



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109804485 A

(43)申请公布日 2019.05.24

(21)申请号 201780060657.9

(22)申请日 2017.08.02

(30)优先权数据

62/370,576 2016.08.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/045192 2017.08.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/026977 EN 2018.02.08

(71)申请人 MJ3工业有限责任公司

地址 美国爱达荷州

(72)发明人 J·L·哈斯

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 韩宏 夏青

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/05(2006.01)

H01M 10/058(2006.01)

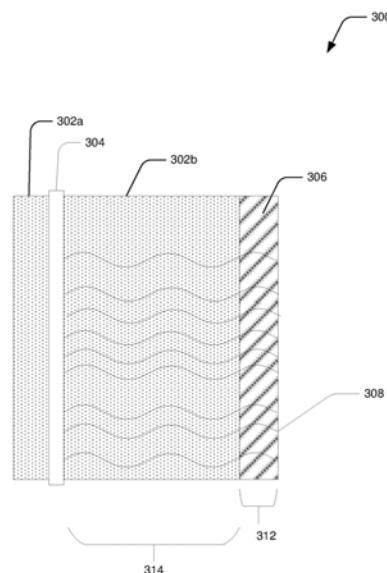
权利要求书2页 说明书11页 附图10页

(54)发明名称

集成电极-电解质装置

(57)摘要

本发明提供一种集成电池的电极和电解质并使用纳米材料作为两个电极之间的分隔器的设备。所述的设备设计成适用于高温应用,在该高温应用中传统电池的隔膜将熔化或分解。这样的熔化或分解会使电池单元短路,造成安全风险,并加速达到电池寿命的终点。使用纳米材料作为分隔器,而不是传统电池中使用的隔膜,可提高热稳定性和结构稳定性,并减少对外部热管理系统的需求。本发明还提供了该设备的制造和使用方法。



1. 一种集成电极-电解质装置,包括:
 - 金属集电器;
 - 纳米材料,其包含多个纳米结构,至少部分地结合到所述集电器的至少一侧,所述纳米材料还包括在所述纳米结构之间的互连的纳米孔;
 - 电极,其包括所述集电器的至少部分和所述纳米结构的至少部分以及所述纳米孔的至少部分;
 - 分隔器支架,其包括防止所述电极和另一电极之间接触的多个纳米结构,所述分隔器支架包括未包含在所述电极内的纳米材料和纳米孔;以及
 - 电解质,设置在所述分隔器支架的所述纳米结构之间。
2. 根据权利要求1所述的集成装置,其中所述纳米材料包括金属、金属合金或矿物质中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的集成装置,其中所述纳米孔的直径范围为至少约0.10微米到最多约1.0微米。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的集成装置,其中当所述纳米材料在裸露时是疏水性的。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的集成装置,其中所述电极由尖晶石锂化氧化锰浆料构成,其中所述浆料具有至少约0.10帕斯卡秒到最多约200帕斯卡秒的粘度。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的集成装置,其中所述电极具有至少约25微米到最多约250微米的厚度。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的集成装置,其中所述金属集电器是金属网或金属织物中的至少一种。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的集成装置,其中所述金属集电器具有至少约0.01mm到最多约0.50mm的厚度。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的集成装置,其中所述电解质是可润湿的。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的集成装置,其中所述电解质包括凝胶或液体中的至少一种。
11. 一种制造集成电极-电解质装置的方法,该方法包括:
 - 制做纳米材料的分隔器,包括:
 - 将液态金属催化剂沉积在金属集电器上;
 - 使用汽相沉积工艺以通过在惰性气体下引入硅基前体气体从所述集电器生长纳米弹簧;
 - 将电极材料连接到所述分隔器,所述连接包括:
 - 制做浆料电极材料;
 - 通过进行以下操作中的至少一种来调节所述浆料电极材料的粘性:
 - 向所述浆料材料中添加粘合剂;
 - 干燥所述浆料材料;
 - 通过从与所述纳米材料连接至所述集电器的一侧相反的一侧将所述电极材料挤压到所述集电器上而至少部分地将所述集电器附接至所述浆料电极材料;以及
 - 用电解质在所述电极材料外部涂覆纳米材料,其中所述电解质是静电设置在所述纳米

材料的纳米孔之间的液体。

12. 根据权利要求11所述的方法, 制做所述分隔器进一步包括用聚合物薄膜涂覆所述纳米弹簧。

13. 根据权利要求11或12中任一项所述的方法, 其中所述纳米弹簧生长至少约15分钟到最多约5小时。

14. 根据权利要求11-13中任一项所述的方法, 其中所述方法还包括在所述集成装置上与所述第一电极相反的一侧上将第二电极附接到所述集成装置上。

15. 一种电池单元, 包括:

集电器;

分隔器, 其包括纳米材料;

电解质; 以及

电极, 其完全合并到纳米材料中。

集成电极-电解质装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年8月3日提交的名称为“集成电极-电解质装置”的美国临时专利申请No.62/370,576的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

背景技术

[0003] 通常,锂离子电池(“LiB”)包括集电器、阴极、隔膜、电解质、阳极和第二集电器。在传统LiB中使用隔膜使得传统LiB不适合某些应用或用途。在LiB中使用隔膜的一个已知问题是在140-160°C以上,隔膜会熔化,并且熔化可使电池短路。除了熔化隔膜的风险之外,LiB工作温度范围之外的环境温度可降低常规LiB的性能,加速其老化过程,并超过电池材料的安全性能。因此,必须在包括传统LiB的一些系统中使用外部热管理系统。

[0004] 另外,因为传统LiB中的电极之间的隔膜与电极分离,所以隔膜可在重复循环中遭受粘弹性蠕变。通常用于LiB的隔膜是绝缘聚丙烯类聚合物,其被拉伸直到形成小孔。隔膜的孔隙会随着时间的推移而收缩,从而增加了对隔膜上离子流动的阻力。

[0005] 包括隔膜的传统LiB的另一个问题是隔膜可能难以放置在电极之间,并且当外部电池壳在组装期间在电池组件上扭曲时,可能对隔膜进行损坏。而且,通常,LiB由易燃电解质制成,这会带来安全风险,因为它会导致LiB爆炸。

[0006] 存在对锂离子电池技术的需求,其允许提高的热稳定性,使得LiB具有可以工作的更宽范围的温度。具体地说,需要能够在比传统LiB工作的温度更高的温度下工作的LiB。提高热稳定性可以消除对LiB电池组的外部热管理系统的需求。消除对外部热管理系统的需求将允许更经济和合理化的电池组。还需要具有增加的结构稳定性的LiB,以允许电池承受压缩力和其他这样的力。

发明内容

[0007] 提供发明内容是为了以简化的形式介绍一些概念的选择,其将在下面的具体实施方式中进一步描述。发明内容不旨在标识所要求保护的主题的关键或必要特征,也不旨在用于帮助确定所要求保护的主题的范围。

[0008] 本公开描述了设备、制造方法和设备的使用方法,其在至少一个示例中是集成电池的电极和电解质并使用纳米材料作为电极和另一个电极之间的分隔器的集成装置,因此避免了使用传统电池中使用的隔膜。

[0009] 本文所述的集成装置的至少一个示例包括集电器、电极、分隔器和电解质,其中纳米材料从集电器生长,并且使用纳米材料将液体电解质静电保持在适当位置。

[0010] 在至少一个示例中,纳米材料从集电器生长足够长的时间以获得足够的长度以将集成装置的所有部件合并多孔阵列中。在至少一个示例中,纳米材料作为连续部件集成在电池单元部件中,包括集电器、电极、分隔器和电解质。

附图说明

[0011] 参考附图中所示的非限制性和非穷举性实施例来描述详细描述。在附图中,附图标记的最左边的数字标识首次出现附图标记的图。不同图中的相同附图标记表示相似或相同的部件。

[0012] 图1描绘了各种示例环境的图形表示,其中可以使用包含如本文所述的集成装置的电池。

[0013] 图2示出了锂离子电池单元,其是一种类型的单元,其中可以使用如本文所述的集成装置。

[0014] 图3示出了集成装置的示例。

[0015] 图4是根据本文描述的各种示例的使用集成装置的示例方法的流程图。

[0016] 图5是根据本文描述的各种示例的制造集成装置的示例方法的流程图。

[0017] 图6是显示根据本文描述的各种示例的形成线圈的编织纳米线的高倍放大率的照片。

[0018] 图7是类似于图6的照片,但是在更高倍放大率下,示出了根据本文描述的各种示例的形成线圈的编织纳米线。

[0019] 图8是根据本文描述的各种示例的纳米弹簧的高倍放大率的照片,其显示纳米弹簧之间的纳米孔。

[0020] 图9和10是类似于图8的在较低倍放大率下的纳米弹簧垫的照片。

具体实施方式

[0021] 本公开描述了设备、设备的制造方法以及设备的使用方法,其在至少一个示例中是集成电池的电极和电解质并使用纳米材料作为电极和另一电极之间的分隔器的集成装置,因此避免使用传统电池中使用的隔膜。

[0022] 在本公开中,“单元”通过化学反应产生电能或通过引入电能促进化学反应。一单元由两个半单元组成,每个半单元包括电极(一个是阴极而另一个是阳极)和电解质。如本文所用,“电池”是连接在一起的一个或多个单元。

[0023] 本公开描述了集成装置,集成装置制造的方法以及集成装置的使用方法,其允许诸如锂离子电池(“LiB”)的电池承受比传统锂离子电池更高的温度和显著增加的力。

[0024] LiB是轻量的,可再充电,能量密集的电池。LiB存在于多种类型的电子设备中,例如个人电子设备(例如,计算机、电话),电动工具和小型机械(例如,钻头、锯),医疗设备,机动车辆(“EDV”) (例如,高尔夫球车),储能系统,航空航天应用等。锂离子电池还用于夜视镜、照相机和飞机上的电子设备。LiB单元中的锂离子在放电期间从负电极(阳极)行进到正电极(阴极),并且在充电期间沿相反方向行进。

[0025] 本文描述了用于组装包括集成装置的完整单元的技术的各种示例。集成装置是单元制造中的一个部件。在一些示例中,通过将集成装置与电极(如果阴极包括在集成装置中则为阳极,并且如果阳极包括在集成装置中则为阴极)耦接,将集成装置用于LiB中的锂离子锰氧化物(“LMO”)电池中。LMO锂离子电池通常使用锂混合物(LiMn_2O_4)作为阴极并使用石墨作为阳极。在其他示例中,对于一次性或不可充电电池而言,锂离子电池使用多孔碳阴极和锂亚硫酸盐阳极,或碳阴极和锂硫酰氯阳极,或聚碳单氟化物阴极和锂阳极。在其他示例

中,阳极可以是锂/二氧化锰。在一些示例中,可再充电电池包括Li(NiMnCo)O₂阴极和碳阳极, Li(NiCoAl)O₂阴极和碳阳极,或LiCoO₂阴极和碳阳极。其他非锂基电池可包括锌碳电池、碱性二氧化锰电池或羟基氧化镍电池。

[0026] 在本公开中,“纳米材料”是具有纳米结构的材料,所述纳米结构具有至少一个尺寸小于1微米的维度。在本公开中,“2D”纳米材料被定义为具有尺寸小于1微米的两个维度的纳米结构,但具有不限制尺寸的第三维度。纳米材料是可压缩的并且表现出粘弹性。在本公开中,“纳米弹簧”是基本上卷曲或卷绕的纳米结构,并且“纳米线”是基本上直的纳米结构。

[0027] 在本公开中,“集成装置”是指电池部件的特定子集,其包括集电器、电极、分隔器和电解质或导电聚合物,每个具有特定组成,并以特定方式组装。

[0028] 在设备的至少一个示例中,阴极用作集成装置中的电极。如本文所用,“阴极”是外部电路的电子流入其中的电极,并且常规电流从该电极离开极化电设备。在本文所述的一些示例中,阴极是锂锰氧化物(LiMn₂O₄)尖晶石的高压阴极。在本文所述的各种示例中,阴极的厚度为约0.5微米至约2,000微米,或约0.5微米至约500微米。

[0029] LMO的粘度可以变化。在至少一个示例中,LMO为糊状形式,使得LMO可以“压”到本文所述的纳米弹簧上和周围。在至少一个示例中,电极材料制成为浆料,并且电极浆料的动态粘度在从至少约0.10帕斯卡·秒(Pa·s)到最多约200Pa·s的范围内,例如从至少约0.20Pa·s到最多约80Pa·s,和/或从至少约4.0Pa·s到最多约10Pa·s。

[0030] 在至少一个示例中,电极是阴极,并且阴极材料(例如LMO)与粘合剂混合,以在电极,集电器和分隔器之间形成物理和电连接。这种粘合剂是一种导电材料,可以像胶水一样起作用,直到干燥后粘住。可以使用的粘合剂的示例是聚四氟乙烯(特氟隆)冷凝液(“PTFE”),苯乙烯丁二烯橡胶(“SBR”),聚偏二氟乙烯(“PVDF”),乙炔黑/PVDF, BM-400B(Zeon), POLYOX™水溶性聚合物(DOW化学品),聚丙烯酸(“PAA”), WALOCEL™ CRT羧甲基纤维素钠(DOW化学品),聚乙烯吡咯烷酮(“PVP”),羧甲基纤维素(“CMC”)和新瑞翁(Zeon)粘合剂。

[0031] 在至少一个示例性装置中,从其生长纳米弹簧的集电器可以由金属网制成。在一些示例中,金属网可以是铝。在一些示例中,金属网可以是铜、青铜、铝、锡或锌。在一些其他示例中,集电器可以由金属织物制成。在至少一个示例中,集电器由网状物制成,该网状物足够宽以能够被推动或强制穿过LMO材料,但足够窄使得当纳米弹簧生长时,能够形成密封。在至少一个示例中,集电器的厚度范围从至少约0.01mm到最多约0.50mm,例如从至少约0.02mm到最多约0.40mm,和/或从至少约0.05mm到最多约0.30mm。

[0032] 如本文所用,“分隔器”定义为单元的阳极和阴极之间的可渗透间隔件,其功能包括,在一些示例中,保持两个电极分开以防止电短路并在电化学反应单元内的电流通过期间允许传送使电路关闭所需的离子电荷载体。具体类型的分隔器材料可取决于电池的类型(例如,干电池、液体电解质电池、凝胶电解质电池)。

[0033] 在至少一个示例中,纳米材料可用作分隔器。纳米材料增加了分隔器性能的机械强度和电稳定性。纳米材料重量轻,含有大的表面积。纳米孔位于纳米材料之间。纳米孔静电地将电解质保持悬浮状态。如本文所用,术语“纳米孔”是指在纳米线或纳米弹簧之间形成的空间。

[0034] 在如本文所述的集成电池的示例中,分隔器包含纳米材料和纳米孔。通常,分隔器替代地是拉伸的、多孔、绝缘聚丙烯型聚合物隔膜。通常,本领域已知的分隔器在一个维度上是薄的,是非编织的,并且要么是多孔的,要么是由玻璃制成。

[0035] 在本文所述的至少一个示例中,纳米材料包括从金催化剂生长的硅(二氧化硅)或二氧化钛。

[0036] 在一些示例中,可以将涂层施加到纳米材料上。在各种示例中,可以在制造纳米材料之后立即施加涂层。

[0037] 使用汽液固(“VLS”)工艺制造(生长)纳米材料。纳米材料可以形成不同的形状。作为至少一个示例,纳米材料是线状的单根线,纤维或柱形式的2D纳米材料。出于本公开的目的,2D纳米材料是绝缘的或不导电的。

[0038] 作为另一个示例,纳米弹簧(也称为纳米纤维)是单独地或围绕多个线被卷绕、螺旋或扭转的纳米材料。

[0039] 图6是根据本文描述的各种示例的高倍放大率照片,其显示纳米线缠绕成具有编织构造的线圈和纳米弹簧。图6中的整个照片的宽度602代表约390微米。图6示出了单个纳米线的宽度604。图6还显示了单个纳米弹簧的宽度606。

[0040] 图7是显示根据本文描述的各种示例的形成线圈的编织的纳米线的高倍放大率照片。图7中的整个照片的宽度702表示约1460微米。图7显示了单个纳米弹簧的长度704。在箭头706之间示出了单独的纳米线。

[0041] 在使用VLS工艺的至少一个示例性制造方法中,纳米材料从沉积在集电器上的金属催化剂生长。在一些示例性方法中,金属催化剂是过渡金属,例如锌、金、钛、锰、铁、铜、镍、钴或锆。在其他示例性方法中,金属催化剂是后过渡金属的金属,例如锡、铟、镓、铋、铍或铝。在一些示例性方法中,二氧化硅或二氧化钛或另一种金属合金是从催化剂生长的所得纳米材料。在一些其他示例性方法中,非合金金属可以是VLS工艺的结果,其取决于所使用的前体气体。纳米材料形成连接到集电器的薄层网。

[0042] 在至少一种方法中,然后用聚合物薄膜涂覆所得纳米材料,例如,所述聚合物为聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。在一些方法中,纳米材料可以涂覆有金属(例如金纳米颗粒)、金属合金(氧化锌、二氧化钛等)和/或矿物质的薄膜。

[0043] 在一些示例中,分隔器包括纳米弹簧垫和电解质,但不包括集电器。

[0044] 在至少第一示例中,集成装置包括分隔器支架。分隔器支架由交织在一起的单独的纳米弹簧(和/或纳米纤维)制成,以形成多孔结构,即,它由纳米弹簧和它们之间的纳米孔制成。在至少一个示例中,分隔器支架包括在电极材料外部的纳米材料但不包括在其上生长纳米材料的集电器,并且不包括在电极层内的纳米材料的部分。换句话说,分隔器支架是集成装置的处于暴露于电解质的电极之间的部分。在各种示例中,分隔器支架的厚度范围在至少约2微米到最多约30微米之间。

[0045] 同时,纳米弹簧垫包括分隔器支架并且还包含最终被电极材料覆盖的纳米弹簧。纳米弹簧垫是在添加电极之前生长纳米弹簧后形成的原始阵列。在一些示例中,纳米孔的孔径为至少约0.10微米到最多约1.0微米。在一些示例中,纳米弹簧垫具有每英寸约200个纳米孔。在至少一个示例中,纳米弹簧垫是疏水的。在一些示例中,纳米弹簧垫可以高达约

250微米厚。

[0046] 图8是根据本文描述的各种示例的纳米弹簧垫之间的纳米弹簧和纳米孔的高倍放大率照片。图8中的箭头802代表2.2微米。箭头804指向纳米弹簧外表面的纳米弹簧，箭头之间的空间(即纳米弹簧之间的空间)是纳米孔。

[0047] 图9和图10也是纳米弹簧垫的示例的照片，显示纳米弹簧和纳米孔。

[0048] 图9是纳米弹簧垫的照片，其中箭头904表示8.8微米，且照片的长度902表示约61微米。

[0049] 图10是纳米弹簧垫的照片。照片的长度1002表示约24微米。

[0050] 在至少一个示例性装置中，电解质位于LiB单元的两个电极之间。电解质允许电极之间的锂离子流动(即，电荷流动)。在至少第一个示例中，包含在集成装置中的电解质是液体和非碳酸盐，并且通过范德华力悬浮在分隔器支架的互连纳米孔中(即，未归入到电极材料中的纳米孔)。在一些示例中，非碳酸盐液体电解质的浓度在0.1至1,000摩尔的范围内，并且浓度可以根据电池化学性质而变化。在一些示例中，非碳酸盐液体电解质溶剂可包括 γ -丁内酯和丁酸甲酯中的一种或多种。

[0051] 在一些示例中，电解质可以是在碳酸盐溶剂中的六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)或双草酸硼酸锂(LiB(C₂O₄)₂)的溶液。电解质不能是双三氟甲磺酰胺锂(LiN(CF₃SO₂)₂)。在至少一个示例中，碳酸酯溶剂是碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合物。在其他示例中，碳酸酯溶剂可以是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯或其混合物。

[0052] 在一些示例中，可以使用导电聚合物代替电解质。

[0053] 尽管本公开描述了使用纳米材料将液体电解质静电保持在适当位置的集成装置的至少一个示例性，但是一些示例可以包含含有凝胶或空气而不是液体的电解质。在一些示例中，电解质是聚合物凝胶电解质，例如聚(环氧乙烷) (“PEO”)、聚(丙烯腈) (“PAN”)，聚(甲基丙烯酸甲酯) (“PMMA”)、PVDF或PVDF和六氟丙烯。

[0054] 由于该集成装置集合了单元的集电器、电极、电解质和分隔器的集成性质，因此制造集成装置消除了几个组装步骤。例如，组装集成装置不需要组装隔膜和两个电极的接口，因为在一个示例中，可以在没有至少一个构成LiB单元的电极的情况下制造集成装置，可以晚点添加LiB单元到集成装置。

[0055] 虽然上文和下文讨论了LiB，但是集成装置也可以包含在具有不同化学性质和不同配置的电池中。在一些示例中，电池化学物质可以是锌碳、氯化锌、碱性二氧化锰、氧化银、锌-空气、镍-镉、镍-金属氢化物、镍-锌、镍-氢和氧化银。不适合此应用的电池包括热电池、镁和铝电池、镁/锰氧化物电池、氧化汞电池、铅酸电池和铁电极电池。

[0056] 在一些示例中，电池配置可以是纽扣单元。此外，电池可以配置为系统的一部分，可以为极长或环境恶劣的存储提供能量。如本文所述的集成装置也可以用于燃料电池中。电池的不同化学和配置可以使用不同的分隔器组件。

[0057] 在一些示例中，集成装置还可以包括与单元相关联的一个或多个附加部件(除了集电器、第一电极、分隔器和电解质之外)，例如第二电极。

[0058] 在一些示例中，其中第一电极是阴极，第二电极是阳极。在一些示例中，阳极可以使用粘合剂连接到作为另一电极的集成装置。在一些示例中，阳极是石墨阳极。注意，如本

文所用,“阳极”是电子通过其流到外部电路的电极-传统电流通过该电极流入附接的电气设备。

[0059] 在一些示例中,可以修改集成装置以用于电池单元,其中电池单元仅包括集电器、包括纳米材料的分隔器和电解质而没有电极。

[0060] 本文描述的创新旨在通过在热应力下稳定结构和材料完整性来减轻电池故障,增加电池安全性,降低电池组件成本并减少电池容量损失,同时仍保持目前正在制造的单元的尺寸,形状和增强电化学能力。

[0061] 另外,本文所述的创新允许电池通过其纳入纳米材料而在比现有电池高得多的温度下保持电化学稳定性。在一些示例中,该设备可以承受大于160°C的环境温度。当传统的LiB用于航空航天、军事和EDV等应用时,必须对电池进行调整,或者必须特别注意电池承受高温。包含本申请中描述的创新s的电池组具有至少约-80°C到最多约200°C的热稳定性范围。通过使用纳米材料作为分隔器而不是使用传统LiB的隔膜,如针对至少一个示例性设备所描述的,集成装置允许放置其的电池在更高的温度范围内工作,以及解决其它使用上述LiB的问题。

[0062] 本文描述的集成装置可以以至少三种方式减轻不期望的极端周围环境温度的后果。一个是集成装置的结构完整性在使传统分隔器劣化的温度上得以保持,这使得内部机械屏障稳定。另外,纳米材料具有良好的传热性能和成为散热机构一部分的能力。此外,集成装置可以通过减少微裂纹和退化来显著降低阴极固体电解质中间相(“SEI”)阻抗,从而减轻内部阻抗并减少较小和主要的过热后果,从而提高可靠性、性能、使用寿命、成本和安

全。
[0063] 增加的热稳定性可以消除对用于LiB电池组的外部热管理系统的需要。消除对外部热管理系统的需求将允许更经济和更简化的电池组。外部热管理系统例如用于EDV和能量存储系统中。在EDV中使用的LiB的当前温度范围大约至少从约-40°C到最多约+50°C。如果EDV中的现有LiB的LiB温度超过+50°C,这可能发生于坐在阳光下或在阳光下行驶的汽车中,则有必要使用EDV外部热管理系统来冷却电池组。

[0064] 参考图1至图5进一步描述集成装置的各种配置以及用于制造集成装置的方法。

[0065] 说明性环境

[0066] 图1示出了包括本公开中描述的集成装置的至少一个示例的锂离子电池102可以工作的示例环境100。在所示的示例中,可以包含锂离子电池(“LiB”)的在环境100的各种设备和/或组件包括个人电子设备104(1)-104(N)(在此单独地或统称为附图标记104),其中N是大于或等于1的任何整数。虽然图示为移动电话104(1)、平板电脑104(2)和膝上型电脑104(3),但是个人电子设备102(N)可以包括各种各样的设备种类、类别或类型,并且不限于特定类型的设备。图1还示出了小型机械106(1)-106(N)(在此单独或统称为附图标记106)可以包含LiB,其包括集成装置,其中N是大于或等于1的任何整数。尽管被例示为锯106(1)和钻头106(2),小型机械106(N)可包括各种各样的设备种类、类别或类型,并且不限于特定类型的设备。图1还示出了医疗设备108、EDV110和/或长期能量存储系统112,其结合了包括如本文所述的集成装置的LiB。

[0067] 图2示出了如现有技术中配置的LiB电池单元。LiB电池单元可包括本公开中描述的集成装置的至少一个示例。图2示出了通过分隔器206和电解质208隔开的第一电极202

(1) 和第二电极202 (2)。第一电极202 (1) 在与分隔器相对的一侧可操作地连接到第一集电器210 (1)。第二电极202 (2) 在与分隔器相对的一侧可操作地连接到第二集电器210 (2)。在电池200的工作期间,电极202 (1), 202 (2) 和分隔器206接触,压缩分隔器206。

[0068] 说明性的集成装置部件

[0069] 图3示出了作为本公开的主题的集成装置300的示例。图3示出了电极,在该示例中是LMO阴极302a, 302b,在其一侧是电解质306。集电器304生长纳米弹簧308,在纳米弹簧308之间是纳米孔。图6是根据本文描述的各种示例的高倍放大率照片,其显示具有编织构造的纳米弹簧。图8是显示纳米孔和纳米弹簧的照片,纳米弹簧在箭头802的任一端,以及纳米孔包括纳米弹簧之间的空间。LMO阴极302a, 302b外部的纳米弹簧和LMO阴极302a, 302b外部的纳米孔一起形成分隔器支架。纳米弹簧308的一些长度314被LMO阴极302b覆盖。在一个示例中,集电器304是铝网。网状集电器304允许LMO阴极302a, 302b受压穿过集电器304。以静电方式使电解质306悬浮在纳米孔内。

[0070] 说明性工作

[0071] 在至少一个示例中,集成装置可以被包含在LiB内工作。为此,集成装置300在所述分隔器支架的与所述第一电极202 (1) 相反的一侧连接至第二电极202 (2) 和第二集电器210 (2),并且容纳在壳体内(没有显示)。

[0072] 一旦连接到第二电极202 (2) 和第二集电器210 (2),就形成LiB 200(图4, 402) 并且以与任何其它LiB相同的机制工作。

[0073] 在第一电极(即,包括在集成装置中的电极)是阴极端的情况下,第二电极202 (1) 是经历氧化反应(从电解质中吸收离子)产生电子的阳极。阴极经历还原反应并吸收电子。电荷经由电解质208在电极202 (1), 202 (2) 之间流动,并且集电器210 (1), 210 (2) 将电荷传导到电池的外部并通过负载。

[0074] 包括集成装置300的LiB 200具有比传统LiB更高的耐热性,允许其所放置的设备在更高的温度下工作(图4, 404)。

[0075] 说明性制造过程

[0076] 现在描述本公开的集成装置的至少一个示例的制造过程。

[0077] 图5是使用汽液固(“VLS”)工艺的集成装置300的制造500的示例性过程的流程图。在步骤502处,在至少一个示例中,使用电子束或溅射沉积方法将金属催化剂(例如金)沉积在集电器304上。在一些示例中,集电器304可以由任何金属制成。

[0078] 一些示例中,在步骤504,将集电器置于惰性气体流下,在一些示例中,惰性气体可以是氩气或氮气。

[0079] 在步骤506,在至少一个示例中,使用汽相沉积工艺从集电器生长2D纳米弹簧,其中纳米弹簧308从沉积金属催化剂的每个位置生长,并且其中硅基(或钛)前体气体在惰性气体中流动。

[0080] 在各种示例中,步骤506可以在至少约15分钟到最多约8小时之间,至少约1小时到最多约7小时,或至少约3小时到最多约6小时之间进行,或直到纳米弹簧的长度在至少约1微米到最多约150微米之间。随着时间的增加,纳米材料的长度增加,以获得足够的长度以合并集成装置的所有部件。可以使用差示扫描量热法测量热流。在集成装置的各种示例中,LMO半单元中的热流在至少约20焦耳/克到最多约500焦耳/克,或至少约20焦耳/克到最多

约320焦耳/克,或至少约500焦耳/克到最多约142,000焦耳/克的范围内。

[0081] 一旦纳米弹簧308生长,纳米弹簧308就位于集电器304的顶上,其中纳米孔在纳米弹簧308之间。图8是具有放大率的照片,其中箭头802表示2.2微米。示例性纳米弹簧308位于箭头802的每一端。纳米孔是纳米弹簧之间的空间。

[0082] 在步骤508,制备LM0浆料作为阴极材料,并且从与纳米弹簧308的生长侧相反的一侧将LM0浆料挤压到集电器304上并穿过集电器304。可以将粘合剂添加到LM0浆料中以增加或减少浆料的粘性。在至少一个示例中,与N-甲基-2-吡咯烷酮结合的粘合剂PVDF可用于增加粘性。

[0083] 将锂化氧化锰(尖晶石)浆料构成的膏剂挤压到集电器304的与纳米弹簧垫相反的一侧上。在一个示例中,将LM0浆料合并到集电器304的表面中并涂覆纳米材料,填充纳米孔。LM0浆料覆盖纳米弹簧308的长度的一部分314。纳米弹簧308的长度的一部分312保持未涂覆。然后,一部分LM0浆料在集电器304的每一侧上。参见302a和302b。长度312至少约2微米且长度最多约30微米的纳米弹簧裸露,没有LM0材料覆盖它们。

[0084] 在步骤510,将产品干燥。在步骤512,采用电解质306或聚合物(例如,聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA))润湿未包含在浆料内的长度312的纳米弹簧308和纳米孔,从而形成了分隔器支架。如本文所用,润湿是指液体与固体表面保持接触的能力,是当两者结合在一起时由分子间相互作用产生的。在至少一个示例中,将液体电解质306放置在分隔器支架上-阴极材料302a,302b的外部-并静电悬浮在纳米孔中。在一些示例中,电解质浓度在至少约0.1摩尔到最多约1,000摩尔的范围内,并且浓度可以根据电池化学性质而变化。

[0085] 因此,大约至少约2微米到最多约30微米的纳米弹簧308和纳米孔(一起形成分隔器支架)和阴极302b外部的电解质306包括阴极302a,302b和阳极202(2)之间的物理分隔器(在一些示例中,第二电极不是集成装置的一部分)。

[0086] 在一些示例中,完整集成装置的厚度范围从至少约0.1mm到最多约3.5mm。

[0087] 在一些示例中,用粘合剂密封集成装置,并将单元放置在小袋中。

[0088] 在一些示例中,可以堆叠设置电极。也就是说,将电极放置在集成装置上,并且使用与上述相同的工艺从该电极构建另一个集成装置。

[0089] 示例条款

[0090] 条款1:一种集成电极-电解质装置,包括:

[0091] 金属集电器;

[0092] 纳米材料,包括多个纳米结构,至少部分地结合到集电器的至少一侧,纳米材料还包括在纳米结构之间的互连的纳米孔;

[0093] 电极,包含集电器的至少部分和纳米结构的至少部分以及纳米孔的至少部分;

[0094] 分隔器支架,包括防止电极和另一电极之间接触的多个纳米结构,分隔器支架包括不包括在电极内的纳米材料和纳米孔;以及

[0095] 电解质,设置在分隔器支架的纳米结构之间。

[0096] 条款2:根据条款1所述的集成装置,其中纳米材料包括纳米弹簧或纳米线中的至少一种。

[0097] 条款3:根据条款1或2所述的集成装置,其中纳米材料包括金属、金属合金或矿物中的至少一种。

- [0098] 条款4:根据条款1-3中任一项所述的集成装置,其中纳米材料包括二氧化硅或二氧化钛中的一种。
- [0099] 条款5:根据条款1-4中任一项所述的集成装置,其中纳米孔的直径范围为至少约0.10微米到最多约1.0微米。
- [0100] 条款6:根据条款1-5中任一项所述的集成装置,其中纳米材料在裸露时是疏水的。
- [0101] 条款7:根据条款1-6中任一项所述的集成装置,其中电极由尖晶石锂化氧化锰浆料构成,其中浆料具有至少约0.10帕斯卡秒到最多约200帕斯卡秒的范围内的粘度。
- [0102] 条款8:根据条款1-7中任一项所述的集成装置,其中电极具有至少约25微米到最多约250微米的厚度。
- [0103] 条款9:根据条款1-8中任一项所述的集成装置,其中金属集电器是金属网或金属织物中的至少一种。
- [0104] 条款10:根据条款1-9中任一项所述的集成装置,其中金属集电器具有至少约0.01mm到最多约0.50mm的厚度。
- [0105] 条款11:根据条款1-10中任一项所述的集成装置,其中电解质是可润湿的。
- [0106] 条款12:根据条款1-11中任一项所述的集成装置,其中电解质包括凝胶。
- [0107] 条款13:根据条款1-12中任一项所述的集成装置,其中电解质包括液体。
- [0108] 条款14:根据条款1-13中任一项所述的集成装置,其中纳米材料连接到金属集电器的两侧。
- [0109] 条款15:根据条款1-14中任一项所述的集成装置,其中电解质在碳酸盐溶剂中。
- [0110] 条款16:根据条款1-14中任一项所述的集成装置,其中电解质在非碳酸盐溶剂中。
- [0111] 条款17:一种制造集成电极-电解质装置的方法,该方法包括:
- [0112] 制作纳米材料的分隔器,包括:
- [0113] 将液态金属催化剂沉积在金属集电器上;
- [0114] 使用汽相沉积工艺以通过在惰性气体下引入硅基前体气体从集电器生长纳米弹簧;
- [0115] 将电极材料连接到分隔器,该连接包括:
- [0116] 制作浆料电极材料;
- [0117] 通过进行以下操作中的至少一种来调节浆料电极材料的粘性:
- [0118] 向浆料材料中添加粘合剂;
- [0119] 干燥浆料材料;
- [0120] 通过从与所述纳米材料连接至所述集电器的一侧相反的一侧将所述电极材料挤压到所述集电器上而至少部分地将所述集电器附接至所述浆料电极材料;
- [0121] 用电解质在电极材料外部涂覆纳米材料,其中电解质是静电设置在纳米材料的纳米孔之间的液体。
- [0122] 条款18:根据条款17所述的方法,制做分隔器进一步包括用聚合物膜涂覆纳米弹簧。
- [0123] 条款19:根据条款17或18所述的方法,其中纳米弹簧生长至少约15分钟至最多约5小时。
- [0124] 条款20:根据条款17-19中任一项所述的方法,其中该方法还包括在集成装置的与

第一电极相反的一侧上将第二电极附接到集成装置上。

[0125] 条款21:根据条款20所述的方法,其中:

[0126] 电极是阴极,第二电极是阳极;或者

[0127] 电极是阳极,第二电极是阴极。

[0128] 条款22:根据条款17-21中任一项所述的方法,其中金属催化剂是金、锡或锌中的至少一种。

[0129] 条款23:根据条款17-22中任一项所述的方法,其中使用电子束沉积或溅射系统来执行将金属催化剂沉积到金属集电器上。

[0130] 条款24:一种电池单元,包括:

[0131] 集电器;

[0132] 分隔器,其包括纳米材料;

[0133] 电解质;以及

[0134] 电极,其完全合并到纳米材料中。

[0135] 条款25:使用条款1-16中任一项的集成电极-电解质装置的方法,该方法包括:

[0136] 在设备中安装包含集成电极-电解质装置的电池;以及

[0137] 激活该设备中的电池,其中该设备可以在高于160°C的温度下工作。

[0138] 结论

[0139] 尽管用结构特征和/或方法动作专用的语言描述了本主题,但应理解,所附权利要求书中定义的主题不必限于所描述的具体特征或动作。相反,具体特征和动作作为实现权利要求的说明性形式公开。

[0140] 本领域技术人员将认识到,对以上描述的实际上无限数量的变化是可能的,并且示例和附图仅用于说明实现方式的一个或多个示例。

[0141] 本领域技术人员将理解,在不脱离所要求保护的的主题的情况下,可以进行各种其他修改,并且可以替换等同物。另外,在不脱离本文描述的中心概念的情况下,可以进行许多修改以使特定情况适应所要求保护的主题的教导。因此,所要求保护的的主题旨在不限于所公开的具体实施例,而是所要求保护的的主题还可以包括落入所附权利要求及其等同物的范围内的所有实施例。

[0142] 在以上详细描述中,阐述了许多具体细节以提供对要求保护的主题的透彻理解。然而,本领域技术人员将理解,可以在没有这些具体细节的情况下实践所要求保护的的主题。在其他情况下,没有详细描述本领域普通技术人员已知的方法、装置或系统,以免模糊所要求保护的的主题。

[0143] 贯穿本说明书对“一个实施例”或“实施例”的引用可以意味着结合具体实施例描述的特定特征、结构或特性可以包括在所要求保护的的主题的至少一个实施例中。因此,贯穿本说明书在各个地方出现的短语“在一个实施例中”或“实施例”不一定旨在表示相同的实施例或所描述的任何一个特定实施例。此外,应理解,所描述的特定特征、结构或特性可在一个或多个实施例中以各种方式组合。当然,一般而言,这些和其他问题可能因特定的使用语境而异。因此,这些词语的特定描述或使用语境能够提供有关针对该语境做出的推论的有益引导。

[0144] 除非另外特别说明,否则诸如“能”,“能够”,“可能”或“可以”之类的条件语言在上

下文中被理解为表示某些示例包括,而其他示例不包括,某些特征、元件和/或步骤。因此,这样的条件语言通常不旨在暗示一个或多个示例无论如何需要某些特征、元件和/或步骤,或者一个或多个示例必然包括用于在有或没有用户输入或提示的情况下,在任何特定示例中是否包括或将要执行某些特征、元件和/或步骤的决定逻辑。除非另外特别说明,否则诸如短语“X,Y或Z中的至少一个”的连接性措辞应被理解为表示项目,术语等可以是X、Y或Z,或者其组合。

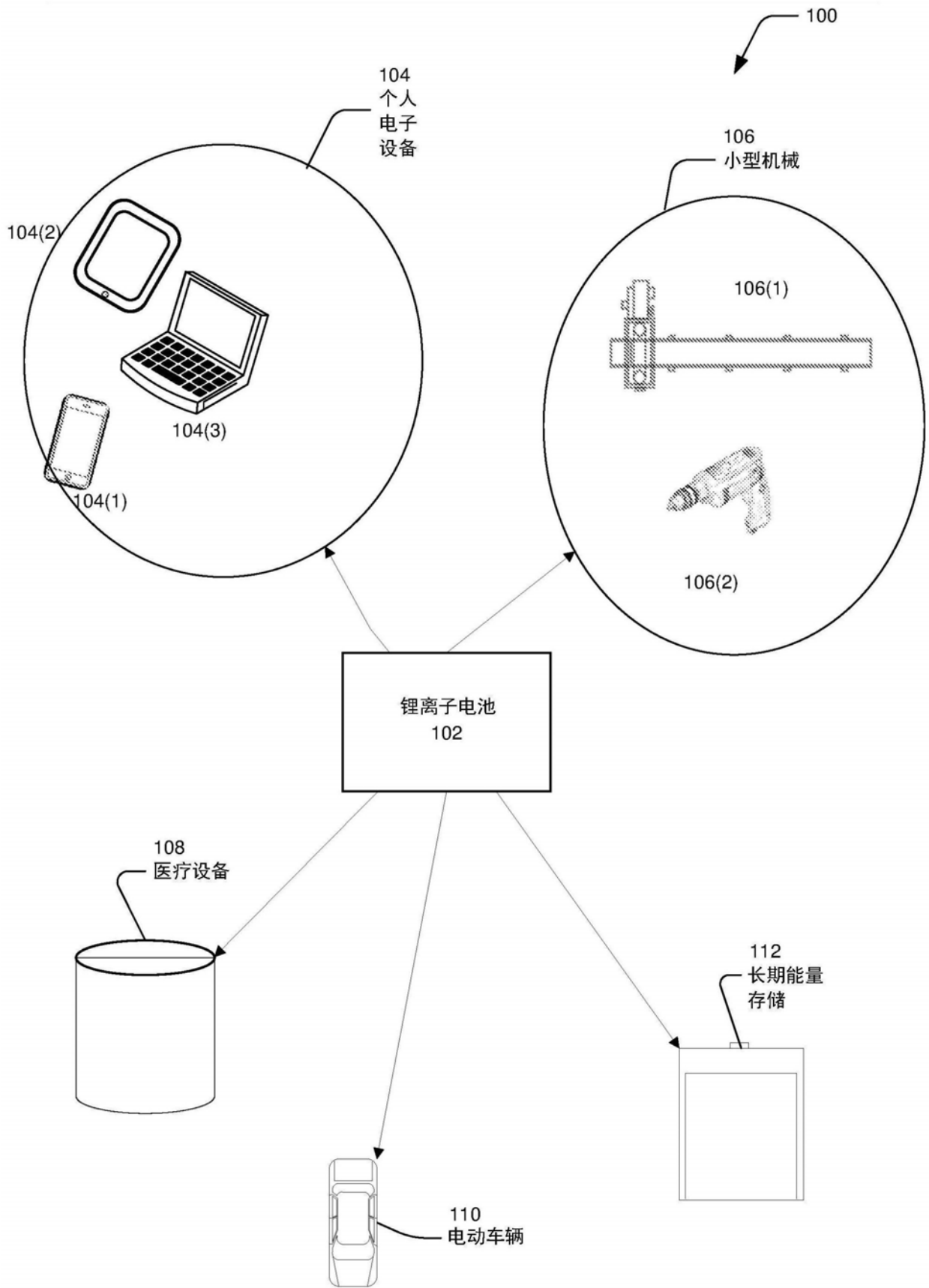


图1

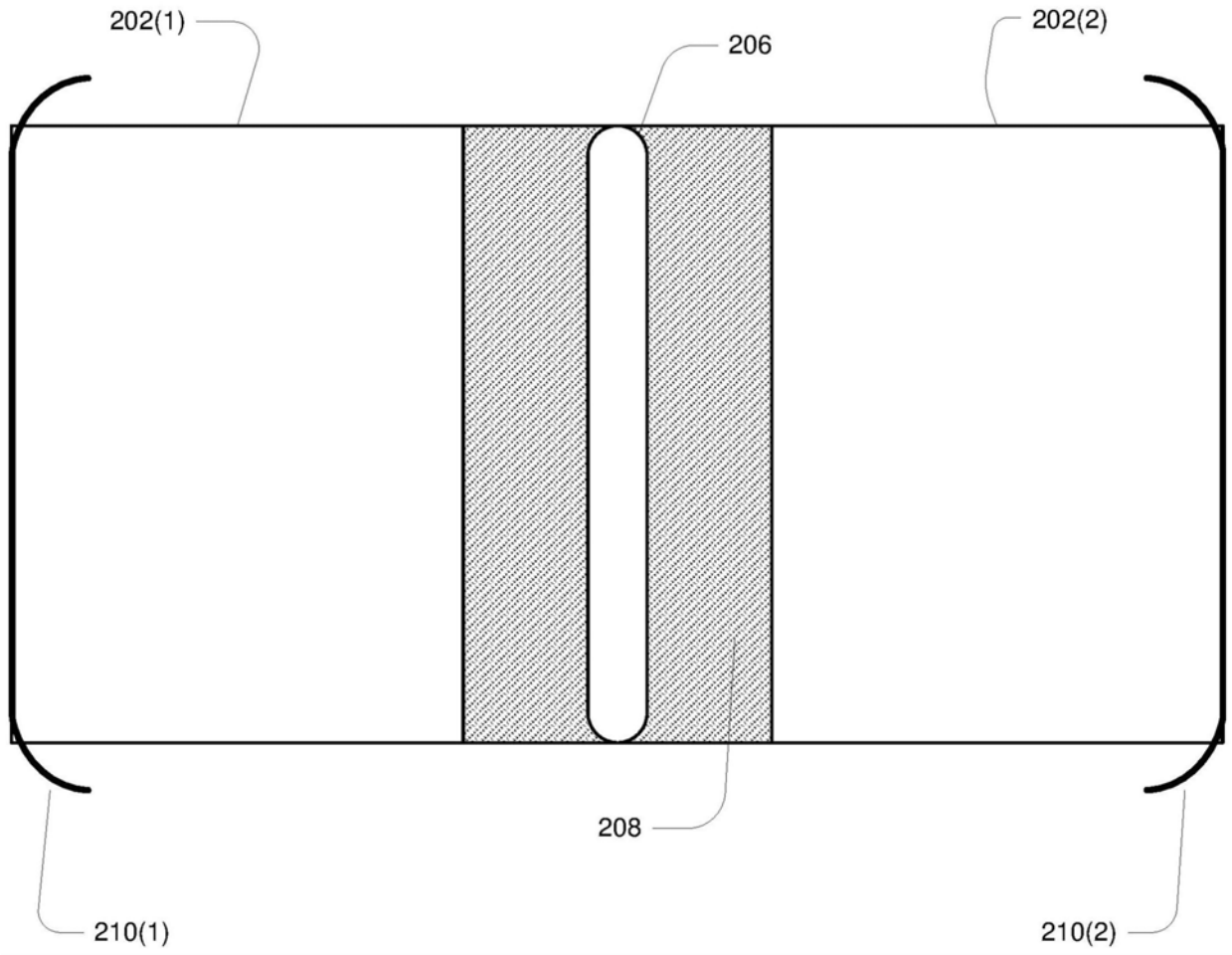


图2

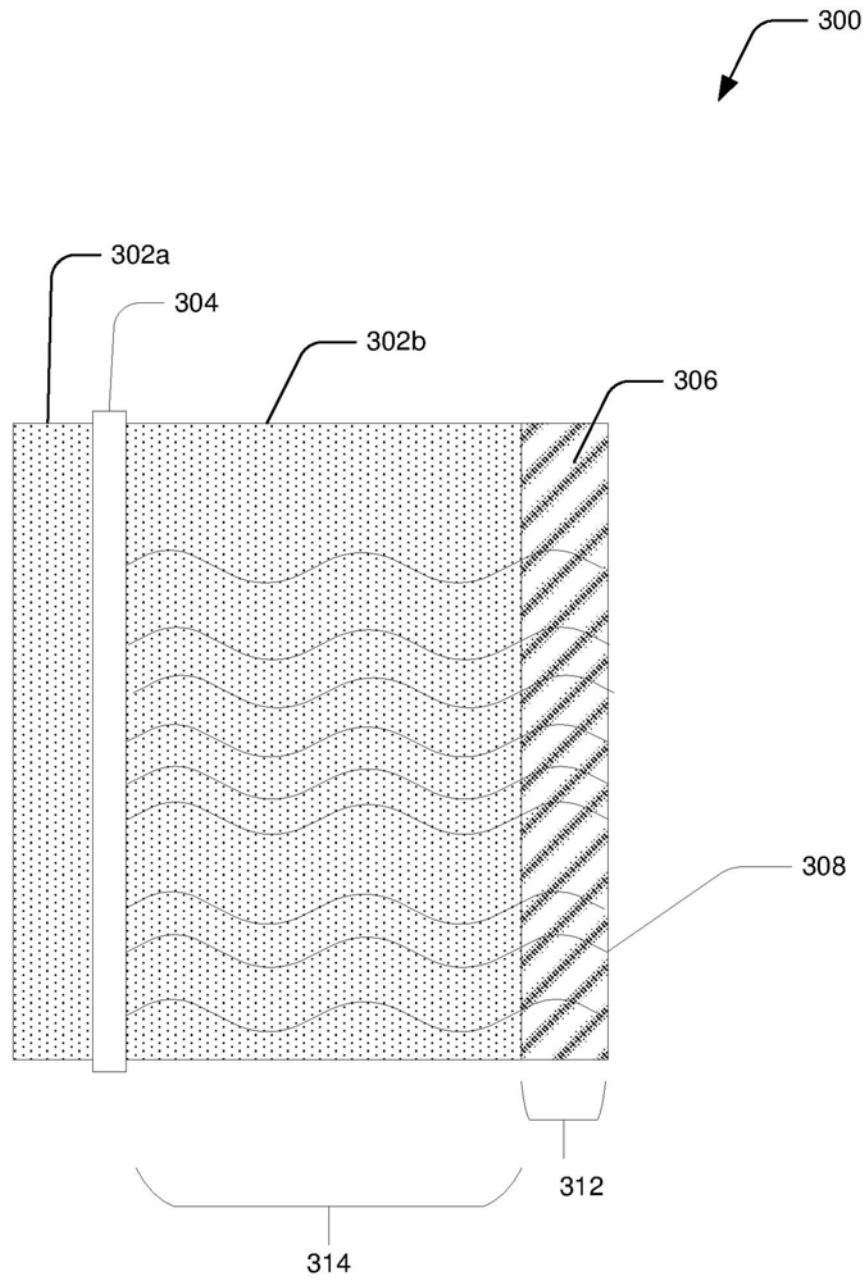


图3

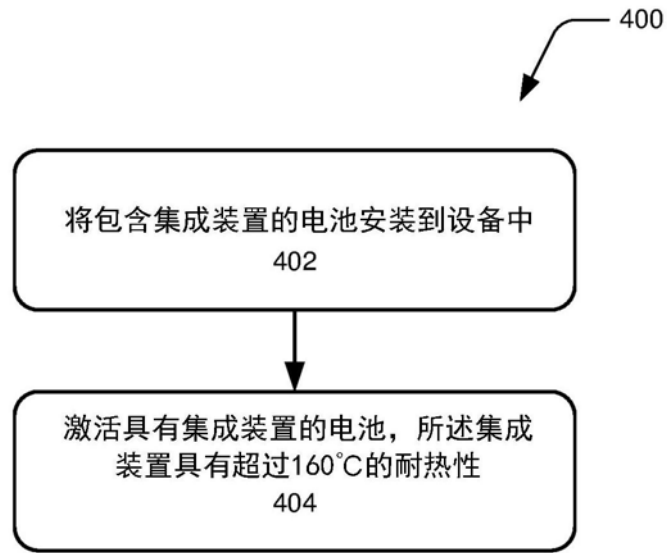


图4

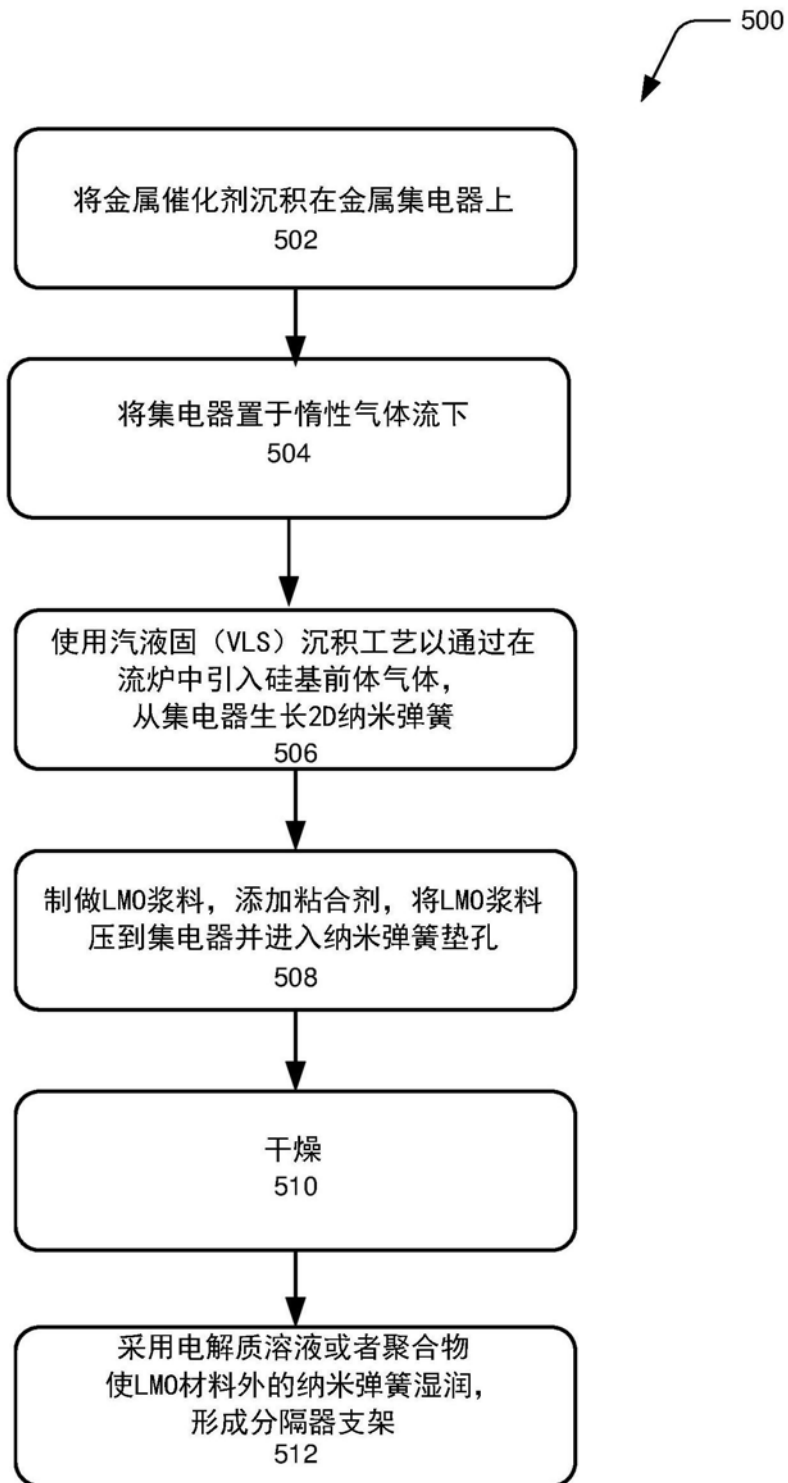


图5

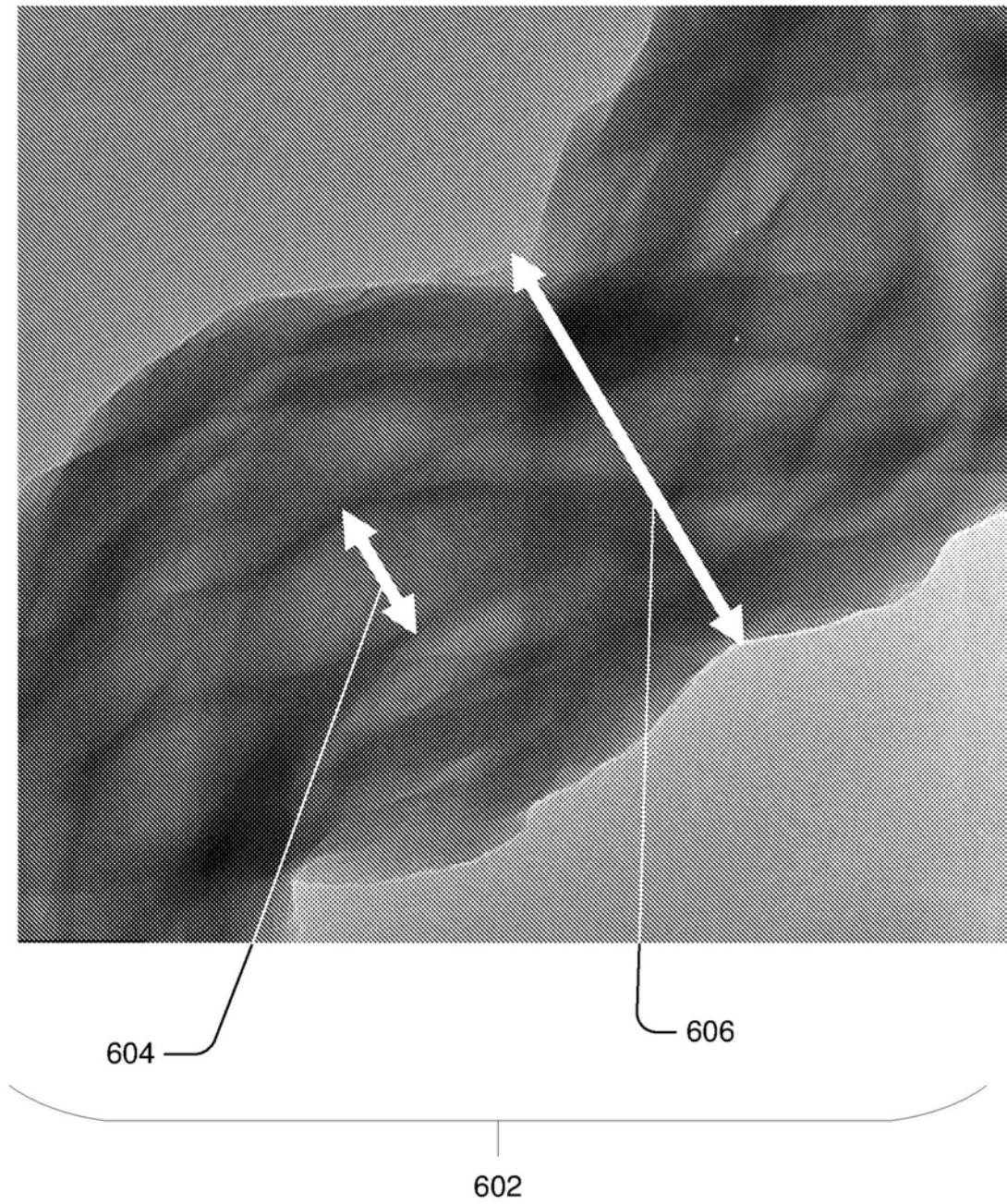


图6

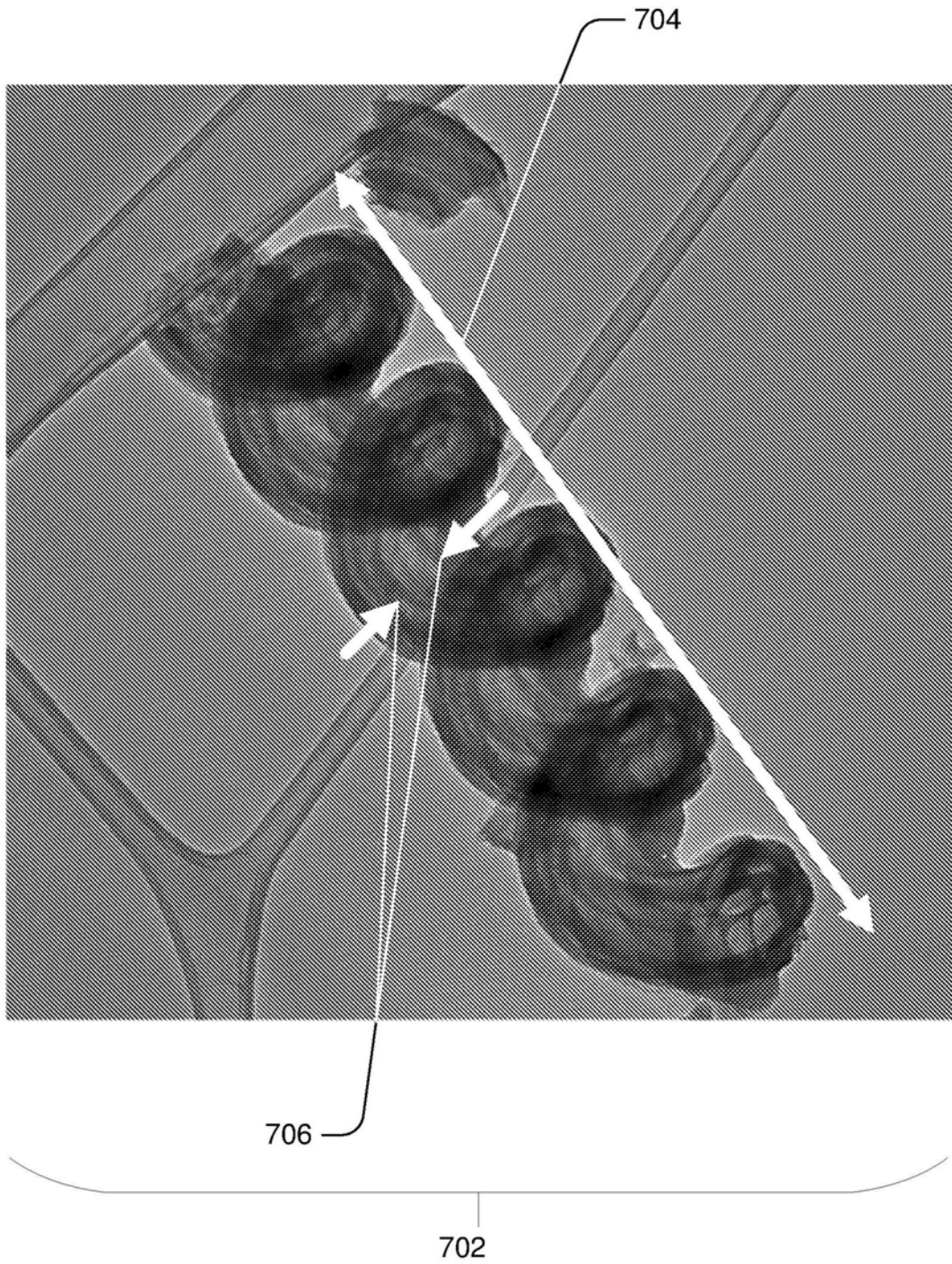


图7

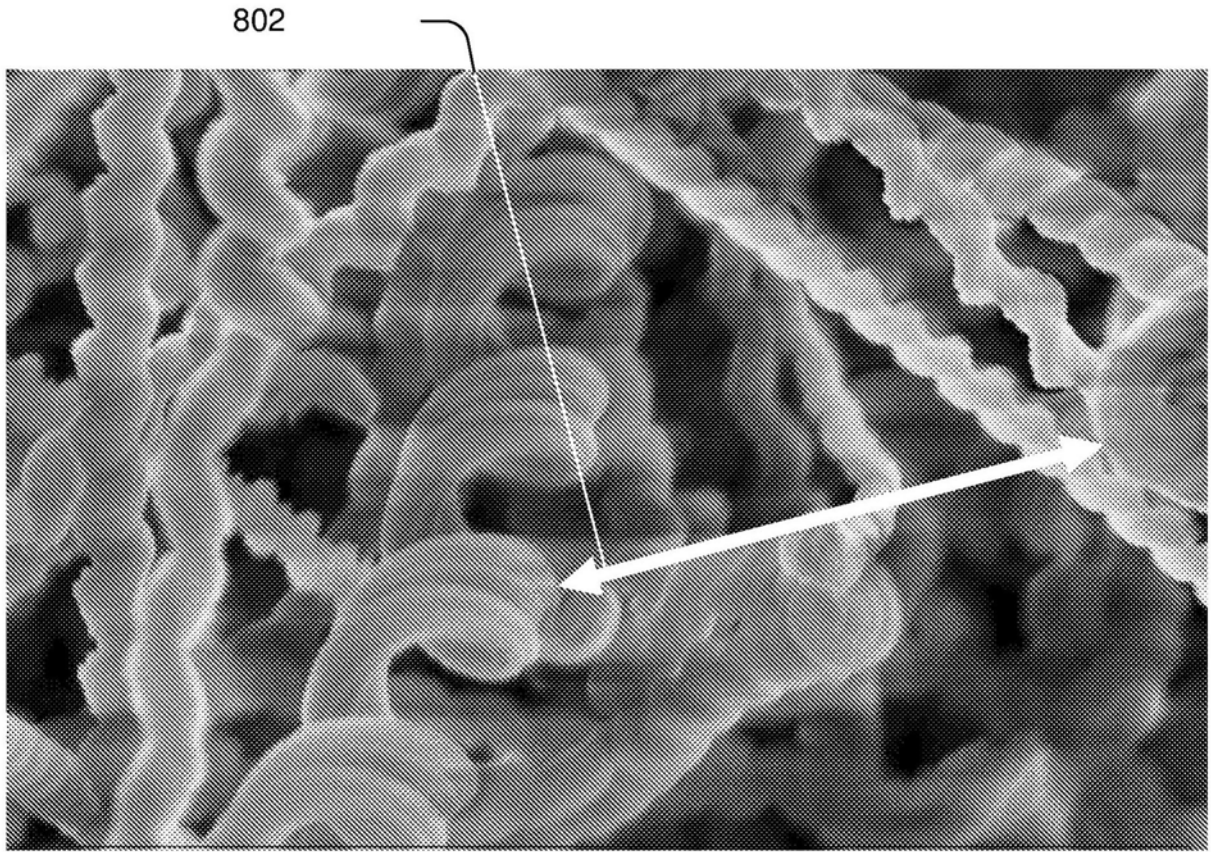


图8

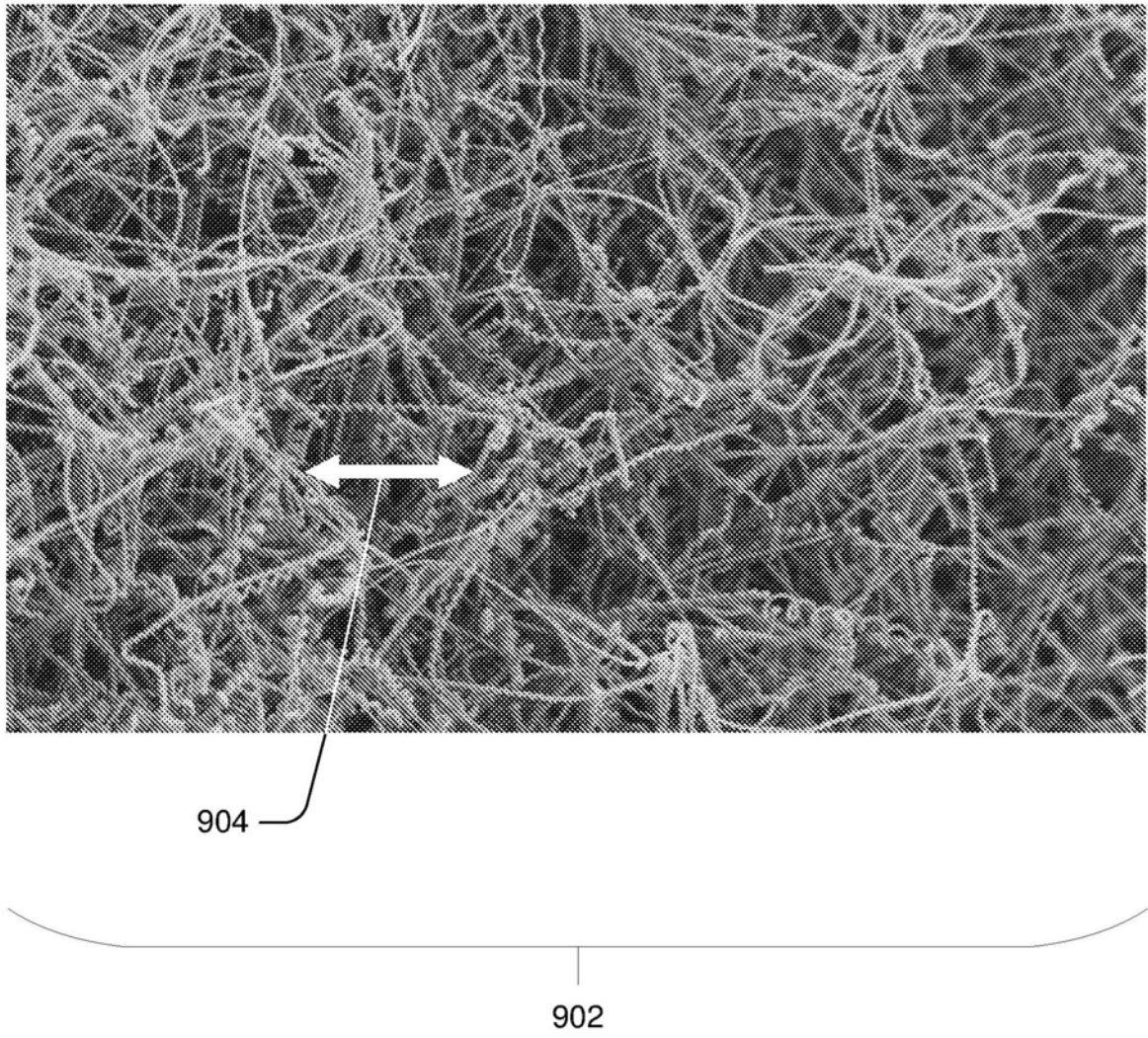
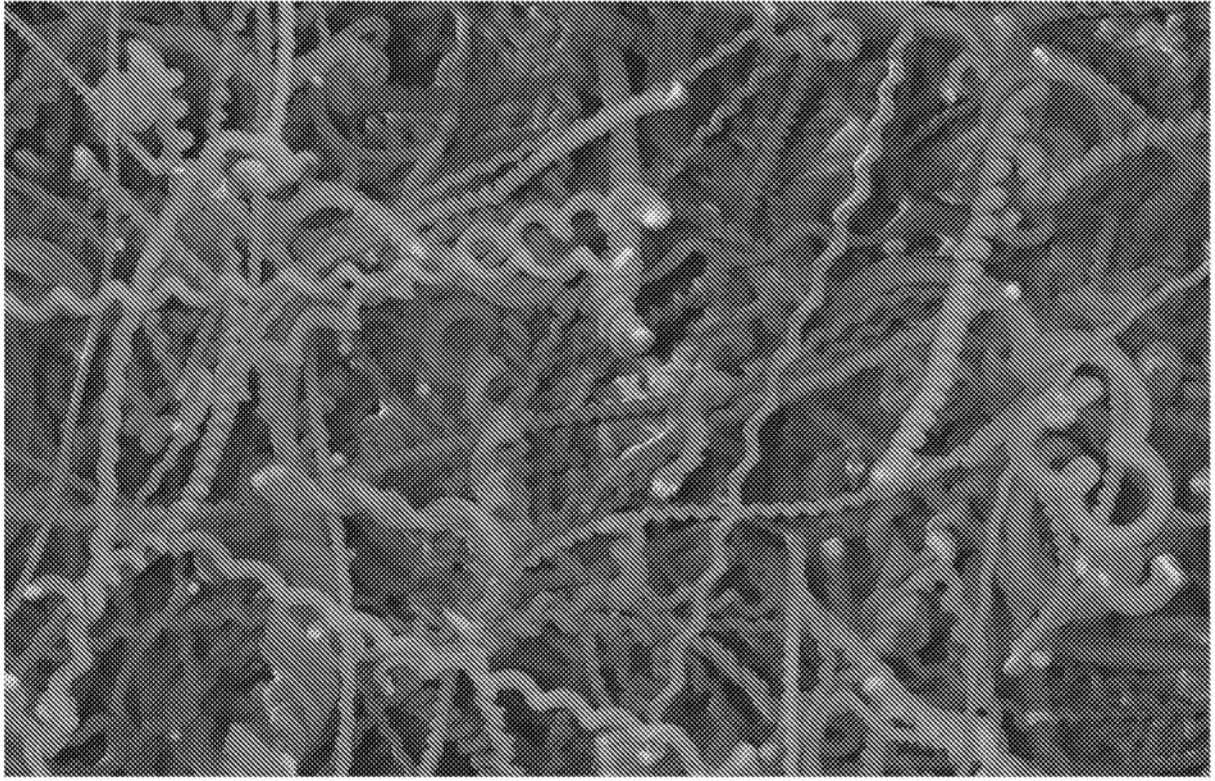


图9



1002

图10