



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101310349 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 14

(21) 申请号 200680042447. 9

(22) 申请日 2006. 09. 15

(30) 优先权数据

0509421 2005. 09. 15 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 05. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/066420 2006. 09. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/031577 FR 2007. 03. 22

(73) 专利权人 巴茨卡普公司

地址 法国伊格盖伯里克

(72) 发明人 J-M·德蓬

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

代理人 程伟 孙向民

(51) Int. Cl.

H01G 9/00 (2006. 01)

H01M 4/66 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5464706 A, 1995. 11. 07, 实施例 1, 附图

1.

US 2004/0264110 A1, 2004. 12. 30, 说明书第 24-40 段、附图 1-5.

US 2004/0264110 A1, 2004. 12. 30, 说明书第 24-40 段、附图 1-5.

US 6565701 B1, 2003. 05. 20, 说明书第 3 栏 第 41 行到第 4 栏第 48 行, 实施例、附图 1.

审查员 赵特技

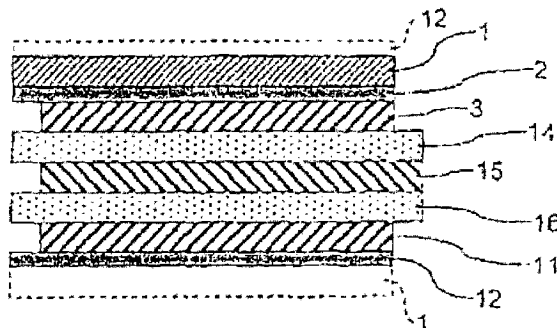
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 10 页

(54) 发明名称

包含集电极保护阻挡层的蓄电装置

(57) 摘要

本发明涉及一种包含电极层 (3, 11) 和与该电极层关联的集电极层 (1) 的蓄电装置, 其特征在于还包括由金属氮化物形成的阻挡层 (2, 12), 阻挡层 (2, 12) 插入在电极层 (3, 11) 和集电极层 (1) 之间, 阻挡层 (2, 12) 用于阻止电解质 (14, 16) 中所含的离子扩散至集电极层 (1)。



1. 一种包含电极层 (3,5,9,11) 和与该电极层关联的集电极层 (1,7) 的蓄电装置,其特征还在于还包括由金属氮化物形成的阻挡层 (2,6,8,12),阻挡层 (2,6,8,12) 插入在电极层 (3,5,9,11) 和集电极层 (1,7) 之间,阻挡层 (2,6,8,12) 用于阻止电解质 (13,14,16) 中所含的离子扩散至集电极层 (1,7);其中阻挡层 (2,6,8,12) 由金属氮化物 MeN_x 形成,其中 Me 是一种或多种金属,化学计量比 x 介于 0.85 到 1.05 之间,粒度介于 10 到 30 纳米之间,厚度介于 0.15 到 0.30 微米之间。

2. 如权利要求 1 所述的蓄电装置,其中阻挡层 (2,6,8,12) 由氮化钛 (TiN)、氮化铬 (CrN) 或氮化钛铝 (TiAlN) 形成。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的蓄电装置,其中阻挡层 (2,6,8,12) 具有柱状结构。

4. 如权利要求 3 所述的蓄电装置,其中阻挡层 (2,6,8,12) 通过反应磁控溅射或等离子体激发的电子枪反应蒸镀形成。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的蓄电装置,其中阻挡层 (2,6,8,12) 具有粒状结构。

6. 如权利要求 5 所述的蓄电装置,其中阻挡层通过反应电弧蒸镀或无等离子体激发的电子枪反应蒸镀制得。

7. 一种蓄电装置的组装方法,蓄电装置包含电极层 (3,5,9,11) 和与电极层 (3,5,9,11) 关联的集电极层 (1,7),该方法包含步骤 (400),在电极层 (3,5,9,11) 和集电极层 (1,7) 之间插入由金属氮化物形成的阻挡层 (2,6,8,12),阻挡层 (2,6,8,12) 用于阻止电解质 (13,14,16) 中所含的离子扩散至集电极层 (1,7);其中阻挡层 (2,6,8,12) 由金属氮化物 MeN_x 制成,其中 Me 是一种或多种金属,化学计量比 x 介于 0.85 到 1.05 之间,粒度介于 10 到 30 纳米之间,厚度介于 0.15 到 0.3 微米之间。

8. 如权利要求 7 所述的蓄电装置的组装方法,包含预制步骤 (200),根据蓄电装置的预期寿命选择阻挡层 (2,6,8,12) 的粒度,厚度和化学计量比。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的蓄电装置的组装方法,包括步骤 (300),通过沉积在集电极层 (1,7) 的表面上形成阻挡层 (2,6,8,12)。

10. 如权利要求 7 或 8 所述的蓄电装置的组装方法,包括步骤 (300) 通过沉积在电极层 (3,5,9,11) 的表面上形成阻挡层 (2,6,8,12)。

11. 如权利要求 7 或 8 所述的蓄电装置的组装方法,包括预制步骤 (100),清洁将要与阻挡层 (2,6,8,12) 接触的集电极层 (1,7) 的表面。

12. 如权利要求 7 或 8 所述的蓄电装置的组装方法,包括步骤 (300),通过反应磁控溅射,或由等离子体激发的电子枪的反应蒸镀,或反应电弧蒸镀,或无等离子体激发的电子枪反应蒸镀形成阻挡层 (2,6,8,12)。

包含集电极保护阻挡层的蓄电装置

技术领域

- [0001] 本发明涉及电化学蓄电装置。
[0002] 具体地,涉及蓄电池和超级电容器。

背景技术

- [0003] 蓄电装置通过多个电化学层的组装而制成。
[0004] 这些装置通常包含多层单元组件,所述单元组件包括电极层(阴极和阳极)以及插入电极层之间的隔离层。该装置还可以包含一个或多个集电极层,每个集电极层与特定的电极层接触。
[0005] 在液态电解质装置中,隔离层(隔离物)由多孔材料制成,这些不同的层中浸透着液态电解液。
[0006] 在固态电解质装置中,隔离层由固态电解质层组成。
[0007] 隔离层的作用是固定电极层,使之相隔一定距离,以避免电化学装置的短路,同时仍允许通过电解质在电极层间建立离子电流。
[0008] 每个集电极层的作用是收集并传导来自与之相连的电极的电流。
[0009] 例如,在锂-聚合物蓄电池型的蓄电装置中,阴极层(单层或多层)由包含聚合物混合物和激活电荷的合成物组成。典型地,聚合物的混合物包括含氟聚合物,如聚偏氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)。例如,活性电荷由活性炭或锂的插入化合物组成。
[0010] 装置包含一个或多个集电极层,该集电极层与一个或多个阴极层相连。集电极层(单层或多层)由金属制成,如铝或铜。
[0011] 在超级电容器型的蓄电装置中,电极层(单层或多层)由包含聚合物混合物和活性电荷的合成物组成。典型地,聚合物混合物包括含氟聚合物,如聚偏氟乙稀(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)。活性电荷例如由活性炭组成。
[0012] 装置包含一个或多个集电极层,该集电极层与一个或多个电极层相连。集电极层(单层或多层)由金属制成,如铝或铜。
[0013] 金属集电极层(单层或多层)有在其表面自然形成薄的氧化膜的趋势。因此,铝集电极层在其表面形成氧化铝(Al_2O_3)膜。
[0014] 在将集电极层机械组装到阴极层的过程中,集电极层和阴极层之间界面处的氧化膜会遭到破坏。
[0015] 在电化学装置的工作过程中,电解质的离子通过阴极扩散到集电极。电解质中的离子与集电极中的金属反应,生成钝化层。这样,氧化膜由电解质中包含的离子与集电极的金属反应得到的钝化层逐渐取代或增多。
[0016] 在铝集电极的情况下,氟(F)离子存在时,钝化层典型地包含氟化铝(AlF_3)或氢氧化铝($Al(OH)_3$)。
[0017] 在锂离子(Li^+)存在时,可观察到氧化锂(Li_2O)或氢氧化锂($LiOH$)层的形成,作为原始氧化膜的替代物。

[0018] 钝化层一旦形成,就会组成阻挡层,阻止电解质的某些离子扩散到集电极层,从而保护了集电极。

[0019] 然而,钝化层的形成也消耗了电解质中的离子,从而有损于集电极层。

[0020] 另外,在电极带电情况下,如果发生钝化层的局部破裂(例如,由于冲击或碰撞,刮伤或化学分解等原因引起),电极中存在的石墨电荷会引起电化学反应,溶解金属,从而使集电极层裸露。这些反应也会由于电池的电化学效应产生潜在的危险气体(尤其是氢气)。

[0021] 最后,在铝集电极层和聚合物电极层的情况下,集电极层表面存在的氧化铝会导致电极层与集电极层的连接变弱。

[0022] 所有的这些现象都会导致集电极层在蓄电装置的使用寿命内被彻底消耗,进而严重影响装置在使用过程中的性能。

发明内容

[0023] 本发明目的之一是在电化学蓄电装置的使用寿命内保护集电极。

[0024] 结合本发明上下文可以发现,上述问题通过包含电极层和与电极层关联的集电极层的蓄电装置得到解决,其特征在于,该装置还包含插入在电极层和集电极层之间的由金属氮化物形成的阻挡层,该阻挡层用来阻止电解质中的离子扩散至集电极层中。

[0025] 阻挡层保护集电极不受电解质中活性组分的侵蚀。

[0026] 另外,阻挡层还在由电极中存在的石墨电荷引起的电化学反应中起着抑制剂的作用。

[0027] 阻挡层有利地具有以下特性:

[0028] - 阻挡层由氮化钛(TiN),氮化铬(CrN)或氮化钛铝(TiAlN)制成;

[0029] - 阻挡层由金属的氮化物 MeN_x 制成,其中Me表示一种或几种金属,化学计量比 x 在0.85至1.05之间,粒度在10至30纳米之间,厚度在0.15至0.30微米之间,化学计量比 x 定义为阻挡层中包含的氮原子(N)与金属原子(Me)的数量比;

[0030] - 阻挡层具有柱状结构;

[0031] - 阻挡层由反应磁控溅射或由等离子激发的电子枪反应蒸镀形成;

[0032] - 阻挡层具有粒状结构;

[0033] - 阻挡层由反应电弧蒸镀或无等离子激发的反应电子枪蒸镀形成。

[0034] 本发明还涉及包含电极层和与电极层关联的集电极层的蓄电装置的组装方法,还包含在电极层和集电极层之间插入由金属氮化物形成的阻挡层的步骤,阻挡层用来阻止电解质中包含的离子扩散至集电极层。

[0035] 该组装方法可以有利地包含预制步骤,该预制步骤包括根据蓄电装置的预期寿命选择阻挡层的粒度,厚度及化学计量比 x 等参数。

[0036] 另外,本方法还可以有利地具有以下特性:

[0037] - 阻挡层由金属氮化物 MeN_x 制成,其中Me表示一种或几种金属,化学计量比 x 介于0.85到1.05之间,粒度介于10到30纳米之间,厚度介于0.15到0.30微米之间,化学计量比 x 定义为阻挡层中包含的氮原子(N)与金属原子(Me)的数量比;

[0038] - 本方法包含通过在集电极层表面上沉积形成阻挡层的步骤;

- [0039] - 本方法包含由通过在电极层表面上沉积形成阻挡层的步骤；
- [0040] - 该方法包含清洁将要与阻挡层接触的集电极层的表面的预制步骤；
- [0041] - 该方法包含通过反应磁控溅射、由等离子体激发的电子枪反应蒸镀，反应电弧蒸镀或无等离子体激发的反应电子枪蒸镀，或任何其它可以得到具有所选参数的阻挡层的方法形成阻挡层的步骤。

附图说明

- [0042] 结合附图，将会在下文纯示例性而非限制性的描述中更好理解本发明的其它特性与优势，其中：
- [0043] 图 1 示意性地描绘了本发明第一实施例的电化学蓄电装置中的多层单元组件；
- [0044] 图 2 示意性地描绘了本发明第二实施例的电化学蓄电装置中的多层单元组件；
- [0045] 图 3 和图 4 示意性地描绘了阻挡层的结构；
- [0046] 图 5 示意性地描绘了集电极层的表面轮廓；
- [0047] 图 6 至 14 是描述针对具有液态电解质的电化学蓄电装置的不同寿命的集电极层参数（化学计量比，密度，厚度）的示意图；
- [0048] 图 15 是描述针对固态电解质的电化学蓄电装置的不同使用寿命的集电极层参数（化学计量比，密度，厚度）；
- [0049] 图 16 示意性地描绘了本发明一个实施例中的电化学装置的组装方法的步骤；
- [0050] 图 17 是依照阻挡层的化学计量比参数和粒度示意性地显示阻挡层沉积技术的示意图；
- [0051] 图 18 是依照沉积条件示意性地显示集电极层结构的示意图。

具体实施方式

- [0052] 在第一实施方式中，通过如图 1 描述的多个多层的单元组件的叠加形成电化学蓄电装置。第一实施例为典型的超级电容器结构。
- [0053] 可通过轧制多层的单元组件或堆叠多个多层的单元组件生产该装置。因此组件具有由图 1 所示的单元组件确定的重复形式。
- [0054] 多层的单元组件包含第一集电极层 1，第一阻挡层 2，第一电极层 3，第一隔离层 4，第二电极层 5，第二阻挡层 6，第二集电极层 7，第三阻挡层 8，第三电极层 9，第二隔离层 10，第四电极层 11 和第四阻挡层 12。该电化学装置还包含液态电解质 13。
- [0055] 第一集电极层 1 与第一电极层 3 关联，并与临近单元组件的第四电极层 11 关联。换言之，第一集电极层 1 与第一电极层 3 电接触，并与临近组件的第四电极层 11 电接触，以收集来自第一电极层 3 和临近组件的第四电极层 11 的电流。
- [0056] 第一阻挡层 2 插入在第一集电极层 1 和第一电极层 3 之间。第一阻挡层 2 可传导电流（即，阻挡层 2 用于传导电子），使得第一集电极层 1 和第一电极层 3 通过阻挡层 2 保持电接通。
- [0057] 第一隔离层 4 是介于两个电极层 3 和 5 之间的多孔层。隔离层 4 和电极层 3,5 中浸透了液态电解质 13。隔离层用来保持第一电极层 3 和第二电极层 5 相距一定距离，并允许电解质 13 中的离子在两个电极之间循环流动。

[0058] 第二集电极层 7 首先与第二电极层 5 关联,其次与第三电极层关联。换言之,第二电极层 7 与第二和第三电极层 5,9 保持电接触,以收集来自第二和第三电极层 5,9 的电流。

[0059] 第二阻挡层 6 插入在第二集电极层 7 和第二电极层 5 之间。第二阻挡层 6 可以传导电流,使得第二电极层 7 和第二电极层 5 通过阻挡层 6 保持电接触。

[0060] 第三阻挡层 8 插入在第二集电极层 7 和第三电极层 9 之间。第三阻挡层 8 可以传导电流,使得第二集电极层 7 和第三电极层 9 通过阻挡层 8 保持电接触。

[0061] 第二隔离层 10 介于两个电极层 9 和 11 之间。隔离层 10 和电极层 9,11 被液态电解液 13 浸透。隔离层用来保持第三电极层 9 和第四电极层 11 相距一定距离,同时允许电解质 13 中的离子在两个电极之间循环流动。

[0062] 第四阻挡层 12 插入在第四电极层 11 和临近单元组件的第一集电极层 1(由虚线表示)之间。第四阻挡层 12 可以传导电流,使得第四电极层 11 和第一集电极层 1 通过阻挡层 12 保持电接触。

[0063] 电极层 3,5,9 和 11 由包含聚合物混合物和活性电荷的合成物形成。

[0064] 集电极层 1 和 7 由铝形成。

[0065] 液态电解质 13 是一种在 25 摄氏度下,粘度在 0.5 到 1.5 厘沲 (10^{-6} 平方米每秒)数量级的电解质。液态电解质 13 包含合成物,该合成物例如由乙腈, γ -丁内酯,碳酸丙烯形成或由上述化合物的混合物形成,或者由水和导电的盐,如四-乙基-铵-四氟硼酸盐 $(\text{CH}_3\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 形成。

[0066] 阻挡层 2,6,8 和 12 由氮化钛 (TiN_x) 形成。每个隔离层 2,6,8,12 都具有化学计量比 $x \geq 0.97$ 和密集形态结构,即,无内部气孔。阻挡层 2,6,8 和 12 的化学计量比用来保证每个阻挡层 2,6,8 和 12 与自然存在于集电极层 1 或 7 及关联的电极层 3,5,9,和 11 之间界面处的高活性组分(如 BF_4^- , F^- , OH^- , H^+ , H_2O , 或 HCN) 相比保持中性。

[0067] 按照第二实施方式,通过多个图 2 所示的多层的单元组件的叠加形成电化学蓄电装置。第二实施例是典型的锂-聚合物电池结构。

[0068] 可通过轧制多层的单元组件或堆叠多个多层的单元组件生产该装置。因此组件具有由图 2 所示的单元组件决定的重复形式。

[0069] 通过堆叠多个层形成该多层的单元组件。堆叠包括集电极层 1,第一阻挡层 2,第一电极层 3(阴极),第一固态电解质层 14,第二电极层 15(阳极),第二固态电解质层 16,第三电极层 11(阴极),第二阻挡层 12。

[0070] 每个阴极层 3,11 与集电极层关联。

[0071] 第一电极层 3 与集电极层 1 关联,第三电极层 11 与临近单元组件的集电极层 1(用破折线表示)关联。

[0072] 第一阻挡层 2 插入在第一集电极层 1 和第一电极层 3 之间。第一阻挡层 2 可传导电流(即,阻挡层 2 用于传导电子),使得第一集电极层 1 和第一电极层 3 通过阻挡层 2 保持电接触。

[0073] 第二阻挡层 12 插入在第二电极层 11 和临近单元组件的集电极层 1 之间。第二阻挡层 12 可传导电流,使得第二电极层 11 和集电极层 1 通过阻挡层 12 保持电接触。

[0074] 应该注意的是,阳极层 15 并未与集电极层关联。阳极层 15 自身执行电流收集功能。

[0075] 电解质层 14, 16 由固态电解质形成, 该固态电解质的粘度在 25 摄氏度下为 3 到 4 厘沱 (10^{-6} 平方米每秒) 的数量级。固态电解质包含合成物, 该合成物例如由如聚氧乙烯 (POE) 或聚乙二醇 (PEG) 以及如锂二 (三氟 - 甲基 - sulfonil) 酰亚胺 (LiTFSi) 的导电盐形成。

[0076] 图 3 和图 4 示意性地给出了沉积到基板上的保护层的结构。

[0077] 在图 3 和 4 中, 保护层 2 沉积到基板层 1 的表面。

[0078] 正如图 3 所示, 层 2 由平均尺寸基本上等于或大于形成基板层 1 的颗粒尺寸的颗粒形成。

[0079] 图 4 中, 层 2 由平均尺寸比形成基板层 1 的颗粒尺寸明显要小的颗粒形成。

[0080] 基板表面的总体及连续覆盖要求保护层的平均粒度要比基板层表面的粗糙度小。

[0081] 事实上, 如果层 2 的粒度与基板层 1 的粗糙度在同一数量级 (见图 3), 那么基板表层的一大部分将不能被层 2 覆盖。而且, 层 2 机械性能较脆, 易于形成多孔的。在液态电解质介质中 (典型的例子为超级电容器), 颗粒间的缝隙将会由电解质填充。在任何情况下, 保护层 2 将不会执行与基板层相关的阻挡作用。

[0082] 另一方面, 如果层 2 的粒度比基板层的粗糙度小的多 (图 4), 那么基板层表面会被保护层 2 全部覆盖。保护层 2 与集电极层 1 通过机械方式相连, 自然导致高密度, 从而可以产生阻挡效果。

[0083] 图 5 描述了基板层的表面轮廓。

[0084] 轮廓线由一系列的峰和谷组成。

[0085] 基线是轮廓线的平均直线。

[0086] 算术平均差 R_a 是峰顶或谷底与基线之差的绝对值的算术平均值。

[0087] 标准偏差 R_q 是峰顶或谷底与基线之差的均方值。

[0088] 除了用于表征表面粗糙度的垂直分量的传统粗糙度特征 (R_a , R_q) 之外, 还可以定义 2 个表面粗糙度的水平分量的特征幅度。

[0089] 基线的两个连续向上的交叉点之间距离的平均值, 用 S_m 表示, 由粗糙度轮廓决定。

$$[0090] \quad S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$$

[0091] S_m 表示表面谷底的平均宽度, 或平均粒度。

[0092] 斜率均方值, 用 Δ_q 表示, 是粗糙度轮廓斜率的均方值。

[0093] 波长的均方值, 用 λ_q 表示, 由粗糙度幅度的均方值 R_q 和斜率均方值 Δ_q 决定

$$[0094] \quad \lambda_q = 2\pi \frac{R_q}{\Delta_q}$$

[0095] λ_q 表示表面粗糙度的周期。

[0096] 这样, 如图 4 所示, 阻挡层 2 优选地具有比 S_m 或 λ_q 小 40 倍数量级的平均粒度, S_m 和 λ_q 是表示基板层表面粗糙度的水平分量的参数。

[0097] 满足这个条件时, 阻挡层可以沉积到任意形态的 (通过化学反应或通过电子、离子或其它粒子轰击等而刻蚀的光滑的, 粗糙的或条纹的表面) 基板层上。

[0098] 实施例 1 至 12

[0099] 制作了多个具有液态电解质 (粘度在 25 摄氏度下小于等于 2 厘沱) 的超级电容

器。每个超级电容器包含由氮化钛 (TiN_x) 形成的阻挡层。该阻挡层含有平均的粒度,厚度及给定的化学计量比。

[0100] 化学计量比 x 定义为阻挡层中含有的氮原子 (N) 与钛原子 (Ti) 的数量比。

[0101] 测量了最终超级电容器的使用寿命。

[0102] 对于超级电容器,寿命 n 相当于在 70 摄氏度、2.3 至 2.8 伏特电压下供电的 n 小时。

[0103] 当失去原始电量的 20% 时,即认为该超级电容器寿命终结。

[0104] 表 1 给出了相应结果。

[0105]

	粒度 (nm)	厚度 (μm)	化学计量比 x	寿命 n
例 1	40 ± 5	0.23	0.80	125
例 2	40 ± 5	0.25	0.95	300
例 3	40 ± 5	0.35	0.95	600
例 4	30 ± 5	0.21	0.77	200
例 5	30 ± 5	0.08	0.95	300
例 6	30 ± 5	0.20	0.99	1000
例 7	30 ± 5	0.30	0.85	1000
例 8	30 ± 5	0.39	0.96	3000
例 9	20 ± 5	0.08	0.97	600
例 10	20 ± 5	0.16	0.83	900
例 11	20 ± 5	0.15	0.95	1200
例 12	20 ± 5	0.23	0.99	2100

[0106] 表 1- 与阻挡层参数 (粒度、厚度和化学计量比) 相关的液态电解质超级电容器的寿命。

[0107] 图 6 至 14 描述了针对不同超级电容器使用寿命的阻挡层的参数 (化学计量比、密度和厚度)。

[0108] 图 6 至 8 的示意图是针对粒度为 40 ± 5 纳米绘制的。例 1, 2 和 3 表示在这些图中。

[0109] 在图 6 的示意图中,灰色区对应于超过 500 的使用寿命。

[0110] 在图 7 的示意图中,灰色区对应于超过 1000 的使用寿命。

[0111] 在图 8 的示意图中,灰色区对应于超过 2000 的使用寿命。

- [0112] 图 9 至 11 是针对粒度为 30 ± 5 纳米绘制的。例 3, 4, 5, 6, 7 和 8 表示在这些图中。
- [0113] 在图 9 的示意图中, 灰色区对应于超过 500 的使用寿命。
- [0114] 在图 10 的示意图中, 灰色区对应于超过 1000 的使用寿命。
- [0115] 在图 11 的示意图中, 灰色区对应于超过 2000 的使用寿命。
- [0116] 图 12 至 14 是针对粒度为 20 ± 5 纳米绘制的。例 9, 10, 11 和 12 表示在这些图中。
- [0117] 在图 12 的示意图中, 灰色区对应于超过 500 的使用寿命。
- [0118] 在图 13 的示意图中, 灰色区对应于超过 1000 的使用寿命。
- [0119] 在图 14 的示意图中, 灰色区对应于超过 2000 的使用寿命。
- [0120] 实施例 13 至 24
- [0121] 制作了多个具有固态电解质 (粘度在 25 摄氏度下大于 2 厘沱) 的锂 - 聚合物型电池。
- [0122] 每个电池包含由氮化钛 (TiN_x) 形成的阻挡层。阻挡层具有平均的粒度、厚度和给定的化学计量比。
- [0123] 化学计量比 x 定义为阻挡层中含有的氮原子 (N) 与钛原子
- [0124] (Ti) 的数量比。
- [0125] 测量了最终电池的寿命。
- [0126] 对于给定的电池, 寿命 n 相当于 90 摄氏度 (电池的工作温度) 下, 2 至 3.3 伏特电压下的 n 次充电 / 放电循环, 充电状态持续 4 小时, 放电状态持续 2 小时。
- [0127] 当失去原始电量的 20% 时, 即认为电池寿命终结。
- [0128] 表 2 给出了结果。
- [0129]

	粒度 (nm)	厚度 (μm)	化学计量 比 x	寿命 n
例 13	40 ± 5	0.23	0.80	1100
例 14	40 ± 5	0.25	0.95	1200
例 15	40 ± 5	0.35	0.95	1350
例 16	30 ± 5	0.21	0.77	950
例 17	30 ± 5	0.08	0.95	400
例 18	30 ± 5	0.20	0.99	1200
例 19	30 ± 5	0.30	0.85	1100
例 20	30 ± 5	0.39	0.96	1300
例 21	20 ± 5	0.08	0.97	550

[0130]

例 22	20±5	0.16	0.83	1050
例 23	20±5	0.15	0.95	1100
例 24	20±5	0.23	0.99	1200

[0131] 表 2- 与阻挡层参数（粒度、厚度和化学计量比）相关的固态电解质电池的寿命。

[0132] 图 15 是表示针对不同电池使用寿命的阻挡层参数（化学计量比、密度、厚度）的示意图。针对粒度 20±5 纳米, 30±5 纳米和 40±5 纳米绘制该图。例 13 至 24 表示在该图中。

[0133] 图中, 黑色区对应于等于或大于 1000 的寿命。

[0134] 应注意, 在固态电解质的蓄电装置中, 阻挡层的平均粒度对于蓄电装置的寿命无明显影响。

[0135] 图 16 示意性地描述了本发明一个实施例中的电化学装置的组装方法中的步骤。

[0136] 在第一步骤 100, 清洁集电极层 1 的表面。该清洁步骤除去集电极层 1 表面上的氧化物薄膜和表面沉积物（如油脂, 碳氢化合物等）。

[0137] 例如, 通过采用等离子体的处理或离子轰击技术执行第一清洁步骤。所用的气体是氩气（但其中也允许含有氢气 H₂ 或氨气 NH₃）。工作气压介于 10⁻¹ 到 10⁻³ 毫巴。等离子体发生器的功率介于 1 到 10 千瓦, 处理持续时间在 10 到 30 秒的数量级。

[0138] 在第二步骤 200, 根据预期寿命选择阻挡层的参数（粒度、厚度、化学计量比）。

[0139] 在此步骤中, 应当参照图 6 到 14 或图 15 的示意图。

[0140] 在第三步骤 300, 将具有受控的粒度、厚度和化学计量比的阻挡层 2 沉积到集电极层 1 的清洁表面上。

[0141] 按照一个选择, 通过等离子体辅助电子枪蒸镀的沉积技术来执行第三步骤。沉积的工作压力介于 10⁻² 到 10⁻⁴ 毫巴, 电子枪的功率约在 75 千瓦, 基板（集电极）保持在低于 100 摄氏度的温度, 气流（氮气 N₂）在 10 到 104sccm（标准立方厘米每分）。

[0142] 按照另一选择, 通过电弧蒸镀的沉积技术执行第三步骤。沉积的工作压力介于 10⁻² 到 10⁻⁴ 毫巴, 电弧发生器的功率介于 25 到 75 千瓦, 基板（集电极）保持在低于 100 摄氏度的温度, 气流（氮气 N₂）在 10 到 104sccm（标准立方厘米每分）。

[0143] 按照又一选择, 通过反应磁控溅射的沉积技术执行第三步骤。沉积的工作压力介于 10⁻² 到 10⁻⁴ 毫巴, 反应磁控发生器的功率介于 5 到 30 千瓦, 基板（集电极）保持在低于 100 摄氏度的温度, 气流（氮气 N₂）在 10 到 104sccm（标准立方厘米每分）。

[0144] 在第四步骤 400, 将电极层 3 和关联的集电极层 1 组装在一起, 使得阻挡层 2 介于电极层 3 和集电极层 1 之间。

[0145] 在上述的组装方法中, 阻挡层沉积到集电极层的表面上。

[0146] 在固态电解质的蓄电装置中, 阻挡层可以沉积到电极层上。

[0147] 这种情况下, 在第三步骤 300 中, 以受控的粒度、厚度和化学计量比将阻挡层 2 沉积到电极层 3 的表面上。

[0148] 按照一个选择, 通过反应磁控溅射的沉积技术执行第三步骤。沉积的工作压力介于 10⁻² 到 10⁻⁴ 毫巴, 功率介于 0.5 到 5 千瓦, 基板（集电极）保持在低于 25 摄氏度的温度,

气流（氮气 N_2 ）在 1 到 103sccm（标准立方厘米每分）。

[0149] 图 17 是与阻挡层的化学计量比和粒度相关的阻挡层沉积技术的示意图。

[0150] 通过电子枪的反应蒸镀的沉积技术（A 区）适于获得介于 0.7 到 0.8 之间的化学计量比 x ，在 40 到 50 纳米之间的粒度。

[0151] 通过电弧的反应蒸镀的沉积技术（B 区）适于获得介于 0.9 到 1 之间的化学计量比 x ，在 30 到 40 纳米之间的粒度。

[0152] 通过等离子体辅助反应电子枪蒸镀的沉积技术（C 区）适于获得介于 0.8 到 1 之间的化学计量比 x ，20 到 30 纳米之间的粒度。

[0153] 通过反应磁控溅射的沉积技术（D 区）适于获得介于 0.95 到 1.05 之间的化学计量比 x ，10 到 20 纳米之间的粒度。

[0154] 对于标准的连续供电应用的液态电解质蓄电装置的寿命（寿命 $n = 1000$ ），蓄电装置包含阻挡层，其参数在 E 区中定义。E 区对应于化学计量比 x 介于 0.85 到 1.05 之间，粒度介于 10 到 30 纳米之间。

[0155] 对于标准的电车型应用的固态电解质蓄电装置的寿命（寿命 $n = 1000$ ），蓄电装置包含阻挡层，其参数在 F 区中定义。F 区对应于化学计量比 x 介于 0.75 到 1.05 之间，粒度在 10 到 40 纳米之间。

[0156] 图 18 是对应于沉积条件的阻挡层结构的示意图。 T_s 表示基板（集电极层）的温度， T_m 表示沉积材料（阻挡层）的熔化温度。

[0157] 图中包含了沉积材料的结构为粒状和多孔的第一区（1 区），沉积材料的结构为柱状的第二区（2 区），和沉积材料的结构为晶体形态的第三区（3 区）。

[0158] 提供最高密度的沉积形态通过晶体生长获得（3 区）。然而，由于基板（集电极或电极）为多晶并且粗糙，不能实现晶体生长。

[0159] 默认情况是，最可能满足密度要求的沉积形态通过柱形生长获得（2 区）。在通过反应磁控溅射沉积的情况下，以及在通过等离子体激发的电子枪反应蒸镀的某种配置的沉积中可观察到这种生长方式。

[0160] 另一种适于满足密度要求的沉积形态通过粒状生长获得（1 区）。在通过反应电弧蒸镀或通过无等离子体激发的反应电子枪蒸镀的沉积的情况下，可观察到这种生长方式。然而，获得的层自然多孔，且仅当其粒度很小（例如通过原子力显微镜测得其表观直径小于 20 纳米）才满足密度要求，而这需要很低的工作压力（ < 10 毫托），由于氮化反应要求存在氮气流（ N_2 ），因此该压力条件很难获得。

[0161] 只有在沉积前彻底清除基板表面上的氧化物和氮氧化物（例如，铝制的集电极上的氧化铝和氢氧化铝或铜制的集电极上的铜的氧化物 CuO_x ）才能得到高密形态。在阻挡层上的金属氮化物形成之前，集电极表面的清洁步骤 100 就变得很必要。

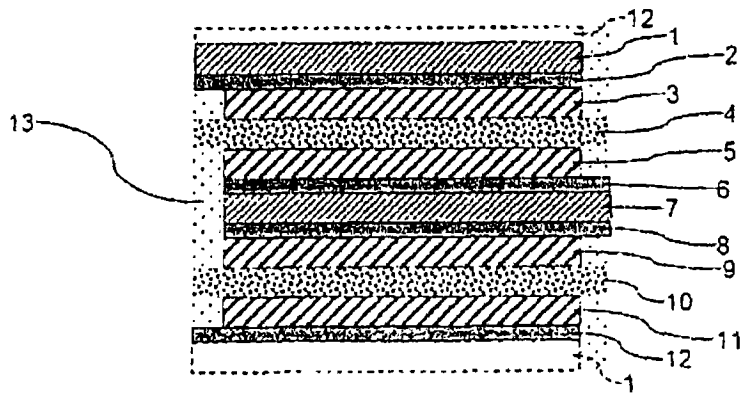


图 1

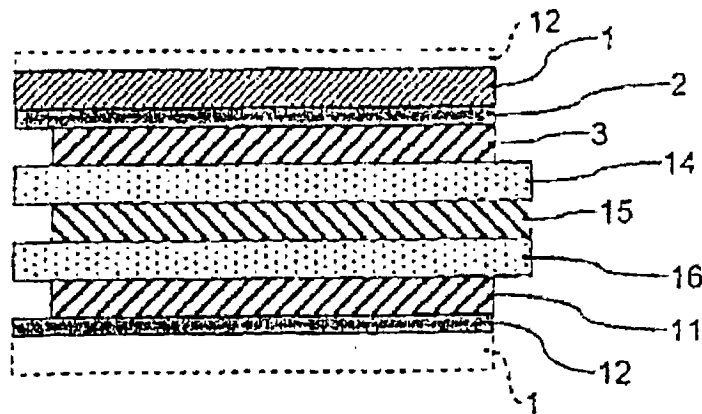


图 2

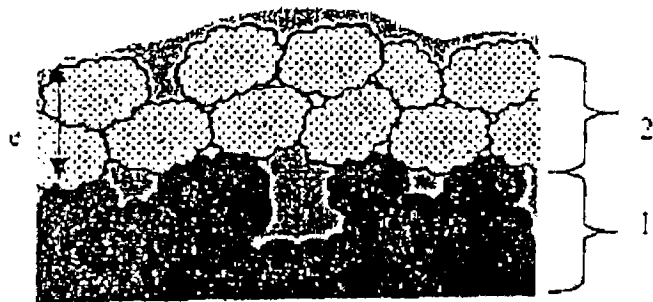


图 3

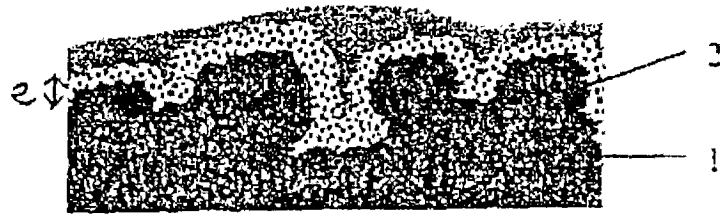


图 4

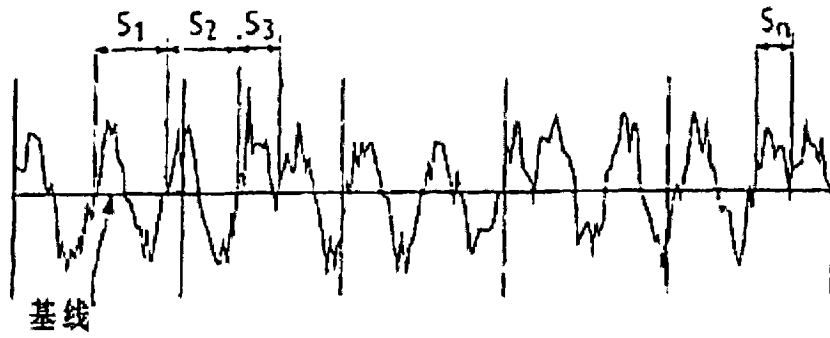


图 5

粒度 = $40 \pm 5 \text{ nm}$

寿命 > 500

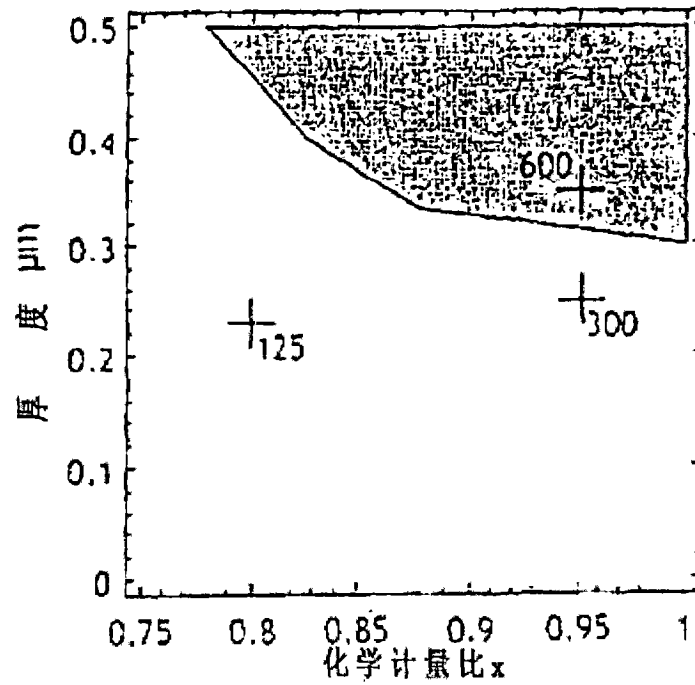


图 6

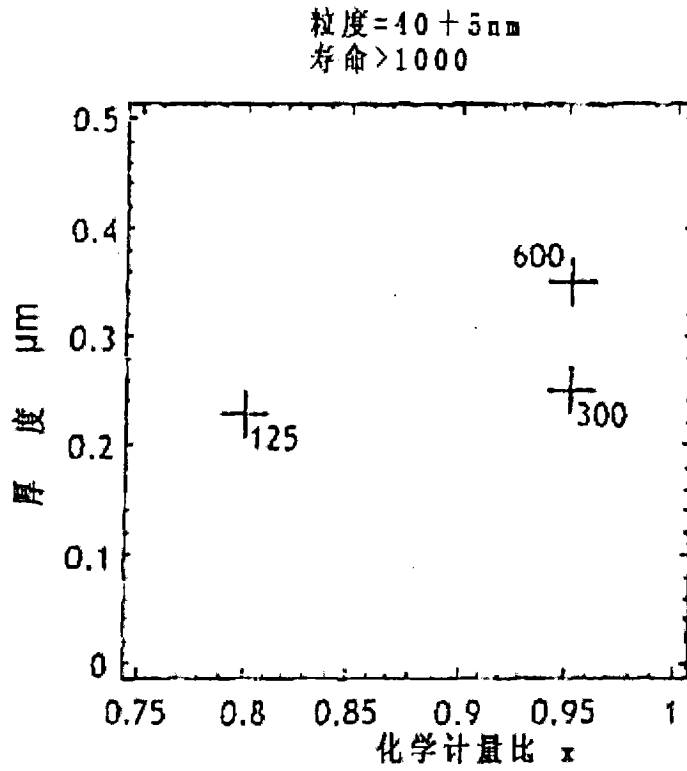


图 7

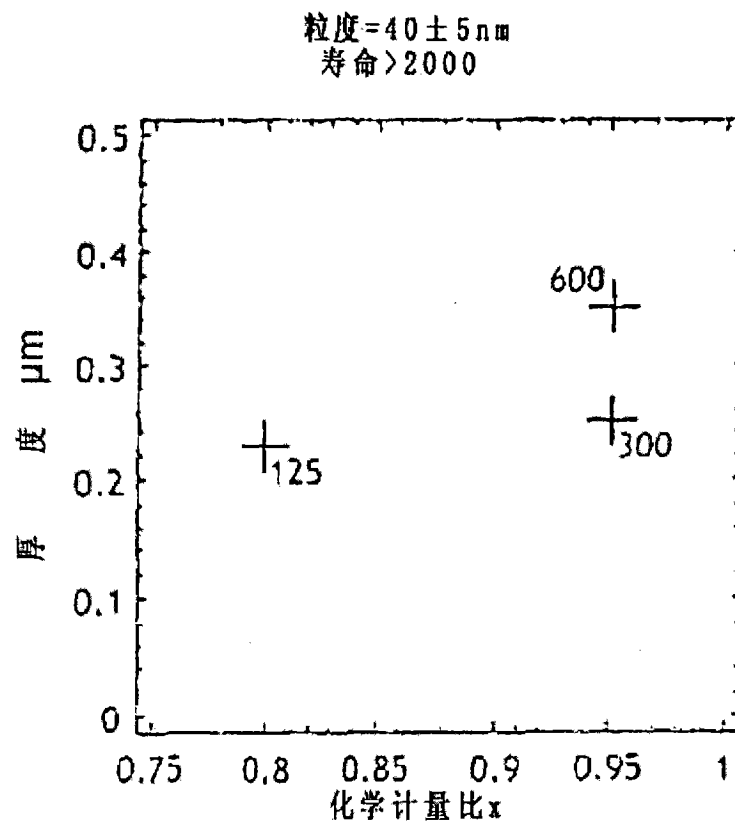


图 8

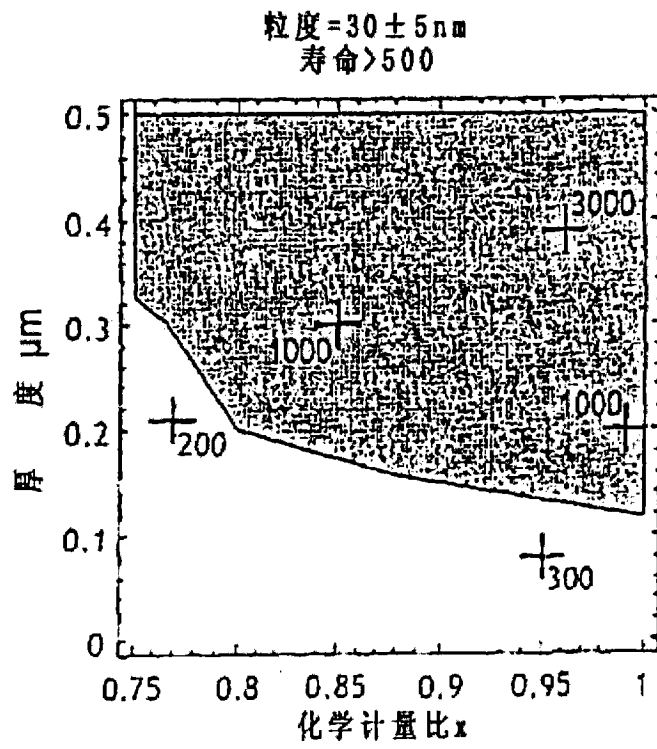


图 9

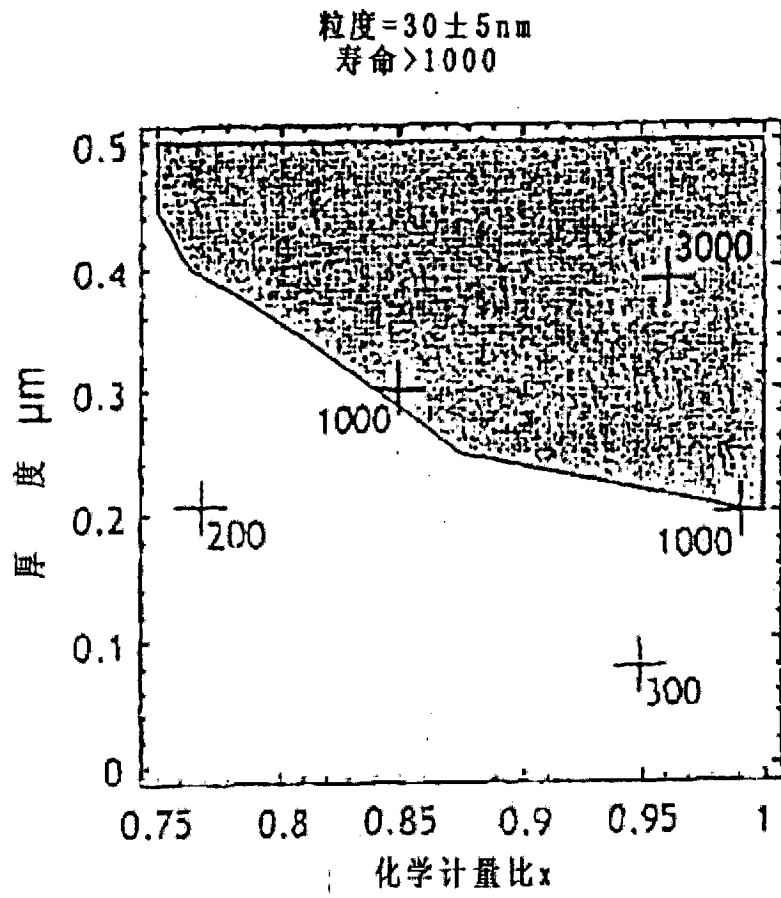


图. 10

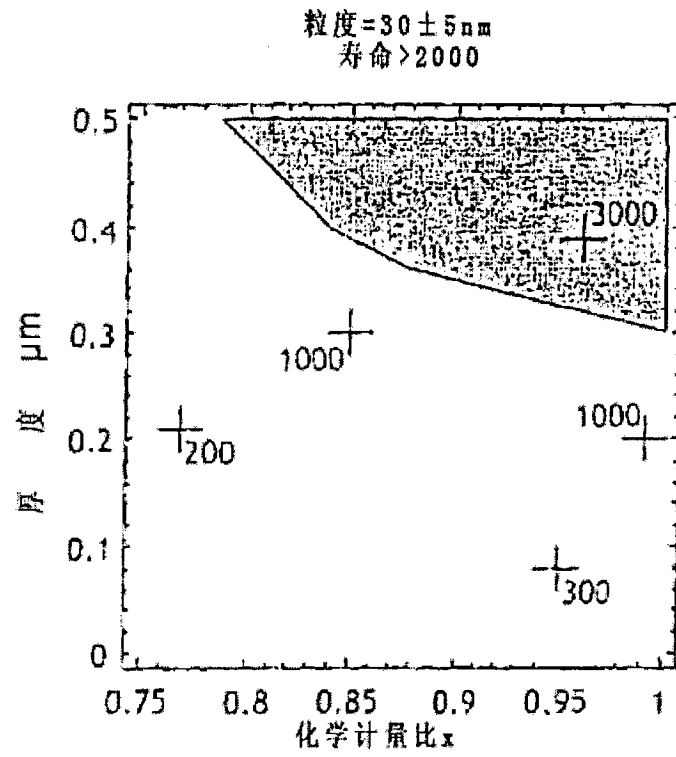


图 11

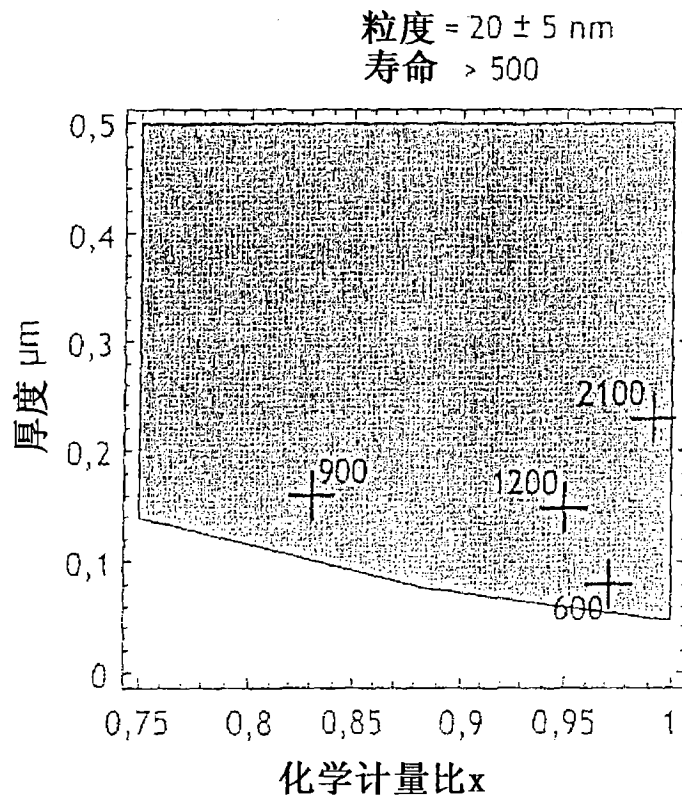


图 12

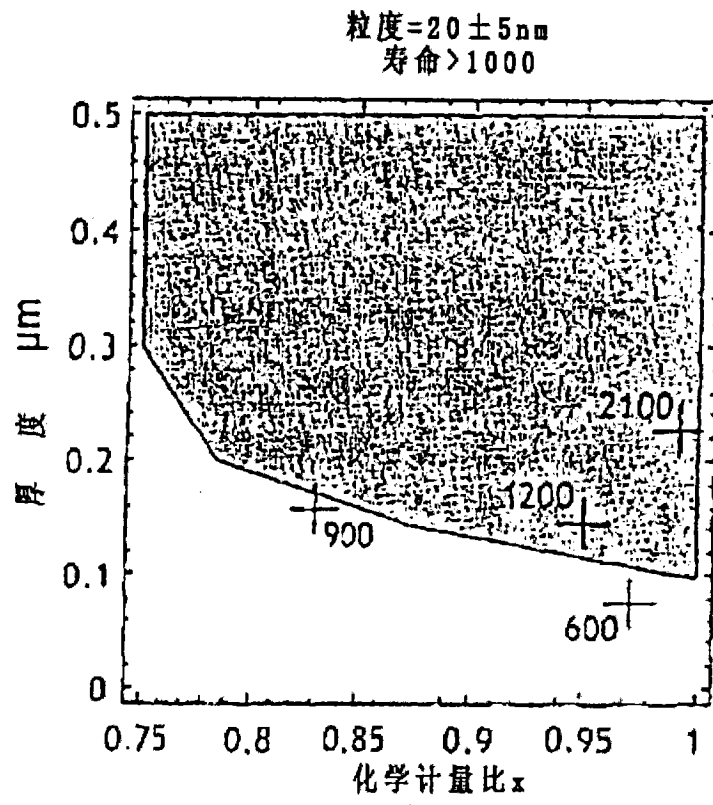


图 13

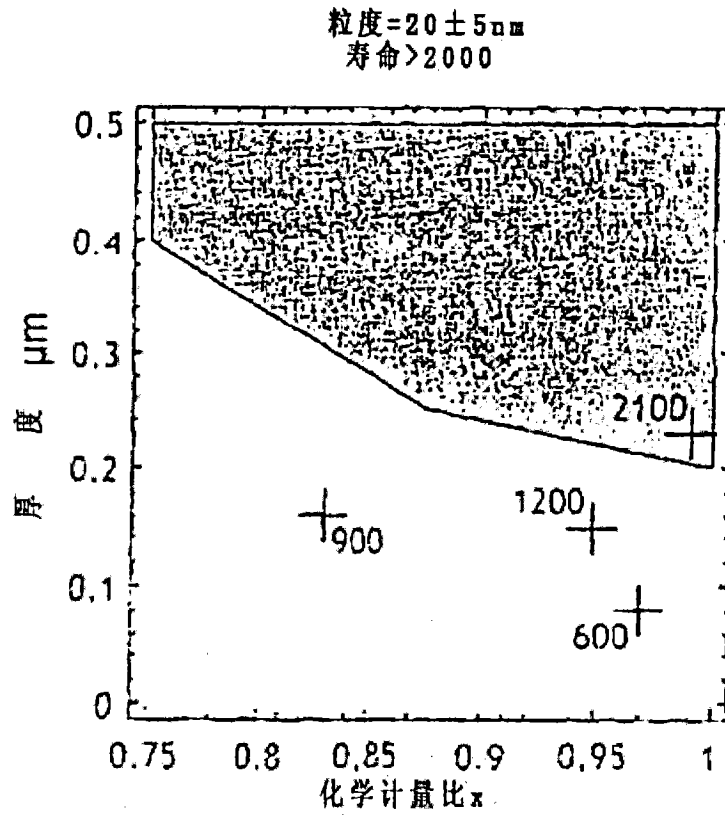


图 14

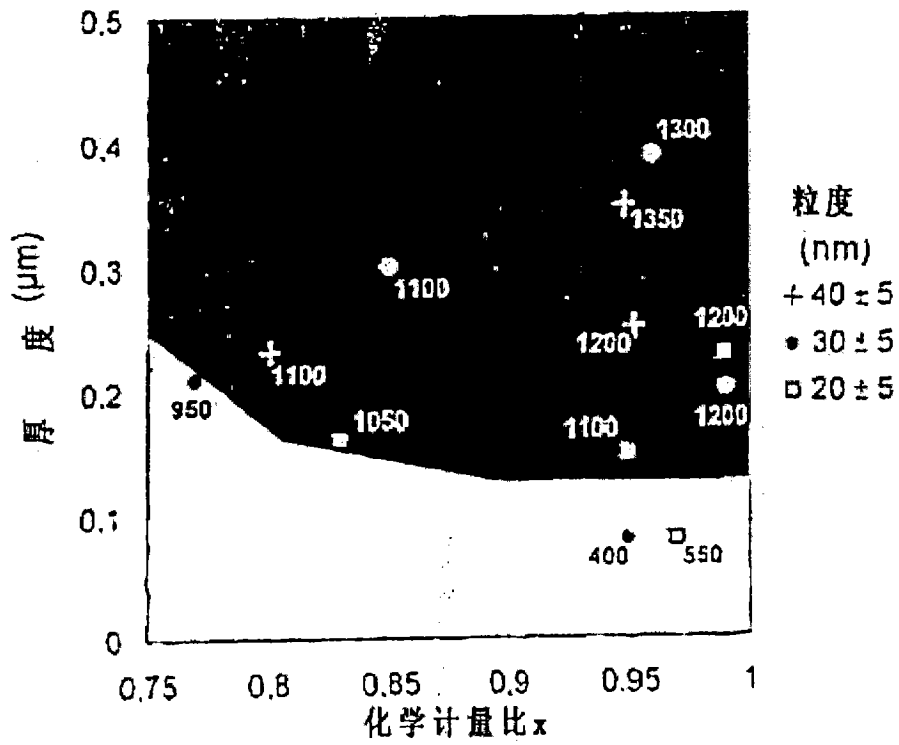


图 15

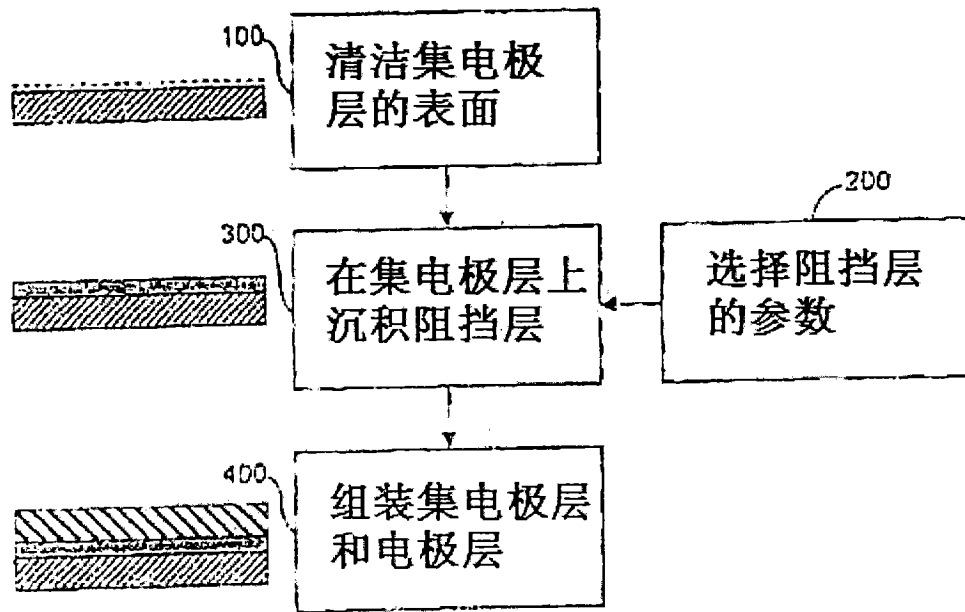


图 16

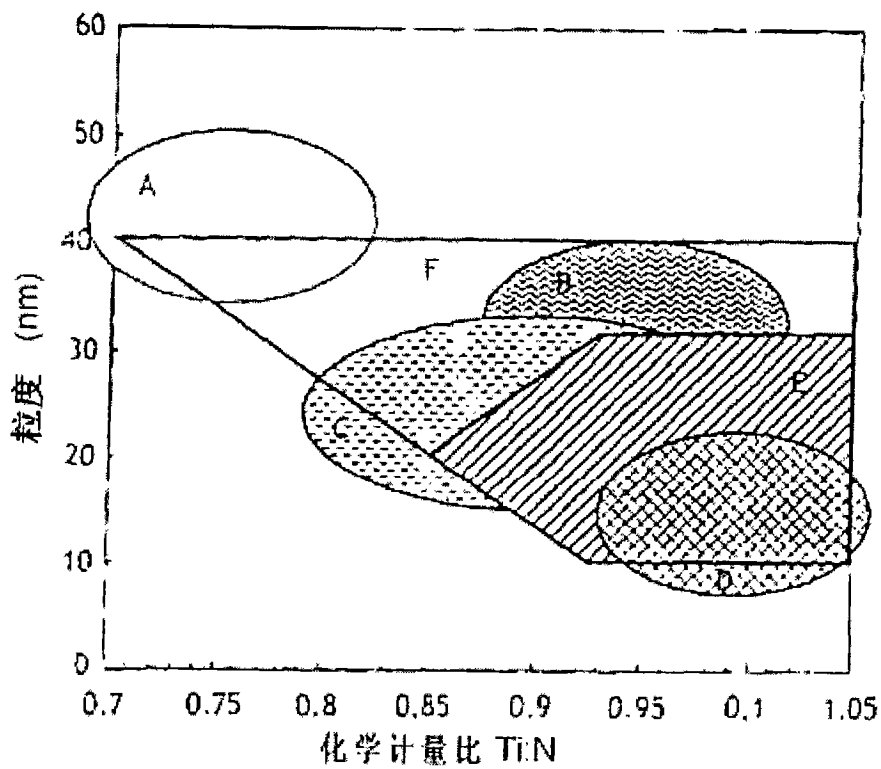


图 17

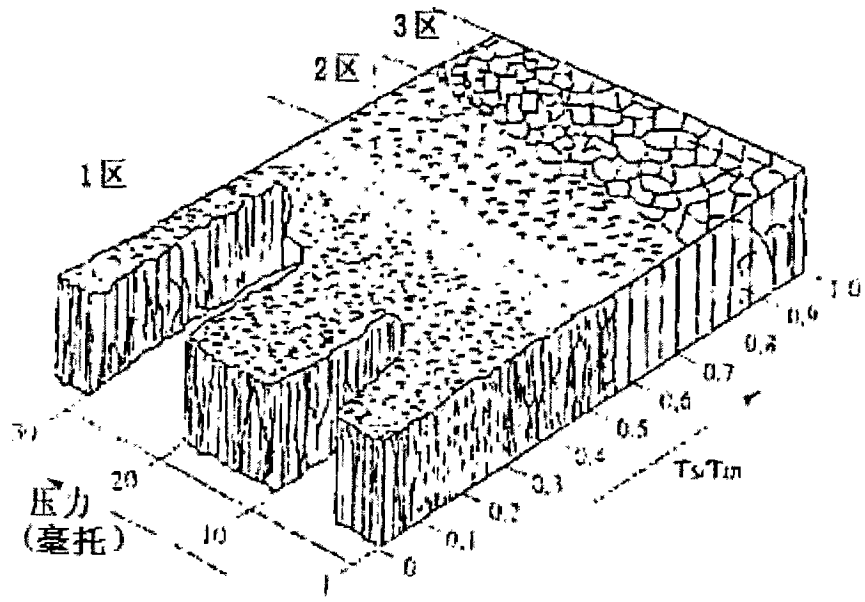


图 18