



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118020190 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 10

(21) 申请号 202280060983.0

(22) 申请日 2022.09.08

(30) 优先权数据

63/242,732 2021.09.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/042933 2022.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2023/039085 EN 2023.03.16

(71) 申请人 伊翁布洛克斯有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 凯文·海斯 阿亚潘·埃兰戈万

苏吉特·库马 赫尔曼·洛佩斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 李新红 陈平

(51) Int.Cl.

H01M 10/0568 (2006.01)

H01M 10/0569 (2006.01)

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

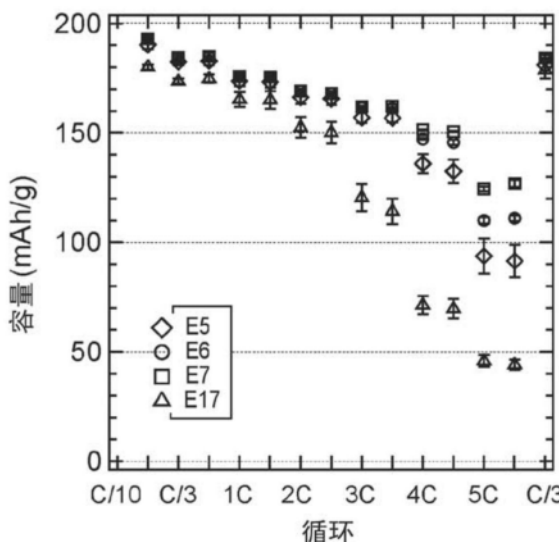
权利要求书4页 说明书36页 附图20页

(54) 发明名称

具有使含氧化硅活性材料的电池达成高功率放电及长循环寿命的高倍率电解质的锂离子电池

(57) 摘要

公开了包含锂盐掺合物及兼容的非水溶剂的电解质,其使用例如低氧化硅复合材料(例如,氧化硅/硅/碳复合材料)等硅系活性材料为锂离子电池提供高倍率性能、充电及放电。锂盐通常是LiPF₆与LiFSI或LiTFSI的掺合物。溶剂通常包含氟代碳酸亚乙酯及碳酸二甲酯以及视需要的共溶剂及/或其他添加剂。



1. 一种用于锂系电池的高倍率能力电解质,由以下组成:
约1.3M至约2.5M的锂盐,所述锂盐由约0.05M至约0.8M的 LiPF_6 、约0.8M至约2.1M的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)或双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、及不超过约5摩尔%的视需要的其他锂盐组成;
约5重量%(wt%)至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯;
约65重量%至约95重量%的共溶剂,所述共溶剂由至少约30重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的碳酸二乙酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯及其混合物组成,其中氟代碳酸亚乙酯与共溶剂的重量百分比值相加为100重量%;以及
相对于所述电解质的总重量,不超过约10重量%的视需要的添加剂。
2. 如权利要求1所述的高倍率能力电解质,
其中所述锂盐基本上由约0.1M至约0.4M的 LiPF_6 及LiFSI组成。
3. 如权利要求1或权利要求2所述的高倍率能力电解质,
其中所述溶剂基本上由以下各项组成:
约5重量%至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯;以及
约75重量%至约95重量%的碳酸二甲酯。
4. 如权利要求1或权利要求2所述的高倍率能力电解质,
其中所述共溶剂基本上由碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯及乙酸烷基酯组成。
5. 如权利要求1或权利要求2所述的高倍率能力电解质,
其中所述共溶剂基本上由碳酸二甲酯及氟化链状碳酸酯组成。
6. 如权利要求5所述的电解质,
其中所述氟化链状碳酸酯包含碳酸氟乙基甲基酯。
7. 如权利要求5所述的电解质,
其中所述氟化链状碳酸酯是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ 。
8. 如权利要求7所述的电解质,其中碳酸二甲酯与 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_3$ 的重量比为约1:0.6至约1:1.2。
9. 如权利要求1或权利要求2所述的电解质,
其中所述共溶剂基本上由碳酸二甲酯及氢氟醚组成。
10. 如权利要求9所述的电解质,
其中所述氢氟醚包括 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 。
11. 如权利要求10所述的电解质,其中碳酸二甲酯与 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 的重量比为约1:0.6至约1:1.2。
12. 如权利要求1-11中任一项所述的电解质,其中所述视需要的添加剂选自磷酸三乙酯(TEP)、乙氧基(五氟)环三磷腈(PFPN)、1,3-丙磺酸内酯及其混合物组成的组。
13. 如权利要求12所述的电解质,其包含约0.1重量%至约5重量%的添加剂。
14. 如权利要求1-13中任一项所述的电解质,其中所述视需要的其他锂盐添加剂是 LiBF_4 、LiBOB、LiBFP、LiDFOB或其混合物。
15. 如权利要求14所述的电解质,其中所述锂盐包括约0.1摩尔%至约2.5摩尔%的所述视需要的其他锂盐。

16. 如权利要求1所述的电解质,其具有约0.05M至约0.4M的 LiPF_6 及约1.5M至约2.1M的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、及由约35重量%至约70重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯、及其混合物组成的共溶剂,其中氢氟醚、氟化链状碳酸酯、碳酸亚丙酯及乙酸烷基酯的总计重量百分比为至少约10重量%。

17. 一种锂离子电池,包含:

负电极,所述负电极包含约75重量%至约96重量%的活性材料、约0.1重量%至约7重量%的纳米级导电粒子及约4重量%至约20重量%的聚合物粘合剂,其中所述活性材料包含约45重量%至约100%的硅系活性材料及0重量%至约55重量%的石墨碳;

正电极,所述正电极包含锂金属氧化物、导电粒子及聚合物粘合剂;

隔离膜,所述隔离膜位于所述负电极与所述正电极之间;

电解质,所述电解质包含约1.1M至约2.2M的锂盐及非水溶剂,其中所述锂盐包含约60摩尔%至约100摩尔%的LiFSI、LiTFSI或其混合物,且其中所述非水溶剂包含约5重量%至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯、35重量%至90重量%的碳酸二甲酯及0至约50重量%的碳酸二乙酯、氢氟醚、碳酸氟烷基酯、碳酸亚丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯或其混合物,其中重量百分比值是相对于所述溶剂而言;

容器,其容纳有所述负电极、所述正电极、所述隔离膜及所述电解质;

其中所述电池基于阴极活性材料的重量在2.5伏特与选定充电电压之间在4C倍率下具有至少约120毫安小时/克的放电比容量,并且其中在30%的充电状态下在第600个循环时的阻抗不超过约10毫欧姆。

18. 如权利要求17所述的锂离子电池,其中所述硅系活性材料包含硅-氧化硅碳复合材料。

19. 如权利要求17或权利要求18所述的锂离子电池,其中所述石墨碳的BET表面积为约1平方米/克至约20平方米/克。

20. 如权利要求17-19中任一项所述的锂离子电池,其中所述负电极的所述聚合物粘合剂包含至少约50重量%的聚酰亚胺与第二聚合物粘合剂的掺合物,所述第二聚合物粘合剂选自自由聚偏二氟乙烯、纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、锂化聚丙烯酸、其共聚物及其混合物组成的组,其中所述聚酰亚胺的伸长率为至少约40%,且所述第二聚合物粘合剂的弹性大于所述聚酰亚胺的弹性。

21. 如权利要求17-19中任一项所述的锂离子电池,其中所述负电极的所述聚合物粘合剂包括水溶性粘合剂。

22. 如权利要求21所述的锂离子电池,其中所述水溶性粘合剂包括聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸盐),所述聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸盐)具有至少约5摩尔%的丙烯酸盐部分及至少约5摩尔%的丙烯酰胺部分。

23. 如权利要求21所述的锂离子电池,其中所述水溶性粘合剂包含来自相应的单体的金属-聚丙烯酸/丙烯酸盐(M-PAA)部分,其中M是锂、钠、钾或其混合物的阳离子。

24. 如权利要求17-23中任一项所述的锂离子电池,其中所述锂金属氧化物包括近似地由式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表示的锂镍钴锰氧化物,其中 $0.45 \leq x, 0.05 \leq y, z \leq 0.35, x+y+z \approx 1$ 。

25. 如权利要求17-24中任一项所述的锂离子电池,还包含补充性锂,所述补充性锂的

量为所述负电极第一个循环不可逆容量损失的约80%至约180%，所述锂离子电池在第四个循环中在C/3放电倍率下的负电极容量除以正电极容量的比率为约1.10至约1.95。

26. 如权利要求17-25中任一项所述的锂离子电池，其中所述锂盐包含约0.05M至约0.8M的 LiPF_6 ，且其中所述溶剂包含约65重量%至约95重量%的共溶剂，所述共溶剂由至少约30重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的碳酸二乙酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯、及其混合物组成，其中氟代碳酸亚乙酯与共溶剂的重量百分比值相加为100重量%。

27. 如权利要求17-25中任一项所述的锂离子电池，其中所述锂盐包含约0.05M至约0.4M的 LiPF_6 ，且其中所述溶剂包含约5重量%至约20重量%的氟代碳酸亚乙酯及共溶剂，所述共溶剂基本上由约35重量%至约70重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯、及其混合物组成，其中氢氟醚、氟化链状碳酸酯、碳酸亚丙酯及乙酸烷基酯的总计重量百分比为至少约10重量%。

28. 如权利要求17-27中任一项所述的锂离子电池，其中负电极活性材料包含约60重量%至约95重量%的氧化硅系材料及约5重量%至约40重量%的石墨。

29. 如权利要求17-28中任一项所述的锂离子电池，其中当在室温下以4C倍率在2.5伏特与所述选定充电电压之间自第10个循环至所述第600个循环进行循环时，所述锂离子电池在所述第600个循环时的容量为第7个循环时容量的至少约80%。

30. 如权利要求17-29中任一项所述的锂离子电池，其中在30%的充电状态下，在所述第600个循环时的阻抗不超过约10毫欧姆，并且其中在30%的充电状态下，以5C放电30秒时，所述电池表现出至少2千瓦/千克的功率。

31. 一种锂离子电池，其包含：

负电极，所述负电极包含约75重量%至约96重量%的活性材料、约0.1重量%至约7重量%的纳米级导电碳及约4重量%至约20重量%的聚合物粘合剂，其中所述活性材料包含约45重量%至约100%的硅系活性材料及0至约55重量%的石墨碳；

正电极，所述正电极包含锂金属氧化物、导电碳及聚合物粘合剂；

隔离膜，所述隔离膜位于所述负电极与所述正电极之间；

电解质，所述电解质包含约1.1M至约2.2M的锂盐及非水溶剂，其中所述锂盐包含约60摩尔%至约100摩尔%的 LiFSI 、 LiTFSI 或其混合物，且其中所述非水溶剂包含约5重量%至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯、35重量%至90重量%的碳酸二甲酯及0至约50重量%的碳酸二乙酯、氢氟醚、碳酸氟烷基酯、碳酸亚丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯或其混合物，其中这些重量百分比值是相对于所述溶剂而言；以及

容器，其中容纳有所述负电极、所述正电极、所述隔离膜及所述电解质；

其中所述电池在从指定充电电压以5C放电至2.5伏特时基于阴极活性材料的重量的放电容量为至少约90毫安小时/克，并且在30%的充电状态下在5C倍率下脉冲30秒的脉冲功率密度为至少约2.0千瓦/千克。

32. 如权利要求31所述的锂离子电池，其中所述硅系活性材料包含硅-氧化硅碳复合材料。

33. 如权利要求31或权利要求32所述的锂离子电池,其中所述石墨碳的BET表面积为约1平方米/克至约20平方米/克。

34. 如权利要求31-33中任一项所述的锂离子电池,其中所述负电极的所述聚合物粘合剂包含至少约50重量%的聚酰亚胺与第二聚合物粘合剂的掺合物,所述第二聚合物粘合剂选自自由聚偏二氟乙烯、纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、锂化聚丙烯酸、其共聚物及其混合物组成的组,其中所述聚酰亚胺的伸长率为至少约40%,且所述第二聚合物粘合剂的弹性大于所述聚酰亚胺的弹性。

35. 如权利要求31-33中任一项所述的锂离子电池,其中所述负电极的所述聚合物粘合剂包含水溶性粘合剂。

36. 如权利要求35所述的锂离子电池,其中所述水溶性粘合剂包含聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸盐),所述聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸盐)具有至少约5摩尔%的丙烯酸盐部分及至少约5摩尔%的丙烯酰胺部分。

37. 如权利要求35所述的锂离子电池,其中所述水溶性粘合剂包含来自相应单体的金属-聚丙烯酸/丙烯酸盐(M-PAA)部分,其中M是锂、钠、钾或其混合物的阳离子。

38. 如权利要求31-37中任一项所述的锂离子电池,其中所述锂金属氧化物包近似地由式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表示的含锂镍钴锰氧化物,其中 $0.45 \leq x, 0.05 \leq y, z \leq 0.35, x+y+z \approx 1$ 。

39. 如权利要求31-38中任一项所述的锂离子电池,还包含补充性锂,所述补充性锂的量为所述负电极第一个循环不可逆容量损失的约80%至约180%,所述锂离子电池在第四个循环中在C/3放电倍率下的负电极容量除以正电极容量的比率为约1.10至约1.95。

40. 如权利要求31-39中任一项所述的锂离子电池,其中所述锂盐包含约0.05M至约0.8M的 LiPF_6 ,且其中所述溶剂包含约65重量%至约95重量%的共溶剂,所述共溶剂由至少约30重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的碳酸二乙酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯及其混合物组成,其中氟代碳酸亚乙酯与共溶剂的重量百分比相加为100重量%。

41. 如权利要求31-39中任一项所述的锂离子电池,其中所述锂盐包含约0.05M至约0.4M的 LiPF_6 ,且其中所述溶剂包含约5重量%至约20重量%的氟代碳酸亚乙酯及共溶剂,所述共溶剂基本上由约35重量%至约70重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯及其混合物组成,其中氢氟醚、氟化链状碳酸酯、碳酸亚丙酯及乙酸烷基酯的总计重量百分比为至少约10重量%。

42. 如权利要求31-41中任一项所述的锂离子电池,其中所述负电极活性材料包含约60重量%至约95重量%的氧化硅系材料及约5重量%至约40重量%的石墨。

43. 如权利要求31-42中任一项所述的锂离子电池,其中当在室温下以4C倍率在2.5伏特与选定充电电压之间从第10个循环至第600个循环进行循环时,所述锂离子电池在所述第600个循环时的容量为第7个循环时容量的至少约80%。

44. 如权利要求31-43中任一项所述的锂离子电池,其中所述锂离子电池基于所述阴极活性材料的重量在2.5伏特与选定充电电压之间在4C倍率下具有至少约120毫安小时/克的放电比容量,并且其中在30%的充电状态下在第600个循环时的阻抗不超过约10毫欧姆。

具有使含氧化硅活性材料的电池达成高功率放电及长循环寿命的高倍率电解质的锂离子电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请案要求海斯(Hays)等人于2021年9月9日申请的标题为「用于具有氧化硅活性材料的电池以达成长循环寿命的具有高倍率电解质的锂离子电池(Lithium Ion Cells With High Rate Electrolyte for Cells With Silicon Oxide Active Materials Achieving Long Cycle Life)」的共同未决的美国临时专利申请案第63/242,732号的优先权,该美国临时专利申请案以引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含氧化硅活性材料的锂离子电池,该锂离子电池具有极高功率能力以及具有良好循环的高能量密度。本发明还涉及有利于达成这些性能成就的电解质。

背景技术

[0004] 锂电池因其相对较高的能量密度而被广泛应用于消费电子产品中。对于目前的一些商用电池,负电极材料可为石墨,且正电极材料可包含锂钴氧化物(LiCoO₂)、锂锰氧化物(LiMn₂O₄)、磷酸铁锂(LiFePO₄)、锂镍氧化物(LiNiO₂)、锂镍钴氧化物(LiNiCoO₂)、锂镍钴锰氧化物(LiNiMnCoO₂)、锂镍钴铝氧化物(LiNiCoAlO₂)等。对于负电极而言,钛酸锂为石墨的替代品,其具有良好的循环性质,但其能量密度较低。石墨的其他替代品,例如氧化锡及硅,有可能提供更高的能量密度。然而,已经发现一些高容量负电极材料在商业上是不合适的,此因为其不可逆容量损失高且与结构变化及异常大的体积膨胀有关的放电及再充电循环不良(特别是对于硅而言),所述结构变化及异常大的体积膨胀系与锂嵌入(lithium intercalation)/合金化相关联。结构变化及大的体积变化可破坏电极的结构完整性,从而降低循环效率。

发明内容

[0005] 在第一方面中,本发明关于一种用于锂系电池的高倍率能力电解质,该电解质由以下组成:

[0006] 约1.3M至约2.5M的锂盐,由约0.05M至约0.8M的LiPF₆、约0.8M至约2.1M的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)或双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)以及不超过约5摩尔%的视需要的其他锂盐组成;

[0007] 约5重量%(wt%)至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯(fluoroethylene carbonate);

[0008] 约65重量%至约95重量%的共溶剂,由至少约30重量%的碳酸二甲酯、0至约50重量%的碳酸二乙酯、0至约50重量%的氢氟醚、约0至约50重量%的氟化链状碳酸酯(或称作链状氟代碳酸酯(fluorinated linear carbonate))、约0至约20重量%的碳酸亚丙酯、约0至约20重量%的乙酸烷基酯及其混合物组成,其中氟代碳酸亚乙酯与共溶剂的重量百分比

值相加为100重量%；以及

[0009] 相对于该电解质的总重量,不超过约10重量%的视需要的添加剂。

[0010] 在又一方面中,本发明关于一种锂离子电池,该锂离子电池包含负电极、正电极、位于负电极与正电极之间的隔离膜(separator)、电解质及其中容纳有负电极、正电极、隔离膜及电解质的容器。负电极可包含约75重量%至约96重量%的活性材料、约0.1重量%至约7重量%的纳米级导电粒子及约4重量%至约20重量%的聚合物粘合剂,其中该活性材料包含约45重量%至约100%的硅系活性材料及0重量%至约55重量%的石墨碳。正电极可包含锂金属氧化物、导电粒子及聚合物粘合剂。电解质可包含约1.1M至约2.2M的锂盐及非水溶剂,其中该锂盐包含约60摩尔%至约100摩尔%的LiFSI、LiTFSI或其混合物,且其中该非水溶剂包含约5重量%至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯、35重量%至90重量%的碳酸二甲酯及0至约50重量%的碳酸二乙酯、氢氟醚、碳酸氟烷基酯、碳酸亚丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯或其混合物,其中这些重量百分比值是相对于该溶剂而言。该电池可基于阴极活性材料的重量在2.5伏特(V)与选定充电电压之间在4C倍率下表现出至少约120毫安小时/克(mAh/g)的放电比容量,并且其中在30%的充电状态下在第600个循环时的阻抗不超过约10毫欧姆。

[0011] 在另一方面中,本发明关于一种锂离子电池,该锂离子电池包含负电极、正电极、位于负电极与正电极之间的隔离膜、电解质及其中容纳有负电极、正电极、隔离膜及电解质的容器。负电极可包含约75重量%至约96重量%的活性材料、约0.1重量%至约7重量%的纳米级导电碳及约4重量%至约20重量%的聚合物粘合剂,其中该活性材料包含约45重量%至约100%的硅系活性材料及0重量%至约55重量%的石墨碳。正电极可包含锂金属氧化物、导电碳及聚合物粘合剂。电解质可包含约1.1M至约2.2M的锂盐及非水溶剂,其中该锂盐包含约60摩尔%至约100摩尔%的LiFSI、LiTFSI或其混合物,且其中该非水溶剂包含约5重量%至约25重量%的氟代碳酸亚乙酯、35重量%至90重量%的碳酸二甲酯及0至约50重量%的碳酸二乙酯、氢氟醚、碳酸氟烷基酯、碳酸亚丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯或其混合物,其中这些重量百分比值是相对于该溶剂而言。该电池可基于阴极活性材料的重量在自指定充电电压以5C放电至2.5伏特时表现出至少约90毫安小时/克的放电容量,并且在30%的充电状态下在5C倍率下脉冲30秒的脉冲功率密度为至少约2.0千瓦/千克。

附图说明

[0012] 图1A是电池芯与软包壳体的两部分分离的软包电池的分解图。

[0013] 图1B是组装好的图1A的软包电池的透视下表面视图。

[0014] 图1C是图1B的软包电池的底部平面图。

[0015] 图1D绘示了包含电极堆栈的电池芯的一个实施方案。

[0016] 图2是利用电解质E1、E13及E19制备的钮扣电池在各种充电/放电倍率下比容量随循环而变化的曲线图。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC622及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0017] 图3示出对于电解质E4至E8而言,在 LiPF_6 保持恒定的情况下,电导率及粘度随增加的LiFSI浓度(自左至右)而变化的组合曲线图。

[0018] 图4是利用电解质E5至E7及E17制备的钮扣电池在各种放电倍率下比容量随循环

而变化的曲线图。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC622及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0019] 图5是利用电解质E5至E7及E17制备的钮扣电池在各种充电倍率下的比容量的曲线图。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC622及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0020] 图6A至图6D是分别利用电解质E5、E6、E7及E17制备的钮扣电池的比容量随循环个数而变化的曲线图。钮扣电池以4C充电/1C放电倍率进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC622及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0021] 图7是利用电解质E2、E3、E7、E9、E17及E18制备的钮扣电池在各种充电/放电倍率下比容量随循环而变化的曲线图。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0022] 图8是利用电解质E9、E14至E16及E20至E22制备的钮扣电池的比容量随循环个数而变化的曲线图。钮扣电池以各种充电/放电倍率进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0023] 图9A至图9G是分别利用电解质E7、E9、E14、E15、E20、E21及E22制备的钮扣电池的比容量随循环个数而变化的曲线图。钮扣电池以1C充电/1C放电倍率进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0024] 图10是利用电解质E7、E9至E12及E17制备的大型软包电池的功率随被绘制为电池电压的充电状态而变化的曲线图。软包电池被设计为具有约12安培小时(Ah)的总容量。电池在30°C下以1C的倍率放电。在每次放电10%时,电池被给予30秒5C脉冲,以确定功率输出。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0025] 图11A至图11E是分别利用电解质E7、E9、E10、E11及E12制备的大型软包电池的标准化(normalized)比容量随循环个数而变化的曲线图。软包电池被设计为在30°C下以1C的充电/放电倍率具有约12安培小时的总容量。软包电池以1C充电/1C放电倍率进行循环,并将数据标准化成在C/3充电倍率下获得的比容量。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0026] 图11F至图11J分别是针对图11A至图11E阐述的大型软包电池的标准化比容量随循环个数而变化的曲线图,不同之处在于软包电池以3C充电(20分钟恒定电流+恒定电压充电)/1C放电倍率进行循环,每48个循环以C/3倍率进行电容检查。

[0027] 图12是利用电解质E9制备的大型软包电池的容量随循环个数而变化的曲线图。软包电池被设计为在30°C下以1C的充电/放电倍率具有约12安培小时的总容量。软包电池以1C充电/1C放电倍率进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0028] 图13A是利用电解质E7及E17制备的钮扣电池的标准化比容量随循环个数而变化的曲线图。钮扣电池以1C充电/1C放电倍率进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0029] 图13B是针对图13A阐述的钮扣电池的库仑效率随循环个数而变化的曲线图。

[0030] 图14A是利用电解质E7制备的大型软包电池的标准化容量随循环个数而变化的曲线图。软包电池被设计为在30°C下以C/3的放电倍率具有约32安培小时的总容量。软包电池在30°C下以1C充电/1C放电倍率进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及

用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0031] 图14B是针对图14A阐述的软包电池,在介于0个循环至900个循环之间的不同循环中,电阻随SOC百分比而变化的曲线图。软包电池以1C充电/1C放电倍率进行循环,每100个循环进行一次1C混合脉冲功率表征(hybrid pulse power characterization, HPPC)脉冲。

[0032] 图15A是利用电解质E7制备的大型软包电池的电压随容量而变化的曲线图。软包电池被设计为在30℃下以C/3的放电倍率具有约32安培小时的总容量。软包电池在30℃下以C/3的充电及放电倍率自C/10至12C进行循环。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。

[0033] 图15B是针对图15A阐述的软包电池的电压随容量而变化的曲线图。软包电池以介于1C至6C之间的不同充电倍率进行循环。

具体实施方式

[0034] 此处阐述的锂离子电池具有产生高功率(快速放电率)及快速充电的特殊能力,同时还表现出高能量及长循环寿命,并且已经开发出使用新型电解质配方的锂离子电池,这些新型电解质配方赋予改善的循环寿命、快速充电及高功率输出能力。这些电解质结合了锂盐与选定有机溶剂的掺合物,其在所发现的组合中提供特别好的倍率及循环性质。所阐述的锂离子电池通常使用包含富镍阴极的电极,该富镍阴极与包含SiO_x-石墨复合材料的电极配对。在先前的专利申请案中已经阐述了各种SiO_x阳极配方,以达成长循环寿命,同时保持高能量。在本文中,已使用电解质配方开发了锂离子电池,这些电解质配方提高循环寿命、快速充电循环及高功率输出能力。对于一些应用而言,期望电池在大范围的充电状态下提供能量。举例而言,对于电池供电的飞行器而言,在着陆期间使用高功率来提供安全及舒适的着陆体验。在电池放电的后期阶段,高功率的可用性提供安全参数范围内的显著潜力。

[0035] 所需的电解质是基于盐的混合物,其通常包含较少量的六氟磷酸锂(LiPF₆)以及较大量的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI, LiN(SO₂F)₂)、双(三氟甲烷)-磺酰亚胺锂(LiTFSI, LiN(SO₂CF₃)₂)或其混合物。对于基于低氧化硅(silicon suboxide)复合物及这些盐的负电极化学物质而言,有效的有机溶剂可包含氟代碳酸亚乙酯(fluoroethylene carbonate; FEC)与碳酸二甲酯(dimethyl carbonate; DMC)的掺合物,该掺合物可任选进一步包含链状碳酸氟烷基酯(linear fluoroalkyl carbonate)、氢氟醚、碳酸亚丙酯(propylene carbonate; PC)、乙酸烷基酯或其混合物。关于指定的有机溶剂,DMC通常以至少35%(重量%)存在。溶剂成分的重量百分比值是相对于溶剂的总重量而言。电解质配方亦可使用较少量的不同类型的添加剂来增强某些性能特性。基于这些高倍率电解质,可达成极高的放电及充电倍率,同时保持良好的循环性能。在本申请案及权利要求书的整个范围中,除非特别具体指出,否则所有电化学结果皆是在室温下的结果。

[0036] 在本文中所述的电解质被设计成提供为获得使用相对大比例的硅系负电极活性材料的商业电池所需的显著性质。本申请人已经能够达成硅系负电极的适当循环,以达成对二次锂离子电池的车辆应用。经改善的电解质使得能够达成高放电率以及快速充电及显著减少的释气,同时对于具有相对大量硅系活性材料的电池保持良好的循环。这些电池还在相当大的放电深度上表现出相对恒定的阻抗,使得可在相对低的充电状态值下输送高功率脉冲。此种高功率脉冲能力对于例如飞行器的着陆等某些应用而言是重要的,其中在发

生显著的电池放电之后进行的着陆时需要高功率脉冲。

[0037] 在一些实施方面中,经改善的电解质包含锂盐的混合物,其包含LiTFSI及LiPF₆、或LiFSI及LiPF₆,其中LiTFSI或LiFSI占大部分。LiFSI与LiPF₆的掺合物对于本文中所述的溶剂而言可能特别理想,以便针对高倍率放电的高功率应用进行良好的循环。本申请人已发现,一些FEC作为溶剂组分对基于低氧化硅复合化学的电池循环极为有帮助。举例而言,参见邓(Deng)等人申请的标题为「用于锂离子电池的基于氧化硅的负电极材料(Silicon Oxide Based Negative Electrode Materials for Lithium Ion Batteries)」的已经公开美国专利申请案2017/0194627,该美国专利申请案以引用方式并入本文中。一般而言,出于安全考虑及/或为进一步减少释气,可包含其他添加剂。本申请人已发现表现出良好高功率性能的其他电解质,其主要基于LiPF₄与LiTFSI在主要基于FEC及碳酸甲乙酯(ethylmethyl carbonate,EMC)以及任选添加剂的溶剂掺合物中。参见董(Dong)等人申请的标题为「达成长循环寿命、快速充电及高热稳定性的具有高性能电解质及氧化硅活性材料的锂离子电池(Lithium Ion Cells With High Performance Electrolytes and Silicon Oxide Active Materials Achieving Long Cycle Life, Fast Charge and High Thermal Stability)」的美国专利申请案17/831,180(以下称为'180申请案),该美国专利申请案以引用方式并入本文中。

[0038] 各种锂盐的性质示出于表1中。LiFSI的性质阐述于韩(Han)等人,电源杂志(Journal of Power Sources),2011,196,3623中。LiFSI在高达200°C的温度下是热稳定的,并且当用于包含铝的电池结构中时,发现铝在高电位区(3.0至5.0伏特vs.Li+/Li)是稳定的。针对在30/70体积%的碳酸亚乙酯(EC)及EMC中包含锂盐的溶液进行量测,LiFSI具有最高的离子电导率(LiFSI>LiPF₆>LiTFSI>LiClO₄>LiBF₄)。四氟硼酸锂(LiBF₄)及过氯酸锂(LiClO₄)的选定性质亦包含在表1中。

[0039] 表1

	LiFSI	LiTFSI	LiPF ₆	LiBF ₄	LiClO ₄
分子量 (g/mol) ¹	187	287	152	-	-
离子电导率 (mS/cm) ¹	9.8	6.8	8.0	-	-
[0040] 热分解温度 (°C) ¹	308	337	154	-	-
分子半径 (Å) ¹	3.5	4.7	2.7	-	-
离子电导率 (mS/cm), 于 30/70 (w/w) EC/EMC ² 中	10.7	8.2	9.8	3.9	6.2

[0041] 1.来源:日本触媒有限公司(Nippon Shokubai Co.,Ltd.)1M盐,3:7(v:v)碳酸亚乙酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)中。

[0042] 2.来源:阿科玛公司(Arkema),1M盐

[0043] 在一些理想的实施方案中,电解质包含在非水溶剂中浓度为约1.1M至约2.5M的锂盐,且在进一步的实施方案中,浓度为约1.2M至约2.2M,且在其他实施方案中,浓度为约1.3M至约2.1M、或约1.7M至约2.5M。锂盐通常以约40:1至约1.5:1、在进一步的实施方案中约25:1至约2:1、或在一些实施方案中约20:1至约3:1的摩尔比包含(LiTFSI或LiFSI)及

LiPF₆。锂盐各自的量可类似地表示为各自的摩尔浓度范围。因此, LiPF₆的浓度可为约0.05M至约0.8M, 在进一步的实施方案中为约0.1M至约0.5M, 且在另外的实施方案中为约0.15M至约0.4M。LiFSI及/或LiTFSI的浓度可为约0.8M至约2.4M, 在进一步的实施方案中为约0.9M至约2.2M, 在另外的实施方案中为约1.0M至约2.1M, 并且在一些实施方案中为约1.05M至约2.0M。电解质可视需要包含量小于总锂盐的约10摩尔%、在进一步的实施方案中不超过总锂盐的约6摩尔%、且在另外的实施方案中不超过总锂盐的约5摩尔%的额外锂盐, 并且在一些实施方案中不存在额外锂盐。合适的锂盐添加剂的实例在下文更全面的添加剂列表中进行了阐述。本领域普通技术人员将认识到, 在上述明确范围内的盐浓度及浓度比的其他范围可被设想, 并且这些其他范围在本公开内容的范围内, 包含但不限于上限及下限互换的范围, 例如对于LiPF₆而言为0.1M至0.4M。

[0044] 非水溶剂通常包含溶剂的掺合物。溶剂掺合物基本上由氟代碳酸亚乙酯(C₃O₃H₃F, 环状碳酸酯, FEC)、碳酸二甲酯(DMC)、视需要的共溶剂及视需要的添加剂组成。FEC、DMC及共溶剂的总量以重量百分比值进行评估, 其中总量为100体积%, 且视需要的添加剂以相对于电解质总重量的重量百分比表示, 且视需要的添加剂可为液体或可不为液体。有机溶剂可包含约5重量%至约25重量%的FEC, 在进一步的实施方面中约7重量%至约20重量%的FEC, 且在另外的实施方面中约8重量%至约18重量%的FEC, 并且在一些实施方面中约9重量%至约16重量%的FEC。有机溶剂通常包含约35重量%至约95重量%的DMC, 在进一步的实施方面中为约38重量%至约92重量%, 且在另外的实施方面中为约40重量%至约90重量%。若存在另一种共溶剂, 则将使用较少量的DMC, 而若不存在另外的共溶剂, 则将使用大量的DMC。视需要的共溶剂包含碳酸二乙酯、链状氟碳酸酯、氢氟醚、碳酸亚丙酯(环状碳酸酯、4-甲基1,3-二氧戊环-2-酮)、乙酸烷基酯(乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯或其混合物)或其混合物。无环氟代碳酸(二烷基)酯可包含例如碳酸2,2,2-三氟乙基甲基酯(FEMC, CF₃CH₂O(CO)OCH₃)。氢氟醚通常是具有部分氟取代的醚, 且代表性化合物包含例如IH, IH, 5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚或1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚或其混合物。适用于电解质的氢氟醚在李(Li)等人申请的标题为「用于锂离子电池的电解质、锂离子电池、电池模块、电池组及设备(Electrolyte for Lithium Ion Battery, Lithium Ion Battery, Battery Module, Battery Pack and Apparatus)」的已公开美国专利申请案2022/0216518中进行了进一步的阐述, 该美国专利申请案以引用方式并入本文中。对于个别化合物或其掺合物而言, 共溶剂的存在量可为约5重量%至约60重量%, 在进一步的实施方面中可为约7重量%至约58重量%, 在其他实施方面中可为约8重量%至约55重量%, 在另外的实施方面中可为约9重量%至约50重量%, 且在一些实施方面中可为约10重量%至约45重量%。对于一些实施方面而言, 溶剂可包含约35重量%至约55重量%的氟代碳酸二烷基酯(fluoro dialkyl carbonate)、氢氟醚或其混合物。对于一些实施方面而言, 溶剂能够包含约9重量%至约35重量%的碳酸亚丙酯、乙酸烷基酯或其混合物。本领域普通技术人员将认识到, 在上述溶剂组分浓度的明确范围内的其他范围可被设想, 并且这些其他范围在本公开内容的范围内, 包含涉及相应的上限与下限相互交换的范围。

[0045] 关于电解质术语, 许多实施方案具有基本组成以及视需要的盐添加剂及其他非盐添加剂。就电解质组合物由特定组合物组成而言, 可调节的添加剂允许围绕基本组合物进

行变化,以提供对性质的调节。若指示组合物基本上由特定的组合物组成,则在本文中,此旨在意指任何添加剂皆不会显著改变电化学性质,但例如释气、热稳定性、阻燃性及类似性质等其他性质可能不同。

[0046] 电解质添加剂可提供防释气效果、降低可燃性及/或提供其他安全效果。任何添加剂皆应被选择为有助于保持所需的循环稳定性。感兴趣的合适添加剂包含例如:阻燃添加剂(例如,亚磷酸三乙酯(triethyl phosphite;TEP)、亚磷酸三甲酯(trimethyl phosphite;TMP)、亚磷酸三苯酯(triphenyl phosphite;TPP)、五氟(苯氧基)环三磷腈(pentafluoro(phenoxy)cyclotriphosphazene;PFPCTP)、乙氧基(五氟)环三磷腈(ethoxy(pentafluoro)cyclotriphosphazene;EPFCTP, $C_2H_5F_5N_3OP_3$)或六苯氧基环三磷腈(hexaphenoxycyclotriphosphazene;HPCTP));防释气剂(例如,碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate;VC);4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮(4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one;VEC);1,3-丙磺酸内酯(1,3-propane sultone;PS, $C_3H_6SO_3$);丙-1-烯-1,3-磺内酯(prop-1-ene-1,3-sultone;PES);1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷2,2-二氧化物(1,3,2-dioxathiolane 2,2-dioxide;DTD);二氟磷酸锂(lithium difluorophosphate;LiDFP、TEP、TMP或TPP);HF清除剂(例如,氟苯(fluorobenzene;FB));丁二腈(succinonitrile;SN)或4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑锂(lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazole;LiTDI));阳极活性材料表面处的固体电解质相间(solid electrolyte interphase;SEI)改质剂(例如,VC;VEC;双(草酸)硼酸锂(lithium bis(oxalato)borate;LiBOB);二氟(草酸)硼酸锂(lithium difluoro(oxalato)borate;LiDFOB);硼酸三甲酯(trimethyl borate;TMB);4-吡啶基三甲基硼酸锂(lithium 4-pyridyl trimethyl borate;LPTB)或其混合物。一些添加剂亦可影响阴极电解质界面(cathode electrolyte interface;CEI)(例如,LiDFP、LiBOB或LiDFOB)的形成。一些添加剂可能会对性能产生多种影响。任何具有锂离子的添加剂皆可被视为锂盐添加剂,其浓度限制如针对锂盐添加剂所规定,且其他添加剂被视为在添加剂的一般分组及在本文中提供的此类添加剂的相应限制内。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的电解质成分的其他范围可被设想,并且这些其他范围在本公开的范围之内。

[0047] 本申请人使用先前开发的电解质达成了硅系电极的极好循环,这些电解质在Dong等人申请的标题为「达成极长的循环寿命性能的具有高性能电解质及氧化硅活性材料的锂离子电池(Lithium Ion Cells with High Performance Electrolyte and Silicon Oxide Active Materials Achieving Very Long Cycle Life Performance)」的已公开美国专利申请案2020/0411901(以下称为'901申请案)中进行了阐述,该美国专利申请案以引入方式并入本文中。尽管'901申请案在硅系电池的循环寿命性能方面达成了重要突破,但本文中的结果旨在达成高放电功率及高倍率充电,同时保持高能量及良好的循环性能。在实施例中使用的参考电解质类似于来自'901申请案的电解质,并且被称为E17,对命名并无特别的意义。此外,本申请人已在以上引用的'180申请案中阐述了类似电解质。在本文中所述的电解质对于所述活性材料的极高功率性能特别有效,同时仍达成长的循环寿命。

[0048] 在一些实施方案中,相较于由FEC及DMC溶剂中的 $LiPF_6$ 盐组成的参考电解质配方,在本文中阐述的电解质配方显示出更佳的倍率性能,同时表现出相似或更佳的循环寿命。如本文中举例说明,电解质家族具有在溶剂中含 $LiPF_6$ 与(LiTFSI或LiFSI)盐的掺合物的配方,这些溶剂包含FEC及(DMC或氟化EMC(fluorinated EMC;FEMC)或碳酸二乙酯(diethyl

carbonate;DEC)与高度氟化乙烯(highly fluorinated ethylene;HFE)的掺合物)、视需要的PC及视需要的MA[或EA]。这些举例说明的电解质表明了在这些所教示的明确范围内的其他变化。

[0049] 如本文中举例说明,一些具体实施方面包含在溶剂中具有锂盐、LiTFSI及LiPF₆、或LiFSI及LiPF₆的掺合物的配方的电解质家族,该溶剂包含FEC及选自由DMC、氟化醚、氟化碳酸酯、PC、乙酸烷基酯及其混合物组成的群组中的一种或多种额外溶剂。较高浓度DEC的存在通常会导致高倍率性能的显著下降。一种或多种额外溶剂可基本上由DMC组成。一种或多种额外溶剂可基本上由DMC、PC及乙酸烷基酯组成。一种或多种额外溶剂可包含氢氟化醚(hydrofluorinated ether;HFE),或者基本上由一种或多种HFE组成。一种或多种额外溶剂可基本上由氟化醚、氟化碳酸二烷基酯(fluorinated dialkyl carbonate)或其混合物组成。一种或多种额外溶剂可基本上由例如1H,1H,5H-八氟戊基1,1,2,2-四氟乙基醚(1H,1H,5H-octafluoropentyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether;OTE)等氟化醚组成。其他氟化醚包含1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙基醚(1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether;TTE);双(2,2,2-三氟乙基)醚(bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether;BTFE)及乙基1,1,2,2-四氟乙基醚(ethyl 1,1,2,2-tetrafluoro-ethyl ether;ETE)。一种或多种额外溶剂可基本上由DMC及OTE组成。

[0050] 在本文中所述的任何电解质中使用的乙酸烷基酯包含乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及其混合物。

[0051] 当前特别感兴趣的电池表现出快速充电及高功率输出两种能力,此是充电与放电的相关概念。所举例说明的是以高达5C的倍率充电及以高达12C的倍率放电。具体而言,高功率是通过具有适当能量的高倍率放电来达成的,而快速充电相应地以快倍率来操作充电反应。充电容量取决于倍率,并且电池应在快速充电时具有良好的倍率能力,以表明良好的高倍率性能。充电可在恒定电流下进行,且然后在相对较短的恒定电压下结束充电步骤。当电流下降至低于适当值(例如,低于C/20或C/50)时,可停止恒定电压充电,此提供接近目标电压的值。如同放电步骤一样,充电期间的容量通常亦取决于倍率。因此,在恒定电流充电之后,一旦恒定电流充电步骤完成,开路电压便可能略低于目标值。电压降取决于电池的充电倍率及充电能力,其中倍率能力较低的电池表现出较大的电压降。相对较短的较低电流充电步骤可将开路电压提升所需值。为进行测试,可将放电倍率选择为所需的高值,以代表对应于高电流放电的高功率放电。在实施例中,基于以3C恒定电流充电、接着进行10分钟恒定电压充电且总充电时间为30分钟而呈现了一些结果,并且还举例说明其他高倍率充电。

[0052] 由于充电容量取决于倍率或电流,因此使用在本文中所述的提高倍率能力的电解质有利于快速充电。若材料不具备倍率能力而被迫以高倍率充电,则循环性能会受到影响及/或材料可能无法在分配的时间内达成目标充电电压。在恒定电流充电期间,尽管增加倍率会缩短在该倍率下达到所选电压的时间,但若倍率能力为低,则此可能会延长完成充电的恒定电压部分的时间。若倍率能力为高,则较快的充电倍率为有效的,同时不具有太长的恒定电压充电段。呈现了3C恒定电流充电20分钟和10分钟恒定电压充电的实例。在一些实施方面中,充电15分钟可利用不超过约6分钟、在进一步的实施方面中不超过约5.5分钟且在进一步的实施方面中不超过约5分钟的恒定电压充电周期来完成。本领域普通技术人员

将认识到,在上述恒定电压时间的明确范围内的其他范围可被设想,并且这些其他范围在本公开的范围之内。

[0053] 在实际使用中,功率输出通常依据应用的功率需求而变化。因此,在加速及减速期间,例如飞行器的起飞及着陆期间,可使用高功率放电,而巡航可为低功率操作。特别是在着陆期间,为达成软着陆,在一段短时间内可能存在极高的功率放电(例如, $>10C$)。当然,着陆接近放电循环的末尾,因此需要有足够的剩余容量来接受大脉冲放电。因此,极期望在合理的充电状态(state of charge;SOC)(例如 $>50\%$ 放电)下表现出高功率及高容量这两者。具有高功率能力则允许安全地扩展航程,而不用严重担心剩余容量不足以着陆。在本文中阐述的电解质及相应的电池被设计用于快速充电及高功率放电两者。在举例说明的实施方案中,仍然使用第一个循环(及视需要的两个或几个循环)以 $C/10$ 倍率充电及放电来形成电池,以在活性材料上形成稳定的钝化层,并使电池做好在后续循环中进行循环的准备。可在 $C/3$ 下进行一个或多个后续循环,以完成稳定的形成制程。

[0054] 除了循环期间的高倍率充电及放电之外,还进行额外的高倍率脉冲测试。为进行脉冲测试,首先将电池充满电。然后,进行30秒 $5C$ (12分钟内完全放电的倍率)的放电脉冲。然后,将电池放电至 90% 的充电状态(SOC),并再次施加30秒 $5C$ 的放电脉冲。每降低 10% SOC,此种脉动重复一次。对于每一个 $5C$ 脉冲,计算电池的功率及电阻。在实例中呈现了这些脉冲研究的曲线图。 50% SOC下所需的 $5C$ 脉冲功率结果为至少 3 千瓦/千克。更一般而言,对于具有至少 1 安培容量的软包电池, 50% SOC下的 $5C$ 脉冲功率为至少 2.0 千瓦/千克,在进一步的实施方案中为至少约 2.5 千瓦/千克,在其他实施方案中为至少约 2.75 千瓦/千克,且在另外的实施方案中为约 3.0 千瓦/千克至 4.25 千瓦/千克。此种高功率性能可与至少约 200 瓦小时/千克且在进一步的实施方案中约 250 瓦小时/千克至约 375 瓦小时/千克的 $C/3$ 放电倍率下的高能量密度同时达成。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的功率及能量密度的其他范围可被设想,并且这些其他范围在本公开的范围之内。

[0055] 电动汽车对于商业应用的锂离子电池具有重要意义。合适的车辆包含例如汽车、卡车、货车、运动型多用途车、跨界车(crossover styles)、商用卡车、建筑设备、多用途车(例如,叉车等)、有人驾驶的飞行器(例如,个人航空器等)、无人驾驶的陆地车辆(例如,拖拉机、运人系统(people mover)等)、无人驾驶的飞行器(例如,无人机等)以及类似的载具。高功率电池可用于任何高性能车辆,且亦可用于电动工具、一些医疗装置及其他高功率应用。

[0056] 对于这些应用,可能期望使用具有挠性外壳的软包型电池。对于挠性外壳,可能期望将电池并入电池组中,电池组将电池保持在规定体积内。此种体积约束效应类似地表现在组装在金属容器内的电池中,例如在实例中使用的钮扣电池实施方案及传统的圆柱形电池。电池组中电池的定位可等同于夹紧电池以控制对可能会损害循环的电极堆栈的拆卸。在以下实例中,对于未夹紧的软包电池,检查电池膨胀情况,以检查释气的影响。在受约束的配置中,电池无法膨胀,但释气通过压力增加而表现出来。温度的升高可加剧压力增加。由于这些原因, 45°C 下的循环性能可反映控制释气的能力。

[0057] 一般电池特性

[0058] 负电极结构及正电极结构可组装成适当的电池。如下文进一步阐述,电极通常与集电器结合形成,以形成电极结构。隔离膜位于正电极与负电极之间以形成电池。隔离膜是

电性绝缘的,同时在两个电极之间提供至少选定的离子传导。多种材料可用作隔离膜。一些商用隔离膜材料可由例如聚乙烯及/或聚丙烯之类的聚合物形成,这些聚合物是提供离子传导的多孔片材。商用聚合物隔离膜包含例如作为旭化成(Asahi Kasei)公司(日本)的子公司卡尔格德有限责任公司(Celgard, LLC)的卡尔格德[®](Celgard[®])系列隔离膜材料。此外,陶瓷-聚合物复合材料已被开发用于隔离膜应用。这些陶瓷复合隔离膜可在更高的温度下保持稳定,且复合材料可降低火灾风险。用于锂离子电池隔离膜的聚合物-陶瓷复合材料由卡尔格德[®]出售,且由德国赢创工业(Evonik Industries)以商标Separion[®]出售,且由韩国帝金列尔索德有限公司(Tiejin Lielsort Korea Co., Ltd.)以商标列尔索德[®](Lielsort[®])出售。此外,隔离膜可使用涂覆有凝胶形成聚合物的多孔聚合物片材来形成。此种隔离膜设计进一步阐述于授予温斯利(Wensley)等人的标题为「锂聚合物电池的电池隔离膜(Battery Separator for Lithium Polymer Battery)」的美国专利7,794,511 B2中,该美国专利以引用方式并入本文中。合适的凝胶形成聚合物包含例如聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVDF)、聚氨酯、聚环氧乙烷(polyethylene oxide; PEO)、聚环氧丙烷(polypropylene oxide; PPO)、聚丙烯腈、明胶、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯啉酮、聚四乙二醇二丙烯酸酯、其共聚物以及其混合物。

[0059] 在充放电过程中,电解质在电池的阳极与阴极之间提供离子传输。锂离子电池的电解质包含非水溶剂及锂盐。以下详细阐述用于硅系电极的经改善的电解质。通常在密封壳体之前将电解质注入电池中。

[0060] 本文中所述的电极可组装成各种商业电池(cell/battery)设计,例如棱柱形电池、卷绕圆柱形电池、钮扣电池或其他合理的电池设计。电池可包含以并联及/或串联电性连接组装的单对电极(可能卷绕或折迭)或多对电极。电极堆栈可具有额外的电极,从而以与堆栈的另一端相同的极性结束堆栈,以便于放置在容器中。尽管本文中所述的电极结构可用于一次电池或单次充电使用的电池,但所得电池通常在电池的多个循环中具有用于二次电池使用的所需循环性质。

[0061] 在一些实施方案中,正电极与负电极可进行堆栈使隔离膜位于二者之间,并且所得堆栈结构可卷成圆柱形或棱柱形构造以形成电池结构。可将适当的导电极耳(tab)焊接或以类似方式连接至集电器,并且可将所得的果冻卷结构放入金属罐或聚合物包装中,将负极极耳与正极极耳焊接至适当的外部触点。电解液被添加至罐中,并且将罐密封(可能在形成循环之后)以完成电池。一些目前使用的可充电商业电池包含例如圆柱形18650电池(直径为18毫米,且长为65毫米)及26700电池(直径为26毫米,且长为70毫米),但亦可使用其他电池大小,以及选定大小的棱柱形电池及箔软包电池。

[0062] 由于堆栈的便利性及相对低的容器重量,软包电池对于包含某些车辆应用在内的各种应用而言可为特别所需的。用于包含高容量阴极活性材料的车辆电池的软包电池设计在授予巴克利(Buckley)等人标题为「高能锂离子二次电池(High Energy Lithium Ion Secondary Batteries)」的美国专利8,187,752及授予库马尔(Kumar)等人标题为「用于车辆的电池组及并入紧凑型电池组的高容量软包二次电池(Battery Packs for Vehicles and High Capacity Pouch Secondary Batteries for Incorporation into Compact

Battery Packs)]的美国专利9,083,062B2中进行了进一步阐述,所述二个美国专利皆以引用方式并入本文中。尽管软包电池设计特别便于在特定电池组设计中使用,但软包电池亦可在其他环境中有效使用。

[0063] 图1A至1D图示出了软包电池的代表性实施方案。在此实施方案中,软包电池100包含软包外壳102、电极芯104及软包盖106。以下将对电极芯进行进一步论述。软包外壳102包含空腔110及围绕空腔的边缘112。空腔110的尺寸使得电极芯104可装配于空腔110内。软包盖106可围绕边缘112密封,以将电极芯104密封在密封的电池内,如图1B及图1C所示。接线极耳 (terminal tab) 114、116自密封的软包向外延伸,用于与电极芯104电性接触。图1C为沿3-3线观察到的图1B的电池的截面的示意图。软包电池的许多其他实施方案可能具有不同的边缘及密封构造。

[0064] 图1D标出通常包含电极堆栈的电极芯104的实施方案。在本实施方案中,电极堆栈130包含负电极结构132、134、136、正电极结构138、140以及设置于相邻正电极与负电极之间的隔离膜150、152、154、156。隔离膜可作为单个折迭片提供,其中电极结构放置于隔离膜折迭中。负电极结构132、134、136包含分别设置于集电器172、174、176任一侧的负电极160、162、负电极164、166及负电极168、170。正电极结构138、140分别包含正电极180、182及正电极184、186,所述正电极分别设置于集电器188、190的相对侧。极耳192、194、196、198、200分别连接至集电器172、188、174、190、176,以便于串联或并联连接各单独电极。对于车辆应用而言,极耳通常并联连接,使得极耳192、196、200将电性连接至容器外部可接近的电性触点,并且极耳194、198将电性连接至作为容器外部可接近的相对极的电性触点。

[0065] 电极堆栈可具有额外的负电极,使得邻近容器的两个外部电极皆为负电极。一般而言,堆栈电极具有本文中所述尺寸的电池具有5至40个负电极组件(两侧涂布有活性材料的集电器),并且在进一步的实施方案中,具有7至35个负电极组件,其中相应数量的正电极组件通常比负电极组件少一个。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的电极数量的其他范围可被设想,并且所述其他范围处于本公开的范围之内。

[0066] 如上所述,卷绕电极可相应地用于圆柱形电池或大致棱柱形电池。用于圆柱形锂离子电池的卷绕电池在授予小林(Kobayashi)等人的标题为「锂离子二次电池(Lithium Ion Secondary Battery)」的美国专利8,277,969中进行了进一步阐述,该美国专利以引用方式并入本文中。具有卷绕电极的棱柱形电池在授予佑(Yeo)的标题为「电极组合件及使用该电极组合件的锂离子二次电池(Electrode Assembly and Lithium Ion Secondary Battery Using the Same)」的美国专利7,700,221('221专利)中进行了阐述,该美国专利以引用方式并入本文中。小林的'969专利及佑的'221专利未阐述如何利用硅系活性材料达成合理的循环或高能量密度。具有卷绕电极的棱柱形电池的设计进一步阐述于例如上文引用的'221专利中。堆栈电极集合(stacked set of electrodes)或卷绕电池的特定设计可能受到电池的目标尺寸及目标容量的影响。

[0067] 经改善的负电极可用于一系列应用及电池设计。对于电极堆栈而言,可基于特定应用的体积及设计限制来合理选择电极的面积。以下论述聚焦于通常设计用于车辆应用(例如,无人机、汽车、卡车或其他车辆)的较大的电池。然而,本文中所述的经改善的负电极可有效地用于消费电子产品应用,其可基于更小的电池形式。此外,应注意,车辆可使用更小的消费电子产品电池,且特斯拉(Tesla)汽车目前以在其电池组中使用数千个小型消费

电子产品电池而闻名。通常,较大规格的电池可在一定范围内获得较大的能量密度。所需的是,基于特定应用来选择正电极活性材料,以平衡各种考虑因素,例如能量密度。

[0068] 通过选择电极参数,高重量能量密度电池的设计可结合包含电极面积、电极结构的数量及电池容量在内的各因素的平衡。电极面积是指所述电极中的一个沿集电体一侧的空间范围。图1A绘示长度「L」,且图1C绘示电极的宽度「W」。如图所示,电极的面积可被定义为 $L \times W$ 。在一些实施方案中,每个电极的面积可为相似的,使得包含电极堆栈的电池的尺寸可具有与堆栈中每个电极的长度及宽度相似的长度及宽度。在一些实施方案中,隔离膜可为面积略大于电极面积的片,并且在一些实施方案中,隔离膜可折迭、打褶或形成有囊袋,其中电极被放置于隔离膜的褶皱层或囊袋中。

[0069] 电极结构

[0070] 电池的电极包含活性材料以及粘合剂及导电添加剂。电极被制成片,干燥并压制以达成所需的密度及孔隙率。电极片通常直接形成于金属集电器(例如,金属箔或薄金属格栅)上。对于许多电池结构而言,电极层系形成于集电器的两侧,以在组装的电池或电池组中提供所需的性能。集电器的每一侧上的电极层可被视为同一电极结构的组件,因为其在电池中处于相同的电位,但集电器本身通常不被视为电极的一部分(尽管其为电极结构的一部分),原因在于其具有电化学惰性。因此,提及电极的物理方面通常是指电极结构内的一层电极组合物。导电集电器可促进电极与外部电路之间的电子流动。

[0071] 在一些实施方案中,当正电极或负电极使用高负载水平时,可降低电极的密度以提供电极的良好循环稳定性。在合理的范围内,电极的密度随压力而变化。通常,无法在不牺牲相对于负载水平的性能的情况下任意增加电极的密度,同时在较高的放电倍率下达成期望的循环性能及容量。在以下部分中呈现对特定负电极层及正电极层的特性分析。

[0072] 在一些实施方案中,集电器可由镍、铝、不锈钢、铜等形成。电极材料可作为薄膜被浇铸至集电器上。然后,可例如在烘箱中对电极材料及集电器进行干燥,以从电极移除溶剂。在一些实施方案中,与集电器箔或其他结构接触的干燥电极材料可承受约2千克/平方厘米(kg/cm^2)至约10千克/平方厘米的压力。在正电极中使用的集电器可具有约5微米至约30微米、在其他实施方案中约10微米至约25微米、且在进一步的实施方案中约14微米至约20微米的厚度。在一个实施方案中,正电极使用铝箔集电器。在负电极中使用的集电器可具有约2微米至约20微米、在其他实施方案中约4微米至约14微米、且在进一步的实施方案中约6微米至约10微米的厚度。在一个实施方案中,负电极使用铜箔或镍箔作为集电器。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的集电器厚度的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0073] 负电极

[0074] 基本电极设计包含活性组合物、聚合物粘合剂及导电稀释剂中的一者或其掺合物。如上所述,在一些实施方案中,经改善的电极设计可包含聚合物粘合剂掺合物且视需要包含活性组合物的掺合物以及纳米级导电碳添加剂。尽管活性材料可仅为硅系材料或复合材料,但在一些实施方案中,活性材料掺合物可包含大部分硅系活性材料(例如,氧化硅复合材料)以及至少2.5重量%的不同石墨或在一些实施方案中至少约4重量%的石墨。在授予洛佩斯(Lopez)等人的标题为「用于锂离子电池的高容量阳极材料(High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries)」的美国专利9,190,694(以下称为'694专

利)中对大容量硅系活性材料进行了一般性阐述,该美国专利以引用方式并入本文中。

[0075] 此外,已经发现,使用基于溶剂或基于水的粘合剂可获得硅系活性材料的电极循环的稳定性。尽管任何石墨皆可为电极提供导电性,但亦已发现,在一些实施方案中,一定量的不同纳米级导电碳对于生产长循环负电极的能力而言仍为重要的。一般而言,据信纳米级导电碳不具有电化学活性,而石墨可具有电化学活性。这些经改善的设计方面随后被结合至电极中,进一步改善了先前发现的硅系电极。

[0076] 基于硅的高容量负电极活性材料引起了极大的兴趣。硅系活性材料通常还未达成适合汽车使用含有大量硅的电池的循环稳定性。对于硅系活性材料,本申请人已经证明适用于消费电子产品应用等的成功循环在至少80%初始容量的值下循环高达约200至300个循环,参见阿米尔丁(Amiruddin)等人申请的标题为「用于消费电子产品的具有高容量阳极活性材料的锂离子电池(Lithium Ion Batteries With High Capacity Anode Active Materials for Consumer Electronics)」的已公开美国专利申请案2015/0050535,该美国专利申请案以引用方式并入本文中。本申请人在使用主要基于氧化硅复合材料的材料达成循环稳定性方面取得了特别的成功。对于先前的电解质配方,本申请人已经使用了有效的电极设计,其可成功地循环超过800个循环,而在大的电压范围内以合理的倍率循环时容量没有下降到低于80%,参见以上引用的'901申请案。因此,本文旨在将循环稳定性保持在适合车辆使用的领域,同时提供极高的倍率能力。

[0077] 如本文中所述,利用具有硅系活性材料及石墨碳的掺合活性组合物获得了良好的循环结果。一般而言,以C/3的倍率自5毫伏特(mV)至1.5伏特相对于锂金属循环时,负电极掺合活性材料的总容量可为至少约750毫安小时/克,在进一步的实施方案中为至少约900毫安小时/克,在另外的实施方案中为至少约1000毫安小时/克,且在其他实施方案中为至少约1100毫安小时/克。尽管例如SiO/Si/C复合材料等硅系活性材料可用作单独的阳极活性材料,但掺合的活性材料可包含至少约40重量%的硅系活性材料,在进一步的实施方案中包含至少约50重量%的硅系活性材料,在其他实施方案中包含约55重量%至约99重量%的硅系活性材料,且在另外的实施方案中包含约60重量%至约95重量%的硅系活性材料。相应地,掺合活性材料可包含约1重量%的石墨至约65重量%的石墨,在进一步的实施方案中约2重量%的石墨至约60重量%的石墨,在另外的实施方案中约3重量%的石墨至约55重量%的石墨,且在其他实施方案中约5重量%的石墨至约50重量%的石墨。以下阐述所需的石墨。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的硅系活性材料的比放电容量及浓度的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0078] 如上所述及如下文所详细阐述,合适的硅系活性材料可包含具有碳组分的复合材料。硅系活性材料将在下一部分进行详细论述。相较于掺合物(包含与聚合物粘合剂结合在一起的混合物),复合材料是指组分紧密结合成一种整体材料的粒子材料,其在适当的标度内具有有效的均匀性。复合材料组分可包含例如硅、氧、碳等。在不期望受到理论的限制的情况下,通常不认为具有硅的复合材料的碳组分具有电化学活性,并且通常并非为石墨的,但考虑到复合材料及晶体结构中的紧密结合可能极其复杂并且难以评估,因此活性是一个抽象的概念。在任何情形中,本领域普通技术人员很容易理解复合材料的碳组分可与不在活性材料掺合物的复合材料中的石墨区分开。以下实例基于商业复合组合物,据信该组合物在组合的复合粒子材料中主要包含低氧化硅以及一定量的元素硅晶体及元素碳。

[0079] 市售石墨有天然及合成二种形式,且合适的石墨包含天然石墨或合成石墨等。石墨为结晶形式的碳,碳以共价键结合,呈薄片状。在本文中所述的石墨系指不需要完美结晶度的石墨碳,并且一些天然石墨材料可能具有一些结晶杂质。但石墨通常是指由石墨结构主导的材料,这如本领域中认知的。石墨沿着堆栈于晶体中的共价碳片的平面导电。石墨形式的结晶碳可嵌入锂,使得其为锂离子电池的所建立的电化学活性材料,但石墨颗粒形态可能影响石墨嵌入锂的功效。

[0080] 石墨颗粒的平均粒径可为约1微米至约30微米,在进一步的实施方案中为约1.5微米至约25微米,且在其他实施方案中为约2微米至约20微米。一般而言,所需的石墨不包含大于电极厚度的颗粒,以避免电极表面凹凸不平,并且大小显著小于1微米的石墨颗粒结晶度可能较低。在一些实施方案中,石墨碳的D50(质量中值直径)可为约5微米至约50微米,在进一步的实施方案中为约7微米至约40微米,且在另外的实施方案中为约8微米至约30微米。此外,在一些实施方案中,石墨碳活性材料的BET表面积(可根据ISO 4652评估)可为约1平方米/克至约50平方米/克,在进一步的实施方案中为约1.5平方米/克至约35平方米/克,且在另外的实施方案中为约2平方米/克至约25平方米/克。本领域普通技术人员将认识到,石墨碳活性材料的粒度及表面积的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。相比之下,导电碳黑等(其已被称为次晶(paracrystalline))通常具有至少大约为40平方米/克至1000平方米/克或大于1000平方米/克的表面积。

[0081] 关于聚合物粘合剂,本申请人已经使用高拉伸强度粘合剂(例如,聚酰亚胺粘合剂)获得了硅系电池的合理循环。参见授予邓(Deng)等人的标题为「用于锂离子电池的氧化硅系高容量阳极材料(Silicon Oxide Based High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries)」的美国专利9,601,228(以下称为'228专利),该专利以引用方式并入本文中。在一些用于获得更长循环稳定性的实施方案中,令人惊讶地发现聚合物粘合剂掺合物使循环进一步稳定。具体而言,提供较低弹性模数(对应于较大弹性)的第二聚合物或聚合物的组合可与高拉伸强度聚酰亚胺掺合。粘合剂掺合物通常包含至少约50重量%的聚酰亚胺,在进一步的实施方案中至少约55重量%的聚酰亚胺,且在其他实施方案中约60重量%至约95重量%的聚酰亚胺。类似地,粘合剂掺合物通常包含至少约5重量%的具有较低弹性模数的聚合物,在进一步的实施方案中至少约10重量%的具有较低弹性模数的聚合物,且在其他实施方案中约12重量%至约40重量%的较低弹性模数聚合物,这如下文进一步详述。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的聚合物量的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。可选择可溶于相同溶剂的掺合物的聚合物。有效达成硅系阳极的良好循环的聚合物掺合物总结如下,并在授予文卡塔查拉姆(Venkatachalam)等人的标题为「使锂离子电池达成高容量、高能量密度及长循环寿命性能的具有氧化硅活性材料的电极(Electrodes with Silicon Oxide Active Materials for Lithium Ion Cells Achieving High Capacity, High Energy Density and Long Cycle Life Performance)」的美国专利11,094,925(以下称为'925专利)中进行了进一步阐述,该美国专利以引用方式并入本文中。

[0082] 聚酰亚胺为基于酰亚胺单体结构的重复单元的聚合物。聚酰亚胺聚合物链可为脂肪族的,但对于高拉伸强度应用而言,聚合物主链通常为芳香族的,其中聚合物主链沿着聚酰亚胺结构的N-原子延伸。对于在循环期间表现出显著形态变化的硅系阳极,已经发现可

热固化的聚酰亚胺聚合物对于高容量负电极是所需的,此可能是由于其具有高机械强度。表2提供了高拉伸强度聚酰亚胺聚合物的供货商以及相应聚酰亚胺聚合物的名称。

[0083] 表2

	供货商	粘合剂
	新日本化学有限公司 (New Japan Chemical Co., Ltd.)	瑞科库特 (Rikacoat) PN-20; Rikacoat EN-20; Rikacoat SN-20
	杜邦公司 (DuPont)	卡普顿 (Kapton) ®
	安智电子材料公司 (AZ Electronic Materials)	PBI MRS0810H
[0084]	宇部兴产公司 (Ube Industries. Corp.)	U-清漆S; U-清漆A
	丸善石油化学有限公司 (Maruzen petrochemical Co., Ltd.)	Bani-X (双烯丙基纳迪酰亚胺 (Bis-allyl-nadi-imide))
	东洋纺有限公司 (Toyobo Co., Ltd.)	威荣麦克斯 (Vyromax) ® HR16NN

[0085] 聚酰亚胺聚合物可具有至少约60百万帕 (MPa)、在进一步的实施方案中至少约100百万帕、且在其他实施方案中至少约125百万帕的拉伸强度。一些具有高拉伸强度的商业聚酰亚胺亦可具有相对高的伸长率,此为聚合物撕裂之前耐受的伸长量。在一些实施方案中,聚酰亚胺可具有至少约40%、在进一步的实施方案中至少约50%、且在其他实施方案中至少约55%的伸长率。拉伸强度及伸长率的数值可根据ASTM D638-10塑料拉伸性质标准试验方法或ASTM D882-91薄塑料板拉伸性质标准试验方法中的程序来量测,两个文献皆以引用方式并入本文中。根据商业供货商报告的值,对于聚酰亚胺而言,这些替代ASTM方案的结果似乎彼此相似。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的聚合物性质的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0086] 可选择合适的更具挠性的聚合物组分,以使其相对于电池的电化学特性为惰性的,并且与利用聚酰亚胺进行加工兼容。具体而言,合适的更具挠性的聚合物组分包含例如聚偏二氟乙烯 (PVDF)、羧甲基纤维素 (carboxy methylcellulose, CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (styrene-butadiene rubber, SBR)、锂化聚丙烯酸 (lithiated polyacrylic acid, LiPAA) 或其混合物。关于聚合物性质,在表3中总结了高容量负电极应用的一些重要性质。

[0087] 表3

粘合剂	伸长率	拉伸强度 (MPa)	弹性模数 (GPa)
PVDF	5-50%	30-45	1.0-2.5
聚酰亚胺	30-100%	60-300	2.5-7
CMC	30-40%	10-15	1-5
SBR	400-600%	1-25	0.01-0.1
LiPAA	1-6%	90	1-4

[0088] PVDF、CMC及SBR可自许多来源购得。LiPAA可由LiOH及市售聚丙烯酸(polyacrylic acid;PAA)制成。举例而言,可将化学计量的LiOH加入至PAA溶液中,其中PAA的每单体单元为一摩尔LiOH。LiPAA的形成及使用在李(Li)等人[在锂离子电池中作为锡-钴-碳负电极的粘合剂的聚丙烯酸锂(Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries)],电化学学报(Electrochimica Acta) 55(2010)2991-2995中进行了进一步阐述,其以引用方式并入本文中。

[0090] 伸长率是指聚合物撕裂前的伸长率百分比。一般而言,为适应硅系材料,期望具有至少约30%、在一些实施方案中至少约50%且在进一步的实施方案中至少约70%的伸长率。对于聚合物粘合剂掺合物而言,可能希望更具弹性的聚合物粘合剂组分的弹性模数(或被称为杨氏模数(Young's modulus)或拉伸模数)不超过约2.4吉帕(GPa),在进一步的实施方案中不超过约2.25吉帕,在其他实施方案中不超过约2吉帕,且在另外的实施方案中不超过约1.8吉帕。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的更具弹性的聚合物组分性质的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0091] 为形成电极,可在合适的液体(例如,用于溶解聚合物的溶剂)中将粉末与聚合物一起掺合。聚酰亚胺及PVDF通常可在N-甲基吡咯啉酮(N-methyl pyrrolidone,NMP)中加工,但亦可使用其他合适的有机溶剂。可商购获得可水加工的聚酰亚胺,且这些可水加工的聚酰亚胺适合与宽泛系列的其他聚合物进行掺合。电极的粒子组分(即,活性材料及纳米级导电碳)可与溶剂中的聚合物粘合剂掺合物进行掺合以形成糊状物。得到的糊状物可被压制成电极结构。

[0092] 尽管上述聚合物粘合剂有助于达成硅系负电极令人印象深刻的循环稳定性,但已经开发了能够达成相当或更佳循环性能的水系聚合物粘合剂。在一些实施方案中,可水加工的聚合物粘合剂是丙烯酸盐单体(S-PAA)(其中,阳离子(S)可为金属阳离子)与丙烯酰胺单体的共聚物。发现所需的聚合物粘合剂既具有相对于集电器的良好粘附性,又具有良好的颗粒间内聚力(particle to particle cohesion)。S-PAA单体可提供良好的内聚力,且丙烯酰胺共聚单体可提供良好的粘附性。可以以适当比例的单体形式提供基于S-PAA与丙烯酰胺的共聚物的粘合剂,以产生硅系负电极活性材料的优异循环。有效达成硅系阳极的优异循环的水系聚合物掺合物总结如下,并在海斯(Hays)等人申请的标题为「具有硅系活性材料的锂离子电池及具有粘附性及内聚力良好的水系粘合剂的负电极(Lithium Ion Cells With Silicon Based Active Materials and Negative Electrodes with Water-Based Binders Having Good Adhesion and Cohesion)」的已公开美国专利申请案2022/

0006090 (以下称为'047申请案)中进行了进一步阐述,该美国专利申请案以引用方式并入本文中。

[0093] 发现同时达成良好的粘附性及良好的内聚力对于达成改善的循环至关重要。共聚物粘合剂的单体单元是丙烯酰胺及聚丙烯酸盐(S-PAA)。盐阳离子可为金属阳离子,例如锂(LiPAA)或钠(NaPAA)或钾(KPAA),但亦可使用其他金属或非金属阳离子,例如铵 NH_4^+ 。若需要,可使用抗衡离子的混合物。发现S-PAA聚合物为相应的电极提供强的内聚力。可通过围绕具有特定直径的心轴弯曲来评估集电器上的电极结构的内聚力。使用商业测试设备来评估粘附性,且以受控方式来施加力,以评估将电极自集电器拉出的力。可以对单体单元的比率进行选择,以达成粘合性与内聚稳定性的期望平衡。

[0094] 共聚物可按照以下所公布的方法来合成。具体而言,丙烯酸根基可由羧酸根基对酰胺基的亲核取代形成,其中反应的程度控制最终聚合物中丙烯酰胺基的程度。作为另外一种选择,共聚物可通过聚合反应直接形成。通过直接合成,可控制羧酸根基与丙烯酰胺基的相对量。此外,可适当控制或选择聚合物的分子量。

[0095] 丙烯酰胺部分与S-PAA部分的摩尔比可介于约5:95至约95:5、在进一步的实施方面中约10:90至约90:10、在另外的实施方面中约20:80至约80:20、在其他实施方面中约25:75至约75:25、且在一些实施方面中约30:70至约70:30的范围内。关于平均分子量,共聚物的平均分子量在一些实施方案中可为约50,000道尔顿(Dalton)至约5,000,000道尔顿,在进一步的实施方案中可为约75,000道尔顿至约2,000,000道尔顿,且在其他实施方案中可为约100,000道尔顿至约1,000,000道尔顿。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的部分(moiety)的比率及平均分子量的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0096] 尽管单独使用共聚物作为电极粘合剂已达成所需的循环结果,但本申请人已成功地使用聚合物掺合物改善粘合剂性能。本文中所述的共聚物亦可用于聚合物掺合物。合适的聚合物掺合物通常将包含至少25重量%、在进一步的实施方案中至少约35重量%、且在其他实施方案中约40重量%至约90重量%的聚(丙烯酰胺-共-M-PAA)。本领域普通技术人员将认识到,上述明确的聚合物掺合物比率内的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。商用含水电极粘合剂由住友星华化学公司(Sumitomo Seika Chemicals Co.)以阿卡查齐(Aquacharge)®出售。

[0097] 粘合剂中的活性材料负载可能为大。在一些实施方案中,负电极具有约75重量%至约94重量%的负电极活性材料,在其他实施方案中约77重量%至约93重量%的负电极活性材料,且在进一步的实施方案中约80重量%至约92重量%的负电极活性材料。在一些实施方案中,负电极具有约4重量%至约20重量%的聚合物粘合剂,在其他实施方案中约5重量%至19重量%的聚合物粘合剂,且在进一步的实施方案中约6重量%至18重量%的聚合物粘合剂。此外,在一些实施方案中,负电极包含约1重量%至约7重量%的纳米级导电碳,在进一步的实施方案中包含约1.5重量%至约6.5重量%的纳米级导电碳,且在另外的实施方案中包含约2重量%至约6重量%的纳米级导电碳。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的聚合物负载的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0098] 对于循环经改善的负电极而言,已经发现为粒子的纳米级导电添加剂或其组合是

特别所需的。纳米级导电碳通常是指高表面积元素碳的颗粒,其初级颗粒的至少二个维度为亚微米。合适的纳米级导电碳包含例如碳黑、碳纳米管及碳纳米纤维。在一些实施方案中,在负电极中使用的纳米级导电碳添加剂可包含碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米颗粒(例如,碳黑)或其组合。其他纳米级导电添加剂包含例如金属纳米颗粒、金属纳米纤维、金属纳米线、其他金属纳米粒子及其组合,例如银纳米颗粒、银纳米线等。在一些实施方案中,为达成经改善的性能,导电添加剂的电导率可为至少约40西门子/厘米(S/cm),在一些实施方案中可为至少约50西门子/厘米,且在进一步的实施方案中可为至少约60西门子/厘米。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的颗粒负载及电导率的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0099] 电导率作为电阻率的倒数可由经销商提供,且通常使用经销商开发的特定技术来量测电导率。举例而言,于两个具有Super P™碳黑的铜电极之间进行碳黑电阻的量测,参见特密高石墨及碳公司(Timcal Graphite&Carbon),分析程序概要(A Synopsis of Analytical Procedures),2008,www.timcal.com。亦可添加合适的补充性导电添加剂,以有助于长期循环稳定性。作为另外一种选择,一些供货商说明用以达成导电渗流阈值(conductive percolation threshold)的导电碳浓度。

[0100] 碳黑是指合成碳材料,且可被替代地称为乙炔黑、炉黑、热黑或其他表明合成方法的名称。碳黑通常被称为非晶形碳,但有人提出至少在一些形式的碳黑中具有与石墨或金刚石晶体结构对应的小范围或中等范围有序的小晶域,但出于实际目的,该材料可被视为非晶形的。根据ISO技术规范80004-1(2010),碳黑是一种纳米结构材料。碳黑的初级颗粒可处于几十纳米或小于几十纳米的数量级,但初级颗粒通常被硬熔合成链或其他聚集体,并且最小的可分散单元可被视为在约80纳米与800纳米之间,此仍然是亚微米。碳黑可商购获得,其已经被合成以提供所需的导电水平,例如**超级-P® (Super-P®)**(特密高(Timcal))、**科琴黑® (Ketjenblack®)**(阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel))、**乙炔炭黑® (Shawinigan Black®)**(雪佛龙菲利普(Chevron-Phillips))及**黑珍珠2000® (Black Pearls 2000®)**(卡博特(Cabot))。

[0101] 碳纳米纤维为高纵横比纤维,其通常包含板状、锥形或其他形式的石墨烯层,其中碳纳米管包含折迭成管的石墨烯片。碳纳米纤维可具有250纳米或小于250纳米的直径,并且可例如作为**皮罗格拉夫® (Pyrograf®)**碳纳米纤维(皮罗格拉夫产品公司(Pyrograf Products, Inc.))或者自美国元素公司(American Elements, Inc.)商购获得。已经发现碳纳米管为可改善正电极或负电极的循环性能的所需导电添加剂。单壁或多壁碳纳米管亦可自以下公司获得:美国元素公司(美国加利福尼亚州)、天奈科技(Cnano Technologies)(中国)、富士公司(Fuji, Inc.)(日本)、阿法埃莎(Alfa Aesar)(美国麻州)或纳米实验室(NanoLabs)(美国麻州)。

[0102] 在本文中所述的电池中使用的负电极可具有高活性材料负载水平以及相当高的电极密度。对于特定的活性材料负载水平而言,密度与厚度成负相关,因此密度较大的电极较密度较低的电极薄。负载等于密度乘以厚度。在一些实施方案中,电池的负电极的负电极活性材料的负载水平为至少约1.5毫克/平方厘米,在其他实施方案中为约2毫克/平方厘米至约8毫克/平方厘米,在另外的实施方案中为约2.5毫克/平方厘米至约6毫克/平方厘米,

且在其他实施方案中为约3毫克/平方厘米至约5毫克/平方厘米。在一些实施方案中,电池的负电极的活性材料密度在一些实施方案中为约0.5克/立方厘米(g/cc)(cc=立方厘米(cm^3))至约2克/立方厘米,在其他实施方案中为约0.6克/立方厘米至约1.5克/立方厘米,且在另外的实施方案中为约0.7克/立方厘米至约1.3克/立方厘米。类似地,氧化硅系电极的平均干燥厚度可为至少约15微米,在进一步的实施方案中可为至少约20微米,且在另外的实施方案中可为约25微米至约75微米。所得的氧化硅系电极可显示出至少约3.5毫安小时/平方厘米、在进一步的实施方案中至少约4.5毫安小时/平方厘米、且在另外的实施方案中至少约6毫安小时/平方厘米的单位面积容量。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的活性材料负载水平及电极密度的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0103] 高容量硅系阳极材料

[0104] 通常,本文中的电池设计系基于高容量阳极活性材料。具体而言,当自0.005伏特至1.5伏特相对锂金属以C/10的倍率循环时,阳极活性材料的比容量通常为至少约800毫安小时/克,在进一步的实施方案中为至少约900毫安小时/克,在另外的实施方案中至少为约1000毫安小时/克,在一些实施方案中至少为约1150毫安小时/克,且在其他实施方案中至少为约1400毫安小时/克。此意指负电极活性材料的比容量可在具有锂金属对电极(counter electrode)的电池中进行评估。然而,在本文中所述的电池中,当相对于高容量锂金属氧化物正电极活性材料进行循环时,负电极可表现出合理相当的比容量。在具有非锂金属电极的电池中,各个电极的比容量可通过将电池容量除以活性材料的各自重量来评估。如本文中所述,使用硅系活性材料与石墨碳活性材料的组合可获得所需的循环结果,并观察到良好的容量。

[0105] 类似于石墨,元素硅、硅合金、硅复合材料等相对于锂金属可能具有低电位。然而,元素硅在与锂合金化时通常会经历极大的体积变化。已经观察到约为原始体积的2至4倍或大于2至4倍的大的体积膨胀,并且大的体积变化与具有硅系负电极的电池的循环稳定性的显著降低相关。

[0106] 可商购获得的低氧化硅、元素硅及碳的复合材料可用于本文中所述的电池中。此外,已经开发出具有高容量及合理循环性质的硅系负电极活性材料的其他配方。以下阐述一些硅系组合物,这些硅系组合物提供对可商购获得的SiO系组合物的潜在及有希望的替代品。发现本文中所述的经改善的电解质配方对于硅系负电极活性材料以及硅系活性材料与石墨的掺合物特别有效。

[0107] 此外,在一些配方中,锂系电池的负电极中的硅系高容量材料可在电池的第一个充电/放电循环中表现出大的不可逆容量损失(irreversible capacity loss; IRCL)。硅系阳极的高IRCL可消耗电池能量输出的很大一部分可用容量。由于阴极(即,正电极)在传统锂离子电池中供应所有的锂,因而阳极(即,负电极)中的高IRCL可导致电池具有低能量。为补偿大的阳极IRCL,可将补充性锂直接或间接添加至负电极材料中以抵消IRCL。'694专利及'228专利中亦阐述了使用补充性锂来改善硅系电极的性能,所述两个专利皆在上文中引述并以引用方式并入本文中。以下进一步阐述补充性锂在经改善的电池设计中的用途。

[0108] 在本文中所述的电池的阳极(即,负电极)可使用纳米结构活性硅系材料,以更好地适应体积膨胀,从而保持电池的机械电极稳定性及循环寿命。纳米结构硅系负电极组合

物公开于'694申请案、'228专利以及授予安古米(Anguchamy)等人的标题为「使用金属还原形成的多孔硅系阳极材料(Porous Silicon Based Anode Material Formed Using Metal Reduction)」的美国专利9,139,441('441专利)中,这些申请案及专利以引用方式并入本文中。合适的纳米结构硅可包含例如纳米多孔硅及纳米粒子硅。此外,纳米结构硅可与碳及/或与其他金属元素的合金形成复合材料。设计经改善的硅系材料的目的是在循环期间使负电极材料进一步稳定,同时保持高比容量,并且在一些实施方案中减少第一个充电及放电循环中的不可逆容量损失。此外,对于电池性能,亦观察到热解碳涂层使硅系材料稳定。

[0109] 所需的高容量负电极活性材料可包含多孔硅(pSi)系材料及/或多孔硅系材料的复合材料。一般而言,pSi系材料包含高度多孔的晶体硅,其可提供相对于块材硅的高表面积及/或高孔隙体积。尽管纳米结构多孔硅可通过多种方法(例如,硅晶圆的电化学蚀刻)形成,但已自通过氧化硅粉末的金属还原获得的纳米结构多孔硅获得了特别好的电池性能。具体而言,该材料具有特别好的循环性质,同时保持高比容量。pSi系材料与碳系材料或金属的复合材料的形成可另外以机械方式使负电极稳定,从而改善循环。可在以上引用的'441专利中找到对自氧化硅还原产生的pSi系材料的额外说明。

[0110] 关于复合材料,纳米结构硅组分可在紧密复合材料中与例如碳纳米颗粒及/或碳纳米纤维进行组合。举例而言,可对这些组分进行研磨以形成其中材料紧密联合(intimately associated)的复合材料。一般而言,据信这种联合具有机械特性,例如较软的硅涂覆于较硬的碳材料上或与较硬的碳材料机械粘附。在另外的或替代的实施方案中,硅可与金属粉末一起研磨以形成合金,这些合金可具有相应的纳米结构。碳组分可与硅-金属合金进行组合以形成多组分复合材料。

[0111] 此外,碳涂层可施加于硅系材料的上以改善导电性,并且碳涂层似乎还使硅系材料稳定,从而改善循环并降低不可逆容量损失。所需的碳涂层可通过对有机组合物进行热解来形成。有机组合物可在相对高的温度(例如,约800°C至约900°C)下热解,以形成硬的非晶形涂层。在一些实施方案中,所需的有机组合物可溶解于合适的溶剂(例如,水及/或挥发性有机溶剂)中,用于与硅系组分结合。分散体可与硅系组合物很好地混合。在对混合物进行干燥以移除溶剂之后,经干燥的混合物与涂覆有碳前体的硅系材料可在无气氛中加热,以使有机组合物(例如,有机聚合物、一些低分子固体有机组合物等)热解,并形成碳涂层。

[0112] 与硅一样,贫氧氧化硅(oxygen deficient silicon oxide)(例如,氧化硅, SiO_x , $0.1 \leq x \leq 1.9$)可嵌入锂/与锂合金化,使得贫氧氧化硅可充当锂离子电池中的活性材料。这些贫氧氧化硅材料通常被称为氧化硅系材料,并且在一些实施方案中可含有各种量的硅、氧化硅及二氧化硅。贫氧氧化硅可包含相对大量的锂,使得该材料可表现出大的比容量。然而,通常观察到氧化硅的容量随着电池循环而快速衰减,这如在元素硅中所观察到。

[0113] 氧化硅系组合物已经被形成为具有高容量及极好循环性质的复合材料,如上文引用的'228专利中所述。具体而言,贫氧氧化硅可与导电材料(例如,导电碳或金属粉末)一起被形成为复合材料,其令人惊讶地显著改善循环,同时提供高的比容量值。此外,将氧化硅研磨成更小的颗粒(例如,亚微米结构材料)可进一步提高材料的性能。

[0114] 一般而言,可使用一系列复合材料,并且这些复合材料可包含氧化硅、碳组分,例如石墨颗粒(Gr)、惰性金属粉末(M)、元素硅(Si),尤其是纳米颗粒、热解碳涂层(HC)、碳纳

米纤维 (CNF) 或其组合。组分结构可与复合材料内的组分的结构一致,亦可不一致。因此,复合材料的一般组合物可表示为 $\alpha\text{SiO}-\beta\text{Gr}-\chi\text{HC}-\delta\text{M}-\varepsilon\text{CNF}-\varphi\text{Si}$,其中 α 、 β 、 χ 、 δ 、 ε 、及 φ 为可被选择使得 $\alpha+\beta+\chi+\delta+\varepsilon+\varphi=1$ 的相对权重。一般而言, $0.35<\alpha<1$, $0\leq\beta<0.6$, $0\leq\chi<0.65$, $0\leq\delta<0.65$, $0\leq\varepsilon<0.65$,且 $0\leq\varphi<0.65$ 。这些复合材料范围的某些子集特别有意义。在一些实施方案中,具有SiO及一种或多种碳系组分的复合材料是所需的,其可由式 $\alpha\text{SiO}-\beta\text{Gr}-\chi\text{HC}-\varepsilon\text{CNF}$ 表示,其中 $0.35<\alpha<0.9$, $0\leq\beta<0.6$, $0\leq\chi<0.65$ 且 $0\leq\varepsilon<0.65$ ($\delta=0$ 且 $\varphi=0$),在进一步的实施方案中 $0.35<\alpha<0.8$, $0.1\leq\beta<0.6$, $0.0\leq\chi<0.55$ 且 $0\leq\varepsilon<0.55$,在一些实施方案中 $0.35<\alpha<0.8$, $0\leq\beta<0.45$, $0.0\leq\chi<0.55$ 且 $0.1\leq\varepsilon<0.65$,且在另外的实施方案中 $0.35<\alpha<0.8$, $0\leq\beta<0.55$, $0.1\leq\chi<0.65$ 及 $0\leq\varepsilon<0.55$ 。在另外的或替代的实施方案中,可形成具有SiO、惰性金属粉末及视需要的一种或多种导电碳组分的复合材料,其可由式 $\alpha\text{SiO}-\beta\text{Gr}-\chi\text{HC}-\delta\text{M}-\varepsilon\text{CNF}$ 表示,其中 $0.35<\alpha<1$, $0\leq\beta<0.55$, $0\leq\chi<0.55$, $0.1\leq\delta<0.65$ 且 $0\leq\varepsilon<0.55$ 。在进一步额外的或替代的实施方案中,可形成SiO与元素硅及视需要的一种或多种导电碳组分的复合材料,其可由式 $\alpha\text{SiO}-\beta\text{Gr}-\chi\text{HC}-\varepsilon\text{CNF}-\varphi\text{Si}$ 表示,其中 $0.35<\alpha<1$, $0\leq\beta<0.55$, $0\leq\chi<0.55$, $0\leq\varepsilon<0.55$ 且 $0.1\leq\varphi<0.65$,且在进一步的实施方案中, $0.35<\alpha<1$, $0\leq\beta<0.45$, $0.1\leq\chi<0.55$, $0\leq\varepsilon<0.45$ 且 $0.1\leq\varphi<0.55$ 。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围。相比于不被视为形成复合材料的简单掺合,在本文中所述的对复合材料的提及意指应用显著的结合力 (combining forces) (例如,来自HEMM研磨的结合力) 以使材料紧密地联合。

[0115] 用于合成各种 $\text{Si}-\text{SiO}_x-\text{C}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{金属}$) 复合材料的基于溶液的方法在韩 (Han) 等人申请的标题为「用于锂离子电池的硅系活性材料及溶液加工合成 (Silicon-Based Active Materials for Lithium Ion Batteries and Synthesis With Solution Processing)」的美国专利申请案中进行了阐述,该美国专利申请案以引用方式并入本文中。具有石墨烯片的硅系碳复合材料在授予安吉米 (Anguchamy) 等人的标题为「用于锂电池电极的硅-氧化硅-碳复合材料以及形成该复合材料的方法 (Silicon-Silicon Oxide-Carbon Composites For Lithium Battery Electrodes and Methods for Forming the Composites)」的美国专利10,886,526中进行了阐述,该美国专利以引用方式并入本文中。据信在实例的电池中使用包含 $\text{SiO}_x-\text{Si}-\text{C}$ 或 SiO_x-Si 复合材料的商业材料。

[0116] 正电极

[0117] 利用上述经改善的负电极可有效地引入各种正电极化学特性。所选择的组合物可与合适的粘合剂及导电材料一起掺合入正电极。本部分重点介绍用于达成高电压循环及适度高容量的特别适宜的正电极活性材料。此外,本部分阐述整个电极的组成及性质。

[0118] 在某种程度上,最终电池的期望应用可影响正电极组合物的选择。自此角度而言,以下阐述宽泛的多种组合物。对于汽车用途及类似的应用,已经发现特定的正电极化学作用对于达成高能量密度以及在循环超过600个并同时保持至少80%的容量是所需的。具体而言,发现基于本文中所述的经改善的电解质,富含镍的锂镍锰钴氧化物 (nickel-rich lithium nickel manganese cobalt oxide) 在本文中提供了长的循环性能。在替代实施方案中,富含镍的锂镍锰钴氧化物与富含(锂+锰)的锂镍锰钴氧化物的掺合物被掺合以提供合理的正电极性能。此外,富含镍的锂镍锰钴氧化物单独作为活性材料可提供所需的高能量密度,原因在于当与本文中所述的硅系负电极配对时其具有平均放电电压及良好的循

环。以下呈现了单独的富含镍的锂镍锰钴氧化物的实例。

[0119] 富含镍的锂镍锰钴氧化物 (nickel-rich lithium nickel manganese cobalt oxide, N-NMC) 可为本文中所述的锂离子电池提供所需的循环及容量性质。具体而言,富含镍的组合物可近似由式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表示, $x+y+z \approx 1$, $0.45 \leq x$, $0.025 \leq y$, $z \leq 0.35$, 在进一步的实施方案中, $0.50 \leq x$, $0.03 \leq y$, $z \leq 0.325$, 且另外的实施方案中, $0.55 \leq x$, $0.04 \leq y$, $z \leq 0.3$ 。应注意,在本领域中,NMC与NCM可互换使用。镍的量可影响所选择的充电电压,以使循环稳定性与放电能量密度平衡。对于在 $0.525 \leq x \leq 0.7$ 范围内的 x 值,所选择的充电电压可为4.25伏特至4.375伏特。对于在 $0.7 \leq x \leq 0.9$ 范围内的 x 值,所选择的充电电压可为4.05伏特至4.325伏特。提供其中具有NMC 811 ($x=0.8, y=z=0.1$) 或NMC 622 ($x=0.6, y=z=0.2$) 且充电电压为4.2伏特的实例。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的组合物及所选择的充电电压的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。已经发现这些组合物提供相对稳定的较高电压循环、良好的容量及所需的阻抗。N-NMC粉末可使用例如以下进一步阐述的共沉淀等各种技术来合成,并且这些粉末可例如自巴斯夫公司 (BASF) (德国)、户田公司 (TODA) (日本)、L&F材料公司 (L&F Materials Corp.) (韩国)、优美科 (Umicore) (比利时) 及金河材料公司 (中国) 商购获得。这些化合物的市售配方包含例如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (巴斯夫)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (韩国L&F及比利时优美科)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (韩国L&F、德国巴斯夫、比利时优美科及韩国LG化学 (LG Chemical))。

[0120] 对于N-NMC组合物,随着镍含量的增加,平均电压趋向于略大,但随着镍增加,稳定循环的充电电压趋向于略低。因此,尽管N-NMC活性材料可提供良好的循环以及相当高的容量及能量密度,但活性材料的选择可能存在权衡。

[0121] 如上所述,适宜的掺合物可包含N-NMC与(富含锂+富含锰)锂镍锰钴氧化物 (LM-NMC或HCMR®)。这些组合物可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示,其中 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta \approx 1$, b 介于约0.04至约0.3的范围, α 介于0至约0.4的范围, β 介于约0.2至约0.65的范围, γ 介于0至约0.46的范围, δ 介于约0至约0.15的范围,且 z 介于0至0.2的范围,限制条件为 α 及 γ 皆不为0,并且其中A为不同于锂、锰、镍及钴的金属。在一些实施方案中,A可为Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V或其组合。此外,在另外的或替代的实施方案中,组合物为式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$, 其中 $0.05 \leq b \leq 0.125$, $0.225 \leq \alpha \leq 0.35$, $0.35 \leq \beta \leq 0.45$, $0.15 \leq \gamma \leq 0.3$, $0 \leq \delta \leq 0.05$ 且至多5摩尔%的氧可用氟掺杂剂代替。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内组合物的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。富含(锂+锰)的NMC活性材料在相对高的循环电压下达成了长循环稳定性,如在授予阿米尔丁 (Amiruddin) 等人的标题为「具有富含锂的阴极材料的锂电池的极长循环 (Very Long Cycling of Lithium Batteries With Lithium Rich Cathode Materials)」的美国专利8,928,286中所述,该美国专利以引用方式并入本文中。

[0122] LM-NMC正电极材料可有利地通过共沉淀及溶胶-凝胶法 (sol-gel process) 合成。在一些实施方案中,正电极材料通过自包含+2阳离子的溶液中沉淀混合的金属氢氧化物或碳酸盐组合物来合成,其中该氢氧化物或碳酸盐组合物具有选定的组成。然后对金属氢氧化物或碳酸盐沉淀物进行一次或多次热处理,以形成结晶分层锂金属氧化物组合物。

[0123] 发现对于LM-NMC正电极活性材料而言,在材料上涂覆涂层可改善相应电池的性能。合适涂层材料一般据信在电池循环期间具有电化学惰性,且可包含金属氟化物、金属氧

化物或金属非氟化物卤化物。具有适当设计厚度的经改善的金属氟化物涂层在授予Lopez等人的标题为「用于锂离子电池的涂覆正电极材料 (Coated Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries)」的美国专利9,843,041中进行阐述,该美国专利以引用方式并入本文中。

[0124] 正电极活性材料可视需要包含0重量%至25重量%的额外活性材料,例如锂钴氧化物、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)、其混合物等。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的组合物掺合物的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0125] 如上所述,正电极通常包含活性材料,其中在粘合剂中存在导电材料。电极中的活性材料负载可能为大。在一些实施方案中,正电极包含约85%至约99%的正电极活性材料,在其他实施方案中包含约90%至约98%的正电极活性材料,且在进一步的实施方案中包含约95%至约97.5%的正电极活性材料。在一些实施方案中,正电极具有约0.75%至约10%的聚合物粘合剂,在其他实施方案中具有约0.8%至约7.5%的聚合物粘合剂,且在进一步的实施方案中具有约0.9%至约5%的聚合物粘合剂。正电极组合物通常还可包含不同于电活性组合物的导电添加剂。合适的纳米级导电粒子在上文关于负电极的描述段落中进行了说明,并且这些纳米级导电粒子可类似地用于正电极。在一些实施方案中,正电极可具有0.4重量%至约12重量%的导电添加剂,在进一步的实施方案中具有约0.45重量%至约7重量%的导电添加剂,且在其他实施方案中具有约0.5重量%至约5重量%的导电添加剂。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的颗粒负载的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。正电极活性材料如上所述。用于正电极的合适的聚合物粘合剂包含例如PVDF、PEO、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、橡胶(例如,乙烯-丙烯-二烯单体(ethylene-propylene-diene monomer;EPDM)橡胶或SBR)、其共聚物、或其混合物。对于正电极而言,可使用PVDF获得良好的结果,并且实施例中的正电极使用PVDF粘合剂。亦可将如上所述的水系粘合剂用于正电极。导电添加剂详细述于负电极的说明,并且纳米级导电碳可有效地用于正电极。

[0126] 对于特定的负载水平而言,(活性材料的)电极密度与厚度成负相关,因此密度较大的电极较密度较低的电极薄。负载量等于密度乘以厚度。在一些实施方案中,电池的正电极具有正电极活性材料的负载水平为约10毫克/平方厘米至约40毫克/平方厘米,在其他实施方案中为约12毫克/平方厘米至约37.5毫克/平方厘米,在另外的实施方案中为约13毫克/平方厘米至约35毫克/平方厘米,且在其他实施方案中为20毫克/平方厘米至约32.5毫克/平方厘米。在一些实施方案中,电池的正电极的活性材料密度在一些实施方案中为约2.5克/立方厘米至约4.6克/立方厘米,在其他实施方案中为约3.0克/立方厘米至4.4克/立方厘米,且在另外的实施方案中为约3.25克/立方厘米至约4.3克/立方厘米。在进一步的实施方案中,在对正电极材料进行压缩及干燥后,正电极在集电器的每一侧上的厚度可为约45微米至约300微米,在一些实施方案中为约80微米至约275微米,且在另外的实施方案中为约90微米至约250微米。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的活性材料负载水平、电极厚度及电极密度的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0127] 补充性锂

[0128] 在本文中所述的经改善的高能电池设计一般包含补充性锂,并且本部分是关于用于适当实施方案的补充性锂的纳入方法。一般而言,对于具有硅系负电极活性材料的电池而言,包含补充性锂是理想的,原因是该材料在电池的初始充电期间可表现出相对高的不可逆容量损失。此外,补充性锂还令人惊讶地使LM-NMC的循环稳定。可使用各种方法来将补充性锂引入电池中,虽然相应的初始反应及/或充电之后,负电极会与来自补充性锂的用于循环的过量锂相联合(associated)。关于具有补充性锂的电池中的负电极,负电极的结构及/或组成可在第一个循环之后以及额外的循环之后相对于其初始结构及组成发生变化。一般而言,正电极具有可提取的锂,且电池的启动或形成包含初始充电以从正电极提取锂,其通常大于或等于循环容量。补充性锂可被视为对正电极活性材料中提供的初始锂进行补充。

[0129] 取决于引入补充性锂的方法,正电极最初可包含补充性锂源及/或可引入包含补充性锂的牺牲电极。另外地或作为另外一种选择,补充性锂可与负电极相联合。在一些实施方案中,可使用电化学方法而非纯化学或机械方法将补充性锂引入负电极中。若补充性锂最初位于正电极或单独的电极中,则负电极可以是不存在锂的未经改变形式,直至电池被充电或者在电解质及隔离膜存在的情况下至少直至负电极与具有补充性锂的电极之间的电路被闭合。举例而言,除了其他电极组分的外,正电极或补充电极可包含元素锂、锂合金及/或其他牺牲锂源。

[0130] 若牺牲锂包含于正电极中,则来自牺牲锂源的锂在充电反应期间被载入负电极中。基于牺牲锂源的充电期间的电压可能显著不同于基于正电极活性材料进行充电时的电压。举例而言,正电极中的元素锂可在不施加外部电压的情况下对负电极活性材料进行充电,因为只要电路被闭合,元素锂的氧化便可驱动反应。对于一些牺牲锂源材料,施加外部电压以使正电极中的牺牲锂源氧化,并将锂驱入负电极活性材料中。充电通常可使用恒定电流、逐步恒定电压充电或其他方便的充电方案来进行。然而,在充电过程结束时,电池应被充电至期望的电压,此还包含从正电极活性材料中提取锂(例如,脱嵌或去合金化)。

[0131] 在一些实施方案中,至少一部分补充性锂最初与负电极相联合。举例而言,补充性锂可呈元素锂、锂合金或较负电极活性材料更具负电性的其他锂源的形式。元素锂可呈例如通过蒸发、溅镀或烧蚀形成的薄膜形式、锂或锂合金箔形式及/或粉末形式。元素锂(尤其是粉末形式的元素锂或分散于非水溶剂中的粉末)可被涂覆以使锂稳定从而用于搬运目的,且可将从锂温特(Livent)公司获得的商业锂粉末分散体与用于达成稳定性的专有涂层一起销售。涂层通常不会改变用于电化学应用的锂粉末的性能。在负电极与电解质接触之后,可发生反应,并且补充性锂被转移至负电极活性材料。由于电极内部导电,因此电路不需要闭合来提供反应产生的电子流。在此过程中,亦可至少部分地形成固体电解质界面(solid electrolyte interface;SEI)层。因此,补充性锂被加载到负电极活性材料中,其至少一部分通常在SEI层的形成中被消耗。放置于负电极中的补充性锂应较负电极中的活性材料更具负电性,因为没有办法通过施加电压使补充性锂源与同一电极中的活性材料发生反应。

[0132] 在一些实施方案中,与负电极相联合的补充性锂可作为粉末被并入负电极中。具体而言,负电极可在聚合物粘合剂基质中包含活性负电极组合物及补充性锂源、以及包含任何导电粉末(若存在)。补充性锂源层可包含放置于活性层的表面上的锂或锂合金箔片、

聚合物粘合剂中的补充性锂粉末及/或补充性锂源材料颗粒。在替代配置中,补充性锂源层位于活性层与集电器之间。此外,在一些实施方面中,负电极可在活性层的两个表面上皆包含补充性锂源层。

[0133] 执行锂的电化学预加载的布置可包含具有形成于集电器上的硅系活性材料的电极(其放置于含有电解质的容器中)以及接触该电极的锂源材料片。锂源材料片可包含锂箔、锂合金箔或聚合物粘合剂中的锂源材料,视需要还包含导电粉末,该导电粉末与待预载锂的负电极直接接触,使得电子可在材料之间流动,以在发生相应的反应时保持电中性。在随后的反应中,通过嵌入、合金化等方式将锂加载到硅系活性材料中。在替代的或额外的实施方案中,负电极活性材料可混合于电解质及锂源材料中,用于在形成电极之前利用聚合物粘合剂并入补充性锂,使得相应的材料可在电解质中自发反应。在一些实施方案中,电极内的锂源可被组装至其中电极待被预载锂的电池中。隔离膜可放置于相应电极之间。可允许电流在电极之间流动,以提供受控的电化学预锂化。

[0134] 在一些实施方案中,电极内的锂源可被组装至其中电极待被预载锂的电池中。隔离膜可放置于相应电极之间。可允许电流在电极之间流动,以提供受控的电化学预锂化。依据锂源的组成,可能需要亦可能不需要施加电压来驱动硅系活性材料内的锂沉积。进行此锂化制程的设备可包含容纳电解质的容器及电池,该电池包含在最终电池中用作负电极的电极、集电器、隔离膜及包含锂源(例如,锂金属箔)的牺牲电极,其中隔离膜位于牺牲电极与具有硅系活性材料的电极之间。方便的牺牲电极可包含锂箔、嵌入聚合物或锂合金中的锂粉,但亦可使用具有可提取锂的任何电极。用于锂化电池的容器可包含传统的电池壳、量杯或任何其他方便的结构。此种配置提供了能够量测电流以对负电极的锂化程度进行计量的优点。此外,负电极可循环一次或多于一次,其中负电极活性材料负载有接近完全负载的锂。以这种方式,在使负电极活性材料预载锂期间,可以以所需的控制程度形成SEI层。然后,在制备负电极期间,利用选定的预载锂完全形成负电极。

[0135] 在替代的或另外的实施方案中,负电极活性材料可在利用聚合物粘合剂形成电极之前在电解质中与用于并入补充性锂的锂源材料混合,使得相应的材料可在电解质中自发反应。商业SiO-Si-C复合材料组合物目前可自日本信越化学公司(Shin-Etsu Chemical Company)的KSC系列产品中商购获得。在授予阿米尔丁(Amiruddin)等人的标题为「具有补充性锂的锂离子电池(Lithium Ion Batteries With Supplemental Lithium)」的美国专利9,166,222中说明将补充性锂并入至电池中的各种方法,该美国专利以引用方式并入本文中。

[0136] 一般而言,对于使用补充性锂的实施方案而言,预载或可用于载入活性组合物中的补充性锂的量可为负电极活性材料容量的至少约2.5%,在进一步的实施方案中为负电极活性材料容量的约3%至约55%,在另外的实施方案中为负电极活性材料容量的约5%至约52.5%,且在一些实施方案中为负电极活性材料容量的约5%至约50%。可对补充性锂进行选择以近似平衡负电极的IRCL,但亦可根据需要使用其他量的补充性锂。在一些实施方案中,所添加的补充性锂的量具有与负电极的第一循环IRCL的60%至180%对应的氧化容量,在进一步的实施方案中,该值为80%至165%,且在其他实施方案中为90%至155%。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的百分比的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。因此,由于补充性锂的添加,负电极对IRCL的作用可被有效

地减少或消除,使得电池所测得的IRCL部分地或大部分地代表来自正电极的IRCL,其不会由于补充性锂的存在而减少。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的IRCL的其他范围可被设想,并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0137] 阴极与阳极的平衡

[0138] 已经发现,电池的整体性能取决于负电极及正电极这两者的容量及其相对平衡。已经发现,电极的平衡对于达成电池的特别高的能量密度以及达成良好的循环性质至关重要。在一些实施方案中,可能存在关于达成更长的循环稳定性与能量密度的权衡。为达成更长的循环稳定性,对电池进行平衡以达成相对较低的能量密度可以是所需的,但电池需适合在更宽的操作参数范围下长期稳定使用。利用适当选择的活性材料、所需的电极设计及改善的电解质配方,仍然可达成高能量密度,同时获得循环进行超过800个循环时,容量下降不超过80%。可通过几种替代方法来评估电极平衡,在恰当考虑特定评估方法时,这些方法可有效实施。

[0139] 对活性材料的测试可在具有锂金属电极的锂电池中进行,且此种电池通常被称为半电池,其不同于两个电极皆包含锂合金化或嵌入材料的锂离子电池(被称为全电池)。在具有硅系电极的半电池中,锂电极充当负电极,且硅系电极充当正电极,与其在锂离子电池中作为负电极的通常角色相反。

[0140] 可从材料的容量中估算出正电极活性材料容量,该容量可通过相对锂金属箔使材料循环来进行量测。举例而言,对于给定的正电极,可通过确定第一个充电/放电循环期间的插入及提取容量来评估容量,其中锂以C/20的倍率自正电极脱嵌或提取至基于材料化学特性选择的电压及电池设计的选定充电电压(通常为4.2伏特至4.5伏特),并嵌入或插入回到正电极至2伏特,基于相对于锂金属的最终阳极的电压将其稍加调整(例如通常为0.1伏特)至相对锂金属的更高充电电压。对于正电极活性材料而言,对充电电压的选择设定电池的容量,并且可针对特定的材料进行选择,以部分地促进特定的循环稳定性、循环中的电压分布及循环中的阻抗。

[0141] 类似地,对于给定的硅系电极,可利用具有包含硅系活性材料的正电极及锂箔负电极的电池来评估插入及提取容量。通过确定第一个充电/放电循环期间电池的插入及提取容量来评估容量,其中锂以C/20的倍率嵌入/合金化至硅系电极至5毫伏特,并且脱嵌/去合金化至1.5伏特。

[0142] 在实际使用中,由于例如高速运行及电压范围改变等各种因素,观察到的容量可能与测定的容量不同,此可能是由于电池设计以及对电极的组成并非锂金属而导致。对于一些评估方法,第一个循环后的后续容量可用于评估电极平衡,且若需要,可使用更大的放电倍率,例如C/3或C/10。在一个形成循环或几个形成循环之后使用平衡可能是适宜的,因为平衡更多地基于电池使用期间的条件。

[0143] 在大多数市售碳系电池中,阳极较阴极过量近似5%至10%,以防止锂镀覆。阳极过量太多的一个重要问题是电池重量会增加,从而降低电池的能量密度。相较于具有为约7%的第一循环IRCL的石墨,高容量硅系阳极可具有介于约10%至约40%范围内的IRCL。在第一个充电-放电循环之后,电池中的很大一部分容量可能变得不活跃,并显著增加电池的自重。

[0144] 对于高容量阳极材料,负电极不可逆容量损失通常大于正电极不可逆容量损失,

这为电池产生额外的锂可用性。若负电极较正电极具有显著更高的不可逆容量损失,则负电极的初始充电不可逆地消耗锂,使得在随后的放电中,负电极无法供应足够的锂来给正电极提供充足的锂以满足正电极的全部锂接受容量。这导致了正电极容量的浪费,其相应地增加对循环没有贡献的重量。来自净IRCL(负电极IRCL减去正电极IRCL)的大部分或全部锂损失可由如上所述的补充性锂来补偿。对第一次形成循环期间的电极平衡的评估可能会亦可能不会考虑补充性锂。在该形成循环或几个循环后的后续循环中,未因IRCL消耗的任何过量补充性锂通常被合金化至阳极材料中。可以选定倍率在形成后的循环阶段(例如,第四个循环)中评估电极平衡,并且可根据电极性能来估计这些容量。

[0145] 从提供稳定的长期循环性能的角度来看,可能期望对电极进行平衡以提供二个电极容量的有效使用,以及避免在循环期间锂金属的镀覆。一般而言,在参考电极相对于锂金属的初始容量而组装电极时考虑电极的平衡。

[0146] 一般而言,在恒定放电倍率下,当能量输出自初始容量下降约20%时,可选择结束电池寿命,但亦可根据需要选择其他值。对于本文中所述的材料,负电极随着循环发生的容量下降通常大于正电极,以使得避免锂金属随着循环而沉积表明了负电极的更大的过剩容量,从而使循环进一步稳定。粗略而言,若负电极容量的衰减速度约为正电极容量衰减速度的两倍,则将期望包含至少10%的额外负电极容量来计入循环。在强健的电池设计中,在各种放电条件下,可能期望存在至少约10%的额外负电极。一般而言,可对平衡进行选择,以使得相对于自开路电压至电池设计的充电电压(通常自4.2伏特至4.6伏特)在C/20的倍率下评估的初始负电极充电容量与任何补充性锂的氧化容量之和,自开路电压至相对锂1.5伏特在C/20的倍率下评估的初始负电极充电容量为约110%至约195%,在进一步的实施方案中为约120%至约185%,且在另外的实施方案中为约130%至约190%。作为另外一种选择,可在第四个循环中以C/10或C/3的放电倍率对电极平衡进行评估,其中负电极容量相对于正电极容量为约110%至约195%,在进一步的实施方案中为约120%至约185%,且在另外的实施方案中为约130%至约190%。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的其他平衡范围可被设想,并且这些其他平衡范围处于本公开的范围之内。在下述电池设计中阐述了此种平衡。

[0147] 电池性能

[0148] 电池性能性质

[0149] 设计特征与所述电解质的组合可提供更长的循环稳定性,同时保持期望的高功率电池性能。在特定的应用中,在充电之前,在电池寿命的后期保持功率能力可为至关重要的。换言之,电池应具有高倍率能力及高容量,同时保持循环寿命为一种实用的解决方案。长期高功率循环的达成包含使用上述经改善的电解质以及电池设计参数的平衡,特别是对于负电极而言。所选择的充电电压可能受到正电极活性材料的影响。电池可在快速放电倍率下表现出高容量。在一些实施方案中,在5C放电倍率下,基于正电极活性重量,在室温下自选定充电电压放电至2.5伏特的比容量可为至少约135毫安小时/克。

[0150] 一般而言,这些电池的选定充电电压为约4.05伏特至4.4伏特。如上所述,选定充电电压通常基于阴极活性材料,因为阳极被设计成在相关电压范围内相对于元素锂具有低电压。电池可表现出极好的循环性能并产生高功率,此涉及高放电倍率。在一些实施方案中,电池在第700个循环时表现出的放电容量可为在室温下以4C倍率自选定充电电压放电

至2.5伏特时的第6个循环放电容量的至少约75%，在其他实施方面中至少约80%，且在另外的实施方面中，在第700个循环时相对于在室温下以1C充电倍率自选定充电电压循环至2.5伏特时第6个循环放电容量，为至少约82%。类似地，电池在第825个循环时表现出的放电容量可为在室温下以1C倍率自选定充电电压放电至2.5伏特时的第6个循环放电容量的至少约75%，在其他实施方面中至少约80%，且在另外的实施方面中，在第825个循环时相对于在室温下以为1C倍率的倍率自选定充电电压循环至2.5伏特时的第6个循环放电容量，为至少约82.5%。本领域普通技术人员将认识到，在上述明确范围内的其他范围可被设想，并且这些其他范围处于本公开的范围之内。

[0151] 功率容量可作为电池充电状态的函数来测试。电池可以1C的倍率放电。然后，在充电状态每降低10%时，可向电池施加30秒的5C放电脉冲。将功率计算为电压乘以电流，且将电流评估为电压除以电阻(R)。该评估在以下方程式(1)及(2)中进行了概括。基于在30秒脉冲期间表现出的功率，电池的功率可以千瓦/千克(kW/kg)进行报告。然后，可用功率可被评估为在递送脉冲的充电状态下的电压的函数。在70%的充电状态下，电池可表现出超过约2千瓦/千克。

$$[0152] \quad R_{\text{放电脉冲}} = \Delta V / \Delta I = (V_{t0} - V_{t1}) / (I_{t0} - I_{t1}) \quad (1)$$

$$[0153] \quad \text{放电脉冲功率能力} = V_{\text{min}} \times (\text{OCV}_{\text{pulse}} - V_{\text{min}}) / R_{\text{放电脉冲}} \quad (2)$$

[0154] 实施例

[0155] 一般方法及材料。在以上引用的'047专利及'925专利中阐述了一般方法及材料。通过将电解质配方并入钮扣电池及软包电池中而测试电解质配方，其中，钮扣电池及软包电池使用NMC正电极以及并入氧化硅系复合材料与石墨的掺合物作为活性材料的负电极。

[0156] 用于正电极的活性材料为具有式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) 的市售锂镍锰钴氧化物。NMC811可从不同供货商处以多晶形式或单晶形式商购获得，使用这些中的每一种作为正电极的活性材料来进行不同的实例。正电极具有约93重量%至97.5重量%的活性材料负载，该活性材料与1重量%至4重量%的PVDF粘合剂及1重量%至3重量%的纳米级碳掺合。将阴极材料与NMP溶剂进行掺合，铺展于铝箔集电器上，进行压制并干燥。

[0157] 负电极活性材料是与电化学活性石墨掺合的商业SiO-Si-C(SiO_x) 复合材料。除非另有说明，否则将80重量%至100重量%的粉末形式的SiO-Si-C复合材料与高达20重量%的电活性石墨(KS 6合成石墨, Imerys S.A.) 掺合。将所得负电极活性材料与1重量%至7重量%的作为导电添加剂的单壁或多壁碳纳米管进行充分混合，以形成均匀的粉末混合物。

[0158] 为形成负电极，使用两种不同配方中的任一者。将包含7重量%至15重量%的聚酰亚胺粘合剂与1重量%至7重量%的低弹性模数粘合剂的掺合物的一种配方与NMP(西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)) 进行混合，并搅拌过夜，以形成聚合物粘合剂-NMP溶液。较低弹性模数粘合剂对聚酰亚胺粘合剂的重量比为0.714。然后将均匀的粉末混合物加入至聚合物粘合剂掺合剂-NMP溶液中，并混合约2小时，以形成均匀的浆料。将浆料施加于铜箔集电器上以形成薄的湿膜，并在真空烘箱中对层迭的集电器进行了干燥以移除NMP并固化聚合物。经干燥的层迭材料包含2重量%至20重量%的粘合剂，其中电极的其余部分由粉末提供。另一种配方包含聚丙烯酸盐/聚酰胺组成成分的商业含水粘合剂。

[0159] 负电极活性材料的负载水平介于约4.0毫克/平方厘米至约4.8毫克/平方厘米的

范围内。负电极利用足够的锂(粉末)进行电化学预锂化,以补偿由于阳极不可逆容量损失造成的100%至160%的锂损失。

[0160] 为形成钮扣电池,将负电极的一部分与隔离膜一起切割成合适的尺寸,并将正电极的一部分亦切割成合适的尺寸。第4个循环时的负电极容量被平衡为第4个循环时正电极容量的105%至150%。这些电池的隔离膜为卡尔格德®(Celgard®)多孔聚合物薄膜。将电极及位于其间的隔离膜放置于钮扣电池外壳中。将如下所述选择的电解质放置于电池中,并将电池密封。

[0161] 对于一些实例,设计类似于图1A至图1D中所示设计的软包电池制备如下。棱柱形软包电池的近似尺寸(忽略极耳)为145毫米×64毫米×7.7毫米(厚)。如上所述形成电极,并且将隔离膜片打褶,将经镀覆的电极放置在隔离膜褶层内。软包电池的隔离膜是具有形成凝胶的聚合物涂层的多孔聚合物复合片。通过在组装之前将锂粉(SLMP®, 锂温特公司(Livent Corp.))施加至负电极表面而提供补充性锂,以粗略补偿硅系负电极活性材料的100%至160%的IRCL。这些电池被设计成在30°C下在C/3的放电倍率下具有大约11-12安培小时(Ah)的总容量。

[0162] 在实施例中使用的电解质盐、溶剂、共溶剂及添加剂列于表4中。

[0163]

表4

电解质代码	盐			溶剂							共溶剂	
	LiPF ₆ (M)	LiFSI (M)	LiTFSI (M)	DMC (wt%)	EMC (wt%)	DEC (wt%)	FEC (wt%)	FEMC (wt%)	OTE (wt%)	PC (wt%)	MA (wt%)	
E1		1.2-1.6			70-85		5-12			5-12		
E2	0.4-0.7	0.8-1.2		55-70			12-20			5-12		5-12
E3	0.4-0.7	0.8-1.2			55-70		12-20			5-12		5-12
E4	0.1-0.4	0.8-1.2		85			12-20					
E5	0.1-0.4	1.1-1.5		85			12-20					
E6	0.1-0.4	1.2-1.6		85			12-20					
E7	0.1-0.4	1.7-2.0		85			12-20					
E8	0.1-0.4	2		85			12-20					
E9	0.1-0.4	1.7-2.0		55-70			12-20			5-12		5-12
E10	0.1-0.4		1.7-2.0	85			12-20					
E11	0.1-0.4	1.7-2.0		70-80			12-20			5-12		5-12
E12	0.1-0.4		1.7-2.0	55-70			12-20			5-12		5-12
E13			1.2-1.6		70-85		5-12					
E14	0.1-0.4	1.7-2.0				80-88	12-20					
E15	0.1-0.4	1.7-2.0					12-20	80-88				
E16	0.1-0.4	1.7-2.0				10-20	12-20		60-78			
E17	1.2-1.6			70-80			20-30					
E18	1.7-2.0			70-80			20-30					
E19	1.2-1.6				70-80		13.5			7-15		
E20	0.1-0.4	1.7-2.0		42.5			12-20					
E21	0.1-0.4	1.7-2.0		42.5		40-44	12-20	40-44				
E22	0.1-0.4	1.7-2.0		42.5			12-20		30-39			

[0164] 实施例1-锂盐的比较

[0165] 本实施例旨在探索使用不同锂盐的电池的基本充电性质。

[0166] 电极活性材料是用于正极活性材料的NMC622及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。图2是利用电解质E1、E13及E19制备的钮扣电池的比容量随在不同充电倍率下进行的

循环而变化的曲线图。每一钮扣电池经受28个循环的充电倍率方案(protocol),如表5中所详述。充电倍率方案示出每一循环使用的充电倍率及放电倍率以及针对每一个充电/放电倍率的循环个数。循环9至循环26在快速充电条件下进行,在不同的指定恒定电流倍率下,15分钟截止或上限电压为4.3伏特。最低电压限制为2.5伏特。

[0167] 表5

步骤	说明
A	针对以下各项中的每一项进行 1 个循环: C/20 充电+C/20 放电 C/10 充电+C/10 放电
B	针对以下各项中的每一项进行 2 个循环: C/5 充电+C/5 放电 C/3 充电+C/3 放电 1C 充电+1C 放电
[0168] C	针对以下各项中的每一项进行 3 个循环: 2.4C (15 分钟) 充电+1C 放电 3.2C (15 分钟) 充电+1C 放电 4.0C (15 分钟) 充电+1C 放电 4.8C (15 分钟) 充电+1C 放电 5.6C (15 分钟) 充电+1C 放电 6.5C (15 分钟) 充电+1C 放电
D	2 个循环: C/3 充电+C/3 放电

[0169] 数据显示,相较于分别使用包含LiTFSI及LiPF₆的电解质13及电解质19的电池,使用包含LiFSI的电解质1的电池在所有循环中表现出更大的容量,尤其是在快速充电循环中,这表明此盐特别支持快速充电。数据还显示,尽管LiFSI及LiPF₆的电导率相似,但具有LiPF₆的电解质的容量较低,这表明充电能力较低。对于所有三种钮扣电池,在较低充电/放电倍率下的最后两个循环表明,并未因快速充电循环而使活性材料发生显著的不可逆变化。E1、E13及E19的电导率分别为8.31mS/cm¹、5.6mS/cm¹及7.64mS/cm¹。

[0170] 实施例2-含LiFSI的电解质

[0171] 本实施例探索包含不同浓度的LiFSI作为锂盐的电解质的性质。

[0172] 图3示出在LiPF₆保持恒定的情况下,电导率及粘度随增加的LiFSI浓度(自左至右)(如表4中所示)而变化的组合曲线图。粘度稳步增加,而电导率达到峰值,保持稳定,且然后在超过1.75M时急剧下降。一般而言,期望具有较低的粘度及较高的离子电导率,但在电池中进行的测试显示了这些关系的更复杂的维度(dimensions)。

[0173] 对装配有电解质E5至E7及电解质E17的钮扣电池进行放电倍率评估,所述电解质E5至E7对应于如图3所示提供最高电导率的这些电解质,电解质E17仅具有LiPF₆锂盐。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC622及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。图4是电解质E5至E7及E17的容量随采用相应充电倍率的循环而变化的曲线图。每一钮扣电池经受如

表6中详述的充电倍率方案。

[0174] 表6

步骤	说明
A	1 个循环： C/10 充电+C/10 放电
B	针对以下各项中的每一项进行 2 个循环： C/3 充电+C/3 放电 1C 充电+1C 放电 1C 充电+2C 放电 1C 充电+3C 放电 1C 充电+4C 放电 1C 充电+5C 放电
C	1 个循环： C/3 充电+C/3 放电

[0176] 这三种电解质E5至E7全部在不超过约1C的整个循环中产生了相似的容量,但在1C之后,由于放电倍率增加而容量降低,它们之间的差异变得越来越明显。电解质E7表现出最佳的高倍率性能,而仅包含LiPF₆的电解质17表现出最差的高倍率性能。所有四种电解质的容量皆随放电倍率的增加而降低,但最终的C/3充电/放电循环表明快速充电/放电循环没有对这四种电池中的任一者造成不可逆的损害。

[0177] 使用在表7中详述的充电倍率方案对类似地装配有电解质E5至E7及E17的钮扣电池进行测试。在此研究中,对于第3个至第15个循环,充电倍率自1C增加至5C,而放电保持1C不变。结果如图5所示。E5至E7在整个研究中表现出相似的容量,其中电解质E5表现出略为更佳的性能,而E17的性能相较于E5至E7略差。最后的两个C/3充电/放电循环表明,电池在快速放电循环期间并未遭受不可逆的损害。

[0178] 表7

步骤	说明
A	2 个循环： C/3 充电+C/3 放电
B	1 个循环： 1C 充电+1C 放电
C	针对以下各项中的每一项进行 3 个循环： 2C 充电（30 分钟）+1C 放电 3C 充电（20 分钟）+1C 放电 4C 充电（15 分钟）+1C 放电 5C 充电（12 分钟）+1C 放电
D	2 个循环： C/3 充电+C/3 放电

[0180] 在4.3伏特至2.5伏特的电压范围内对类似地装配有电解质E5至E7及E17的钮扣电池进行长循环评估。每个电池以C/3充电+C/3放电循环(电容检查(cap check))进行循环,随后以4C充电(15分钟恒定电流及恒定电压)+1C放电进行48个循环。在C/3充电时,每50个循环进行一次C/3充电放电时的衰减检查(电容检查)。E5随循环而变化的容量结果示出于图6A中,E6的结果示出于图6B中,E7的结果示出于图6C中,且E17的结果示出于图6D中。水平线表示在C/3及4C放电倍率下80%容量衰减截止值。使用所有所述电解质的电池均表现出良好的循环性能。在整个研究过程中,所有这四种电解质皆表现出容量下降,但所有电解质进行远远超过600个循环才呈现80%的衰减。

[0181] 实施例3-LiFSI/LiPF₆组合的比较

[0182] 除了不具有第2个5C循环之外,使用与表6中所述相同的一系列充电/放电倍率对锂盐组合进行评估。图7是装配有电解质E2、E3、E7、E9、E17及E18的钮扣电池的容量在特定充电/放电倍率下随循环而变化的曲线图。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合SOC。每个钮扣电池皆经受如表6中所详述的充电倍率方案,其中电压范围为4.2伏特至2.5伏特。在1C之后,由于放电倍率增加而容量降低,这些电解质之间的差异变得越来越明显。电解质E7及E9具有最高浓度的LiFSI并表现出最佳的高倍率性能,而仅包含LiPF₆的E17及E18表现出最差的高倍率性能。所有这六种电解质的容量皆随放电倍率的增加而降低,但最终的C/3充电/放电循环证实电池在所检查的循环中并未表现出任何显著的不可逆容量损失。

[0183] 实施例4-溶剂组合的比较

[0184] 使用在表8中详述的与表6的一系列充电/放电倍率类似的一系列充电/放电倍率对各种溶剂组合进行评估。图8是示出装配有电解质E9、E14至E16及E20至E22的钮扣电池的比容量随循环个数而变化的曲线图。电解质E14至E16的比容量的比较表明:DEC相较于FEMC提供更佳的性能,并且OTE优于DEC及FEMC两者。相对于类似的电解质E14至E16(特别是包含OTE的E16),电解质E20至E22使得性能改善。相较于所有其他电解质,电解质E9(包含添加剂PC及MA)及电解质E22(包含OTE)表现出更佳的性能。在整个研究过程中,所有电解质的容量皆下降。在最后的C/3及1C充电/放电步骤期间获得的容量表明并无显著的不可逆容量变化。

[0185] 表8

步骤	说明
[0186] A	针对以下各项中的每一项进行 2 个循环： 1C 充电+1C 放电 1C 充电+2C 放电 1C 充电+3C 放电 1C 充电+4C 放电 1C 充电+5C 放电
B	1 个循环： C/3 充电+C/3 放电
C	2 个循环： 1C 充电+1C 放电

[0187] 图9A至图9G为分别装配有电解质E7、E9、E14、E15、E20、E21及E22的钮扣电池的标准化容量随循环个数而变化的曲线图。在此研究中,在4.2伏特至2.5伏特的电压范围内以1C的倍率进行充电及放电,并检验长循环性能。对标准化容量的比较显示,电解质E20至E22较彼此类似的E9、E14及E15表现更佳。E7、E21及E22较E9表现更佳。

[0188] 实施例5-大型软包电池

[0189] 在如上所述进行装配的大型软包电池中对电解质进行评估,这些大型软包电池被设计为在30°C下在C/3的放电倍率下具有大约11-12安培小时的总容量。在4.2伏特至2.5伏特的电压窗口内施行这些研究。

[0190] 图10示出电解质E7、E9至E12及E17的功率随电池电压而变化的曲线图。利用恒定电流及恒定电压充电将软包电池充电至4.2伏特。对于每10%的充电状态(SOC),利用5C、30秒的放电脉冲来量测功率及电阻。在每个放电脉冲之后,电池以C/3的倍率放电至基于电池电压的下一个SOC水平。相较于包含LiTFSI及LiPF₆的电解质E10及E12,包含LiFSI及LiPF₆的电解质E7、E9及E11获得优异的性能。电解质E11亦表现出良好的功率输出行为。总而言之,E7及E9表现出较其他电解质配方更优异的功率性能。

[0191] 图11A至图11J中示出标准化容量(标准化成C/3容量)的曲线图,其示出在大型软包电池中电解质E7及E9至E12的长循环性能。对于分别利用E7、E9、E10、E11及E12制备的电池,在图11A至图11E中所示的数据是通过在1C充电及放电下使电池循环而获得的。对于分别利用E7、E9、E10、E11及E12制备的电池,在图11F至图11J中所示的数据是通过在3C充电及1C放电下使电池循环且每48个循环进行C/3电容检查而获得的。利用20分钟的3C充电步骤进行3C充电,随后进行10分钟的恒定电压充电,整个充电过程为30分钟。尽管发现所有所测试的电池皆具有合理的循环性能,但发现E7及E9具有特别好的循环性能。电解质E7在3C/1C条件下表现与E9大致相同。

[0192] 第12图是示出在30°C下两个大型软包电池的容量随循环而变化的曲线图。将电解质9用于电池1及电池2两者中,并且使这些电池经受1C充电/放电循环。这些电池在容量保持率超过90%的情况下轻易地进行超过600个循环。

[0193] 实施例6-钮扣电池循环

[0194] 在如上所述进行装配的钮扣电池中对电解质进行评估。将电解质E7用于电池3及

电池4,并将E17用于电池5及电池6。对这些电池进行1C充电/放电循环。随循环而变化的标准化容量百分比如图13A所示。随循环而变化的库仑效率((放电容量/充电容量)×100%)示出于图13B中。

[0195] 实施例7-大型软包电池

[0196] 在如上所述进行装配的大型软包电池中对电解质E7进行评估,该大型软包电池被设计为在30°C下在C/3的放电倍率下具有大约32安培小时的总容量。在4.2伏特至2.5伏特的电压窗口内进行这些研究。图14A是以1C充电/1C放电倍率进行循环的电池的标准化容量随循环个数而变化的曲线图。电极活性材料是用于正极活性材料的NMC811及用于负极活性材料的氧化硅复合材料(SOC)。对电阻进行监测以验证寿命结束时的低增长,使得50%充电状态下的电阻不超过第0个循环时电阻的2.5倍。图14B是在介于0个循环至900个循环范围内的不同循环中,电阻随SOC百分比而变化的曲线图。软包电池以1C充电/1C放电倍率进行循环,每100个循环进行一次1C混合脉冲功率表征(HPPC)脉冲(30秒)。

[0197] 图15A是在以C至6C的倍率充电期间,利用电解质E7制备的大型软包电池的电压随容量而变化的曲线图。电池以恒定倍率充电,直至达到4.2伏特的充电电压为止,然后电池以恒定电压充电,直至电流下降至阈值以下或电池达到最大时间为止。充电倍率方案在表9中进行了详述。以1C充电的电池的最终容量略高,且以2C至6C充电的电池的充电容量近似相同。

[0198] 表9

步骤	说明
[0199] A	针对以下各项中的每一项进行 1 个循环： 1C 充电（60 分钟）+C/3 放电 2C 充电（30 分钟）+C/3 放电 3C 充电（20 分钟）+C/3 放电 4C 充电（15 分钟）+C/3 放电 5C 充电（12 分钟）+C/3 放电 6C 充电（10 分钟）+C/3 放电

[0200] 图15B是在以C/10至12C的不同倍率放电期间,针对图15A所述的软包电池的电压随容量而变化的曲线图。电池以C/3充电,且以C/10至12C的倍率放电。即使在12C下亦表现出超过18安培小时的放电容量,此是极高的倍率能力。

[0201] 上述实施方案旨在为例示性的而非限制性的。额外实施方案亦处于申请专利范围内。此外,尽管已经参考特定实施方案阐述本发明,但本领域技术人员将认识到,在不背离本发明的精神及范畴的情况下,可在形式及细节上进行改变。对上述文献的任何以引用方式进行的包含皆为有限制的,使得不会包含与本文中的明确公开内容相反的目标物。就本文中利用组件、要素、成分或其他划分阐述具体结构、组合物及/或制程而言,应理解,本文中的公开内容涵盖了具体实施方案、包含具体组件、要素、成分、其他划分或其组合的实施方案、以及基本上由此类具体组件、成分或其他划分或其组合组成的实施方案,除非另外特

别指出,否则这些实施方案如在论述中所建议可包含不改变目标物的基本性质的额外特征。

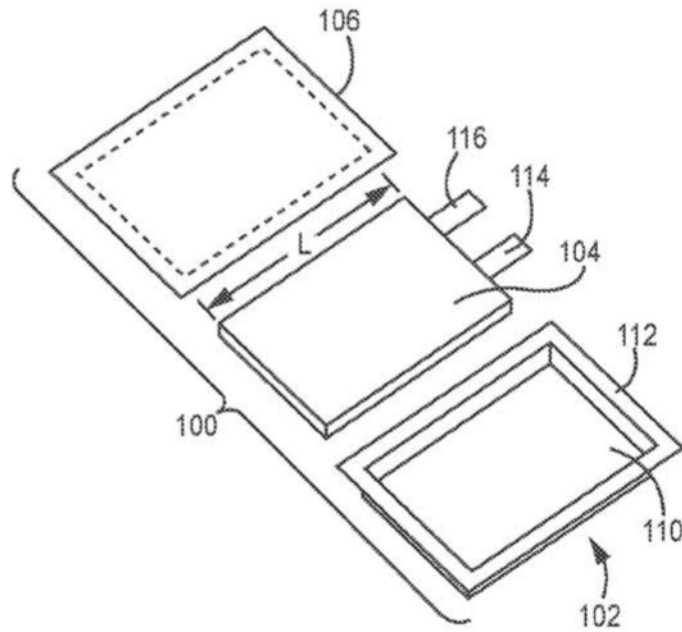


图1A

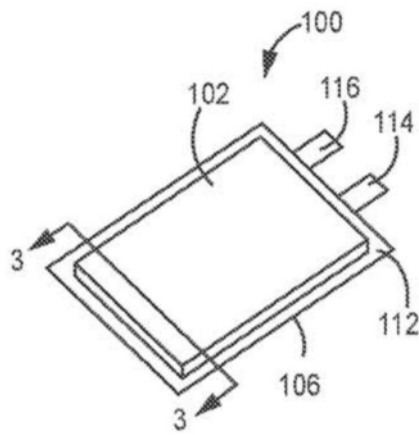


图1B

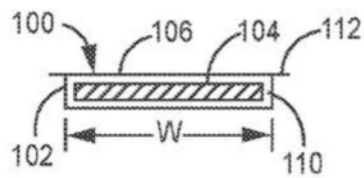


图1C

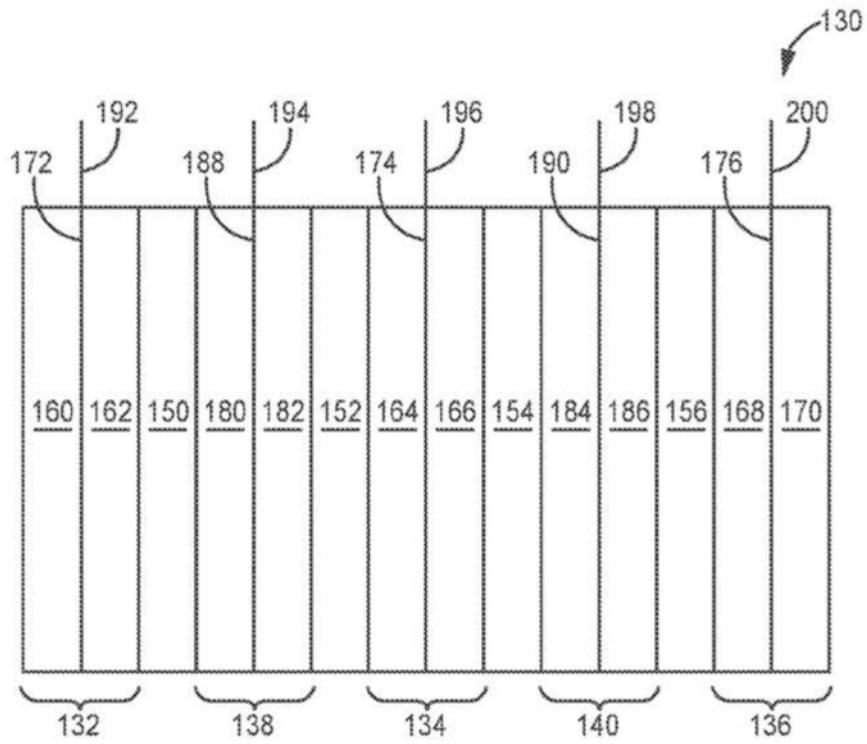


图1D

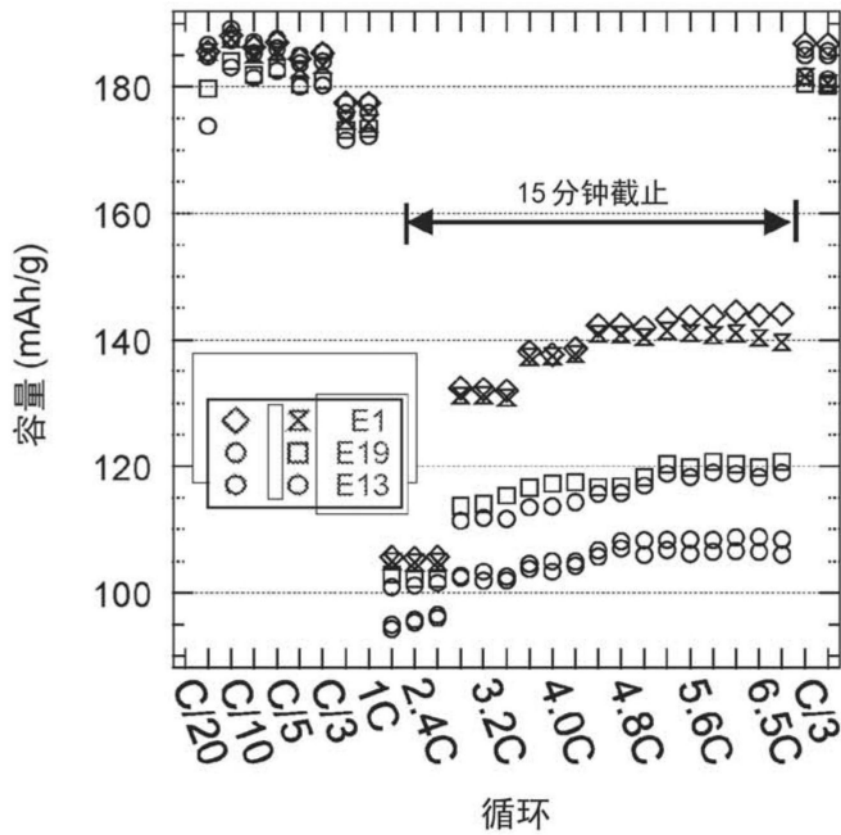


图2

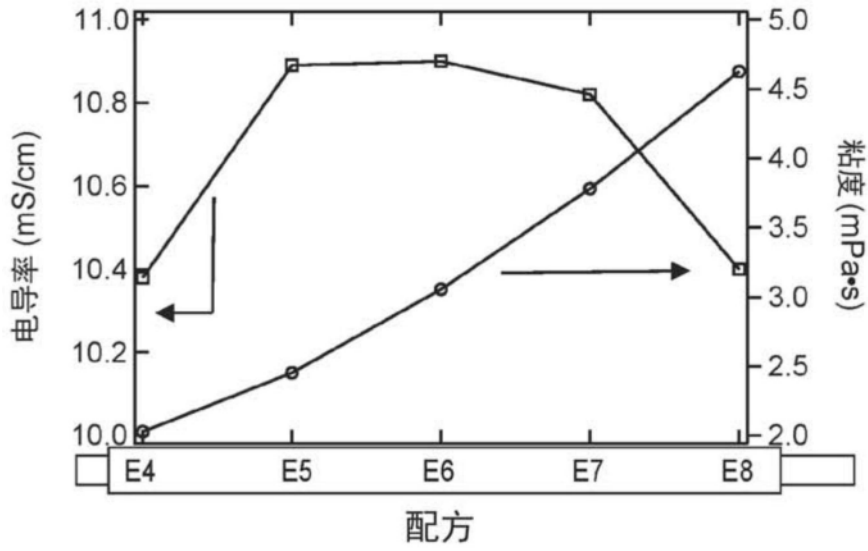


图3

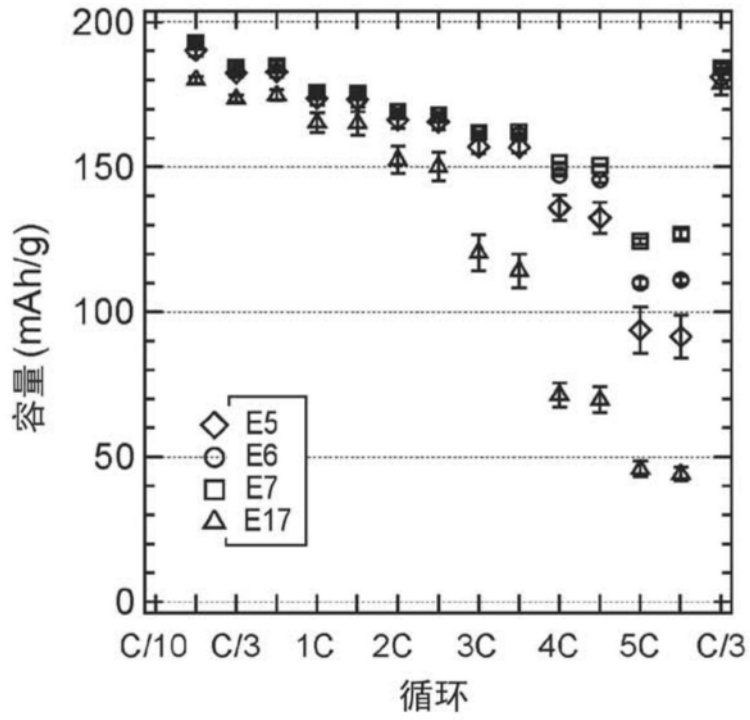


图4

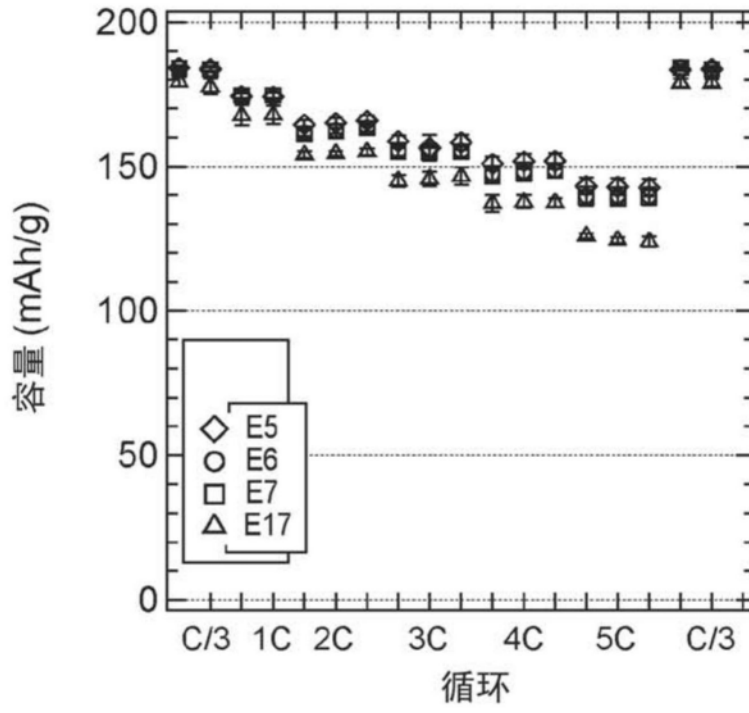


图5

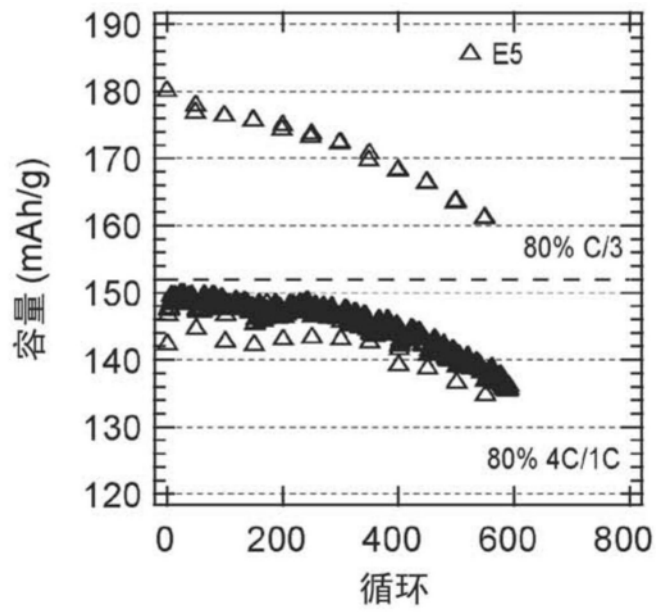


图6A

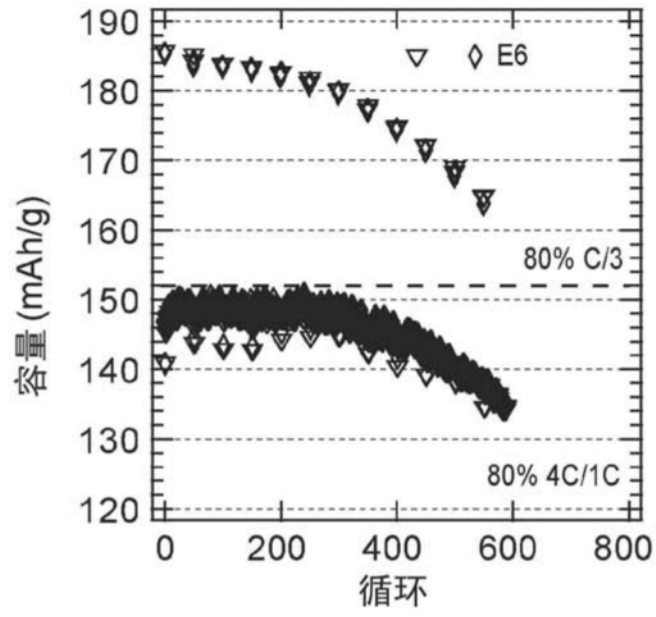


图6B

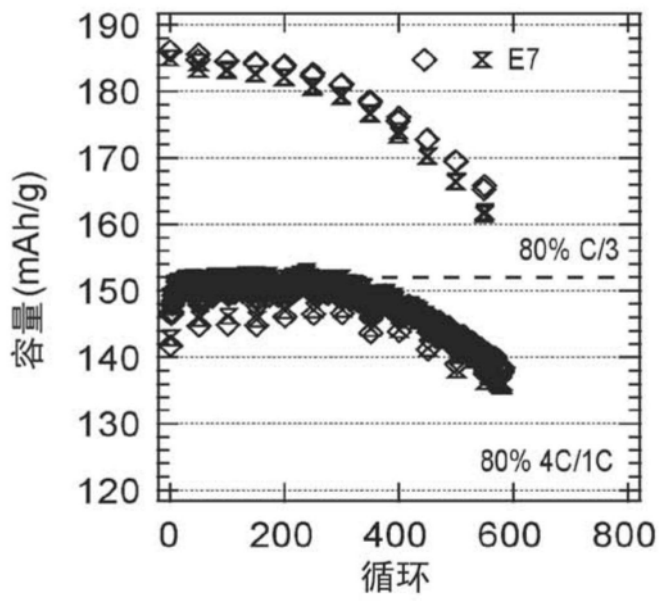


图6C

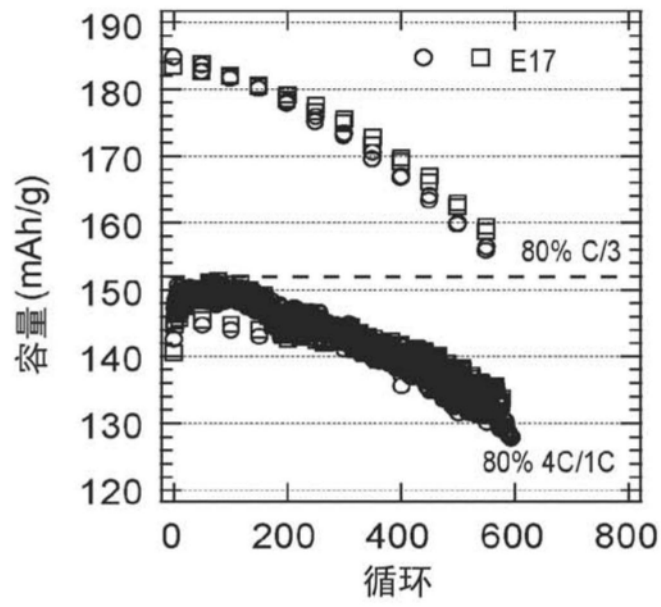


图6D

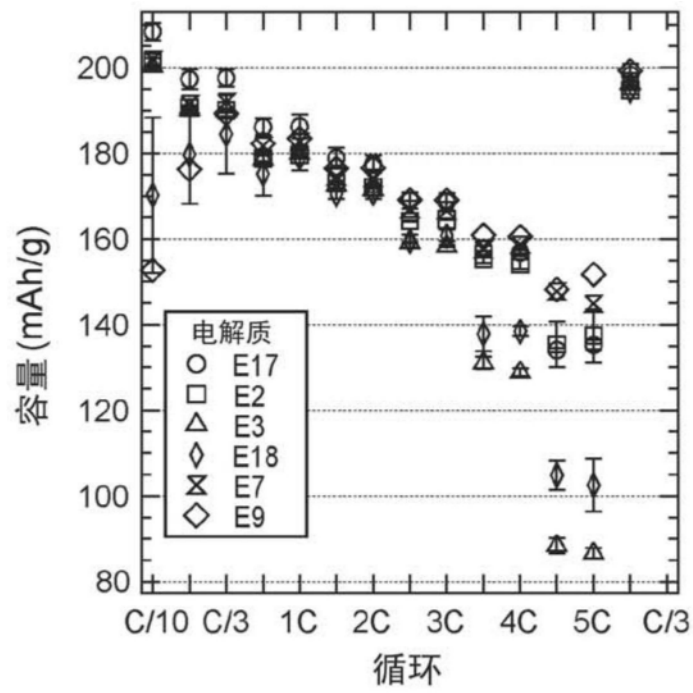


图7

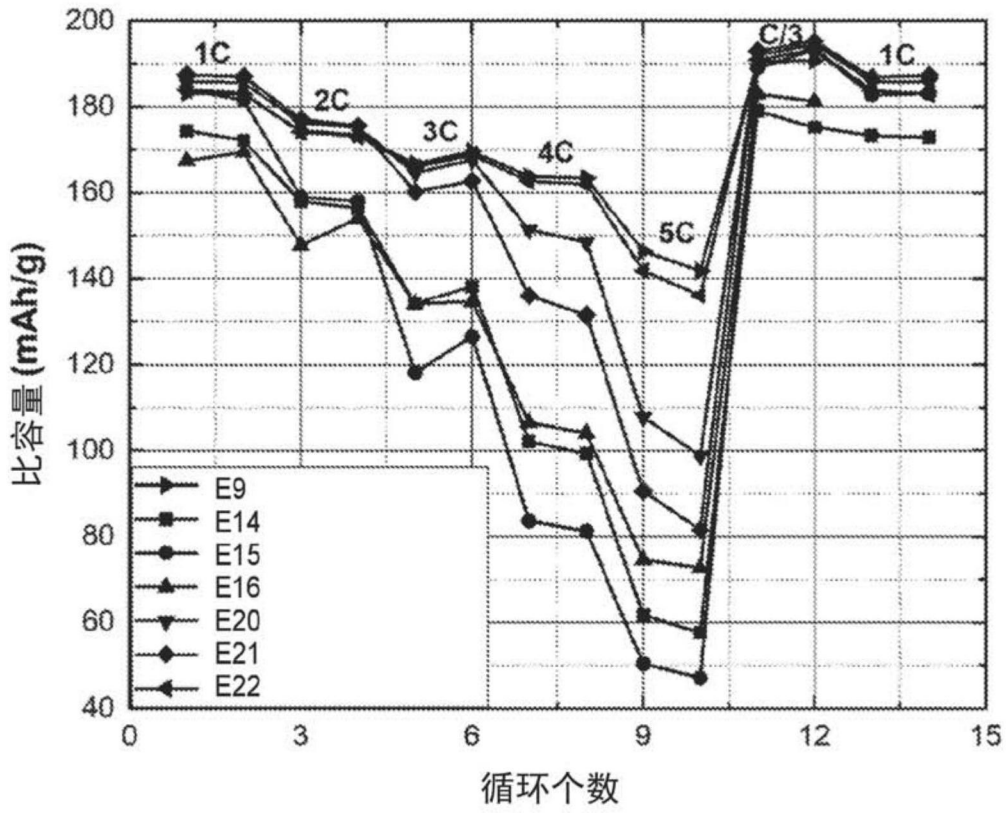


图8

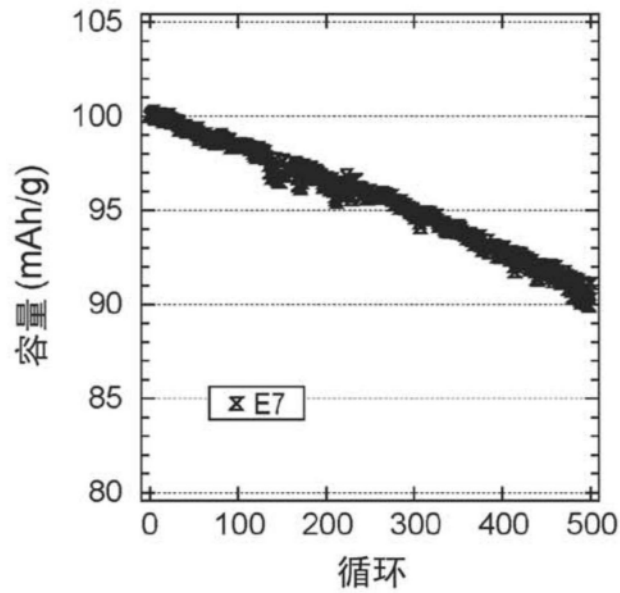


图9A

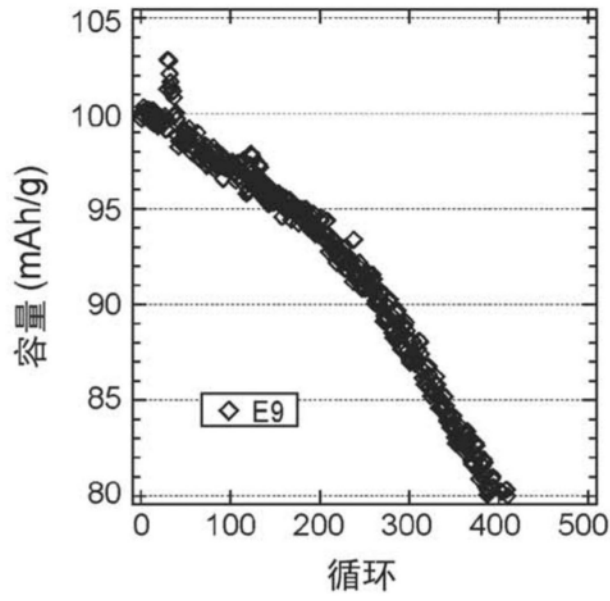


图9B

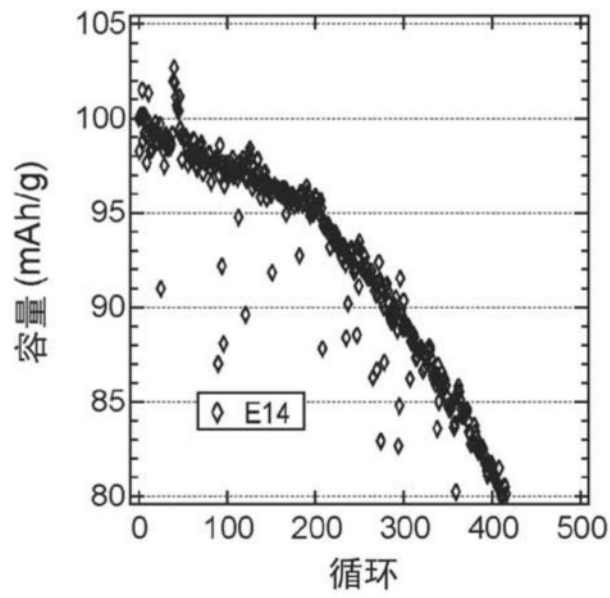


图9C

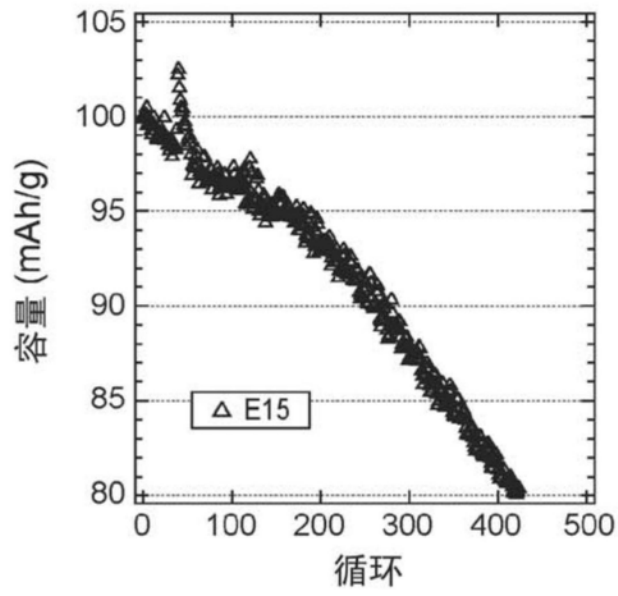


图9D

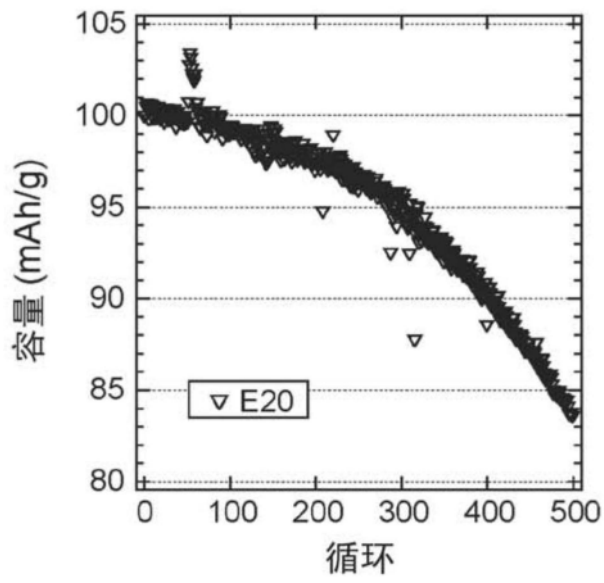


图9E

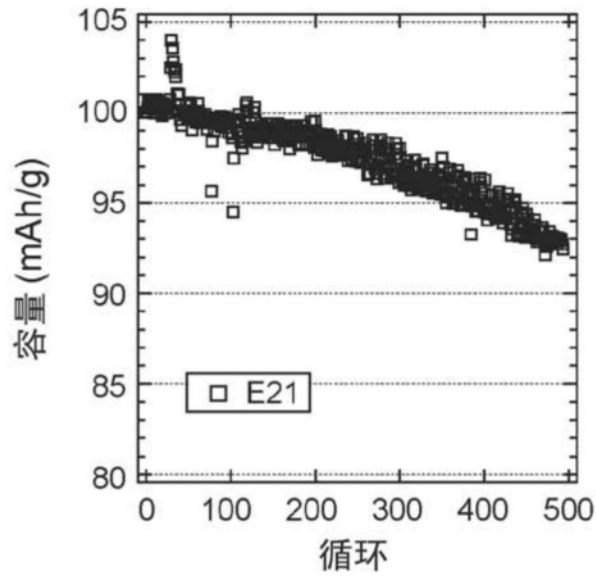


图9F

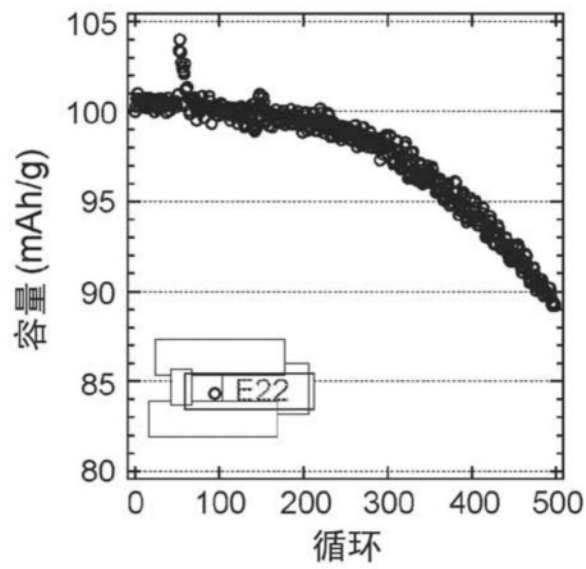


图9G

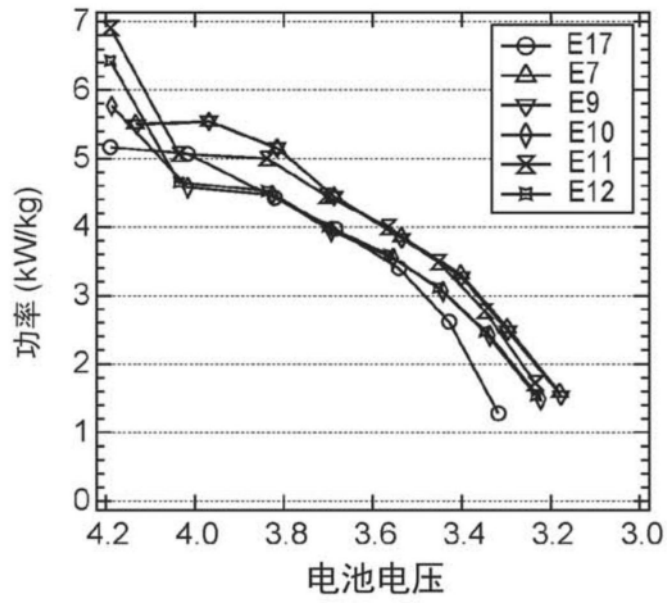


图10

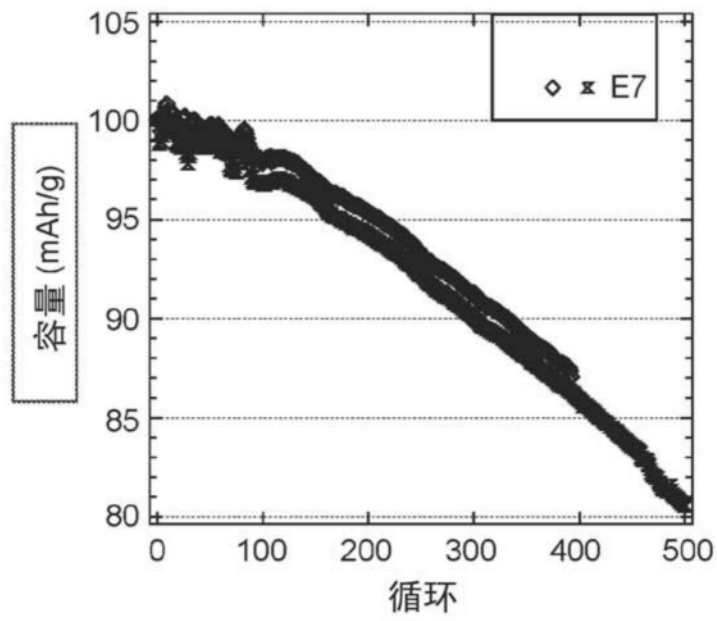


图11A

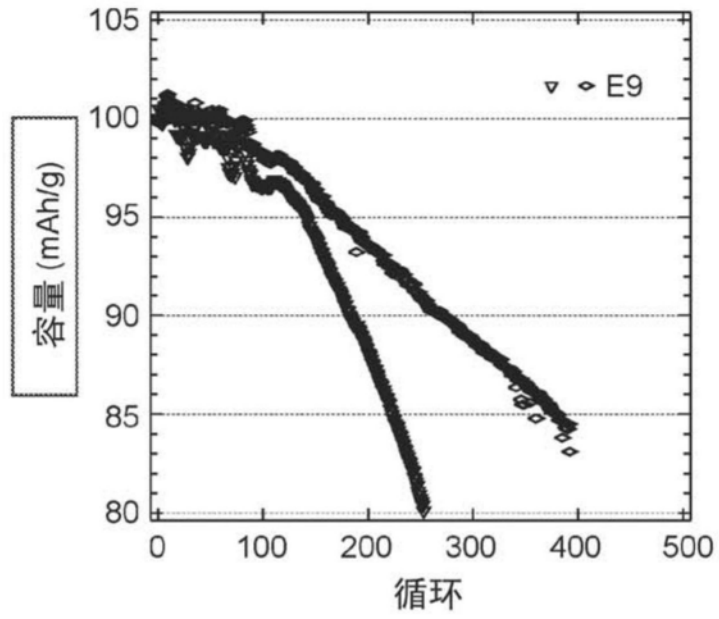


图11B

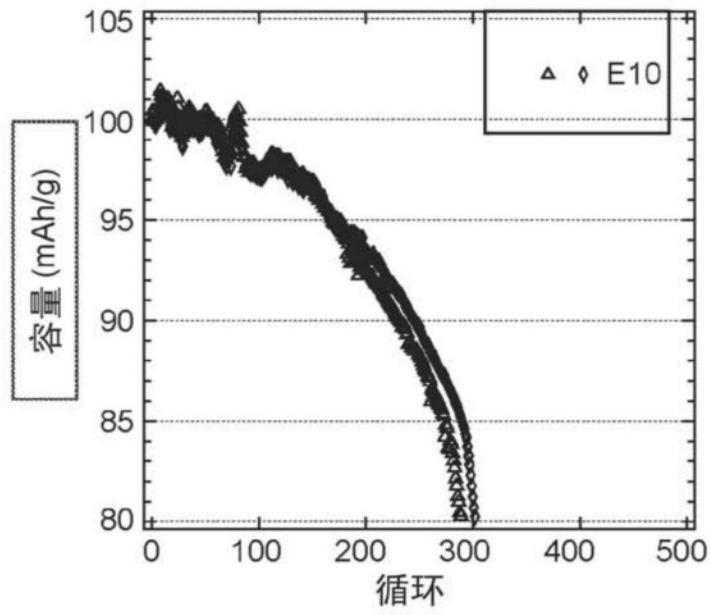


图11C

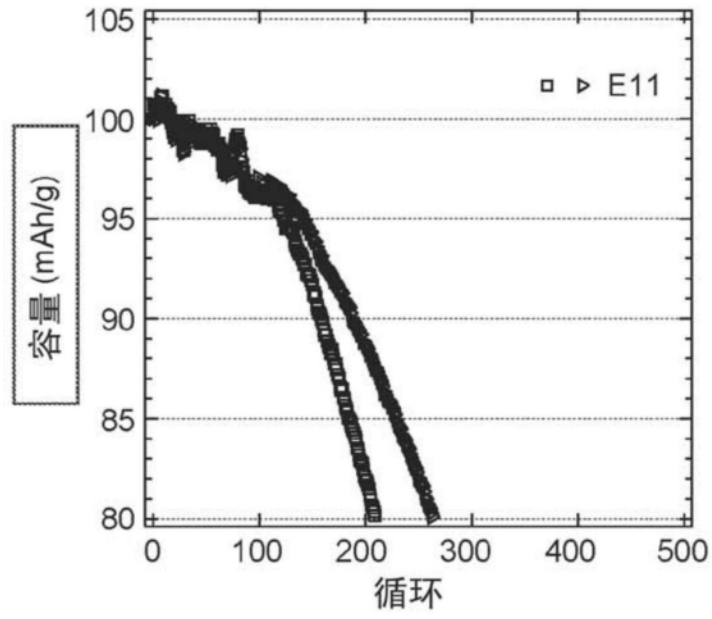


图11D

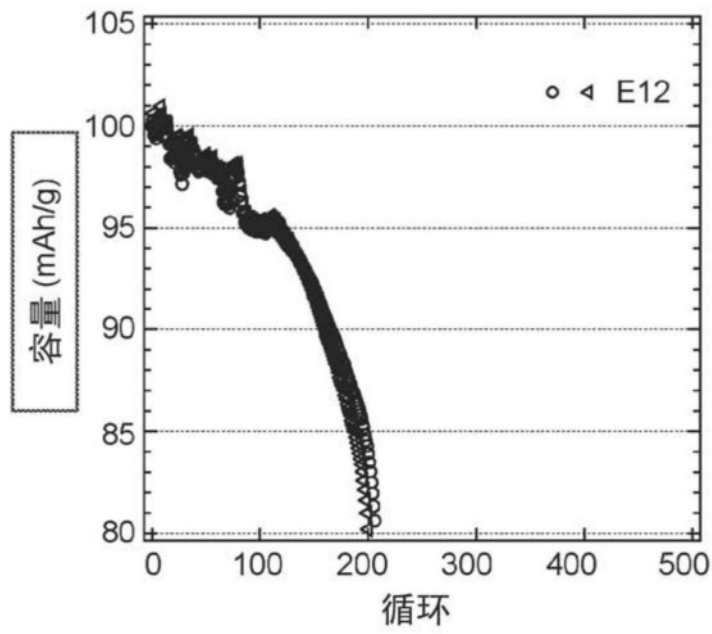


图11E

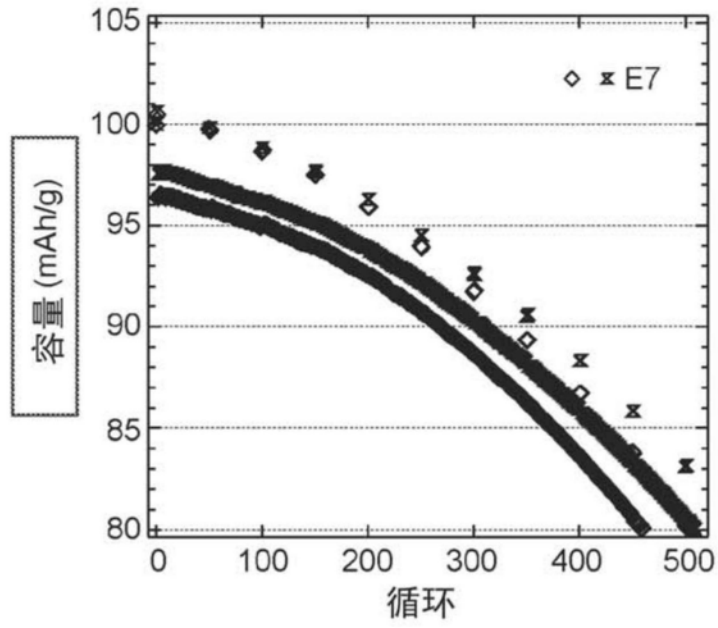


图11F

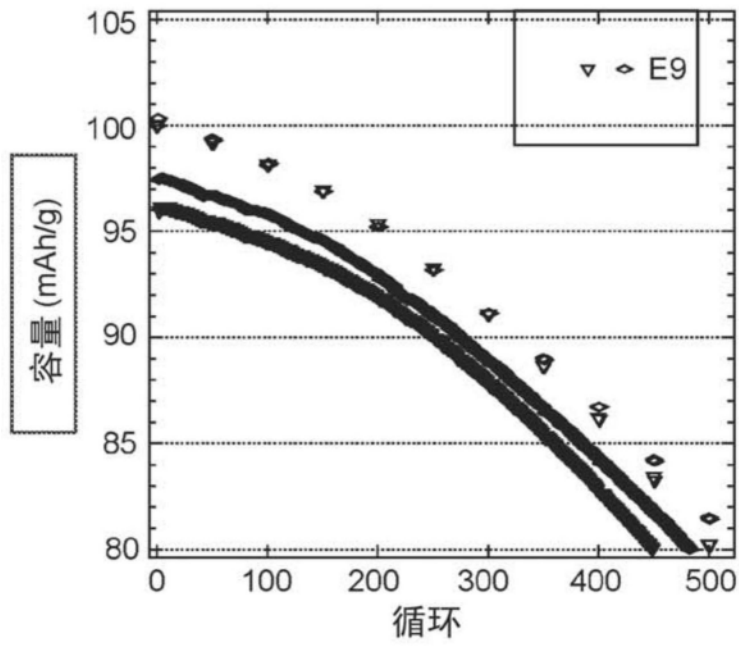


图11G

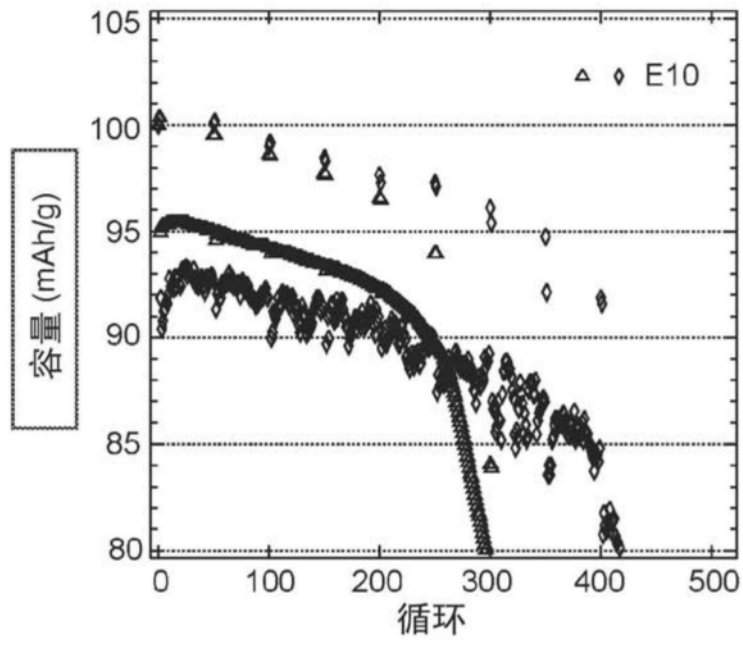


图11H

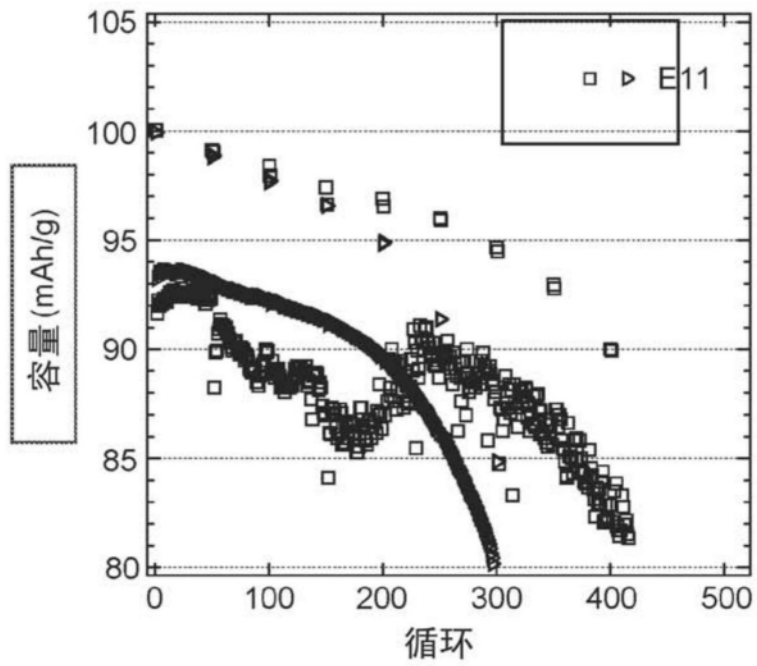


图11I

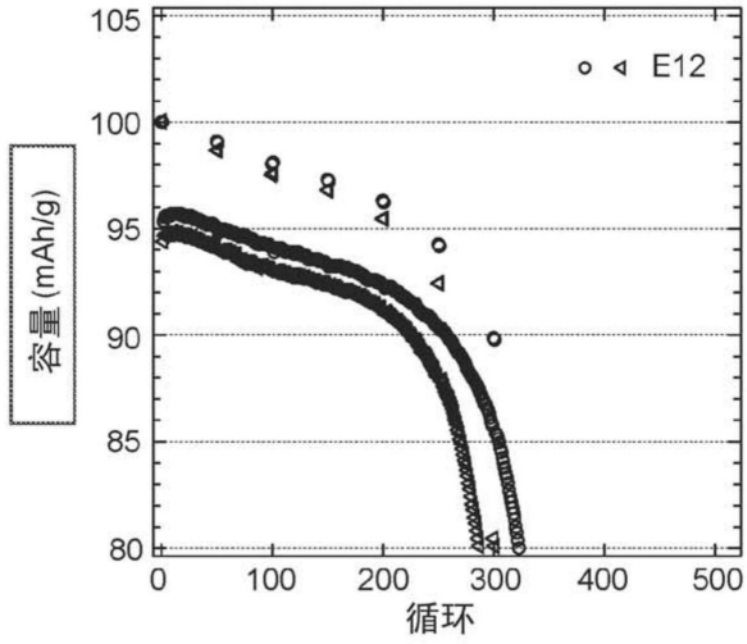


图11J

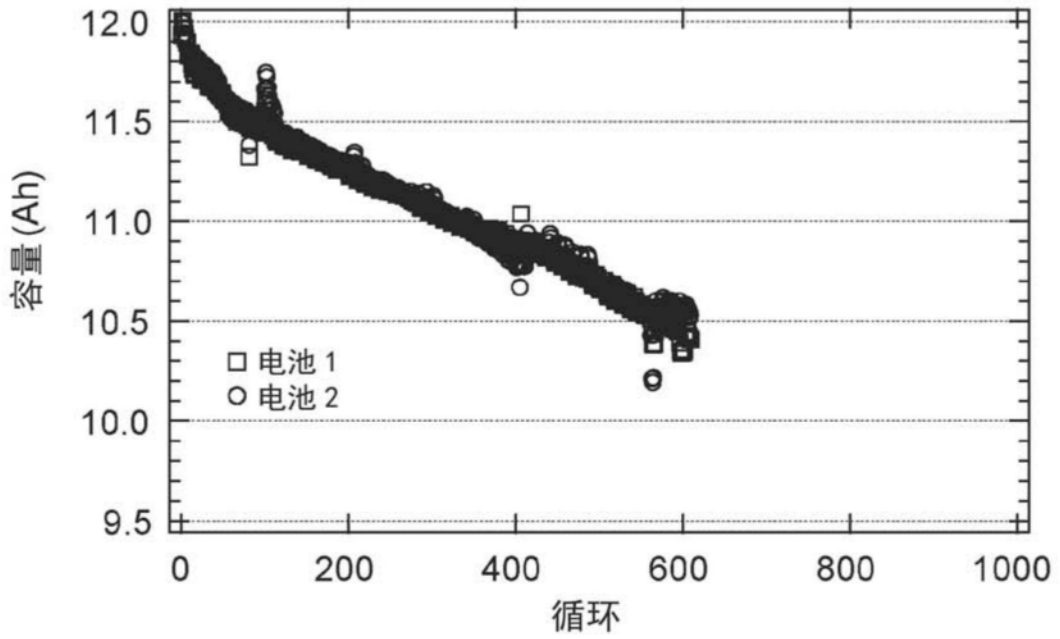


图12A

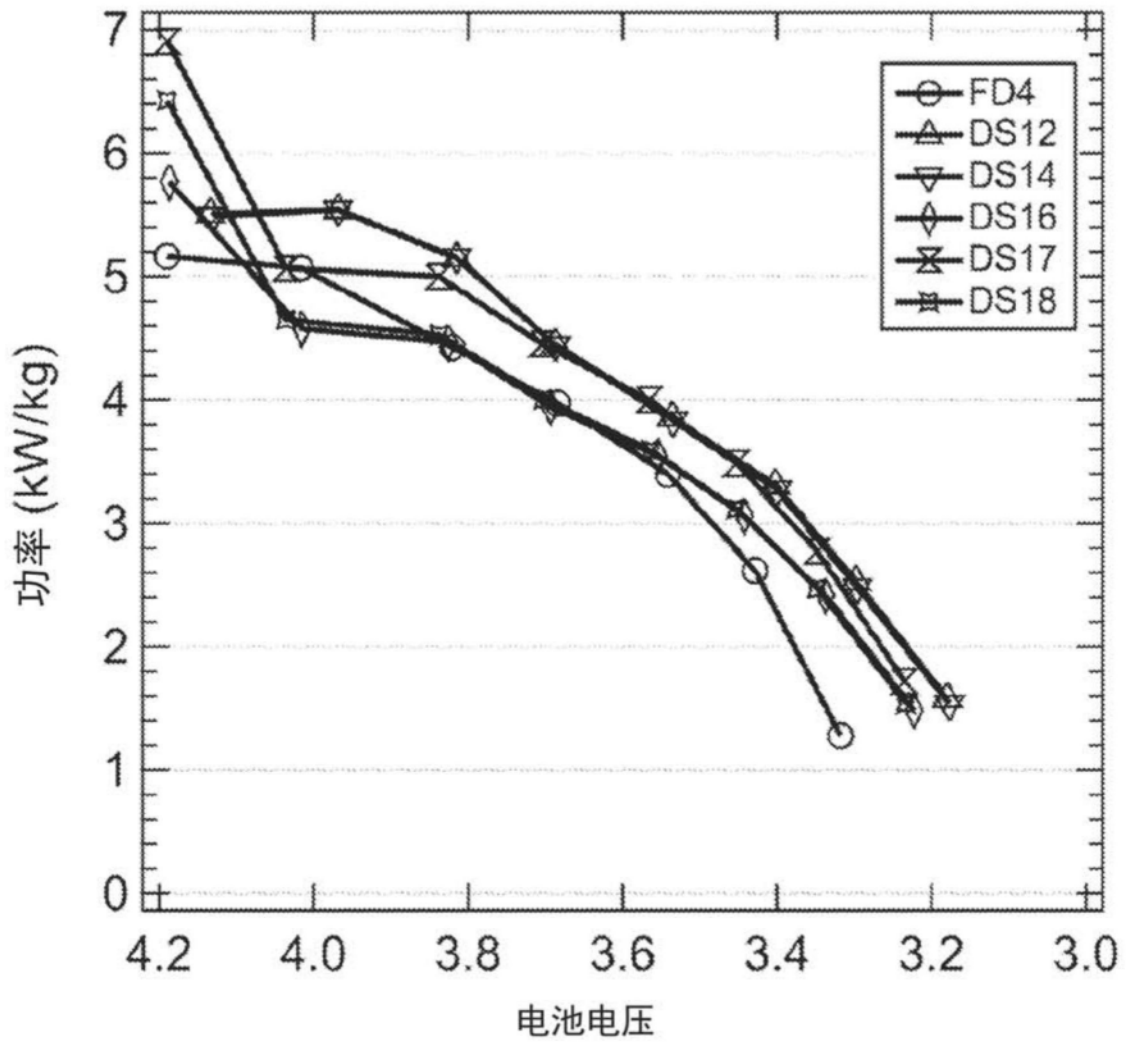


图12B

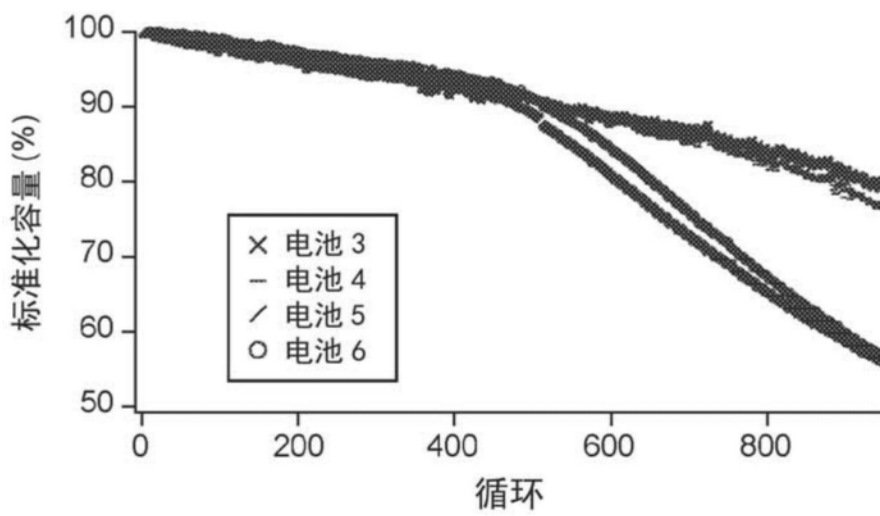


图13A

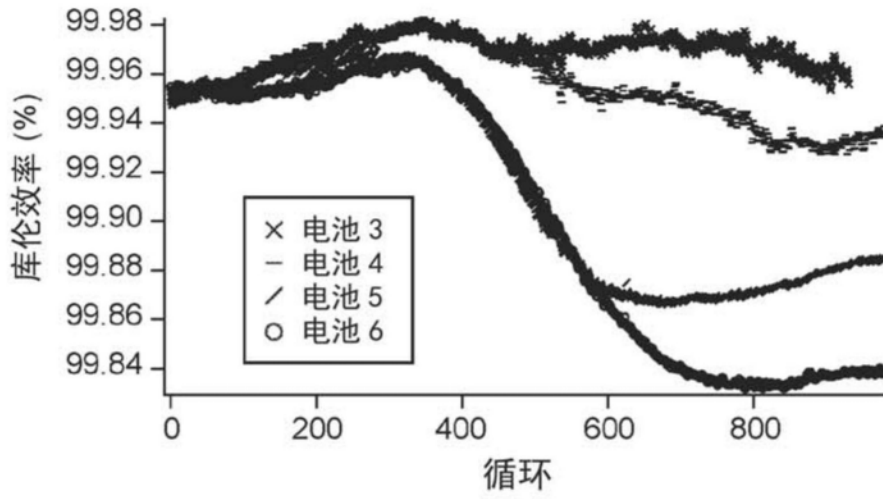


图13B

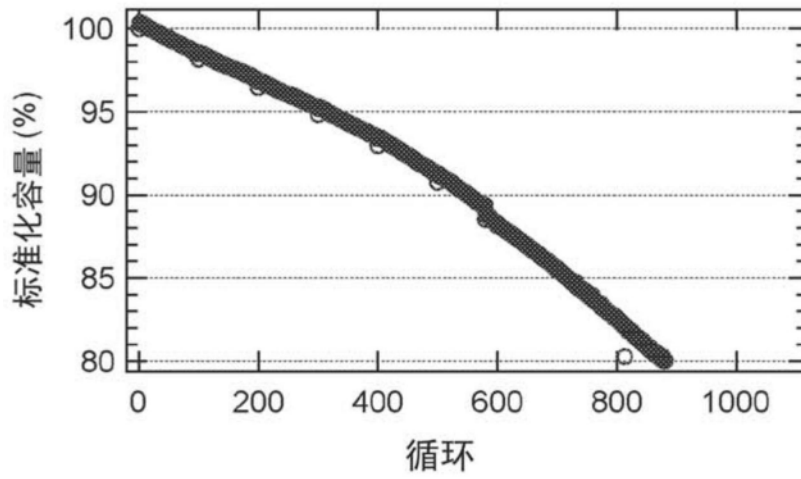


图14A

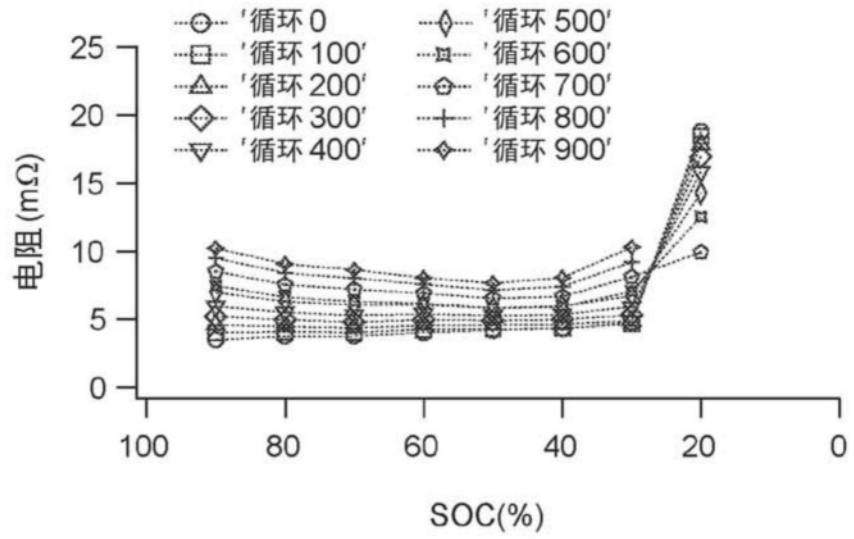


图14B

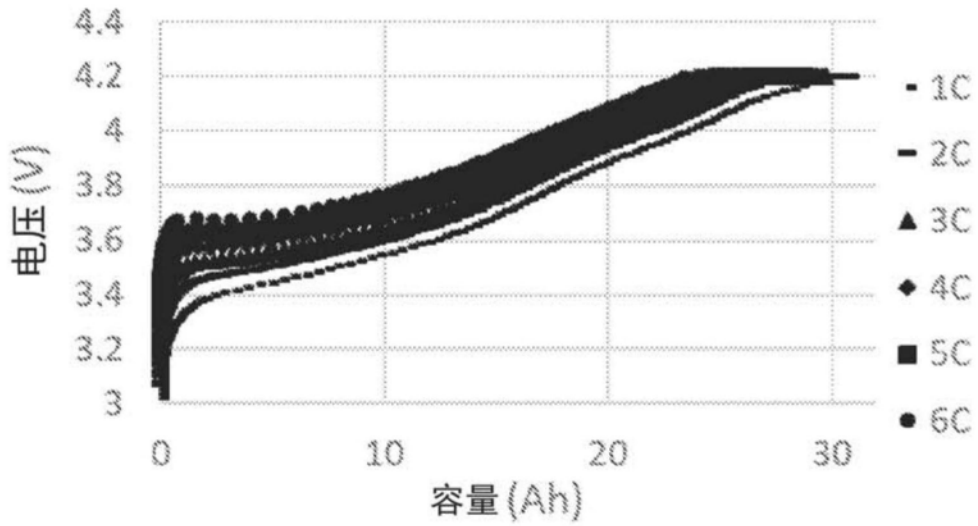


图15A

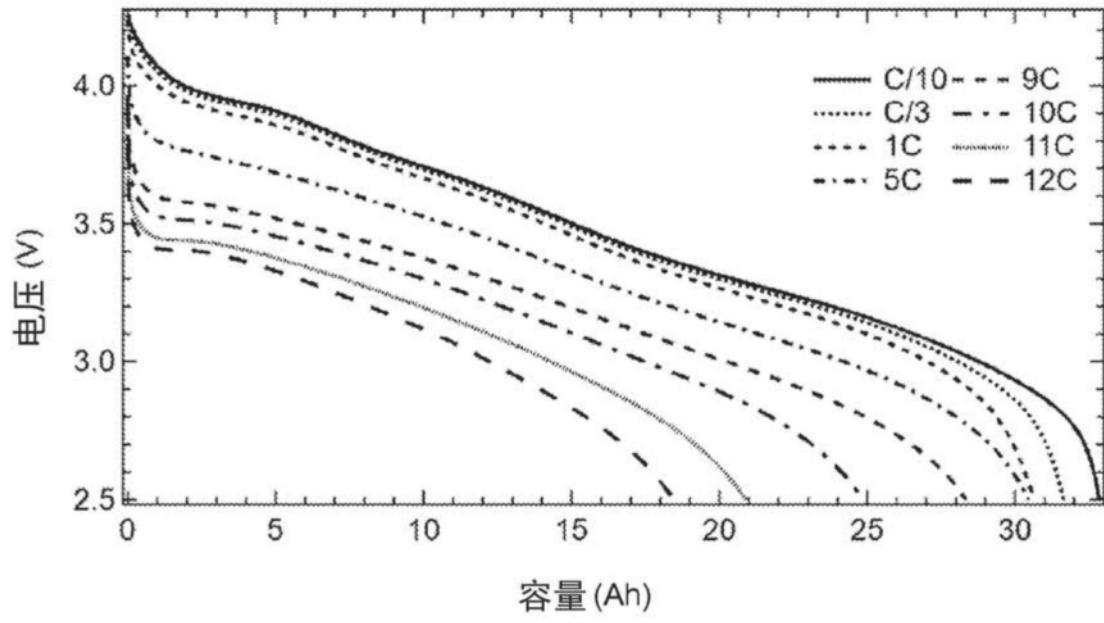


图15B