



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117693845 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 12

(21) 申请号 202280051637.6

(22) 申请日 2022.06.29

(30) 优先权数据

63/202,930 2021.06.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/035467 2022.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/278536 EN 2023.01.05

(71) 申请人 艾诺维克斯公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 R·M·福斯勒

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

专利代理师 顾晨昕

(51) Int.Cl.

H01M 10/0525 (2006.01)

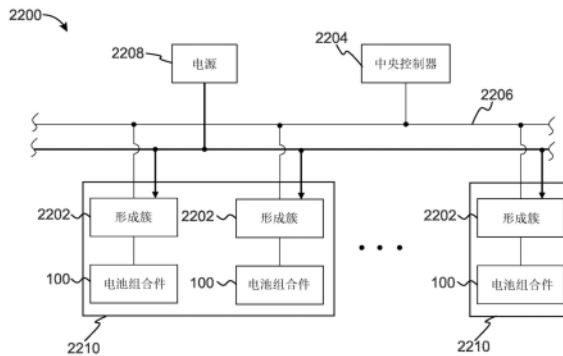
权利要求书5页 说明书49页 附图28页

## (54) 发明名称

用于含锂二次电池的分布式电池单元形成系统

## (57) 摘要

一种用于含锂二次电池的电池单元形成系统包含形成簇群体,每个形成簇包含被配置成连接到含锂二次电池的连接器的充电器、连接到所述充电器并且被配置成对所述电池进行充电的充电模块、连接到所述充电器并且被配置成将锂扩散到所述电池的电极活性材料层的预锂化模块、连接到所述充电器并且被配置成对所述电池进行放电的放电模块以及用于将所述形成簇通信地耦接到中央控制器的通信接口。响应于从所述中央控制器接收到的指令,所述形成簇被配置成使用所述充电器对所述电池进行充电,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述电池的所述电极活性材料层,并且在锂已经扩散到所述电池的所述电极活性材料层之后使用所述放电模块对所述二次电池进行放电。



1. 一种用于含锂二次电池的电池单元形成系统,每个含锂二次电池包括双层群体、电极母线和对电极母线,其中所述双层群体中的每个双层包括电极结构、隔膜结构和对电极结构,所述双层群体中的每个成员的所述电极结构包括电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体中的每个成员的所述对电极结构包括对电极集电器和对电极活性材料层,所述电池单元形成系统包括:

形成簇群体,所述形成簇群体中的每个形成簇包含:

连接器,所述连接器被配置成连接到含锂二次电池;

充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;

预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;

放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电;以及

通信接口,所述通信接口用于将所述形成簇通信地耦接到中央控制器,其中响应于从所述中央控制器接收到的指令,所述形成簇被配置成:

使用所述充电模块对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;

在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且

在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

2. 根据权利要求1所述的电池单元形成系统,其中所述中央控制器包括处理器、存储器 and 用于将所述中央控制器通信地耦接到所述形成簇群体的控制器通信接口,其中所述中央控制器由存储在所述存储器中的指令编程,并且由所述处理器执行以向所述形成簇群体提供指令。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包括电源连接件,所述电源连接件被配置成连接到电源,其中所述电源连接件耦接到所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包括包含处理器和存储器的形成簇控制器,其中所述形成簇控制器由存储在所述存储器中的指令编程,并且由所述处理器执行,以响应于从所述中央控制器接收到的所述指令来控制所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块。

5. 根据权利要求4所述的电池单元形成系统,其中所述形成簇控制器包括微控制器。

6. 根据权利要求4或权利要求5所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包括至少一个传感器,其中所述形成簇控制器被编程为接收由所述至少一个传感器输出的信号,并使用所述通信接口将接收到的信号输出传输到所述中央控制器。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇的所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块各自进一步包括包含处理器和存储器的模块控制器,其中每个模块控制器由存储在所述存储器中的指令编程,并且由所述处理器执行,以响应于从所述中央控制器接收到的所述指令来控制所述充电模块、所述预锂化模块和所述放

电模块中与其相关联的一个。

8. 根据权利要求7所述的电池单元形成系统,其中所述模块控制器包括微控制器。

9. 根据权利要求7或权利要求8所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包括至少一个传感器,其中所述模块控制器中的至少一个模块控制器被编程为接收由所述至少一个传感器输出的信号,并使用所述通信接口将接收到的信号输出传输到所述中央控制器。

10. 根据权利要求6或权利要求9所述的电池单元形成系统,其中所述至少一个传感器包括温度传感器。

11. 根据权利要求6、权利要求9或权利要求10所述的电池单元形成系统,其中所述至少一个传感器包括电压传感器。

12. 根据权利要求6、权利要求9、权利要求10或权利要求11所述的电池单元形成系统,其中所述至少一个传感器包括电流传感器。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的电池单元形成系统,其进一步包括支撑所述形成簇群体的壳体。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的电池单元形成系统,其进一步包括连接到所述形成簇群体中的每个形成簇的所述通信接口的通信网络。

15. 根据权利要求1至13中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述形成簇群体中的每个形成簇的所述通信接口包括无线通信接口。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的电池单元形成系统,其进一步包括另外的形成簇群体,所述另外的形成簇群体中的每个另外的形成簇包含:

连接器,所述连接器被配置成连接到含锂二次电池;

充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的含锂二次电池进行充电;

预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的含锂二次电池的所述电极活性材料层;

放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的含锂二次电池进行放电;以及

通信接口,所述通信接口用于将所述形成簇通信地耦接到所述中央控制器,其中

响应于从所述中央控制器接收到的指令,所述形成簇被配置成:

使用所述充电模块对连接到所述连接器的含锂二次电池进行充电;

在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且

在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

17. 根据权利要求16所述的电池单元形成系统,其进一步包括支撑所述另外的形成簇群体的另外的壳体。

18. 一种形成簇,其用于在含锂二次电池的电池单元形成系统中连接到单个含锂二次电池,每个含锂二次电池包括双层群体、电极母线和对电极母线,其中所述双层群体中的每个双层包括电极结构、隔膜结构和对电极结构,所述双层群体中的每个成员的所述电极结

构包括电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体中的每个成员的所述对电极结构包括对电极集电器和对电极活性材料层,所述形成簇包括:

连接器,所述连接器被配置成连接到所述含锂二次电池;

充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;

预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;

放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电;以及

至少一个微控制器,所述至少一个微控制器被编程为:

使用所述充电模块对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;

在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且

在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

19. 根据权利要求18所述的形成簇,其进一步包括用于将所述形成簇通信地耦接到中央控制器的通信接口。

20. 根据权利要求19所述的形成簇,其中所述至少一个微控制器被编程为响应于从所述中央控制器接收到的指令而对所述含锂二次电池进行充电、扩散和放电。

21. 根据权利要求19或权利要求20所述的形成簇,其中所述通信接口是用于连接到有线通信网络的有线通信接口。

22. 根据权利要求19或权利要求20所述的形成簇,其中所述通信接口是用于连接到无线通信网络的无线通信接口。

23. 根据权利要求18至22中任一项所述的形成簇,其进一步包括电源连接件,所述电源连接件被配置成连接到电源,其中所述电源连接件耦接到所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块。

24. 根据权利要求18至23中任一项所述的形成簇,其中所述至少一个微控制器包括充电模块控制器、预锂化模块控制器和放电模块控制器。

25. 根据权利要求24所述的形成簇,其中所述充电模块控制器被编程为控制所述充电模块,所述预锂化模块控制器被编程为控制所述预锂化模块,并且所述放电模块控制器被编程为控制所述放电模块。

26. 根据权利要求18至25中任一项所述的形成簇,其进一步包括至少一个传感器,所述至少一个传感器用于监测所述形成簇或连接到所述连接器的含锂二次电池的状况,其中所述至少一个微控制器被编程为接收由所述至少一个传感器输出的信号。

27. 根据权利要求26所述的形成簇,其中所述至少一个传感器包括温度传感器。

28. 根据权利要求26或权利要求27所述的形成簇,其中所述至少一个传感器包括电压传感器。

29. 根据权利要求26、权利要求27或权利要求28所述的形成簇,其中所述至少一个传感器包括电流传感器。

30.一种用于含锂二次电池的分布式电池单元形成系统,每个含锂二次电池包括双层群体、电极母线和对电极母线,其中所述双层群体中的每个双层包括电极结构、隔膜结构和对电极结构,所述双层群体中的每个成员的所述电极结构包括电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体中的每个成员的所述对电极结构包括对电极集电器和对电极活性材料层,所述分布式电池单元形成系统包括:

中央控制器,所述中央控制器包括处理器、存储器和通信接口;以及

形成簇群体,所述形成簇群体远离所述中央控制器定位,每个形成簇被配置成执行单个含锂二次电池的电池单元形成过程中的多个步骤,并且每个形成簇包含:

连接器,所述连接器被配置成连接到所述含锂二次电池;

模块群体,所述模块群体中的每个模块被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池执行所述多个步骤中的不同的一个步骤;

通信接口,所述通信接口通信地耦接到所述中央控制器;以及

至少一个微控制器,所述至少一个微控制器被编程为响应于从所述中央控制器接收到的指令来控制所述模块群体以执行所述电池单元形成过程中的所述多个步骤。

31.根据权利要求30所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电池单元形成过程中的所述多个步骤包含对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电,以及对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电。

32.根据权利要求30所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电池单元形成过程中的所述多个步骤包含将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

33.根据权利要求31所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电池单元形成过程中的所述多个步骤包含将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

34.根据权利要求33所述的分布式电池单元形成系统,其中所述至少一个微控制器被编程为控制所述模块群体以首先对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电,在对所述含锂二次电池进行充电之后,将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层,并且在将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,对所述含锂二次电池进行放电。

35.根据权利要求30至34中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其进一步包括壳体,其中所述形成簇群体位于所述壳体中,并且所述中央控制器不位于所述壳体内。

36.根据权利要求30至35中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述至少一个微控制器包含存储能由所述至少一个微控制器执行的指令的存储器,所述指令用于通过所述模块群体控制所述多个步骤的执行。

37.根据权利要求36所述的分布式电池单元形成系统,其中所述中央控制器由存储在所述存储器中的指令编程以使用所述通信接口向每个形成簇传输指令,其中所述指令向每个形成簇通知何时执行所述多个步骤中的每个步骤,而不向所述形成簇通知如何执行每个步骤。

38.根据权利要求36所述的分布式电池单元形成系统,其中所述中央控制器由存储在所述存储器中的指令编程以使用所述通信接口将所述用于通过所述模块群体控制所述多

个步骤的执行的指令传输到每个形成簇。

39. 根据权利要求30至38中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述至少一个微控制器包括模块控制器群体,所述模块控制器群体中的每个模块控制器被编程为控制所述模块中的不同的一个模块来执行所述多个步骤中与其相关联的一个步骤。

40. 根据权利要求39所述的分布式电池单元形成系统,其中每个模块控制器包括微控制器。

## 用于含锂二次电池的分布式电池单元形成系统

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年6月30日提交的美国临时专利申请第63/202,930号的权益,所述美国临时专利申请的公开内容通过引用以其全文并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开的领域总体上涉及二次电池的形成,并且更具体地,涉及含锂二次电池的分布式电池单元形成系统。

### 背景技术

[0004] 在摇椅式电池单元中,二次电池的正电极和负电极两者均包括载体离子,如锂插入和提取到其中的材料。在电池放电时,载体离子从负电极中被抽出并且插入到正电极中。在电池充电时,载体离子从正电极中被提取并且插入到负电极中。

[0005] 由于其高比容量,硅已经成为替代碳质材料作为阳极的有前途的候选物。例如,由 $\text{LiC}_6$ 形成的石墨阳极可以具有约370毫安时/克(mAh/g)的比容量,而由 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 形成的晶体硅阳极可以具有约3600mAh/g的比容量,比石墨阳极增加了近10倍。然而,硅阳极的使用受到限制,这是由于当Li载体离子插入到硅阳极中时,硅的体积变化很大(例如,300%)。这种体积增加以及与充电和放电循环相关的破裂和粉碎限制了硅阳极在实践中的使用。另外,由于硅阳极的初始库仑效率(ICE)差,导致在利用硅阳极的二次电池的初始形成期间容量损失,因此硅阳极的使用受到限制。

[0006] 在组装含锂二次电池后,通常对经组装的电池经受形成过程。在形成过程期间,电池缓慢充电和放电一次或多次。至少一些已知的形成过程包含将锂添加到电池中的预锂化过程。这些形成过程通常由大型集中式系统执行。此类系统包含连接到要经受形成过程的所有电池的中央控制中心。中央控制中心直接控制连接到其的所有电池的充电、放电和(如果适用的话)预锂化。为了能够控制形成过程并将电力分配给大量的电池,中央控制中心是使用大量的电力、占据大量的空间、并利用大量的导线来连接到所有正在经受形成的电池的相对较大且昂贵的系统。

### 发明内容

[0007] 一方面,一种用于含锂二次电池的电池单元形成系统包含形成簇群体。所述形成簇群体中的每个形成簇包含连接器,所述连接器被配置成连接到含锂二次电池。每个含锂二次电池包含双层群体、电极母线和对电极母线。所述双层群体中的每个双层包含电极结构、隔膜结构和对电极结构。所述双层群体的每个成员的所述电极结构包含电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体的每个成员的所述对电极结构包含对电极集电器和对电极活性材料层。所述形成簇群体中的每个形成簇还包含:充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的所述

含锂二次电池的所述电极活性材料层;放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电;以及通信接口,所述通信接口用于将所述形成簇通信地耦接到中央控制器。响应于从所述中央控制器接收到的指令,所述形成簇被配置成:使用所述充电模块对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

[0008] 另一方面,一种形成簇,其用于在含锂二次电池的电池单元形成系统中连接到单个含锂二次电池,所述形成簇包含连接器,所述连接器被配置成连接到所述含锂二次电池。每个含锂二次电池包含双层群体、电极母线和对电极母线。所述双层群体中的每个双层包含电极结构、隔膜结构和对电极结构。所述双层群体的每个成员的所述电极结构包含电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体的每个成员的所述对电极结构包含对电极集电器和对电极活性材料层。所述形成簇还包含:充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电;以及至少一个微控制器。所述至少一个微控制器被编程为:使用所述充电模块对连接到所述连接器的含锂二次电池进行充电;在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

[0009] 在又另一方面,一种用于含锂二次电池的分布式电池单元形成系统,所述分布式电池单元形成系统包含中央控制器和远离所述中央控制器定位的形成簇群体。所述中央控制器包含处理器、存储器和通信接口。每个形成簇被配置成执行单个含锂二次电池的电池单元形成过程中的多个步骤。每个含锂二次电池包含双层群体、电极母线和对电极母线。所述双层群体中的每个双层包含电极结构、隔膜结构和对电极结构。所述双层群体的每个成员的所述电极结构包含电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体的每个成员的所述对电极结构包含对电极集电器和对电极活性材料层。每个形成簇包含:连接器,所述连接器被配置成连接到所述含锂二次电池;模块群体,所述模块群体中的每个模块被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池执行所述多个步骤中的不同的一个步骤;通信接口,所述通信接口通信地耦接到所述中央控制器;以及至少一个微控制器。所述至少一个微控制器被编程为响应于从所述中央控制器接收到的指令来控制所述模块群体以执行所述电池单元形成过程中的所述多个步骤。

[0010] 存在关于上述方面指出的特征的各种改进。其它特征也可以并入上述方面中。这些改进和另外的特征可以单独地或以任何组合存在。例如,以下关于所展示实施例中的任何实施例讨论的各种特征可以单独地或以任何组合并入到上述方面中的任何方面中。

## 附图说明

[0011] 图1是示例性实施例的二次电池的透视图。

- [0012] 图2描绘了图1的二次电池的单位电池单元。
- [0013] 图3描绘了图2的单位电池单元的阴极结构。
- [0014] 图4描绘了图2的单位电池单元的阳极结构。
- [0015] 图5描绘了示例性实施例的缓冲系统的透视图。
- [0016] 图6描绘了图5的缓冲系统的分解视图。
- [0017] 图7描绘了示例性实施例的辅助电极的透视图。
- [0018] 图8描绘了图7的辅助电极的分解视图。
- [0019] 图9是图7的辅助电极在图7的辅助电极的组装过程中的一个阶段的透视图。
- [0020] 图10是图7的辅助电极在图7的辅助电极的组装过程中的另一个阶段的透视图。
- [0021] 图11是图7的辅助电极在组装过程的又一个阶段的透视图,所述组装过程将延伸接片添加到图7的辅助电极中。
- [0022] 图12是图5的缓冲系统在缓冲系统的组装过程中的一个阶段的透视图。
- [0023] 图13是图5的缓冲系统在缓冲系统的组装过程中的另一个阶段的透视图。
- [0024] 图14是图5的缓冲系统在缓冲系统的组装过程中的又一个阶段的透视图。
- [0025] 图15是图14的缓冲系统的一部分的横截面视图。
- [0026] 图16是图5的缓冲系统在缓冲系统的组装过程中的又一个阶段的透视图。
- [0027] 图17是在二次电池上执行缓冲过程之后,图5的缓冲系统的透视图。
- [0028] 图18是示例性实施例的使用辅助电极用载体离子预锂化二次电池的方法的流程图。
- [0029] 图19是描绘图18的方法的另外的细节的流程图。
- [0030] 图20是描绘图18的方法的另外的细节的流程图。
- [0031] 图21是描绘图18的方法的另外的细节的流程图。
- [0032] 图22是含锂二次电池的示例电池单元形成系统的框图。
- [0033] 图23是用于图22的电池单元形成系统中的示例形成簇的框图。
- [0034] 图24是用于图23的形成簇中的示例预锂化模块的框图。
- [0035] 图25是用于图24的预锂化模块中的开关电容器电路的示例实施例的简化电路图。
- [0036] 图26是施加到图25的开关电容器电路的开关的一系列PFM控制脉冲随时间变化的图。
- [0037] 图27是响应于图26的控制脉冲的通过辅助电极的所得电流随时间变化的图。
- [0038] 图28是用于图24的预锂化模块中的开关电容器电路的示例实施方案的电路图。
- [0039] 图29是用作示例预锂化曲线的一部分的缓冲电流的图。
- [0040] 图30是示例预锂化曲线的脉冲周期的图。
- [0041] 图31是示例预锂化曲线的脉冲数量的图。
- [0042] 图32是当使用图29-31的预锂化曲线进行预锂化时,阴极对阳极电压和阴极对辅助电极电压随时间变化的图。
- [0043] 图33是使用图29-31的预锂化曲线进行预锂化时,缓冲电流随时间变化的图。
- [0044] 定义
- [0045] 如本文所使用的,“一个/一种(a)”、“一个/一种(an)”和“所述(the)”(即,单数形式)是指复数指示物,除非上下文另有明确指示。例如,在一个实例中,对“电极”的引用包含

单个电极和多个类似电极两者。

[0046] 如本文所使用的,“约 (about)”和“大约 (approximately)”是指所述值的 $\pm 10\%$ 、 $5\%$ 或 $1\%$ 。例如,在一个实例中,约250微米( $\mu\text{m}$ )将包含225 $\mu\text{m}$ 至275 $\mu\text{m}$ 。进一步举例来说,在一个实例中,约1,000 $\mu\text{m}$ 将包含900 $\mu\text{m}$ 至1,100 $\mu\text{m}$ 。除非另外指示,否则在说明书和权利要求中使用的表示数量(例如,测量值等)等的所有数字应理解为在所有情况下由术语“约”修饰。因此,除非相反地指出,否则在以下说明书和所附权利要求中阐述的数值参数是近似值。每个数值参数应该至少根据所报告的有效数字的数量并通过应用普通的舍入技术来解释。

[0047] 如本文中在二次电池的上下文中所使用的“阳极”是指二次电池中的负电极。

[0048] 如本文所使用的,“阳极材料”或“阳极活性”意指适合用作二次电池的负电极的材料。

[0049] 如本文中在二次电池的上下文所使用的“阴极”是指二次电池中的正电极。

[0050] 如本文所使用的,“阴极材料”或“阴极活性”意指适合用作二次电池的正电极的材料。

[0051] “转化化学活性材料”或“转化化学材料”是指在二次电池的充电和放电循环期间经历化学反应的材料。

[0052] 如本文所使用的,“对电极”可以指二次电池的与电极相对的负电极或正电极(阳极或阴极),除非上下文另有明确指示。

[0053] 如本文所使用的,“对电极集电器”可以指二次电池的与电极电流连接器相对的负或正(阳极或阴极)集电器,除非上下文另有明确指示。

[0054] 如本文中在二次电池在充电状态与放电状态之间循环的上下文中使用的“循环”是指对电池进行充电和/或放电,以使电池在循环中从充电状态或放电状态的第一状态移动到与第一状态相反的第二状态(即,如果第一状态被放电,则为充电状态,或者如果第一状态被充电,则为放电状态),并且然后使电池移动回至第一状态以完成循环。例如,二次电池在充电状态与放电状态之间的单个循环可以包含如在充电循环中将电池从放电状态充电至充电状态,并且然后放电返回至放电状态以完成循环。单个循环还可以包含如在放电循环中将电池从充电状态放电至放电状态,并且然后充电回至充电状态以完成循环。

[0055] 如本文所使用的,“电化学活性材料”意指阳极活性材料或阴极活性材料。

[0056] 如本文所使用的,“电极”可以指二次电池的负电极或正电极(阳极或阴极),除非上下文另有明确指示。

[0057] 如本文所使用的,“电极集电器”可以指二次电池的负或正(阳极或阴极)集电器,除非上下文另有明确指示。

[0058] 如本文所使用的,“电极材料”可以指阳极材料或阴极材料,除非上下文另有明确指

[0059] 如本文所使用的,“电极结构”可以指适于在电池中使用的阳极结构(例如,负电极结构)或阴极结构(例如,正电极结构),除非上下文另有明确指示。

[0060] 如本文所使用的,“容量”或“C”是指电池(或包括一对或多对形成双层的电极结构和对电极结构的电池的子部分)在预定电压下可以输送的电荷量,除非上下文中另有明确指示。

[0061] 如本文所使用的,“电解液”是指非金属液体、凝胶或固体材料,其中电流由适用于电池的离子运动携带,除非上下文另有明确指示。

[0062] 如本文中在二次电池的状态的上下文中使用的“充电状态”是指二次电池被充电至其额定容量的至少75%的状态,除非上下文另有明确指示。例如,电池可以充电至其额定容量的至少80%、其额定容量的至少90%并且甚至其额定容量的至少95%,如其额定容量的100%。

[0063] 如本文所使用的,与负电极结合的“放电容量”意指在预定的一组电池单元充电结束与放电结束电压极限之间的电池放电操作期间,可用于从负电极提取并插入到正电极中的载体离子的量,除非上下文中另有明确指示。

[0064] 如本文中在二次电池状态的上下文中使用的“放电状态”是指二次电池被放电至小于其额定容量的25%的状态,除非上下文中另有明确指示。例如,电池可以放电至小于其额定容量的20%,如小于其额定容量的10%并且甚至小于其额定容量的5%,如其额定容量的0%。

[0065] 如本文结合电极(即,正电极、负电极或辅助电极)所使用的“可逆库仑容量”意指可用于与对电极进行可逆交换的载体离子的电极的总容量。

[0066] 如本文所使用的,“纵轴”、“横轴”和“竖轴”是指相互垂直的轴(即,各自彼此正交)。例如,如本文所使用的,“纵轴”、“横轴”和“竖轴”类似于用于限定三维方面或取向的笛卡尔坐标系。因此,本文所公开的主题的元件的描述不限于用于描述元件的三维取向的一个或多个特定轴。可替代地,当提及所公开主题的三维方面时,轴可以是可互换的。

[0067] 如本文所使用的,“复合材料(Composite material)”或“复合材料(Composite)”是指包括两种或更多种组成材料的材料,除非上下文另有明确指示。

[0068] 如本文所使用的,“空隙分数”或“孔隙率”或“空隙体积分数”是指材料中空隙(即空的)空间的量度,并且是空隙体积占材料总体积的分数,介于0与1之间,或者是介于0%与100%之间的百分比。

[0069] 如本文所使用的,“聚合物”可以指由大分子的重复亚单元组成的物质或材料,除非上下文另有明确指示。

[0070] 如本文所使用的,“微结构”可以指由超过约25倍放大率的光学显微镜显示的材料表面的结构,除非上下文另有明确指示。

[0071] 如本文所使用的,“微孔”可以指含有直径小于约2纳米的孔的材料,除非上下文中另有明确指示。

[0072] 如本文所使用的,“大孔”可以指含有直径大于约50纳米的孔的材料,除非上下文中另有明确指示。

[0073] 如本文所使用的,“纳米级”或“纳米尺度”可以指长度尺度范围为约1纳米至约100纳米的结构。

[0074] 如本文所使用的,“预锂化(Pre-lithiation)”或“预锂化(Pre-lithiate)”可以指在电池运行之前,作为形成过程的一部分,向含锂二次电池的活性锂内容物中添加锂,以补偿活性锂的损失。

## 具体实施方式

[0075] 本公开的实施例提供了分布式形成过程,其中采用了现代电子设备和分布式嵌入式网络策略。因此,本公开的示例实施例中的形成过程分布在更小的簇中,簇中的每个簇直接处理连接到其的电池的形成过程,而不是需要专用连接到经历形成过程的每个电池并控制数百或数千个电池的形成过程的集中式系统。这些实施例可以通过要求功率较小的中央控制器和较少的互连接线来简化形成系统的构造,同时允许形成处理系统能够更容易地按比例放大或缩小并且在所期望的地方物理分布。

[0076] 本公开的一些实施例可以提供益处,如利用与二次电池电化学耦接的辅助阳极来减轻或改善二次电池中与基于硅的阳极相关的差的ICE,所述辅助阳极在初始电池形成期间和/或之后提供另外的载体离子。辅助阳极的使用减轻了初始形成期间二次电池中载体离子的初始损失,由此提供了例如在形成之后增加二次电池容量的技术益处。进一步地,在电池形成之后引入另外的载体离子减轻了通常通过次级反应损失的载体离子中基于循环的减少,由此提供了减少二次电池中逐周期容量损失的技术益处。仍进一步地,在电池形成之后引入另外的载体离子,通过在放电时将二次电池的阳极保持在较低的电势电压,改善了二次电池的循环性能,因为阳极包含另外的载体离子。在一些实施例中,辅助阳极在形成之后从二次电池中移除,由此提供增加电池的能量密度的技术益处。

[0077] 图1是示例性实施例的二次电池100的透视图,并且图2描绘了二次电池100的单位电池单元200。图1中的二次电池100具有暴露的部分,从而示出了二次电池的一些内部结构,如下文进一步所描述的。

[0078] 如在图1中所展示的,二次电池100包含多个相邻的电极子单元102。每个电极子单元102分别在X轴、Y轴和Z轴上具有尺寸。X轴、Y轴和Z轴各自相互垂直,类似于笛卡尔坐标系。如本文所使用的,每个电极子单元102在Z轴上的尺寸可以被称为“高度”,在X轴上的尺寸可以被称为“长度”,并且在Y轴上的尺寸可以被称为“宽度”。电极子单元102可以组合成一个或多个单位电池单元200(参见图2)。单位电池单元200中的每个单位电池单元包括至少一个阳极活性材料层104和至少一个阴极活性材料层106。阳极活性材料层104和阴极活性材料层106通过隔膜层108彼此电隔离。应当理解,在本公开的合适实施例中,可以使用任何数量的电极子单元102,如二次电池100中电极子单元102中的1至200个或更多个电极子单元。

[0079] 参考图1,二次电池100包含第一母线110和第二母线112,其分别通过电极接片114与每个电极子单元102的阳极活性材料层104和阴极活性材料层106电接触。电极接片114仅在图1中的二次电池100的第一侧120上可见,尽管不同组的电极接片114存在于二次电池的第二侧121上。二次电池100的第一侧120上的电极接片114与第一母线110电耦接,所述第一母线可以被称为阳极母线。二次电池100的第二侧121上的电极接片114(在图1中不可见)电耦接到第二母线112,所述第二母线可以被称为阴极母线。在此实施例中,第一母线110与二次电池100的导电的第一电端子124电耦接。当第一母线110包括用于二次电池100的阳极母线时,第一电端子124包括用于二次电池100的负端子。进一步地,在此实施例中,第二母线112与二次电池100的导电的第二电端子125电耦接。当第二母线112包括用于二次电池100的阴极母线时,第二电端子125包括用于二次电池100的正端子。

[0080] 在一个实施例中,可以被称为约束件的壳体116可以被施加在二次电池100的X-Y

表面中的一个或两个X-Y表面上。在图1中所示出的实施例中,一旦二次电池100被完全组装,壳体116包含多个穿孔118以促进电解液溶液的分配或流动。在一个实施例中,壳体116包括不锈钢,如SS301、SS316、440C或440C硬度。在其它实施例中,壳体116包括铝(例如,铝7075-T6、硬质H18等)、钛(例如,6Al-4V)、铍、铍铜(硬质)、铜(不含O<sub>2</sub>,硬质)、镍、其它金属或金属合金、复合材料、聚合物、陶瓷(例如,氧化铝(例如,烧结的或Coorstek AD96)、氧化锆(例如,Coorstek YZTP)、钇稳定的氧化锆(例如,ENrG E-Strate®))、玻璃、钢化玻璃、聚醚醚酮(PEEK)(例如,Aptiv 1102)、具有碳的PEEK(例如,Victrex 90HMF40或Xycomp 1000-04)、具有碳的聚苯硫醚(PPS)(例如,Tepex Dynalite 207)、具有30%玻璃的聚醚醚酮(PEEK)(例如,Victrex 90HMF40或Xycomp 1000-04)、聚酰亚胺(例如,Kapton®)、E玻璃标准织物/环氧树脂0度、E玻璃UD/环氧树脂0度、Kevlar标准织物/环氧树脂0度、Kevlar UD/环氧树脂0度、碳标准织物/环氧树脂0度、碳UD/环氧树脂0度、Toyobo Zylon®HM纤维/环氧树脂、Kevlar 49芳族聚酰胺纤维、S玻璃纤维、碳纤维、Vectran UM LCP纤维、Dyneema、柴隆(Zylon)或其它合适的材料。

[0081] 在一些实施例中,壳体116包括厚度在约10至约100微米(μm)范围内的板。在一个实施例中,壳体116包括厚度为约30μm的不锈钢板(例如,SS316)。在另一个实施例中,壳体116包括厚度为约40μm的铝板(例如,7075-T6)。在另一个实施例中,壳体116包括厚度为约30μm的氧化锆板(例如,Coorstek YZTP)。在另一个实施例中,壳体116包括厚度为约75μm的E玻璃UD/环氧树脂0度板。在另一个此类实施例中,壳体116包括堆积密度>50%的12μm碳纤维。

[0082] 在此实施例中,二次电池100包含第一主表面126和与第一主表面126相对的第二主表面127。在一些实施例中,二次电池100的主表面126、127可以是基本上平坦的。

[0083] 参考图2,其描绘了沿图1中的切割线D-D的二次电池100,示出了单位电池单元200的各个层,所述层可以与电极子单元102相同或相似。对于单位电池单元200中的每个单位电池单元,在一些实施例中,隔膜层108是适合用作二次电池中的隔膜的离子渗透性微孔聚合物材料。在一实施例中,隔膜层108的一侧或两侧上涂覆有陶瓷颗粒。在此实施例中,单位电池单元200包含位于中心的阳极集电器202,所述阳极集电器可以包括二次电池100的侧面120、121的一侧上的电极接片114中的一个电极接片或与其电耦接(参见图1)。单位电池单元200进一步包含呈堆叠形式的阳极活性材料层104、隔膜层108、阴极活性材料层106和阴极集电器204。阴极集电器204可以包括二次电池100的侧面120、121的一侧上的电极接片114中的一个电极接片不同于阳极集电器202或与其电耦接。

[0084] 在一替代性实施例中,可以交换阴极活性材料层106和阳极活性材料层104的放置,使得阴极活性材料层朝向中心,并且阳极活性材料层位于阴极活性材料层远侧。在一个实施例中,单位电池单元200A从左至右依次堆叠包含阳极集电器202、阳极活性材料层104、隔膜层108、阴极活性材料层106和阴极集电器204。在一替代性实施例中,单位电池单元200B包含从左至右依次堆叠的隔膜层108、第一层阴极活性材料层106、阴极集电器204、第二层阴极活性材料层106、隔膜层108、第一层阳极活性材料层104、阳极集电器202、第二层阳极活性材料层104和隔膜层108。

[0085] 在图2中,包括阴极活性材料层106和阴极集电器204的层状结构可以被称为阴极结构206,而包括阳极活性材料层104和阳极集电器202的层状结构可以被称为阳极结构

207。总的来说,二次电池100的阴极结构206的群体可以被称为二次电池100的正电极208,并且二次电池100的阳极结构207的群体(图2中仅示出阳极结构207中的一个阳极结构)可以被称为二次电池100的负电极209。

[0086] 在相邻的阴极结构206与阳极结构207之间存在电压差V,在一些实施例中,相邻的结构被认为是双层的。每个双层具有由阴极结构206和阳极结构207的组成和配置确定的容量C。在此实施例中,每个双层产生约4.35伏特的电压差。在其它实施例中,每个双层的电压差为约0.5伏特、约1.0伏特、约1.5伏特、约2.0伏特、约2.5伏特、约3.0伏特、约3.5伏特、约4.0伏特、4.5伏特、约5.0伏特、介于4伏特与5伏特之间、或任何其它合适的电压。在充电状态与放电状态之间的循环期间,电压可以例如在约2.5伏特与约4.35伏特之间变化。此实施例中的双层的容量C为约3.5毫安-小时(mAh)。在其它实施例中,双层的容量C为约2mAh、小于5mAh、或任何其它合适的容量。在一些实施例中,双层的容量C可以为至多约10mAh。

[0087] 阴极集电器204可以包括铝、镍、钴、钛和钨或其合金、或适合用作阴极集电器层的任何其它材料。一般来说,阴极集电器204的电导率将为至少约 $10^3$ 西门子/厘米。例如,在一个此类实施例中,阴极集电器204的电导率将为至少约 $10^4$ 西门子/厘米。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阴极集电器204的电导率为至少约 $10^5$ 西门子/厘米。一般来说,阴极集电器204可以包括金属,如铝、碳、铬、金、镍、NiP、钇、铂、铈、钇、硅和镍的合金、钛或其组合(参见A.H.Whitehead和M.Schreiber,“用于基于锂的电池的正电极的集电器(Current collectors for positive electrodes of lithium-based batteries)”,《电化学学会杂志(Journal of the Electrochemical Society)》,152(11)A2105-A2113(2005))。进一步举例来说,在一个实施例中,阴极集电器204包括金或其合金,如硅化金。进一步举例来说,在一个实施例中,阴极集电器204包括镍或其合金,如硅化镍。

[0088] 阴极活性材料层106可以是嵌入型化学活性材料、转换化学活性材料或其组合。

[0089] 可用于本公开的示例性转化化学材料包含但不限于S(或处于锂化状态的 $\text{Li}_2\text{S}$ )、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{FeO}_d\text{F}_{3.2d}$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{CoF}_3$ 、 $\text{CoF}_2$ 、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ ,其中 $0 \leq d \leq 0.5$ 等。

[0090] 示例性阴极活性材料层106还包含任何宽范围的嵌入型阴极活性材料。例如,对于锂离子电池,阴极活性材料可以包括选自以下的阴极活性材料:可以选择性地使用过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、过渡金属氮化物、锂过渡金属氧化物、锂过渡金属硫化物和锂过渡金属氮化物。过渡金属氧化物、过渡金属硫化物和过渡金属氮化物的过渡金属元素可以包含具有d-壳层或f-壳层的金属元素。此类金属元素的具体实例是Sc、Y、镧系元素、铜系元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pb、Pt、Cu、Ag和Au。另外的阴极活性材料包含 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、氧硫化钼、磷酸盐、硅酸盐、钒酸盐、硫、硫化物、氧(空气)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 以及其组合。

[0091] 一般来说,阴极活性材料层106的厚度将为至少约 $20\mu\text{m}$ 。例如,在一个实施例中,阴极活性材料层106的厚度将为至少约 $40\mu\text{m}$ 。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阴极活性材料层106的厚度将为至少约 $60\mu\text{m}$ 。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阴极活性材料层106的厚度将为至少约 $100\mu\text{m}$ 。通常,阴极活性材料层106的厚度将小于约 $90\mu\text{m}$ 或小于约 $70\mu\text{m}$ 。

[0092] 图3描绘了图2的阴极结构206中的一个阴极结构。每个阴极结构206具有沿着纵轴( $A_{\text{CE}}$ )测量的长度( $L_{\text{CE}}$ )、宽度( $W_{\text{CE}}$ )以及在垂直于长度 $L_{\text{CE}}$ 和宽度 $W_{\text{CE}}$ 的测量的方向中的每个方

向的方向上测量的高度( $H_{CE}$ )。

[0093] 阴极结构206的长度 $L_{CE}$ 将根据二次电池100及其预期用途而变化。然而,一般来说,每个阴极结构206的长度 $L_{CE}$ 通常将在约5毫米(mm)至约500mm的范围内。例如,在一个此类实施例中,每个阴极结构206的长度 $L_{CE}$ 为约10mm至约250mm。进一步举例来说,在一个此类实施例中,每个阴极结构206的长度 $L_{CE}$ 为约25mm至约100mm。根据一个实施例,阴极结构206包含具有第一长度的一个或多个第一电极成员和具有不同于所述第一长度的第二长度的一个或多个第二电极成员。在又一个实施例中,所述一个或多个第一电极成员和一个或多个第二电极成员的不同长度可以被选择成适应电极组合件的预定形状,如沿着纵轴和/或横轴中的一者或多者具有不同长度的电极组合件形状,和/或为二次电池100提供预定性能特性。

[0094] 阴极结构206的宽度 $W_{CE}$ 也将根据二次电池100及其预期用途而变化。然而,一般来说,阴极结构206的宽度 $W_{CE}$ 通常将在约0.01mm至2.5mm的范围内。例如,在一个实施例中,每个阴极结构206的宽度 $W_{CE}$ 将在约0.025mm至约2mm的范围内。进一步举例来说,在一个实施例中,每个阴极结构206的宽度 $W_{CE}$ 将在约0.05mm至约1mm的范围内。根据一个实施例,阴极结构206包含具有第一宽度的一个或多个第一电极成员和具有不同于所述第一宽度的第二宽度的一个或多个第二电极成员。在又一个实施例中,所述一个或多个第一电极成员和一个或多个第二电极成员的不同宽度可以被选择成适应二次电池100的预定形状,如沿着纵轴和/或横轴中的一者或多者具有不同宽度的组合件,和/或为二次电池100提供预定性能特性。

[0095] 阴极结构206的高度 $H_{CE}$ 也将根据二次电池100及其预期用途而变化。然而,一般来说,阴极结构206的高度 $H_{CE}$ 通常将在约0.05mm至约25mm的范围内。例如,在一个实施例中,每个阴极结构206的高度 $H_{CE}$ 将在约0.05mm至约5mm的范围内。进一步举例来说,在一个实施例中,每个阴极结构206的高度 $H_{CE}$ 将在约0.1mm至约1mm的范围内。根据一个实施例,阴极结构206包含具有第一高度的一个或多个第一阴极成员和具有不同于所述第一高度的第二高度的一个或多个第二阴极成员。在又一个实施例中,所述一个或多个第一阴极成员和一个或多个第二阴极成员的不同高度可以被选择成适应二次电池100的预定形状,如沿着纵轴和/或横轴中的一者或多者具有不同高度的形状,和/或为二次电池100提供预定性能特性。

[0096] 一般来说,每个阴极结构206的长度 $L_{CE}$ 显著大于其宽度 $W_{CE}$ 并且显著大于其高度 $H_{CE}$ 。例如,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $L_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 和 $H_{CE}$ 中的每一者的比率分别为至少5:1(即, $L_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率分别为至少5:1,并且 $L_{CE}$ 与 $H_{CE}$ 的比率分别为至少5:1)。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $L_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 和 $H_{CE}$ 中的每一者的比率为至少10:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $L_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 和 $H_{CE}$ 中的每一者的比率为至少15:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $L_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 和 $H_{CE}$ 中的每一者的比率为至少20:1。

[0097] 在一个实施例中,阴极结构206的高度 $H_{CE}$ 与宽度 $W_{CE}$ 的比率分别为至少0.4:1。例如,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别为至少2:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别为至少10:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别为至少20:1。然而,通常,对于每个阴极结构206, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率通常将分别小于1,000:1。例如,在一个实

施例中,对于每个阴极结构206, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别小于500:1。进一步举例来说,在一个实施例中, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别小于100:1。进一步举例来说,在一个实施例中, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别小于10:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阴极结构206, $H_{CE}$ 与 $W_{CE}$ 的比率将分别在约2:1至约100:1的范围内。

[0098] 阳极类型结构和材料

[0099] 再次参考图2,单位电池单元200中的阳极集电器202可以包括导电材料,如铜、碳、镍、不锈钢、钴、钛和钨及其合金、或适合作为阳极集电器层的任何其它材料。一般来说,阳极集电器202的电导率将为至少约 $10^3$ 西门子/厘米。例如,在一个此类实施例中,阳极集电器202的电导率将为至少约 $10^4$ 西门子/厘米。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阳极集电器202的电导率为至少约 $10^5$ 西门子/厘米。

[0100] 一般来说,单位电池单元200中的阳极活性材料层104可以选自由以下组成的组:

(a) 硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和镉(Cd); (b) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co或Cd与其它元素的合金或金属间化合物; (c) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物以及其混合物、复合物或含锂复合物; (d) Sn的盐和氢氧化物; (e) 钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂氧化钛、锂过渡金属氧化物、 $ZnCo_2O_4$ ; (f) 石墨和碳的颗粒; (g) 锂金属;以及 (h) 其组合。

[0101] 示例性阳极活性材料层104包含碳材料,如石墨和软碳或硬碳、或石墨烯(例如,单壁或多壁碳纳米管)、或能够嵌入锂或与锂形成合金的一系列金属、半金属、合金、氧化物、氮化物和化合物中的任一种。能够构成阳极材料的金属或半金属的具体实例包含石墨、锡、铅、镁、铝、硼、镓、硅、Si/C复合材料、Si/石墨共混物、氧化硅( $SiO_x$ )、多孔Si、金属间Si合金、铟、锆、锗、铋、镉、铈、银、锌、砷、铪、钇、锂、钠、石墨、碳、钛酸锂、钡以及其混合物。在一个示例性实施例中,阳极活性材料包括铝、锡或硅、或其氧化物、其氮化物、其氟化物、或其其它合金。在另一个示例性实施例中,阳极活性材料层104包括硅或其合金或氧化物。

[0102] 在一个实施例中,阳极活性材料层104被微结构化以提供显著的空隙体积分数,从而在二次电池100的充电和放电过程期间在锂离子(或其它载体离子)并入到阳极活性材料层104中或离开所述阳极活性材料层时适应体积膨胀和收缩。一般来说,阳极活性材料层104(中的每个阳极活性材料层)的空隙体积分数为至少0.1。然而,通常,阳极活性材料层104(中的每个阳极活性材料层)的空隙体积分数不大于0.8。例如,在一个实施例中,阳极活性材料层104(中的每个阳极活性材料层)的空隙体积分数为约0.15至约0.75。进一步举例来说,在一个实施例中,阳极活性材料层104(中的每个阳极活性材料层)的空隙体积分数为约0.2至约0.7。进一步举例来说,在一个实施例中,阳极活性材料层104(中的每个阳极活性材料层)的空隙体积分数为约0.25至约0.6。

[0103] 取决于微结构化阳极活性材料层104的组成和其形成方法,微结构化阳极活性材料层104可以包括大孔材料层、微孔材料层或介孔材料层或其组合,如微孔和介孔的组合或介孔和大孔的组合。微孔材料通常特征在于孔尺寸小于10纳米(nm)、壁尺寸小于10nm、孔深度为 $1\mu m$ 至 $50\mu m$ 以及通常特征在于“海绵状”和不规则外观的孔形态、不平滑的壁以及分支孔。介孔材料通常特征在于孔尺寸为10nm至50nm、壁尺寸为10nm至50nm、孔深度为 $1\mu m$ 至 $100\mu m$ 以及通常特征在于稍微明确限定的分支孔或树突状孔的孔形态。大孔材料通常特征在于

孔尺寸大于50nm、壁尺寸大于50nm、孔深度为1 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 以及可以是变化的、直的、分支的或树突状和光滑或粗糙壁的孔形态。另外地,空隙体积可以包括开放空隙或封闭空隙或其组合。在一个实施例中,空隙体积包括开放空隙,即,阳极活性材料层104含有在阳极活性材料层的侧表面具有开口的空隙,锂离子(或其它载体离子)可以通过所述开口进入或离开。例如,锂离子可以在离开阴极活性材料层106后通过空隙开口进入阳极活性材料层104。在另一个实施例中,空隙体积包括封闭空隙,即,阳极活性材料层104含有被封闭的空隙。一般来说,开放空隙可以为载体离子提供更大的界面表面积,而封闭空隙往往对SEI形成不太敏感,同时每个空隙在载体离子进入时为阳极活性材料层104的膨胀提供空间。因此,在某些实施例中,优选的是,阳极活性材料层104包括开放空隙和封闭空隙的组合。

[0104] 在一个实施例中,阳极活性材料层104包括多孔铝、锡或硅或其合金、氧化物或氮化物。多孔硅层可以例如通过阳极化、通过蚀刻(例如,通过在单晶硅的表面沉积如金、铂、银或金/钯等贵金属,并且用氢氟酸和过氧化氢的混合物蚀刻表面)、或通过在本领域中已知的其它方法如图案化化学蚀刻来形成。另外地,多孔阳极活性材料层104的孔隙率分数通常将为至少约0.1但小于0.8,并且厚度为约1 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ 。例如,在一个实施例中,阳极活性材料层104包括多孔硅,所述阳极活性材料层的厚度为约5 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.15至约0.75。进一步举例来说,在一个实施例中,阳极活性材料层104包括多孔硅,所述阳极活性材料层的厚度为约10 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.15至约0.7。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阳极活性材料层104包括多孔硅,所述阳极活性材料层的厚度为约20 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.25至约0.6。进一步举例来说,在一个实施例中,阳极活性材料层104包括多孔硅合金(如硅化镍),所述阳极活性材料层的厚度为约5 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.15至约0.75。

[0105] 在另一个实施例中,阳极活性材料层104包括铝、锡或硅或其合金的纤维。单个纤维可以具有约5nm至约10,000nm的直径(厚度尺寸)和通常对应于阳极活性材料层104的厚度的长度。硅纤维(纳米线)可以例如通过化学气相沉积或在本领域中已知的其它技术如汽液固(VLS)生长和固液固(SLS)生长来形成。另外地,阳极活性材料层104的孔隙率分数通常将为至少约0.1但小于0.8,并且厚度为约1 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ 。例如,在一个实施例中,阳极活性材料层104包括硅纳米线,所述阳极活性材料层的厚度为约5 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.15至约0.75。进一步举例来说,在一个实施例中,阳极活性材料层104包括硅纳米线,所述阳极活性材料层的厚度为约10 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.15至约0.7。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阳极活性材料层104包括硅纳米线,所述阳极活性材料层的厚度为约20 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.25至约0.6。进一步举例来说,在一个实施例中,阳极活性材料层104包括硅合金(如硅化镍)的硅纳米线,所述阳极活性材料层的厚度为约5 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,并且孔隙率分数为约0.15至约0.75。

[0106] 在又其它实施例中,阳极活性材料层104涂覆有选自由以下组成的组的微粒锂材料:稳定的锂金属颗粒,例如,碳酸锂稳定的锂金属粉末、硅酸锂稳定的锂金属粉末或稳定的锂金属粉末或油墨的其它来源。可以通过以约0.05 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 至5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ ,例如,约0.1 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 至4 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 或甚至约0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 至3 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载量将锂微粒材料喷涂、负载或以其它方式安置到阳极活性材料层104上来将微粒锂材料施加到阳极活性材料层104上。锂微粒材料的平均粒径( $D_{50}$ )可以为5 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ ,例如,约10 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 至80 $\mu\text{m}$ 或甚至约30 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 。平

均粒径 ( $D_{50}$ ) 可以被定义为在基于累积体积的粒径分布曲线中对应于50%的粒径。可以例如使用激光衍射方法测量平均粒径 ( $D_{50}$ )。

[0107] 在一个实施例中,阳极集电器202的电导率显著大于其相关阳极活性材料层104的电导率。例如,在一个实施例中,当存在在二次电池100中存储能量的所施加的电流或使二次电池100放电的所施加的负载时,阳极集电器202的电导率与阳极活性材料层104的电导率的比率为至少100:1。进一步举例来说,在一些实施例中,当存在在二次电池100中存储能量的所施加的电流或使二次电池100放电的所施加的负载时,阳极集电器202的电导率与阳极活性材料层104的电导率的比率为至少500:1。进一步举例来说,在一些实施例中,当存在在二次电池100中存储能量的所施加的电流或使二次电池100放电的所施加的负载时,阳极集电器202的电导率与阳极活性材料层104的电导率的比率为至少1000:1。进一步举例来说,在一些实施例中,当存在在二次电池100中存储能量的所施加的电流或使二次电池100放电的所施加的负载时,阳极集电器202的电导率与阳极活性材料层104的电导率的比率为至少5000:1。进一步举例来说,在一些实施例中,当存在在二次电池100中存储能量的所施加的电流或使二次电池100放电的所施加的负载时,阳极集电器202的电导率与阳极活性材料层104的电导率的比率为至少10,000:1。

[0108] 图4描绘了示例性实施例的图2的阳极结构207中的一个阳极结构。阳极结构207具有沿着电极的纵轴 ( $A_E$ ) 测量的长度 ( $L_E$ )、宽度 ( $W_E$ ) 以及在正交于长度  $L_E$  和宽度  $W_E$  的测量的方向中的每个方向的方向上测量的高度 ( $H_E$ )。

[0109] 阳极结构207的长度  $L_E$  将根据二次电池100及其预期用途而变化。然而,一般来说,阳极结构207的长度  $L_E$  通常将在约5毫米 (mm) 至约500mm的范围内。例如,在一个此类实施例中,阳极结构207的长度  $L_E$  为约10mm至约250mm。进一步举例来说,在一个此类实施例中,阳极结构207的长度  $L_E$  为约25mm至约100mm。根据一个实施例,阳极结构207包含具有第一长度的一个或多个第一电极成员和具有不同于所述第一长度的第二长度的一个或多个第二电极成员。在又一个实施例中,所述一个或多个第一电极成员和一个或多个第二电极成员的不同长度可以被选择成适应二次电池100的预定形状,如沿着纵轴和/或横轴中的一者或多者具有不同长度的形状,和/或为二次电池100提供预定性能特性。

[0110] 阳极结构207的宽度  $W_E$  也将根据二次电池100及其预期用途而变化。然而,一般来说,每个阳极结构207的宽度  $W_E$  通常将在约0.01mm至2.5mm的范围内。例如,在一个实施例中,每个阳极结构207的宽度  $W_E$  将在约0.025mm至约2mm的范围内。进一步举例来说,在一个实施例中,每个阳极结构207的宽度  $W_E$  将在约0.05mm至约1mm的范围内。根据一个实施例,阳极结构207包含具有第一宽度的一个或多个第一电极成员和具有不同于所述第一宽度的第二宽度的一个或多个第二电极成员。在又一个实施例中,所述一个或多个第一电极成员和一个或多个第二电极成员的不同宽度可以被选择成适应二次电池100的预定形状,如沿着纵轴和/或横轴中的一者或多者具有不同宽度的形状,和/或为二次电池100提供预定性能特性。

[0111] 阳极结构207的高度  $H_E$  也将根据二次电池100及其预期用途而变化。然而,一般来说,阳极结构207的高度  $H_E$  通常将在约0.05mm至约25mm的范围内。例如,在一个实施例中,每个阳极结构207的高度  $H_E$  将在约0.05mm至约5mm的范围内。进一步举例来说,在一个实施例中,每个阳极结构207的高度  $H_E$  将在约0.1mm至约1mm的范围内。根据一个实施例,阳极结构

207包含具有第一高度的一个或多个第一电极成员和具有不同于所述第一高度的第二高度的一个或多个第二电极成员。在又一个实施例中,所述一个或多个第一电极成员和一个或多个第二电极成员的不同高度可以被选择成适应二次电池100的预定形状,如沿着纵轴和/或横轴中的一者或多者具有不同高度的形状,和/或为二次电池100提供预定性能特性。

[0112] 一般来说,阳极结构207各自的长度 $L_E$ 显著大于其宽度 $W_E$ 和其高度 $H_E$ 中的每一者。例如,在一个实施例中,对于每个阳极结构207, $L_E$ 与 $W_E$ 和 $H_E$ 中的每一者的比率分别为至少5:1(即, $L_E$ 与 $W_E$ 的比率分别为至少5:1,并且 $L_E$ 与 $H_E$ 的比率分别为至少5:1)。进一步举例来说,在一个实施例中, $L_E$ 与 $W_E$ 和 $H_E$ 中的每一者的比率为至少10:1。进一步举例来说,在一个实施例中, $L_E$ 与 $W_E$ 和 $H_E$ 中的每一者的比率为至少15:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阳极结构207, $L_E$ 与 $W_E$ 和 $H_E$ 中的每一者的比率为至少20:1。

[0113] 在一个实施例中,阳极结构207的高度 $H_E$ 与宽度 $W_E$ 的比率分别为至少0.4:1。例如,在一个实施例中,对于每个阳极结构207, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率将分别为至少2:1。进一步举例来说,在一个实施例中, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率将分别为至少10:1。进一步举例来说,在一个实施例中, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率将分别为至少20:1。然而,通常, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率通常将分别小于1,000:1。例如,在一个实施例中, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率将分别小于500:1。进一步举例来说,在一个实施例中, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率将分别小于100:1。进一步举例来说,在一个实施例中,对于每个阳极结构207, $H_E$ 与 $W_E$ 的比率将分别在约2:1至约100:1的范围内。

[0114] 隔膜结构、隔膜材料和电解液

[0115] 再次参考图2,隔膜层108将阴极结构206与阳极结构207分隔开。隔膜层108由电绝缘但可离子渗透的隔膜材料制成。隔膜层108适于将多个阴极结构206中的每个成员与多个阳极结构207中的每个成员电隔离。每个隔膜层108通常将包含微孔隔膜材料,所述微孔隔膜材料可以被非水电解液渗透;例如,在一个实施例中,微孔隔膜材料包含直径为至少50埃(Å)、更通常地在约2,500 Å的范围内并且孔隙率在约25%至约75%的范围内、更通常地在约35%至55%的范围内的孔。

[0116] 一般来说,隔膜层108的厚度各自将为至少约4 $\mu\text{m}$ 。例如,在一个实施例中,隔膜层108的厚度将为至少约8 $\mu\text{m}$ 。进一步举例来说,在一个此类实施例中,隔膜层108的厚度将为至少约12 $\mu\text{m}$ 。进一步举例来说,在一个此类实施例中,隔膜层108的厚度将为至少约15 $\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,隔膜层108将具有至多25 $\mu\text{m}$ 、至多50 $\mu\text{m}$ 的厚度、或任何其它合适的厚度。通常,通常,隔膜层108的厚度将小于约12 $\mu\text{m}$ 或小于约10 $\mu\text{m}$ 。

[0117] 一般来说,隔膜层108的材料可以选自具有在单位电池单元200的阳极活性材料层104与阴极活性材料层106之间传导载体离子的能力的宽范围的材料。例如,隔膜层108可以包括微孔隔膜材料,所述微孔隔膜材料可以被液体、非水电解液渗透。可替代地,隔膜层108的材料可以包括在单位电池单元200的阳极活性材料层104与阴极活性材料层106之间传导载体离子的凝胶或固体电解液。

[0118] 在一个实施例中,隔膜层108可以包括基于聚合物的电解液。示例性聚合物电解液包含基于PEO的聚合物电解液、聚合物-陶瓷复合电解液、聚合物-陶瓷复合电解液和聚合物-陶瓷复合电解液。

[0119] 在另一个实施例中,隔膜层108可以包括基于氧化物的电解液。示例性基于氧化物

的电解液包含钛酸锂镧( $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ )、Al掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{11.98}$ )、Ta掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ )和磷酸锂铝钛( $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ )。

[0120] 在另一个实施例中,隔膜层108可以包括固体电解液。示例性固体电解液包含基于硫化物的电解液,如锂锡磷硫化物( $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ )、锂磷硫化物( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ )和锂磷硫氯化物碘化物( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.9}\text{I}_{0.1}$ )。

[0121] 在一些实施例中,隔膜层108可以包括固态锂离子传导陶瓷,如锂填充石榴石。

[0122] 在一个实施例中,隔膜层108包括微孔隔膜材料,所述微孔隔膜材料包括微粒材料和粘结剂,其中所述微孔隔膜材料的孔隙率(空隙分数)为至少约20vol.%。微孔隔膜材料的孔的直径将为至少50 Å,并且通常将落入约250 Å至约2,500 Å的范围内。微孔隔膜材料的孔隙率通常小于约75%。在一个实施例中,微孔隔膜材料的孔隙率(空隙分数)为至少约25vol%。在一个实施例中,微孔隔膜材料的孔隙率为约35-55%。

[0123] 用于微孔隔膜材料的粘结剂可以选自宽范围的无机材料或聚合物材料。例如,在一个实施例中,粘结剂是选自由以下组成的组的有机材料:硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐、硅铝酸盐和氢氧化物,如氢氧化镁、氢氧化钙等。例如,在一个实施例中,粘结剂是衍生自含有偏二氟乙烯、六氟丙烯、四氟丙烯等的单体的含氟聚合物。在另一个实施例中,粘结剂是聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯或聚丁烯,所述聚烯烃具有任何范围的不同分子量和密度。在另一个实施例中,粘结剂选自由以下组成的组:乙烯-二烯-丙烯三元共聚物、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚缩醛和聚乙二醇二丙烯酸酯。在另一个实施例中,粘结剂选自由以下组成的组:甲基纤维素、羧甲基纤维素、苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、聚丙烯酰胺、聚乙烯醚、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和聚环氧乙烷。在另一个实施例中,粘结剂选自由以下组成的组:丙烯酸酯、苯乙烯、环氧树脂和硅酮。在另一个实施例中,粘结剂是上述聚合物中的两种或更多种聚合物的共聚物或共混物。

[0124] 微孔隔膜材料所包括的微粒材料也可以选自宽范围的材料。一般来说,此类材料在操作温度下具有相对低的电子和离子电导率,并且在接触微孔隔膜材料的电池电极或集电器的操作电压下不会腐蚀。例如,在一个实施例中,微粒材料的载体离子(例如,锂)电导率小于 $1 \times 10^{-4}$ 西门子/厘米(S/cm)。进一步举例来说,在一个实施例中,微粒材料的载体离子电导率小于 $1 \times 10^{-5}$ S/cm。进一步举例来说,在一个实施例中,微粒材料的载体离子电导率小于 $1 \times 10^{-6}$ S/cm。示例性微粒材料包含微粒聚乙烯、聚丙烯、 $\text{TiO}_2$ -聚合物复合材料、二氧化硅气凝胶、气相二氧化硅、硅胶、二氧化硅水凝胶、二氧化硅干凝胶、硅溶胶、胶体二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁、高岭土、滑石、硅藻土、硅酸钙、硅酸铝、碳酸钙、碳酸镁或其组合。例如,在一个实施例中,微粒材料包括微粒氧化物或氮化物,如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 。参见例如,P.Arora和J.Zhang,“电池隔膜(Battery Separators)”《化学综述(Chemical Reviews)》2004,104,4419-4462)。在一个实施例中,微粒材料的平均粒径将为约20nm至2 $\mu\text{m}$ ,更通常地200nm至1.5 $\mu\text{m}$ 。在一个实施例中,微粒材料的平均粒径将为约500nm至1 $\mu\text{m}$ 。

[0125] 在替代性实施例中,微孔隔膜材料所包括的微粒材料可以通过如烧结、结合、固化等技术结合,同时保持电解液进入所需的空隙分数,以为电池的运行提供离子电导率。

[0126] 在二次电池100(参见图1)中,隔膜层108的微孔隔膜材料被适合用作二次电池电

解液的非水电解液渗透。通常,非水电解液包括溶解在有机溶剂和/或溶剂混合物中的锂盐和/或盐的混合物。示例性锂盐包含无机锂盐,如 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 和 $\text{LiBr}$ ;以及有机锂盐,如 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_5$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 和 $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 。溶解锂盐的示例性有机溶剂包含环状酯、链状酯、环状醚和链状醚。环状酯的具体实例包含碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 $\gamma$ -丁内酯、碳酸亚乙烯酯、2-甲基- $\gamma$ -丁内酯、乙酰基- $\gamma$ -丁内酯和 $\gamma$ -戊内酯。链状酯的具体实例包含碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丁酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸丁丙酯、丙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯和乙酸烷基酯。环状醚的具体实例包含四氢呋喃、烷基四氢呋喃、二烷基四氢呋喃、烷氧基四氢呋喃、二烷氧基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、烷基-1,3-二氧戊环和1,4-二氧戊环。链状醚的具体实例包含1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙醚、乙二醇二烷基醚、二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚和四乙二醇二烷基醚。

[0127] 本公开的另外的实施例

[0128] 当组装二次电池时,可用于在阳极与阴极之间循环的载体离子的量通常最初在阴极中提供,因为与锂化阳极材料如锂化石墨相比,阴极活性材料如锂钴氧化物在环境空气中相对稳定(例如,其抗氧化)。当二次电池第一次充电时,载体离子从阴极被提取出并引入到阳极中。因此,阳极电势显著降低(朝向载体离子的电势),并且阴极电势增加(变得更正)。电势的这些变化可能在阴极和阳极两者上引起寄生反应,但有时在阳极上更严重。例如,包括锂(或其它载体离子)和电解液组分的分解产物(被称为固体电解液界面(SEI))可以容易地在碳阳极的表面上形成。这些表面或覆盖层是载体离子导体,所述载体离子导体在阳极与电解液之间建立离子连接,并且阻止反应进一步进行。

[0129] 尽管SEI层的形成对于包括阳极和电解液的半电池系统的稳定性是所期望的,但是通过阴极引入到电池中的一部分载体离子被不可逆地结合,并且因此从循环操作中移除,即从用户可用的容量中移除。因此,在初始放电期间,相较于在初始充电操作期间由阴极初始提供的载体离子,更少的载体离子从阳极返回至阴极,从而导致不可逆的容量损失。在每个后续充电和放电循环期间,由阳极和/或阴极的机械和/或电老化引起的容量损失往往每循环少得多,但是随着电池老化,甚至每循环相对小的载体离子损失也会显著地有助于能量密度和循环寿命的降低。另外,化学和电化学退化也可能发生在电极上并导致容量损失。为了补偿SEI(或另一种载体离子消耗机制,如负电极的机械和/或电老化)的形成,在电池形成后,可以从辅助电极提供另外的或补充的载体离子。

[0130] 一般来说,二次电池100的正电极208(例如,二次电池100中阴极结构206的集体群体)优选地具有与负电极209的放电容量相匹配的可逆库仑容量(例如,二次电池100中阳极结构207的集体群体)。换句话说,二次电池100的正电极208的大小被设定成具有对应于负电极209的放电容量的可逆库仑容量,所述放电容量反过来是负电极209端放电电压的函数。

[0131] 在一些实施例中,二次电池100的负电极209(例如,二次电池100中阳极结构207的集体群体)被设计成具有超过正电极208的可逆库仑容量的可逆库仑容量。例如,在一个实施例中,负电极209的可逆库仑容量与正电极208的可逆库仑容量的比率分别为至少1.2:1。进一步举例来说,在一个实施例中,负电极209的可逆库仑容量与正电极208的可逆库仑容

量的比率分别为至少1.3:1。进一步举例来说,在一个实施例中,负电极209的可逆库仑容量与正电极208的可逆库仑容量的比率分别为至少2:1。进一步举例来说,在一个实施例中,负电极209的可逆库仑容量与正电极208的可逆库仑容量的比率分别为至少3:1。进一步举例来说,负电极209的可逆库仑容量与正电极208的可逆库仑容量的比率分别为至少4:1。进一步举例来说,负电极209的可逆库仑容量与正电极208的可逆库仑容量的比率分别为至少5:1。有利地,负电极209的过量库仑容量提供了阳极活性材料的来源,以允许二次电池100在特定电压下可逆地操作,这抑制了负电极209上晶体相的形成(并入载体离子),所述晶体相由于循环而降低了负电极209的循环寿命。

[0132] 如前所述,在初始充电/放电循环期间SEI的形成减少了可用于可逆循环的载体离子的量。在二次电池100的循环期间,负电极209的机械和/或电老化能够进一步减少可用于可逆循环的载体离子的量。为了补偿SEI(或另一种载体离子消耗机制,如负电极的机械和/或电老化)的形成,因此,在二次电池100形成后,可以从辅助电极提供另外的或补充的载体离子。在本公开的实施例中,在形成期间和/或之后,辅助电极用于将另外的载体离子电化学转移到二次电池100的正电极208和/或负电极209。在一个实施例中,在将另外的载体离子转移到二次电池100之后,移除辅助电极,以便提高二次电池在其最终形式中的能量密度。

[0133] 图5是示例性实施例的缓冲系统500的透视图,并且图6是缓冲系统500的分解视图。通常,缓冲系统500可以在二次电池100的初始形成期间或之后临时组装,并且缓冲系统500用于使用辅助电极502(参见图6)将另外的载体离子引入到二次电池100的正电极208和/或负电极209中。在此实施例中,缓冲系统500包含外壳504,所述外壳将辅助电极502(参见图6)和二次电池100封装在外壳504的周边506内。在图5中,二次电池100的电端子124、125和一段导电接片508-1从外壳504的周边506延伸,从而提供到辅助电极502和二次电池100的电连接。在此实施例中,外壳504包括第一外壳层510和第二外壳层511,所述第一外壳层和第二外壳层结合在一起以形成外壳504。

[0134] 参考图6,第一外壳层510具有周边512,并且第二外壳层511具有周边513。外壳层510、511中的每一者可以包括柔性或半柔性材料,如铝、聚合物、薄膜柔性金属等。在一个实施例中,外壳层510、511中的一者或多者包括多层铝聚合物材料、塑料等。在另一个实施例中,外壳层510、511中的一者或多者包括层压在如铝等金属衬底上的聚合物材料。在一个实施例中,第一外壳层510包含大小和形状与二次电池100的外表面大小和形状相匹配的袋514(例如,压痕)。

[0135] 辅助电极502部分包围缓冲系统500中的二次电池100,并且含有载体离子的来源以补充二次电池100在形成之后损失的能量容量(即,补偿二次电池100在第一次充电和/或放电循环中形成SEI时的载体离子损失和其它载体离子损失)。在实施例中,辅助电极502可以包括呈金属形式的载体离子的箔(例如,锂、镁或铝的箔),或任何前述用于阴极活性材料层106和/或阳极活性材料层104(参见图2)的呈其含载体离子形式的材料。例如,辅助电极502可以包括锂化硅或锂化硅合金。当组装缓冲系统500时,辅助电极502和二次电池100的组合(其可以被称为辅助子组合件516(参见图6))被插入到袋514中,并且外壳层510、511被密封在一起以形成如图5中所描绘的缓冲系统500。缓冲系统500的组装过程的具体细节以及在向二次电池100的载体离子转移过程期间如何使用缓冲系统500将在下文更详细地讨

论。此实施例中的辅助电极502包含导电接片508,例如,为了便于制造,所述导电接片可以被分割成由外壳504覆盖的导电接片508-2和由外壳部分暴露的导电接片508-1,如在图5中所描绘的。

[0136] 图7是示例性实施例的辅助电极502的透视图,并且图8是辅助电极的分解视图。参考图7,辅助电极502通常包含隔膜702,所述隔膜覆盖导电层704和载体离子供应层706。当辅助电极502形成为图6中所描绘的形状时,载体离子供应层706位于二次电池100的主表面126、127附近(参见图1),其中隔膜702将二次电池100的壳体116与导电层704和载体离子供应层706绝缘。隔膜702包含有助于在缓冲过程期间将载体离子从载体离子供应层706转移到二次电池100的电解液。

[0137] 参考图8,辅助电极502在图8中从下到上包含隔膜702、导电层704和载体离子供应层706的群体。此实施例中的辅助电极502进一步包含导电接片508-2,所述导电接片是导电的并且与导电层704电耦接。导电接片508-2提供了与辅助电极502的电连接。通常,辅助电极502在缓冲过程期间使用,以在二次电池100形成期间或之后,将载体离子从载体离子供应层706转移到二次电池100的正电极208和/或负电极209。

[0138] 隔膜702可以包括之前关于二次电池100的隔膜层108所描述的任何材料。隔膜702可以渗透有电解液,所述电解液充当将载体离子从载体离子供应层706传导至二次电池100的正电极208和/或二次电池的负电极209的介质。电解液可以包括之前关于二次电池100所描述的任何材料。

[0139] 此实施例中的隔膜702包含第一表面802和与所述第一表面802相对的第二表面803。隔膜702的表面802、803形成隔膜702的主表面,并且安置在图8中的X-Y平面中。此实施例中的隔膜702具有在Y轴方向上延伸的宽度804。此实施例中的隔膜702在宽度804上被分割成第一部分805和第二部分806。在一些实施例中,隔膜702可以包括对应于第一部分805的第一隔膜层702-1和对应于第二部分806的第二隔膜层702-2。

[0140] 在一个实施例中,隔膜702的宽度804为约34mm。在其它实施例中,隔膜的宽度804为约30mm、大约35mm或其它合适的值。在一些实施例中,隔膜702的宽度804在约10mm至约200mm的值的范围内,或者在允许隔膜702如本文所描述的起作用的一些其它合适的范围内。

[0141] 在一个实施例中,隔膜702具有在X轴方向上延伸的长度808。在一实施例中,隔膜702的长度808为约72mm。在其它实施例中,隔膜702的长度808为约65mm、约70mm、约75mm,或者在允许隔膜702如本文所描述的起作用的一些其它合适的值。在一些实施例中,隔膜702的长度808在约30mm至约200mm的值的范围内,或者在允许隔膜702如本文所述的起作用的一些其它合适的值的范围内。

[0142] 在一个实施例中,隔膜702具有在Z轴方向上延伸的厚度810。通常,厚度810是从隔膜702的第一表面802到隔膜的第二表面803(包含第二表面)的距离。在一个实施例中,隔膜702的厚度810为约0.025mm。在其它实施例中,隔膜702的厚度810为约0.015mm、约0.02mm、约0.03mm、约0.035mm或一些其它合适的值。在一些实施例中,隔膜702的厚度810在约0.01mm至约1.0mm的值的范围内,或者在允许隔膜702如本文所述的起作用的一些其它合适的值的范围内。

[0143] 导电层704是导电的,并且可以包括金属、金属化膜、具有施加到其上的导电材料

的绝缘基础材料,或者一些其它类型的导电材料。在一些实施例中,导电层704包括铜。在其它实施例中,导电层704包括铝或另一种金属。在此实施例中,导电层704与导电接片508-2电耦接,所述导电接片也是导电的。导电接片508-2具有靠近导电层704安置的第一端812和位于导电层704远侧安置的与第一端812相对的第二端813。导电接片508-2的第一端812电耦接到导电层704。在一些实施例中,导电接片508-2的第一端812点焊到导电层704。在其它实施例中,导电接片508-2的第一端812焊接到导电层704。通常,导电接片508-2可以使用确保与导电层的机械连接和电连接的任何合适的方式在第一端812处固定到导电层704。导电接片508-2可以如所期望的包括任何类型的导电材料。在一个实施例中,导电接片508-2包括金属。在这些实施例中,导电接片508-2可以包括镍、铜、铝或允许导电接片508-2如本文所描述的起作用的其它合适的金属或金属合金。

[0144] 此实施例中的导电层704包含第一表面814和与所述第一表面814相对的第二表面815。导电层704的表面814、表面815形成导电层704的主表面,并且安置在图8中的X-Y平面中。此实施例中的导电层704具有在Y轴方向上延伸的宽度816。在一实施例中,导电层704的宽度816为约15mm。在其它实施例中,导电层704的宽度816为约10mm、约20mm或允许导电层704如本文所描述的起作用的一些其它合适的值。

[0145] 在一些实施例中,导电层704的宽度816在约5mm至约100mm的值的范围内,或者在允许导电层704如本文所描述的起作用的一些其它合适的值的范围内。在此实施例中,导电层704的第一表面814被分割成安置在导电层704的第一端820附近的第一区域818-1、安置在导电层704的第二端821附近的第二区域818-2,以及安置在第一区域818-1与第二区域818-2之间的第三区域818-3。

[0146] 导电层704具有在X轴方向上延伸的长度822。在一个实施例中,导电层704的长度822为约70mm。在其它实施例中,导电层704的长度822为约60mm、约65mm、约75mm或允许导电层704如本文所描述的起作用的一些其它合适的值。在一些实施例中,导电层704的长度822在约30mm至约200mm的值的范围内,或者在允许导电层704如本文所描述的起作用的一些其它合适的值的范围内。

[0147] 导电层704具有在Z轴方向上延伸的厚度824。通常,厚度824是从导电层704的第一表面814到导电层704的第二表面815(包含第二表面)的距离。在一个实施例中,导电层704的厚度824为约0.1mm。在其它实施例中,导电层704的厚度824为约0.005mm、约0.15mm或约0.2mm。在一些实施例中,导电层704的厚度824在约0.01mm至约1.0mm的值的范围内,或者在允许导电层704如本文所描述的起作用的任何其它合适的厚度的范围内。

[0148] 在一实施例中,包括载体离子供应层706的群体的载体离子供应层706包括可以用于向二次电池100的正电极208和/或负电极209供应载体离子的之前所描述的任何含载体离子的材料。载体离子供应层706可以包括锂离子、钠离子、钾离子、钙离子、镁离子和铝离子的一个或多个来源。在此实施例中,载体离子供应层706安置在导电层704的第一区域818-1和第二区域818-2内。在一些实施例中,载体离子供应层706还安置在导电层704的第三区域818-3中。

[0149] 此实施例中的载体离子供应层706包含第一表面826和与所述第一表面826相对的第二表面827。载体离子供应层706的表面826、表面827形成载体离子供应层706的主表面,并且安置在图8中的X-Y平面中。此实施例中的载体离子供应层706具有在Y轴方向上延伸的

宽度828。在一实施例中,载体离子供应层706的宽度828为约15mm。在其它实施例中,载体离子供应层706的宽度828为约10mm、约20mm或允许载体离子供应层706如本文所描述的起作用的一些其它合适的值。在一些实施例中,载体离子供应层706的宽度828在约5mm至约100mm的值的范围内,或者在允许载体离子供应层706如本文所描述的起作用的一些其它合适的值的范围内。

[0150] 在一个实施例中,载体离子供应层706具有在X轴方向上延伸的长度830。在一实施例中,载体离子供应层706的长度830为约23mm。在其它实施例中,载体离子供应层706的长度830为约15mm、约20mm、约25mm或允许载体离子供应层706如本文所描述的起作用的一些其它合适的长度。在一些实施例中,载体离子供应层706的长度830在约10mm至约100mm的值的范围内,或者在允许载体离子供应层706如本文所描述的起作用的一些其它合适的值的范围内。

[0151] 载体离子供应层706各自具有在Z轴方向上延伸的厚度832。通常,厚度832是载体离子供应层706的第一表面826与载体离子供应层706的第二表面827之间的距离。在一个实施例中,载体离子供应层706的厚度832为约0.13mm。在其它实施例中,载体离子供应层706的厚度832为约0.005mm、约0.15mm或约0.2mm。在一些实施例中,载体离子供应层706的厚度832在约0.01mm至约1.0mm的值的范围内,或者在允许载体离子供应层706如本文所描述的起作用的厚度832的任何其它合适的值的范围内。

[0152] 在此实施例中,载体离子供应层706彼此分隔开距离834,对应于第三区域818-3。在一个实施例中,距离834为约23mm。在其它实施例中,距离834为约15mm、约20mm、约25mm或约30mm。在一些实施例中,距离834在约10mm至约50mm的值的范围内,或者在允许载体离子供应层706如本文所描述的起作用的任何其它合适的值的范围内。

[0153] 在一个实施例中,载体离子供应层706的大小能够提供二次电池100的正电极208的至少15%的可逆库仑容量。例如,在一个此类实施例中,载体离子供应层706的大小使得其含有足够的载体离子(例如,锂、镁或铝离子)以提供二次电池100的正电极208的至少30%的可逆库仑容量。进一步举例来说,在一个此类实施例中,载体离子供应层706的大小寸使得其含有足够的载体离子,以提供二次电池100的正电极208的至少100%的可逆库仑容量。进一步举例来说,在一个此类实施例中,载体离子供应层706的大小寸使得其含有足够的载体离子,以提供二次电池100的正电极208的至少200%的可逆库仑容量。进一步举例来说,在一个此类实施例中,载体离子供应层706的大小寸使得其含有足够的载体离子,以提供二次电池100的正电极208的至少300%的可逆库仑容量。进一步举例来说,在一个此类实施例中,载体离子供应层706的大小寸使得其含有足够的载体离子,以提供二次电池100的正电极208的约100%至约200%的可逆库仑容量。

[0154] 在辅助电极502的组装过程期间,隔膜702可以从原材料切割或预制,以实现如在图8中所示出的宽度804和长度808。导电层704可以从原材料切割或预制,以实现在图8中所示出的宽度816和长度822。在一些实施例中,导电层704被预制成包含导电接片508-2,其中第一端812机械地和电气地固定到导电层704,如在图8中所描绘的。在其它实施例中,导电接片508-2从原材料切割,并且与导电层704机械耦接和电耦接(例如,通过将第一端812点焊或焊接到导电层704)。在一些实施例中,将载体离子供应层706从原材料切割成一定大小,并粘合或以其它方式层压到导电层704(例如,通过将载体离子供应层706冷焊到导电层

704上),以实现图8中所描绘的取向,其中载体离子供应层706的第二表面827与导电层704的第一表面814接触。例如,用于形成载体离子供应层706的材料(例如,锂)可以以呈切割成一定大小的锂板的卷的原材料形式存在。

[0155] 在其它实施例中,导电层704被预制成包含在图8中所描绘的朝向上布置的载体离子供应层706。在此实施例中,导电层704沿X轴方向安置在隔膜702的第一部分805内,其中导电层704的第二表面815接触隔膜702的第一表面802。

[0156] 图9是辅助电极502在辅助电极制造过程的中间阶段的透视图。在此阶段,导电层704安置在隔膜702的第一部分805上,并且导电接片508-2从固定到导电层704的第一端812向图9中的左侧(在Y轴方向上)延伸,远离隔膜702和导电层704,朝向第二端813。隔膜702的第一表面802被隔膜702的第一部分805内的导电层704覆盖,而隔膜的第一表面802在隔膜702的第二部分806内保持未被覆盖。

[0157] 为了继续辅助电极502的制造过程,在一个实施例中,隔膜702的第二部分806在箭头902的方向上朝着图9中的左侧(围绕平行于X轴的轴)折叠,使得隔膜702的第二部分806内的第一表面802接触载体离子供应层706的第一表面826和暴露在载体离子供应层706之间的导电层704的第一表面814。当隔膜702包括第一隔膜层702-1和第二隔膜层702-2时,可以放置第二隔膜层,使得第二隔膜层的第一表面802接触载体离子供应层706的第一表面826和暴露在载体离子供应层706之间的导电层704的第一表面814。

[0158] 图10是在如上文所描述的折叠隔膜702的第二部分806之后,在制造过程的另一个中间阶段的辅助电极502的透视图。在此阶段,隔膜702封装导电层704和载体离子供应层706,从而留下导电接片508-2的第一端812与导电接片508-2的第二端813之间的部分未被隔膜702覆盖。然后,隔膜702可以沿着隔膜的外周边1002的至少一部分与其自身粘合,以沿着隔膜的第一表面802(在图10中不可见)将导电层704封装在隔膜的第一部分805和隔膜的第二部分806内。

[0159] 在一个实施例中,使用热熔工艺、焊接工艺、粘合工艺等,隔膜702沿着隔膜的外周边1002的至少一部分与其自身粘合。在图10中,此阶段的辅助电极502包含第一侧1004和与第一侧1004相对的第二侧1005。第一侧1004包含隔膜702的第二表面803,所述第二表面覆盖靠近导电层704的第一端820的第一区域818-1(图10中不可见)和靠近导电层704的第二端821的第二区域818-2(此视图中不可见)中的载体离子供应层706。在图10中,第一区域818-1靠近导电接片508-2的第一端812,并且第二区域818-2远离导电接片508-2的第一端812安置。导电接片508-2的第一端812电耦接到导电层704的第三区域818-3内的导电层704。在一些实施例中,导电接片508可以延伸(例如,具有导电接片508-1,如在图11中所示出的,所述图描绘了组装后的辅助电极502)。

[0160] 响应于制造辅助电极502,执行缓冲系统500的制造工艺(参见图6和7),继续如下。图12-16是缓冲系统500在制造过程的各个阶段期间的透视图。参考图12,辅助电极502的第二区域818-2被插入到第一外壳层510的袋514中,其中辅助电极的第二侧1005在袋514内朝向第一外壳层510安置,并且辅助电极的第一侧1004在袋514内远离第一外壳层510安置。辅助电极502的第三区域818-3和第一区域818-1在Y轴方向上远离袋514延伸。

[0161] 如在图12中所描绘的,辅助电极502定位在袋514内,二次电池100放置在袋514内的辅助电极502上,所述二次电池对应于辅助电极502的第二区域818-2(参见图13)。在此实

施例中,二次电池100的第一主表面126(参见图1,图13中不可见)接触袋514内的辅助电极502,并且二次电池的第二主表面127远离辅助电极502安置。二次电池100的电端子124、125在图13中的Y轴方向上远离袋514延伸,将电端子置于第一外壳层510的周边512之外。在缓冲系统500的制造过程的此阶段,在一个实施例中,电解液被添加到袋514中。在另一个实施例中,辅助电极502的隔膜702用电解液预浸渍。

[0162] 随着二次电池100被负载到袋514内的辅助电极502的第二区域818-2上,辅助电极502在箭头1302的方向上折叠,以便将辅助电极502的第一区域818-1的第一侧1004定位成与二次电池100的第二主表面127接触,其结果如在图14中所描绘的。在此配置中,使用隔膜702(参见图7-11)和安置在二次电池100的主表面126、127中的每一者与载体离子供应层706之间的电解液,二次电池100的两个主表面126、127(参见图1)与辅助电极502的载体离子供应层706电化学耦接。

[0163] 图15是沿着图14的切割线A-A的缓冲系统500的剖视图。在此视图中,第一外壳层510的袋514处的缓冲系统500的层是可见的。特定地,图15展示了二次电池100和辅助电极502在袋514中的放置,并且具体地,从上到下依次堆叠隔膜702、导电层704、载体离子供应层706中的一个载体离子供应层、隔膜702和壳体116处的二次电池100的第二主表面127。图15进一步从下到上依次堆叠展示了第一外壳层510、隔膜702、导电层704、载体离子供应层706中的一个载体离子供应层、隔膜702和壳体116处的二次电池100的第一主表面126。

[0164] 如在图15中所展示的,当二次电池100被辅助电极502夹在袋514内时,第二外壳层511与第一外壳层510对齐,如在图16中所描绘的。在相对于第一外壳层510适当放置第二外壳层511之后,外壳层510、511沿着密封线1602(由图16中的虚线表示)密封以形成外壳504。外壳层510、511可以通过焊接、热密封、粘合剂、其组合等沿着密封线1602密封。在另一个实施例中,外壳层510、511可以沿着密封线1602的三个侧面密封,从而在其中形成口袋。在此实施例中,二次电池100可以被放置在口袋内,并且密封线1602的最后边缘随后被密封。在一个实施例中,使用热压机来密封密封线1602,所述热压机将受控温度和压力施加到密封线1602,从而使得外壳层510、511沿着密封线1602粘附或熔合在一起。在另一个实施例中,在密封工艺期间将真空施加到二次电池100以排空空气或其它气体所占据的任何过量体积。密封线1602经受热压所持续的时间可以被控制并且取决于为外壳层510、511选择的材料。一旦密封在二次电池100上,经密封的外壳层510、511形成缓冲系统500。在密封时,取决于所期望的应用,缓冲系统500是液密的和/或气密的。二次电池100的电端子124和电端子125以及导电接片508-1保持暴露,并且没有被外壳层510、511覆盖,以允许对二次电池100施加后续的缓冲处理。

[0165] 随着二次电池100和辅助电极502的载体离子供应层706(图16中不可见)在缓冲系统500的外壳504内电化学耦接在一起,在二次电池100的初始形成期间或之后,在二次电池100上执行载体离子缓冲过程。通常,此载体离子缓冲过程将载体离子从辅助电极502的载体离子供应层706转移到二次电池100的第一主表面126和二次电池100的第二主表面127中的每一个中(参见图15)。通常,如在图15中所描绘的,将载体离子从二次电池100的两个主表面126、127转移到二次电池100提供了技术益处,即随着更多的载体离子被负载到二次电池100的阳极和/或阴极中,跨二次电池100的壳体116更均匀地分布由阳极和/或阴极膨胀产生的力。

[0166] 在将二次电池100插入到缓冲系统500之前或之后,通过将载体离子从二次电池的阴极结构206转移到二次电池的阳极结构207来对二次电池100充电(例如,通过电端子124、125)。当二次电池100的正电极208达到其充电结束设计电压时,可以停止充电。在初始充电循环期间,SEI可以在二次电池100的阳极结构207的表面上形成。为了补偿SEI中载体离子的损失,并且为了进一步提供另外的载体离子以减轻循环期间由于副反应导致载体离子损失的长期次级反应,可以通过跨辅助电极502和阴极结构206和/或阳极结构207施加电压(例如,通过辅助电极502的导电接片508-1和电端子124、125中的一个电端子)来补充二次电池100的正电极208和/或负电极209以将载体离子从辅助电极502的载体离子供应层706驱动到二次电池100的阴极结构206和/或阳极结构207。一旦载体离子从辅助电极502到二次电池100的转移完成,二次电池100的负电极209再次充电,这次载体离子从二次电池100的阴极结构206转移到二次电池的阳极结构207。

[0167] 在一个实施例中,在缓冲过程期间从辅助电极502转移到二次电池100的载体离子的量为二次电池100的正电极208的可逆库仑容量的约50%。在其它实施例中,在缓冲过程期间从辅助电极502转移到二次电池100的载体离子的量是二次电池100的正电极208的可逆库仑容量的约55%、约60%、约65%、约70%、约75%、约80%、约85%、约90%、约95%或约100%。在一些实施例中,从辅助电极502转移到二次电池100的载体离子的量在二次电池100的正电极208的可逆库仑容量的约1%至约100%的值范围内。在一个特定实施例中,二次电池100的负电极209具有当二次电池100充电时作为载体离子存储的二次电池100的正电极208的约170%的可逆库仑容量,以及当二次电池100放电时作为载体离子存储的二次电池100的正电极208的约70%可逆库仑容量。在缓冲过程期间在二次电池100的负电极209处提供的过量载体离子提供了减轻由于初始形成时的SEI导致的二次电池100处载体离子损失的技术益处。进一步地,在缓冲过程期间在二次电池100的负电极209处提供的过量载体离子提供了减轻由于二次电池100在使用期间循环时耗尽二次电池100中载体离子的副反应导致的二次电池100处载体离子损失的技术益处,这减少了二次电池100随时间的推移的容量损失。

[0168] 在一些实施例中,将载体离子从辅助电极502转移到二次电池100可以与二次电池100的初始形成同时发生(例如,在二次电池100的第一次充电期间),和/或在初始形成之后二次电池100的后续充电期间。在这些实施例中,载体离子从二次电池100的正电极208转移到二次电池100的负电极209。与时间延迟或时间模式同时或基于时间延迟或时间模式,载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208和/或负电极209。

[0169] 在又一个实施例中,正电极208可以通过同时将载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208,同时也将载体离子从二次电池100的正电极208转移到二次电池100的负电极209来补充载体离子。参考图6,跨二次电池100的电端子124、125施加电压,以将载体离子从二次电池100的正电极208驱动到负电极209。当载体离子从正电极208转移到负电极209时,跨辅助电极502的导电接片508-1和二次电池100的正电极208施加电压,以将载体离子从辅助电极502驱动到二次电池100的正电极208。因此,在载体离子从二次电池100的正电极208转移到负电极209的同时,载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208。也就是说,在跨辅助电极502的导电接片508-1和二次电池100的正电极208保持足以将载体离子从辅助电极502驱动到正电极208的电压的同时,跨二次电池100的正电极

208和负电极209保持足以将载体离子从二次电池100的正电极208驱动到负电极209的电压。在另一个实施例中,载体离子从辅助电极502向二次电池100的正电极208转移的开始可以与载体离子从二次电池100的正电极208向负电极209转移的开始同时开始。在一个实施例中,载体离子从二次电池100的正电极208转移到负电极209的速率大于或等于载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208的速率,使得可以保持载体离子通过正电极208从辅助电极502转移到二次电池100的负电极209的良好的总速率。也就是说,可以保持二次电池100的正电极208与负电极209之间以及辅助电极502与正电极208之间的相对转移速率,使得不超过正电极208的用于另外的载体离子的总容量。因此,正电极208可以保持在其具有从辅助电极502接受新的载体离子的能力的状态,这可以允许载体离子随后转移到二次电池100的负电极209。

[0170] 在一个实施例中,不受任何特定理论的限制,作为二次电池100的负电极209的补充的一部分,载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208(与从辅助电极502直接转移到二次电池的负电极209相反),因为正电极208能够更均匀地接受跨其表面的载体离子,因此允许载体离子更均匀地参与其在二次电池100的正电极208与负电极209之间的转移。

[0171] 在利用缓冲系统500对二次电池100执行缓冲过程之后,可以从缓冲系统500中移除辅助电极502,以便提高二次电池100在其最终形式中的能量密度。例如,在缓冲过程之后,载体离子供应层706(参见图7)可能已经从导电层704中移除,已经电化学转移到二次电池100。因此,辅助电极502在这一点上可能是多余的。为了在执行缓冲过程之后从外壳504中移除辅助电极502,外壳的外壳层510、511可以沿着切割线1702切割,如图17中实线所展示的,从而允许外壳层510、511靠近辅助电极502被剥离。辅助电极502从缓冲系统500的外壳504中移除,而二次电池100保留在袋514中(参见图12)。在将二次电池100投入使用之前,外壳层510、511可以然后沿着如虚线所展示的最终密封线1704重新密封,以形成呈其最终形式的外壳504。此重新密封可以使用之前所描述的用于将第一外壳层510和第二外壳层511密封在一起的任何工艺来执行。

[0172] 图18是示例性实施例的使用辅助电极用载体离子预锂化二次电池的方法1800的流程图,并且图19-21是描绘方法1800的另外的细节的流程图。将参照图1-17的二次电池100、缓冲系统500和辅助电极502来描述方法1800,但是方法1800可以应用于未示出的其它系统。方法1800的步骤并不包含所有步骤,并且方法1800可以包含未示出的其它步骤。进一步地,方法1800的步骤可以以交替顺序执行。

[0173] 在此实施例中,二次电池100(参见图1)具有彼此相对的主表面126、127和电端子124、125。电端子124、125耦接到二次电池100的正电极208(例如,二次电池100中的阴极结构206的群体,如在图2中所描绘的)和二次电池100的负电极209(例如,二次电池100中的阳极结构207的群体,如在图2中所描绘的)中的一者。二次电池100包括在负电极209与正电极208之间的微孔隔膜层108(参见图2),所述微孔隔膜层渗透有与负电极209和正电极208离子接触的电解液。负电极209包括具有载体离子的库仑容量的阳极活性材料104,如硅或其合金。正电极208包括具有载体离子的库仑容量的阴极活性材料106,其中负电极209库仑容量超过正电极208库仑容量。

[0174] 辅助电极502(参见图6)被放置成与二次电池100的主表面126、127接触以形成辅

助子组合件516,其中辅助电极502包含导电层704、安置在导电层704上靠近二次电池100的主表面126、127的载体离子供应层706、安置在载体离子供应层706与二次电池的主表面126、127之间的隔膜702,以及耦接到导电层704的导电接片508(参见图18的步骤1802和图12-15)。

[0175] 辅助子组合件516安装在外壳504中,其中二次电池100的电端子124、125和辅助电极502的导电接片508从外壳504的周边506电延伸(参见步骤1804和图16)。

[0176] 载体离子从二次电池100的正电极208转移到二次电池100的负电极209,以通过跨电端子124、125施加电势电压来至少部分地对二次电池100充电(参见步骤1806)。当二次电池100的正电极208达到其充电结束设计电压时,可以停止充电。在初始充电循环期间,SEI可以在二次电池100的负电极209的内部结构表面上形成。

[0177] 为了补偿SEI中载体离子的损失,并且为了进一步提供另外的载体离子以减轻循环期间由于副反应导致载体离子损失的长期次级反应,通过跨辅助电极502的导电接片508和二次电池100的电端子124、125中的一个或多个电端子施加电势电压,载体离子从辅助电极502的载体离子供应层706转移到二次电池100的正电极208和/或负电极209(参见步骤1808,图16)。通常,此载体离子缓冲过程将载体离子从辅助电极502的载体离子供应层706转移到二次电池100的第一主表面126和二次电池100的第二主表面127中的每一个中(参见图15)。通常,如在图15中所描绘的,将载体离子从二次电池100的主表面126、127中的两者转移到二次电池100提供了技术益处,即随着更多的载体离子被负载到二次电池100的阴极和/或阳极中,跨二次电池100的壳体116更均匀地分布由阳极和/或阴极膨胀产生的力。

[0178] 在一个实施例中,从辅助电极502转移到二次电池100的载体离子的量为二次电池100的正电极208的可逆库仑容量的约50%。在其它实施例中,从辅助电极502转移到二次电池100的载体离子的量是二次电池100的正电极208的可逆库仑容量的约55%、约60%、约65%、约70%、约75%、约80%、约85%、约90%、约95%或约100%。在一些实施例中,从辅助电极502转移到二次电池100的载体离子的量在二次电池100的正电极208的可逆库仑容量的约1%至约100%的值范围内。在一个特定实施例中,二次电池100的负电极209具有当二次电池100充电时作为载体离子存储的二次电池100的正电极208的约170%的可逆库仑容量,以及当二次电池100放电时作为载体离子存储的二次电池100的正电极208的约70%可逆库仑容量。在缓冲过程期间在二次电池100的负电极209处提供的过量载体离子提供了减轻由于初始形成时的SEI导致的二次电池100处载体离子损失的技术益处。进一步地,在缓冲过程期间在二次电池100的负电极209处提供的过量载体离子提供了减轻由于二次电池100在使用期间循环时耗尽二次电池100中载体离子的副反应导致的二次电池100处载体离子损失的技术益处,这减少了二次电池100随时间的推移的容量损失。

[0179] 在一些实施例中,将载体离子从辅助电极502转移到二次电池100可以与二次电池100的初始形成同时发生(例如,在二次电池100的第一次充电期间),和/或在初始形成之后二次电池100的后续充电期间。在这些实施例中,载体离子从二次电池100的正电极208转移到二次电池100的负电极209。与时间延迟或时间模式同时或基于时间延迟或时间模式,载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208和/或负电极209。

[0180] 载体离子再次从二次电池100的正电极208转移到二次电池100的负电极209,以通过跨二次电池100的电端子124、125施加电势电压来对二次电池100充电,直到负电极209具

有作为载体离子存储的大于100%的正电极208库仑容量(参见步骤1810)。

[0181] 在又一个实施例中,正电极208可以通过同时将载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208,同时也将载体离子从二次电池100的正电极208转移到二次电池100的负电极209来补充载体离子。参考图6,跨二次电池100的电端子124、125施加电压,以将载体离子从二次电池100的正电极208驱动到负电极209。当载体离子从正电极208转移到负电极209时,跨辅助电极502的导电接片508-1和二次电池100的正电极208施加电压,以将载体离子从辅助电极502驱动到二次电池100的正电极208。因此,在载体离子从二次电池100的正电极208转移到负电极209的同时,载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208。也就是说,在跨辅助电极502的导电接片508-1和二次电池100的正电极208保持足以将载体离子从辅助电极502驱动到正电极208的电压的同时,跨二次电池100的正电极208和负电极209保持足以将载体离子从二次电池100的正电极208驱动到负电极209的电压。在另一个实施例中,载体离子从辅助电极502向二次电池100的正电极208转移的开始可以与载体离子从二次电池100的正电极208向负电极209转移的开始同时开始。在一个实施例中,载体离子从二次电池100的正电极208转移到负电极209的速率大于或等于载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208的速率,使得可以保持载体离子通过正电极208从辅助电极502转移到二次电池100的负电极209的良好的总速率。也就是说,可以保持二次电池100的正电极208与负电极209之间以及辅助电极502与正电极208之间的相对转移速率,使得不超过正电极208的用于另外的载体离子的总容量。因此,正电极208可以保持在其具有从辅助电极502接受新的载体离子的能力的状态,这可以允许载体离子随后转移到二次电池100的负电极209。

[0182] 在一个实施例中,不受任何特定理论的限制,作为二次电池100的负电极209的补充的一部分,载体离子从辅助电极502转移到二次电池100的正电极208(与从辅助电极502直接转移到二次电池的负电极209相反),因为正电极208能够更均匀地接受跨其表面的载体离子,因此允许载体离子更均匀地参与其在二次电池100的正电极208与负电极209之间的转移。

[0183] 在方法1800的一些实施例中,外壳504被打开(参见图19的步骤1902),并且辅助电极502从外壳504中移除(参见步骤1904)。响应于从外壳504中移除辅助电极502,外壳被重新密封成其最终形式以封装二次电池100以供使用(参见步骤1906)。

[0184] 尽管如先前关于上文详述的步骤1804所描述的将辅助子组合件516安装在外壳504中,但是一个特定实施例包括将辅助子组合件516安装在第一外壳层510上(参见图20的步骤2002)。将第二外壳层511安装在第一外壳层510上(参见步骤2004),并且第一外壳层510和第二外壳层511沿着密封线1602密封在一起以形成外壳504(参见步骤2006)。

[0185] 外壳层510、511可以通过焊接、热密封、粘合剂、其组合等沿着密封线1602密封(参见图16)。在另一个实施例中,外壳层510、511可以沿着密封线1602的三个侧面密封,从而在其中形成口袋。在此实施例中,二次电池100可以被放置在口袋内,并且密封线1602的最后边缘随后被密封。在一个实施例中,使用热压机来密封密封线1602,所述热压机将受控温度和压力施加到密封线1602,从而使得外壳层510、511沿着密封线1602粘附或熔合在一起。在另一个实施例中,在密封工艺期间将真空施加到二次电池100以排空空气或其它气体所占据的任何过量体积。密封线1602经受热压所持续的时间可以被控制并且取决于为外壳层

510、511选择的材料。一旦密封在二次电池100上,经密封的外壳层510、511形成缓冲系统500。在密封时,取决于所期望的应用,缓冲系统500是液密的和/或气密的。二次电池100的电端子124、125和导电接片508保持暴露,并且没有被外壳层510、511覆盖。

[0186] 在第一外壳层510包含袋514的实施例中,将辅助子组合件516安装在外壳504内最初包括将辅助子组合件516放置在袋514内(参见图21的步骤2102)。在一些实施例中,电解液被添加到袋514中(例如,在将辅助子组合件516安装在袋514中之前或之后),随后通过沿着密封线1602将第一外壳层510和第二外壳层511密封在一起而形成外壳504。

[0187] 上文所讨论的在二次电池100上执行的形成过程可以使用用于执行形成过程的任何合适的系统来执行。在一些实施例中,形成过程由分布式形成系统执行,其中每个二次电池100连接到单独的形成簇,所述形成簇执行连接到其的二次电池100的形成过程。

[0188] 图22是用于含锂二次电池,如二次电池100的示例电池单元形成系统2200的框图。电池单元形成系统包含形成簇2202群体和中央控制器2204。每个形成簇2202连接到二次电池100,并对连接到其的二次电池100执行形成过程。

[0189] 形成簇2202通过网络2206通信地耦接到中央控制器2204。网络2206可以是适于在形成簇2202与中央控制器2204之间通信的任何类型的有线或无线网络。例如,网络2206可以是内部集成电路(I2C)网络、控制器局域网(CAN)、局域网(LAN)、广域网(WAN)等。尽管在图22中示出为连接到相同的网络2206,但是形成簇2202和中央控制器2204可以连接到不同的网络,或者相同网络 and 不同网络的组合。例如,形成簇2202中的一些形成簇可以连接到第一LAN,形成簇中的一些形成簇可以连接到第二LAN,并且第一和第二LAN可以通过连接到第一LAN和第二LAN两者的WAN连接到中央控制器2204。

[0190] 每个形成簇2202连接到电源2208,如电网、发电机、光伏系统、电池等。形成簇2202使用来自电源2208的电力为形成簇2202供电并执行形成过程。尽管在图22中展示出连接到相同的电源2208,但是电池单元形成系统2200中的形成簇2202可以连接到不同的电源2208。

[0191] 成组的形成簇2202由壳体2210支撑。壳体2210可以是外壳,如机壳,或者是开放式支撑件,例如支架。尽管为了简单起见,在一个壳体2210中示出了两个形成簇2202,并且在另一个壳体2210中示出了单个形成簇2202,但是在实践中,每个壳体2210通常将支撑更大数量的形成簇2202,例如10个、25个、50个、100个、250个或1000个形成簇2202。值得注意的是,中央控制器2204与壳体2210和其形成簇2202分离(并且可以远离所述壳体和其形成簇)。此外,壳体2210可以位于彼此不同的位置,只要所述壳体位于能够接近电源2208和网络2206的某处。进一步地,每个壳体2210可以支撑不同数量的形成簇2202。

[0192] 图23是示例形成簇2202的框图。形成簇2202包含电池连接器2300、充电模块2302、预锂化模块2304(有时也称为缓冲模块)、放电模块2306、通信接口2308、形成簇控制器2310、电源连接件2312、电源单元(PSU)2313和传感器2314。

[0193] 电池连接器2300将形成簇2202连接到二次电池100。电池连接器2300可以是适于连接到二次电池100的任何连接器,包含被配置成与电池100上的类似连接器配合的连接器、夹紧连接器(如鳄鱼夹)、焊接或熔接到电池100和形成簇2202的导线等。电池连接器2300被配置成连接到二次电池100的阳极和阴极。在一些实施例中,电池连接器2300还将形成簇2202电连接到辅助电极502。在其它实施例中,形成簇2202包含将形成簇2202电连接到

辅助电极502的单独的连接器,称为预锂化连接器。在一些实施例中,形成簇2202包含多于一个电池连接器2300,其中每个电池连接器2300连接到形成簇2202的模块中的单独一个模块(例如,充电模块2302、预锂化模块2304和放电模块2306)。

[0194] 充电模块2302连接到电池连接器2300,并且被配置成对连接到电池连接器2300的二次电池100充电。预锂化模块2304连接到电池连接器2300,并且被配置成将锂载体离子扩散到二次电池100的电极活性材料层(例如,阴极活性材料层106和/或阳极活性材料层104)。放电模块2306连接到电池连接器2300,并且被配置成对二次电池100放电。

[0195] 通信接口2308将形成簇2202连接到中央控制器2204。通信接口2308可以是允许控制器2310直接或通过网络与中央控制器2204通信的任何有线或无线通信接口。无线通信接口2308可以包含射频(RF)收发器、Bluetooth®适配器、Wi-Fi收发器、ZigBee®收发器、红外(IR)收发器和/或用于无线通信的任何其它装置和通信协议。(蓝牙是华盛顿州柯克兰市的蓝牙特别兴趣小组(Bluetooth Special Interest Group of Kirkland, Washington)的注册商标; ZigBee是加利福尼亚州圣拉蒙市的ZigBee联盟(ZigBee Alliance of San Ramon, California)的注册商标)。有线通信接口2308可以使用用于直接通信的任何合适的有线通信协议,包括但不限于USB、RS232、I2C、SPI、模拟和专有I/O协议。在一些实施例中,有线通信接口2308包含允许控制器2310耦接到网络,如因特网、局域网(LAN)、广域网(WAN)、网状网络和/或任何其它网络的有线网络适配器,以通过网络与远程装置和系统通信。

[0196] 形成簇控制器2310控制形成簇2202的操作以如本文所描述的进行操作。形成簇控制器2310包含处理器2316和存储器2318。处理器2316是任何可编程系统,所述可编程系统包含微控制器、微型计算机、微处理器、精简指令集电路(RISC)、专用集成电路(ASIC)、可编程逻辑电路(PLC)以及能够执行本文所描述的功能的任何其它电路或处理器。存储器2318存储可由处理器2316执行的计算机可读指令,用于控制如本文所描述的形成簇2202。存储器2318可以是任何合适类型的存储器,所述存储器包含但不限于随机存取存储器(RAM),如动态RAM(DRAM)或静态RAM(SRAM)、只读存储器(ROM)、可擦除可编程只读存储器(EPROM)、电可擦除可编程只读存储器(EEPROM)和非易失性RAM(NVRAM)。在一些实施例中,处理器2316和存储器2318两者均包含在微控制器中,而在其它实施例中,处理器2316和存储器2318是单独的组件。

[0197] 在示例实施例中,形成簇控制器2310被编程(通过存储在存储器2318中的指令)以直接控制模块2302、2304和2306中的每个模块。也就是说,形成簇控制器2310被编程为控制充电模块2302以对二次电池100进行充电,控制预锂化模块2304对二次电池100进行预锂化(也称为缓冲),并控制放电模块2306对二次电池100进行放电。形成簇控制器2310还被编程以控制整个形成过程,如何时使用模块2302、2304和2306中的每个模块。

[0198] 在其它实施例中,模块2302、2304和2306中的一个或多个模块包含其自己的模块控制器(具有处理器和存储器)。在此类实施例中,形成簇控制器2310控制整个形成过程,但是模块控制器控制其模块的具体任务。例如,形成簇控制器2310可以指示充电模块2302对二次电池100进行充电,并且充电模块2302中的模块控制器然后将根据存储在充电模块的模块控制器的存储器中的指令来控制充电模块2302以对二次电池100进行充电。

[0199] 在另外的实施例中,形成簇2202不包含形成簇控制器2310。相反,模块2302、2304

和2306中的每个模块均包含其自己的模块控制器。在此类实施例中,中央控制器2204控制整个形成过程,并且通过通信接口2308向模块控制器发送指令。在此类实施例中,形成簇2202中的多个模块控制器可以被认为是分布式形成簇控制器2310。

[0200] 在不同的实施例中,中央控制器2204和形成簇控制器2310可以执行各种级别的交互和控制。例如,在一些实施例中,中央控制器2204仅向形成簇2202发送指令以开始形成过程。然后,响应于指令,形成簇控制器2310控制模块2302、2304和2306来执行形成过程。可替代地,响应于指令,形成簇控制器2310可以指示模块2302、2304和2306在适当的时间执行其相应的功能。在其它实施例中,中央控制器2204向形成簇2202发送指令以执行形成过程的单独部分(例如,“现在给电池充电”),并且形成簇控制器2310或模块控制器执行由中央控制器2204下令的任务。在一些实施例中,中央控制器2204可以向形成簇2202发送指令,以用于如何执行形成任务中的一个或多个形成任务,包含发送控制算法。在一些实施例中,形成簇控制器2310或模块控制器可以存储用于执行相同任务的多种方式的指令(例如,快速充电、慢速充电、具有休息周期的充电等),并且中央控制器的指令可以指示形成簇2202使用哪种方法。

[0201] 在一些实施例中,中央控制器2204可以编程或更新形成簇控制器2310或模块控制器的编程。例如,中央控制器2204可以向形成簇2202发送控制算法,并且形成簇控制器2310和/或模块控制器可以将控制算法存储在其相应的存储器中。在其它实施例中,中央控制器2204可以发送已经存储在形成簇2202中的控制算法的修改,如变量的改变、定时的改变等。形成簇控制器2310或控制器模块然后将修改存储在存储器中以用于形成过程。

[0202] 在一些实施例中,形成簇控制器2310还将信息传输回中央控制器2204。发送到中央控制器2204的信息可以包含接收到指令的确认、命令的过程已经开始的确认、正在执行的操作的状态、从传感器2314收集的数据或任何其它合适的信息。

[0203] 电源连接件2312将形成簇2202连接到电源2208。电源连接件2312可以是适于连接到电源2208的任何连接器,包含被配置成插入到电源2208的配合插座中的插头、焊接或熔接到电源2208的导线、用于夹紧到电源2208的端子或导线上的夹紧连接器等。PSU 2313将来自电源2208的电力转换成形成簇2202的其余部分和/或将所述电源的电力分配给形成簇的其余部分,以用于形成过程。PSU 2313可以是AC/DC电力转换器、DC/DC电力转换器、逆变器或适于将电力转换成形成簇2202和/或将电力分配给所述形成簇的任何其它单元。一些实施例不包含PSU,并且直接利用来自电源2208的电力。

[0204] 传感器2314是能够监测形成过程中所关注的变量的任何传感器。例如,传感器2314可以是用于监测二次电池100的电压的电压传感器、用于监测形成簇2202周围的环境温度传感器、用于监测电池100或形成簇2202的组件的温度的温度传感器、用于监测流入、流出或流过电池100的电流的电流传感器等。一些实施例包含多于一个传感器2314,包含上文所描述的传感器的组合。此外,一些传感器2314可以执行上文所描述的监测任务中的多于一个的监测任务。

[0205] 电池单元形成系统2200的模块化和分布式性质允许系统根据期望容易地扩展或收缩。不同于被配置成用于一次形成设定数量的电池的传统集中式系统,系统2200可以简单地通过添加更多的形成簇2202(包含将电池的数量增加少至一个另外的电池)来扩展到任何数量的电池。对于传统的集中式系统,要形成的电池数量的增加将需要获得另外的系

统,并增加某个设定数量的电池(由所获得的集中式系统的大小和配置决定)。进一步地,集中式系统通常需要为每个另外的电池运行显著另外的布线,以便向另外的电池提供受控的电力和通信。相反,电池单元形成系统2200仅需要将另外的形成簇2202连接到电源和已经存在的通信网络。系统2200中的形成簇2202不需要都是相同的,只要中央控制器2204知道每个形成簇2202的配置。此外,系统2200中的形成簇2202可以用于在不同时间或同时形成不同的电池,只要中央控制器2204或形成簇控制器2310知道什么二次电池100连接到形成簇2202。

[0206] 图24是用于形成簇2202的示例预锂化模块2304的框图。如上文所描述的,预锂化模块2304被配置成将锂扩散到二次电池100的电极活性材料层(例如,阴极活性材料层106和/或阳极活性材料层104)。预锂化模块2304包含开关电容器电路2400、预锂化模块控制器2402、电池连接器2404、预锂化连接器2406和通信接口2408。

[0207] 开关电容器电路2400是开关电阻器-电容器网络。下文将参照图25更详细地描述开关电容器电路2400。通常,在第一阶段,允许电流流过电路2400以对电容器网络进行充电,并且然后存储在电容器网络中的能量跨放电电阻器放电,并在第二阶段作为热量释放。在预锂化模块2304中,允许流动以对电容器网络进行充电的电流是辅助电极502与二次电池100的电极之一之间的电流,以将锂从辅助电极502扩散到二次电池100的电极活性材料层。

[0208] 预锂化模块控制器2402控制预锂化模块2304的操作,以通过选择性地传导电流通过辅助电极502将锂扩散到二次电池100的电极活性材料层来预锂化二次电池100。预锂化模块控制器2402包含处理器2410和存储器2412。存储器2412存储指令,当由处理器2410执行时,所述指令使得处理器2410执行如本文所描述的预锂化。处理器2410是任何可编程系统,所述可编程系统包含微控制器、微型计算机、微处理器、精简指令集电路(RISC)、专用集成电路(ASIC)、可编程逻辑电路(PLC)以及能够执行本文所描述的功能的任何其它电路或处理器。存储器2412可以是任何合适类型的存储器,但不限于随机存取存储器(RAM),如动态RAM(DRAM)或静态RAM(SRAM)、只读存储器(ROM)、可擦除可编程只读存储器(EPROM)、电可擦除可编程只读存储器(EEPROM)和非易失性RAM(NVRAM)。在一些实施例中,处理器2410和存储器2412两者均包含在微控制器中,而在其它实施例中,处理器和存储器是单独的组件。

[0209] 电池连接器2404将预锂化模块2304连接到二次电池100。电池连接器2404可以是电池连接器2300,或者可以是仅连接到预锂化模块2304的单独的电池连接器。电池连接器2404可以是适于连接到二次电池100的任何连接器,包含被配置成与电池100上的类似连接器配合的连接器、夹紧连接器(如鳄鱼夹)、焊接或熔接到电池100和预锂化模块2304的导线等。电池连接器2404被配置成连接到二次电池100的阳极和阴极。

[0210] 预锂化连接器2406将预锂化模块2304连接到二次电池100的辅助电极502。预锂化连接器2406可以是适于连接到二次电池100的任何连接器,包含被配置成与电池100上的类似连接器配合的连接器、夹紧连接器(如鳄鱼夹)、焊接或熔接到电池100和预锂化模块2304的导线等。在一些实施例中,预锂化连接器2406是电池连接器2300的一部分。

[0211] 通信接口2408将预锂化模块2304连接到中央控制器2204。通信接口2408可以是通信接口2308,或者可以是单独的通信接口。通信接口2408可以允许预锂化模块2304与中央控制器2204直接通信,或者其可以允许预锂化模块2304与中央控制器2204间接通信,如通

过形成簇控制器2310。通信接口2408可以是允许控制器2402直接或通过网络与通信中央控制器2204通信的任何有线或无线通信接口。无线通信接口2408可以包含射频(RF)收发器、Bluetooth®适配器、Wi-Fi收发器、ZigBee®收发器、红外(IR)收发器和/或用于无线通信的任何其它装置和通信协议。(蓝牙是华盛顿州柯克兰市的蓝牙特别兴趣小组的注册商标；ZigBee是加利福尼亚州圣拉蒙市的ZigBee联盟的注册商标)。有线通信接口2408可以使用用于直接通信的任何合适的有线通信协议，包括但不限于USB、RS232、I2C、SPI、模拟和专有I/O协议。在一些实施例中，有线通信接口2308包含允许控制器2402耦接到网络，如因特网、局域网(LAN)、广域网(WAN)、网状网络和/或其它网络的有线网络适配器，以通过网络与远程装置和系统通信。

[0212] 图25是连接到二次电池100的开关电容器电路2400的示例实施例的简化电路图。开关电容器电路2400包含微控制器2500、存储电容器2502、放电电阻器2504、第一开关2506和第二开关2508。

[0213] 微控制器2500根据存储在其存储器中的控制算法控制开关电容器电路2400。在示例实施例中，微控制器2500也是预锂化模块控制器2402。在其它实施例中，预锂化模块控制器2402与微控制器2500分离。在示例实施例中，微控制器是来自美国亚利桑那州钱德勒的微芯片技术公司(Microchip Technology Inc. of Chandler, Arizona, USA)的PIC 16F15323微控制器。在其它实施例中，可以使用任何其它合适的微控制器。在此实施例中，微控制器502由电源2208通过PSU 2313供电。

[0214] 微控制器2500通过控制第一开关2506和第二开关2508选择性地传导电流通过辅助电极502来控制二次电池100的预锂化。第一开关2506是N沟道增强型金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)，并且第二开关2508是P沟道增强型MOSFET。其它实施例可以使用任何其它合适的开关。通过闭合第一开关2506并断开第二开关2504，微控制器2500产生从二次电池100的阴极母线112通过第一开关2506到辅助电极502的第一电流路径。第一电流路径包含存储电容器2502。当电流流过第一电流路径时，锂从辅助电极502扩散到二次电池100的电极活性材料层，并且能量存储在存储电容器2502中。接下来，微控制器2500闭合第二开关2508并断开第一开关2506以创建第二电流路径。第二电流路径包含存储电容器2502、放电电阻器2504和第二开关2508。当电流流过第二电流路径时，存储在电容器2502中的能量跨放电电阻器2504放电并作为热量释放。

[0215] 在示例性实施例中，锂从辅助电极502转移到二次电池100的正电极的电极活性材料层。在其它实施例中，通过连接开关电容器电路2400使得第一电流回路包含阳极母线110而不是阴极母线112，扩散到二次电池100的负电极的电极活性材料层。在仍其它实施例中，开关电容器电路2400可以是双重的，使得存在两个第一电流回路，一个电流回路包含阳极母线110，并且另一个电流回路包含阴极母线112。此类的实施例允许单个预锂化模块2304将锂从辅助电极502转移到二次电池100的正电极和负电极的活性材料层，而不需要停止形成过程以重新配置到二次电池100和辅助电极502的连接，并且不需要使用两个单独的预锂化模块2304。

[0216] 使用开关电容器电路2400的二次电池100的预锂化通常以高速率从二次电池100一次一小包地汲取电荷。因此，平均电流等于包充电/放电的频率乘以以库仑为单位的包大小，如下所示：

$$[0217] \quad i = C \frac{dv}{dt} \rightarrow I = C \cdot \Delta V \cdot F \rightarrow I = QF \quad (1)$$

[0218] 转移的总电荷是所有电荷包的总和,由下式给出:

$$[0219] \quad \sum_{n=0}^N Q_n = Q_{\text{总计}} \quad (2)$$

[0220] 为了控制开关电容器电路2400,微控制器2500使用到第一开关2506和第二开关2508的脉冲频率调制(PFM)控制信号。PFM由具有固定宽度的脉冲(即,每个脉冲持续固定长度的时间)描述,其中脉冲之间的时间是可变的。改变脉冲之间的时间,以产生电荷运动的不同频率。包移动得越快(即,固定宽度脉冲的频率越短越高),通过辅助电极502传导的电流越高。相反地,脉冲频率越低(即,脉冲之间的时间越长),通过辅助电极502传导的电流越低。通过辅助电极502传导的电流的上限由开关电容器电路2400的RC电路元件的稳定时间决定。因此,通过改变开关2506和开关2508的控制脉冲的频率,微控制器2500可以控制流过辅助电极502的电流。在其它实施例中,微控制器2500使用到第一开关2506和第二开关2508的脉冲宽度调制(PWM)控制信号。在PWM控制中,脉冲以固定的频率出现,但是每个脉冲的长度可以变化以控制移动的电荷量,从而控制电流量。

[0221] 图26是施加到开关2506和开关2508的一系列PFM控制脉冲随时间变化。可以看出,在系列的第一部分2600中,以比脉冲系列的第二部分2602更高的频率施加固定的宽度脉冲。图27是响应于图26中所示出的控制脉冲的通过辅助电极502的所得电流随时间变化的图。在第一部分2600期间,电流以锯齿模式增加到第一最大电流2604。当第二部分2602中的脉冲频率降低时,通过辅助电极502的电流降低至低于第一最大电流2604的第二最大电流2606。

[0222] 图28是连接到二次电池100的开关电容器电路2400的示例实现方案的电路图。在图25中,相似的组件与其对应的组件共享参考数字。在此实施例中,微控制器2500由二次电池100供电,而不是由PSU 2313供电。微控制器2500在除有源时以外的大多数情况下在二次电池100上呈现通常在50nA至100nA的范围内的小泄漏。

[0223] 在预锂化过程期间,微控制器2500监测二次电池100的阴极的电压 $V_c$ 和辅助电极502处的电压 $V_L$ 。为了测量阴极电压 $V_c$ ,微控制器2500的引脚RC3被驱动到低至二次电池100的阳极,所述阳极被认为是此电路中的参考点。这产生了分压器,并且在微控制器2500的引脚RA0处读取电压 $V_y$ 。阴极电压 $V_c$ 然后由微控制器2500计算为:

$$[0224] \quad v_y \frac{R_3 + R_4}{R_4} = v_c \quad (3)$$

[0225] 测量辅助电极节点处的电压 $V_L$ 有点困难,因为此节点相对于阳极可能是负的,这是微控制器2500的负参考。因此,微控制器2500的引脚RC3被高连接到阴极,并且在这种情况下分压器将电压拉得更高,理想地高于阳极参考。电压 $V_y$ 和 $V_x$ 分别由引脚RA0和RC2读取。辅助电极节点处的电压 $V_L$ 计算如下:

$$[0226] \quad v_x \frac{R_1 + R_2}{R_1} - v_y \frac{R_2}{R_1} \frac{R_3 + R_4}{R_4} = v_L \quad (4)$$

[0227] 如果电阻器R1-R4都具有相同的电阻,这将导致显著简化的关系

$$[0228] \quad 2v_y = v_c \quad (5)$$

[0229] 以及

$$[0230] \quad 2v_x - 2v_y = v_L \quad (6)$$

[0231] 当不测量时,引脚RC3保持HiZ(浮动),并且不存在流过电阻分压器的电流。

[0232] 当测量电压时,微控制器2500可以使用滤波来增强测量稳定性。例如,微控制器2500可以使用抽取、非线性IIR滤波或此类信号处理的一些组合来增强测量稳定性。在数据被微控制器2500的管理功能消耗之前,滤波可以提高分辨率并降低噪声。这提供了相对清晰的决策,而不管任何可能以其它方式影响测量的外部工厂噪声。因为预锂化是相对较慢的过程(经常需要几十个小时),所以可以在不太考虑时间的情况下采用相当显著的信号处理。

[0233] 图29-31是由微控制器2500用来执行二次电池100的预锂化的示例预锂化曲线的图。图29以毫伏(mV)为单位绘制了缓冲电流(即,通过辅助电极502的电流)随二次电池100的阴极与辅助电极502之间的电压差变化。图30以mV为电位绘制了脉冲周期随二次电池100的阴极与辅助电极502之间的电压差变化。图31以mV为电位绘制了脉冲数量随二次电池100的阴极与辅助电极502之间的电压差变化。当然,不同的曲线可以用于具有不同容量和/或不同充电电压上限的二次电池100。

[0234] 图29-31中示出的预锂化曲线与图25中示出的开关电容器电路2400的实施方案一起使用,以预锂化二次电池100。过程的结果在图32和33中示出。图32是阴极对阳极电压2900和阴极对辅助电极电压2902随时间变化的图。图33是缓冲电流随时间变化的图。

[0235] 本公开的实施例利用辅助电极在二次电池的初始形成期间或之后将载体离子转移或缓冲到二次电池。将载体离子转移到二次电池(也称为预锂化或缓冲)减轻了形成期间由于例如SEI导致的载体离子损失,由此提供了提高二次电池容量的技术益处。进一步地,将载体离子转移到二次电池为二次电池的负电极提供了超过二次电池的正电极的库仑容量的另外的载体离子,由此在二次电池的循环寿命内提供了另外的载体离子的储库,从而进一步减轻了循环期间由于副反应导致的载体离子损失,所述副反应使载体离子在循环期间不可用。负电极处另外的载体离子的结果提供了减少二次电池从一次放电-充电循环到下一次放电-充电循环的容量损失量的另外的技术益处,由此提高二次电池在其循环寿命期间的总容量。

[0236] 提供以下实施例来说明本公开的各个方面。以下实施例不旨在进行限制,并且因此,本公开进一步支持以下未具体提供的其它方面和/或实施例。

[0237] 实施例1.一种用于含锂二次电池的电池单元形成系统。每个含锂二次电池包含双层群体、电极母线和对电极母线,其中所述双层群体中的每个双层包含电极结构、隔膜结构和对电极结构,所述双层群体中的每个成员的所述电极结构包含电极集电器和电极活性材料层,并且所述双层群体中的每个成员的所述对电极结构包含对电极集电器和对电极活性材料层。所述电池单元形成系统包含形成簇群体,所述形成簇群体中的每个形成簇包含:连接器,所述连接器被配置成连接到含锂二次电池;充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电;以及通信接口,所述通信接口用于将所述形成簇通信地耦接到中央控制器。响应于从所述中央控制器接收到的指令,所述形成簇

被配置成:使用所述充电模块对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电;在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

[0238] 实施例2.根据实施例1所述的电池单元形成系统,其中所述中央控制器包含处理器、存储器 and 用于将所述中央控制器通信地耦接到所述形成簇群体的控制器通信接口,其中所述中央控制器由存储在所述存储器中的指令编程,并且由所述处理器执行以向所述形成簇群体提供指令。

[0239] 实施例3.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包含电源连接件,所述电源连接件被配置成连接到电源,其中所述电源连接件耦接到所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块。

[0240] 实施例4.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包含包括处理器和存储器的形成簇控制器,其中所述形成簇控制器由存储在所述存储器中的指令编程,并且由所述处理器执行,以响应于从所述中央控制器接收到的所述指令来控制所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块。

[0241] 实施例5.根据实施例4所述的电池单元形成系统,其中所述形成簇控制器包含微控制器。

[0242] 实施例6.根据实施例4或实施例5所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包含至少一个传感器,其中所述形成簇控制器被编程为接收由所述至少一个传感器输出的信号,并使用所述通信接口将接收到的信号输出传输到所述中央控制器。

[0243] 实施例7.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇的所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块各自进一步包含包括处理器和存储器的模块控制器,其中每个模块控制器由存储在所述存储器中的指令编程,并且由所述处理器执行,以响应于从所述中央控制器接收到的所述指令来控制所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块中与其相关联的一个。

[0244] 实施例8.根据实施例7所述的电池单元形成系统,其中所述模块控制器包括微控制器。

[0245] 实施例9.根据实施例7或实施例8所述的电池单元形成系统,其中每个形成簇进一步包含至少一个传感器,其中所述模块控制器中的至少一个模块控制器被编程为接收由所述至少一个传感器输出的信号,并使用所述通信接口将接收到的信号输出传输到所述中央控制器。

[0246] 实施例10.根据实施例6或实施例9所述的电池单元形成系统,其中所述至少一个传感器包含温度传感器。

[0247] 实施例11.根据实施例6、实施例9或实施例10所述的电池单元形成系统,其中所述至少一个传感器包含电压传感器。

[0248] 实施例12.根据实施例6、实施例9、实施例10或实施例11所述的电池单元形成系统,其中所述至少一个传感器包含电流传感器。

[0249] 实施例13.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其进一步包含支撑所述形成簇群体的壳体。

[0250] 实施例14.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其进一步包含连接到所述形成簇群体中的每个形成簇的所述通信接口的通信网络。

[0251] 实施例15.根据实施例1至13中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述形成簇群体中的每个形成簇的所述通信接口包含无线通信接口。

[0252] 实施例16.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其进一步包含另外的形成簇群体,所述另外的形成簇群体中的每个另外的形成簇包含:连接器,所述连接器被配置成连接到含锂二次电池;充电模块,所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的含锂二次电池进行充电;预锂化模块,所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的含锂二次电池的所述电极活性材料层;放电模块,所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的含锂二次电池进行放电;以及通信接口,所述通信接口用于将所述形成簇通信地耦接到所述中央控制器。响应于从所述中央控制器接收到的指令,所述形成簇被配置成:使用所述充电模块对连接到所述连接器的含锂二次电池进行充电;在所述含锂二次电池已经充电之后,使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层;并且在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

[0253] 实施例17.根据实施例16所述的电池单元形成系统,其进一步包含支撑所述另外的形成簇群体的另外的壳体。

[0254] 实施例18.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中连接到所述连接器的所述含锂二次电池包含含锂辅助电极,并且所述形成簇被配置成使用所述预锂化模块来选择性地传导电流通过所述辅助电极以将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

[0255] 实施例19.根据实施例18所述的电池单元形成系统,其中所述辅助电极包含第一隔膜层,所述第一隔膜层包含可离子渗透的材料;导电层,所述导电层包含导电材料,所述导电层具有接触所述第一隔膜层的第一表面和与所述第一表面相对的第二表面;载体离子供应层群体,所述载体离子供应层群体安置在所述导电层的所述第二表面上,每个载体离子供应层包含为所述含锂二次电池的所述电极活性材料层供应锂离子的材料;以及第二隔膜层,所述第二隔膜层包含可离子渗透的材料并且与所述载体离子供应层接触。

[0256] 实施例20.根据实施例19所述的电池单元形成系统,其中所述导电层的所述第二表面包含安置在所述导电层的第一端处的第一区域、安置在所述导电层的与所述第一端相对的第二端处的第二区域、以及安置在所述第一区域与所述第二区域之间的第三区域,其中所述载体离子供应层中的一个载体离子供应层安置在所述第一区域内,并且所述载体离子供应层中的另一个载体离子供应层安置在所述第二区域内。

[0257] 实施例21.根据实施例20所述的电池单元形成系统,其中所述第二隔膜层与所述导电层的所述第二表面的所述第三区域接触。

[0258] 实施例22.根据实施例20或实施例21所述的电池单元形成系统,其中所述第一区域、所述第二区域和所述第三区域跨所述导电层的长度安置。

[0259] 实施例23.根据实施例19至22中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层围绕所述第一隔膜层和所述第二隔膜层的周边的至少一部分机

械地粘合在一起。

[0260] 实施例24.根据实施例19至23中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层由连续隔膜材料形成,所述第一隔膜层包含所述连续隔膜材料的第一部分,所述第二隔膜层包含所述连续隔膜材料的第二部分,并且所述第二部分折叠在所述第一部分上以接触所述载体离子供应层的表面。

[0261] 实施例25.根据实施例24所述的电池单元形成系统,其中所述连续隔膜材料的厚度在约0.01毫米至约1毫米的范围内。

[0262] 实施例26.根据实施例25所述的电池单元形成系统,其中所述连续隔膜材料的所述厚度为约0.025毫米。

[0263] 实施例27.根据实施例19至26中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层的厚度在约0.01毫米至约1毫米的值的范围内。

[0264] 实施例28.根据实施例19至27中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述第二隔膜层的厚度为约0.025毫米。

[0265] 实施例29.根据实施例19至28中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述导电层包含铜和铝或铜和铝的合金中的一种。

[0266] 实施例30.根据实施例19至29中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述导电层包含铜。

[0267] 实施例31.根据实施例19至30中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述导电层的厚度在约0.01毫米至约1毫米的值的范围内。

[0268] 实施例32.根据实施例19至31中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述导电层的厚度为约0.1毫米。

[0269] 实施例33.根据实施例19至32中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层的厚度在约0.05毫米至约1毫米的值的范围内。

[0270] 实施例34.根据实施例19至33中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层的厚度为约0.15毫米。

[0271] 实施例35.根据实施例19至34中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层提供锂离子的来源。

[0272] 实施例36.根据实施例19至35中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层被冷焊到所述导电层的所述第二表面。

[0273] 实施例37.根据实施例19至36中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述辅助电极包含导电接片,所述导电接片包含导电材料并且耦接到所述导电层的所述第二表面。

[0274] 实施例38.根据实施例37所述的电池单元形成系统,其中所述导电接片包含耦接到所述导电层的第一端和位于所述第一端远侧的远离所述导电层突出的第二端。

[0275] 实施例39.根据实施例37或实施例38所述的电池单元形成系统,其中所述导电接片包含镍、铜和铝或铜、镍和铝的合金中的一种。

[0276] 实施例40.根据实施例37或实施例38所述的电池单元形成系统,其中所述导电接片包含镍。

[0277] 实施例41.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述电极结构是正电极和负电极中的一个,所述对电极结构是所述正电极和所述负电极中的另一个,

所述正电极具有正电极库仑容量,并且所述负电极具有超过所述正电极库仑容量的负电极库仑容量。

[0278] 实施例42.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.2:1。

[0279] 实施例43.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.3:1。

[0280] 实施例44.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.5:1。

[0281] 实施例45.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少2:1。

[0282] 实施例46.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少3:1。

[0283] 实施例47.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少4:1。

[0284] 实施例48.根据实施例41所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少5:1。

[0285] 实施例49.根据实施例18至40中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述电极结构是正电极和负电极中的一个,所述对电极结构是所述正电极和所述负电极中的另一个,所述正电极具有正电极库仑容量,并且所述负电极具有超过所述正电极库仑容量的负电极库仑容量。

[0286] 实施例50.根据实施例49所述的电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.2:1、至少1.3:1、至少1.5:1、至少2:1、至少3:1、至少4:1或至少5:1。

[0287] 实施例51.根据实施例49或实施例50所述的电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少2:1。

[0288] 实施例52.根据实施例49或实施例50所述的电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少3:1。

[0289] 实施例53.根据实施例49或实施例50所述的电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少4:1。

[0290] 实施例54.根据实施例49或实施例50所述的电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少5:1。

[0291] 实施例55.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含阳极活性硅或其合金。

[0292] 实施例56.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含阳极活性材料,所述阳极活性材料包含硅并且含有空隙体积分数以适应在所述含锂二次电池的充电和放电循环期间锂离子并入到所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层中或离开所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层时的体积膨胀和收缩。

[0293] 实施例57.根据实施例56所述的电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所

述空隙体积分数为至少0.1。

[0294] 实施例58.根据实施例56所述的电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数不大于0.8。

[0295] 实施例59.根据实施例56所述的电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.15至约0.75。

[0296] 实施例60.根据实施例56所述的电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.2至约0.7。

[0297] 实施例61.根据实施例56所述的电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.25至约0.6。

[0298] 实施例62.根据实施例56所述的电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料包含大孔材料层、微孔材料层或介孔材料层或其组合。

[0299] 实施例63.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述隔膜结构包含位于所述电极结构与所述对电极结构之间的微孔隔膜,所述微孔隔膜渗透有电解液。

[0300] 实施例64.根据实施例63所述的电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的基于聚合物的电解液:基于PEO的聚合物电解液、聚合物-陶瓷复合电解液、聚合物-陶瓷复合电解液和聚合物-陶瓷复合电解液。

[0301] 实施例65.根据实施例63或实施例64所述的电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的基于氧化物的电解液:钛酸锂镧( $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ )、Al掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{11.98}$ )、Ta掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ )和磷酸锂铝钛( $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ )。

[0302] 实施例66.根据实施例63至65中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的固体电解液:锂锡磷硫化物( $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ )、锂磷硫化物( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ )和锂磷硫氯化物碘化物( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.9}\text{I}_{0.1}$ )。

[0303] 实施例67.根据实施例63至66中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含固态锂离子传导陶瓷。

[0304] 实施例68.根据实施例63至67中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的非水电解液: $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 和 $\text{LiBr}$ ;以及有机锂盐,如 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_5$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 和 $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 。

[0305] 实施例69.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料:(a) 硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和镉(Cd);(b) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co或Cd与其它元素的合金或金属间化合物;(c) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物以及其混合物、复合物或含锂复合物;(d) Sn的盐和氢氧化物;(e) 钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂氧化钛、锂过渡金属氧化物、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ; (f) 石墨和碳的颗粒;(g) 锂金属;以及(h) 其组合。

[0306] 实施例70.根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统,其中所述含锂二

次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料：石墨、软碳、硬碳、石墨烯或能够嵌入锂或与锂形成合金的金属、半金属、合金、氧化物、氮化物和化合物中的任一种。

[0307] 实施例71. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料：锡、铅、镁、铝、硼、镓、硅、Si/C复合材料、Si/石墨共混物、氧化硅(SiO<sub>x</sub>)、多孔Si、金属间Si合金、铟、锆、锗、铋、镉、铟、铊、银、锌、砷、铈、钇、锂、钠、石墨、碳、钛酸锂、钨以及其混合物。

[0308] 实施例72. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料：铝、锡或硅、或其氧化物、其氮化物、其氟化物、或其其它合金。

[0309] 实施例73. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自铝、锡或硅或其合金的纤维的阳极活性材料。

[0310] 实施例74. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含涂覆有选自稳定的锂金属颗粒的微粒锂材料的阳极活性材料。

[0311] 实施例75. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括嵌入型化学活性材料、转换化学活性材料或其组合的阴极活性材料。

[0312] 实施例76. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括选自以下中的一者或多者的转换化学材料的阴极活性材料：S、LiF、Fe、Cu、Ni、FeF<sub>2</sub>、FeO<sub>d</sub>F<sub>3-2d</sub>、FeF<sub>3</sub>、CoF<sub>3</sub>、CoF<sub>2</sub>、CuF<sub>2</sub>、NiF<sub>2</sub>, 其中 $0 \leq d \leq 0.5$ 。

[0313] 实施例77. 根据前述实施例中任一项所述的电池单元形成系统, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括以下中的一者或多者的阴极活性材料：过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、过渡金属氮化物、锂过渡金属氧化物、锂过渡金属硫化物和锂过渡金属氮化物。

[0314] 实施例78. 一种形成簇, 其用于在含锂二次电池的电池单元形成系统中连接到单个含锂二次电池, 每个含锂二次电池包含双层群体、电极母线和对电极母线, 其中所述双层群体中的每个双层包含电极结构、隔膜结构和对电极结构, 所述双层群体中的每个成员的所述电极结构包含电极集电器和电极活性材料层, 并且所述双层群体中的每个成员的所述对电极结构包含对电极集电器和对电极活性材料层。所述形成簇包含：连接器, 所述连接器被配置成连接到所述含锂二次电池；充电模块, 所述充电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电；预锂化模块, 所述预锂化模块连接到所述连接器并且被配置成将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层；放电模块, 所述放电模块连接到所述连接器并且被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电；以及至少一个微控制器。所述至少一个微控制器被编程为：使用所述充电模块对连接到所述连接器的含锂二次电池进行充电；在所述含锂二次电池已经充电之后, 使用所述预锂化模块将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性

材料层;并且在使用所述预锂化模块已经将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,使用所述放电模块对所述含锂二次电池进行放电。

[0315] 实施例79.根据实施例78所述的形成簇,其进一步包含用于将所述形成簇通信地耦接到中央控制器的通信接口。

[0316] 实施例80.根据实施例79所述的形成簇,其中所述至少一个微控制器被编程为响应于从所述中央控制器接收到的指令而对所述含锂二次电池进行充电、扩散和放电。

[0317] 实施例81.根据实施例79或实施例80所述的形成簇,其中所述通信接口是用于连接到有线通信网络的有线通信接口。

[0318] 实施例82.根据实施例79或实施例80所述的形成簇,其中所述通信接口是用于连接到无线通信网络的无线通信接口。

[0319] 实施例83.根据实施例78至82中任一项所述的形成簇,其进一步包含电源连接件,所述电源连接件被配置成连接到电源,其中所述电源连接件耦接到所述充电模块、所述预锂化模块和所述放电模块。

[0320] 实施例84.根据实施例78至83中任一项所述的形成簇,其中所述至少一个微控制器包含充电模块控制器、预锂化模块控制器和放电模块控制器。

[0321] 实施例85.根据实施例84所述的形成簇,其中所述充电模块控制器被编程为控制所述充电模块,所述预锂化模块控制器被编程为控制所述预锂化模块,并且所述放电模块控制器被编程为控制所述放电模块。

[0322] 实施例86.根据实施例78至85中任一项所述的形成簇,其进一步包含至少一个传感器,所述至少一个传感器用于监测所述形成簇或连接到所述连接器的含锂二次电池的状况,其中所述至少一个微控制器被编程为接收由所述至少一个传感器输出的信号。

[0323] 实施例87.根据实施例86所述的形成簇,其中所述至少一个传感器包含温度传感器。

[0324] 实施例88.根据实施例86或实施例87所述的形成簇,其中所述至少一个传感器包含电压传感器。

[0325] 实施例89.根据实施例86、实施例87或实施例88所述的形成簇,其中所述至少一个传感器包含电流传感器。

[0326] 实施例90.根据实施例78至89中任一项所述的形成簇,其中连接到所述连接器的所述含锂二次电池包含含锂辅助电极,并且所述预锂化模块被配置成选择性地传导电流通过所述辅助电极以将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

[0327] 实施例91.根据实施例90所述的形成簇,其中所述辅助电极包含第一隔膜层,所述第一隔膜层包含可离子渗透的材料;导电层,所述导电层包含导电材料,所述导电层具有接触所述第一隔膜层的第一表面和与所述第一表面相对的第二表面;载体离子供应层群体,所述载体离子供应层群体安置在所述导电层的所述第二表面上,每个载体离子供应层包含为所述含锂二次电池的所述电极活性材料层供应锂离子的材料;以及第二隔膜层,所述第二隔膜层包含可离子渗透的材料并且与所述载体离子供应层接触。

[0328] 实施例92.根据实施例91所述的形成簇,其中所述导电层的所述第二表面包含安置在所述导电层的第一端处的第一区域、安置在所述导电层的与所述第一端相对的第二端处的第二区域、以及安置在所述第一区域与所述第二区域之间的第三区域,其中所述载体

离子供应层中的一个载体离子供应层安置在所述第一区域内,并且所述载体离子供应层中的另一个载体离子供应层安置在所述第二区域内。

[0329] 实施例93.根据实施例92所述的形成簇,其中所述第二隔膜层与所述导电层的所述第二表面的所述第三区域接触。

[0330] 实施例94.根据实施例91或实施例92所述的形成簇,其中所述第一区域、所述第二区域和所述第三区域跨所述导电层的长度安置。

[0331] 实施例95.根据实施例91至94中任一项所述的形成簇,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层围绕所述第一隔膜层和所述第二隔膜层的周边的至少一部分机械地粘合在一起。

[0332] 实施例96.根据实施例91至95中任一项所述的形成簇,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层由连续隔膜材料形成,所述第一隔膜层包含所述连续隔膜材料的第一部分,所述第二隔膜层包含所述连续隔膜材料的第二部分,并且所述第二部分折叠在所述第一部分上以接触所述载体离子供应层的表面。

[0333] 实施例97.根据实施例96所述的形成簇,其中所述连续隔膜材料的厚度在约0.01毫米至约1毫米的范围内。

[0334] 实施例98.根据实施例97所述的形成簇,其中所述连续隔膜材料的所述厚度为约0.025毫米。

[0335] 实施例99.根据实施例91至98中任一项所述的形成簇,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层的厚度在约0.01毫米至约1毫米的值的范围内。

[0336] 实施例100.根据实施例91至99中任一项所述的形成簇,其中所述第二隔膜层的厚度为约0.025毫米。

[0337] 实施例101.根据实施例91至100中任一项所述的形成簇,其中所述导电层包含铜和铝或铜和铝的合金中的一种。

[0338] 实施例102.根据实施例91至101中任一项所述的形成簇,其中所述导电层包含铜。

[0339] 实施例103.根据实施例91至102中任一项所述的形成簇,其中所述导电层的厚度在约0.01毫米至约1毫米的值的范围内。

[0340] 实施例104.根据实施例91至103中任一项所述的形成簇,其中所述导电层的厚度为约0.1毫米。

[0341] 实施例105.根据实施例91至104中任一项所述的形成簇,其中所述载体离子供应层的厚度在约0.05毫米至约1毫米的值的范围内。

[0342] 实施例106.根据实施例91至105中任一项所述的形成簇,其中所述载体离子供应层的厚度为约0.15毫米。

[0343] 实施例107.根据实施例91至106中任一项所述的形成簇,其中所述载体离子供应层提供锂离子的来源。

[0344] 实施例108.根据实施例91至107中任一项所述的形成簇,其中所述载体离子供应层被冷焊到所述导电层的所述第二表面。

[0345] 实施例109.根据实施例91至108中任一项所述的形成簇,其中所述辅助电极包含导电接片,所述导电接片包含导电材料并且耦接到所述导电层的所述第二表面。

[0346] 实施例110.根据实施例109所述的形成簇,其中所述导电接片包含耦接到所述导

电层的第一端和位于所述第一端远侧的远离所述导电层突出的第二端。

[0347] 实施例111.根据实施例109或实施例110中任一项所述的形成簇,其中所述导电接片包含镍、铜和铝或铜、镍和铝的合金中的一种。

[0348] 实施例112.根据实施例109或实施例110中任一项所述的形成簇,其中所述导电接片包含镍。

[0349] 实施例113.根据实施例78至112中任一项所述的形成簇,其中所述电极结构是正电极和负电极中的一个,所述对电极结构是所述正电极和所述负电极中的另一个,所述正电极具有正电极库仑容量,并且所述负电极具有超过所述正电极库仑容量的负电极库仑容量。

[0350] 实施例114.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.2:1。

[0351] 实施例115.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.3:1。

[0352] 实施例116.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.5:1。

[0353] 实施例117.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少2:1。

[0354] 实施例118.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少3:1。

[0355] 实施例119.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少4:1。

[0356] 实施例120.根据实施例113所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少5:1。

[0357] 实施例121.根据实施例90至112中任一项所述的形成簇,其中所述电极结构是正电极和负电极中的一个,所述对电极结构是所述正电极和所述负电极中的另一个,所述正电极具有正电极库仑容量,并且所述负电极具有超过所述正电极库仑容量的负电极库仑容量。

[0358] 实施例122.根据实施例121所述的形成簇,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.2:1、至少1.3:1、至少1.5:1、至少2:1、至少3:1、至少4:1或至少5:1。

[0359] 实施例123.根据实施例121或实施例122所述的形成簇,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少2:1。

[0360] 实施例124.根据实施例121或实施例122所述的形成簇,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少3:1。

[0361] 实施例125.根据实施例121或实施例122所述的形成簇,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少4:1。

[0362] 实施例126.根据实施例121或实施例122所述的形成簇,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少5:1。

[0363] 实施例127.根据实施例78至126中任一项所述的形成簇,其中所述含锂二次电池

的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含阳极活性硅或其合金。

[0364] 实施例128.根据实施例78至127中任一项所述的形成簇,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含阳极活性材料,所述阳极活性材料包含硅并且含有空隙体积分数以适应在所述含锂二次电池的充电和放电循环期间锂离子并入到所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层中或离开所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层时的体积膨胀和收缩。

[0365] 实施例129.根据实施例128所述的形成簇,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为至少0.1。

[0366] 实施例130.根据实施例128所述的形成簇,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数不大于0.8。

[0367] 实施例131.根据实施例128所述的形成簇,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.15至约0.75。

[0368] 实施例132.根据实施例128所述的形成簇,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.2至约0.7。

[0369] 实施例133.根据实施例128所述的形成簇,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.25至约0.6。

[0370] 实施例134.根据实施例128所述的形成簇,其中所述阳极活性材料包含大孔材料层、微孔材料层或介孔材料层或其组合。

[0371] 实施例135.根据实施例78至134中任一项所述的形成簇,其中所述隔膜结构包含位于所述电极结构与所述对电极结构之间的微孔隔膜,所述微孔隔膜渗透有电解液。

[0372] 实施例136.根据实施例135所述的形成簇,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的基于聚合物的电解液:基于PEO的聚合物电解液、聚合物-陶瓷复合电解液、聚合物-陶瓷复合电解液和聚合物-陶瓷复合电解液。

[0373] 实施例137.根据实施例135或实施例136所述的形成簇,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的基于氧化物的电解液:钛酸锂镧( $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ )、Al掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{11.98}$ )、Ta掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ )和磷酸锂铝钛( $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ )。

[0374] 实施例138.根据实施例135至137中任一项所述的形成簇,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的固体电解液:锂锡磷硫化物( $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ )、锂磷硫化物( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ )和锂磷硫氯化物碘化物( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.9}\text{I}_{0.1}$ )。

[0375] 实施例139.根据实施例135至138中任一项所述的形成簇,其中所述隔膜或所述电解液包含固态锂离子传导陶瓷。

[0376] 实施例140.根据实施例135至139中任一项所述的形成簇,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的非水电解液: $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 和 $\text{LiBr}$ ;以及有机锂盐,如 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_5$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 和 $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 。

[0377] 实施例141.根据实施例78至140中任一项所述的形成簇,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料:(a)硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和

镉(Cd); (b) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co或Cd与其它元素的合金或金属间化合物; (c) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物以及其混合物、复合物或含锂复合物; (d) Sn的盐和氢氧化物; (e) 钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂氧化钛、锂过渡金属氧化物、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (f) 石墨和碳的颗粒; (g) 锂金属;以及(h) 其组合。

[0378] 实施例142. 根据实施例78至141中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料: 石墨、软碳、硬碳、石墨烯或能够嵌入锂或与锂形成合金的金属、半金属、合金、氧化物、氮化物和化合物中的任一种。

[0379] 实施例143. 根据实施例78至142中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料: 锡、铅、镁、铝、硼、镓、硅、Si/C复合材料、Si/石墨共混物、氧化硅(SiO<sub>x</sub>)、多孔Si、金属间Si合金、铟、铈、锗、铋、镉、铟、银、锌、砷、铈、钇、锂、钠、石墨、碳、钛酸锂、钨以及其混合物。

[0380] 实施例144. 根据实施例78至143中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料: 铝、锡或硅、或其氧化物、其氮化物、其氟化物、或其其它合金。

[0381] 实施例145. 根据实施例78至144中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自铝、锡或硅或其合金的纤维的阳极活性材料。

[0382] 实施例146. 根据实施例78至145中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含涂覆有选自稳定的锂金属颗粒的微粒锂材料的阳极活性材料。

[0383] 实施例147. 根据实施例78至146中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括嵌入型化学活性材料、转换化学活性材料或其组合的阴极活性材料。

[0384] 实施例148. 根据实施例78至147中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括选自以下中的一者或多者的转换化学材料的阴极活性材料: S、LiF、Fe、Cu、Ni、FeF<sub>2</sub>、FeO<sub>d</sub>F<sub>3.2d</sub>、FeF<sub>3</sub>、CoF<sub>3</sub>、CoF<sub>2</sub>、CuF<sub>2</sub>、NiF<sub>2</sub>, 其中 $0 \leq d \leq 0.5$ 。

[0385] 实施例149. 根据实施例78至148中任一项所述的形成簇, 其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括以下中的一者或多者的阴极活性材料: 过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、过渡金属氮化物、锂过渡金属氧化物、锂过渡金属硫化物和锂过渡金属氮化物。

[0386] 实施例150. 一种用于含锂二次电池的分布式电池单元形成系统, 每个含锂二次电池包含双层群体、电极母线和对电极母线, 其中所述双层群体中的每个双层包含电极结构、隔膜结构和对电极结构, 所述双层群体中的每个成员的所述电极结构包含电极集电器和电极活性材料层, 并且所述双层群体中的每个成员的所述对电极结构包含对电极集电器和对电极活性材料层。所述分布式电池单元形成系统包含: 中央控制器, 所述中央控制器包含处理器、存储器和通信接口; 以及形成簇群体, 所述形成簇群体远离所述中央控制器定位。每

个形成簇被配置成执行单个含锂二次电池的电池单元形成过程中的多个步骤,并且每个形成簇包含:连接器,所述连接器被配置成连接到所述含锂二次电池;模块群体,所述模块群体中的每个模块被配置成对连接到所述连接器的所述含锂二次电池执行所述多个步骤中的不同的一个步骤;通信接口,所述通信接口通信地耦接到所述中央控制器;以及至少一个微控制器。所述至少一个微控制器被编程为响应于从所述中央控制器接收到的指令来控制所述模块群体以执行所述电池单元形成过程中的所述多个步骤。

[0387] 实施例151.根据实施例150所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电池单元形成过程中的所述多个步骤包含对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电,以及对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行放电。

[0388] 实施例152.根据实施例150所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电池单元形成过程中的所述多个步骤包含将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

[0389] 实施例153.根据实施例151所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电池单元形成过程中的所述多个步骤包含将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

[0390] 实施例154.根据实施例153所述的分布式电池单元形成系统,其中所述至少一个微控制器被编程为控制所述模块群体以首先对连接到所述连接器的所述含锂二次电池进行充电,在对所述含锂二次电池进行充电之后,将锂扩散到连接到所述连接器的所述含锂二次电池的所述电极活性材料层,并且在将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层之后,对所述含锂二次电池进行放电。

[0391] 实施例155.根据实施例150至154中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其进一步包含壳体,其中所述形成簇群体位于所述壳体中,并且所述中央控制器不位于所述壳体内。

[0392] 实施例156.根据实施例150至155中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述至少一个微控制器包含存储可由所述至少一个微控制器执行的指令的存储器,所述指令用于通过所述模块群体控制所述多个步骤的执行。

[0393] 实施例157.根据实施例156所述的分布式电池单元形成系统,其中所述中央控制器由存储在所述存储器中的指令编程以使用所述通信接口向每个形成簇传输指令,其中所述指令向每个形成簇通知何时执行所述多个步骤中的每个步骤,而不向所述形成簇通知如何执行每个步骤。

[0394] 实施例158.根据实施例156所述的分布式电池单元形成系统,其中所述中央控制器由存储在所述存储器中的指令编程以使用所述通信接口将所述用于通过所述模块群体控制所述多个步骤的执行的指令传输到每个形成簇。

[0395] 实施例159.根据实施例150至158中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述至少一个微控制器包含模块控制器群体,所述模块控制器群体中的每个模块控制器被编程为控制所述模块中的不同的一个模块来执行所述多个步骤中与其相关联的一个步骤。

[0396] 实施例160.根据实施例159所述的分布式电池单元形成系统,其中每个模块控制器包含微控制器。

[0397] 实施例161.根据实施例150至160中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中

连接到每个形成簇的所述连接器的所述含锂二次电池包含含锂辅助电极,并且每个形成簇被配置成选择性地传导电流通过相应辅助电极以将锂扩散到所述含锂二次电池的所述电极活性材料层。

[0398] 实施例162.根据实施例161所述的分布式电池单元形成系统,其中所述辅助电极包含第一隔膜层,所述第一隔膜层包含可离子渗透的材料;导电层,所述导电层包含导电材料,所述导电层具有接触所述第一隔膜层的第一表面和与所述第一表面相对的第二表面;载体离子供应层群体,所述载体离子供应层群体安置在所述导电层的所述第二表面上,每个载体离子供应层包含为所述含锂二次电池的所述电极活性材料层供应锂离子的材料;以及第二隔膜层,所述第二隔膜层包含可离子渗透的材料并且与所述载体离子供应层接触。

[0399] 实施例163.根据实施例162所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电层的所述第二表面包含安置在所述导电层的第一端处的第一区域、安置在所述导电层的与所述第一端相对的第二端处的第二区域、以及安置在所述第一区域与所述第二区域之间的第三区域,其中所述载体离子供应层中的一个载体离子供应层安置在所述第一区域内,并且所述载体离子供应层中的另一个载体离子供应层安置在所述第二区域内。

[0400] 实施例164.根据实施例163所述的分布式电池单元形成系统,其中所述第二隔膜层与所述导电层的所述第二表面的所述第三区域接触。

[0401] 实施例165.根据实施例163或实施例164所述的分布式电池单元形成系统,其中所述第一区域、所述第二区域和所述第三区域跨所述导电层的长度安置。

[0402] 实施例166.根据实施例162至165中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层围绕所述第一隔膜层和所述第二隔膜层的周边的至少一部分机械地粘合在一起。

[0403] 实施例167.根据实施例162至166中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层由连续隔膜材料形成,所述第一隔膜层包含所述连续隔膜材料的第一部分,所述第二隔膜层包含所述连续隔膜材料的第二部分,并且所述第二部分折叠在所述第一部分上以接触所述载体离子供应层的表面。

[0404] 实施例168.根据实施例167所述的分布式电池单元形成系统,其中所述连续隔膜材料的厚度在约0.01毫米至约1毫米的范围内。

[0405] 实施例169.根据实施例168所述的分布式电池单元形成系统,其中所述连续隔膜材料的所述厚度为约0.025毫米。

[0406] 实施例170.根据实施例162至169中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述第一隔膜层和所述第二隔膜层的厚度在约0.01毫米至约1毫米的值的范围内。

[0407] 实施例171.根据实施例162至170中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述第二隔膜层的厚度为约0.025毫米。

[0408] 实施例172.根据实施例162至171中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电层包含铜和铝或铜和铝的合金中的一种。

[0409] 实施例173.根据实施例162至172中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电层包含铜。

[0410] 实施例174.根据实施例162至173中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电层的厚度在约0.01毫米至约1毫米的值的范围内。

[0411] 实施例175.根据实施例162至174中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电层的厚度为约0.1毫米。

[0412] 实施例176.根据实施例162至175中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层的厚度在约0.05毫米至约1毫米的值的范围内。

[0413] 实施例177.根据实施例162至176中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层的厚度为约0.15毫米。

[0414] 实施例178.根据实施例162至177中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层提供锂离子的来源。

[0415] 实施例179.根据实施例162至178中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述载体离子供应层被冷焊到所述导电层的所述第二表面。

[0416] 实施例180.根据实施例162至179中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述辅助电极包含导电接片,所述导电接片包含导电材料并且耦接到所述导电层的所述第二表面。

[0417] 实施例181.根据实施例180所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电接片包含耦接到所述导电层的第一端和位于所述第一端远侧的远离所述导电层突出的第二端。

[0418] 实施例182.根据实施例180或实施例181所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电接片包含镍、铜和铝或铜、镍和铝的合金中的一种。

[0419] 实施例183.根据实施例180或实施例181所述的分布式电池单元形成系统,其中所述导电接片包含镍。

[0420] 实施例184.根据实施例150至183中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电极结构是正电极和负电极中的一个,所述对电极结构是所述正电极和所述负电极中的另一个,所述正电极具有正电极库仑容量,并且所述负电极具有超过所述正电极库仑容量的负电极库仑容量。

[0421] 实施例185.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.2:1。

[0422] 实施例186.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.3:1。

[0423] 实施例187.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.5:1。

[0424] 实施例188.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少2:1。

[0425] 实施例189.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少3:1。

[0426] 实施例190.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少4:1。

[0427] 实施例191.根据实施例184所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少5:1。

[0428] 实施例192.根据实施例161至183中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述电极结构是正电极和负电极中的一个,所述对电极结构是所述正电极和所述负电极中

的另一个,所述正电极具有正电极库仑容量,并且所述负电极具有超过所述正电极库仑容量的负电极库仑容量。

[0429] 实施例193.根据实施例192所述的分布式电池单元形成系统,其中所述负电极库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少1.2:1、至少1.3:1、至少1.5:1、至少2:1、至少3:1、至少4:1或至少5:1。

[0430] 实施例194.根据实施例192或实施例193所述的分布式电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少2:1。

[0431] 实施例195.根据实施例192或实施例193所述的分布式电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少3:1。

[0432] 实施例196.根据实施例192或实施例193所述的分布式电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少4:1。

[0433] 实施例197.根据实施例192或实施例193所述的分布式电池单元形成系统,其中所述辅助电极的库仑容量与所述正电极库仑容量的比率为至少5:1。

[0434] 实施例198.根据实施例150至197中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含阳极活性硅或其合金。

[0435] 实施例199.根据实施例150至198中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含阳极活性材料,所述阳极活性材料包含硅并且含有空隙体积分数以适应在所述含锂二次电池的充电和放电循环期间锂离子并入到所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层中或离开所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层时的体积膨胀和收缩。

[0436] 实施例200.根据实施例199所述的分布式电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为至少0.1。

[0437] 实施例201.根据实施例199所述的分布式电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数不大于0.8。

[0438] 实施例202.根据实施例199所述的分布式电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.15至约0.75。

[0439] 实施例203.根据实施例199所述的分布式电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.2至约0.7。

[0440] 实施例204.根据实施例199所述的分布式电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料的所述空隙体积分数为约0.25至约0.6。

[0441] 实施例205.根据实施例199所述的分布式电池单元形成系统,其中所述阳极活性材料包含大孔材料层、微孔材料层或介孔材料层或其组合。

[0442] 实施例206.根据实施例150至205中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述隔膜结构包含位于所述电极结构与所述对电极结构之间的微孔隔膜,所述微孔隔膜渗透有电解液。

[0443] 实施例207.根据实施例206所述的分布式电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的基于聚合物的电解液:基于PEO的聚合物电解液、聚合物-陶瓷复合电解液、聚合物-陶瓷复合电解液和聚合物-陶瓷复合电解液。

[0444] 实施例208.根据实施例206或实施例207所述的分布式电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的基于氧化物的电解液:钛酸锂镧( $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ )、Al掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{11.98}$ )、Ta掺杂的锆酸锂镧( $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ )和磷酸锂铝钛( $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ )。

[0445] 实施例209.根据实施例206至208中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的固体电解液:锂锡磷硫化物( $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ )、锂磷硫化物( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ )和锂磷硫氯化物碘化物( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.9}\text{I}_{0.1}$ )。

[0446] 实施例210.根据实施例206至209中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含固态锂离子传导陶瓷。

[0447] 实施例211.根据实施例206至210中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述隔膜或所述电解液包含选自以下中的一者或多者的非水电解液: $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 和 $\text{LiBr}$ ;以及有机锂盐,如 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{CF}_5$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiNSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 和 $\text{LiNSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 。

[0448] 实施例212.根据实施例150至211中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料:(a) 硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和镉(Cd);(b) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co或Cd与其它元素的合金或金属间化合物;(c) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物以及其混合物、复合物或含锂复合物;(d) Sn的盐和氢氧化物;(e) 钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂氧化钛、锂过渡金属氧化物、 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ; (f) 石墨和碳的颗粒;(g) 锂金属;以及(h) 其组合。

[0449] 实施例213.根据实施例150至212中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料:石墨、软碳、硬碳、石墨烯或能够嵌入锂或与锂形成合金的金属、半金属、合金、氧化物、氮化物和化合物中的任一种。

[0450] 实施例214.根据实施例150至213中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料:锡、铅、镁、铝、硼、镓、硅、Si/C复合材料、Si/石墨共混物、氧化硅( $\text{SiO}_x$ )、多孔Si、金属间Si合金、铟、锆、锗、铋、镉、铟、铋、银、锌、砷、铈、钇、锂、钠、石墨、碳、钛酸锂、钡以及其混合物。

[0451] 实施例215.根据实施例150至214中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自以下的阳极活性材料:铝、锡或硅、或其氧化物、其氮化物、其氟化物、或其其它合金。

[0452] 实施例216.根据实施例150至215中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含选自铝、锡或硅或其合金的纤维的阳极活性材料。

[0453] 实施例217.根据实施例150至216中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含涂覆有选自稳定的锂金属颗粒的微粒锂材料的阳极活性材料。

[0454] 实施例218.根据实施例150至217中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括嵌入型化学活性材料、转换化学活性材料或其组合的阴极活性材料。

[0455] 实施例219.根据实施例150至218中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括选自以下中的一者或多者的转换化学材料的阴极活性材料: $S$ 、 $LiF$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $FeF_2$ 、 $FeO_dF_{3.2d}$ 、 $FeF_3$ 、 $CoF_3$ 、 $CoF_2$ 、 $CuF_2$ 、 $NiF_2$ ,其中 $0 \leq d \leq 0.5$ 。

[0456] 实施例220.根据实施例150至219中任一项所述的分布式电池单元形成系统,其中所述含锂二次电池的所述电极活性材料层或所述对电极活性材料层包含包括以下中的一者或多者的阴极活性材料:过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、过渡金属氮化物、锂过渡金属氧化物、锂过渡金属硫化物和锂过渡金属氮化物。

[0457] 此书面说明使用实例来公开本发明,包含其最佳模式,并且还使得本领域任何技术人员均能够实践本发明,包含制造和使用任何装置或系统并且执行任何并入方法。本发明的专利权范围由权利要求限定,并且可以包含本领域的技术人员能想到的其它实例。如果此类其它实例具有不异于权利要求的文字语言的结构要素或者如果此类其它实例包含与权利要求的文字语言无实质性差异的等效结构要素,则此类其它实例旨在处于权利要求的范围之内。

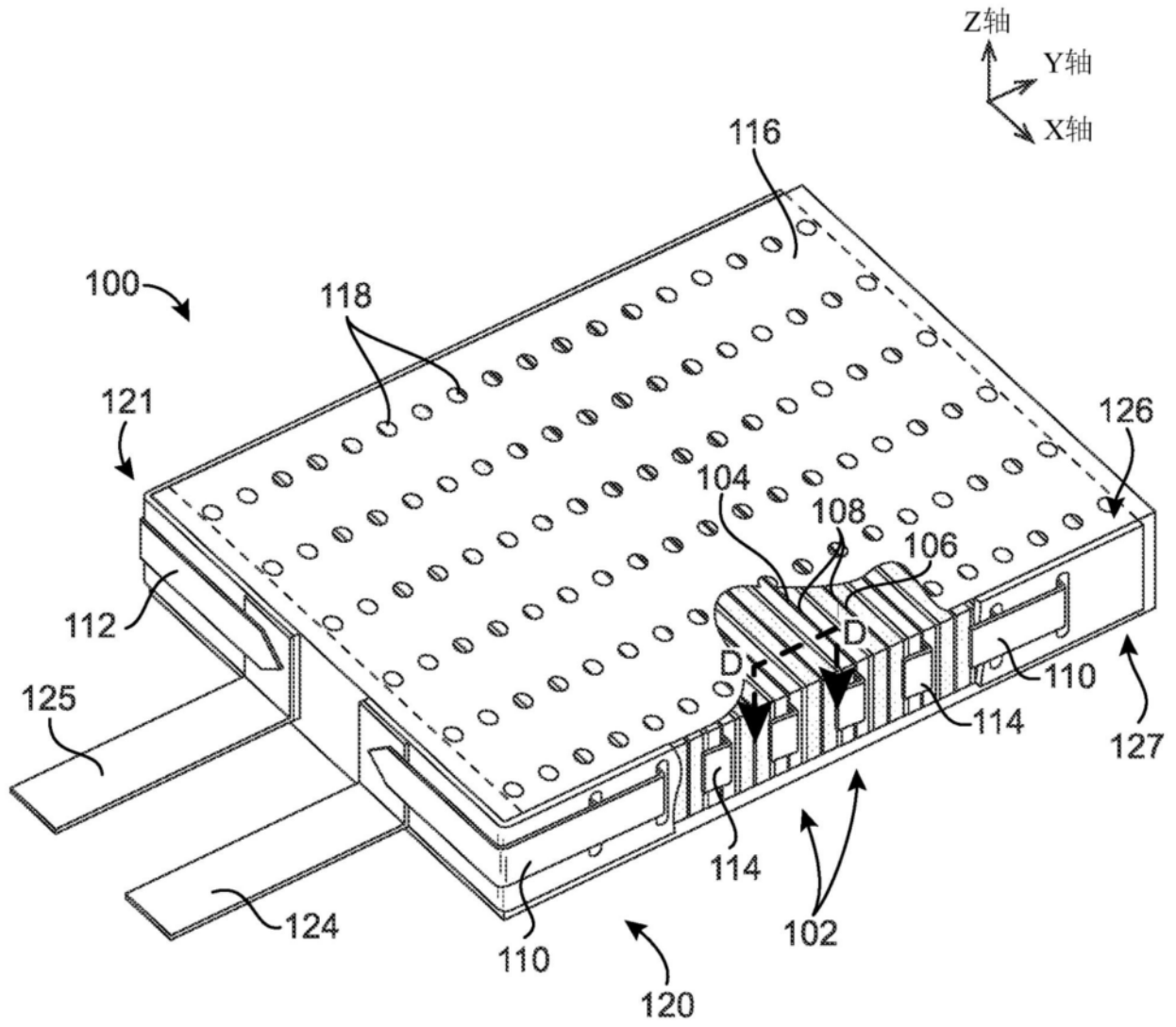


图1

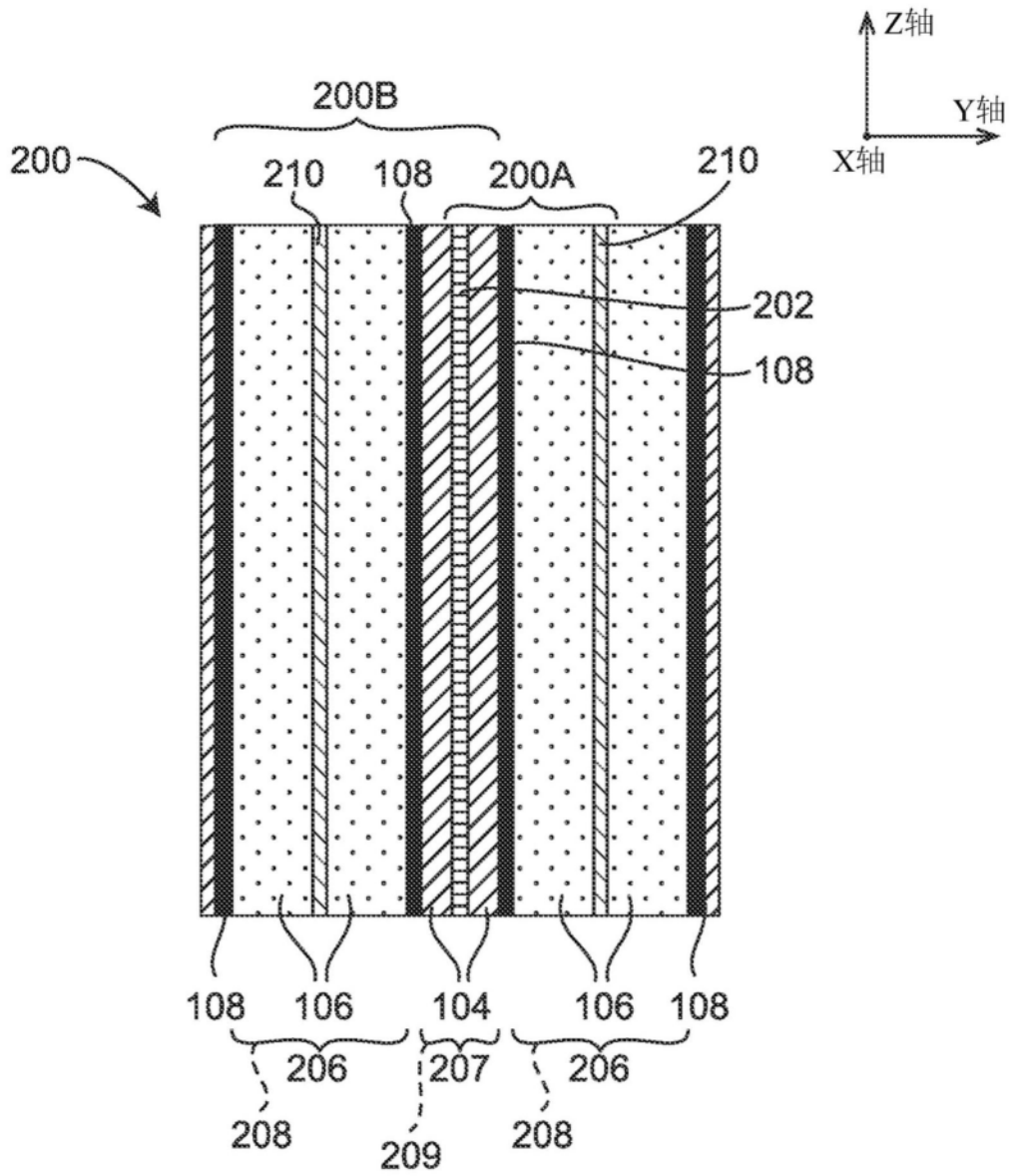


图2

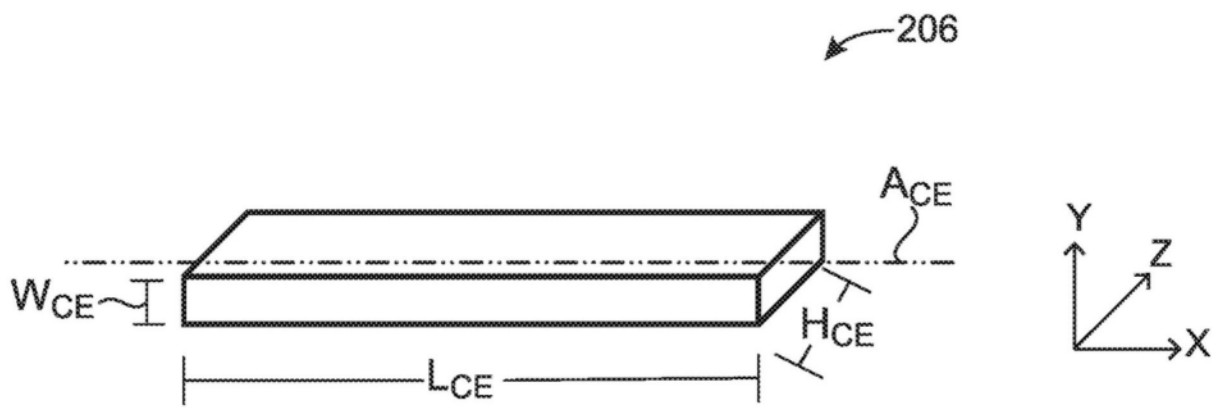


图3

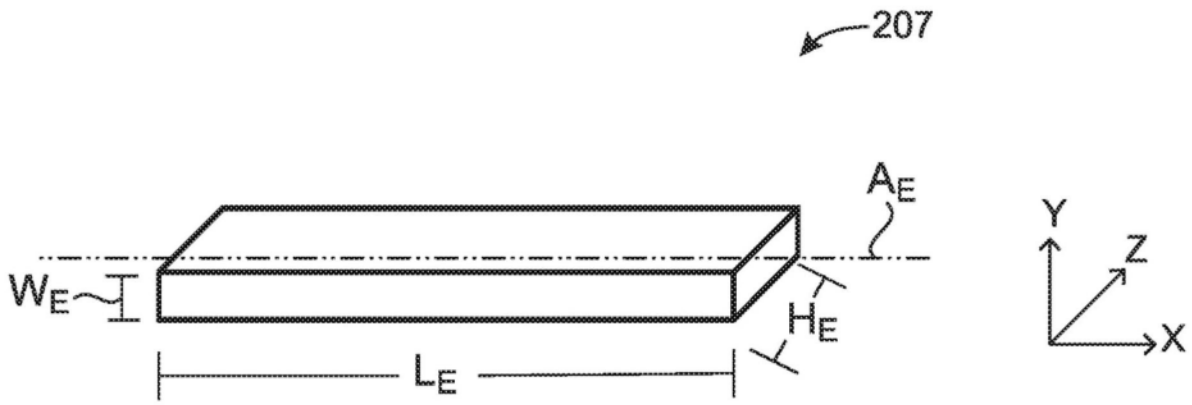


图4

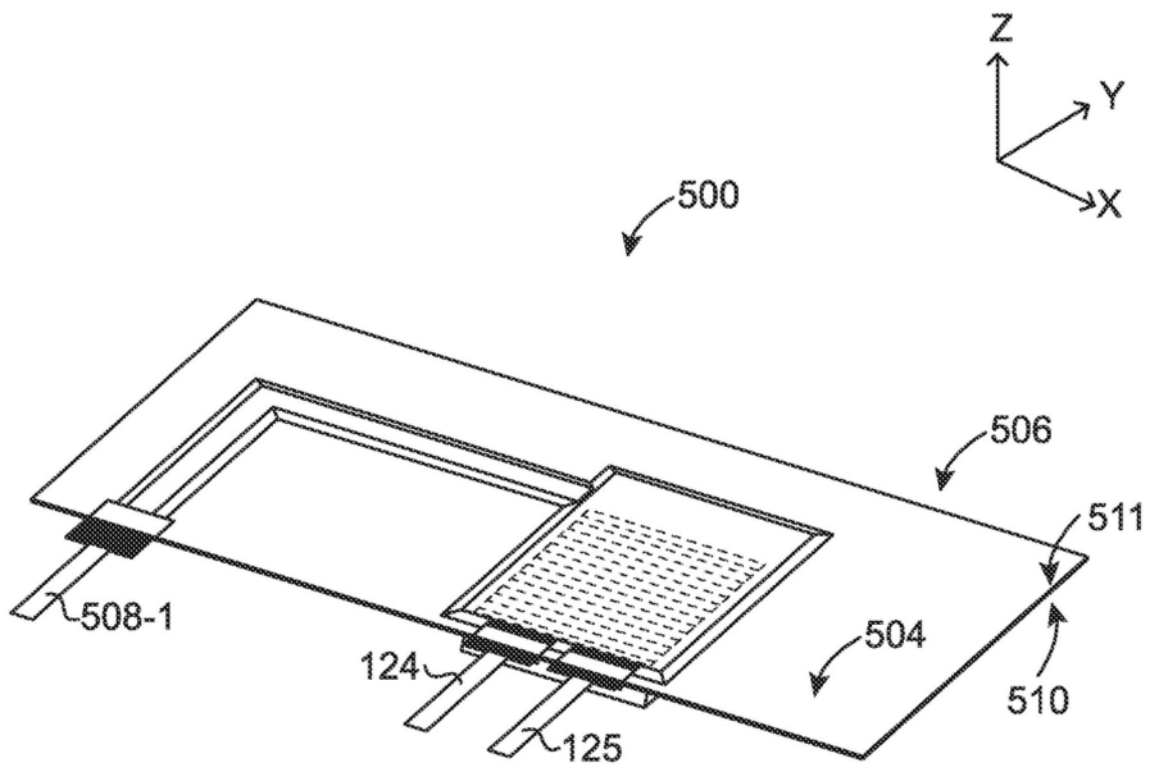


图5

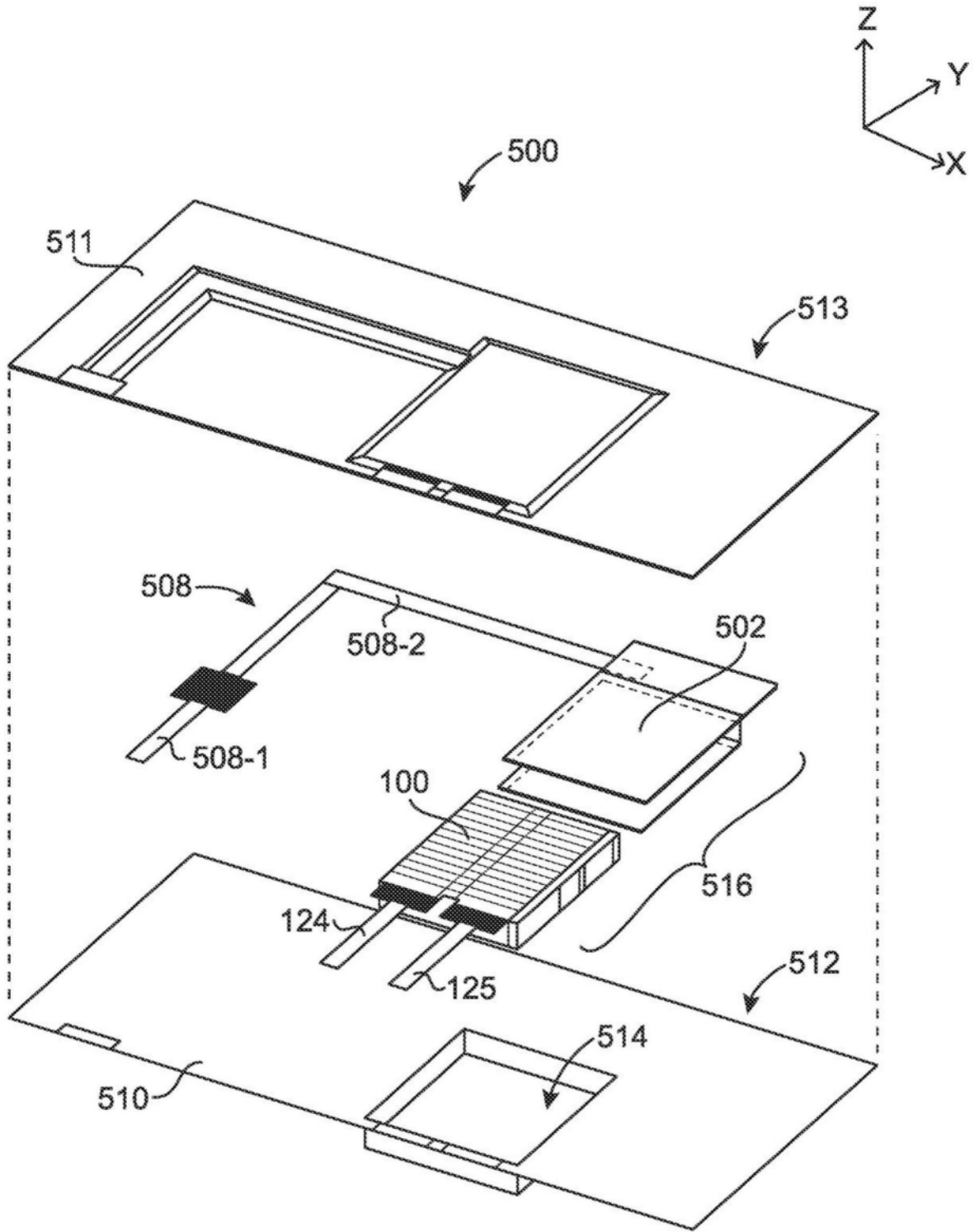


图6

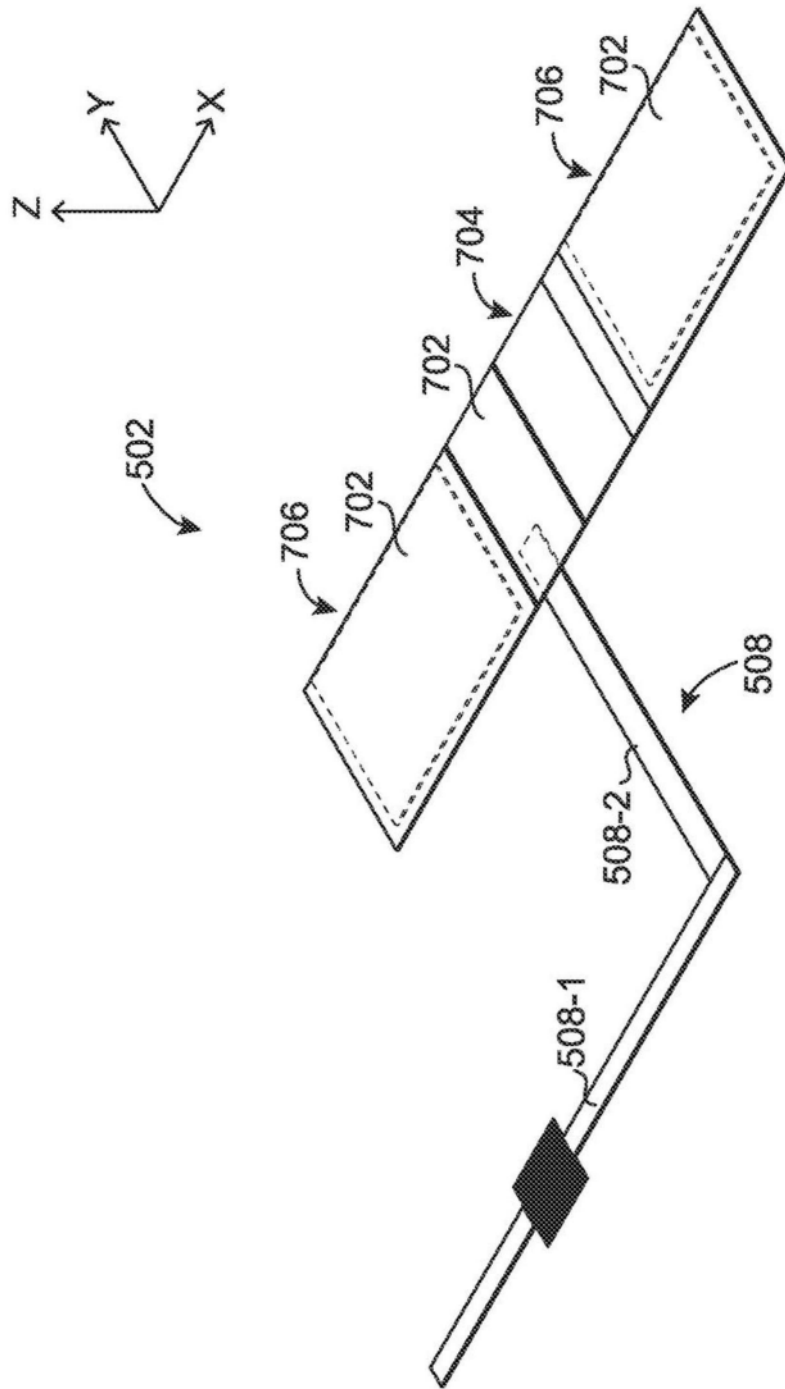


图7

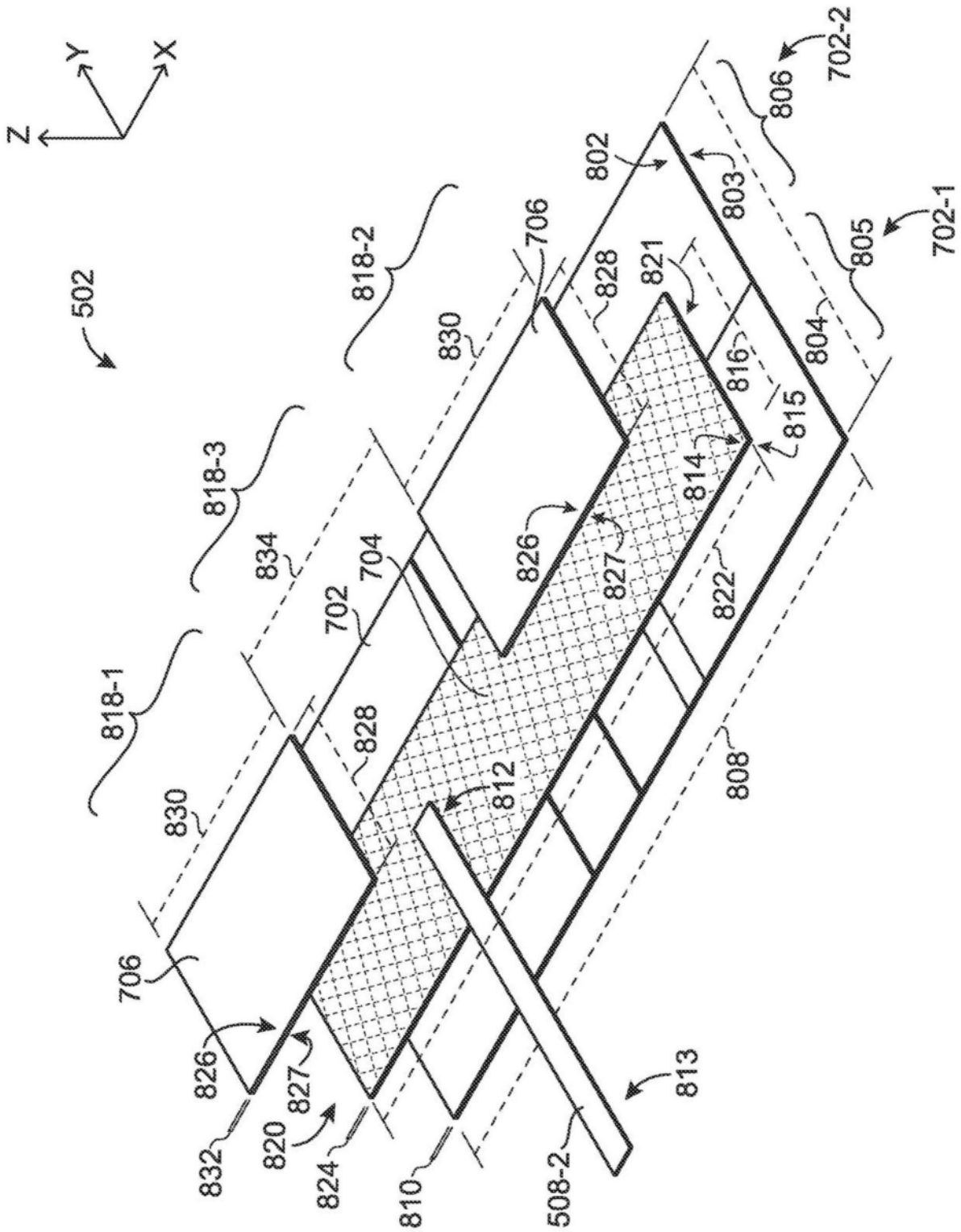


图8

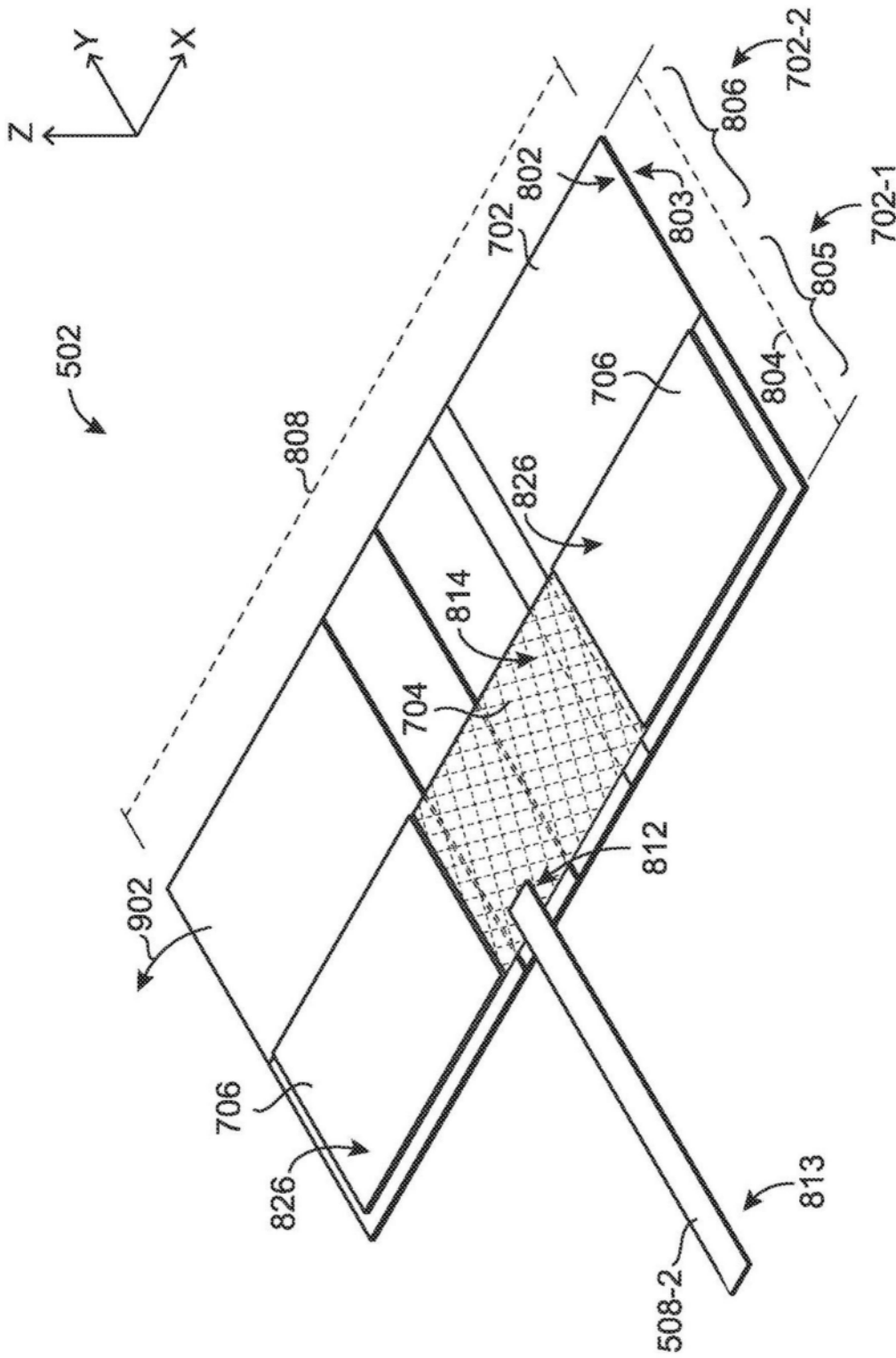


图9

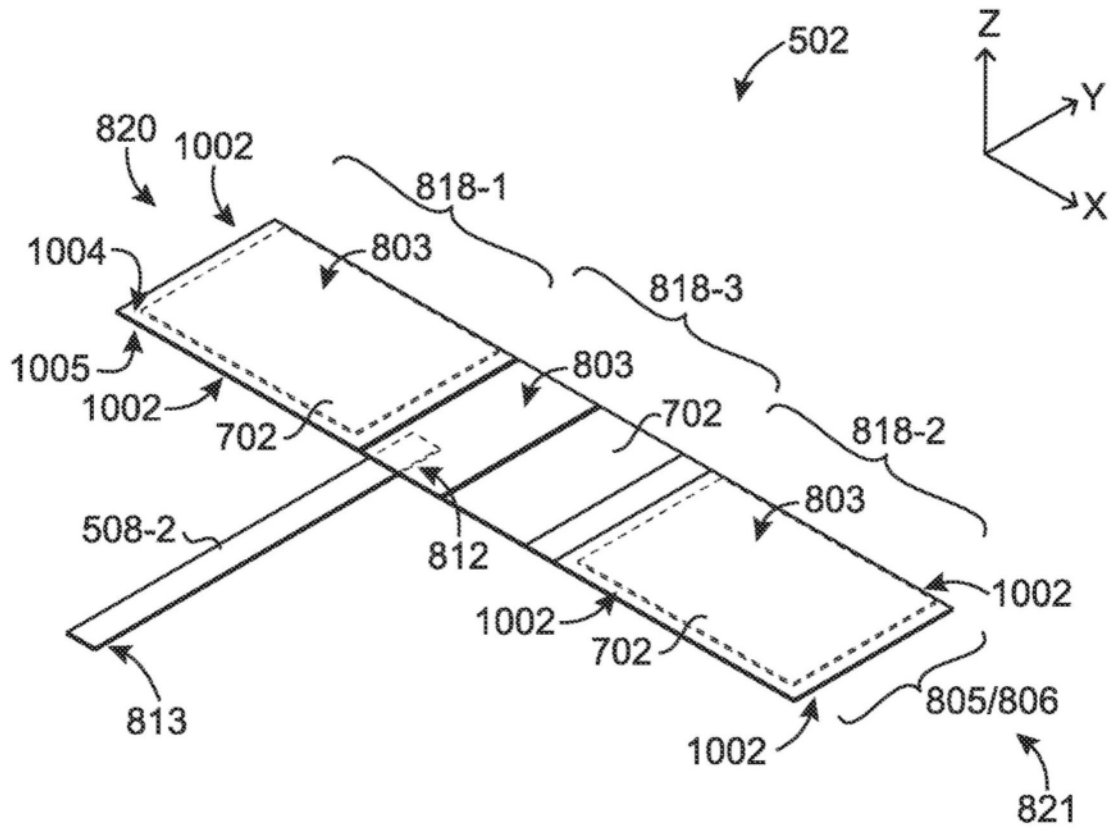


图10

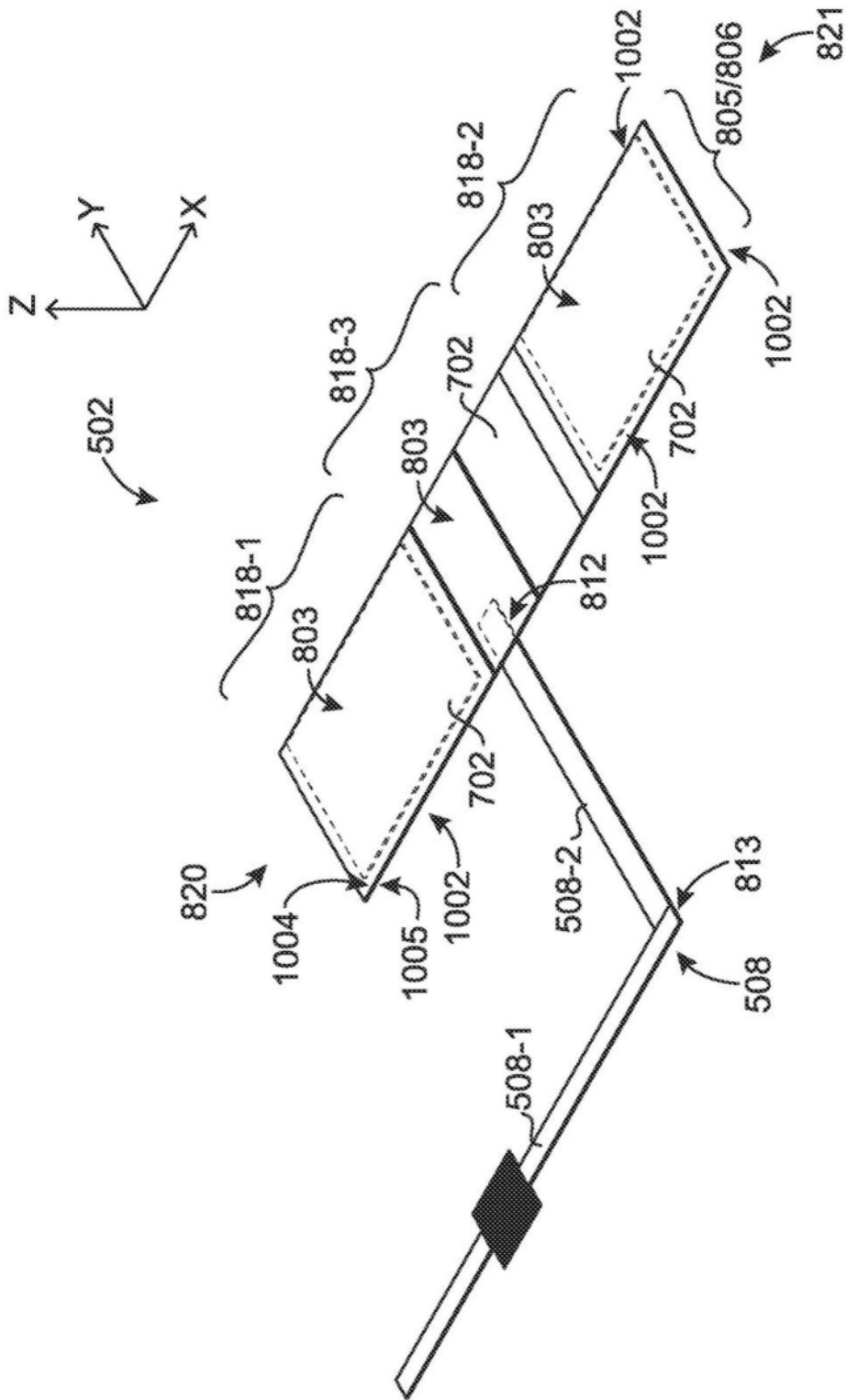


图11

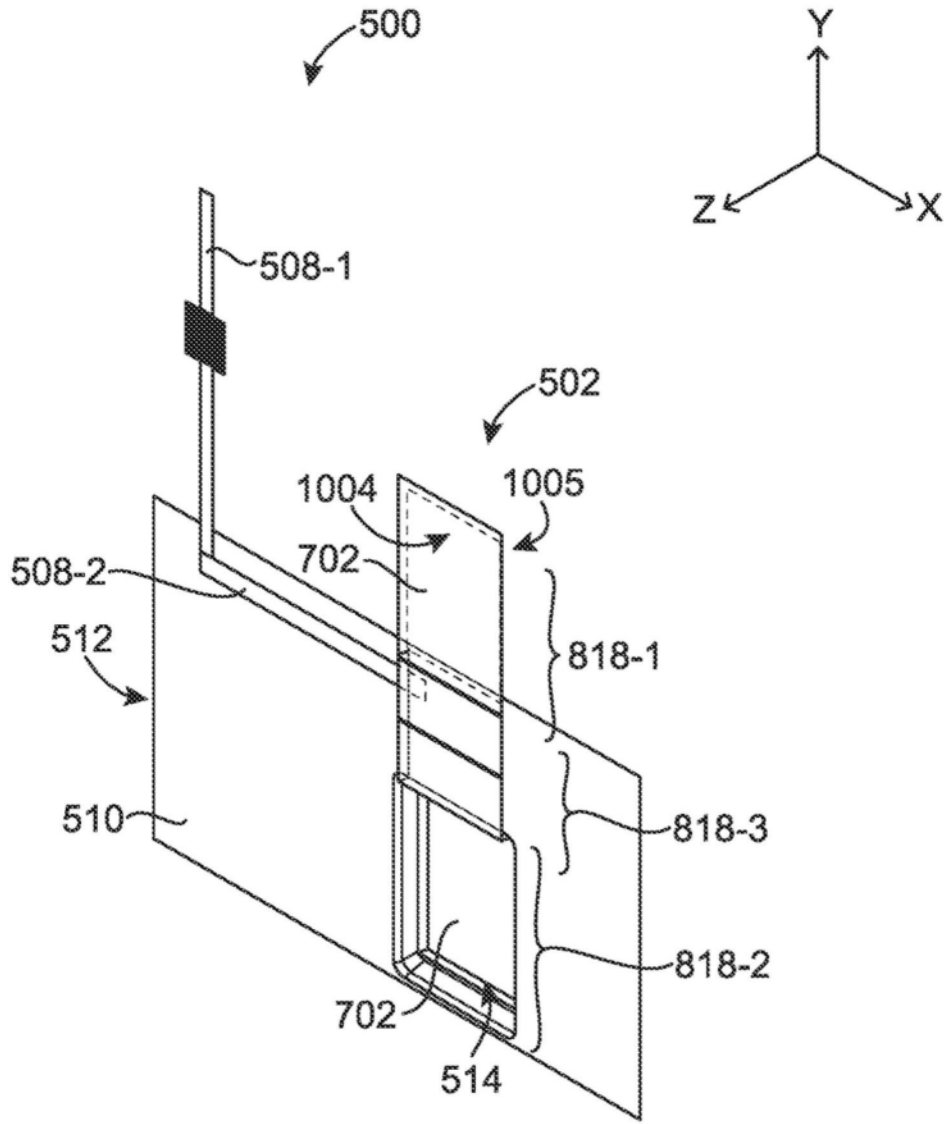


图12

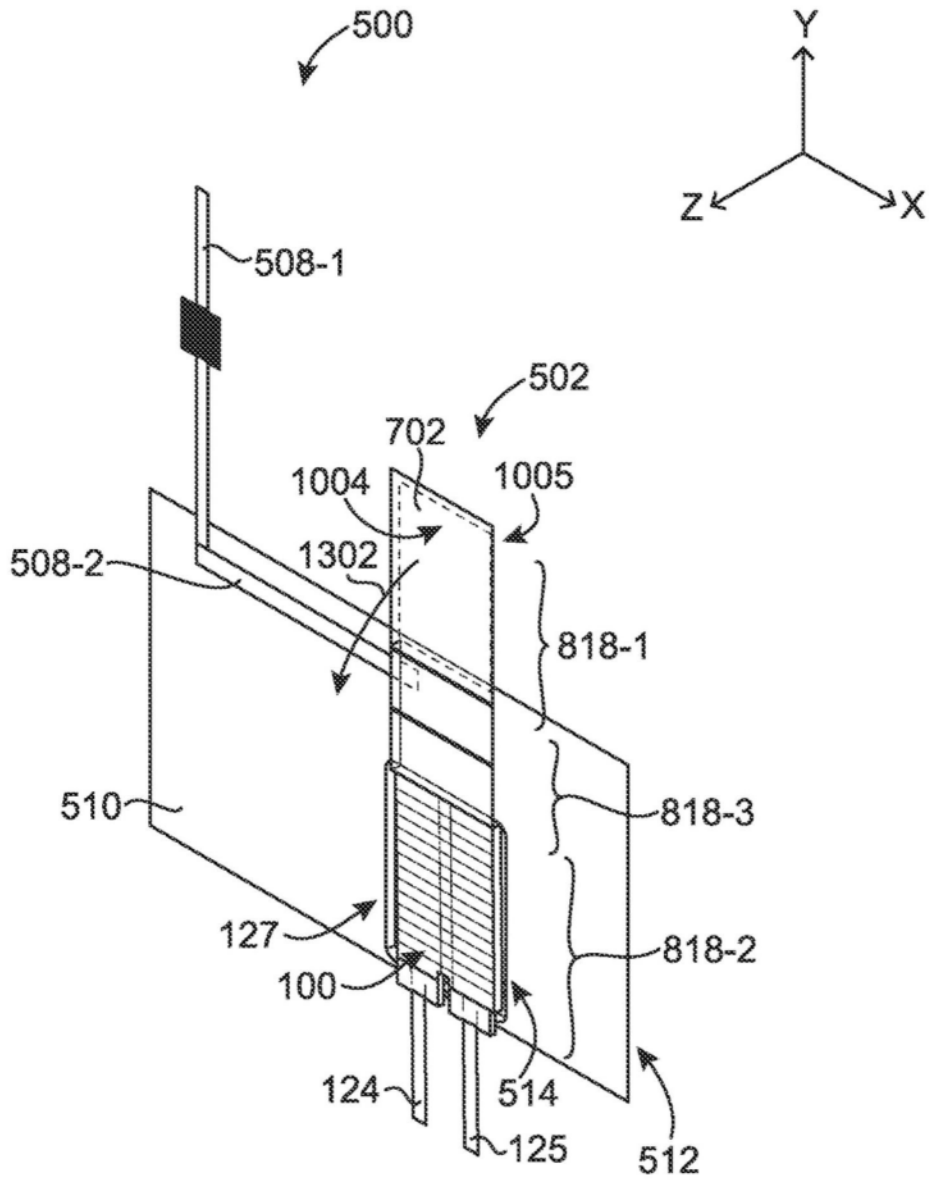


图13

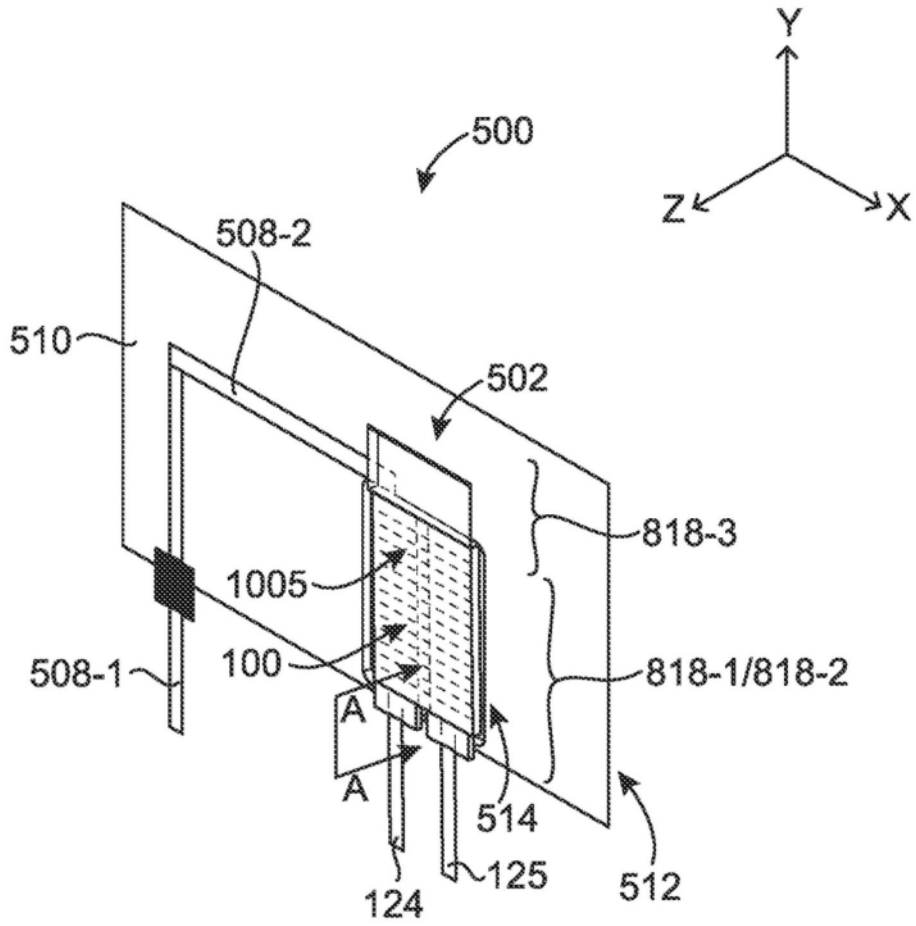


图14

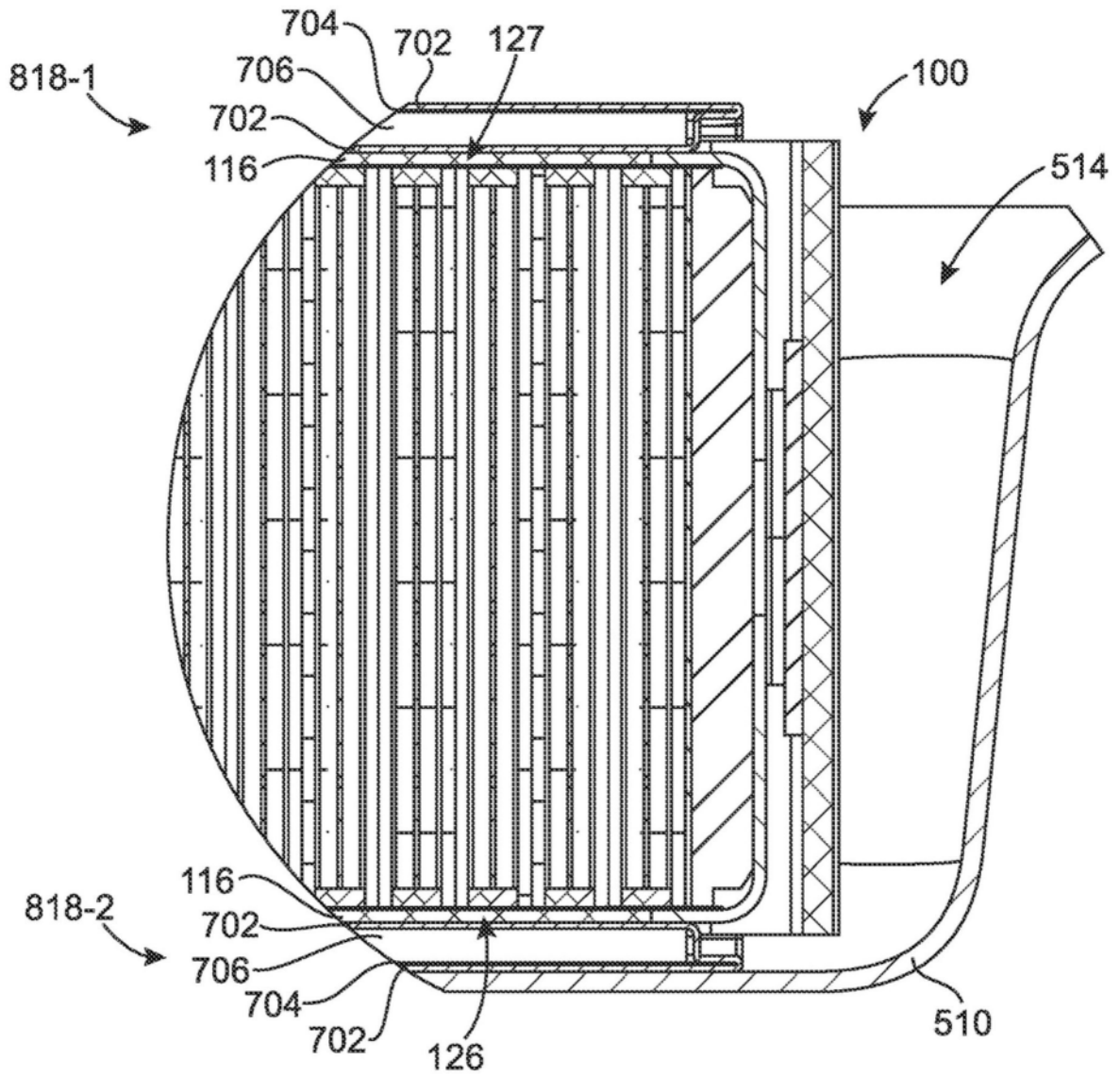


图15

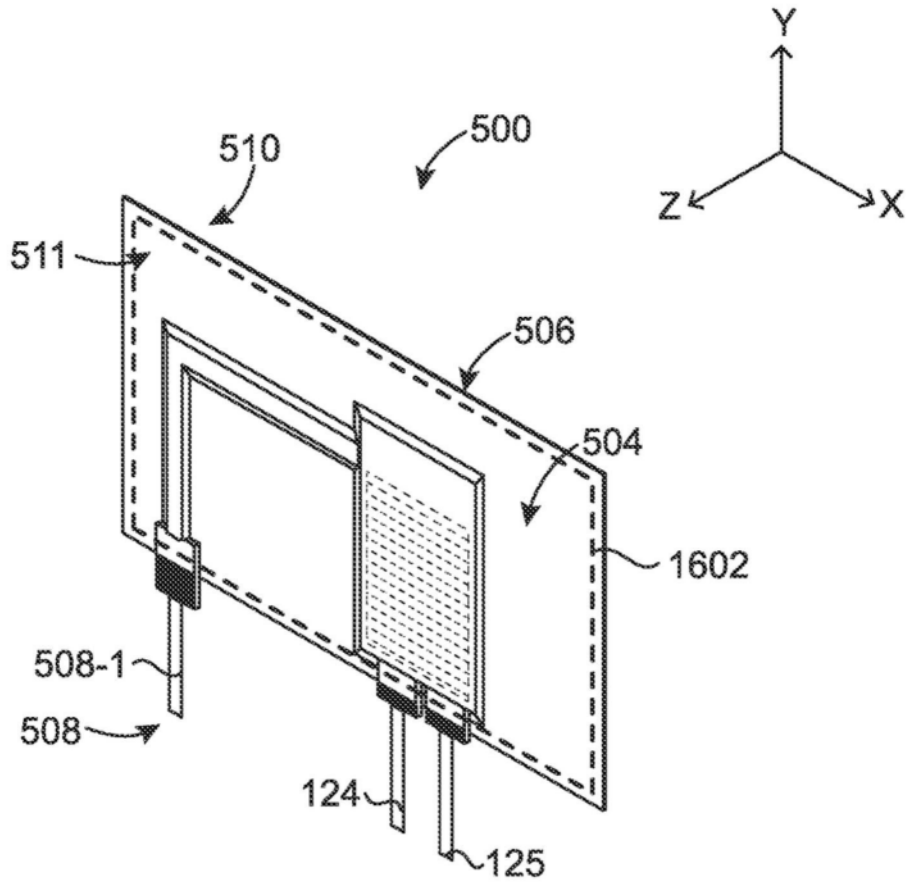


图16

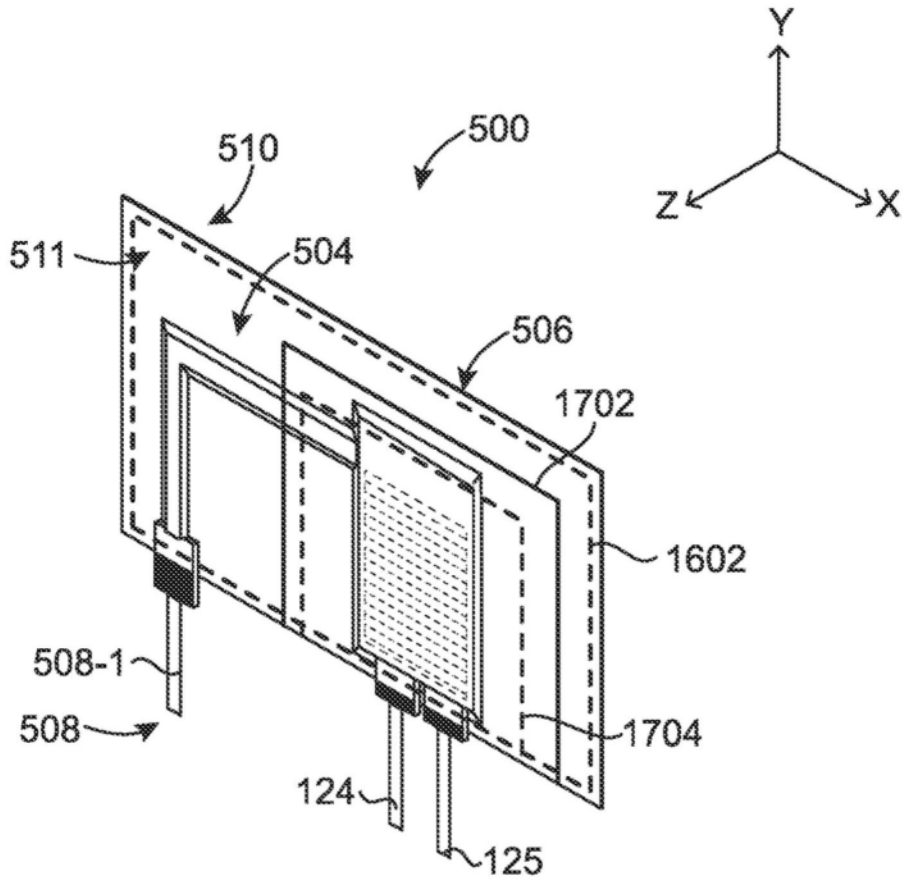


图17

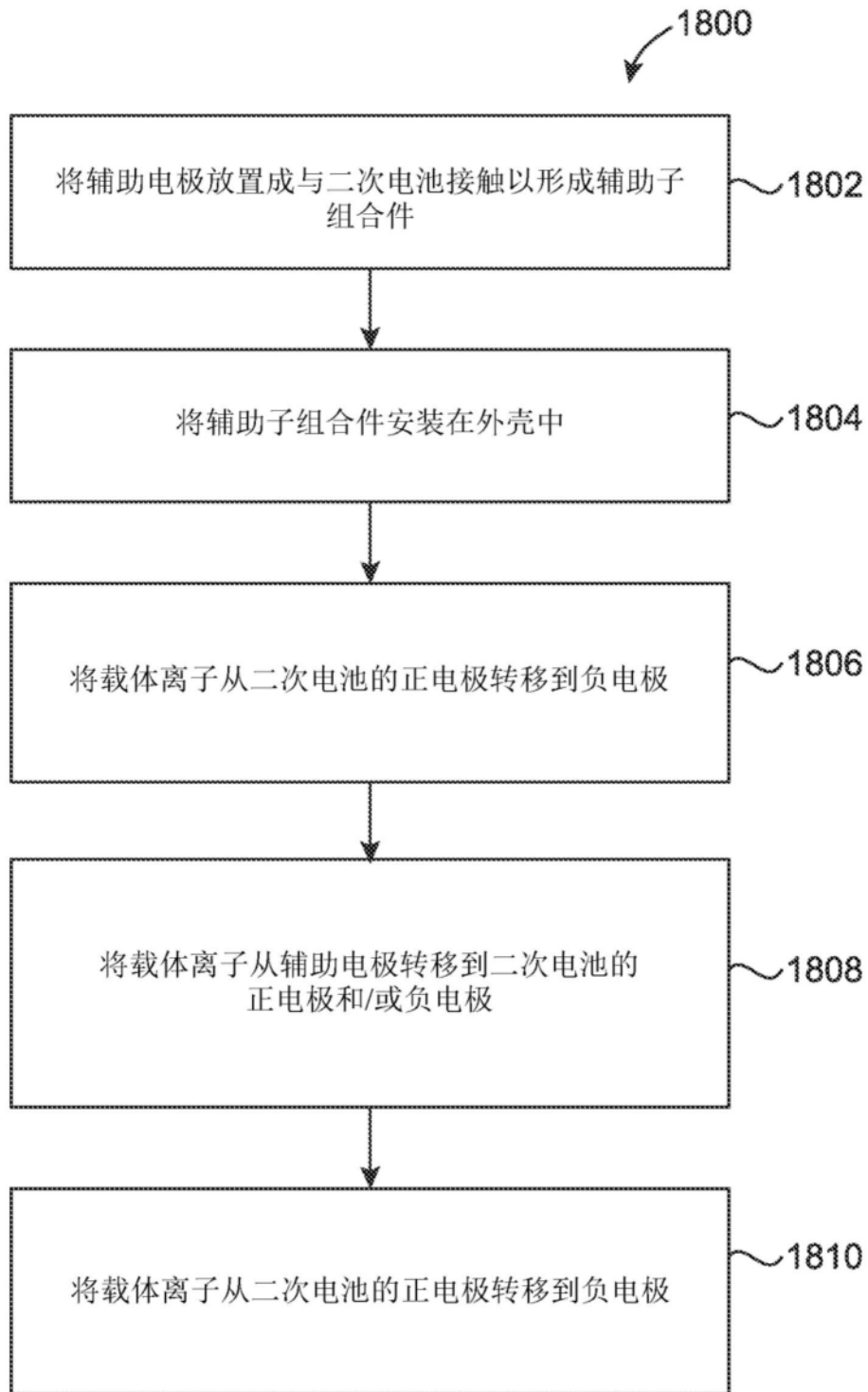


图18

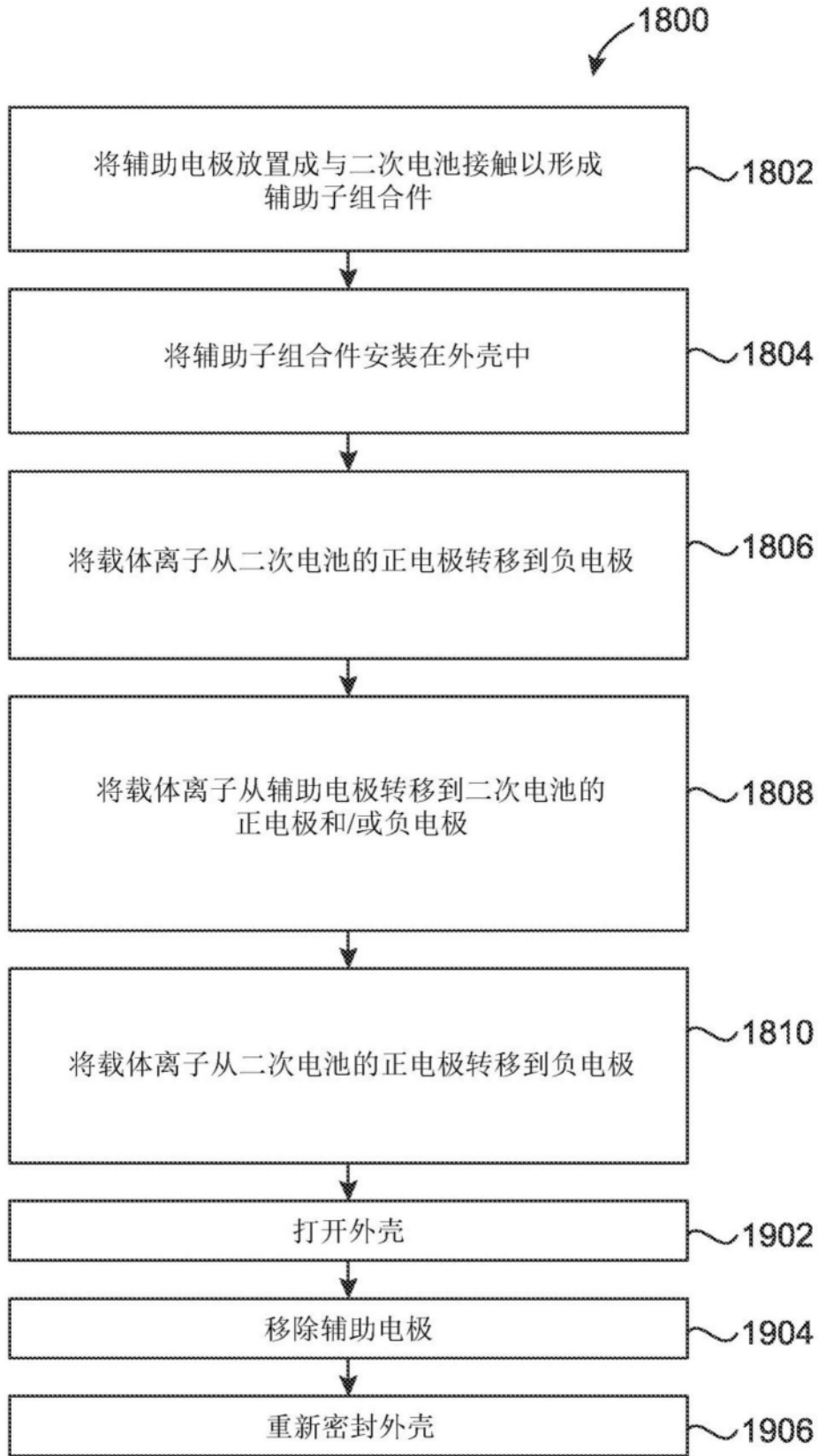


图19

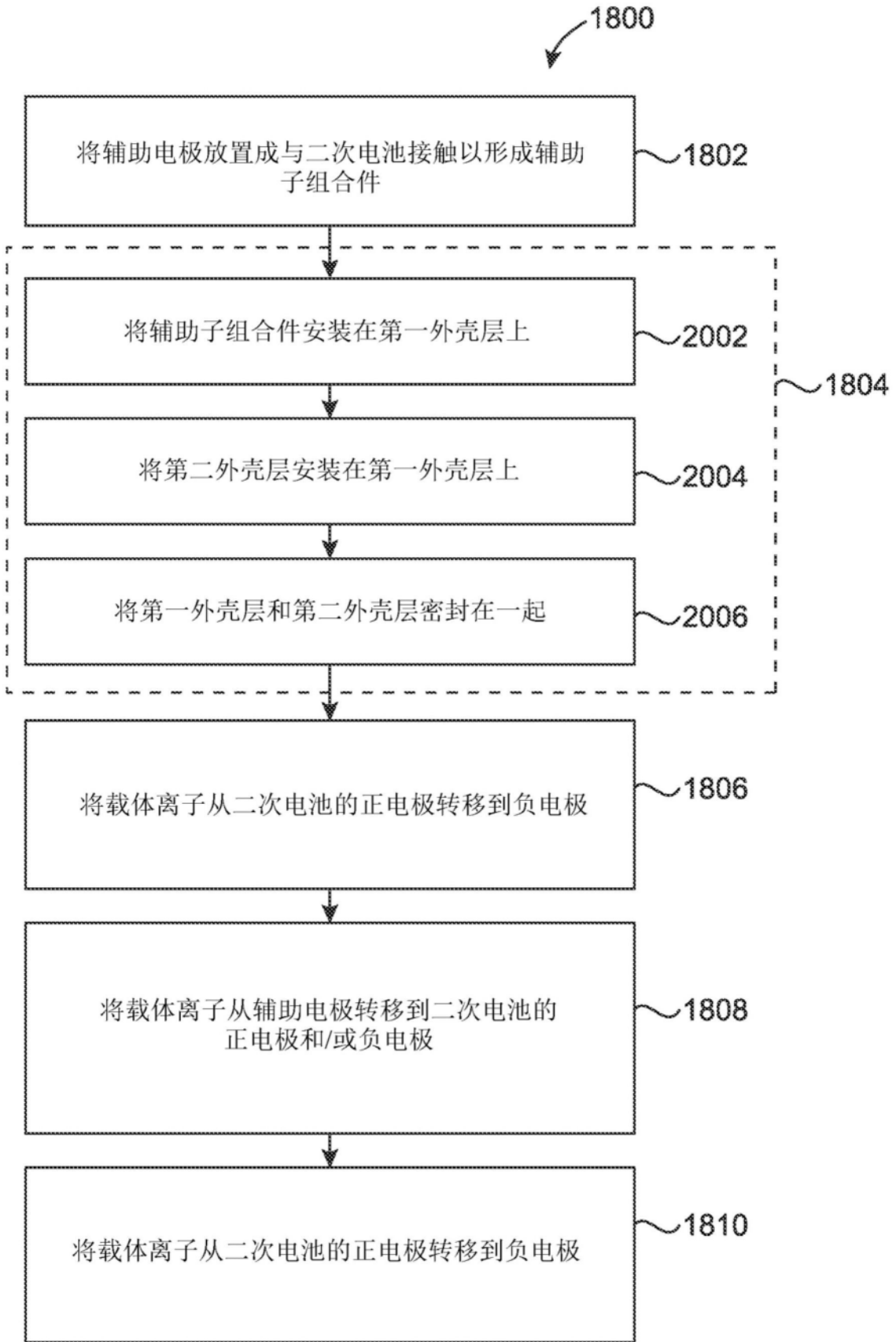


图20

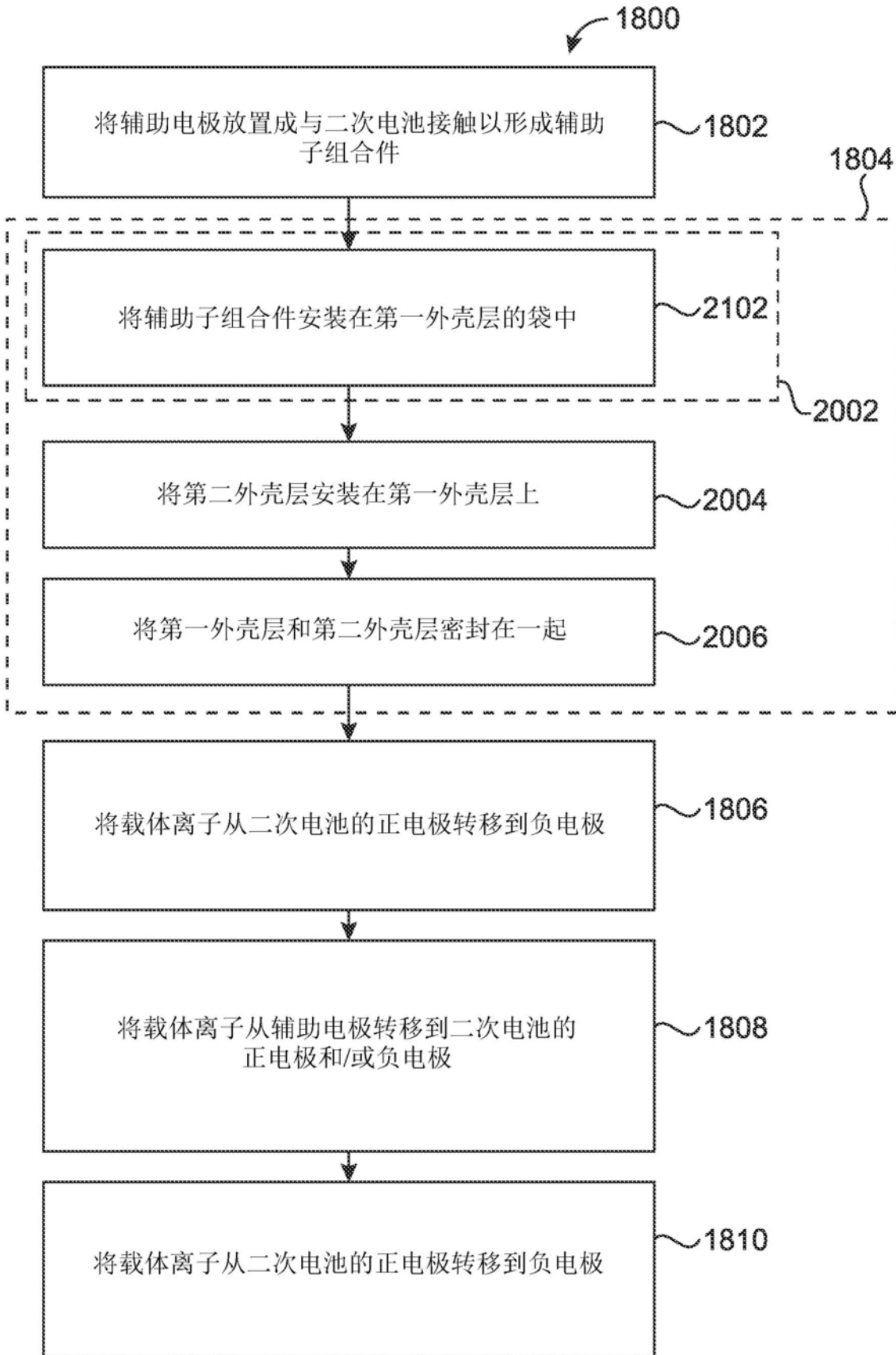


图21

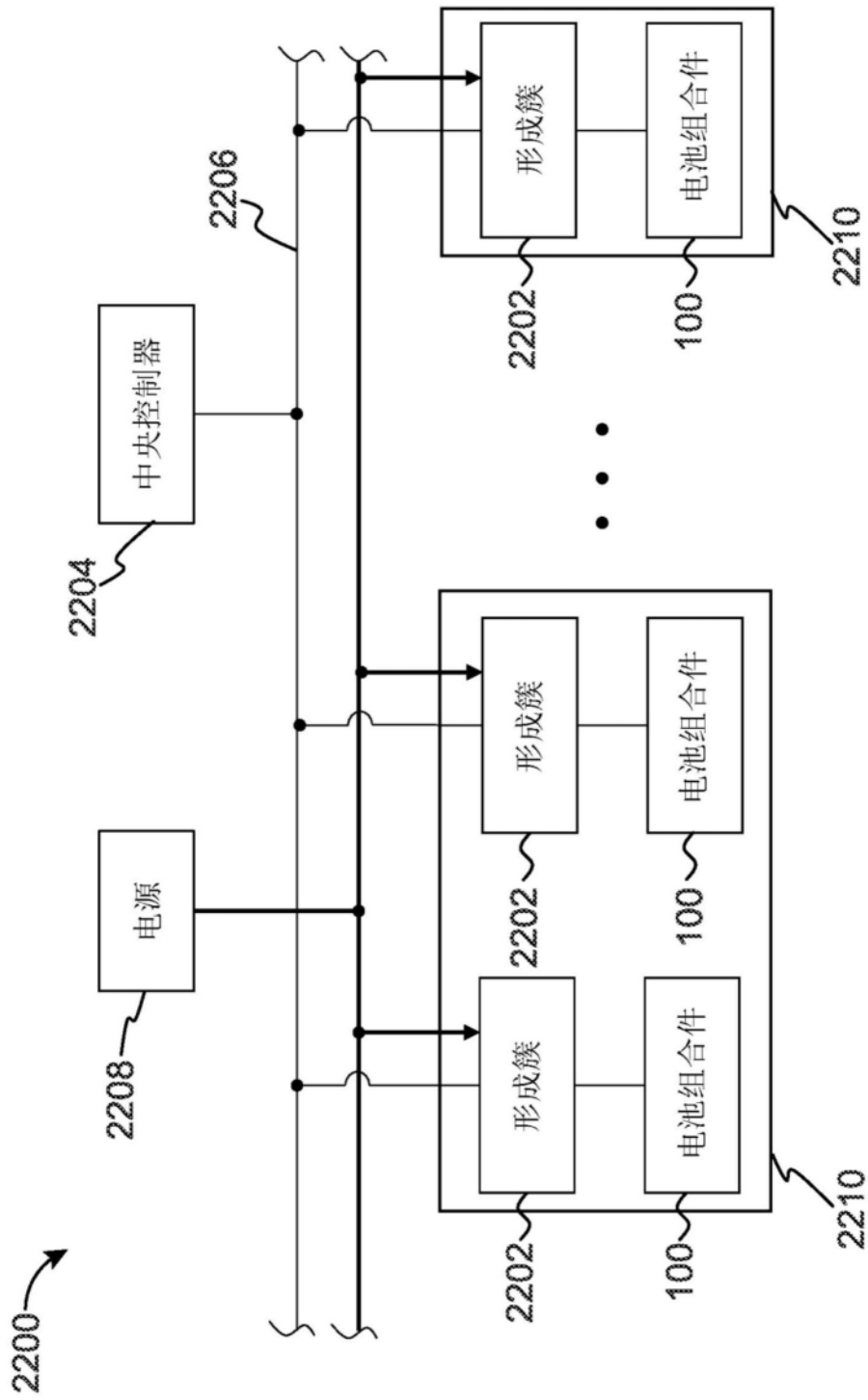


图22

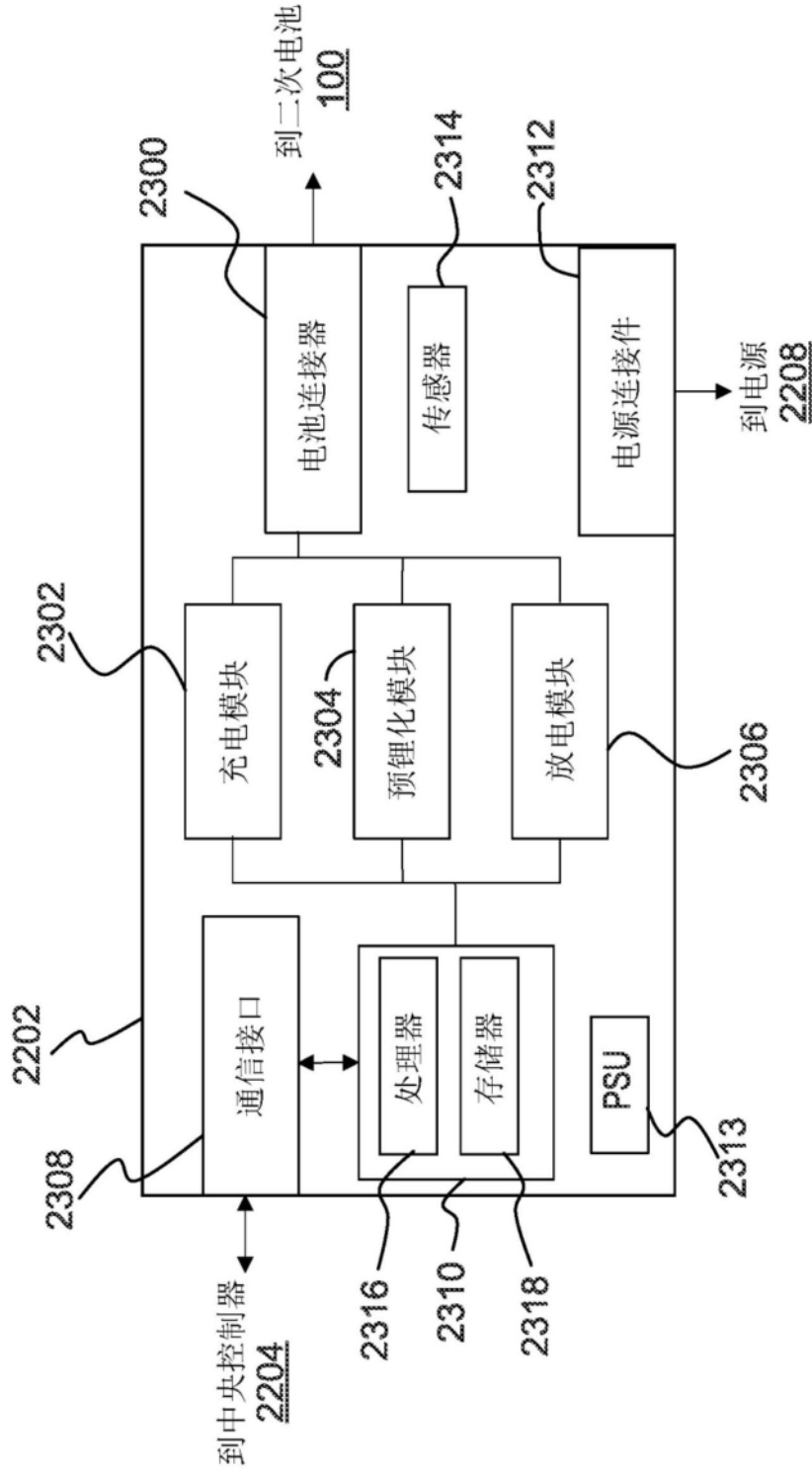


图23

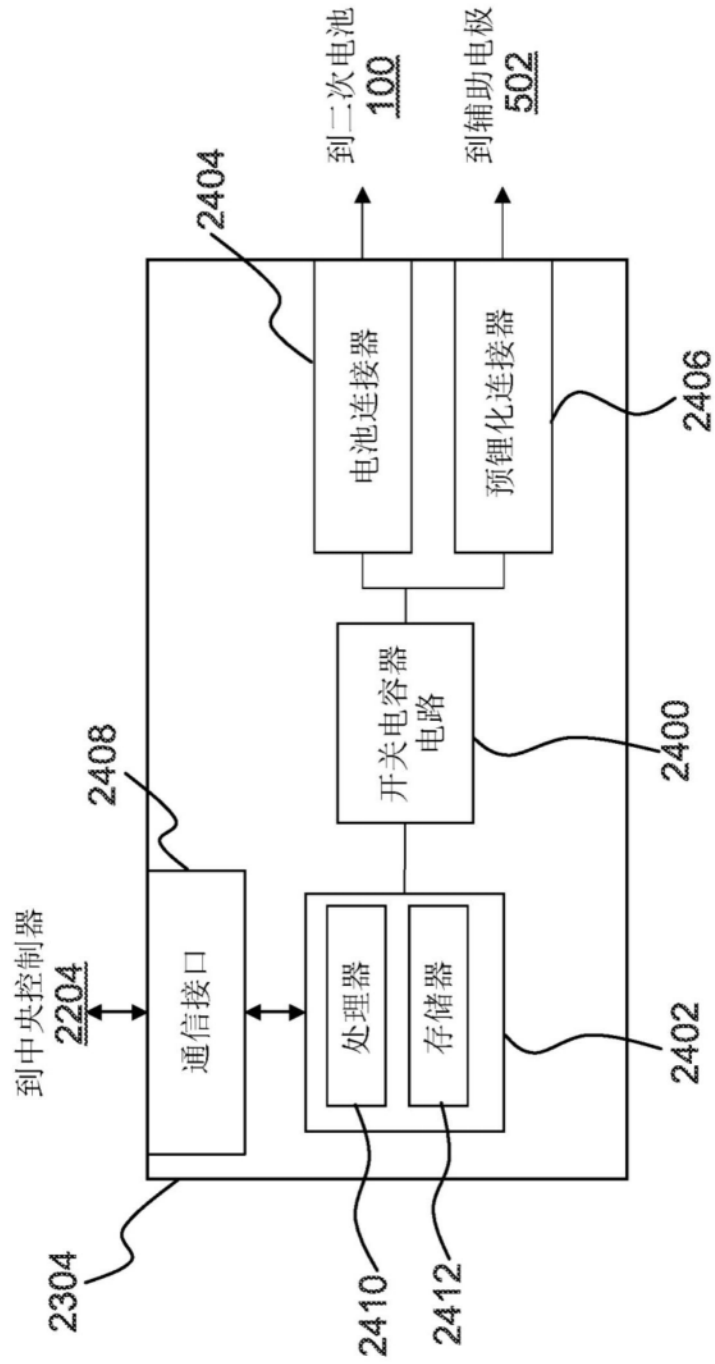


图24

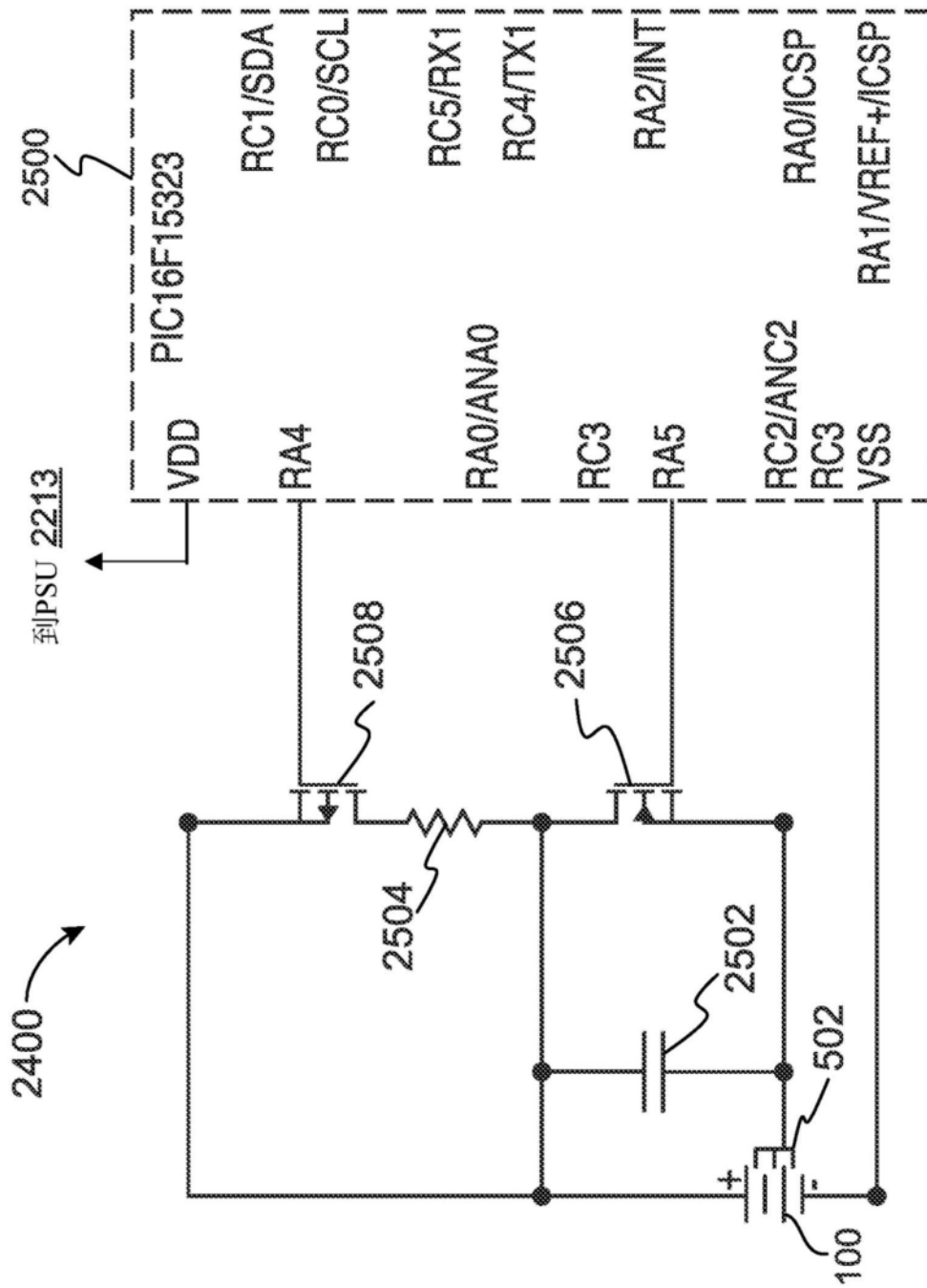


图25

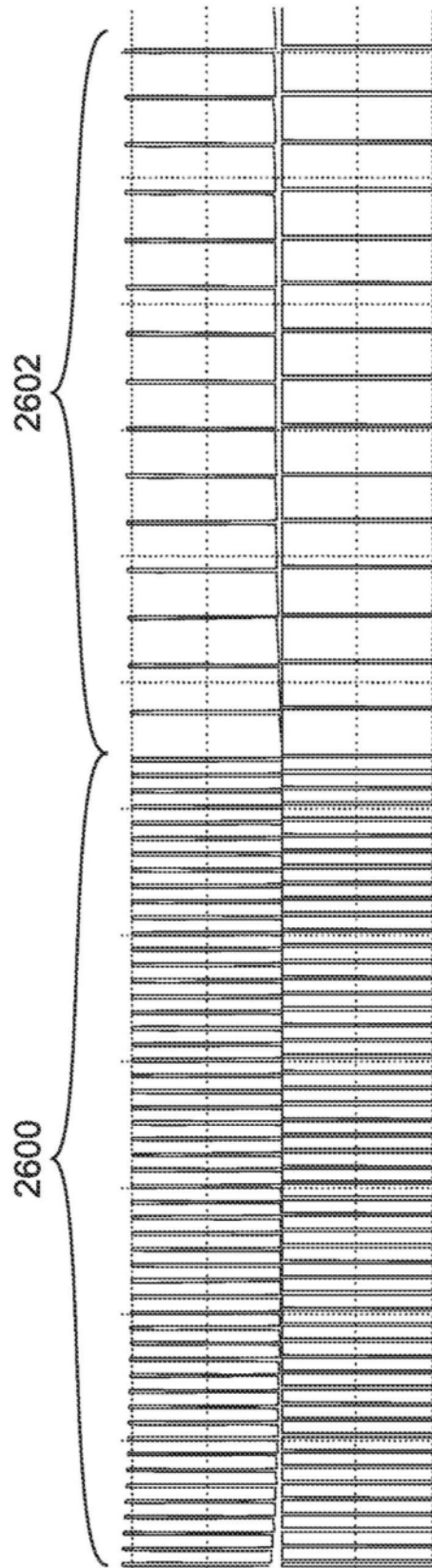


图26

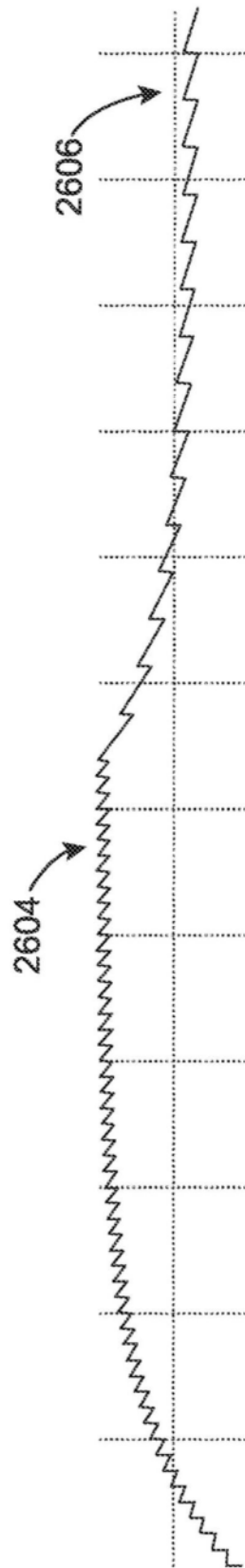


图27

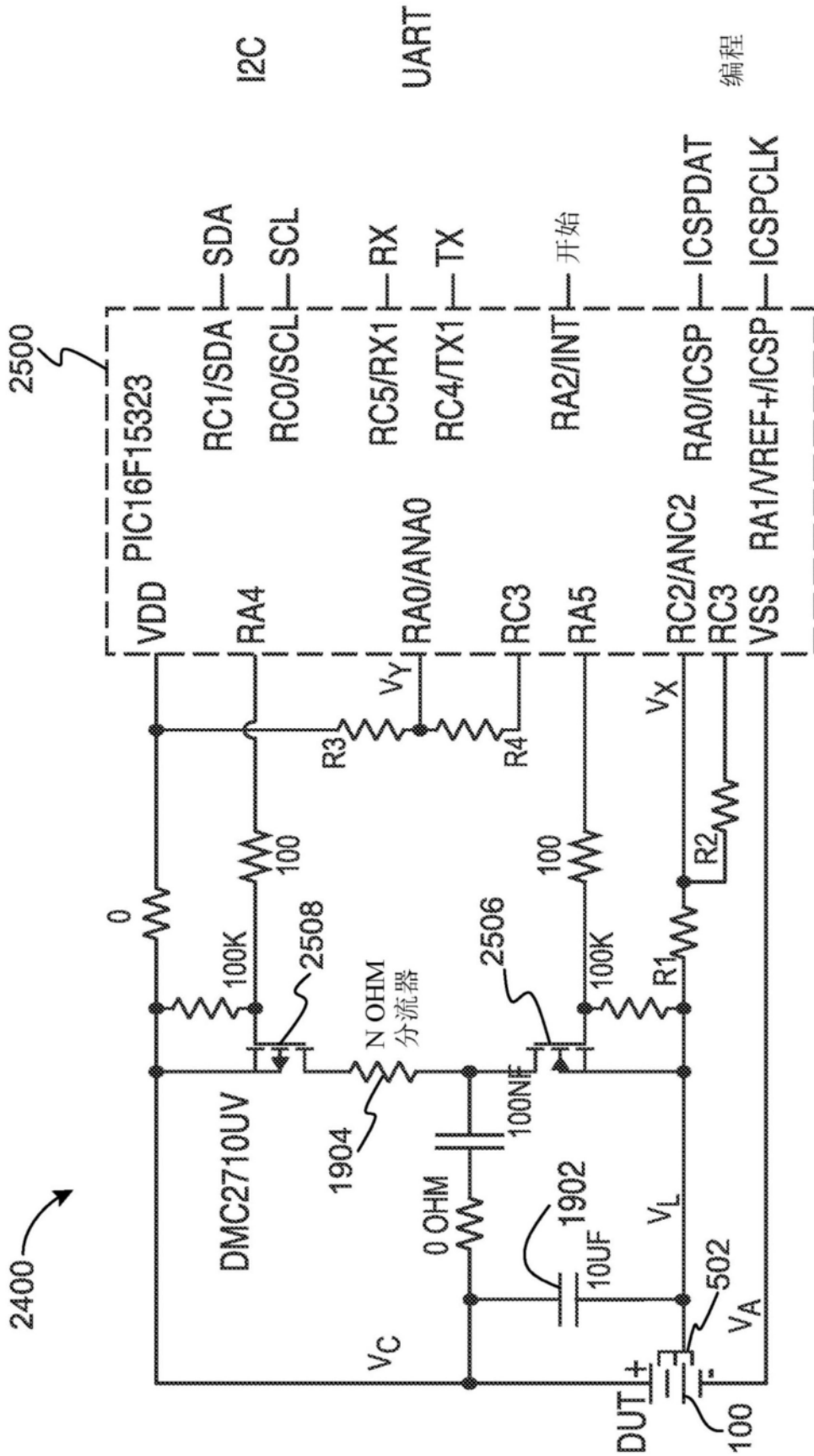


图28

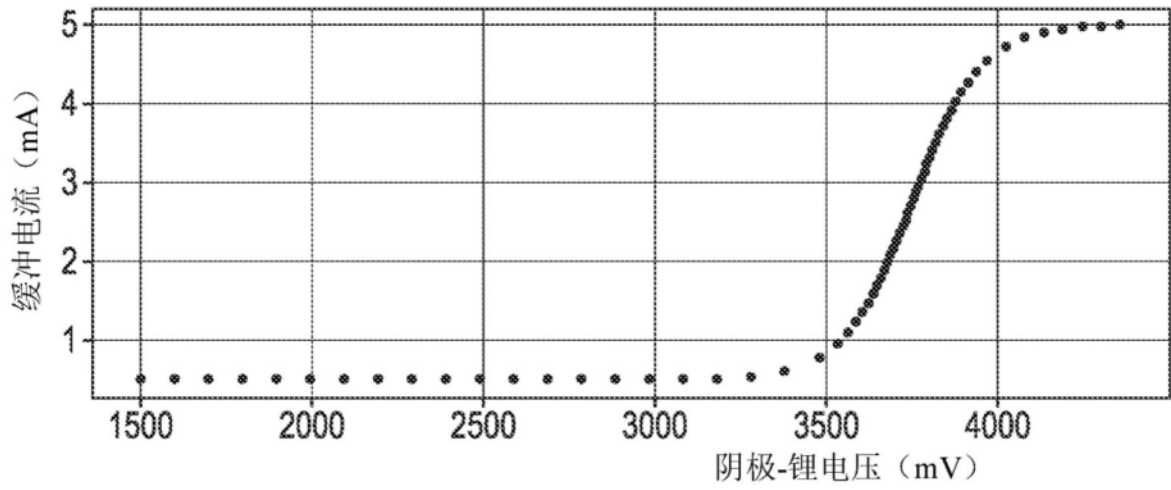


图29

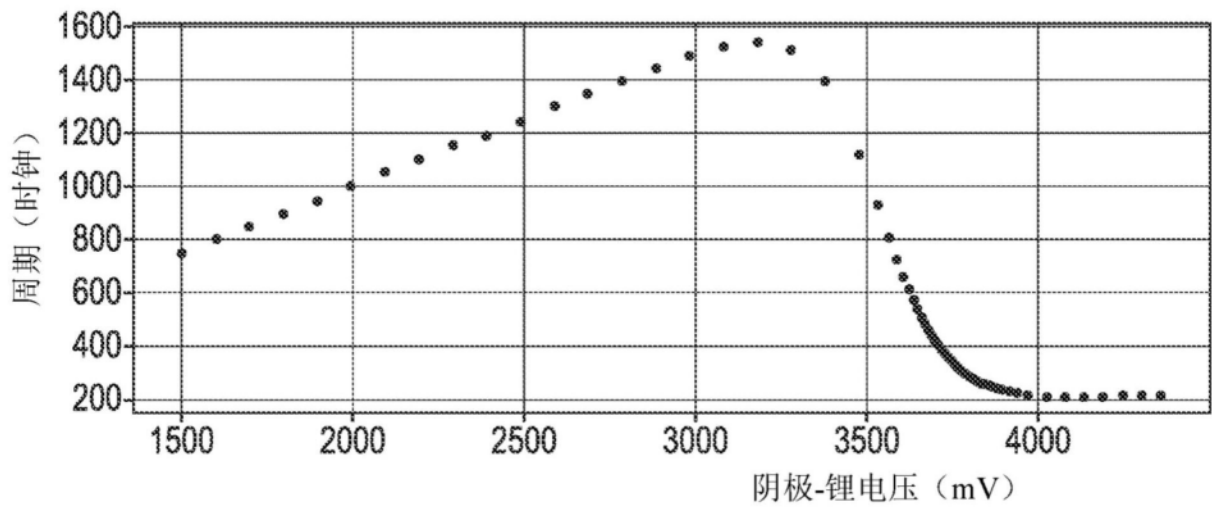


图30

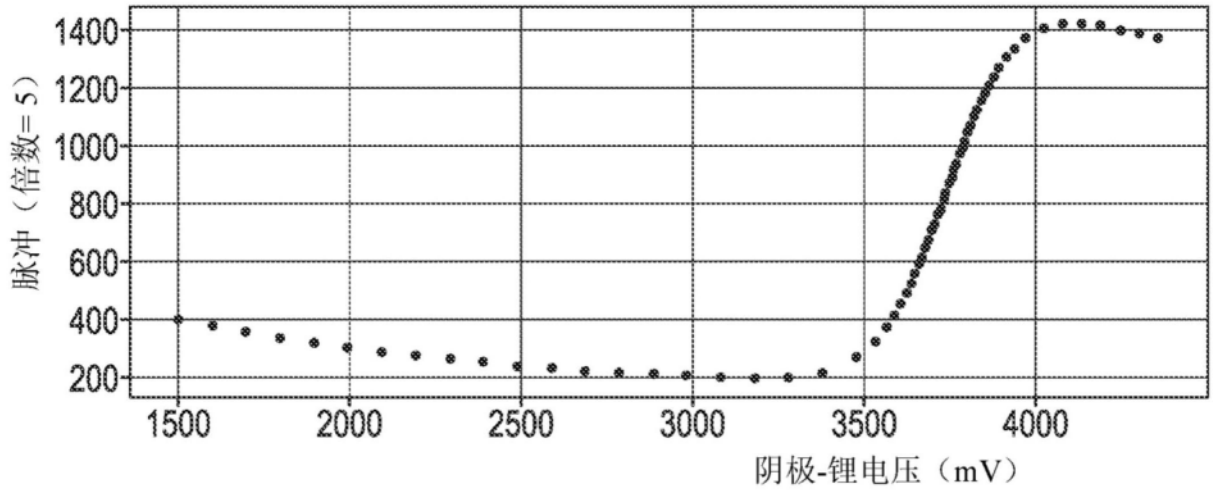


图31

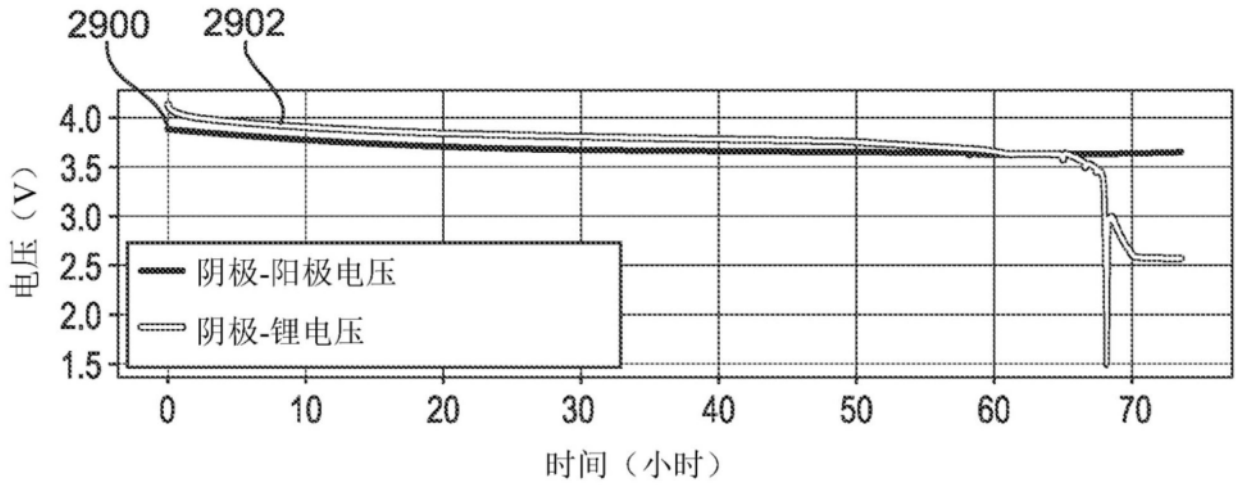


图32

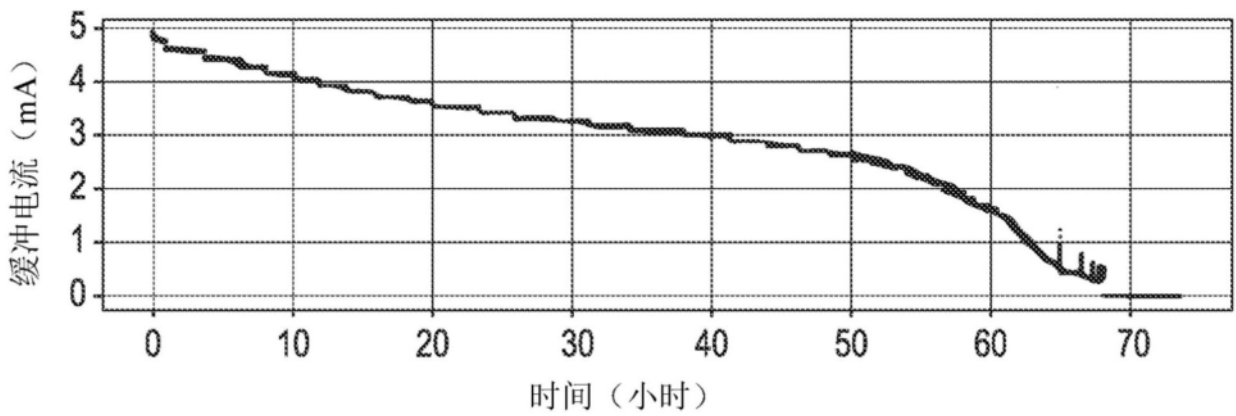


图33