



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111373576 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 01

(21) 申请号 201880068628.1
 (22) 申请日 2018.09.21
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111373576 A
 (43) 申请公布日 2020.07.03
 (30) 优先权数据
 62/562,253 2017.09.22 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.04.21
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2018/052286 2018.09.21
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/060773 EN 2019.03.28
 (73) 专利权人 氢氦锂有限公司
 地址 美国俄克拉荷马州塔尔萨
 (72) 发明人 佩奇·L·约翰逊
 詹姆斯·迪恩·弗利特伍德
 (74) 专利代理机构 深圳尚业知识产权代理事务
 所(普通合伙) 44503
 专利代理师 文蓉

(51) Int.Cl.
 H01M 4/04 (2006.01)
 H01M 4/131 (2006.01)
 H01M 4/133 (2006.01)
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/525 (2006.01)
 B82Y 30/00 (2006.01)

(56) 对比文件
 US 2017222220 A1, 2017.08.03
 CN 105552306 A, 2016.05.04
 US 2006188781 A1, 2006.08.24
 JP 2009259723 A, 2009.11.05
 US 2002028380 A1, 2002.03.07
 CN 103401016 A, 2013.11.20
 CN 102077392 A, 2011.05.25
 CN 103703595 A, 2014.04.02
 Gregory P. Holland.NMR
 Characterization of Phosphonic Acid
 Capped SnO₂ Nanoparticles.《Chem. Mater》
 .2007, (第19期), 第2519-2526页.

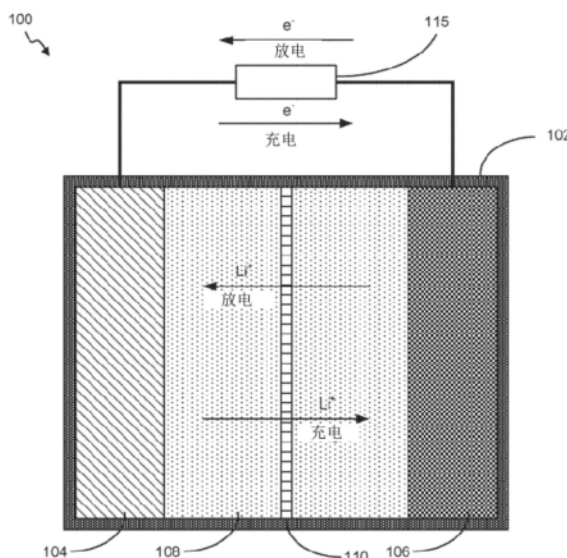
审查员 李媛

权利要求书2页 说明书37页 附图53页

(54) 发明名称
 超高容量性能电池单元的构造

(57) 摘要

一种形成电池电极的方法,包括喷涂纳米颗粒尺寸的金属氧化物的悬浮液以产生活性层。喷涂悬浮液到表面上并固化喷涂的悬浮液以产生所述活性层。纳米颗粒尺寸的金金属氧化物为固化后活性层的重量的20-40%,并提供与所述活性层相邻的包含按重量计在20%至40%范围内的碳纳米颗粒的碳导电层。



1. 一种形成电池电极的方法,包括:
制备纳米颗粒尺寸的金属氧化物的悬浮液;
将所述悬浮液喷涂到收集器表面上并干燥喷涂的悬浮液以产生第一活性材料层,其中所述纳米颗粒尺寸的金属氧化物为干燥后所述第一活性材料层的重量的20-40%;以及
提供与所述第一活性材料层相邻的包含按重量计在20%至40%范围内的碳纳米颗粒的第一碳导电层。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中提供至少一个碳导电层的步骤还包括将所述碳导电层喷涂到所述活性材料层上。
3. 根据权利要求1所述的方法,还包括提供与所述第一碳导电层相邻的第二活性材料层。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中提供第二活性材料层的步骤还包括将所述悬浮液喷涂到所述第一碳导电层上以产生所述第二活性材料层。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米颗粒尺寸的金属氧化物按重量计为干燥后所述活性材料层的20-25%。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述纳米颗粒尺寸的金属氧化物按重量计为干燥后所述活性材料层的21%。
7. 根据权利要求1所述的方法,还包括制备所述纳米颗粒尺寸的金属氧化物的悬浮液使得所述纳米颗粒是单分散的。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述金属氧化物被酸化。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属氧化物提供至少4000mAh/g的锂化容量。
10. 根据权利要求1所述的方法,还包括喷涂所述悬浮液以产生厚度小于10 μ m的所述第一活性材料层。
11. 根据权利要求1所述的方法,还包括喷涂所述悬浮液以产生孔隙率为至少50%的所述第一活性材料层。
12. 一种形成电池电极的方法,包括:
形成多个活性材料层,每个活性材料层包含按重量计为20-40%的金属氧化物纳米颗粒;
在所述多个活性材料层中的至少两个之间形成至少一个碳导电层以产生交替配置;以及
将所述交替配置放置在收集器上;
其中所述多个活性材料层中的至少一个通过将金属氧化物的悬浮液喷涂到表面上并干燥喷涂的悬浮液而形成。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述多个活性材料层中的每一个通过将金属氧化物纳米颗粒的悬浮液喷涂到表面上并干燥喷涂的悬浮液而形成。
14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述多个活性材料层中的至少一个不是通过喷涂形成的。
15. 根据权利要求12所述的方法,还包括制备含有酸性金属氧化物纳米颗粒的金属氧化物纳米颗粒的悬浮液。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述酸性金属氧化物纳米颗粒在干燥后以

5wt.%再悬浮于水中时PH在0到7之间,并且具有Hammett函数 H_0 , H_0 至少在所述纳米颗粒的表面上大于-12。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述酸性金属氧化物纳米颗粒包括氧化锡。

18.根据权利要求12所述的方法,其中将金属氧化物的悬浮液喷涂到表面上并干燥喷涂的悬浮液还包括喷涂具有1nm至100 μ m的液滴尺寸的金属氧化物的悬浮液。

19.根据权利要求12所述的方法,还包括制备含有0.01-10mg/cm²固体的所述悬浮液。

20.一种形成电池电极的方法,包括:

在收集器上提供包含按重量计在20%至40%范围内的碳纳米颗粒的第一碳导电层;

制备纳米颗粒尺寸的金属氧化物的悬浮液;以及

将所述悬浮液喷涂到所述碳导电层表面上,并干燥所喷涂的悬浮液以产生第一活性材料层,其中所述纳米颗粒尺寸的金属氧化物在干燥后占所述第一活性材料层的重量的20-40%。

超高容量性能电池单元的构造

[0001] 相关案例的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年9月22日提交的序列号为62/562,253的美国临时专利申请的权益,并通过引用将该临时申请合并到本公开中,如同在此充分阐述一样。

背景技术

[0003] 本发明属于可用于化学能量存储和电源设备(例如但不限于电池)的材料领域。更具体地,本发明涉及具有至少部分地通过喷涂方法构造的电极的电池单元。喷涂构造的电极可包括金属氧化物纳米材料,该金属氧化物纳米材料可包括酸化金属氧化物(“AMO”)纳米材料。本文描述了这样的AMO材料。在一些实施例中,锂阳极可与喷涂构造的阴极一起使用。在一些实施例中,锂阳极由锂组成,或基本上由锂组成。

[0004] 金属氧化物是氧与金属结合的化合物,具有通式 MmO_x 。它们存在于自然界中,但可以人工合成。在合成的金属氧化物中,合成方法可对表面性质,包括其酸/碱性具有广泛影响。表面特性的改变可以改变氧化物的性质,影响诸如其催化活性和电子迁移率等。然而,表面控制反应的机理并不总是很好地表征或理解。例如,在光催化中,认为表面羟基促进从导带到化学吸附的氧分子的电子转移。

[0005] 尽管表面特性很重要,但金属氧化物文献(科学论文和专利)主要致力于产生新的纳米级晶体形式的金属氧化物,以改进能量存储和电源应用。金属氧化物表面特性被忽略,并且在化学催化文献之外,很少有创新涉及控制或改变已知金属氧化物的表面以实现性能目标。

[0006] 化学催化文献主要致力于产生“超酸”——酸性大于纯硫酸($18.4M H_2SO_4$)——通常用于大规模反应,如烃类裂化。超酸性不能在传统的PH标度上测量,而是通过哈密特(Hammett)数定量。哈密特数(H_0)可被认为是将PH标度扩展为小于零的负数。纯硫酸具有-12的 H_0 。

[0007] 然而,存在超酸性太强的许多反应系统和许多应用。例如,超酸性可降解系统部件或催化不需要的副反应。然而,酸性在这些同样的应用中仍可用于提供增强的反应性和速率特性或改进的电子迁移率。

[0008] 电池文献教导酸性基团在电池中是有害的,它们会侵蚀金属集电器和壳体并引起其它电极部件的劣化。此外,现有技术教导活性催化电极表面导致电解质分解,其可导致电池单元内产生气体并最终导致电池单元失效。

[0009] 存在具有至少在其表面上是酸性但不是超酸性的合成金属氧化物的电池实施方案。

[0010] 报道的最大的 SnO_2 首次循环充放电容量分别为2358mAh/g和1303mAh/g^[1]。 SnO_2 纳米颗粒被布置在中间层(mesosphere)中,该中间层是一种二级结构,其中颗粒作为球布置在空心球内。其它论文报道了尺寸小于10nm的 SnO_2 纳米颗粒。对于尺寸为6-10nm的纳米颗粒,J.Chen报道了100次充电/放电循环后631mAh/g的容量^[2]。Kim报道了3nm SnO_2 纳米颗粒的740mAh/g的容量^[3]。文献中还报道了一些具有高容量的其它形态,如纳米花^[4]和纳米

棒^[5-6]。所报道的这些形态的最大容量是掺杂锑的纳米棒^[5]。掺杂Sb的纳米棒的首次循环充电/放电容量分别为1213mAh/g和1128mAh/g。

[0011] 报道的多孔c-Si的硅基材料中的锂化容量为2800mAh/g,其保持99%的容量循环超过100次^[7]。Si/G纳米颗粒首次循环为3200mAh/g并保持其理论容量的83%循环超过150次^[9]。

[0012] 报道的首次循环充电的铁基材料是容量为1426mAh/g的多孔氧化铁带。他们循环130次后维持1000mAh/g^[8]。

[0013] 参考文献:

[0014] 1.Deng,D.;Lee,J.Y.,Hollow Core-Shell Mesospheres of Crystalline SnO₂ Nanoparticle Aggregates for High Capacity Li⁺ Ion Storage.Chemistry of Materials 2008,20(5),1841-1846.

[0015] 2.Chen,Y.-C.;Chen,J.-M.;Huang,Y.-H.;Lee,Y.-R.;Shih,H.C.,Size effect of tin oxide nanoparticles on high capacity lithium battery anode materials.Surface and Coatings Technology 2007,202(4-7),1313-1318.

[0016] 3.Kim,C.;Noh,M.;Choi,M.;Cho,J.;Park,B.,Critical Size of a Nano SnO₂ Electrode for Li-Secondary Battery.Chemistry of Materials 2005,17(12),3297-3301.

[0017] 4.Ning,J.;Dai,Q.;Jiang,T.;Men,K.;Liu,D.;Xiao,N.;Li,C.;Li,D.;Liu,B.;Zou,B.;Zou,G.;Yu,W.W.,Facile Synthesis of Tin Oxide Nanoflowers:A Potential High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material.Langmuir 2009,25(3),1818-1821.

[0018] 5.Wu,F.D.;Wu,M.;Wang,Y.,Antimony-doped tin oxide nanotubes for high capacity lithium storage.Electrochemistry Communications 2011,13(5),433-436.

[0019] 6.Wang,Y.;Lee,J.Y.,Molten Salt Synthesis of Tin Oxide Nanorods: Morphological and Electrochemical Features.The Journal of Physical Chemistry B 2004,108(46),17832-17837.

[0020] 7.Huajun Tiana.,Fengxia Xina,Xiaoliang Wanga,1,Wei Hea,Weiqiang Han., High capacity group-IV elements (Si,Ge,Sn) based anodes for lithium-ion batteries 2015,1(3)153-169.

[0021] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847815000477>

[0022] 8.Shubin Yang,Yi Sun,Long Chen,Yenny Hernandez,Xinliang Feng&Klaus Mullen.,Porous Iron Oxide Ribbons Grown on Graphene for High-Performance Lithium Storage

[0023] <https://www.nature.com/articles/srep00427>.

[0024] 9.Graphene Science Handbook:Electrical and Optical Properties.

发明内容

[0025] 本申请描述了对应于酸化金属氧化物(“AMO”)的材料和使用AMO的应用,包括在电池中,例如在电池电极材料中作为催化剂、作为光伏或光敏部件、和传感器。进一步公开了用于制备AMO的技术和包括AMO的设备。可选地,所公开的AMO与酸性物质组合使用以增强它

们的实用性。

[0026] 本申请还描述了包括含有金属氧化物的电极的高容量电化学电池单元。还公开了制备金属氧化物和包含金属氧化物的电化学电池单元的技术。可选地,所公开的金属氧化物与导电材料结合使用以形成电极。所形成的电极可用于作为相应的对电极的金属锂和常规锂离子电极。可选地,所公开的金属氧化物与酸性物质组合使用以增强其实用性。

[0027] 在一些实施例中,本公开提供低活性材料(即金属氧化物)负载的分层电极构造。在一些情况下,在电极中使用按重量计小于80%的活性材料。这与传统电化学电池单元技术形成对比,传统电化学电池单元技术试图使活性材料的负载最大化并且可能按重量计大于或约为80%,例如90%或95%或99%。虽然在传统电化学电池技术中,高活性材料负载可用于增加容量,但是本申请的发明人已经发现,通过根据本公开的各种实施例,降低活性材料负载实际上允许更高的电池容量。这样的容量增加可以至少部分地通过允许对穿梭离子(即锂离子)的更多吸收来实现,因为当活性材料负载水平较小时可以获得额外的物理体积。可选地或附加地,这样的容量增加可以至少部分地通过允许更多的活性位点以吸收穿梭离子和更少的活性位点被额外的材料块阻挡来实现。

[0028] 所描述的AMO包括纳米材料形式,例如纳米颗粒形式的那些AMO,其可以是单分散的或基本上单分散的,并且具有例如小于100nm的颗粒尺寸。例如,当以特定浓度(例如5wt%)悬浮在水中或干燥后再悬浮在水中时,所公开的AMO表现出低PH,例如小于7(例如,在0和7之间),并且至少在AMO的表面上进一步表现出Hammett函数 H_0 大于-12(即,非超酸性)。

[0029] 可选地,AMO的表面可以被官能化,例如被酸性物质或其它吸电子物质官能化。合成和表面官能化可以在“单釜”水热方法中完成,其中金属氧化物的表面在金属氧化物由合适的前体合成时官能化。在一些实施例中,除了合成金属氧化物本身所需的步骤之外,该单釜方法不需要任何额外的一个或多个酸化步骤,并使得AMO材料具有所需的表面酸性(但非超酸性)。

[0030] 可选地,使用强的吸电子基团(“EWG”)——例如 SO_4 、 PO_4 或卤素(Br、Cl等)——要么单独地要么彼此结合地发生表面官能化。也可使用弱于 SO_4 、 PO_4 或卤素的EWG进行表面官能化。例如,合成的金属氧化物可以用乙酸根(CH_3COO)、草酸根(C_2O_4)和柠檬酸根($C_6H_5O_7$)基团进行表面官能化。

[0031] 尽管普遍认为酸性物质在电池中是不期望的,因为它们会侵蚀金属集电器和壳体并导致其它电极部件的劣化,并且活性催化电极表面可导致电解质分解、电池单元内气体产生并最终导致电池单元故障,但是发明人已经发现,酸性物质和成分在电池电极中采用AMO材料的电池中是有利的。

[0032] 举例来说,AMO与酸性物质的组合或使用可增强所得材料、系统或设备的性能,从而产生设备的改进的容量、循环能力和寿命。例如,采用AMO材料与酸性电解质或含有本文所述酸性物质的电解质组合的电池表现出相当大的容量增益,例如比采用非酸化电解质或缺乏酸性物质的电解质的类似电池高达100mAh/g或更多。在一些实施例中,可以实现50mAh/g到300mAh/g的容量改善。另外,使用具有酸化电解质或包括酸性物质的电解质的电池可实现高达1000mAh/g或更大的绝对容量。此外,通过使用酸性电解质或含有酸性物质的电解质可提高电池的循环寿命,例如电池的循环寿命可延长高达100次或更多次充电-放电

循环。

[0033] 示例性电池单元包括第一电极,例如包括金属氧化物(可选地为AMO纳米材料)、导电材料和粘合剂的第一电极;第二电极,例如包括金属锂的第二电极;以及位于第一电极和第二电极之间的电解质。任选地,金属氧化物按重量计小于第一电极的80%。示例电解质包括那些包含溶解在溶剂中的金属盐的电解质、固体电解质和凝胶电解质。可选地,隔膜定位在第一电极和第二电极之间。

[0034] 附加地或替代地,包括本身是酸性的电极或包括酸性物质(例如有机酸)的电极(例如阴极或阳极)的电池也会是有益的,这再次地与电池技术中的常规教导相反。例如,并入酸性电极的电池或在电极内并入酸性物质的电池可增强性能并产生改进的容量、循环能力和寿命,特别是当在包括AMO材料的电极中使用时。可实现高达100mAh/g或更大的容量增益。还可通过使用酸性电极或含有酸性物质的电极来提高电池的循环寿命,例如电池的循环寿命可延长高达100次或更多次循环。作为示例,酸性电极或包括酸性物质的电极可在例如当电极的成分以5wt%悬浮在水中(或干燥后再悬浮在水中)时表现出小于7的PH(但不是超酸性的)。

[0035] 对应于本公开的电极可以包括分层结构,该分层结构包括包含导电材料的第一层集和包含金属氧化物(例如酸化金属氧化物(AMO)纳米材料)的第二层集。可选地,第一层集和第二层集可以以交替配置设置。可选地,第一层集和第二层集独立地包括1至20层。可选地,第一层集和第二层集独立地具有1 μm ~50 μm 、2 μm ~25 μm 、3 μm ~20 μm 、4 μm ~15 μm 、或5 μm ~10 μm 的厚度。可选地,金属氧化物占第二层集的5~90wt%,例如5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%或90wt%。可选地,导电材料和粘合剂各自独立地构成第一层集的5~90wt%,例如25wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、75wt%、80wt%、85wt%或90wt%。

[0036] 可选地,第一电极包含第一电极的高达95wt%的金属氧化物、高达第一电极的80wt%的金属氧化物、高达第一电极的70wt%的金属氧化物、介于第一电极的1wt%~50wt%之间的金属氧化物、介于第一电极的1wt%~33wt%之间的金属氧化物、介于第一电极的15wt%~25wt%之间的金属氧化物、介于第一电极的55wt%~70wt%之间的金属氧化物、介于第一电极的5wt%~35wt%之间的金属氧化物。用于第一电极的金属氧化物重量百分比的具体示例包括1%、5%、11%、12%、13%、14%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、60%、61%、62%、63%、64%、65%等。可选地,导电材料和粘合剂各自独立地构成第一电极的剩余部分的大部分。例如,导电材料和粘合剂各自独立地构成第一电极的10wt%~74wt%。可选地,导电材料和粘合剂各自一起构成第一电极的20wt%~90wt%。可选地,将AMO纳米材料作为1wt%~10wt%的掺杂剂添加到常规锂离子电极中,例如石墨、锂钴氧化物等。

[0037] 各种材料可用于本文所述的电极。示例性金属氧化物包括但不限于含锂氧化物、氧化铝、氧化钛、氧化锰、氧化铁、氧化锆、氧化钨、氧化锡、氧化铈、氧化铋或它们的任意组合。可选地,氧化物为AMO的形式。可选地,如本文所述,金属氧化物包含选自Cl、Br、BO₃、SO₄、PO₄、NO₃、CH₃COO、C₂O₄、C₂H₂O₄、C₆H₈O₇或C₆H₅O₇的一个或多个吸电子基团和/或被其表面官能化。示例性导电材料包括石墨、导电碳、炭黑、科琴黑或导电聚合物,例如聚(3,4-乙烯二氧

噻吩) (PEDOT)、聚苯乙烯磺酸盐 (PSS)、PEDOT:PSS复合物、聚苯胺 (PANI) 或聚吡咯 (PPY) 中的一种或多种。

[0038] 在一些实施例中,包括AMO纳米材料的电极与其它电极结合使用以形成电池单元。例如,这种电池单元的第二电极可以包括石墨、金属锂、钠金属、锂钴氧化物、钛酸锂、锂锰氧化物、锂镍锰钴氧化物 (NMC)、磷酸铁锂、锂镍钴铝氧化物 (NCA)、AMO纳米材料或它们的任意组合。在具体的实施例中,第一电极包括 SnO_2 的AMO,且第二电极包括金属锂。

[0039] 各种材料可用于本文所述的电极。示例性金属氧化物包括但不限于含锂氧化物、氧化铝、氧化钛、氧化锰、氧化铁、氧化锆、氧化铟、氧化锡、氧化铋、氧化铊或它们的任意组合。可选地,氧化物为AMO的形式。可选地,如本文所述,金属氧化物包含选自Cl、Br、 BO_3 、 SO_4 、 PO_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 C_2O_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的一个或多个吸电子基团和/或由被表面官能化。例如,导电材料包括石墨、导电碳、炭黑、科琴黑或导电聚合物,例如聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT)、聚苯乙烯磺酸盐 (PSS)、PEDOT:PSS复合物、聚苯胺 (PANI) 或聚吡咯 (PPY) 中的一种或多种。

[0040] 在各种实施例中,大容量电池单元包括第一电极,所述第一电极包括酸化金属氧化物 (AMO) 纳米材料、导电材料和粘合剂;第二电极;以及位于所述第一电极和所述第二电极之间的电解质,其中所述AMO纳米材料按重量计占所述第一电极的5-15%、20-35%或55-70%,其中所述AMO纳米材料包括按重量计0-15%的氧化铁和85-100%的氧化锡,其中所述AMO纳米材料包括一个或多个吸电子基团和/或被一个或多个吸电子基团表面官能化,其中导电材料包括石墨、导电碳、炭黑、科琴黑和导电聚合物中的一种或多种,例如聚3,4-乙烯二氧噻吩单体 (PEDOT)、聚苯乙烯磺酸盐 (PSS)、PEDOT:PSS组合物、聚苯胺 (PANI) 或聚吡咯 (PPY),其中第二电极包括金属锂或由金属锂构成。这样的大容量电池单元可以表现出100至1000次充电-放电循环的生命周期而没有故障,并且在组装时开路电压在2V和4V之间。可选地,第一电极包括分层结构,该分层结构包括导电材料的第一组层和包括AMO纳米材料的第二组层,例如其中第一组层和第二组层以交替构造提供,其中第一组层包括1至20层,并且其中第二组层包括1至20层,其中第一组层和第二组层各自具有介于 $1\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ 之间的厚度,其中AMO纳米材料按重量计占第二组层的5-70%。

[0041] 作为另一示例,其中使用浆料形成电极的电池也会是有益的,且与电池技术中的常规教导相反。如本文所述,可选地,AMO材料可通过首先与一种或多种粘合剂化合物、溶剂、添加剂(例如导电添加剂或酸性添加剂)、和/或其它湿处理材料一起形成AMO材料的浆料而形成电池电极。可以将浆料沉积在导电材料或集电器上以形成电极。可选地,这样的浆料和/或溶剂可以是酸性的或包括酸性物质,并且再次允许提高所得电池的容量、循环能力和寿命。可选地,可以蒸发全部或部分溶剂,留下AMO材料、粘合剂、添加剂等。可选地,例如,当以5wt%悬浮于水中(或干燥后再悬浮于水中)时,所得材料可表现出其自身的酸性,例如具有小于7的PH(但非超酸性)。

[0042] 可以使用各种技术来制造金属氧化物。可选地,制备金属氧化物包括形成包含金属盐、乙醇和水的溶液;通过向溶液中加入酸来酸化溶液;通过向溶液中加入碱水溶液使溶液碱化;从溶液中收集沉淀物;洗涤沉淀物;以及干燥沉淀物。

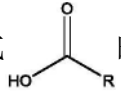
[0043] 可选地,制造电极还包括在电极层上沉积另一导电层,例如包括第二导电材料的导电层。可选地,沉积导电层包括使用第二导电材料、第二粘合剂和第二溶剂形成导电浆

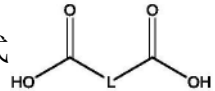
料;在所述电极层上沉积导电浆料层;以及蒸发至少一部分第二溶剂以形成导电层。可选地,制造电极包括形成1-20个包含导电材料的附加导电层和1-20个包含金属氧化物的附加电极层。例如,电极可以包括分层结构,该分层结构包括包含第二导电材料的第一层集和包含金属氧化物的第二层集,例如其中以交替配置设置第一层集和第二层集。示例性层包括独立地具有在 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 之间的厚度的那些层。示例性层包括包含 $10\text{wt}\%\sim 90\text{wt}\%$ 的金属氧化物的那些层。示例性层包括独立地包含 $5\text{wt}\%\sim 85\text{wt}\%$ 的导电材料和/或粘合剂的那些层。

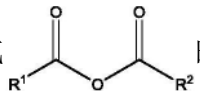
[0044] 使用该方面的方法形成的电极可以具有高达 $80\text{wt}\%$ 的金属氧化物含量。使用该方面的方法形成的电极可以具有电极的 $10\text{wt}\%\sim 70\text{wt}\%$ 的导电材料和/或粘合剂含量。

[0045] 如上所述,可选地,酸性物质可以作为添加剂包括在电池的任何部件如电极或电解质中。可选地,包括AMO的电池可包括位于电极之间的电解质,其中酸性物质溶解在溶剂中。这种电解质在本文中也可称为酸化电解质。可选地,电解质可以包括溶解在溶剂中的一种或多种锂盐,例如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 及其组合。应当理解,电解质不仅可以定位在分隔电极的空间中(即,在电极之间),而且还可以穿透或进入电极的孔、和/或穿透或进入可选地定位在电极之间的任何材料或结构(例如隔膜)的孔。

[0046] 可用于本文所述的AMO电极和电解质的示例性酸性物质包括但不限于有机酸,例如羧酸。示例性酸性物质包括在水中表现为 pK_a 为-10至7、-5至6、1至6、1.2至5.6、或约为4的那些酸性物质。有机酸的具体示例包括例如草酸、碳酸、柠檬酸、马来酸、甲基丙二酸、甲酸、戊二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、亚甲基琥珀酸、柠康酸、乙酸、苯甲酸。示例性有机酸包括

二元羧酸,例如具有通式  的那些二元羧酸,其中R是被取代或未被取代的C1-C20烃,例如被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基、被取代或未被取代的芳族或杂

芳族、被取代或未被取代的胺等。示例性有机酸也包括具有通式  的那些有机酸,其中L为被取代或未被取代的C1-C20二价烃,例如被取代或未被取代的亚烷基、被取代或未被取代的亚芳基、被取代或未被取代的杂亚芳基、被取代或未被取代的胺等。有机酸可

包括有机酸酐,例如具有通式  的有机酸酐,其中 R^1 和 R^2 分别为被取代或未被取代的C1-C20烃,例如被取代或未被取代的烷基、被取代或未被取代的烯基、被取代或未被取代的芳基或杂芳基、被取代或未被取代的胺等。可选地, R^1 和 R^2 可以形成环。示例性有机酸酐包括上述有机酸的任何酸酐。具体的有机酸酐包括但不限于戊二酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、马来酸酐和衣康酸酐。

[0047] 电解质和AMO电极之一或两者中的酸性物质的有效浓度包括 $0\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ 、 $0.01\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ 、 $0.1\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ 、 $1\text{wt}\%\sim 5\text{wt}\%$ 、或 $3\text{wt}\%\sim 5\text{wt}\%$ 。

[0048] 有效的溶剂包括用于锂离子电池系统的那些溶剂,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、碳酸氟乙烯酯及其混合物。本领域技术人员将理解其它有效的溶剂。可选地,当酸性物质和金属盐溶解在溶剂中以形成电解质时,电解质自身表现出酸性条

件(即PH小于7)。

[0049] 可用于本文所述电池和电极的示例性粘合剂包括苯乙烯丁二烯共聚物(SBR)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、聚酰胺酰亚胺(PAI)和它们的任意组合。可选地,导电聚合物可用作粘合剂。

[0050] 可用于本文所述的AMO和电极的其它示例性添加剂包括但不限于导电添加剂。示例性导电添加剂包括石墨、导电碳、炭黑、科琴黑和导电聚合物,例如聚(3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸盐(PSS)、PEDOT:PSS复合物、聚苯胺(PANI)、和聚吡咯(PPY)。例如,导电添加剂可以以任一合适的浓度存在于电极中,例如以大于0且高达35wt%、40wt%、或甚至更高的重量百分比存在。可选地,导电添加剂以1wt%~95wt%、1wt%~35wt%、1wt%~25wt%、5wt%~40wt%、10wt%~40wt%、15wt%~40wt%、20wt%~40wt%、25wt%~40wt%、30wt%~40wt%、35wt%~40wt%、40wt%~45wt%、40wt%~50wt%、40wt%~55wt%、40wt%~60wt%、40wt%~65wt%、40wt%~70wt%、40wt%~75wt%、40wt%~80wt%、40wt%~85wt%、40wt%~90wt%、或40wt%~95wt%的范围存在于电极中。

[0051] 本文还描述了制造电池的方法。制造电池的示例性方法包括制造AMO纳米材料;形成所述AMO纳米材料的第一电极或包括所述AMO纳米材料的第一电极;通过将一种或多种金属盐溶解在溶剂中形成电解质;以及将电解质定位在第一电极和第二电极之间。制造电池的另一示例方法包括制造AMO纳米材料;形成所述AMO纳米材料和一种或多种金属盐的第一电极或包括所述AMO纳米材料和一种或多种金属盐的第一电极;以及将电解质定位在第一电极和第二电极之间。

[0052] 本文还公开了用于电池的电解质。例如,所公开的电解质可用于包括第一电极(例如包括酸化金属氧化物(AMO)纳米材料的第一电极)和第二电极的电池。示例性电解质包括溶剂和溶解在溶剂中的一种或多种金属盐。可选地,将酸性物质,例如不同于所述一种或多种金属盐的酸性物质溶解在溶剂中。

[0053] 如上所述,多种酸性物质,例如包括有机酸和/或有机酸酐的酸性物质可用于所公开的电解质中。示例性有机酸包括但不限于草酸、乙酸、柠檬酸、马来酸、甲基丙二酸、戊二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、亚甲基琥珀酸、柠康酸或其任意组合。示例性有机酸酐包括但不限于戊二酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、马来酸酐、衣康酸酐或其任意组合。上面描述了其它酸性物质的示例。有效的酸性物质包括但不限于pKa为-10~7、-5~6、1~6、1.2~5.6、或约为4的那些酸性物质。可选地,酸性物质可以以任一合适的浓度存在于电解质中,例如0.01wt%~10wt%、0.1wt%~10wt%、1wt%~5wt%、或3wt%~5wt%。

[0054] 应当理解,锂金属盐,例如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 ,可以是所公开的酸化电解质的有效组分。示例性溶剂包括但不限于碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、碳酸氟乙烯酯及其混合物。示例性溶剂可用于金属离子电池,例如锂离子电池。

[0055] 超高容量电池单元的实施例具有至少4000mAh/g的锂化容量并且包括电极,该电极包括含有20wt%至40wt%的纳米颗粒尺寸的金属氧化物和20wt%至40wt%的纳米颗粒尺寸的导电碳的层。在一些实施例中,各为33wt%。电极可以布置为阳极或阴极。电极可以具有喷涂组件或构造方法。

[0056] 电池单元可包括至少一个其它层,该层也包含纳米颗粒尺寸的导电碳,并与包含纳米颗粒尺寸的金属氧化物的层相邻布置。在一些实施例中,在包含纳米颗粒尺寸的金氧化物的层的上方和下方均有该其它层。

附图说明

[0057] 图1是示例性锂离子电池单元的简化剖视图。

[0058] 图2是锂离子电池单元的另一简化剖视图,其电解质基本上被隔膜包容。

[0059] 图3是包括多个电池单元的锂离子电池的示意图。

[0060] 图4提供了显示当相对于Li循环时通过本文公开的方法制备的AMO锡的循环伏安图相对于市售的非AMO锡的循环伏安图的差异的曲线图。

[0061] 图5提供了显示AMO氧化锡的总反射率不同于市售的非AMO氧化锡的总反射率的曲线图。

[0062] 图6提供了显示由本文公开的合成方法内源性产生的表面官能化的X射线光电子能谱(XPS)数据。所示数字是原子浓度百分比。最右列列出了合成纳米颗粒当以5wt%分散在水溶液中时测量的相应pH。

[0063] 图7提供了电子显微图像,其示出了除了使用不同官能化基团之外,在相同条件下合成的AMO纳米颗粒之间的形态差异。

[0064] 图8提供了电子显微图像,其示出了除了具有两个不同的总反应时间之外,在相同条件下合成的AMO纳米颗粒的形态差异。

[0065] 图9提供了代表性的半电池单元数据,其显示了在相对锂循环时球形和细长(针状或棒状)的AMO的性能差异。

[0066] 图10提供了使用强(含磷)吸电子基团和弱(乙酸)吸电子基团两者合成的AMO纳米颗粒的表面的X射线光电子能谱分析,其显示磷的原子浓度大于与乙酸基团相关的键的原子浓度。

[0067] 图11A提供了显示不同AMO的可见光活性降解数据的数据。

[0068] 图11B提供了显示不同AMO的紫外光活性降解数据的数据。

[0069] 图12提供了比较两种AMO的数据,一种AMO具有用于一次(单次使用)电池应用的较高容量,另一种AMO具有用于二次(可再充电)电池应用的较高循环能力。

[0070] 图13提供充电和放电容量数据以及库伦效率数据,示出了AMO可导致增强的电池性能,而不会使电池部件劣化或产生气体。

[0071] 图14显示了标准、酸化和碱化电解质系统中AMO的容量和循环数据。

[0072] 图15显示了AMO以及通过溶剂洗涤除去酸化的相同AMO的容量和循环数据。

[0073] 图16提供了显示经受针刺实验测试的电池单元的温度和电压随时间变化的数据。

[0074] 图17A提供了显示经受过充测试的电池单元的温度和电压随时间变化的数据。

[0075] 图17B提供了在图17A中示出的数据的在大约最开始的1400秒的时间内的放大视图。

[0076] 图18提供了示例性电池阴极的示意图。

[0077] 图19提供了示出在电池单元循环期间获得的电池单元容量随充电-放电循环次数变化的数据。

[0078] 图20提供了示出在电池单元循环期间获得的多个充电-放电循环中的电池单元电压随时间变化的数据。

[0079] 图21提供了在103次充电-放电循环之后拆卸的袋型电池单元的部件的照片。

[0080] 图22提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0081] 图23提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0082] 图24提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0083] 图25提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0084] 图26提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0085] 图27提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0086] 图28提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0087] 图29提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0088] 图30提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0089] 图31提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0090] 图32提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0091] 图33提供了合成的材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含合成的材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0092] 图34提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0093] 图35提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化

的曲线图。

[0094] 图36提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0095] 图37提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0096] 图38提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0097] 图39提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0098] 图40提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0099] 图41提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0100] 图42提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0101] 图43提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0102] 图44提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0103] 图45提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0104] 图46提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0105] 图47提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0106] 图48提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0107] 图49提供了数据,该数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0108] 图50提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0109] 图51提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料

的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0110] 图52提供了AMO材料的电子显微图像和数据,所述数据包括对于包括包含AMO材料的电极的电池单元在循环期间测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及电压随时间变化的曲线图。

[0111] 图53A是根据本公开的方面的包括分层构造的示例性阴极的侧视图。

[0112] 图53B是根据本公开的方面的包括分层构造的替代的示例性阴极的侧视图。

[0113] 图53C是根据本公开的方面的包括分层构造的第二替代的示例性阴极的侧视图。

[0114] 图54是本公开的超高容量电池单元相对于标准构建的电池单元的锂化容量的曲线图。

[0115] 图55是比较基于分层构造和非分层构造的各种活性材料的首次放电容量的图表。

[0116] 图56是比较以前报道的、理论上计算的、根据本公开在非分层构造中构造的、以及根据本公开在分层构造中构造的各种活性材料的首次放电容量的图表。

[0117] 图57是根据本公开的超高容量的 SnO_2 AMO和标准构造循环多次的放电容量的曲线图。

[0118] 图58是标准构造和根据本公开的超高容量构造的二次循环的比较。

[0119] 图59是根据本公开的方面的作为AMO的 SnO_2 的喷涂构造的电极构造性能的曲线图。

具体实施方式

[0120] 定义

[0121] 为了本公开的目的,以下术语具有以下含义:

[0122] 酸性氧化物——科学文献中常用的术语,指氧与非金属元素的二元化合物。一个例子是二氧化碳 CO_2 。一些半金属(例如Si、Te、Po)的氧化物在其纯分子状态下也具有弱酸性。

[0123] 酸化金属氧化物(“AMO”)、AMO纳米材料或AMO材料——本文用于表示氧与金属元素的二元化合物的术语,该金属元素已被合成或改性为具有大于其天然矿物状态的酸性,并且也具有Hammett函数 H_0 , H_0 大于-12(即,非超酸性)。应当理解,当AMO以5wt.%下悬浮于水中(或干燥后再悬浮于水中)时,其可具有pH小于7的表面。可选地,AMO的表面pH值可能小于6、小于5、小于4或小于3。本文公开的AMO的平均颗粒尺寸也小于天然矿物状态的平均颗粒尺寸。例如,AMO可以包括纳米材料,例如具有至少一个小于100nm、小于20nm、小于10nm或落在1nm和100nm之间的尺寸的颗粒。天然存在的矿物形式不属于本发明的AMO材料的范围。然而,比其最丰富的天然存在的矿物形式(当量化学计量)酸性更高但不是超酸性的合成金属氧化物落入本公开的范围内,并且只要它满足本公开中讨论的某些其它条件就可以说是AMO材料。

[0124] 酸性——在科学文献中常用的术语,指在水溶液中PH小于7的化合物。

[0125] 吸电子基团(“EWG”)——将电子密度吸向自身的原子或分子基团。EWG的强度基于其在化学反应中的已知性能。例如,已知卤素是强EWG。已知有机酸基团如乙酸根是弱吸电子的。

[0126] Hammett函数——在高浓度酸溶液和超酸中量化酸性的另一种方法，酸性由以下方程定义： $H_0 = pK_{BH^+} + \log([B]/[BH^+])$ 。在此标度上，纯的18.4摩尔 H_2SO_4 具有-12的 H_0 值。纯硫酸的值 $H_0 = -12$ 不能解释为 $PH = -12$ ，相反，这意味着存在的酸物质具有等同于假想(理想)浓度为 10^{12} mol/L 的 H_3O^+ 的质子化能力，这通过其质子化弱碱的能力来测量。Hammett酸度函数在其方程中避免了水。本文使用它来提供区分AMO材料与超酸的定量手段。Hammett函数可与比色指示测试和程序升温脱附结果相关。

[0127] 金属氧化物——科学文献中常用的术语，指氧与金属元素的二元化合物。取决于它们在周期表中的位置，金属氧化物在其纯分子状态下的范围从弱碱性到两性(显示酸性和碱性性质)。弱碱性金属氧化物是锂、钠、镁、钾、钙、铷、铯、钡和铊的氧化物。两性氧化物是铍、铝、镓、锗、砷、锡、锑、铅和铋的氧化物。这些金属氧化物和其它金属氧化物可任选地用作AMO材料。

[0128] 金属锂——指处于中性原子状态(即非离子状态)的锂的术语。术语金属锂旨在区别于其它形式的包括锂离子和锂化合物的锂。术语金属锂可以指存在于包含锂原子的混合物(例如锂与其它元素、化合物或物质的混合物)中的中性原子锂。术语金属锂可以指存在于锂合金(例如包括锂和一种或多种其它金属的金属混合物)中的中性原子锂。术语金属锂可以指存在于包括锂和一种或多种其它材料的复合结构中的中性原子锂。包括或包含金属锂的电极可以包括除锂之外的其它材料，但是应当理解，金属锂可以对应于这种电极的活性材料。在一些情况下，电化学电池单元中的阳极包括金属锂。

[0129] 单分散——表征大小均匀的颗粒，颗粒基本上彼此分离而不聚集成较大颗粒的颗粒。单分散颗粒可具有均匀的颗粒尺寸分布，例如其中至少90%的颗粒尺寸分布位于中间颗粒尺寸的5%内。

[0130] pH——在科学文献中常用的用于指定水溶液的酸性或碱性的函数数值标度。它是水合氢离子浓度 $[H_3O^+]$ 的对数的负数。如本文所用，它描述了悬浮在水溶液中的纳米颗粒的相对酸性。

[0131] 表面官能化——小原子或分子基团与材料表面的连接。在实施例中，AMO材料可以通过将EWG共价结合到AMO材料的表面上而被表面官能化。

[0132] 超酸——酸性高于100% H_2SO_4 的物质，具有Hammett函数， H_0 小于-12。

[0133] 详细说明

[0134] 本文描述了大容量电化学电池单元和用于这种电池单元的电池单元部件，例如电极。所公开的电化学电池单元和电极包括酸化金属氧化物(“AMO”)纳米材料，并且表现出高容量。在实施例中，AMO纳米材料在电极中以相对低的负载(重量百分比)提供，例如以小于30%的重量百分比提供，电极的剩余部分的大部分包括导电材料和粘合剂。即使在这样低的负载下，也观察到AMO纳米材料大于10,000mAh/g的容量。电极可以以分层或非分层构造提供。示例性分层构造包括单独的层，该单独的层包括AMO纳米材料和低负载的层或不含AMO的层。然而，电极的分层是完全可选的，并且在分层和非分层电极中都观察到高容量。

[0135] 现在参考图1，以简化剖视图示出了锂电池单元100。电池单元100可以包括外壳或容器102。在一些实施例中，壳体102是聚合物或合金。壳体102将电池单元100的内容物与相邻的电池单元化学隔离和电隔离，使得电池单元100的内容物免受污染，并且防止损坏电池单元100所安装的设备或其它部件或被电池单元100所安装的设备或其它部件损坏。整个电

池可包含以串联和/或并联配置布置的多个电池单元,但是可选地可以仅包括一个电池单元。如本领域已知的,电池可以具有将多个电池单元结合在一起的另一壳体或固定机构。

[0136] 电池单元100提供阴极104和阳极106。当在阴极104和阳极106之间提供在电池单元100外部的导电路径时(例如元件115),电池单元100的内容物进行化学反应。作为化学反应的结果,在阳极106处提供电子,该电子经由设置在电池外部的电路流过元件115(有时称为负载)到阴极104。在基本水平,在电池单元100放电期间,包括阳极106的材料被氧化,提供流过电路的电子。包括阴极104的材料(作为由阳极106释放的电子的接收体)减少。

[0137] 在放电期间,金属阳离子在电池单元100内通过电解质108从阳极106移动到阴极104。在锂基电池的情况下,金属阳离子可以是锂阳离子(Li⁺)。电解质108可以是液体电解质,例如在有机溶剂中的锂盐,例如,在碳酸亚乙酯中的LiClO₄。可以使用本领域已知的其它锂基电解质/溶剂组合。在一些情况下,电解质108可以是固体电解质,例如聚环氧乙烷中的锂盐。可选地,电解质可包括聚合物电解质。示例性电解质包括在公开号为US2017/0069931的美国专利申请中描述的那些电解质,该美国专利申请通过引用结合于此。

[0138] 可以采用隔膜110来防止电极104、106之间的接触。隔膜110可以是可渗透锂离子和电解质108但不导电的多孔材料层,从而防止电池单元100的内部短路。如本领域已知的,隔膜110可包括玻璃纤维或可包括可能具有半晶体结构的聚合物。诸如集电器的其他部件也可以包括在电池单元100中,但是在图1中未示出。

[0139] 阳极106、阴极104、电解质108和隔膜110一起形成完整的电池单元100。由于隔膜110是多孔的,所以电解质108可流入隔膜110中或被隔膜110容纳。在正常工作状态下,隔膜110的孔隙率允许离子(Li⁺)经由电解质108在电极104、106之间流动。如本领域已知的,隔膜可以被构造成在暴露于过多热量或失控放热反应的情况下熔化和封闭内部孔结构以关闭电池单元。

[0140] 大多数锂基电池单元是所谓的二次电池。它们可以在电池的化学或结构完整性低于可接受的极限之前被放电和再充电许多次。根据本公开的电池单元和电池被认为是一次电池(例如单次使用)和二次电池。

[0141] 在电池单元100是二次电池单元(或二次电池的一部分)的情况下,应当理解,电池单元100可以单独地再充电,或者作为其中多个电池单元同时再充电的整个系统的部件(并且可能在相同的并联或串联电路中)而再充电。

[0142] 向电池单元100施加反向电压以实现充电。应当理解,可以采用用于有效再充电锂电池的各种方案。可以采用恒定电流、可变电流、恒定电压、可变电压、部分工作循环等。除非在权利要求中陈述,否则本公开并不旨在限于特定的充电方法。在电池单元100充电期间,元件115表示施加在阴极104和阳极106之间以提供从阴极105到阳极106的电子并允许发生化学反应的电压源。锂离子通过电解质108和隔膜110从阴极104穿梭到阳极106。

[0143] 作为示例,阴极104或阳极106可独立地包含本文所公开的AMO材料。对于使用AMO材料作为阴极,阳极可对应于锂金属或嵌锂材料,例如石墨。可选地,电解质108可包括例如溶解在具有锂盐的有机溶剂中的酸性物质。作为在电解质108中使用酸性物质的补充或替代,可选择地,电极(即阴极104或阳极106)包括AMO和酸性物质。草酸是示例性的酸性物质。

[0144] 在不希望受任何理论约束的情况下,认为阴极104或阳极106和/或电解质108中酸性物质的存在改善了AMO材料对锂离子的表面亲和力,导致与缺乏酸性物质或具有碱化电

极或电解质(即包括碱性物质)的类似电池单元相比,在放电期间吸收锂离子的能力得到改善并且总体容量得到改善。替代地或附加地,酸性物质的存在可允许阴极104中用于吸收锂的额外的活性位点。应当理解,图1不是按比例绘制的。如图2所示,在大多数应用中,隔膜110占据电极104、106之间的大部分或全部空间并且与电极104、106接触。在这种情况下,电解质108包含在隔膜110内(但也可侵入阳极或阴极的孔或表面中)。图2也不一定是按比例绘制的。电池单元的实际几何形状的范围可从相对薄且平的袋、到筒型构造、到钮扣电池等。可以使用诸如绕组或线轴或销形组件的电池单元构造技术。

[0145] 也可以依靠本领域已知的集电器和其它部件(未示出)来将电池单元100形成商业上可行的包装。尽管整体形状或几何形状可以变化,但是电池单元或电池通常将在一些位置或横截面处包含分离而非接触的电极104、106,并且在它们之间具有电解质108和可能的隔膜110。电池单元也可以构造成具有多层阳极和阴极。电池单元可被构造成使得两个阴极位于单个阳极的相对侧上,或者反之亦然。

[0146] 用于特定目的的功能电池或工作电池可包括根据特定应用的需要布置的多个电池单元。在图3中示意性地示出了这种电池的示例。在此,电池300包括串联布置以增加电压的四个锂电池单元100。可以通过提供额外的与所示电池堆并联的四个电池单元100的电池堆,从而以此电压增加容量。可以通过改变串联布置的电池单元100的数量来实现不同的电压。

[0147] 在电池300的壳体302的外部是可见到正电极306的。还提供了负电极304。电极304、306的物理形状因子可根据应用而变化。各种粘合剂、胶水、胶带和/或其它固定机构(未示出)可用于电池壳体302内以稳固其它部件。锂离子电池通常是可工作的、可再充电的,并且可在任何方向上存储(如果是二次电池)。如上所述,电池单元100可以呈现各种不同的几何形状。因此,图3并不意味着表示电池300的任何特定物理形状因子。

[0148] 电池300还可以包括在电池300的壳体302内插入正电极306和锂电池单元100的各种辅助电路308。在其它实施例中,作为插入正电极306和锂电池单元100的替代或补充,所述调节电路插入负电极304和锂电池单元100。所述辅助电路308可以包括短路保护、过充电保护、过热关闭和本领域已知的其它电路,以保护电池300、电池单元100和/或连接到电池300的任何负载。

[0149] 选择用于阴极104、阳极106和电解质的材料的组分对于电池单元100及电池单元100形成其一部分的任何电池的性能是关键。对此,在本公开的上下文中提供了AMO及其生产方法的各种示例。这些AMO适用于在半电池单元、电池单元和电池中形成阳极或阴极。另外,本公开的AMO与包括现有的阳极和阴极组分、电解质配方和隔膜组分的已知的锂电池技术兼容。

[0150] 在本公开的上下文中,提供了AMO及其生产和使用方法的示例。这些AMO适用于在半电池单元、电池单元和电池中形成阴极或阳极。另外,所公开的AMO与包括现有的阳极组分、阴极组分、电解质配方和隔膜组分的常规的锂电池技术兼容。应当理解,为根据本公开的电池单元或电池选择的阳极106的材料可以比阴极的材料具有更小的电负性,以适当地补充阴极材料。在一个具体的实施例中,所公开的AMO可用作具有锂金属阳极的电池的阴极。

[0151] 在本发明的多个实施例中,阴极104包括AMO材料,该AMO材料具有酸性但非超酸性

的表面。这直接与先前已知的用作阴极的材料(例如锂钴或锂锰材料)形成对比。下面描述本公开的AMO材料及其制备方法。在其它实施例中,阳极106包括本公开的AMO材料,该AMO材料具有酸性但非超酸性的表面。

[0152] 金属氧化物的表面理想地是根据氧化物的晶体结构排序的金属和氧中心的阵列。实际上,阵列是不完美的,其易于出现空位、变形和表面附着的影响。无论如何,任何暴露的金属中心都是阳离子(带正电荷)并且可以接受电子,因此根据定义起路易斯酸位点的作用。氧中心是阴离子(带负电荷)并且作为路易斯碱位点以提供电子。这允许金属氧化物表面以两性的方式起作用。

[0153] 在正常大气条件下,存在的水蒸气将分子地(水合)或解离地(羟基化)吸附到金属氧化物表面。 OH^- 和 H^+ 物质都可以吸附在氧化物表面上。带负电荷的羟基物质将附着在金属阳离子(路易斯酸,接受电子)中心, H^+ 将附着在氧阴离子(路易斯碱,给电子)中心。这两种吸附导致在金属氧化物表面上存在相同的官能团——羟基。

[0154] 这些表面羟基可用作质子酸或质子碱,因为这些基团可释放或接受质子。单个羟基成为质子给体或质子受体的趋势受其所连接的金属阳离子或氧阴离子的配位影响。金属氧化物表面的缺陷例如氧空位,或表面基团与其它化学物质的配位,意味着并非所有的阳离子和阴离子都是同等配位的。酸-碱位点的数量和强度将不同。当在氧化物表面上概括地“总计”时,这可赋予表面整体的酸性或碱性。

[0155] 路易斯酸位点和路易斯碱位点(分别来自暴露的金属阳离子和氧阴离子)以及质子酸位点和质子碱位点(来自表面羟基)的数量和强度为金属氧化物及其在化学反应和设备应用中的用途中增加了广泛的实用性和功能性。这些位点对金属氧化物的化学反应性有很强的贡献。它们可以用作锚固位点,其它化学基团甚至另外的金属氧化物可以连接到该锚固位点。并且它们可以影响表面电荷、亲水性和生物相容性。

[0156] 改变金属氧化物表面的一种方法是在称为表面官能化的过程中连接小的化学基团或吸电子基团(“EWG”)。EWG诱导氢氧根键的极化并促进氢的解离。例如,更强的EWG应该导致更极化的键,并因此导致更酸的质子。可以理解地,有用的EWG包括除了氢氧根之外的基团。路易斯位点的酸性可以通过诱导极化来增加,该极化促进电子向该位点的贡献。当将如此制备的化合物置于水中时,酸性质子将解离并降低水溶液的PH测量值。

[0157] 虽然在使用固体酸/碱体系而不是液体酸/碱体系时有些不精确,但是可以使用利用滴定、PH试纸和PH探针的传统PH测量方法来评价分散在水溶液中的金属氧化物的酸性。这些测量可以通过使用包括但不限于比色指示剂、红外光谱和程序升温脱附数据的技术来补充,以建立金属氧化物表面的酸性性质。可通过标准分析技术(包括但不限于X射线光电子能谱)检验表面基团。

[0158] 表面官能化可在合成后完成,包括但不限于将金属氧化物暴露于含有所需官能团的酸性溶液或蒸汽。它也可以通过固相法实现,其中金属氧化物与含有所需官能团的固体混合和/或研磨。然而,所有这些方法除了合成金属氧化物本身所需的步骤之外,还需要额外的表面官能化步骤。

[0159] AMO材料的合成和表面官能化可以在“单釜(single-pot)”水热合成方法或其等同物中完成,其中金属氧化物的表面在金属氧化物由合适的前体合成时官能化。溶解含有EWG的前体盐,并使用含有第二EWG的酸酸化所得溶液。然后将该酸化溶液碱化,加热碱化的溶

液,然后洗涤。干燥步骤产生固体AMO材料

[0160] 作为示例,使用以下单釜方法合成示例性氧化锡形式的AMO并同时进行表面官能化:

[0161] 1.首先,将7克(7g)氯化锡(II)二水合物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解在35mL无水乙醇和77mL蒸馏水的溶液中。

[0162] 2.将所得溶液搅拌30分钟。

[0163] 3.通过逐滴加入7mL 1.2M HCl使溶液酸化,并将所得溶液搅拌15分钟。

[0164] 4.通过逐滴加入1M的碱水溶液使该溶液碱化,直到溶液的PH约为8.5。

[0165] 5.然后将所得的不透明白色悬浮液置于热水浴($\sim 60^\circ\text{C}$ 至 90°C)中并同时搅拌至少2小时。

[0166] 6.然后用蒸馏水和无水乙醇洗涤悬浮液。

[0167] 7.洗涤后的悬浮液在 100°C 空气中干燥1小时,然后在 200°C 空气中退火4小时。

[0168] 该方法得到用氯表面官能化的锡的AMO,当以5wt%在室温下在水溶液中再悬浮和测量时,其PH约为2。根据定义,其Hammett函数 $H_0 > -12$ 。尽管本文描述了诸如烧瓶的开放系统,但是也可以使用诸如高压釜的封闭系统。

[0169] 利用以上公开的单釜方法,已经合成了许多AMO。下表1描述了已经使用的前体和酸,其中Ac表示具有化学式 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 或 CH_3COO 的醋酸根基团。在一些情况下,也使用掺杂剂。

[0170]

前体	掺杂剂	酸
SnAc		CH_3COOH
SnAc		H_2SO_4
SnAc		HNO_3
SnAc		H_3PO_4
SnAc		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
SnAc		$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
SnAc	FeAc	HCl
SnAc	FeAc	H_2SO_4
SnAc	FeAc	HNO_3
SnAc	FeAc	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
SnAc	FeAc	H_3PO_4
SnAc	FeAc	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
SnAc	HBr	
SnAc	H_3BO_3	
SnSO_4	MnCl_2	H_2SO_4
SnCl_2	MnCl_2	HCl
SnCl_2	FeCl_3 & AlCl_3	HCl
FeCl_3	SnCl_2	HCl
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		HNO_3
BiCl_3		HCl
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$		H_2SO_4

TiOSO ₄		H ₂ SO ₄
Sb ₂ (SO ₄) ₃		H ₂ SO ₄
In(Cl) ₃		HCl
In ₂ (SO ₄) ₃		H ₂ SO ₄
In(III)Br		HBr
InCl ₃		HCl
LiAc&FeCl ₃	SnCl ₂	HCl

[0171] 在一些实施例中,吸电子基团的碳链长度为6或更少和/或有机质量为200或更小(AMU)。在一些实施例中,吸电子基团的碳链长度为8或更少、或10或更少、和/或有机质量为500或更小。

[0172] 应当理解,该方法的参数可以变化。这些参数包括但不限于试剂的类型和浓度、酸和碱的类型和浓度、反应时间、温度和压力、搅拌速率和时间、洗涤步骤的数量和类型、干燥和焙烧的时间和温度、以及干燥和焙烧期间的气体暴露。可以使用实验设计方法单独地或以任意组合地进行变化。另外,其它金属氧化物合成方法——例如喷雾热解方法、气相生长方法、电沉积方法、固相法、和水热或溶剂热处理方法——可用于实现与本文公开的方法相同或相似的结果。

[0173] 各种退火条件可用于制备AMO纳米材料。示例性退火温度可以低于300℃,例如从100℃到300℃。示例性退火时间可以在约1小时至约8小时或更长的范围内。退火可以在各种大气条件下进行。例如,退火可以在大气压下的空气下进行。退火可以在升高的压力(大于大气压)或降低的压力(小于大气压或在真空中)下进行。可替代地,退火在控制气氛中进行,例如在惰性气体(例如,氮气、氦气或氩气)下或在氧化气体(例如,氧气或水)的存在下进行。

[0174] 各种干燥条件可用于制备AMO纳米材料。示例性干燥温度可以从50℃到150℃。示例性干燥时间可在约0.5小时至约8小时或更长的范围内。干燥可以在各种大气条件下进行。例如,干燥可以在大气压下的空气下进行。干燥可以在升高的压力(大于大气压)或降低的压力(小于大气压或在真空中)下进行。可替代地,干燥在控制气氛中进行,例如在惰性气体(例如,氮气、氦气或氩气)下或在氧化气体(例如,氧气或水)的存在下进行。

[0175] AMO纳米材料的性能特征不同于非酸化金属氧化物纳米颗粒的性能特征。作为一个示例,图4显示了当相对于锂循环时,通过单釜法制备的AMO锡的循环伏安图相对于市售的非AMO锡的循环伏安图的差异。例如,表面官能化的AMO材料表现出比非AMO材料更好的可逆性。AMO材料的CV中的不同峰的存在可能表示在充电/放电期间发生多个电子转移步骤。举例来说,较高电压处的峰可能表示AMO材料的直接氧化/还原,而较低电压处的峰可能是由于AMO材料的材料结构改变(即合金化)而产生的。

[0176] 作为另一示例,图5表明AMO氧化锡的总反射率不同于市售的非AMO氧化锡的总反射率。数据表明,AMO除了用作根据本公开的阳极或阴极之外,还具有较低的能带间隙,因此具有作为光伏系统的部件的更理想的性质。

[0177] AMO材料可选地由通式M_mO_x/G表示,其中M_mO_x为金属氧化物,m至少为1且不大于5,x至少为1且不大于21;G是至少一种不是氢氧根的EWG;并且“/”区分金属氧化物和EWG,表示两者之间没有固定的数学关系或比率。G可以表示单一类型的EWG或者多于一种类型的EWG。

[0178] 示例性AMO是酸化的氧化锡(Sn_xO_y)、酸化的氧化钛(Ti_aO_b)、酸化的氧化铁(Fe_cO_d)和酸化的氧化锆(Zr_eO_f)。优选的吸电子基团(“EWG”)是Cl、Br、 BO_3 、 SO_4 、 PO_4 和 CH_3COO 。不管具体的金属或EWG如何,根据本公开,AMO材料是酸性的但不是超酸性的,当以5wt%悬浮在水溶液中时产生 $\text{pH}<7$,并且至少在其表面上产生Hammett函数 $H_0>-12$ 。

[0179] AMO材料结构可以是结晶的或无定形的(或其组合),并且可以单独使用,或彼此组合、或与非酸化的金属氧化物组合、或与本领域已知的其它添加剂、粘合剂或导电助剂组合作为复合材料使用。换句话说,利用本公开的AMO制备的电极可以包括或不包括其它材料。在一个实施例中,AMO可以层叠在导电材料上以形成阴极104。在一些实施例中,将AMO材料以5wt%至90wt%添加至导电辅助材料,例如石墨、炭黑或导电碳(或其等同物),而导电辅助材料和/或粘合剂材料的范围可以为10wt%至95wt%。可选地,以10wt%、33wt%、50wt%或80wt%加入AMO。

[0180] 为了使可用的活性材料反应的活性位点的量和总表面积的量最大化,AMO可以以纳米颗粒形式(即,尺寸小于1微米)存在并且基本上是单分散的。可选地,纳米颗粒尺寸小于100nm,并且还可以更小,例如小于20nm或10nm。可以理解地,在1nm至100nm或1000nm范围内的纳米颗粒尺寸对于某些AMO是有用的。

[0181] 混合金属AMO(其中除了纯氧化物或二元氧化物之外还存在另一种金属或金属氧化物)用于形成半电池单元、电化学电池单元和电池中的阳极和阴极。这些混合金属AMO可由通式 $\text{M}_m\text{N}_n\text{O}_x/\text{G}$ 和 $\text{M}_m\text{N}_n\text{R}_r\text{O}_x/\text{G}$ 表示,其中,M为金属且m至少为1且不大于5;N是金属且n大于0且不大于5;R是金属且r大于0且不大于5;0是与所有金属缔合的总氧,x至少为1且不大于21;/区分金属氧化物和EWG,表示两者之间没有固定的数学关系或比率;并且G是至少一种不是氢氧根的EWG.G可以表示单一类型的EWG或者多于一种类型的EWG。

[0182] 一些现有技术的混合金属氧化物体系(其中沸石是最显著的例子)显示出强的酸性,即使每种纯氧化物不显示出强的酸性。本公开的混合金属AMO的优选实施例与那些体系的不同之处在于任何实施例必须包括至少一种酸性(但不是超酸性)的纯 $\text{M}_m\text{O}_x/\text{G}$ 形式的AMO。示例性混合金属和金属氧化物体系包括 $\text{Sn}_x\text{Fe}_c\text{O}_{y+d}$ 和 $\text{Sn}_x\text{Ti}_a\text{O}_{y+b}$,其中y+d和y+b可以是整数或非整数。

[0183] 可选地,混合金属AMO材料通过单釜方法产生,其具有一个修改:以任何比例的二种金属前体盐而不是一种金属前体盐开始合成。例如,上述单釜方法的步骤1可以改变如下:首先,将3.8g氯化锡(II)二水合物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和0.2g氯化锂(LiCl)溶解在20mL无水乙醇和44mL蒸馏水的溶液中。

[0184] 也可以任选地以任何比例使用如表1所示的三种金属前体盐。取决于所需的产物,金属前体盐可以具有相同的或不同的阴离子基团。金属前体盐可以在合成中的不同时间点引入。金属前体盐可以作为固体引入或引入到溶剂中。在一些实施例中,第一金属前体盐可用于所得AMO的主要结构(即,较大比例),且第二(及可选的第三)金属前体盐可作为所得AMO的掺杂剂或作为次要成分而添加。

[0185] 单釜法的实验导致了七个显著的发现。首先,在所有情况下,表面官能化和酸性都内源地产生(参见图6),而不是在合成后产生的。与现有技术的表面官能化方法不同,单釜法除了合成金属氧化物本身所需的步骤之外不需要任何额外的一个或多个表面官能化步骤,也不使用含羟基的有机化合物或过氧化氢。

[0186] 第二,该方法可在宽范围的金属氧化物和EWG上广泛推广。使用本公开的方法,合成了铁、锡、锑、铋、钛、锆、锰和铟的金属氧化物,并同时用氯化物、硫酸、乙酸、硝酸、磷酸、柠檬酸、草酸、硼酸和溴化物进行表面官能化。还合成了锡与铁、锡与锰、锡与锰与铁、锡与钛、铟与锡、锑与锡、铝与锡、锂与铁、以及锂与锡的混合金属AMO。另外,可使用弱于卤素和 SO_4 但仍产生酸性而非超酸性表面的EWG来实现表面官能化。例如,该方法还用于合成用乙酸根(CH_3COO)、草酸根(C_2O_4)和柠檬酸根($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)表面官能化的AMO。各种示例在下文中描述。

[0187] 第三,EWG与纳米颗粒的其它性质如尺寸、形态(例如板状、球状、针状或棒状)、氧化态和结晶度(无定形、结晶或其混合物)之间存在协同关系。例如,在除了使用不同的EWG用于表面官能化之外的相同条件下合成的AMO纳米颗粒之间会发生形态差异(参见图7,其提供了使用不同EWG生成的两种AMO的电子显微图像)。表面官能化可以起到“钉扎(pin)”纳米颗粒的尺寸的作用,停止它们的生长。取决于精确的合成条件,这种钉扎可以仅在纳米颗粒的一个维度上发生,或者可以在多于一个维度上发生。

[0188] 第四,AMO的特性对合成条件和过程非常敏感。例如,当在除了具有两个不同的总反应时间之外的相同条件下合成时,会发生AMO纳米颗粒的形态和性能差异。例如,图8提供了反应不同的总反应时间的两种AMO的电子显微图像,以及图9提供了容量(mAh/g)对循环次数的曲线图,其示出了反应不同总反应时间的表现出不同形态的两种AMO的循环能力的比较。实验设计方法可用于决定产生所需特性或特性组的最佳或最优的合成条件和过程。

[0189] 第五,存在于前体盐中的阴离子和存在于酸中的阴离子都有助于AMO的表面官能化。在一个实施例中,氯化锡前体和盐酸用于锡的AMO的合成。这些颗粒的性能不同于其中使用氯化锡前体和硫酸的实施例,或不同于其中使用硫酸锡前体和盐酸的实施例。对于一些实施例中,匹配前体阴离子和酸阴离子可能是有利的。

[0190] 第六,当使用具有弱EWG的前体和具有强EWG的酸时,或反之亦然,强吸阴离子将主导表面官能化。这打开了更宽范围的合成可能性,允许用在前体盐和酸中都不容易获得的离子官能化。它还可以允许用强EWG和弱EWG的混合官能化。在一个示例中,乙酸锡前体和磷酸用于合成锡的AMO。表面的X射线光电子能谱分析表明,磷的原子浓度大于与乙酸基团有关的键的原子浓度(参见图10)。

[0191] 第七,虽然所公开的方法是用于合成AMO的一般过程,但是可以调节合成过程和条件以产生被视为不同应用想要的尺寸、形态、氧化态和结晶态。作为一个示例,催化应用可能需要在可见光中更有活性的AMO材料或在紫外光中更有活性的AMO材料。图11A提供了亚甲基蓝在暴露于两种不同AMO材料时的可见光暴露降解时间。图11B提供了亚甲基蓝在暴露于四种不同的AMO材料时的紫外光暴露降解时间。

[0192] 在另一示例中,AMO材料可用作电池电极。一次(单次使用)电池应用可能需要具有导致最高容量的特性的AMO,而二次(可再充电)电池应用可能需要相同的但具有导致最高循环能力的特性的AMO。图12比较由包括含氯AMO和含硫AMO的AMO材料构成的两种不同电池的循环能力。AMO材料提高了电池性能,而不会劣化电池部件或产生气体(参见图13)。这与现有技术教导的正好相反。

[0193] 在图13中,显示了构造为AMO纳米材料电极的电池单元的电池相对于锂金属的充放电循环能力,其显示了高达900次充放电循环的循环能力,同时仍然保持有效的容量和优

异的库伦效率。如此长的循环能力是很优异的，特别是相对于锂金属参比电极，因为已知锂金属甚至在低循环次数过程中都生长枝晶，而这可能扩大并导致电池单元的危险和致命失效。

[0194] 根据本公开，在完整的电池单元中，包括所公开的AM0的阳极106可以与已知的电解质108和包括诸如锂钴氧化物 (LiCoO_2) 的已知材料的阴极104一起使用。同样地，构成隔膜110的材料可以从本领域中当前已知的材料中提取。

[0195] 在完整的电池单元中，包括所公开的AM0的阴极104可以与已知的电解质108和包括诸如铜箔上的碳的显示出比本公开的AM0低的电负性的已知材料的阳极106一起使用。也可以用其它阳极材料，例如锂金属、钠金属、镁金属或含有这些金属中的一种或多种的其它复合材料。在一些实施例中，阳极106可由锂组成或基本上由锂组成。包括隔膜110和电解质108的材料同样可以从如上讨论的本领域中当前已知的那些材料中得到。可以采用本领域已知的各种分层和其它增强技术来最大化用于保持锂离子向电池单元100供电的容量。还应当理解，基于根据本公开的AM0阴极104的电池可以用作二次（例如，可再充电）电池，但是也可以用作一次电池。尽管本公开的AM0阳极适于可逆电池化学，但是如本文所述构造的电池单元或电池可以令人满意地用作一次电池单元或电池。

[0196] 在一些情况下，词语“化成”用于表示在电池可供使用之前在生产设备处进行的电池的初始充电或放电。化成过程通常可能相当慢，并且可能需要多次充电-放电循环以将所制造的活性材料转化为更可适合于电池单元循环的形式。这些转化可以是活性材料的结构、形态、结晶度和/或化学计量的改变。

[0197] 相反，在一些实施例中，根据本公开构造的电池单元和电池不需要初始化成，因此在组装时准备用作一次电池单元和电池。在其它情况下，可采用有限或快速的化成。此外，通过将本公开的电池单元和电池用作不打算再充电的一次电池，减轻了锂电池化学可能固有的一些安全问题，因为在本领域中已知的是，在电池循环期间安全问题出现地更频繁。然而，在初始一次放电之后，本文公开的电池单元和电池适合用作二次电池系统，其可进行许多次充电-放电循环，例如高达几十、几百或甚至几千次循环。

[0198] 在一些实施例中，阴极104包括氧化锡 (SnO_2) 纳米颗粒，但是其没有根据上述AM0进行酸化。已知的电解质108、阳极106和隔膜110或本公开中另外描述的那些可以用于这些实施例。

[0199] 应当理解，使用本文公开的AM0材料的各种电池构造是可能的。例如，电池可包括包含AM0纳米材料的第一电极、第二电极和位于第一电极和第二电极之间的电解质。作为示例，在锂离子电池中，第一电极可以用作阴极或阳极。例如，在基于AM0的电极作为阴极工作时，第二电极可对应于锂金属、石墨或另一阳极材料。作为另一示例，在基于AM0的电极作为阳极工作时，第二电极可对应于 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 或另一阴极材料。可用于第二电极的材料包括但不限于石墨、锂金属、钠金属、锂钴氧化物、钛酸锂、锂锰氧化物、锂镍锰钴氧化物(NMC)、铁锂磷酸、锂镍钴铝氧化物(NCA)或它们的任意组合。

[0200] 应当理解，本文公开的AM0材料也可以作为掺杂剂例如以0.01wt%~10wt%的量加入到常规锂离子电池单元阳极和/或阴极中，或例如以大约1wt%、5wt%或10wt%的量的AM0材料加入电极中。所公开的AM0材料提供了极大的储存锂原子的容量，并且通过将材料添加到常规锂离子电池单元电极中可以增加这些复合物存储锂原子的能力。作为一个

具体示例,电极包括 LiCoO_2 和AMO。作为另一示例,电极包括碳材料(例如石墨)和AMO。

[0201] 有利地,AMO材料可以可选地与酸性成分如粘合剂、酸性电解质或酸性电解质添加剂一起使用。这可以是在阳极、阴极、半电池单元、完整电池单元、集成的电池或其它部件的情况下。本发明人惊奇地发现,与不包括酸性物质的电池相比,在包含AMO材料的电池中包括酸性成分和/或酸性物质(例如有机酸或有机酸酐)导致容量增加。同样,现有技术教导了不使用酸性物质,因为这些物质可能降解金属集电器和壳体并导致其它电极部件劣化。

[0202] 如图14所示,其提供基于AMO的多个电池的比对的循环能力数据,所述多个电池由相同材料和结构形成,除了一个具有标准电解质、一个具有碱化电解质、以及一个具有酸化电解质。电池包括如下构造:所有阴极包括相同的AMO材料;所有阳极均为锂金属;标准电解质是1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸亚乙酯的混合物以及 1M LiPF_6 ;酸化电解质是3wt%的琥珀酸酐标准电解质;碱化电解质是3wt%的二甲基乙酰胺标准电解质。所有电池以相同的放电速率循环。如图所示,具有酸化电解质系统的电池表现出最佳的循环能力,在最大的循环次数上保持最高的容量。

[0203] 图15提供了另外的具有相同电池构造(包括酸化电解质)的两个不同电池(不同之处在于一个电池的AMO材料通过用溶剂洗涤而脱酸)的比对的循环能力数据。电池包括如下构造:阴极包括AMO材料;电解质是1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸亚乙酯的混合物以及 1M LiPF_6 和3wt%琥珀酸酐;阳极是锂金属。电池以相同的放电速率循环。具有酸化AMO材料的电池表现出相对循环次数的较高的容量保持能力,这表明AMO的酸化表面可与酸化电解质相互作用,提供增强的性能。已经开发和/或测试了几种酸性电解质,并且发现其可与本文所述的电池化学一起有利地工作。

[0204] 目前,锂电池在某些情况下被认为是有安全风险的。例如,航空公司法规目前要求锂电池部分放电,以便在货舱中携带。据报道,在使用锂电池的装置中,火灾是由失控的放热反应引起的。此外,使用一般部署的灭火系统和设备难以扑灭锂火。由于这些原因,在许多商业电池单元中使用含锂化合物而不是金属锂。

[0205] 然而,在阳极中使用含锂化合物而不是锂金属会限制放电时可用于反应和掺入阴极中的锂的量,且因此还会限制此类电池的容量。然而,当前公开的AMO材料不仅显示出在放电期间对锂的大量吸收,而且显示出增强的安全特性。例如,当包括包含AMO材料的阴极和锂金属电极的电池单元经受安全测试时,例如针刺实验测试、短路测试和过电测试,电池单元表现良好并且看起来不会造成不可接受的火灾或爆炸风险。

[0206] 用包含 SnO_2 AMO的阴极和包含导电炭黑(科琴黑)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚芳酰胺(PAA)的阳极以63/10/26.1/0.9(按体积计)的比例构造若干电池。以每侧 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 制备该复合物的双面层。六层这种层构成阴极。所制备的阴极的尺寸为 $9\text{cm} \times 4\text{cm}$ 。从Targrey Technology International股份有限公司获得 $25\mu\text{m}$ 厚的聚丙烯层,并用作隔膜。隔膜尺寸为 $9.4\text{cm} \times 4.4\text{cm}$ 。用 1M LiPF_6 在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二甲酯(DMC)(体积比为1:1:1)的溶剂中制备电解质。阳极为 $50\mu\text{m}$ 厚的锂金属层,尺寸为 $9.2\text{cm} \times 4.2\text{cm}$ 。

[0207] 所构造的电池单元中的两个在安全测试之前被放电,并且发现具有1.7Ah的实际容量和 $1575\text{mAh}/\text{g SnO}_2$ 的比容量。

[0208] 图16提供显示如上所述构造并经受针刺实验测试的电池单元的温度和电压的数据。试验在室温下进行,未观察到任何事件(如火灾)。还可以看出,温度和电压保持稳定。

[0209] 图17A提供显示如上所述构造并经过过充测试的电池单元的温度和电压的数据。施加1A的电流。除了来自电池单元的一些气体外,在测试的时间范围内没有观察到不好的事件。图17B提供了图17A的集中在测试的开始处的过充测试结果的放大视图。

[0210] 结合AM0材料作为阴极和锂作为电极的构造的电化学电池单元的实施例已经经过测试,其成功地进行高达900次或更多次充电-放电循环,而不会导致灾难性和破坏性失效。换句话说,结合AM0材料作为阴极和锂作为电极的构造的电化学电池单元的实施例已经经过测试,其成功地经历高达900次或更多次的充电-放电循环,并且仍然保持充电和保持有用的容量。

[0211] 在不希望受任何理论约束的情况下,通过在锂电池单元中使用AM0基阴极材料提供的增强的安全性可能源自AM0材料钝化锂金属并防止枝晶形成的能力。本发明人已经观察到,在循环时,锂金属阳极不会出现生长或以其它方式形成枝晶,但锂阳极呈现较软且较少结晶的外观结构。在一些实施例中,锂阳极可能例如通过作为本文所述的电化学电池单元的部件循环而被钝化,然后从电化学电池单元移除并用作具有不同阴极的新电化学电池单元中的电极。另外,根据本公开构造的电池单元利用低工作电压,例如1至2伏,这与通常在3-4.2伏左右工作的锂或锂离子电池单元的典型电压形成对比。工作电压的这种差异可以部分地说明所公开的电池单元的安全性。

[0212] 现在参考图18,其提供了根据本公开的方面的阴极1800的示意图。图18不是按比例绘制的。阴极1800包含约33.3%的AM0形式的 SnO_2 。根据本文所述的方法制备AM0。为了形成碳层1804,使用NMP溶剂制备科琴黑EC-300J(比表面积(SA): $\sim 800\text{m}^2/\text{g}$)浆料,并涂覆在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔1802上作为集电器。浆料组合物为按重量计的80%科琴黑和20%PVDF。在 100°C 的真空烘箱中干燥涂覆带。

[0213] 为了形成碳/ SnO_2 电极层1806,制备AM0 SnO_2 、科琴黑和PVDF(按重量计各为33.3%)的混合物,并通过添加NMP溶剂形成浆料。将浆料涂覆在涂覆科琴黑的铜箔(1802, 1804)的一部分上。将所得涂覆带在真空烘箱中在 100°C 下干燥(过夜)并在室温下压延。在 SnO_2 /科琴黑涂覆区域和仅科琴黑涂覆区域使用测微计测量涂覆带的厚度。发现科琴黑层1704的厚度约为 $8\mu\text{m}$,而含 SnO_2 AM0的层1806的厚度约为 $2\mu\text{m}$ 。箔层的厚度约为 $10\mu\text{m}$,阴极1800的总厚度约为18-20 μm 。

[0214] 将压延带从仅涂覆科琴黑的区域和涂覆 SnO_2 /科琴黑的区域冲压成圆盘。用涂覆 SnO_2 /科琴黑的圆盘的质量减去仅涂覆科琴黑的圆盘的质量以获得电极层的总质量。在一种测试电池单元类型的情况下,电极材料的总质量为0.0005g(减去仅涂覆科琴黑的圆盘质量的当量后),提供约0.000167g(总质量的33.3%)的总活性材料(SnO_2)质量。

[0215] 阴极1800的有效方面包括含碳层和含AM0层的层叠、在两层中使用科琴黑高表面积导电碳、含AM0的层中的33%的活性材料物、含AM0的层的厚度、使用PVDF作为粘合剂以及使用铜箔作为集电器。这些方面中的每一个可以可选地进行变化。

[0216] 例如,可以使用除科琴黑以外的碳。可以理解地,用作活性材料的AM0材料具有非常小的颗粒尺寸(例如1-100nm(例如2-5nm)的数量级),其具有窄的尺寸分布范围。尽管石墨可用作本公开的阴极的碳,但与市售的石墨以及一些其它导电碳相比,科琴黑具有更接近AM0颗粒尺寸的颗粒尺寸。科琴黑颗粒的尺寸可以是例如约30-300nm,具有比AM0颗粒更宽的分布。相反,石墨颗粒往往具有大得多的尺寸,例如大约 $100\mu\text{m}$ 。这种尺寸上的紧密相似

性可以允许科琴黑和AM0的混合物在局部尺度上具有更高的均匀性,并且允许碳颗粒和AM0颗粒之间更完全或更好的混合和接触。

[0217] 作为另一个示例,含碳材料层和含AM0的层的层数可以变化以形成电极。在上述示例中,电极包括一个含碳材料层和一个含AM0的层。可选地,可以包括附加的含碳材料层。可选地,可以包括附加的含AM0的层。有利地,含碳材料层可以直接放置在含AM0的层上,接着是另一含碳材料层,接着是另一含AM0的层等等。可以预期在电极中包括任何数量的层对的实施例,例如1-20层对。另外,如上所述,酸性物质可以任选地结合到电极和/或电极层中,并且可以与含碳材料、AM0和/或粘合剂混合。

[0218] 然而,在一些实施例中,在含AM0的电极中不使用不同的层,并且电极可包含AM0、含碳材料和一种或多种粘合剂(例如PVDF、PAA等)的单一混合结构,该单一混合结构具有与上述层状电极的整体结构相似的组成。例如,电极可包括分离的含碳层(0%AM0)和含AM0的层(例如33%AM0)以提供具有约21%AM0的总组合物。或者,电极可包括含有21%AM0与含碳材料(和粘合剂)的混合物的单一结构。可选地,单一混合电极结构可以可选地组装为多层,每层具有混合结构的共同组成。

[0219] 作为另一示例,活性材料的百分比可变化。例如,在上述多层电极中,含碳层不包含AM0,而含AM0的层包含约33%的AM0。当作为一个整体考虑时,这种层的组合物整体上总计约21%AM0(按重量计)。然而,取决于构造,含AM0的层和/或电极作为整体可包括1%至90%(按重量计)的AM0。在一些实施例中,高AM0比例可能是有利的,例如按重量计50%的AM0的量或更多。

[0220] 在其它实施例中,低AM0比例可能是有利的,例如按重量计35%的AM0的量或更少。与常规的想法相反,在电极中活性材料的量通常保持较高(例如按重量计80%或更高)以允许包含电极的电池单元的最大容量和比容量的情况下,本发明人已发现较低活性材料(AM0)负载有利地允许产生具有较高总容量和较高比容量的电池。不希望受任何理论约束,所公开的并入AM0材料的电池单元的高容量可通过AM0材料对锂原子的特定亲和性来实现。可由并入AM0材料的电极存储的特别大量的锂原子可导致需要额外的空间以容纳吸收的锂。通过包括较低比例的活性材料,可获得用于锂原子的额外空间。事实上,在整个电极或含电极的层中的AM0活性材料的比例低至15%或20%可以表现出比具有显著更多AM0活性材料负载的电极甚至更高的容量和比容量。此外,导电碳可以通过AM0材料的存在而被活化,并且可以在充电和/或放电期间为锂的吸收提供额外的活性位点。

[0221] 由于其对锂原子的令人难以置信的亲和性,在一些实施例中,AM0可添加到常规锂电池单元电极或锂离子电极。以这种方式,常规电极可以具有显著提高的锂化容量,同时几乎不改变或根本不改变电池单元的电化学。在一些示例中,可以将高达5%的量的AM0添加到常规锂电池单元电极或锂离子电极中。

[0222] 作为另一示例,可改变包含AM0的电极的层的厚度,例如以改进电极的性能或修改电极的其它性质,例如活性材料负载(即,AM0的重量百分比)。例如,电极的含碳层的厚度可以从0.5 μm 到50 μm ,从1.0 μm 到20 μm ,或者从1.5 μm 到10 μm 。作为其它示例,电极的含AM0层的厚度可从0.1 μm 至20 μm 、1 μm 至15 μm 或5 μm 至10 μm 。可选地,可以使用电极或电极厚度的这些范围之外的值,例如厚度高达5 μm 、10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 或50 μm 的电极。然而,本发明人已经发现,对于如上所述的一些实施例,不需要不同的含碳层和含AM0

的层,并且电极可以任选地包括单个或多个含AMO的层或结构。

[0223] 作为另一示例,可改变包括在电极中的粘合剂的量和类型以实现特定结果。在一些实施例中,电极或电极层中可包括大量粘合剂。例如,粘合剂可以按重量计以10%至50%存在于电极或电极层中,或以与含碳材料类似的量存在于电极或电极层中。本发明人已经发现,包含大量或相当量的粘合剂作为导电碳对于形成具有有利的结构和容量特性的高质量电极是有利的。在一些实施例中,导电碳自身可能难以形成压实结构,通过包括大量的粘合剂,可以提高形成有利的含碳和含AMO的层和/或电极的能力。

[0224] 作为另一示例,可使用各种集电器构造。如上所述,可以使用铜膜集电器。可以替代地使用其它金属,包括铝、不锈钢、黄铜、钛等。另外,可使用多个集电器,例如以含AMO的层和/或含碳层位于多个集电器之间的构造。应当理解,可以在阳极和阴极处使用不同的集电器。另外,集电器不需要包括膜,并且可以可选地构造为网格、栅格、针或具有任何合适的厚度或尺寸的其它结构。在一些实施例中,集电器还可用于温度控制,且可用作散热器或热载体以从电池单元的活性材料移除过量热能。

[0225] 构造纽扣电池型电池单元并通过重复放电-充电循环进行测试。如上所述,使用玻璃隔膜、1M LiPF_6 在体积为1:1:1的DEC/EC/DMC中的电解质和锂金属阳极组装含有 SnO_2 AMO的阴极。电池单元以C/10的速率从其组装开路电压3.19V放电至0.01V。然后将电池以C/10的速率从0.01V充电到1.5V。此后,以C/5的速率将电池单元重复地从1.5V放电至0.01V和从0.01V充电至1.5V。虽然这里的电压和充电速率仅仅是示例,但是应当理解,可以使用其他充电和放电速率,并且可以使用其他充电和放电电压。对电池单元进行至少111次充放电循环,并将放电容量(mAh/g SnO_2 AMO)制成表。下表2示出了每个循环的放电和充电容量。

[0226]

循环次数	放电容量(mAh/g)	充电容量(mAh/g)
1	10831.3	2662.62
2	2973.84	2421.68
3	2501.03	2222.64
4	2355.08	2174.04
5	2291.47	2139.19
6	2247.67	2111.76
7	2209.57	2087.83
8	2177.03	2065.89
9	2149.24	2047.6

[0227]

循环次数	放电容量(mAh/g)	充电容量(mAh/g)
10	2125.59	2030.36
11	2101.69	2013.46
12	2080.69	1997.5
13	2059.89	1981.24
14	2040.17	1966.72
15	2024.28	1953.37
16	2008.84	1942.08
17	1993.69	1929.4
18	1979.04	1917.43
19	1966.44	1908.6
20	1954.92	1898.9
21	1944.97	1891.23
22	1932.27	1880.72
23	1923.78	1874
24	1914.11	1866.1
25	1907.46	1860.21
26	1900.79	1855.01
27	1894.65	1850.32
28	1887.68	1844.6
29	1882.79	1840.91
30	1878.46	1837.21
31	1874.54	1835.35
32	1871.02	1831.98
33	1866.44	1827.26
34	1859.54	1822.82
35	1856.67	1821.53
36	1853.59	1819.6
37	1851.17	1816.69

[0228]

循环次数	放电容量(mAh/g)	充电容量(mAh/g)
38	1845.09	1812.14
39	1842.39	1810.32
40	1839.15	1807.1
41	1834.77	1803.97
42	1832.3	1802.13
43	1831.14	1801.41
44	1827.02	1797.32
45	1823.93	1795.17
46	1821.4	1793.15
47	1819.93	1792.26
48	1816.56	1788.62
49	1812.84	1785.92
50	1810.85	1783.93
51	1810.51	1783.87
52	1808.01	1781.22
53	1806.87	1780.98
54	1805.13	1779.63
55	1802.45	1777.16
56	1800.05	1775.29
57	1797.44	1773.06
58	1795.54	1771.9
59	1795.6	1771.34
60	1794.76	1770.37
61	1790.56	1767.23
62	1789.1	1765.94
63	1788.29	1765.07
64	1787.27	1764.56
65	1785.98	1762.92

[0229]

循环次数	放电容量(mAh/g)	充电容量(mAh/g)
66	1782.61	1760.38
67	1781.7	1758.88
68	1780.37	1757.5
69	1778.51	1756.19
70	1778.82	1756.4
71	1776.88	1754.59
72	1774.77	1753.22
73	1774.01	1752.07
74	1770.46	1749.82
75	1769.2	1748.57
76	1769.38	1748.77
77	1768.13	1747
78	1765.94	1745.88
79	1764.59	1744.82
80	1765.92	1746.01
81	1764.93	1745.57
82	1764.43	1744.88
83	1760.3	1741
84	1756.14	1737.34
85	1754.61	1736.06
86	1755.47	1736.32
87	1755.64	1736.73
88	1753.54	1735.07
89	1752.19	1734.21
90	1751.97	1733.89
91	1749.7	1731.48
92	1744.48	1726.11
93	1738.48	1721.23

循环次数	放电容量(mAh/g)	充电容量(mAh/g)
94	1741.88	1723.88
95	1738.25	1719.81
96	1740.77	1722.4
97	1742.32	1723.85
98	1742.52	1723.86
99	1743.26	1724.59
100	1743.17	1723.9
101	1740.72	1722.31
102	1739.06	1721.01
103	1738.7	1720.81
104	1738.64	1721.39
105	1738.72	1720.88
106	1736.25	1717.86
107	1733.64	1716.71
108	1730.86	1714.26
109	1728.66	1712.09
110	1725.84	1710.23
111	1726.15	1709.76

[0231] 表2:放电和充电容量

[0232] 图19提供显示观察到的充电容量(CC)和放电容量(DC) (mAh/g, SnO₂ AMO)的随电池单元循环变化的数据。如表2和图19所示,观察到10,831mAh/g的非常高的初始放电容量。该初始放电容量包括电池单元内的不可逆的锂化容量。可逆的脱锂容量开始于2662mAh/g,如表2所示。应当理解地,这种非常大的初始锂化容量在将电池单元配置为从组装状态开始初次使用的任何系统中都是可获得的。图20提供在如上构造的电池单元的循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0233] 还应当理解,初始放电从约3.2V的开路电压进行到约0.01V,而充电和放电的循环发生在0.01V和1.5V之间。可选地,充电和放电的循环可以在更高的上限发生,例如2.0V、2.5V、3.0V或3.2V。通过在较高的电压上限下循环,尽管仍低于组装时的开路电压,但以上被识别为不可逆的许多容量可被保持为可逆容量。

[0234] 这种独特的容量还提出了一种新颖的“混合”电池系统,其特征在于利用高的初始锂化容量的非常长的第一放电循环,随后在较低的脱锂容量下进行较短但可逆的循环。目前市面上没有这样的系统。

[0235] 根据为循环选择的电压范围,通过测试显示的容量大致转化为12,584Whr/kg

SnO₂的能量密度。这是可与汽油的能量密度(12,889Whr/kg)相比的能量密度,并且据发明人所知,这是迄今为止在任何电池材料中实现的最高能量密度。

[0236] 图21提供了如上构造的袋型电池单元的图像,其在103次循环后被拆卸。清晰和完整的隔膜表明没有发生锂镀,并且无法成为电池单元表现出过剩容量的来源。包含AM0 SnO₂的阴极(在铜集电器上呈现黑色)是完整的,保持与集电器的良好附着,并且没有遭受机械退化。这种例外的容量测量与科学文献的教导形成直接对比,科学文献断言,即使氧化物材料中高达约1000mAh/g的容量也会导致不可避免的体积变化和随后的电极机械击穿。相反,本文公开的实施例表现出高达该容量的10倍的容量,而没有表现出显著的体积变化和伴随的机械结构变化。

[0237] 同样,不希望受任何理论的约束,发明人相信所公开的具有锂金属阳极和包含AM0材料的具有令人难以置信的锂化容量的阴极的电池单元的结构允许这样的高容量,这部分地是由于阴极中低水平(例如按重量计在10%和30%之间)的活性材料(AM0)。低活性材料负载可提供足够的空间用于在放电期间吸收大量锂原子并储存在阴极中。约20-25%的最佳负载可代表临界点,其中较低的负载不能提供足够的活性材料或足够的活性位点用于反应和吸收锂原子,而较高的负载不能提供合适的体积用于吸收锂原子。

[0238] 本文描述的所公开的基于AM0的电化学电池单元的比能量密度是新颖的并且被科学文献教导为不可能的。这样的结果在本文是可能的,因为它们通过本领域技术人员当前教导或理解的机制之外的新机制进行,使得甚至可以实现比本文公开的更高的那些容量。这种新的可用的能量密度会不可避免地导致另外的电极和电池,这可体现为诸如独特的形状和尺寸、新的电解质系统、隔膜和集电器等。所公开和要求保护的电极、电池单元和电池不应被视为限于目前可在开放市场中获得或在本文或文献中公开的辅助部件。相反,应当理解,所公开和要求保护的电极、电池单元和电池可以采用任何合适的形状、尺寸或构造,结合任何合适的电解质、集电器或隔膜,并且采用任何合适的放电和/或充电分布。

[0239] 通过参考以下非限制性实施例可以进一步理解本发明,所述非限制性实施例描述了用于电化学电池单元的电极的形成,所述电化学电池单元包括包含金属氧化物(即,AM0)的第一电极和包含金属锂的第二电极。第一电极被构造成包括按重量计80%的金属氧化物,这与电池工业中用于形成电化学电池单元的常规实践一致。如上所述,通过将第一电极中的金属氧化物的量按重量计减少到小于80%,例如5-15%、20-35%或55-70%,可以显著提高这种电化学电池单元的容量。以下示例是可通过构造具有较小金属氧化物重量百分比的电化学电池单元来优化的化学反应示例。

[0240] 实施例1:乙酸盐/氯化物官能化的氧化锡AM0

[0241] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡(Sn(CH₃COO)₂)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入盐酸(HCl)酸化。所得的AM0纳米材料是软的灰色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图22描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0242] 实施例2:乙酸盐/硫酸官能化的氧化锡AM0

[0243] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡(Sn(CH₃COO)₂)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硫酸(H₂SO₄)酸化。所得的AM0纳米材料是灰色的薄片状材料,并形

成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图23描绘了AM0纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0244] 实施例3: 乙酸盐/硝酸官能化的氧化锡AM0

[0245] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硝酸(HNO_3)酸化。所得的AM0纳米材料是灰色的薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图24描绘了AM0纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0246] 实施例4: 乙酸盐/磷酸官能化的氧化锡AM0

[0247] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入磷酸(H_3PO_4)酸化。所得的AM0纳米材料是棕色的软的薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图25描绘了AM0纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0248] 实施例5: 乙酸盐/柠檬酸官能化的氧化锡AM0

[0249] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)酸化。所得的AM0纳米材料是棕色的薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图26描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0250] 实施例6: 乙酸盐/柠檬酸官能化的氧化锡AM0

[0251] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)酸化。所得的AM0纳米材料是褐色的薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图27描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0252] 实施例7: 掺杂氧化铁并通过乙酸盐/氯化物官能化的氧化锡AM0

[0253] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在具有少量乙酸铁的乙醇/水溶液中。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的AM0纳米材料是柔软且薄片状的乳灰色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图28描绘了AM0纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0254] 实施例8: 掺杂氧化铁并通过乙酸盐/硫酸官能化的氧化锡AM0

[0255] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡AM0。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在具有少量乙酸铁的乙醇/水溶液中。通过加入硫酸(H_2SO_4)将溶液酸化。所得的AM0纳米材料是浅褐色的、软的、薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图29描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0256] 实施例9:掺杂氧化铁并通过乙酸盐/硝酸盐官能化的氧化锡AMO

[0257] 采用单釜水热合成法合成了两种掺杂的氧化锡AMO样品。简单地说,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在具有少量乙酸铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)的乙醇/水溶液中。通过加入硝酸(HNO_3)使该溶液酸化。所得的AMO纳米材料是软的白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图30描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0258] 实施例10:掺杂氧化铁并通过乙酸盐/草酸官能化的氧化锡AMO

[0259] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡AMO。简单地说,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在具有少量乙酸铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)的乙醇/水溶液中。通过加入草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)将溶液酸化。所得的AMO纳米材料是软的白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图31描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0260] 实施例11:掺杂氧化铁并通过乙酸盐/磷酸官能化的氧化锡AMO

[0261] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡AMO。简单地说,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在具有少量乙酸铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)的乙醇/水溶液中。通过加入磷酸(H_3SO_4)将溶液酸化。所得的AMO纳米材料是白色薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图32描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0262] 实施例12:掺杂氧化铁并用乙酸盐/柠檬酸官能化的氧化锡

[0263] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡。简单地说,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在具有少量乙酸铁($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)的乙醇/水溶液中。通过加入柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)将溶液酸化。所得材料不形成颗粒,而是黄色玻璃质硬质材料,其形成为电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图33描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0264] 实施例13:乙酸盐/溴化物官能化的氧化锡AMO

[0265] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AMO。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入氢溴酸(HBr)酸化。所得的AMO纳米材料是灰色的软的粉末状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图34描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0266] 实施例14:乙酸盐/硼酸官能化的氧化锡AMO

[0267] 采用单釜水热合成法合成了氧化锡AMO。简言之,将乙酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硼酸(H_3BO_3)酸化。所得的AMO纳米材料是灰色的薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图35描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0268] 实施例15:掺杂氧化锰并用硫酸/氯化物官能化的氧化锡AMO

[0269] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡AMO。简言之,将硫酸锡(SnSO_4)溶解在具有少量氯化锰(MnCl_2)的乙醇/水溶液中。通过加入硫酸(H_2SO_4)将溶液酸化。所得的AMO纳米材料是非常软的棕褐色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图36描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0270] 实施例16:掺杂氧化锰并由氯化物官能化的氧化锡AMO

[0271] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化锡AMO。简言之,将氯化锡(SnCl_2)溶解在具有少量氯化锰(MnCl_2)的乙醇/水溶液中。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的AMO纳米材料是软的灰褐色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图37描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0272] 实施例17:掺杂氧化铁和氧化铝并用氯化物官能化的氧化锡AMO

[0273] 采用单釜水热合成法合成了两种掺杂的氧化锡AMO样品。简言之,将氯化锡(SnCl_2)溶解在具有少量氯化铁(FeCl_3)和氯化铝(AlCl_3)的乙醇/水溶液中。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的用于第一样品的AMO纳米材料是浅褐色的薄片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图38描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。所得的用于第二样品的AMO纳米材料是浅灰色的薄片状材料。

[0274] 实施例18:掺杂氧化锡并用氯化物官能化的氧化铁AMO

[0275] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化铁AMO。简言之,将氯化铁(FeCl_3)溶解在具有少量氯化锡(SnCl_2)的乙醇/水溶液中。铁与锡的比例为95:5。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的AMO纳米材料是软的红色材料并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图39描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0276] 实施例19:掺杂氧化锡并用氯化物官能化的氧化铁AMO

[0277] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的氧化铁AMO。简言之,将氯化铁(FeCl_3)溶解在具有少量氯化锡(SnCl_2)的乙醇/水溶液中。铁与锡的比例为95:5。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的AMO纳米材料是黑色玻璃状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图40描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0278] 实施例20:用硝酸官能化的氧化铁AMO

[0279] 采用单釜水热合成法合成了氧化铁AMO。简言之,将硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硝酸(HNO_3)酸化。所得的AMO纳米材料是黑色玻璃状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图41描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0280] 实施例21:用氯化物官能化的氧化铋AMO

[0281] 采用单釜水热合成法合成了氧化铋AMO。简言之,将氯化铋(BiCl_3)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入盐酸(HCl)酸化。所得的AMO纳米材料是软的白色材料,并形成电极。将

电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图42描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0282] 实施例22:用硫酸官能化的氧化锆AMO

[0283] 采用单釜水热合成法合成了氧化锆AMO。简言之,将硫酸锆($Zr(SO_4)_2$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硫酸(H_2SO_4)酸化。所得的AMO纳米材料是薄片状的白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图43描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0284] 实施例23:用硫酸官能化的氧化钛AMO

[0285] 采用单釜水热合成法合成了氧化钛AMO。简言之,将硫酸氧钛($TiOSO_4$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硫酸(H_2SO_4)酸化。所得的AMO纳米材料是白色片状材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图44描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0286] 实施例24:用硫酸官能化的氧化锑AMO

[0287] 采用单釜水热合成法合成了氧化锑AMO。简言之,将硫酸锑($Sb_2(SO_4)_3$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硫酸(H_2SO_4)酸化。所得的AMO纳米材料是非常软的白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图45描绘了所测量的容量相对于循环次数的曲线图,以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0288] 实施例25:用氯化物官能化的氧化铟AMO

[0289] 采用单釜水热合成法合成了氧化铟AMO。简言之,将氯化铟($InCl_3$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入盐酸(HCl)酸化。所得的AMO纳米材料是白色材料并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图46描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0290] 实施例26:用硫酸官能化的氧化铟AMO

[0291] 采用单釜水热合成法合成了氧化铟AMO。简言之,将硫酸铟($In_2(SO_4)_3$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入硫酸(H_2SO_4)酸化。所得的AMO纳米材料是白色材料并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图47描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0292] 实施例27:用溴化物官能化的氧化铟AMO

[0293] 采用单釜水热合成法合成了氧化铟AMO。简言之,将溴化铟($InBr_3$)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入氢溴酸(HBr)酸化。所得的AMO纳米材料是蓝白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图48描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0294] 实施例28:用氯化物官能化的氧化铟AMO

[0295] 采用单釜水热合成法合成了氧化铟AMO。简言之,将氯化铟(InCl_3)溶解在乙醇/水溶液中,并通过加入盐酸(HCl)酸化。所得的AMO纳米材料是灰色的,具有黄色环,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图49描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0296] 实施例29:掺杂氧化锡并用氯化物/乙酸盐官能化的混合的氧化锂和氧化铁AMO

[0297] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的混合的氧化锂和氧化铁AMO。简言之,将乙酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$)和氯化铁(FeCl_3)溶解在具有少量氯化锡(SnCl_2)的乙醇/水溶液中。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。在合成过程中,在烧瓶上形成带有绿色环的棕褐色、粉红色。然而,最终的AMO纳米材料是灰色的并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图50描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0298] 实施例30:掺杂氧化锡并用氯化物/乙酸盐官能化的混合的氧化锂和氧化铁AMO

[0299] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的混合的氧化锂和氧化铁AMO。简言之,将乙酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$)和氯化铁(FeCl_3)溶解在具有少量氯化锡(SnCl_2)的乙醇/水溶液中。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的AMO纳米材料是金白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图51描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0300] 实施例31:掺杂氧化锡并用氯化物/乙酸盐官能化的混合的氧化锂和氧化铁AMO

[0301] 采用单釜水热合成法合成了掺杂的混合的氧化锂和氧化铁AMO。简言之,将乙酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$)和氯化铁(FeCl_3)溶解在具有少量氯化锡(SnCl_2)的乙醇/水溶液中。通过加入盐酸(HCl)使该溶液酸化。所得的AMO纳米材料是淡乳白色材料,并形成电极。将电极相对于锂金属组装在电池单元中,并通过放电至零伏,然后充电至1.5伏进行循环。图52描绘了AMO纳米材料的电子显微图像、所测量的容量相对于循环次数的曲线图、以及循环期间电压随时间变化的曲线图。

[0302] 现在参考图53A、图53B和图53C,示出了根据本公开的方面的阴极1700、1700A和1700B的立体图。图53A-53C不是按比例绘制的。阴极1700包含33.3%的AMO形式的 SnO_2 。根据上述公开的方法制备AMO。为了形成碳层1704,使用NMP溶剂制备科琴黑(KB)EC-300J(SA:~800 m^2/g)的浆料并涂覆在厚度为10 μm 的铜箔1702上。浆料组合物为按重量计的80%KB和20%PVDF。在100 $^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥涂覆带。

[0303] 为了形成碳/ SnO_2 层1706,将 SnO_2 (AMO)、科琴黑和PVDF(按重量计各为33.3%)混合在一起,并通过添加NMP溶剂制备浆料,并涂覆在涂覆KB的铜箔(1702,1704)的一部分上。含 SnO_2 的层可以被称为“活性材料”层。将所得涂覆带在真空烘箱中在100 $^\circ\text{C}$ 下干燥(过夜),并在室温下压延。涂覆带的厚度使用测微计在涂覆 SnO_2 和仅涂覆KB的区域测量。KB层1704的厚度为大约8 μm ;电极层1706的厚度为大约2 μm 。箔层1702为约10 μm ,阴极1700的总厚度为约18 μm 。

[0304] 将压延带在仅涂覆KB和涂覆 SnO_2 的区域冲压成圆盘。用 SnO_2 圆盘的重量减去KB圆

盘的重量以获得电极材料的总质量。在一种测试电池单元类型的情况下,电极材料的总质量为0.0005g(减去KB圆盘重量后),活性材料含量为0.000167g(总质量的33.3%)。

[0305] 注意,在所示实施例中,阴极1700的元件包括(1)使用碳底涂层的分层,(2)在底涂层和外涂层中使用KB高表面积碳,(3)33%活性材料外涂层,和(4)薄(<10nm)外涂层。可以使用KB之外的纳米颗粒尺寸的炭黑或它们的等同物。作为非限制性示例,Super P已示出为替代方案,尽管其对于某些应用可能较不优选。另外,也可以使用原始颗粒尺寸在30~50nm的范围内的导电性炭黑。据信,原始颗粒尺寸小于1 μ m的任意纳米颗粒尺寸的炭黑都是合适的。可使用PVDF以外的粘合剂。阴极可以构造成一层或多层。示出了用于阴极1700A和1700B的层的替代布置。

[0306] 混合层中活性材料的百分比优选为33%。然而,应当理解,混合层中活性材料的百分比可以大于或小于33%。例如,混合层中活性材料的范围可以在10%和80%之间。优选的范围可以在20%和50%之间。最优选的范围可以在25%和35%之间。在一些实施例中,分层构造成阳极、阴极、或阳极和阴极。可以将分层的阴极系统与锂阳极(包括金属锂以及包含锂的组合)组合。

[0307] 分层结构的一层或多层的厚度可以大于或小于2 μ m。可以使用各种集电器以便优化电池单元构造。优选的分层构造可包括至少一个碳层和至少一个活性材料层和/或混合层。在优选的布置中,包括至少一个碳层和低负载活性材料或混合层。碳层(KB)可用于活性材料层或混合层之下、活性材料层或混合层之间、活性材料层或混合层之上、或任意组合。

[0308] 参考图54,其为具有使用层状构造构造的活性材料的电池单元的三个示例与具有使用非层状混合构造构造的相同活性材料的电池单元的性能测试的比较图。非层状测试电池单元包括活性材料与碳材料(KB)混合的混合构造。应当理解,所呈现的性能测试是每个示例的首次放电测试。然而,循环多次也观察到容量增加。(参见图54-59)

[0309] 已经发现,上述分层电极构造(而不仅仅是AMO材料)整体改进了电池活性材料的性能。图54示出了根据所公开的方法使用两个尺寸范围的AMO氧化锡、非AMO氧化锡和AMO氧化铁制造的纽扣电池单元的改进的性能。与非分层构造形式相比,使用分层构造形式的容量平均增加314%。这被认为是锂在(层)界面处的额外存储的结果,而不仅仅是导电效应的结果。然而,尽管如此,分层构造导致比非分层构造更好的导电接触。迄今为止测试的每种电极材料在分层构造中被认为可以比在非分层或混合构造中表现更好。

[0310] 在一些实施例中,可利用喷枪(spray gun)或气刷(airbrush)来实现用于电池电极的分层构造技术。混合层和/或碳层都可以利用喷枪或气刷施加。在多层构造的情况下,喷枪或气刷方法可用于所有层或仅一些层。喷枪或气刷方法也可用于与喷枪构造的电极一起、在喷枪构造的电极旁边或在喷枪构造的电极之上输送电解质。

[0311] 为了本公开的目的,喷枪或气刷被认为是用于将物质的离散液滴输送到表面上以形成层(例如,碳或活性层)的机构或装置。离散液滴可以是小的,但是该技术将被认为不同于化学气相沉积技术,因为与从气态形式冷凝相反,层以液滴的形式到达并聚集在表面上。在本实施例中,喷枪/气刷方法不需要在洁净室或仔细控制的气体环境中操作。驱使液滴的物理机制可以基于空气或气流或机械致动(例如,压电喷枪或超声波喷枪)。在一些实施例中,材料液滴的分散可以通过印刷型技术实现,该印刷型技术使用软件控制的机械致动器来控制层的精确布置、流速和厚度。应当理解,在利用喷涂构造方法时,可在单次加工中施

加单层,或者在层被认为完成之前通过多次加工形成单层直到开始下一相邻层(例如碳或活性层)。

[0312] 在一个实施例中,根据本发明的悬浮液(例如胶体悬浮液)利用气体压力通过喷嘴雾化并输送。悬浮液可以具有0.001-20%的固体含量。固体可以悬浮在各种用作载液的液体中,包括但不限于水和乙醇。固体可以是活性材料,例如纳米颗粒金属氧化物,其可以单独递送或与导电碳、粘合剂和其它添加剂组合递送。在一些实施例中,将悬浮液制备为其中具有2-33%活性材料的浆液。喷涂悬浮液中的总固体可以在 $0.01-10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0313] 用于雾化或喷涂的喷嘴可以具有各种几何形状,并且在不同压力下可以具有不同尺寸的开口和流速。喷嘴输送系统可经由计算机(例如,用打印机)控制。喷涂的液滴尺寸可以在约1nm至约100 μm 的范围内。驱使气体可以是正常的大气或环境空气(可选地被过滤),或者可以是一些其它气体或气体混合物。

[0314] 使用喷涂构造技术,可以以一个喷涂层或多个喷涂层构造电极。电极可由至少一个喷涂层和通过其它方式构造的附加层构成。喷涂层厚度可小于10 μm ,孔隙率为50%或更高。孔隙率可基于喷嘴操作而可控或可调节,且可对完成的电极的性能产生影响。基于喷嘴操作,厚度也可以是可控的或可调节的,并且可以影响完成的电极的性能。在一些实施例中,喷涂层的总厚度可以在6-22 μm 的范围内。

[0315] 气刷/喷枪技术不依赖于基底的几何形状,因为混合层和碳材料可施加于多种表面,包括但不限于铜带、铝带、碳布和金属化膜(包括但不限于金属化铜膜和金属化铝膜)。在一些实施例中,将碳层和活性层施加到导电聚合物层作为电极的基体。导电聚合物层可包括但不限于聚乙炔、聚吡咯和聚丙烯腈。

[0316] 在一些实施例中,将碳层用气刷或喷枪施加到导电聚合物膜上,随后施加混合层或活性层。可以施加另一碳层和后续的活性层,直到获得所需数量的层。可使用根据本公开的电解质或其它电解质来构造完整的电池单元。在另一实施例中,活性层可以直接施加在导电聚合物或金属化膜上。

[0317] 测试了一种纽扣型电池,该纽扣型电池使用如上所述(非气刷构造)的构造阴极1700的 AMO SnO_2 活性材料,使用玻璃隔膜、1:1:1的DEC/EC/DMC作为电解质和由锂组成的阳极。可以使用其它类型的隔膜和电解质。电池单元以C/10的速率从其3.19V的开路电压循环到0.01V然后高达1.5V,然后以C/5的速率在1.5V和0.01V之间向前循环。可以使用大于和小于这些电压范围的其它电压范围。可以使用大于和小于这些速率的其它速率。下表2显示了111次循环的充电容量和放电容量(mAh/g AMO SnO_2)。

[0318] 测试了一种纽扣型电池,该纽扣型电池使用在上述气刷构造方法中递送的 AMO SnO_2 活性材料、玻璃隔膜、1:1:1DEC/EC/DMC作为电解质和由锂组成的阳极。图59示出了它的循环性能。

[0319] 关于参考合并和变更的声明

[0320] 贯穿本申请的所有参考文献,例如包括已发布或已授予的专利或等同物的专利文献、专利申请出版物和非专利文献文献或其它源材料,在此全部引入作为参考,如同单独引入作为参考。

[0321] 说明书中提到的所有专利和出版物都表明了本发明所属领域的技术人员的技术水平。本文引用的参考文献通过引用整体并入本文,以在一些情况下指示截至其提交日期

的现有技术状态,并且意图是,如果需要,可以在本文中使用该信息,以排除(例如,否认)现有技术中的特定实施例。例如,当要求保护化合物时,应当理解,现有技术中已知的化合物,包括本文公开的参考文献(特别是参考专利文献)中公开的某些化合物,不打算包括在权利要求中。

[0322] 当本文公开了一组取代基时,应当理解,那些组的所有单独成员以及可以使用取代基形成的所有亚组和类是分别公开的。当本文使用马库什群组或其它群组时,群组的所有个别成员以及群组的所有可能组合和子组合个别地包含于本发明中。如本文所使用的,“和/或”是指列表中由“和/或”分隔的项中的一个、全部或任意组合被包括在列表中;例如,“1、2和/或3”等同于“1”或“2”或“3”或“1和2”或“1和3”或“2和3”或“1、2和3”。

[0323] 除非另有说明,否则所描述或举例说明的每种配方或组分组合均可用于实施本发明。材料的特定名称旨在是示例性的,因为已知本领域普通技术人员可以不同地命名相同的材料。本领域普通技术人员将认识到,可以在本发明的实践中采用除了具体举例说明的那些以外的方法、装置元件、起始材料和合成方法,而不需要过分的实验。任何这样的方法、装置元件、原料和合成方法的所有本领域已知的功能等同物都包括在本发明中。每当在说明书中给出范围(例如,温度范围、时间范围或组成范围)时,所有中间范围和子范围以及包括在给出的范围中的所有个别值都旨在包括在本公开中。

[0324] 如本文所使用的,“包括”与“包括”、“包含”或“特征在于”同义,并且是包含的或开放的,并且不排除附加的、未列举的元件或方法步骤。如本文所用,“由”排除权利要求要素中未规定的任何要素、步骤或成分。如本文所用,“基本上由”不排除实质上不影响权利要求的基本和新颖特征的材料或步骤。本文中对术语“包括”的任何叙述,特别是在组合物的组分的描述中或在装置的元件的描述中,应理解为包括基本上由所叙述的组分或元件组成并由所叙述的组分或元件组成的那些组合物和方法。可在不存在本文未具体公开的任何元件或限制的情况下适当地实践本文所述的本发明。

[0325] 已经采用的术语和表达被用作描述的术语而不是限制的术语,并且使用这样的术语和表达并不意图排除示出和描述的特征或其部分的任何等同物,但是应当认识到,在所要求保护的本发明的范围内,各种修改是可能的。因此,应当理解,虽然已经通过优选实施例和可选特征具体公开了本发明,但是本领域技术人员可以对这里公开的概念的修改和变化进行重新分类,并且这样的修改和变化被认为是在根据权利要求所限定的本发明的范围内。

[0326] ****

[0327] 因此,本发明很好地适于实现这些目的并实现上述目的和优点以及其中固有的目的和优点。虽然为了本公开的目的描述了当前优选的实施例,但是许多改变和修改对于本领域技术人员将是显而易见的。这样的改变和修改包含在由所附权利要求限定的本发明的精神内。

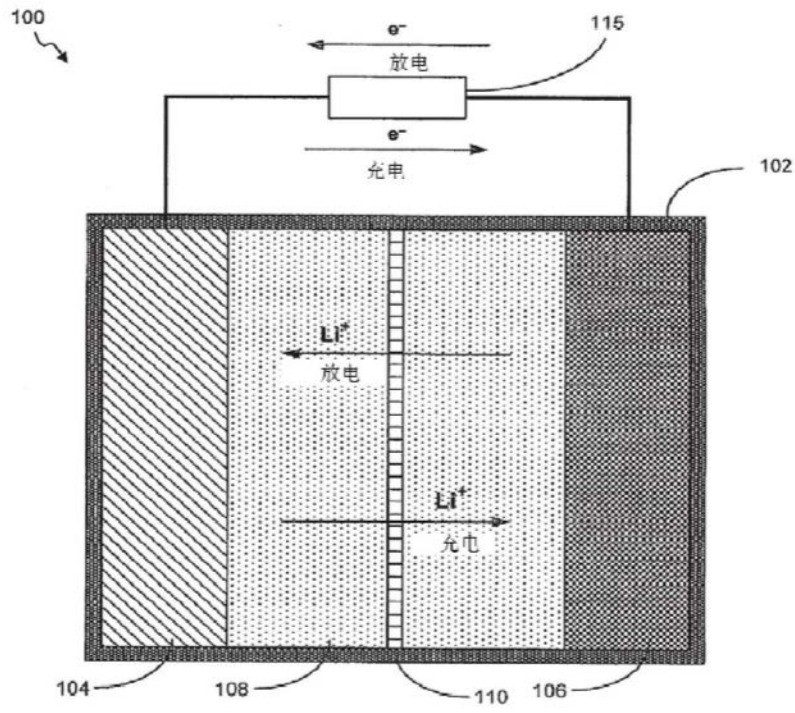


图1

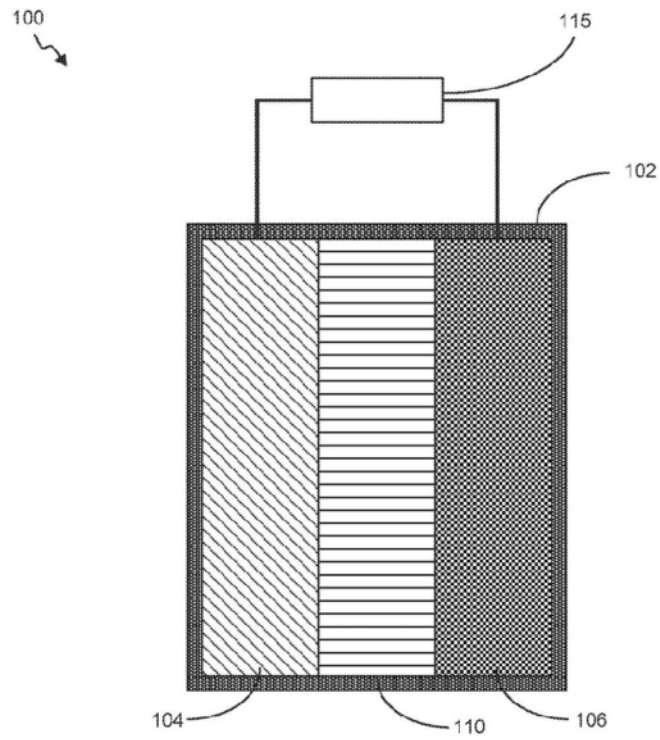


图2

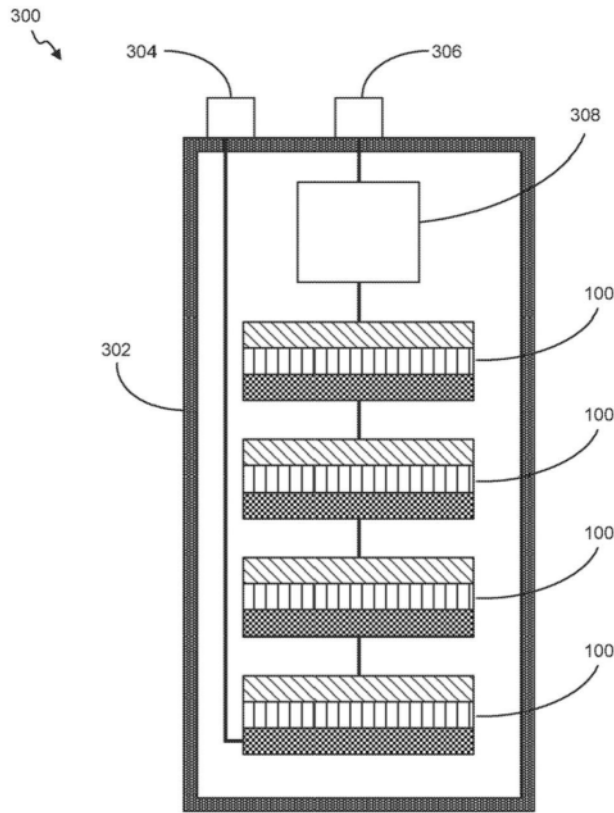


图3

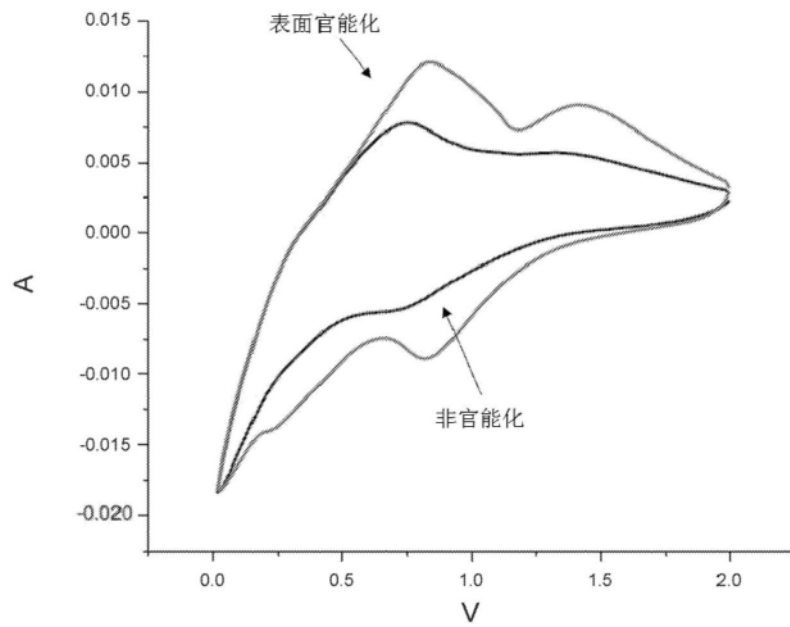


图4

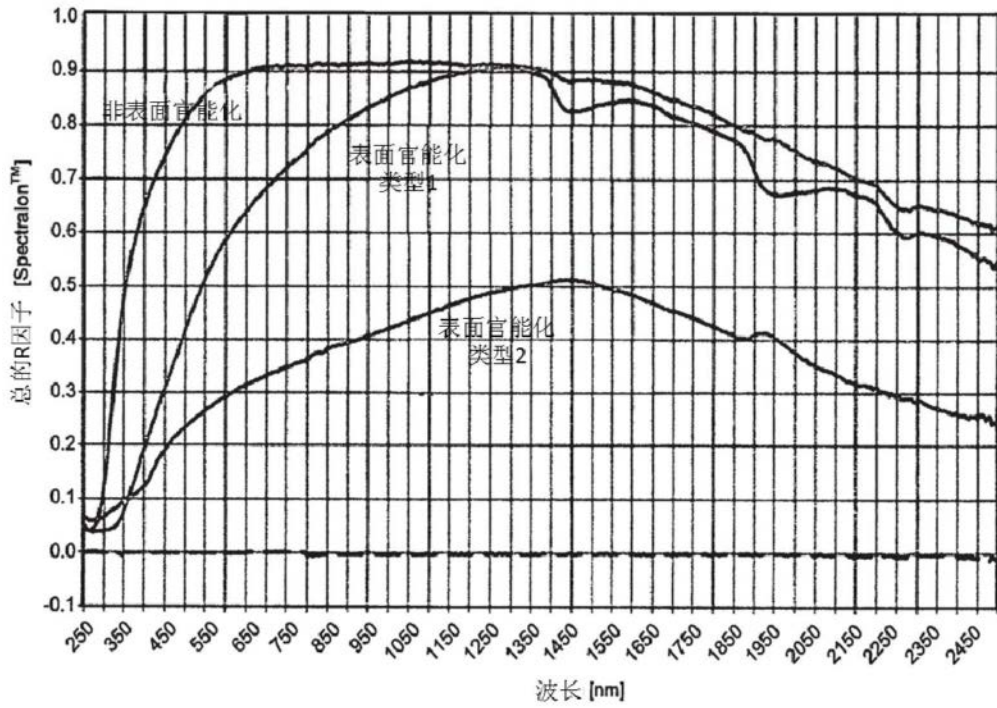


图5

用于合成的试剂	O	S	Cl	金属	pH
金属氯化物和HCl	58.6	-	2.3	27.9	2.0
金属硫化物和H ₂ SO ₄	58.3	2.0	-	26.2	1.2

图6

用于合成的试剂	O	P	O-C=O	金属
金属乙酸盐和磷酸	59.6	3.0	0.4	27.3

图10

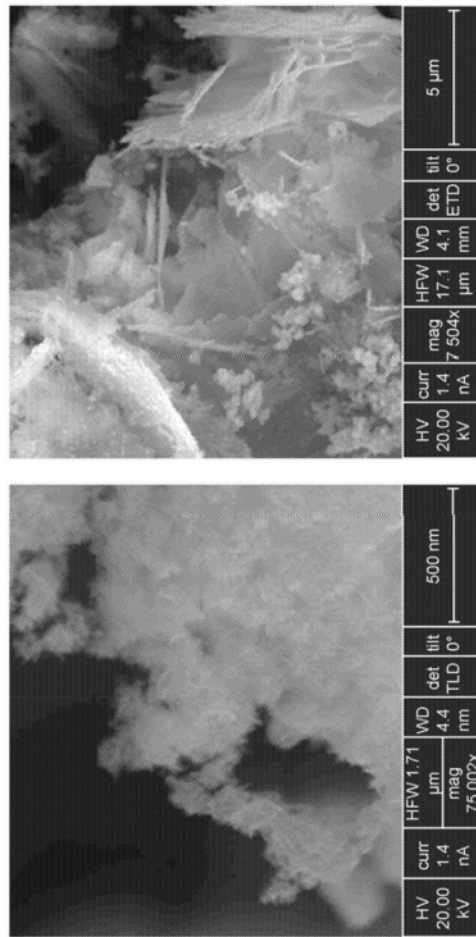


图7

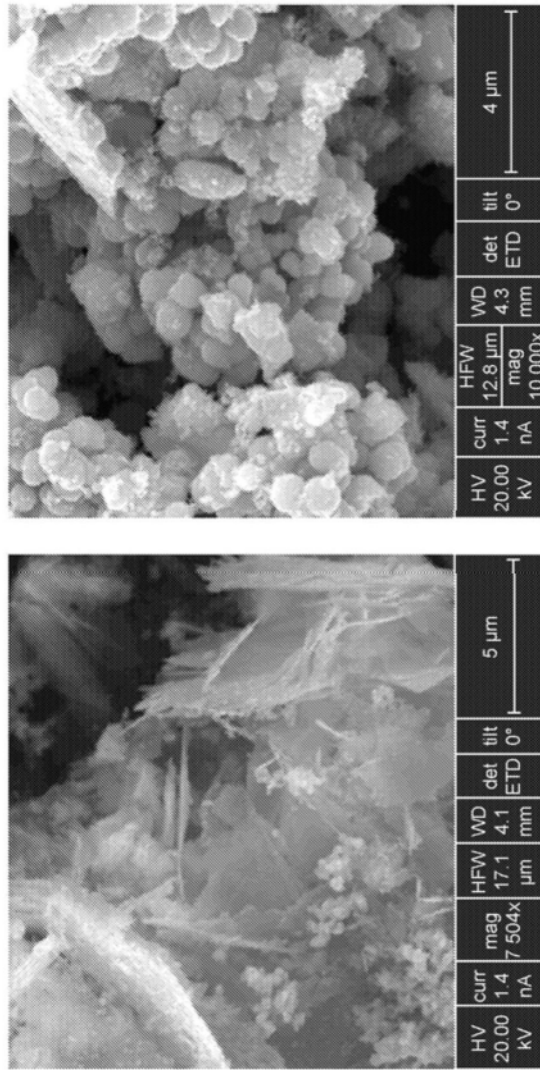


图8

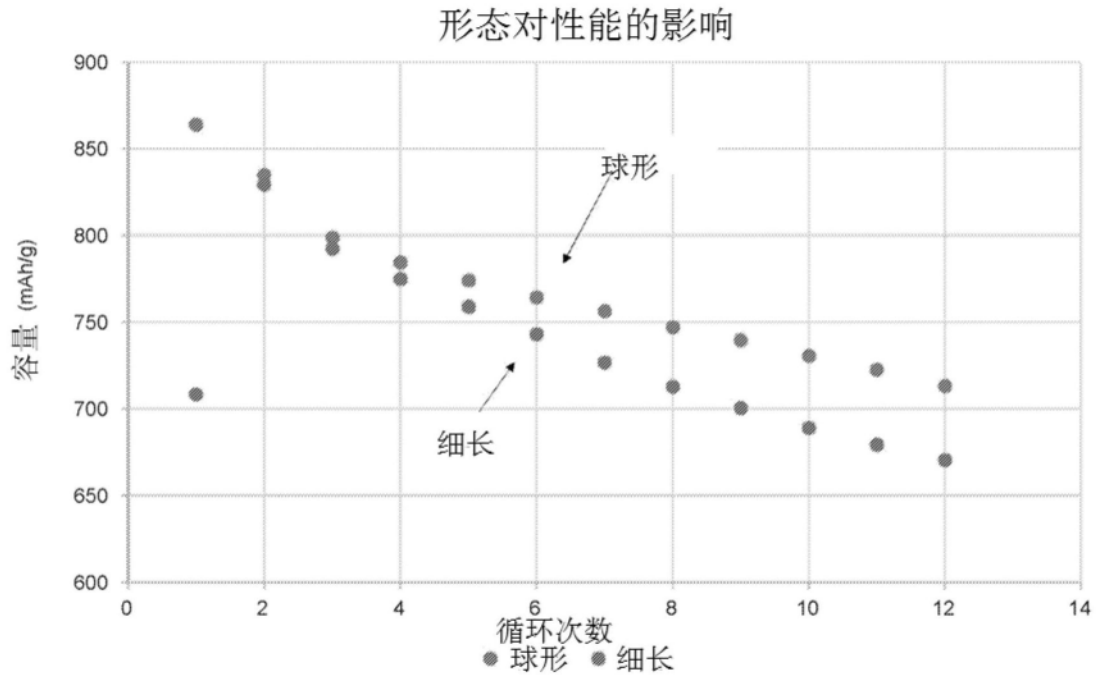


图9

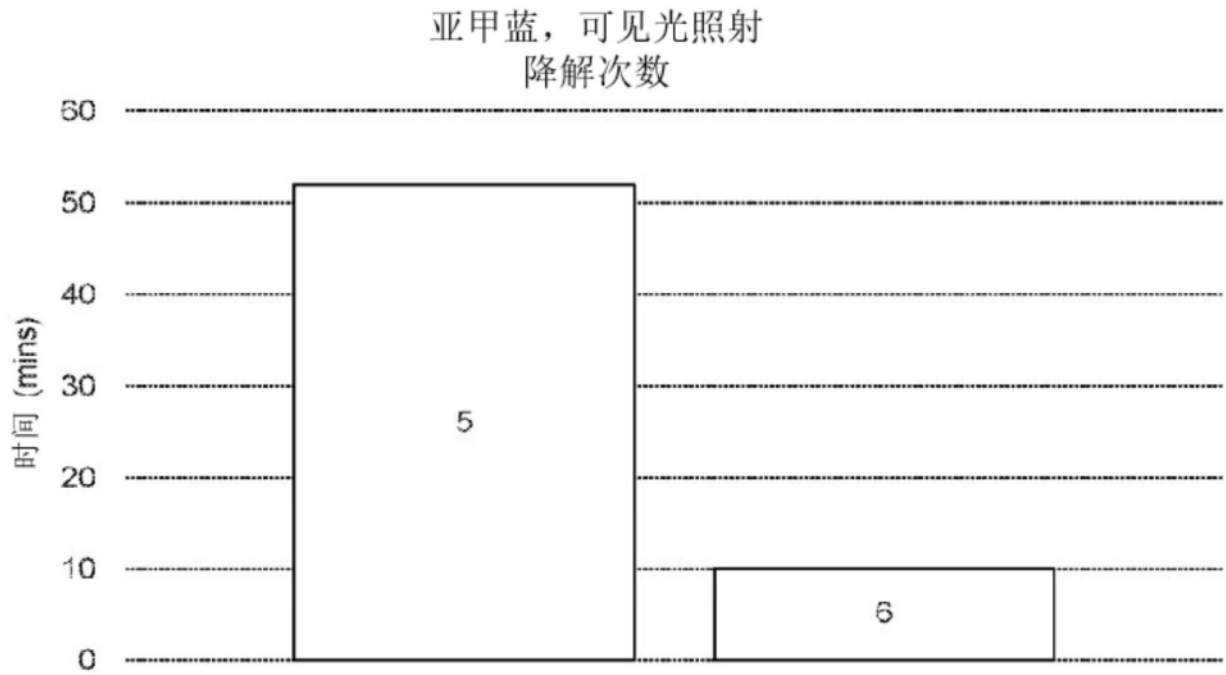


图11A

亚甲蓝, 紫外光照射
降解次数

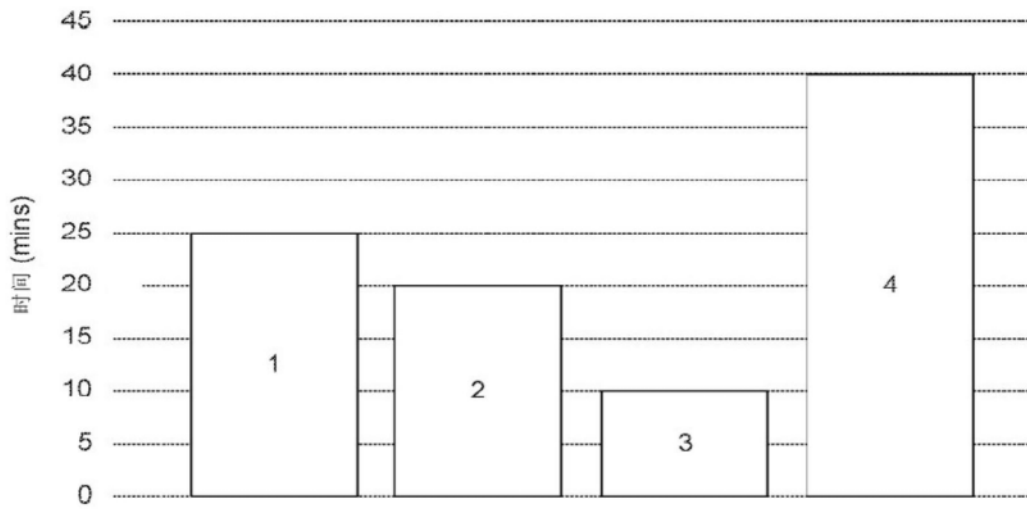


图11B

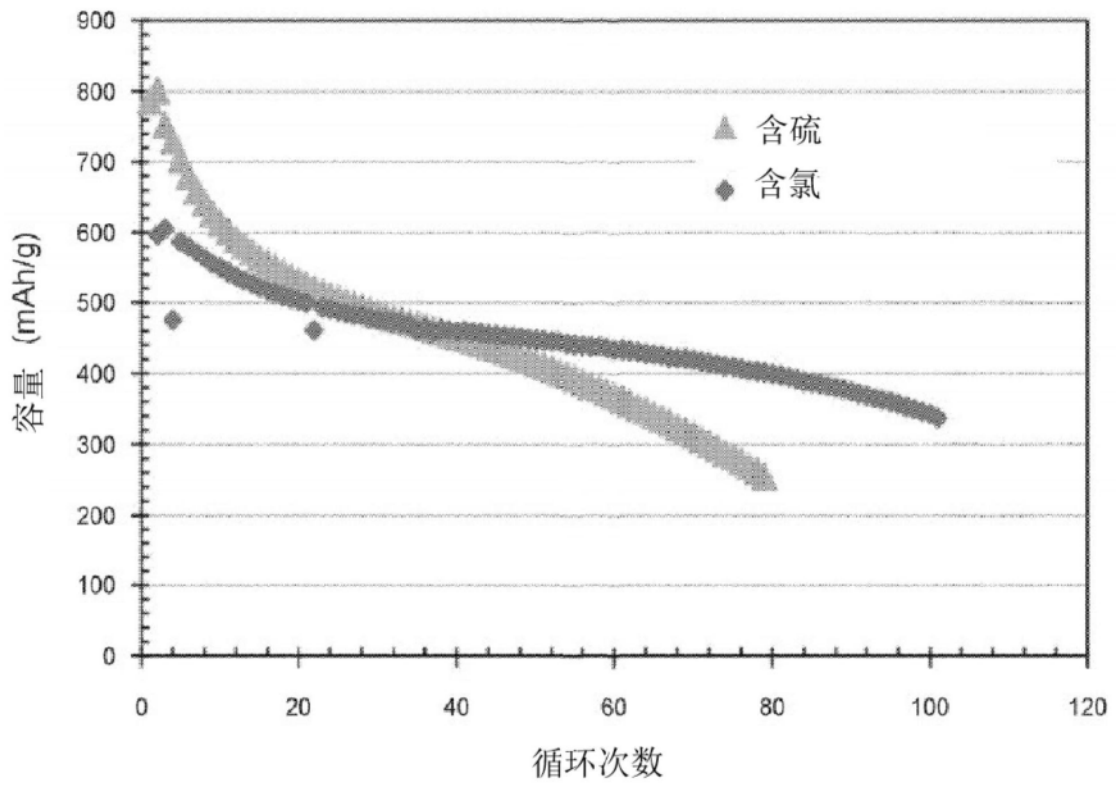


图12

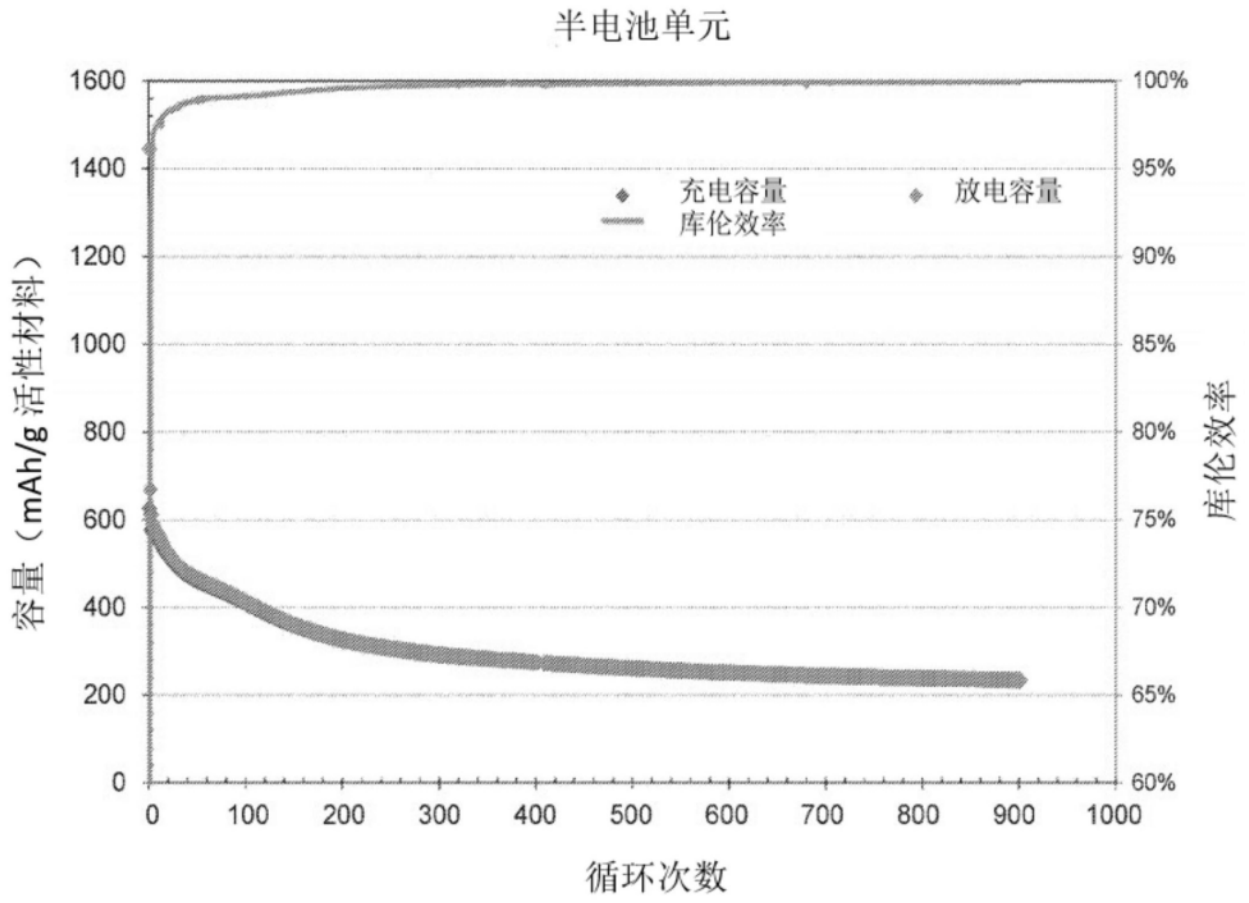


图13

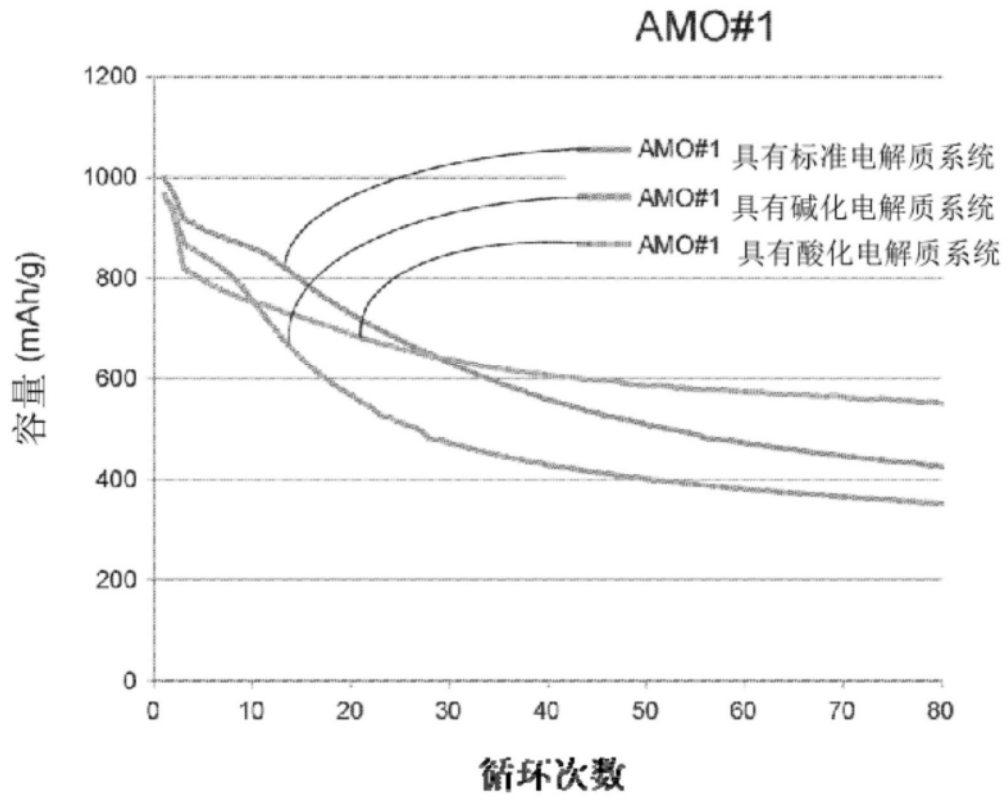


图14

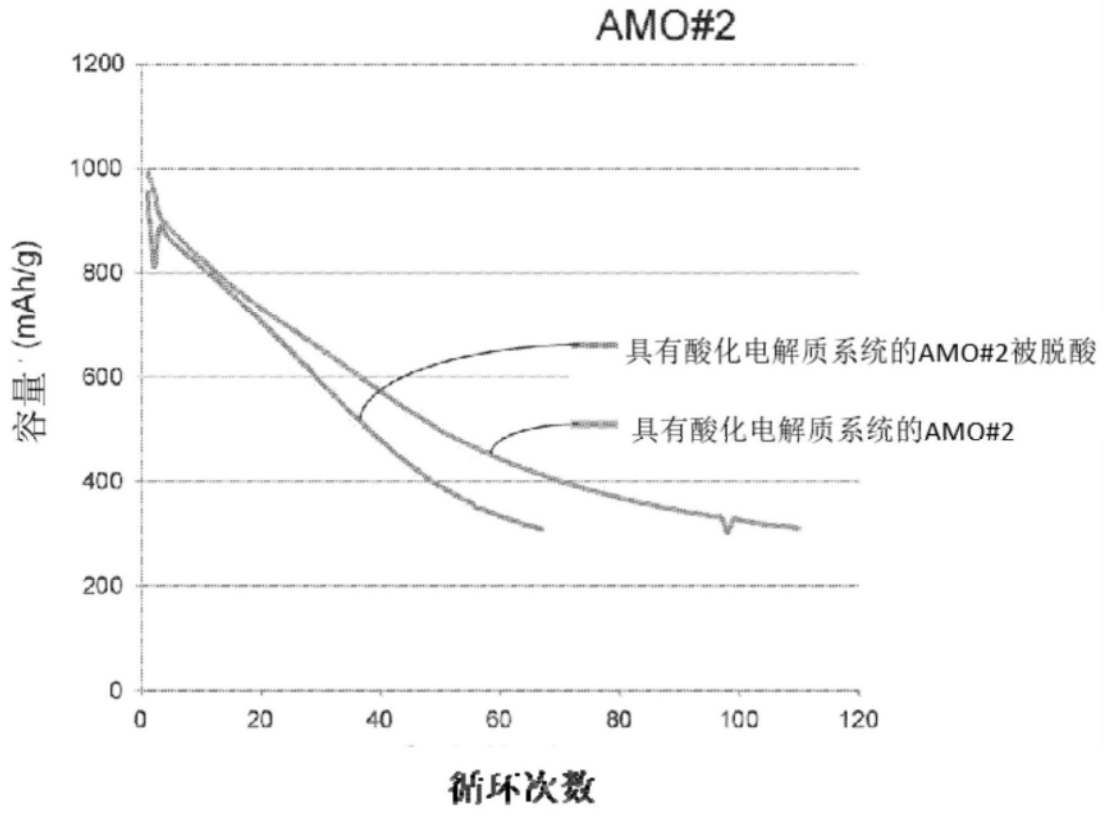


图15

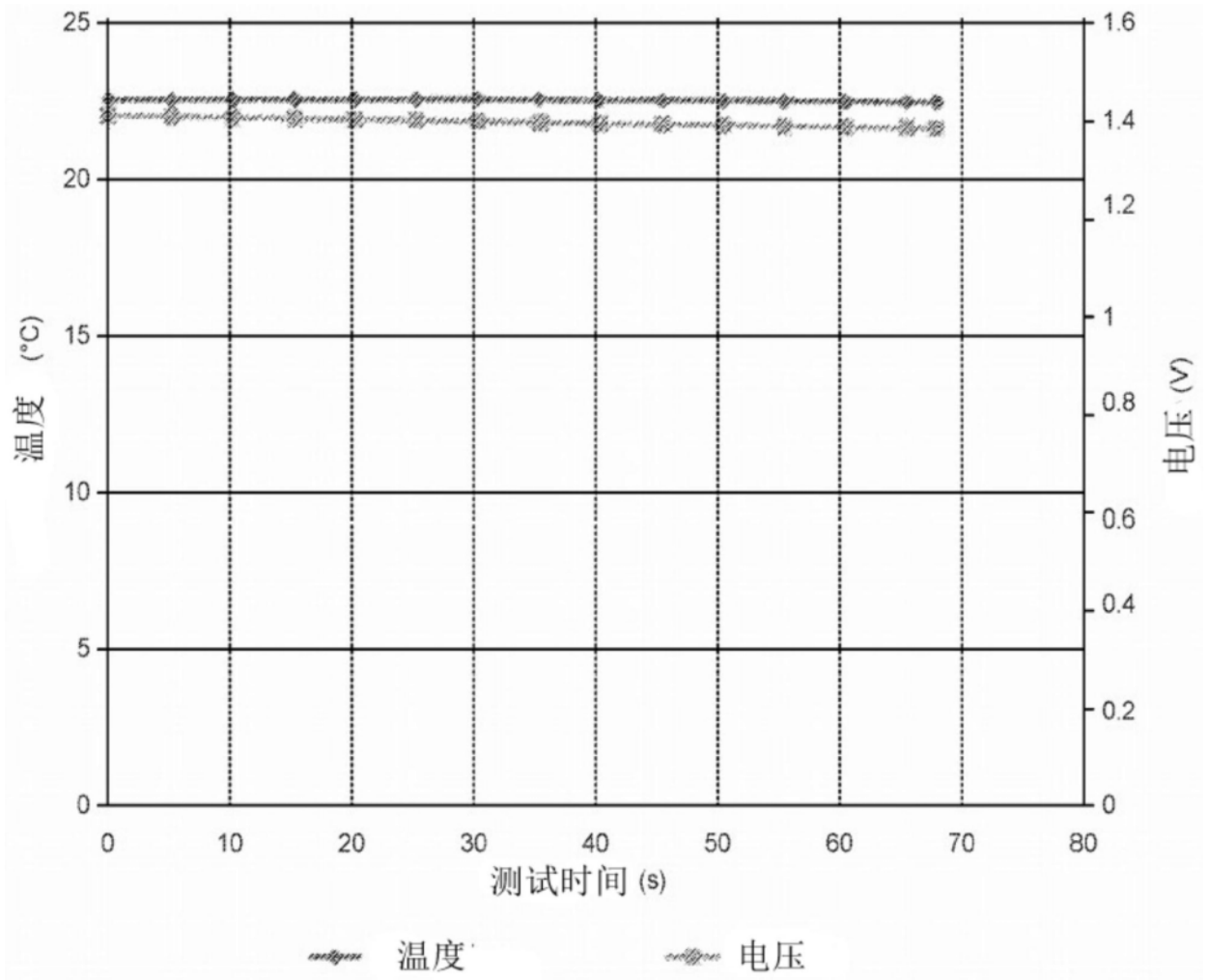


图16

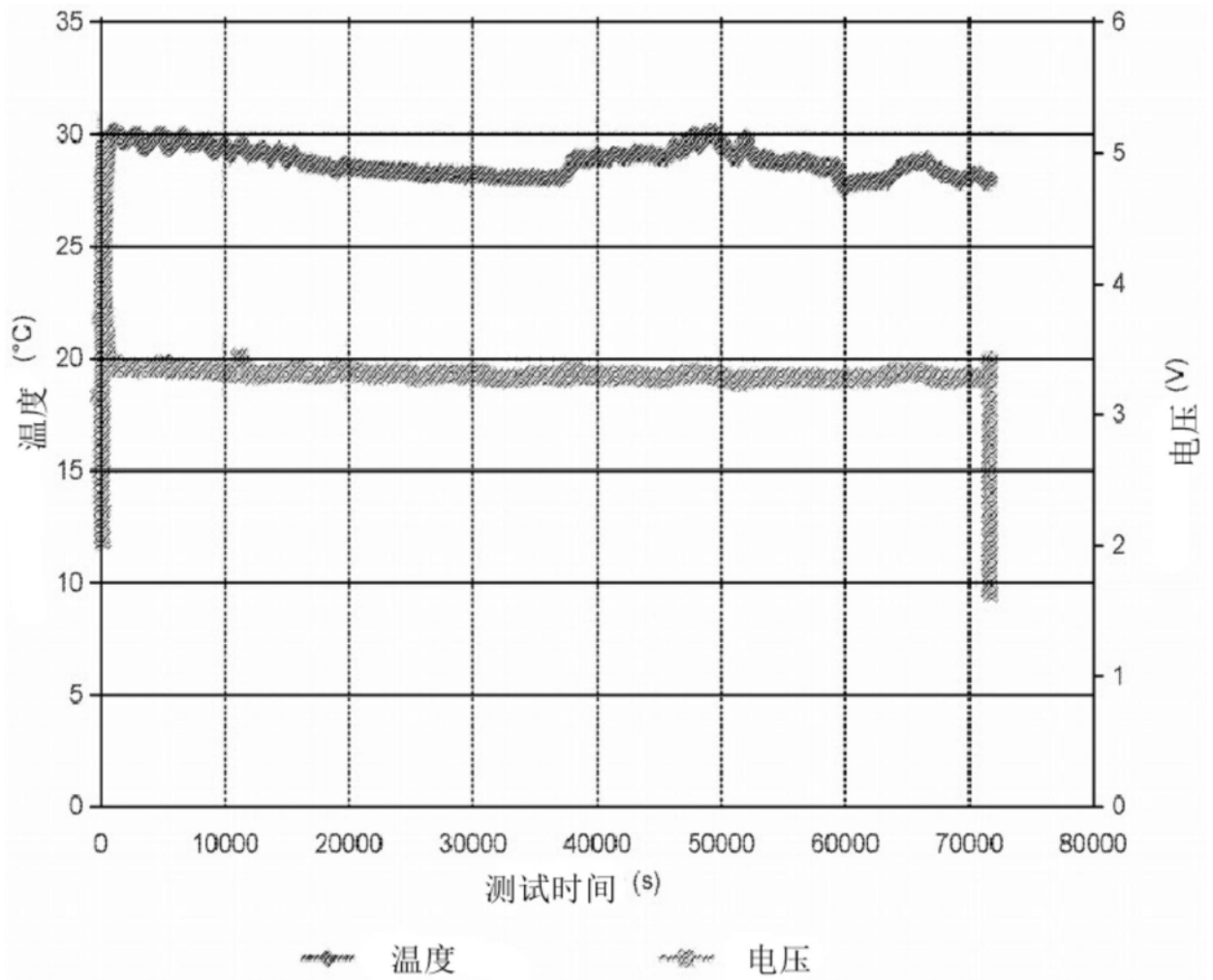


图17A

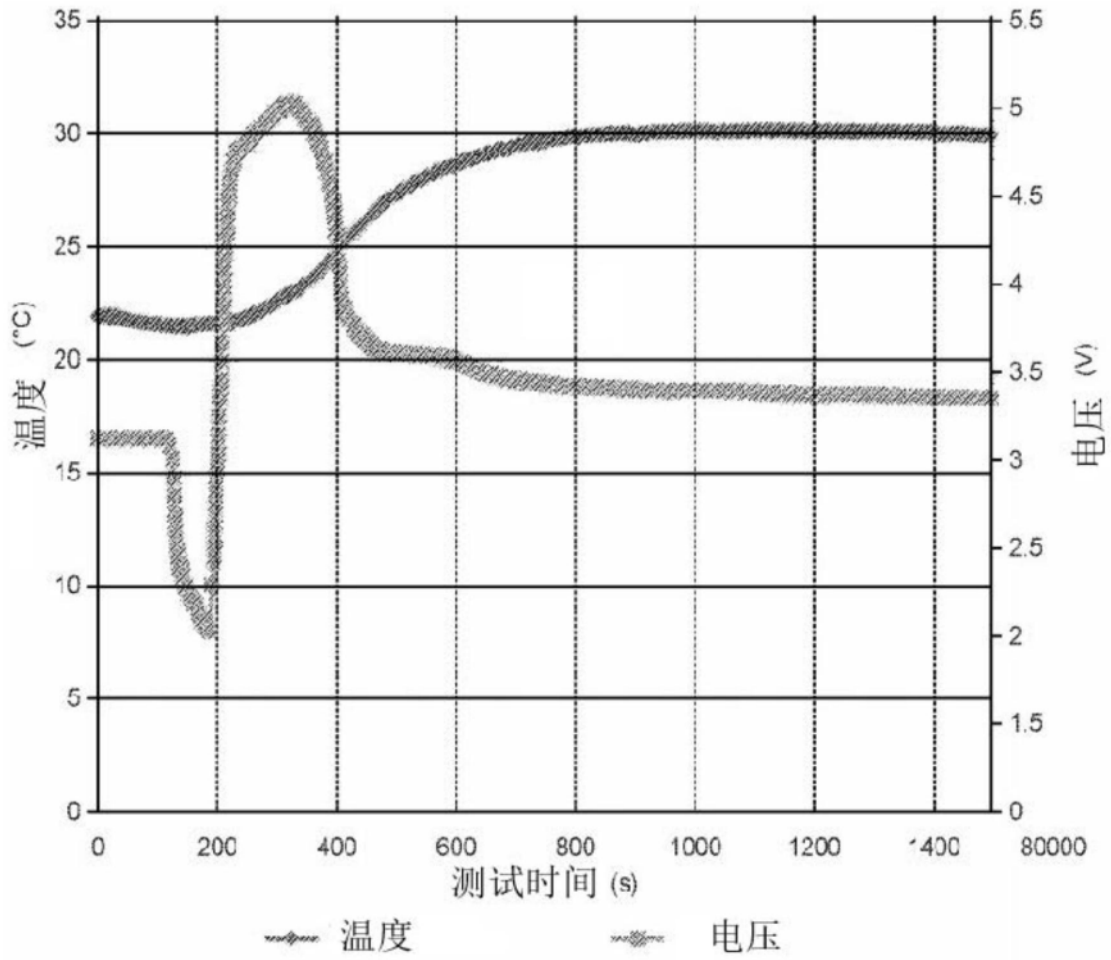


图17B

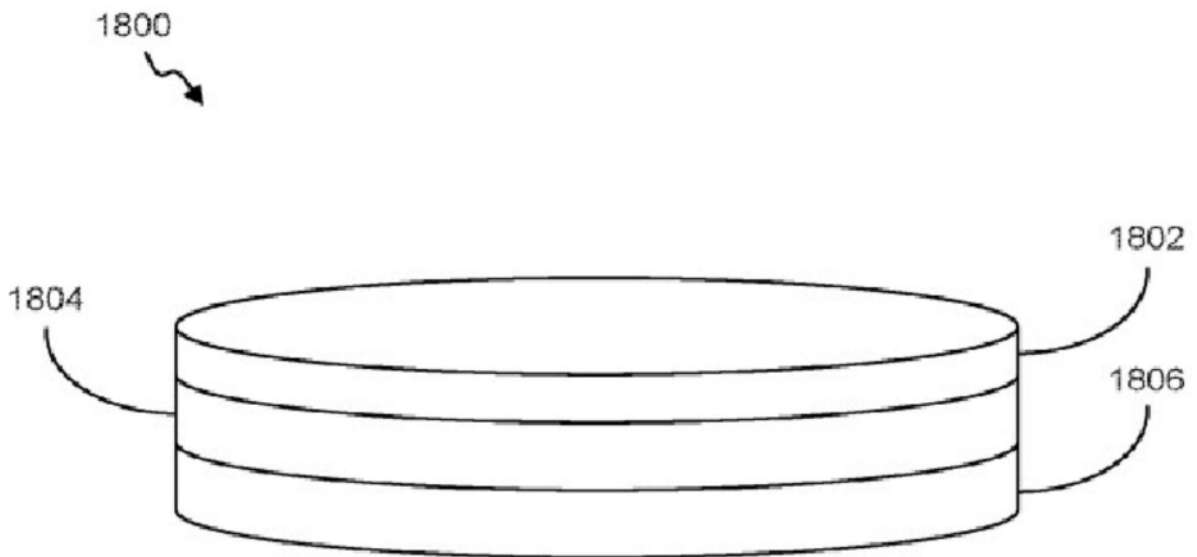


图18

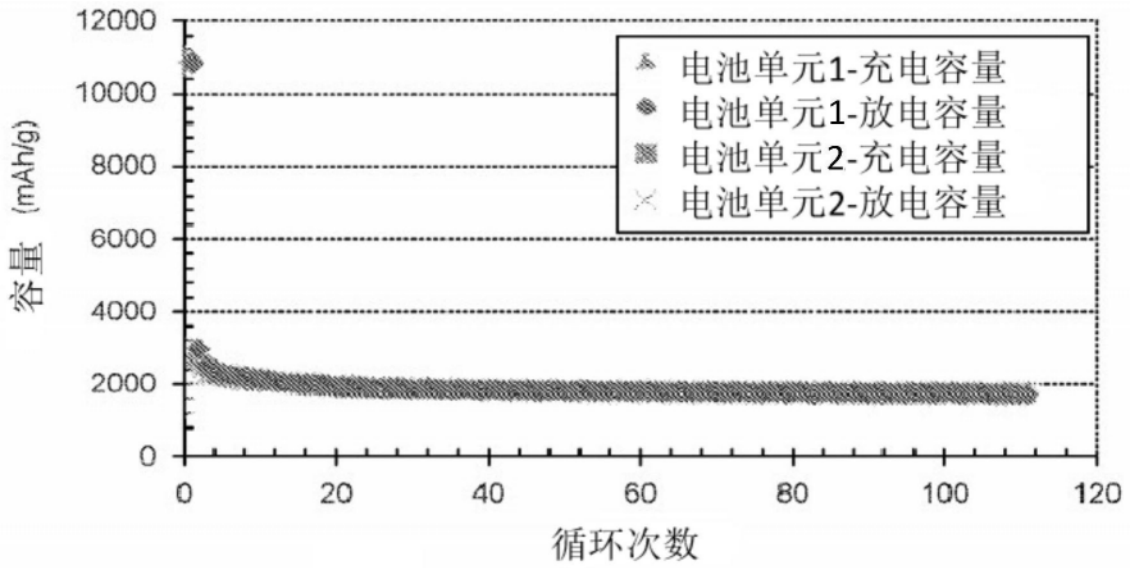


图19

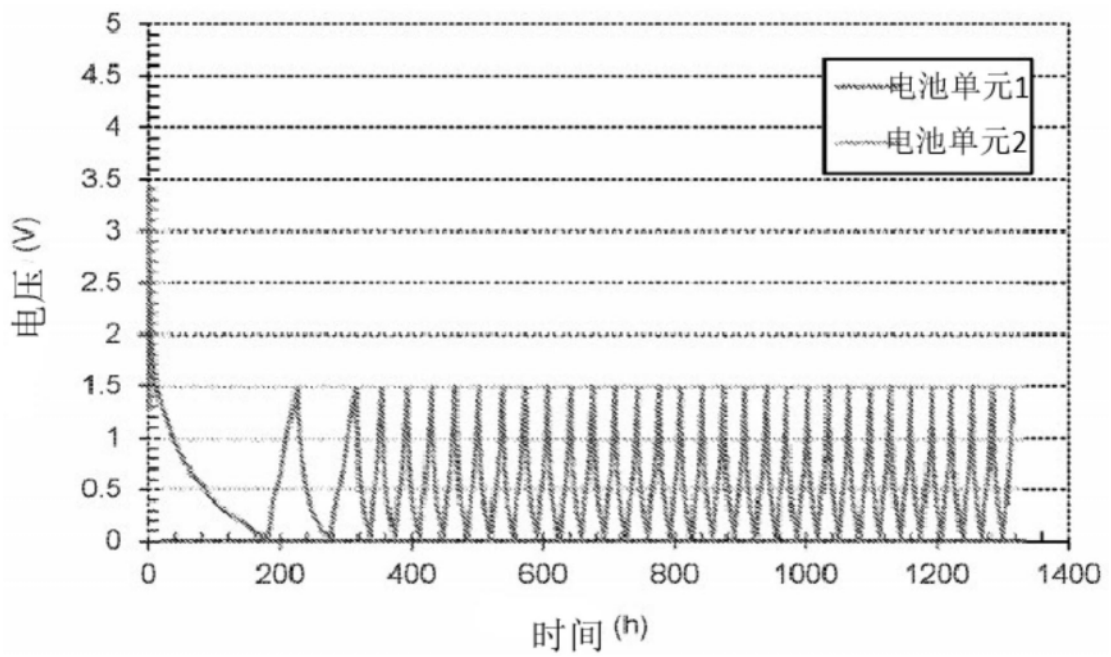


图20

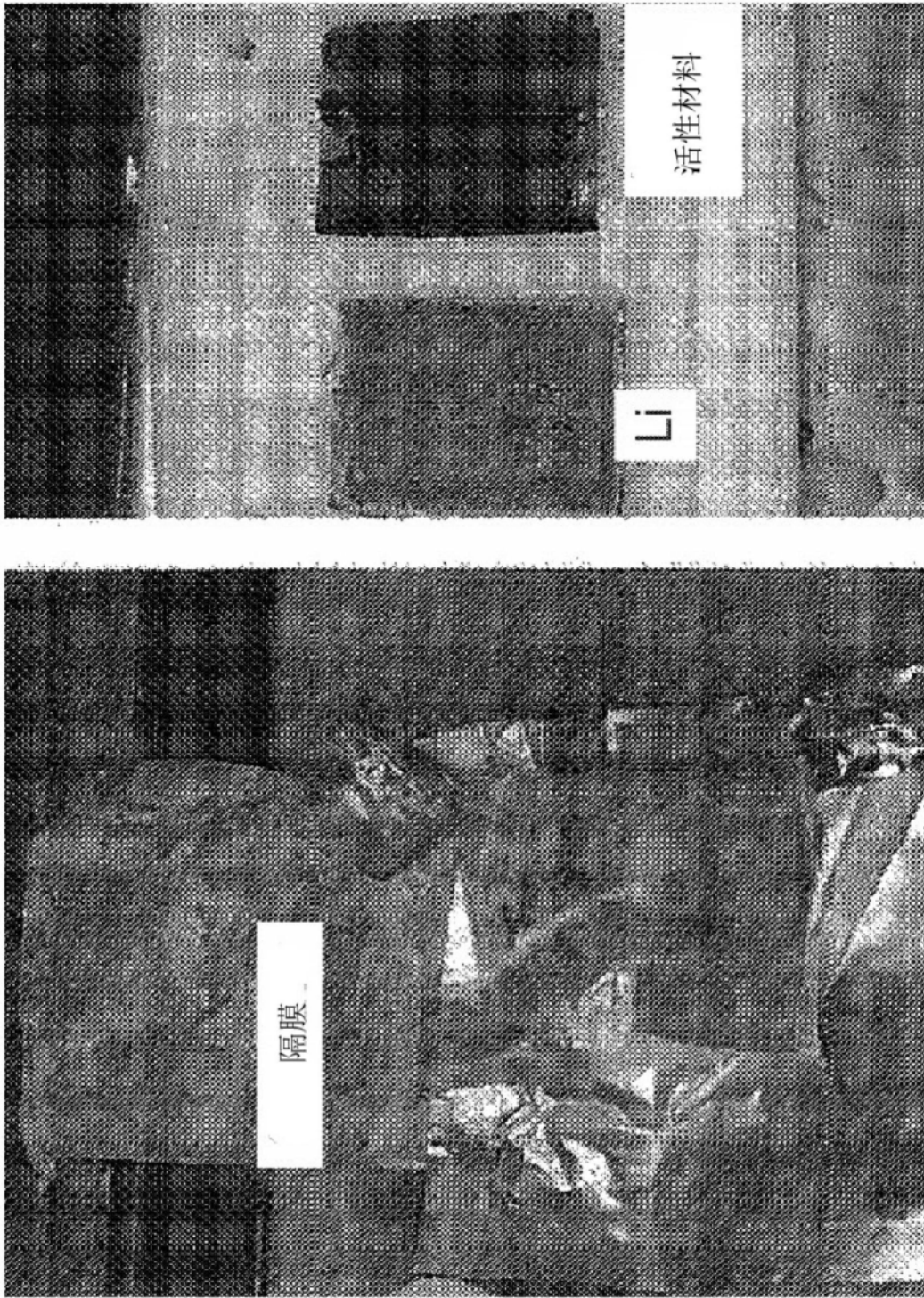


图21

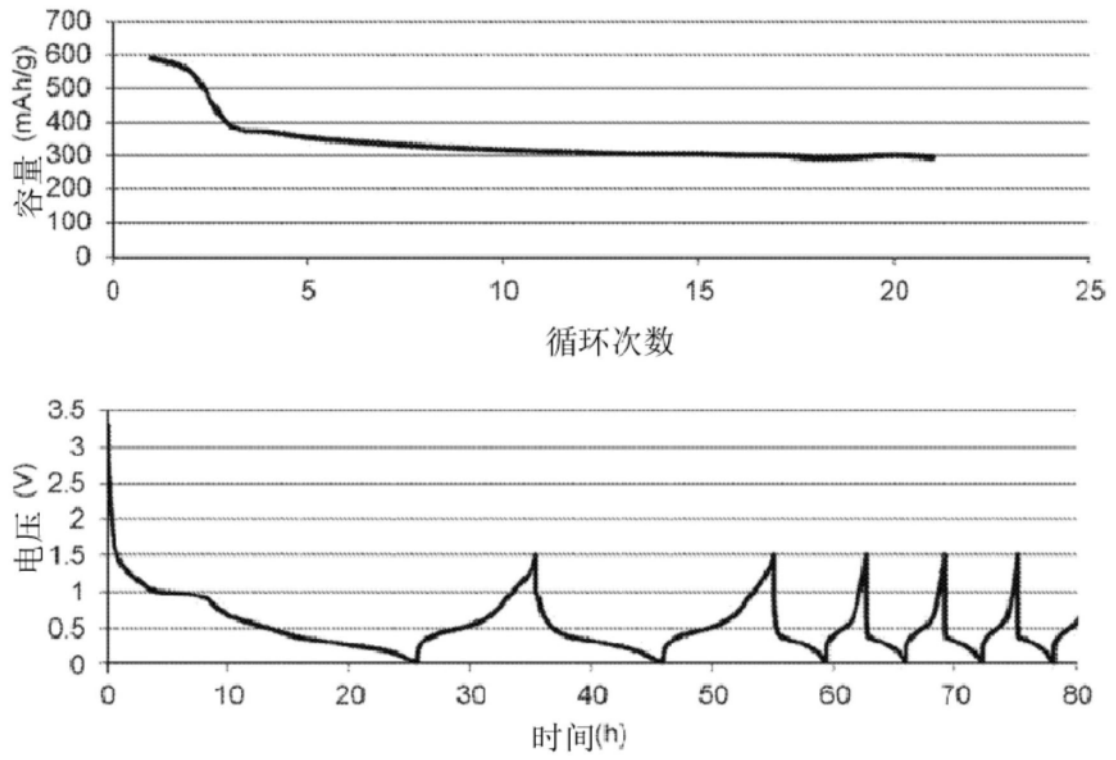


图22

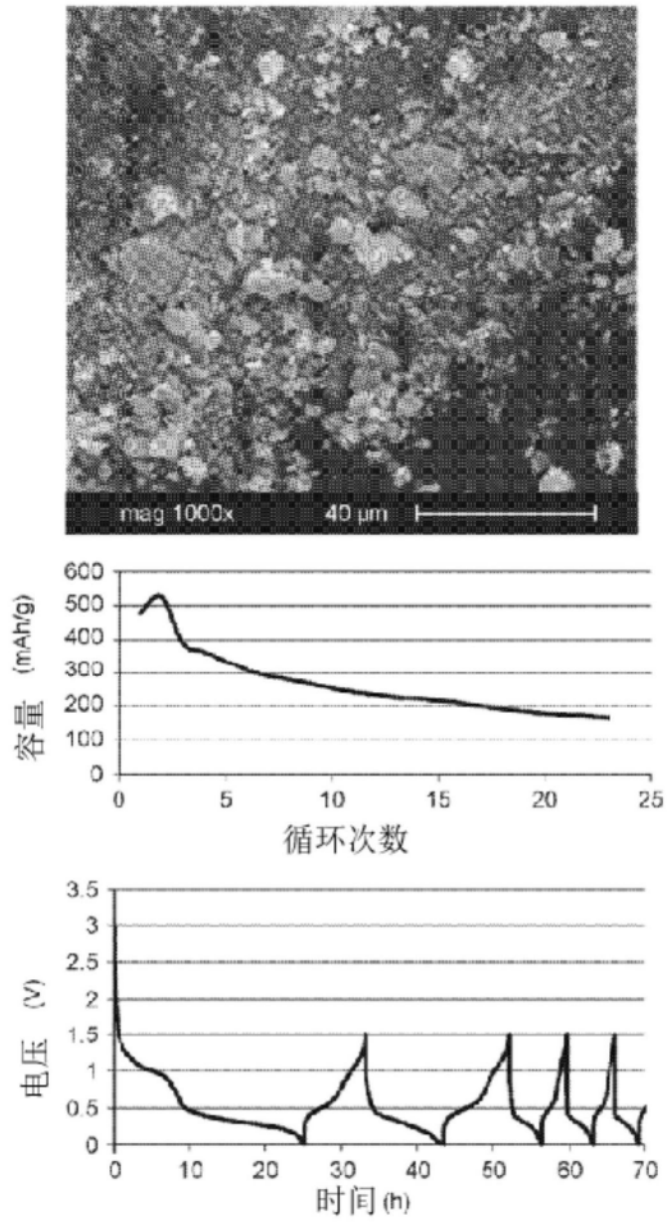


图23

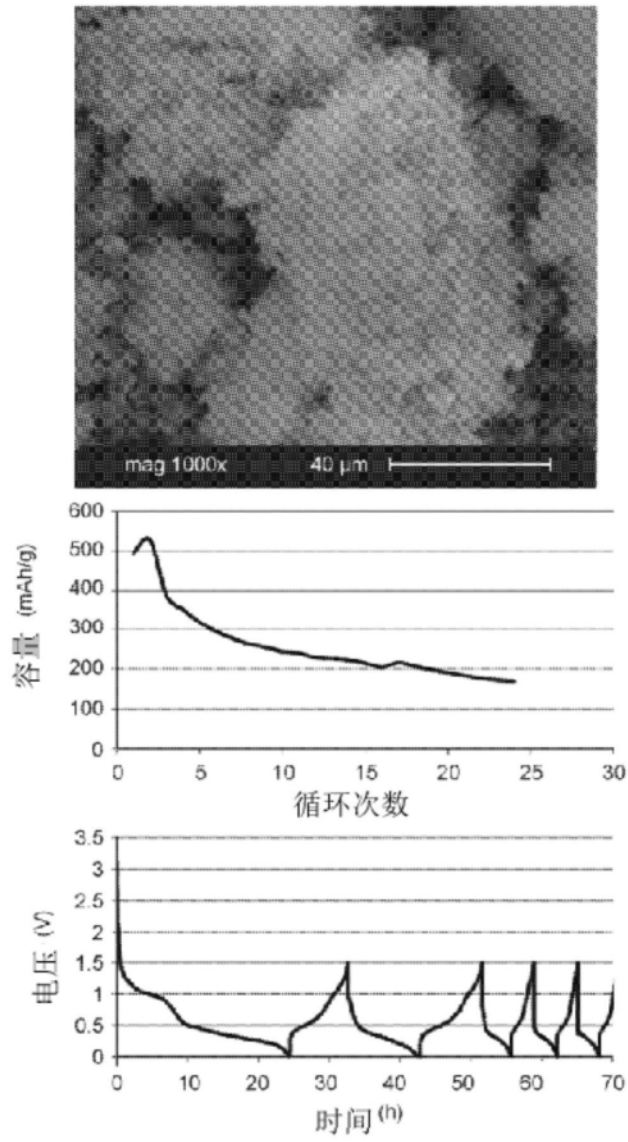


图24

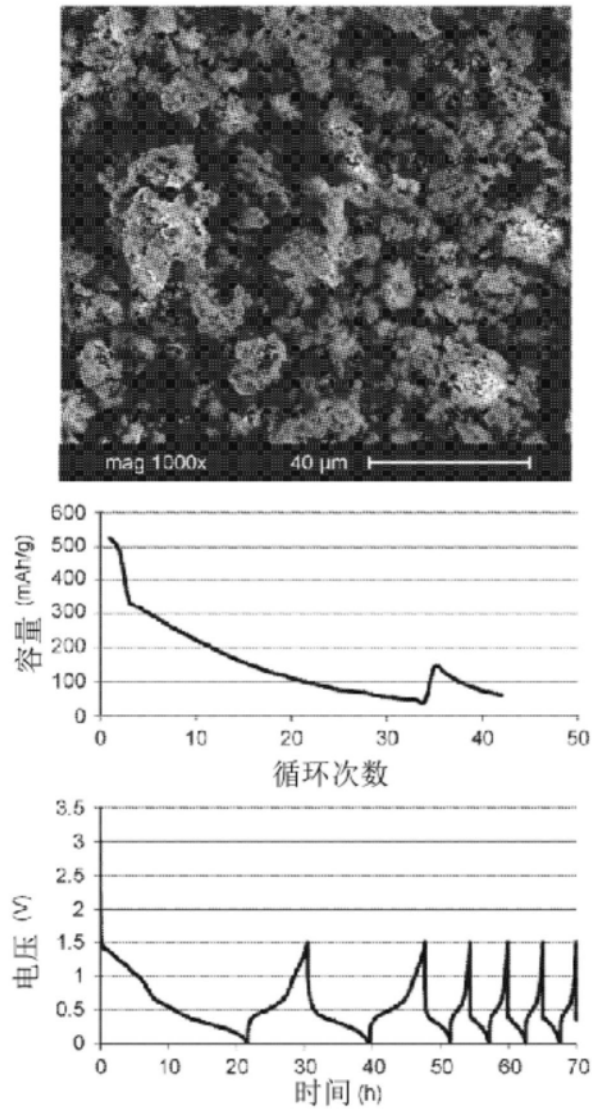


图25

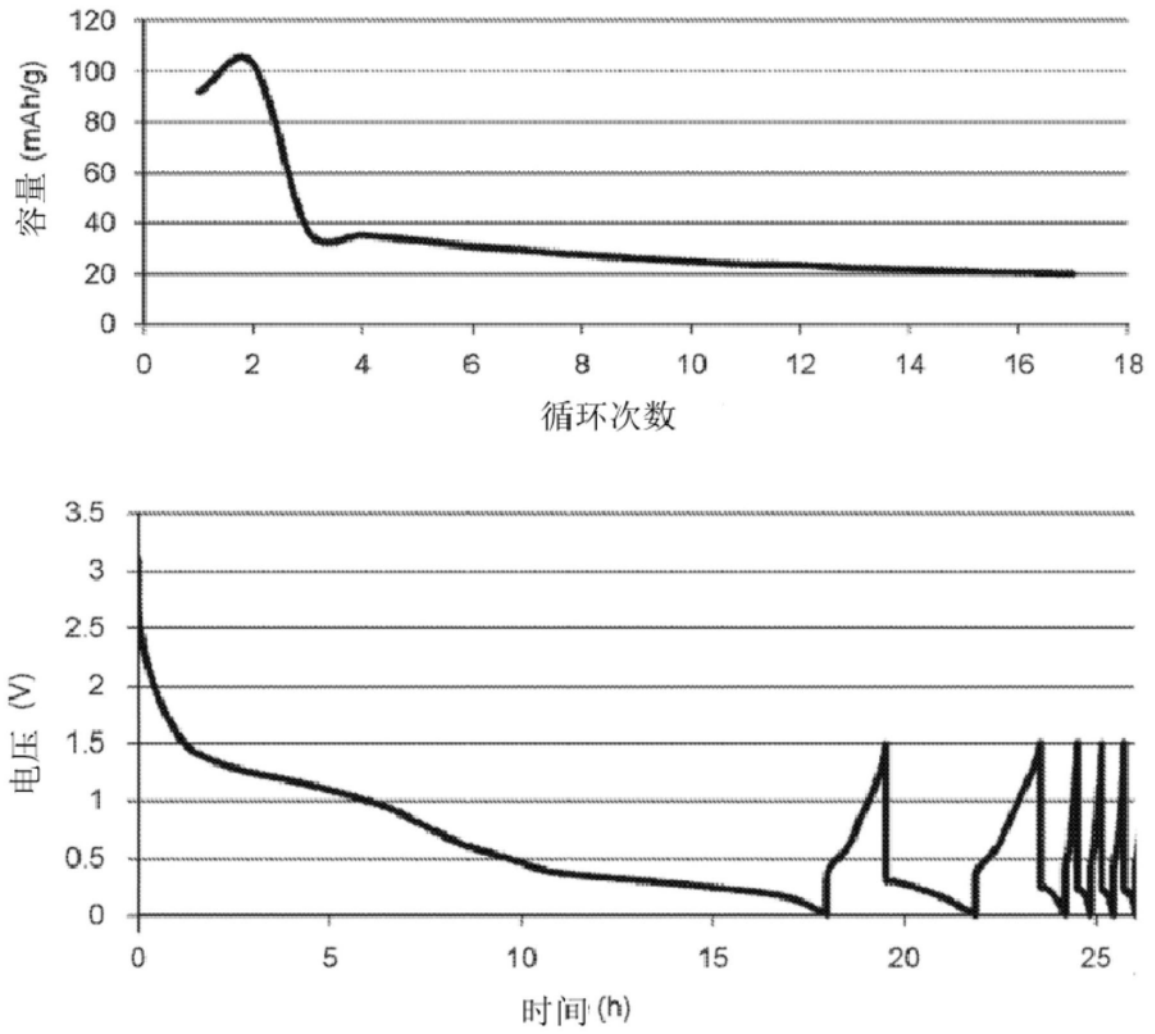


图26

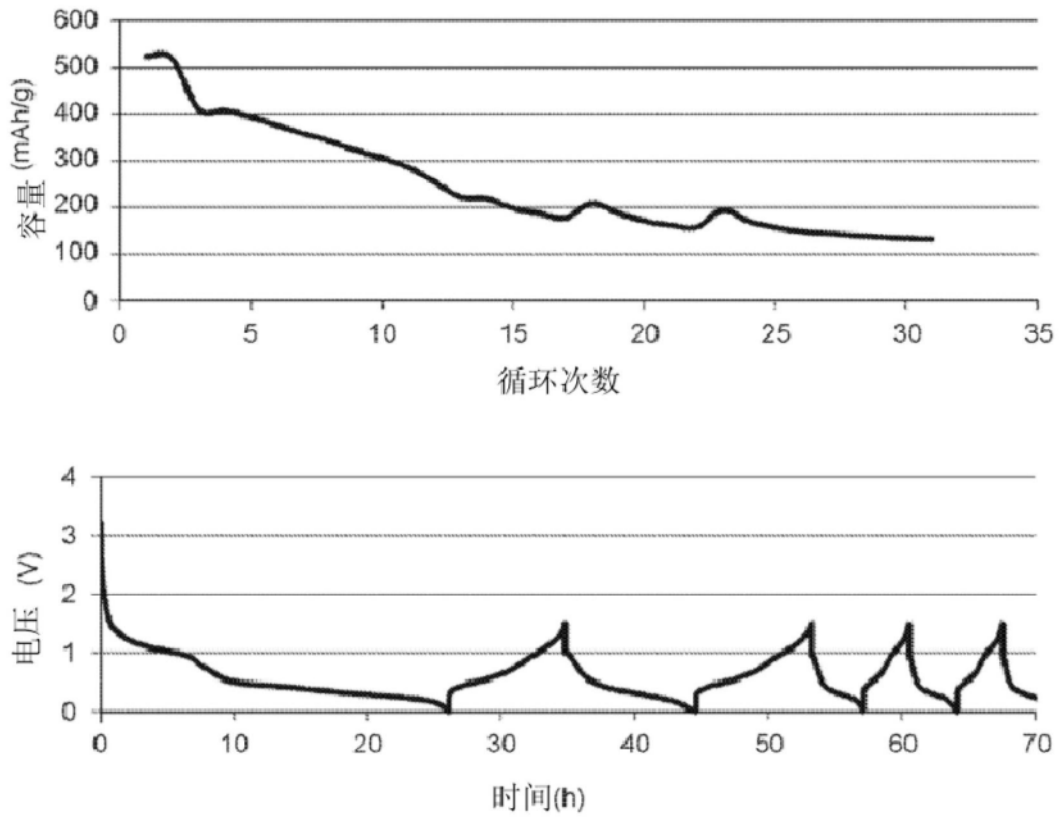


图27

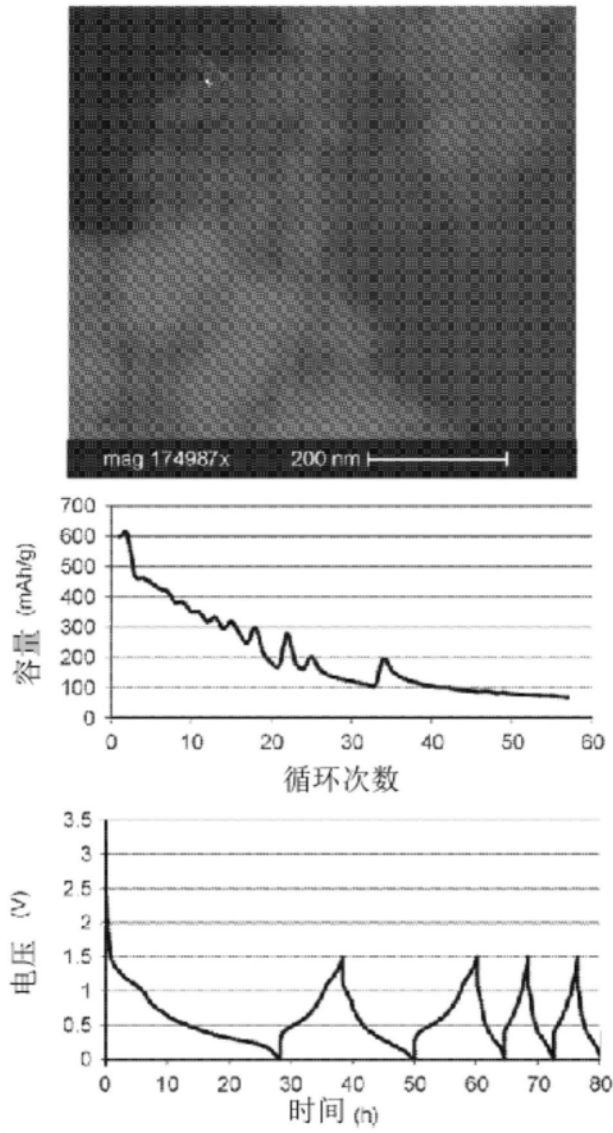


图28

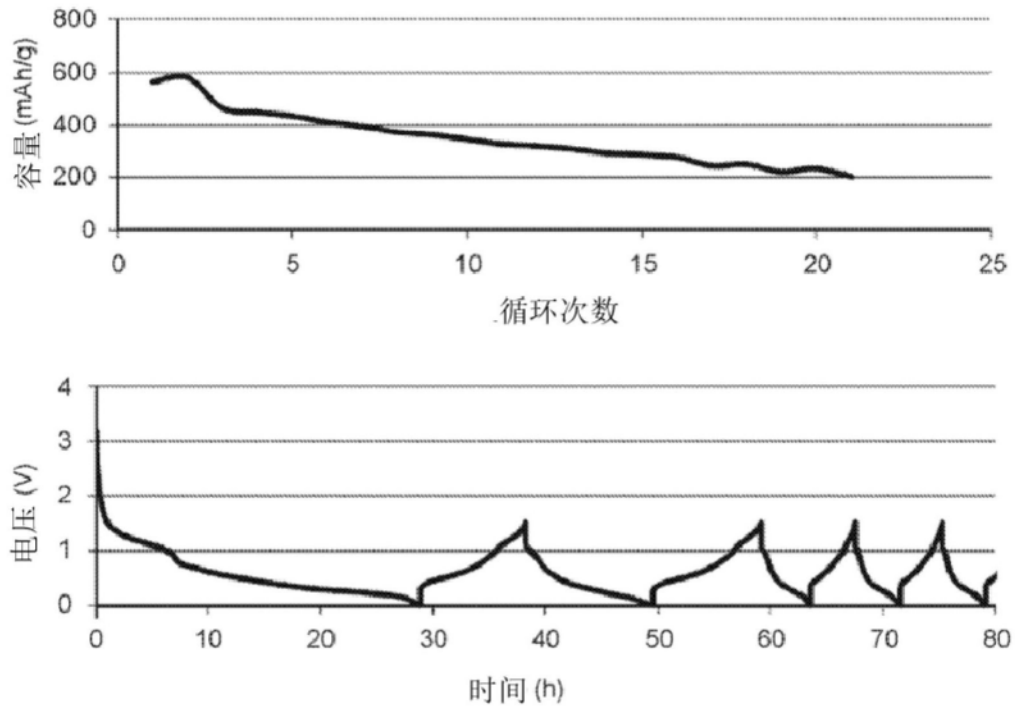


图29

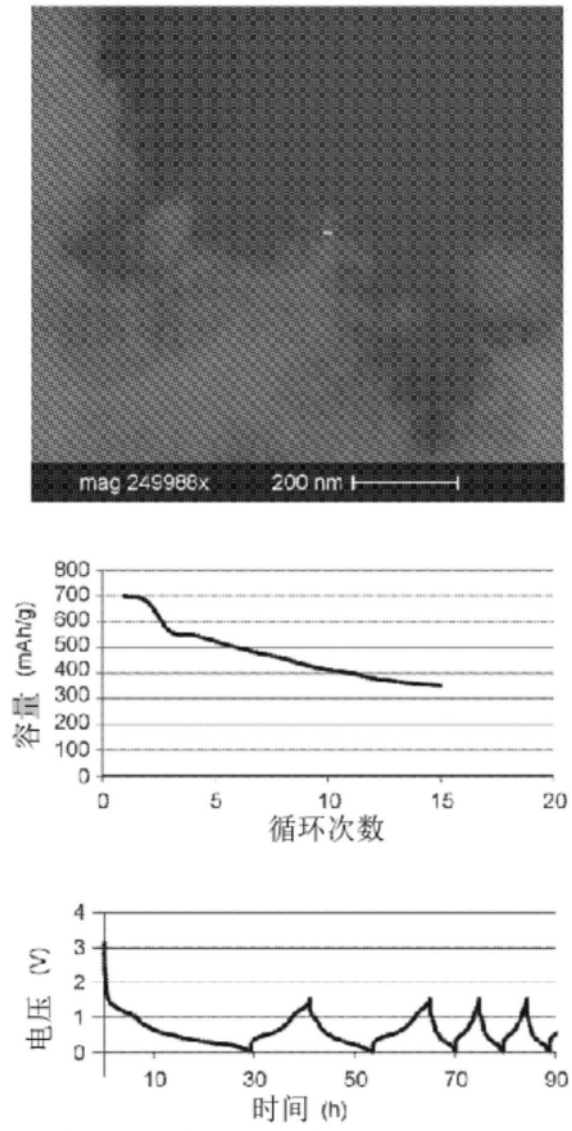


图30

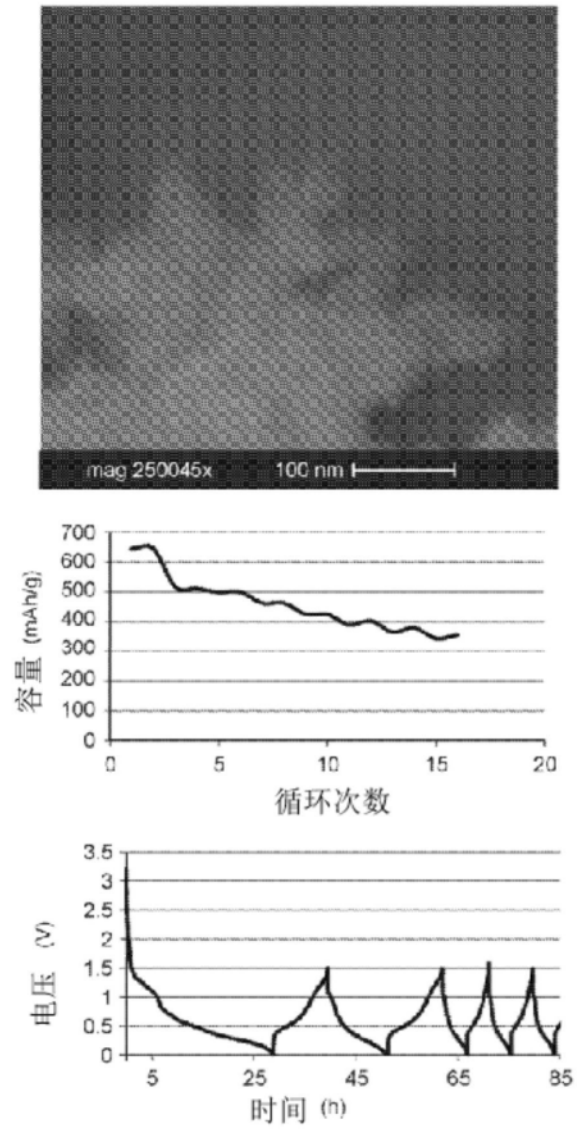


图31

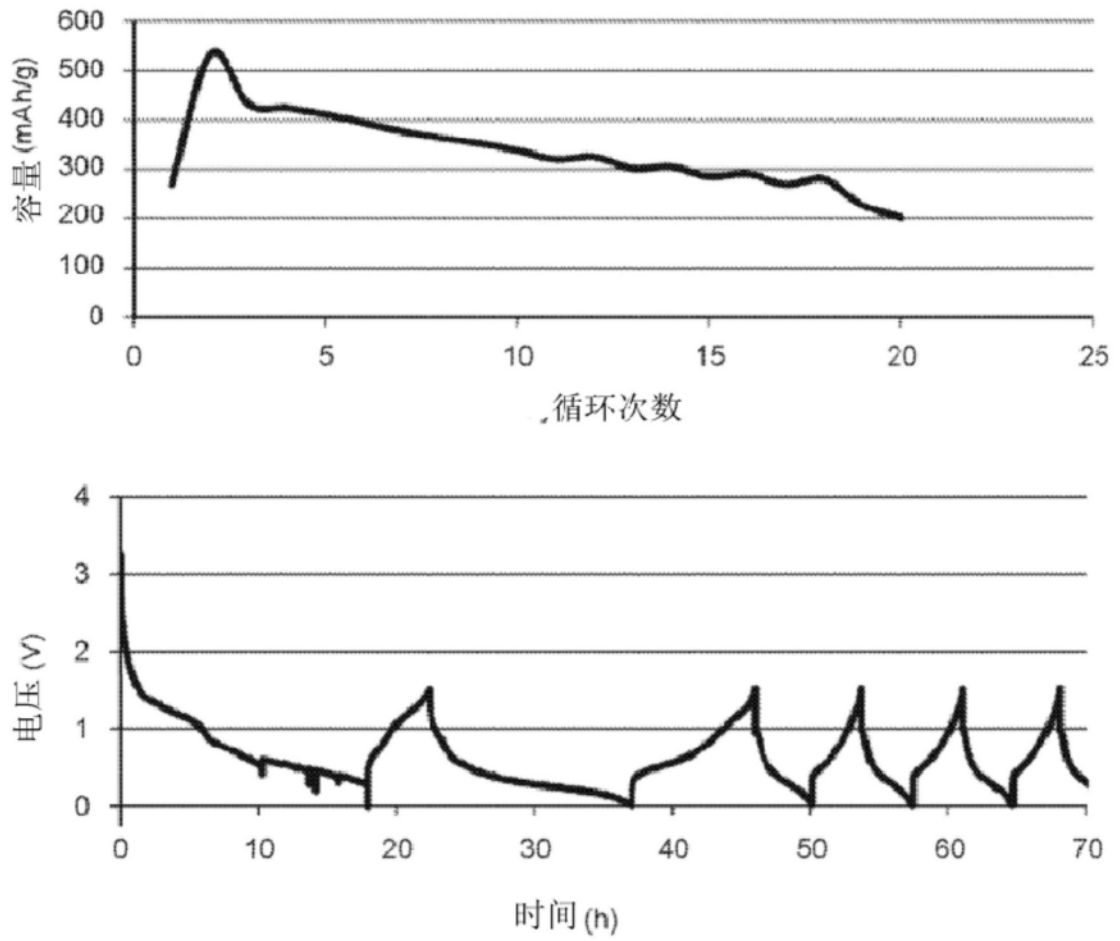


图32

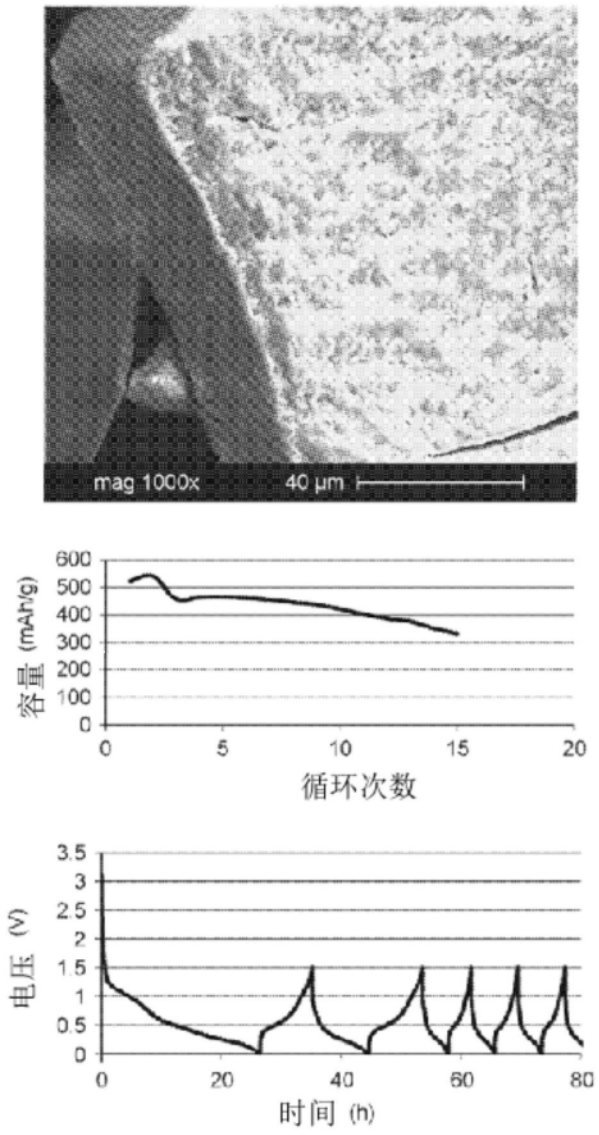


图33

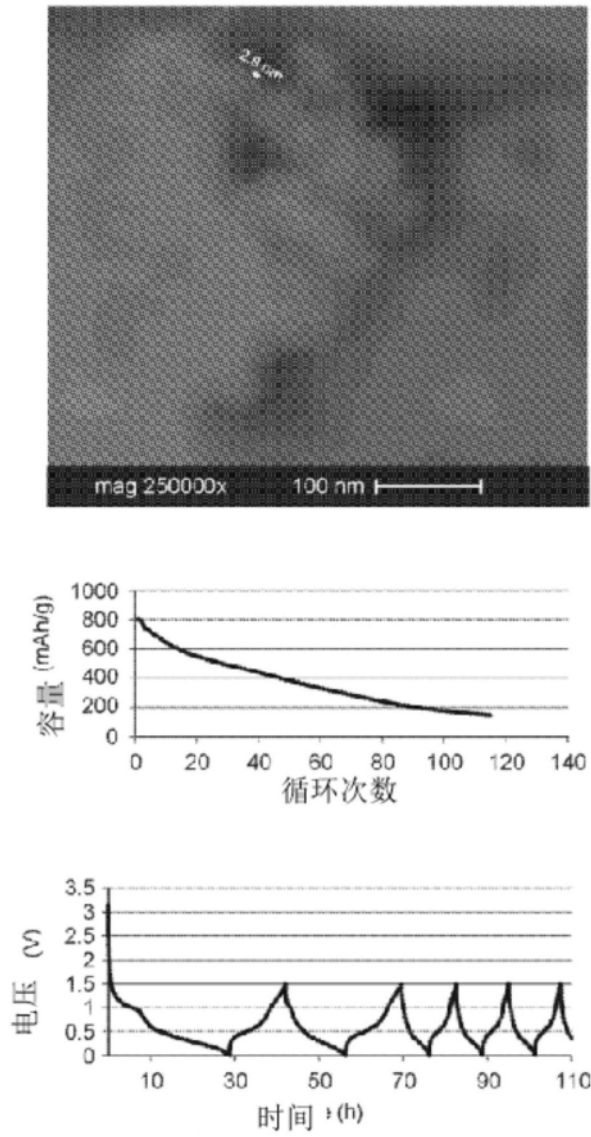


图34

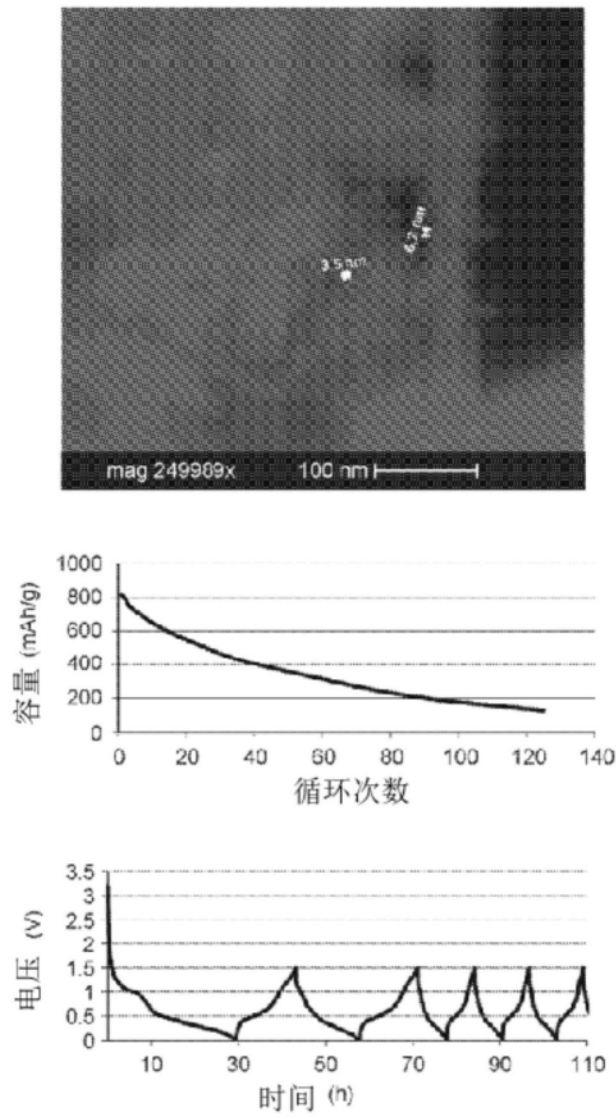


图35

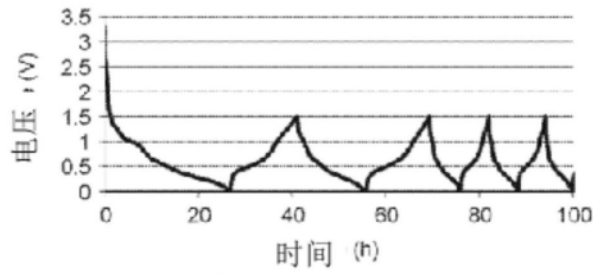
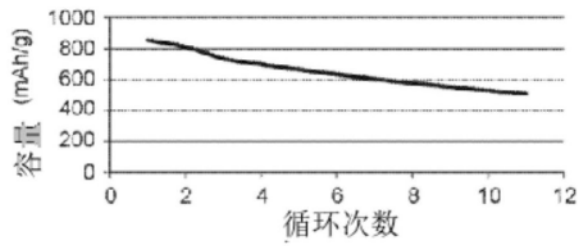
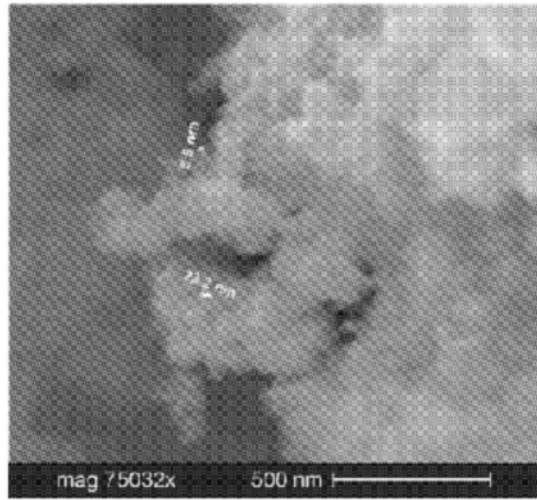


图36

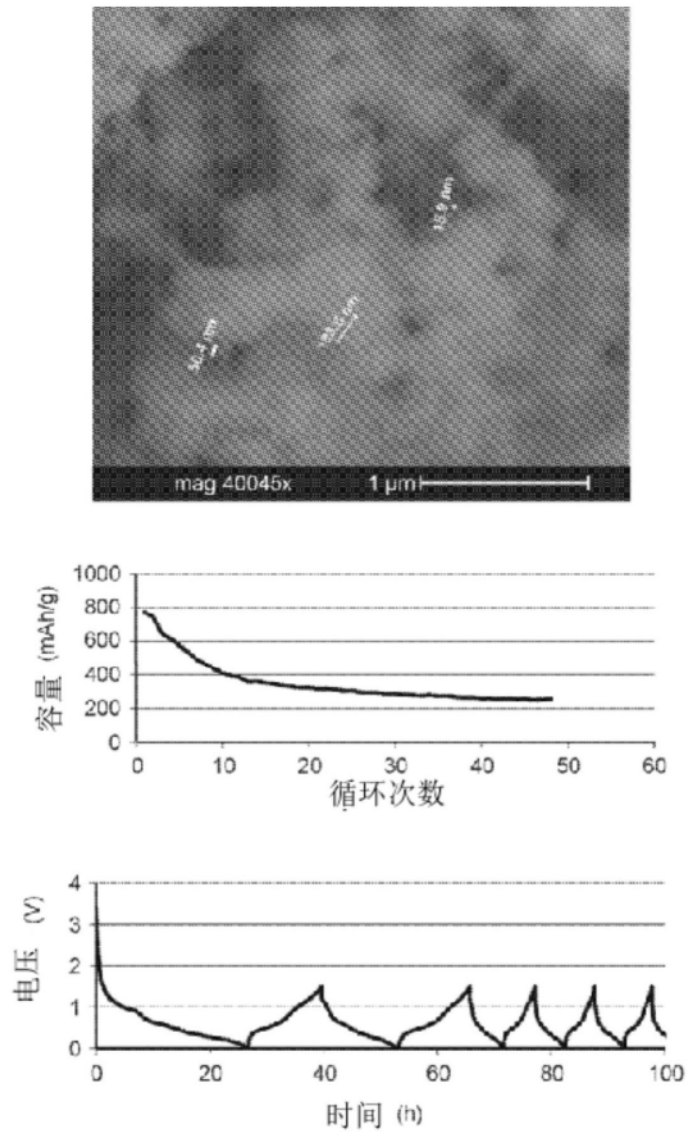


图37

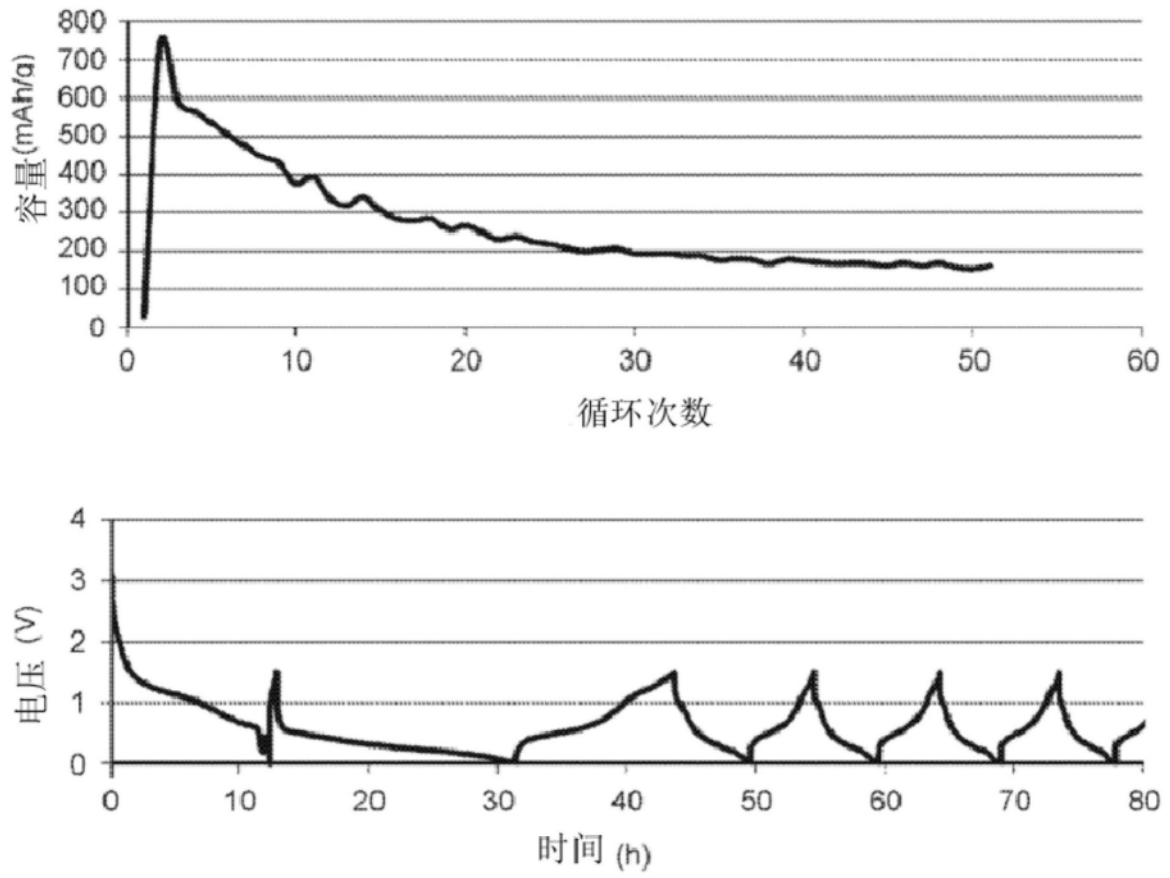


图38

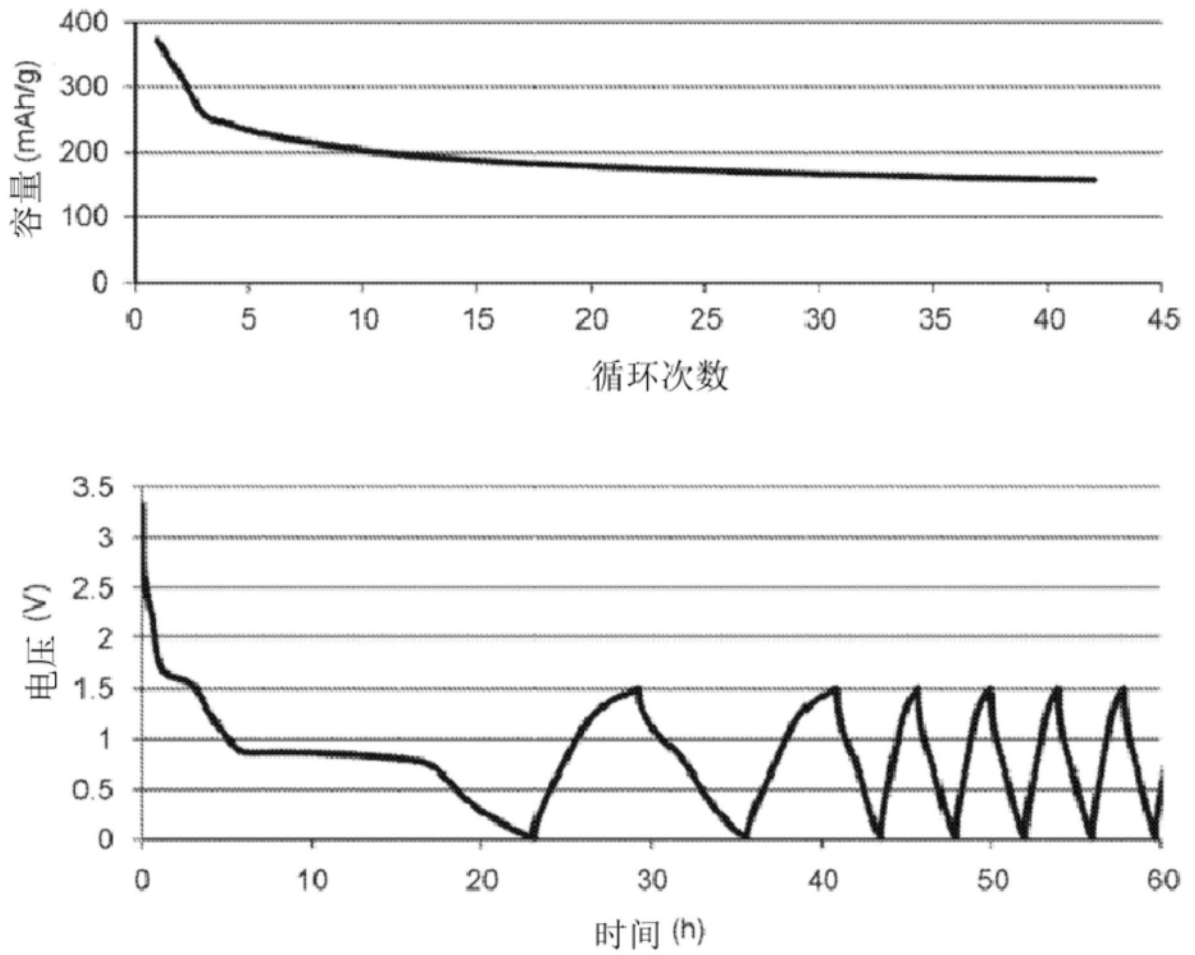


图39

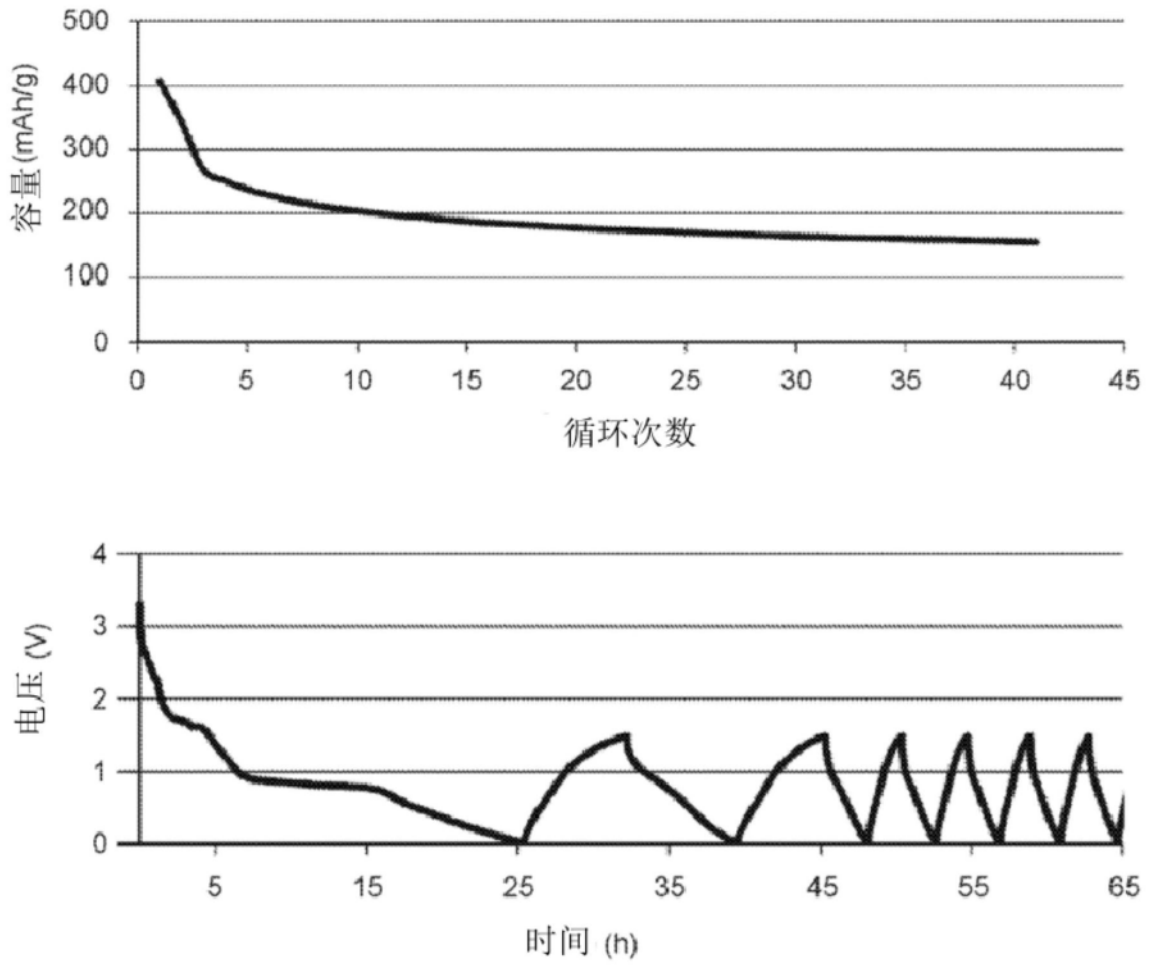


图40

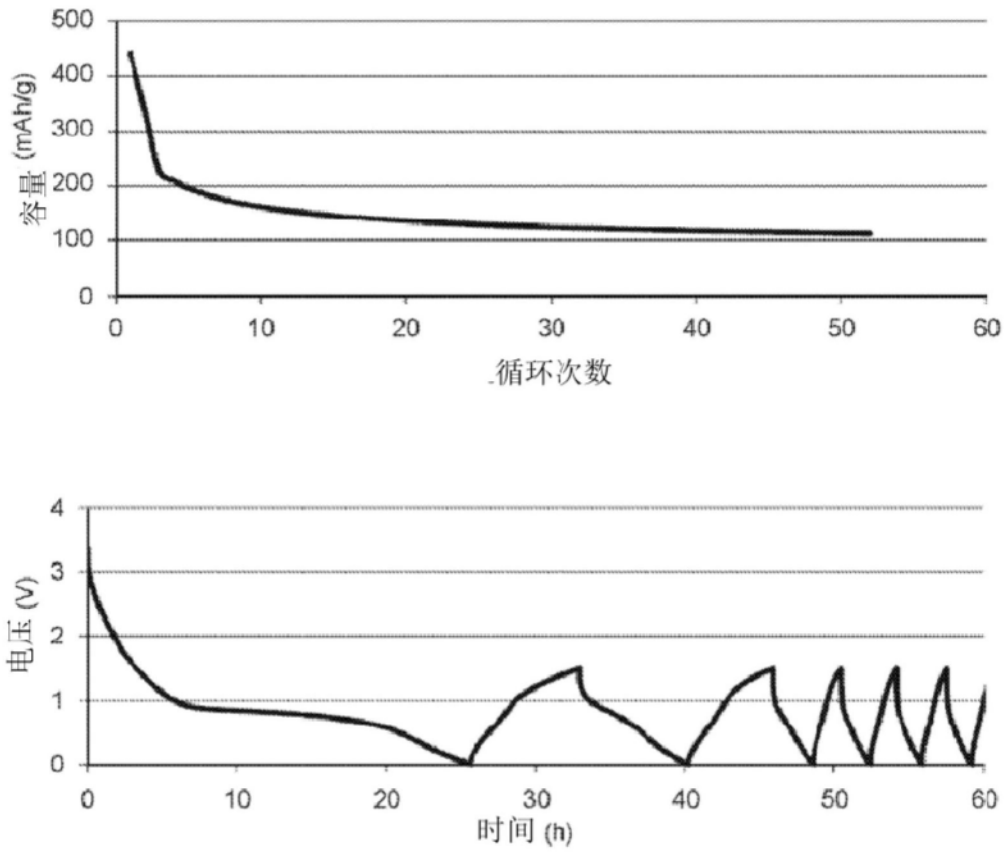


图41

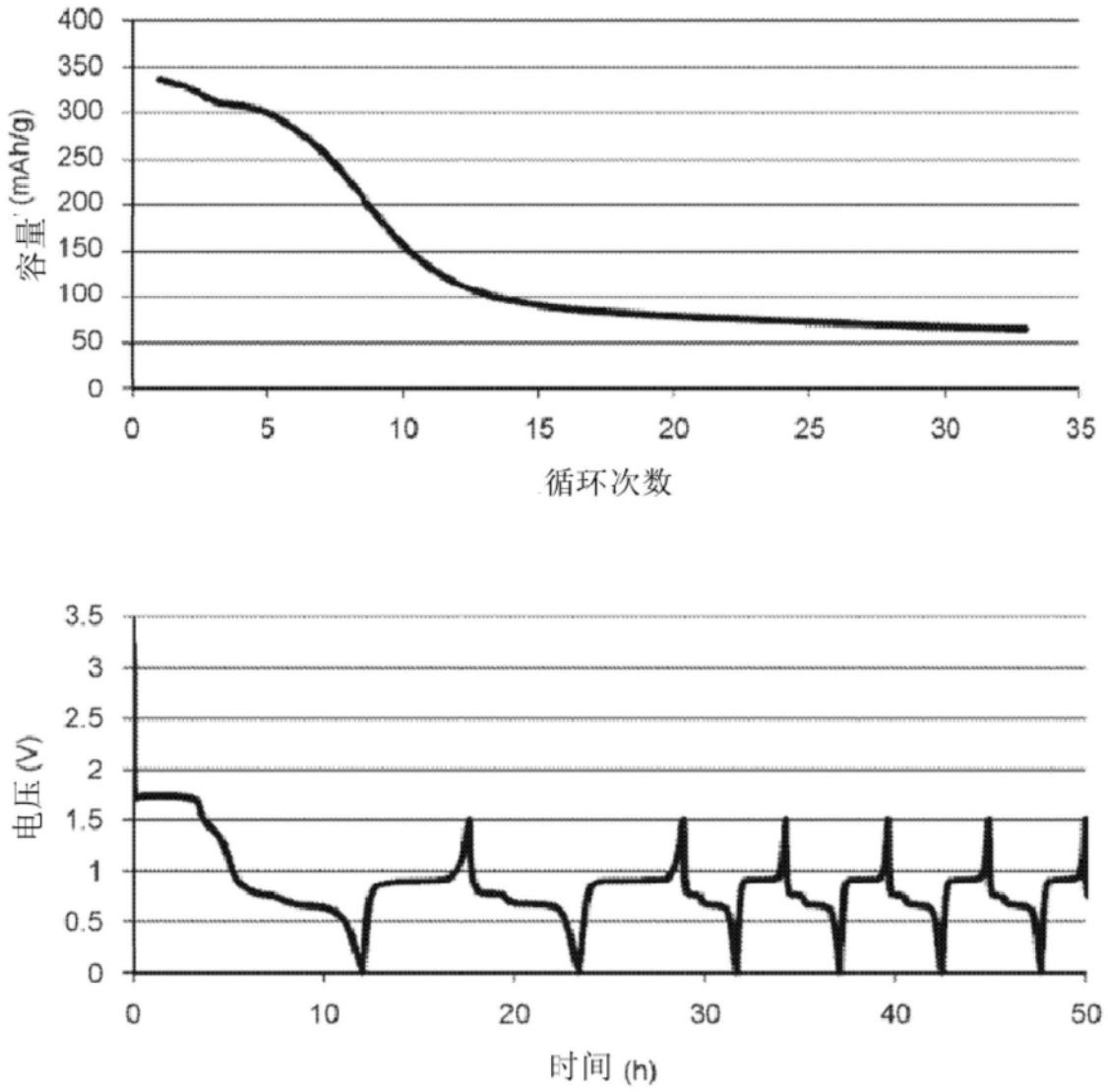


图42

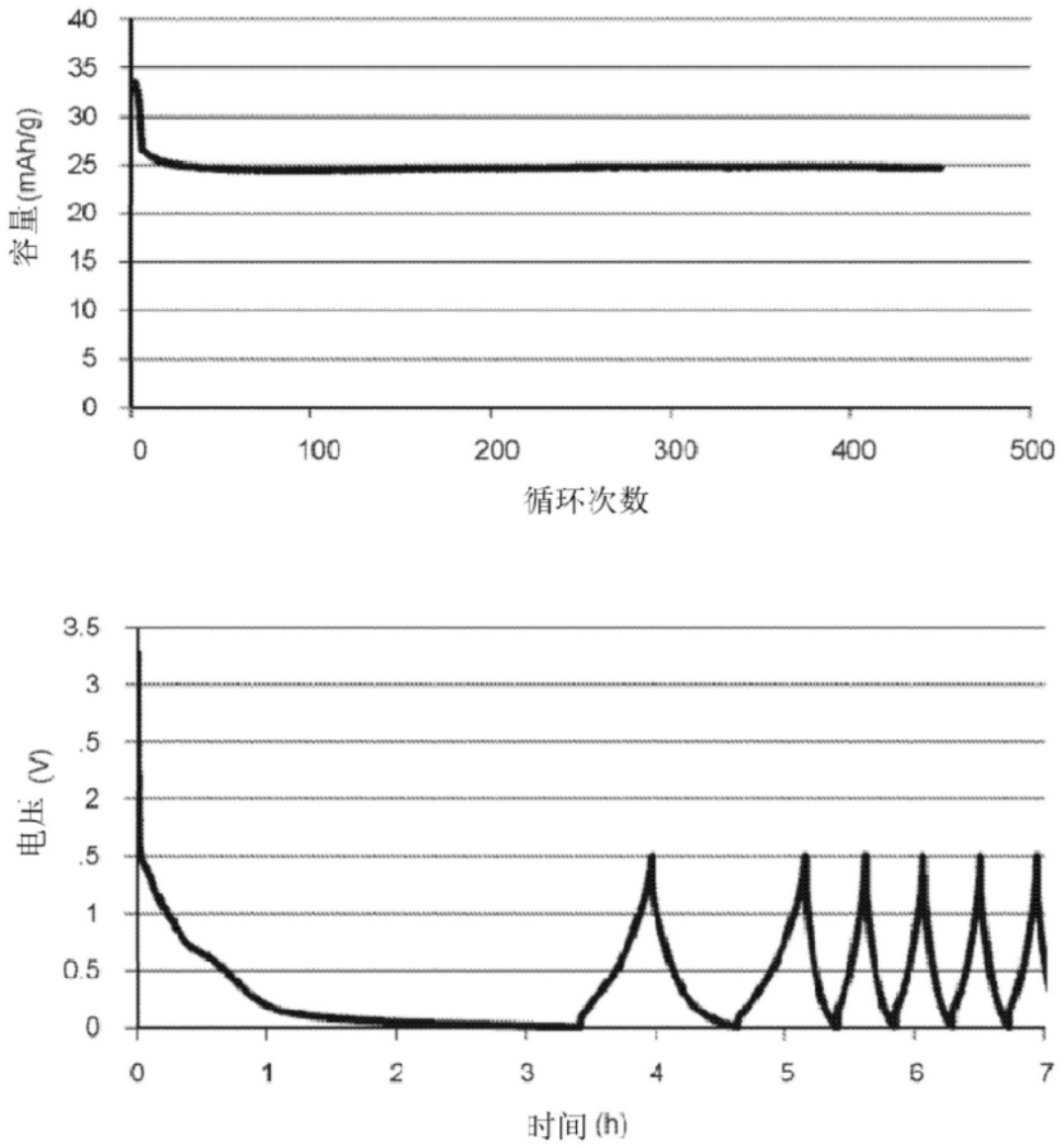


图43

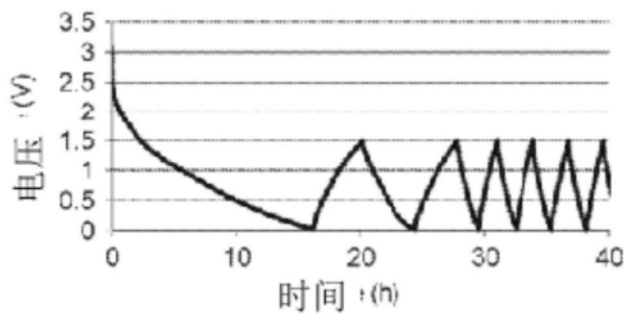
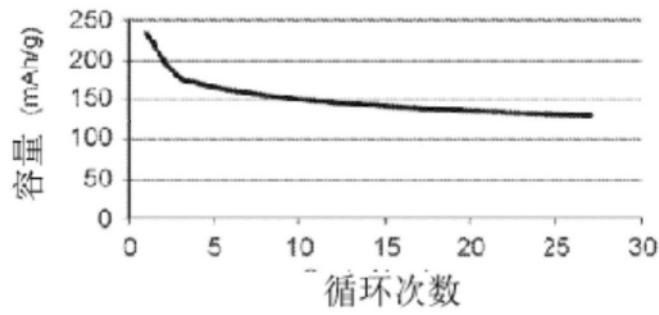
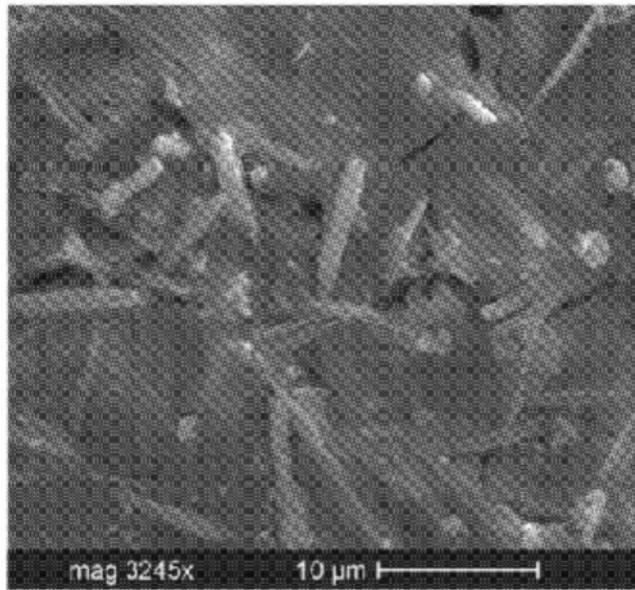


图44

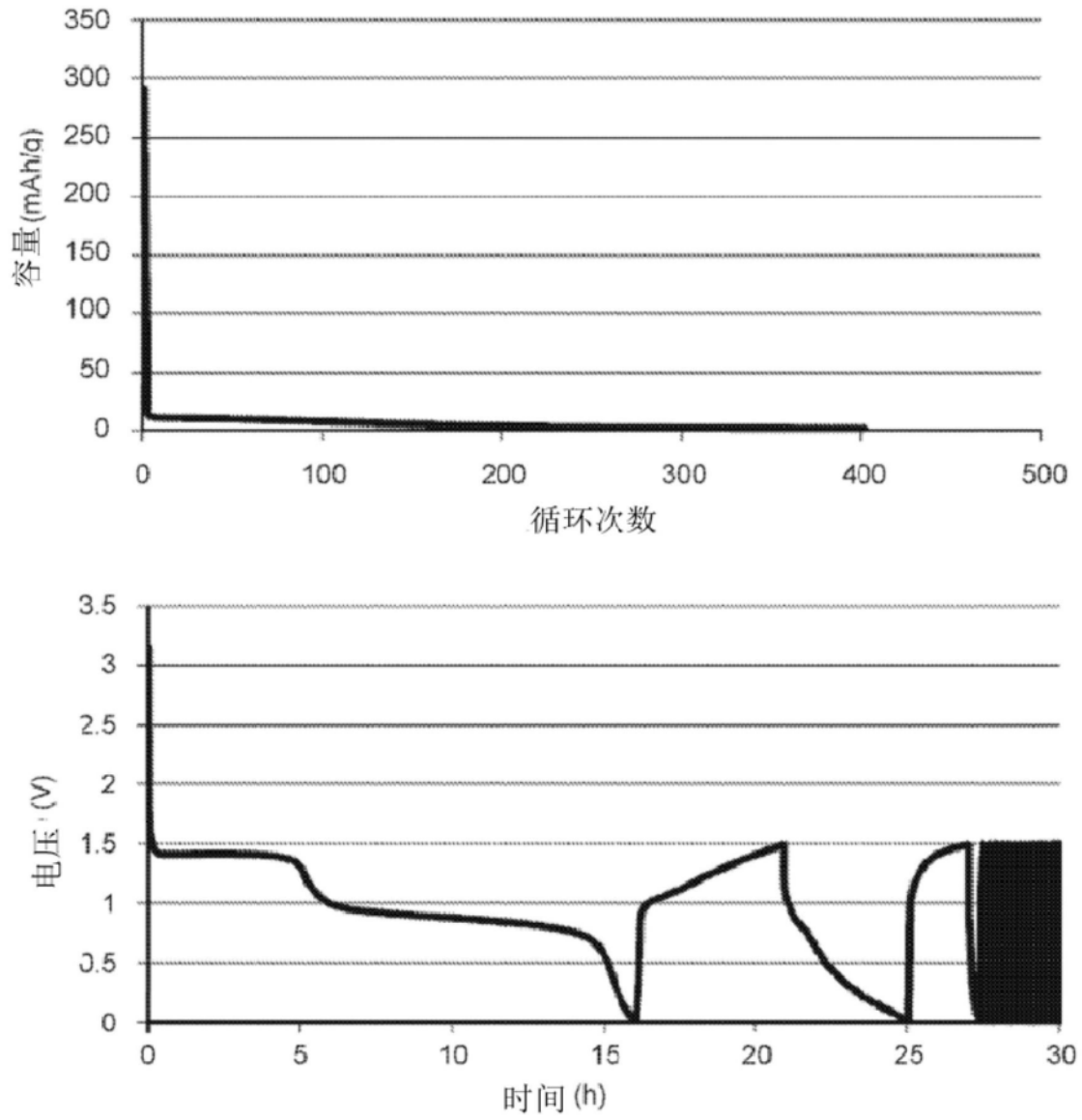


图45

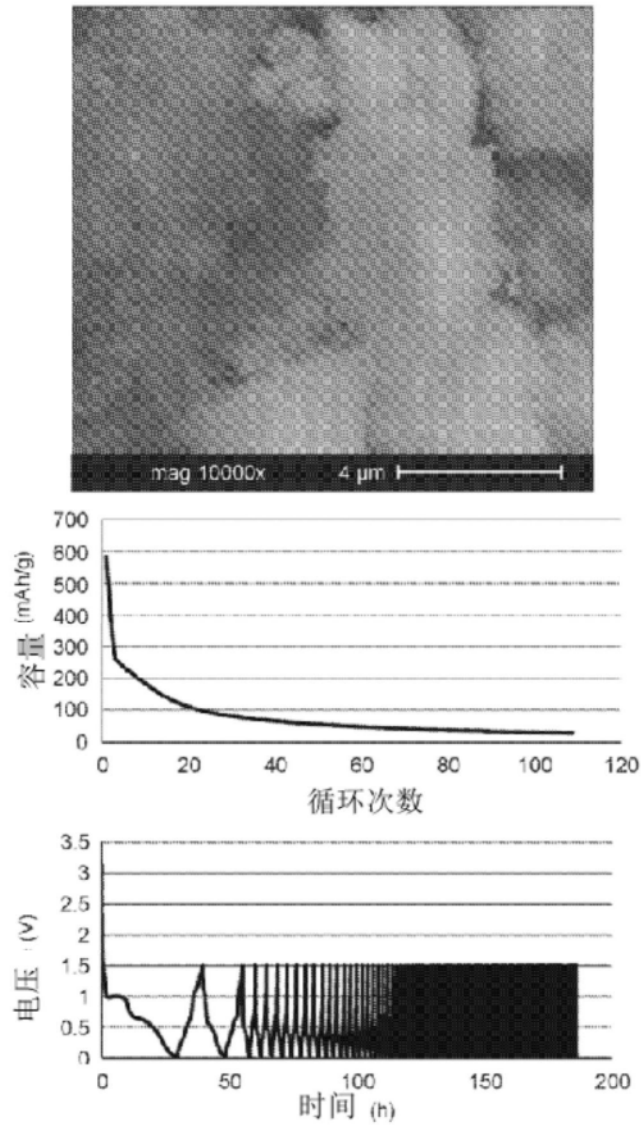


图46

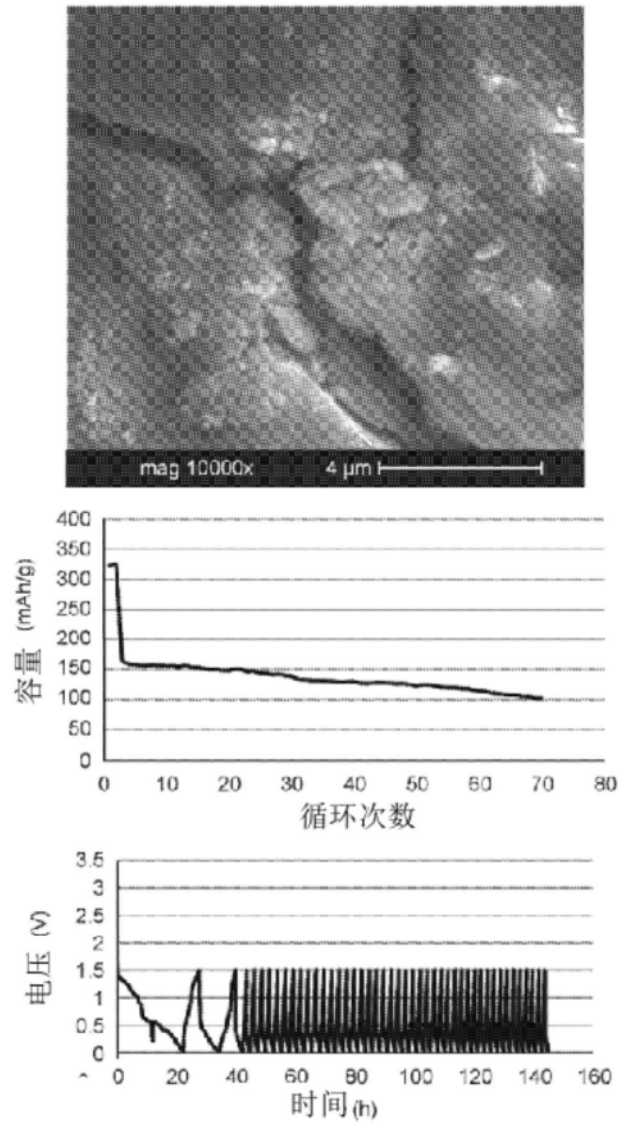


图47

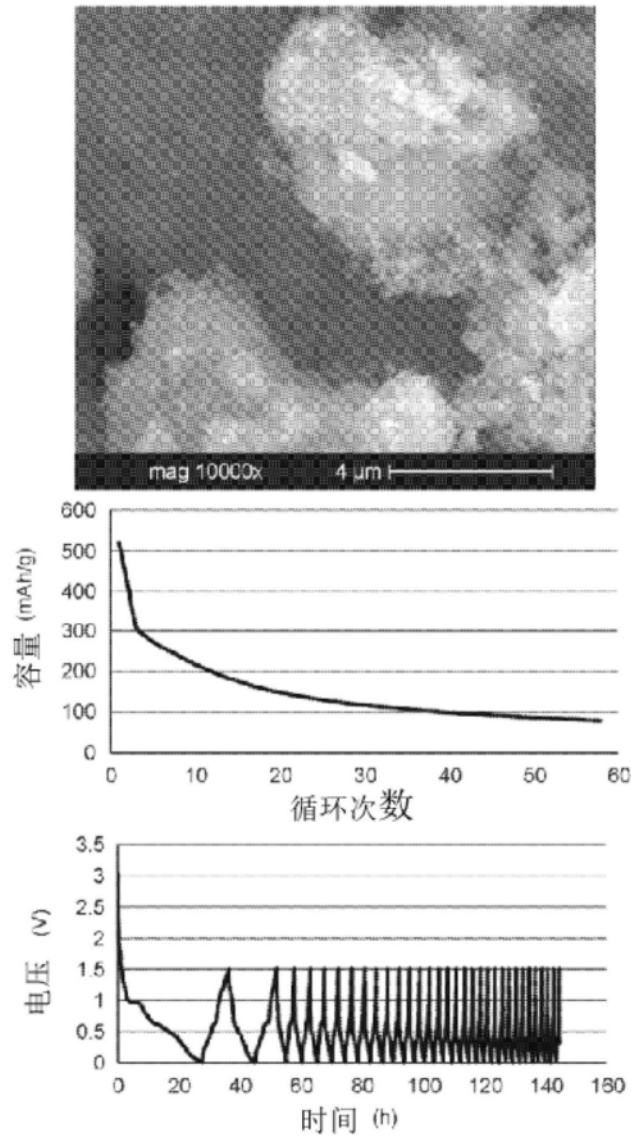


图48

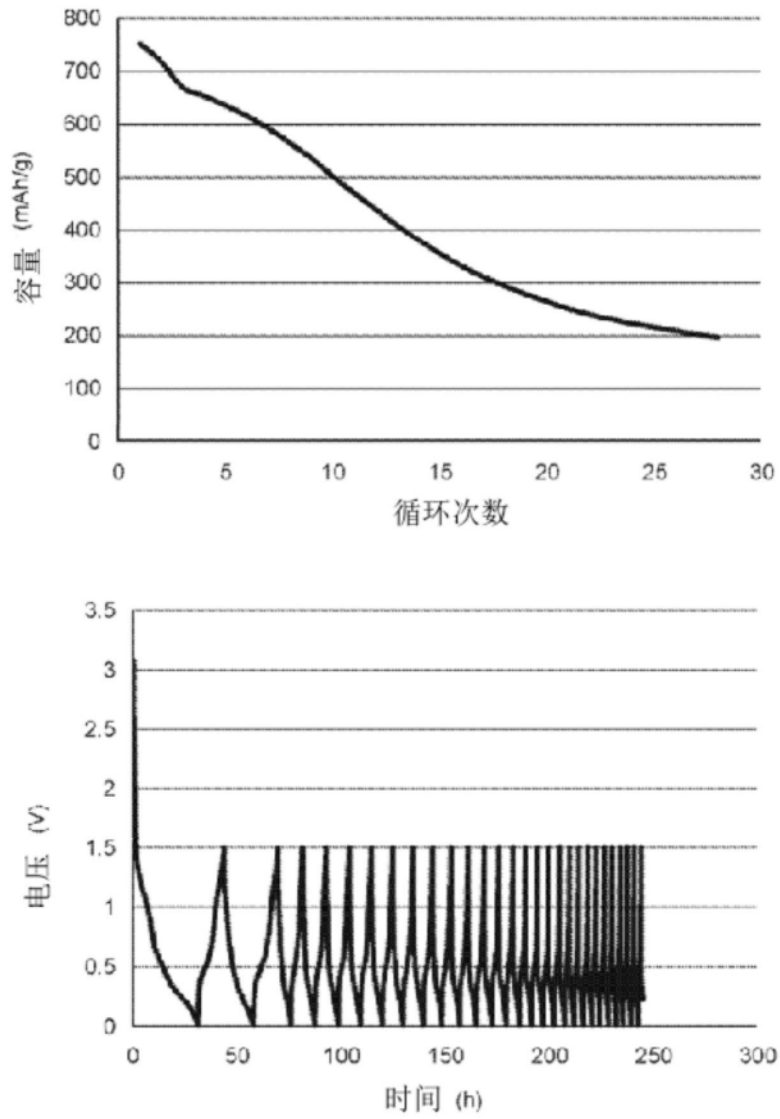


图49

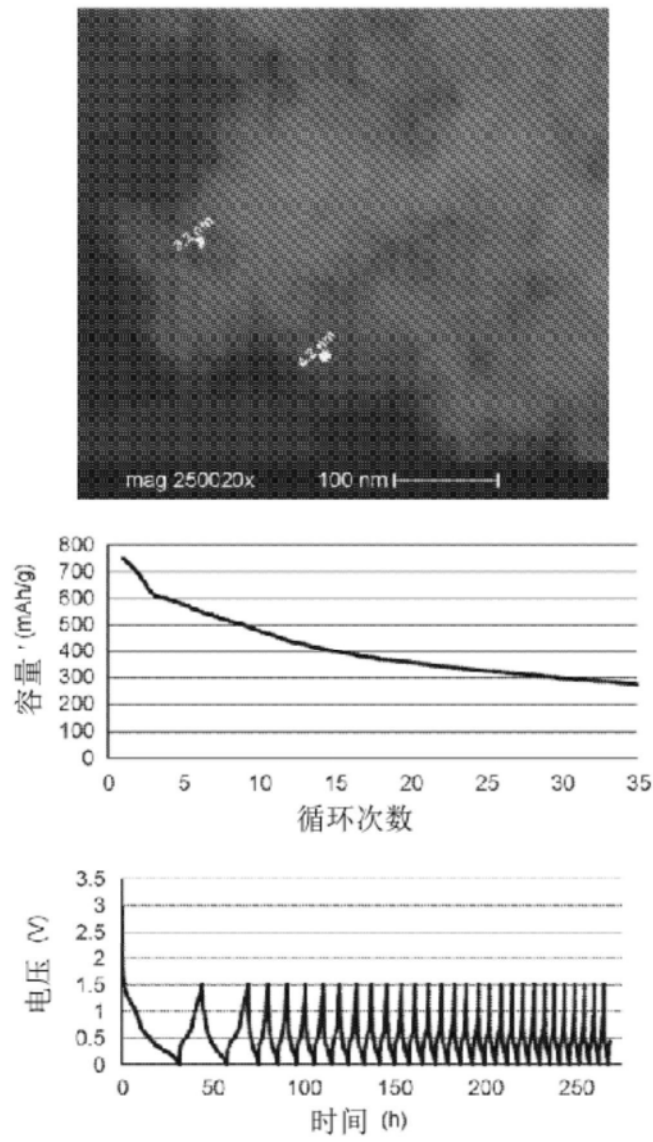


图50

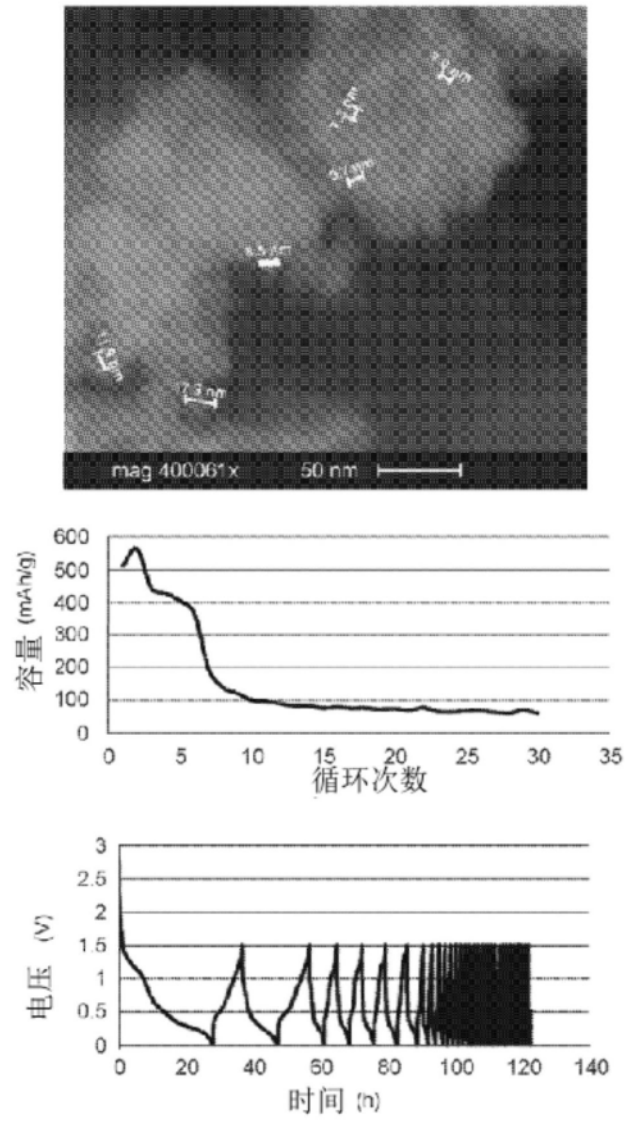


图51

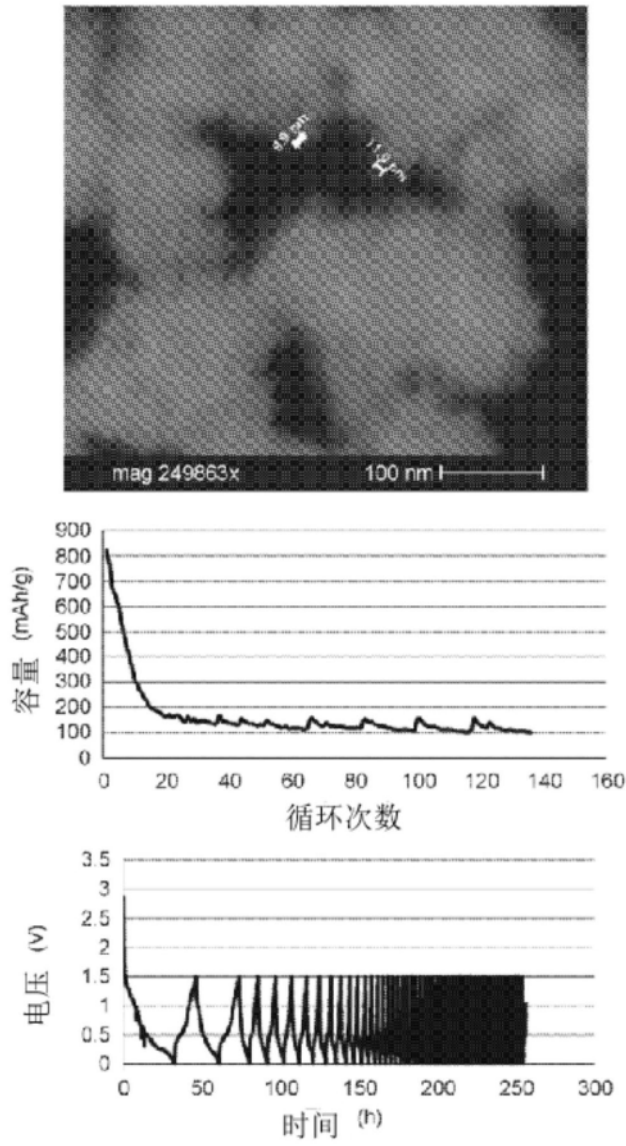


图52

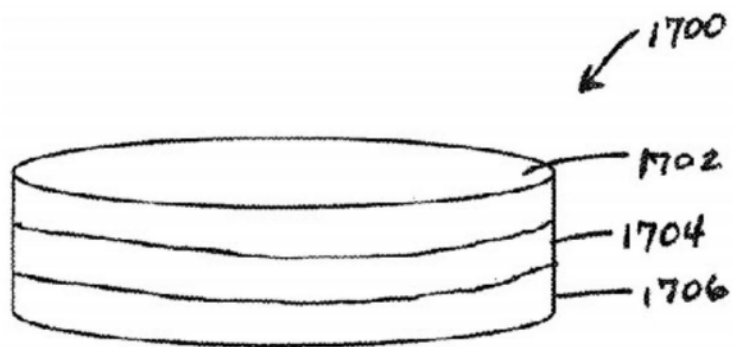


图53A

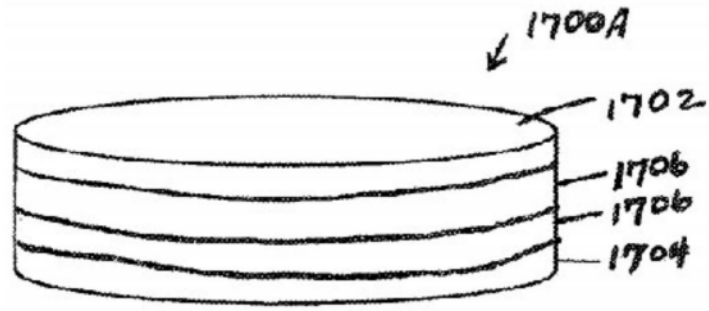


图53B

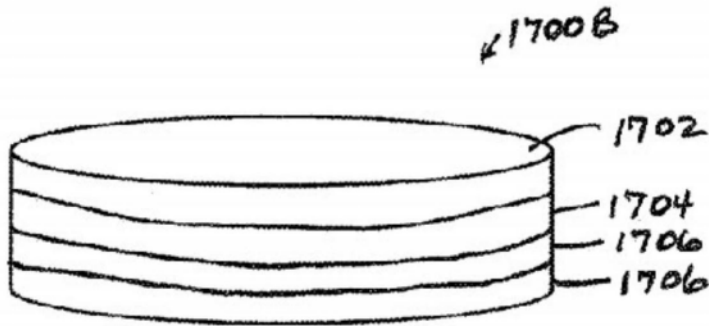


图53C

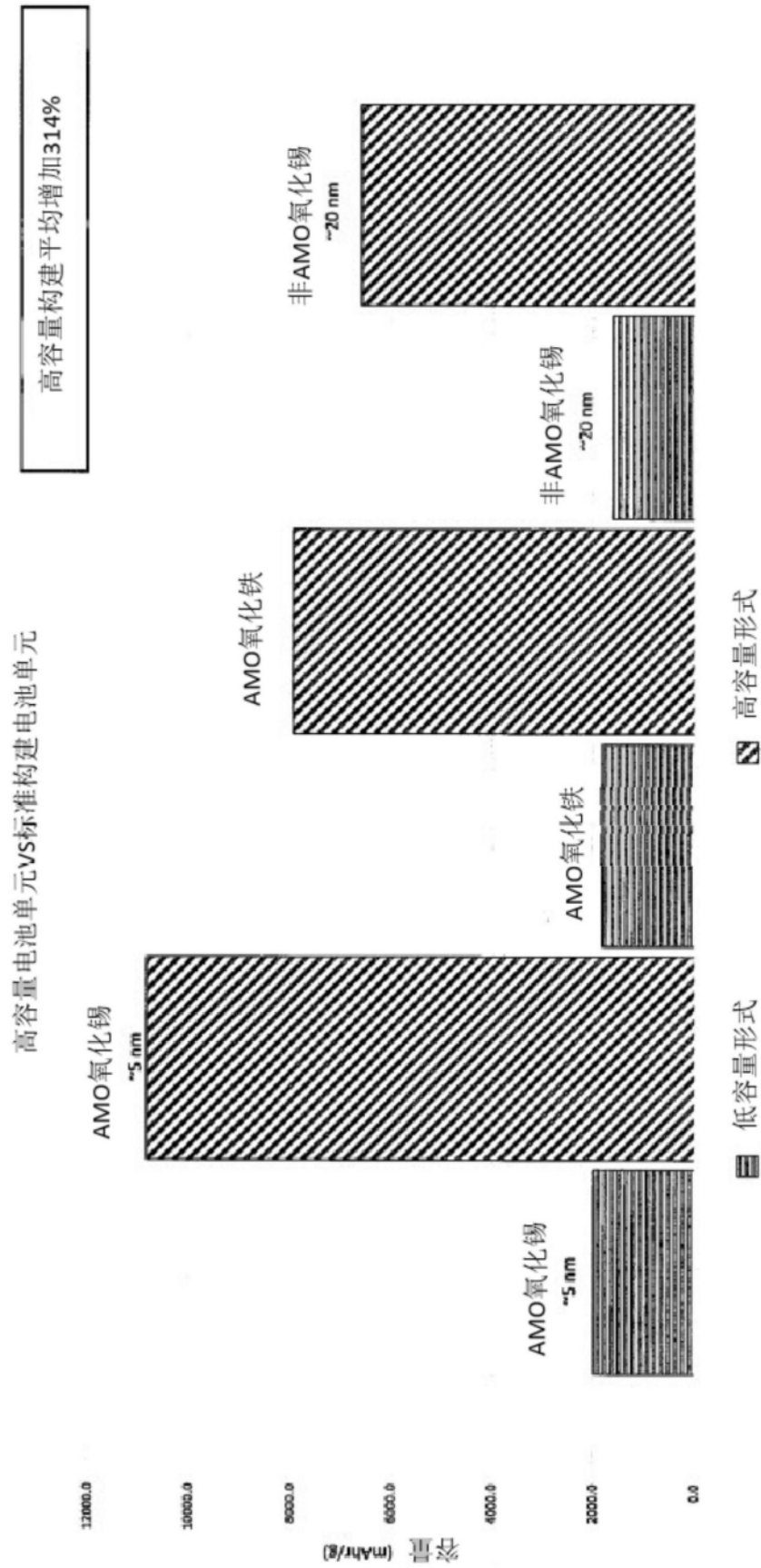


图54

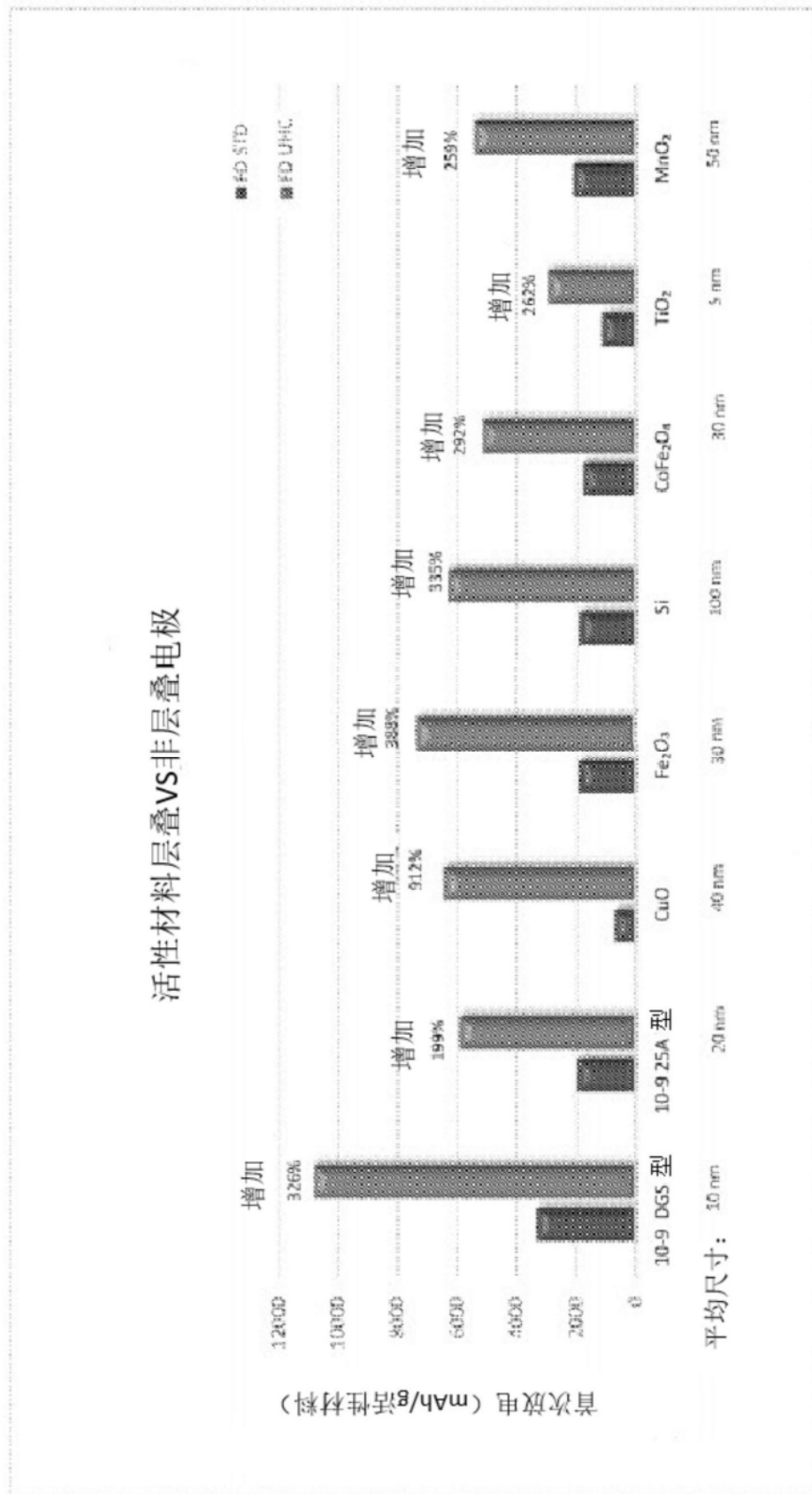


图55

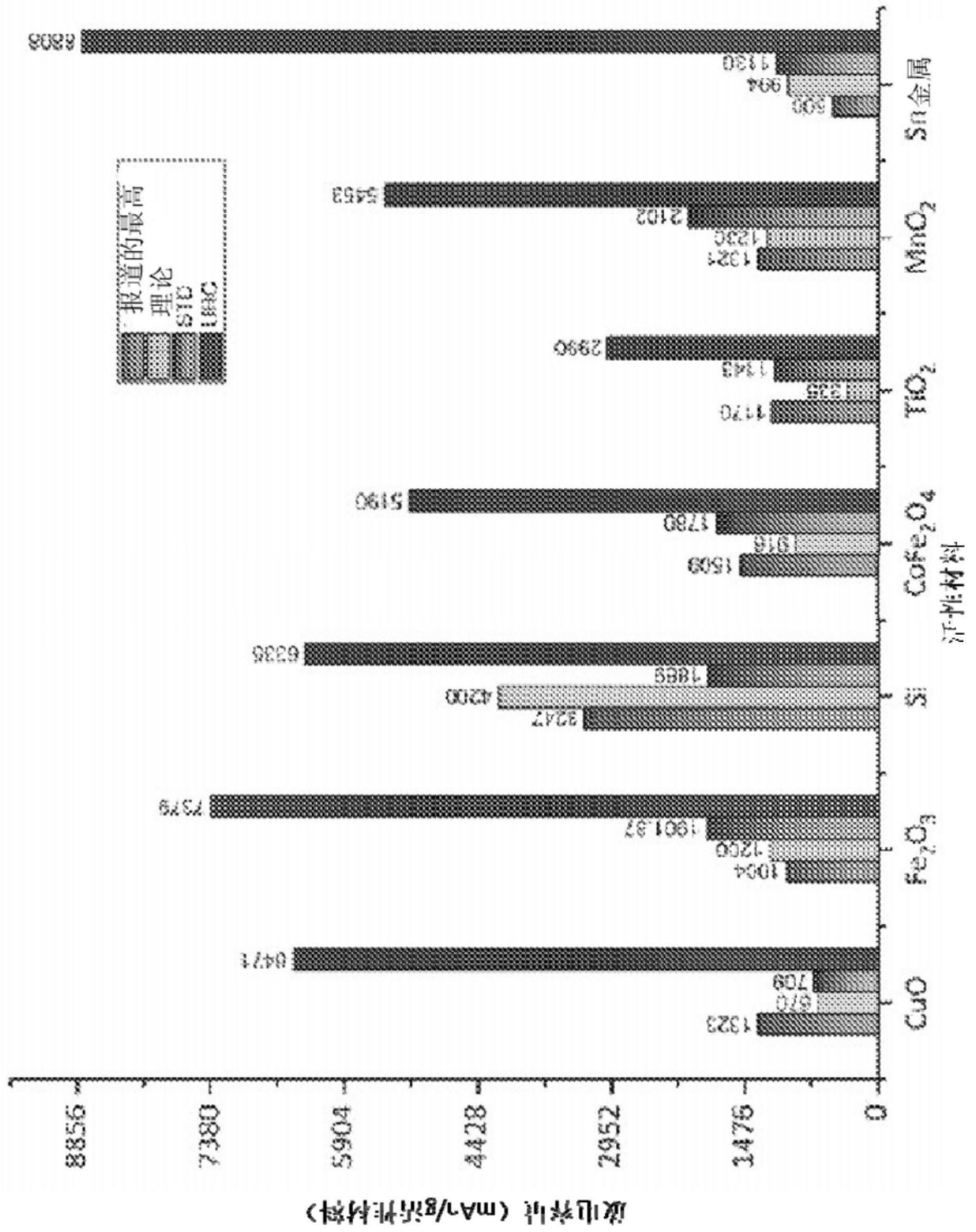


图56

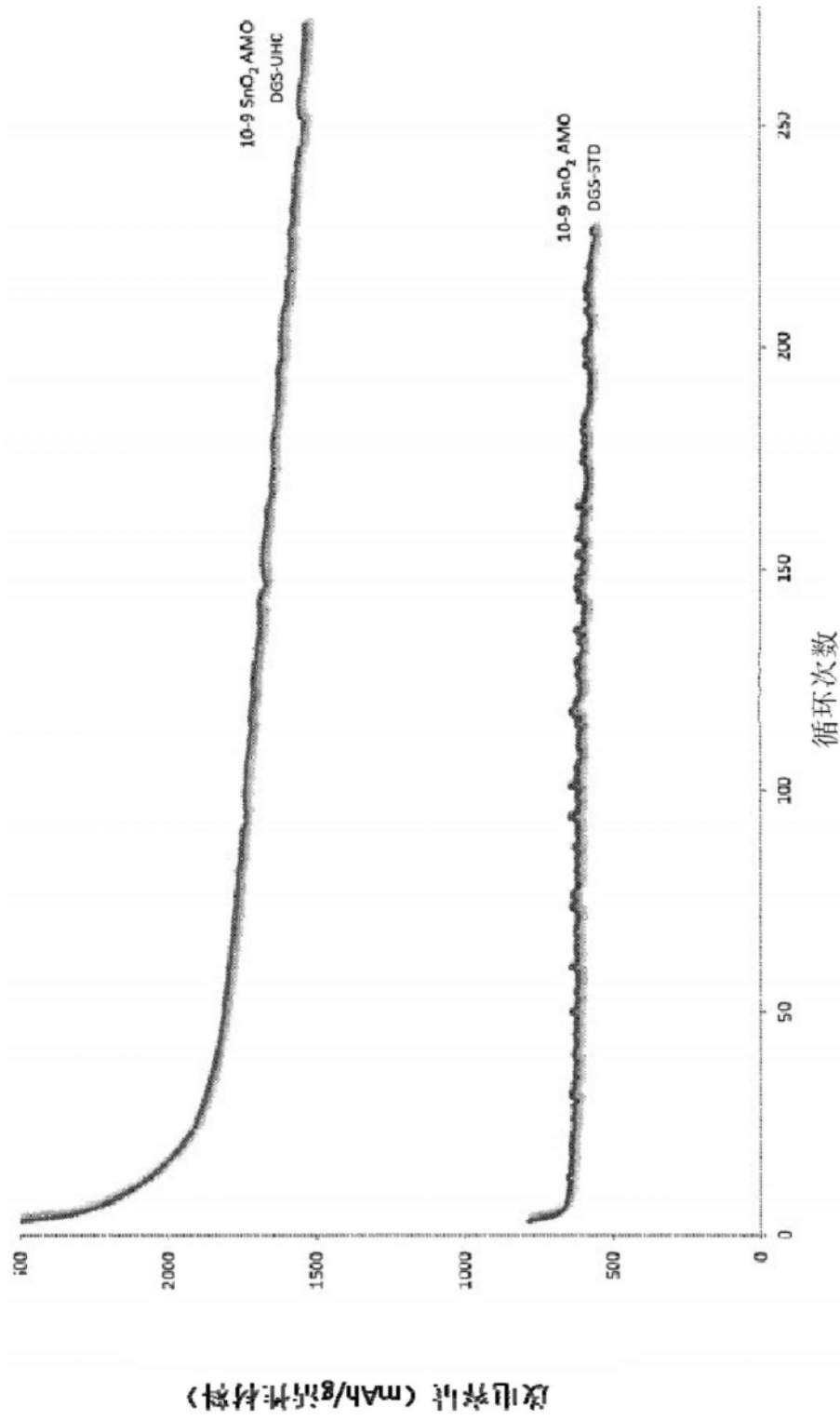


图57

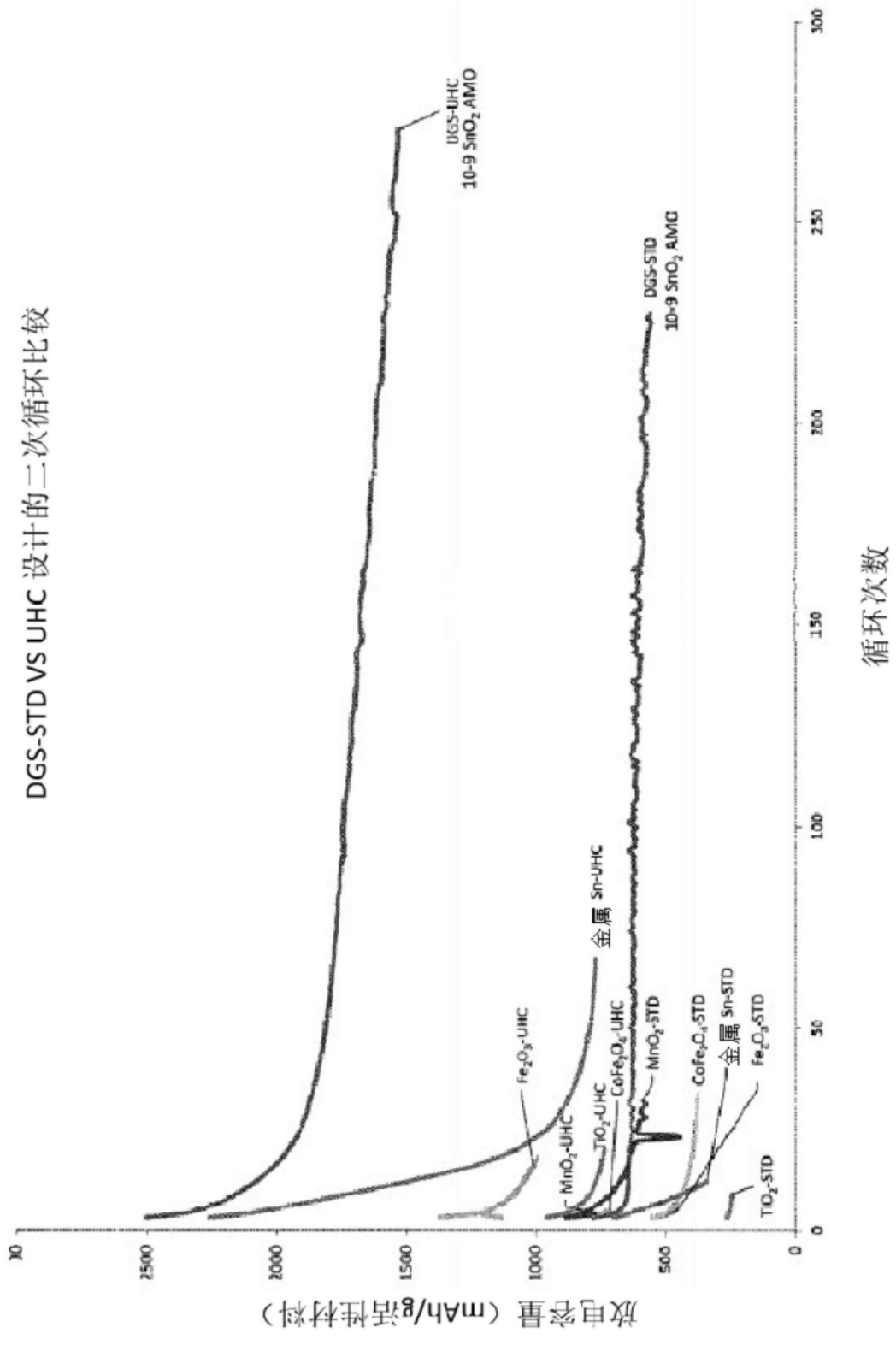


图58

喷涂的电极性能

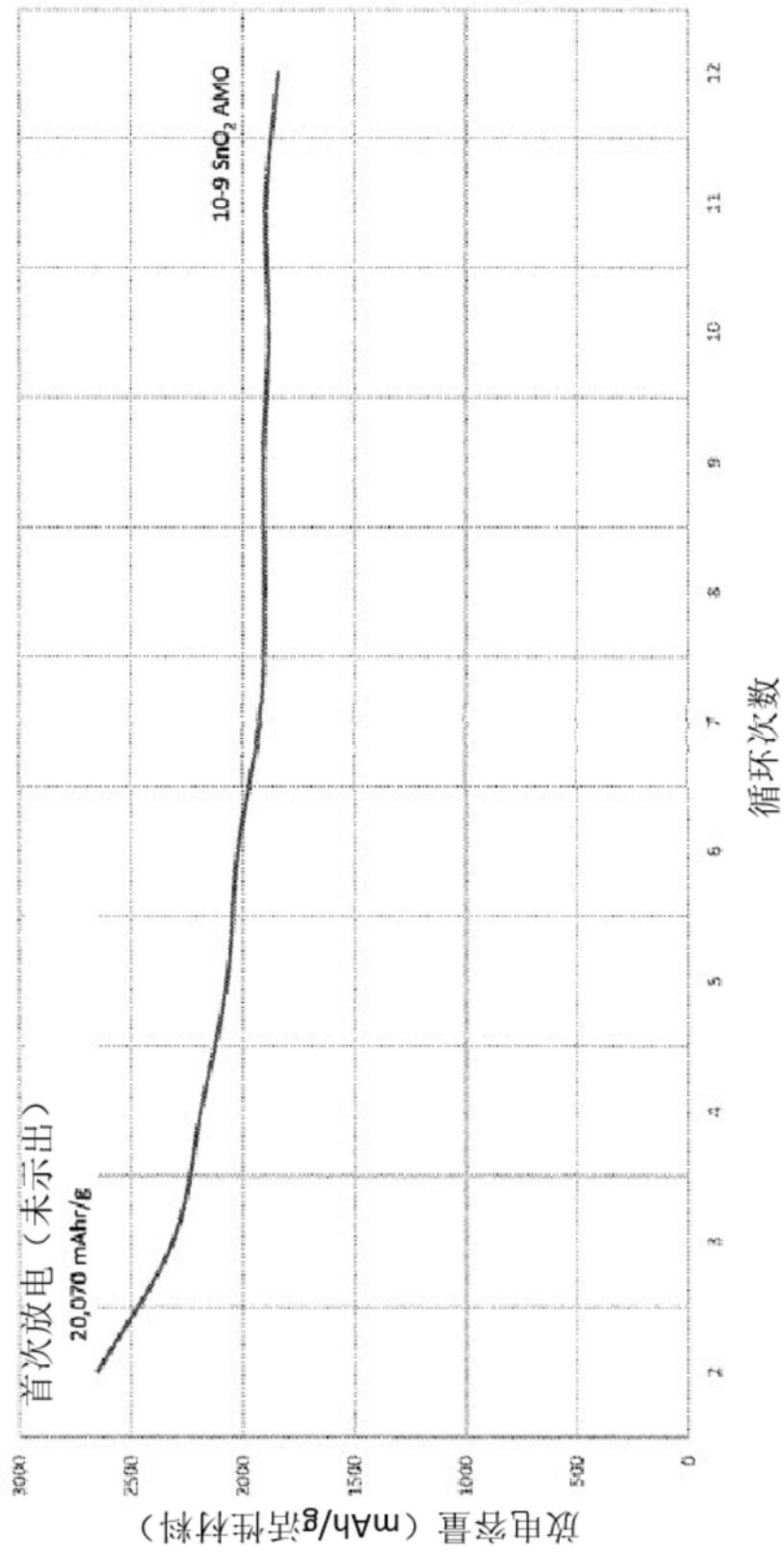


图59