

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818181.6

H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
G02F 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年11月15日

[11] 公开号 CN 1864298A

[22] 申请日 2002.7.26 [21] 申请号 02818181.6

[30] 优先权

[32] 2001.7.27 [33] US [31] 60/308,360

[32] 2001.10.22 [33] US [31] 10/021,740

[86] 国际申请 PCT/US2002/023880 2002.7.26

[87] 国际公布 WO2003/012908 英 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.17

[71] 申请人 麻省理工学院

地址 美国马萨诸塞州

共同申请人 A123 系统公司

[72] 发明人 张也明 威廉·道格拉斯·摩尔赫德

理查德·K·霍尔曼

迈克尔·S·维奥拉

安东尼·S·戈德兹

安德鲁·洛克斯莱

小吉尔伯特·N·赖利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 王永刚

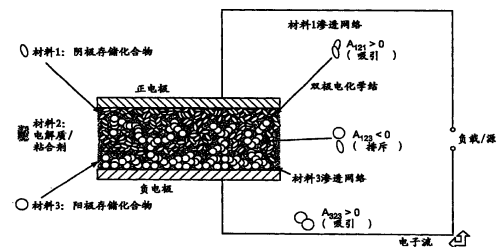
权利要求书 11 页 说明书 72 页 附图 33 页

[54] 发明名称

电池结构、自组织结构及相关方法

[57] 摘要

一种能量存储器件，包括包含第一材料的第一电极和包含第二材料的第二电极，至少第一和第二材料的一部分在分散到电解质中时形成穿插网络，选择电解质、第一材料和第二材料以使组合时第一和第二材料互相施加推斥力。电化学器件包括与第一集电器电相通的第一电极；与第二集电器电相通的第二电极；以及与所述第一和第二电极离子接触的离子导电介质，其中至少第一和第二电极的一部分形成穿插网络，并且其中至少第一和第二电极之一包含给出两条或更多条通向其集电器的路径的电极结构。



1. 一种电化学器件，包含：
第一电极，与第一集电器电相通；
第二电极，与第二集电器电相通；以及
离子导电介质，与所述第一和第二电极进行离子接触，
其中至少所述第一和第二电极的一部分形成穿插网络，并且至少所述第一和第二电极之一包含提供两条或多条通向其集电器的路径的电极结构。
2. 根据权利要求1的器件，其中两个电极都包含提供两条或多条通向其集电器的路径的电极结构。
3. 根据权利要求1或2的器件，其中至少所述第一和第二电极之一包含具有分支结构的电极结构，其中电极的截面积随着靠近集电器而增大。
4. 根据权利要求1的器件，其中第一和第二电极连锁。
5. 根据权利要求1的器件，其中至少第一和第二电极之一包含烧结微粒。
6. 根据权利要求5的器件，其中烧结微粒形成有孔烧结体。
7. 根据权利要求1的器件，其中至少第一和第二电极之一包含开放胞室状泡沫或海绵结构。
8. 根据权利要求1的器件，其中第一和第二电极由微粒组成，第一和第二电极的微粒在与离子导电介质组合时互相产生排斥力。
9. 根据权利要求8的器件，其中第一电极的微粒在离子导电介质中自吸引。
10. 根据权利要求8的器件，其中第二电极的微粒在离子导电介质中自吸引。
11. 根据权利要求1的器件，其中电解质具有小于 10^{-4}S/cm 的离子电导率。
12. 根据权利要求1的器件，其中器件为能量存储器件。

13. 根据权利要求 12 的器件, 其中第一电极包含锂插入材料。

14. 根据权利要求 13 的器件, 其中第二电极包含锂插入材料。

15. 根据权利要求 14 的制品, 其中选择介质以促进锂离子在第一和第二部件之间的扩散。

16. 根据权利要求 15 的制品, 其中介质至少为下列之一: 聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚(苯乙烯)、聚(酰亚胺)、聚(胺)、聚(丙稀腈)、聚(偏二氟乙烯)、甲氧基乙烷氧基乙氧基磷嗪(methoxyethoxyethoxy phosphazine)、二碘甲烷、1,3-二碘丙烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基丙稀尿素、乙烯基碳酸盐、二乙烯基碳酸盐、二甲基碳酸、丙稀基碳酸、掺锂盐的成块共聚物锂电解质, 至少掺有 LiI、LiF、LiCl、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 之一的玻璃, 以及 Si、B、P、Ti、Zr、Pb 或 Bi 的氧化物或氢氧化物的溶胶或凝胶。

17. 根据权利要求 13 的制品, 其中第一电子连接微粒至少包含下列之一: LiCoO_2 、Mg 掺杂 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、或 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、Al 掺杂 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺有 Mg、Al、Ti、Nb、Ta 或 W 中的一种或多种的 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{11} 、C、非晶碳、石墨、内消旋碳微珠、Li、LiAl、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、Zn、LiZn、Ag、LiAg、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_5B_4 、 Li_7B_6 、Ge、Si、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、Sn、 Li_5Sn_2 、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、Sb、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、Bi、LiBi、 Li_3Bi 、 SnO_2 、SnO、MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、CoO、NiO、FeO、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、掺有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃, 以及至少覆盖有聚(o-甲氧基苯胺)、聚(3-辛基噻吩)和聚(偏二氟乙烯)之一的内消旋碳微珠。

18. 根据权利要求 14 的制品, 其中第二电子连接微粒至少包含下列之一: LiCoO_2 、Mg 掺杂 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、或 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、Al 掺杂 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺有 Mg、Al、Ti、Nb、Ta 或 W 中的一种或多种的 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{11} 、C、非晶碳、石墨、内消旋碳微珠、Li、LiAl、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、Zn、LiZn、Ag、LiAg、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_5B_4 、 Li_7B_6 、Ge、 $\text{SiLi}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、Sn、 Li_5Sn_2 、

$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 Sb 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 Bi 、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、掺有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃，以及至少覆盖有聚(o-甲氧基苯胺)、聚(3-辛基噻吩)和聚(偏二氟乙烯)之一的内消旋碳微珠。

19. 根据权利要求 1 的制品，进一步包含在所述第一和第二集电器中某个或两个之上的电子导电涂层。

20. 根据权利要求 2 的器件，其中电解质具有小于 10^{-4}S/cm 的离子电导率。

21. 一种电化学器件，包含：

第一和第二电极，被电解质互相分开，其中第一和第二电极互相接近从而电极之间的扩散通路足够短以使电解质具有小于 10^{-4}S/cm 的离子电导率。

22. 根据权利要求 21 的器件，其中器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大于 450 W-h/l 的能量密度。

23. 一种电化学器件，其中对于电池单元厚度小于 $\sim 0.1\text{ mm}$ 的电池单元来说器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大于 450 W-h/l 的能量密度，其中电池单元厚度包括集电器。

24. 一种电化学器件，其中对于电池单元厚度小于 $\sim 0.1\text{ mm}$ 的电池单元来说器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大于 550 W-h/l 的能量密度，其中电池单元厚度包括集电器。

25. 一种电化学器件，包含：

第一和第二电极，被离子导电介质互相分开，其中第一和第二电极形成穿插网络，所述穿插网络具有的结构或组成使远离离子导电介质的位置处的电子电导率大于靠近离子导电介质的位置处的电子电导率。

26. 一种电化学器件，包含：

第一和第二电极，被离子导电介质互相分开，其中第一和第二电极形成穿插网络，所述穿插网络具有的结构或组成使某一电极网络在远离相对集电器的位置处的电子电导率大于同一电极网络在靠近相对集电器的位置处的电子电导率。

27. 一种电化学器件, 包含:

第一和第二电极, 被离子导电介质互相分开, 其中第一和第二电极形成穿插网络, 所述穿插网络具有的结构或组成使每一电极网络在远离相对集电器的位置处的电子电导率大于每一电极网络在靠近相对集电器的位置处的电子电导率。

28. 根据权利要求 25、26 或 27 的器件, 其中器件提供电子电导率的分级变化, 远离离子导电介质的位置处的电子电导率大于靠近离子导电介质的位置处的电导率。

29. 根据权利要求 25、26 或 27 的器件, 其中梯度为线性的。

30. 根据权利要求 27 的器件, 其中梯度来源于电极结构上的变化。

31. 根据权利要求 25、26 或 27 的器件, 其中电极远离离子导电介质的截面侧区的面积大于电极靠近离子导电介质的截面侧区的面积。

32. 根据权利要求 25、26 或 27 的器件, 梯度来源于电极组分上的变化。

33. 一种电化学器件, 包含:

阴极和阳极, 被电解质层互相分开, 其中电解质层至少在一个点上厚度小于一个微米, 垂直于电解质层的阳极尺寸比电解质厚度比垂直于电解质层的阴极尺寸为大约 20:1:20。

34. 一种电化学器件, 包含:

阴极和阳极, 被电解质层互相分开, 其中电解质层至少在一个点上厚度小于一个微米, 垂直于电解质层的阳极尺寸比平均电解质厚度比垂直于电解质层的阴极尺寸为大约 10:1:10。

35. 一种电化学器件, 包含:

阴极和阳极, 被电解质层互相分开, 其中电解质层至少在一个点上厚度小于一个微米, 垂直于电解质层的阳极尺寸比平均电解质厚度比垂直于电解质层的阴极尺寸为大约 5:1:5。

36. 一种电化学器件, 其中器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大于 450 W-h/l 的能量密度。

37. 一种电化学器件, 其中器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大

于 550 W-h/l 的能量密度。

38. 一种电化学器件，包含：

第一和第二电极，被离子导电介质互相分开，其中所述第一和第二电极形成功率密度大于 300 W/kg 而能量密度大于 450 W-h/l 的穿插网络。

39. 根据权利要求 33、34、35 或 38 的器件，其中电解质层在阴极和电极之间的平均厚度小于大约 10 微米。

40. 根据权利要求 33、34、35 或 38 的器件，其中电解质层在阴极和电极之间的平均厚度小于大约 5 微米。

41. 根据权利要求 33、34、35 或 38 的器件，其中电解质具有小于 10^{-4} S/cm 的离子电导率。

42. 根据权利要求 33、34、35 或 38 的器件，其中器件阳极和阴极提供成对表面，至少是光滑结构的理论表面积的 1.25 倍。

43. 根据权利要求 33、34、35 或 38 的器件，其中器件的阳极和阴极提供穿插网络。

44. 一种双极制品，包含一种组织结构，该结构包含第一部件、第二部件和第三部件，其中选择第一、第二和第三部件从而当第一、第二和第三部件组合起来时，第一和第三部件互相施加排斥力。

45. 根据权利要求 44 的制品，其中组织结构包含连续网络。

46. 根据权利要求 44 的制品，其中组织结构包含分层结构。

47. 根据权利要求 44 的制品，其中至少第一或第二部件中的一个包含电子导电材料。

48. 根据权利要求 44 的制品，其中第一部件包含电子导电微粒，它在介质中自吸引。

49. 根据权利要求 44 的制品，其中第二部件包含电子导电微粒，它在介质中自吸引。

50. 根据权利要求 44 的制品，其中介质使第一部件和第二部件互相电子绝缘。

51. 根据权利要求 44 的制品，其中选择介质以促进第一和第二部件之间的锂离子扩散。

52. 一种穿插网络, 包括: 介质、包含许多分散在介质中的第一电子连接微粒的第一网络、包含许多分散在介质中的第二电子连接微粒的第二网络。

53. 一种穿插网络, 包含:

介质;

第一网络, 包含许多分散在介质中的第一电子连接微粒;

第二网络, 包含许多分散在介质中的第二电子连接微粒; 以及

其中表征介质中第一和第二部件之间相互作用的第一 Hamaker 常数为负的。

54. 根据权利要求 53 的穿插网络, 其中介质具有小于 10^{-4} S/cm 的离子电导率。

55. 根据权利要求 53 的穿插网络, 其中至少所述第一和第二电子连接微粒之一包含电子导电涂层。

56. 根据权利要求 55 的穿插网络, 其中涂层是离子导电的。

57. 根据权利要求 53 的穿插网络, 其中第一电子连接微粒至少包含下列之一: LiCoO_2 、Mg 掺杂 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、或 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、Al 掺杂 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺有 Mg、Al、Ti、Nb、Ta 或 W 中的一种或多种的 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{11} 、C、非晶碳、石墨、内消旋碳微珠、Li、LiAl、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、Zn、LiZn、Ag、LiAg、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_5B_4 、 Li_7B_6 、Ge、Si、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、Sn、 Li_5Sn_2 、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、Sb、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、Bi、LiBi、 Li_3Bi 、 SnO_2 、SnO、MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、CoO、NiO、FeO、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、掺有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃, 以及至少覆盖有聚(o-甲氧基苯胺)、聚(3-辛基噻吩)和聚(偏二氟乙烯)之一的内消旋碳微珠。

58. 根据权利要求 53 的穿插网络, 其中第二电子连接微粒至少包含下列之一: LiCoO_2 、Mg 掺杂 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、或 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、Al 掺杂 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺有 Mg、Al、Ti、Nb、Ta 或 W 中的一种或多种的 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{11} 、C、非晶碳、石墨、内消旋碳微珠、Li、LiAl、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、Zn、LiZn、Ag、LiAg、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、

B、 Li_5B_4 、 Li_7B_6 、Ge、Si、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、Sn、 Li_5Sn_2 、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、Sb、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、Bi、LiBi、 Li_3Bi 、 SnO_2 、SnO、MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、CoO、NiO、FeO、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、掺有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃，以及至少覆盖有聚(o-甲氧基苯胺)、聚(3-辛基噻吩)和聚(偏二氟乙烯)之一的内消旋碳微珠。

59. 根据权利要求 53 的穿插网络，其中介质至少为下列之一：聚(环氧乙烷)、聚(苯乙烯)、聚(丙稀腈)、聚(偏二氟乙烯)、二碘甲烷、1,3-二碘丙烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基丙稀尿素、乙烯基碳酸盐、二乙烯基碳酸盐、二甲基碳酸、丙稀基碳酸、掺锂盐的成块共聚物锂电解质，至少掺有 LiI、LiF、LiCl、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 之一的玻璃，以及 Ti、Zr、Pb 或 Bi 的氧化物或氢氧化物的溶胶或凝胶。

60. 根据权利要求 53 的穿插网络，其中表征第一部件与其自身的相互作用的第二 Hamaker 常数为正的。

61. 根据权利要求 53 的穿插网络，其中表征第二部件与其自身的相互作用的第三 Hamaker 常数为正的。

62. 一种双极器件，包含穿插网络，其中穿插网络的每个连续部件都与分开的集电器相连。

63. 一种双极器件，包含第一材料和第二材料，选择每种材料以使当分散在介质中时第二材料和第二材料互相施加排斥力。

64. 根据权利要求 62 的器件，其中第一材料包含形成第一网络的阳极微粒。

65. 根据权利要求 64 的器件，其中第二材料包含形成第二网络的阴极微粒。

66. 根据权利要求 65 的器件，其中第一和第二网络是穿插的。

67. 根据权利要求 62 的器件，其中排斥力包含范德华尔兹力。

68. 根据权利要求 62 的器件，其中排斥力包含静电力。

69. 根据权利要求 62 的器件，其中排斥力包含分子空间力。

70. 根据权利要求 62 的器件，其中选择介质以促进第一和第二材料

之间的插入离子的扩散。

71. 根据权利要求 70 的器件，其中插入离子为锂离子。

72. 根据权利要求 62 的器件，其中介质包含固态聚合物材料。

73. 根据权利要求 62 的器件，其中第一材料被锂化。

74. 根据权利要求 62 的器件，其中第二材料被锂化。

75. 一种方法，包含：

通过引入包含许多自吸引的第一子部件的第一部件来形成双极制品；以及

引入包含许多自吸引的第二子部件的第二部件，第二子部件还对介质中的第一部件施加推斥力。

76. 根据权利要求 75 的方法，进一步包含使第一部件的微粒自组织成第一网络的步骤。

77. 根据权利要求 75 的方法，进一步包含使第二部件的微粒自聚集成第二网络的步骤。

78. 根据权利要求 75 的方法，进一步包含使第一和第二部件的微粒自聚集成穿插网络的步骤。

79. 一种制品，包含：

许多第一微粒，分散在介质中；以及

许多第二微粒，分散在介质中，第二微粒包括涂层，该涂层包含对第一微粒施加推斥力的材料。

80. 根据权利要求 79 的制品，其中涂层至少包含下列之一：聚（*o*-甲氧基苯胺）、聚（3-辛基噻吩）、聚（偏二氟乙烯）和聚（环氧乙烷）。

81. 制品，包含：

第一电子连接微粒的第一网络，与第二电子连接微粒的第二网络一起分散在介质中，第一和第二微粒互相施加推斥力。

82. 根据权利要求 80 的制品，其中至少第一网络的一部分占据基本上没有第二网络的空间区域。

83. 根据权利要求 80 的制品，其中至少第二网络的一部分占据基本上没有第一网络的空间区域。

84. 一种制品, 包含介质、分散在介质中的许多第一电子导电微粒和分散在介质中的许多第二电子导电微粒, 其中第一和第二电子导电微粒为自吸引的, 并且第一和第二电子导电微粒彼此之间施加推斥力。

85. 一种制作双极器件的方法, 包含:

提供穿插系统, 该穿插系统包含: 电子绝缘介质, 第一类电子连接微粒的第一网络以及第二类电子连接微粒的第二网络;

至少将一部分第一类微粒分凝到基本上没有第二网络的第一空间区域中; 以及

至少将一部分第二类微粒分凝到基本上没有第一网络的第二空间区域中。

86. 根据权利要求 85 的方法, 其中分凝至少一部分第一类微粒和分凝至少一部分第二类微粒的步骤基本上同时进行。

87. 根据权利要求 85 和 86 中任一项的方法, 其中分凝至少一部分第一类微粒的步骤包含使至少一部分第一类微粒漂浮到基本上没有第二网络的空间区域中。

88. 根据权利要求 85 和 86 中任一项的方法, 其中分凝至少一部分第一类微粒的步骤包含使至少一部分第一类微粒下沉到基本上没有第二网络的空间区域中。

89. 根据权利要求 85 的方法, 进一步包含沉积邻近第一空间区域的第一集电器和邻近第二空间区域的第二集电器的步骤。

90. 根据权利要求 89 的方法, 其中第一集电器至少由也包含第一类电子连接微粒的一种材料组成。

91. 根据权利要求 89 的方法, 其中第二集电器至少由也包含第二类电子连接微粒的一种材料组成。

92. 根据权利要求 89 的方法, 其中第一集电器与第二网络电子连接, 而第二集电器与第二网络电子连接。

93. 根据权利要求 85、86、89、90、91 和 92 中任一项的方法, 进一步包含固定第一和第二网络的步骤。

94. 根据权利要求 93 的方法, 其中固定步骤包含使介质凝固。

95. 一种电容, 包括: 包含第一材料的第一极和包含第二材料的第二极, 第一极与第二极由电子绝缘材料隔开, 绝缘材料、第一材料和第二材料的组合提供了负的 Hamaker 常数。

96. 一种电致变色器件, 包括: 包含第一材料的第一极和包含第二材料的第二极, 至少二者之一在氧化或还原时改变其颜色或透光率, 第一极与第二极由电子绝缘材料隔开, 第一材料、绝缘材料和第二材料的组合提供了负的 Hamaker 常数。

97. 根据权利要求 96 的电致变色器件, 其中吸引阴极微粒并排斥阳极微粒的第一集电器以及吸引阳极微粒并排斥阴极微粒的第二集电器都与器件边缘相连, 同时又互相电子绝缘。

98. 根据权利要求 96 和 97 的电致变色器件, 其中至少一种电极材料为氧化钒、水合氧化钒、通过醇钒的部分水解产生的钒的氧基聚合物、或者氧化钒-聚合物掺合物或纳米合成物用作阳极。

99. 一种能量存储器件, 包括: 包含第一材料的第一电极和包含第二材料的第二电极, 至少第一和第二材料的一部分在分散到电解质中时形成穿插网络, 选择电解质、第一材料和第二材料以使混合时第一和第二材料互相施加排斥力。

100. 根据权利要求 99 的能量存储器件, 其中第一电极包含锂插入材料。

101. 根据权利要求 99 的能量存储器件, 其中第二电极包含锂插入材料。

102. 根据权利要求 99 的能量存储器件, 其中当第一和第二材料分散到电解质中时, 第一材料具有小于第二材料的密度。

103. 根据权利要求 99 的能量存储器件, 其中至少第一和第二电极之一沉积为薄膜。

104. 根据权利要求 99 的能量存储器件, 其中表征电解质、第一材料和第二材料之间相互作用的 Hamaker 常数为负的。

105. 一种制作双极器件的方法, 包含:

提供包括穿插系统的介质, 穿插系统包含第一电子连接微粒的第一

网络和第二电子连接微粒的第二网络；以及

提供包含微粒的第一集电器，该微粒对第一电子连接微粒施加吸引力，而对第二电子连接微粒施加推斥力。

106. 根据权利要求 105 的方法，进一步包含提供包含微粒的第二集电器，微粒对第二电子连接微粒施加吸引力，而对第一电子连接微粒施加推斥力。

107. 一种包含穿插网络的双极制品，穿插网络包含第一部件、第二部件和第三部件，其中在第一和第三部件之间没有外加电压差时，第一和第三部件互相之间基本上电子绝缘。

108. 一种制品，包含：

许多第一微粒；

许多第二微粒；以及

介质，它们的组合提供第一和第二微粒之间的推斥力。

电池结构、自组织结构及相关方法

相关申请

本申请依据 35 U.S.C. §119(e) 要求共同未决临时申请序列号 60/308,360 的优先权，后者提交于 07/27/01，题为“自组织结构及有关方法 (Self-Organizing Structures and Associated Methods)”，其内容在此引入作为参考。

本申请为共同未决申请序列号 10/021,740 的部分后续申请，后者提交于 10/22/01，题为“网状受控多孔电池结构 (Reticulated and Controlled Porosity Battery Structures)”，其内容在此引入作为参考；该共同未决申请要求临时申请序列号 60/242,124 的优先权，后者提交于 10/20/00，题为“锂电池电极的微结构建模 (Microstructural Modeling of Lithium Battery Electrodes)”，其内容在此引入作为参考。

发明背景

1. 发明领域

本发明一般涉及具有渐变、网状、多孔或穿插结构的双极器件，以及制作这种器件的方法。本发明还涉及自组织器件，更特定地，涉及能自发形成网络从而产生双极器件的材料的组合，及其方法。

2. 相关技术描述

由于在，例如，移动电话、笔记本电脑和其它消费电子产品中的应用，可充电电池享有了极大的且正在持续增长的全球市场。另外，电动车的发展为这些电池展现了极大的潜在市场。

由于其比较高的能量密度、对环境和安全危害的低可能性，以及相对较低的有关材料和工艺成本，锂可充电电池成为一种有吸引力的技术。锂电池通过在电池电极之间施加电压来充电，使锂离子和电子从电池阴极处的锂宿主 (lithium host) 处移开。锂离子从阴极通过电解质流向电

池阳极，在阳极处还原，整个过程需要能量。在放电过程中，发生相反的过程；锂离子和电子重新进入阴极处的锂宿主中，，同时在阳极处锂被氧化成锂离子，这是一个积极有利的过程，驱使电子经过外部电路，从而为与电池相连的器件提供电能。

现在所知的像 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 这样的阴极蓄电化合物在与现在所知的像锂金属或碳这样的阳极一起使用时，具有 3 到 4 V 之间的工作电压。对于很多应用来说，对于阴极需要高的电压和低的重量，因为这能导致高的比能。例如，对于电动车应用来说，电池的能量 - 重量之比决定了两次充电之间的最大行驶距离。

现有技术的可充电锂电池中的阴极含有锂离子宿主 (lithium ion host) 材料、用于电连接锂离子宿主和集电器 (即电池接线端) 的导电微粒、粘合剂，以及能传导锂的液态电解质。锂离子宿主微粒通常为插入锂的化合物，导电微粒通常由像高表面积碳黑或石墨这样的物质制成。所得的阴极包括平均尺寸通常在或不超过大约 100 微米的微粒的混合物。

用于可充电锂离子电池的阳极通常含有像石墨这样的锂离子宿主材料、用于电连接锂离子宿主和集电器 (即电池接线端) 的导电微粒、粘合剂，以及能传导锂的液态电解质。Idota 等人在 *Science* 1997, 276, 1395 中，以及 Limthongkul 等人在“由混合氧化物的部分还原制成的纳米合成 Li 离子电池阳极 (Nanocomposite Li-Ion Battery Anodes Produced by the Partial Reduction of Mixed Oxides)”，*Chem. Mat.* 2001 中描述了作为锂离子宿主的石墨或其它碳的替代品。

在这样的阴极或阳极中，为了可靠工作，应当保持微粒之间的良好接触，以保证锂宿主微粒和外部电路之间的导电通路，以及锂宿主微粒和电解质之间的导电通路。

虽然已经确认了许多阴极和阳极化合物，一个广泛应用的系统依然是 90 年代早期首次开发的 LiCoO_2 /碳混合物，其工作电压为 3.6 V。也开发了基于聚环氧乙烷 (PEO) 电解质、锂金属阳极和 V_2O_5 阴极的固态聚合物电池，但是直到今天，这些电池仍需要 60 - 80°C 的高温以便为大多数应用提供足够的能量密度。基于液态电解质的锂离子电池在功率密度

方面也并不具有它们在能量密度上所具有的优点。在各种可充电电池系统之中，锂离子可充电电池具有最高的能量密度（通常为 150 Wh/kg 和 350），但是功率密度只与像 Ni - Cd 和 Ni - MH 这样的竞争电池技术相当。能量密度由蓄电材料内在决定；电池电压由阴极和阳极之间的锂化学势之差决定，而蓄电量则是可被阴极和阳极可逆添入的锂浓度。另一方面，功率密度则是受输运限制的量，由离子或电子能够进入或离开电极的速率决定。当前，锂离子技术在混合电路和电动车中广泛使用的一个主要限制就是不充足的功率密度和 LiCoO_2 的高成本。

然而，可实现的能量和功率密度受到电池设计的巨大限制。锂电池中太厚的电极会限制放电速率，因为离子输运进出电极是速率限制的。这样，典型的高功率密度可充电电池都是层叠构造的，并且通常使用的电极都是活性材料、粘合剂和导电添加剂的复合混合物。锂离子电池中的层叠阴极的厚度通常为 100 - 200 μm 。当前，由两个薄片集电器、阳极、隔板和阴极构成的“电池堆叠”为 $\sim 250 \mu\text{m}$ 厚。

这样损失了能量密度，因为电解质、隔板和集电器占据了更大的体积，相对于电极的活性材料贡献了更大的质量。此外，由于需要使蓄电材料的封装密度最大化（以获得高的能量密度），复合电极电解质填充孔状沟道制成弯曲的并且截面积受到限制。模型和实验都显示，在大多数情况下，速率限制输运步骤是 Li^+ 离子通过复合电极液体填充孔状沟道的扩散。

Armand 等人已描述了固态聚合物电解质，在“固体中的快速离子输运 (Fast Ion Transport in solids)”，P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy, Eds., North-Holland, Amsterdam (1979), p.131 中描述了掺杂有各种碱金属盐的聚环氧乙烷和其它聚醚作为固态聚合物电解质用于电池应用。随后，报导了非常多种基于各种锂离子配位聚合物的离子导电固态聚合物电解质（见，例如，F.M. Gray, “固态聚合物电解质：基本原理与技术应用 (Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications)”，VCH, New York (1991)）。更晚些时候，Sakai 等人在 *Journal of Electrochem. Soc.* 149(8), A967 (2002) 中报导了全

固态 $\text{Li}_x\text{MnO}_2/\text{Li}$ 聚合物电池系统的详细性能特点。

Narang 等人在美国专利 No. 6,337,156 中描述了高纵横比电极。方向 (aspect) 是通过使用取向 (aspected) 微粒或薄片——它们通常提供具有不完全几何形状的结构——来实现, 以有目的地提高能量或功率密度。

发明概述

在本发明的某一方面, 给出电化学器件, 它利用离子导电介质使得电极界面面积最大化, 并使得离子和/或电子在器件工作过程中必须可靠地经过的距离或通路长度最小化。

电化学器件包括: 第一电极, 与第一集电器电子相通; 第二电极, 与第二集电器电子相通; 以及离子导电介质, 与所述第一和第二电极离子相通。第一和第二电极形成互相穿插的网络, 并且第一和第二电极中至少一个构造成向其相应集电器提供两条或更多条通路。

“穿插”表示的意思是, 第一和第二电极都形成在两个或三个维度连续的网络, 并且每个电极都向对方延伸一个大于包含网络的整体侧向尺寸的距离。^[10] 举例来说, 两个电极可呈现互补几何形状, 形成联锁、互浸或交叉梳状结构, 或者第一材料渗透进形成在另一材料中的空隙或间隔中。在某些实施方案中, 穿插的方式是网络提供通向集电器的多个路径。在一类穿插结构中, 由穿插网络的拓扑结构防止了分隔, 而没有改变电极的形状或连通性。

在本发明的另一方面, 电化学器件包括第一和第二电极, 由离子导电介质将二者互相分隔开。器件总厚度大于大约 0.1 mm, 分隔第一和第二电极的离子导电介质在沿第一和第二电极之间界面的至少某一个位置上不超过 1 微米。这样, 首次描述了具有电极间间隔——这是薄膜电池所特有的——的体电池。与众所周知的锂离子、锂聚合物或锂胶体聚合物电池这些传统叠层体电池相比, 这使得能够获得更高的能量密度、更高的功率密度, 或更长的循环寿命。例如, 对于锂离子穿过电解质的输运, 功率密度的长度尺度在 1 微米量级, 而与此相比, 传统叠层体电池则是大约 100 微米。与薄膜电池相比, 得到了具有高得多的总能量和功

率以及薄膜电池所不可能实现的形状或形成因子的电池。

在某一实施方案中，产品包括介质、许多分散于介质中的第一导电微粒以及许多分散于介质中的第二导电微粒，其中第一和第二导电微粒是自吸引的，并且第一和第二导电微粒互相施加斥力。

在某一实施方案中，制作双极器件的方法包括：给出包含电子绝缘介质、第一类电子连接微粒的第一网络以及第二类电子连接微粒的第二网络的穿插系统；将第一类微粒的至少一部分分离成基本在第二网络之外的第一空间区域；将第二类微粒的至少一部分分离成基本在第一网络之外的第二空间区域。

在某一实施方案中，电化学器件包括被电解质互相分开的第一和第二电极，其中第一和第二电极互相接近，电极之间的扩散通路足够短，从而电解质具有小于 10^{-4} S/cm 的离子电导率。

在某一实施方案中，对于电池厚度小于 ~ 0.1 mm 的电池来说，电化学器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大于 450 W-h/l 的能量密度，其中电池厚度包括集电器。在某一实施方案中，对于电池厚度小于 ~ 0.1 mm 的电池来说，电化学器件具有大于 300 W/kg 的功率密度和大于 550 W-h/l 的能量密度，其中电池厚度包括集电器。

电化学器件包括被离子导电介质互相分开的第一和第二电极，其中所述第一和第二电极形成穿插网络，所述穿插网络具有的结构或组成使得更远离离子导电介质的位置处的电子电导率大于更靠近离子导电介质的位置处的电子电导率。在某一实施方案中，电化学器件包括被离子导电介质互相分开的第一和第二电极，其中所述第一和第二电极形成穿插网络，所述穿插网络具有的结构或组成使得某一电极网络在更远离相对集电器的位置处的电子电导率大于同一电极网络在更靠近相对集电器的位置处的电子电导率。

在某一实施方案中，电化学器件包括被离子导电介质互相分开的第一和第二电极，其中所述第一和第二电极形成穿插网络，所述穿插网络具有的结构或组成使得每个电极网络在更远离相对集电器的位置处的电子电导率大于每个电极网络在更靠近相对集电器的位置处的电子电导

率。

在某一实施方案中，电化学器件包括被电解质层互相分开的阴极和阳极，其中电解质层至少在某一点上具有小于一微米的厚度，并且阳极垂直于电解质层的尺寸于比电解质厚度比阴极垂直于电解质层的尺寸的比例为 **20:1:20**。

在某一实施方案中，电化学器件包括被电解质层互相分开的阴极和阳极，其中电解质层至少在某一点上具有小于一微米的厚度，并且阳极垂直于电解质层的尺寸于比电解质平均厚度比阴极垂直于电解质层的尺寸的比例为 **10:1:10**。电化学器件包括被电解质层互相分开的阴极和阳极，其中电解质层至少在某一点上具有小于一微米的厚度，并且阳极垂直于电解质层的尺寸于比电解质平均厚度比阴极垂直于电解质层的尺寸的比例为 **5:1:5**。

电化学器件具有大于 **300 W/kg** 的功率密度和大于 **450 W-h/l** 的能量密度。

电化学器件具有大于 **300 W/kg** 的功率密度和大于 **550 W-h/l** 的能量密度。

在某一实施方案中，电化学器件包括被离子导电介质互相分开的第一和第二电极，其中所述第一和第二电极形成穿插网络，具有大于 **300 W/kg** 的功率密度和大于 **450 W-h/l** 的能量密度。

在另一实施方案中，双极产品包括包含第一部件、第二部件和第三部件的有组织结构，其中选择第一、第二和第三部件以使当第一、第二和第三部件组合起来时，第一和第三部件都向对方施加斥力。

在某一实施方案中，穿插网络包括介质、包含许多分散于介质中的第一电子连接微粒的第一网络、包含许多分散于介质中的第二电子连接微粒的第二网络。

在某一实施方案中，穿插网络包括：介质；包含许多分散于介质中的第一电子连接微粒的第一网络；包含许多分散于介质中的第二电子连接微粒的第二网络；其中表征第一和第二部件之间相互作用的第一 Hamaker 常数为负的。

在某一实施方案中，双极器件包括穿插网络，其中穿插网络的每个连续部件与单独的集电器相连。

在某一实施方案中，双极器件包括第一材料和第二材料，选择这两种材料以使当它们分散在介质中时第一材料和第二材料互相施加斥力。

还给出了形成双极产品的方法：在介质中引入包含许多自吸引的第一子部件的第一部件；在介质中引入包含许多自吸引且对第一部件施加斥力的第二子部件的第二部件。

产品包括分散于介质中的许多第一微粒，分散于介质中的许多第二微粒，第一微粒包括包含对第一微粒施加排斥力的材料的涂层。

产品包括第一电子连接微粒的第一网络和第二电子连接微粒的第二网络，这两种微粒都分散于介质中，第一和第二微粒互相施加斥力。

产品还包括介质、许多分散于介质中的第一电子导电微粒和许多分散于介质中的第二电子导电微粒，其中第一和第二电子导电微粒是自吸引的，并且第一和第二电子导电微粒互相施加斥力。

给出了用于制作双极器件的方法，包括：给出包含电子绝缘介质、第一类电子连接微粒的第一网络和第二类电子连接微粒的第二网络的穿插系统；将第一类微粒的至少一部分分离成基本在第二网络之外的第一空间区域；将第二类微粒的至少一部分分离成基本在第一网络之外的第二空间区域。

在某一实施方案中，本发明给出包含至少一个与电解质离子接触的网状电极的能量存储器件。

在另一实施方案中，本发明给出包含第一电极的能量器件，第一电极具有确定许多向电解质网络延伸的特征。

在另一实施方案中，本发明给出双极器件。双极器件包含第一电极和第二电极，第一电极具有延伸进电解质的第一组突起，第二电极具有第二组突起，与第一组突起互补。

在另一实施方案中，本发明给出包含其中确定了多孔网络的框架的电极。

在另一实施方案中，本发明给出电池。电池包含第一电极、第二电

极、与第一电极电子相通的第一集电器以及与第二电极电子相通的第二集电器。第一电极包括位于第一集电器和第二电极之间的部分，其孔隙度沿从第一集电器向第二电极的方向增加。

在某一实施方案中，本发明给出设备，包含具有用于定位最近的一个相对电极的第一啮合表面的第一电极，啮合表面成网状从而确定许多突出和插入缩进，给出的表面积是第一啮合表面在光滑、非网状结构时的理论表面积的至少 1.5 倍。

在另一实施方案中，本发明给出电极，电极中确定了许多沟道，以允许离子从电解质向其表面的扩散。

在另一实施方案中，本发明给出电池，包含与电解质接触的电极，其中确定了许多沟道，以允许离子从电解质向其表面的扩散。

在另一实施方案中，本发明给出电池，包含至少一个与电解质离子相通的有孔电极。

在另一实施方案中，本发明给出双极器件，包含没有聚合物粘合剂的多孔电极。

在另一实施方案中，本发明给出双极器件，包含没有碳添加剂的多孔电极。

在另一实施方案中，本发明给出便于提供能量的方法。方法包含给出电池的步骤，该电池包含：第一电极，第二电极，与第一电极电子相通的第一集电器以及与第二电极电子相通的第二集电器，其中第一电极包括一个位于第一集电器和第二电极之间部分，其孔隙度沿从第一集电器向第二电极的方向增加。

在某一实施方案中，本发明涉及双极产品。双极产品包含穿插网络，该穿插网络包含第一部件、第二部件和第三部件。可选择第一、第二和第三部件以使当第一、第二和第三部件组合时第一和第三部件都向对方施加斥力。

在另一实施方案中，本发明涉及穿插网络。穿插网络包含：介质，包含许多分散于介质中的第一电子相连微粒的第一网络，包含许多分散于介质中的第二电子相连微粒的第二网络。

在另一实施方案中，本发明涉及穿插网络。穿插网络包含：介质，包含许多分散于介质中的第一电子相连微粒的第一网络，包含许多分散于介质中的第二电子相连微粒的第二网络，其中表征第一和第二部件之间相互作用的第一 Hamaker 常数为负的。

在另一实施方案中，本发明涉及包含第一材料和第二材料的双极器件，选择这两种材料以使当它们分散于介质中时，第一材料和第二材料互相施加斥力。

在另一实施方案中，本发明涉及包含形成双极产品的步骤的方法：在介质中引入包含许多自吸引的第一子部件的第一部件；在介质中引入包含许多自吸引且对第一部件施加斥力的第二子部件的第二部件。

在另一实施方案中，本发明涉及产品，包含许多分散于介质中的第一微粒和许多分散于介质中的第二微粒，并包含涂层，涂层包含对第一微粒施加斥力的材料。

在另一实施方案中，本发明涉及包含第一电子连接微粒的第一网络和第二电子连接微粒的第二网络的产品，这两种微粒都分散于介质中，第一和第二微粒互相施加斥力。

在另一实施方案中，本发明涉及产品，包含：介质，许多分散于介质中的第一电子导电微粒以及许多分散于介质中的第二电子导电微粒，其中第一和第二电子导电微粒是自吸引的，并且第一和第二电子导电微粒都向对方施加斥力。

在另一实施方案中，本发明涉及制作双极器件的方法。方法包含下列步骤：给出包含不传导电子的介质、第一电子连接微粒的第一网络和第二电子连接微粒的第二网络的穿插系统，将第一微粒的至少一部分分离成基本在第二网络之外的第一空间区域，将第二微粒的至少一部分分离成基本在第一网络之外的第二空间区域。

在另一实施方案中，本发明涉及电容，包含：包含第一材料的第一极杆和包含第二材料的第二极杆，第一极杆和第二极杆被电子绝缘材料互相分开，绝缘、第一和第二材料的组合给出了负的 Hamaker 常数。

在其它实施方案中，本发明涉及电化学器件，包含：包含第一材料

的第一极杆和包含第二材料的第二极杆，它们中的至少一个在氧化或还原时会改变其颜色或透光率，第一极杆和第二极杆被电子绝缘材料互相分开，第一、绝缘和第二材料的组合给出了负的 Hamaker 常数。

在另一实施方案中，本发明给出能量存储器件，包含：包含第一材料的第一电极和包含第二材料的第二电极，当分散在电解质中时，第一和第二材料形成穿插网络。选择电解质、第一材料和第二材料以使组合时第一和第二材料向对方施加斥力。

在另一实施方案中，本发明涉及制作双极器件的方法。方法包含下列步骤：给出具有穿插系统的介质，穿插系统包含第一电子连接微粒的第一网络和第二电子连接微粒的第二网络；给出第一集电器，包含向第一电子连接微粒施加引力并向第二电子连接微粒施加斥力的微粒。

在另一实施方案中，本发明给出包含穿插网络的双极产品，穿插网络包含第一部件、第二部件和第三部件，其中当第一和第三部件之间存在外加电压差时，第一和第三部件互相之间充分绝缘。

在另一实施方案中，本发明涉及产品，包含许多第一颗粒、许多第二颗粒和介质，它们的组合给出第一和第二微粒之间的斥力。

在某一实施方案中，给出电容，包括：包含第一材料的第一极杆和包含第二材料的第二极杆，第一极杆和第二极杆被电子绝缘材料互相分开，绝缘、第一和第二材料的组合给出负的 Hamaker 常数。

给出电化学器件，包括：包含第一材料的第一极杆和包含第二材料的第二极杆，它们中的至少一个在氧化或还原时会改变其颜色或透光率，第一极杆和第二极杆被电子绝缘材料互相分开，第一、绝缘和第二材料的组合给出了负的 Hamaker 常数。

当结合附图——它们是示意性的并且没有按照比例绘制——一起考虑时，从下面本发明的详细描述将能明显看出本发明的其它优点、新特点和目的。在附图中，各图中示出的每个相同或基本类似的部件由一个数字或符号来表示。为清楚器件，在每个附图中并没有标出每个部件。而且在对于让本领域的技术人员理解本发明来说不必要进行图示的地方，也没有示出本发明的每个实施方案的每个部件。

附图简述

将通过实施例并参考附图描述本发明的优选、非限制性实施方案，其中：

图 1 为一示意图，示出根据本发明可用的阳极/阴极系统，以充电模式在此示出；

图 2A - 2D 为（剖面）示意图，示出具有根据本发明另一实施方案的各种网状电极的双极器件；

图 3 示出本发明的电化器器件，具有根据本发明某一或更多实施方案的穿插电极，电极具有通向集电器的多条路径；

图 4 为一示意图，示出具有根据本发明另一实施方案的有孔电极的双极器件；

图 5A 为用于性能模拟中的典型电化学电池；图 5B 为一曲线图，示出在本发明某一实施方案的电极中电解质体积分数作为距离的函数；

图 6 为一曲线图，示出根据本发明某一实施方案的双极器件中大孔隙度结构中的归一化累积离子电阻；

图 7 为一曲线图，示出根据本发明某一实施方案的双极器件中大孔隙度结构中的归一化累积电势降落；

图 8 为一曲线图，示出根据本发明某一实施方案的双极器件中大孔隙度结构的比能作为电流密度的函数；

图 9 为一曲线图，示出根据本发明某一实施方案的双极器件中比能作为比功率的函数；

图 10 为一曲线图，示出根据本发明某一实施方案的双极器件中渐变孔隙度结构的表面处比能作为电解质分数的函数；

图 11 为一曲线图，示出根据本发明某一实施方案具有渐变孔隙度结构的双极器件中比能作为放电电流密度的函数；

图 12 为一示意图，示出根据本发明某一或更多实施方案的自组织双极器件；

图 13 为一示意图，根据本发明某一实施方案，示出双极器件的制备；

图 14 为一示意图，示出本发明另一实施方案，涉及涂敷材料以获得所需的分散力；

图 15A - 15D 示出根据本发明某一实施方案的本发明器件的顺序制作；

图 16A - 16D 示出根据本发明某一实施方案的本发明器件的顺序制作；

图 17 示出根据本发明某一实施方案的本发明器件的自组织制作；

图 18 为一示意图，示出根据本发明某一实施方案的另一双极器件；

图 19 为具有银负电极和 LMCO 正电极的分层电化学电池的电压 - 电容曲线，其中电流率关于 LMCO 的有效质量进行计算；

图 20 为根据本发明某一实施方案的穿插电化学电池的示意图；

图 21 示出 LFP - MCMB 电化学电池在室温下的充电曲线，其中电流率 5 mA/g，电容关于电池的 LFP 质量进行计算；

图 22 为图 21 的电池在 50°C 下进行测试时的充电曲线；

图 23 为充电曲线，示出图 21 的电池的连续充电和放电；

图 24 为根据本发明某一或更多实施方案的重叠层自组织电池的示意图；

图 25 为根据本发明某一或更多实施方案的具有边缘集电器的自组织电池的示意图；

图 26 为根据本发明某一实施方案的自组织电池的胶状微粒选择吸收到集电器上的示意图；

图 27 为图 28 所示电池的第一充电和放电曲线；

图 28 为通过在悬浮液中加入下列材料形成的自组织电化学电池：磷酸锂铁作为阴极材料，MCMB 作为阳极材料，它们都是分散在二碘甲烷中的细微粉末，聚苯乙烯用作粘合剂；

图 29 为图 28 所示电池的连续充电 - 放电曲线；以及

图 30 为使用 $\text{LiTi}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ 作为阴极和 MCMB 作为阳极的自组织电化学的第一充电曲线。

发明详述

为了改善电化学活性氧化物的本征电容和输运特性，使用电极的微结构部件来 (i) 增大活性材料的体积分数，以及 (ii) 减小离子输运通过电极的长度尺度。因此，设计这种系统中的部件的微结构以优化所需特性并将不需要的特性最小化。可实现的能量和功率密度通常受包括，例如，部件排列和选择在内的系统设计的影响，而系统设计得以优化以得到所需性能。

将使用锂离子电池来一般性描述本发明各个方面。对这样一种锂离子双极器件的描述是示例性的，本发明的各种特征和方面在其它系统上的应用被认为是处于本发明的领域内。下面所描述的网状、穿插、有孔或孔隙度受控结构都可用于能量存储或能量转换系统中，这些系统包括，但是不局限于一次（用后即弃）和二次（可充电）电池、电容和混合电化学电容。

图 1 中示意性绘出了根据本发明某一实施方案的双极器件。双极器件 10 可以是具有被间隔区 22 互相分开的阴极 14 和阳极 12，以及电解质 16 的能量存储系统。在能量存储材料氧化锂钴中可加入含碳导电添加剂和电解质材料以，例如，改善电子和离子电导率。根据本发明的能量存储器件——例如但是不局限于锂离子电池——可基于液态电解质。例如，典型的锂电池具有锂箔或复合碳阳极、具有锂盐的液态电解质以及复合阴极。

锂电池可通过在电极 12 和 14 之间施加电压来进行充电，电压使锂离子和电子从电池阴极储的锂宿主中被拉出来。锂离子从阴极 14 通过电解质 16 流向阳极 12，在阳极处被还原。在放电过程中，发生相反的过程；锂在阳极 12 处被氧化成锂离子的同时，锂离子和电子进入阴极 14 处的锂宿主 20，这通常是一个能量释放过程，驱使电子通过外部电路 18，从而向电池所连接的器件提供电能。为了改善工作，电极应能为电子和锂离子提供快速输运。

因此，在电池工作过程中，例如，锂离子经过几个步骤完成电化学

反应。通常，这些步骤包括：锂在阳极表面的溶解，这通常向外部电路释放电子；锂离子输运通过电解质（可以置于隔板的小孔中以及——对于多孔电极来说——电极的小孔中）；锂离子输运通过复合阴极中的电解质相；锂插入活性阴极材料，这种材料通常从外部电路接收电子；锂离子扩散进入活性材料。

锂离子通过阳极的输运和它从阳极的溶解、它通过电解质的输运和在阴极-电解质界面的插入反应以及锂通过固态活性材料的输运都可以是热活性的并且能够一般地用反应动力学来表征。在某些实施方案中，通常发生在电极-电解质界面处的界面反应被认为在室温下相对较快并因而不一定是速率限制的。然而，可通过增加反应的表面积和/或通过降低插入材料的微粒尺寸来加速这样的反应。由于锂通过电解质层的扩散（输运）会是速率限制步骤，因此锂离子在相对极性的电极之间的输运可通过减小电解质层厚度来促进。

电解质中的离子输运通常发生在两个区域中：隔板区 22 和电极区 24。在前者中，通常没有电化学反应发生并且可由隔板物理特性来控制输运现象。与这一现象相关的速率可通过设计或优化隔板物理特性或通过使穿过隔板的输运距离最小化来减小。在后者中，可发生通过电极填满电解质的小孔沟道或网状结构的离子输运。离子输运会收到，例如，平均离子输运路径的弯曲度的影响。在某些系统中，由于电化学反应，离子电流随电极深度而改变。

人们相信，复合结构 12 或 14 中的有效离子电导率会随着小孔体积分数的降低而迅速降低，这是因为小孔填满了离子导电电解质。因此，在某一实施方案中，本发明给出协助或促进离子输运的电极结构 12 或 14。例如，根据某一或更多实施方案，本发明给出包含基本平行于电流方向排列的层状微粒的系统。利用这样一种层状微结构，可在不降低离子电导率的情况下增大活性材料的体积分数。

根据某一或更多实施方案，本发明给出具有如下设计的双极器件 10：集电器和电解质物质都最小化了，而阳极和阴极结构物质最大化。在某一实施方案中，扩散长度 d 或者离子必须越过的路径被最小化并且暴露

给离子或电子的界面面积最大化。也就是说，在某一或更多实施方案中，系统可包括网状、交叉梳状、穿插的部件或结构或充当网状、交叉梳状或穿插界面的部件或结构，从而可增大界面面积。如此，增大的界面周长增大了可用于，例如，离子的反应的位置。

根据本发明某一或更多实施方案可使用许多网状图形，包括图 2A - 2D 示意性示出的网状结构。在某一实施方案中，这一部件的纵横比 l/w 是可以改变的，其中 l 为突出（或缩进）的长度，如下所述，而 w 为其宽度或厚度。宽度和/或厚度也称作电极的侧向尺寸。这样的双极器件可通过各种方法或程序来制作，如下所述。在图 2A 中，系统 10 具有网状阳极 12，它具有许多延伸进电解质网络 16 并与之离子相通的延伸 28。在这一实施方案中，阴极 14 是示作非网状的。类似地，根据另一实施方案，图 2B 示出具有网状阳极 12 和网状阴极 14 的系统 10，阳极和阴极都具有突出 28 和互补的缩进 26，以均匀的距离互相分开。阳极 12 和阴极 14 可以和电解质 16 离子和/或电子相通。至于图 2A 的器件，电极 12 或 14 之一可以是非网状的。在图 2C 中，系统 10 具有互补网状结构 12 和 14，它们都是交叉梳状的，网状结构具有长度 l 和宽度或厚度 a 。在图 2D 中，系统 10 具有网状结构 12 和 14，它们都与集电器 30 电子相通。网状结构形成凸面 28，与相对形状的内凹面 26 相距 d 。凸面和凹面给出了在接近集电器位置处具有增大的侧向剖面积的表面。增大的剖面积可用于增大靠近集电器的电极的电流承载能力。

在本发明中，“网状界面”或“交叉梳状界面”指的是像正和/或负电极 12 和 14 这样的结构，它们中的每一个具有的形态都使得暴露的表面是网状的，具有凸面 26 或突出 28 以及相应的凹面或缩进，足以制出厚度或宽度（例如侧向尺寸）小于每个电极的最大厚度或宽度的部件。这样的部件可以是周期性的并且规则间隔的，或者非周期的或随即的。结构的形态互相呈现互补形状，从而在某个电极具有突出的地方，另一个就具有形状和尺寸类似的缩进。正和负电极在沿它们“啮合”表面的任何地方都可被一层或一个区域的电解质 16 分隔开。在某些实施方案中，尤其是对于具有形状互补结构的系统，电解质 16 层可以较薄并可具有相对均匀

的厚度。电极可与集电器 30 相连和/或正和负电极可作为它们自己的集电器。

在某一或更多实施方案中，给出具有低阻抗因而搞功率密度的电化学电池，其中阳极和阴极网络的电子电导率根据电解质的离子电导率来选择。参考锂离子系统的图 2A，下面的关系给出了为特定电极几何形状选择网络电导率的根据：

$$\sigma_e > \sigma_{Li} * L_b^2 / w_b * a$$

其中 σ_e 为活性材料的电子电导率， σ_{Li} 为锂通过电解质的离子电导率， L_b 为电极突出 28 的长度 l ， a 为电极厚度， w_b 为电极延伸的宽度。这样，由部件尺寸和材料特性规定了电极的尺寸。

在某一或更多实施方案中，通过使用具有高电子电导率的活性材料来平衡离子和电子电导率。在某一或更多实施方案中，电子电导率是递减或渐变的，从而阳极或阴极处在锂离子过剩的环境中。这可以通过改变电极的几何形状来实现，从而活性材料（以及任选导电添加剂）的分数（体积百分比）在基区（最靠近集电器）处大于靠近隔板处。通过给出平衡的电子和离子电导率，可优化功率密度水平。可获得具有功率密度大于 300 W/kg 且能量密度大于 450 W-h/l 的电化学器件。

在某一或更多实施方案中，结构具有啮合表面，它呈网状，所具有的表面至少 1.25 倍或至少 1.5 倍于光滑、非网状结构的理论表面积，或者网状表面积是至少大约 2.5 倍、或至少大于 3 倍、或至少 4 倍、或至少大约 5 倍、或 6 或 12 倍。光滑、非网状结构的理论表面积理解为是网状表面在一个平面上的投影面积。

在某一或更多实施方案中，网状结构具有至少大约 2、或至少大约 2.5、或至少大约 3.0、或至少 3.0、或至少大约 4.0、或至少大约 5.0 的纵横比。网状结构，例如部件尺寸的更大的纵横比可用于获得上面所讨论的电导率平衡。

在某一或更多实施方案中，突出和缩进分隔的平均距离小于大约 100 微米。在某一或更多实施方案中，分隔距离小于大约 50 微米，或小于 25 微米，或小于大约 10 微米，或小于大约 5 微米，或 2.5 微米或大约 1 微

米。在某一或更多实施方案中，电解质间隔在沿啮合界面的至少某个位置中小于 10 微米或小于一个微米。

图 3 示出根据本发明某一或更多实施方案的本发明的电化学器件，具有穿插电极，穿插电极中具有通向集电器的多条通路。这种结构的好处在于，如果某条分支在循环工作过程中失效了，还能保持更高的可靠性水平。部件 300 为阴极存储化合物，邻近集电器 310，以形成正电极；部件 320 为阳极存储化合物，邻近集电器 330，以形成负电极；部件 340 为电解质。当部件 340 为固态电解质时，它还可用作粘合剂以固定器件的微粒部件。部件 300 和 320 为穿插的，也就是说，网络是连续的（微粒接触邻近微粒以形成电传导连接）并且部件 300 的一部分向器件被部件 320 占据的区域延伸进一段距离。两个电极的穿插防止了组装之后两个电极的分离。

在本发明某一或更多实施方案中，穿插网络形成分支结构。分支可以向外分支，如多通路 360、365 所示。网络在更靠近集电器的地方还可具有更多的分支，如多通路 370、375 所示。通过增加电子进入集电器的通路的数量，电极的剖面积也增大了（只要每个分支具有相同的剖面积）。增大的剖面积（或增多的通向集电器的通路）增大了靠近集电器的电极的电流承载能力和电极的可靠性。这样，电化学器件经历电子电导梯度，由此越靠近集电器，电子承载能力越强。

增大的电极可靠性意味着电池在循环工作过程中将保持更高的容量水平并且比较小可靠性的系统更安全。例如，众所周知，某些阴极材料在过热时会容易发生热逃逸。热量是通过电池充电和放电过程中的欧姆损耗而产生的。具有更大剖面积或更多通向集电器的通路的电池在快速充电和放电过程中更不会过热，因为欧姆损耗更小。

在某一或更多实施方案中，正如下面将详细讨论的，通过微粒在一个、两个或三个维度上的自组织来形成穿插网络，微粒具有合适的相互吸引或排斥的力。这样，根据本发明某一或更多实施方案，组合选择具有第一材料、第二材料和第三材料的系统，从而第一（阴极）材料施加自吸引力，第三（阳极）材料施加自吸引力，而当第一和第三材料被第

二（电解质、电解质-溶剂或溶剂-粘合剂系统）材料分隔开时第一和第三材料施加相互的排斥力。在这种微粒的体积分数足够高并且出现不需要的库仑或空间斥力时，会发生相似微粒之间的渗透接触。如果单个微粒都是电子导电的，那么就会得到连续的电子导电网络。在这么小的体积内组织阴极和阳极材料的微粒的能力为部件提供了复杂的结构并给出了高度穿插的结构。这一穿插结构在阴极和阳极之间分离的程度可以有很大变化，在某些情况下具有分散网络，其中阴极和阳极微粒密切混合而它们分别形成各自的互连网络，在其它情况下形成多个阴极或阳极微粒的聚集体，这些聚集体基本与相同材料的其它聚集体相连。聚集体在其尺寸上可具有或宽或窄的分布。穿插结构可具有许多拓扑布局或形态，包括在微粒的排布上呈杆状、海绵状或蜂窝胞室状、胶束状、层状、各向同性的或各向异性的，在结构成分的尺寸或间隔上成周期性的或非周期性的。穿插结构可包含等轴形状——包括球形或多面体形——的，或不等轴形状——包括椭圆体、扁球体、盘状、棒状、须状或纤维状——的微粒。

在某一或更多实施方案中，具有通向多条集电器的通路的电极是一种三维结构，即，多孔的海绵状的胞室状的，例如，开放胞室状（open-celled）或网状海绵或泡沫材料。某种电极材料的悬浮液或溶液被注入或吸收进多孔烧结电极形体的开口胞室状网络中。电极悬浮液覆盖了烧结或开孔形体的内部通道，可通过去除承载液来固定。通过用电解液覆盖开孔形体避免了，例如电解质溶液中的浸渍而导致的系统的短路。选择电解质溶液的粘度以使多孔电极内表面上残留薄的涂层。涂层足够薄以使通道保持开启，可通达含有电极的溶液。所得结构是一种穿插网络，其中某一相注入或环绕另一相的连续网络。这一结构形成器件的穿插电极，特征在于具有通向器件集电器的多条导电通路。该第一结构具有大于，例如，0.010 mm 或大于 0.1 mm 的最小剖面，并形成各种形状，包括连续薄片、矩形平行六面体、盘状、棒状或圆柱状。还可以形成更复杂的任意形状，例如，盒状或碟状，具有一个或多个空腔。该第一结构可以是基本均匀的，也可以是渐变的，从而固态材料的剖面或

某些像电导率这样的物理特性在连在结构上的集电器的方向上会改变。烧结主体或多孔泡沫材料中的多孔结构的复杂性给出了多条通路，电子可通过这些通路流向集电器。

在某一或更多实施方案种，阴极是多孔形体。形体可以是烧结陶瓷，它为电极提供刚性和形体。适于置入多孔烧结形体的示例性阴极材料包括锂金属氧化物，例如，钴酸锂镁、氧化锂锰或磷酸锂铁。

在某一或更多实施方案种，阳极为多孔形体。形体可以是多孔碳，例如石墨或玻璃碳泡沫材料、多孔烧结碳、碳纤维簇、二维或三维编织碳纤维、或纳米相碳或碳纳米棒——包括富勒烯（fullerenic）碳和碳纳米管或纳米纤维——组成的网，

电极的网状、交叉梳状或穿插特征使得两个电极可以互相非常接近，同时保持大的分界面面积并降低电解质所需的体积。在某一或更多实施方案中，正、负电极之间的电解质层或隔板的空间平均厚度小于大约 100 微米，或小于大约 50 微米，或小于大约 25 微米，或小于大约 10 微米，或小于 5 微米，或小于 2.5 微米或大约 1 微米。在某一或更多实施方案中，至少在界面某个位置处，两个电极之间的最窄距离——例如箭头 350 所示的距离 d ——为大约 0.5 - 5 微米或不大于 1 微米。这一距离可以在沿界面的多个位置上获得。通过获得电极之间这么短的距离，降低了离子通过隔板电解质的扩散距离并提高了功率密度。

在某一或更多实施方案中，正、负电极的网状、交叉梳状或穿插部件在沿突出或缩进的长度方向平均起来具有的厚度小于大约 100 微米，优选地小于大约 50 微米，更优选地小于大约 25 微米，更优选地小于大约 10 微米。这样的设计能够降低系统的体积因而增大了体积或重量基础上的电池能量密度，而通常这些体积都被隔板、电解质、粘合剂、导电添加剂合其它惰性部件占据，这些部件在某些实施方案中不存储锂。

这种新设计的电池具有新的设计考虑以在周期工作过程中防止短路。活性材料的体积改变通常来自于充电或放电过程中的离子转移。这样的改变根据材料而变化，但是对于 Li-Ti-O 尖晶石和 Si 可分别从 ~0 到大约 50%。虽然体积改变对器件明显地引入了应变，随着时间的推移

这会使器件恶化，但是也可能在这些器件——其使器件短路的元件之间的尺寸如此小——中具有更直接的影响。对于具有穿插电极的电池来说，尺寸改变的长度尺度应当小于电解质层的厚度或者电解质本身必须是高度柔性的。在使用插入氧化物作为阴极、石墨作为阳极的摇椅电池中，其中离子在两种插入材料之间移来移去。阴极的体积减小同时阳极体积增大。在某些实施方案中，电解质层的厚度应当大于位移量的 2、4 或 8 倍。在依赖于微粒的网络的设计中，确保循环能力的方便途径会限制微粒尺寸。对于具有一微米电解质层厚度和与离子输运相关的 2.5% 线性位移量的系统来说，可使用最多 20、10 或 5 微米的微粒尺寸（或网络宽度）。

根据某一或更多实施方案，给出电池结构，其中功率密度不再受经过电极小孔网络的输运限制，而是受微粒之间的扩散限制。这种实施方案相对于现有技术设计在功率密度上的提高可从完成充电或放电的特征锂离子扩散时间来估算，由 $Dt \propto x^2$ 给出，其中 x 为离子扩散长度，而 D 为电解质相中锂离子扩散系数。在传统电池设计中，扩散长度为电极厚度乘以小孔网络的弯曲因子，至少为 100 μm 。这样，本发明在某一或更多实施方案中强特征扩散长度降低为微粒间间隔，或使存储化合物中的锂扩散成为速率限制输运步骤。从而扩散长度为几个微米或短至几个纳米。功率密度相对于现有设计可增大超过 10 倍或更多，通常具有功率密度值 300 W/kg。

固态聚合物电池研究的主要焦点已是增大固态聚合物电解质材料的电导率。尽管本发明可从使用更高电导率的电解质得到好处，但是实现本发明的这些益处并不是必须的。这样，在某一实施方案中，本发明着重于将锂离子扩散长度降低到微粒间距的尺度。因为电解质的电导决定了输运速率，但是通过将特征锂离子扩散长度降低 >10 倍，虽然本发明使用可用的固态聚合物电解质，但也可给出至少相当于现有使用液态电解质的层叠设计的功率密度。这样，器件部件更小的尺寸降低了器件的电导率要求。可使用室温下离子电导率小于 10^{-3} S/cm 的电解质。在某些实施方案中，可使用室温下离子电导率小于 10^{-4} S/cm 的电解质。因为没

有使用会泄漏并且常常与高度还原性和氧化性电极材料反应的易燃液态电解质，这种电解质的使用产生了更安全、更耐用的电池。此外，这种电池提供了更大的形状适应性，因为它们可不需要沉重并且昂贵的金属罐封装。

在本发明某一或更多实施方案中，通过使用有孔结构，获得了更大的双极器件的一个电极和隔板或电解质之间的界面面积。如图4所示示意性示出的，本发明给出具有有孔结构的系统400，例如电极420或440，其中确定了许多沟道450。在某一或更多实施方案中，这许多沟道填满了电解质材料。这样一种结构能够通过使扩散弯曲度——而这在现有技术的电极中是很典型的——最小化来改善离子扩散。这样，可减小有效扩散长度。在某一或更多实施方案中，使用有孔电极作为锂离子电池中的复合电极。在某一或更多实施方案中，本发明给出块状形体中的薄膜电池，其中电极为致密的单相材料，具有许多填充了固态电解质460的沟道。图4的右侧示出沿电极440的a-a线的剖面。剖面示出电极440的沟道450中的电解质460。沟道可延伸通过或越过电解质，从与隔板的电解质460相接的界面470处的前端到靠近集电器480的后端。沟道450提供电解质背面与靠近电极背面的区域之间的离子相通。这一备用输运路径通过消除离子可能经过的弯曲而降低了输运距离。同时，与集电器相通的电极存储材料的剖面积与传统电极中的微粒网络相比增大了。这在使用低电子电导率电极材料时是有利的，因为经过电极的电子电导增大了，而无需使用像碳这样的导电添加剂，否则就会降低电极中存储材料的体积分数。

沟道450可具有多种剖面形状，例如，但是不局限于，圆形，如图4所示，矩形或多边形。穿孔可互相隔离，如延伸经过电极的圆柱形小孔的实施例中，或者也可以部分或完全相互连接。从垂直于集电器或隔板的的方向看去，穿孔的尺寸、剖面形状和剖面面积可以有很大改变，可进行选择以改善电池的输运特性同时使孔隙的总体积最小化。举例来说，对于具有低的固态锂化学扩散系数的电极存储材料来说，需要使穿孔之间最小的侧向尺寸最小化。对于填充孔隙具有低的锂扩散系数的液态或

聚合物电解质来说，与电极的剖面积相比，需要增大孔隙的剖面积。并且，对于经过电极-电解质界面的锂运输是最慢动力学步骤的电极来说，需要具有这样的穿孔，它们增大了界面面积，但却不增大总的小孔体积。

除了制作如图 2-4 所示的单层电池或堆叠，在具有本发明的网状结构的多层电池中也可使用通常用于平面设计的相同材料，可获得更高的能量和功率密度。通过使用相同的部件材料，但是调整部件的微结构特征，本发明给出具有更大范围的特性，例如，增大的能量和功率密度的系统或器件。这提供了适应性并且可产生更有效的设计，样机研究和制造工序，并给出可定制或可用户化的双极器件。具有网状、交叉梳状或穿插界面的双极器件可根据控制或优化充电和放电动力学的方式来定制。

这样，在使用此处所描述的网状、交叉梳状或穿插电极结构的某一或更多实施方案中，给出电化学器件，它具有基底（即靠近集电器）处电子电导率高于尖端的电极。这是通过使用材料的结构渐变——例如上述网状、交叉梳状或穿插结构——来实现的。也可以通过使用组分渐变来实现，其中使用变化电导率的电活性化合物，组分从尖端到基底发生改变。正如下面所要讨论的，还可以通过改变电极的孔隙度梯度来实现。

有了上面提出的尺寸，与传统设计的电池相比，这一设计还具有提高的体积或重量基础上的功率。在正、负电极的厚度大致均匀的传统叠层电池设计中，在充电和放电过程中，离子必须扩散经过电极的厚度。在传统锂离子器件中，电极厚度通常为大约 100 至大约 200 微米。在大多数这样的系统中，锂离子输运通过电极厚度的速率限制了功率。人们相信，电子的输运高得多，并非必要地限制速率的。在本发明中，当用于锂离子电池时，锂离子扩散距离可从等于电池厚度的值减小到等于网状、交叉梳状或穿插部件的侧向尺寸的值。

本设计还能给出一种系统，其中充电或放电特性可通过改变网状或穿插部件的尺寸来选择性调整。微制造方法——例如下面所描述的——使得这些部件形状和尺寸都可以改变，从而对整个系统特性给出改善的控制，而不依赖于材料类型。与传统能量存储系统——其中通常是经验

性调整材料配方以获得所需特性——相比，这改善了设计、样机研究和制造。

在某一或更多实施方案中，可获得大于 300、600、1200 W/kg 的功率密度和大于 450、525、600 W-h/l 的能量密度。在同一器件中可获得高的能量和功率密度是因为器件部件的长度尺度远小于传统器件，例如小 100 倍。例如，制作了单堆宽度和长度为 32 mm 乘以 48 mm，并且总的电池厚度（阴极集电器/阴极/电解质/阳极/阳极集电器）小于 250 微米的器件。还制作了总厚度小于 6 mm 的 23 层堆叠电池。使用这里所提出的原理，使用表面力来防止不含有隔板的系统中的电子短路，从而器件部件可在更小的尺度上设计以减少离子输运距离。

类似地，可获得这样的器件，它具有被固态电解质互相分开的第一和第二电极，其中器件总厚度大于大约 0.1 mm，其中第一和第二电极形成穿插网络，器件具有大于 300 W/kg 的功率密度。在块状电池形体中可获得高的功率密度是因为器件部件的长度尺度远小于传统器件。因为需要更少的器件体积用于电解质和其它导电添加剂，因此器件中活性材料的体积分数，从而能量密度，更大了。

在本发明另一方面，通过相对结构中的电流分布调整离子电导，改善了复合结构——例如电极——中的离子输运。对于有限厚度的电极来说，电极中电解质相所承载的电流可随着深度而减小。这种现象通常表明，虽然靠近电解质隔板处需要高的离子电导，但是远离电解质隔板的区域附近电解质相的离子电导并不是关键性的。因此，在某一实施方案中，本发明通过使电极结构的孔隙度或孔隙密度渐变给出改善的输运速率。结合块状电解质，电解质靠近界面处的高体积分数可改善离子电流可以较高的区域中的离子电导，以改善速率能力，同时在电极深处的活性材料更高的分数可保留高的能量密度。

本发明给出各种渐变孔隙度排布，包括，但是不局限于，线性、上凹和下凹孔隙度梯度。例如，具有线性孔隙度梯度的电极通常具有从某一区域到另一区域连续，或者至少非离散变化的孔隙度。例如，在某一实施方案中，电极可具有填充了电解质的线性变化孔隙度，从而在电极

前端靠近电解质处孔隙度可为 0.4，而在电极后端靠近集电器处孔隙度可为 0.2。后端指的是电极与集电器电子相通的区域，而前端指的是电极靠近隔板电解质的区域。在其它实施方案中，电极的孔隙度可具有上凹或下凹分布。

孔隙度平均可从大约 10% 到大约 70%。人们相信如果孔隙度太大，大于大约 80%，那么框架在结构上就会不稳定；如果孔隙度太小，小于大约 10%，那么功率或能量密度只会有很小的增大。因此，平均孔隙度优选地从大约 20% 至大约 50%。在另一实施方案中，平均孔隙度从大约 30% 到大约 45%。在某些实施方案中，电极中从集电器到电解质或其它电极的孔隙度梯度比平均孔隙度变化至少大约 10%，优选地至少大约 20%，更优选地至少大约 30%。在其它实施方案中，在电极垂直于连接集电器质心和其它电极质心的一条线的剖面上，孔隙度变化统一成大约 $+/-10\%$ ，优选地大约 $+/-5\%$ ，更优选地大约 $+/-3\%$ ，还优选地大约 $+/-1\%$ 。

这样，系统可具有这样的结构，这种结构具有框架中的多孔网络。多孔网络能够离子互连，从而离子能够扩散到多孔结构中任何位置处确定孔隙的空腔中。例如，锂离子可以从体电解质扩散到多孔电极中任何离子互连的位置。

变化孔隙度的双极系统的性能利用如图 5A 所示意性示出的典型的具有 EC/DEC/LiPF₆ 电解质的 LiMn₂O₄ 尖晶矿阴极和 MCMB 碳或锂阳极来模拟。使用内消旋碳微珠 (mesocarbon microbeads) (MCMB) 碳阳极来评估渐变孔隙度电极。对于放电来说，假设尖晶矿阴极具有初始锂含量 Li_{0.1705}Mn₂O₄。模拟得到系统放电至大约 3.5 V 的截止电压。阴极厚度假设为大约 200 μm；电解质厚度假设为大约 52 μm，而阳极厚度假设为大约 100 μm。在图中，示出了平均孔隙度 0.3 的不同梯度。

用于模拟中的这些渐变孔隙度梯度示于图 5B 中。在图 5B，平均孔隙度为大约 0.3，每个渐变孔隙度电极在电极前端具有大约 0.4 的孔隙度，相应于 0.4 的电解质分数。

图 6 示出图 5B 所示的每个渐变孔隙度电极的归一化累积离子电阻作

为电极深度的函数。预测每个渐变孔隙度电极在电极表面附近和整个电极内部都具有低于传统电极的累积离子电阻。图 7 示出图 5B 所示的每个渐变孔隙度电极的归一化累积电势降落作为电极深度的函数。每个渐变孔隙度电极在电极表面附近和整个电极内部都具有低于传统电极的电势降落。图 6 和 7 示出，渐变孔隙度电极具有应当能够转化为更高功率和能量密度的更好离子输运和电势特性。这样的特性可示于图 8 和 9 中，它们分别对多种渐变孔隙度电极示出关于电流密度和比功率的比能。图 9 示出，具有渐变孔隙度电极的系统在给定功率下应当比传统电极系统提供更多的能量。此外，图 10——示出比能作为孔隙度（电极表面处的电解质分数）的函数——示出，随着放电电流增大，最佳的电极梯度从小的孔隙度改变成高电流密度处的更陡峭的梯度。人们相信，该改变是随着电流增大电极利用率下降造成的，其中，电极——尤其是高度渐变的电极——后端更低的离子输运特性抑制了低、中放电速率下的利用率。图 11——为具有上凹、下凹和线性梯度孔隙度电极的系统示出比能作为放电电流密度的函数——示出，与传统、均匀电极系统——尤其是在中等放电速率状态下——相比，渐变孔隙度系统具有更高的比能。

根据另一实施方案，电极具有从集电器到其它电极或电解质的孔隙度梯度，斜率在沿电极的任何位置处改变小于或不大于 5%，优选地小于或不大于 10%，更优选地小于或不大于 15%。斜率的改变可以是步进的，也可以是光滑的。

这里所描述的许多电极结构都可以使用自组织来制作。互相产生吸引或排斥力的材料的选择产生自组织结构，特定地，自组织双极器件。本发明的自组织实体的尺寸尺度可以从一个高分子量分子——例如 $MW > 1000000$ ——直到纳米尺度以上。可使用表面力来自组织此处所描述的很多电化学器件，包括，例如，电池、电容、电致变色器件、燃料电池和混合器件。利用此处给出的关于使用分散力的器件自组织的特定用于双极器件的解说，并结合本领域的技术人员知识，给出了很多种器件、器件微结构和技术。

这里，“推斥”或“排斥”力理解成指利用第二部件的具有至少分子尺

寸(大于大约 1 nm)的插入或浸润层可以防止第一和第三部件直接接触。可使用原子力显微镜来测量这种力(见,例如,“利用原子力显微镜对排斥性范德华尔兹相互作用的直接测量(Direct Measurement of Repulsive van der Waals interactions using an Atomic Force Microscope)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 460-5, 1996。在这样的测量中,双层器件的某个微粒附着于 AFM 的尖端。然后尖端朝向由双极器件中其它材料所组成的表面下降,这些材料处于合适的介质中。通过测量悬挂的 AFM 尖端的相对位移,可从吸引力中分辨出排斥力来。这一方法可用来选择用于双极器件中的材料。

首先描述在双极器件的自组织中使用表面力的原理。

分子之间以及凝聚相之间的范德华尔兹(vdW)力可以有三部分组成:定向永久偶极子之间的相互作用所产生的基桑力,永久偶极子在其它分子中引起的极化所产生的德拜力,以及原子间化学键的电子云中的振荡在其它分子中引起的极化所产生的伦敦分散力。在这些力当中,伦敦分散力是最普遍的,因为它不需要永久偶极子的存在。在大多数系统中,它是 vdW 力的最大分量。虽然分散力相对较弱并且是长程的,但是它们的影响不可忽略。在被材料 2 的均匀厚度 L 分开的材料 1 和 3 的两个平行表面之间, vdW 相互作用能和力作为间距的函数可由下式给出:

$$E_{vdW} = -\frac{A_{123}}{12\pi L^2}$$

$$F_{vdW} = -\frac{A_{123}}{6\pi L^3}$$

对于两个材料 1 和 3 的半径分别为 R_1 和 R_3 的相互作用球体,相距 L, 相互作用能和力分别为:

$$E_{vdW} = -\frac{A_{123}R_1R_3}{6L(R_1 + R_2)}$$

$$F_{vdW} = -\frac{A_{123}R_1R_3}{6L^2(R_1 + R_2)}, \text{ 或 } F_{vdW} = -\frac{A_{123}R}{12L^2} \text{ (对于 } R_1=R_3=R \text{)}$$

标度分散力的一个重要参数是 Hamaker 常数 A。对于材料的对称组合, Hamaker 常数 $A_{121} = A_{212}$, 总是为正的,导致吸引分散力($F_{vdW} < 0$)。对于非对称组合 123, 分散力可以是吸引力也可以是排斥力。在本发明中

特别关注 $A_{123} < 0$ 且 $F_{vdw} > 0$ 的排斥情形。通过仔细测量表面力——例如原子力显微镜 (AFM) ——或通过使用所包含的材料的物理特性进行各种近似, 能够确定分散力的数量级。最近, 由于在从 IR 到远 UV 的很大频率范围内对材料频谱光特性的测量, 使用 Lifshitz 理论对 Hamaker 常数进行严格计算已成为可能。参见, 例如, “由带间跃迁强度对陶瓷系统进行非延迟 Hamaker 常数的全频谱计算 (Full Spectral Calculation of Non-Retarded Hamaker Constants for Ceramic Systems from Interband Transition Strengths)”, *Solid State Ionics*, 75, 13-33(1994) and *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[9], 2117-46(2000), 在此处引入作为参考。然而, 对于大多数材料尤其是低折射率材料 ($n < 2$), 主要的相互作用发生在光频范围内, 使用光学折射率和静电介电常数近似, 能将 Hamaker 近似到很好的精度, 其广泛使用的形式为:

$$A_{123} \equiv \frac{3}{4} kT \left(\frac{E_1 - E_2}{E_1 + E_2} \right) \left(\frac{E_3 - E_2}{E_3 + E_2} \right) + \frac{3 h \nu_e}{8 \sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)(n_3^2 - n_2^2)}{(n_1^2 + n_2^2)^{1/2} (n_3^2 + n_2^2)^{1/2} \{ (n_1^2 + n_2^2)^{1/2} + (n_3^2 + n_2^2)^{1/2} \}}$$

电子频率 ν_e 相应于所出现的材料的平均电离频率。通常, $\nu_e \approx 3 \times 10^{15}$ Hz。K 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数。介质 1、2 和 3 在可见光范围内的折射率分别为 n_1 、 n_2 和 n_3 。E₁、E₂、E₃ 为相对静电介电常数。第一项给出范德华尔兹相互作用的零频率能量, 包括了基桑和德拜偶极子的贡献。对于与第三介质作用的两个非极化介质, 第一项并不显著。

当折射率成 $n_1 > n_2 > n_3$ 的关系时, A_{123} 为负的。这样, 虽然在必要时用全频谱方法可以得到更精确的量, 但是由光学和介电数据, 就足以估算 Hamaker 常数的正负号和数量级。

在, 例如, 具有聚四氟乙烯 (PTFE) - 乙二醇 - 氧化铁的系统中, 预言了排斥范德华尔兹相互作用。除了别的之外, van Oss 等人在 *Immunol. Comm.*, 6(4), pp.341-354(1977), *Immunol. Comm.*, 8(1), pp.11-29(1979), *Separation Sci. Tech.* 14(4), pp.305-317(1979), *Colloids and Surfaces*, 1, pp. 45-56(1980)中, 以及 Neumann 等人在 *Colloid and Polymer Sci.*, 257, pp.413-419(1979)中都论证了排斥范德华尔兹力的存在。此外, 人类嗜中性白细胞对细菌的吞噬 (嗜菌作用) 中也暗含着负

的 Hamaker 常数。

可通过调整水介质的表面张力来将 Hamaker 常数的符号从正的变为负的从而分离抗原-抗体复合体, 抗原-抗体复合体通过分散力结合, 或通过 vdW 和库仑力的合成作用而结合。在憎水性色谱技术中, 可通过降低水介质的表面张力来洗提结合在一起生物聚合物。人们相信, 这是改变 Hamaker 常数正负号的结果。

用于合成材料中时, 两种聚合物如果同时浸入介质中, 会引起互相排斥力, 尤其是排斥 vdW, 从而这两种聚合物可以不相容, 导致分离。负的 Hamaker 常数也可以导致不同材料的微粒从凝固的前端被排斥出来。这样, 根据本发明某一或更多实施方案, 系统包含第一材料、第二材料和第三材料, 对它们进行选择以使第一材料对自身施加吸引力, 第三材料对自身施加吸引力, 而第一和第三材料在被第二材料分隔开时第一和第三材料互相施加排斥力。通常使用部件材料的折射率来预测系统有关的力。这一简化模型适用于本发明的导电材料, 正如下面的实施例所示出的。应当理解, 这一模型不能用于所有情形中, 在某些情形中, 可使用其它更精确的技术来确定表面力。例如, 可使用原子力显微镜来确定表面力。

例如, 对于被介质 2 分隔开的两种不同材料 1 和 3, 可通过材料的仔细选择使 vdW 相互作用呈现排斥性(特征在于负的 Hamaker 常数 A_{123})。被任何其它介质分隔开的相同材料的微粒之间的 vdW 相互作用通常为吸引的。也就是, 材料对称组合的 Hamaker 常数 A_{121} 或 A_{323} 为正的。因此, 图 12 中的微粒 1 和 3 对与它们同一类型的微粒施加 vdW 吸引, 即, 它们可以是自吸引的。

在这种微粒足够高的体积分数下, 并且出现不需要的库仑或空间斥力时, 会发生相同微粒之间的渗透接触。如果单个微粒都是电子导电的, 那么就会得到连续的电子导电网络。对于 3 维封装的相同尺寸非相互作用球体来说, 渗透发生在体积分数 16% 的封装处, 正如 Zallen 在“非晶材料物理学 (The Physics of Amorphous Materials)”, J. Wiley & Sons, N.Y.(1983)中所解释的。在出现吸引 vdW 力时, 预计会在更低的体积分

数下发生渗透。这样在应当使每种存储化合物的体积分数最大化以使能量密度最大化的电池系统中，材料 1 和 3 的渗透网络能自然形成，其中材料 1 和材料 3 被材料 2 分隔开。

利用表面力可以产生许多穿插结构。对于 $A_{123} < 0$ 并且 $\rho_3 < \rho_2 < \rho_1$ 的系统来说，可由材料 1、2 和 3 最初均匀的混合物产生结构连续统一体。如果 (i) 混合物在相对较短的时间段内凝固了，(ii) 固态填充量相对较大，(iii) 材料 2 的黏性相对较高，或者 (iv) 密度差相对较小，那么在器件厚度的长度尺度上分开的数量级就会较低。反过来，如果 (i) 混合物在相对较长的时间段内凝固，(ii) 固态填充量相对较小，(iii) 材料 2 的黏性相对较低，或者 (iv) 密度差相对较高，那么在器件厚度的长度尺度上分开的数量级就会较高。在迁移情形中将趋向于形成高度联锁的晶格，而在后裔情形中将趋向于形成隔离分叉结构。

根据本发明某一或更多实施方案，不同材料之间的力可用于产生双极结。例如，分散力——例如伦敦分散力——可用来制作各种类型的双极器件，包括，但不局限于电化学器件。在另一实施方案中，库仑力可用来实现部件在包含部件穿插网络的系统中的重排。在又一实施方案中，空间分子力可用来实现部件在包含部件穿插网络——即渗透——的系统中的重排。

根据本发明某一或更多实施方案，包括范德华尔兹、库仑、空间、分子和/或磁力在内的排斥力的组合可一起创建双极系统。这样，在某一实施方案中，可选择具有负 Hamaker 常数的系统——导致排斥性表面力——来建立存储系统中阴极和阳极微粒之间的分隔。不同材料都是电子导电的，意味着它们具有大于大约 10^8 S/cm 的电子电导率。类似地，阴极和阳极相同材料的集合由于吸引表面力（正 Hamaker 常数）而建立渗透网络。这样，系统为自组织、共连续、穿插微结构，其中一个电极连续“布线”至集电器，另一电极至另一集电器，而排斥分散力用来保证两种相之间的电子绝缘。示例器件包括可写微电池、旋压平面电池、可印刷厚膜电池和体蓄电池。

在本发明另一实施方案中，任何两种这样的导电材料之间的排斥力

使得可以在填满之间的空间中填充电子绝缘的第三种材料。如此，制成了一个电学结，它可以是器件所有方式的基础。大量电子器件依赖于与器件正、负段相连的两种导电材料之间的电阻性界面材料的存在，包括电阻、电容和变阻器。作为从本发明获得好处的电阻性器件的例子，可通过增大两个电极之间的电介质所占据的界面面积来增大电容单位体积或重量的电容值。通过增大电极表面积增大了电解电容的电容值，同时通过减小电极表面之间的间距增大了放电速率。通过减少界面数量在两个电极之间引入导电障碍降低了变阻器和整流器的击穿电压，同时通过增大净界面面积提高了器件的功率容量。具有本发明的结构的变阻器或整流器在这些特性上得到了改善。

双极电子器件包括，但是不局限于，隧道结、双极电学结（例如形成于不同材料之间具有不同功能的那些）、 $p-n$ 结、光电结、电化学结（结中离子的电学和化学势发生变化），或光电化学结。这样的结用于电磁器件、光电探测器、气体和化学传感器、电致变色显示器和窗口、采光器件（包括太阳能电池），以及能量采集和存储器件（包括燃料电池）。整流器、二极管、发光二极管、太阳能电池，以及气体/化学传感器取决于 $p-n$ 结的存在， $p-n$ 结是两种不同材料之间的界面。例如， p 型CuO和 n 型ZnO之间的 $p-n$ 结制成气体传感器，因为在吸收了气体时界面的电阻会改变。常常需要增大 $p-n$ 结的总面积以改善性能，例如传感器的灵敏度或者发光二极管的输出。然而，在整个单独电势处都需要保持两种不同的相。上述材料和器件能产生这一作用。

正如上面所讨论的，这样的穿插微结构给予了双极器件真正的好处。穿插电极电池减少了阴极和阳极之间的离子输运距离，相应地对任何给定的存储材料组合都能够增大可能的功率密度。此外，通过减少占据有价值的质量和体积的惰性部件——例如金属集电器箔片、聚合物隔板、粘合剂、导电添加剂和过剩电解质——的总量，可增大任何活性材料的任何系统可实现的能量密度。在某一特定实施方案中，本发明能使用固态聚合物电解质，可制成能在室温和低于室温下使用的固态聚合物电池。

在某一或更多实施方案中，材料1和3能作为阴极和阳极存储化合物。二者之一或二者都可以是锂化合物，以便为电池的工作提供锂离子。

子源。也应当选择这些部件以提供有用的电池电压和高的能量密度（锂存储能力和电池电压之积）。在阴极最初被锂化而阳极没有（例如， LiCoO_2 阴极和石墨阳极，产生 3.6 V 的平均电池电压）的情形中，电池通常在放电状态中进行自组织。如果阴极最初没有锂化而阳极被锂化（例如， V_2O_5 阴极和 LiAl 阳极，产生 2.5 - 3V 的电池电压），那么电池通常是在充电状态中组装的。

材料 2 通常表示电解质，它应该是传导锂离子但是对电子是绝缘的。这可以是聚合物粘合剂系统，通常用作微尺度隔板，随后在其中渗透进有机液态电解质以提供锂导电性，或者它可以是固态聚合物电解质（SPE）。在加工和自组织过程中，材料 2 可以溶解在合适的溶剂中，随后溶剂被蒸发掉，或者它可以是热塑性聚合物，从而加工和自组织可以在融化状态中完成。在材料 2 无法独自提供材料 1 和 3 之间的排斥的情形——例如材料 2 的折射率太低——中，可为材料 2 选择合适的高折射率溶剂以提供所需的排斥。溶剂的折射率必须足够高以使溶剂 - 材料 2 溶液在材料 1 和 3 之间产生排斥力。随着溶剂从系统中去除，剩下的溶剂 - 材料 2 溶液的平均折射率将降低，最终逼近纯净材料 2 的折射率。这样，必须选择溶剂和干燥条件（例如，速率、温度等），以便在溶剂 - 材料 2 溶液的平均折射率充分下降到将范德华尔兹相互作用从排斥改变为吸引的这一点处，微粒在网络中有效地固定了。此外，整个器件必须均匀干燥。非均匀干燥会导致孔隙，2 和其它杂质的质量输运会导致差的性能。已经发现，使用开孔集电器作为沉积表面促进了均匀干燥，改善了所组织微粒的结构特性并给出了空间上更均匀的层。开孔集电器对于在组织的微粒来说是应力更小的界面，可导致空间微粒分布上可观察到的改善。

材料 1 和 3 也应当各自与它们相应的集电器接触，如图 12 中的电极所示。由于两个穿插网络都可以是电子导电的，如果其中的任何一个与两个集电器都接触的话，那么就会导致内部短路。因此两个穿插网络应当各自只与一个集电器接触。可使用许多可能的方法来实现两个网络的可控分离，其中一个就是重力沉淀的不同速率。可见本发明的穿插网络与图 13 所示的结构形成对比，图 13 示出传统层叠结构电池 130 的剖面

显微照片。阴极和阳极材料形成致密层 132、134，在集电器 136、138 表面上具有非常小的表面积。

材料 1、2 和 3 应当提供必要的分散力，即， A_{123} 应当为负的，而 A_{121} 和 A_{323} 将为正的。用作锂存储材料（主要是过渡金属氧化物、碳，或金属合金）的导电化合物倾向于比用作电解质或粘合剂（材料 2）的有机化合物具有更高的折射率和介电常数。

这样，使用本征材料特性，阴极和阳极的某些另外的不理想组合不能获得负的 A_{123} 。因此，如图 14 所示意性示出的，可在材料 1 和 3 中任何一种上加上涂层，以使组合能产生合适的排斥力。也就是，涂层可用于材料 1 和 3 中的任何一种上以给出负的 A_{123} 。最通常的方法是通过选择具有合适折射率值的涂层来改变微粒的折射率。在某一或更多实施方案中，涂层是能渗透电子并且离子导电性的。

涂层可以是有机聚合物、无机玻璃态或晶态化合物，或者这两种材料的掺合物或混合物或固溶体。涂层还可以提供电子或离子导电性。举例来说，涂层可以是导电聚合物或聚合物掺合物，具有给出负 A_{123} 的介电和光学特性。聚苯胺、聚吡咯和它们的衍生物都可以是这种掺合物的成分。另一个实施例，涂层可以是玻璃态或晶态氧化物，或氧化物的固溶体或掺合物，提供电子和离子导电性，同时也给出负的 A_{123} 。根据本发明，使用下述方法来提供涂层，例如溶胶-凝胶合成，或这种材料的溶液和悬浮液的灌封。在这种涂层材料中包括：含有多价钒的钒氧化物 VO_x ，以及氧化钒与像氧化硼 B_2O_3 、氧化硅 SiO 或 SiO_2 、或五氧化磷 P_2O_5 这样的低折射率氧化物的混合物。

对存储微粒进行覆盖使得可以使用更广泛的存储材料，而无需只限制于那些具有能给出 $A_{123} < 0$ 的介电和折射率特性的材料。集电器也可以进行覆盖，在此情形中提供集电器及其电极之间的吸引表面力，从而电极可优选地在其表面组织。

使用上述选择标准，可选择许多材料 1、2 和 3 的组合，使用本发明所给出的解说，本领域的技术人员很可能能够确定这样的组合。表 1 列出了一些示例性材料和组合，但并非详尽的。

表 1. 分散力组织的电池系统

系统	材料 1 (阴极)	材料 2 (隔板/电解质)	材料 3 (阳极)
1	<ul style="list-style-type: none"> ·LiCoO₂ ·掺 Mg LiCoO₂ ·LiMn₂O₄ ·LiMnO₂ ·LiNiO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ·聚(环氧乙烷) (PEO 或 PEG) ·聚(苯乙烯) (PS) ·聚(丙稀腈) (PAN) (掺有锂盐以提供 Li⁺ 导电性) ·氧化聚丙稀 ·甲氧基乙氧基乙氧基磷嗪 (MEEP) ·聚(酰亚胺) ·聚(胺) ·PEO 或 PVDF, 溶解在下列高折射率溶剂中, 例如二碘甲烷、1,3-二碘丙烷、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、溴苯、环乙胺、或二甲基丙稀尿素 (DMPU), 溶剂随后被蒸发掉, 注入有机液态电解质。 	<ul style="list-style-type: none"> 内消旋碳微珠 (MCMB) 或未锂化金属阳极, 例如 Sn、Zn、Al 或 Si, 都覆盖有: ·POMA/PVDF 或 ·POTh/PVDF
2	<ul style="list-style-type: none"> 系统 1 中的阴极, 覆盖有: ·POMA/PVDF ·POTh/PVDF ·PEDT/PTFE ·PEDT/PP ·PEDT/HDPE 	<ul style="list-style-type: none"> ·与系统 1 相同 	<ul style="list-style-type: none"> ·内消旋碳微珠 (MCMB) ·未锂化金属阳极, 例如 Sn、Zn、Al 或 Si
3	<ul style="list-style-type: none"> ·LiFePO₄ ·Li₂Fe₂(SO₄)₃ ·V₆O₁₁ ·V₂O₅ 	<ul style="list-style-type: none"> ·与系统 1 相同 	<ul style="list-style-type: none"> ·内消旋碳微珠 (MCMB) ·锂化金属, 例如 Li、LiAl、Li₃Al、LiZn、LiAg、Li₁₀Ag₃、Li₅B₄、Li₇B₆、Li₁₂Si₇、Li₂₁Si₈、Li₁₃Si₄、Li₂₁Si₅、Li₅Sn₂、Li₁₃Sn₅、Li₇Sn₂、Li₂₂Sn₅、Li₂Sb、Li₃Sb、LiBi 或 Li₃Bi
4	<ul style="list-style-type: none"> ·LiFePO₄ ·Li₂Fe₂(SO₄)₃ ·V₆O₁₁ ·V₂O₅ 	<ul style="list-style-type: none"> ·Li₂OB₂O₃-Bi₂O₃ 玻璃 ·Li₂O-B₂O₃-PbO 玻璃 	<ul style="list-style-type: none"> 内消旋碳微珠 (MCMB) ·锂化金属, 例如 Li、LiAl、Li₃Al、LiZn、LiAg、Li₁₀Ag₃、Li₅B₄、Li₇B₆、Li₁₂Si₇、Li₂₁Si₈、Li₁₃Si₄、Li₂₁Si₅、Li₅Sn₂、Li₁₃Sn₅、Li₇Sn₂、Li₂₂Sn₅、Li₂Sb、Li₃Sb、LiBi 或 Li₃Bi
5	<ul style="list-style-type: none"> 系统 1 中的阴极, 覆盖有: ·氧化钒 ·水合氧化钒 ·氧化钒-PEO 掺合物 ·氧化钒硼 ·氧化钒硅 ·氧化钒磷 	<ul style="list-style-type: none"> 与系统 1 相同 	<ul style="list-style-type: none"> ·内消旋碳微珠 (MCMB) ·未锂化金属阳极, 例如 Sn、Zn、Al 或 Si

也就是,在某些实施方案中,阴极或阳极可包括,但不局限于以下材料的一种或多种: LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{11} 、C、非晶碳、石墨、内消旋碳微珠(MCMB)、Li、LiAl、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、Zn、LiZn、Ag、LiAg、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_5B_4 、 Li_7B_6 、Ge、Si、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、Sn、 Li_5Sn_2 、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、Sb、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、Bi、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、SnO、MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、CoO、NiO、FeO、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 , 或者 Sn-B-P-O 氧化物或玻璃。

在某些实施方案中,用以提供材料 1 和 3 之间的排斥相互作用或浸润的材料 2 可包括,但不局限于一下材料的一种或多种: 有机材料,例如聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(苯乙烯)(PS)、聚(丙烯腈)(PAN)、聚(偏二氟乙烯)(PVDF)、二碘甲烷、1,3-二碘丙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基丙稀尿素(DMPU)、乙烯基碳酸盐(EC)、二乙烯基碳酸盐(DEC)、二甲基碳酸(DMC)、丙稀基碳酸(PC)、锂电电解质成块共聚物,前述这些都掺有锂盐——例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiHgI_3 、 LiCF_3SO_3 和 LiBF_4 ——以提供锂离子导电性; 或无机材料,例如 LiI、LiF、LiCl、包括玻璃的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 化合物、包括玻璃的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 化合物、包括玻璃的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ 化合物、Ti、Zr、Pb 或 Bi 的氧化物或氢氧化物的溶胶或凝胶。

根据另一实施方案,隔板/电解质可以是无机玻璃态材料,选择的材料具有足够高的以提供阴极和阳极化合物之间排斥分散力的折射率,以及足够高的锂离子电导率和足够低的电子电导率,以用作电解质。

在材料 1 或 3 上使用了涂层的那些实施方案中,涂层包括,但不局限于: 电子导电性聚合物聚(*o*-甲氧基苯胺)(POMA)或聚(3-辛基噻吩)(POTh)与 PVDF 或 PEO 的掺合物,或者聚吡咯、聚苯胺及其衍生物,或者玻璃态或晶态氧化物——例如含有多价钒的钒氧化物 VO_x 和氧化钒与低折射率氧化物(例如氧化硼 B_2O_3 、氧化硅, SiO 或 SiO_2 , 或五氧化磷 P_2O_5) 的混合物。对于在聚合物化学、溶胶-凝胶化学和胶体化学领域的本领域的技术人员来说,形成这种涂层的方法是众所周知的。

利用给出的隔板/电解质，涂层可用于阴极存储化合物或阳极存储化合物上以获得这两者之间的排斥分散力。可选择隔板/电解质材料以给出覆盖或未覆盖阴极和阳极存储化合物之间的排斥分散力。

覆盖集电器为材料 1 或 3 中的某一种（但不为另一种）提供吸引表面，合适的涂层包括具有合适折射率的电子导电材料。

可通过各种方法来制作本发明的高界面表面积和有孔电极器件。

1. 网状和交叉梳状结构

可使用任何合适的技术制作网状和交叉梳状结构，这些技术包括，但不局限于：电解质微粒的顺序沉积，阴极或阳极的印刷然后用合适的电解质和/或反电极材料涂层，电极层的模压加工，然后用合适的电解质和/或反电极涂层，相减构图然后填充。

参见图 15A - 15D，在顺序沉积中，如 154 所示，利用漏印、丝网印刷、喷墨印刷、热转移印刷、构图凹版涂敷或光刻方法以结构层 152 的形式在衬底 151 上沉积阴极材料精细微粒的悬浮液 150，悬浮液 150 中还溶解有粘合剂以及可选的其它添加剂，例如，像碳这样的导电添加剂。阴极的微结构部件以及由这些方法所成绩的部件的尺寸和间距称作印刷层的侧向分辨率。金属箔或精细网格集电器可用作衬底 151，或者结构层可以首先加到中间转移衬底上。粘合剂和溶剂系统能够在所沉积的阴极上给出导电层 155，在此情形中，粘合剂为固态聚合物电解质。作为选择，可在另一步骤中沉积电解质层。可以用与沉积阴极的方法类似的方法来沉积阳极悬浮液 158 以形成阳极 159。见图 15C。随后选择施加一层阳极悬浮液以形成连续上层，在其上施加集电器 157。所得的器件 156 包含成对的或保形的电极，电极之间含有薄的电解质隔板。多次反复的沉积步骤给出了层叠电池。

在印刷和涂敷中，如上所述并如图 15A 和 15B 所示通过利用漏印、丝网印刷、喷墨印刷、热转移印刷、构图凹版涂敷或光刻方法 154 来沉积精细微粒结构沉积了网状或交叉梳状结构。在该结构上沉积粘合剂或聚合物电解质的连续膜 155，以形成已沉积电极和第二电极之间的物理隔离。这层膜可通过粘合剂溶液在印刷电极自由表面的自分凝（浸润）来

形成。可选地，表面膜可通过下面的方法来形成：用液态粘合剂或电解质溶液覆盖然后干燥，或者薄膜材料制备领域的本领域的技术人员所知的气相沉积方法。

液态悬浮液的保形涂敷可用于已形成的结构上来制作反电极。后者的缩进以互补方式添入第一电极的结构中，留下光滑平坦的外表面，随后在该表面上可加上集电器 157。可使用多次涂敷以实现保形填充。然后系统可进行干燥并可选择地进行加热以使其凝固。可在某一或两个表面上加上集电器以完成系统。

在模压加工和涂敷中，参见图 16A - 16D，得到含有电极材料、粘合剂和可选的添加剂的第一电极层 160 以形成衬底 161 上的薄膜。这一层用本领域的技术人员所知的方法——例如丝网印刷、陶瓷带、网膜涂敷（web coating）以及类似的方法——来形成，具有适于厚膜工艺的流变特性。然后用印模对第一层的表面进行模压加工留下具有所需尺寸的网状或其它表面 162。取决于第一层的形成，模压加工可以在完全干燥的层上进行，也可以在该层还处于“凝胶”状态中进行然后再干燥。可对已形成的结构进行液态悬浮液的保形涂敷以制作反电极 164。后者的缩进以互补方式添入第一电极的结构中，留下光滑平坦的外表面，随后在该表面上可加上集电器。然后组件可进行干燥并可选择地进行加热以使其凝固，并加上集电器 165。在模压加工步骤之前或之后、用反电极配方涂敷之前，涂上粘合剂或电解质的膜 163。

在相减构图中，处理电极第一层以从该层上除去材料从而得到网状的或其它结构的表面。在其它实施方案中，第一电极层可以是固态薄膜并且可用已知的技术——例如溅射、蒸发或化学气相沉积——来沉积。第一电极的层被相减构图，也就是，除去材料，以形成本发明的网状或交叉梳状电极拓扑结构，所用的方法如下：光刻掩模，然后进行化学或反应离子刻蚀、激光去除或其它在厚膜或薄膜材料加工中已知的方法。在已构图第一电极上选择性沉积一层粘合剂或电解质膜，随后用反电极涂敷以保形填充第一电极中的图形。

制作有结构表面的又一个方法使用了“模版”，它以互补图形的方式

确定了所要的结构。模版的制作通常是将互补结构模压加工到像醋酸丁酸纤维素 (CAB) 这样的软化塑料中。由涂敷所需材料——在此情形中为电极浆——将模版用于含有模版的连续网膜上。在干燥了电极涂层之后, 通常会将该结构叠压在其上覆盖有导电粘合剂的集电器上。在分层和剥离之后, 从模版上取下有结构电极, 然后用于上面所概述的随后的步骤中。然后通常将模版作为生产流水线上的移动带再次使用。

制作有结构表面的再一个方法使用了相对较新的称作缩微立体光刻的工艺。在这一工艺中使用了光聚单体, 电极微粒可分散到这些单体中去。这一材料的分散可如下进行, 用已知的涂敷方法在移动的网膜上涂上材料, 然后通过构图曝光来使单体聚合, 构图曝光使用了波长与分散体中所包含的引发剂的吸收和反应相一致的辐射。未聚合分散体可以被取出并循环使用。可选择单体以使在聚合时它们能用作电解质能够渗透的粘合剂。

2. 渐变孔隙度结构

渐变孔隙度电极可使用任何合适的技术来制作, 包括, 但不局限于: 差示沉淀和使用短效填料的沉淀。

粉末工艺中本领域的技术人员都知道, 液体中微粒的斯托克司沉积速率是微粒尺寸和形状、微粒与微粒在其中沉积的液体之间的密度差、以及液体粘度的函数。对于相同的微粒材料, 更小的微粒比更大的微粒沉积得更慢, 不等轴微粒——例如具有大的长度-直径比的棒、或者大的宽度-厚度比的盘——沉积的平均速率小于体积同一的球状或各向等大微粒。还知道, 高纵横比的微粒沉积得到的组装密度要小于相同材料的各向等大微粒。因此, 用于在由粉末混合物或悬浮液制作的存储电极层中引入孔隙度梯度的方法用到了微粒尺寸和形状的组合。

电活化微粒的悬浮液中含有各向等大微粒和盘状微粒, 选择微粒尺寸以使各向等大微粒具有更高的斯托克司沉积速率以便可以进行电活化微粒的差示沉淀。粉末由粘合剂 (例如 PVDF)、精细的导电添加剂 (例如大表面积碳) 和溶剂配成, 以制成可浇铸的悬浮液。模浇铸、印刷或涂敷在金属箔集电器或绝缘膜上, 其上在重力作用下发生差示沉淀, 在

电极靠近金属集电器的部分中得到更高组装密度，而在远离金属集电器处得到不等轴微粒的更低的组装密度。这在电极中引入了所需的孔隙度梯度。在干燥之后，电极叠上隔板和反电极并注入有机液态电解质以制成电池。用类似的方法制成渐变孔隙度碳阳极。

在某一或更多实施方案中，电极存储材料与某一或更多附加的固态材料一起混合在悬浮液中，这些固态材料在加热时会被去除，从而留下孔隙。因此，被去除的固态材料是“短效的”小孔样板。选择电极存储材料和短效小孔样板的密度、微粒尺寸和尺寸分布、以及微粒形状，以给出不同的斯托克司沉积速率，从而在最后的产物中在靠近集电器处给出更致密封装的存储材料，而在靠近隔板处给出更不致密封装的存储材料。

在某一或更多实施方案中，短效小孔样板由熔点在大约 0°C 和 800°C 之间的有机或无机化合物微粒组成。在化合物的熔点之下进行悬浮液的制备和浇铸过程。然后，将已浇铸、印刷和涂敷的膜加热到有机化合物熔点之上，使其从有孔电极中流出或蒸发掉，留下所需的孔隙度梯度。

在某一或更多实施方案中，短效小孔样板由与氧气或氮气反应形成挥发性气态物质的有机或无机化合物组成。在反应不会发生的温度下或气氛中进行悬浮液的制备和浇铸过程。然后，将已浇铸、印刷和涂敷的膜在反应气氛中加热以挥发小孔样板，留下所需的孔隙度梯度。

在另一实施方案中，沿隔板方向依次堆叠具有更高孔隙度的薄层。

3. 穿插结构

a. 自组织。三个部件（阳极、阴极和电解质）具有固有的特性，而在合适的热物理状态中，阳极和阴极微粒自发地卷起自己，电解质占据阳极和阴极微粒之间的所有位置。使用这里描述的自组织原理可以制作穿插结构。

在某一或更多实施方案中，本发明给出一种结构，其中电极材料 1 和 3 能够悬浮在包含粘合剂或 Li 电解质的液体 2 中，或悬浮在处于合适的溶剂（材料 2）中的粘合剂或 Li 电解质的溶液中。悬浮液 4 作为膜 5 浇铸在衬底 6 上，如图 17 所示意性示出的。液体 2 提供两种电极材料 1 和 3 之间的排斥力，但是在 1 本身的微粒之间以及 3 本身的微粒之间提

供吸引力。得到了微粒 1 的和微粒 3 的连续的渗透网络，但是两个网络虽然互相穿插但是由于插入材料 2 的存在而不会互相发生电子接触。这一冻结分凝结构的过程称作“固化”。在插入材料 2 的干燥或冷却凝固之后，电极材料 1 和 3 保持了互相之间不会发生电子接触，并且当材料 2 为合适的 Li 电解质或当有孔复合结构注入了液态电解质时，就得到了电池。

在另一实施方案中，制备了材料 1 和材料 3 的两种各自的悬浮液。悬浮液可沉积作两层，微粒可互相扩散。在微粒扩散规定时间之后将系统淬火或干燥，得到了材料 1 和材料 3 的共连续、穿插网络。

在本发明某一实施方案中，给出了至少分凝部分微粒或材料的方法，这些微粒或材料包含用于形成双极器件不同电极或极杆的穿插网络。

在另一实施方案中，本发明集中于分层结构，其中某一电极——材料 1——是连续层或膜的形式，其上沉积另一电极——材料 3——的悬浮液 182，材料 3 处在含有材料 2 的液体 184 中，从而提供两种电极材料之间的排斥力，如图 18 所示。这里需要微粒电极的渗透，虽然微粒电极和固态膜电极之间负的 A_{123} 提供了电子绝缘。在插入材料 2 的干燥或冷却凝固之后，电极材料 1 和 3 能够不与对方发生电子接触。制作集电器 185，并且当材料 2 是合适的 Li 电解质，或当有孔符合结构注入了液态电解质时，就得到了电池。作为选择，材料 1 和 3 都可以是连续膜，而在另一电极材料加到分层结构中之前将材料 2 沉积到材料 1 或 3 的任何一个上，其中排斥力用于分隔两层膜。

在其它实施方案中，为了使集电器与电极材料的两个共连续、穿插网络分别接触，可使用下列制作方法之一。

在某一实施方案中，选择材料 1、2 和 3 的密度以使材料 1 和 3 都上浮在材料 2 中或都沉降在材料 2 中。然而，由于材料 1 和 3 之间不同的密度或微粒尺寸或微粒形状，材料 1 和 3 的上浮或沉降速率不同。也就是，材料 1 和 3 的斯托克司沉积或上浮速率不同。这能够导致分凝，从而相对于另一种材料来说，两种材料之一在顶部富集，而另一种材料 2 在底部富集。在材料 2 的干燥或冷却凝固之后，可以从复合结构的顶部

(如果材料 1 和 3 沉降), 或者从复合结构的底部(如果材料 1 和 3 上浮)除去多余的材料 2——如果有的话。集电器可以附着于或沉积于分凝层的顶部或底部, 每个集电器都基本只与两个电极材料网络之一相接触。

在另一实施方案中, 集电器可加在材料 1 和 3 在液态材料 2 的悬浮液的顶部或底部表面上。可选择用于顶部集电器的材料以使其只对材料 1 或 3 之一有吸引力。可选择用于底部电极的材料以使其对材料 1 和 3 中的另一种有吸引力。可选地用对适当的导电材料具有吸引力的电子导电材料来覆盖集电器。材料 1 和 3 的共连续、穿插网络形成后, 某一网络与顶部集电器接触而另一网络与底部集电器接触。可同时出现上述重力作用下的分凝。在某一实施方案中, 两个集电器可以是分别是材料 1 和 3 的连续片段或悬浮液, 在此情形中材料 1 制成的集电器与材料 1 的连续网络接触, 而材料 3 制成的集电器与材料 3 的连续网络接触。在另一实施方案中, 本发明给出一种结构, 其中集电器可附着于一片自组织电池材料的边缘上。上述悬浮液可在支撑材料上形成薄片, 优选地可以是电子绝缘的。在这一薄片上, 随后形成材料 1 和 3 的共连续穿插网络。上述集电器可做在该薄片的边缘上。从而, 在某一边上, 一个集电器与材料 1 或 3 的渗透网络接触, 但不与另一个接触。在另一边, 一个集电器与另一渗透网络接触。

可使用各种方法将电极网络优先“连线”或电连接到特定集电器上。在自组织混合物固化之后, 阳极和阴极网络应当只与它们各自的集电器连线。获得正确连线的—个方式用到了阳极和阴极微粒上的表面力以进行正确的定位。使得各网络形成并依然互相排斥的原理可用于将网络与它们各自的集电器连线。每个集电器具有会吸引阴极或阳极并排斥另一个的表面。例如, 如果用到伦敦分散力, 那么可用导电性低折射率材料——例如导电性聚合物掺合物——覆盖某一集电器, 它将吸引低折射率活性材料(例如, 适当密封的 LiCoO_2 微粒)并排斥高折射率活性材料(例如 MCMB)。相对的集电器将具有高折射率(例如纯 Cu), 它具有相反的效果。因为这种表面力在相对较短的长度尺度上(对于伦敦分散力来说在大多数系统中小于大约几个微米)较强, 自组织混合物优选地进行

充分混合，从而阳极和阴极微粒在一微米量级的长度尺度上随机且均匀地分布。

作为选择，可使用重力或磁力这样的场，同时适当选择材料，来将阴极和阳极网络与它们各自的集电器连线。在重力情形中，可选择材料以使它们存在密度差。例如，阳极——例如 MCMB——的密度小于溶剂 + 电解质——例如 DIM + PEO + Li 盐——的密度，后者则小于阴极——例如 LiCoO_2 ——的密度。在这样的系统中，阳极集电器要在阴极集电器之上。

作为选择，可将分层方法与表面力结合使用。在这一方法中，仅仅适合于与集电器连接的活性材料类型的薄层（ $\sim 10x$ 于活性微粒直径）被涂敷###。例如，沉积底部集电器，然后沉积一层合适的活性材料，然后是一层厚度为电池层额定厚度的自组织混合物，然后是一层另一种活性材料，然后是另一集电器，等等。由于活性材料的高负载（ $> \sim 50\%$ ），不会发生短路。

通过将这样的悬浮液浇铸在集电器上并在顶表面上沉积或层压第二集电器，得到了完成的电池。这一基本方法可扩展成各种制作方法和电池类型，包括，但不局限于可印刷微电池（例如，使用直接写入方法）、旋压厚膜电池、丝网印刷构图电池、陶瓷带厚膜电池和用于体电池的连续涂敷叠层。

b. 顺序组装。在这一方法中，制作第一高度“开口”有孔电极，例如烧结 LMCO，孔直径远大于相对电极材料的主要微粒尺寸。然后用电解质的前置体——例如 PEO 和电解质盐溶液——覆盖孔内空间。然后用包括相对电极材料——例如 MCMB——和可选的电解质前置体——例如 PEO 和电解质盐溶液——的混合物渗透这一涂敷所得物。

这一第一有孔电极结构部分或完全有存储材料形成，所用的工艺包括，但不局限于，压制、凝聚、或微粒或已涂敷微粒的沉积。微粒可选地进行热处理或烧结以改善有孔结构的强度和导电性。可去除成孔材料可用于形成该结构，也可使用下面的方法来形成该结构：结构的组成部分从液态或固态的相分离或沉淀，然后去除成孔材料。有孔层的层叠、

逐层添加或相减沉积方法——例如该结构的材料的光刻构图和选择腐蚀或三维印刷——或者这些方法的组合都可用于形成该结构。

在该第一有孔结构之上形成电子绝缘层，该层对于电化学器件工作过程中所输运的离子来说是导电的。电子绝缘层为有机或无机固态电解质，或随后用液态或固态电解质渗透来为该层提供离子导电性的隔板。电子绝缘层覆盖第一结构的内、外表面，形成该层的方法包括，但不局限于，用熔化状态的绝缘体渗透第一结构，用含有绝缘体成分的液体渗透，通过，例如化学或物理气相沉积或等离子体增强沉积从气相沉积绝缘体成分，第一结构的材料与气相或沉积材料反应形成表面绝缘层，电解或电化学沉积，或者这些方法的组合。绝缘层的形成需要一个或多个工艺步骤。在第一结构内表面上形成绝缘层之后具有基本张开的孔隙。

然后用第二电极材料或含有第二存储材料的复合混合物渗透绝缘体覆盖的第一结构中的张开孔隙，形成基本占据第一结构中的孔隙的第二穿插电极。第二穿插电极形成电子导电网络，与第一电极之间被插入电解质层电子绝缘。用一些方法来渗透第二电极材料，这些方法包括：作为熔化或气相物质被电镀或化学镀，作为随后干燥或反应形成第二电极材料的液态溶液，或作为第二电极材料在液体中的悬浮液。在悬浮液情形中，第二电极材料所分散在其中的液体可选地为液态或固态电解质，或溶剂中含有粘合剂或电解质成分，或含有改善第二穿插电极电子导电性的材料——例如精细碳或金属微粒，或者电子导电聚合物成分。在用第二导电材料渗透并且将第二集电器附加到该材料上之后，得到了包含穿插电极的器件。

可选地，用包含第二电极材料的液体渗透第一结构，第一结构与第二电极材料或流体其它成分的反应被用来形成电解质层。

可选地，用含有第二电极材料的悬浮液渗透第一结构，在两种电极材料之间产生排斥力，导致它们互相电子绝缘。制作穿插网络的混合方法包括使用开口有孔电极，它用作自组织系统中的第一材料。第二电极在电解质中的悬浮液渗透进该有孔网络（或者使用两步制作）。选择第二电极微粒（材料3）和电解质（材料3）以使它们表现出自组织系统所需

要的吸引和排斥力。这样，电解质将优选地覆盖有孔电极的侧壁，并且第二电极将优选地聚集在孔隙内。有孔电极和第二电极微粒的排斥特性将防止电极微粒在有孔形状的侧壁上沉积，从而避免系统的短路。

c. 逐层生长。在这一方法中，利用写入方法一次制作一层来制作电池。在这样的方法中，在合适的衬底上沉积具有预定长度、宽度和高度的各阳极、阴极和电解质微粒。各层顺序组成，直到达到电池的总厚度。功能要求为：(i) 阴极微粒必须与阴极集电器互连，(ii) 阳极微粒必须与阳极集电器互连，以及 (iii) 电解质必须将阳极网络和阴极网络互相分隔开。可使用的工艺包括喷墨印刷、激光诱导正向转移、基质辅助脉冲激光蒸发，以及光刻技术。

从下面的实施例中可以更完全地理解本发明的这些和其它实施方案的功能和优点。下面的实施例是为了示出本发明的益处，而不是作为本发明全部领域的例子。

实施例 1: 顺序沉积制作的锂电池

在溶剂中制备精细粉末锂存储阴极——例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 V_2O_5 、 Li_3Bi 、 Li_3Sb 或其它这种对于本领域的技术人员来说所熟知的阴极——的悬浮液，溶液含有粘合剂，以及可选的导电添加剂，例如碳，和其它赋予悬浮液特性使其能够用漏印、丝网印刷、喷墨印刷或平版印刷方法沉积成薄层的添加剂，上面所选的方法使得所印刷的层具有在所需尺度范围内的侧向分辨率。类似地制备另一悬浮液，它含有精细粉末锂存储材料，例如碳、Sn、Sb、Al、Zn、Ag、LiAl 或其它本领域的技术人员所熟知的阳极材料。逐层沉积阴极悬浮液和阳极悬浮液，给出上述周期性或非周期性网状或交叉梳状结构，如图 2A - 2D 所示。通过选择溶剂和粘合剂系统防止阴极和阳极之间的电子接触或短路，从而通过干燥，和/或沉积这些层形成了粘合剂的连续（浸润）表面层，从而在同一层中，阴极图形和阳极图形充分隔开。可选地，可在阴极和阳极图形的界面处的图形中沉积含有粘合剂且不含阴极或阳极或导电添加剂的第三悬浮液以保证阴极和阳极图形的电子绝

缘。

由例如铝或铜制成的金属箔或精细网格集电器用作衬底，在其上沉积各层。在某一实施方案中当阴极化合物形成第一连续层时使用铝，在另一实施方案中当阳极形成第一连续层时使用铜。在顺序沉积完成、组件被干燥并且可选地进行加热以使其凝固之后，可在叠层电池的表面加上第二集电器。可选地，顶部集电器通过印刷作为导电墨水形成，使用的技术像用于形成图形互连的那些技术，像电子器件制作领域本领域的技术人员所使用的那些。可选地，电池沉积在绝缘膜——例如，但不局限于，聚乙烯或像 E.I. Dupont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) 的 MYLAR® 膜这样的聚酯——上，随后可以从其上取下电池，并加上集电器以形成与阳极和阴极的接触。

粘合剂为，例如，固态聚合物电解质。这避免了在电池中使用液态电解质，并且，在某些情形中，用于在组合器件中将微粒安全地粘合在一起，同时使得液态电解质能灌注（流溢）通过整个电池。合适的固态聚合物电解质的实施例包括，但不局限于，（聚）环氧乙烷，其中加入了锂盐，例如高氯酸锂或锂 triflate。保持尺寸稳定——即电解质不溶解粘合剂——的粘合剂和液态电解质的实施例为（聚）二氟乙烯（PVDF）和乙烯基碳酸盐 - 二甲基碳酸（EC:DMC）的 1:1 摩尔比混合物，其中加入锂盐。

实施例 2：印刷和涂敷制作的电池

利用实施例 1 的材料和方法制备了具有网状或交叉梳状结构的第一电极——阴极或阳极。在印刷结构的自由表面上，形成粘合剂或聚合物电解质的连续膜。膜可以形成阳极和阴极之间的物理隔板。膜通过粘合剂溶液在印刷电极自由表面的自凝（浸润）而形成。可选地，通过用液态粘合剂或电解质溶液涂敷然后干燥，或者通过薄膜材料制备领域本领域的技术人员所熟知的气相沉积技术来形成表面膜。

对已形成的结构使用液态悬浮液的保形涂敷来制作反电极。后者的缩进以互补方式填充到第一电极结构中，留下光滑平整的外表面，随后

在其上制作集电器。可选地使用多次涂敷以实现保形填充。然后将系统干燥并可选地进行加热以凝固。在某一或两个表面上加上集电器以完成系统。

实施例 3: 模压加工和涂敷制作的电池。

在金属箔集电器或绝缘膜上的一层中浇铸或涂敷实施例 1 的材料及方法形成的一层第一电极——阴极或阳极。用对于本领域的技术人员来说是已知的方法形成这一层,使其具有适于厚膜工艺——例如丝网印刷、陶瓷带、网膜涂敷和类似工艺——的流变特性。然后用模具模压加工第一层的表面,留下具有所需尺寸的网状表面。在该成形表面上通过保形涂敷材料和实施例 2 中描述的工艺做上反电极。然后将组件干燥并可选地进行加热以凝固,并加上集电器。在模压加工步骤之前或之后、用反电极配方涂敷之前,涂上一层粘合剂或电解质的膜。

实施例 4: 相减构图然后填充

在金属箔集电器或绝缘膜上的一层中浇铸或涂敷实施例 1 的材料及方法形成的一层第一电极——阴极或阳极。可选地,电极作为悬浮液浇铸或涂敷在金属箔集电器上并烧制以得到存储材料的连续固态膜,或作为固态膜用本领域的技术人员所知的气相沉积工艺——例如溅射、蒸发、化学气相沉积——来沉积。第一电极层被相减构图,也就是,通过平版掩模然后利用化学或反应离子刻蚀、激光去除或厚、薄膜材料工艺中已知的其它这样的方法来除去材料以形成本发明的网状或交叉梳状电极布局。在第一电极之上可选地沉积粘合剂或电解质膜,然后用反电极通过实施例 2 和 3 的方法将其覆盖,从而保形填充第一电极中的图形。

实施例 5: 差示沉淀制作的渐变孔隙度电极

粉末加工领域中的技术人员都熟知,流体中微粒的斯托克司沉积速率是微粒尺寸和形状、微粒与流体——微粒在其中沉降——之间的密度差、以及流体粘度的函数。对于同一种微粒材料,更小的微粒会比更大

的微粒沉降得更慢，不等轴微粒——例如具有大的长度-直径比的棒或者具有大的宽度-厚度比的盘——的平均沉降速率小于体积均一的球状或各向等大微粒。还知道，高纵横比的微粒沉积得到的组装密度要小于相同材料的各向等大微粒。因此，用于在由粉末混合物或悬浮液制作的存储电极层中引入孔隙度梯度的方法用到了微粒尺寸和形状的组合。

悬浮液由阴极氧化物粉末制成，其中该粉末含有微粒尺寸和形状的分布。各向等大微粒与盘状微粒混合在一起，选择微粒尺寸以使各向等大微粒具有更大的斯托克司沉降速率。粉末由粘合剂（例如 PVDF）、精细导电添加剂（例如高表面积碳）和溶剂形成，制成可浇铸的悬浮液。形成的悬浮液使得从悬浮液中浇铸一层膜之后的几分钟到几小时内阴极氧化物微粒发生差示沉淀。该膜浇铸、印刷或涂敷在金属箔集电器或绝缘膜上，在其上，在重力的作用下发生差示沉淀，导致电极靠近金属集电器的部分中各方等大微粒的更高的组装密度，以及原理金属集电器处不等轴微粒的更低的组装密度。这在电极中引入了所需的孔隙度梯度。在干燥之后，用隔板和反电极层压电极，并用有机液态电解质灌注以制成电池。可选地，使用具有高电子电导率的阴极氧化物，例如 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ ，而不使用碳添加剂。

以类似的方式制作渐变孔隙度碳阳极，使用的碳粉末含有各向等大微粒形状和不等轴微粒形状以及密度差以便调节斯托克司沉降速率的混合物。在某一情形中，MCMB 用作各向等大碳微粒，它沉降得更快并在靠近集电器处形成更致密封装的区域；具有盘状微粒形状的薄片石墨用作不等轴碳微粒，它沉降得更慢并在靠近隔板处形成更低封装密度的区域。通过选择微粒形式的相对总量以及 MCMB 与薄片石墨微粒的尺寸可调节孔隙度梯度。

实施例 6: 短效填料的差示沉淀制作的渐变孔隙度电极

在这一实施例中，与实施例 5 一样，使用悬浮液来形成电极的浇铸、印刷或涂敷层。然而，电极存储材料与一种或多种固态添加材料——它们在加热时会被除去从而留下孔隙——一起混合在悬浮液中。因此，被

除去的固态材料是一种“短效的”成孔材料。选择电极存储材料和短效成孔材料的密度、微粒尺寸和尺寸分布、以及微粒形状以提供不同的斯托克司沉降速率，使最终的产品在靠近集电器处具有更致密组装的存储材料而在靠近隔板处具有更不致密组装的存储材料。

在某一情形中，存储材料为氧化物阴极，例如 LiCoO_2 、 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 或 LiFePO_4 。短效成孔材料为 MCMB，其所具有的微粒尺寸使得它具有比阴极氧化物更低的斯托克司沉降速率。制备了悬浮液，它含有这两种固体，还含有溶剂且可选地含有粘合剂，选择特定配方以使阴极氧化物和 MCMB 能够发生差示沉淀。悬浮液浇铸、印刷或涂敷在金属集电器上，并在氧化环境中烧制以热解 MCMB 并烧结阴极氧化物以形成相连层。烧结的多孔阴极层在 MCMB 被除去之后含有所需的孔隙度梯度。

在另一情形中，短效成孔材料由熔点在大约 0°C 到 800°C 之间的有机或无机化合物微粒组成。悬浮液的制备和浇铸过程在化合物熔点之下进行。随后，浇铸、印刷或涂敷的膜在有机化合物熔点之上加热使其从有孔电极中流出或蒸发掉，留下所需的孔隙度梯度。

在又一实施方案中，短效成孔材料为具有高蒸气压的固体，例如萘或冰，通过升华而不是熔化被除去，留下所需的孔隙度梯度。

实施例 7: 用于自组织双极结构的材料选择

对于阴极来说，由于其与未掺杂 LiCoO_2 相比更高的电子电导率，选择 Mg 掺杂 LiCoO_2 (5% 摩尔百分比掺杂) 作为锂化材料。这有助于在阴极微粒的渗透网络中获得高的电子电导率。阳极可以是 MCMB (内消旋碳微珠)，一种 Osaka Gas Company 开发的已广泛用于商业锂离子电池中的石墨碳。这一材料具有球状外形和 $2 - 25\mu\text{m}$ 范围内的尺寸，使得能够发生足够会的 Li 离子扩散以得到高的放电功率密度。注意到 Mg- LiCoO_2 /MCMB 系统与现有锂离子电池在电压上是完全兼容的，可作为现有技术的直接替代品。

表 1 列出了可用作材料 2 的固态聚合物电解质。它们中的每一种在

用锂盐适当掺杂之后都可以作为良好的锂离子导体。例如，80wt % PEO/20 重量百分比 LiClO_4 或者掺有 20wt % LiClO_4 的 80wt % PAN 都可作为合适的电解质。这些聚合物具有的折射率为 $n=1.46-1.54$ (PEO)、1.52 (PAN) 和 1.59 (PS)。它们可在熔化状态下加工，也可溶解在合适的高折射率溶剂——例如二碘甲烷 ($n=1.749$)、DMF ($n=1.427$) 或 DMPU ($n=1.489$)——中。对于纯聚合物或溶剂-据湖讹误溶液，这种介质可获得 $n=1.45-1.59$ 范围内的折射率。

Mg 掺杂 LiCoO_2 以及 MCMB 都可以是具有高折射率的导电固体。为了得到负的 A_{123} ，可用折射率低于电解质的聚合物覆盖它们中的一种或另一种，得到 $n_1 > n_2 > n_3$ 。这一涂层还具有足够的电子电导率以保持微粒网络的渗透性。电子导电聚合物聚(o-甲氧基苯胺)(POMA)或聚(3-辛基噻吩)(POTh)与 PVDF ($n=1.42$) 的掺合物在低导电成分体积分数 ($\sim 10\%$) 下也能得到足够的电导率 ($\sim 10^{-4}\text{S/cm}$)。在这些体积分数下，可得到低于 SPE ($n=1.46-1.59$) 的折射率 ($n \sim 1.42$)，导致负的 A_{123} 。

在本发明实施方案的另一实施例中，掺杂 LiCoO_2 可用作阴极，当使用建议的与实施例 1 相同的电解质时，可用 POMA/PVDF 或 POTh/PVDF 掺合物将其覆盖以给出负的 A_{123} 。阳极可以为纯的非锂化金属，它具有高的折射率，产生大的负 A_{123} 和强排斥分散力。这一组合对于图 18 所示的简化印刷电池来说尤其适合，因为金属阳极可作为连续膜来沉积。

在本发明实施方案的另一实施例中，未锂化 V_2O_5 可用作阴极，与锂化阳极一起使用。在电池系统中所用的过渡金属氧化物中， V_2O_5 很不寻常，具有低的折射率，低至 $n=1.4$ 。当与 LiAl 或高折射率 Li 金属阳极和表 1 中列出的具有 $n=1.45-1.59$ 的 SPEs 一起使用时，可得到负的 A_{123} 。这一组合通常不需要微粒的覆盖。它也适用于图 18 中的简化印刷电池结构，因为 Li 和 LiAl 可很容易地通过蒸发沉积成薄膜。这一电池系统相对于根据实施例 1 和 2 制作的那些 (3.6V) 来说具有更低的电池电压 ($\sim 2.5-3\text{V}$)。

在本发明实施方案的另一实施例中，由于其低折射率 ($n \sim 1.55$)，未覆盖 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 可用于阴极，具有 1.6391 的折射率的 1,3-二碘丙烷可

用作材料 2 和 PEO——用作粘合剂——的溶剂。未锂化 Al 箔可用作阳极。这些材料可以下面的体积总量来组合并浇铸到 Al 箔上: $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 9.78%、PEO (200,000 M.W.) 10.67% 以及 1,3-二碘丙烷 79.54%。然后可用液态电解质注满该分层结构。Al 箔用作阳极集电器和阳极。Al 箔还可以附在浇铸层的顶表面上与阴极接触, 用作阴极集电器。

在本发明实施方案的另一实施例中, 由于其低折射率 ($n \sim 1.55$), 未覆盖 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 可用于阴极, 具有 1.749 的折射率的 1,3-二碘丙烷可用作材料 2 和 PEO——用作粘合剂——的溶剂。精细 Sn 粉末可用作阳极。材料可组合并浇铸到 Cu 箔上。在使 Sn 部分烧结且 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 部分注入, 并且部分分凝留下二者的穿插网络之后, 可蒸发去掉二碘甲烷。Cu 箔用作阳极集电器。也可在浇铸层的定表面上附上 Al 箔与阴极接触, 用作阴极集电器。

实施例 8: 利用表面之间的排斥力形成在导电固体之间的电学和电化
学结

在这一实施例中, 电子导电聚合物掺合物为材料 1, 溶剂 - 聚合物混合物为材料 2, 而石墨碳为材料 3。选择材料以使 Hamaker 常数 A_{123} 为负, 导致电子导电固体 1 和 3 之间的排斥力。材料 1 为含有 10wt% 导电聚合物聚(o-甲氧基苯胺)(POMA) 和 90wt% 绝缘聚合物聚(偏二氟乙烯)(PVDF) 的掺合物。这一掺合物是电子导电的同时具有低折射率。材料二为二碘甲烷(DIM) 和聚环氧乙烷(PEO) 的溶液, 具有中等折射率。材料 3 为 MCMB 石墨, 具有高折射率。制备了像图 18 中所示那样的印刷电池结构。

聚(o-甲氧基苯胺)(POMA) 在添加酸——例如盐酸(HCl)、三氟醋酸(TFA) 或甲苯磺酸(TSA)——之后具有电子导电性。90wt% 聚(偏二氟乙烯)(PVDF) 与 10wt% POMA 混合。低的 POMA 分数使得具有合适的电子电导率同时又从 PVDF 的良好机械性能中得到好处。首先制备 PVDF 和 TFA 掺杂 POMA 溶解在 DMF 中的储备溶液。通过 70°C 下大约 20 分钟的搅拌, 分子量 534000 的 PVDF 溶解在 DMF 中,

浓度达到 0.0989 g/ml。通过首先在 70°C 下在 DMF 中溶解 POMA 翠绿亚胺基，然后加入 TFA 制备了含有 DMF 中 0.0171 g/ml POMA 和 9 vol % TFA 的储备溶液。利用这些储备溶液，制备了在最后干燥膜中能得到 10 wt% POMA/90 wt% PVDF 的混合物。从这一溶液浇铸在玻璃上并且在真空、室温下干燥 12 h 的膜被除去，形成无需支撑物的导电膜。该膜的电导率测得为大约 10^{-4} S/cm。PVDF 具有 1.42 的计算光学折射率。在 633 nm 波长下对导电膜进行椭圆偏光法测量显示它具有 $n_1=1.46$ 的折射率。

制备了分散在 DIM 和 PEO（分子量 200000）溶液中的 MCMB 悬浮液（平均微粒尺寸 25 微米）。PEO 构成了聚合物和溶剂总体积的 10 vol%。利用 254 μm 厚的模版将悬浮液浇铸到玻璃上。之后，在悬浮液还湿润时，马上将干燥的导电聚合物掺合物薄片放置于悬浮液定表面上。然后在真空、室温下将样品干燥 12 h。干燥后 POMA/PVDF 掺合物的厚度为 15 - 30 μm 厚，而 MCMB/PEO 层的厚度大约为 100 μm 厚。

由于 MCMB 的密度小于 DIM，MCMB 微粒会流向导电聚合物。在那里，它们与聚合物形成良好的电学连接。然而，二碘甲烷的折射率为 $n_2=1.7411$ 而 MCMB 的为 $n_3=2.5$ 。这样， $n_1 < n_2 < n_3$ ，会出现负的 Hamaker 常数 $A_{123} < 0$ ，导致材料 1 和 3 之间的排斥相互作用。在通过干燥除去 DIM 之后，留下绝缘 PEO，将导电聚合物和 MCMB 互相电子绝缘开。

电学测量显示了这一情况的发生。沿干燥 MCMB/PEO 膜，间距 3 - 4 mm 的探针之间测到了 60 Ω 的点间电阻，而间距 2 cm 的探针测到了 360 k Ω 。沿 POMA/PVDF 膜，间距 3 - 4 mm 的探针之间测到了 0.5 M Ω 的点间电阻，而间距 ~ 1.5 cm 的探针测到了 1 M Ω 电阻。然而，导电聚合物膜和 MCMB/PEO 膜之间的两点测量显示出高得多的电阻。对于使用悬浮液中 60 Vol% MCMB 和 40 Vol% PEO 的样品来说，测到了两层之间最小 1.2 M Ω 的电阻。当使用 40 Vol% MCMB 和 60 Vol% PEO 时，两层之间的电阻为大约 2 M Ω 。这样，如果两层之间电子短路，那么就不会出现两导电层之间 0.7 M Ω 至 1.5 M Ω 的附加界面电阻。制备了五份各种 MCMB/PEO 比例的样品，每种情形中都观察到了类似的结果。

这一实施例示出，在两种固体之间具有排斥分散力的系统中会发生两种电子导电固体之间的电子绝缘。在这一实施例中，不仅 POMA/PVDF 和 MCMB 各自是电子导电的，而且还已知，当存在含有锂盐的电解质时，它们都能够电化学存储电荷。对于锂电池，POMA 和有关的化合物聚苯胺已知可用作正存储电极，而 MCMB 石墨是总所周知的负电极材料。这样，此处说明的结不仅是电学结，而且还是电学结。

实施例 9: 自组织穿插电化学器件的制作

器件包含下列部件。

阴极集电器: Al

阴极 CC 涂层: 10% PEDT (30 nm) 与 90% PTFE 粉末

阴极: LMCO (3% MgO) (密度 ~ 5 g/cc)

密封剂: 10% PEDT (30 nm) 与 90% PTFE 粉末

阳极: 6 微米 MCMB (密度 2.1 g/cc)

阳极集电器: Cu

电解质: PEO + LiClO₄

溶剂: DIM + AN

被覆盖的阴极集电器。用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDT-PSS) 和聚四氟代乙烯 (PTFE) 的导电聚合物掺合物覆盖铝 (Al) 盘用作阴极集电器。涂层具有使其吸引阴极材料钴酸锂镁并排斥碳阳极 (MCMB) 的折射率。

制备了涂敷溶液，它由以下几部分组成: 10 wt% PEDT-PSS，来自 Bayer Corp，商标名 Baytron P (一份 (聚(乙烯二氧噻吩)和 2 份聚(苯乙烯磺酸)); 86.6 wt% 的 Teflon，来自 Dupont (Grade MP1100; 窄的微粒尺寸分布 - 1.5 至 4 微米); 3.3 wt% 非电离氟化表面活性剂，DuPont Zonyl FSN，一种全氟乙氧化表面活性剂; 平衡水。1.45 克 1.3 wt% 的 PEDT-PSS 分散体置于带有磁力搅拌棒的玻璃瓶中。加入 0.611 克水搅拌。稀释后加入 126 微升 5wt% Zonyl FSN，然后加入 145 微升 N-甲基-2-吡咯烷酮。最后，加入 0.163 克 Teflon MP1100 粉末，将这一混合物搅拌至

少 1 小时，或优选地，超声处理 5 分钟。计算可知所得分散体为 7.54wt % 固体。

用超重型 Reynolds 铝并冲压出 9/16 英寸直径的圆盘来制作铝盘。每个圆盘都打磨光滑然后在丙酮中清洗 2 分钟然后用乙醇清洗 2 分钟然后干燥。然后将每个圆盘用低粘度粘合剂装配到玻璃板上，并通过施加 50 毫升刚才所描述的液体来用涂敷分散体覆盖圆盘的钝化面。圆盘在 75°C 下干燥 40 分钟，然后在 150°C 下干燥 1 小时。干燥后的涂层厚度为 20 微米。测得直通导电性为 5 欧姆（对于 0.25 英寸的接触直径）。这相应于 $1.26 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 的体电导率。

被覆盖的阴极材料。阴极材料为钴酸锂镁(LCMO)，可根据“*LiCoO₂ 的电子电导率及其通过镁掺杂而得到的改善 (Electronic Conductivity of LiCoO₂ and its Enhancement by Magnesium Doping)*”*Journal Electrochem Soc, 144,9,3164,1997* 来合成。LCMO 具有大约 5 g/cc 的密度以及大约 4 微米的平均晶粒尺寸。正如此处所讨论的，像密度这样的特性是对于自组织过程中微粒的重力沉降很有意义的因素。晶粒尺寸是器件稳定性的因素，因为微粒的体积改变不应大于器件尺寸，否则就会发生短路。

通过喷雾干燥工艺用 90% 重量百分比 PTFE 和 10% 重量百分比聚(3,4 乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯 (PEDT-PSS) 的混合物密封 LCMO。覆盖 LCMO 以提供厚度大约 35 nm 时大约 5 S/cm 的导电涂层。这给出了大约 5% 的体积微粒负载。

将 PEDT-PSS (PS ~ 30 nm, Baytron-PH, H C Starck) 的 1.3wt% 水分散体与 PTFE (PS 0.05-0.35 微米, Zonyl PTFE K-20, DuPont) 的水分散体——它通过在纯水中的耗尽性渗析而不含有表面活性剂——混合。制备了 PEDT-PSS/PTFE 混合物以使固态 PEDT-PSS:PTFE 之比为 1:9。计算了加入这一混合物中的 LCMO 粉末的体积，LCMO:(PEDT-PSS+PTFE)的体积比为 95:5。在 PEDT-PSS/PTFE 混合物中加入体积等于 LCMO 的计算体积的水来将其稀释，然后在高度剪切混合下加入 LCMO 以得到彻底分散的混合物。于是这一混合物具有体积

比大约 50 % 的固体负载，以及 LMCO:PTFE:PEDT-PSS 质量比 95:4.5:0.5。

下面给出根据上述过程的配方的一个实施例：

		密度	wt %	质量	活性材料质量	水质 量	活性材料体 积
成分	PEDT-PSS	1.1	0.013	1	0.013	0.987	0.011818182
	Teflon 乳胶	2.2	0.6	0.195	0.117	0.078	0.053181818
	LMCO	5.2	0.5	32.11	32.11	0	6.175
	水	1	1	6	6	6	6

然后将这一混合物喷雾干燥以形成用 PEDT-PSS/PTFE 密封的 LMCO 微粒。

作为选择，LMCO 可以通过机械熔化工艺用 90 % 重量百分比 PTFE 和 10 % 重量百分比聚(3,4 乙烯二氧噻吩) - 聚苯乙烯磺酸盐 (“PEDOT-PSS”) 的混合物来密封。如上混合 LMCO、水、PEDOT-PSS 和 PTFE 乳胶，并用机械熔化工艺处理混合物。材料在设备中受离心力作用而挤压在设备内壁上。于是微粒被钳制在侧壁和旋转的“内头”之间，它们在这一间隙中所受到的剪切力导致它们熔合在一起。部分熔合（覆盖）的微粒不断地循环以得到均匀的表面涂层。这一工艺促进了具有更均匀纵横比的密封 LMCO 微粒的形成，因为剪切力还打磨了已完成的表面。

自组织浆制备。电解质为固态聚合物电解质，包括聚环氧乙烷(PEO)合高氯酸锂 (LiClO_4)。为了促进自组织，点击该之溶解在溶液中，其中加入固态电极成分。

通过在密闭容器中 50°C 下搅拌加热 1 小时，具有分子量 200000 的聚(环氧乙烷)(PEO, 1g)——例如 Polyox® WSR N80, Dow Chemical Co.——溶解在 10 ml 乙腈中。下一步，在溶液中加入 0.15 g 无水高氯酸锂 (Li:O 比 1:16)，搅拌直到盐完全溶解；然后加入 10 ml 二碘甲烷。PEO-Li 盐合成溶液通过加入预定总量的正、负活性材料而用来制备浇铸浆。

以阳极-阴极容量比 1.05 的比例在已溶解的电解质中混入平均晶粒尺寸 ~5 微米的内消旋碳微珠 (MCMB) 和密封 LMCO。干燥混合物的固体负载为 ~70%。MCMB 与电解质溶液组合并在 ~70°C 下进行磁力搅拌。一旦 MCMB 完全浸润, 马上加入密封阴极。混合物在 ~70°C 下进行磁力搅拌直到彻底混合。

电化学器件的自组织。 混合物用于制备高表面积界面电池。热的自组织浆被灌入丝网印刷机的储料器中。各个电池部分以下列尺寸被印刷到模版中: 最终的电池堆宽度和长度 (例如 32 mm 乘以 48 mm) 以及 0.1 mm 的厚度。浆料浇铸在已覆盖阴极集电器——例如上述 PEDT-PSS/PEFT 覆盖的集电器——上。在模版顶上放置开口网格阳极集电器。在真空固化之后, 所得对称电池的能量密度预期可达大约 600 Wh/l。堆叠了 23 个部分, 每部分之间都有一层 MYLAR® 薄层, 从而总的电池厚度为 2.4 mm。所得对称电池的能量密度预期可达大约 575 Wh/l。

作为选择, 堆叠了 14 个单独的部分, 交替部分翻转, 从而 (i) 相邻部分的阴极和阳极集电器互相接触, (ii) 总的电池厚度为 3.5 mm。所得对称电池的能量密度预期可达大约 600 Wh/l。

实施例 10: 利用表面之间的排斥分散力形成在导电固体之间的层叠电化学电池

在这一实施例中, 示出两种分别作为电化学电池正、负电极材料的导电固体——它们之间通常表现出吸引分散力相互作用——通过用低折射率导电膜覆盖某一端部固体以引入排斥分散力从而使二者互相电子绝缘。所得结构为电化学电池。

使用银金属——已知它能够与锂熔合成组分 AgLi ——作为负电极材料。锂存储阴极材料 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ (LMCO) 用作另一导电端部固体。二碘甲烷用作插入液体, 其中溶解了 PEO。由于银和 LMCO 都具有大于插入液体的折射率, 可得到吸引分散力 ($A_{123} > 0$)。因此用低折射率导电聚合物掺合物覆盖银以引入排斥分散力。这得到了银和 LMCO 之间的电子绝缘。

制备了电子导电和电化学活性 POMA 和绝缘聚丙烯腈 (PAN) 的掺合物。PAN 在掺入 LiClO_4 时是相当好的聚合物电解质, 在室温下具有大约 $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 的电导率值。这样, 当用作涂层时, 这一掺合物满足了低折射率、电子和离子导电的要求。它也是正电极材料, 因为它含有电化学活性 POMA。如实施例 8 中描述的那样制备 POMA 储备溶液。制备了在 DMF 中的浓度为 0.0989 g/ml 的 PAN 储备溶液。POMA 和 PANLiClO_4 储备溶液以等于 10 wt% POMA 和 90 wt% PAN 的比进行混合。这一溶液用于覆盖银金属箔衬底。被覆盖的衬底在真空、室温下干燥 12 小时, 移入充满氩气的手套箱中。通过在 50°C 下加热同时搅拌制备了 PEO/DIM 溶液中 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ (LMCO) 的悬浮液, 其中 PEO 构成了聚合物和溶剂体积的 10vol%。浆这一 LMCO/PEO/DIM 浆料浇铸到覆盖有 POMA/PAN 膜的银衬底上。LMCO——密度大于 DIM——在重力作用下向 POMA/PAN 膜沉降。层叠组件在真空、室温下干燥 12 小时。

不同的 LMCO/PEO/DIM 浆料样品浇铸在玻璃上并在室温、真空下干燥 12 小时以进行电导率测量。对于 $100\mu\text{m}$ 厚的干燥 LMCO/PEO 膜上相隔 3-4 mm 放置的两个探针, 得到了 1-2 $\text{M}\Omega$ 的电阻。对于覆盖 POMA/PAN 的银箔, 沿 POMA/PAN 层向银箔厚度方向测得的两点间电阻为大约 $1 \text{ M}\Omega$ 。然而, 当在覆盖有 POMA/PAN 导电掺合物的 Ag 箔上浇铸 LMCO/PEO 层并干燥之后, 整个三层的两点间电阻大于 $5 \text{ M}\Omega$ 。这表明在存在插入液体——含 PEO 的 DIM, 具有介于 POMA/PAN 和 LMCO 之间的折射率——的情况下实现了两层导电膜 POMA/PAN 和 LMCO 之间的电绝缘。在两种导电材料之间引入了大约 $4 \text{ M}\Omega$ 的附加界面电阻。

然后将样品置于不锈钢电化学电池中, 并用含有 1:1 体积比的乙烯基碳酸盐 (EC):二乙烯基碳酸盐 (DEC) 并掺有 1M 浓度的 LiPF_6 的液态电解质灌注。在电池的负、正端观察到了 0.72 V 的开路电压, 显示通过本发明的方法制作了电化学电池。

实施例 11: 利用阴极存储材料和被覆盖的阳极存储材料之间的排斥分散力形成的分层电化学电池

在这一实施例中, 使用实施例 8 的导电 POMA/PVDF 涂层来覆盖实施例 11 中这样的银负电极。然后在被覆盖的银电极上浇铸 LMCO 在 DIM 中的悬浮液, DIM 中含有作为粘合剂的聚苯乙烯 (PS)。所得电化学电池具有锂离子电池的电化学特性。

如实施例 8 那样制备 POMA/PVDF 掺合物, 并浇铸在直径 3/8 英寸 (0.95 cm) 厚度 100 μm 的银箔圆盘上。干燥之后, 制备 LMCO 粉末和 PS 在 DIM 中的悬浮液, 其中 LMCO 与 PS 之比为 50 vol% 的 LMCO 和 50 vol% 的 PS。PS 通过加热到 70°C 并搅拌而溶解到 DIM 中。PS 具有 50000 的分子量, 为 PS 和 DIM 总体积的 10 vol%。将 LMCO 悬浮液浇铸到被覆盖的银衬底上之后, 将分层组件在真空、室温下干燥 12 小时。然后将样品置于不锈钢电化学电池中并用液态电解质注满, 电解质由 1:1 体积比的乙烯基碳酸盐 (EC) 和二乙烯基碳酸盐 (DEC) 组成, 掺有 1M 浓度的 LiPF_6 。

组装起来之后, 三个这样的电池显示出大约 100 mV 的开路电压, 显示制成了电化学电池。图 19 示出在 10 mA/g 的充电速率下, 在某一电池上测得的电压 - 容量曲线。容量和充电速率由供给电池的恒定电流相对于电池中存在的 LMCO 的质量计算得出。充电曲线再从 2.7V 到 3.6V 之间显示出稍微倾斜的电压平台。将 Li^+ 从 LMCO 移出并插入银中的热力学电压为 3.3 伏特。这样, 这一电池所观测到的电压与预期的电压相一致。注意到, 虽然聚苯胺和 POMA 已知作为锂电池的正电极都具有电化学活性, 但是在此情形中, 对负电极银加上 POMA/PVDF 涂层, 因此排除在作为电化学活性物质之外。

这样, 这一实施例示出, 可制作表现出锂蓄电池充电特性的电化学电池。

实施例 12: 利用磷酸锂铁和 MCMB 之间的排斥分散力形成的自组织电化学电池

在这一实施例中，示出磷酸锂铁阴极和 MCMB 石墨阳极在存在通过使用二碘甲烷-聚苯乙烯 (DIM-PS) 混合物作为插入材料而引入的排斥分散力时形成电化学电池。所得电池表现出类似于使用相同电极材料的传统锂电池的放电特性。

这一系统依赖于二碘甲烷的高折射率 ($n=1.7411$) 来提供磷酸锂铁阴极存储材料 (在 700°C 下合成的粉末) 和 MCMB 石墨阳极存储材料之间的排斥。在自组织之后，通过干燥除去二碘甲烷，留下聚苯乙烯作为在位隔板。

在这一实施例中，使用铝箔作为阴极集电器。在这一集电器上涂上实施例 8 的 POMA-PVDF 涂层，以给出二碘甲烷-聚苯乙烯混合物中磷酸锂铁与集电器之间的吸引以及 MCMB 石墨与集电器之间的排斥。阳极集电器由做成低硬度悬臂形状的 Cu 网格材料组成。

制作活性浆料 200，它在二碘甲烷-聚苯乙烯混合物中含有导电的 2% Nb 掺杂的磷酸锂铁和 MCMB 石墨。特定地，在 $\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下在 0.66 ml 二碘甲烷中溶解 0.122 g 聚苯乙烯 (MW 50000)。在其中加入 0.10 g MCMB 石墨，然后加入 0.254 g 2% Nb 掺杂的磷酸锂铁。然后在 $\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下将这一混合物 200 混合 30 分钟，之后用吸管将其滴到用 POMA-PVDF 涂层 202 覆盖的 Al 集电器 201 上。然后将绝缘体 204 支撑的 Cu 网格悬臂 203 翻转与还是液态的活性浆料接触，之后活性浆料自组织成所需结构，磷酸锂铁与被覆盖的 Al 集电器短路，而 MCMB 与 Cu 网格集电器短路。使用网格集电器 (未示出) 在干燥过程中加速溶剂的去除，并使聚苯乙烯在干燥过程中的侧向迁移/分凝最小化，在使用固态集电器时会发生这一现象，其中所有溶剂都必须从集电器边缘离开系统。图 20 示出电池最终结构的示意图。在真空下干燥之后，注入液态电解质 (掺有 1 M LiPF_6 的 1:1 EC:DMC)，并在小型密封井里密封整个电池，通过 O 环防止电解质流失。悬臂设计的使用将电池有源区的应力最小化，反过来也使聚苯乙烯在位隔板上的应力最小化，而这一应力在某种程度上通过膨胀软化了液态电解质。用这种方式制作的电池可充电到根据电池中磷酸锂铁总质量预期的实际容量的 $\sim 30\%$ ，保持电压，表明阳极和阴极网络

之间没有内部短路。

实施例 13: 利用作为阴极存储材料的磷酸锂铁和作为阳极存储材料的石墨之间的排斥分散力形成的分层电化学电池

在这一实施例中，示出磷酸锂铁阴极和 MCMB 石墨阳极在存在通过使用二碘乙烷作为插入材料而引入的排斥分散力时形成电化学电池。所得电池表现于与使用相同电极材料的传统锂电池类似的充电 - 放电特性。

LiFePO_4 (LFP) ——它在自然界中作为组分为 Li(Fe,Mn)PO_4 的磷酸铁锂矿存在——具有大约 1.69 的低折射率。然而， LiFePO_4 是电子绝缘的。 LiFePO_4 掺杂小浓度的某金属时被弄得具有高电阻。作为 850°C 下热处理形成的致密烧结小球制备得到的 1% Nb 掺杂的 LiFePO_4 在波长 633 nm 处具有 $n=1.78$ 的折射率。掺杂其它元素的导电组分具有类似的折射率。1,2-二碘乙烷 (DIE) 用作电解质溶剂，具有 1.871 的折射率，介于 LFP 和 MCMB 的折射率之间，导致负的 Hamaker 常数， $A_{123}<0$ 。DIE 熔点 83°C ，在室温下为固体。PS 在 100°C 下可溶于 DIE 中。

铝箔用作阴极集电器。铝箔用导电 Al 掺杂 LFP 粉末和 PVDF 粘合剂在 DMF 溶剂中的溶液来覆盖。固体的比例为 80 vol% 的 LFP 和 20 vol% 的 PVDF。悬浮液覆盖在铝箔上并在空气中、 50°C 下干燥，给出大约 50 μm 厚的膜。这一 LFP 材料的烧结小球表现出 $\rho = 1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。当在覆盖在铝上的 LFP/PVDF 顶上溅射 1 cm^2 Au 时，测得贯穿该层的电阻为 3 - 5 Ω 。

含有 60Vol% 的 MCMB 和 40Vol% 的 PS (50000MW) 的混合物与 DIE 混合。PS 构成聚合物和 DIE 溶剂总体积的 10 vol%。该三种成分的混合物在密闭玻璃容器中在 100°C 下加热直到 PS 完全溶解。然后将这一混合物快速冷却到室温，用于制备涂层。将 MCMB/PS/DIE 混合物置于覆盖了 LFP 的铝箔顶上，并加热到 100°C ，在此温度下 DIE 熔化并蒸发，在 LFP 层顶上留下 MCMB 和 PS 固态膜。在 MCMB/PS 涂层的顶侧加上铜集电器。

相距 1 cm 的探针所测得 MCMB/PS 层上的两点间电阻为 1 - 5 k Ω 。然而，贯穿分层组件的两点间电阻测量显示出大于 30 M Ω 的电阻，表明导电 LFP 层和导电 MCMB 层互相电子绝缘。

然后将这些分层电池置于不锈钢电化学电池中并注入由 1:1 体积比的乙烯基碳酸盐 (EC) 和二乙烯基碳酸盐 (DEC) 组成并掺有 1M 浓度的 LiPF₆ 的液态电解质。然后在室温和 50°C 下进行电静态测量。

图 21 示出室温下工作的电池的充电曲线的一部分。室温下 LFP 和 MCMB 之间的热力学电压为 3.25 V。图 21 的结果示出稍高于这一值的平台电压——尽管存在偶然的电压下降。然后将同一个电池加热到 50°C，以相同的电流率充电。观察到了图 22 的充电/放电曲线。这里，电压平台具有大约 3.5 伏特的中点值，正如这一电化学连接所预期的。在放电时，观察到了更大的极化现象，可见放电容量在 1 V 以下。

图 23 示出 50°C 下随后的循环周期中的同一电池。在随后的周期中，可见接近 3.7 V 的充电平台电压，而放电容量可见在 1 V 以下。这一分层结构的周期行为非常接近于具有聚合物隔板和有机液态电解质的传统电池中形成不加入碳添加剂的电极的导电 LFP 与锂金属反电极一同测量时所表现出来的行为。于是，这些结果显示根据本发明可以制作锂可充电电池。

实施例 14: 交叠层自组织电池

在这一实施例中，分别制备阴极和阳极悬浮液，并作为交叠层来印刷，从而交叠区域不会出现互扩散并形成穿插电极，同时非交叠区域作为集电器或容易连到集电器上。结构如图 24 所示。如实施例 8 或 12 中那样利用二碘甲烷作为溶剂制备粉末悬浮液，除了悬浮液只含有阴极粉末或被包裹的阴极粉末作为锂存储电极材料。制备类似的悬浮液，只包含 MCMB 阳极粉末。首先将阳极悬浮液作为一层来印刷或浇铸或喷雾沉积，然后在它还充分湿润时，在顶部印刷或浇铸或喷雾沉积阴极悬浮液，从而两层印刷层充分交叠，如图 24 所示。由于 MCMB 具有小于 DIM 溶剂的密度，它会浮起来。另一方面，阴极粉末会在悬浮液中下沉。在

重力作用下，阳极微粒上浮而阴极微粒下沉，形成只在同种类型的微粒之间保持电子连接的穿插电极。随后将组件干燥。在富 MCMB 边加上铜金属集电器，在富阴极边加上铝集电器，得到锂电池。

可选地，阴极悬浮液或阳极悬浮液的非交叠边浇铸在预先沉积的集电器上，在其上分别加上阴极和阳极微粒，如前面的实施例中所描述的。这样，分别制成了与阴极网络和阳极网络的电子连接。

可选地，这些层以不连续条形印刷或浇铸或喷射在绝缘支撑表面上，形成隔离的电池，或者单个电池串连或并连在一起的图形或阵列。可选地，这些层作为连续条印刷，形成长条电池，然后滚轧或切割并叠起来。

可选地，随后用提供密闭性的聚合物或无机材料覆盖或密封电池组件。

实施例 15: 带有边集电器的自组织电池

在这一实施例中，将含有阴极和阳极微粒如实施例 8 或 12 那样制备的自组织电池悬浮液作为单层印刷或浇铸或喷雾沉积。在悬浮液还充分湿润时，将实施例 14 所描述的只含有阴极和阳极的悬浮液涂在自组织电池层的表面或边缘。所得结构示于涂 25 中。唯阴极悬浮液含有阴极微粒，这些阴极微粒在含有两种微粒的悬浮液中自吸引阴极微粒。唯阳极悬浮液含有阳极微粒，这些阳极微粒在含有两种微粒的悬浮液中自吸引阳极微粒。在这一方式中，对穿插阴极和穿插阳极结构制作各自的接线端。集电器如实施例 14 中描述的那样与阴极或阳极悬浮液相连。

实施例 16: 胶体微粒对集电器的选择吸附制成的自组织电池

图 26 示出这一实施例的原理。通过利用某一类型的胶体微粒对集电器和对同一类型的微粒的吸引在某一集电器选择吸附阴极微粒而在另一集电器选择吸附阳极微粒来制作器件，器件可以是平面的并用于薄层结构中，包括可与其它材料——例如织物——层叠的柔性层。在电绝缘的共用支撑表面上沉积阴极集电器和阳极集电器，它们彼此非常接近。选择每个集电器的侧向宽度以及二者之间的间距以在电池工作过程中允许

二者之间足够的离子扩散，从而可充分利用电池的存储容量。更细微的间距使得工作过程中阳极和阴极之间可进行更快的离子输运，得到更高的功率密度。这两个集电器可以用很多种图形来制作，从简单的相邻条形到简单或复合穿插图形或网格。

集电器和微粒的尺寸可小至一个纳米，或大至许多微米。例如，在纳米尺度上，可使用单个碳纳米管作为阳极集电器，其上吸附了超细石墨微粒或富勒烯(fullerene)作为阳极存储化合物，还可使用类似尺寸的一个阴极微粒和阴极集电器，得到纳米电池。或者，可使用侧向尺寸 0.1 至 200 微米的电极平版印刷构图或微接触印刷图形，以类似尺寸的阴极和阳极存储材料微粒制作可印刷自组织微电池。对于锂离子电池，集电器的宽度在 0.1 到 200 微米之间，集电极之间的间距在 0.1 到 200 微米之间，当使用低锂扩散率的电解质——例如固态聚合物电解质——时优选更小的尺寸，而当使用液态电解质时可选用更大的尺寸。

通过某些方法之一，阴极微粒和阳极微粒可以选择性吸引它们各自的集电器。在某一方法中，使用静电电荷以类似于静电印刷的方式来选择沉积原子化微粒。在某一集电器上施加与含有阴极微粒的原子化液态悬浮液上的电荷符号相反的电势。可选地可在另一集电器上施加与微粒符号相同的电势以防止微粒吸附。这导致了阴极微粒在阴极集电器上的选择“印刷”。然后进行这一过程以在阳极集电器上选择沉积阳极微粒。所得结构示于图 26 中。然后将该结构用液态电解质浸润，或者在结构中加入固态聚合物电解质膜，得到电池。

还可使用来自液态溶液的静电沉积。在此情形中，阴极微粒可具有某一符号的表面电荷，使其能够选择性电泳沉积在某一施加了相反符号的电势的集电器上。随后可以用相同的方式在另一集电器上电泳沉积阳极微粒。阴极和阳极上的电荷用胶体化学领域的技术人员所熟知的方法来产生。在某些环境中，例如通过控制同时分散了阴极和阳极微粒的水溶液的 pH 值，可使阴极和阳极具有相反的电荷。这一情形对胶体化学领域的技术人员来说是众所周知的，可引起杂凝聚的发生。通过在浸入悬浮液的阴极和阳极集电器上施加相反的电势可同时进行两种微粒在各

自集电器上的沉积。

可使用分散力将阴极和阳极微粒选择沉积在各自的集电器上。举例来说，覆盖有低折射率、电子导电聚合物掺合物的铝集电器用作阴极集电器，而铜金属用作阳极集电器。含有阴极微粒——例如磷酸锂铁或被包裹的 LMC0 微粒——以及 MCMB 阳极微粒——两种微粒都分散在作为溶剂的 DIM 中——的悬浮液与电极图形接触。这一情形中所利用的分散力即为实施例 7-13 和 23-25 中描述的分散力。阴极微粒与阴极集电器之间、阳极微粒与阳极集电器之间的正 Hamaker 常数 A_{123} ，以及同时存在的阴极微粒与阳极集电器之间、阳极微粒与阴极集电器之间的负 A_{123} 导致了所需的胶体微粒选择沉积。

在相关方法中，涂在某一集电器——例如阴极集电器——上的低折射率涂层为牺牲涂层，在选择沉积了阴极微粒之后通过高温分解或溶解而去除。合适的涂层为光刻胶，例如通常用于半导体器件制造中的那些。这一方法使得能够使用并不一定要是电子导电的低折射率有机或聚合物涂层。在除去牺牲涂层之后，阴极微粒与集电器电子相通。

在阴极和阳极微粒在它们各自的集电器上选择沉积的每种情形中，在使用液态悬浮液时，悬浮液可含有溶解的或分散的固态聚合物电解质和锂盐，它在干燥后形成固态聚合物电解质层，使器件成为电池。或者，可在溶剂中溶解粘合剂，溶剂蒸发之后，选择沉积的微粒与它们各自的集电器粘合在一起。或者，不使用粘合剂，微粒只通过表面力与各自的集电器结合在一起。当使用或不使用粘合剂时，随后使用液态电解质浸润或渗透结构，或者随后在结构中加入固态聚合物电解质，得到电池。固态聚合物电解质可通过沉积并干燥溶剂溶液来加入，如此处的其它实施例所描述的那样，或者作为固态聚合物电解质热塑层加入，在熔点之上加热，以包围阴极和阳极微粒。

实施例 17: 通过渗透制作的固态穿插电极电池

这一实施方案举例说明了以下面的顺序步骤形成的固态穿插电极电池：首先形成正电极材料的有孔结构，用固态聚合物电解质薄层覆盖所

述有孔结构，然后用负电极材料糊或悬浮液渗透所述结构。

用 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 粉末形成具有开口孔隙的正电极。通过下列数量的起始材料——它们作为粉末而获得——的混合来制作 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 粉末：

	F.W.	总量
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.32 g/mol	1.52g
Li_2CO_3	73.89	19.21g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.04	143.79g

起始材料在聚丙烯瓶盛装的丙酮中混合、湿磨 24 h，然后在空气中、 200°C 下干燥 2h。然后将粉末混合物碾碎并放在开口氧化铝坩埚中，在空气中、 900°C 下热处理 20h。

然后将这一 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 阴极粉末与可去除或短效成孔材料——在这一情形中为平均微粒尺寸 25 微米的内消旋碳微珠 (MCMB, Osaka Gas Company)——混合。阴极粉末和 MCMB 按比例混合，阴极:MCMB 体积比 30:70、50:50 或 70:30。粉末混合物在聚丙烯广口瓶中通过湿法球磨研磨来混合，使用 Teflon 研磨球并使用环己酮或丙酮作为溶剂，可选地包括少量有机粘合剂，然后在 100°C 下干燥。然后将阴极:MCMB 粉末混合物压模加工形成压缩圆柱形颗粒（用于钮扣电池）或矩形平行六面体（用于棱形或平面电池）。粉末压块的最小尺寸为至少 0.1 mm。然后将粉末压块在空气中、 700°C 下烧制 20 h，从而 MCMB 热解，然后在 900°C 下烧制 20h， 1000°C 下烧制 12h 或 1150°C 下烧制 2h，形成具有开口孔隙的烧结结构。有孔结构的密度可以是阴极材料理论密度 ($\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 情形中为 5.1 g/cm^3) 的 25% 至 70%。烧结有孔压块最薄的外部尺寸厚度至少是 0.1mm。

可选地，可使用许多其它材料作为短效成孔材料。可使用冰作为短效成孔材料，复合粉末含有阴极（或者在第一有孔结构为阳极的情形中为阳极）和冰，然后在低于冰的熔点的温度下形成所需的形状，随后加热使冰熔化并去除，留下有孔电极材料。可选地，可使用糖或盐或其它可溶于水的化合物作为短效成孔材料，在复合粉末随后形成所需形状之

后通过在水中的溶解而将它们除去。在每种情形中，将有孔阴极如上烧制以提高有孔结构的强度。

然后利用导电粘合剂，通过将相互接触的金属集电器和有孔阴极加热到较高的温度，或者通过将金属糊涂抹到有孔阴极结构的外表面上，从而将有孔烧结 $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 结构键合到金属集电器——例如铝——上。然后用聚环氧乙烷 (PEO) 固态聚合物电解质在乙腈或 DMF 溶剂中的溶液覆盖有孔阴极结构的那表面。PEO 的分子量在 50000 到 8000000 之间，按比例将其加入溶剂中以使溶液具有 1% 至 10% 体积比之间的 PEO。还在溶液中按比例加入 LiClO_4 ，使其相对于 PEO 的质量为大约 20 wt%。使用这一 PEO 溶液来渗透或覆盖有孔 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 结构。将结构渗透一次或多次，并且在每次渗透之后在室温下干燥该结构，或者在烘箱中或真空下将该结构加热到 40 - 60°C。可选地重复渗透和干燥步骤直到有孔阴极结构内表面的所有地方都覆盖了一层 PEO 电解质。PEO 电解质涂层在其最薄的一点上具有至少 10nm 的最小厚度，以及至多大约 50 微米的平均厚度。优选地，PEO 层的平均厚度为 0.5 至 5 微米。在覆盖 PEO 之后，阴极结构依然具有开口孔隙。

然后用 MCMB 或石墨碳在上述 PEO 溶液中的悬浮液渗透有孔和被覆盖的阴极结构。选择 MCMB 和石墨使其具有 0.1 至 10 微米之间的微粒尺寸，不优选大微粒是因为它们不容易渗透进有孔阴极结构中，不优选更小的微粒是因为所得悬浮液在相同微粒体积分数负载下具有更大的粘度。合适的悬浮液具有 4 - 10 vol% 的平均微粒尺寸 6 微米的 MCMB，或平均微粒尺寸 0.5 - 2 微米的石墨。渗透之后，通过在室温下蒸发或在烘箱中或真空下加热到 40 - 60°C 而将溶剂除去。可选地重复渗透和干燥直到阴极结构中的开孔空间基本被填满。在填满的压块的外表面上允许留下稍微多余的 MCMB 混合物，其上连上铜集电器。这样就得到了本发明的穿插电极电池。

应当理解，用这一实施例的方法可使用许多其它的阴极存储材料、固态电解质和阳极存储材料来制作穿插电极电池。例如，可以用其它锂存储材料——例如 LiCoO_2 、进行了掺杂以获得电子导电性的 LiFePO_4 、

LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$ 或 $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ ——来代替 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 。可以用石墨或非石墨碳以及金属基阳极——例如 Sn、Si、Sb、Zn、Ag 或它们的合金和金属间化合物——来代替 MCMB 阳极。另外，这一穿插电极电池可通过首先制备有孔阳极而不是阴极来制作，在此情形中最后将阴极渗透进阳极结构中以形成穿插电极。

实施例 18: 通过渗透制作的具有渐变电极的固态穿插电极电池

制成了根据实施例 17 的方法的电池，但是具有附加的特征，在有孔阴极结构中沿朝向阴极集电器方向具有增大的阴极截面积。通过本领域的技术人员所熟知的方法选择起始混合物中 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 和 MCMB 的微粒尺寸以给出某一材料更快的沉淀速率。粉末分散在丙酮、环己酮、甘油或类似液体——它具有能使两种类型的粉末的差示沉淀发生的粘度——中。在阴极粉末沉降更快的情形中，将悬浮液浇铸在金属电极上并使其沉淀。通过在空气中、至少大约 700°C 的温度下干燥和烧制，通过氧化除去了 MCMB，留下具有所需梯度的有孔阴极结构。在 MCMB 沉降更快的情形中，通过干燥和烧制，得到了阴极密度在上表面更大的梯度。在这一表面上连上阴极集电器，以得到阴极截面中所需的梯度。渐变有孔阴极结构的厚度为至少 50 微米。

然后根据实施例 17 的方法用 PEO 电解质覆盖有孔阴极结构并用 MCMB 阳极来渗透。由于穿插阴极密度上的梯度，在完成的电池中得到了穿插阳极的密度上的互补梯度，其中阳极的截面积在朝向阳极集电器的方向上也增大。如此渐变的电极的存在通过在穿插电极朝向集电器的方向上给出增大的电子电导而给出改善了的电池性能。

应当理解，这一发明的电池也可以使用许多其它阴极材料来制作，并且可以首先制作渐变穿插阳极结构，然后用阴极来渗透。

实施例 19: 通过渗透制作的具有渐变电导率电极的固态穿插电极电池

在这一实施例中，由于电极特定特性上的梯度，穿插电极的电导率

沿朝向其集电器方向增大。已知 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 在氧化条件下进行热处理时比在还原条件下进行热处理时电子电导率更大。根据实施例 17 或 18 制作了有孔电极。在有孔 $\text{Li}(\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.95})\text{O}_2$ 结构在空气或氧气中、 $900 - 1150^\circ\text{C}$ 下烧结之后, 将其在惰性气氛——例如氮气或氩气——中冷却, 在此过程中, 阴极原理集电器的暴露外表面比靠近集电器的内部部分还原性更强。所得阴极结构在沿朝向其集电器的方向上具有更高的电子电导率。随后根据实施例 17 的方法将有孔阴极制作成电池。

应当理解, 可使用其它方法向穿插阴极或阳极引入空间变化的特殊电导率。

实施例 20: 穿插电极、大功率密度、碱性一次电池

在这一实施例中, 根据实施例 17 或 18 的方法形成了有孔氧化锰阴极结构。用可透过电解质水溶液的电子绝缘隔板覆盖在有孔阴极结构的内、外表面上。随后在阴极网络的开孔空间中渗透进锌粉末的悬浮液。用电解质水溶液渗透电池得到了大功率密度的穿插电极碱性电池, 这是由于与传统设计的电池相比, 阳极和阴极之间离子扩散距离更小。

实施例 21: 使用金属泡沫材料电极形成的穿插电极、大功率密度、碱性一次电池

在这一实施例中, 使用了有孔锌电极或开口胞室状泡沫材料。用可透过电解质水溶液的电子绝缘隔板——包括微孔涂层——覆盖在有孔金属结构的内、外表面上。随后在有孔锌网络的开孔空间中渗透进 MnO_2 阴极粉末的悬浮液, 悬浮液中可选地含有导电添加剂——例如碳粉末。用电解质水溶液渗透电池得到了大功率密度的穿插电极碱性电池, 这是由于与传统设计的电池相比, 阳极和阴极之间离子扩散距离更小。

应当理解, 实施例 17-21 的结构和方法可容易地应用到使用其它化学特性的一次或二次电池中, 这些电池包括, 但不局限于镍金属氢化物、镍-镉、银-锌、以及锂-硫电池。

实施例 22: 与阳极微粒网络电子绝缘 (但是离子连接) 的连通阴极微粒穿插网络

穿插网络的形成是两种化学上不同的聚合物的不混溶性的结果。通常, 当在固态下混合时 (通过熔化过程或基于溶剂的过程), 化学上不类似的聚合物不会互相混合, 优选地形成每种材料单独的域。某一聚合物可作为另一聚合物网络中的隔绝、分立区域出现, 或者也可形成两种聚合物的双连续 (穿插) 网络。尤其当在两种聚合物的混合物中加入成块共聚物时可观察到后一情形。成块共聚物应当具有化学上类似于混合物的第一聚合物的某一块, 以及化学上类似于混合物的第二聚合物的第二块。成块共聚物在两种聚合物之间的相界面富集, 促使出现更多这样的边界, 大大稳定了上面提到的双连续结构。因此可通过下面的方法制成自组织电池: 首先在第一聚合物中分散阴极活性微粒, 在第二、不混溶聚合物中分散阳极活性微粒。然后, 在存在如上所述化学上类似于这两种聚合物的成块共聚物的情况下, 在两种聚合物的熔点之上混合这两种微粒/聚合物分散体。混合过程形成两种聚合物的穿插网络, 分别含有它们各自的电极活性材料。因为第一聚合物中的第一活性材料微粒不与任何第二聚合物中的第二活性材料微粒相接触, 因此阴极和阳极网络是电子绝缘的, 电池不会短路。如果任何一种活性材料具有低的本征电子电导率, 那么可通过技术中已知的方法来提高该活性材料的电导率, 例如, 通过在合适的掺合物聚合物中分散之前用导电聚合物膜密封该活性材料微粒。通过在合适的聚合物中分散之前用相容剂 (例如具有与微粒要在其中分散的那种相类似的化学特性的聚合物) 处理活性材料微粒的表面, 它们将可以更完全地分散在合适的聚合物中, 正如将粉末分散到聚合物中的技术中所已知的。

形成穿插网络的每种聚合物具有足够高的离子电导率, 从而对于器件来说, 锂离子输运并非限制功率的因素。一对不混溶聚合物可以是聚 (环氧乙烷) 和聚 (环氧丙烷), 用于稳定穿插掺合物的成块共聚物可以是聚环氧乙烷-*b*-聚环氧丙烷。在此情形中, 可以用嫁接聚环氧乙烷链使某一活性材料工作以辅助该相中的分散, 而可以用聚环氧丙烷使另一活

性材料工作。

可选地，不混溶液体相中的一种或多种是可以通过蒸发去除的溶剂，或者含有粘合剂的溶剂，而穿插网络在去除溶剂之后用液态电解质灌注，以制作电池。

为了利用这一方法来制作电池，使用涂敷方法，其中通过，例如，多槽涂料机的共挤出来涂敷三层不同的层。在首先形成含有阴极的聚合物和含有阳极的聚合物的穿插网络之后，在处于某一侧的含有阴极的聚合物（与阴极相同的聚合物分散到穿插网络中）中的一层阴极和处于另一侧的含有阳极的聚合物（与阳极相同的聚合物分散到穿插网络中）中的一层阳极之间共挤出这一混合物，从而形成带片三明治结构。例如，这一三明治的顶层为分散在含有阳极的聚合物中的阳极活性材料，中间层为穿插网络，而底层为分散在含有阴极的聚合物中的阴极活性材料。顶层中的阳极微粒能与穿插网络中的阳极微粒电解除，因为顶层中的聚合物与穿插网络中含有阳极的聚合物相同。防止了顶层中的阳极活性材料与穿插网络中的阴极活性材料之间的短路，因为每种微粒都分散在一种优选地浸润微粒并保持其分离性的不混溶聚合物中。这也同样用于三明治下层中的含有阴极的层上——只可能出现阴极微粒之间的连接。

与阳极和阴极集电器的连接同样是通过正确极性的活性材料来实现的，因为这又那些类型的微粒出现在靠近集电器的层中。

实施例 23: 以磷酸锂铁作为正电极并以石墨作为负电极的穿插电极设计的自组织电化学电池

这一实施例以及实施例 24 和 25 示出了自组织结构的发明的实施方案，自组织结构同时具有不同材料之间的排斥力和相同材料之间的吸引力。它们还举例说明了具有穿插电极的双极器件、具有穿插电极的电化学器件、具有穿插电极的锂可充电电池、以及双极器件的相对电极之间具有排斥力的自组织结构。

具有组分 $\text{Li}(\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$ 并作为精细粉末加入的电子导电磷酸锂铁材料用作阴极活性材料，而平均微粒尺寸 25 微米的 MCMB 石墨用作

阳极活性材料。二碘甲烷 (DIM) 用作插入介质, 在其中溶解了分子量 4000 的聚苯乙烯作为粘合剂。与二碘甲烷 (DIM) 的折射率 $n_2=1.7411$ ——低于石墨的折射率 $n_3\sim 2.5$ ——相比, 轻掺杂磷酸锂铁更低的折射率 $n_1=1.69$ 导致了 LFP 和 MCMB 微粒之间的排斥分散力, 而在各个 LFP 微粒之间和各个 MCMB 微粒之间具有吸引分散力。所得自组织结构具有如图 12 所示的穿插电极, 其中 LFP 的连续且渗透的微粒网络与连续且渗透的 MCMB 微粒网络互相卷绕。每个微粒网络具有足够的电子电导率。铝用作阴极集电器, 覆盖有在实施例 8 中制备的 POMA/PVDF 导电聚合物膜。利用 DIM 作为插入介质, 这一集电器吸引 LFP 而排斥 MCMB。铜金属用作阳极集电器。利用 DIM 作为插入介质, 这一集电器吸引 MCMB 而排斥 LFP。这样, LFP 微粒网络只与阴极集电器电子相通, 而 MCMB 微粒网络只与阳极集电器电子相通。

$\text{LiZr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ 通过固态反应来制备, 最后的烧结温度为 600°C 。将 $100\ \mu\text{m}$ 厚的铝膜 (Puratronic Grade, Alfa-Aesar) 压入直径 $3/8$ 英寸 ($0.95\ \text{cm}$) 的圆盘并用 TFA 掺杂的由 10 wt% 的 POMA 和 90 wt% 的 PVDF 组成的导电聚合物掺合物将其覆盖, 如实施例 8 所描述的。计算电池中 $\text{Li}(\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$ 和 MCMB 的相对总量以使两种材料中的电荷存储能力相等, 假设 $\text{Li}(\text{M}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$ 的实际容量为 $140\ \text{mAh/g}$ 而 MCMB 为 $372\ \text{mAh/g}$ 。加入的 PS 总量在体积上等于活性材料总体积。所使用的 DIM 溶剂的总量为 PS 和溶剂总体积的 90 vol%。首先将 $\text{Li}(\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$ 和 MCMB 粉末各自分散到 PS 在 DIM 中的溶液中, 然后将两种悬浮液混合。所得含有 LFP、MCMB 和 PS——都在 DIM 中——的悬浮液在 70°C 下加热 20 分钟。在此温度下将该悬浮液作为涂层涂到覆盖有 POMA/PVDF 的铝衬底上。在湿润悬浮液的顶部连上铜圆盘作为阳极集电器。然后在真空、室温下将组件干燥 12 小时。图 28 示出干燥厚的自组织电池。然后将样品置于不锈钢电化学电池中并注入由掺有 1M 浓度的 LiPF_6 的 1:1 体积比的乙烯基碳酸盐 (EC) 和二乙烯基碳酸盐 (DEC) 组成的液态电解质。图 27 示出在这样的电池上所进行的电化学测试曲线。在组装到不锈钢电池中并用液态电解质注满之后, 电池

显示出 155 mV 的开路电压。关于 LFP 质量计算电池的电流率，得到 2mA/g。可见电池表现出近乎平坦的电压平台，中点大约为 4.1V。这一电压比 LFP 和 MCMB 之间的平衡热力学电压 3.3V 高大约 0.8V。所观察到的更高的电压与充电时电池中存在的某些极化相一致。在达到 4.5V 的上电压限制——在容量大约 18 mAh/g 处出现——之后，电池放电，表现出电压范围 3.1 至 2.5V 之间的有限容量。这一稍低于平衡电压的电压与放电时电池中存在的某些极化相一致。

然后以 2 mA/g 的电流率将电池充电到 4.5V，中断电流，测量开路电压 (OCV) 随时间的变化。电池将高于 3.4V 的 OCV 保持了 3h。然后再次将电池充电到上电压限制 4.3V。图 29 示出电池再次表现出接近 4.1V 的充电电压平台以及具有接近 3V 的电压平台的放电曲线。

实施例 24: 以磷酸锂铁作为正电极并以石墨作为负电极的穿插电极设计的自组织电化学电池

以与实施例 23 相同的方式制作并测试了另一自组织电池，除了在测试过程中没有对该自组织电池用螺旋盖电化学电池组件施加压力，而是在铜阳极集电器上连上铜引线而没有对电池施加压力。在用液态电解质灌注之后，这一电池显示出 380mV 的开路电压，总电阻 4.74 MΩ，表明阳极和阴极集电器互相电子绝缘。这一电池在 2 mA/g 的电流率下充电，表现出大约 3.8V 的电压平台。在充电 18 小时之后，切断电流，监测 OCV 随时间的变化。电池将 3.6±0.05V 的 OCV 保持了 21 小时，表明本发明的自组织电池可以在实际使用时间内保持高的电池电压。

实施例 25: 以磷酸锂铁作为正电极并以石墨作为负电极的穿插电极设计的自组织电化学电池

以与实施例 23 相同的方式制作并测试了另一自组织电池，除了所使用的阴极粉末为组分为 $\text{Li}(\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{0.98})\text{PO}_4$ 的 Ti 掺杂导电磷酸锂铁，最终烧结温度 600°C。组装并用液态电解质灌注之后，电池具有 90mV 的 OCV。图 30 示出这一电池在 5 mA/g 的电流率下充电的第一充电曲线，

其中关于阴极质量计算电流率和容量。在第一充电中可见 80 mAh/g 的容量。观察到的电压平台——虽然是倾斜的——在中点具有 3.5V 的电压，接近以 LFP 作为正电极而 MCMB 作为负电极的电化学连接所预计的平衡电压。这样，这一使用不同阴极材料成分的电池显示出利用本发明的设计和方法制作了电化学电池。

实施例 26: 自组织电致变色器件

在这一实施例中，使用实施例 9 - 15 和 23 - 25 的方法制成了自组织电致变色器件，除了将电致变色活性材料用于正、负存储电极材料。至少存储电极材料之一由于离子嵌入导致的还原或离子去除导致的氧化而发生颜色改变。在某一情形中， WO_3 用作阴极，氧化钒、水合氧化钒、通过醇钒的部分水解产生的钒的氧基聚合物、或者氧化钒 - 聚合物掺合物或纳米合成物用作阳极。通过本领域的技术人员所熟知的方法容易地作为涂料或微粒制作了这些材料。氧化钒基阳极为低折射率末端材料 1，而 WO_3 为高折射率末端材料 3。利用前面的实施例中描述的中等折射率材料 2，在阳极和阴极之间产生排斥力，使得它们互相电子绝缘。材料 2 为传导锂的电解质或粘合剂，或者包含这些成分。在粘合剂情形中，在除去材料 2 的溶剂成分之后在自组织结构中注入传导锂的有机液态电解质或传导质子的电解质水溶液。

电致变色器件被制作成分层器件，使用被材料 2 分隔的阴极和阳极固态膜，其中如实施例 10 - 13 那样，以固态膜制备某一电极而以微粒悬浮液制备另一电极，或者如实施例 9 和 23 - 25 那样，使用含有阴极和阳极微粒的自组织悬浮液。在这样的情形中，用透明电极——例如氧化铟锡、氟掺杂氧化铟锡或导电聚合物掺合物——来代替金属集电器。在自组织和干燥之后沉积包含集电器的透明导体，或者使用透明导体作为选择附着阴极或阳极微粒的表面。在 WO_3 和 V_2O_5 作为材料组合的情形中，使用低折射率导电聚合物作为阳极集电器或作为涂料涂到透明氧化物阳极集电器上以选择吸附 V_2O_5 ，而 WO_3 选择吸附到高折射率透明氧化物集电器上。电致变色器件可选地还可让集电器处在边缘上，如实施例 14

和 15 那样，在此情形中，无需透明氧化物电极，因为电极并不覆盖电致变色活性中心区域。

实施例 27：原子力显微镜实验测量 PEDOT/PSS/PTEE 密封材料的排斥力特性

利用原子力显微镜（“AFM”）在环己烷中测量了 10 wt.% PEDOT/PSS 90 wt.% PTFE 膜（实施例 6）与典型的由内消旋碳微珠（“MCMB”）（Osaka Gas Company 开发的一种石墨碳，容易获得而且广泛用于商用锂离子电池中）构成的电极材料之间的相互作用。在 AFM 悬臂上安放标称 6 微米的 MCMB 微粒。这一 MCMB 微粒和膜之间的相互作用力作为间隔的函数进行了测量，即，生成了作用力 - 距离曲线。发现在这一介质中微粒和复合膜互相排斥。

本领域的技术人员将能理解，这里所描述的所有参数和结构都是示例性的，实际的参数和结构可取决于本发明的系统和方法的特定应用。本领域的技术人员能够认可，或者利用不超过常规实验就能确定许多与此处所描述的发明的特定实施方案等效的方法。因此，应当理解，前述实施方案只是作为实施例给出，在所附实施方案及其等效的领域中，本发明能够以不同于明确描述的方式来实行。本发明涉及此处所描述的每个单个部件、系统或方法。另外，任何两个或更多个这种部件、系统或方法的组合——如果这些部件、系统或方法并非互相不相容的——都被包括在本发明的领域中。

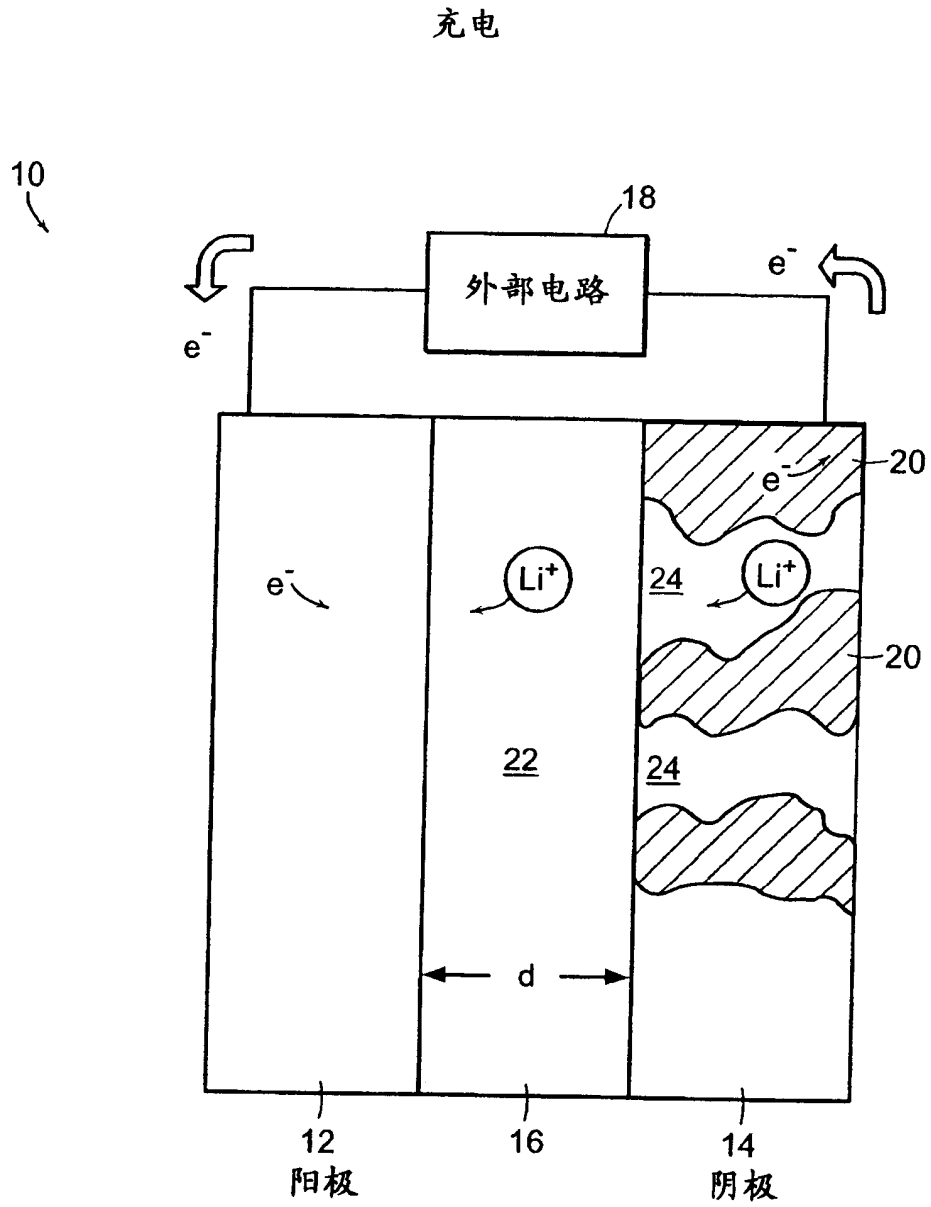


图1

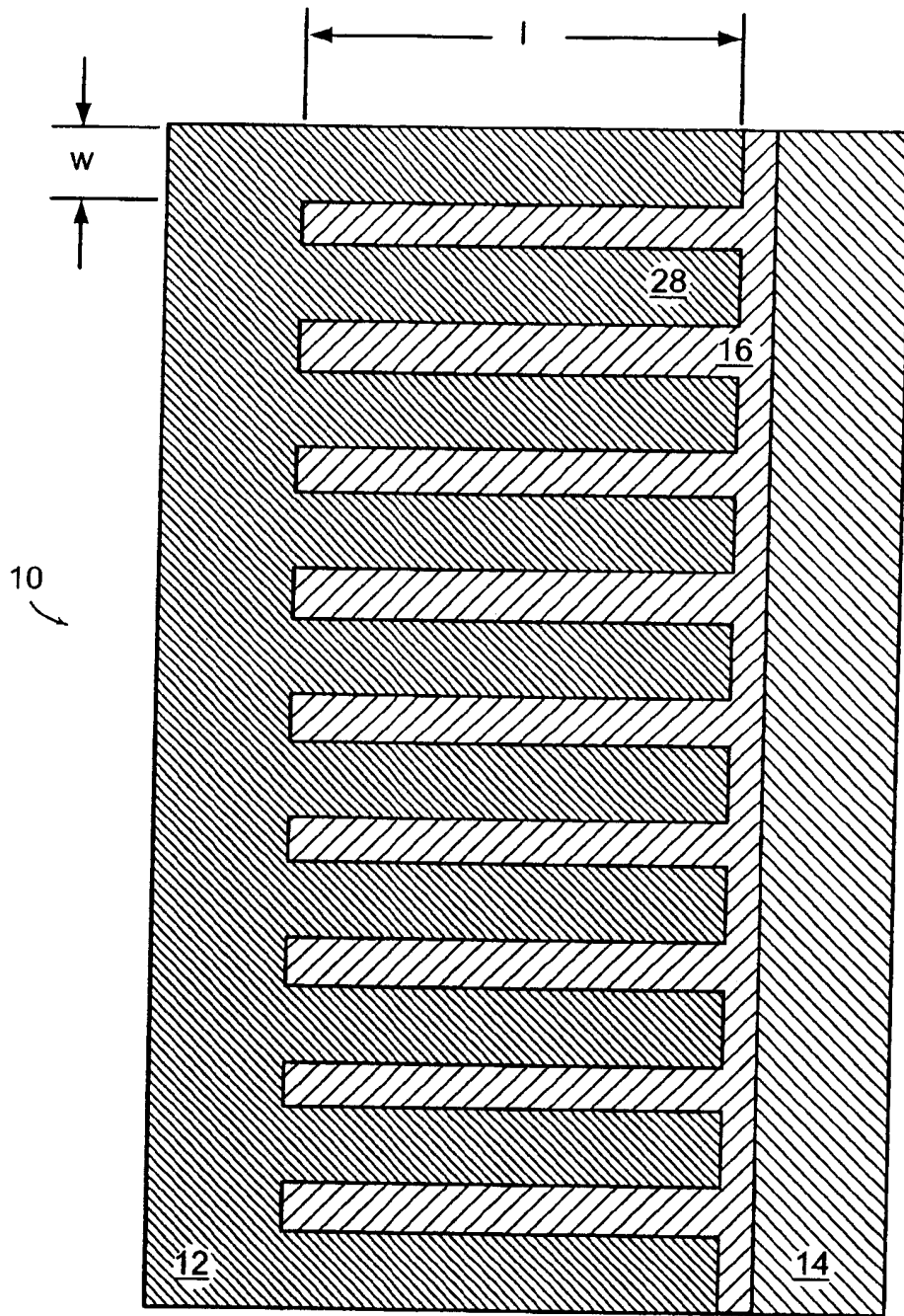


图 2A

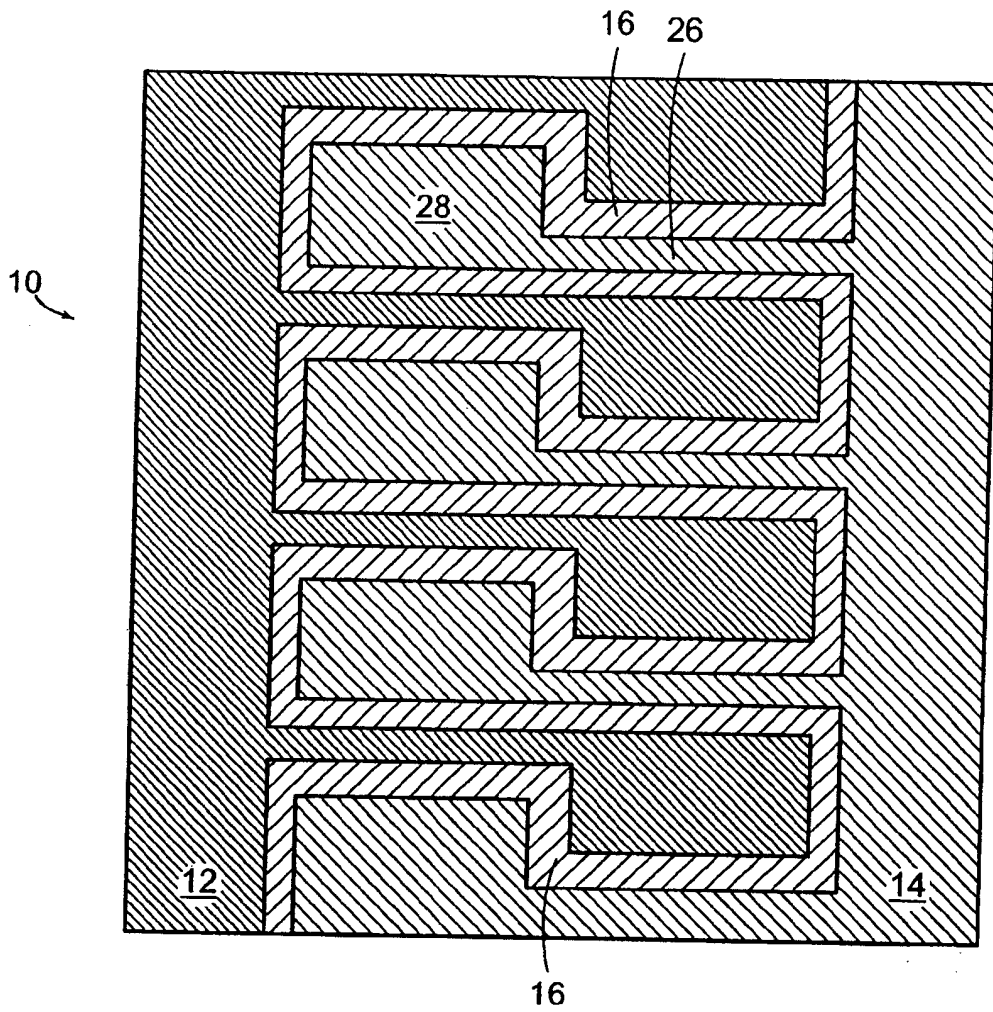


图 2B

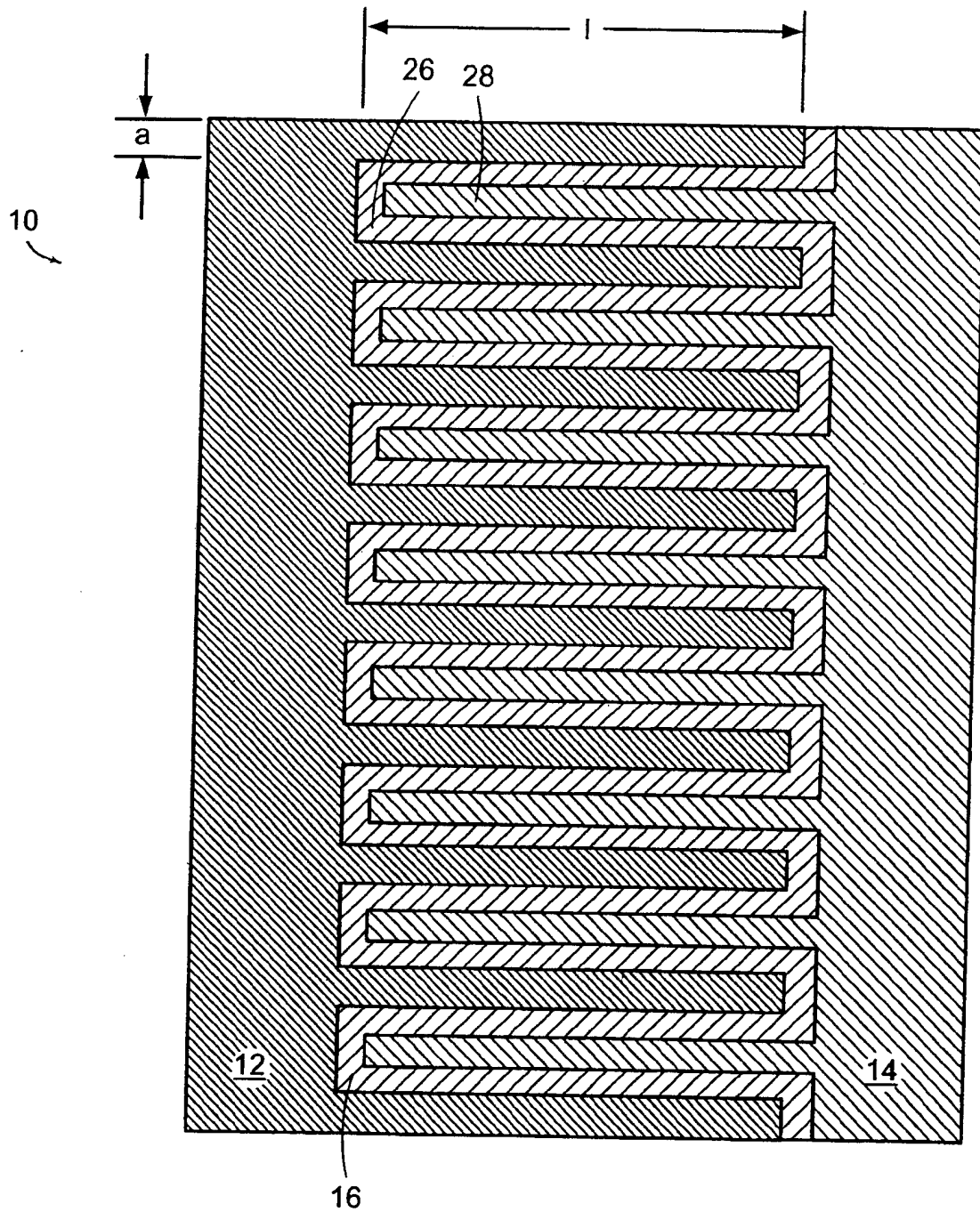


图 2C

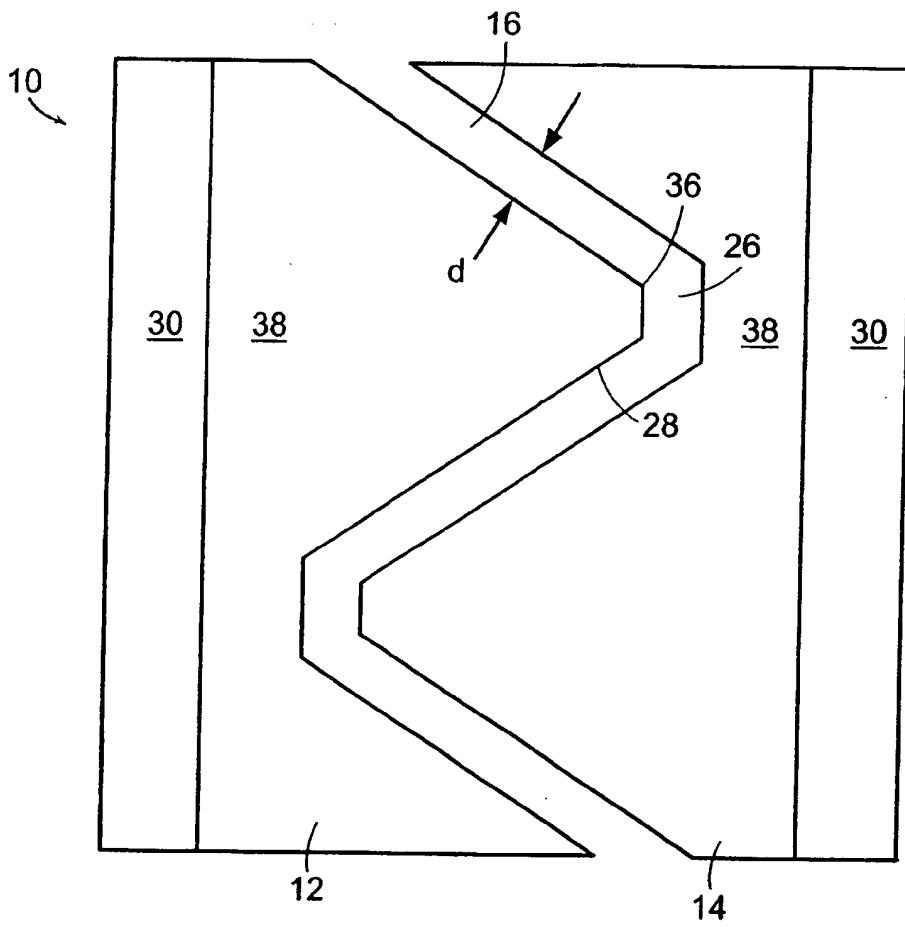


图 2D

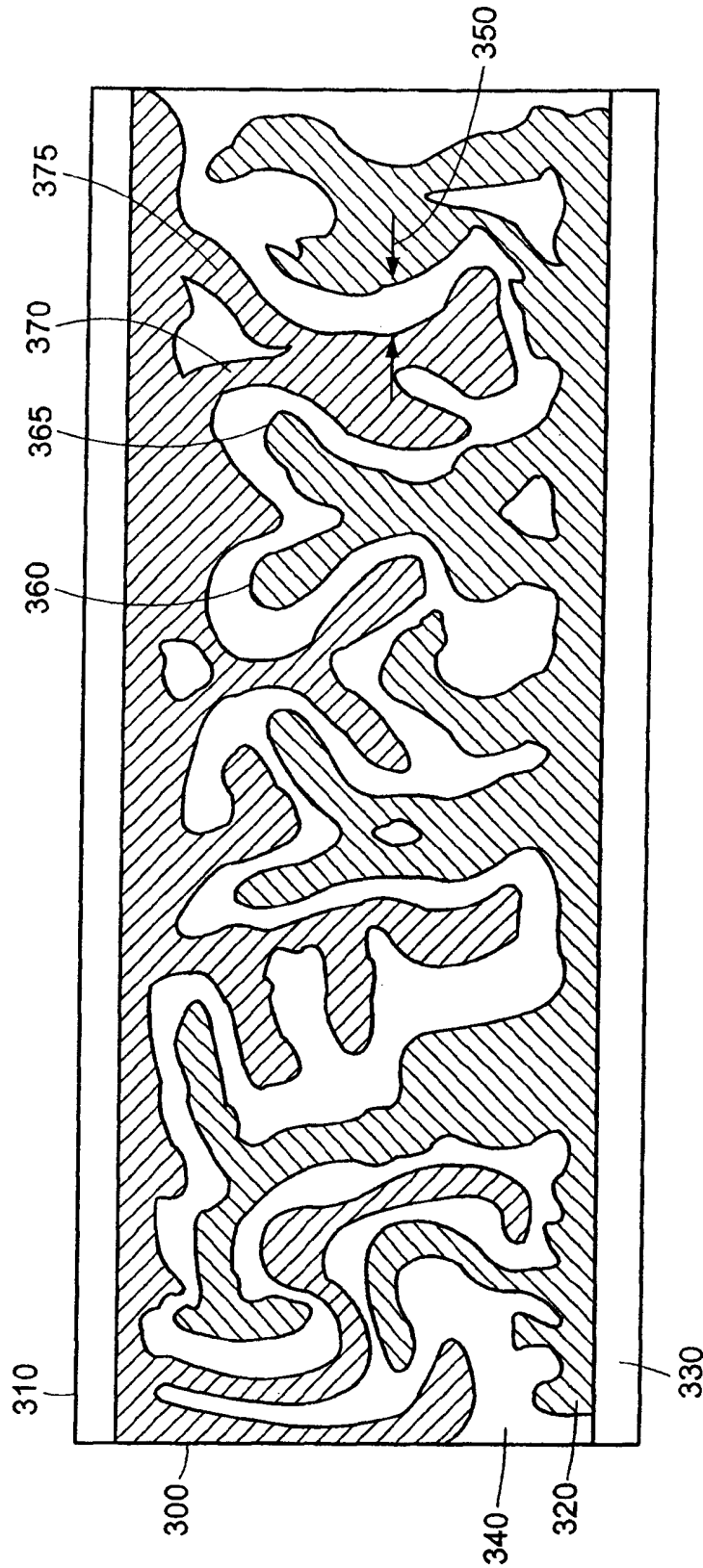
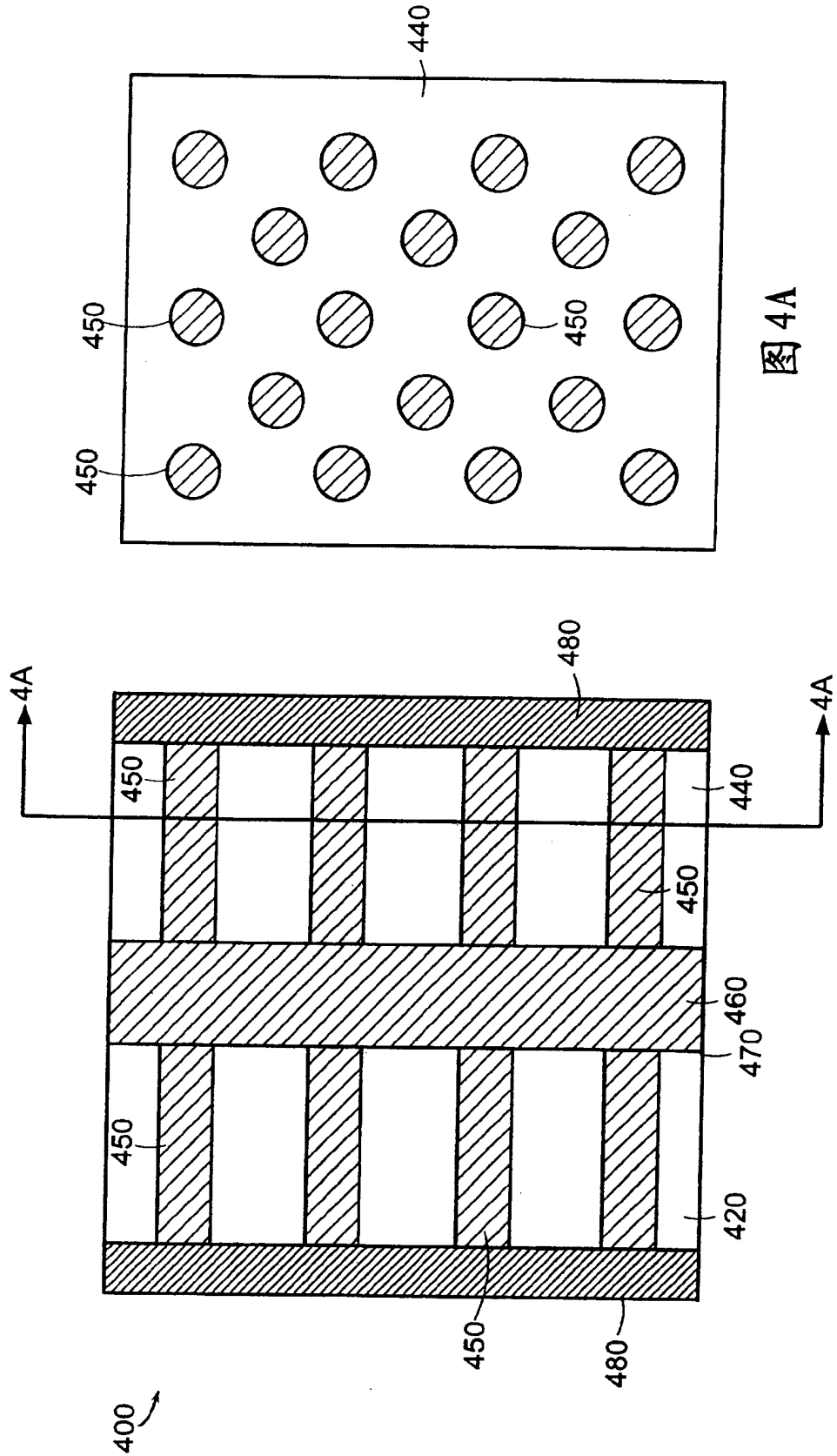


图3



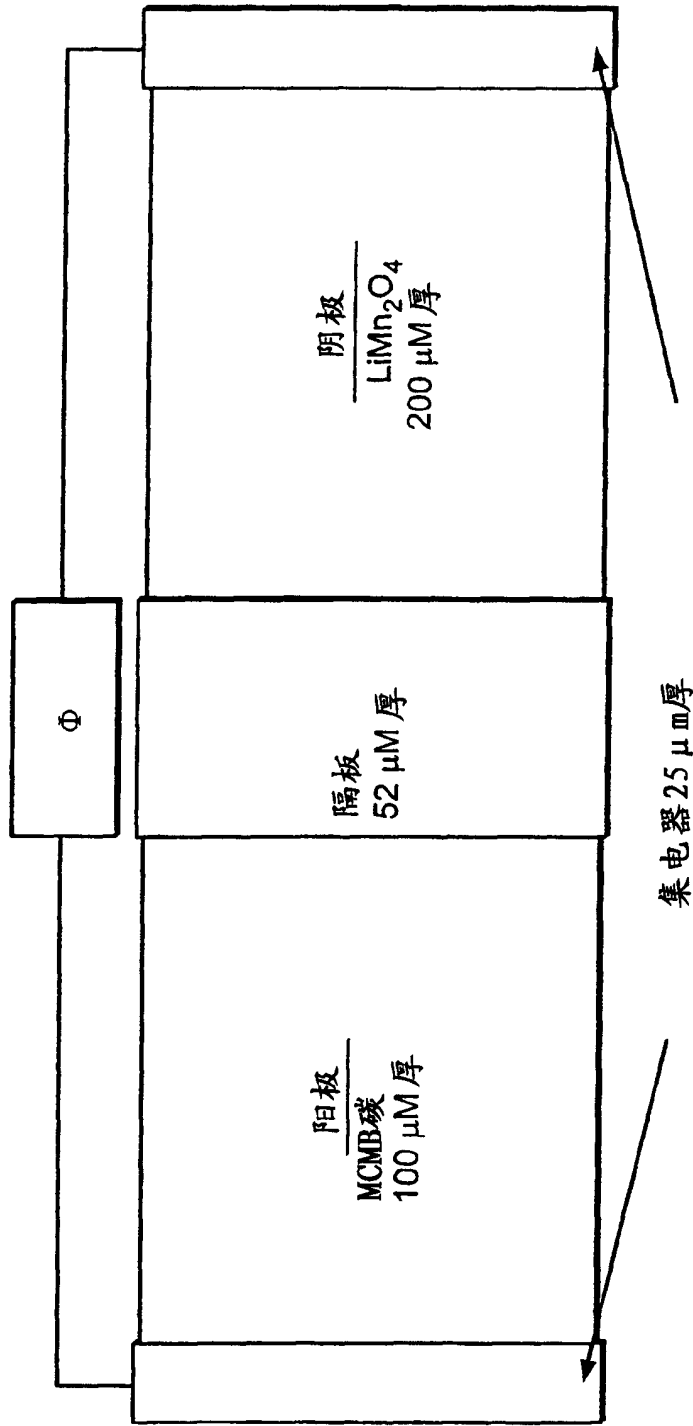


图 5A

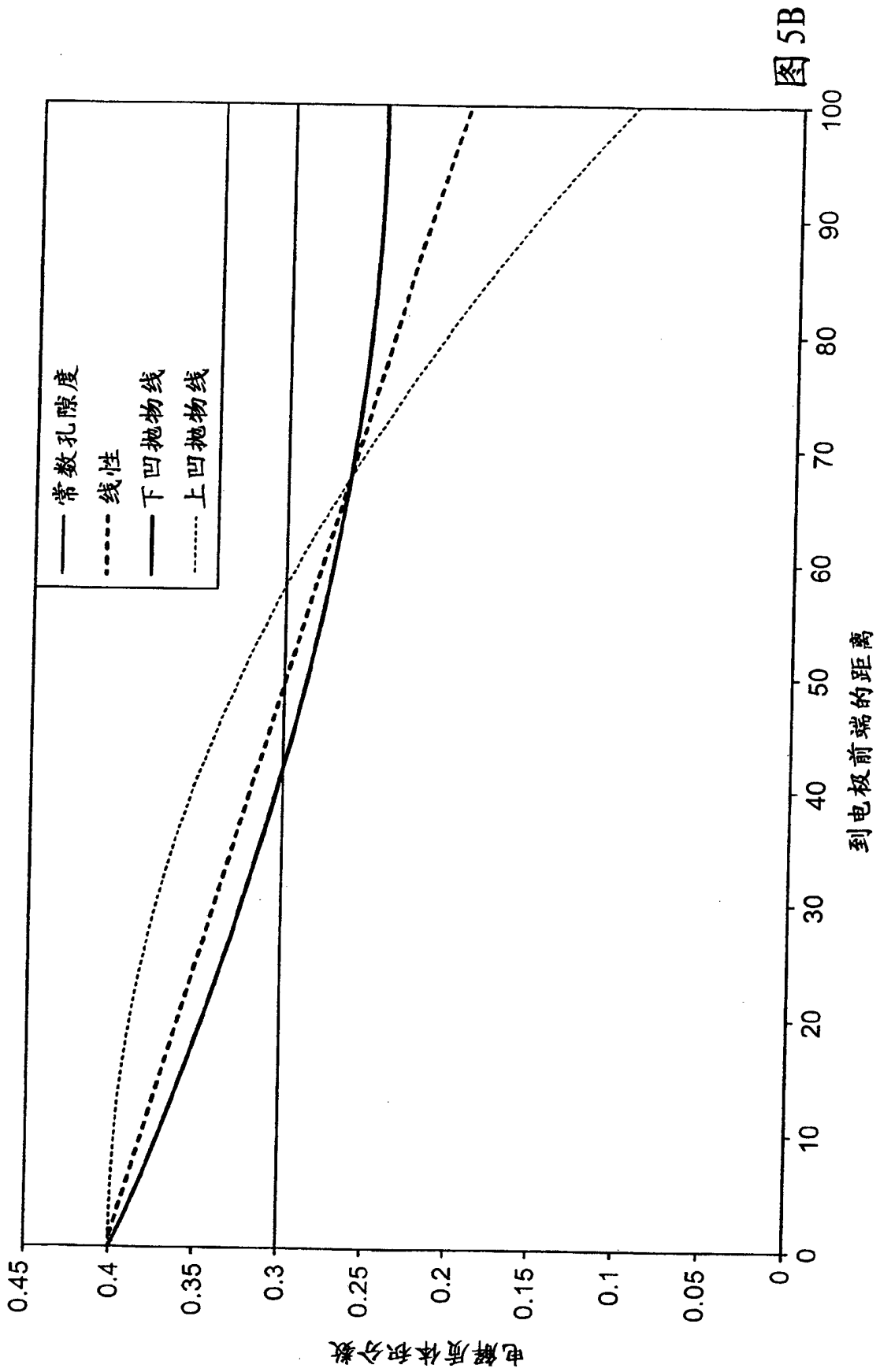
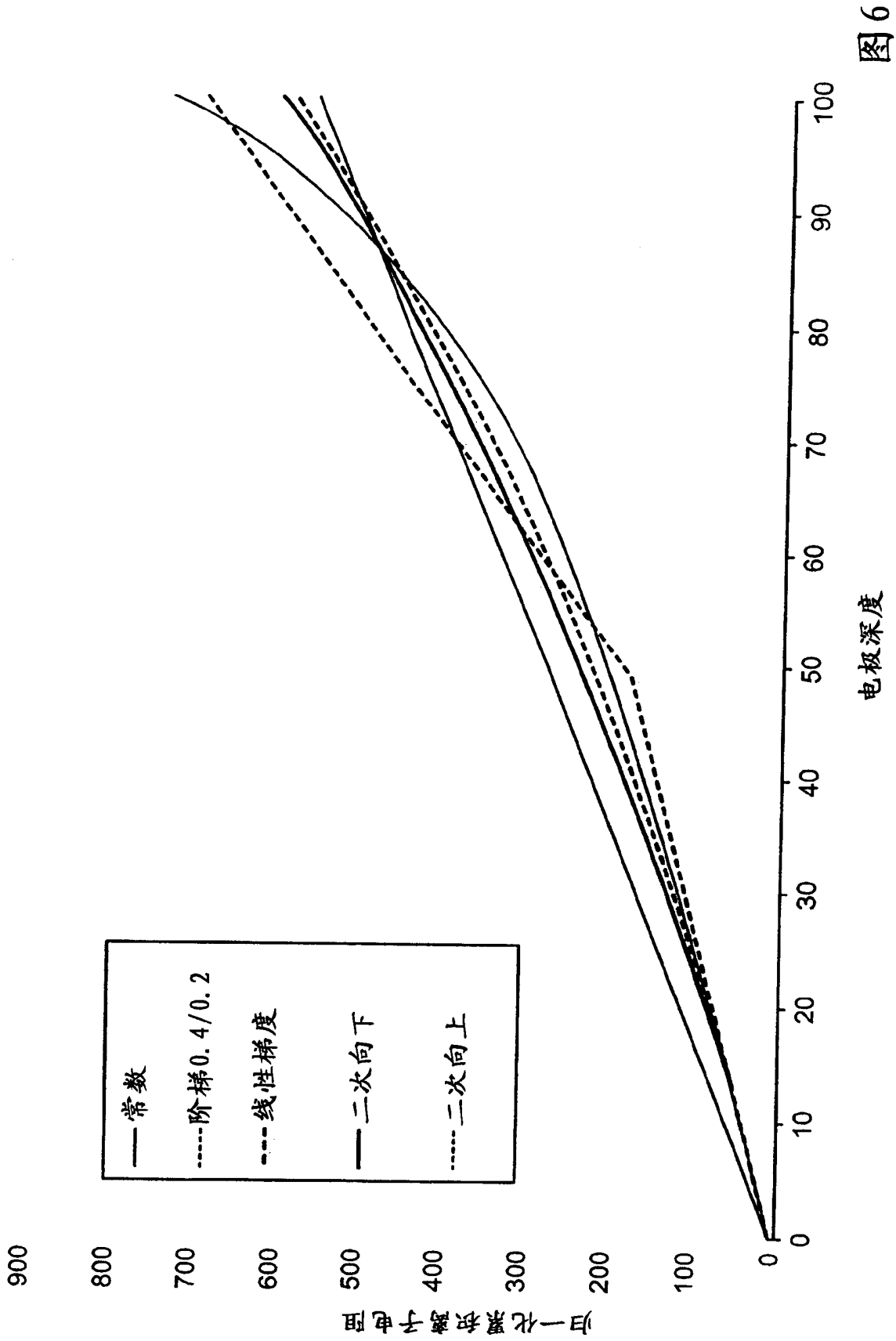


图 5B



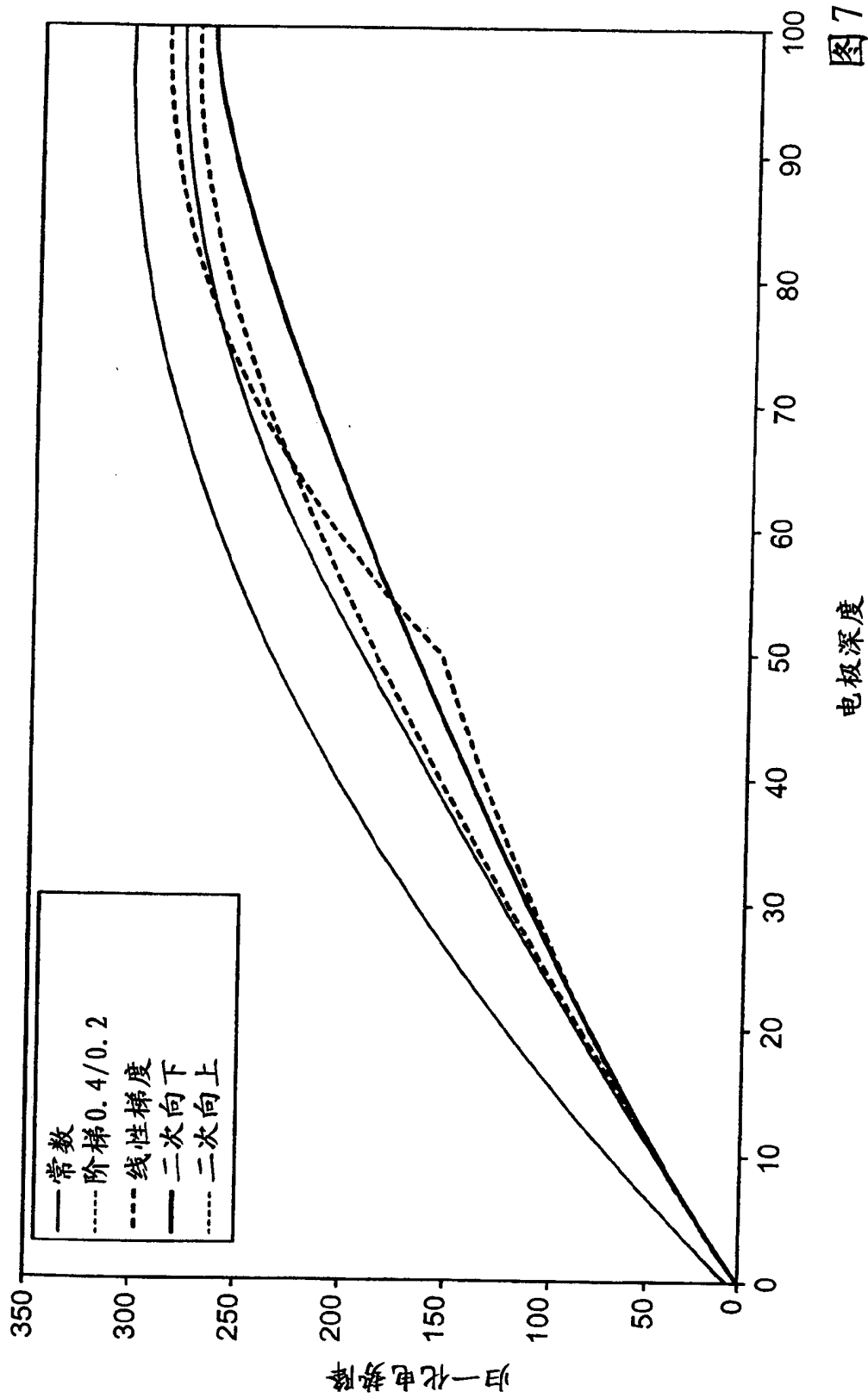


图7

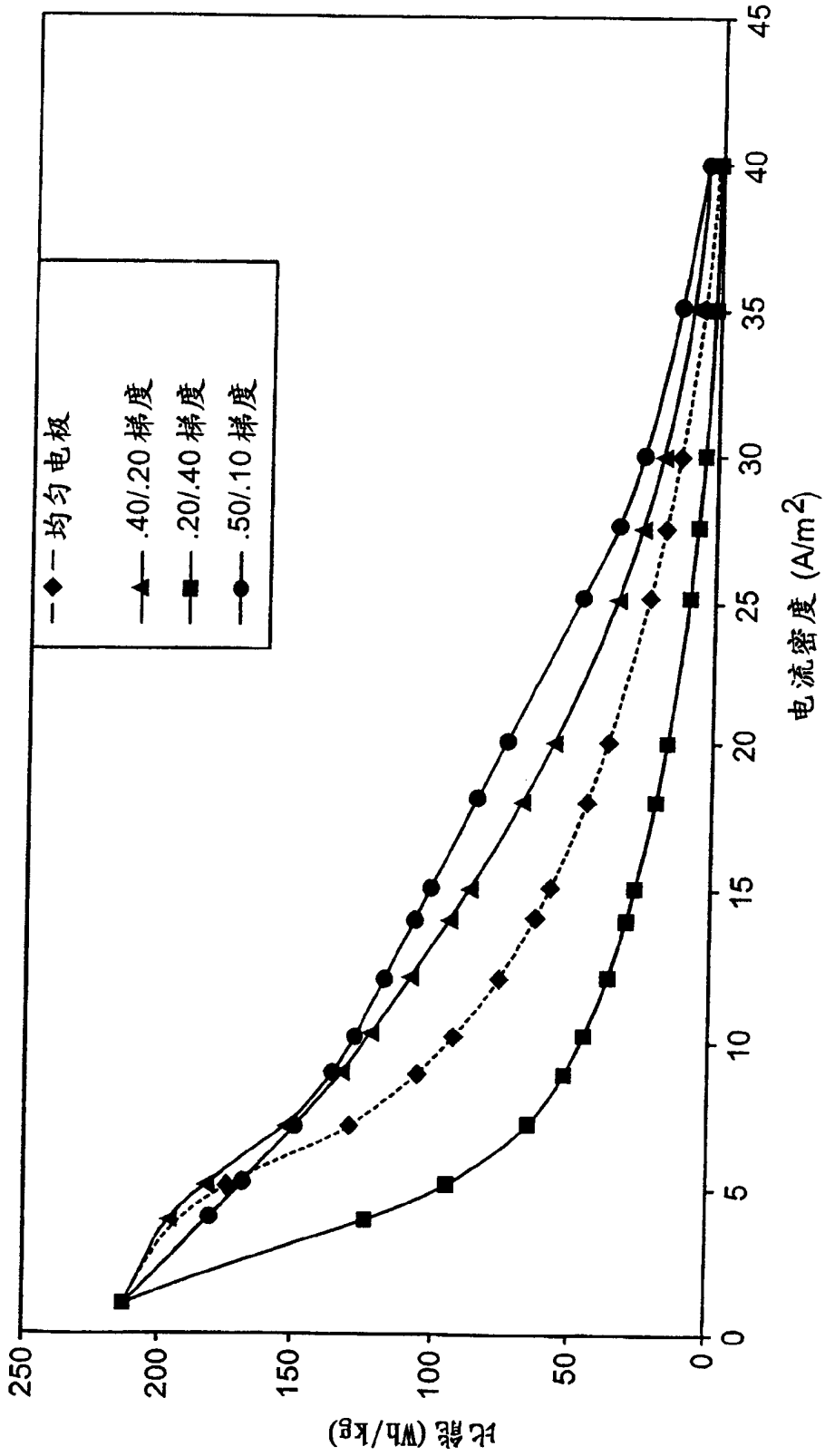
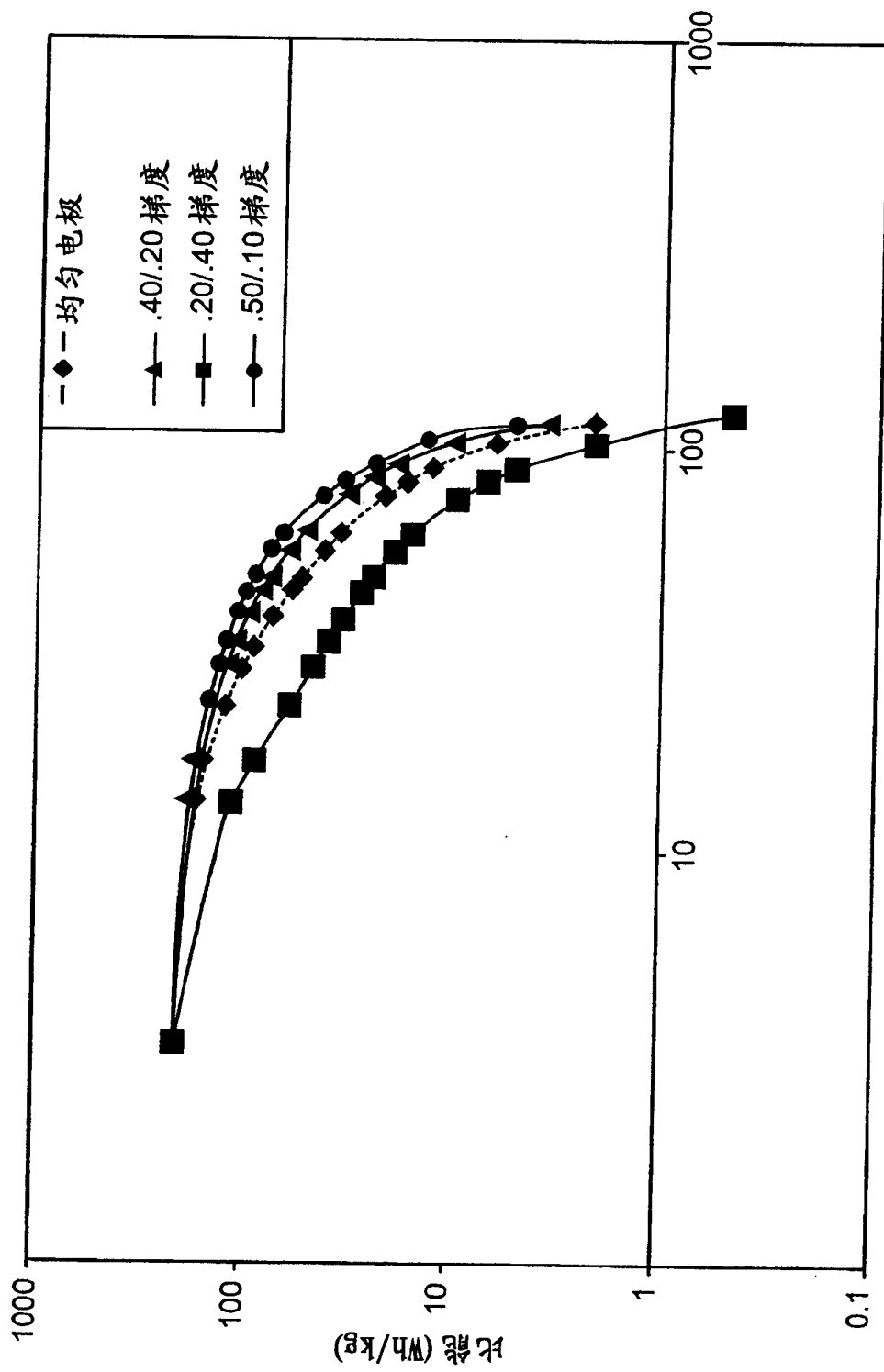


图8



比功率 (W/kg) 图9

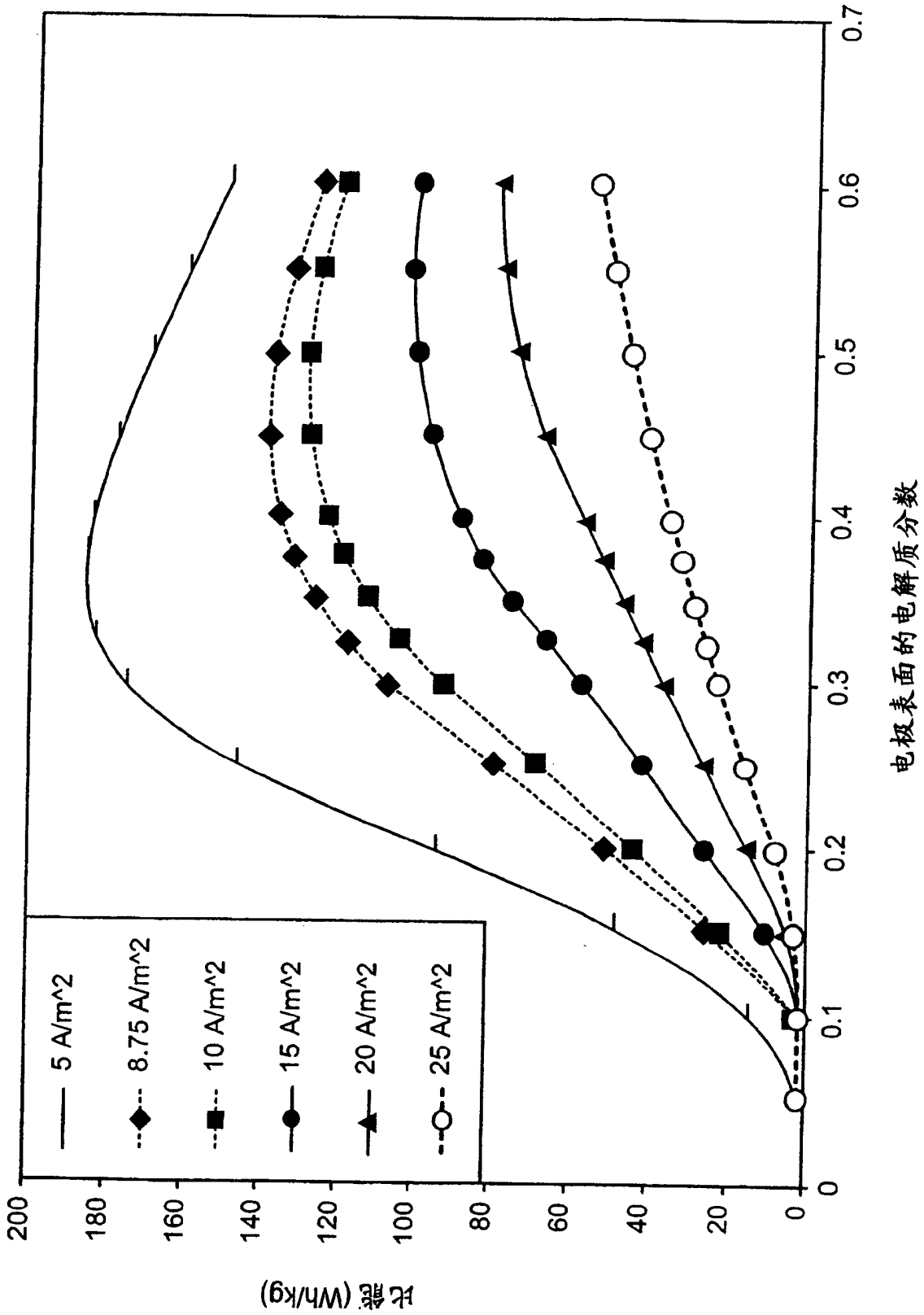


图10

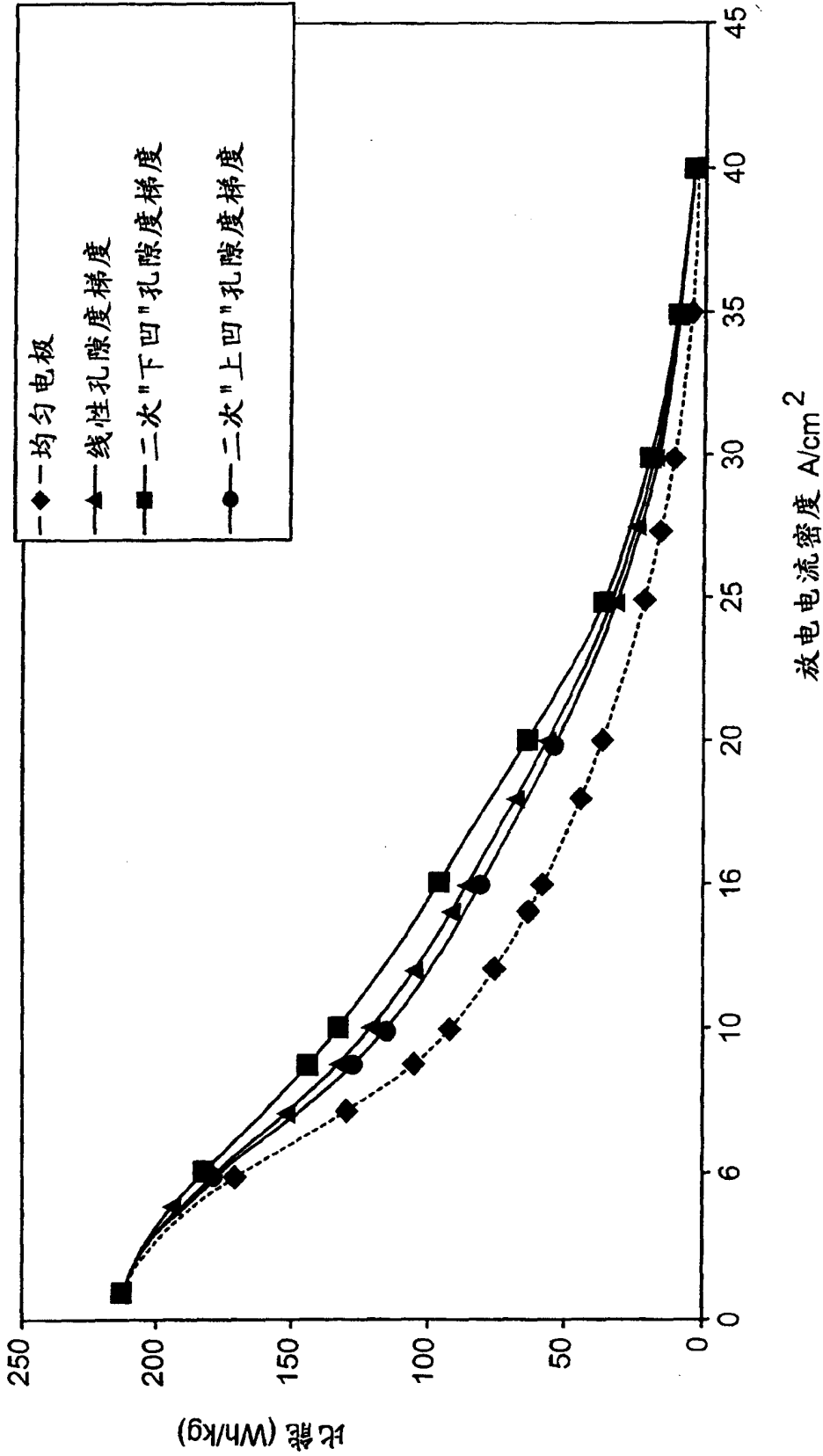


图11

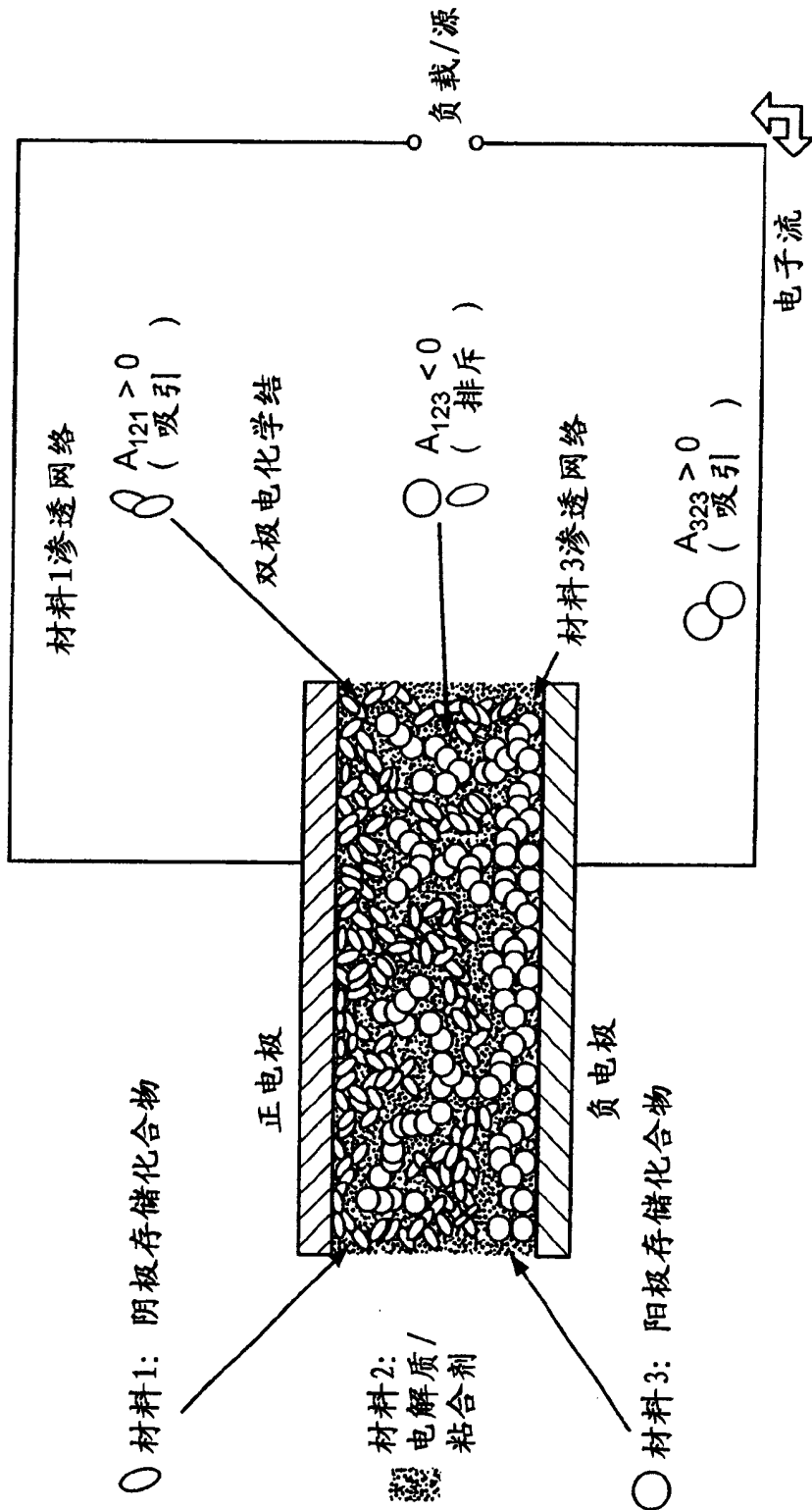
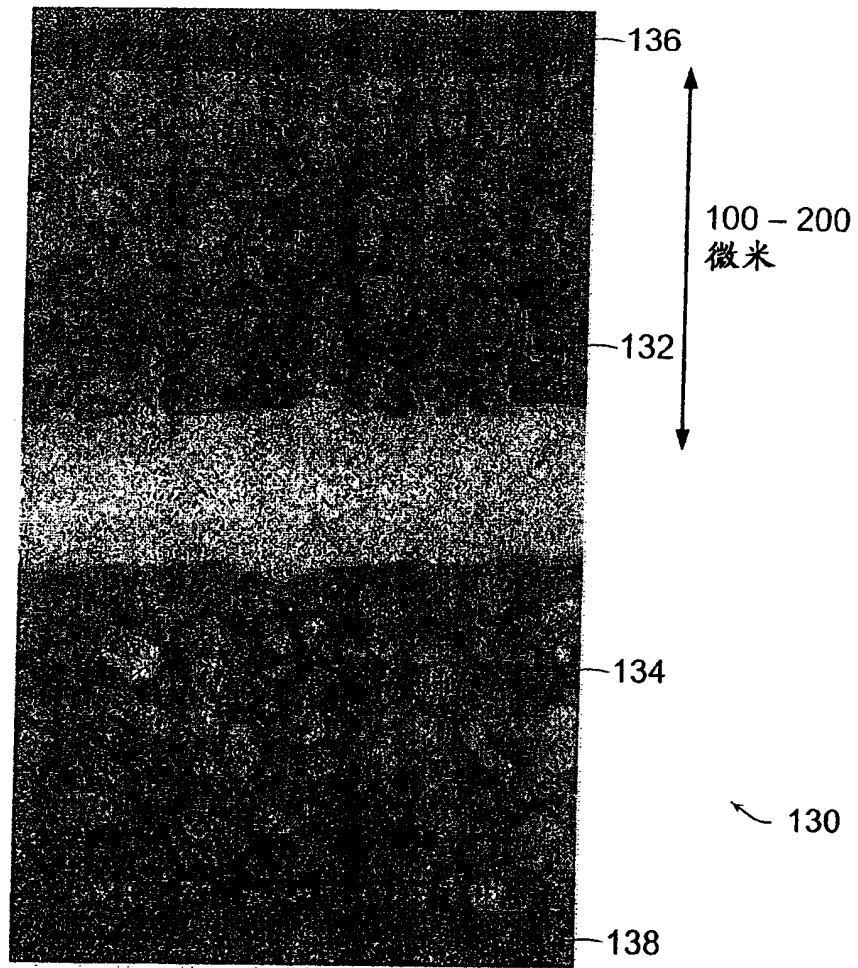


图12



(Dr. H. Feil. (菲利普实验室, Eindhoven) 提供)

图 13

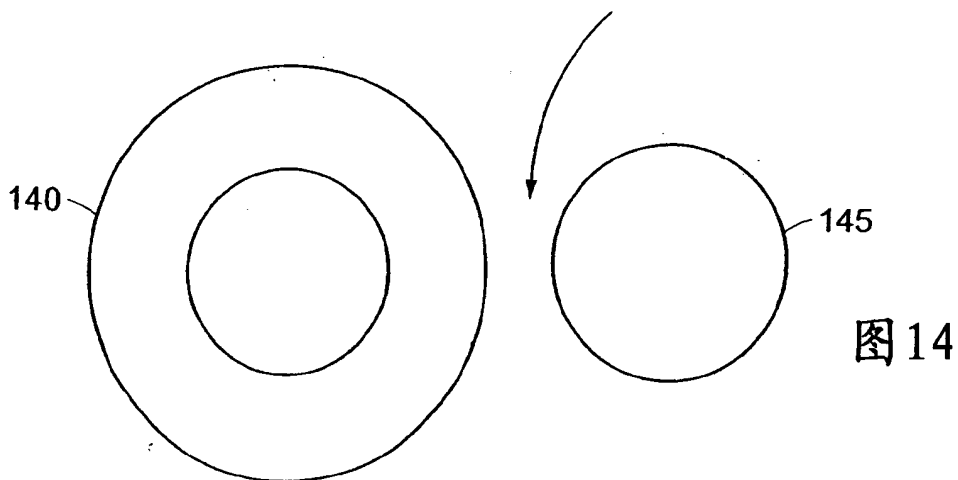


图 14

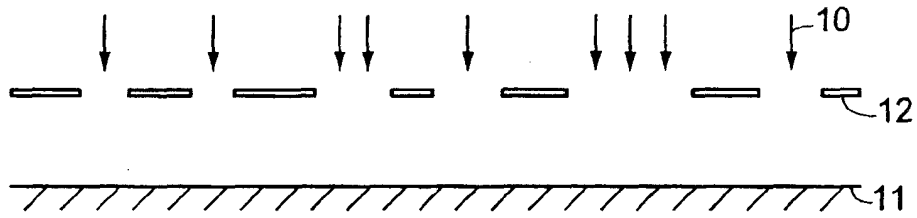


图 15A

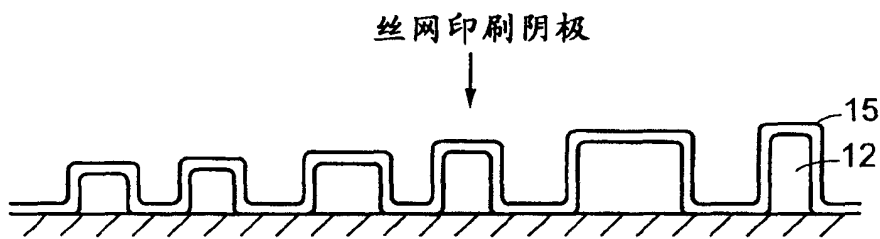


图 15B

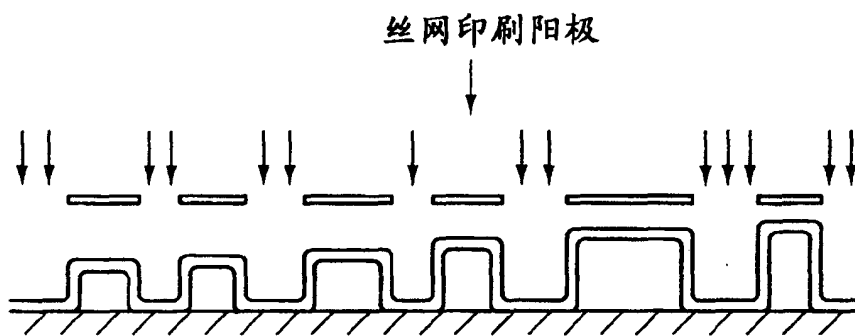


图 15C

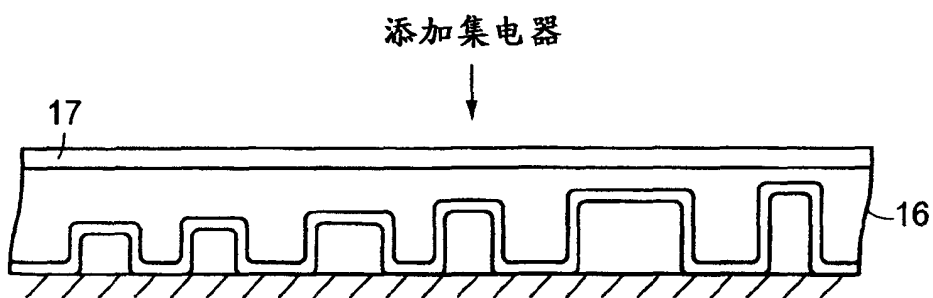


图 15D

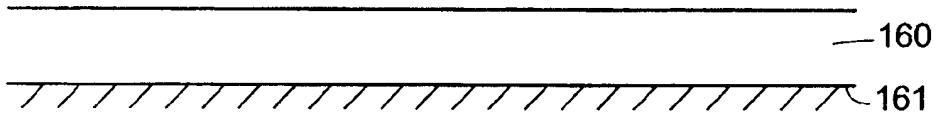


图 16A

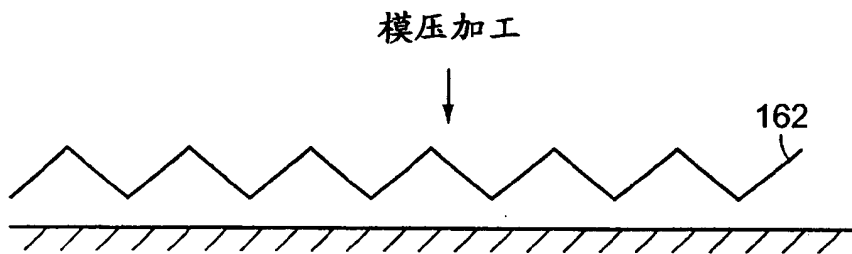


图 16B

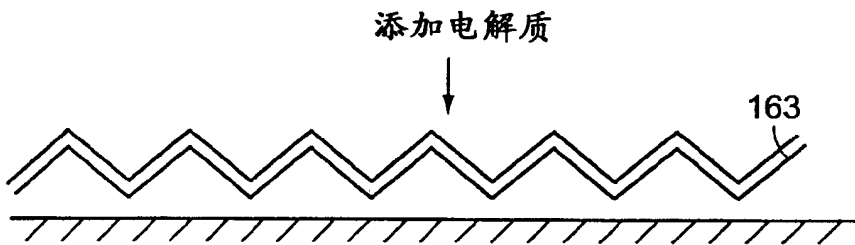


图 16C

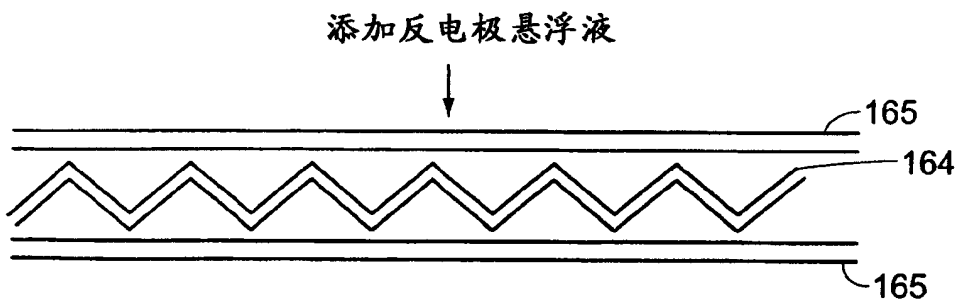


图 16D

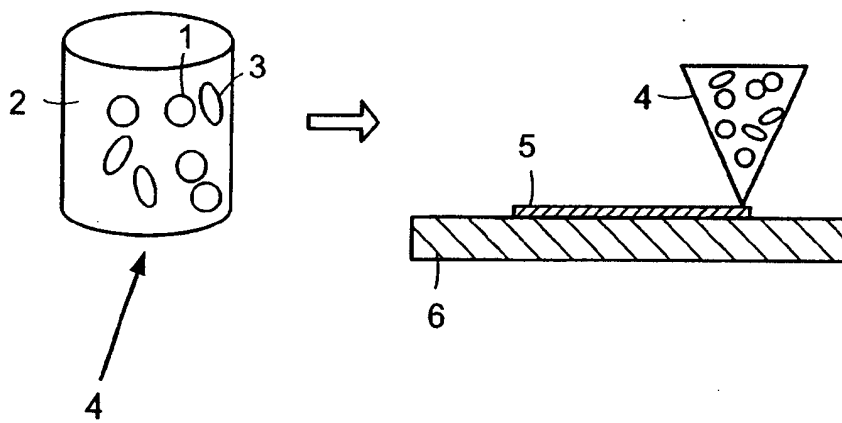


图17

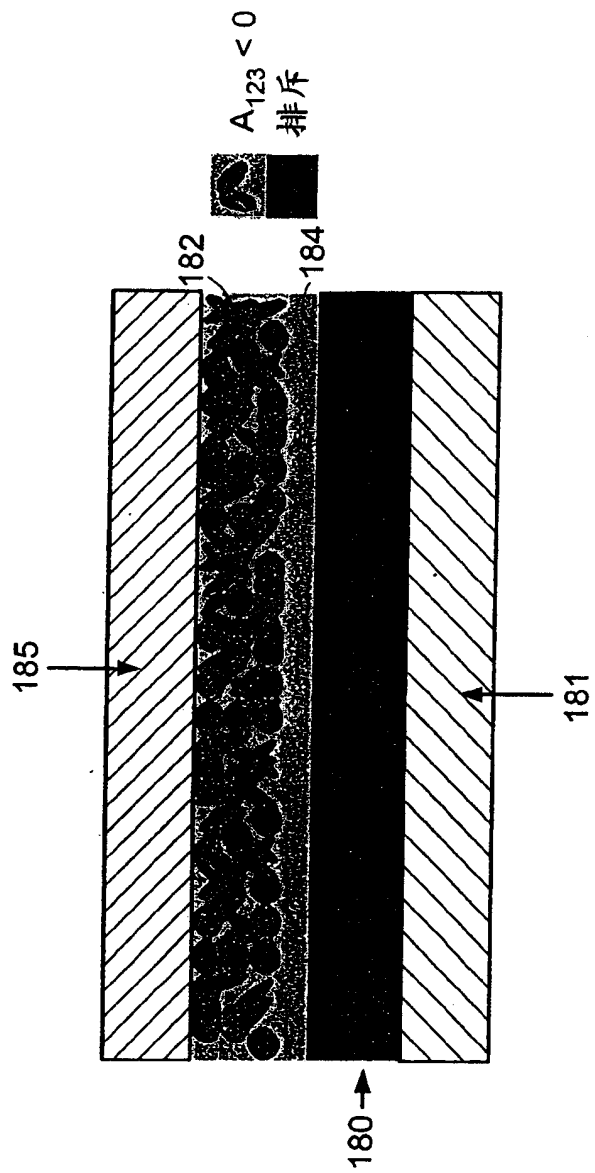


图 18

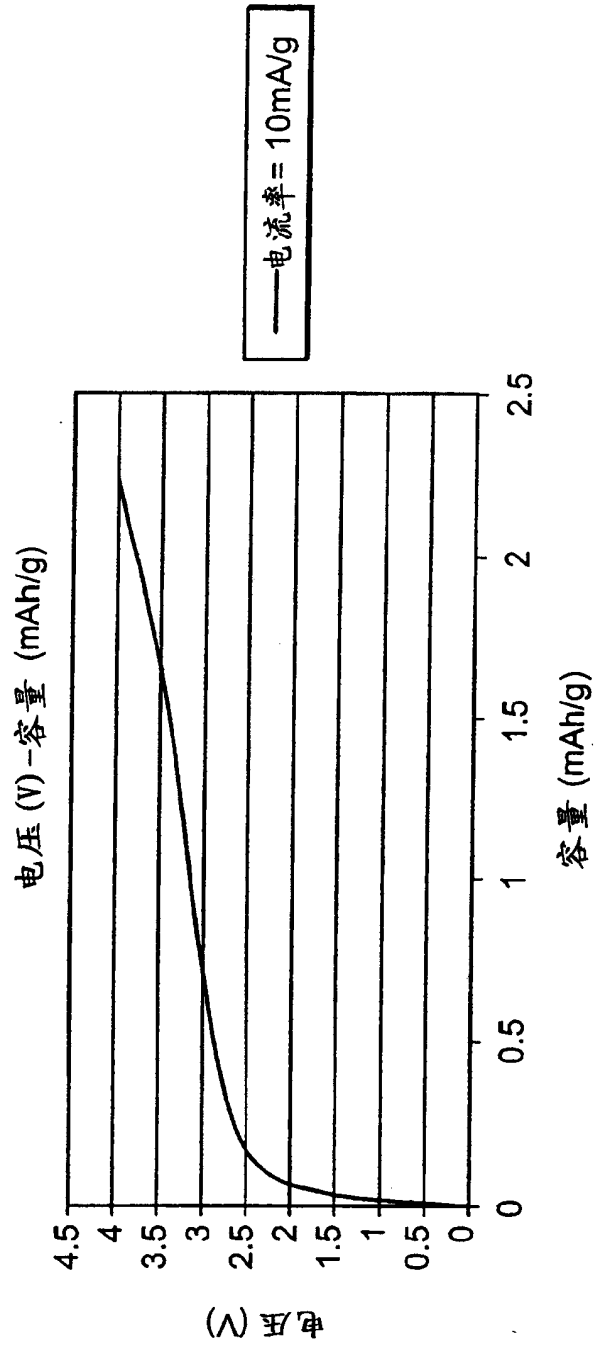


图19

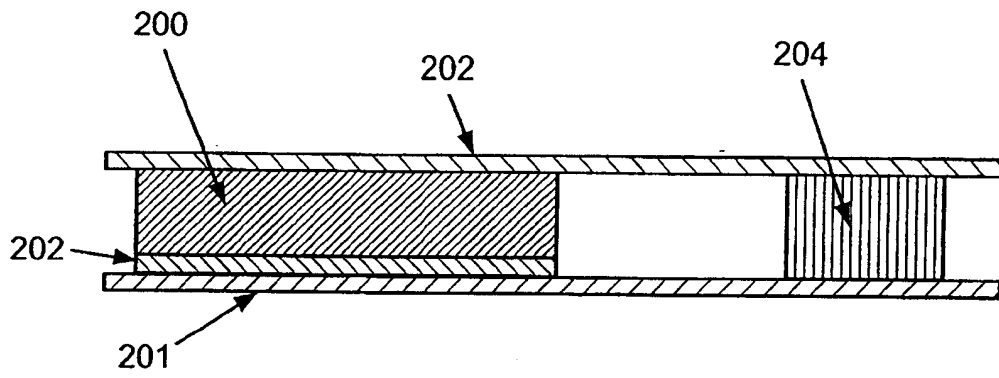


图 20

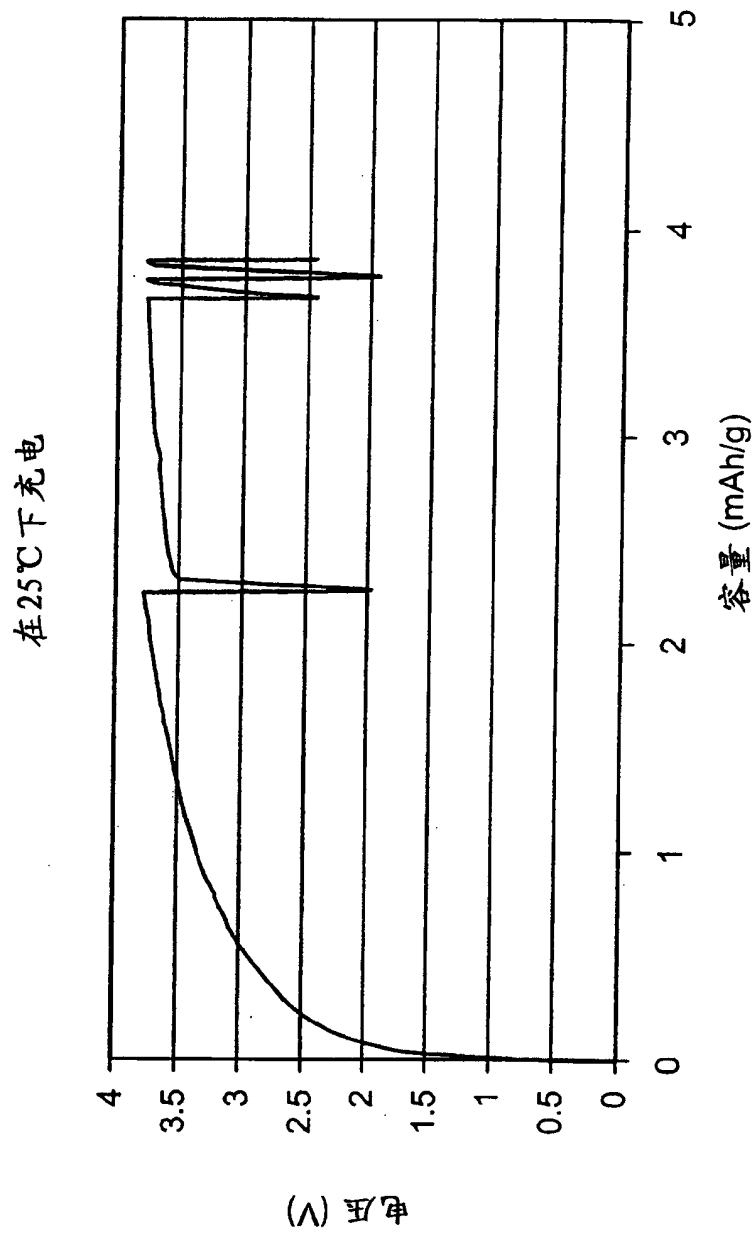


图21

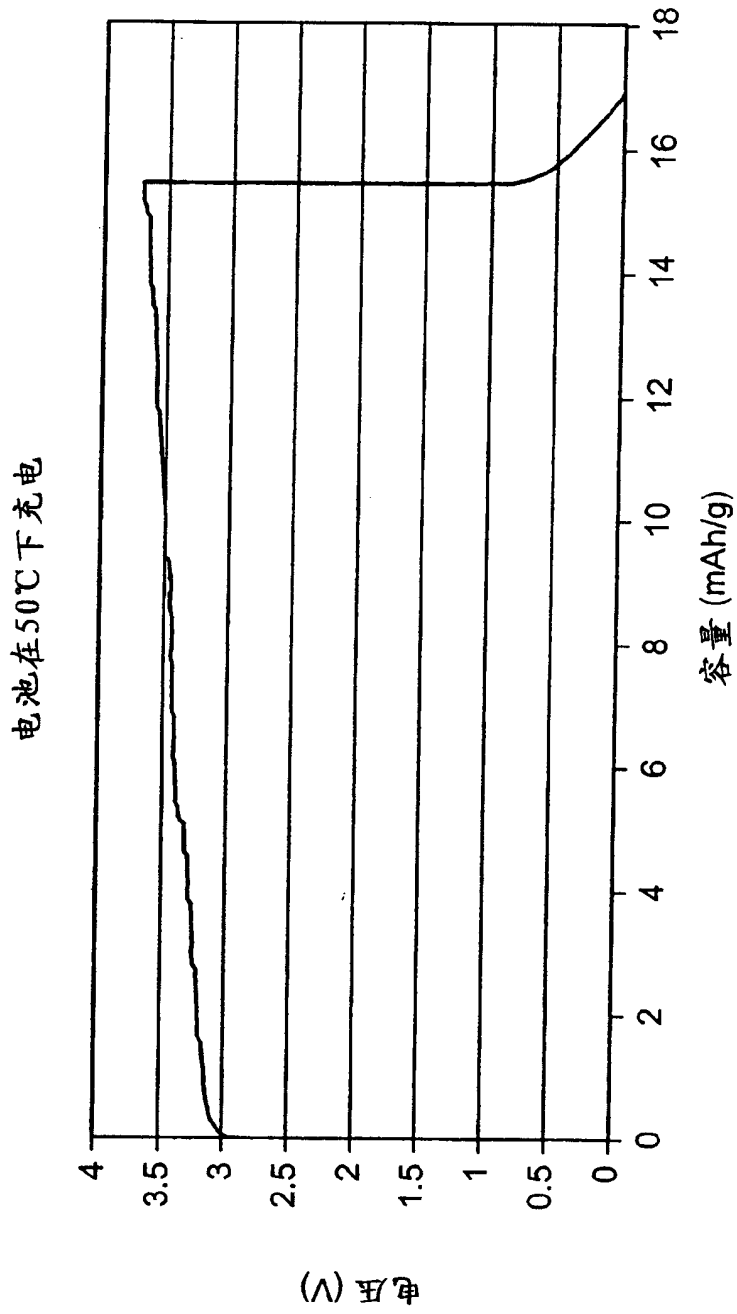


图22

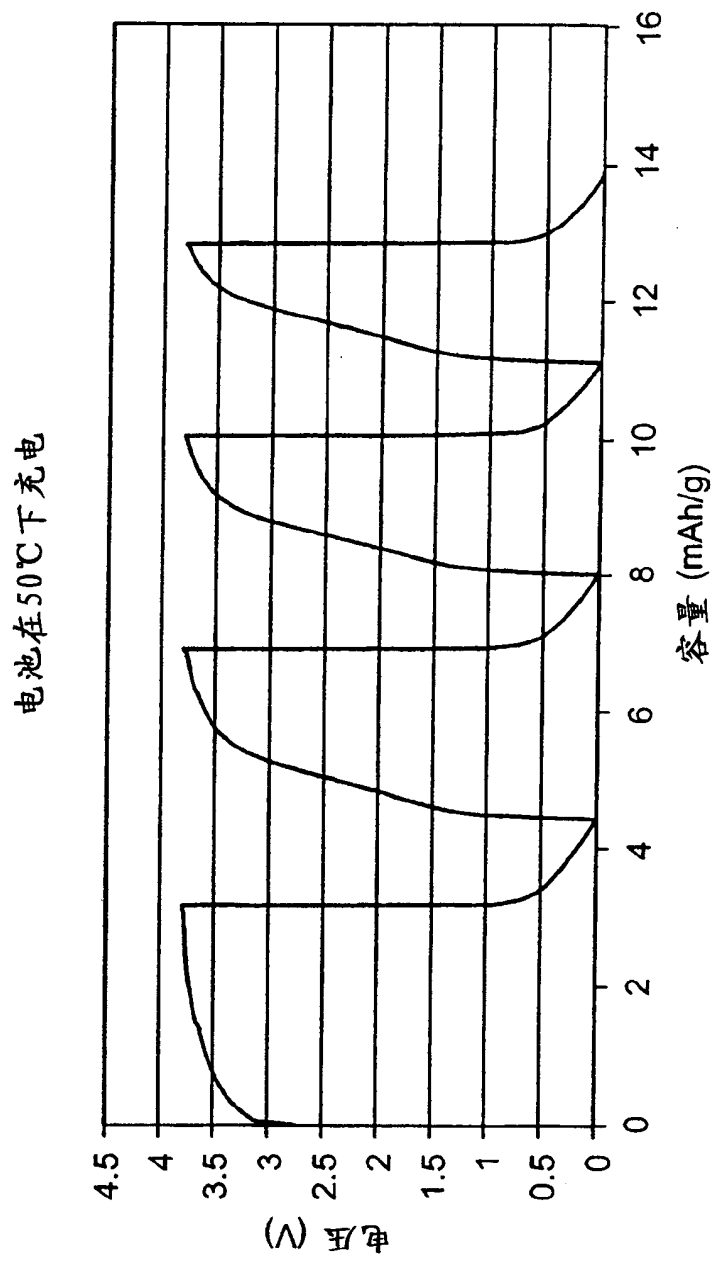


图23

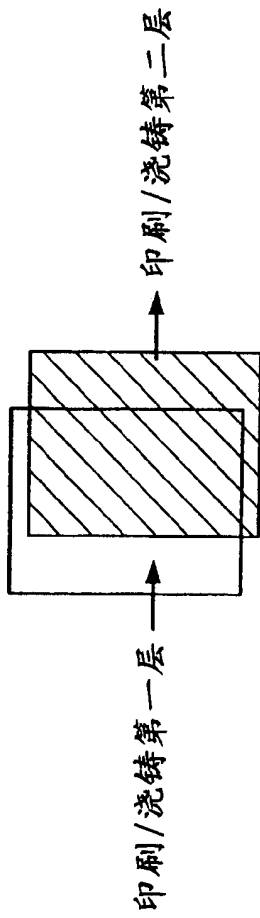
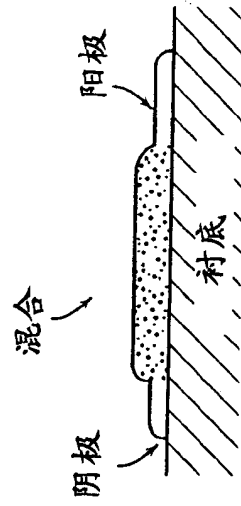


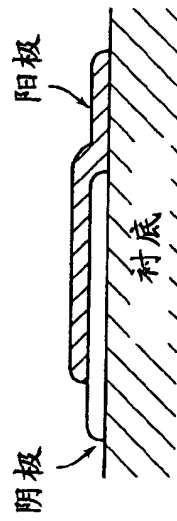
图 24A

侧视图



自组织后

图 24C



如印刷时

图 24B

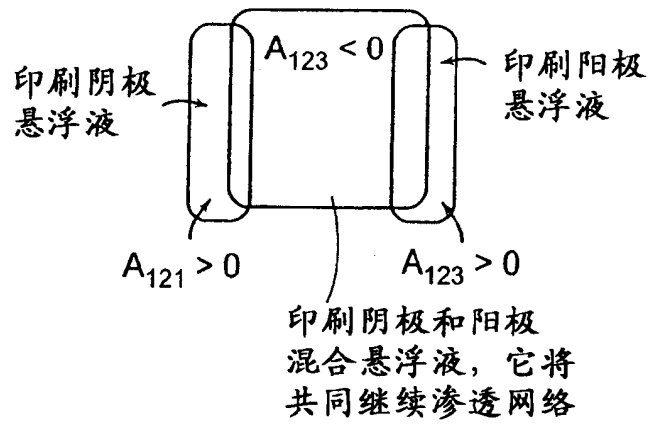


图 25A

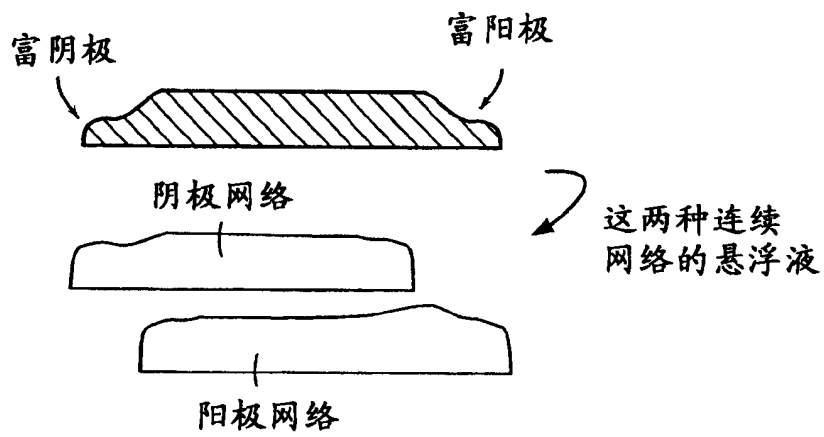


图 25B

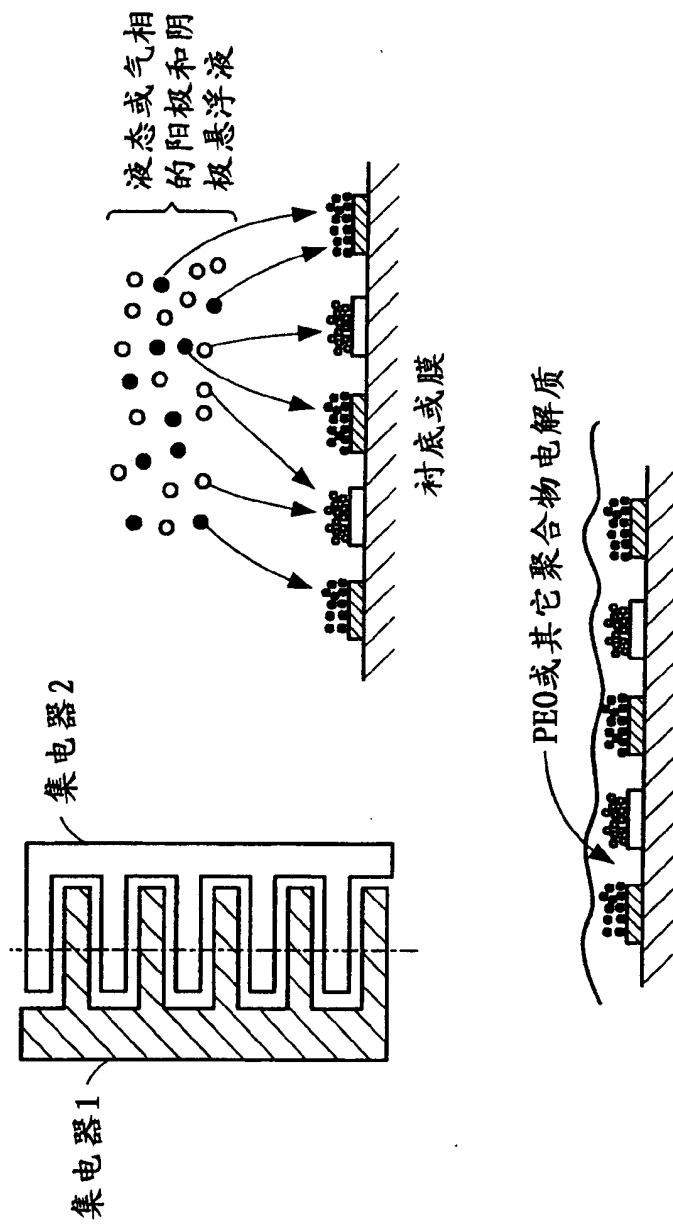


图 26

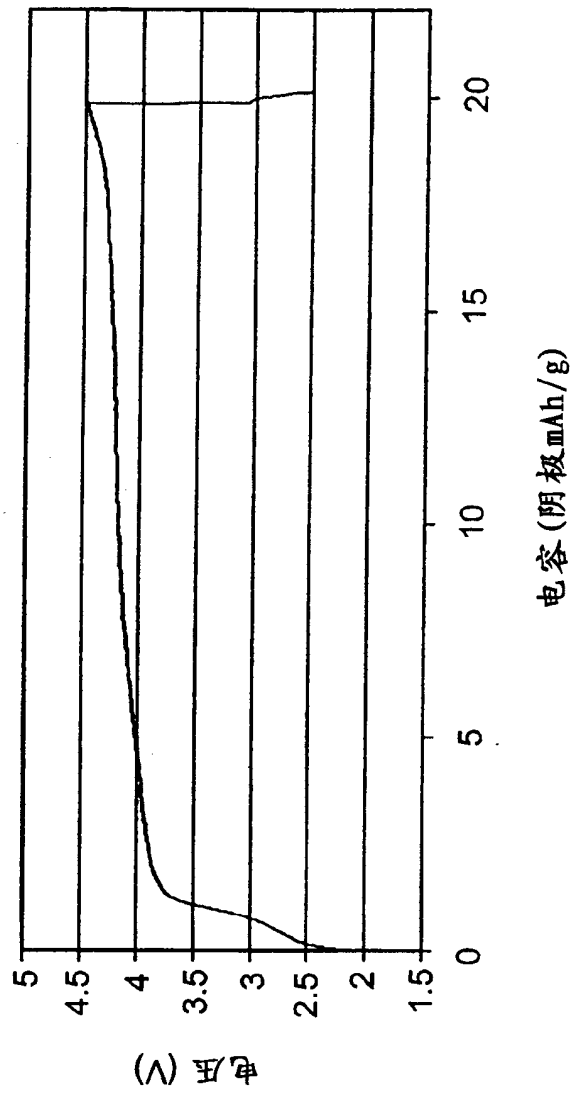


图 27

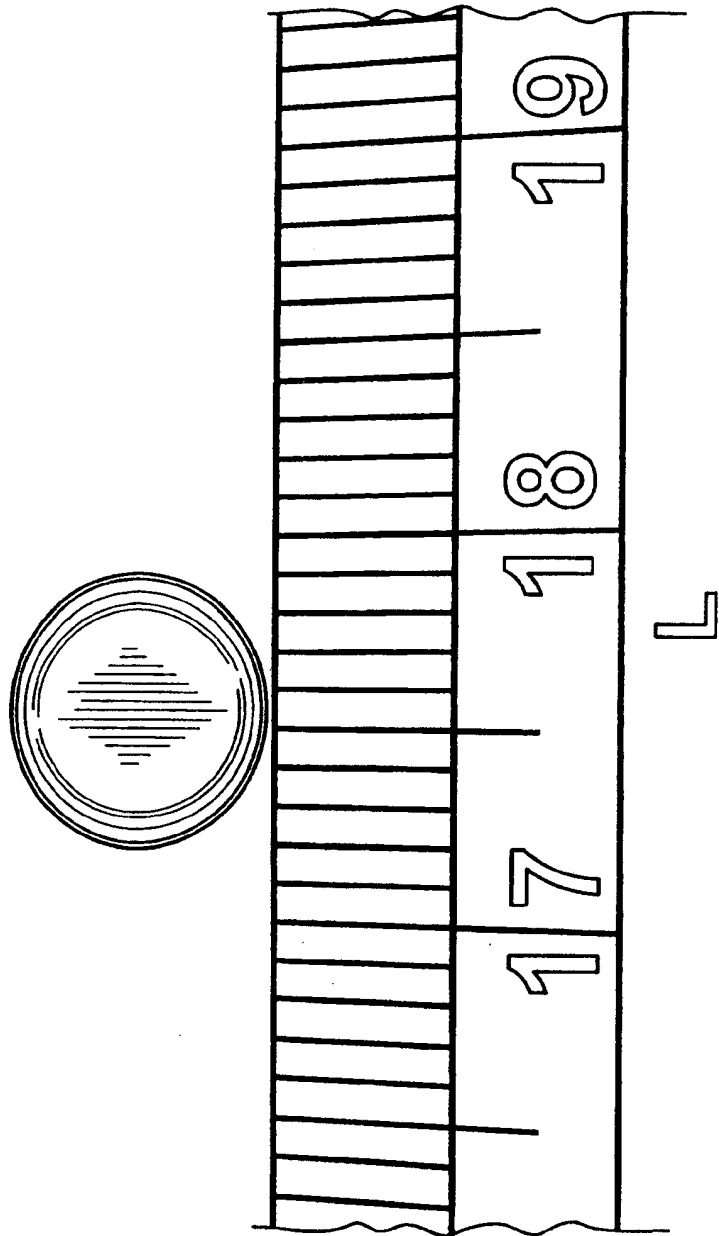


图 28

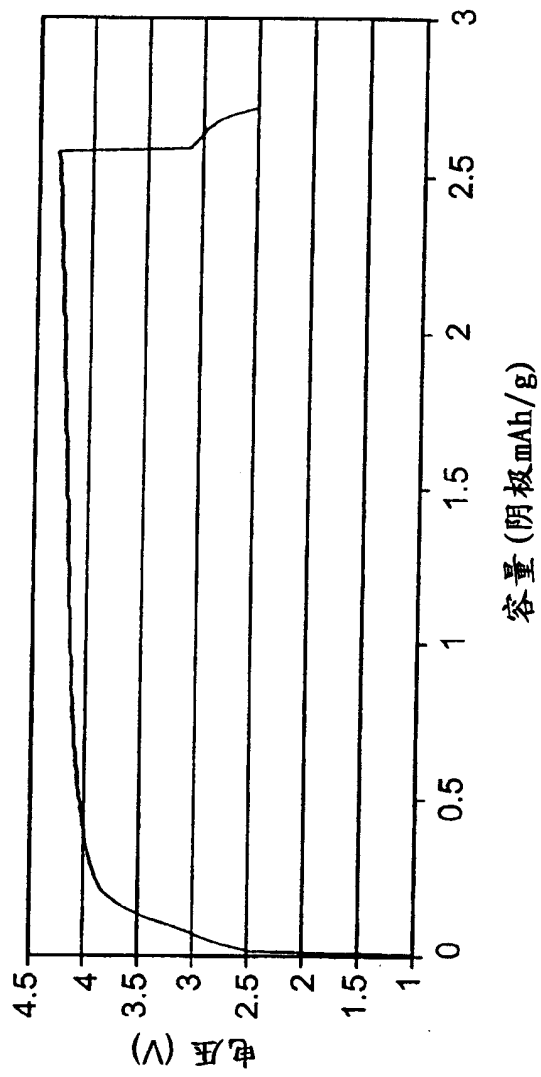


图 29

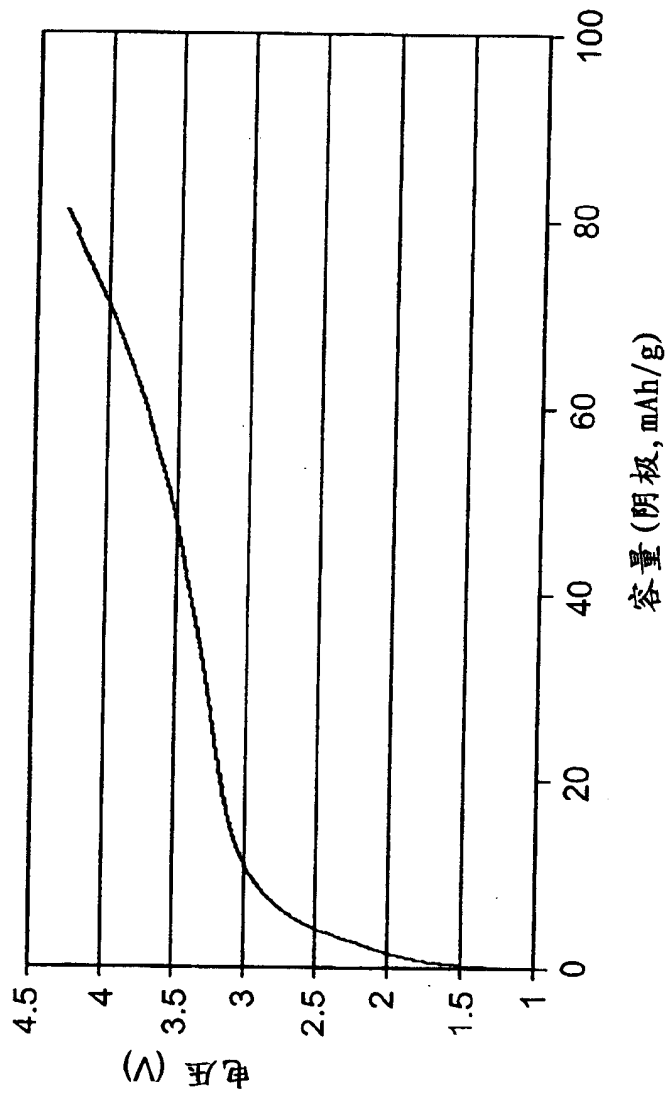


图30