



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105206793 B

(45)授权公告日 2017. 12. 22

(21)申请号 201510662121.7

(22)申请日 2010.08.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105206793 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据

61/236,322 2009.08.24 US

(62)分案原申请数据

201080046919.4 2010.08.24

(73)专利权人 赛昂能源有限公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 约翰·D·阿菲尼托

约翰·A·马顿斯 肖昂

克里斯多佛·T·S·坎贝尔

尤里·V·米哈利克

伊戈尔·科瓦列夫

阿什利·H·布尔迪斯 许哲生

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 赵丹

(51)Int.Cl.

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

(56)对比文件

CN 1577919 A,2005.02.09,

CN 1577919 A,2005.02.09,

CN 1883066 A,2006.12.20,

CN 101479868 A,2009.07.08,

JP 特开2000-40506 A,2000.02.08,

CN 1714465 A,2005.12.28,

WO 00/76011 A2,2000.12.14,

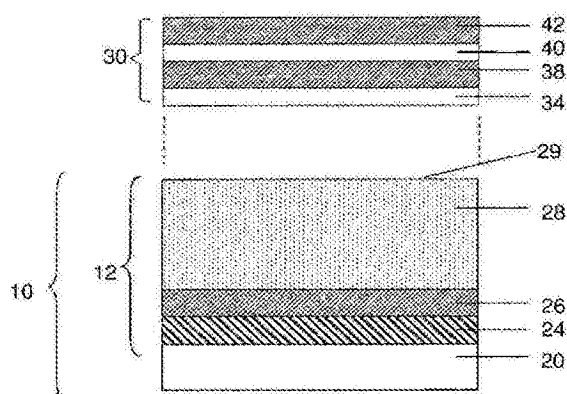
审查员 吴琼

(54)发明名称

用于电化学电池的剥离系统

(57)摘要

本发明描述了电化学电池,更具体而言为用于制造电化学电池的剥离系统。尤其提出了有利于电化学电池元件如电极的制造的剥离层排列、组合件、方法和组合物。在某些实施方案中,制造电极的方法包括使用剥离层将电极部分与电极在其上制造的载体基底相分离。例如,中间的电极组合件可依次包括电活性材料层、集电器层、剥离层和载体基底。载体基底可有利于在制造和/或组装期间电极的处理,而且可在商业使用之前从电极剥离。



1. 一种最终的电化学电池,包括  
电极,其中所述电极包括:  
集电器;  
电活性材料层;和  
剥离层,其中所述集电器设置在所述电活性材料层和所述剥离层之间,其中所述剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料,其中所述剥离层有助于离子在所述剥离层上的传导,并且其中所述剥离层的厚度为10微米或更小并且厚度均匀。
2. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层对所述集电器的粘附亲合力高于对载体基底的粘附亲合力,在所述载体基底上形成有所述剥离层。
3. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层包含聚(乙烯醇)。
4. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述电活性材料层包含均方根表面粗糙度小于1微米的表面。
5. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层的厚度为3微米或更小。
6. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层是水溶性的。
7. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层包含表面活性剂。
8. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层的至少80重量%为非UV可固化材料。
9. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述集电器的厚度为12微米或更小。
10. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述集电器为金属层。
11. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述集电器为非电化学活性的。
12. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述集电器包含电化学活性材料。
13. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述电活性材料层包含锂。
14. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述电活性材料层包含锂金属。
15. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述电活性材料层包含硫。
16. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述电活性材料层的厚度为大于15微米。
17. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述电极还包含一个或更多个邻近所述电活性材料层的阳极保护层。
18. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层的聚合物材料的分子量为50,000-100,000g/mol。
19. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述聚合物材料的大于80%被水解。
20. 根据权利要求1的最终的电化学电池,其中所述剥离层有助于所述电活性材料的离子在所述剥离层上的传导。
21. 一种最终的电化学电池,包括:  
电极,其中所述电极包括:  
第一电活性材料层;  
第一集电器,其邻近所述第一电活性材料层;  
第一剥离层,其邻近所述第一集电器,其中所述第一剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料,其中所述剥离层有助于离子在所述剥离层上的传导,其中所述剥离层的厚度为

10微米或更小并且厚度均匀；

第二集电器，其邻近所述第一剥离层；和

第二电活性材料层，其邻近所述第二集电器。

22. 根据权利要求21的最终的电化学电池，其中所述电极还包括设置在所述第一剥离层和第二集电器之间的第二剥离层。

23. 根据权利要求22的最终的电化学电池，其中所述电极还包括设置在所述第一和第二集电器之间的粘合促进剂。

24. 根据权利要求22的最终的电化学电池，其中所述电极还包括设置在所述第一和第二剥离层之间的粘合促进剂。

25. 根据权利要求22的最终的电化学电池，其中所述电极还包括散布在所述第一和/或第二剥离层中的粘合促进剂。

26. 根据权利要求21的最终的电化学电池，其中所述电活性材料层包含锂金属。

27. 根据权利要求21的最终的电化学电池，其中所述电极为阳极，所述电化学电池还包含阴极，所述阴极包含硫作为活性阴极材料。

28. 根据权利要求21的最终的电化学电池，其中所述电活性材料层包含均方根表面粗糙度小于1微米的表面。

29. 根据权利要求21的最终的电化学电池，其中所述剥离层有助于所述电活性材料的离子在所述剥离层上的传导。

30. 根据权利要求21的最终的电化学电池，其中所述第一剥离层包含聚(乙烯醇)。

31. 根据权利要求1或权利要求21的最终的电化学电池，其中所述剥离层被构造为隔离器并且包含孔，所述孔部分或基本上填充有电解质。

32. 根据权利要求1或权利要求21的最终的电化学电池，其中所述剥离层被构造以耐受在所述电池循环期间力的施加。

33. 一种制造至少包含集电器和电活性材料的电极的方法，包括：

将剥离层设置在载体基底的表面上，其中所述剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料，其中所述剥离层有助于离子在所述剥离层上的传导，其中所述剥离层的厚度为10微米或更小并且厚度均匀；

将集电器设置在所述剥离层的表面上；

将电活性材料层设置为邻近所述集电器层；和

从所述载体基底剥离所述电极，其中所述剥离层对所述集电器的粘附亲合力高于对所述载体基底的粘附亲合力，以使得在从所述载体基底上剥离所述电极时所述剥离层粘附在所述集电器上。

34. 根据权利要求33的方法，其中所述载体基底包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。

35. 根据权利要求33的方法，其中所述载体基底的厚度为50微米或更大。

36. 根据权利要求33的方法，其中所述载体基底的厚度为20微米或更大。

37. 根据权利要求33的方法，其中所述电活性材料层包含均方根表面粗糙度小于1微米的表面。

38. 根据权利要求33的方法，其中所述剥离层有助于所述电活性材料的离子在所述剥离层上的传导。

39. 根据权利要求33的方法,其中所述剥离层被构造为隔离器并且包含孔,所述孔部分或基本上填充有电解质。

40. 根据权利要求33的方法,其中所述剥离层被构造以耐受在包括所述电极的电化学电池制造期间力的施加。

41. 根据权利要求33的方法,其中所述剥离层包含聚(乙烯醇)。

42. 根据权利要求33的方法,还包括在剥离步骤之后将粘合促进剂施加至邻近所述剥离层。

43. 根据权利要求33的方法,其中将所述剥离层设置在所述载体基底的表面上包括以下步骤:

将聚合物材料和含醇的溶剂的混合物加热至小于90℃的温度;

用所述混合物涂覆所述载体基底的所述表面;和

从所述混合物中除去至少部分所述溶剂。

44. 一种包括电活性材料层、集电器、剥离层和载体基底的制品,

所述集电器邻近所述电活性材料层;

所述剥离层与所述集电器接触,其中所述剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料,其中所述剥离层有助于离子在所述剥离层上的传导,其中所述剥离层的厚度为10微米或更小并且厚度均匀;并且

所述载体基底与所述剥离层接触,其厚度大于或等于所述剥离层的厚度,其中所述载体基底可通过所述剥离层从所述集电器剥离,并且其中所述剥离层对所述集电器的粘附亲和力高于对所述载体基底的粘附亲和力。

45. 根据权利要求44的制品,其中所述电活性材料层包含均方根表面粗糙度小于1微米的表面。

46. 根据权利要求44的制品,其中所述剥离层有助于所述电活性材料的离子在所述剥离层上的传导。

47. 根据权利要求44的制品,其中所述剥离层被构造为隔离器并且包含孔,所述孔部分或基本上填充有电解质。

48. 根据权利要求44的制品,其中所述剥离层被构造以耐受在包括所述电极的电化学电池循环期间力的施加。

49. 根据权利要求44的制品,其中所述剥离层包含聚(乙烯醇)。

50. 根据权利要求44的制品,其中所述集电器为金属层。

51. 一种包含权利要求44的制品的气密和防潮的封装。

52. 一种形成最终的电化学电池的方法,包括:

提供包含第一电活性材料层、第一集电器和第一剥离层的第一电极部分;

提供包含第二电活性材料层、第二集电器和第二剥离层的第二电极部分;和

将所述第一和第二电极部分层合,以形成其中所述第一和第二剥离层相互面对的组合件,

其中所述第一和第二剥离层中的至少之一的厚度为10微米或更小并且厚度均匀,

其中所述第一和第二剥离层中的至少之一包含具有羟基官能团的聚合物材料并且有助于离子在所述剥离层上的传导,并且

其中所述第一和第二剥离层包括在所述最终的电化学电池中。

53. 根据权利要求52的方法,还包括在所述层合步骤之前将粘合促进剂设置为邻近所述第一和第二剥离层的至少之一。

54. 根据权利要求53的方法,其中所述粘合促进剂为厚度为0.01-3微米的层的形式。

55. 根据权利要求53的方法,包括将至少部分所述粘合促进剂散布在所述第一和第二剥离层的至少之一中。

56. 根据权利要求55的方法,其中所述粘合促进剂不形成所述第一和第二剥离层之间的单独的层。

57. 根据权利要求53的方法,其中所述粘合促进剂包含溶剂和聚合物。

58. 根据权利要求53的方法,其中所述第一和第二剥离层包含具有侧羟基官能团的聚合物,且所述粘合促进剂包含含亚砷的溶剂。

59. 根据权利要求53的方法,其中所述第一和第二剥离层包含具有侧羟基官能团的聚合物,且所述粘合促进剂包含含亚砷的溶剂和具有侧羟基官能团的聚合物。

60. 根据权利要求53的方法,其中所述粘合促进剂包含溶剂但不包含聚合物。

61. 根据权利要求52的方法,其中将所述第一集电器设置在所述第一电活性材料层和所述第一剥离层之间。

62. 根据权利要求52的方法,其中将所述第二集电器设置在所述第二电活性材料层和所述第二剥离层之间。

63. 根据权利要求52的方法,其中所述第二剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料。

64. 根据权利要求52的方法,其中所述层合步骤包括将溶剂施加至所述第一剥离层的表面和使至少部分所述第一剥离层溶剂化,然后使所述第一和第二剥离层合在一起。

65. 根据权利要求52的方法,其中所述层合步骤包括将溶剂施加至所述第一剥离层的表面,然后使所述第一和第二剥离层合在一起。

66. 根据权利要求52的方法,其中所述层合步骤包括活化所述第一和/或第二剥离层的表面以促进相互粘合。

67. 一种最终的电化学电池,包括:

阳极;

电解质;

阴极;和

剥离层,所述剥离层对所述电化学电池的至少一个元件的粘附亲合力大于其对基底的粘附亲合力,且不为所述电化学电池提供电化学的、或活化的特征,其中所述电化学电池的至少一部分在所述基底上制造,所述剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料,其中所述剥离层的厚度为10微米或更小并且厚度均匀。

## 用于电化学电池的剥离系统

[0001] 本申请是申请日为2010年8月24日、申请号为“201080046919.4”、发明名称为“用于电化学电池的剥离系统”的中国专利申请的分案申请,原申请是国际申请PCT/US2010/002326的中国国家阶段申请

[0002] 相关申请

[0003] 根据35U.S.C.§1 19(e),本申请要求于2009年8月24日提交且名为“用于电化学电池的剥离系统”的美国临时专利申请号61/236,322的优先权,此处通过引用将其完全并入本文用于所有目的。

### 技术领域

[0004] 本发明通常涉及电化学电池,更具体而言,涉及用于电化学电池的剥离系统。

### 背景技术

[0005] 典型的电化学电池包括参与电化学反应的阴极和阳极。为制造电极,可将电活性材料沉积至电化学电池的元件如集电器上。集电器又可被基底负载,所述基底具有允许其与形成电极所要求的方法相容的适当物理和化学性能(如基本厚度)。然而,部分这类基底在电化学电池具有很小或没有作用;因此,其在电池中的加入增加了额外重量且未明显提高性能。因此,消除对电化学电池的无用元件的需要或降低其重量的替代制品或方法是有利的。其它电化学电池元件的制造也可受益于这种替代制品和方法。

### 发明内容

[0006] 提供电化学电池,更具体而言,用于电化学电池的剥离系统。在某些情况下,本发明主题包括相关产品,对特定问题的替代解决方案,和/或一种或多种系统和/或制品的多种不同用途。

[0007] 在一组实施方案中,提供一系列电极。在一个实施方案中,电极包括集电器、电活性材料层和剥离层,其中集电器设置于电活性层和剥离层之间。在某些情况下,集电器邻近剥离层设置,且电活性材料层邻近集电器设置。剥离层可包含聚合物材料或任何其它合适材料。

[0008] 在另一实施方案中,电极包括第一电活性材料层、邻近第一电活性层的第一集电器、邻近第一集电器的第一剥离层、邻近第一剥离层的第二集电器和邻近第二集电器的第二电活性材料层。

[0009] 在一组实施方案中,提供一系列方法。在一个实施方案中,制造包括至少集电器和电活性材料的电极的方法包括将剥离层设置在载体基底的表面上并将集电器设置在剥离层的表面上。方法还包括邻近集电器层设置电活性材料层,以及从载体基底上剥离电极。

[0010] 在另一实施方案中,方法包括提供包含第一电活性材料层、第一集电器和第一剥离层的第一电极部分。方法包括提供包含第二电活性材料层、第二集电器和第二剥离层的第二电极部分。将第一和第二电极部分层合以形成其中第一和第二剥离层相互面对的组合

件。

[0011] 在一组实施方案中,提供制品。在一个实施方案中,制品包含电活性材料层、邻近电活性层的集电器和与集电器接触的剥离层。制品还包括与剥离层接触的厚度大于或等于剥离层厚度的载体基底,其中载体基底可通过剥离层从集电器剥离。

[0012] 在一组实施方案中,提供电化学电池。在一个实施方案中,电化学电池包含阳极、电解质和阴极。电化学电池还包括剥离层:剥离层对电化学电池的至少一个元件的粘附亲合力大于其对基底的粘附亲合力,且基本上不为电化学电池提供电化学的、结构的或活化的特征,其中电化学电池的至少一部分在所述基底上制造。

[0013] 当结合附图考虑时,本发明的其它优点和新特征将从以下对本发明的各非限制实施方案的详细说明中变得显而易见。在其中本发明说明书和通过引用并入的文献包括矛盾和/或不一致的公开内容的情况下,将以本发明说明书为准。如果通过引用并入的两篇或更多篇文献包括相互矛盾和/或不一致的公开内容,则具有较新有效日期的文献为准。对各种目的,将此处公开的所有专利和专利申请通过引用整体并入。

## 附图说明

[0014] 本发明的非限制实施方案将参考附图经由实例描述,所述附图是示意性的且不意欲按比例绘制。在附图中,所示的每个相同或近似相同的元件通常由单个数字表示。为了清晰起见,只要其中图示不是本领域普通技术人员理解本发明所必需的,并非每个元件都在每个图中标示,也并非本发明的每个实施方案的每个元件都被显示。在附图中:

[0015] 图1A显示了根据一组实施方案的包括电活性材料层、集电器、剥离层和载体基底的电极组合件;

[0016] 图1B显示了根据一组实施方案的通过使用图1A所示的剥离层和载体基底而形成的电极;

[0017] 图2A显示了根据一组实施方案的两个电极结合以形成电极组合件;和

[0018] 图2B显示了根据一组实施方案的通过图2A所示方法形成的电极组合件。

## 具体实施方式

[0019] 本发明通常涉及电化学电池,更具体而言,涉及用于制造电化学电池的剥离系统。尤其提出了有助于电化学电池元件如电极的制造的剥离层排列、组合件、方法和组合物。在某些实施方案中,制造电极的方法包括使用剥离层将电极部分从电极在其上制造的载体基底中分离。例如,中间的电组组合件可依次包括电活性材料层、集电器层、剥离层和载体基底。载体基底可有助于制造和/或组装期间电极的处理,而且可在商业应用之前从电极中剥离。

[0020] 制造电极的某些现有方法包括将电极元件沉积至最终结合到电化学电池中的基底上。基底必须具有足够厚度和/或由合适材料形成,从而与电极制造方法相容。例如,包含锂金属作为电活性材料的电极的制造可包括在较高温度和高速下的真空沉积锂金属,这将使某些基底弯曲,除非基底由特定材料制备或具有足够厚度。然而,如果将基底结合到电池中,则适于这类制造步骤的某些基底最终可降低电池的性能。例如,厚的基底可防止弯曲并因此允许沉积厚的电活性材料层,但可能降低电池的比能密度。此外,结合到电化学电池的

某些基底可能在循环期间不利地与化学物质反应。为克服这些问题,在某些方面,本发明涉及通过使用剥离层从载体基底上分离电极部分而制造电极的方法,该剥离层然后可以在将电极组装为电化学电池期间或之后从电极中除去。有利的是,与将基底结合到电化学电池时相比,这种方法可在制造电极时,允许使用较大类型基底和/或更极端的加工条件。从电化学电池中除去基底还可减少循环期间可能在电池中产生的不利反应数。还描述了与这类方法有关的本发明制品。

[0021] 就本发明而言,发明人已经发现用于制造剥离层的某些材料和方法产生可用于制造电化学电池的合适剥离层。在此描述的剥离层被建造和布置为具有一个或多个如下特征:对第一层(如集电器,或在其它实施方案中载体基底或其它层)的相对良好的粘合,但对第二层(如载体基底,或在其它实施方案中集电器或其它层)的相对中等或差的粘合;高的机械稳定性,以便于脱层而无机械粉碎;高的热稳定性;能经受制造期间和/或电池循环期间施加在电化学电池或电池元件上的力或压力的施用;和与加工条件的相容性(如在剥离层顶部上沉积层,以及与用于形成剥离层的技术的相容性)。如果将剥离层结合到电化学电池,则剥离层可是薄的(如小于约10微米),以降低电池的总重量。剥离层还应是光滑的且厚度均匀,以便于在剥离层顶部上形成均匀的层。此外,剥离层应在电解质中是稳定的且不应妨碍电极的结构完整,以使电化学电池具有高的电化学“容量”或蓄能能力(即降低的容量衰减)。在某些情况下,可任选使用在下文中更详细说明的粘合促进剂,使来自两个电极部分的剥离层粘附在一起。

[0022] 可将此处所述剥离层用于形成锂-硫可充电电化学电池(即包括含硫阴极和锂阳极的电池)。然而,应理解的是,在描述锂-硫电池的任何情况下,可使用任何合适的电池(包括其它碱金属电池,如具有碱金属阳极,或甚至非碱金属电池),且本文中无论在何处描述包括硫作为活性阴极物质的阴极,应理解的是可使用任何合适的阴极活性物质。另外,尽管可充电的电池将从本发明中受益,但是不可充电的(即一次电池)电池也将本发明中受益。此外,尽管本发明实施方案在将电极粘附在载体基底方面特别有用,但是本发明可用于其中需要剥离和/或临时粘附的其它应用。

[0023] 对所有目的,此处将以下文献通过引用完全并入:2001年5月23日提交的美国专利号7,247,408,名称为“Lithium Anodes for Electrochemical Cells”;1996年3月19日提交的美国专利号5,648,187,名称为“Stabilized Anode for Lithium-Polymer Batteries”;1997年7月7日提交的美国专利号5,961,672,名称为“Stabilized Anode for Lithium-Polymer Batteries”;1997年5月21日提交的美国专利号5,919,587,名称为“Novel Composite Cathodes,Electrochemical Cells Comprising Novel Composite Cathodes,and Processes for Fabricating Same”;2006年4月6日提交的美国专利申请序列号1 1/400,781,其以美国公开号2007-0221265出版且名称为“Rechargeable Lithium/Water,Lithium/Air Batteries”;2008年7月29日提交的国际专利申请序列号PCT/US2008/009158,其以国际公开号W0/2009017726出版且名称为“Swelling Inhibition in Lithium Batteries”;2009年5月26日提交的美国专利申请序列号12/312,764,其以美国公开号2010-0129699出版且名称为“Separation of Electrolytes”;2008年10月23日提交的国际专利申请序列号PCT/US2008/012042,其以国际公开号W0/2009054987出版且名称为“Primer for Battery Electrode”;2008年2月8日提交的美国专利申请序列号12/069,

335,其以美国公开号2009-0200986出版且名称为“Protective Circuit for Energy-Storage Device”;2006年4月6日提交的美国专利申请序列号1 1/400,025,其以美国公开号2007-0224502出版且名称为“Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells,including Rechargeable Lithium Batteries”;2007年6月22日提交的美国专利申请序列号11/821,576,其以美国公开号2008/0318128出版且名称为“Lithium Alloy/Sulfur Batteries”;2005年4月20日提交的专利申请序列号11/111,262,其以美国公开号2006-0238203出版且名称为“Lithium Sulfur Rechargeable Battery Fuel Gauge Systems and Methods”;2007年3月23日提交的美国专利申请序列号11/728,197,其以美国公开号2008-0187663出版且名称为“Co-Flash Evaporation of Polymerizable Monomers and Non-Polymerizable Carrier Solvent/Salt Mixtures/Solutions”;2008年9月19日提交的国际专利申请序列号PCT/US2008/010894,其以国际公开号W0/2009042071出版且名称为“Electrolyte Additives for Lithium Batteries and Related Methods”;2009年1月8日提交的国际专利申请序列号PCT US2009/000090,其以国际公开号W0/2009/089018出版且名称为“Porous Electrodes and Associated Methods”;2009年4月4日提交的美国专利申请序列号12/535,328,其以美国公开号2010/0035128出版且名称为“Application of Force In Electrochemical Cells”;2010年3月19日提交的美国专利申请序列号12/727,862,名称为“Cathode for Lithium Battery”;2009年5月22日提交的美国专利申请序列号12,471,095,名称为“Hermetic Sample Holder and Method for Performing Microanalysis Under Controlled Atmosphere Environment”;在同一日期提交的4个美国专利申请,各自名称为“Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur”(其要求2009年8月28日提交的美国临时申请号61/237,903的优先权,名称为“Electrochemical Cells Comprising Porous Structures Comprising Sulfur”,Scordilis-Kelley等人);同一日期提交的美国专利申请,名称为“Electrochemical Cell”;同一日期提交的美国临时专利申请,名称为“Electrically Non-Conductive Materials for Electrochemical Cells”;和2009年8月24日提交的临时专利申请序列号61/236,322,名称为“Release System for Electrochemical Cells”。

[0024] 现在提供用于制造电化学电池的剥离层的实例。

[0025] 图1A显示根据本发明一个实施方案的包括剥离层的电极组合件。如图1A的示例性实施方案所示,电极组合件10包括堆叠在一起的数层以形成电极12(如阳极或阴极)。电极12可通过将层设置在载体基底20上而形成。例如,电极12可通过首先将一个或多个剥离层24设置在载体基底20的表面上而形成。如在下文中更详细地描述,剥离层用于随后从载体基底剥离电极,以使载体基底不结合到最终的电化学电池中。为形成电极,可将电极元件如集电器26在与载体基底相反侧上邻近剥离层设置。随后,可将电活性材料28邻近集电器26设置。

[0026] 任选可将额外的层邻近电活性材料层28设置。例如,可将保护电活性材料防止电解质的多层结构30设置在电活性材料层28的表面29上。多层结构例如可包括聚合物层34和40,以及单离子导电层38和42。多层结构的其它实例和构造更详细地描述在Affinito等人2006年4月6日提交的,名称为“Rechargeable Lithium/Water,Lithium/Air Batteries”的美国专利申请号1 1/400,781中,此处通过引用将其完全引入。

[0027] 在电极组合件10形成之后,可通过使用剥离层24将载体基底20从电极剥离。剥离层24可与载体基底一起剥离,以使剥离层不是最终电极结构的一部分,或可使剥离层保留为如图1B示例性显示的最终电极结构的一部分。载体基底剥离期间剥离层的定位可通过设计剥离层的化学和/或物理性能而改变。例如,如图1B所示,如果希望剥离层是最终电极结构的一部分,可将剥离层设计为与其对载体基底20的粘附亲合力相比,对集电器26具有较大的粘附亲合力。另一方面,如果希望剥离层不是电极结构的一部分,可将剥离层设计为与其对集电器26的粘附亲合力相比,对载体基底20具有较大的粘附亲合力。在后一情况下,当将剥离力施加至载体基底20(和/或电极)上时,剥离层从集电器26剥离并保留在基底20上。

[0028] 在某些实施方案中,在制造电极之后,但在将电极结合到电化学电池之前,使载体基底20不与作为电极组合件10一部分的电极12接触。例如,可将电极组合件10封装并运至可随后将电极12结合到电化学电池中的制造商。在这类实施方案中,可将电极组合件10嵌入气密和/或防潮的封装,以防止或抑制电极组合件的一个或多个元件的劣化和/或污染。使载体基底20保持附着电极12可便于电极的处理和运输。例如,载体基底20可较厚且具有较高的刚度或硬度,这可防止或抑制电极12在处理期间变形。在这类实施方案中,载体基底可在电化学电池组装之前、期间或之后由制造商除去。

[0029] 尽管图1A显示了设置在载体基底20和集电器26之间的剥离层24,在其它实施方案中可将剥离层设置在电极的其它元件之间。例如,可将剥离层邻近电活性材料层28的表面29设置,且可将载体基底设置在电活性材料层的相反侧(未显示)。在某些这类实施方案中,电极可通过首先将一个或多个剥离层设置在载体基底之上而制造。然后,如果将包括任何保护层如多层结构30,则可将保护层设置在所述一个或多个剥离层上。例如,可将多层结构的各层分别设置在剥离层上,或可将多层结构预制造并即刻设置在剥离层上。然后可将电活性材料设置在多层结构上。(当然,如果在电极中不包括保护层如多层结构,则可将电活性材料层直接设置在剥离层上。随后,可将任何其它合适的层如集电器设置在电活性材料层上。为形成电极,可经由剥离层从保护层除去载体基底(或其中不使用保护层的电活性材料层)。剥离层可与电极一起保留或可与载体基底一起剥离。

[0030] 应理解的是,当部分(如层、结构、区域)在另一部分“上”、“邻近”、“之上”、“上方”、“上面”或被另一部分“支撑”时,其可直接在该部分上,或也可存在中间部分(如层、结构、区域)。同样,当一部分在另一部分“下”或“下面”时,其可直接在该部分之下,或也可存在中间部分(如层、结构、区域)。“直接在另一部分之上”、“紧邻另一部分”、“与另一部分接触”或“直接被另一部分支撑”的部分是指不存在中间层。也应理解的是,当将一部分称作在另一部分“上”、“之上”、“邻近”、“上方”、“上面”、与另一部分“接触”、在另一部分“之下”或被另一部分“支撑”时,其可覆盖整个部分或其中的一部分。

[0031] 因此应理解的是,在图1A和1B所示实施方案中和此处所述的其它实施方案中,可将一个或多个额外的层设置在附图所示的层之间。例如,可将一个或多个额外的层设置在集电器26和剥离层24之间,和/或可将一个或多个额外的层设置在剥离层24和载体基底20之间。此外,可将一个或多个层设置在电池的其它元件之间。例如,可将一个或多个底漆层设置在集电器和电活性材料层(如正或负电活性材料)之间,以便于层间粘合。合适底漆层的实例描述在2008年10月23日提交的,名称为“Primer For Battery Electrode”,以国际公开号WO 2009/054987出版的、国际专利申请序列号PCT/US2008/012042中,此处通过引用

将其完全引入。此外,可将一个或多个层如等离子处理层沉积在电活性材料层28的表面29上,任选在电活性材料层和多层结构30之间。

[0032] 尽管图1A和1B显示了作为电极组合件10一部分的单个剥离层24,但可使用任何合适数目的剥离层。例如剥离系统可包括2、3、4或多个层。用于剥离系统的层的数目可至少部分取决于是否将剥离层结合到最终的电化学电池,或是否将剥离层与载体基底一起除去。例如,在其中将剥离层结合到电化学电池的某些实施方案中,较少数量的剥离层(如小于3个,或少于2个剥离层)是期望的。这是因为较少数量的剥离层可降低制造工艺的复杂性,以及降低整个电化学电池的重量,从而增加电池的比能密度。

[0033] 然而,在其它一些实施方案中,将超过一个剥离层用于制造电化学电池的元件。例如,可将第一剥离层邻近载体基底设置且例如可与载体基底具有较高的粘附亲合力。可选择第一剥离层,因为其某些加工条件相容,但其可与第二表面(如图1A的集电器26)具有较高的粘附亲合力。在这类实施方案中,剥离层将不允许载体基底的剥离。因此,可将第二剥离层设置在第一剥离层和第二表面之间,以允许载体基底充分剥离。在一个实施方案中,第二剥离层具有与第一剥离层较高的粘附亲合力,但与第二表面较低的粘附亲合力。这样,力的施加允许从第二表面除去载体基底和两个剥离层。在另一实施方案中,第二剥离层具有与第一剥离层的较低粘附亲合力与第二表面的较高粘附亲合力。在这类实施方案中,力的施加可允许除去载体基底和第一剥离层,其中第二剥离层和第二表面保持不接触。剥离层的其它构造也是可行的。

[0034] 如图1B所示,剥离层24可为制造的最终电极和/或电化学电池的一部分。在某些实施方案中,在结合到电池之后,剥离层24基本不为电化学电池提供电化学的、结构的和/或活化的特征。例如,在某些实施方案中,剥离层24实质上不用作隔离器、电活性材料或用于电活性材料的保护层,实质上未有助于电化学电池的机械稳定性,和/或实质上未有助于离子和/或电子在剥离层上的传导。即,剥离层实质上可以是非离子传导和/或非电子传导性的。在某些情况下,一旦结合到电化学电池,则剥离层不表现出活化特征,如保持电池的两个元件不接触,直至电池使用。同样,除了具有在电化学电池制造期间允许第一层或元件从第二层或元件分离的剥离特征之外,剥离层基本上可不具有其它功能。如此处所述,仍然可将这种除了用作剥离层之外,基本上不具有其它功能的剥离层结合到电池,因为便于制造方法的优点超过了将剥离层结合到电池的潜在负面影响(如通过降低电池的比能密度)。

[0035] 在其它实施方案中,一旦被结合到电化学电池,则剥离层具有一种或多种功能。例如,剥离层可用作隔离器、电活性材料或用于电活性材料的保护层,可有助于电化学电池的机械稳定性,和/或可便于离子和/或电子在剥离层上的传导。

[0036] 在某些特定实施方案中,剥离层具有允许电化学电池的两个元件相互粘附的粘附功能。一个这种实例显示在图2A和2B所图示的实施方案中。如图2A所图示,第一电极部分12A可包括一个或多个剥离层24A、集电器26A和电活性材料层28A。这种电极部分可在从载体基底剥离之后,例如使用与图1A和1B相关的上述方法形成。同样,第二电极部分12B可包括剥离层24B、集电器26B和电活性材料层28B。如上所述,也可将额外的层分别沉积至电极部分12A和12B的表面29A和/或29B上。

[0037] 如图2B图示的实施方案所示,背对背电极组合件13可通过例如经由剥离层24A和24B连接电极部分12A和12B而形成。电极部分可为分离的独立单元或相同单元的部分(如折

叠)。如图2B所图示,剥离层24A和24B相互面对。然而,在其它实施方案中,可以将电极部分连续地相互堆叠使得剥离层24A和24B不在最终构造中相互面对。

[0038] 可使用任何合适方法经由一个或多个剥离层连接电化学电池的两个元件。在某些实施方案中,剥离层24A和24B由天然地相互具有较高粘附亲和力(例如固有地或在活化之后)的一种或多种材料形成。在某些实施方案中,可使用粘合促进剂促进两个元件的粘合。例如,可通过施加外部刺激源如热和/或光以活化剥离层的表面以使其更粘,从而使得用于形成剥离层的材料连接。在其它实施方案中,可将呈化学品形式的粘合促进剂如交联剂施加至剥离层的表面,以便于与另一层连接。如下文中更详细地描述,也可使用呈溶剂和/或粘合剂形式的粘合促进剂。在又一实施方案中,剥离层可内在地具有对其中将其连接且不需要粘合促进剂的材料的高粘附亲和力。在连接两个元件期间可任选施加压力。

[0039] 在某些实施方案中,经由层合方法将电化学电池的两个元件,如图2A的电极部分12A和12B相互连接。层合方法例如可包括将粘合促进剂如溶剂(任选含有其它材料)施加至剥离层24A和/或24B的表面并将至少部分剥离层溶剂化以使剥离层更易于粘合。然后可使剥离层放在一起以连接剥离层。在连接之后(或在某些实施方案中,在连接之前),例如可通过干燥方法任选除去溶剂。如图2B图示的实施方案所示,在某些这类实施方案中,例如当剥离层24A和24B由相同材料形成时,剥离层的连接可产生单个层27。例如,如果剥离层24A和24B由聚合物材料形成,则剥离层(如在溶剂化之后)的连接可引起一个剥离层表面处的聚合物链与第二剥离层处的聚合物链缠绕。在某些情况下,聚合物链的缠绕可在不施用额外化学品和/或条件(如不使用粘合促进剂)下发生。如下文中更详细的描述,在其它实施方案中,聚合物链的缠绕可通过使聚合物经受某些条件如交联或熔融而变得容易。

[0040] 当将第一和第二剥离层连接在一起时(任选使用粘合促进剂)时,两个剥离层之间的粘合强度可大于第一剥离层和与第二剥离层相反的层之间(如第一剥离层和集电器之间)的粘合强度。在其它实施方案中,两个剥离层之间的粘合强度可小于第一剥离层和与第二剥离层相反的层之间(如第一剥离层和集电器之间)的粘合强度。粘合强度可由本领域熟练技术人员结合本文提供的说明测定。

[0041] 如此处所述,在某些实施方案中,层合可包括在将两个电极连接之前将粘合促进剂(如呈粘合剂或溶剂组合的形式)施加至剥离层的表面。例如,可将粘合剂(如聚合物或任何其它合适的材料)加入溶剂或溶剂组合以形成粘合促进剂制剂,然后将其均匀施加至剥离层24A(和/或24B)的表面。当将粘合促进剂施加至剥离层上时,可将粘合促进剂仅施加至一个剥离层上,或两个剥离层上。然后可使待粘附的两个表面连接,然后任选施加热、压力、光或其它合适条件以促进粘合。

[0042] 如下文更详细地描述,粘合促进剂可在待连接的两个剥离层之间(或任何两个待连接的元件之间)的界面处形成单独的层(discrete layer)。如下文更详细地描述,在某些情况下,粘合促进剂的层可非常薄(如0.001-3微米厚)。有利的是,与使用厚层的粘合促进剂相比,使用薄层的粘合促进剂可增加电池的比能密度。

[0043] 在其它实施方案中,粘合促进剂未在两个剥离层之间的界面处形成单独的层。在某些这类实施方案中,粘合促进剂为润湿剥离层表面的溶剂或溶剂组合,且不包括聚合物和/或任何其它非溶剂材料。粘合促进剂中的溶剂可溶剂化、溶解,和/或活化剥离层表面的部分,以促进剥离层与另一剥离层的粘合。

[0044] 在其中粘合促进剂未在两个剥离层的界面处形成单独的层的其它实施方案中,粘合促进剂制剂可包括润湿剥离层的表面的溶剂或溶剂组合,以及较小量的聚合物(如小于5重量%,小于4重量%,小于3重量%,小于2重量%或小于1重量%粘合促进剂制剂)。

[0045] 在其中粘合促进剂在其制剂中包括聚合物(或任何其它非溶剂材料)的情况下,可选择聚合物(或其它非溶剂材料)的类型、量和分子量,以使在两个剥离层之间界面处不形成单独的层。例如,即使可将粘合促进剂以层或涂料形式施加至剥离层的表面,在将剥离层连接之后,在粘合促进剂制剂中的聚合物或其它非溶剂材料可迁入剥离层的孔或间隙或与剥离层溶混,以使得不形成粘合促进剂的单独的层。在其它实施方案中,粘合促进剂制剂的聚合物或非溶剂材料可与剥离层的聚合物链连接,且连接的聚合物链可在剥离层中重排,使得不形成粘合促进剂的单独的层。在某些情况下,这种重排和/或迁移使至少部分粘合促进剂(均匀或不均匀地)散布在第一和/或第二剥离层中。在某些实施方案中,显著部分(substantial portion)(例如基本全部)的粘合促进剂(均匀或不均匀地)散布在第一和/或第二剥离层中。在某些实施方案中,这种重排和/或迁移在电极或电化学电池的组装时发生。在其它实施方案中,这种重排和/或迁移在电化学电池循环期间发生。

[0046] 在电极和/或电池组装之后,可将全部或部分粘合促进剂设置在第一和第二电活性材料(如电活性阳极材料)之间,第一和第二集电器之间,第一和第二剥离层之间,散布在第一和/或第二剥离层中,散布在单个剥离层中,或其组合。

[0047] 粘合促进剂的进一步描述在下文中更详细地描述。

[0048] 尽管图2B显示了通过将图2A的两个剥离层24A和24B连接而形成的单层27,仍应理解的是其它构造也是可行的。例如,在某些情况下,剥离层24A和24B由不同材料形成,以至于两个剥离层的连接导致两个不同的中间层。在其它实施方案中,仅仅待连接的电化学电池的一个元件包括剥离层,但待连接的第二个元件不包括剥离层。例如,图2A的电极部分12A可包括剥离层24A,但待与电极部分12A连接的第二电极部分不包括剥离层。在某些这类实施方案中,剥离层24A也可具有足够的允许其与第二电极的元件直接相连的粘合特性。这种剥离层可设计为不仅具有与第一电极部分(如集电器26A)表面的高粘附亲合力和与第一电极部分在其上制造的载体基底的较低粘附亲合力,而且具有与第二电极部分的表面的较高粘附亲合力。在其它实施方案中,可使用具有与两个剥离层和第二电极部分的高粘附亲合力的粘合促进剂。在下文中更详细地描述了用于选择待用作剥离层和/或粘合促进剂的合适材料的适当筛选试验。

[0049] 在某些实施方案中,包括层合的背对背电极部分(如至少两个由至少集电器和任选其它组合件分离的电活性层)的电极组合件包括具有较低总厚度的剥离层。在该构造中的剥离层可为由与此处所述的相同或不同材料形成的单层或组合层(如使用粘合促进剂粘附在一起的两层)(如图2B的层27)。在该构造中的剥离层的总厚度例如可为1-10微米厚、1-7微米厚、1-6微米厚、1-5微米厚或1-3微米厚。在某些实施方案中,在该构造中的剥离层的厚度为约10微米或更小,约6微米或更小,约7微米或更小,约5微米或更小,或约3微米或更小。

[0050] 在另一实施方案中,在除去两个剥离层24A和24B之后,将电化学电池的两个元件如电极部分12A和12B连接。例如,在制造电极期间,可将剥离层与载体基底一起剥离,仅留下集电器26、电活性材料层28和任选邻近电活性材料层的额外的层。这种电极部分可通过

将粘合促进剂如粘合剂施加至待连接的一个或多个表面上而与电化学电池的另一电极部分和/或另一元件连接。如下文更详细地描述,在其它实施方案中,两个电极层不通过粘合促进剂(如粘合剂)或任何剥离层连接,而仅相互帖靠,如在“卷形”构造中。有利的是,在这种和其它实施方案中(如图2B所示),不需要用于集电器和电活性材料层的支撑且电化学电池是自支撑的。该构造可降低电化学电池的重量,从而增加电池的能量密度。

[0051] 应理解的是,图2A和2B显示了经由剥离层24A和/或24B连接的两个电极部分,而在其它实施方案中,可使用此处所述方法和制品将电极部分与电化学电池的不同元件如固体隔离器和/或保护层连接。此外,图1和2显示了用于形成电极的一个或多个剥离层的使用,但是也可将此处所述方法和制品用于制造电池的其它元件,如隔离器和/或保护层。

[0052] 待用于制造电化学电池的元件的剥离层可由任何合适材料形成,且至少部分取决于如下因素:例如所用载体基底的特定类型,与剥离层的另一侧相接触的材料,是否将剥离层结合到最终的电化学电池,以及在结合到电化学电池之后剥离层是否具有额外功能。此外,剥离层可由允许其具有与第一层(如集电极,或在其它实施方案中,载体基底或其它层)较高粘附亲和力但与第二层(如载体基底,或在其它实施方案中,集电器或其它层)较中等或差粘附亲和力的合适材料形成。剥离层也可具有便于在不使用机械分解下脱层的高机械稳定性和/或高的热稳定性。剥离层的材料性能还应与一定的加工条件相容。如果将剥离层结合到最终的电化学电池,则剥离层应由在电解质中稳定的材料形成且不应妨碍电极的结构完整性,以使电化学电池具有高的电化学“容量”或蓄能能力(即降低的容量衰减)。

[0053] 此外,在某些实施方案中,将用于形成电化学电池元件的剥离层设计为耐受在制造期间和/或电池循环期间施加在元件上的力或压力的施加。例如,此处所述剥离层可与2009年8月4日提交的名称为“Application of Force In Electrochemical Cells”,以美国公开号2010/0035128出版的美国专利申请序列号12/535,328中所述的方法和制品相容,此处通过引用将其完全引入用于各种目的。

[0054] 如此处所述,粘合促进剂可包括能溶剂化、部分溶解、和/或活化粘合促进剂制剂与其接触的剥离层表面的制剂,以促进剥离层和电池的另一元件之间的粘合。在某些实施方案中,与电池的其它元件(如集电器、电活性材料、电解质)相比,粘合促进剂较为惰性。在某些实施方案中,可配制或施用粘合促进剂(如以一定量或通过特定方法),以使粘合促进剂通过剥离层的渗透最小化使得粘合促进剂不与电池的一个或多个元件反应。可设计特定粘合促进剂制剂,以使其能够容易地通过诸如涂覆、喷涂的技术和此处所述以及本领域熟练技术人员已知的其它方法施加至电池元件上。

[0055] 在某些实施方案中,粘合促进剂(如粘合剂或溶剂溶液)可包括可用于形成剥离层的一种或多种材料。通常而言,粘合促进剂具有与剥离层配方不同的配方;然而,在某些实施方案中,配方可基本类似。

[0056] 剥离层和/或粘合促进剂例如可由金属、陶瓷、聚合物或其组合形成或将它们包括在组成中。同样,剥离层和/或粘合促进剂可以是导电的、半导电的或绝缘的。

[0057] 在某些实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂包含聚合物材料。在某些情况下,剥离层和/或粘合促进剂的至少部分聚合物材料交联;在其它情况下,聚合物材料基本不交联。当被包括在粘合促进剂制剂中时,聚合物可用作促进电化学电池的两个元件之间粘合的粘合剂。

[0058] 当存在连接两个或多个单个聚合物链的交联键时,至少部分聚合物在至少一个不在聚合物链之一的末端的位置处相互交联。例如,在其中底漆层包含一定重量百分比交联聚合物材料的情况下,可使在该层中该重量百分比的单个聚合物链在沿着聚合物链的至少一个中间(如非末端)位置处与该层中另一聚合物链连接。在某些实施方案中,交联键为共价键。在其它实施方案中,交联键为离子键。交联聚合物链一起建立了互相连接的三维聚合物网。将单独的聚合物链相互连接的交联键可通过诸如UV辐射、 $\gamma$ 射线、交联剂、热刺激、光化学刺激、电子束、自交联、自由基的方法和本领域熟练技术人员已知的其它方法产生。

[0059] 在某些情况下,剥离层和/或粘合促进剂包含小于30重量%交联聚合物材料(例如在底漆层干燥之后测定)。即,小于30重量%的形成特定层的聚合物材料的单个聚合物链可在沿着链的至少一个中间(如非末端)位置处与该层中另一单个聚合物链交联。剥离层和/或粘合促进剂例如可包括小于25重量%,小于20重量%,小于15重量%,小于10重量%,小于5重量%,或小于2重量%或0重量%交联聚合物材料。在某些实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂包括小于30重量%的共价交联聚合物材料。例如,剥离层和/或粘合促进剂可包括小于25重量%,小于20重量%,小于15重量%,小于10重量%,小于5重量%,或小于2重量%或0%的共价交联聚合物材料。在一个特定实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂基本不包含共价交联材料。

[0060] 剥离层常在层中具有不同程度的交联。例如,剥离层的第一个表面可包括较少量的交联聚合物,且剥离层的第二个表面可包括大量的交联聚合物。该层中交联的量可呈梯度形式。其它排列也是可行的。

[0061] 在某些实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂包含基本未交联的聚合物材料。如此处所用,术语“基本未交联”指在将聚合物材料正常加工以形成剥离层、粘合促进剂和/或制造与其相关的电化学电池期间,不使用通常已知的引发聚合物材料中交联的方法,如暴露于紫外线(UV)辐射和加入交联剂。基本未交联的材料可实质上不含交联材料,其程度不比聚合物材料固有的交联程度大。在某些实施方案中,基本未交联的材料实质上不含交联材料,其程度不比将聚合物材料正常加工形成剥离层、粘合促进剂和/或制造与其相关的电化学电池之后聚合物材料固有的交联程度大。通常而言,基本未交联的材料在其组成中具有小于10重量%,小于7重量%,小于5重量%,小于2重量%或小于1重量%交联聚合物材料。在某些实施方案中,基本未交联的材料在其组成中具有小于10重量%,小于7重量%,小于5重量%,小于2重量%或小于1重量%的共价交联聚合物材料。

[0062] 取决于在至少一个交联键中涉及的链的数目,聚合物材料交联程度可改变。交联聚合物在聚合物材料总质量中的百分重量可通过确认相对于所涉及的总质量具有交联键的聚合物的质量而测定。这种测定可由本领域熟练技术人员通过例如包括FTIR和差示扫描量热法(DSC)的各种科学方法而实现。

[0063] 应理解的是,剥离层和/或粘合促进剂可包括一定百分含量的交联聚合物材料(如小于30重量%交联聚合物材料),但是剥离层和/或粘合促进剂中聚合物材料的总量(如组合的交联和非交联聚合物材料)可改变,如20-100重量%剥离层和/或粘合促进剂(如30-90重量%,50-95重量%或70-100重量%)。用于形成剥离层和/或粘合促进剂的剩余材料例如可包括填料(如导电、半导体或绝缘填料)、交联剂、表面活性剂、一种或多种溶剂、此处所述的其它材料及其组合。

[0064] 在某些实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂包括可UV固化的材料。例如,至少30重量%,至少50重量%或至少80重量%剥离层或由粘合促进剂形成的层可为可UV固化的材料。在其它实例中,至少30重量%,至少50重量%,或至少80重量%剥离层或由粘合促进剂形成的层为非可UV固化的材料。在一个实施方案中,基本上所有剥离层和/或由粘合促进剂形成的层为非可UV固化的。

[0065] 在一些实施方案中,此处所述的剥离层和/或粘合促进剂包含包括侧羟基官能团的材料。羟基可为剥离层提供与第一层较高的粘附亲和力但与第二层较中等或差的粘附亲和力,或可使粘合促进剂便于剥离层和另一元件之间的粘合(如两个剥离层之间)。含羟基聚合物的非限制实例包括聚乙烯醇(PVOH)、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物和乙烯醇-甲基丙烯酸甲酯共聚物。含羟基聚合物可具有不同水解水平(从而包括不同量的羟基)。例如,被水解的聚合物(如基于乙烯基的聚合物)可大于50%,大于60%,大于70%,大于80%,大于90%,大于95%或大于99%。较大的水解程度例如可使含羟基的材料与某些材料较好粘合,且在某些情况下可使聚合物较少溶于电解质中。在其它实施方案中,具有羟基的聚合物可小于50%,小于40%,小于30%,小于20%或小于10%被水解为羟基官能团。在某些情况下,剥离层和/或粘合促进剂是水溶性的。

[0066] 在某些实施方案中,此处所述的剥离层和/或粘合促进剂包含聚乙烯醇。剥离层和/或粘合促进剂中的聚乙烯醇可在某些实例中交联,以及在其它实例中基本未交联。在一个特定实施方案中,紧邻载体基底的剥离层包含聚乙烯醇。在另一实施方案中,剥离层基本上由聚乙烯醇组成。在这类和其它实施方案中的聚乙烯醇可基本未交联,或在其它情况下,小于30%的用于形成第一剥离层的材料交联。例如,紧邻载体基底且包括聚乙烯醇的剥离层可包含小于30重量%,小于20重量%,小于15重量%,小于10重量%,小于5重量%或小于2重量%的交联聚乙烯醇。这种剥离层可任选邻近第二剥离层,其可具有与第一剥离层不同的材料组成。

[0067] 已知某些类型聚合物在合适条件下形成交联键。可交联聚合物的非限制实例包括:聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、乙烯-丙烯橡胶(EPDM)、EPR、氯化聚乙烯(CPE)、乙烯二丙烯酰胺(EBA)、丙烯酸酯(如丙烯酸烷基酯、丙烯酸乙二醇酯、聚丙烯酸乙二醇酯、乙烯丙烯酸乙酯(EEA))、氢化丁腈橡胶(FINBR)、天然橡胶、丁腈橡胶(NBR)、某些氟代聚合物、硅橡胶、聚异戊二烯、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、氯磺酰基橡胶(chlorosulfonyl rubber)、氟化聚(芳醚)(FPAE)、聚醚酮、聚砜、聚醚酰亚胺、二环氧化物、二异氰酸酯、二异硫氰酸酯、甲醛树脂、氨基树脂、聚氨酯、不饱和聚酯、聚乙二醇乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚,及其共聚物,以及描述在共同受让人的Ying等人的美国专利号6,183,901中用于隔离器层的保护涂层的那些。本领域普通技术人员可基于本领域的一般知识结合此处的描述选择可交联的合适聚合物,以及交联的合适方法。

[0068] 适合用于剥离层和/或粘合促进剂的其它类型聚合物(交联或未交联的)包括但不限于聚胺类(如聚乙烯亚胺和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺类(如聚酰胺(尼龙)、聚 $\epsilon$ 己内酰胺(尼龙6)、聚(六亚甲基己二酰二胺)(尼龙66))、聚酰亚胺类(如聚酰亚胺、聚脒和聚(均苯四酸酰亚胺-1,4-二苯基醚)(Kapton));乙烯基聚合物(如聚丙烯酰胺、聚(2-乙烯基吡啶)、聚

(N-乙基吡咯烷酮)、聚(甲基氰基丙烯酸酯)、聚(乙基氰基丙烯酸酯)、聚(丁基氰基丙烯酸酯)、聚(异丁基氰基丙烯酸酯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚偏氟乙烯(PVF<sub>2</sub>或PVDF)、聚(2-乙基吡啶)、聚氯三氟乙烯、聚(异己基氰基丙烯酸酯)、聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚乙基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、可UV固化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；聚缩醛；聚烯烃(如聚(丁烯-1)、聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯(特氟龙))；聚酯(如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯)；聚醚(聚(氧化乙烯)(PEO)、聚(氧化丙烯)(PPO)、聚四亚甲基醚(PTMO)、可热固化的二乙基醚)；聚芳酰胺(如聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二甲酰)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰))；聚杂芳族化合物(如聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并二噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT))；聚杂环化合物(如聚吡咯)；聚氨酯；酚类聚合物(如苯酚-甲醛)；聚炔烃(如聚乙炔)；聚二烯烃(如1,2-聚丁二烯、顺或反-1,4-聚丁二烯、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM))；聚硅氧烷(如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDES)、聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS))；以及无机聚合物(如聚磷腓、聚磷酸酯、聚硅烷、聚硅氮烷)。这些聚合物的机械和物理性能(如导电性、电阻率)是已知的。因此,本领域普通技术人员可基于诸如其机械和/或电性能、与载体基底和/或电池元件的粘附亲合力,以及在特定溶剂或电解质中的溶解性的因素,以及此处所述的其它因素,例如通过设计聚合物共混物的组分的量,调节交联程度(需要的话)等,选择合适聚合物用作剥离层和/或用于粘合促进剂中。可将如此处所述的那些简单的筛选试验用于选择具有所述物理/机械性能的聚合物。

[0069] 剥离层和/或粘合促进剂中,聚合物的分子量还可影响粘附亲合力并可改变。例如,用于剥离层和/或粘合促进剂中的聚合物的分子量可为1,000g/mol-5,000g/mol,5,000g/mol-10,000g/mol,10,000g/mol-15,000g/mol,15,000g/mol-20,000g/mol,20,000g/mol-30,000g/mol,30,000g/mol-50,000g/mol,50,000g/mol-100,000g/mol或100,000g/mol-200,000g/mol。其它分子量范围也是可行的。在这些实施方案中,用于剥离层和/或粘合促进剂中的聚合物的分子量可大于约1,000g/mol,大于约5,000g/mol,大于约10,000g/mol,大于约15,000g/mol,大于约20,000g/mol,大于约25,000g/mol,大于约30,000g/mol,大于约50,000g/mol,大于约100,000g/mol或大于约150,000g/mol。在其它实施方案中,用于剥离层和/或粘合促进剂的聚合物的分子量可为小于约150,000g/mol,小于约100,000g/mol,小于约50,000g/mol,小于约30,000g/mol,小于约25,000g/mol,小于约20,000g/mol,小于约10,000g/mol,小于约5,000g/mol或小于约1,000g/mol。

[0070] 剥离层和/或粘合促进剂可包括一种或多种交联剂。交联剂为具有反应部分的分子,所述反应部分被设计为与聚合物链上的官能团以将在一个或多个聚合物链之间形成交联键的方式相互作用。可使用于此处所述的剥离层和/或粘合促进剂的聚合物材料交联的交联剂的实例包括但不限于:聚酰胺-表氯醇(polycup 172);醛(如甲醛和脲-甲醛);二醛(如乙二醛、戊二醛和羟基己二醛);丙烯酸酯(如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二(乙二醇)酯、二丙烯酸四(乙二醇)酯、甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸二(乙二醇)酯、二甲基丙烯酸三(乙二醇)酯);酰胺(如N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺、N,N'-(1,2-二羟基亚乙基)二丙烯酰胺、N-(1-羟基-2,2-二甲氧基乙基)丙烯酰胺);硅烷(如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷

(TEOS)、四丙氧基硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、甲基三(丙酮肟)硅烷、甲基三(甲基异丁基酮肟)硅烷、二甲基二(甲基乙基酮肟基)硅烷、三甲基(甲基乙基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基乙烯基二(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基乙烯基二(环己酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基异丁基酮肟)硅烷、甲基三乙酸基硅烷、四乙酸基硅烷和苯基三(甲基乙基酮肟)硅烷);二乙烯基苯;三聚氰胺;碳酸锆铵;二环己基碳二酰亚胺/二甲基氨基吡啶(DCC/DMAP);2-氯吡啶鎓离子;1-羟基环己基苯基酮;乙酰苯二甲基缩酮;苯甲酰基甲基醚;芳基三氟乙氧基醚;苯并环丁烯;酚醛树脂(如苯酚与甲醛和低级醇如甲醇、乙醇、丁醇和异丁醇的缩聚物)、环氧化物;三聚氰胺树脂(如三聚氰胺与甲醛和低级醇如甲醇、乙醇、丁醇和异丁醇的缩聚物);聚异氰酸酯;二醛;以及本领域熟练技术人员已知的其它交联剂。

[0071] 在包括交联聚合物材料和交联剂的实施方案中,聚合物材料与交联剂的重量比可由于包括但不限于如下的各种原因而改变:聚合物的官能团含量,其分子量,交联剂的反应性和官能度,所需交联速度,聚合物材料所需的刚度/硬度以及可发生交联反应的温度。聚合物材料与交联剂之间重量比范围的非限制实例包括100:1至50:1,20:1至1:1,10:1至2:1和8:1至4:1。

[0072] 在其它实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂包含导电材料如金属或导电聚合物。例如,如下文更详细地描述,如果在结合到电化学电池之后剥离层还用作集电器,则剥离层可由适用作集电器的材料形成。

[0073] 例如在其被施加至电化学电池元件上时的初始制剂中,剥离层和/或粘合促进剂可包括一种或多种溶剂。所用特定溶剂或溶剂组合例如可取决于制剂中任何其它材料的类型和量,将制剂施加至电池元件上的方法,溶剂对电化学电池其它元件(如集电器、电活性材料、电解质)的惰性。例如,可部分基于其在制剂中溶剂化或溶解任何其它材料(如聚合物、填料等)的能力来选择特定溶剂或溶剂组合。就粘合促进剂制剂而言,可部分基于其溶剂化或溶解剥离层的与粘合促进剂制剂接触的部分的能力,和/或其活化剥离层表面以促进粘合的能力来选择特定溶剂或溶剂组合。在某些情况下,所用一种或多种溶剂可润湿(并活化)剥离层表面以促进粘合,但不渗透穿过剥离层。当选择合适溶剂时,可考虑这类和其它因素的组合。

[0074] 合适溶剂的非限制实例可包括含水液体、非含水液体及其混合物。在某些实施方案中,可用于剥离层和/或粘合促进剂的溶剂例如包括水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈、环己烷,且可使用其混合物。不含水液体溶剂的额外实例包括但不限于N-甲基乙酰胺、乙腈、缩醛、缩酮、酯、碳酸酯、砜、亚硫酸酯、环丁砜、亚砜、脂族醚、环醚、甘醇二甲醚(glyme)、聚醚、磷酸酯、硅氧烷、二氧戊环、N-烷基吡咯烷酮,上述物质的取代形式及其共混物。也可使用上述物质的氟化衍生物。当然,需要的话也可使用其它合适的溶剂。

[0075] 在一组包括将溶剂组合用于粘合促进剂的实施方案中,可将溶剂组合的第一溶剂用于溶剂化、溶解和/或活化剥离层的与粘合促进剂制剂接触的部分,且可将第二溶剂用于稀释或降低粘合促进剂制剂的粘度。例如,在一组特定实施方案中,可用于促进包含侧羟基官能团(如PVOH)的聚合物的两个剥离层之间的粘合的粘合促进剂可包括溶剂化、溶解或活化侧羟基官能团以促进剥离层之间粘合的第一溶剂。第一溶剂例如可为亚砜或任何其它适合的溶剂,其可溶解、溶剂化或活化包括侧羟基官能团(如PVOH)的聚合物。粘合促进剂

可进一步包括与第一溶剂溶混的第二溶剂。例如可将第二溶剂用于稀释或降低粘合促进剂制剂的粘度和/或增加粘合促进剂制剂的蒸气压。额外溶剂(如第三、第四溶剂)也可包括在溶剂组合中。如此处所述,溶剂组合的一种或多种溶剂可对电池的其它元件(如集电器、电活性材料、电解质)呈惰性。

[0076] 包括可用于溶剂化、溶解和/或活化剥离层的与粘合促进剂制剂接触的部分的第一溶剂以及至少第二溶剂(如具有上述性能的溶剂)的溶剂组合可包括的第一溶剂的量为大于约1重量%,大于约5重量%,大于约10重量%,大于约20重量%,大于约30重量%,大于约40重量%,大于约50重量%,大于约60重量%,大于约70重量%,大于约80重量%或大于约90重量%的总溶剂组合。在其它实施方案中,所存在的第一溶剂的量为小于约90重量%,小于约80重量%,小于约70重量%,小于约60重量%,小于约50重量%,小于约40重量%,小于约30重量%,小于约20重量%,小于约10重量%,小于约5重量%,小于约3重量%或小于约1重量%的总溶剂组合。

[0077] 如此处所述,粘合促进剂可在其制剂中包括一种或多种可用于促进电化学电池的两个元件(如剥离层)之间的粘合的溶剂。在某些情况下,粘合促进剂在其制剂中包括不具有任何聚合物的溶剂或溶剂组合。如此处所述,在其它实施方案中,粘合促进剂在其制剂中包括具有聚合物的溶剂或溶剂组合,其可用作粘合剂。施加至电化学电池元件上的粘合促进剂制剂中的聚合物的量例如可小于或等于约20重量%,小于或等于约15重量%,小于或等于约10重量%,小于或等于约7重量%,小于或等于约5重量%,小于或等于约4重量%,小于或等于约3重量%,小于或等于约2重量%,小于或等于约1重量%,小于或等于约0.5重量%或小于或等于约0.1重量%的粘合促进剂制剂的总重量。

[0078] 在某些实例中,与使用类似但不具有聚合物的粘合促进剂制剂相比,粘合促进剂制剂中聚合物的使用可降低促进电池元件之间粘合所需的时间,其中所有其它条件相同。例如,使用包括聚合物的粘合促进剂进行的粘合可2倍、3倍、4倍、5倍或10倍快于使用不包括聚合物的粘合促进剂的粘合。然而,使用不具有聚合物的粘合促进剂制剂可简化粘合方法。

[0079] 剥离层和/或由粘合促进剂形成的层的厚度(如果形成层)可在一定厚度范围内改变。通常而言,剥离层的厚度大于由粘合促进剂形成的层的厚度。剥离层的厚度例如可在约0.1微米至约50微米内变化,且由粘合促进剂形成的层的厚度例如可在约0.001微米至约50微米内变化。在某些情况下,施加粘合促进剂但不导致形成具有任何明显厚度的层。

[0080] 在某些实施方案中,剥离层和/或粘合促进剂层的厚度可为0.001-1微米厚,0.001-3微米厚,0.01-3微米厚,0.01-5微米厚,0.1-1微米厚,0.1-2微米厚,0.1-3微米厚,1-5微米厚,5-10微米厚,5-20微米厚或10-50微米厚。在某些实施方案中,剥离层和/或由粘合促进剂形成的层的厚度例如为约10微米或更小,约7微米或更小,约5微米或更小,约3微米或更小,约2.5微米或更小,约2微米或更小,约1.5微米或更小,约1微米或更小,或约0.5微米或更小。如上所示,较厚剥离层可适用于其中未将剥离层结合到电化学电池的应用(如使其与载体基底一起剥离),以及在将剥离层结合到电化学电池的情况下,希望较薄的剥离层。

[0081] 就本发明而言,发明人已经发现在加工期间某些剥离层可通过调整一个或多个层的组成而对第一表面(如载体基底)提供较好的粘性以及对第二表面(如集电器)提供较差

的粘性。在一个实施方案中,这通过将一种或多种组分(如表面活性剂和/或填料)包括在剥离层中而实现,其中所述组分有利地与待粘附的第一表面相互作用以促进粘合以及不良地与第二表面相互作用以促进剥离。

[0082] 在一组实施方案中,剥离层(和/或粘合促进剂)包括表面活性剂。表面活性剂例如可为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂或两性离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的非限制实例包括全氟辛酸盐、全氟辛烷磺酸盐、十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸铵,以及其它烷基硫酸盐、十二烷基醚硫酸钠(sodium laureth sulfate)、烷基苯磺酸盐,其它皂或脂肪酸盐及其衍生物。阳离子表面活性剂的非限制实例包括鲸蜡基三甲基溴化铵和其它烷基三甲基铵盐、西吡氯铵(cetylpyridinium chloridem)、聚乙氧基化牛油胺(polyethoxylated tallow amine)、苯扎氯铵(benzalkonium chloride)、苄索氯铵(benzethonium chloride)及其衍生物。非离子表面活性剂的非限制实例包括烷基聚(氧化乙烯)(如4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基-聚乙二醇、对辛基苯氧基聚乙氧基乙醇、聚乙二醇叔辛基苯基醚、烷基苯酚聚(氧化乙烯))、聚(氧化乙烯)和聚(氧化丙烯)的共聚物、烷基聚葡萄糖苷(如辛基葡萄糖苷和癸基麦芽糖苷)、脂肪醇(如鲸蜡醇和油醇)、椰油酰胺MEA或DEA、聚山梨醇酯(如Tween 20、Tween 80)、十二烷基二甲基氧化胺及其衍生物。两性离子表面活性剂的非限制实例包括十二烷基甜菜碱、椰油酰胺丙基甜菜碱、椰油酰胺两性基甘氨酸盐(coco ampho glycinate)及其衍生物。

[0083] 存在的话,剥离层中表面活性剂的量例如可为0.01-10重量%的剥离层(例如在已从剥离层中除去合适量的溶剂之后和/或在层已合适地固化之后测量)。

[0084] 在某些情况下,可将导电填料加入所用材料以形成剥离层(和/或粘合促进剂)。导电填料可增加剥离层材料的导电性且例如可包括导电碳如炭黑(如Vulcan XC72R炭黑、Printex Xe-2或Akzo Nobel Ketjen EC-600JD)、石墨纤维、石墨原纤维、石墨粉(如Fluka#50870)、活化的碳纤维、碳织物、非活化的纳米碳纤维。导电填料的其它非限制实例包括金属涂覆的玻璃颗粒、金属颗粒、金属纤维、纳米颗粒、纳米管、纳米线、金属薄片、金属粉、金属纤维、金属网。

[0085] 在某些实施方案中,导电填料可包括导电聚合物。合适的电活性导电聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔的电活性和导电聚合物。用于某些实施方案的优选导电聚合物为聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。本领域普通技术人员已知的其它导电材料也可用作导电填料。

[0086] 非导电或半导电填料(如硅石颗粒)也可包括在剥离层中。

[0087] 存在的话,剥离层中填料的量例如可为5-10重量%、10-90重量%或20-80重量%的剥离层(如在已从剥离层中除去合适量的溶剂之后和/或在层已合适地固化之后测量)。例如,剥离层可包括导电填料的量为20-40重量%,20-60重量%,40-80重量%,60-80重量%的剥离层。

[0088] 另外,如果剥离层与电活性材料层接触,则电活性材料层可包括某些化学组成,其有利地与剥离层相互作用且甚至在干燥之后仍保留在电活性材料层中。例如,电活性材料层可包括聚合物材料(如粘结剂)或其它含某些可与剥离层中那些相互作用的官能团(如羟基或醚基)的材料。在一个特定实施方案中,电活性材料层和剥离层均包括一种或多种可相互交联的聚合物。可制备剥离层,以使其具有较高量(如过量)的交联剂。在将含电活性材料

的料浆设置在邻近剥离层时,在两层界面处的交联剂可引起电活性材料层中聚合物和剥离层中聚合物的交联。

[0089] 在其它实施方案中,可制备剥离层,以使其具有较高量(如过量)的交联剂。在将粘合促进剂设置在邻近剥离层时,在两层界面处的交联剂可引起粘合促进剂中聚合物和剥离层中聚合物的交联。

[0090] 确定合适的组成、构造(如交联或基本未交联、水解程度)和剥离层和/或粘合促进剂的尺寸可由本领域普通技术人员进行,不需要过度实验。如此处所述,剥离层的选择例如可基于其在电解质中的惰性以及是否将剥离层结合到电化学电池。用于形成剥离层的特定材料例如可取决于待设置在邻近剥离层的层材料组成及其与那些层的粘附亲合力,以及厚度和用于沉积各层的方法。可选择剥离层的尺寸,以使电化学电池具有低的总重量,同时在制造期间提供合适的剥离性能。

[0091] 一个简单的选择用于剥离层的合适材料的筛选试验可包括形成剥离层并将该层浸入电解质,观察其与参照系统相比,是否发生抑制或其它破坏行为(如分解)。可同样处理与剥离层连接的其它层(如一种或多种导电载体、电活性材料、粘合促进剂和/或另一剥离层)。另一简单的筛选试验可包括形成包括一个或多个剥离层的电极,在其它电池元件存在下将电极浸入电池的电解质中,将电池放电/充电,并观察与参照系统相比,特定放电容量是否较高或较低。高的放电容量可说明剥离层和电池的其它元件之间没有或有很小的不利反应。

[0092] 为试验剥离层是否与一个表面具有足够的粘合而与另一表面具有较低的粘合以使剥离层被剥离,可测量从表面的单位面积上除去剥离层所需的粘性或力(如单位为N/m)。粘性可使用拉伸试验装置或其它合适装置测量。这类实验可任选在溶剂(或电解质)或其它组分(如填料)存在下进行,以测定溶剂和/或组分对粘合的影响。在某些实施方案中,可进行拉伸强度或剪切强度的机械测试。例如,可将剥离层设置在第一表面上且可施加反向力,直至表面不再相连。(绝对)拉伸强度或剪切强度通过在拉伸或剪切下分别测量最大负荷,除以制品间界面面积(如制品间重叠的表面积)而测定。标准拉伸强度或剪切强度可通过将拉伸强度或剪切强度分别除以施加至制品上的剥离层的质量而测定。在一组实施方案中,使用“T-剥离试验”。可将柔性制品如一条带子设置在剥离层表面上,然后通过如下过程将该带子从其它层表面拉离:拉起一边缘并以约与层垂直的方向拉拔该边缘,以使当移除该带子时,其持续限定条带相对于其脱离其它层的点以约90度弯曲。在其它实施方案中,层间的相对粘合可通过将剥离层设置在两层之间(如载体基底和集电器之间),且施加力直至表面不再相连而测定。在某些这类实施方案中,将粘附在第一表面但从第二表面剥离且剥离层不机械破碎的剥离层可用作制造电化学电池元件的剥离层。可使用类似方法试验促进两个表面之间粘合的粘合促进剂的效果。其它简单试验是已知的且可由本领域普通技术人员进行。

[0093] 剥离层和剥离层与其接触的两个表面之间的粘合强度的百分差可通过取得在这两个界面处的粘合强度之间的差而计算。例如,对于设置在两层之间(如载体基底和集电器之间)的剥离层而言,可计算第一层(如载体基底)上剥离层的粘合强度,并可计算第二层(如集电器)上剥离层的粘合强度。然后将较小值从较大值中减去,并将该差除以较大值,以测定两层中各层与剥离层之间的粘合强度差。在某些实施方案中,该粘合强度百分差大于

约20%，大于约30%，大于约40%，大于约50%，大于约60%，大于约70%或大于约80%。粘合强度百分差可通过此处所述方法，如通过选择用于各层的合适材料而设计。

[0094] 剥离层和电化学电池元件(包括第二剥离层)之间的粘合和/或剥离可涉及如下关系：吸附、吸收、范德华相互作用、氢键、共价键、离子键、交联、静电相互作用及其组合。这类相互作用的类型和程度也可通过此处所述方法设计。

[0095] 剥离层可通过任何合适方法制造。在某些实施方案中，可使用热蒸发、真空沉积、溅射、喷射气相沉积或激光烧蚀将剥离层沉积至表面上。

[0096] 在其它实施方案中，剥离层通过首先形成剥离层制剂，然后通过合适方法将剥离层制剂设置在表面上而制造。在某些情况下，剥离层制剂呈浆料形式。浆料可包括可至少部分溶解或分散剥离层材料(如聚合物)的任何合适溶剂。例如，主要由疏水材料形成的剥离层可在浆料中包括有机溶剂，而主要由亲水材料形成的剥离层可在浆料中包括水。在某些实施方案中，除水之外，浆料可还包括其它溶剂或包括代替水的其它溶剂(如可形成氢键的其它溶剂)，其可导致与剥离层组分的有利相互作用。例如，可使用诸如甲醇、乙醇、丁醇或异丙醇的醇。在某些情况下，剥离层浆料包括至少10重量%，至少15重量%，至少20重量%，至少20重量%，至少30重量%，至少40重量%或至少重量%的醇。在某些实施方案中，其它溶剂如有机酸、酯、甘醇二甲醚和醚也可单独或其它溶剂组合使用。

[0097] 只要得到所述组分的所需溶解、分散或悬浮，各组分的混合可使用本领域已知的任何种类的方法完成。混合的合适方法包括但不限于机械搅拌、研磨、超声破碎、球磨、砂磨和碰撞研磨(impingement milling)。

[0098] 各组分的混合可在各种温度下发生。例如，各组分可在大于或等于25℃，大于或等于50℃，大于或等于70℃，大于或等于90℃的温度下经适量时间混合，以获得组分的所需溶解或分散。例如，在某些实例中，将用于剥离层的聚合物(如聚乙烯醇)在大于或等于70℃或大于或等于90℃的温度下混合。在其它实施方案中，可将各种组分如聚合物材料和溶剂在小于或等于50℃，小于或等于70℃或小于或等于90℃的温度下经适量时间混合，以获得组分的所需溶解或分散。可在这类和其它温度下进行混合，直至聚合物根据需要溶解和/或分散。例如在合适温度下，该溶液/分散体可任选与剥离层的其它组分(如导电填料、溶剂、交联剂等)混合以形成剥离层浆料。

[0099] 可通过任何合适方法将剥离层和/或粘合促进剂设置在表面上。在某些实施方案中，通过狭缝模涂覆(slot die coating)或逆向辊涂覆(reverse roll coating)将剥离层和/或粘合促进剂设置在表面上。在各个这类方法中，在将载体/剥离层/电极层合为单个堆叠体之前，可以将剥离层制剂作为浆料输送至表面如载体基底上，然后可任选使其进行任何次数的固化、干燥和/或处理步骤。类似的是，在将载体/剥离层/电极层合为单个堆叠体之前，可将粘合促进剂施加剥离层表面上，然后可任选使其进行任何次数的固化、干燥和/或处理步骤。在某些实施方案中，可通过改变所用涂覆方法的参数而设计涂层厚度、机械完整性和/或涂覆均匀性。

[0100] 可控制涂覆方法的数个方面，以产生合适剥离层。当涂覆非常薄的剥离层时，机械完整性取决于涂覆均匀性。微粒污染和不希望的从溶液中沉淀均可导致最后剥离层中差的机械性能。为防止这些缺陷，可采取数个步骤。例如，方法可包括使表面涂覆基本无静电的剥离层，静电可影响剥离层与该表面的粘合且可额外地在表面上吸引不希望的颗粒污染

物。可通过将静电绳施加至展开基底,或控制涂覆辊的电子态(如与地面连接、浮动、偏压)而减少或消除。也可使用防止从涂覆溶液中不希望的沉淀的方法,如通过使用连续混合以防止凝结。其它技术是本领域普通技术人员已知的。

[0101] 在一组实施方案中,使用狭缝模涂覆以在表面上形成剥离层涂层和/或粘合促进剂涂层。在狭缝模涂覆中,将流体通过泵输送至模具,该模具进而为所需基底输送涂覆流体。模具通常包括三部分:顶部、底部和内部垫片。顶部或底部可包括容纳流体并使其在模具宽度上散布的井或容器。垫片决定顶板和底板之间缝隙的尺寸以及决定涂层宽度。

[0102] 在该情况下涂层的厚度可主要取决于三个因素:将流体输送至模具的速度(泵速)、基底移经模唇的速度(线速度)以及模唇中缝隙的尺寸(狭缝高度)。厚度还取决于待涂覆溶液的本征性能,如粘度和固体百分数(percent solid)。

[0103] 涂覆均匀性将直接涉及模具中内部歧管怎样良好地将流体分布在基底上。为控制涂覆均匀性,可采取数个步骤。例如,可调节容器的形状以使模具宽度上压力相等。考虑到由于流体入口位置而变化的压力,可调节内部垫片的形状。也可调节内部垫片的厚度以在流体入口和模唇之间产生较高或较低的压降。压降将决定流体在模具中的停留时间且可用于影响涂层厚度并防止诸如在模具中变干的问题。

[0104] 在另一组实施方案中,使用逆向辊涂覆以在表面上形成剥离层涂层和/或粘合促进剂涂层。在一个实施方案中,将三辊逆向辊涂覆流体通过第一辊(计量辊)接取,以受控方式转移至第二辊(施加辊),然后当载体经过时由载体从第二辊擦掉。可使用采用类似技术的更多个辊。将涂覆流体通过泵输送至容器;设置计量辊以使得当盘充满时其部分浸入涂覆流体。当计量辊旋转时,使施加辊移动(或反之亦然),以使流体在两者之间输送。

[0105] 流体的量以及剥离层和/或粘合促进剂的最后涂层厚度部分由输送至施加辊上的流体的量确定。所输送流体的量可通过改变辊间缝隙或通过工艺中的任何位置施用刮刀而受影响。涂层厚度还以与狭缝模涂覆类似的方式受线速度影响。在逆向辊涂覆的情况下涂覆均匀性可主要取决于涂覆辊和刮刀(使用的话)的均匀性。

[0106] 应理解的是,可使用此处所述组分和方法形成剥离层和/或粘合促进剂,用于制造电极(如阳极和阴极),以及受益于剥离层的使用的其它应用。

[0107] 如此处所述,可将剥离层设置在基底上以便于电化学电池元件的制造。可将任何合适材料用作载体基底。如上文所述,可选择载体基底的材料(和厚度),至少部分取决于其经受某些加工条件如高温的能力。选择基底材料还可至少部分基于其与剥离层的粘附亲和力。在某些情况下,载体基底为聚合物材料。可用于形成全部或部分载体基底的合适材料的实例包括此处所述的适用作剥离层的那些,任选具有改变的分子量、交联密度和/或加入添加剂或其它组分。在某些实施方案中,载体基底包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚酯。在其它情况下,载体基底包含金属或陶瓷材料。载体基底还可包括额外的组分,如填料、粘合剂和/或表面活性剂。

[0108] 另外,载体基底可具有任何合适的厚度。例如,载体基底的厚度可为约5微米或更大,约15微米或更大,约25微米或更大,约50微米或更大,约75微米或更大,约100微米或更大,约200微米或更大,约500微米或更大,或约1mm或更大。在某些情况下,载体基底具有等于或大于剥离层厚度的厚度。如此处所述,较厚的载体基底可适于其中未将载体基底结合到电化学电池的应用(如在制造电池期间通过使用剥离层将其剥离)。在某些实施方案中,

将载体基底结合到电化学电池,且在某些实例中可能希望使用较薄的载体基底。

[0109] 电化学电池可包括任何合适的集电器。在某些实例中,将集电器设置在紧邻剥离层处(如在已设置在载体基底上的剥离层的顶部)。集电器可具有与其中将剥离层设计为最终电化学电池的一部分的剥离层的良好载体,或集电器可具有与其中将剥离层设计为与载体基底一起剥离的剥离层的差的粘附。

[0110] 集电器可用于有效收集通过电极产生的电流以及为导致外电路的电接触的连接提供有效表面。宽范围的集电器是本领域已知的。合适的集电器例如可包括金属箔(如铝箔)、聚合物膜、金属化的聚合物膜(如铝化塑料膜,如铝化聚酯膜)、导电聚合物膜、具有导电涂层的聚合物膜、具有导电金属涂层的导电聚合物膜和其中分散有导电颗粒的聚合物膜。

[0111] 在某些实施方案中,集电器包括一种或多种导电金属,如铝、铜、铬、不锈钢和镍。例如,集电器可包括铜金属层。可任选将另一导电金属层如钛设置在铜层上。钛可促进铜层与其它材料,如电活性材料层的粘合。其它集电器例如可包括膨胀金属(expanded metal)、金属网、金属栅格、膨胀金属栅格、金属绒丝(metal wool)、织造碳纤维、织造碳网、非织造碳网和碳毡。此外,集电器可以是非电化学活性的。然而,在其它实施方案中,集电器可包含电活性材料。例如,集电器可包括用作电活性材料层(如作为阳极或阴极,如此处所述的那些)的材料。

[0112] 可通过任何合适的方法如层合、溅射和气相沉积将集电器设置在表面(如剥离层的表面)上。在某些情况下,集电器以市售可得的片提供,其与电化学电池元件层合。在其它情况下,集电器在制造电极期间通过将导电材料沉积至合适表面上而形成。

[0113] 集电器可具有任何合适的厚度。例如,集电器的厚度例如可为0.1-0.5微米厚,0.1-0.3微米厚,0.1-2微米厚,1-5微米厚,5-10微米厚,5-20微米厚,或10-50微米厚。在某些实施方案中,集电器的厚度例如为约20微米或更小,约12微米或更小,约10微米或更小,约7微米或更小,约5微米或更小,约3微米或更小,约1微米或更小,约0.5微米或更小或约0.3微米或更小。在某些实施方案中,制造电极期间剥离层的使用可允许形成或使用非常薄的集电器,其可降低电池的总重量,从而增加电池的能量密度。

[0114] 在某些实施方案中,可将此处所述剥离层用于形成阴极。剥离层可粘附至最终电化学电池中的阴极的一个或多个元件,或在某些实施方案中剥离层可与载体基底一起剥离。适用作此处所述的电化学电池的阴极中阴极活性材料的电活性材料包括但不限于电活性过渡金属硫属化物、电活性导电聚合物、电活性含硫材料及其组合。如此处所用,术语“硫属化物”涉及含元素氧、硫和硒中的一种或多种的化合物。合适的过渡金属硫属化物的实例包括但不限于选自Mn、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os和Ir的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物。在一个实施方案中,过渡金属硫属化物选自镍、锰、钴和钒的电活性氧化物,以及铁的电活性硫化物。在一个实施方案中,阴极包括以下材料中的一种或多种:二氧化锰、碳、碘、铬酸银、氧化银和五氧化钒、五氧化钒、氧化铜、氧磷酸铜、硫化铅、硫化铜、硫化铁、铋酸铅、三氧化铋、二氧化钴、氯化铜、二氧化锰和碳。在另一实施方案中,阴极活性层包含电活性导电聚合物。合适的电活性导电聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔的电活性和导电聚合物。优选的导电聚合物包括聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

[0115] 在某些实施方案中,用作此处所述的电化学电池中的阴极活性材料的电活性材料包括电活性的含硫材料。如此处所使用,“电活性的含硫材料”涉及以任何形式包含元素硫的阴极活性材料,其中电化学活性包括硫原子或部分的氧化或还原。如本领域已知的,可用于本发明实践中的电活性的含硫材料的性质可宽地变化。例如,在一个实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在另一实施方案中,电活性的含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。因此,合适的电活性含硫材料可包括但不限于元素硫和包含硫原子和碳原子的有机材料,该材料可以是或不是聚合物。合适的有机材料包括进一步包含杂原子、导电聚合物部分、复合物和导电聚合物的那些。

[0116] 含硫聚合物的实例包括描述在以下的那些:美国专利号5,601,947和5,690,702, Skotheim等人;美国专利号5,529,860和6,117,590, Skotheim等人;2001年3月13日授权的美国专利号6,201,100,共同受让人Gorkovenko等人,以及PCT公开号W0 99/33130。包含多硫键的其它合适的电活性含硫材料描述在美国专利号5,441,831中, Skotheim等人;美国专利号4,664,991, Perichaud等人,以及美国专利号5,723,230、5,783,330、5,792,575和5,882,819, Naoi等人中。电活性含硫材料的其它实例包括包含二硫基的那些,如以下所述:美国专利号4,739,018, Armand等人;美国专利号4,833,048和4,917,974,均为De Jonghe等人;美国专利号5,162,175和5,516,598,均为Visco等人;以及美国专利号5,324,599, Oyama等人。

[0117] 在一个实施方案中,阴极活性层的电活性含硫材料包含大于50重量%硫。在另一实施方案中,电活性含硫材料包含大于75重量%硫。在又一实施方案中,电活性含硫材料包含大于90重量%硫。

[0118] 此处所述的阴极活性层可包含约20重量%至约100重量%(如约40重量%至约100重量%,约60重量%至约100重量%或约80重量%至约100重量%)电活性阴极材料(如在已从阴极活性层中除去合适量的溶剂之后和/或在层已适当固化之后测量)。在一个实施方案中,阴极活性层中电活性含硫材料的量为5-30重量%的阴极活性层。在另一实施方案中,阴极活性层中电活性含硫材料的量为20-90重量%的阴极活性层。

[0119] 用于制备阴极(以及此处所述电极的剥离层)的合适液体介质(如溶剂)的非限制实例包括含水液体,不含水液体及其混合物。在某些实施方案中,例如可使用以下液体:水、甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈、环己烷及其混合物。当然,需要的话也可使用其它合适溶剂。

[0120] 正电极层可通过本领域已知的方法制备。例如,一个合适的方法包括以下步骤:(a)如此处所述,将电活性含硫材料分散或悬浮在液体介质中;(b)任选将导电填料和/或粘合剂加入步骤(a)的混合物;(c)将得自步骤(b)的组合物混合以使电活性含硫材料分散;(d)将得自步骤(c)的组合物浇铸至合适基底上;和(e)从得自步骤(d)的组合物中除去部分或全部液体,以提供阴极活性层。

[0121] 在某些实施方案中,硫阴极的制造包括将至少硫粉和炭黑(如Printex炭黑,由the Degussa Corporation供应)与合适溶剂(如水和/或IPA)混合在一起。在某些实施方案中,可加入聚合物粘合剂。该混合物可进行一个或多个研磨或磨碎操作以产生具有所需粒度分布和粘度的浆料。所需粒度和粘度将取决于最后涂层的期望性能(厚度、密度、孔尺寸),所用涂覆方法的类型以及所用干燥类型。浆料中每个组分可部分、全部或不进行磨碎和研磨

操作,以控制该组分的特定性能。另外,在与溶剂组合之前,每种组分可进行或不进行任何研磨或磨碎操作。一旦制备了浆料,可使用任何合适的涂覆技术将其施加至基底上。在施加至基底上之后,可使浆料在结合到电池之前干燥。可使阴极干燥,直到全部溶剂消失,或可使阴极与留在阴极中的大部分溶剂在一起。

[0122] 可通过本领域通常已知的各种方法中的任一种将电活性层如阴极活性层沉积,并任选使用本领域已知的技术干燥。合适的手涂技术包括但不限于使用涂杆或隙涂棒(gap coating bar)。合适的机器涂覆方法包括但不限于使用辊涂、凹版涂覆(gravure coating)、狭缝挤出涂覆、幕涂和珠涂(bead coating)。也可以将聚合物层旋涂在表面上。也可使用网涂(Web coating)。如果需要从混合物中除去部分或全部溶剂/液体,则可通过本领域已知各种方法中的任一种完成。从混合物中除去溶剂的合适方法的实例包括但不限于热空气对流、加热、红外线、炉中停留时间、流动气体、真空、减压、萃取以及通过简单的空气干燥。某些剥离层也可通过这类方法形成。

[0123] 干燥和/或交联可在一定范围温度内进行。合适温度包括液体介质开始挥发之上的温度,通常在沸点之上,以及合适基团和交联剂之间的交联反应以可接受的速度发生时的温度。合适温度还在集电器如金属化塑料膜可能变形或损坏的温度之下。在某些实施方案中,干燥和/或交联步骤在约60-170℃的温度下进行。

[0124] 适合作为阳极活性层的任何负电极材料可受益于本发明的某些实施方案。用于阳极活性层的合适的负电极材料的实例包括但不限于基于碱的材料,如锂金属和锂离子。锂金属阳极可由锂源如锂箔,沉积至导电基底上的锂以及锂合金(如锂-铝合金和锂-锡合金)形成。在某些实施方案中,阳极活性层可基本上由锂组成。在某些情况下,2007年6月22日提交的,名称为“Lithium Alloy/Sulfur Batteries”的美国专利申请序列号1 1/821,576描述的阳极与本发明实施方案组合,将此处通过引用完全引入。应理解的是,也可使用其它电池化学物,如锌和铜阳极,且其它类型的电池可受益于此处所述的方法和制品。

[0125] 用于将负电极材料(如碱金属阳极,如锂)沉积至表面(如集电器或剥离层的表面)上的方法可包括如下:热蒸发(如真空沉积)、溅射、喷射气相沉积以及激光烧蚀。或者,如果阳极包含锂箔,或锂箔和表面,则可通过本领域已知的层合方法将它们层合以形成阳极。

[0126] 在某些实施方案中,负电极材料层具有低的表面粗糙度,如表面粗糙度的均方根(RMS)小于约1微米,小于约500nm,小于约100nm,小于约50nm,小于约25nm,小于约10nm,小于约5nm,小于约1nm或小于约0.5nm。在某些实施方案中,可通过控制负电极材料的真空沉积而获得光滑的负电极材料层。可将负电极材料沉积至具有与所需负电极材料层相同或相似的RMS表面粗糙度的光滑表面(如光滑的集电器层)。这类和其它方法可产生至少比某些可市售的箔光滑1.5x、2x、3x、4x、5x或甚至10x的负电极材料层,导致显著均匀光滑的表面。

[0127] 正和/或负电极可任选包括一个或多个有利地与合适电解质相互作用的层,例如在Mikhaylik等人在2007年12月4日提交的,名称为“Separation of Electrolytes”的国际专利申请序列号PCT/US2007/024805中所述,通过引用完全引入,用于所有目的。

[0128] 此外,在某些实施方案中,电化学电池可具有超过一个电活性材料层。例如,可通过稳定层从第二电活性材料层中分离第一电活性层材料,这更详细地描述在Affinito等人在2006年4月06日提交的,名称为“Rechargeable Lithium/Water, Lithium/Air Batteries”,以美国专利公开号2007/0221265出版的美国专利申请号1 1/400,781中,通过

引用完全引入。

[0129] 电活性材料层(例如用作阳极或阴极)可具有任何合适的厚度。例如,电活性材料层的厚可在约2-200微米内改变。例如,电活性材料层可具有的厚度为约200微米或更小,约100微米或更小,约50微米或更小,约35微米或更小,约25微米或更小,约15微米或更小,约10微米或更小,或约5微米或更小。在其它实例中,电活性材料层具有的厚度为约5微米或更大,约15微米或更大,约25微米或更大,约50微米或更大,或约100微米或更大。厚度的选择可取决于电池设计参数,如所需电池的循环寿命。在某些实施方案中,电活性材料层的厚度为约2-100微米(如约5-50微米,约2-10微米,约5-25微米或约10-25微米)。

[0130] 在其中阳极包括超过一个阳极活性层(如散布在一个或多个阳极稳定层之间的多个气相沉积的锂金属层)的某些实施方案中,各个这类阳极活性层可较薄,如2-5微米厚和/或8-15微米厚。在一组实施方案中,阳极至少包括第一和第二阳极活性层,其中第一阳极活性层邻近集电器,第二阳极活性层与电解质的距离比第一层更近,且通过一个或多个插入层(如聚合物层、单离子导电层、陶瓷层)与第一层分离。在某些实例中,第一阳极活性层比第二阳极活性层较厚。在其它实例中,第二阳极活性层比第一阳极活性层较厚。这类层的厚度可变化且例如可具有如上所述的厚度范围。

[0131] 有利的是,至少部分由此处所述的一种或多种方法形成的某些电化学电池可具有相对于电池的厚度和/或重量而言较薄或较轻的阳极活性层。即使使用较薄或较轻的阳极活性层,结合这种元件的电化学电池与具有相似元件但具有较厚阳极活性层的电池相比,也可获得相似或甚至更高的能量密度。在本发明之前,本领域普通技术人员可使用较厚的阳极活性层去补偿以下因素:循环期间电池容量的降低,如阳极活性材料的分解;阳极活性层中通孔的形成,这增加了层中的缺陷;阳极活性材料和/或溶剂的消耗;和/或枝状晶体的形成。即,其可包括较厚的阳极活性层,已知在电池寿命期间,由于上述一个或多个问题,并非所有的阳极活性材料都会被消耗。然而,此处所述方法可允许其将目标量的阳极活性材料结合到电化学电池中,以更好地匹配阳极的要求或容量,和/或达到比能密度目标,同时减少对阳极活性材料的过度浪费。

[0132] 例如,在某些实施方案中,沉积较薄且光滑的集电器(如经由使用剥离层)可允许薄且光滑的阳极活性层的沉积。光滑的集电器可提供导电表面以再镀(re-plate)锂并促进在高的锂放电深度(DoD)下光滑的锂形态。这例如可通过减少每次循环可增加粗糙度的无规电流变化而减少或消除充电或放电期间层中通孔和/或其它缺陷的形成。因此,与不使用这类和其它方法制备的电池相比较,在电池循环期间,更高比例的阳极活性层可用于产生能量。

[0133] 在某些实施方案中,此处所述的电化学电池包括较薄的阳极活性材料(如一个或多个层的形式,其组合厚度为约50微米或更小,约40微米或更小,约30微米或更小,约20微米或更小,或约15微米或更小,约10微米或更小,或约5微米或更小)和较厚的电池(厚度例如为约10微米或更大,约50微米或更大,约100微米或更大,约200微米或更大,约500微米或更大,约1mm或更大,约2mm或更大)。在某些实施方案中,电化学电池的厚度为约25-75微米厚,约50-100微米厚,或约75-150微米厚。电池厚度的测量可由阳极的外表面,即最远离阴极的阳极的表面(包括支撑和/或紧邻阳极活性材料的任何层,如集电器或剥离层)至阴极的外表面,即最远离阳极的阴极的表面(包括支撑和/或紧邻阴极活性材料的任何层,如集

电器或剥离层),或在堆叠电池或呈卷形构造的电池的情况下,厚度可通过测量电池重复单元的距离(如第一阴极和第二阴极之间的最短距离)而测定。在某些情况下,所述一个或多个阳极活性层的厚度为小于50%、40%、30%、25%、20%、15%、10%或5%电池厚度。任选此处所述的这类和其它电化学电池可包括阳极活性材料,其邻近具有上文提供厚度的较薄集电器。电化学电池可任选包括薄的剥离层,且在某些情况下不包括基底(如电化学电池可为自支撑)。

[0134] 此处所述的这类和其它电化学电池可具有的能量密度(可将其表示为瓦特小时每千克(Wh/kg)或能量每尺寸,将其表示为瓦特小时每升(Wh/l))例如为至少200Wh/kg(或Wh/l),至少250Wh/kg(或Wh/l),至少300Wh/kg(或Wh/l),至少350Wh/kg(或Wh/l),至少400Wh/kg(或Wh/l),至少450Wh/kg(或Wh/l)或至少500Wh/kg(或Wh/l)。在某些情况下,这类和其它能量密度在电池的第15次、第25次、第30次、第40次、第45次、第50次或第60次放电时或之后获得。应理解的是,“在第X次放电时或第X次放电之后”是指在其中可充电的电化学装置已经充电和放电至少X次的时间点或之后,其中充电基本上是指完全充电,放电是指基本上全放电,至少75%放电。在某些情况下,此处所述的这类和其它电化学电池在电池的第15次、第25次、第30次、第40次、第45次、第50次或第60次放电循环结束时具有至少1000、1200、1600或1800mAh的放电容量。此外,可设计电化学电池以循环至少25次,至少50次,至少100次,至少200次或至少500次,同时到该循环结束时,保持电池可达到的最大值的至少一半。在一个特定实施方案中,通过此处所述方法制备的包括10微米厚锂活性层的电化学电池在100%Li放电深度时,从循环100到循环350具有致密/光滑的锂表面。

[0135] 此处所述的电化学电池可包括任何合适的电解质。用于此处所述电化学电池的电解质可用作储存和运输离子的介质,且在固体电解质和凝胶电解质的特定情况下,这些材料可额外地用作阳极和阴极间的隔离器。可使用能够储存和运输离子的任何液体、固体或凝胶材料,只要该材料是电化学的且相对于阳极和阴极上非化学反应性的,且该材料便于阳极和阴极之间离子(如锂离子)的输送。电解质可以是非导电性的,以防止阳极和阴极之间短路。

[0136] 电解质可包含一种或多种提供离子传导性的离子电解质盐和一种或多种液体电解质溶剂、凝胶聚合物材料或聚合物材料。合适的不含水电解质可包括包含一种或多种选自如下材料的有机电解质:液体电解质、凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质。用于锂电池的不含水电解质的实例由Dorniney in *Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives*,第4章,第137-165页,Elsevier,Amsterdam(1994)描述。凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质的实例由Alamgir等人在*Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives*,第3章,第93-136页,Elsevier,Amsterdam(1994)描述。可用于此处所述电池的不均匀电解质组合物描述在Mikhaylik等人在2007年12月4日提交的,名称为“Separation of Electrolytes”,以国际公开号W02008/070059出版的国际专利申请序列号PCT/US2007/024805中。

[0137] 有用的不含水的液体电解质溶剂的实例包括但不限于不含水的有机溶剂,如N-甲基乙酰胺、乙腈、缩醛、缩酮、酯、碳酸酯、砜、亚硫酸酯、环丁砜、脂族醚、环醚、甘醇二甲醚、聚醚、磷酸酯、硅氧烷、二氧戊环、N-烷基吡咯烷酮,上述物质的取代形式,及其共混物。上述物质的氟化衍生物也可用作液体电解质溶剂。

[0138] 在某些情况下,可将含水溶剂用作于锂电池的电解质。含水溶剂可包括水,其可含有其它组分如离子盐。在某些实施方案中,电解质可包括诸如氢氧化锂的物质,或使电解质为碱性的其它物质,以降低电解质中氢离子的浓度。

[0139] 也可将液体电解质溶剂用作于凝胶聚合物电解质,即包含一种或多种形成半固体网的电解质的增塑剂。有用的凝胶聚合物电解质的实例包括但不限于包含一种或多种选自如下的聚合物的那些:聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化膜(NAFION树脂)、聚二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网状结构,以及前述物质的共混物、和任选一种或多种塑化剂。在某些实施方案中,凝胶聚合物电解质包含10-20体积%,20-40体积%,60-70体积%,70-80体积%,80-90体积%或90-95体积%不均匀电解质。

[0140] 在某些实施方案中,可使用一种或多种固体聚合物以形成电解质。可用的固体聚合物电解质的实例包括但不限于包含一种或多种选自如下聚合物的那些:聚醚、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚酰亚胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网状结构,以及前述物质的共混物。

[0141] 除了电解质溶剂、胶凝剂以及本领域已知的用于形成电解质的聚合物之外,电解质可进一步包含本领域也已知的一种或多种离子电解质盐,以增加离子传导性。

[0142] 用于本发明电解质的离子电解质盐的实例包括但不限于LiSCN、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(Ph)<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。可使用的其它电解质盐包括多硫化锂(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>),以及有机离子多硫化物的锂盐(LiS<sub>x</sub>R)<sub>n</sub>(其中x为1-20的整数,n为1-3的整数,且R为有机基团),以及Lee等人的美国专利号5,538,812中公开的那些。

[0143] 在某些实施方案中,电化学电池可进一步包含插在阴极和阳极之间的隔离器。隔离器可为不导电的固体或绝缘材料,其使阳极和阴极相互隔离或绝缘以防止短路,且其允许阳极和阴极之间离子的输送。

[0144] 隔离器或固体或凝胶电解质可具有任何合适的厚度。例如,隔离器或电解质可具有的厚度为约2-100微米(如约5-50微米,约2-10微米,约5-25微米或约10-25微米)。在某些情况下,面对电解质的阳极的最外层表面与面对电解质的阴极的最外层表面之间的距离具有该厚度。

[0145] 隔离器的孔可部分或基本用电质填充。可提供隔离器作为在电池制造期间插入阳极和阴极之间的多孔自支撑膜。或者,可直接将多孔的隔离器层施加至一个电极的表面上,这如Carlson等人在PCT公开号WO 99/33125以及Bagley等人在美国专利号5,194,341中所述。在某些实施方案中,隔离器通过使用此处所述的剥离层而形成。

[0146] 各种隔离器材料是本领域已知的。合适的固体多孔隔离器材料的实例包括但不限于聚烯烃,如聚乙烯和聚丙烯,玻璃纤维过滤纸和陶瓷材料。适用于本发明的隔离器和隔离器材料的其它实例为包含多微孔的干凝胶层,如多微孔的假-勃姆石层的那些,其可作为自支撑膜或通过直接涂覆施加在一个电极上而提供,如描述在共同受让人Carlson等人的美国专利号6,153,337和6,306,545中。除了其电解质功能之外,固体电解质和凝胶电解质也可用作隔离器。

[0147] 该公开内容的附图仅为示意性的且图示了明显扁平的电池排列排列。应理解的是,使用本发明原则,任何电化学电池排列可以构造为任何结构。例如,参考图1A和2B,电极12可在与元件26和28图示一侧的相反侧上用一组相似或相同的元件26和/或28覆盖。在该排列中,经过电极12建立了具有镜面的明显镜像的结构。这例如为“卷形”电池构造的情况,其中电极12的层在各侧由结构26和/或28(或在本文其它附图图示的交替排列的层结构中)包围。在阳极的各保护结构的外侧上提供电解质,且与电解质相反处提供相反电极(如在电极12为阴极的情况下阳极)。在卷形排列或包括具有交替的阳极和阴极功能的多层的其它排列中,该结构包括阳极、电解质、阴极、电解质、阳极等,其中各阳极可包括如本公开内容的任何部分所述或更详细地在如下所述的阳极稳定结构:Affinito等人在2006年4月06日提交的,名称为“Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells,including Rechargeable Lithium Batteries”,以美国公开号2007/0224502出版的美国专利申请号1 1/400,025,将其通过引用完全引入。当然,在这种组合件的外边界处,将存在“末端”阳极或阴极。使这种层状或卷形结构相互连接的电路是本领域熟知的。

[0148] 以下实施例意欲阐述本发明的某些实施方案,但不构成限制且未列举出本发明的全部范围。使用以下实施例中所述的下列: Celvol 425(聚乙烯醇,96.0%水解),来自Celanese Corporation; Celvol 325,来自Celanese Corporation。

#### [0149] 实施例1

[0150] 该实施例描述了一种形成剥离层的方法和一种使用该剥离层制备电化学电池的阳极的方法。

[0151] 在配有机机械搅拌器、冷凝器和温度计的5L的3颈烧瓶中,加入28.3重量%异丙醇(IPA)并在室温下搅拌。向其中加入5.5重量% Celvol 425(来自Celanese Corp.)聚乙烯醇(PVOH)并持续搅拌。向此悬浮液中加入66.2重量%蒸馏水。将所得悬浮液加热至65℃-75℃的温度直至所有PVOH粒料完全溶解。将悬浮液在该温度下额外持续搅拌一小时。然后使搅拌溶液缓慢冷却至室温。一旦冷却,测试PVOH制剂的固体百分数、密度和粘度。然后将冷却的PVOH制剂过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。在Liberty涂布机上将所得混合物涂覆至用作载体基底的76微米厚的PET膜上。网速度(web speed)、泵速度和加热温度分别为4ft/min、20ft/min和70-114℃。在此温度下,溶剂从剥离层中蒸发。

[0152] 在涂覆之后,PVOH剥离层可容易地从PET基底上剥离而没有破裂。剥离的PVOH层的厚度为3微米。

[0153] 为制备阳极,在100ft的PET载体基底样品的表面上形成2微米厚的PVOH剥离层。集电器通过在剥离层上在Alamo机器中真空沉积铜和钛而形成。然后将锂金属层沉积在集电器的顶部。集电器和锂金属层的合并厚度为~25微米。将金属化阳极剥离系统从PET载体基底上无破裂地剥离,其中剥离层保留在铜集电器上。所得结构可在Li/S或其他电池中用作阳极。

[0154] 该实施例阐述了一种通过使用上述方法在位于载体基底上的剥离层上沉积集电器和电活化材料层而制备电化学电池的阳极的方法。通过将96%水解的PVOH聚合物溶解在醇/水溶液中,然后缓慢加热直至65℃-75℃而形成剥离层,产生具有较高的对铜集电器粘合亲和力和较低的对PET载体基底粘合亲和力的层。这样,剥离层与电极组合件一起可容易

地从PET基底上剥离而没有机械破碎。

[0155] 对比例1

[0156] 在配有磁力搅拌条的5L烧瓶中,加入96.5重量%蒸馏水并在室温下搅拌。将溶液加热至70℃-75℃的温度。在该温度下,将所有3.5重量%PVOH(Celvol 325,来自Celanese Corp.)迅速立刻加入,并将所得悬浮液持续搅拌并加热直至达到95℃的温度。使搅拌溶液缓慢冷却至室温。在冷却后,将96.5重量%去离子水中的3.5重量%PVOH溶液在丝网涂布机(web coater)上涂覆在用作载体基底的76微米厚的PET膜上。涂覆过程中的网速度、泵速度和加热区温度分别为4ft/min、16ft/min和70-114℃。在此温度下,溶剂从剥离层中蒸发。

[0157] 在干燥之后,所得PVOH膜对PET载体基底具有强粘合力并且在剥离过程中易破裂。在PVOH膜上沉积铜和钛层,然后沉积锂金属层(如实施例1)之后,阳极剥离系统由于PVOH和PET之间的高粘合力不能剥离。

[0158] 该对比例阐述了形成剥离层的某些方法不能产生可用于制备电化学电池阳极的适当剥离层。在该实施例中,通过将96%水解的PVOH聚合物溶解在水溶液中,然后加热直至95℃而形成剥离层,该剥离层导致具有较高的对铜集电器粘合亲和力和较高的对PET载体基底粘合亲和力的层。这样,剥离层不能在无机械粉碎的情况下从PET基底上剥离。

[0159] 实施例2

[0160] 该实施例描述了一种形成剥离层的方法和一种使用该剥离层制备电化学电池的阳极的方法。

[0161] 在配有机械搅拌器、冷凝器和温度计的5L的3颈烧瓶中,加入27.7重量%异丙醇(IPA)并在室温下搅拌。向其中加入7.5重量% Celvol 310(来自Celanese Corp.)聚乙烯醇(PVOH)并持续搅拌。向此悬浮液中加入64.8重量%蒸馏水。将所得悬浮液加热至65℃-75℃的温度直至所有PVOH粒料完全溶解。将悬浮液在该温度下额外持续搅拌一小时。然后使搅拌溶液缓慢冷却至室温。一旦冷却,测试剥离制剂的固体百分数、密度和粘度。然后将冷却的制剂过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。在Liberty涂布机上将所得混合物涂覆至用作载体基底的76微米厚的PET膜上。涂覆过程中的网速度、泵速度和加热温度分别为4ft/min、23ft/min和70-114℃。在此温度下,溶剂从剥离层中蒸发。

[0162] 在涂覆之后,PVOH剥离层可容易地从PET基底上剥离而没有破裂。PVOH剥离层的厚度为3微米。

[0163] 为制备阳极,在100ft的PET载体基底样品的表面上形成2微米厚的PVOH剥离层。集电器通过在Alamo机器中在剥离层上真空沉积铜和钛而形成。然后将锂金属层沉积在集电器的顶部上。集电器和锂金属层的合并厚度为~25微米。将金属化阳极剥离系统从PET载体基底上剥离而无破裂,其中剥离层保留在铜集电器上。所得结构可在Li/S或其他电池中用作阳极。

[0164] 该实施例阐述了一种通过使用上述方法在位于载体基底上的剥离层上沉积集电器和电活化材料层而制备电化学电池的阳极的方法。通过将水解的PVOH聚合物溶解在醇/水溶液中,然后缓慢加热直至65℃-75℃而形成剥离层,该剥离层导致具有较高的对铜集电器粘合亲和力和较低的对PET载体基底粘合亲和力的层。这样,剥离层与电极组合件一起可容易地从PET基底上剥离而没有机械破碎。

[0165] 对比例2

[0166] 在配有磁力搅拌条的5L烧瓶中,加入93.5重量%蒸馏水并在室温下搅拌。将溶液加热至70℃-75℃的温度。在该温度下,将3.5重量%PVOH(Celvol 325,来自Celanese Corp.)缓慢加入。将该悬浮液加热直至90℃以溶解PVOH。然后在溶液中加入另外的3重量%PVOH(Celvol 325,来自Celanese Corp.)。在冷却后,将93.5重量%去离子水中的6.5重量%PVOH溶液在丝网涂布机上涂覆在用作载体基底的76微米厚的PET膜上。涂覆过程中的网速度、泵速度和加热区温度分别为4ft/min、16ft/min和70-114℃。在此温度下,溶剂从剥离层中蒸发。

[0167] 在干燥之后,所得PVOH膜对PET载体基底具有强粘合并且在剥离过程中易破裂。在PVOH膜上沉积铜和钛层,然后沉积锂金属层(如实施例1)之后,阳极剥离系统由于PVOH和PET之间的高粘合不能剥离。

[0168] 该对比比例阐述了形成剥离层的某些方法不能产生可用于制备电化学电池阳极的适当剥离层。在该实施例中,通过将水解的PVOH聚合物缓慢溶解在水溶液中,然后加热直至95℃而形成剥离层,该剥离层导致具有较高的对铜集电器粘合亲和力和较高的对PET载体基底粘合亲和力的层。这样,剥离层不能在无机械破碎的情况下从PET基底上剥离。

[0169] 实施例3

[0170] 该实施例描述了一种形成剥离层的方法和一种使用该剥离层制备电化学电池的阳极的方法。

[0171] 在配有机机械搅拌器和温度计的5L烧瓶中,加入74.8重量%蒸馏水并在室温下搅拌。向该溶液中加入6.5重量% Celvol 425PVOH(来自Celanese Corp.)并持续搅拌。将悬浮液加热至90-95℃的温度直至所有PVOH粒料完全溶解。将溶液在该温度下另外持续搅拌一小时。然后使搅拌溶液在搅拌下缓慢冷却至室温。在搅拌下向该悬浮液中缓慢加入18.7重量% IPA。然后将冷却的制剂过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。一旦冷却,测试PVOH溶液的固体百分数、密度和粘度。在Liberty涂布机上将所得混合物涂覆至76微米厚的PET膜上。涂覆过程中的网速度、泵速度和加热区温度分别为6ft/min、16ft/min和70-114℃。在此温度下,溶剂从剥离层中蒸发。

[0172] 在涂覆之后,PVOH剥离层可容易地从PET基底上剥离而没有破裂。剥离的PVOH层的厚度为2微米。

[0173] 为制备阳极,在100ft的PET载体基底样品的表面上形成2微米厚的PVOH剥离层。集电器通过在Alamo机器中在剥离层上真空沉积铜和钛而形成。然后将锂金属层沉积在集电器的顶部上。集电器和锂金属层的合并厚度为~25微米。将金属化阳极剥离系统从PET载体基底上剥离而无破裂,其中剥离层保留在铜集电器上。所得结构可在Li/S或其他电池中用作阳极。

[0174] 该实施例阐述了一种通过使用在位于载体基底上的剥离层上沉积集电器和电活化材料层而制备电化学电池的阳极的方法。通过将水解的PVOH聚合物溶解在水溶液中,随后加入醇溶液而形成剥离层,该剥离层导致具有较高的对铜集电器粘合亲和力和较低的对PET载体基底粘合亲和力的层。这样,剥离层与电极组合件一起可容易地从PET基底上剥离而没有机械破碎。

[0175] 实施例4

[0176] 该实施例描述了一种形成剥离层的方法和一种使用该剥离层制备电化学电池的

阳极的方法。

[0177] 在配有机械搅拌器和温度计的5L烧瓶中,加入72.2重量%蒸馏水并在室温下搅拌。向该溶液中加入9.8重量%PVOH并持续搅拌。将悬浮液加热至90-95℃的温度直至所有PVOH粒料完全溶解。将溶液在该温度下另外持续搅拌一小时。然后使搅拌溶液在搅拌下缓慢冷却至室温。在搅拌下向该悬浮液中缓慢加入18重量%IPA。然后将冷却的制剂过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。一旦冷却,测试PVOH溶液的固体百分数、密度和粘度。在Liberty涂布机上将所得混合物涂覆至用作载体衬底的76微米厚的PET膜上。涂覆过程中的网速度、泵速度和加热区温度分别为4ft/min、18ft/min和70-114℃。在此温度下,溶剂从剥离层中蒸发。

[0178] 在涂覆之后,PVOH剥离层可容易地从PET基底上剥离而没有破裂。剥离的PVOH层的厚度为2微米。

[0179] 为制备阳极,在100ft的PET载体基底样品的表面上形成2微米厚的PVOH剥离层。集电器通过在Alamo机器中在剥离层上真空沉积铜和钛而形成。然后将锂金属层沉积在集电器的顶部上。集电器和锂金属层的合并厚度为~25微米。将金属化阳极剥离系统从PET载体基底上剥离而无破裂,其中剥离层保留在铜集电器上。所得结构可在Li/S或其他电池中用作阳极。

[0180] 该实施例阐述了一种通过在位于载体基底上的剥离层上沉积集电器和电活化材料层而制备电化学电池的阳极的方法。通过将水解的PVOH聚合物溶解在水溶液中,随后在冷却的水溶液中加入醇溶液而形成剥离层,该剥离层导致具有较高的对铜集电器粘合亲和力和较低的对PET载体基底粘合亲和力的层。这样,剥离层与电极组合件一起可容易地从PET基底上剥离而没有机械破碎。

[0181] 实施例5

[0182] 该实施例描述了一种通过与各阳极部分相连的剥离层将两个阳极部分粘合在一起而形成类似于图2B中所示的电极组合件的方法。

[0183] 粘合促进剂制剂通过将0.1g PVOH(Celvol 425,来自Celanese Corp.)溶解在2.9g DMSO(二甲亚砜)和2g THF(四氢呋喃)的混合物中而制备。将粘合促进剂制剂(2重量%聚合物)的薄层涂覆在通过实施例1所述方法形成的第一阳极部分的剥离层上,所述第一阳极部分包括PVOH剥离层、铜集电器和锂金属层。用粘合促进剂制剂涂覆剥离层使用Mayer棒式涂布机(#2.5,ChemInstruments,Inc.)进行。

[0184] 在用粘合促进剂层涂覆第一阳极部分的剥离层之后,将基本类似于第一阳极部分的第二阳极部分与第一阳极部分上的粘合促进剂层相邻设置。将两个阳极部分在2kg/cm<sup>2</sup>的压力下层合在一起并保持3分钟。使涂层在室温下另外干燥5分钟以使粘合促进剂制剂中的溶剂蒸发。

[0185] 粘合促进剂的涂层与剥离层相容,并且不增加电极厚度。两个阳极部分的剥离层以及粘合促进剂涂层的总厚度为约5-6微米,这通过在Amray 1845扫描电子显微镜下观察横截面而测量。在涂覆之后,没有观察到锂金属层表面上有腐蚀、损伤或反应。

[0186] 所得阳极组合件用于Li/S电池。

[0187] 该实施例阐述了一种通过使用粘合促进剂制剂将两个阳极部分粘合在一起而制备电化学电池的阳极组合件的方法,这有利于与各阳极部分相连的剥离层之间的粘合。粘

合促进剂促进了PVOH剥离层之间的强粘合,有利的是,粘合促进剂对阳极部分的各种层(例如铜集电器和锂金属层)呈化学惰性,可容易地涂覆,在涂覆和施加力时不会机械破碎,可形成薄层,并且不会显著增加阳极厚度。

[0188] 对比例3

[0189] 在配有机机械搅拌器、冷凝器和温度计的5L的3颈烧瓶中加入丙酮(85重量%),将其在室温下搅拌。向该溶液中加入15重量%Hardman环氧树脂(Harcros Chemicals Inc.)并持续搅拌。在配有搅拌器、冷凝器和温度计的第二个5L的3颈烧瓶中加入丙酮(85重量%),将其在室温下搅拌。向该第二个烧瓶中加入15重量%Hardman胺硬化剂(Harcros Chemicals Inc.)并持续搅拌。将这两个烧瓶中的内容物加在一起形成混合物。在将所得混合物搅拌一小时之后,测试所得混合物的固体百分数、密度和粘度。然后将所得混合物过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。将含有树脂和硬化剂的所得混合物用作粘合促进剂并涂覆在通过实施例1中所述方法形成的第一和第二阳极部分的剥离层上。用粘合促进剂制剂涂覆剥离层使用Mayer棒式涂布机(#2.5, ChemInstruments, Inc.)进行。在各涂覆之后,没有观察到锂金属层表面上有腐蚀、损伤或反应。

[0190] 在用粘合促进剂涂覆剥离层之后,将第一和第二阳极部分相互相邻设置。将两个阳极部分在 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下层合在一起并保持3分钟。粘合促进剂涂层的总厚度单独为约10微米,这通过在Amray 1845扫描电子显微镜下观察横截面而测量。

[0191] 实施例6

[0192] 该实施例描述了一种通过与各阳极部分相连的剥离层将两个阳极部分粘合在一起而形成类似于图2B中所示的电极组合件的方法。

[0193] 粘合促进剂制剂通过将0.1g EVAL聚合物(乙烯(27%)-乙烯醇共聚物)(EVAL Americas)溶解在2.9g DMSO(二甲亚砜)和2g THF(四氢呋喃)的混合物中而制备。将粘合促进剂制剂(2重量%聚合物)的薄层涂覆在通过实施例1所述方法形成的第一阳极部分的剥离层上,所述第一阳极部分包括PVOH剥离层、铜集电器和锂金属层。用粘合促进剂制剂涂覆剥离层使用Mayer棒式涂布机(#2.5, ChemInstruments, Inc.)进行。

[0194] 在用粘合促进剂层涂覆第一阳极部分的剥离层之后,将基本类似于第一阳极部分的第二阳极部分与第一阳极部分上的粘合促进剂层相邻设置。将两个阳极部分在 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下层合在一起并保持3分钟。使涂层在室温下另外干燥5分钟以使粘合促进剂制剂中的溶剂蒸发。

[0195] 粘合促进剂的涂层与剥离层相容,并且不增加电极厚度。两个阳极部分的剥离层以及粘合促进剂涂层的总厚度为约5-6微米,这通过在Amray 1845扫描电子显微镜下观察横截面而测量。在涂覆之后,没有观察到锂金属层表面上有腐蚀、损伤或反应。

[0196] 所得阳极组合件用于Li/S电池。

[0197] 该实施例阐述了一种通过使用粘合促进剂制剂将两个阳极部分粘合在一起而制备电化学电池的阳极组合件的方法,这有利于与各阳极部分相连的剥离层之间的粘合。粘合促进剂促进了PVOH剥离层之间的强粘合,有利的是,粘合促进剂对阳极部分的各种层(如铜集电器和锂金属层)呈化学惰性,可容易地涂覆,在涂覆和施加力时不会机械破碎,可形成薄层,并且不会显著增加阳极厚度。

[0198] 对比例4

[0199] 在配有机械搅拌器、冷凝器和温度计的5L的3颈烧瓶中加入二乙醚(40重量%), 将其在室温下搅拌。向该溶液中加入20重量%导电环氧树脂CW2400 (Chemtronics Inc.) 并持续搅拌。向该悬浮液中加入40重量%蒸馏水。在配有搅拌器、冷凝器和温度计的第二个5L的3颈烧瓶中加入二乙醚(40重量%), 将其在室温下搅拌。向该第二个烧瓶中加入20重量%导电环氧硬化剂CW2400 (Chemtronics Inc.) 并持续搅拌。向该悬浮液中加入40重量%蒸馏水。将这两个烧瓶中的内容物加在一起形成混合物。在将所得混合物搅拌一小时之后, 测试所得混合物的固体百分数、密度和粘度。然后将所得混合物过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。将含有树脂和硬化剂的所得混合物用作粘合促进剂并涂覆在通过实施例1中所述方法形成的第一和第二阳极部分的剥离层上。然而, 在涂覆之后阳极部分上发现有气泡, 这表明所得粘合促进剂混合物与金属锂发生了化学反应。

[0200] 对比例5

[0201] 在配有机械搅拌器、冷凝器和温度计的5L的3颈烧瓶中加入丙酮(80.75重量%), 将其在室温下搅拌。向该溶液中加入15重量%Hardman环氧树脂 (Harcros Chemicals Inc.) 并持续搅拌。向该悬浮液中加入4.25%蒸馏水。在配有搅拌器、冷凝器和温度计的第二个5L的3颈烧瓶中加入丙酮(80.75重量%), 将其在室温下搅拌。向该第二个烧瓶中加入15重量%Hardman胺硬化剂 (Harcros Chemicals Inc.) 并持续搅拌。向该悬浮液中加入4.25%蒸馏水。将这两个烧瓶中的内容物加在一起形成混合物。在将所得混合物搅拌一小时之后, 测试所得混合物的固体百分数、密度和粘度。然后将所得混合物过滤到第二容器中以除去任何颗粒污染物。将含有树脂和硬化剂的所得混合物用作粘合促进剂并涂覆在通过实施例1中所述方法形成的第一和第二阳极部分的剥离层上。用粘合促进剂制剂涂覆剥离层通过喷嘴喷雾溶液进行。在各涂覆之后, 没有观察到锂金属层表面上有腐蚀、损伤或反应。

[0202] 在用粘合促进剂层涂覆第一阳极部分的剥离层之后, 将基本类似于第一阳极部分的第二阳极部分与第一阳极部分上的粘合促进剂层相邻设置。将两个阳极部分在 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下层合在一起并保持3分钟。粘合促进剂涂层的总厚度单独为约10微米, 这通过在Amray 1845扫描电子显微镜下观察横截面而测量。

[0203] 实施例7

[0204] 该实施例描述了一种通过与各阳极部分相连的剥离层将两个阳极部分粘合在一起而形成类似于图2B中所示的电极组合件的方法。

[0205] 粘合促进剂制剂通过将1.0g DMSO (二甲亚砜) 和4.0g THF (四氢呋喃) 混合而制备。将不包括任何聚合物的该粘合促进剂制剂涂覆在通过实施例1所述方法形成的第一阳极部分的剥离层上, 所述第一阳极部分包括PVOH剥离层、铜集电器和锂金属层。用粘合促进剂制剂涂覆剥离层使用Mayer棒式涂布机 (#2.5, ChemInstruments, Inc.) 进行。

[0206] 在用粘合促进剂层涂覆第一阳极部分的剥离层之后, 将基本类似于第一阳极部分的第二阳极部分与第一阳极部分上的粘合促进剂层相邻设置。将两个阳极部分在 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下层合在一起并保持3分钟。使涂层在室温下额外干燥5分钟以使粘合促进剂制剂中的溶剂蒸发。

[0207] 粘合促进剂涂层使得将剥离层与两个阳极部分粘合而不增加电极厚度。两个阳极部分的剥离层以及粘合促进剂涂层的总厚度为约5-6微米, 这通过在Amray 1845扫描电子

显微镜下观察横截面而测量。在涂覆之后,没有观察到锂金属层表面上有腐蚀、损伤或反应。

[0208] 所得阳极组合件用于Li/S电池。

[0209] 该实施例阐述了一种通过使用粘合促进剂制剂将两个阳极部分粘合在一起而制备电化学电池的阳极组合件的方法,这有利于与各阳极部分相连的剥离层之间的粘合。粘合促进剂促进了PVOH剥离层之间的强粘合,有利的是,粘合促进剂对阳极部分的各层(如铜集电器和锂金属层)呈化学惰性,可容易地涂覆,在涂覆和施加力时不会机械破碎,可形成薄层,并且不会显著增加阳极厚度。

[0210] 实施例8

[0211] 该实施例描述了一种通过与各阳极部分相连的剥离层将两个阳极部分粘合在一起而形成类似于图2B中所示的电极组合件的方法。该实施例还显示了,所得电极组合件与包含二甲氧基乙烷和1,3-二氧戊环的电解质相容。

[0212] 粘合促进剂制剂通过将0.5g DMSO(二甲亚砜)和4.0g THF(四氢呋喃)混合而制备。将不包括任何聚合物的该粘合促进剂制剂涂覆在通过实施例1所述方法形成的第一阳极部分的剥离层上,所述第一阳极部分包括PVOH剥离层、铜集电器和锂金属层。用粘合促进剂制剂涂覆剥离层使用Mayer棒式涂布机(#2.5, ChemInstruments, Inc.)进行。

[0213] 在用粘合促进剂层涂覆第一阳极部分的剥离层之后,将基本类似于第一阳极部分的第二阳极部分与第一阳极部分上的粘合促进剂层相邻设置。将两个阳极部分在 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下层合在一起并保持3分钟。使涂层在室温下额外干燥5分钟以使粘合促进剂制剂中的溶剂蒸发。

[0214] 粘合促进剂涂层使得将剥离层与两个阳极部分粘合而不增加电极厚度。两个阳极部分的剥离层以及粘合促进剂涂层的总厚度为约5-6微米,这通过在Amray 1845扫描电子显微镜下观察横截面而测量。在涂覆之后,没有观察到锂金属层表面上有腐蚀、损坏或反应。

[0215] 将所得阳极组合件切割成 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的片并浸泡在10mL电解质中,该电解质包括8%LiTFSI、4%LiNO<sub>3</sub>、44%二甲氧基乙烷和44%1,3-二氧戊环。经过7天监测所述片与电解质的反应性。在加入所述片时,电解质清澈无色。在第7天,电解质仍然清澈无色,并且电极组合件的片保持完整。使用粘合促进剂层合在一起的两个阳极部分不能被拉开。

[0216] 该实施例阐述了一种通过使用粘合促进剂制剂将两个阳极部分粘合在一起而制备电化学电池的阳极组合件的方法,这有利于与各阳极部分相连的剥离层之间的粘合。该实施例还显示两个阳极部分在层合并在电解质中浸泡7天之后没有剥离,并且电解质没有阳极部分的两个剥离层之间穿透。

[0217] 尽管这里已经描述和图示了本发明的几个实施方案,但是本领域技术人员将容易预见用于执行这里描述的功能和/或获得这里描述的结构和/或这里描述的一个或者多个优点的各种其它手段和/或结构,并且每个这样的变化和/或修改都视为在本发明的范围内。更一般而言,本领域技术人员将容易认识到这里描述的所有参数、尺度、材料和配置旨在举例说明,并且实际参数、尺度、材料和/或配置将依赖于对本发明的教导进行运用的具体应用。本领域技术人员将认识或者能够确定仅使用常规实验即可获得与这里描述的本发明具体实施方案等效的具体实施方案。因此应该理解,仅作为例子呈现前述实施方案,并

且在所附实施方案及其等效的范围内可以用具体描述和要求保护的方式之外的方式实施本发明。本发明涉及这里描述的各单独特征、系统、产品、材料、工具包和/或方法。此外,两种或者更多这样的特征、系统、产品、材料、工具包和/或方法如果并非互不一致,则它们的组合包含于本发明的范围内。

[0218] 如这里限定和使用的定义都应当理解为支配词典定义、在援引文献中的定义和/或被定义术语的普通含义。除非有相反指明,无数量词限定的名称如在说明书中和在权利要求书中使用时应当理解为意指“至少一个/一种”。

[0219] 措词“和/或”如在说明书中和在权利要求书中使用的那样应当理解为意指这样联合的元素中的“任一个或者两个”,即在一些情况下共同存在而在其它情况下分开存在的元素。

[0220] 用“和/或”列举的多个元素应当以相同方式来理解,即这样联合的元素中的“一个或者更多个”。除了由措词“和/或”具体标识的元素之外的其它元素无论与具体标识的那些元素相关还是无关都可以可选地存在。因此,作为非限制性的例子,“A和/或B”这个引用在与开放式语言如“包括”结合使用时,可以在一个实施方案中仅指代A(任选地包括除B之外的元素),在另一实施方案中仅指代B(任选地包括除A之外的元素),在又一实施方案中指代A和B(任选地包括其它元素)等等。

[0221] 如在说明书中和在权利要求书中使用的那样,“或者”应当理解为具有与上文定义“和/或”相同的含义。例如,当分离列表中的项目时,“或者”或“和/或”应当理解为包含式的,即包括多个元素或者元素列表中的至少一个和多个元素,并且任选地包括附加的未列举元素。只有比如“.....中的仅一个”或者“.....中的恰好一个”或者在使用于权利要求书中时“由.....构成”这样的有相反指明的用语将指代包括多个元素或者元素列表中的恰好一个元素。一般而言,如这里使用的用语“或者”在前文有排他性的用语如“任一个”、“.....之一”、“.....中的仅一个”或者“.....中的恰好一个”时应当仅解释为表示排他性的选择(即“一个或者另一个但不是二者”)。“实质上(基本上)由.....构成”在使用于权利要求书中时应当具有如它在专利法领域中使用的普通含义。

[0222] 如在说明书中和在权利要求书中使用的那样,短语“至少一个”在提及一个或者多个元素的列表时应当理解为意味着从元素列表中的任何一个或者多个元素中选择的至少一个元素,但是并非必然地包括在元素列表中具体列举的所有每个元素中的至少一个元素,也不排除元素列表中的元素的任何组合。这个定义也允许除了在短语“至少一个”所提及的元素列表内具体标识的元素之外的元素,无论与具体标识的那些元素相关还是无关,都可以可选地存在。因此,作为非限制性的例子,“A和B中的至少一个”(或者等效地“A或B中的至少一个”或者等效地“A和/或B中的至少一个”)可以在一个实施方案中指代至少一个任选地包括多个A而不包括B(并且任选地包括除B之外的元素),在另一实施方案中指代至少一个任选地包括多个B而不包括A(并且任选地包括除A之外的元素),在又一实施方案中指代至少一个任选地包括多个A以及至少一个任选地包括多个B(并且可选地包括其它元素)等等。

[0223] 也应当理解,除非有相反指明,在这里要求保护的包括多个步骤或者动作的任何方法中,该方法的步骤或者动作的顺序并非必然地限于该方法的步骤或者动作的记载顺序。

[0224] 在权利要求书中以及在以上说明书中,诸如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“保持”、“含”等所有过渡短语将理解为开放式,即意指包括但不限于。只有过渡短语“由……组成,和“实质上(基本上)由……组成,才应当分别是封闭式或者半封闭式过渡短语,如在UnitedStates Patent Office Manual of Patent Examining Procedures (美国专利局专利审查程序指南)第2111.03节中阐明的那样。

[0225] 本发明还涉及以下实施方案:

[0226] 1.一种电极,包括:

[0227] 集电器;

[0228] 电活性材料层;和

[0229] 剥离层,其中所述集电器设置在所述电活性层和所述剥离层之间。

[0230] 2.根据实施方案1的电极,其中所述集电器邻近所述剥离层设置,并且所述电活性材料层邻近所述集电器设置。

[0231] 3.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层包含聚合物材料。

[0232] 4.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层包含具有羟基官能团的聚合物材料。

[0233] 5.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层包含聚(乙烯醇)。

[0234] 6.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层的厚度为约10微米或更小。

[0235] 7.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层的厚度为约3微米或更小。

[0236] 8.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层是水溶性的。

[0237] 9.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层包含表面活性剂。

[0238] 10.根据实施方案1的电极,其中所述剥离层的至少80重量%为非UV可固化材料。

[0239] 11.根据实施方案1的电极,其中所述集电器的厚度为约12微米或更小。

[0240] 12.根据实施方案1的电极,其中所述集电器为金属层。

[0241] 13.根据实施方案1的电极,其中所述集电器为非电化学活性的。

[0242] 14.根据实施方案1的电极,其中所述集电器包含电化学活性材料。

[0243] 15.根据实施方案1的电极,其中所述电活性材料层包含锂。

[0244] 16.根据实施方案1的电极,其中所述电活性材料层包含锂金属。

[0245] 17.根据实施方案1的电极,其中所述电活性材料层包含硫。

[0246] 18.根据实施方案1的电极,其中所述电活性材料层的厚度为大于约15微米。

[0247] 19.根据实施方案1的电极,还包含一个或更多个邻近所述电活性材料层的阳极保护层。

[0248] 20.一种电极,包括:

[0249] 第一电活性材料层;

[0250] 第一集电器,其邻近所述第一电活性层;

[0251] 第一剥离层,其邻近所述第一集电器;

[0252] 第二集电器,其邻近所述第一剥离层;和

[0253] 第二电活性材料层,其邻近所述第二集电器。

[0254] 21.根据实施方案20的电极,还包括设置在所述第一剥离层和第二集电器之间的第二剥离层。

[0255] 22.根据实施方案21的电极,还包括设置在所述第一和第二集电器之间的粘合促

进剂。

[0256] 23. 根据实施方案21的电极,还包括设置在所述第一和第二剥离层之间的粘合促进剂。

[0257] 24. 根据实施方案21的电极,还包括散布在所述第一和/或第二剥离层中的粘合促进剂。

[0258] 25. 根据实施方案20的电极,其中所述电活性材料层包含锂金属。

[0259] 26. 一种包含实施方案20的电极作为阳极的电化学电池,其还包含阴极,所述阴极包含硫作为活性阴极材料。

[0260] 27. 根据实施方案20的电极,其中所述第一剥离层的厚度为约10微米或更小。

[0261] 28. 根据实施方案20的电极,其中所述第一剥离层包含聚合物材料。

[0262] 29. 根据实施方案20的电极,其中所述第一剥离层包含聚(乙烯醇)。

[0263] 30. 一种制造至少包含集电器和电活性材料的电极的方法,包括:

[0264] 将剥离层设置在载体基底的表面上;

[0265] 将集电器设置在所述剥离层的表面上;

[0266] 将电活性材料层设置为邻近所述集电器层;和

[0267] 从所述载体基底剥离所述电极。

[0268] 31. 根据实施方案30的方法,其中所述载体基底包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0269] 32. 根据实施方案30的方法,其中所述载体基底的厚度为约50微米或更大。

[0270] 33. 根据实施方案30的方法,其中所述载体基底的厚度为约20微米或更大。

[0271] 34. 根据实施方案30的方法,其中所述剥离层对所述载体基底的粘附亲合力高于对所述集电器的粘附亲合力,以使得在从所述载体基底上剥离所述电极时所述剥离层粘附在所述载体基底上。

[0272] 35. 根据实施方案30的方法,其中所述剥离层对所述集电器的粘附亲合力高于对所述载体基底的粘附亲合力,以使得在从所述载体基底上剥离所述电极时所述剥离层粘附在所述集电器上。

[0273] 36. 根据实施方案30的方法,其中所述剥离层的厚度为约10微米或更小。

[0274] 37. 根据实施方案30的方法,其中所述第一剥离层包含聚合物材料。

[0275] 38. 根据实施方案30的方法,其中所述第一剥离层包含聚(乙烯醇)。

[0276] 39. 根据实施方案30的方法,还包括在剥离步骤之后将粘合促进剂施加至邻近所述剥离层。

[0277] 40. 一种制品,包括:

[0278] 电活性材料层;

[0279] 集电器,其邻近所述电活性层;

[0280] 剥离层,其与所述集电器接触;和

[0281] 与所述剥离层接触的载体基底,其厚度大于或等于所述剥离层的厚度,其中所述载体基底可通过所述剥离层从所述集电器剥离。

[0282] 41. 根据实施方案40的制品,其中所述剥离层对所述集电器的粘附亲合力高于对所述载体基底的粘附亲合力。

[0283] 42. 根据实施方案40的制品,其中所述剥离层对所述载体基底的粘附亲合力高于

对所述集电器的粘附亲合力。

[0284] 43. 根据实施方案40的制品,其中所述剥离层的厚度为约10微米或更小。

[0285] 44. 根据实施方案40的制品,其中所述第一剥离层包含聚合物材料。

[0286] 45. 根据实施方案40的制品,其中所述第一剥离层包含聚(乙烯醇)。

[0287] 46. 一种包含实施方案40的制品的气密和防潮的封装。

[0288] 47. 一种方法,包括:

[0289] 提供包含第一电活性材料层、第一集电器和第一剥离层的第一电极部分;

[0290] 提供包含第二电活性材料层、第二集电器和第二剥离层的第二电极部分;和

[0291] 将所述第一和第二电极部分层合,以形成其中所述第一和第二剥离层相互面对的组套件。

[0292] 48. 根据实施方案47的方法,还包括在所述层合步骤之前将粘合促进剂设置为邻近所述第一和第二剥离层的至少之一。

[0293] 49. 根据实施方案48的方法,其中所述粘合促进剂为厚度为0.01-3微米的层的形式。

[0294] 50. 根据实施方案48的方法,包括将至少部分所述粘合促进剂散布在所述第一和第二剥离层的至少之一中。

[0295] 51. 根据实施方案48的方法,包括将显著部分的所述粘合促进剂散布在所述第一和第二剥离层的至少之一中,以使所述粘合促进剂不形成在所述第一和第二剥离层之间的单独的层。

[0296] 52. 根据实施方案48的方法,其中所述粘合促进剂包含溶剂和聚合物。

[0297] 53. 根据实施方案48的方法,其中所述第一和第二剥离层包含具有侧羟基的聚合物,且所述粘合促进剂包含含亚砷的溶剂。

[0298] 54. 根据实施方案48的方法,其中所述第一和第二剥离层包含具有侧羟基的聚合物,且所述粘合促进剂包含含亚砷的溶剂和具有侧羟基的聚合物。

[0299] 55. 根据实施方案48的方法,其中所述粘合促进剂包含溶剂但不包含聚合物。

[0300] 56. 根据实施方案47的方法,其中将所述第一集电器设置在所述第一电活性层和所述第一剥离层之间。

[0301] 57. 根据实施方案47的方法,其中将所述第二集电器设置在所述第二电活性层和所述第二剥离层之间。

[0302] 58. 根据实施方案47的方法,其中所述第一和第二剥离层中的至少之一包含聚合物。

[0303] 59. 根据实施方案47的方法,其中所述层合步骤包括将溶剂施加至所述第一剥离层的表面和使至少部分所述第一剥离层溶剂化,然后使所述第一和第二剥离层合在一起。

[0304] 60. 根据实施方案47的方法,其中所述层合步骤包括将溶剂施加至所述第一剥离层的表面,然后使所述第一和第二剥离层合在一起。

[0305] 61. 根据实施方案47的方法,其中所述层合步骤包括活化所述第一和/或第二剥离层的表面以促进相互粘合。

[0306] 62. 根据实施方案47的方法,其中将所述剥离层设置在所述载体基底的表面上包括以下步骤:

- [0307] 将聚合物材料和含醇的溶剂的混合物加热至小于约90℃的温度；
- [0308] 用所述混合物涂覆所述载体基底的所述表面；和
- [0309] 从所述混合物中除去至少部分所述溶剂。
- [0310] 63. 一种电化学电池，包括：
- [0311] 阳极；
- [0312] 电解质；
- [0313] 阴极；和
- [0314] 剥离层，所述剥离层对所述电化学电池的至少一个元件的粘附亲合力大于其对基底的粘附亲合力，且基本不为所述电化学电池提供电化学的、结构的或活化的特征，其中所述电化学电池的至少一部分在所述基底上制造。

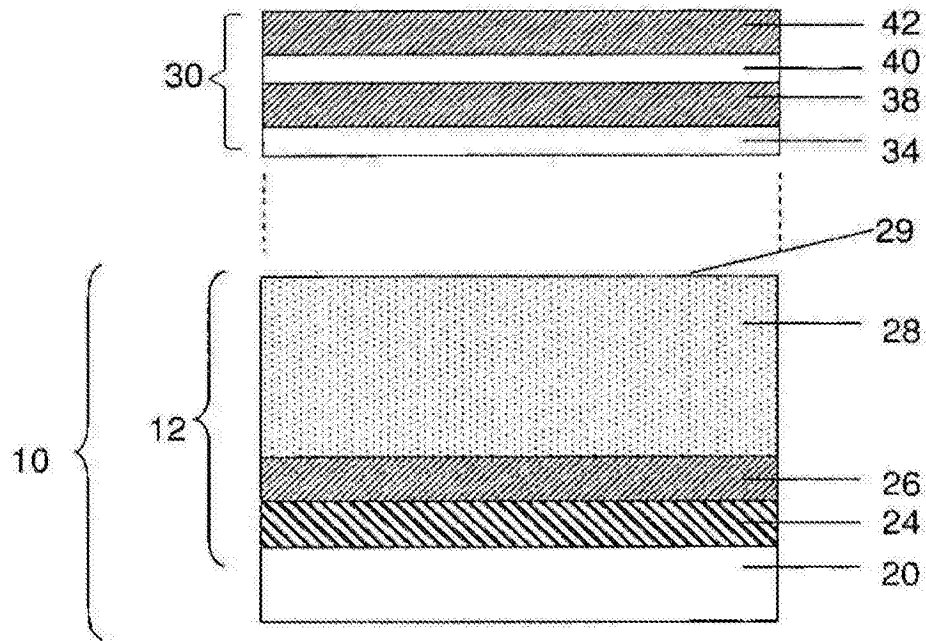


图1A

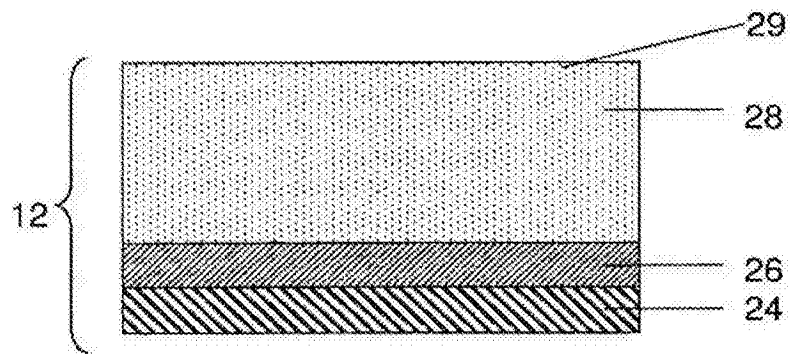


图1B

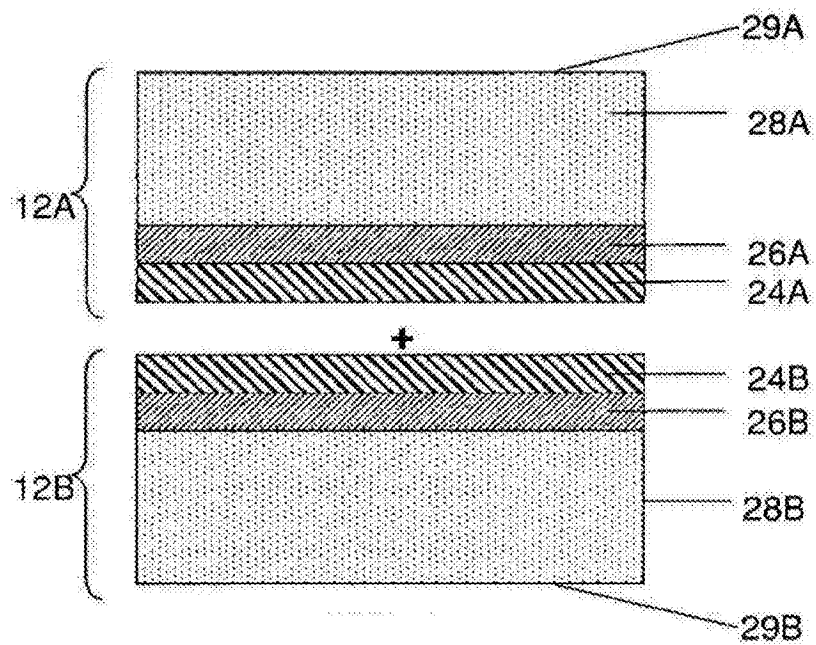


图2A

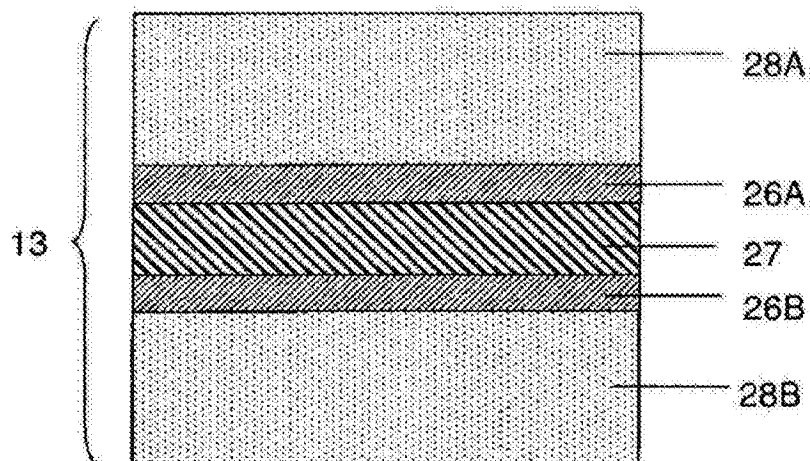


图 2B