。可以对所描述的发明进行各种改变,并且可以在不脱离本发明的真实精神和范围的情况下替代等同物(无论在本文列举或者为了简洁起见而不被包括)。

[0107] 提及单数项目包括存在多于一个相同项目的可能性。更具体地,除非另外具体陈述,否则如在本文和所附权利要求中使用的单数形式“一(a)”、“一(an)”、“所述(said)”和“该(the)”包括了复数指示物。换句话说,冠词的使用允许在上文的说明书中以及下文的权利要求书中的“至少一个”主题项目。

[0108] 类似地,在权利要求中使用术语“包含(comprising)”将允许包含任何附加的要素-无论在权利要求中是否列举了给定数目的要素,或者特征的添加可以被认为是改变了权利要求中提出的要素的性质。除了如本文明确定义的之外,本文使用的所有技术术语和科学术语应当以尽可能宽泛的普遍理解的含义给出,同时保持权利要求的有效性。在任何情况下,本文描述的不同发明实施方案或方面的广度不应被限于所提供的实例和/或本说明书,而是仅受所发布的权利要求语言的范围的限制。

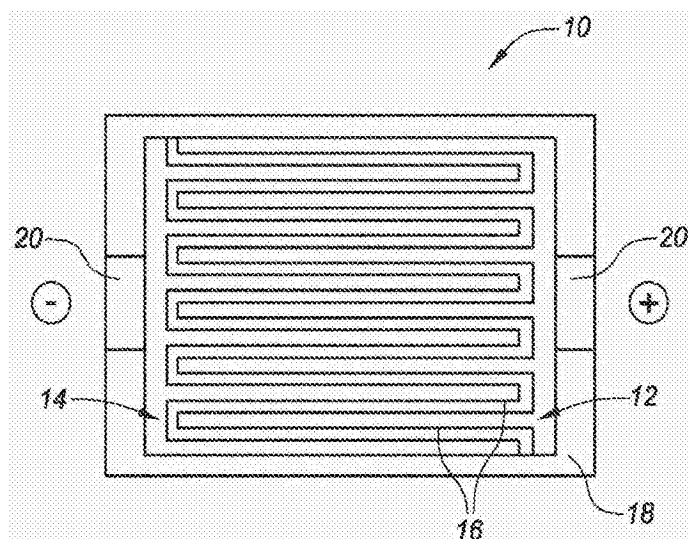


图1A

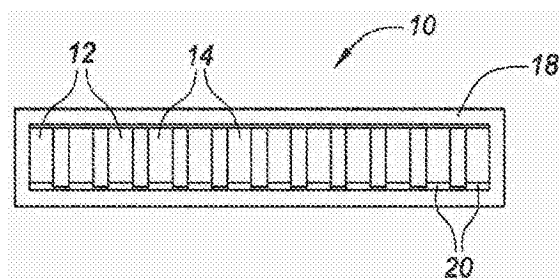


图1B

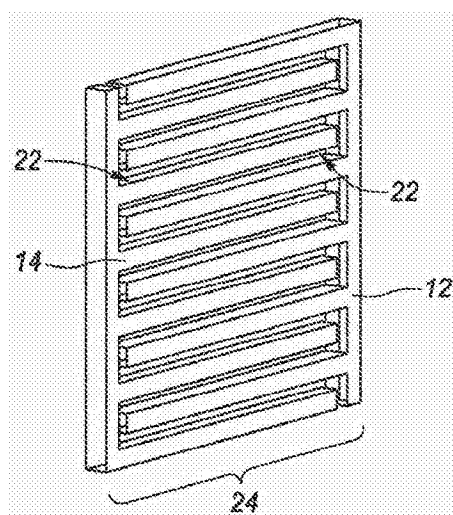


图1C

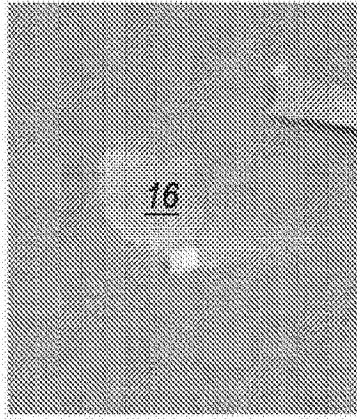


图2A

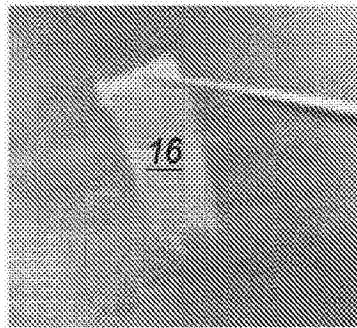


图2B

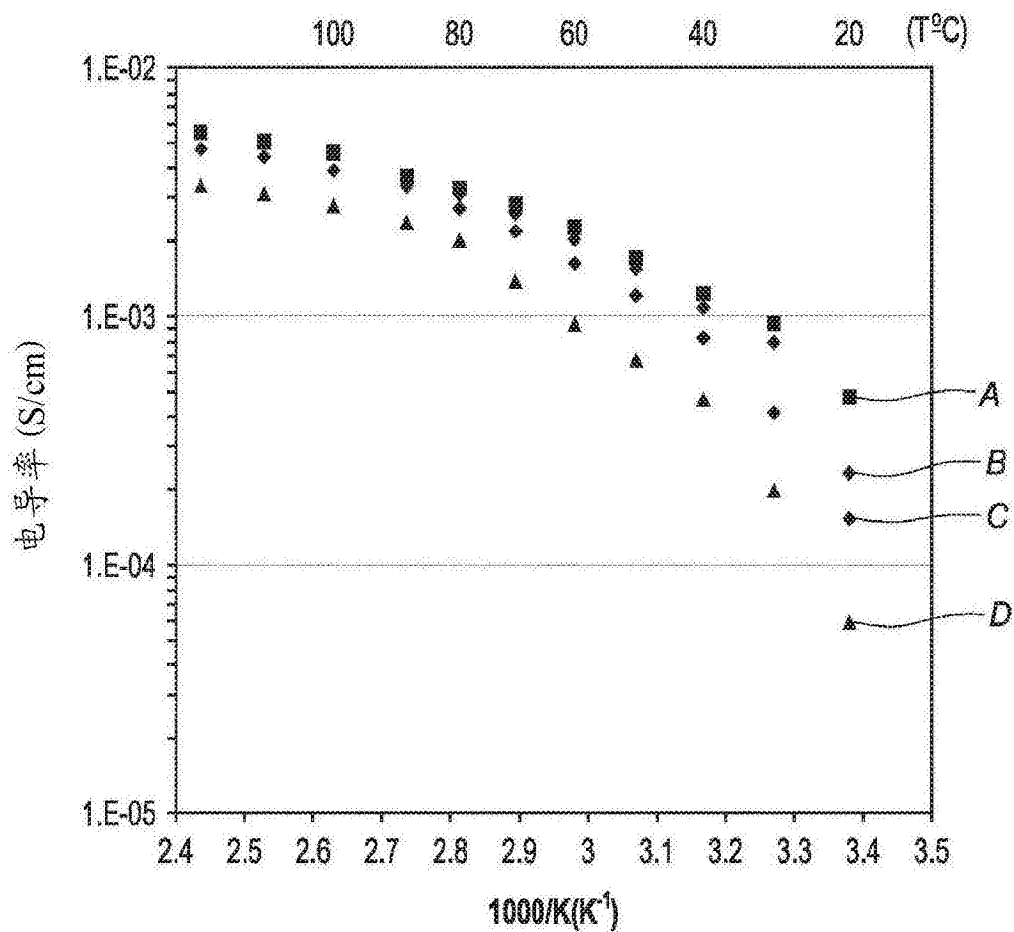


图3

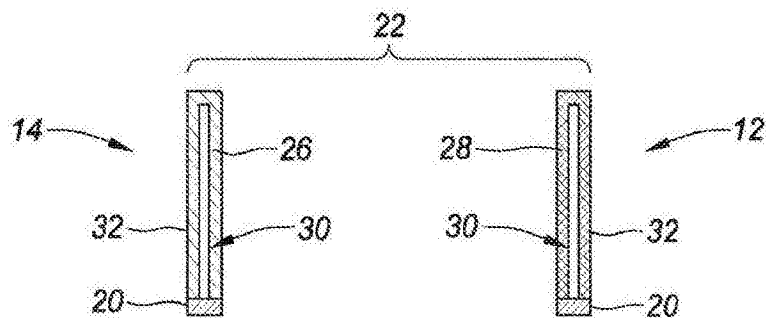


图4

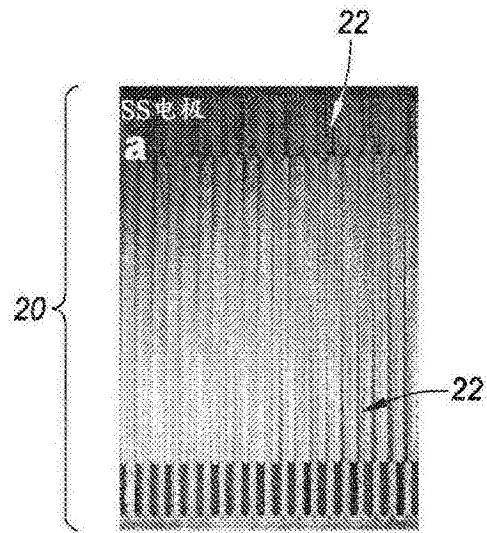


图5

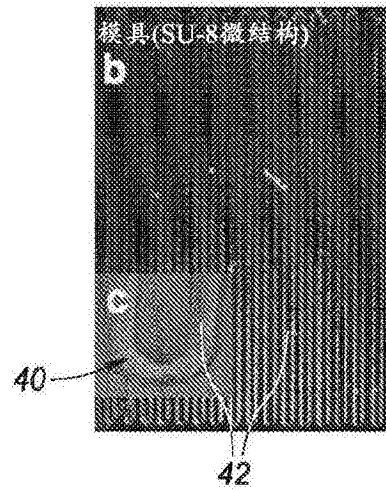


图6

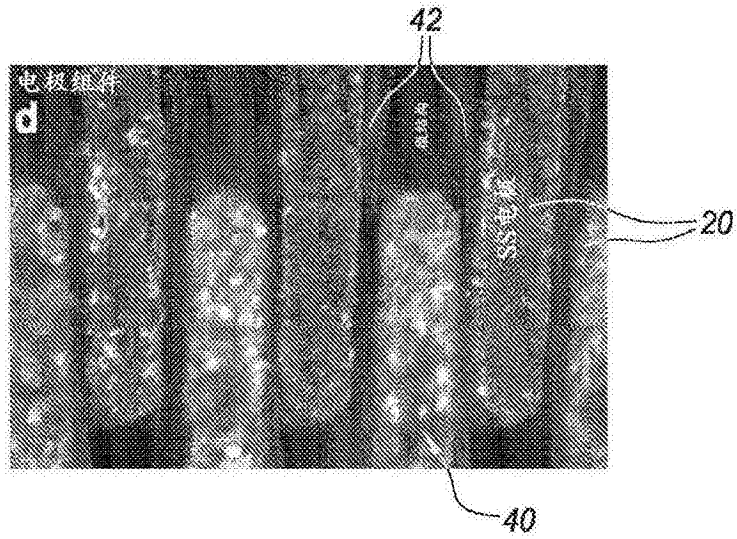


图7

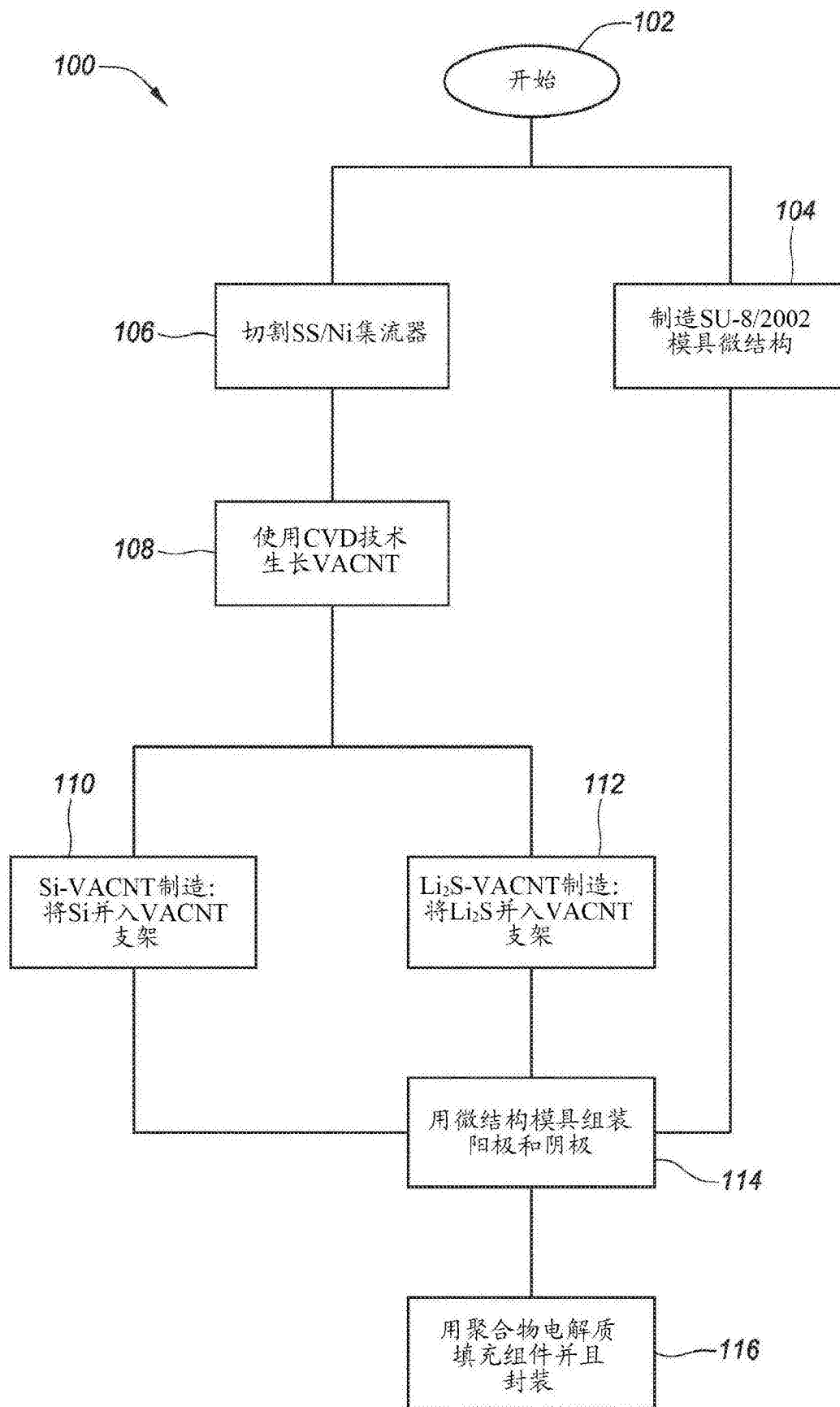


图8

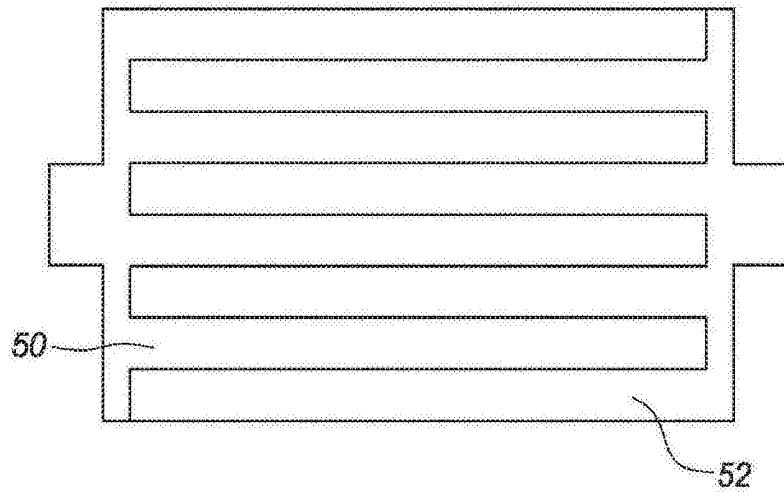


图9A

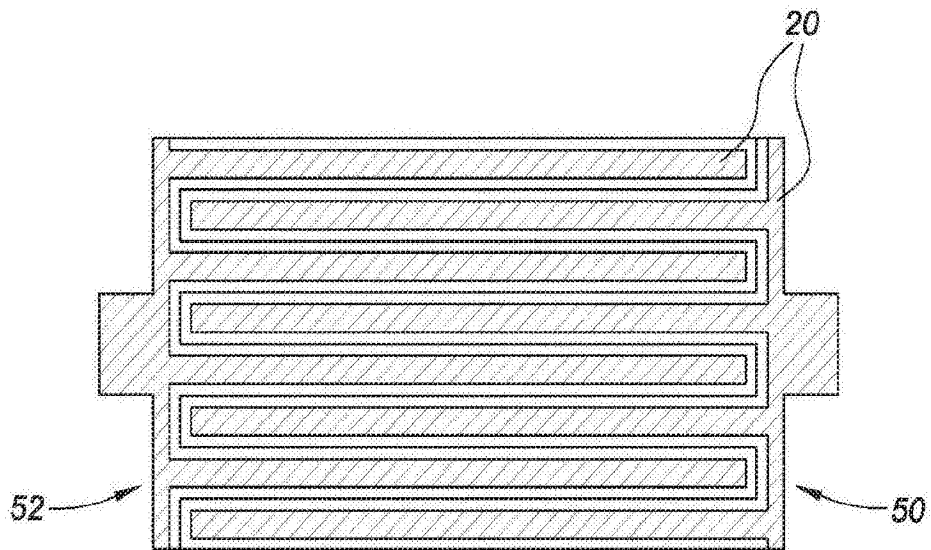


图9B

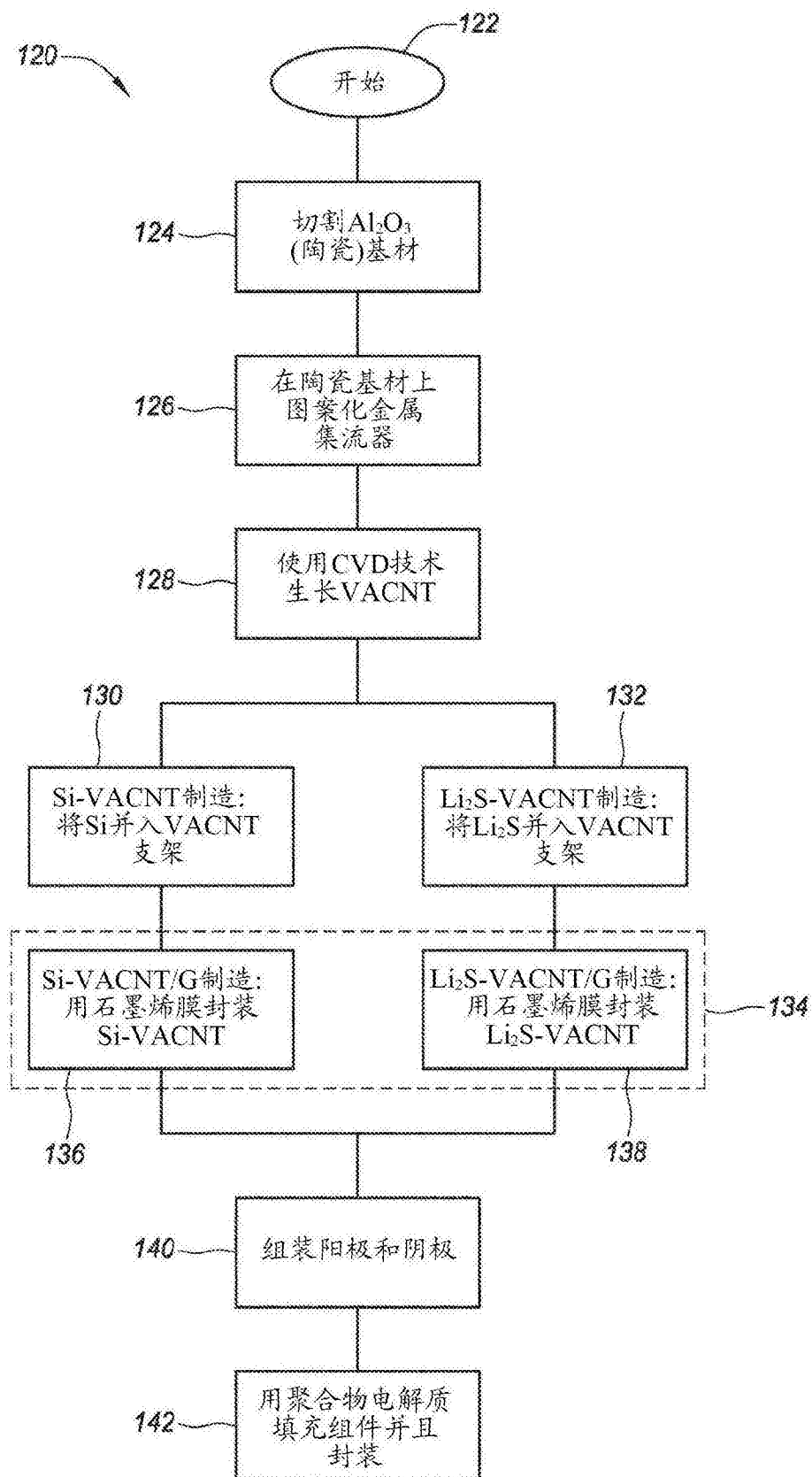


图10

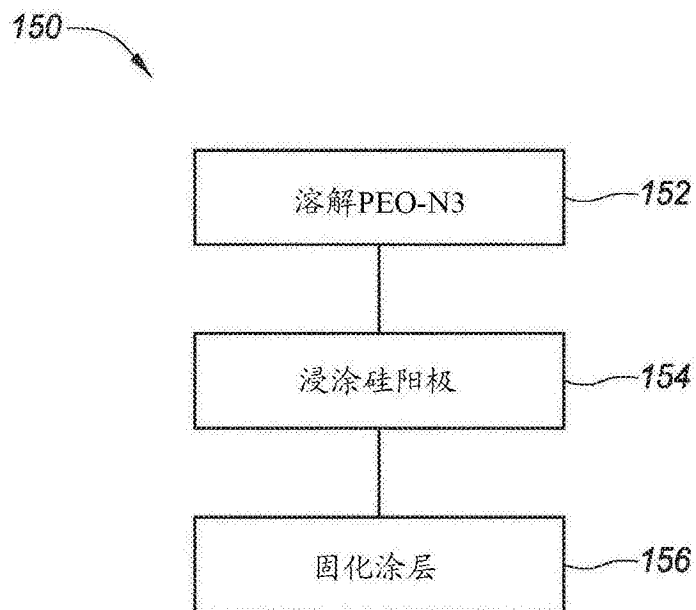


图11

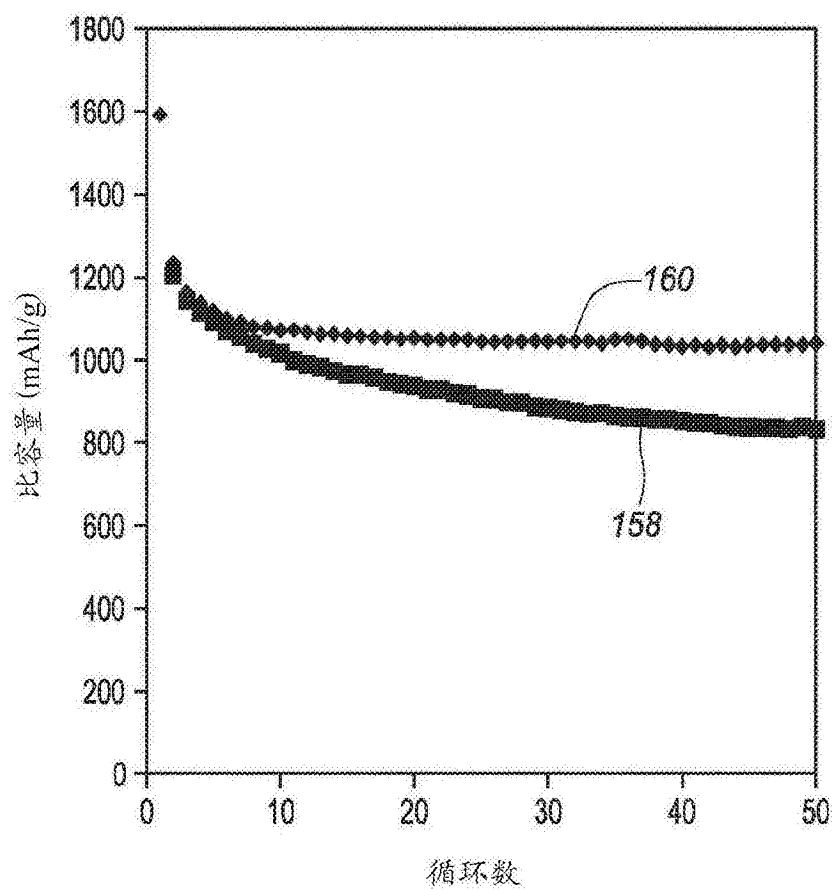


图12

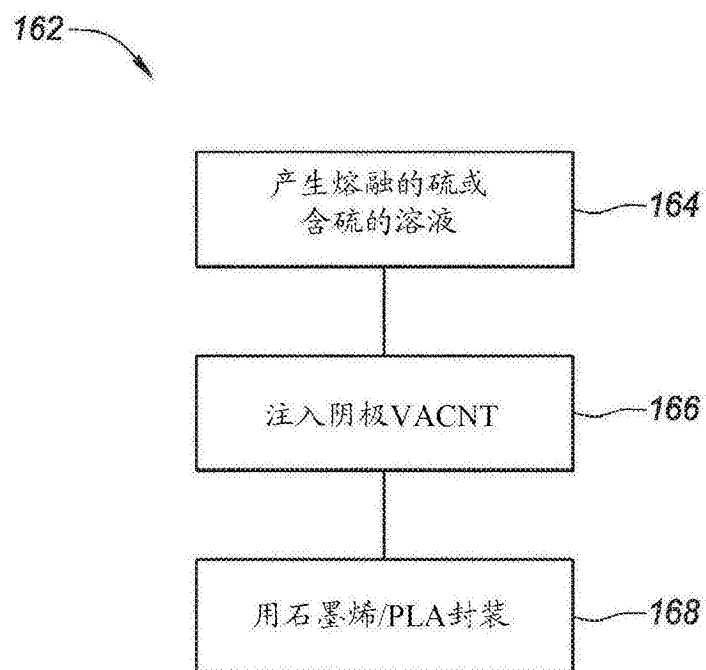


图13A

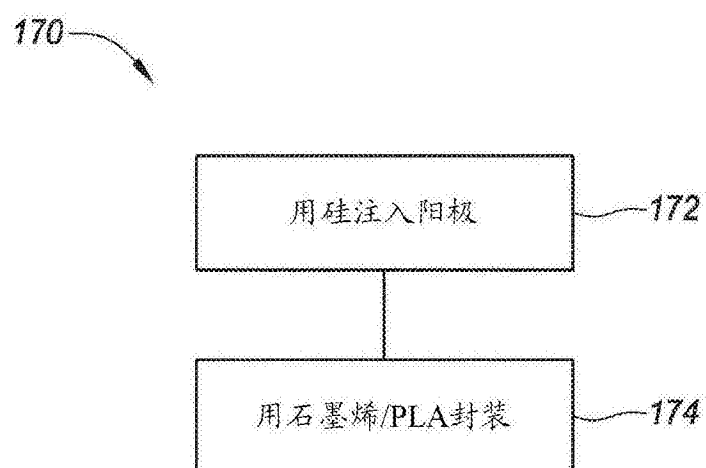


图13B