(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116368655 A
(43)申请公布日 2023.06.30

(21)申请号 202180071129.X
(22)申请日 2021.10.19
(30)优先权数据
63/093,441 2020.10.19 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/055562 2021.10.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/086930 EN 2022.04.28
(71)申请人 快帽系统公司
地址 美国马萨诸塞州
(72)发明人 陈骥 曹万君 基·M·帕克 尼科洛·M·布兰比拉
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 杜诚 马骁
(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2006.01)

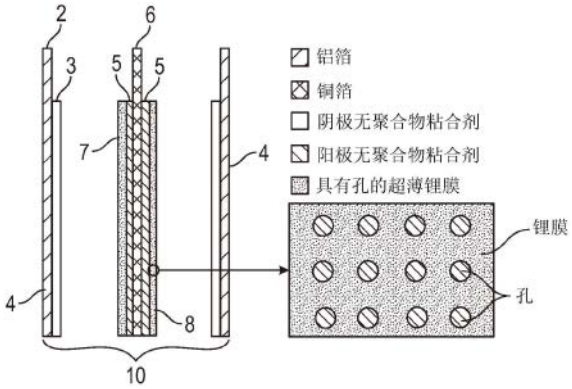
权利要求书3页 说明书13页 附图11页

(54)发明名称

先进的锂离子储能装置

(57)摘要

锂离子电容器包含无粘合剂的正电极和负电极活性层。所述电容器展现高能量密度、功率密度和循环寿命，并且在双电层电容器与锂离子电池之间提供良好的性能折衷。



CN 116368655 A

1.一种锂离子电容器设备,其包括:

正电极,其包括基本上不含粘合剂材料的碳网络;

负电极,其包括基本上不含粘合剂材料的碳网络,所述负电极通过隔膜与所述正电极隔开;以及

锂膜,其安置于所述负电极上以提供所述电容器的预锂化;

其中所述正电极和所述负电极中的至少一个包括:

高纵横比碳元素的网络,其在所述网络内限定空隙空间;

多个电极活性材料颗粒,其安置在所述网络内的所述空隙空间中并且嵌入所述网络中。

2.根据权利要求1所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的长度比是所述次要尺寸的长度比的至少10倍。

3.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是所述次要尺寸的长度比的至少100倍。

4.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是所述次要尺寸的长度比的至少1,000倍。

5.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是所述次要尺寸的长度比的至少10,0000倍。

6.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是每个所述次要尺寸的长度比的至少10倍。

7.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是每个所述次要尺寸的长度比的至少100倍。

8.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是每个所述次要尺寸的长度比的至少1,000倍。

9.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个所述主要尺寸的所述长度比是每个所述次要尺寸的长度比的至少10,000倍。

10.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括碳纳米管或碳纳米管束。

11.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述高纵横比碳元素包括石墨烯薄片。

12.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述电极活性层含有安置于所述空隙空间中的小于10重量%聚合物粘合剂。

13.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述电极活性层含有安置于所述空隙空

间中的小于1重量%聚合物粘合剂。

14.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述电极活性层含有安置于所述空隙空间中的小于1重量%聚合物粘合剂。

15.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述电极活性层基本上不含除了表面处理之外的聚合物材料。

16.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述电极活性层基本上不含聚合物材料。

17.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络是至少90重量%碳。

18.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络是至少95重量%碳。

19.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络是至少99重量%碳。

20.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络是至少99.9重量%碳。

21.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络包括展现高于渗滤阈值的连接性的碳元素的电互连网络。

22.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络限定一个或多个高度导电路径。

23.根据权利要求29所述的设备,其中所述路径具有大于100μm的长度。

24.根据权利要求29所述的设备,其中所述路径具有大于1,000μm的长度。

25.根据权利要求29所述的设备,其中所述路径具有大于10,000μm的长度。

26.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络包含由所述碳元素形成的一个或多个结构,所述结构包括所述碳元素的最大尺寸的长度的至少十倍的总长度。

27.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络包含由所述碳元素形成的一个或多个结构,所述结构包括所述碳元素的最大尺寸的长度的至少100倍的总长度。

28.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述网络包含由所述碳元素形成的一个或多个结构,所述结构包括所述碳元素的最大尺寸的长度的至少1,000倍的总长度。

29.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极包括电极活性材料,所述电极活性材料包括由以下各项组成的列表中的至少一种:活性碳、碳黑、石墨、硬碳、软碳、纳米形式碳、高纵横比碳,以及其混合物。

31.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极包括具有比表面积在1000到3000m2/g的范围内的活性碳(AC)的电极活性材料。

32.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极包括具有粒径D50≤10μm的活性碳(AC)的电极活性材料。

33.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述负电极包括具有粒径D50≤10μm的电极活性材料。

34.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极包括具有活性碳(AC)、碳黑(BC)和高纵横比碳的电极活性材料,其中所述活性材料与所述高纵横比碳之间的质量比在80:20到99:1的范围内。

35.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极和所述锂膜的总组合厚度在40μm到450μm的范围内。

36.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述负电极的总厚度在20μm到350μm的范围内。

37.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极活性层的总厚度与所述负电

极活性层的总厚度的厚度比在1:2到3:1的范围内。

38.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述正电极活性层与所述负电极活性层的容量比在1:12到1:2的范围内。

39.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述锂膜包括具有孔的超薄锂膜。

40.根据任一前述权利要求所述的设备,其中在所述负极活性层的侧面上的锂源的单位面积质量在0.1mg/cm^2到3mg/cm^2的范围内。

41.根据任一前述权利要求所述的设备,其中在所述负电极活性层的侧面上的所述锂源的厚度在2到50μm的范围内。

42.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述锂膜的表面积是所述负电极的侧面的表面积的约25%到约100%。

42.根据任一前述权利要求所述的设备,其中所述锂膜包括孔,并且其中所述孔的面积大小百分比范围在所述膜的总面积的约0.01%到约75%的范围内。

43.一种用于制造锂离子电容器的方法,其包括:

通过以下操作提供储能电池

选择包括基本上不含粘合剂材料的碳网络的正电极;

选择包括基本上不含粘合剂材料的碳网络的负电极,所述负电极通过隔膜与所述正电极隔开;以及

将锂膜安置于所述负电极上以提供所述电容器的预锂化;

将所述储能电池和电解质密封在外壳中以提供所述电容器。

44.根据权利要求43所述的方法,其中所述锂离子电容器包括根据权利要求1至42中任一项所述的设备。

先进的锂离子储能装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及2020年10月19日提交的标题为“先进的锂离子储能装置(Advanced Lithium-Ion Energy Storage Device)”的第63/093441号美国临时专利申请、2020年5月8日提交的标题为“宽温电解质(Wide Temperature Electrolyte)”的第63/021492号美国临时专利申请;2020年3月24日发布的标题为“复合电极(Composite Electrode)”的第10,600,582号美国专利;2015年4月7日发布的标题为“使用碳纳米管的高功率和高能量电极(High power and high energy electrodes using carbon nanotubes)”的第9,001,495号美国专利,以及2015年12月22发布的标题为“用于超电容器的储能介质(Energy storage media for ultracapacitors)”的第9,218,917号美国专利,这些申请的全部公开内容出于任何目的通过引用并入本文中。

背景技术

1.发明领域

[0003] 本文所公开的本发明涉及储能装置,且具体来说,涉及基本上不使用粘合剂材料制造的含锂电极。

[0004] 2.相关技术的描述

[0005] 锂(Li)离子电池(LiB)和双电层电容器(EDLC)是两种广泛使用的电化学储能装置。典型的LiB由锂(Li)嵌入阳极和锂金属氧化物阴极制成(因此,能量存储的还原过程或法拉第机制),而EDLC由用于阳极和阴极两者的高表面积活性炭(AC)制成(因此,依赖于双层电容或非法拉第形式的能量存储)。由于它们的不同储能机制,这些装置的能量和功率性能各不相同。LiB展现高比能,例如100-250Wh/kg;然而,LiB还具有<0.5kW/kg的低比功率和<5,000次循环的较差循环寿命。EDLC具有10kW/kg的高比功率和超过100,000次循环的长循环寿命;然而,EDLC展现小于6Wh/kg的低得多的比能量。

[0006] 能够以单一形式组合LiB和EDLC的优点的储能装置是非常合乎需要的。作为新一代超级电容器,锂离子电容器(LiC)是一种先进的储能装置,所述先进的储能装置包含EDLC阴极和预锂化阳极,在充电和放电过程中离子在它们之间穿梭。由于使用预锂化和低表面阳极材料,可以将LiC充电到高达4.0V的电压,这远高于EDLC且与LiB相当。虽然LiC可以达到远高于LiB的功率密度,但LiC的能量密度约为10-20Wh/kg,仍远低于LiB。因此,需要进一步改进LiC储能装置的能量密度。

[0007] 需要改进LiC技术前景的方法和设备。优选地,所述方法和设备还降低制造所需的成本和时间。

发明内容

[0008] 在一个实施例中,提供一种锂离子电容器设备。所述设备包含:正电极,其包含基本上不含粘合剂材料的碳网络;负电极,其包含基本上不含粘合剂材料的碳网络,所述负电

极通过隔膜与正电极隔开;以及锂膜,其安置在负电极上以提供电容器的预锂化;其中正电极和负电极中的至少一个包含:高纵横比碳元素的网络,其在网络内限定空隙空间;多个电极活性材料颗粒,其安置在网络内的空隙空间中并且嵌入网络中。

[0009] 在一些实施例中,高纵横比碳元素包含各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是次要尺寸的长度比的至少10倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是次要尺寸的长度比的至少100倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是次要尺寸的长度比的至少1,000倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有两个主要尺寸和一个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是次要尺寸的长度比的至少10,0000倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是每个次要尺寸的长度比的至少10倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是每个次要尺寸的长度比的至少100倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是每个次要尺寸的长度比的至少1,000倍。高纵横比碳元素可以包含各自具有一个主要尺寸和两个次要尺寸的元素,其中每个主要尺寸的长度比是每个次要尺寸的长度比的至少10,000倍。高纵横比碳元素可以包含碳纳米管或碳纳米管束。高纵横比碳元素可以包含石墨烯薄片。电极活性层可以含有安置于空隙空间中的小于10重量%聚合物粘合剂。电极活性层可以含有安置于空隙空间中的小于1重量%聚合物粘合剂。电极活性层可以含有安置于空隙空间中的小于1重量%聚合物粘合剂。除了表面处理之外,电极活性层可以基本上不含聚合物材料。电极活性层可以基本上不含聚合物材料。网络可以是至少90重量%碳。网络可以是至少95重量%碳。网络可以是至少99重量%碳。网络可以是至少99.9重量%碳。网络可以包含展现高于渗滤阈值的连接性的碳元素的电互连网络。网络可以限定一个或多个高度导电路径。路径可以具有大于100μm的长度。路径可以具有大于1,000μm的长度。路径可以具有大于10,000μm的长度。网络可以包含由碳元素形成的一个或多个结构,所述结构包含碳元素的最大尺寸的长度的至少十倍的总长度。网络可以包含由碳元素形成的一个或多个结构,所述结构包含碳元素的最大尺寸的长度的至少100倍的总长度。网络可以包含由碳元素形成的一个或多个结构,所述结构包含碳元素的最大尺寸的长度的至少1,000倍的总长度。正电极可以包含电极活性材料,所述电极活性材料包含由以下各项组成的列表中的至少一种:活性碳、碳黑、石墨、硬碳、软碳、纳米形式碳、高纵横比碳,以及其混合物。正电极可以包含具有比表面积在1000到3000m^2/g的范围内的活性碳(AC)的电极活性材料。正电极可以包含具有粒度D50≤10μm的活性碳(AC)的电极活性材料。负电极可以包含具有粒度D50≤10μm的电极活性材料。正电极可以包含具有活性碳(AC)、碳黑(BC)和高纵横比碳的电极活性材料,其中活性材料与高纵横比碳之间的质量比在80:20到99:1的范围内。正电极和锂膜的总组合厚度可以在40μm到450μm的范围内。负电极的总厚度可以在20μm到350μm的范围内。正电极活性层的总厚度与负电极活性层的总厚度的厚度比可以在1:2到3:1的范围内。正电极活性层与负电极活性层的容量比在1:12至1:2的范围内。锂膜可以包含含有孔的超薄锂膜。在负极活性层的一侧上的锂源的单位面积质量可以在0.1mg/cm^2至3mg/cm^2的范围内。在负电极活性层的一侧上的锂源的厚度可以在2到50μm的范围内。锂膜的表面积可以是负电极的侧面的表面积的约

25％到约100％。锂膜可以包含孔，并且其中所述孔的面积大小百分比范围在膜的总面积的约0.01％至约75％的范围内。

[0010] 在另一实施例中，提供一种用于制造锂离子电容器的方法。所述方法包含通过选择包含基本上不含粘合剂材料的碳网络的正电极来提供储能电池；选择包含基本上不含粘合剂材料的碳网络的负电极，所述负电极通过隔膜与正电极隔开；将锂膜安置在负电极上以提供电容器的预锂化；将储能电池和电解质密封在外壳中以提供电容器。锂离子电容器可以包含上文所描述的设备。

附图说明

[0011] 本发明的特征和优点从以下结合附图进行的描述显而易见，在附图中：

[0012] 提供一系列显微图、流程图和性能图。

具体实施方式

[0013] 本文公开用于制造可用于储能装置的混合、无粘合剂电极的方法和设备。有利地，由于基本上不含传统上用于电极构造的粘合剂材料，本文所公开的电极能够传递优异的电气性能并且在制造过程中需要更少的步骤。

[0014] 本文所公开的储能装置组合LiB和LiC的优点，同时避免固有缺陷，因此弥合由LiB提供的高能量密度与LiC中展现的高功率密度之间的差距。此外，这种锂离子储能装置与LiC之间的基本差异是混合锂离子技术通过将LiB和LiC阴极材料协同结合在一起以形成混合复合阴极而将两个单独的储能装置集成为一个。当电池材料在保持恒定的电池还原反应电势的同时进行充电时，非法拉第电容器材料可以最初进行静电充电，直到电极的电势达到法拉第电池材料的还原反应电势。一旦充满电，电容器材料再次充电，直到电容器材料达到极限电势。

[0015] 一般来说，所公开的技术涉及一种混合锂离子储能装置，所述混合锂离子储能装置包含混合复合无粘合剂阴极电极、无粘合剂阳极电极、隔膜和以锂盐为电解质的有机溶剂电解液，以及超薄锂膜(μ-Li)源。超薄锂膜可以包含多个孔。借助于超薄锂膜，阳极电极预掺杂有足够的锂离子。预掺杂可以通过将超薄锂膜基本上放置在阳极电极的表面上而发生。另外，可以使用不含聚合物粘合剂的制造工艺来制造混合复合阴极，由此产生的混合复合阴极与阳极电极的容量比可以为0.1至1.2。安置在阳极电极上的超薄锂膜的质量可以通过计算公式预先确定，以在全电池形式设计中实现高能量、高功率和长期循环寿命性能。

[0016] 图1中描绘储能装置的示意图。在图1的实例中，储能装置(ESD)10是三层电池。相对的集流器2是阴极材料3的主体。集电器2和阴极材料3共同地提供所示的两个阴极4中的每一个。阳极8示为安置在阴极3之间。在此实例中阳极8包含安置于另一集电器6上的阳极材料5的相对层。锂源7安置在阳极材料的每一层上方。在此实例中，用于阴极的集电器2由铝制成，用于阳极的集电器6由铜制成。

[0017] 参考图2A和2B，示出包含活性碳的阴极材料3的实例。在这些图示中，示出现有技术(图2A)中和根据本文中的教示(图2B)的阴极材料3的SEM图像。如可以看到，本文所公开的阴极4的图像包含基本上更多碳，并且如可以容易地推测，与图2A的装置相比能够具有更大的储能。

[0018] 出于讨论的目的，本文呈现阴极材料的两个实例。第一实例包含具有纯活性碳(AC)的电极(具有0％锂铁磷酸盐(LFP)的LiC)；第二实例包含混合无粘合剂电极(LFP与AC的比率是20:80)。在无粘合剂电极中，所提供的碳结构导致与活性材料的良好结合并且用于将阴极结合在一起，而不需要传统的聚合物或类似的非导电或导电性差的粘合剂。由于无(非导电)粘合剂，碳结构导致更高的电导率和更高的电池性能。在本公开中，使用市售的干法AC粘合剂基电极作为比较的基线。

[0019] 一般来说，粘合剂材料是添加到电极材料的非导电或导电性差的材料，以促进电极层的机械完整性和对集电器的良好粘附。粘合剂材料的使用取代能够储能和导电的其它材料，从而降低使用这些材料的储能电池的输出。粘合剂的一个实例是PVDF。聚偏二氟乙烯(PVDF)是由偏氟乙烯聚合而成的高度非反应性的热塑性含氟聚合物。PVDF通常用于阴极。一种常见的阳极粘合剂材料是苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0020] 类似地，在图3A、3B和3C中，示出阳极材料5。在图3A中，呈现硬碳粉的SEM。在图3B中，示出由硬碳粉和粘合剂材料制成的现有技术阳极8。在图3C中，示出根据本文中的教示的阳极8的方面。

[0021] 出于论述的目的，本文呈现的阳极8由作为活性材料的硬碳(HC)组成。制备用于阳极的浆料混合物，并且包含粒度(D50)为2μm的HC和具有羧甲基纤维素(CNT和CMC)官能性的碳纳米管作为粘合剂材料。在此实例中，三种组分的质量比是98.33:0.67:1。在制备浆料之后，将浆料涂覆到厚度为10μm的铜(Cu)箔基板上。然后，在160摄氏度下将电极在具有流动空气的烘箱中干燥三小时。制造单侧活性材料层厚度约为75μm且振实密度为1.0g/cm^{3}的阳极电极片。硬碳阳极的孔隙率约为50％。然后将电极从电极片冲压成所需尺寸，阳极为4.6cm×4.6cm(活性面积)，阴极为4.5cm×4.5cm，然后在120摄氏度下真空干燥过夜并在最终电池组装在此处之前转移到干燥室内环境中。将电极组装到图1中所描绘的配置中。

[0022] 在组装ESD 10时，为所有阳极8并入锂源7。在每个实施例中，锂源7包含其中具有孔的超薄锂膜。这些孔是从20μm的锂金属片(99.9％纯度)上切下。锂源7提供用于预锂化的锂源，其具有各种尺寸以制造各种基于LFP/AC混合复合阴极的LiB/LiC电池。基于约为372mAh/g的HC阳极首次嵌锂比容量，预装载到HC阳极表面上以完全预锂化HC的具有孔的u-Li量被确定为～10％(u-Li预装载质量/阳极活性层质量)。在LiC(0％ LFP)的电池设计中，确定阳极应预锂化(具有约10％锂负载)，因为阴极与阳极的容量比约为0.14(1:7)。这种LiC电池设计使LiC具有长循环和高能量和功率密度。然而，当混合复合无粘合剂阴极中混合有LFP时，当充电到最大工作电压时，LFP将从混合阴极提供额外的锂源。为了避免在电池充电期间锂枝晶在阳极中生长，安置在阳极表面上的锂源7(即，具有孔的超薄锂膜)的实际质量负载应考虑混合阴极中由LFP提供的锂源部分，因此应小于阳极活性层重量的10％。可以得出结论，阳极处的锂源7减少应该与阴极中的LFP增加相关。

[0023] 在电池组装期间，在干燥室内环境中执行锂源7的装载。在施加压力的情况下放置超薄锂膜。在组装的ESD 10的实例中，遵循图1中所示的方案。阳极是预装载有具有孔的锂源并且在两个单侧LFP/AC复合阴极之间的双侧HC阳极。使用的电解质是1MLiPF6，按重量计为碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的1:1混合物。所有软包电池组装均在干燥室内环境(-40℃露点)中进行。图4描绘在初始测试期间收集的充电/放电分布。

[0024] 图4示出在不同的电流充电和放电下具有无粘合剂的AC和HC电极的LiC的初始测

试结果。这些实例的测试条件包含:83.1%的阴极孔隙率;64.1%的阳极孔隙率。电池电压范围在3.8-2.2V之间;电容为11.2F;ESR是0.127欧姆并且RC常数是1.4秒。基于阴极和阳极活性层重量和体积的比能量和能量密度分别确定为36.6Wh/kg和20.1Wh/L。基于阴极和阳极活性层重量和体积的最大比功率和功率密度分别确定为69.7kW/kg和35.3kW/L。

[0025] 根据结果估计,对于这种电池设计,全尺寸多层1000F LiC软包电池的比能量和能量密度可以为9Wh/kg和16Wh/L,这基本上高于竞争性1000F LIC能量密度(13.7Wh/L)。另外,据估计,对于这种电池设计,具有全尺寸多层1000F LIC软包电池的ESR可以是1.4毫欧,这比竞争性1000F LIC电池的ESR(1.6毫欧)小。下表1提供与现有技术的更详细比较。

[0026] 表1

[0027]

电池名称	在真空密封之后的OCV (V)	C (10 mA) (F)	ESR 内电阻 (500 mA，1 ms 脉冲) (欧姆)	AC 阴极比电容 (F/g)	RC 常数	基于活性层质量的最大比功率(kW/kg)	基于活性层体积的最大功率密度 (kW/L)
LIC 电池#1 无粘合剂 AC 和 HC	2.936	11.2	0.127	103.6	1.4	69.7	36.7
LIC 电池#2 干法 AC 基于粘合剂的 HC	3.065	27.9	0.183	116.0	5.1	30.1	22.3

[0028] 从表1中的比较可以看出,基于无粘合剂电极LiC的ESR比基于粘合剂(即现有技术)的对照样本少30.6%。类似地,具有无粘合剂电极的LiC的RC常数仅为1.4秒,而基于粘合剂的LiC具有5.1秒的RC常数。基于无粘合剂电极的LiC的最大比功率和功率密度分别比基于粘合剂(即,现有技术)的对照样本高131.6%和64.6%。图5A描绘比较ESR,其中图5B是在图5A中呈现的曲线的分解图。在图6A、6B、7A和7B中引入测试的第二实施例的方面。

[0029] 在第二实施例中,使用软碳和无AC和LFP粘合剂的电极来研究比较性能。SC:CNT:CMC的比例与HC浆料相同,并且这次将20%的LFP加入到具有活性炭(AC)的碳框架中以实现混合复合电极。图6A和6B是基于软碳的电极的显微图。图7A和7B是无AC和LFP粘合剂的电极的显微图。蓄电池的组装遵循与上述第一实施例相同的程序。表2中阐述蓄电池的物理方面。

[0030] 表2

[0031]

电池名称	阴极#1 活性层厚度(um)	阴极#2活性层厚度(um)	总阴极活性层质量(g)	总阴极活性层压密度(g/cm3)	阴极质量装载(mg/cm2)	阴极孔隙率，%	阳极活性层DS厚度(um)	阳极活性层质量(g)	阳极活性层压密度(g/cm3)	阳极质量装载(mg/cm2)	阳极孔隙率，%
电池#1-A53-对照	100	100	0.1905	0.470	4.7	77.8%	150	0.3398	1.08	8.0	43.1%
电池#2-A21-对照	97	99	0.19	0.479	4.7	77.4%	126	0.2825	1.07	6.7	43.6%
电池#3-B43	114	86	0.1921	0.474	4.7	77.6%	147	0.3207	1.04	7.6	45.2%
电池#4-B44	124	118	0.2189	0.447	5.4	78.9%	152	0.3308	1.04	7.8	45.3%

电池名称	阴极/阳极容量比	锂/阳极活性层，%	C (10 mA) (F)	ESR/内电阻(500 mA，1ms 脉冲) (欧姆)	RC 常数
电池#1-A53-对照	0.14	8.27%	26.4	0.145	3.8
电池#2-A21-对照	0.17	11.19%	28.3	0.167	4.7
电池#3-B43	0.15	9.35%	27.1	0.187	5.1
电池#4-B44	0.17	9.31%	32.5	0.187	6.1

[0032] 在表2中，对照电池(即，现有技术软碳)识别为A53和A21。在无粘合剂的情况下制造的蓄电池识别为B43和B44。蓄电池中使用的电解质是：A53：EC/DMC+1％VC中的1.0M $LiPF_6$；A21：EC/EMC/MB(按体积计20:20:60)中的1.0M $LiPF_6$+0.1MLiDFOB；B43：EC/EMC/DEC/PC(按体积计20:46.7:23.3:10)中的1.0M LiFSI+1％VC；以及B44：EC/EB/DEC/PC(按体积计20:46.7:23.3:10)中的1.0M LiFSI+1％VC。蓄电池的初始充电-放电曲线是0.25和12.5mA/cm2(10和500mA)。图8描绘四个电池的充电/放电性能。这包含初始恒电流充电-放电以及ESR结果。

[0033] 图9描绘低温测试的结果。由于A53无法在-45摄氏度下工作，因此A53未包含在充电-放电测试中。在测试中，A21在-45摄氏度下显示出最高的容量保持率：约40％。B44在-45摄氏度下显示出第二高的容量保持率：约30％。基于电池设计，LIC的比能量约为22.4Wh/kg，30％保持率将为6.7Wh/kg，这仍维持原始设计13Wh/kg的一半。LFP添加剂似乎降低低温测试的容量保持率。图10提供软碳和硬碳阳极的比较性能。在图10中可以看出，B44显示出与其它两个电解质相比的最佳阻抗。对于EIS，对于LIC，硬碳阳极的性能略优于软碳阳极，如图形中的较小半圆所示。

[0034] 第三实施例涉及优化高温和低温的电解质配方。在此实施例中，Y4是电解质对照样本：1.0M LiTFSI、EC/EMC/MB(按体积计20:20:60)+1％VC。Y5和Y5.1是基于BCN溶剂的电解质，具有LiTFSI盐和添加剂，包含VC、FEC、LiDFOB、LiBOB、LiDFOP、$LiNO_3$。Y5的电解质配方

是:BCN/EC/VC(按体积计80/10/10)中的1.0M LiTFSI;Y5.1电解质配方是:BCN/EC/VC(按体积计80/10/10)中的1.0M LiTFSI+1%OS_3,一种市售添加剂。

[0035] 图11是描绘三个不同种类的电解质的ESR性能随温度变化的图形。在-40摄氏度的低温下,发现无粘合剂LIC的ESR增加3.4欧姆,而传统的基于粘合剂的LIC的ESR增加5.1欧姆。使用Y5电解质,电池还通过长期循环寿命测试并且结果可以见图12。在图12中,对于具有电解质:Y5的LIC的室温高C速率循环寿命测试;电压范围为3.8-2.2V并且电流约为500mA。

[0036] 在第四实施例中,评估高温(85摄氏度)和低温(-55摄氏度)电解质配方两者的性能。将Y7分配到具有LiTFSI盐的基于BCN溶剂的电解质,其具有包含GBL(γ-丁内酯)、VC、FEC的共溶剂以及包含LiDFOB、LiBOB、LiDFOP、$LiNO_3$等的添加剂。Y7电解质配方是:BCN/GBL/VC/OS_3(按体积计74.5/12.5/10/3)中的1.0M LiTFSI。图13到15描绘具有Y7电解质的LIC的高温循环和直接充电结果。Y7具有与Y5和Y5.1相同的-55摄氏度低温性能。图13描绘具有Y7电解质的电池在恒定电流500mA、随循环次数而变的电容/ESR保持率、循环环境为85摄氏度的条件下从3.8V-2.2V充电-放电的循环寿命性能曲线图。图14呈现当基于Y7电解质在85摄氏度下进行LIC循环时在各种循环次数下的放电曲线。图15示出在330h之前和之后在85摄氏度下将恒定电压保持在3.8V(浮动测试)之后的放电曲线比较。

[0037] 图16中提供根据本文中的教示的蓄电池的制造方法。

[0038] 在一些实施例中,所使用的正电极是包含具有双侧涂覆的导电材料的片状金属集电器和由正电极活性材料和CNT构成并形成于集电器的两个表面上的电极层的电极。在此LIC层压电池中使用的负电极是包含具有双侧涂覆的导电材料的片状金属集电器和由负电极活性材料和添加剂组成并形成于集电器的两个表面上的电极层的电极。

[0039] 正电极中使用的集电器可以由铝、不锈钢或其它材料制成。在所呈现的一些实例中,使用铝。在负电极中使用的集电器可以由不锈钢、铜、镍等组成。在所呈现的一些实例中,使用铜。一般来说,正电极和负电极中的集电器的厚度在约5到50μm的范围内。在所呈现的实例中,范围在8到25μm之间。此范围使得所获得的正电极和负电极具有高强度并且易于涂覆导电涂层材料浆料。可以提高导电材料涂层精度以及体积能量密度和重量比能量密度。正集电器和负集电器的两个表面通过喷涂/涂覆方法用碳导电涂层浆料涂覆并且进行干燥,从而获得具有用于正电极和负电极两者的导电层的集电器。在集电器的一侧上的碳导电涂层厚度是1到20μm。在所呈现的实例中,厚度在3到12μm之间的范围内。

[0040] 正电极和负电极可以由上述电极活性材料制成。具体来说,将正/负电极活性材料粉末、CNT和一些溶剂分散到掺合器/混合器中进行混合,以获得湿浆料混合物。添加到粉末/浆料混合物中的添加剂的百分比优选为2%至12%。对于正电极制造,可以在没有粘合剂的情况下制造浆料。然后将浆料混合物涂覆到作为正电极活性材料层的基板上。正电极活性层的厚度是30到250μm,或在一些实施例中是50到200μm。然后通过高温热轧辊对无粘合剂电极进行压延,以形成具有所需孔隙率和压密度的LIC电池的最终正电极。将正电极活性材料、添加剂和作为溶剂的去离子水/IPA首先在混合器中混合足够的时间以形成均匀的湿浆料。然后,通过附接具有干燥炉的电极涂布机将浆料涂覆到碳导电预涂覆集电器的两侧,从而可以干燥涂覆的电极。可以根据电极制造的初始厚度需求调整涂布机的间隙。然后,通过热压机压延将干燥的电极向下按压到期望的活性层厚度,以形成用于LIC电池的最

终正电极。基于湿浆料制造方法的正电极活性层在集电器的一侧上的厚度是3至250μm，在一些实施例中为5至200μm。

[0041] 将负电极活性材料、CNT/CMC添加剂和作为溶剂的去离子水首先在混合器中混合足够的时间以形成均匀的湿浆料。然后，通过附接具有干燥炉的电极涂布机将浆料涂覆到碳导电预涂覆集电器的两侧，从而可以干燥涂覆的电极。可以根据电极制造的初始厚度需求调整涂布机的间隙。然后，通过热压机压延将干燥的电极向下按压到期望的活性层厚度，以形成用于LIC电池的最终负电极。基于湿浆料制造方法的负电极活性层在集电器的一侧上的厚度是3到200μm，在一些实施例中使用5到160μm。

[0042] 在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中，正电极的总厚度可以是40μm到450μm，所述总厚度包含双侧导电材料预涂覆的集电器的厚度和双侧活性层的厚度。在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中，负电极的总厚度可以是20μm到350μm，所述总厚度包含双侧导电材料预涂覆的集电器的厚度和双侧活性材料层的厚度。在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中，正电极活性层的总厚度与负电极活性层的总厚度的厚度比可以为1:2到3:1。

[0043] 一般来说，所使用的正电极是包含具有双侧涂覆的导电材料的片状金属集电器和由正电极活性材料和CNT构成并形成于集电器的两个表面上的电极层的电极。在本发明的LIC层压电池中使用的负电极是包含具有双侧涂覆的导电材料的片状金属集电器和由负电极活性材料和添加剂组成并形成于集电器的两个表面上的电极层的电极。

[0044] 一般来说，预装载在负电极的表面上的锂源是具有孔的超薄锂膜。通过将负电极与具有孔的顶部和底部超薄锂膜层压的制造方法，将具有孔的超薄锂膜施加到所有预制负电极的表面上，所述制造方法在美国专利申请US 15/489,813中详细描述，所述申请通过引用整体并入本文。制造可以在露点低于-45℃的干燥室内进行。层压辊的压力可以是40kg/cm^2至400kg/cm^2。在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中，装载到负电极的一个侧表面上的具有孔的超薄锂膜的单位面积质量优选为0.1mg/cm^2到3mg/cm^2。预装载到负电极的一个侧表面上的具有孔的超薄锂膜的厚度优选为2到50μm。作为装载到负电极表面上的锂源的具有孔的超薄锂膜的长度可以是30mm到250mm，并且作为装载到负电极表面上的锂源的具有孔的所述超薄锂膜的宽度可以是30mm到150mm。作为装载到负电极表面上的锂源的具有孔的超薄锂膜的面积可以是负电极面积的约25％到约100％。作为装载到负电极表面上的锂源的具有孔的所述超薄锂膜中的所述孔的面积大小百分比范围可以是约0.01％到约75％。预装载到负电极的两个侧表面上的具有孔的超薄锂膜与两个侧面负电极活性层的质量比百分比优选为7％到14％。在将具有孔的所有超薄锂膜按压到负电极上之后，在负电极的表面上可能存在均匀的薄层锂源位置分布。

[0045] 在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中，在堆叠成电池芯单元之前，将表面上预装载有锂源的包含正电极和负电极的电极冲压成具有一些额外集电器突片的指定大小。电极的大小决定LIC电池的最终大小，因为外部容器应与电极的大小匹配。在一些实施例中，负电极的长度和宽度比用于LiC电池的正电极的长度和宽度大0.5mm到5mm。在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中，冲压的正电极和负电极的长度可以是30mm到250mm，并且冲压的正电极和负电极的宽度可以是30mm到150mm。

[0046] 已经介绍锂离子电容器的方面，现在介绍额外特征和实施例。

[0047] 在LiC中，活性炭可以用作正电极(PE)，而负电极(NE)材料可以包含各种材料，例

如软碳、硬碳、石墨等。

[0048] 可以修改电池组分和设计以提高LiC的电化学性能。这可以包含考虑为PE、NE活性材料和CNT选择的活性材料和CNT、PE与NE活性层的厚度/质量比(没有包含铝(Al)和铜(Cu)的集电器)、PE与NE活性层的容量比。PE和NE的大小设计和层数、隔膜材料类型、电解质组成和NE预锂化方法。对于PE,活性材料可以是不具有粘合剂的活性碳(AC)。对于NE,活性材料可以是硬碳(HC)、软碳(SC)、石墨(G)和其它基于碳的材料,并且可以依赖CNT与CMC的网络来产生活性材料的强碳结构。隔膜的材料可以是聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和纤维素或其它类似材料。

[0049] 在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中,通过在外容器(例如层压外容器)中通过隔膜堆叠正电极和负电极来形成电池芯单元。通过在负电极的表面上按压包含具有孔的超薄锂膜的锂源来预掺杂负电极。“预掺杂”大致表示锂离子进入负电极活性层的现象。具有孔的超薄锂膜是用于预掺杂负电极的锂离子供应源。锂源装载过程可以确保负电极在表面上含有均匀锂,从而在填充电解质时,负电极可以平滑地且均匀地预掺杂有锂离子。

[0050] 在本文所呈现的LiC电池的一些实施例中,Cu和Al基板分别焊接到镍(Ni)涂覆的铜(Cu)和铝(Al)集电器突片。在堆叠和焊接工艺之后,将电极单元容纳在容器中,例如适合电极单元大小的铝层压成型壳体,并且将应用三侧热密封工艺。然后,将所需量的电解质填充到LIC层压电池中以浸泡电池,以通过将锂嵌入负电极来启动预掺杂过程。在电池已经浸泡足够时间之后,将对电池施加真空密封工艺以去除滞留在LIC层压电池中的多余气体。因此,LIC层压电池可以实现此种构造。

[0051] 有机电解质可以是含有锂盐的锂离子电池电解质。为了确保LIC可以实现期望的电化学性能,可以执行NE的预锂化。包含电化学(EC)和外部短路(ESC)方法的一些预锂化方法利用一块锂金属作为牺牲的第三电极,以将锂预掺杂到石墨或HC电极中。在EC预锂化方法中,NE和Li金属在锂盐基有机电解质中用隔膜分离,并且预掺杂过程可以由控制充电电流或电压的电子充电器执行。

[0052] 正电极活性材料应该能够可逆地吸附或解吸附例如四氟硼酸盐的电解质中的锂离子和阴离子。此活性材料的一个实例是活性碳粉末。活性碳的比表面积是1,500m^2/g到2,800m^2/g,优选地1,600m^2/g到2,400m^2/g。优选的是,活性碳的50%累积体积的直径(D50)(平均粒径)应该为2μm到10μm。特别优选为3μm到8μm,从而可以进一步提高LIC层压电池的能量密度和功率密度。这种材料的一些其它实例可以是碳黑和活性炭/碳黑/CNT复合材料(AC/CB/CNT)。

[0053] 负电极活性材料应该能够与锂离子可逆地嵌入和脱嵌。此种活性材料的实例包含基于石墨的复合颗粒、不可石墨化碳(硬碳(HC))和可石墨化碳(软碳(SC))。在一些实施例中,负电极活性材料、HC和SC颗粒是优选的,因为它们可以实现比石墨材料更高的功率性能和循环稳定性。然而,石墨材料可以为LIC实现更高的能量性能,因为石墨具有比HC和SC更高的比容量。为了提高LIC电池的功率性能,优选地使用粒径满足50%累积体积的直径(D50)在1.0到10μm的范围内、在一些实施例中在2到6μm的范围内的HC和SC作为负电极活性材料。

[0054] 应注意,难以生产50%累积体积的直径(D50)小于10μm的HC和SC颗粒。当HC和SC颗粒具有超过10μm的50%累积体积的直径(D50)时,难以实现具有足够小的内电阻的LIC电

池。在一些实施例中，负电极活性材料具有0.1到200m^2/g的比表面积，并且0.6到60m^2/g更优选。设置此范围的原因在于，如果负电极活性材料的比表面积小于0.1m^2/g，则LIC电池的电阻可以很高，并且如果负电极活性材料的比表面积大于200m^2/g，则LIC层压电池在充电期间的不可逆容量可以很高。

[0055] 在ESC预锂化方法中，NE和牺牲锂金属第三电极通过外部电线连接短路。然而，使用传统的预锂化方法，将锂消散并且将电池完全锂化到LIC层压电池中的NE需要时间。所需时间增加此方法的成本。而且，在传统的预锂化方法中，PE和NE集电器都应该是多孔的，从而为锂离子从锂金属电极行进通过LIC层压电池提供路径，这也增加电极的制造成本。

[0056] 如本文所公开的用于预锂化的技术解决这些问题中的一些。也就是说，将具有孔的超薄锂膜(缩写为u-Li)装载到NE的表面上可能有助于电池制造过程并加速预锂化。因为锂金属可以直接涂覆在碳电极上，因此集电器不需要是多孔的就能够让锂离子嵌入到NE中。在用电解质浸渍电池之后，在NE表面上的Li源与碳电极活性层发生电化学反应并嵌入到NE中。

[0057] 现在呈现本文所公开的技术的一些优点。

[0058] 所公开技术的优点是锂离子电容器(LIC)，所述LIC在包含循环寿命和DC寿命在内的寿命方面具有优异特性，同时还保持高能量密度和功率密度。

[0059] 所公开技术的优点是具有无粘合剂的正电极、表面上预装载有锂源(称为具有孔的超薄锂膜(u-Li))的负电极、隔膜和以锂盐为电解质的有机溶剂电解液的LIC。

[0060] 所公开技术的优点是LIC电池，其中正电极活性材料优选为活性碳、碳黑、CNT和活性碳/碳黑/CNT混合(AC/CB/CNT)，并且负电极活性材料优选为硬碳、软碳、石墨、CNT以及上述材料的任何可能的混合物。

[0061] 所公开技术的优点是LIC电池，其中正电极活性材料活性碳(AC)具有在1000到3000m^2/g的范围内的表面积。

[0062] 所公开技术的优点是LIC电池，其中正电极活性材料活性碳(AC)具有粒径D50≤10μm，负电极活性材料具有粒径D50≤10μm。

[0063] 所公开技术的优点是LIC电池，其中阴极材料中不使用聚合物粘合剂，这增加电极的电导率并且改进功率性能。

[0064] 所公开技术的优点是LIC电池，其中可以在AC/CB与CNT/碳框架之间的质量比范围内调整正电极配方。并且不使用或基本上不使用聚合物粘合剂。

[0065] 所公开技术的优点是LIC电池，其中用于制造在这种LIC电池中使用的负电极的添加剂优选为CNT和羧甲基纤维素(CMC)。

[0066] 所公开技术的优点是LIC电池，其中可以在负电极活性材料与CNT/CMC之间的质量比范围内调整负电极配方。

[0067] 所公开技术的优点是LIC电池，其中正电极的总厚度是40μm到450μm，所述总厚度包含双侧导电材料预涂覆的铝(Al)箔的厚度和双侧活性材料层的厚度。

[0068] 所公开技术的优点是LIC电池，其中负电极的总厚度是20μm到350μm，所述总厚度包含双侧导电材料预涂覆的铜(Cu)箔的厚度和双侧活性材料层的厚度。

[0069] 所公开技术的优点是LIC电池，其中正电极活性层的总厚度与负电极活性层的总厚度的厚度比优选为1:2到3:1。

[0070] 所公开技术的优点是LIC电池，其中正电极活性层与负电极活性层的容量比优选为1:12到1:2。

[0071] 所公开技术的优点是LIC电池，其中隔膜的材料是基于纤维素、聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)的材料。

[0072] 所公开技术的优点是LIC电池，其中装载到负电极的一个侧表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源的单位面积质量优选为0.1mg/cm^{2}到3mg/cm^2。

[0073] 所公开技术的优点是LIC电池，其中装载到负电极的一个侧表面上的具有孔的锂源超薄锂膜(u-Li)的厚度优选为2到50μm。

[0074] 所公开技术的优点是LIC电池，其中作为预装载到负电极的一个侧表面上的锂源的具有孔的所述超薄锂膜(u-Li)的面积是负电极的面积的约25％到约100％。

[0075] 所公开技术的优点是LIC电池，其中在作为预装载到负电极表面上的锂源的具有孔的所述超薄锂膜中的所述孔的面积大小百分比范围是0.01％到约75％。

[0076] 所公开技术的优点是LIC电池，其中预装载到负电极的一个侧表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源与一个侧面负电极活性层的质量比百分比优选为7％到14％。

[0077] 所公开技术的优点是LIC电池，其中LIC电池是层压电池或棱柱形电池。

[0078] 所公开技术的优点是具有两个超薄(厚度≤50μm)单侧正电极、表面上预装载有具有孔的超薄锂膜(u-Li)的一个超薄(厚度≤50μm)双侧负电极、隔膜和以锂盐为电解质的有机溶剂电解液的超薄(厚度≤1mm)LIC。

[0079] 所公开技术的优点包含对产生锂离子电容器(LIC)电池的问题的出乎意料的解决方案，所述LIC电池在循环能力和DC寿命方面优异，具有高能量密度和功率密度。在本发明的LIC电池系统的优选实施例中，通过将包含具有孔的超薄锂膜的锂源施加到负电极的表面上来用锂离子预掺杂负电极。

[0080] 当以这种方式预掺杂时，有许多因素会影响LIC电池的电化学性能和容量。这些因素包含：(1)用于正电极和负电极的材料，包含活性材料和添加剂；(2)制造正电极和负电极的方法；(3)正电极和负电极的厚度；(4)正电极活性层的总厚度与负电极活性层的总厚度的厚度比；(5)正电极活性层与负电极活性层的容量比；(6)用于LIC电池的隔膜的材料；(7)预装载到负电极表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源的单位面积质量；(8)装载到负电极表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源的厚度；(9)预装载到负电极表面上的具有孔的超薄锂膜的面积设计和具有孔的超薄锂膜上的孔面积设计；(10)预装载到负电极的一个侧表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源与一个侧面负电极活性层的质量比百分比。

[0081] 所公开技术的优点是LIC电池，所述LIC电池包含：无聚合物粘合剂的正电极；表面上预装载有锂源的无聚合物粘合剂的负电极，所述锂源包含具有孔的超薄锂膜；隔膜；以及以锂盐为电解质的有机溶剂电解液。

[0082] 在一些实施例中，正电极活性材料是活性碳、碳黑、CNT或活性碳/碳黑/CNT混合(AC/CB/CNT)。在本发明的LIC电池中，负电极活性材料优选为石墨、硬碳和软碳或以上材料的任何可能混合物。

[0083] 在一些实施例中，正电极活性材料活性碳(AC)具有在1000到3000m^2/g的范围内的表面积。

[0084] 在一些实施例中，正电极活性材料活性碳(AC)具有粒径D50≤10μm，负电极活性材

料具有粒径D50≤10μm。

[0085] 在一些实施例中,可以在AC/CB与CNT的质量比范围内调整正电极配方。AC与CB之间的质量比为80:20到99:1。

[0086] 在一些实施例中,正电极的总厚度是40μm到450μm,所述总厚度包含双侧导电材料预涂覆的铝箔的厚度和双侧活性材料层的厚度。在本发明的LIC电池中,负电极的总厚度是20μm到350μm,所述总厚度包含双侧导电材料预涂覆的铜箔的厚度和双侧活性材料层的厚度。在本发明的LIC电池中,正电极活性层的总厚度与负电极活性层的总厚度的厚度比优选为1:2到3:1。

[0087] 在一些实施例中,正电极活性层与负电极活性层的容量比优选为1:12到1:2。

[0088] 在一些实施例中,优选的是,在LIC电池中,隔膜的材料是基于纤维素、聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)的材料。

[0089] 在一些实施例中,装载到负电极的一个侧表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源的单位面积质量优选为0.1mg/cm^2到3mg/cm^2。

[0090] 在一些实施例中,预装载到负电极的一个侧表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源的厚度优选为2到50μm。

[0091] 在一些实施例中,作为预装载到负电极表面上的锂源的具有孔的超薄锂膜的面积优选为负电极面积的约25%到约100%。

[0092] 在一些实施例中,在作为预装载到负电极表面上的锂源的具有孔的所述超薄锂膜中的所述孔的面积大小百分比范围优选为约0.01%到约75%。

[0093] 在一些实施例中,预装载到负电极的两个侧表面上的包含具有孔的超薄锂膜的锂源与两个侧面负电极活性层的质量比百分比优选为7%到14%。

[0094] 在一些实施例中,提供一种包含两个超薄(厚度≤50μm)单侧正电极、表面上预装载有具有孔的超薄锂膜(u-Li)的一个超薄(厚度≤50μm)双侧负电极、隔膜和以锂盐为电解质的有机溶剂电解液的超薄(厚度≤1mm)LIC电池。

[0095] 在一些实施例中,提供一种具有高能量密度、高功率密度和长寿命性能的LIC电池。

[0096] 相对于以上描述,将认识到,本发明的零件的最佳维度关系,包含大小、材料、形状、形式、功能和操作方式、组装及使用的变化,应认为是本领域技术人员容易了解和清楚的,且图式中示出以及说明书中描述的关系的所有等效关系既定被本发明涵盖。因此,上述内容仅被视为是对本发明的原理的说明。另外,因为本领域技术人员将易于想出许多修改和变化,且并不希望将本发明限于所示出和描述的确切构造和操作,并且因此可采用属于本发明的范围内的所有合适的修改和等效物。

[0097] 如本文所用,某些首字母缩写词应与以下术语相关联:碳酸二甲酯(DMC);二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB);双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI);碳酸亚丙酯(PC);碳酸亚乙酯(EC);碳酸甲乙酯(EMC);乙二醇单丁醚(EB);碳酸二乙酯(DEC);碳酸亚乙烯酯(VC);氮化硼碳(BCN);二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB);双(草酸)硼酸锂(LiBOB);二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFOP);双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)。

[0098] 可包含且调用各种其它组件来提供本文中的教示的方面。举例来说,额外的材料、材料的组合和/或材料的省略可用于提供在本文中的教示的范围内的附加实施例。可实现

本文中的教示的多种修改。通常，可根据用户、设计者、制造者或其它类似的相关方的需求来设计修改。修改可能意在满足上述各方认为重要的特定性能标准。

[0099] 除非在特定权利要求中明确地使用了词语“用于……的构件”或“用于……的步骤”，否则所附权利要求书或权利要求要素不应被理解为援引35U.S.C.§112(f)。

[0100] 当介绍本发明或其实施例的元件时，冠词“一(a/an)”和“所述”旨在表示存在所述元件中的一个或多个元件。类似地，形容词“另一”当用来介绍元件时打算意指一个或多个元件。术语“包含”和“具有”旨在为包含性的以使得可以存在除所列元件之外的额外元件。如本文中所使用，术语“示例性”不意在暗示最好实例。实际上，“示例性”是指许多可能实施例中的一个实施例的实施例的实例。

[0101] 虽然已参考示例性实施例描述了本发明，但所属领域的技术人员将理解，在不脱离本发明的范围的情况下，可以做出各种改变，并且可以用等效物取代本发明的元件。另外，在不脱离本发明的基本范围的情况下，所属领域的技术人员将了解许多修改来使特定仪器、情形或材料适于本发明的教示。因此，希望本发明不限于作为实行本发明设想的最佳模式公开的特定实施例，但是本发明将包含属于所附权利要求书范围内的所有实施例。

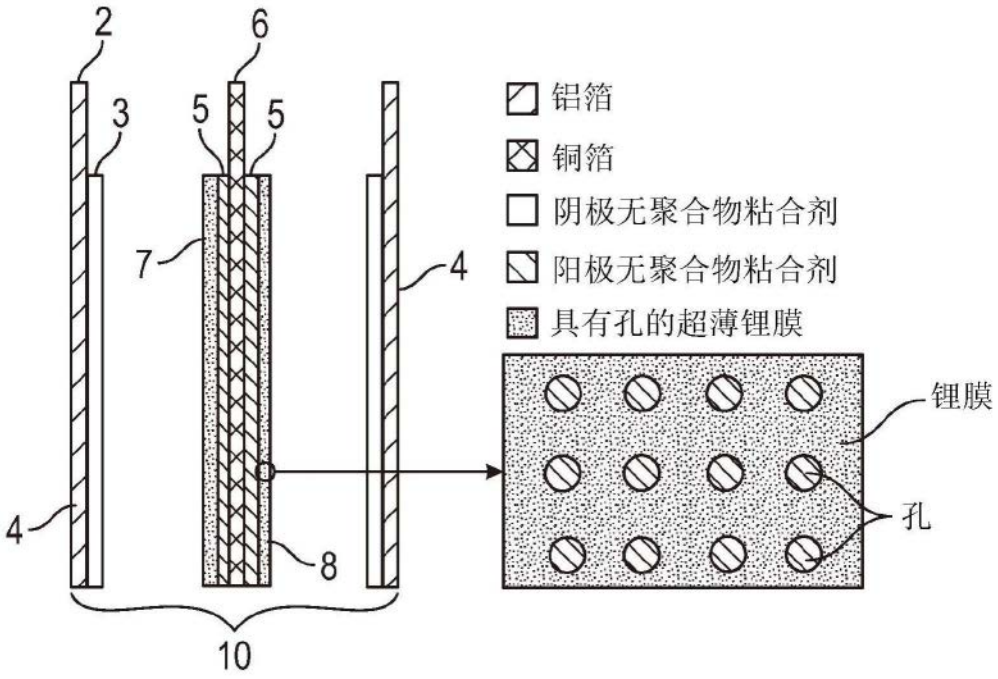


图1

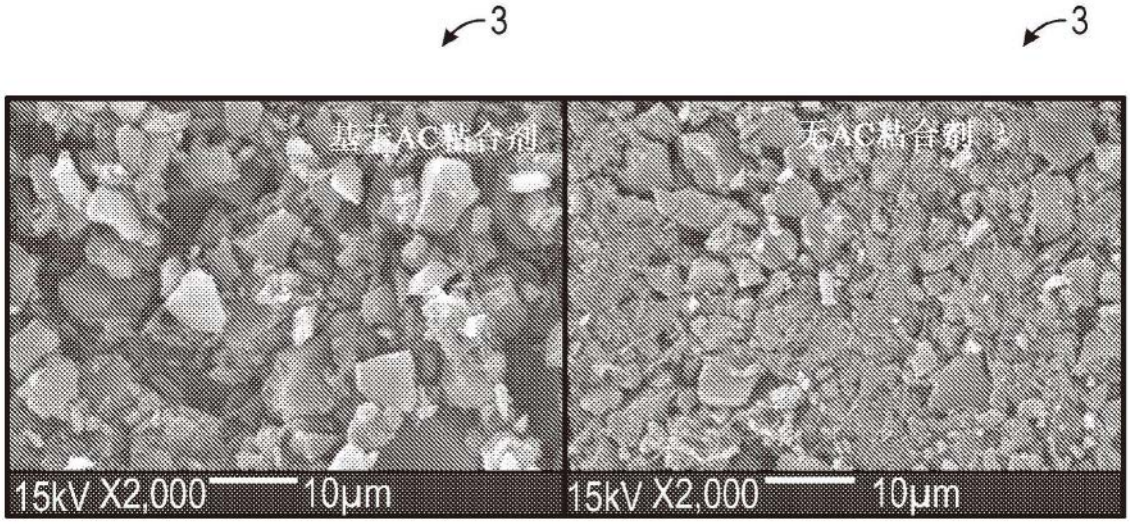


图2A
(现有技术)

图2B

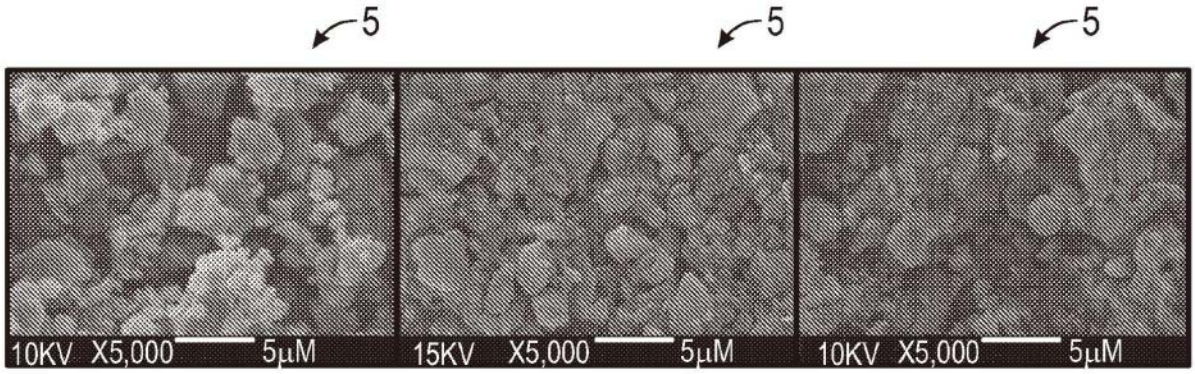


图3A 图3B 图3C

(现有技术)

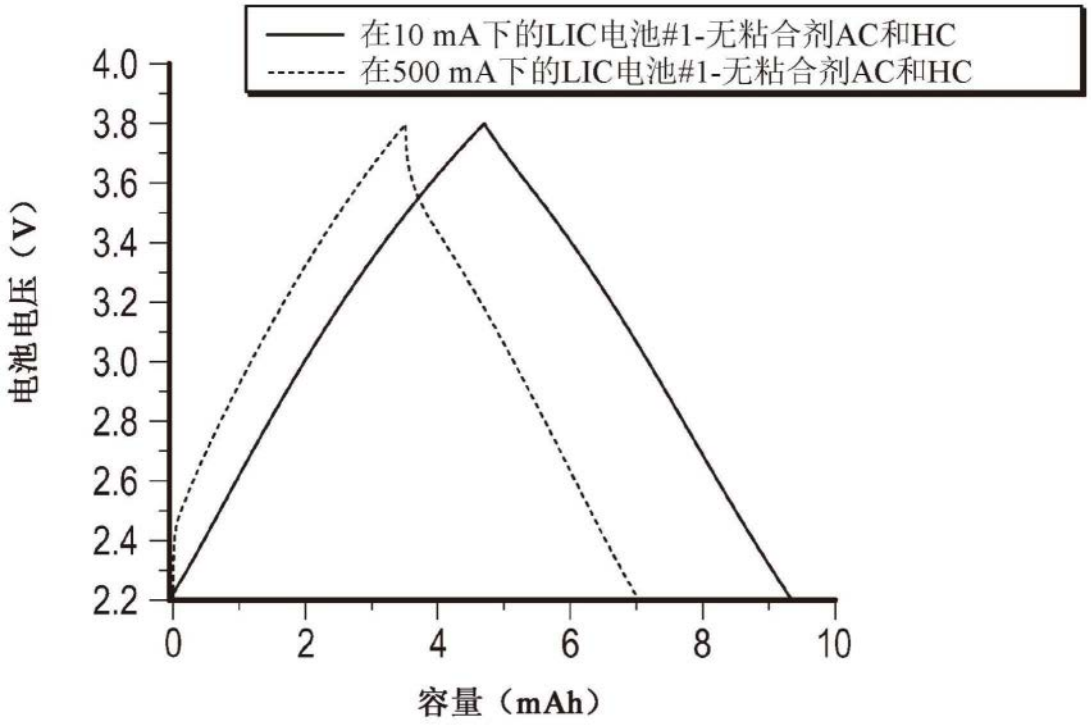


图4

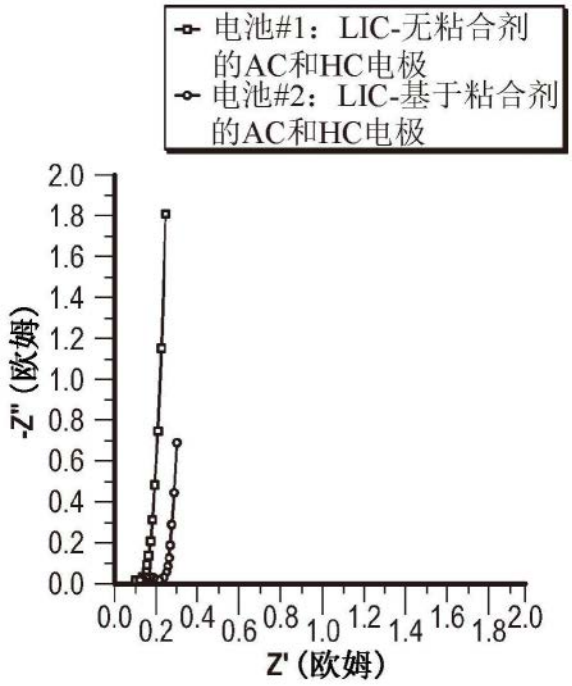

电池#1：LIC-无粘合剂的AC和HC电极
电池#2：LIC-基于粘合剂的AC和HC电极
-Z''（欧姆）
Z'（欧姆）
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0

图5A

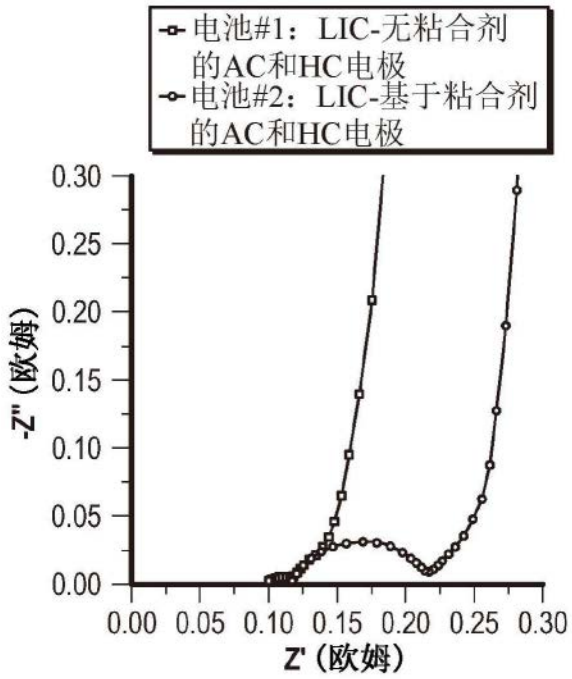

电池#1：LIC-无粘合剂的AC和HC电极
电池#2：LIC-基于粘合剂的AC和HC电极
-Z''（欧姆）
Z'（欧姆）
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30

图5B

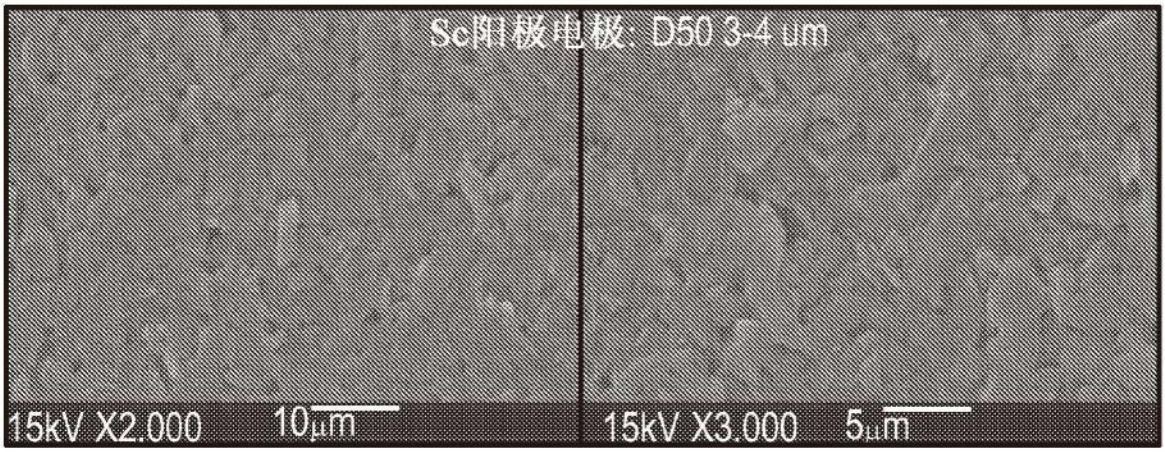


图6A
(现有技术)

图6B
(现有技术)

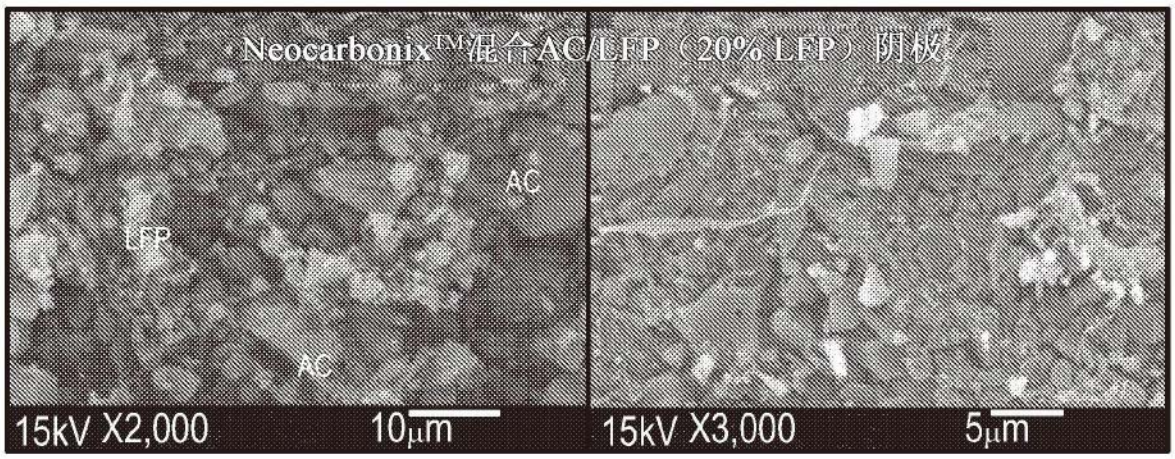


图7A

图7B

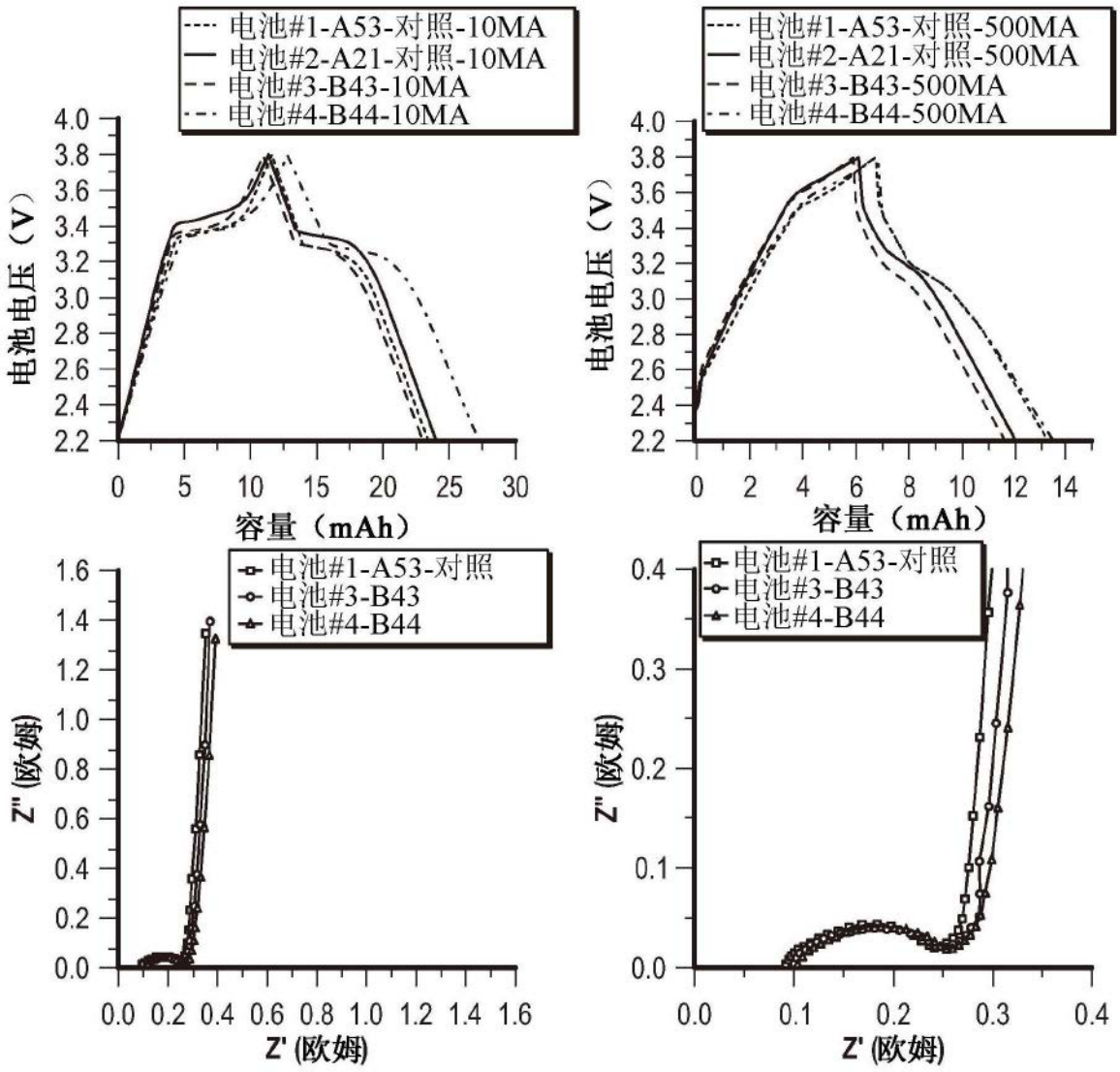

电池#1-A53-对照-10MA
电池#2-A21-对照-10MA
电池#3-B43-10MA
电池#4-B44-10MA
电池电压（V）
容量（mAh）
电池#1-A53-对照-500MA
电池#2-A21-对照-500MA
电池#3-B43-500MA
电池#4-B44-500MA
电池电压（V）
容量（mAh）
电池#1-A53-对照
电池#3-B43
电池#4-B44
Z'' (欧姆)
Z' (欧姆)
电池#1-A53-对照
电池#3-B43
电池#4-B44
Z'' (欧姆)
Z' (欧姆)

图8

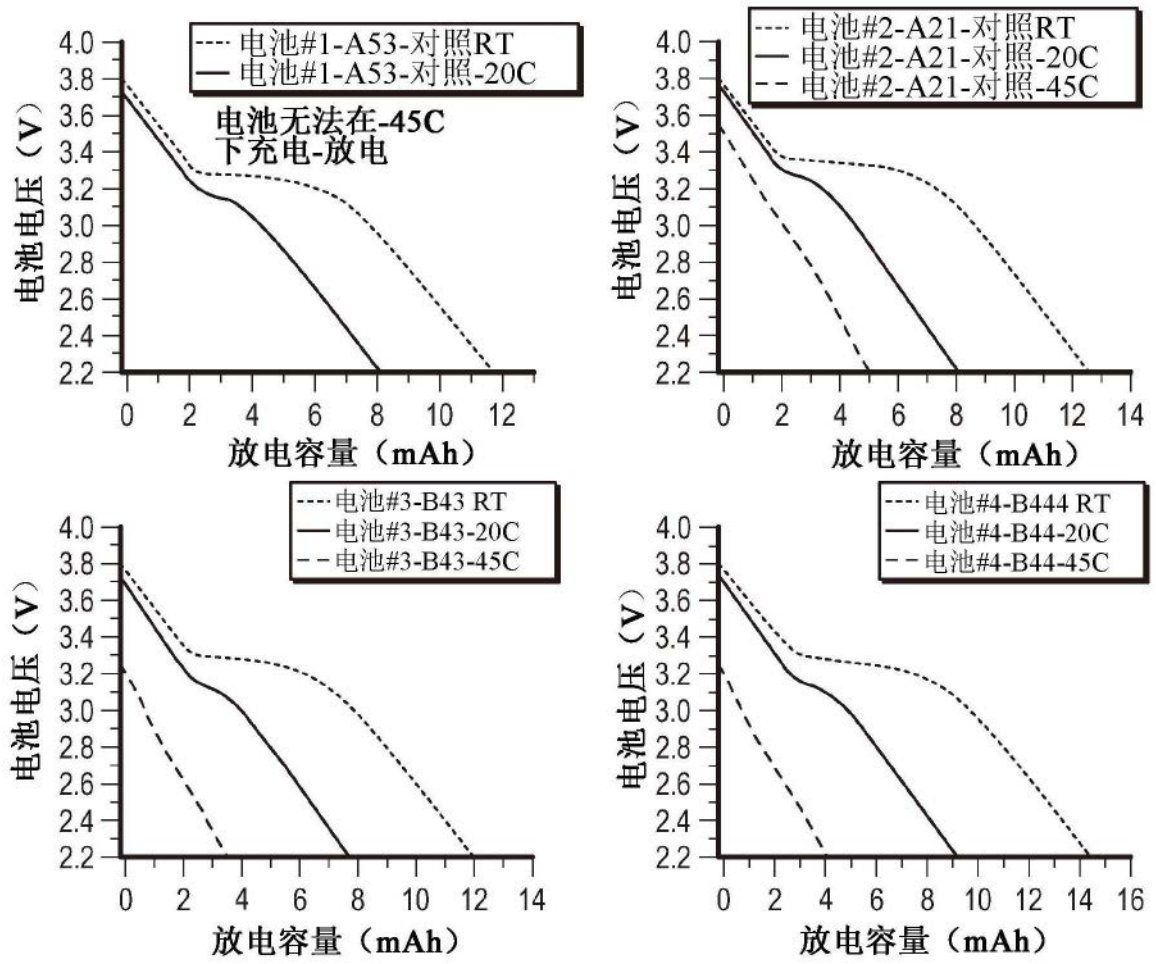

电池#1-A53-对照RT
电池#1-A53-对照-20C
电池无法在-45C
下充电-放电
电池电压（V）
放电容量（mAh）
电池#2-A21-对照RT
电池#2-A21-对照-20C
电池#2-A21-对照-45C
电池电压（V）
放电容量（mAh）
电池#3-B43 RT
电池#3-B43-20C
电池#3-B43-45C
电池电压（V）
放电容量（mAh）
电池#4-B444 RT
电池#4-B44-20C
电池#4-B44-45C
电池电压（V）
放电容量（mAh）

图9

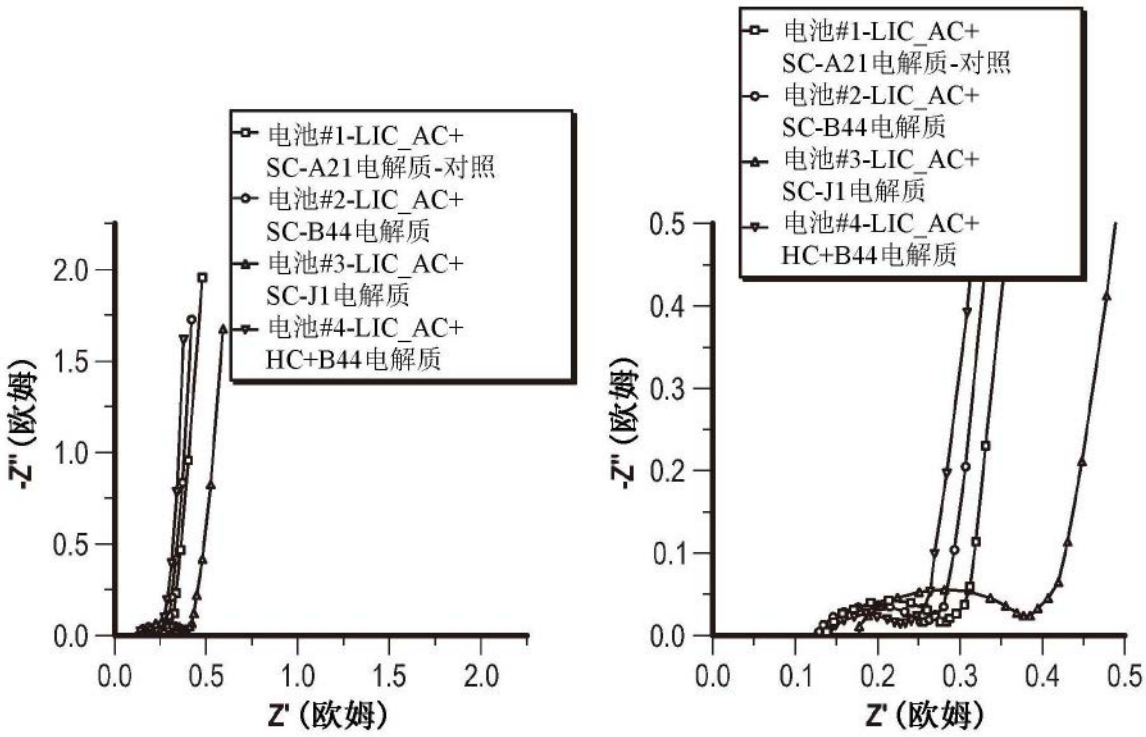

电池#1-LIC_AC+
SC-A21电解质-对照
电池#2-LIC_AC+
SC-B44电解质
电池#3-LIC_AC+
SC-J1电解质
电池#4-LIC_AC+
HC+B44电解质
-Z''(欧姆)
Z'(欧姆)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0.1
0.2
0.3
0.4

图10

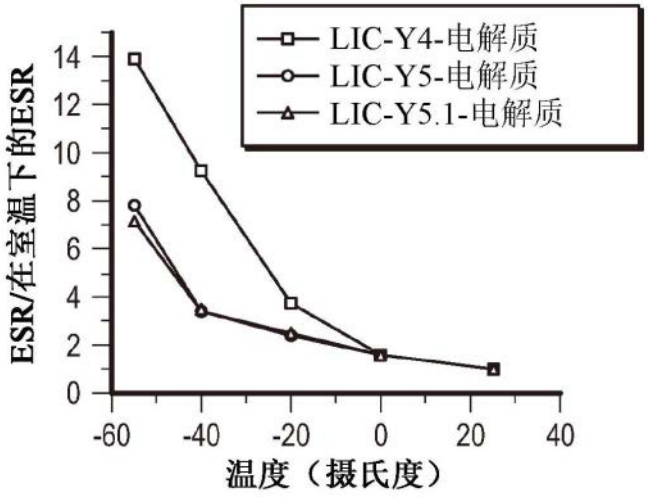

LIC-Y4-电解质
LIC-Y5-电解质
LIC-Y5.1-电解质
ESR/在室温下的ESR
温度（摄氏度）
0
2
4
6
8
10
12
14
-60
-40
-20
0
20
40

图11

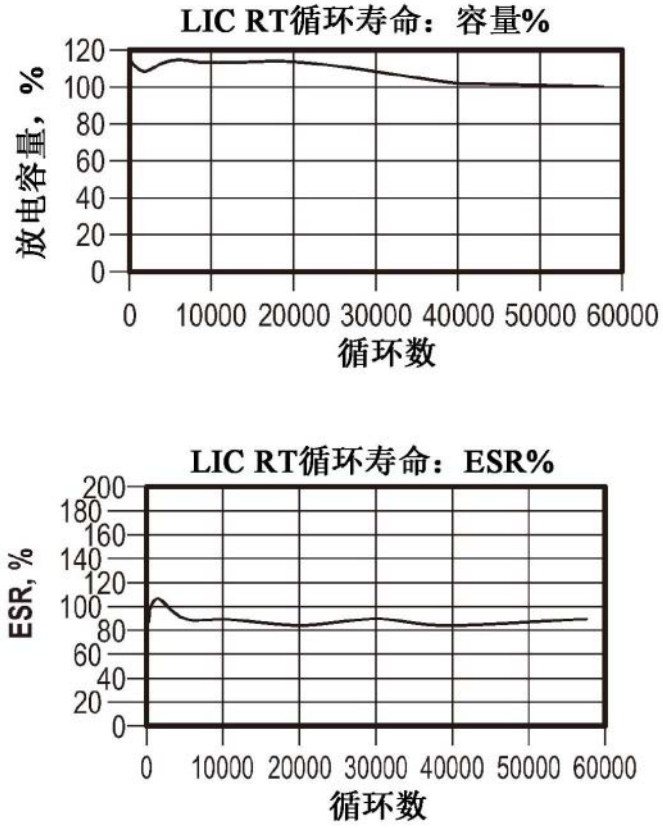

LIC RT循环寿命：容量%
放电容量，%
120
100
80
60
40
20
0
0 10000 20000 30000 40000 50000 60000
循环数
LIC RT循环寿命：ESR%
ESR, %
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0 10000 20000 30000 40000 50000 60000
循环数

图12

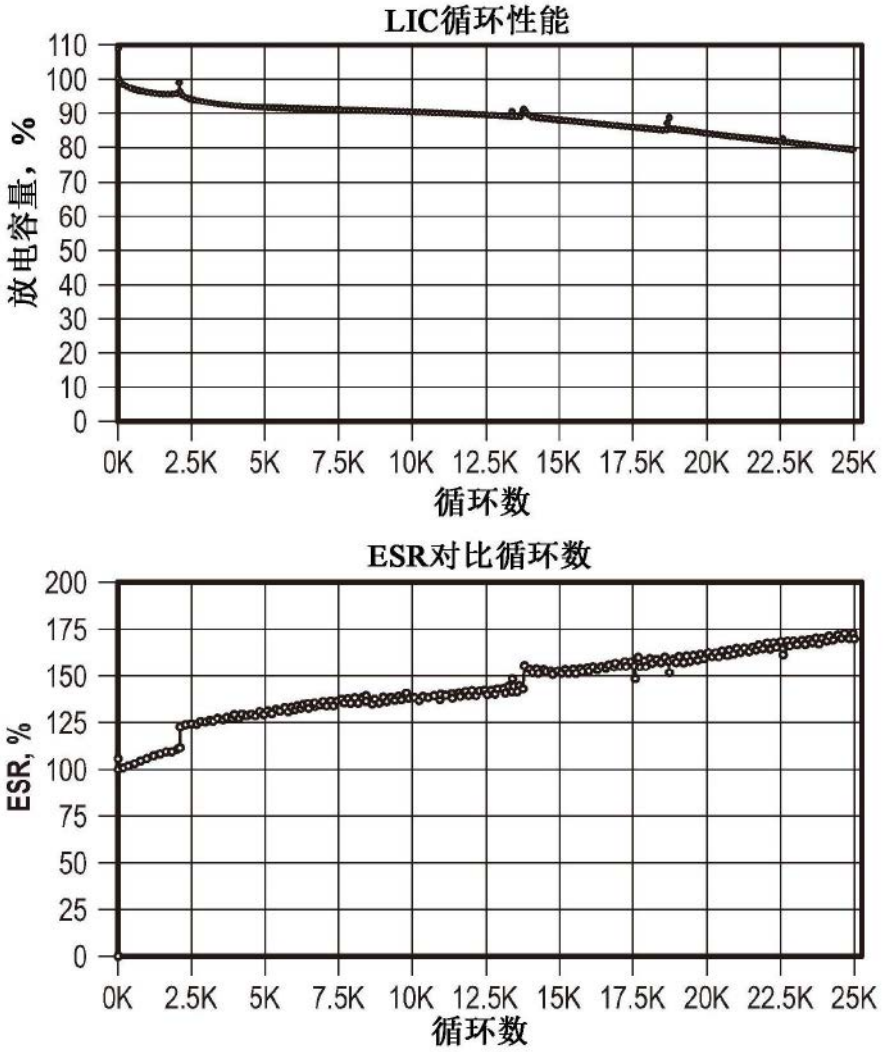

LIC循环性能
放电容量，%
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0K 2.5K 5K 7.5K 10K 12.5K 15K 17.5K 20K 22.5K 25K
循环数
ESR对比循环数
ESR, %
200
175
150
125
100
75
50
25
0
0K 2.5K 5K 7.5K 10K 12.5K 15K 17.5K 20K 22.5K 25K
循环数

图13

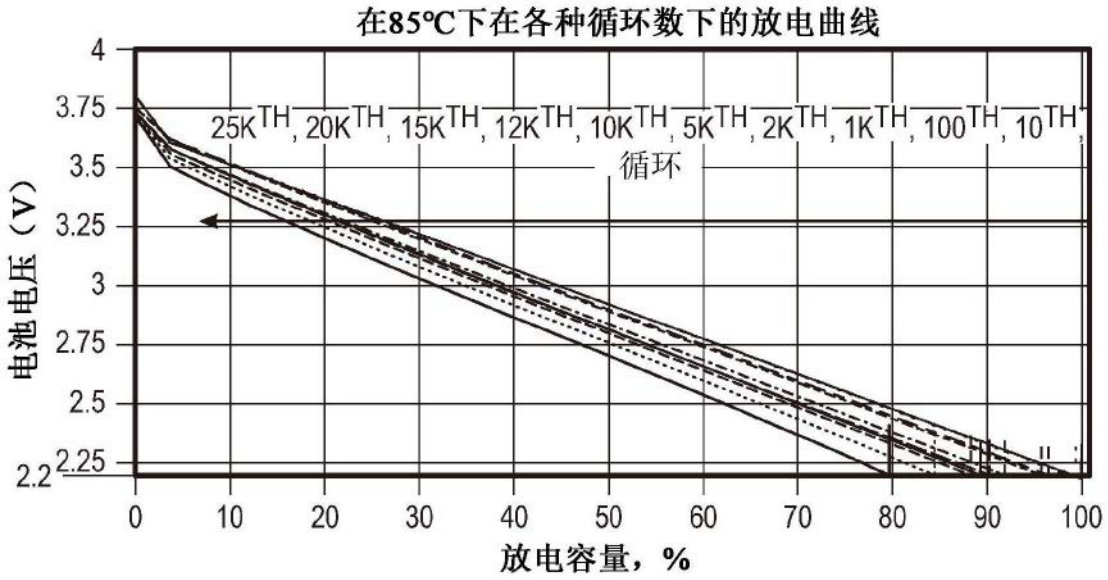

在85℃下在各种循环数下的放电曲线
25KTH, 20KTH, 15KTH, 12KTH, 10KTH, 5KTH, 2KTH, 1KTH, 100TH, 10TH
循环
电池电压（V）
放电容量，%
4
3.75
3.5
3.25
3
2.75
2.5
2.25
2.2
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图14

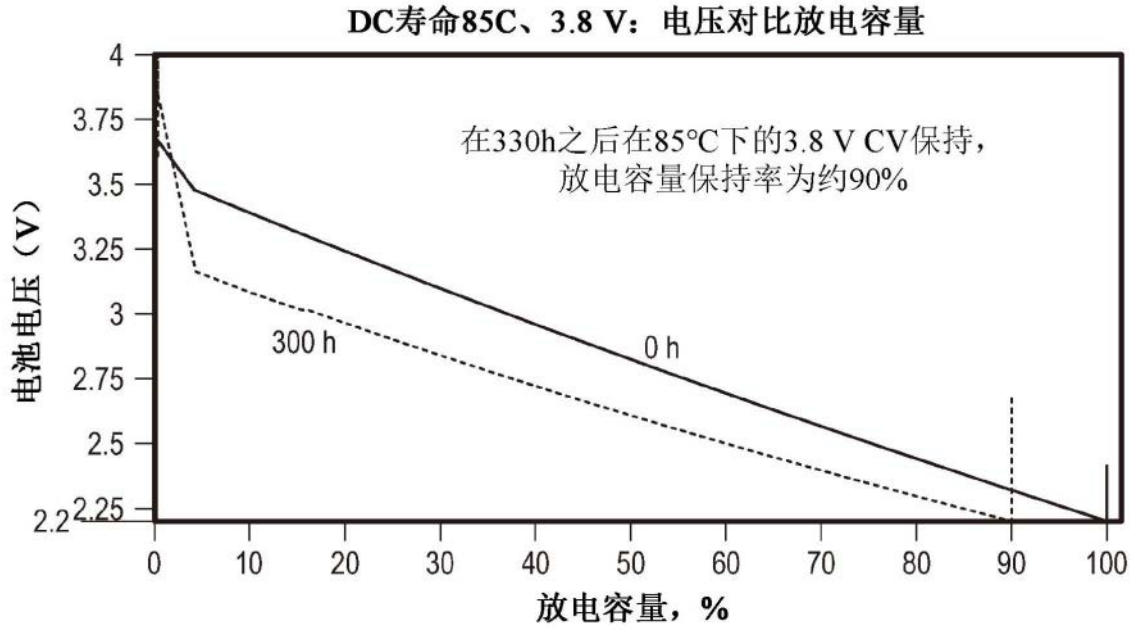

DC寿命85C、3.8 V：电压对比放电容量
在330h之后在85℃下的3.8 V CV保持，
放电容量保持率为约90%
300 h
0 h
电池电压（V）
放电容量，%
4
3.75
3.5
3.25
3
2.75
2.5
2.25
2.2
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图15

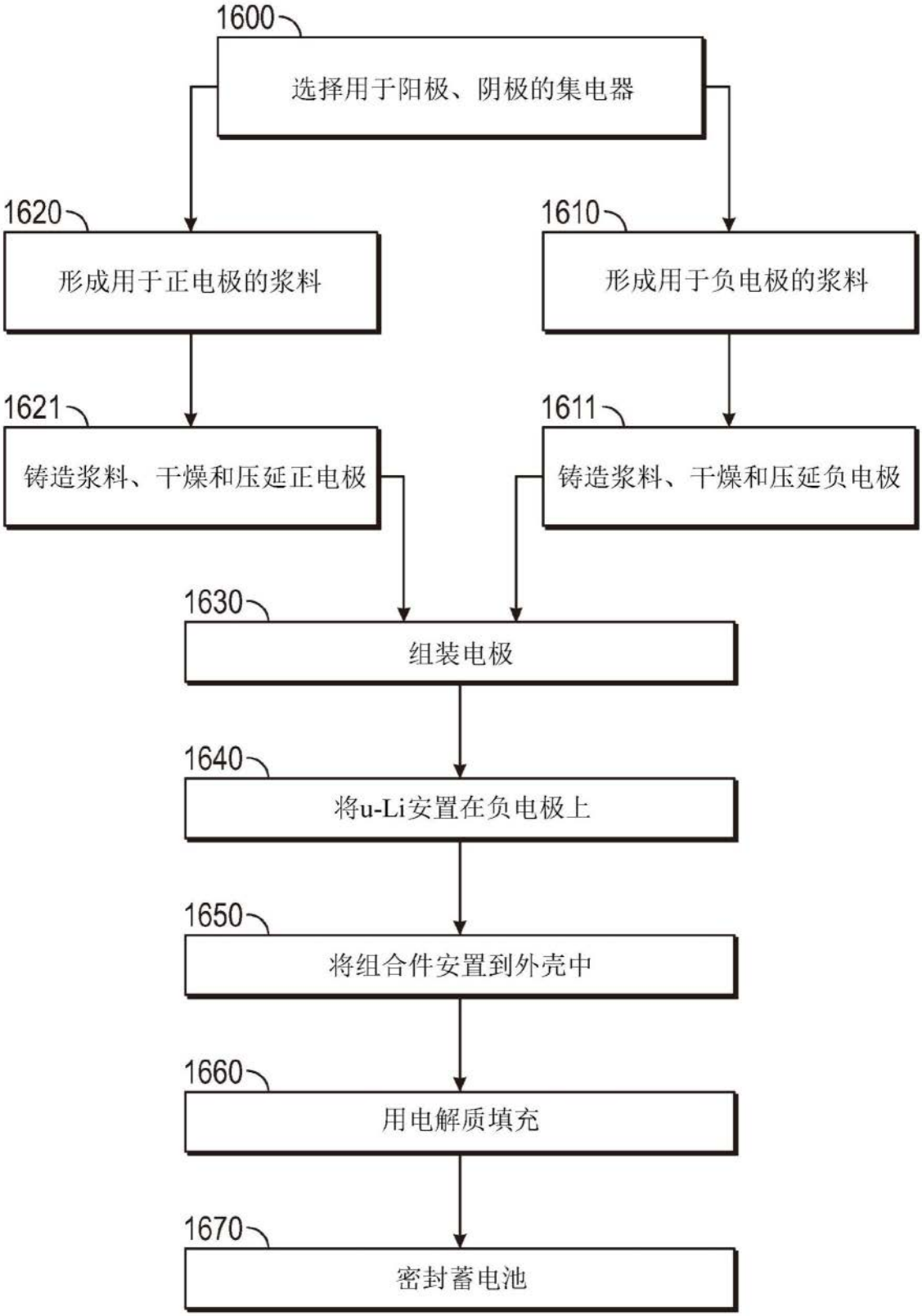

1600
选择用于阳极、阴极的集电器
1620
形成用于正电极的浆料
1610
形成用于负电极的浆料
1621
铸造浆料、干燥和压延正电极
1611
铸造浆料、干燥和压延负电极
1630
组装电极
1640
将u-Li安置在负电极上
1650
将组合件安置到外壳中
1660
用电解质填充
1670
密封蓄电池

图16