



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112088450 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 07

(21) 申请号 201980029285.2

(22) 申请日 2019.05.06

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112088450 A

(43) 申请公布日 2020.12.15

(30) 优先权数据  
1853920 2018.05.07 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/FR2019/051028 2019.05.06

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/215407 FR 2019.11.14

(73) 专利权人 I-TEN公司  
地址 法国达尔迪里

(72) 发明人 法比安·加邦

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112  
专利代理师 孙微 孙进华

(51) Int.Cl.  
H01M 4/04 (2006.01)  
H01G 11/28 (2006.01)  
H01M 4/1391 (2006.01)  
H01M 4/1397 (2006.01)  
H01M 10/04 (2006.01)  
H01M 10/052 (2006.01)  
H01M 10/0585 (2006.01)  
H01M 6/40 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 102165628 A, 2011.08.24  
CN 102763245 A, 2012.10.31  
JP 2003109873 A, 2003.04.11  
US 2011269025 A1, 2011.11.03  
US 2011310530 A1, 2011.12.22

审查员 刘宇航

权利要求书4页 说明书28页 附图3页

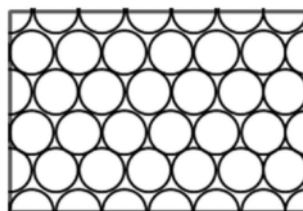
(54) 发明名称

电化学装置用多孔电极

(57) 摘要

本发明涉及一种制造多孔电极的方法,所述电极包括沉积于基底上的层,所述层不含粘结剂并且孔隙率大于30体积%且优选小于50体积%,并且具有平均直径小于50nm的孔,所述方法的特征在于:(a)提供胶体悬浮液,其包含至少一种材料P的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于80nm、优选小于等于50nm,所述聚集体或团聚体的平均直径为80nm至300nm(优选为100nm至200nm), (b)提供基底, (c)通过电泳、通过喷墨印刷的方式、通过刮涂、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,由步骤(a)中提供的所述胶体悬浮液在所述基底上沉积多孔电极层,优选为介孔电极层, (d)将步骤(c)中

获得的所述层干燥,优选在气流下干燥,和(e)任选地,通过压制和/或通过加热将步骤(d)中制造的多孔电极层、优选介孔电极层固结。



1. 一种制造多孔电极的方法,所述电极包括沉积于基底上的层,所述层不含粘结剂并且孔隙率大于30体积%,并且具有平均直径小于50nm的孔,所述方法的特征在于:

(a) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种材料P的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于80nm,所述聚集体或团聚体的平均直径为80nm至300nm,

(b) 提供基底,

(c) 通过电泳、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,由步骤(a)中提供的所述胶体悬浮液在所述基底上沉积多孔电极层,

(d) 将步骤(c)中获得的所述层干燥。

2. 根据权利要求1所述的制造多孔电极的方法,其中:

(a1) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种材料P的纳米颗粒,

所述纳米颗粒的初级直径 $D_{50}$ 小于等于80nm;

(a2) 使存在于所述胶体悬浮液中的纳米颗粒去稳定化,从而形成平均直径为80nm至300nm的颗粒的聚集体或团聚体;

(b) 提供基底;

(c) 通过电泳、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,由步骤(a2)中获得的包含纳米颗粒的聚集体或团聚体的所述胶体悬浮液在所述基底上沉积介孔电极层;

(d) 将所述层干燥。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中在步骤(a2)中,通过添加去稳定剂从而进行纳米颗粒去稳定化。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述去稳定剂为盐。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述盐为LiOH。

6. 根据权利要求1所述的方法,包括通过压制和/或加热将步骤(d)中获得的多孔电极层固结的步骤(e)。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤(c)中获得的沉积物的厚度小于10 $\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述纳米颗粒的直径为10nm至50nm。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述孔的平均直径为2nm至80nm。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述多孔电极的孔隙率为35体积%至50体积%。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述电极为阴极,并且所述材料P选自由如下材料组成的组:

氧化物: $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , 其中 $0 < x < 0.15$ ;  $\text{LiCoO}_2$ ;

$\text{LiNiO}_2$ ;  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ;  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ , 其中X选自Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、Sc、Y、Lu、La、Ce、Pr、Pm、

Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb, 并且其中 $0 < x < 0.1$ ;  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ , 其中M=Er、Dy、Gd、Tb、Yb、Al、

Y、Ni、Co、Ti、Sn、As、Mg或这些化合物的混合物, 并且其中 $0 < x < 0.4$ ;  $\text{LiFeO}_2$ ;  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ;

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ;  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , 其中 $0 \leq x < 0.15$ ;

$\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ , 其中 $x+y+z=10$ ;

磷酸盐 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ;

化学式为 $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ 的磷酸盐,其中M和M'不同,并选自Fe、Mn、Ni、Co、V;

所有的锂形成的如下硫属化物: $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、钛氧硫化物 $\text{TiO}_y\text{S}_z$ ,其中 $z=2-y$ 并且 $0.3 \leq y \leq 1$ 、钨氧硫化物 $\text{WO}_y\text{S}_z$ ,

其中 $0.6 < y < 3$ 并且 $0.1 < z < 2$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuS}_2$ 。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述电极为阳极,并且所述材料P选自由如下材料组成的组:

碳纳米管、石墨烯、石墨;

典型分子式为 $\text{LiFePO}_4$ 的磷酸锂铁;

典型分子式为 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ 的硅锡氮氧化物,其中 $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a+b \leq 2$ ,  $0 < y \leq 4$ ,  $0 < z \leq 3$ ,也称为 $\text{SiTON}$ ,  $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ ;以及碳氮氧化物,典型分子式为 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ ,其中 $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a+b \leq 2$ ,

$0 < c < 10$ ,  $0 < y < 24$ ,  $0 < z < 17$ ;

$\text{Si}_x\text{N}_y$ 型氮化物; $\text{Sn}_x\text{N}_y$ 型氮化物; $\text{Zn}_x\text{N}_y$ 型氮化物; $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 型氮化物,其中 $\text{M}=\text{Co}$ 时, $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\text{M}=\text{Ni}$ 时, $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $\text{M}=\text{Cu}$ 时, $0 \leq x \leq 0.3$ ;  $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ 型氮化物,其中 $\text{M}=\text{Co}$ 或 $\text{Fe}$ ,并且

$0 \leq x \leq 3$ ;

氧化物 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ 其中 $x \geq 0$ 且 $2 > y > 0$ 、

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 和 $\text{TiO}_2$ ;

复合氧化物 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ,其包含0重量%至10重量%的碳。

13. 根据权利要求1或6所述的方法,其中在步骤(d)或步骤(e)之后,在步骤(f)中在所述多孔电极层的孔上或在孔的内部沉积电绝缘材料层。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述电绝缘材料选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 。

15. 根据权利要求1或6所述的方法,其中在步骤(d)之后或在步骤(e)之后,在步骤(f)中在所述多孔电极层的孔上或在孔的内部沉积离子传导材料层,所述离子传导材料选自 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、锂镧锆氧化物。

16. 根据权利要求1或6所述的方法在制造电子、电气或电工装置中的用途。

17. 根据权利要求16所述的方法的用途,用于制造选自由下列组成的组中的装置中的多孔电极:电池、电容器、超级电容器、电容、电阻器、电感器、晶体管、光伏电池。

18. 一种制造电池的方法,其实施了根据权利要求1或6所述的制造多孔电极的方法。

19. 根据权利要求18所述的制造电池的方法,包括如下步骤:

(1) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种阴极材料的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述阴极材料的纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm;

(2) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种阳极材料的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述阳极材料的纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm;

(3) 提供至少两个平坦的导电基底,

(4) 通过浸涂、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过电泳,由步骤(1)或步骤(2)中提供的所述材料的纳米颗粒的悬浮液在步骤(3)中提供的所述基底上沉积至少一个阴极层或阳极层,

(5) 干燥步骤(4)中获得的层,

或者(5)干燥步骤(4)中获得的层,以及(6)通过ALD在步骤(5)中获得的阴极层和/或阳极层的孔上或孔的内部沉积电绝缘材料层,

(7)由平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm并且平均直径 $D_{50}$ 为100nm的该纳米颗粒的聚集体或团聚体的胶体悬浮液,在步骤(5)或步骤(6)中获得的阴极层或阳极层上沉积电绝缘材料或离子传导性材料或可进行离子传导的电绝缘材料膜,

(8)干燥在步骤(7)中所获得的层,

(9)获得包括依次交替的阴极层和阳极层的堆叠体,

(10)对步骤(9)中获得的阳极层和阴极层进行热压,以便与步骤(8)中获得的存在于阳极层和阴极层上的膜并置,并获得组装的堆叠体,

(11)通过载有锂离子的相浸渍步骤(10)中获得的结构体,

从而获得浸渍的结构体。

20.根据权利要求19所述的方法,其中在步骤10和11之间:

-在组装的堆叠体上依次交替地沉积封装系统,该封装系统由一系列的层形成,即z序列,包括:

沉积于组装的堆叠体上的第一覆层,所述第一覆层选自帕利灵、F型帕利灵、聚酰亚胺、环氧树脂、硅树脂、聚酰胺和/或它们的混合物,

通过原子层沉积法而沉积于所述第一覆层上的第二覆层,所述第二覆层包含电绝缘材料,

该序列重复z次, $z \geq 1$ ,

-在该一系列的层上沉积最后的覆层,该最后的覆层由选自环氧树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯PEN、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氨酯、硅树脂、溶胶-凝胶硅或有机硅的材料制成,

-沿着两个切割平面切割经过封装的组装的堆叠体,使组装的堆叠体的阳极连接件和阴极连接件暴露于各切割平面上,从而使封装系统覆盖所述组装的堆叠体的六个面中的四个面,由此可获得单元电池,并且在步骤11之后,

-在这些阳极连接件和阴极连接件之上及其周围依次沉积以下层:

嵌有石墨的材料的第一层,

沉积于所述第一层上的含有金属铜的第二层,该金属铜由包含铜的纳米颗粒的油墨获得,

-对所获得的层进行热处理,从而获得金属铜层对阴极连接件和阳极连接件的覆盖。

21.根据权利要求20所述的方法,其中在金属铜层之上及其周围依次沉积以下层:

-锡锌合金制成的第一层,从而以最少的成本确保电池的紧密性;以及

-通过电沉积法而沉积的基于纯锡的第二层,或包含与银、钯和铜的合金的第二层,该第二层沉积于锡锌合金的第一层上。

22.根据权利要求20所述的方法,其中所述阳极连接件和所述阴极连接件位于所述堆叠体的相对侧。

23.一种多孔电极,其孔隙率大于30体积%,其包含平均孔径小于80nm,并且初级粒径小于30nm的孔,特征在于:所述多孔电极的厚度小于100 $\mu\text{m}$ ,并且所述多孔电极不含粘结剂。

24.根据权利要求23所述的多孔电极,其特征在于,所述孔浸渍有电解质。

25.根据权利要求24所述的多孔电极,其特征在于,所述电解质为包含锂盐的离子液

体,该离子液体被包含锂盐的有机溶剂或有机溶剂的混合物稀释或不进行稀释,有机溶剂中的锂盐与溶解于所述离子液体中的锂盐相同或不同。

26.根据权利要求24所述的多孔电极,其特征在于,所述孔浸渍有载有锂离子的相,该载有锂离子的相包含至少50重量%的至少一种离子液体。

27.一种电池,包括至少一个通过根据权利要求1或权利要求6所述的方法获得的多孔电极。

28.根据权利要求27所述的电池,其特征在于,所述电池的全部电极均为通过根据权利要求1或权利要求6所述的方法获得的多孔电极。

## 电化学装置用多孔电极

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电化学领域,尤其涉及电化学系统,更尤其涉及薄层电化学系统。更确切地说,本发明涉及可用于诸如高功率电池(尤其是锂离子电池)、超级电容器、燃料电池和光伏电池之类的电化学系统中的电极。该电极适用于阳极和阴极。本发明涉及多孔电极;这些多孔电极可浸渍有液体电解质。

[0002] 本发明还涉及使用电极材料的纳米颗粒制备这种多孔电极的方法、以及由此获得的电极,这种多孔电极优选为薄层形式。本发明还涉及一种制造包括这些电极中的至少一个电极的电化学装置的方法、以及由此获得的装置。

### 背景技术

[0003] 现有多种储存电能的技术,对于给定的应用而言,选择最重要的是取决于功率要求(以W表示)和能量要求(以Wh表示)。例如,如果希望在相对较短的时间内获得高功率,则电容器或超级电容器可能是很好的解决方案。电容器或超级电容器包括被绝缘膜隔开的两个多孔电极(通常由活性炭制成,以确保良好的电子导电性);将电极浸没在电解质中,电解质将会在电极表面上形成能够储存电能的双电层。这些装置具有充放电时间非常短的特征。

[0004] 用于电动车辆、手机或电脑中的电能储存必须满足不同的需求,即在相当长的时间内提供高功率。因此常常使用锂离子电池。锂离子电池包括正极、电解质和负极。在锂离子电池工作期间,锂离子由一个电极迁移穿过电解质并到达另一个电极。在电池放电期间,来自电解质的一定量的锂与正极活性材料发生反应,并且由负极活性材料向电解质中引入等量的锂离子,因此电解质中锂离子的浓度保持恒定。通过经由外电路由负极供给电子,从而抵消形成电极的材料中锂的嵌入;因此,电池可提供电流。在充电期间,发生相反的现象。

[0005] 锂离子电池的功率密度整体上低于超级电容器的功率密度,这是因为锂离子在活性材料(电极、电解质)的厚度中的扩散较慢以及锂离子在电解质中的迁移时间。锂离子电池的储存容量取决于其电极以及其他因素,尤其取决于电极中存在的活性材料的量,并且在较小程度上取决于电极的厚度;当密度和表面相同时,电极越厚,电池的储能容量越高。然而,随着层的厚度增加,电池的内电阻(串联电阻)随之升高。

[0006] 为了超过常规锂离子电池的性能,人们在寻找具有高储存容量和高充放电功率的材料。更确切地说,期望得到具有高能量密度、高功率密度和长寿命(以日历寿命和充放电循环数表示)的电池;对于某些应用,人们在寻找能够在低温下良好地工作的电池(已知的是当温度下降时,电池内部的串联电阻会升高)。此外,考虑到可能储存大量的能量,因此,电池在发生故障时绝对不能带来安全隐患;例如,电池一定不能着火。最后,必须以这样的方式选择锂电池的各种组成部分,使得能够通过可靠且低廉的方法制造低成本的电池。

[0007] 已知的电化学电池例如有锂离子电池,其使用通过有机粘结剂连接的微小尺寸的电极活性材料的颗粒。专利文献W0 02/075 826披露了包括具有介孔结构的电极材料和有机粘结剂的电化学电池用电极。由于有机粘结剂为电绝缘体,因此其嵌有作为电子导体的

碳颗粒。这些电极包括三维的介孔结构,该结构可浸渍有电解质,从而形成具有大的比表面积和大的接界。电极的三维结构使得能够克服具有大的活性表面积的常规电极所固有的、离子在电解质中扩散的问题,并且确保互连性以及液体有机电解质进入全部多孔空间。基本上由介孔电极中的有机粘结剂提供结构的机械稳定性。

[0008] 在专利文献W0 02/075 826中描述的电极中,有机粘结剂的存在是重要的特征,但是其具有若干缺点。嵌有导电颗粒的有机粘结剂会在热循环期间引起故障;由有机粘结剂连接在一起的电极材料颗粒可局部丧失电接触,从而导致电池的串联电阻逐渐升高。有机粘结剂的存在还会限制电池的工作温度,并且还存在着火的风险。

[0009] 最后,有机粘结剂的存在可能与某些制造方法不相容,尤其是与涉及真空沉积和/或高温沉积的制造方法不相容。特别地,有机粘结剂的存在使得后续无法使用通过原子层沉积(ALD)进行的介电层沉积,这是因为粘结剂在沉积过程中存在分解并污染ALD反应器的风险。此外,粘结剂的存在会阻止由ALD制成的覆层成为保形覆层,并阻止该覆层发挥其功能,即,阻碍可在电极和电解质之间发生的副反应的功能。然而,通过ALD进行这些沉积有利于这些电极的长寿命,更不必说包括这些电极的电池随时间的电阻。电池中有机粘结剂的存在妨碍了通过最佳方式进行电池的封装。

[0010] 此外,诸如锂离子电池之类的这些电化学电池通常使用包含超过50重量%的溶剂的电解质,而这在故障情况中会存在安全风险;这些电池会着火。

[0011] 本发明试图克服上文中列举的现有技术中的至少一部分缺点。

[0012] 更准确地说,本发明试图解决的问题是提供一种制造具有受控的孔密度的多孔电极的方法,这种方法简单、安全、快速且易于实施,价格低廉并且能够克服有机粘结剂和/或导电材料如石墨的使用。

[0013] 本发明还旨在提出这样的安全多孔电极,其具有高离子导电性、稳定的机械结构、良好的机械稳定性和长使用寿命。

[0014] 本发明的另一目的是提出这样的电池用电极,其能够在高温下运行而不存在可靠性问题,并且不存在着火风险。

[0015] 本发明的另一目的是提供这样的多孔电极,其除了具有前述特征之外,还具有较低的界面阻力。

[0016] 本发明的另一目的是提出这样的多孔电极,其除了具有前述特征之外,还易于被离子液体润湿并浸渍。

[0017] 本发明的另一目的是提出浸渍有电解质的多孔电极,该电解质的副反应被将至最低水平。

[0018] 本发明的另一目的是提供一种制造电子、电气或电工装置的方法,这些装置例如为包括根据本发明的多孔电极的电池、电容器、超级电容器、光伏电池。

[0019] 本发明的又一目的是提出诸如电池、锂离子电池、电容器、超级电容器、光伏电池之类的装置,其能够储存高能量密度、以极高的功率密度再次储存该能量(尤其是在电容器和超级电容器中)、耐高温、具有长的使用寿命、并且能够由高温下的ALD沉积的覆层进行封装。

## 发明内容

### [0020] 发明目的

[0021] 根据本发明,通过使用至少一个具有多孔结构的电极从而解决了所述问题,其中该多孔结构具有大于30体积%的孔隙率。非常优选的是,该孔隙率为介孔孔隙率。可通过电泳由电极材料的纳米颗粒的胶体悬浮液沉积该电极。优选的是,该电极不含任何粘结剂。根据本发明的重要特征,该悬浮液包含纳米颗粒的聚集体或团聚体。

[0022] 本发明的第一目的是一种制造多孔电极的方法,该多孔电极优选为薄层形式,所述电极包括沉积于基底上的层,所述层不含粘结剂且具有大于30体积%的孔隙率,并且具有平均直径小于50nm的孔,所述方法的特征在于:

[0023] (a) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种材料P的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于80nm、优选小于等于50nm,所述聚集体或团聚体的平均直径为80nm至300nm(优选为100nm至200nm),

[0024] (b) 提供基底,

[0025] (c) 通过电泳、通过喷墨印刷(下文中称为“喷墨”)、通过刮涂(下文中称为“刮刀”)、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,由步骤(a)中提供的所述胶体悬浮液在所述基底上沉积多孔电极层,优选为介孔电极层,

[0026] (d) 将步骤(c)中获得的所述层干燥,优选在气流中干燥。

[0027] 步骤(a)和(b)的顺序并不重要。

[0028] 在步骤(d)之后,可添加步骤(e),在步骤(e)中,通过压制和/或热处理(即,加热)将步骤(d)中获得的多孔电极层(优选为介孔电极层)固结。可在步骤(d)之后添加热处理步骤,可在热处理步骤之前进行加压步骤,以改善获得的电极的性能。根据所使用的材料,该热处理(即,加热)可改善层的纹理、改善层的结晶状态、改善纳米颗粒的烧结、或者改善层对基底的粘合。通过对由聚集的纳米颗粒的胶体悬浮液获得的多孔电极层进行热处理,有利于纳米颗粒的团聚,即,在这些纳米颗粒之间形成强的结合。也可在施加压力的同时进行热处理。

[0029] 有利的是,在步骤(c)中,通过稳定恒电流电沉积或通过脉冲模式恒电流电沉积进行电泳沉积。

[0030] 有利的是,多孔电极的总孔隙率不超过50体积%。有利的是,孔的平均直径为2nm至80nm,优选为2nm至50nm,优选为6nm至30nm,甚至更优选为8nm至20nm。

[0031] 在该方法的一个实施方案中:

[0032] (a1) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种材料P的纳米颗粒,所述纳米颗粒的初级直径 $D_{50}$ 小于等于80nm、优选小于等于50nm,优选为单分散纳米颗粒;

[0033] (a2) 使存在于所述胶体悬浮液中的纳米颗粒、优选为单分散纳米颗粒去稳定化,从而形成平均直径为80nm至300nm、优选为100nm至200nm的颗粒的聚集体或团聚体,优选通过添加诸如盐之类的去稳定剂从而进行所述去稳定化,所述盐优选为LiOH;

[0034] (b) 提供基底;

[0035] (c) 通过电泳、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,由步骤(a2)中获得的包含纳米颗粒的聚集体或团聚体的所述胶体悬浮液在所述基底上沉积多孔电极层;

[0036] (d) 将所述层干燥, 优选在气流中干燥,

[0037] 并且可在步骤(d)之后, 添加对步骤(d)中获得的多孔电极层进行固结的步骤(e), 例如压制和/或热处理(即, 加热)步骤, 优选为热处理步骤, 并且可在步骤(e)之前进行加压步骤, 以改善所获得的电极的性能。也可在施加压力的同时进行热处理。

[0038] 步骤(a1)和(b)的顺序并不重要。

[0039] 有利的是, 步骤(c)中所获得的沉积、优选为电泳沉积的厚度小于 $10\mu\text{m}$ , 优选小于 $8\mu\text{m}$ , 甚至更优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 。

[0040] 形成聚集体或团聚体的所述初级纳米颗粒优选是单分散的, 即, 其初级直径具有窄的分布。这样能够更好地控制孔隙率。有利的是, 所述纳米颗粒的直径为 $10\text{nm}$ 至 $50\text{nm}$ , 优选为 $10\text{nm}$ 至 $30\text{nm}$ 。

[0041] 热处理会导致材料P的纳米颗粒部分聚结(称为颈缩现象), 这有利于纳米颗粒之间的电子传导, 已知的是, 纳米颗粒具有高的表面能, 这是该结构改良的驱动力; 这种结构改良发生在远低于材料熔点的温度, 并且在很短的处理时间之后发生。由此形成了三维多孔结构, 在该结构中, 锂离子的迁移率不会因晶界或粘结剂层而降低。这种聚集的纳米颗粒的部分聚结能够使聚集体转化为团聚体。由热处理引发的团聚的纳米颗粒的部分聚结使三维介孔结构固结。

[0042] 此外, 还可由浸渍于根据本发明的电极中的电解质提供电子传导。该结构还具有良好的层机械强度。

[0043] 如果悬浮液未充分纯化, 则可在水热合成之后直接获得聚集体或团聚体: 悬浮液的离子强度随后会导致初级纳米颗粒的聚集或团聚, 从而形成更大尺寸的聚集颗粒或团聚颗粒。

[0044] 在一个具体实施方案中, 在步骤(d)或步骤(e)之后, 在步骤(f)中优选通过原子层沉积ALD从而在多孔层、优选为介孔层的孔上或在孔的内部沉积电绝缘材料层。该电绝缘材料可选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 。这种覆盖覆层的厚度通常为 $1\text{nm}$ 至 $5\text{nm}$ 。该覆盖覆层可减少存在于多孔电极层和电解质之间的界面法拉第反应。这些层也可通过被称为CSD(首字母缩写, 化学溶液沉积, Chemical Solution Deposition)的化学溶液进行沉积。

[0045] 或者, 在步骤(d)或步骤(e)之后, 在步骤(f)中优选通过ALD或通过CSD从而在多孔层、优选为介孔层的孔上或在孔的内部沉积离子传导材料层, 该离子传导材料选自 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、锂镧锆氧化物, 优选为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。该覆盖覆层的厚度通常为 $1\text{nm}$ 至 $5\text{nm}$ 。

[0046] 本发明的另一目的涉及可用于锂离子电池中的多孔电极, 优选为介孔电极。本发明的另一目的涉及孔隙率大于30体积%的多孔电极, 优选为介孔电极, 其包含平均直径小于 $80\text{nm}$ 、优选小于 $50\text{nm}$ 的孔, 其初级粒径小于 $30\text{nm}$ , 优选的是, 其厚度小于 $100\mu\text{m}$ 、优选小于 $50\mu\text{m}$ 、更优选小于 $10\mu\text{m}$ , 其特征为不含粘结剂。

[0047] 有利的是, 所述多孔电极、优选介孔电极的孔浸渍有电解质, 该电解质优选为载有锂离子的相, 如包含锂盐的离子液体, 其可被包含锂盐的有机溶剂或有机溶剂的混合物稀释, 有机溶剂中的锂盐与溶解于离子液体中的锂盐可以不同, 或者为稀释于至少一种离子液体中的溶剂, 其优选占全部的载有锂离子的相的大于50重量%。

[0048] 有利的是, 所述多孔电极、优选介孔电极的孔浸渍有载有锂离子的相, 载有锂离子的相包含至少50重量%的至少一种离子液体。

[0049] 本发明的另一目的涉及一种制造电池的方法,其实施了根据本发明的制造多孔电极的方法。

[0050] 本发明的另一目的涉及包括至少一个能够通过本发明方法获得的多孔电极的电池。本发明的另一目的涉及这样一种电池,其中所有电极均为能够通过本发明方法获得的多孔电极。

### 附图说明

[0051] 图1和图2示出了本发明实施方案的不同方面,但并未限制其范围。

[0052] 图1 (a) 示出了衍射图,图1 (b) 为通过对初级纳米颗粒进行透射电子显微术而获得的照片,其中该初级纳米颗粒用于通过电泳进行根据本发明的电极的沉积。

[0053] 图2示出了热处理之前(图2 (a))和热处理之后(图2 (b))的纳米颗粒,其示出了颈缩现象。

[0054] 图3示意性地示出了包括根据本发明的电极的电池的剖面的前视图,并且示出了电池的结构,该电池包括被封装系统覆盖的单元电池的组件以及端子。

[0055] 图4为以更大的比例示出了置于用作集电体的基底上的多孔电极的细节IV的前视图。

[0056] 附图中所使用的标记列表:

[0057] [表1]

	1	电池	22	多孔阴极活性材料层
	2	单元电池	23	电解质材料层/起到隔膜作用的浸渍有载有锂离子的相的多孔层。
	11	用作集电体的基底层	30	封装系统
	12	多孔阳极活性材料层	40	端子
[0058]	13	电解质材料层/起到隔膜作用的浸渍有载有锂离子的相的多孔层。	50	阳极连接件和/或阴极连接件
	21	用作集电体的基底层	51	接触面
	60	多孔层和基底之间的熔接区域	62	沉积于电极的可及表面上的介电层
	61	孔	63	沉积于基底的可达表面上的介电层

### 具体实施方式

[0059] 1. 定义

[0060] 在本文的上下文中,粒度由其最大尺寸定义。“纳米颗粒”是指其至少一个维度小于等于100nm的具有纳米尺寸的任何颗粒或物体。

[0061] “离子液体”是指能够导电的任何液体盐,其与所有熔融盐的区别在于熔点小于100°C。这种盐中的一些盐在环境温度下保持为液体并且不会固化,甚至在低温下也是如此。这种盐被称为“环境温度下的离子液体”。

[0062] “介孔材料”是指其结构中具有被称为“介孔”的孔的任何固体,其中所述孔的尺寸

介于微孔的尺寸(宽度小于2nm)和大孔的尺寸(宽度大于50nm)之间,即所述孔的尺寸为2nm至50nm。该术语对应于IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)所采用的术语,其为本领域技术人员的参照。因此本文中未使用术语“纳米孔”,虽然就纳米颗粒的定义来看,如上文所定义的介孔具有纳米尺寸,已知本领域技术人员将尺寸小于介孔尺寸的孔称为“微孔”。

[0063] F.Rouquerol等人发表于论文集“Techniques de l'Ingénieur”(traité Analyse et Caractérisation, fascicule P 1050)中的文章“Texture des matériaux pulvérulents ou poreux”给出了关于孔隙率(以及上文中所披露的术语)的概念的介绍;该文章还描述了表征孔隙率的技术,尤其是BET法。

[0064] 就本发明而言,“介孔电极”或“介孔层”是指具有介孔的电极或层。如下文中将阐述的,在这些电极或层中,这些介孔对总的孔体积的贡献很大;使用下文的描述中所用的表述“介孔孔隙率大于X体积%的介孔电极或层”来指代该状态。

[0065] 根据IUPAC的定义,“聚集体”是指初级颗粒的松散连接的组装体。本文中,这些初级颗粒为纳米颗粒,可通过透射电子显微术确定纳米颗粒的直径。通常可根据本领域技术人员已知的技术,在液相的悬浮液中在超声作用下将聚集的初级纳米颗粒的聚集体破坏(即,还原为初级纳米颗粒)。

[0066] 根据IUPAC的定义,“团聚体”是指初级颗粒或聚集体的紧密连接的组装体。

[0067] 根据本发明,可通过电泳、通过浸涂、通过喷墨或通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂,由纳米颗粒的聚集体或团聚体的悬浮液、优选由包含纳米颗粒的团聚体的浓缩悬浮液来沉积多孔电极层、优选为介孔电极层。

## [0068] 2. 纳米颗粒的悬浮液的制备

[0069] 在本发明的框架中,优选并不由干的纳米粉末制备纳米颗粒的这些悬浮液。可通过在液相中研磨粉末或纳米粉末来制备这些悬浮液。在本发明的另一实施方案中,直接通过沉淀法在悬浮液中制备纳米颗粒。通过沉淀合成纳米颗粒可获得具有单峰尺寸分布的尺寸非常均匀的初级纳米颗粒,即,非常致密且单分散的纳米颗粒,其具有良好的结晶性和纯度。通过使用尺寸非常均匀且分布窄的这些纳米颗粒,可在沉积后获得受控且开孔的孔隙。在这些纳米颗粒的沉积后获得的多孔结构具有很少的封闭的孔,优选不具有封闭的孔。

[0070] 在本发明的更优选的实施方案中,通过水热合成或溶剂热合成直接制备具有其初级尺寸的纳米颗粒;该技术可获得具有非常窄的尺寸分布的纳米颗粒,称为“单分散纳米颗粒”。这些非聚集或非团聚的纳米粉末/纳米颗粒的尺寸称为初级尺寸。有利的是,该初级尺寸为10nm至50nm,优选为10nm至30nm;该尺寸有利于在本方法的后续步骤中因颈缩现象而形成具有电子传导性和离子传导性的互连的介孔网络。

[0071] 可在存在配体或有机稳定剂以防止纳米颗粒的聚集甚至团聚的条件下,制备该单分散纳米颗粒的分散液。

[0072] 可将该单分散纳米颗粒的悬浮液纯化,以去除所有潜在的干扰离子。根据纯化程度,随后可对其进行特殊处理,以形成具有受控尺寸的聚集体或团聚体。更确切地说,通过悬浮液的去稳定化而实现聚集体或团聚体的形成,其中去稳定化特别是通过离子、通过悬浮液的干提出物的增多、通过改变悬浮液的溶剂、通过添加去稳定剂而产生的。如果将悬浮液完全纯化,则悬浮液是稳定的,并添加离子、通常为盐的形式,以使悬浮液去稳定化;这些离子优选为锂离子(优选以LiOH的形式添加)。

[0073] 如果悬浮液未完全纯化,则会自发地单独进行聚集体或团聚体的形成,或者会经老化而进行聚集体或团聚体的形成。这种进行方式更简便,这是因为其涉及的纯化步骤更少,但是更难以控制聚集体或团聚体的尺寸。根据本发明的电极制造的其中一个重要方面在于控制电极材料的初级颗粒的尺寸及初级颗粒的聚集程度或团聚程度。

[0074] 如果在团聚体形成之后进行纳米颗粒的悬浮液的稳定化,则团聚体仍会保持为团聚体的形式;所获得的悬浮液可用于制备介孔沉积物。

[0075] 根据本发明,将该聚集体或团聚体的悬浮液用于通过电泳沉积、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,从而形成多孔电极层,优选形成介孔电极层。

[0076] 根据本申请人的观察,纳米颗粒的聚集体或团聚体的平均直径为80nm至300nm(优选为100nm至200nm),在后续方法步骤中获得了介孔的平均直径为2nm至50nm的介孔层。

[0077] 根据本发明,可通过浸涂、通过喷墨、通过辊涂、通过幕涂或通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂的方式,由包含纳米颗粒的聚集体或团聚体的溶液、优选由包含纳米颗粒的团聚体的浓缩液悬浮液来电泳沉积多孔电极层。有利的是,通过浸涂法由包含纳米颗粒的团聚体的浓缩液沉积多孔电极层。

[0078] 通过电泳、通过浸涂、通过喷墨、通过辊涂、通过幕涂或通过刮刀沉积纳米颗粒的聚集体或团聚体的方法简单、安全、易于实施、易于工业化,并且可获得均匀的最终多孔层。电泳沉积是一种能够以高沉积速度在大的表面上进行均匀沉积的技术。涂布技术,尤其是通过浸涂、辊涂、幕涂或刮刀的涂布技术相对于电泳沉积技术可简化对浴槽的管理。喷墨沉积可制备局部的沉积物。

[0079] 通过辊涂、幕涂或通过刮刀可在单一步骤中获得为厚层形式的多孔电极。

### [0080] 3. 集电体的性质

[0081] 在使用根据本发明的多孔电极的电池中,用作集电体的基底可为金属基底,例如金属箔,或者为金属化的(即,被覆有金属层的)高分子箔或非金属箔。基底优选自由钛、铜、镍或不锈钢制成的箔。

[0082] 金属箔可覆有贵金属层,该贵金属尤其选自金、铂、钛或主要包含这些金属中的一种或多种的合金,或者金属箔可具有ITO型导电材料层(其还具有起到扩散屏障的作用的优点)。

[0083] 在使用根据本发明的多孔电极的电池中,浸渍多孔电极的液体电解质与集电极直接接触。然而,当这些电解质与金属基底接触并且在对于阴极的高阳极电位和对于阳极的高阴极电位下极化时,这些电解质能够引发集电体的溶解。这些副反应会缩短电池的使用寿命并加速电池的自放电。为了防止出现这种状况,在所有的锂离子电池中,在阴极使用铝集电极。铝具有在非常高的阳极电位下发生阳极氧化的特点,并且如此形成于铝表面的氧化物层会保护铝免于溶解。然而,铝的熔点接近600°C,因此无法用于制造本发明的电池。全固态电极的固结处理会导致集电体的熔化。因此,为了防止发生会缩短电池使用寿命并加速电池的自放电的副反应,有利的是在阴极使用由钛制成的箔作为集电极。在电池工作期间,与铝类似,由钛制成的箔会发生阳极氧化,并且其氧化物层会防止发生使与液体电解质接触的钛溶解的任何副反应。此外,由于钛的熔点远高于铝的熔点,因此根据本发明的全固态电极可直接制造于这种箔上。

[0084] 通过使用这些固体材料,尤其是由钛、铜或镍制成的箔,还可保护电池电极的切割

边缘免于出现腐蚀现象。

[0085] 还可将不锈钢用作集电极,尤其是当不锈钢包含钛或铝作为合金元素时,或者当不锈钢的表面具有保护性氧化物的薄层时更是如此。

[0086] 可用作集电极的其他基底例如为覆盖有保护性覆层的次贵金属,从而可防止由于与箔接触的电解质的存在而引起的这些箔的任何溶解。

[0087] 这些次贵金属箔可为由铜、镍制成的箔,或者由金属合金制成的箔,例如由不锈钢制成的箔、由Fe-Ni合金、Be-Ni-Cr合金、Ni-Cr合金或Ni-Ti合金制成的箔。

[0088] 可用于保护用作集电极的基底的覆层可具有不同的性质。该覆层可为:

[0089] ●通过与电极材料相同的材料的溶胶-凝胶工艺获得的薄层。该膜中不存在孔隙,使得可防止电解质与金属集电极之间的接触。

[0090] ●通过与电极材料相同的材料的真空沉积、尤其通过物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)获得的薄层。

[0091] ●致密且无缺陷的薄金属层,例如金、钛、铂、钯、钨或钼的薄金属层。由于这些金属具有良好的导电性并且能够耐受后续制造电极的方法中的热处理,因此这些金属可用于保护集电极。尤其可通过电化学方法、PVD、CVD、蒸镀、ALD来制造所述层。

[0092] ●诸如金刚石碳、石墨之类的碳的薄层,其通过ALD、PVD、CVD进行沉积,或者通过溶胶-凝胶溶液的着墨进行沉积,从而可在热处理之后获得掺杂有碳的无机相以使其导电。

[0093] ●仅沉积于阴极基底上的导电氧化物层,如ITO(铟锡氧化物)层,这是因为氧化物被还原至低电位。

[0094] ●仅沉积于阴极基底上的导电氮化物层,如TiN层,因为氮化物会在低电位下嵌入锂。

[0095] 能够用于保护用作集电极的基底的覆层必须具有导电性,这是为了避免因使稍后沉积于该覆层上的电极具有过高的电阻从而损害该电极的工作。

[0096] 通常,为了不会过多地影响电池的工作,在电极的工作电势下在基底上测得的最大溶解电流(以 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 表示)必须比电极的表面容量(以 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 表示)小1000倍。

[0097] 4.层的电泳沉积

[0098] 根据本发明的方法有利地使用了纳米颗粒的悬浮液的电泳作为多孔电极层、优选介孔电极层的沉积技术。由纳米颗粒的悬浮液沉积电极层的方法是众所周知的(例如,参见专利文献EP 2 774 194 B1)。该基底可以为金属基底,例如为金属箔,或者为高分子箔或金属化的(即,被覆有金属层的)非金属箔。在使用根据本发明的多孔电极的电池中,用作集电极的基底优选选自钛箔、铜箔、不锈钢箔或镍箔。

[0099] 例如,可使用厚度为 $5\mu\text{m}$ 的不锈钢箔。金属箔可被覆有贵金属层,该贵金属尤其选自金、铂、钛或主要包含这些金属中的一种或多种的合金,或者金属箔可被覆有ITO型导电材料层(其还具有起到扩散屏障的作用的优点)。

[0100] 在一个具体实施方案中,在该金属层上沉积有电极材料层,优选为电极材料薄层;该沉积物必须非常薄(通常为数十纳米,更通常为10nm至100nm)。可通过溶胶-凝胶法进行该沉积。例如,对于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的多孔阴极,可使用 $\text{LiMnO}_4$ 。

[0101] 因此可进行电泳,在悬浮液中放置对电极,并且在导体基底和所述对电极之间施加电压。

[0102] 在有利的实施方案中,通过脉冲模式恒电流电沉积来进行纳米颗粒的聚集体或团聚体的电泳沉积;施加高频率电流脉冲,这防止了在沉积期间在电极表面形成气泡,并防止悬浮液中的电场发生变化。有利的是,通过电泳、优选通过脉冲模式恒电流电沉积而沉积的电极层的厚度小于 $10\mu\text{m}$ ,优选小于 $8\mu\text{m}$ ,甚至更优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 。

#### [0103] 5. 通过浸涂进行的多孔电极层的沉积

[0104] 无论所用的纳米颗粒的化学性质如何,均可通过浸涂法沉积纳米颗粒的聚集体或团聚体。当所用的纳米颗粒较少带电或完全不带电时,该沉积方法是优选的。为了获得具有所需厚度的层,根据需要尽可能重复通过浸涂沉积纳米颗粒的聚集体或团聚体的步骤、以及随后的干燥所获得的层的步骤。

[0105] 虽然这种连续进行的通过浸涂/干燥的涂覆步骤耗费时间,但是通过浸涂进行沉积的方法简单、安全、易于实施、易于工业化,并且可获得均匀且紧实的最终层。

#### [0106] 6. 沉积层的处理和性质

[0107] 必须将所沉积的层干燥;干燥必须不能引发裂纹的形成。因此,优选在受控的湿度和温度条件下进行干燥。

[0108] 可通过压制和/或加热步骤(热处理)将经过干燥的层固结。在本发明的非常有利的实施方案中,该处理导致聚集体或团聚体中以及相邻聚集体或团聚体之间的初级纳米颗粒的部分聚结;将该现象称为“颈缩”或“颈部形成”。它的特征是两个相接触的颗粒部分聚结,颗粒之间保持分离,但是通过颈部(收缩)相连;这在图2中示意性地示出。锂离子和电子可在这些颈部内迁移,并且可由一个颗粒扩散至另一个颗粒,而不会遇到颗粒边界。纳米颗粒熔接在一起,以确保电子由一个颗粒传导至另一个颗粒。因此,由相互连接的颗粒构成的三维网络具有强的离子迁移性和导电性;该网络包括孔,优选为介孔。

[0109] 获得“颈缩”所需的温度取决于材料;考虑到引起“颈缩”现象的扩散性质,处理的持续时间取决于温度。

[0110] 热处理还可用于去除可能存在于所用的纳米颗粒的悬浮液中的有机添加剂,如配体或残留的有机稳定剂。当所用的纳米颗粒的悬浮液仅包含纳米颗粒和溶剂时,即当该悬浮液不含配体或残留的有机稳定剂时,则无需进行用于固结的热处理。

[0111] 有利的是,经过干燥的电极层、优选经过固结的电极层不包含粘结剂,但可包含至多10重量%的碳,所述碳尤其为石墨烯、炭黑或碳纳米管形式。

[0112] 本发明人观察到,由于根据本发明的多孔电极、优选介孔电极具有非常大的比表面积,因此在其与液体电解质一同使用期间,可在电极和电解质之间发生副反应;这些反应至少是部分不可逆的。在有利的实施方案中,施加非常薄的介电层(即,电绝缘体),该介电层覆盖于多孔电极层、优选介孔电极层上并且无缺陷,从而使电极表面钝化,以限制电化学反应的动力学,甚至阻止这些副反应。有利的是,该介电层的电导率小于 $10^{-8}\text{S/cm}$ 。有利的是,该介电层可为沉积于多孔电极层的孔上和孔内部的电绝缘材料层,优选的是,在干燥多孔电极层的步骤d)之后或固结多孔电极层的步骤e)之后,在步骤f)中通过原子层沉积ALD技术或通过溶液CSD以化学方式沉积该电绝缘材料层。有利的是,至少在电极的形成电极和电解质之间的界面的一个面上进行该沉积。例如,该层可由氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、氧化硅 $\text{SiO}_2$ 或氧化锆 $\text{ZrO}_2$ 制成。可在阴极上使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,或者使用具有与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 类似的特征的其他材料,所述特征为在阴极的工作电压不嵌入锂离子且表现为电绝缘体。

[0113] 或者,该介电层可为离子导体,有利的是,其电导率小于 $10^{-8}$ S/cm。该材料应选择为在电池的工作电压下不嵌入锂而仅传输锂的材料。有利的是,该介电层可为沉积于多孔电极层的孔上和孔内部的离子导体材料层,优选的是,在干燥多孔电极层的步骤d)之后或固结多孔电极层的步骤e)之后,在步骤f)中通过原子层沉积ALD技术或通过溶液CSD以化学方式沉积该离子导体材料层。为此,可使用(例如)具有较宽范围工作电位的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、锂镧锆氧化物(称为LLZO)如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。另一方面,锂镧钛氧化物(缩写为LLTO)如 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、锂铝钛磷酸盐(缩写为LATP)、锂铝锆磷酸盐(缩写为LAGP)仅可用于与阴极接触,这是因为这些材料的工作电位的范围有限;超过该范围,则能够使锂嵌入它们的晶体结构中。

[0114] 该沉积进一步改善了包括至少一个根据本发明的多孔电极的锂离子电池的性能。所观察到的改善主要包括与电解质间的界面法拉第反应的减少。当温度较高时,这些副反应尤其重要;这些副反应是容量的可逆损失和/或不可逆损失的起因。

[0115] 非常有利的是,该沉积通过能够进行覆盖涂覆(也称为保形沉积)的技术进行,即,如实地再现在其上进行沉积的基底的原子形貌的沉积。被称为ALD(原子层沉积)或CSD(化学溶液沉积)的技术是适合的。可在电极制造之后、在隔膜颗粒沉积之前和/或之后、以及电池组装之前和/或之后,在电极上实施这些技术。通过ALD进行的沉积技术是通过循环方法逐层进行的,并且可进行包封涂覆从而真实地再现了基底的形貌;其勾勒了电极的全部表面。该覆盖覆层的厚度通常为1nm至5nm。通过CSD进行的沉积技术可进行包封涂覆从而真实地再现了基底的形貌;其勾勒了电极的全部表面。该覆盖覆层的厚度通常小于5nm,优选为1nm至5nm。

[0116] 在介电纳米层的沉积的这种变型中,为了防止介电层堵塞电极层的开孔孔隙,电极材料的颗粒的初级直径 $D_{50}$ 优选为至少10nm。

[0117] 介电层必须仅沉积于不含任何有机粘结剂的多孔电极上。事实上,通常在 $100^\circ\text{C}$ 至 $300^\circ\text{C}$ 之间的温度进行ALD沉积。在该温度下,形成粘结剂的有机材料(例如,通过墨的流延成型制成的电极中所含的聚合物)存在分解的风险,并且会污染ALD反应器。此外,与活性电极材料颗粒接触的残留聚合物的存在会阻碍ALD覆层覆盖颗粒的全部表面,这对ALD的有效性而言是不利的。

[0118] 例如,厚度为约1.6nm的氧化铝层是适合的。

[0119] 通常,根据本发明的方法使纳米颗粒自发地“熔接”在一起,从而产生不含有机粘结剂的多孔刚性三维结构,其中根据本发明的方法必须利用电极材料(活性材料)的纳米颗粒的电泳沉积步骤;这种多孔层、优选介孔层非常适合于通过ALD进行表面处理,该表面处理能够进入到层的开孔结构的深处。

[0120] 在通过ALD或通过CSD被覆有介电层或未被覆有介电层的多孔电极、优选为介孔电极上,可以进一步沉积介电材料的纳米颗粒的多孔层、优选为介孔层,其将被用作多孔隔膜。该材料尤其可为氧化硅、氧化铝、氧化锆。施加于电极之间的该多孔层在毛细管作用下浸渍有载有锂离子的相,如液体电解质,以形成电池单元。

[0121] 也可沉积固体电解质层作为多孔隔膜,其中该固体电解质可为锂离子导体和电绝缘体,例如 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。在一个实施方案中,使用粒径为20nm的氧化硅纳米颗粒的胶体单分散悬浮液(可直接购得,例如购自Alfa Aesar公司),将其稀释为20g/l。然后通过添加LiOH以改变其离子电荷从而使该悬浮液去稳定化,直至获得尺寸接近100nm的聚集体或团聚体。由该

纳米颗粒的聚集体或团聚体的胶体悬浮液,通过电泳方式分别在阳极和阴极上形成各自厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 的两个层。然后将这两个层干燥。

### [0122] 1. 阴极制备的具体方面

[0123] 如果根据本发明的电极为阴极,则阴极可由阴极材料P制成,该阴极材料P选自:

[0124] -氧化物: $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , 其中 $0 < x < 0.15$ ;  $\text{LiCoO}_2$ ;  $\text{LiNiO}_2$ ;  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ;  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ , 其中X选自Al、Fe、Cr、Co、Rh、Nd、其他稀土元素如Sc、Y、Lu、La、Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb, 并且其中 $0 < x < 0.1$ ;  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ , 其中 $\text{M} = \text{Er、Dy、Gd、Tb、Yb、Al、Y、Ni、Co、Ti、Sn、As、Mg}$ 或这些化合物的混合物, 并且其中 $0 < x < 0.4$ ;  $\text{LiFeO}_2$ ;  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ;  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , 其中 $0 \leq x < 0.15$ ;  $\text{LiNi}_{1/x}\text{Co}_{1/y}\text{Mn}_{1/z}\text{O}_2$ , 其中 $x+y+z = 10$ ;

[0125] -磷酸盐 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ; 化学式为 $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ 的磷酸盐, 其中M和M' ( $\text{M} \neq \text{M}'$ ) 选自Fe、Mn、Ni、Co、V;

[0126] -所有的锂形成的如下硫属化物: $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、钛氧硫化物( $\text{TiO}_y\text{S}_z$ , 其中 $z = 2 - y$ 并且 $0.3 \leq y \leq 1$ )、钨氧硫化物( $\text{WO}_y\text{S}_z$ , 其中 $0.6 < y < 3$ 并且 $0.1 < z < 2$ )、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CuS}_2$ , 优选的有 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , 其中 $0 < x \leq 2$ ;  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ , 其中 $0 < x \leq 1.7$ ;  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ , 其中 $0 < x \leq 1$ ; 锂钛氧硫化物 $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ , 其中 $z = 2 - y$ ,  $0.3 \leq y \leq 1$ ;  $\text{Li}_x\text{WO}_y\text{S}_z$ ;  $\text{Li}_x\text{CuS}$ ;  $\text{Li}_x\text{CuS}_2$ 。

### [0127] 2. 阳极制备的具体方面

[0128] 如果根据本发明的电极为阳极,则阳极可由阳极材料P制成,该阳极材料P选自:

[0129] -碳纳米管、石墨烯、石墨;

[0130] -磷酸锂铁(典型分子式为 $\text{LiFePO}_4$ );

[0131] -硅锡氮氧化物(典型分子式为 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ , 其中 $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a+b \leq 2$ ,  $0 < y \leq 4$ ,  $0 < z \leq 3$ ) (也称为SiTON), 尤其为 $\text{SiSn}_{0.87}\text{O}_{1.2}\text{N}_{1.72}$ ; 以及碳氮氧化物, 典型分子式为 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ , 其中 $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $a+b \leq 2$ ,  $0 < c < 10$ ,  $0 < y < 24$ ,  $0 < z < 17$ ;

[0132] - $\text{Si}_x\text{N}_y$ 型氮化物(尤其是 $x = 3$ 并且 $y = 4$ );  $\text{Sn}_x\text{N}_y$ 型氮化物(尤其是 $x = 3$ 并且 $y = 4$ );  $\text{Zn}_x\text{N}_y$ 型氮化物(尤其是 $x = 3$ 并且 $y = 2$ );  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 型氮化物(其中 $\text{M} = \text{Co}$ 时,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$ 时,  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$ 时,  $0 \leq x \leq 0.3$ );  $\text{Si}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_4$ 型氮化物, 其中 $\text{M} = \text{Co}$ 或 $\text{Fe}$ , 并且 $0 \leq x \leq 3$ ;

[0133] -氧化物 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  ( $x = 0$ 且 $2 > y > 0$ )、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$ 和 $\text{TiO}_2$ ,

[0134] -复合氧化物 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , 其包含0重量%至10重量%的碳, 碳优选选自石墨烯和碳纳米管。

### [0135] 3. 使用根据本发明的电极的电池的制造

[0136] 根据本发明的多孔电极可通过ALD或通过CSD覆盖有介电层或未覆盖介电层。

[0137] 随后, 对于这些被覆盖或未被覆盖的电极, 可用起到隔膜作用的多孔层对其进行覆盖, 使得在通过ALD或通过CSD而覆盖有介电层或未覆盖有介电层的各电极之间存在多孔层。在一个实施方案中, 用于制造起到隔膜作用的该多孔层的材料选自具有低熔点的无机材料, 其为电绝缘体, 并且在热压步骤中与电极稳定接触。材料越难熔, 则越需要在高温下加热, 从而存在改变与电极材料间的界面的风险, 尤其是在相互扩散的作用下, 这会产生副反应并形成耗尽层, 其中耗尽层的电化学性质不同于距界面更深处的相同材料的电化学性质。

[0138] 用于制造起到隔膜作用的多孔层的材料优选为无机材料。在具体的实施方案中，用于制造起到隔膜作用的该多孔层的材料为电绝缘材料。优选的是，其可选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 。

[0139] 或者，用于制造起到隔膜作用的该多孔层的材料可为离子导体材料，如固体电解质。

[0140] 根据本发明，用于制造起到隔膜作用的多孔层的固体电解质材料尤其可选自：

[0141] ○具有式 $\text{Li}_d \text{A}_x^1 \text{A}_y^2 (\text{TO}_4)_z$ 的石榴石，其中

[0142] ■ $\text{A}^1$ 表示+II氧化态的阳离子，优选为Ca、Mg、Sr、Ba、Fe、Mn、Zn、Y、Gd；并且其中

[0143] ■ $\text{A}^2$ 表示+III氧化态的阳离子，优选为Al、Fe、Cr、Ga、Ti、La；并且其中

[0144] ■ $(\text{TO}_4)$ 表示阴离子，其中T为+IV氧化态的原子，其位于由氧原子形成的四面体的中心，并且其中 $\text{TO}_4$ 有利地表示硅酸根或者锆酸根阴离子，已知全部或者一部分的+IV氧化态的元素T可被+III或+V氧化态的原子取代，如Al、Fe、As、V、Nb、In、Ta；

[0145] ■已知： $d$ 为2至10，优选为3至9，甚至更优选为4至8； $x$ 为2.6至3.4（优选为2.8至3.2）； $y$ 为1.7至2.3（优选为1.9至2.1），并且 $z$ 为2.9至3.1；

[0146] ○石榴石，优选选自： $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{Nb}_{1.75}\text{In}_{0.25}\text{O}_{12}$ ； $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ，其中 $\text{M}=\text{Nb}$ 或 $\text{Ta}$ 或这两种化合物的混合物； $\text{Li}_{7-x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{M}_2\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ，并且 $\text{M}=\text{Nb}$ 或 $\text{Ta}$ 或这两种化合物的混合物； $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 2$ ，并且 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 或 $\text{Ta}$ 或者这些化合物中的两种或三种化合物的混合物；

[0147] ○锂磷酸盐，优选选自： $\text{NaSICON}$ 型的锂磷酸盐、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ； $\text{LiPO}_3$ ； $\text{Li}_3\text{Al}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ，其称为“LASP”； $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ ； $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ； $\text{Li}_{1+3x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ ，其中 $1.8 < x < 2.3$ ； $\text{Li}_{1+6x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.25$ ； $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 或 $\text{Y}$ ，并且 $0 \leq x \leq 1$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ga}$ 或这三种化合物的混合物，并且 $0 \leq x \leq 0.8$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，并且 $\text{M}=\text{Al}$ 或 $\text{Y}$ 或这两种化合物的混合物； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}$ 或这两种化合物的混合物，并且 $0 \leq x \leq 0.8$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ，其称为“LATP”；或者 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ；或者 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ 并且 $0 \leq z \leq 0.6$ ，并且 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 或 $\text{Y}$ 或者这些化合物中的两种或三种化合物的混合物； $\text{Li}_{3+y}(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 和/或 $\text{Y}$ 并且 $\text{Q}=\text{Si}$ 和/或 $\text{Se}$ ， $0 \leq x \leq 0.8$ 并且 $0 \leq y \leq 1$ ；或者 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Sc}_{2-x}\text{Q}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ga}$ 或这三种化合物的混合物，并且 $\text{Q}=\text{Si}$ 和/或 $\text{Se}$ ， $0 \leq x \leq 0.8$ 并且 $0 \leq y \leq 1$ ；或者 $\text{Li}_{1+x+y+z}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}\text{Q}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ； $0 \leq y \leq 1$ ； $0 \leq z \leq 0.6$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 或 $\text{Y}$ 或这两种化合物的混合物，并且 $\text{Q}=\text{Si}$ 和/或 $\text{Se}$ ；或者 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{B}_x(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.25$ ；或者 $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.25$ ；或者 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^3_x\text{M}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ，并且 $\text{M}^3=\text{Cr}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Bi}$ 和/或 $\text{Mo}$ ， $\text{M}=\text{Sc}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Se}$ 或 $\text{Si}$ 或者这些化合物的混合物；

[0148] ○锂硼酸盐，优选选自： $\text{Li}_3(\text{Sc}_{2-x}\text{M}_x)(\text{BO}_3)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 或 $\text{Y}$ ，并且 $0 \leq x \leq 1$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Sc})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ga}$ 或这三种化合物的混合物，并且 $0 \leq x \leq 0.8$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga}_{1-y}\text{Sc}_y)_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，并且 $\text{M}=\text{Al}$ 或 $\text{Y}$ ； $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x(\text{Ga})_{2-x}(\text{BO}_3)_3$ ，其中 $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Y}$ 或这两种化合物的混合物，并且 $0 \leq x \leq 0.8$ ； $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SiO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4$ ；

[0149] ○氮氧化物，优选选自 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ，其中 $0 < x < 4$ ，或者

$\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ , 其中  $0 < x < 3$ ;

[0150] ○基于锂磷氮氧化物的锂化合物(称为“LiPON”), 其为  $\text{Li}_x\text{P}_y\text{N}_z$  的形式, 其中  $x \sim 2.8, 2y+3z \sim 7.8$  并且  $0.16 \leq z \leq 0.4$ , 尤其为  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ , 也可为化合物  $\text{Li}_w\text{P}_x\text{N}_y\text{S}_z$  的形式, 其中  $2x+3y+2z=5=w$ , 或者为化合物  $\text{Li}_w\text{P}_x\text{N}_y\text{S}_z$ , 其中  $3.2 \leq x \leq 3.8, 0.13 \leq y \leq 0.4, 0 \leq z \leq 0.2, 2.9 \leq w \leq 3.3$ , 或者为  $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$  形式的化合物, 其中  $5x+3y=5, 2u+3v+2w=5+t, 2.9 \leq t \leq 3.3, 0.84 \leq x \leq 0.94, 0.094 \leq y \leq 0.26, 3.2 \leq u \leq 3.8, 0.13 \leq v \leq 0.46, 0 \leq w \leq 0.2$ ;

[0151] ○基于锂磷或锂硼的氮氧化物, 其分别称为“LiPON”和“LIBON”, 其也能够包含硅、硫、锆、铝, 或者包含铝、硼、硫和/或硅的组合, 并且对于基于锂磷氮氧化物的材料, 可包含硼;

[0152] ○基于锂、磷和硅氮氧化物的锂化合物, 被称为“LiSiPON”, 尤其为  $\text{Li}_{1.9}\text{Si}_{0.28}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.1}\text{N}_{1.0}$ ;

[0153] ○LiBON、LiBSO、LiSiPON、LiSON、硫代LiSiCON、LiPONB类型的锂氮氧化物(其中, B、P和S分别表示硼、磷和硫);

[0154] ○LiBSO型锂氮氧化物, 如  $(1-x)\text{LiBO}_2-x\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 其中  $0.4 \leq x \leq 0.8$ ;

[0155] ○锂氧化物, 优选选自  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  或  $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3(\text{Zr}_x\text{A}_{2-x})\text{O}_{12}$ , 其中  $\text{A}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Ga}$  并且  $1.4 \leq x \leq 2$ , 或者  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  或  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ , 其中  $0 \leq x \leq 0.16$  (LLTO);

[0156] ○硅酸盐, 优选选自  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiAlSiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ;

[0157] ○反钙钛矿型固体电解质, 选自:  $\text{Li}_3\text{OA}$ , 其中A为卤元素或混合的卤元素, 优选为选自F、Cl、Br、I中的至少一种元素, 或者为这些元素中的两种、三种或四种元素的混合;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}_{x/2}\text{OA}$ , 其中  $0 < x \leq 3$ , M为二价金属, 优选为元素Mg、Ca、Ba、Sr中的至少一种元素, 或者为这些元素中的两种、三种或四种元素的混合, A为卤元素或混合的卤元素, 优选为元素F、Cl、Br、I中的至少一种元素, 或者为这些元素中的两种、三种或四种元素的混合;  $\text{Li}_{(3-x)}\text{M}^3_{x/3}\text{OA}$ , 其中  $0 \leq x \leq 3$ ,  $\text{M}^3$ 为三价金属, A为卤元素或混合的卤元素, 优选为元素F、Cl、Br、I中的至少一种元素, 或者为这些元素中的两种、三种或四种元素的混合; 或者  $\text{LiCOX}_z\text{Y}_{(1-z)}$ , 其中X和Y为例如上文中针对A所列举的卤元素, 并且  $0 \leq z \leq 1$ ;

[0158] ○化合物  $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiAlGaSP}_4$ ;

[0159] ○基于  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (其中  $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}$  和/或  $\text{Hf}$ , 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  $0 \leq x \leq 1$  并且  $0 \leq y \leq 1$ ) 的配制物。

[0160] 有利的是, 可通过与电极层相同的方式并在电极层的支持下, 通过电泳、通过浸涂、通过喷墨或通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂的方式由纳米颗粒的悬浮液沉积起到隔膜作用的多孔层。

[0161] 优选的是, 用起到隔膜作用的多孔层覆盖根据本发明的电极, 然后以使这些多孔层接触的方式将电极堆叠。

[0162] 随后对这种包括依次交替的阴极和阳极、优选为被覆有多孔层的薄层形式的阴极和阳极的堆叠体进行真空热压, 应理解的是, 该堆叠体中使用至少一个根据本发明的阴极或至少一个根据本发明的阳极。能够制得组件的堆叠体热压期间使用的压力和温度尤其取决于构成堆叠体的材料的性质、以及用于制造电极和起到隔膜作用的多孔层的初级颗粒的

尺寸。

[0163] 有利的是,将堆叠体置于0.5MPa至3MPa、优选约1.5MPa的压力下,然后进行真空干燥。这使得可在干燥期间保持该堆叠体。随后以每秒若干度 $^{\circ}\text{C}$ 的速度将加压机的压盘加热至设定温度,优选为 $450^{\circ}\text{C}$ 。在 $450^{\circ}\text{C}$ ,随后在能够组装堆叠体的压力下对堆叠体进行热压,优选在45MPa热压1分钟,然后将该系统冷却至环境温度。

[0164] 在进行组装后,获得了由一个或多个组装的单元电池形成的刚性的多层系统。

[0165] 在有利的实施方案中,在该经过热压的堆叠体上施加并覆盖非常薄的介电层(即,电绝缘体),优选的是,该介电层无缺陷。这使得能够在单次处理中用非常薄的介电层(即,电绝缘体)覆盖阳极12、阴极22和/或起到隔膜作用的多孔层13、23的全部表面,优选的是,该介电层无缺陷。除了钝化电极表面之外,该处理还可仅覆盖介孔结构的可及表面,即,将与电解质接触的层的表面。

[0166] 该沉积改进了包括至少一个根据本发明的多孔电极的锂离子电池的性能。所观察到的改进主要为减少了电解质与电极之间的界面处的法拉第反应。

[0167] 非常有利的是,该沉积通过能够进行覆盖涂覆(也称为保形沉积)的技术进行,即,如实地再现在其上进行沉积的基底的原子形貌的沉积。被称为ALD(原子层沉积)或CSD(化学溶液沉积)的技术是适合的。这些通过ALD和通过CSD进行的沉积技术可得到勾勒电极的全部表面的覆层。该覆盖覆层的厚度通常小于5nm,优选为1nm至5nm。

[0168] 对于包括根据本发明的电极的电池,其不含有机材料的全固态结构能够耐高温,并且与通过ALD进行的沉积方法相容。

[0169] 施加于经过热压的堆叠体上以保护并钝化该堆叠体的可及表面的介电层可以为(例如)氧化硅、氧化锆、氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。该介电层也可为离子导体,有利的是,该离子导体的电导率小于 $10^{-8}\text{S/cm}$ 。该材料应选择为在电池的工作电压下不嵌入锂而仅传输锂的材料。为此,可使用(例如)具有较宽范围的工作电位的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、锂镧锆氧化物(称为LLZO)如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。

[0170] 然而,如图4所示,通过ALD或CSD施加于经过热压的堆叠体上的介电层62、63仅覆盖多孔沉积物的表面以及集电体的表面的一部分。

[0171] 通过ALD或CSD施加于经过热压的堆叠体上的厚度小于5nm的介电层不会阻止电子通过。由于电极是部分烧结的,因此电子会通过电极材料颗粒之间的熔接部分(颈缩部分)。介孔沉积物与基底之间的“熔接”区域60不会被介电层覆盖。

[0172] 通过ALD或CSD施加的介电层仅覆盖孔61的自由表面,尤其是电极22和基底21的可及表面。

[0173] 用于制造该介电层的材料能够尤其有效地阻挡电化学反应。此外,当通过ALD或CSD制得的绝缘沉积物承担抗腐蚀作用时,该绝缘沉积物是尤其有效的。该绝缘沉积物肯定具有较薄的厚度,但完全覆盖且无缺陷。

[0174] 可由薄膜的堆叠体形成介电层,从而形成多层结构。这些薄膜可具有不同的化学性质,从而形成多层和多材料结构。此外,当介电层由薄膜的堆叠体形成、优选由形成多层和多材料结构的薄膜的堆叠体形成时,该介电层针的抗腐蚀性能更优异。例如,与包括单一一层4nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的介电层相比,包括2nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜和2nm的 $\text{ZrO}_2$ 膜的介电层更为有效。

[0175] 无论介电层是否较厚并且/或者具有多层结构,其均可出色地保护基底免于发生

因液体电解质的使用而造成的腐蚀,并且不会影响电子的通过。

[0176] 在界面处,仅锂离子必须通过,而电子则不能通过。可使用诸如 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 之类的离子传导性绝缘体作为具有更大厚度的介电层,其厚度优选为1nm至5nm,而不会影响电池的工作。也可通过ALD或通过CSD沉积具有多层结构的介电层,该介电层包括:沉积于经过热压的堆叠体上的第一层,该第一层由离子传导性绝缘体材料如固体电解质构成,第一层的厚度优选为1nm至5nm;以及沉积于该第一层上的第二层,该第二层包含离子和电子绝缘体材料,并且第二层具有非常薄的厚度,理想的是厚度小于1nm,以使电池的电阻不会过大。

[0177] 随后优选在电解液中,可使覆盖或未覆盖介电层的该组件浸渍载有锂离子的相。

[0178] 4. 组装电池的浸渍,更具体的为电极层和电池隔膜的浸渍

[0179] 在通过热压组装堆叠体从而形成电池结束后,可使其浸渍载有锂离子的相。该相可为通过使锂盐溶解于有机溶剂或有机溶剂的混合物中、和/或溶解于包含至少一种锂盐的聚合物中、和/或溶解于包含至少一种锂盐的离子液体(即,熔融的锂盐)中而形成的溶液。该相还可为由这些成分的混合物形成的溶液。本发明人发现,根据本发明的多孔电极能够通过简单的毛细管作用吸附液相。这种完全未预计到的效果是根据本发明的多孔电极、优选介孔电极的沉积物所特有的;当孔的平均直径 $D_{50}$ 为2nm至80nm、优选为2nm至50nm、优选为6nm至30nm、优选为8nm至20nm时,尤其有利于该效果。优选当该组件由陶瓷材料制成时,该组件的孔易于被离子液体、离子液体的混合物、或被有机溶剂稀释或被有机溶剂的混合物稀释的包含至少50重量%的至少一种离子液体的溶液润湿。组件的孔被载有锂离子的相浸渍,即被电解质浸渍,电解质如含有锂盐的离子液体,其可被有机溶剂或有机溶剂的混合物稀释,其中该有机溶剂或有机溶剂的混合物中包含有可以与离子液体中所溶解的锂盐不同的锂盐。

[0180] 可对阳极或阴极进行浸渍,或者同时对阳极和阴极进行浸渍。

[0181] 在本发明的有利的实施方案中,多孔电极、优选介孔电极的孔隙率大于30体积%,孔的平均直径 $D_{50}$ 小于80nm,优选小于50nm,颗粒的初级直径小于30nm。有利的是,其厚度小于 $100\mu\text{m}$ ,小于 $50\mu\text{m}$ ,小于 $10\mu\text{m}$ ,并且优选为 $2.5\mu\text{m}$ 至 $4.5\mu\text{m}$ ,从而减小电池的最终厚度。该电极不含粘结剂。

[0182] 有利的是,优选为薄层形式的多孔电极的孔隙率为35体积%至50体积%,更优选为40体积%至50体积%;其优选为介孔电极。

[0183] 在本发明的有利的实施方案中,起到隔膜作用的多孔层的孔隙率大于30体积%,孔的平均直径 $D_{50}$ 小于50nm。起到隔膜作用的该多孔层能够通过简单的毛细管作用在其孔内吸附液相,如载有锂离子的相。当介孔的平均直径 $D_{50}$ 为2nm至50nm、优选为6nm至30nm、优选为8nm至20nm时,尤其有利于该效果。有利的是,其厚度小于 $10\mu\text{m}$ 。其不含粘结剂。有利的是,起到隔膜作用的多孔层的孔隙率为35体积%至50体积%,更优选为40体积%至50体积%;其优选为介孔层。

[0184] 孔隙、优选介孔中的“纳米受限”或“纳米受困”液体不能再离开。这与本文中称为“介孔结构中的吸附”的现象(在锂离子电池方面的文献中似乎没有描述过该现象)联系在一起,并且即使当将电池置于真空中时,该液体也不能够再离开。然后,将该电池视为准固态电池。

[0185] 载有锂离子的相可为包含锂盐的离子液体,其可被有机溶剂或有机溶剂的混合物

稀释,其中该有机溶剂或有机溶剂的混合物中包含有可以与离子液体中所溶解的锂盐不同的锂盐。

[0186] 离子液体由阳离子与阴离子缔合而形成;以使离子液体在蓄电池的工作温度范围内处于液态的方式选择该阳离子和该阴离子。离子液体具有如下优点:具有高热稳定性,可燃性低,不挥发,毒性小,并且对陶瓷的润湿性良好,其中陶瓷是可用作电极材料。令人惊讶的是,载有锂离子的相中所含的离子液体的比例可大于50%,优选大于60%,甚至更优选大于70%,而这与现有技术中的锂离子电池不同,在现有技术中的锂离子电池中,电解质中的离子液体的重量百分比必须小于50重量%,以使电池在放电中保持较高的容量和电压,并在循环中保持良好的稳定性。如专利申请US 2010/209 783A1中所示,当离子液体的重量百分比超过50重量%时,现有技术中的电池的容量会降低。可通过现有技术中的电池的电解质中存在聚合物粘结剂来解释这种现象;这些粘结剂被离子液体略微润湿,导致载有锂离子的相中的离子传导较差,从而造成电池容量降低。

[0187] 优选的是,使用根据本发明的多孔电极的电池不含粘结剂。因此,这些电池可使用包含大于50重量%的至少一种离子液体的载有锂离子的相,而不会使电池的最终容量降低。

[0188] 载有锂离子的相可包含若干种离子液体的混合物。

[0189] 有利的是,离子液体可为1-乙基-3-甲基咪唑鎓(也称为EMI<sup>+</sup>)和/或N-丙基-N-甲基吡咯烷鎓(也称为PYR<sub>13</sub><sup>+</sup>)和/或N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓(也称为PYR<sub>14</sub><sup>+</sup>)类型的阳离子与双(三氟甲基磺酰)亚胺(TFSI<sup>-</sup>)和/或双氟磺酰亚胺(FSI<sup>-</sup>)类型的阴离子缔合而成。为了形成电解质,可将诸如LiTFSI之类的锂盐溶解于用作溶剂的离子液体中,或者溶解于诸如 $\gamma$ -丁内酯之类的溶剂中。 $\gamma$ -丁内酯可防止发生离子液体的结晶,尤其是低温下离子液体的结晶,其中离子液体的结晶导致其工作温度范围较高。

[0190] 载有锂离子的相可为包含PYR14TFSI和LiTFSI的电解质溶液;下文中将对这些缩写进行定义。

[0191] 有利的是,当多孔阳极或阴极包含磷酸锂时,载有锂离子的相包含固体电解质,如LiBH<sub>4</sub>,或者包含LiBH<sub>4</sub>与选自LiCl、LiI和LiBr中的一种或多种化合物的混合物。LiBH<sub>4</sub>为锂的良好导体并且具有低熔点,LiBH<sub>4</sub>有助于其在多孔电极中的浸渍,尤其是通过浸没进行的浸渍。由于LiBH<sub>4</sub>的还原性极高,其极少被用作电解质。通过在多孔磷酸锂电极的表面上使用保护膜,防止了LiBH<sub>4</sub>对电极材料、尤其是阴极材料的还原,从而防止了电极的劣化。

[0192] 有利的是,载有锂离子的相包含至少一种离子液体,优选至少一种室温的离子液体,如PYR14TFSI,其可稀释于至少一种溶剂中,如 $\gamma$ -丁内酯。

[0193] 有利的是,载有锂离子的相包含10重量%至40重量%的溶剂,优选包含30重量%至40重量%的溶剂,甚至更优选包含30重量%至40重量%的 $\gamma$ -丁内酯。

[0194] 有利的是,载有锂离子的相包含大于50重量%的至少一种离子液体,并且包含小于50重量%的溶剂,在包含这种载有锂离子相的电池发生故障的情况中,这削弱了安全性风险和着火风险。

[0195] 有利的是,载有锂离子的相包含:

[0196] -30重量%至40重量%的溶剂,优选30重量%至40重量%的 $\gamma$ -丁内酯,以及

[0197] -大于50重量%的至少一种离子液体,优选大于50重量%的PYR14TFSI。

[0198] 载有锂离子的相可为包含PYR14TFSI、LiTFSI和 $\gamma$ -丁内酯的电解液,优选为包含约90重量%的PYR14TFSI和0.7M的LiTFSI、以及10重量%的 $\gamma$ -丁内酯的电解液。

[0199] 在由载有锂离子的液相浸渍之后,将组件干燥,优选通过 $N_2$ 帘进行干燥,从而获得包含至少一个、优选包含若干个电化学单元电池的锂离子电池,其中每个电化学单元电池均包括根据本发明的电极。

[0200] 现在要描述基于 $Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$ 的、具有基于固体电解质的隔膜的电池的的实现。形成被覆有 $Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$ 的介孔层的介孔阴极层( $LiMn_2O_4$ ),以及同样被覆有 $Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$ 的介孔层的介孔阳极层( $Li_4Ti_5O_{12}$ )。

[0201] 通过水热方式制备电解质材料的纳米颗粒的悬浮液,其直接得到具有良好的结晶性的纳米颗粒。无论上述阴极层和/或阳极层是否预先被覆有通过ALD沉积的介电层,均可通过电泳、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂在阴极层和/或阳极层上沉积电解质层。通过在惰性气氛中进行热压,从而进行组装,热压时的温度为 $300^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ ,优选为 $350^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ ,并且压力为50MPa至100MPa,例如在 $350^{\circ}C$ 和100MPa进行热压。

[0202] 然后,将不含任何有机材料并且完全为固体且刚性的单元电池通过浸没的方式浸渍于锂离子传导性液体电解质中。由于开孔孔隙和孔隙的小尺寸(小于50nm),通过毛细管作用实现了全部单元电池中的浸渍(电极以及由介孔 $Li_3Al_{0.4}Sc_{1.6}(PO_4)_3$ 制成的隔膜)。例如,液体电解质可为溶解于非质子溶剂中的 $LiPF_6$ 或 $LiBF_4$ ,或者为包含锂盐的离子液体。也可将离子液体和有机电解质混合。例如,可将50重量%的溶解于EC/DMC中的 $LiPF_6$ 与摩尔比为1:9的LiTFSI:PYR14TFSI型包含锂盐的离子液体混合。也可制备能够在低温工作的离子液体的混合物,例如LiTFSI:PYR13FSI:PYR14TFSI的混合物(摩尔比为2:9:9)。

[0203] EC是碳酸乙烯酯(CAS no.:96-49-1)的常用缩写。DMC是碳酸二甲酯(CAS no.:616-38-6)的常用缩写。LiTFSI是双三氟甲烷磺酰亚胺锂(CAS no.:90076-65-6)的常用缩写。PYR13FSI是N-丙基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)亚胺的常用缩写。PYR14TFSI是1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓双(三氟甲烷磺酰基)亚胺的常用缩写。

[0204] 我们在这里描述制造根据本发明的锂离子电池的另一实例。该方法包括如下步骤:

[0205] (1) 提供一种胶体悬浮液,其包含至少一种阴极材料的纳米颗粒的聚集体或团聚体,该阴极材料的纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm;

[0206] (2) 提供一种胶体悬浮液,其包含至少一种阳极材料的纳米颗粒的聚集体或团聚体,该阳极材料的纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm。

[0207] (3) 提供两个平坦的导电基底,优选为金属基底,可将所述导电基底用作电池的集电体,

[0208] (4) 通过浸涂、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过电泳,优选通过脉冲电流恒电流电沉积,由步骤(1)或步骤(2)中提供的所述材料的纳米颗粒的悬浮液在步骤(3)中提供的所述基底上沉积至少一个阴极层或阳极层,

[0209] (5) 干燥步骤(4)中获得的层,

[0210] (6) 任选地,通过ALD在步骤(5)中的阴极层和/或阳极层的孔上或孔的内部沉积电绝缘材料层。

[0211] (7) 优选通过电泳、通过浸涂、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂或通过幕涂,由平均

初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm或平均直径 $D_{50}$ 为约100nm的该聚集材料或团聚材料的纳米颗粒的胶体悬浮液,在步骤(5)和/或步骤(6)中获得的阴极层或阳极层上沉积电绝缘材料或离子传导性材料或可进行离子传导的电绝缘材料的膜,优选多孔膜,优选介孔膜,

[0212] (8)干燥在步骤(7)中所获得的层,

[0213] (9)实现包括依次交替的阴极层和阳极层的堆叠体,其中阴极层和阳极层优选在横向上偏移,

[0214] (10)对步骤(9)中获得的阳极层和阴极层进行热压,以便与步骤(8)中获得的存在于阳极层和阴极层上的膜并置,并获得组装的堆叠体,

[0215] (11)任选地,在步骤(10)中获得的经过热压的堆叠体上通过ALD沉积电绝缘材料层,

[0216] (12)用载有锂离子的相浸渍步骤(10)中获得的结构体,以获得浸渍结构体,优选为单元电池。

[0217] 步骤(1)、(2)和(3)的顺序并不重要。

[0218] 由此获得具有非常高的功率密度的锂离子单元电池。如上文所示,介孔中的“纳米受限”或“纳米受困”液体不能再离开;然后,将该电池视为准固态电池。

[0219] 相比于在步骤(6)中进行电绝缘材料层的沉积,优选的是,通过ALD在步骤(10)中获得的经过热压的堆叠体(即,热组装堆叠体)上沉积电绝缘材料层;与分别在各电极上进行电绝缘材料层的沉积相比,通过ALD在经过热压的堆叠体上进行电绝缘材料层的沉积更为简单。

[0220] 我们在这里描述了适用于低温的锂离子电池的制造。如上文所示,当温度降低时,电池的串联电阻升高。对于全固态锂离子电池(例如,诸如专利申请WO 2013/064 781或WO 2013/064 779中描述的全固态锂离子电池),当温度下降7°C时,电解质的离子电导率降低约一半。为了解决该问题,使用了具有介孔电极和起到隔膜作用的多孔层的根据本发明的电池,该多孔层优选为介孔层,并且该多孔层浸渍有电解质,该电解质优选为包含锂离子的离子液体;该离子液体可通过添加适当的有机溶剂而稀释。例如,可使用50重量%的溶解于EC/DMC中的 $\text{LiPF}_6$ 与摩尔比为1:9的LiTFSI:PYR14TFSI的混合物,或者使用包含90重量%的PYR14TFSI和0.7M的LiTFSI、以及10重量%的 $\gamma$ -丁内酯的电解液。如前所述,在步骤(11)之后,在包括依次交替的阴极层和阳极层的堆叠体组装之后进行浸渍,其中阴极层和阳极层覆盖有起到隔膜作用的多孔层。

[0221] 例如,可利用平均直径 $D_{50}$ 为约100nm的聚集纳米颗粒或团聚纳米颗粒进行电极的沉积,所述聚集纳米颗粒或团聚纳米颗粒由平均直径 $D_{50}$ 小于等于50nm的初级纳米颗粒获得,其中电极的沉积为阴极的沉积或阳极的沉积,或者优选为阴极和阳极两者的沉积;各电极的厚度可为约4 $\mu\text{m}$ 。

[0222] 可使用根据本发明的方法制造电子、电气或电工装置中的多孔电极或介孔电极,优选的是,制造选自自由电池、电容器、超级电容器、电容、电阻器、电感器、晶体管、光伏电池组成的组中的装置中的多孔电极或介孔电极,其中所述多孔电极或介孔电极尤其为薄层或厚度约50 $\mu\text{m}$ 或100 $\mu\text{m}$ 的较厚的层。

[0223] 5. 封装

[0224] 然后,覆盖或未覆盖介电层的电池或组件必须通过适当的方法加以封装,以确保

对电池或组件的保护从而使其免受大气的影响,其中电池或组件为由一个或多个组装的单元电池形成的多层刚性系统,并且可浸渍有载有锂离子的相。封装系统30包括至少一层,并且优选为若干层的堆叠体。如果封装系统30由单一层构成,则其必须通过ALD沉积,或者由帕利灵和/或聚酰亚胺制成。这些封装层必须是化学稳定的、耐高温、并且不可渗透大气(阻隔层)。可使用专利申请WO 2017/115032、WO 2016/001584、WO2016/001588或WO 2014/131997中所描述的方法中的一种方法。优选的是,所述至少一个封装层覆盖所述电池的六个面中的四个面,电池的其余两个面由端子覆盖。

[0225] 有利的是,可用封装系统30覆盖电池或组件,该封装系统30由若干层的堆叠体,即序列形成,优选为z序列,其包括:

[0226] -沉积于阳极箔和阴极箔的堆叠体上的第一覆层,第一覆层优选选自帕利灵、F型帕利灵、聚酰亚胺、环氧树脂、硅树脂、聚酰胺和/或它们的混合物,

[0227] -通过原子层沉积从而沉积于所述第一覆层上的第二覆层,第二覆层包含电绝缘材料。

[0228] 该序列可重复z次, $z \geq 1$ 。该多层序列具有阻隔效应。封装系统的序列重复次数越多,该阻隔效应越大。当沉积的薄层非常多时,阻隔效应是很显著的。

[0229] 有利的是,第一覆层为聚合物层,例如由硅树脂(例如,通过浸渍或通过等离子体辅助化学气相沉积由六甲基二硅氧烷(HMDSO)沉积)、或环氧树脂、或聚酰亚胺、聚酰胺、或帕利灵(更通常称为帕利灵)制成,该第一覆层优选基于聚酰亚胺和/或帕利灵。该第一覆层可保护电池的敏感元件免受其环境影响。所述第一覆层的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 。

[0230] 有利的是,第一覆层可为C型帕利灵、D型帕利灵、N型帕利灵(CAS 1633-22-3)、F型帕利灵或C型、D型、N型和/或F型帕利灵的混合物。帕利灵(也称为聚对苯二甲基或聚(对二甲苯))为透明的半结晶介电材料,其具有高的热力学稳定性、优异的耐溶剂性以及非常低的渗透性。帕利灵还具有阻隔性质,从而使其可保护电池免受其外部环境的影响。当该第一覆层由F型帕利灵制成时,对电池的保护增加。可通过化学气相沉积技术(CVD)进行真空沉积。有利的是,第一封装层由通过化学气相沉积技术(CVD)沉积于表面的气态单体的缩聚而获得,如此可获得堆叠体的全部可及表面的薄且均匀的保形覆层。该第一覆层可伴随电池工作期间的电池体积变化,并且通过第一覆层的弹性从而有助于电池的特定切割。该第一封装层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ,优选为 $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ,甚至更优选为约 $3\mu\text{m}$ 。可覆盖堆叠体的全部可及表面,可在表面上封闭进入这些可及表面的孔的通道,并且可使基底的化学性质变得均匀。由于所沉积的聚合物的尺寸过大以至于无法进入堆叠体的孔,因此第一覆层不会进入电池或组件的孔中。

[0231] 有利的是,该第一覆层是刚性的;不能将其视为柔性表面。因此可直接在堆叠体上进行封装,该覆层能够深入所有可及空腔中。这里需要提醒的是,由于根据本发明的电极和/或电解质的孔中不存在粘结剂,因此电池可进行真空处理。

[0232] 在一个实施方案中,沉积由帕利灵制成的第一层,如C型帕利灵层、D型帕利灵层、N型帕利灵(CAS 1633-22-3)层或包含C型、D型和/或N型帕利灵的混合物的层。帕利灵(也称为聚对苯二甲基或聚(对二甲苯))为透明的半结晶介电材料,其具有高的热力学稳定性、优异的耐溶剂性以及非常低的渗透性。

[0233] 该帕利灵层还可保护电池的敏感元件免受其环境影响。当该第一封装层由N型帕

利灵制成时,对电池的保护增加。然而,本发明人观察到当该第一层基于帕利灵时,其在氧的存在下不具有足够的稳定性。当该第一层基于聚酰亚胺时,其不具有足够的密封性,尤其是在水的存在下更是如此。因此,沉积覆盖第一层的第二层。

[0234] 有利的是,可通过保形沉积技术,如原子层沉积(ALD)在该第一层上沉积包含电绝缘材料、优选无机材料的第二覆层。因此,在此前被第一覆层覆盖的堆叠体的所有可及表面上获得了保形覆层,其中第一覆层优选为由帕利灵和/或聚酰亚胺制成的第一层;该第二层优选为无机层。

[0235] 通过ALD沉积的层的生长受到基底性质的影响。通过ALD沉积于具有化学性质不同的不同区域的基底上的层将具有不均匀的生长,这将使第二保护层的完整性受损。

[0236] 通过ALD的沉积技术尤其适合于非常紧密且保形地覆盖具有高粗糙度的表面。该技术可实现不存在孔之类的缺陷的保形层(称为“无针孔”的层),并且表现为非常良好的阻隔层。这些保形层的WVTR系数极低。WVTR系数(水蒸气透过率)可评价封装系统的蒸气透过性。WVTR系数越低,封装系统越紧密。例如,通过ALD沉积的100nm厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层对蒸气的透过率为 $0.00034\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。第二覆层可由陶瓷材料、玻璃质材料或玻璃陶瓷材料制成,例如为氧化物形式、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 类型、氮化物、磷酸盐、氮氧化物或硅氧烷。该第二覆层的厚度小于200nm,优选为5nm至200nm,更优选为10nm至100nm、10nm至50nm,甚至更优选为约50nm。保形沉积技术是优选的,如原子层沉积(ALD)。

[0237] 通过ALD沉积于第一聚合物层上的该第二覆层一方面可确保结构的紧密性,即,防止水在结构内迁移,另一方面可保护第一覆层免受大气(尤其是空气和湿度)、热暴露的影响,从而防止其劣化,其中第一覆层优选由帕利灵和/或聚酰亚胺制成,优选由F型帕利灵制成。该第二层延长了封装电池的使用寿命。

[0238] 然而,通过ALD沉积的这些层在机械性能方面非常易碎,并且需要刚性的支撑表面以确保这些层保护作用。在柔性表面上沉积易碎层会导致裂纹的形成,从而使该保护层的完整性受损。

[0239] 有利的是,在第二覆层或在封装系统30上沉积第三覆层,其中封装系统30由上述若干层的堆叠体形成的,即,由序列形成,优选为封装系统的z序列, $z \geq 1$ ,以增加对电池单元的保护以使其免受其外部环境的影响。通常,第三层由聚合物制成,例如硅树脂(例如通过浸渍或通过等离子体辅助化学气相沉积由六甲基二硅氧烷(HMDSO)沉积)、或环氧树脂、或聚酰亚胺、或帕利灵制成。

[0240] 此外,如上所述,封装系统可包括依次交替的帕利灵和/或聚酰亚胺层(优选约 $3\mu\text{m}$ 厚)和通过ALD保形沉积的包含电绝缘材料的层(例如无机层),从而制造多层封装系统。为了改善封装的性能,封装系统可包括约 $3\mu\text{m}$ 厚的由帕利灵和/或聚酰亚胺制成的第一层、通过ALD保形沉积于第一层上的包含电绝缘材料的第二层(优选为无机层)、沉积于第二层上的优选约 $3\mu\text{m}$ 厚的由帕利灵和/或聚酰亚胺制成的第三层、以及通过ALD保形沉积于第三层上的包含电绝缘材料的第四层。

[0241] 对于由此封装于该封装系统序列、优选z序列中的电池或组件,随后可用最后的覆层对其进行覆盖,从而对如此封装的堆叠体进行机械保护,并且任选地使其具有美感。该最后的覆层保护电池并延长其使用寿命。有利的是,选择该最后的覆层以耐高温,并且具有足以在后期使用过程中保护电池的机械耐性。有利的是,该最后的覆层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。

理想的是,该最后的覆层的厚度为约 $10\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ ,该厚度范围使得可保护电池免受机械损害。

[0242] 有利的是,在由上述若干层的堆叠体形成的封装系统上沉积最后的覆层,该堆叠体即为封装系统的序列,优选为 $z$ 序列, $z \geq 1$ ;优选的是,在由优选约 $3\mu\text{m}$ 厚的由帕利灵和/或聚酰亚胺制成的层、和通过ALD保形沉积的无机层构成的依次交替的层上沉积最后的覆层,以增加对电池单元的保护以使其免受其外部环境的影响,并保护其免受机械损害。优选的是,该最后的封装层的厚度为约 $10\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。

[0243] 该最后的覆层优选基于环氧树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氨酯、硅树脂、溶胶-凝胶硅或有机硅。有利的是,通过浸渍沉积该最后的覆层。通常,由聚合物制成该最后的层,该聚合物例如为硅树脂(例如,通过浸渍或通过等离子体辅助化学气相沉积由六甲基二硅氧烷(HMDSO)沉积)、或环氧树脂、或聚酰亚胺、或帕利灵。例如,可通过注入沉积硅树脂层(典型的厚度为约 $15\mu\text{m}$ ),以保护电池免受机械损害。这种材料的选择源于其耐高温,因此易于通过在电路板上进行焊接来组装电池,而不会出现玻璃化转变。有利的是,在堆叠体的六个面中的四个面上进行电池的封装。封装层包围堆叠体的外周,并且由端子获得的层来提供其余的针对大气的防护。

[0244] 在封装步骤后,然后根据切割平面切割经过封装的堆叠体,从而可获得单元电池部件,并使电池的阳极连接件50和阴极连接件50暴露于各切割平面上,从而使封装系统30覆盖所述电池的六个面中的四个面,优选为连续覆盖,由此可组装系统而无需进行焊接,电池的另两个面稍后由端子40覆盖。

[0245] 在有利的实施方案中,可在无水环境中,用载有锂离子的相浸渍由此封装和切割的堆叠体,其中如本申请的第10段所示,该载有锂离子的相例如为包含锂盐的离子液体,其可被包含锂盐的有机溶剂或有机溶剂的混合物稀释,有机溶剂中的锂盐与溶解于离子液体中的锂盐可以不同。可通过浸没于电解液中从而进行浸渍,其中该电解液例如为包含锂盐的离子液体,其可被包含锂盐的有机溶剂或有机溶剂的混合物稀释,有机溶剂中的锂盐与溶解于离子液体中的锂盐可以不同。在毛细管作用下,离子液体立即进入孔隙中。

[0246] 在电池的封装、切割以及可能的浸渍步骤之后,添加端子40以建立电池的正常工

作所需的电接触。

[0247] 6. 端子

[0248] 有利的是,电池包括端子40,在端子40处显露出阴极或阳极、集电体。优选的是,阳极连接件和阴极连接件位于堆叠体的相对侧。

[0249] 在这些连接件50之上及其周围沉积端子系统40。可使用本领域技术人员已知的等离子体沉积技术,优选通过ALD和/或浸没于嵌有银的导电性环氧树脂和/或锡的熔浴中,从而使连接件金属化。优选的是,端子由层的堆叠体形成,该堆叠体依次包括:通过ALD沉积的导电性覆层,优选为金属层;沉积于第一层上的嵌有银的第二环氧树脂层;以及沉积于第二层上的基于锡的第三层。通过ALD沉积的第一导电层用于保护电池的截面免受湿气的影

响。通过ALD沉积的该第一导电层是可任选的。该第一导电层可通过降低端子处的WVTR从而延长电池的日历使用寿命。该第一薄覆层尤其可为金属层,或者基于金属氮化物。由嵌有银的环氧树脂制成的第二层可使连接件具有“柔性”,而不会在电路受到热应力和/或振动应力时破坏电接触。

[0250] 基于锡的第三金属化层用于确保部件的焊接性。

[0251] 在另一实施方案中,该第三层可包括两个不同材料的层。第一层与嵌有银的环氧树脂层接触。该层由镍制成,并且通过电沉积进行。镍层用作热阻隔层,并且保护其余部件在通过重熔进行的组装步骤中免于发生扩散。沉积于镍层上的最后的层也为金属化层,其优选由锡制成,以使界面通过重熔而与组件相容。可通过浸渍于锡熔浴中或通过电沉积来沉积该锡层;这些技术是人们所熟知的。

[0252] 对于通过微布线得到的位于铜线路上的某些组件,可能需要具有由铜制成的最后的金属化层。可通过用电沉积代替锡来实现这种层。

[0253] 在另一实施方案中,可由层的堆叠体形成端子40,该堆叠体依次包括由嵌有银的环氧树脂制成的层、以及沉积于第一层上的基于锡或镍的第二层。

[0254] 在另一实施方案中,可由层的堆叠体形成端子40,该堆叠体依次包括:导电聚合物层,如嵌有银的环氧树脂层;沉积于第一层上的基于镍的第二层;以及基于锡或铜的第三层。

[0255] 在优选的实施方案中,端子40可由不同的层形成,以非限制性的方式,这些层为诸如嵌有银的环氧树脂层之类的导电聚合物层、镍层或锡层

[0256] 在另一优选实施方案中,在阴极连接件和阳极连接件的边缘处,端子40由层的第一堆叠体形成,该第一堆叠体依次包括由嵌有石墨的材料、优选为嵌有石墨的环氧树脂制成的第一层,以及沉积于第一层上的、包含金属铜的第二层,其中该金属铜由嵌有铜的纳米颗粒的油墨获得。然后通过红外闪光灯将端子的该第一堆叠体烧结,从而获得金属铜层对阴极连接件和阳极连接件的覆盖。

[0257] 根据电池的最终用途,端子还可包括设置于端子的第一堆叠体上的层的第二堆叠体,该第二堆叠体依次包括:优选通过浸入锡锌熔浴中而沉积的锡锌合金的第一层,从而以最低的成本确保电池的紧密性;以及通过电沉积而沉积的基于纯锡的第二层,或包含基于与银、钯和铜的合金的第二层,该第二层沉积于第二堆叠体的第一层上。

[0258] 端子使得可在电池的每一端上采用交替的正极电连接件和负极电连接件。这些端子40使得可在不同的电池元件之间建立并联的电连接。因此,一端仅存在阴极连接件50,而另一端仅存在阳极连接件50。有利的是,阳极连接件50和阴极连接件50位于堆叠体的相对侧。

[0259] 有利的是,在制造根据本发明的锂离子电池的方法的步骤(11)之后:

[0260] -在经过浸渍的结构体上依次交替地沉积以下层:

[0261] ■位于所述电池上的至少一个帕利灵和/或聚酰亚胺第一层,

[0262] ■通过ALD(原子层沉积)沉积于所述帕利灵和/或聚酰亚胺第一层上的至少一个包含电绝缘材料的第二层,

[0263] ■在依次交替的至少一个第一层和至少一个第二层上沉积层,从而可保护电池免于发生电池的机械损害,该层优选由硅树脂、环氧树脂、或聚酰亚胺、或帕利灵制成,从而形成电池的封装系统,

[0264] -沿两个切割平面切割经过封装的浸渍结构体,从而使电池的阳极连接件和阴极连接件暴露于各切割平面上,从而使封装系统覆盖所述电池的六个面中的四个面,优选为连续覆盖,从而获得单元电池,

- [0265] -在这些阳极连接件和阴极连接件之上及其周围依次沉积以下层：
- [0266] ■ 任选地,优选通过ALD沉积的第一导电层,
- [0267] ■ 沉积于第一导电层上的基于嵌有银的环氧树脂的第二层,以及
- [0268] ■ 沉积于第二层上的基于镍的第三层,以及
- [0269] ■ 沉积于第三层上的基于锡或铜的第四层。
- [0270] 在另一优选实施方案中,通过包括如下步骤的方法,制造根据本发明锂离子电池：
- [0271] (1) a) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种阴极材料的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm;
- [0272] b) 提供胶体悬浮液,其包含至少一种阳极材料的纳米颗粒的聚集体或团聚体,所述纳米颗粒的平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm;
- [0273] c) 提供两个平坦的导电基底,优选为金属基底,可将所述导电基底用作电池的集电体,
- [0274] (2) 通过浸涂、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过电泳,优选通过脉冲电流恒电流电沉积,由步骤(1)或步骤(2)中提供的所述材料的纳米颗粒的悬浮液在步骤(1)中提供的所述基底上沉积至少一个阴极层或阳极层,
- [0275] (3) 干燥步骤(2)中获得的层,
- [0276] (4) 任选地,通过ALD在步骤(3)中的阴极层和/或阳极层的孔上或孔的内部沉积电绝缘材料层,
- [0277] (5) 优选通过电泳、通过喷墨、通过刮刀、通过辊涂、通过幕涂或通过浸涂,由平均初级直径 $D_{50}$ 小于等于50nm并且平均直径 $D_{50}$ 为约100nm的该聚集材料或团聚材料的纳米颗粒的胶体悬浮液,在步骤(3)和/或步骤(4)中获得的阴极层或阳极层上沉积电绝缘材料或离子传导性材料或可进行离子传导的电绝缘材料的膜,优选多孔膜,优选介孔膜,
- [0278] (6) 干燥在步骤(5)中所获得的层,
- [0279] (7) 实现包括依次交替的阴极层和阳极层的堆叠体,其中阴极层和阳极层优选在横向上偏移,
- [0280] (8) 对步骤(7)中获得的阳极层和阴极层进行热压,以便与步骤(8)中获得的存在于阳极层和阴极层上的膜并置,并获得组装的堆叠体,
- [0281] (9) 任选地,通过ALD在组装的堆叠体的孔之上和孔内部沉积电绝缘材料层。
- [0282] 步骤(1a)、(1b)和(1c)的顺序并不重要。
- [0283] 相比于在步骤(4)中进行电绝缘材料层的沉积,优选的是,通过ALD在步骤(8)中获得的组装的堆叠体上沉积电绝缘材料层;与分别在各电极上进行电绝缘材料层的沉积相比,通过ALD在经过热组装或热压的堆叠体上进行电绝缘材料层的沉积更为简单。
- [0284] 在制造根据本发明的锂离子电池的方法的步骤(8)之后或步骤(9)之后：
- [0285] -在组装的堆叠体上依次交替地沉积封装系统,该封装系统由一系列的层,即序列形成,该序列优选为z序列,包括：
- [0286] ■ 沉积于组装的堆叠体上的第一覆层,第一覆层优选选自帕利灵、F型帕利灵、聚酰亚胺、环氧树脂、硅树脂、聚酰胺和/或它们的混合物,
- [0287] ■ 通过原子层沉积从而沉积于所述第一覆层上的第二覆层,第二覆层包含电绝缘材料,

[0288] ■该序列可重复 $z$ 次,  $z \geq 1$ , -在该一系列的层上沉积最后的覆层, 该最后的覆层由选自环氧树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺、聚酰胺、聚氨酯、硅树脂、溶胶-凝胶硅或有机硅的材料制成,

[0289] -然后沿着两个切割平面切割经过封装的组装的堆叠体, 使组装的堆叠体的阳极连接件和阴极连接件暴露于各切割平面上, 从而使封装系统覆盖所述组装的堆叠体的六个面中的四个面, 优选为连续覆盖, 由此可获得单元电池,

[0290] -用载有锂离子的相浸渍经过封装和切割的单元电池,

[0291] -在这些阳极连接件和阴极连接件之上及其周围依次沉积:

[0292] ■嵌有石墨的材料的第一层, 该材料优选为嵌有石墨的环氧树脂,

[0293] ■沉积于第一层上的含有金属铜的第二层, 该金属铜由包含铜的纳米颗粒的油墨获得。

[0294] -对所获得的层进行热处理, 优选通过红外闪光灯进行热处理, 从而获得金属铜层对阴极连接件和阳极连接件的覆盖,

[0295] -可在端子的该第一堆叠体之上及其周围依次沉积第二堆叠体, 第二堆叠体包括:

[0296] ■锡锌合金制成的第一层, 其优选通过浸渍于锡-锌熔浴中而沉积, 从而以最少的成本确保电池的紧密性; 以及

[0297] ■通过电沉积而沉积的基于纯锡的第二层, 或包含与银、钯和铜的合金的第二层, 该第二层沉积于第二堆叠体的第一层上。

[0298] 有利的是, 阳极连接件和阴极连接件位于堆叠体的相对侧。

[0299] 如果这种组合对于本领域技术人员而言是现实可行的, 则涉及部分5中所示的介电层的沉积、电池的组装、组装电池的浸渍、封装系统和上述端子的沉积的所有实施方案均可彼此独立地加以组合。

[0300] 实施例

[0301] 实施例1: 获得基于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的介孔阴极

[0302] 通过水热合成法制备 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的纳米颗粒的悬浮液: 将14.85g的 $\text{LiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 溶解于500ml的水中。向该溶液中添加43.1g的 $\text{KMnO}_4$ , 并将该液相倒入高压釜中。在搅拌下添加28ml的异丁醛和水, 直至体积达到3.54L。然后将高压釜加热到 $180^\circ\text{C}$ , 并在该温度保持6小时。缓慢冷却后, 获得悬浮在溶剂中的黑色沉淀物。在水中对该沉淀物进行一系列的离心-再分散步骤, 直至获得电导率为约 $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 且 $\zeta$ 电势为 $-30\text{mV}$ 的聚集的悬浮液。初级颗粒的尺寸非常均匀(单分散), 为约10nm至20nm, 并且聚集体的尺寸为100nm至200nm。通过X射线衍射和电子显微术表征产物。

[0303] 在水性介质中, 通过电泳的方式, 通过施加峰值为0.6A且平均值为0.2A的脉冲电流, 并施加约4V至6V的电压400秒, 从而使这些聚集体沉积于厚度为 $5\mu\text{m}$ 的不锈钢箔(316L)中。由此获得厚度为约 $4\mu\text{m}$ 的沉积物。在温度和湿度受控的炉中将沉积物干燥, 从而防止在干燥中形成裂纹。

[0304] 将沉积物在空气中于 $600^\circ\text{C}$ 固结1小时, 从而使纳米颗粒熔接在一起, 以提高对基底的附着力, 并使 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的重结晶更完善。该层的开孔孔隙率为约45体积%, 孔的尺寸为10nm至20nm(见下文, 实施例5)。

[0305] 在该方法另一可供选择的方式中, 获得稳定的单分散胶体悬浮液, 其颗粒尺寸为

20nm至30nm,  $\zeta$ 电势为约55mV。为了获得具有限定尺寸的聚集体, 添加LiOH的溶液以使悬浮液稳定, 直至获得尺寸为约100nm的聚集体; 此时该悬浮液的 $\zeta$ 电势为35mV, 并且其电导率增加了数百 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。通过电泳的方式, 使用该胶体悬浮液在5 $\mu\text{m}$ 厚的不锈钢箔(316L)上沉积厚度为4 $\mu\text{m}$ 的层。电极和对电极之间的距离为约1cm, 电流密度为约6mA/cm<sup>2</sup>。电流脉冲的持续时间为5ms, 并且脉冲之间的时间为1ms。如上所述进行干燥和固结。

[0306] 需要注意的是, 在该实施例中, 由于残留的离子电荷, 胶体悬浮液自然地包含聚集体。如果通过更多步的离心分离和/或超滤技术进一步进行纯化, 则会获得电导率小于100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的稳定的单分散悬浮液。该悬浮液不包含聚集体, 因此可用于电泳步骤。需要通过添加LiOH使该悬浮液去稳定化。

[0307] 实施例2: 获得基于LiCoO<sub>2</sub>的介孔阴极

[0308] 通过水热合成法制备LiCoO<sub>2</sub>的结晶纳米颗粒的悬浮液。对于100ml的悬浮液, 通过在搅拌下, 将20ml的0.5M六水合硝酸钴水溶液添加到20ml的3M一水合氢氧化锂溶液中, 随后滴加20ml 50%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。将反应混合物置于200°C的高压釜中1小时; 高压釜中的压力达到约15巴。

[0309] 获得悬浮在溶剂中的黑色沉淀物。在水中对该沉淀物进行一系列的离心-再分散步骤, 直至获得电导率为约200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 且 $\zeta$ 电势为-30mV的悬浮液。初级颗粒的尺寸为约10nm至20nm, 并且聚集体的尺寸为100nm至200nm。通过X射线衍射和电子显微术表征产物。

[0310] 在水性介质中, 通过电泳的方式, 通过施加峰值为0.6A且平均值为0.2A的脉冲电流, 并施加约4V至6V的电压400秒, 从而使这些聚集体沉积于厚度为5 $\mu\text{m}$ 的不锈钢箔中。由此获得厚度为约4 $\mu\text{m}$ 的沉积物。将沉积物在空气中于600°C固结1小时, 从而使纳米颗粒熔接在一起, 以提高对基底的附着力, 并使LiCoO<sub>2</sub>的重结晶更完善。

[0311] 实施例3: 获得基于Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的介孔阳极

[0312] 通过糖热合成法(glycothermal synthesis)制备Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的纳米颗粒的悬浮液: 将190ml的1,4-丁二醇倒入烧杯中, 在搅拌下添加4.25g乙酸锂。将溶液保持搅拌, 直至乙酸盐完全溶解。在惰性气氛下取16.9g的钛酸四丁酯, 并引入乙酸盐溶液中。将该溶液搅拌若干分钟, 随后转移至高压釜中, 该高压釜中预先填充有额外的60ml丁二醇。然后关闭高压釜并用氮气吹扫至少10分钟。然后在搅拌下, 将高压釜以3°C/分钟的速度加热至300°C, 并在该温度保持2小时。结束时, 仍然在搅拌下使其冷却。

[0313] 获得悬浮在溶剂中的白色沉淀物。在乙醇中对该沉淀物进行一系列的离心-再分散步骤, 直至获得具有低电导率的纯的胶体悬浮液。该胶体悬浮液包含由10nm的初级颗粒形成的约150nm的聚集体。 $\zeta$ 电势为约-45mV。通过X射线衍射和电子显微术表征产物。图1(a)示出了衍射图, 图1(b)示出了通过对初级纳米颗粒进行透射电子显微术获得的照片。

[0314] 在水性介质中, 通过电泳的方式, 通过施加峰值为0.6A且平均值为0.2A的脉冲电流, 并施加约3V至5V的电压500秒, 从而使这些聚集体沉积于厚度为5 $\mu\text{m}$ 的不锈钢箔中。由此获得厚度为约4 $\mu\text{m}$ 的沉积物。通过RTA退火以40%的功率将沉积物在氮气中固结1小时, 从而使纳米颗粒熔接在一起, 以提高对基底的附着力, 并使Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的重结晶更完善。

[0315] 实施例4: 通过ALD获得介孔电极上的覆层(在阴极上沉积氧化铝的情况)

[0316] 在ALD P300B反应器(供应商:Picosun)中, 在2毫巴的氩气压力下于180°C沉积氧化铝薄层。在这里, 氩气同时用作载气并用于吹扫。在每次沉积之前, 采用3小时的干燥时

间。所使用的前体为水和TMA(三甲基铝)。沉积循环由如下步骤构成:

[0317] -注入TMA 200毫秒

[0318] -用Ar吹扫腔室6秒

[0319] -注入水50毫秒

[0320] -用Ar吹扫腔室6秒

[0321] 进行14次循环以使覆层厚度达到1.6nm。在这些不同的循环之后,在120°C进行真空干燥12小时,以除去表面上的试剂残留。

[0322] 实施例5:比表面积和孔体积的测定

[0323] 通过本领域技术人员已知的BET技术(Brunauer-Emmett-Teller),测定由与上述实施例1中描述的方法类似的方法获得的LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>层(缩写为“LMO”)上的比表面积。样品为沉积于不锈钢箔(厚度为5μm)的两个面中的每一个面上的厚度为2μm的LMO的退火后的沉积物,每面的克重为0.6mg/cm<sup>2</sup>(或者两个面的克重为1.2mg/cm<sup>2</sup>)。将两个5X10cm的薄片进行激光切割,相互卷绕,并插入BET装置的玻璃单元中。用于分析的吸附气体为N<sub>2</sub>。结果如下:

[0324] 样品(箔+沉积物)的总质量:0.512g

[0325] 沉积质量(m):0.120g

[0326] 真空中150°C经过5小时后的沉积质量:0.117g

[0327] 比表面积BET(S):43.80m<sup>2</sup>/g

[0328] 孔体积(V):0.2016cm<sup>3</sup>/g

[0329] 孔径(D=4V/A):20nm

[0330] BET方法仅可表征直径小于50nm的开孔孔隙(通过将孔视为圆柱形从而计算孔径)。尺寸大于50nm的开孔孔隙的估算需要使用其他方法(压汞法)。然而可注意到,该极限直径对应于在FIB中测量的水热LMO的沉积物的最大孔隙。通过水热合成法获得的LMO粉末的比表面积为160m<sup>2</sup>/g(另行确定)。

[0331] 假设当需要浸渍直径为18mm且LMO克重为0.6mg/cm<sup>2</sup>的盘式电极E1-Cell的全部可及孔隙时,将需要体积为2.3μL的电解质。LMO的理论密度d<sub>LMO</sub>等于4.29g/cm<sup>3</sup>。孔隙率相当于空体积除以沉积物所占的总体积,从而得到如下比率:

$$[0332] \quad \text{孔隙率} = \frac{V_{\text{空}}}{V_{\text{总}}} = \frac{V * m}{\frac{m}{d_{LMO}} + V * m} = \frac{V}{\frac{1}{d_{LMO}} + V} = \frac{0,2016}{\frac{1}{4,29} + 0,2016} = 46.4\%$$

[0333] 通过该计算获得的孔隙率(46.4%)与通过测定沉积物的质量及其平均厚度所估算的孔隙率(40%至50%)非常接近。

[0334] 因此可得到这样的结论:通过根据本发明的方法沉积的LMO层中的孔隙大部分为开孔孔隙。

[0335] 实施例6:制造使用根据本发明的电极的电池

[0336] 根据实施例3或实施例2获得薄层形式的若干阳极或阴极。如下所示,用由Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的纳米颗粒的悬浮液得到的多孔层覆盖这些电极。

[0337] a. 获得Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的纳米颗粒的悬浮液

[0338] 制备两种溶液:

[0339] 将11.44g的CH<sub>3</sub>COOLi, 2H<sub>2</sub>O溶解于112ml的水中,然后在剧烈搅拌下向介质中添加

56ml的水,以获得溶液A。

[0340] 将4.0584g的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 稀释于105.6ml的水中,然后向该溶液中添加45.6ml的乙醇,从而获得下文中称为溶液B的第二溶液。

[0341] 然后在剧烈搅拌下向溶液A中添加溶液B。

[0342] 在混合期间形成的气泡消失后,所获得的溶液非常澄清,在Ultraturrax™类型的均质器的作用下,将该溶液添加到1.2升的丙酮中,以使介质均质化。立即观察到悬浮液中位于液相中的白色析出物。

[0343] 在磁力搅拌下,将反应介质均质化5分钟,然后保持10分钟。将反应介质静置倾析1小时至2小时。弃上清,然后将剩余的悬浮液以6000rpm离心分离10分钟。然后添加300ml的水以将沉淀物放回悬浮液中(使用超声波发生器、磁力搅拌)。在剧烈搅拌下,将125ml的100g/l三磷酸钠溶液添加到所获得的胶体悬浮液中。因此悬浮液变得更为稳定。然后使用超声波发生器对悬浮液进行声处理。然后以8000rpm将该悬浮液离心分离15分钟。然后将沉淀物重新分散于150ml的水中。随后以8000rpm将所获得的悬浮液再次离心分离15分钟,并将所获得的沉淀物重新分散于300ml的乙醇中,以获得能够进行电泳沉积的悬浮液。

[0344] 由此在乙醇的悬浮液中获得由10nm的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 初级颗粒形成的约100nm的团聚体。

[0345] b. 在此前形成的阳极层和阴极层上并置由上述部分a)中描述的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 纳米颗粒的悬浮液形成的多孔层

[0346] 然后通过电泳的方式,通过向如上获得的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的纳米颗粒悬浮液施加20V/cm的电场90秒以获得 $1.5\mu\text{m}$ 的层,从而在此前形成的阳极和阴极的表面上沉积 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的薄的多孔层。然后在空气中于 $120^\circ\text{C}$ 将层干燥,然后对此前已干燥的层于 $350^\circ\text{C}$ 进行煅烧处理60分钟,以除去任何痕量的有机残留物。

[0347] c. 制造电化学电池

[0348] 在根据实施例2获得的电极 $\text{LiCoO}_2$ 上、以及根据实施例3获得的电极 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 上沉积 $1.5\mu\text{m}$ 的多孔 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 之后,以使 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 膜接触的方式堆叠这两个子系统。然后将该堆叠体真空热压。

[0349] 为此,将该堆叠体置于1.5MPa的压力下,然后以 $10^{-3}$ 巴真空干燥30分钟。以 $4^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的速度将压盘加热至 $450^\circ\text{C}$ 。然后在 $450^\circ\text{C}$ ,将堆叠体于45MPa的压力下热压1分钟,然后将该系统冷却至环境温度。

[0350] 一旦进行组装,则获得了由组装的单元电池形成的刚性多层系统。

[0351] 然后将该组件浸渍于包含PYR14TFSI和LiTFSI的0.7M的电解液中。离子液体通过毛细管作用迅速进入孔隙中。将该系统保持浸渍1分钟,然后通过 $\text{N}_2$ 帘将单元电池的堆叠体的表面干燥。

[0352] d. 获得包括若干电化学单元电池的电池

[0353] 根据实施例3或实施例2获得呈薄层形式的若干阳极或阴极。如下文所示,用由 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的纳米颗粒的悬浮液获得的多孔层覆盖这些电极。

[0354] 在预先形成的每个电极( $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )上沉积 $1.5\mu\text{m}$ 的多孔 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,然后以使 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 膜接触的方式堆叠这两个子系统。然后将该堆叠体真空热压,该堆叠体包括依次交替的覆盖有多孔层的薄层形式的阴极和阳极,并且使阴极和阳极的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 膜发生接触。

[0355] 为此,将该堆叠体置于1.5MPa的压力下,然后以 $10^{-3}$ 巴真空干燥30分钟。以 $4^\circ\text{C}/\text{秒}$

的速度将压盘加热至450°C。然后在450°C,将堆叠体于45MPa的压力下热压1分钟,然后将该系统冷却至环境温度。

[0356] 一旦进行组装,则获得了由若干组装的单元电池形成的刚性多层系统。

[0357] 然后将该组件浸渍于包含PYR14TFSI和LiTFSI的0.7M的电解液中。离子液体通过毛细管作用迅速进入孔隙中。将该系统保持浸渍1分钟,然后通过N<sub>2</sub>帘将单元电池的堆叠体的表面干燥。

[0358] 由此获得包括若干电化学单元电池的锂离子电池,其中每个单元电池均包括根据本发明的电极。

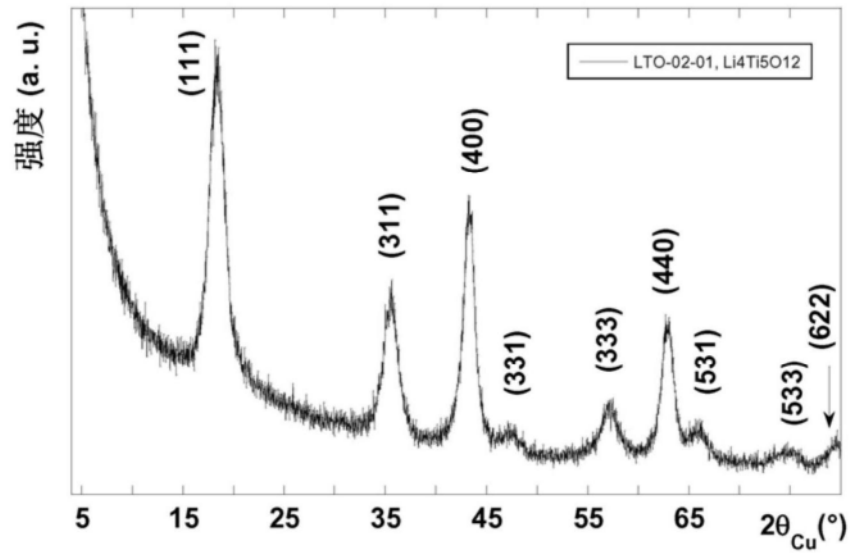


图1(a)

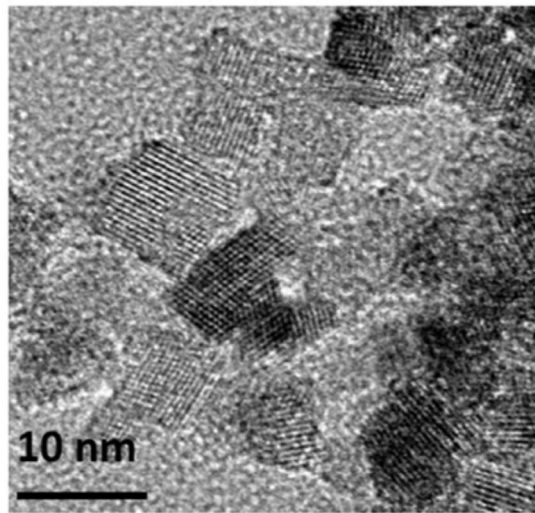


图1(b)

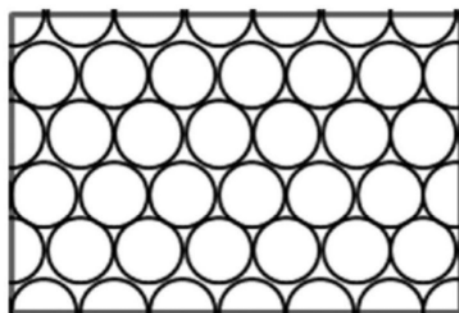


图2(a)

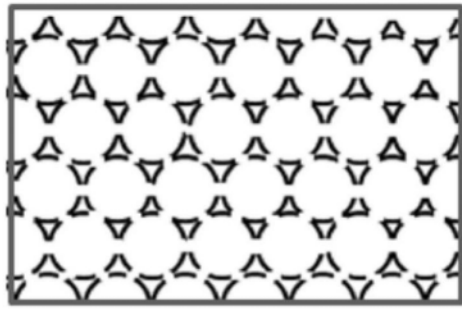


图2(b)

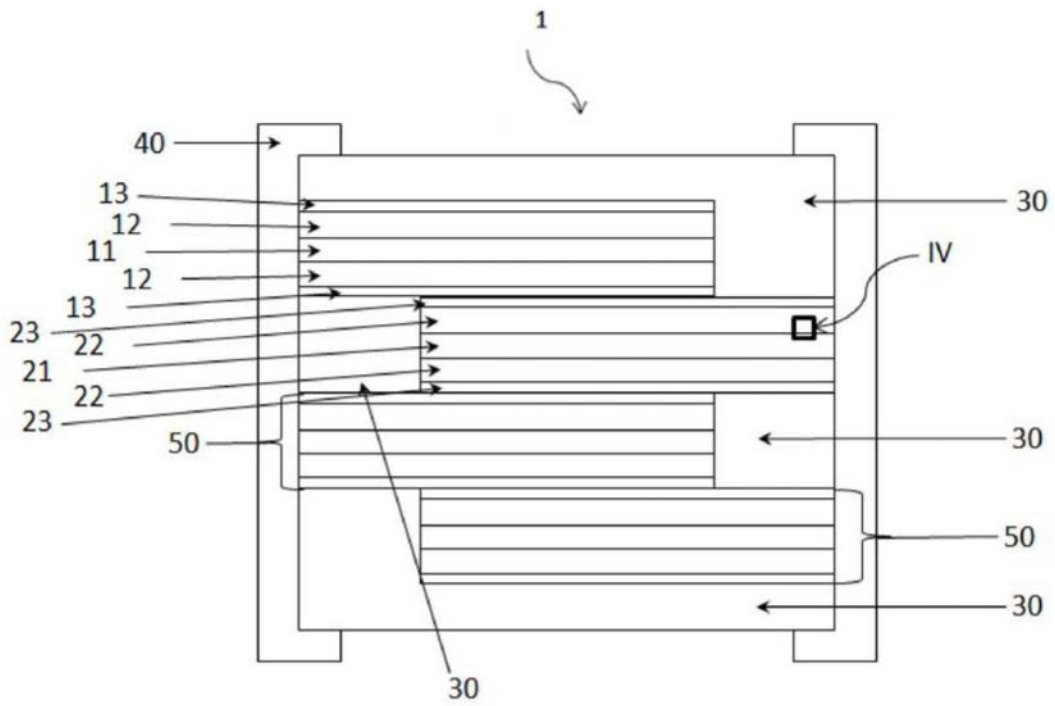


图3

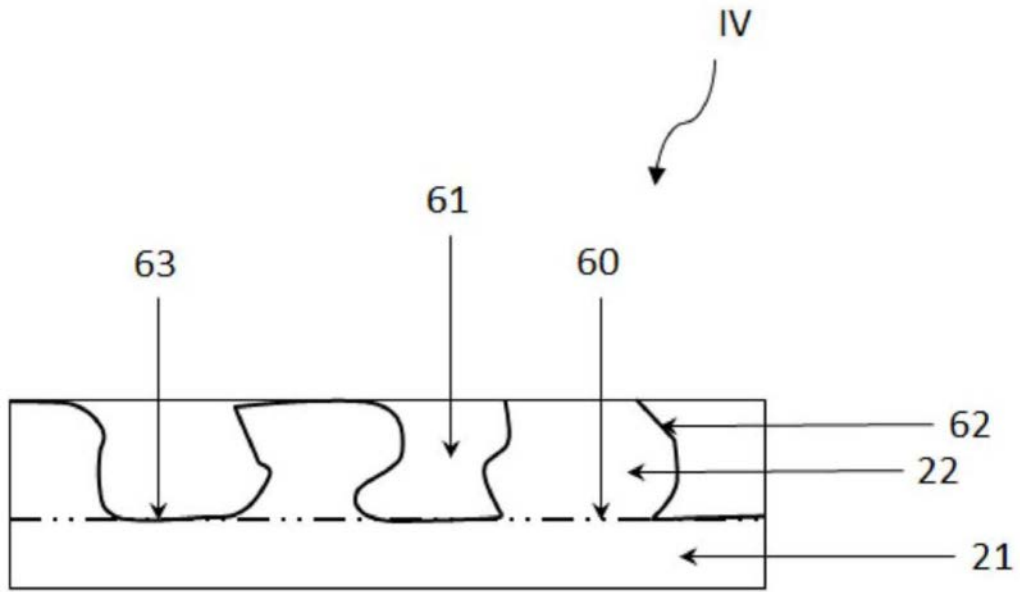


图4