



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111436199 A

(43)申请公布日 2020.07.21

(21)申请号 201880075141.6

(22)申请日 2018.11.13

(30)优先权数据

62/590,110 2017.11.22 US

16/184,892 2018.11.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/060711 2018.11.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/103874 EN 2019.05.31

(71)申请人 麦斯韦尔技术股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 申俊昊 希厄·明赫·东

海姆·费根鲍姆

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 曲在丹

(51)Int.Cl.

G01G 53/04(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/587(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

C08L 1/00(2006.01)

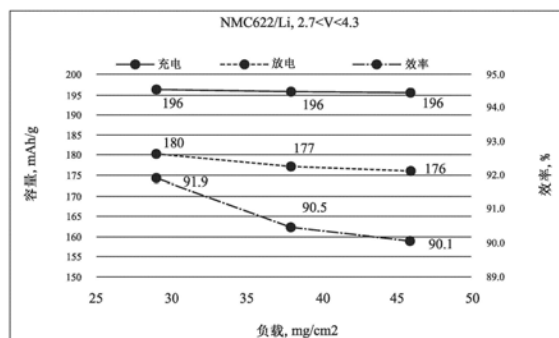
权利要求书3页 说明书22页 附图37页

(54)发明名称

用于具有改善性能的能量存储装置的组合
物和方法

(57)摘要

本发明提供能量存储装置,其包括具有改善的性能的至少一种干法自支撑电极膜。该改善的性能可以实现为改善的电极材料负载、改善的活性材料负载、改善的活性材料密度、改善的面容量、改善的比容量、改善的面能量密度、改善的能量密度、改善的比能量密度或改善的库仑效率。



1. 一种能量存储装置的单干电极膜,其包括:
干活性材料;和
干粘合剂;
其中所述干电极膜是独立式的,并且
其中所述干电极膜厚度大于约 $110\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干电极膜的电极膜孔隙率为至多约20%。
3. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述电极膜的电极膜密度为至少 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。
4. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述电极膜的电极材料负载为至少约 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。
5. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干电极膜包含至少约90wt%所述干活性材料。
6. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干活性材料包含阳极活性材料。
7. 根据权利要求6所述的干电极膜,其中所述阳极活性材料包含碳活性材料。
8. 根据权利要求7所述的干电极膜,其中所述碳活性材料包含石墨。
9. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干活性材料包含阴极活性材料。
10. 根据权利要求9所述的干电极膜,其中所述阴极活性材料包含锂镍锰钴氧化物(NMC)。
11. 根据权利要求9所述的干电极膜,其中所述阴极活性材料包含硫基材料。
12. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干粘合剂包含可原纤化的粘合剂。
13. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干粘合剂包含聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素(CMC)和聚偏二氟乙烯(PVDF)中的至少一种。
14. 根据权利要求13所述的干电极膜,其中所述干粘合剂以2:1:1的重量比包含聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素(CMC)和聚偏二氟乙烯(PVDF)。
15. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中所述干电极膜包含至高约20wt%的所述干粘合剂。
16. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中进一步包含导电添加剂。
17. 根据权利要求16所述的干电极膜,其中所述干电极膜包含至高约5wt%的所述导电添加剂。
18. 根据权利要求1所述的干电极膜,其中进一步包含多孔材料。
19. 根据权利要求18所述的干电极膜,其中所述干电极膜包含至高约10wt%的所述多孔材料。
20. 一种电极,其包括与集流体接触的权利要求1所述的干电极膜。
21. 根据权利要求20所述的电极,其中所述电极的体积能量密度为至少约 $550\text{Wh}/\text{L}$ 。
22. 根据权利要求20所述的电极,其中所述电极的比能量密度为至少约 $200\text{Wh}/\text{kg}$ 。
23. 根据权利要求20所述的电极,其中所述电极的比容量为至少约 $150\text{mAh}/\text{g}$ 。
24. 根据权利要求20所述的电极,其中所述电极的面容量为至少约 $3.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。
25. 根据权利要求24所述的电极,其中所述面容量是放电容量。
26. 根据权利要求20所述的电极,其中在1.5C放电率下的充电容量保留百分比为至少约20%。

27. 根据权利要求20所述的电极, 其中在2C充电率下的充电容量生产百分比为至少约10%。

28. 根据权利要求20所述的电极, 其中库仑效率为至少约85%。

29. 一种锂离子电池, 其包括权利要求20所述的电极。

30. 一种固态锂离子电池, 其包括权利要求20所述的电极。

31. 一种能量存储装置的干电极膜, 其包括:

干活性材料, 和

干粘合剂;

其中所述干电极膜是独立式的; 并且

其中所述干电极膜的电极膜密度为至少 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

32. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干电极膜的厚度大于约 $110\mu\text{m}$ 。

33. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干电极膜的厚度大于约 $155\mu\text{m}$ 。

34. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述电极膜的电极材料负载为至少约 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

35. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干电极膜包含至少约90wt%的所述干活性材料。

36. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干活性材料包含阳极活性材料。

37. 根据权利要求36所述的干电极膜, 其中所述阳极活性材料包含碳活性材料。

38. 根据权利要求37所述的干电极膜, 其中所述碳活性材料包含石墨。

39. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干活性材料包含阴极活性材料。

40. 根据权利要求39所述的干电极膜, 其中所述阴极活性材料包含锂镍锰钴氧化物(NMC)。

41. 根据权利要求39所述的干电极膜, 其中所述阴极活性材料包含硫基材料。

42. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干粘合剂包含可原纤化的粘合剂。

43. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干粘合剂包含聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素(CMC)和聚偏二氟乙烯(PVDF)中的至少一种。

44. 根据权利要求43所述的干电极膜, 其中所述干粘合剂以2:1:1的重量比包含聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素(CMC)和聚偏二氟乙烯(PVDF)。

45. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中所述干电极膜包含至高约20wt%的所述干粘合剂。

46. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中进一步包含导电添加剂。

47. 根据权利要求46所述的干电极膜, 其中所述干电极膜包含至高约5wt%的所述导电添加剂。

48. 根据权利要求31所述的干电极膜, 其中进一步包含多孔材料。

49. 根据权利要求48所述的干电极膜, 其中所述干电极膜包含至高约10wt%的所述多孔材料。

50. 一种电极, 其包括与集流体接触的权利要求31所述的干电极膜。

51. 根据权利要求50所述的电极, 其中所述电极的体积能量密度为至少约 $550\text{Wh}/\text{L}$ 。

52. 根据权利要求50所述的电极, 其中所述电极的比能量密度为至少约 $200\text{Wh}/\text{kg}$ 。

53. 根据权利要求50所述的电极,其中所述电极的比容量为至少约150mAh/g。
54. 根据权利要求50所述的电极,其中所述电极的面容量为至少约3.5mAh/cm²。
55. 根据权利要求54所述的电极,其中所述面容量是放电容量。
56. 根据权利要求50所述的电极,其中在1.5C放电率下的充电容量保留百分比为至少约20%。
57. 根据权利要求50所述的电极,其中在2C充电率下的充电容量生产百分比为至少约10%。
58. 根据权利要求50所述的电极,其中库仑效率为至少约85%。
59. 一种锂离子电池,其包括权利要求50所述的电极。
60. 一种固态锂离子电池,其包括权利要求50所述的电极。
61. 一种制造能量存储装置的单干电极膜的方法,其包括:
提供干活性材料;
提供干粘合剂;
将所述干活性材料和所述干粘合剂组合以提供电极膜混合物;和
由所述电极膜混合物形成厚度大于约110μm或电极膜密度为至少1.4g/cm³的独立式干电极膜。
62. 根据权利要求61所述的方法,其中形成所述干电极膜在约20℃至约200℃的温度下进行。
63. 根据权利要求61所述的方法,其中形成所述干电极膜包括压缩所述电极膜混合物。
64. 根据权利要求63所述的方法,其中压缩所述干电极膜包括压延。
65. 根据权利要求61所述的方法,其中所述干活性材料被进一步加工以形成经加工的干活性材料。
66. 根据权利要求65所述的方法,其中所述经加工的干活性材料是通过温和粉末加工方法加工的。
67. 根据权利要求65所述的方法,其中所述经加工的干活性材料是通过强力粉末加工方法加工的。
68. 根据权利要求61所述的方法,其中所述干粘合剂被进一步加工以形成经加工的干粘合剂。
69. 根据权利要求68所述的方法,其中所述经加工的干粘合剂是通过温和粉末加工方法加工的。
70. 根据权利要求68所述的方法,其中所述经加工的干粘合剂是通过强力粉末加工方法加工的。

用于具有改善性能的能量存储装置的组合物和方法

[0001] 通过引用并入任何优先权申请

[0002] 本申请要求2017年11月22日提交的美国临时申请No.62/590110的优先权,其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及能量存储装置,并且具体地涉及用于具有改善性能的干电极能量存储装置的材料和方法。

背景技术

[0004] 电能存储单元被广泛用于向电子、机电、电化学和其它有用设备供电。这种单元包括电池,例如一次化学电池和二次(可充电)电池、燃料电池以及各种电容器,包括超级电容器。增加能量存储装置(包括电容器和电池)的工作功率和能量,对于增强能量存储、增加功率容量和扩大实际使用场景将是可取的。

[0005] 包括结合了互补属性的电极膜的能量存储装置可以提高能量存储装置在实际应用中的性能。此外,现有的制造方法可能会对各种结构电极的性能施加实际限制。因此,新的电极膜配方及其制造方法可提高性能。另外,电极膜的新颖组合可以揭示出可以为能够存储装置提供改善性能的组合。

发明内容

[0006] 出于概括本公开以及相比于现有技术所获得的优点的目的,本文描述了本公开的某些目的和优点。并非所有这些目的和优点均可以在任何特定实施方式中实现。因此,例如,本领域技术人员将认识到,本发明可以以实现或优化如本文所教导的一个优点或一组优点的方式体现或实施,而不必实现如本文所教导或建议的其它目的或优点。

[0007] 在第一方面,提供了一种锂离子电池,其包括至少一个自支撑干电极膜并且具有增强的性能。该增强的性能可以是增强的电极材料负载、活性材料负载、面容量、比容量、面能量密度、能量密度、比能量密度或库仑效率。在一个实施方式中,此类电池可以具有至少250Wh/kg的比能量密度,或至少600Wh/L的能量密度。

[0008] 在一个方面,提供了一种能量存储装置的单干电极膜。该干电极膜包括干活性材料。该干电极膜还包括干粘合剂。该干电极膜还包括,其中该干电极膜是独立式的(free-standing),并且其中该干电极膜的厚度大于约110 μm 。

[0009] 在另一方面,提供了一种能量存储装置的干电极膜。该干电极膜包括干活性材料。该干电极膜进一步包括干粘合剂。该干电极膜进一步包括,其中该干电极膜是独立式的,并且其中该干电极膜的电极膜密度为至少1.4g/cm³。

[0010] 在另一方面,提供了一种制造能量存储装置的单干电极膜的方法。该方法包括提供干活性材料。该方法进一步包括提供干粘合剂。该方法进一步包括将该干活性材料和干粘合剂组合以提供电极膜混合物。该方法进一步包括由该电极膜混合物形成厚度大于约

110 μ m的独立式干电极膜。

[0011] 在另一方面,提供了一种用于制造能量存储装置的干电极膜的方法。该方法包括提供干活性材料。该方法进一步包括提供干粘合剂。该方法进一步包括组合该干活性材料和干粘合剂以提供电极膜混合物。该方法进一步包括由该电极膜混合物形成电极膜密度为至少1.4g/cm³的独立式干电极膜。

[0012] 所有这些实施方式都旨在落入本文公开的本发明的范围内。通过以下参考附图对优选实施方式的详细描述,这些和其它实施方式对于本领域技术人员将变得显而易见,本发明不限于所公开的任何特定的优选实施方式。

附图说明

[0013] 图1描绘了能量存储装置的一个实施方式。

[0014] 图2A-2D描绘了将干、湿阳极和阴极组合在一起的能量存储装置的各种配置。

[0015] 图3A描绘了双极电极,其中阳极和阴极通过集流体耦合。图3B-3E 描绘了包括通过集流体耦合的湿和/或干电极膜的双极电极的各种配置。

[0016] 图4A-4E描绘了各种能量存储装置单元的配置。

[0017] 图5A和5B分别推荐了包括干电极和湿电极的各种组合的锂离子电池的容量和效率数据。类型1包括干阴极和干阳极,类型2包括干阴极和湿阳极,类型3包括湿阴极和干阳极,且类型4包括湿阴极和湿阳极。

[0018] 图6提供了具有干和湿电极的各种组合的锂离子电池的电压与容量数据。类型1包括干阴极和干阳极,类型2包括干阴极和湿阳极,类型3包括湿阴极和干阳极,且类型4包括湿阴极和湿阳极。

[0019] 图7提供了具有干和湿电极的各种组合的锂离子电池的体积能量密度 (Wh/L) 和重量能量密度 (Wh/kg) 数据。类型1包括干阴极和干阳极,类型2 包括干阴极和湿阳极,类型3包括湿阴极和干阳极,且类型4包括湿阴极和湿阳极。

[0020] 图8A和8B分别提供了在多个连续步骤(“混合A”)和在一个步骤(“混合B”)中加工的干锂离子电池阳极的容量和效率数据。

[0021] 图9A和9B分别提供了在叶片搅拌机(“混合器A”)和声学共振混合器(“混合器B”)中加工的干锂离子电池阳极的容量和效率数据。

[0022] 图10A和10B分别提供了使用非预磨的聚合物粘合剂(“加工A”)和在引入其余电极组分之前通过喷射磨机处理的预磨聚合物粘合剂(“加工B”) 加工的干锂离子电池阳极的容量和效率数据。

[0023] 图11A和11B分别提供了使用采用喷射研磨步骤处理过的活性材料和也采用喷射研磨步骤处理过的粘合剂(“配方1”)以及使用采用柔和粉末工艺处理过的活性材料和采用喷射研磨步骤处理过的粘合剂(“配方4”)加工的干锂离子电池阳极的容量和效率数据。

[0024] 图12提供了干涂覆的厚NMC622阴极半电池的电压与容量数据。

[0025] 图13提供了干涂覆的厚石墨阳极半电池的电压与容量数据。

[0026] 图14提供了在各种电极材料负载重量下干涂覆的厚NMC622阴极半电池的第一循环电化学结果。

[0027] 图15A和15B分别提供了干和湿涂覆的厚电极的全电池放电率电压曲线。

[0028] 图16提供了图15A和15B中所示全电池干和湿涂覆的厚电极在不同电流速率下的放电容量。

[0029] 图17A和17B分别提供了干和湿涂覆的厚电极的全电池充电率电压曲线。

[0030] 图18中提供了图17A和17B中所示全电池干和湿涂覆的厚电极在不同电流速率下的充电容量。

[0031] 图19A和19B分别提供了老化之前和之后软包 (pouch) 全电池中干涂覆的厚电极的电化学阻抗谱数据。

[0032] 图19C和19D分别提供了老化之前和之后软包全电池中湿涂覆的厚电极的电化学阻抗谱数据。

[0033] 图20提供了老化之前和之后软包全电池中干和湿涂覆的厚电极的电池电压。

[0034] 图21提供了老化之后软包全电池中干和湿涂覆的厚电极的电池容量保留。

[0035] 图22提供了传统干加工的电极的电极膜密度与负载的关系。

[0036] 图23提供了与现有技术湿涂覆工艺相比,通过本公开的干法生产的不同于电极配方的容量与电极膜密度的关系。

[0037] 图24A和24B分别提供了相对于根据本公开生产的石墨阳极的负载的重量能密度和体积能密度。

具体实施方式

[0038] 本文提供了具有改善性能的能量存储装置的各种实施方式。特别地,在某些实施方式中,本文公开的能量存储装置包括具有高能量密度的电极膜。该能量存储装置包括使用改进的技术并通过各种工艺的组合制造的电极膜。该能量存储装置可以是基于锂离子的电池。

[0039] 锂离子电池已在许多商业和工业用途中用作电源,例如在消费类设备、生产力设备和电池供电的车辆中。然而,对能量存储装置的需求正在持续且迅速地增长。例如,汽车工业正在开发依赖紧凑高效能源存储的车辆,例如插电式混合动力汽车和纯电动汽车。锂离子电池非常适合满足未来需求,但是需要提高能量密度,以提供单次充电可行驶更远的更长寿命的电池。因此,通常需要一种能量存储装置,尤其是锂离子电池,其相对于例如装置的质量和/或体积,能够提供更高单位尺寸的能量存储或密度。

[0040] 能量存储装置的存储电位的关键组件是电极,更具体地,构成每个电极的电极膜。电极的电化学性能(例如电池电极的容量和效率)受多种因素控制。例如,活性材料、粘合剂和添加剂的分布;其中材料的物理性质,诸如活性材料的粒径和表面积;活性材料的表面性质;和电极膜的物理特性,诸如内聚性和对导电元件的粘附性。

[0041] 原则上,较厚的电极膜是有利的,因为随着电极膜变厚,相对于装置的其它非储能组件,存在更多的活性材料。可以将较厚的电极膜实现为每单位面积集流体的电极材料负载,或者实现为每单位面积电极膜的容量或能量密度。然而,较厚的电极膜测试了电极膜制造技术的实际极限。

[0042] 通常,由于膜组件的机械性能以及它们之间的相互作用,电极膜的性能可能会降低。例如,据认为,机械限制可能是由于活性层与集流体之间的粘附力差以及电极膜中(例如活性材料与粘合剂之间)的内聚力差造成的。这样的过程可能导致功率传输和能量存储

容量的性能损失。据认为,性能损失可能是由于活性材料的失活引起的,例如由于离子电导率、电导率或其组合的损失。例如,当活性层和集流体之间的粘附力降低时,电池电阻可能会增加。活性材料之间的内聚力降低也可能导致电池电阻增加,并且在某些情况下可能会失去电接触,从而从电池中的离子和电转移循环中去除一些活性材料。不受理论的限制,认为活性材料的体积变化可能有助于这一过程。例如,在结合了某些活性材料(例如硅基材料)的电极中可能会观察到额外的降解,这些活性材料在电池循环期间会发生明显的体积变化。锂嵌入-脱嵌过程可能与某些系统中的此种体积变化相对应。通常,可以在任何电极中观察到这些机械降解过程,例如阴极、阳极、正电极、负电极、电池电极、电容器电极、混合电极或其它能量存储装置电极。

[0043] 经典的浆料涂覆的湿电池电极存在一些不希望的问题,例如破裂、分层和柔韧性差,这些问题在较厚的电极膜中会加剧。随着电极膜变厚(通常对应于较高的电极材料负载),在湿加工的电极中可能会观察到电化学性能和可靠性的损失。湿法可能会受到材料选择有限的影响,并且所得的湿加工的电极膜也可能会遭受组成材料(例如活性材料)的不均匀分散的影响。随着膜厚度和/或密度的增加,不均匀性可能加剧,并可能导致差的离子电导率和/或电导率。湿法通常还需要昂贵且耗时的干燥步骤,随着薄膜的变厚,其变得更加困难。因此,通过湿法生产的电极膜的厚度也可能受到限制。此外,在湿法(例如基于浆料的)成膜工艺中,例如喷涂、化学浴沉积、狭缝模头、挤出和印刷,电极膜的可能构造可能会受到限制。

[0044] 实施方式包括包含通过干法制成的电极的电池,其比能量密度为至少250Wh/kg或能量密度为至少600Wh/L。实施方式包括干电极配方和制造方法,它们可以实现具有更高密度的活性材料、更大的电极膜厚度、更高的电极膜密度和/或更高的电子密度(例如能量密度、比能量密度、面能量密度面容量和/或比容量)的电极膜。具有更高电极膜密度的电极膜通常会在较小的电极膜体积中包含更多的活性材料。具体地,在干电极加工过程中,可以实现更小的粒径以及活性材料、粘合剂和添加剂的更紧密接触。传统上,干电极加工方法使用高剪切和/或高压加工步骤来破碎和混合电极膜材料,这可能有助于结构优势。在一些实施方式中,与常规湿浆浇铸和压缩电极加工密度(约1.3g/cm³或更小)和孔隙率(约37%或更高)相比,此种干电极加工可以使得电极膜具有大幅提高的电极密度(约1.55g/cm³)和降低的电极孔隙率(约26%),具有更高的负载。然而,如图22所示,由传统干电极加工制成的电极,随着电极材料负载的增加,其电极膜的密度会降低,这限制了高负载电极电池中的能量和功率密度。本公开的一些实施方式提供了用于控制电极膜密度(约1.79g/cm³)和孔隙率(约16%)的干法制造方法和配方,其独立于电极负载。通过改变电极材料的组成(例如改变活性材料、聚合物粘合剂和添加剂)来修改配方。可通过干涂工艺参数(例如压延温度、压延压力、压延辊间隙和通过次数)来修改制造方法。利用这种方法和组合物的实施方式在高负载下显示出显著改善的电极膜密度。在一些实施方式中,压延可以在约环境温度下进行。在一些实施方式中,实现了高负载和高电极膜密度,而没有诸如电极开裂和/或分层的缺陷。

[0045] 相对于典型的电极膜,本文提供的干或自支撑电极膜可提供改善的特性。例如,本文提供的干或自支撑电极膜可提供以下中的一个或多个:改善的材料负载或电极材料负载(可以表达为每单位面积电极膜或集流体的电极膜的质量),改善的活性材料负载(可以表达为每单位面积电极膜或集流体的活性材料的质量),改善的面容量(可以表达为每单位面

积电极膜或集流体的容量),改善的面能量密度(可以表达为每单位面积电极膜或集流体的能量),改善的比能量密度(可以表达为每单位质量电极膜的能量),或改善的能量密度(可以表达为每单位体积电极膜的能量)。还例如,本文提供的干或自支撑电极膜可以提供改善的库仑效率。

[0046] 一些实施方式提供了一种能量存储装置,其相对于使用典型材料和制造工艺构造的能量存储装置,表现出改善的库仑效率。特别地,可以改善包括至少一种如本文提供的干法和/或自支撑电极的锂离子电池的第一循环效率。例如,可以改善电化学循环过程中的第一循环库仑效率。

[0047] 本文描述的能量存储装置可以有利地以在装置的寿命中等效串联电阻的减小为特征,这可以为装置提供在装置的寿命中增加的功率密度。在一些实施方式中,本文描述的能量存储装置的特征可以在于在装置的寿命中容量损失降低。在各个实施方式中可以实现的进一步改善包括改善的循环性能(包括循环期间改善的存储稳定性)和降低的容量衰减。

[0048] 在一些实施方式中,干电池电极可以与常规的浆料涂覆的湿电池电极耦合,以提供包括改善性能的干电极的电池。特别地,在一些实施方式中,可以实现自支撑干阴极、湿阳极对的改善性能。

[0049] 在一些实施方式中,一种能量存储装置,诸如锂离子电池,包括包含自支撑干电极膜的阴极和包含自支撑干电极膜的阳极,其中该能量存储装置具有本文提供的一种或多种附加特性。在进一步的实施方式中,一种能量存储装置包括包含自支撑干电极膜的阴极,并且其中该能量存储装置具有本文提供的一个或多个其它性能特性。在又进一步的实施方式中,一种能量存储装置,诸如锂离子电池,包括包含自支撑干电极膜的阴极和包含湿法电极膜的阳极,其中该能量存储装置具有本文提供的一个或多个附加性能特性。如表1所示,可以设想湿和干电极的多种组合。

[0050] 表1

[0051]

	阴极	阳极
类型1	干	干
类型2	干	湿
类型3	湿	干
类型4	湿	湿

[0052] 其中,在表1中,“干”是指通过干法制备的自支撑电极膜(具有所示的阳极或阴极的组成)并且“湿”是指通过浆料工艺制备的电极膜(具有所示的阳极或阴极的组成)。

[0053] 一些实施方式涉及干电极加工技术。在一些实施方式中,干粉混合条件(即顺序、强度和时间)、混合方法如研磨和碾磨、和配方开发(即活性材料、添加剂、粘合剂)已改善了所得干电池电极的电化学性能。相对于如美国公开No.2006/0114643、美国公开No.2006/0133013、美国专利No. 9,525,168或美国专利No.7,935,155中一篇或多篇所公开的常规干电极制造方法,可以实现改善,它们的每一篇均通过引用以其整体并入。

[0054] 在各个实施方式中,干燥的粉末可以使用以下对流、气动或扩散混合器通过温和的方法进行混合:有和没有混合介质(例如玻璃珠、陶瓷球)的滚筒,桨式混合器,叶片搅拌机或声学搅拌机。对于混合物中的任何活性材料而言,温和的混合过程可能是非破坏性。不受限制地,在温和的混合过程之后,石墨颗粒可以保持尺寸不变。在进一步的实施方式中,

可以改变粉末的混合顺序和条件,以改善活性材料、粘合剂和可选添加剂的均匀分布。

[0055] 实施方式包括通过电极膜加工方法的各种组合制造的电极膜。表2列出了由加工过的活性材料和粘合剂组成的电极配方的一些示例。方法A包括温和的粉末加工,例如翻滚、共混或声学混合,和方法B包括强烈的粉末加工,例如在Waring搅拌机中、通过喷射研磨或通过碾磨。

[0056] 表2

	活性材料		粘合剂	
	方法 A	方法 B	方法 A	方法 B
配方 1		X		X
配方 2		X	X	
配方 3		X		
[0057] 配方 4	X			X
配方 5	X		X	
配方 6	X	X	X	
配方 7	X	X		X
配方 8	X		X	X
配方 9	X	X	X	X

[0058] 本文提供的材料和方法可以实施为各种能量存储装置。如本文所提供的,能量存储装置可以是电容器、锂离子电容器(LIC)、超级电容器、电池、或组合前述中一个或多个的混合能量存储装置。在优选的实施方式中,该装置是电池。

[0059] 本文所提供的能量存储装置可以具有任何合适的构造,例如平面的、螺旋缠绕的、纽扣形的或软包的。本文提供的能量存储装置可以是系统的组成部分,例如发电系统、不间断电源系统(UPS)、光伏发电系统、用于例如工业机械和/或运输的能量回收系统。如本文所提供的能量存储装置可以用于给各种电子设备和/或机动车辆供电,包括混合动力电动汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)和/或电动汽车(EV)。

[0060] 图1示出了能量存储装置100的示例的侧视截面示意图,其具有高电极膜密度和/或高电子密度的电极膜。该能量存储装置100可以分类为例如电容器、电池、电容器-电池混合、或燃料电池。在一些实施方式中,装置100是锂离子电池。

[0061] 该装置具有第一电极102、第二电极104和位于第一电极102与第二电极104之间的隔膜106。第一电极102和第二电极104分别与隔膜106的相对表面相邻。能量存储装置100包括电解质118,以促进能量存储装置100的电极102、104之间的离子连通。例如,电解质118可以与第一电极102、第二电极104和隔膜106接触。电解质118、第一电极102、第二电极104和隔膜106容纳在能量存储装置壳体120内。

[0062] 第一电极102、第二电极104和隔膜106中的一个或多个或其组成可包含多孔材料。多孔材料内的孔可提供对壳体120内的电解质118的容纳和/或增加与壳体120内的电解质118接触的表面积。能量存储装置壳体120可以围绕第一电极102、第二电极104和隔膜106密封,并且可以与周围环境物理隔离。

[0063] 在一些实施方式中,第一电极102可以是阳极(“负电极”)且第二电极104可以是阴极(“正电极”)。隔膜106可以被配置为将隔膜106的相对侧相邻的两个电极(例如第一电极

102和第二电极104)电隔离,同时允许两个相邻电极之间的离子连通。隔膜106可包含合适的多孔电绝缘材料。在一些实施方式中,隔膜106可以包含聚合材料。例如,隔膜106可以包含纤维素材料(例如纸)、聚乙烯(PE)材料、聚丙烯(PP)材料和/或聚乙烯和聚丙烯材料。

[0064] 通常,第一电极102和第二电极104分别包括集流体和电极膜。电极102和104分别包含具有高电极膜密度和/或高电子密度的高密度电极膜112和114。电极102和104各自具有如所示的单个电极膜112和114,但是对于每个电极102和104,具有两个或更多个电极膜的其它组合也是可能的。示出的装置100具有单个电极102和单个电极104,但是其它组合也是可能的。高密度电极膜112和114可各自具有任何合适的形状、尺寸和厚度。例如,电极膜的厚度可以分别为约30微米(μm)至约250微米,例如约或至少约50微米、约100微米、约150微米、约200微米、约250微米、约300微米、约400微米、约500微米、约750微米、约1000微米、约2000微米或这些之间的任何范围。在整个公开内容中,针对单个电极膜描述了进一步的电极膜厚度。电极膜通常包含一种或多种活性材料,例如本文提供的阳极活性材料或阴极活性材料。电极膜112和/或114可以是如本文所提供的干和/或自支撑电极膜,并且具有如本文提供有利的特性,诸如厚度、增加的电极膜密度、能量密度、比能量密度、面能量密度、面容量或比容量。第一电极膜112和/或第二电极膜114还可以包括一种或多种如本文所提供的粘合剂。电极膜112和/或114可以通过如本文所述的方法制备。电极膜112和/或114可以是如本文所述的湿电极或自支撑干电极。

[0065] 如图1所示,第一电极102和第二电极104分别包括与第一高密度电极膜112接触的第一集流体108以及与第二高密度电极膜114接触的第二集流体110。第一集流体108和第二集流体110促进每个相应的电极膜与外部电路(未示出)之间的电耦合。第一集流体108和/或第二集流体110包含一种或多种导电材料,并且可以具有被选择为促进电荷在相应电极和外部电路之间转移的任何合适的形状和尺寸。例如,集流体可以包括金属材料,诸如包含铝、镍、铜、铈、铟和贵金属(诸如银、金、铂、钯、铑、钐、铕、铈、铈、铈、铈)的材料以及前述的合金和组合。例如,第一集流体108和/或第二集流体110可包含例如铝箔或铜箔。第一集流体108和/或第二集流体110可具有矩形或基本矩形的形状,其尺寸设置成在相应电极与外部电路之间提供电荷转移。

[0066] 图2A-2D描绘了例如能量存储装置100的电极配置的各种实施例。在图2A中,描绘了包括干阳极和干阴极的能量存储装置。在图2B中,描绘了包括湿阳极和干阴极的能量存储装置。在图2C中,描绘了包括干阳极和湿阴极的能量存储装置。在图2D中,描绘了包括湿阳极和湿阴极的比较能量存储装置。图3A描绘了通用的双极性电极。图3B-3E描绘了用于在能量存储装置中使用的干和/或湿电极膜的双极电极的各种配置。图3B描绘了其中干阳极与干阴极耦合的电池。图3C描绘了其中湿阳极与干阴极耦合的电池。图3D描绘了其中干阳极与湿阴极耦合的电池。图3E描绘了其中湿阳极与湿阴极耦合的比较电池配置。

[0067] 图4A-4E中描绘了各种电池单元配置。例如,在图4A中,描绘了一种电池,其中阴极和阳极共享单个接触区域。在图4B中,描绘了一种电池配置,其中阴极与单个阳极共享两个接触区域。在图4B中,阴极是双面阴极,并且该阴极可以例如在相对的表面上涂覆有集流体或适合作为隔膜的材料。在图4C中,描绘了一种电池配置,其中单个阳极与两个离散阴极的每个共享两个接触区域。在图4C中,两个阴极中的每个都是双面阴极,其中每个阴极可以例如在相对的表面上涂覆有集流体或适合作为隔膜的材料。在图4D中,两个阳极与两个离散

阴极中的每个共享两个接触区域,而第三个离散阴极与两个阳极中的每个共享一个接触区域。在图4E 中,描绘了一种电池配置,其中单个阳极与单个阴极共享单个接触区域,但该电极对自身折叠。在一些实施方式中,能量存储装置可以具有图4A 至4E中任一个所示的配置。在进一步的实施方式中,能量存储装置可以具有将图4A至图4E中所描绘的方面的任何方面组合在一起的配置。例如,能量存储装置可以包括多个单元,其中至少一个具有图4A至图4E 之一所示的配置,并且至少一个其它单元具有图4A至图4E中另一个所示的配置。另外,能量存储装置可以使图4A至4E之一的电极与具有图 4A至4E中另一个的配置的电极呈离子接触(例如,通过本文所述的适当电解质浸渍的隔膜进行分隔)或电接触(例如通过集流体耦合)。

[0068] 在一些实施方式中,至少一种活性材料包括经处理的碳材料,其中经处理的碳材料包括数量减少的含氢官能团、含氮官能团和/或含氧官能团,如美国专利公开No.2014/0098464所述。例如,经处理的碳颗粒可包括在经处理的碳的一个或多个表面上数量减少的一种或多种官能团,例如与未经处理的碳表面相比,一种或多种官能团减少约10%至约60%,包括约 20%至约50%。经处理的碳可包括数量减少的含氢官能团、含氮官能团和 /或含氧官能团。在一些实施方式中,经处理的碳材料包含小于约1%含氢的官能团,包括小于约0.5%。在一些实施方式中,经处理的碳材料包含小于约0.5%含氮的官能团,包括小于约0.1%。在一些实施方式中,经处理的碳材料包含小于约5%含氧的官能团,包括小于约3%。在进一步的实施方式中,与未经处理的碳材料相比,经处理的碳材料包含的含氢官能团低约30%。

[0069] 在一些实施方式中,能量存储装置100可以是锂离子电池。在一些实施方式中,锂离子电池电极的电极膜可以包含一种或多种活性材料和本文提供的原纤化粘合剂基质。

[0070] 在进一步的实施方式中,能量存储装置100装有合适的含锂电解质。例如,装置100可以包括锂盐和溶剂,例如非水或有机溶剂。通常,锂盐包含氧化还原稳定的阴离子。在一些实施方式中,阴离子可以是单价的。在一些实施方式中,锂盐可以选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)、双草酸硼酸锂($\text{LiB}(\text{OB})$)及其组合。在一些实施方式中,电解质可包含季铵阳离子和选自六氟磷酸根、四氟硼酸根和碘离子的阴离子。在一些实施方式中,盐浓度可以为约0.1mol/L(M)至约5M,约0.2M 至约3M,或约0.3M至约2M。在进一步的实施方式中,电解质的盐浓度可以为约0.7M至约1M。在某些实施方式中,电解质的盐浓度可以为约0.2M,约0.3M,约0.4M,约0.5M,约0.6M,约0.7M,约0.8M,约0.9M,约1M,约1.1M,约1.2M,或或介于两者之间的任何值范围。

[0071] 在一些实施方式中,如本文提供的能量存储装置电解质可包括液体溶剂。本文提供的溶剂不需要溶解电解质的所有组分,也不需要完全溶解电解质的任何组分。在进一步的实施方式中,溶剂可以是有机溶剂。在一些实施方式中,溶剂可以包括一种或多种选自碳酸酯、醚和/或酯的官能团。在一些实施方式中,溶剂可包含碳酸酯。在进一步的实施方式中,碳酸酯可以选自环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚烯基酯(VEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)及其组合,或无环碳酸酯,例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC) 及其组合。在某些实施方式中,电解质可以包含 LiPF_6 以及一种或多种碳酸酯。

[0072] 在一些实施方式中,锂离子电池经配置以在约2.5至4.5V或3.0至 4.2V下工作。在进一步的实施方式中,锂离子电池经配置以分别具有约 2.5V至约3V的最小工作电压。在还进一步的实施方式中,锂离子电池经配置以分别具有约4.1V至约4.4V的最大工作电压。

[0073] 在一些实施方式中,提供了一种用于制造能量存储装置的方法。在进一步的实施方式中,该方法包括选择阳极和阴极。在一些实施方式中,选择阳极包括选择干自支撑阳极或湿阳极。在进一步的实施方式中,选择阴极包括选择干自支撑阴极或湿阴极。选择干阳极的步骤可以包括选择活性材料处理方法,以及选择粘合剂处理方法。

[0074] 在一些实施方式中,本文提供的电极膜包括至少一种活性材料和至少一种粘合剂。至少一种活性材料可以是本领域已知的任何活性材料。至少一种活性材料可以是适用于电池的阳极或阴极的材料。阳极活性材料可包含例如插入材料(例如碳、石墨和/或石墨烯)、合金/脱合金材料(例如硅、氧化硅、锡和/或氧化锡)、金属合金或化合物(例如Si-Al和/或Si-Sn)、和/或转换材料(例如氧化锰、氧化钼、氧化镍和/或氧化铜)。阳极活性材料可以单独使用或混合在一起形成多相材料(诸如Si-C、Sn-C、SiO_x-C、SnO_x-C、Si-Sn、Si-SiO_x、Sn-SnO_x、Si-SiO_x-C、Sn-SnO_x-C、Si-Sn-C、SiO_x-SnO_x-C、Si-SiO_x-Sn、或Sn-SiO_x-SnO_x)。

[0075] 阴极活性材料可包括例如金属氧化物、金属硫化物或锂金属氧化物。锂金属氧化物可以是例如锂镍锰钴氧化物(NMC)、锂锰氧化物(LMO)、磷酸铁锂(LFP)、锂钴氧化物(LCO)、钛酸锂(LTO)和/或锂镍钴铝氧化物(NCA)。在一些实施方式中,阴极活性材料可包括例如层状过渡金属氧化物(如LiCoO₂(LCO)、Li(NiMnCo)O₂(NMC)和/或LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂(NCA))、尖晶石氧化锰(如LiMn₂O₄(LMO)和/或LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄(LMNO))或橄榄石(如LiFePO₄)。阴极活性材料可包含硫或含硫材料,例如硫化锂(Li₂S)或其它基于硫的材料,或其混合物。在一些实施方式中,阴极膜包含硫或含硫活性材料的材料,其浓度至少为50wt%。在一些实施方式中,包含硫或含硫活性材料的材料的阴极膜具有的面容量为至少6mAh/cm²。在一些实施方式中,包含硫或含硫活性材料的材料的阴极膜具有的电极膜密度为1g/cm³。在一些实施方式中,包含硫或含硫活性材料的材料的阴极膜进一步包含粘合剂。在一些实施方式中,阴极膜(包含硫或含硫活性材料的材料)的粘合剂选自聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯(PE)、其他热塑性塑料或其任何组合。

[0076] 至少一种活性材料可以包括一种或多种碳材料。碳材料可以选自例如石墨材料、石墨、含石墨烯的材料、硬碳、软碳、碳纳米管、多孔碳、导电碳或其组合。活性炭可以来自蒸汽工艺或酸/蚀刻工艺。在一些实施方式中,石墨材料可以是经过表面处理的材料。在一些实施方式中,多孔碳可包含活性炭。在一些实施方式中,多孔碳可以包括分层结构的碳。在一些实施方式中,多孔碳可以包括结构化碳纳米管、结构化碳纳米线和/或结构化碳纳米片。在一些实施方式中,多孔碳可以包括石墨烯片。在一些实施方式中,多孔碳可以是经表面处理的碳。

[0077] 在一些实施方式中,锂离子电池或混合能量存储装置的阴极膜可以包括约70重量%至约98重量%的至少一种活性材料,包括约70重量%至约 92重量%,或约70重量%至约96重量%。在一些实施方式中,阴极电极膜可包含约或至高约70重量%、约或至高约90重量%、约或至高约92重量%、约94重量%、约95重量%、约或至高约96重量%或者约或至高约 98重量%的至少一种活性材料,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,锂离子电

池或混合能量存储装置的阴极电极膜可以包括约40重量%至约60重量%至少一种活性材料。在一些实施方式中,阴极电极膜可包含至高约10重量%的多孔碳材料,包括高呖约5重量%、或约1重量%至约5重量%。在一些实施方式中,阴极电极膜可包含约或至高约10重量%、约或至高约5重量%、约或至高约1重量%或者约或至高约0.5重量%的多孔碳材料,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,阴极电极膜包含至高约5重量%(包括约1重量%至约3重量%)导电活添加剂。在一些实施方式中,阴极电极膜包含约或至高约10重量%、5重量%、约或至高约3重量%或者约或至高约1重量%的导电添加剂,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,阴极电极膜包含至高约20重量%的粘合剂,例如约1.5重量%至10重量%、约1.5重量%至5重量%、或约1.5重量%至3重量%。在一些实施方式中,阴极电极膜包含约1.5重量%至约3重量%粘合剂。在一些实施方式中,阴极电极膜包含约或至高约20重量%、约或至高约15重量%、约或至高约10重量%、约或至高约5重量%、约或至高约3重量%、约或至高约1.5重量%或者约或至高约1重量%的粘合剂,或其间的任何数值范围。

[0078] 在一些实施方式中,阳极电极膜可包含至少一种活性材料、粘合剂和任选的导电添加剂。在一些实施方式中,导电添加剂可以包含导电碳添加剂,例如炭黑。在一些实施方式中,阳极的至少一种活性材料可包含合成石墨、天然石墨、硬碳、软碳、石墨烯、中孔碳、硅、氧化硅、锡、氧化锡、锆、钛酸锂、上述材料的混合物或复合材料。在一些实施方式中,阳极电极膜可包括约80重量%至约98重量%的至少一种活性材料,包括约80重量%至约98重量%、或约94重量%至约97重量%。在一些实施方式中,阳极电极膜可包括约80重量%、约85重量%、约90重量%、约92重量%、约94重量%、约95重量%、约96重量%、约97重量%或约98重量%或约99重量%的至少一种活性材料,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,阳极电极膜包含至高约5重量%(包括约1重量%至约3重量%)的导电添加剂。在一些实施方式中,阳极电极膜包含约或至高约5重量%、约或至高约3重量%、约或至高约1重量%或者约或至高约0.5重量%的导电添加剂,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,阳极电极膜包含至高约20重量%的粘合剂,包括约1.5重量%至10重量%、约1.5重量%至5重量%、或约3重量%至5重量%。在一些实施方式中,阳极电极膜包含约4重量%粘合剂。在一些实施方式中,阳极电极膜包含约或至高约20重量%、约或至高约15重量%、约或至高约10重量%、约或至高约5重量%、约或至高约3重量%、约或至高约1.5重量%或者约或至高约1重量%的粘合剂,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,阳极膜可以不包括导电添加剂。

[0079] 一些实施方式包括(如阳极和/或阴极的)电极膜,其具有一个或多个包含聚合物粘合剂材料的活性层。粘合剂可包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚烯烃,聚亚烷基、聚醚、苯乙烯-丁二烯、聚硅氧烷和聚硅氧烷的共聚物、支链聚醚、聚乙烯醚、它们的共聚物和/或它们的混合物。粘合剂可以包括纤维素,例如羧甲基纤维素(CMC)。在一些实施方式中,聚烯烃可以包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、它们的共聚物和/或它们的混合物。例如,粘合剂可包括聚氯乙烯、聚苯醚(PPO)、聚乙烯-嵌段-聚(乙二醇)、聚环氧乙烷(PEO)、聚苯醚(PPO)、聚乙烯-嵌段-聚(乙二醇)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷-共烷基甲基硅氧烷、它们的共聚物和/或它们的掺混物。在一些实施方式中,粘合剂可以是热塑性的。在一些实施方式中,粘合剂包括可原纤化的聚合物。在某些实施方式中,粘合剂包含PTFE,基本上由PTFE组成或由PTFE组成。

[0080] 在一些实施方式中,粘合剂可包含PTFE和任选的一种或多种附加粘合剂组分。在一些实施方式中,粘合剂可包含一种或多种聚烯烃和/或其共聚物以及PTFE。在一些实施方式中,粘合剂可包含PTFE以及纤维素、聚烯烃、聚醚、聚醚的前体、聚硅氧烷、它们的共聚物和/或它们的混合物中的一种或多种。聚合物的混合物可包含上述聚合物或共聚物的互穿网络。

[0081] 粘合剂可包括各种合适比例的聚合物组分。例如,PTFE可以占至高粘合剂的约98重量%,例如约20重量%至约95重量%、约20重量%至约90重量%,包括约20重量%至约80重量%、约30重量%至约70重量%、约30重量%至约50重量%或约50重量%至约90重量%。在一些实施方式中,PTFE可以占粘合剂的约或至高约99重量%、约或至高约98重量%、约或至高约95重量%、约或至高约90重量%、约或至高约80重量%、约或至高约70重量%、约或至高约60重量%、约或至高约50重量%、约或至高约40重量%、约或至高约30重量%或者约或至高约20重量%,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,粘合剂可以基本上由PTFE组成或由PTFE组成。

[0082] 在一些实施方式中,电极膜混合物可以包括具有选定尺寸的粘合剂颗粒。在一些实施方式中,粘合剂颗粒可以为约50nm,约100nm,约150 nm,约200nm,约250nm,约300nm,约350nm,约400nm,约450nm,约500nm,约1 μ m,约2 μ m,约3 μ m,约4 μ m,约5 μ m,约10 μ m,约50 μ m,约100 μ m,或其间的任何数值范围。

[0083] 如本文所用,干制造工艺可以指在电极膜的形成中不使用或基本上不使用溶剂的工艺。例如,活性层或电极膜的组分,包括碳材料和粘合剂,可包含干颗粒。可以将用于形成活性层或电极膜的干颗粒组合以提供干颗粒活性层混合物。在一些实施方式中,活性层或电极膜可由干颗粒活性层混合物形成,使得活性层或电极膜的组分的重量百分比和干颗粒活性层混合物的组分的重量百分比基本相同。在一些实施方式中,使用干制造工艺由干颗粒活性层混合物形成的活性层或电极膜可不含或基本上不含任何加工添加剂,例如溶剂和由此产生的溶剂残留物。在一些实施方式中,所得的活性层或电极膜是使用干法由干颗粒混合物形成的自支撑膜。在一些实施方式中,所得的活性层或电极膜是使用干法由干颗粒混合物形成的独立式膜。用于形成活性层或电极膜的方法可包括将可原纤化的粘合剂组分原纤化,使得该膜包含原纤化的粘合剂。在进一步的实施方式中,独立式活性层或电极膜可在没有集流体的情况下形成。在又进一步的实施方式中,活性层或电极膜可包含原纤化的聚合物基质,使得该膜是自支撑的。据认为,可以形成原纤维的基质、晶格或网以为电极膜提供机械结构。

[0084] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜是干和/或自支撑膜)可提供高电极材料负载或高活性材料负载(其可以表达为每单位面积电极膜或集流体的电极膜质量),为约12mg/cm²、约13mg/cm²、约14 mg/cm²、约15mg/cm²、约16mg/cm²、约17mg/cm²、约18mg/cm²、约 19mg/cm²、约20mg/cm²、约21mg/cm²、约22mg/cm²、约23mg/cm²、约24mg/cm²、约25mg/cm²、约26mg/cm²、约27mg/cm²、约28mg/cm²、约29mg/cm²、约30mg/cm²、约40mg/cm²、约50mg/cm²、约60mg/cm²、约70mg/cm²、约80mg/cm²、约90mg/cm²或约100mg/cm²、或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜是干和/或自支撑膜)可提供高电极材料负载或高活性材料负载(可以表达为每单位面积电极膜或集流体的电极膜质量),为至少约12mg/cm²、至少约 13mg/cm²、至少约14mg/cm²、至少约15mg/cm²、至少约

16mg/cm²、至少约17mg/cm²、至少约18mg/cm²、至少约19mg/cm²、至少约20mg/cm²、至少约21mg/cm²、至少约22mg/cm²、至少约23mg/cm²、至少约24 mg/cm²、至少约25mg/cm²、至少约26mg/cm²、至少约27mg/cm²、至少约28mg/cm²、至少约29mg/cm²、至少约30mg/cm²、至少约40mg/cm²、至少约50mg/cm²、至少约60mg/cm²、至少约70mg/cm²、至少约80 mg/cm²、至少约90mg/cm²或至少约100mg/cm²、或其间的任何数值范围。

[0085] 电极膜可具有适合某些应用的选定厚度。如本文提供的电极膜的厚度可以大于通过常规方法制备的电极膜的厚度。在一些实施方式中,电极膜的厚度可以为约或大于约110微米、约115微米、约120微米、约130微米、约135微米、约150微米、约155微米、约160微米、约170微米、约200微米、约250微米、约260微米、约265微米、约270微米、约280 微米、约290微米、约300微米、约350微米、约400微米、约450微米、约500微米、约750微米、约1mm、或约2mm、或其间的任何数值范围。电极膜的厚度可以经选择以对应于所需的面容量、比容量、面能量密度、能量密度或比能量密度。

[0086] 在一些实施方式中,如本文提供的电极膜的电极膜孔隙率可以大于通过常规方法制备的电极膜的电极膜孔隙率。在一些实施方式中,如本文提供的电极膜的电极膜孔隙率可以小于通过常规方法制备的电极膜的电极膜孔隙率。在一些实施方式中,电极膜具有的电极膜孔隙率(可以表达为由孔占据的电极膜的体积百分比)可以为约10%、约12%、约14%、约16%、约18%呈约20%,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,电极膜具有的电极膜孔隙率(可以表达为由孔占据的电极膜的体积百分比)可以为至少约10%、至少约12%、至少约14%、至少约16%、至少约18%或至少约20%,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,电极膜具有的电极膜孔隙率(可以表达为由孔占据的电极膜的体积百分比)可以为至多约 10%、至多约12%、至多约14%、至多约16%、至多约18%或至多约20%,或其间的任何数值范围。

[0087] 在一些实施方式中,如本文提供的电极膜的电极膜密度可以小于通过常规方法制备的电极膜的电极膜密度。在一些实施方式中,如本文提供的电极膜的电极膜密度可以大于通过常规方法制备的电极膜的电极膜密度。在一些实施方式中,电极膜具有的电极膜密度可以为约0.8g/cm³、1.0 g/cm³、1.4g/cm³、约1.5g/cm³、约1.6g/cm³、约1.7g/cm³、约1.8g/cm³、约1.9g/cm³、约2.0g/cm³、约2.5g/cm³、约3.0g/cm³、约3.3g/cm³、约 3.4g/cm³、约3.5g/cm³、约3.6g/cm³、约3.7g/cm³或约3.8g/cm³,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,电极膜具有的电极膜密度可以为至多约0.8g/cm³、1.0g/cm³、1.4g/cm³、至多约1.5g/cm³、至多约1.6g/cm³、至多约1.7g/cm³、至多约1.8g/cm³、至多约1.9g/cm³或至多约2.0g/cm³,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,电极膜具有的密度可以为至少约0.8g/cm³、1.0g/cm³、1.4g/cm³、至少约1.5g/cm³、至少约1.6g/cm³、至少约1.7g/cm³、至少约1.8g/cm³、至少约1.9g/cm³、至少约2.0g/cm³、至少约2.5g/cm³、至少约3.0g/cm³、至少约3.3g/cm³、至少约3.4g/cm³或至少约3.5g/cm³,或其间的任何数值范围。

[0088] 可以在低于常规方法的温度下将电极配方压延成如本文提供的电极膜。在一些实施方式中,可以在约20℃、约23℃、约25℃、约30℃、约 35℃、约40℃、约50℃、约60℃、约65℃、约90℃、约120℃、约150℃、约170℃或约200℃、或其间的任何数值范围的温度下压延电极配方。在一些实施方式中,可在约环境温度或室温下压延电极配方。

[0089] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜为干和/或自支撑膜)提

供的面容量(其可以表达为每单位面积电极膜或集流体的容量)可以为约或至少约3.5mAh/cm²、约3.8mAh/cm²、约4mAh/cm²、约4.3mAh/cm²、约4.5mAh/cm²、约4.8mAh/cm²、约5mAh/cm²、约5.5mAh/cm²、约6mAh/cm²、约6.5mAh/cm²、约6.6mAh/cm²、约7mAh/cm²、约7.5mAh/cm²、约8mAh/cm²或约10mAh/cm²,或其间的任何数值范围。在进一步的实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜为干和/或自支撑膜)提供的面容量(其可以表达为每单位面积电极膜或集流体的容量)可以为至少约8mAh/cm²,例如约8mAh/cm²、约10mAh/cm²、约12mAh/cm²、约14mAh/cm²、约16mAh/cm²、约18mAh/cm²、约20mAh/cm²,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,该面容量是充电容量。在进一步的实施方式中,该面容量是放电容量。

[0090] 在一些实施方式中,干和/或自支撑石墨电池阳极电极膜提供的面容量可以为约3.5mAh/cm²、约4mAh/cm²、约4.5mAh/cm²、约5mAh/cm²、约5.5mAh/cm²、约6mAh/cm²、约6.5mAh/cm²、约7mAh/cm²、约7.5mAh/cm²、约8mAh/cm²、约8.5mAh/cm²、约9mAh/cm²、约10mAh/cm²、或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,该面容量是充电容量。在进一步的实施方式中,该面容量是放电容量。

[0091] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜是干和/或自支撑膜)提供的比容量(其可以表达为每质量电极膜或集流体的容量)可以为约150mAh/g、约160mAh/g、约170mAh/g、约175mAh/g、约176mAh/g、约177mAh/g、约179mAh/g、约180mAh/g、约185mAh/g、约190mAh/g、约196mAh/g、约200mAh/g、约250mAh/g、约300mAh/g、约350mAh/g、约354mAh/g或约400mAh/g,或其间的任何数值范围。在进一步的实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜为干和/或自支撑膜)提供的比容量(其可以表达为每质量电极膜或集流体的容量)可以为至少约175mAh/g或至少约250mAh/g,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,该比容量是充电容量。在进一步的实施方式中,该比容量是放电容量。在一些实施方式中,电极可以是阳极和/或阴极。在一些实施方式中,该比容量可以是第一次充电和/或放电容量。在进一步的实施方式中,该比容量可以在第一次充电和/或放电后测量的充电和/或放电容量。

[0092] 在一些实施方式中,相对于典型的电极膜,本文所述的自支撑干电极膜可以有利地表现出改进的性能。该性能可以是例如拉伸强度、弹性(延伸性)、可弯曲性、库仑效率、容量或电导率。在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜是干和/或自支撑膜)提供的库仑效率(可以表达为放电容量除以充电容量的百分比)可以为约或至少约85%、86%、87%、约88%、约89%、约90%、约91%、约92%、约93%、约94%或约95%、或其间的任何数值范围,例如90.1%、90.5%和91.9%、或其间的任何数值范围。

[0093] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜或电极(其中该电极膜是或该电极包含干和/或自支撑膜)提供的充电容量保留百分比(可以用在给定速率下的放电容量除以在C/10下测得的放电容量来表示)可以为约或至少约10%、约或至少约20%、约或至少约30%、约或至少约40%、约或至少约50%、约或至少约60%、约或至少约70%、约或至少约80%、约或至少约90%、约或至少约98%、约或至少约99%、约或至少约99.9%或者约或至少约100%,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,充电容量保留百分比的放电率为约或为至少约C/10、C/5、C/3、C/2、1C、1.5C或2C,或其间任意值。

[0094] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜或电极(其中该电极膜是或该电极包含干和/或自支撑膜)提供的充电容量生产百分比(可以用在给定的恒定电流速率下测得的充

电容量除以在C/10下测得的放电容量来表示) 可以为约或至少约10%、约或至少约20%、约或至少约30%、约或至少约40%、约或至少约50%、约或至少约60%、约或至少约70%、约或至少约80%、约或至少约90%、约或至少约98%、约或至少约99%、约或至少约99.9%或者约或至少约100%,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,充电容量生产百分比的充电率为或为至少C/10、C/5、C/3、C/2、1C、1.5C 或2C,其间或任意值。

[0095] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜是干和/或自支撑膜)提供的比能量密度或重量能量密度(其可以表达为每质量电极膜的能量)可以为约200Wh/kg、约210Wh/kg、约220Wh/kg、约230Wh/kg、约240Wh/kg、约250Wh/kg、约260Wh/kg、约270Wh/kg、约280Wh/kg、约290Wh/kg、约300Wh/kg、约400Wh/kg、约500Wh/kg、约600Wh/kg、约650Wh/kg、约700Wh/kg、约750Wh/kg、约800Wh/kg、约825Wh/kg、约850Wh/kg或约900Wh/kg,或其间的任何数值范围。

[0096] 在一些实施方式中,能量存储装置电极膜(其中该电极膜为干和/或自支撑膜)提供的能量密度或体积能量密度(可以表达为每单位体积最终或原位电极膜的能量)可以为约550Wh/L、约600Wh/L、约630Wh/L、约650 Wh/L、约680Wh/L、约700Wh/L、约750Wh/L、约850Wh/L、约950Wh/L、约1100Wh/L、约1400Wh/L、约1425Wh/L、约1450Wh/L、约1475Wh/L、约1500Wh/L、约1525Wh/L或约1550Wh/L,或其间的任何数值范围。

[0097] 在一些实施方式中,与湿电池阴极相比,自支撑干电池阴极可表现出降低的欧姆电阻和/或改善的电压极化特性。在进一步的实施方式中,与具有湿阴极和湿阳极的锂离子电池相比,并入了自支撑干阴极的锂离子电池可以有利地表现出降低的欧姆电阻和/或改善的电压极化特性。在还进一步的实施方式中,与包括湿阴极的锂离子电池相比,并入了自支撑干阴极的锂离子电池可展现出改善的能量密度和/或比能量密度。

[0098] 在一些实施方式中,与老化的湿电池电极相比,老化后的自支撑干电池电极可表现出降低的欧姆电阻、改善的电压极化特性和/或改善的容量。在一些实施方式中,老化后的干电池电极表现出的欧姆电阻降低比类似老化的湿电池电极的欧姆电阻降低少约5倍、约10倍、约15倍或约20倍,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,老化后的干电池电极的表现出电压降低比类似老化的湿电池电极的电压降低少约1.5倍、约2倍、约3倍或约5倍,或其间的任何数值范围。在一些实施方式中,老化后的干电池电极表现出的容量降低比类似老化的湿电池电极的容量降低少约1.5倍、约2倍、约3倍或约5倍,或其间的任何数值范围。

[0099] 在以下具体实施例中,制造了高能量密度、高比能量密度、高厚度和/或高唱电极膜密度的电池电极。

[0100] 定义

[0101] 如本文所用,术语“电池”和“电容器”应被赋予对本领域普通技术人员而言为普通和惯常的含义。术语“电池”和“电容器”互不排斥。电容器或电池可以指可以单独操作或作为多单元系统组件操作的单个电化学电池。

[0102] 如本文所用,能量存储装置的电压是单个电池或电容器单元的工作电压。电压可能超过额定电压或在负载下低于额定电压,或根据制造公差。

[0103] 如本文提供的,“自支撑”电极膜是一种结合有粘合剂基质结构的电极膜,该粘合剂基质结构足以支撑膜或层并保持其形状,从而使电极膜或层可以独立。当结合到能量存

储装置中时,自支撑电极膜或活性层是结合了这种粘合剂基质结构的电极膜或活性层。通常,并且根据所采用的方法,这种电极膜或活性层足够强壮,可以用于能量存储装置的制造过程而无需任何外部支撑元件,例如集流体或其它膜。例如,在没有其它支撑元件的情况下,“自支撑”电极膜可以具有足够的强度以在电极制造过程中进行卷起、处理和展开。干电极膜(例如阴极电极膜或阳极电极膜)可以是自支撑的。

[0104] 如本文所提供的,“无溶剂”电极膜是不包含可检测的加工溶剂、加工溶剂残留物或加工溶剂杂质的电极膜。干电极膜(例如阴极电极膜或阳极电极膜)可以是无溶剂的。

[0105] “湿”电极、“湿法”电极或浆料电极是通过涉及活性材料、粘合剂以及可选的添加剂的浆料的至少一个步骤而制备的电极。湿电极可能包含加工溶剂、加工溶剂残留物和/或加工溶剂杂质。

[0106] 实施例

[0107] 实施例1:厚电极

[0108] 制造了干电池阳极,其包括96重量%石墨和4重量%粘合剂,其中该粘合剂包括2重量%PTFE、1重量%CMC和1重量%PVDF,总共构成该4重量%的粘合剂。还以干法制造了阴极,该阴极包括94重量% NMC622、3重量%导电添加剂和3重量%聚合物粘合剂。此外,制造具有以下组成的湿电极:湿法阳极包括95.7重量%石墨、1%导电添加剂和3.3重量%聚合物粘合剂,并且湿法阴极包括91.5重量%活性组分和4.4重量%导电添加剂以及4.1重量%聚合物粘合剂。可以设想和制备其它电极膜组合物,并且本文的公开内容不限于所公开的特定组合物。

[0109] 按照表1的方案组装了四个锂离子电池。测试了表1中每个锂离子电池的比容量(见图5A)、库仑效率(见图5B)、充电和放电时的极化(见图6)和能量密度/比能量密度(见图7)。

[0110] 如图5A和5B所示,包括干电极的电池的性能要优于包括湿阴极和湿阳极的电池。在图5A中,包括干阴极的电池(“类型1”和“类型2”)测得的比容量最佳。在图5B中,包括干阴极的电池(再次是“类型1”和“类型2”)具有最佳的测量库仑效率。对于在图5A和5B中测试的电池,电极材料负载为:类型1:20.9mg/cm²;类型2:24.3mg/cm²;类型3:22.8mg/cm²;且类型4:24.1mg/cm²。

[0111] 图6描绘了根据表1组装的电极对的全锂离子电池单元的极化行为。在与配对的干阳极和干阴极(“干-干”,表1的类型1)相比时,包括配对的湿阳极和湿阴极(“湿-湿”,表1的类型4)的锂离子电池在充电时表现出陡峭的电压极化,且在放电时表现出快速的电压下降。这支持了湿-湿配对电池上的欧姆电阻更高。不受理论的限制,据认为,在类似施加的电流下锂离子的较慢扩散导致湿-湿电池表现出增加的电阻。在所示示例中,当将湿阴极替换为干阴极(“干-湿”,对应于表1的类型2)时,电压曲线得到显著改善,表明干电极的加入减轻了湿-湿电池中观察到的欧姆阻抗。对于图6中测试的电池,电极材料负载为:类型1:20.9mg/cm²;类型2:23.9mg/cm²;类型3:23.0mg/cm²;且类型4:23.8mg/cm²。

[0112] 如图7所示,与湿-湿电池相比,结合有自支撑干阴极的锂离子电池展现出显著改善的能量密度和比能量密度。在图7的实施方式中,结合有干阴极的电池(“类型1”和“类型2”)的能量密度和比能量显著高于具有湿阴极的那些(“类型3”和“类型4”)。

[0113] 如图所示,干电池电极在一些实施方式中可以提高能量存储装置的电化学性能。

例如,发现与仅包含湿法电极的能量存储装置相比,干电池电极可改善包含湿法电极的能量存储装置的性能。特别地,发现使用自支撑干阴极改善了锂离子电池的性能。

[0114] 图8A和8B分别提供了使用相同阳极配方通过两种不同的干混工艺制备的石墨阳极的比容量和库仑效率结果。在多个连续步骤中混合包含石墨、粘合剂和添加剂的阳极膜(“混合A”),并且在一个步骤中混合所有材料来制造第二阳极膜(“混合B”)。按以下顺序进行混合A:将石墨和第一粘合剂(CMC)组合以形成第一混合物,将该第一混合物与第二粘合剂(PVDF)组合以形成第二混合物,并且将该第二混合物与第三粘合剂(PTFE)组合以形成第三混合物。每个步骤的混合条件相同。对应于混合A的阳极产生了更高的比充电/放电容量。混合A和混合B阳极均产生了相似的库仑效率。不受理论的限制,库仑效率被认为部分取决于活性材料的表面积的量。因此,可以假设混合A中增强的电化学性能是由于粉末组分在混合A电极中的均匀分布引起的。电极材料负载为:混合A电极:23.1mg/cm²;混合B电极:23.4mg/cm²。

[0115] 图9A和9B分别提供了使用两种用于加工相同阳极配方的不同混合器技术制备的石墨阳极的比容量和库仑效率结果。在叶片搅拌机(“混合器A”)中组合包含石墨、粘合剂和添加剂的阳极,和在声学共振混合器(“混合器B”)中组合材料来制造第一阳极。混合器B阳极产生的阳极电化学性能在比充电/放电容量和库仑效率上都更高。可以推测的是,粉末组分更好地分散在混合器B电极中,同时活性材料颗粒受到的不利损坏较小。电极材料负载为:混合器A电极:16mg/cm²;混合器B电极:17.8mg/cm²。

[0116] 图10A和10B分别提供了使用非预磨聚合物粘合剂(比较“加工A”)制备的,和在使用在引入其余电极配方组分之前通过喷射磨处理的预磨聚合物粘合剂,之后进行后续处理步骤(“加工B”)制备的,相同材料组成的石墨阳极的比容量和库仑效率结果。加工B电极在比充电/放电容量和库仑效率方面均优于加工A。电极材料的负载为:加工A电极:17.8mg/cm²,加工B电极:19.5mg/cm²。

[0117] 制造并测试了两个附加阳极。使用用喷射研磨步骤处理过的活性材料和也用喷射研磨步骤处理过的粘合剂,制备第一干电池石墨阳极(“配方1”)。使用用柔和粉末工艺(诸如滚筒搅拌机)处理且没有经过喷射研磨步骤的活性材料和用喷射研磨步骤处理过的粘合剂,制备第二干电池石墨阳极(“配方4”)。图11A和11B中示出了比容量和库仑效率结果。与配方1电极相比,具有无损处理的活性材料和喷射研磨的粘结剂的配方4电极提供了更好的比容量和效率性能。电极材料的负载为:配方1电极:20.2 mg/cm²;配方4电极:19.5mg/cm²。

[0118] 实施例2:厚干电极的比容量

[0119] 表3提供了厚NMC622阴极和厚石墨阳极的电极规格。NMC622阴极由94wt%NMC622、2wt%多孔碳、1wt%导电碳和3wt%PTFE组成。石墨阳极由96wt%石墨、1.5wt%CMC、0.5wt%PVDF和2wt%PTFE组成。图12和13分别记录了干NMC622和石墨电极的半电池第一循环结果。图12中的半电池在室温下以C/20的恒定电流充电至4.3V截止,然后以恒定电压充电至C/40截止,然后在室温下以C/20的恒定电流放电至2.7V截止。图13中的半电池在室温下以C/20的恒定电流充电至5mV截止,然后以恒定电压充电至C/40截止,并在室温下以C/20的恒定电流放电至2V截止。如表4所记录的,两种极性的第一循环比放电容量均超过了制造商指定的NMC622的目标容量175mAh/g和350mAh/g。这些半电池的电化学结果表明,厚干涂覆的锂离子电池电极显示出改善的功能性。

[0120] 表3

电极规格	NMC622 阴极	石墨阳极
[0121] 活性材料	95 wt. %	96 wt. %
电极材料负载重	39.5 mg/cm ²	20.7 mg/cm ²

[0122]	量		
电极膜密度	3.38 g/cm ³	1.53 g/cm ³	
面容量	6.6 mAh/cm ²	7.0 mAh/cm ²	
厚度	117 μm	135 μm	

[0123] 表4

[0124]	电极	第1比充电容量	第1比放电容量	效率
	95%NMC622	197mAh/g	179mAh/g	90.9%
	96%石墨	391mAh/g	354mAh/g	90.6%

[0125] 图14提供了电极材料负载重量为约29mg/cm²、约38mg/cm²和约46 mg/cm²的干涂覆的NMC622电极的第一循环电化学半电池结果。相应的电极厚度与这三个负载成正比,分别为117μm、137μm和169μm。所有三个阴极的比充电容量为196mAh/g。所有三个阴极的比放电容量均高于制造商的NMC622的175mAh/g目标;因此,它们的效率高于90%(放电容量除以充电容量)。为了进行比较,湿涂覆的NMC622阴极在约80μm 厚度下赋予的效率为约87.5%,并且具有相似的比充电容量。在更高厚度下,湿涂覆的电极通常会降低能量密度、快速充电能力、循环寿命和高温存储(以下提供了支持数据)。这些结果表明,与传统湿涂覆的电极相比,干涂覆的厚NMC622阴极可提供更快的充电和更高的能量密度。

[0126] 实施例3:厚电极充电和放电性能

[0127] 图15A和15B分别提供了干和湿涂覆的电极的放电率电压曲线。两种涂覆技术中使用的活性材料是用于阴极的NMC622和用于阳极的石墨。湿NMC622阴极由约92wt%NMC622、4wt%导电碳和4wt%PVDF组成。用41.0mg/cm²的负载形成湿NMC622阴极,得到155μm的厚膜、36%的孔隙率和2.66g/cm³的电极膜密度。湿石墨阳极由约96wt%石墨、1wt%导电碳和3wt%CMC/苯乙烯-丁二烯粘合剂组成。用24.5mg/cm²的负载形成湿石墨阳极,得到182μm的厚膜、37.5%的孔隙率和1.35g/cm³的电极膜密度。

[0128] 干NMC622阴极由约95wt%NMC622、2wt%多孔碳、1wt%导电碳和2wt%PTFE组成。干石墨阳极由约96wt%石墨、1wt%CMC、1wt% PVDF、2wt%PTFE组成。下表5显示了干NMC622阴极和干石墨阳极的其它特性。

[0129] 表5

[0130]	干电极规格	NMC622阴极	石墨阳极
	活性材料	95wt. %	96wt. %
	电极材料负载重量	35.5mg/cm ²	19.5mg/cm ²
	电极膜密度	3.05g/cm ³	1.42g/cm ³
	面容量	5.9mAh/cm ²	6.6mAh/cm ²
	厚度	117μm	137μm

[0131] 所设计的电极面容量为约6.6mAh/cm²并且用于比较两种涂覆技术电池格式相同。

以C/10速率测量用于建立电池容量的充电率,得到干涂覆的和湿涂覆的电极两者均为约0.14Ah。如图16所示,随着放电率从C/10 增加到1.5C,湿涂覆的电极的充电容量保留百分比(定义为在给定速率下的放电容量除以在C/10下测得的放电容量)更加快速地劣化。这些结果表明,对于以1.5C放电率工作的给定电池,干涂覆的电极可以提供超过三倍的运行时间。

[0132] 图17A和17B分别提供了干和湿涂覆的电极的充电率电压曲线。图 17A和17B中所示的两个电极均以恒定电流充电。在两个涂覆技术中使用的活性材料是用于阴极的NMC622和用于阳极的石墨。所设计的电极面容量为6.6mAh/cm²并且用于比较两个涂覆技术的电池格式相同。以C/10 速率测量用于建立电池容量的放电率,得到干和湿涂覆的电极两者均为约 0.16Ah。如图18所示,与干涂覆的厚电极相比,随着充电率从C/5上升到2C,湿涂覆的电极的充电容量生产百分比(定义为在给定的恒定电流速率下测得的充电容量除以在C/10下测得的放电容量)更迅速地减小。这些结果表明,对于在快速充电条件下(例如2C速率)的给定电池,干涂覆的厚电极提供的容量将超过湿涂覆的电极容量的五倍。

[0133] 实施例4:厚电极高温储存

[0134] 表6提供了通过干法生产的厚NMC622阴极和厚石墨阳极的电极规格。干NMC622阴极由约95wt% NMC622、2wt% 多孔碳、1wt% 导电碳和2wt% PTFE组成。干石墨阳极由约96wt% 石墨、1wt% CMC、1wt% PVDF和2wt% PTFE组成。

[0135] 表6

干电极规格	NMC622 阴极	石墨阳极
活性材料	94 wt%	95.5 wt%
电极材料负载重量	39.8 mg/cm ²	21.7 mg/cm ²
电极膜密度	3.25 g/cm ³	1.67 g/cm ³
面容量	6.5 mAh/cm ²	7.2 mAh/cm ²
厚度	122 μm	130 μm

[0137] 表7提供了通过湿法生产的厚NMC622阴极和厚石墨阳极的电极规格。湿NMC622阴极由约92wt% NMC622、4wt% 导电碳和4wt% PVDF 组成。湿石墨阳极由约96wt% 石墨、1wt% 导电碳和3wt% CMC/苯乙烯- 丁二烯粘合剂组成。用于比较表5和表6的涂覆技术的电池格式相同。

[0138] 表7

湿电极规格	NMC622 阴极	石墨阳极
活性材料	92 wt%	96 wt%
电极材料负载重量	41.7 mg/cm ²	23.6 mg/cm ²
电极膜密度	2.66 g/cm ³	1.35 g/cm ³
面容量	6.7 mAh/cm ²	7.9 mAh/cm ²
厚度	160 μm	166 μm

[0141] 图19A和19B分别提供了表6中所示的干涂覆的厚电极在老化之前和之后的电化

阻抗谱数据。图19C和19D分别提供了表7中所示的湿涂覆的厚电极在老化之前和之后的电化学阻抗谱数据。在老化之前和之后,均以100%充电状态(SOC)记录测量值。两种涂覆技术中使用的活性材料是用于阴极的NMC622和用于阳极的石墨。如在比较图19A和19C所看到的,高温存储之前,干涂覆的电极电池的电阻始终低于湿涂覆的电极电池。如在比较图19B和19D所看到的,与干涂覆的电极电池所观察到的最小变化相比,在100%SOC下在65摄氏度将电池存储6周后,湿涂覆的电极电池的电阻增加了约10倍。

[0142] 如图20所示,在65摄氏度和100%SOC下储存6周后,湿涂覆的电极的电池电压也比干涂覆的电极受到更严重的影响。湿涂覆的电极的电压降比干涂覆的电极高约3倍,分别为255毫伏比约108毫伏。

[0143] 如图21所示,老化6周后,与干涂覆的电极电池相比,高温存储条件也显著降低了湿涂覆的电极电池的容量。在100%SOC在65摄氏度下6 周后,湿涂覆的电极电池损失的容量多达干涂覆的电极电池的约两倍(37%比17.7%)。

[0144] 图19A-21显示的比较测试的集合表明,对于大量应用,例如例如电动汽车用电池,相对于湿涂覆的厚电极,干涂覆的厚电极在高性能驾驶条件下提供更长的续航里程、更快的充电时间和更长的使用寿命。

[0145] 实施例5:致密电极和电极膜

[0146] 已经开发了电极配方和膜压延工艺,其在保持电极的物理性质和电化学性能的同时提高电极膜密度,并克服了前述的湿浇铸高电极材料负载的问题。在37℃至约150℃范围内的温度下压延包含94wt%石墨活性材料和6wt%聚合物粘合剂的两个电极配方。配方1由94wt%石墨、3wt%CMC 和3wt%PTFE组成,并且配方2由94wt%石墨、2wt%CMC、1wt%PVDF和3wt%PTFE组成。表明,通过优化配方和在较低温度下压延石墨电极,可以实现显著更高的电极膜密度。下表8示出了在许多温度下压延的配方 1和2的电极膜密度。

[0147] 表8

[0148]		温度(°C)	电极膜密度 (g/cm ³)
[0149]	配方 1	37	1. 75
		65	1. 61
		93	1. 65
		121	1. 59
		148	1. 51
	配方 2	37	1. 77
		65	1. 65
		93	1. 59
		121	1. 51
		148	1. 50

[0150] 另外,图23证明,在低至35℃的温度下,通过干电极工艺可以以 94%活性材料、6%粘合剂的配方制造石墨阳极和阴极分别为约40mg/cm²和50mg/cm²的极高电极材料负载,并且证明了在广泛的电极膜密度范围内与常规低膜密度湿电极(称为基准(Benchmark))可比的可逆容量输送。此外,图24A和24B证明,在24.7mg/cm²的电极材料负载下,在与湿涂覆

的石墨阳极相比时,以如此高的电极材料负载和高电极膜密度制备的电极的能量密度,在电极水平上分别显示出重量密度提高了52%且体积密度提高了198%。此外,与传统的湿浆料电极相比,电极密度提高了36%。

[0151] 固态

[0152] 在某些情况下,公开了包含本文所述的电极膜的固态能量存储装置。在一些实施方式中,固态能量存储装置是固态电池。固态电池通过使用不易燃组件提供了更高的安全性。另外,固态电池能够安全地利用元素锂金属,因为与典型的液基锂离子电池相比,枝晶的形成没有那么严重。与石墨相比,锂金属提供了显著更高的理论比容量,因此,与典型的锂离子电池相比,它可以提高能量密度。另外,预计干电极加工方法将比常规方法便宜且安全。典型地,固态锂电池包含离子和/或电子导电阴极、固体电解质和锂金属阳极。在一些实施方式中,固体电极的至少一个包含固体电解质盐。在一些实施方式中,固体电解质是离子导电无机固体电解质。在一些实施方式中,固体电解质是基于聚合物的膜。在一些实施方式中,干加工的复合固体聚合物电解质(SPE)。

[0153] 在一些实施方式中,固体电解质盐是锂盐。在一些实施方式中,锂盐选自六氟磷酸锂、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、四氟硼酸锂、三氟甲磺酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、双(五氟乙磺酰基)酰亚胺锂、双(草酸)硼酸锂和高氯酸锂中的至少一种。在一些实施方式中,电极盐具有石榴石结构,例如, $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_3\text{SnMO}_{12}$ ($\text{M}=\text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 和 Li_3N 。在一些实施方式中,电极盐是硫基电极盐,例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。在一些实施方式中,电极盐是 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO)和/或 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)。在一些实施方式中,电极盐是LISCON(锂超离子导体),例如LISCON可以具有分子式 $\text{Li}_{(2+2x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{GeO}_4$ 。

[0154] 在一些实施方式中,复合固体聚合物电解质(SPE)包含至少一种离子导电聚合物。在一些实施方式中,SPE包含至少一种锂离子盐。在一些实施方式中,SPE包含至少一种支撑聚合物粘合剂。在一些实施方式中,SPE包含至少一种填料。在一些实施方式中,SPE包含至少一种离子导电聚合物和至少一种锂离子盐。在一些实施方式中,SPE包含至少一种离子导电聚合物、至少一种锂离子盐和至少一种支撑聚合物。在一些实施方式中,SPE包含至少一种离子导电聚合物、至少一种锂离子盐、至少一种支持聚合物和至少一种填料。

[0155] 在一些实施方式中,离子导电聚合物选自聚环氧乙烷(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVDF-HFP)、聚(亚甲基氧化物)、聚甲醛、聚(乙烯醇)(PVA)、聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(醋酸乙烯酯)、聚(氯乙烯)、聚(醋酸乙烯酯)、聚(氧乙烯)、甲基丙烯酸酯、聚(环氧乙烷)甲基醚甲基丙烯酸酯和聚(丙烯亚胺)中的至少一种。

[0156] 在一些实施方式中,锂盐选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、双(五氟乙磺酰基)酰亚胺锂、高氯酸锂(LiClO_4)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)($\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$)、双(草酸)硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{La}_{0.6}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ 和 $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种。在一些实施方式中,锂盐可以是本文先前描述的锂盐。

[0157] 尽管已经描述了某些实施方式,但是这些实施方式仅通过实施例的方式给出,并

且不意图限制本公开的范围。实际上,本文描述的新型方法和系统可以以多种其它形式实施。另外,在不脱离本公开的精神的情况下,可以对本文所述的系统和方法进行各种省略、替换和改变。所附权利要求及其等同物旨在覆盖落入本公开内容的范围和精神内的这些形式或修改。

[0158] 结合特定方面、实施方式或实施例描述的特征、材料、特性或组应理解为可应用于本节中或本说明书中其它地方描述的任何其它方面、实施方式或实施例,除非与其不相容。在本说明书(包括任何所附权利要求、摘要和附图)中公开的所有特征和/或如此公开的任何方法或工艺的所有步骤,可以以任何组合进行组合,除了其中至少某些此类特征和/或步骤是互斥的组合。保护不限于任何前述实施方式的细节。保护扩展到本说明书(包括任何随附的权利要求、摘要和附图)中公开的特征的任何新颖的一个或者任何新颖的组合,或者扩展到如此公开的任何方法或工艺的步骤的任何新颖的一个或任何新颖的组合。

[0159] 另外,在本公开中在分开的实现方式的背景下所描述的某些特征也可以在单个实现方式中组合实施。相反,在单个实现方式的背景下描述的多个特征也可以在多个实现方式中单独地或以任何适合的子组合来实施。此外,尽管上文将特征描述为以某些组合发挥作用,但是在某些情况下,所要求保护的组合的一个或多个特征可以从该组合中切离,并且该组合可以被要求保护为子组合或者子组合的变型。

[0160] 此外,尽管可能以特定顺序在附图中描绘或在说明书中描述了操作,但是此类操作无需以所示的特定顺序或以序列顺序执行,也不必执行所有操作,即可实现所需结果。未描绘或描述的其它操作可以并入示例方法和工艺中。例如,在所描述的操作之前、之后、同时或之间可以执行一个或多个附加操作。另外,在其它实现方式中可以重新安排或重新排列所述操作。本领域技术人员可以理解,在一些实施方式中,所说明和/或公开的工艺中采用的实际步骤可以与图中所示的有所不同。取决于实施方式,可以删除上述某些步骤,也可以添加其它步骤。另外,可以以不同的方式组合以上公开的特定实施方式的特征和属性以形成附加实施方式,所有这些都落入本公开的范围。另外,上述实现方式中的各系统组件的分离不应理解为在所有实现方式中均需要此种分离,并且应当理解的是,所描述的组件和系统通常可以集成在单个产品中或包装成多个产品。例如,本文所述的能量存储系统的任何组件均可单独提供或集成在一起(例如包装在一起或附接在一起),以形成能量存储系统。

[0161] 为了本公开的目的,本文描述了某些方面、优点和新颖特征。根据任何特定实施方式,不一定可以实现所有这些优点。因此,例如,本领域技术人员将认识到,本发明可以以实现如本文所教导的一个优点或一组优点的方式体现或实施,而不一定实现如本文可能教导或建议的其它优点。

[0162] 除非另有说明或在上下文中另行理解,否则条件语言(例如“可以(can)”、“可以(could)”、“可以(might)”或“可以(may)”)通常旨在传达某些实施方式包括而其它实施方式不包括某些特征、要素和/或步骤。因此,此类条件语言通常不旨在暗示一个或多个实施方式无论如何都需要特征、元素和/或步骤,或者一个或多个实施方式必须包括用于(在有或没有用户输入或提示的情况下)确定在任何特定实施方式中是否包括或要执行这些特征、要素和/或步骤的逻辑。

[0163] 除非另有特别说明,连接语言(诸如短语“X、Y和Z中的至少一个”)应理解为以通

常所使用的上下文来传达项目、术语等可以是X、Y或Z中的任一个。因此,此类连接语言通常不旨在暗示某些实施方式需要存在至少一个X、至少一个Y和至少一个Z。

[0164] 本文所用的程度语言,例如本文所用的术语“大约”、“约”、“通常”和“基本上”代表与陈述值、量或特性接近的值、量或特性,其仍可以执行所需的功能或实现所需的结果。例如,取决于所需功能或所需结果,术语“大约”、“约”、“通常”和“基本上”可以是指其量在陈述量加减小于 10%以内,加减小于5%以内,加减小于1%以内,加减小于0.1%以内和加减小于0.01%以内。

[0165] 本文提供的标题(如果有的话)仅是为了方便,并不一定影响本文公开的装置和方法的范围或含义。

[0166] 本公开的范围并不旨在由本章节中或本说明书中其它地方的优选实施方式的特定公开所限制,而是可以由如本章节中或本说明书中其它地方呈现的或将来呈现的权利要求书所限定。权利要求的语言应基于权利要求书中使用的语言来广义地解释,并且不限于本说明书中描述的实施例或在本申请的申请期间描述的实施例,这些实施例应解释为非排他性的。

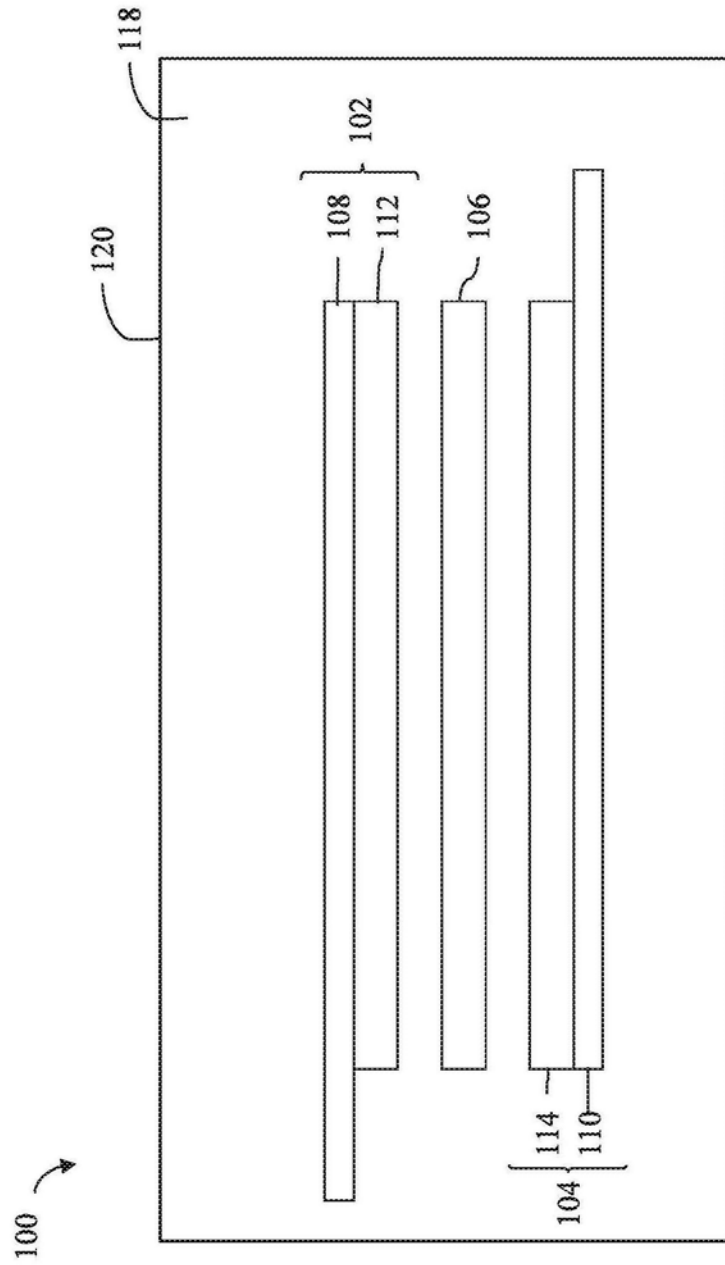


图1

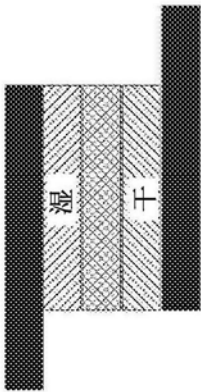


图2A

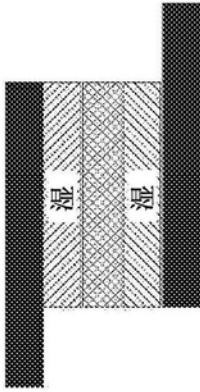


图2B

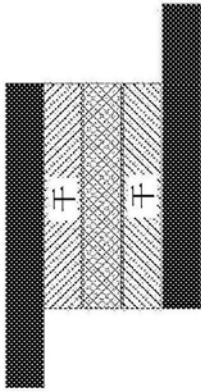


图2C

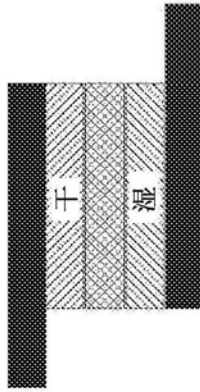
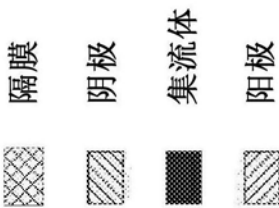


图2D



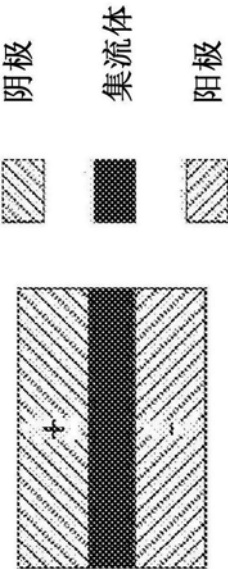


图3A

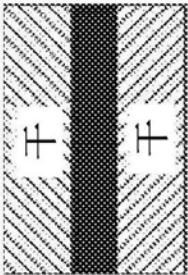


图3B

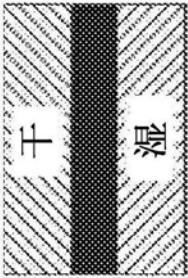


图3C

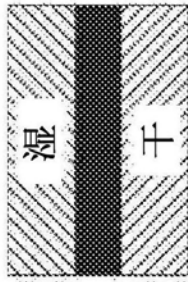


图3D

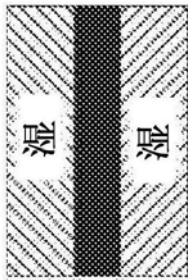


图3E



图4A

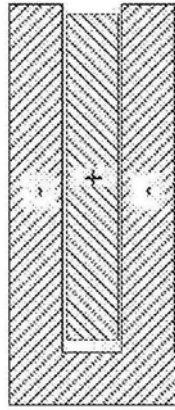


图4B

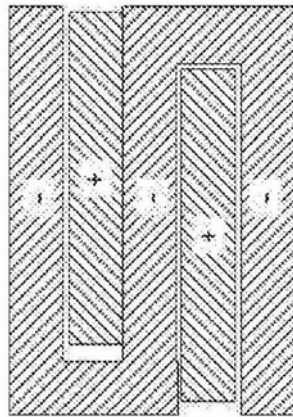


图4C

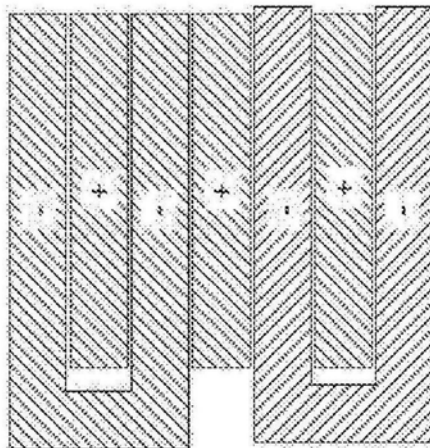


图4D

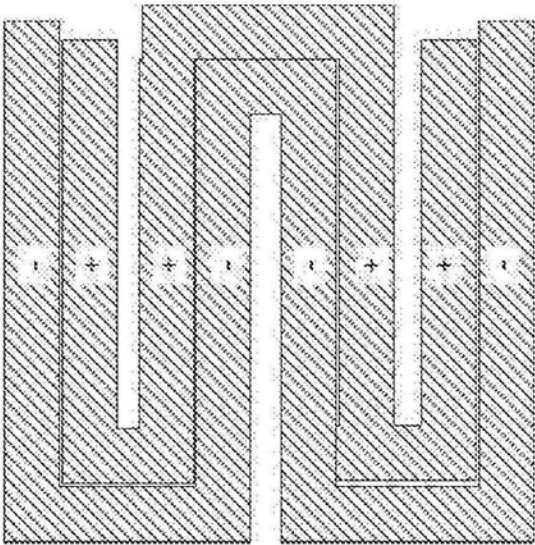


图4E

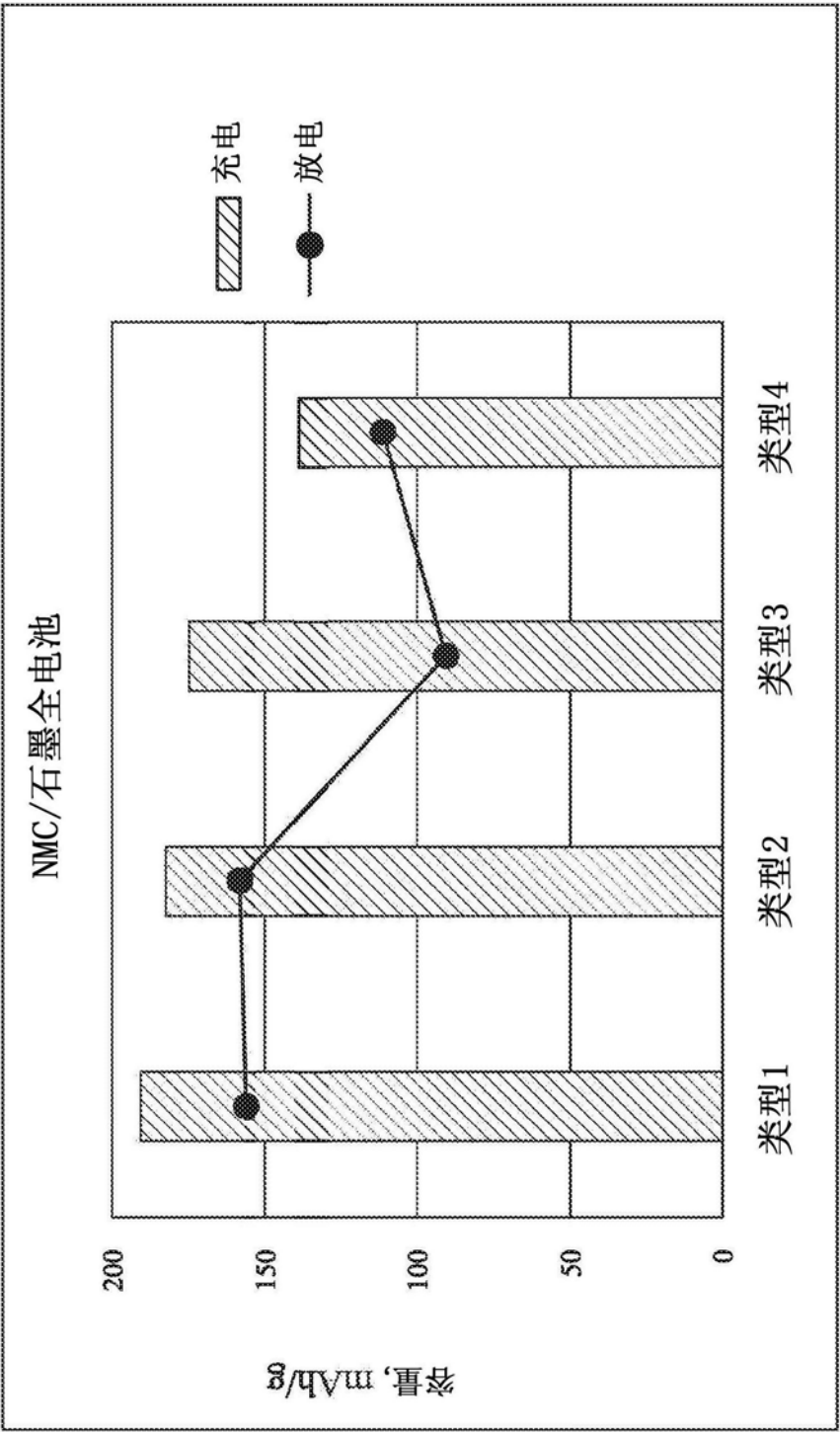


图5A

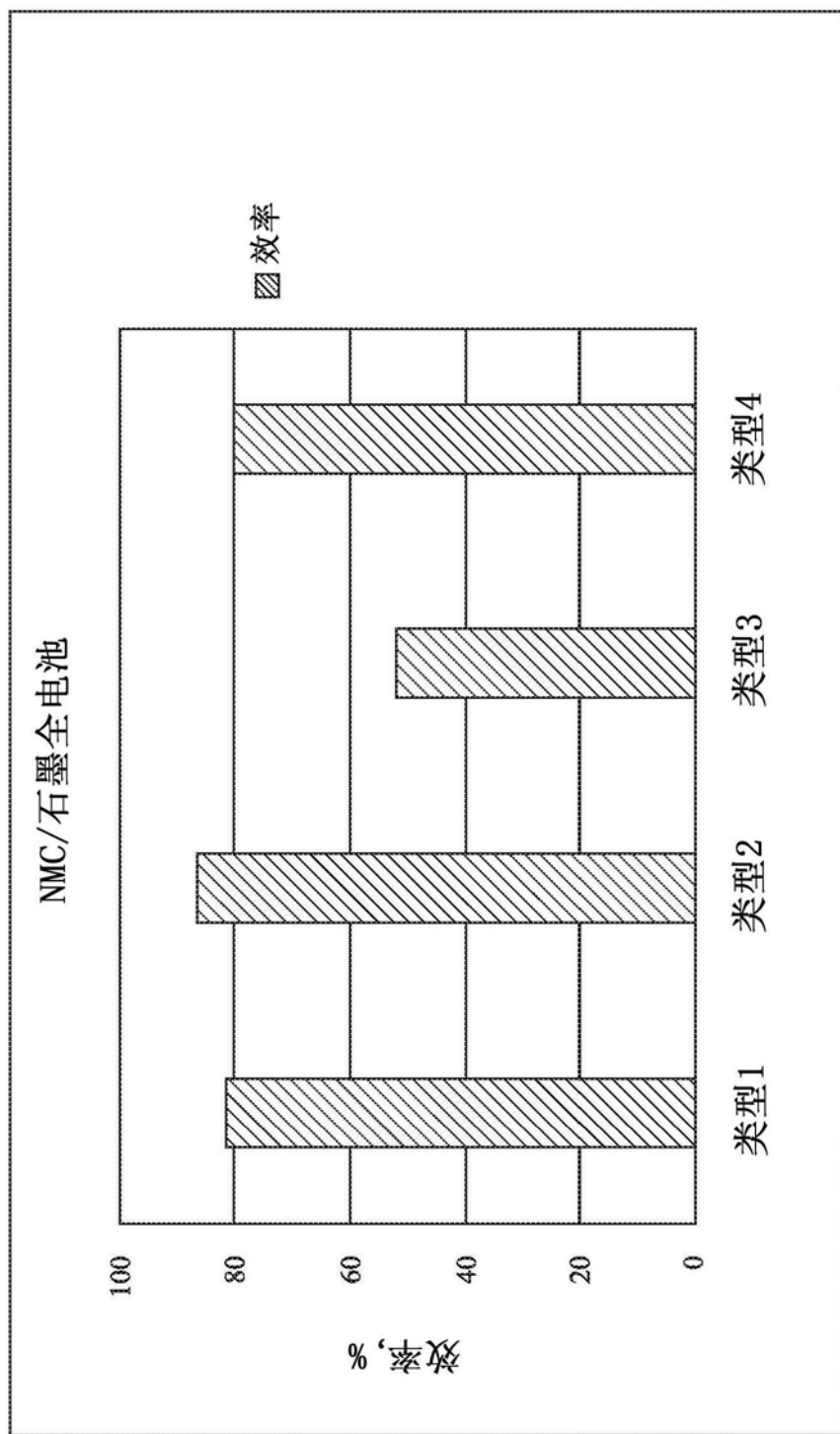


图5B

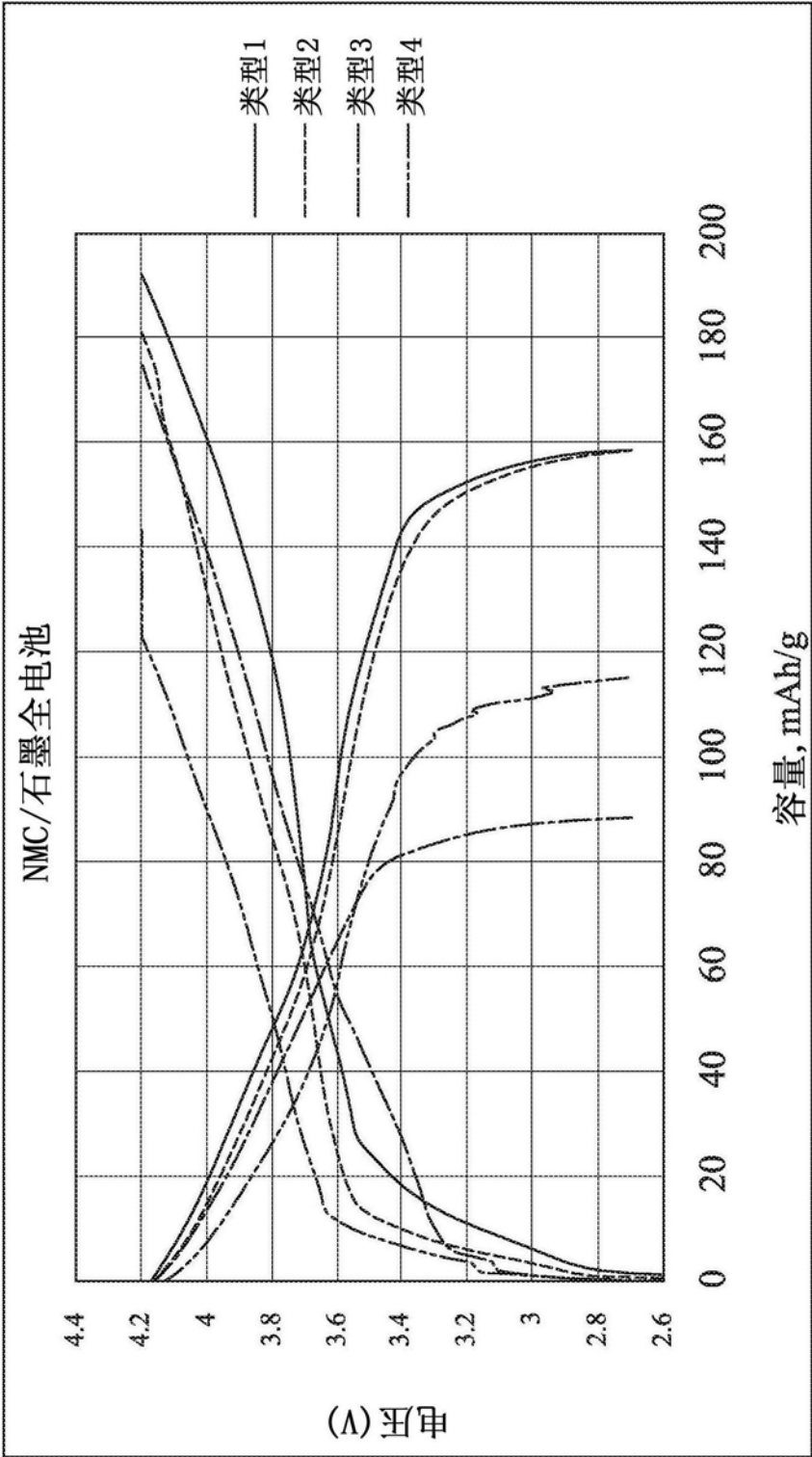


图6

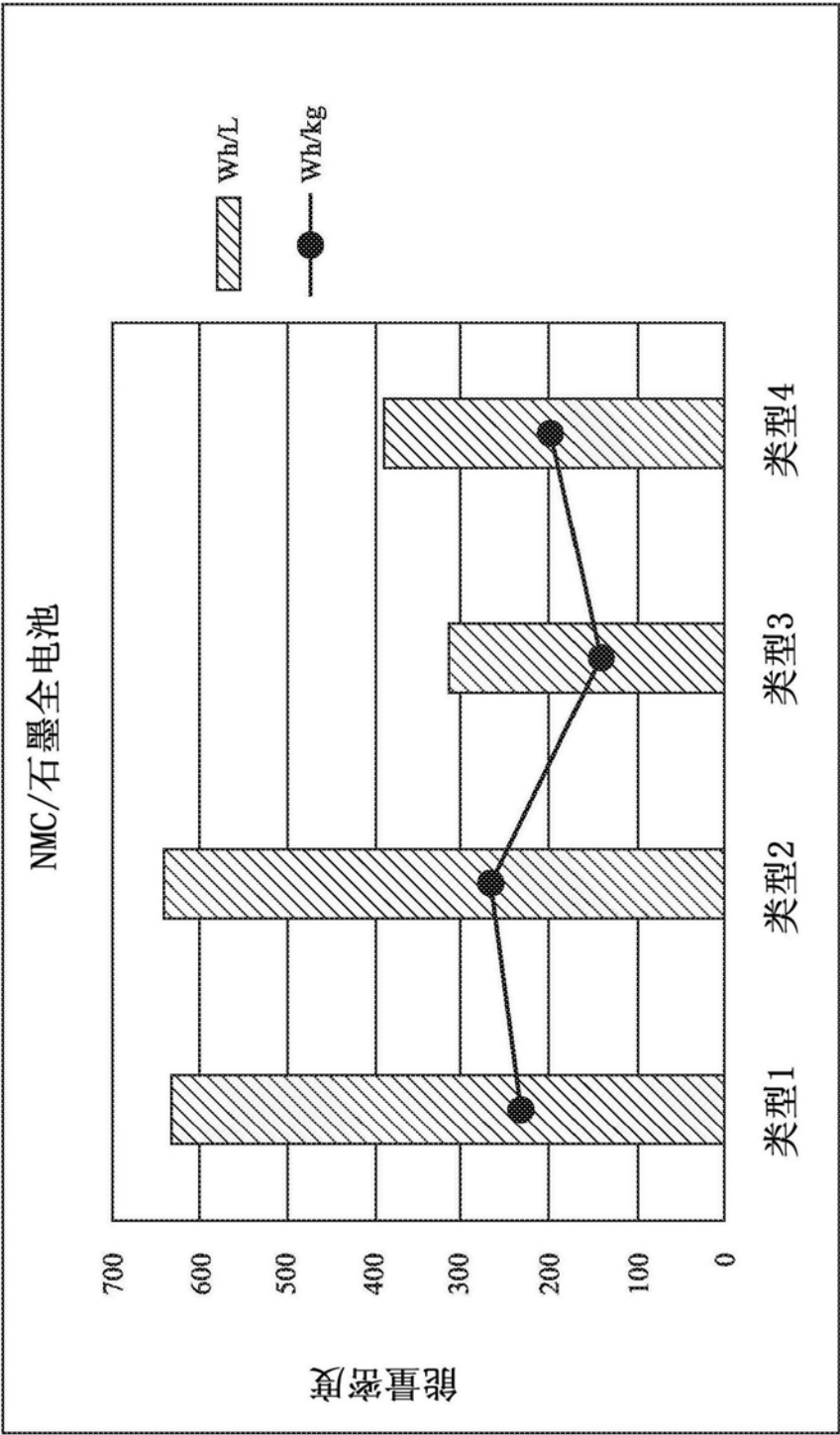


图7

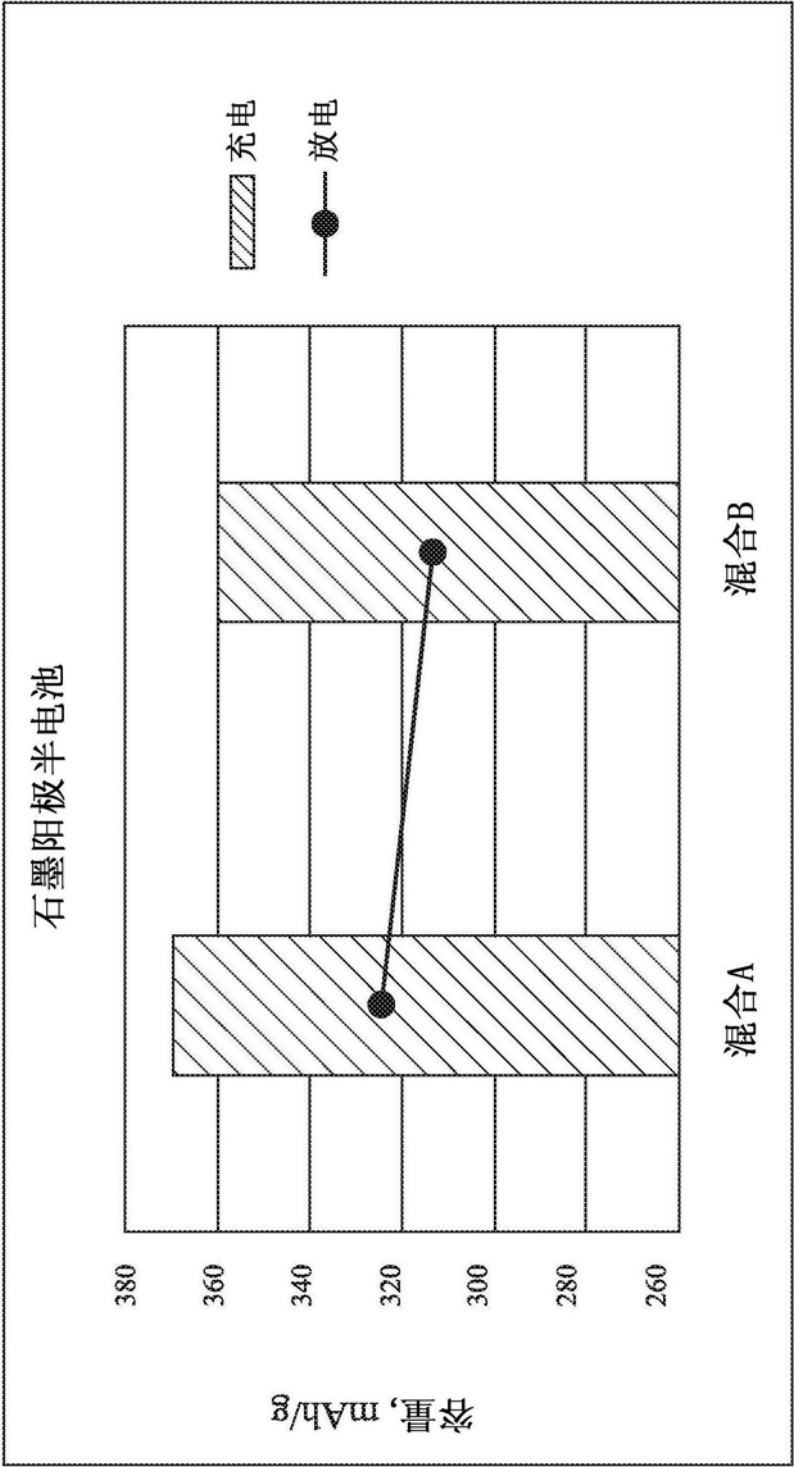


图8A

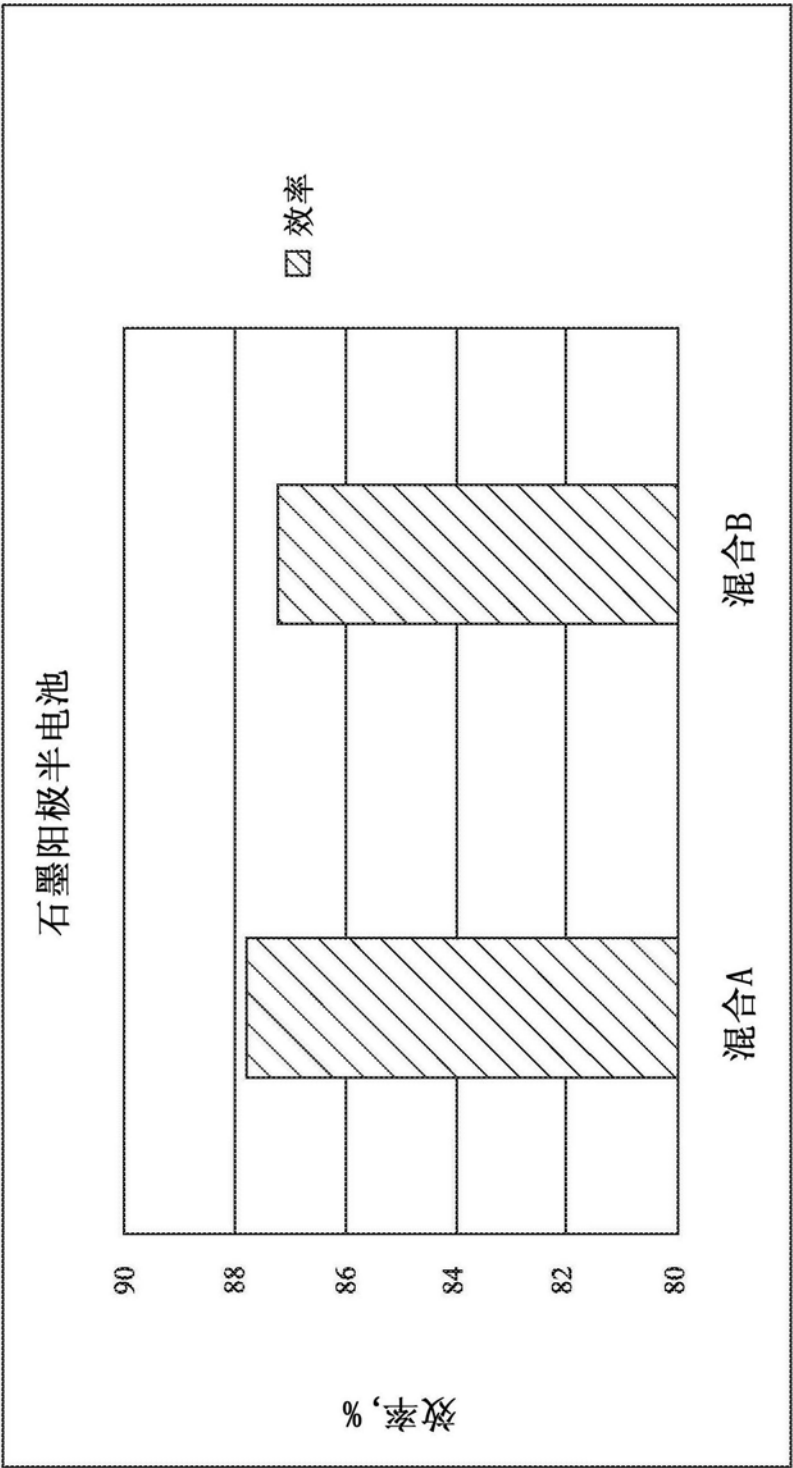


图8B

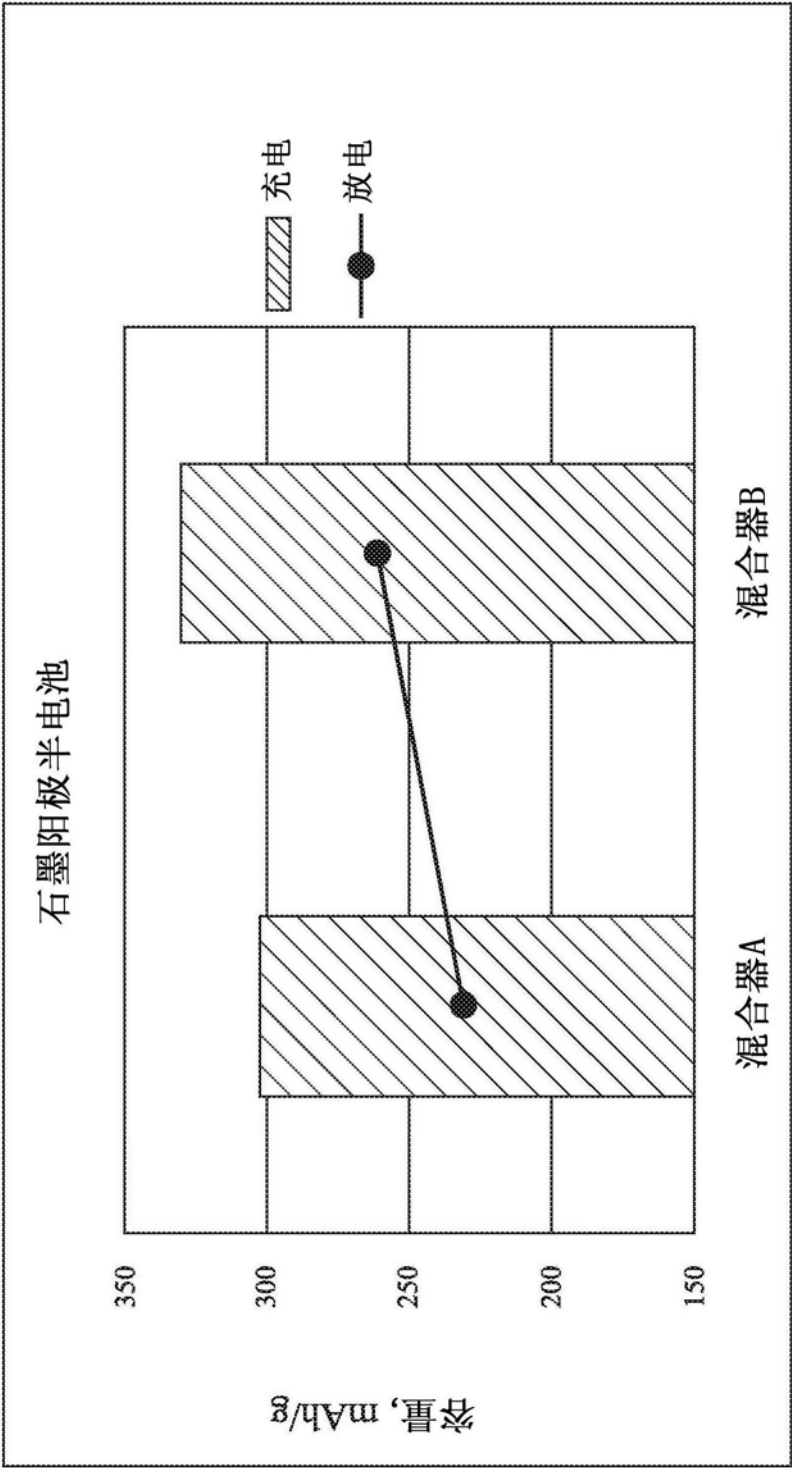


图9A

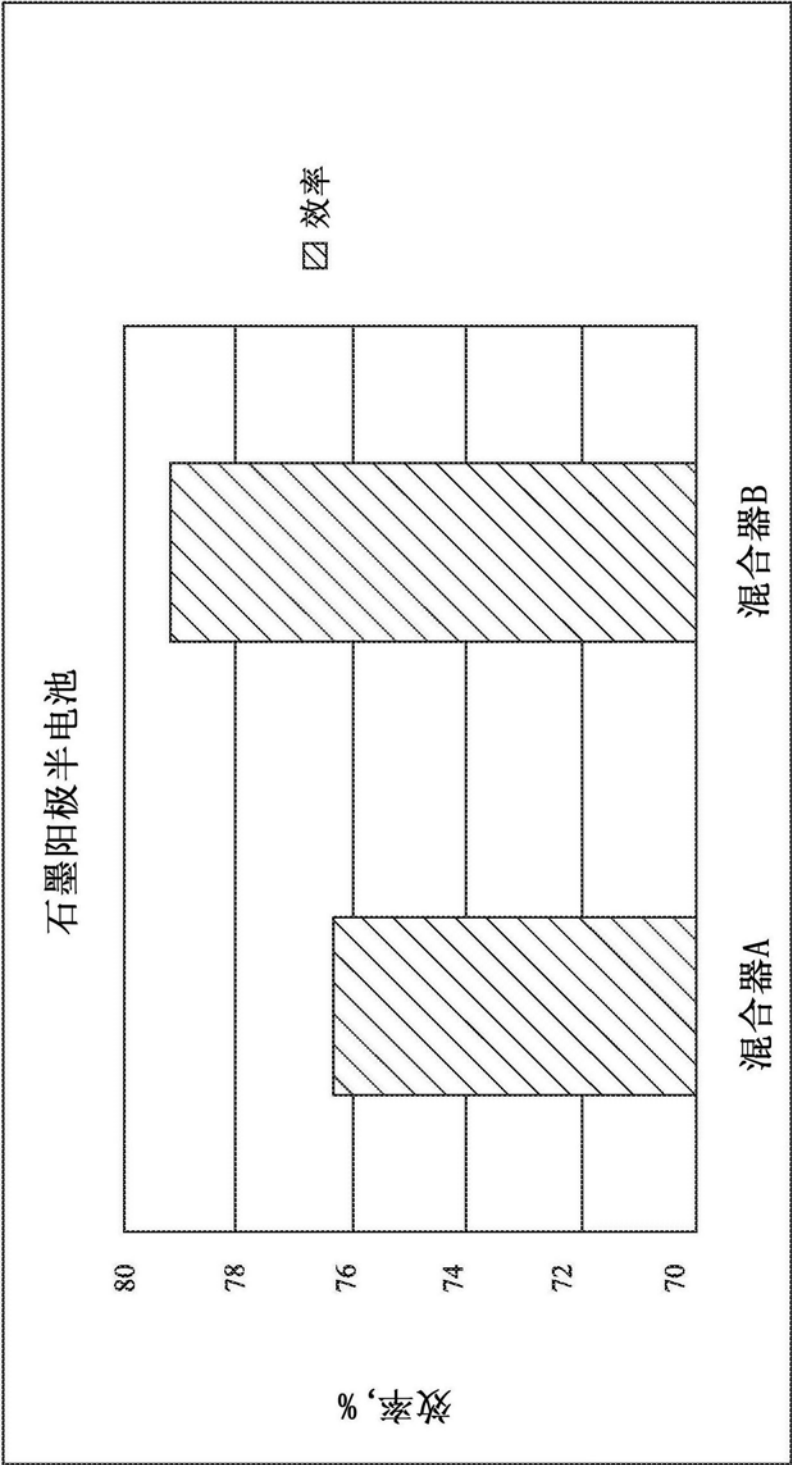


图9B

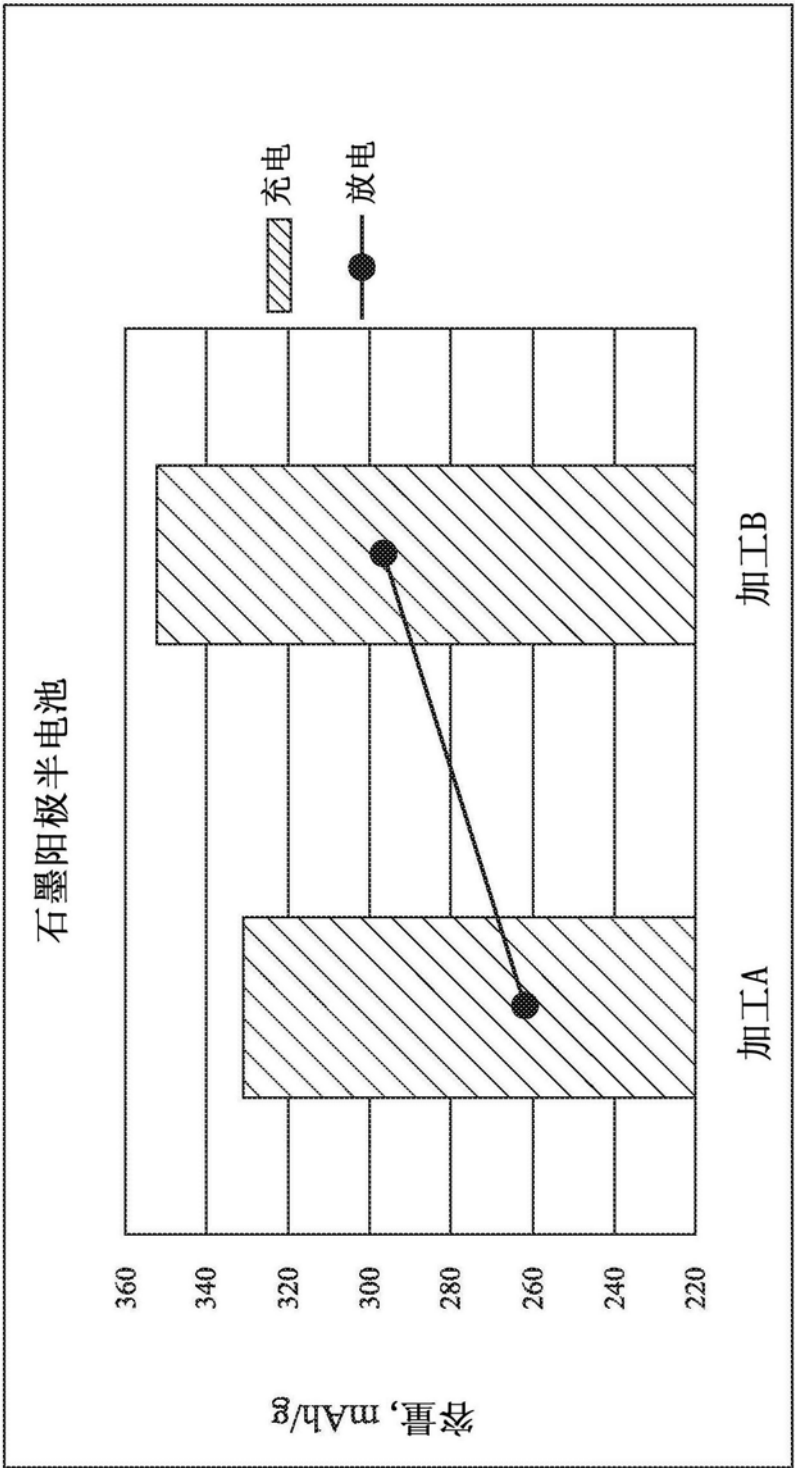


图10A

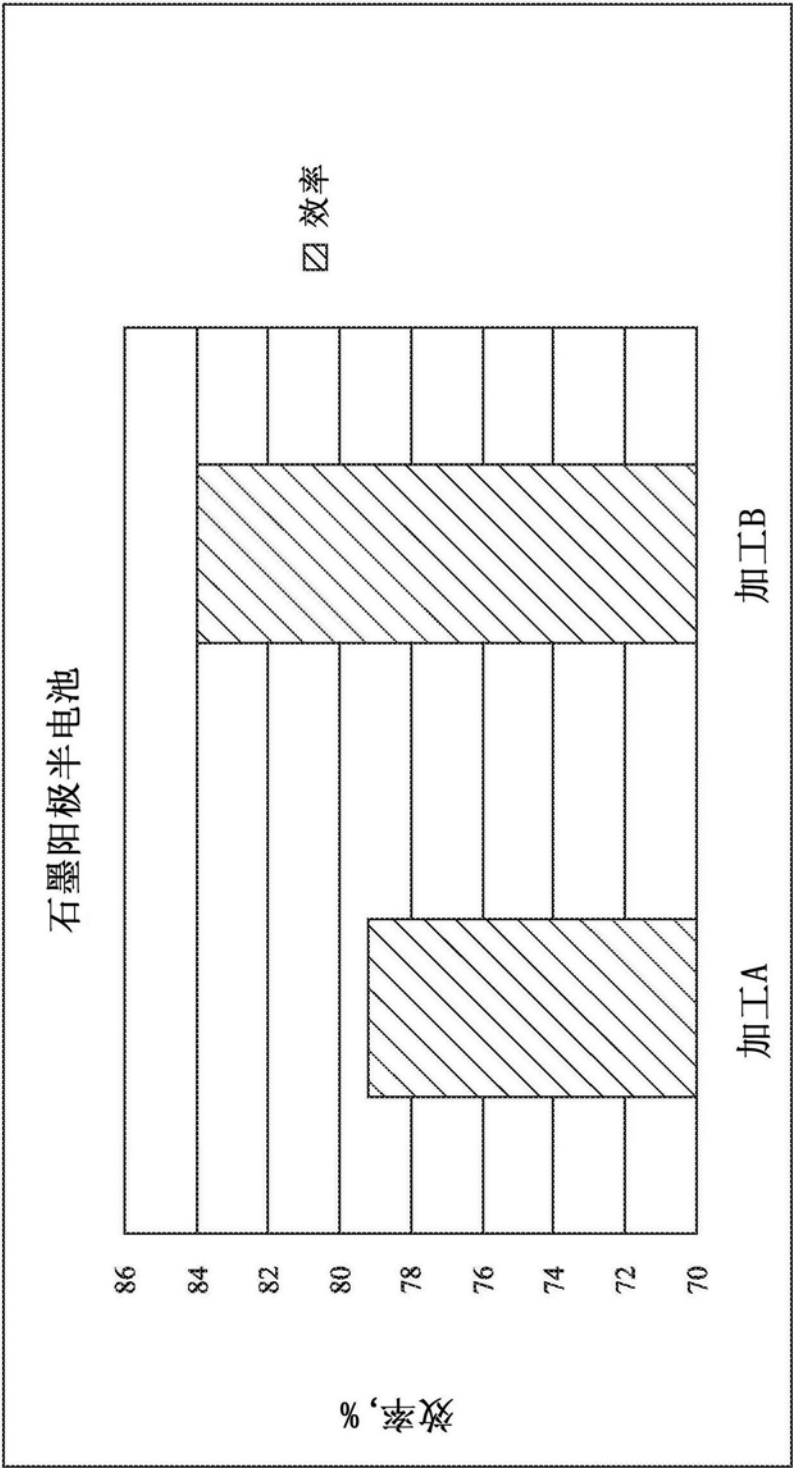


图10B

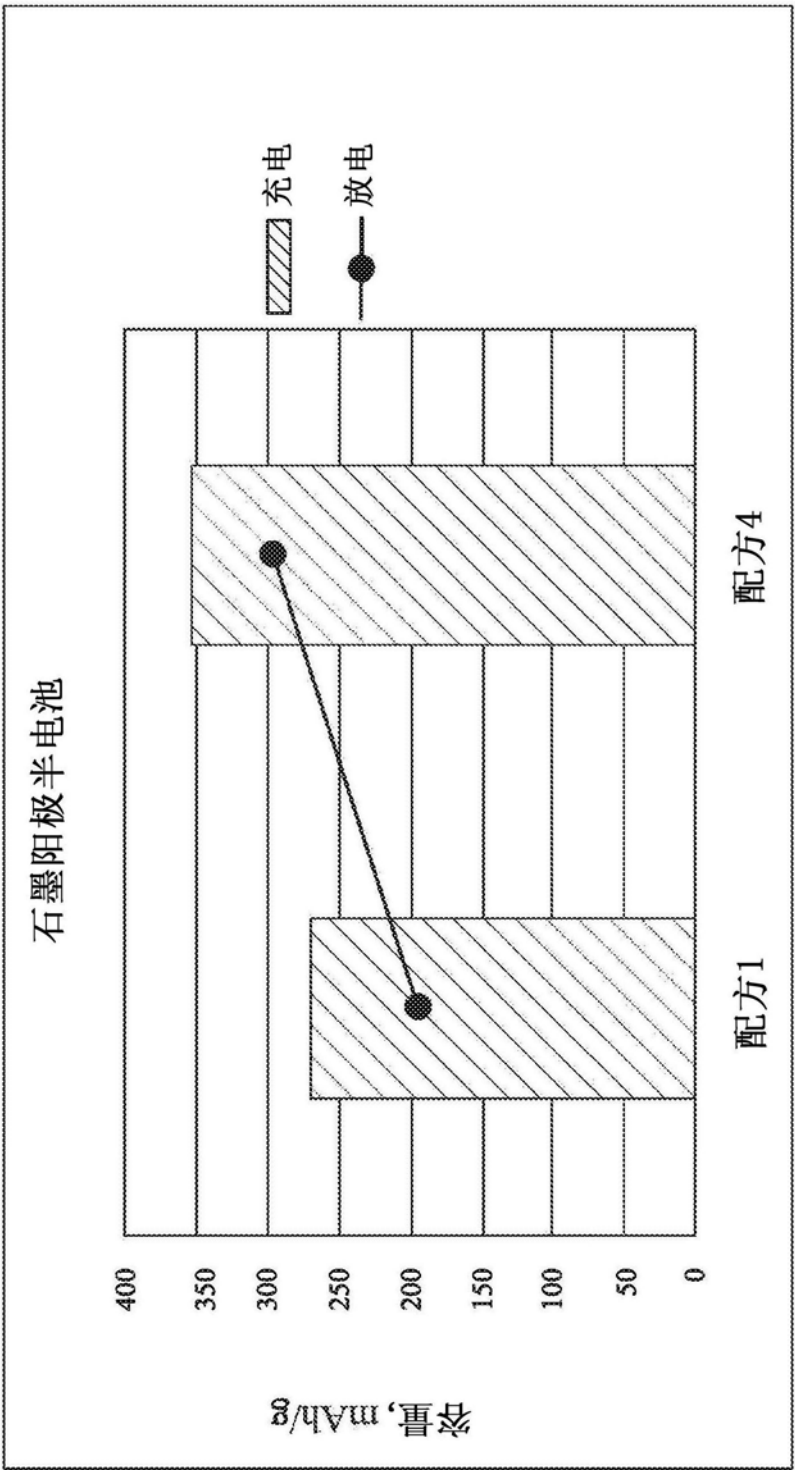


图11A

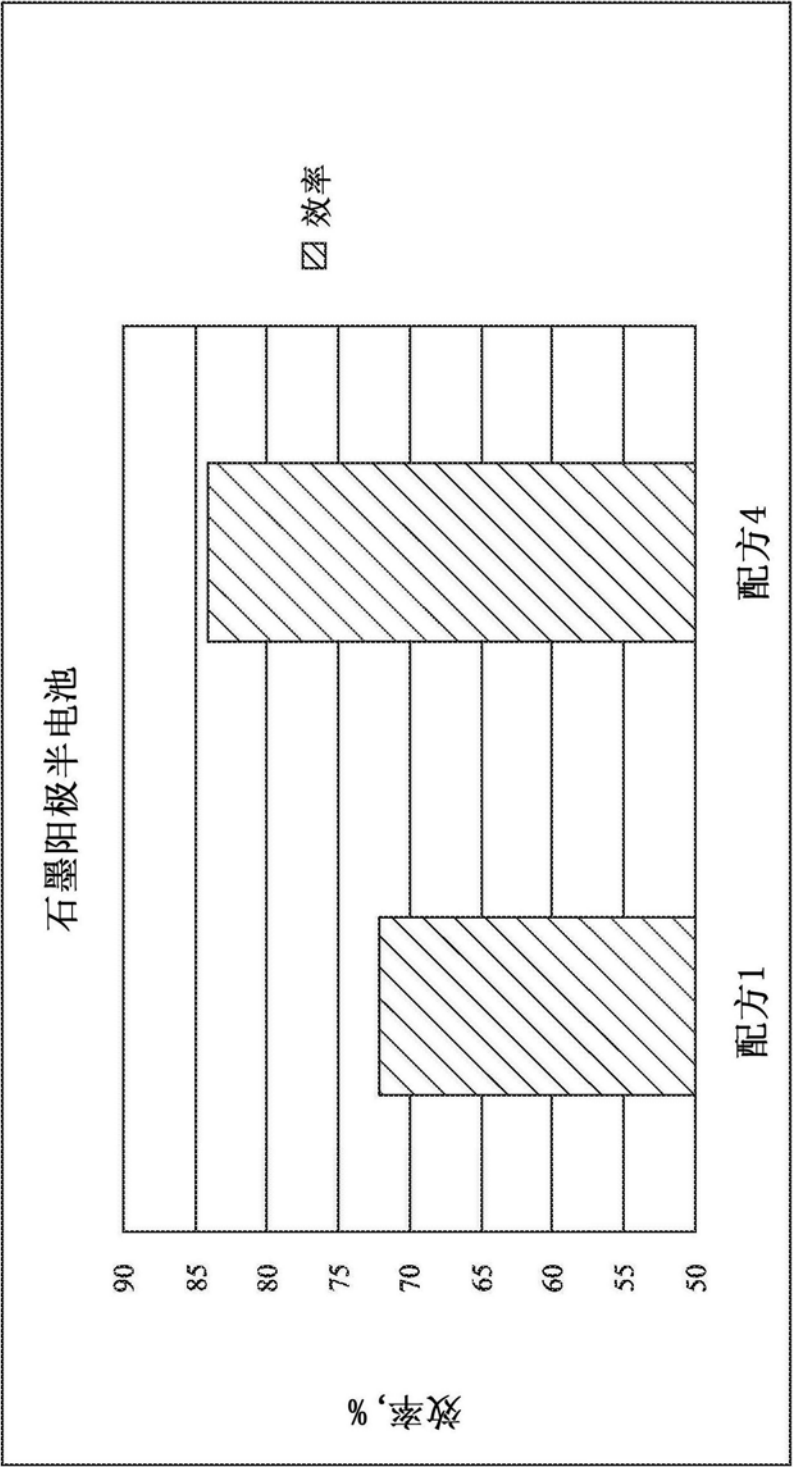


图11B

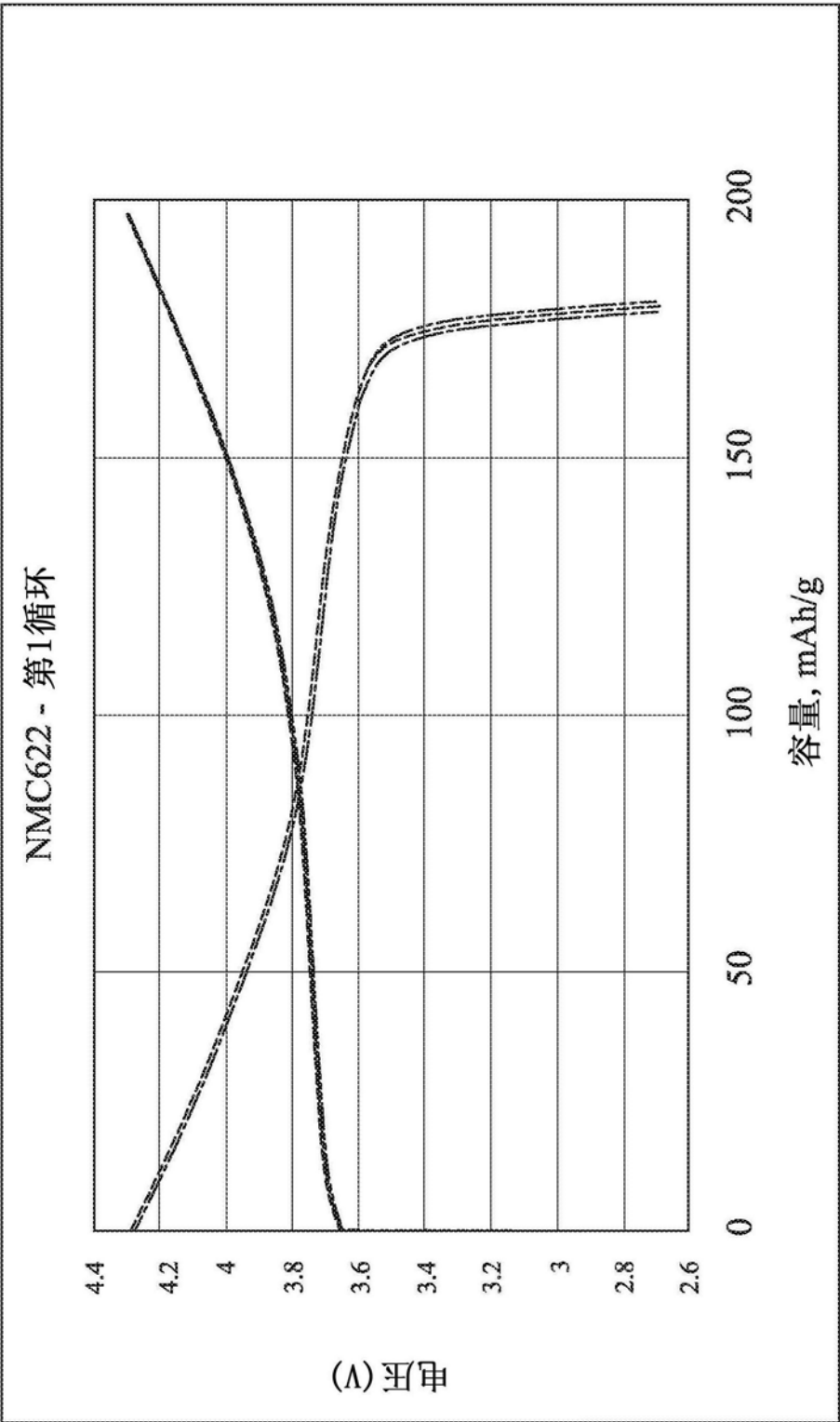


图12

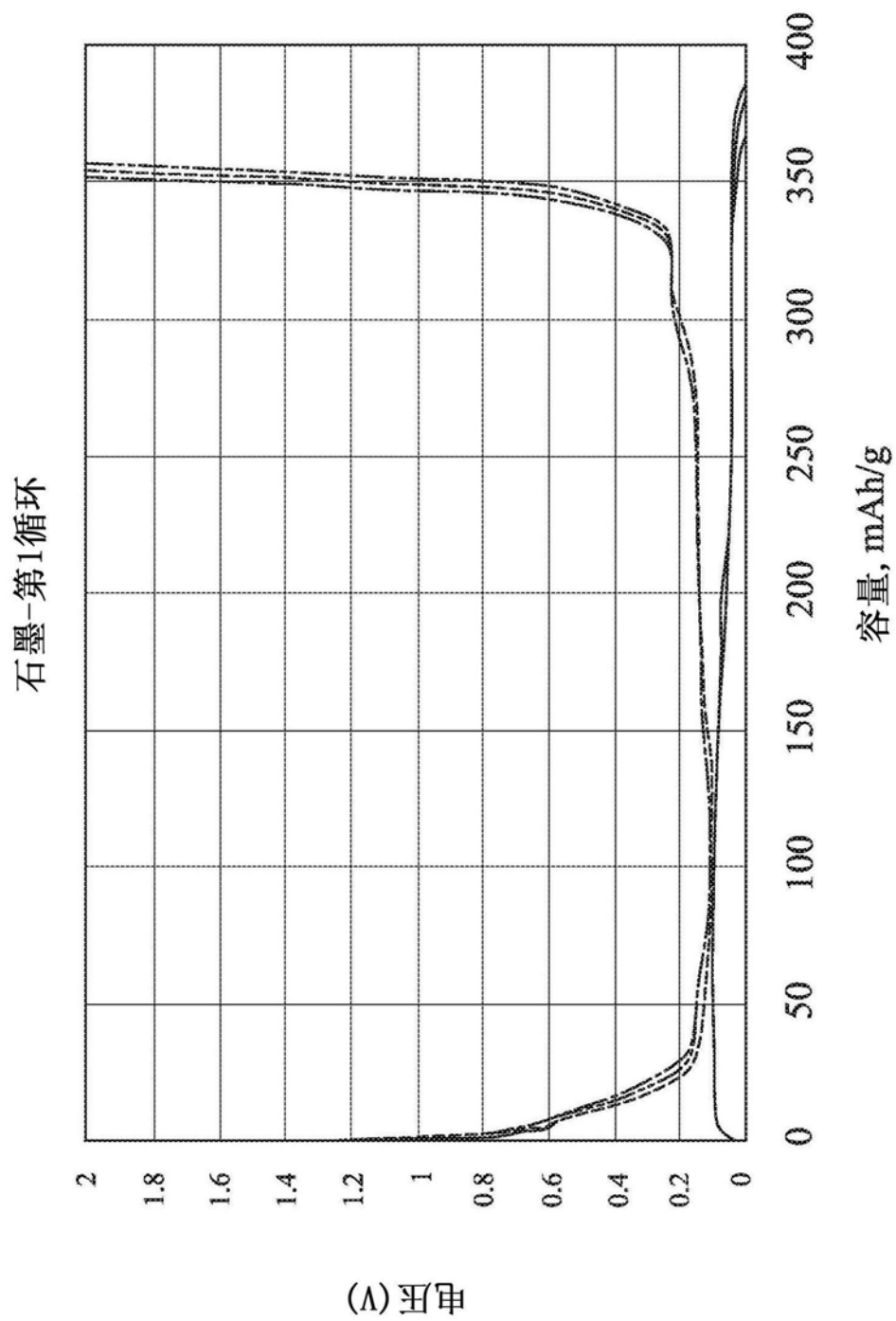


图13

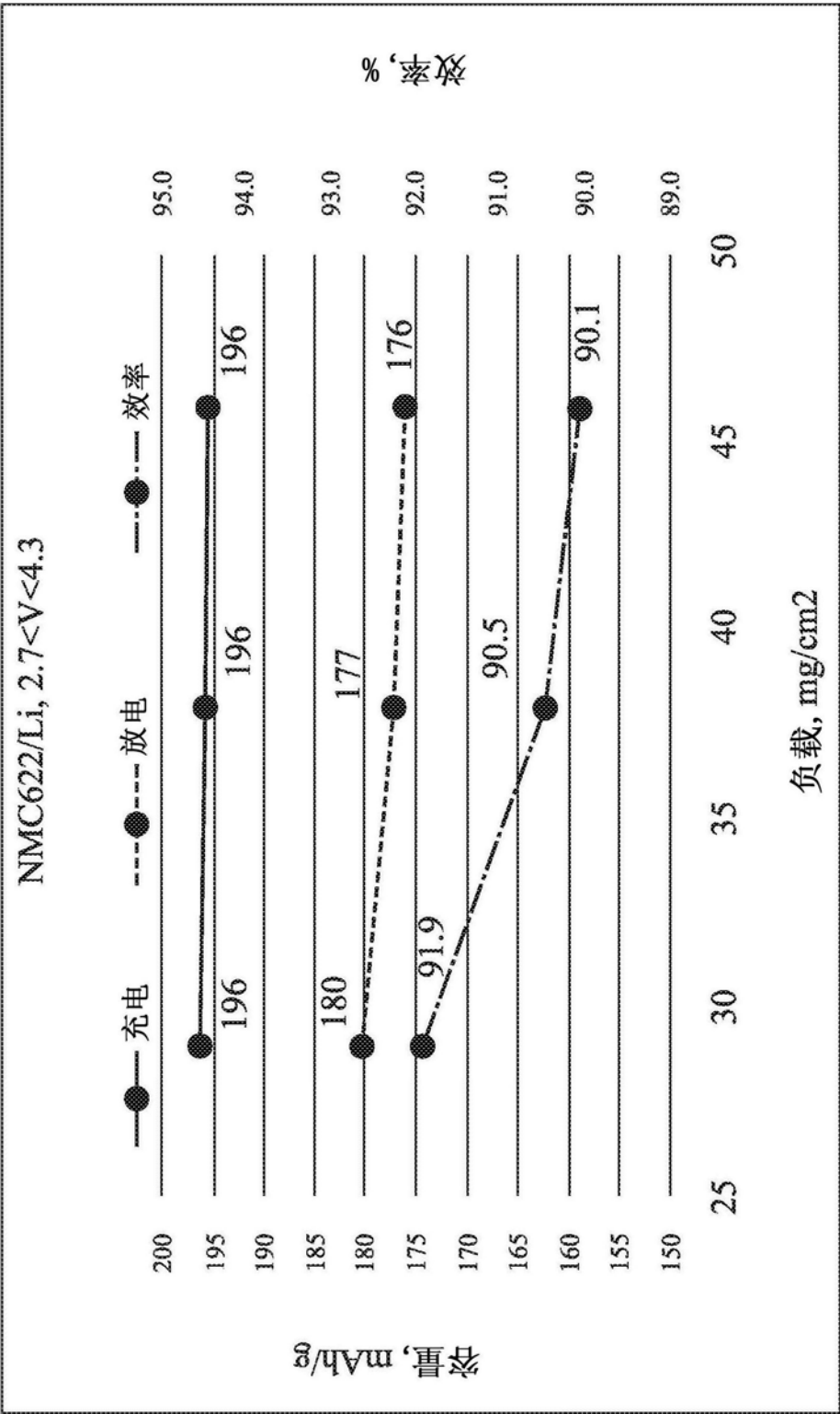


图14

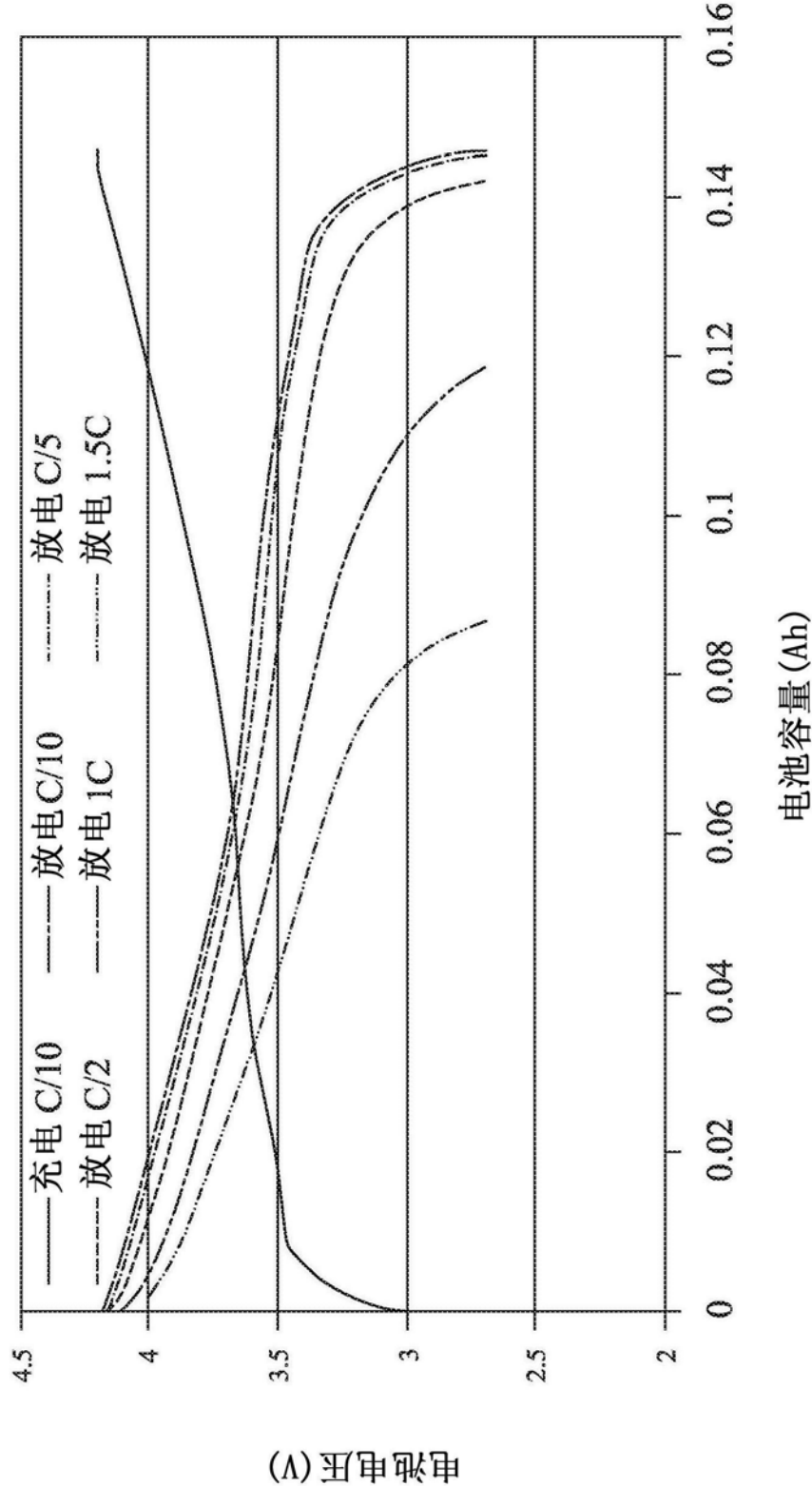


图15A

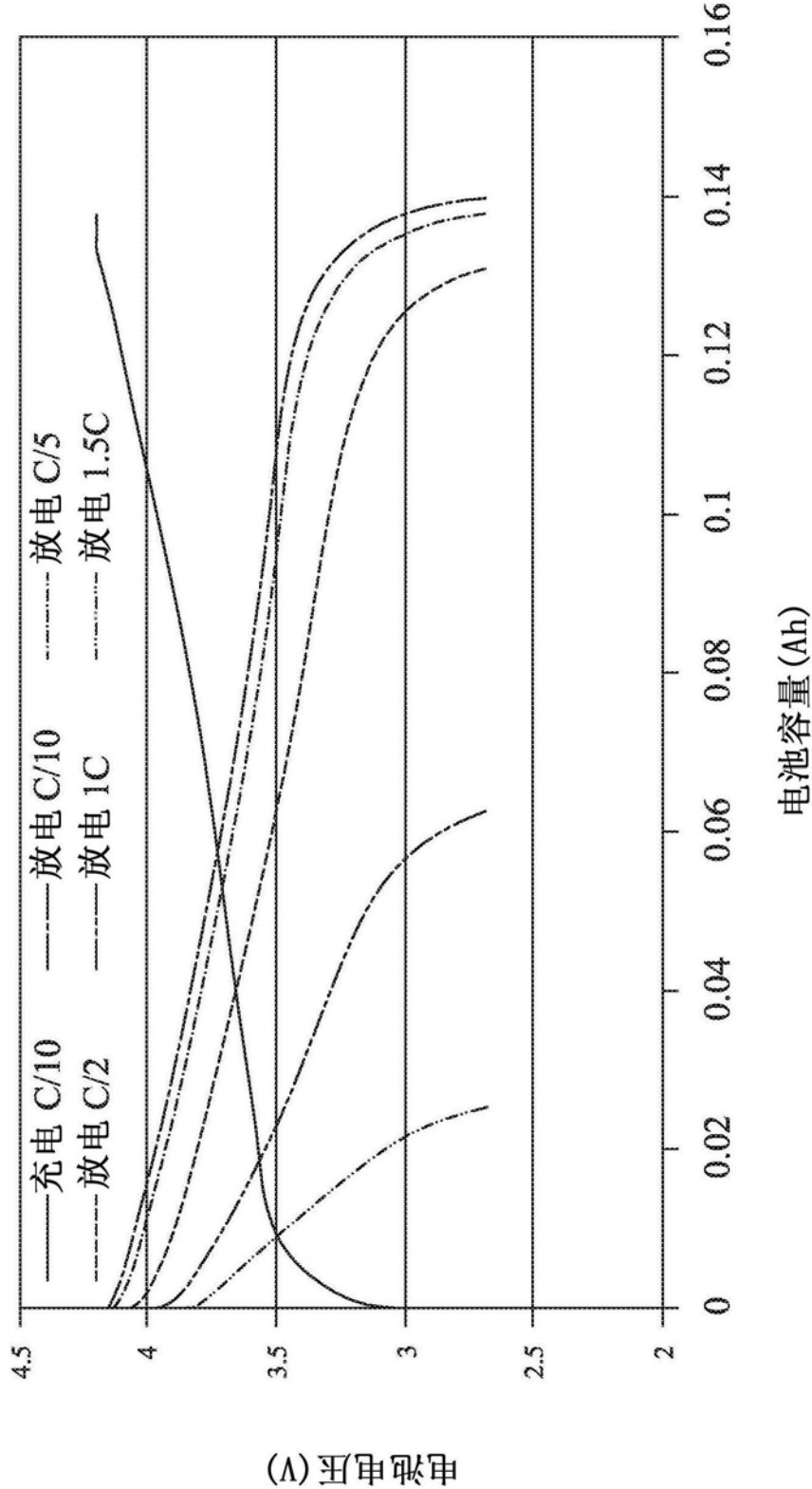


图15B

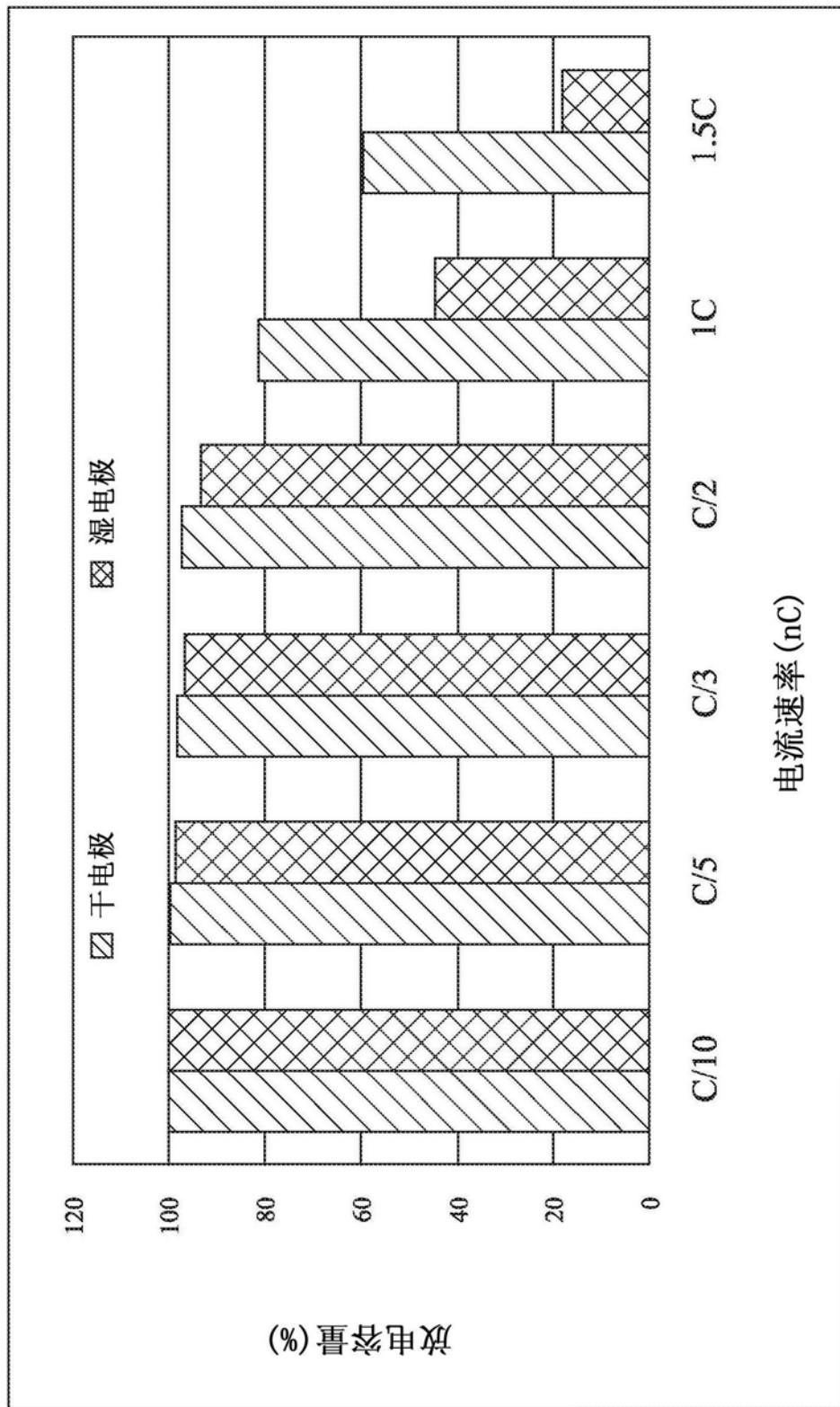


图16

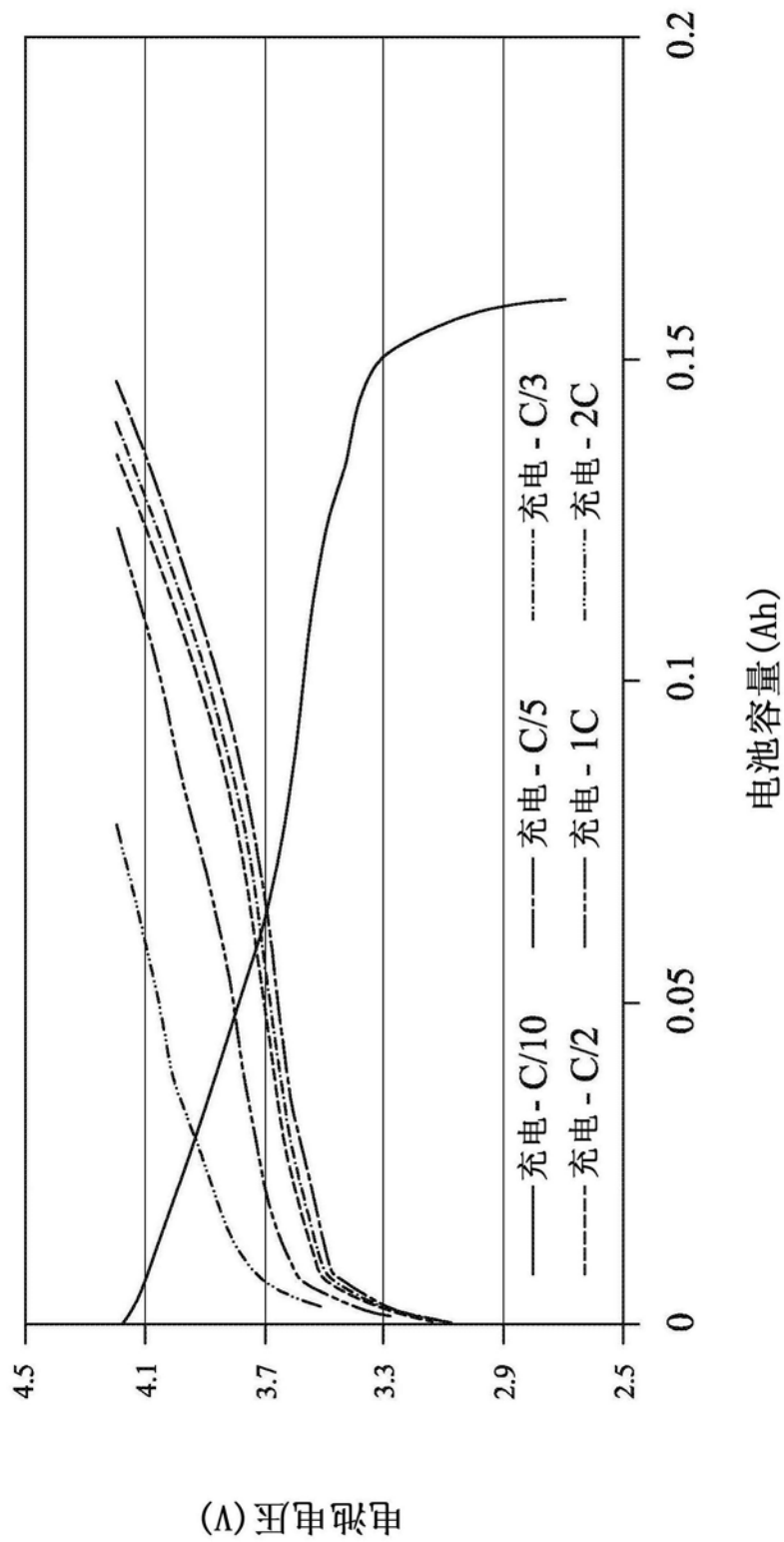


图17A

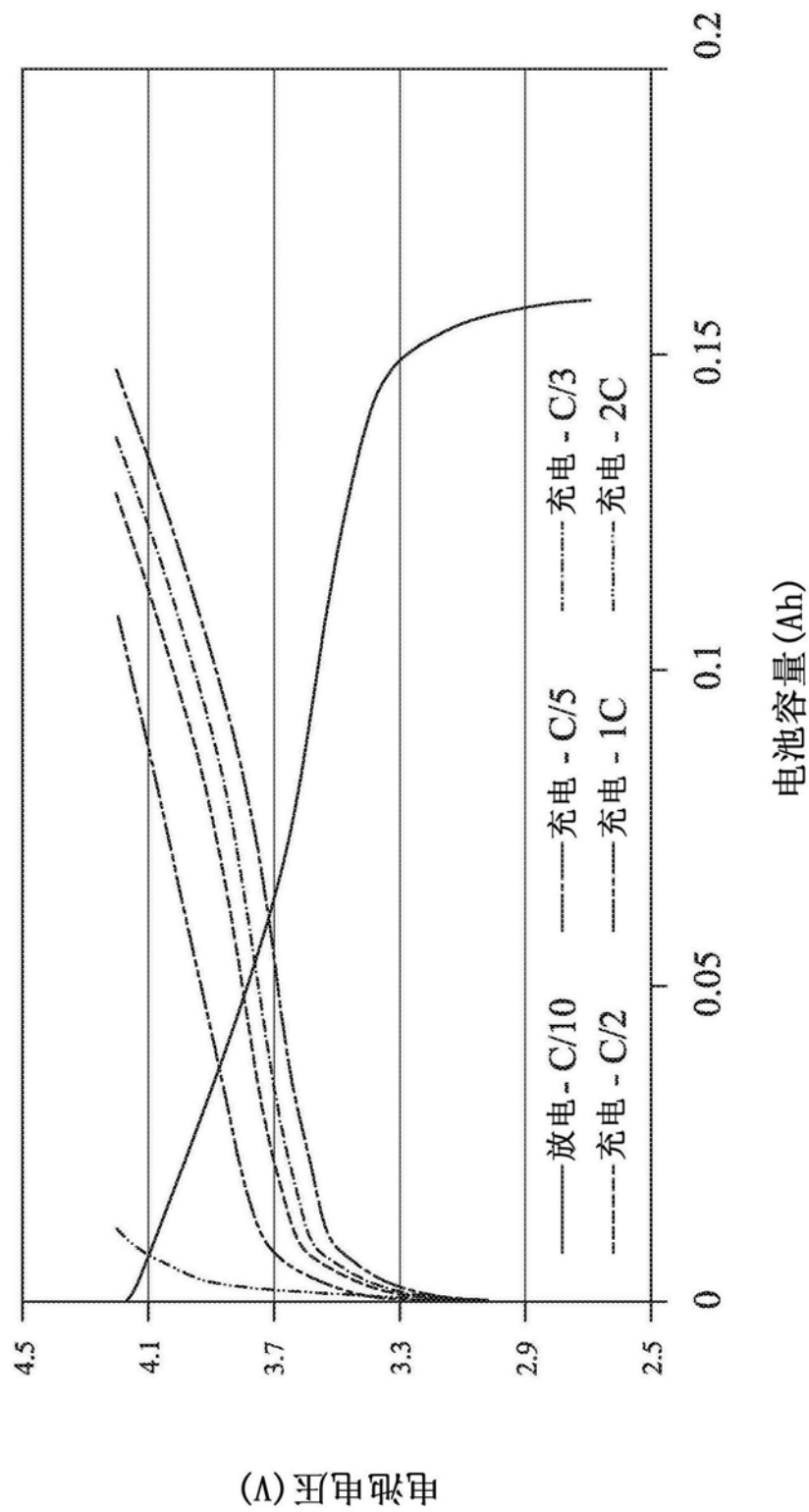


图17B

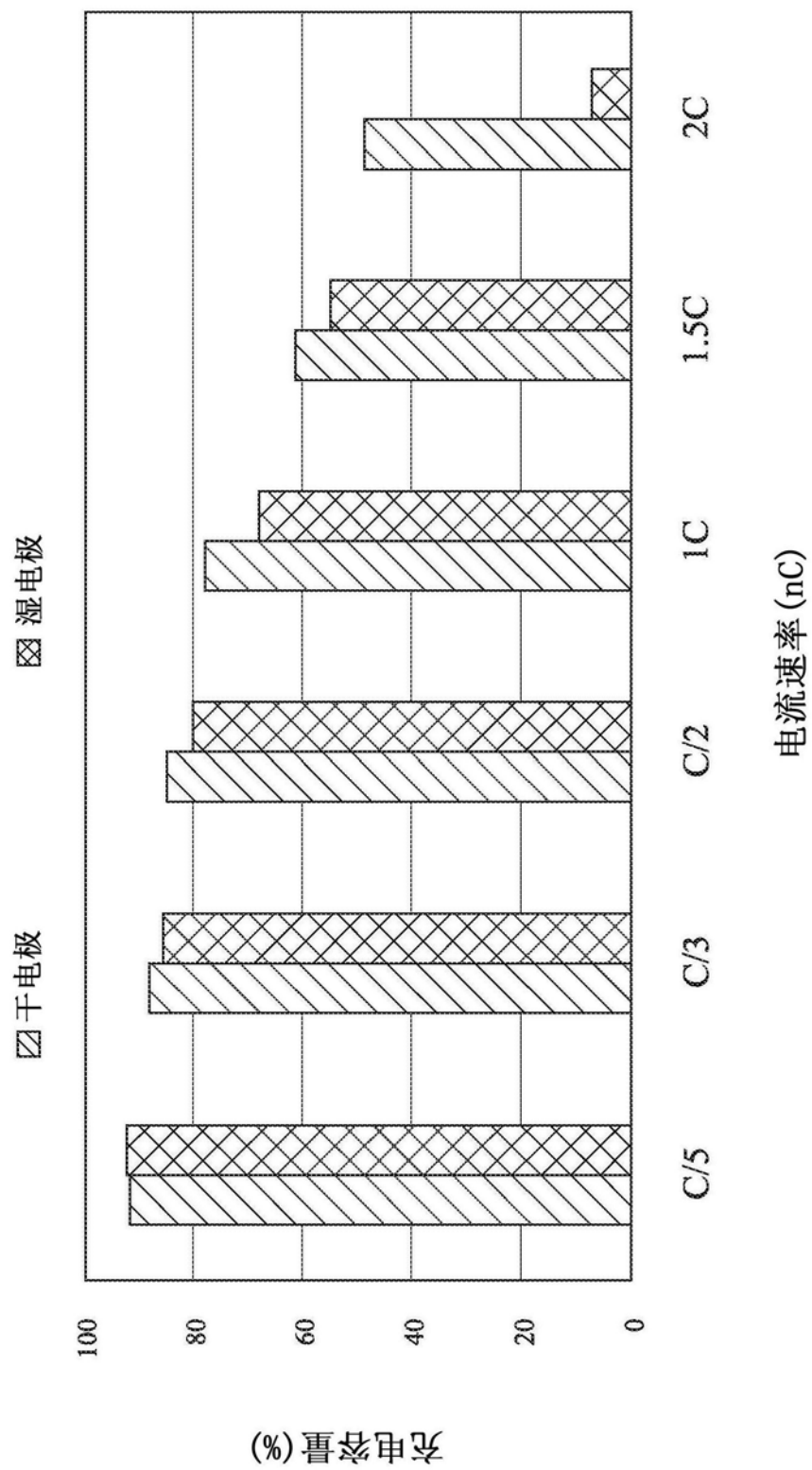


图18

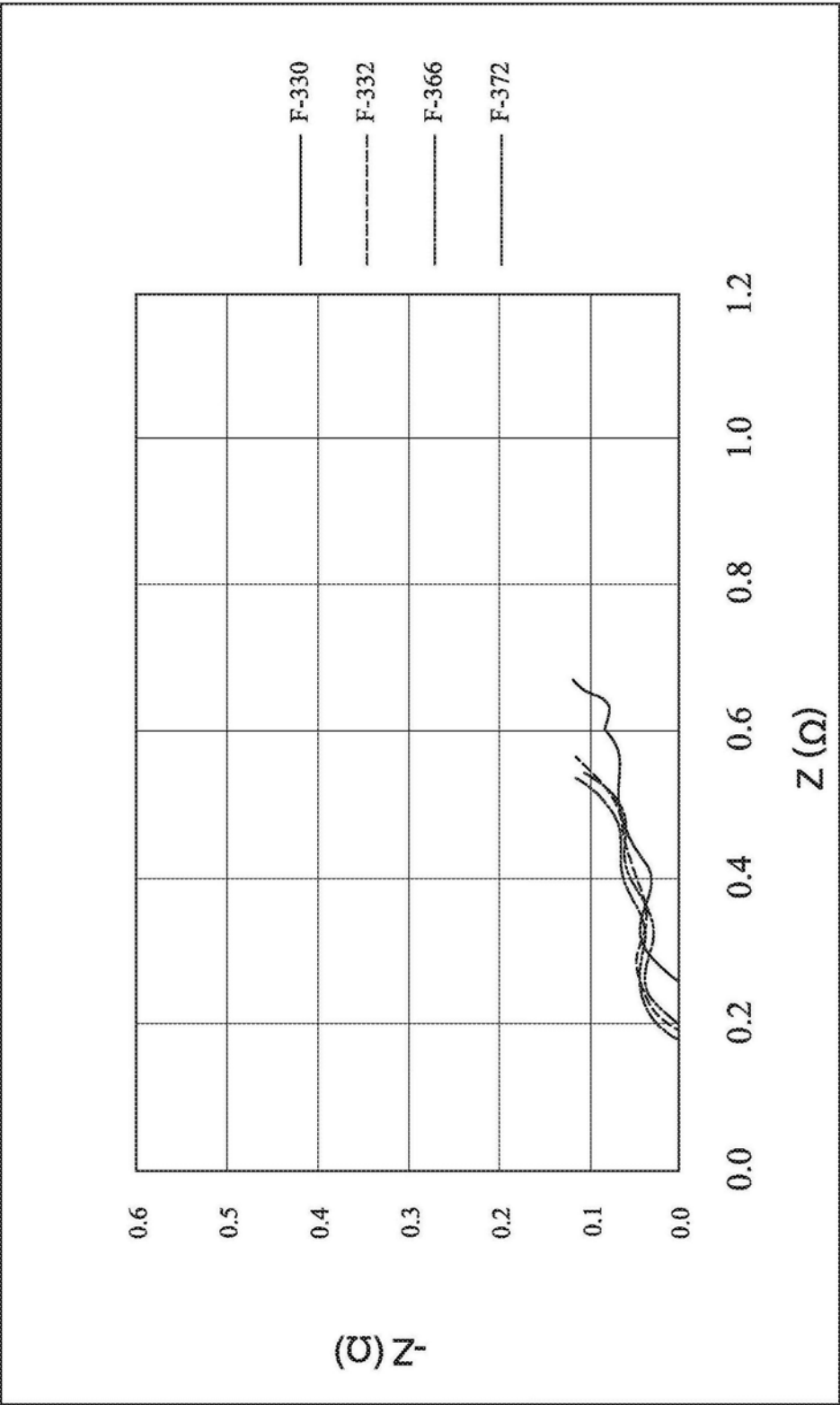


图19A

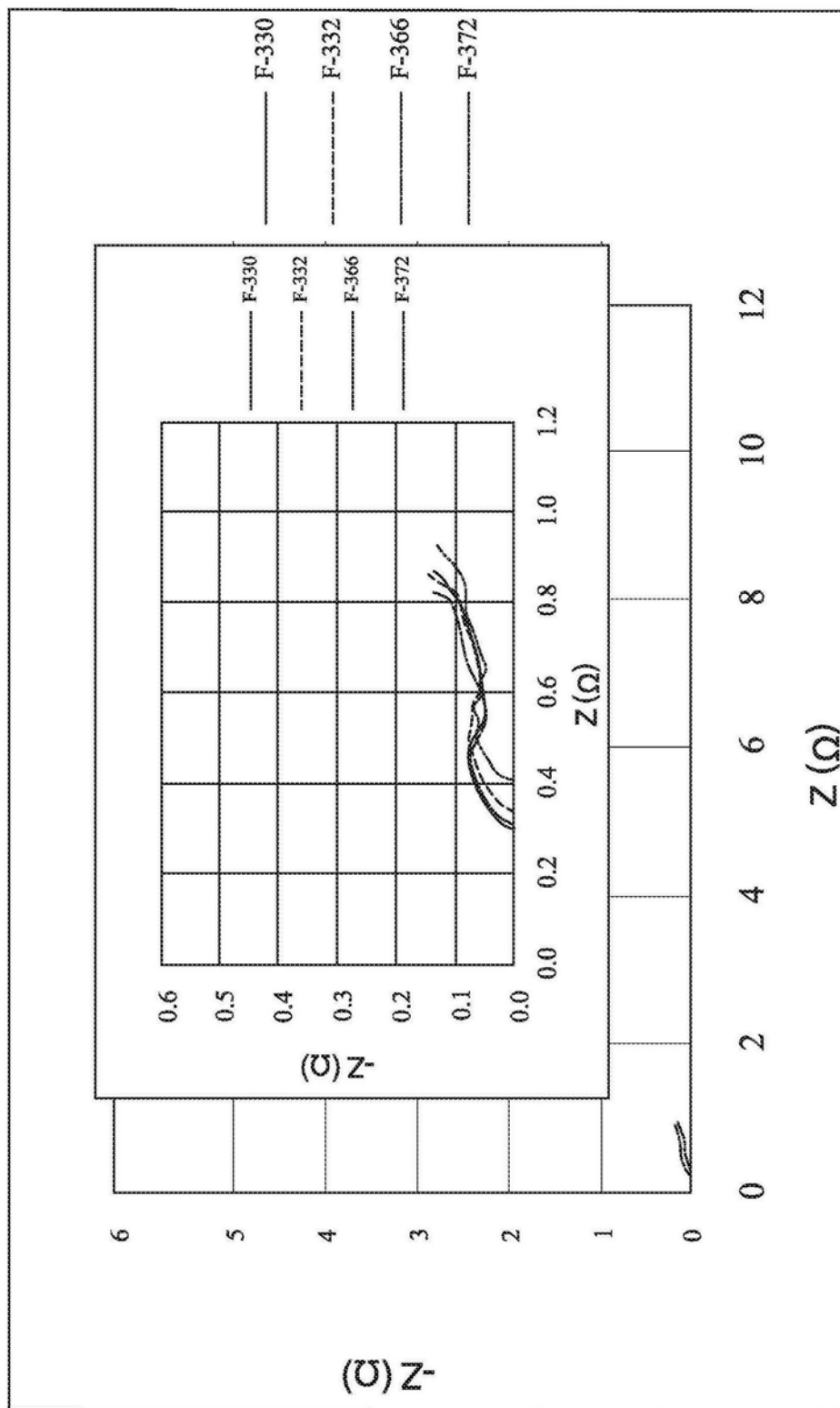


图19B

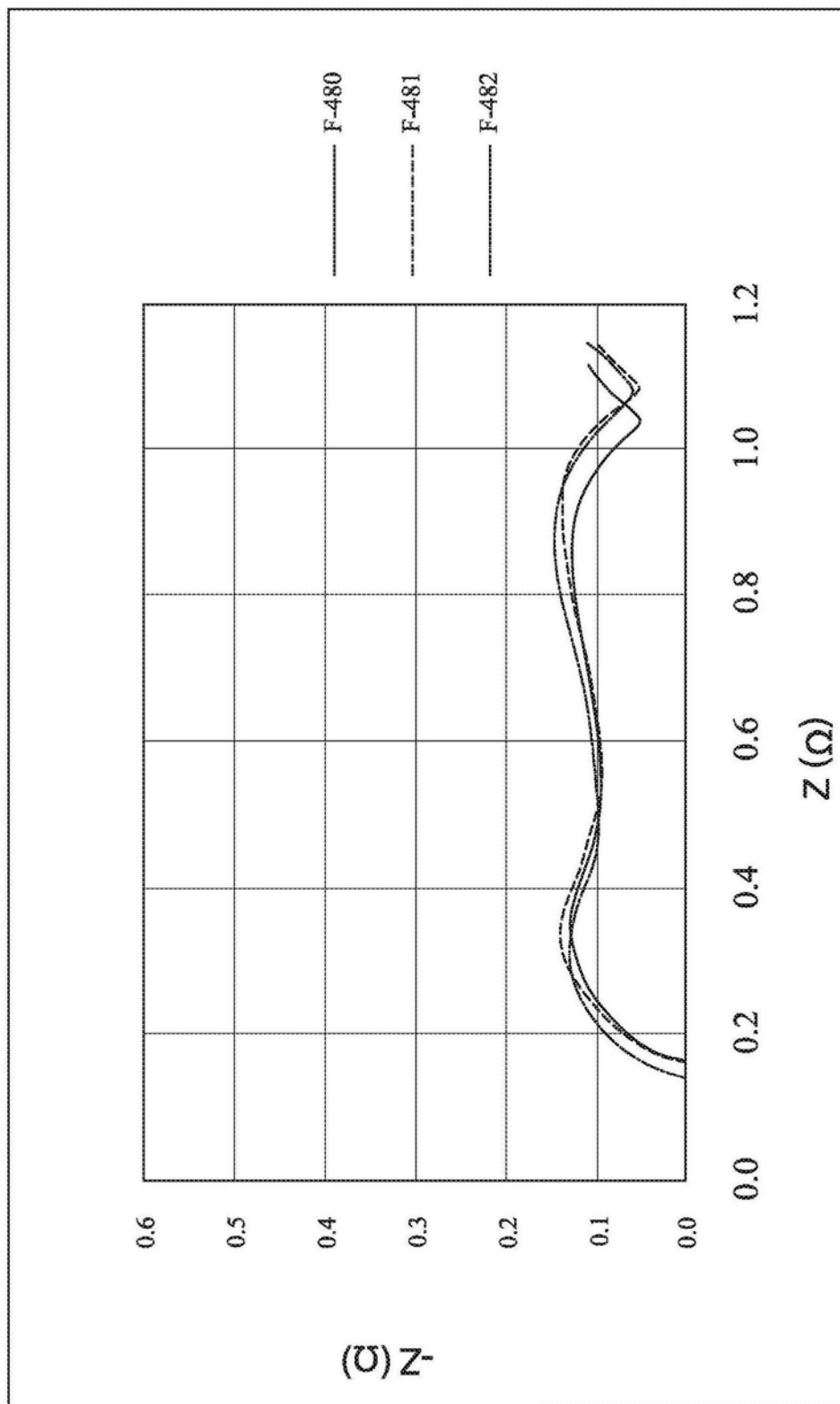


图19C

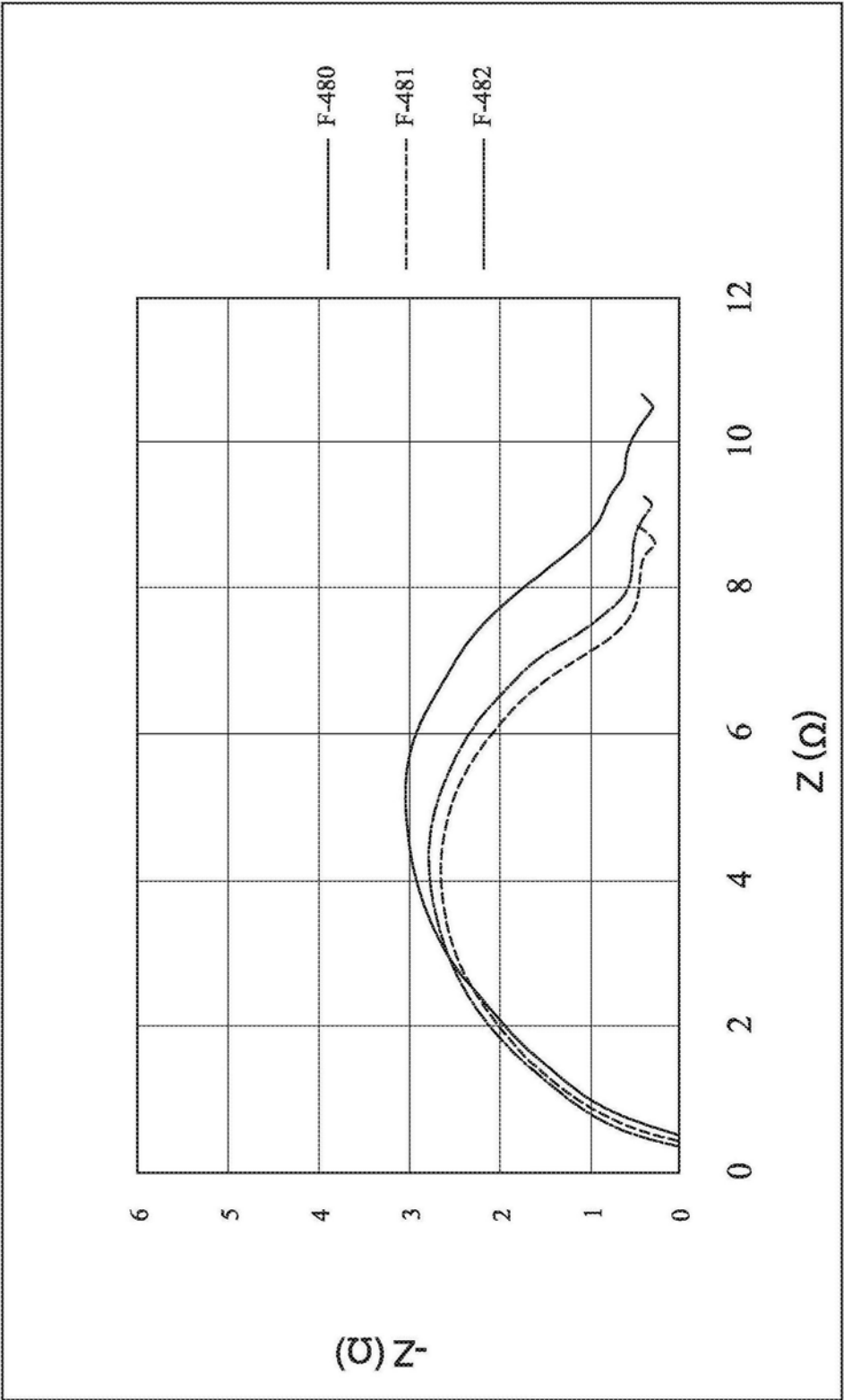


图19D

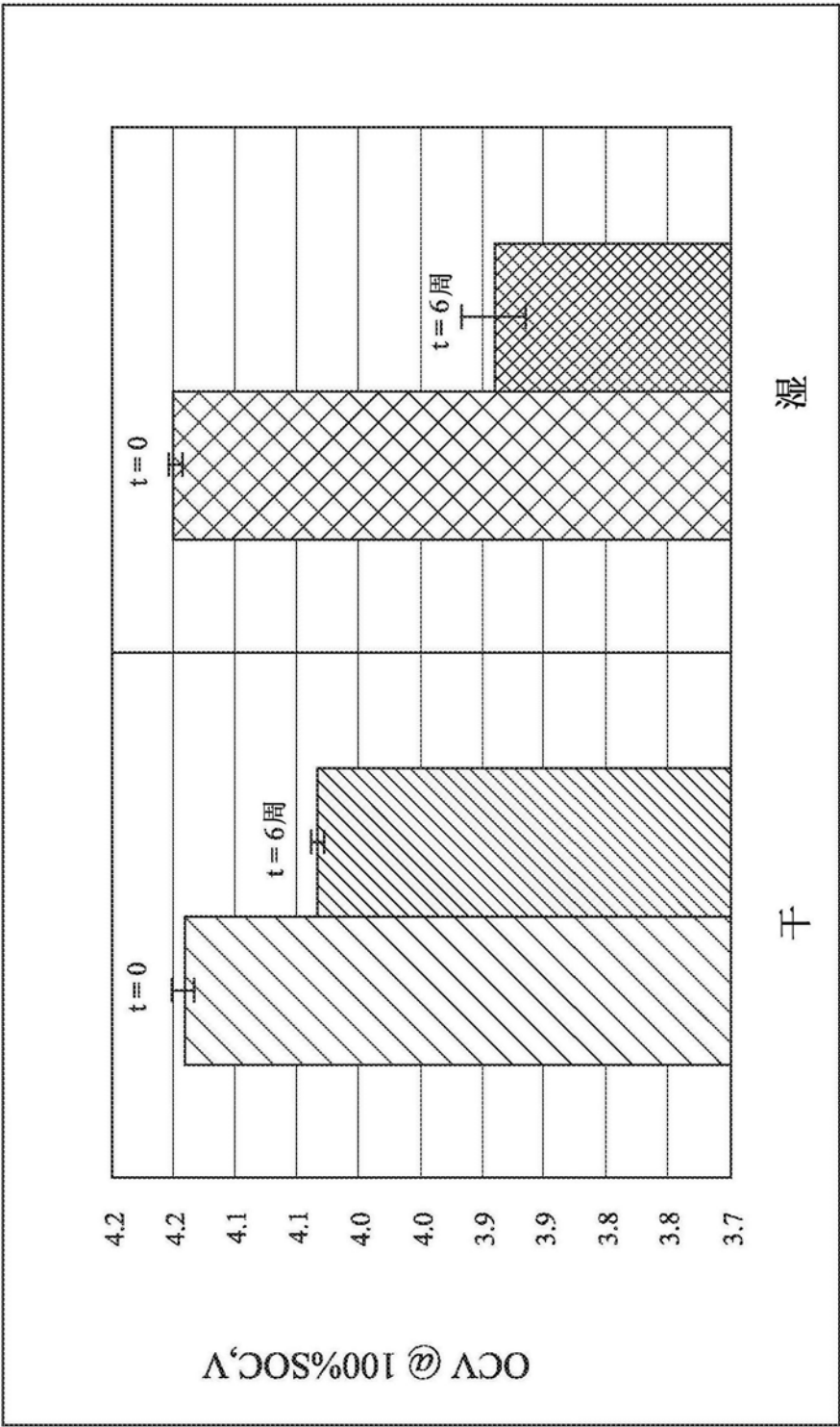


图20

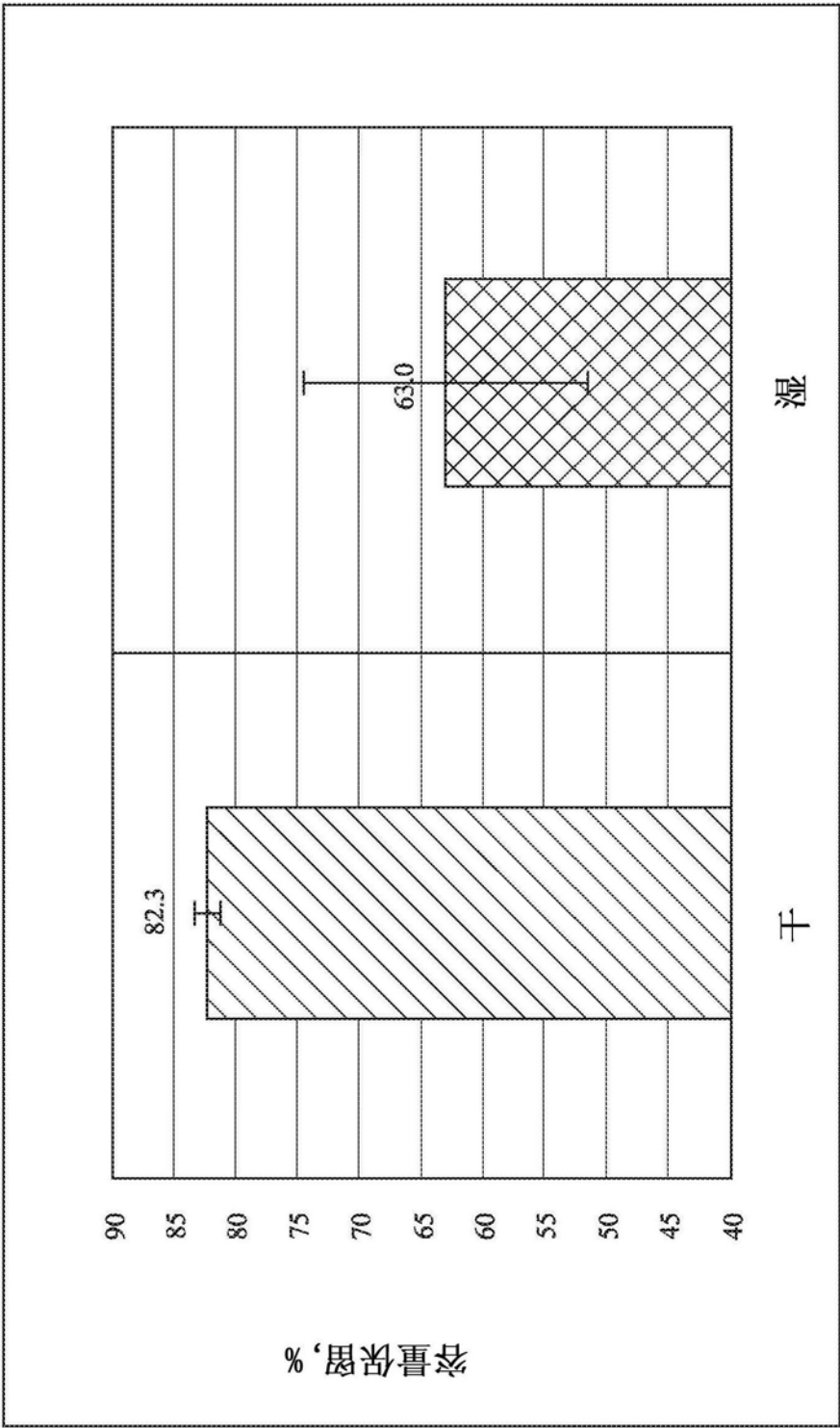


图21

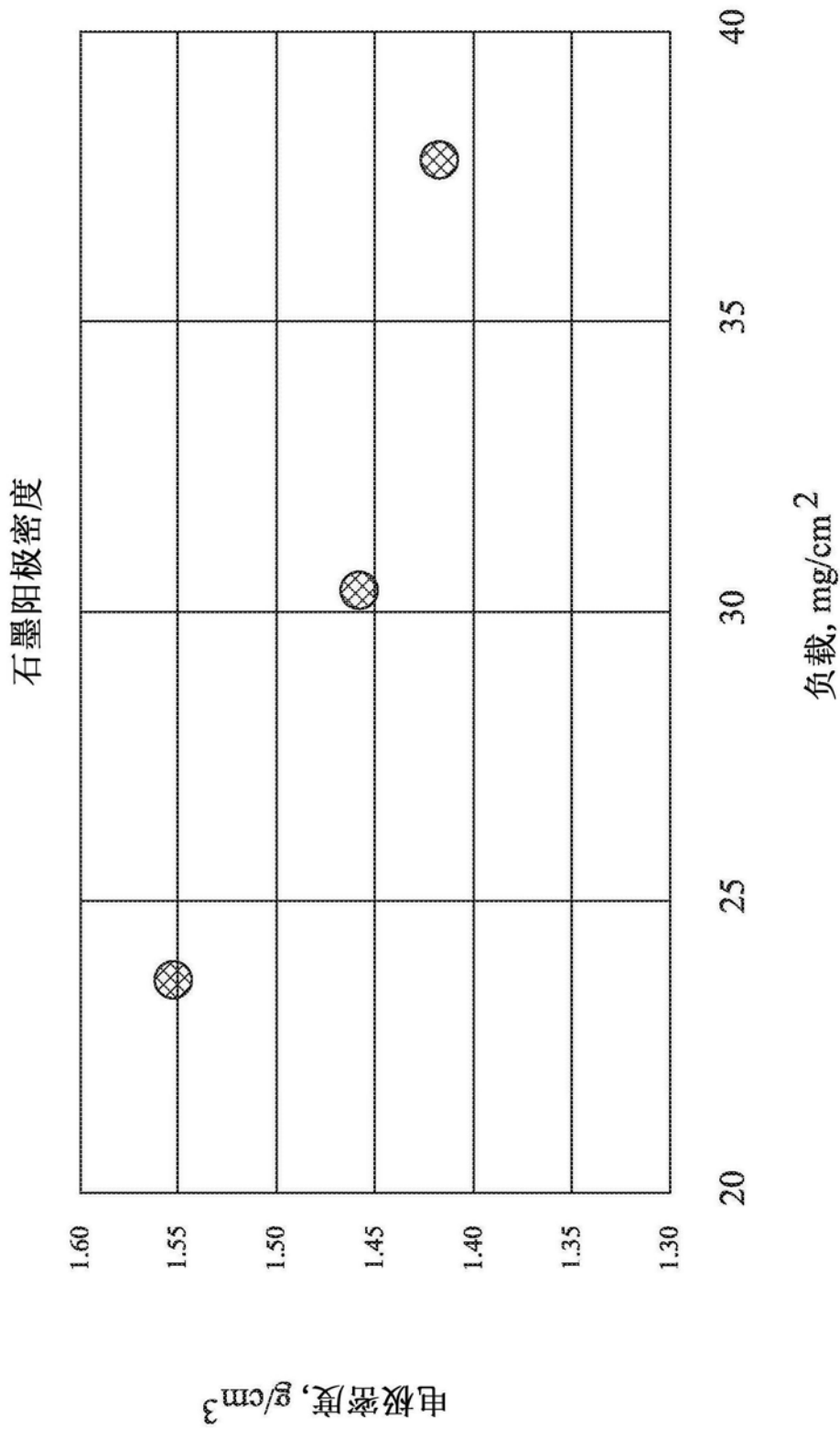


图22

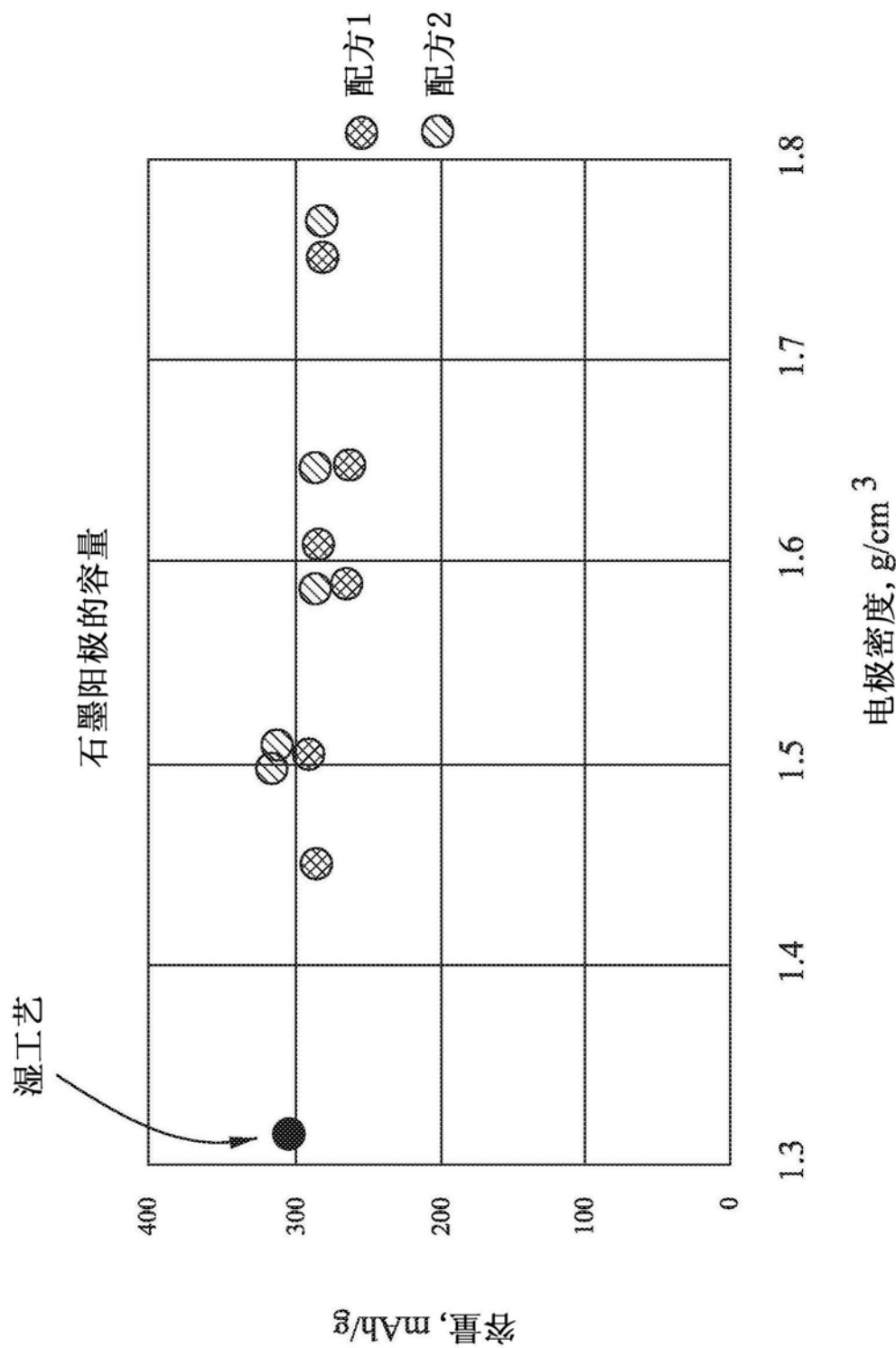


图23

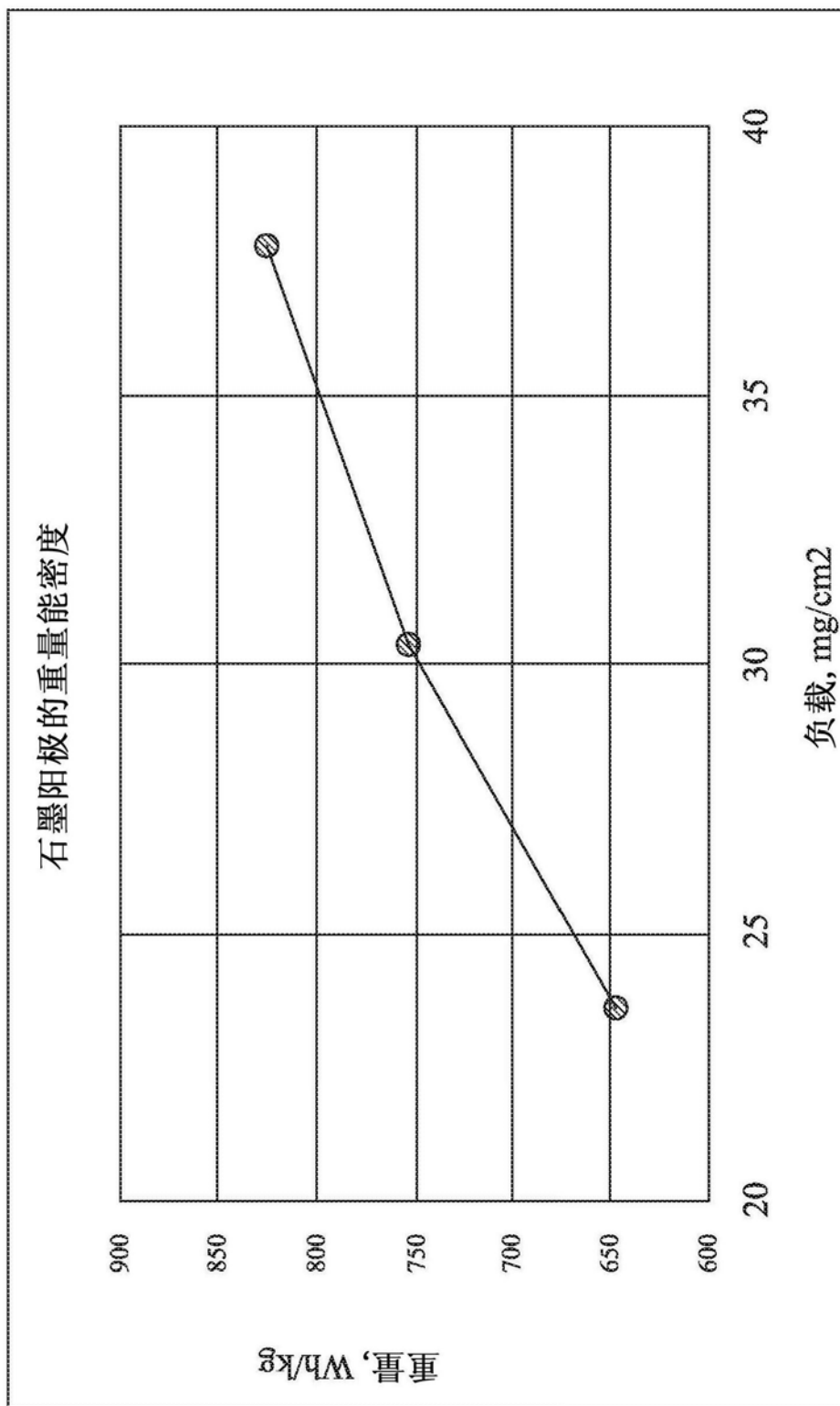


图24A

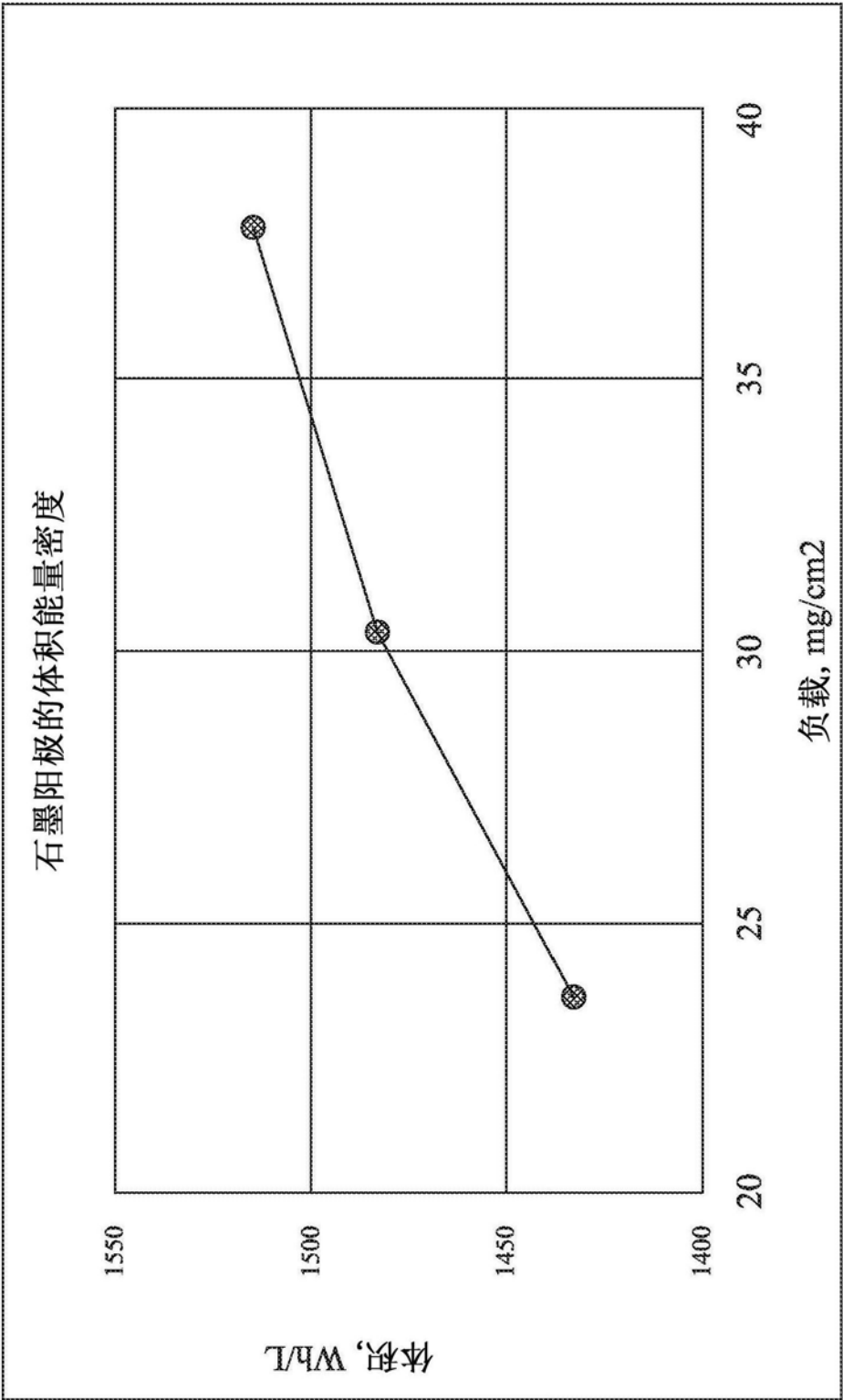


图24B