



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104040764 B

(45)授权公告日 2018.02.27

(21)申请号 201280051582.5

(22)申请日 2012.09.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104040764 A

(43)申请公布日 2014.09.10

(30)优先权数据

61/531,927 2011.09.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/054218 2012.09.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/036801 EN 2013.03.14

(73)专利权人 24M技术公司

地址 美国马萨诸塞

(72)发明人 R·巴扎雷拉 W·C·卡特尔

Y-M·强 J·C·克罗斯三世

太田直树

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51)Int.Cl.

H01M 4/64(2006.01)

(56)对比文件

US 2010323264 A1,2010.12.23,

CN 101212070 A,2008.07.02,

审查员 熊跃

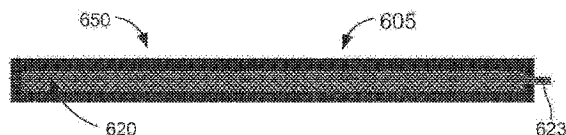
权利要求书3页 说明书23页 附图11页

(54)发明名称

具有多孔集流体的半固体电极电池及其制造方法

(57)摘要

本发明提供了一种电化学电池及其制造方法,该电化学电池包括阳极、半固体阴极和设置于其间的分隔体。该半固体阴极包括多孔集流体和设置在非水液体电解质中的活性物质和导电物质的悬浮液。将该多孔集流体至少部分设置在悬浮液内,使得悬浮液基本上包封多孔集流体。



1. 一种电化学电池,包括:

阳极;

半固体阴极,其包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液,该半固体阴极具有设置在其中的多孔集流体,使得该半固体阴极的悬浮液至少部分嵌入多孔集流体中且基本上包封多孔集流体,其中多孔集流体具有200-5000微米的厚度;和

设置在阳极与半固体阴极之间的分隔体。

2. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体的至少一部分延伸超出分隔体以形成引线。

3. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体具有200微米至2,500微米的厚度。

4. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体为刚性的并且在不受支撑时为基本上平坦的。

5. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体是由网、工程化微构架和泡沫中的至少一者形成。

6. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体是由丝网、板网框架、板网中的至少一者形成。

7. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体是由网状材料形成。

8. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体为金属性的。

9. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体为非金属性的。

10. 根据权利要求1所述的电化学电池,其中多孔集流体包括铝。

11. 一种电化学电池,包括:

至少部分由分隔体限定的阳极腔;

设置在阳极腔中并且配置成基本上填充阳极腔的第一多孔集流体;

设置在阳极腔中并至少部分嵌入第一多孔集流体的阳极半固体悬浮液;

至少部分由分隔体限定的阴极腔;

设置在阴极腔中并且配置成基本上填充阴极腔的第二多孔集流体;和

设置在阴极腔中并基本上嵌入第二多孔集流体的阴极半固体悬浮液,

其中第一多孔集流体和第二多孔集流体中的至少一个具有200-5000微米的厚度。

12. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中设置在阳极腔中的第一多孔集流体的至少一部分延伸超出分隔体并且至阳极腔外以形成阳极引线。

13. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中设置在阴极腔中的第二多孔集流体的至少一部分延伸超出分隔体并且至阴极腔外以形成阴极引线。

14. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中第一多孔集流体和第二多孔集流体中的至少一个具有200微米至2,500微米的厚度。

15. 根据权利要求11所述的电化学电池,其中第一多孔集流体和第二多孔集流体中的至少一个为刚性的并且在不受支撑时为基本上平坦的。

16. 一种电极,其包含

多孔电子导电基材;和

嵌入多孔电子导电基材中且基本包封多孔电子导电基材的半固体电极材料,该半固体

电极材料包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液，

其中多孔电子导电基材具有200-5000微米的厚度。

17. 根据权利要求16所述的电极，其中多孔电子导电基材为刚性的并且在不受支撑时为基本上平坦的。

18. 根据权利要求16所述的电极，其中多孔电子导电基材具有200微米至2,500微米的厚度。

19. 根据权利要求16所述的电极，其中将多孔电子导电基材的至少一个部分折叠并压缩以形成集成的电极引线。

20. 一种制造蓄电池的方法，该方法包括：

向阳极腔转移阳极半固体悬浮液，该阳极腔具有设置在其中的第一多孔电子导电集流体；

向阴极腔转移阴极半固体悬浮液，该阴极腔具有设置在其中的第二多孔电子导电集流体；

在阳极腔与阴极腔之间设置分隔体；和

密封阳极腔和阴极腔。

21. 根据权利要求20所述的方法，其还包括：

向阳极腔施加压力以将阳极半固体嵌入第一集流体的孔隙中。

22. 根据权利要求20所述的方法，其还包括：

向阴极腔施加压力以将阴极半固体嵌入第二集流体的孔隙中。

23. 根据权利要求20所述的方法，其还包括：

在转移期间向阳极腔和阴极腔中的至少一者施加机械振动。

24. 根据权利要求20所述的方法，其还包括：

使第一集流体的至少一部分成型成集成的阳极引线。

25. 根据权利要求24所述的方法，其中所述成型包括将第一集流体的一部分折叠到自身上。

26. 根据权利要求24所述的方法，其中所述成型包括在第一集流体的一部分上施加压缩力。

27. 根据权利要求20所述的方法，其还包括：

使第二集流体的至少一部分成型成集成的阴极引线。

28. 根据权利要求27所述的方法，其中所述成型包括将第二集流体的一部分折叠到自身上。

29. 根据权利要求27所述的方法，其中所述成型包括在第二集流体的一部分上施加压缩力。

30. 一种形成电极的方法，其包括：

将半固体组合物转移到电子导电基材上，半固体组合物包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液；和

将半固体组合物的温度降低至低于非水液体电解质的凝固点。

31. 根据权利要求30的方法，其中电子导电基材为多孔的。

32. 一种形成电极的方法，其包括：

将半固体组合物转移到腔体中,半固体组合物包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液;和

将半固体组合物的温度降低至低于非水液体电解质的凝固点以形成固体电极。

33.根据权利要求32所述的方法,其还包括:

将固体电极设置到集流体上。

34.根据权利要求33所述的方法,其中集流体为多孔的。

35.根据权利要求33所述的方法,其中集流体是电子导电箔材。

36.一种电化学电池,其包含:

阴极;

半固体阳极,其包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液,该半固体阳极具有设置在其中的多孔集流体,使得半固体阳极的悬浮液至少部分嵌入多孔集流体中且基本上包封多孔集流体,其中多孔集流体具有200-5000微米的厚度;和

设置在阴极与半固体阳极之间的分隔体。

37.一种电化学电池,其包含:

半固体阴极,其包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液,该半固体阴极具有设置在其中的第一多孔集流体,使得该半固体阴极至少部分嵌入第一多孔集流体中且基本上包封第一多孔集流体;

半固体阳极,其包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液,该半固体阳极具有设置在其中的第二多孔集流体,使得该半固体阳极的悬浮液至少部分嵌入第二多孔集流体中且基本上包封第二多孔集流体;和

设置在半固体阴极与半固体阳极之间的分隔体,

其中第一多孔集流体和第二多孔集流体中的至少一个具有200-5000微米的厚度。

38.一种电极,其包含

具有200微米至5000微米的第一厚度的多孔电子导电集流体;和

设置和配置成基本上包封多孔电子导电集流体以形成具有第二厚度的双侧电极的半固体电极材料,该第一厚度大于第二厚度的50%,

其中半固体电极材料包括活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液。

39.根据权利要求38所述的电极,其中第一厚度大于第二厚度的60%。

40.根据权利要求39所述的电极,其中第一厚度大于第二厚度的70%。

41.根据权利要求40所述的电极,其中第一厚度大于第二厚度的80%。

42.根据权利要求41所述的电极,其中第一厚度大于第二厚度的90%。

43.根据权利要求42所述的电极,其中第一厚度基本上等于第二厚度。

具有多孔集流体的半固体电极电池及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年9月7日提交的名称为“Battery Manufacturing Method”的美国临时申请序列号61/531,927的优先权和权益,通过引用以其全文并入本文。

背景技术

[0003] 本文所描述的实施方案整体上涉及用于电化学装置的电极电池的制备,并且更特别地涉及在蓄电池模块中使用具有多孔集流体的半固体电极电池的系统和方法。

[0004] 常规的蓄电池系统通过在不同的离子电化学电势下分离离子源和离子池(ion sink)来储存电化学能量。电化学电势的差异产生正电极与负电极之间的电压差,如果通过导电元件连接电极则该电压差产生电流。在一个常规的蓄电池系统中,通过两个导电元件的并联配置来连接负电极和正电极。外部元件专门传导电子,然而,由分隔体和电解质分隔的内部元件专门传导离子。外部和内部的流动的流以相同的速率供应离子和电子,因为在负电极与正电极之间不能维持电荷不平衡。所产生的电流可用于驱动外部装置。可以通过在与放电蓄电池相反的方向施加驱动电流和离子流的反向电压差,将可再充电蓄电池再充电。因此,可再充电蓄电池的活性物质需要接受和提供离子的能力。提高的电化学电势在蓄电池的阴极与阳极之间产生较大的电压差,这提高了每单位质量的蓄电池的电化学储存的能量。对于高功率蓄电池,离子源和离子池通过具有大的离子导电率的元件与分隔体连接,并且用高导电率元件与集流体连接。

[0005] 典型的蓄电池制造涉及连续进行的大量复杂且昂贵的工艺,每个工艺经受产量损失,引发用于设备的资本成本,并且包括能源消耗和消耗材料的经营费用。该工艺首先涉及制备单独的阳极和阴极混合物,其通常为电化学活性离子储存化合物、导电添加剂和聚合物黏合剂的混合物。将该混合物涂覆到柔性金属箔的表面上,并随后在高压下压缩以增加密度和控制厚度。然后将这些压缩的电极/箔复合材料切成适合于所制造的蓄电池的特定形状因数的尺寸和/或形状。通常将切成的电极复合材料与插入的离子导电/电子绝缘的分隔体膜共缠绕或共堆叠以构造蓄电池缠绕体,即“卷绕体”或“堆叠体”,然后将其包装在金属罐、柔性聚合物袋等中。可用液体电解质渗入所得的电池,需要在仔细控制的环境中引入该液体电解质。

[0006] 制造的蓄电池的储存能量或充电额与活性物质的固有充电额(mAh/g)、电极的体积(cm^3)、产品的厚度、面积和层数、以及电极介质中活性物质的负载(例如活性物质的克数/电极介质的立方厘米数)相关。因此,为了增强商业吸引力(例如提高的能量密度和降低的成本),通常需要增加以给定的蓄电池形状因数设置的电极的面积充电额(mAh/cm^2),这取决于电极厚度和活性物质负载。此外,需要提高集流体与电极材料之间的导电。例如,可需要增加集流体与半固体电极材料物理和/或电连接的表面积。

[0007] 因此,需要具有多孔集流体的半固体电极。还需要用于制造具有多孔集流体的半固体电极电池的方法。

发明内容

[0008] 本文所描述的装置、系统和方法涉及具有多孔集流体的半固体电极电池的制造和使用。在一些实施方案中,电化学电池包括阳极、半固体阴极和设置于其间的分隔体(例如离子渗透膜)。半固体阴极包括多孔集流体和设置在非水液体电解质中的活性物质和导电物质的悬浮液。将多孔集流体至少部分设置在悬浮液中,使得悬浮液基本上包封多孔集流体。

附图说明

[0009] 图1A-1C是根据一个实施方案的电化学电池中使用的多孔性集流体的示意图。

[0010] 图2-6是根据特定的实施方案设置于多孔集流体上的电极的示意图。

[0011] 图7A和7B示出了根据一个实施方案用于在多孔集流体上或至少部分在多孔集流体内沉积半固体电极材料的系统。

[0012] 图8A和8B示出了根据一个实施方案用于在多孔集流体上或至少部分在多孔集流体内沉积半固体电极材料的系统。

[0013] 图9A和9B示出了根据一个实施方案用于在多孔集流体上或至少部分在多孔集流体内沉积半固体电极材料的系统。

[0014] 图10A-10C示出了根据一个实施方案制造具有多孔集流体的电极的方法。

[0015] 图11A-11G示出了根据一个实施方案制造具有多孔集流体的电极的电化学电池的方法。

[0016] 图12是根据一个实施方案形成电化学电池的至少一部分的多个电极的示意图。

[0017] 图13是根据一个实施方案形成电化学电池的至少一部分的多个电极的示意图。

具体实施方式

[0018] 本文所描述的实施方案整体上涉及用于电化学装置的电极的制备,并且更具体地涉及在蓄电池模块中使用具有多孔集流体的半固体电极的系统和方法。在一些实施方案中,直接用半固体悬浮液制造的电化学装置(例如蓄电池)完全避免了常规黏合剂和电极浇铸步骤的使用。这种方法的一些优点例如包括:(i)具有较少设备的简化的制造工艺(即较少资本密集型),(ii)制造具有不同的厚度和形状的电极的能力(例如通过改变挤压模槽尺寸),(iii)较厚($>100\mu\text{m}$)和较高的面积充电额(mAh/cm^2)的电极的加工,由此减小了体积、质量和惰性组分相对于活性物质的成本贡献,以及(iv)黏合剂的消除,由此减少弯曲并增加电极的离子导电率。在名称为“Stationary, Fluid Redox Electrode”的国际专利公开号W02012/024499和名称为“Semi-Solid Filled Battery and Method of Manufacture”的国际专利公开号W02012/088442中描述了利用半固体悬浮液的蓄电池结构的实例,通过引用将其全部公开内容并入本文。

[0019] 电化学活性物质以及相应地电化学活性物质为其中一部分的半固体悬浮液在充电和放电期间经历体积变化。在电池温度例如通过操作期间的环境温度或自身加热而变化的程度上,该电极还经历与热膨胀和收缩相关的体积变化。对于其中电极介质与集流体之间的主要接触是通过面部区域(例如平坦的箔材)的电极设计,常见的性能衰变机理是脱

层。多孔集流体的使用减轻这一点以及相关的影响。在一些实施方案中,多孔集流体充当用于半固体悬浮液的支架,促进半固体悬浮液与集流体之间持续的(机械、电、热)接触。

[0020] 如本文所使用的,术语“半固体”是指为液相与固相的混合物的材料,例如颗粒悬浮液、胶体悬浮液、乳液、凝胶或胶束。

[0021] 如本文所使用的,术语“稠合的离子储存液体”或“稠合液体”是指不仅为如在含水的流动池阴极电解质或阳极电解质的情况下的溶剂的液体,而且是指自身为氧化还原活性的液体。当然,还可稀释这样的液体形式或将其与为稀释剂或溶剂的另一种非氧化还原活性的液体混合,包括与这样的稀释剂混合以形成包括离子储存液体的较低熔液相、乳液或胶束。

[0022] 如本说明书所使用的,术语“约”和“大约”通常包括所述值加上或减去10%。例如,约5将包括4.5至5.5,大约10将包括9至11,并且约100将包括90至110。

[0023] 如本文所使用的,术语“活化的碳网络”和“网络化的碳”涉及电极的整体定性状态。例如,具有活化的碳网络(或网络化的碳)的电极使得电极内的碳颗粒相对于彼此呈现单个的颗粒形态和结构,这促进了颗粒之间的电接触和导电性。相反地,术语“未活化的碳网络”和“未网络化的碳”涉及其中碳颗粒要么作为单个颗粒岛存在要么作为多颗粒聚结岛存在,其可能不能充分地连接以通过电极提供充分的导电。

[0024] 在一些实施方案中,电化学电池包括阳极、半固体阴极和设置于其间的离子渗透膜。半固体阴极包括多孔集流体和设置在非水液体电解质中的活性物质和导电物质的悬浮液。将多孔集流体至少部分设置在悬浮液中,使得悬浮液基本上包封多孔集流体。

[0025] 在一些实施方案中,电化学电池包括至少部分由离子渗透膜限定的阳极腔、第一多孔集流体和阳极半固体悬浮液。将第一多孔集流体设置在阳极腔中,使得第一多孔集流体基本上填充阳极腔。将阳极半固体悬浮液设置在阳极腔内并至少部分地嵌入第一多孔集流体中。该电化学电池还包括至少部分由离子渗透膜限定的阴极腔、第二多孔集流体和阴极半固体悬浮液。将第二多孔集流体设置在阴极腔中,使得第二多孔集流体基本上填充阴极腔。将阴极半固体悬浮液设置在阴极腔内,并至少部分嵌入第二多孔集流体中。将离子渗透膜设置在阳极腔与阴极腔之间。

[0026] 在一些实施方案中,电极包括多孔电子导电基材和半固体电极材料,该半固体电极材料包括处于非水液体电解质中的活性物质和导电物质。将该半固体电极材料嵌入多孔基材中。

[0027] 在一些实施方案中,制造电化学电池的方法包括将阳极半固体悬浮液转移到在其中设置有第一多孔电子导电集流体的阳极腔中。该方法还包括将阴极半固体悬浮液转移到在其中设置有第二多孔电子导电集流体的阴极腔。该方法包括在阳极腔与阴极腔之间设置离子渗透膜并密封阳极腔和阴极腔。

[0028] 在一些实施方案中,形成电极的方法包括将具有活性物质和导电物质在非水液体电解质中的悬浮液的半固体电极材料转移到电子导电基材上。该方法包括将半固体电极材料的温度降低至低于非水液体电解质的凝固点。

[0029] 本文所描述的阴极和/或阳极材料可为可流动的半固体或稠合的液体组合物。可流动的阳极半固体(在本文中也称为“阳极电解质”)和/或可流动的阴极半固体(在本文中也称为“阴极电解质”)包括电化学活性试剂(阳极粒料和/或阴极粒料)和任选的电子导电

颗粒(例如碳)的悬浮液。将阴极颗粒和导电颗粒共同悬浮在电解质中以产生阴极电解质半固体。将阳极颗粒和导电颗粒共同悬浮在电解质中以产生阳极电解质半固体。该半固体能够流动以响应所施加的压力差、重力场、或对半固体施加或产生力的并且任选地借助于机械振动的其它施加的加速场。

[0030] 在一些实施方案中,阳极和/或阴极颗粒具有至少 $1\mu\text{m}$ 的有效直径。在一些实施方案中,阴极和/或阳极颗粒具有约 $1\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 的有效直径。在其它实施方案中,阴极和/或阳极颗粒具有至少 $10\mu\text{m}$ 或更大的有效直径。

[0031] 在一些实施方案中,为了增加颗粒堆积密度并且因此增加半固体悬浮液的能量密度,同时仍保持可流动的半固体,该离子储存化合物颗粒具有多分散尺寸分布,其中以总体积的至少5体积%存在的最细颗粒比以总体积的至少5体积%存在的最大颗粒小至少5倍。在一些实施方案中,为了增加颗粒堆积密度并且因此增加半固体悬浮液的能量密度,同时保持可流动的半固体,该离子储存化合物颗粒具有双分散尺寸分布(即在颗粒数对颗粒尺寸的分布中具有两个极大值),其中两个极大值的尺寸差至少为5倍。

[0032] 在一些实施方案中,半固体中离子储存化合物颗粒的尺寸分布是多分散的,并且颗粒堆积分数为至少50体积%。在一些实施方案中,颗粒堆积分数为约50体积%至70体积%。在其它实施方案中,颗粒堆积分数为至少70体积%或更大。

[0033] 在一些实施方案中,所述颗粒具有至少为等轴和球形的形态,以便增加半固体悬浮液的流动性并降低其粘度,同时实现高的颗粒堆积密度。在一些实施方案中,球形颗粒是致密的,并且在其它实施方案中,球形颗粒是多孔的。在一些实施方案中,通过喷雾干燥颗粒悬浮液以获得较小颗粒的球形聚结体来制成球形颗粒。

[0034] 在一些实施方案中,半固体悬浮液中使用的离子储存材料的颗粒足够大,使得当配制成半固体悬浮液时表面力不阻止它们实现高的振实密度以及干燥且高的堆积密度。在一些实施方案中,颗粒尺寸为至少 $1\mu\text{m}$ 。在其它实施方案中,颗粒尺寸为约 $1\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$ 。在其它实施方案中,颗粒尺寸至少为 $10\mu\text{m}$ 或更大。

[0035] 在一些实施方案中,通过使用为陶瓷加工和胶体化学领域的技术人员所熟知的分散剂和表面活性剂,同时实现高的颗粒堆积密度与可流动性和低粘度。这些添加剂例如可为具有 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 主链的有机分子,当被吸附在颗粒上时用于提供空间力。这样的添加剂的实例包括硬脂酸和可商购的表面活性剂Triton-X-100。

[0036] 在一些实施方案中,使用氧化还原介体改善半固体悬浮液内的电荷转移。在一些实施方案中,氧化还原介体基于 Fe^{2+} 或 V^{2+} 、 V^{3+} 或 V^{4+} 。在一个实施方案中,氧化还原介体为二茂铁。

[0037] 在一些实施方案中,可使用如在常规的含水或非水流动蓄电池中溶解的氧化还原离子,但在这样的实施方案中,通过使用离子液体作为溶剂,阳极电解质和/或阴极电解质对于这样的离子具有增加的溶解度。在一些实施方案中,氧化还原化学反应(chemistry)是 Fe-Cr 、钒氧化还原、或锌-卤素化学反应。

[0038] 在一些实施方案中,导电颗粒具有的形状可包括球形、薄层或棒形,以优化固体堆积分数,增加半固体的净电子导电率,并且改善半固体的流变行为。低纵横比(aspect)或基本上等轴的颗粒趋向于流动良好,然而,它们趋向于具有低的堆积密度。

[0039] 在一些实施方案中,该颗粒具有多种尺寸,从而通过将较小的颗粒置于较大颗粒

的间隙中来提高堆积分数。特别地,颗粒尺寸分布可为双峰的,其中较大颗粒模式的平均颗粒尺寸比较小颗粒模式的平均颗粒尺寸大至少5倍。大颗粒和小颗粒的混合物改善了在电池负载期间材料的流动,并提高了负载的电池中的固体体积分数和堆积密度。

[0040] 在一些实施方案中,可在将半固体注入未填充的蓄电池的子组件容器中之前和之后对悬浮液的属性进行改性,以便促进负载期间的流动和负载的电池中的堆积密度。

[0041] 在一些实施方案中,最初通过由表面活性剂分子引起的颗粒间空间力来稳定颗粒悬浮液。在将颗粒悬浮液注入未填充的蓄电池的子组件容器后,化学或热处理可引起这些表面分子分解或蒸发并且促进致密化。在一些实施方案中,在注射期间间歇地改变该悬浮液的空间力。

[0042] 例如,初始可通过颗粒间静电双层斥力稳定颗粒悬浮液以降低粘度。斥力减少颗粒间的吸引并减少聚结。在将颗粒悬浮液注入未填充的蓄电池的子组件容器中后,可对颗粒的表面进行进一步改性以减少颗粒间斥力并且由此促进颗粒吸引和堆积。例如,可向悬浮液添加离子溶液例如盐溶液以减少斥力和促进聚集和致密化,从而在注射后产生增加的固体分数负载。在一些实施方案中,在悬浮液注射期间间歇地添加盐,以增加增量层(incremental layer)中的密度。

[0043] 在一些实施方案中,电池室装载有由颗粒间的斥力稳定的颗粒悬浮液,该斥力由静电双层或因添加的表面活性剂或分散剂所致的短程空间力所引起。在装载后,通过增加悬浮液的盐浓度使颗粒悬浮液聚集和致密化。在一些实施方案中,所添加的盐是用于蓄电池的工作离子的盐(例如用于锂离子蓄电池的锂盐),并且在添加时使液相变成离子导电电解质。该液相包含随后用作电解质的溶剂组分的溶剂(例如对于可再充电锂蓄电池,可为一种或多种碳酸烷基酯,或一种或多种离子液体)。在增加盐浓度时,引起颗粒间的排斥的双电层“坍塌”,并且有吸引力的相互作用使颗粒成絮状、聚集、合并或以其它方式致密化。这允许蓄电池的电极由悬浮液(虽然其具有低粘度)形成,例如通过倾倒、注射或泵送到形成网状电极的腔室中,然后使该悬浮液内的颗粒合并,用于改善的导电、较高的堆积密度和较长的使用寿命。

[0044] 在一些实施方案中,通过“固定”使可注射和可流动的半固体变成不可流动的。在一些实施方案中,通过光聚合的作用来进行固定。在一些实施方案中,通过具有由未填充的蓄电池的子组件发送的波长的电磁辐射的作用来进行固定。在一些具体的实施方案中,向可流动的半固体添加一种或多种添加剂,以促进可流动的半固体的固定。

[0045] 在一些实施方案中,通过“塑化”使可注射和可流动的半固体变成不可流动的。在一些实施方案中,通过添加稀释剂、增稠剂或增塑剂对可注射和可流动的半固体的流变性质进行改性。在一些特定的实施方案中,这些试剂促进可加工性并有助于保持半固体在流动条件和隔室填充操作下的组分均匀性。在一些特定的实施方案中,向可流动的半固体添加一种或多种添加剂,以调节其流动性来适应加工要求。

[0046] 半固体组合物

[0047] 在一些实施方案中,阳极电解质和阴极电解质半固体提供一种手段来产生在充当工作电极的单一介质中共同起到离子储存/离子源、电子导体和离子导体作用的物质。

[0048] 如本文所描述的任何阳极电解质和/或阴极电解质半固体离子储存氧化还原组合物,当以每升的摩尔数(摩尔浓度)计时,可具有至少10M浓度的氧化还原物质。在一些实施

方案中,任何的阳极电解质和/或阴极电解质半固体离子储存氧化还原组合物可具有至少12M、至少15M、或至少20M。电化学活性物质可为离子储存材料或能够经受法拉第反应以便储存能量的任何其它化合物或离子络合物。电活性物质也可包括与非氧化还原活性相混合的上述氧化还原活性固体的多相材料,包括固-液悬浮液、或液-液多相混合物(包括具有与支撑液相紧密混合的液体离子储存材料的胶束或乳液)。利用各种工作离子的系统可包括含水系统,其中 H^+ 或 OH^- 是工作离子,非水系统,其中 Li^+ 、 Na^+ 或其它碱离子是工作离子,甚至是碱土工作离子例如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 。在这些情况中的每个情况下,可需要负电极储存材料和正电极储存材料,负电极在比正电极低的绝对电势下储存相关的工作离子。可由两种离子储存电极材料的离子储存电势的差值近似地确定电池电压。

[0049] 采用正和负离子储存材料两者的系统是特别有利的,因为在电池中不存在额外的电化学副产物。正电极和负电极材料在流动电解质中均为不可溶的并且该电解质不会受必须移除和再生的电化学组合物产物所污染。此外,当使用非水电化学组合物时,采用正性和负性的锂离子储存材料的系统是特别有利的。

[0050] 在一些实施方案中,半固体离子储存氧化还原组合物包括证实在常规的固体锂离子电池中工作的材料。在一些实施方案中,正性半固体电活性物质包含锂正电活性物质,并且锂阳离子在负电极与正电极之间穿梭,插入悬浮在液体电解质中的固体基质颗粒中。

[0051] 在一些实施方案中,至少一个能量储存电极包括氧化还原活性化合物的稠合离子储存液体,其可为有机或无机的,并且包括但不限于锂金属、钠金属、锂金属合金、具有或没有溶解的锂的镓和铟合金、熔融的过渡金属氯化物、亚硫酰氯等、或在蓄电池的操作条件下为液体的氧化还原聚合物和有机物。还可稀释这样的液体形式或将其与为稀释剂或溶剂的另一种非氧化还原活性的液体混合,包括与这样的稀释剂混合以形成低熔的液相。然而,不同于常规的流动池阴极电解质或阳极电解质,氧化还原活性组分将占可流动的电解质总质量的至少10质量%。在其它实施方案中,氧化还原活性组分将占可流动的电解质总质量的约10质量%至25质量%。在其它实施方案中,氧化还原活性组分将构成可流动的电解质总质量的至少25质量%或更多。

[0052] 在一些实施方案中,氧化还原活性电极材料,不论用作如上所定义的半固体还是用作稠合的液体形式,包含在对于蓄电池的正电极或负电极有用的电势下储存相关的工作离子的有机氧化还原化合物。这样的有机氧化还原活性储存材料包括“p”掺杂的导电聚合物例如聚苯胺或聚乙炔基材料、聚氧氮化物(polynitroxide)或有机自由基电极(例如H.Nishide等人,Electrochim.Acta,50,827-831,(2004),和K.Nakahara等人,Chem.Phys.Lett.,359,351-354(2002)中描述的那些),羰基有机物和氧碳环化合物以及羧酸酯,包括化合物例如 $Li_2C_6O_6$ 、 $Li_2C_8H_4O_4$ 和 $Li_2C_6H_4O_4$ (例如参见M.Armand等人,Nature Materials,DOI:10.1038/nmat2372)和有机硫化合物。

[0053] 在一些实施方案中,使用电绝缘的有机氧化还原化合物。在一些情况下,氧化还原化合物为稠合液相,例如电绝缘的液体或可流动的聚合物。在这样的情况下,氧化还原活性浆料可包含或不包含额外的载液。可将添加剂与稠合相液体氧化还原化合物进行结合,以增加电子导电率。在一些实施方案中,通过与电子导电材料例如固体无机导电材料(包括但不限于金属、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物、和碳的同素异形体包括炭黑、石墨碳、碳纤维、碳微纤维、气相生长碳纤维(VGCF)、富勒烯碳包括“巴基球”、碳纳米管(CNT)、多

壁碳纳米管(MWNT)、单壁碳纳米管(SWNT)、石墨烯片或石墨烯片的聚集物、和包含富勒烯片段的材料)的粒料进行混合或掺混,赋予这样的电绝缘的有机氧化还原化合物电化学活性。

[0054] 在一些实施方案中,通过与电子导电聚合物(包括但不限于聚苯胺或聚乙炔基导电聚合物或聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚吡咯、聚噻吩、聚(对亚苯基)、聚(三亚苯基)、聚萘、聚茛、聚萘(polynaphthalene)、聚蒽、聚呋喃、聚吡唑、四硫富瓦烯-取代的聚苯乙烯、二茂铁取代的聚乙烯、吡唑取代的聚乙烯、聚羟吩嗪(polyoxyphenazine)、聚并苯,聚(杂并苯))混合或掺混,赋予这样的电绝缘的有机氧化还原化合物电子活性。导电添加剂在绝缘的液体氧化还原化合物内形成于导电框架,其显著提高了该组合物的导电性。在一些实施方案中,导电添加剂形成到集流体的渗滤路径。

[0055] 在一些实施方案中,氧化还原-活性电极材料包含溶胶或凝胶,例如包括通过金属醇盐的水解制备的金属氧化物溶胶或凝胶(在其它方法中通常称为“溶胶-凝胶加工”)。具有组成 V_xO_y 的氧化钒凝胶为这样的氧化还原活性溶胶-凝胶材料中的一种。

[0056] 其它合适的正活性物质包括本领域技术人员已知的固体化合物,例如在NiMH(镍-金属氢化物)镍镉(NiCd)蓄电池中使用的那些。用于Li储存的其它正电极化合物还包括在一氟化碳蓄电池中使用的通常被称为 CF_x 的那些,或具有近似化学计量 MF_2 或 MF_3 的金属氟化物化合物,其中M包含Fe、Bi、Ni、Co、Ti、V。实例包括在H.Li,P.Balaya和J.Maier,Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides,Journal of The Electrochemical Society,151[11]A1878-A1885(2004)、M.Bervas,A.N.Mansour,W.-S.Woon,J.F.Al-Sharab,F.Badway,F.Cosandey,L.C.Klein和G.G.Amatucci,“Investigation of the Lithiation and Delithiation Conversion Mechanisms in a Bismuth Fluoride Nanocomposites”,J.Electrochem.Soc.,153,A799(2006),和I.Plitz,F.Badway,J.Al-Sharab,A.DuPasquier,F.Cosandey和G.G.Amatucci,“Structure and Electrochemistry of Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Fabricated by a Solid State Redox Conversion Reaction”,J.Electrochem.Soc.,152,A307(2005)中描述的那些。

[0057] 作为另一个实例,可使用富勒烯碳包括单壁碳纳米管(SWNT)、多壁碳纳米管(MWNT)、或者金属或类金属纳米线作为离子储存材料。一个实例是在C.K.Chan,H.Peng,G.Liu,K.McIlwrath,X.F.Zhang,R.A.Huggins和Y.Cui,High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires,Nature Nanotechnology,2007年12月16日在线出版;doi:10.1038/nnano.2007.411的报告中用作高能量密度储存材料的硅纳米线。

[0058] 用于锂系统中的正电极的示例性电活性物质包括有序岩盐化合物 $LiMO_2$ 的通族,其包括具有 α - $NaFeO_2$ 型的那些(所谓的“层状化合物”)、或斜方晶的 $LiMnO_2$ 结构类型、或它们的不同晶体对称性、原子排序、或部分取代金属或氧的衍生物。M包含至少一种第一行过渡金属,但也可包括非过渡金属,其包括但不限于Al、Ca、Mg或Zr。这样的化合物的实例包括 $LiCoO_2$ 、掺杂Mg的 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li(Ni,Co,Al)_2O_2$ (称为“NCA”)和 $Li(Ni,Mn,Co)_2O_2$ (称为“NMC”)。示例性电活性物质的其它族包括具有尖晶石结构的那些,例如 $LiMn_2O_4$ 及其衍生物,所谓的“层状-尖晶石纳米复合材料”,其中该结构包括纳米级区域,该区域具有有序岩盐和尖晶石排序的橄榄石 $LiMPO_4$ 以及它们的衍生物,其中M包含Mn、Fe、Co或Ni、部分氟化的化合物例如 $LiVPO_4F$ 、如下面描述的其它“聚阴离子”化合物、和钒氧化物 V_xO_y 包括 V_2O_5 和 V_6O_{11} 中的

一种或多种。

[0059] 在一个或多个实施方案中,活性物质包括过渡金属聚阴离子化合物,例如在美国专利号7,338,734中描述的。在一个或多个实施方案中,活性物质包含碱金属过渡金属氧化物或磷酸盐,并且例如该化合物具有组成 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XD_4)_z$ 、 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(DXD_4)_z$ 或 $A_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2D_7)_z$,并且具有值使得 x ,加上 $y(1-a)$ 乘以 M' 的一个或多个形式化学价,加上 ya 乘以 M'' 的形式化合价或化合价,等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价;或该化合物包含组成 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(XD_4)_z$ 、 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(DXD_4)_z$ 或 $(A_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2D_7)_z$ 并且具有这样的值,使得 $(1-a)x$ 加上数量 ax 乘以 M'' 的一个或多个形式化合价加上 y 乘以 M' 的一个或多个形式化合价等于 z 乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价。在该化合物中, A 是碱金属和氢中的至少一种, M' 是第一行过渡金属, X 为磷、硫、砷、钼和钨中的至少一种, M'' 是IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB和VIB族金属中的任何一种, D 是氧、氮、碳或卤素中的至少一种。正电活性物质可为橄榄石结构化合物 $LiMPO_4$,其中 M 为V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni中的一种或多种,其中在Li、M或O-位点处任选掺杂该化合物。Li位点处的缺陷通过添加金属或类金属来补偿,而O位点处的缺陷通过添加卤素来补偿。在一些实施方案中,正活性物质包括热稳定的掺杂过渡金属的锂过渡金属磷酸盐,该磷酸盐具有橄榄石结构并且具有式 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$,其中 M 是V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni的一种或多种,并且 Z 是非碱金属掺杂剂,例如Ti、Zr、Nb、Al或Mg中的至少一种或多种,并且 x 为0.005-0.05。

[0060] 在其它实施方案中,锂过渡金属磷酸盐材料具有 $Li_{1-x-z}M_{1+z}PO_4$ 的总组成,其中 M 包含至少一种选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni中的第一行过渡金属,其中 x 为0-1并且 z 可为正的或负的。 M 包括Fe, z 为约0.15至-0.15。在室温(22-25℃)下在 $0 < x < 0.15$ 的组成范围内该材料可表现出固溶体,或在0和至少约0.05之间的 x 的组成范围内该材料可表现出稳定的固溶体,或在0和至少约0.07之间的 x 的组成范围内该材料可表现出稳定的固溶体。在贫锂区中例如 $x \geq 0.8$ 、或 $x \geq 0.9$ 、或 $x \geq 0.95$ 时该材料也可表现出固溶体。

[0061] 在一些实施方案中,氧化还原-活性电极材料包含通过经历置换或转换反应来储存碱离子的金属盐。这样的化合物的实例包括通常用作锂蓄电池中的负电极的金属氧化物,例如 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 、 MnO ,其在与Li反应时经历置换或转换反应,以形成 Li_2O 和处于更加还原型的氧化物形式或金属形式的金属组分的混合物。其它的实例包括金属氟化物例如 CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 BiF_3 、 CoF_2 和 NiF_2 ,其经受置换或转换反应以形成LiF和还原型的金属组分。这样的氟化物可用作锂蓄电池中的正电极。在其它实施方案中,氧化还原-活性电极材料包含一氟化碳或它的衍生物。在一些实施方案中经历置换或转换反应的材料为具有100纳米或更小的平均尺度的粒料形式。在一些实施方案中,经历置换或转换反应的材料包含与惰性基质混合的活性物质的纳米复合材料,其包括但不限于导电且相对韧性的化合物,例如碳、或金属、或金属硫化物。 FeS_2 和 FeF_3 也可用作非水或含水锂系统中廉价且电子导电的活性物质。

[0062] 在一些实施方案中,工作离子选自 Li^+ 、 Na^+ 、 H^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、或 Ca^{2+} 。

[0063] 在一些实施方案中,工作离子选自 Li^+ 或 Na^+ 。

[0064] 在一些实施方案中,可流动的半固体离子储存氧化还原组合物包括一种固体,该固体包括离子储存化合物。

[0065] 在一些实施方案中,所述离子是质子或羟离子并且离子储存化合物包括在镍-镉

或镍金属氢化物蓄电池中使用的那些。

[0066] 在一些实施方案中,所述离子是锂,并且离子储存化合物选自金属氟化物,例如 CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 BiF_3 、 CoF_2 和 NiF_2 。

[0067] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物选自金属氧化物,例如 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 、 MnO 。

[0068] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物包括选自具有式 $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ 的化合物的插层化合物,其中M包括至少一种选自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni的第一行过渡金属,其中x为0-1并且z可为正的或负的。

[0069] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物包括选自具有式 $(\text{Li}_{1-x}\text{Z}_x)\text{MPO}_4$ 的化合物的插层化合物,其中M是V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni中的一种或多种,并且Z是非碱金属掺杂剂,例如Ti、Zr、Nb、Al或Mg中的一种或多种,并且x为0.005-0.05。

[0070] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物包括选自具有式 LiMPO_4 的化合物的插层化合物,其中M是V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni中的一种或多种,其中在Li、M或O位点处任选掺杂该化合物。

[0071] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物包括选自 $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}'')_y(\text{XD}_4)_z$ 、 $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}'')_y(\text{DXD}_4)_z$ 或 $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}'')_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ 的插层化合物,其中x加上y(1-a)乘以M'的一个或多个形式化学价,加上ya乘以M''的形式化合价或化合价,等于z乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价;并且A是碱金属和氢中的至少一种,M'是第一行过渡金属,X为磷、硫、砷、钼和钨中的至少一种,M''是任何IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB和VIB族金属,D是氧、氮、碳或卤素中的至少一种。

[0072] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物包括选自 $\text{A}_{1-a}\text{M}'_a)_x\text{M}'_y(\text{XD}_4)_z$ 、 $(\text{A}_{1-a}\text{M}'')_x\text{M}'_y(\text{DXD}_4)_z$ 和 $(\text{A}_{1-a}\text{M}'')_x\text{M}'_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ 的插层化合物,其中(1-a)x加上数量ax乘以M''的一个或多个形式化合价加上y乘以M'的一个或多个形式化合价等于z乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价,并且A是碱金属和氢中的至少一种,M'是第一行过渡金属,X为磷、硫、砷、钼和钨中的至少一种,M''是任何IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII A、IB、IIB、IIIB、IVB、VB和VIB族金属,D是氧、氮、碳或卤素中的至少一种。

[0073] 在一些实施方案中,所述离子是锂并且离子储存化合物包括选自有序岩盐化合物 LiMO_2 的插层化合物,其包括具有 α - NaFeO_2 或斜方晶 LiMnO_2 结构类型的那些、或它们的不同晶体对称性、原子排序、或部分取代金属或氧的衍生物,其中M包含至少一种第一行过渡金属,但可包括非过渡金属,其包括但不限于Al、Ca、Mg或Zr。

[0074] 在一些实施方案中,可流动半固体离子储存氧化还原组合物包括一种固体,该固体包括无定形碳、不正常碳、石墨碳或者金属涂覆或金属修饰的碳。

[0075] 在一些实施方案中,可流动的半固体离子储存氧化还原组合物包括一种固体,该固体包括金属或金属合金或类金属或类金属合金或硅。

[0076] 在一些实施方案中,可流动的半固体离子储存氧化还原组合物包括一种包括纳米结构的固体,该纳米结构包括纳米线、纳米棒和纳米四脚锥体。

[0077] 在一些实施方案中,可流动的半固体离子储存氧化还原组合物包括一种固体,该固体包括有机氧化还原化合物。

[0078] 在一些实施方案中,正电极包括可流动的半固体离子储存氧化还原组合物,其包

括选自有序岩盐化合物 LiMO_2 的固体,该有序岩盐化合物 LiMO_2 包括具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 或斜方晶 LiMnO_2 结构类型的那些、或它们的不同晶体对称性、原子排序、或部分取代金属或氧的衍生物,其中M包括至少一种第一过渡金属,但也可包括非过渡金属,其包括但不限于Al、Ca、Mg或Zr,并且负电极包括可流动的半固体离子储存氧化还原组合物,其包括选自无定形碳、不正常碳、石墨碳、或者金属涂覆或金属修饰的碳的固体。

[0079] 在一些实施方案中,正电极包括可流动的半固体离子储存氧化还原组合物,其包括选自 $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{XD}_4)_z$ 、 $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{DXD}_4)_z$ 和 $\text{A}_x(\text{M}'_{1-a}\text{M}''_a)_y(\text{X}_2\text{D}_7)_z$ 的固体,其中x,加上y(1-a)乘以M'的一个或多个形式化学价,加上ya乘以M''的形式化合价或化合价,等于z乘以 XD_4 、 X_2D_7 或 DXD_4 基团的形式化合价,并且A是碱金属和氢中的至少一种,M'是第一过渡金属,X为磷、硫、砷、钼和钨中的至少一种,M''是任何IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IIIA、IB、IIB、IIIB、IVB、VB和VIB族金属,D是氧、氮、碳或卤素中的至少一种,并且负电极包括可流动的半固体离子储存氧化还原组合物,其包括选自无定形碳、不正常碳、石墨碳、或者金属涂覆或金属修饰的碳的固体。

[0080] 在一些实施方案中,正电极包括可流动的半固体离子储存氧化还原组合物,该组合物包括具有尖晶石结构的化合物。

[0081] 在一些实施方案中,正电极包括可流动的半固体离子储存氧化还原组合物,该组合物包括选自 LiMn_2O_4 及其衍生物的化合物;层状-尖晶石纳米复合材料,其中该结构包括具有有序岩盐和尖晶石排序的纳米级区域;具有相对于 Li/Li^+ 超过4.3V的电势的所谓“高电压尖晶石”包括但不限于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$;橄榄石 LiMPO_4 以及它们的衍生物,其中M包括Mn、Fe、Co或Ni、部分氟化的化合物例如 LiVPO_4F 、其它的“聚阴离子”化合物、以及钒氧化物 V_xO_y 包括 V_2O_5 和 V_6O_{11} 中的一种或多种。

[0082] 在一些实施方案中,半固体流动蓄电池是锂蓄电池,并且负电极活性化合物包含石墨、石墨-碳合金、硬质炭黑或不正常碳、钛酸锂尖晶石、或与锂反应形成金属间化合物的固体金属或金属合金或类金属或类金属合金,包括金属Sn、Bi、Zn、Ag和Al以及类金属Si和Ge。

[0083] 在锂工作离子的情况下用于负电极的示例性电活性物质包括石墨或非石墨碳、无定形碳、或中间碳微球;未锂化的金属或金属合金,例如包括Ag、Al、Au、B、Ga、Ge、In、Sb、Sn、Si或Zn中的一种或多种的金属,或锂化的金属或金属合金,包括这样的化合物例如 LiAl 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 LiZn 、 LiAg 、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、 Li_5B_4 、 Li_7B_6 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_8$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 、 Li_5Sn_2 、 $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ 、 Li_7Sn_2 、 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 LiBi ,或 Li_3Bi ,或锂化的或未锂化的组成的非晶金属合金。

[0084] 在一些实施方案中,负电极包括半固体离子储存氧化还原组合物,该组合物包括石墨、石墨-碳合金、硬质炭黑或不正常碳、钛酸锂尖晶石、或与锂反应形成金属间化合物的固体金属或金属合金或类金属或类金属合金,包括金属Sn、Bi、Zn、Ag和Al以及类金属Si和Ge。

[0085] 在电池的操作条件下集流体是电子导电的并且应是电化学惰性的。用于锂电池的典型集流体包括片材或网、或用于集流体可分布在电解质中并且允许流体流动的任何结构的形式用于负集流体的铜、铝或钛和用于正集流体的铝。集流体材料的选择是本领域技术人员所熟知的。在一些实施方案中,使用铝作为用于正电极的集流体。在一些实施方案

中,使用铜作为用于负电极的集流体。在其它实施方案中,使用铝作为用于负电极的集流体。

[0086] 在一些实施方案中,负电极可为常规的固定电极,而正电极包括半固体氧化还原组合物。在其它实施方案中,正电极可为常规的固定电极,而负电极包括半固体氧化还原组合物。

[0087] 可选择在流动蓄电池的正电极和负电极的操作电势下为稳定的集流体材料。在非水的锂系统中正集流体可包含铝、或涂覆有在相对于 Li/Li^+ 为2.5-5V的操作电势下不电化学溶解的导电材料的铝。这样的材料包括Pt、Au、Ni、导电金属氧化物例如氧化钒、和碳。负集流体可包含铜或不与锂形成合金或金属间化合物的其它金属、碳、和在另一导体上包含这样的材料的涂层。

[0088] 在一些实施方案中,通过将阳极或阴极颗粒与电子导电物质的粒料例如固体无机导电物质(包括但不限于金属、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物、和碳的同素异形体包括炭黑、石墨碳、碳纤维、碳微纤维、气相生长碳纤维(VGCF)、富勒烯碳包括“巴基球”、碳纳米管(CNT)、多壁碳纳米管(MWNT)、单壁碳纳米管(SWNT)、石墨烯片或石墨烯片的聚集物、和包含富勒烯片段的材料)混合或掺混,改善了半固体氧化还原电池的电化学功能。在一些实施方案中,通过与电子导电聚合物(包括但不限于聚苯胺或聚乙炔基导电聚合物,或聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚吡咯、聚噻吩、聚(对亚苯基)、聚(三亚苯基)、聚萘、聚茱、聚蒽、聚喹、聚呋喃、聚咪唑、四硫富瓦烯-取代的聚苯乙烯、二茂铁取代的聚乙烯、咪唑取代的聚乙烯、聚羟吩嗪、聚并苯,聚(杂并苯))混合或掺混,赋予这样的电子绝缘的有机氧化还原化合物电子活性。在一些实施方案中,所得的阴极电解质或阳极电解质混合物具有至少约 10^{-6}S/cm 的电子导电率。在其它实施方案中,该混合物具有约 10^{-6}S/cm 至 10^{-3}S/cm 的电子导电率。在其它实施方案中,该混合物具有至少约 10^{-5}S/cm 、或至少约 10^{-4}S/cm 、或至少约 10^{-3}S/cm 或更大的电子导电率。

[0089] 在一些实施方案中,可使阳极或阴极颗粒具有部分或完整的导电涂层。

[0090] 在一些实施方案中,半固体离子储存氧化还原组合物包括涂覆有导电涂层材料的离子储存固体。在某些特定的实施方案中,导电涂层材料具有比固体高的电子导电率。在某些特定的实施方案中,该固体是石墨并且导电涂层材料是金属、金属碳化物、金属氧化物、金属氮化物或碳。在某些特定的实施方案中,该金属是铜。

[0091] 在一些实施方案中,用在氧化还原储能装置的操作条件下为氧化还原惰性的金属来涂覆半固体离子储存材料的固体。在一些实施方案中,用铜涂覆半固体离子储存材料的固体,以增加该储存材料颗粒的导电性,增加半固体的净导电率,和/或促进能量储存颗粒与导电添加剂之间的电荷转移。在一些实施方案中,用约1.5重量%的金属性铜涂覆该储存材料颗粒。在一些实施方案中,用约3.0重量%的金属性铜涂覆该储存材料颗粒。在一些实施方案中,用约8.5重量%的金属性铜涂覆该储存材料颗粒。在一些实施方案中,用约10.0重量%的金属性铜涂覆该储存材料颗粒。在一些实施方案中,用约15.0重量%的金属性铜涂覆该储存材料颗粒。在一些实施方案中,用约20.0重量%的金属性铜涂覆该储存材料颗粒。

[0092] 在一些实施方案中,通过导电元素的化学沉积和随后的干燥和/或煅烧,将导电涂层布置在阳极或阴极颗粒上。

[0093] 在一些实施方案中,通过电镀(例如在流化床内)将导电涂层布置在阳极或阴极颗粒上。

[0094] 在一些实施方案中,通过与导电化合物共烧结和随后的粉碎将导电涂层布置在阳极或阴极颗粒上。

[0095] 在一些实施方案中,电化学活性颗粒具有连续的颗粒内导电物质或嵌入导电基体中。

[0096] 在一些实施方案中,通过多组分喷雾干燥阳极/阴极颗粒和导电物质粒料的半固体来制备导电涂层和粒料内导电网络。

[0097] 在一些实施方案中,导电聚合物是组分半固体之一并提供电子导电元件。在一些实施方案中,导电聚合物是如下中的一种或多种:聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、聚(对-亚苯基)、聚(三亚苯基)、聚**萘**、聚茚、聚萘(polynaphthalene)、聚蒽、聚呋喃、聚呋唑、聚并苯、聚(杂并苯)。在一些实施方案中,导电聚合物是原位反应以在活性物质颗粒的表面上形成导电聚合物的化合物。在一个实施方案中,所述化合物是2-己基噻吩、或3-己基噻吩并且在蓄电池充电期间氧化以在阴极半固体悬浮液中的固体颗粒上形成导电聚合物涂层。在其它实施方案中,可将氧化还原活性物质嵌入导电基体中。氧化还原活性物质可涂覆导电物质的絮凝或聚结的粒料中的外部和内部界面。在其它实施方案中,氧化还原活性物质和导电物质可为复合材料粒料的两种组分。不受任何理论或操作模式约束,这样的涂层可使氧化还原活性颗粒安定并可有助于防止与载液或电解质不需要的反应。因此,它可充当合成的固体-电解质界面(SEI)层。

[0098] 在一些实施方案中,使用廉价的铁化合物例如黄铁矿(FeS_2)作为固有电子导电的离子储存化合物。在一个实施方案中,所储存的离子为 Li^+ 。

[0099] 在一些实施方案中,向半固体添加氧化还原介体以改善半固体电极内电荷转移的速率。在一些实施方案中,该氧化还原介体是二茂铁或含二茂铁的聚合物。在一些实施方案中,该氧化还原介体是四硫富瓦烯-取代的聚苯乙烯、二茂铁取代的聚乙烯、呋唑取代的聚乙烯中的一种或多种。

[0100] 在一些实施方案中,通过用导电物质涂覆集流体表面来增大在半固体蓄电池中使用的集流体的表面导电率或电荷转移电阻。这样的层也可充当合成的SEI层。导电涂层材料的非限制性实例包括碳、金属、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物或导电聚合物。在一些实施方案中,所述导电聚合物包括但不限于聚苯胺或聚乙炔基导电聚合物,或聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)、聚吡咯、聚噻吩、聚(对亚苯基)、聚(三亚苯基)、聚**萘**、聚茚、聚萘(polynaphthalene)、聚蒽、聚呋喃、聚呋唑、四硫富瓦烯-取代的聚苯乙烯、二茂铁取代的聚乙烯、呋唑取代的聚乙烯、聚羟吩噻、聚并苯,聚(杂并苯))。在一些实施方案中,导电聚合物是原位反应以在集流体的表面上形成导电聚合物的化合物。在一个实施方案中,所述化合物是2-己基噻吩并且在高电势下氧化以在集流体上形成导电聚合物涂层。在一些实施方案中,用在氧化还原储能装置的操作条件下为氧化还原惰性的金属涂覆该集流体。

[0101] 半固体氧化还原组合物可包括各种添加剂以改善氧化还原电池的性能。在这样的情况下半固体的液相会包含溶剂,在其中溶解电解质盐、和黏合剂、增稠剂、或添加来改善稳定性、减少气体形成、改善负电极颗粒上的SEI形成的其它添加剂等。这样的添加剂的实

例包括碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯基亚乙烯酯(VEC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)、或肉桂酸烷基酯,以在阳极上提供稳定的钝化层或在氧化物阴极上提供薄钝化层;作为阻气剂的丙磺酸内酯(PS)、丙烯磺内酯(PrS)、或硫代碳酸亚乙酯;作为放气/安全/阴极聚合剂的联苯(BP)、环己基苯、或部分氢化的三联苯;或作为阳极钝化剂的双草酸硼酸锂。

[0102] 在一些实施方案中,通过将吸水的化合物纳入活性物质悬浮液中或纳入储存罐或该系统的其它管道中来防止非水的正电极和负电极半固体氧化还原组合物吸收杂质水和产生酸(例如在 LiPF_6 盐的情况下的HF)。任选地,添加剂是中和酸的碱性氧化物。这样的化合物包括但不限于硅胶、硫酸钙(例如称为燥石膏的产品)、氧化铝和氢氧化铝。

[0103] 实施例1:使用用于电极材料的锂金属氧化物的填充半固体的电池非水的钛酸锂尖晶石阳极半固体的制备:

[0104] 通过首先使用TURBULA振荡器-混合器在干燥状态下中混合0.7g $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和0.44g炭黑1小时,制备包含在84体积%的由处于碳酸烷基酯的混合物中的 LiPF_6 构成的非水液体电解质中作为导电添加剂的8体积%的锂钛氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)和8体积%的炭黑的悬浮液。然后添加2.5ml电解质并且将混合物超声处理1小时。

[0105] 非水的锂钴氧化物阴极半固体的制备:

[0106] 制备包含12体积%的锂钴氧化物(LiCoO_2)、8体积%的炭黑、并且余量为由处于碳酸烷基酯的混合物中的 LiPF_6 构成的电解质的悬浮液。使用turbula混合物将1.05g锂钴氧化物与0.22g碳混合1小时。此后,以合适的量添加电解质以构成半固体悬浮液的余量,并且将混合物超声处理1小时。

[0107] 本文所描述的一些实施方案涉及具有大于约45体积%的活性物质的半固体悬浮液。另外,在一些实施方案中,可向浆料添加足够数量的导电添加剂(例如炭黑)以改善电极的导电性和电化学性能。此外,本文所描述的一些实施方案涉及可重复的、可扩展的、以制造为导向的配制工艺。

[0108] 在一些实施方案中,电化学活性半固体悬浮液可包括约20体积%至约75体积%的阴极或阳极离子储存组分、约0.5体积%至约25体积%的导电添加剂组分、和约25体积%至约70体积%的电解质。

[0109] 在一些实施方案中,如本文更详细描述,可以以具有特定的空间和/或时间排序的组分添加的分批工艺(例如用分批混合器)混合浆料组分。在一些实施方案中,可以以具有特定的空间和/或时间排序的组分添加的连续工艺(例如在挤压机中)混合浆料组分。

[0110] 在一些实施方案中,可选择和/或修改工艺条件(温度;剪切速率或速率制度;组分添加顺序、位置和速率;混合或停留时间)以控制所制备的浆料的电、流变、和/或组成(例如均匀性)性质。在一些实施方案中,混合元件(例如辊子叶片边缘)的速度为约0.5cm/s至约50cm/s。在一些实施方案中,在混合事件中流动的流体之间的最小间隙(例如从辊子叶片边缘到混合器壳壁的距离)为约0.05mm至约5mm。因此,剪切速率(速度尺度除以长度尺度)因此为约1至约10,000/秒(inverse second)。在一些实施方案中,剪切速率可小于1/秒,并且在其它实施方案中,剪切速率大于10,000/秒。

[0111] 例如,可选择工艺条件以制备具有至少约0.80、至少约0.90、至少约0.95、或至少约0.975的混合指数的调制浆料。在一些实施方案中,可选择工艺条件以制备具有至少约 10^{-6}S/cm 、至少约 10^{-5}S/cm 、至少约 10^{-4}S/cm 、至少约 10^{-3}S/cm 、或至少约 10^{-2}S/cm 的电子导电

率的调制浆料。在一些实施方案中,可选择工艺条件以制备均在 1000s^{-1} 的室温表观剪切速率下具有小于约 $100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、小于约 $10,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、或小于约 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的表观粘度的调制浆料。在一些实施方案中,可选择工艺条件以制备具有如本文所描述的两个或更多个性质的调制浆料。

[0112] 浆料电极的混合和成型通常包括:(i)原料输送和/或供给,(ii)混合,(iii)混合浆料输送,(iv)分配和/或挤压,和(v)成型。在一些实施方案中,可以在同一时间和/或用同一件设备来进行工艺中的多个步骤。例如,可以在同一时间用挤压机进行浆料的混合和输送。该工艺中的每个步骤可包括一个或多个可能的实施方案。例如,可以手动或通过任何各种工艺设备进行该工艺中的每个步骤。每个步骤还可包括一个或多个子工艺和任选的检查步骤以监测工艺品质。

[0113] 原料输送和/或供给可包括:用自然供给(例如使混合器接受材料进入混合物中而无需外力)的材料的基于分批的手工称取,通过活塞机构或螺杆型“侧填充”用强制供给的材料的基于分批的手动称取,用自然供给的重力螺杆固体供给机(例如以该混合器可自然接受材料的速率供给),用强制供给的重力螺杆固体供给机(例如与活塞机构或螺杆型“侧填充”结合的由Brabender Industries Inc出售的装置),和/或任何其它合适的输送和/或供给方法和/或其任何合适的组合。

[0114] 在一些实施方案中,可使用Banbury®型分批混合器、双螺杆挤压机的混合部分、离心行星式混合器、和/或行星式混合器来混合浆料。在一些实施方案中,在混合后可对浆料进行采样和/或监测,以测量和/或评估均匀性、流变性、导电性、粘度、和/或密度。

[0115] 在一些实施方案中,例如在混合后,例如可使用活塞泵、蠕动泵、齿轮/凸轮泵、螺杆泵、单螺杆挤压机、双螺杆挤压机的输送部分、和/或任何其它合适的输送装置来输送和/或加压浆料。在一些实施方案中,在输送和/或加压期间,可测量、监测和/或控制输送装置的扭矩和/或功率、输送装置出口处的压力、流量、和/或温度。

[0116] 在一些实施方案中,例如在输送和/或加压后,可分配和/或挤压浆料。例如使用“衣架式模具(hanger die)”片材挤压模具、“冬季多支管(winter manifold)”片材挤压模具、轮廓式片材挤压模具、可操作以向基材施加连续的材料流的任意喷嘴,注入具有恰当的尺寸和形状的模具中(例如用材料填充袋状体),和/或任何其它合适的分配装置,可分配和/或挤压浆料。

[0117] 在一些实施方案中,在分配后浆料可形成最终的电极。例如,浆料可为压延辊成型的、冲压的和/或压制的,经受振动沉降,和/或被切割成不连续的部分。另外,在一些实施方案中,可将材料的不需要的部分移除(例如掩蔽和清洁)并且任选回收到浆料制造工艺中。

[0118] 可使用本文所描述的系统、混合设备、工艺和方法来制备适用于电化学装置(例如蓄电池)的半固体悬浮液(例如浆料)。通过这样的系统和方法制备的半固体悬浮液适合于配制具有特定性质例如流变性、导电性和电化学性能的浆料基电极。例如,一些合适的混合装置包括分批混合器(例如C.W.Brabender或Banbury®型),连续配混设备例如装有汽门的单螺杆或双螺杆挤压机(例如Leistritz,Haake),高剪切混合器例如叶片型搅拌机、高速混炼机、和/或旋转叶轮。在一些实施方案中,所述混合装置可为可操作以通过调节温度而控制浆料的可流动性,和/或通过调制化学组成来控制浆料的均匀性。

[0119] 在其中使用分批混合器混合浆料的实施方案中,可将浆料从分批混合器转移到另

一块加工设备,例如挤压机。在这样的实施方案中,可选择转移方法从而使电解质损失最小化、不明显破坏浆料状态、和/或不引入其它的加工困难,例如夹带环境气体。在使用挤压机(例如双螺杆)来混合浆料的实施方案中,混合和材料输送一起发生,因而消除一个工艺步骤。

[0120] 在一些实施方案中,一些电解质损失是可以容忍的并用作控制规范,并且随着电解质体积分数增加和/或混合指数增加,可容忍的量通常减少。例如,在为0.8的混合指数下,可将最大电解质损失控制至小于约39%、至小于约33%、或至小于约27%。在为0.9的混合指数下,可将最大电解质损失控制至小于约5%、至小于约4%、或至小于约3%。在高于0.9的混合指数下,可将最大电解质损失控制至小于约5%、至小于约4%、或至小于约3%。可计算组分浓度以确定和/或预测可容忍的损失,并且其根据具体的组分而变化。在其它实施方案中,损失容忍度会更高,而在另一些实施方案中它们会受限制。

[0121] 在一些实施方案中,可选择浆料的组成和混合工艺以均匀地分散浆料的组分,实现在整个浆料中的渗透导电网络和足够高的体积导电率,这与如本文更详细地描述的所需电化学性能相关,以获得有利于加工的流变状态,其可包括转移、输送(例如挤压)、分配、分割或切割、以及后分配成型(例如压制成型、滚压、压延等)、或其任何组合。

[0122] 下面描述的装置、系统和方法是根据特定的实施方案具有多孔集流体的半固体电极电池的实例和用于制造该电极电池的方法的实例。虽然讨论了特定的实施方案,但是应当理解,可将多于一个实施方案整合以构成例如混合实施方案。可将下面描述的系统和方法应用于半电池(例如阳极电池或阴极电池)、全电池(例如,和通过离子渗透膜分隔的阳极电池和阴极电池)或模块(例如多个全电池)。可在下面描述的任何实施方案中使用上面描述的任何半固体(或其部分)。类似地,上述描述的任何混合方法可与下面描述的任何实施方案结合使用。

[0123] 图1A-1C是根据一个实施方案在电化学电池中使用的多孔集流体120(在本文中也称为“集电体”)的图示。在一些实施方案中,如图1A所示,集流体120可由丝网形成。丝网(在本文中也称为网)可包括任何数目的丝线121,使用合适的工艺可将其组装成各种结构,例如通过机织、编织、针织等制备的规则图案或结构或者通过随机分布丝121并通过焊接、胶黏剂或其它合适的技术连接它们来制备的更随机的图案或结构。此外,包含网的丝121可为任何合适的材料。例如,在一些实施方案中,所述丝为金属例如钢、铝、铜、钛或任何其它合适的金属。在其它实施方案中,所述丝可为导电的非金属性材料,例如碳纳米纤维或任何其它合适的材料。在一些实施方案中,丝121可包括涂层。例如,可对该涂层进行配置以减少腐蚀和增强或降低附着力特性(例如分别为亲水性或疏水性涂层)。

[0124] 由网限定的开口122可为任何合适的形状。例如,在一些实施方案中,开口122是多边形(例如正方形、矩形、五边形、六边形等)。在一些实施方案中,编织网可包括配置成防止磨损的织边。如类似地所述,编织网可包括配置成防止网织物松动、磨损、分离、和/或以其它方式在边缘处失效的外边缘(即织边)。

[0125] 在一些实施方案中,多孔集流体120可为电子导电的(例如金属性的)开孔泡沫塑料(例如由含有相对大的体积分数的填充气体的孔隙的固体金属构成的蜂窝状结构)。开孔(例如孔隙)形成允许半固体悬浮液流动通过泡沫并基本上填充孔隙的互连网络,使得在电极制造期间“填充气体的孔隙”变成填充有半固体悬浮液。可通过改变填充气体的孔隙尺寸

(例如体积)和/或蜂窝状结构的密度来改变泡沫的孔隙率。例如,可加长蜂窝状结构的“顶点”之间的“支柱以产生较大的孔,由此增加泡沫的孔隙率。或者,可减少支柱的“厚度”或“直径”以增加孔隙的尺寸。

[0126] 在一些实施方案中,多孔集流体120可为具有通过机织、编织、针织等制备的规则图案或结构,或通过随机分布丝121并通过焊接、胶黏剂或其它合适的技术连接它们制备的更加随机的图案或结构的电子导电“网”。类似于上面描述的泡沫,该网具有互连网络的孔隙,其允许半固体悬浮液流动通过该网并基本上填充孔隙。可以以任何的多种方式包括例如改变单根丝121的厚度或直径、改变相邻的丝121之间的距离、改变单根丝相交的角度(例如编织角)、或改变图案中的数目或丝来改变该网的孔隙率。

[0127] 不论多孔集流体120是“格式”、“网式”,还是本文所限定的任何其它多孔结构,可将孔隙率定义为孔隙的体积分数(例如填充气体的、填充液体的、或填充半固体的)除以多孔集流体120的总体积(例如孔隙的体积分数和固体材料(例如蜂窝状结构或丝)的体积分数的总和)。因此,可改变孔隙率以优化电子导电率、电阻、结构性能、和/或任何其它的电和物理特性。例如,在一些实施方案中,集流体120可具有至少66%的孔隙率。在一些实施方案中,集流体120可具有至少80%的孔隙率。在一些实施方案中,集流体120可具有至少90%的孔隙率。

[0128] 在一些实施方案中,多孔集流体120可包括多个相似或不相似的多孔基材。例如,多孔集流体120可包括不同尺寸和/或孔隙率的多孔基材的堆叠体。在一些实施方案中,可将多孔基材或多孔基材的堆叠体设置在固体金属箔上或者与其机械连接(例如锡焊、钎焊、焊接)。所述的另一种方式,多孔集流体120不必具有均匀的孔隙率特性(例如功能性梯度结构是可能的)。

[0129] 多孔集流体120可为任何合适的形状或尺寸。例如,如图1B所示,集流体120可为基本上矩形的。在其它实施方案中,集流体120的尺寸和形状可基本上对应于电化学电池腔体的形状和尺寸(例如,如本文进一步描述的,在阳极电池和/或阴极电池中)。例如,在一些实施方案中,集流体120可为多边形(例如正方形、五边形、六边形等)或卵形(例如圆形、椭圆形、长圆形等)。如图1C所示,集流体120具有的厚度T可为任何合适的尺寸。例如,在一些实施方案中,厚度T可基本上对应于电化学电池腔体的深度。在一些实施方案中,集流体120可足够厚,使得如下所述实现所需要的导电率。在一些实施方案中,集流体120可自身折叠以增加厚度T。在一些实施方案中,集流体120可具有约50微米至约5,000微米的厚度T。在一些实施方案中,集流体120可具有约100微米至约3,000微米的厚度T。在一些实施方案中,集流体120可具有约200微米至约2,500微米的厚度T。在一些实施方案中,可折叠和压缩集流体的一部分以形成集成的电极引线。

[0130] 虽然上面描述的集流体120为丝网,但是在其它实施方案中,集流体120可为任何合适的多孔基材。例如,在一些实施方案中,集流体120可为板网框架、网状材料、非金属、导电网、板网、工程化微构架、导电泡沫等。在一些实施方案中,可对网尺寸、丝径、开口尺寸、或集流体120的任何其它合适的基材特性进行配置以产生优化的电性能。例如,增加丝121的直径可增加集流体120的厚度,并且当置于与电极材料接触时允许较好的导电性。在一些实施方案中,由集流体120(丝网或其它多孔基材)限定的开口122可大得足以不会不利地影响电极材料的悬浮液(例如使得会产生不均匀的悬浮液)。

[0131] 在使用中,可将集流体置于与电极材料(例如半固体阳极浆料或半固体阴极浆料)接触并且可将集流体和电极材料共同地设置在电化学电池腔体内。例如,如图2所示,电极205由设置在多孔集流体220上的电极材料250形成。集流体220可限定配置来支撑电极材料250的框架221,使得电极材料250与集流体220电连通。在其它实施方案中,例如如图3所示,通过将电极材料350(例如半固体电极材料)至少部分嵌入多孔集流体320中来形成电极305。集流体320可限定框架321,其支撑电极材料350同时使电极材料350的一部分占据集流体320的框架321内的任何孔隙。设置在由框架321限定的孔隙内的电极材料350可增加其间的导电率并且框架321可充当用于至少一部分电极材料350的支架。

[0132] 在一些实施方案中,电化学电池的充电额可对应于电极材料的厚度。进一步扩大,蓄电池的充电额对应于电极材料的厚度和设置在蓄电池容器内的电化学电池的数目。因此,虽然在图2和3中所示的实施方案是单侧电极(例如仅设置在集流体的一侧上的电极材料)的实例,但是电化学电池的充电额以及因此利用这样的实施方案的蓄电池(在图2或3中未示出)可受集流体(例如集流体220和/或320)与电极材料(例如电极材料250和/或350)不接触的一部分的厚度限制。所述另一种方式,由于集流体(或一些其它的导电元件)是电化学电池的惰性部件,使集流体的体积分数最小化并且使活性电极材料的体积分数最大化改善了电化学电池的总能量密度。

[0133] 图4是根据一个实施方案的电极405的示意图。电极405包括基本上包封多孔集流体420的电极材料450。电极材料450例如可为本文所描述的任何半固体电极材料(例如半固体阳极或半固体阴极)。多孔集流体420包括基本上类似于上面参考图1A-1C描述的那些的框架421。在一些实施方案中,可将电极材料450置于压力下使得推动电极材料450流动通过由多孔集流体420限定的任何孔隙(例如空隙、开口、间隙、孔等)。在其它实施方案中,可将多孔集流体420设置在电极材料450的浴中,使得电极材料450流动通过多孔集流体420的孔隙(例如通过芯吸作用)并且基本上包封集流体420。

[0134] 在一些实施方案中,电极材料450可在大致环境温度下流动进入多孔集流体420的孔隙中。在其它实施方案中,可加热电极材料450以促进电极材料450流动进入多孔集流体420的孔隙中。在一些实施方案中,一旦电极材料450已经基本上包封多孔集流体420,就可降低温度(例如降低至或低于电极材料450的凝固点),使得电极材料450可固化(例如变硬或硬化)。

[0135] 以这种方式,可通过增加与集流体420接触的电极材料450的表面积来增加电极材料450与集流体420之间的导电率。此外,由于电极材料450基本上包封多孔集流体420,因而可增加相对于电极厚度的充电额。如图4所示,可基本上不包封集流体420的端部。以这种方式,集流体420可与接线片(tab)连接或包括接线片,该接线片被配置成基本上不被电极材料450包封的电引线。或者,可基本上仅不包封集流体420的一个端部(未示出)。因此,当将电极405设置在电化学电池腔体内并且在电极405周围设置分隔体(离子渗透膜)时,接线片可从腔体延伸以形成用于电化学电池的电引线。

[0136] 虽然在图4中显示电极405包括具有与多孔集流体420基本上相似的厚度的电极材料450,但是在其它实施方案中,厚度不需要为相似的。例如,图5是根据一个实施方案的电极505的示意图。如上面参考图4所描述的,电极505包括基本上包封多孔集流体520的电极材料550。如图5所示,电极材料550可具有的厚度大于多孔集流体520的厚度。

[0137] 虽然在图5中显示电极505包括多孔集流体520,该多孔集流体520包括基本上不被包封的端部,但是在其它实施方案中,可将电极材料配置成基本上包封集流体的端部。例如,图6是根据一个实施方案的电极605的示意图。电极605包括基本上包封多孔集流体620的电极材料650。更具体地,电极材料650基本上包封多孔集流体620的两个端部。如图6所示,多孔集流体620包括配置成从多孔集流体620的端部延伸的接线片623,使得基本上不包封接线片623。以这种方式,可对接线片623进行配置以形成电引线。

[0138] 如本文所述,在一些实施方案中,集流体120、220、320、420、520、620可具有约50微米至约5,000微米、约100微米至约3,000微米或约200微米至约2,500微米的厚度T。在一些实施方案中,完成的电极205、305、405、505、605可具有的厚度基本上等于集流体120、220、320、420、520、620的厚度T。在一些实施方案中,完成的电极205、305、405、505、605可具有的厚度大于集流体120、220、320、420、520、620的厚度T。例如,如图5和6所示,电极材料550、650延伸超出集流体520、620的厚度,使得完成的电极505、605的厚度大于集流体520、620。在一些实施方案中,集流体的厚度大于完成的电极的厚度的约20%、25%、30%、35%、40%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或95%。在一些实施方案中,集流体的厚度基本上等于完成的电极的厚度。所述另一种方式,当完成的电极的厚度基本上等于或大于集流体的厚度时,可认为完成的电极是“双侧”电极。

[0139] 现在参考图7A和图7B,示出了根据一个实施方案用于制造电极的系统701。系统701包括多孔集流体720、半固体电极材料750(在本文中也称为“电极材料”)和分配装置760。半固体电极材料750可为本文详细描述的任何那些。多孔集流体720(在本文中也称为“集流体”)例如可为在滚筒725中储存的本文所描述的任何多孔材料片材。可以以手动或自动化的过程将集流体720从滚筒725展开,使得集流体720的平坦部分726从滚筒725延伸。例如,机械夹具(未示出)可夹持集流体720的端部并在一个方向上拉集流体720使得将滚筒725展开。在一些实施方案中,集流体720可在输送机系统上行进。

[0140] 分配装置760包括储罐763和多个喷嘴761。将储罐763配置成包含电极材料750的一部分。以这种方式,电极材料750的一部分可流动通过喷嘴761以响应所施加的压力。在一些实施方案中,所施加的压力可为在电极材料750上运用的重力场。在其它实施方案中,所施加的压力可通过任何合适的泵等来提供。在一些实施方案中,喷嘴761可向电极材料750的一部分分配足够的力,使得电极750基本上填充集流体720的孔隙(例如空隙、开口、间隙、孔等)。以这种方式,电极材料750可基本上包封集流体720。在一些实施方案中,系统701可包括配置成促进电极材料750的流动的任何合适的装置(例如用于施加搅拌、振动、超声处理等的装置)。

[0141] 虽然在图7A和7B中未示出,但是系统701可包括配置成在形成的电极上进行后加工步骤的任何合适的装置。例如,在一些实施方案中,系统701可包括配置成大体上冷却所形成的电极的装置。在这样的实施方案中,该装置可将所形成的电极冷却至或低于电极材料750的凝固点,使得电极材料固化或硬化。在一些实施方案中,系统701可包括配置成将所形成的电极(例如由电极材料750包封的集流体720)切成任何合适的尺寸,使得可在电化学电池中设置所形成的电极。在一些实施方案中,系统701可包括任何其它合适的后加工步骤,例如压延。在一些实施方案中,系统701可包括用于连接接线片(例如电引线)与电极的装置(未示出)。例如,在一些实施方案中,可焊接、卷曲或以其它方式固定且电子地连接接

线片与电极。在一些实施方案中,系统701可包括配置成在集流体720的相对侧上分配电极材料750并且基本上包封集流体720的第二分配装置(未示出)。

[0142] 现在参考图8A和8B,示出了根据一个实施方案用于制造电极的系统801。系统801包括多孔集流体820、半固体电极材料850(在本文中也称为“电极材料”)、分配装置860、和滚筒870。半固体电极材料850可为本文详细描述的任何那些。多孔集流体820(在本文中也称为“集流体”)例如可为在滚筒825中储存的本文所描述的任何多孔材料片材。可以以手动或自动化过程将集流体820从滚筒825展开,使得集流体820的平坦部分826从滚筒825延伸(如上面参照图7A和图7B所描述的)。

[0143] 分配装置860包括限定分配槽862的储罐863。将储罐863配置成包含电极材料850的一部分。以这种方式,电极材料850的一部分可流动通过槽862以响应所施加的压力(如上面参考图7A和图7B所描述的)。在一些实施方案中,系统801可包括配置成促进电极材料850流动的任何合适的装置(例如用于施加搅拌、振动、超声处理等的装置)。以这种方式,可将电极材料850沉积在集流体820上。如图8B所示,可对滚筒870进行配置以接合电极材料850和集流体820从而施加压缩力,使得电极材料850填充集流体820的孔隙并且基本上包封集流体820。虽然在图8A和8B中未示出,但是系统801可包括在参考图7A和7B描述的包括第二分配装置的系统701中所包括的任何后加工步骤。

[0144] 现在参考图9A和9B,示出了根据本发明的一个实施方案的用于制造电极的系统901。系统901包括多孔集流体920、半固体电极材料950(在本文中也称为“电极材料”)、储罐963、和控制装置975。半固体电极材料950可为本文详细描述的任何那些并且设置在储罐963内。多孔集流体920(在本文中也称为“集流体”)例如可为在滚筒925中储存的本文所描述的任何多孔材料片材。可以以手动或自动化过程将集流体920从滚筒925展开,使得集流体920的一部分926从滚筒925延伸。更具体地,集流体920的一部分通过储罐963,使得集流体920的部分926设置在电极材料950中。以这种方式,电极材料950可基本上包封和浸渍集流体920。虽然在图9A和9B中未示出,但是系统901可包括配置成促进集流体920包封的任何合适的装置(例如上面描述的任何那些)。

[0145] 如图9B所示,系统901可包括配置成从集流体920移除过量的材料的控制装置975。例如,集流体920可通过储罐963,使得电极材料950基本上包封集流体920并且刮刀(例如控制装置975)可接合电极材料950和/或集流体920,以从集流体920移除过量电极材料950。虽然在图9A和9B中未示出,但是系统901可包括在参考图7A和7B描述的系统701中所包括的任何后加工步骤。

[0146] 图10A-10C是根据一个实施方案用于制造电极的系统1001的示意图。系统1001包括多孔集流体1020、半固体电极材料1050(在本文中也称为“电极材料”)、和模具1080。模具1080包括第一板材1081和第二板材1085。第一板材1081限定了凹部1082和缺口1083,每个均配置成接收多孔集流体1020的一部分。虽然在图10A和10B中显示凹部1082为基本上矩形的,但是第一板材1081可限定具有任何合适的形状的凹部。例如,在一些实施方案中,凹部1082可为基本上凹的、凸的、三角形、金字塔形、或任何其它合适的形状。第二板材1085是基本上为平坦的板材,并且如本文进一步描述的可将其配置成相对第一板材1081移动。

[0147] 多孔集流体1020可为本文所描述的任何多孔集流体。以这种方式,多孔集流体1020包括框架1021,如本文进一步描述的,其可充当用于电极材料1050的至少一部分的支

架。多孔集流体1020还包括配置成设置在第一板材1081的缺口1083内的接线片1023。如图10A所示,如本文进一步描述的,可将多孔集流体1020设置在第一板材1081的凹部1082和缺口1083内并且配置成接收电极材料1050的至少一部分。

[0148] 电极材料1050可为基本上类似于本文所描述的任何电极材料。此外,电极材料1050可包括阳极活性物质(即电极材料1050为阳极材料)或阴极活性物质(即电极材料为阴极材料)。如图10A所示,将所需量的电极材料1050配置成设置在多孔集流体1020与第二板材1085之间。在一些实施方案中,可将电极材料1050积极地转移到模具1080(例如第二板材1085与多孔集流体1020之间的空隙)。在其它实施方案中,可挤压电极材料1050,使得电极材料1050限定了所需要的形状,并且可被供给至模具1080中(例如连续地或模块化地)。在其它实施方案中,可将电极材料1050设置在例如可折叠的容器内,并可将其模块化地(modularly)输送到模具1080。

[0149] 在第二板材1085与多孔集流体1020之间设置有所需量的电极材料1050,如图10B中的箭头AA所示,可使第二板材1085相对于第一板材1081移动。以这种方式,第二板材1085在电极材料1050上施加力,以使电极材料1050相对于多孔集流体1020移动。施加在电极材料1050上的压力使得电极材料1050在由多孔集流体1020的框架1021限定的孔隙(例如空隙、开口、间隙等)内流动。因此,如图10B和10C所示,电极材料1050基本上包封多孔集流体1020。设置在缺口1083内的接线片1023可保持基本上不被电极材料1050包封,并且可因此充当用于在其中设置所形成的电极的电化学电池的电引线。

[0150] 虽然在图10A和10B中显示使电极材料1050相对于多孔集流体1020移动,但是在一些实施方案中,可将电极材料1050设置在下部板材1081的凹部1082内并且可使集流体1020相对于电极材料1050移动。类似地所述,可将上部板材1085置于与集流体1020接触以使集流体1020相对于电极材料1050移动。

[0151] 在一些实施方案中,系统1001可包括配置成促进电极材料1050流动的(一个或多个)装置。例如,在一些实施方案中,系统1001可包括配置成对第一板材1081、第二板材1085、多孔集流体1020、和/或电极材料1050施加振动、超声处理、或搅拌的装置。在一些实施方案中,可加热电极材料1050以促进流动。在这样的实施方案中,系统1001可包括配置成向第一板材1081、第二板材1085、多孔集流体1020、和/或电极材料1050提供热的装置。

[0152] 在一些实施方案中,系统1001可包括配置成降低电极材料1050的温度(例如至凝固点或低于凝固点)的装置。例如,电极材料1050基本上包封多孔集流体1020,在一些实施方案中,可降低电极材料1050的温度,使得电极材料1050固化(例如围绕多孔集流体1020硬化)。在一些实施方案中,可冷却第一板材1081,使得当通过第二板材1085的移动来强迫电极材料1050与第一板材1081接触时,将热能转移离开电极材料1050,由此将电极材料1050的温度降低至低于凝固点,以促进所形成的电极材料1050的处理。然后可手动(例如通过手)或机械地(例如通过输送机、机械手等)使用经冻结的电极材料1050来制造电化学电池。随后在使用前可将电极材料1050回复到环境温度。

[0153] 虽然如上所述在电极材料的“冻结”前将多孔集流体1020与电极材料相关联,但是在一些实施方案中,可使用任何合适的方法形成电极材料1050,其可包括大体上冷却电极材料1050(例如至凝固点或低于凝固点),以促进所形成的电极材料1050的处理。例如,可将所需量的液体或半固体电极材料1050设置在模具中(例如第一板材1081与第二板材1085之

间的凹部1082)。可将热能转移离开电极材料1050,由此将电极材料1050的温度降低至低于凝固点以使电极材料1050凝固。然后可将固体电极材料1050手动(例如通过手)或机械地(例如通过输送机、机械手等)设置在集流体(多孔或常规的箔材)上,然后组装成电化学电池。随后在使用前可将电极材料1050回复到环境温度。

[0154] 图11A-11G是显示了根据一个实施方案用于制造电化学电池的系统的的方法1102的示意图。该系统包括基材1110A(例如配置成一旦制造就形成电极电池)、多孔集流体1120、半固体电极材料1150(在本文中也称为“电极材料”)、和模具1180。如图11A所示,模具1180包括第一板材1181和第二板材1185。如本文进一步描述的,第一板材1181限定了配置成接收基材1110A的一部分、多孔集流体1120、和电极材料1150的凹部1182。虽然在图11A中显示凹部1182为基本上矩形的,但是第一板材1181可限定具有任何合适的形状凹部。例如,在一些实施方案中,所述凹部可为基本上凹的、凸的、三角形、金字塔形、或任何其它合适的形状。第二板材1185是基本上为平坦的板材,并且如本文进一步描述的,可将其配置成相对于第一板材1181移动。

[0155] 基材1110A可为任何合适的电池材料。例如,在一些实施方案中,基材1110A为层叠基材(组成类似于已知的层叠基材)。在一些实施方案中,基材1110A为基本上平坦的,并且可为可模制的(例如可塑性变形以响应所施加的力)(例如参见图11B)。在一些实施方案中,在制造前基材1110A可限定腔体或凹槽(未示出),如本文进一步描述的,该腔体或凹槽可接收多孔集流体1120和电极材料1150的一部分。

[0156] 电极材料1150可为基本上类似于本文所描述的任何电极材料。此外,电极材料1150可包括阳极活性物质(即电极材料1150为阳极材料)或阴极活性物质(即电极材料为阴极材料)。多孔集流体1120可为本文所描述的任何多孔集流体。以这种方式,多孔集流体1120包括框架(在图11A-11G中未示出),如本文进一步描述的,其可充当用于电极材料1150的至少一部分的支架。如本文进一步描述的,多孔集流体1120还包括配置成延伸超出基材并充当电引线的接线片1123。

[0157] 如图11C所示,可将多孔集流体1120设置在基材1110A上并且可将所需量的电极材料1150设置在多孔集流体1120与第二板材1185之间。在一些实施方案中,可将电极材料1150积极地转移到模具1180(例如第二板材1185与多孔集流体1120之间的空隙)。在其它实施方案中,可挤压电极材料1150,使得电极材料1150限定所需的形状,并且可将其(例如连续地或模块化地)供给至模具1180中。在其它实施方案中,可将电极材料1150设置在例如可折叠的容器内,并可将其模块化地输送到模具1180。

[0158] 在第二板材1185与多孔集流体1120之间设置有所需量的电极材料1150,如图11C中的箭头BB所示,可使第二板材1185相对于第一板材1181移动。以这种方式,第二板材1185在电极材料1150上施加力,以使电极材料1150相对于多孔集流体1120移动。在电极材料1150上施加的压力使得电极材料1150在由多孔集流体1120的框架限定的孔隙(例如空隙、开口、间隙等)内流动。此外,将该力的一部分转移到基材1110A,使得基材1110A变形以基本上填充第一板材1081的凹槽1182。以这种方式,基材1110A可变形以填充凹槽1182,由此限定了在其中设置多孔集流体1120和电极材料1150的基材腔体。

[0159] 如图11D所示,当将电极材料1150和多孔集流体1120设置在由基材1110A限定的腔体(未示出)内时,电极材料1150可基本上包封多孔集流体1120。可将接线片1123配置成从

腔体延伸超出基材1110A的边缘并且可保持其基本上不被电极材料1150包封。该系统还可包括配置成促进电极材料1150例如上面描述的那些的流动的任何合适的装置。

[0160] 伴随基材1110A限定腔体(未示出)并且集流体1120和电极材料1150设置在其中,将分隔体1190(例如离子渗透膜)设置在腔体周围以包围电极材料1150和多孔集流体1120(分隔体并不包围接线片1123),由此形成电极电池(例如参见图11E)。该电极电池例如可为阳极电池1110。方法1101还包括形成第二电极电池,例如以所描述的类似方式的阴极电池1130。如图11F所示,可将阴极电池1130与阳极电池1110相邻设置并且该系统可包括配置成向阳极电池1110的一部分和阴极电池1130的一部分施加热的装置。以这种方式,基材材料(例如基材1110A)可连接在一起(例如通过由施加热产生的化学结合)。因此,如图11G所示,阳极电池1110与阴极电池1130的连接形成电化学电池1100(例如蓄电池组电池)。

[0161] 图12是根据一个实施方案的电化学电池1200的至少一部分的图示。如下面进一步描述的,电化学电池1200的该部分包括以交替排列配置并且由一组分隔体1290分隔的一组阳极1210和一组阴极1230。阳极1210和阴极1230可基本上类似于本文所描述的任何那些。进一步扩大,阳极1210和阴极1230每个都包括基本上由电极材料1250(例如分别为阳极材料和阴极材料)包封的多孔集流体1220。电化学电池1200的该部分还包括分别与阳极1210和阴极1230物理和电接触的一组阳极电引线 and 一组阴极电引线。另外,可将各个阳极引线(例如通过超声波焊接)物理和电子地连接在一起,使得各个阳极引线形成单一阳极电引线1223。类似地,可将各个阴极引线物理且电子地连接以形成单一阴极电引线1233。以这种方式,阳极引线1223和阴极引线1233可与阳极端子(未示出)和阴极端子(未示出)电子连接以形成例如蓄电池。

[0162] 分隔体1290例如可为离子渗透膜。如图12所示,将分隔体1290每个都配置成基本上延伸超出阳极1210和阴极1230的表面,由此降低了源自阳极1210接触阴极1230的电短路的可能性。虽然在图12中显示分隔体1290单独设置在一对相邻的阳极与阴极之间,但是在其它实施方案中,分隔体可为基本上连续的,使得单一分隔体分隔每个阳极和阴极对。在其它实施方案中,可将一个或多个阳极1210和/或一个或多个阴极1230设置在例如分隔体袋(未示出)内。类似地所述,单一分隔体可基本上包封阳极或阴极。在这样的实施方案中,该分隔体袋可相应地限定配置成接收阳极引线或阴极引线的开口或端口。

[0163] 虽然在图12中显示集流体1220由电极材料1250包封并且与电引线1223和1233连接,但是在一些实施方案中,蓄电池可包括集流体,该集流体具有基本上不被电极材料包封的集成电引线。例如,图13是根据一个实施方案的电化学电池1300的至少一部分的图示。电化学电池1300的该部分包括以交替排列配置并且通过分隔体1390(例如离子渗透膜)分隔的一组阳极1310和一组阴极1330。如图13所示,分隔体1390可为基本上连续的,使得单一分隔体分隔每个相邻的阳极1310和阴极1330对。在其它实施方案中,分隔体1390可为任何合适的配置,例如上面参考图12描述的那些。

[0164] 阳极1310和阴极1330可基本上类似于本文所描述的任何那些。进一步扩大,阳极1310和阴极1330每个都包括基本上由电极材料1350(例如分别为阳极材料和阴极材料)包封的多孔集流体1320。还可将阳极电池1310和阴极电池1330配置成分别包括集成的电引线1323和1333。阳极电引线1323和阴极电引线1333例如可为配置成延伸超出电极材料1350的集流体1320的部分(例如基本上未被包封)。以这种方式,阳极引线1323和阴极引线1333可

与阳极端子(未示出)和阴极端子(未示出)电子连接以形成例如蓄电池。

[0165] 虽然在图13中显示阳极1310和阴极1330单独构成电极,但是在其它实施方案中,阳极和阴极可与板材或箔材连接(例如为简单起见也称为“电极对”的双极结构)。在这样的实施方案中,可以在每个相邻电极对之间设置分隔体的堆叠结构来布置多个电极对。

[0166] 虽然上面描述了各种实施方案,但应理解仅举例呈现它们,而不是限制。例如,虽然本文的实施方案描述了电化学装置例如锂离子蓄电池,但是本文所描述的系统、方法和原理适用于包含电化学活性介质的所有装置。所述的另一种方式,包括至少一种活性物质(载流子的来源或池)、导电添加剂和离子导电介质(电解质)的任何电极和/或装置,例如蓄电池、电容器、双电层电容器(例如超级电容器)、伪电容器等都在本公开的范围之内。此外,本实施方案可用于非水和/或含水的电解质蓄电池化学组成。

[0167] 在上面描述的方法和步骤表示以一定的次序发生某些事件时,获得本公开的益处。本领域普通技术人员会认识到可改变某些步骤的次序,并且这样的改变是根据本发明的变体。此外,如果可能,某些步骤可同时在一个平行过程中进行,以及如上所述的顺序进行。此外,在进行后续步骤之前,可部分完成和/或省略某些步骤。

[0168] 虽然特别地示出和描述了各种实施方案,但是可做出在形式和细节上的各种变化。例如,虽然描述了各种实施方案具有特定的特征和/或部件组合,但是具有来自本文所描述的任何实施方案的任何特征和/或部件的任何组合或子组合的其它实施方案也是可能的。还可改变各个部件的特定结构。

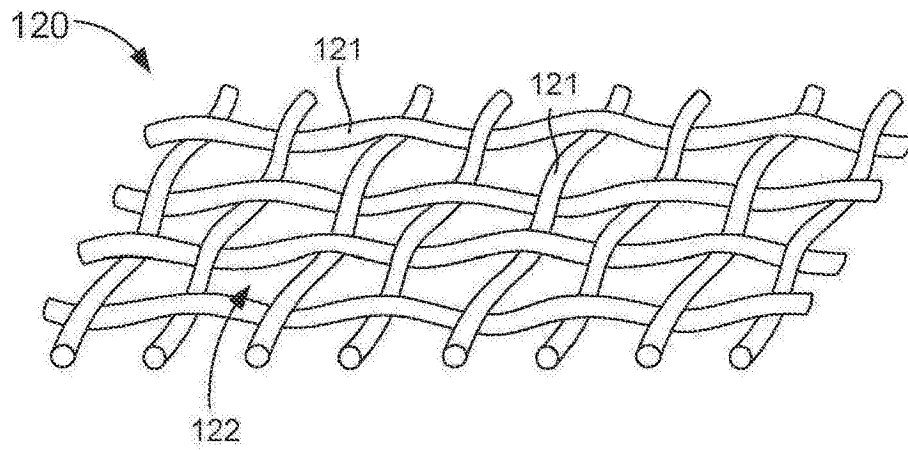


图1A

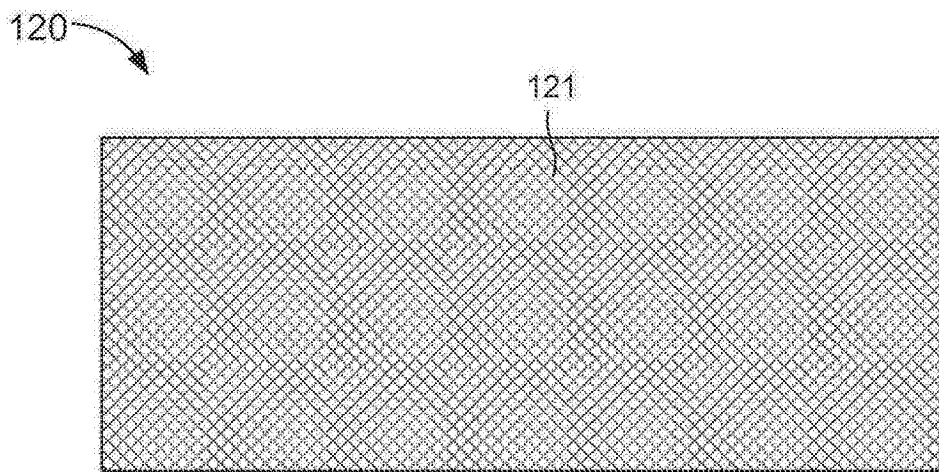


图1B

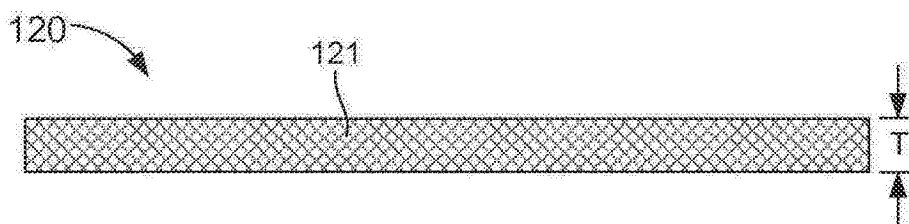


图1C

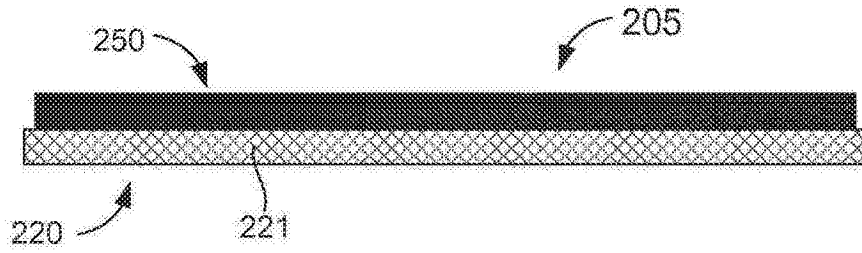


图2

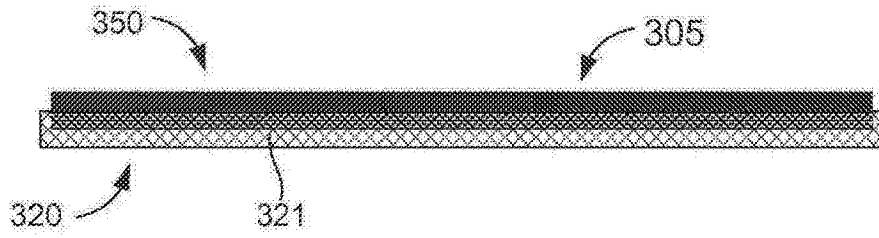


图3

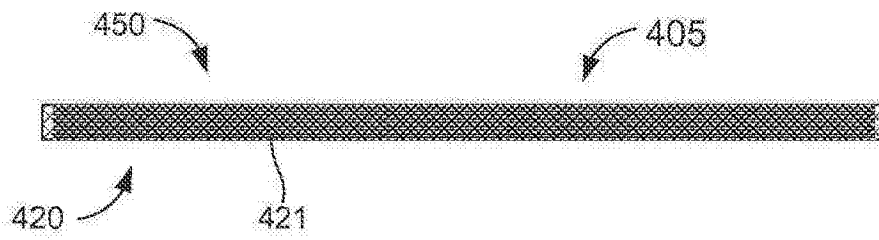


图4

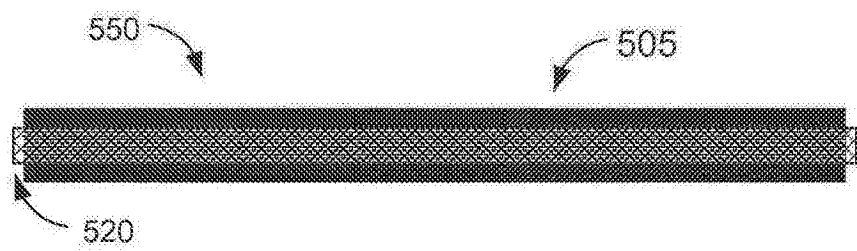


图5

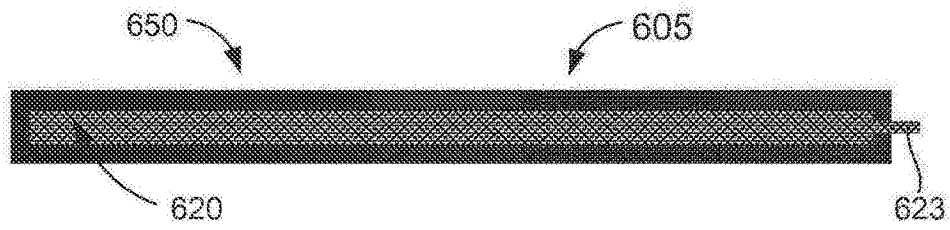


图6

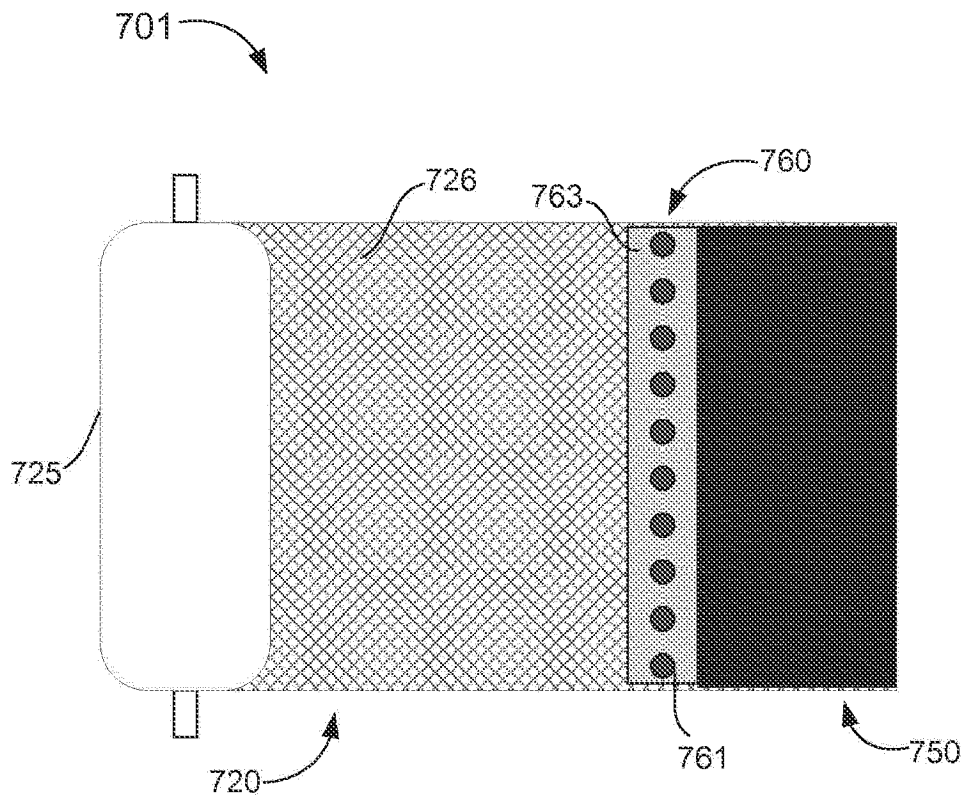


图7A

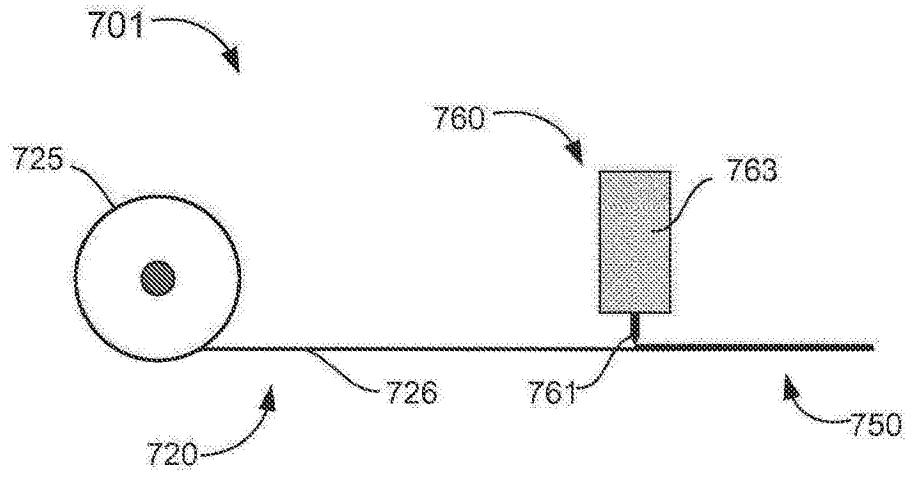


图7B

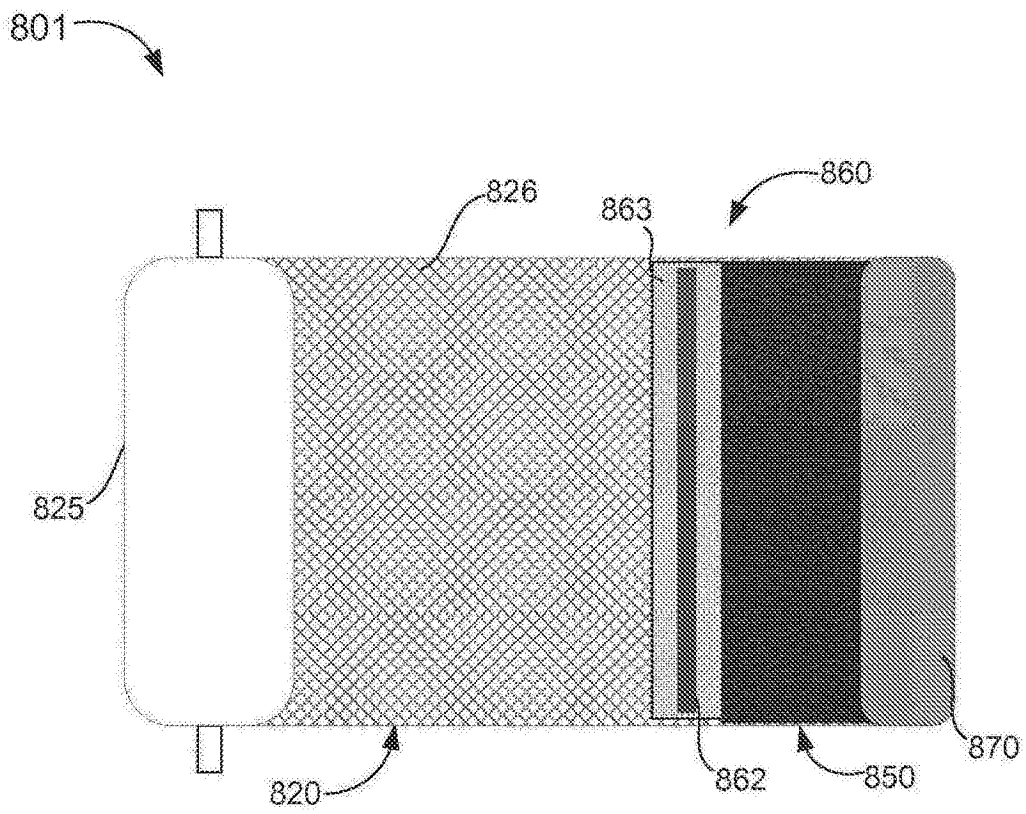


图8A

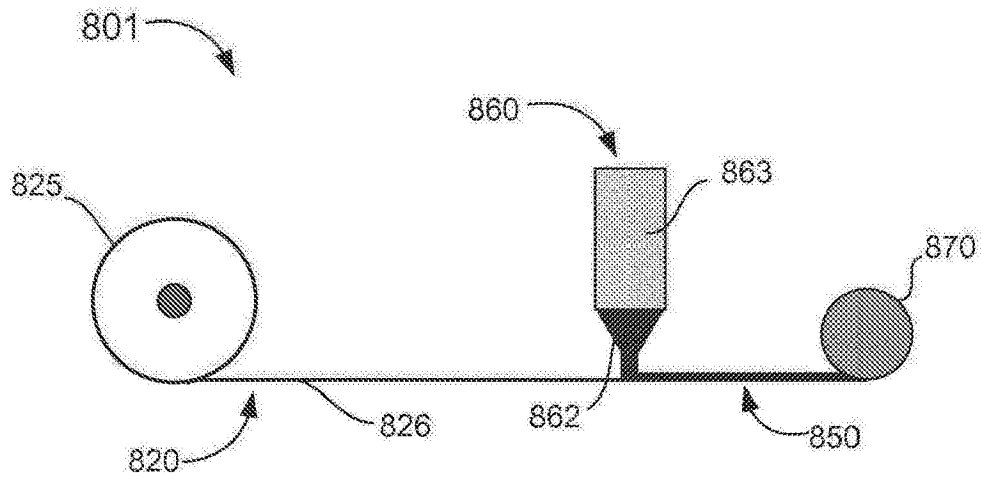


图8B

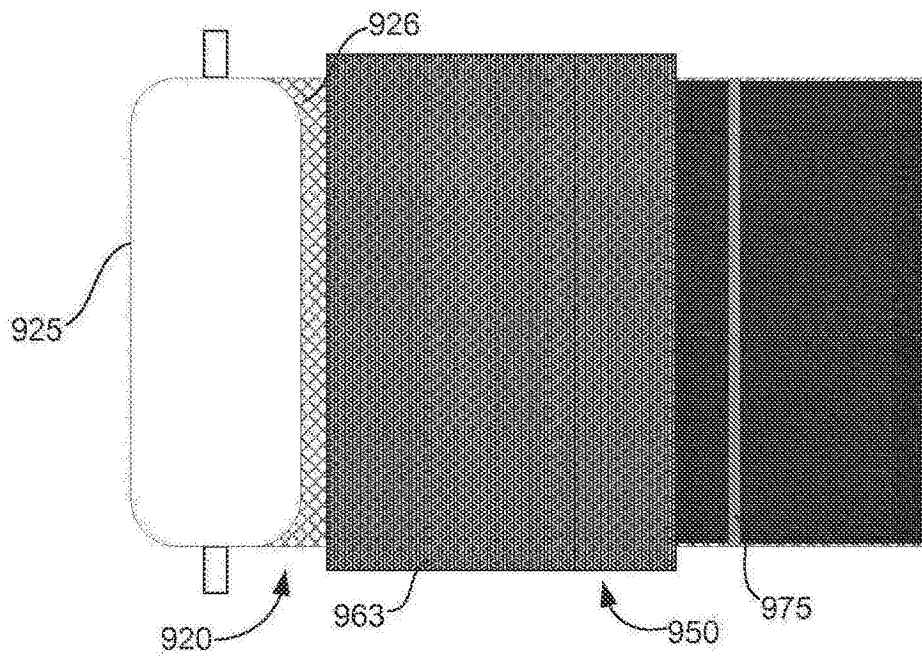


图9A

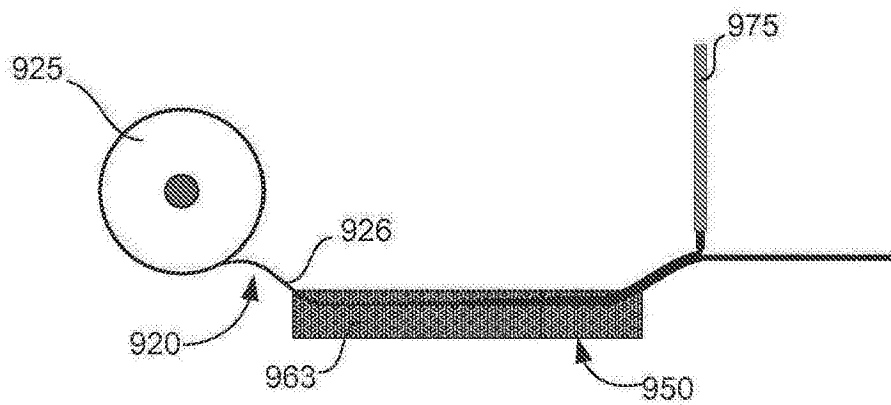


图9B

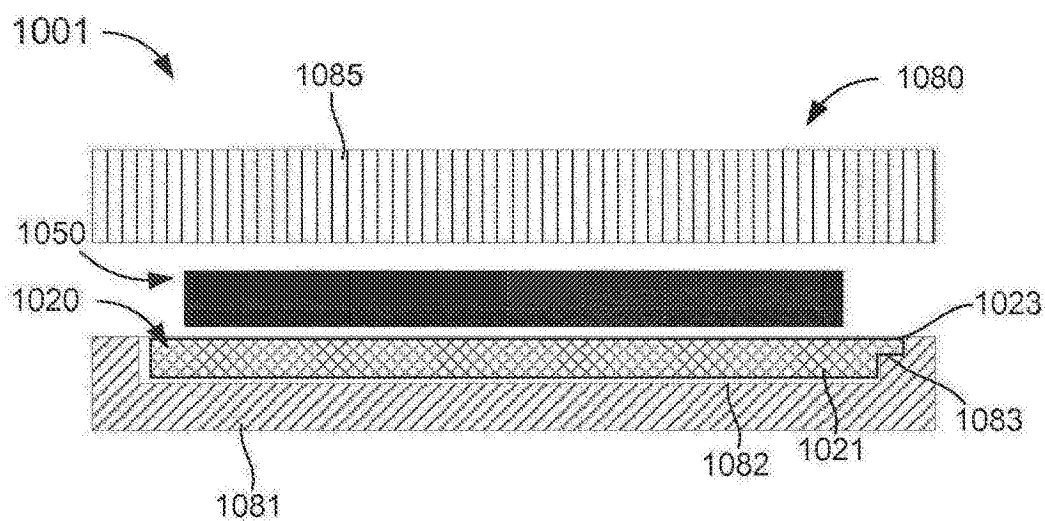


图10A

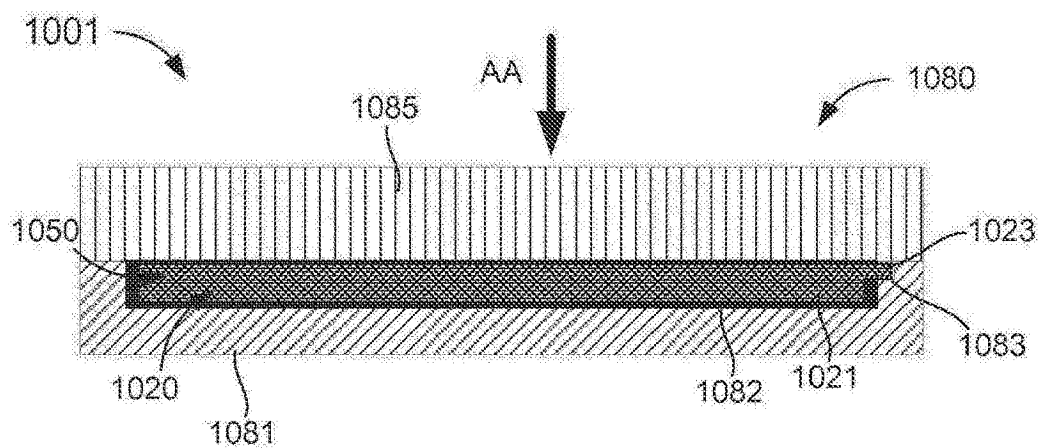


图10B

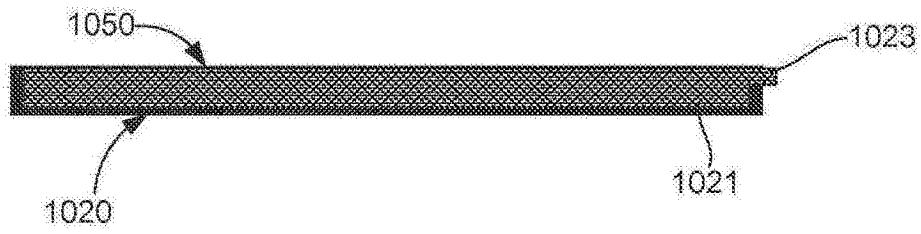


图10C

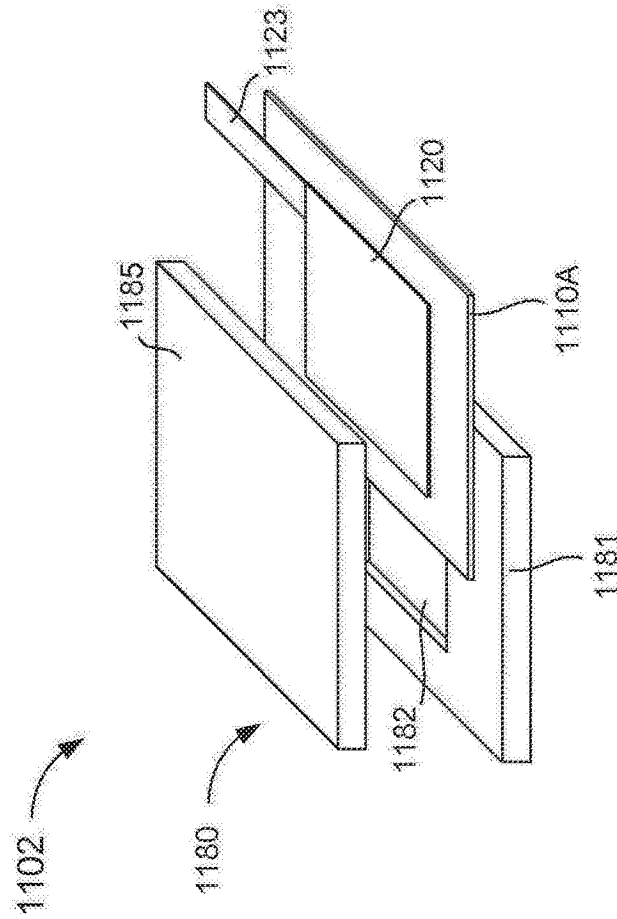


图11A

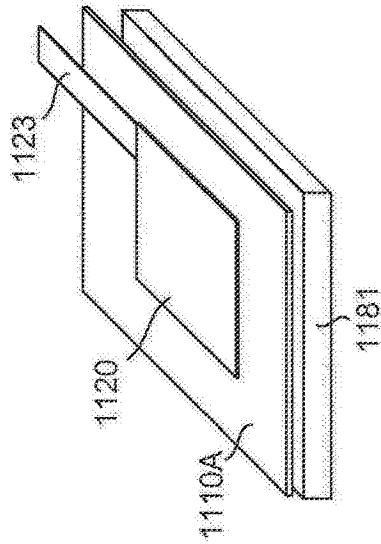


图11B

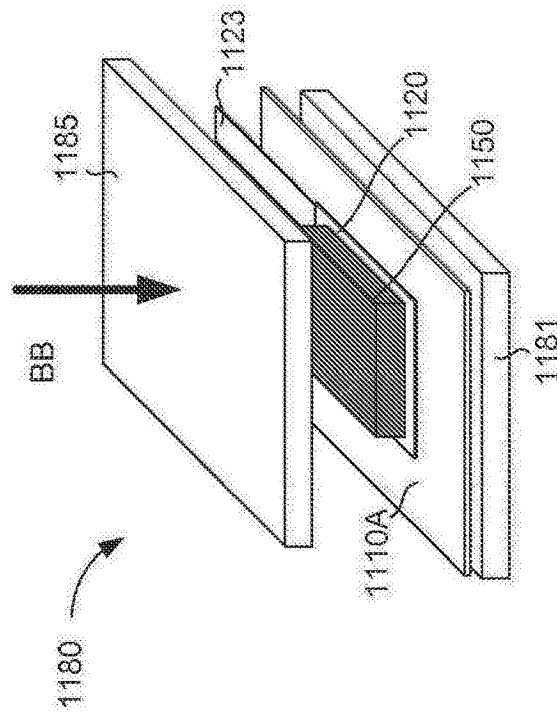


图11C

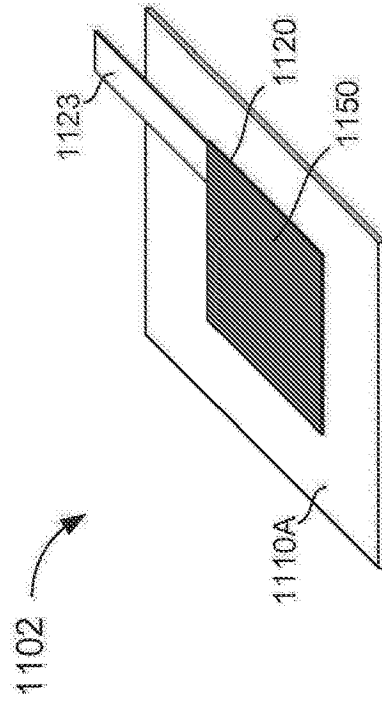


图11D

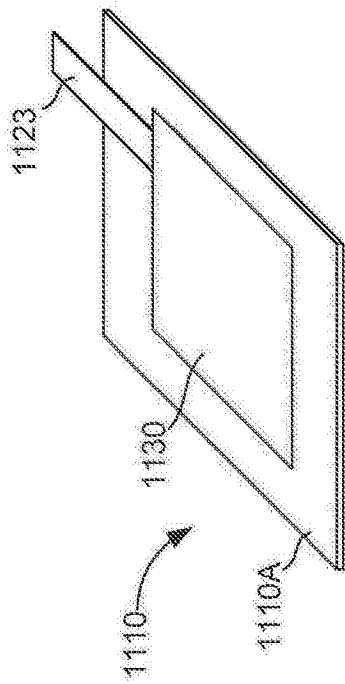


图11E

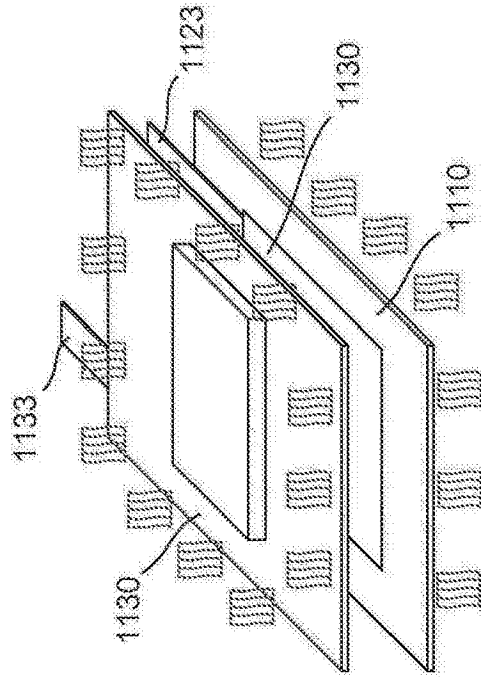


图11F

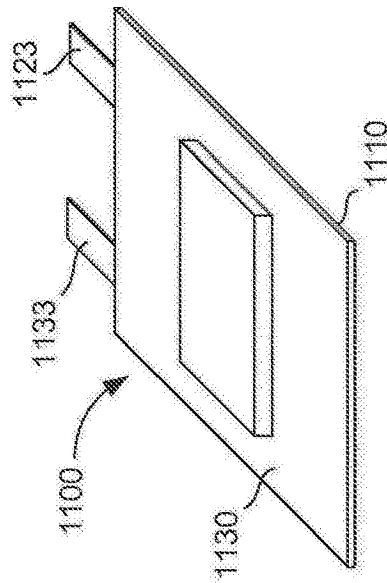


图11G

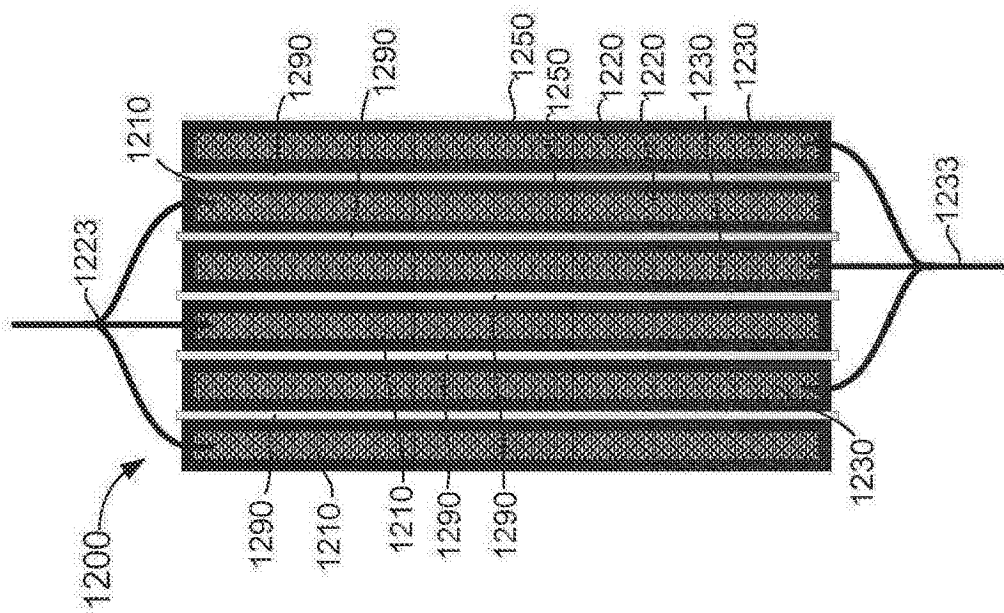


图12

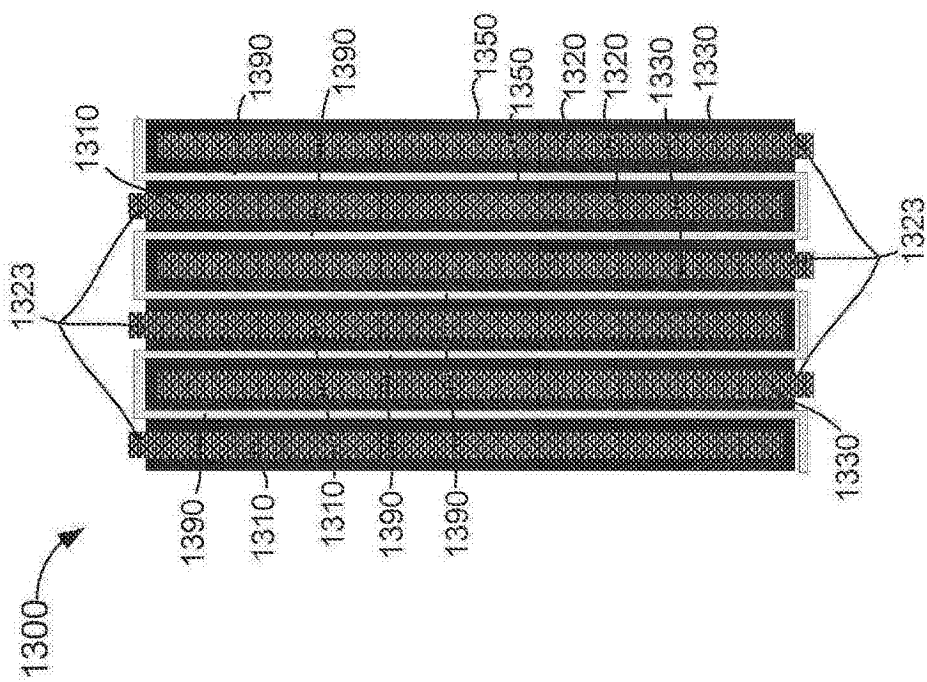


图13