



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104904039 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201380069486.8

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

(22)申请日 2013.12.31

有限公司 11112

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 顾丽波 井杰

申请公布号 CN 104904039 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2015.09.09

H01M 4/04(2006.01)

(30)优先权数据

H01M 4/139(2006.01)

1262967 2012.12.31 FR

H01M 10/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/052(2006.01)

2015.06.30

H01M 10/0562(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 10/0585(2006.01)

PCT/FR2013/053289 2013.12.31

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 2012/076950 A1, 2012.06.14,

W02014/102520 FR 2014.07.03

CN 101388470 A, 2009.03.18,

(73)专利权人 I-TEN公司

CN 101388470 A, 2009.03.18,

地址 法国罗纳-阿尔卑斯大区罗纳省

CN 101310400 A, 2008.11.19,

(72)发明人 法比安·加邦

CN 101675553 A, 2010.03.17,

CN 101675553 A, 2010.03.17,

WO 2012/101501 A1, 2012.10.11,

WO 2011/120052 A1, 2011.09.29,

审查员 钟丽敏

权利要求书7页 说明书20页 附图8页

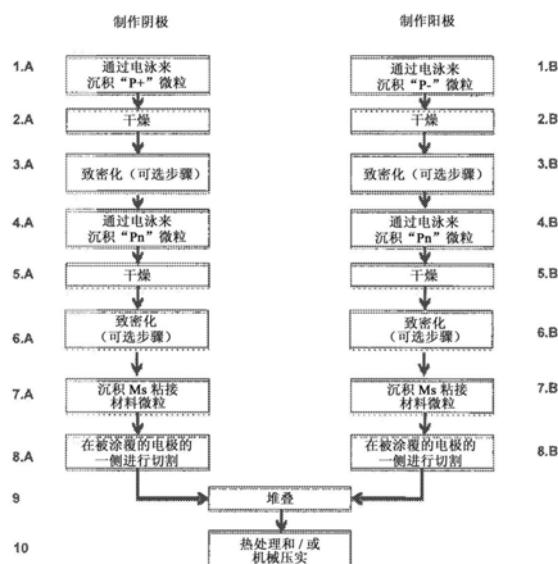
(54)发明名称

制造多层结构的全固态电池的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制造全固态电池的方法，所述电池包括至少一个含有阳极材料的层（“阳极层”）、至少一个含有固态电解液材料的层（“电解液层”）、以及至少一个含有阴极材料的层（“阴极层”），通过电泳来沉积所述三个层中的每一层，该方法中将通过电泳而获得的两个层面对面地堆叠以获得多层的、全固态电池，该全固态电池由多个彼此并联的基本电池单元的组合构成，所述方法的特征在于，在将通过电泳而获得的层面对面地堆叠之前，将粘接材料M的层沉积在通过电泳而获得的、将面对面地堆叠的所述两个层中的至少一个层的表面上。

CN 104904039 B



1. 一种用于制造全固态电池的方法,所述电池包括至少一个含有阳极材料的阳极层、至少一个含有固态电解质材料的电解质层、以及至少一个含有阴极材料的阴极层,通过电泳来沉积所述三个层中的每一层,其中在所述方法中面对面地堆叠通过电泳而获得的两个层,以获得由彼此并联的多个基本电池单元的组合构成的全固态多层电池,所述方法的特征在于,在将通过电泳而获得的所述多个层面对面地堆叠之前,将Ms粘接材料层沉积在通过电泳而获得的、将要面对面地堆叠的所述两个层中的至少一个层的所述面上,Ms粘接材料是锂离子导体,沉积的Ms粘接材料层的熔点低于与其接触的层的熔点,

其中,执行增加在所述面对面地堆叠的两个层之间的接触的热处理和/或机械压实,以获得全固态单片多层的基本电池单元的组合,其能够作为电池工作。

2. 根据权利要求1所述的方法,包括以下连续的步骤:

- a) 将阳极层和阴极层中的每个沉积在其各自的传导基底上,所述传导基底或其传导元素能够分别作为阳极集电器和阴极集电器;
- b) 将固态电解质层沉积在步骤a) 中获得的两个层中的至少一个层上;
- c) 将Ms粘接材料沉积在步骤a) 和/或b) 中获得的至少一个层上;
- d) 将步骤c) 中获得的层与步骤a) 、b) 或c) 中获得的层面对面地堆叠以获得堆叠体,并执行所述热处理和/或机械压实。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,通过下面技术中的一种来沉积Ms粘接材料层:

- i. 真空沉积技术;
- ii. 溶胶凝胶沉积技术;
- iii. 悬浮纳米颗粒沉积技术;
- iv. 电喷雾技术;
- v. 气溶胶沉积技术;或
- vi. 电泳沉积技术。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,当将固态电解质层沉积在步骤a) 中获得的两个层中的至少一个层上时,步骤c) 中获得的Ms粘接材料层的厚度低于100nm。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,当将固态电解质层沉积在步骤a) 中获得的两个层中的至少一个层上时,步骤c) 中获得的Ms粘接材料层的厚度低于50nm。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,当将固态电解质层沉积在步骤a) 中获得的两个层中的至少一个层上时,步骤c) 中获得的Ms粘接材料层的厚度低于30nm。

7. 根据权利要求1、2、4-6任一所述的方法,其特征在于,以10到50Mpa之间的压力执行所述机械压实。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,以10到50Mpa之间的压力执行所述机械压实。

9. 根据权利要求1、2、4-6、8任一所述的方法,其特征在于,以温度T_R执行所述热处理,其中,T_R不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以°C表示的熔化或分解温度的0.7倍。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,T_R不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以°C表示的熔化或分解温度的0.5倍。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.3倍。

12. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,以温度 T_R 执行所述热处理,其中, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.7倍。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.5倍。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.3倍。

15. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,以温度 T_R 执行所述热处理,其中, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.7倍。

16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.5倍。

17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于, T_R 不超过经受所述热处理的至少一个最易熔的Ms粘结材料的以℃表示的熔化或分解温度的0.3倍。

18. 根据权利要求1、2、4-6、8、10-17任一一所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料选自下面材料中的一种或多种:

a) 基于氧化物的材料: $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiSiO_4 、 Li_2O 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x, \text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$, 其中 $A=Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge, Sn$ 且 $1.4 \leq x \leq 2$;

b) 基于氮化物或氮氧化物的材料: Li_3N 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$, 其中 $0 < x < 4$; 称作 LiPON 的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作 LiSiPON 的含有硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作 LiPONB 的含有硼的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作 LiPONS 的含有硫的基于锂和磷的氮氧化物的材料或称作 LiPAON 的含有铝的基于锂和磷的氮氧化物的材料或含有铝、硼、硫和/或硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料的组合; 称作 LiBON 的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作 LiSiBON 的含有硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作 LiBONS 的含有硫的基于锂和硼的氮氧化物的材料或称作 LiBAON 的含有铝的基于锂和硼的氮氧化物的材料或含有铝、硫和硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料的组合;

c) 基于硫化物的材料: Li_2S 、 B_2S_3 、 P_2S_5 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$, 其中, $M=Si, Ge, Sn$; 以及 Li_2S 与化合物 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 或 SiS_2 中的一个之间的混合物;

d) 基于磷酸盐或硼酸盐的材料: Li_3PO_4 ; $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 或 $M=Ge, Ti$ 、和/或 Hf , 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 $0 \leq y \leq 1$; $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$; $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$ 或 $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$, 其中 $4 < w < 20$, $3 < x < 10$, $0 \leq y \leq 1$, $1 \leq z \leq 4$ 且 $0 < c < 20$ 并且 M 或 M' 为 $\text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{P}, \text{Zn}, \text{Sb}$ 中的元素;

e) 以下混合物中选择的混合材料: Li_2S 与其中 $0 < x < 4$ 的 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、其中 $0 < x < 4$ 的 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 化合物中的一个的混合物; Li_2S 和/或 B_2S_3 、 SiS_2 、 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 与 Li_aMO_b 类型的化合物之间的混合物, 其中 Li_aMO_b 类型的化合物是锂硅酸盐 Li_4SiO_4 或者锂硼酸盐 $\text{Li}_3\text{B}_3\text{O}_3$ 或者锂磷酸盐 Li_3PO_4 。

19. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料选自下面材料中的一种

或多种：

a) 基于氧化物的材料： $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiSiO_4 、 Li_2O 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x, \text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ ，其中A=Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn且 $1.4 \leq x \leq 2$ ；

b) 基于氮化物或氮氧化物的材料： Li_3N 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ，其中 $0 < x < 4$ ；称作LiPON的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiSiPON的含有硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiPONB的含有硼的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiPAON的含有铝的基于锂和磷的氮氧化物的材料或含有铝、硼、硫和/或硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料的组合；称作LiBON的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作LiSiBON的含有硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作LiBONS的含有硫的基于锂和硼的氮氧化物的材料或称作LiBAON的含有铝的基于锂和硼的氮氧化物的材料或含有铝、硫和硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料的组合；

c) 基于硫化物的材料： Li_2S 、 B_2S_3 、 P_2S_5 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ，其中，M=Si、Ge、Sn；以及 Li_2S 与化合物 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 或 SiS_2 中的一个之间的混合物；

d) 基于磷酸盐或硼酸盐的材料： Li_3PO_4 ； $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 或M=Ge、Ti、和/或Hf，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 $0 \leq y \leq 1$ ； $(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$ ； $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{PO}_4)_c$ 或 $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{BO}_3)_c$ ，其中 $4 < w < 20$ ， $3 < x < 10$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $1 \leq z \leq 4$ 且 $0 < c < 20$ 并且M或M'为Al；Si；Ge；Ga；P；Zn；Sb中的元素；

e) 以下混合物中选择的混合材料： Li_2S 与其中 $0 < x < 4$ 的 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、其中 $0 < x < 4$ 的 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 化合物中的一个的混合物； Li_2S 和/或 B_2S_3 、 SiS_2 、 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 与 Li_aM_b 类型的化合物之间的混合物，其中 Li_aM_b 类型的化合物是锂硅酸盐 Li_4SiO_4 或者锂硼酸盐 Li_3BO_3 或者锂磷酸盐 Li_3PO_4 。

20. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述Ms粘接材料选自下面材料中的一种或多种：

a) 基于氧化物的材料： $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 LiSiO_4 、 Li_2O 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x, \text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ ，其中A=Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn且 $1.4 \leq x \leq 2$ ；

b) 基于氮化物或氮氧化物的材料： Li_3N 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ，其中 $0 < x < 4$ ；称作LiPON的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiSiPON的含有硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiPONB的含有硼的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiPAON的含有铝的基于锂和磷的氮氧化物的材料或含有铝、硼、硫和/或硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料的组合；称作LiBON的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作LiSiBON的含有硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作LiBONS的含有硫的基于锂和硼的氮氧化物的材料或称作LiBAON的含有铝的基于锂和硼的氮氧化物的材料或含有铝、硫和硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料的组合；

c) 基于硫化物的材料： Li_2S 、 B_2S_3 、 P_2S_5 、 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ ，其中，M=Si、Ge、Sn；以及 Li_2S 与化合物 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 或 SiS_2 中的一个之间的混合物；

d) 基于磷酸盐或硼酸盐的材料:Li₃PO₄;LiTi (PO₄)₃;Li_{1+x}Al_xM_{2-x} (PO₄)₃或M=Ge、Ti、和/或Hf,其中0<x<1;Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂,其中0≤x≤1且0≤y≤1;2(Li_{1.4}Ti₂Si_{0.4}P_{2.6}O₁₂)-AlPO₄;Li_xM_{z-y}M'_yS_w(PO₄)_c或Li_xM_{z-y}M'_yS_w(B0₃)_c,其中4<w<20,3<x<10,0≤y≤1,1≤z≤4且0<c<20并且M或M'为Al;Si;Ge;Ga;P;Zn;Sb中的元素;

e) 以下混合物中选择的混合材料:Li₂S与0<x<4的Li₄SiO_{4-x}N_{2x/3}、其中0<x<4的Li₄GeO_{4-x}N_{2x/3}化合物中的一个的混合物;Li₂S和/或B₂S₃、SiS₂、P₂S₅、GeS₂、Ga₂S₃与Li_aMo_b类型的化合物之间的混合物,其中Li_aMo_b类型的化合物是锂硅酸盐Li₄SiO₄或者锂硼酸盐Li₃B0₃或者锂磷酸盐Li₃PO₄。

21. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料选自下面材料中的一种或多种:

a) 基于氧化物的材料:Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O₄、Li₂O-Nb₂O₅、LiSiO₄、Li₂O、Li₁₄Zn (GeO₄)₄、Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃、Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃、Li_{5+x}La₃(Zr_x,A_{2-x})O₁₂,其中A=Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn且1.4≤x≤2;

b) 基于氮化物或氮氧化物的材料:Li₃N、Li₄SiO_{4-x}N_{2x/3}、Li₄GeO_{4-x}N_{2x/3},其中0<x<4;称作LiPON的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiSiPON的含有硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiPONB的含有硼的基于锂和磷的氮氧化物的材料、称作LiPONS的含有硫的基于锂和磷的氮氧化物的材料或称作LiPAON的含有铝的基于锂和磷的氮氧化物的材料或含有铝、硼、硫和/或硅的基于锂和磷的氮氧化物的材料的组合;称作LiBON的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作LiSiBON的含有硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料、称作LiBONS的含有硫的基于锂和硼的氮氧化物的材料或称作LiBAON的含有铝的基于锂和硼的氮氧化物的材料或含有铝、硫和硅的基于锂和硼的氮氧化物的材料的组合;

c) 基于硫化物的材料:Li₂S、B₂S₃、P₂S₅、70Li₂S-30P₂S₅、Li₇P₃S₁₁、Li₇PS₆、Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄、Li₁₀MP₂S₁₂,其中,M=Si、Ge、Sn;以及Li₂S与化合物P₂S₅、GeS₂、Ga₂S₃或SiS₂中的一个之间的混合物;

d) 基于磷酸盐或硼酸盐的材料:Li₃PO₄;LiTi (PO₄)₃;Li_{1+x}Al_xM_{2-x} (PO₄)₃或M=Ge、Ti、和/或Hf,其中0<x<1;Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂,其中0≤x≤1且0≤y≤1;2(Li_{1.4}Ti₂Si_{0.4}P_{2.6}O₁₂)-AlPO₄;Li_xM_{z-y}M'_yS_w(PO₄)_c或Li_xM_{z-y}M'_yS_w(B0₃)_c,其中4<w<20,3<x<10,0≤y≤1,1≤z≤4且0<c<20并且M或M'为Al;Si;Ge;Ga;P;Zn;Sb中的元素;

e) 以下混合物中选择的混合材料:Li₂S与其中0<x<4的Li₄SiO_{4-x}N_{2x/3}、其中0<x<4的Li₄GeO_{4-x}N_{2x/3}化合物之间的混合物;Li₂S和/或B₂S₃、SiS₂、P₂S₅、GeS₂、Ga₂S₃与Li_aMo_b类型的化合物之间的混合物,其中Li_aMo_b类型的化合物是锂硅酸盐Li₄SiO₄或者锂硼酸盐Li₃B0₃或者锂磷酸盐Li₃PO₄。

22. 根据权利要求1、2、4-6、8、10-17、19-21任一所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料包括至少一个浸渍过锂盐的聚合物或由至少一个浸渍过锂盐的聚合物构成。

23. 根据权利要求22所述的方法,其特征在于,该聚合物从以下材料形成的组中选择:聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷,并且所述锂盐选自:LiCl、LiBr、LiI、Li(C10₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃CO₂)、Li(CF₃SO₃)、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、Li(NO₃)。

24. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料包括至少一个浸渍过锂

盐的聚合物或由至少一个浸渍过锂盐的聚合物构成。

25. 根据权利要求24所述的方法,其特征在于,该聚合物从以下材料形成的组中选择:聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷,并且所述锂盐选自:LiCl、LiBr、LiI、Li(C10₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃C0₂)、Li(CF₃S0₃)、Li(CF₃S0₂)₂N、Li(CF₃S0₂)₃、Li(CF₃C0₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、Li(NO₃)。

26. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料包括至少一个浸渍过锂盐的聚合物或由至少一个浸渍过锂盐的聚合物构成。

27. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于,该聚合物从以下材料形成的组中选择:聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷,并且所述锂盐选自:LiCl、LiBr、LiI、Li(C10₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃C0₂)、Li(CF₃S0₃)、Li(CF₃S0₂)₂N、Li(CF₃S0₂)₃、Li(CF₃C0₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、Li(NO₃)。

28. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料包括至少一个浸渍过锂盐的聚合物或由至少一个浸渍过锂盐的聚合物构成。

29. 根据权利要求28所述的方法,其特征在于,该聚合物从以下材料形成的组中选择:聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷,并且所述锂盐选自:LiCl、LiBr、LiI、Li(C10₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃C0₂)、Li(CF₃S0₃)、Li(CF₃S0₂)₂N、Li(CF₃S0₂)₃、Li(CF₃C0₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、Li(NO₃)。

30. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,所述Ms粘接材料包括至少一个浸渍过锂盐的聚合物或由至少一个浸渍过锂盐的聚合物构成。

31. 根据权利要求30所述的方法,其特征在于,该聚合物从以下材料形成的组中选择:聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷,并且所述锂盐选自:LiCl、LiBr、LiI、Li(C10₄)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃C0₂)、Li(CF₃S0₃)、Li(CF₃S0₂)₂N、Li(CF₃S0₂)₃、Li(CF₃C0₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、Li(NO₃)。

32. 根据权利要求1、2、4-6、8、10-17、19-21、23-31任一所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过沉积至少一个封装层来对所述电池进行封装的步骤。

33. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过沉积至少一个封装层来对所述电池进行封装的步骤。

34. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过沉积至少一个封装层来对所述电池进行封装的步骤。

35. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过沉积至少一个封装层来对所述电池进行封装的步骤。

36. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过沉积至少一个封装层来对所述电池进行封装的步骤。

37. 根据权利要求22所述的方法,其特征在于,所述方法还包括通过沉积至少一个封装层来对所述电池进行封装的步骤。

38. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述传导基底为:金属片或带;或金属化绝缘片或带或薄膜。

39. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述真空沉积技术为物理气相沉积、化学气相沉积或等离子体增强化学气相沉积。

40. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述悬浮纳米颗粒沉积技术为涂墨技术、浸渍技术、离心技术、旋转涂膜技术以及Langmuir-Blodgett技术。

41. 一种能够通过根据权利要求1-40任一所述的方法制造的全固态电池。

42. 根据权利要求41所述的电池,其特征在于,所述电池还包括阳极电流导体以及阴极电流导体,所述阳极层沉积在所述阳极电流导体上,所述阴极层沉积在所述阴极电流导体上。

43. 根据权利要求41所述的电池,其特征在于,所述电池由彼此并联的多个基本电池单元的组合构成。

44. 根据权利要求43所述的电池,其特征在于,所述电池还包括阳极电流导体以及阴极电流导体,所述阳极层沉积在所述阳极电流导体上,所述阴极层沉积在所述阴极电流导体上。

45. 根据权利要求42或44所述的电池,其特征在于,所述阳极电流导体和阴极电流导体为:金属片;或聚合物片;或石墨片。

46. 根据权利要求45所述的电池,其特征在于,所述金属片、聚合物片和/或石墨片由贵金属覆盖。

47. 根据权利要求45所述的电池,其特征在于,金属片形式的所述阳极电流导体和阴极电流导体是由铝或铜制成的。

48. 根据权利要求46所述的电池,其特征在于,金属片形式的所述阳极电流导体和阴极电流导体是由铝或铜制成的。

49. 根据权利要求45所述的电池,其特征在于,聚合物片形式的阳极电流导体和阴极电流导体选自以下聚合物:聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、特氟纶®(PTFE)、聚酰亚胺(PI)。

50. 根据权利要求46所述的电池,其特征在于,聚合物片形式的阳极电流导体和阴极电流导体选自以下聚合物:聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、特氟纶®(PTFE)、聚酰亚胺(PI)。

51. 根据权利要求46、48和50中任一项所述的电池,其特征在于,所述贵金属从以下金属中选择:金、铂、钯、钒、钴、镍、锰、铌、钽、铬、钼、钛、钯、锆、钨或包括至少一种上述金属的合金。

52. 根据权利要求43、44、46-50任一所述的电池,其特征在于,所述电池包括至少一个封装层。

53. 根据权利要求45所述的电池,其特征在于,所述电池包括至少一个封装层。

54. 根据权利要求51所述的电池,其特征在于,所述电池包括至少一个封装层。

55. 根据权利要求52所述的电池,其特征在于,所述至少一个封装层由陶瓷制成。

56. 根据权利要求53或54所述的电池,其特征在于,所述至少一个封装层由陶瓷制成。

57. 根据权利要求55所述的电池,其特征在于,所述电池包括沉积在所述至少一个封装层上的第二封装层。

58. 根据权利要求56所述的电池,其特征在于,所述电池包括沉积在所述至少一个封装层上的第二封装层。

59. 根据权利要求57或58所述的电池,其特征在于,所述第二封装层由硅树脂聚合物制

成。

60. 根据权利要求53-55、57-58任一所述的电池，其特征在于，所述至少一个封装层覆盖所述电池的六个面中的四个。

61. 根据权利要求52所述的电池，其特征在于，所述至少一个封装层覆盖所述电池的六个面中的四个。

62. 根据权利要求56所述的电池，其特征在于，所述至少一个封装层覆盖所述电池的六个面中的四个。

63. 根据权利要求59所述的电池，其特征在于，所述至少一个封装层覆盖所述电池的六个面中的四个。

64. 根据权利要求43-44、46-50、53-55、57、58、61-63中任一所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

65. 根据权利要求45所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

66. 根据权利要求51所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

67. 根据权利要求52所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

68. 根据权利要求56所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

69. 根据权利要求59所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

70. 根据权利要求60所述的电池，其特征在于，所述电池包括阳极集电器和阴极集电器分别可见的端子(35, 36)。

71. 根据权利要求64所述电池，其特征在于，阳极连接端和阴极连接端位于堆叠体的相对侧上。

72. 根据权利要求65-70任一所述电池，其特征在于，阳极连接端和阴极连接端位于堆叠体的相对侧上。

73. 根据权利要求64所述的电池，其特征在于，所述端子还由与电化学电池单元接触的镍层覆盖，所述镍层由锡层覆盖。

74. 根据权利要求65-71任一所述的电池，其特征在于，所述端子还由与电化学电池单元接触的镍层覆盖，所述镍层由锡层覆盖。

75. 根据权利要求72所述的电池，其特征在于，所述端子还由与电化学电池单元接触的镍层覆盖，所述镍层由锡层覆盖。

制造多层结构的全固态电池的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域,尤其涉及锂离子电池。更具体地,涉及全固态锂离子电池,以及用于制造这种电池的新方法。

背景技术

[0002] 在很多文献和专利中提出了制造锂离子电池(“锂电池”的方式,而2002年(Kluwer Academic/Plenum出版社)出版的“Advances in Lithium-Ion batteries”(编者:W.van Schalkwijk和B.Scrosati)著作对它们进行了较好的评估。可以通过打印技术(尤其是:辊式涂布(roll coating)、刮刀法(doctor blade)、流延成型(tape casting))来制作锂电池的电极。这些技术使得能够制作厚度为50至400μm的沉积物。根据沉积物的厚度、其多孔率以及活性微粒的大小,可以调节电池的功率和能量。为形成电极而沉积的油墨(或糊剂)不但含有活性材料微粒,还含有粘合剂(有机的)、能够确保微粒之间的电接触的碳粉、以及在干燥步骤中蒸发的溶剂。为了提高微粒之间的电接触的质量并使沉积物紧密结合,对电极执行压延步骤(calendering step),在执行该步骤后电极的活性微粒大约占沉积物的体积的60%,这意味着在微粒之间存在着大约40%的多孔部分。随后在这些多孔部分内充入可含有固态离子和/或导电微粒的液体或胶化电解质。

[0003] 然而,已经开发了用于电能微型存储应用的其他的锂离子电池构造。这就是薄膜微型电池。为了满足小型化以及温度稳定性的要求,这些微型电池是全固态的,不具有粘合剂或基于锂盐的电解质,并配备有非常薄的大约2到5微米量级的电极。这种薄膜电池单元具有极好的质量与体积能量密度。而且,其电极是全固态的,不具有多孔部分,从而非常紧凑。沉积在电极上的电解质层由绝缘性非常高的陶瓷或玻璃陶瓷材料构成,能够以非常薄的厚度沉积而不会产生短路或过度自放电的风险。

[0004] 这种不具有粘合剂或不具有基于锂盐的电解质的电池单元构造是全固态的并不具有多孔部分,使得能够最大化每单位体积活性材料的量,表现为在质量与体积能量密度上有提升。

[0005] 为了防止这些电池单元阻抗过高,必须保持较薄的电极,且电极厚度最好小于5微米,或者这些电极必须含有锂离子的导电相和/或与活性材料相共同沉积(co-deposit)的电子。为了制作这些薄膜电极,已经描述了大量的技术。

[0006] 在电子学领域中,普遍使用化学气相沉积技术来制作薄层。该技术及其衍生技术使得能够获得高质量的无多孔部分的电极薄膜。同样,可以使用物理沉积技术。

[0007] “热喷涂工艺”技术更适合于制作相对较厚的沉积物,而物理沉积技术更适合于制作厚度低于5微米的薄膜。根据喷涂方式,物理沉积技术包括很多衍生技术。可以通过射频(RF)激励或离子束辅助沉积(IBAD)来对要沉积的化合物进行汽化。物理沉积技术能够获得质量非常高的、几乎无偶然缺陷的沉积物,并能够在相对较低的温度下生成沉积物。

[0008] 其他当前可用的制作薄膜的技术包括基于对微粒沉积物致密化的实施例。在这些技术中,可以使用溶胶凝胶沉积。该技术包括将聚合物网络沉积在基底的表面上,该聚合物

网络是在水解步骤、聚合步骤以及浓缩步骤之后获得的。溶胶凝胶转化出现在溶剂的蒸发过程中,这加速了表面上的反应过程。该技术使得能够制作紧密的非常薄的沉积物。另一种能够执行以制作全固态薄膜沉积物的技术包括以生胚陶瓷片(green ceramic sheet)的形式将形成电极的材料粉末进行沉积并通过合适的形变热处理方式使该沉积物致密化。

[0009] 这些全固态薄膜电池构造相比“传统的”锂离子电池具有许多优点。由于电解质层不再含有易燃的有机元素或会沉淀金属盐(更具体地,液体电解质中含有的锂离子)的多孔部分,所以几乎消除了内部短路和热击穿的风险。

[0010] 除了短路的风险,含有带锂盐的质子惰性电解质的传统电池的性能具有高温度依赖性,这使得它们在极限条件下的使用变得非常困难甚至不可能。

[0011] 事实上,这些电池具有较厚的电极,而且浸入到电极的多孔部分中的电解质有助于加速锂离子在电极的厚度方向上的传输,固相(活性微粒)中锂离子的扩散远慢于液体电解质中锂离子的传输。

[0012] 然而,锂离子在电解质中的传输动力学及其稳定性受温度影响。极低的操作温度会导致锂盐在电解质中沉淀并由于离子传导属性的降低而引起电池内部阻抗的过度增加。

[0013] 对于非常高的温度,有机材料迅速分解,有机溶剂会蒸发,电解质上的钝化层还会以放热方式分解。所有这些现象导致电池的不可逆退化,这可能引起电池单元燃烧。

[0014] 虽然它们存在很多的缺点,但是含有锂盐的质子惰性液体形式的电解质使得能够组装电池单元堆叠体以便制作高容量的电池。事实上,这些液体电解质用于非常简单地产生电池电极的离子接触以制作电化学的电池单元。

[0015] 然后将电池的多孔电极以堆叠或螺旋方式排列,并通过多孔隔离体将阳极和阴极分开。然后通过将各阳极集电器互相连接、将阴极集电器互相连接而产生电连接。然后通过电池单元的多孔部分(即,电极以及位于电极之间的隔离体的多孔部分)内浸入液体电解质来确保阴阳极之间的离子传导。

[0016] 在使用全固态无多孔电极(和/或电解质)时,几乎不能产生这种接触,因为两种固体之间的机械接触与液体/固体接触相比不够“紧密”到确保离子在所述接触面上的良好传输。

[0017] 此外,当前薄膜电池由基本电池单元构成,从而呈平面结构。它们由通过对阴极层、电解质层和阳极层中的每个依次沉积而制作的单个阴极/电解质/阳极堆叠体构成,因此不能被组装来制作单片组件形式的全固态多层电池单元。

[0018] 仅能产生多个独立电池单元的并行电气连接。

发明内容

[0019] 本发明涉及一种用于制造全固态电池的方法,所述电池包括至少一个含有阳极材料的层(“阳极层”)、至少一个含有固态电解质材料的层(“电解质层”)、以及至少一个含有阴极材料的层(“阴极层”),通过电泳来沉积所述三个层中的每一层以获得由彼此并联的多个基本电池单元构成的全固态多层电池,所述方法的特征在于,在将通过电泳获得的所述多个层面对面地堆叠之前,将Ms粘接材料层沉积在通过电泳获得的、将要面对面堆叠的两个层中的至少一个层的面上;其上沉积所述Ms粘接材料的所述层是致密层。

[0020] Ms粘接材料必须是良好的锂离子导体。

- [0021] 沉积的Ms粘接材料层的熔点必须低于与其接触的层的熔点。
- [0022] Ms粘接材料可以和与其接触的至少一个层的材料相同,或者也可以不同。如果相同,在任意情况下有利的是,Ms粘接材料层优选包括纳米级微粒。
- [0023] 更具体地,本方法包括以下连续的步骤:
- [0024] a) 将阳极层和阴极层各自沉积在其各自的传导基底(优选为金属片或带或金属化绝缘片或带或薄膜)上,所述传导基底或其传导元素能够分别作为阳极集电器和阴极集电器;
- [0025] b) 将固态电解质层沉积在步骤a)中获得的两个层中的至少一个层上;
- [0026] c) 将Ms粘接材料沉积在步骤a) 和/或b) 中获得的至少一个层上;
- [0027] d) 将步骤c) 中获得的层与步骤a)、b) 或c) 中获得的层面对面地进行堆叠以获得堆叠体,并执行提高在所述面对面地堆叠的两个层之间的接触的热处理和/或机械压实,从而获得全固态单片多层的基本电池单元的组合,其能够作为电池工作。
- [0028] 优选地,在阳极和阴极层的各自传导基底的两个面上沉积阳极和阴极层。
- [0029] 可以通过下面技术中的一种来沉积Ms粘接材料层:
- [0030] i. 真空沉积技术,更具体地,物理气相沉积、化学气相沉积或等离子体增强化学气相沉积;
- [0031] ii. 溶胶凝胶沉积技术;
- [0032] iii. 悬浮纳米颗粒沉积技术,更具体地,涂墨技术、浸渍技术、离心(旋涂)技术以及Langmuir-Blodgett技术;
- [0033] iv. 电喷雾技术;
- [0034] v. 气溶胶沉积技术;或
- [0035] vi. 电泳沉积技术。
- [0036] 根据特定实施例,当在步骤a)、b) 和c) 中获得的通过电泳而沉积的层不能够在沉积之后变得致密和紧密时,可以在步骤d) 之前通过热处理和/或机械压实使所述层致密。
- [0037] 有利的是,当在步骤a) 获取的两个层中的至少一个层上沉积固态电解质层时,步骤c) 获得的Ms粘接材料层的厚度低于100nm,优选地低于50nm,更优选地低于30nm。
- [0038] 在优选实施例中,以10到100Mpa之间(优选地,20到50Mpa之间)的压力对步骤d) 的堆叠体进行机械压实。同样,有利地,以温度T_R执行步骤d) 的热处理,其中,优选地,T_R不超过经受热致密步骤的至少一个最易熔的Ms粘结材料的熔化或分解温度(以°C表示)的0.7倍,更优选地,不超过0.5倍,更加优选地,不超过0.3倍。
- [0039] Ms粘接材料选自下面材料中的一种或多种:
- [0040] a) 基于氧化物的材料:Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.404}、Li₂₀-Nb₂O₅、LiSiO₄、Li₂O、Li₁₄Zn(GeO₄)₄、Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃、Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li_{5+x}La₃(Zr_x,A_{2-x})O₁₂(其中A=Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn且1.4≤x≤2);
- [0041] b) 基于氮化物或氮氧化物的材料:Li₃N、Li₃P_{04-x}N_{2x/3}、Li₄SiO_{4-x}N_{2x/3}、Li₄GeO_{4-x}N_{2x/3}(其中0<x<4)或Li₃B_{03-x}N_{2x/3}(其中0<x<3);基于锂和磷的氮氧化物的材料(称作LiPON),其可以含有硅(称作LiSiPON)、硼(称作LiPONB)、硫(称作LiPONS)或铝(称作LiPAON)或铝、硼、硫和/或硅的组合;基于锂和硼的氮氧化物的材料(称作LiBON),其可以含有硅(称作LiSiBON)、硫(称作LiBONS)或铝(称作LiBAON)或铝、硫和硅的组合;更具体地,Li_xP_{0y}N_z类型

的材料(其中, $x \sim 2.8$ 且 $2y=3z$, $0.16 \leq z \leq 0.46$)、或 $Li_wP_0xN_yS_z$ (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 $Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w$ (其中 $(5x+3y)=5$, $(2u+3v+2w)=(5+t)$, $2.9 \leq t \leq 3.3$, $0.84 \leq x \leq 0.94$, $0.094 \leq y \leq 0.26$, $3.2 \leq u \leq 3.8$, $0.13 \leq v \leq 0.46$, $0 \leq w \leq 0.2$)、或 $Li_{1.9}Si_{0.2}P_{1.0}O_{1.1}N_{1.0}$ 、或 $Li_{2.9}P_{0.3}N_{0.46}$;

[0042] c) 基于硫化物的材料: $Li_xM_{1-y}M'yS_4$ (其中,M=Si、Ge、Sn,M'=P、Al、Zn、Ga、Sb)、 Li_2S 、 B_2S_3 、 P_2S_5 、 $70Li_2S-30P_2S_5$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 Li_7PS_6 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}MP_2S_{12}$ (其中,M=Si、Ge、Sn);以及 Li_2S 与化合物 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 或 SiS_2 中的一个之间的混合物;

[0043] d) 基于磷酸盐或硼酸盐的材料: Li_3PO_4 、 $LiTi(Po_4)_3$ 、 $Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(Po_4)_3$ (或M=Ge、Ti、和/或Hf,其中 $0 < x < 1$)、 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(Po_4)_3$ 、 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$)、 $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$)、 $2(Li_{1.4}Ti_2Si_{0.4}P_{2.6}O_{12})-AlPO_4$ 、 $Li_xAl_{z-y}Ga_yS_w(Po_4)_c$ 或 $Li_xAl_{z-y}Ga_yS_w(BO_3)_c$ 或 $Li_xGe_{z-y}Si_yS_w(Po_4)_c$ 或 $Li_xGe_{z-y}Si_yS_w(BO_3)_c$ 、或一般地 $Li_xM_{z-y}M'yS_w(Po_4)_c$ 或 $Li_xM_{z-y}M'yS_w(BO_3)_c$ (其中 $4 < w < 20$, $3 < x < 10$, $0 \leq y \leq 1$, $1 \leq z \leq 4$ 且 $0 < c < 20$ 并且M或M'为Al、Si、Ge、Ga、P、Zn、Sb中的元素);

[0044] e) 以下混合物中选择的混合材料: Li_2S 与 Li_3PO_4 、 $Li_3PO_{4-x}N_{2x/3}$ 、 $Li_4SiO_{4-x}N_{2x/3}$ 、 $Li_4GeO_{4-x}N_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 4$)或 $Li_3B_{0.3-x}N_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 3$)中的一个化合物之间的混合物; Li_2S 和/或 B_2S_3 、 S_2S_2 、 P_2S_5 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 与 Li_aMO_b 类型的化合物(可以是锂硅酸盐 Li_4SiO_4 、锂硼酸盐 Li_3BO_3 或锂磷酸盐 Li_3PO_4)之间的混合物。

[0045] 通常, Ms 粘接材料微粒的 D_{50} 大小优选低于100nm,更优选地低于50nm,更更优选地低于30nm。

[0046] 有利地, Ms 粘接材料包括至少一个用锂盐浸渍过的聚合物(或由至少一个用锂盐浸渍过的聚合物构成),该聚合物优选从以下材料形成的组中选择:聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷,并且所述锂盐优选地选自: LiC 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $Li(C10_4)$ 、 $Li(BF_4)$ 、 $Li(PF_6)$ 、 $Li(AsF_6)$ 、 $Li(CH_3CO_2)$ 、 $Li(CF_3SO_3)$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3$ 、 $Li(CF_3CO_2)$ 、 $Li(B(C_6H_5)_4)$ 、 $Li(SCN)$ 、 $Li(NO_3)$ 。

[0047] 本发明还涉及一种用于制造全固态电池的方法,所述电池包括至少一个含有阳极材料的层(“阳极层”)、至少一个含有固态电解质材料的层(“电解质层”)和至少一个含有阴极材料的层(“阴极层”),通过电泳来沉积所述三个层中的每一层,所述方法包括以下连续的步骤:

[0048] a) 以任意顺序将阳极层和阴极层的每一个沉积在其各自的传导基底(较优地,金属片或带或金属化的绝缘片或带或膜)上,所述传导基底或其传导元素能够分别作为阳极集电器和阴极集电器;

[0049] b) 通过电解质材料微粒悬浮液,在步骤a)中获得的所述阳极层和/或所述阴极层上沉积固态电解质层;

[0050] c) 将粘合材料层沉积在:

[0051] i. 步骤a)获得的阳极或阴极层的表面上;或

[0052] ii. 步骤b)获得的被电解质层覆盖的阳极或阴极层的表面上;或

[0053] iii. 步骤b)获得的被电解质层覆盖的阳极层的表面上和步骤a)获得的阴极层的表面上;或步骤a)获得的阳极层的表面上和步骤b)获得的被电解质层覆盖的阴极层的表面上;

[0054] d) 将步骤c) 获得的层与步骤a)、b) 或c) 获得的层面对面地进行堆叠以获得堆叠体，并且执行提高在所述面对面地堆叠的两个层之间的接触的热处理和/或机械压实以获得能够作为电池工作的堆叠的多层结构组合。

[0055] 本发明还涉及一种能够通过根据本发明的方法制造的全固态电池。更具体地，该电池由彼此并联的多个基本电池单元构成。

[0056] 有利地，阳极电流和阴极电流的传导基底是：金属片，其可选地由贵金属覆盖；或聚合物片，其可选地由贵金属覆盖；或石墨片，其可选地由贵金属覆盖。更具体地，金属片形式的阳极电流和阴极电流的传导基底为铝或铜。更具体地，聚合物片形式的阳极电流和阴极电流的传导基底选自以下聚合物：聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、特氟纶®(PTFE)、聚酰亚胺(PI)以及更具体地，Kapton®。

[0057] 有利地，贵金属选自以下材料：金、铂、钯、钒、钴、镍、锰、铌、钽、铬、钼、钛、钯、钨或包括至少一种上述金属的合金。

[0058] 在根据本发明的电池的一个实施例中，所述电池包括至少一个封装层，优选为陶瓷或玻璃陶瓷层。有利地，所述电池包括沉积在所述第一封装层上的第二封装层，所述第二封装层优选地由硅树脂聚合物制成。

[0059] 有利地，该电池包括阳极集电器和阴极集电器可见的端子。优选地，阳极连接端和阴极连接端位于堆叠体的相对侧上。有利地，端子还由与电化学电池单元接触的镍层覆盖，所述镍层由锡层覆盖。

[0060] 优选地，所述至少一个封装层覆盖所述电池的六个面中的四个，另两个电池表面被端子覆盖。

附图说明

[0061] 图1(a)、1(b)、1(c)、1(d)、1(e) 和1(f) 示出了根据本发明的多个实施例所能够获得的产品。

[0062] 图2示出了由电解质层和Ms粘接材料层覆盖的阳极和阴极堆叠体。

[0063] 图3示出了根据本发明的一个实施例的电池的组合。

[0064] 图4的示图示出了电泳沉积方法的典型实施例。

[0065] 图5a和5b示意性地示出了用于执行根据本发明的方法的装置。

[0066] 图6和7示意性地示出了根据本发明的两个不同实施例的用于制作电池的步骤。

[0067] 图8示意性地示出了阴极薄膜(图的左侧)和由电解质层覆盖的阳极薄膜(图的左侧)，两个薄膜包括通过冲压切出的图案。黑色箭头示出了对由电解质覆盖的阴极片和阳极片进行交替堆叠的操作，以头尾相接的结构堆叠它们的切出图案。

[0068] 图9示意性地示出了由图8所示的堆叠产生的电解质层覆盖的阴极片和阳极片的堆叠体的细节。

[0069] 图10示出了根据特定实施例的能够通过根据本发明的方法获得的多层电池。更具体地，该多层电池包括：

[0070] -由金属片、或贵金属覆盖的金属片、或用贵金属金属化的聚合物片、或贵金属覆盖的石墨片制成的多个基底层20；

[0071] -多个固态电解质层22；

- [0072] -多个薄阳极层21；
[0073] -多个薄阴极层24；
[0074] -多个Ms粘接材料层(未在附图中示出)；
[0075] -由聚合物、陶瓷或玻璃陶瓷材料构成的至少一个薄封装层37，例如可以是氧化物、氮化物、磷酸盐、氮氧化物或硅氧烷的形式。优选地，该封装层包括由环氧树脂或硅树脂覆盖的陶瓷或玻璃陶瓷层；
[0076] -端子35、36，其使得能够在各端部上交替地使用正极电连接和负极电连接。这些端子使得能够在不同的电池元件之间产生并联的电连接。为此，只将连接端(+)放置在一端，而将(-)布置在另一端。优选地，横向分置连接端(+)和(-)，并且封装作为电介质避免在所述端部上出现短路。此处将端子35、36示出为双层，但是也可以制作为单层。

具体实施方式

- [0077] 定义

[0078] 本发明的上下文中，“电泳沉积物”或“电泳的沉积物”是指通过将最初悬浮在液体介质中的微粒沉积在适宣传导的基底上的方法所沉积的层，通过在悬浮液中布置的两个电极之间施加电场，使微粒朝基底的表面运动，其中一个电极形成其上执行沉积的传导基底，另一个电极(“反电极”)布置在液相中。如果微粒悬浮液的zeta电势具有以下将要说明的合适值和/或在特殊热处理和/或机械致密化处理后，则在基底上形成所谓的微粒“密集”沉积物，将在下面进行解释。该沉积物具有本领域技术人员能够将其从任何其他技术获得的沉积物中区分开的特殊结构。

[0079] 本文献的上下文中，微粒大小为其最大尺寸。因此，“纳米颗粒”是其至少一个尺寸小于100nm的微粒。粉末或一组微粒的“微粒大小”或“平均微粒大小”定为D₅₀。

[0080] 将悬浮液的“zeta电势”定义为溶液内部与微粒的剪切面之间的电势差。其表示悬浮液的稳定性。剪切面(或流体力学半径)对应于围绕微粒的假想球体，在该球体中当微粒在溶液中移动时，溶剂与微粒一起移动。对于通过电泳来产生沉积物的电化学家来说，zeta电势的理论基础以及判定是已知的；其可以根据电泳迁移率推出。存在各种销售的技术以及装置来用于直接测量zeta电势。在干萃取物(dry extract)较少时，可以通过Malvern公司的Zetasizer Nano ZS设备测量zeta电势。这种设备通过光学器件的方式测量微粒的位移速度，该位移速度与施加到其上的电场呈函数关系。此外，需要对溶液进行高度稀释以产生光线通路。在干萃取物较多时，可以使用例如Colloidal Dynamics公司的称之为“声波粒度仪(acoustosizer)”的装置来通过声泳(acoustophoresis)技术测量zeta电势。然后通过声学技术测量微粒的速度。

[0081] “分散剂”是指能够对胶状悬浮液进行稳定并尤其防止微粒胶凝的化合物。

[0082] 根据本发明的“全固态多层电池”是通过将多个“基本电池单元”堆叠和组合而形成的单片电池。本发明的“基本电池单元”是由浸有锂离子的、由传导锂离子的固态电解质隔开的阳极和阴极构成的电化学电池。

[0083] “全固态”电池是不包括液相材料的电池。“Ms粘接材料”是指任何使得阳极层和阴极层能够被组装的锂离子传导材料，其中所述阳极层和阴极层中的至少一个层由电解质层覆盖、进行热处理和/或机械致密化，以在对堆叠体进行低温处理和/或机械致密化后，通过

堆叠形成全固态多层电池。根据本发明，所述Ms粘接材料沉积在通过电泳而沉积的将要被面对面堆叠的两个表面(层)的至少一个上。

[0084] 详细描述

[0085] 用于阴极层、阳极层和电解质层的电泳沉积的胶状悬浮液“SP+”、“SP-”和“SPn”的制备

[0086] 为了获得厚度完全均匀、平滑及缺陷少并尽可能的紧密的沉积物作为电泳沉积方法的结果，优选利用非常稳定的胶状悬浮液SP+、SP-、SPn来进行沉积。悬浮液的稳定性取决于微粒P+、P-、Pn的大小以及所使用的溶剂和用于稳定胶状悬浮液的稳定剂的性质。“SP+”是指含有使得能够获得阴极层的材料的微粒“P+”的胶状悬浮液，“SP-”是指含有使得能够获得阳极层的材料的微粒P-的胶状悬浮液，“SPn”是指使得能够获取电解质层的材料的微粒“Pn”的胶状悬浮液。

[0087] 为了增加可能的后续的沉积物的致密化并确保生成非常精确厚度和外形(粗糙度)的沉积物的可能性，优选含有纳米级微粒的胶状悬浮液。这些微粒的平均微粒大小D₅₀优选小于100nm，更优选的(尤其当悬浮液含有高熔点材料的微粒时)，小于30nm。事实上，采用小的微粒，由于沉积物是紧密的，所以更有利沉积物的致密化。

[0088] 从稳定的胶状悬浮液中生成电泳沉积物使得能够避免形成不利地影响沉积物的致密化的气孔、空穴和颗粒团。此外，使用该技术，能够获得非常好的紧密性的沉积物，而无需必须使用机械冲压，且无需考虑所沉积的微粒的大小。此外，在所沉积的微粒的大小较小时，即，对于微粒大小小于50nm而言，沉积物的致密化可在干燥时形成，而不必然需要热处理；在某些情况下，沉积物干燥步骤可能足够。

[0089] 悬浮液的稳定性可以由其zeta电势表示。本发明的上下文中，在悬浮液zeta电势大于40mV时，将悬浮液看作是稳定的，而大于60mV时，看作是非常稳定的。然而，在zeta电势低于20mV时，会出现微粒凝聚。此外，为了确保层的良好紧密性，在一些实施例中，用zeta电势大于40mV(绝对值)的胶状悬浮液生成沉积物。然而，在本发明上下文的其他优选实施例中，悬浮液具有较少的干微粒萃取物并且zeta电势小于40mV，下文将详细描述。

[0090] 电泳中要使用的胶状悬浮液包括电绝缘溶剂(其可以是有机溶剂或软化水或溶剂混合物)以及要沉积的微粒。

[0091] 稳定的悬浮液中，微粒不会彼此凝聚致使在沉积物中生成能够产生空穴、团块和/或严重缺陷的颗粒团。各微粒在悬浮液中保持分离。

[0092] 此外，本发明的一个实施例中，通过添加稳定剂来获得用于获取紧密沉积物所需的悬浮液的稳定性。稳定剂使得能够防止粉末的絮凝和团块的形成。其表现为静电效应、空间效应或这两种效应的组合。静电稳定取决于悬浮的纳米微粒之间的静电排斥力的分布。

[0093] 静电稳定受微粒的表面电荷控制；从而可取决于pH。空间稳定(steric stabilization)使用添加到悬浮液的非离子表面活性剂乃至蛋白质，其在微粒的表面被吸收，从而通过填充内部特定空间而引起排斥。还可以将这两种稳定机制进行组合。在本发明的上下文中，相比空间稳定，优选静电稳定。静电稳定易于实现、可逆、廉价且有利于后续的固结过程。

[0094] 但是，发明人发现，利用在本发明的上下文中使用的电池材料的纳米微粒，能够在不添加稳定剂的情况下，获得不彼此凝聚和/或多个微粒的团块的微粒的稳定胶状悬浮液。

微粒和/或团块的大小优选小于100nm,更优选地,小于50nm。

[0095] 已经获取到较少干萃取物的悬浮液,其干萃取物一般在2g/L和20g/L之间,优选在3和10g/L之间,更具体地,液体醇相(优选乙醇)和/或酮(优选丙酮)中大约4g/L的干萃取物。这些未添加稳定剂的稳定胶状微粒悬浮液在本发明的上下文中是特别优选的。

[0096] 这种悬浮液的zeta电势一般低于40mV,更具体地,在25至40mV之间。这会意味着这种悬浮液趋向于不稳定;然而,发明人发现将这些悬浮液用于电泳沉积中会产生非常高质量的沉积层。

[0097] 非易挥发性有机稳定剂会导致纳米微粒的电绝缘,从而阻止任何电化学响应。

[0098] 在将水用作溶剂时,沉积电压优选低于5V。实际上,超过5V,水有遭受电解作用的风险,导致在电极上生成气体,这致使沉积物多孔并降低其与基底的粘性。此外,水介质中的电链反应导致形成能够污染沉积物的金属阳离子。

[0099] 在优选的实施例中,在溶剂相中生成沉积物。因此能够在较高的电压值下工作,从而增加沉积速率。

[0100] 根据本发明,优选(但并非绝对)从以下材料的一个或多个中选择用于生成阴极层的纳米微粒:

[0101] (i) 氧化物:LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}X_xO₄(其中X从Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、其他稀土元素中选择,且0<x<0.1)、LiFeO₂、LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₄;

[0102] (ii) 磷酸盐:LiFePO₄、LiMnPO₄、LiCoPO₄、LiNiPO₄、Li₃V₂(PO₄)₃:

[0103] (iii) 以下硫族化物的所有锂化形式:V₂O₅、V₃O₈、TiS₂、Ti_{0.9}S₂、WO_yS₂、CuS、CuS₂。

[0104] 根据本发明,优选(但并非排他的)从以下材料中的一个或多个中选择用于生成阳极层的纳米微粒:

[0105] (i) 锡氮氧化物(典型化学式为Sn_{0.8}N_y);

[0106] (ii) 混合的硅和锡氮氧化物(典型地化学式为Si_aSn_bO_yN_z,其中a>0,b>0,a+b≤2,0<y≤4,0<z≤3)(也称为SiTON),尤其是SiSn_{0.87}O_{1.2}N_{1.72};以及Si_aSn_bC_cO_yN_z(其中,a>0,b>0,a+b≤2,0<c<10,0<y<24,0<z<17)形式的氮氧化物;Si_aSn_bC_cO_yN_zX_n以及Si_aSn_bO_yN_zX_n(其中,X_n是F、Cl、Br、I、S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、Ge、Pb中的至少一种元素)。

[0107] (iii) Si_xN_y(尤其是,x=3,y=4)、Sn_xN_y(尤其是,x=3,y=4)、Zn_xN_y(尤其是,x=3,y=4)类型的氮化物;Li_{3-x}M_xN(其中,M=Co、Ni、Cu)类型的氮化物;

[0108] (iv) 氧化物SnO₂、Li₄Ti₅O₁₂、SnB_{0.6}P_{0.4}O_{2.9}。

[0109] 更具体地,优选Li₄Ti₅O₁₂纳米微粒用于生成阳极层。

[0110] 为了生成阳极或阴极,可以将用于生成电解质层的类型的导电材料(尤其是,石墨)的纳米微粒和/或锂离子传导材料的纳米微粒添加到前述的材料中。事实上,某些电极材料是不良的离子和电导体。因此,在它们沉积的厚度大于3μm时,电极阻抗会非常大。对于电极而言一般希望使用1至10μm的厚度以获得具有优良能量密度的电池。这种情况下,需要产生电极材料微粒和传导(离子和/或电子)微粒的共同沉积物。

[0111] 电解质必须是优良的离子导体,且是电绝缘体。根据本发明,用于生成电解质层的纳米微粒优选从以下材料的一种或多种中选择:

[0112] a) 以下基于氧化物的材料:Li_{3.6}Ge_{0.6}、6V_{0.4}O₄、Li₂O-Nb₂O₅、LiSiO₄、Li₂O、Li₁₄Zn(GeO₄)₄、Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃、Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li_{5+x}La₃(Zr_x,A_{2-x})O₁₂(其中A=Sc、Ti、

V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn且 $1.4 \leq x \leq 2$) ;

[0113] b) 以下基于氮化物或氮氧化物的材料: Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{P}_{04-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{Si}_{04-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ge}_{04-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 4$) 或 $\text{Li}_3\text{B}_{03-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 3$) ; 基于锂磷氮氧化物的材料(称作LiPON), 其可含有硅LiSiPON、硼LiPONB、或硫LiPONS或铝LiPAON或铝、硼、硫和/或硅的组合物; 基于锂硼氮氧化物的材料(称作LiBON), 同样含有硅LiSiBON、硫LIBONS或铝LiBAON或铝、硫和硅的组合物; 尤其是以下类型的材料, $\text{Li}_x\text{P}_{0y}\text{N}_z$ (其中 $x \sim 2.8$ 且 $2y = 3z$, $0.16 \leq z \leq 0.46$) ; 或 $\text{Li}_w\text{P}_{0x}\text{N}_y\text{S}_z$ (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 $\text{Li}_t\text{P}_x\text{A}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ (其中 $(5x+3y) = 5$; $(2u+3v+2w) = (5+t)$; $2.9 \leq t \leq 3.3$; $0.84 \leq x \leq 0.94$; $0.094 \leq y \leq 0.26$; $3.2 \leq u \leq 3.8$; $0.13 \leq v \leq 0.46$; $0 \leq w \leq 0.2$) ; 或 $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.2}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$; 或 $\text{Li}_{2.9}\text{P}_{03.3}\text{N}_{0.46}$;

[0114] c) 以下基于硫化物材料: $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$ (其中 $\text{M}=\text{Si}、\text{Ge}、\text{Sn}$ 且 $\text{M}'=\text{P}、\text{Al}、\text{Zn}、\text{Ga}、\text{Sb}$)、 $\text{Li}_2\text{S}、\text{B}_2\text{S}_3、\text{P}_2\text{S}_5、70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5、\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}、\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{Si}_{12}、\text{Li}_7\text{PS}_6、\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4、\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{Si}_{12}$ (其中 $\text{M}=\text{Si}、\text{Ge}、\text{Sn}$) 和 Li_2S 与 $\text{P}_2\text{S}_5、\text{GeS}_2、\text{Ga}_2\text{S}_3$ 或 SiS_2 中的一个化合物之间的混合物;

[0115] d) 以下基于磷酸盐或硼酸盐的材料: Li_3P_{04} 、 $\text{LiTi}(\text{P}_{04})_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{P}_{04})_3$ (或 $\text{M}=\text{Ge}、\text{Ti}$ 和/或 Hf 且其中 $0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{P}_{04})_3$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (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 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$)、 $2(\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{2}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12})-\text{AlP}_{04}$ 、 $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{P}_{04})_c$ 或 $\text{Li}_x\text{Al}_{z-y}\text{Ga}_y\text{S}_w(\text{B}_{03})_c$ 或 $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{P}_{04})_c$ 或 $\text{Li}_x\text{Ge}_{z-y}\text{Si}_y\text{S}_w(\text{B}_{03})_c$ 或更通常的 $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{P}_{04})_c$ 或 $\text{Li}_x\text{M}_{z-y}\text{M}'_y\text{S}_w(\text{B}_{03})_c$ (其中 $4 < w < 20$, $3 < x < 10$, $0 \leq y \leq 1$, $1 \leq z \leq 4$ 且 $0 < c < 20$ 并且 M 或 M' 是 $\text{Al}、\text{Si}、\text{Ge}、\text{P}、\text{Zn}、\text{Sb}$ 中的元素);

[0116] e) 以下混合材料: Li_2S 与 $\text{Li}_3\text{P}_{04}、\text{Li}_3\text{P}_{04-x}\text{N}_{2x/3}、\text{Li}_4\text{Si}_{04-x}\text{N}_{2x/3}、\text{Li}_4\text{Ge}_{04-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 4$) 中的一个化合物之间的混合物或与 $\text{Li}_3\text{B}_{03-x}\text{N}_{2x/3}$ (其中 $0 < x < 3$) 之间的混合物; Li_2S 和/或 $\text{B}_2\text{S}_3、\text{SiS}_2、\text{P}_2\text{S}_5、\text{GeS}_2、\text{Ga}_2\text{S}_3$ 和 Li_aM_b 类型的化合物(可以为锂硅盐 $\text{Li}_4\text{Si}_{04}$ 、锂硼酸盐 Li_3B_{03} 或锂磷酸盐 Li_3P_{04}) 之间的混合物。

[0117] 一旦定义了期望的目标化学成分(即, 粉末或粉末混合物的性质), 纳米微粒就悬浮在合适的液体相中。在某些实施例中, 添加稳定剂以获得zeta电势优选高于40mV的悬浮液。

[0118] 然而, 有利的是, 使用含有少量或不含稳定剂(<10ppm)的悬浮液, 尤其是含有较少萃取物(一般低于20g/L, 优选低于10g/L)的悬浮液, 尤其是含有大小小于100nm(优选小于50nm)的微粒的悬浮液。这种情况下, 悬浮液的zeta电势一般在25至40mV之间。

[0119] 作为一个示例, 所使用的溶剂可以基于酮、醇或其两者的混合物。

[0120] 在能够使用的空间稳定剂中, 可以选用尤其是聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯酸(PAA)、柠檬酸、纤维素或乙酰丙酮, 只要其在所选的有机溶剂中是可溶的。

[0121] 可以通过添加碘化物、酸或盐基来实现静电稳定。

[0122] 可以控制悬浮液的电导率以在两个电极之间获得高的电势梯度。优选地, 胶状悬浮液的电导率在1至20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间。可以添加少量的弱或强的酸和盐基以控制悬浮液的电导率和对微粒表面充电。

[0123] 为了获得稳定的具有无凝聚的纳米级微粒的悬浮液, 有必要在粉末的悬浮之前, 执行对粉末的碾磨和/或分散步骤, 以使微粒散开并能够调整其大小(以获得小于100nm甚至小于30nm的平均大小)和减少分散度。可以使用超声波来帮助微粒的散开和悬浮。

- [0124] 微粒在分散碾磨步骤中产生的缺陷还能够降低在执行机械压实时的致密化温度。
- [0125] 通过电泳沉积阳极层、阴极层和固态电解质层
- [0126] 根据本发明，阳极、阴极和固态电解质都通过电泳的方式沉积。通过在其上进行沉积的基底与反电极之间施加电场、使得胶状悬浮液的充电微粒移动并在基底上沉积来执行对微粒的电泳沉积。在具有微粒的表面上不沉积粘合剂和其他溶剂使得能够获得非常紧密的沉积物。通过电泳沉积获得到的紧凑性减少甚至避免了干燥步骤中沉积物的破裂或出现其他缺陷。然而，为了生成较厚的沉积物，容易想到使用连续的沉积/干燥步骤。不使用有机化合物降低了电池在意外短路事件中出现燃烧的风险。
- [0127] 此外，由于通过电泳获得的沉积物并不含有粘合剂或其他有机化合物，所以根据本发明的方法并不需要在烧结之前对腐蚀性或有害化合物进行燃烧或蒸发的步骤。增长的经济和环境要求使得需要减少废弃物在大气中的排放。因此本发明满足这些要求。
- [0128] 此外，根据施加的电场和悬浮液中微粒的电泳迁移率，沉积速率可以非常高。对于施加的100V/m的电压，可以获得大约几个 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的沉积速率。
- [0129] 发明人发现，本技术使得能够在非常大的表面上生成非常均匀的沉积物(前提条件是，微粒的浓度和电场在基底的表面是均匀的)。还可以适用于连续切片法(continuous strip method)，即基底有利地为一条带；电泳沉积过程中，该带有利的是相对于液相是静止的。
- [0130] 基底可以是具有传导表面或传导元素(例如传导区)的片或带。与电极接触的基底的性质必须为惰性且不能在锂离子电池的操作电势范围内产生干扰并且导致寄生反应。例如，可以使用厚度例如为6 μm 的铜或铝带，或使用具有电传导表面沉积物的聚合物带(此处也称为金属化聚合物薄膜)。
- [0131] 本发明的上下文中，基底必须具有较薄的厚度以能够生成电极的精细图案，最好如图3和10所示的那样。优选的是金属和/或金属化聚合物薄膜。
- [0132] 根据本发明的方法的优点在于，其使得能够在较低的温度下制作“全固态”多层结构。因此，有利的是，还可以使用基于金属化聚合物薄膜的基底。可以工业上制成大约1 μm 厚度的这类薄膜，这使得能够增加薄膜电池的体积能量密度。
- [0133] 有利地，为了提高电接触的质量并避免出现与电极材料的寄生反应，通过金属喷镀将贵金属和过渡金属涂覆在被涂覆的集电器表面上。优选地，从以下材料中选择能够在集电器的表面上沉积的金属：金、铂、钯、钒、钴、镍、锰、铌、钽、铬、钼、钛、锆、钨或含有至少一种上述材料的任意合金。替选地，诸如铟锡氧化物(ITO)等传导氧化物薄膜可以用于对基底涂覆，以提高基底与电极之间的接触的质量。
- [0134] 优选地，这些涂层必须保持较薄的厚度，其厚度必须不大于500nm，并且优选地，表面金属化层的厚度大约为100nm。可以在(例如，铝或铜的)薄膜、薄金属带上生成这类金属层。优选地，这些带的厚度小于20 μm ，更优选地小于10 μm ，最优选地小于或等于5 μm 。
- [0135] 金属化聚合物薄膜还必须具有较薄的厚度，优选薄于5 μm ，更优选为大约1 μm 的。金属化层的特性如上所述，并且薄膜可以由聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、或特氟纶®(PTFE)、聚酰亚胺(PI)制成，更具体地，对于要求300°C的加热处理的工艺，可以由Kapton®制成。
- [0136] 优选地，基底的粗糙度不超出所沉积的电极的厚度的10%，以确保电池元件之间

的最佳接触并确保电极属性的均匀性。

[0137] 例如可以如下制备基底：提供厚度在5到20 μm 之间（优选大约为15 μm ）的铝带。然后放置该带以保持“平”。优选地，对铝带的表面进行清洁，例如将铝带沉浸在清洗浴中。例如，可以按如下方式进行清洁：在超声波环境下在NGL技术清洁剂浴中沉浸，接着用蒸馏水清洗。有利地，通过电解抛光来对带进行处理，以降低其厚度，和/或消除表面粗糙部分和微粗糙部分。可以在含有以下化学成分的溶液中执行这种电解抛光处理：80%的无水乙醇、13.8%的蒸馏水、酸度为70%的6.2%的高氯酸。施加的电压大约为15V。必要时，对处理浴进行降温以防止与高电流密度相关联的放热。

[0138] 对于较好的表面质量，可以使用其他的溶液配方，诸如，例如基于EP系统的EPS 1250或EPS 1300溶液的浴液。

[0139] 电解抛光处理后，使用蒸馏水对表面进行清洗。该处理后的带的厚度一般在1到10 μm 之间。

[0140] 在根据本发明的方法中，有利的是将该带用作阳极基底和阴极基底。

[0141] 有利地，可以在刚刚对铝带表面进行电解抛光处理之后直接对其进行镀镍处理。可以以不同的方式通过电化学沉积、通过在含有镍盐的溶液中沉浸、或连续通过这两个步骤来执行该处理。例如，在具有以下化合物的浴液中执行电解沉积：300g/1的氨基磺酸镍、30g/1的H₃BO₃、30g/1的NiCl₂。利用镍反电极，在铝带上执行镀镍，铝带的表面已经在大约2A/dm²的电流密度条件下用电解抛光预激活。镀镍处理使得能够避免在铝的表面上形成氧化层，并提高电接触的质量和沉积物的附着力。

[0142] 可以使用能够沉积在铝带表面上的其他金属执行上述的处理，如上所述，例如，金、铂、钯、钒、钴、锰、铌、钽、铬、钼、钛、锆、钨、镍或至少包括任意一种这些金属的合金。可以是用本领域技术人员已知的技术进行沉积，尤其是用化学气相沉积或物理沉积（尤其是蒸镀和/或物理气相沉积）。

[0143] 阴极层和阳极层中每一个的厚度优选为0.5 μm 到10 μm 之间。电解质层的厚度优选小于2 μm ，更优选小于1 μm 。

[0144] 将每个阴极层和阳极层沉积到传导基底上后，可以执行机械致密化步骤（例如通过冲压）以进一步使微粒紧密并使得微粒变形，进而有助于后续的致密化。

[0145] 然而，在其他实施例中，优选的是在机械致密化步骤之前执行热处理。

[0146] 在根据本发明的某些特定实施例中，无需执行热和/或机械致密化步骤，因为通过电泳沉积的层已经非常密集和紧密了。事实上，发明人已经注意到，当使用少量或不使用稳定剂(<10ppm)获得稳定的微粒悬浮液时，通过电泳沉积后获得的层是密集和紧密的，无需执行任何热和/或机械致密化，而且在通过电泳沉积的微粒的大小小于50nm时这尤其适用。

[0147] 可以以“批量”类型的方法（静态的）或连续的方法执行电泳沉积。图5a和图5b示出了通过电泳沉积的用于在传导基底上生成带或涂层的不同实施例。

[0148] 电泳沉积过程中，稳压电源使得能够在传导基底与布置在所述基底两端的两个电极之间施加电压。该电压可以是直流电或交流电。对所获得的电流进行精确地监控使得能够监控并准确检查所沉积的厚度。沉积层为绝缘时，根据其厚度，可以设置电场的值，并且这种情况下，优选电流受控沉积模式。根据接口的电阻系数，对电场值进行修改。

[0149] 图5a示意性地示出了用于执行根据本发明的方法的系统。未示出位于反电极43和

传导基底44之间的电源。将电场施加到两个反电极43和基底44之间以将胶状悬浮液42的微粒沉积在基底44的两个面上。

[0150] 用作基底的一卷电传导带44从开卷机41展开。沉积后，在干燥炉45中对沉积的层进行干燥，然后通过适当的压实机46以机械压实的方式进行强化。可以在受控氛围下以环境温度与沉积的材料的熔化温度之间的温度来执行压实。

[0151] 在用于制作电池电极的集电器上生成活性材料的沉积物时，图5a的方式是有用的。然而，其可能只涂覆基底的一个面。此外，图5b示出了用于无需机械致密化地在单个传导表面上产生涂层的装置。

[0152] 此外，该沉积技术使得能够与表面形状和粗糙缺陷的存在无关地进行完美涂覆。因此，使得能够确保沉积物的介电特性。

[0153] 不用机械接触使得能够在非常大的表面上生成这些沉积物。实际上，使用诸如辊式涂布、刮刀法等公知的沉积技术，难以确保宽阔基底上的厚度的良好的均匀性，这使得涂覆线在宽度上经常受到限制。例如，要生成功效强的锂离子电池沉积物(换言之，薄沉积物)时，最大带宽度大约为200到300mm，这极大地限制了现有技术的涂覆线的产能。

[0154] 在将小或无电传导性的材料沉积在基底的表面上时，可能涂覆不好的区域更具传导性，从而局部性地聚集了较高沉积速率，这会对缺陷进行补偿甚至抑制了缺陷。从而所获得的沉积物固有地具有非常好的质量，很少有缺陷并高度地均匀。

[0155] 图4的示图示出了根据本发明的方法的典型实施例：

[0156] -步骤1：制备悬浮液。第一步中，使用希望涂覆的化学合成物的粉末。

[0157] -步骤2：将金属基底浸入到胶状悬浮液中。胶状悬浮液可覆盖基底的整个表面。在特定实施例中，可以将掩蔽物应用于基底的表面上以限制表面与悬浮液的接触，从而减少沉积表面。

[0158] -步骤3：在基底与位于胶状悬浮液中的反电极之间施加电场。该电场可以是恒定的和/或变化的(交流的)。电场的平均方向(即，施加到电极的电势)与要沉积的微粒的电荷相适应(阳离子电泳或阴离子电泳)。

[0159] -步骤4：干燥条件取决于沉积的厚度以及溶剂的性质。

[0160] -步骤5：沉积物的致密化(根据本发明的某些特殊实施例的可选步骤)。

[0161] 根据本发明的某些实施例中，更具体地，在胶状悬浮液中的微粒大小小于50nm时，干燥步骤(第四步)与热固结处理步骤(第五步)之间不再存在差别，因为在干燥过程中它们的密度开始增加。干燥过程中沉积物的致密化可以由多个参数说明，包括微粒的物化特性，尤其是其化学特性、大小、熔点、弹性模量，而且还与稳定剂的有无以及使用的溶剂的类型以及电场的性质有关。

[0162] 阳极、阴极和/或电解质层的沉积物的致密化

[0163] 在根据本发明的特定实施例中，通过热处理和/或机械压实使沉积层(即，阳极、阴极和/或电解质层)致密，以最小化腔、孔、裂缝以及其他紧密性缺陷。可以通过以下方式执行沉积物的致密化的步骤：

[0164] i. 机械方式，尤其是单轴压实。施加的压力优选为10到100MPa之间；大约50MPa的值会产生非常好的效果；在其他实施例中，施加的压力大于250MPa，甚至大于400MPa；

[0165] ii. 热处理。温度与所沉积的粉末的化学成分密切相关。根据沉积的材料的性质，

保持受控氛围以避免涂层的属性的退化也是有用的。

[0166] iii. 热和机械方式的组合,尤其是在加压下烧结。

[0167] 在根据本发明的其他实施例中,在阳极层和阴极层能够直接在它们沉积之后变得密实和紧密时,所沉积的阳极层和阴极层不用在其沉积之后进行热处理和/或机械压实。实际上,从含有非常小的微粒大小(典型的微粒大小小于50nm)的胶状悬浮液中通过电泳来沉积阳极层和阴极层时,且在所述悬浮液含有少量或不含稳定剂(大约几个ppm)时,沉积的纳米微粒在沉积步骤中施加的电场产生的静电压力的影响下会开始固结并直接形成密实的沉积物。这种机制是比较明确的,因为沉积的微粒是绝缘的、较小的,具有较低的熔化温度并利用高电场来进行沉积。因此,这种纳米微粒悬浮液使得能够生成含有极少缺陷的薄的、密实的沉积物。与固结相关的限制被极大地减少,从而能够在固结后生成无裂缝、小残留收缩(在薄膜的厚度方向上发生)的薄的、密实的薄膜。

[0168] 在一些实施例中,即使在干燥过程中已经开始固结,在某些情况下也优选在较高的温度下利用热处理来完成固结。

[0169] 此外,通过电泳对这些材料进行沉积使得能够直接在金属基底和/或金属化薄膜上工作,与对油墨中所含的粉末进行烧结的传统技术不同,传统技术具有与固结温度和收缩的相关问题有关的生成限制。

[0170] 在其上沉积有电池层的基底包括普通的金属电传导材料。基底为金属性基底的时,在电池生产过程中最好避免将其加热到非常高的温度,以防止出现表面属性的氧化和退化的危险。表面氧化的降低对于降低电接触阻抗(对于能量生成和/或存储装置的操作是必要的)是尤其有利的。

[0171] 如上所述的获取高质量的电泳层,尤其是紧密层,使得能够减少热处理的时间和温度和限制所述处理的收缩,并获得均匀的纳米微晶结构。这有助于获得无缺陷的致密层。

[0172] 发明人发现,沉积的微粒的大小越小,越能够降低热处理的温度,在微粒大小小于100nm(较优地,小于50nm)时,热处理甚至是可选地。从而能够生成较薄的沉积物或相对厚的层,在不需要较高的热处理温度和/或时间的条件下,多孔率小于5%,甚至2%。此外,这项以较低的温度对沉积物压实的技术有效地降低了收缩的风险。而且,其不再需要使用非常复杂的和昂贵的热处理步骤来巩固电池电解质层和电极层的陶瓷沉积物。

[0173] 机械和/或热致密化阶段中,当需要时,最好在真空或惰性气体中进行,以避免在微粒表面上出现对微粒致密化机制有害的污染。

[0174] 对于例如根据本发明的方法中使用的微粒的大小,表面能量的增加成为通过加热处理进行致密化的主要驱动力;在微粒大小减小时,这通过致密化温度的显著降低来反映。然而,为了使得该固结温度降低变得有效,可能需要将微粒先进行机械压实,和/或用紧密堆叠沉积。这种情况下,增加微粒之间的机械接触使得促进致密化的扩散过程成为可能。此外,为了使沉积物紧密,一般使用冲压操作。进行冲压(压延)的压实技术非常适合于通过微米级或更大微粒形成的沉积物。

[0175] 团块以及内部聚集的腔的存在也影响致密化。它们的大小越大,扩散距离越大,获得较好致密化的致密化温度越高。因此,采用电泳沉积的纳米微粒,能够在无需机械压实步骤的条件下达到球体紧密堆叠的理论几何密度(74%)。

[0176] 通过电泳获得的沉积物的显著紧密性以及要蒸发的溶剂的较少量极大地避免了

在干燥后出现裂缝的风险。此外，较小的微粒以及其较大的特定表面会促进热处理固结(本上下文中有时称为“烧结”)步骤。当必要时，可以在不超过 $0.7T_f$ (或甚至 $0.5T_f$ 或 $0.3T_f$)的温度下执行通过热处理对沉积物进行致密化，其中 T_f 为大量与沉积微粒的化学成分材料相同的化学成分材料的熔化或分解温度(表示为°C)。在多种微粒共同沉积时，要考虑其最大熔点。为了进一步降低该致密化温度，还可以对所述沉积物使用机械压实以进一步增加其紧密度，和/或创建有助于促进致密化方法和生成无孔层的点缺陷。这种生成方法可以直接用于具有较低熔化温度的基底，诸如铝带。

[0177] 由于纳米微粒对表面污染非常敏感，所以最好在真空或惰性气体中执行这些固结处理。

[0178] 沉积Ms粘接材料层

[0179] 在通过电泳将阳极和阴极层均沉积在在基底上的步骤之后，或者在将电解质层沉积到阳极层和/或阴极层的步骤之后，获得的各层会紧密，尤其在是微粒“P+”“P-”和“Pn”的大小非常小时，即，微粒的大小小于100nm，优选小于50nm。发明人发现，层与层的彼此组合可能是困难的，从而有必要(热和/或机械地)提供大量的能量，以将它们粘接。使用高温来组合各个层是非常不利的，因为这些层会被氧化，会在层内发生内部扩散的问题并且会严重地损坏集电器。

[0180] 根据本发明的本质方面，为了便于对通过电泳沉积获得的各个层进行堆叠，在所述堆叠步骤之前，将Ms粘接材料层：

[0181] -直接沉积在电泳获得的阳极或阴极层的面上；或

[0182] -沉积在由电泳获得的涂覆有电解质层的阳极和/或阴极层的面上；或

[0183] -沉积在由电解质层涂覆的阳极层的面上和沉积在通过电泳获得的阴极层的面上；或沉积在阳极层的面上和通过电泳获得的涂覆有电解质层的阴极层的面上。

[0184] 像电解质一样，Ms粘接材料层必须是优良的锂离子导体。

[0185] 沉积的粘接材料层的熔点必须低于与其接触的各层的熔点。这不但可以通过选择Ms材料达到，而且可以通过其在层中的形式获得。尤其是，众所周知，纳米微粒形式的材料的熔点低于致密材料的熔点，这与纳米微粒的较高的表面能量相关。

[0186] 在优选的实施例中，Ms粘接材料以含有纳米微粒的层的形式沉积，例如通过电泳，和/或以非常薄的层(例如，厚度小于50nm或20nm)的形式沉积，以降低在步骤d)中执行的热处理的温度。从而能够通过将Ms粘接材料层沉积到两个致密层中的至少一个上来将所述两个致密层进行面对面堆叠，使得所述两个致密层能够粘合的步骤d)的热处理的温度 T_R ，如果执行，将低于形成致密层的材料的熔解温度。

[0187] 在一个实施例中，示出了可以根据本发明的方法生成两种相同材料(例如，Ms材料)的机械堆叠，在致密的电解质层上沉积电解质材料的纳米微粒的薄层，然后，在该薄粘接材料层上，堆叠(一般通过机械方式)第二致密电解质层，而且该组合经过热处理和/或机械致密化处理，在该处理期间，粘接材料将确保两个电解质层之间的粘接。这种粘接很可能通过更多可熔粘接材料在与其接触的相对较不可熔但化学性质相同的层的方向上迁移或扩散的机制而发生。

[0188] 一般，为了通过堆叠对通过电泳获得的所述各层进行组合，需要从以下材料的一个或多个中选择Ms粘接材料：

[0189] a) 以下基于氧化物的材料:Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O₄、Li₂O-Nb₂O₅、LiSiO₄、Li₂O、Li₁₄Zn(GeO₄)₄、Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃、Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li_{5+x}La₃(Zr_x, A_{2-x})O₁₂ (其中A=Sc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga、Ge、Sn, 并且 $1.4 \leq x \leq 2$) ;

[0190] b) 以下基于氮化物或氮氧化物的材料:Li₃N、Li₃P_{04-x}N_{2x/3}、Li₄Si_{04-x}N_{2x/3}、Li₄Ge_{04-x}N_{2x/3} (其中 $0 < x < 4$) 或Li₃B_{03-x}N_{2x/3} (其中 $0 < x < 3$) ; 基于锂和磷氮氧化物的材料 (称为LiPON_x) , 其还可含有硅 (称为LiSiPON)、硼 (称为LiPONB)、硫 (称为LiPONS) 或铝 (称为LiPAON) 或铝、硼、硫和/或硅的组合; 基于锂和硼氮氧化物的材料 (称为LiBon) , 其还可含有硅 (称为LiSiBON)、硫 (称为LiBONS) 或铝 (称为LiBAON) 或铝、硫和硅的组合; 更具体地是以下材料: Li_xP_{0y}N_z类型 (其中 $x \sim 2.8$ 且 $2y = 3z$, $0.16 \leq z \leq 0.46$) 、或Li_wP_{0x}N_yS_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Li_tP_xAl_yO_uN_vS_w (其中 $(5x+3y) = 5$; $(2u+3v+2w) = (5+t)$; $2.9 \leq t \leq 3.3$; $0.84 \leq x \leq 0.94$; $0.094 \leq y \leq 0.26$; $3.2 \leq u \leq 3.8$; $0.13 \leq v \leq 0.46$; $0 \leq w \leq 0.2$) 、或Li_{1.9}Si_{0.2}P_{1.0}O_{1.1}N_{1.0}、或Li_{2.9}P_{03.3}N_{0.46};

[0191] c) 以下基于硫化物的材料:Li_xM_{1-y}M'_yS₄ (其中M=Si、Ge、Sn且M'=P、Al、Zn、Ga、Sb)、Li₂S、B₂S₃、P₂S₅、70Li₂S-30P₂S₅、Li₇P₃S₁₁、Li₁₀GeP₂S₁₂、Li₇PS₆、Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄、Li₁₀MP₂S₁₂ (其中M=Si、Ge、Sn); 以及Li₂S与P₂S₅、GeS₂、Ga₂S₃或SiS₂中一个化合物的混合物;

[0192] d) 以下基于磷酸盐或硼酸盐的材料:Li₃P₀₄、Li_xTi_{(PO₄)₃}、Li_{1+x}Al_xM_{2-x}_{(PO₄)₃} (其中M=Ge、Ti和/或Hf并且其中 $0 < x < 1$) 、Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}_{(PO₄)₃}、Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0 \leq y \leq 1$) 、Li_{1+x+z}M_x_{(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}Si_zP_{3-z}O₁₂} (其中 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.6$) 、2(Li_{1.4}Ti₂Si_{0.4}P_{2.6}O₁₂)₋AIP₀₄、Li_xAl_{z-y}Ga_yS_w_{(PO₄)_c}或Li_xAl_{z-y}Ga_yS_w_{(BO₃)_c}或Li_xGe_{z-y}Si_yS_w_{(PO₄)_c}或Li_xGe_{z-y}Si_yS_w_{(BO₃)_c}或更一般地Li_xM_{z-y}M'_yS_w_{(PO₄)_c}或Li_xM_{z-y}M'_yS_w_{(BO₃)_c} (其中 $4 < w < 20$, $3 < x < 10$, $0 \leq y \leq 1$, $1 \leq z \leq 4$, $0 < c < 20$, 且M或M'为Al、Si、Ge、Ga、P、Zn、Sb中的一个元素);

[0193] e) 以下混合物:Li₂S与Li₃P₀₄、Li₃P_{04-x}N_{2x/3}、Li₄Si_{04-x}N_{2x/3}、Li₄Ge_{04-x}N_{2x/3} (其中 $0 < x < 4$) 或Li₃B_{03-x}N_{2x/3} (其中 $0 < x < 3$) 中一个化合物的混合物; Li₂S和/或B₂S₃、SiS₂、P₂S₅、GeS₂、Ga₂S₃与Li_aMO_b类型的化合物 (可以为锂硅酸盐Li₄SiO₄、锂硼酸盐Li₃BO₃或锂磷酸盐Li₃PO₄) 的混合物。

[0194] 在可选实施例中, Ms粘接材料包括以下材料/由以下材料构成: 至少一个利用锂盐浸渍的聚合物, 该聚合物优选地从下面的组中选择: 聚氧化乙烯、聚酰亚胺、亚乙烯基多氟化物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲脂、聚硅氧烷, 并且锂盐优选地选自: LiCl、LiBr、Li I、Li(C₁₀4)、Li(BF₄)、Li(PF₆)、Li(AsF₆)、Li(CH₃CO₂)、Li(CF₃SO₃)、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)、Li(B(C₆H₅)₄)、Li(SCN)、Li(NO₃)。

[0195] 可以通过以下技术中的一种一般性地对Ms粘接材料进行沉积:

[0196] i. 真空沉积技术, 更具体地, 物理气相沉积、化学气相沉积、或等离子体增强化学气相沉积; 或

[0197] ii. 溶胶凝胶沉积技术; 或

[0198] iii. 悬浮纳米微粒沉积技术, 更具体地, 涂墨技术、浸渍技术、离心技术 (旋涂), 和Langmuir-Blodgett技术;

[0199] iv. 电喷雾技术;

[0200] v. 气溶胶沉积技术; 或

[0201] vi. 电泳沉积技术。

[0202] 为了确保良好的电极性能,这些沉积物必须较薄,优选薄于200nm,更优选薄于100nm,以免在电池单元中产生过电阻效应。

[0203] 溶胶凝胶沉积技术使得能够生成紧密沉积的“Ms”粘接材料。该技术非常适合于生成厚度薄于200nm的层。

[0204] 还可以利用预先在稍后将被蒸发的合适液体中含有Ms粘接材料的纳米微粒的悬浮液来沉积Ms粘接材料。其更具体地涉及涂墨、浸渍、旋涂或Langmuir-Blodgett技术。

[0205] 电喷雾沉积技术也可以用于生成纳米微粒形式的Ms粘接材料的沉积物。干燥之后,通过喷涂在电场影响下进行反应的化合物而在表面上形成粘接材料层,来执行这种沉积。在文章“The production of thin film of LiMn₂O₄ by electrospraying”(J.of Aerosol Science, Vol.25, n°6, p.1229-1235)中对这种沉积技术进行了描述。

[0206] 在另一个实施例中,可以通过“气溶胶”沉积技术执行对Ms粘接材料的纳米微粒的沉积。含在容器中的Ms材料纳米微粒通过将加压气体注入到容器中而移动。可以在微粒喷气机上安装解凝聚(deagglomeration)装置以将团块粉碎并确保受控大小的微粒的流动。

[0207] 最后,如上所述的用于沉积阳极、阴极和电极层的电泳沉积技术使得能够可以获得薄的Ms粘接材料层。

[0208] 在将Ms材料层沉积到通过电泳获得的至少一个层的表面上后,将所述层面对面堆叠,然后进行机械压实和/或热处理以获得具有堆叠体的全固态多层结构的电池。优选的,以不超过0.7倍(更优选的,不超过0.5倍,更更优选的,不超过0.3倍)的Ms粘结材料的熔化或分解温度(℃)的温度T_R对要组合的层执行热处理。有利的是,以10到100MPa之间(优选为10到50MPa之间)的压力对要组合的层进行机械压实。

[0209] Ms粘接材料层的总厚度还取决于要组合的层的性质。例如,如果想将均涂覆有固态电解质层的阴极层和阳极层进行组合,则Ms粘接材料层的厚度必须非常薄,即,低于100nm,优选低于50nm、更优选低于30nm,以使得获得的电解质维持为较好的离子导电体。最后,如果想组合未涂覆有电解质层的阳极层(或阴极层),则Ms粘接材料层的厚度要低于100nm,优选低于50nm,更优选低于30nm。有利的是,Ms材料颗粒的大小小于其上被沉积Ms材料的层的厚度。

[0210] 电池组装

[0211] 图6和7示意性地示出了根据本发明的方法的不同实施例的电池的生产步骤。这些实施例并非限制而是提供作为示例。

[0212] 根据本发明的第一实施例(图6),在图1a到1d中示意性地示出了每个步骤中获得的产品。在步骤1.A和1.B中,通过电泳将阴极层24和阳极层21分别沉积在导电基底20上。如图1a所示的阳极21,可以在导电基底的两个面上执行该沉积。在步骤2.A和2.B中,对通过电泳沉积的层进行干燥。

[0213] 在本发明的特定实施例中,通过机械和/或热方式在步骤3.A和3.B中使沉积物致密。该机械致密化使得能够获得大于块体(massive body)理论密度(90%)的密度,甚至大于95%。可以在机械致密化之前或之后执行干燥。在干燥步骤之后,当阴极层和/或阳极层致密并紧密时,步骤3.A和3.B是非必要的。

[0214] 在步骤4.A和4.B中,电解质层22分别沉积在阳极21和阴极24上(图6)。其厚度优选低于3μm。如图1b示意性地示出,该厚度还覆盖了各电极的边缘。将电极边缘绝缘避免了短

路的风险和漏电流的风险。这还使得能够简化封装。某些锂离子传导陶瓷和/或玻璃陶瓷还可以将电池单元与外部环境隔绝。然后可以使用聚合物或硅树脂形式的单个封装层来保护电池单元。在步骤5.A和5.B中,将所述电解质沉积物干燥。

[0215] 根据本发明的特定实施例中,通过机械和/或加热方式在步骤6.A和6.B中使沉积物致密。当在干燥步骤后所获得的电解质层已经致密并紧密时,该步骤是非必要的。

[0216] 在其他实施例中,如图7所示,电解质层22只沉积在阴极24上。其厚度优选低于 $1\mu m$ 。如图1b示意性的示出,该沉积物还覆盖了各电极的边缘。将电极边缘绝缘避免了短路的风险和流电流的风险。在步骤5.A中,将所述电解质沉积物干燥。

[0217] 在步骤7.A和7.B(图6和7)中,将一层Ms粘接材料沉积在通过电泳获得的、将被面对面堆叠的所述两个层的至少一个上的表面上。

[0218] 在步骤8.A和8.B中,电极的一个边缘被切除,如图1d或1f所示。有利的是,将与带连接的边缘切除,以保留边缘上涂覆有电解质的三个边缘。由于所述电解质为电介质,其在接下来的堆叠步骤中使得能够只暴露电池单元的一侧上的阳极接触点以及在另一侧上的阴极接触点,以形成并联装配的电池元件,从而形成大容量电池单元。图1d或1f示意性地示出了切割后的这种电池单元横截面:基底20已经涂覆(这种情况下,两个面都涂覆)有阴极层21并且边缘23进行了切割。在步骤9中,生成堆叠体,以使得在堆叠体的两个相对面上,存在一系列交替的切割后的阳极21边缘23和阴极24边缘,可选地涂覆有电解质22,以及可选地涂覆有Ms粘接材料层25。图2示出了两个基底20的堆叠体,其中一个基底20在两个面上具有涂覆有电解质层22的阳极层21以及在电解质层22的单个面上的Ms粘接材料层25,另一个基底20具有涂覆有电解质层22和在电解质层22的两个表面上的Ms粘接材料层25的阴极层24,分别沉积在阳极21和阴极24上并均涂覆有Ms粘结材料层25的两面电介质层22彼此堆叠,从而形成公共面26。

[0219] 在步骤10中,执行热处理和/或机械压实,增进面对面堆叠的两个层之间的接触,以获得具有堆叠体的多层结构的电池。

[0220] 在特定实施例中,有利的是,优选在堆叠之后和增加端子之前通过沉积陶瓷或玻璃陶瓷层对叠层进行封装以将电池单元与大气隔绝。这些包装层必须是化学稳定、抗高温的,并且不透气(阻挡层)。有利的是,通过化学气相沉积(CVD)来沉积这些层,CVD使得能够具有所有可及的堆叠表面的覆盖物。因此,通过能够渗透所有可及腔的涂覆物,可以直接在堆叠体上进行封装。有利的是,可以将第二封装层沉积在第一封装层上以进一步隔绝电池与外界环境的接触。典型地,可以通过硅树脂注入执行第二层的沉积。选择这种材料是因为其抗高温,并且电池因此能够通过在电子卡片上的锡焊而容易地组配,并不会出现玻璃转化。

[0221] 有利的是,在堆叠体的六个面中的四个面上执行电池封装。封装层包围堆叠体的外围,并通过端子获得的层来确保其余部分与空气隔绝。

[0222] 一旦生成堆叠体,并且如果执行堆叠体封装步骤则在该步骤后,就将端子(电接触件)35、36添加到阴极和阳极、集电器暴露(未被绝缘电解质覆盖)的位置。这些接触区域可位于堆叠体的相对侧上,以收集电流,如图3所示,但也可以在相同侧和相邻侧上。

[0223] 为了制作端子35、36,根据能够获得一致的电池组件的切割面对堆叠体(可选地,被涂覆的堆叠体)进行切割,将电池的连接端(+)和(-)的每个切割面暴露。然后通过本领域

技术人员所熟知的等离子体沉积技术将这些连接端金属化。端子35、36优选由外部锡层(以提高电池的可焊性)和该锡层下方的镍层(以对电池单元进行热保护)构成。

[0224] 因此,根据本发明的方法使得能够生成全固态三维电池,其由多个基本电池单元构成,所有这些基本电池单元彼此并联。

[0225] 根据本发明的生产方法具有很多优点,因为:

[0226] (i) 其使得不用高温就能够生产紧凑的全固态电池;

[0227] (ii) 低温的使用限制了表面处的互扩散或固态反应的风险;

[0228] (iii) 该方法使得能够生产全固态电池,而在组合步骤中不存在与电极和电解质层的收缩有关的爆裂的风险。

[0229] (iv) 根据本发明的方法,使得能够通过组合基本电池单元而生产全固态紧凑电池。事实上,根据本发明的方法,使得能够生产三维组合的全固态电池单元。对所有电池的一步组合使得能够生产由多个均彼此并联的基本电池单元构成的一片电池。基本电池单元彼此并不独立。

[0230] 根据本发明的方法还使得能够不用刚性基底,因为通过基底的堆叠和全固态装配产生刚性。此外,该生产技术使得能够直接在非常薄的金属化薄膜上工作,使得能够获得具有非常高的功率和能量密度的电池单元。

[0231] 而且,该技术使得能够生产非常安全的电池,没有内部短路的风险和并具有较低的自放电的特性。

[0232] 最后,根据本方法获得的电池具有高功率和能量密度的特性,并可以在极限温度条件下工作而其物理和化学属性不会发生变化。

[0233] 示例

[0234] 通过两个示例(示例1和2)对上面的本发明进行说明,但这并非以任意方式对本发明进行限制。示例1描述了用于获取包括多层电池单元的电池,其中作为阳极和阴极集电器的基底由铝制成。示例2描述了用于获取具有多层电池单元的电池,其中作为阳极和阴极集电器的基底由铜制成;该方法还包括对多层电池单元进行封装的步骤。

[0235] 示例1

[0236] a) 基底的制备

[0237] 提供厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝带。将该带放置在开卷机中并位于保持框架(holding frame)上,以创造用于保持而不压折铝带的刚性结构。该保持框架具有外部绝缘表面;然而,其内部传导表面与铝带电接触,并可以对其施加电势。

[0238] b) 制作 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米微粒的胶状悬浮液/沉积阳极层/在阳极层上沉积电解质层

[0239] 为了在预先制备的铝基底上制作阳极电极,在纳米微粒的乙醇中生产胶状悬浮液,该纳米微粒具有以下化学成分:2g/1的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、0.02g/1的炭黑粉、0.3g/1的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 以及几个ppm的柠檬酸。该胶状悬浮液中微粒的大小在20到70nm之间。通过该胶状悬浮液,在铝基底上进行所述悬浮液中所含的纳米微粒的电泳沉积。在80V的电压下生成阳极层沉积物。一旦在烤箱中干燥,则在40MPa的单向压力下利用400°C的热处理,对该沉积物进行固结。

[0240] 一旦已经制作了阳极电极,就通过 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的悬浮液利用电泳在表面上沉积电解质层。其是乙醇中10g/1的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的微粒的悬浮液。微粒大小为

30nm且沉积条件为10V持续30秒,这使得能够获得厚度大约为0.5μm的膜。然后在50MPa的条件下对电解质层进行干燥和冲压。

[0241] c) LiMn_{1.5}Ni_{0.4}Cr_{0.10}O₄纳米微粒的胶状悬浮液的制作/沉积阴极层/在阳极层上沉积电解质层

[0242] 在第二个带上,通过对LiMn_{1.5}Ni_{0.4}Cr_{0.10}O₄纳米微粒的悬浮液进行电泳沉积来制作正极。在丙酮中形成LiMn_{1.5}Ni_{0.4}Cr_{0.10}O₄纳米微粒的悬浮液,其中LiMn_{1.5}Ni_{0.4}Cr_{0.10}O₄的浓度等于5g/1和乙酰丙酮类型稳定剂为几个ppm。所使用的沉积条件为100V持续30秒,以获得阴极层。在干燥之后,在300°C以及50MPa的加热条件下,通过单向压实处理将该层加固。

[0243] 一旦制作好阴极层,就通过对Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃悬浮液进行电泳而在阴极层的表面上沉积电解质层。该悬浮液是乙醇中10g/1的Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃悬浮液。微粒的大小为30nm,沉积条件为10V持续30秒,其能够产生厚度大约为0.5μm的膜。然后将该电解质膜干燥并在50MPa下冲压。

[0244] d) 沉积Ms粘接材料层

[0245] 为了在两个固态电解质表面上促进两个半电极的组合的制作,首先将Li₃PO₄纳米微粒沉积在每个所述表面上。通过将涂覆有电解质的电极浸入乙醇和Li₃PO₄纳米微粒的悬浮液中来执行该沉积。微粒大小大约为15nm。涂覆有固态电解质膜的电极浸入到Li₃PO₄的胶状悬浮液中,并以100mm/min的速度移动。从而沉积厚度为50nm。

[0246] e) 半电极的组合

[0247] 在80MPa条件下以从100°C/min到350°C的温度升高速率通过退火处理来对两个半电极进行组合,接下来对组合件进行降温之前维持所述温度持续五分钟。最后,通过热处理在加压条件下将两个半电极面对面地组合。

[0248] 示例2

[0249] a) 基底的制备

[0250] 厚度为5μm的铜带,其平滑表面已经预先通过电解抛光进行平滑,涂覆有通过金属化而生成的铬(Cr)的100nm的薄膜。然后将基底放置在开卷机中并位于保持框架上,以创造用于保持而不压折带的刚性结构。该保持框架具有外部绝缘表面;然而,其内部传导表面与涂覆有铬的铜带电接触,并使得能够在其上施加电势。

[0251] b) 制作Li₄Ti₅O₁₂纳米微粒胶状悬浮液/沉积阳极层/在阳极层上沉积电解质层

[0252] 为了在预先制备的基底上制作阳极电极,在乙醇中制作具有以下化学成分的纳米微粒的胶状悬浮液:10g/1的Li₄Ti₅O₁₂纳米粉末以及几个ppm(<10ppm)的柠檬酸。

[0253] 该悬浮液中微粒的大小在20到70nm之间。通过该胶状悬浮液,在基底上生成在所述悬浮液中所含的纳米微粒的电泳的沉积。以90V/cm的电压生成阳极层沉积物。将沉积物干燥并在450°C条件下固结10分钟。

[0254] 一旦制成了阳极,就通过Li_{3.6}Si_{0.6}Po_{0.40}纳米微粒的胶状悬浮液利用电泳在表面上沉积固态电解质层。在乙醇中制作该悬浮液,具有10g/1的干萃取物并且微粒大小约为30nm。该膜在30V下沉积10秒钟。通过300°C持续10分钟的热处理使电解质膜干燥并固结。

[0255] c) 制作LiMn_{1.5}Ni_{0.50}O₄纳米微粒胶状悬浮液

[0256] 在第二个带上,通过对LiMn_{1.5}Ni_{0.50}O₄纳米微粒悬浮液进行电泳沉积制作正电极。在5:1的溶剂混合物(丁酮:乙醇)中制作胶状悬浮液,其中用几个ppm的乙酰丙酮(<10ppm)

作为稳定剂，并且其中干萃取物为10g/l。所使用的沉积条件为持续几秒钟的150V/cm，以获得阴极层，然后通过持续10分钟的450°C的热处理将其干燥并固结。

[0257] d) 沉积Ms粘接材料层

[0258] 为了在两个固态电解质层上促进两个半电极的组合制作，首先在阴极上沉积Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄纳米微粒。通过将阴极浸入乙醇和Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄纳米微粒的悬浮液中来执行该沉积。微粒大小大约为20nm。将阴极侵入在Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄胶状悬浮液中，并以100mm/min的速率移动。沉积的厚度大约为50nm。

[0259] e) 组合半电极以制作多层电池

[0260] 在被堆叠之前，将涂覆有固态电解质膜的阳极和阴极“冲压”以生成具有要制作的电池的尺寸的切出图案。这些图案(参见附图8和9,B所指示的)包括彼此邻接、并限定电池尺寸的三个切出图案。在非切割侧上生成第二狭槽(参见附图8和9,A所指示的)以能够确保对组件进行封装所需的产物通过。

[0261] 在该电极冲压步骤之后或之前可以生成Ms粘接材料的沉积。然后交替堆叠阳极电极和阴极电极以形成多个基本电池单元的堆叠体。将阳极和阴极切出图案以如图9所示的“头尾”结构进行布置。然后以50MPa进行压制并以350°C加热10分钟以获得一片刚性多层堆叠结构。

[0262] 然后堆叠片的该组合件放置在真空沉积室内以生成与要覆盖整个堆叠体的表面(包括切出区域的内部)的保护性封装材料一致的沉积物。孔口A(参见图8和9)促使在堆叠体的内部面上沉积的材料的渗透。该保护性材料可以为通过等离子增强化学气相沉积沉积的六甲基二硅醚涂层。该第一涂层使得电池单元与外部环境(尤其是湿气)隔绝。然后通过注入施加第二层的15μm的硅树脂，从而使电池单元被涂覆有保护电池免受机械损坏的层。

[0263] 然后根据能够获得单个电池组件的切割面对被堆叠且被涂覆的电池元件的组合进行切割，在每个切割面上面对面地暴露电池的连接端(+)和(-)。然后通过等离子体沉积技术对这些连接端进行金属化以获得图10所示的电池组件。该端子包括热保护电池单元的镍层和促进所获得的电池的可焊接性的锡层。

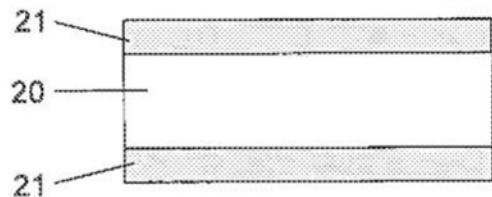


图1 (a)

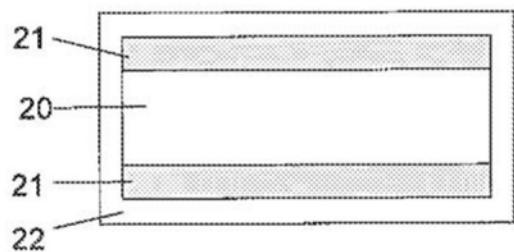


图1 (b)

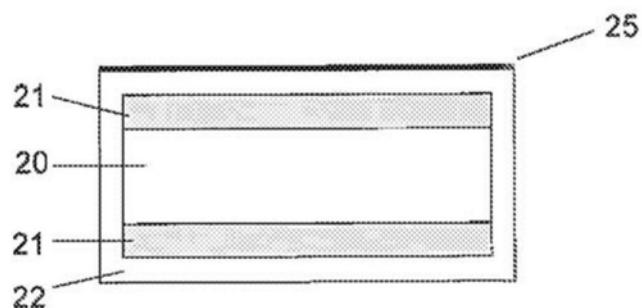


图1 (c)

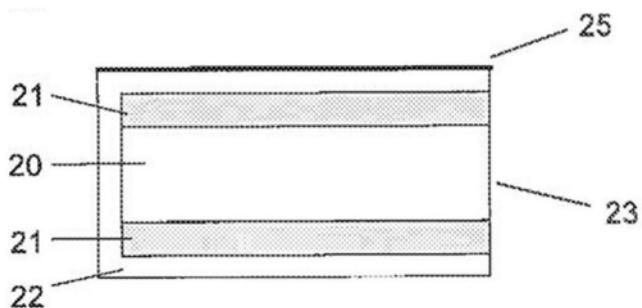


图1 (d)

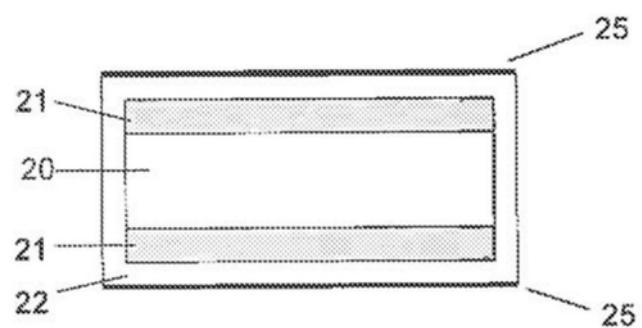


图1 (e)

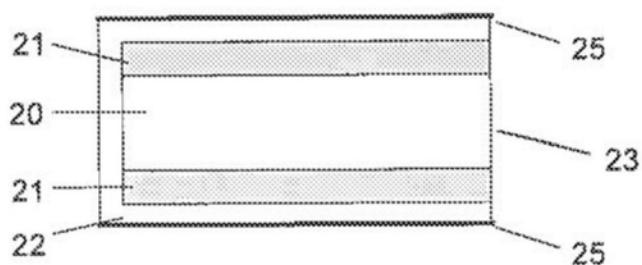


图1 (f)

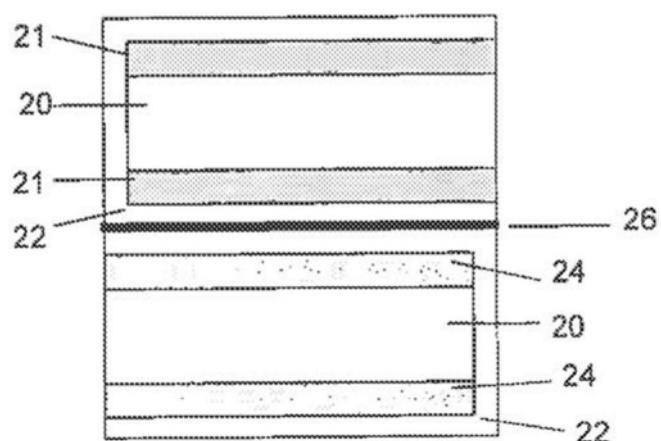


图2

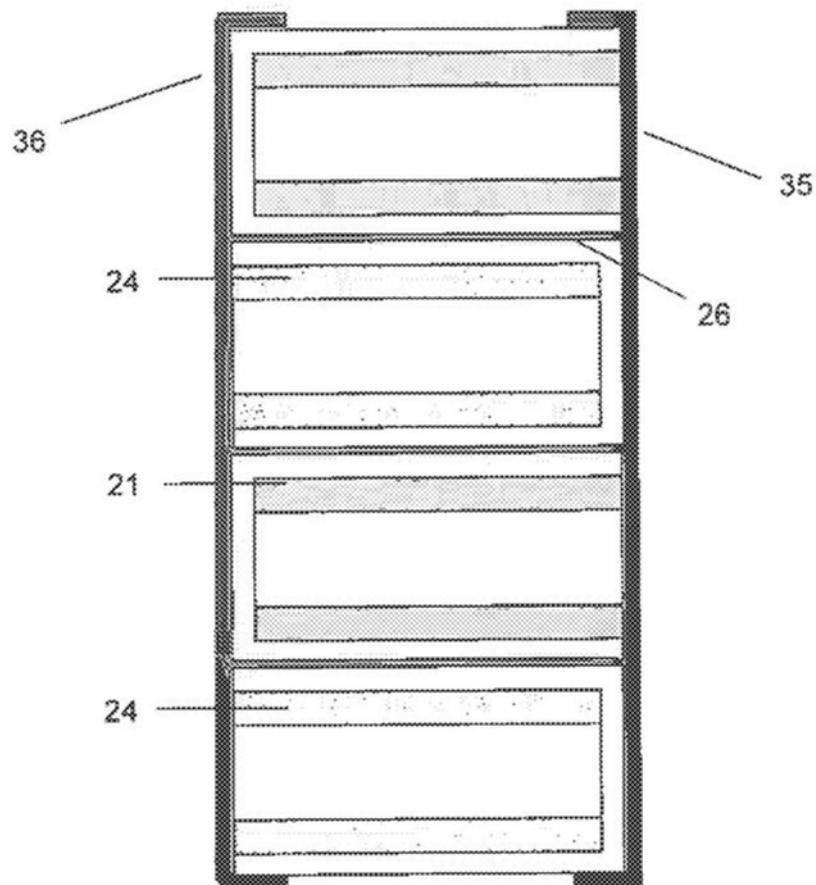


图3

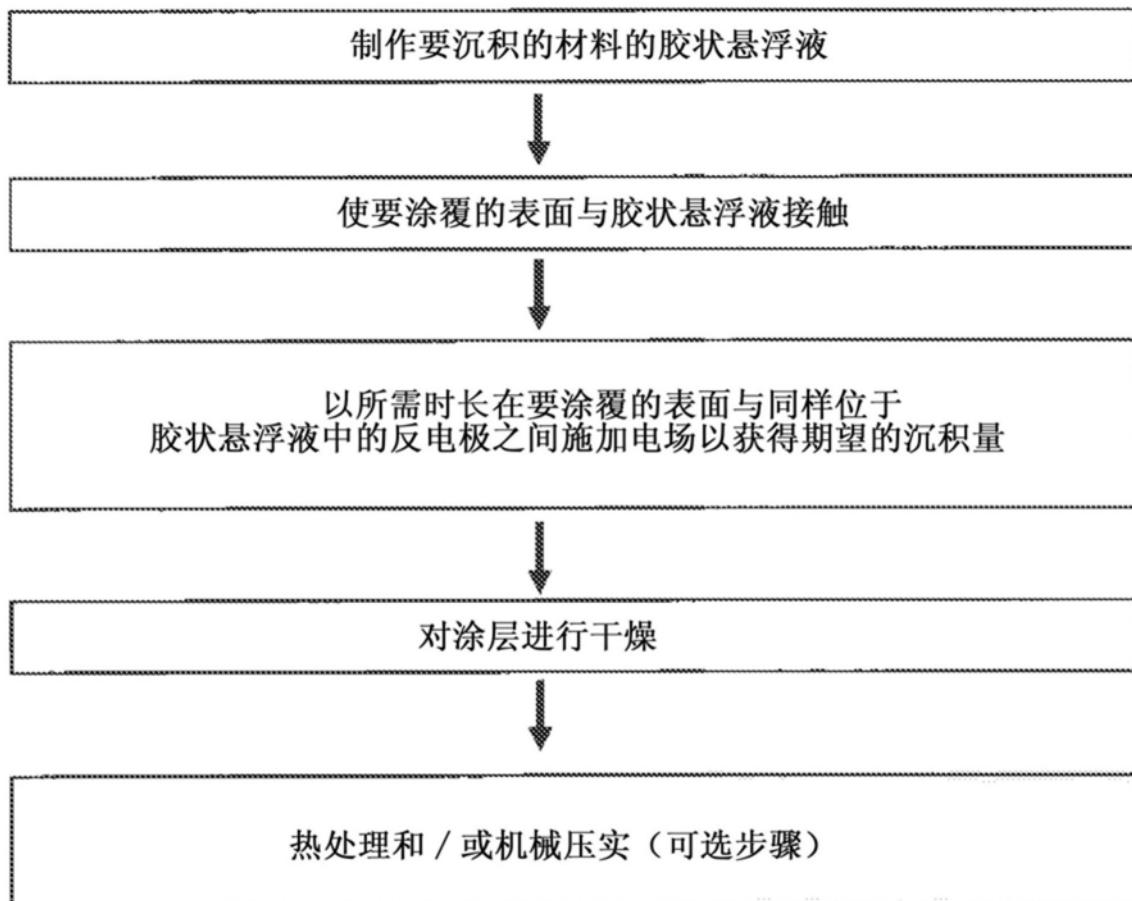


图4

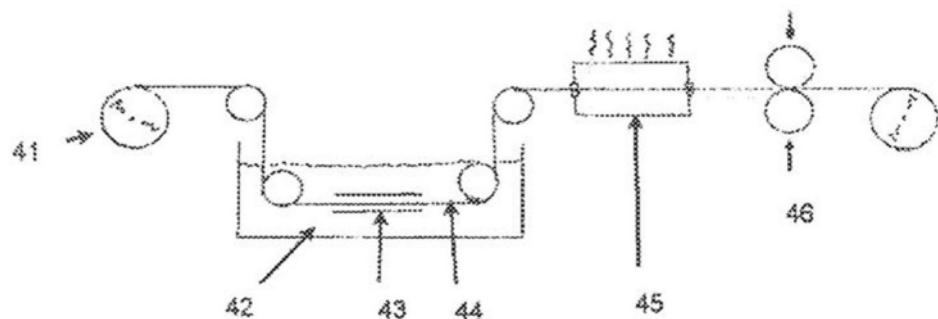


图5 (a)

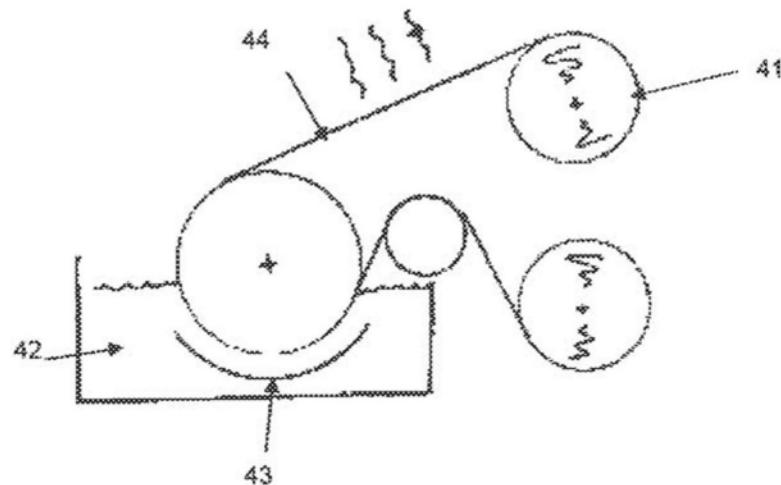
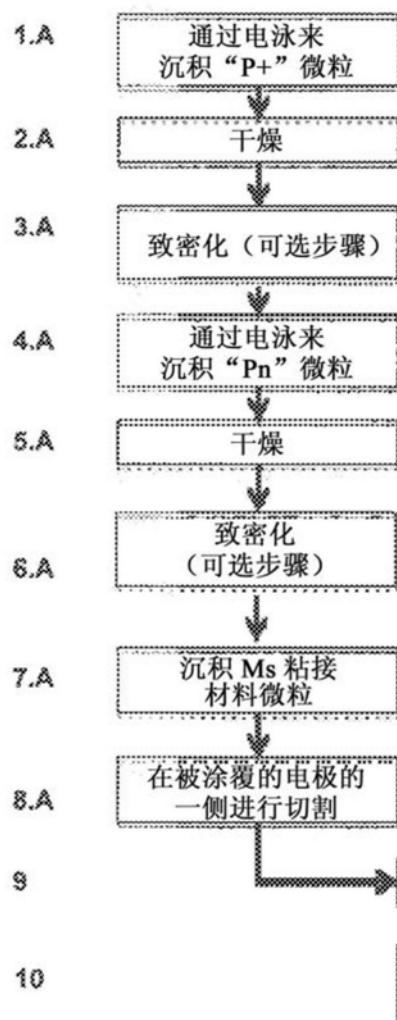


图5 (b)

制作阴极



制作阳极

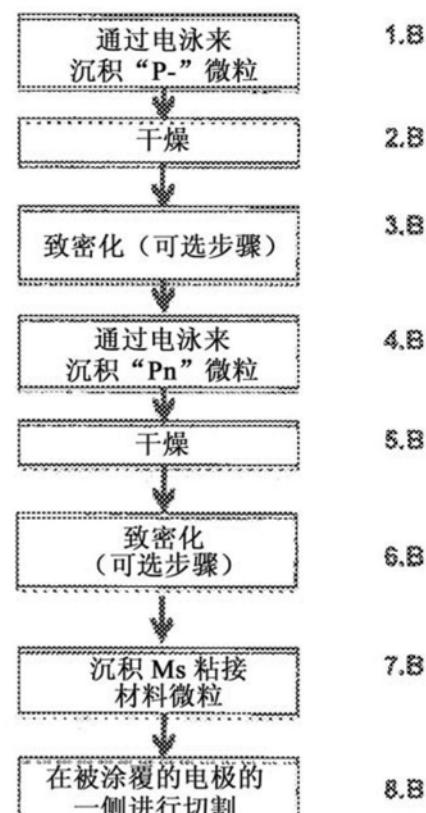


图6

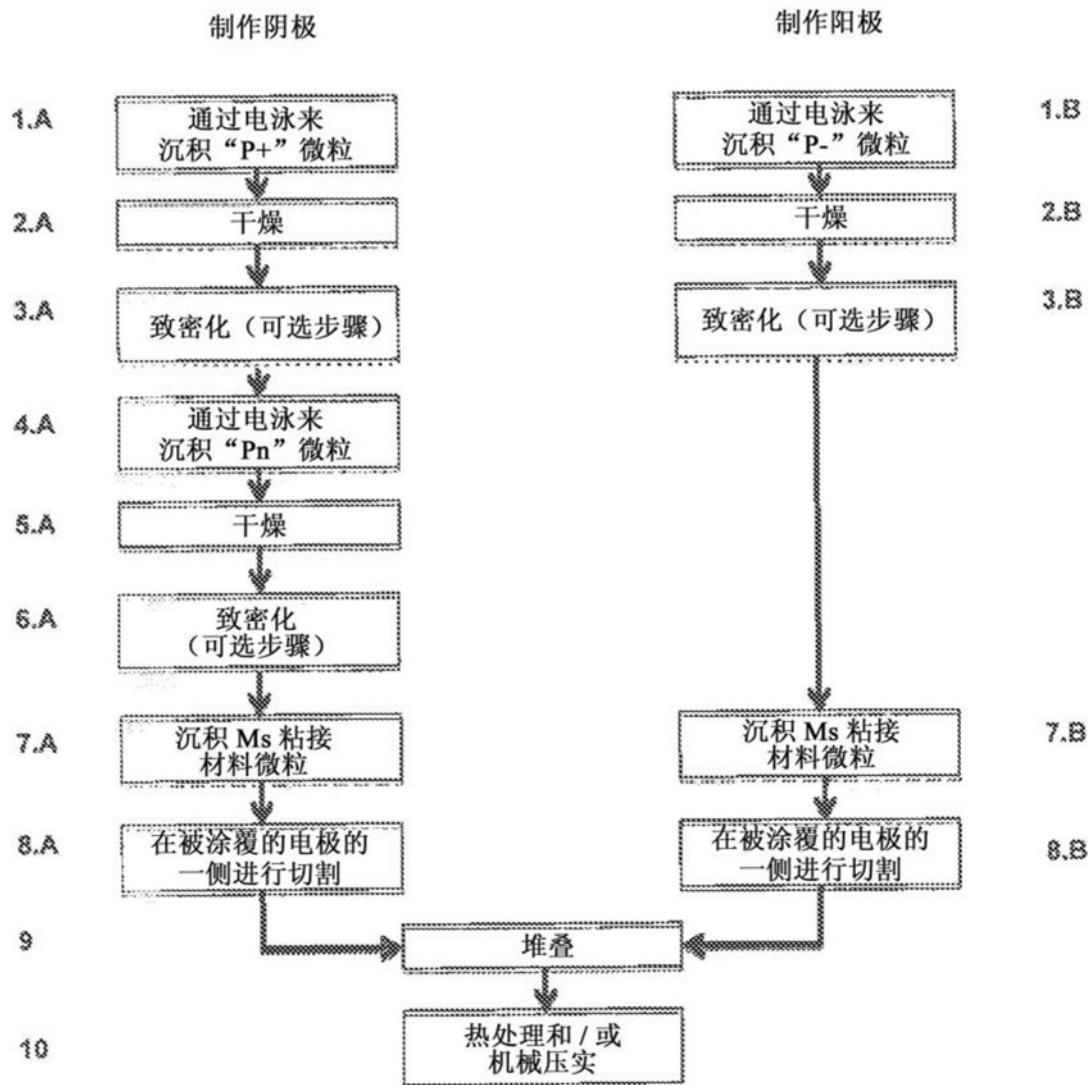


图7

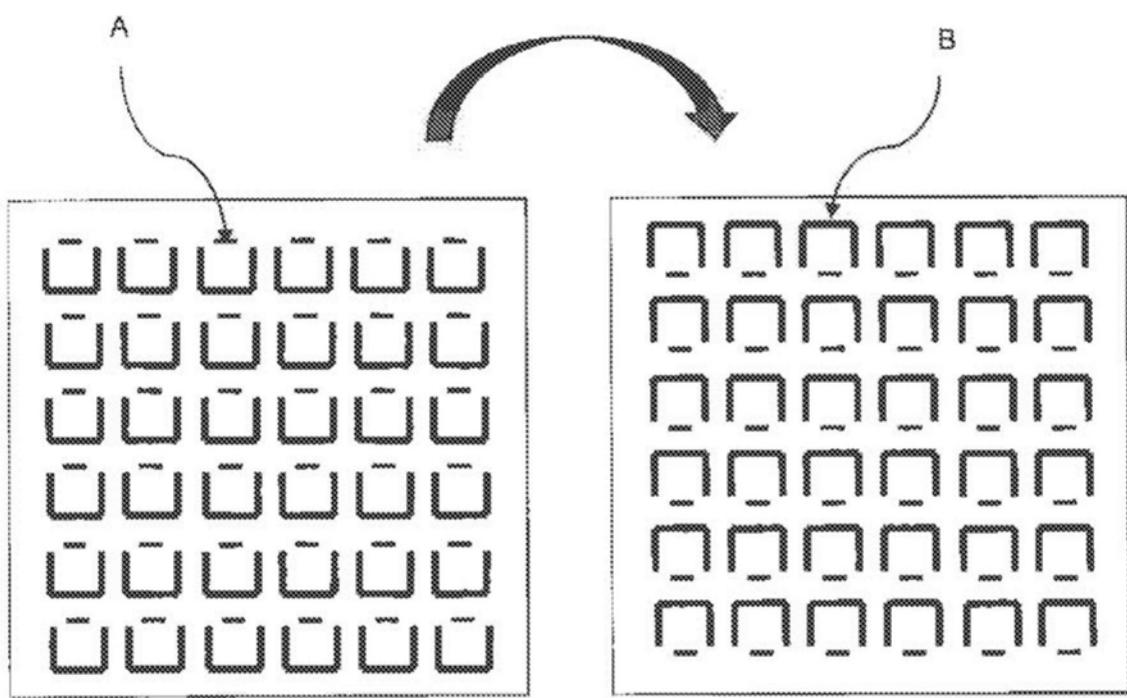


图8

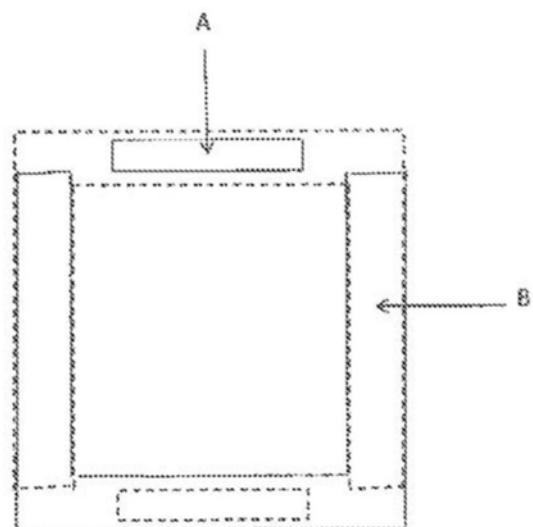


图9

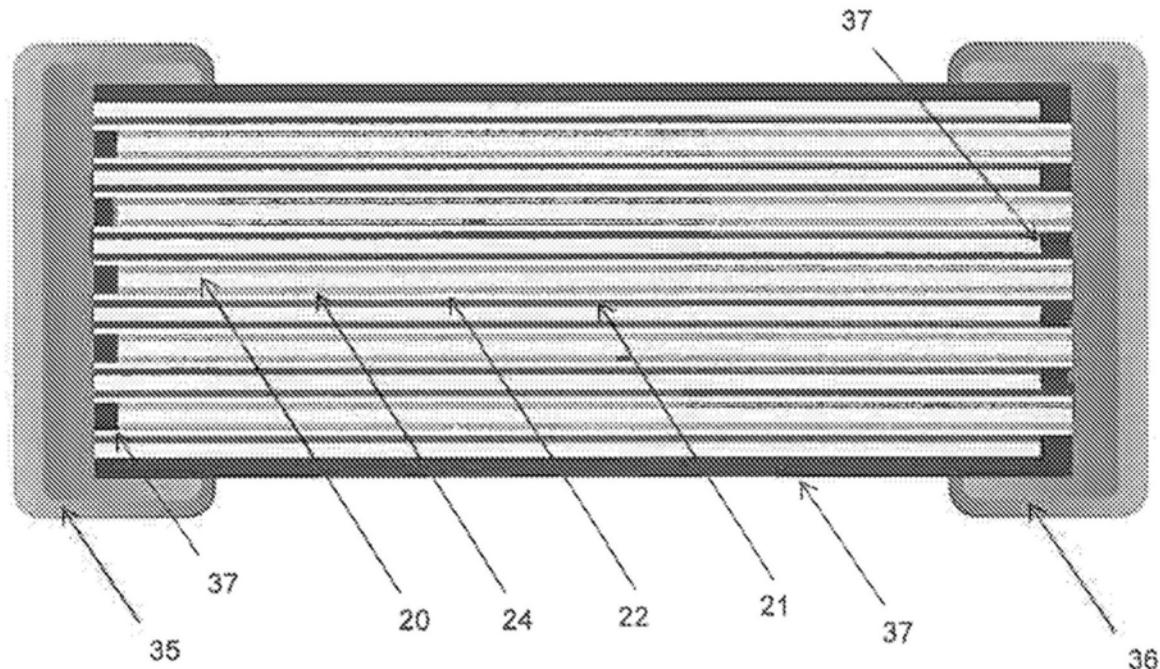


图10