



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105190966 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201380066364.3

(22)申请日 2013.12.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105190966 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
61/739,350 2012.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/076066 2013.12.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/095483 EN 2014.06.26

(73)专利权人 锡安能量公司
地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 R·施密特 H·佐默
J·汤姆弗尔德 A·潘琴科
H·施奈德 K·莱特纳

C·斯考尔迪里斯-凯利 T·凯利
S·伯恩赛德

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 杨晓光 于静

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)
H01M 4/70(2006.01)
H01M 4/78(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件
US 2009/0291368 A1,2009.11.26,
US 2011/0117359 A1,2011.05.19,
CN 102144324 A,2011.08.03,
CN 102598364 A,2012.07.18,
CN 1767249 A,2006.05.03,

审查员 李小艳

权利要求书1页 说明书15页 附图7页

(54)发明名称

电极结构及其制造方法

(57)摘要

通常地描述了电极结构及其制造方法。在特定实施例中,所述电极结构可以包括多个颗粒,其中所述颗粒包含相对它们的凸壳的凹陷。随着将所述颗粒移动彼此靠近或接触,所述颗粒的所述凹陷可以限定在所述颗粒之间的孔。此外,当包括相对它们的凸壳的凹陷的颗粒相对彼此移动时,所述凹陷的所述存在可以确保在所述颗粒之间未导致完全的接触(即,在所述颗粒之间保留一些空间),以便在所述组装的体内维持空隙体积。因此,可以将包括具有相对它们的凸壳的凹陷的颗粒的电极配置以经受到所述电极的力的应用,同时基本上维持电极空隙体积。相比于球体或包括基本上填充所有的它们的凸壳的边界的其它颗粒,具有相对它们的凸壳的凹陷的颗

粒也占相对小的体积,允许引入预期的量的孔隙体积,同时降低由颗粒材料占的在所述电极内的体积的百分比。

1. 一种用于在电化学电池中使用的电极,包括:
限定多孔支撑结构的颗粒的组装,其中:
在所述颗粒的组装中的每个颗粒具有几何颗粒体积,
所述颗粒的组装具有通过每个单个几何颗粒体积的总和而限定的总几何颗粒体积,
在所述颗粒的组装中的每个颗粒具有限定凸壳体积的凸壳,以及
至少50%的总几何颗粒体积由具有至少一个凹陷的颗粒构成,以使得对于每个这样的颗粒,所述几何颗粒体积小于75%的所述颗粒的所述凸壳体积;以及
至少30wt%的电极活性材料被包含在所述多孔支撑结构的孔内。
2. 根据权利要求1所述的电极,其中,当将至少20牛顿/cm²的压力限定的压缩力施加到所述电极时,相对在将所述力施加之前而在其它相同条件下的所述多孔支撑结构的空隙体积,所述多孔支撑结构的所述空隙体积改变不多于25%。
3. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,至少75%的所述总几何颗粒体积由这样的颗粒构成,该颗粒被成形以使得对于每个颗粒,所述几何颗粒体积小于75%的所述凸壳体积。
4. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,所述电极活性材料包含硫。
5. 根据权利要求4所述的电极,其中,所述硫包含元素硫、无机硫化物和/或硫有机化合物。
6. 根据权利要求5所述的电极,其中,所述无机硫化物包括无机多硫化物以及所述硫有机化合物包括聚合物硫和/或有机硫化物。
7. 根据权利要求6所述的电极,其中,所述有机硫化物包括有机多硫化物。
8. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,所述颗粒的至少部分包含导电材料。
9. 根据权利要求8所述的电极,其中,所述导电材料包含碳和/或金属。
10. 根据权利要求1或2所述的电极,其中:
所述多孔支撑结构中的多个孔的每个孔具有孔体积,并且所述多个孔具有通过每个单个孔体积的总和而限定的总孔体积;以及
至少50%的所述总孔体积被通过具有在0.1微米与10微米之间的横截面直径的孔而限定。
11. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,在所述组装内的所述颗粒的至少部分被通过结合剂而粘合到另一颗粒,和/或在所述组装内的所述颗粒的至少部分被融合到另一颗粒。
12. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,所述颗粒的至少部分为球形帽的形状。
13. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,所述颗粒的至少部分包含至少三个价点,其中所述价点为在所述颗粒的外部几何表面上的任何这样的位置,在任何方向上远离该位置并且沿所述颗粒的外部几何表面的移动导致更靠近所述颗粒的质量中心的移动。
14. 根据权利要求1或2所述的电极,其中,所述多孔支撑结构具有至少50%的总孔隙度百分比。
15. 一种包括任一项先前权利要求所述的电极的电化学电池。
16. 根据权利要求15所述的电化学电池,其中,所述电化学电池包含包括锂的第二电极。
17. 根据权利要求16所述的电化学电池,其中,所述第二电极包含锂金属和/或锂合金。

电极结构及其制造方法

技术领域

[0001] 通常地描述了电极结构及其制造方法。在特定实施例中,电极结构可以包括包含相对它们的凸壳的凹陷(indentation)的多个颗粒。

背景技术

[0002] 电化学电池通过在不同的电化学电势处分开离子源与离子槽存储能量。典型的水化学电池具有阴极和阳极,其参与电化学反应以产生电力。通过与阳极和阴极连通的电解质传输离子。在许多电化学电池中,在一个或两个电极内维持足够水平的空隙体积是重要的,为了确保电解质可以在电极内访问电极活性材料。

发明内容

[0003] 通常地描述了电极结构及其制造方法。在特定实施例中,所述电极结构可以包括包含相对它们的凸壳的凹陷的多个颗粒。本发明的主题涉及,在一些情况下,相关的制品、特定问题的备选解决方案,和/或一个或多个系统和/或物品的多个不同使用。

[0004] 在一方面中,描述了在电化学电池中使用的电极。在特定实施例中,所述电极包含限定多孔支撑结构的颗粒的组装,其中在所述颗粒的组装中的每个颗粒具有几何颗粒体积,所述颗粒的组装具有通过每个所述单个几何颗粒体积的总和限定的总几何颗粒体积,在所述颗粒的组装中的每个颗粒具有限定凸壳体积的凸壳,并且至少大约50%的所述总几何颗粒体积是由具有至少一个凹陷的颗粒构成,以使得对于每个这样的颗粒,所述几何颗粒体积小于大约75%的所述颗粒的所述凸壳体积。在特定实施例中,电极活性材料基本上被包含在所述多孔支撑结构的孔之内。

[0005] 也提供包括此处描述的所述电极的电化学电池。

[0006] 同样提供用于制造此处描述的所述电极和电化学电池的发明的方法。

[0007] 当结合附图考虑时,从本发明的各种非限制性实施例的下文具体说明书中,本发明的其它优势和新颖性特征将变得显而易见。如果在这种情况下,本说明书和通过引用并入的文档包括冲突和/或不一致的公开内容,本说明书应控制。

附图说明

[0008] 通过实例参考附图的方式将描述本发明的非限制性实施例,附图为示意性的并且不旨在按比例绘制。在图中,通过单个标号典型地表示示出的每个相同或几乎相同的部件。为了清楚起见,不是每个部件被标记在每个图中,也不是本发明的每个实施例的每个部件被示出,其中示出对于本领域中的那些普通技术人员来理解本发明并不是必要的。在图中:

[0009] 图1A-1B为根据特定实施例的颗粒和颗粒的凸壳的示意性透视图,其可以被用于,例如,以形成多孔支撑结构;

[0010] 图2A-2B为根据特定实施例的颗粒和颗粒的凸壳的示意性透视图,其可以被用于,例如,以形成多孔支撑结构;

- [0011] 图2C-2D为可以被在电极内使用的颗粒的示例性截面示意图；
- [0012] 图3为根据一些实施例形成多孔支撑结构的颗粒的组装的示意性截面图。
- [0013] 图4A-4B为示例性颗粒的示意性截面图；
- [0014] 图5为根据一些实施例的概括用于制造适于在多孔支撑结构内使用的颗粒的流程的示意图；以及
- [0015] 图6为根据特定实施例的电化学电池的示例性截面示意图。

具体实施方式

[0016] 通常地描述了电极结构及其制造方法。在特定实施例中，电极结构可以包括多个颗粒，其中颗粒包含相对它们的凸壳的凹陷。随着将颗粒移动几乎彼此靠近或接触，颗粒的凹陷可以限定在颗粒之间的孔。此外，当将包括相对它们的凸壳的凹陷的颗粒相对彼此移动时，凹陷的存在可以确保在颗粒之间未导致完全的接触（即，在颗粒之间保留一些空间）并且在组装体（bulk）内维持空隙体积。因此，将包括具有相对它们的凸壳的凹陷的颗粒的电极可以配置以经受力到电极的施加，同时基本上维持电极空隙体积。相比于球体或包括基本上填充所有的它们的凸壳的边界的其它颗粒，具有相对它们的凸壳的凹陷的颗粒也占相对小的体积，允许引入期望的数量的孔隙体积，同时降低在通过颗粒材料占的电极内的体积的百分比。

[0017] 此处物品（例如，颗粒）的“凸壳”用以描述限定最小理论体积的表面，其中从在物品中或在物品上的任何第一点延伸到在物品中或在物品上的任何第二点的任何线段的整体落入理论体积，即“凸壳体积”。物品的凸壳体积可以被认为是相似于在材料的灵活页中通过拉紧包装物品限定的体积。在任何时间形成相对凸壳的凹陷，几何颗粒体积占小于凸壳体积的体积；在这样的情况下，凹陷对应于通过凸壳占的而没有通过几何颗粒体积占的体积。如在下文更详细的描述，颗粒包含相对其凸壳的凹陷的程度可以被通过几何颗粒体积除以颗粒的凸壳体积而量化。使用该方法计算的相对小的百分比的颗粒据说比使用该方法计算的相对大的百分比的颗粒有更多的缩进。

[0018] 图1A-1B为示出三维六角星（例如，插孔的形状）的凸壳的示例性示意图。在图1A中示出六角星。在图1B中示出的六角星的凸壳对应于八面双锥体（8-sided double pyramid）。图2A-2B为示出中空半球体的凸壳的示例性示意图。在图2A中示出中空半球体，而在图2B中示出凸壳（固体半球）。给出本公开内容，在本领域中的普通技术人员能够确定任何给定形状的凸壳的尺寸和形状。

[0019] 如此处所使用，物品（例如，颗粒、电极等）的“外部几何表面”涉及通常顺应（conform）物品的最外层边界的表面，但不顺应孔或其它凹陷的表面，其具有小于物品的最大横截面尺寸的10%的最大外部表面横截面尺寸。在许多实施例中，物品的外部几何表面为通过宏观测量工具（例如，尺子）测量的，并且不包括内部表面区域（例如，在诸如多孔支撑结构的多孔材料的孔内的区域）。在图1A中示出在图1A-1B中的颗粒100的外部几何表面。如果在图1A中的颗粒100为多孔，并且颗粒的所有的孔具有小于颗粒100的最大横截面尺寸（如在图1A中示出的尺寸111）的10%的横截面尺寸，然后，颗粒100的外部几何表面将仍然对应于在图1A中示出的表面。

[0020] 颗粒的“几何颗粒体积”被使用以指的是通过颗粒的外部几何表面限制的体积。多

个颗粒的“总几何颗粒体积”指的是颗粒的各几何颗粒体积的总和。

[0021] 电极的“几何电极体积”被使用以指的是通过电极的外部几何表面定界的体积。多孔支撑结构的“几何多孔支撑结构体积”被使用以指的是通过多孔支撑结构的外部几何表面限制的体积。

[0022] 物品(例如,颗粒、电极等)的“最大横截面尺寸”指的是在可被测量的物品的两个相反边界之间的最大距离。在本领域中的普通技术人员将能够测量物品(例如,电极、颗粒等)的最大横截面尺寸,例如,通过人工测量,通过分析物品的扫描电子显微照片(SEM),或者通过对于在本领域中的那些普通技术人员已知的其它适合的方法。

[0023] 在颗粒中的孔或其它凹陷的“最大外部表面横截面尺寸”为在沿颗粒的几何表面测量的孔或其它特征的两点之间的最大尺寸。例如,对于10-微米直径圆柱形孔,其延伸通过1毫米球形颗粒(导致1毫米长度的孔)的中心,孔的最大表面横截面尺寸将为10微米。

[0024] 涉及多孔支撑结构的形成的特定实施例包含多个孔。如此处所使用,“孔”指的是如使用ASTM标准测试D4284-07测量的孔,并且通常指的是管道、空隙或通道,至少其部分被通过介质围绕,在其中形成孔。通常,在材料内的被通过材料完全地围绕(因此,不能从外部访问物质,例如,封闭的电池)的空隙,不被认为在本发明的上下文内的孔。应当理解,在物品包含颗粒的团聚的情况下,孔包括颗粒间的孔(即,当它们被堆积在一起时,那些孔被在颗粒之间限定,例如空隙)和颗粒内的孔(即,那些孔位于在各颗粒的外部几何表面)。孔包含任何适合的横截面形状,该任何适合的横截面形状包括不规则形状和规则形状(例如,基本上圆形形状、基本上椭圆形状、基本上多边形形状等等)。

[0025] 如此处所使用,在多孔支撑结构内的“空隙体积”指的是在多孔支撑结构内的部分,该部分没有被电极活性材料、多孔支撑结构颗粒、结合剂或提供结构支撑的其它材料所占。在多孔支撑结构内的空隙体积通常包括在颗粒中的孔的体积,从其中形成支撑结构以及在颗粒之间的间隙。在本领域中的普通技术人员能够通过进行,例如,根据ASTM标准测试D4284-07的压汞法确定在多孔支撑结构内的空隙体积,其通过引用整个内容并入到此处用于所有目的。

[0026] 如此处所使用,物品(例如,多孔支撑结构、电极等)的“总孔隙度百分比”指的是由空隙体积占的物品的几何体积的百分比。例如,多孔支撑结构的总孔隙度百分比将通过多孔支撑结构的空隙体积除以几何多孔支撑结构体积而确定。

[0027] 在特定实施例中,用于形成电极的颗粒可以包含多个价点(valence point)和/或臂(arm)。如此处所使用,“价点”为在颗粒的外部几何表面上的任何这样的位置,在任何方向上远离该位置并且沿颗粒的外部几何表面的移动导致更靠近颗粒质量中心的移动。例如,从颗粒的中心体延伸的臂的尖端为价点的一个实例。此处通常使用的术语“价性(valency)”指的是在结构中的价点的数量。例如,具有3价性的颗粒将具有3价点。

[0028] 在特定实施例中,此处描述的颗粒可以包含多个超价点(supervalence point)。术语“超价点”被用于描述限定凸壳的边界的任何价点。下文示出超价点的实例。通常,所有超价点为价点,但并不是所有价点为超价点。此处通常使用的术语“超价性(supervalency)”指的是在结构中的超价点的数量。例如,具有3超价性的颗粒将具有3超价点。

[0029] Scordilis-Kelley等人于2009年8月4日提交的美国专利公开号2010/0035128,标

题“Application of Force in Electrochemical Cells”描述在用于改善电极化学、形态和/或其它特性的电化学电池中力的应用,其可以改善性能。例如,一些电化学电池经受涉及在电极的表面上的金属的剥离和沉积的充电/放电循环(例如,在锂阳极的表面上的锂金属的剥离与沉积)。在一些情况下,伴随剥离与沉积可以伴随有在电极表面上的金属与其它电池成分(诸如电解质成分)的寄生反应。由于电化学电池经受反复的充电/放电循环,电极的一个或多个表面变得不均匀,这经常由于在电解质中溶解的离子的不均匀再沉积。电极的一个或多个表面的粗糙可以导致渐增地欠佳的电池性能。抗电极活性材料的不均匀再沉积的不利影响的一种方式施加各向异性力到受影响的电极。然而,施加各向异性力到一个电极可以减少其它电极的孔尺寸和/或空隙体积。在许多电化学电池中,例如,通过限制电解质被传输到在电极内的电极活性材料的程度,减少电极的孔尺寸和/或空隙体积可以降低电池性能。

[0030] 因此,应当认识到,在电极(例如,在力被施加以改善阳极的形态的特定情况下的阴极)内并入具有相对它们的凸壳的凹陷的颗粒可以允许力到电化学电池的应用,而没有牺牲电极的结构完整性(包括孔隙度和空隙体积)。在此处描述的电极中使用的颗粒材料,在特定实施例中,可以经受电化学电池的反复充电与放电,在其中该颗粒材料被定位,不管电极材料的溶解和再镀敷,而没有牺牲电极孔隙度和空隙体积。因此,在特定实施例中,提供用于在电化学电池中使用的电极,该电极包括限定多孔支撑结构的颗粒的组装,其中在颗粒的组装中的每个颗粒具有几何颗粒体积,颗粒的组装具有通过每个单个几何颗粒体积的总和限定的总几何颗粒体积,在颗粒的组装中的每个颗粒具有限定凸壳体积的凸壳,并且至少大约50%的总几何颗粒体积是由具有至少一个凹陷的颗粒构成,从而,对于每个这样的颗粒,几何颗粒体积小于大约75%的颗粒的凸壳体积。在一些这样的实施例中,电极活性材料基本上被包含在多孔支撑结构的孔内。

[0031] 在特定实施例中,相对凸壳的凹陷(如在下文更详细描述,凹陷可以被通过将几何颗粒体积除以颗粒的凸壳体积而量化)可以被通过一个或多个外部表面部分(即,外部表面区域的不同部分)形成。例如,在一些实施例中,凹陷的至少一部分可以被通过颗粒的一个或多个凹外部表面部分形成。凹陷也可以被通过从颗粒的中心体向外延伸的凸和/或凹表面部分形成。

[0032] 图1A为根据一套实施例的适合用于形成多孔支撑结构和电极的颗粒100的示例性透视示意图。在图1A中,颗粒100包含部分110,其相对颗粒的凸壳(在图1B中示出的)被缩进。在本领域中的普通技术人员能够通过检查颗粒或颗粒的放大图像(例如,微观或更小颗粒的扫描电子显微(SEM)照片)确定给定的颗粒是否包含一个或多个部分,该一个或多个部分相对颗粒的凸壳被缩进。

[0033] 再参照在图1A中示出的实施例的集合,颗粒100也包括在每六个臂114的尖端处的六价点112。因此,在图1A中的颗粒100为“六-价”颗粒并且具有六价性。在图1A的颗粒100中的每个价点112也恰好是超价点。因此,在图1A中的颗粒100为“六-超价”颗粒并且具有六超价性。适合于在此处描述的电极中使用的颗粒可以具有任何适合的价性和/或超价性(例如,3或更多、4或更多、5或更多、6或更多、或者10或更多的价性和/或超价性(并且,在特定实施例中,100或更少的价性和/或超价性))。适合于在此处描述的电极中使用的颗粒可以具有任何适合数量的臂(例如,3或更多、4或更多、5或更多、6或更多、或者10或更多(并且,在

特定实例中,100或更少))。图1A的颗粒100包括相同数量的价性和超价性点。在其它情况下,用于制造此处描述的多孔支撑结构的颗粒具有比超价点更多的价性点。例如,在图3中,颗粒100C包括四个超价性点320和包括价点322的七个总价点。

[0034] 在图1A中示出的颗粒的凸壳对应于8-面多面体。在特定实施例中,在电极内的颗粒的凸壳可以包含具有数目n的面的多面体,其中n在3与20之间或者在3与10之间。

[0035] 在特定实施例中,在此处描述的电极内的颗粒可以具有单一表面部分,其相对颗粒的凸壳被缩进。例如,颗粒可以为半月形状。图2为具有单一缩进表面部分110的颗粒100的示例性透视图。图2C为在图2A中示出的颗粒的横截面示意图。图2D为可以被用在此处描述的电极中的颗粒的另一类型的横截面示意图。在图2D中,颗粒的边缘满足限定线(如在横截面图中的点)而不是如在图2C中的平坦表面。

[0036] 在一些实施例中,在多孔支撑结构和/或电极内的颗粒的至少一部分基本上为球形帽的形状。“球形帽”对应于球体的区域,其位于相交球体的平面的一个面上(例如,之上或之下)。例如,在图2A中的颗粒100对应于限定50%的球体的球形帽,是当平面穿过球体的质量中心时所导致的。在其它实施例中,颗粒可以基本上为球形帽的形状,该球形帽限定多于10%、多于20%或者多于30%的球体(并且,在一些情况下,少于60%的球体)。

[0037] 给出本公开内容,在本领域中的普通技术人员能够选择包括适合于在此处描述的电极中使用的凹外部表面部分的其它类型的颗粒。

[0038] 当诸如在图1A-2D中示出的那些多个颗粒被集合在一起以形成组装时,相对凸壳的凹陷可以形成“负空间”,其可以将空隙体积引到组装。例如,图3为包括相对形成多孔支撑结构310的它们的凸壳的凹陷的颗粒100的组装300的示意图。多孔支撑结构310包含在颗粒100之间形成的孔314。在特定实施例中,多孔支撑结构310包含电极的部分。在一些实施例中,电极活性材料可以至少部分被包含在多孔支撑结构310的孔314内,如此处的其它处更详细的描述。诸如在图3中示出的一个的组装可以被形成,例如,通过悬置在液体(例如,水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈、环己烷等等)内的颗粒和铸造悬浮液以形成悬浮液材料的层。在铸造悬浮液之后,流体成分可以被去除,留下固体、多孔支撑结构。可选地,构成多孔支撑结构的颗粒可以被经受压缩力(在液体悬浮液成分的去之前和/或之后)以确保在多孔支撑结构已经被硬化后,在颗粒之间的良好的接触。可选地,电极活性材料可以被包括在用于形成多孔支撑结构的悬浮液中,导致构成多孔支撑结构和电极活性材料的颗粒的同时沉积。在其它实施例中,在多孔支撑结构已经被形成之后,电极活性材料可以被添加到多孔支撑结构。

[0039] 在一些实施例中,在多孔支撑结构内的颗粒的价点可以接触其它颗粒的外部表面部分,该外表面部分相对它们的颗粒的凸壳(或在价点与缩进的外部表面部分之间的结合剂)被缩进以抑制或阻止组装的完全致密化,从而在最终结构内提供孔隙度和空隙体积。例如,在图3中,颗粒100A的价点316A直接与颗粒100B的缩进的外部表面部分110A接触,从而在颗粒100A与100B之间限定孔314A。

[0040] 在特定实施例中,价点的定位与缩进的表面部分彼此靠近(或接触)可以至少在一定程度上引起颗粒的凸壳的重叠。例如,在图3中,颗粒100A与100B的凸壳重叠。在特定实施例中,在多孔支撑结构内的颗粒的凸壳的重叠可以被预期的,因为其可以将附加空隙体积引到多孔支撑结构中。在特定实施例中,至少大约5%、至少大约10%或者至少大约20%的

在多孔支撑结构和/或电极内的所有颗粒的所有凸壳体积的总和与另一颗粒的凸壳体积重叠。

[0041] 凸壳体积的重叠可以导致这样的电极或多孔支撑结构,其中,在电极或多孔支撑结构中内的所有凸壳体积的总和超过几何电极体积和/或几何多孔支撑结构体积。在特定实施例中,在电极和/或多孔支撑结构内的颗粒的所有凸壳体积的总和超过几何电极体积和/或电极或多孔支撑的几何多孔支撑结构达至少大约5%、至少大约10%、至少大约25%或者至少大约50%。在本领域中的普通技术人员能够通过确定在物品内的每个颗粒的凸壳体积并合计各体积而确定在物品内的所有凸壳体积的总和。

[0042] 在特定实施例中,颗粒100可以为多孔的,其可以在多孔支撑结构310内引入附加的空隙体积。

[0043] 具有相对它们的凸壳(例如,而不是占相对大量的它们的凸壳体积的几何颗粒体积,例如球体)的相对大的缩进的颗粒的使用可以在特定实施例中是有利的。例如,具有相对大缩进的颗粒通常能够限定给定的空隙体积,同时占相对小的几何颗粒体积(相对诸如球体的颗粒或其它颗粒,该其它颗粒的几何颗粒体积占相对大量的它们的凸壳体积)。这可以允许降低质量的数量和/或通过多孔支撑结构内的颗粒限定的几何颗粒体积,可以导致在采用多孔支撑结构的电化学电池中的增加的能量密度和/或比能量。

[0044] 图4A-4B为示出此原则的示意性截面图。在图4A中,包括缩进的表面部分的颗粒100已经被组装以限定孔414A。在图4B中,基本上球形颗粒400已经被组装以形成孔414B。当孔414A和414B的尺寸基本上相同时,通过在图4A中的颗粒100限定的几何颗粒体积基本上小于通过在图4B中的球形颗粒400限定的几何颗粒体积。

[0045] 在特定实施例中,在多孔支撑结构内的相对高百分比的颗粒被形成,从而,对于每个颗粒,几何颗粒体积占相对小量的颗粒的凸壳体积。例如,在特定实施例中,至少大约50%、至少大约75%、至少大约90%、至少大约95%或者至少大约99%,或者基本上全部的在多孔支撑结构内的总几何颗粒体积由被成形的颗粒构成,从而,对于每个颗粒,几何颗粒体积小于大约75%、小于大约60%、小于大约50%、小于大约40%、小于大约30%、小于大约20%、小于大约10%、小于大约5%或者小于大约1%(并且,在一些实施例中,仅仅0.05%)的颗粒的凸壳体积。也就是说,在一些实施例中,具有小于大约75%(或小于大约60%、小于大约50%等)的它们的凸壳体积的几何颗粒体积的颗粒可以占至少大约50%、至少大约75%、至少大约90%、至少大约95%,或者至少大约99%,或者基本上全部的在多孔支撑结构内的总几何颗粒体积。

[0046] 在本领域中的普通技术人员能够通过检查颗粒的或颗粒的放大图像(例如,微观或更小颗粒的扫描电子显微(SEM)照片),确定给定颗粒的几何颗粒体积是否小于颗粒的凸壳体积的给定百分比。简略地,这样的工序涉及确定颗粒的凸壳体积,其通过检查颗粒的一个或多个图像,在颗粒的图像上绘画颗粒的凸壳,确定凸壳的尺寸(如果一个或多个SEM图像被检查,在SEM图像上使用比例尺以辅助尺寸确定),以及使用对于本领域中的普通技术人员来说已知的几何方程(根据颗粒的形状采用特定方程)计算凸壳的体积。然后,通过确定颗粒的尺寸(如果一个或多个SEM图像被检查,在SEM图像上使用比例尺以辅助尺寸确定)并且使用本领域中的那些普通技术人员已知的几何方程(再次,根据颗粒的形状采用特定方程)计算几何颗粒体积将确定几何颗粒体积。一旦对于给定颗粒,凸壳体积和几何颗粒体

积已经被确定,通过特定颗粒的几何颗粒体积占的特定颗粒的凸壳体积的百分比可以通过几何颗粒体积除以凸壳体积并乘以100%而确定。

[0047] 作为一个实例,在图1A-1B中示出的实施例的集合中,颗粒100具有在图1A中示出的几何颗粒体积和在图1B中示出的凸壳体积。在图1A-1B中,颗粒100被成形,以便几何颗粒体积(如在图1A中示出的)小于50%的凸壳体积(如在图1B中示出的)。作为另一实例,在图2A-12B中示出的实施例的集合中,颗粒100具有在图2A中示出的几何颗粒体积和在图2B中示出的凸壳体积。在图2A-2B中,颗粒100被成形,以便几何颗粒体积(如在图2A中示出的)小于50%的凸壳体积(如在图2B中示出的)。

[0048] 在特定实施例中,当压缩力被施加到多孔支撑结构(和/或包括多孔支撑结构的电极和/或包括包含多孔支撑结构的电极的电化学电池)时,多孔支撑结构的空隙体积可以被维持或仅在有限的程度被改变。在一些实施例中,即使在多孔支撑结构内的颗粒被相对彼此移动,在多孔支撑结构内的空隙体积可以被维持,或其可以仅在有限的程度被改变(例如,增加或减少)。例如,回顾图3,如果颗粒100A相对颗粒100B被逆时针旋转,价点316A可以接触缩进的表面部分110A,以便孔314A至少在某种程度上依然在多孔支撑结构内。在特定实施例中,在价点与缩进的表面部分之间的相互作用可以确保多孔支撑结构的空隙体积被维持或仅在有限的程度被改变。

[0049] 在特定实施例中,多孔支撑结构可以被配置,以便,当限定了至少大约20牛顿/cm²、至少大约45牛顿/cm²、至少大约70牛顿/cm²、或至少大约95牛顿/cm²的压力的压缩力被施加到多孔控制结构(例如,施加到电极和/或包含多孔支撑结构的电化学电池)时,相对在力被施加之前但是经历其它相同条件的空隙体积,多孔支撑结构的空隙体积改变不多于25%、不多于10%、不多于5%、或不多于1%。在特定实施例中,多孔支撑结构可以被配置,以便,当限定了从大约20牛顿/cm²到大约200牛顿/cm²、从大约45牛顿/cm²到大约200牛顿/cm²、从大约70牛顿/cm²到大约200牛顿/cm²,或从大约95牛顿/cm²到大约200牛顿/cm²的压力的压缩力被施加到多孔支撑结构时,相对在力被施加之前但是经历其它相同条件的空隙体积,多孔支撑结构的空隙体积改变不多于25%、不多于10%、不多于5%、或不多于1%。在该上下文中,“其它相同条件”是指除了力的应用和/或量级的相同的条件。例如,其它相同条件是指多孔支撑结构(或电极和/或包含多孔支撑结构的电化学电池)为相同的,但是没有被构造为以便可感知的力被施加到多孔支撑结构(或电极和/或包含多孔支撑结构的电化学电池)。在特定实施例中,压缩力可以包含各向异性力,诸如具有垂直于电极的活性表面的分量的各向异性力,如下文更详细描述。

[0050] 各种材料可以被用于形成用于此处描述的多孔支撑结构的颗粒。在特定实施例中,用于形成多孔支撑结构的颗粒包含导电材料,该导电材料的使用可以提高电子被传输出使用多孔支撑结构形成的电极的程度。可以被用于形成在此处描述的多孔支撑结构内的颗粒的全部或部分的示例性导电材料,包括,但不限于:碳、金属(如镍、铜、镁、铝、钛、钪、铁、合金和/或这些的其它组合)、导电聚合物(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚(亚甲基二氧噻吩)(PMDOT)、其它噻吩、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))等等。在一些实施例中,在多孔支撑结构(例如,形成多孔支撑结构的全部或部分)内的金属或金属合金可以具有小于大约9g/cm³或小于大约4.5g/cm³的密度。例如,多孔支撑结构的全部或部分可以被从钛形成,该钛具有大约4.5g/cm³的体密度。

[0051] 在特定实施例中,电气导电多孔支撑结构包含具有在20°C处小于大约 10^{-3} ohm-m、小于大约 10^{-4} ohm-m或小于大约 10^{-5} ohm-m的体电阻率的材料。例如,在一些实施例中,多孔支撑结构的全部或部分可以由石墨和/或镍形成,该石墨具有在20°C处大约 2.5×10^{-6} 与大约 5×10^{-6} ohm-m之间的体电阻率,该镍具有在20°C处大约 7×10^{-8} ohm-m的体电阻率。在特定实施例中,至少大约50wt%、至少大约75wt%、至少大约90wt%、至少大约95wt%或至少大约99wt%的多孔支撑结构由具有在20°C处的小于大约 10^{-3} ohm-m或小于大约 10^{-6} ohm-m的体电阻率的材料构成。

[0052] 在一些实施例中,用于形成多孔支撑结构的颗粒可以包含电气非导电材料,诸如非导电聚合物、陶瓷、玻璃、织物或任何其它适合的非导电材料。电气非导电材料可以为,在特定实施例中,与导电材料混合或至少部分涂敷有导电材料以给出电导率的预期等级。用于在形成用于多孔支撑结构的颗粒中使用的适合的非导电聚合物包括,但不限于:聚乙烯醇(PVA)、酚醛树脂(酚醛/间苯二酚)、聚苯乙烯磺酸锂(LiPSS)、环氧树脂、UHMWPE、PTFE、PVDF、PTFE/乙烯共聚物、上述和其它的共聚物/块共聚物。在一些实施例中,两种聚合物可以被使用,因为它们的独特功能(例如,PVA因为粘附,而LiPSS因为刚性,或间苯二酚因为刚性而弹性体因为灵活性或韧性)。

[0053] 用于在多孔支撑结构的颗粒中使用的适合的陶瓷包括,但不限于:氧化物、氮化物、和/或铝、硅、锌、锡、钒、锆、镁、铟及其合金的氧氮化物。在一些情况下,颗粒可以包括任何的氧化物、氮化物、和/或掺杂以给出诸如电导率的预期特性的上文氧氮化物;这样掺杂的材料的具体实例包括具有铟掺杂的锡氧化物和具有铝掺杂的锌氧化物。在一些实施例中,用于形成多孔支撑结构的颗粒的材料可以包含玻璃(例如,石英、无定形二氧化硅、硫属化合物和/或其他导电玻璃)。在一些情况下,多孔支撑结构可以包括任何上文材料的气凝胶和/或干凝胶。在一些情况下,多孔支撑结构可以包括玻璃体陶瓷。

[0054] 可以使用各种方法形成此处描述的多孔支撑结构的颗粒。在一些实施例中,可以以以下方式形成用于在多孔支撑结构中使用的颗粒:结合第一材料与第二材料,从组合去除第一材料的至少一部分,并且散开第二材料的剩余部分。在一些情况下,当从组合去除第一材料的至少一部分时,可以基本上维持第二材料的结构。

[0055] 图5为概括可以制造支撑结构颗粒的一种流程的示意图。在图5中,可以将多个模板元件510组装到模板中。材料520,包括将要制造支撑结构颗粒的材料(例如,金属、陶瓷、玻璃、聚合物等,其可以被熔融)或支撑结构材料的前体(例如,其通过例如反应(例如,聚合、沉淀等)被转换以形成多孔支撑结构的材料),可以被与模板元件510混合。在特定实施例中,可以设置模板元件,以便其形成互相连接的网络,并且可以将材料520传输到网络的间隙。在模板元件510已经被设置在支撑结构材料520内之后,可以将它们从支撑结构材料去除以留下孔。在特定实施例中,模板元件510包括凸外部表面,并且,因此,当将模板元件去除时,剩余的材料520可以包括对应于模板元件的凸外部表面的凹外部表面部分。

[0056] 在特定实施例中,可以将支撑结构材料520添加为液体,并且在去除模板元件之前和/或在模板元件的去除期间被硬化。如此处所使用,术语“硬化”被用于指的是基本上增加材料的粘性的过程,并且没有必要限于固化材料(尽管在实施例的一个集合中,多孔支撑结构材料被通过将其变换成固体而硬化)。可以硬化材料,例如,通过胶凝液体相。在一些实例中,使用聚合反应(例如,IR-或UV-诱导的聚合反应)可以硬化材料。在一些情况下,可以被

硬化的材料可以经受相变化(例如,降低材料的温度在其凝固点以下或在其玻璃化转变温度以下)。通过从溶液去除溶剂,例如,通过溶剂相的蒸发,也可以硬化材料,从而留下固相的材料。

[0057] 在一些实施例中,可以在模板元件之间添加支撑结构材料的前体,并且其被反应以形成最终颗粒材料。在实施例的一个特定集合中,可以在模板元件之间添加有机材料,其基本上被氧化和/或被热解以在模板元件之间形成固体含碳材料(例如,碳黑)。

[0058] 模板元件可以为任何适合的相。在一些情况下,模板元件可以为固体颗粒。例如,模板元件可包含二氧化硅颗粒,其可以被使用例如氢氟酸溶解出多孔结构。如另一实例,模板元件可包含碳酸氢铵,其可以被在水中溶解去除。在一些实施例中,模板元件可以包含流体(例如,液体和/或气体)泡。

[0059] 模板元件也可以为任何适合的形状(规则或不规则)。如在上文标注的,在特定实施例中,模板元件可以包括一个或多个凸外部表面部分,其可以被用于产生在模板元件之间产生的颗粒的相应的凹表面部分。这样的模板元件的实例包括,但不限于:球体、圆柱体、椭圆柱体、不规则形状和/或这些的混合和/或其它形状。

[0060] 每个模板元件也可以为任何适合的尺寸的形成。在一些实施例中,模板元件的尺寸和/或形状可以被选择以产生具有预期尺寸和/或相对它们的凸壳的缩进的表面特征的颗粒。以这种方式,组装的多孔支撑结构和/或电极的孔尺寸和空隙体积可以被通过控制模板元件的尺寸、形状以及设置而控制(并且,因此,颗粒包括凹外部表面)。

[0061] 在实施例的一个集合中,可以通过以下方式制造多孔支撑结构颗粒:通过生产单片的、无机的、多孔基体材料(例如,包括二氧化硅);使用碳或碳前体渗透基体材料的孔;可选地热解碳或碳前体材料;以及溶解基体材料以留下模板化的碳基材料。例如,当使用二氧化硅时,可以使用氢氟酸溶解二氧化硅。可以将模板化的碳基材料基本上散开以形成包括相对它们的凸壳的凹陷的颗粒。

[0062] 3D打印为另一种方法,可以将其用于产生此处描述的多孔支撑结构颗粒。对于本领域中的那些普通技术人员来说,3D打印为已知的,并且指的是一种工艺,通过该工艺,通过成形连续层产生三维物体,连续层在彼此的顶部上粘合以形成最终物体。可以将各种材料用于3D打印,该各种材料包括金属、聚合物、陶瓷以及其它。

[0063] 在一些实施例中,用于形成多孔支撑结构的颗粒可以具有在指定范围内的最大横截面尺寸。例如,在一些情况下,至少大约50%、至少大约75%、至少大约90%、至少大约95%或者至少大约99%,或者基本上全部的在多孔支撑结构内的颗粒的总体积可以被颗粒构成,该颗粒具有在大约0.1微米与大约10微米之间、在大约1微米与大约10微米之间、或者在大约1微米与大约3微米之间的最大横截面尺寸。在一些实施例中,用于形成多孔支撑结构的颗粒可以具有在大约0.1微米与大约10微米之间、在大约1微米与大约10微米之间、或者在大约1微米与大约3微米之间的平均最大横截面尺寸。

[0064] 在特定实施例中,此处描述的多孔支撑结构具有相对高的总孔隙度百分比。例如,在一些实施例中,多孔支撑结构具有至少大约50%、至少大约75%、或至少大约90%的总孔隙度百分比。

[0065] 一旦已经产生包括相对它们的凸壳的凹陷的颗粒,将它们组装以形成多孔支撑结构。在特定实施例中,将在多孔支撑结构内的颗粒的至少一部分通过结合剂粘合到另一颗

粒。在一些实施例中,将在多孔支撑结构内的颗粒的至少一部分融合到另一颗粒。在包括结合的或烧结的颗粒的实施例中,当确定表面特性(例如,通过几何颗粒体积占的凸壳的百分比)、最大横截面尺寸等等时,应该认为颗粒为分离的。可以将这样的测量通过以下方式进行,在每个组装的颗粒之间建立假想的界线,并且测量由于建立这样的界限的假想的、单个化的颗粒的性能。表面特性的分布、最大横截面尺寸等等可被通过在本领域中的普通技术人员使用SEM分析而确定。如在下文更详细描述,可以将多孔支撑结构的孔的至少部分地填充有电极活性材料,以形成功能性电极。在本领域中的普通技术人员应该理解,将附加的成分(例如,集电体等等)并入电极作为功能性电化学电池的部分。

[0066] 可以选择在给定的多孔支撑结构内和/或在组装的电极内的孔的横截面直径的分布以提高电化学电池的性能。如此处所使用,孔的“横截面直径”指的是如使用ASTM标准测试D4284-07测量的横截面直径,其通过引用其整体内容并入到此处。多个孔的“平均横截面直径”指的是多个孔的每个的横截面直径的平均数。本领域中的普通技术人员将能够使用如在ASTM标准测试D4284-07中描述的压汞仪法,计算在多孔结构(例如,小规模的多孔支撑结构、大规模的多孔支撑结构以及从多孔支撑结构的组合组装的电极)内的孔的横截面直径和平均横截面直径的分布。例如,可以将ASTM标准测试D4284-07中描述的方法用于产生如累积侵入(intruded)孔体积作为孔直径的函数绘制的孔尺寸的分布。为了计算由在孔直径的给定范围内的孔构成的样品内的总孔体积的百分比,应该:(1)计算曲线下的面积,曲线跨在x-轴之上的给定范围,(2)通过在步骤(1)中计算的区域除以在曲线下的总面积,以及(3)乘以100%。可选地,在这样的情况下,物品包括在可以被使用ASTM标准测试D4284-07精确测量的孔尺寸的范围之外的孔尺寸,孔隙度测量法测量值被使用Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面分析补充,如所描述的,例如,在S. Brunauer, P. H. Emmett和E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309中,通过引用其整体内容并入到此处。

[0067] 在特定实施例中,可以将多孔支撑结构和/或组装的电极配置为包含具有横截面直径的孔,该横截面直径大于亚纳米级和单纳米级孔,其可以被使用电化学电池反应副产品相对简单地阻塞和/或可以是太小以允许到电极的孔的电解质(例如,液体电解质)的通道,由于例如毛细力。此外,在一些情况下,在多孔支撑结构内和/或在组装的电极内的孔具有横截面直径,该横截面直径小于毫米级孔,该毫米级孔如此大使得电极机械地不稳定。

[0068] 在一些实施例中,描述了多孔结构的总孔体积。在这样的实施例中,多孔支撑结构可以说是包含多个孔,其中多个孔的每个孔具有孔体积,并且多个孔具有由每个的单个孔体积的总和限定的总孔体积。在特定实施例中,至少大约50%、至少大约75%、至少大约90%、至少大约99%,或者基本上全部的在组装的电极内的总孔体积可以被具有在大约0.1微米与大约10微米之间、或在大约1微米与大约3微米之间的横截面直径的孔限定。在一些实施例中,在组装的电极内的孔的平均横截面直径为在大约0.1微米与大约10微米之间、或在大约1微米与大约3微米之间。

[0069] 通常,在电极的孔内的电极活性材料的缺乏下确定组装的电极的孔隙度(例如,孔的分布、孔尺寸的分布、空隙体积等)。这可以被实现,例如,通过从电极的孔去除电极活性材料,并且随后执行压汞仪法和/或在已经将电极活性材料添加到电极之前,通过执行孔隙度测量法。

[0070] 在一些实施例中,组装的电极包含具有相对均匀的横截面直径的孔。不希望受任

何理论的束缚,这样的均匀性在贯穿多孔电极的体(bulk)中维持相对一致的结构稳定性是有用的。此外,将孔尺寸控制在相对窄范围的能力可以允许并入大量的孔,其足够大以允许流体渗透(例如,电解质渗透),同时维持足够小的孔以保持结构稳定性。在一些实施例中,在组装的电极内的孔的横截面直径的分布可以具有小于大约50%、小于大约25%、小于大约10%、小于大约5%、小于大约2%、或小于大约1%的多个孔的平均横截面直径的标准差。标准差(小写西格玛)为在本领域中给定的通常意义,并且可以被计算为:

$$[0071] \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{avg})^2}{n-1}}$$

[0072] 其中 D_i 为孔 i 的横截面直径, D_{avg} 为多个孔的横截面直径的平均值,以及 n 为孔的数量。在标准差与上文概述的孔的平均横截面直径之间的百分比对比可以被通过标准差除以平均值并且乘以100%获得。

[0073] 在特定实施例中,可以基本上将电极活性材料包含在此处描述的多孔支撑结构的孔内。可以使用多孔支撑结构来添加电极活性材料以形成电极。第一材料可以说是“基本上被包含”在第二材料的孔内,该第一材料至少部分在由第二材料的孔的外边界限定的假想的体积内。例如,基本上包含在孔内的材料可以被完全包含在孔内,或仅具有包含在孔内的其体积的部分,但是材料的基本上的部分,整体被包含在孔内。在特定实施例中,当至少大约30wt%、至少大约50wt%、至少大约70wt%、至少大约80wt%、至少大约85wt%、至少大约90wt%、至少大约95wt%、或基本上全部的第一材料位于在通过第二材料的孔的外边界限定的假想体积内时,第一材料(例如,电极活性材料)为至少部分包含在第二材料(例如,多孔支撑结构)的孔内。

[0074] 可以将各种电极活性材料联合此处描述的电极使用。在特定实施例中(例如,在一些将电极用作阴极的实施例中),在孔内的电极活性材料可以包含硫。例如,在孔内的电极活性材料可以包含电活性含硫材料。如此处所使用的“电活性含硫材料”指的是包含以任何形式的元素硫的电极活性材料,其中电活性涉及硫原子或基团的氧化或还原。作为实例,电活性含硫材料包含元素硫(例如, S_8)。在一些实施例中,电活性含硫材料包含元素硫的混合物和含硫聚合物。从而,适合的电活性含硫材料包括,但不限于:元素硫、硫化物或聚硫化物(例如,碱金属),其为有机的或无机的,以及包括硫原子和碳原子的有机的材料,其可以是或者不是聚合的。适合的有机材料包括,但不限于:那些进一步包括杂原子、导电聚合物段、复合物以及导电聚合物。在一些实施例中,在电极(例如,阴极)内的电活性含硫材料包含至少大约40wt%硫。在一些情况下,电活性含硫材料包含至少大约50wt%、至少大约75wt%,或至少大约90wt%硫。

[0075] 含硫聚合物的实例包括在以下专利中描述的那些:Skothem等人的美国专利号5,601,947和5,690,702;Skothem等人的美国专利号5,529,860和6,117,590;Gorkovenko等人于2001年3月13日发布的美国专利号6,201,100以及PCT公开号W0 99/33130。其它适合的电活性含硫材料包括在以下专利中描述的多硫化物联结(linkage):Skothem等人的美国专利号5,441,831;Perichaud等人的美国专利号4,664,991以及Naoi等人的美国专利号5,723,230、5,783,330、5,792,575以及5,882,819。电活性含硫材料的又一实例包括所描述的包含二硫基的那些,例如,Armand等人的美国专利号4,739,018;De Jonghe等人的美国专利

号4,833,048和4,917,974;Visco等人的美国专利号5,162,175和5,516,598;以及Oyama等人的美国专利号5,324,599。

[0076] 尽管硫作为活性阴极种类(species)被占主要优势的描述,应当理解,无论将硫描述为此处电极活性材料的成分,任何适合的阴极活性种类都可以被使用。例如,在特定实施例中,阴极活性种类包含贮氢合金,诸如那些通常被用在镍金属氢化物电池中的。给出本公开内容,在本领域的普通技术人员能够采用其它阴极活性材料延伸此处描述的包含电极的电化学电池的观念。

[0077] 在特定实施例中,其中将硫用作阴极活性材料,阳极可以包含作为阳极活性材料的锂。包括锂的适合的电极活性材料包括,但不限于:诸如在导电衬底上沉积的锂箔和锂合金(例如,锂铝合金和锂锡合金)。在一些实施例中,阳极活性层的电活性含锂材料包含大于50wt%锂。在一些情况下,阳极活性层的电活性含锂材料包含大于75wt%锂。在又一其它实施例中,阳极活性层的电活性含锂材料包含大于90wt%锂。

[0078] 在特定实施例中,可以将包括具有相对它们的凸壳的凹陷的颗粒的多孔支撑结构包括在阳极中。可以被使用的阳极活性材料的实例包括,但不限于:碱金属(例如,锂、钠、钾、铷、铯、钫)、碱土金属(例如,铍、镁、钙、锶、钡、镭)等等。

[0079] 可以将此处描述的电极和多孔支撑结构的配置用在用于各种各样的设备的电化学电池中,诸如,例如机动车辆、负载均衡(load-leveling)设备(例如,用于基于太阳能或基于风的能量平台)、便携式电设备等等。术语“电化学电池”包括一次和二次电化学电池。因此,可以将此处描述的发明的电化学电池设置与材料用在一次电池和/或二次电池(包括一次蓄电池和二次蓄电池)中,其可以被无数遍充电并放电。在一些实施例中,可以将此处描述的材料、系统以及方法用于联合锂基的电化学电池及其蓄电池。例如,在特定实施例中,可以将此处描述的包括多孔支撑结构的电极用在包括包含诸如锂金属和/或锂合金的锂的另一电极的电化学电池中。

[0080] 尽管本发明可以在各种各样的电化学设备中找到使用,在图6中提供一个这样的设备的实例仅为了说明的目的。图6包括包含阴极612和阳极616的电化学电池610的示意图。此外,电化学电池包含电解质614。电解质可以包括与阴极和阳极电化学连通的一种或多种成分。当如在图6中示出具有平面配置的阳极、阴极以及电解质时,其它实施例可以包括非平面配置(例如,圆柱形、蛇形(serpentine)等)。在图6中示出的实施例的集合中,电化学电池610也包括壳体结构617。

[0081] 当然,可以将部件的方向改变,并且应该理解,存在其中的层的方向改变的其它实施例。附加地,非平面设置、具有不同于所示出的那些材料的比例的非平面设置和其它备选设置与本发明结合是有用的。当然,典型的电化学电池也可以包括集电体、外部电路等等。在本领域中的那些普通技术人员很好地意识到,可以使用如在此处附图中示出并且描述的一般示意性设置而采用许多设置。

[0082] 可以将包括此处描述的多孔支撑结构(包括,例如,包括相对它们的凸壳的凹陷的颗粒的组装)的电极用作阳极和/或阴极。在特定实施例中,电化学电池610的阴极612可以包含包括多个颗粒的多孔支撑结构,该多个颗粒包括相对它们的凸壳的凹陷。在一些这样的实施例中,阳极616包含锂(例如,锂金属和/或锂合金)作为活性种类。

[0083] 在特定实施例中,可以将此处描述的多孔支撑结构和电极配置为在电化学电池中

使用,其中将各向异性力施加到电池。因此,在特定实施例中,可以将此处描述的多孔支撑结构和电极配置为经受施加的各向异性力(例如,被施加以提高其它电极的形态的力),同时维持它们的结构完整性(包括在特定实施例中的空隙体积)。例如,在特定实施例中,多孔支撑结构和电极可以为电化学电池的部分,将该电化学电池构造且设置为,在电池的充电和/或放电期间的至少一个周期期间,施加具有垂直于在电化学电池(例如,包括锂金属和/或锂合金的阳极)内的电极的活性表面的分量的各向异性力。在实施例的一个集合中,可以选择施加的力以提高电极(例如,诸如锂金属和/或合金阳极)的形态,并且阴极可以包含包括具有相对颗粒的凸壳的凹陷的外部表面部分的多个颗粒。

[0084] “各向异性力”被赋予在本领域中的通常意义并且是指不是在所有方向上相等的力。例如,在所有方向上相等的力为在流体或材料内的流体或材料的内部压力,诸如物体的内部气体压力。不在所有方向上相等的力的实例包括在特定方向上定向的力,诸如通过在桌子上的物体通过重力施加到桌子上的力。各向异性力的另一实例包括通过围绕物体的周长设置的带施加的力。例如,橡皮带(rubber band)或螺旋扣(turnbuckle)可以围绕包裹的物体的周长施加力。然而,带可能不施加任何方向的力到没有与带接触的物体的外部表面的任何部分。此外,当带被沿第一轴扩大到比第二轴更大范围时,带可以在平行于第一轴的方向中施加比平行于第二轴施加的力更大的力。

[0085] 在特定的这样的情况下,各向异性力包含垂直于在电化学电池内的电极的活性表面的分量。如此处所使用,术语“活性表面”被用于描述电极的表面,其电极物理接触电解质并且在此处可以发生电化学反应。例如,回顾图6,阴极612可以包括阴极活性表面618和/或阳极616可以包括阳极活性表面620。在本领域中的普通技术人员将理解,电极的活性表面指的是电极的外部几何表面。

[0086] 具有“垂直于”表面的“分量”的力被给出其通常意义如通过本领域中的那些普通技术人员所理解的,并且包括,例如,在基本上垂直于表面的方向中的至少部分施加其本身的力。例如,在带有搁在桌子上的物体的水平桌子并且仅受重力的影响的情况下,物体施加力基本上完全地垂直于桌子的表面。如果也将物体跨水平桌子表面横向推进,然后其施加力在桌子上,而不是完全地垂直于水平表面,包括垂直于桌子表面的分量。那些普通技术人员可以理解,这些术语的其它实例,尤其地如施加在该文档的说明书内。

[0087] 在图6中示出具有垂直于电极的活性表面的分量的施加的力。在图6中,在箭头650的方向上施加各向异性力。箭头651示出力650的分量,其垂直于阳极616的活性表面620(并且,在这种情况下,也垂直于阴极612的活性表面618)。在弯曲表面(例如,凹表面或凸表面)的情况下,各向异性力的垂直于电极的活性表面的分量,对应于垂直于正切于弯曲的表面的平面的分量,在施加各向异性力的点处该平面正切于弯曲的表面。在一些情况下,在一个或多个预确定位置处,可选地在阳极的活性表面之上分布,施加各向异性力。在一些实施例中,将各向异性力均匀地在阳极的活性表面之上施加。

[0088] 可以单独的或彼此结合的获得此处描述的任何电极特性(例如,孔隙度、孔尺寸分布等)和/或性能标准,同时将各向异性力施加到电化学电池(例如,在电池的充电和/或放电期间)。在特定实施例中,被施加到多孔支撑结构、电极和/或包含电极(例如,在电池的充电和/或放电期间的至少一个周期的时间期间)的电化学电池的各向异性力可以包括垂直于电极(例如,诸如锂金属的阳极和/或在电化学电池和/或包括多个多孔支撑结构的多孔

电极内的锂合金阳极)的活性表面的分量。在特定实施例中,各向异性力的垂直于电极的活性表面的分量限定了至少大约20、至少大约25、至少大约35、至少大约40、至少大约50、至少大约75、至少大约90、至少大约100、至少大约125、或至少大约150牛顿每平方厘米的压力,同时存在预期的电极特性。在特定实施例中,各向异性力的垂直于活性表面的分量可以,例如,限定小于大约200、小于大约190、小于大约175、小于大约150、小于大约125、小于大约115、或小于大约110牛顿每平方厘米的压力,同时存在预期的电极特性。尽管此处描述的力和压力通常分别以牛顿和牛顿每单位面积为单位,力和压力也可以分别以千克力和千克力每单位面积为单位。在本领域中的普通技术人员将熟悉基于千克力的单位,并且将理解1千克力等于大约9.8牛顿。

[0089] 在特定实施例中,可以获得此处描述的空隙体积和/或孔分布,同时将各向异性力(例如,具有垂直于电极的活性表面的分量,其限定在大约20牛顿/cm²与大约200牛顿/cm²之间的压力,或在上文概述的任何范围内)施加到电极(例如,通过到包含电极的电化学电池的各向异性力的施加)。如上文所描述,这可以通过制造在电极内的多孔支撑结构而实现,其能够在施加的力下维持它的孔隙度。在施加的力下抵抗变形的多孔支撑结构可以允许包含多孔支撑结构的电极在压力下维持其渗透率,并且可以允许电极维持此处描述的提高了的速率能力。在一些实施例中,多孔支撑结构(例如,大规模多孔支撑结构)的屈服强度和/或从多孔支撑结构产生的电极的屈服强度可以为至少大约200牛顿/cm²、至少大约350牛顿/cm²、或至少大约500牛顿/cm²。

[0090] 使用在本领域中已知的任何方法施加此处描述的各向异性力。在一些实施例中,使用压缩弹簧施加力。也可使用其它元件(或在外壳结构之内或在外壳结构之外)施加力,包括但不限于:贝氏垫圈、机械螺丝、气动装置和/或重量物,等等。在一些情况下,在将电池插入到外壳结构之前,可以预压缩电池,并且当被插入到外壳结构时,电池可以扩展以产生在电池上的净力。用于施加这样的力的适合的方法被详细描述,例如,在Scordilis-Kelley等人于2009年8月4日提交的标题为“Application of Force in Electrochemical Cells”的美国专利申请号12/535,328中,其通过引用它们的整个内容并入到此处。

[0091] 尽管此处已经描述并示出本发明的若干实施例,在本领域中的那些普通技术人员将容易地想象用于执行功能和/或获得此处描述的结果和/或一个或多个优势的各种其它方法和/或结构,并且每个的这样的变化和/或修改被认为是在本发明的范围内。更普遍地,在本领域中的那些技术人员将容易地理解此处描述的所有的参数、尺寸、材料以及配置旨在示例性,并且实际的参数、尺寸、材料和/或配置将依赖特定应用或用于本发明的教导的应用被使用。在本领域中的那些技术人员将认识到或能够确定使用此处描述的本发明的仅仅常规实验、特定实施例的许多等效物。因此,应当理解,仅通过实例的方式提出前述实施例,并且其在所附权利要求书和于此的等效物的范围之内,本发明可以被实践不同于具体的描述和要求保护的。本发明旨在在此处描述的每个个别的特征、系统、物品、材料、套件和/或方法。此外,如果这样的特征、系统、物品、材料、套件和/或方法并不是互相不一致的,两个或更多的这样的特征、系统、物品、材料、套件和/或方法的任何组合被包括在本发明的范围内。

[0092] 不定冠词“一”和“一个”,如在此处的说明书和权利要求书中所使用的,除非清楚地标注相反面,应该被理解为是指“至少一个”。短语“和/或”,如在此处的说明书和权利要

求书中所使用的,应该被理解为是指结合的元素“任一或两者”,即,元素结合地出现在一些情况下并且分离地出现在其它情况下。其它元素可选地存在,不同于通过“和/或”从句具体识别的元素,是否相关或不相关具体识别的那些元素,除非清楚地标注相反面。因此,作为非限制性实例,参考“A和/或B”,当结合诸如“包括”的开放式语言使用时,在一个实施例中,可以涉及到A而没有B(可选地包括不同于B的元素);在另一实施例中,可以涉及到B而没有A(可选地包括不同于A的元素);在另一实施例中,可以涉及到A和B(可选地包括元素其它元素);等等。

[0093] 如在此处的说明书和权利要求书中所使用,“或”应该被理解以具有如上文定义的“和/或”的相同意义。例如,当在列表中分离项目,“或”或“和/或”应被解释为被包括的,即,包含至少一个,但也包括多于一个的元素,或若干的元素,或元素的列表,并且,可选地,附加未列出的项目。仅清楚地标注相反的术语,诸如“仅一个”,或“恰好地一个”,或者,当在权利要求中使用,“由……组成”,将涉及若干元素或元素列表中的恰好一个元素的包含。通常,当使用诸如“或”、“……中的一个”、“……中的仅一个”、或“……中的恰好一个”的独占性的术语时,如在此处所使用的术语“或”将仅被解释为指示独占性的备选(即,“一个或其它但不是指两者”)。当被用在权利要求书中时,“基本上由……组成”,将具有如在专利法的领域中所使用的其普通意义。

[0094] 如在此处的说明书和权利要求书中所使用的,短语“至少一个”,参考一个或更多元素的列表,应该被理解为是指选自在元素的列表中的任何一个或更多的元素的至少一个元素,但是没有必要包括在元素列表内具体列出的每个元素的至少一个并且不排除在元素的列表中的元素的任何组合。该限定也允许不同于在元素的列表内具体识别的元素的元素可选地存在,对于短语“至少一个”涉及是否相关或不相关具体识别的那些元素。因此,作为非限制性实例,“A和B中的至少一个”(或,等效地,“A或B中的至少一个”,或,等效地,“A和/或B中的至少一个”),在一个实施例中,可以涉及至少一个,可选地包括多于一个,A而没有B存在(并且可选地包括不同于B的元素);在另一实施例中,可以涉及至少一个,可选地包括多于一个,B,而没有A存在(并且可选地包括不同于A的元素);在另一实施例中,可以涉及至少一个,可选地包括多于一个,A,并且至少一个,可选地包括多于一个,B(并且可选地包括其它元素);等等。

[0095] 在权利要求书中,以及在上文的说明书中,所有诸如“包括”、“包含”、“携带”、“具有”、“包含有”、“涉及”、“持有”等等的过渡短语,将被理解为开放式的,即,是指包括但不限于。仅过渡短语“由……组成”和“基本上由……组成”将分别是封闭的或半封闭的过渡短语,如在专利审查程序的美国专利局手册的章节2111.03中所提出的。

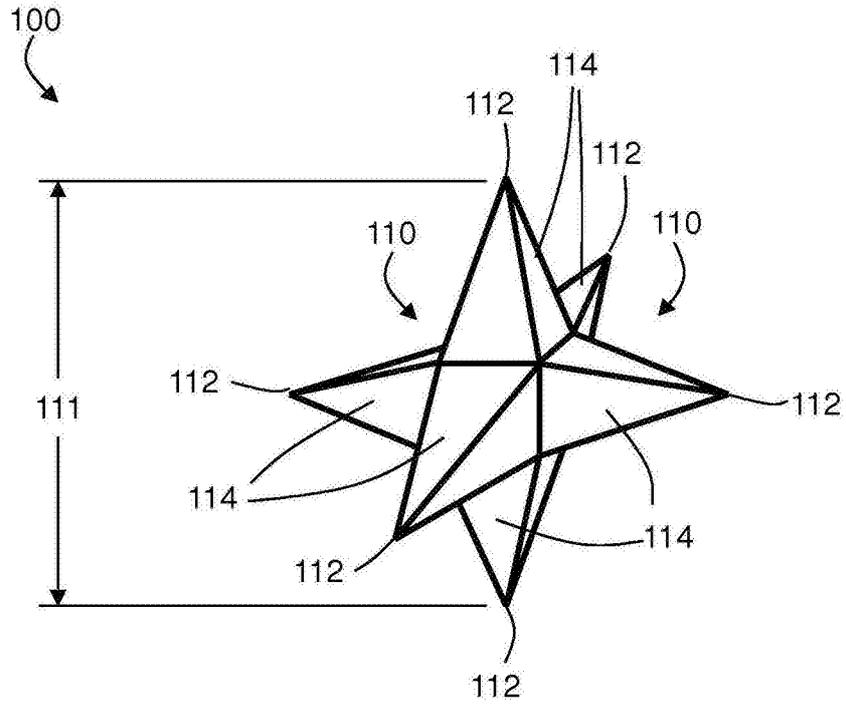


图1A

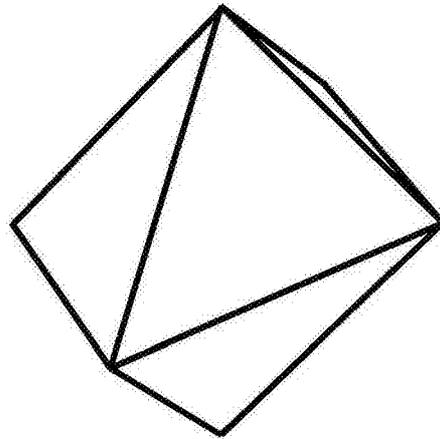


图1B

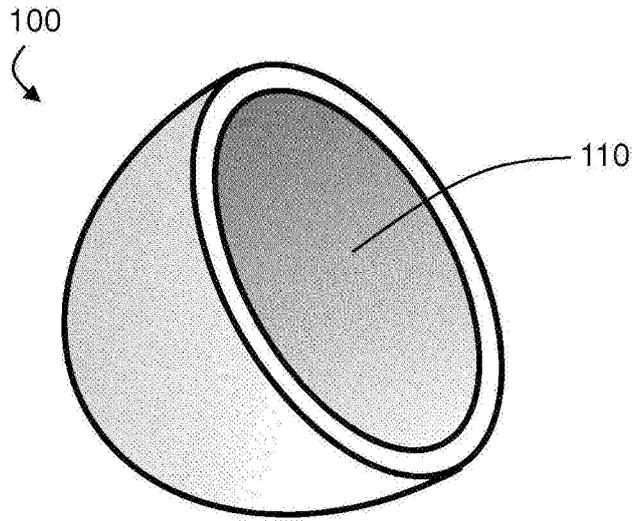


图2A

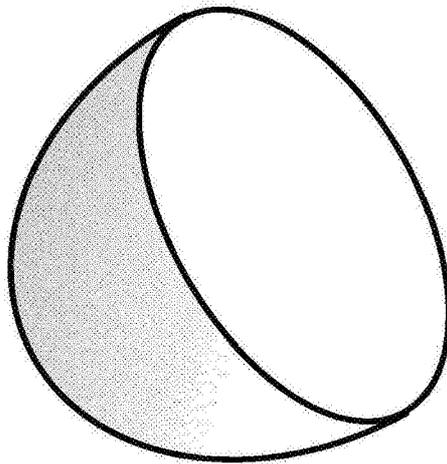


图2B

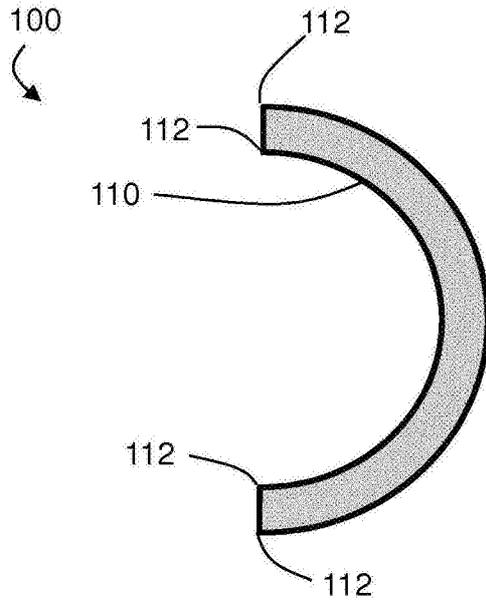


图2C

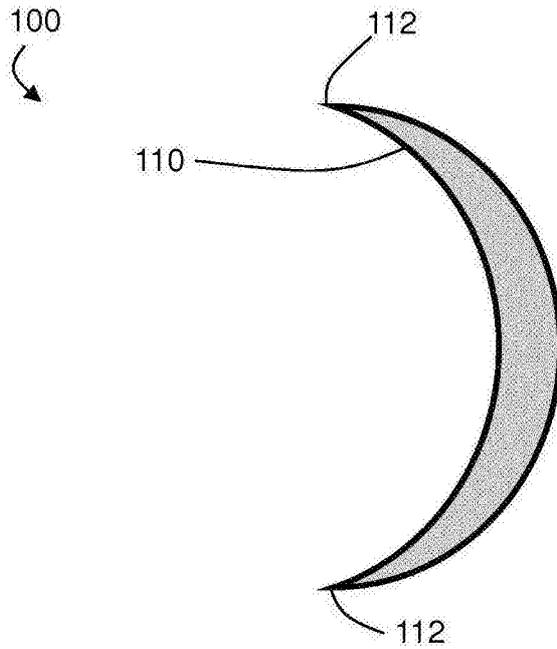


图2D

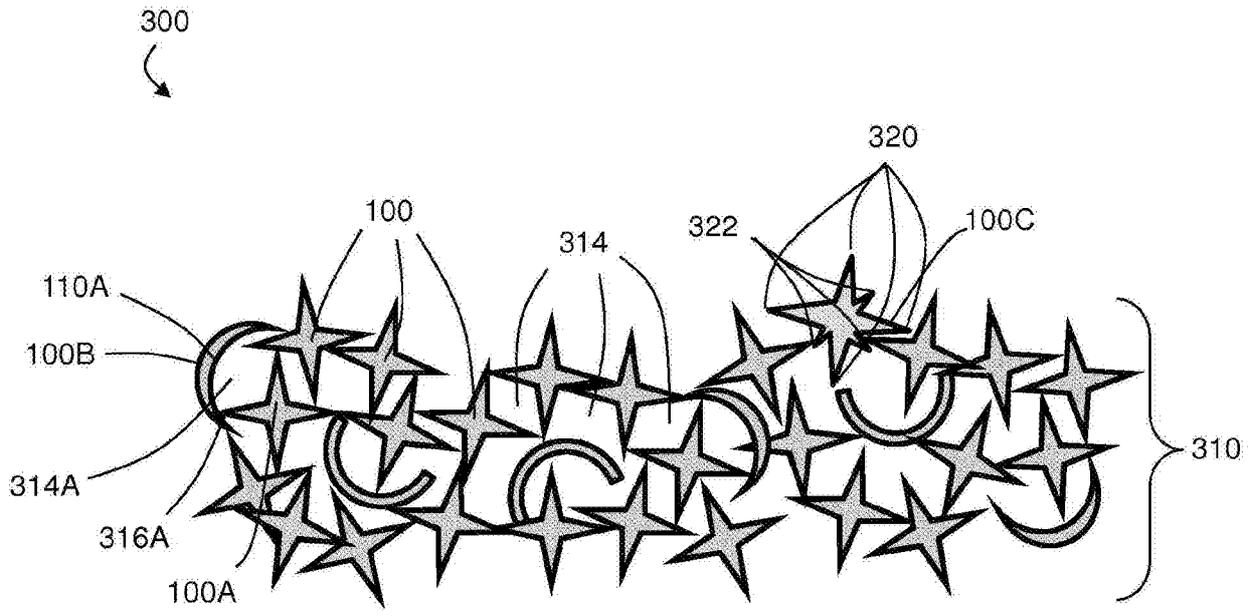


图3

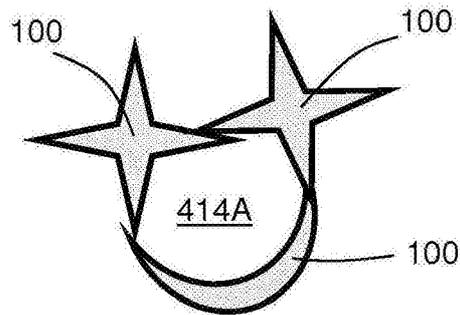


图4A

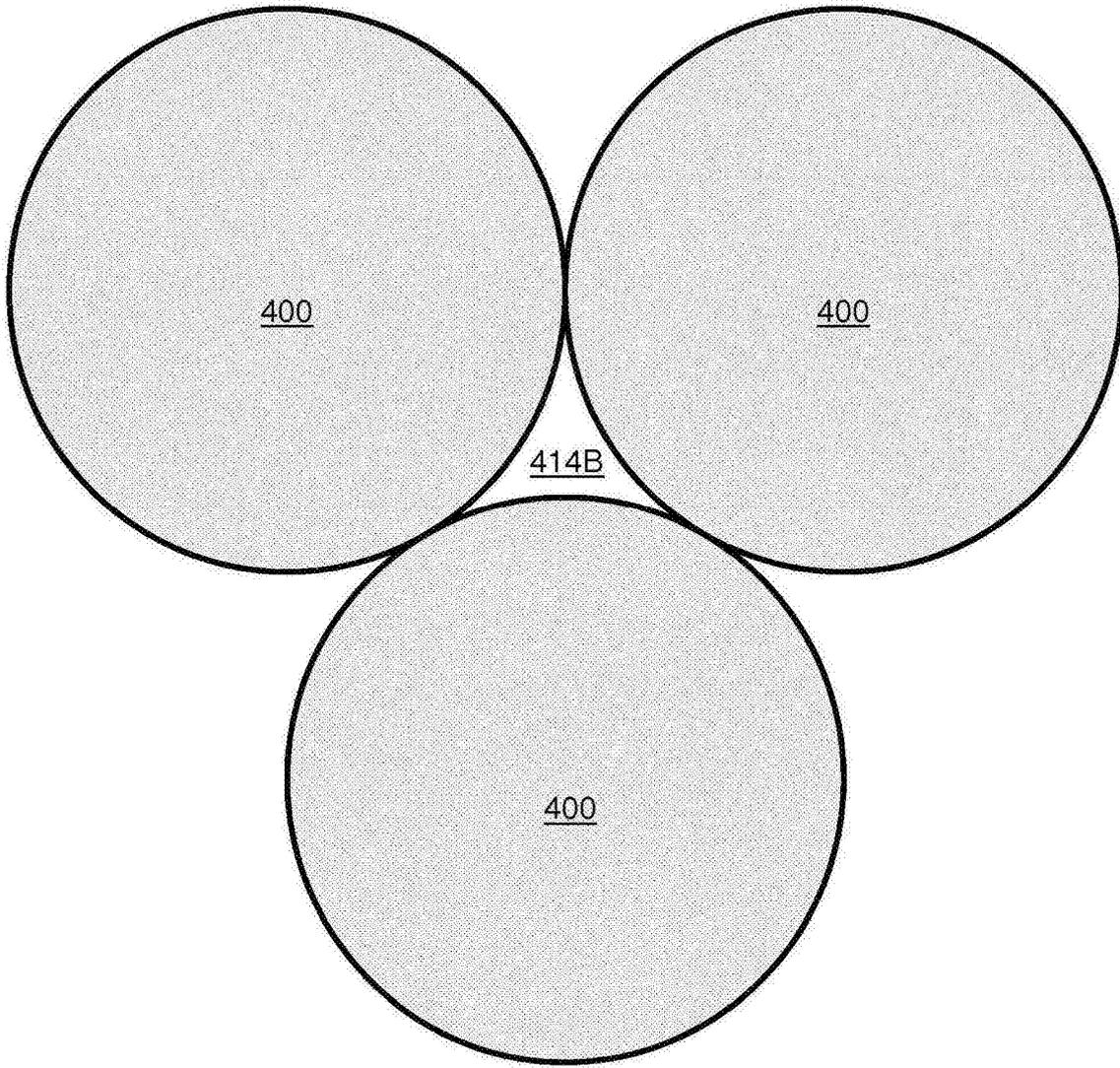


图4B

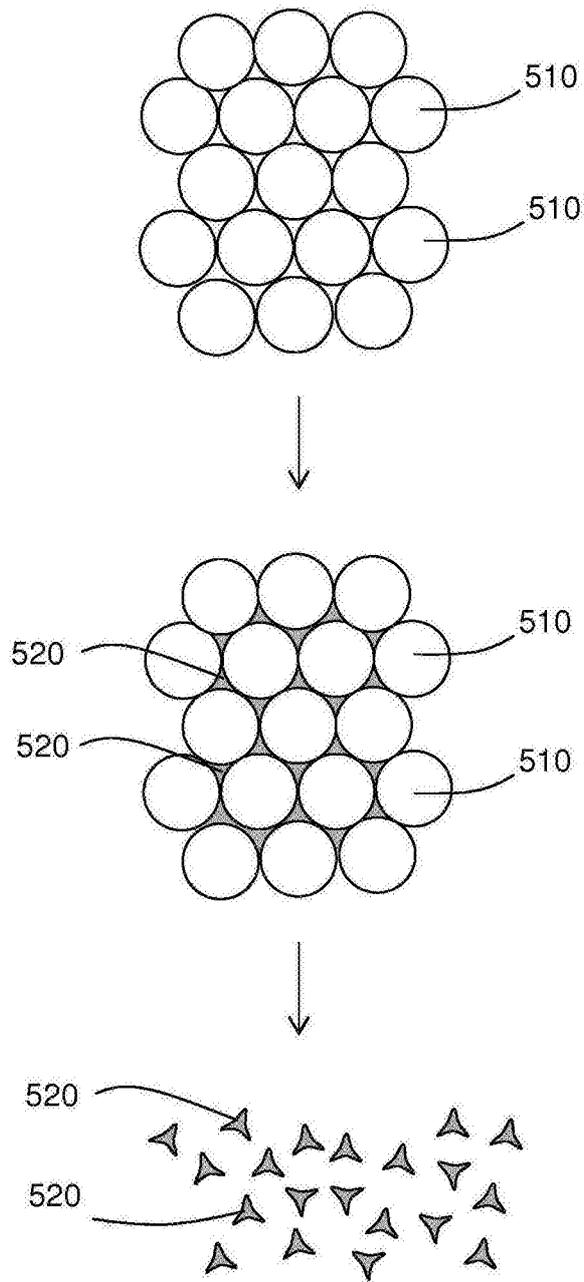


图5

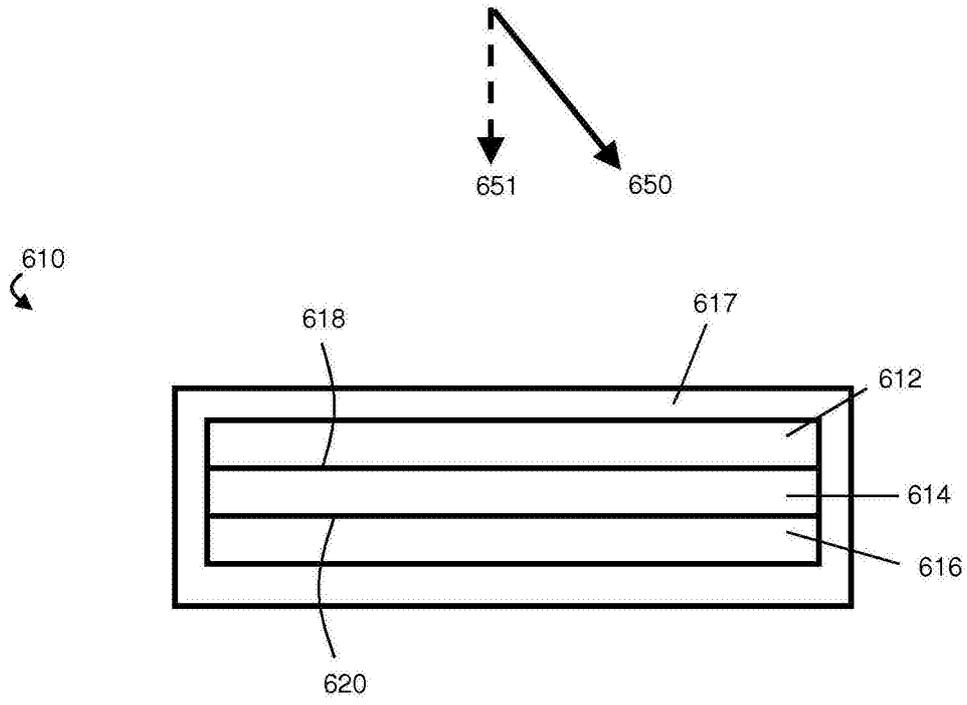


图6