



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104969401 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201380066182. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 27

H01M 10/0525(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/525(2006. 01)

61/738, 275 2012. 12. 17 US

H01M 4/505(2006. 01)

13/797, 281 2013. 03. 12 US

H01M 10/056(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/072174 2013. 11. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/099314 EN 2014. 06. 26

(71) 申请人 赛昂能源有限公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 廖朝晖 C·斯科迪利斯-凯利

Y·米克海利克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 陈哲锋

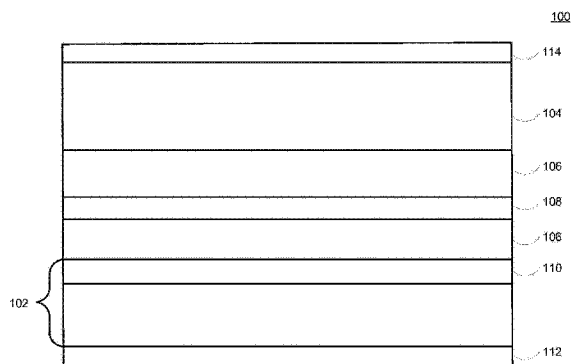
权利要求书2页 说明书19页 附图9页

(54) 发明名称

锂离子电化学电池组、其组件及其制备和使用方法

(57) 摘要

公开了一种包含至少一种含氮化合物的电化学电池。所述至少一种含氮化合物可形成如下结构的部分或包含在如下结构中：所述电化学电池的阳极结构、阴极结构、电解质和 / 或隔板。还公开了包含所述电化学电池的电池组。



1. 一种锂离子电化学电池,其包含:
金属氧化物阴极;
包含锂的阳极;
位于所述阳极和阴极之间的隔板;
包含一种或多种非水性溶剂和一种或多种锂盐的非水性电解质;和
含氮材料。
2. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述阴极包含选自下组的材料:
 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$, 其中 x 是约 0.05 ~ 0.8、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}$ 、 LiMn_2O_4 , 及其组合。
3. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮化合物选自下组:无机硝酸盐、有机硝酸盐或酯、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐或酯、硝基化合物、其它 N-O 化合物,和胺化合物。
4. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料在所述电解质中可溶。
5. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料在所述电解质中基本不溶。
6. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料包含聚电解质。
7. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述阴极包含所述含氮材料。
8. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述阳极包含所述含氮材料。
9. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述隔板包含所述含氮材料。
10. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料在所述阳极上形成离子传导性表面层。
11. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述阳极包含选自下组的一种或多种材料:锂金属、锂箔、沉积至基片上的锂,和锂合金。
12. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料包含选自下组的官能团:N-O 和胺,所述官能团连接至包含约 8 ~ 约 25 个碳原子的碳链。
13. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料初始形成所述阳极、所述阴极和所述隔板中的一种或多种的部分。
14. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述含氮材料包含连接至选自下组的不溶性材料的氮基团:阳离子、单体、寡聚物,和聚合物。
15. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述电解质还包含 N-O 添加剂。
16. 如权利要求 15 所述的电化学电池,其特征在于,所述电解质包含约 30% ~ 约 90% 的一种或多种非水性溶剂、约 0.1% ~ 约 10% 的 N-O 添加剂、至多 4% 的含氮材料和至多约 20% 的 LiTFSI。
17. 如权利要求 15 所述的电化学电池,其特征在于,所述电解质包含约 50% ~ 约 85% 的一种或多种非水性溶剂、约 0.5% ~ 约 7.5% 的 N-O 添加剂、至多 4% 的含氮材料和约 4% ~ 约 20% 的 LiTFSI。
18. 一种电化学电池,其包含:
含有电活性金属氧化物的阴极;
包含锂的阳极;
含氮化合物;和

非水性电解质,其包含一种或多种非水性溶剂、所述含氮化合物的至少部分 ;和一种或多种锂盐。

19. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述电池的寿命大于 90 次循环。

20. 如权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述放电容量比率在 60 次循环之后大于 0.8。

21. 一种电池组,其包含 :

外壳 ;

正极导线 ;

负极导线 ;和

如权利要求 1 中定义的一个或多个电化学电池。

锂离子电化学电池组、其组件及其制备和使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请请求 2013 年 3 月 12 日提交的美国专利申请序列号 13/797, 281 的优先权, 后者要求 2012 年 12 月 17 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 61/738, 275 的优先权, 所述文献的公开内容通过引用以不与本公开内容相冲突的程度纳入本文。

发明领域

[0003] 本发明一般涉及锂离子电化学电池 (electrochemical cell) 和锂离子电化学电池组件。更具体地, 本发明涉及包含含氮化合物的锂离子电化学电池、其组件、包含电化学电池的电池组 (battery), 和形成及使用所述电池组、电化学电池和组件的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 由于锂离子电池组相比典型的可再充电电池组具有相对高的能量密度, 以及停用时的缓慢充电损失 (loss of charge), 其已在消费性电子产品的应用和其它应用 (包括国防、航空航天和车辆 (例如电动汽车和混合动力汽车)) 中变得越来越普及。尽管对于多种应用而言, 锂离子电池组的功效相对较好, 但随着该电池组被放电和充电, 尤其是采用锂作为阳极材料时, 该电池组会显示寿命缩短和循环效率降低。

[0006] 锂离子电池组一般包括一个或多个电化学电池, 其中各电化学电池包含阳极、阴极、电解质和阳极与阴极之间的隔板 (separator)。在电池组放电过程中, 锂离子携带电流, 从阳极至阴极, 并且通过电解质和电化学电池的隔板。为对所述电池组进行充电, 对该电池组施加足够偏压 (bias) 的外部电流源, 以造成锂离子以相反方向流动——从阴极至阳极, 并重新沉积在阳极上。

[0007] 锂离子电化学电池可采用多种材料, 如碳, 作为阳极。然而, 例如阳极, 相较于例如锂碳夹层阳极 (其中非电活性材料的存在增加了阳极的重量和体积, 从而降低了电池的能量密度) 而言, 锂金属因其重量极轻且能量密度高, 其在应用作为电化学电池的阳极方面可能特别具有吸引力。这些特征对于便携式电子装置 (例如移动电话和便携式计算机, 以及电动车辆、军用和航空航天应用) 的电池组而言是高度需求的, 在这些用途中重量轻是重要的。

[0008] 但不幸的是, 当锂金属用作锂离子电池组中的阳极时, 在对电池进行重复的充电和放电之后, 会在阳极表面出现逐步形成的细 (finely) 分散的具有大表面积的锂。具有大表面积的锂极具反应性, 并且能够与电解质组分反应, 或与成块阳极材料电隔离 (electrically isolated), 这进而可负面影响锂离子电化学电池的循环效率和寿命。

[0009] 因此, 需要改进的具有锂阳极的锂离子电池, 所述电池的组件, 包含所述电池的电池组, 以及形成和使用所述电池的方法。

发明内容

[0010] 本发明一般涉及锂离子电化学电池和电池组, 而更具体地, 涉及包含锂阳极、阴极、电解质和一种或多种含氮化合物的锂离子电化学电池, 所述一种或多种含氮化合物可

以是可溶性的,相对固定的或者基本上固定的,或者基本上不溶的,本发明还涉及所述电池的组件以及包含所述电池的电池组。令人吃惊并预料不到地发现,向锂离子电化学电池添加含氮化合物能够改善放电和充电后的阳极形貌,并提高锂离子电化学电池和电池组的循环效率和寿命。

[0011] 根据本发明的不同实施方式,锂离子电化学电池包含含锂阳极、阴极(例如,包含金属氧化物)、隔板、电解质、以及一种或多种含氮化合物——例如可溶的、基本固定的和/或基本不溶的含氮化合物,其可在初始的时候形成所述阳极、所述阴极、所述隔板和/或所述电解质中一种或多种的部分。在所述电化学电池的使用或循环过程中,含氮化合物可在锂阳极上形成均一的离子传导传导性表层。认为所述离子传导性表层的形成,通过抑制阳极上形成树枝状结晶和生长具有大表面积的锂,来促进锂在电池充电过程中在阳极上均一沉积。

[0012] 根据所述实施方式的不同方面,所述含氮化合物选自下组:无机硝酸盐、有机硝酸盐/酯、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐/酯、硝基化合物,和其它 N-O 以及胺化合物,如用胺、硝酸盐/酯、亚硝酸盐/酯或硝基官能团官能化的聚合物。根据所述实施方式的其它方面,所述含氮化合物主要被限制或受限於电池的具体区域(例如,阳极/电解质界面)。

[0013] 限制含氮化合物(s)的活动性可能是有利的,因为可以相对较小量的含氮化合物获得所需结果(例如,提高的循环效率和延长的循环寿命),同时减少其他原本可能会生成的任何气体。

[0014] 根据本发明的不同实施方式的示例性方面的电化学电池包含电解质、含有锂且任选含有一种或多种粘合剂、一个或多个涂层和/或层的阳极(其中所述阳极包含一种或多种本文所述的含氮化合物)、包含金属氧化物的阴极,和隔板。所述阳极可包含含有含氮化合物的粘合剂和/或含有含氮化合物的聚合物层。

[0015] 而根据本发明的其它实施方式,电化学电池包含含有上述一种或多种含氮化合物的电解质(例如,液体、固体或凝胶)、含锂阳极、包含金属氧化物的阴极,和隔板。

[0016] 根据本发明的其它实施方式,用于电化学电池的阴极包含锂化金属氧化物和本文所述的含氮化合物。所述阴极可包含含有一种或多种含氮化合物的粘合剂,或者所述阴极可包含含有一种或多种含氮化合物的一个或多个聚合物层。

[0017] 并且,根据其它实施方式,电池组包含一个或多个锂离子电化学电池,其中一个或多个电池包含锂阳极、金属氧化物阴极、电解质,和隔板,并且其中所述阳极、所述阴极、所述电解质和所述隔板中的一种或多种包含含氮化合物。

[0018] 附图简要描述

[0019] 结合附图进一步描述本发明的示例性实施方式,附图中:

[0020] 图 1 说明根据本发明的示例性实施方式的包含含氮化合物的电化学电池;

[0021] 图 2 说明根据本发明的不同示例性实施方式的阳极;

[0022] 图 3 说明根据本发明的不同其它示例性实施方式的阳极;

[0023] 图 4 说明放电容量与电化学电池的循环寿命的关系;图 5 说明再充电比率与电化学电池的循环寿命的关系;

[0024] 图 6 说明锂阳极的 SEM 图像;

[0025] 图 7 说明根据本发明的示例性实施方式的放电容量与电池的循环的关系;

[0026] 图 8 说明根据本发明的示例性实施方式的再充电比率与电池的循环的关系；和

[0027] 图 9 说明根据本发明的示例性实施方式的放电容量与电池的循环的关系。

[0028] 应理解，这些图不必按比例绘制。例如，附图中某些要素的尺寸可以相对其它要素放大，有助于更好地理解本发明的这些说明性实施方式。

[0029] 本发明优选实施方式详述

[0030] 下面提供的本发明内容的示例性实施方式的描述只是示例性的，且只用于举例说明；下面的描述无意于限制本文公开的发明的范围。

[0031] 本发明不同的示例性实施方式提供改进的锂离子电化学电池及其组件，所述改进的锂离子电化学电池及其组件适用于多项应用，包括但不限于：汽车、医疗装置、便携式电子设备、航空、军事与航天。根据示例性实施方式的示例性的锂离子电化学电池包含一种或多种含氮化合物，以相对于典型的锂-阳极、锂离子电池提高循环效率和延长循环寿命。认为循环效率的提高和循环寿命的延长归因于电化学电池放电和充电之后改善的锂阳极形貌，所述形貌原本会较差。

[0032] 图 1 说明根据本发明不同示例性实施方式电化学电池 100，其包含含氮化合物。电池 100 包含阴极 102（任选地包含阴极涂层或层 110）、阳极 104、电解质 106、隔板 108，且任选地包含集电器 112、114。

[0033] 阴极 102 包含活性材料。用于本文所述的阴极 102 和电化学电池的合适的阴极活性材料包括金属氧化物，如 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 x 是约 0.05 ~ 0.8（例如 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ ）、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}$ （例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ）、 LiMn_2O_4 ，及其组合。如下文更详细地描述，阴极 102 或层 110 可另外包含一种或多种含氮材料。

[0034] 根据本发明的不同示例性实施方式，“含氮材料”包括含有 N-O（例如，硝基）和/或胺官能团的化合物。根据这些实施方式的不同示例性方面，所述一种或多种含氮化合物包含一种或多种无机硝酸盐、有机硝酸盐/酯、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐/酯、硝基化合物、胺和其它化合物，所述其它化合物包括选自下组的单体、寡聚物和/或聚合物：聚乙烯亚胺、聚磷腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚苯胺、聚电解质（例如，具有硝基脂族部分作为官能团），和胺基团，如聚丙烯酰胺、聚烯丙基酰胺和聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚酰胺等。

[0035] 可用的无机硝酸盐的示例包括但不限于：硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸铯、硝酸钡和硝酸铵。可用的有机硝酸盐/酯的示例包括但不限于：硝酸吡啶、硝酸胍和二烷基硝酸咪唑鎓。就特定示例而言，作为含氮化合物采用的硝酸盐/酯选自下组：硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸铯、硝酸钡、硝酸铵、硝酸吡啶，和二烷基硝酸咪唑鎓，如硝酸锂，硝酸吡啶。

[0036] 可用的无机亚硝酸盐的示例包括但不限于：亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸钙、亚硝酸铯、亚硝酸钡和亚硝酸铵。可用的有机亚硝酸盐/酯的示例包括但不限于：亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯，和亚硝酸辛酯。就特定示例而言，作为含氮化合物采用的亚硝酸盐/酯选自下组：亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸钙、亚硝酸铯、亚硝酸钡、亚硝酸铵和亚硝酸乙酯，如亚硝酸锂。

[0037] 可用的硝基化合物的示例包括但不限于：

[0038] 硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯、硝基吡啶、二硝基吡啶。

[0039] 可用的其它有机 N-O 化合物包括但不限于吡啶氮氧化物、烷基吡啶氮氧化物和四甲基哌啶氮氧化物 (TEMPO)。

[0040] 根据不同示例性实施方式所用的聚合物和聚电解质可通过如下方式合成：例如，采用硝酸和具有芳族基团的单体、寡聚物和 / 或聚合物进行直接硝化反应，从而，例如，将硝基官能团结合如入所述单体、寡聚物和 / 或聚合物。适合于所述示例性聚电解质的示例性的单体、寡聚物和 / 或聚合物包括聚苯乙烯、聚亚芳基，如聚砜、聚醚酮 (polyether ketone)、聚亚苯等。

[0041] 所述含氮物质可以是可溶性化合物，例如无机硝酸盐、有机硝酸盐 / 酯、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐 / 酯、硝基化合物、胺和上述的其它化合物。或者，所述含氮物质可以是基本不溶于所述电解质的化合物。本文中所用的“基本不溶”指的是该化合物在所述电解质中具有低于 1% 或低于 0.5% 的溶解度；除非另有说明，本文所述的所有百分比均为重量或质量百分比。

[0042] 基本不溶的化合物可通过例如将不溶性阳离子、单体、寡聚物或聚合物如聚苯乙烯或纤维素连接至含氮化合物以形成聚硝基苯乙烯或硝基纤维素来形成。一种所述基本不溶性化合物是硝酸辛酯。作为附加或替代，可向所述电解质添加化合物，如 K、Mg、Ca、Sr、Al 的盐、芳香烃，或醚如丁基醚，以降低含氮化合物（如无机硝酸盐、有机硝酸盐 / 酯、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐 / 酯、有机硝基化合物等）的溶解度，从而在其它情况下可溶或可移动的含氮物质变得在所述电解质中基本不溶和 / 或基本固定。

[0043] 降低含氮物质的移动性和 / 或溶解度以形成基本不溶性含氮化合物的另一种方法包括：使 N-O（例如，硝基）和 / 或胺官能团连接至具有例如约 8 ~ 约 25 个碳原子的长碳链，以形成胶束型结构，其中活性基团（例如，硝酸盐 / 酯）朝向电解质溶液。

[0044] 再参照图 1，除金属氧化物以外，阴极 102 还可包含粘合剂、电解质和 / 或导电添加剂。根据本发明的不同示例性实施方式，所述金属氧化物、粘合剂、电解质和 / 或导电添加剂是官能化的（例如，具有硝基或胺官能团）并且是含氮化合物。

[0045] 阴极 102 可包含一种或多种导电填料以提供加强的电子导电性。导电填料可提高材料的导电性质，并且可包括，例如，导电性碳如碳黑（例如，VulcanXC72R、碳黑，Printex XE2，或 Akzo Nobel Ketjen EC-600JD）、石墨纤维、石墨纤丝、石墨粉末（例如，Fluka#50870）、活化的碳纤维、碳织料、未活化的碳纳米纤维。导电填料的其它非限制性示例包括金属涂覆的玻璃颗粒、金属颗粒、金属纤维、纳米颗粒、纳米管、纳米线、金属絮片、金属粉末、金属纤维和金属网。在一些实施方式中，导电填料可包括导电性聚合物。合适的电活性导电性聚合物的示例包括但不限于，选自下组的电活性和电子导电性聚合物：聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔。本领域普通技术人员已知的其它导电性材料也可用作导电填料。若存在，导电填料的量可以是阴极活性层的 2 ~ 30 重量%。根据本发明的不同示例性实施方式，所述填料采用含氮基团，如 N-O 或胺基团官能化。阴极 102 还可包含其它添加剂，包括但不限于，金属氧化物、氧化铝、氧化硅和过渡金属氧族化合物，作为补充或者替代，其可以用含氮基团如胺或 N-O 基团官能化。

[0046] 若阴极 102 包含粘合剂，所述粘合剂材料可以是聚合物材料。

[0047] 聚合物粘合剂材料的示例包括但不限于, 基于聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的聚合物, 如聚(偏二氟乙烯) (PVDF)、PVF2, 及其与如下物质的(二元)共聚物和三元共聚物: 六氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯、聚(氟乙烯)、聚四氟乙烯 (PTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚丁二烯、氰乙基纤维素、羧甲基纤维素, 及其与如下物质的掺混物: 苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丙烯腈、乙烯-丙烯-二烯 (EPDM) 橡胶、乙烯丙烯二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、聚酰亚胺或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。在一些情况中, 所述粘合剂材料可以在水性流体载体中基本可溶, 并且可包括但不限于, 纤维素衍生物, 通常是甲基纤维素 (MC)、羧甲基纤维素 (CMC) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、聚乙烯基醇 (PVA)、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺 (PA)、聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 和聚环氧乙烷 (PEO)。在一些实施方式中, 所述粘合剂材料是聚(乙烯-(共聚)-丙烯-(共聚)-5-亚甲基-2-降冰片烯) (EPMN), 其可对电池组件呈化学中性 (例如, 惰性)。也可采用可紫外固化的丙烯酸盐/酯, 可紫外固化的甲基丙烯酸盐/酯, 和可热固化二乙烯基醚。若存在, 粘合剂的量可以是阴极活性层的 2 ~ 30 重量%。根据本发明的不同示例性实施方式, 所述粘合剂采用含氮基团, 如 N-O (例如, 硝基) 或胺基团官能化。

[0048] 在一些实施方式中, 阴极 102 还可包含导电性多孔载体结构。多孔载体结构可包括任何合适的形式。在一些示例中, 所述多孔载体结构可包含离散颗粒的多孔结块, 其中所述颗粒可以是多孔性或非多孔性的。例如, 所述多孔载体结构可通过如下方式形成: 使多孔性或非多孔性颗粒与粘合剂混合, 以形成多孔结块。电极活性材料可位于所述颗粒之间的间隙中和/或所述颗粒中的孔 (在采用多孔颗粒的情况下), 以形成本文所述的电极。

[0049] 在一些实施方式中, 所述多孔载体结构可以是“多孔连续”结构。本文中所用的多孔连续结构指的是连续固体结构, 其内含孔, 在确定孔的固体的区域之间具有相对连续的表面。多孔连续结构的示例包括, 例如, 在其体积内含孔的材料 (例如, 多孔碳颗粒、金属泡沫等)。本领域普通技术人员能够区分多孔连续结构和, 例如, 以下所述的结构: 其不是多孔连续结构, 但其为离散颗粒的多孔结块 (其中所述离散颗粒之间的间隙和/或其它空隙被认为是孔), 它们可通过, 例如, 比较这两种结构的 SEM 图像来进行所述区分。根据本发明的不同实施方式, 所述多孔载体包括官能含氮基团, 如 N-O 和/或胺基团, 并且是含氮化合物。

[0050] 所述多孔载体结构可具有任何合适的形状或尺寸。例如, 所述载体结构可以是多孔连续颗粒, 其具有具有任何合适的最大剖面维度 (例如, 小于约 10mm, 小于约 1mm, 少于约 500 微米等)。在一些情况中, 所述多孔载体结构 (多孔连续或其它形式) 可具有相对较大的最大截面维度 (例如, 至少约 500 微米, 至少约 1mm, 至少约 10mm, 至少约 10cm, 约 1mm ~ 约 50cm, 约 10mm ~ 约 50cm, 或约 10mm ~ 约 10cm)。在一些实施方式中, 电极中的多孔载体结构的最大截面维度可以是采用该多孔连续结构形成的电极的最大截面维度的至少约 50%, 至少约 75%, 至少约 90%, 至少约 95%, 至少约 98%, 或至少约 99%。

[0051] 通过具体示例, 阴极 102 可包括至多约 20%, 或约 0.5% ~ 约 4%, 或约 1% ~ 约 2% 的含氮材料 (例如, 具有官能 N-O 或胺基团的物质)、至多约 40%, 或约 2% ~ 约 30%, 或约 10 ~ 约 20% 的填料, 和至多约 40%, 或约 2% ~ 约 30%, 或约 10% ~ 约 20% 的粘合剂。

[0052] 如前所述, 所述含氮材料可以是官能化的聚合物、金属氧化物、填料, 和/或粘合剂。作为附加或替代, 含氮材料可以是层 110 的形式, 例如, 选自来自如下一一种或多种的单

体、寡聚物和 / 或聚合物的形式 : 聚乙烯亚胺、聚磷腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚苯胺、聚电解质 (例如, 具有硝基脂族部分作为官能团), 和胺基团, 如聚丙烯酰胺、聚烯丙基酰胺和聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚酰胺等。

[0053] 阳极 104 可具有适用于带有给定阴极的给定电化学电池的任何结构。用于阳极 104 的合适的含锂活性物质包括但不限于, 锂金属, 如锂箔和沉积在基片 (如塑料薄膜) 上的锂, 和锂合金, 如锂 - 铝合金和锂 - 锡合金。

[0054] 在某些实施方式中, 所述阳极的厚度可以, 例如, 在约大于 0 至几微米之间变化。例如, 所述阳极的厚度可以少于 200 微米, 少于 100 微米, 少于 50 微米, 少于 25 微米, 少于 10 微米, 或少于 5 微米, 但大于约 0 微米。根据示例性的电池, 当初始组装所述电池时, 所述阴极中可具有成块的锂。在该情况中, 可形成电池而在阳极上不具有任何锂; 所述阳极可初始地包含, 例如, 保护性结构, 其在集电器上包含一个或多个聚合物层和一种或多种锂离子传导传导性陶瓷或玻璃陶瓷层, 由此在充电时, 锂会通过所述保护性结构镀在所述集电器上。示例性的合适的保护的结构见述于 2012 年 6 月 15 日提交的, 标题为电极镀技术 (Plating Technique for Electrode) 的申请序列号 13/524, 662, 其内容通过引用以不与本公开冲突的程度纳入本文。阳极厚度的选择可基于电池设计参数, 如所需的过量的锂、循环寿命, 以及阴极电极的厚度。在一个实施方式中, 阳极活性层的厚度在约 2 ~ 100 微米的范围内 (例如, 约 5 ~ 50 微米, 约 5 ~ 25 微米, 或约 10 ~ 25 微米)。

[0055] 阳极 104 可包括多层。可通过本领域一般知晓的多种方法中的任何方法使所述阳极的层沉积, 所述方法如物理或化学气相沉积法、挤出法或电镀法。合适的物理或化学气相沉积法的示例包括但不限于, 热蒸发法 (包括但不限于, 电阻加热法、感应加热法、辐射加热法和电子束加热法)、溅射法 (包括但不限于, 二极管、DC 磁控管、RF、RF 磁控管、脉冲、双磁控管、AC、MF, 和反应性溅射法)、化学气相沉积、等离子强化化学气相沉积、激光强化化学气相沉积、离子镀、阴极电弧, 射流气相沉积, 和激光烧蚀。

[0056] 所述层的沉积可在真空或惰性气氛中进行以使沉积层中的副反应最小化, 所述副反应可能会向所述层中导入杂质, 或者其可能会影响所述层的所需形貌。在一些实施方式中, 阳极活性层和多层结构的层以连续方式沉积在多级沉积装置中。

[0057] 或者, 当阳极包含锂箔, 或锂箔和基片时, 所述锂箔和基片可通过本领域已知的层压工艺层积在一起。

[0058] 图 2 说明阳极 104, 其包含基极材料层 202, (例如, 包含电活性物质如锂), 和多层结构 204, 根据本发明的不同示例性实施方式。在本文中的一些情况中, 所述阳极被称为 “基于阳极的材料”、“阳极活性材料” 等, 并且所述阳极与任何保护性结构被统称为 “阳极”。在说明的实施方式中, 多层结构 204 包含单离子传导传导性材料 206、位于基极材料和单离子传导传导性材料之间的聚合层 208, 和位于电极和聚合层之间的隔层 210 (例如, 由电极的等离子处理所形成的层)。如下文更详细地描述, 根据本发明的不同示例性实施方式, 阳极 104 的不同组分可以用含氮基团官能化。

[0059] 多层结构 204 可允许锂离子通过, 并且可阻止其它原本可能会损坏阳极的其它组分通过。多层结构 204 可减少缺陷的数量, 并由此促使所述基极材料的表面中的至少一些参与电流导电, 阻止高电流密度 - 诱导的表面损伤, 和 / 或作为有效屏障保护阳极免于某些物质 (例如, 电解质) 的侵害。

[0060] 在一些实施方式中,单离子传导层 206 材料是非聚合的。在某些实施方式中,所述单离子传导材料层限定为能够高度传导锂却最低限度地传导电子的金属层的部分或全部。换言之,所述单离子传导材料可以是经选择以允许锂离子但阻止电子或其他离子传输透过所述层的材料。所述金属层可包含金属合金层,例如,锂化金属层。所述金属合金层的锂含量可以在约 0.5 重量%~约 20 重量%变化,这取决于,例如,对于金属、所需的锂离子传导性和金属合金层的所需屈曲性的选择。用于单离子传导性材料中的合适金属包括但不限于,Al、Zn、Mg、Ag、Pb、Cd、Bi、Ga、In、Ge、Sb、As 和 Sn。有时,金属(如上所述的那些)的组合,可用于单离子传导性材料中。

[0061] 在其它实施方式中,单离子传导层 206 材料可包括陶瓷层,例如,可传导锂离子的单离子传导玻璃。合适的玻璃包括但不限于,本领域已知的可表征为包含“改性剂(modifier)”部分和“网络”部分的那些。所述改性剂可包括玻璃中具有金属离子传导性的金属氧化物。所述网络部分可包括金属氧族化合物,例如,金属氧化物或硫化物。单离子传导层可包括含有选自下组的类玻璃材料的类玻璃层:氮化锂、硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、锂磷的氧氮化物、锂的硅硫化物,锂锗硫化物(lithium germanosulfide)、锂的氧化物(例如,Li₂O、LiO、LiO₂、LiRO₂,其中 R 是稀土金属)、锂镧氧化物、锂钛氧化物、锂硼硫化物、锂铝硫化物,和锂磷硫化物,及其组合。在一个实施方式中,所述单离子传导层包含电解质形式的锂磷氧氮化物。

[0062] 单离子传导性材料层 206(例如,在多层结构中)的厚度可在约 1nm~约 10 微米范围变化。例如,单离子传导性材料层的厚度可以是 1-10nm 厚,10-100nm 厚,100-1000nm 厚,1-5 微米厚,或 5-10 微米厚。单离子传导性材料层的厚度可以不大于,例如,10 微米厚,不大于 5 微米厚,不大于 1000nm 厚,不大于 500nm 厚,不大于 250nm 厚,不大于 100nm 厚,不大于 50nm 厚,不大于 25nm 厚,或不大于 10nm 厚。在一些情况中,所述单离子传导层与多层结构中的聚合物层具有相同厚度。

[0063] 单离子传导层 206 可通过任何合适的方法沉积,所述方法包括如溅射法、电子束蒸发、真空热蒸发、激光烧蚀、化学气相沉积(CVD)、热蒸发、等离子强化化学真空沉积(PECVD)、激光强化化学气相沉积,和喷射气相沉积。所用技术可取决于与沉积的层相关的任何因素,例如沉积材料的性质或层的厚度。

[0064] 在一些实施方式中,用于多层结构的合适的聚合物层(例如,如层 208)可包含对锂具有高度传导性但对电子的传导性最小的聚合物。此类聚合物的例子包括离子性导电聚合物、磺化聚合物,和烃类聚合物。所述聚合物的选择将取决于多种因素,包括所述电池中所用电解质和阴极的性质。合适的离子传导性聚合物包括,例如,已知可用于锂电化学电池的固体聚合物电解质和凝胶聚合物电解质中的离子传导性聚合物,例如,聚环氧乙烷。

[0065] 合适的磺化聚合物可包括,例如,磺化硅氧烷聚合物、磺化聚苯乙烯-乙烯-丁烯聚合物,和磺化聚苯乙烯聚合物。合适的烃类聚合物可包括,例如,乙烯-丙烯聚合物,聚苯乙烯和/或聚合物。

[0066] 多层结构 204 的聚合物层 208 还可包含由单体聚合形成的交联的聚合物材料,所述单体包括如丙烯酸烷基酯、二醇丙烯酸酯、聚二醇丙烯酸酯、聚二醇乙烯基醚,和/或聚二醇二乙烯基醚。例如,一种所述交联的聚合物材料是聚二乙烯基聚(乙烯乙二醇)。所述交联的聚合物材料还可包含盐(例如,锂盐),以增强离子传导性。在一个实施方式中,所述

多层结构的聚合物层包含交联的聚合物。

[0067] 聚合物层中适用的其它类型的聚合物包括但不限于,聚胺(例如,聚(乙烯亚胺)和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如,聚酰胺(尼龙)、聚(e-己内酰胺)(尼龙6)、聚(六亚甲基己二酰胺)(尼龙66))、聚酰亚胺(例如,聚酰亚胺、聚腈,和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯基醚)(Kapton));乙烯基聚合物(例如,聚丙烯酰胺、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚(甲基氰基丙烯酸酯)、聚(乙基氰基丙烯酸酯)、聚(丁基氰基丙烯酸酯)、聚(异丁基氰基丙烯酸酯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯基醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(2-乙烯基吡啶)、乙烯基聚合物、聚氯三氟乙烯,和聚(异己基氰基丙烯酸酯));聚缩醛;聚烯烃(例如,聚(丁烯)、聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯);聚酯(例如,聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚羟基丁酸酯);聚醚(聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)、聚(四氢呋喃)(PTMO));亚乙烯基聚合物(例如,聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氯乙烯),和聚(偏二氟乙烯));聚芳酰胺(例如,聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二甲酰基)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰基));聚杂芳族化合物(例如,聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并二噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如,聚吡咯);聚氨酯;酚聚合物(例如,苯酚-甲醛);聚炔烃(例如,聚乙炔);聚二烯(例如,1,2-聚丁二烯,顺或反-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如,聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDPS)、聚二苯基硅氧烷(PDPS),和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS));和无机聚合物(例如,聚磷腈、聚膦酸盐、聚硅烷、聚硅氮烷)。

[0068] 上文所列和本文所述的聚合物材料还可包含盐,例如,锂盐(例如, LiSCN、LiBr、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiSO₃CH₃、LiBF₄、LiB(Ph)₄、LiPF₆、LiC(SO₂CF₃)₃ 和 LiN(SO₂CF₃)₂),以增强离子传导性。

[0069] 聚合物层 208 的厚度可在约 0.1 微米至约 100 微米的范围内变化。所述聚合物层的厚度可取决于,例如,其是否位于与阳极或阴极相邻的位置,电池中是否存在隔板,和/或电池组中聚合物层的数量。例如,所述聚合物层的厚度可以是 0.1-1 微米厚,1-5 微米厚,5-10 微米厚,10-30 微米厚,或 30-50 微米厚,50-70 微米厚,或 50-100 微米厚。在一些实施方式中,聚合物层的厚度可不大于,例如,50 微米厚,不大于 25 微米厚,不大于 10 微米厚,不大于 5 微米厚,不大于 2.5 微米厚,不大于 1 微米厚,不大于 0.5 微米厚,或不大于 0.1 微米厚。

[0070] 聚合物层可通过如下方法沉积,所述方法如电子束蒸发、真空热蒸发、激光烧蚀、化学气相沉积、热蒸发、等离子辅助的化学真空沉积、激光强化的化学气相沉积、喷气气相沉积和挤出法。所述聚合物层还可通过旋涂技术沉积。用于沉积聚合物层的技术可取决于任何合适的变量,如沉积材料的类型或该层的厚度。根据本发明的不同实施方式,所述聚合物层用本文所述的含氮基团官能化。

[0071] 如关于阳极 104 的描述所提及的,示于图 2,在一个具体实施方式中,将基极材料层 202 与电解质 106 隔开的保护性结构 204 包含位于与基极材料层 202 或隔层 210 相邻的位置的聚合物层 208。在其它安排中,聚合物层不必作为与基极材料层或隔层相邻的第一层。下文描述层的不同安排,包括不同的多层结构,其中与所述基极材料层相邻的第一层可以是所述聚合物层或可以不是所述聚合物层。应理解,在显示任何具体层安排的所有安排

中,层的替代顺序均落在本发明范围内。不拘于这些选择,本发明的一方面包括由非脆性聚合物紧邻(immediately adjacent)基极材料层或隔层来实现的特定优势。

[0072] 多层结构可根据需求包含不同数量的聚合物/单离子传导性对。一般而言,多层结构可具有 n 个聚合物/单离子传导性对,其中 n 可基于电池的具体性能标准来确定。例如, n 可以是等于或大于 1,或等于或大于 2、3、4、5、6、7、10、15、20、40、60、100、或 1000 等的整数。

[0073] 在其它实施方式中,多层结构可包括比单离子传导层更大数量的聚合物层,或比聚合物层更大数量的单离子传导层。例如,多层结构可包括 n 个聚合物层和 $n+1$ 个单离子传导层,或 n 个单离子传导层和 $n+1$ 个聚合物层,其中 n 大于或等于 2。例如, n 可以等于 2、3、4、5、6 或 7,或更大。然而,如上所述,其紧邻至少一个聚合物层,并且,在至少 50%、70%、90% 或 95% 的离子传导层中,所述层在任一侧紧邻聚合物层。

[0074] 另一个实施方式包括位于两层基极材料之间的包埋层(例如,具有保护性的层,如单离子传导性材料层)。这称为“潜阳极(lamanode)”结构。图 3 说明示例性的阳极 104,其包含基极材料层 202 的第一层(例如,锂,也称为 Li 储库),包埋层 302,和含有基极材料的第二层 304(工作 Li 层)。如图 3 所示,第二层 304 位于基极材料层 202 和电解质 106 之间。第二层 304 可直接接触电解质,或通过一些形式的表面层间接接触电解质(例如,如本文所述的一例,电极稳定化或多层结构)。下文将清晰描述双层阳极结构(其中各基极材料层被包埋层 302 隔开)的功能。应注意,尽管层 302 在本说明书中被说明和描述为“包埋的”,该层不必被部分或完全包埋。在许多或大多数情况中,层 302 是如下结构:其足够薄,具有两侧,各侧由基极材料涂覆,但其边缘不被基极材料覆盖。

[0075] 一般而言,在图 3 所示的安排的操作中,阳极的第二层 304 的一些或全部在放电时(当其转化成移动进入电解质的锂离子时)从阳极“丢失”。在充电时,当锂离子作为锂金属镀在阳极上时,其作为部分 304(或第二层 304 的至少一些部分)镀在层 302 之上。本领域普通技术人员应知晓,在如本文所述的那些电化学电池中,在电池的每次充电/放电循环之后,总体上存在小量的锂丢失。在图 3 所示的安排中,可选择层 304 的厚度(或层 304 的质量),从而在电池完全放电之后,层 304 的大部分或全部失去(阴极的完全“饱和(satisfaction)”;此刻阴极能够不再参与充电过程,这归因于本领域普通技术人员能够理解的限制)。

[0076] 在某些实施方式中,选择对锂离子具有传导性的层 302。当第一循环的高 Li^+ 流量损坏顶部 Li 层表面时,包埋层可遮蔽底部 Li 层不受损坏。因此,一旦整个层 304 在特定的放电循环中被消耗,进一步的放电会导致层 202 的锂的氧化,锂离子通过层 302,以及锂离子释放进入电解质。当然,层 304 不必具有特定的质量,从而其全部或几乎全部在第一次放电后被消耗。可能在数个放电/充电循环,以及各循环所致的固有的小量的锂损失之后,致使需要通过层 302 从分区 202 汲取锂进入电解质。

[0077] 在一些实施方式中,包埋层 302 的厚度可以是 0.01-1 微米,并且可取决于,例如,用于形成所述包埋层的材料类型,和/或使所述材料沉积的方法。例如,包埋层的厚度可以是 0.01-0.1 微米,0.1-0.5 微米,或 0.5-1 微米。在其它实施方式中,包括较厚的包埋层。例如,包埋层的厚度可以是 1-10 微米,10-50 微米,或 50-100 微米。

[0078] 在一些情况中,包埋材料可由聚合物形成,所述聚合物例如,包括上文所列的对锂

离子具有传导性的那些。聚合物薄膜可采用如基于真空的 PML、VMT 或 PECVD 技术沉积。在其它情况中,包埋层可包含金属或半导体材料。金属和半导体可以通过例如溅射法沉积。

[0079] 以具体示例方式说明,阳极 104 包含锂和至少一层含氮材料。所述含氮材料可以是官能化的表面,所述官能化的表面具有,例如,胺基或硝基基团,或者包含选自下组的一种或多种单体,寡聚物和 / 或聚合物:聚乙烯亚胺、聚磷腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚苯胺、聚电解质(例如,具有硝基脂族部分作为官能团),和胺基团,如聚丙烯酰胺、聚烯丙基酰胺和聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚酰胺等。作为阳极的部分的含氮化合物的百分比可以是至多约 20%、约 0.5%~约 5%,或约 1~约 2%。

[0080] 电解质 106 可作为贮存和运输离子的介质,并且在固体电解质和凝胶电解质的特殊情况中,这些材料还可作为阳极 104 和阴极 102 之间的隔板(例如,隔板 108)。可以采用能够贮存和在阳极与阴极之间运输离子的任何合适的液体、固体或凝胶材料。电解质 106 可以是非电子传导性的,以防止阳极 104 和阴极 102 之间的短路。

[0081] 电解质可包含一种或多种离子型电解质盐以提供离子传导性,以及一种或多种液体电解质溶剂,凝胶聚合物材料,或聚合物材料。

[0082] 合适的非水性电解质可包括含有选自下组的一种或多种材料的有机电解质:液体电解质、凝胶聚合物电解质,和固体聚合物电解质。

[0083] 有用的非水性液体电解质溶剂的示例包括但不限于,非水性有机溶剂,例如,碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯,碳酸丙烯酯、碳酸氟代乙烯酯、1,3-二氧戊环、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲基醚、三甘醇二甲基醚、环丁砜及其组合。

[0084] 溶剂的特定混合物包括但不限于,1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷,1,3-二氧戊环和二甘醇二甲基醚、1,3-二氧戊环和三甘醇二甲基醚,以及 1,3-二氧戊环和环丁砜。所述混合物中的两种溶剂的重量比可以从约 5:95~95:5 变化。在一些实施方式中,溶剂混合物包含二氧戊环(例如,大于 40 重量%的二氧戊环)。

[0085] 液体电解质溶剂也可用作凝胶聚合物电解质的塑化剂。

[0086] 有用的凝胶聚合物电解质的示例包括但不限于,包含选自下组的一种或多种聚合物的那些:聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化的膜(NAFION 树脂)、聚二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网络结构,和前述物质的掺混物,以及任选地,一种或多种塑化剂。

[0087] 有用的固体聚合物电解质的示例包括但不限于,包含选自下组的一种或多种聚合物的那些:聚乙二醇单、二或三丙烯酸酯聚合物,聚(氧环乙烯)(PEO)、聚(丙烯腈)(PAN)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和聚(偏氟乙烯)(PVDF)、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网络结构,以及前述物质的掺混物。

[0088] 除了本领域已知用于形成电解质的电解质溶剂、凝胶剂和聚合物以外,所述电解质还可包含一种或多种离子型电解质盐,这也如本领域所知,用以增加离子传导率。

[0089] 用于本文所述的电解质的离子型电解质盐的示例包括但不限于,LiPF₆、LiBF₄、锂二(草酸盐)硼酸盐、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiAsF₆、LiClO₄ 和 LiC(CF₃SO₂)₃。任选地向所述溶剂添加离子型锂盐。此外,若采用离子型 N-O 添加剂如无机硝酸盐、有机硝酸盐 / 酯、无机亚硝酸盐或聚电解质,其可向电解质提供离子传导性,在该情况下,可以不需

要额外的离子型锂电解质盐。

[0090] 可向本文所述的电化学电池中纳入能够在电化学电池充电 / 放电过程中减少或防止杂质形成和 / 或电化学活性材料（包括电极和电解质材料）损失的添加剂。

[0091] 在一些情况中，添加剂（如有机金属化合物）可被纳入电解质，并且可减少或防止电池的至少两种组分或物质之间的相互作用，以提高所述电池的效率 and / 或延长所述电池的寿命。通常，电化学电池经历充电 / 放电循环的时候，其涉及充电时金属（如锂金属）在阳极（例如，基极材料）表面上的沉积，和放电时阳极表面上金属的反应以形成金属离子。金属离子可从阳极表面扩散进入联系阴极和阳极的电解质材料。该过程的效率和均一性会影响电池的性能。例如，锂金属可与一种或多种电解质种类相互作用，以基本不可逆地形成含锂杂质，导致电池的一种或多种活性组分（如锂，电解质溶剂）的不希望的损失。根据本文所述的具体实施方式，已发现在电池的电解质中纳入某些添加剂，能够减少所述相互作用，并延长电池的循环寿命和 / 或提高电池的性能。

[0092] 在一些实施方式中，所述添加剂可以是能够（例如，通过减少电池中含锂杂质的形成，所述含锂杂质可通过锂和电解质材料之间的反应形成）减少或防止电池中的活性材料（例如，电极、电解质）的损失的任何合适的物质或其盐。在一些实施方式中，所述添加剂可以是有机或有机金属化合物、聚合物、其盐，或其组合。在一些实施方式中，所述添加剂可以是中性物质。在一些实施方式中，所述添加剂可以是带电物质。本文所述的添加剂还可以对于电池的一种或多种组分（例如，电解质）具有可溶性。在一些情况中，所述添加剂可以是电化学活性物质。例如，所述添加剂可以是锂盐，其可减少或防止锂和 / 或电解质的损失，还可作为电化学活性锂盐发挥作用。

[0093] 所述添加剂可以足够抑制（例如，减少或防止）电池中杂质形成和 / 或活性材料损失的量存在于（例如，添加至）所述电化学电池中。本文中“足以抑制电池内杂质的形成和 / 或活性材料的损失的量”指的是：添加剂以足够大的量存在，以影响（例如，降低）杂质的形成和 / 或活性材料的损失（相对于不含所述添加剂的基本相同的电池而言）。例如，痕量的添加剂可能不足以抑制电池中活性材料的损失。本领域普通技术人员能够确定添加剂是否以足够影响电化学装置中活性材料的损失的量存在。例如，所述添加剂可被纳入电化学电池的组分（如电解质）中，并且可监测所述电化学电池，在其多次充电 / 放电循环后观察电极或电解质的量、厚度或者形貌任何变化，或电池性能的任何变化。

[0094] 对于多次充电 / 放电循环后活性材料的量的变化的测定，可确定添加剂是否足以抑制杂质形成和 / 或所述活性材料的损失的量存在。在一些情况中，所述添加剂可以足以抑制电池中杂质形成和 / 或活性材料的损失的量添加至所述电化学电池，相较于基本相同次数的充电 / 放电循环之后的不含所述添加剂的基本相同的电池而言，所述抑制为至少 50%、60%、70%、80%、90%，或在一些情况中 100%。

[0095] 在一些情况中，所述添加剂的化学结构可以与阳极的锂和电解质中的溶剂（如酯、醚、缩醛、缩酮等）之间反应的产物相同。此类溶剂的示例包括但不限于，1, 2-二甲氧基乙烷、1, 2-二氧戊环、碳酸亚乙酯，和碳酸二甲酯。

[0096] 在一些情况下，本文所述的添加剂可与聚合物联合。例如，所述添加剂可与聚合物分子混合，或可结合至聚合物分子。在一些情况中，所述添加剂可以是聚合物。例如，所述添加剂可具有下式， $R'-(O-Li)_n$ ，其中 R' 是烷基或烷氧基烷基。在一些实施方式中，向电

化学电池加入添加剂,其中所述添加剂是电化学反应活性物质。例如,所述添加剂可作为电解质盐,并可在电池的充电和/或放电过程中促进一种或多种进程。在一些情况中,所述添加剂可以是基本可溶性的,或易与电池的一种或多种组分混溶。在一些情况中,所述添加剂可以是相对于电解质而言基本可溶性的盐。所述添加剂可用于减少或防止电池中杂质的形成和/或活性材料的损失,并协助电池内的充电-放电进程。

[0097] 本文所述的添加剂的纳入可允许在电化学电池中采用更少量的锂和/或电解质(相对于不含所述添加剂的基本相同的电池中所用的量而言)。如上所述,不含本文所述的添加剂的电池可能会在该电池的充电-放电循环过程中产生含锂杂质,并出现活性材料(例如,锂、电解质)的损失。在一些情况中,在多次充电-放电循环之后,产生含锂杂质的反应可能会稳定和/或开始自我抑制,从而基本没有额外的活性材料损失,并且电池可利用剩余的活性材料发挥功能。对于不含本文所述的添加剂的电池而言,该“稳定”常常仅在大量的活性材料已被消耗且电池性能已经劣化时达到。因此,在一些情况中,通常已在电池内纳入相对较大的量的锂和/或电解质,以供于活性材料消耗过程中的材料损失,从而维持电池性能。

[0098] 因此,本文所述的添加剂的纳入可减少和/或防止活性材料的损失,从而可能不需要向电化学电池中纳入大量的锂和/或电解质。例如,所述添加剂可在电池使用之前,或在电池寿命的早期(例如,少于五次充电-放电循环)纳入该电池,从而在该电池充电或放电后可不出现或几乎不出现活性材料的损失。通过减少和/或消除用于适应电池充电/放电过程中活性材料损失的需求,可采用相对较小量的锂来制造电池和装置,如本文所述。在一些实施方式中,本文所述的装置包含:在其寿命中已经历少于5次充电和放电的电化学电池,其中所述电池包含含锂阳极、阴极,和电解质,其中所述阳极包含不多于五倍于可在该电池的一次完全放电循环过程中被电离的锂的量。在一些情况中,所述阳极包含不多于四、三或两倍于可在该电池的一次完全放电循环过程中被电离的锂的量。

[0099] 在一些实施方式中,当在制造过程中向添加至电化学电池的电解质内添加添加剂时,所述添加剂可先被引入所述电池中作为其他电池组分的一部分,随后其可进入电解质。所述添加剂可被纳入液体、凝胶或固体聚合物电解质。在一些实施方式中,所述添加剂可在制造过程中被纳入阴极制剂或纳入隔板,只要其以将会以足够的浓度进入电解质的方式被纳入即可。因此,在电池放电和充电的过程中,纳入阴极制剂或隔板的添加剂可以,至少部分地,溶解于电解质中。

[0100] 在一些实施方式中,如上所述,可采用含氮化合物作为添加剂。当纳入电解质 106 时,所述电解质中含氮添加剂的浓度可以是约 0.01m~约 2.0m(例如,从约 0.1m~约 1.5m,或从约 0.2m~约 1.0m)。用于不含添加的锂盐的实施方式中的离子型含氮添加剂的浓度可从约 0.2m~约 2.0m 变化。

[0101] 在一些实施方式中,本文所述的电化学电池经调整 and 安排,从而电解质组合物被分离在电池的不同部分。所述分离可导致特定物质与电化学电池的一部分分离,或至少降低该部分暴露至所述物质的水平,这出于多个目的,包括防止某些固体沉积在该类型装置的电极之上或之内。

[0102] 本文所述的电解质组合物的分离可以多种方式进行。在一组技术中,将聚合物(可以是凝胶)放置在装置中的一位置,可令人满意地使对该聚合物具有相对高亲和力的

一具体电解质溶剂停留在该位置。在另一组技术中,使两种不同聚合物位于所述装置的具体位置,所述位置上按照所需放置了对所述聚合物之一各自具有相对较大的亲和性的两种不同的电解质溶剂。相似的安排可采用多于两种聚合物来构建。可采用相对不混溶的电解质溶剂,并且相对于彼此且相对于装置的其他组分放置,从而通过利用物质可以在某一溶剂中具有高于另一溶剂的溶解度的事实,来控制所述装置的至少一种组分暴露至具体物质。可对该总体分离法应用上文一般描述的技术,或其他技术,或任何组合。

[0103] 如本文所述,电化学电池可包括具有锂(例如,锂金属、锂插层化合物,或锂合金)作为活性阳极物质的阳极,和锂化金属氧化物阴极。在这些实施方式中,用于锂电池组的合适的电解质包含不均匀的电解质,其包含分配给所述阳极并且优选朝向所述阳极的第一电解质溶剂(例如,二氧戊环(DOL))(本文中称作“阳极侧电解质溶剂”)和与分配给所述阴极并且优选朝向所述阴极的第二电解质溶剂(例如,1,2二甲氧基乙烷(DME)(本文中称作“阴极侧电解质溶剂”)。在一些实施方式中,所述阳极侧电解质溶剂对锂金属的反应性相对低于阴极侧电解质溶剂。阴极侧电解质溶剂可对锂金属具有更高的反应性。通过在电化学电池操作过程中分离电解质溶剂,从而所述阳极侧电解质溶剂不成比例地位于阳极且所述阴极侧电解质溶剂不成比例地位于阴极,所述电化学电池可受益于两种电解质溶剂的所需特性。具体而言,可降低阳极消耗,从而所述电化学电池可具有较长寿命。此外,本文所述的电池组可具有高比能(例如,大于350Wh/kg),提高的安全性,和/或可在宽范围温度(例如,-70℃~+75℃)下操作。一种物质或溶剂在电池中某一具体位置相对于另一种物质或溶剂的不成比例的存在,指的是第一物质或溶剂以至少2:1的摩尔或重量比,或甚至5:1、10:1、50:1,或100:1或更大的比例存在于该位置(例如,在电池电极的表面)。

[0104] 本文中所用的“不均匀的电解质”是包含至少两种不同的液体溶剂(本文中常称作第一和第二电解质溶剂,或阳极侧和阴极侧电解质溶剂)的电解质。所述两种不同的液体溶剂相互间可以是可混溶或不可混溶的,但是在本发明的很多方面,电解质系统包括不可混溶(或在电池内变得不可混溶)到以下程度的一种或更多种溶剂:它们大体上分隔且至少其中一种可从电池组的至少一组件分离。不均匀的电解质可以是液体、凝胶或其组合的形式。

[0105] 本文所述的某些实施方式涉及具有至少两种电解质溶剂的不均匀的电解质,所述至少两种电解质溶剂能够在电化学电池的操作过程中分开,一个目标可以是防止或减小自发溶剂混合(即,产生两种不混溶液体的乳液)的可能性。如下文更详细地描述,这可在一些实施方式中通过将至少一种电解质溶剂“固定”在某一电极(例如,阳极)处来实现,所述固定例如通过形成聚合物凝胶电解质,玻璃态聚合物,或在该电极处不成比例地存在的粘性较高的液体来完成。

[0106] 在一些实施方式中,阳极包括与所述阳极的多层结构相邻的聚合物层(例如,作为外层放置)。在一些示例中,所述聚合物层可以是聚合物凝胶或玻璃态聚合物的形式。所述聚合物层可对不均匀的电解质的一种电解质溶剂具有亲和性,从而在电化学电池的操作过程中,第一电解质溶剂不成比例地位于阳极,而第二电解质溶剂从所述聚合物层基本排除,并不成比例地位于阴极。例如,第一电解质溶剂可主要位于与所述阳极相邻的聚合物层。因为第一电解质溶剂离阳极较近,通常选择其具有一种或多种特性如对锂的低反应性(例如,允许高锂循环能力)、合理的锂离子传导性。第二电解质溶剂可不成比例地位于

阴极,并且,例如,可基本位于隔板内、与阴极相邻的聚合物层内,和/或阴极的基极材料层(例如,阴极活性材料层)内。例如,第二电解质溶剂可主要位于与阴极相邻的聚合物层,主要在基极材料层中,或上述情况的组合。在一些示例中,所述第二电解质溶剂基本不与阳极接触。第二电解质溶剂可具有有利于更佳阴极性能的特性,如高锂离子传导性,并且可具有宽液态温度范围。在一些情况中,第二电解质溶剂对锂的反应性高于第一电解质溶剂。因此,可能需要在电化学电池的操作过程中使第二电解质溶剂位于阴极(即,远离阳极),由此有效降低其在阳极处的浓度和反应性。

[0107] 如上所述,不均匀的电解质的第一电解质溶剂可通过位于与多层结构相邻处的聚合物层中而不成比例地位于阳极。因此,可选择所述聚合物层的材料组成,从而所述聚合物对第一电解质溶剂的亲性和高于第二电解质溶剂(在第一电解质溶剂中具有高溶解度)。例如,在一些实施方式中,所述聚合物层通过如下方式制备为凝胶形式:混合单体、第一电解质溶剂和任选的其他组分(例如,交联剂、锂盐等),并将该混合物置于阳极。所述单体可通过多种方法聚合化(例如,采用自由基抑制剂、紫外线放射、电子束或催化剂(例如,酸、碱或过渡金属催化剂))以形成凝胶电解质。聚合可在将所述混合物置于阳极之前或之后进行。在装配了电池的其它组件之后,该电池可用第二电解质溶剂填充。第二电解质溶剂可从聚合物层排除(例如,归因于聚合物与已经存在于所述聚合物层中的第一电解质溶剂的高亲和性和/或归因于第一和第二电解质溶剂的不混溶性)。在一些示例中,第二电解质溶剂可填充隔板和/或阴极中的空间(例如,孔)。在一些实施方式中,可在装配电化学电池之前使阴极干燥,以促进该装配进程。作为补充和/或替代,阴极(例如,阴极的基极材料层)可包括对第二电解质溶剂具有高亲和性的聚合物。基极材料层中的聚合物可以是颗粒形式。在一些情况中,第二电解质可至少部分位于与阴极相邻的聚合物层中。

[0108] 在另一个实施方式中,聚合物层在阳极形成并且在装配电池之前干燥。然后,该电池可用包含第一和第二电解质溶剂的不均匀的电解质填充。若选择所述聚合物层从而其对第一电解质溶剂具有较高亲和性(和/或隔板和/或阴极可对第二电解质溶剂具有较高亲和性),则第一和第二电解质溶剂一旦被引入所述电池时,其至少部分能够分开。而在另一个实施方式中,所述第一和第二电解质溶剂的分开可在电池首次放电开始之后进行。例如,由于电池组操作时产生热,聚合物层和第一电解质溶剂之间的亲和性会增加(和/或隔板和/或阴极与第二电解质溶剂的亲和性会增加)。因此,在电池操作过程中可发生电解质溶剂的较大幅度的分开。此外,在较低温度下,该效应可以是不可逆的,从而第一电解质溶剂被封在聚合物层内,而第二电解质溶剂被封在隔板和/或阴极的孔内。

[0109] 在一些情况中,在用于影响聚合物/电解质溶剂相互作用的所需程度之前,可对电化学电池的组分(例如,聚合物层)进行预处理(例如,加热)。将电解质溶剂分开的其他方法也是可行的。

[0110] 在另一个实施方式中,聚合物层置于阳极,而所述阳极(包含所述聚合物层)暴露于第一电解质溶剂。该暴露可造成第一电解质溶剂被吸收进入所述聚合物。电池可通过如下方式形成:将阴极置于阳极附近,从而所述聚合物层位于阳极和阴极之间。然后,可使阴极暴露于第二电解质溶剂,例如,从而第二电解质溶剂的至少一部分被吸收进入阴极。在其他实施方式中,可在装配阳极和阴极之前使阴极暴露于第二电解质溶剂。任择地,阴极可包括相比第一电解质溶剂优先吸收第二电解质溶剂的聚合物层。在一些实施方式中,例如,通

过选择用以形成阳极和 / 或阴极的合适的聚合物和 / 或材料, 第一和第二电解质溶剂的至少部分可在该电池内分离。例如, 较高比例的第一电解质溶剂可位于所述阳极处, 而较高比例的第二电解质溶剂可位于阴极处。

[0111] 而在另一个实施方式中, 电化学电池不包含特定用于在阳极或阴极处分离的聚合物层。隔板可在隔板的阳极侧具有不同于阴极侧的组成, 所述阳极侧对第一溶剂具有较高亲和性, 而所述阴极侧对第二溶剂具有较高亲和性。作为补充和 / 或替代, 所述第二电解质溶剂可不成比例地存在于阴极, 通过例如制造阴极使其包含对第二电解质溶剂具有较高亲和性的组分来实现。

[0112] 在本文所述的一些实施方式中, 电化学电池可用包含第一和第二电解质溶剂的不均匀的电解质填充, 并且电解质溶剂的分开可在所述电池的首次放电开始之后进行。因此, 在一些实施方式中, 所述第一和第二电解质溶剂可在电池组的首次放电开始之前混溶, 但在电池组的首次放电开始之后不可混溶。在其它实施方式中, 所述第一和第二电解质溶剂在电池的首次放电开始之前混溶, 但所述电解质溶剂因电池操作过程中电解质溶剂的加热而变得不可混溶。而在其它实施方式中, 所述第一和第二电解质溶剂在电池的首次放电开始之前和之后均不混溶。例如, 所述第一和第二电解质溶剂可在室温下以及电池组的操作过程中本身就不混溶。有利的是, 在一些实施方式中, 两种不混溶的液体电解质溶剂, 一种不成比例地位于阳极而另一种不成比例地位于阴极, 在电池循环过程中发生的电极体积变化过程中, 均不会像固体膜那样对电池组造成额外机械应力。

[0113] 如本文所述, 在一些实施方式中, 可使对电解质溶剂具有亲和性的聚合物分散在阴极中 (例如, 分散在基极材料层中)。例如, 所述阴极活性材料层可包括纳入其中的粉末形式的聚合材料。在一些情况中, 所述聚合材料是在阴极层中的不溶性组分。例如, 所述聚合材料可不溶于用于溶解所述阴极活性材料的溶剂。可获得或修饰所述聚合物, 使其具有合适的颗粒尺寸并通过纳入阴极浆体而分散在整个阴极中。阴极活性材料层纳入不溶性聚合物的一个优势在于, 所述聚合物能够保持离散颗粒状, 其不涂覆、吸附和 / 或封阻活性炭位点。然而在其它情况下, 可使所述聚合材料作为阴极粘合剂溶解或部分溶解于阴极层。

[0114] 在某些包括分散于层 (如, 分散于阴极中的不溶聚合颗粒) 中的一或更多聚合物的实施方式中, 所述聚合物可具有任意合适的颗粒尺寸。聚合物颗粒的平均直径可以是, 例如, 小于或等于 100 微米, 小于或等于 70 微米, 小于或等于 50 微米, 小于或等于 30 微米, 小于或等于 15 微米, 小于或等于 10 微米, 或小于或等于 5 微米。当然, 可采用一定范围的聚合物颗粒尺寸。例如, 在一个实施方式中, 聚合物颗粒的尺寸可以是 $d_{10} = 5$, $d_{50} = 12$, 和 $d_{97} = 55$ 微米, 意味着 10% 的颗粒小于 5 微米, 50% 的颗粒小于 12 微米, 而仅 3% 的颗粒经测量大于 55 微米。

[0115] 用于分开电解质溶剂的合适的聚合物材料可以包括本文所述的聚合物, 如上文关于用于聚合物层 (例如, 作为多层保护性结构的部分) 的合适聚合材料所述那些。在一些实施方式中, 使单一聚合物层与电化学电池的阳极或阴极接触; 然而, 在其它实施方式中, 可使多于一个聚合物层与阳极或阴极联系。例如, 与阳极 (或阴极) 接触的聚合物层可由依次涂覆的多于一个聚合物层形成。所述聚合物的次序可包括, 例如, 第一聚合物和第二聚合物, 所述第一和第二聚合物可以是相同或不同的。也可采用其它聚合物, 例如, 第四、第五, 或第六聚合物层。各聚合物层可任选地包含一种或多种填料或其它组分 (例如, 交联剂、锂

盐等)。

[0116] 聚合物层的厚度可在约 0.1 微米~约 100 微米的范围内变化。聚合物层的厚度可取决于,例如,其是否位于与阳极或阴极相邻之处,电池组中是否还存在隔板,和/或电池中聚合物层的数量。例如,聚合物层的厚度可以是 0.1-1 微米厚,1-5 微米厚,5-10 微米厚,10-30 微米厚,或 30-50 微米厚,50-70 微米厚,或 50-100 微米厚。在一些实施方式中,聚合物层的厚度可以不大于,例如,50 微米厚,不大于 25 微米厚,不大于 10 微米厚,不大于 5 微米厚,不大于 2.5 微米厚,不大于 1 微米厚,不大于 0.5 微米厚,或不大于 0.1 微米厚。

[0117] 如上所述,根据本发明的其他示例性实施方式,电解质 106 包含连接至不溶性阳离子、单体、寡聚物或聚合物的含氮基团以形成不溶于电解质的含氮物质。

[0118] 作为补充或者替代,可向电解质添加化合物,如 K、Mg、Ca、Sr、Al 的盐、芳香烃或醚如丁基醚,以降低含氮化合物(如无机硝酸盐、有机硝酸盐或酯、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐或酯,有机硝基化合物等)的溶解度,从而本文所述的任何含氮化合物成为本文所述的基本不溶性含氮化合物。

[0119] 根据本发明的不同示例性实施方式,电解质 106 包含约 30%~约 90%,或约 50%~约 85%,或约 60%~约 80%的溶剂,约 0.1%~约 10%,或约 0.5%~约 7.5%,或约 1%~约 5%的含氮添加剂,和约 1%~约 20%,或约 1%~约 10%,或约 1%~约 5%,或至多 4%基本不溶性含氮材料,和至多约 20%,或约 4%~约 20%,或约 6%~约 16%,或约 8%~约 12%盐(例如, LiTFSI)。

[0120] 再次参照图 1,根据本发明的不同实施方式,电化学电池 100 包含插在阴极 102 和阳极 104 之间的隔板 108。所述隔板可以是将阳极和阴极彼此分开或隔离以防短路的固体非导电性材料或绝缘材料。隔板的孔可部分或基本由电解质填充。

[0121] 隔板可以多孔自立式薄膜形式提供,其在制造电池的过程中插在阳极和阴极之间。或者,所述多孔隔板层可直接施加至电极之一的表面。

[0122] 本领域已知多种隔板材料。合适的固体多孔隔板材料的示例包括但不限于,聚烯烃,例如,聚乙烯和聚丙烯、玻璃纤维滤纸,和陶瓷材料。适用于本发明的隔板和隔板材料的其它示例是包含多微孔干凝胶(xerogel)层,例如,多微孔膈-勃姆石层的那些,其可作为自立式薄膜的形式或通过直接涂覆施涂至电极之一上来提供。除了其电解质功能(允许离子在阳极和阴极之间传输)以外,固体电解质和凝胶电解质还可作为隔板。

[0123] 根据本发明的不同实施方式,隔板 108 可包括一种或多种含氮材料,如选自下组的一种或多种单体,寡聚物和/或聚合物:聚乙烯亚胺、聚磷腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚苯胺、聚电解质(例如,具有硝基脂族部分作为官能团),和胺基团,如聚丙烯酰胺、聚丙烯基酰胺和聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚酰胺等。

[0124] 隔板 108 中的含氮材料的组成可以是至多 100%或约 30%~约 60%。隔板可以占电化学电池重量的至多约 20%,或约 4%~约 6%。

[0125] 电化学电池可包含任何合适的集电器 112、114。集电器有利于有效收集整个电极产生的电流,并提供用于导致外电路的电接触的连接的有效表面。本领域已知多种集电器。合适的集电器可包括,例如,金属箔(例如,铝箔)、聚合物薄膜、金属化的聚合物薄膜(例如,镀铝的塑料薄膜,如镀铝的聚酯薄膜)、导电性聚合物薄膜、具有导电性涂层的聚合物薄膜、具有导电性金属涂层的导电性聚合物薄膜,和具有分散于其中的导电性颗粒的聚合物

薄膜。

[0126] 在一些实施方式中,所述集电器包含一种或多种导电性金属如铝、铜、铬、不锈钢和镍或合金或所述金属的合金。其它集电器可包括,例如,拉制网状金属、金属网、金属栅格、拉制金属栅格、金属绒、纺碳织料,纺碳网、无纺碳网或碳毡。此外,集电器可以是无电化学活性的,或可包含电活性材料。例如,集电器可包括用作电活性材料层(例如,如本文所述那些作为阳极或阴极)的材料。

[0127] 可通过任何合适的方法如层压、溅射或气相沉积将集电器设置于表面上。在一些情况中,集电器提供为市售可得的与一种或多种电化学电池组件层压的片材。在其它情况下,集电器通过使导电材料在合适的表面上沉积来在电极制造过程中形成。也可使侧边或边缘集电器纳入本文所述的电化学电池。

[0128] 集电器可具有任何合适的厚度。例如,集电器的厚度可以是,例如,0.1~0.5微米厚,0.1~0.3微米厚,0.1~2微米厚,1-5微米厚,5-10微米厚,5-20微米厚,或10-50微米厚。在某些实施方式中,集电器的厚度是,例如,约20微米或更小,约12微米或更小,约10微米或更小,约7微米或更小,约5微米或更小,约3微米或更小,约1微米或更小,约0.5微米或更小,或约0.3微米或更小。在一些实施方式中,在电极制造过程中应用脱离层可允许形成或使用非常薄的集电器,这可减小电池的总重量,由此增加电池的能量密度。

[0129] 如前所述,根据本发明不同实施方式的电化学电池可包括电池的一种或多种组件中的一种或多种含氮化合物。例如,所述电池可包括阴极、阳极、阳极和阴极之间的隔板、非水性电解质,和下组中一种或多种中的含氮材料:阳极、阴极,和隔板。或者,所述电池可包括阴极、阳极、任选的位于所述阳极和阴极之间的隔板、非水性电解质,和所述阳极、阴极、隔板与电解质中一种或多种中的含氮材料,其中,所述含氮化合物在所述电解质中可溶或基本不溶。所述含氮材料可以是可溶于电解质中的,基本上不溶于电解质中的,连接至基本上不溶于电解质中的部分,和/或形成所述阴极、阳极、隔膜之中的部件及其一个或多个部分,从而所述电池部分包括含氮的、且基本上不溶于电解质中的官能团。示例性的电池可在电解质中额外包含含氮添加剂。例如,所述阳极;阴极;隔板;电解质;阳极和阴极;隔板和所述阳极与阴极之一或两者;电解质和所述阳极与阴极之一或两者;所述阳极、阴极和隔板;所述阳极、阴极和电解质,所述阳极、阴极、电解质和隔板可包含本文所述的含氮材料。

[0130] 根据示例性实施方式的电化学电池可包含置于所述阳极和阴极之间的多层结构。本文,和2012年6月12日提交的标题为用于电化学电池的锂阳极(Lithium Anodes for Electrochemical Cells)的美国专利号8,197,971以及2010年8月10日提交的标题为水性和非水性电化学电池,包括可再充电的锂电池组中的电极保护(Electrode Protection in Both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells, Including Rechargeable Lithium Batteries)中描述了示例性多层结构,所述文献的内容以不与本公开内容冲突的程度通过引用纳入本文。

[0131] 根据本发明的不同示例性实施方式的电池组包含如本文所述的一个或多个电池、集电器(例如,集电器112、114),电偶联至集电器的导线或终端设备(terminal)(例如,正极导线和负极导线),和外罩(casing)或外壳(housing),其封装所述电池的至少一部分。

实施例

[0132] 下述非限制性实施例说明对比电化学电池和根据本发明的示例性实施方式电化学电池。这些实施例仅用于说明,并不意图将本发明限制于所述实施例。

[0133] 以下实施例和对比实施例中,通过如下步骤制备锂离子电化学电池:阳极是真空沉积在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基片上的Li(厚度:25 μm),使用200nm的Cu作为集电器。所用多孔隔板是25 μm 的聚烯烃(Celgard 2325),而所用阴极是以2.7-2.8mAh/cm²容量涂覆在铝基片上的LiCoO₂,除非另有说明。将上述组件装配成阳极/隔板/阴极/隔板/阳极的层状结构。总活性阴极表面积是33.147cm²。将电池组件密封在箔袋内后,添加0.35mL的相应电解质。然后将电池包装真空密封。允许所述电池在所述电解质中浸泡无限制的24小时,然后施加10kg/cm²的压强。所有电池在所述压强下循环。分别以标准C/8(11.4mA)和C/5率(18.2mA),采用4.2V的充电截止电压,然后以4.2V逐渐减至1.14mA,再以3.2V的截止值放电进行充电和放电循环。

[0134] 在第五次放电结束时通过SEM研究阳极形貌。为了直接比较不同电池的Li的剥离和沉积,将电化学反应中涉及的Li的量固定。换言之,充电容量被控制在65mAh。充电和放电率分别为7.8mA和13.7mA,采用与上述相同的截止值电压。

[0135] 对比实施例1

[0136] 电解质是碳酸二甲酯(DMC)和碳酸亚乙酯(EC)(购自诺莱特科技公司(Novolyte Technologies))的1:1重量比混合物中的1M的六氟磷酸锂(LiPF₆)。该电解质标为Li-离子2。如图4所示,该电化学电池的放电容量随每次循环的进行逐渐降低。截至第40次循环,放电容量的损失是大约10%。再充电比率示于图5,截至第40次循环时,其为约0.97。图6A和6B显示在第5次放电时阳极形貌的SEM图像,说明Li-离子电解质中Li的利用是非常不均匀的。此外,相较于包含含氮(例如,N-O)化合物添加剂的电化学电池而言,Li是多孔的并且松散堆积的,具有非常高的表面积。

[0137] 实施例1

[0138] 电化学电池与对比实施例1相同,不同之处在于LiNO₃以约1%(饱和)的浓度结合入电解质中。

[0139] 实施例2

[0140] 电化学电池与对比实施例1相同,不同之处在于将约1%浓度的LiNO₃和约0.4%浓度的硝酸吡啶结合入电解质中。

[0141] 就实施例1和2而言,含添加剂的电解质的放电容量的渐弱率(图4)和再充电比率(图5)得到明显改善。这些添加剂的存在还惊人且出乎意料地改善了Li阳极的表面形貌。观察到Li的更均匀利用(图6),并且相较于Li-离子电解质中的阳极而言,Li以显著减小的表面积被紧密压缩。电池循环寿命从标准Li-离子电解质中的约50次循环增加至采用LiNO₃作为添加剂的电解质中的约90次循环。

[0142] 实施例3

[0143] 电解质与实施例1相同,不同之处在于LiNO₃以悬浮液形式结合入电解质。循环寿命不仅大于标准Li-离子电解质(对比实施例)情况的两倍,而且也优于采用LiNO₃溶液的电解质情况。据信有更多LiNO₃持续移动进入电解质溶液,补偿寿命循环过程中因LiNO₃分解所致的损失。

[0144] 实施例4

[0145] 电解质与实施例 1 相同。所用阴极是 NCM424 ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$)。测试条件与上文关于包含 LiCoO_2 阴极材料的电池所述相同。根据阴极容量调节充电和放电电流,从而充电和放电循环分别以标准 C/8 和 C/5 率进行。包含含有 LiNO_3 添加剂的电解质的电池的放电容量的渐弱率(示于图 7),和再充电比率(示于图 8)均得到显著改善。

[0146] 实施例 5

[0147] 电解质与实施例 3 相同。所用阴极是 NCM111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)。根据阴极容量调节充电和放电电流,从而充电和放电循环分别以标准 C/8 和 C/5 率进行。如图 9 中所示,电池循环寿命从标准-离子电解质中的约 80 次循环增加至采用 LiNO_3 作为添加剂的电解质中的约 120 次循环,并且增加至采用悬浮液形式的 LiNO_3 的电解质中的约 140 次循环。

[0148] 通过引用多个示例性实施方式和实施例,在上文描述了本发明。应理解,本文所示和所述的具体实施方式用于说明本发明的示例性实施方式,并不意在限制本发明的范围。应认识到,可对本文所述的实施方式做出变化和修改而不偏离本发明的范围。这些和其它变化和修改都意在包括在本发明的范围之内。

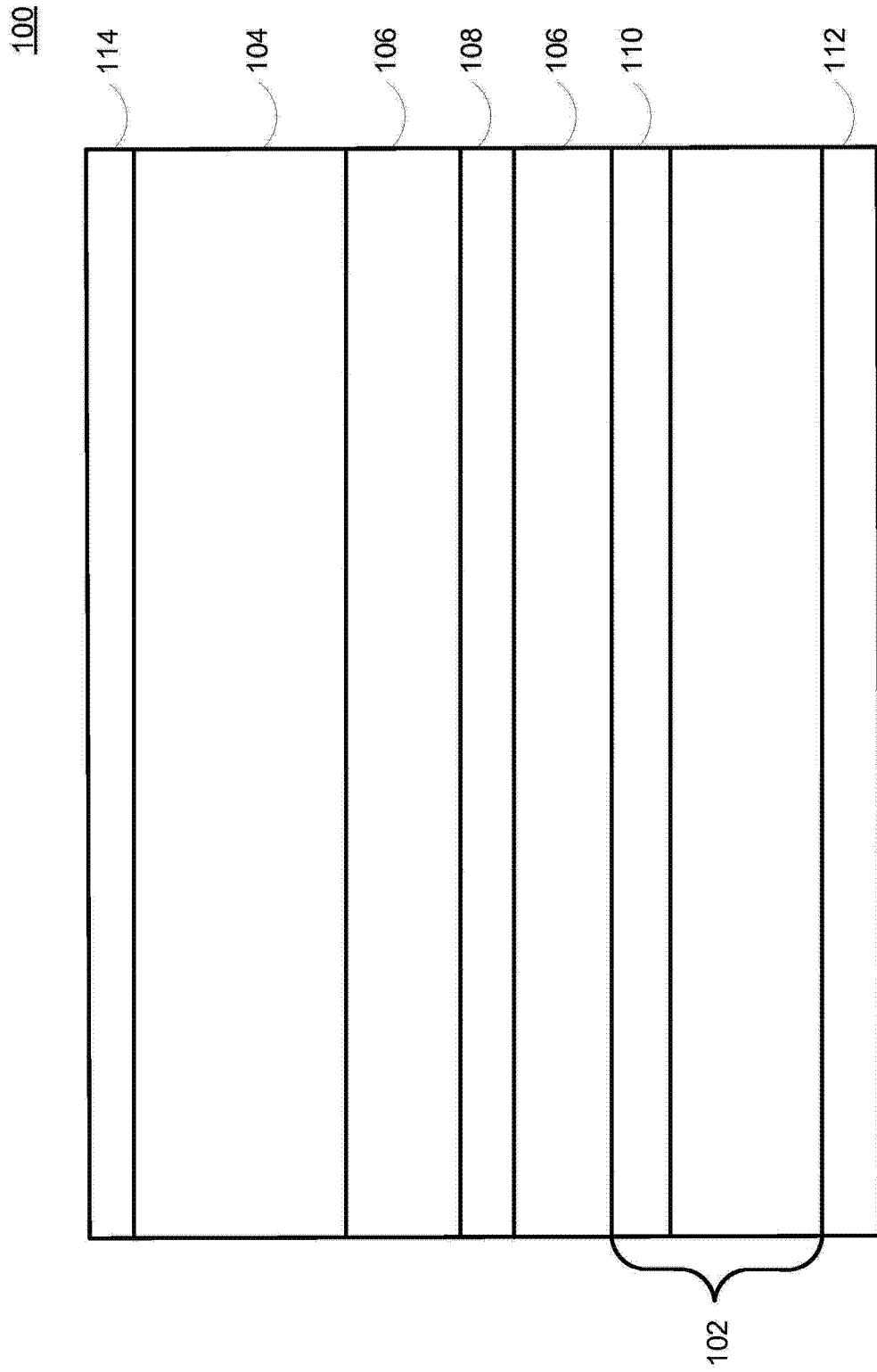


图 1

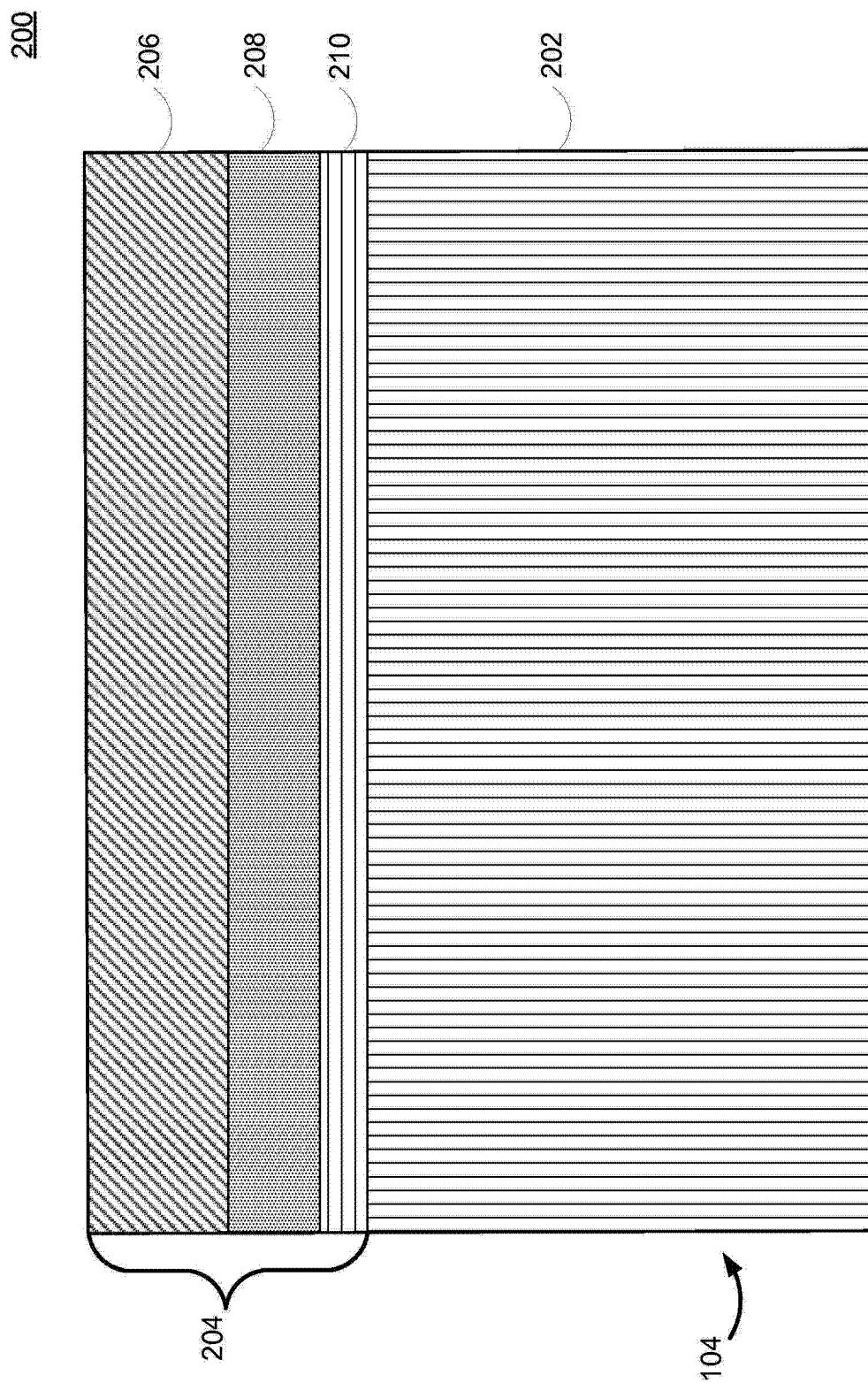


图 2

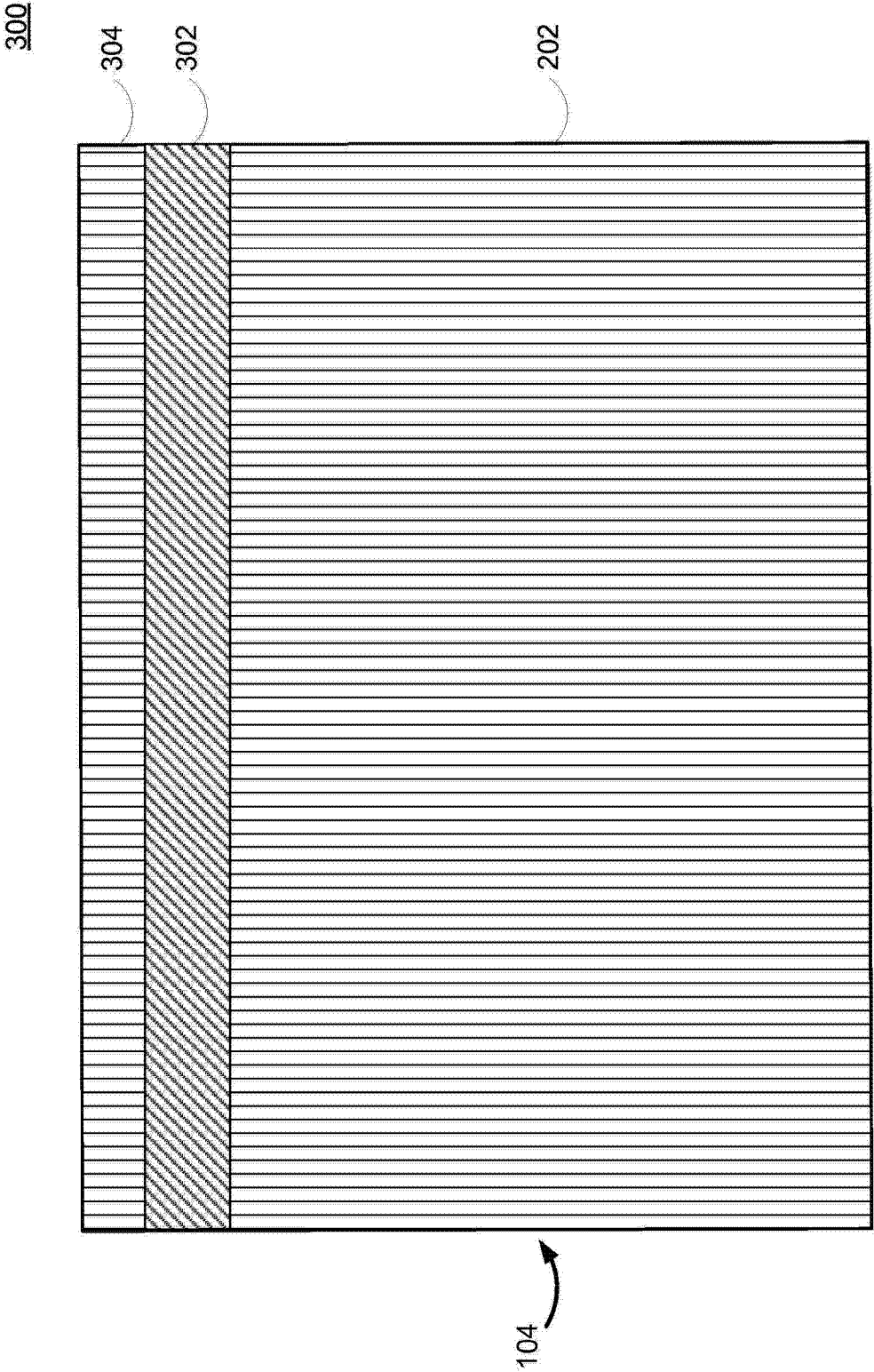


图 3

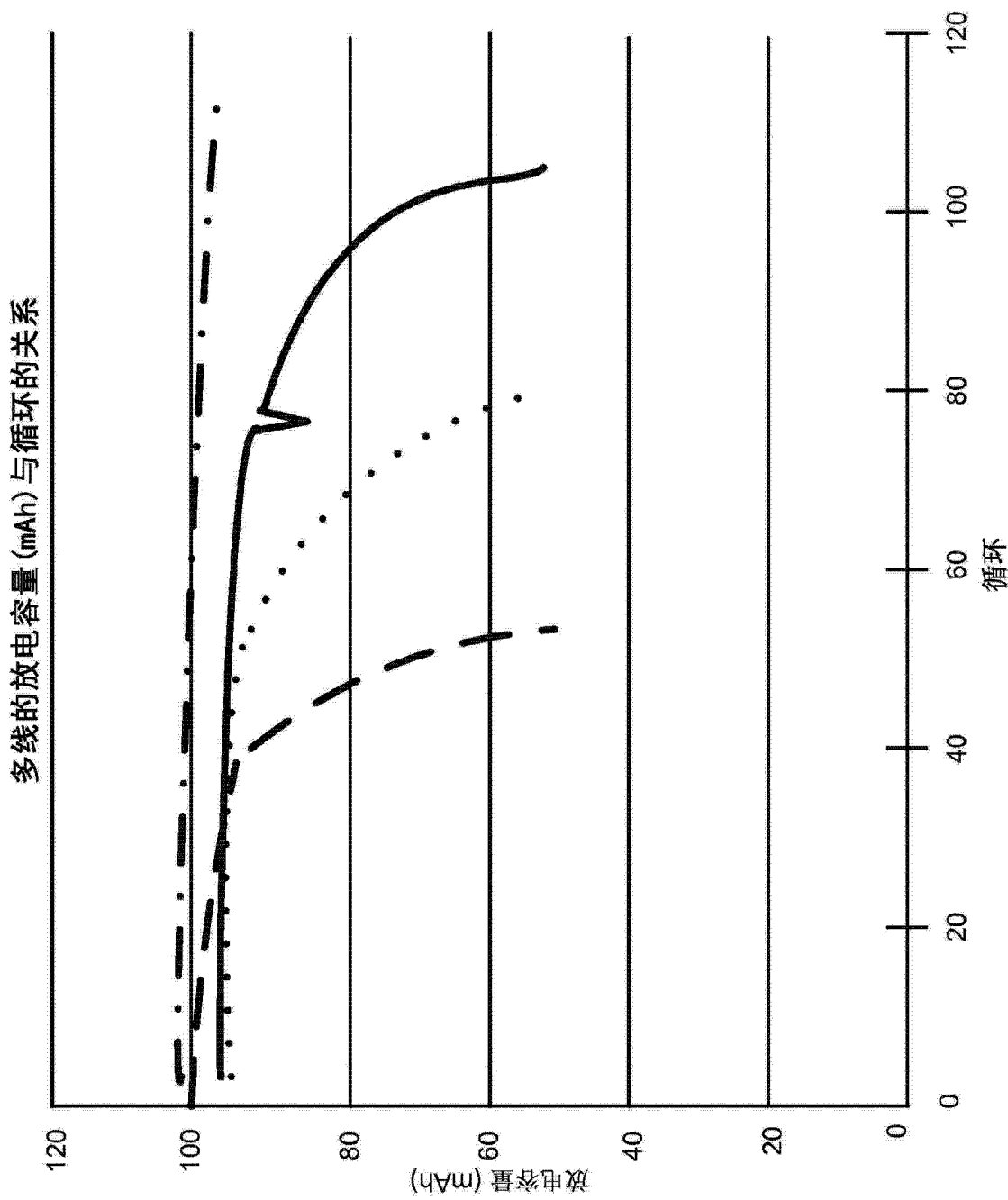


图 4

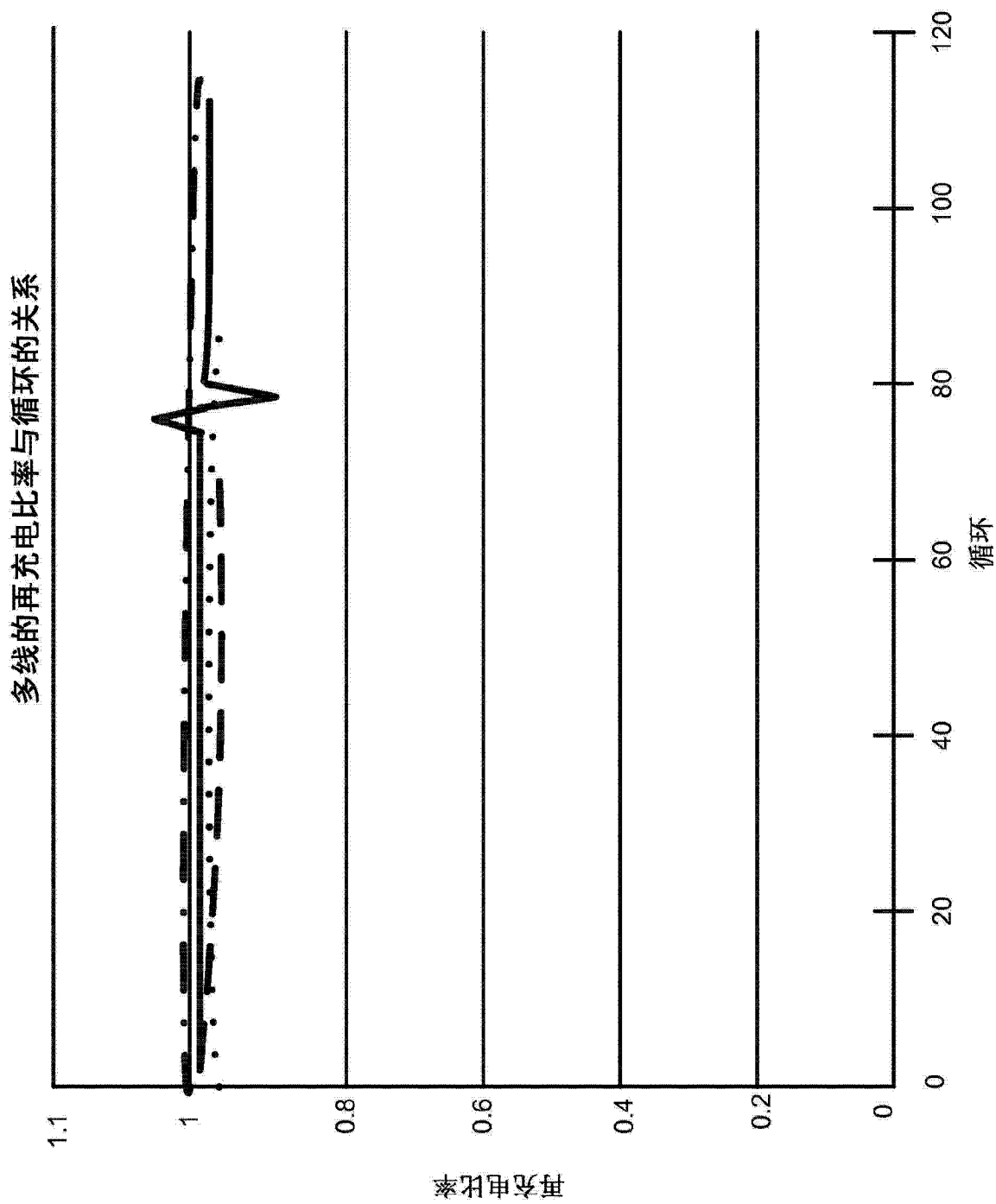


图 5

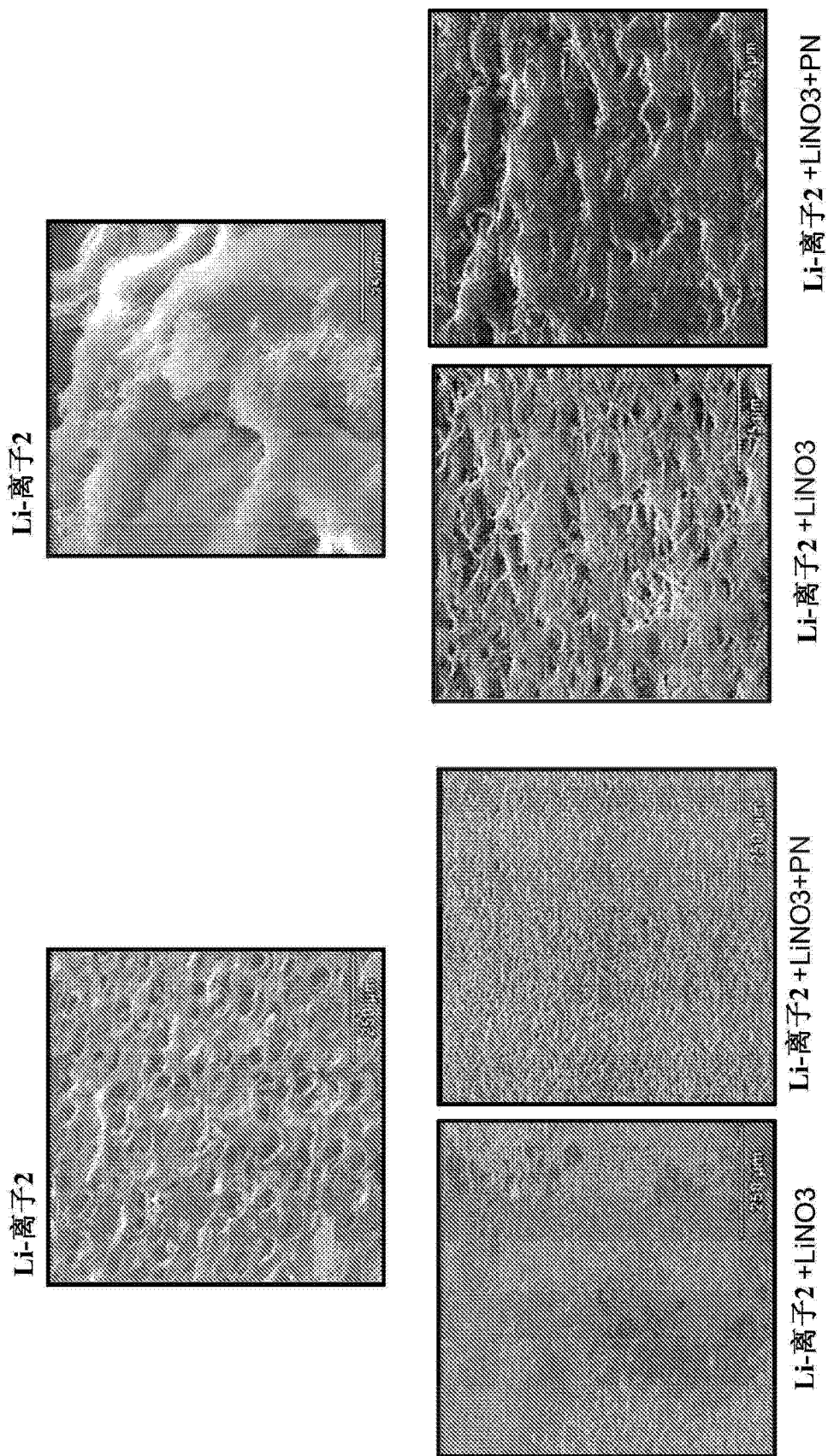


图 6

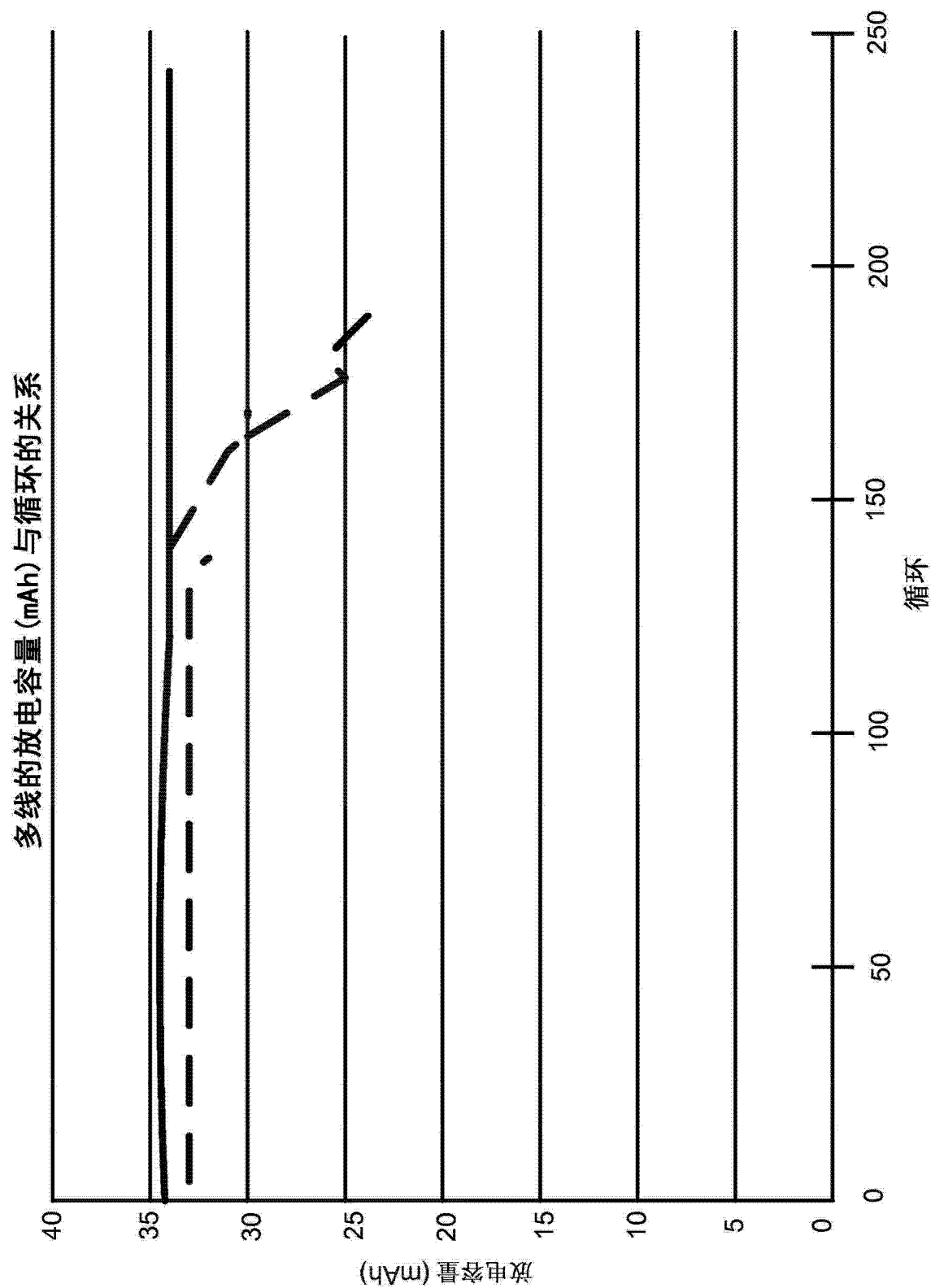


图 7

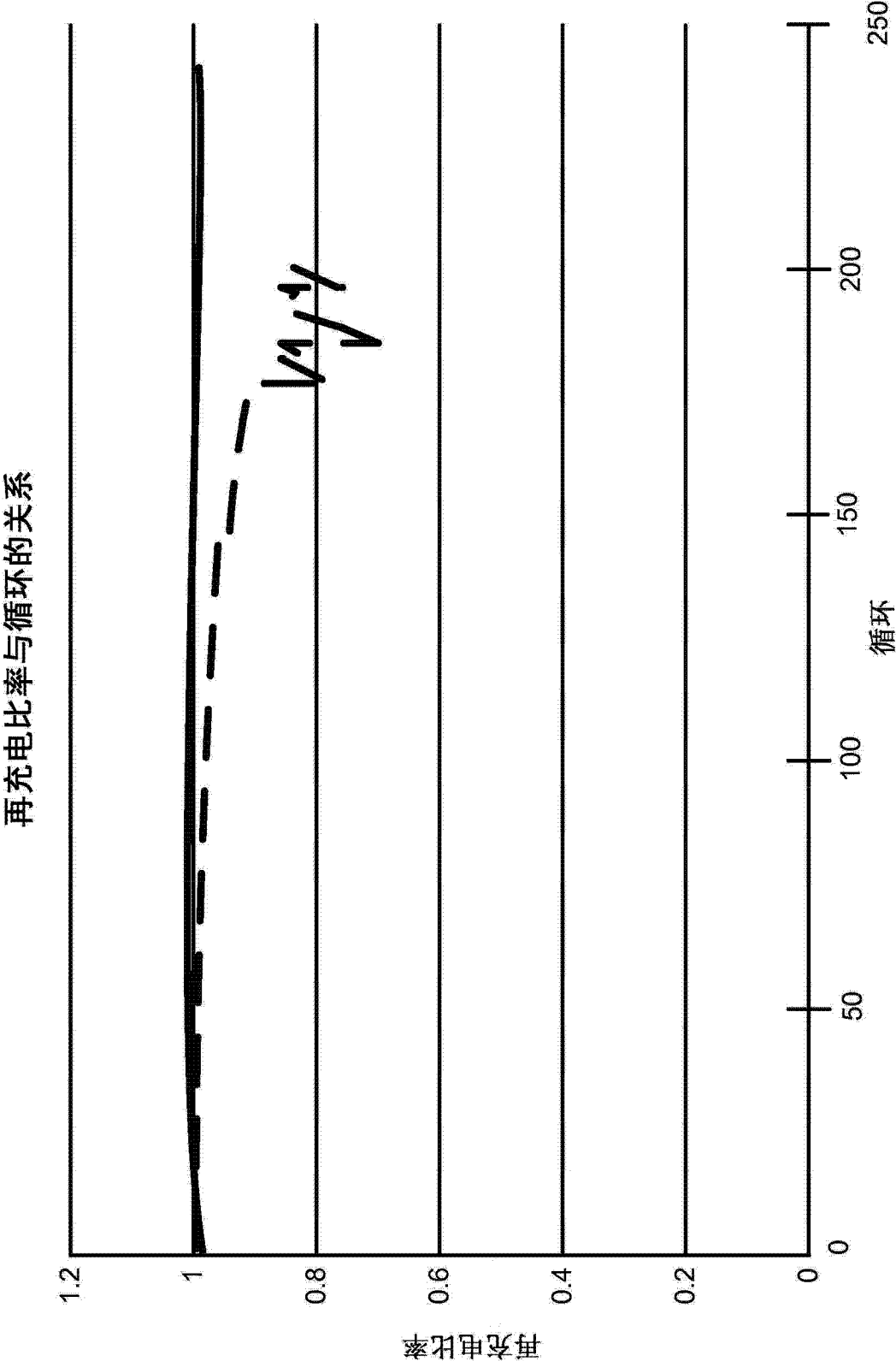


图 8

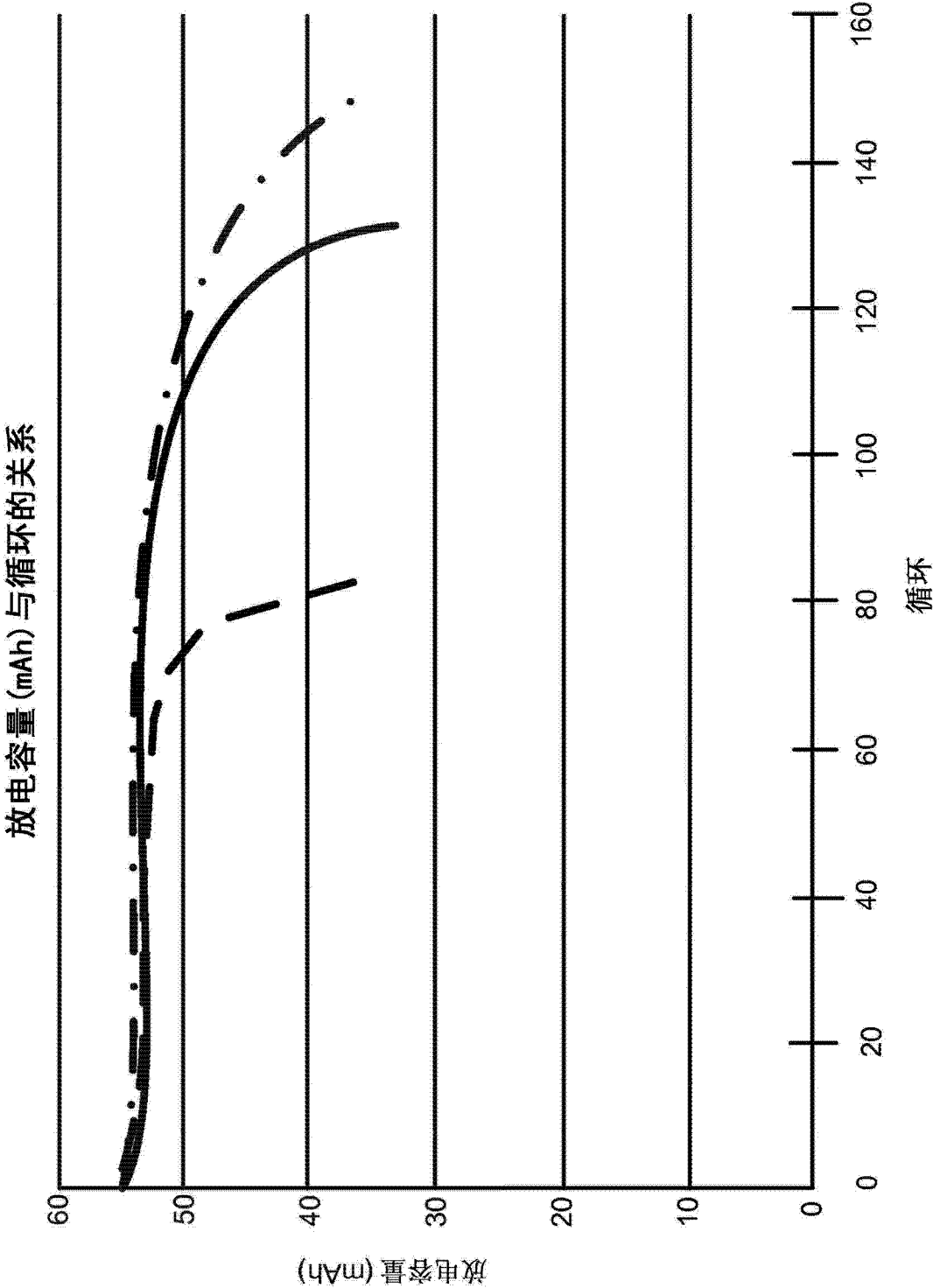


图 9