



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208176 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100119781

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 07 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*
H01M10/44 (2006.01)
H01M4/38 (2006.01)

H01M10/0567(2010.01)
H01M4/134 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/07 英國

1009519.8

(71)申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)
英國

(72)發明人：庫瓦 法茲里 COOWAR, FAZLIL (FR)；阿德撒拉 曼督 伊耳賽德
ABDELSALAM, MAMDOUH ELSAYED (GB)；連 麥克 卓那申 LAIN,
MICHAEL JONATHAN (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：54 項 圖式數：27 共 98 頁

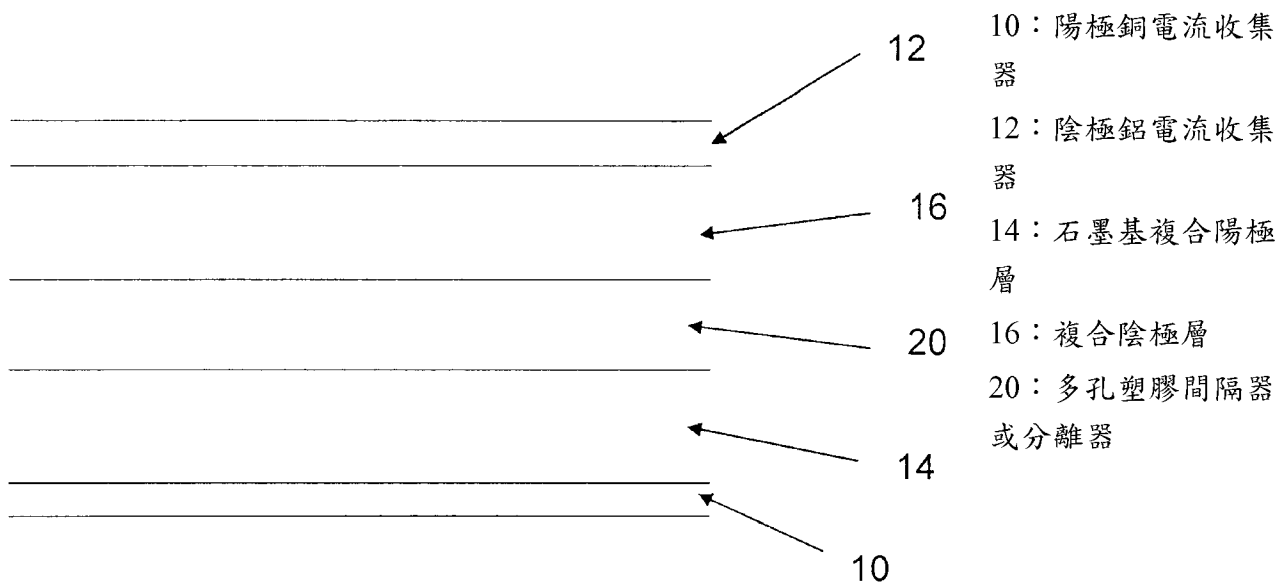
(54)名稱

用於鋰離子可充電電池組的添加劑

AN ADDITIVE FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY CELLS

(57)摘要

本發明主張向具有結構矽複合陽極(亦即含有矽纖維或矽粒子之陽極)之鋰離子電池的電解質中
添加碳酸伸乙烯酯(VC)且視情況亦添加碳酸氟伸乙酯(fluoroethylene carbonate)。該添加劑顯著改良
該等電池之循環效能。已發現 VC 含量以該電解質重量計在 3.5 wt%至 8 wt%範圍內最佳。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208176 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100119781

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 07 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*
H01M10/44 (2006.01)
H01M4/38 (2006.01)

H01M10/0567(2010.01)
H01M4/134 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/07 英國 1009519.8

(71)申請人：尼克席恩公司 (英國) NEXEON LIMITED (GB)
英國

(72)發明人：庫瓦 法茲里 COOWAR, FAZLIL (FR)；阿德撒拉 曼督 伊耳賽德
ABDELSALAM, MAMDOUH ELSAYED (GB)；連 麥克 卓那申 LAIN,
MICHAEL JONATHAN (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：54 項 圖式數：27 共 98 頁

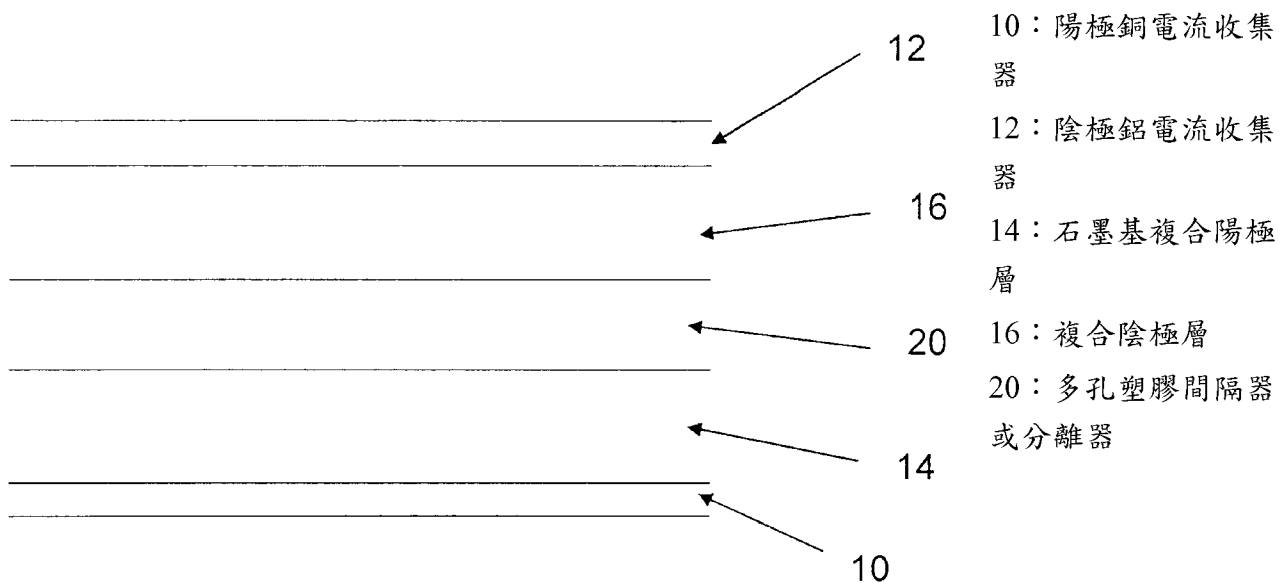
(54)名稱

用於鋰離子可充電電池組的添加劑

AN ADDITIVE FOR LITHIUM ION RECHARGEABLE BATTERY CELLS

(57)摘要

本發明主張向具有結構矽複合陽極(亦即含有矽纖維或矽粒子之陽極)之鋰離子電池的電解質中
添加碳酸伸乙烯酯(VC)且視情況亦添加碳酸氟伸乙酯(fluoroethylene carbonate)。該添加劑顯著改良
該等電池之循環效能。已發現 VC 含量以該電解質重量計在 3.5 wt%至 8 wt%範圍內最佳。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子可充電電池組電池、用於該等電池之電解質溶液且尤其係關於含有一定量添加劑之電解質溶液。

【先前技術】

鋰離子可充電電池組電池目前使用碳/石墨基陽極。包括石墨基陽極電極之習知鋰離子可充電電池組電池之基本組成示於圖 1 中。電池組可包括單一電池但亦可包括一個以上電池。

電池組電池一般包含陽極之銅電流收集器 10 及陰極之鋁電流收集器 12，該等電流收集器可在適當時在外部連接至負載或再充電源。應注意，本說明書中使用之術語「陽極」及「陰極」如同在將電池組跨越負載安置之情形下所理解之術語，亦即術語「陽極」表示電池組之負極，而術語「陰極」表示電池組之正極。石墨基複合陽極層 14 覆蓋電流收集器 10，且基於含鋰金屬氧化物之複合陰極層 16 覆蓋電流收集器 12。多孔塑膠間隔器或分離器 20 係提供於石墨基複合陽極層 14 與基於含鋰金屬氧化物之複合陰極層 16 之間：液體電解質材料分散於多孔塑膠間隔器或分離器 20、複合陽極層 14 及複合陰極層 16 內。在有些情況下，多孔塑膠間隔器或分離器 20 可用聚合物電解質材料替換，且在此等情況下，聚合物電解質材料存在於複合陽極層 14

及複合陰極層 16 兩者內。

當將電池組電池充滿時，鋰已經由電解質自含鋰金屬氧化物傳輸至石墨基陽極中，在該陽極處鋰藉由與石墨反應產生鋰碳化合物（典型地為 LiC_6 ）而嵌入其中。作為複合陽極層中之電化學活性材料的石墨具有 372 mA h g^{-1} 之最大理論容量。為避免疑義，術語「活性材料」應理解為描述可在電池組電池操作期間插入及萃取鋰離子的任何材料。

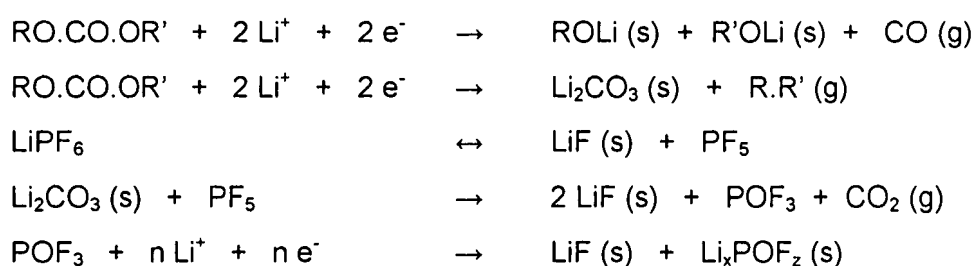
眾所周知，可使用矽替代石墨用作活性陽極材料（參看例如 Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr 及 P. Novak, Adv. Mater. 1998, 10, 第 10 期；及 Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, U. Kasavajjula, C. Wang 及 A.J. Appleby, J. Power Sources 163, 第 1003-1039 頁, 2007)。普遍認為，當矽用作鋰離子可充電電池中之活性陽極材料時，可提供顯著高於目前使用之石墨的容量。當結晶矽藉由與電化電池中之鋰反應而被轉化成化合物 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 時，具有 $4,200 \text{ mAh/g}$ 之最大理論容量，顯著高於石墨之最大容量。然而，存在若干種可藉由鋰插入而形成的不同 Li-Si 合金，此視例如溫度、結晶狀態、充電電壓及充電速率而定。例如，在室溫下，據信，合金 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 之最大可達到的容量接近於 $3,600 \text{ mAh/g}$ 。（「Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction」, M.N. Obrovac 及 Leif Christensen,

Electrochem. & Solid State Lett., 7, A93-A96, 2004)。因而，若可用矽替代鋰可充電電池組中之石墨，則可實質上增加每單位質量及每單位體積之儲存能量。令人遺憾的是，Li 離子電池中之矽陽極材料在與電池充電及放電階段中向矽材料中插入鋰離子及自矽材料中移除鋰離子相關的充電狀態與放電狀態之間經歷巨大的體積變化。完全鋰化之 Li-Si 合金的體積可為非合金矽體積的 3 至 4 倍。此體積變化比在碳陽極中所見之體積變化大得多。由於該膨脹及收縮在每次循環時導致矽材料機械降解及部分電絕緣，因此該等電極可能具有較短循環壽命。

據信，若在充電-放電循環中允許結晶 Li-Si 合金相與非晶形 Li-Si 合金相共存，則會增加陽極活性材料在膨脹及收縮過程中發生結構破裂的可能性。若初始陽極材料為結晶矽，則在第一次充電循環中隨著鋰插入，結晶矽失去其結晶結構且變成非晶形 Li-Si 合金。若在此非晶形階段，陽極接著被脫鋰，亦即對電池放電，則矽陽極材料保持非晶形。然而，若矽陽極材料被完全鋰化，則隨著陽極電位接近零伏特，形成結晶 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相。在放電（脫鋰）時，此結晶合金相轉化回至非晶形 Li-Si 合金。雖然此結晶相提供最高充電容量，但由於在隨後循環中在陽極材料自結晶向非晶形反覆轉變時會造成額外應力，因此較佳避免其形成。可藉由避免矽陽極材料過度充電及在充電期間對陽極設定較低電壓限制（亦即，不允許其被充電超過較低電壓位準，該較低電壓位準尤其視內部電池電阻而定，但典型地在 15

mV 至 50 mV 範圍內) 來防止形成結晶相。對矽陽極材料之充電程度設定限制亦有助於控制陽極中之機械應力並使矽材料之破裂減至最少。為此，較佳不使矽材料充電至高於 3,400 毫安時/公克矽，且最佳設定上限不超過 2,500 毫安時/公克。此相當於小於完全由矽組成之活性物質的理論最大值之 80% 且較佳不超過其 60% 的充電量，且該等百分比在活性物質由矽與一或多種其他活性材料（例如碳）之混合物形成的情況下亦適用；碳之理論最大充電量為 372 毫安時/公克，且矽之理論最大充電量為 4200 毫安時/公克。

影響電池效能之另一因素為在矽表面上形成固體電解質界面 (SEI) 層。最初矽材料表面上具有自然氧化物薄層，該薄層具有低電導率。在第一次充電期間，此層被由與電解質反應及溶劑還原所形成之具有較高離子電導率之 SEI 層替代。SEI 可由各種不同產物構成，例如 Li_2CO_3 、 LiF 、 Li_2O 、烷基碳酸鋰、聚合烴等。各產物將在充電過程的不同階段開始形成，視陽極電位而定。一些說明性反應如下：



其中 R 及 R' 一般為烷基；RO.CO.OR' 作為電解質之一部分存在於電池中以便為鋰鹽（例如 LiPF_6 ）提供溶劑。可耐受體積變化的具有良好離子電導率之穩定 SEI 層為電池適當工作所必需，且就此而言，某些 SEI 產物與其他產物

相比好得多。例如，普遍認為 SEI 之一個較佳組分為 Li_2CO_3 。

SEI 形成之缺點在於其消耗一些鋰及電解質組分，且將該等組分束縛在系統中，從而防止該等組分為電池之充電容量作貢獻。過度 SEI 形成將導致離子電阻增加並降低電池效能。因此，較佳控制矽陽極材料之表面積及表面積:體積比。在第一個循環後，矽在循環期間之反覆膨脹及收縮會在 SEI 處產生破裂，從而曝露新的矽表面，導致產生更多 SEI 層，消耗更多的液體電解質及鋰。此會降低電池充電/放電效率，可能導致電池乾涸 (dry out)，並進一步降低可利用之循環壽命。典型地在充電期間在低陽極電位下（當體積膨脹最大時）發生破裂，且此時能夠在曝露表面上立刻形成許多 SEI 產物。據認為，此會導致形成不良品質之 SEI 層且為避免此情況，需要形成優於其他產物之 SEI 產物。

應認識到，SEI 層之主要部分係在前幾個充電週期中形成，且此過程促成典型地在早期循環中經歷之不可逆容量及較低充電效率。在隨後之循環中，將不斷形成新 SEI 區域，在該等區域處矽由於破裂而曝露或者最初的 SEI 層破裂或降級，且此過程促成鋰之運作損失且有助於確定運作充電效率。最初的 SEI 層之品質將對後來循環過程中新 SEI 形成之品質具有顯著影響。SEI 層較佳具有以下性質：

- 對曝露之矽表面之每一部分的均勻（光滑）、無孔的覆蓋（較佳為在第一循環期間形成的完全覆蓋）
- 高離子電導率
- 低電子電導率

- 相對較薄

- 穩定

- 可撓性，即可隨著矽材料膨脹及收縮而伸展（其破裂得愈多，將形成愈多的 SEI 並消耗愈多的鋰）。

可藉由使用電解質添加劑來影響 SEI 形成過程。已使用諸如碳酸伸乙烯酯（VC）之含乙烯基之環狀碳酸酯、諸如碳酸氟伸乙酯（FEC）及碳酸二氟伸乙酯（DFEC）之鹵化環狀碳酸酯、 CO_2 、矽烷基酯（諸如磺內酯）以及磷酸酯及硼酸酯作為電解質添加劑。

任何電解質添加劑必須不能不利地影響電解質之性質；電解質可能因添加添加劑而受到不利影響，且即使在添加添加劑的情況下，電解質亦應：

- 不會因添加而過度消耗鋰

- 維持高離子電導率

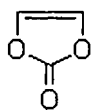
- 不過於黏稠

- 在電池所經歷之溫度下安全操作

- 電化學上與陰極材料相容（SEI 層亦形成於陰極上且不希望陰極效能被降低）

添加劑之濃度應為如下：一方面其具有效性，同時，另一方面其不應損害電解質之作用，尤其是以上性質。

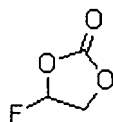
已知碳酸伸乙烯酯（VC）：



可作為石墨陽極電池之電解質添加劑用於改良該等電池之充電及放電效能。參看例如 US 7862933、JP 04607488

及 J. Electrochem. Soc., 156 (2), A103-A113 (2009)。吾等相信，其（VC）改變了石墨陽極上之 SEI 層的組成或性質，該 SEI 層具有完全不同於矽基陽極上之 SEI 的組成。典型地，具有石墨陽極之電池中之電解質的 VC 含量為約 2 wt%。

亦已知碳酸氟仲乙酯（FEC）：



可作為電池組電解質之添加劑，如下文及例如 US 7862933、US 2010/0136437、JP 04607488、JP 2008234988 及 US 2007/0072074 中所述。

含有矽烷基、硼酸酯及磷酸酯作為添加劑之電解質溶液揭示於 JP 04607488、JP 2008234988 及 US 2010/0136437 中。

此外，陽極材料之結構會大大影響 SEI 層之形成。本發明係關於一種有空隙的（open）（亦即在物質內含有空間）且在陽極充電（亦即鋰化）期間允許 SEI 層生長及含矽陽極膨脹的結構化矽材料。由該結構化矽製成之陽極的孔隙率可能相對較高，例如 >30% 體積孔隙率或 >40%。有空隙的結構可能由粒子自身之結構所實現，例如其表面上可能具有結構要素（例如柱狀物或類似突出物），其提供在鋰化期間允許 SEI 生長及矽膨脹之要素間空間。在另一具體實例中，粒子結構內可能含有空隙，其能實現相同功能。或者，該等粒子可經成形以使其可提供在鋰化期間當沈積於陽極之電流收集器上時允許 SEI 生長及矽膨脹的粒子間空間。

該等粒子一般將為細長形，且具有至少為 5 且視情況為至少 10（例如至少 25）之縱橫比（最小尺寸與最大尺寸之比率）。該等結構具有比簡單（亦即非結構化）矽粒子或矽膜複雜之表面形態，且在表面方向具有許多尖角及變化，此使其更難以在整個曝露矽表面上形成可撓性（彈性）無孔的 SEI 薄塗層。由結構化矽形成之物質的多孔性增大在該物質內產生具有狹窄的通向電解質之路徑之空隙空間的可能性，且因此尤其重要的是，所使用之任何電解質之黏度均不應過高以致電解質無法遷入及遷出該等空隙空間，此情況將使該等空間成為死空間。

Chan 等人在 *Journal of Power Sources* 189 (2009) 1132-1140 中研究在鋰化期間在無添加劑之標準電解質中於矽奈米線上形成 SEI 層。其發現，該 SEI 層之形態與典型地在薄膜陽極上所發現之 SEI 層相比極為不同：均勻性較差，LiF 含量降低，且一些粒子沈積物與陽極基底上之奈米線相鄰而不是黏附於矽表面。此表明，對於高度結構化之多孔矽材料，SEI 層之形態及組成與先前已使用添加劑之其他矽陽極極其不同。

用於本發明電極中之結構化矽材料因此存在一個特定問題：尋找添加劑及添加劑濃度範圍以達成上述性質。根據上文應瞭解，需要有助於在結構化電活性材料，尤其是結構化矽材料之表面上形成穩定 SEI 層的電解質溶液。

吾等已知之相關先前技術為：

US 7 476 469 揭示一種包括陽極、氧化鋰鈷陰極及非水

性電解質之插入體的可充電（二次）電池組。陽極可尤其為濺鍍於電流收集器上且典型地為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 厚之非晶矽薄膜層；雖然該說明書亦教示使用微晶矽，但並未提供使用此材料之實例。電解質含有環狀碳酸酯或鏈狀碳酸酯，包括碳酸伸乙酯。電解質亦可含有碳酸伸乙烯酯，據稱其可改良充電-放電循環效能特性。據稱碳酸伸乙烯酯之量以其他電解質組分之體積計為 0.5% 至 80%。然而，此引文之教示限於所使用之陽極材料之類型（具有奈米級晶粒之非晶矽或細晶矽之薄膜）。

US-2009/0053589 揭示一種具有陰極、陽極及電解質的電池組電池。陽極含有粉末狀或薄膜特種合金作為活性材料，例如呈各種微晶相及非晶相之昂貴矽、錫及過渡金屬之合金。微晶材料可具有 5 nm 至 90 nm 之微晶尺寸。電解質可包括各種環狀碳酸酯，包括 VC 或 FEC。在實例中，VC 或 FEC 之量為電解質之 10%，據稱此可減少第一次循環中之容量損失。又，此教示限於所使用之特種粉末狀或薄膜合金陽極材料。

US 2009/0305129 揭示一種鋰二次電池組，其具有包括多晶矽粒子或由熱分解製備之矽合金粒子的陽極。為提高電池組之循環效能，矽陽極材料在具有 $3\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 直徑之矽粒子內必須具有奈米範圍（小於 100 nm）內之微晶大小。該說明書教示，可向碳酸伸乙酯/碳酸二伸乙酯電解質中添加 CO_2 （以約 0.4 wt% 之量）及/或含氟碳酸酯，例如 FEC（以約 10 wt% 之量），因為據稱其可允許矽粒子與鋰之

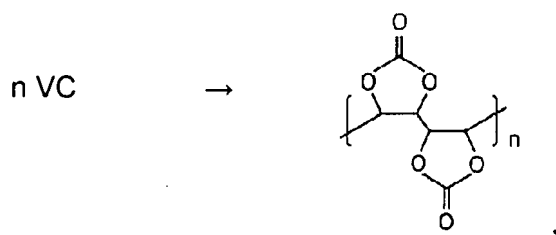
反應順利發生並可增加失效前的充電/放電循環數。矽之純度為 95% 或 95% 以上。

Nam-Soon Choi 等人在 *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1254-1259 中揭示可藉由向碳酸伸乙酯/碳酸二伸乙酯電解質中添加 3% FEC 來改良具有 200 nm 厚度之薄膜矽電極的壽命。

L. El Ouatani 等人在 *Journal of the Electrochem. Soc.* 156 (2009) A103-A113 中揭示添加 VC 在石墨陽極上形成與不存在 VC 時所形成之層相比較薄的 SEI 層，且 VC 向 SEI 中引入額外含氧化合物。此等化合物之一為衍生自 VC 之聚合物。此聚合物明顯不同於作為碳酸伸乙酯 (EC) 溶劑在電解質內還原之主要反應產物之一的含鋰二聚物，該反應係根據方程式 1 發生：



吾等相信，VC 係根據方程式 2 被還原：



形成所確定之聚合物。

據信以上兩個反應均經由自由基還原機制進行。SEI 層之一些鋰傳導機制可能係經由含氧烴以類似於聚(氧化乙烯):LiX 材料中之傳導機制的方式發生。在此情況下，與衍生自 EC 之二聚物相比，在衍生自 VC 之聚合物的情況下鋰傳導可能更佳。

Libao Chen 等人在 *Journal of Power Sources* 174 (2007) 538-543 中揭示與具有不含 VC 之電解質的類似膜相比，電解質中存在 1 wt% VC 可改良 250 nm 厚之矽薄膜的循環效能。該改良係歸因於具有 VC 添加劑之矽陽極表面上較薄、較均勻的 SEI 層。發現 SEI 層含有顯著量之 LiF。出乎意料的是，亦觀察到少量 SiO_x ，且認為此係歸因於電解質與 SEI 層中之鋰化矽通孔的相互作用。矽材料必需具有較小粒度，因為整個膜的寬度僅為 250 nm。

Sheng Shui Zhang 在 *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1379-1394 中揭示 FEC 可分解成 VC 及 HF。正常情況下認為氟化氫之存在會對鋰離子電池組效能有害，因為其與碳酸鋰反應產生氟化鋰、水及二氧化碳。然而，據報導，HF 可改良鋰金屬電極上之 SEI 層的品質，從而使沈積物光滑並降低形成樹枝狀晶體的風險。

有人建議可藉由使用具有極小（亞微米）尺寸之矽材料來降低矽材料因反覆膨脹及收縮所產生之內應力。然而，此亦造成如下缺點：在薄膜情況（參看例如上文所論述之 Libao Chen 等人的論文）下，其降低每單位體積之可利用陽極容量；在亞微米粒子情況下，其增加矽表面積:體積比，此會增大操作期間所形成之 SEI 的比例與鋰及電解質之消耗。在球形奈米粒子之情況下，活性材料內之長程連接性亦較差。

US 7,862,933 中揭示適用於混合電力車輛（hybrid electric vehicle）之電池組。各電池組包含石墨基陽極、陰

極、分離器及電解質溶液。電解質溶液包含環狀碳酸酯、線性或鏈狀碳酸酯及含有乙烯基之環狀碳酸酯的混合物作為基礎溶劑；雖然此等碳酸酯物質可包括鹵素取代基，但並未例示該等取代基，而是例示僅含有 0.2 vol% 至 0.4 vol% VC 作為取代基的電池組。

US 2010/0124707 揭示適用於攜帶型電子裝置之電池組。各電池組包含陰極、陽極及電解質溶液。陽極包含塗覆有一層陽極活性材料的電流收集器。陽極活性材料經揭示為含有複數個以矽作為一種元素的球形及非球形陽極活性材料粒子，且係藉由將含矽材料噴霧於經表面粗糙化之電流收集器的表面上來製備。電解質溶液典型地含有環狀碳酸酯與線性或鏈狀碳酸酯之混合物，該兩種碳酸酯均可含有鹵素作為取代基或鹵化取代基。包括乙烯基之環狀碳酸酯、磺內酯及酸酐可用作添加劑。揭示作為電解質鹽的簡單及複雜鋰鹽之實例。未提供含有含乙烯基之環狀碳酸酯或鹵化環狀碳酸酯之混合物的電池組的實例。此外，未提供除未經取代之環狀碳酸酯及線性碳酸酯以外的基礎溶劑之實例。

US 2006/0003226 中揭示可充電鋰離子電池組，其包括藉由在電流收集器表面上燒結包含包括矽及/或矽合金之活性材料粒子及黏合劑的層而製造的陽極。陽極活性粒子典型地具有不超過 100 μm ，適合為不超過 50 μm 且較佳為不超過 10 μm 之平均直徑。電池組亦包括非水性電解質，該非水性電解質包含環狀碳酸酯與線性碳酸酯之混合物且其

中溶解有二氧化碳 (CO_2)。據信，所溶解之 CO_2 經由在電極表面上形成穩定 SEI 層而限制陽極材料膨脹。電解質亦可視情況含有至少 1 wt% 的氟化環狀或鏈狀碳酸酯；不包括包括氟化溶劑之電解質溶液的實例。據觀察，包括含有 CO_2 之電解質溶液的電池組與電解質包括 VC 作為添加劑的電池組相比展現較長循環壽命。

US 7674552 揭示一種具有經氟化鋰-氫氧化鋰塗佈之陽極、陰極及電解質的鋰離子電池組。藉由使用諸如氣相沈積、電鍍之技術在電流收集器上沈積一層陽極活性材料，或藉由沈積包含微粒狀電活性材料之分散液的漿液來形成陽極；僅揭示氣相沈積技術。電解質適當地包含 LiClO_4 於包含氟化環狀碳酸酯與線性或鏈狀碳酸酯之混合物（典型地為 1:1 混合物）的溶劑中之溶液；其他適合溶劑包括環丁砜、乙腈及 VC。陽極塗層係由對包括此電解質之電池組充電至少 30 次循環而形成。塗層中 $\text{Li}_2\text{F}^+:\text{Li}_2\text{OH}^+$ 之比率為至少 1。具有較高 $\text{Li}_2\text{F}^+:\text{Li}_2\text{OH}^+$ 比率之電池組在 30 次循環內展現優良充電及放電效率。

US 2010/0136437 揭示一種藉由使包括陽極之電池組在包括含氟化物之環狀碳酸酯的電解質溶劑中充電超過 100 次充電/放電循環而在經銅塗佈之微粒狀矽電活性陽極材料上形成氟化物塗層的方法；第一次充電放電操作以 0.005 至 0.03 C 之充電速率進行。電解質適當地含有 15 vol% 至 40 vol% 氟化環狀碳酸酯，諸如碳酸氟仲乙酯，且可視情況進一步含有 0.5 wt% 至 5 wt% VC、0.1 wt% 至 1.5 wt% 1,4-丁

二醇二甲基磺酸酯及/或 0.1 wt%至 1 wt%二甲碇。然而，未揭示包括一或多種 VC、1,4-丁二醇二甲基磺酸酯及/或 0.1 wt%至 1 wt%二甲碇之電解質溶劑的實例。根據 US 2010/0136437 製備之電池組的實例包括具有 0.3 μm 至 3 μm 之平均粒度的矽粒子及包含碳酸二伸乙酯 (DEC) 與碳酸伸乙酯 (EC) 或碳酸氟伸乙酯 (FEC) 之混合物的電解質溶液。

JP04607488 揭示鋰離子電池組，其包括具有可由諸如矽、錫或石墨或其氧化物之材料形成之陽極活性材料的陽極；僅揭示包含電活性石墨之陽極。該電池組進一步包括陰極、分離器及電解質。電解質適當地包含：基礎溶劑，其包含環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯呈 5:95 至 80:20 範圍內、較佳為 4:6 之比率的混合物；及 0.1 wt%至 10 wt%矽烷基酯添加劑。可設想碳酸、磷酸及硼酸之矽烷基酯。其他視情況選用之添加劑包括 0.2 wt%至 0.5 wt%四氟硼酸酯及 0.1 wt%至 10 wt%包括乙烯基之環狀碳酸酯。據信，矽烷基酯可減少電池組之不可逆的第一次循環之損失。硼酸酯有助於維持電解質溶液之黏度，且據信，視情況存在 VC 可降低電解質溶劑之還原裂解程度。

JP 2008234988 揭示具有塗覆於銅電流收集器之活性材料的陽極。活性材料包括矽基礎層，向其塗覆一或多個包含過渡金屬氟化物（諸如鈮、鎢、鈦及鉛之氟化物）之鹼金屬鹽的塗層。陽極與陰極、分離器及電解質一起包括在電池組結構中。電解質典型地包含環狀碳酸酯與鏈狀碳酸

酯之混合物（作為基礎溶劑）及 1 wt% 至 2 wt% 添加劑，諸如磺內酯、丁二酸、丁二酸酐或磺酸基苯甲酸酐，以使電池效能改良 1% 至 5%；當電解質為 DEC 與 FEC 之混合物時，此效果最為顯著。

US 7659034 中揭示包含塗覆於負電極之薄膜矽基合金材料的鋰離子電池組。可視情況向電解質溶劑中添加 0.05 wt% 或 0.05 wt% 以上的二氧化碳或碳酸乙烯基伸乙酯以延長電池壽命並提高容量保持率。

US 2007/0037063 揭示一種可充電鋰離子電池組，其包括含有碳酸伸乙酯化合物之電解質溶液。基礎電解質溶劑典型地包含環狀碳酸酯與鏈狀或線性碳酸酯呈 30:70 比率之混合物。電解質溶劑視情況進一步包括 0.1 wt% 至 15 wt% FEC 且視情況包括至多 3 wt% VC。包含包括 FEC 添加劑之電解質的電池之效能會伴隨比包括電解質之電池好的不可逆循環效率。

US 2007/0072074 揭示一種藉由在電解質溶液中包括 2 wt% 至 10 wt% FEC 添加劑結合 0.1 M 至 1 M 電解質鹽（包括 LiBF_4 ）來減少鋰離子電池組中之氣體產生的方法。電解質亦可含有至多 2 wt% VC。矽基陽極可藉由將含矽微粒材料之漿液塗覆至電流收集器或藉由使用氣相沈積技術在電流收集器上形成含矽薄膜來製備。僅揭示使用氣相沈積技術製備陽極。未揭示用於製備陽極之含矽粒子的大小或形狀。

US 2008/0241647 揭示一種包含陰極、電解質及陽極的

圓柱狀鋰離子電池組。陽極包含陽極活性材料，該陽極活性材料包含具有 $5\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 範圍內之主直徑的含矽粒子及/矽合金粒子。電解質適當地包含：基礎溶劑，該基礎溶劑包含環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之混合物；且進一步包含至多 $0.4\ \text{wt}\%$ 且視情況為至多 $10\ \text{wt}\%$ 的 CO_2 。US 2004/0151987 揭示一種包含陰極、陽極、分離器及電解質的電池組。陽極適當地由含矽漿液或由氣相沈積矽薄膜於電流收集器表面上形成。含矽漿液適當地含有具有約 $10\ \mu\text{m}$ 之直徑的矽粒子。電解質適當地包含基礎溶劑，其包含環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯呈 3:7 之比率的混合物及 $0.1\ \text{wt}\%$ 至 $30\ \text{wt}\%$ 、較佳為 $5\ \text{wt}\%$ 的碳酸伸乙烯酯添加劑。

如上文所指出，需要如下鋰離子電池組，其含有有助於形成堅固又可撓之 SEI 層的電解質且其可在長期之充電/放電壽命內維持充電及放電容量。本發明致力於滿足此等需要。

【發明內容】

吾等相信，藉由按特定量在包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯或其混合物存在下使用特定結構化電活性材料或電活性粒子在獲得 (a) 既不過厚亦不過薄之良好 SEI 層、(b) 良好陽極效能及 (c) 良好陽極壽命之間達成最佳平衡。結構化電活性材料或電活性粒子較佳包括或為結構化矽材料或含矽粒子。包括乙烯基之環狀碳酸酯較佳係選自包含碳酸伸乙烯酯、碳酸甲基伸乙烯酯、碳酸乙

基伸乙烯酯、碳酸丙基伸乙烯酯、碳酸苯基伸乙烯酯、碳酸二甲基伸乙烯酯、碳酸二乙基伸乙烯酯、碳酸二丙基伸乙烯酯、碳酸二苯基伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯及碳酸4,5-二乙烯基伸乙酯之群。碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸二乙烯基伸乙酯及碳酸伸乙烯酯較佳。此外，鹵化環狀碳酸酯適當地選自但不限於包含以下之群：4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-氯-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、四氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-氟-5-氯-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氯-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、四氯-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-雙(三氟甲基)-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-三氟甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-甲基-5,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-乙基-5,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-三氟甲基-5-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-三氟甲基-5-甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,4-二氟-5-(1,1-二氟乙基)-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氯-4,5-二甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-乙基-5-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-乙基-4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-乙基-4,5,5-三氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-氟-4-三氟甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮。氟化環狀碳酸酯及其混合物較佳。碳酸氟伸乙酯(4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)(FEC)及碳酸二氟伸乙酯(4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮)(DFEC)尤其較佳。

詳言之，吾等相信，藉由按特定量在存在 VC 且視情況

亦存在一或兩種氟化碳酸伸乙酯，亦即 FEC 及/或碳酸二氟伸乙酯（DFEC）的情況下，使用特定結構化矽材料或矽粒子在獲得（a）既不過厚亦不過薄之良好 SEI 層、（b）良好陽極效能及（c）良好陽極壽命之間達成最佳平衡。

諸如本文中特定描述之結構化矽材料的結構化電活性材料為已知的。詳言之，根據本發明使用之結構化矽一般為已知的，但吾等相信，選擇此種形式之電活性材料（尤其結構化矽材料）及使用上述添加劑來達成上述平衡為全新的。

本發明之第一態樣提供一種鋰離子可充電電池組電池，其包含：

-一陽極，其包含選自以下之含電活性材料之粒子：

a) 表面上具有空間分離式（spaced-apart）結構要素（例如細長結構，諸如柱狀物、奈米線或類似突出物）的粒子，該粒子表面上之該等結構要素之最小尺寸小於或等於 10 μm ，尤其不超過 1000 nm，較佳為至少 50 nm，更佳為至少 100 nm，且具有超過 1、最佳為至少 5 之縱橫比（定義為該要素之最大尺寸與最小尺寸之比率）；

b) 包括至少一個空隙之粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 10 nm、較佳 ≥ 50 nm 之平均壁厚的壁界定；

c) 包含包括至少一個空隙之粒子之片段的粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 10 nm、較佳 ≥ 20 nm 至 30 nm、更佳 ≥ 50 nm 之平均厚度的壁界定；

d) 具有至少 10 nm、較佳 ≥ 20 nm 至 30 nm、較佳為至

少 50 nm (例如 10 nm 至 500 nm)、較佳為 50 nm 至 500 nm 之最小尺寸及至少 5、適當地為至少 10 且視情況為至少 100 之縱橫比 (最小尺寸與最大尺寸之比率) 的粒子；

e) 包含具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 2 μm 至 5 μm 之長度之奈米桿之圓柱狀束的粒子，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑；

f) 由如以上 (d) 中所定義之粒子形成的毛氈式結構；

g) 由如以上 (d) 中所定義之粒子形成的支架式結構；

h) 如下文所定義之基底粒子；

i) 或其混合物；

- 一陰極，其包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰的活性材料；及

- 電解質；

其中該電解質包含 0 wt% 至 8 wt% 包括乙烯基之環狀碳酸酯及 0 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯，其限制條件為包括乙烯基之環狀碳酸酯及氟化環狀碳酸酯之總量以該電解質溶液之總重量計在 3.5 wt% 至 70 wt% 範圍內。

結構化電極材料

術語「電活性材料」應理解為意謂在電池組充電階段及放電階段期間能夠在結構中併入並實質上自其中釋放諸如鋰、鈉、鉀、鈣或鎂之金屬離子電荷載流子的材料。該材料較佳能夠併入 (或插入) 並釋放鋰。

含電活性材料之粒子適當地包括選自但不限於以下之電活性材料：Si、Sn、Ge、Ga、Se、Te、B、P、BC、BSi、

SiC、SiGe、SiSn、GeSn、WC、SiO₂、TiO₂、BN、BaS、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、AgF、AgCl、AgBr、AgI、BeSi₂、CaCN₂、ZnGeP₂、CdSnAs₂、ZnSnSb₂、CuGeP₃、CuSi₂P₃、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、Al₂CO、C 或其混合物。此等結構亦可包含有機聚合物、陶瓷、無機半導體及生物衍生之化合物或其類似物。該等粒子較佳包含矽作為電活性材料或含矽電活性材料。

用於形成上文所提及之結構的電活性材料可在其結構內包括摻雜劑，諸如 p 型或 n 型摻雜劑。材料結構中可適當地包括摻雜劑以改良材料之電子電導率。用於矽之 p 型摻雜劑之實例包括 B、Al、In、Mg、Zn、Cd 及 Hg。用於矽之 n 型摻雜劑之實例包括 P、As、Sb 及 C。

或者，可藉由在結構中包括可降低電阻率或增加電導率的化學添加劑來提高包括如上文所定義之電活性材料粒子之陽極的電子電導率。

亦可藉由在該等粒子或包括該等粒子之陽極材料上提供與用於形成該等粒子之電活性材料相比具有較高電導率的電活性材料塗層來提高該等粒子或包括該等粒子之陽極材料的電子電導率。適合導電材料包括與電池組分（諸如銅或碳）相容之金屬或合金。

術語「含矽電活性材料」應理解為意謂在結構內包括

矽之電活性材料。含矽電活性材料可包含純度大於 90% 之矽。含矽電活性材料適當地具有小於 99.99% 之純度。含矽電活性材料較佳包含純度在 90% 至 99.99% 範圍內、較佳為 95% 至 99.99%、更佳為 99.90% 至 99.99% 且尤其為 99.95% 至 99.99% 的矽。含矽電活性材料亦可包括矽與諸如鐵及銅之金屬的合金，該等金屬在電池組充電及放電階段期間不抑制諸如鋰之電荷載流子插入合金矽中並自其中釋放。如下文所論述，含矽電活性材料亦可包括在電活性或非電活性核心上具有一或多個矽塗層的結構；或者具有矽核心及塗覆於核心之一或多個塗層之結構，其中各塗層之結構不同於先前層或核心之組成，其中核心先於塗層形成。

若本文中使用的術語「含矽電活性材料」，則其亦應理解為包括提及諸如錫、鍺、鎵及其混合物之電活性材料。就此而言，應進一步理解，對本文所提及之電活性矽粒子及其他矽結構的所有提及包括提及由諸如錫、鍺、鎵及其混合物之電活性材料形成的相同粒子及結構。然而，應瞭解，包含矽之電活性材料較佳。

如上文所提及，結構化電活性材料係由含有電活性材料之粒子製成，該等粒子提供有空隙的（亦即在陽極活性物質內含有空間）且在陽極充電（亦即鋰化）期間允許 SEI 生長及電活性材料在陽極內之膨脹的陽極活性物質。陽極活性物質之有空隙的結構可能由粒子自身之結構所實現，例如其表面上可能具有結構要素（例如柱狀物或類似突出物），其提供在鋰化期間允許 SEI 生長及矽膨脹之要素間空

間。

詳言之，結構化電活性材料為由含矽粒子製成的結構化矽材料，該等含矽粒子提供有空隙的（亦即在陽極活性物質內含有空間）且在陽極充電（亦即鋰化）期間允許 SEI 生長及含矽陽極膨脹的陽極活性物質。有空隙的結構可能由粒子自身之結構所實現，例如其表面上可能具有結構要素（例如柱狀物或類似突出物），其提供在鋰化期間允許 SEI 生長及矽膨脹之要素間空間。

在另一具體實例中，各粒子在其結構內包括空隙，該等空隙允許該粒子發揮與上文所提及之柱狀粒子相同的功能。

或者，該等粒子可經成形以使其可提供在鋰化期間當沈積於陽極之電流收集器上時適於 SEI 生長及電活性材料膨脹的粒子間空間。該等粒子一般將為細長形，且具有至少 5 且視情況為至少 10（例如至少 25 或至少 100）之縱橫比（最小尺寸與最大尺寸之比率）。

詳言之，該等粒子可經成形以使其可提供在鋰化期間當沈積於陽極之電流收集器上時適於 SEI 生長及矽膨脹的粒子間空間。該等粒子一般將為細長形，且具有至少 5 且視情況為至少 10（例如至少 25）之縱橫比（最小尺寸與最大尺寸之比率）。

在上文所提及之第一種情況（亦即含有結構要素之粒子）下，結構要素之最小尺寸應為至少 50 nm，較佳為至少 100 nm 且小於或等於 10 μm 。該等結構要素較佳具有超過

1、最佳為至少 5 之縱橫比（定義為要素之最大尺寸與最小尺寸之比率），此有助於改良電極活性材料內之長程連接性（long range connectivity）。結構化電極活性材料粒子（較佳為表面上具有空間分離式結構要素之矽粒子）之最大尺寸較佳小於 $60\text{ }\mu\text{m}$ ，最佳小於 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。若該等粒子有兩個或兩個以上尺寸比此值大，則其難以用於製造層厚度與陰極尺寸相配之電池陽極。

在本說明書中，吾等闡明可充電電池組電池中所包括之各種結構化材料及粒子的大小、組成及形狀。應瞭解，當此等材料及/或粒子包括在可充電電池組電池中時，至少 50%（以重量計）的粒子應處於本文所規定之尺寸範圍、組成或形狀內，視情況為至少 80%，較佳為至少 90%，例如至少 95%。

除了已闡明之內容外，本文中所給出之所有百分比均以重量計。

上文所提及之具有至少 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ （例如至少 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ）之最小直徑及至少 5 之縱橫比的結構要素包括選自纖維、線、奈米線、細絲、柱狀物、管及桿之電極活性細長結構。此等細長結構適合形成複合電極材料且以層形式施加於電流收集器以形成鋰離子電池組之陽極。

如上文所指出，該等細長結構可視情況以毛氈形式提供，其中該等細長結構之無規扭結在複合電極或陽極材料內形成相連網狀結構，例如藉由複合物內之細長結構之間的多重交叉來形成。或者，該等細長結構可形成包含互連

細長結構之三維排列的支架式結構。

術語「複合電極材料」應理解為意謂包含一或多種電活性材料與至少一或多種可選自但不限於包含黏合劑、導電材料、黏度調節劑、填料、促交聯劑、偶合劑及促黏著劑之群的其他組分之混合物（較佳為實質上均質之混合物）的材料。複合材料之組分適當地混合在一起以形成均質複合電極材料，其可以塗層形式施加於基底或電流收集器以形成複合電極層。複合電極材料之組分較佳與溶劑混合以形成電極混合物，該電極混合物接著可施加至基底或電流收集器並經乾燥以形成複合電極材料。複合電極材料係以內聚物質之形式適當地提供於電流收集器上，其中在包括該複合材料之電池組至少 100 次的充電及放電循環內實質上仍保持材料組分的短期等級。複合電極材料較佳為多孔的，從而允許液體電解質滲透複合物並濕潤至少一些電活性材料表面。複合物之孔隙率可定義為複合物內所含有之液體電解質可到達之空隙空間的總體積佔複合物總體積之百分比。可使用汞壓孔率測定法量測孔隙率。複合物可具有至少 5% 之孔隙率且較佳為至少 20%。孔隙率可小於 80% 且較佳不超過 60%。孔隙率在 25% 至 50% 範圍內最佳。

術語「電極混合物」應理解為意謂包括電活性材料於作為載劑或溶劑之黏合劑的溶液中之漿液或分散液的組成物。其亦應理解為意指電活性材料及黏合劑於溶劑或液體載劑中之漿液或分散液。

以下為以上描述所涵蓋之結構化矽粒子的一些非窮舉

性實例。應瞭解，本申請案並非僅限於結構化矽粒子，而是可延伸至如本文所定義之其他電活性材料之結構化粒子或要素：

- 具有至少 10 nm、較佳為至少 30 nm 且更佳為至少 50 nm 之直徑的矽基纖維。本發明第一態樣之矽基纖維較佳具有 10 nm 至 500 nm、較佳為 10 nm 至 250 nm、更佳為 50 nm 至 250 nm 且尤其為 80 nm 至 200 nm 之直徑。此等含矽纖維較佳具有至少 500 nm、較佳為至少 1 μm 且較佳不超過 500 μm 之長度。具有 1 μm 至 150 μm 、較佳為 1 μm 至 80 μm 且尤其為 5 μm 至 60 μm 之長度的矽纖維適用於製造本發明第一態樣之電池。該等纖維亦可形成包含該等纖維之毛氈或支架。該等纖維亦可形成核殼型細長結構之核心，該結構例如有具有外部導電塗層之矽基奈米線，或管中心空間內具有矽基材料的導電管結構（例如碳奈米管），亦即含矽管。具有上文提及之尺寸的其他電活性材料之纖維及填充有其他電活性材料之管（例如含錫管、含鎳管）亦包括在本發明範疇內。

- 壁厚 ≥ 10 nm（例如 ≥ 50 nm 或視情況 ≥ 100 nm）且長度 ≥ 1 μm （例如 ≥ 2 μm ）的矽基管。矽基管一般由 3 個獨立之尺寸界定。對於矽管，第一尺寸（通常為壁厚）適當地為約 0.01 μm 至 2 μm ，較佳為 0.05 μm 至 2 μm ，更佳為 0.08 μm 至 0.5 μm 。第二尺寸適當地為管第一尺寸之 2.5 倍至 100 倍。第三尺寸應為第一尺寸之 10 倍至 500 倍大。例如，第三尺寸可長達 500 μm 。由非矽電活性材料形成的管亦包括

在本發明範疇內。

- 厚度為 50 nm 至 200 nm (例如 80 nm 至 150 nm)、寬度為 250 nm 至 1 μm (例如 500 nm 至 800 nm) 且長度 $\geq 1 \mu\text{m}$ (例如 $\geq 5 \mu\text{m}$) 的矽基條帶；以及包含該等條帶之毛氈。矽基條帶亦可由 3 個獨立尺寸界定；第一尺寸適當地為約 0.05 μm 至 2 μm ，較佳為 0.08 μm 至 2 μm ，更佳為 0.1 μm 至 0.5 μm 。第二尺寸適當地為第一尺寸之至少 2 倍或 3 倍。第三尺寸適當地為第一尺寸之 10 倍至 200 倍大。例如，第三尺寸之總長度可長達 500 μm 。由非矽電活性材料形成的條帶亦包括在本發明範疇內。

- 厚度為 50 nm 至 200 nm (例如 80 nm 至 150 nm) 且另外兩個尺寸在 1 μm 至 20 μm 範圍內(例如 3 μm 至 15 μm) 的矽基薄片。矽基薄片亦可由 3 個獨立尺寸界定。第一尺寸適當地為約 0.05 μm 至 0.5 μm ，較佳為 0.08 μm 至 0.2 μm 且更佳為 0.1 μm 至 0.15 μm 。第二尺寸適當地為第一尺寸之 10 倍至 200 倍。第三尺寸應為第一尺寸之 10 倍至 200 倍大。例如，第三尺寸之總長度可長達 500 μm 。由非矽電活性材料形成的薄片亦包括在本發明範疇內。

- 由直徑為 5 μm 至 25 μm (例如 8 μm 至 18 μm) 之矽基粒子核心與與其連接之矽柱狀物、矽桿或矽奈米線之陣列組成的矽基柱狀粒子，該等柱狀物可具有至少 50 nm 且小於或等於 10 μm ，尤其不超過 1000 nm，較佳為 50 nm 至 250 nm (例如 100 nm 至 200 nm) 的直徑，且可具有至少 0.5 μm 且不超過 200 μm ，較佳在 1 μm 至 50 μm 範圍內，

更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ (例如 $2\ \mu\text{m}$ 至 $4\ \mu\text{m}$) 的長度。該粒子核心可具有規則或不規則之橫截面且可為球形或非球形。矽基柱狀粒子的最大尺寸一般將小於 $40\ \mu\text{m}$ ，例如小於 $30\ \mu\text{m}$ 。由非矽電活性材料形成的柱狀粒子亦包括在本發明範疇內。

- 包含非矽粒子核心與其連接之含矽柱狀物、奈米線或桿之陣列的含矽粒子，該核心具有 $5\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ (例如 $8\ \mu\text{m}$ 至 $18\ \mu\text{m}$) 之直徑，該等柱狀物可具有至少 $0.5\ \mu\text{m}$ 且不超過 $200\ \mu\text{m}$ ，較佳在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內，更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 的長度。柱狀物之平均直徑較佳小於 $1000\ \text{nm}$ ，更佳小於 $250\ \text{nm}$ 。該粒子核心可具有規則或不規則之橫截面且可為球形或非球形。該整合式結構化粒子之最大尺寸一般將小於 $40\ \mu\text{m}$ ，例如小於 $30\ \mu\text{m}$ 。

- 包含含矽粒子核心與其連接之由非矽電活性材料所形成之柱狀物之陣列的粒子，該核心具有 $5\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ (例如 $8\ \mu\text{m}$ 至 $18\ \mu\text{m}$) 之直徑，該等柱狀物具有 $10\ \text{nm}$ 至 $500\ \text{nm}$ ，較佳為 $50\ \text{nm}$ 至 $250\ \text{nm}$ (例如 $100\ \text{nm}$ 至 $200\ \text{nm}$) 之直徑及 $1\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ (例如 $2\ \mu\text{m}$ 至 $4\ \mu\text{m}$) 之長度。該粒子核心可具有規則或不規則之橫截面且可為球形或非球形。該整合式結構化粒子之最大尺寸一般將小於 $40\ \mu\text{m}$ ，例如小於 $30\ \mu\text{m}$ 。

- 包含內部分散有許多空隙或小孔之矽基粒子的含矽多孔粒子。相鄰小孔之間的壁中至少有些具有 $\geq 10\ \text{nm}$ 、較佳 $\geq 20\ \text{nm}$ 、 $\geq 30\ \text{nm}$ 或 $\geq 50\ \text{nm}$ (例如 $\geq 75\ \text{nm}$) 之厚度，且延

伸 ≥ 100 nm (例如 ≥ 150 nm) 之長度，多孔粒子之直徑為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30\text{ }\mu\text{m}$ ，例如 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。本發明電池內所包括之多孔粒子較佳具有在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $15\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，較佳為 $3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $15\text{ }\mu\text{m}$ 之主直徑，且含有直徑在 1 nm 至 1500 nm 範圍內，較佳為 3.5 nm 至 750 nm 且尤其為 50 nm 至 500 nm 之小孔。由非矽電活性材料形成的多孔粒子亦包括在本發明範疇內。

- 矽基多孔粒子片段，該片段來源於上文所提及之含矽多孔粒子。矽基多孔粒子片段較佳包含具有至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳為至少 $3\text{ }\mu\text{m}$ 之最大尺寸及至少 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 、適當地為至少 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、較佳為至少 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 之孔壁厚度的多孔粒子片段。多孔粒子片段之直徑適當地在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $40\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，較佳為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 且更佳為 $3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。由非矽電活性材料形成的多孔粒子片段亦包括在本發明範疇內。

- 包含具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 之長度的含矽圓柱狀束的含矽奈米桿結構。該結構中之各奈米桿較佳具有至少 10 nm 之直徑。

- 如本文所述之含矽基底粒子及由非矽電活性材料所形成之基底粒子亦包括在本發明範疇內。

- 如本文所述之含矽支架結構及由非矽電活性材料所形成之支架結構亦包括在本發明範疇內。

術語「纖維」應理解為包括如下文所述之線、奈米線、細絲、長絲、柱狀物及桿，且此等術語可互換使用。然而，應瞭解在本發明內容中使用術語「柱狀物」係用於描述一

端連接至特定基底的細長結構，諸如纖維、線、奈米線、細絲、長絲或桿。在一具體實例中，纖維、線、奈米線、細絲及長絲可藉由自其所連接之基底分離柱狀物而獲得。

本文中特定描述矽基長絲、線、奈米線、細絲、長絲、柱狀物及桿。由非矽電活性材料所形成之長絲、線、奈米線、細絲、長絲、柱狀物及桿亦包括在本發明範疇內。

此外，術語「矽基纖維、線、奈米線、細絲、長絲、柱狀物及桿」應理解為包括可由兩個較小尺寸及一個較大尺寸所界定之細長要素，較大尺寸與最小尺寸之縱橫比典型地在 5:1 至 1000:1 範圍內。就此而言，該等術語彼此可互換使用。分支結構可視與主幹連接之分支的數目而定稱為二腳體、三腳體或四腳體。

在上述內容中，術語「奈米線」應進一步理解為意謂直徑在 1 nm 至 500 nm 範圍內、長度在 0.1 μm 至 500 μm 範圍內且縱橫比可能大於 10、較佳大於 50 且尤其大於 100 的要素。奈米線較佳具有在 20 nm 至 400 nm 範圍內、更佳為 20 nm 至 200 nm 且尤其為 100 nm 之直徑。可包括在本發明組成物中之奈米線之實例揭示於 US 2010/0297502 及 US 2010/0285358 中。

術語「柱狀粒子」應理解為意謂包含粒子核心及複數個自其延伸之柱狀物的粒子。柱狀粒子可直接施加於電流收集器或可包括在複合電極材料中，且可以離散粒子形式、以網狀結構（在該網狀結構中，一個粒子之柱狀物覆蓋或直接連接至該網狀結構中另一粒子之柱狀物）形式或

以兩者之混合物形式提供。柱狀粒子最佳以離散粒子形式提供於複合電極材料中，在充電及放電循環期間，該等離散粒子能夠膨脹及收縮而不顯著影響或損害電極材料中之其他柱狀粒子膨脹及收縮，且該等粒子能夠有助於電極材料在很多次充電及放電循環內保持持續的電導率。

術語多孔粒子應進一步理解為意謂粒子具有穿過其延伸之空隙或通道的網狀結構。此等空隙或通道包括封閉或部分封閉於粒子之總體積內的空隙或通道以及具有自粒子表面延伸至粒子內部之通道的粒子。多孔粒子之特徵一般在於實質上呈球形及相對光滑之表面形態。如關於多孔粒子所定義之術語「小孔」或「通道」應理解為意謂封閉或部分封閉於粒子之總體積內的空隙或通道以及自粒子表面延伸至粒子內部的通道。小孔及/或通道之網狀結構適當地包含在粒子整個體積上延伸之小孔及/或通道的三維排列，其中小孔及/或通道開口存在於多孔粒子表面上之兩個或兩個以上的平面上。多孔粒子典型地具有在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 範圍內、較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 、更佳為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 之主直徑，且含有直徑在 $1\ \text{nm}$ 至 $1500\ \text{nm}$ 範圍內、較佳為 $3.5\ \text{nm}$ 至 $750\ \text{nm}$ 且尤其為 $50\ \text{nm}$ 至 $500\ \text{nm}$ 的小孔。該等粒子典型地係使用諸如染色蝕刻矽粒子或矽晶圓之技術或者藉由蝕刻矽合金（諸如矽與鋁之合金）粒子來製造。製造該等多孔粒子之方法為熟知的，且揭示於例如 US 2009/0186267、US 2004/0214085 及 US 7,569,202 中。

術語多孔粒子片段應理解為包括來源於含矽多孔粒子

之所有片段。該等片段包括具有實質上不規則之形狀及表面形態的結構，此等結構來源於最初界定或限定該等片段結構所源自之多孔粒子內之小孔或小孔網狀結構的矽材料，而其本身不包含小孔、通道或者小孔或通道之網狀結構。下文中將此等片段稱為碎片（fractal）。此等碎片結構（其缺乏小孔或通道或者小孔或通道之網狀結構）之表面形態可包括由最初由矽結構所界定之小孔或通道或者小孔或通道之網狀結構所產生之凹痕或不規則性。此等碎片片段之典型特徵在於存在在其整個表面上延伸之峰及谷，且將包括具有尖端外觀之粒子以及包括複數個自粒子表面延伸之脊（ridge）的粒子。峰之特徵在於峰高及峰寬。峰高係定義為峰底部（峰與碎片體合併之位置）與峰頂點之間的距離。峰寬係定義為在半高度處峰之一側與另一側之間的最短距離。術語含電活性材料之多孔粒子片段亦包括包含由含電活性材料之壁界定及分離之小孔及/或通道之網狀結構的多孔粒子片段。詳言之，術語含矽多孔粒子片段亦包括包含由含矽壁界定及分離之小孔及/或通道之網狀結構的多孔粒子片段。此等片段在下文中將稱為含小孔片段。如關於片段所源自之多孔粒子以及多孔粒子片段本身所定義之術語「小孔」或「通道」應理解為意謂封閉或部分封閉於粒子之總體積內的空隙或通道以及自粒子表面延伸至粒子內部的通道。此等包含小孔及/或通道之多孔粒子片段之特徵亦在於不規則之形狀及表面形態。相反，片段所源自之多孔粒子的特徵在於實質上呈球形及相對光滑之表面

形態。若在下文中同時描述碎片及含有小孔之多孔粒子片段，則其將統稱為含矽多孔粒子片段。

毛氈為電活性材料纖維、尤其矽纖維結合在一起形成墊子（諸如 WO 2009/010757 中所述）或者以無規或非無規方式排列形成具有多重交叉之互聯纖維網狀結構的結構。非結合式毛氈結構亦包括在本發明範疇內。柱狀粒子揭示於 WO 2009/010758 中。可使用 WO 2007/083152、WO 2007/083155、WO 2010/040985 及 WO 2010/040986 中所揭示之技術在粒子上蝕刻柱狀物。可藉由在如上文所述之基底或粒子上蝕刻柱狀物並用例如超音波自基底切割該等柱狀物以形成纖維來獲得纖維。尤其較佳之結構化粒子為矽纖維或矽柱狀粒子，其在陽極結構內產生可強化電極結構之矽-矽鍵。

可藉由各種方法製造電活性多孔粒子，例如參看 US 7569202、US 2004/0214085、US 7244513 及 PCT/GB 2010/000943。可如 WO 2008/139157 中所述製造片狀粒子（例如薄片）及條帶狀粒子。

術語「支架」應理解為意謂一或多個選自包含纖維、線、奈米線、細絲、柱狀物、桿、薄片、條帶及管之群的結構要素的三維排列，該等結構在其接觸點處結合在一起。結構要素在該三維排列中可以無規或非無規方式排列。三維支架可包含具有包含諸如矽、錫、鍺或鎵之電活性材料之核心的經塗佈或未經塗佈之結構。或者，支架可為包含含電活性或非電活性基礎支架材料之結構之三維排

列的異質結構，在該異質結構上沈積具有與形成支架所用之電活性材料不同之組成的電活性材料的小島、奈米線或塗層；較佳的此類支架包含碳纖維、細絲、線或具有小島之奈米線、奈米線之網狀結構，或塗覆於其之諸如矽、鍺、鎳、錫或其合金或混合物之電活性材料的薄膜塗層。若該支架包含矽基塗層，則可向其塗覆一或多個其他塗層。塗層可為連續塗層且實質上在支架結構整個表面延伸。或者，塗層可為不連續塗層，且其特徵可能在於支架結構表面之有些區域上不存在塗層。在一具體實例中，塗層材料可以無規方式或以設定圖案分佈於支架表面上。可包括在本發明黏合劑組成物中之支架結構之實例揭示於 US 2010/0297502 中。

可包括在用於製造本發明電池組電池之複合電極材料中的各粒子、管、線、奈米線、纖維、桿、板片及條帶及支架可呈結晶、微晶、多晶或非晶形形式，或可在非晶形結構內包括結晶或多晶區域。此等結構可使用諸如 WO 2009/010758 中所述之蝕刻技術或如 US 2010/0330419 中所述之靜電紡絲術來製造。或者，其可使用生長技術，諸如 US 2010/0297502 中所述之催化氣相-液相-固相法來製造。熟習此項技術者將顯而易見，可使用 US 2010/0297502 中所述之技術在諸如碳微粒基底之導電基底表面上生長奈米粒子、奈米線及奈米管。

亦可將諸如管、奈米線、纖維、桿、板片及條帶之細長結構根植 (growth rooted) 於基底中或可自其收集。根植

結構可使用熟習此項技術者已知且例示於 JP 2004-281317 及 US 2010/0285358 中的技術製造。適合技術之實例包括例如使用退火或衝擊技術使結構附著於基底上。其他技術包括化學氣相沈積、物理氣相沈積、磊晶生長、原子層沈積及其類似技術；此等技術產生根植結構。或者，可使用諸如上文所提及之蝕刻技術來形成該等結構。

若線、奈米線、纖維、桿、柱狀物、板片、條帶及管連接至基底，則此等結構之組成可與基底之組成相同或不同。

術語「碳基底」應理解為意謂含有至少 50 w/w% 至 100 w/w% 碳且可用於支持例如奈米粒子、奈米線或奈米管於其上生長的基底。可用作支持電活性粒子、奈米線或奈米管於其上之 VLS 生長之基底的碳基材料之實例包括碳黑、芙、煤煙、石墨、石墨烯、石墨烯粉末或石墨箔。適合碳基底之實例揭示於 US 2010/0297502 中。

術語「基底粒子」應理解為意謂包含形成於特定或粒狀基底上之電活性材料之分散物的粒子。基底可為電活性材料、非電活性材料或導電材料。若基底為電活性材料，則其適當地具有與分散於基底上之電活性材料不同的組成。特定或粒狀基底較佳為碳基材料，諸如石墨、石墨烯或導電碳，諸如碳黑。分散之電活性材料較佳係選自包含矽、錫、鎳或鋅或其混合物之群中的一或多者。較佳的基底粒子包含直徑在 1 nm 至 500 nm 範圍內、較佳為 1 nm 至 50 nm 之電活性材料奈米粒子於特定或粒狀碳基底上之分

散物，該基底粒子具有在 $5\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 範圍內、較佳為 $20\ \mu\text{m}$ 的直徑。優選矽作為分散之電活性材料。矽奈米粒子對基底之覆蓋可為完全或或不完全的，且較佳為不完全的。可用於與本發明電解質組合之基底粒子之實例揭示於 US 6589696 中。

術語「矽基」應理解為包括由具有下文所定義之矽純度及結構的含矽材料（諸如元素矽）以及由矽與諸如鋁、錫、銀、鐵、鈹、鋅、銦、鍺、鉛、鈦之金屬及其組合之合金形成的結構。術語「矽基」亦包括幾乎完全由本文所定義之含矽材料形成的結構；以及包含兩個或兩個以上結構組分的結構，其中至少一個組分係由具有不同於其相鄰組分之組成的材料形成；就此而言，術語矽基粒子包括包含由非矽材料形成之核心且該核心上塗覆有含矽塗層的結構以及已將不含矽之塗層塗覆至含矽核心的結構。

術語管、線、奈米線、細絲、柱狀物、纖維、桿、長絲、板片及條帶應理解為包括經塗佈及未經塗佈之細長要素，諸如線、奈米線、細絲、柱狀物、纖維、桿、板片、管、條帶。未經塗佈之細長要素、粒子、多孔粒子及多孔粒子片段包括結構之整個橫截面具有均勻組成的含矽粒子、多孔粒子、多孔粒子片段、柱狀粒子、線、奈米線、纖維、細絲、柱狀物、桿、長絲、板片、管及條帶；以及具有包含具有第一矽純度之含矽材料之含矽核心或基礎層及包含具有第二矽純度之含矽材料之外層的粒子、多孔粒子、多孔粒子片段、線、奈米線、纖維、細絲、柱狀物、

桿、板片、管及條帶，其中該第二矽純度不同於該第一矽純度。

可設想經塗佈之粒子、多孔粒子、多孔粒子片段、柱狀粒子、基底粒子、線、奈米線、纖維、細絲、柱狀物、桿、板片、管及條帶包括包含諸如矽之電活性材料之核心且具有一或多個塗覆於其之塗層的粒子、多孔粒子、多孔粒子片段、基底粒子、線、奈米線、纖維、桿、板片、管及條帶。亦可設想具有塗覆於非矽核心的一或多個包括諸如矽之電活性材料之塗層的粒子、多孔粒子、多孔粒子片段、柱狀粒子、基底粒子、線、奈米線、纖維、細絲、柱狀物、桿、板片、管及條帶。若塗覆一個塗層，則其可在其所塗覆之表面上提供連續覆蓋，或其可僅部分地覆蓋底層表面之曝露區域。若塗覆多個塗層，則各塗層可連續或不連續地塗覆以使其與由先前層所產生之曝露表面面積完全或部分重疊。

若向核心或底層表面（例如基底）塗覆多個層，則較佳的是（儘管並非必需）：各塗層具有與底層或先前層（或核心或基底，其中所討論之塗層為第一塗層）不同的組成。應瞭解，可與本發明黏合劑組成物混合之電活性材料包括一或多個具有核殼型結構之要素，該結構包含被一或多個殼或層包圍之核心，其中各殼或層具有不同於其先前殼之組成的組成。

為避免疑義，經塗佈之結構可包括核心及一或多個塗層均包括電活性材料的結構、核心包含電活性材料且所有

塗層均由非電活性材料形成的結構、及核心包含非電活性材料且一或多個塗層由電活性材料形成的結構。亦可設想包含電活性核心且該核心上塗覆有一或多個電活性塗層的結構。若上文所提及之粒子及細長要素包括電活性材料塗層，則此等經塗佈之細長要素及粒子之核心適當地選自諸如碳(較佳為硬碳或石墨)、電活性陶瓷材料或適合金屬(諸如矽、錫、鍺、鎳或其合金或混合物)之材料。若上文所提及之含矽結構包括一個塗層，則該塗層較佳包含包括一或多種選自包含非晶碳、石墨、電活性硬碳、導電碳、碳基聚合物或碳黑之群的物質的碳塗層。塗層典型地塗覆於含矽結構，達到以經塗佈含矽結構之重量計為 5%至 40%之厚度。塗佈含矽粒子及細長要素之方法為熟習此項技術者所知，且包括化學氣相沈積、熱解及機械融合技術。US 2009/0239151 及 US 2007/0212538 中揭示藉由使用化學氣相沈積技術產生矽結構之碳塗層。熱解法揭示於 WO 2005/011030、JP 2008/186732、CN 101442124 及 JP 04035760 中。碳塗層能夠有助於控制電活性材料表面上之 SEI 層的形成及穩定性。如上文所指出，可使用除碳基塗層以外之塗層。適合替代性塗層之實例包括諸如鋁、銅、金及錫之金屬以及導電陶瓷材料及基於聚合物之塗層。電活性細長要素或粒子較佳包含矽，且塗層為含矽塗層。

本發明第一態樣之電池中所提供之電活性粒子的直徑可使用熟習此項技術者已知的多種技術加以測定。該等技術包括空氣洗提分析、光學顆粒測定法、光學計數法及雷

射繞射技術。

矽材料可經摻雜或未經摻雜。其可為單晶或多晶或非晶形或結晶與非晶形之混合物。然而，吾等已發現與例如 US 2009/0305129、US 2009/0053589 及 US 7476469 中所教示之情況相反，在上述結構化尺寸形式下，不必以多晶矽及/或非晶矽開始（第一次充電之前）以將膨脹/收縮降解作用降至最小。基本上為單晶及/或具有 $>1\ \mu\text{m}$ 之晶體尺寸的矽材料較佳，因為其製備成本一般較低且可在電極操作期間形成較均勻之 SEI 層。

結構化電活性材料適當地佔電極中活性材料總重量之至少 5 wt%，更適當為 10 wt%，較佳為至少 20 wt%，更佳為至少 50 wt% 且尤其為至少 70 wt%。詳言之，結構化電活性材料可為結構化矽材料，其較佳佔電極中活性材料總重量之至少 10 wt%，更佳為至少 20 wt%，例如至少 50 wt%。結構化矽材料適當地佔電極中活性材料總重量之 5 wt% 至 90 wt%，更適當地為 25 wt% 至 90 wt%，較佳為 30 wt% 至 80 wt%，且尤其為 40 wt% 至 70 wt%。

上文所述之結構化電活性材料適當地形成塗覆至電流收集器表面之複合電極材料以形成與本文所述之電解質組成物一起包括在本發明電池組電池中的陽極。詳言之，陽極適當地由包含本文所述之結構化矽材料之複合電極材料形成。

已發現，在本文所界定之某些濃度範圍內使用包括乙烯基之環狀碳酸酯及/或鹵化環狀碳酸酯（諸如 FEC 及/或

DFEC)作為電解質添加劑在改良包括結構化電活性材料(尤其結構化矽材料)之鋰離子電池的循環效能方面具有尤其明顯的效果。詳言之,已發現在某些規定濃度範圍內使用VC及/或氟化碳酸伸乙酯(尤其FEC、DFEC或其混合物)作為電解質添加劑在改良包括結構化矽材料之鋰離子電池之循環效能方面具有尤其明顯的效果。

根據以下揭示內容應瞭解,電解質溶液中之包括乙烯基之環狀碳酸酯及鹵化環狀碳酸酯的濃度將視此等組分是彼此獨立地添加還是以混合物形式提供而定。一般而言,包括乙烯基之環狀碳酸酯以重量計將適當地佔電解質溶液之至少1%、2%、3%、5%、10%或15%。鹵化環狀碳酸酯之濃度一般不會超過電解質溶液之70 wt%。

然而,若電解質溶液包含包括乙烯基之環狀碳酸酯作為唯一添加劑,則此添加劑適當地佔電解質溶液總量之3.5 wt%至8 wt%,較佳為4.5 wt%至6 wt%且尤其為5 wt%至6 wt%。已觀察到與包括包括乙烯基之環狀碳酸酯之濃度在此範圍之外的電解質溶液的電池組相比,包括包含3.5 wt%至8 wt%、尤其5 wt%至6 wt%包括乙烯基之環狀碳酸酯的電解質溶液的電池組展現優良效能。此效果適當地例示於僅向電解質中添加VC(亦即不添加氟化碳酸伸乙酯)的特定情況下。若所添加之VC之量與石墨陽極技術中所使用之量(電解質重量之2%)相同,則循環效能之改良不是特別明顯,且為了獲得此等益處而必需添加之量(大於3.5%)實質上大於石墨陽極技術中之量(顯而易見)。然而,若單獨

VC 之含量過高（電解質重量之約 8% 以上），則電池效能下降，吾等相信此係歸因於電解質之電阻增加（離子電導率降低）。高 VC 含量亦將增加成本且降低電解質之儲存壽命。吾等已發現，在以電解質之重量計在 3.5% 至 8% 範圍內、尤其為 5% 至 6% 的 VC 含量下，用具有結構化矽材料之陽極可達成實質上改良之循環效能，而同時將電池之電解質電阻及成本及儲存壽命維持在商業上可接受之程度。吾等相信，在約 4.5% 至 6%（例如約 5% 至 6%）之 VC 濃度下可達成最佳結果。在本發明第一態樣之較佳的第一具體實例中，電解質溶液以重量計包含 5% 至 6% 包括乙烯基之環狀碳酸酯。包含 5 wt% 至 6 wt% 碳酸伸乙烯酯之電解質溶液尤其較佳。含有包含 5 wt% 至 6 wt% 碳酸伸乙烯酯之電解質及選自矽纖維或柱狀矽粒子之結構化矽的電池組尤其較佳。

本文所提及之添加劑之百分比係基於添加劑之重量相較於包括添加劑之電解質溶液之總重量而計算。例如，含 5% 包括乙烯基之環狀碳酸酯（諸如 VC）作為添加劑的電解質溶液將藉由向 95 g 電解質溶液中添加 5 g 包括乙烯基之環狀碳酸酯（諸如 VC）來製備。

若單獨使用鹵化環狀碳酸酯，則此環狀碳酸酯適當地佔電解質總重量之至少 5%，較佳為至少 12 wt% 且更佳為至少 15 wt%。電解質溶液中之鹵化環狀碳酸酯之濃度典型地不超過 75 wt%，較佳為 70 wt%，更佳為 50 wt% 且尤其為 30 wt%。已發現，在電解質溶液包括濃度為 5 wt% 至 50 wt%

之碳酸氟仲乙酯 (FEC) 及/或碳酸二氟仲乙酯 (DFEC) 作為鹵化環狀碳酸酯的特定情況下，使用此等電解質溶液製造之電池組在超過 50 次循環內展現高於 90% 之效率。藉由使用包含至少 10 wt%、較佳為至少 12 wt%、更佳為至少 15 wt% 之鹵化環狀碳酸酯的電解質溶液已獲得尤其良好之結果。本發明之尤其較佳的第二具體實例提供一種電池組電池，其包括包含至少 10 wt%、較佳為至少 12 wt%、更佳為至少 15 wt% 之鹵化環狀碳酸酯的電解質及選自矽纖維及矽柱狀粒子及其混合物之結構化矽。

除上文所提及之添加劑以外，電解質溶液典型地包含鏈狀或線性碳酸酯與除包括乙烯基之環狀碳酸酯以外的環狀碳酸酯之混合物作為基礎溶劑。鏈狀或線性碳酸酯與除包括乙烯基之環狀碳酸酯以外的環狀碳酸酯適當地以 7:3 至 3:7、較佳為 7:3 至 1:1 之體積比存在。若向電解質溶液中添加鹵化環狀碳酸酯，則此環狀碳酸酯可完全或部分地替代基礎溶劑混合物中之環狀碳酸酯，其限制條件為環狀碳酸酯之總量（基礎環狀碳酸酯加上鹵化環狀碳酸酯）與鏈狀或線性碳酸酯之比率仍在上文所規定之比率範圍內。

或者，可向基礎電解質溶液中添加鹵化環狀碳酸酯。此添加典型地將改變環狀碳酸酯與鏈狀（或線性）碳酸酯之初始比率。然而，添加至溶液中之鹵化環狀碳酸酯之量應足以使得不超過上文所規定之環狀碳酸酯與線性碳酸酯之體積比範圍。

因而，在本發明之一具體實例中，若鹵化環狀碳酸酯

部分地替代基礎溶劑環狀碳酸酯，則包含環狀碳酸酯與鏈狀（或線性）碳酸酯呈 30:70 之比率之混合物的電解質溶液將適當地包含 15 vol% 鹵化環狀碳酸酯、15 vol% 基礎溶劑環狀碳酸酯及 70 vol% 基礎溶劑鏈狀（或線性）碳酸酯。若鹵化環狀碳酸酯之濃度增加至 30 vol%，則將僅必需添加 70 vol% 基礎溶劑鏈狀（或線性）碳酸酯以將環狀碳酸酯與鏈狀碳酸酯之比例維持在 30:70 比率內；將不需要其他基礎溶劑環狀碳酸酯，因為在此具體實例中鹵化環狀碳酸酯完全替代環狀碳酸酯。應瞭解，在製備具有不同比例之環狀碳酸酯與鏈狀（或線性）碳酸酯作為基礎溶劑的電解質溶液時，相同考慮將適用。

若鹵化環狀碳酸酯用作添加劑，則將此環狀碳酸酯適當地添加至包含環狀碳酸酯與鏈狀或線性碳酸酯之混合物的基礎溶劑中。鹵化環狀碳酸酯可以至少 5 wt%、較佳為至少 12 wt%、更佳為至少 15 wt%（例如 30 wt%）之量添加至基礎溶劑中。基礎溶劑適當地以 7:3 至 3:7、較佳為 7:3 至 1:1 之比率包含環狀碳酸酯與鏈狀或線性碳酸酯。

可用作基礎溶劑之環狀碳酸酯之實例包括但不限於碳酸伸乙酯（EC）、碳酸二伸乙酯（DEC）、碳酸伸丙酯（PC）及碳酸伸丁酯、 γ -丁內酯及 γ -戊內酯。可用作基礎溶劑之鏈狀或線性碳酸酯之實例包括但不限於碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯、碳酸二丁酯（DBC）及碳酸甲辛酯（MOC）。基礎環狀碳酸酯較佳為碳酸伸乙酯（EC）。鏈狀（或線性）碳酸酯較佳為碳

酸甲乙酯或碳酸二乙酯。在一個尤其較佳的第三具體實例中，基礎溶劑包含碳酸伸乙酯（EC）與碳酸甲乙酯（EMC）之混合物。在本發明第一態樣之一個較佳具體實例中，提供一種電池組，其包括選自矽纖維材料及矽柱狀粒子的結構化矽材料及包含環狀碳酸酯與鏈狀或線性碳酸酯呈 30:70 至 70:30、較佳為 30:70 至 1:1 之比率之混合物的電解質，該電解質包括至少 5 wt%、較佳為至少 12 wt%（例如 15 wt% 或 30 wt%）之鹵化環狀碳酸酯作為添加劑。在本發明第一態樣之尤其較佳的第四具體實例中，提供一種電池組，其包含選自矽纖維及矽柱狀粒子或其混合物的結構化矽材料及包含碳酸伸乙酯與碳酸甲乙酯呈 3:7 至 1:1 之比率之混合物的電解質。

不希望受理論限制，據信使用鹵化環狀碳酸酯（諸如 FEC 及 DFEC）作為電解質添加劑可形成含有氟化鋰及碳酸伸乙酯衍生物的穩定 SEI 層。例如，據信由鹵化環狀碳酸酯與矽表面之反應所形成的 SEI 層與在矽表面與碳酸乙酯反應時所形成之 SEI 層相比具有較低密度及較大可撓性，且此等特徵有助於其在長期循環時段內維持穩定結構。

已發現，包含包括乙烯基之環狀碳酸酯與鹵化環狀碳酸酯（尤其為氟化環狀碳酸酯）之混合物的電解質在包括於電池組中時產生特別有益之結果。包括乙烯基之環狀碳酸酯與鹵化環狀碳酸酯一起適當地佔電解質溶液總重量之至少 3.5 wt%，較佳為至少 5 wt%。組合量典型地將小於電解質溶液總重量之 70 wt%，適當地小於 50 wt% 且較佳小於

30 wt%。含乙烯基之環狀碳酸酯之濃度較佳為電解質總重量之至少 1 wt%，適當地為至少 3 wt%，且鹵化環狀碳酸酯之濃度適當地為電解質總重量之至少 3 wt%，較佳為至少 12 wt%，例如 15 wt%。特別有益之電解質溶液為 VC 與一或多種氟化碳酸伸乙酯（諸如 FEC 及/或 DFEC）組合使用的電解質溶液，在該情況下，該等添加劑之組合量應超過電解質總重量之 3.5%，例如 5%。組合量一般將小於電解質總重量之 70%，較佳小於 50%，更佳小於 40%且視情況小於 30%，以避免電解質離子電阻顯著增加。含有該種添加劑混合物之電解質溶液較佳應含有至少 1 wt% VC 及總共至少 3%、適當地為至少 12%且較佳為至少 15 wt%之一或兩種氟化碳酸伸乙酯（FEC 及/或 DFEC）。當電解質中存在兩種 VC 及一或多種氟化碳酸伸乙酯時，VC 之量一般不會超過 10% VC，例如其不會超過電解質總重量之 8%。在本發明之較佳第五具體實例中，該混合物含有 1 wt%至 8 wt% VC 及 3 wt%至 60 wt% FEC（較佳為 5 wt%至 50 wt%，更佳為 10 wt%至 40 wt%且尤其為 15 wt%至 80 wt%）。

在本發明第一態樣之一個較佳具體實例中，提供電池組，其包括包含碳酸伸乙烯酯與碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物作為添加劑的電解質。在第六尤其較佳的具體實例中，電解質包含包含 2 wt%碳酸伸乙烯酯與 5 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物作為添加劑。本發明第一態樣之第七尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸伸乙烯酯

與 5 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明第一態樣之第八尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 2 wt%碳酸伸乙烯酯與 10 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明第一態樣之第九尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 2 wt%碳酸伸乙烯酯與 15 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明第一態樣之第十尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 2 wt%碳酸伸乙烯酯與 30 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明第一態樣之第十一尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸伸乙烯酯與 10 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明第一態樣之第十二尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸伸乙烯酯與 15 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明第一態樣之第十三尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸伸乙烯酯與 30 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物之混合物的電解質。本發明者已觀察到，當與一或多種氟化碳酸伸乙酯（FEC 及/或 DFEC）一起作為電解質添加劑存在時，VC 似乎顯示協同效應。不希望受理論限制，據信向電解質溶液中添加氟化碳酸伸乙酯及 VC 兩者之有益效應的一種可能解釋為，與碳酸伸乙酯（EC，其為典型地見於電解質中之

溶劑之一，參看下文) 相比，氟化碳酸伸乙酯相對於 Li/Li^+ 之還原電位較高，且因此氟化碳酸伸乙酯(FEC 及/或 DFEC) 將最初在初始形成充電期間發生還原。氟化碳酸伸乙酯亦可能被還原成自由基離子，該自由基離子接著可引發 VC 聚合，參看以上方程式 (2)。

CO_2 可以多達其溶解度極限之量添加，因為吾等已發現其可進一步增加鋰電池之壽命。不希望受理論限制，據信存在 CO_2 有助於在曝露矽表面上形成優質 Li_2CO_3 SEI 層。可藉由使 CO_2 氣體通過電解質溶液以使 CO_2 溶解於其中來添加 CO_2 。溶解於電解質溶液中之適量 CO_2 為最終溶液之至少 0.05 wt% 且不超過 0.5 wt%，較佳為 0.05 wt% 至 0.25 wt%，更佳為 0.16 wt% 至 0.2 wt%。

詳言之，已發現以至少 0.05 wt% 且不超過 0.5 wt% (例如 0.05% 至 0.25%，較佳為 0.1% 至 0.2% 且尤其為 0.16 wt% 至 0.2 wt%) 之濃度向含有包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯或其混合物之電解質溶液中添加 CO_2 可進一步改良包括該電解質溶液之電池的效能。已發現，包括包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯及 CO_2 之混合物的電解質溶液展現特別良好之效能。含有包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯及 CO_2 之混合物的電解質溶液將適當地包含不超過 70 wt% (以電解質溶液之總重量計)、典型地小於 50 wt%、較佳小於 30 wt% 之此混合物。添加劑混合物適當地佔電解質溶液之至少 4 wt%，典型地為至少 10 wt%，較佳為至少 12 wt%，更佳為至少 15 wt%，例如至少

20 wt%。在一具體實例中，電解質溶液適當地包含 4 wt% 至 70 wt%之包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯及 CO₂ 之混合物，典型地為 10 wt%至 50 wt%，較佳為 12 wt% 至 50 wt%，更佳為 15 wt%至 30 wt%。包含包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯及 CO₂ 之混合物的電解質溶液將以電解質溶液之重量計以至少 3.5 wt%、典型地為至少 5 wt%、較佳為至少 10 wt%、更佳為至少 15 wt%、尤其 30 wt%（例如 50 wt%）之量適當地包含此混合物。在本發明之一個較佳具體實例中，鹵化環狀碳酸酯佔電解質總重量之 5 wt%至 50 wt%，較佳為 6.5%至 50%，較佳為 10 wt%至 30 wt% 且尤其為 15 wt%至 30 wt%。包括乙烯基之環狀碳酸酯在該種混合物中之濃度適當地為至少 1 wt%、2 wt%、3 wt%、5 wt%或 10 wt%；1 wt%至 10 wt%、2 wt%至 5 wt%及尤其 2 wt% 至 3 wt%之濃度範圍較佳。

在本發明第一態樣之第十四尤其較佳的具體實例中，提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物與 0.2 wt% CO₂ 之混合物作為添加劑的電解質。在本發明第一態樣之第十五尤其較佳的具體實例中，提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸伸乙烯酯與 0.2 wt% CO₂ 之混合物作為添加劑的電解質。

本發明第一態樣之第十六尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 5 wt%碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物、3 wt%碳酸乙烯酯及 0.2 wt% CO₂ 之混合物作為添加劑的電解質。本發明第一態樣之第十七尤其較

佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 10 wt% 碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物、3 wt% 碳酸乙烯酯及 0.2 wt% CO_2 之混合物作為添加劑的電解質。本發明第一態樣之第十八尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 15 wt% 碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物、3 wt% 碳酸乙烯酯 0.2 wt% CO_2 之混合物作為添加劑的電解質。本發明第一態樣之第十九尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 5 wt% 碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物、2 wt% 碳酸乙烯酯及 0.2 wt% CO_2 之混合物作為添加劑的電解質。本發明第一態樣之第二十尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 10 wt% 碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物、2 wt% 碳酸乙烯酯及 0.2 wt% CO_2 之混合物作為添加劑的電解質。本發明第一態樣之第二十一尤其較佳的具體實例提供一種電池組，其包括包含含 15 wt% 碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯或其混合物、2 wt% 碳酸乙烯酯及 0.2 wt% CO_2 之混合物作為添加劑的電解質。

本發明者不相信包括含矽活性材料及包括鹵化環狀碳酸酯、包括乙烯基之環狀碳酸酯及 CO_2 之混合物作為添加劑的電解質的電池組在此之前已付諸使用，而本發明提供一種包含含矽電活性材料、包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰之活性材料的陰極及電解質的電池組，其中該電解質包含 1 wt% 至 8 wt% 含乙烯基之環狀碳酸酯、3 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯及 0.05 wt% 至 0.5 wt%、較佳為

0.05 wt%至 0.25 wt%的 CO_2 。此具體實例之電池組中所包括的含矽材料包括非結構化矽材料（諸如天然粒子及矽薄膜）以及上文所提及之結構化矽材料。天然粒子為可藉由研磨及過篩及/或分選含矽之鬆散材料而獲得的粒子。天然粒子適當地具有小於 $40\ \mu\text{m}$ 、較佳小於 $25\ \mu\text{m}$ 之最大尺寸。較佳電池組包含含矽電活性材料（包括結構化及非結構化矽材料）、包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰之活性材料的陰極及電解質，其中該電解質包含 1 wt%至 8 wt%碳酸伸乙烯酯、3 wt%至 70 wt%碳酸氟伸乙酯及 0.05 wt%至 0.25 wt% CO_2 。尤其較佳的電池組包含含矽電活性材料（包括結構化及非結構化矽材料）、包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰之活性材料的陰極及電解質，其中該電解質包含 2 wt%至 6 wt%碳酸伸乙烯酯、5 wt%至 50 wt%碳酸氟伸乙酯及 0.16 wt%至 0.20 wt% CO_2 。尤其較佳的電池組包含含矽電活性材料（包括結構化及非結構化矽材料）、包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰之活性材料的陰極，及如本發明第一態樣之第十六尤其較佳的具體實例至第二十一尤其較佳的具體實例所定義之電解質。

應瞭解，因為包括乙烯基之環狀碳酸酯、鹵化環狀碳酸酯及 CO_2 在電池壽命期間將被消耗，因此本文所表述之添加劑之量為在製造電池時電解質中最初存在之量。詳言之，若電解質含有 VC、氟化碳酸伸乙酯（諸如 FEC 或 DFEC）及 CO_2 之混合物，則此等物質在電池壽命期間將被消耗，例如在電池充電及放電及形成 SEI 層期間；本文所表述之

此等添加劑之量為製造電池時電解質中之初始量。

除如上文所述之結構化含矽材料（例如纖維、毛氈、支架、柱狀束、管、多孔粒子或柱狀粒子）以外，陽極亦可包括其他活性材料，亦即可在電池組電池循環期間鋰化及脫鋰的材料，例如石墨或錫。然而，陽極中至少 5 wt%、適當地為至少 10 wt%、更適當地為至少 20 wt%、視情況為至少 50 wt%且較佳為至少 70 wt%之活性材料為上述結構化矽。陽極亦可包括其他已知添加劑，例如碳黑、乙炔黑或碳纖維形式，已知其可添加至鋰電池中用以增加陽極之電導率。各含電活性材料之粒子可完全由一類電活性材料構成，或可包括另一活性或非活性材料，例如碳或錫；若該另一材料為非活性材料，則其可增強陽極之電導率。例如，電活性材料可經碳塗佈。詳言之，各含矽粒子可完全由矽構成，或可包括另一活性或非活性材料，例如碳或錫；若該另一材料為非活性材料，則其可增強陽極之電導率。例如，矽可經碳塗佈。

出於成本原因，若在本發明中使用矽作為電活性材料，則具有 99.97%或 99.97%以下（例如 99.80%或 99.80%以下或者 99.7%或 99.7%以下）、較佳為至少 90%之純度的較為便宜之矽較佳，而不是具有至少 99.99%或至少 99.999%之純度的高純度（且因此較為昂貴）的矽粉，但在本發明情形下不排除使用此較高純度的矽。初始矽材料較佳為結晶矽材料。用於製造含矽纖維及柱狀粒子的示例性起始材料為 Silgrain® HQ 或 Silgrain® Jetmilled 低 Fe，二者均由

Elkem 供應且具有在 $10\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 範圍內、適當地為 $15\ \mu\text{m}$ 至 $40\ \mu\text{m}$ 且較佳為 $25\ \mu\text{m}$ 之直徑。此產生主要為單晶的纖維或柱狀粒子。

除上文所提及之添加劑外，電解質亦可為可在具有矽陽極之鋰離子電池組中使用的任何電解質，例如鋰鹽，諸如六氟磷酸鋰(LiPF_6)、 LiBF_4 、雙(乙二酸根)硼酸鋰(LiBOB)或 LiClO_4 或其混合物，其溶解於一或多種環狀碳酸酯及二烷基碳酸酯(例如碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯)中。其他可使用之電解質鹽之實例可見於 JP 2008234988、US 7659034、US 2007/0037063、US 7862933、US 2010/0124707、US 2006/0003226、US 7476469、US 2009/0053589 及 US 2009/0053589 中。電解質鹽較佳為 LiPF_6 或 LiPF_6 與雙(乙二酸)硼酸鋰(LiBOB)之混合物。較佳電解質溶液包含 $0.9\ \text{M}$ 至 $0.95\ \text{M}$ LiPF_6 及 $0.05\ \text{M}$ 至 $0.1\ \text{M}$ LiBOB 。

鋰鹽在電解質溶液中之濃度不受限制，而是較佳在 $0.5\ \text{M}$ 至 $1.5\ \text{M}$ 範圍內。當使用較大量之添加劑時，較佳增加鋰鹽之濃度以防止最終電解質溶液中之鋰過度消耗。

可用黏合劑使陽極材料呈黏著物形式，且吾等已發現 PAA(聚丙烯酸或其鹼金屬鹽)在上述電池中尤其良好。其他適合黏合劑包括 CMC 及 PVdF。或者，陽極可製成毛氈或與銅電流收集器結合，分別如 WO 2009/010758 及 WO 2009/010759 中所述。

複合陽極中所使用之活性材料、黏合劑及添加劑(例

如電導率增強劑)之量以乾成分之重量計一般較佳如下：

活性材料 60%至 95%，其中 10%至 95%、更佳為 20%至 95% (以乾陽極成分之重量計) 由上述結構化矽粒子組成

黏合劑 5%至 20%，典型地為 5%至 15%

添加劑 0 至 20% (例如導電添加劑或填料)

以使總量達 100%。

陰極材料可為熟習此項技術者已知的適用於鋰離子電池組之任何材料。實例包括 LiCoO_2 、混合金屬氧化物 (MMO，例如 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$)、基於磷酸鹽之陰極 (諸如 LiFePO_4)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、非鋰化陰極材料 (如 V_6O_{13}) 及硫/聚硫化物陰極。較佳陰極材料為 LiCoO_2 及 MMO。

【實施方式】

如圖 1 中所述裝配一系列可充電電池組電池且用於一系列測試中以評定各種量之各種添加劑對電池組電池經歷反覆充電/放電循環之能力的影響。

電極及電池製造

如下製造陽極：將所要量之結構化矽材料添加至已在去離子水中經珠粒研磨之碳中。接著，使用 IKA 頂置式攪拌器以 1200 rpm 處理所得混合物約 3 小時。向此混合物中添加所要量的處於溶劑或水中之黏合劑。最終使用 Thinky™ 混合器處理總混合物約 15 分鐘。在 20 rpm 下，混

合物之黏度典型地為 1000 mPas 至 1400 mPas。結構化矽材料為如上文所述之纖維或柱狀粒子。添加碳以改良電導率，且其為非活性形式，諸如碳黑（例如 Super-P[®]、Kejten Black[®]）、乙炔黑（例如 Denka Black[®]）或碳纖維。結構化矽材料之量以重量計為乾矽-碳-黏合劑混合物之總重量的 74%至 80%。黏合劑以重量計形成乾混合物之 8%至 12%，且碳以重量計為 12%至 16%。以下表 1 提供各批測試電池之矽、碳及黏合劑的精確用量。

使用刮刀技術，使用陽極混合物塗佈 10 μm 厚之銅箔（電流收集器），得到 30 μm 至 35 μm 厚之層。接著使所得電極乾燥。

用於測試電池之陰極材料為市售氧化鋰鈷電極（ LiCoO_2 ）或 MMO 電極（例如 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）。

除非另外說明，否則所使用之電解質為溶解於碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯之混合物（體積比 3:7）中且含有不同量之添加劑的六氟磷酸鋰，如下文所述。若向電解質中添加 CO_2 ，則其佔電解質總質量之 0.16 wt%至 0.2 wt%。

製造兩種不同類型之測試電池：

軟封裝成對電池（SP 電池）

- 切出具有所要大小之陽極及陰極電極片。
- 使電極在 120°C 下在動力真空下再乾燥隔夜。
- 用超音波將標籤焊至陽極及陰極。
- 將電極捲繞/摺疊於電池中，在電極之間具有由 Tonen Chemical 公司供應之一層多孔聚乙烯分離器（稱為 Tonen

分離器)。

- 將電池繞組密封在鋁層壓袋內，留下一個邊緣不密封以便填充電解質。

- 在部分真空下用所要重量之電解質填充電池。

- 允許電解質浸入電極中 1 小時。

- 接著真空密封袋之最後邊緣。

「Swagelok」電池 (SW 電池)

- 製造具有 12 mm 直徑之陽極及陰極圓盤並在真空下乾燥隔夜。

- 將陽極圓盤置於由「Swagelok」[®] 配件製造之雙電極電池中。

- 將兩片直徑 12.8 mm 且 16 μm 厚之 TonenTM 分離器置於陽極圓盤上。

- 向電池中添加 40 μl 電解質。

- 將陰極圓盤置於已濕潤之分離器上以構成電池。

- 允許電解質浸入電極中 30 分鐘。

- 接著，將直徑為 12 mm 且含有彈簧之柱塞置於陰極上，且最後完全密封電池。彈簧壓力維持電極與電解質之間的緊密界面。

一旦裝配後，即將電池連接至 Arbin 電池組循環裝備，且對連續充電及放電循環進行測試。恆定電流:恆定電壓 (CC-CV) 測試方案在充電時使用容量極限及電壓上限，且在放電時使用電壓下限。對於軟封裝成對電池，電壓極限分別為 4.2 V 及 3 V。對於「Swagelok」電池，電壓極限分

別為 4.3 V 及 3 V。測試方案確保活性陽極材料不會在低於 25 mV 之陽極電位時充電以避免形成結晶相 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金。

對各種添加劑進行各種測試，且此等測試描述於下文之實施例 1 至實施例 7 中。表 1 提供各實施例中所使用之各批測試電池之一些重要參數。

表 1

實施例	電池 類型	所測試之 添加劑	陰極 材料	結構化矽 陽極材料	陽極 黏合劑	陽極混合物 比率 Si:黏合劑:碳 wt%	陽極塗 層重量 (gsm)	陽極層 厚度 (μm)
1	SP	VC、VEC	LiCoO_2	纖維	NaCMC	80:8:12	10	30
2	SP	2-8% VC	LiCoO_2	纖維	NaCMC	80:8:12	10	30
3	SP	4-10% VC	LiCoO_2	纖維	NaCMC	80:8:12	14	50
4	SP	4% VC 相對於 10% VC	LiCoO_2	柱狀粒子	NaCMC	80:8:12	13	34
5	SP	5% VC 相對於 5% VC+5% FEC	MMO	柱狀粒子	NaPAA	76:12:12	19	37
6	SW	5% VC 相對於 2% VC+5% FEC+CO ₂	MMO	纖維	NaPAA	74:10:16	18	35
7	SW	5% VC 相對於 5% VC+CO ₂	MMO	纖維	NaPAA	74:10:16	17-18	35
8	SW	5% FEC 相對於 2% VC+5% FEC+CO ₂	MMO	纖維	NaPAA	74:10:16	18-19	35
9	SW	2% VC+5% FEC+CO ₂ 相對於 2% VC+10% FEC+CO ₂	MMO	纖維	NaPAA	74:13:13	10-12	
10	SW	無添加劑 相對於溶解	MMO	柱狀粒子 (ppSi)	NaPAA	70:12:18	15.6-16.5	

		之 CO ₂					
		相對於 3%					
		VC+CO ₂					
		相對於 3%					
		VC+CO ₂ +					
		15% FEC					
11	SW	3%	MMO	柱狀粒子	NaPAA	70:12:18	17.4-17.7
		VC+CO ₂ +15%		(ppSi)			
		FEC					
		相對於 3%					
		VC+CO ₂ +					
		30% FEC					
12	SW	30:70	MMO	柱狀粒子	NaPAA	70:12:18	17.3-17.6
		FEC:EMC		(ppSi)			
		+3% VC+CO ₂					
		相對於 50:50					
		FEC:EMC+					
		3% VC+CO ₂					
13	SW	30:70	MMO	柱狀粒子	NaPAA	70:12:18	17.8-18.1
		FEC:EMC		(ppSi)			
		相對於 30:70					
		FEC:EMC					
		+3% VC					
		添加劑					
14	SW	3% +CO ₂ +5%	MMO	粉末 ppSi	NaPAA	70:12:18	12
		FEC-粉末 3%					
		VC+CO ₂ +10%					
		FECppSi					

實施例 1

配製含有各種量之碳酸伸乙烯酯 (VC) 及碳酸伸乙烯基乙酯 (VEC) 的電解質且用於若干軟封裝成對電池中，參數如表 1 中所概述。各電池中之活性陽極材料為直徑為 100 nm 至 200 nm 且長度為 30 μm 至 80 μm 的矽纖維。藉由蝕刻矽晶圓且用例如超音波自基底切割柱狀物以形成纖維

(如上文及 WO 2007/083155 中所述) 來製造此材料。

在一系列循環中，將各電池充電至 1200 mA.h.g^{-1} 之容量，接著隨時間放電。量測放電容量且結果示於圖 2 中。經多次充電/放電循環維持 1200 mA.h.g^{-1} 之放電容量的能力指示可充電電池組之預期壽命。

在圖 2 之圖中，測試含有各以下添加劑的兩種電池：

2% VEC

1% VC

1% VC+1% VEC

2% VC

4% VC

如由上圖可見，與具有碳陽極之鋰離子可充電電池組中所使用之正常 VC 濃度相比，添加 4% VC 獲得顯著改良之結果。

實施例 2

進行與上文關於實施例 1 所述之測試相似的測試，但 VC 添加劑之範圍更寬 (2% VC、4% VC 及 8% VC)。又，軟封裝測試電池使用如上文所述來自晶圓之纖維矽，且充電至 1200 mAh/g 。結果示於圖 3 中，其中顯而易見，與添加 2% 或 4% VC 相比，添加 8% VC 在電池壽命方面產生顯著改良。

應注意，在既定電解質組成下，既定電池在其容量衰減前所達到之循環數亦視既定電池之其他因素而定，包括電極厚度 (重量) 及陰極活性材料與矽陽極材料之比率。

其亦視特定條件而定，尤其是時間，包括溫度、充電/放電速率及放電深度。在本文所述之任一圖中，所測試之電池均經設計以將此等外界因素之影響降至最小。然而，實施例與實施例之間及圖與圖之間的因素不同，且因此不可能比較一個圖與另一圖之結果。相反，在任何指定圖內，結果提供對不同電解質調配物之益處的相對度量，而不是會視上述因素而變化之絕對值。

實施例 3

使用另一批軟封裝成對電池（參數列於表 1 及表 2 中）測試更寬且更高之 VC 添加劑範圍，在 4% 至 10% 範圍內。該等電池類似於實施例 1 及實施例 2 中之電池，除了陽極塗層重量較高以外，具有相同陽極材料（纖維），充電至 1200 mAh/g。結果示於圖 4 中，其中關係圖指示以下百分比之 VC 添加劑：

4% VC

6% VC

8% VC

10% VC

如由圖 4 可見，當添加 10% VC 時電池組壽命增加之優勢減小，但在約 6% VC 時最大。

實施例 4

用表 1 中所列出之參數製造一批軟封裝成對電池。與實施例 1 至實施例 3 不同，陽極中之矽結構化材料為藉由如上文及 WO 2009/010758 中所述蝕刻大小為 15 μm 至 25

μm 之冶金級矽粒子而製得的柱狀粒子。所得的連接至粒子核心之柱狀物具有 80 nm 至 200 nm 之直徑及 1 μm 至 5 μm 之長度及 30% 至 40% 之粒子核心表面估計覆蓋分數。除了在各循環中，將電池充電至 600 mA h g^{-1} 而非 1200 mA h g^{-1} 之容量以外，以與已描述者同樣的方式進行測試，以便僅鋰化柱狀物，而不鋰化粒子核心。

對含有 4% 及 10% VC 添加劑之電池進行測試。結果顯示於圖 5 中。如圖可見，具有 4% VC 添加劑之電池的效能並不因 VC 添加劑增加至 10% 而得到改良。據信，在此等情況下，4% VC 添加劑用量足以在矽上達成有利的表面反應且額外量之 VC 不會再產生益處。

實施例 5

用表 1 中所列出之參數製造一批軟封裝成對電池。結構化矽活性陽極材料為如實施例 4 中之柱狀粒子。此次，陰極為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，且用於陽極之黏合劑為聚丙烯酸 (PAA)。

對僅含有 5% VC 電解質添加劑或含有 5% VC 與 5% FEC 電解質添加劑之組合的電池進行測試。將電池充電至 900 mAh/g 。結果顯示於圖 6、圖 7 及圖 8 中。圖 6 顯示含有 5% VC+5% FEC 添加劑之兩種電池與僅含有 5% VC 添加劑之兩種電池相比循環更佳。圖 7 展示電池在所有循環期間之充電/放電效率。其顯示所有電池之運作效率相似，約 99%。圖 8 展示電池在各循環期間之充電終止電壓。較高電壓指示較高內部電池電阻，此又指示電池中所余留之自由

鋰含量較低。一旦最終放電電壓達到最大限度（在此情況下為 4.2 V），其指示電池已不再具有足夠自由鋰離子來使其可充電至其完全充電容量（在此情況下為 900 mAh/g）。圖 8 顯示與含 5% VC+5% FEC 添加劑之兩種電池相比，僅含 5% VC 添加劑之兩種電池更早用完自由鋰。

據信，5% VC + 5% FEC 電池之電壓較低係歸因於以下效應中之一或多者：(a) 在維持相同運作效率時，電解質具有較低電阻；(b) 所形成之 SEI 層具有較低離子電阻；(c) 由可逆自放電所致之運作損失比例增加，因此導致陰極脫鋰程度更緩慢地增加。

實施例 6

製造一批具有包含矽纖維之陽極的「Swagelok」電池。藉由自經蝕刻之 200 μm 至 800 μm 大小之冶金級矽粒子分離柱狀物（如上文及 WO 2009/010758 中所述）來製造矽纖維，該等纖維具有 100 nm 至 200 nm 之直徑及 10 μm 至 40 μm 之長度。所有電池均具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 陰極。一半電池具有含 5% VC 添加劑之電解質，而另一半具有含 2% VC 及 5% FEC 添加劑及溶解之 CO_2 的電解質。藉由在密封電池前使 CO_2 氣體通過電池中之電解質鼓泡 30 分鐘來添加 CO_2 。據計算，0.26 wt% CO_2 （佔電解質總重量之百分比）因而溶解於電解質中。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 9 至圖 11 顯示一個具有各添加劑組合之電池的放電容量（圖 9）、效率（圖 10）及充電終止電壓（圖 11）相對於充電/放電循環數的關係圖，

其指示整個批次之結果。在此等圖中，具有含 LiPF_6 及 5% 碳酸伸乙烯酯之電解質的電池係以參考號碼 NF173 指示，且具有相同電解質但含有 5% FEC 及 2% VC 與溶解之 CO_2 的電池係以參考號碼 NF198 指示。此等結果指示，含有 5% FEC、2% VC 及 CO_2 之電池與僅含有 5% VC 之相同電池相比顯示顯著更佳之效能，在全容量下提供更多循環、較高效率及較低運作鋰損失。

實施例 7

製造一批「Swagelok」電池並進行測試。陽極及陰極材料與實施例 6 相同。一般電池具有含 LiPF_6 及 5% 碳酸伸乙烯酯之電解質。另一半電池具有含 5% VC 添加劑之相同電解質且另外含有溶解之 CO_2 。如實施例 6 中所述添加 CO_2 。

將電池充電至恰好達到 1200 mAh/g。圖 12 至圖 14 顯示放電容量（圖 12）、效率（圖 13）及充電終止電壓（圖 14）相對於充電/放電循環數之關係圖。在此等圖中，具有含 LiPF_6 及 5% 碳酸伸乙烯酯之電解質的電池係以參考號碼 NF55 標記，且具有含 LiPF_6 及 5% 碳酸伸乙烯酯及 CO_2 之電解質的電池係以參考號碼 NF67 標記。此等結果指示含有 5% VC+ CO_2 之電池與僅含有 5% VC 之相同電池相比顯示更佳效能。

實施例 8

製造一批「Swagelok」電池並進行測試。陽極及陰極材料與實施例 6 相同。一般電池具有含 LiPF_6 及 5% FEC 之電解質。另一半電池具有含 2% VC 及 5% FEC 添加劑及溶解

之 CO_2 的相同電解質。如實施例 6 中所述添加 CO_2 。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 15 至圖 16 顯示放電容量（圖 15）及充電終止電壓（圖 16）相對於充電/放電循環數之關係圖。在此等圖中，具有含 LiPF_6 及 5% FEC 之電解質的電池係以參考號碼 NF196 標記，且具有含 LiPF_6 及 2% VC、5% FEC 及 CO_2 之電解質的電池係以參考號碼 NF198 標記。此等結果指示，含有 2% VC+5% FEC+ CO_2 之電池與僅含有 5% FEC 之相同電池相比顯示更佳效能且具有更高效率。

實施例 9

製造一批「Swagelok」電池並進行測試。陽極及陰極材料與實施例 6 相同。一半電池具有含 LiPF_6 及 3% VC+5% FEC 及溶解之 CO_2 的電解質（標記為 NF183）。另一半電池具有含 3% VC+10% FEC 及溶解之 CO_2 的相同電解質（標記為 NF279）。如實施例 6 中所述添加 CO_2 。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 17 至圖 18 顯示放電容量（圖 17）及充電終止電壓（圖 18）相對於充電/放電循環數之關係圖。此等結果指示，含有 10% FEC 之電池與含有 5% FEC 之相同電池相比顯示更佳效能且具有更高效率。

根據上述結果及其他觀察結果，吾等發現對於陽極中包含結構化矽材料之電池：

（a）使用低於 3.5% 的 VC 作為唯一添加劑幾乎無任何影響（將此電池與典型地添加 2 wt% VC 的習知石墨電池相比）。呈單獨 VC 形式之添加劑之最佳改良在 5% VC 下顯

現。高得多的濃度似乎不會產生顯著更佳之結果。

(b) 與 VC 添加劑相比，對其自身使用 5% FEC 未顯示改良。

(c) 與僅含 5% VC 之電池或僅含 5% FEC 之電池相比，在電池中使用 5% VC 與 5% FEC 之組合添加劑提供更佳效能。

(d) 與相似但不含 CO_2 之電池相比，向含 5% VC 之電池中添加 CO_2 顯示改良之效能。

(e) 與僅含 5% VC 之電池或僅含 5% FEC 之電池相比，含 2% VC+5% FEC+ CO_2 之電池顯示更佳效能。

(f) 與含 2% VC+5% FEC+ CO_2 之電池相比，含 2% VC+10% FEC+ CO_2 之電池顯示更佳效能。

據認為，還原 VC 會產生抑制溶劑及陰離子還原之聚烷基碳酸鋰物質[Aurbach 等人 *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4445-4450]。據發現，含 VC 之 SEI 電阻小於不含 VC 之 SEI 電阻，此表明 VC 之存在改良鋰離子在 SEI 膜中之滲透。

雖然吾等不希望受任何特定理論束縛，但 FEC、VC 及 CO_2 之協同效應可用形成具有較高離子電導率之高品質 SEI 相來解釋，該 SEI 相形成於可容易地輸送鋰離子之矽表面上。在較高正電位下還原 FEC，接著還原 VC 及 CO_2 以形成保護性及高度導電性緻密 SEI 層。簡言之，與僅含有以上所提及之添加劑之一的電解質相比，矽上之 SEI 相在 1EC:3EMC 1 M LiPF_6 10 wt% FEC+3 wt% VC 及 0.28 wt% CO_2 之電解質溶液中之電阻可能較低。

實施例 10 至實施例 14

配製含有各種量之碳酸伸乙烯酯 (VC)、碳酸氟伸乙基乙酯 (VEC) 及 CO_2 的電解質且用於若干 SW 電池中，參數如表 1 中所概述。除了一個陽極包含未經蝕刻之矽粉以外，各電池中之活性陽極材料為根據 WO 2009/010758 中所述之方法藉由蝕刻平均直徑為 $25\ \mu\text{m}$ 之 Silgrain^{RTM} 矽粉而獲得的矽柱狀粒子。所有電池均具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 陰極。電解質包含於碳酸乙酯及碳酸甲乙酯（比率為 30:70）之基礎溶液或碳酸氟伸乙酯及碳酸甲乙酯（比率為 30:70 或 50:50）之基礎溶液中的 LiPF_6 鹽。

在一系列循環中，各電池最初在 C/50 下充電至 $1200\ \text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 之容量，接著以相同速率放電。接著，電池以 C/2 至 C/3 之充電速率循環至 $1200\ \text{mAh/g}$ 。量測可逆放電容量並展示結果。

實施例 10

如上文所述製造一批 SW 電池。電解質包含於碳酸乙酯及碳酸甲乙酯（比率為 30:70）之基礎溶液中之 LiPF_6 。第一電池（a）不含任何其他電解質添加劑。第二電池（b）含有溶解之 CO_2 作為電解質添加劑。另一電池（c）含有溶解之 CO_2 與 3 wt% VC 之混合物作為電解質添加劑。電池（d）含有溶解之 CO_2 、3 wt% VC 及 15 wt% FEC 之混合物作為電解質添加劑。

將電池充電至 $1200\ \text{mAh/g}$ 。圖 19 至圖 20 顯示放電容量（圖 19）及充電終止電壓（圖 20）相對於充電/放電循環

數之關係圖。此等結果指示，與不含添加劑或僅包括 CO_2 作為添加劑的電池相比，含有溶解之 CO_2 及 VC 或溶解之 CO_2 、VC 及 FEC 的電池 (c) 及 (d) 的效能更佳。

實施例 11

如上文所述製造一批 SW 電池。電解質包含於碳酸乙酯及碳酸甲乙酯（比率為 30:70）之基礎溶液中之 LiPF_6 。兩種電池 (a) 及 (b) 含有溶解之 CO_2 、3 wt% VC 及 15 wt% FEC 作為電解質添加劑。電池 (c) 及 (d) 含有溶解之 CO_2 、3 wt% VC 及 30 wt% FEC 作為電解質添加劑。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 21 至圖 22 顯示放電容量（圖 21）及充電終止電壓（圖 22）相對於充電/放電循環數之關係圖。此等結果指示，此等電池經至少 150 次循環的效能之間存在極小差異。

實施例 12

如上文所述製造一批 SW 電池。電解質包含於如下基礎溶液中之 LiPF_6 ：(a) 及 (b) 含有碳酸氟仲乙酯及碳酸甲乙酯（比率為 30:70）且具有溶解之 CO_2 及 3 wt% VC 作為電解質添加劑；及 (c) 及 (d) 含有碳酸氟仲乙酯及碳酸甲乙酯（比率為 50:50）且具有溶解之 CO_2 及 3 wt% VC 作為電解質添加劑。裝配後，電池 (a) 及 (b) 中之電解質含有 31.5 wt% 碳酸氟仲乙酯，且電池 (c) 及 (d) 中之電解質含有 52.5 wt% 碳酸氟仲乙酯。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 23 至圖 24 顯示放電容量（圖 23）及充電終止電壓（圖 24）相對於充電/放電循環

數之關係圖。此等結果指示，此等電池經至少 150 次循環的效能之間存在極小差異。

實施例 13

如上文所述製造一批 SW 電池。電解質包含 (a) 及 (b) 於碳酸氟伸乙酯及碳酸甲乙酯 (30:70) 之基礎溶液中之 LiPF_6 ，且其中不溶解有添加劑；及包含 (c) 及 (d) 於碳酸氟伸乙酯及碳酸甲乙酯 (30:70) 之基礎溶液中之 LiPF_6 ，且具有 3 wt% VC 作為添加劑。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 25 至圖 26 顯示放電容量 (圖 25) 及充電終止電壓 (圖 26) 相對於充電/放電循環數之關係圖。由圖 25 之資料可見，此等電池經多達 80 次循環之效能似乎幾乎不存在差異，但在 100 次循環時，與電池 (a) 及 (b) 相比，電池 (c) 及 (d) 之電壓相對於循環數之關係曲線的斜率較小，此結果指示將預期電池 (c) 及 (d) 與電池 (a) 及 (b) 相比可循環更長時間。

實施例 14

使用以下各物製造 SW 電池：粉末狀矽，其具有 25 μm 之平均直徑 (Elkem Silgrain^{RTM} 矽粉)；及電解質溶液，其包含於包含碳酸乙酯 (EC) 與碳酸甲乙酯 (EMC) 之 30:70 混合物的電解質溶液中之 1 M LiPF_6 且具有溶解之 CO_2 、5 wt% FEC 及 2 wt% VC 作為添加劑。

使用以下各物製造另一 SW 電池：矽柱狀粒子，其具有 25 μm 之平均直徑 (藉由蝕刻 25 μm 大小之冶金級矽粒子 (如上文及 WO 2009/010758 中所述) 以獲得於矽核心上具有平

均長度為 3 μm 且平均直徑為 200 nm 之矽柱狀物陣列的柱狀粒子而製得)；及電解質溶液，其包含於包含碳酸乙酯 (EC) 及碳酸甲乙酯 (EMC) 之 30:70 混合物的電解質溶液中之 1 M LiPF_6 且具有溶解之 CO_2 、10 wt% FEC 及 2 wt% VC 作為添加劑。兩種電池均具有 12 gsm 之陽極塗層重量。

將電池充電至 1200 mAh/g。圖 27 顯示放電容量相對於充電/放電循環數之關係圖。由圖可見，使用矽柱狀粒子製造之陽極可循環超過 600 次循環，低塗層重量使得循環次數可比具有較高塗層重量之等同電池增多。由粉末狀矽粒子製造之陽極在約 50 次循環後失效。

據信，此添加劑組合在與主要包含結構化矽材料之陽極一起使用時可改良第一次循環期間於矽表面上形成之 SEI 層的品質，且亦有助於在隨後的電池充電/放電循環期間維持有利 SEI 結構。

在以上實施例中，有些或所有 FEC 可用 DFEC 替代。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明電池之示意圖；

圖 2 為顯示矽纖維在含有具有不同添加劑之電解質的鋰離子電池中之循環的圖；

圖 3 為顯示一種鋰離子電池之循環結果的圖，該鋰離子電池具有包括矽纖維之陽極及具有不同量之碳酸伸乙烯酯添加劑之電解質；

圖 4 為顯示一種鋰離子電池之循環的圖，該鋰離子電

池具有含矽纖維之陽極且含有以重量計含 4%至 10%碳酸伸乙烯酯之電解質；

圖 5 為顯示一種鋰離子電池之循環的圖，該鋰離子電池含有含矽柱狀粒子之陽極且含有含 2%或 10%碳酸伸乙烯酯之電解質；

圖 6 至圖 8 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量（圖 6）、效率（圖 7）及充電終止電壓（圖 8）相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含矽柱狀粒子之陽極及（a）含 LiPF_6 及 5%碳酸伸乙烯酯之電解質及（b）含 LiPF_6 、5%碳酸伸乙烯酯及 5% FEC 之電解質；

圖 9 至圖 11 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量（圖 9）、效率（圖 10）及充電終止電壓（圖 11）相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含矽纖維之陽極及（a）含 LiPF_6 及 5%碳酸伸乙烯酯之電解質及（b）含 LiPF_6 、2%碳酸伸乙烯酯、5% FEC 及最初溶解有一定量之 CO_2 的電解質；

圖 12 至圖 14 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量（圖 12）、效率（圖 13）及充電終止電壓（圖 14）相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含矽纖維之陽極及（a）含 LiPF_6 及 5%碳酸伸乙烯酯之電解質及（b）含 LiPF_6 、5%碳酸伸乙烯酯及最初溶解有一定量之 CO_2 的電解質；

圖 15 至圖 16 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量（圖 15）及充電終止電壓（圖 16）相對於循環數的關

係圖，該鋰離子電池具有包含矽纖維之陽極及 (a) 含 LiPF_6 及 5% FEC 之電解質及 (b) 含 LiPF_6 、2% 碳酸伸乙烯酯、5% FEC 及最初溶解有一定量之 CO_2 的電解質。

圖 17 至圖 18 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量 (圖 17) 及充電終止電壓 (圖 18) 相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含矽纖維之陽極及 (a) 含 LiPF_6 及 3% VC + 5% FEC 及最初溶解有一定量之 CO_2 的電解質及 (b) 含 LiPF_6 、3% VC + 10% FEC 及最初溶解有一定量之 CO_2 的電解質。

圖 19 及圖 20 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量 (圖 19) 及充電終止電壓 (圖 20) 相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含柱狀矽粒子之陽極及 (a) 含有 LiPF_6 及包含碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑的電解質 (無添加劑) 及 (b) 含有 LiPF_6 及包含碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑以及溶解之 CO_2 的電解質; (c) 含有 LiPF_6 及包含碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑、溶解之 CO_2 及 3 wt% 碳酸伸乙烯酯 (VC) (添加至 30:70 EC/EMC 混合物中) 的電解質及 (d) 含有 LiPF_6 及包含碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑、溶解之 CO_2 、3 wt% 碳酸伸乙烯酯 (VC) 及 15 wt% 碳酸氟伸乙烯酯 (FEC) (添加至 30:70 EC/EMC 混合物中) 的電解質。

圖 21 及圖 22 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量 (圖 21) 及充電終止電壓 (圖 22) 相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含柱狀矽粒子之陽極及 (a) 及

(b) 含有 LiPF_6 及包含碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑且具有溶解之 CO_2 、3 wt%碳酸伸乙烯酯 (VC) 及 15 wt%碳酸氟伸乙酯作為添加劑的電解質；及(c)及(d) 含有 LiPF_6 及包含碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑且具有溶解之 CO_2 、3 wt%碳酸伸乙烯酯(VC)及 30 wt%碳酸氟伸乙酯作為添加劑的電解質。

圖 23 及圖 24 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量 (圖 23) 及充電終止電壓 (圖 24) 相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含柱狀矽粒子之陽極及 (a) 及 (b)含有 LiPF_6 及包含碳酸氟伸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑且具有溶解之 CO_2 及 3 wt%碳酸伸乙烯酯 (VC) 作為添加劑的電解質；及 (c) 及 (d) 含有 LiPF_6 及包含碳酸氟伸乙酯與碳酸甲乙酯之 50:50 混合物之溶劑且具有溶解之 CO_2 及 3 wt%碳酸伸乙烯酯 (VC) 作為添加劑的電解質。

圖 25 及圖 26 為顯示在一種鋰離子電池循環期間放電容量 (圖 27) 及充電終止電壓 (圖 28) 相對於循環數的關係圖，該鋰離子電池具有包含柱狀矽粒子之陽極及 (a) 及 (b)含有 LiPF_6 及包含碳酸氟伸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑的電解質 (無添加劑)；(c) 及 (d) 含有 LiPF_6 及包含碳酸氟伸乙酯與碳酸甲乙酯之 30:70 混合物之溶劑且具有 3 wt%碳酸伸乙烯酯作為添加劑的電解質。

圖 27 為顯示一種電池組之放電容量相對於循環數的關係圖，該電池組包含於 EC 與 EMC 之 30:70 混合物中之 LiPF_6

作為電解質組成物且具有溶解之 CO_2 及 2 wt% VC 作為添加劑，其中 (a) 該結構化矽為具有 $25\ \mu\text{m}$ 之平均直徑的粉末狀矽，且該電解質進一步含有 5 wt% FEC 作為添加劑；及 (b) 該結構化矽包括具有 $25\ \mu\text{m}$ 之平均直徑的柱狀矽粒子，且該電解質進一步含有 10 wt% FEC 作為添加劑。

【主要元件符號說明】

10：陽極銅電流收集器

12：陰極鋁電流收集器

14：石墨基複合陽極層

16：複合陰極層

20：多孔塑膠間隔器或分離器

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100119781

H01M 10/0525 (2010.01)

※ 申請日：100.6.7

※IPC 分類：

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

用於鋰離子可充電電池組的添加劑

An Additive for Lithium Ion Rechargeable Battery Cells

二、中文發明摘要：

本發明主張向具有結構矽複合陽極（亦即含有矽纖維或矽粒子之陽極）之鋰離子電池的電解質中添加碳酸伸乙烯酯（VC）且視情況亦添加碳酸氟伸乙酯（fluoroethylene carbonate）。該添加劑顯著改良該等電池之循環效能。已發現 VC 含量以該電解質重量計在 3.5 wt% 至 8 wt% 範圍內最佳。

三、英文發明摘要：

The present invention claims the addition of vinylene carbonate (VC) and optionally also fluoroethylene carbonate to the electrolyte of lithium ion cells having a structural silicon composite anode, i.e. an anode containing fibres or particles of silicon. The additive significantly improves the cycling performance of the cells. A VC content in the range 3.5 - 8 wt% based on the weight of the electrolyte has been found to be optimum.

七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子可充電電池組電池，其包含：

一陽極，其包含選自以下之含電活性材料之粒子：

a) 表面上具有空間分離式 (spaced-apart) 結構要素的粒子，該粒子表面上之該等結構要素之最小尺寸為至少 10 nm 且小於或等於 10 μm ，且具有至少 5 之縱橫比 (定義為該結構要素之最大尺寸與最小尺寸之比率)；

b) 包括至少一個空隙之粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 10 nm 之平均壁厚的壁界定；

c) 包含包括至少一個空隙之粒子之片段的粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 10 nm 之平均厚度的壁界定；

d) 具有至少 10 nm 之最小尺寸及至少 5 之縱橫比 (最小尺寸與最大尺寸之比率) 的粒子；

e) 包含具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 2 μm 至 5 μm 之長度的奈米桿之圓柱狀束的粒子，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑；

f) 由如以上 (d) 中所定義之粒子形成的毛氈式結構；

g) 由如以上 (d) 中所定義之粒子形成的支架式結構；

h) 於微粒基底上包含電活性材料之分散物的基底粒子；

i) 或其混合物；

一陰極，其包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰的活性材料；及

電解質；

其中該電解質包含 0 wt%至 8 wt%包括乙烯基之環狀碳酸酯及 0 wt%至 70 wt%氟化環狀碳酸酯，其限制條件為該包括乙烯基之環狀碳酸酯及該氟化環狀碳酸酯之總量以該電解質溶液之總重量計在 3.5 wt%至 70 wt%範圍內。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子可充電電池組電池，其中該電活性材料為含矽電活性材料。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰離子可充電電池組電池，該電池包含：

一陽極，其包含選自以下之包含活性材料之含矽粒子：

a) 表面上具有空間分離式結構要素的粒子，該等結構要素之最小尺寸為至少 50 nm 且小於或等於 10 μm ，且具有至少 5 之縱橫比（定義為該要素之最大尺寸與最小尺寸之比率）；

b) 包括至少一個由一或多個具有 ≥ 50 nm 之平均壁厚的壁所界定之空隙的粒子；

c) 包含包括至少一個空隙之粒子之片段的粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 50 nm 之平均厚度的壁界定；

d) 具有至少 50 nm 之最小尺寸及至少 5 之縱橫比（最小尺寸與最大尺寸之比率）的粒子；

e) 包含具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 2 μm 至 5 μm 之長度的奈米桿之圓柱狀束的粒子，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑；

f) 由如以上（d）中所定義之粒子形成的毛氈式結構；

g) 由如以上（d）中所定義之粒子形成的支架式結構；

h) 或其混合物；

一陰極，其包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰的活性材料；及

電解質；

其中該電解質包含 0 wt% 至 8 wt% 包括乙烯基之環狀碳酸酯及 0 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯，其限制條件為該包括乙烯基之環狀碳酸酯及該氟化環狀碳酸酯之總量以該電解質溶液之總重量計在 3.5 wt% 至 70 wt% 範圍內。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之電池，其中第 (a) 條中所說明之該電極材料具有不超過 1000 nm 之最小尺寸。

5. 如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫纖維、含鎳纖維及含矽纖維之群且具有 10 nm 至 500 nm 之直徑及 1 μ m 至 150 μ m 之長度的纖維，該等纖維視情況以包含該等纖維之支架或毛氈的形式提供。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫纖維、含鎳纖維及含矽纖維之群且具有 50 nm 至 250 nm 之直徑及 1 μ m 至 80 μ m 之長度的纖維，該等纖維視情況以包含該等纖維之支架或毛氈的形式提供。

7. 如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫管、含鎳管及含矽管之群且具有 ≥ 10 nm 之壁厚及 ≥ 1 μ m 之長度的管。

8.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫管、含鎳管及含矽管之群且具有 ≥ 50 nm 之壁厚及 ≥ 1 μm 之長度的管。

9.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫條帶、含鎳條帶及含矽條帶之群且具有 50 nm 至 200 nm 之厚度、500 nm 至 1 μm 之寬度及 ≥ 1 μm 之長度的條帶或包含該等條帶之毛氈。

10.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫薄片、含鎳薄片及含矽薄片之群且具有 50 nm 至 200 nm 之厚度及在 1 μm 至 20 μm 範圍內之兩個其他尺寸的薄片。

11.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含矽粒子為由直徑為 5 μm 至 25 μm 之矽基粒子核心與與其連接之矽柱狀物陣列組成的含矽柱狀粒子，該等柱狀物具有不超過 1000 nm 之直徑及 1 μm 至 5 μm 之長度。

12.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等含矽粒子為由直徑為 10 μm 至 25 μm 之矽基粒子核心與與其連接之矽柱狀物陣列組成的含矽柱狀粒子，該等柱狀物具有 50 nm 至 250 nm 之直徑及 1 μm 至 5 μm 之長度。

13.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之電池，其中該等含矽粒子為含矽柱狀粒子，其中該整個粒子（包括該等柱狀物）之最大尺寸小於 40 μm 。

14.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之電池，其中該等含矽粒子為內部分散有兩個或兩個以上空隙或小

孔的含矽多孔粒子。

15.如申請專利範圍第 14 項之電池，其中相鄰小孔之間的壁中至少有些具有 ≥ 10 nm 之厚度且延伸 ≥ 100 nm 之長度，且其中該多孔粒子之直徑為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 。

16.如申請專利範圍第 14 項或第 15 項中任一項之電池，其中相鄰小孔之間的壁中至少有些具有 ≥ 50 nm 之厚度且延伸 ≥ 100 nm 之長度，且其中該多孔粒子之直徑為 $1\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 。

17.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之電池，其中該等含矽粒子為具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 $2\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 之長度的奈米桿之圓柱狀束，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑。

18.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之電池，其中該等含矽粒子為於粒子核心上包含電活性材料之分散物的基底粒子。

19.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該陽極包括可與鋰發生可逆電化學反應的非矽活性材料。

20.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該矽經碳塗佈。

21.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該等矽粒子之矽純度以重量計為 90% 至 99.990% ，例如 95% 至 99.80% 。

22.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該陽極中之實質上所有該活性材料包含矽及/或鋰-矽化學計量或

非化學計量的鋰-矽化合物及/或形成固體-電解質界面之材料。

23.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質包括包括乙烯基之環狀碳酸酯及氟化環狀碳酸酯。

24.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該氟化環狀碳酸酯最初佔該電解質溶液之總重量的 3.5 wt%至 70 wt%。

25.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以該電解質之總重量計以 3.5 wt%至 30 wt%之初始量包括該氟化環狀碳酸酯。

26.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其另一限制條件為當包括乙烯基之環狀碳酸酯之量佔該電解質溶液之 0%時，該氟化環狀碳酸酯之量佔該電解質溶液之總重量的至少 12 wt%，且該陽極活性矽材料包括非結構化矽材料以及上文所提及之結構化矽材料。

27.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 1%、2%、3%、5%、10%或 15%包括乙烯基之環狀碳酸酯。

28.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以重量計包含 3.5%至 8%包括乙烯基之環狀碳酸酯。

29.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該包括乙烯基之環狀碳酸酯的初始量以該電解質之總重量計為 4.5 wt%至 7 wt%。

30.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解

質包含包括乙烯基之環狀碳酸酯與氟化環狀碳酸酯之混合物，該混合物以該電解質之總重量計以至少 3.5%之初始量存在且視情況為至少 5%。

31.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 10%氟化環狀碳酸酯。

32.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 15%氟化環狀碳酸酯。

33.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 30%氟化環狀碳酸酯。

34.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質以重量計包含不超過 50%氟化環狀碳酸酯。

35.如申請專利範圍第 27 項之電池，其中該包括乙烯基之環狀碳酸酯為碳酸仲乙烯酯。

36.如申請專利範圍第 28 項之電池，其中該氟化環狀碳酸酯為碳酸氟仲乙酯、碳酸二氟仲乙酯或其混合物。

37.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質最初包括 0.05 wt%至 0.25 wt%溶解之 CO_2 。

38.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質包括包括乙烯基之環狀碳酸酯、氟化環狀碳酸酯及溶解之 CO_2 。

39.如申請專利範圍第 38 項之電池，其中該含有活性材料之陽極進一步包含非結構化矽材料以及結構化矽材料。

40.如申請專利範圍第 38 項或第 39 項之電池，其中該包括乙烯基之環狀碳酸酯為碳酸仲乙烯酯且該氟化環狀碳

酸酯為碳酸氟仲乙酯、碳酸二氟仲乙酯或其混合物。

41.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質溶液進一步包含 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯。

42.如申請專利範圍第 41 項之電池，其中該 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯係選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中之一或多者。

43.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質溶液進一步包含除包括乙烯基之環狀碳酸酯或氟化環狀碳酸酯以外的環狀碳酸酯。

44.如申請專利範圍第 43 項之電池，其中該環狀碳酸酯係選自包含碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯之群中的一或多者。

45.如申請專利範圍第 41 項至第 44 項中任一項之電池，其中該環狀碳酸酯（包括包括乙烯基之環狀碳酸酯及/或氟化環狀碳酸酯）與該 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯之比率在 30:70 至 50:50 範圍內。

46.如申請專利範圍第 41 項至第 45 項中任一項之電池，其中該 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯為碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯或其混合物。

47.如申請專利範圍第 41 項至第 46 項中任一項之電池，其中該環狀碳酸酯為碳酸乙酯。

48.如前述申請專利範圍中任一項之電池，其包含含矽電活性材料、一包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰之活性材料的陰極及電解質，其中 (1) 該電解質包含 1 wt%

至 8 wt% 含有乙烯基之環狀碳酸酯、3 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯及 0.05% 至 0.25% CO_2 ，且 (2) 該含矽材料包括非結構化矽材料以及如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所說明之結構化矽材料。

49. 如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質進一步包含電解質鹽，其中該電解質鹽溶解於該電解質溶液中達到 0.7 M 至 2 M 之濃度。

50. 如申請專利範圍第 41 項之電池，其中該電解質鹽溶解於該電解質溶液中達到 1 M 之濃度。

51. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之電池，其中該電解質包含選自包含 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiClO_4 或其混合物之群的含鋰電解質鹽之一或其混合物。

52. 如申請專利範圍第 43 項之電池，其中該電解質以 0.9 M 之濃度包含 LiPF_6 且以 0.1 M 之濃度包含 LiBOB 。

53. 一種使如前述申請專利範圍中任一項之電池充電的方法，該方法包含使該電池充電至小於陽極活性物質之理論最大充電量之 80% 且較佳不超過其 60%。

54. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該陽極活性物質實質上完全由矽材料形成，且該方法包含使該電池充電至小於 3,400 毫安時/公克矽，例如不超過 2,500 毫安時/公克。

八、圖式：

(如次頁)

至 8 wt% 含有乙烯基之環狀碳酸酯、3 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯及 0.05% 至 0.25% CO_2 ，且 (2) 該含矽材料包括非結構化矽材料以及如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所說明之結構化矽材料。

49. 如前述申請專利範圍中任一項之電池，其中該電解質進一步包含電解質鹽，其中該電解質鹽溶解於該電解質溶液中達到 0.7 M 至 2 M 之濃度。

50. 如申請專利範圍第 41 項之電池，其中該電解質鹽溶解於該電解質溶液中達到 1 M 之濃度。

51. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之電池，其中該電解質包含選自包含 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiClO_4 或其混合物之群的含鋰電解質鹽之一或其混合物。

52. 如申請專利範圍第 43 項之電池，其中該電解質以 0.9 M 之濃度包含 LiPF_6 且以 0.1 M 之濃度包含 LiBOB 。

53. 一種使如前述申請專利範圍中任一項之電池充電的方法，該方法包含使該電池充電至小於陽極活性物質之理論最大充電量之 80% 且較佳不超過其 60%。

54. 如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該陽極活性物質實質上完全由矽材料形成，且該方法包含使該電池充電至小於 3,400 毫安時/公克矽，例如不超過 2,500 毫安時/公克。

八、圖式：

(如次頁)

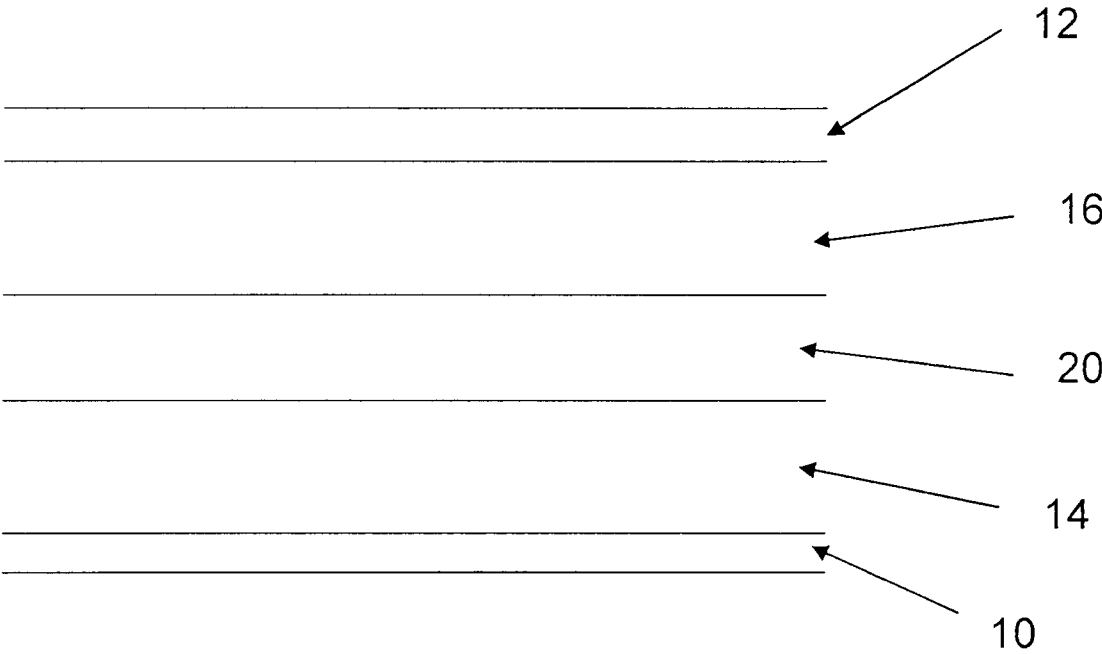


圖1

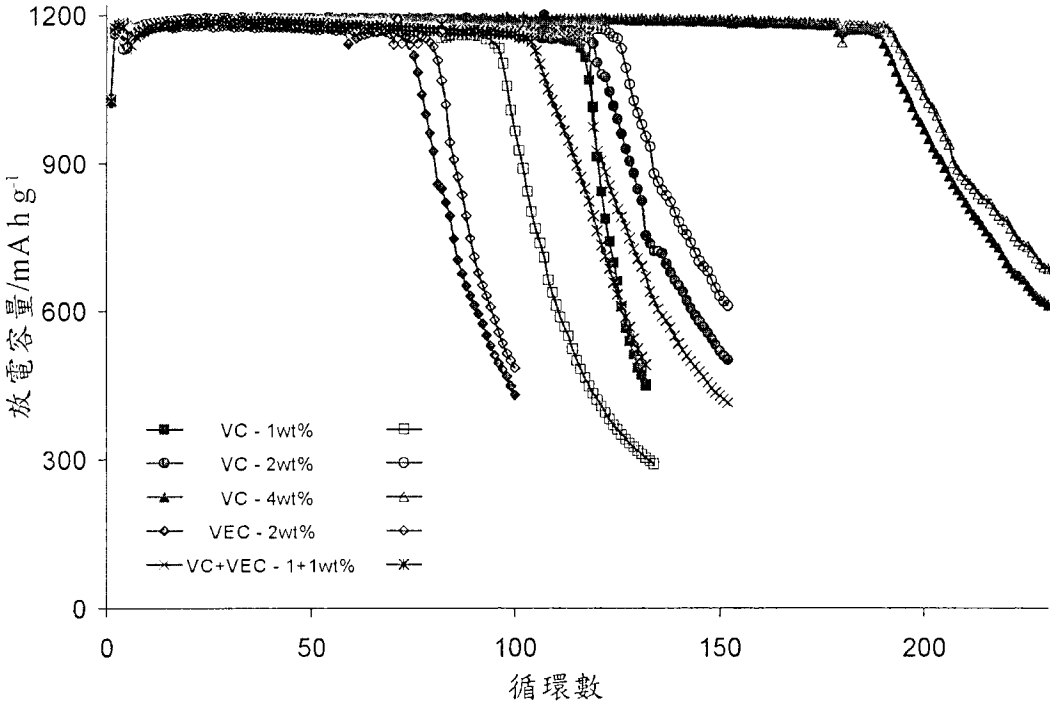


圖2

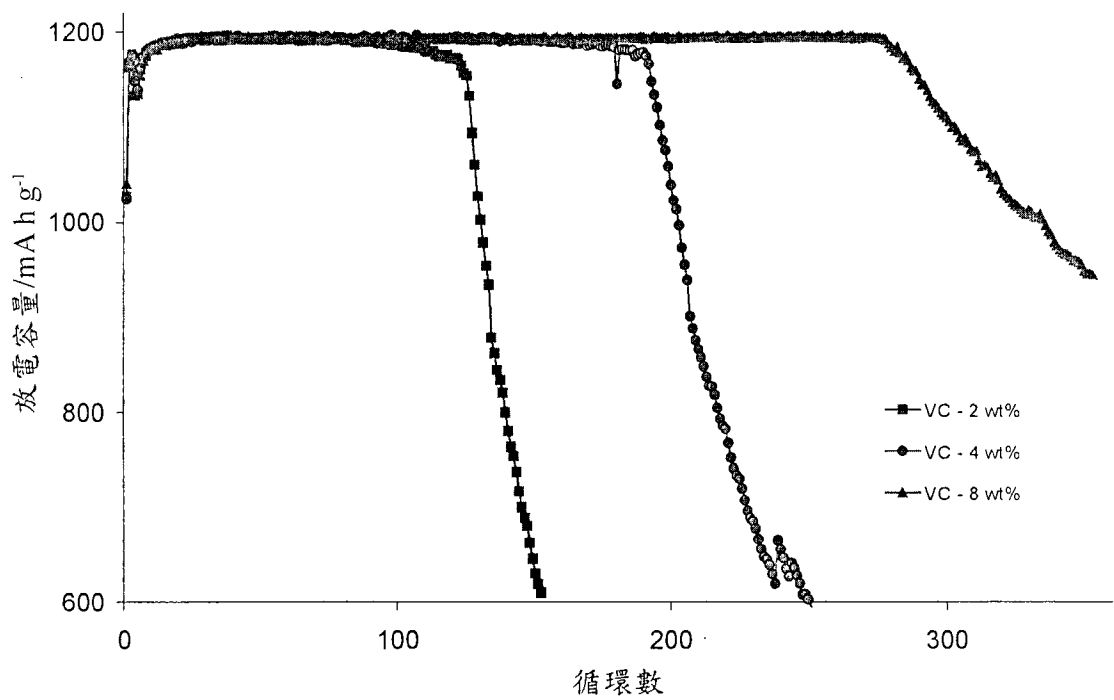


圖3

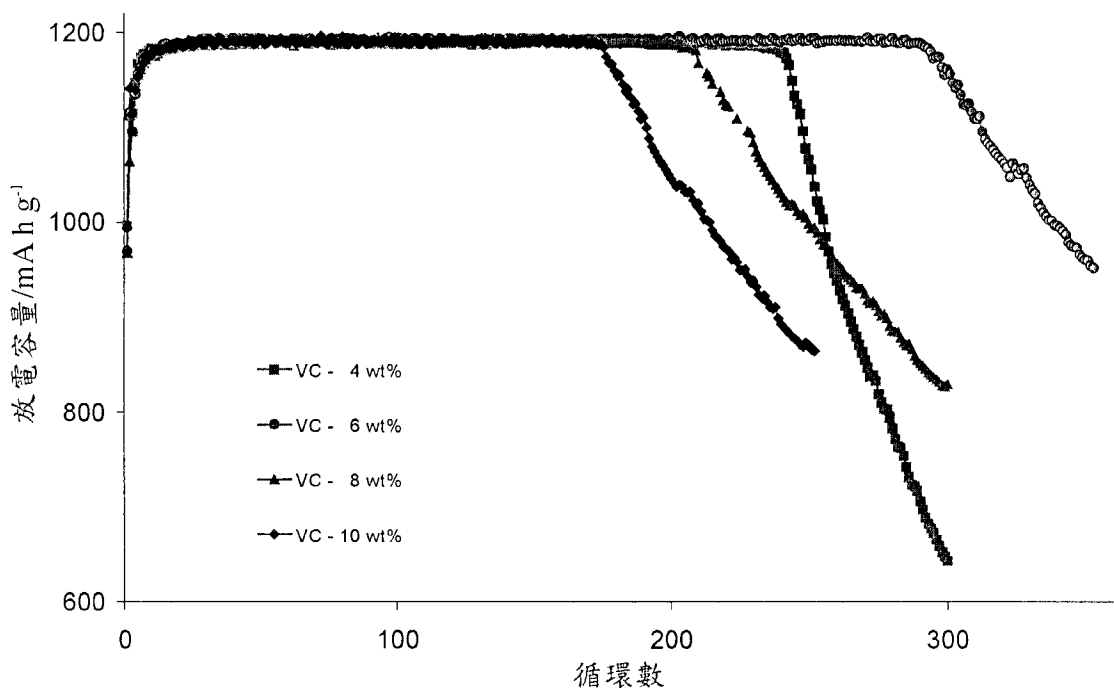


圖4

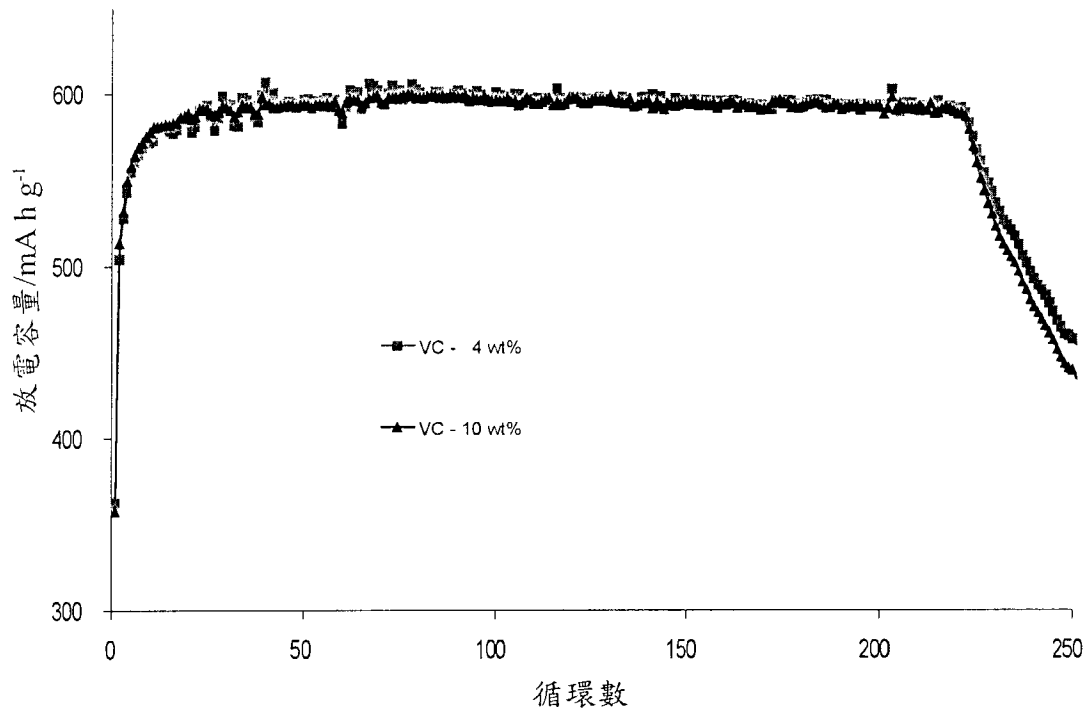


圖5

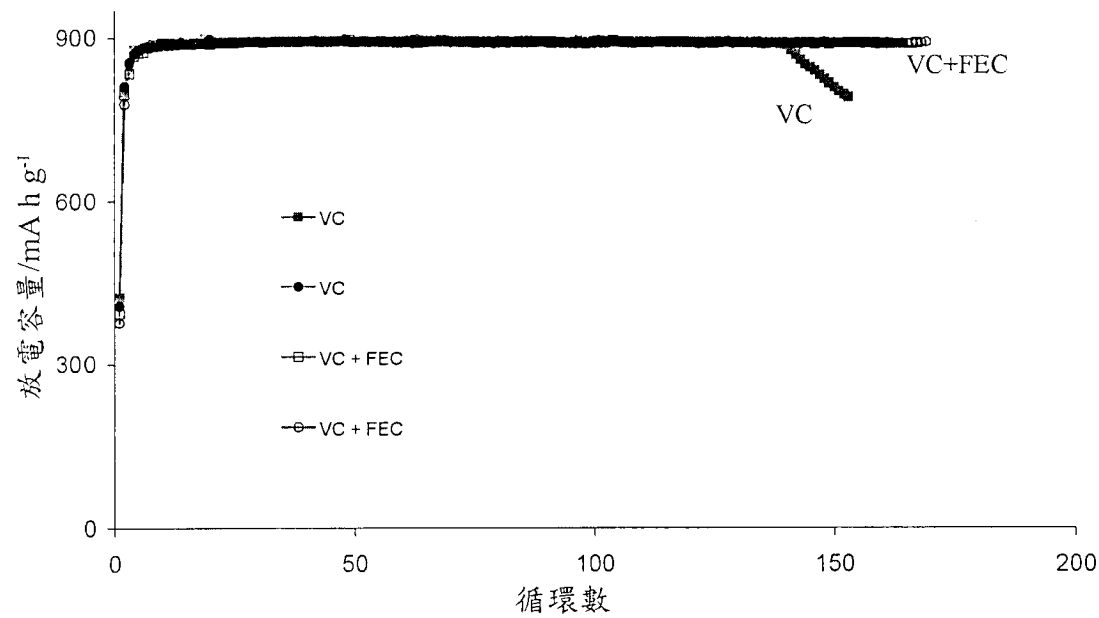


圖6

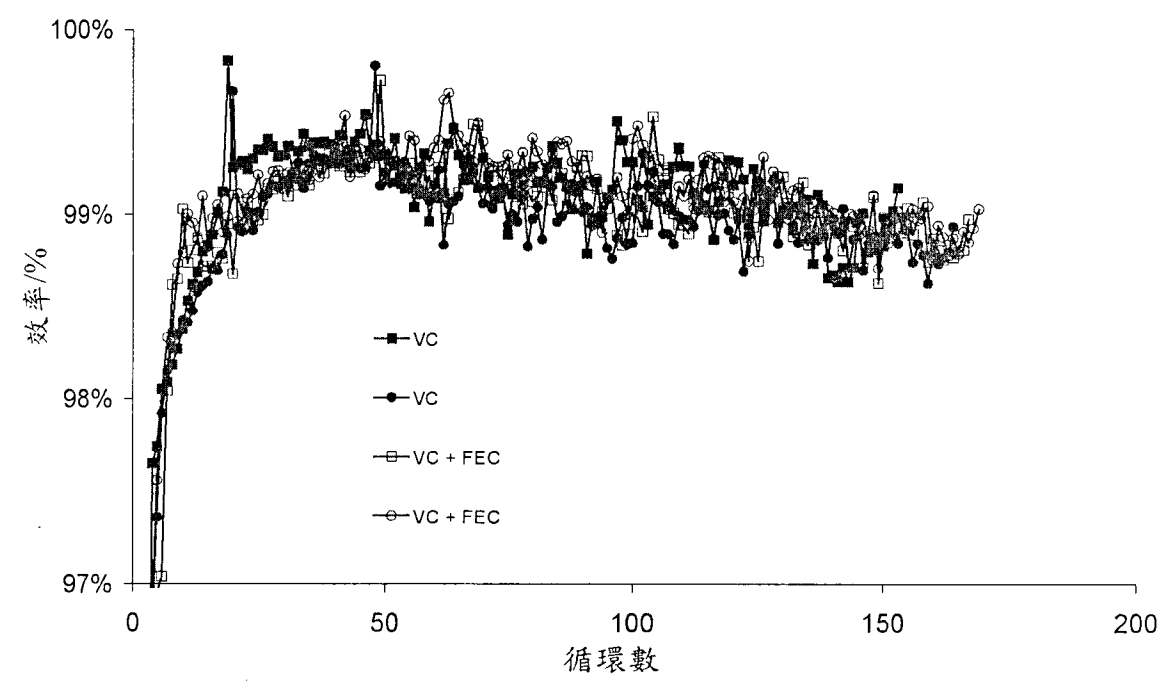


圖7

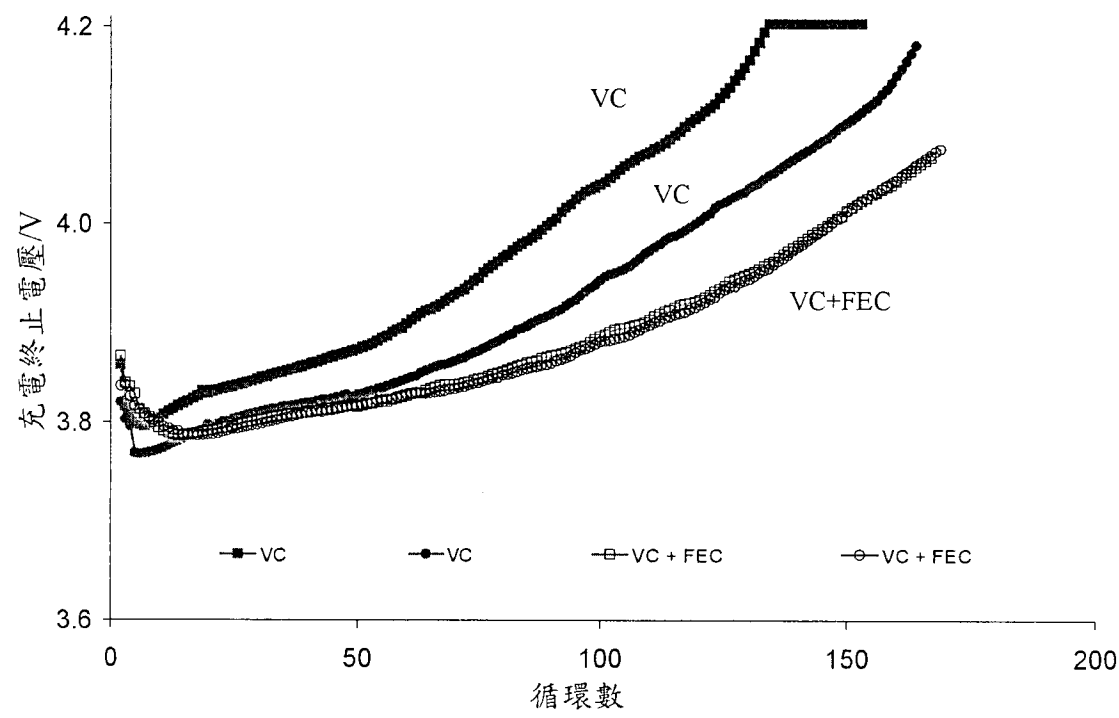


圖8

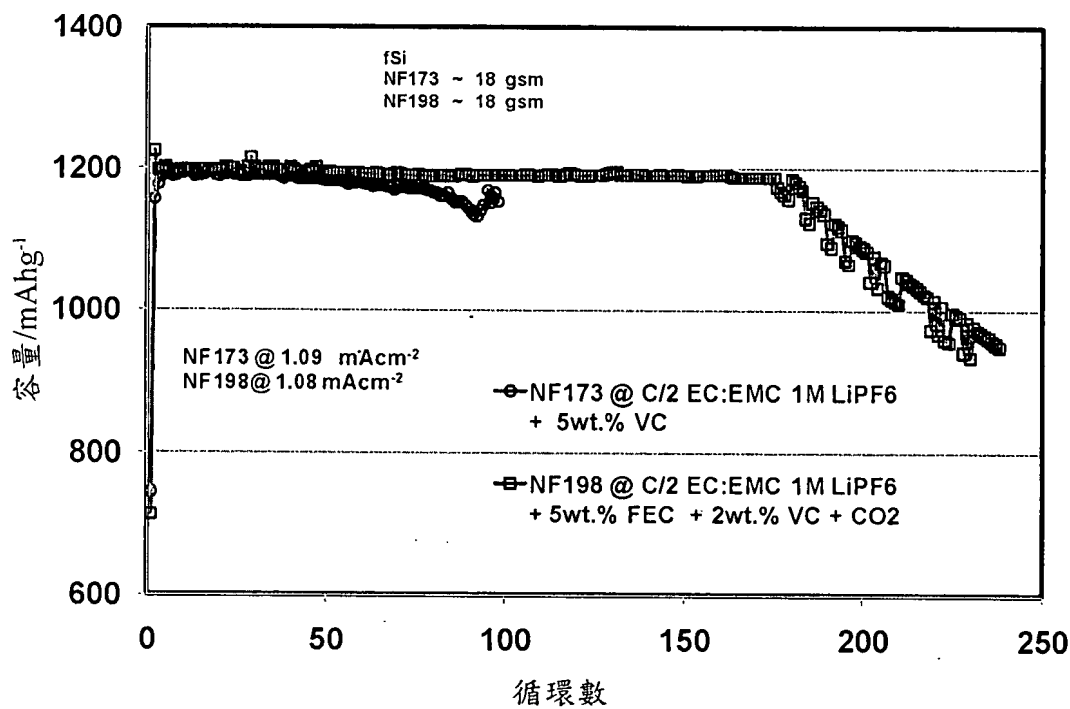


圖 9

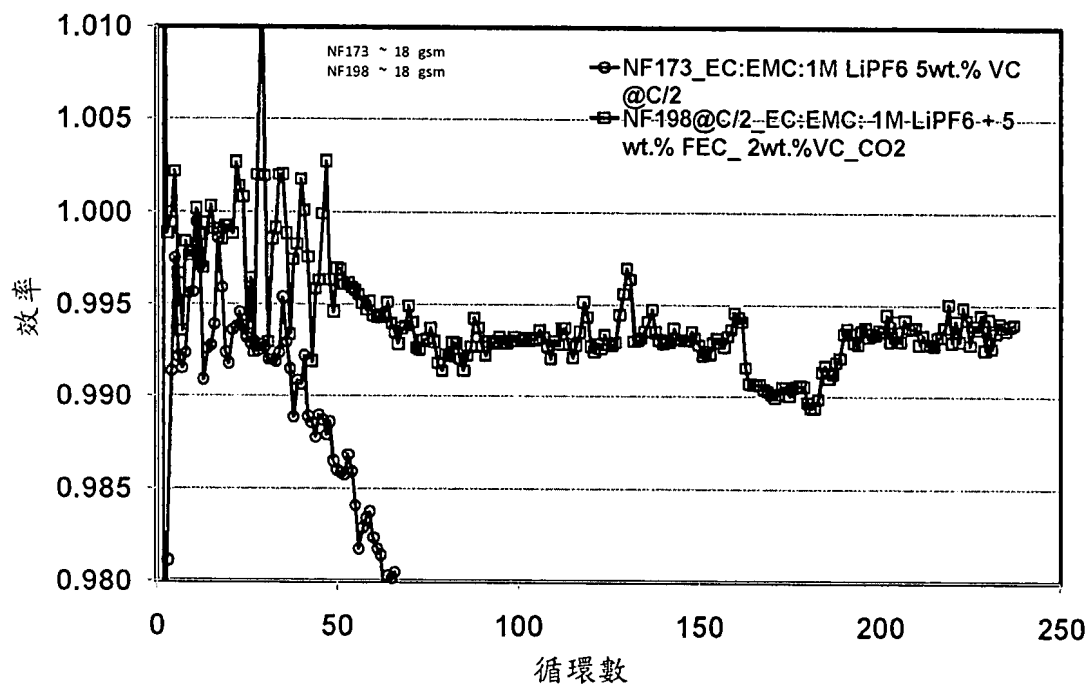


圖 10

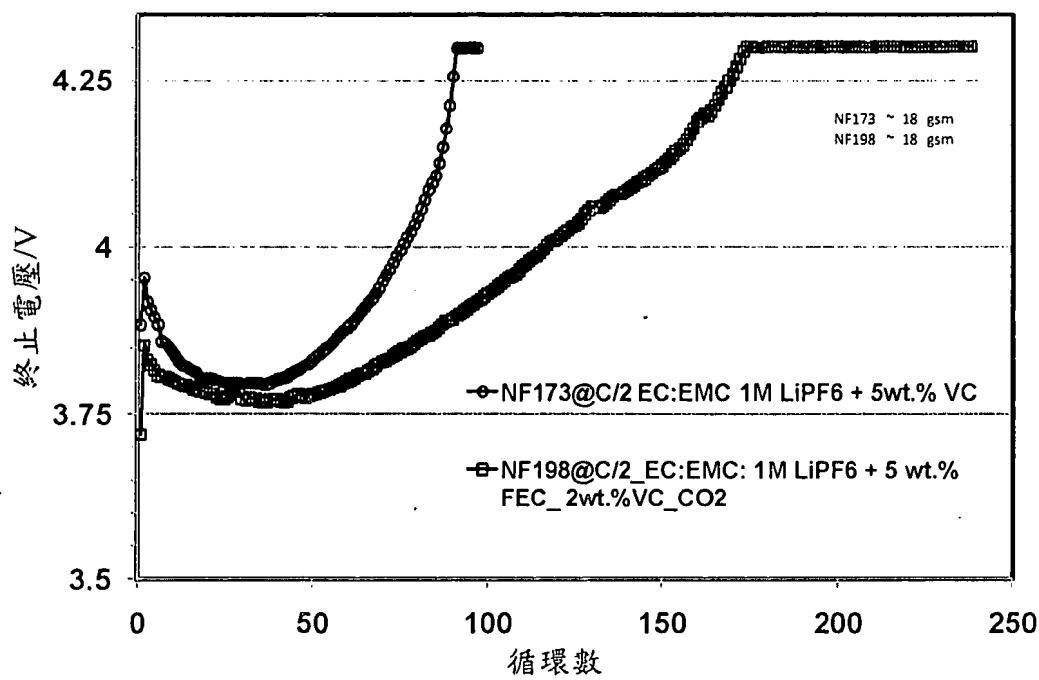


圖 11

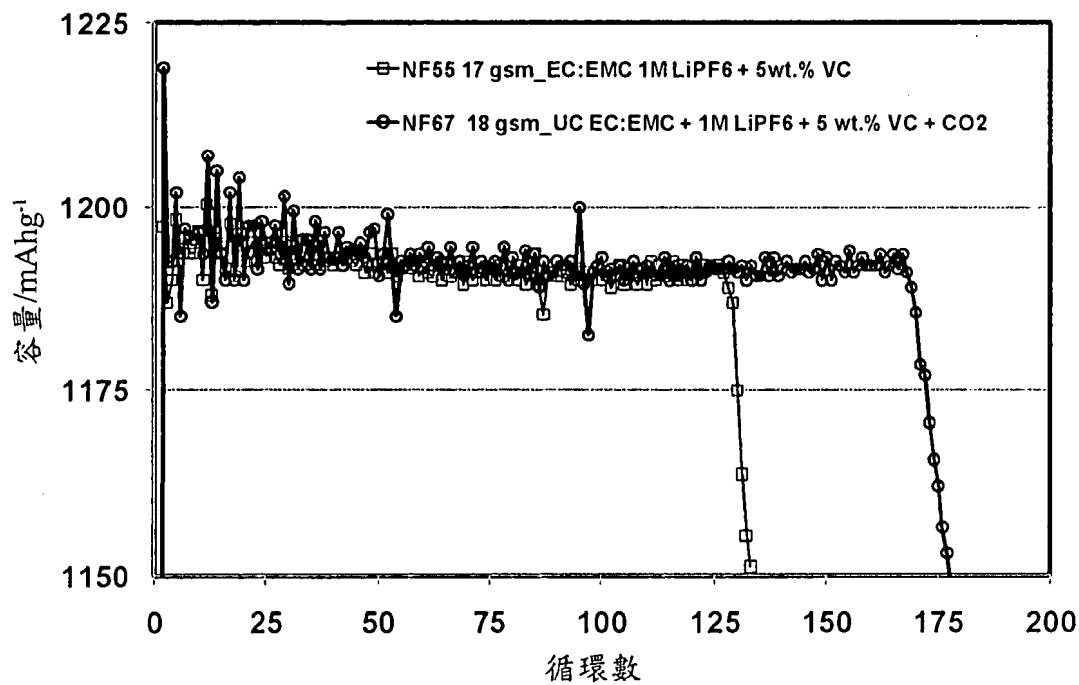


圖 12

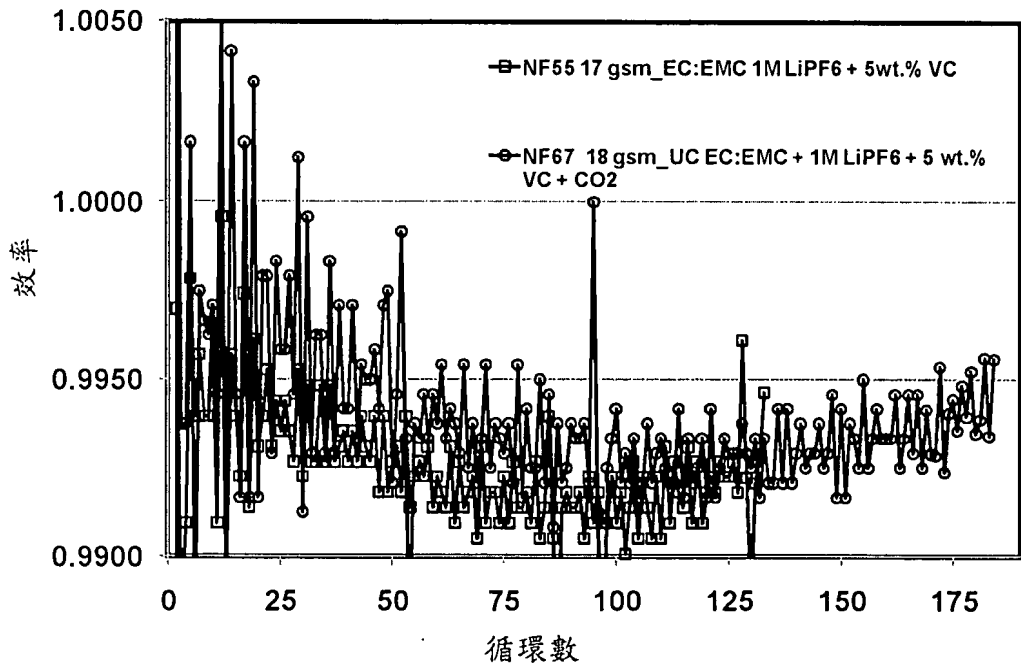


圖13

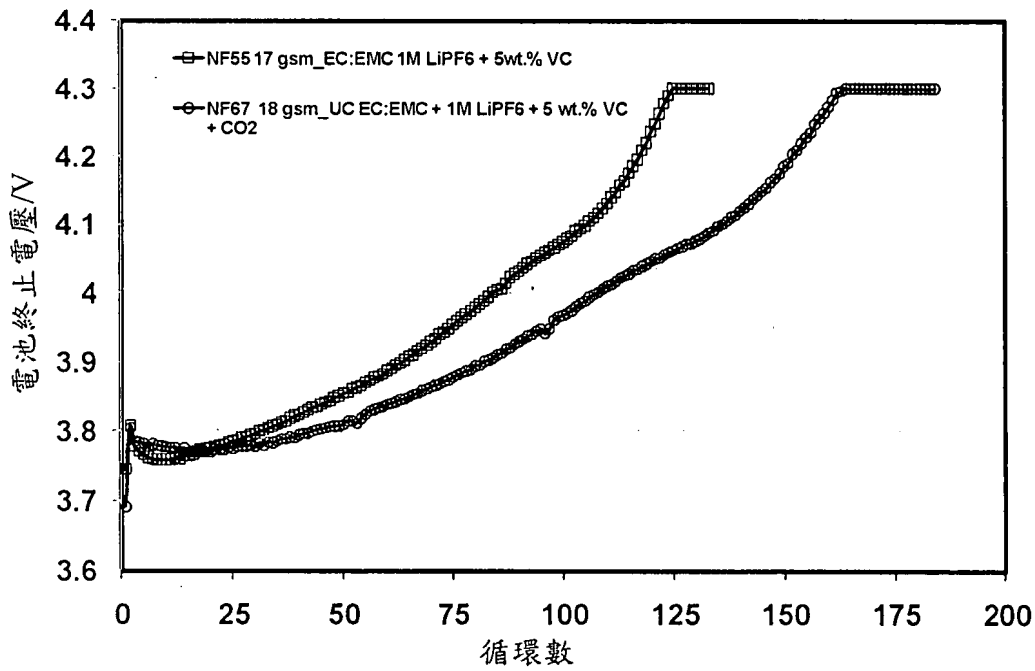


圖14

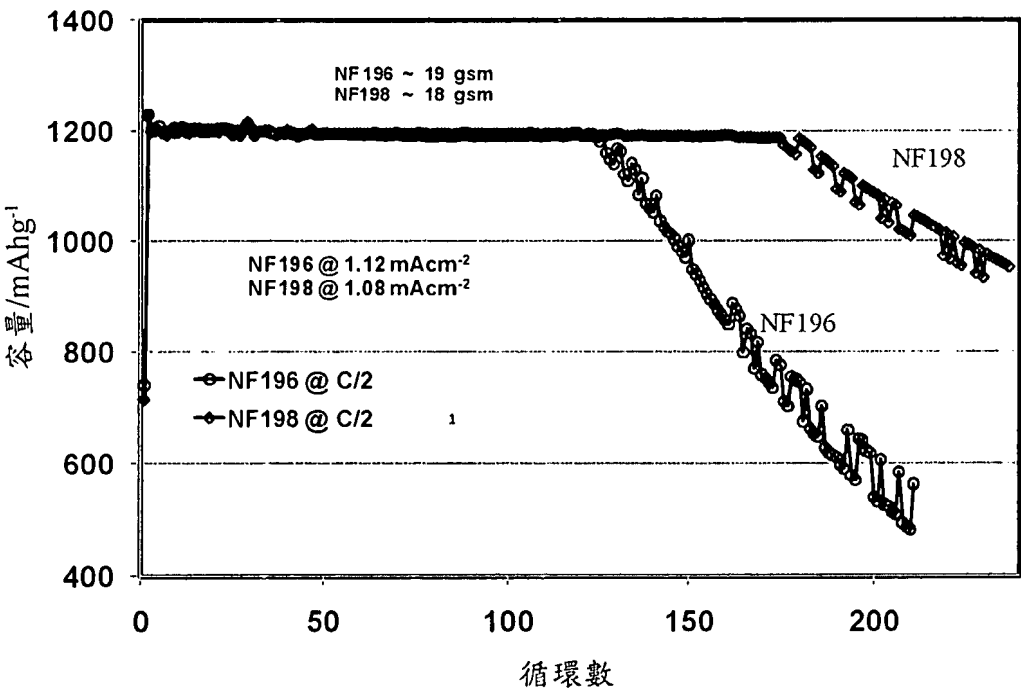


圖15

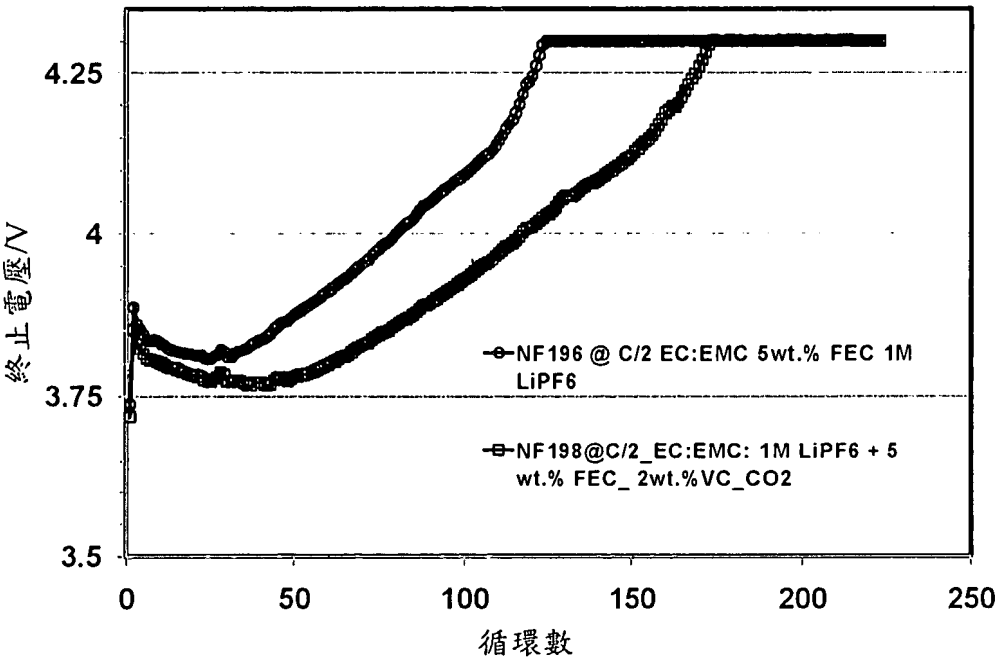


圖16

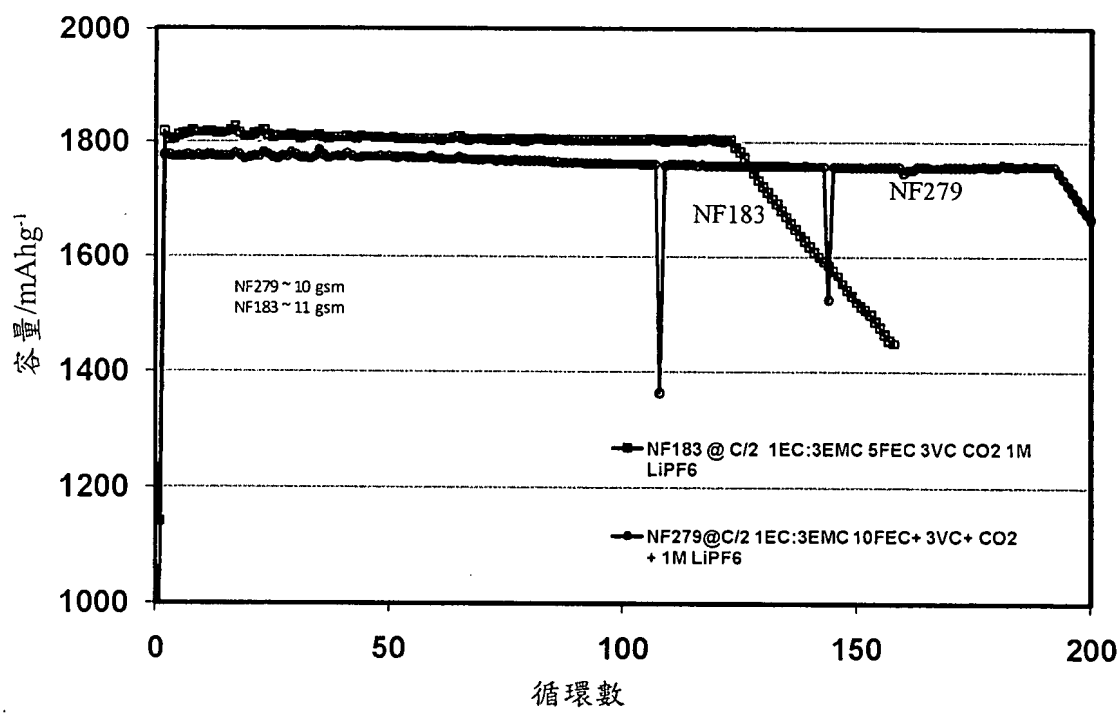


圖17

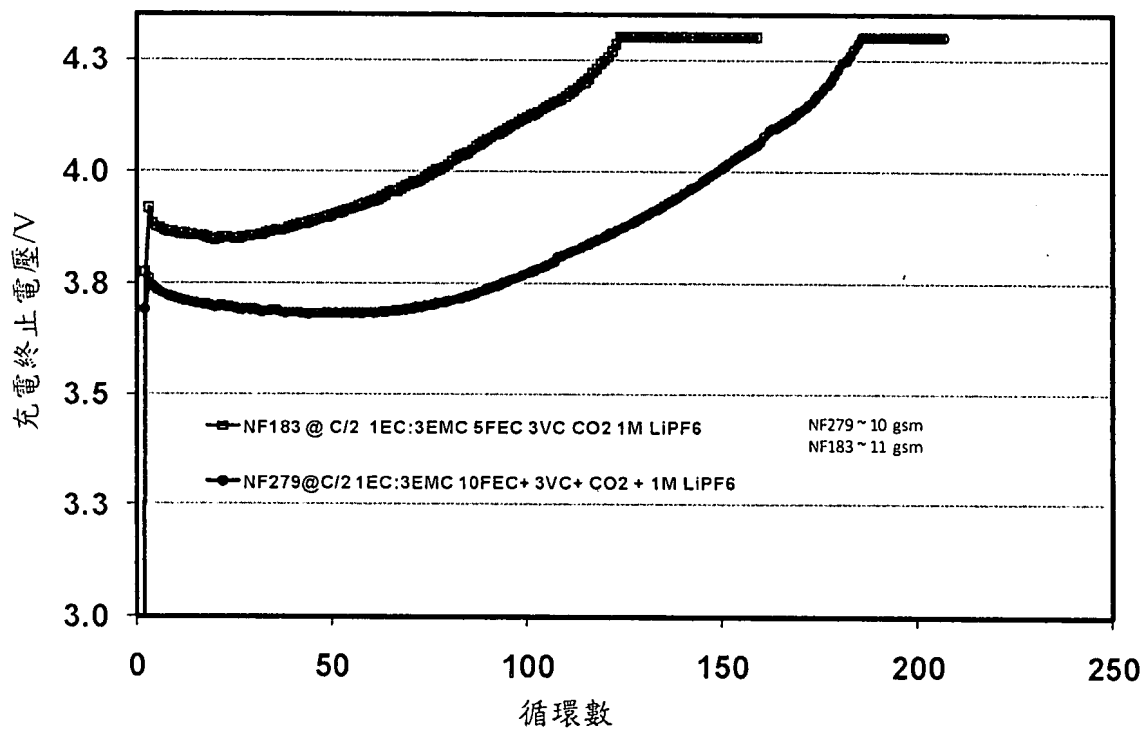


圖18

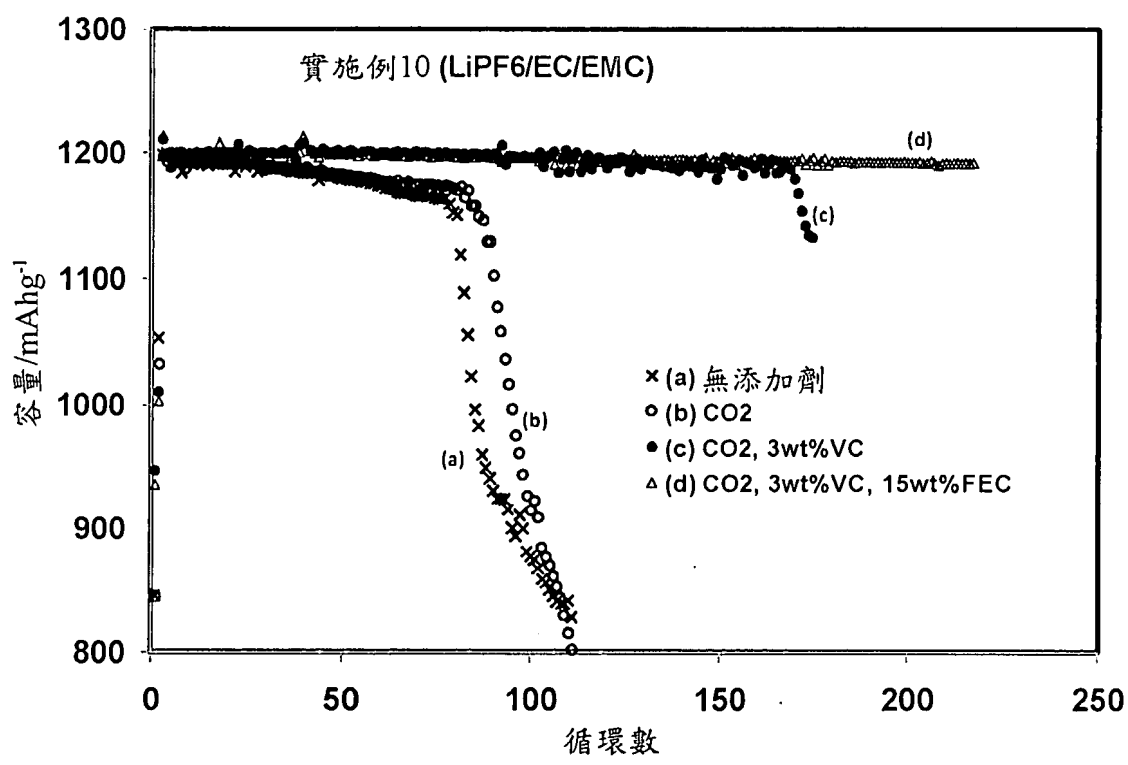


圖19

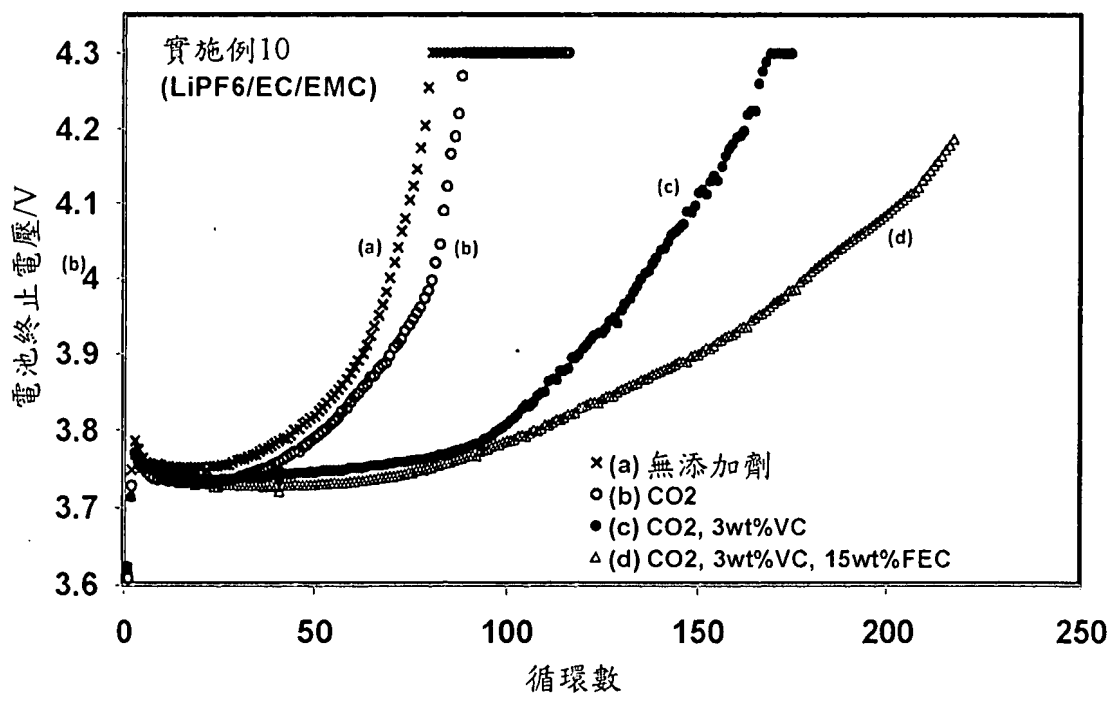


圖20

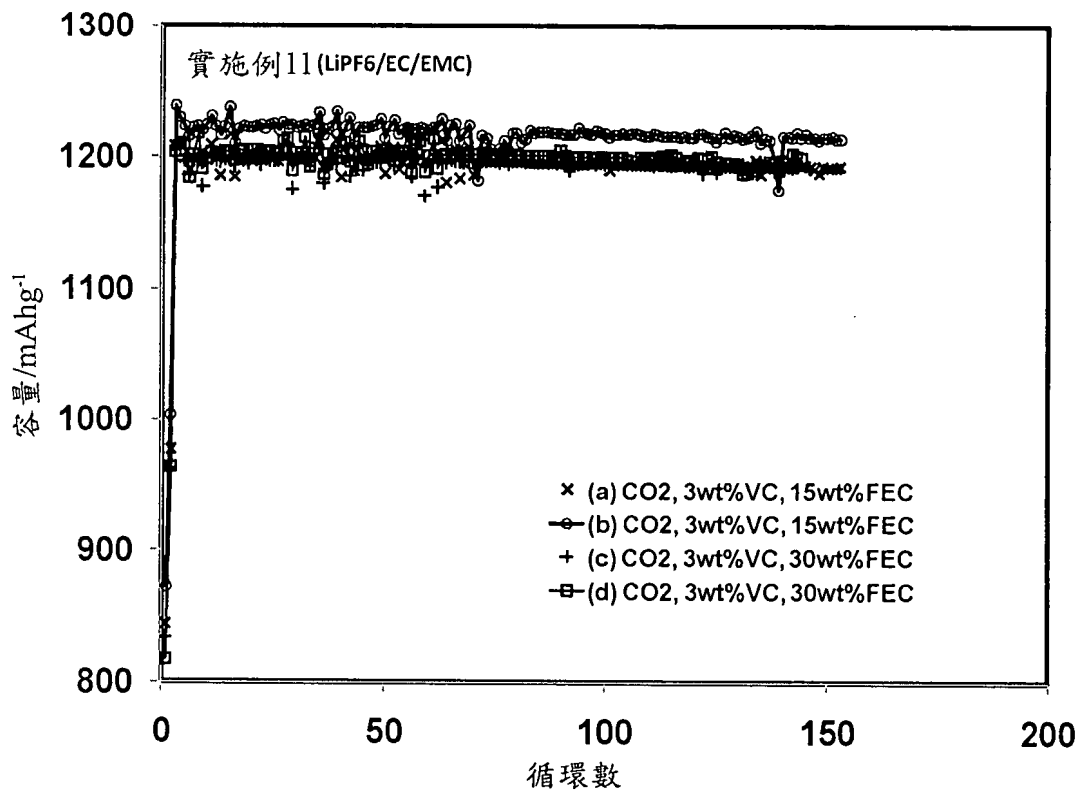


圖21

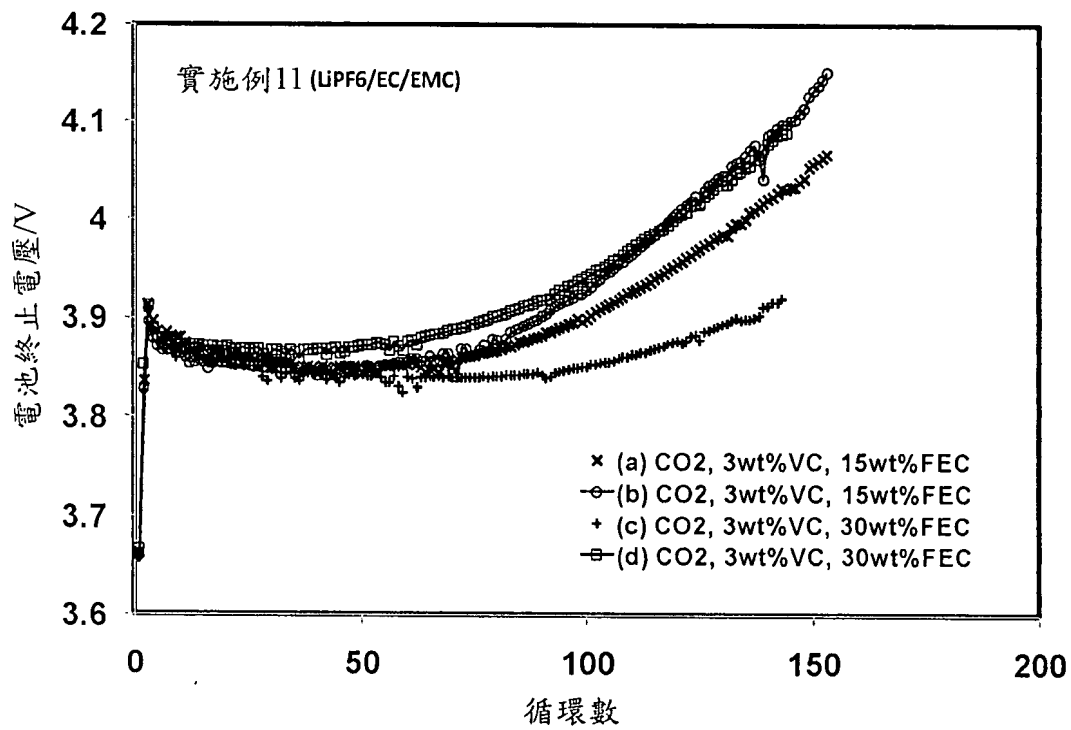


圖22

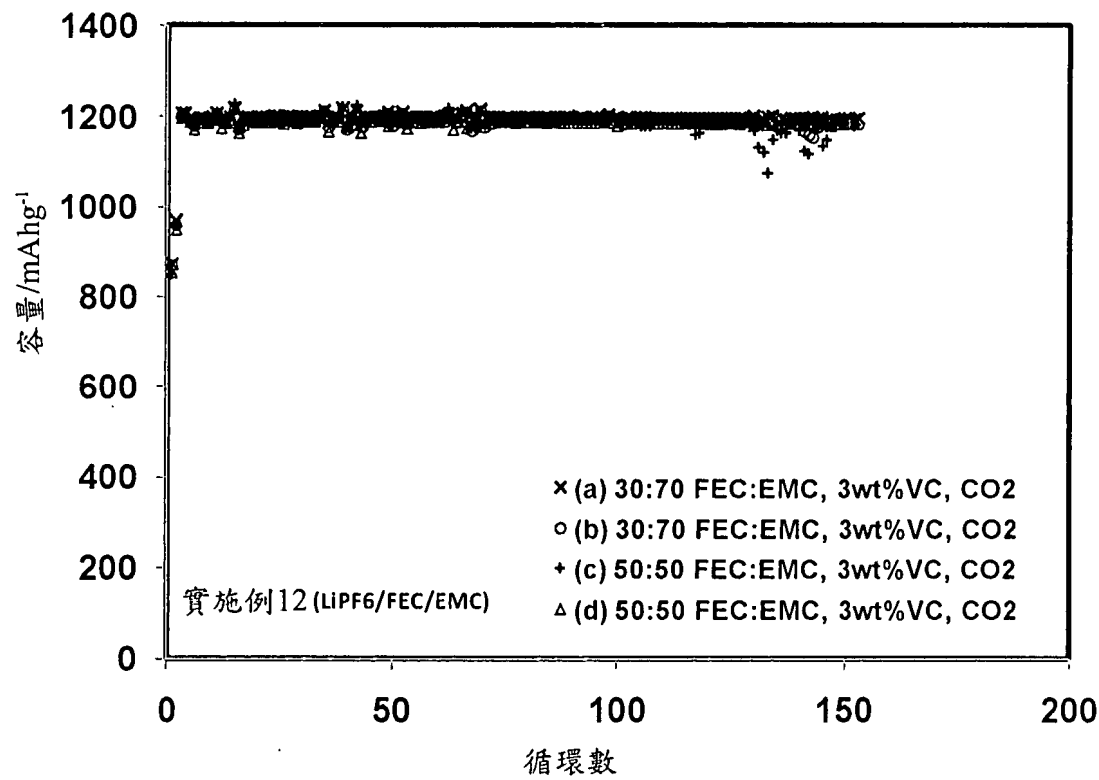


圖 23

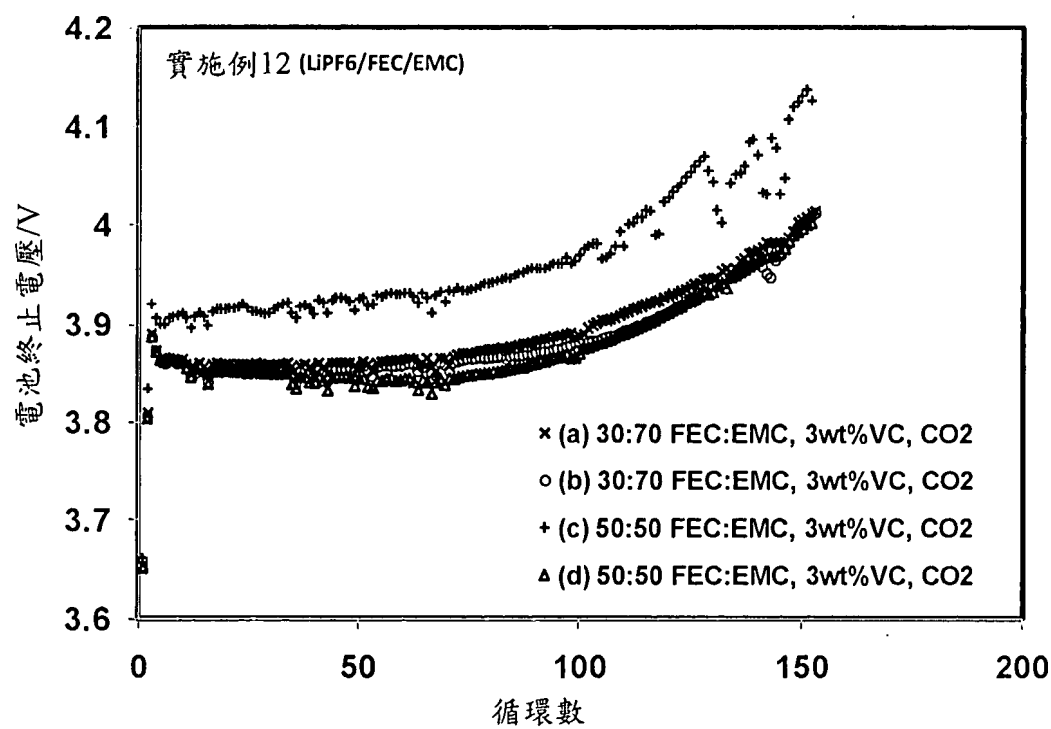


圖 24

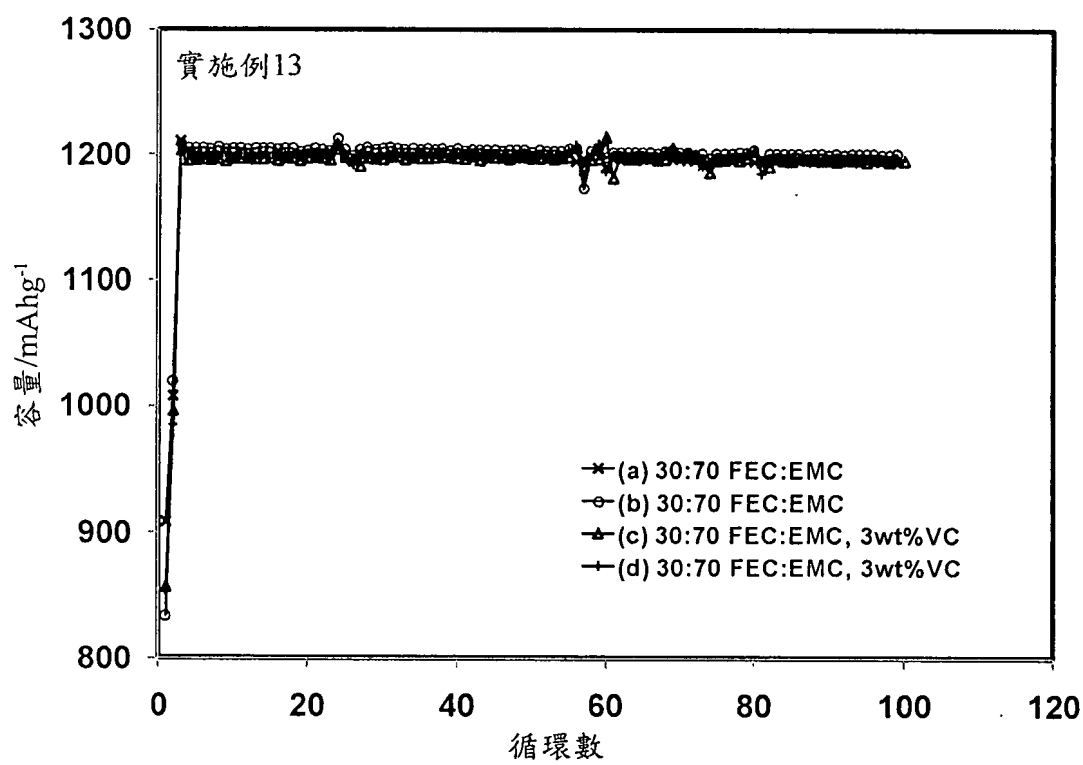


圖25

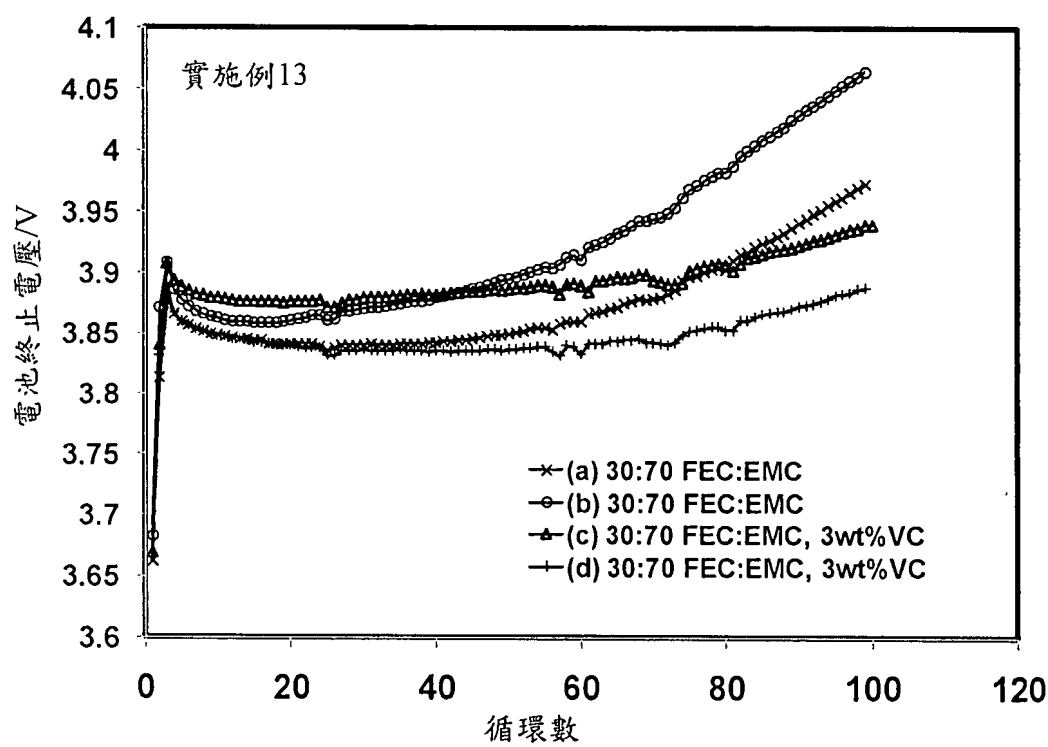


圖26

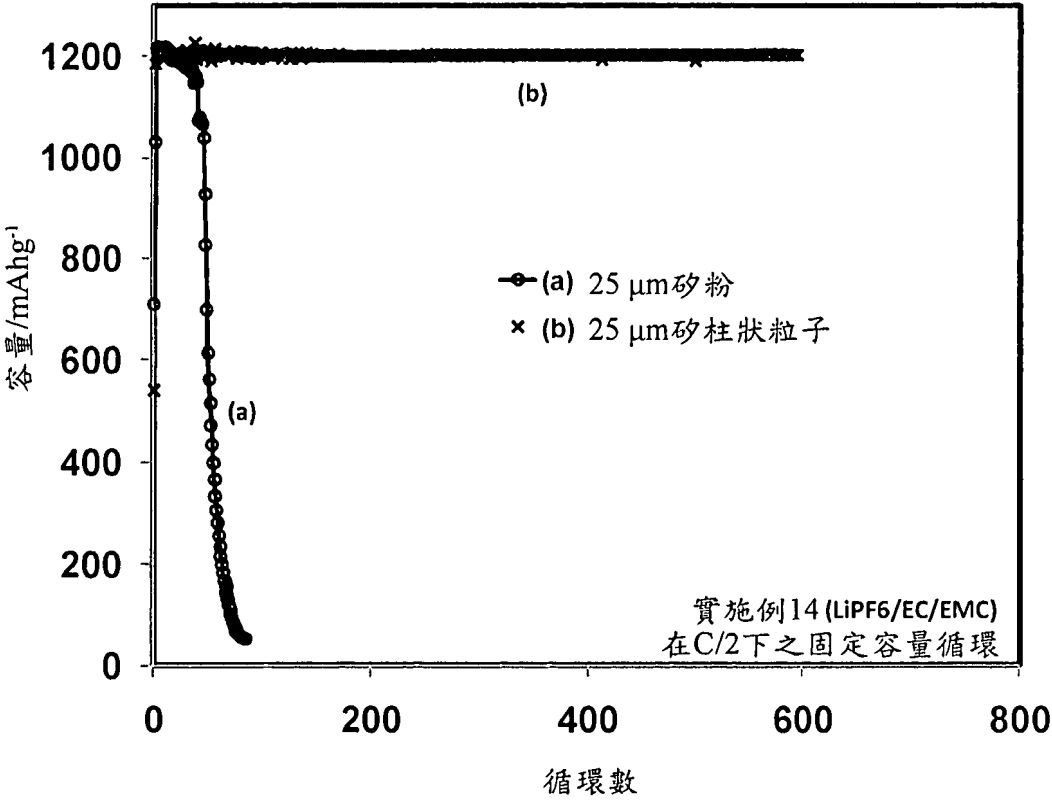


圖27

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：陽極銅電流收集器

12：陰極鋁電流收集器

14：石墨基複合陽極層

16：複合陰極層

20：多孔塑膠間隔器或分離器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

作為電解質組成物且具有溶解之 CO_2 及 2 wt% VC 作為添加劑，其中 (a) 該結構化矽為具有 $25\ \mu\text{m}$ 之平均直徑的粉末狀矽，且該電解質進一步含有 5 wt% FEC 作為添加劑；及 (b) 該結構化矽包括具有 $25\ \mu\text{m}$ 之平均直徑的柱狀矽粒子，且該電解質進一步含有 10 wt% FEC 作為添加劑。

【主要元件符號說明】

10：陽極銅電流收集器

12：陰極鋁電流收集器

14：石墨基複合陽極層

16：複合陰極層

20：多孔塑膠間隔器或分離器

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子可充電電池組電池，其包含：

一陽極，其包含選自以下之含電活性材料之粒子：

a) 表面上具有空間分離式 (spaced-apart) 結構要素的粒子，該粒子表面上之該等結構要素之最小尺寸為至少 10 nm 且小於或等於 10 μm ，且具有至少 5 之縱橫比 (定義為該結構要素之最大尺寸與最小尺寸之比率)；

b) 包括至少一個空隙之粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 10 nm 之平均壁厚的壁界定；

c) 包含包括至少一個空隙之粒子之片段的粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 10 nm 之平均厚度的壁界定；

d) 具有至少 10 nm 之最小尺寸及至少 5 之縱橫比 (最小尺寸與最大尺寸之比率) 的粒子；

e) 包含具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 2 μm 至 5 μm 之長度的奈米桿之圓柱狀束的粒子，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑；

f) 由如以上 (d) 中所定義之粒子形成的毛氈式結構；

g) 由如以上 (d) 中所定義之粒子形成的支架式結構；

h) 於微粒基底上包含電活性材料之分散物的基底粒子；

i) 或其混合物；

一陰極，其包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰的活性材料；及

電解質；

其中該電解質包含 0 wt% 至 8 wt% 包括乙烯基之環狀碳酸酯及 0 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯，其限制條件為該包括乙烯基之環狀碳酸酯及該氟化環狀碳酸酯之總量以該電解質溶液之總重量計在 3.5 wt% 至 70 wt% 範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子可充電電池組電池，其中該電活性材料為含矽電活性材料。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之鋰離子可充電電池組電池，該電池包含：

一陽極，其包含選自以下之包含活性材料之含矽粒子：

a) 表面上具有空間分離式結構要素的粒子，該等結構要素之最小尺寸為至少 50 nm 且小於或等於 10 μm ，且具有至少 5 之縱橫比（定義為該要素之最大尺寸與最小尺寸之比率）；

b) 包括至少一個由一或多個具有 ≥ 50 nm 之平均壁厚的壁所界定之空隙的粒子；

c) 包含包括至少一個空隙之粒子之片段的粒子，各空隙由一或多個具有 ≥ 50 nm 之平均厚度的壁界定；

d) 具有至少 50 nm 之最小尺寸及至少 5 之縱橫比（最小尺寸與最大尺寸之比率）的粒子；

e) 包含具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 2 μm 至 5 μm 之長度的奈米桿之圓柱狀束的粒子，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑；

f) 由如以上（d）中所定義之粒子形成的毛氈式結構；

g) 由如以上（d）中所定義之粒子形成的支架式結構；

h) 或其混合物；

一陰極，其包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰的活性材料；及

電解質；

其中該電解質包含 0 wt% 至 8 wt% 包括乙烯基之環狀碳酸酯及 0 wt% 至 70 wt% 氟化環狀碳酸酯，其限制條件為該包括乙烯基之環狀碳酸酯及該氟化環狀碳酸酯之總量以該電解質溶液之總重量計在 3.5 wt% 至 70 wt% 範圍內。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電池，其中第 (a) 條中所說明之該電極材料具有不超過 1000 nm 之最小尺寸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫纖維、含鎳纖維及含矽纖維之群且具有 10 nm 至 500 nm 之直徑及 1 μ m 至 150 μ m 之長度的纖維，該等纖維視情況以包含該等纖維之支架或毛氈的形式提供。

6. 如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫纖維、含鎳纖維及含矽纖維之群且具有 50 nm 至 250 nm 之直徑及 1 μ m 至 80 μ m 之長度的纖維，該等纖維視情況以包含該等纖維之支架或毛氈的形式提供。

7. 如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫管、含鎳管及含矽管之群且具有 ≥ 10 nm 之壁厚及 ≥ 1 μ m 之長度的管。

8. 如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該等含電活性材

料之粒子為選自包含含錫管、含鎳管及含矽管之群且具有 ≥ 50 nm 之壁厚及 ≥ 1 μm 之長度的管。

9.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫條帶、含鎳條帶及含矽條帶之群且具有 50 nm 至 200 nm 之厚度、500 nm 至 1 μm 之寬度及 ≥ 1 μm 之長度的條帶或包含該等條帶之毛氈。

10.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該等含電活性材料之粒子為選自包含含錫薄片、含鎳薄片及含矽薄片之群且具有 50 nm 至 200 nm 之厚度及在 1 μm 至 20 μm 範圍內之兩個其他尺寸的薄片。

11.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等含矽粒子為由直徑為 5 μm 至 25 μm 之矽基粒子核心與與其連接之矽柱狀物陣列組成的含矽柱狀粒子，該等柱狀物具有不超過 1000 nm 之直徑及 1 μm 至 5 μm 之長度。

12.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等含矽粒子為由直徑為 10 μm 至 25 μm 之矽基粒子核心與與其連接之矽柱狀物陣列組成的含矽柱狀粒子，該等柱狀物具有 50 nm 至 250 nm 之直徑及 1 μm 至 5 μm 之長度。

13.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等含矽粒子為含矽柱狀粒子，其中該整個粒子（包括該等柱狀物）之最大尺寸小於 40 μm 。

14.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等含矽粒子為內部分散有兩個或兩個以上空隙或小孔的含矽多孔粒子。

15.如申請專利範圍第 14 項之電池，其中相鄰小孔之間的壁中至少有些具有 ≥ 10 nm 之厚度且延伸 ≥ 100 nm 之長度，且其中該多孔粒子之直徑為 1 μm 至 50 μm 。

16.如申請專利範圍第 14 項或第 15 項中任一項之電池，其中相鄰小孔之間的壁中至少有些具有 ≥ 50 nm 之厚度且延伸 ≥ 100 nm 之長度，且其中該多孔粒子之直徑為 1 μm 至 30 μm 。

17.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等含矽粒子為具有 50 nm 至 100 nm 之直徑及 2 μm 至 5 μm 之長度的奈米桿之圓柱狀束，其中各奈米桿具有至少 10 nm 之直徑。

18.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等含矽粒子為於粒子核心上包含電活性材料之分散物的基底粒子。

19.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該陽極包括可與鋰發生可逆電化學反應的非矽活性材料。

20.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該矽經碳塗佈。

21.如申請專利範圍第 2 項之電池，其中該等矽粒子之矽純度以重量計為 90% 至 99.990%，例如 95% 至 99.80%。

22.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該陽極中之實質上所有該活性材料包含矽及/或鋰-矽化學計量或非化學計量的鋰-矽化合物及/或形成固體-電解質界面之材料。

23.如申請專利範圍中第 1 項之電池，其中該電解質包括包括乙烯基之環狀碳酸酯及氟化環狀碳酸酯。

24.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該氟化環狀碳酸酯最初佔該電解質溶液之總重量的 3.5 wt% 至 70 wt%。

25.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以該電解質之總重量計以 3.5 wt%至 30 wt%之初始量包括該氟化環狀碳酸酯。

26.如申請專利範圍第 1 項之電池，其另一限制條件為當包括乙烯基之環狀碳酸酯之量佔該電解質溶液之 0%時，該氟化環狀碳酸酯之量佔該電解質溶液之總重量的至少 12 wt%，且該陽極活性矽材料包括非結構化矽材料以及上文所提及之結構化矽材料。

27.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 1%、2%、3%、5%、10%或 15%包括乙烯基之環狀碳酸酯。

28.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以重量計包含 3.5%至 8%包括乙烯基之環狀碳酸酯。

29.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該包括乙烯基之環狀碳酸酯的初始量以該電解質之總重量計為 4.5 wt%至 7 wt%。

30.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質包含包括乙烯基之環狀碳酸酯與氟化環狀碳酸酯之混合物，該混合物以該電解質之總重量計以至少 3.5%之初始量存在且視情況為至少 5%。

31.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 10%氟化環狀碳酸酯。

32.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 15%氟化環狀碳酸酯。

33.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以重量計包含至少 30% 氟化環狀碳酸酯。

34.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質以重量計包含不超過 50% 氟化環狀碳酸酯。

35.如申請專利範圍第 27 項之電池，其中該包括乙烯基之環狀碳酸酯為碳酸伸乙烯酯。

36.如申請專利範圍第 28 項之電池，其中該氟化環狀碳酸酯為碳酸氟伸乙酯、碳酸二氟伸乙酯或其混合物。

37.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質最初包括 0.05 wt% 至 0.25 wt% 溶解之 CO_2 。

38.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質包括包括乙烯基之環狀碳酸酯、氟化環狀碳酸酯及溶解之 CO_2 。

39.如申請專利範圍第 38 項之電池，其中該含有活性材料之陽極進一步包含非結構化矽材料以及結構化矽材料。

40.如申請專利範圍第 38 項或第 39 項之電池，其中該包括乙烯基之環狀碳酸酯為碳酸伸乙烯酯且該氟化環狀碳酸酯為碳酸氟伸乙酯、碳酸二氟伸乙酯或其混合物。

41.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質溶液進一步包含 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯。

42.如申請專利範圍第 41 項之電池，其中該 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯係選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中之一或多者。

43.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質溶液進一步包含除包括乙烯基之環狀碳酸酯或氟化環狀碳酸酯

以外的環狀碳酸酯。

44.如申請專利範圍第 43 項之電池，其中該環狀碳酸酯係選自包含碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯之群中的一或多者。

45.如申請專利範圍第 41 項至第 44 項中任一項之電池，其中該環狀碳酸酯（包括包括乙烯基之環狀碳酸酯及/或氟化環狀碳酸酯）與該 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯之比率在 30:70 至 50:50 範圍內。

46.如申請專利範圍第 45 項之電池，其中該 C_{1-8} 鏈狀碳酸酯為碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯或其混合物。

47.如申請專利範圍第 45 項之電池，其中該環狀碳酸酯為碳酸乙酯。

48.如申請專利範圍第 1 項之電池，其包含含矽電活性材料、一包含能夠以電化學方式併入鋰以及釋放鋰之活性材料的陰極及電解質，其中(1)該電解質包含 1 wt%至 8 wt%含有乙烯基之環狀碳酸酯、3 wt%至 70 wt%氟化環狀碳酸酯及 0.05%至 0.25% CO_2 ，且(2)該含矽材料包括非結構化矽材料以及如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所說明之結構化矽材料。

49.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電解質進一步包含電解質鹽，其中該電解質鹽溶解於該電解質溶液中達到 0.7 M 至 2 M 之濃度。

50.如申請專利範圍第 41 項之電池，其中該電解質鹽溶解於該電解質溶液中達到 1 M 之濃度。

51.如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之電池，其中該電解質包含選自包含 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiClO_4 或其混合物之群的含鋰電解質鹽之一或其混合物。

52.如申請專利範圍第 43 項之電池，其中該電解質以 0.9 M 之濃度包含 LiPF_6 且以 0.1 M 之濃度包含 LiBOB 。

53.一種使如申請專利範圍第 1 項至第 52 項中任一項之電池充電的方法，該方法包含使該電池充電至小於陽極活性物質之理論最大充電量之 80% 且較佳不超過其 60%。

54.如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該陽極活性物質實質上完全由矽材料形成，且該方法包含使該電池充電至小於 3,400 毫安時/公克矽，例如不超過 2,500 毫安時/公克。

八、圖式：

(如次頁)

51.如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之電池，其中該電解質包含選自包含 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiClO_4 或其混合物之群的含鋰電解質鹽之一或其混合物。

52.如申請專利範圍第 43 項之電池，其中該電解質以 0.9 M 之濃度包含 LiPF_6 且以 0.1 M 之濃度包含 LiBOB 。

53.一種使如申請專利範圍第 1 項至第 52 項中任一項之電池充電的方法，該方法包含使該電池充電至小於陽極活性物質之理論最大充電量之 80% 且較佳不超過其 60%。

54.如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該陽極活性物質實質上完全由矽材料形成，且該方法包含使該電池充電至小於 3,400 毫安時/公克矽，例如不超過 2,500 毫安時/公克。

八、圖式：

(如次頁)