



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106256034 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201580023181.2

(22)申请日 2015.04.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106256034 A

(43)申请公布日 2016.12.21

(30)优先权数据

61/987,271 2014.05.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/059479 2015.04.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/166030 EN 2015.11.05

(73)专利权人 锡安能量公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 R·施密特 H·施奈德

K·莱特纳 J·库利施

T·E·凯利 S·伯恩赛德-朱伯特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102971885 A,2013.03.13,

CN 102197519 A,2011.09.21,

US 2013126803 A1,2013.05.23,

CN 1684289 A,2005.10.19,

审查员 张闵

权利要求书1页 说明书16页 附图6页

(54)发明名称

电极制造方法及相关制品

(57)摘要

一般性地描述了硫基电极和相关体系及其制造方法。某些实施方案涉及具有光滑外表面的硫基电极。根据一些实施方案,在制造过程期间可将相对大的力施加于制备硫基电极的组合物。在一些这类实施方案中,甚至在相对大的力施加于它们以后,组合物可保持相对高孔隙率。还描述了在电极制造过程期间使用液体的方法。

1. 一种制备电极的方法,其包括:
将至少 $590\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于包含颗粒导电材料、电极活性材料、粘合剂和液体润湿剂的组合物以形成电极。
2. 根据权利要求1的方法,其中在压力施加于组合物以后,电极具有至少40%的孔隙率。
3. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其中液体润湿剂包含有机溶剂和/或水。
4. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其包括将至少 $590\text{N}/\text{cm}^2$ 且至多 $6000\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于组合物。
5. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其包括将至少 $750\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于组合物。
6. 根据权利要求1-2中任一项的方法,其包括将至少 $1000\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于组合物。
7. 一种制备电极的方法,其包括:
将至少 $1765\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于包含颗粒导电材料、电极活性材料和粘合剂的组合物以形成电极,
其中在压力施加于组合物以后,电极具有至少40%的孔隙率。
8. 根据权利要求7的方法,其包括将至少 $1765\text{N}/\text{cm}^2$ 且至多 $6000\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于组合物。
9. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中颗粒导电材料包含碳。
10. 根据权利要求9的方法,其中颗粒导电材料包含炭黑。
11. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中颗粒导电材料具有在 20°C 下小于 $10^{-3}\Omega\cdot\text{m}$ 的体积电阻率。
12. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中电极活性材料包含硫。
13. 根据权利要求12的方法,其中电极活性材料包含单质硫。
14. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中粘合剂包含聚合物粘合剂。
15. 根据权利要求14的方法,其中聚合物粘合剂包含聚乙烯醇。
16. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中在压力施加于组合物以后,电极具有至少40%且至多70%的孔隙率。
17. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中电极的厚度为小于或等于 1mm 。
18. 根据权利要求17的方法,其中电极的厚度为至少 $10\mu\text{m}$ 且小于或等于 1mm 。
19. 根据权利要求1-2和7-8中任一项的方法,其中颗粒导电材料为多孔的。
20. 根据权利要求7中任一项的方法,其中组合物包含液体润湿剂。
21. 根据权利要求1-2和20中任一项的方法,其包括从组合物中至少部分地除去液体润湿剂以形成电极。
22. 一种可通过根据权利要求1-19中任一项的方法得到的电极。
23. 一种电化学电池,其包含可通过根据权利要求1-19中任一项的方法得到的电极。

电极制造方法及相关制品

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2014年5月1日提交且标题为“Electrode Fabrication Methods and Associated Systems and Articles”的美国临时专利申请序列号61/987,271在35U.S.C. § 119(e)下的优先权,通过引用将其关于所有目的的内容全部结合到本文中。

技术领域

[0003] 一般性地描述了电极的制造及相关体系和制品。

[0004] 背景

[0005] 锂-硫电化学电池通常包括硫基电极和锂基电极,其参与电化学反应以产生电流。一般而言,锂-硫电化学反应由电解质促进,所述电解质可包含游离离子并且可作为离子导电介质行为。

[0006] 与制造用于锂-硫电池的硫基电极有关的一个挑战是赋予电极足够的导电性使得电流在电池的电化学操作期间可有效地从硫基电极中输送出来。制造硫基电极的许多先前方法通过将导电碳基材料—其具有比电极活性硫基材料实质上更高的导电性—加入电极配制剂中而解决了该问题。例如,用于锂-硫电化学电池的许多先前硫基电极通过浇铸硫基电极活性材料、碳基导电材料和粘合剂的悬浮液以形成层,随后将其干燥以形成最终电极而制备。由于大量原因,这类电极对结合到某些类型的锂-硫电化学电池中而言可能是有挑战性的。因此,想要制造硫基电极的改进方法。

[0007] 概述

[0008] 一般性地描述了电极和相关体系及其制造方法。在一些情况下,本发明的主题涉及相关的产物、特定问题的备选解决方法和/或一种或多种体系和/或制品的多种不同用途。

[0009] 在一个方面中,描述了制备电极的方法。在一些实施方案中,制备电极的方法包括将至少约590N/cm²的压力施加于包含颗粒导电材料、电极活性材料、粘合剂和液体润湿剂的组合物以形成电极。

[0010] 根据某些实施方案,制备电极的方法包括将至少约1765N/cm²的压力施加于包含颗粒导电材料、电极活性材料和粘合剂的组合物以形成电极,其中在压力施加于组合物以后,电极具有至少约40%的孔隙率。

[0011] 在一个方面中,描述了电极。在一些实施方案中,电极包含颗粒导电材料;电极活性材料;和粘合剂,其中电极具有至少约40%的孔隙率,且电极的外部几何表面具有在至少约10,000平方微米的几何表面积上小于约15μm的均方根表面粗糙度。

[0012] 在连同附图考虑时,本发明的其它优点和新特征从以下各个本发明非限定性实施方案的详细描述中获悉。如果本说明书和通过引用结合的文件包括相矛盾和/或不一致的公开内容,则应对照本说明书。

[0013] 附图简述

[0014] 本发明的非限定性实施方案通过参考附图描述,所述附图为示意性且不意欲按比

例绘出。在图中,所述各个相同或几乎相同的组件由单个数字表示。为了清楚,在每个图中没有标记出每个组件,也没有显示本发明各个实施方案的每个组件,其中该阐述使本领域技术人员理解本发明不是必须的。在图中:

[0015] 图1A-1D为阐述根据某些实施方案的电极制造的横截面示意图;

[0016] 图2为根据一些实施方案的电化学电池的横截面示意图;

[0017] 图3为根据某些实施方案,对于包含经受湿压缩步骤的阴极的电化学电池,作为循环数目的函数,比放电容量的图;

[0018] 图4为根据一些实施方案,对于包含未经受压缩步骤的阴极的电化学电池,作为循环数目的函数,比放电容量的图;

[0019] 图5为根据一些实施方案,对于包含经受干压缩步骤的阴极的电化学电池,作为循环数目的函数,比放电容量的图;和

[0020] 图6为对于包含含有无定形炭黑(具有有限粒内孔隙率)作为导电材料的阴极的电化学电池,作为循环数目的函数,比放电容量的图

[0021] 详述

[0022] 一般性地描述了电极和相关体系及其制造方法。某些实施方案涉及具有光滑外表面的包含颗粒导电材料的电极(例如包括但不限于硫基电极)。根据一些实施方案,在电极制造过程期间可将相对大的力应用于制备电极的前体组合物。在一些这类实施方案中,甚至在制造过程期间将相对大的力施加于它们以后,组合物保持相对高孔隙率。还描述了在电极制造过程期间(以及特别是在施加相对高压期间)使用液体的方法。

[0023] 显示出在锂基电化学电池的充电和/或放电期间力的施加(与上述电化学电池的电极形成期间力的施加相反)增强电池性能。作为一个实例,2009年8月4日提交的,标题为“Application of Force in Electrochemical Cells”的美国专利公开No.2010/0035128, Scordilis-Kelley等人描述了在充电和/或放电期间在电化学电池中力的施加用于改进电极化学、形态和/或其它特性,这可改进性能。一些电化学电池可经历充电/放电循环,其涉及金属的汽提和沉积到电极的表面上(锂金属的汽提和沉积到锂阳极的表面上)。在一些情况下,汽提和沉积可通过电极表面上金属与其它电池组分如电解质组分的寄生反应实现。当电化学电池经历重复充电/放电循环时,电极的一个或多个表面可变得不均匀,这通常是由于溶于电解质中的离子的不均匀再沉积。电极的一个或多个表面的糙化可产生日益差的电池性能。

[0024] 对抗电极活性材料不均匀再沉积的不利影响的一种方法是在充电和/或放电期间施加各向异性力至影响的电极。然而,在某些情况下,将各向异性力施加于电化学电池可能不利地影响电化学电池隔片的性能。例如,如果在充电和放电期间足够的力施加于电化学电池,且电化学电池中的一个或两个电极具有相对粗糙的外表面,则粗糙的电极可渗透阳极与阴极之间的电绝缘隔片(例如聚合物隔片),导致电池短路。另一方面,如果电化学电池内的电极为光滑的,则通常可在充电和/或放电期间将各向异性力施加于电池,而不破坏隔片,因此不会不利地影响电池性能。

[0025] 如上所述,包含某些电极活性材料(包括具有相对低电子传导率的电极活性材料,例如硫)的电极的性能可通过包含颗粒导电添加剂例如碳增强。使这类电极为光滑的,同时保持足够的电极孔隙率以容许电化学电池内的电极活性材料与电解质之间相互作用可能

是有挑战性的。

[0026] 本文所述某些方面涉及可用于生产包含颗粒导电材料的光滑电极的体系和方法。根据某些实施方案,这类体系和方法可容许技术人员使用相对不导电电极活性材料(例如硫)制造电极,同时保持足够的光滑性以确保电池在操作期间产生有用量的电流(并且不会由于隔片失效而失效)。根据某些实施方案,出乎意料地发现非常光滑的电极可通过在电极制造过程期间将大压缩力施加于电极组合物而生产。预期电极制造期间该力的施加例如通过将多孔材料压碎或者结构上折衷使得所得电极组合物的孔隙率极大地降低或消除而极大地降低(或者消除)所得电极组合物的孔隙率。孔隙率的降低或消除对电化学电池内所得电极的性能是有害的,因为它不容许电解质与电极活性材料之间充分相互作用。然而,出乎意料地发现,当使用具有特定性能的颗粒导电材料时,可保持电极孔隙率,同时实现所需光滑度。

[0027] 某些方面涉及制备电极的方法。图1A-1D为对示例电极制造方法的横截面示意性阐述。在某些实施方案中,方法包括在电极制造过程期间将压力施加于包含颗粒导电材料和电极活性材料的组合物。参考图1A,可提供组合物102。组合物102可包含电极活性材料和颗粒导电材料。组合物102也可包含粘合剂,例如聚合物粘合剂。

[0028] 根据某些实施方案,在将相对大的压缩力施加于组合物以形成电极以前,可在基质上形成(例如浇铸或者沉积到集电器上)用于形成电极的组合物。例如,在将压缩力施加于组合物以形成电极(如图1B-1C中阐述和下文更详细地描述)以前,首先在基质103(其可以为集电器)上形成图1A中的组合物102。集电器或其它基质的使用是任选的,在一些实施方案中,电极组合物可直接沉积于用于将压缩力施加于组合物的装置上。

[0029] 组合物内的电极活性材料可以为颗粒形式或者为适于借助压力的施加而形成电极的任何其它形式。适用的多种类型的电极活性材料更详细地描述于下文中。作为一个非限定性实例,电极活性材料可以为含硫材料,例如单质硫。

[0030] 组合物102还可包含颗粒导电材料。颗粒导电材料可用于赋予组合物导电性。在某些情况下,组合物的其它组分可以为足够导电的以在使用电极的电化学电池放电期间提供电子离开的路径。在一些这类情况下,当颗粒导电材料包含在电极前体组合物中时,所得电极可以为足够导电的以提供电子进入和/或离开电极的路径。多种类型的颗粒导电材料可与本文所述体系和方法联合使用,如下文中更详细地描述的。作为一个非限定性实例,颗粒导电材料可包含碳,例如炭黑。在一些实施方案中,碳可以为相对硬的和/或能够经得住相对高的施加压力,如下文中更详细地描述的。例如,在某些,但未必所有实施方案中,**Porocarb[®]**多孔碳(由Heraeus Quarzglas GmbH&Co., Kleinostheim, 德国制造),例如**Porocarb[®]**HD3可以为有利的。根据某些实施方案,颗粒导电材料为多孔的,如本文中别处更详细地描述的。在某些实施方案中,导电添加剂可包括石墨碳(例如石墨和/或石墨烯),根据某些实施方案,其可帮助在施加压力时保持电极的光滑性。

[0031] 组合物102还可包含其它组分。例如,在某些实施方案中,组合物包含至少一种粘合剂。粘合剂可以为例如聚合物粘合剂,例如聚乙烯醇。用于电极前体组合物中的其它合适的粘合剂更详细地描述于本文中的别处。

[0032] 在某些实施方案中,将压力施加于电极前体组合物。可使用任何合适的方法将压

力施加于电极前体组合物以形成电极。返回参考图1B,将组合物102放入包括压板104的压机内。可通过使板104在箭头106的方向上移动而将压力施加于组合物102。这可导致压缩力施加于组合物102。如图1C所述,将压缩力施加于组合物102可使组合物102变平以产生相对变平且光滑的电极108。

[0033] 根据某些实施方案,在电极制造期间施加于组合物的压力的量级可以为相对大的。将相对大的压力施加于本文所述电极前体组合物可导致形成相对光滑的电极。如别处所述,相对光滑的电极的使用可以为有利的,例如在充电和/或放电期间施加各向同性力的电化学电池中。因此,一些实施方案包括将至少约 $590\text{N}/\text{cm}^2$ 、至少约 $750\text{N}/\text{cm}^2$ 、至少约 $1000\text{N}/\text{cm}^2$,或者至少约 $1765\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于组合物以形成电极。一些实施方案可将至少约 $590\text{N}/\text{cm}^2$ 且至多约 $6000\text{N}/\text{cm}^2$,或者至少约 $1765\text{N}/\text{cm}^2$ 且至多约 $6000\text{N}/\text{cm}^2$ 的压力施加于组合物以形成电极。当然,应当理解在其它实施方案中,位于这些范围以下和/或以上的压力也可用于形成电极。

[0034] 在某些实施方案中,在将压力施加于电极前体组合物以形成电极的步骤期间可使用任选的液体润湿剂。例如,返回参考图1A,组合物102可包含液体润湿剂。根据某些实施方案,出乎意料地发现液体润湿剂的使用可特别有益于在将大压力施加于电极前体组合物,例如图1A中的组合物102时生产光滑电极。不愿受任何理论束缚,认为液体润湿剂的存在帮助电极前体组合物内的颗粒材料沉降以产生相对光滑的外表面。另外,认为液体润湿剂的存在导致粘合剂塑化,这可容许阴极基质再流动。预期这类液体润湿剂的使用导致最终形成的电极内任何其它不连续性裂化。然而,发现这类液体润湿剂可特别在高施加压力下使用,同时限制和/或避免电极中裂缝和其它不连续性的形成。

[0035] 多种类型的液体润湿剂可与本文所述体系和方法联合使用。在一些实施方案中,液体润湿剂包含含水和/或非水流体。合适类型的液体润湿剂包括但不限于水、醇(例如异丙醇、甲醇、乙醇、丙醇和/或丁醇)、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈、环己烷等。在某些实施方案中,液体润湿剂包含水和异丙醇的混合物。在一些这类实施方案中,水与异丙醇的比为1:4至约4:1、约1:2至约2:1、约1:1.5至约1.5:1,或者约1:1.1至约1:1.1。

[0036] 鉴于本公开内容,本领域技术人员能够选择合适的润湿剂(和它们的相对量)。在一些情况下,可理想地选择一种或多种能够将电极制造方法中所用粘合剂足够程度地塑化以容许电极组分流动的润湿剂。

[0037] 在某些实施方案中,当压力施加于电极前体组合物时,液体润湿剂可构成相对高重量百分数的电极前体组合物。例如,在某些实施方案中,恰在压力施加于电极前体组合物以前的点时,液体润湿剂构成压力施加于其上的电极前体组合物的至少约1重量%、至少约5重量%、至少约10重量%、至少约20重量%、至少约40重量%(和/或在某些实施方案中,至多约60重量%,或者更多)。在某些实施方案中,在进行对电极前体组合物的压缩以后,但在将电极前体组合物干燥以前,润湿剂可构成所得组合物的至少约1重量%、至少约5重量%、至少约10重量%(和/或在某些实施方案中,至多约40重量%,或者更多)。

[0038] 根据某些实施方案,形成电极的方法包括从电极前体组合物中至少部分地除去液体润湿剂。例如,在一些实施方案中,在将压力(例如至少约 $590\text{N}/\text{cm}^2$,或者在上述任何其它范围内)施加于电极前体组合物以后,可将液体润湿剂至少部分地除去以留下相对干的电

极。除去至少一部分液体润湿剂可例如通过将压缩的电极前体任选在加热的环境中(例如烘炉内)干燥而实现。在某些实施方案中,从电极前体组合物中除去至少一部分液体润湿剂包括从电极前体组合物中除去至少约50重量%、至少约75重量%、至少约90重量%、至少约95重量%,或者至少约99重量%液体润湿剂。

[0039] 在一些实施方案中,甚至在将相对大的压力施加于形成电极的电极前体组合物以后,本文所述电极(和/或本文所述电极内的多孔载体结构)可保持相对高度孔隙率。出乎意料地发现,该相对大的力的施加可用于形成电极而不损害形成电极的材料。以前预期将大的力施加于电极前体组合物会使电极前体组合物内的材料,例如颗粒导电材料破裂或机械变形。通过使用某些类型的颗粒导电材料,技术人员可避免这类材料的机械分解,这可容许施加大的压力。不愿受任何特定理论束缚,在某些,但未必所有实施方案中,认为可以为有利的是使用具有相对大量的内部孔隙率(即粒内孔隙率)和在颗粒聚集时导致颗粒之间相对少量孔隙率(即粒间孔隙率)的外部形状的颗粒导电材料。认为这类颗粒的使用可容许最终电极即使在施加大的压力时(在其它体系中,其可导致颗粒转移,降低粒间孔隙率以及因此总孔隙率)保持其总孔隙率。在某些实施方案中,认为使用具有大于0.1 μm 孔径的多孔颗粒赋予所得电极进一步的结构稳定性,容许在制造过程期间施加相对大的压力。

[0040] 还认为在压力下相对硬且稳定的多孔颗粒导电材料的使用可容许技术人员在电极制造过程期间施加相对大的压力以后保持电极的最终孔隙率。根据某些实施方案,这类耐压多孔颗粒导电材料可使用模板方法形成,其中将牺牲材料与第二材料组合,其后将牺牲材料从该组合中除去。在一些情况下,在将牺牲材料从组合中除去以后可基本保持第二材料的结构。

[0041] 例如,在一些实施方案中,多孔颗粒导电材料可通过将由牺牲材料制成的多个模板元素组装到模板中而制备。在一些这类实施方案中,可将第二材料与模板元素混合。在一些实施方案中,第二材料包含待制备多孔颗粒导电材料的材料(例如碳基材料)。在某些实施方案中,第二材料包含多孔颗粒导电材料的前体,其可借助例如反应(例如含烃材料的热解)转化成多孔颗粒导电材料。在某些实施方案中,可排列模板元素使得它们形成互连网络,并且可将第二材料输送至网络的空隙中。在模板元素排列到第二材料内以后,可将它们从混合物中除去以在多孔颗粒导电材料内形成孔。**Porocarb[®]**多孔碳(由Heraeus Quarzglas GmbH&Co., Kleinostheim, 德国制造),例如**Porocarb[®]**HD3为使用该方法制备的示例多孔颗粒导电材料。

[0042] 根据某些实施方案,在电极制造过程期间施加相对大的力以后保持电极(和/或用于制备电极的多孔载体结构)的孔隙率的能力可容许技术人员形成相对光滑且高度多孔的电极。如别处所指出的,当在电化学电池的充电和/或放电期间施加各向同性力时,光滑的电极可用于增强电化学电池性能。另外,高度多孔电极在某些情况下可以为理想的,因为它们可提供电极活性材料与电解质之间相对高度的相互作用,这对有效的电池性能而言可能是重要的。

[0043] 如本文所用,“孔”指其至少一部分被形成孔的介质围绕的导管、空隙或路径。一般而言,完全被材料围绕(因此从材料的外部不能达到的,例如密闭电池)的材料内的空隙在本发明上下文中不被认为是孔。应当理解,如果多孔物体包含颗粒的聚集,则孔包括粒间孔

(即当它们包裹在一起时在颗粒之间限定的那些孔,例如空隙)和粒内孔(即位于各个颗粒的外部几何表面内的那些孔)。孔可包含任何合适的截面形状,包括不规则形状和规则形状(例如基本圆形形状、基本椭圆形形状、基本多边形形状等)。

[0044] 在某些实施方案中,在压力施加于组合物以后,电极具有至少约40%的孔隙率。在某些实施方案中,在压力施加于组合物以后,电极具有至少约50%或至少约60%(和/或在一些实施方案中,至多约70%,或者更多)的孔隙率。在一些实施方案中,在压力施加于组合物以后,电极具有至少约40%且至多约70%的孔隙率。当作为百分数表示时,电极的孔隙率相当于空隙体积占据的电极几何体积的百分数。电极内的空隙体积指如电极活性材料存在于电极内(即在将电极压缩以后)并将电极完全充电时测量,不被电极活性材料(例如硫)、导电材料(例如碳、金属等)、粘合剂或提供结构载体的其它材料占据的电极的多孔部分。电极的空隙体积通常包括形成电极的颗粒内的孔以及颗粒之间的空隙的体积。空隙体积可被电解质(当电极在使用中时)、气体和/或其它非电极材料占据。本领域技术人员能够通过例如根据ASTM标准试验D4284-07进行压汞法而测定空隙体积,通过引用将其关于所有目的的内容全部结合到本文中。然后可通过将电极的空隙体积除以电极的几何体积(例如通过使用宏观测量技术测量电极的尺寸而计算)而计算最终百分数孔隙率。

[0045] 在某些实施方案中,电极内多孔载体结构的孔隙率为相对大的。例如,在一些实施方案中,电极内的多孔载体结构具有至少约40%、至少约50%、至少约60%,或者至少约70%(和/或在一些实施方案中,至多约80%,或者更多)的孔隙率。电极的“多孔载体结构”指未被气体(例如空气)、液体和电极活性材料占据的部分。多孔载体结构的孔隙率可通过从电极中除去电极活性材料,并根据ASTM标准试验D4284-07进行压汞法而测定。然后可通过将多孔载体结构的几何体积(例如通过使用宏观测量技术测量多孔载体结构的尺寸而计算)除以多孔载体结构的空隙体积而计算多孔载体结构的最终百分数孔隙率。

[0046] 在某些实施方案中,本文所述体系和方法可用于生产具有相对光滑的外部几何表面的电极。如本文所用,物体的“外部几何表面”指在以与物体的最大截面尺寸基本相同的规模分析时,限定物体的外部边界的表面。一般而言,物体的外部几何表面不包括内表面,例如由多孔物体内的孔限定的表面。作为一个非限定性实例,电极108包含外部几何表面110。另一方面,电极108内的孔的表面不构成电极108的外部几何表面。

[0047] 在某些实施方案中,电极的外部几何表面具有在至少约10,000平方微米的几何表面积上(和/或在一些实施方案中,在至少约100,000平方微米、至少约1,000,000平方微米、至少约10,000,000平方微米、至少约1平方厘米,和/或至多约10平方厘米、至多约100平方厘米,或者更多的几何表面积上)小于约15 μm 、小于约10 μm 、小于约5 μm 、小于约1 μm ,或者小于约0.5 μm 的均方根(RMS)表面粗糙度。在某些实施方案中,电极的外部几何表面具有在至少约10,000平方微米的几何表面积上(和/或在一些实施方案中,在至少约100,000平方微米、至少约1,000,000平方微米、至少约10,000,000平方微米、至少约1平方厘米,和/或至多约10平方厘米、至多约100平方厘米,或者更多的几何表面积上)约0.1 μm 至约15 μm 、约0.1 μm 至约10 μm 、约0.1 μm 至约5 μm 、约0.1 μm 至约1 μm ,或者from约0.1 μm 至约0.5 μm 的均方根表面粗糙度。在某些实施方案中,电极的外部几何表面具有在约250,000平方微米的几何表面积上取样时约0.1 μm 至约15 μm 、约0.1 μm 至约10 μm 、约0.1 μm 至约5 μm 、约0.1 μm 至约1 μm ,或者from约0.1 μm 至约0.5 μm 的均方根表面粗糙度。本领域技术人员熟悉RMS表面粗糙度,其为对表面

高度分布的标准偏差的描述符。RMS表面粗糙度作为在评估面积上取得的高度偏差与平均线/表面之间的平均值计算。RMS表面粗糙度平均线为分隔轮廓使得轮廓高度与它的偏差的平方之和等于零的线。RMS表面粗糙度 (R_q) 如下计算:

$$[0048] \quad R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z^2} \quad [1]$$

[0049] 其中Z为相对于平均平面的表面高度,且N为测量Z时的点的数目。为计算给定几何面积上的 R_q ,在每平方微米1.227个点测量表面高度,该测量均匀地空间分布于测量的表面积上。一般而言,给定电极的RMS表面粗糙度通过在11倍放大倍数下检查电极而测定。实施例1描述了根据一个实施方案,电极的外部几何表面的RMS表面粗糙度的示例实验测定。

[0050] 在某些实施方案中,所得电极可以为相对薄的。例如,根据某些实施方案,在压力施加于电极组合物时,所得电极为薄膜的形式。在一些实施方案中,电极的厚度为小于或等于约1mm、小于或等于约100 μm ,或者小于或等于约50 μm 。根据某些实施方案,电极的厚度为至少约10 μm 且小于或等于约1mm、至少约10 μm 且小于或等于约100 μm ,或者至少约10 μm 且小于或等于约50 μm 。

[0051] 除本发明电极制造方法外,还描述了本发明电极。某些本发明电极可使用本文别处所述的任何方法得到。一种该本发明电极的一个实例阐述于例如图1D中。

[0052] 某些本发明电极可包含本文别处所述的任何材料。电极可包含例如颗粒导电材料(其可以为多孔的)和电极活性材料(例如硫)。在某些实施方案中,电极可包含粘合剂,例如聚合物粘合剂。另外,本发明电极还可具有本文别处所述的任何电极性能,包括孔隙率、光滑性、孔径大小分布和/或本文别处所述的任何其它性能。

[0053] 多种材料可用作颗粒导电材料。在一些实施方案中,颗粒导电材料可以为碳基材料,例如炭黑。可用于形成本文所述多孔载体结构内所有或一部分颗粒的其它示例颗粒导电材料包括但不限于金属(例如镍、铜、镁、铝、钛、钽、铁、这些的合金和/或他们的其它组合)、导电聚合物(聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚(亚甲基二氧噻吩)(PMDOT)、其它噻吩、聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy))等。

[0054] 在一组特定的实施方案中,颗粒导电材料包含 **Porocarb[®]** 多孔碳(由Heraeus Quarzglas GmbH&Co., Kleinostheim, 德国制造),例如 **Porocarb[®] HD3**。

[0055] 在某些实施方案中,颗粒导电材料具有在20 $^{\circ}\text{C}$ 下小于约 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 、小于约 $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 、小于约 $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$,或者小于约 $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 的体积电阻率。在某些实施方案中,至少约50重量%、至少约75重量%、至少约90重量%、至少约95重量%,或者至少约99重量%的颗粒导电材料具有在20 $^{\circ}\text{C}$ 下小于约 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 、小于约 $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 、小于约 $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$,或者小于约 $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 的体积电阻率。

[0056] 在某些实施方案中,在将材料压缩和干燥(包括粘合剂、颗粒导电材料和电极活性材料)以后,电极的有效体积电阻率为约 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 至约 $10 \Omega \cdot \text{m}$ 。电极的有效体积电阻率可通过测量电极(其具有已知尺寸)上的电阻测定。使用该电阻测量,然后可使用测量电阻的几何反计算电极的有效导电率。一般而言,有效体积电阻率计算为:

$$[0057] \quad \text{电阻率}_{\text{有效体积}} = \frac{A \cdot R}{l} \quad [2]$$

[0058] 其中A为与进行电阻测量的长度直交的电极的横截面面积,R为测量的电阻值,且l为进行电阻测量的长度。

[0059] 颗粒导电材料可具有任何合适的粒度分布。在一些实施方案中,用于形成本文所述电极的颗粒导电材料可具有在指定范围内的最大截面尺寸。例如,在一些情况下,电极内颗粒导电材料的总体积的至少约50%、至少约75%、至少约90%、至少约95%,或者至少约99%,或者基本所有总体积可由具有约0.1 μm 至约45 μm 、约0.1 μm 至约10 μm 、约1 μm 至约10 μm ,或者约1 μm 至约3 μm 的最大截面尺寸的颗粒构成。在一些实施方案中,用于形成多孔载体结构的颗粒可具有约0.1 μm 至约45 μm 、约0.1 μm 至约10 μm 、约1 μm 至约10 μm ,或者约1 μm 至约3 μm 的平均最大截面尺寸。

[0060] 制品(例如颗粒、电极等)的“最大截面尺寸”指可测量的制品的两个相对边界的最大距离。本领域技术人员能够通过检查颗粒材料的扫描电子显微镜(SEM)图像而测量颗粒导电材料的最大截面尺寸分布。

[0061] 颗粒中孔或其它压痕的“最大外表面截面尺寸”为沿着颗粒的几何表面测量的孔或其它特征的两个点之间的最大尺寸。例如,对于延伸通过1mm球形颗粒的中心(产生具有1mm的长度的孔)的10 μm 直径圆形孔,孔的最大表面截面尺寸为10 μm 。

[0062] 可选择给定多孔载体结构和/或组装电极内孔的截面直径分布以增强电化学电池的性能。如本文所用,孔的“截面直径”指使用ASTM标准试验D4284-07测量的截面直径,通过引用将其全部结合到本文中。多个孔的“平均截面直径”指多个孔各自的截面直径的数均。本领域技术人员能够使用如ASTM标准试验D4284-07所述压汞法计算多孔结构(例如小规模多孔载体结构、大规模多孔载体结构和由多孔载体结构组合组装的电极)内孔的截面直径分布和平均截面直径。例如,ASTM标准试验D4284-07所述方法可用于产生作为孔径的函数的累积侵入孔绘出的孔径大小分布。为计算试样内由给定孔径范围内的孔构成的总孔体积的百分数,技术人员会:(1)计算x轴上跨越给定范围的曲线下的面积,(2)将步骤(1)中计算的面积除以曲线下的总面积,和(3)乘以100%。任选,如果制品包含位于可使用ASTM标准试验D4284-07精确测量的孔径大小范围外的孔径大小,则孔隙率测量可使用Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面分析补充,如例如S. Brunauer, P. H. Emmett和E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309所述,通过引用将其全部结合到本文中。

[0063] 在某些实施方案中,可配置多孔载体结构和/或组装电极以包含具有大于亚纳米级的截面直径的孔和单纳米级孔,其可相对容易被电化学电池反应副产物堵塞和/或可能太小而不容许电解质(例如液体电解质)由于例如毛细管力而进入电极的孔中。另外,在一些情况下,多孔载体结构和/或组装电极内的孔可具有小于毫米级孔的截面直径,其可以为如此大以致它们使电极机械不稳定。

[0064] 在一些实施方案中,描述了多孔结构的总孔体积。在这类实施方案中,可认为多孔载体结构包含多个孔,其中多个孔各自具有孔体积,且多个孔具有由单独孔体积各自的和限定的总孔体积。在某些实施方案中,组装电极内总孔体积的至少约50%、至少约75%、至少约90%、至少约99%,或者基本所有总孔体积由具有约0.1 μm 至约10 μm ,或者约1 μm 至约3 μm

m的截面直径的孔限定。在一些实施方案中,组装电极内孔的平均截面直径为约0.1 μm 至约10 μm ,或者约1 μm 至约3 μm 。

[0065] 一般而言,组装电极的孔隙率(例如孔分布、孔径大小分布、空隙体积等)在电极的孔内不存在电极活性材料下测定。这可例如通过从电极的孔中除去电极活性材料,随后在将电极活性材料加入电极中以前进行压汞法和/或进行孔隙率测定法而实现。

[0066] 在一些实施方案中,组装电极可包含具有相对均匀的截面直径的孔。不愿受任何理论束缚,该均匀性可用于保持在整个多孔电极体积中相对一致的结构稳定性。另外,将孔径大小控制在相对窄范围内的能力可容许技术人员结合大量足以容许液体渗透(例如电解质渗透)的大孔,同时保持足够小的孔以保持结构稳定性。在一些实施方案中,组装电极内孔的截面直径分布可具有多个孔的平均截面直径的小于约50%、小于约25%、小于约10%、小于约5%、小于约2%,或者小于约1%的标准偏差。标准偏差(小写 σ)在以其在本领域中的通常含义给出,并且可计算为:

$$[0067] \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{\text{avg}})^2}{n-1}} \quad [3]$$

[0068] 其中 D_i 为孔 i 的截面直径, D_{avg} 为多个孔的截面直径的平均值,且 n 为孔的数目。标准偏差与上述孔的平均截面直径之间的百分数对比可通过将标准偏差除以平均值并乘以100%得到。

[0069] 在某些实施方案中,电极活性材料可基本包含在本文所述多孔载体结构的孔内。可加入电极活性材料以使用多孔载体结构形成电极。认为“基本包含”在第二材料的孔内的第一材料为至少部分地位于由第二材料的孔的外边界限定的想象体积内的材料。例如,基本包含在孔内的材料可完全包含在孔内,或者可仅具有其体积的一部分包含在孔内,但总体上,实质部分的材料包含在孔内。在某些实施方案中,当至少约30重量%、至少约50重量%、至少约70重量%、至少约80重量%、至少约85重量%、至少约90重量%、至少约95重量%,或者基本所有第一材料位于由第二材料的孔的外边界限定的想象体积内时,第一材料(例如电极活性材料)至少部分包含在第二材料(例如多孔载体结构)的孔内。

[0070] 尽管本发明可发现用于多种电化学装置中,图2中提供一种该装置的实例仅用于阐述。图2包括对包含阴极212和阳极216的电化学电池210的示意性阐述。另外,电化学电池包含电解质214(其可包括隔片)。电解质可包含与阴极和阳极电化学连通的一种或多种组分。尽管图2中的阳极、阴极和电解质显示为具有平面结构,其它实施方案可包括非平面结构(例如圆柱形、盘旋形等)。在图2所述一组实施方案中,电化学电池210还包括外壳结构217。

[0071] 电化学电池可包含使用本文别处所述任何方法得到的电极。例如,参考图2,在一些实施方案中,阴极212可使用本文所述任何电极制造技术制备。阴极212可例如通过将压力(例如在本文别处所述任何范围内)施加于包含颗粒导电材料、电极活性材料和粘合剂(和/或根据一些实施方案,液体润湿剂)的组合物而制备。阴极212也可具有本文别处所述的任何电极性能。例如,在一些实施方案中,阴极212具有至少约40%的孔隙率。在某些实施方案中,阴极212具有具有在至少约1 cm^2 的几何表面积上(和/或在一些实施方案中,在至少约10 cm^2 和/或至多约100 cm^2 ,或者更多的几何表面积上)小于约15 μm 的均方根表面粗糙度的

外部几何表面。

[0072] 根据某些实施方案,电化学电池包含含有锂(例如锂金属和/或锂合金)的第二电极。例如,根据某些实施方案中,在图2中,阳极216可包含锂基电极活性材料。

[0073] 当然,组件的取向可改变,应当理解存在其中层的取向改变的其它实施方案。另外,非平面配置、具有不同于所示那些的材料部分的配置和其它备选配置与本发明联合使用。当然,典型的电化学电池还包括集电器、外部电路等。本领域技术人员很熟悉可与图中所示和本文所述一般示意性配置一起使用的许多配置。

[0074] 本文所述包含颗粒导电材料和电极活性材料的电极(包括例如本文所述相对光滑的电极)可用作阳极和/或阴极。在某些实施方案中,电化学电池210的阴极212可以为相对光滑的和/或具有本文所述任何其它电极性能。在一些这类实施方案中,阳极216包含锂(例如锂金属和/或锂合金)作为活性物种。例如,在某些实施方案中,阳极216可包含锂金属箔。

[0075] 如别处所指出的,根据某些实施方案,可以为有利的是本文所述电极用于在充电和/或放电期间施加各向异性力的电化学电池中(尽管电极也可用于其它类型的电化学电池中)。在某些实施方案中,可配置本文所述电化学电池和/或电极以经得起施加的各向异性力(例如施加以增强电池内电极的形态的力),同时保持它们的结构完整性(在某些实施方案中,包括空隙体积)。在某些实施方案中,任何本文所述电极可以为电化学电池的一部分,结构和配置所述电化学电池使得在电池的充电和/或放电期间的至少一个时段期间,具有与电化学电池内的电极(例如包含锂金属和/或锂合金的阳极)的活性表面呈法向的分量的各向异性力施加于电池。在一组实施方案中,可选择施加的各向异性力以增强电极(例如阳极,例如锂金属和/或锂合金阳极)的形态,且阴极可包含颗粒导电材料和电极活性材料。在一些这类实施方案中,阴极可以为相对光滑的,例如具有在本文别处所述任何范围内的表面粗糙度。

[0076] “各向异性力”以其本领域中的普通意义给出,并且意指在所有方向上不不同的力。在所有方向上相同的力为例如流体或材料内流体或材料的内部压力,例如物体的内部气体压力。在所有方向上不不同的力的实例包括在特定方向上定向的力,例如台上借助重力由台上的物体施加的力。各向异性力的另一实例包括由围绕物体的周边排列的带施加的力。例如,橡胶带或螺丝扣可施加它缠绕的物体的周边的力。然而,带可能不将任何直接力施加于不与带接触的物体的外表面的任何部分上。另外,当带沿着第一轴比第二轴更大程度地膨胀时,带可在与第一轴平行的方向上施加比平行于第二轴施加的力更大的力。

[0077] 在某些这类情况下,各向异性力包含与电化学电池内电极的活性表面呈法向的分量。如本文所用,术语“活性表面”用于描述与电解质物理接触并可进行电化学反应的电极表面。例如,返回参考图2,阴极212可包含阴极活性表面218和/或阳极216可包含阳极活性表面220。本领域技术人员应当理解电极的活性表面指电极的外部几何表面。

[0078] 具有与表面“呈法向的分量”的力以其本领域技术人员应当理解的普通含义给出,并且包括例如在与表面基本垂直的方向上至少部分施加其自身的力。例如,在物体停留在台上并且仅受重力影响的水平台的情况下,物体施加与台的表面呈基本完全法向的力。如果物体还要求侧向在水平台表面上,则它在台上发挥尽管不完全垂直于水平表面,包括与台表面呈法向的分量的力。技术人员可理解这些术语的其它实例,尤其是在该文件的描述内应用的。

[0079] 具有与电极的活性表面成法向的分量的施加力阐述于图2中。在图2中,各向异性力可以以箭头250的方向施加。箭头251阐述了与阳极216的活性表面220呈法向(并且在这种情况下,与阴极212的活性表面218呈法向)的力250的分量。在曲表面(例如凹表面或凸表面)的情况下,与电极的活性表面呈法向的各向异性力的分量可对应于与在施加各向异性力的点上与曲表面相切的平面呈法向的分量。在一些情况下,各向异性力可在任选分布于阳极的活性表面上的一个或多个预定位置上施加。在一些实施方案中,各向异性力均匀地施加于阳极的活性表面上。

[0080] 在各向异性力在充电和/或放电期间施加于电化学电池(例如在电池的充电和/或放电期间)时,可单独或者相互组合地实现本文所述任何电极性能(例如低表面粗糙度、孔隙率、孔径大小分布等)和/或性能特征。在某些实施方案中,施加于多孔载体结构、施加于电极和/或施加于包含电极的电化学电池(例如在电池的充电和/或放电期间的至少一个时段期间)的各向异性力可包括与电极(例如阳极,例如电化学电池内的锂金属和/或锂合金阳极和/或包含多个多孔载体结构的多孔电极)的活性表面呈法向的分量。在某些实施方案中,当存在所需电极性能时,与电极的活性表面呈法向的各向异性力的分量定义至少约20、至少约25、至少约35、至少约40、至少约50、至少约75、至少约90、至少约100、至少约125或至少约150N/平方厘米的压力。在某些实施方案中,当存在所需电极性能时,与活性表面呈法向的各向异性力的分量可例如定义小于约200、小于约190、小于约175、小于约150、小于约125、小于约115,或者小于约110N/平方厘米的压力。尽管力和压力在本文中通常分别以N和N/单位面积为单位描述,力和压力也可以分别kg-力和kg-力/单位面积为单位表示。本领域技术人员熟悉kg-力基单位,并且应当理解1kg-力等于约9.8N。

[0081] 如本文所述在充电和/或放电期间施加的各向异性力可使用本领域中已知的任何方法施加。在一些实施方案中,力可使用压缩弹簧施加。力可使用其它元件(外壳结构内部或外部)施加,尤其包括但不限于Belleville洗涤机、机器螺杆、气动装置和/或砝码。在一些情况下,在将它们插入外壳结构中以前可将电池预压缩,并且在插入外壳结构中时,它们可膨胀以在电池上产生净力。施加该力的合适方法详细描述于例如2009年8月4日提交的,标题为“Application of Force in Electrochemical Cells”的美国专利申请No.12/535,328,Scordilis-Kelley等人中,通过引用将其全部结合到本文中。

[0082] 多种电极活性材料可与本文所述包含颗粒导电材料的电极相关使用。在某些实施方案中(例如在其中电极用作阴极的一些实施方案中),孔内的电极活性材料可包含硫。例如,孔内的电极活性材料可包含电活性含硫材料。如本文所用,“电活性含硫材料”指包含任何形式的单质硫的电极活性材料,其中电化学活性涉及硫原子或结构部分的氧化或还原。作为实例,电活性含硫材料可包含单质硫(例如 S_8)。在一些实施方案中,电活性含硫材料包含单质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单质硫、可以为有机或无机的硫化物或聚硫化物(例如碱金属的)、可以是或不是聚合物的包含硫原子和碳原子的有机材料。合适的有机材料包括但不限于包含杂原子的那些其它材料、导电聚合物链段、复合物和导电聚合物。在一些实施方案中,电极(例如阴极)内的电活性含硫材料包含至少约40重量%硫。在一些情况下,电活性含硫材料包含至少约50重量%、至少约75重量%,或者至少约90重量%硫。

[0083] 含硫聚合物的实例包括以下专利中所述的那些:美国专利Nos.5,601,947和5,

690,702,Skotheim等人;美国专利Nos.5,529,860和6,117,590,Skotheim等人;2001年3月13日提交的美国专利No.6,201,100,Gorkovenko等人,和PCT公开No.WO 99/33130。包含聚硫化物键的其它合适电活性含硫材料描述于美国专利No.5,441,831,Skotheim等人;美国专利No.4,664,991,Perichaud等人,以及美国专利Nos.5,723,230、5,783,330、5,792,575和5,882,819,Naoi等人中。电活性含硫材料的又其它实例包括包含二硫化物基团的那些,如例如美国专利No.4,739,018,Armand等人;美国专利Nos.4,833,048和4,917,974,De Jonghe等人;美国专利Nos.5,162,175和5,516,598,Visco等人;和美国专利No.5,324,599,Oyama等人所述。

[0084] 尽管主要描述了硫作为活性阴极物种,应当理解无论硫描述为本文电极活性材料的组分,可使用任何合适的阴极活性物种。例如,在某些实施方案中,阴极活性物种包含吸收氢的合金,例如常用于镍金属氢化物电池中的那些。给定本公开内容,本领域技术人员能够将本文所述观点延伸到包含使用其它阴极活性材料的电极的电化学电池。

[0085] 如别处所指出的,在某些实施方案中,电极(在一些实施方案中,包括电极前体组合)包含粘合剂。术语“粘合剂”通常指不是电极活性材料且不包含在其中以提供电极的导电路径的材料。例如,电极可包含粘合剂以促进阴极内的内部凝聚。可使用聚合物或非聚合物粘合剂材料。粘合剂材料的实例包括但不限于具偏二氟乙烯(PVDF)基聚合物,例如聚(偏二氟乙烯)(PVDF)及其与以下化合物的共聚物和三元共聚物:六氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯,聚(氟乙烯)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚丁二烯、氰乙基纤维素、羧甲基纤维素及其与苯乙烯-丁二烯橡胶的混合物、聚丙烯腈、乙烯丙烯二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚酰亚胺或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。在一些情况下,粘合剂材料可基本可溶于含水液体载体中,并且可包括但不限于纤维素衍生物,通常甲基纤维素(MC)、羧甲基纤维素(CMC)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺(PA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)或聚氧化乙烯(PEO)。在一组实施方案中,粘合剂材料为聚(乙烯-co-丙烯-co-5-亚甲基-2-降冰片烯)(EPMN),其可对电池组分,包括聚硫化物呈化学中性(例如惰性)的。

[0086] 在一些实施方案中,电极内粘合剂的量可以为相对小的。例如,在一些实施方案中,粘合剂构成电极内固体的质量的小于约20重量%、小于约10重量%、小于约5重量%、小于约2重量%,或者小于约1重量%。在某些实施方案中,电极内固体的质量的小于约20重量%、小于约10重量%、小于约5重量%、小于约2重量%,或者小于约1重量%由聚合物材料构成。

[0087] 在某些实施方案中,颗粒导电材料和电极活性材料构成电极内相对大量的固体。例如,在一些实施方案中,颗粒导电材料和电极活性材料一起构成电极内固体的质量的至少约60重量%、至少约70重量%、至少约80重量%、至少约90重量%,或者至少约95重量%。

[0088] 在某些实施方案中,本文所述本发明电极可与电化学电池中的对电极成对。在一些这类实施方案中,对电极可包含锂作为阳极活性材料。包含锂的合适电极活性材料包括但不限于锂金属(例如锂箔、沉积到导电基质上的锂等)和锂合金(例如锂-铝合金、锂-锡合金、锂-硅合金等)。在一些实施方案中,对电极的电极活性层的电活性含锂材料包含大于50重量%锂、大于75重量%锂,或者大于90重量%锂。可用于对电极中的电极活性材料的其它实例包括但不限于碱金属(例如钠、钾、铷、铯、钫)、碱土金属(例如铍、镁、钙、锶、钡、镭)等。

[0089] 本文所述电极和载体结构构型可用于用于多种装置的电化学电池中,例如电车、载重平衡装置(例如用于太阳能-或风能平台)、便携式电子装置等。术语“电化学电池”包括初级和二次电化学电池。因此,本文所述本发明电化学电池装置和材料可用于初级电池和/或二次电池(包括初级电池组和二次电池组)中,其可多次充电和放电。在一些实施方案中,本文所述材料、体系和方法可与锂基电化学电池及其电池组联合使用。例如,在某些实施方案中,本文所述包含多孔载体结构的电极可用于包含含有锂,例如锂金属和/或锂合金的另一电极的电化学电池中。在某些实施方案中,本文所述材料、体系和方法可与锂-硫电化学电池和/或其电池组联合使用。

[0090] 通过引用将2014年5月1日提交且标题为“Electrode Fabrication Methods and Associated Systems and Articles”的美国临时申请序列号No.61/987,271关于所有目的的内容结合到本文中。

[0091] 以下实施例意欲阐述本发明的某些实施方案,但不例示本发明的全部范围。

[0092] 实施例1

[0093] 该实施例描述包含硫基电极活性材料和碳添加剂形式的颗粒导电材料的光滑阴极的制造。光滑阴极通过将相对大的压力施加于电极前体组合物而制造。在施加压力以前将电极前体组合物润湿。

[0094] 阴极前体组合物通过将**Porocarb**[®]HD3多孔碳(Heraeus Quarzglas GmbH&Co., Kleinostheim,德国)、单质硫(Sigma Aldrich,St.Louis,MO;100的目径和99.8%的纯度)、聚乙烯醇(PVOH)粘合剂以及包含异丙醇、去离子水和1-甲氧基-2-丙醇的溶剂溶液混合而形成。淤浆的最终固体组成为55重量%硫,40重量%碳和5重量%PVOH粘合剂。将固体加入淤浆中直至溶剂构成淤浆的70-85重量%。

[0095] 借助狭缝式模具方法将淤浆施涂于铝箔上。然后将施涂的淤浆干燥以除去所有溶剂。

[0096] 接着,将两个无绒擦巾浸泡到1:1(重量计)水:异丙醇混合物中。然后将干燥的阴极(在铝集电器上)放入湿擦巾之间。将擦巾分级使得它们的侧向边界延伸超过阴极的侧向边界,因此完全覆盖阴极。然后使阴极组合物浸泡在无绒擦巾之间2分钟。在浸泡以后,将阴极从湿擦巾中除去,并将阴极组合物置于两个镜面抛光钢块之间,使得阴极与钢块直接接触。然后将钢块放入雕刻压机中并在882.6N/cm²(90kgf/cm²)的压力下压缩—在4个分开的压缩步骤中。在各个压缩步骤之间,取出阴极并旋转90度,同时保持钢块的取向。

[0097] 在压缩步骤以前,阴极的均方根(RMS)表面粗糙度(R_q)值为9.6μm至18.0μm。然而,在施加压缩压力以后,阴极更加光滑,外表面显示出0.2μm至1.6μm的RMS表面粗糙度值。对于RMS表面粗糙度测量,在11倍放大倍数下在250,000平方微米的面积上取样表面高度,具有均匀分布在整個取样面积上1.227个点每平方微米的取样点密度。

[0098] 在压缩以后,将阴极结合到电化学电池中并测试。对于各个电化学电池,25μm Celgard隔片位于阴极上。2密耳(50μm)Li锂箔用作阳极,并位于隔片上。然后将电池密封并加入电解质。电解质主要包含1-3二氧戊环(DOL)和1,2二甲氧基乙烷(DME)(都来自Novolyte Technologies)以及有限量的双(三氟甲基磺酰基)酰亚氨基化锂、LiNO₃、硝酸胍和硝酸吡啶。

[0099] 然后使各个电池电化学循环。在充电和放电期间,将限定98N/cm²(10kgf/cm²)的压

力的各向异性力施加于电池上。然后将电池放电而测量充电和放电性能。在第一个循环期间,将电池以1.3mA (0.0392mA/cm²) 从2.5V放电至1.7V并以2mA (0.0603mA/cm²) 从1.7V充电至2.5V。在第2个循环至第20个循环期间,将电池以3.2mA (0.0965mA/cm²) 从2.5V放电至1.7V并以2mA (0.0603mA/cm²) 从1.7V充电至2.5V。循环结果阐述于图3中。阴极具有0.2μm的RMS表面粗糙度并且电池能够实现1000mAh/g的容量。电池的容量经20个循环缓慢缩小至800mAh/g (与用其它无定形碳所见容量显著下降)。尽管湿压缩阴极具有比干压缩阴极更低的RMS表面粗糙度,包含湿压缩阴极的电池显示出类似的放电容量。

[0100] 对比例1

[0101] 电化学电池如实施例1所述组装和测试,不同的是在将阴极结合到电化学电池中以前不向阴极组合物施加压力。

[0102] 使包含未压缩阴极的电化学电池电化学循环。在充电和放电期间,将限定98N/cm² (10kgf/cm²) 的压力的各向异性力施加于电池。然后测量充电和放电性能。对于前两个循环,将电化学电池以4mA (0.0402mA/cm²) 从2.5V放电至1.7V。对于第三个和随后的循环,将电化学电池以40mA (0.4022mA/cm²) 从2.5V放电至1.7V。对于所有循环,充电以25mA (0.2514mA/cm²) 从1.7V进行至2.5V。循环结果阐述于图4中。尽管所涂覆的阴极显示出比压缩阴极更高的比容量,这些电极的高RMS表面粗糙度损害电池中的其它组件。

[0103] 对比例2

[0104] 该实施例阐述在压缩电极前体组合物以形成电极时包含液体润湿剂的益处。

[0105] 电极组合物如实施例1中所述形成。在形成组合物以后,将一组电极组合物 (“浸泡电极”) 浸泡在两个湿无绒擦巾之间,然后在如实施例1中所述施加压力以前从湿擦巾中取出。将另一组电极组合物 (“干电极”) 在涂覆时压缩而在压缩以前不经任何其它加工。

[0106] 尽管干压缩阴极比不施加压力的阴极更光滑,该实施例的干压缩阴极不是与实施例1中所述那些 (其具有1.2μm至1.6μm的RMS表面粗糙度值) 一样光滑 (具有1.8μm至2.4μm的RMS表面粗糙度值)。另外,干压缩阴极显示出比湿压缩阴极多得多的裂纹。

[0107] 如实施例1中所述将干压缩阴极结合到电化学电池中并电化学循环。在充电和放电期间,将限定98N/cm² (10kgf/cm²) 的压力的各向异性力施加于电池,然后测量充电和放电性能。在第一个循环期间,将电池以1.3mA (0.0392mA/cm²) 从2.5V放电至1.7V。在第2个和随后的循环期间,将电池以3.2mA (0.0965mA/cm²) 从2.5V放电至1.7V。对于所有电池,将电池以3mA (0.0905mA/cm²) 从1.7V充电至2.5V。循环结果阐述于图5中。干和湿压缩阴极显示出与更光滑 (因此较不能损害其它电池组件) 的湿压缩阴极类似的性能。

[0108] 对比例3

[0109] 该实施例阐述当将能够在大的施加压力下保持其孔隙率的颗粒导电材料用在形成电极时在大的施加压力下坍塌的颗粒导电材料替换时发生的性能降低。

[0110] 电极组合物如实施例1所述形成。然而,不使用**Porocarb**[®] HD3多孔碳,而是使用无定形炭黑作为颗粒导电材料。在一组电极 (对应于图6中的 “碳1”) 中,使用XE2和Vulcan炭黑。在另一组电极 (对应于图6中的 “碳2”) 中,使用Vulcan炭黑。将电极组合物压缩 (同时润湿) 以形成包含55重量%硫、40重量%碳和5重量%PVOH粘合剂的电极,并如实施例1中所述将电极组装到电化学电池中。使所得电池电化学循环。在充电和放电期间,将定义98N/cm² (10kgf/cm²) 的压力的各向异性力施加于电池。然后测量充电和放电性能,其结果阐述于图6

中。对于前两个循环,将电池以4mA ($0.0402\text{mA}/\text{cm}^2$) 从2.5V放电至1.7V。对于第3个和随后的循环,将电池以40mA ($0.402\text{mA}/\text{cm}^2$) 从2.5V放电至1.7V。对于所有循环,充电保持相同,以25mA ($0.2514\text{mA}/\text{cm}^2$) 从1.7V充电至2.5V。

[0111] 如图6中所示,在第2个循环以后,电池的容量下降。使电池在700mAh/g以下继续循环,并在第21个循环时停止。放电速率在第15个循环时改变,其导致电容提高;然而,当放电速率在第16个循环时变回(至40mAh)时,容量再次下降。

[0112] 尽管本文描述和阐述了本发明的几个实施方案,本领域技术人员容易预期执行功能和/或得到本文所述结果和/或一个或多个优点的多种其它方法和/或结构,并且这类变化和/或改进各自被认为在本发明的范围内。更一般而言,本领域技术人员容易理解本文所述所有参数、尺寸、材料和构型意指为示例的,并且实际参数、尺寸、材料和/或构型取决于使用本发明教导的具体应用。本领域技术人员认识到或者能够只是使用例行实验确定本文所述本发明具体实施方案的许多等价物。因此,应当理解前述实施方案仅作为实例表示,且在所附权利要求书及其等价物的范围内,本发明可不同于具体描述和主张的实践。本发明涉及本文所述各个单独特征、体系、制品、材料和/或方法。另外,如果这类特征、体系、制品、材料和/或方法不相互矛盾的话,两种或更多种这类特征、体系、制品、材料和/或方法的任何组合包括在本发明的范围内。

[0113] 除非明确地相反表示,如说明书和权利要求书中所用,不定冠词“一个/一种”应当理解意指“至少一个/一种”。

[0114] 如说明书和权利要求书中所用,短语“和/或”应当理解意指所关联的元素,即在一些情况下联合存在,在其它情况下分开地存在的元素中的“一种或两种”。除非明确地相反表示,可任选存在不同于由“和/或”语句具体制定的元素的其它元素,无论是否与具体制定的那些元素相关。因此,作为非限定性实例,在一个实施方案中,当与开放性语句如“包含”联合使用时,关于“A和/或B”的提及可指A,不具有B(任选包含不同于B的元素);在其它实施方案中,指B,不具有A(任选包含不同于A的元素);在又一实施方案中,指A和B(任选包含其它元素);等。

[0115] 如本文说明书和权利要求书中所用,“或”应当理解具有与如上文所定义的“和/或”相同的含义。例如,当列举中分开项目时,“或”或者“和/或”应当解释为包括性的,即包括大量或一系列元素中的至少一种,还包括多于一种,以及任选其它未列举项目。仅明确相反表示的项目,例如“…中的仅一种”或者“…中的恰好一种”或者当用于权利要求书中时,“由…组成”指包括大量或者一系列元素中的恰好一种元素。一般而言,如本文所用术语“或”应当仅解释为表示在排他性术语之前时的排他性备选物(即“一种或另一种,但不是两种”),例如“一种”、“…中的一种”、“…中的仅一种”或者“…中的恰好一种”。当用于权利要求书中时,“基本由…组成”应具有其在专利法领域中所用的普通含义。

[0116] 如本文说明书和权利要求书中所用,涉及一系列一种或多种元素的短语“至少一种”应当理解意指选自该列元素中的任何一种或多种元素的至少一种元素,但未必包括该列元素内具体列举的各种和每种元素中的至少一种,并且不排除该列元素中元素的任何组合。该定义还容许可任选存在不同于短语“至少一种”所指的该列元素中具体指定的元素的元素,无论是否与具体指定的那些元素相关。因此,作为非限定性实例,在一个实施方案中,“A和B中的至少一种”(或者相同地,“A或B中的至少一种”或者相同地,“A和/或B中的至少一

种”)可指至少一种,任选包括多于一种A,不存在B(且任选包括不同于B的元素);在另一实施方案中,指至少一种,任选包括多于一种B,不存在A(且任选包括不同于A的元素);在又一实施方案中,指至少一种,任选包括多于一种A,和至少一种,任选包括多于一种B(且任选包括其它元素);等。

[0117] 在权利要求书中,以及在以上说明书中,所有过渡性短语,例如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“保持”等应当理解为开放性的,即意指包括但不限于。仅过渡性短语“由…组成”和“基本由…组成”应分别为封闭性或半封闭性过渡短语,如the United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section2111.03中所述。

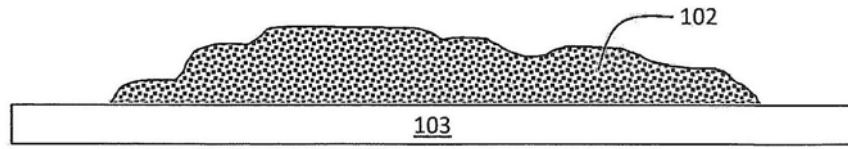


图1A

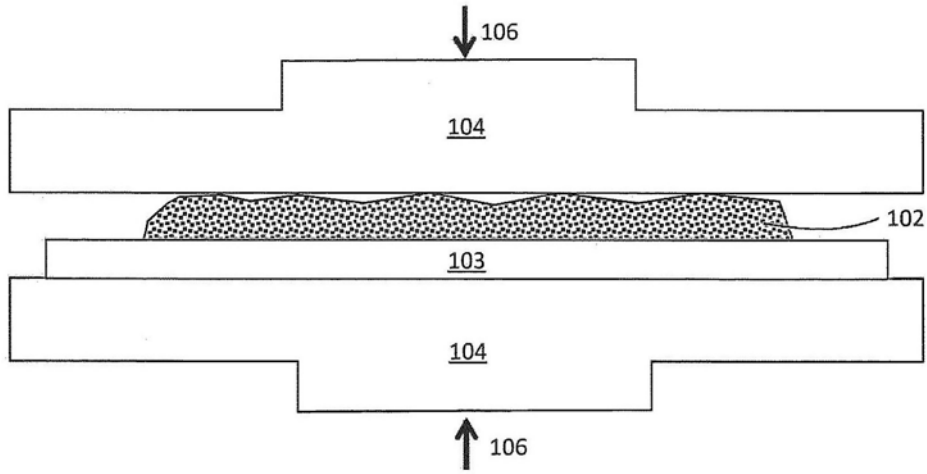


图1B

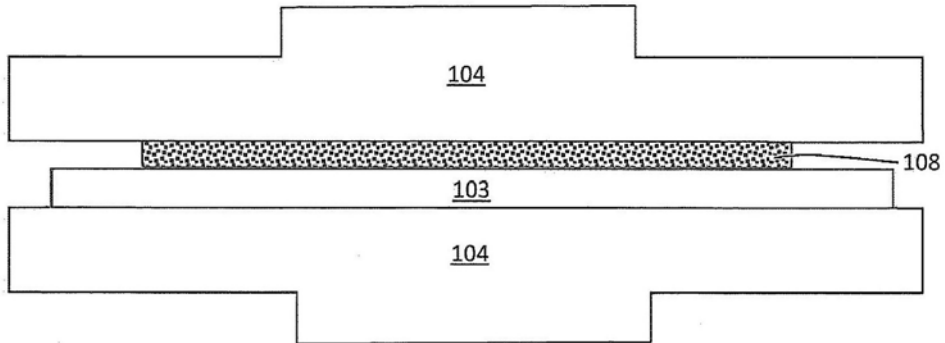


图1C

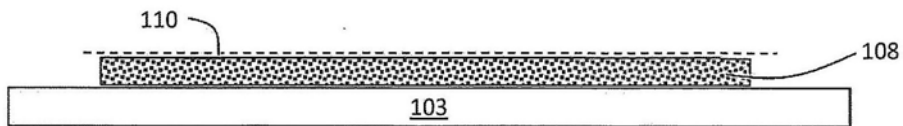


图1D

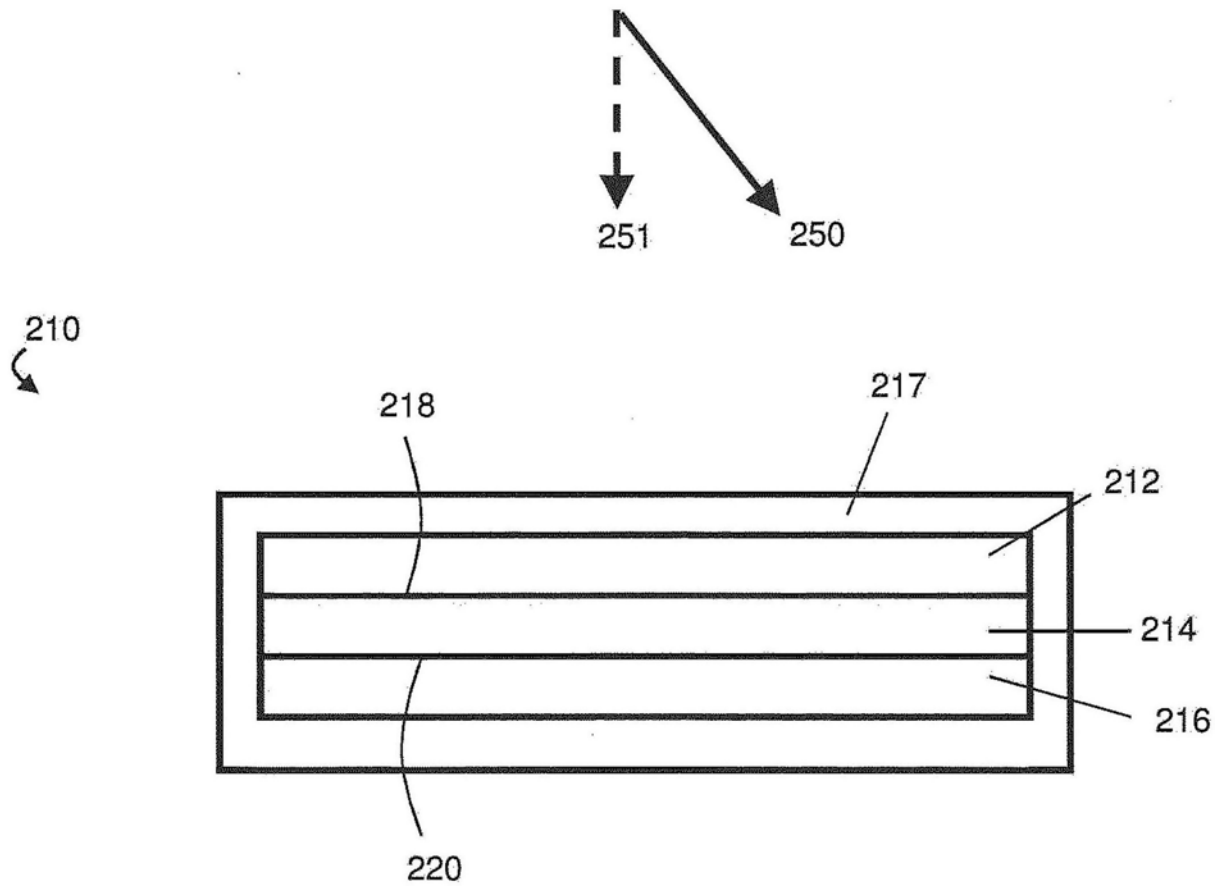


图2

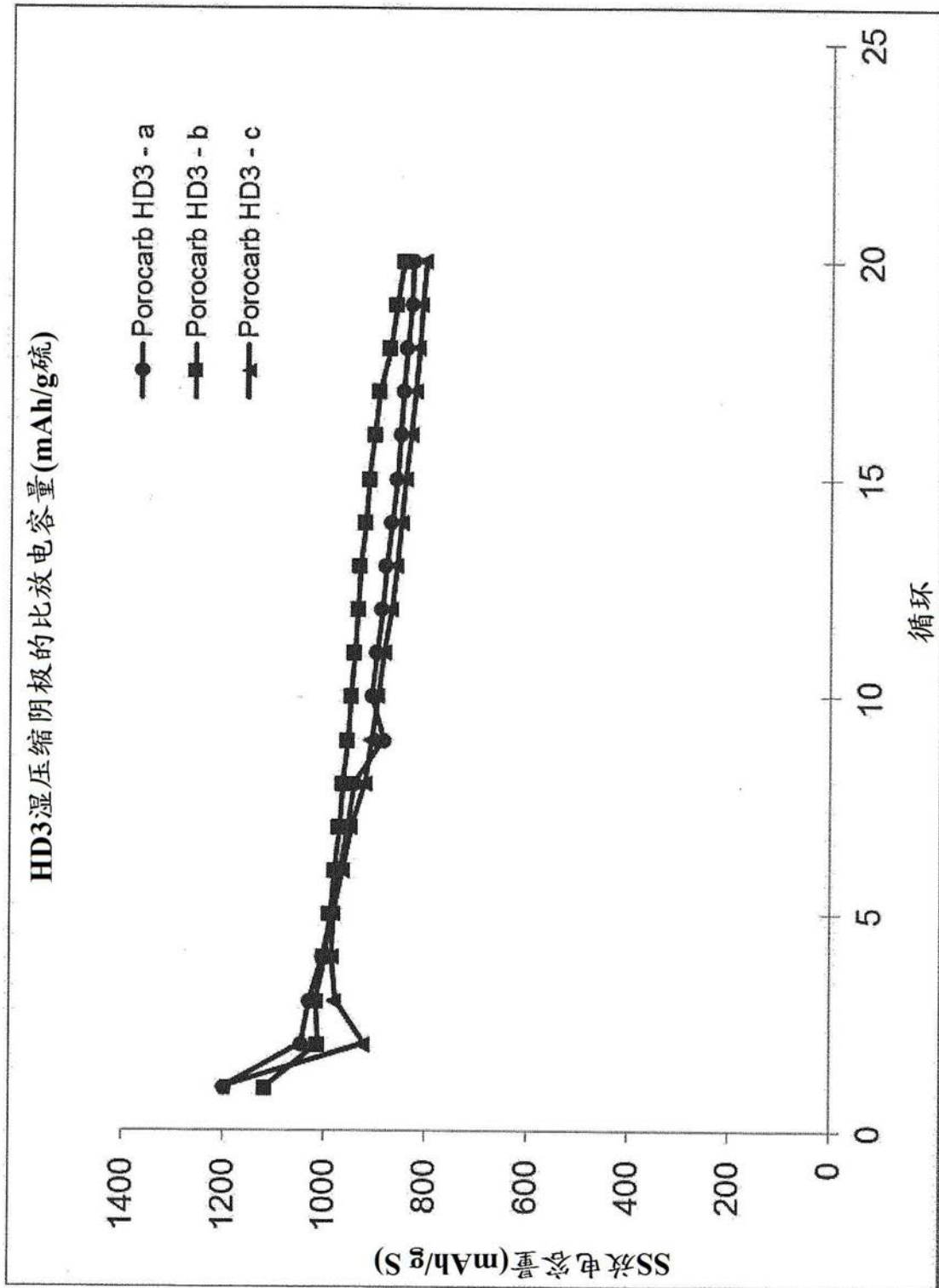


图3

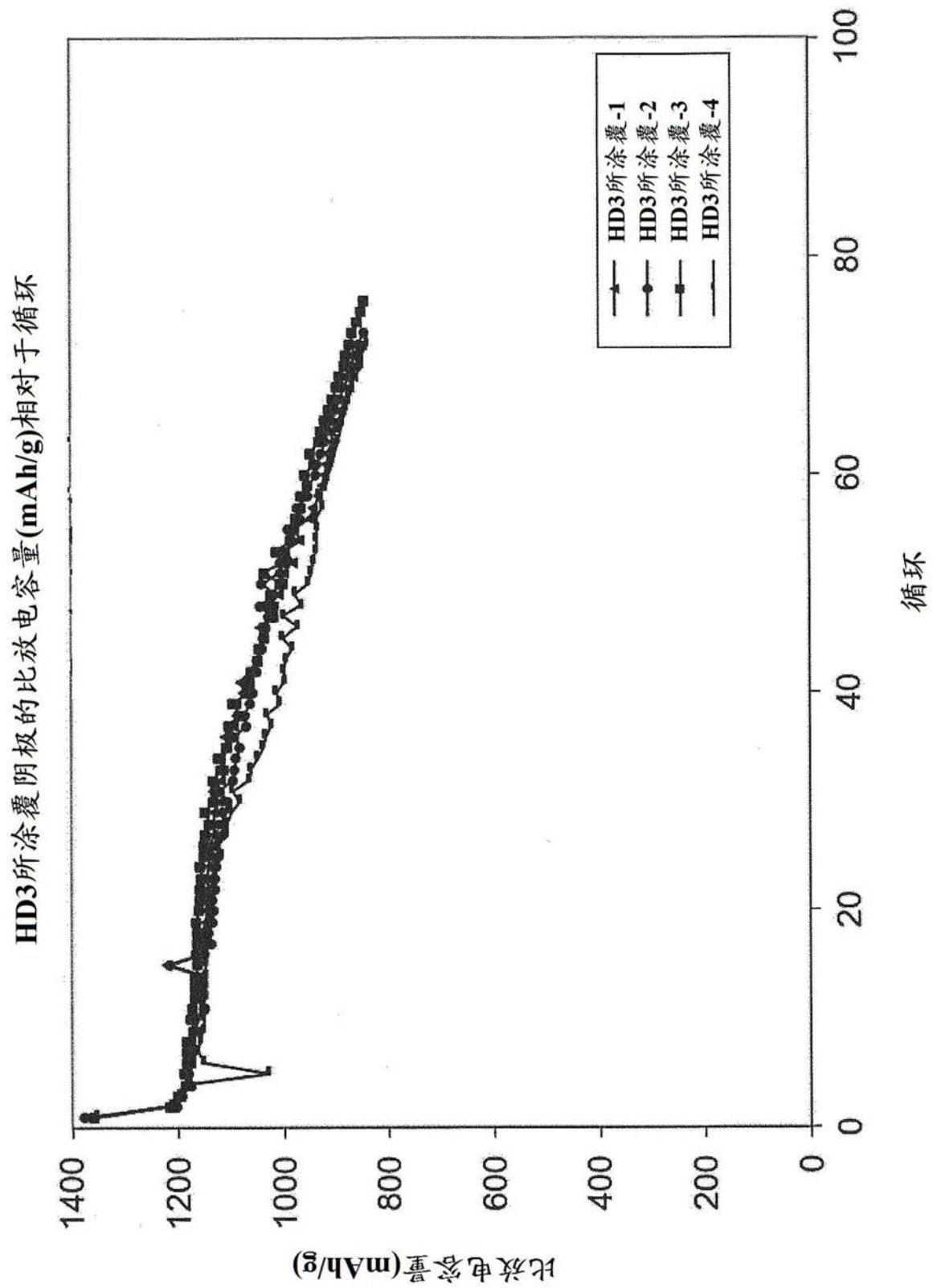


图4

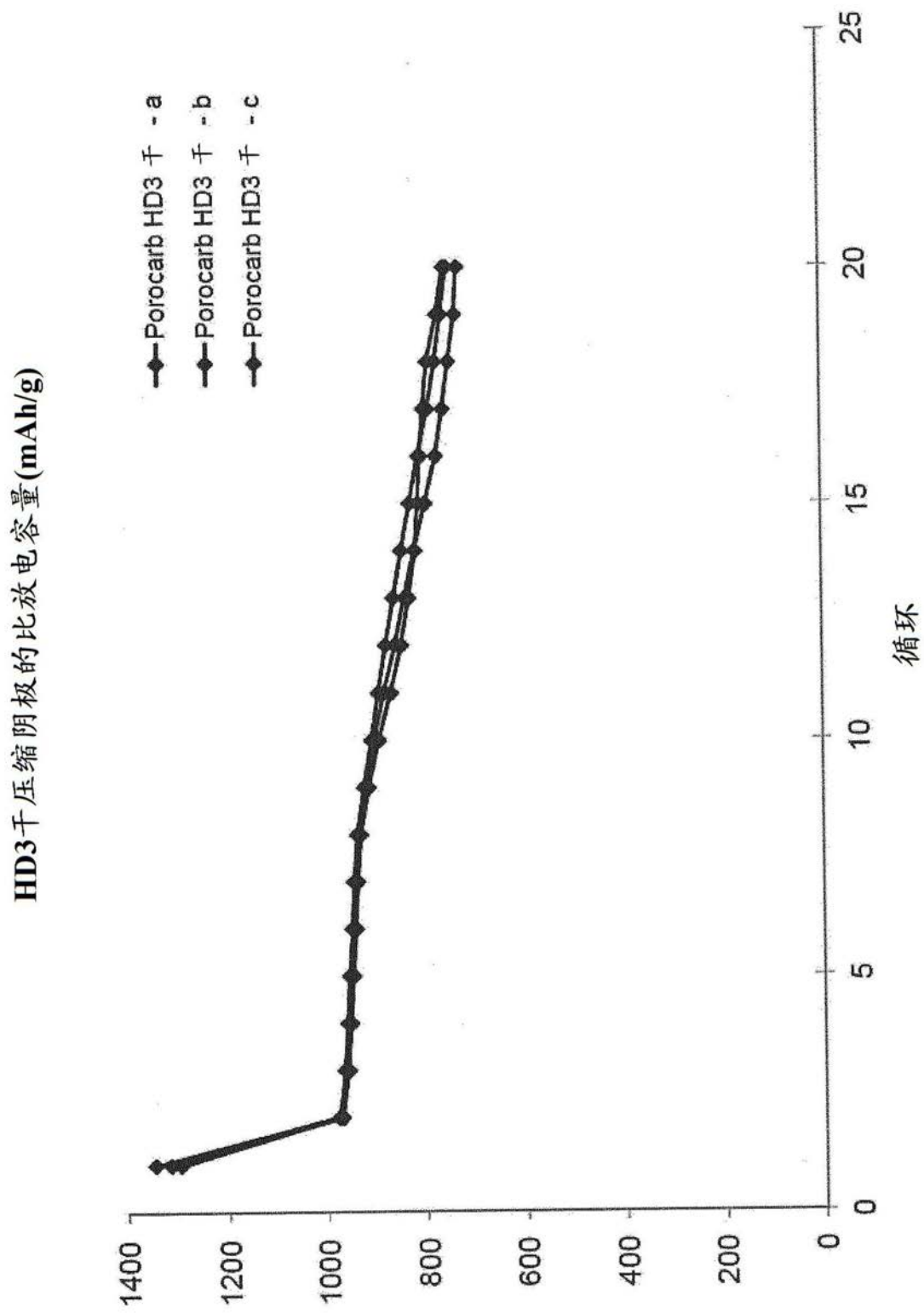


图5

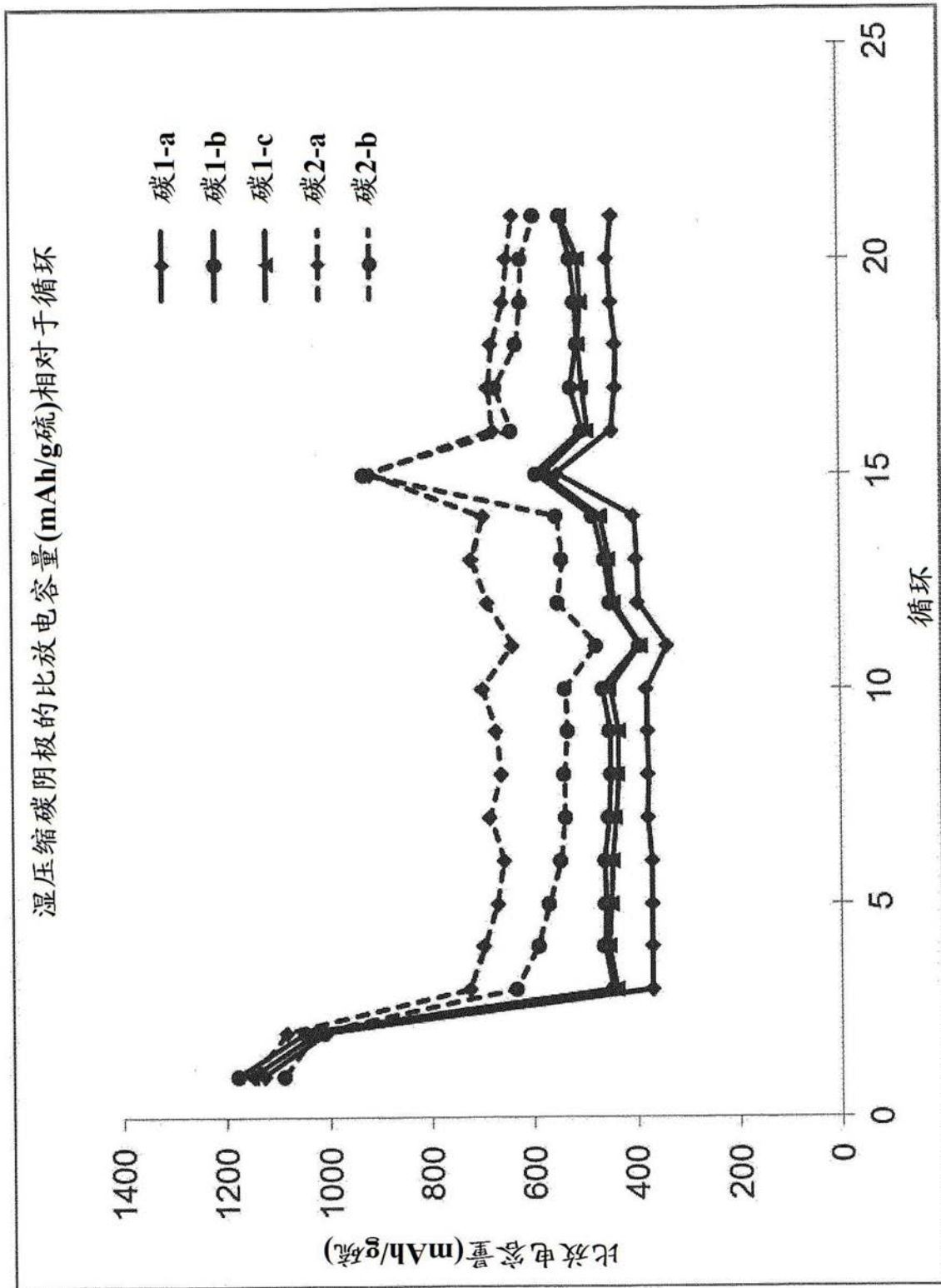


图6