



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106797013 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

(21) 申请号 201580047192.4

克雷格·M·唐尼 马修·J·塔汉

(22) 申请日 2015.07.02

(74) 专利代理机构 北京市磐华律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

11336

申请公布号 CN 106797013 A

代理人 高伟

(43) 申请公布日 2017.05.31

(51) Int.CI.

H01M 4/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/02 (2006.01)

62/020,337 2014.07.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2017.03.02

US 2005158613 A1, 2005.07.21

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2005158613 A1, 2005.07.21

PCT/US2015/039008 2015.07.02

US 2012242144 A1, 2012.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

US 5601951 A, 1997.02.11

W02016/004320 EN 2016.01.07

CN 102214843 A, 2011.10.12

(73) 专利权人 维金电力系统有限公司

US 2013009604 A1, 2013.01.10

地址 新加坡新加坡市

US 5601951 A, 1997.02.11

(72) 发明人 大卫·J·伊格尔沙姆

WO 2011024149 A1, 2011.03.03

罗伯特·埃利斯·多伊

US 2578027 A, 1951.12.11

克里斯多佛·C·费舍尔

审查员 何姣

权利要求书5页 说明书29页 附图27页

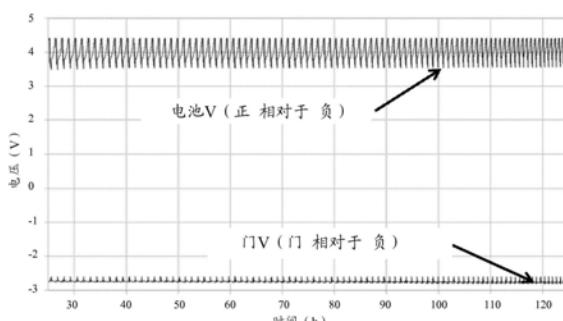
(54) 发明名称

多电极电化学电池和其制备方法

(57) 摘要

CN 106797013 B

一种多电极装置，其包括阳极电极、阴极电极、以及位于阳极和阴极之间的门电极，并且具有电解质。多电极装置可以是二次(可再充电的)电化学电池。门电极对于至少一种移动物质是渗透性的，所述至少一种移动物质在阳极和阴极中的至少一个处是氧化还原活性的。门电极具有低于可以在阳极上生长的导电性非均匀形态学特征的电阻的电阻。门电极提供避免、识别、以及除去此类非均匀形态学特征的存在的能力，并且提供可以被用于除去此类非均匀形态学特征的电极。



1. 一种电化学装置,包括:

阴极电极,其具有阴极电端子,所述阴极电极与电解质电化学连通;

阳极电极,其具有阳极电端子,所述阳极电极与所述电解质电化学连通;

至少一个门电极,其具有门电极电端子,所述至少一个门电极与所述电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,所述至少一种移动物质在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,所述至少一个门电极位于所述阴极电极和所述阳极电极之间,所述至少一个门电极配置成在电化学装置操作期间提供无金属区;以及

控制电路,其配置成主动地控制所述电化学装置的操作参数,所述控制电路同时与所述阴极电极、所述阳极电极以及所述至少一个门电极中的每一个电连通。

2. 如权利要求1所述的电化学装置,其中所述控制电路被配置成相对于所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个,将所述至少一个门电极的电压设定在预定的电压值。

3. 如权利要求2所述的电化学装置,其中所述预定的电压值足以剥离由所述至少一种移动物质得到的电镀金属。

4. 如权利要求2所述的电化学装置,其中所述预定的电压值是非均匀形态学特征的形成电势。

5. 如权利要求1所述的电化学装置,其中所述控制电路被配置成将所述至少一个门电极和所述阳极电极之间的电流保持为小于阈值电流。

6. 如权利要求1所述的电化学装置,其中所述控制电路被配置成基于在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间测量的电压、阻抗和电流中的一种,控制通过所述电化学装置的电流流动。

7. 一种电化学装置,包括:

阴极电极,其具有阴极电端子,所述阴极电极与电解质电化学连通;

阳极电极,其具有阳极电端子,所述阳极电极与所述电解质电化学连通;

至少一个门电极,其具有门电极电端子,所述至少一个门电极与所述电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,所述至少一种移动物质在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,所述至少一个门电极位于所述阴极电极和所述阳极电极之间;

配置成测量所述电化学装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路,所述电路被配置成将在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间的电压与预定的剥离电势比较,并且确定当所述至少一个门电极不再能够被保持在所述预定的剥离电势时,所述电池状况事件发生;以及

配置成响应于所述电池状况事件的电路。

8. 一种电化学装置,具有阴极电极和阳极电极,所述阴极电极具有阴极电端子,所述阴极电极与电解质电化学连通,所述阳极电极具有阳极电端子,所述阳极电极与所述电解质电化学连通;

其中改进包括:

至少一个门电极,其具有门电极电端子,所述至少一个门电极与所述电解质电化学连通,并且对于所述电解质中的至少一种移动物质是渗透性的,所述至少一种移动物质在所

述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,所述至少一个门电极位于所述阴极电极和所述阳极电极之间;

配置成测量所述电化学装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路,所述电路被配置成将在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间的电压与预定的剥离电势比较,并且确定当所述至少一个门电极不再能够被保持在所述预定的剥离电势时,所述电池状况事件发生;以及

配置成响应于所述电池状况事件的电路。

9. 如权利要求7或权利要求8所述的电化学装置,其中配置成测量所述电化学装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的所述电路被配置成测量在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间流动的电流,并且确定当所述电流超过阈值电流时,电池状况事件发生。

10. 如权利要求7或权利要求8所述的电化学装置,其中配置成测量所述电化学装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的所述电路被配置成将在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间的电压与预定的电压值比较,并且确定当所述至少一个门电极不再能够被保持在所述预定的电压值时,电池状况事件发生。

11. 如权利要求7或权利要求8所述的电化学装置,其中配置成测量操作参数的所述电路和配置成响应于所述电池状况事件的所述电路被配置成协同地操作。

12. 如权利要求11所述的电化学装置,其中所述预定的电压值是非均匀形态学特征的形成电势。

13. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述电化学装置是二次电化学电池。

14. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述至少一个门电极具有通过厚度尺寸和垂直于所述厚度尺寸的二维区域界定的平面几何形状。

15. 如权利要求14所述的电化学装置,其中所述至少一个门电极沿着所述厚度尺寸是离子导电的,并且垂直于所述厚度尺寸是电子导电的。

16. 如权利要求14所述的电化学装置,其中在所述至少一个门电极的垂直于所述厚度尺寸的二维区域上的任何两个点之间在小于1赫兹的频率下测量的阻抗小于1兆欧。

17. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述阳极电极是金属阳极。

18. 如权利要求17所述的电化学装置,其中所述金属阳极是镁或包含镁的合金。

19. 如权利要求17所述的电化学装置,其中所述金属阳极包括金属或包含金属的合金,所述金属选自由以下组成的金属的组:锌、钙、铝、锂、钠、以及铅。

20. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述阳极电极是选自由以下组成的组的阳极电极:转换阳极、插入主体、合金化反应阳极以及歧化反应阳极。

21. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述氧化还原活性离子物质是锂,并且所述阳极包括选自由以下组成的材料的组的材料:结晶碳、无定形碳、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Al、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Sn、以及二元Me-X化合物,其中X选自由以下组成的组:硫、磷、氮以及氧,并且Me包括选自由以下组成的组的金属:Mg、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、B、Al、Si、Sn、Ge、Sb、Bi及其组合。

22. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述阳极电极被配置成在电镀条件下,基于温度、电压、充电速率或其组合操作。

23. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述至少一个门电极包括作为独立形式的电子导电的材料和电子导电的膜中选定的一种,所述电子导电的膜沉积在具有孔隙度和扭曲度的绝缘基底上,并且通过专用翼部连接到外部电路。

24. 如权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述至少一个门电极具有足以使对所述至少一种移动物质的所述渗透性的效率最大化的孔隙度。

25. 权利要求1、7或8所述的电化学装置,其中所述至少一个门电极具有孔隙度,所述孔隙度具有足以使以下可能性最小化的扭曲度,所述可能性是通过所述至少一个门电极突出的非均匀形态学特征未能与所述至少一个门电极进行电接触。

26. 一种二次电化学电池,具有阴极电极和阳极电极,所述阴极电极具有阴极电端子,所述阴极电极与电解质电化学连通,所述阳极电极具有阳极电端子,所述阳极电极与所述电解质电化学连通;

其中改进包括:

至少一个门电极,其具有门电极电端子,所述至少一个门电极与所述电解质电化学连通,并且对于所述电解质中的至少一种移动物质是渗透性的,所述至少一种移动物质在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,所述至少一个门电极位于所述阴极电极和所述阳极电极之间,所述至少一个门电极配置成在电化学装置操作期间提供无金属区;以及

控制电路,其配置成主动地控制所述电化学装置的操作参数,所述控制电路同时与所述阴极电极、所述阳极电极以及所述至少一个门电极中的每一个电连通。

27. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述控制电路被配置成相对于所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个,将所述至少一个门电极的电压设定在预定的电压值。

28. 如权利要求27所述的二次电化学电池,其中所述预定的电压值足以剥离由所述至少一种移动物质得到的电镀金属。

29. 如权利要求27所述的二次电化学电池,其中所述预定的电压值是非均匀形态学特征的形成电势。

30. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述控制电路被配置成将所述至少一个门电极和所述阳极电极之间的电流保持为小于阈值电流。

31. 如权利要求27所述的二次电化学电池,其中所述控制电路被配置成基于在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间测量的电压、阻抗和电流中的一种,控制通过所述电化学装置的电流流动。

32. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述至少一个门电极具有通过厚度尺寸和垂直于所述厚度尺寸的二维区域界定的平面几何形状。

33. 如权利要求32所述的二次电化学电池,其中所述至少一个门电极沿着所述厚度尺寸是离子导电的,并且垂直于所述厚度尺寸是电子导电的。

34. 如权利要求32所述的二次电化学电池,其中在所述至少一个门电极的垂直于所述厚度尺寸的二维区域上的任何两个点之间在小于1赫兹的频率下测量的阻抗小于1兆欧。

35. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述阳极电极是金属阳极。

36. 如权利要求35所述的二次电化学电池,其中所述金属阳极是镁或包含镁的合金。

37. 如权利要求35所述的二次电化学电池,其中所述金属阳极包括金属或包含金属的合金,所述金属选自由以下组成的金属的组:锌、钙、铝、锂、钠、以及铅。

38. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述阳极电极是选自由以下组成的组的阳极电极:转换阳极、插入主体、合金化反应阳极以及歧化反应阳极。

39. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述氧化还原活性离子物质是锂,并且所述阳极包括选自由以下组成的材料的组的材料:结晶碳、无定形碳、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Al、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Sn、以及二元Me-X化合物,其中X选自由以下组成的组:硫、磷、氮以及氧,并且Me包括选自由以下组成的组的金属:Mg、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、B、Al、Si、Sn、Ge、Sb、Bi及其组合。

40. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述阳极电极被配置成在电镀条件下,基于温度、电压、充电速率或其组合操作。

41. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述至少一个门电极包括作为独立形式的电子导电的材料和电子导电的膜中选定的一种,所述电子导电的膜沉积在具有孔隙度和扭曲度的绝缘基底上,并且通过专用翼部连接到外部电路。

42. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述至少一个门电极具有足以使对所述至少一种移动物质的所述渗透性的效率最大化的孔隙度。

43. 如权利要求26所述的二次电化学电池,其中所述至少一个门电极具有孔隙度,所述孔隙度具有足以使以下可能性最小化的扭曲度,所述可能性是通过所述至少一个门电极突出的非均匀形态学特征未能与所述至少一个门电极进行电接触。

44. 一种制作电化学装置的方法,包括以下步骤:

提供阴极电极,所述阴极电极具有阴极电端子;

提供阳极电极,所述阳极电极具有阳极电端子;

提供电解质,所述电解质与所述阴极电极和所述阳极电极电化学连通;

提供至少一个门电极,所述至少一个门电极具有门电极电端子,所述至少一个门电极与所述电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,所述至少一种移动物质在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,所述至少一个门电极位于所述阴极电极和所述阳极电极之间;

提供配置成测量所述电化学装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路,所述电路被配置成将在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间的电压与预定的剥离电势比较,并且确定当所述至少一个门电极不再能够被保持在所述预定的剥离电势时,所述电池状况事件发生;以及

提供配置成响应于所述电池状况事件的电路。

45. 一种操作电化学装置的方法,包括以下步骤:

提供阴极电极,所述阴极电极具有阴极电端子;

提供阳极电极,所述阳极电极具有阳极电端子;

提供电解质,所述电解质与所述阴极电极和所述阳极电极电化学连通;

提供至少一个门电极,所述至少一个门电极具有门电极电端子,所述至少一个门电极与所述电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,所述至少一种移动物质在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,所述至少一个门电

极位于所述阴极电极和所述阳极电极之间；

提供配置成测量所述电化学装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路，所述电路被配置成将在所述阳极电极和所述阴极电极中的至少一个与所述至少一个门电极之间的电压与预定的剥离电势比较，并且确定当所述至少一个门电极不再能够被保持在所述预定的剥离电势时，所述电池状况事件发生；

提供配置成响应于所述电池状况事件的电路；以及

操作所述电化学装置，使得当配置成测量操作参数的所述电路确定电池状况事件已经发生时，配置成响应于所述电池状况事件的所述电路操作，以使所述电化学装置返回正常操作状况。

## 多电极电化学电池和其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年7月2日提交的未决美国临时专利申请序号62/020,337的优先权和益处,该申请通过引用以其整体并入本文。

### 发明领域

[0003] 本发明总体上涉及电化学电池,并且特别地涉及具有多于两种电极的电化学电池。

[0004] 背景

[0005] 高容量和可靠性二次(可再充电)电化学电池 (reliability secondary (rechargeable) electrochemical cell) 和蓄电池 (battery) 对于改进移动电子技术是关键的,并且在运输和能量储存应用中正变得更重要,因为蓄电池在这些领域中承担更突出的作用。在当前商业二次电池和由那些电池构成的蓄电池中的关键化学包括Li-离子、铅-酸(Pb-酸)、镍-金属-氢化物(NIMH)、以及Zn-空气。

[0006] 基于Mg的二次电池,无论基于金属或其他电极类型,现在作为对于现有电池类型的潜在改进正在出现,以用于增大的重量和体积能量密度 (gravimetric and volumetric energy-density)。相对于Li-离子的250Wh/Kg,预计Mg电池接近500Wh/Kg。类似地,相对于Li-离子的800Wh/Kg,预计Mg电池接近1600Wh/Kg。此外,镁是地球上第八大丰富的元素,并且比锂更不稀有得多。同时,镁更容易且更安全操作,并且可以使用与使用锂的电池相同的或类似的制造技术并入电池中。在开发所有这些电池中一类重要的问题起因于不能控制在充电-放电循环期间发生的电池形态学和电势分布的进行中的演变 (ongoing evolution),在充电-放电循环中,电化学活性物质被再分布在整個电化学电池中。特别地,阳极例如在Mg电池、Pb电池、Li电池、和Zn-空气电池中采用的阳极可能在阳极的电化学循环期间遭受非均匀形态学的发展。被不同地称为树突、晶须、微凸体 (asperities) 及类似物的非均匀形态,可以立即产生破坏性的且有害的内部短路,如果该非均匀形态生长大到足以在电化学电池的电极之间产生电连接。此问题使所有金属-阳极电池的循环寿命特别地困扰,并且尽管金属电极的潜在益处已经导致工业在许多常用电池类型中采用非金属电极,以使这些问题最小化,即使非金属电极不完全消除这些问题。非均匀形态还通过两个有关的过程引起较长期的容量衰减:第一,在电极和电解质之间产生通过与电解质的寄生的、或不意图的反应形成大量常被称为“固体电解质相界 (solid electrolyte interphase)”的分解产物的高表面积界面。在Li金属阳极的情况下,电解质的这些副反应形成“苔藓状Li沉积物 (mossy Li deposit)”。第二,电池的剥离循环 (stripping cycle) 可能留下被细分的、但分布在电极之间的电分离的金属(在Li-金属技术开发中被称为“死锂 (dead lithium)”问题)。此外,正电极的活性电极材料的量相对于在负电极中的活性电极材料的量的不平衡还可能增加不合意的金属或金属化合物的积累。因此,可再充电蓄电池可能遭受不幸事件,诸如热逸溃 (thermal runaway)、电池破裂、着火或甚至如果经历错误的电条件或热条件而爆炸。

[0007] 是当今主要方法的一种方法,是通过构建作为插入主体 (intercalation host) 操

作的电极、或合金化 (alloying)、转换 (conversion)、以及歧化反应简单完全地避免金属电极的使用。此技术旨在以电池的能量密度为代价消除直接金属表面。然而，插入主体、或合金化、转换、以及歧化反应材料的使用产生在某些操作条件下可能仍然最终使金属沉积在电极表面上的电池。此外，避免金属阳极的使用将非常有可能阻止Mg电池的实施，Mg电池现在被广泛地认为是用于超越Li-离子蓄电池的最有前景的下一代化学中的一种。

[0008] 防止金属电极的降解的另一方法曾经是在接触电解质的电极的表面上提供离子导电的、但电绝缘的涂层例如陶瓷或聚合物。然而，此方法将失灵，如果在涂层中存在甚至小的瑕疵，并且电解质可以与电极进行直接接触。此外，尽管在文献中已经存在某些涂层防止表面电镀 (surface plating) 的权利要求，但在下文提供的实验室测量指示，这些权利要求不是可重现的，并且排除其效用，可能导致非均匀形态学特征的表面电镀在涂层上发生。

[0009] 绝大多数电化学电池仅具有两种电极：阴极和阳极。然而，第三被动“参考”电极在本领域是熟知的，并且广泛地用于实验室电池和商业电池两者，以用于监测目的。这些参考电极被管理，以便对电池的操作没有影响，并且在保持电池的性能方面不起作用。因为其作用是监测电池电化学，而不是驱动明显的电流，此参考电极通常比两个“工作电极 (working electrode)”小很多，仅覆盖电池的有效面积 (active area) 的一小部分。为了限制对工作电极的任何可能的影响或干扰，参考电极常常位于阴极/分离器/阳极的堆之外，同时保持与电解质离子接触。类似地，为了精确地测量电池性能，而不与工作电极相互作用，电流经过通常位于通过工作电极的电流的1-1000ppm的范围内的参考电极。

[0010] 除了使用参考电极之外，对于电池中的第三电极一直存在若干提议，提议中的若干在下文被讨论。

[0011] 在现有技术中已知的是1982年9月14日发布的Werth的美国专利第4,349,614号 (还于1982年9月22日公布为欧洲专利申请公布第EP0060642号)，据说其公开了铂或钯的辅助电极，该铂或钯的辅助电极浸没在铅-酸蓄电池的电解质中并且被连接到该蓄电池的负极板，使得当蓄电池被用于浮充服务 (float service) 时，氢气在辅助电极上逐步形成，借此等效于氢气逐步形成的寄生电流增大蓄电池的正极板的浮充电流 (float current)。

[0012] 在现有技术中还已知的是1996年12月17日发布的Morris的美国专利第5,585,206号，据说其公开了蓄电池的电极区段 (electrode section)，例如阳极区段和阴极区段，所述蓄电池包括具有暴露部分的集流器。暴露部分包含形成翼部 (tab) 的缝隙。这些翼部可以被点焊在一起，以形成电极区段之间的连接。

[0013] 在现有技术中还已知的是1997年11月18日发布的Li等人的美国专利第5,688,614号，据说其公开了设置有第一电极和第二电极、以及被布置在其间的固体聚合物电解质的电化学电池。电极可以具有相同材料或不同材料，并且可以由钌、铱、钴、钨、钒、铁、钼、铂、镍、银、锌、及其组合来制造。固体聚合物电解质与阳极和阴极两者紧密接触，并且由具有被分散在其中的电解质活性物质的聚合物支撑结构制成。聚合物支撑结构优选地是多层支撑结构，其中至少第一层由聚苯并咪唑制造，并且至少第二层由例如聚乙二醇制造。

[0014] 在现有技术中还已知的是1999年12月14日发布的Maloizel的美国专利第6,002,239号，据说其公开了电池充电电压适配器电路 (cell charging voltage adapter circuit)，以及包括在电池和电池堆组件外部的此类电路的蓄电池，其中充电电路包括在连接端子中的一个和输出端子中的一个之间的电阻器的端子以及在连接端子之间并且适

于根据比较连接端子和标称电压之间的电压的结果控制可变电阻器的比较器 (comparator)。

[0015] 在现有技术中还已知的是2002年1月1日发布的Meissner的美国专利第6,335,115号,据说其公开了二次锂离子电池,所述二次锂离子电池包括至少一个插入锂的、包含碳的负电极、非水性锂离子导电电解质以及包含过渡金属的含锂的硫族元素化合物的至少一个插入锂的正电极,电极通过分离器彼此分开。包含锂的辅助电极被布置在电池中,以补偿在二次锂离子电池中的不可逆的容量损失。

[0016] 在现有技术中还已知的是2002年5月7日发布的Zhong的美国专利第6,383,675号,据说其公开了用于金属-空气三电池 (metal-air tricell) 的第三电极,所述金属-空气三电池包括涂覆有镧镍化合物和至少一种金属的混合物的层的支撑结构,其中混合物被粘附到支撑结构,而不使用粘合剂。在另一个实施方案中,Zhong的发明涉及金属-空气三电池,包括:空气电极;金属电极;以及第三电极,其中第三电极包括涂覆有镧镍化合物和至少一种金属的混合物的支撑结构,其中混合物被粘附到支撑结构,而不使用粘合剂。另外,Zhong的发明还涉及形成用于金属-空气三电池的第三电极的方法,所述方法包括以下步骤:(A)将镧镍化合物和至少一种金属氧化物的混合物应用到支撑结构,从而产生涂覆的支撑结构;以及(B)加热涂覆的支撑结构,以便将在镧镍化合物/金属氧化物混合物中存在的金属氧化物还原成其对应的金属,并且使混合物粘附到支撑结构,从而产生第三电极,其中第三电极不含粘合剂。

[0017] 在现有技术中还已知的是2005年3月22日发布的Slezak的美国专利第6,869,727号,据说其公开了电化学蓄电池,所述电化学蓄电池具有高电极界面表面积以改进高速率放电容量,其中电极的形状有利于以适合于大规模生产的高速度制造高品质和可靠性的电池。固体主体电极的界面表面具有增大界面表面积的径向地延伸的波瓣 (lobe)。波瓣不具有锐角,并且在波瓣之间形成的凹区域是完全开放的,以有利于分离器组装到和其他电极插入到凹区域中,而不在分离器和任一电极之间留下空隙。

[0018] 在现有技术中还已知的是2007年6月21日公布的Wang等人的美国专利申请公布第2007/0141432 A1号,据说其公开了用于燃料电池的第三电极框架结构或提供了蓄电池。第三电极框架结构可以包括第一电极、定位在第一电极的外周边上的分离器、以及联接到分离器的框架第三电极。分离器可以被定位在第一电极和第三框架电极之间的相同平面中。

[0019] 在现有技术中还已知的是2010年12月7日发布的Christensen等人的美国专利第7,846,571号,据说其公开了包括至少两个工作电极的锂离子蓄电池,每个工作电极包括活性材料;惰性材料;电解质以及集流器;第一分离器区域,其被布置在至少两个工作电极之间以将至少两个工作电极分开,使得工作电极中没有一个电连接在电池内;辅助电极,其包括锂储器;以及第二分离器区域,其被布置在辅助电极和至少两个工作电极之间以将辅助电极与工作电极分开,使得工作电极中没有一个电连接到电池内的辅助电极。

[0020] 在现有技术中还已知的是2011年9月8日公布的Roh等人的美国专利申请公布第2011/0217588 A1号,据说其公开了二次蓄电池,所述二次蓄电池包括电极组件,电极组件包括内部堆积电极以及定位在内部堆积电极的至少一端上的至少一个最外部电极;以及外壳 (case),其被配置成容纳电极组件。至少一个最外部电极包括失活材料。

[0021] 在现有技术中还已知的是用于监测电池化学的另外的电极的用途的一系列技术。

例如,据说2011年9月13日发布的Kaneta等人的美国专利第8,017,260号公开了二次蓄电池,其中温度上升(热产生)可以在快速充电/放电时被精确地测量;以及蓄电池,其可以使用二次蓄电池来容易地配置,同时实现低电阻。与平坦的层压膜二次蓄电池的正电极端子和负电极端子分开地,第三端子垂直地固定于此。第三端子与构成二次蓄电池(1)的发电元件主体的电极电流收集零件连接,并且被赋予与正电极端子和负电极端子中的任一个的电势相等的电势。二次蓄电池的内部温度通过测量第三端子的温度来确定,并且电池平衡器电路(cell balancer circuit)或类似物与第三端子连接。蓄电池通过将正电极端子和负电极端子直接串联地连接来配置。

[0022] 在现有技术中还已知的是2012年2月21日发布的Ramasubramanian等人的美国专利第8,119,269号,据说其公开了三维二次蓄电池,其包括电解质、阴极、阳极、以及辅助电极。阴极、阳极、以及辅助电极具有与电解质接触的表面。阳极和阴极被电解质联接。辅助电极被电解地联接且电联接到阳极或阴极中的至少一个。根据Ramasubramanian,电联接意指通过电线、迹线或其他连接元件直接地或间接地串联连接。在辅助电极的表面和联接的阴极或联接的阳极的表面之间的平均距离是在约1微米和约10,000微米之间。根据Ramasubramanian,平均距离意指用于从联接的阴极或阳极上的每个点离子转移到辅助电极的最短路径的平均值。

[0023] 在现有技术中还已知的是2013年8月29日公布的Roumi的美国专利申请公布第2013/0224632 A1号,据说其公开了用于电化学系统的分离器系统,所述分离器系统提供可用于包括电化学储存和转换的多种应用的电子性质、机械性质和化学性质。实施方案提供可用于管理和控制树突形成和可用于改进电化学电池的循环寿命和倍率性能(rate capability)的结构属性、物理属性和静电属性,所述电化学电池包括基于硅阳极的蓄电池、基于空气阴极的蓄电池、氧化还原液流蓄电池(redox flow battery)、基于固体电解质的系统、燃料电池、液流蓄电池(flow battery)以及半固体蓄电池。公开的分离器包括多层、多孔几何形状,该多层、多孔几何形状支持优良的离子运输性质,提供防止树突引发的机械故障、短路或热逸漏的屏障,或提供改进的电极电导率和改进的电场均匀性。公开的分离器包括具有支撑网眼或纤维系统的复合材料固体电解质,支撑网眼或纤维系统用支撑网眼或纤维的韧性提供固体电解质硬度和安全性,并且提供对于薄的固体电解质所需要的长寿命,而不制造针孔或操作上产生的裂缝。

[0024] 在现有技术中还已知的是2014年3月17日发布的Noguchi的韩国专利第1013754220000号,其通过于2011年6月16日公布的WO 2011/070712 A1要求日本专利申请2009/281122的优先权,据说WO 2011/070712 A1公开了以下:提供了锂离子蓄电池,其中由包含金属异物引起的内部短路可以以高灵敏度被早期检测。还提供用于产生锂离子蓄电池的方法。设置有正电极(16)、负电极(15)、以及电解质的锂离子蓄电池还设置有电绝缘层(3),电绝缘层(3)在正电极和负电极之间,并且包括导电层(4)。通过将电压应用在正电极(16)和导电层(4)之间,并且测量正电极(16)和导电层(4)之间的电流和电势差,在锂离子蓄电池中的内部短路的发生的可能性可以以高灵敏度被早期检测,因为相比于正电极和负电极之间,在正电极和导电层之间存在短路较早的发生。

[0025] 在现有技术中还已知的是2014年11月6日公布的Cui等人的美国专利申请公布第2014/0329120 A1号(与Cui等人,WO 2014/179725 A1同时),据说其公开了包括以下的蓄电

池:1) 阳极;2) 阴极;3) 分离器,其被布置在阳极和阴极之间,其中分离器包括至少一个功能层(functional layer);以及4) 传感器,其被连接到至少一个功能层,以监测蓄电池的内部状态。

[0026] 存在丰富的认识:非均匀形态学特征的存在和形成是电化学电池中最严重问题中的一个问题,并且特别地在以下装置中所采用的小型蓄电池(compact battery)中也是如此:例如移动电话、栅格通信系统(grid-communication system)、分布式遥测系统、平板计算机、手提计算机、备用电源系统、照相机、空中无人机、报警系统、火焰检测系统、个人状况传感器、电动工具(power tool)、电子仪器、乐器、航空器、汽车、卫星以及具有类似要求的许多其他装置。不幸地,在管理用于此类电池的非均匀形态学特征中一直存在非常少的进展。事实上,采用插入电极(intercalated electrode)的主要驱动是抑制非均匀形态学特征的形成,但采用此类电极以能量密度为代价。

[0027] 此外,本领域熟知的是,非均匀形态学特征是常见的故障模式,即使是在利用插入电极的电池中。具体地,已知的是,在其中阳极在接近Li金属电镀电势(Li metal-plating potential)的电势下并入Li(包括但不限于包含石墨、硅、或锡的阳极)的Li-离子电池中,非均匀形态学特征可能形成,这是由于低温循环、过度充电(充电至太高的电势、或太迅速)或其组合(见例如,Adam Heller, The G.S.Yuasa-Boeing 787 Li-ion Battery: Test It at a Low Temperature and Keep It Warm in Flight, The Electrochemical Society Interface. 2013年夏季,第35页,2013年3月25日在线公布的)。因此,已知非均匀形态学特征的风险是正常插入阳极Li-离子蓄电池的性能的主要限制器(prime limiter),具体地限制充电概况、充电速率、以及用于操作的温度窗口。

[0028] 金属或其他材料的沉积的有害效果中的某些的更一般的描述是,阳极电极或阴极电极可以在蓄电池中最初提供的电极的尺寸在形状上变得扭曲或变化,例如,导致电极的非均匀形态学特征或尺寸的微凸体或其他变化,可能负面影响蓄电池的良好操作。

[0029] 对于可以控制电极的形态学变化的不期望的演变的系统和方法存在需求。

[0030] 发明概述

[0031] 作为一个整体来看,本公开内容为以下长期寻求的需求和商业上有价值的目标打开大门:在继续操作持续充电-放电循环的延长的数目而不被非均匀电极形态的演变所破坏的小型二次电池中使用非金属工作电极或金属工作电极(或接近金属电势操作的电极)的能力。

[0032] 根据一方面,本发明以装置为特征,所述装置包括:阴极电极,其具有阴极电端子,阴极电极与电解质电化学连通;阳极电极,其具有阳极电端子,阳极电极与电解质电化学连通;至少一个门电极,其具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;以及控制电路,其被配置成主动地控制装置的操作参数。

[0033] 根据另一方面,本发明涉及二次电化学电池,二次电化学电池具有阴极电极,该阴极电极具有阴极电端子,阴极电极与电解质电化学连通;以及阳极电极,其具有阳极电端子,阳极电极与电解质电化学连通;其中改进包括:至少一个门电极,其具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于电解质中的至少一种移动物质是渗透性

的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;以及控制电路,其被配置成主动地控制装置的操作参数。

[0034] 根据一方面,本发明以装置为特征,所述装置包括:阴极电极,其具有阴极电端子,阴极电极与电解质电化学连通;阳极电极,其具有阳极电端子,阳极电极与电解质电化学连通;至少一个门电极,其具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;配置成测量装置的操作参数并且确定电池状况事件 (cell health event) 何时发生的电路;以及配置成响应于电池状况事件的电路。

[0035] 根据另一方面,本发明涉及二次电化学电池,二次电化学电池具有阴极电极,其具有阴极电端子,阴极电极与电解质电化学连通;以及阳极电极,其具有阳极电端子,阳极电极与电解质电化学连通;其中改进包括:至少一个门电极,其具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于电解质中的至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;配置成测量装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路;以及配置成响应于电池状况事件的电路。

[0036] 在一个实施方案中,控制电路被配置成相对于阳极电极和阴极电极中的至少一个,将至少一个门电极的电压设定在预定的电压值。

[0037] 在另一个实施方案中,预定的电压值足以剥离由至少一种移动物质得到的电镀金属 (plated metal)。

[0038] 在又另一实施方案中,预定的电压值是非均匀形态学特征的形成电势 (formation potential)。

[0039] 在还另一实施方案中,控制电路被配置成将至少一个门电极和阳极电极之间的电流控制为小于阈值电流。

[0040] 在另一个实施方案中,控制电路被配置成基于在阳极电极和阴极电极中的至少一个与至少一个门电极之间测量的电压、阻抗和电流中的一种,控制通过装置的电流流动 (flow of current)。

[0041] 在一个实施方案中,配置成测量装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路被配置成测量在阳极电极和阴极电极的至少一个与至少一个门电极之间流动的电流,并且确定当电流超过阈值电流时,电池状况事件发生。

[0042] 在另一个实施方案中,配置成测量装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路被配置成将在阳极电极和阴极电极中的至少一个与至少一个门电极之间的电压与预定的电压值比较,并且确定当至少一个门电极不再能够被保持在预定的电压值时,电池状况事件发生。

[0043] 在又另一实施方案中,配置成测量操作参数的电路和配置成响应于电池状况事件的电路被配置成协同地操作。

[0044] 在一个实施方案中,预定的电压值是非均匀形态学特征的形成电势。

[0045] 在另外的实施方案中,装置是二次电化学电池。

[0046] 在又另外的实施方案中,至少一个门电极具有通过厚度尺寸和垂直于厚度尺寸的二维区域界定的平面几何形状。

[0047] 在另外的实施方案中,至少一个门电极沿着厚度尺寸是离子导电的,并且垂直于厚度尺寸是电子导电的(electrically conductive)。

[0048] 在又一个实施方案中,在垂直于至少一个门电极的厚度尺寸的二维区域上的任何两个点之间在小于1赫兹的频率下测量的阻抗小于1兆欧。

[0049] 在还另外的实施方案中,阳极电极是金属阳极。

[0050] 在一个实施方案中,金属阳极是镁或包含镁的合金。

[0051] 在另一个实施方案中,金属阳极包括金属或包含金属的合金,金属选自由以下组成的金属的组:锌、钙、铝、锂、钠、以及铅。

[0052] 在又另一实施方案中,阳极电极是选自由以下组成的组的阳极电极:转换阳极(conversion anode)、插入主体(intercalation host)、合金化反应阳极以及歧化反应阳极。

[0053] 在还另一实施方案中,氧化还原活性离子物质是锂,并且阳极包括选自由以下组成的材料的组的材料:结晶碳、无定形碳、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Al、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Sn、以及二元Me-X化合物,其中X选自由以下组成的组:硫、磷、氮以及氧,并且Me包括选自由以下组成的组的金属:Mg、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、B、Al、Si、Sn、Ge、Sb、Bi及其组合。

[0054] 在另外的实施方案中,阳极电极被配置成在电镀条件下,基于温度、电压、充电速率或其组合操作。

[0055] 在又另外的实施方案中,至少一个门电极包括作为独立形式的电子导电的材料和电子导电的膜中选定的一种,该电子导电的膜沉积在具有孔隙度和扭曲度的绝缘基底上并且通过专用翼部连接到外部电路。

[0056] 在另外的实施方案中,至少一个门电极具有足以使对至少一种移动物质的渗透性的效率最大化的孔隙度。

[0057] 在又一个实施方案中,至少一个门电极具有孔隙度,该孔隙度具有足以使以下可能性最小化的扭曲度,该可能性是通过至少一个门电极突出(project)的非均匀形态学特征未能与至少一个门电极进行电接触。

[0058] 根据又另一方面,本发明涉及制作电化学装置的方法。该方法包括以下步骤:提供阴极电极,阴极电极具有阴极电端子;提供阳极电极,阳极电极具有阳极电端子;提供电解质,电解质与阴极电极和阳极电极电化学连通;提供至少一个门电极,至少一个门电极具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于电解质中的至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;以及提供控制电路,控制电路配置成主动地控制装置的操作参数。

[0059] 根据又另一方面,本发明涉及制作电化学装置的方法。该方法包括以下步骤:提供阴极电极,阴极电极具有阴极电端子;提供阳极电极,阳极电极具有阳极电端子;提供电解质,电解质与阴极电极和阳极电极电化学连通;提供至少一个门电极,至少一个门电极具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透

性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;提供配置成测量装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路;以及提供配置成响应于电池状况事件的电路。

[0060] 根据另外的方面,本发明涉及操作电化学装置的方法。该方法包括以下步骤:提供阴极电极,阴极电极具有阴极电端子;提供阳极电极,阳极电极具有阳极电端子;提供电解质,电解质与阴极电极和阳极电极电化学连通;提供至少一个门电极,至少一个门电极具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于在电解质中的至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;提供控制电路,控制电路配置成主动地控制装置的操作参数;以及操作电化学装置,使得控制电路将电化学装置的操作参数保持在正常电池状况的条件下。

[0061] 根据另外的方面,本发明涉及操作电化学装置的方法。该方法包括以下步骤:提供阴极电极,阴极电极具有阴极电端子;提供阳极电极,阳极电极具有阳极电端子;提供电解质,电解质与阴极电极和阳极电极电化学连通;提供至少一个门电极,至少一个门电极具有门电极电端子,至少一个门电极与电解质电化学连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极电极和阴极电极中的至少一个处是氧化还原活性的,至少一个门电极位于阴极电极和阳极电极之间;提供配置成测量装置的操作参数并且确定电池状况事件何时发生的电路;提供配置成响应于电池状况事件的电路;以及操作电化学装置,使得当配置成测量操作参数的电路确定电池状况事件已经发生时,配置成响应于电池状况事件的电路操作,以使装置返回正常操作状况。

[0062] 根据一方面,本发明以装置为特征,所述装置包括:阴极电极,其具有阴极电端子,阴极电极与电解质连通;阳极电极,其具有阳极电端子,阳极电极与电解质连通;至少一个门电极,其具有门电极电端子,门电极与电解质连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极和阴极中的至少一个处是氧化还原活性的,门电极位于阴极电极和阳极电极之间;以及剥离电路(stripping circuit),其配置成将足以剥离非均匀形态学特征的电流应用于门电极,该非均匀形态学特征被电连接至阴极电极和阳极电极中的任一个。

[0063] 在一个实施方案中,门电极具有通过厚度尺寸和垂直于厚度尺寸的二维区域界定的平面几何形状。

[0064] 在另一个实施方案中,阳极是金属阳极。

[0065] 在又另一实施方案中,金属阳极是镁或包含镁的合金。

[0066] 在还另一个实施方案中,金属阳极包括金属或包含金属的合金,金属选自由以下组成的金属的组:锌、钙、铝、锂、钠、以及铅。

[0067] 在另外的实施方案中,阳极具有位于非均匀形态学特征形成电势的0.1V至1.2V内的反应电压。

[0068] 在又另外的实施方案中,阳极是转换阳极。

[0069] 在另外的实施方案中,阳极是插入主体。

[0070] 在又一实施方案中,阳极是合金化反应阳极。

[0071] 在还另外的实施方案中,阳极是歧化反应阳极。

[0072] 在一个实施方案中,氧化还原活性离子物质是锂,并且阳极包括选自由以下组成的材料的组的材料:结晶碳、无定形碳、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Al、Si、Ge、Sb、Pb、In、Zn、Sn、以及二元Me-X化合物,其中X选自由以下组成的组:硫、磷、氮以及氧,并且Me包括选自由以下组成的组的金属:Mg、Ca、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、B、Al、Si、Sn、Ge、Sb、Bi及其组合。

[0073] 在另一个实施方案中,阳极在电镀条件下,基于温度、电压、充电速率或其组合操作。

[0074] 在又另一实施方案中,门电极沿着厚度尺寸是离子导电的,并且垂直于厚度尺寸是电子导电的。

[0075] 在还另一实施方案中,门电极包括作为独立形式的电子导电的材料,或沉积在具有足够的孔隙度和扭曲度的绝缘基底上并且通过专用翼部连接到外部电路的膜。

[0076] 在另外的实施方案中,门电极具有足以使对至少一种移动物质的渗透性的效率最大化的孔隙度。

[0077] 在又另外的实施方案中,门电极具有孔隙度,该孔隙度具有足以使以下可能性最小化的扭曲度,该可能性是通过门电极突出的非均匀形态学特征未能与门进行电接触。

[0078] 在另外的实施方案中,装置还包括响应电路,其配置成识别在阳极电极和阴极电极中选定的一个与门电极之间的电短路的条件;以及剥离电路,其配置成将足以剥离非均匀形态学特征的剥离电流应用于阳极电极,以消除电短路,响应电路和剥离电路被配置成协同地操作。

[0079] 在又一实施方案中,响应电路和剥离电路被配置成协同地操作。

[0080] 在还另外的实施方案中,当装置以充电或以放电操作时,剥离电路被配置成提供在金属阳极电极和阴极电极处电流的0.01%至10%的范围内的剥离电流。

[0081] 在一个实施方案中,当装置以充电或以放电操作时,门电极被配置成在相对于在金属阳极电极和阴极电极处的电流的净中性电流(net-neutral current flow)下操作。

[0082] 在另一个实施方案中,剥离电流被应用在阳极和阴极之间。

[0083] 在又另一实施方案中,装置还包括电池充电电路。

[0084] 在还另一个实施方案中,电池充电电路被配置成在非均匀形态学特征在阴极电极和阳极电极中的任一个与门电极之间产生低阻抗通路的情况下从充电切换成放电。

[0085] 在另外的实施方案中,放电事件具有基于在门电极处传感的电压而被控制的电流和持续时间。

[0086] 在又另外的实施方案中,装置包括多个门电极。

[0087] 根据另一方面,本发明涉及多电极电化学电池,多电极电化学电池具有多于两个大体上平行的电极,其中至少一个内部电极包括离子渗透性集流器。

[0088] 根据又另一方面,本发明涉及电化学电池,电化学电池具有:阴极电极,其具有阴极电端子,阴极电极与电解质连通;以及阳极电极,其具有阳极电端子,阳极电极与电解质连通;其中改进包括至少一个门电极,至少一个门电极具有门电极电端子,门电极与电解质连通,并且对于至少一种移动物质是渗透性的,该至少一种移动物质在阳极和阴极中的至少一个处是氧化还原活性的,门电极位于阴极电极和阳极电极之间。

[0089] 根据还另一方面,本发明涉及电化学电池,包括:阴极电极,其具有阴极电端子,阴

极电极与电解质连通；阳极电极，其具有阳极电端子，阳极电极与电解质连通；以及具有第三电端子的结构，该结构与电解质连通，并且对于至少一种移动物质是渗透性的，该至少一种移动物质在阳极和阴极中的至少一个处是氧化还原活性的，该结构被配置成识别电子导电的非均匀形态学特征的存在，该电子导电的非均匀形态学特征从阴极电极和阳极电极中的任一个生长，使得非均匀形态学特征要是被允许不受控制地生长，将在阴极电极和阳极电极之间提供电短路，并且该结构被配置成在第三电端子处接收足以剥离非均匀形态学特征的电流，该非均匀形态学特征被电连接到阴极电极和阳极电极中的任一个。

[0090] 根据另外的方面，本发明涉及电化学电池，电化学电池具有：阴极电极，其具有阴极电端子，阴极电极与电解质连通；以及阳极电极，其具有阳极电端子，阳极电极与电解质连通；其中改进包括具有第三电端子的结构，该结构与电解质连通，并且对于至少一种移动物质是渗透性的，该至少一种移动物质在阳极和阴极中的至少一个处是氧化还原活性的，该结构被配置成识别电子导电的非均匀形态学特征的存在，该电子导电的非均匀形态学特征从阴极电极和阳极电极中的任一个生长，使得非均匀形态学特征要是被允许不受控制地生长，将在阴极电极和阳极电极之间提供电短路，并且该结构被配置成在第三电端子处接收足以剥离非均匀形态学特征的电流，该非均匀形态学特征被电连接到阴极电极和阳极电极中的任一个。

[0091] 根据另一方面，本发明涉及电化学电池，包括：阴极电极，其具有电端子，阴极电极具有阴极形状、阴极长度、阴极宽度以及阴极厚度，阴极电极与电解质连通；阳极电极，其具有电端子，阳极电极具有阳极形状、阳极长度、阳极宽度以及阳极厚度，阳极电极与电解质连通；至少一个门电极，其具有门电极电端子，门电极与电解质连通，并且对于至少一种移动物质是渗透性的，该至少一种移动物质在阳极和阴极中的至少一个处是氧化还原活性的，门电极位于阴极电极和阳极电极之间；以及控制电路，其与阴极电极和阳极电极中的至少一个电连通，并且与电解质电连通，控制电路被配置成识别并且响应电子导电的非均匀形态学特征的存在，该电子导电的非均匀形态学特征从阴极电极和阳极电极中的任一个生长，使得非均匀形态学特征要是被允许不受控制地生长，将在阴极电极和阳极电极之间提供电短路，并且控制电路被配置成向门电极电端子提供足以剥离非均匀形态学特征的电流，该非均匀形态学特征被电连接到阴极电极和阳极电极中的任一个。

[0092] 在一个实施方案中，控制电路被配置成应用电信号，该电信号限制非均匀形态学特征的生长，以便防止阴极电极和阳极电极之间的电短路。

[0093] 在另一个实施方案中，控制电路被配置成应用使非均匀形态学特征的生长逆转的电信号。

[0094] 在又一实施方案中，控制电路被配置成限制非均匀形态学特征的生长，以便防止阴极形状、阴极长度、阴极宽度以及阴极厚度中的至少一种的变化。

[0095] 在还一实施方案中，控制电路被配置成限制非均匀形态学特征的生长，以便防止阳极形状、阳极长度、阳极宽度以及阳极厚度中的至少一种的变化。

[0096] 根据另一方面，本发明涉及操作电化学电池的方法，电化学电池具有阳极、阴极、门电极、电解质以及控制电路，控制电路与阴极电极和阳极电极中的至少一个电连通并且与门电极电连通，所述方法包括以下步骤：测量在阴极电极、阳极电极和门电极的相应的至少两对之间的电流和电压中选定的一种以得到值；从该值确定电化学电池的操作状态；以

及如果电化学电池的操作状态是正常的,则等待预先定义的时间长度,并且然后重复测量步骤,并且如果电化学电池的操作状态指示预计发生短路,则应用配置成溶解正在生长的非均匀形态学特征的电信号,并且然后重复测量步骤。

[0097] 在又另外的实施方案中,电池的剥离电路和操作条件被配置成在阳极处提供相对于电池的氧化还原活性物质的金属电镀电势在0V至1.2V的范围内的电压。在某些实施方案中,在金属电镀电势的0V至1.2V的范围内的电压是距金属电镀电势0.1V、0.2V、0.3V、0.4V、0.5V、0.6V、0.7V、0.8V、0.9V、1.0V或1.1V的电压。

[0098] 在另外的实施方案中,装置还包括:响应电路,其被配置成识别其中门电极不再能够被保持在其目标电势下的条件;以及充电电路,其被配置成当这样的条件被传感时,在阴极电极和阳极电极之间触发放电电流。在用于剥离短路(short)的规定的放电事件之后,充电可以重新开始。当这样的条件被识别时所触发的放电事件可以被优化用于速率和持续时间两者,这取决于电池性能和历史以及取决于在放电期间在门电极处所测量的电压。

[0099] 在又另一实施方案中,装置还可以包括多个门电极,该多个门电极被配置成响应于跨越电池的非均匀形态学特征的进展性生长。在这样的实施方案中,多个门电极可以具有多个外部门电极端子或可选择地可以被连接到单个外部门电极端子。

[0100] 在还另一个实施方案中,门电极可以被配置成便于免受仅在电池的特定区域中的非均匀形态学特征。在某些实施方案中,区域是翼部或电极周边区域。

[0101] 根据一方面,本发明以电化学电池为特征,该电化学电池具有位于阴极和阳极之间的一个或更多个门电极(即,第三电极或后续电极)。本公开内容通过插入在两个工作电极之间的一个或更多个添加的“控制”电极或“门”电极的添加来解决先前描述的基本问题。电极被称为“门”,这是由于其与在场效应晶体管中的门电极紧密类似。此门电极允许通过以下来控制将沉积在金属电镀电势附近的任何金属或化合物的电镀几何形状:(a)在界定的电池几何形状下设定目标电池化学电势,(b)迫使通过应用合适的电势从门中剥离沉积的材料,以及(c)检测其中门不再能够被保持在其目标电势的点。这不仅仅能够增强金属电极或其他电池的操作,而且其还能够实现在其电势处于接近于金属电镀电势的任何电池中更迅速的循环,并且能够实现特定的多电解质电池中的一系列新颖的电池设计。

[0102] 在另一方面中,门电极既是电解导电的又是电子导电的。在某些实施方案中,电解导电性(electrolytic conductivity)通过使门电极是多孔的来实现。

[0103] 在另一方面中,门电极在阳极和电极之间提供多孔机械屏障,该多孔机械屏障具有充分小的特性孔隙度,以确保在非均匀形态学特征在工作电极(阳极和阴极)之间产生短路之前,接触从阳极朝向阴极延伸的非均匀形态学特征的高的可能性。

[0104] 在另一方面中,门电极被配置成与阳极或阴极中的至少一个是大体上几何形状上平行的。在另一方面中,门电极与电路连通,以在接近100%功效下检测与目标电势的偏差。在另一方面中,电流可以被应用于门电极,以剥离已经短路至门电极的非均匀形态学特征并且在工作电极之间的灾难性短路之前修补电池。

[0105] 在另一方面中,监测电路检测将进展成电池短路的初期故障。在另一方面中,修补电路用于剥掉非均匀形态学特征,从而修补电池以用于继续安全使用。

[0106] 在一个实施方案中,电化学电池是二次蓄电池,并且工作电极包括至少一个阳极和至少一个阴极。

[0107] 本发明的前述的以及其他的目的、方面、特征、和优点将从以下描述和从权利要求书变得更明显。

[0108] 附图简述

[0109] 参考下文描述的附图、和权利要求,可以更好地理解本发明的目的和特征。附图不一定按比例,而是将重点通常放在说明本发明的原理。在附图中,使用相同的数字指示在整个各个视图中的相同的部分。

[0110] 图1(现有技术)图示基本电化学电池。

[0111] 图2(现有技术)图示由至少两个电化学电池构造的蓄电池。

[0112] 图3(现有技术)图示影响电池的问题,即非均匀形态学特征形成和分离的金属络合物的累积。

[0113] 图4(现有技术)图示根据Roh的具有失活外部电极的蓄电池。

[0114] 图5(现有技术)图示图4的蓄电池的内部构造。

[0115] 图6(现有技术)图示根据Meissner的具有第三电极的液体电解质电池。

[0116] 图7(现有技术)图示根据Zhong的具有第三电极的空气-电解质电池。

[0117] 图8(现有技术)图示根据Slezak的具有增大表面积的第三电极的电池。

[0118] 图9(现有技术)图示根据Morris的具有电极的外部暴露的延伸部的电池。

[0119] 图10(现有技术)图示使用图9的电池的蓄电池的构造。

[0120] 图11(现有技术)图示三电极电池,其中第三电极是配置成补充由图3中的机制耗尽的金属离子的非参与性金属储器。

[0121] 图12(现有技术)图示根据Christensen的具有间歇地连接的锂储器电极的电池。

[0122] 图13(现有技术)图示其中电极中的一个被延伸到或电连接到第三电极以提供无干扰地进入电池以用于温度测量或其他测量的电池。

[0123] 图14(现有技术)图示根据Kaneta的采用电极用于传感的蓄电池。

[0124] 图15A(现有技术)图示根据Ramasubramanian的具有阳极和阴极的三维配置的电池,其中添加提供用于锂的储器的第三辅助电极。

[0125] 图15B(现有技术)图示图15A的电池和有关的传感电路。

[0126] 图16A(现有技术)是来自Noguchi (WO 2011/070712A1)的图8的副本 (copy),示出在装运 (shipment) 锂离子二次蓄电池之后不被使用的电子导电层 (4)。

[0127] 图16B(现有技术)是Cui (PCT/US2014/036631) 的现有技术图1a和图1b的副本。

[0128] 图17图示涂覆的金属电极表面。

[0129] 图18图示导致涂层的电镀的涂覆图17的电极的故障。

[0130] 图19图示根据本公开内容的并入电极的电池。

[0131] 图20图示包括高度导电性粗网眼和导电性细网眼的层压物的门电极的配置。

[0132] 图21示出用薄金属膜处理的商业分离器。

[0133] 图22示出与厚金属网格组合的薄金属涂覆的分离器。

[0134] 图23图示具有阳极电极、阴极电极、以及并入具有分离器的门结构的门电极的电池的实施方案。

[0135] 图24图示电池充电、放电和剥离循环。

[0136] 图25A图示检测初期电池短路、以及用修补步骤响应于这样的检测的方法,以及用

于提议的门电极相对于受影响的工作电极的电阻要求。

[0137] 图25B图示门电极相对于工作电极的操作电压。

[0138] 图26是图示用于根据本公开内容所保护的电池的操作方法的流程图。

[0139] 图27是图示用于根据本公开内容所保护的电池的可选择的操作方法的流程图。

[0140] 图28是可以被用于操作根据本公开内容的多电极电化学电池的现有技术控制电路的示意图。

[0141] 图29A是对于可再充电Li金属二次电池的电池电压(即在正性电池端子和负性电池端子之间测量的电压)作为时间的函数的图,其中N/P容量比≤1。

[0142] 图29B是描绘对于可再充电Li金属二次电池的门电压(即,在此情况下在门电池端子和负性电池端子之间测量的电压)作为时间的函数的图,其中N/P容量比≤1。

[0143] 图30描绘对于门式可再充电Li金属二次电池(gated rechargeable Li metal secondary cell)的作为循环数的函数的阴极能量密度,其中N/P容量比≤1。

[0144] 图31描绘对于门式可再充电Li金属二次电池的作为循环数的函数的平均的充电和放电电压,其中N/P容量比≤1。

[0145] 图32描绘对于门式可再充电Li金属二次电池的电池电压和门电压作为循环数的函数的区段,其中在主动控制下,N/P容量比≤1。

[0146] 图33是用于操作根据本公开内容的并入门电极的电池的测试设备的图像。

[0147] 详述

[0148] 在现有技术下的问题的讨论

[0149] 图1(现有技术)示出“常规的”二电极二次电化学电池110,其包括阴极120、电解质130、以及阳极140。电池基于在阴极120和阳极140的电极电势之间的差产生特性电压。电解质130可以具有能够使其用作电极之间的分离器的机械性质。电极可以是金属材料或活性材料和惰性材料的组合。在充电期间,电子在阴极120处产生,并且在阳极140处消耗。电子经由外部电路被转移。在典型的基于金属离子的电池的充电期间,在阳极140处存在金属离子的累积。在具有金属电极的电池中,充电导致阳极140的电镀。在具有非金属电极的电池中,充电理想地导致金属离子插入到电极中,但如果插入电势太接近于金属电镀电势,则金属还可以在此情况下电镀。

[0150] 图2(现有技术)示出,此类电池110典型地被堆积在一起,以形成提供多个特性电压的蓄电池210。某些电化学系统很好地适合于薄的平面电极和电解质,并且使自身参与电池的紧凑的平面堆的构造,以在小体积中产生较高电压蓄电池。

[0151] 图3(现有技术)示出在二次电池中发生的两个严重问题。电池310包含常规的阴极320、电解质330、以及阳极340。在充电/放电循环期间,发生的是,工作电极的几何形状可以演变为电池的损害。

[0152] 特别地,金属的非均匀形态学特征350可以在阳极340的表面上形成。如果非均匀形态学特征350生长足够长以达到阴极320,则电池将短路。此短路使电池无效,并且还可以导致具有灾难性结果的破坏性放热反应。常规电池的另一个问题是,电解质330的副反应可以导致过量的电解质相界360(称为“苔藓状”沉积物)形成在电池的内部体积内,这产生金属的分离的沉积物,该金属随后不能参与电池的操作。在某种程度上,非均匀形态学特征和苔藓状沉积物的问题可以通过限制充电和放电的条件来管理,但这限制电池的容量和效

用。还已经建议的是,电极材料的材料改进可以使非均匀形态学特征的形成最小化,但这样的改进将仍然使电池在灾难性事件之前在没有检测手段下易于最终故障,并且没有办法修复电池。因为对于此类电池,在正常操作期间没有检测初始故障的无干扰方式是可用的,确定由于短路失灵的电池的唯一结论性方式是在剖析(autopsy)期间电池的破坏性拆卸。

[0153] 图4(现有技术)图示根据Roh的具有由失活材料制成的外部电极的蓄电池。此处,延伸到电池的活性平面之外的电池的电极中的一个被用于提供用于将电池组成到蓄电池组件中的相互连接点。延伸的电极不参与电池的能量提取或控制。失活电极不能被用于解决与非均匀形态学特征或苔藓状沉积物有关的问题。

[0154] 图5(现有技术)图示图4的蓄电池的内部构造。与主动电极不同的材料55被用作集流器,并且延伸以提供电池相互连接点。虽然Roh的特征为第三电极,但具有活性材料52、收集器51以及失活材料55的组件50与单电极是电等效的。虽然提供机械优点,但此组件不能被用于解决比如非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0155] 图6(现有技术)示出根据Meissner的通过添加辅助电极16修饰的液体电解质电池。正如Christensen,布置在电解质22内的辅助电极提供用于将金属离子添加到电池的用于锂的储器。辅助电极16仅与电池的液体电解质间歇地接触,并且不参与正常充电和放电循环。电池必须被重新定向以控制辅助电极与电解质的接触。辅助电极可以提供某些传感功能。辅助电极具有大体上小于工作电极中的任一个的面积,并且在阳极和阴极之间不产生屏障。由于这些性质,在Meissner中的辅助电极不能被用于解决此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0156] 图7(现有技术)示出具有空气电极102和金属电极106的另一种电池类型的实例。此外,其包括根据Zhong的对(第三)电极104、金属空气三电池100。第三电极在用于空气阴极的此所谓的“三电池”配置方面还已经被广泛地研究。在这些电池中,在逐步形成氧气和消耗氧气阶段(充电和放电)期间,对于催化剂存在竞争需求。三电池配置通过使用包含不同催化剂例如金属催化剂和氧化物催化剂的两个阴极解决这些不同的需求。因为这些方案的目的是从一个电极充电,并且放电到另一个电极,所以在电极中的一个上的净电流一直是零。因此对(第三)电极104不用于传感或修补功能,并且因此不能被用于解决诸如非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题,即使此类型的电极被添加到非空气类型电池。

[0157] 图8(现有技术)图示根据Slezak的具有增大表面积的第三电极的电池。该电极具有折叠形状并且被直接连接到内部电极,并且因此一直在与内部电极相同的电势下。在这个意义上,第三电极不是独立的。增大的表面积改进电池的性能,但不提供任何主动控制或测量能力,并且因此不能被用于解决这类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0158] 图9(现有技术)图示根据Morris的具有电极的外部暴露的延伸部的电池。与Roh类似,延伸的电极用于提供外部互相连接。在Morris中,这些电极不覆盖电池的整个平面,并且因此不能提供均匀的活性表面。延伸的电极不能被用于解决诸如此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。然而,延伸的电极允许将电池紧凑地组装到蓄电池中。

[0159] 图10(现有技术)图示使用图9的电池的蓄电池的构造。延伸的电极被用作集流器,并且连接各个电池,而不增大电池堆的高度。虽然Morris的方案提供机械优点,但延伸的电极与工作电极是电等效的,并且不能被用于解决诸如此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积

物的问题。

[0160] 图11(现有技术)示出根据Christensen的并入第三电极的电池1110,该第三电极提供与电解质1130连通的金属的储器1150,以在充电和再充电循环期间代替金属损失,提供在电池中“加满(top up)”活性Li的能力。在正常操作期间,储器保持与电池的操作电断开。储器在电池性能的劣化已经被检测到时被激活,并且用作金属的来源以再平衡电池的操作。因为储器被设计成不干扰正常电池操作,储器被布置在形成于工作电极(阳极1140和阴极1120)之间的平面之外,离开电池的侧面。储器电极被放置在外侧并且邻近电池的主要导电通路,但与电解质接触。储器电极与堆的剩余部分不共面,并且相对于工作电极中的一个或两个,偏压(bias)仅被间歇地提供给储器电极,以便在Li离子电池(与Li金属相对)的循环期间补充Li损失。虽然此方法可以解决由于工作离子的有效损失造成的通过“容量衰减”或“功率衰减”确定的性能劣化,但由于若干原因,Christensen的储器不能被用于解决此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。第一,储器不参与正常充电和放电循环,并且因此不能监测非均匀形态学特征的状态。第二,储器不位于形成完整分离器的工作电极之间,因此电池不能被储器所提供的任何机械功能完全地保护。Christensen还提供通过使用储器电极作为参考电极或辅助电极来监测。在电池的循环寿命的大部分期间,储器电极处于开路或作为以最小电流操作的传感电极/辅助电极/参考电极操作。仅在充电或放电期间,储器电极相对于阳极(充电)或阴极(放电)被偏压,以便将另外的Li引入到循环中。为了起作用,储器电极必须将Li递送到工作电极,即在储器电极和操作电池之间的平均电流必须是正性的;同样地,在储器电极的操作期间,电压也必须是正性的。

[0161] 图12(现有技术)图示图11的电池,以及控制电路,当需要锂阳离子的量的补充或减少时,该控制电路使锂储器电极能够间歇地连接。锂储器电极与电池的电解质接触,但除非开关613或614中的一个从其正常打开状态被关闭,否则锂储器电极仍然电分离。当开关中的一个被关闭,并且正确的电压应用时,锂可以被添加或从电池的活性部分中除去。此锂管理功能不解决诸如此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0162] 图13(现有技术)示出根据Kaneta的电池1310,其中阳极1340或阴极1320被附接到可以被认为是第三电极的另外量的电极材料1350。在此电池中,另外的电极材料机械地且直接地电连接到工作电极中的一个,但机械地布置在工作电极的平面外部。另外的电极不一定与电解质1330直接接触。因此,另外的电极材料作为例如比如用于温度的测量点是容易地易接近的,但一直在与其被电连接到工作电极相同的电势下操作。因此,另外的电极材料不能被用于不假设连续连接到工作电极的任何目的。因为另外的电极直接地电连接到一个工作电极或其他工作电极,所以另外的电极不电区别于工作电极,并且不能被用于解决诸如此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0163] 图14(现有技术)图示根据Kaneta的在图13中的蓄电池,其采用电极用于传感直接延伸到每个电池的平面之外的那些。Kaneta的布置允许在不需要插入传感探针或增加堆的厚度的情况下传感。然而,传感电极不参与蓄电池的能量储存或释放化学,并且不能被用于解决诸如此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0164] 图15(现有技术)示出根据Ramasubramanian的三维电池1510。电池具有具备非平面几何形状的工作电极阳极1520和工作电极阴极1530,该非平面几何形状提供大表面积,以增大电池的容量。此电池的辅助电极1550被布置成接近于工作电极中的至少一个是相对

均匀的,但不位于工作电极之间,但与电解质(未示出)接触。辅助电极能够运载显著电流,以便支持电池的更均匀的充电。由于电极的三维性质,在辅助电极和有关工作电极之间的距离大体上变化,这使辅助电极的效用仅限于不涉及有关工作电极的局部几何演变的功能。辅助电极不位于工作电极之间。因此,辅助电极不能被用于管理在工作电极之间发生的局部现象,并且不能被用于管理与非均匀形态学特征有关的现象。而是,Ramasubramanian涉及优化充电,并且还涉及使用辅助电极作为锂储器。Ramasubramanian的三维电池不能被用于解决此类非均匀形态学特征或苔藓状沉积物的问题。

[0165] 图15B(现有技术)图示图15A的电池和有关的传感电路。传感和控制单元27被用于保持辅助电极24的期望的电势,以改进电池的性能,但不解决例如非均匀形态学特征或苔藓状沉积物。

[0166] NOGUCHI现有技术

[0167] Noguchi专利呈现为公开(如在由韩国知识产权局(Korean Intellectual Property Office)提供的翻译中叙述的),电子导电层(4)通过使用离子束溅射沉积或可选择地RF或磁控溅射(magnetron sputtering),在18 $\mu\text{m}$ 厚度的聚丙烯片材的一侧上形成约0.5 $\mu\text{m}$ 厚度的Cu层来制成。在机械组装之后,电解质被添加到二次蓄电池。然后,使二次蓄电池充电。在充电之后,导电层和阳极(16)之间的电势差和电流可以被测量。

[0168] 据说Noguchi专利公开了(如在由韩国知识产权局提供的翻译中叙述的),本发明的效果是以高灵敏度检测锂离子二次蓄电池中的由外来金属物质引起的内部短路。

[0169] 所描述的导电层是被动装置,即在电池的操作期间不应用电势。事实上,导电层的目的是帮助在装运电池之前检测制造缺陷。文献具体解决由在制造工艺期间引入的金属颗粒杂质的存在产生的短路的问题。因此,在电池的实际操作中(在装运之后),没有应用偏压,也没有电流传感。另外,本发明自始至终被描述为检测内部短路的手段,检测固有地是被动的,并且不影响装置操作,除了驱动关于拒绝有缺陷的电池的决定。

[0170] 据说Noguchi专利公开了(如在由韩国知识产权局提供的翻译中叙述的),“此外,电子导电层(4)在装运锂离子二次蓄电池之后特定地不使用。因此,连接到导电层的端子(10)在检查之后在装运之前对于构件是被隐藏的,或连接到导电层的端子(10)和铅线(lead line)可以被除去。”

[0171] Noguchi专利不呈现为描述人们可以如何使用电子导电层(4)从工作的Li二次蓄电池或从任何二次蓄电池中除去树突。而是,Noguchi专利仅呈现为教导人们可以如何检测被短路并且因此是有缺陷的所制造的二次蓄电池装置。

[0172] 图16A(现有技术)是来自Noguchi(WO 2011/070712 A1)的图8的副本,示出在装运锂离子二次蓄电池之后不被使用的电子导电层(4)。

[0173] CUI现有技术

[0174] 图16B(现有技术)是Cui(PCT/US2014/036631)的现有技术图1a和图1b的副本。

[0175] 特别地,Cui在其图1a和图1b中示出,使用电压计测量在二次Li蓄电池中的各个电极之间的电压。如在电测量技术中熟知的,电压计需要具有高的输入阻抗,以便避免负载正被测量的电路。具有电子放大器的计量表(所有数字万用表和某些类似计量表)具有高到不足以干扰大部分电路的固定的输入阻抗。这常常是一兆欧或十兆欧;输入电阻的标准化允许外部高电阻探针的使用,外部高电阻探针在输入电阻下形成分压器,以将电压范围扩展

多达数万伏。高端万用表 (High-end multimeter) 通常提供大于10千兆欧的输入阻抗以用于小于或等于10V的范围。某些高端万用表向大于10V的范围提供大于10千兆欧的阻抗。考虑到此类计量表从具有低于10伏并且常常低于5伏的操作电压的电源操作, 将在传感短路 (例如测量零伏的电压) 时流动的电流在具有10兆欧输入阻抗的计量表下将小于 $10^{-7}$ 安培, 并且在具有10千兆欧输入阻抗的计量表下将小于 $10^{-10}$ 安培, 其中任一种不足以对二次蓄电池中的树突具有任何影响。

[0176] 在Cui中描述的装置是被动装置。该装置不被配置成允许在电池的操作期间将偏压应用于第三电极。替代应用于此电极的电流或电压源, 该装置包含电压传感装置例如电压计。电压传感的操作固有地是被动的; 电压计的阻抗是高的, 以使传感装置在电路的操作被传感时的干扰最小化, 并且所有电极的电压将保持在电极将处于不存在传感装置的相同的电势下。因为该装置是被动的, 所以Cui发明如Noguchi装置可以用于拒绝有缺陷的电池, 但不提供电池的操作的任何改进。

[0177] 总的来说, 在用于多种用途的电化学电池中使用多于两个电极是熟知的, 但这些现有用途中没有一种可以剥离非均匀形态学特征或主动地管理工作电极的状况。

[0178] ROUMI公开内容

[0179] Roumi的2014年11月18日提交并且作为美国专利申请公布第2015/0171398 A1号于2015年6月18日公布的美国序号14/546,953以及Roumi的2014年11月18日提交并且作为美国专利申请公布第2015/018000 A1号于2015年6月25日公布的美国序号14/546,472, 两者均要求, 本申请从其获得优先权和益处的在2014年7月2日提交的美国临时专利申请序号62/020,337的申请日之前, 2013年11月18日提交的美国临时专利申请序号61/905,678、2014年2月12日提交的美国临时专利申请序号61/938,794、以及2014年4月28日提交的美国临时专利申请序号61/985,204 (共同地“最早的三个Roumi临时申请”) 的优先权和益处。两个Roumi申请还要求2014年7月14日提交的美国临时专利申请序号62/024,104的优先权和益处。

[0180] 在目前先申请制的法律制度下, 在美国专利申请序号14/546,953或美国专利申请序号14/546,472中公开的另外的材料中没有一个代表2014年7月2日提交的美国临时专利申请序号62/020,337 (该申请的优先权和益处在本文被要求) 的现有技术, 该另外的材料不存在于美国临时专利申请序号61/905,678、61/938,794、以及61/985,204中的任一个中。

[0181] 在上文提及的临时专利申请中, Roumi没有描述或没有示出用于在电池的操作期间将偏压应用于第三电极的任何设备。

[0182] 2013年11月18日提交的美国临时专利申请序号61/905,678描述了, 短路通过采用组合导电材料和绝缘材料的层的机械地坚固的复合材料分离器或弹性体集流器经由使用物理障碍 (physical obstruction) 或热扩散来传感并且潜在地缓解。然而, 其不提供以下任何描述: 包括单独的第三电极的电池, 或其中在电极对之间 (即在正电极和负电极之间, 在正电极和门电极之间, 或在负电极和门电极之间) 的三种单独的电信号可以被识别、并且修改或控制的电池。该申请陈述, “重要的是注意到, 第二活性材料不需要直接地物理地连接到所述集流器; 并且其不需要一直与所述第一活性材料完全物理接触。”该申请没有描述在电池内、或在电路板处、或其任何组合利用多于两个电极控制电池。导电层/绝缘层简单地是分离器。

[0183] 2014年2月12日提交的美国临时专利申请序号61/938,794描述了,导电层被“引入在相对电极之间的空间中”,作为控制电镀材料的表面的方法。该发明人指示,“导电层可以或可以不被电子地连接到相对的电极。另外,导电层可以或可以不被物理地连接到相对的电极”,因此导电层在电池内是分离的,或另外的导电层在正电极或负电极上。导电层的此定义包括导电材料的类型,所述导电材料的类型非故意地找到在制造工艺期间产生的进入到有限数目的有缺陷的电池的方式。该申请没有进行以下任何描述:包括单独的第三电极的电池,或其中在电极对之间(即在正电极和负电极之间,在正电极和门电极之间,或在负电极和门电极之间)的三种单独的电信号可以被识别、并且修改或控制的电池。2014年4月28日提交的美国临时专利申请序号61/985,204描述了,短路通过在“由阳极、阴极、电解质、一个或更多个分离器层以及电子导电层组成...的电化学电池”中使用物理障碍或热扩散来传感并且潜在地缓解。该发明人要求保护“[t]电子导电层可以不具有与电极中的一个的电子连接或可以不具有与电极中的任一个电子连接。”该申请不提供以下任何描述:包括单独的第三电极的电池,或其中在电极对之间(即在正电极和负电极之间,在正电极和门电极之间,或在负电极和门电极之间)的三种单独的电信号可以被识别、并且修改或控制的电池。在一方面中,导电层/绝缘层简单地是如通过2013年11月18日提交的美国临时专利申请序号61/905,678定义的分离器,而在另一方面,导电层的定义包括导电材料的类型,所述导电材料的类型非故意地找到在如由2014年2月12日提交的美国临时专利申请序号61/938,794定义的制造工艺期间产生的有限数目的有缺陷的电池的方式。

[0184] 2014年7月14日提交的美国临时专利申请序号62/024,104提供“低电阻导电层”的定义,该“低电阻导电层”特定于离子导电性,而不是如在本发明中描述的电子导电性。例如,美国临时专利申请序号62/024,104提供以下描述:“电化学电池的分离器由用于阳极的分离器袋(separator-bag)组成,并且分离器自身可以由多于一层组成;例如分离器袋可以由覆盖整个阳极表面的坚固的多孔的或穿孔的层(例如具有40%空穴的聚酯薄膜(mylar),空穴尺寸可以从纳米到微米)和在背离阳极、面向电池和阴极的剩余部分的外侧上的低电阻层(例如非纺织的聚烯烃)制成。”该申请不提供以下任何描述:包括单独的第三电极的电池,或其中在电极对之间(即在正电极和负电极之间,在正电极和门电极之间,或在负电极和门电极之间)的三种单独的电信号可以被识别、并且修改或控制的电池。

[0185] 据说Roumi的2014年11月18日提交的并且于2015年6月18日作为美国专利申请公布第2015/0171398 A1号公布的美国专利申请序号14/546,953公开了包括复合材料分离器的电化学电池,复合材料分离器能够通过a)改变电池的内部电场,b)激活损失的活性材料,c)提供用于电极的辅助集流器和/或d)在系统内形成电子短路之后限制或防止热点(hot spot)或热逸溃来改变电池的性能。示例性复合材料分离器包括至少一个电子导电层和至少一个电子绝缘层。另一示例性复合材料分离器包括电子导电层和固体离子导体。还公开了用于检测和管理电化学电池中短路的发生以及用于使电化学电池充电的方法。

[0186] 美国专利申请序号14/546,953描述了包括第三电极的电池,或其中三种单独的电信号可以被传感的电池,尽管在该申请要求优先权的任一母案申请中缺少这样的公开内容。值得注意的是,描述“导电层”更像第三电极而不像先前描述的复合材料分离器,此Roumi申请共享与Cui等人的2014年11月6日公布的美国专利申请公布第2014/0329120 A1号(与Cui等人,WO 2014/179725 A1同时地)类似的描述,据说其公开了包括以下的蓄电池:

1) 阳极；2) 阴极；3) 分离器，其布置在阳极和阴极之间，其中分离器包括至少一个功能层；以及4) 传感器，其连接到至少一个功能层，以监测蓄电池的内部状态。

[0187] 因此，仅在美国专利申请序号14/546,953中公开而没有在最早三个Roumi临时申请中公开的新的材料不是本申请的现有技术。然而，为了完整性，由于如专利申请公布第2014/0329120 A1号相同的原因，该新的材料不同于本文附上的公开内容。

[0188] 据说Roumi的2015年6月25日公布的美国专利申请公布第2015/018000 A1号公开了包括分离器外壳的电化学电池，所述分离器外壳封闭正电极或负电极的至少一部分。在实施方案中，分离器在电极的至少一部分上产生可以改进电池的性能的接触力或压力。该公开内容还提供了用于使电化学电池充电的方法。

[0189] 2014年11月18日提交并且作为美国专利申请公布第2015/018000 A1号的2015年6月25日公布的美国专利申请序号14/546,472还描述了活性第三电池“通过应用外部电压修改电池的性能”的用途。该申请公开了两种此类用途。第一，[段落0060]“电压的应用...可以被用于“清洁”电池”。提供在某些化学处理(certain chemistry)中的杂质和副产物的特定实施例的实施例，包括该杂质和副产物可以通过“例如每隔50个循环”将电压应用于此电极来消除。另外，[段落0076]，“电子导电层提供活性离子的来源”，其可以被用于“补偿离子损失或使得Li离子电池具有非锂化电极”。这呈现与Christensen Li“储器”类似，并且由于相同的原因不同于本发明。

[0190] 因此，仅在美国专利申请序号14/546,472中公开而没有在最早三个Roumi临时申请中公开的新的材料不是本申请的现有技术。然而，为了完整性，由于与专利申请公布第2014/0329120 A1号相同的原因，该新的材料不同于本文附上的公开内容。

[0191] 本发明提供的益处

[0192] 将能够使用复合材料工作电极或金属工作电极的技术将能够使蓄电池的容量增大。还允许使用金属电极的技术将在许多“下一代”化学中提供用于性能改进的电势，该“下一代”化学包括而不仅限于镁，而且还有Li-金属、Li-空气、以及Zn-空气。此外，由于可以导致短路电条件的一个或两个电极的形态学的变化，将缓解故障模式的技术将允许利用常规的插入主体电极的大大增强的电池性能，常规的插入主体电极包括但不限于石墨电极、或合金化电极、转换电极以及歧化反应电极。甚至更好的将是允许蓄电池从初期故障状态修补、从而延长给定蓄电池的寿命的技术。本申请提供解决所有这些合意的改进的系统和方法。

[0193] 多电极电化学电池的描述

[0194] 根据本公开内容构建和操作的电池可以通过主动控制门电极的电压或电势主动地防止非均匀形态学特征的形成。另外，门电极可以被用于提供电流以剥掉非均匀形态学特征，使得电池可以被恢复到正常操作，并且电池的寿命可以被延长。保持门电极的目标电压所需要的电流还提供监测电池状况的能力，并且因此主动地管理电池的充电和放电，以优化性能、容量并且以使非均匀形态学特征和“苔藓状”沉积物的形成最小化。

[0195] 图19示出根据本公开内容的电池1910。此电池并入与电解质1930接触的多孔门电极1940，多孔门电极1940被布置在阴极1920和阳极1950之间。门电极1940、阴极1920和阳极1950全部被布置成使得每个电极在局部规模上是彼此大体上平行的。即，总电池可以包含复合曲线(complex curve)，只要层局部地是足够平行的，使得电池表现大体上犹如整个电

池是平面的。门电极1940被定位成距阳极1950一定距离,使得从阳极1950生长的非均匀形态学特征具有接触门电极1940的极其高的可能性。在一个实施方案中,在正常操作中,门电极1940例如通过控制电路被设定在相对于阳极1950选定的正电压下。电压被选定,使得其设定足以引发电镀金属例如源自至少一种移动物质的电镀金属的剥离的局部化学电势,该至少一种移动物质在阳极1950和阴极1920中的至少一个处是氧化还原活性的。引发这样的剥离所需的电压(例如,预定的剥离电势)对于给定的电化学系统是已确定的。在正常操作期间,门因此提供其中电池的局部化学电势防止金属的存在的“保证无金属”区(“guaranteed metal-free” zone)。在阳极上的非均匀形态学特征接触门电极的情况下,树突的尖端将被短路为门电势。因为现在在其剥离电势下存在金属,所以非均匀形态学特征将被剥离。门被连接到电流源,以便完成此结果,并且在当在门和非均匀形态学特征之间存在接触时的短暂时期期间,连接到门的电流源需要供应足够量级的电流,以进行此剥离操作。在其他时间,电流源仅需要供应足够量级的电流以将门电压保持在无金属电势下。

[0196] 除了在电池内保持无金属区,门提供不间断地测量电池的短路的倾向。保持门电压所需的电流是门正被阻止的初期事件(incipient event)的数目和尺寸的测量值。通过将门保持在无金属电势下并且测量保持该电势所需的电流,因此可能的是,评估将使门移动到阳极电势的短路事件发生的可能性。如果门位移到阳极电势,则在电池内不再存在保证无金属区,并且电池处于短路的风险。因此,在某些情况下,在其中将门保持在目标电势下所需的电流超过某些目标阈值的点处,可能合意的是,使电池停止另外的循环,并且从服务中除去其。此阈值可以基于电池的尺寸、阳极和门的阻抗、以及给定应用中电池故障的不合意性来选择。

[0197] 在本发明的又另外的实施方式中,可以包括剥离电路,其可以被用于响应于门电流的变化。如果形态学特征接触门电极1940,那么将存在将门电极1940保持在剥离电势下所需的电流的增大。电流的此增大可以被观察到、识别并且记录。此时,控制电路可以使应用于门电极1940和阳极1950的电压逆转持续合适的时间段,剥掉非均匀形态学特征。因此,电池1910被保护免于致命的短路。

[0198] 图20示出门电极1940的实施方案。为了合适地运作,门必须允许电解导电(electrolytic conduction)跨越其厚度,并且沿着其长度是电导体。电解导电是必需的,因为门电极1940被布置在电池的工作电极之间,并且应当在正常操作中尽可能透明。用于允许电解导电的一种方法是将门的结构布置成是自由多孔的,无论什么样的电解质被用于电池。门电极在其平面内必须是电子导电的,使得其可以被用于测量空闲模式中的局部电压,并且可以被用于将电流递送到剥离模式中的阳极。门的结构虽然是多孔的,但需要具有足够细的孔结构,使得通过该结构的非均匀形态学特征具有进行电接触的非常高的可能性。提供孔隙度并且仍然不允许非均匀形态学特征穿透门电极的一种方式是,当非均匀形态学特征从门电极的一侧传送到另一侧时,使多孔通道在几何形状程度上是扭曲的或非线性的。在非限制性实施例中,这些目的可以通过层压高度导电性粗网眼2030与导电性细网眼2020来实现,高度导电性粗网眼2030能够递送合适的剥离电流,导电性细网眼2020的孔对于非均匀形态学特征太小以致不能在没有接触的情况下通过。层压的门具有有利的机械性质和电性质,同时提供空间细度(spatial fineness)以确保门可以防止来自非均匀形态学特征生长的初期故障。特别地,如在图24B中所示出的,应当使门电阻 $R_{\text{门}}$ 小于非均匀形态

学特征的电阻 $R_{numf}$ ,使得非均匀形态学特征可以被剥离。

[0199] 图21示出包括用薄金属膜处理的商业分离器的门电极的可能实施方式。商业分离器是基于聚合物的层,所述基于聚合物的层是电绝缘的,并且具有允许电解质在工作电极之间流动的细孔。这些孔是足够小的,使得非常不大可能的是,非均匀形态学特征可以通过网眼而不与材料进行物理接触。许多此类材料是本领域熟知的,并且被用于绝大多数商业电池。商业分离器是用于门电极的起始点,并且可以被添加到与工作电极平行的电池,所述门电极被布置在工作电极之间以便完全分开工作电极。然而,如供应的,商业分离器材料不可用于保护电池免于先前提及的故障和劣化模式,因为分离器的阻抗是有效地无限的,使得如果非均匀形态学特征接触此类门,则局部门电势将移动到电镀电势,并且非均匀形态学特征将继续生长。因此,薄金属电镀被应用于网眼。在此处理之后,分离器网眼可以被附接到电流供应电路,并且可以防止非均匀形态学特征的冲击。这样的处理的分离器可以是充分的。然而,在某些非限制性实施方案中,此金属化的网眼具有不足以实现本公开内容的目的的电导率,因为网眼不是足够导电性的。

[0200] 图22示出可选择的实施方案,其中薄的金属涂覆的分离器与坚固的金属网格组合。金属网格是高度导电性的,并且具有充分的电流运载能力,以剥离去工作电极的不期望的非均匀形态学特征。在某些非限制性实施方案中,网格的纤丝间隔太远,以确保非均匀形态学特征在通过网格的同时将与网格接触。因此,网格单独地可能不足以实现本公开内容的目的。通过层压图21的金属化的网眼与厚的金属网格,产生具有优良性质的复合结构。

[0201] 无论由均质物或复合材料制成,如在上文描述的实施方案中,对于电池的给定的工作条件,1)离子导电的,2)具有足够小以确保与离开工作电极朝向电池的中心生长的非均匀形态学特征接触的孔尺寸,3)高度导电性的,使得能量在层压结构中不消散,以及4)具有高的电流运载容量,任何结构可以足以支持修补操作。

[0202] 电池的操作

[0203] 我们描述用于蓄电池管理系统的一系列电势操作模式,蓄电池管理系统用于包括门电极的装置。在各个实施方案中,可以存在许多操作模式,因为许多蓄电池应用对于安全性和功率消耗具有非常不同的要求。

[0204] 蓄电池管理系统(BMS)包括控制蓄电池电压(当蓄电池电压在充电状态和放电状态之间循环时)的电子或软件控制系统。BMS可以包括观察电压和电流并且引起选定的电极之间合适的电势差的应用使系统达到期望的操作状态的手动分离器。在BMS的最简单的实施方式中,BMS可以不包含内部电子:当跨越蓄电池所应用的电压是足够高时,电流流动,以便使蓄电池充电;当电压下降(即负载被应用)时,蓄电池放电。然而,在绝大多数当前商业蓄电池中,存在某些另外的电子电路。此电子电路的目的可能是例如主动地控制电压可以在充电期间多么迅速地增大,或在备用操作(stand-by operation)或开路操作期间限制泄漏。用于小的商业Li离子电池的示例性BMS控制电路的一部分在下文从美国专利第6,002,239号示出,尽管可以使用许多类似的和有关的装置。在美国专利第6,002,239号中的“电压比较器(voltage comparator)”的目的是避免金属电镀以及因此在过电压(overvoltage)条件中的非均匀形态学特征。在更复杂的系统例如移动电话或其他便携式电子装置中,BMS可以包括基于计算机的实施方式例如具有电流传感部件和电压传感部件的在软件(例如,在机器可读介质上记录的一组指令)的控制下操作的PMIC(功率管理集成电路)。在此类实

施方案中,操作者在“观察”电流和电压中的作用可以通过提供为软件或提供为固件的合适的指令来完成。

[0205] 用于根据本发明的装置的操作模式

[0206] 我们描述用开关使用手动实现的实施方案,并且简略地概括使用电子控制或软件控制的自动化操作的延伸。

[0207] 在充电期间,装置由于非均匀形态学特征而短路的风险是在其最大值处,所以针对短路密切监测门电流。如果在阴极和门电极之间的电流超过预定的阈值,则“电池状况”事件可以被触发。在另外的实施方式中,可以针对远离目标电势的位移,监测门电压。在又另外的实施方式中,如果响应于在门电极和阳极之间的传感电压信号的电压增大(即电阻降低),则“电池状况”事件可以被触发。触发电压、触发电流或触发电阻可以基于门电极的自然开路电压来确定。开路电压是电解质中的电化学电势的和门电极材料的电化学电势的函数。另外,触发事件可以是阳极的充电电流和荷电状态(state-of-charge)以及在特定的电化学材料系统中的典型的非均匀形态学特征的电阻的函数。阈值电压、阈值电流或阈值电阻的选择可以基于非均匀形态学特征行为的理论推测或可以基于经验。在又另一实施方式中,用于“电池状况”事件的“触发电流”可以基于将门保持在目标电势下所需的电流和在选定的电池中或在统计学分析产生足够高的置信级(confidence level)(即,90%、95%、99%、99.9%、或更高)的足够数目的类似装置中的实际电池故障事件之间的相关性的经验研究。在还另外的实施方式中,“电池状况”可以基于对应于这样的触发电流的阻抗测量或电压测量来评估。

[0208] 如果“电池状况”事件被检测到,则分离器可以触发若干可能的补救步骤中的一个。最简单的补救步骤是触发警报,终止电池充电过程,并且丢弃蓄电池。这将在将门保持在其目标电势下所需的电流超过阈值之后防止蓄电池进一步充电,即“电池状况”被认为已经劣化到不可接受的水平。在某些实施方案中,控制器可以被用于代替人类操作者,控制器包括通用可编程计算机,或可选择地专用控制电路,通用可编程计算机在记录于机器可读介质中的一组指令下操作。

[0209] 可选择地,电池状况事件的识别可以触发若干可能的“去短路(deshorting)”步骤中的一个。一个选项可以是在门电极和阳极之间应用电压差,所述电压差使门电极移动高于金属的剥离电势。可以调节电势和电势被应用的持续时间两者。另一个选项可以是停止充电,并且将电池切换到放电模式。此放电步骤可以使用压载装置(ballast load device),以消散电池能量。可选择地,放电步骤可以使用将短路的电池放电,以使在包括多个电池的蓄电池堆中的另一个电池充电。应用的去短路电压或电流可以被预定,以便使门电极到达所需的电压,即使在“最坏情况”的非均匀形态学特征的存在下。在另一个实施方式中,去短路程序可以通过在门电极和阳极与阴极两者之间找到实现目标(接近零)电流所需的电压(或电流持续时间或脉冲持续时间)来确定。在又另一实施方式中,去短路程序可以通过识别在门电极和阳极或阴极之间实现目标电压(此目标电压接近于相对于其他电极用于门电极材料的开路电压)所需的脉冲持续时间(或电压或电流)来确定。在还另外的实施方式中,短路的检测可以触发循环电压的变化,使得电池继续循环,但具有修改的电压窗口。在非均匀形态学特征被剥离之后,将门电极保持在目标电压下所需的电流将下降到接近零;然而,在将金属电镀到门电极上的短路事件之后,将频繁合意的是,继续在门电极和

阴极之间应用放电电压,直到门电极电压达到其开路电势。在包括多个门电极的实施方案中,去短路程序可以使用门电极中的一个或更多个作为短路过程中的阳极,使得剥离的金属牺牲地沉积在所述阳极上。

[0210] 在开路操作期间,非均匀形态学特征短路的风险应当被降低,但其可能仍然是有利的,以保持在门电极处的电压,同时监测保持电压所需的电流。用于在短路被检测到的情况下补救行为的选项将通常类似于在充电期间发生短路时所采用的补救行为(尽管电路实施方式可能是不同的,因为不需要连接外部电源)。

[0211] 在放电操作期间,短路的风险再次低于充电期间,但可能再次有利的是,将门电极保持在目标电压下,同时通过保持电势所需的电流监测电池状况。

[0212] 对于利用多个电池的蓄电池堆,门的操作保持大致不变。然而,通过相对于堆中的其他电池的电压或电流的测量监测电池状况的另外的选项是可能的。例如在门电极处的电压或电流可以与在相同的串(string)或平行连接的串中的相邻的门电极比较。然后,电池状况事件可以通过在另外类似的门电极中的不同的门电极之间的差异来触发。类似地,除了上文所讨论的所有单电池补救方法,补救可以包括报警和丢弃整个堆、报警并且使在多串堆中的单串分离、或通过使相邻串充电而使堆中的单串放电。

[0213] 这些操作模式的实施方式可以通过此处讨论的手动过程。可选择地,多个电路元件可以被用于实现相同的目的(比较电压、电流、和电阻并且通过切换电路内的电压、载荷和电流来响应),而不手动干预。在这样的实施方式中有关的电路元件是本领域熟知的。用于触发短路事件的阈值(无论测量为电流、电压或电阻中的任一种)在这样的情况下可以通过与合适的电压参考值、电流参考值或电阻参考值例如物理参考值或记录在机器可读介质中的参考值相比较,或通过触发响应于电压或电压差的活性电路,或通过其某些组合来实施。可选择地,操作模式可以通过记录在机器可读介质(即软件)上的一组指令来实施,机器可读介质在现有BMS或PMIC上操作(其中大部分已经包含足够的物理层控制,以允许识别并且响应或控制本文讨论的功能)。用于触发短路事件的阈值(无论测量为电流、电压或电阻中的任一种)在优选的实施方案中可以被储存在半导体存储器中容纳的查找表(look-up-table)中。

[0214] 图23图示具有阳极电极2340、阴极电极2330、和门电极2305以及电解质的电池的实施方案,门电极2305并入具有分离器2360和2370的门结构。

[0215] 我们现在描述用于在图23中图示的电池的典型的操作条件。具体地,门2305在正常操作中保持成高的,使得其不参与任何电镀。电池上的充电速率被限制,以确保高性能并且保存阳极2340的条件。在维护模式中,来自门电极的小的静止的滴流充电(trickle-charge)可以通过将门电极保持超过阳极电压约0.1V来提供。在放电期间,门电极2305被保持低于阳极约0.1V,使得门电极不参与放电。

[0216] 图24示出门电极可以如何被用于测量电池条件以及如何被控制,以随后在工作电极的灾难性短路之前修正非均匀形态学特征形成。特别地,在正常充电阶段期间,阳极在约-0.5V下操作(见曲线区段2410),而在“空闲”状态中,门电极被保持在约1.5V(见曲线区段2420)。如果非均匀形态学特征接触门电极,则阳极的短路使电压下降更接近于阳极电压(见曲线区段2430)。(在短路的门电极处测量的实际电压取决于非均匀形态学特征的电阻和门电极自身的电阻)。然而,这仅使门电极短路,不是整个电池,所以存在将负电压应用于

门电极以“剥”掉非均匀形态学特征的机会(见曲线区段2440)。在此完成之后,电池的正常充电可以继续(见曲线区段2450)。此过程可以被重复许多次(见曲线区段2460),以延长电池的寿命和安全地操作电池。

[0217] 图25A图示识别初期电池短路、以及用修补步骤响应于这样的检测的方法,以及提议的门电极相对于受影响的工作电极的电阻要求。在图25A中,描绘了电化学电池2500,其具有均是门电极、既是电解导电的又是电子导电的门电极2505,门电极2505包括离子导电的支撑体2510以及设置在支撑体上的电子导电层2520。门2505具有门电极电端子2507,门电极电端子2507可以从电池的外部进入。在图25A中的电池2500具有通过门电极2505分开的阴极2530和阳极2540。电解质2550'、2550"设置在阴极2530和阳极2540之间。门2505被浸没在电解质中。非均匀形态学特征2560被图示。

[0218] 图25B示意性地图示门电极电阻 $R_{\text{门}}$ 和非均匀形态学特征的电阻 $R_{\text{numf}}$ 。为了有效地剥离非均匀形态学特征,门电极的电阻优选地应当小于非均匀形态学特征的电阻。功率通过 $I^2R$ 或通过 $V^2/R$ 来给出,其中 $I$ 是电流, $V$ 是电压并且 $R$ 是电阻。常见剥离电流将被引起,以流动通过门电极和非均匀形态学特征。如果 $R_{\text{numf}}$ 大于 $R_{\text{门}}$ ,则剥离非均匀形态学特征所必需的功率在非均匀形态学特征中消散,并且少得多的功率在门自身中消散。在优选的实施方案中, $R_{\text{门}}$ 小于1千欧电阻。

[0219] 图26是图示用于根据本公开内容保护的多电极电化学(MEE)电池的操作方法的流程图。通常,如果在多电极电化学电池中存在N个电极,其中N是大于或等于3的整数,则N-1个控制电路可以被用于主动地控制在N个电极之中的电流和电压关系。过程在步骤2610处开始。在步骤2612中,主动控制电路检查以查看电池是否处于或不处于空闲(例如与操作设备断开,操作设备使用电池作为电流或电压的源或接收器(sink),并且呈现不随时间变化的合适的电参数)。如果电池处于空闲,则过程进行等待循环(wait cycle)2614并且回到步骤2612。如果控制器确定电池不处于空闲(即,电池正在操作,或电池的电参数随时间变化),则过程进展到步骤2620,并且主动控制电路测量在N个电极之中存在的N-1种电流/电压关系。

[0220] 在步骤2630中,N-1种测量的电流/电压关系与表中的条目比较(或与硬线电流参考值或电压参考值比较,或进行这样的比较中的某些组合)。

[0221] 在步骤2632中,主动控制电路确定电池状态,电池状态可以是在充电情况下的正常操作(由框2640表示)、在放电情况下的正常操作(由框2650表示)、以及其中非均匀形态学特征的剥离是合适的状态(由框2660表示)中的任一种。

[0222] 在框2640中,控制器引起MEE电池通过在阳极和阴极之间传送电流、或可选择地通过在阳极和阴极之间应用电压来充电。

[0223] 在框2650中,控制器允许MEE电池通过控制(或限制)在阳极和阴极之间流动的电流、或可选择地通过控制(或限制)阳极和阴极之间的电压来放电。

[0224] 在框2660中,控制器在阳极和阴极中的一个与门电极之间应用电流或电压,以便引起非均匀形态学特征被“剥离”或溶解。

[0225] 由框2640、框2650和框2660代表的过程中的每个可以被保持持续预定的间隔,这可以取决于MEE电池的状态,或可以是足以引起预定义量的电荷经过特定电极的端子的默认的时间间隔(例如,脉冲持续时间或周期函数的循环数)。

[0226] 有时,控制电路经由路径2670返回到步骤2612,并且然后多电极电化学电池的电流状态被再次评估。过程可以如期望的或如可以可用于将MEE电池保持在期望的状态中重复许多次。

[0227] 在图26中体现的方法可以手动地实施,或通过其他熟知的方法例如使用下文描述的控制器来实施。

[0228] 图29A是对于可再充电Li金属二次电池的电池电压(即在正电池端子和负电池端子之间测量的电压)作为时间的函数的图,其中N/P容量比 $\leq 1$ 。

[0229] 图29B是描绘对于可再充电Li金属二次电池的门电压(即在门电池端子和负电池端子之间测量的电压)作为时间的函数的图,其中N/P容量比 $\leq 1$ 。注意,此处描绘的门式电池是在其中偏压被设定在约0.5V的主动控制下。

[0230] 门电压与标称值的偏差被表示为电压“峰(spike)”。此偏差对应于在放电结束时阳极电势的增大,这是由于Li从负电极耗尽。控制电路识别门电势的响应并且通过驱动对于修正门电势相对于负电极所必需的氧化电流响应,以便保持期望的操作条件和对应的状况状态。

[0231] 在主动控制实施方案的另一个非限制性实施例中,图30描绘对于门式可再充电Li金属二次电池的作为循环数的函数的阴极能量密度,其中N/P容量比 $\leq 1$ 。注意到,此处描绘的门式电池是在其中门偏压被设定在0.5V、2.5V、或3.5V的主动控制下。在此实施例中,门电势相对于负电极被控制,使得门电极可以施加(impose)氧化电流或还原电流,以便将期望的门电势保持在设定点。此数据指示,电池的关键性能标准例如能量密度和容量衰减被门的主动控制的方法直接影响。

[0232] 图31描绘在图30中描绘的对于门式可再充电Li金属二次电池的作为循环数的函数的平均的充电和放电电压,其中N/P容量比 $\leq 1$ 。注意到,此处描绘的门式电池是在其中偏压被设定在0.5V、2.5V、或3.5V的主动控制下。在图31中描绘的数据指示,门电势的主动控制直接地影响电池的平均充电和放电电势。因此,对于在图30和图31中描绘的电池化学和设计,相比于在将门电势设定为2.5V或3.5V时,将门的主动控制设定点相对于负电极应用为0.5V保持有利的平均电池电势持续更多的循环。

[0233] 在主动控制的又另一实施方案中,图32描绘对于门式可再充电Li金属二次电池的作为循环数的函数的充电和放电电压,其中N/P容量比 $\leq 1$ 。注意到,本文描绘的门式电池是在其中相对于负电极变化为-2.6V的门电势表示活性材料从负电极最优耗尽的主动控制下。在识别此事件之后,控制电路响应,触发电池放电结束。然后,电池按操作顺序进展到下一步;在此情况下开始充电。在此实施例中,门电势相对于负电极被控制。

[0234] 图33是用于操作根据本公开内容的并入门电极的电池的测试设备3300的图像。如在图33中所看到的,电池3305具有带有负端子3310的负电极、带有正端子3315的正电极、被连接到限制电阻器并且与测试设备电连通的门端子3320,测试设备包括测试充电器3325和外部电压供应3330,外部电压供应3330被用于相对于负电极和正电极中的一个设定门电极的电压。注意到,门自身包括溅射到多孔聚烯烃分离器上的约100mm的金-钯合金,多孔聚烯烃分离器经由超声焊接连接到翼部。

[0235] 周期性树突溶解的方法

[0236] 图27是图示使用控制器的、用于根据本公开内容所保护的电池的可选择的操作方

法的流程图。在图27中示出的过程中,电池以计算成溶解树突的方式来周期性地操作,树突可能已经从阳极电极或阴极电极中的一个开始生长,并且可以即使在初期短路被检测到之前被应用。在某些实施方案中,此方法可以例如在以下时期期间应用于蓄电池:当预计将不需要蓄电池用于特定的应用时,例如当机器按计划不处于操作的时间(例如,处于停泊于家中的车库中过夜的汽车、停泊在机场过夜的飞机、或类似物)。

[0237] 过程在步骤2710处开始。当电池第一次打开为充电模式时,计时器在控制器中被激活,并且充电的累积持续时间被测量。控制器记录从第一次打开充电的累积持续时间,连同将门保持在目标电势下所需的电流。

[0238] 对于二次蓄电池的给定的模式,人们可以构建随时间的数据库,包括在该模式的单独的二次蓄电池中达到临界电池状况条件所需的充电间隔被记录。随着时间,人们可以用数字置信级确定其后短路事件可能发生的充电时间 $T_1$ 。

[0239] 例如,人们可以确定, $T_0$ 小时的充电持续时间将导致在95%的置信下存在跨越二次蓄电池的短路。然后,人们可以将持续时间 $T_1=0.9 \times T_0$ 设定为以下持续时间,在该持续时间下,放电步骤或剥离步骤可以被合理地实行,以便避免短路条件可能发生的可能性。原则上,如果短路发生的结果将是更严重的,则可以设定较短的持续时间,并且如果短路发生的结果将是较小严重的,则可以设定较长的持续时间。

[0240] 在步骤2712中,控制将从第一次打开充电的累积持续时间相对于记录的 $T_0$ 值进行比较,并且确定持续时间 $T_1$ 是否已经流逝。如果持续时间 $T_1$ 未曾流逝,则控制器使控制传送到步骤2714。如果持续时间 $T_1$ 已经流逝,则控制器使控制经由箭头2730传送到步骤2740。

[0241] 在步骤2714中,在等待时期之后,控制器等待并且再次检查,所述等待时期优选地相比于 $T_1$ 的值是短间隔。然后,过程沿着箭头2716移动回到步骤2712。

[0242] 在步骤2740中,在确保使所监测的二次蓄电池不处于操作将不存在问题之后,控制器实行剥离或放电步骤。剥离或放电步骤可以被操作持续计算成溶解树突的持续时间。

[0243] 在完成步骤2740之后,控制器通过箭头2750使过程移动到步骤2760。

[0244] 在步骤2760中,控制器将记录的 $T_0$ 的值再设定为零。

[0245] 在完成步骤2760之后,控制器通过箭头2770使过程移动到步骤2712。

[0246] 然后,过程可以重复用于该二次蓄电池。可以针对阵列中的每个二次蓄电池进行该过程,使得没有二次蓄电池运行达到短路状态的合理的机会。因为该过程是统计学的,所以关于短路条件的二次蓄电池的状态的测量不需要进行。

[0247] 用于管理电池的相同的原理可以被扩展到包括从一个或更多个电池的蓄电池。

[0248] 控制器的描述

[0249] 美国专利第6,002,239号描述了可以控制在可再充电的蓄电池的阴极和阳极之间应用的电压的电路的若干实施方案。美国专利第6,002,239号没有描述除了阴极和阳极之外还具有门电极的蓄电池。美国专利第6,002,239号没有描述以下电路,该电路在除了阴极和阳极之外还具有门电极的蓄电池中,控制阴极和门电极之间的各个相对电压或阳极和门电极之间的相对电压。

[0250] 在本申请中,人们需要控制在每对电极之中例如在阳极和门电极之间、在阴极和门电极之间、以及在阴极和阳极之间的电流-电压关系的电路。在某些实施方案中,设定三种电流-电压关系中的两种是足够的,因为然后将确定第三种关系。

[0251] 图28是可以被用于操作根据本公开内容的多电极电化学电池的一种现有技术控制电路(在美国专利第6,002,239号中如其图2提供的和在其中详述描述的)的示意图。在某些实施方案中,如在图28中图示的两个控制电路可以通过以下来使用:将每个电路的端子2连接到选自以下的单电极:多电极电化学电池的阳极、阴极和门电极;将一个控制电路的端子3连接到多电极电化学电池的阳极、阴极和门电极中的另一个;以及将另一个控制电路的端子3连接到多电极电化学电池的阳极、阴极和门电极中的剩余的一个。在另外的(即多于两个)门电极被设置在多电极电化学电池内的情况下,每个这样的另外的门电极可以通过例如在图28中示出的另外的控制电路来独立地控制。在其他实施方案中,还可以采用如在美国专利第6,002,239号的图1和图3中示出的控制电路。

[0252] 虽然图28示出依赖于硬线实施方式的实施方案,但人们可以修改例如在图28中示出的电路,以允许由操作者手动操作,这可能需要显示器或信号器以提供代表在步骤2620中确定的测量的电流-电压关系中的某些或全部的信息给操作者。在另一个可选择的实施方案中,控制器可以包括在机器可读介质上记录的指令的控制下操作的通用可编程计算机。

### [0253] 定义

[0254] 如在本申请中所使用的,术语“电池状况”被理解为电池的物理条件的描述符,例如“正常电池状况”描述具有正常操作参数的电池。

[0255] 如在本申请中所使用的,术语“电池状况事件”被理解为表示其中本发明的电池与具有“正常电池状况”的电池偏离的情况。实例包括呈现高于将门电极保持在预定的电势下所需的正常电流的电池、呈现低于阈值电压的在阳极电极或阴极电极中的任一个与门电极之间的电压的电池、或呈现低于阈值的在阳极电极或阴极电极中的任一个与门电极之间电阻的电池。

[0256] 如在本申请中所使用的,术语“非均匀形态学”无论以单数形式或复数形式使用,被理解为指的是微凸体、树突、晶须、表面的粗糙度、表面的不均匀、形成突出部的物体、表面的翘曲、从表面的肿块、或类似物中的任一种。这些叙述的实例不意指排除性的,但传达以下理解:术语“非均匀形态学”涉及在蓄电池被操作或在蓄电池老化时可能产生的电极表面的形状的许多不同类型的不规则体。

[0257] 如本申请中所使用的,术语“主动电极”被理解为以下电极,该电极可以在正常操作中在制造之后通过外部装置例如电源或控制器来操作,使得迫使电极假设通过电源和/或控制器施加在电极上的电流条件和/或电压条件。对比之下,术语“被动电极”被理解为以下电极,该电极假设由于正常操作在电化学电池的制造之后作为时间的函数的电流条件和/或电压条件,并且所述电流条件和/或电压条件不通过电源和/或控制器施加在电极上。进一步理解的是,虽然特定的电极有时可以被认为是“主动电极”,并且在其他时间被认为是“被动电极”,但在正常操作中在制造之后在任何时间被描述或被理解为“主动电极”的任何电极被分类为“主动电极”。这就是说,“主动电极”可以始终不被控制,但“被动电极”在正常操作中在制造之后从不被控制。

[0258] 如在本申请中所使用的,术语“Mg电池”或“Mg蓄电池”被理解为指的是其中在电解质中的氧化还原活性物质包括呈任何形式例如金属、离子、盐、螯合物、以及化合物的镁(Mg)的电化学电池。

[0259] 除非本文另外明确地叙述,否则电子信号或电磁信号(或它们的等效物)的任何提及被理解为指的是非易失性电子信号或非易失性电磁信号。

[0260] 记录来自操作或数据获取的结果,例如比如在特定的频率或波长下记录结果,被理解为意指且在本文中被定义为,以非暂时性方式将输出数据写入存储元件、写入机器可读存储介质、或写入存储装置。可以被用于本发明的非暂时性机器可读存储介质包括电子的、磁性的和/或光学的存储介质,例如磁性的软盘和硬盘;在某些实施方案中可以采用DVD盘,CD-ROM盘(即只读光学存储盘)、CD-R盘(即一次写入、多次读取的光学存储盘)、以及CD-RW盘(即可再写入光学存储盘)中的任一种的DVD驱动、CD驱动;以及电子存储介质,例如RAM、ROM、EPROM、简易闪存卡、PCMCIA卡、或可选择地SD或SDIO存储器;以及容纳存储介质并且从存储介质读取和/或写入存储介质的电子部件(例如软盘驱动、DVD驱动、DC/CD-R/CD-RW驱动、或简易闪存/PCMCIA/SD适配器)。除非另外明确地叙述,否则本文“记录(record)”或“记录(recording)”的任何提及被理解为指的是非暂时性记录(non-transitory record)或非暂时性记录(non-transitory recording)。

[0261] 如机器可读存储介质领域的技术人员所知的,用于数据存储的新的介质和格式不断地被设想,并且可以在未来变得可用的任何便利的、可商购的存储介质和对应的读取装置/写入装置可能适合于使用,尤其是如果其提供较大存储容量、较高存取速度、较小尺寸、以及每节存储信息较低的成本中的任一种。熟知的较旧的机器可读介质在某些条件下也可用于使用,例如穿孔纸带或卡片、在磁带或线上的磁性记录、印刷字符的光学读取或磁性读取(例如OCR和磁性编码符号)以及机器可读符号例如一维条形码和二维条形码。记录图像数据用于稍后使用(例如将图像写入存储器或写入数字存储器)可以进行,以能够将记录的信息用作输出、用作用于向使用者显示的数据、或用作使得对于稍后使用是可用的数据。此类数字存储器元件或芯片可以是独立的存储器装置,或可以并入感兴趣的装置内。“写输出数据”或“将图像写入存储器”在本文被定义为包括将转换的数据写入在微型计算机内的寄存器。

[0262] “微型计算机”在本文被定义为与微处理器、微控制器、以及数字信号处理器(“DSP”)是同义的。应理解,由微型计算机使用的存储器,包括例如用于数据处理编码为“固件”的指令可以存在于在微型计算机芯片的物理内部的存储器中或在微型计算机外部的存储器中或在内部存储器和外部存储器的组合中。类似地,模拟信号可以通过单独的模拟数字转换器(“ADC”)或一个或更多个ADC来数字化,或多重ACD通道可以存在于微型计算机包内。还应理解,现场可编程阵列(“FPGA”)芯片或专用集成电路(“ASIC”)芯片可以进行微型计算机功能,以微型计算机的硬件逻辑、软件仿真或通过两者的组合。具有本文描述的任何发明性特征的设备可以完全在一个微型计算机上操作或可以包括多于一个微型计算机。

[0263] 根据本说明书的可用于控制仪器、记录信号以及分析信号或数据的通用可编程计算机可以是个人计算机(PC)、基于微型处理器的计算机、便携式计算机、或其他类型的处理装置中的任一种。通用可编程计算机典型地包括中央处理单元、可以使用机器可读存储介质记录并且读取信息和程序的存储单元或存储器单元、通信端子例如有线通信装置或无线通信装置、输出装置例如显示器端子、以及输入装置例如键盘。显示器端子可以是触屏显示器,在此情况下,其可以用作显示器装置和输入装置两者。可以存在不同的输入装置和/或另外的输入装置,例如点击装置例如鼠标或游戏杆,并且可以存在不同的输出装置或另外

的输出装置,例如发音器例如扬声器、第二显示器、或打印机。计算机可以运行多种操作系统中的任一种,例如比如Windows的若干版本、或MacO、或UNIX、或Linux中的任一种。在通用计算机的操作中获得的计算结果可以被储存用于稍后使用,和/或可以显示给使用者。至少,每种基于微处理器的通用计算机具有寄存器,该寄存器将每个计算步骤的结果储存在微处理器内,然后该结果常常储存在高速缓冲存储器(cache memory)中用于稍后使用,使得该结果可以被显示、记录至非易失性存储器,或用于另外的数据处理或分析。

[0264] 电设备或电子设备的许多功能可以在硬件(例如硬件逻辑)中、在软件(例如在通用处理器上操作的程序中编码的逻辑)中、以及在固件(例如在按需要被唤醒用于在处理器上操作的非易失性存储器中编码的逻辑)中来实施。本发明预期,使用硬件、固件和软件中的一种,代替硬件、固件和软件中的不同的一种实施方式,用于等效功能的另一种实施方式。在实施方式可以通过转移函数数学地代表的程度上,即特定的响应在输出端子处产生,用于特定的激发,特定的激发应用于“黑盒子(black box)”的输入端子,呈现转移函数,转移函数的任何实施方式,包括转移函数的部分或区段的硬件实施方式、固件实施方式和软件实施方式的任何组合被本文预期,只要实施方式中的至少某些在硬件中进行。

[0265] 理论讨论

[0266] 尽管本文给定的理论描述被认为是正确的,但本文描述的和要求保护的装置的操作不取决于理论描述的精确性或有效性。即,可以在不同于本文提供的理论的基础上解释观察结果的后来的理论发展将不减损本文描述的本发明。

[0267] 在本说明书中确定的任何专利、专利申请、专利申请公布、杂志文章、书籍、公布的论文、或其他公开可用的材料据此通过引用以其整体并入本文。据说通过引用并入本文、但与现有的定义、声明、或本文明确地陈述的其他公开内容材料矛盾的任何材料或其部分,仅在没有矛盾出现于该并入的材料和本公开内容材料之间的程度上被并入。发生矛盾时,该矛盾将以有利于本公开内容作为优选的公开内容来解决。

[0268] 虽然本发明已经参考如在附图中图示的优选模式特定地示出和描述,但本领域技术人员将理解,各种细节变化可以在其中被影响,而不偏离如通过权利要求书所定义的本发明的精神和范围。



图1(现有技术)

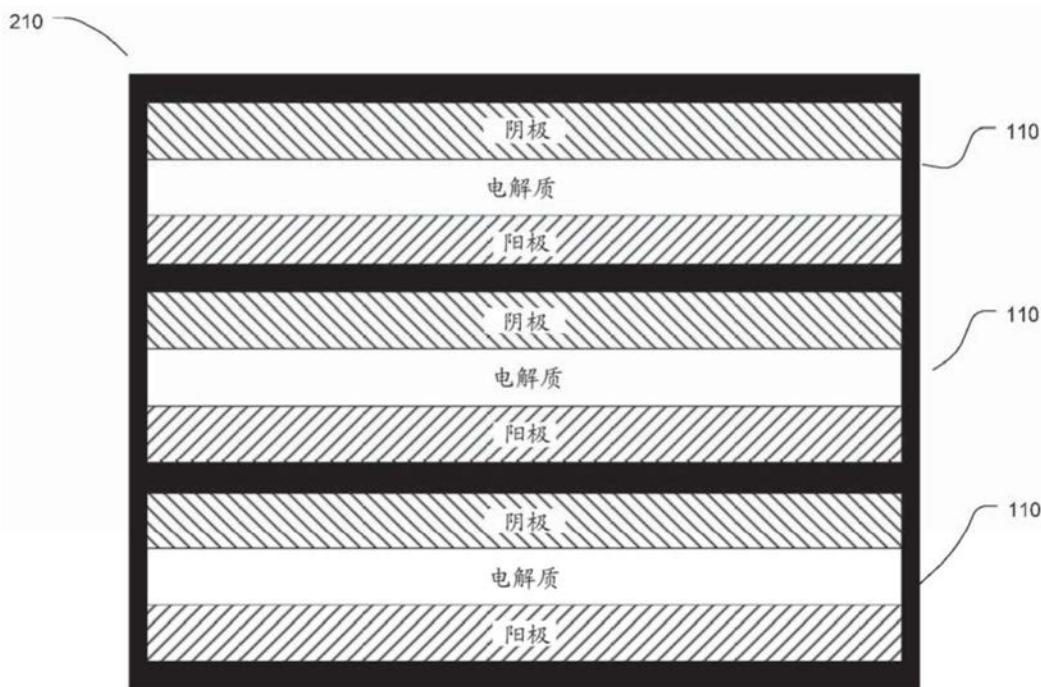


图2(现有技术)

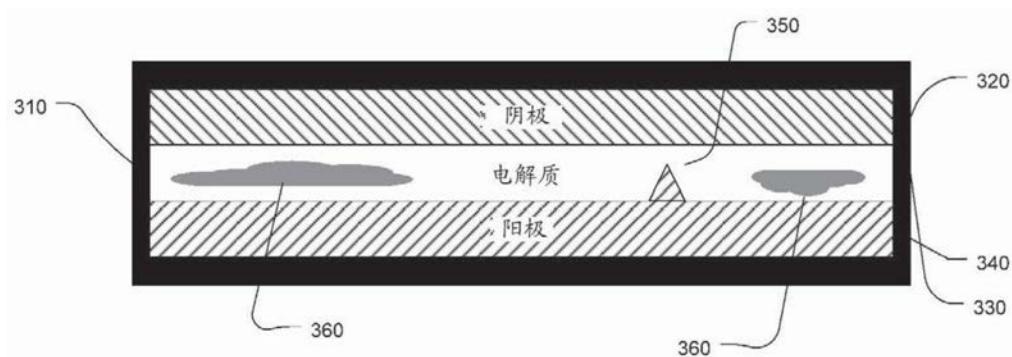
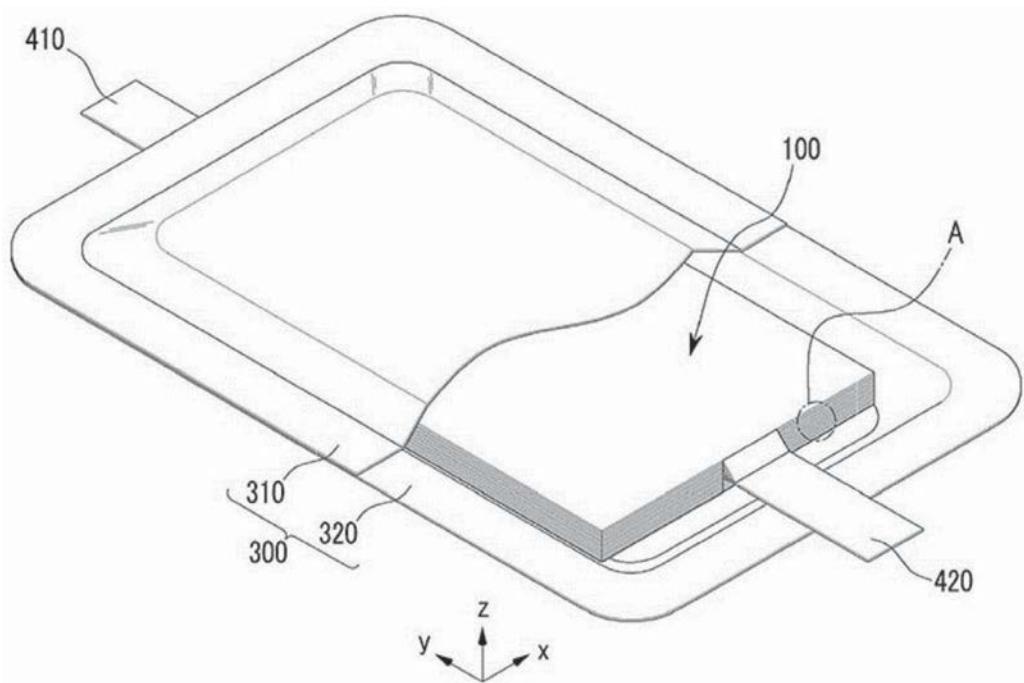
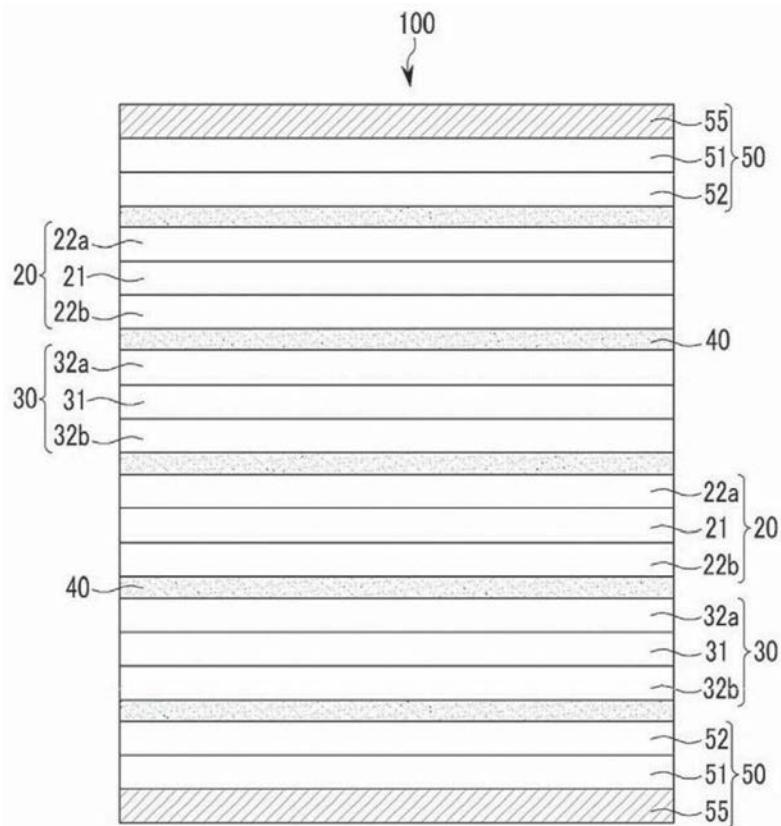


图3



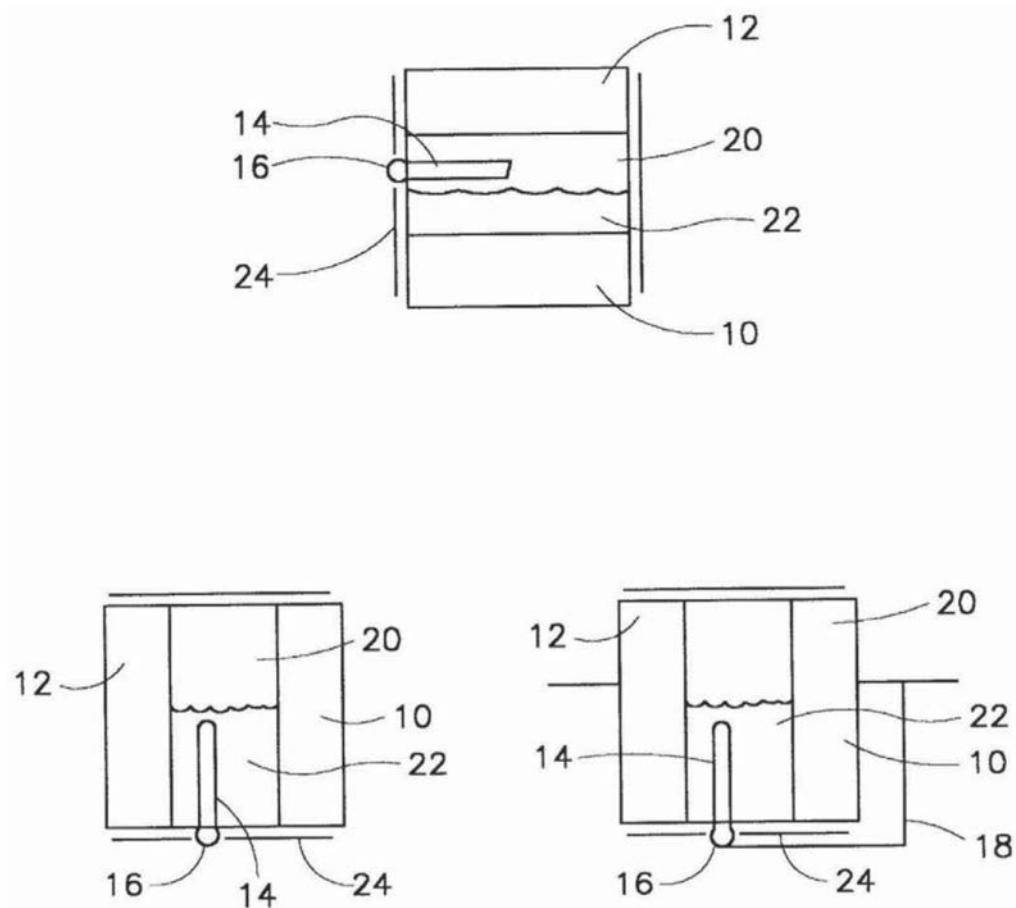
(来自Roh等人的如图1的现有技术)

图4



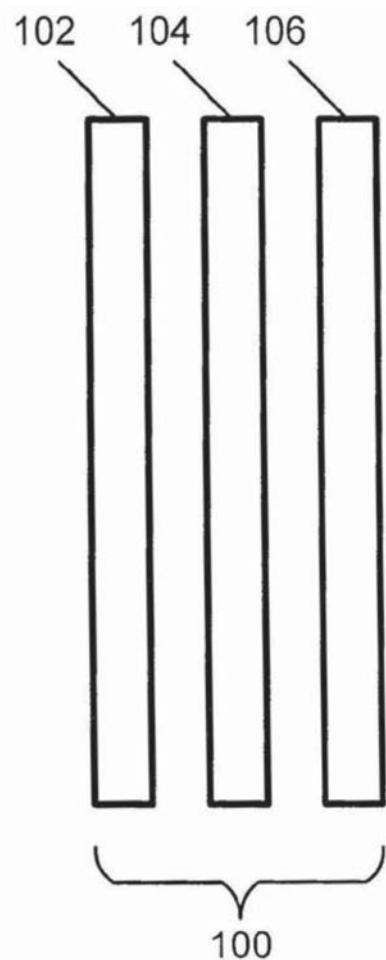
(来自Roh等人的如图2的现有技术)

图5



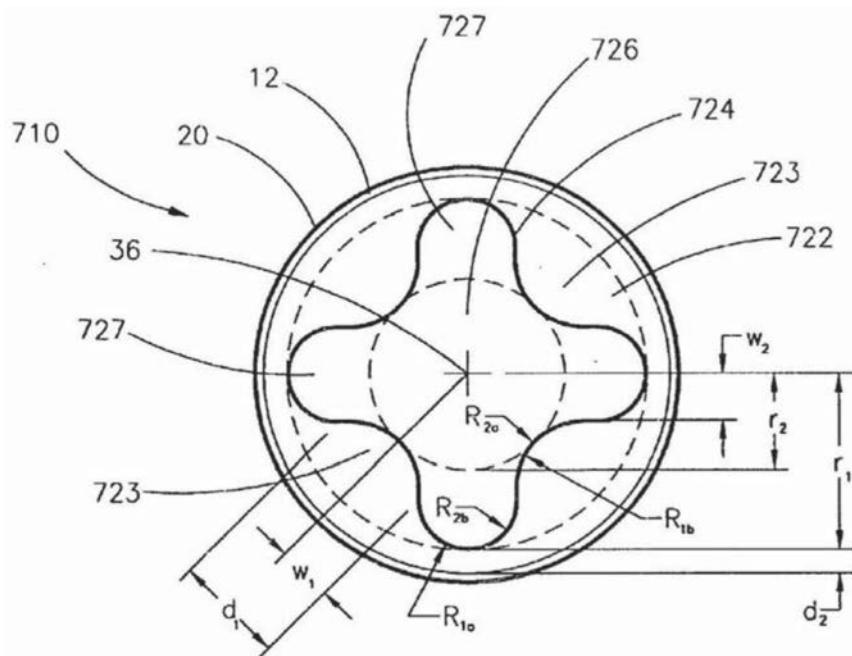
(来自Meissner的如图1的现有技术)

图6



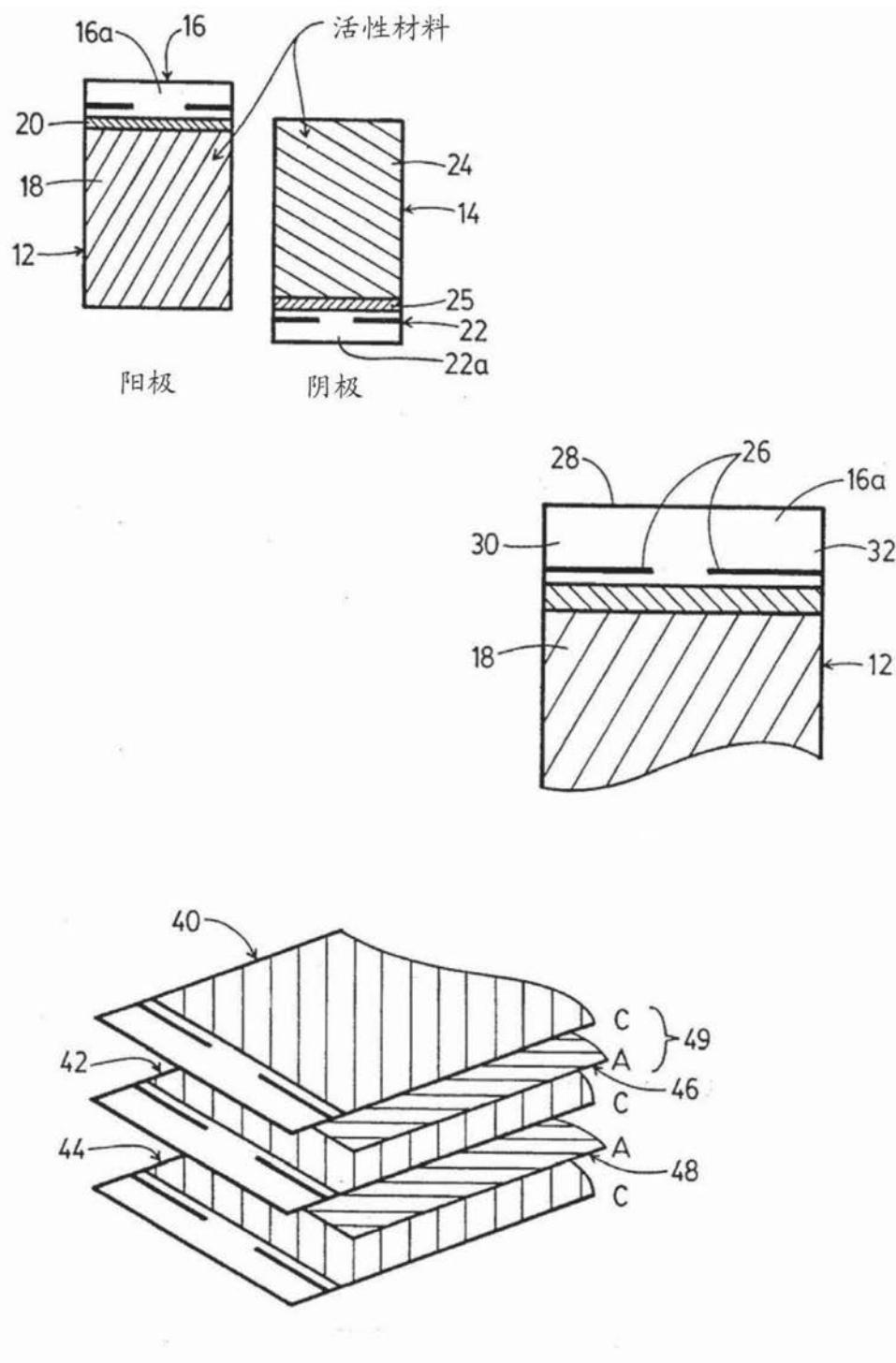
(来自Zhong的如图1的现有技术)

图7



(来自Slezak的如图9现有技术)

图8



(来自Morris的如图1、图2和图3的现有技术)

图9

1996年12月17日美国专利5,585,206的5张中的第2张

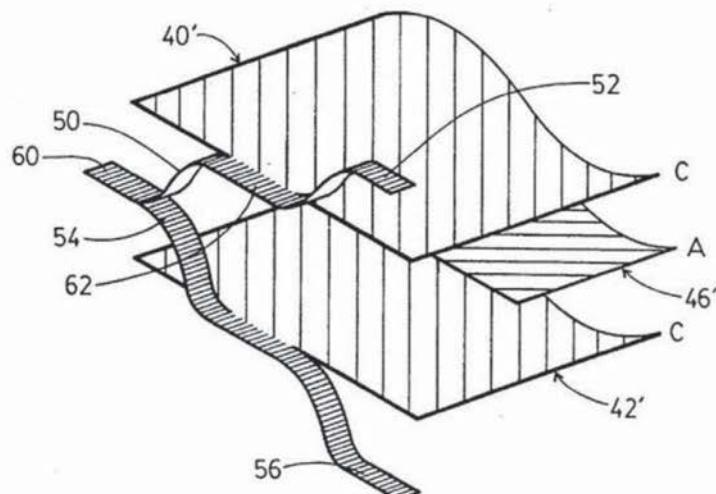


图4A

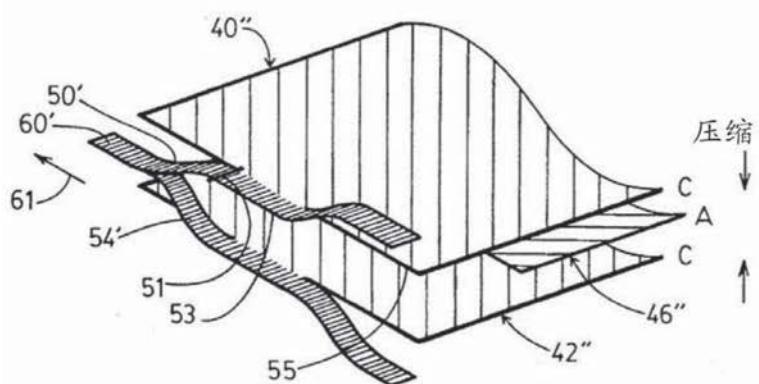


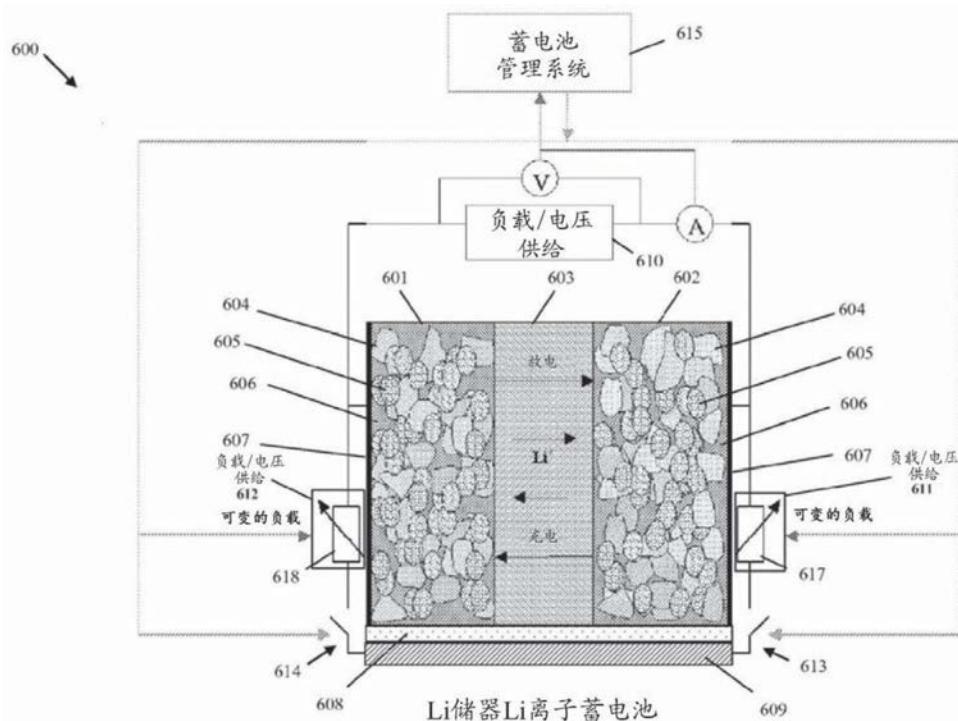
图4B

(来自Morris的如图4A和图4B的现有技术)

图10



图11(现有技术)



(来自Christensen等人的如图6的现有技术)

图12

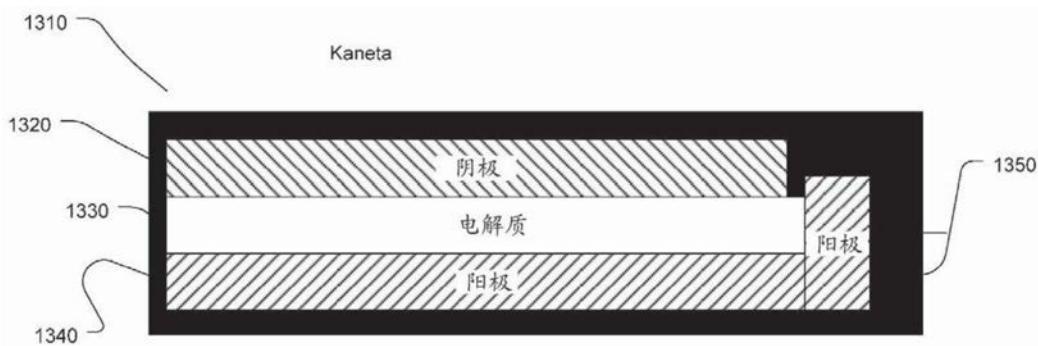
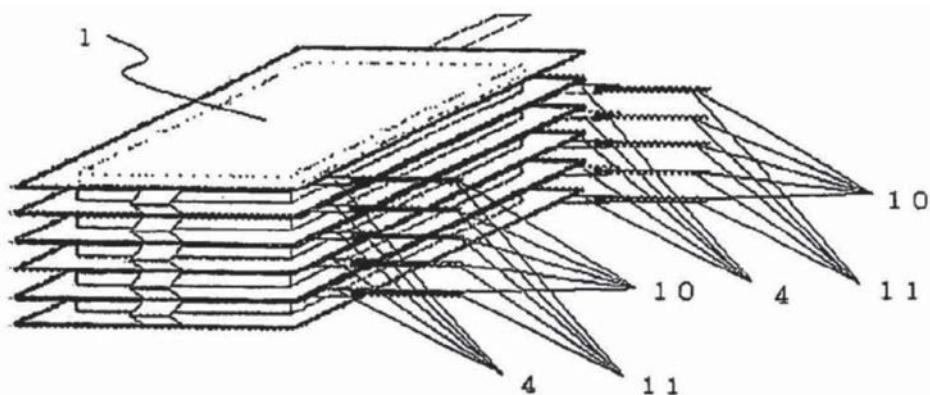


图13(现有技术)



(来自Kaneta等人的如图7的现有技术)

图14

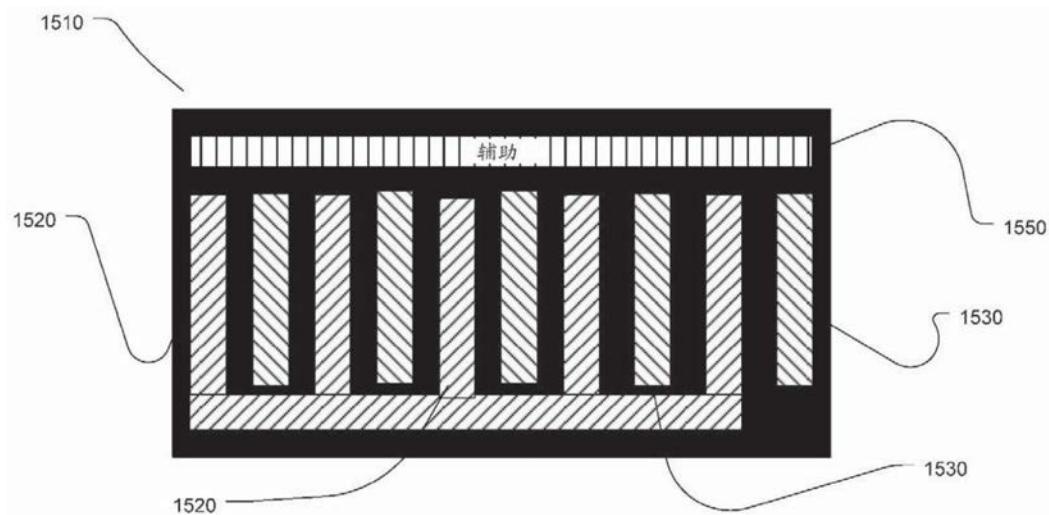
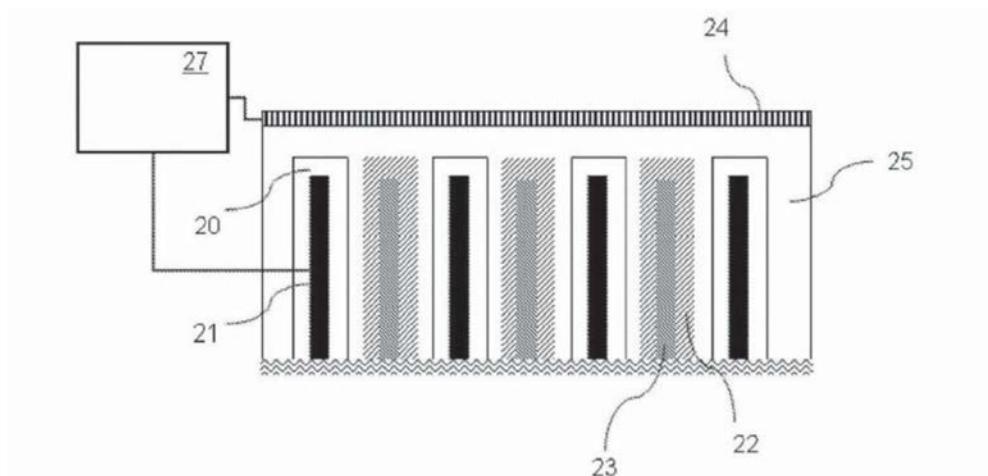
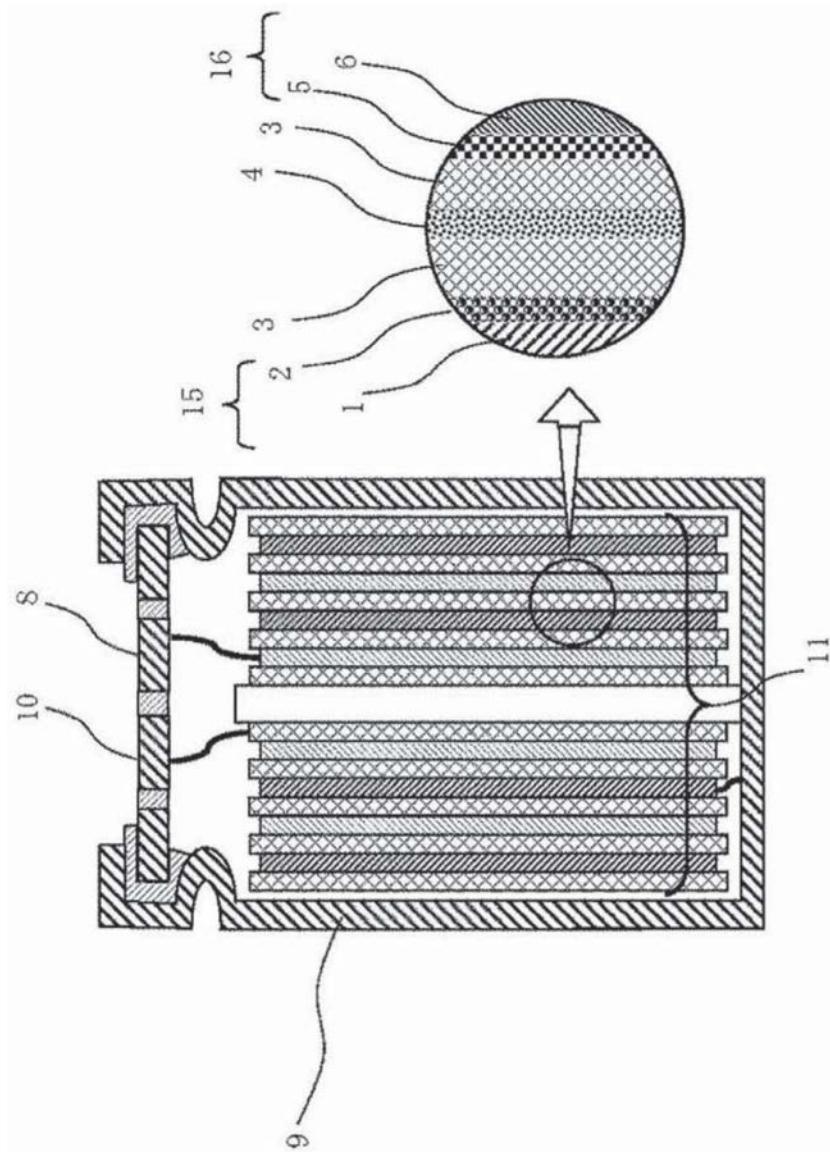


图15A现有技术



(来自Ramasubramanian等人的如图2的现有技术)

图15B



(Noguchi 图8)

图16A现有技术

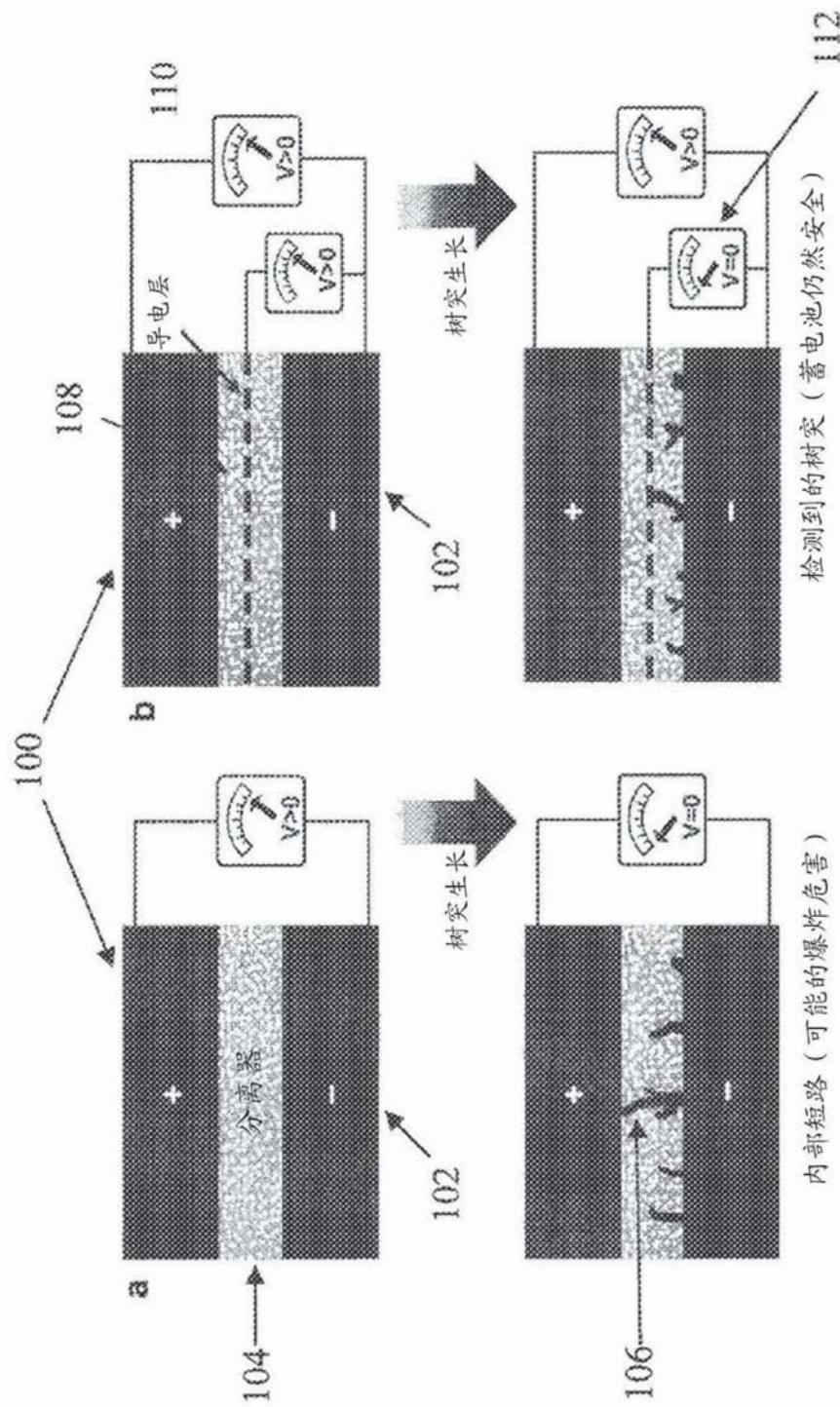


图16B

EDS层状图像4

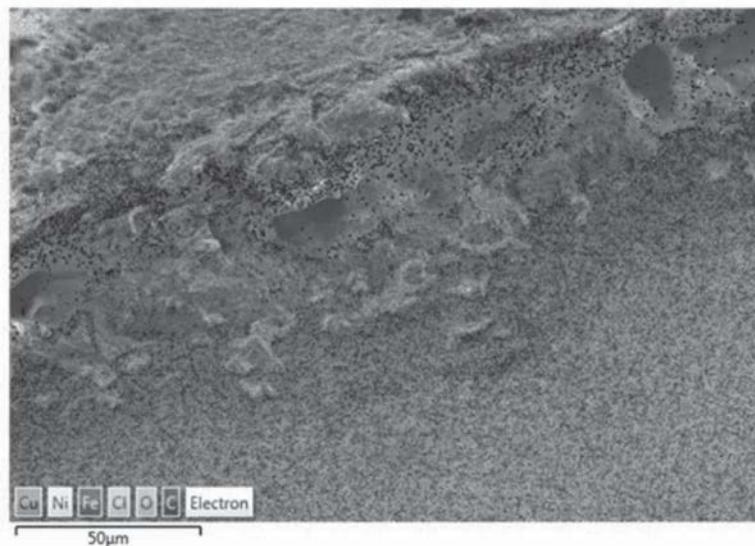


图17

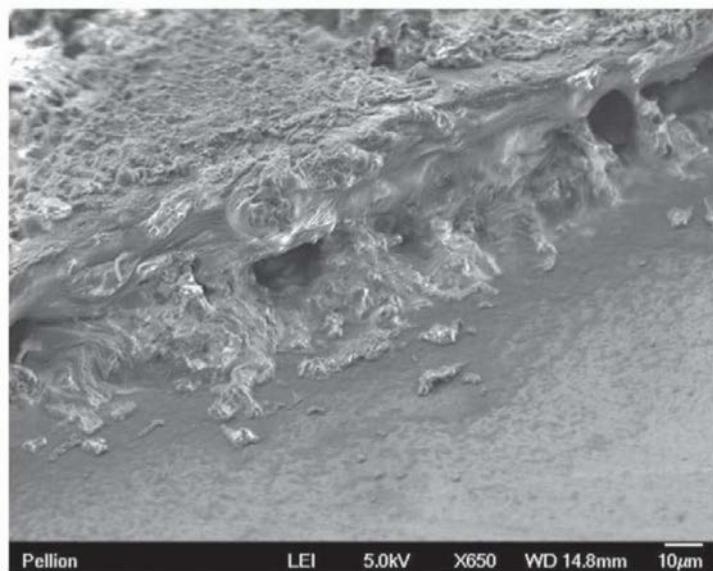


图18

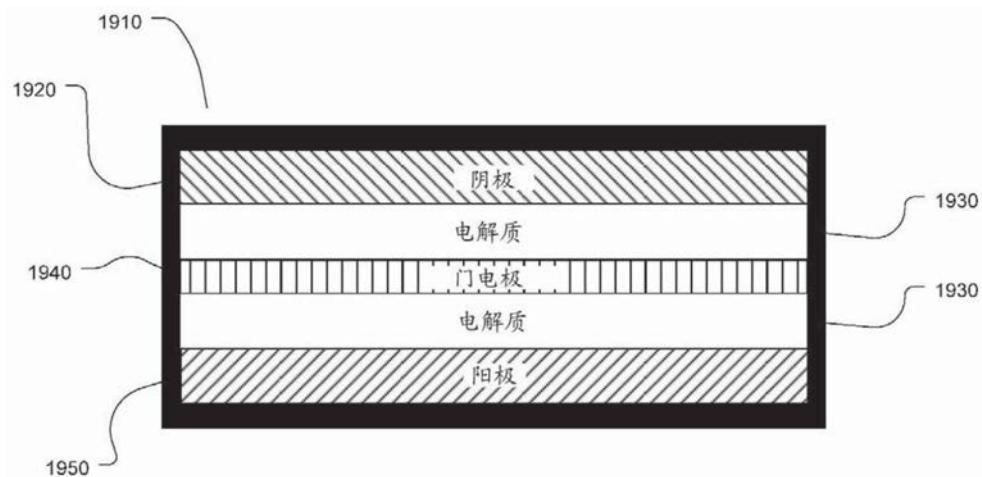


图19



图20

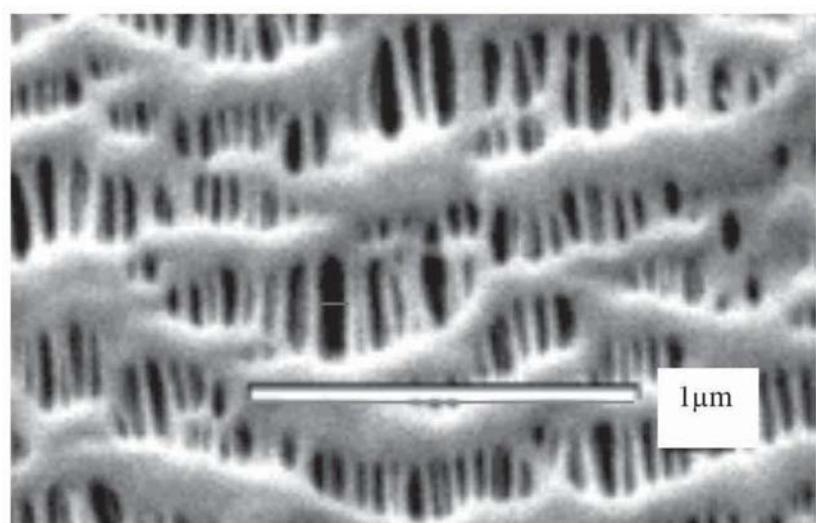


图21

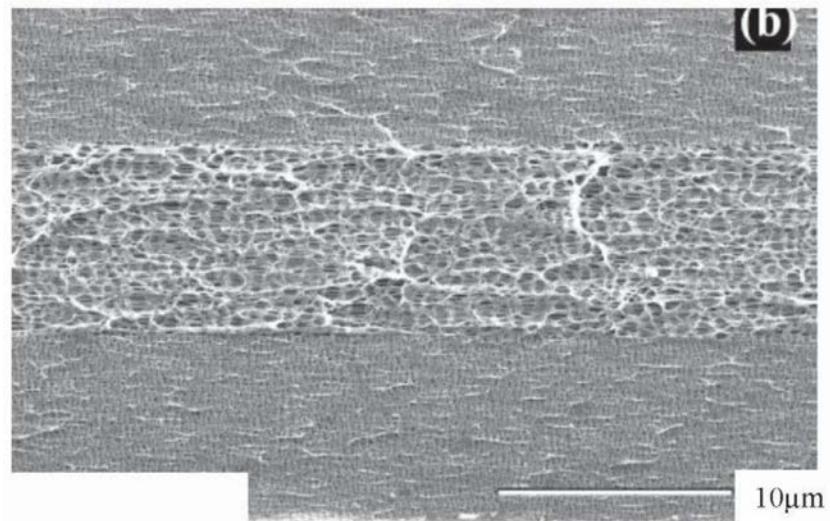


图22



图23

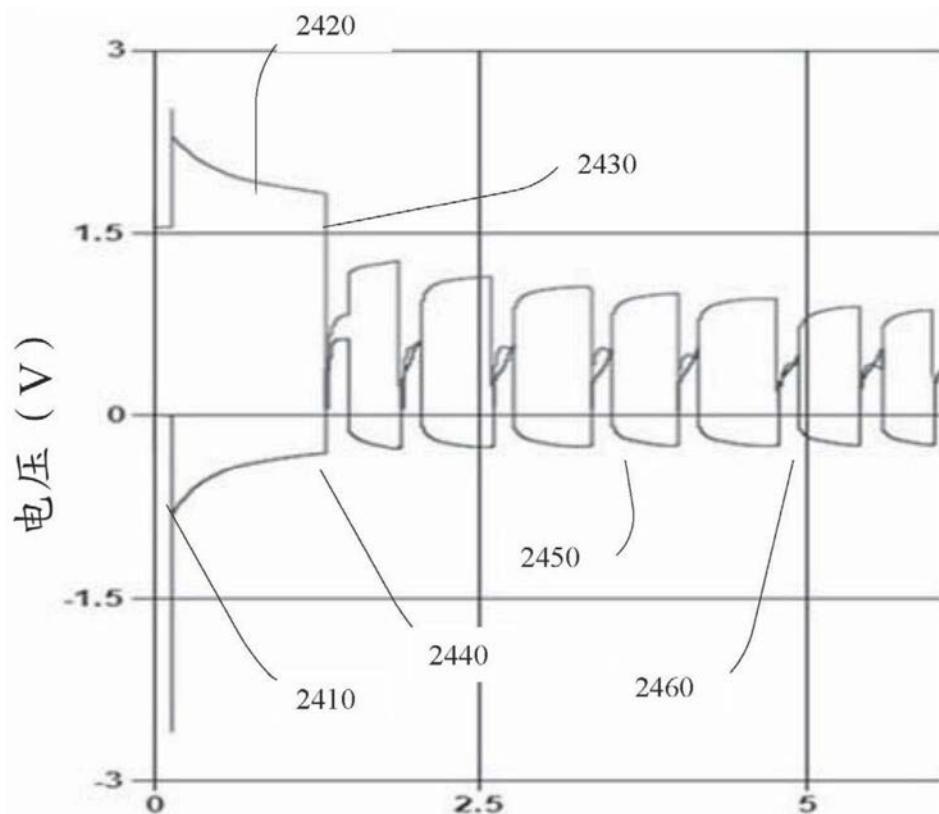


图24

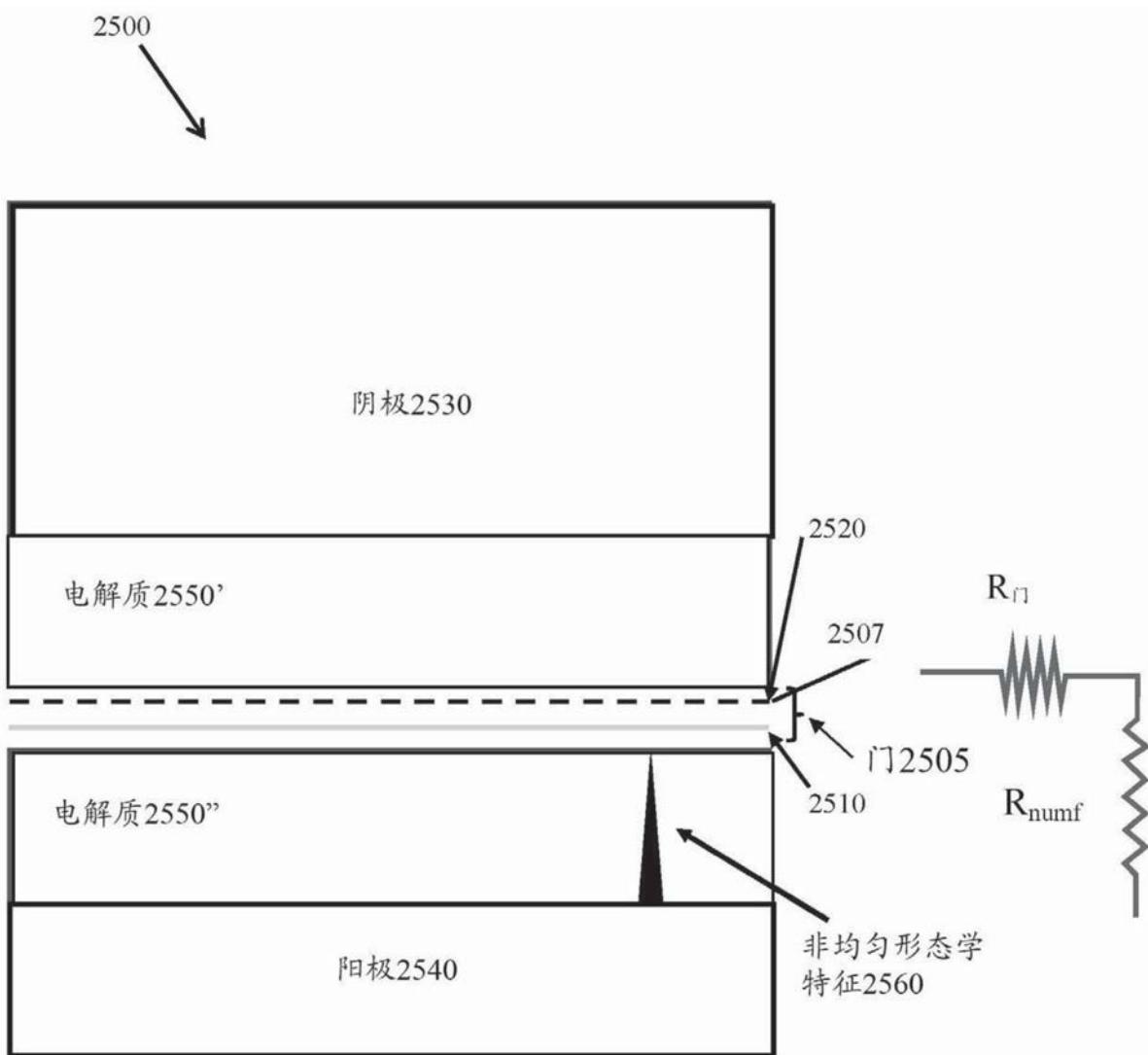


图 25A

图 25B

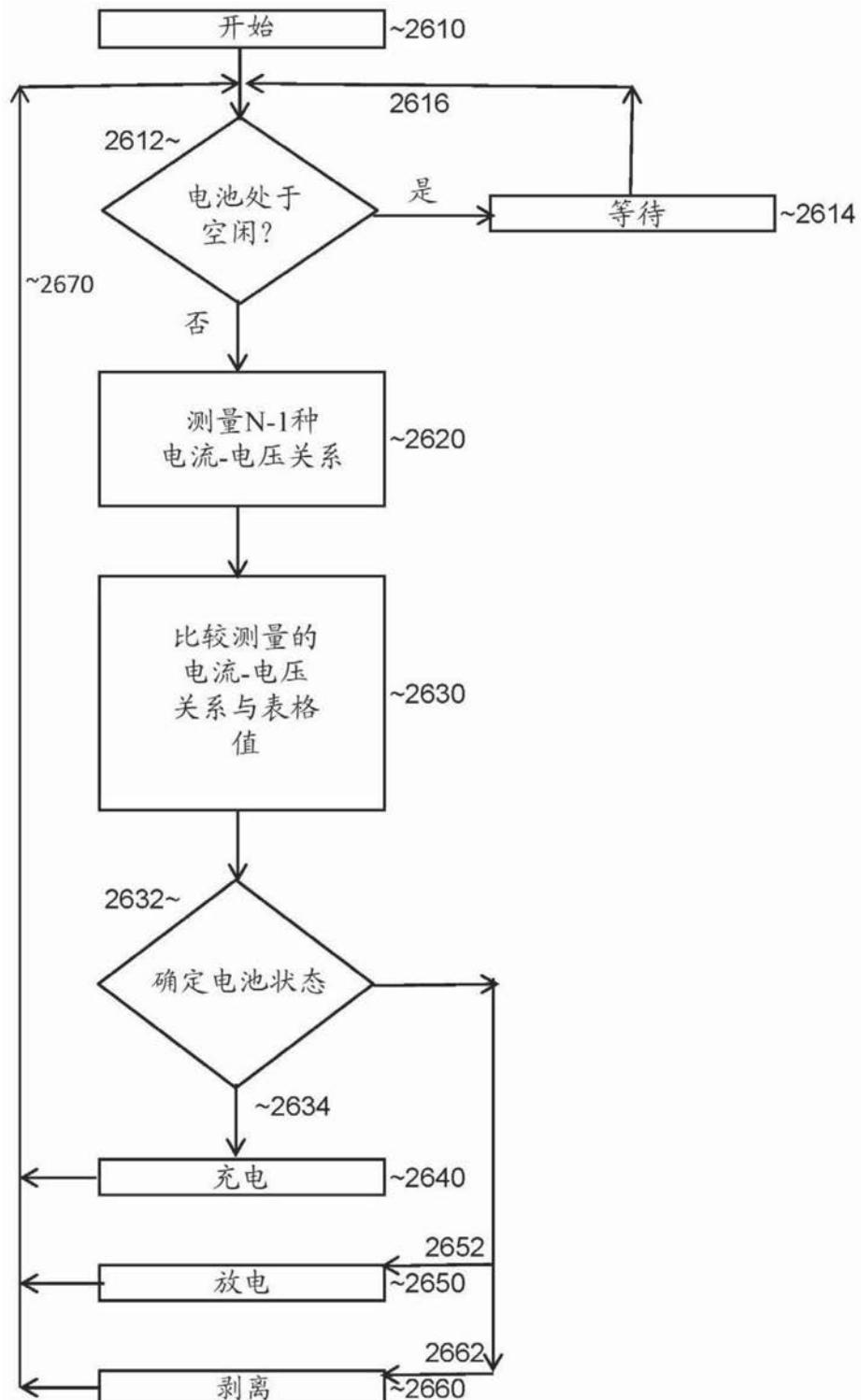


图26

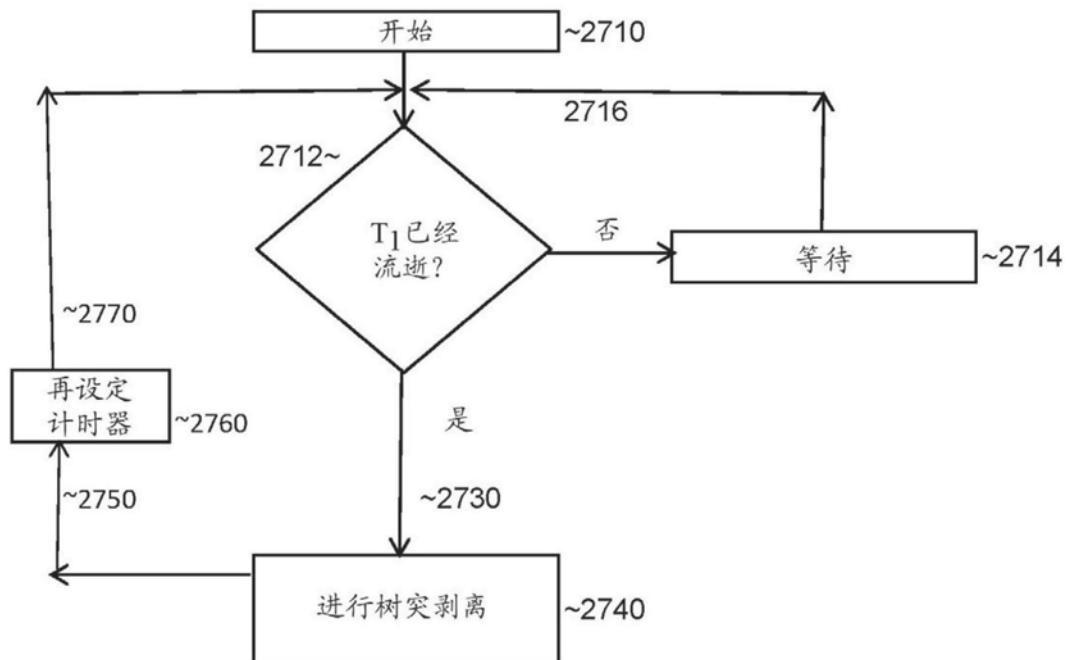


图27

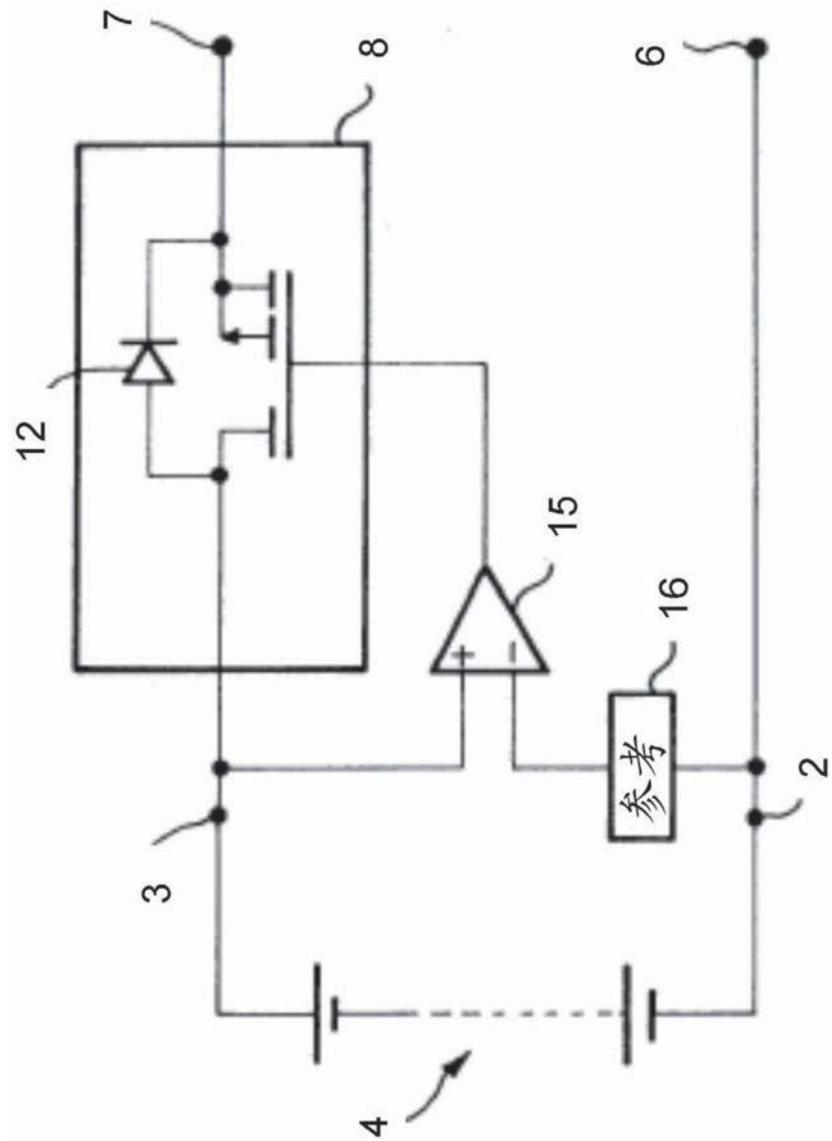
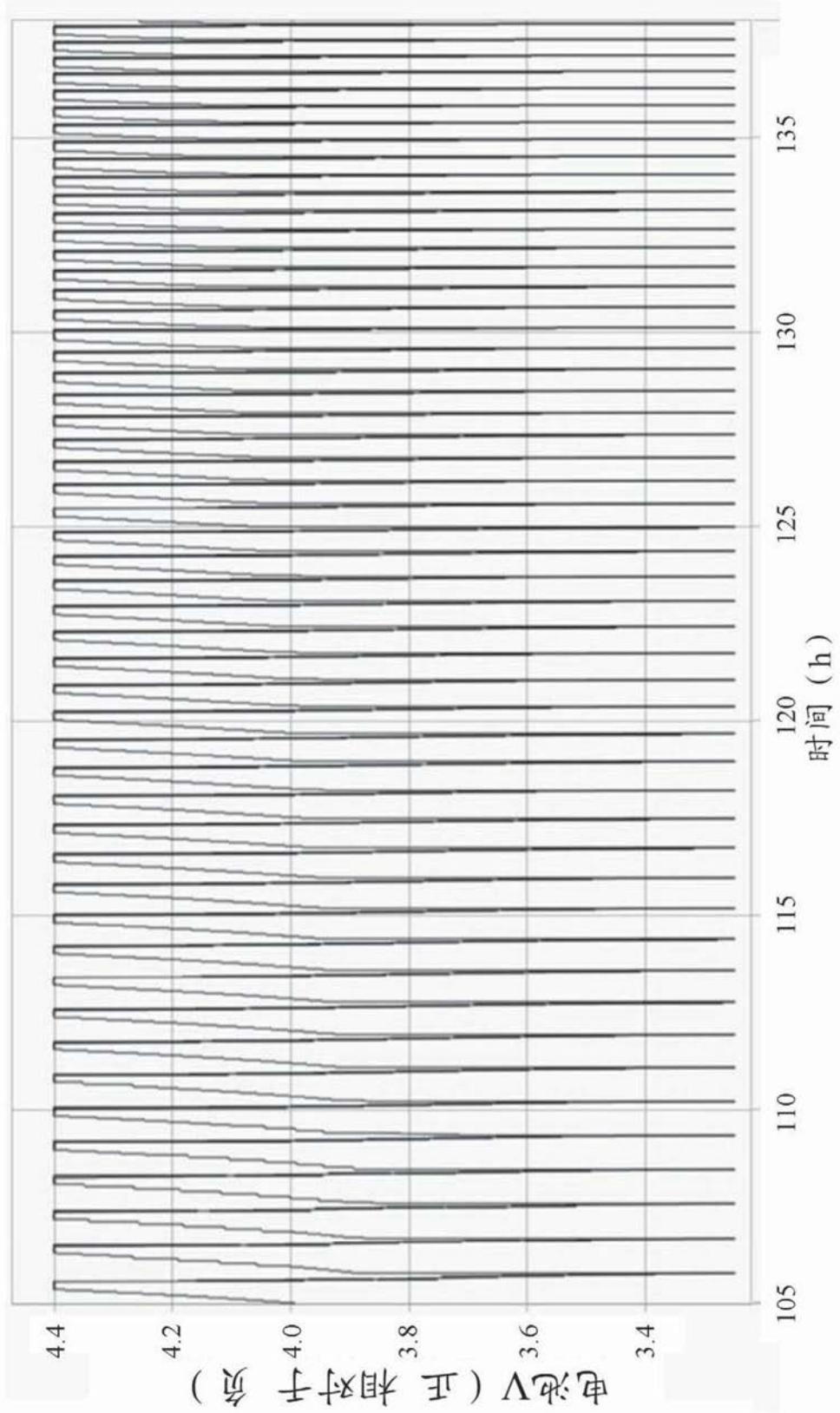


图28(现有技术)



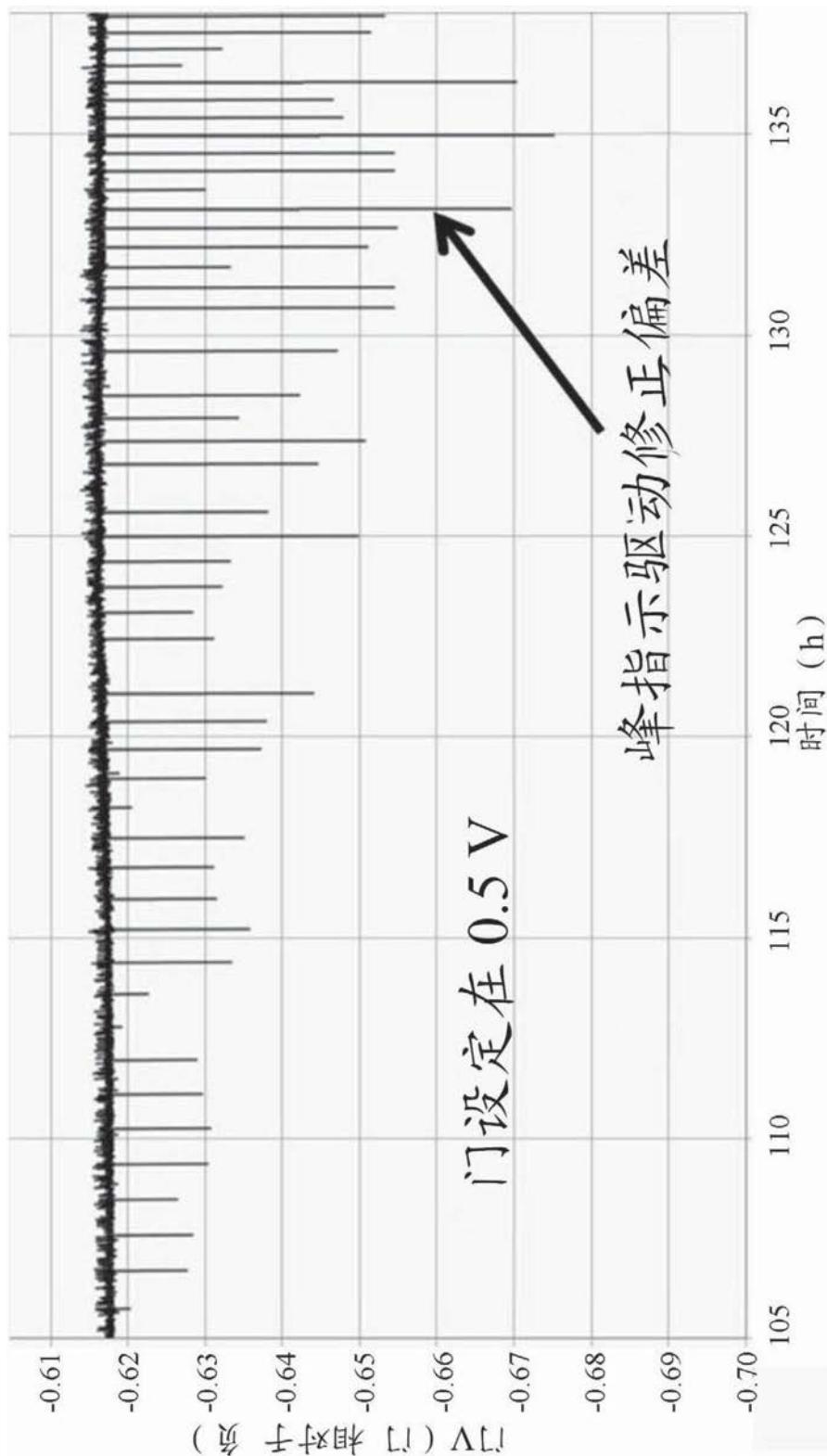


图29B

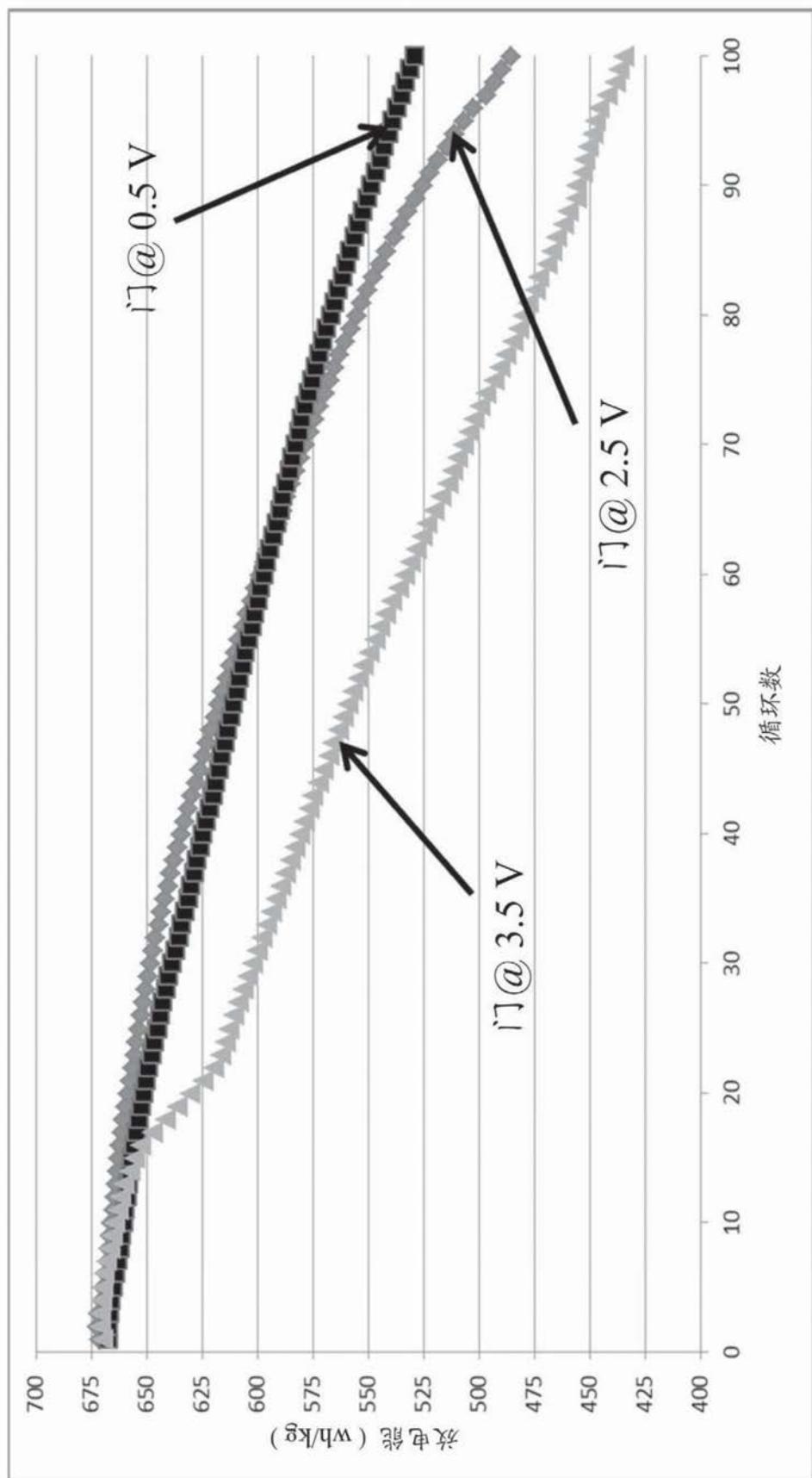


图30

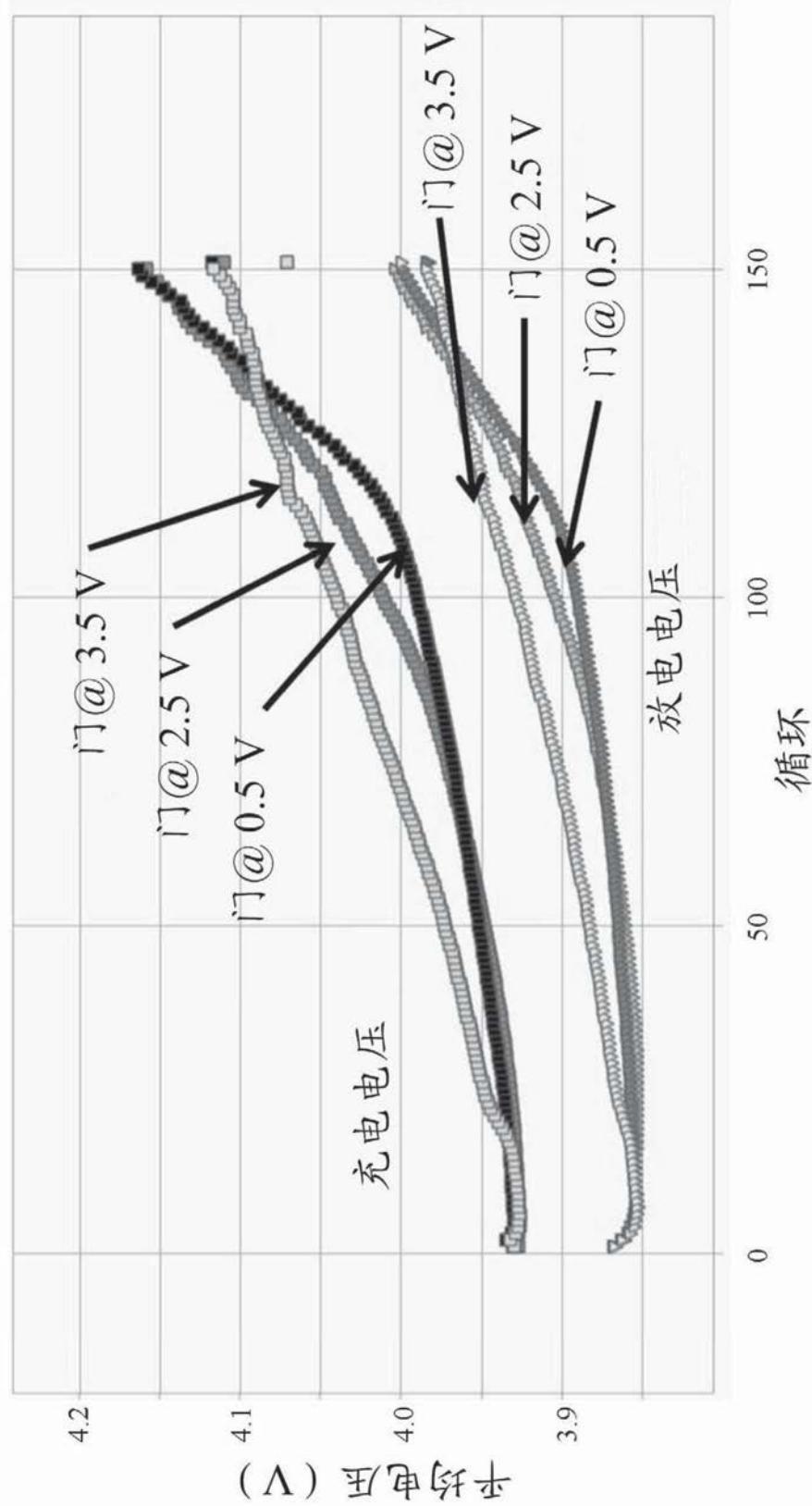
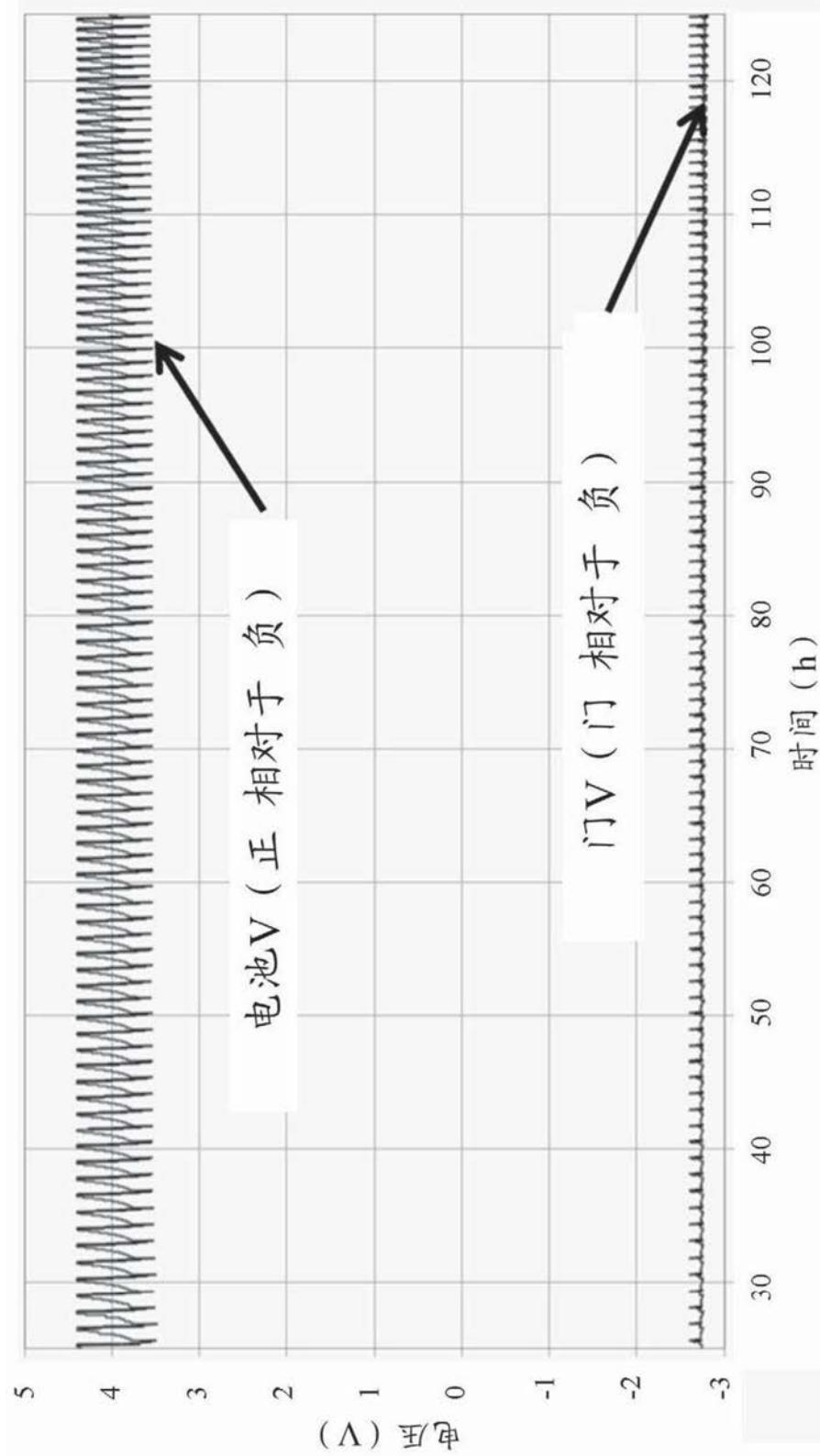


图31



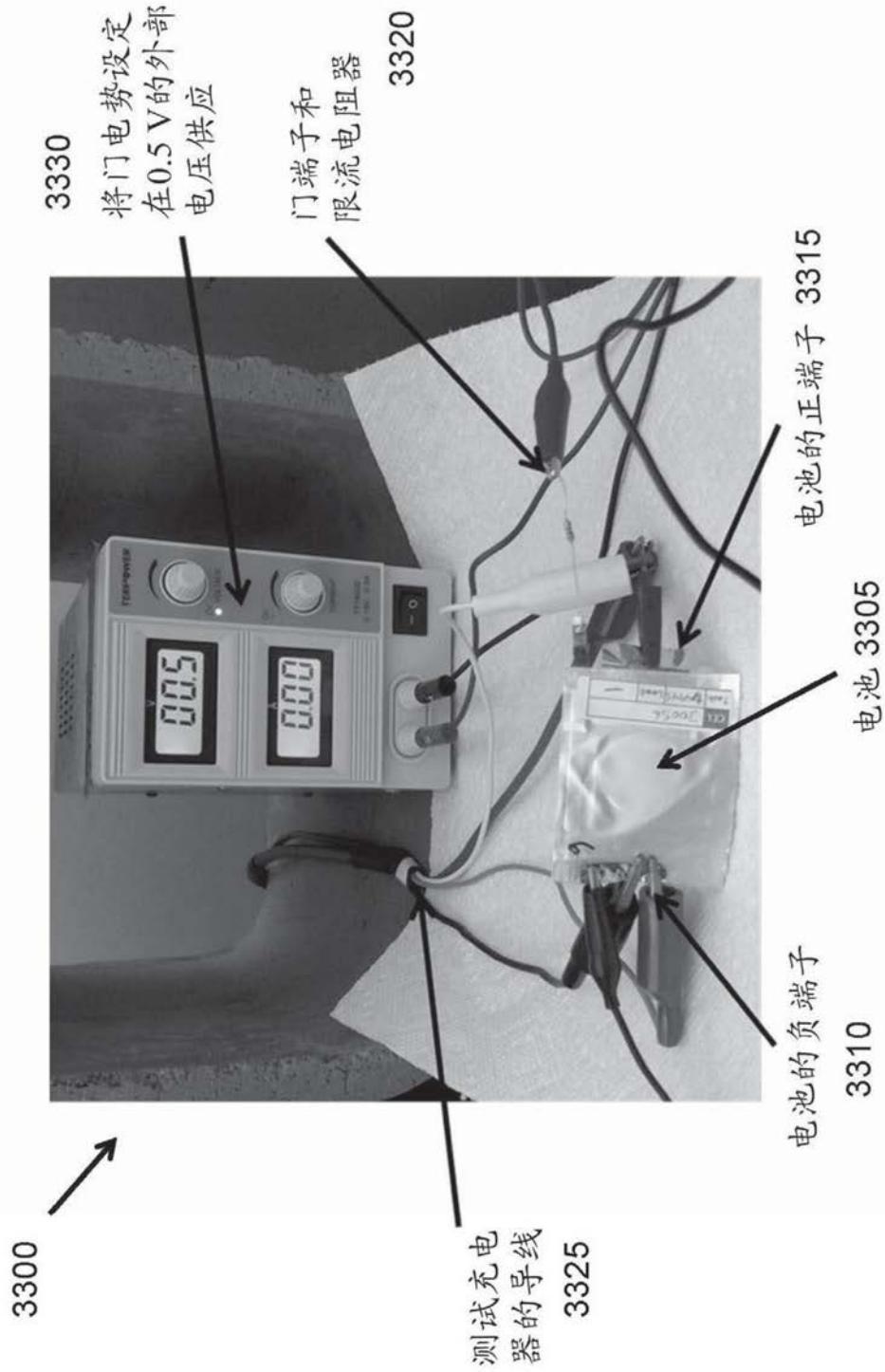


图33