



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119174016 A

(43) 申请公布日 2024.12.20

(21) 申请号 202380026048.7

(22) 申请日 2023.03.07

(30) 优先权数据

2022900553 2022.03.07 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2023/050153 2023.03.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/168485 EN 2023.09.14

(71) 申请人 安泰奥能源科技有限公司

地址 澳大利亚昆士兰州

(72) 发明人 M·C·威塞尔

P·A·M·K·埃朗吉 K-A·汉森

K·阿尔萨巴维

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

专利代理师 徐迅 崔佳佳

(51) Int.Cl.

H01M 4/1395 (2006.01)

C01B 33/02 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

权利要求书3页 说明书36页 附图10页

(54) 发明名称

阳极组合物

(57) 摘要

本公开大体上涉及锂离子电池组的阳极和其阳极组合物。确切地说,本公开的阳极包含有包含微硅活性材料颗粒的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒具有低表面积和高纯度。本公开还涉及一种将所述阳极组合物并入到电化学电池中的方法。

1. 一种阳极组合物,所述阳极组合物包含微硅活性材料颗粒,其中所述微硅活性材料颗粒具有以下中的一项或多者:(i)测得的BET表面积介于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之间;(ii) $D_{50}$ 粒度介于约 $0.1\mu\text{m}$ 与约 $10\mu\text{m}$ 之间;以及(iii) $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1至约10之间,并且其中基于所述阳极组合物的总重量%,存在于所述阳极组合物中的所述微硅活性材料颗粒的量介于约60wt.%与约95wt.%之间。
2. 根据权利要求1所述的阳极组合物,其中基于所述阳极组合物的总重量%,存在于所述阳极组合物中的所述微硅活性材料颗粒的量介于约70wt.%与约95wt.%之间。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒的振实密度介于约 $0.5\text{g}/\text{cm}^2$ 与约 $1.5\text{g}/\text{cm}^2$ 之间。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒(不含氧)的纯度为至少95wt.%,优选地98wt.%。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度介于约 $2\mu\text{m}$ 与约 $8\mu\text{m}$ 之间。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒的所述测得的BET表面积介于约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 之间。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1至约6之间。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中选自由Al、Ca、Fe、Ti、P、Cu、Cr、K、V、Ni和Na组成的组的杂质单独地或作为总杂质水平以小于约5000ppm的量存在于所述微硅活性材料颗粒中。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极组合物进一步包含一种或多种粘合剂。
10. 根据权利要求9所述的阳极组合物,其中基于所述阳极组合物的总重量,所述阳极组合物中存在的粘合剂的量介于约2.5wt.%至约15wt.%之间。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极组合物进一步包含一种或多种导电材料。
12. 根据权利要求11所述的阳极组合物,其中基于所述阳极组合物的总重量,所述阳极组合物中存在的导电材料的量介于约2.5wt.%至约40wt.%之间。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒或阳极组合物被预锂化。
14. 根据权利要求13所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒在并入到所述阳极组合物中之前被预锂化。
15. 根据权利要求13或权利要求14所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒和/或所述阳极组合物的预锂化水平介于约1%与约30%之间。
16. 根据权利要求13至15中任一项所述的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒的预锂化水平介于约10%与约30%之间。
17. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极组合物是施加到集电器材料的表面的涂层或膜。

18. 根据权利要求17所述的阳极组合物,其中所述集电器材料选自包含以下的组:铜、铝、不锈钢、钛、碳、穿孔金属箔、金属泡沫以及基于金属涂布的聚合物的多孔膜和无孔膜。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极组合物是用于电化学电池的阳极。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极组合物是一次电池组或二次电池组的阳极。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极组合物是锂离子电池组的阳极。

22. 一种电化学电池,其包含:阳极;阴极;电解质;以及隔膜,其中所述阳极包含根据权利要求1至21中任一项所述的阳极组合物,其中所述阳极的锂摄取容量大于所述阴极的锂释放容量。

23. 根据权利要求22所述的电化学电池,其中在所述锂离子电池组充电期间,所述阳极的锂摄取容量的容量未被完全利用。

24. 根据权利要求22或权利要求23所述的电化学电池,其中所述阳极在充满电的状态下仅部分锂化。

25. 根据权利要求22至24中任一项所述的电化学电池,其中阳极锂化程度限于约20%至约80%。

26. 根据权利要求22至25中任一项所述的全电池组合件,其中所述阳极与所述阴极的容量比(N/P比)介于约1.05与约7之间。

27. 根据权利要求22至26中任一项所述的电化学电池,其中所述阳极与所述阴极的容量比(N/P比)介于约1.5与约4之间。

28. 根据权利要求22至27中任一项所述的电化学电池,其中所述阳极与所述阴极的容量比(N/P比)介于约1.8与约3.5之间。

29. 根据权利要求22至28中任一项所述的电化学电池,其中下限截止电压介于约2.5V与3.0V之间。

30. 根据权利要求22至29中任一项所述的电化学电池,其中所述阳极被预锂化。

31. 根据权利要求30所述的电化学电池,其中所述阳极的预锂化水平介于约1%与约30%之间。

32. 根据权利要求22至31中任一项所述的电化学电池,其中所述阴极选自包含以下的组:锂镍钴锰氧化物(NCM)、磷酸锂铁(LFP)、锂镍锰尖晶石(LNMO)、锂镍钴铝氧化物(NCA)、锂锰氧化物(LMO)、锂钴氧化物(LCO)和硫复合材料。

33. 根据权利要求22至32中任一项所述的电化学电池,其中所述电解质选自包含一种或多种锂盐的非水性电解质溶液。

34. 根据权利要求22至33中任一项所述的电化学电池,其中所述电化学电池是能量储存装置。

35. 根据权利要求34所述的电化学电池,其中所述能量储存装置是电池组,优选地二次电池组。

36. 根据权利要求35所述的电化学电池,其中所述电池组是锂离子电池组。

37. 一种用于提高锂离子电池组的循环稳定性的方法,所述锂离子电池组具有阳极和

阴极、至少一种电解质和隔膜,其中阳极组合物根据权利要求1至21中任一项所定义。

38.根据权利要求37所述的方法,其中所述电池组内的阳极递送至少约450mAh/g、500mAh/g、600mAh/g、800mAh/g、1000mAh/g、1200mAh/g或1500mAh/g的比容量,并且在所述电池组的100、200、400、600、800、1000或1500个循环后保留其初始容量的至少约80%。

39.一种阳极组合物在电化学电池中的用途,其中所述阳极组合物至少部分地应用于集电器材料,并且其中所述阳极组合物根据权利要求1至21中任一项所定义。

40.一种用于制备电化学电池的阳极的方法,所述方法包含以下步骤:

(i)制备阳极浆料,所述阳极浆料包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料、任选的一种或多种添加剂和溶剂系统;以及

(ii)将所述阳极浆料的层浇铸到集电器材料上,以在所述集电器材料上提供湿阳极组合物层,

其中所述微硅活性材料颗粒具有以下中的一者或多者:(i)测得的BET表面积介于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之间;(ii) $D_{50}$ 粒度介于约 $0.1\mu\text{m}$ 与约 $10\mu\text{m}$ 之间;以及(iii) $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1至约10之间。

41.根据权利要求41所述的方法,其中所述方法进一步包含步骤(iii)通过(a)溶剂蒸发和/或(b)热处理来固化所述湿阳极层,以提供涂布在所述集电器材料上的干阳极组合物层。

42.根据权利要求40或41所述的方法,其中基于所述阳极组合物的总重量,所述阳极浆料中的粘合剂的含量介于约2.5wt.%与约15wt.%之间。

43.根据权利要求40至42中任一项所述的方法,其中基于所述阳极组合物的总重量,所述阳极浆料中的导电材料的含量介于约2.5wt.%与约40wt.%之间。

44.根据权利要求40至43中任一项所述的方法,其中在给定剪切速率下,所述阳极浆料的粘度在500mPas与100,000mPas之间的范围内。

45.根据权利要求40至44中任一项所述的方法,其中所述干阳极组合物层的厚度在约 $5\mu\text{m}$ 与约 $70\mu\text{m}$ 之间的范围内。

46.根据权利要求41至45中任一项所述的方法,其中步骤(iii)(a)的温度介于约 $40^\circ\text{C}$ 与 $60^\circ\text{C}$ 之间。

47.根据权利要求41至46中任一项所述的方法,其中步骤(iii)(b)的温度介于约 $90^\circ\text{C}$ 与 $180^\circ\text{C}$ 之间。

48.一种阳极,其包含根据权利要求1至21中任一项所述的阳极组合物,所述阳极根据权利要求40至47中任一项所述的方法制备。

49.一种用于组装电化学电池的方法,其中所述方法包含以下步骤:

根据权利要求41至49中任一项所述的方法制备阳极,其中所述阳极包含根据权利要求1至21中任一项所述的阳极组合物;以及将所述阳极组装成电化学电池。

## 阳极组合物

### 技术领域

[0001] 本公开大体上涉及锂离子电池组的阳极和其阳极组合物。确切地说,本公开的阳极包含有包含微硅活性材料颗粒的阳极组合物,其中所述微硅活性材料颗粒具有低表面积和高纯度。本公开还涉及一种将所述阳极组合物并入到电化学电池中的方法。

### 背景技术

[0002] 常规的锂离子(Li离子)电池组通常采用石墨为主的阳极作为锂的嵌入材料。然而,与以石墨为主的Li离子电池组相比,以硅为主的阳极提供了改进。硅(基于 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ )表现出更高的重量容量(3579mAh/g相对于石墨的372mAh/g)和体积容量(约2194mAh/cm<sup>3</sup>相对于完全锂化状态下的石墨的约750mAh/cm<sup>3</sup>)。另外,基于硅的阳极相对于Li/Li<sup>+</sup>具有约0.3-0.4V的低锂化/脱锂电压稳定期,这允许其保持可避免不期望的Li电镀和枝晶形成的开路电位。虽然硅显示出优异的电化学活性,但由于硅在锂化和脱锂期间的显著体积变化,实现基于硅的阳极的稳定循环寿命具有挑战性。硅活性材料和区域可能失去与阳极的电接触,因为显著体积变化加上其低电导率将硅与阳极中的周围材料分离。

[0003] 另外,硅的显著体积变化加剧了固体电解质界面(SEI)的形成,这可能进一步导致电隔离,并且因此导致容量损失。充电-放电循环时硅颗粒的膨胀和收缩导致硅颗粒粉碎,这增加了硅颗粒的比表面积。随着硅表面积在循环期间变化和增加,SEI反复分裂和重新形成。因此,在循环成厚的电子和离子绝缘层期间,SEI在粉碎硅区域周围持续累积。这种累积的SEM增加了电极的阻抗,并且降低了电极的电化学反应性,这对循环寿命有害。由于硅的高比容量、丰度和低成本,其为用于Li离子阳极的有前景的活性材料。然而,其在锂化和脱锂期间的显著体积变化( $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ 相的体积变化>280%)造成电极的机械降解和不稳定的SEI,这导致电极膨胀和电池循环寿命差。

[0004] 因此,需要为锂离子电池组,特别是包含大部分硅活性材料的锂离子电池组提供新型和替代性阳极组合物,所述阳极组合物可控制硅的膨胀效应并且显著增加阳极的稳定性和/或循环寿命。

### 发明内容

[0005] 本公开提供一种包含微硅活性材料颗粒的阳极组合物,其中基于所述阳极组合物的总重量,硅含量为至少60wt.%。本公开还提供一种将包含阳极组合物的阳极并入到电化学电池中的方法和如此形成的电化学电池,其中与集成至电化学电池中的方法配对的阳极可延长阳极的稳定性和/或循环寿命。

[0006] 在一个方面,提供一种阳极组合物,其包含微硅活性材料颗粒,其中微硅活性材料颗粒具有以下中的一者或多者:(i)测得的BET表面积介于约0.1m<sup>2</sup>/g与约10m<sup>2</sup>/g之间,(ii)D<sub>50</sub>粒度介于约0.1μm与约10μm之间,以及(iii)D<sub>50</sub>:BET表面面积的比率介于约0.1与约10之间,且其中基于阳极组合物的总重量%,存在于阳极组合物中的微硅活性材料颗粒的量介于约60wt.%与约95wt.%之间。在一些实施方式中,基于阳极组合物的总重量%,存在于阳

极组合物中的微硅活性材料颗粒的量可介于约70wt.%与约95wt.%之间。在一些实施方式中,所述微硅活性材料颗粒(不含氧)的纯度可为至少95wt.%。

[0007] 在一些实施方式中,阳极组合物可进一步包含一种或多种粘合剂。基于阳极组合物的总重量,存在于阳极组合物中的粘合剂的量可为约2.5wt.%至约15wt.%。

[0008] 在一些实施方式中,阳极组合物可进一步包含一种或多种导电材料。基于阳极组合物的总重量,存在于阳极组合物中的导电材料的量可为约2.5wt.%至约40wt.%。

[0009] 在一些实施方式中,微硅活性材料颗粒和/或阳极组合物可被预锂化。微硅活性材料颗粒和/或阳极组合物的预锂化水平可为约1%至约30%硅锂化。

[0010] 在另一方面,提供了一种电化学电池,所述电化学电池包含:阳极;阴极;电解质;以及隔膜,其中阳极包含本文所描述的任何个或多个实施方式或实例中所定义的阳极组合物,其中阳极的锂吸收容量大于阴极的锂释放容量。在一些实施方式中,在锂离子电池组充电期间,阳极的锂吸收容量的容量可能未被充分利用。在一个实例中,阳极在完全充电状态下可以仅部分锂化。在一些实施方式中,硅锂化程度可限于理论最大值的约20%至约80%。在一些实施方式中,阳极与阴极的容量比(N/P比)可介于约1.05与约7之间。在其它实施方式中,下限截止电压可介于约2.0V与3.5V之间。

[0011] 在一些实施方式中,阳极的预锂化水平可为约1%至约30%硅锂化。阴极可选自包含以下的组:锂镍钴锰氧化物(NCM)、锂铁磷酸盐(LFP)、锂镍锰尖晶石(LNMO)、锂镍钴铝氧化物(NCA)、锂锰氧化物(LMO)、锂钴氧化物(LCO)和硫复合材料。电解质可选自包含一种或多种锂盐的非水性电解质溶液。

[0012] 在一些实施方式中,电化学电池可为能量储存装置。能量储存装置可为电池组,优选为二次电池组。例如,电池组可为锂离子电池组。

[0013] 在另一方面,提供一种用于提高锂离子电池组的循环稳定性的方法,所述锂离子电池组具有阳极和阴极、至少一种电解质和隔膜,其中阳极组合物由本文所描述的任何个或多个实施方式或实例所定义。在一些实施方式中,电池组内的阳极递送至少约450mAh/g、500mAh/g、600mAh/g、800mAh/g、1000mAh/g、1200mAh/g或1500mAh/g的比容量,并且在电池组的100、200、400、600、800、1000或1500个循环后保留其初始容量的至少约80%。

[0014] 在另一方面,提供一种阳极组合物在电化学电池中的用途,其中阳极组合物至少部分地应用于集电器材料,并且其中阳极组合物由本文所描述的任何个或多个实施方式或实例所定义。

[0015] 在另一方面,提供一种用于制备电化学电池的阳极的方法,所述方法包含以下步骤:(i)制备阳极浆料,所述阳极浆料包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料、任选的一种或多种添加剂和溶剂系统;以及(ii)将阳极浆料层浇铸至集电器材料上,以在集电器材料上提供湿阳极组合物层。

[0016] 在另一方面,提供一种如本文所描述的任何个或多个实施方式或实例中的方法所定义制备的阳极。

[0017] 在另一方面,提供一种用于组装电化学电池的方法,其中所述方法包含以下步骤:制备由本文所描述的任何个或多个实施方式或实例中的方法所定义的阳极,其中所述阳极包含如本文所描述的任何个或多个实施方式或实例中所定义的阳极组合物;以及将阳

极组装成电化学电池。

### 附图说明

[0018] 将参考附图仅以实例的方式进一步描述和说明本公开的优选实施方式,在附图中:

[0019] 图1a是展示全电池中C/2下的比涂层容量(阳极)的一系列图(4个微硅阳极样品)。

[0020] 图1b是展示30%容量受限的全电池在C/2倍率下的放电容量保持率的图(4个微硅阳极样品)。

[0021] 图2是展示4个微硅阳极样品的半电池容量保持率数据的图。

[0022] 图3a是展示70wt% mSi (Elkem 2) 有限容量(在35%、51%和99% Cap.Lim下)全电池(阳极)在C/2下的比涂层容量的图。

[0023] 图3b是展示70wt% mSi (Elkem 2) 有限容量(在35%、51%和99% Cap.Lim下)全电池在C/2倍率下的放电容量保持率的图。

[0024] 图4a是展示预锂化的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极(在0、10和20%预锂化下)全电池在C/2倍率下的比涂层容量的图。

[0025] 图4b是展示预锂化的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极(在0、10%和20%预锂化下)在C/2下的放电容量保持率(阳极)的图。

[0026] 图5a是展示具有不同粘合剂(CMC/SBR相对于PAA)的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极在30%有限容量全电池下在C/2倍率下的比涂层容量的图。

[0027] 图5b是展示具有不同粘合剂(CMC/SBR相对于PAA)的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极在30%有限容量全电池下在C/2倍率下的放电容量保持率的图。

[0028] 图6a是展示具有含和不含CNT(阳极)的Li0.25 PAA粘合剂相对于Li0.95 PAA粘合剂的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极在C/2下的比涂层容量的图。

[0029] 图6b是展示具有含和不含CNT(阳极)的Li0.25 PAA粘合剂相对于Li0.95 PAA粘合剂的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极在C/2下的放电容量保持率的图。

[0030] 图7a是展示具有微Si与PAA-共聚合物的有限容量全电池在C/2倍率下的放电容量保持率的图。

[0031] 图7b是展示微Si与PAA-共聚合物在C/2倍率下的比涂层容量(阳极)的图。

[0032] 图8a是展示70wt%相对于90wt% mSi (Elkem 2) 阳极在C/2下的比涂层容量的图。

[0033] 图8b是展示有限容量全电池的70wt%相对于90wt% mSi (Elkem 2) 阳极在C/2倍率下的放电容量保持率的图。

[0034] 图9a是展示具有和不具有CNT的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极在C/2下的比涂层容量的图。

[0035] 图9b是展示具有和不具有CNT的有限容量全电池的70wt% mSi (Elkem 2) 阳极在C/2下的放电容量保持率的图。

[0036] 图10a是展示预锂化(直接接触)70wt% mSi (Elkem 2) 阳极经由直接接触法在C/2下的比涂层容量(阳极)的图。

[0037] 图10b是展示预锂化(直接接触)70wt% mSi (Elkem 2) 阳极经由直接接触法全电池在C/2倍率下的放电容量保持率的图。

## 具体实施方式

[0038] 本公开描述了以下各个非限制性实例,所述实例涉及为鉴定用于锂离子电池组的包含主要微硅阳极组合物的替代和改进的阳极而进行的研究、将阳极并入到电化学电池中的任何方法、如此形成的电化学电池以及其用途。

[0039] 一般定义和术语

[0040] 在以下描述中,参考附图,所述附图形成本发明的一部分,且以说明方式展示若干实施方式。应理解,在不脱离本公开的范围的情况下,可利用其它实施方式且可进行结构改变。

[0041] 关于本文提供的定义,除非另有说明或从上下文中暗示,否则所定义的术语和短语包括所提供的含义。另外,除非另外明确陈述或根据上下文显而易见,否则以下术语和短语不排除相关领域的技术人员已经获取所述术语或短语的含义。提供这些定义以帮助描述特定实施方式,并且这些定义不旨在限制要求保护的发明,因为本发明的范围仅受权利要求的限制。此外,除非上下文另外需要,否则单数术语应包括复数并且复数术语应包括单数。

[0042] 本文所讨论和/或引用的所有出版物以其整体并入本文。

[0043] 贯穿本公开,除非另有明确说明或上下文另有要求,否则对单个步骤、物质组合物、步骤组或物质组合物组的提及应被视为涵盖这些步骤、物质组合物、步骤组或物质组合物组中的一者和复数者(即,一者和多者)。因此,如本文所用,除非上下文另有明确说明,否则单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述(the)”包括复数方面。例如,提及“一(a)”包括单个以及两个或更多个;提及“一(an)”包括单个以及两个或更多个;提及“所述(the)”包括单个以及两个或更多个等。

[0044] 所属领域的技术人员将了解,本文中的本公开易于进行除特别描述的那些以外的变化和修改。应当理解,本公开包括所有此类变化和修改。本公开还单独或共同包括在本说明书中提及或指出的所有实例、步骤、特征、方法、组合物和过程,以及所述步骤或特征的任何和所有组合或任何两者或更多者。

[0045] 术语“和/或”,例如“X和/或Y”应理解为意指“X和Y”或“X或Y”,并且应被视为对两种含义或任一含义提供明确的支持。

[0046] 除非另有指示,否则“第一”、“第二”等用语在本文中仅用作标记,而并非旨在将次序、位置或层次要求施加于这些用语所指的物件。此外,提及“第二”项目不要求或排除较低编号的项目(例如,“第一”项目)和/或较高编号的项目(例如,“第三”项目)的存在。

[0047] 如本文所用,当与项目列表一起使用时,短语“中的至少一个”意味着可以使用所列出的项目中的一个或多个的不同组合,并且可能需要列表中的每个项目中的仅一个。项目可以是特定物体、事物或类别。换句话说,“中的至少一者”意味着可以使用列表中的项目的任何组合或任何数目的项目,但并不是所述列表中的全部项目都会需要。举例来说,“项目A、项目B和项目C中的至少一者”可以意味着项目A;项目A和项目B;项目B;项目A、项目B和项目C;或项目B和项目C。在一些情况下,“项目A、项目B和项目C中的至少一者”可以表示例如(但不限于)项目A中的两者、项目B中的一者和项目C中的十者;项目B中的四者和项目C中的七者;或某一其它合适的组合。

[0048] 应了解,为了清楚起见而在本文中在分开的实施方式的上下文中所描述的某些特

征还可在单个实施方式中组合地提供。相反,为了简洁起见,在单个实施方式的上下文中描述的各种特征还可以被单独提供或以任何子组合形式提供。

[0049] 在整个本说明书中,本发明的各个方面和组分可以范围格式呈现。范围格式是为了方便而被包括在内的,并且不应被解释为对本发明范围的固定限制。因此,除非特别指出,否则对范围的描述应当被认为已经明确地公开了所有可能的子范围以及所述范围内的单独数值。例如,对如1至5等范围的描述应被认为具有具体公开的子范围,如1至3、1至4、1至5、2至4、2至5、3至5等,以及所述范围内的单独数字和部分数字,例如1、2、3、4、5、5.5和6,除非要求整数或从上下文中隐含整数。无论所公开的范围的宽度如何,这都适用。在需要具体值的情况下,这些值将在说明书中指出。

[0050] 贯穿本说明书,词语“包含(comprise)”或如“包含(comprises)”或“包含(comprising)”等变体应当被理解为暗示包含所陈述要素、整数或步骤或要素组、整数组或步骤组,但不排除任何其它要素、整数或步骤或要素组、整数组或步骤组。

[0051] 在整个说明书中,术语“基本上由……组成”旨在排除将实质上影响所要求保护的组合物的特性的要素。

[0052] 在本文中,术语“包含(comprising)”、“包含(comprise)”和“包含(comprises)”旨在每种情况下任选地可被术语“基本上由……组成(consisting essentially of)”、“基本上由……组成(consist essentially of)”、“基本上由……组成(consists essentially of)”、“由……组成(consisting of)”、“由……组成(consist of)”和“由……组成(consists of)”替换。

[0053] 本文中,术语“约”涵盖与所述术语相关的任何一个或多个值的10%公差。

[0054] 在本文,术语“重量%”可缩写为“wt.%”。

[0055] 特定术语

[0056] 在本文,术语“锂化”涵盖阳极或阴极的锂化,并且旨在表示 $\text{Li}^+$ 插入活性材料或与活性材料合金化。

[0057] 本文中,术语“脱锂”涵盖阳极或阴极的脱锂并且旨在表示 $\text{Li}^+$ 与活性材料的提取或脱合金。

[0058] 术语“电荷”可在全电池和半电池的上下文中使用。在全电池中,术语“电荷”涵盖在组装全电池时迫使 $\text{Li}^+$ 从阴极迁移到阳极中的非自发过程(阳极和阴极的初始配对),并且表示电池电压的升高。在半电池中,术语“充电”涵盖从工作电极中提取 $\text{Li}^+$ 并沉积在参比电极(锂金属箔)上的非自发过程,并且表示电池电压的升高。

[0059] 术语“放电”可在全电池和半电池的上下文中使用。在全电池中,术语“放电”涵盖从阳极提取 $\text{Li}^+$ 离子以及在组装时其从阳极迁移到阴极的自发过程,并且表示电池电压的降低。在半电池中,术语“放电”涵盖 $\text{Li}^+$ 从参比电极(锂金属箔)溶解以及 $\text{Li}^+$ 插入工作电极中的自发过程,并且表示电池电压的降低。

[0060] 如本文所用,术语“半电池”描述了用于研究和开发目的的由工作电极(所关注的电极)和参比电极(例如,锂金属箔)组成的参比测试系统。

[0061] 如本文所用,术语“全电池”描述了将商业上相关的阳极(石墨、硅、LTO)与商业上相关的阴极(LFP、LCO、NCM、NCA、LMO)配对的常规电化学电池系统。

[0062] 术语“预锂化”描述了在全电池形式中在与阴极电极配对之前将 $\text{Li}^+$ 插入到阳极或

阳极活性材料中。

[0063] 术语“N/P比”或“负正比”是指阳极(负极)与阴极(正极)之间的质量平衡。质量平衡由相应电极的每 $\text{cm}^2$ 的可用面积容量确定。

[0064] 术语“面积容量”是指每单位面积的电极(阳极或阴极)的可用容量。这可以由涂层中活性材料的类型和wt.%以及以 $\text{mg}/\text{cm}^2$ (或 $\text{g}/\text{m}^2$ )为单位的施加到集电器衬底的涂层负载量来确定。以 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 为单位的负载量越高,每 $\text{cm}^2$ 的面积容量越高。

[0065] 阳极组合物

[0066] 本公开涉及提供用于锂离子电池组的阳极的改进。本公开涵盖各种研究和开发,旨在鉴别和更好地理解包含大部分硅阳极组合物的阳极的失效机制,并且随后优化其调配物,使得可以控制、减少或以某种方式改善固体电解质界面的降解(例如,开裂和分层)、硅颗粒断裂和不稳定性,以提高锂离子电池组的稳定性和可循环性。

[0067] 已出人意料地发现,至少根据如本文所述的一些实例,大部分硅阳极组合物可以表现出显著的阳极稳定性和/或循环寿命。进一步出人意料地发现,与集成到电化学电池中的方法配对的大部分硅阳极组合物可以控制SEI的形成以及硅的膨胀和降解,并且因此显著延长阳极的稳定性和/或循环寿命。

[0068] 还已经发现,至少根据如本文所描述的一些实例,用于电化学电池(例如电池组)的大部分硅阳极组合物可以提供一种或多种另外的优点,如:

[0069] (a) 锂离子(Li离子)电池的长期循环稳定性;

[0070] (b) 在锂离子电池的充电和放电循环期间硅的受控膨胀和收缩,这最小化硅颗粒开裂、粉碎和SEM生长;

[0071] (c) 由于受控的硅膨胀/收缩和硅阳极电压窗口而减少的循环寿命期间的电池容量衰减;和/或

[0072] (d) 高倍率容量。

[0073] 如本文所述的阳极组合物可包含微硅活性材料颗粒,其中所述微硅活性材料颗粒具有以下中的一者或多者:(i)测得的BET表面积介于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之间;(ii) $D_{50}$ 粒度介于约 $0.1\mu\text{m}$ 与约 $10\mu\text{m}$ 之间;以及(iii) $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1与10之间,并且其中基于所述阳极组合物的总重量%,所述阳极组合物中存在的硅的量介于约60wt.%与约95wt.%之间。

[0074] 如本文所述的阳极组合物可包含微硅活性材料颗粒,其中所述微硅活性材料颗粒的(i)测得的BET表面积介于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之间;以及(ii) $D_{50}$ 粒度介于约 $0.1\mu\text{m}$ 与约 $10\mu\text{m}$ 之间;或(iii) $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1与10之间,并且其中基于所述阳极组合物的总重量%,所述阳极组合物中存在的硅的量介于约60wt.%与约95wt.%之间。

[0075] 如本文所描述的阳极组合物可包含以下或由以下组成:如本文所描述的微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料和任选的一种或多种添加剂。在一个实例中,如本文所描述的阳极组合物可包含以下或由以下组成:微硅活性材料颗粒,其中所述微硅活性材料颗粒具有以下中的一者或多者:(i)测得的BET表面积介于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之间;(ii) $D_{50}$ 粒度介于约 $0.1\mu\text{m}$ 与约 $10\mu\text{m}$ 之间;以及(iii) $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1与约10之间,并且其中基于所述阳极组合物的总重量%,存在于所述阳极组合物中的微硅活性材料颗粒的量介于约60wt.%

与约95wt.%之间;任选的一种或多种另外的活性材料;任选的一种或多种粘合剂;任选的一种或多种导电材料;以及任选的一种或多种添加剂。在另一实例中,如本文所描述的阳极组合物可包含以下或由以下组成:微硅活性材料颗粒,其中所述微硅活性材料颗粒的(i)测得的BET表面积介于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 与约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之间;以及(ii) $D_{50}$ 粒度介于约 $0.1\mu\text{m}$ 与约 $10\mu\text{m}$ 之间;或(iii) $D_{50}$ :BET表面积的比率介于约0.1与约10之间,并且其中基于所述阳极组合物的总重量%,存在于所述阳极组合物中的微硅活性材料颗粒的量介于约60wt.%与约95wt.%之间;任选的一种或多种另外的活性材料,任选的一种或多种粘合剂;任选的一种或多种导电材料;以及任选的一种或多种添加剂。

[0076] 在一些实施方式或实例中,基于阳极组合物的总重量,所述阳极组合物的微硅活性材料颗粒含量可为约60wt.%至约95wt.%。应理解,当阳极组合物的微硅活性材料颗粒含量大于60wt.%,优选地大于70wt.%时,可展示另外的优点。微硅活性材料颗粒含量可小于约95wt.%、90wt.%、85wt.%、80wt.%、75wt.%、70wt.%、65wt.%或60wt.%。微硅活性材料颗粒含量可为至少约60wt.%、65wt.%、70wt.%、75wt.%、80wt.%、85wt.%、90wt.%或95wt.%。阳极组合物的微硅活性材料颗粒含量可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。

[0077] 在一些实施方式或实例中,阳极组合物的厚度可为基本上均匀的,并且在约 $5\mu\text{m}$ 至约 $70\mu\text{m}$ 的范围内。阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可小于约70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10或5。阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可为至少约5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65或70。阳极组合物的厚度可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。

[0078] 在一些实施方式或实例中,阳极组合物可负载于集电器材料上。在一些实施方式或实例中,阳极组合物可作为涂层或膜施加到集电器材料上。应理解,集电器可至少部分地涂布有阳极组合物。例如,阳极组合物可仅施加到集电器材料的一侧。用于阳极的集电器材料可选自包含以下的组:铜、铝、不锈钢、钛、碳、穿孔金属箔、金属泡沫以及基于金属涂布的聚合物的多孔膜和无孔膜。应理解,集电器材料将具有适当的尺寸、孔隙率和孔径,涵盖上述材料并充当集电器。例如,阳极组合物可施加到铜集电器材料(例如铜箔)。例如,包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料和任选的一种或多种添加剂或其组成的阳极组合物可负载于铜集电器材料(例如铜箔)上。在一些实施方式中,用于阳极的集电器材料的厚度可介于约 $4\mu\text{m}$ 与约 $25\mu\text{m}$ 之间。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可小于约25、20、15、10、8、6或4。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可为至少约4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20或25。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。在一个实例中,用于阳极的集电器材料可以是厚度介于约 $6\mu\text{m}$ 与约 $12\mu\text{m}$ 之间的铜箔。

[0079] 在一些实施方式或实例中,阳极组合物可以是电池组的阳极。例如,阳极组合物可以是锂离子电池组的阳极。

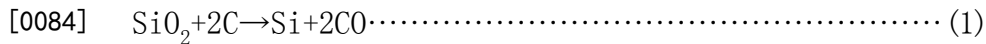
[0080] 硅颗粒

[0081] 本发明涉及一种包含微硅活性材料颗粒的阳极组合物。

[0082] 在一些实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒可选自包含以下或由以下组成的组:冶金硅、多晶硅和单晶硅。在优选实例中,微硅活性材料颗粒是冶金硅。

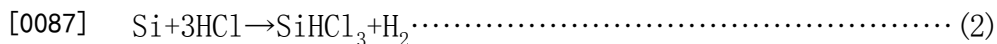
[0083] 应理解,任何类型的元素硅的原始原料是石英砂(二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ))。在常规制造

工艺中,  $\text{SiO}_2$  在电弧炉中与碳反应, 其中碳可以焦炭的形式供应到工艺中, 并且其中应用高温 (约  $1800^\circ\text{C}$ ) 以根据以下反应将  $\text{SiO}_2$  还原为  $\text{Si}$  和  $\text{CO}$ :

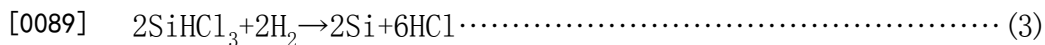


[0085] 此反应产生冶金级硅, 其可包含水平为百万分之几百至几千 (ppm) 的杂质, 如  $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Na}$  等。冶金硅可用于各种工业应用, 包括钢生产。然而, 由于杂质, 其不能用于电子应用。冶金硅的晶体结构是明确定义的, 但它既不像硅单晶硅那样纯也不像硅单晶硅那样高效导电。冶金硅具有金属晶体结构, 所述金属晶体结构的特征在于其原子之间的金属键合。在金属晶体结构中, 原子以重复图案排列, 但缺乏顺序。

[0086] 为了将冶金硅中的杂质减少到十亿分之几 (ppb), 需要进一步精制。此工艺可产生半导体级或电子级  $\text{Si}$  (也称为多晶硅)。冶金硅与无水  $\text{HCl}$  之间的反应将形成三氯硅烷 ( $\text{SiHCl}_3$ ), 所述三氯硅烷是沸点为  $32^\circ\text{C}$  的液体:



[0088] 应理解, 也可能形成一些氯化物杂质, 如  $\text{FeCl}_3$ , 但由于这些杂质与  $\text{SiHCl}_3$  的沸点之间的差异, 可使用分馏技术来分离杂质。在此过程期间,  $\text{SiHCl}_3$  和氯化物杂质的混合物被加热, 其中蒸气在不同的蒸馏塔中冷凝并保持在适当的温度下。这将使得能够从杂质中分离纯  $\text{SiHCl}_3$ 。 $\text{SiHCl}_3$  与  $\text{H}_2$  之间的反应将导致形成纯多晶硅。



[0090] 多晶硅的晶体结构不明确, 并且构成材料的小晶体 (晶粒) 是随机定向的, 并且大小通常小于  $100$  微米。晶粒被晶界分开, 并且通常具有随机的晶体取向。这产生比硅单晶弱并且导电效率较低的材料。

[0091] 提拉法 (Czochralski method) 用于将纯多晶硅转化为单晶的单晶硅。需要晶种来生长单晶材料, 所述单晶材料将充当用于生长的模板。提拉法涉及通过将石英衬里的石墨坩埚中的多晶硅电阻加热到  $\text{Si}$  的熔点 ( $1412^\circ\text{C}$ ) 来加热所述多晶硅。接着将晶种放入熔融材料中并缓慢升起, 从而允许晶体生长到晶种上。在晶体生长期间, 需要缓慢旋转以平均化可能导致不均匀固化的任何温度变化。

[0092] 所得单晶硅通常被称为单晶硅 (single-crystalline silicon)。其由硅组成, 所述硅的特征在于其在三维晶格中规则且重复的原子排列, 并且没有晶粒限制。单晶硅可被视为仅由过纯硅组成的本征半导体。硅单晶因其高效率和高纯度而众所周知, 使其理想地用于电子应用。通过并入其它元素, 单晶硅可为  $p$  型硅和  $n$  型硅。

[0093] 本领域众所周知的是, 杂质可能存在于任何微硅活性材料颗粒中。还众所周知的是, 可将杂质选择性地添加到任何微硅活性材料颗粒中。在一些实施方式中, 选自由以下组成的组的杂质可存在于所述微硅活性材料颗粒中:  $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{Na}$ , 例如总量或单独量小于约  $5000\text{ppm}$ , 小于约  $4500\text{ppm}$ , 小于约  $4000\text{ppm}$ , 小于约  $3500\text{ppm}$  或小于约  $3000\text{ppm}$ 。在一个实施方式中, 选自由  $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{Na}$  组成的组的总杂质或单独杂质可以介于约  $0\text{ppm}$  与约  $5000\text{ppm}$  之间、优选地介于约  $0\text{ppm}$  与约  $4000\text{ppm}$  之间、更优选地介于约  $0\text{ppm}$  与约  $3000\text{ppm}$  之间的范围存在于微硅活性材料颗粒中。

[0094] 在一个实施方式中, 微硅活性材料颗粒可呈现任何形态, 例如微硅活性材料颗粒可采取薄片、附聚物、颗粒、粉末、球体、粉碎材料等形式, 以及其组合。微硅活性材料颗粒可具有任何期望的形状, 包括但不限于立方体、棒状、板状、多面体、球形或半球形、准球形、圆

形或半圆形、角形、不规则形等。在一个实施方式中,微硅活性材料颗粒的纵横比(即,长度与宽度的比率,其中长度和宽度是彼此垂直测量的,并且长度是指最长的线性测量尺寸)为1.0至10.0,或1.0至5.0,或1.0至4.0,或1.0至2.0。在一个实施方式中,微硅活性材料颗粒的纵横比可为约1.0至5.0,或约1.0至4.0,或约1.0至约3.0,或约1.0至约2.0,例如约1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5或5.0。

[0095] 在一些实施方式中,微硅活性材料颗粒的粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可为至少约0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25或30。在一些实施方式中,微硅活性材料颗粒的粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可小于约30、25、20、15、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1或0.5。这些上限粒度和/或下限粒度中的任何两者或更多者的组合也是可能的,例如微硅活性材料颗粒的粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可介于约1至约10、约2至约8、约3至约6或约2至约5之间。粒度取为跨微硅活性材料颗粒的最长横截面直径。对于非球形微硅活性材料颗粒,粒度取为与跨颗粒的最长横截面尺寸对应的距离。

[0096] 微硅活性材料颗粒可具有一定的粒度分布,其中90%的微硅活性材料颗粒( $D_{90}$ )的粒度小于约34、32、30、28、24、20、18、16、14、12、10、8、6、5或 $4\mu\text{m}$ ,其中50%的微硅活性材料颗粒( $D_{50}$ )的粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)小于约10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.8、0.6、0.4、0.2、0.1,或其中10%的微硅活性材料颗粒( $D_{10}$ )的粒度小于约4、3、2或 $1\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,微硅活性材料颗粒的( $D_{50}$ )粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)为至少约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。在一些实施方式中,微硅活性材料颗粒的( $D_{50}$ )粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)小于约10、9、8、7、6、5、4、3.5、3、2.5、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.5、0.4、0.3、0.2或0.1。这些上限粒度和/或下限粒度中的任何两者或更多者的组合也是可能的,例如微硅活性材料颗粒的( $D_{50}$ )粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)介于约0.1至约10、约0.1至约9、约0.1至约8、约0.1至约7、约0.1至约6、约0.1至约5、约0.5至约10、约0.5至约9、约0.5至约8、约0.5至约7、约0.5至约6、约0.5至约5、约1至约10、约1至约9、约1至约8、约1至约7、约1至约6或约1至约 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0097] 本公开的一个或多个优点由具有低表面积微硅活性材料颗粒提供。已发现,微硅经受的充电/放电循环越多,微硅颗粒的表面粗糙度越高,从而产生更高的表面积。表面积越高,每个循环的Li离子损失越大。这对阳极的循环寿命具有显著影响。已发现,从低表面积开始,可以减轻这种影响。在一些实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒的BET表面积可在约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,例如约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )可为至少约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9或 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。在其它实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒的表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )可小于约10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2或 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 。这些表面积值的组合形成各种范围也是可能的,例如微硅活性材料颗粒的表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )可为约0.1至约10、约0.1至约9、约0.1至约8、约0.1至约7、约0.1至约6、约0.1至约5、约0.5至约10、约0.5至约9、约0.5至约8、约0.5至约7、约0.5至约6、约0.5至约5、约1至约10、约1至约9、约1至约8、约1至约7、约1至约6或约1至约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0098] 发明人出人意料地发现,微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )之间存在关系,并且这些参数与阳极的电化学性能的比率也存在关系。在一些实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )的比率可在约0.1至约10的范围内。在一些实施方式或实例

中,微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )的比率可为至少约0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。在一些实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )的比率可小于约10、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2或0.1。这些比率的组合形成各种范围也是可能的,例如微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )的比率可在介于约0.1至约10、约0.1至约9、约0.1至约8、约0.1至约7、约0.1至约6、约0.1至约5、约0.5至约10、约0.5至约9、约0.5至约8、约0.5至约7、约0.5至约6、约0.5至约5、约1至约10、约1至约9、约1至约8、约1至约7、约1至约6或约1至约5之间的范围内。在一个特定实例中,微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )的比率在约0.1至约6的范围内,由分别为约 $2\mu\text{m}$ 至约 $8\mu\text{m}$ 和约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的 $D_{50}$ 和BET表面积范围提供,提高了阳极的初始库仑效率和容量保持率。具体地,微硅活性材料颗粒的 $D_{50}$ 粒度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)与微硅活性材料颗粒的BET表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )的比率在约1.0至约3.5的范围内,由分别为约 $3.0\mu\text{m}$ 至约 $6.0\mu\text{m}$ 和约 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 $D_{50}$ 粒度和BET表面积范围提供,有利地在微硅阳极设计的全电池配置中提供了最大改进的容量保持率。应理解,当 $D_{50}$ 粒度/BET表面积比高于3.5且低于1.0时,发现电化学性能逐渐降低。然而,当由于 $D_{50}$ 粒度范围为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $2.0\mu\text{m}$ 并且BET表面积 $>5\text{m}^2/\text{g}$ 而使得 $D_{50}$ 粒度/BET表面积比介于0.01与0.10之间时,发现ICE和容量保持率急剧下降。不希望受理论所束缚,这种现象可能是由微硅活性材料颗粒与电解质的低表面反应性引起的,从而形成更薄且电阻更小的SEI层。

[0099] 出人意料地发现,当各种微硅阳极等级在半电池和全电池设计中循环时,存在循环稳定性的反比关系,这由其相应的粒度、BET表面积以及 $d_{50}$ 粒度与BET表面积之间的比率决定。

[0100] 在微硅阳极在完全锂化条件下测试的半电池形式中,对于 $d_{50}>2.0\mu\text{m}$ 、BET表面积 $<5\text{m}^2/\text{g}$ 且 $d_{50}$ 粒度:BET表面积比高于0.01至0.1的样品来说,快速容量降低是明显的。当在有限容量的全电池设计下测试微硅材料时,从半电池测试中观察到的循环稳定性被逆转。具有高 $d_{50}$ 粒度(优选地 $2.0-8.0\mu\text{m}$ )、低BET表面积(优选地 $1.0-5.0\text{m}^2/\text{g}$ )和高 $d_{50}$ 粒度:BET表面积比(优选地0.1-6.0)的微硅材料产生稳定的循环性能,具有更高的ICE和容量保持率。

[0101] 充电-放电循环时硅颗粒的膨胀和收缩导致硅颗粒粉碎,这增加了硅颗粒的比表面积。在半电池中通过Li金属相对电极无限制地供应 $\text{Li}^+$ 离子的情况下,可容易地补偿与新形成的表面进行的SEI形成反应中的任何Li损失,并且Si阳极可继续循环,直到硅电极完全耗尽。因此,由于存在较大的硅表面积、较低的平均粒度以及因此降低的颗粒上的应力,因此具有低 $d_{50}$ 、高BET表面积且 $d_{50}$ 粒度:BET表面积比 $<0.1$ 的微硅颗粒将需要更长的时间来达到硅电极的完全耗竭,从而产生相对稳定的循环性能。

[0102] 在存在有限Li储库的全电池设计中,具有由 $d_{50}<2.0\mu\text{m}$ 、BET表面积 $>5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $d_{50}$ 粒度:BET表面积比 $<0.1$ 组成的较大表面积微硅颗粒在充电-放电期间的反应性增加导致 $\text{Li}^+$ 消耗加速,从而导致容量保持率和循环寿命差。循环期间具有高 $d_{50}$ 粒度(优选地 $2.0-8.0\mu\text{m}$ )、低BET表面积(优选地 $1.0-5.0\text{m}^2/\text{g}$ )和高 $d_{50}$ 粒度:BET表面积比(优选地0.1-6.0)的微硅材料中的 $\text{Li}^+$ 离子的低表面反应性以及因此低不可逆消耗延长了容量保持率和循环寿命。出人意料地发现, $d_{50}$ 和BET表面积特定组合可在全电池中产生格外良好的性能。

[0103] 在有限容量的电化学全电池中,阳极被设计成使得其锂摄取容量大于阴极的锂释放容量。这导致阳极的锂摄取容量未被完全利用,即,在充满电的状态下,阳极的硅活性材料颗粒仅部分锂化,并且有利地减少或防止在锂化/脱锂循环期间硅阳极通常发现的高体积变化,这会降低其结构并缩短电池组的寿命。换句话说,高N/P比可能限制微硅的锂化程度,因为Li离子的量由电池组装时的阴极固定。例如,相对于电池中包含并由阴极提供的锂的量,阳极可能显著过大。由于锂化程度受到过大阳极的限制,因此微硅活性材料颗粒的膨胀水平和其降解也受到限制。

[0104] 在一些实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒的振实密度可在约 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。微硅活性材料颗粒的振实密度可为至少约 $0.5$ 、 $0.55$ 、 $0.6$ 、 $0.65$ 、 $0.7$ 、 $0.75$ 、 $0.8$ 、 $0.85$ 、 $0.9$ 、 $0.95$ 、 $1.0$ 、 $1.2$ 、 $1.3$ 或 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。在其它实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒的振实密度可小于约 $1.5$ 、 $1.4$ 、 $1.3$ 、 $1.2$ 、 $1.0$ 、 $0.95$ 、 $0.9$ 、 $0.85$ 、 $0.8$ 、 $0.75$ 、 $0.7$ 、 $0.65$ 、 $0.6$ 、 $0.55$ 或 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。这些密度值的组合形成各种范围也是可能的,例如微硅活性材料颗粒的密度可介于约 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间。密度可通过任何标准方法测量,例如根据ASTM D7481-18。

[0105] 有利地,本公开的微硅活性材料颗粒可以高纯度提供。在一个实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒(不含氧)的纯度可在约95至约99.9的范围内(按wt.%计)。微硅活性材料颗粒(不含氧)的纯度可为至少(按wt.%计)约95、96、97、98、99、99.5或99.9。微硅活性材料颗粒(不含氧)的纯度可小于(按wt.%计)约99.9、99.5、99、98、97、96或95。微硅活性材料颗粒(不含氧)的纯度可在由如先前所描述的任何下限和/或上限提供的范围内。

[0106] 在一个实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒(含氧)的纯度可在约79至约99.5的范围内(按wt.%计)。微硅活性材料颗粒(含氧)的纯度可为至少(按wt.%计)约75、80、85、90、95、96、97、98、99或99.5。微硅活性材料颗粒(含氧)的纯度可小于(按wt.%计)约99.5、99、98、97、96、95、90、85、80或75。微硅活性材料颗粒(含氧)的纯度可在由如先前所描述的任何下限和/或上限提供的范围内。

[0107] 根据本公开的微硅活性材料颗粒的新颖和发明特征的组合以及其在用于锂离子电池组中的阳极的阳极组合物中的用途出人意料地导致电池循环行为的改进。出乎意料地表明,如本文所描述的锂离子电池组在第一次充电循环中具有小的不可逆容量损失,并且在后续循环中具有稳定的电化学行为和最小的衰减。因此,通过使用如本文所描述微硅活性材料颗粒,可实现锂离子电池组的较低初始容量损失以及低容量持续损失。总体而言,如本文所描述的锂离子电池组提供了非常好的稳定性和循环寿命。因此,可在最小疲劳的情况下实现大量循环,例如,由于阳极涂层的机械破坏、阳极材料或SEI形成引起的疲劳。

[0108] 预锂化

[0109] 在锂离子嵌入期间形成了SEI层,其中当阳极电位相对于 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 低于约1V时,有机电解质在阳极的表面上还原。通过产生电绝缘但离子导电的膜,SEI层对于防止电解质离子共嵌入到块状电极材料中至关重要。这防止了电解质持续过度分解。然而,在阳极活性材料的表面上形成SEM层膜期间,一些锂离子可能被不可逆地捕获在电极中,从而导致锂离子消耗。

[0110] 阳极的初始不可逆锂损失可通过经由预锂化向阳极中添加锂来补偿。预锂化方法可大致分为电化学预锂化和化学预锂化。电化学预锂化可进一步分为半电池预锂化或短路

预锂化。化学预锂化可进一步分为化学合成法、溶液浸渍法和机械加工法。可在阳极涂层水平的活性材料颗粒处使用的另外的预锂化方法由化学气相沉积 (CVD) 型方法和物理气相沉积方法 (PVD) 表示。使阳极组合物预锂化的优选方法包括还预形成SEM层并且可以卷对卷工艺进行并且本质上是成本有效的方法。应理解,在将活性材料颗粒并入到阳极组合物中之前预锂化活性材料颗粒的优选预锂化方法可不同于用于预锂化阳极组合物的方法。应注意,本公开不限于特定的预锂化方法,并且将选择最合适的方法来实现预期结果。

[0111] 预锂化可应用于阳极电极。例如,可应用预锂化来补偿在第一循环时损失的锂,这构成电化学电池的一次完全充电和一次完全放电。如果选择预锂化的量以使得在组装成全电池之前形成SEI层但没有锂嵌入活性材料或与活性材料合金化,则一旦并入全电池中,阳极的第一循环损失将最小化,并且预期锂的任何进一步损失将由其它来源,如阴极电极造成。结果是,电化学电池现在以更高的电池容量循环,因为在随后的循环中有更多的锂可用于在重复的充电和放电循环期间在阳极与阴极之间来回传递。

[0112] 除了补偿在第一循环和更一般地初始形成循环期间发生的任何锂损失之外,预锂化还可在将阳极组装成电池组合件之前在阳极中提供锂储库。锂储库可补偿多次循环中持续的锂损失,从而减少容量衰减并延长全电池的使用寿命。换句话说,预锂化可为含硅阳极,特别是含有高百分比硅的阳极提供一个或多个优点。使用还向活性材料施加SEI层的方法向阳极提供锂储库还可使电池的第一循环效率最大化。

[0113] 任选地,阳极组合物可提供预锂化阳极组合物。预锂化可在将活性材料并入到阳极组合物中之前在阳极活性材料水平下发生,或预锂化可在制备阳极组合物之后发生。本公开的一个或多个优点是通过预锂化阳极组合物提供的,一旦并入全电池布置中,所述阳极组合物可在阳极中提供锂储库,由此通过补偿充电/放电循环期间持续的 $\text{Li}^+$ 损失来延长其循环寿命。

[0114] 在一些实施方式中,微硅活性材料颗粒可以是预锂化的微硅活性材料颗粒,其中预锂化发生在将活性材料并入到阳极组合物中之前。在其它实施方式中,微硅活性材料颗粒可以是预锂化的微硅活性材料颗粒,其中预锂化发生在活性材料已经并入到阳极组合物中之后。可选择预锂化的程度,使得产生的相介于 $\text{Li}_0\text{Si}_1$  (0%预锂化) 与 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ 或 $\text{Li}_{4.40}\text{Si}_1$  (100%预锂化) 之间。其间的任何相组成都可能是期望的,包括 $\text{Li}_1\text{Si}_1$ 、 $\text{Li}_{1.71}\text{Si}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_1$ 、 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_1$ 和 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ 。在一些实施方式或实例中,微硅活性材料颗粒和/或所述阳极组合物的预锂化量可介于约1%与约30%之间。微硅活性材料颗粒和/或阳极组合物的预锂化量可小于约30%、25%、20%、15%、10%、5%或1%。微硅活性材料颗粒和/或阳极组合物的预锂化量可为至少约1%、5%、10%、15%、20%、25%或30%。微硅活性材料颗粒和/或阳极组合物的预锂化量可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。

[0115] 微硅活性材料颗粒的预锂化可经由物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD) 或机械合金化工艺或化学工艺或电化学工艺进行。应理解,在将预锂化微硅活性材料颗粒并入到阳极组合物中之前,可应用一系列合适的方法来产生硅-锂合金相。

[0116] 另外的活性材料

[0117] 如本文所述的阳极组合物可进一步包含一种或多种另外的活性材料。在一些实施方式中,另外的活性材料可以是石墨或硅。例如,片状石墨、天然石墨、人造石墨、其中 $x=0.8$ 至2的氧化硅( $\text{SiO}_x$ )、硅碳复合材料、硅合金或其任何组合。

**[0118] 粘合剂**

[0119] 如本文所公开的阳极组合物可进一步包含一种或多种粘合剂。粘合剂可以是聚合物。在一些实施方式中,聚合物可选自由以下组成的组:阿拉伯胶;羧甲基纤维素(CMC)/柠檬酸;CMC/苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR);聚四氟乙烯(PTFE);聚偏二氟乙烯(PVDF);聚(1-三甲硅烷基-1-丙炔)(PTMSP);胶粘合剂,如阿拉伯胶、黄原胶和瓜尔胶;基于天然纤维素的粘合剂;多糖,如羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素锂、海藻酸钠;聚丙烯酸酯;脂肪族聚合物,如聚乙烯醇缩丁醛;芳香族聚合物,如苯乙烯-丁二烯橡胶。例如,聚合物可选自由以下组成的组:聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸)、包括聚(乙烯和顺丁烯二酸酐)共聚物的顺丁烯二酸酐共聚物、聚乙烯醇、羧甲基壳聚糖、天然多糖、黄原胶、藻酸盐、聚酰亚胺和包括以下中的一者或多者的PAA共聚物:聚乙烯醇(PVA)、聚氨酯(PU)、聚酰亚胺(PI)或聚丙烯腈(PAN)。在一个实例中,粘合剂是PAA。粘合剂可溶解于H<sub>2</sub>O或乙醇或H<sub>2</sub>O和乙醇的混合物或N,N'二甲基甲酰胺或适于预期目的的任何其它溶剂中。一些粘合剂可以水基乳液的形式存在。

[0120] 在一些实施方式或实例中,粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可为约1:40、1:35、1:32、1:30、1:25、1:23、1:20、1:15、1:10、1:9、1:6或1:4。粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:4至约1:32的范围内。粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:8至约1:23的范围内。粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:9至约1:15的范围内。

[0121] 在一些实施方式或实例中,粘合剂(以wt.%为单位)可以约2.5至15的范围存在于阳极组合物中。粘合剂(wt.%)可以小于约15、12、10、8、5或2.5的量存在于阳极组合物中。粘合剂(以wt.%为单位)可以至少约2.5%、5%、8%、10%、12%或15%的量存在于阳极组合物中。粘合剂(以wt.%为单位)在阳极组合物中的存在量可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。例如,粘合剂(以wt.%为单位)可以约3至约8或约4至约8的范围存在于阳极组合物中。

[0122] 已发现,粘合剂的pH可能影响阳极组合物的电化学性能。在一些实施方式或实例中,粘合剂的pH可小于9、8、7、6、5、4、3或2。在一些实施方式或实例中,粘合剂的pH可为至少2、3、4、5、6、7、8或9。粘合剂的pH可在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内。例如,粘合剂的pH可在4至8的范围内。优选地,粘合剂pH小于7可能有利于微硅阳极的电化学性能,并且可能是由于(i)纯硅在酸性区域中减少的腐蚀和/或(ii)硅与粘合剂,例如PAA相互作用的更大亲和力。

**[0123] 导电材料**

[0124] 如本文所述的阳极组合物可进一步包含一种或多种导电材料。在一些实施方式或实例中,导电材料可以是基于碳的材料。在一实施方式或实例中,基于碳的材料可以是纳米级或微米级的碳颗粒或薄片,或其组合。在一实施方式或实例中,基于碳的材料可选自由以下组成的组:活性碳、碳纳米颗粒、石墨、单壁(SWCNT)或多壁(MWCNT)碳纳米管、分支碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、氧化石墨烯、MXene、纳米或微米级硬碳、纳米或微米级多孔碳和导电聚合物。基于碳的材料可选自由以下组成的组:石墨烯、氧化石墨烯、石墨、单壁(SWCNT)或多壁(MWCNT)碳纳米管、分支碳纳米管、碳纳米纤维、MXene、纳米或微米级硬碳、纳米或微米级多孔碳和导电聚合物。在一个实例中,基于碳的材料可以是碳纳米管。

[0125] 在一些实施方式或实例中,导电材料与微硅活性材料颗粒的比率可为约1:50、1:

48、1:45、1:40、1:35、1:30、1:25、1:20、1:18、1:15、1:10、1:8、1:6、1:4、1:3、1:2或1:1.3。导电材料与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:2至约1:30的范围内。导电材料与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:2至约1:18的范围内。导电材料与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:2至约1:15的范围内。

[0126] 在一些实施方式或实例中,导电材料可以约2.5至40wt.% (基于所述阳极组合物的总重量)的范围存在于阳极组合物中。导电材料可以小于约40wt.%、30wt.%、20wt.%、15wt.%、10wt.%、7wt.%、5wt.%或2.5wt.%的量(基于阳极组合物的总重量)存在于阳极组合物中。导电材料可以至少约2.5wt.%、5wt.%、7wt.%、10wt.%、15wt.%、20wt.%、30wt.%或40wt.%的量(基于阳极组合物的总重量)存在于阳极组合物中。导电材料可以这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的量存在于阳极组合物中。例如,导电材料可以约7wt.%至约25wt.%的量存在于阳极组合物中。

[0127] 电化学电池

[0128] 本公开涉及提供用于电化学电池的阳极的改进。在一些实施方式或实例中,本公开涉及一种用于电化学电池的阳极,所述阳极包含至少根据如本文所描述的一些实施方式或实例的阳极组合物。

[0129] 在一些实施方式或实例中,电化学电池可包含:负电极、正电极、至少一种电解质和隔膜,其中所述阳极包含如本文所定义的阳极组合物。例如,电化学电池可包含以下或由以下组成:阳极;阴极;至少一种电解质,所述至少一种电解质包含一种或多种电解质溶剂;以及隔膜,其中阳极包含如本文所定义的阳极组合物,并且其中阳极的锂摄取容量大于阳极的锂释放容量。

[0130] 本公开的一个或多个优点是由电化学电池中的阳极和阴极的布置提供的,这已被发现对增加本文所述的阳极组合物的稳定性和循环寿命非常重要。

[0131] 在一些实施方式中,可根据质量负载或面积容量来考虑容量限制。质量负载或面积容量是指其中阳极的容量可能相对于阴极显著过大的电化学电池组合件。容量限制可能通过仅允许发生部分锂化来限制过大电极(阳极)的容量,因为电化学电池中所含的锂量受到电池组装时阴极中所含的锂的限制。例如,在阳极具有x的面积容量并且阴极具有y的面积容量的电化学电池组合件中,所产生的估计容量限制百分比通过 $y/x*100$ 计算。应理解,这种容量限制方法在阳极含有高百分比的元素硅作为活性材料的情况下可能特别有用,这提供了超过3500mAh/g的比容量。

[0132] 应理解,比面积容量(以mAh/cm<sup>2</sup>为单位)对应于由施加到集电器的阳极组合物的量提供的比负载重量(以mg/cm<sup>2</sup>为单位)。比负载重量(以mg/cm<sup>2</sup>为单位)基于阳极组合物的总重量,所述阳极组合物包括微硅活性材料颗粒、一种或多种任选的另外的活性材料、一种或多种任选的粘合剂和一种或多种任选的导电材料。比面积容量(以mAh/cm<sup>2</sup>为单位)取决于集电器上的阳极组合物涂层的厚度、阳极组合物中的硅含量和硅的利用率。

[0133] 在一些实施方式中,与阳极的阳极组合物内含有的活性材料的完全利用相对应的比面积容量(以mAh/cm<sup>2</sup>为单位)可介于2.5mAh/cm<sup>2</sup>至20mAh/cm<sup>2</sup>之间。

[0134] 在一些实施方式中,阳极组合物的比负载重量(以mg/cm<sup>2</sup>为单位)可介于0.95mg/cm<sup>2</sup>至7.5mg/cm<sup>2</sup>之间。

[0135] 在一些实施方式中,阳极和阴极以如下的方式布置:使得阳极可递送约0.5mAh/

$\text{cm}^2$ 至约 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ ,并且阳极可递送约 $1500\text{mAh}/\text{g}$ 、 $1200\text{mAh}/\text{g}$ 、 $1000\text{mAh}/\text{g}$ 、 $800\text{mAh}/\text{g}$ 、 $600\text{mAh}/\text{g}$ 、 $500\text{mAh}/\text{g}$ 或 $400\text{mAh}/\text{g}$ 。在另一实施方式中,阳极和所述阴极以如下的方式布置:使得阳极可递送约 $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至约 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ ,并且阳极可用于约80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%或20%。

[0136] 在其它实施方式中,可根据LiSi合金的相组成来考虑容量限制。例如, $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ 或 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}_1$ 对应于 $3590\text{mAh}/\text{g}$ 的最大可达容量或 $4200\text{mAh}/\text{g}$ 的最高理论锂化状态。应理解,如果阳极的利用率受到限制,则这可以转化为LiSi合金的特定相组成。特定相组成也可以转化为比容量( $\text{mAh}/\text{g}$ )。例如, $\text{Li}_{1.71}\text{Si}_1$ 可对应于至多 $1636\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量, $\text{Li}_{2.33}\text{Si}_1$ 可对应于至多 $2227\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量, $\text{Li}_{3.25}\text{Si}_1$ 可对应于至多 $3101\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量, $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_1$ 可对应于至多 $3579\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量,并且 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}_1$ 可对应于至多 $4199\text{mAh}/\text{g}$ 的比容量。

[0137] 在另一实施方式中,可根据充电和/或放电期间阳极的电压来考虑容量限制。应理解,放电后硅锂化的量可由阳极的放电电压配置。

[0138] 例如,应理解,阳极与阴极之间的N/P比平衡可介于约1.05与约7之间,和/或可相对于电化学电池的放电水平来控制电压范围。在一些实施方式或实例中,在锂离子电池组充电期间,阳极的锂摄取容量的容量可能未被充分利用。在一些实施方式或实例中,阳极的比面积容量可大于阴极的比面积容量。换句话说,阳极在充满电的状态下仅部分锂化。充满电是指根据本文所描述的本公开,阳极,具体地微硅活性材料具有其最高锂化程度的电化学电池(例如Li离子电池组)的状态。阳极的部分锂化意指阳极中的阳极活性材料的最大锂摄取容量未被充分利用。在一些实施方式中,储存在阴极中的锂的量( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )可以比阳极的锂储存容量( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )小至少2倍。例如,储存在阴极中的锂的量( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )可以是阳极的锂储存容量( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )的0.05倍至7倍。

[0139] 在一些实施方式中,电化学电池(例如Li离子电池组)的Li/Si比率可由阳极与阴极比率(N/P)设定。在一些实施方式中,阳极与阴极之间的N/P比可介于约1.05与约7、约2与约5或约3与约4之间。N/P比可大于约7、6、5、4、3、2或1.05。N/P比可为至少约1.05、2、3、4、5、6或7。N/P比可在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内。例如,阳极与阴极之间的N/P比可介于约1.5与约4之间或介于约1.8与约3.5之间。

[0140] 在一些实施方式中,容量限制(以%为单位)可为至少约20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90或99。在一些实施方式中,容量限制(以%为单位)可小于约99、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25或20。容量限制(以%为单位)可在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内。例如,容量限制(以%为单位)可介于约25与约90之间,或介于约30与约80之间。

[0141] 本公开有利地提供了一种电化学电池,所述电化学电池被设计成使得阳极的锂摄取容量大于阴极的锂释放容量。这导致阳极的锂摄取容量未被完全利用,即,在充满电的状态下,阳极的硅活性材料颗粒仅部分锂化,并且有利地减少或防止在锂化/脱锂循环期间硅阳极通常发现的高体积变化,这会降低其结构并缩短电池组的寿命。换句话说,高N/P比可能限制微硅的锂化程度,因为Li离子的量由电池组装时的阴极固定。例如,相对于电池中包含并由阴极提供的锂的量,阳极可能显著过大。由于锂化程度受到过大阳极的限制,因此微硅活性材料颗粒的膨胀水平和其降解也受到限制。在一些实施方式或实例中,硅锂化程度可在约20%至约80%的范围内。出乎意料的是,此范围内的硅锂程度可能对电化学电池性

能具有稳定作用。

[0142] 在另一实施方式中,可通过限制下限截止电压来限制电化学电池的容量。在一些实施方式或实例中,下限截止电压可介于约2.5V与约3.0V之间。例如,下限截止电压可介于2.8V与约3.0V之间。应理解,可通过限制下限截止电压来施加电压限制。这可以防止微硅活性材料颗粒在每个循环时完全脱锂,并减轻其膨胀,从而减少降解并因此延长循环寿命。

[0143] 在另一实施方式中,可通过限制上限截止电压来限制电化学电池的容量。在一些实施方式或实例中,上限截止电压可介于约3.6V与约4.25V之间。

[0144] 应理解,可同时使用容量和电压的两种限制。

[0145] 应理解,阳极组合物可如本文所描述的实施方式或实例中的任何一者或多者中所描述地预锂化。在一些实施方式中,预锂化可在将活性材料并入到阳极组合物中之前发生。在其它实施方式中,预锂化可在活性材料已经并入到阳极组合物中之后发生。预锂化可通过锂金属与电解质中的活性阳极材料之间的直接接触来进行。由于锂金属与阳极材料之间的电势差,形成电场,这将使电子能够在电场的作用下在接触点处从低电势区域转移到高电势区域。在电中性环境中, Li金属将释放锂离子,所述锂离子穿过电解质并嵌入阳极材料中。对于直接接触预锂化方法,可使用锂金属粉末或锂金属箔。在预锂化期间,锂金属箔或粉末将在接触时自放电,这是相对简单且有效的过程。在一些实施方式或实例中,阳极组合物的预锂化量可介于约1%与约30%之间。阳极组合物的预锂化量可小于约30%、25%、20%、15%、10%、5%或1%。阳极组合物的预锂化量可为至少约1%、5%、10%、15%、20%、25%或30%。阳极组合物的预锂化量可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。

[0146] 在一些实施方式中,阳极中所含的锂的量可为其最大储存容量的约30%,而阴极中所含的锂的量可为其最大储存容量的100%。在一些实施方式中,阳极中所含的锂的量可为其最大储存容量的约20%,而阴极中所含的锂的量可为其最大储存容量的100%。在一些实施方式中,阳极中所含的锂的量可为其最大储存容量的约10%,而阴极中所含的锂的量可为其最大储存容量的100%。

[0147] 在一个实施方式中,为了进行电化学预锂化,可使用半电池方法。使用锂箔参比电极将含硅电极组装在半电池设置中,并通过设置恒电流充电/放电循环程序中的适当参数来控制预锂化程度。为了在阳极中产生SEI层和至多30%锂的锂储库,半电池将通过部分或完全锂化含硅电极,随后完全脱锂来经历第一循环。

[0148] 而当在阳极中产生锂储库时,需要部分锂化至期望程度的锂储库。根据含硅阳极的组成和相关材料特性,在半电池中针对锂金属箔参比电极测试对应的组成并如此确定阳极组成第一循环损失时,可估计第一循环损失。如果估计第一循环损失为 $x\%$ ,则为了产生 $y\%$ 的锂储库,实现 $z\%$ 的硅阳极组合物的锂化水平所需的预锂化过程期间的初始锂化步骤需要考虑 $x\%+y\%$ 。如果在一个特定实施方式中,阳极组合物显示出10%的第一循环损失,则在计算期望的预锂化程度以获得所得锂储库时,需要考虑此损失。例如,为了实现10%锂储库,阳极可锂化至多其预期设计容量(mAh/g)的20%,其中最初的约10%旨在补偿第一次循环期间不可逆的锂损失,并且另外的锂储库储存在阳极或硅材料中,从而形成期望的锂储库。应理解,可应用更高水平的预锂化以实现其它期望水平的锂储库。锂储库的最大期望水平可为30%。

[0149] 已发现,将预锂化和容量限制配对可为本公开的电化学电池提供一个或多个另外的优点。例如,尽管在第一次循环时有任何锂损失,但在进行和不进行预锂化的情况下,第一次锂化时由阴极供应并储存在阳极中的锂占据的阳极容量将相同,但阳极中的锂储库可补偿在多次循环的重复充电和放电循环期间锂的逐渐损失。

[0150] 在一些实施方式中,阳极组合物可作为涂层或膜施加到集电器材料上。用于阳极的集电器材料可选自包含以下的组:铜、铝、不锈钢、钛、碳、穿孔金属箔、金属泡沫以及基于金属涂布的聚合物的多孔膜和无孔膜。例如,阳极组合物可施加到铜集电器材料(例如铜箔)。应理解,集电器材料将具有适当的尺寸、孔隙率和孔径,涵盖上述材料并充当集电器。

[0151] 在一些实施方式中,用于阳极的集电器材料的厚度可介于约 $4\mu\text{m}$ 与约 $25\mu\text{m}$ 之间。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可小于约25、20、15、10、8、6或4。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可为至少约4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20或25。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。在一个实例中,用于阳极的集电器材料可以是厚度介于约 $6\mu\text{m}$ 与约 $12\mu\text{m}$ 之间的铜箔。

[0152] 在一些实施方式中,阳极组合物的厚度可为基本上均匀的,并且在约 $5\mu\text{m}$ 至约 $45\mu\text{m}$ 的范围内。阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可小于约70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10或5。阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可为至少约5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65或70。阳极组合物的厚度可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。

[0153] 应理解,阴极活性材料也应用于集电器材料。用于阴极的集电器材料可选自包含以下的组:铝、不锈钢碳、穿孔金属箔、金属泡沫以及基于金属涂布的聚合物的多孔膜和无孔膜。应理解,集电器材料将具有适当的尺寸、孔隙率和孔径,涵盖上述材料并充当集电器。例如,可将阴极组合物应用于铝集电器材料(例如铝箔)。

[0154] 在一些实施方式中,用于阴极的集电器材料的厚度可介于约 $10\mu\text{m}$ 与约 $30\mu\text{m}$ 之间。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可小于约30、25、20、15或10。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可为至少约10、12、14、16、18、20、25或30。集电器的厚度(以 $\mu\text{m}$ 为单位)可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。在一个实例中,用于阴极的集电器材料可为厚度介于约 $10\mu\text{m}$ 与约 $30\mu\text{m}$ 之间的铝箔。

[0155] 在一些实施方式中,阴极可选自由以下组成的组:锂镍钴锰氧化物(NCM)、磷酸锂铁(LFP)、锂镍锰尖晶石(LNMO)、锂镍钴铝氧化物(NCA)、锂锰氧化物(LMO)、锂钴氧化物(LCO)以及硫或包括硫和碳混合物的硫复合材料。

[0156] 在一些实施方式或实例中,电解质可选自一种或多种锂盐的非水溶液(例如,在Li离子电池中)。一种或多种锂盐可选自包含以下的组:双(三氟甲烷砷)酰亚胺锂、六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、双(三氟磺酰亚胺)锂、三氟甲磺酸锂、氟烷基磺酰亚胺锂、氟芳基磺酰亚胺锂、双(草酸硼酸)锂、三(三氟甲基磺酰亚胺)甲基锂、二氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸锂盐(三氟甲磺酸锂)、双(草酸)硼酸锂、四氟硼酸锂、过氯酸锂、四氯铝酸锂、六氟砷酸锂、六氟铋酸锂、4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑烷(LiTDI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、氯化锂和其组合。例如,电解质可包含六氟磷酸锂。

[0157] 在一些实施方式或实例中,锂盐可溶解于有机溶剂中。锂盐可溶解于选自醚、酯、碳酸酯和缩醛的有机溶剂中。在一个实例中,溶剂可选自二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、四氢呋喃和二氧

杂环戊烷。在一些实施方式或实例中,锂盐可溶解于选自包含以下的组的有机溶剂中:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸丁甲酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、环戊酮、环丁砜、二甲亚砜、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二乙氧基甲烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂环戊烷、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、硝基甲烷、1,3-丙烷磺内酯、 $\gamma$ -戊内酯、乙酸甲基异丁酰酯、乙酸2-甲氧基乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、草酸二乙酯、离子液体和其任何组合。在一些实施方式或实例中,锂盐可溶解于选自包含以下的组的有机溶剂中:碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和其任何组合。

[0158] 电解质可包含选自以下的一种或多种碱金属盐的添加剂: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 和其混合物。在其它实施方式中,添加剂可选自以下中的一者或多者:碳酸氟亚乙酯(FEC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)、碳酸乙烯酯(VC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、丙烷磺内酯(PS)和其混合物。电解质添加剂可进一步改进电池的某些特征。例如,电解质(例如六氟磷酸锂)可包含溶解于有机溶剂(例如碳酸二乙酯)中的添加剂(例如碳酸氟亚乙酯)。

[0159] 在一些实施方式或实例中,锂盐可溶解于如上文所描述的一种或多种有机溶剂中,其中所述一种或多种有机溶剂以介于10:1至1:10范围内的体积与体积比存在。例如,锂盐(例如1M  $\text{LiPF}_6$ )可溶解于FEC/DEC(2:8)v%、FEC:EMC(3:7)w/w+2wt.%VC、EC/EMC/DEC(3/5/2vol%)+1wt.%VC+10wt.%FEC或EC/EMC(3:7)wt.%+1wt.%VC中。

[0160] 在一些实施方式或实例中,分离器用于将阳极与阴极电分离,并允许电解质中的锂离子自由通过。隔膜可选自一系列不同的多孔聚合物膜。应理解,可选择具有合适的孔隙率、弯曲度和厚度的任何多孔聚合物膜用作隔膜。例如,可选择基于聚合物膜的隔膜材料。在一个实施方式或实例中,隔膜可选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。在另一实施方式中,选择非织造纤维材料作为隔膜,所述非织造纤维材料包含选自尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、纤维素、芳族聚酰胺或聚丙烯腈的纤维。

[0161] 在一些实施方式或实例中,电化学电池可为能量储存装置。能量储存装置可为电池组。例如,电池组可为二次电池组。在一个特定实例中,电池组可为锂离子电池组(Li离子电池组)。

[0162] 用于锂离子电池组的阳极组合物

[0163] 在一些实施方式或实例中,本公开还提供了一种用于提高电池组的循环稳定性的方法,所述电池组具有阳极和阴极、至少一种电解质和任选的隔膜,其中所述阳极包含如本文所描述的阳极组合物。已发现,包含阳极组合物的阳极提供了用于能够维持长期容量保持率的电池组(例如Li离子电池组)的特别有效的阳极。在一些实施方式或实例中,在电池组的至少100个循环内,电池组内部的阳极的放电容量可为至少约800mAh/g。在一些实施方式或实例中,比容量(mAh/g)可为至少约500、600、800、1000、1200、1400、1600、1800、2000、2200、2400、2600、2800、3000或3500。在一些实施方式或实例中,比容量(mAh/g)可小于约3500、3400、3200、3000、2800、2600、2400、2200、2000、1800、1600、1400、1200、1000、800、600或500。比容量(mAh/g)可在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内。在一些实施方式或实例中,循环数可为至少80、100、120、140、160、180、200、220、240、260、280、

300、320、340、360、380、400、420、440、460、480、500、1000或1500。

[0164] 可针对具有不同容量限制的高硅含量阳极(即,约70%硅含量)测试包含阳极组合物的电化学电池(例如Li离子电池组)的长期循环性能。根据如本文所描述的至少一些实施方式或实例,包含阳极组合物的阳极的初始放电容量可为至少约(以mAh/g为单位)600、800、1100、1200、1300、1400、1500或1600。至少根据一些实施方式或实例,在100、200、300、400、500、800、1000或1500次循环后,可保留至少约80%的放电容量。

[0165] 应理解,恒电流充电-放电循环实验通常可用于评估电池组的性能指标:循环时的容量、倍率容量、库仑效率和容量保持率。

[0166] 在一些实施方式或实例中,本公开还涉及如本文所描述的包含阳极组合物的阳极在电化学电池中的用途。例如,电化学电池可为能量储存装置,如电池组,优选地二次电池组。更具体地,电池组可为锂离子电池组。

[0167] 在一些实施方式或实例中,本公开还涉及一种包含阳极组合物的阳极,其中所述阳极可为电池组阳极。更具体地,锂离子电池组阳极。

[0168] 已发现,可包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料和任选的一种或多种添加剂或其组成的阳极组合物显著降低了由SEI形成和硅膨胀和降解所示的影响,并且因此提供了改进的Li离子电池组性能。阳极组合物提供了高的第一循环效率,以及提供受控的硅利用率的另外的优点,这进而改进了电池的高电流响应和性能。例如,包含如本文所描述的阳极组合物的电化学电池(例如Li离子电池)允许硅的部分利用/锂化,并且阳极的比容量降低并由阳极能够供应的锂的量控制,从而在至少200个循环内提供至少约75%、80%、85%、90%、95%、98%、99%或99.5%或99.8%或99.9%或更高或小于100%的改进的平均库仑效率(CE)。在另一实例中,使用阳极组合物作为阳极提供了锂离子电池组的改进的性能,所述改进的性能在C/2下至少200个循环后展示循环稳定性。

[0169] 此外,已出人意料地发现,如果将主要含有微硅(例如>70%)的阳极的N/P比控制在3以上的值(例如3.3),则可提供阳极的稳定循环,以在大于80%的容量保持率下实现多于200个循环。换句话说,高N/P比限制了微硅的锂化程度,因为Li<sup>+</sup>的量由电池组装时的阴极固定。这导致约20%至约80%的硅锂化程度,而不是如阳极主要包含石墨的常规电池组合件所见的80%至90%,这对电池性能具有稳定作用。应理解,相对于电池中包含并由阴极提供的锂量,阳极的尺寸显著过大。有利的是,由于锂化程度受到过大阳极的限制,因此硅的膨胀水平和其降解也受到限制。

[0170] 制备方法

[0171] 在一些实施方式或实例中,本公开涉及一种用于制备电化学电池的阳极的方法。所述方法可用于制备根据如本文所描述的任何实施方式或实例的阳极。应理解,通过所述方法制备的阳极可包含有包含微硅活性材料颗粒的阳极组合物。还应理解,通过所述方法制备的阳极可包含阳极组合物或由阳极组合物组成,所述阳极组合物包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料、任选的一种或多种添加剂以及任选的溶剂。微硅活性材料颗粒、一种或多种另外的活性材料、一种或多种任选的粘合剂、一种或多种任选的导电材料、一种或多种任选的添加剂和一种或多种任选的溶剂可选自如本文所描述的实施方式或实例中的任何一者或多者。

[0172] 在一些实施方式或实例中,一种用于制备电化学电池的阳极的方法,所述方法包含以下步骤:(i)制备阳极浆料,所述阳极浆料包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂、任选的一种或多种导电材料、任选的一种或多种添加剂和溶剂系统;以及(ii)将阳极浆料层浇铸至集电器材料上,以在集电器材料上提供湿阳极组合物层。

[0173] 在一些实施方式或实例中,所述方法可进一步包含步骤(iii)通过溶剂蒸发使湿阳极层固化,以在集电器材料上提供干阳极组合物层。

[0174] 在一些实施方式或实例中,溶剂可为选自以下的有机溶剂:芳香族化合物、卤化芳香族化合物、卤化脂肪族烃、脂肪族烃、二醇、醚、二醇醚、酯、醇、酮或其组合。在一些实施方式或实例中,溶剂可以介于约40wt.%与90wt.%之间、介于约40wt.%与70wt.%之间或介于约40wt.%与60wt.%之间的量(按总阳极组合物的重量%计)存在。溶剂可为低沸点有机溶剂,或此类溶剂中的一者或多者的混合物。在一些实施方式或实例中,溶剂可选自包含以下的组:水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二乙醚、室温离子液体、乙二醇、甘油、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基斯德酮、其水溶液和其任何混合物。例如,溶剂可为水、乙醇、N,N'二甲基甲酰胺或其组合。

[0175] 在一些实施方式或实例中,粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可为约1:40、1:35、1:32、1:30、1:25、1:23、1:20、1:15、1:10、1:9、1:6或1:4。粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:4至约1:32的范围内。粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:8至约1:23的范围内。粘合剂与微硅活性材料颗粒的比率可在约1:9至约1:15的范围内。

[0176] 在一些实施方式或实例中,粘合剂(以wt.%为单位)可以约2.5至15的范围存在于阳极组合物中。粘合剂(wt.%)可以小于约15、12、10、8、5或2.5的量存在于阳极组合物中。粘合剂(以wt.%为单位)可以至少约2.5%、5%、8%、10%、12%或15%的量存在于阳极组合物中。粘合剂(以wt.%为单位)在阳极组合物中的存在量可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。例如,粘合剂(以wt.%为单位)可以约3至约8或约4至约8的范围存在于阳极组合物中。

[0177] 已发现,粘合剂的pH可能影响阳极组合物的电化学性能。在一些实施方式或实例中,粘合剂的pH可小于9、8、7、6、5、4、3或2。在一些实施方式或实例中,粘合剂的pH可为至少2、3、4、5、6、7、8或9。粘合剂的pH可在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内。例如,粘合剂的pH可在4至8的范围内。优选地,粘合剂pH小于7可能有利于微硅阳极的电化学性能,并且可能是由于(i)纯硅在酸性区域中减少的腐蚀和/或(ii)硅与粘合剂,例如PAA相互作用的更大亲和力。

[0178] 在一些实施方式或实例中,阳极浆料的粘度可在约10mPas至100,000mPas的范围内。粘度(mPas)可小于约100,000、90,000、80,000、70,000、60,000、50,000、40,000、30,000、20,000、10,000、8000、6000、4000、2000、1000、800、600、400、200、100、50或10。粘度可为至少约10、20、40、60、80、100、300、500、700、900、1000、3000、5000、7000、9000、10,000、20,000、30,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000、90,000或100,000。阳极浆料的粘度(mPas)可在由这些上限量和/或下限量中的任何两者提供的范围内。例如,阳极浆料的粘度(mPas)可在约2500mPas至约8000mPas的范围内。本文所述的所有粘度值可在给定剪切速率下。在实施方式中,剪切速率可为本领域任何公认的标准测试方法中使用的剪切速率。

[0179] 在一些实施方式或实例中,干阳极组合物的厚度可在约5 $\mu\text{m}$ 至约45 $\mu\text{m}$ 的范围内。干阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可小于约70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10、8、6或5。干阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可为至少约5、6、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65或70。干阳极组合物的厚度( $\mu\text{m}$ )可在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内。

[0180] 在一些实施方式或实例中,在步骤(iii)(a)中,湿阳极组合物层可在约40 $^{\circ}\text{C}$ 至约60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下维持约30秒至约5分钟。湿阳极组合物可维持在小于约60、55、50、45或40的温度( $^{\circ}\text{C}$ )下。湿阳极组合物可维持在至少约40、45、50、55或60的温度( $^{\circ}\text{C}$ )下。湿阳极组合物可维持在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内的温度( $^{\circ}\text{C}$ )下。湿阳极组合物可在如本文所描述的温度下维持少于约24小时、12小时、8小时、4小时、2小时、1小时、30分钟、5分钟、4分钟、3分钟、2分钟、1分钟或30秒。湿阳极组合物可在如本文所描述的温度下维持至少约30秒、1分钟、2分钟、3分钟、4分钟、5分钟、30分钟、1小时、2小时、4小时、10小时、12小时或24小时。湿阳极组合物可在如本文所描述的温度下维持在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内的时间。

[0181] 在一些实施方式或实例中,在步骤(iii)(b)中,湿阳极组合物可在约90 $^{\circ}\text{C}$ 与约180 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下维持约30秒至约5分钟。湿阳极组合物可维持在小于约180、170、160、150、140、130、120、115、110、105、100、95或90的温度( $^{\circ}\text{C}$ )下。湿阳极组合物可维持在至少约90、95、100、105、110、115、120、130、140、150、160、170或180的温度( $^{\circ}\text{C}$ )下。湿阳极组合物可维持在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内的温度( $^{\circ}\text{C}$ )下。湿阳极组合物可在如本文所描述的温度下维持少于约24小时、12小时、8小时、4小时、2小时、1小时、30分钟、5分钟、4分钟、3分钟、2分钟、1分钟或30秒。湿阳极组合物可在如本文所描述的温度下维持至少约30秒、1分钟、2分钟、3分钟、4分钟、5分钟、30分钟、1小时、2小时、4小时、10小时、12小时或24小时。湿阳极组合物可在如本文所描述的温度下维持在由这些上限值和/或下限值中的任何两者提供的范围内的时间。

[0182] 在一些实施方式或实例中,可使阳极浆料均匀以提供另外的优点/改进。

[0183] 在一些实施方式或实例中,本公开涉及一种用于组装电化学电池的方法,其中所述方法可包含以下步骤:制备如至少根据本文所描述的实例中的任一者的方法所定义的阳极,其中所述阳极可包含阳极组合物,所述阳极组合物包含微硅活性材料颗粒;以及将阳极组装成电化学电池。在一些其它实施方式或实例中,本公开涉及一种用于组装电化学电池的方法,其中所述方法可包含以下步骤:制备如至少根据本文所描述的实例中的任一者的方法所定义的阳极,其中所述阳极可包含至少根据本文所描述的实例中的任一者的阳极组合物或由其组成,所述阳极组合物包含微硅活性材料颗粒、任选的一种或多种另外的活性材料、任选的一种或多种粘合剂以及任选的一种或多种导电材料,至少根据本文所描述的实例中的任一者;以及将所述阳极组装成电化学电池。

[0184] 在形成阳极浆料时,可去除一些或全部溶剂(例如,通过自然蒸发、强制蒸发或在真空下),以产生固体或粘性阳极浆料。阳极浆料可形成或模制成任何期望的形状,如阳极。

[0185] 在一些实施方式或实例中,阳极浆料也可沉积在如本文所定义的集电器材料上以产生阳极。应理解,阳极是集电器材料和阳极组合物的组合,也被称为应用于集电器材料的阳极组合物。集电器材料可选自本文提及的任何集电器材料。

[0186] 在制备阳极期间,可将阳极组合物仅施加到集电器材料的表面的一部分上。在一

些实施方式或实例中,所述部分(%)可小于约100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、20、15、10或5。在一些实施方式或实例中,阳极组合物可通过浇铸施加在集电器材料上(例如,卷对卷加工)。

[0187] 所属领域的技术人员将了解,可在不脱离本公开的广泛一般范围的情况下对上述实施方式作出众多变化和/或修改。因此,本发明的实施方式应被视为在所有方面都是说明性而非限制性的。

[0188] 实施例

[0189] 本公开进一步通过以下实施例来描述。应理解,以下描述仅出于描述特定实施例的目的,并且不旨在限制以上描述。

[0190] 实施例1:用于制备阳极的通用程序

[0191] 各种可商购的硅材料可用于制备阳极组合物,如本文所述,并且在实施例中进一步例示。下表1中给出了此类硅材料的选定数量的特性的实施例,包括其PSD、BET表面积和所测得的杂质(经由ICP-AES测量)。

[0192] 表1:Elkem 2硅材料特性

	<b>粒度(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3.32 (D10)			4.79 (D50)			6.82 (D90)				
	<b>表面积(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	1.53										
[0193]	<b>振实密度(<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	0.85										
	<b>杂质(ppm)</b>	Fe	Al	Ca	V	Na	P	Ti	Cu	Cr	K	Ni
		300	600	100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	200	<100

[0194] 应理解,硅材料中可能存在杂质,一个此类实施例如上表1所示。此类杂质可存在于微硅活性材料颗粒中,优选地以小于约3000ppm总杂质的量存在。

[0195] 为了制备阳极浆料,使用行星式离心混合器将粘合剂溶液和导电材料组合。接着将混合物以2000rpm合并2分钟,用抹刀手动混合,且接着再混合2分钟。添加微硅活性材料颗粒和所需量的另外的水,并重复混合步骤。添加活性石墨,并重复混合步骤。除非另有说明,否则将预定量的阳极浆料转移到与Dispermat相容的容器中,并使用顶置式混合器(例如VMA-Getzmann Dispermat)以6000rpm混合5分钟。

[0196] 在全电池组合件中,将浆料浇铸到铜箔上并在60°C下干燥,接着切割用于纽扣电池组合件。将电极(经涂布的阳极和商业供应的NCM 523阴极)在110°C下在真空下进一步干燥12小时。使用150 $\mu\text{L}$ 电解质(例如含1M  $\text{LiPF}_6$ 的FEC/DEC (2:8) vol. %)和隔膜(例如Whatman玻璃纤维)用于纽扣电池(CR 20232型)组合件。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.05C下激活1个循环,且接着在0.5C下循环以进行长期稳定性测试。C倍率基于电极中的活性材料(Si颗粒、石墨)的质量。充电/放电测试的电压范围在形成期间为4.2-2.5V,并且在循环期间为4.2-3V。在由计算机控制的Neware多通道电池测试器上进行充电/放电测试。制备四个重复电池,并且针对每种条件进行测试。

[0197] 在半电池组合件中,将浆料浇铸到铜箔上并在60°C下干燥,接着切割用于纽扣电池组合件。将电极在110°C下在真空下进一步干燥12小时。锂(Li)金属用作相对电极。使用150 $\mu\text{L}$ 电解质(例如含1M  $\text{LiPF}_6$ 的FEC/DEC (2:8) vol. %)和隔膜(例如Celgard 2500)用于纽扣电池(CR 2032型)组合件。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.05C下激活1个循环,

随后在0.1C下激活两个循环,且接着在0.5C下循环以进行长期稳定性测试。C倍率基于电极中的活性材料(Si颗粒、石墨)的质量。充电/放电测试的电压范围为相对于Li的0.005-1.50V。在由计算机控制的Neware多通道电池测试器上进行充电/放电测试。制备四个重复电池,并且针对每种条件进行测试。

[0198] 实施例2:表面积和粒度研究

[0199] 实施例2(a)含微硅的样品

[0200] 使用如实施例1中所描述的微硅阳极组合物测试每种硅材料,其中微硅活性材料颗粒含量为约70%。

[0201] 应理解,每个微硅样品制造一(1)种电池组浆料。

[0202] 对于所组装的每个硅阳极配置:

[0203] a. 四(4)个纽扣半电池(相对于锂金属)

[0204] b. 四(4)个纽扣全电池(相对于商业级NCM 523阴极)

[0205] i. 在有限容量的全电池设计下测试

[0206] ii. 全电池中阳极的容量限制为30%至36%

[0207] 在30%至36%有限容量测试设置中,所有含微硅的阳极与NCM 523阴极配对。30%至36%的容量限制是指阳极被利用的程度。实际上,这意味着与阴极相比,阳极面积容量过大。考虑到在电池组装时阴极含有电池的锂原料,选择两个电极的面积容量,使得在第一次充电时仅可能有最大30%至36%的阳极锂化。

[0208] 实施例2(b)比涂层容量-阳极

[0209] 阳极的比涂层容量是通过将全电池每 $\text{cm}^2$ 阴极递送的容量除以按 $\text{g}/\text{cm}^2$ 计的阳极涂层的重量来计算的。对于所有阳极配置,在C/2(第2次循环开始)速率下的所得循环容量值落入600至700mAh/g的目标范围内。基于比阳极涂层容量的循环图比较在图1a全电池中示出。

[0210] 实施例2(c)比涂层容量-阴极

[0211] 阴极的比涂层容量是通过将全电池每 $\text{cm}^2$ 阴极递送的容量除以按 $\text{g}/\text{cm}^2$ 计的阴极涂层的重量来计算的。所有阳极配置的所得值都落入160至165mAh/g的目标范围内。鉴于所使用的NCM 523阴极材料,此容量数字是预期的。

[0212] 实施例2(d)电极组合物

[0213] 制造了由70%微硅组成的阳极组合物。下表2中示出了用于实施例2中的所有实验的具体电极组成。

[0214] 表2:电极组成

Si 材料	活性材料(Si)		导电填料 (Timrex KS6L 片状石墨)		导电助剂 (Timcal Super C65)		粘合剂(PAA, 25%, 用 LiOH 中和)		H <sub>2</sub> O
	wt%	质量(g)	wt%	质量(g)	wt%	质量(g)	wt%	质量(g)	质量(g)
[0215] Elkem 1	70	31.85	20	9.10	2	0.91	8	18.20	24.20
Elkem 2	70	31.85	20	9.10	2	0.91	8	18.20	24.20
Elkem 3	70	31.85	20	9.10	2	0.91	8	18.20	24.20
Elkem 4	70	31.85	20	9.10	2	0.91	8	18.20	45.75

[0216] 实施例2(e)浆料制备

[0217] 表2中指定的材料量用于Elkem 1、2、3和4微硅材料的浆料制备方法。使用实施例1中的程序制备浆料。

[0218] 实施例2.1表面积和粒度研究:全电池测试

[0219] 实施例2.1(a)全电池的测试设置

[0220] 用于全电池的电化学测试设置如实施例1中所描述。测试程序在下表3中详述。

[0221] 表3:全电池的形成测试程序

名称	倍率	截止 (V)	附注
静止			1小时
分接头充电	C/3	3	
静止			12小时
恒流恒压充电	C/20	4.2	截止电流 (C/100)
恒流放电	C/20	2.5	
最终循环			

[0223] 用于循环测试的电流密度基于形成程序的最后脱锂步骤获得的电极容量。

[0224] 表4:全电池的循环测试程序

名称	倍率	截止 (V)	附注
恒流恒压充电	C/2	4.2	截止电流 (C/20)
恒流放电	C/2	3	
从步骤1开始重复			重复直到电池失效或容量<80%
最终循环			

[0226] 实施例2.1(b)全电池测试的关键发现的概述

[0227] 与Elkem 4相比,Elkem 1、2和3硅材料显示出优越的电化学性能,从而产生>89%的ICE和更高的容量保持率。在95.3%容量保持率下,Elkem 2显示出与Elkem 1相比多24个循环,与Elkem 3相比多29个循环,并且与Elkem 4相比多131个循环。

[0228] 减少SSA已通过增加ICE和延长Si阳极的循环寿命来改进电化学行为。

[0229] 下表5中示出了有限容量全电池电化学数据的概述。

[0230] 表5:有限容量全电池电化学数据的概述

微硅材料	阳极			阴极	ICE	阴极		阳极	
	厚度	比负载	阳极			C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量	C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量
m <sup>2</sup> /g	μm	mg/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
Elkem 4	60.4	5.2	11.4	4.3	66.97	122	100	630	517
Elkem 3	50.8	5.7	12.3	4.3	89.79	162	132	766	627
Elkem 2	53.3	5.9	12.8	4.2	89.03	160	132	714	588
Elkem 1	52.8	5.6	12.2	4.3	89.83	162	133	770	632

[0232] 下表提供了微硅活性材料颗粒D<sub>50</sub>粒度、BET表面积以及D<sub>50</sub>与BET表面积的比率。

[0233] 表6:全电池测试的关键发现的概述

微硅材料	D50 ( $\mu\text{m}$ ): BET 表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	代表性 D50 ( $\mu\text{m}$ ): BET 表面积 范围	PSD (D50, $\mu\text{m}$ )	代表性 PSD 范围 (D50, $\mu\text{m}$ )	BET 表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	代表性 BET 表 面积范 围( $\text{m}^2/\text{g}$ )	ICE (%)	95%容量 保持率下 的循环	80%容量 保持率下 的循环
[0234] Elkem 1	4.60	3.5 - 6.0	7.4	6.0 - 8.0	1.6	1.0 - 2.0	89.83	114	250-270 (估计)
Elkem 2	3.13	1.0 - 3.5	4.79	3.0 - 6.0	1.53	1.0 - 3.5	89.03	138	283
Elkem 3	0.58	0.1 - 1.0	2.52	2.0 - 3.0	4.33	3.5 - 5.0	89.79	109	250-270 (估计)
Elkem 4	0.02	0.01 - 0.10	0.85	0.1 - 2.0	42.32	35 - 50	66.97	7	35

[0235] 表6中的 $D_{50}$ 粒度、BET表面积以及 $D_{50}$ 粒度与BET表面积之间的比率的范围被定义为所获得的测量值的代表性范围。

[0236] 与由较高 (6.0-8.0 $\mu\text{m}$ ) 和较低 (0.1-3.0 $\mu\text{m}$ )  $D_{50}$ 粒度和较高BET表面积 (>3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ) 两者产生的 $D_{50}$ 粒度与BET表面积的较高 (3.5-6.0) 或较低 (0.01-1.0) 比率相比, 由3.0至6.0 $\mu\text{m}$   $D_{50}$ 粒度和1.0至3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积范围产生的 $D_{50}$ 粒度与BET表面积的比率为1.0至3.5的硅材料展现优异的循环寿命。

[0237] 实施例2.2表面积和粒度研究: 半电池测试

[0238] 实施例2.2(a) 用于半电池测试的测试设置

[0239] 用于半电池的电化学测试设置如实施例1中所描述。测试程序在下表7中详述。

[0240] 表7: 半电池的形成测试程序

步骤	名称	倍率	截止 (V)	附注
	静止			12 小时
[0241] 1	恒流放电	C/20	0.01	
2	恒流充电	C/20	1.5	
3	恒流放电	C/10	0.01	
4	恒流放电	C/20	0.01	伪恒定电压
5	恒流充电	C/10	1.5	
6	从步骤 3 开始重复一次			在 C/10 下总共两个循环
	最终循环			

[0242] 用于循环测试的电流密度基于形成程序的最后脱锂步骤获得的电极容量。

[0243] 表8: 半电池的循环测试程序

步骤	名称	倍率	截止(V)	附注
[0244] 1	恒流放电	C/2	0.01	
2	恒流放电	C/5	0.01	
3	恒流放电	C/10	0.01	伪恒定电压
4	恒流放电	C/20	0.01	
5	恒流充电	C/2	1.5	
	从步骤 1 开始重复			重复直到电池失效或容量<80%

[0245] 实施例2.2(b) 半电池测试的关键发现的概述

[0246] 所有半电池都在完全锂化条件下进行测试。图2表明各种硅样品的循环稳定性由

其相应的粒度、表面积以及粒度与表面积之间的比率决定。因此,由3.0至6.0 $\mu\text{m}$   $D_{50}$ 粒度和1.0至3.5 $\text{m}^2/\text{g}$  BET表面积产生的 $D_{50}$ 粒度与BET表面积比为1.0至3.5的样品显示出最快的容量降低。由0.1至2.0 $\mu\text{m}$   $D_{50}$ 粒度和35至50 $\text{m}^2/\text{g}$  BET表面积产生的 $D_{50}$ 粒度与BET表面积之比为0.01至0.1的样品显示出最稳定的循环性能。在锂供应不受限制的半电池测试中,小粒度和大表面积不会对循环性能产生负面影响。

[0247] 下表提供了微硅活性材料 $D_{50}$ 粒度、BET表面积、 $D_{50}$ 粒度与BET表面率的比率以及半电池测量的对应电化学数据的概述。

[0248] 表9:半电池测试的关键发现的概述

微硅材料	D50 ( $\mu\text{m}$ ): BET 表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	代表性 D50 ( $\mu\text{m}$ ): BET 表面积 范围	PSD (D50, $\mu\text{m}$ )	代表性 PSD 范围 (D50, $\mu\text{m}$ )	BET 表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	代表性 BET 表 面积范 围( $\text{m}^2/\text{g}$ )	厚度 $\mu\text{m}$	负载 $\text{mg}/\text{cm}^2$	ICE (%)	80%容 量保持 率下的 循环
Elkem 1	4.60	3.5 - 6.0	7.4	6.0 - 8.0	1.61	1.0 - 2.0	52	5.7	83.1	7
Elkem 2	3.13	1.0 - 3.5	4.79	3.0 - 6.0	1.53	1.0 - 3.5	36	3.8	85.4	3
Elkem 3	0.58	0.1 - 1.0	2.52	2.0 - 3.0	4.33	3.5 - 5.0	54	5.7	84.8	8
Elkem 4	0.02	0.01 - 0.10	0.85	0.1 - 2.0	42.32	35 - 50	57	3.6	81.6	15

[0250] 实施例3容量限制水平30%、50%和全容量

[0251] 在30%、50%和全容量测试设置中,每个含微硅的阳极与NCM 523阴极配对。容量限制的程度是指阳极被利用的程度。实际上,这意味着与阴极相比,阳极面积容量过大。考虑到在电池组装时阴极含有电池的锂原料,选择两个电极的面积容量,使得在第一次充电时仅利用转化为所选阳极锂化程度的最大容量。

[0252] 实施例3(a)电极组成

[0253] 制造了由70%微硅组成的阳极组合物。下表10中示出了用于所有实验的具体电极组成。

[0254] 表10:电极组成

材料	描述	含量[wt. %]
活性材料	Elkem 2	70
导电填料	Timrex KS6L片状石墨	20
导电助剂	Timcal Super C65	2
粘合剂	PAA25%,用LiOH中和	8

[0256] 实施例3(b)浆料制备

[0257] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将聚丙烯酸(18.20g) (PAA, 250kDa, 25%中和)和导电炭黑Super C65(0.91g)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(24.20g)和微硅(31.85g),并重复混合步骤。最后,添加片状石墨(9.10g)并重复混合步骤。将64.81g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中,并在6000rpm下混合5分钟。

[0258] 实施例3(c)电化学测试程序

[0259] 使用实施例1中描述的程序组装全电池。上表3和4示出了循环程序。

[0260] 实施例3.2(d)循环测试-关键发现的概述

[0261] 增加容量限制会增加全电池中被测阳极组合物上的应力,其中ICE随着更高的容量利用率而增加,并且容量保持率降低。在99%容量限制下,ICE比35%容量限制高0.4%(表11)。将容量限制到35%,循环寿命延长了超过258个循环,以达到与99%容量限制相同的容量保持率水平(图3)。在50%容量限制下,ICE仅比99%容量限制小0.3%,但容量保持率仍然较差,其中在138个循环后损失了20%的容量。

[0262] 表11:有限容量全电池电化学数据的概述

测试	容量限制	阳极		面积容量		ICE	阴极		阳极	
		厚度	比负载	阳极	阴极		C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量	C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量
		%	$\mu\text{m}$	$\text{mg}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$		$\text{mAh}/\text{cm}^2$	%	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$
1	35	53	5.9	12.8	4.2	89.0	160	132	714	588
2	51	34	3.8	8.2	4.2	89.1	159	134	1113	939
3	99	18	2.0	4.3	4.3	89.4	156	133	2082	1768

[0264] 实施例4微Si阳极的预锂化

[0265] 实施例4.1电化学预锂化

[0266] 实施例4.1(a)电极组成

[0267] 制造了由70%微硅组成的阳极组合物。下表12中示出了用于所有实验的具体电极组成。

[0268] 表12:电极组成

材料	描述	含量 [wt %]
活性材料	Elkem 2	70
导电填料	Timrex KS6L片状石墨	20
导电助剂	Timcal Super C65	2
粘合剂	PAA25%,用LiOH中和	8

[0270] 实施例4.1(b)浆料制备:

[0271] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将聚丙烯酸(18.20g)(PAA, 250kDa, 25%中和)和导电炭黑Super C65(0.91g)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(24.20g)和微硅(31.85g),并重复混合步骤。最后,添加片状石墨(9.10g)并重复混合步骤。将64.81g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中,并在6000rpm下混合5分钟。

[0272] 实施例4.1(c)预锂化步骤

[0273] 电化学测试程序设置如下:

[0274] • 半电池设置中的第1循环:基于阳极预期容量在C/20下达到某一%的部分形成循环。

[0275] • 第一次锂化受到容量(mAh/g)的限制,最大为阳极预期容量的30%或20%(占第一次循环时约10%的锂损失)。

[0276] 表13:半电池的形成测试程序(以预锂化)

名称	倍率	截止(V)	附注

静止			12小时
恒流放电	C/20	0.01	容量截止值(预锂化程度%*阳极预期容量mAh)
最终循环			

[0278] 将浆料浇铸到铜箔上,并在60°C下干燥,接着切割以进行纽扣电池组装。将电极在110°C下在真空下进一步干燥12小时。锂(Li)金属用作相对电极,并且使用Celgard隔膜。150 $\mu$ L含1M LiPF<sub>6</sub>的FEC/DEC(2:8) vol. %用作纽扣电池组合件的电解质。将纽扣电池在0.05C下锂化1个循环,并且当容量达到所需的预锂化程度时停止。C倍率基于电极中的活性材料(Si颗粒、石墨)的质量。制备两个重复电池,并且针对每种条件进行测试。

[0279] 实施例4.1(d) 预锂化后步骤

[0280] 取出纽扣电池并将其引入到手套箱(在Ar气氛下)中,并拆卸以制备全电池。在组装之前,将阳极用DMC洗涤并干燥。使用实施例1中描述的程序组装全电池。关于循环程序,请参见表3和4。

[0281] 实施例4.1(e) 循环测试-关键发现的概述

[0282] 使用类似的容量限制来比较预锂化和未锂化的全电池。初始库仑效率平均从89%增加1%至90%。

[0283] 循环容量和平均库仑效率显著增加。在最初的330个循环中观察到可忽略的容量损失。20%的锂储库在260次循环时达到95%的容量保持率,并且在680次循环后达到80%的保持率(图4)。

[0284] 表14:预锂化和有限容量全电池电化学数据的概述

预锂化	容量限制	阳极		面积容量		ICE	阴极		阳极	
		厚度	比负载	阳极	阴极		C/20下的放电容量	C/2下的放电容量	C/20下的放电容量	C/2下的放电容量
%	%	$\mu$ m	mg/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
0	35	53	5.9	12.8	4.2	89	160	132	714	588
10	35	53	5.9	12.8	4.3	90.1	160	143	721	642
20	35	53	5.9	12.8	4.3	90.2	161	145	722	649

[0286] 实施例4.2直接接触预锂化

[0287] 实施例4.2(a) 电极组成

[0288] 制造了由70%微硅组成的阳极组合物。下表15中示出了用于所有实验的具体电极组成。

[0289] 表15:电极组成

材料	描述	含量[wt%]
活性材料	Elkem 2	70
导电填料	Timrex KS6L片状石墨	20
导电助剂	Timcal Super C65	1.95
导电助剂	碳纳米管	0.05
粘合剂	PAA, 25, 用LiOH中和	8

[0291] 实施例4.2(b) 浆料制备:

[0292] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将聚丙烯酸(19.24g)(PAA,

250kDa, 25%中和) 和导电炭黑Super C65 (0.94g) 合并。将混合物以2000rpm并入, 持续2分钟, 且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水 (14.91g) 和微硅 (33.67g), 并重复混合步骤。接下来, 添加片状石墨 (9.62g) 并重复混合步骤。最后, 添加预分散的碳纳米管溶液 (6.01g), 并重复混合步骤。将60.31g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中, 并在6000rpm下混合5分钟。

[0293] 实施例4.2(c) 预锂化步骤和电化学测试程序

[0294] 直接接触实验设置:

[0295] 表16: 直接接触预锂化时间和添加的重量

电极	添加的重量(g)	接触时间(分钟)
[0296] (2.0 ml) 1 M LiPF <sub>6</sub> (FEC/DEC 2:8 V%)	100	5
		10
		15
	200	5
		10
		15

[0297] 将浆料浇铸到铜箔上, 并在60°C下干燥, 且接着切割以进行纽扣电池组装。将电极(经涂布的阳极和商业供应的NCM 523) 在110°C下在真空下进一步干燥12小时。接着将电极引入Ar手套箱内部, 在所述手套箱中进行预锂化过程。使硅阳极与锂箔直接接触特定时间(表16), 其间具有电解质介质(2.0ml含1M LiPF<sub>6</sub>的FEC/DEC 2:8V%)。施加压力(一定重量)以在硅与锂箔之间建立直接接触(表16), 由此启动预锂化过程。预锂化过程结果和预锂化程度取决于接触持续时间、所施加的压力和接触的均匀性。

[0298] 基于热力学, 锂金属箔将自发地与硅(Si)反应以形成如下Li-Si合金:

[0299] 净反应  $4.4\text{Li} + \text{Si} = \text{Li}_{4.4}\text{Si}$

[0300] 还原  $4.4\text{Li} + \text{Si} + 4.4\text{e}^- = \text{Li}_{4.4}\text{Si}$

[0301] 氧化  $4.4\text{Li} - 4.4\text{e}^- = 4.4\text{Li}^+$

[0302]  $\Delta G = -nEF \sim -4.4 * 96500 = -42\text{kJ mol}^{-1}$

[0303] 其中  $\Delta G$  是总反应的吉布斯自由能 (Gibbs free energy),  $E$  是总反应的电位, 并且  $F$  是法拉第常数 (Faraday constant)。根据实验数据, 假设  $E$  为约0.1V。

[0304] 接着使用实施例1中描述的程序将预锂化电极组装到全电池上。关于循环程序, 请参见表3和4。

[0305] 实施例4.2(d) 循环测试-关键发现的概述

[0306] 与对照相比, 直接接触预锂化增加了每个电极的ICE。可实现的锂化百分比是接触时间和所施加的压力的系数。表17示出了电池在循环90时的容量保持率, 其中200g/5min和100g/5min(压力/时间)具有相同的容量保持率(98.9%), 并且表现最佳的样品200g/10min和100g/15min也具有相同的容量保持率(101%)。显然, 可通过控制接触时间和所施加的压力来控制预锂化程度。

[0307] 表17: 有限容量全电池电化学数据的概述

化学预锂化		容量限制	阳极		面积容量		ICE	阴极		阳极		循环 90 时的容量保持率	
			厚度	比负载	阳极	阴极		C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量	C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量		
负载的重量(g)	接触时间(分钟)	%	μm	mg/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g	%	
[0308]	100	5	34	45.2	4.8	10.3	3.5	90.17	162	139	907	780	98.9
		10	34	44.0	4.6	10.0	3.5	90.20	161	140	925	800	99.4
		15	35	44.0	4.8	10.3	3.4	90.19	162	146	887	771	101.1
200	5	33	46.5	5.0	10.8	3.5	89.90	161	139	871	748	98.9	
	10	34	44.7	4.8	10.5	3.5	90.40	162	141	899	784	101.2	
	15	34	43.5	4.7	10.2	3.4	90.01	162	141	897	782	100.5	
无预锂化		34	42.0	4.8	10.4	3.5	89.81	162	134	906	748	97	

[0309] 实施例5 30%容量限制下的具有CMC/SBR粘合剂的微Si阳极

[0310] 5(a) 电极组成

[0311] 下表18中示出了用于此实验的具体电极组成。

[0312] 表18: 电极组成

材料	描述	含量[wt.%]	
[0313]	活性材料	Elkem 2	70
	导电助剂	Timcal Super C65	2
	粘合剂	CMC 和 SBR	4 和 4
		或 PAA25%, 用 LiOH 中和	8
	导电填料	Timrex KS6L 片状石墨	20

[0314] 实施例5(b) 浆料制备

[0315] 实施例5(b) (i) -4% CMC、4% SBR

[0316] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将羧甲基纤维素粘合剂(52.00g, CMC)和导电炭黑Super C65(0.52g)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(18.30g)和微硅(18.20g),并重复混合步骤。接下来,添加片状石墨(5.20g)并重复混合步骤。最后,添加苯乙烯-丁二烯橡胶(2.08, SBR)并在900rpm下混合2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。将72.47g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中,并在900rpm下混合5分钟。

[0317] 实施例5(b) (ii) -8% LiPAA

[0318] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将聚丙烯酸(18.20g) (PAA, 250kDa, 25%中和)和导电炭黑Super C65(0.91g)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(19.25g)和微硅(31.85g),并重复混合步骤。最后,添加片状石墨(9.10g)并重复混合步骤。将61.01g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中并在3000rpm下混合。向混合物中逐滴添加额外的水(3.81g),并将混合速度增加到6000rpm,持续5分钟。

[0319] 实施例5(c) 电化学测试程序

[0320] 使用实施例1中描述的程序组装全电池。循环程序如上表3和4所示。

[0321] 实施例5(d) 循环测试-关键发现的概述

[0322] 表19:有限容量全电池电化学数据的概述

粘合剂系统	容量限制	阳极		面积容量		ICE	阴极		阳极	
		厚度	比负载	阳极	阴极		C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量	C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量
	%	$\mu\text{m}$	$\text{mg}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$	%	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$
8%PAA	30	49	5.5	11.7	3.5	89.2	162	133	796	655
4%CMC/4%SBR	31	44	5.4	11.6	3.6	89.6	161	133	809	670

[0324] 使用8% PAA粘合剂的全电池结果用于比较粘合剂对70%微Si阳极的电化学性能的影响。与PAA粘合剂相比,使用CMC/SBR粘合剂使ICE提高了0.6%。然而,CMC/SBR全电池在仅约155次循环后损失了20%的容量,而PAA全电池在277次循环后损失了相同量的容量(图5)。

[0325] 实施例6粘合剂/粘合剂pH的影响

[0326] 用LiOH中和PAA的程度,因此所得粘合剂的pH,显示出对微硅阳极电化学性能的直接影响。发现pH介于4至5之间的粘合剂结果是特别有益的,从而提高容量保持率,同时需要少量的导电添加剂以进一步增强电极性能。当PAA粘合剂的pH高于7时,微硅阳极的容量保持率显著下降。高粘合剂pH还导致需要更高量的导电添加剂。

[0327] 在接近7或更高的pH下,微硅阳极的电化学性能逐渐降低可能是由Si颗粒暴露于LiOH引起Si氧化产生的。另外,在pH高于7时减少的-COOH基团数量可降低Si颗粒表面上硅烷氧基的酯化程度,这使得能够在聚合物链与Si之间形成强键。这将使PAA粘合剂在抵消电极基质中Si颗粒的体积变化的影响方面效率较低。另外,基于粘合剂pH实现可加工浆料粘度的固体含量的差异可能影响微硅阳极形态,进一步促进电化学性能的变化。

[0328] 实施例6.1具有和不具有CNT的25%相对于95%中和的PAA的比较

[0329] 实施例6.1(a)电极组成

[0330] 制造了由70% Elkem 2微硅组成的阳极组合物。下表20示出了用于实施例6.1中的所有实验的具体电极组成。

[0331] 表20:电极/浆料组成

粘合剂系统	活性材料 (Si)		导电填料 (Timrex KS6L 片状石墨)		导电助剂 (Timcal Super C65)		导电助剂 (碳纳米管)		粘合剂 (PAA, 用LiOH中和)		H <sub>2</sub> O
	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	质量 (g)
Li <sub>0.25</sub> PAA	70	31.85	20	9.10	2	0.91	0	0	8	18.20	19.76
Li <sub>0.25</sub> PAA	70	33.67	20	9.62	1.95	0.94	0.05	6.01	8	19.24	14.91
Li <sub>0.95</sub> PAA	70	22.75	20	6.50	2	0.65	0	0	8	17.33	34.02
Li <sub>0.95</sub> PAA	70	24.57	20	7.02	1.95	0.68	0.05	4.39	8	18.72	32.37

[0333] 实施例6.1(b)浆料制备

[0334] 表20中所述的材料组成用于浆料制备。

[0335] 使用实施例1中描述的程序制备不含碳纳米管的浆料。仅对于具有Li<sub>0.95</sub>PAA粘合剂的浆料,省略了使用Dispermat的最终混合步骤。

[0336] 使用实施例4.2(b)中描述的程序制备具有Li<sub>0.25</sub>PAA和Li<sub>0.95</sub>PAA粘合剂系统的并入

有碳纳米管的浆料。

[0337] 实施例6.1(c)全电池的测试设置

[0338] 使用实施例1中描述的程序组装全电池。循环程序如上表3和4所示。

[0339] 实施例6.1(d)循环测试-全电池测试的关键发现的概述

[0340] 总体而言, CNT的添加改善了ICE并延长了循环寿命。在25%中和的PAA [Li<sub>0.25</sub>PAA]的情况下,与0% CNT相比,添加0.05wt% CNT使循环寿命增加了80个循环。对于95%中和的PAA [Li<sub>0.95</sub>PAA]实施例, CNT的添加略微增加了ICE,但容量保持率下降了26个循环(图6b)。基于电化学测试, Li<sub>0.25</sub>PAA产生了比Li<sub>0.95</sub>PAA粘合剂系统更好的循环结果。

[0341] 表21:全电池测试的关键发现的概述

中和程度(%)	pH	固体含量(wt%)	CNT (wt%)	第1 CE (%)	80%容量保持率下的循环
25% [Li <sub>0.25</sub> PAA]	4-5	57	0.00	89.5	223
			0.05	89.6	304
95% [Li <sub>0.95</sub> PAA]	>7	40	0.00	89.0	195
			0.05	89.4	169

[0343] 表22:有限容量全电池电化学数据的概述

70 wt%微硅阳极	阳极			阴极	ICE	阴极		阳极	
	厚度	比负载	阳极			C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量	C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量
	μm	mg/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>			mAh/cm <sup>2</sup>	%	mAh/g	mAh/g
0% CNT, 95% PAA, 在40wt% s.c.下	38.5	4.4	11.6	3.5	89.0	161.9	134.2	987.2	818.0
0.05% CNT, 95% PAA, 在40wt% s.c.下	36.8	4.4	9.6	4.3	89.4	160.3	135.7	978.7	828.2
0% CNT, 25% PAA, 在57wt% s.c.下	37.8	4.4	9.5	4.3	89.5	160.0	133.7	980.8	819.6
0.05% CNT, 25% PAA, 在57wt% s.c.下	34.6	4.4	9.5	4.3	89.6	160.2	133.4	979.7	815.5

[0345] 此外,由95%中和的PAA粘合剂组成的阳极调配物产生的微硅电极显示出相对松散的堆积形态,这更容易颗粒崩解,并且因此在循环期间电隔离导致较差的容量保持率。相比之下,相对密集堆积的电极形态是由25%中和的PAA粘合剂组成的阳极调配物产生的,这表明不太可能由于Si颗粒的电隔离而经历容量损失。

[0346] 实施例6.2 70%微Si与PAA-共聚物(亲水部分)粘合剂

[0347] 实施例6.2(a)电极组成

[0348] 下表23中示出了用于所有实验的具体电极组成。

[0349] 表23:电极组成

[0350]	材料	描述	含量[wt %]
	活性材料	Elkem 2	70
	导电填料	Timrex KS6L片状石墨	20
	导电助剂	Timcal Super C65	2
	粘合剂	PAA-共聚物(亲水部分)	8

[0351] 实施例6.3(b)浆料制备

[0352] 使用Thinky Mixer ARE-250 CE(Thinky Corp,USA)离心行星式混合器将具有亲水部分的PAA共聚物(37.14g,9.8wt.%溶液)和导电炭黑Super C65(0.91 g,Nanografi, Turkey)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(18.05g)和微硅(31.85g),并重复混合步骤。最后,添加片状石墨(9.10g,KS6L,Imerys,Malaysia)并重复混合步骤。将74.65g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中,并且使用顶置式混合器(VMA-Getzmann Dispermat,Germany)以3000rpm混合。将3.81 g水逐滴(1-2滴/秒)添加到混合物中。将速度增加到6000rpm,并使其混合5分钟。

[0353] 实施例6.2(c)电化学测试程序

[0354] 使用实施例1中描述的程序组装全电池。循环程序如上表3和4所示。

[0355] 实施例6.2(d)循环测试-关键发现的概述

[0356] 表24:微Si与PAA-共聚物(亲水部分)粘合剂有限容量全电池电化学数据的概述

[0357]	阳极		面积容量			阴极		阳极		
	容量限制	厚度	比负载	阳极	阴极	ICE	C/20下的放电容量	C/2下的放电容量	C/20下的放电容量	C/2下的放电容量
	%	$\mu\text{m}$	$\text{mg}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$	%	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$
	60	24.6	3.26	7.09	4.3	90.3	165	136	1357	1116

[0358] 在C/20的倍率下,PAA共聚物(亲水部分)粘合剂的使用示出了90.3%的ICE,以及基于阴极涂层的重量的165mAh/g和基于阳极涂层的重量的1357mAh/g的放电容量。图7a示出了8%亲水性PAA共聚物循环在60%容量限制下的容量保持率,其中全电池在约116次循环后损失了循环容量的20%。图7b所示的阳极的初始放电容量为1357mAh/g,并且在约170次循环后,容量下降至760mAh/g。

[0359] 实施例7:70wt%相对于90wt%微硅阳极设计

[0360] 与含有硅作为添加剂材料的现有技术的商业阳极调配物相比,硅主导的阳极设计能够获得高能量密度。虽然70wt%微硅阳极设计已经是硅主导的系统,但将硅含量进一步增加到90wt%将降低实现与70wt%微硅阳极设计相同的容量所需的硅利用程度。

[0361] 例如,如果70wt%微硅阳极设计可在30%容量限制下递送800mAh/g涂层容量,则90wt%微硅阳极设计可在相同的容量限制下获得1000mAh/g。这将使得能够设计具有更快 $\text{Li}^+$ 离子扩散能力的更薄的电极,为新的轻质电池组设计可能性铺平了道路。另外,90wt%微硅阳极设计可进一步增加能量密度并支持高倍率容量。

[0362] 实施例7(a)电极组成

[0363] 制造了由70%和90% Elkem 2微硅组成的阳极组合物。下表25中示出了用于所有

实验的具体电极组成。

[0364] 表25:电极/浆料组成

微硅阳极设计	活性材料(Si)		导电填料 (Timrex KS6L 片状石墨)		导电助剂 (Timcal Super C65)		导电助剂(碳 纳米管)		粘合剂 (PAA25%, 用 LiOH 中和)		H <sub>2</sub> O
	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	wt%	质量 (g)	质量 (g)
70 wt% 设计	70	36.40	20	10.40	1.95	1.01	0.05	6.50	8	20.80	16.11
90 wt% 设计	90	46.80	0	0	1.95	1.01	0.05	6.50	8	20.80	6.14

[0366] 实施例7(b) 浆料制备

[0367] 使用表25中的组成制备浆料。将实施例4.2(b)中描述的程序用于浆料制备过程。

[0368] 实施例7(c) 全电池的测试电池设置

[0369] 使用实施例1中描述的程序组装全电池。关于循环程序,请参见表3和4。

[0370] 实施例7(d) 循环测试-全电池测试的关键发现的概述

[0371] 检查了mSi含量(70和90%)的影响(图8)。它们具有类似的起始容量,但90% mSi阳极的ICE比70% mSi阳极的ICE高约1%。70% mSi阳极示出比90% mSi系统更好的容量保持率,其中在300次循环后达到80%容量保持率,比90% mSi阳极的容量保持率高约77次循环。

[0372] 表26:有限容量全电池电化学数据的概述

微硅阳极	阳极			阴极	ICE	阴极		阳极	
	厚度	比负载	阳极			C/20 下的 放电 容量	C/2 下的 放电 容量	C/20 下的 放电 容量	C/2 下的 放电 容量
	μm	mg/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	mAh/cm <sup>2</sup>	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	mAh/g
70% mSi - 0.05% CNT	34.0	4.4	9.6	4.3	89.2	159.9	133.6	977.0	816.4
90% mSi - 0.05% CNT	41.3	4.4	12.0	3.6	90.1	162.2	134.6	991.1	822.1

[0374] 实施例8碳纳米管导电添加剂的影响

[0375] 发现当用作导电添加剂时,CNT提高了LIB电极的电导率,这也为Si阳极提供了有效的导电网络。物理混合是提高基于Si的阳极的电导率的简单且有效的方法,缺点是均匀性低,且因此循环性能缺乏一致性。发现在物理混合期间使用CNT会影响浆料粘度,而不会直接影响浆料可加工性和阳极结构。幸运的是,在将CNT添加到阳极组合物中后,观察到许多优点。得出结论,通过降低电阻改善了电导率和电荷转移,并且基于循环测试,已经将寿命周期延长了约90个循环。

[0376] 实施例8(a) 电极组成(0% CNT)

[0377] 制造了由70%微硅组成的阳极组合物。下表27中示出了使用的具体电极组成。

[0378] 表27:电极组成

材料	描述	含量[wt%]
活性材料	Elkem 2	70

导电填料	Timrex KS6L片状石墨	20
导电助剂	Timcal Super C65	2
粘合剂	PAA25%,用LiOH中和	8

[0380] 实施例8(b)浆料制备

[0381] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将聚丙烯酸(18.20g)(PAA, 250kDa, 25%中和)和导电炭黑Super C65(0.91g)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(19.25g)和微硅(31.85g),并重复混合步骤。最后,添加片状石墨(9.10g)并重复混合步骤。将61.01g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中,并且使用顶置式混合器(VMA-Getzmann Dispermat)以3000rpm混合。将3.81g水逐滴(1-2滴/秒)添加到混合物中。将速度增加到6000rpm,并使其混合5分钟。

[0382] 实施例8(c)电极组成(0.05% CNT)

[0383] 制造了由70%微硅组成的阳极组合物。下表28中示出了用于所有实验的具体电极组成。

[0384] 表28:电极组成

材料	描述	含量[wt%]
活性材料	Elkem 2	70
[0385] 导电填料	Timrex KS6L 片状石墨	20
	Timcal Super C65	1.95
	CNT	0.05
粘合剂	PAA25%, 用 LiOH 中和	8

[0386] 实施例8(d)浆料制备

[0387] 首先,使用Thinky Mixer ARE-250 CE行星式混合器将聚丙烯酸(18.20g)(PAA, 250kDa, 25%中和)和导电炭黑Super C65(0.89g)合并。将混合物以2000rpm并入,持续2分钟,且接着再重复2分钟。中间需要用抹刀进行手动混合。随后添加水(18.53g)和微硅(31.85g),并重复混合步骤。接下来,添加片状石墨(9.10g)并重复混合步骤。最后,添加预分散的碳纳米管(CNT)溶液(5.69g),并重复混合步骤。将60.46g此完整混合物转移到与Dispermat相容的容器中,并在6000rpm下混合5分钟。

[0388] 实施例8(e)电化学测试程序

[0389] 使用实施例1中描述的程序组装全电池。循环程序如表3和4所示。

[0390] 实施例8(f)循环测试-关键发现的概述

[0391] 检查了碳纳米管添加对70wt% mSi阳极的影响,发现与0%碳纳米管相比,0.05wt%碳纳米管使ICE增加了0.3%,并且在80%容量保持率下使循环寿命延长了85个循环(图9)。

[0392] 表29:有限容量全电池电化学数据的概述

[0393]

CNT	阳极		面积容量		ICE	阴极		阳极	
	厚度	比负载	阳极	阴极		C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量	C/20 下的放电容量	C/2 下的放电容量
%	$\mu\text{m}$	$\text{mg}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$	$\text{mAh}/\text{cm}^2$	%	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$
0	38.8	4.5	9.7	4.3	89.2	160	134	972	813
0.05	34.5	4.4	11.6	3.5	89.5	161	133	984	810

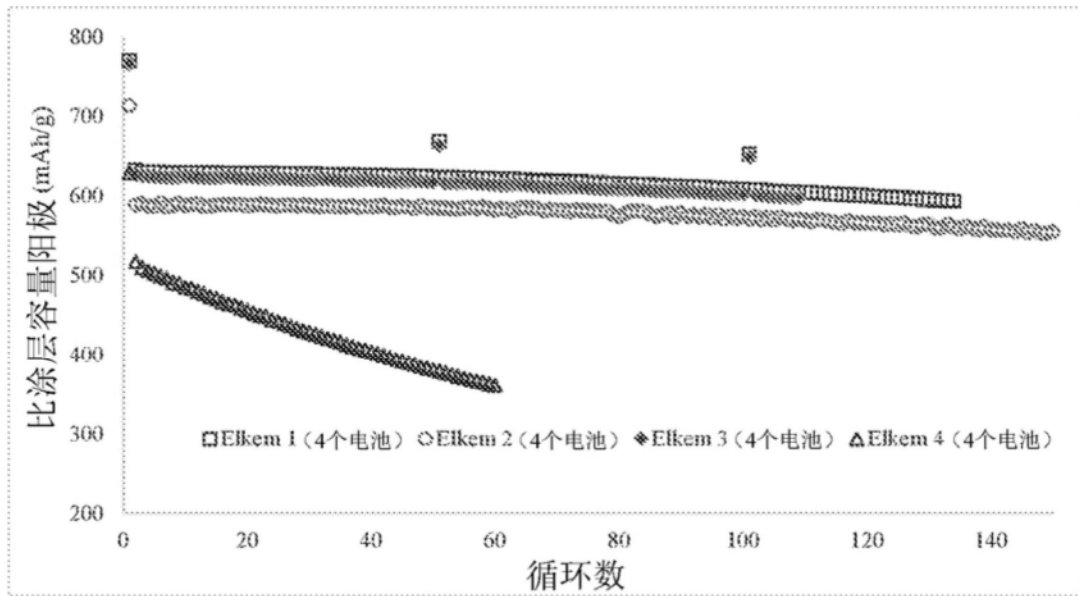


图1a

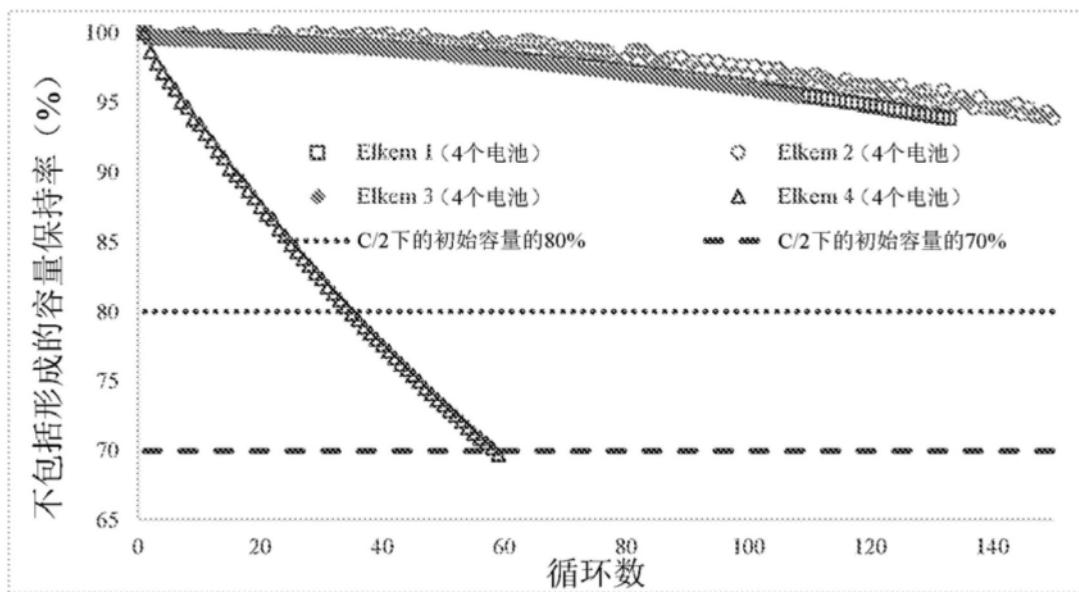


图1b

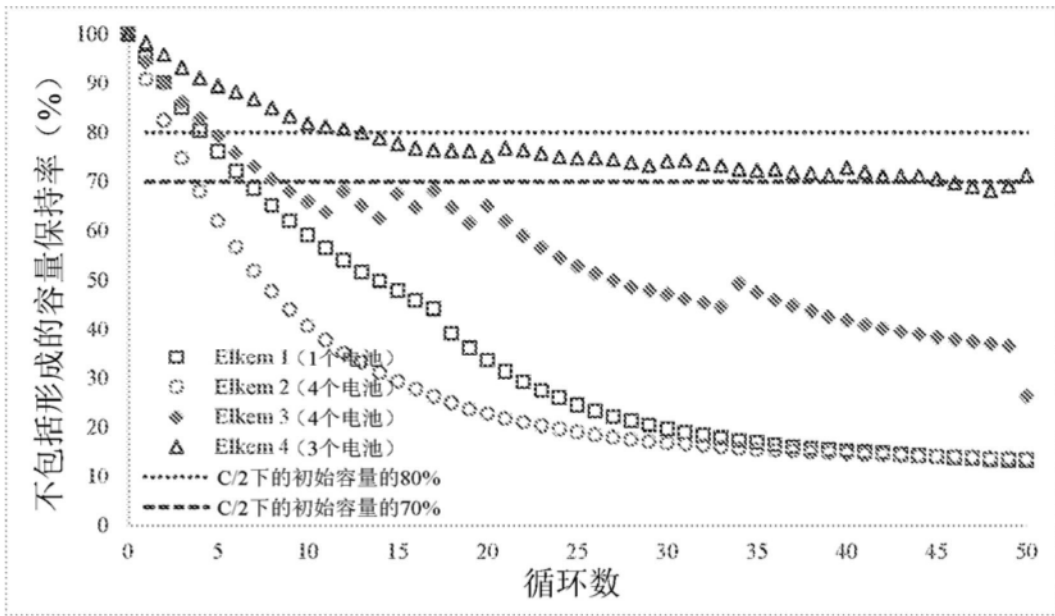


图2

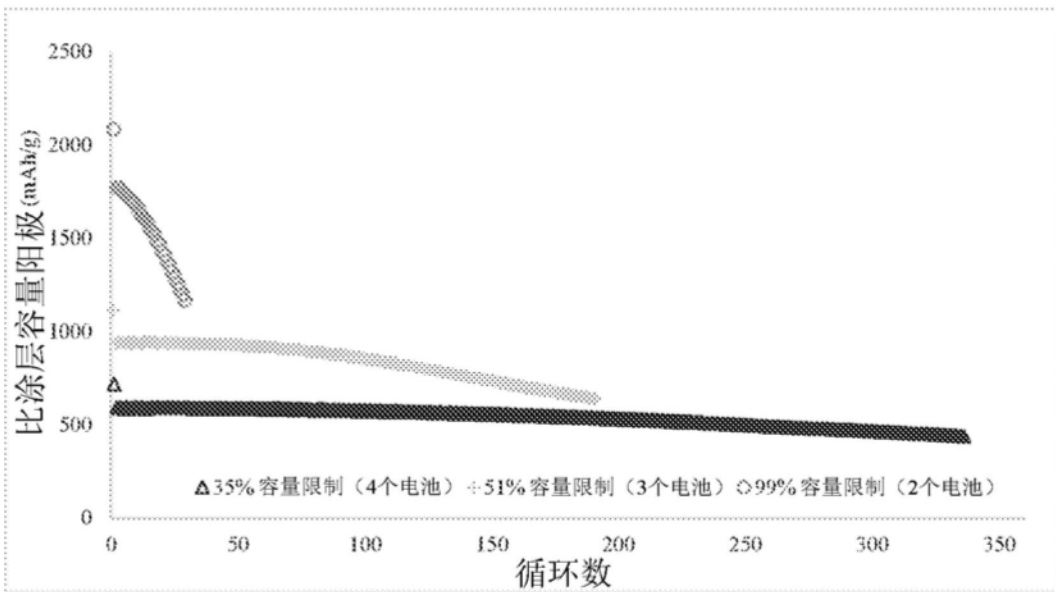


图3a

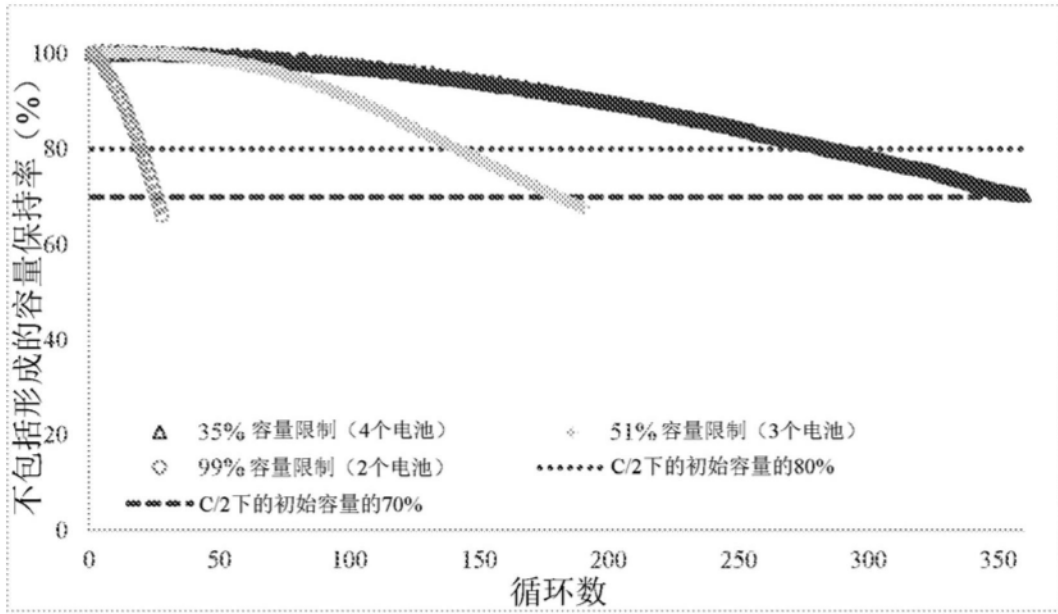


图3b

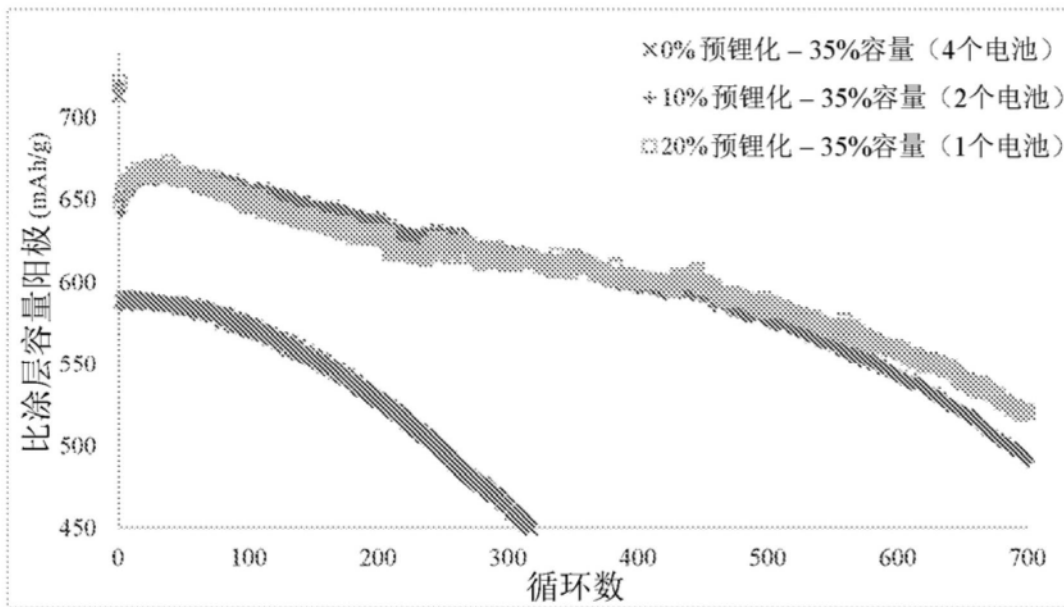


图4a

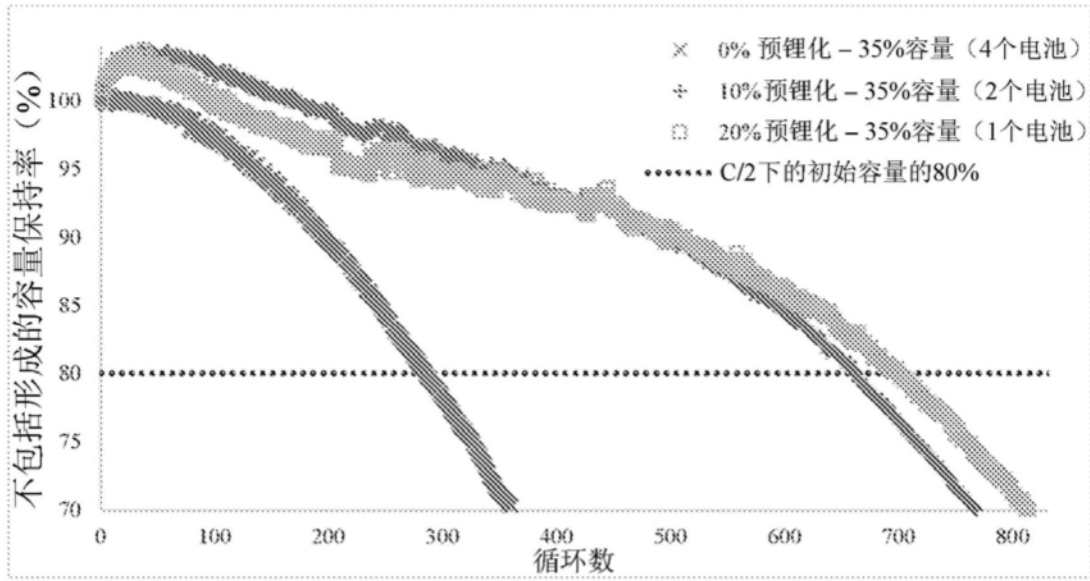


图4b

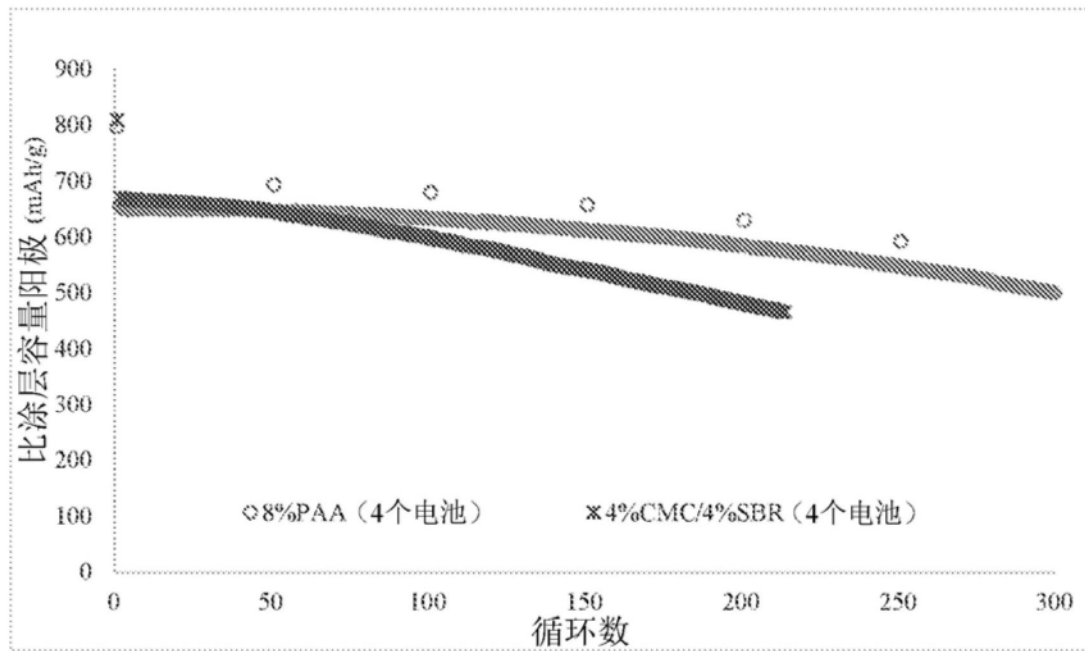


图5a

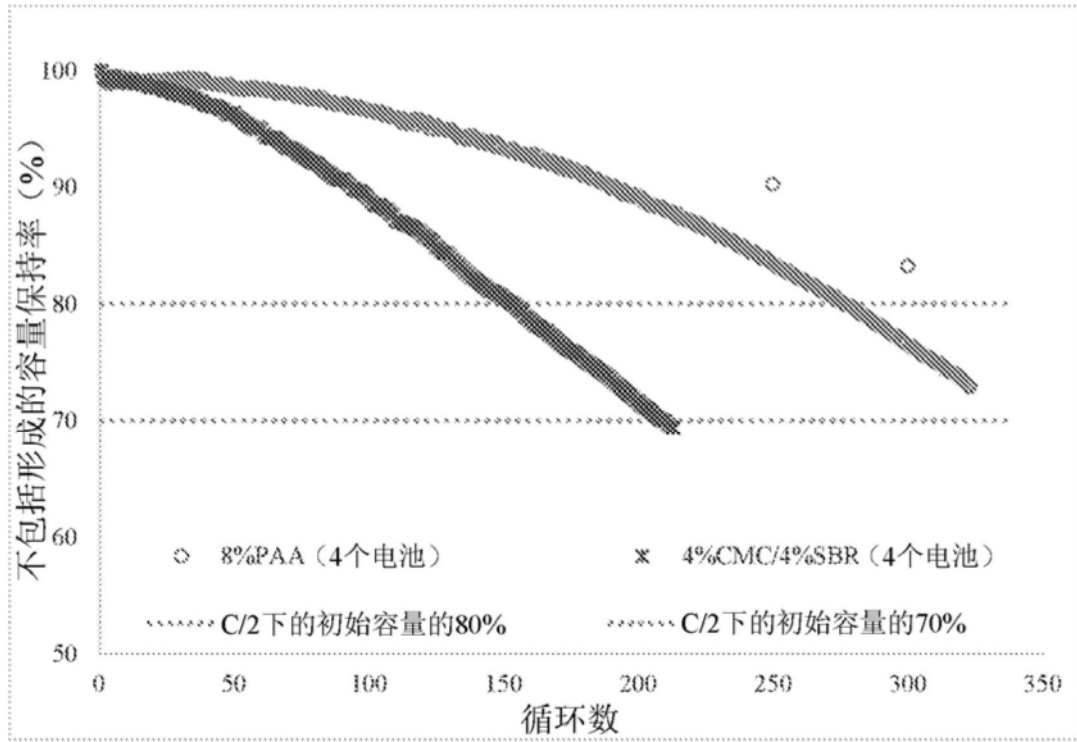


图5b

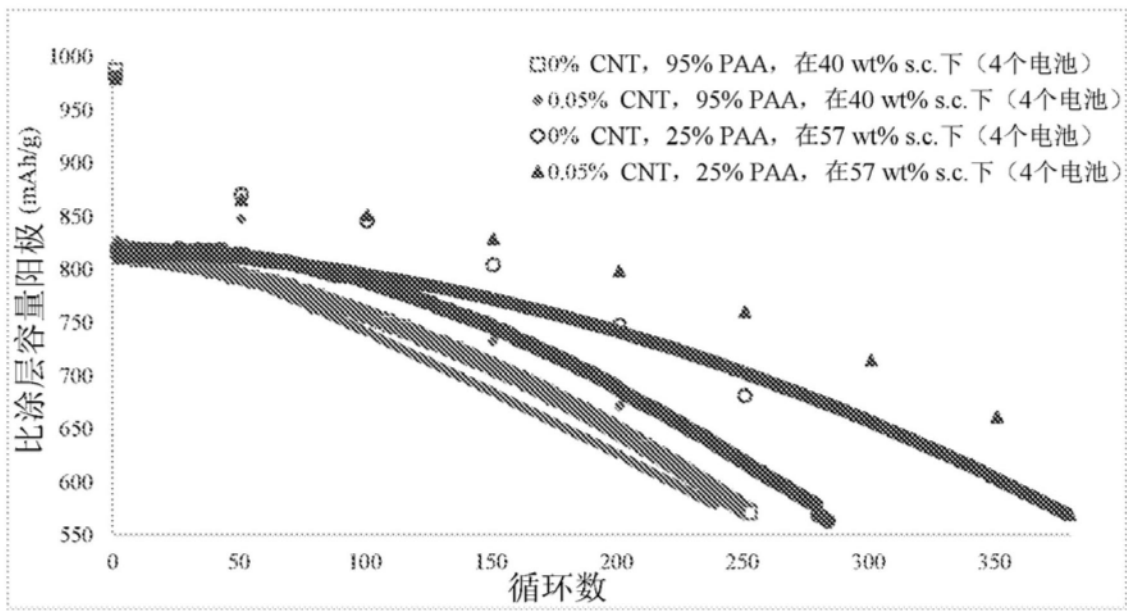


图6a

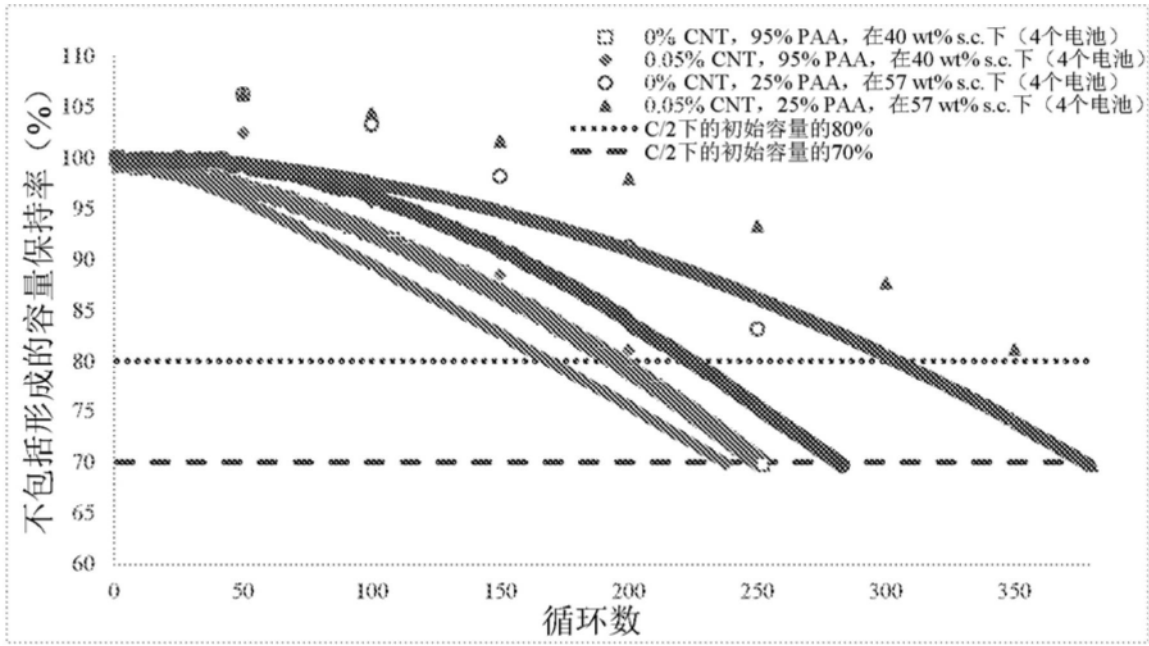


图6b

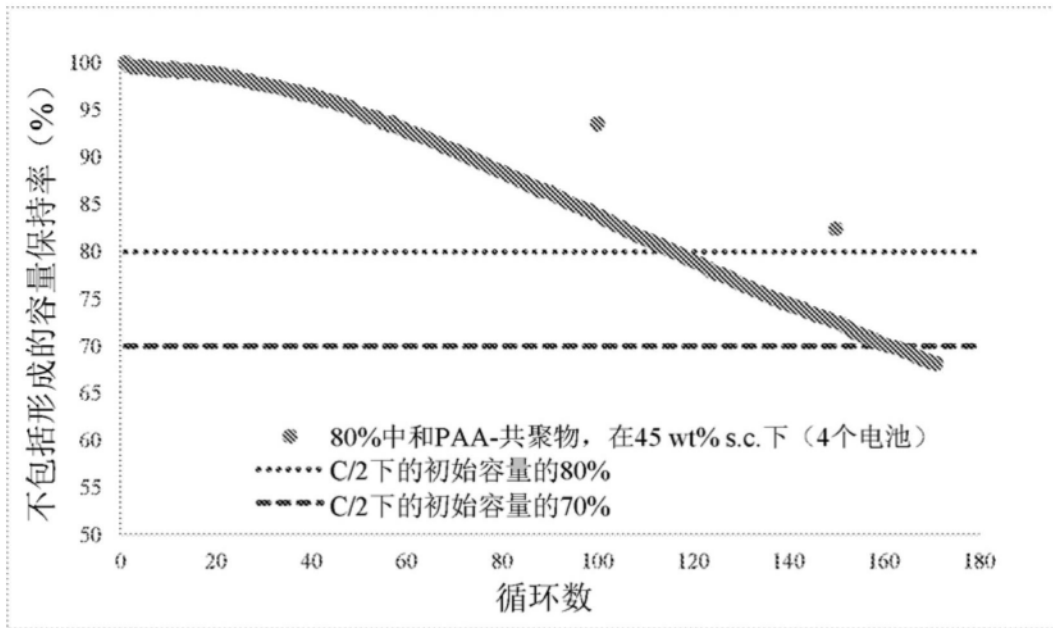


图7a

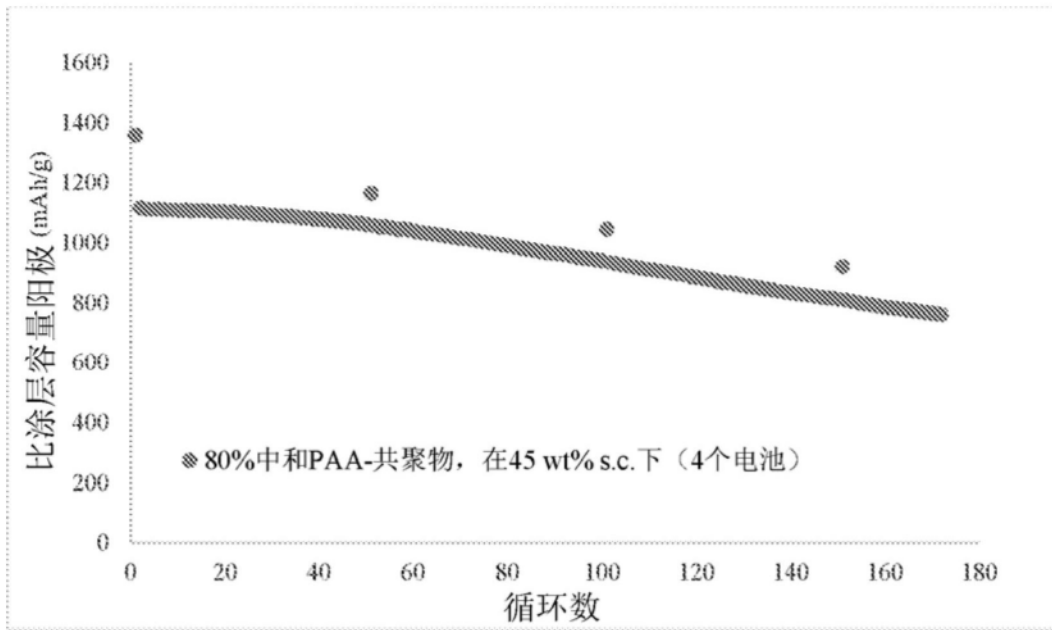


图7b

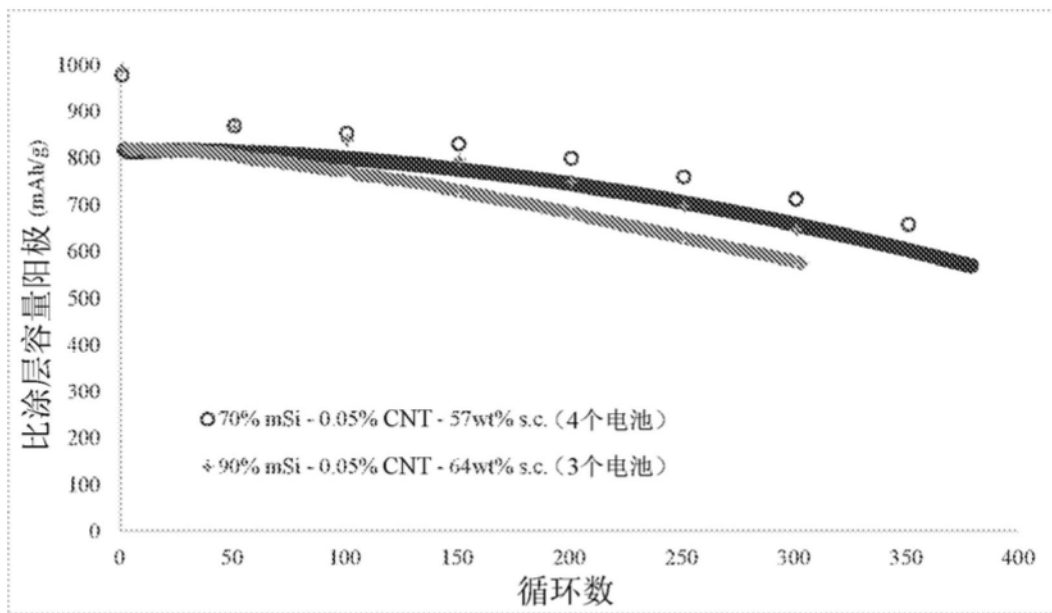


图8a

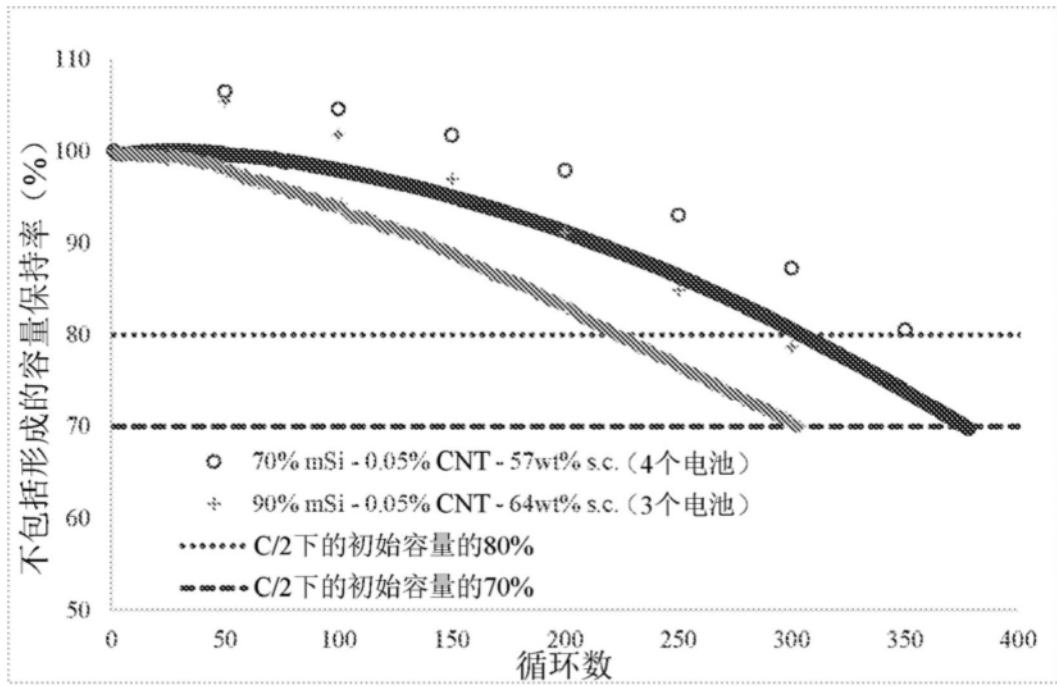


图8b

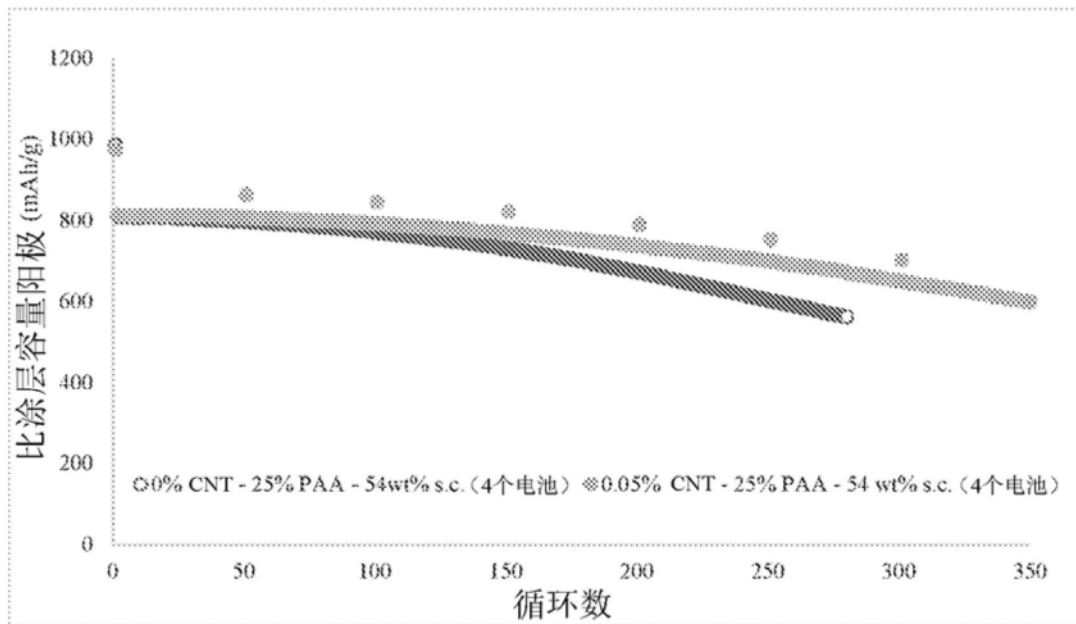


图9a

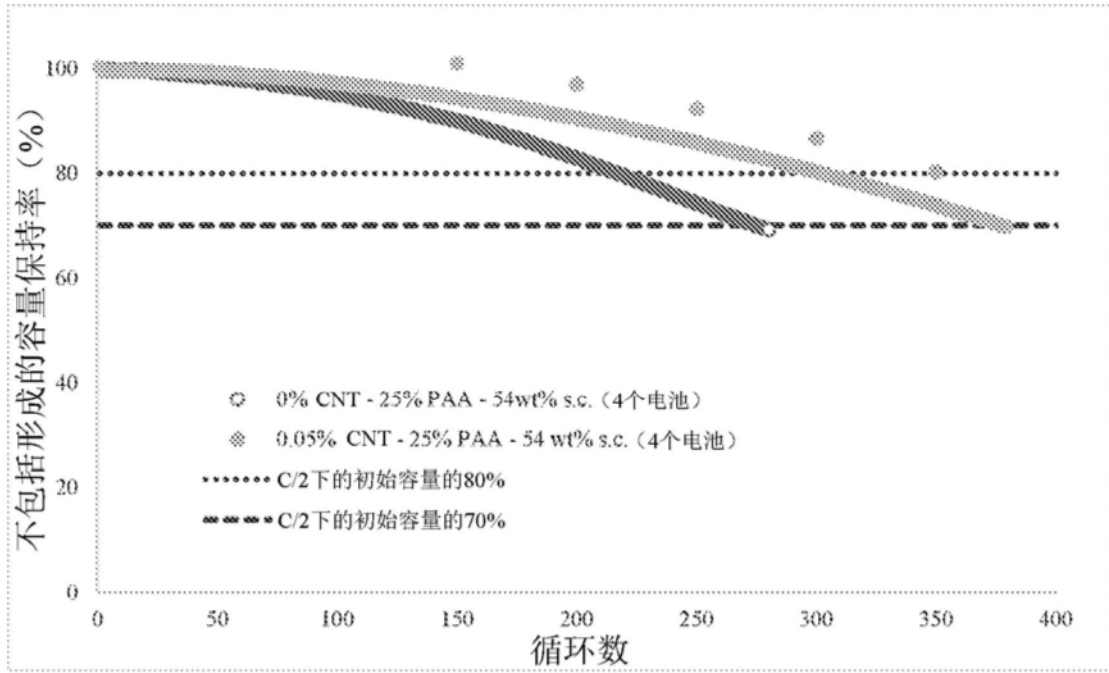


图9b

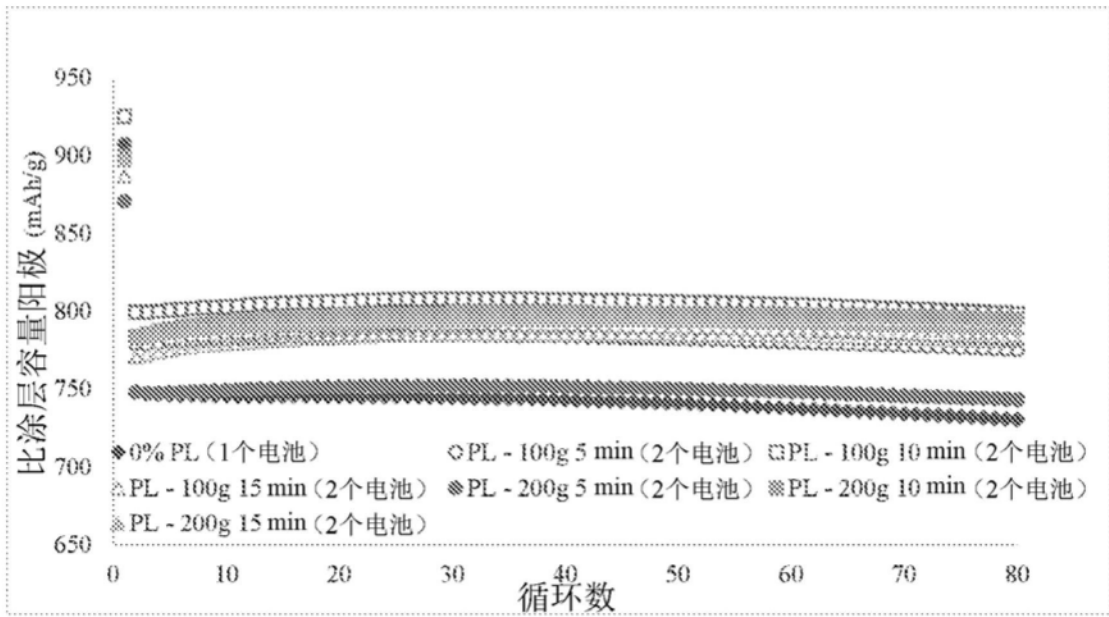


图10a

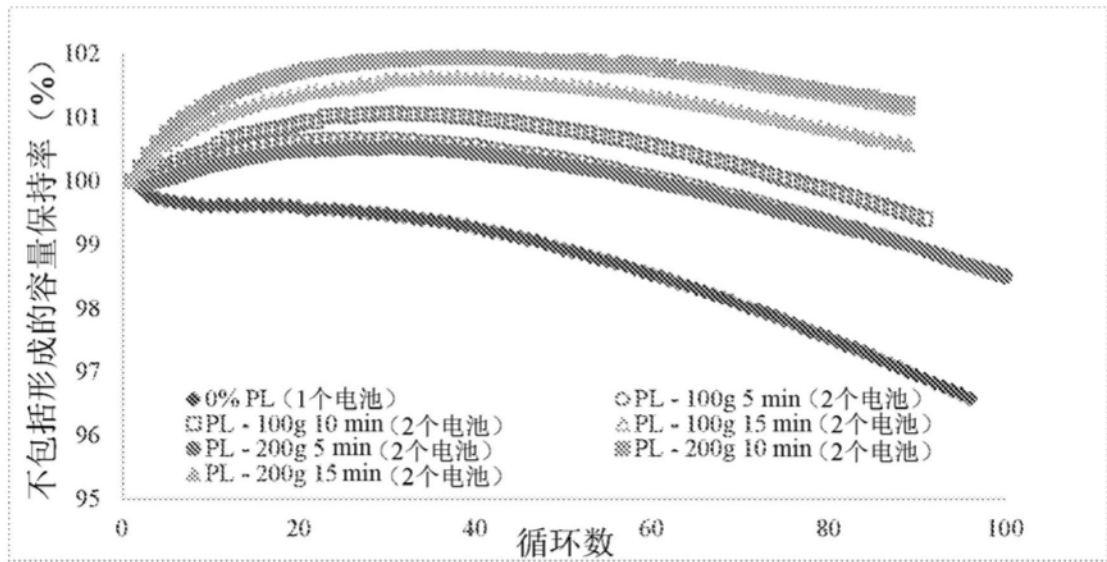


图10b