



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112242552 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 15

(21) 申请号 202010691014.8

(22) 申请日 2020.07.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112242552 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(30) 优先权数据
16/514633 2019.07.17 US

(73) 专利权人 通用汽车环球科技运作有限责任
公司
地址 美国密执安州

(72) 发明人 肖兴成 刘津 蔡梅 何美楠
王宏亮

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

专利代理师 徐厚才 杨思捷

(51) Int.Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/46 (2006.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

(56) 对比文件

US 2016240831 A1, 2016.08.18

US 2014170465 A1, 2014.06.19

审查员 郭春亮

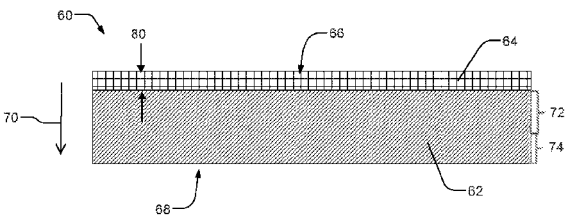
权利要求书2页 说明书20页 附图11页

(54) 发明名称

用于电化学电池的锂合金基电极及其制造
方法

(57) 摘要

本申请涉及用于电化学电池的锂合金基电极及其制造方法。根据本公开各个方面的负电极包括负极电活性材料和层。所述负极电活性材料包括锂-铝合金。所述层直接设置在负极电活性材料的至少一部分上并偶联至负极电活性材料。所述层包含阳极氧化铝并具有多个孔。本公开还提供包括所述负电极的电化学电池。在某些方面中,所述负极电活性材料是导电的并且充当负电极集流器,使得电化学电池不含单独的负电极集流器组件。在某些方面中,所述层是离子传导性的和是电绝缘的并且充当隔离件,使得电化学电池不含单独的隔离件组件。在各个方面中,本公开还提供了制造所述负电极的方法。



1. 负电极,其包括:
包含锂-铝合金的负极电活性材料;和
直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料的层,所述层包含阳极氧化铝、包含多个孔并进一步包含锂;
其中所述负极电活性材料限定主体;并且
所述层包括设置在所述主体的第一侧上的第一层和设置在与所述主体的所述第一侧相对的所述主体的第二侧上的第二层。
2. 根据权利要求1所述的负电极,其中所述主体限定锂浓度梯度,使得最高锂摩尔浓度设置在所述主体的与所述层相邻的区域中。
3. 根据权利要求1所述的负电极,其中所述主体基本上由所述锂-铝合金、锂、铝和电解质组成。
4. 根据权利要求1所述的负电极,其中
所述层具有大于或等于20%至小于或等于50%的孔隙率;以及
所述主体具有小于或等于15%的孔隙率。
5. 根据权利要求1所述的负电极,其中:
所述层具有小于或等于10微米的厚度;以及
所述多个孔中的至少一部分孔连续延伸穿过所述层直到所述负极电活性材料。
6. 电化学电池,其包括:
包含正极电活性材料的正电极;
负电极,其包括
包含锂-铝合金的负极电活性材料;和
直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料的层,所述层包含阳极氧化铝,包含多个孔,包含锂,并且是电绝缘的;和
电解质,所述电解质设置在所述正电极和所述负电极之间,使得所述电解质的一部分设置在所述层的所述多个孔内;
其中所述负极电活性材料限定主体;并且
所述层包括设置在所述主体的第一侧上的第一层和设置在与所述主体的所述第一侧相对的所述主体的第二侧上的第二层。
7. 根据权利要求6所述的电化学电池,其中所述层具有大于或等于5微米的厚度,并且被配置为充当隔离件,使得所述电化学电池不含单独的隔离件组件。
8. 根据权利要求6所述的电化学电池,进一步包括设置在所述正电极和所述负电极的所述层之间的聚合物膜隔离件,所述聚合物膜隔离件是离子传导性的和是电绝缘的。
9. 根据权利要求6所述的电化学电池,其中所述电解质包括以下之一:
(i) 包含高氯酸锂的盐和非水性溶剂;
(ii) 包含双(氟磺酰基)亚胺锂、双(三氟甲磺酰基)亚胺锂、或者双(氟磺酰基)亚胺锂和双(三氟甲磺酰基)亚胺锂的组合的盐和水性、非水性或混合溶剂;或
(iii) 包含六氟磷酸锂的盐和包含碳酸氟代亚乙酯的添加剂或共溶剂。
10. 根据权利要求6所述的电化学电池,进一步包括电连接到所述正电极的正电极集流器,其中所述负电极的负极电活性材料被配置为充当负电极集流器,使得所述电化学电池

不含单独的负电极集流器组件。

11. 根据权利要求10所述的电化学电池,其中所述电解质以大于或等于10重量%至小于或等于12重量%存在于所述电化学电池中。

12. 制造负电极的方法,所述方法包括:

提供包含铝的电极前体;

阳极化所述电极前体的第一表面以形成层,所述层包含铝氧化物;和

锂化所述电极前体的所述铝的至少一部分以形成包含锂-铝合金的负极电活性材料,所述层直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料,并且所述层进一步包含锂;

其中所述阳极化促进形成多个孔;和

其中所述层是第一层并且所述阳极化进一步包括阳极化所述电极前体的第二表面以形成包含所述铝氧化物的第二层。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述电极前体基本上由所述铝组成。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述电极前体包含锂-铝合金。

15. 根据权利要求12所述的方法,进一步包括在所述阳极化之前粗糙化所述电极前体的所述第一表面。

16. 根据权利要求12所述的方法,其中所述阳极化包括卷到卷处理并且所述锂化包括卷到卷处理。

用于电化学电池的锂合金基电极及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及锂合金基电极、包括所述锂合金基电极的电化学电池(electrochemical cells)及其制造方法。

背景技术

[0002] 本部分提供了与本公开相关的背景信息,其不一定是现有技术。

[0003] 高能量密度电化学电池,例如锂离子蓄电池(batteries),可用于各种消费产品和车辆,例如混合动力或电动车辆。随着在蓄电池功率、寿命和成本方面持续实现技术进步,蓄电池驱动车辆显示出作为运输选择的前景。潜在地限制蓄电池驱动车辆的更广泛接受和使用的一个因素是潜在地有限的驾驶范围,尤其是在其中充电站还不像如今的加油站那样随处可见的早期采用阶段。希望提供能够提供更长驾驶范围和更短充电时间的蓄电池。此外,蓄电池驱动车辆通常需要在极端天气条件下工作,例如在北方冬季天气中在低温下工作。

[0004] 面对这些要求,找到满足能量和功率要求这两者的经济的蓄电池化学一直是一个挑战。长期以来一直需要这样的蓄电池,其具有避免或最小化使用昂贵金属例如钴和其它贵金属的化学,同时提供有利的功率输送、长驾驶范围和快速充电以增强蓄电池的广泛使用,尤其是在车辆中。

发明内容

[0005] 本部分提供了本公开的一般概述,而不是其全部范围或其所有特征的全面公开。

[0006] 在各个方面中,本公开提供了一种负电极(negative electrode),所述负电极包括负极电活性材料(negative electroactive material)和层。所述负极电活性材料包含锂-铝合金。所述层直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料。所述层包含阳极氧化铝(anodic aluminum oxide)并具有多个孔。

[0007] 在一个方面中,所述负极电活性材料限定主体(body)。所述层包括设置在所述主体的第一侧上的第一层和设置在与所述主体的所述第一侧相对的所述主体的第二侧上的第二层。

[0008] 在一个方面中,所述主体限定锂浓度梯度,使得最高锂摩尔浓度设置在所述主体的与所述层相邻的区域中。

[0009] 在一个方面中,所述主体基本上由所述锂-铝合金、锂、铝和电解质组成。

[0010] 在一个方面中,所述层具有大于或等于约20%至小于或等于约50%的孔隙率。所述主体具有小于或等于约15%的孔隙率。

[0011] 在一个方面中,所述层具有小于或等于约10微米的厚度。所述多个孔中的至少一部分孔连续延伸穿过所述层直到所述负极电活性材料。

[0012] 在一个方面中,所述层进一步包含锂。

[0013] 在各个方面中,本公开提供了一种电化学电池。所述电化学电池包括正电极、负电

极和电解质。所述正电极包含正极电活性材料。所述负电极包括负极电活性材料和层。所述负极电活性材料包含锂-铝合金。所述层直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料。所述层包含阳极氧化铝。所述层包含多个孔。所述层是电绝缘的(electrically insulating)。所述电解质设置在所述正电极和所述负电极之间,使得所述电解质的一部分设置在所述层的所述多个孔内。

[0014] 在一个方面中,所述层具有大于或等于约5微米的厚度。所述层被配置为充当隔离件(separator)。所述电化学电池不含单独的(distinct)隔离件组件。

[0015] 在一个方面中,所述电化学电池进一步包括设置在所述正电极和所述负电极的所述层之间的聚合物膜隔离件。所述聚合物膜隔离件是离子传导性的(ionically-conductive)和是电绝缘的。

[0016] 在一个方面中,所述电解质包括以下之一:(i)包含高氯酸锂的盐和非水性溶剂;(ii)包含双(氟磺酰基)亚胺锂、双(三氟甲磺酰基)亚胺锂、或者双(氟磺酰基)亚胺锂和双(三氟甲磺酰基)亚胺锂的组的盐和水性、非水性或混合溶剂;或(iii)包含六氟磷酸锂的盐和包含碳酸氟代亚乙酯的添加剂或共溶剂。

[0017] 在一个方面中,所述电化学电池进一步包括电连接到所述正电极的正电极集流器。所述负电极的负极电活性材料被配置为充当负电极集流器。所述电化学电池不含单独的负电极集流器组件。

[0018] 在一个方面中,所述电解质以大于或等于约10重量%至小于或等于约12重量%存在于所述电化学电池中。

[0019] 在各个方面中,本公开提供了一种制造负电极的方法。所述方法包括提供电极前体。所述电极前体包含选自以下的金属:铝、镁、锌、锡、铟、它们的任何合金或它们的任何组合。所述方法进一步包括阳极化(anodizing)所述电极前体的第一表面以形成层。所述层包含金属氧化物。所述方法进一步包括锂化(lithiating)所述电极前体的所述金属的至少一部分以形成包含锂-金属合金的负极电活性材料。所述层直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料。

[0020] 在一个方面中,所述金属包括铝。所述阳极化促进形成多个孔。

[0021] 在一个方面中,所述层是第一层,并且所述阳极化进一步包括阳极化所述电极前体的第二表面以形成包含所述金属氧化物的第二层。

[0022] 在一个方面中,所述金属包括铝并且所述电极前体基本上由所述铝组成。

[0023] 在一个方面中,所述电极前体包含锂-金属合金。

[0024] 在一个方面中,所述方法进一步包括在所述阳极化之前粗糙化所述电极前体的所述第一表面。

[0025] 在一个方面中,所述阳极化包括卷到卷处理。所述锂化包括卷到卷处理。

[0026] 其它适用领域由本文中提供的描述将变得显而易见。本概述中的描述和具体例子仅意在进行说明并且无意限制本公开的范围。

附图说明

[0027] 本文中描述的附图仅用于说明所选实施方案而非所有可能的实施方式的目的,并且无意限制本公开的范围。

- [0028] 图1是根据本公开的各个方面的一种电化学电池的示意图；
- [0029] 图2是根据本公开的各个方面的一种负电极的示意图；
- [0030] 图3是根据本公开的各个方面的另一种负电极的示意图；
- [0031] 图4是根据本公开的各个方面的一种电化学电池的示意图,该电化学电池包括图2的负电极；
- [0032] 图5是根据本公开的各个方面的另一种电化学电池的示意图,该电化学电池包括单独的隔离件；
- [0033] 图6是根据本公开的各个方面的又一种电化学电池的示意图,该电化学电池包括单独的负电极集流器；
- [0034] 图7是根据本公开的各个方面的一种制造图2的负电极的方法的示意图；
- [0035] 图8A-8B是根据本公开的各个方面的一种电极前体的表面的扫描电子显微镜(SEM)图像；
- [0036] 图9A-9B是根据本公开的各个方面的一种电极的表面的SEM图像；
- [0037] 图10是描绘根据本公开的各个方面的第一、第二和第三纽扣电池(coin cells)的比容量(specific capacities)的图；
- [0038] 图11是描绘图10的第一、第二和第三纽扣电池的循环效率的图；
- [0039] 图12是描绘根据本公开的各个方面的一种纽扣电池的充电容量和放电容量的图；和
- [0040] 图13是描绘图12的纽扣电池的库仑效率的图。
- [0041] 贯穿附图的几个视图,对应的附图标记指示对应的部分。

具体实施方式

[0042] 提供了示例性实施方案从而本公开将是彻底的并将向本领域技术人员充分传达其范围。阐述了许多具体细节,例如具体组合物、组分、装置和方法的例子,以提供对本公开的实施方案的充分理解。对本领域技术人员将显而易见的是,不需要使用具体细节,示例性实施方案可以具体体现为许多不同的形式,并且它们都不应被视为限制本公开的范围。在一些示例性实施方案中,没有详细描述公知的方法、公知的装置结构和公知的技术。

[0043] 本文所用的术语仅为了描述特定的示例性实施方案而无意作为限制。除非上下文清楚地另行指明,否则如本文中所用的那样单数形式“一个”、“一种”和“该”可旨在也包括复数形式。术语“包含”、“包括”、“含有”和“具有”是包容性的,因此说明了所描述特征、要素、组合物、步骤、整数、操作和/或组分的存在,但不排除一种或更多种其它特征、整数、步骤、操作、元件、组分和/或其集合的存在或加入。尽管开放式术语“包括”应被理解为用于描述和要求保护本文中所述的各种实施方案的非限制性术语,但在某些方面中,该术语相反地可替代地理解为更具限制性和局限性的术语,如“由……组成”或“基本由……组成”。由此,对叙述组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤的任意给定实施方案,本公开还特别包括由或基本由此类所述组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤组成的实施方案。在“由……组成”的情况下,替代实施方案排除任何附加的组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤,而在“基本由……组成”的情况下,从此类实施方案中排除实质上影响基本和新颖特性的任何附加的组合物、材料、组分、要素、特

征、整数、操作和/或工艺步骤,但是不实质上影响基本和新颖特性的任何组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤可以包括在该实施方案中。

[0044] 本文中描述的任何方法步骤、工艺和操作不应解释为必定要求它们以所论述或展示的特定次序实施,除非明确确定为一定的实施次序。还要理解的是,除非另行说明,可以使用附加或替代步骤。

[0045] 当部件、元件或层被提到在另一元件或层“上”、“啮合”、“连接”或“耦合”到另一元件或层上,其可以直接在另一部件、元件或层上、啮合、连接或耦合到另一部件、元件或层上,或可能存在中间元件或层。相反,当一个元件被提到直接在另一元件或层上、“直接啮合”、“直接连接”或“直接耦合”到另一元件或层上,可不存在中间元件或层。用于描述元件之间关系的其它词语应以类似方式解释(例如“在...之间”vs“直接在...之间”,“相邻”vs“直接相邻”等)。如本文中所用的那样,术语“和/或”包括一个或多个相关罗列项的任何和所有组合。

[0046] 尽管术语第一、第二、第三等在本文中可用于描述各种步骤、元件、部件、区域、层和/或区段,但这些步骤、元件、部件、区域、层和/或区段不应受这些术语限制,除非另外指明。这些术语可仅用于将一个步骤、元件、部件、区域、层或区段区分于另一步骤、元件、部件、区域、层或区段。除非上下文中清楚明示,否则术语例如“第一”、“第二”和其它数值术语在本文中使用时并不暗示次序或顺序。因此,下文论述的第一步骤、元件、部件、区域、层或区段可以被称作第二步骤、元件、部件、区域、层或区段而不背离示例性实施方案的教导。

[0047] 为了容易描述,在本文中可以使用空间或时间上的相对术语,如“之前”、“之后”、“内”、“外”、“下”、“下方”、“下部”、“上”、“上部”等描述图中所示的一个元件或特征相对其他元件或特征的关系。空间或时间上的相对术语可旨在包括除图中所示的取向外装置或系统在使用或操作中的不同取向。

[0048] 在本公开通篇中,数值代表近似测量值或范围界限以包括与给定值的轻微偏差和大致具有所列值的实施方案以及确切具有所列值的实施方案。除了在具体实施方式部分最后提供的实施例中之外,本说明书(包括所附权利要求)中的参数(例如量或条件)的所有数值应被理解为在所有情况中被术语“约”修饰,无论在数值前是否实际出现“约”。“约”是指所述数值允许一定的轻微不精确(有些接近精确的该值;大致或合理地接近该值;几乎)。如果由“约”提供的不精确性在本领域中不以这种普通含义理解,则本文所用的“约”至少是指可能由测量和使用此类参数的普通方法造成的变动。例如,“约”可以包含小于或等于5%、任选小于或等于4%、任选小于或等于3%、任选小于或等于2%、任选小于或等于1%、任选小于或等于0.5%和在某些方面中任选小于或等于0.1%的变动。

[0049] 此外,范围的公开包括在整个范围内的所有值和进一步细分范围的公开,包括对这些范围给出的端点和子范围。

[0050] 现在将参照附图更充分地描述示例性实施方案。

[0051] 本技术涉及可充电锂离子蓄电池,其可用于车辆应用中。但是,本技术也可用于循环锂离子的其它电化学设备例如手持式电子设备中。提供了一种可表现出高能量密度、低容量衰减和高库仑效率的可充电锂离子蓄电池。

[0052] 一般电化学电池功能、结构和组成

[0053] 一种典型的电化学电池包括第一电极,例如正电极或阴极,第二电极例如负电极

或阳极,电解质,和隔离件。通常,在锂离子蓄电池组(lithium-ion battery pack)中,电化学电池电连接成堆(stack)以增加总输出。锂离子电化学电池通过在负电极和正电极之间可逆地传递锂离子来工作。隔离件和电解质设置在负电极和正电极之间。所述电解质适于传导锂离子并且可以是液体、凝胶或固体形式。锂离子在蓄电池充电期间从正电极移动到负电极,并且在蓄电池放电时以相反方向移动。

[0054] 堆内的负电极和正电极中的每一个典型地电连接至集流器(例如,金属,例如用于负电极的铜和用于正电极的铝)。在蓄电池使用期间,通过外部电路连接与两个电极相关联的集流器,该外部电路允许由电子产生的电流在负电极和正电极之间通过以补偿锂离子的传输。

[0055] 电极通常可并入到各种商业蓄电池设计中,例如方形电池(prismatic shaped cells)、卷绕圆柱形电池(wound cylindrical cells)、纽扣电池、软包电池(pouch cells)或其它合适的电池形状。所述电池可以包括各极性的单电极结构或具有以并联和/或串联电连接组装的多个正电极和负电极的堆叠结构。特别地,所述蓄电池可包括在它们之间设置有隔离件的一堆交替的正电极和负电极。虽然所述正极电活性材料可用于一次或单次充电用途的蓄电池中,但所述蓄电池通常具有用于基于电池的多次循环的二次蓄电池用途所需的循环性能。

[0056] 图1中示出了锂离子蓄电池20的一个示例性示意图。锂离子蓄电池20包括负电极22、正电极24和设置在负电极22和正电极24之间的多孔隔离件26(例如,微孔(microporous)或纳孔(nanoporous)聚合物隔离件)。电解质30设置在负电极22和正电极24之间以及多孔隔离件26的孔中。电解质30也可以存在于负电极22和正电极24中,例如在孔中。

[0057] 负电极集流器32可布置在负电极22处或负电极22附近。正电极集流器34可布置在正电极24处或附近。虽然未示出,但负电极集流器32和正电极集流器34可在一侧或两侧上进行涂覆,如本领域中已知的那样。在某些方面中,所述集流器可在两侧上都涂覆有电活性材料/电极层。所述负电极集流器32和正电极集流器34分别收集自由电子并将自由电子移动到外部电路40和从外部电路40移动自由电子。所述可中断外部电路40包括连接负电极22(通过负电极集流器32)和正电极24(通过正电极集流器34)的负载设备42。

[0058] 所述多孔隔离件26作为电绝缘体和机械支撑体两者工作。更特别地,所述多孔隔离件26设置在负电极22和正电极24之间以防止或减少物理接触并因此防止或减少短路的发生。除了两个电极22、24之间提供物理屏障之外,所述多孔隔离件26还可在锂离子循环期间为锂离子(和相关阴离子)的内部通过提供最小阻力路径,以促进锂离子蓄电池20的运转。

[0059] 所述锂离子蓄电池20在负电极22包含相对较大量的可循环锂时,可在放电期间通过当外部电路40闭合(以电连接负电极22和正电极24)时发生的可逆电化学反应产生电流。正电极24和负电极22之间的化学电势差驱动由负电极22处的锂(例如,嵌入的/合金化的/镀覆的锂)的氧化产生的电子通过外部电路40流向正电极24。锂离子,其同样在所述负电极处产生,同时被转移通过电解质30和多孔隔离件26流向正电极24。所述电子流过外部电路40并且所述锂离子迁移穿过电解质30中的多孔隔离件26以嵌入/合金化/镀覆到正电极24的正极电活性材料中。通过外部电路40的电流可被控制并引导经过负载设备42直到负电极

22中的锂被耗尽并且锂离子蓄电池20的容量减少。

[0060] 通过将外部电源(例如,充电装置)连接到锂离子蓄电池20以逆转在蓄电池放电期间发生的电化学反应,可在任何时间将锂离子蓄电池20充电或再充能。外部电源与锂离子蓄电池20的连接迫使正电极24处的锂离子移回负电极22。电子,其通过外部电路40流回负电极22,和锂离子,其由电解质30携带穿过隔离件26移回负电极22,在负电极22处重新结合并为其补充锂以供在下一个蓄电池放电循环期间消耗。这样,每个放电和充电事件被认为是一个循环,其中锂离子在正电极24和负电极22之间循环。

[0061] 可用于对锂离子蓄电池20进行充电的外部电源可根据锂离子蓄电池20的尺寸、结构和特定最终用途而变化。一些值得注意和示例性的外部电源包括但不限于AC电源,例如AC墙面插座或机动车辆交流发电机。转换器可用于从AC变为DC以对蓄电池20进行充电。

[0062] 在许多锂离子蓄电池构造中,负电极集流器32、负电极22、隔离件26、正电极24和正电极集流器34中的每一个都制备为相对薄的层(例如,厚度从几微米到1毫米或更小)并且以电串联和/或并联设置连接的层进行组装,以提供合适的电能量和功率包装。此外,锂离子蓄电池20可包括各种其它组件,尽管这里未示出,但这些组件是本领域技术人员已知的。例如,作为非限制性例子,锂离子蓄电池20可包括壳体(casing)、垫片、端帽、极耳、蓄电池端子和可位于蓄电池20内的任何其它常规组件或材料,包括在负电极22、正电极24和/或隔离件26之间或周围。如上所述,锂离子蓄电池20的尺寸和形状可根据其所设计用于的具体应用而变化。蓄电池驱动的车辆和手持式消费电子设备是其中锂离子蓄电池20将最可能被设计为不同尺寸、容量和功率输出规格的两个例子。锂离子蓄电池20也可以与其他类似的锂离子电池或蓄电池串联或并联连接,以产生负载设备42所需的更大的电压输出、能量和/或功率。

[0063] 因此,锂离子蓄电池20可产生电流至可被操作性地连接至外部电路40的负载设备42。虽然负载设备42可以是任何数量的已知电驱动设备,但作为非限制性例子,功率消耗负载设备的一些具体例子包括用于混合动力车辆或全电动车辆的电动机、笔记本电脑、平板电脑、移动电话、和无绳电动工具或电器。负载设备42也可以是发电装置,其对锂离子蓄电池20进行充电以储存能量。在某些其他变型中,所述电化学电池可以是超级电容器,例如锂离子基超级电容器。

[0064] 电解质

[0065] 能够在负电极22和正电极24之间传导锂离子的任何合适的电解质30,无论是固体、液体或凝胶形式,都可以用于锂离子蓄电池20中。在某些方面中,电解质30可以是非水性液体电解质溶液,其包含溶解在有机溶剂或有机溶剂混合物中的锂盐。许多常规的非水性液体电解质30溶液可用在锂离子蓄电池20中。在某些变型中,电解质30可包含水性溶剂(即,水基溶剂)或混合溶剂(例如,包含至少1重量%水的有机溶剂)。

[0066] 合适的锂盐通常具有惰性阴离子。可溶解于有机溶剂中以形成非水性液体电解质溶液的锂盐的非限制性例子包括六氟磷酸锂(LiPF_6);高氯酸锂(LiClO_4);四氯铝酸锂(LiAlCl_4);碘化锂(LiI);溴化锂(LiBr);硫氰酸锂(LiSCN);四氟硼酸锂(LiBF_4);二氟草酸硼酸锂(lithium difluorooxalatoborate) ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) (LiODFB);四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$);双(草酸)硼酸锂(lithium bis-(oxalate) borate) ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) (LiBOB);四氟草酸磷酸锂(lithium tetrafluorooxalatophosphate) ($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$) (LiFOP);硝酸锂

(LiNO_3) ; 六氟砷酸锂 (LiAsF_6) ; 三氟甲磺酸锂 (LiCF_3SO_3) ; 双(三氟甲磺酰亚胺) 锂 (LITFSI) ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) ; 氟磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) (LIFSI) ; 和它们的组合。在某些变型中, 电解质 30 可包含 1M 浓度的所述锂盐。

[0067] 这些锂盐可以溶解在各种有机溶剂中, 作为例子, 例如有机醚或有机碳酸酯。有机醚可以包括二甲醚, 甘醇二甲醚 (乙二醇二甲醚或二甲氧基乙烷 (DME, 例如 1,2-二甲氧基乙烷)), 二甘醇二甲醚 (二乙二醇二甲醚或双(2-甲氧基乙基) 醚), 三甘醇二甲醚 (三(乙二醇) 二甲醚), 其它链结构醚, 例如 1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷 (DMP), 环状醚, 例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃, 和它们的组合。在某些变型中, 所述有机醚化合物选自: 四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧戊环、二甲氧基乙烷 (DME)、二甘醇二甲醚 (二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚 (三(乙二醇) 二甲醚)、1,3-二甲氧基丙烷 (DMP), 和它们的组合。碳酸酯基溶剂可以包括各种碳酸烷基酯, 例如环状碳酸酯 (例如, 碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯) 和非环状碳酸酯 (例如, 碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯 (EMC))。醚基溶剂包括环状醚 (例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环) 和链结构醚 (例如 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷)。

[0068] 在各种实施方案中, 除了上述那些之外, 合适的溶剂可以选自碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、二甲亚砜、乙腈、硝基甲烷和它们的混合物。

[0069] 当电解质是固态电解质时, 其可以包括选自以下的组合物: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3}\text{-xTiO}_3$, Li_3PO_4 , Li_3N , Li_4GeS_4 , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, Li_3OCl , $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{ClO}$, 或它们的任意组合。

[0070] 多孔隔离件

[0071] 在某些变型中, 所述多孔隔离件 26 可以包括包含聚烯烃的微孔聚合物隔离件, 包括由均聚物 (衍生自单一单体成分) 或杂聚物 (衍生自多于一种单体成分) 制备的那些, 所述均聚物或杂聚物可以是直链或支链的。在某些方面中, 所述聚烯烃可以为聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、或 PE 和 PP 的共混物、或 PE 和/或 PP 的多层结构化多孔薄膜。商业上可得到的聚烯烃多孔隔离件 26 膜包括可从 Celgard LLC 获得的 CELGARD® 2500 (单层聚丙烯隔离件) 和 CELGARD® 2340 (三层聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔离件)。

[0072] 当所述多孔隔离件 26 是微孔聚合物隔离件时, 其可以是单个层或是多层层合体。例如, 在一个实施方案中, 所述聚烯烃的单个层可以形成整个微孔聚合物隔离件 26。在其他方面中, 隔离件 26 可以是具有大量在相对表面之间延伸的孔的纤维膜并且可具有例如小于 1 毫米的厚度。然而, 作为另一个例子, 可以装配相同或不同聚烯烃的多个离散层以形成所述微孔聚合物隔离件 26。替代所述聚烯烃或除所述聚烯烃之外, 所述微孔聚合物隔离件 26 也可以包含其他聚合物, 例如, 但不限于, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚酰胺 (尼龙)、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚砜 (PES)、聚酰亚胺 (PI)、聚酰胺-酰亚胺、聚醚、聚甲醛 (例如缩醛)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylenenaphthenate)、聚丁烯、聚甲基戊烯、聚烯烃共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、聚苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚硅氧烷聚合物 (例如聚二甲基硅氧烷 (PDMS))、聚苯并咪唑 (PBI)、聚苯并噁唑 (PBO)、聚亚苯基 (polyphenylenes)、聚亚芳基醚酮、聚全氟环丁烷 (polyperfluorocyclobutanes)、聚偏二氟乙烯共聚物 (例如 PVdF-六氟丙烯或 (PVdF-HFP))、和聚偏二氟乙烯三元共聚物、聚氟乙烯、液晶聚合物 (例如

VECTRANTM (Hoechst AG, 德国) 和 ZENITE[®] (DuPont, Wilmington, DE)、聚芳酰胺 (polyaramides)、聚苯醚、纤维素材料、中孔二氧化硅、或它们的组合。

[0073] 此外,所述多孔隔离件26可与陶瓷材料混合或其表面可涂敷陶瓷材料。例如,陶瓷涂层可以包括氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2) 或它们的组合。考虑了用于形成所述隔离件26的各种常规可用的聚合物和商售产品,以及可用于生产此类微孔聚合物隔离件26的许多制造方法。

[0074] 固态电解质

[0075] 在各个方面中,多孔隔离件26和电解质30可以用固态电解质 (SSE) 代替,该固态电解质 (SSE) 充当电解质和隔离件这两者。所述SSE可以设置在正电极和负电极之间。所述SSE促进锂离子的传输,同时机械地分离负电极22和正电极24和提供负电极22和正电极24之间的电绝缘。作为非限制性例子,SSE可包括 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$, Li_3PO_4 , Li_3N , Li_4GeS_4 , $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, Li_3OCl , $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{ClO}$, 或它们的组合。

[0076] 正电极

[0077] 正电极24可以由锂基活性材料形成或包含锂基活性材料,该锂基活性材料能够经历锂嵌入和脱嵌、合金化和合金脱合金化、或镀覆和剥离,同时充当锂离子蓄电池20的正极端子。正电极24可以包含正极电活性材料。正极电活性材料可包含一种或多种过渡金属阳离子,例如锰 (Mn)、镍 (Ni)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铁 (Fe)、钒 (V) 和它们的组合。然而,在某些变型中,正电极24基本上不含选定的金属阳离子,例如镍 (Ni) 和钴 (Co)。

[0078] 可用于形成正电极24的已知电活性材料的两种示例性常见类别是具有层状结构的锂过渡金属氧化物和具有尖晶石相的锂过渡金属氧化物。例如,在某些情况中,正电极24可以包含尖晶石型过渡金属氧化物,如锂锰氧化物 ($\text{Li}_{(1+\text{x})}\text{Mn}_{(2-\text{x})}\text{O}_4$), 其中x通常是 <0.15 , 包括 LiMn_2O_4 (LMO) 和锂锰镍氧化物 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO)。在其它情况中,正电极24可以包含层状材料,如锂钴氧化物 (LiCoO_2), 锂镍氧化物 (LiNiO_2), 锂镍锰钴氧化物 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$), 其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ 且 $x + y + z = 1$, 包括 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, 锂镍钴金属氧化物 ($\text{LiNi}_{(1-\text{x}-\text{y})}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$), 其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1$ 且 M 可以是 Al、Mn, 等等。也可使用其它已知的锂-过渡金属化合物,例如磷酸铁锂 (LiFePO_4) 或氟磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$)。在某些方面中,正电极24可包含含有锰的电活性材料,例如锂锰氧化物 ($\text{Li}_{(1+\text{x})}\text{Mn}_{(2-\text{x})}\text{O}_4$)、混合锂锰镍氧化物 ($\text{LiMn}_{(2-\text{x})}\text{Ni}_x\text{O}_4$) 其中 $0 \leq x \leq 1$ 和/或锂锰镍钴氧化物 (例如 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)。在锂-硫蓄电池中,正电极可以具有作为活性材料的元素硫或含硫活性材料。

[0079] 所述正极电活性材料可以是粉末组合物。正极电活性材料可与任选的导电材料 (例如,导电颗粒) 和聚合物粘合剂混合。所述粘合剂可以既将所述正极电活性材料保持在一起又向正电极24提供离子传导性。所述聚合物粘合剂可以包括聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚(偏二氯乙烯) (PVC)、聚((二氯-1,4-亚苯基)亚乙基) (poly((dichloro-1,4-phenylene) ethylene))、羧甲氧基纤维素 (CMC)、丁腈橡胶 (NBR)、氟化聚氨酯、氟化环氧化物、氟化丙烯酸类树脂、卤代烃聚合物的共聚物、环氧化物、乙烯丙烯二烯三元共聚单体橡胶 (EPDM)、六氟丙烯 (HFP)、乙烯丙烯酸共聚物 (EAA)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、EAA/EVA 共聚物、PVDF/HFP 共聚物、聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚丙烯酸锂 (LiPAA)、聚丙烯酸钠 (NaPAA)、藻酸钠、藻酸锂或它们的组合。

[0080] 所述粘合剂中的所述正极电活性材料的载量可以很大,例如大于约80重量%。例如,所述粘合剂可以以大于或等于约1重量%至小于或等于约20重量%,任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约10重量%,任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约8重量%,任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约6重量%,任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约7重量%,任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约5重量%,或任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约3重量%粘合剂的含量存在。

[0081] 所述导电材料可以包括石墨、其它碳基材料、导电金属或导电聚合物颗粒。作为非限制性例子,碳基材料可包括KETCHEN™ 黑、DENKA™ 黑、乙炔黑、炭黑等的颗粒。导电金属颗粒可以包括镍、金、银、铜、铝等。导电聚合物的例子包括聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。在某些方面中,可以使用导电材料的混合物。

[0082] 在某些变型中,正电极24以小于或等于约15重量%、任选地小于或等于约10重量%、或者任选地大于或等于约0.5重量%至小于或等于约8重量%的量包含所述导电材料。虽然补充导电组合物可被描述为粉末,但这些材料在并入电极中之后丧失它们的粉末特征,其中补充导电材料的相关颗粒变成所得电极结构的组分。

[0083] 负电极

[0084] 负电极22可包含负极电活性材料作为能够充当锂离子蓄电池20的负极端子的锂主体材料。常见的负极电活性材料包括锂插入材料(lithium insertion materials)或合金主体材料。这些材料可包括碳基材料,例如锂-石墨嵌入化合物(lithium-graphite intercalation compounds),锂-硅化合物,锂-锡合金或钛酸锂 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中 $0 \leq x \leq 3$,例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)。

[0085] 在某些方面中,负电极22可包含锂,并且在某些变型中可包含金属锂和锂离子蓄电池20。负电极22可以是锂金属电极(LME)。锂离子蓄电池20可以是锂金属蓄电池或电池。用于可充电蓄电池的负电极中的金属锂具有各种潜在的优点,包括具有最高的理论容量和最低的电化学电势。因此,并入锂金属阳极的蓄电池可具有可潜在地使存储容量加倍的较高能量密度,使得蓄电池可以大小减半但仍持续与其它锂离子蓄电池相同量的时间。

[0086] 在某些变型中,负电极22可任选地包含导电材料,以及一种或多种聚合物粘合剂材料以在结构上将锂材料保持在一起。例如,在一个实施方案中,负电极22可以包含与粘合剂材料混合的含有锂金属颗粒的活性材料,该粘合剂材料选自:聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙烯丙烯二烯单体(EPDM)橡胶、羧甲氧基纤维素(CMC)、丁腈橡胶(NBR)、聚丙烯酸锂(LiPAA)、聚丙烯酸钠(NaPAA)、藻酸钠、藻酸锂或它们的组合。合适的附加导电材料可以包括碳基材料或导电聚合物。作为例子,碳基材料可以包括KETCHEN™ 黑、DENKA™ 黑、乙炔黑、炭黑等的颗粒。导电聚合物的例子包括聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。在某些方面中,可以使用导电材料的混合物。负电极22可包含约50-100重量%的电活性材料(例如,锂颗粒或锂箔),任选地大于或等于约30重量%的导电材料,和余量的粘合剂。

[0087] 电极制造

[0088] 在各个方面中,负电极22和正电极24可以通过将相应的电活性材料与聚合物粘合剂化合物、非水性溶剂、任选地增塑剂以及任选地如果需要的话导电颗粒混合到浆料中来制造。可以混合或搅拌所述浆料,然后通过刮刀薄薄地施加到基底上。所述基底可以是可移除的基底,或者作为选择,可以是功能基底,例如附接到电极薄膜的一侧的集流器(例如金

属格栅或网层)。在一个变型中,可以施加热或辐射以从电极薄膜蒸发溶剂,留下固体残余物。所述电极薄膜可以进一步被固结,其中对薄膜施加热和压力以烧结和压延它。在其它变型中,可在中等温度干燥所述薄膜以形成自支撑薄膜。如果所述基底是可移除的,然后将其从电极薄膜移除,电极薄膜然后进一步层合到集流器上。对于任一类型的基底,在并入蓄电池电池中之前,可以提取剩余的增塑剂。在各个方面中,可以根据替代性的制造方法形成固体电极。

[0089] 任选的电极表面涂层

[0090] 在某些变型中,通过上述活性材料浆料浇铸形成的预制负电极22和正电极24可通过气相涂层形成工艺直接涂覆,以形成共形(conformal)无机-有机复合表面涂层,如下文进一步描述的那样。因此,可以涂覆包含电活性材料的所述预制负电极的一个或多个暴露区域,以最小化或防止电极材料与电化学电池内的组分的反应,以最小化或防止当并入电化学电池中时负电极材料表面上的锂金属枝晶(dendrite)形成。在其它变型中,包含电活性材料如锂金属的多个颗粒可以涂覆有无机-有机复合表面涂层。然后,如上所述,可以将经涂覆的电活性颗粒用于活性材料浆料中以形成负电极。

[0091] 集流器

[0092] 负电极22和正电极24通常与相应的负电极集流器32和正电极集流器34相连,以促进电极和外部电路40之间的电子流动。集流器32、34是导电的并且可包含金属,例如金属箔、金属格栅或网、或网形金属(expanded metal)。网形金属集流器是指具有较大厚度的金属格栅,使得在金属格栅内放置了大量的电极材料。作为非限制性例子,导电材料包括铜、镍、铝、不锈钢、钛、它们的合金或它们的组合。

[0093] 正电极集流器34可以由铝或本领域技术人员已知的任何其它适当的导电材料形成。负电极集流器32可以由铜或本领域技术人员已知的任何其它适当的导电材料形成。负电极集流器通常不包含铝,因为铝与锂反应,从而引起大的体积膨胀和收缩。激烈的体积变化可能导致集流器的破裂和/或粉碎。

[0094] 电化学电池

[0095] 在一个例子中,负电极22包含作为负极电活性材料的锂化铝,并且正电极24包含作为正极电活性材料的NMC-622。电解质30可存在于负电极22、正电极24和隔离件26中。负电极集流器32包含铜以及正电极集流器34包含铝。各种组件/组分的体积和重量百分比示于下表1中。

[0096] 表1

组件/组分	体积百分比	重量百分比
负电极22	21	20
正电极24	18	39
隔离件26	5	2
电解质30	26	18
负电极集流器32	1	6
正电极集流器34	2	2

[0098] 锂合金基电极

[0099] 在各个方面中,本公开提供了锂合金基电极和包括所述锂合金基电极的电化学电

池。在某些方面中,所述电极可以包含锂-铝合金作为负极电活性材料,如下文所述。所述电极包括限定主体的负极电活性材料和设置在所述主体的至少一侧上的层。所述负极电活性材料包括锂-金属合金基电活性材料,例如锂-铝合金。所述层包含多孔金属氧化物,例如阳极氧化铝。所述层可以是电绝缘的。本公开还在各个方面中提供了制造锂金属合金基电极的方法。在某些方面中,所述层可以在阳极化过程中形成,并且所述合金可以通过金属箔的预锂化形成。

[0100] 所述电极的所述主体可以是导电的并且用作集流器。因此,包括所述锂金属基电极的电化学电池可以不含单独的集流器组件(例如铜箔)。此外,所述主体与其它电活性材料相比可以具有低孔隙率。该低孔隙率有利于减少电化学电池中的电解质。与具有连接到单独集流器组件的较高孔隙率电极的电化学电池相比,电解质的减少和集流器的取消导致重量和/或体积能量密度的增加。

[0101] 所述层的孔可以允许所述电解质和所述主体之间的流体连通,从而促进离子传输。此外,所述层可以是电绝缘的。因此,在某些方面中,所述层可以用作隔离件。包括所述锂金属基电极的电化学电池可以不含单独的隔离件组件。

[0102] 在包括某些金属基负电极(例如铝基负电极)的电化学电池的循环期间,锂与所述金属的合金化导致电极中大的体积膨胀和收缩。因此,这样的电池可能经受可导致降低的电池循环寿命的破裂和/或粉碎。在某些变型中,所述层可以在循环期间向所述主体提供机械支撑,以减少或防止由于体积变化而引起的机械退化(mechanical degradation)。此外,在某些方面中,所述主体可以包括在预锂化期间形成的锂梯度。由于所述梯度,所述主体的一部分可以包含降低的锂含量或基本上不含锂,以产生具有更高强度的区域。与经历激烈体积变化的其它电化学电池相比,上述特性可导致循环寿命的增加。

[0103] 最后,所述预锂化过程在所述电极中产生锂储存。更特别地,所述预锂化在电极内产生化学计量过量的锂。所述锂储存可补偿循环期间的锂损失。因此,与未预锂化的电池相比,包括所述预锂化的锂金属合金基电极的电化学电池可具有降低的容量损失。

[0104] 参照图2,提供了根据本公开的各个方面的电极60。电极60包括主体62和层64。主体62包含电活性材料,例如负极电活性材料,其本身可以是导电的。因此,主体62除了促进电化学活动之外,还可以充当集流器。层64向主体62提供机械支撑,以在包括电极60的电化学电池的循环期间减少或防止所述主体的粉碎。此外,层64可以是离子传导性的和是电绝缘的。在某些方面中,层64可以充当隔离件。

[0105] 主体62和层64彼此偶联。更特别地,主体62和层64是整体形成的。层64与主体62直接接触。电极60可包括第一侧66和与第一侧66相对的第二侧68。层64可沿第一侧66的至少一部分延伸。在某些方面中,层64可基本上沿电极60的整个第一侧66延伸。在某些方面中,主体62可以是长度和宽度都显著大于厚度的单片的、基本上平面的结构。在各个方面中,主体62可被描述为电活性材料层并且层64可被描述为支撑层。

[0106] 主体62包含电活性材料。所述电活性材料可以是负极电活性材料。这样,如上所述,电极60可以被称为负电极60。如以下结合图7的方法将更详细讨论的那样,所述负极电活性材料可以被预锂化。预锂化增加了主体62中的锂储存。增加的锂储存补偿包括负电极60的电化学电池的循环期间的锂损失,从而降低了循环期间容量损失的大小(参见,例如图10和所附文本)。

[0107] 所述负极电活性材料包含锂-金属合金。所述负极电活性材料可以包含锂-金属合金、锂和所述金属。所述金属可以选自铝、镁、锌、锡、铟、它们的任何合金或它们的任何组合。因此,所述负极电活性材料可以包括锂-铝合金、锂-镁合金、锂-锌合金、锂-锡合金、锂-铟合金、它们的任何其他合金或它们的任何组合。

[0108] 在某些方面中,所述金属包括铝。所述负极电活性材料可以包含锂-铝合金。所述负极电活性材料还可以包含锂和/或铝。在某些方面中,所述负极电活性材料可以基本上由锂、铝和它们的合金(包括任何潜在的杂质)组成。在进一步的方面中,所述负极电活性材料可以基本上由锂-铝合金和铝(和任何潜在的杂质)组成,使得基本上所有的锂都已经与铝合金化。在进一步的方面中,所述负极电活性材料可以基本上由所述锂-铝合金(和任何潜在的杂质)组成。在各个方面中,铝对锂的摩尔比可以大于或等于约1:10,任选地大于或等于1:1,或任选地大于或等于约10:1。更高的铝对锂比率导致更大部分的锂,例如基本上所有的锂,与铝合金化而不是镀覆到铝上。因此,在某些方面中,铝对锂的摩尔比可以大于或等于约1:1,任选地大于或等于约2:1,任选地大于或等于约3:1,任选地大于或等于约4:1,任选地大于或等于约5:1,任选地大于或等于约6:1,任选地大于或等于约7:1,任选地大于或等于约8:1,任选地大于或等于约9:1,或任选地大于或等于约10:1。

[0109] 主体62在第一侧66和第二侧68之间可具有浓度梯度。更特别地,主体62可包括邻近第一侧66的第一摩尔浓度的锂和在第二侧68上的第二摩尔浓度的锂。所述第一摩尔浓度可大于所述第二摩尔浓度。锂的摩尔浓度可以在第一侧66和第二侧68之间降低,如箭头70所示。

[0110] 在某些方面中,所述第二摩尔浓度可以是约零。因此,主体62的第一部分72可以包含锂,而所述主体的第二部分74基本上不含锂。所述第一部分72可以参与电化学活动。所述第二部分74可以具有比所述第一部分72更高的强度。因此,第二部分74可以被称为“高强度区域”。因此,浓度梯度可以提供电化学活性和机械强度之间的平衡。在某些其它方面中,第一部分72和第二部分74可以都包含锂。

[0111] 在各个方面中,主体62与其它负极电活性材料(例如石墨)相比具有相对低的孔隙率。主体62可具有大于或等于0体积%至小于或等于约15体积%,任选小于或等于约10体积%,任选小于或等于约8体积%,任选小于或等于约5体积%,任选小于或等于约4体积%,任选小于或等于约3体积%,任选小于或等于约2体积%,或任选小于或等于约1体积%的孔隙率。在某些方面中,主体62可以是基本上无孔的。

[0112] 某些电活性材料,例如铝或锂-铝合金,由于在包括电极60的电化学电池的循环期间主体62中的大体积变化,可能易于发生破裂并最终粉碎。破裂和粉碎可导致降低的电化学电池循环寿命。预锂化电极60可以减少或防止由体积变化引起的破裂和/或粉碎。在各个方面中,层64可向主体62提供机械支撑,以在包括电极60的电化学电池的循环期间进一步减少或防止主体62的破裂和/或粉碎。

[0113] 层64包含金属氧化物。所述金属氧化物的金属与所述锂-金属合金的金属相同。因此,层62可包含氧化铝(Al_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO_2)、氧化铟(In_2O_3)或它们的组合。作为例子,所述氧化铝可以是阳极氧化铝,例如阳极纳孔氧化铝。层64可以是离子传导性的和是电绝缘的。因此,在某些方面中,层64可以充当隔离件,如在下面结合图4将更详细描述的那样。

[0114] 在某些方面中,层64在预锂化之后包含锂。因此,层64可以包含锂-金属氧化物。所述锂-金属氧化物的金属与所述锂-金属合金的金属相同。在一个例子中,所述锂-金属氧化物是铝酸锂(LiAlO_2)。层64可以是离子传导性的和是电绝缘的。此外,层64可以用作人造固体电解质界面(SEI)并减少或防止电解质分解。

[0115] 层64可以是多孔的。层64的孔(参见,例如图9B的孔314)通过提供电解质去接触主体62的路径而可以促进离子传输。因此,至少一部分所述孔可连续地延伸穿过层64直到主体62。在某些方面中,高孔隙率可为层64提供大表面积。大表面积可促进有效的离子传输通过电解质与主体62之间的层64。

[0116] 在某些方面中,层64的孔隙率可以大于或等于约20体积%至小于或等于约70体积%(例如,大于或等于约20体积%至小于或等于约30体积%,大于或等于约30体积%至小于或等于约40体积%,大于或等于约40体积%至小于或等于约50体积%,大于或等于约50体积%至小于或等于约60体积%,大于或等于约60体积%至小于或等于约70体积%)。在某些方面中,所述孔隙率可以任选地大于或等于约25体积%至小于或等于约60体积%,任选地大于或等于约30体积%至小于或等于约50体积%,或任选地大于或等于约35体积%至小于或等于约45体积%。所述孔隙率可以被优化以提供机械强度(倾向于较低孔隙率)和离子传输(倾向于较高孔隙率)之间的平衡。

[0117] 在某些方面中,层64的孔可具有大于或等于约75埃至小于或等于约330埃,任选地大于或等于约100埃至小于或等于约300埃,任选地大于或等于约100埃至小于或等于约250埃,或任选地大于或等于约125埃至小于或等于约225埃的尺寸。层64可具有大于或等于约 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至小于或等于约 $3.95\text{g}/\text{cm}^3$,任选地大于或等于约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至小于或等于约 $3\text{g}/\text{cm}^3$,或任选地大于或等于约 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 至小于或等于约 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ (例如,约 $2.32\text{g}/\text{cm}^3$)的密度。层64的表面重量(areal weight)可以为大于或等于约 $2.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 至小于或等于约 $4.18\text{mg}/\text{cm}^2$ 。层64的粗糙度可以为大于或等于约1微米至小于或等于约4微米,任选地大于或等于约1.5微米至小于或等于约3微米,大于或等于约2.1微米至小于或等于约2.3微米,或任选地约2.2微米。

[0118] 层64可限定小于或等于约10微米、任选地小于或等于约8微米、任选地小于或等于约5微米、或任选地小于或等于约3微米的厚度80。在一个例子中,厚度80为大于或等于约5微米至小于或等于约10微米。在另一个例子中,厚度80为大于或等于约2微米至小于或等于约5微米。

[0119] 在各个方面中,电极60可基本上不含单独的粘合剂材料和单独的导电材料(除了所述负极电活性材料之外),例如以上结合图1所描述的那些。因此,主体62可基本上由所述电活性材料和设置在主体62的孔中的电解质组成。电极60可以基本上由所述电活性材料、电介质和所述层组成。在某些方面中,主体62基本上是无孔的并且主体62基本上由所述电活性材料组成。消除单独的粘合剂和导电组分可有助于能量密度的增加。

[0120] 参照图3,提供了根据本公开的各个方面的另一电极110。电极110包括主体112、第一层114和第二层116。第一层114可以设置在电极110的第一侧118上。第二层116可以设置在与第一侧118相对的电极110的第二侧120上。在一些例子中,电极110是布置在两个正电极之间的负电极。

[0121] 除非另有说明,否则主体112可以类似于图2的电极60的主体62。在各个方面中,主

体62可以具有摩尔浓度梯度。更特别地,如箭头124所示,摩尔锂浓度可以朝向电极110的中心平面122降低。在某些方面中,主体112可以包括分别临近第一和第二层114、116设置的包含锂的第一和第二部分126、128。主体112可进一步包括基本上不含锂的第三部分130,该第三部分130设置在第一和第二部分126、128之间并包括中心平面122。第三部分130可被称为“高强度区域”。在某些其它方面中,第一、第二和第三部分126、128、130都包含锂。

[0122] 第一和第二层114、116可以基本上相同。第一和第二层114、116中的每一个都可以类似于图2的电极60的层64。当电极110是在电化学电池或电池堆中时,其可以设置在两个正电极之间。层114、116中的每一个可设置在主体112和相应的正电极之间。

[0123] 参照图4,提供了根据本公开的各个方面的电化学电池140。电化学电池140包括图2的电极60作为负电极。电化学电池140还包括正电极142、正电极集流器144和电解质146。电化学电池140通过正电极集流器144和负电极60的主体62电连接到外部电路148。

[0124] 负电极60的主体62是导电的。在各个方面中,主体62充当电化学电池140内的集流器。电极60的金属例如铝可以用作集流器,因为层64提供足够的机械支撑以减少或防止破裂和粉碎。因此,主体62可以直接地或通过端子(未示出)电连接到外部电路148。因此,电化学电池140可以不含单独的负电流集流器。

[0125] 如以上结合图1所述,电化学电池通常包括与每个相应电极相关联的集流器。这种集流器增加了电池的总重量和体积并因此可以降低能量密度。某些负极电活性材料,例如包含铝的那些,与铜相比重量显著更轻。例如,负电极60可包含具有大于或等于约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至小于或等于约 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的锂铝合金。因此,消除铜负电极集流器而代之以主体62的负极电活性材料可导致电化学电池重量的显著降低。因此,与具有单独的隔离件例如单独的铜隔离件(参见,例如图1的负电极集流器32)的电化学电池相比,电化学电池140可具有提高的重量能量密度。

[0126] 在某些方面中,层64可以充当隔离件并且消除对电化学电池14中单独隔离件的需要。层64可以是电绝缘的。层64可以是多孔的从而其被配置成允许离子穿过它传输。例如,当厚度80大于或等于约5微米时,层64可充当隔离件。因此,电化学电池140可以不含单独的隔离件,例如微孔聚合物隔离件或陶瓷隔离件。

[0127] 电解质146可以存在于正电极142和负电极60之间。电解质146也可以存在于正电极142的孔、层64的孔和主体62的孔中,如果孔存在的话。在一个例子中,在一个典型的电化学电池中,例如图1的锂离子蓄电池20中,所述电解质的约三分之一存在于多孔负电极中。相比之下,电极60的主体62与其它负极电活性材料(例如石墨)相比可具有相对低的孔隙率。因此,主体62可以被称为是致密的。与具有其它负极电活性材料的电化学电池相比,主体62的低孔隙率可有助于所用电解质146的量的减少。通常,由于主体62的低孔隙率,电化学电池140与具有更多孔的负电极的电化学电池相比具有增加的重量能量密度和增加的体积能量密度。

[0128] 在一个例子中,电化学电池140可以以大于或等于约6重量%至小于或等于约16重量%,大于或等于约8重量%至小于或等于约14重量%,或任选地大于或等于约10重量%至小于或等于约12重量%的量包含电解质146。在另一例子中,为了实现约600 mAh的容量,电化学电池140可以包括铝-锂合金作为负极电活性材料和NMC作为正极电活性材料。电化学电池140包含约1.5克电解质146。一种参比电化学电池(其可以类似于图1的锂离子蓄电池20)包

括石墨作为负极电活性材料和NMC作为正极电活性材料。该参比电化学电池包含约2克电解质。

[0129] 正电极142可包含正极电活性材料,例如以上结合图1的正电极24所描述的那些。在某些变型中,作为例子,所述正极电活性材料可选自:锂镍钴氧化物(NMC)、锂镍钴铝氧化物(NCA)、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 或它们的组合。在一些例子中,所述正极电活性材料可包括NMC-622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)。正电极142可电连接到正电极集流器144。在某些方面中,正电极集流器144设置在正电极142内的中间位置,例如正电极142的中心。在某些可选的方面中,正电极集流器142可布置在正电极142的外侧150上。

[0130] 电解质146可包括结合图1的电解质30讨论的任何组合物。在某些变型中,电解质146基本上不含碳酸亚乙酯(EC)。因此,包含电解质146的电化学电池140可在较低温度,例如低于或等于20℃的那些温度运行良好。

[0131] 电解质146中锂盐和溶剂的某些组合可有助于电化学电池140的高库仑效率。在一个例子中,电解质146包含(i)包括高氯酸锂(LiClO_4)的盐和(ii)非水性溶剂(例如碳酸二甲酯)。在另一例子中,电解质146包含(i)包括双(氟磺酰基)亚胺锂(LiFSI) ($\text{F}_2\text{LiNO}_4\text{S}_2$)、双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiTFSI) ($\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$)或 LiFSI 和 LiTFSI 的组合物和(ii)水性溶剂(例如水)、非水性溶剂(例如碳酸二甲酯)或混合溶剂(例如50重量%水和50重量%碳酸二甲酯)。在又一个例子中,电解质146包含(i)包括六氟磷酸锂(LiPF_6)的盐和(ii)碳酸氟代亚乙酯(FEC) ($\text{C}_3\text{H}_3\text{FO}_3$)。FEC可以作为添加剂或共溶剂存在。溶剂可以包括其他有机溶剂(例如碳酸二甲酯(DMC) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)、碳酸二乙酯(DEC) ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$))。

[0132] 参照图5,提供了根据本公开的各个方面的另一电化学电池160。电化学电池160可以包括负电极162、正电极164、正电极集流器166、电解质168和隔离件170。正电极164和正电极集流器166可类似于图4的正电极142和正电极集流器144。负电极162包括主体172和层174。除非另有说明,否则主体172和层174可类似于图2的负电极60的主体62和层64。电化学电池160连接到外部电路176。更特别地,外部电路176电连接到主体172和正电极集流器166。

[0133] 隔离件170可以是微孔聚合物隔离件,例如以上关于图1所描述的那些。在某些方面中,隔离件170可以基本上不含陶瓷材料。隔离件170可设置在负电极162和正电极164之间的电解质146内。在某些方面中,当层174小于或等于约5微米、任选地小于或等于约4微米、任选地小于或等于约3微米、或任选地小于或等于约2微米时,电化学电池160可包括隔离件170。电解质168可类似于图4的电解质146。

[0134] 参照图6,提供了根据本公开的各个方面的又一电化学电池190。电化学电池190包括负电极192、负电极集流器194、正电极196、正电极集流器198和电解质200。正电极196和正电极集流器198可类似于图4的正电极164和正电极集流器166。电解质200可类似于图4的电解质146。

[0135] 负电极192包括主体202和层204。除非另有说明,否则主体202和层204可类似于图2的电极60的主体62和层64。然而,与图2的电极60不同,负电极192电连接到单独的负电极集流器194。在某些方面中,负电极集流器194可包括铝、锂-铝合金、镁、锌、镉、镓或它们的任何组合。所述铝可具有与主体202的金属(例如,铝)不同的形态或处理。负电极集流器194可设置在负电极192内的中间位置,例如负电极192的中心。在某些可选的变型中,负电极集

流器194可设置在负电极192的外侧206 (类似于图2的电极60的第二侧68) 上。电化学电池190通过负电极集流器194和正电极集流器198电连接到外部电路208。

[0136] 在各个方面中,本公开提供了制造锂-金属合金电极的方法和制造包括所述锂-金属合金电极的电化学电池的方法。所述方法在图2的电极60的情况下进行描述。然而,本领域技术人员将理解,本文所述的方法可类似地应用于根据本公开的各个方面的其它电极和电化学电池。

[0137] 参照图7,所述方法包括提供第一电极前体220。在某些方面中,第一电极前体220可以是箔。第一电极前体220可以具有基本上平面的形状。第一电极前体可以在第一表面222和与第一表面222相对的第二表面224之间延伸。

[0138] 第一电极前体220包含金属。在某些方面中,第一电极前体220可以基本上由所述金属组成。第一电极前体220可以以大于或等于约95重量%、任选地大于或等于约96重量%、任选地大于或等于约97重量%、任选地大于或等于约98重量%、或任选地大于或等于约99重量%包含所述金属。

[0139] 所述金属可以选自铝、镁、锌、锡、铟、它们的任何合金或它们的任何组合。第一电极前体220可进一步包含锂,例如以锂-金属合金的形式。因此,作为例子,第一电极前体220可以包含锂-铝合金、锂-镁合金、锂-锌合金、锂-锡合金或它们的任何组合。在某些方面中,所述金属包括铝。在一个例子中,第一电极前体220基本上由铝组成。在另一例子中,第一电极前体220包含锂-铝合金。第一电极前体220可基本上由所述锂-铝合金组成。

[0140] 在各个方面中,所述方法可以任选地包括在225的表面粗糙化步骤。更特别地,第一电极前体220的第一表面222可以被粗糙化以形成具有粗糙化的第一表面228的第二电极前体226。作为例子,粗糙化步骤225可包括喷砂、机械研磨、等离子体蚀刻或它们的组合。粗糙化的第一表面228可具有大于或等于第一表面222的粗糙度的约0.6倍,任选地大于或等于约0.8倍,任选地大于或等于约1倍,任选地大于或等于约1.2倍,任选地大于或等于约1.4倍,或任选地大于或等于约1.6倍,的粗糙度。表面积的增加可以降低电极60在电化学电池中使用期间的电流密度。降低的电流密度可有助于改善的循环稳定性和延长的循环寿命。

[0141] 在230,阳极化第二电极前体226以形成第三电极前体232。更特别地,第二电极前体226的第一粗糙化表面228 (或者如果省略粗糙化步骤225,则是第一电极前体220的第一表面222) 被阳极化以形成层前体234。层前体234包含含有第一电极前体220的金属的金属氧化物。在某些方面中,可以基于工作电势、电流密度、阳极化溶液的浓度、第一电极前体220的特性和处理步骤中的一个或多个来控制层前体234的孔隙率和厚度。

[0142] 在各个方面中,例如在大规模制造操作中,可以使用卷对卷工艺以在步骤230连续阳极化电极前体。在卷对卷工艺中,层64的厚度可以至少部分通过控制卷绕速度来控制。

[0143] 所述方法可以进行到步骤240或步骤250。更特别地,所述方法可进行到步骤240以预锂化第三电极前体232并形成电极60。然而,为了形成类似于图3的电极100的电极,所述方法可任选地在步骤250继续以形成第二层前体234'。

[0144] 在250,第二表面224被阳极化以形成可选的第三电极前体232'。该可选的第三电极前体232'可包括设置在第一侧66上的层前体234和设置在第二侧68上的另一层前体234'。所述方法可在270继续进行。

[0145] 在240,第三电极前体232被预锂化以形成电极60。在各种可选方面中,可在阳极化

步骤230之前实施在步骤240的预锂化。在步骤225的表面粗糙化可以在步骤230的阳极化之前的任何点实施。在预锂化期间,锂与所述金属合金化以形成包含所述锂-金属合金的主体62。在某些方面中,所述锂的一部分可设置在层64中。例如,锂可以结合到所述金属氧化物。

[0146] 预锂化可以使用半电池方法、短路方法或其它方法来实施。在半电池方法中,第二电极前体232用作电极,与作为另一电极的锂箔和如上结合图1所描述的电解质配对。施加恒定电流以锂化第二电极前体232。在短路方法中,将一片具有受控厚度的锂箔放置到第二电极前体232上。可以在锂箔和第二电极前体232之间添加一滴或多滴电解质。施加电流以驱动锂移动向第二电极前体232的金属。在又一方法中,锂和铝可以放置为直接接触,或放置为通过铜箔间接接触。施加电流以驱动锂移动向第二电极前体232的金属。在各个方面中,合金化是基本均匀的。可以控制预锂化过程以在电极60内实现期望的厚度、浓度、浓度梯度和元素分布。

[0147] 在各个方面中,形成电极60进一步包括在主体62中形成锂浓度梯度。在一个例子中,形成所述浓度梯度包括在主体62和层64之间的界面260处锂化反应基材。所述反应基材被合金化以在界面260处形成锂-金属合金,例如 $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$ 。在界面260处存在持续电子供应的情况下,锂离子(Li^+)可以被连续地吸引到所述反应基材。所形成的锂-金属合金,例如 $\text{Li}_x\text{Al}_{1-x}$,可以在界面260处进一步合金化以在界面260处产生最高的锂摩尔比。所述方法可以进一步包括在每个先前的相下面形成新的锂-金属合金相(每个后续相设置为进一步远离界面260且更靠近第二表面224)。作为非限制性的例子,可以通过改变锂化速率来控制上述过程。在某些方面中,质量扩散可促进所述浓度梯度的形成。质量扩散可以通过各种处理参数来控制,作为非限制性的例子,包括温度、压力和/或时效(aging)。

[0148] 在各个方面中,例如在大规模制造操作中,卷对卷工艺可用于连续地预锂化电极前体。例如,在电极前体和锂金属对电极之间施加电势(例如,约0.05伏至约1.5伏),所述电极前体和锂金属对电极都嵌入电解质中。

[0149] 在270,所述可选第二电极前体232'被预锂化以形成另一电极60'。电极60'包括主体62和层64、64'。在270的预锂化可类似于在240的预锂化,除了其可用于形成类似于图3的电极110的主体112的锂浓度梯度的锂浓度梯度。

[0150] 在各个方面中,所述方法可以进一步包括形成包括电极60或电极60'的电化学电池。所述电化学电池可类似于图4的电化学电池140。形成所述电化学电池可包括本领域技术人员已知的方法。

[0151] 实施例1

[0152] 参照图8A-8B,提供了根据本公开的各个方面的第二电极前体310。第二电极前体310包括层前体312。层312包含阳极氧化铝并且基本上不含锂。所述层限定多个孔314。至少一部分孔314延伸穿过层前体312的整个厚度直到主体(未示出)。层前体312的表面316可包括多个具有第一平均尺寸320(图8B)的结构318。孔314可设置在结构318之间并被结构318包围。

[0153] 参照图9A-9B,提供了根据本公开的各个方面的电极330。电极330由图8A-8B的第二电极前体310形成。更特别地,电极330是通过预锂化图8A-8B的第二电极前体310而形成,例如根据图7的方法。

[0154] 电极330包括层332和主体(未示出)。层332由层前体312形成。因此,层332包括由

所述多个孔314形成的多个孔334和由所述多个结构318形成的多个结构336。至少一部分孔334延伸穿过层332的整个厚度直到所述主体。结构336限定第二平均尺寸338(图9B)。

[0155] 在预锂化期间,锂没有镀覆到表面316上,而是与所述主体中的铝合金化,如图8A-9B中的类似表面形态所示。在各个方面中,所述主体可具有约4 mAh/cm²的比容量和大于约20微米的厚度。一部分锂也可与层前体312的阳极氧化铝结合以形成锂-金属-氧化物,例如铝酸锂(LiAlO₂)。因此,由于在层332中添加了锂,第二平均尺寸338可以大于第一平均尺寸320。在预锂化过程中层332保持了层前体312的高表面积,如由孔334和结构336所限定。层332的高表面积可有利地促进电解质与所述主体之间的接触(例如,通过孔334)。

[0156] 实施例2

[0157] 形成三个纽扣电池。每个纽扣电池包括具有作为正极电活性材料的NMC-622的正电极和电解质,所述电解质包含在具有10重量% FEC的EC-DEC中的1M LiPF₆。所述三个纽扣电池不含负电极集流器。

[0158] 第一纽扣电池包括第一负电极。第一负电极包含铝作为负极电活性材料。第一负电极不含金属氧化物层并且没有预锂化。因此,第一纽扣电池可称之为“第一电极前体”,并且可类似于图7的第一电极前体220。第二纽扣电池包括第二负电极。

[0159] 第二负电极包括具有作为负极电活性材料的铝的主体和包括包含阳极氧化铝的层。第二负电极未被预锂化。所述主体和所述层都基本上不含锂。因此,第二纽扣电池可称之为“第三电极前体”,并且可类似于图7的第三电极前体232。

[0160] 第三纽扣电池包括第三负电极。第三负电极包括具有作为负极电活性材料的锂-铝合金的主体和包括包含阳极氧化铝和锂的层。因此,第三纽扣电池可类似于图2的电极60。

[0161] 所述纽扣电池以C/10的倍率循环两个形成循环。参照图10,x轴410表示循环数,y轴416表示以mAh/cm²为单位的放电容量。

[0162] 第一纽扣电池的放电容量示于422。第一纽扣电池在15个循环之后没有容量,如424所示。据信,容量损失是由于第一电极的机械退化。机械退化可能是因为循环期间当锂与铝合金化时大体积变化导致的粉碎而发生。

[0163] 第二纽扣电池的放电容量示于426。第二纽扣电池贯穿至少60个循环都具有容量,如428所示。第二纽扣电池放电容量426表明所述层可减少或防止机械退化,从而当与第一纽扣电池相比时增加第二纽扣电池的循环寿命。

[0164] 第三纽扣电池的放电容量示于430。在60个循环之后,如432所示,第三纽扣电池仍具有大于约3mAh/cm²的放电容量。第三纽扣电池放电容量430表明与第一和第二纽扣电池相比,预锂化可增加第三纽扣电池的寿命。据信,与第一和第二纽扣电池相比,第三负电极中的锂储存和/或机械退化的减少或防止有助于循环寿命的增加。在约10个循环之后,第三纽扣电池放电容量430大于第一纽扣电池放电容量422和第二纽扣电池放电容量426。此外,第三纽扣电池显示在约60个循环后几乎没有容量损失。

[0165] 参照图11,x轴440表示循环数,y轴446表示库仑效率。第一纽扣电池的库仑效率示于448。第一纽扣电池库仑效率448在约30%和约80%之间跳跃。第二纽扣电池的库仑效率示于450。第二纽扣电池库仑效率450通常大于约90%。第三纽扣电池的库仑效率示于452。第三纽扣电池库仑效率452在60个循环之后几乎是100%。据信预锂化促进了所述高第三纽扣电

池库仑效率452。

[0166] 实施例3

[0167] 制造类似于图10-11的第三纽扣电池的纽扣电池。对于测试的第一部分,该纽扣电池在C/10充电和C/5放电下循环8个循环。测试的第一部分可以被描述为低倍率测试。对于测试的第二部分,该纽扣电池在C/3循环。

[0168] 参照图12,x轴470表示循环数,y轴472表示单位为mAh/cm²的比容量。测试的第一部分示于474,测试的第二部分示于476。放电容量示于480。所述纽扣电池在测试的第一和第二部分474、476之间仅表现出极小的容量下降。此外,由于当倍率从C/10变为C/5时容量没有显著降低,所以所述纽扣电池展现出高倍率性能(rate capability)。所述层的离子传导性和高表面积据信有助于所述高倍率性能。

[0169] 参照图13,x轴490表示循环数,y轴492表示库仑效率。测试的第一部分由494指示,测试的第二部分由496指示。所述纽扣电池的库仑效率示于498。在32个循环后,纽扣电池库仑效率498几乎是100%。

[0170] 已经为了说明和描述提供了实施方案的上述描述。其无意是穷举性的或限制本公开。一个特定实施方案的单独要素或特征通常不限于该特定实施方案,而是在适用时可互换并可用于选择的实施方案中,即使没有明确展示或描述。其也可以以许多方式改变。此类变动不被视为背离本公开,并且所有这样的修改都意在包括在本公开的范围之内。

[0171] 本公开可以包括以下技术方案:

[0172] 方案1.负电极,其包括:

[0173] 包含锂-铝合金的负极电活性材料;和

[0174] 直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料的层,所述层包含阳极氧化铝并包含多个孔。

[0175] 方案2.根据方案1所述的负电极,其中所述负极电活性材料限定主体;并且

[0176] 所述层包括设置在所述主体的第一侧上的第一层和设置在与所述主体的所述第一侧相对的所述主体的第二侧上的第二层。

[0177] 方案3.根据方案2所述的负电极,其中所述主体限定锂浓度梯度,使得最高锂摩尔浓度设置在所述主体的与所述层相邻的区域中。

[0178] 方案4.根据方案2所述的负电极,其中所述主体基本上由所述锂-铝合金、锂、铝和电解质组成。

[0179] 方案5.根据方案2所述的负电极,其中

[0180] 所述层具有大于或等于约20%至小于或等于约50%的孔隙率;以及

[0181] 所述主体具有小于或等于约15%的孔隙率。

[0182] 方案6.根据方案1所述的负电极,其中:

[0183] 所述层具有小于或等于约10微米的厚度;以及

[0184] 所述多个孔中的至少一部分孔连续延伸穿过所述层直到所述负极电活性材料。

[0185] 方案7.根据方案1所述的负电极,其中所述层进一步包含锂。

[0186] 方案8.电化学电池,其包括:

[0187] 包含正极电活性材料的正电极;

[0188] 负电极,其包括

- [0189] 包含锂-铝合金的负极电活性材料;和
- [0190] 直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料的层,所述层包含阳极氧化铝,包含多个孔,并且是电绝缘的;和
- [0191] 电解质,所述电解质设置在所述正电极和所述负电极之间,使得所述电解质的一部分设置在所述层的所述多个孔内。
- [0192] 方案9.根据方案8所述的电化学电池,其中所述层具有大于或等于约5微米的厚度,并且被配置为充当隔离件,使得所述电化学电池不含单独的隔离件组件。
- [0193] 方案10.根据方案8所述的电化学电池,进一步包括设置在所述正电极和所述负电极的所述层之间的聚合物膜隔离件,所述聚合物膜隔离件是离子传导性的和是电绝缘的。
- [0194] 方案11.根据方案8所述的电化学电池,其中所述电解质包括以下之一:
- [0195] (i) 包含高氯酸锂的盐和非水性溶剂;
- [0196] (ii) 包含双(氟磺酰基)亚胺锂、双(三氟甲磺酰基)亚胺锂、或者双(氟磺酰基)亚胺锂和双(三氟甲磺酰基)亚胺锂的组合的盐和水性、非水性或混合溶剂;或
- [0197] (iii) 包含六氟磷酸锂的盐和包含碳酸氟代亚乙酯的添加剂或共溶剂。
- [0198] 方案12.根据方案8所述的电化学电池,进一步包括电连接到所述正电极的正电极集流器,其中所述负电极的负极电活性材料被配置为充当负电极集流器,使得所述电化学电池不含单独的负电极集流器组件。
- [0199] 方案13.根据方案12所述的电化学电池,其中所述电解质以大于或等于约10重量%至小于或等于约12重量%存在于所述电化学电池中。
- [0200] 方案14.制造负电极的方法,所述方法包括:
- [0201] 提供包含选自以下的金属的电极前体:铝、镁、锌、锡、铟、它们的任何合金或它们的任何组合;
- [0202] 阳极化所述电极前体的第一表面以形成层,所述层包含金属氧化物;和
- [0203] 锂化所述电极前体的所述金属的至少一部分以形成包含锂-金属合金的负极电活性材料,所述层直接设置在所述负极电活性材料的至少一部分上并且偶联至所述负极电活性材料。
- [0204] 方案15.根据方案14所述的方法,其中所述金属包括铝并且所述阳极化促进形成多个孔。
- [0205] 方案16.根据方案14所述的方法,其中所述层是第一层并且所述阳极化进一步包括阳极化所述电极前体的第二表面以形成包含所述金属氧化物的第二层。
- [0206] 方案17.根据方案14所述的方法,其中所述金属包括铝并且所述电极前体基本上由所述铝组成。
- [0207] 方案18.根据方案14所述的方法,其中所述电极前体包含锂-金属合金。
- [0208] 方案19.根据方案14所述的方法,进一步包括在所述阳极化之前粗糙化所述电极前体的所述第一表面。
- [0209] 方案20.根据方案14所述的方法,其中所述阳极化包括卷到卷处理并且所述锂化包括卷到卷处理。

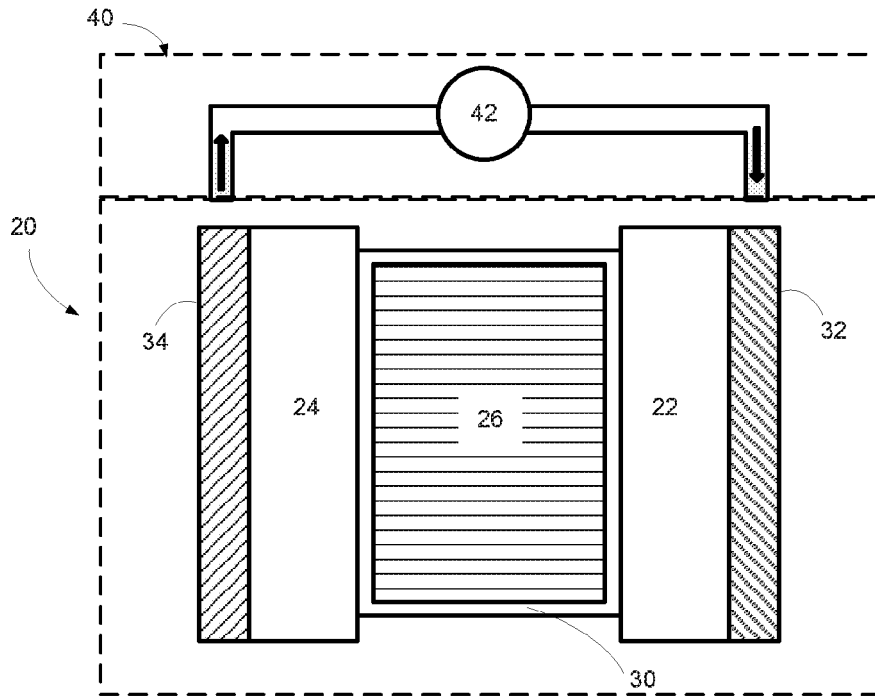


图 1

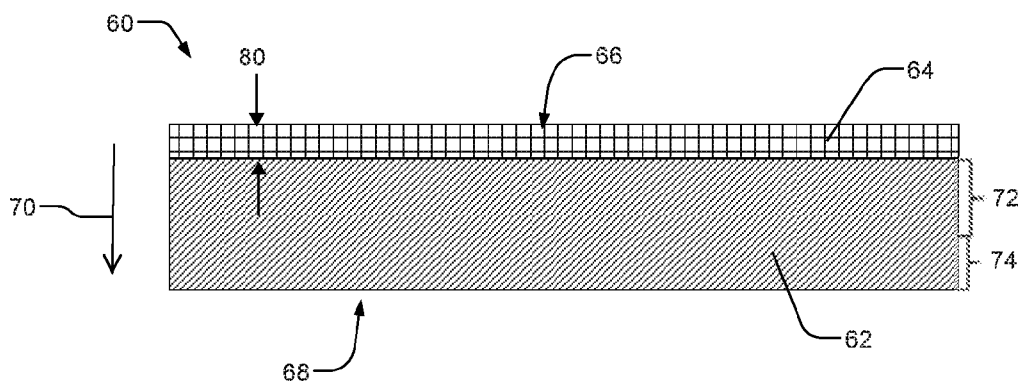


图 2

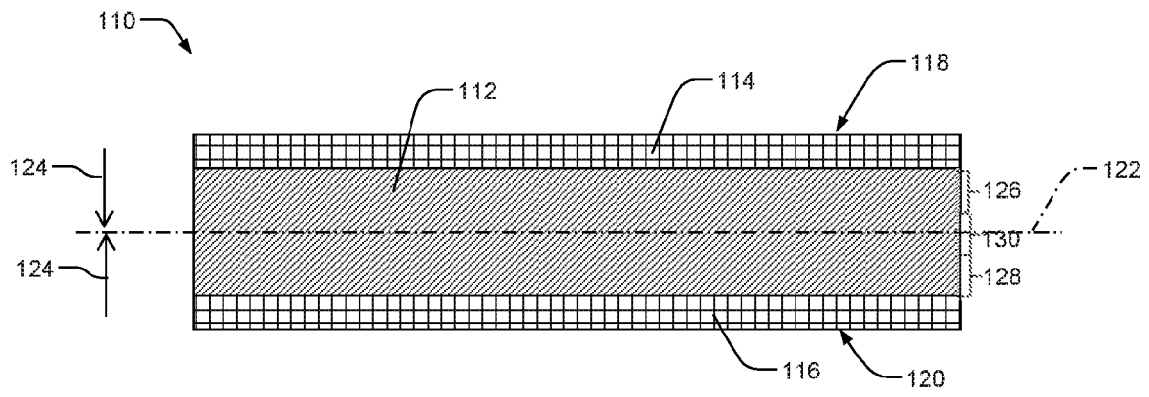


图 3

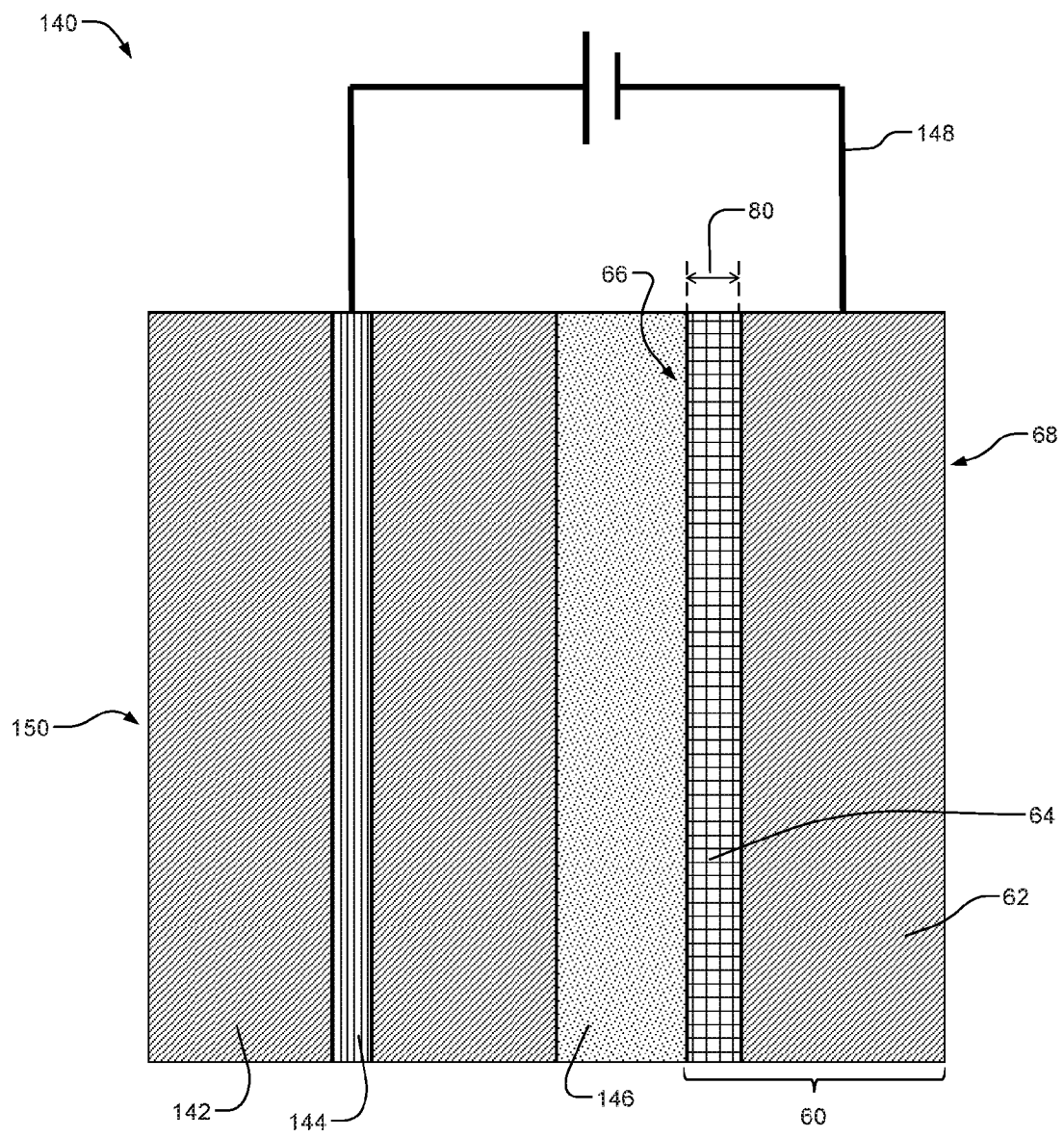


图 4

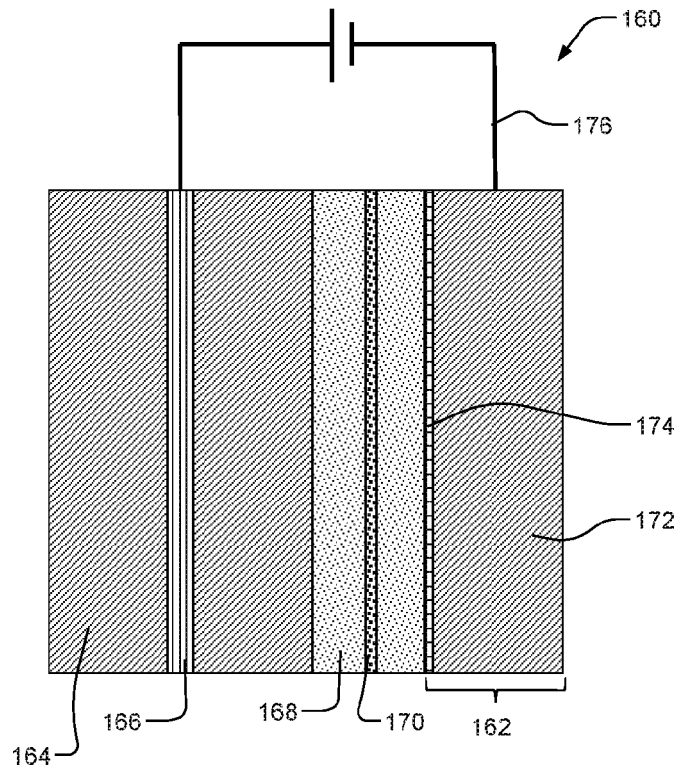


图 5

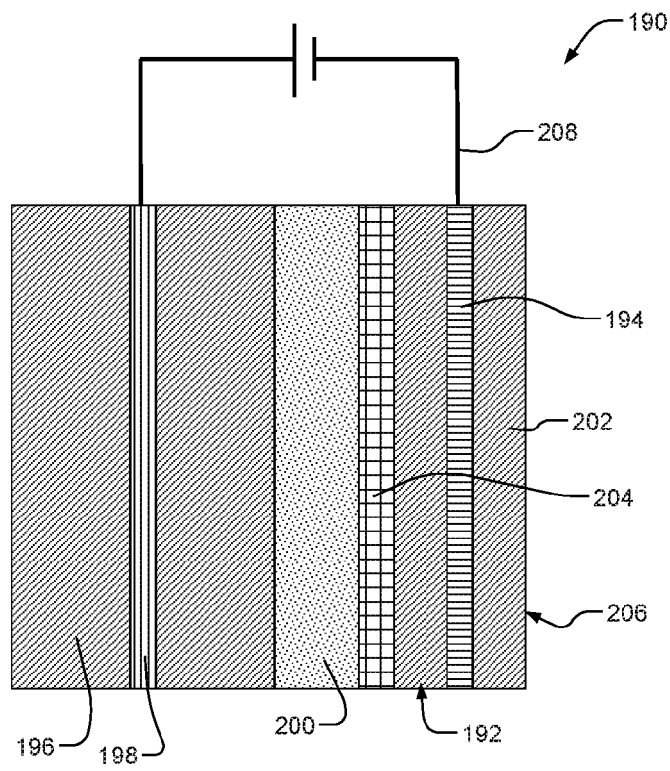


图 6

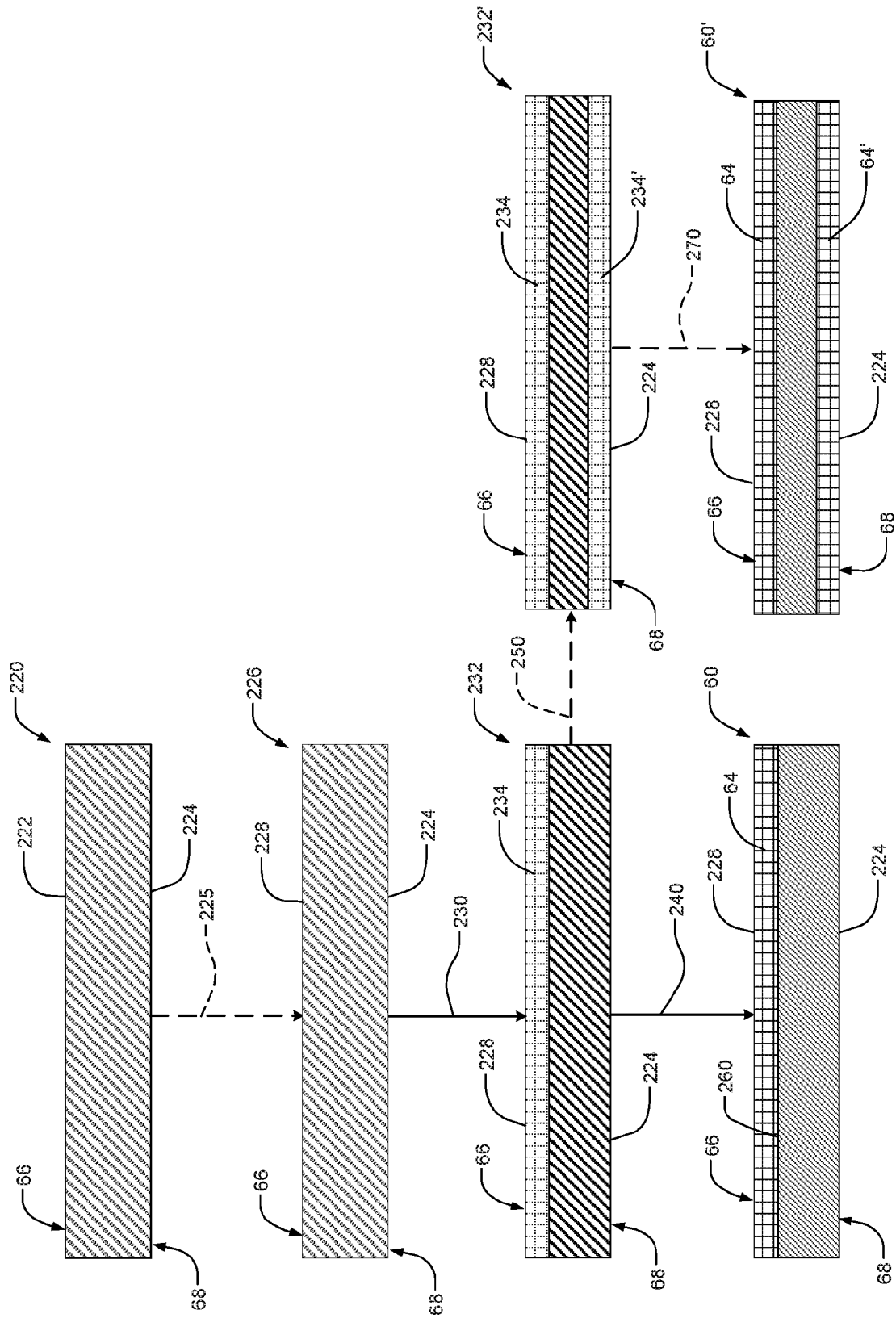


图 7

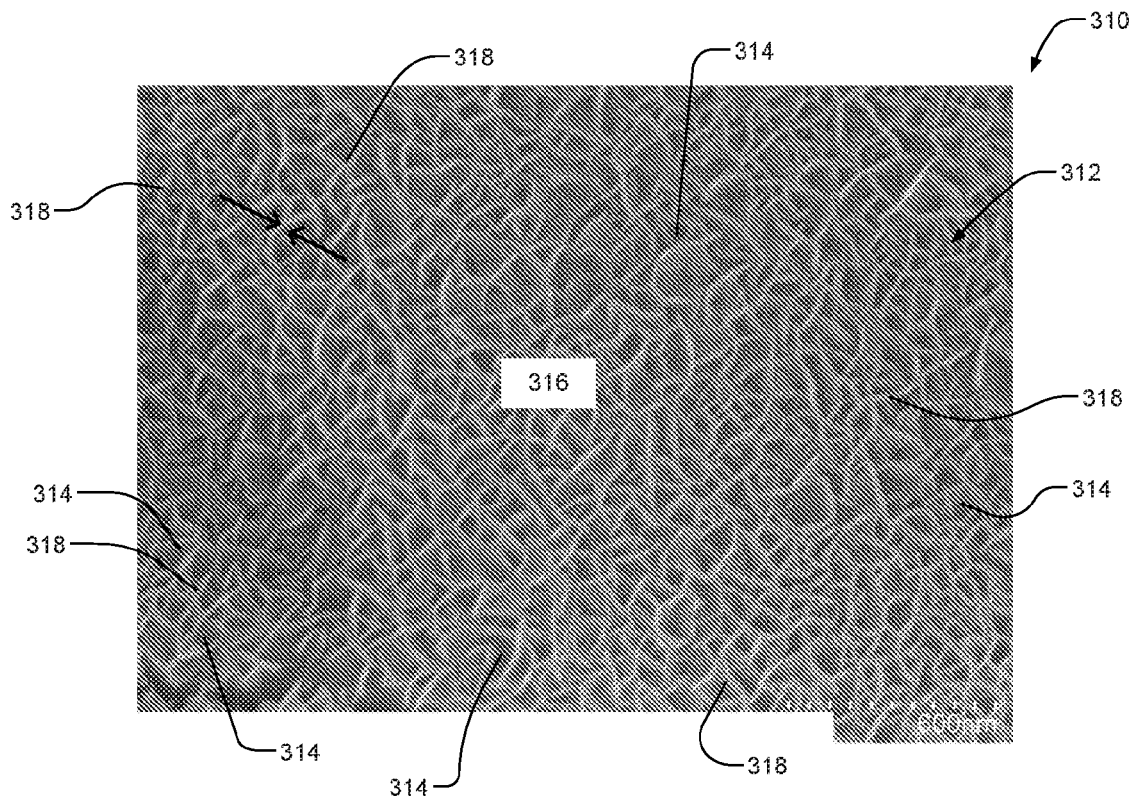


图 8A

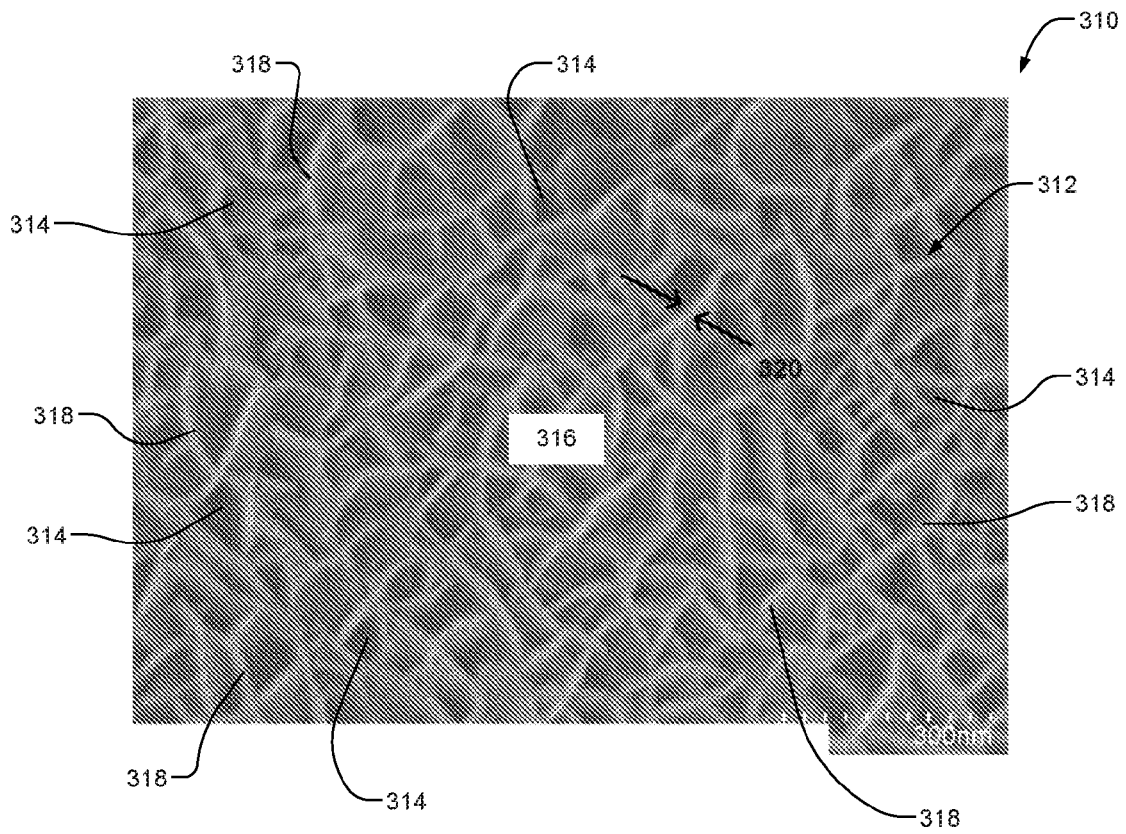


图 8B

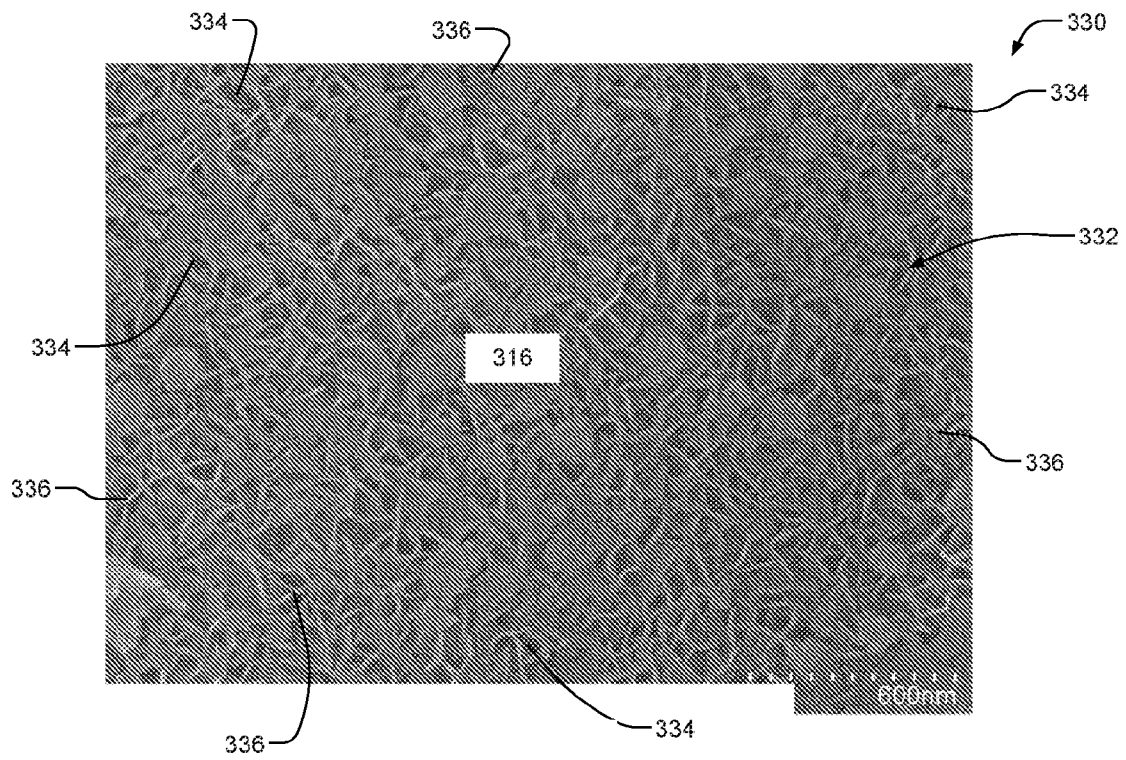


图 9A

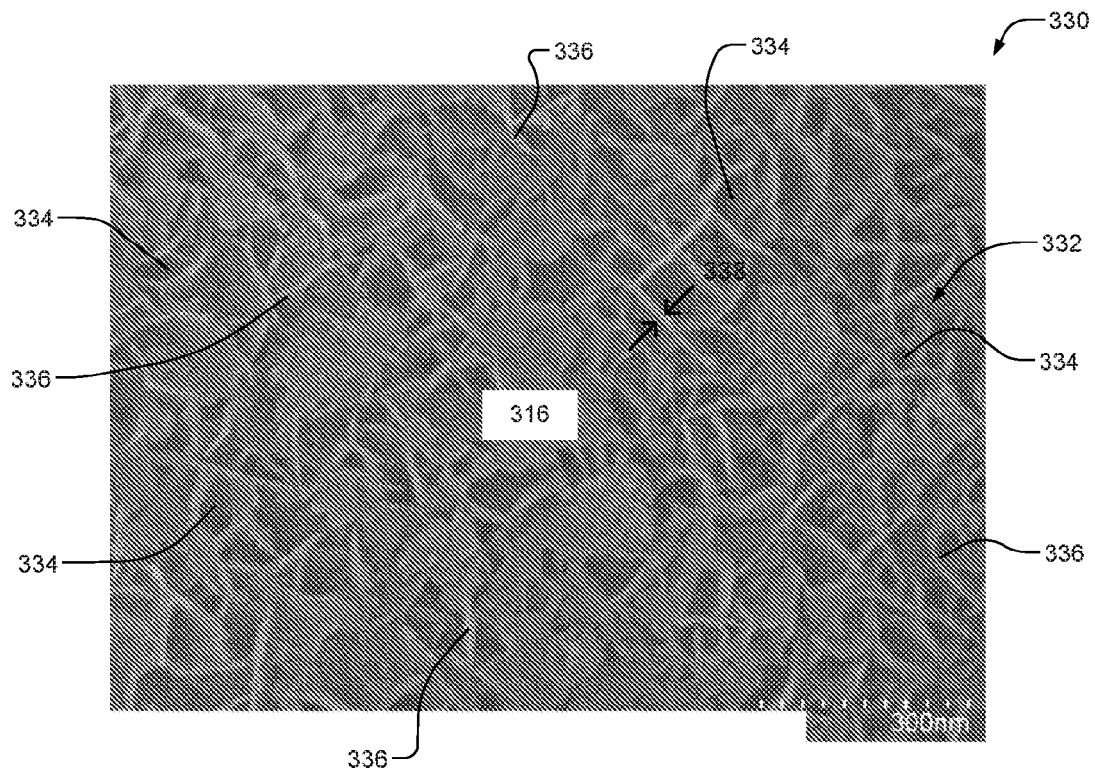


图 9B

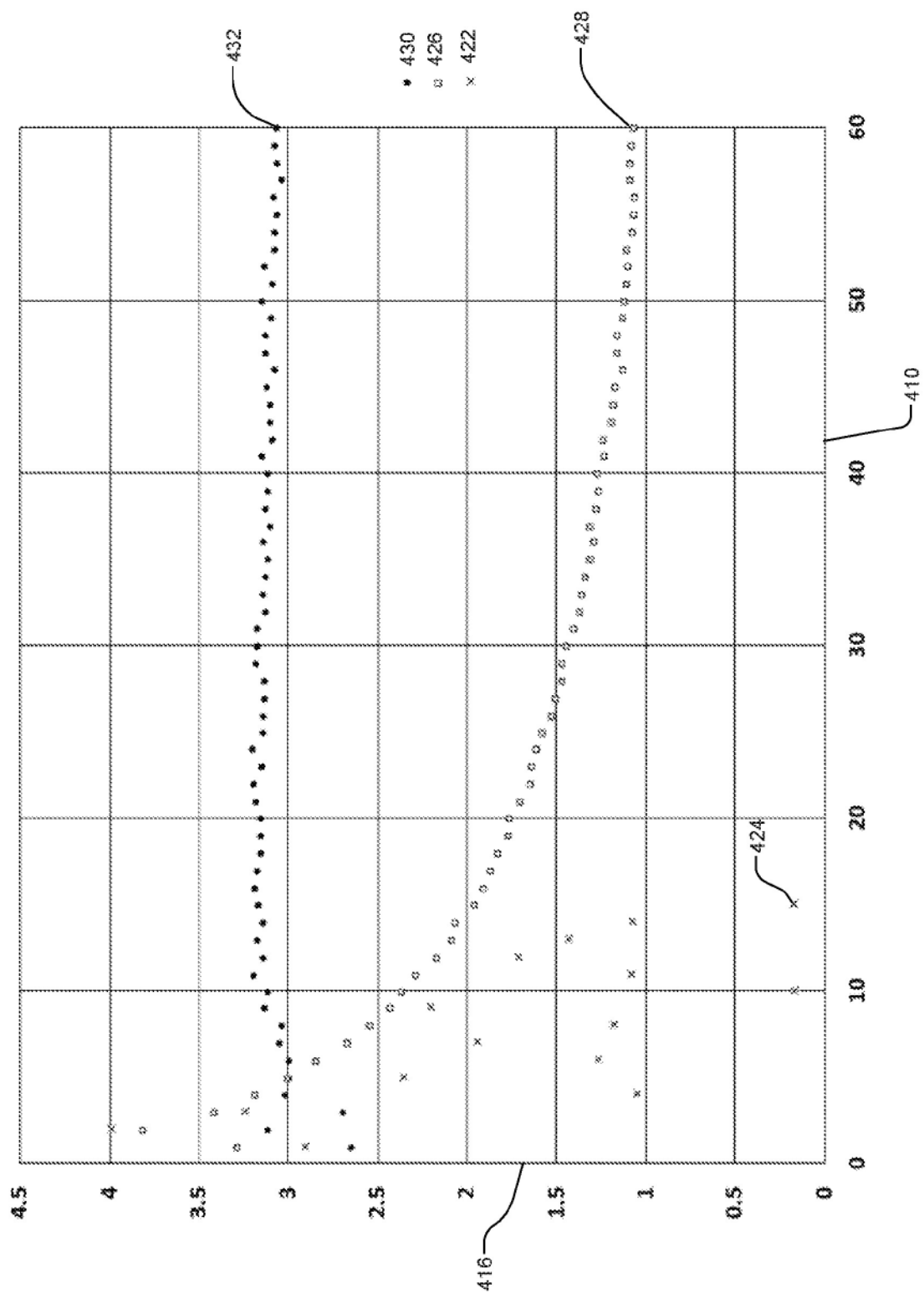


图 10

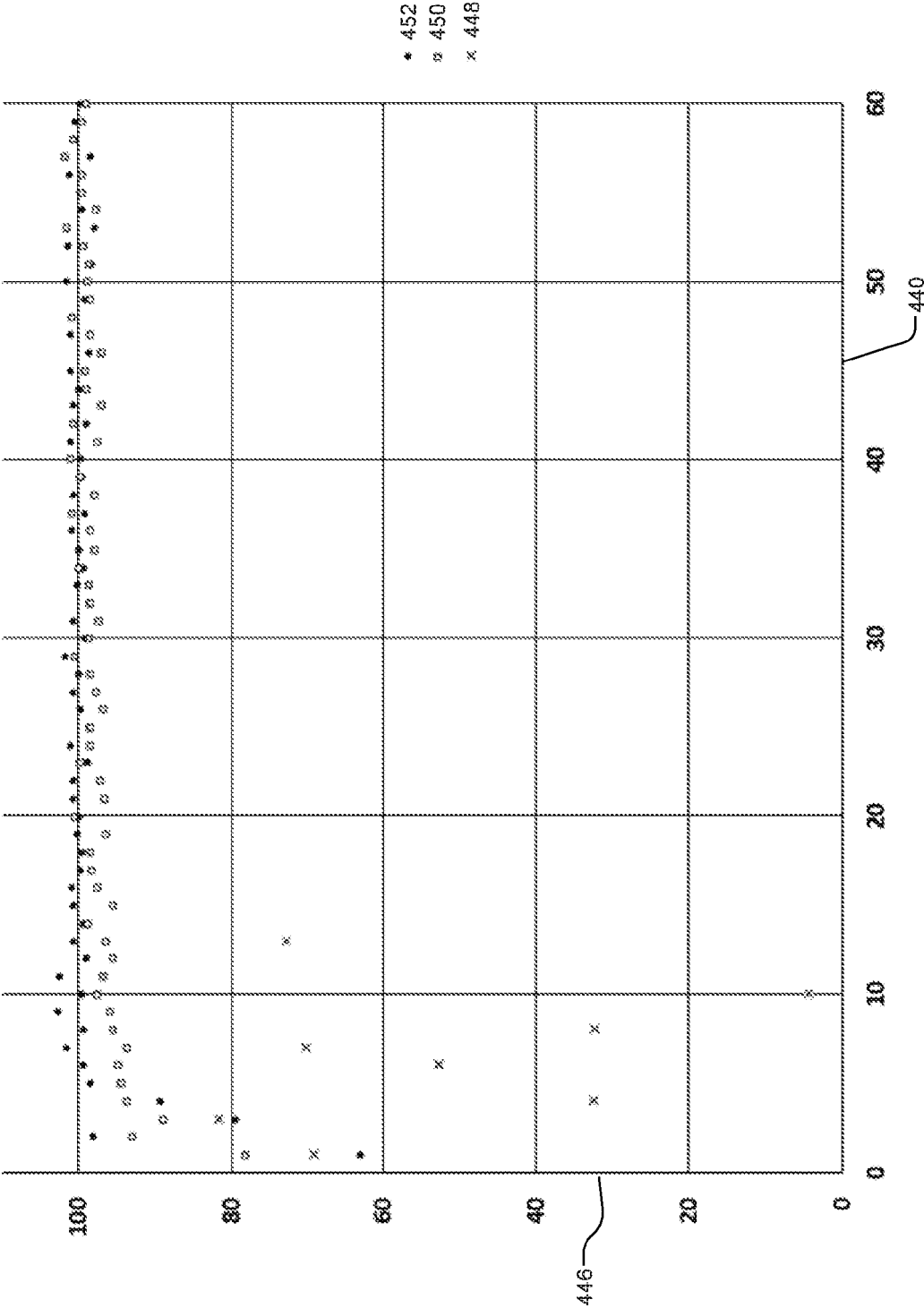


图 11

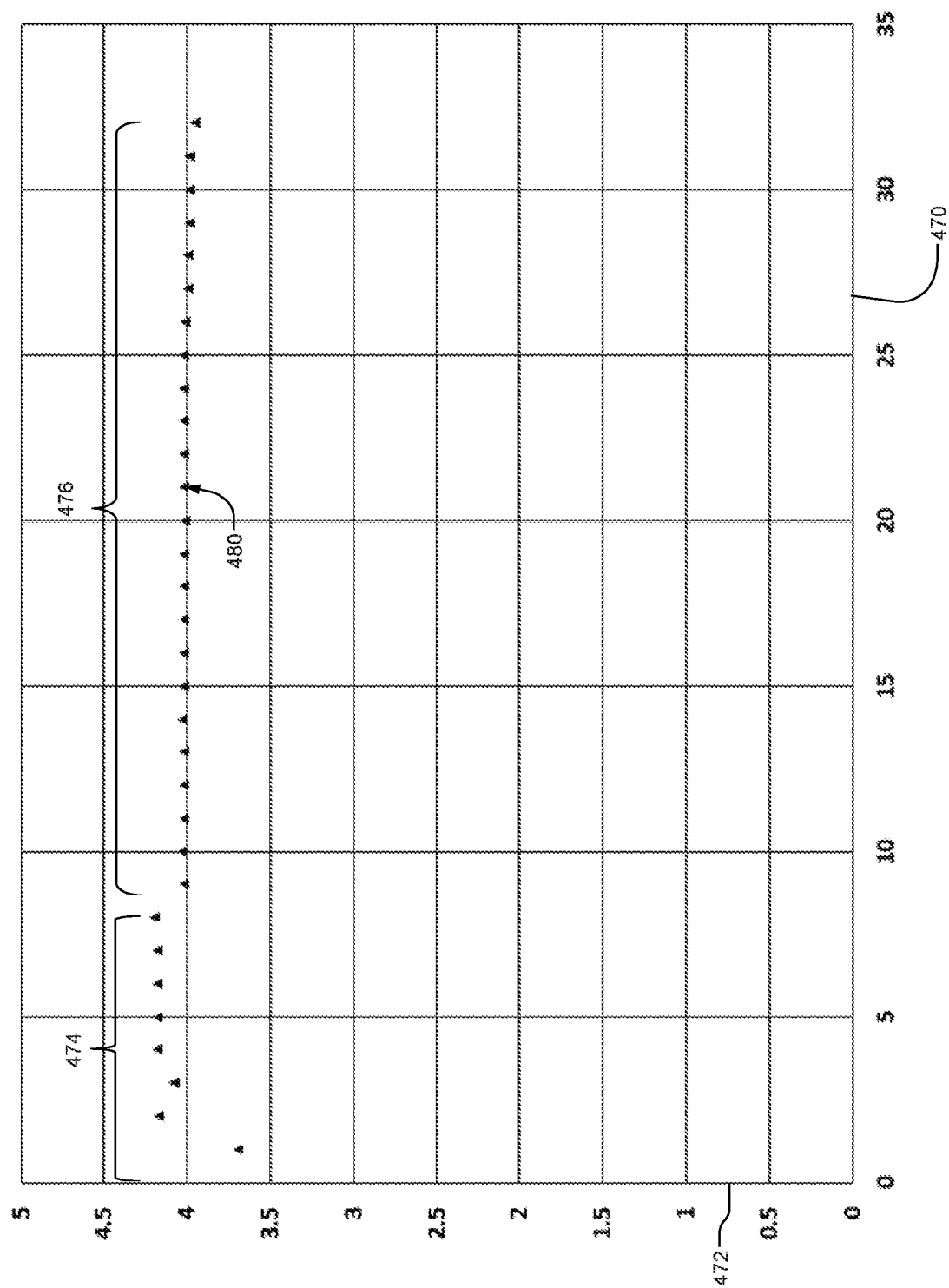


图 12

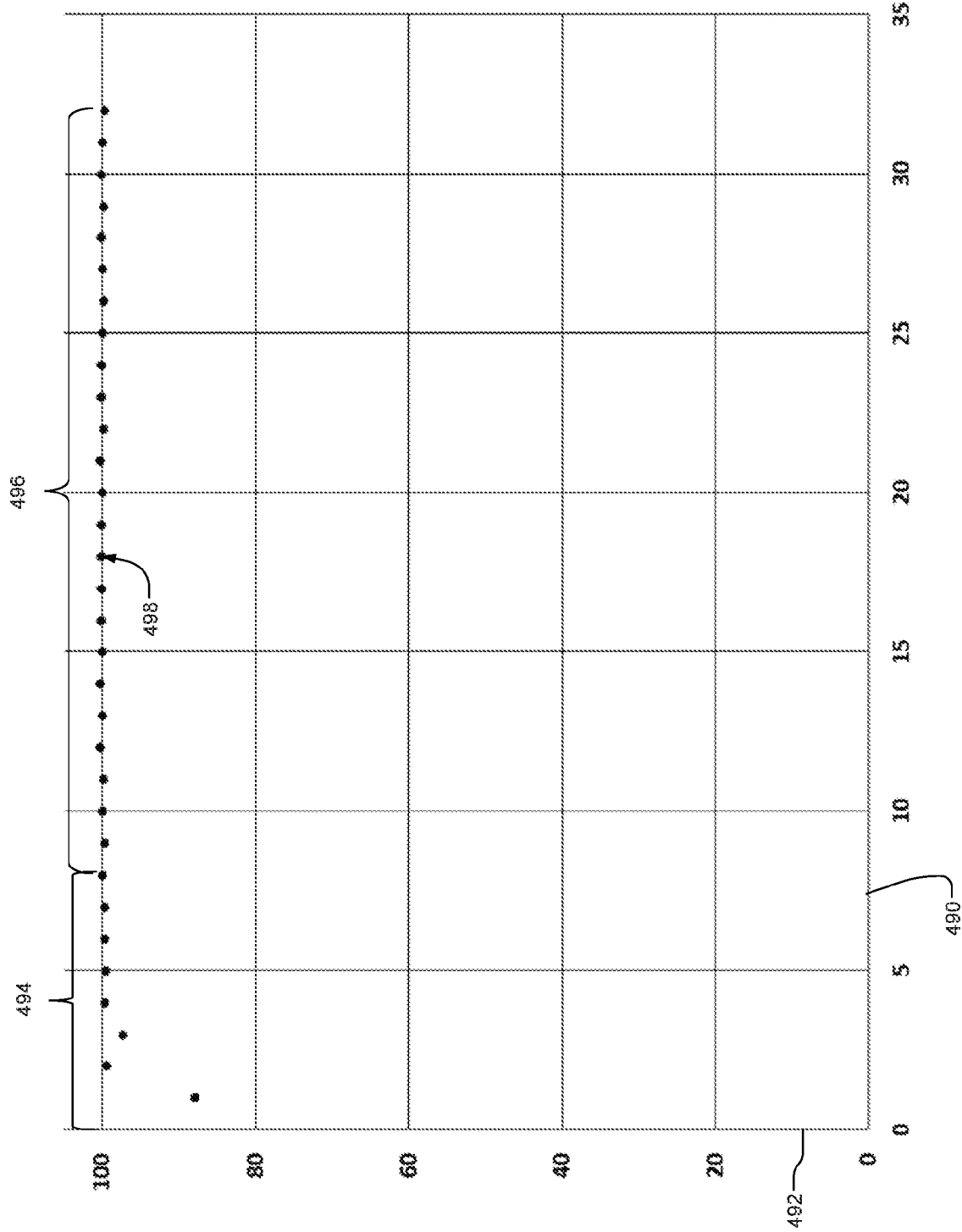


图 13