(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112151788 B
(45)授权公告日 2024.10.01

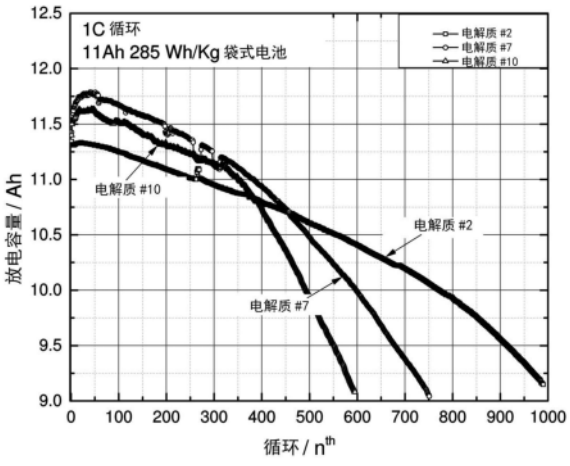
(21)申请号 202010044645.0
(22)申请日 2020.01.15
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112151788 A
(43)申请公布日 2020.12.29
(30)优先权数据
62/866,978 2019.06.26 US
16/556,670 2019.08.30 US
(73)专利权人 伊翁布洛克斯有限公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 董英男
萨伯拉曼尼安·文卡塔查拉姆
赫尔曼·A·洛佩兹
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 李新红
(51)Int.Cl.
H01M 4/48(2010.01)
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
(56)对比文件
WO 2019126549 A1,2019.06.27
US 2015037690 A1,2015.02.05
US 2015050535 A1,2015.02.19
CN 105580173 A,2016.05.11
JP 2016143642 A,2016.08.08
CN 109792083 A,2019.05.21
审查员 邓力鸣
权利要求书2页 说明书31页 附图21页

(54)发明名称

具有高性能电解质和氧化硅活性材料的锂离子电池

(57)摘要

改善的负极可以包含共混有石墨的硅系活性材料,从而提供在高能量密度下的更稳定循环。在一些实施方案中,负极包含与更有弹性的聚合物粘结剂混合的聚酰亚胺粘结剂与纳米尺度碳导电添加剂的共混物。已经配制了电解质,其提供在负极中包含氧化硅系活性材料与石墨活性材料的混合物的电池的延长的循环,所述负极可以与包含富含镍的锂镍锰钴氧化物的正极匹配,为电池提供基于硅负极活性材料的大容量电池的前所未有的循环性能。



CN 112151788 B

1.一种锂离子电池,所述锂离子电池包括:

负极,所述负极包含75重量%至92重量%的活性材料、1重量%至7重量%的纳米尺度导电碳和6重量%至20重量%的聚合物粘结剂,其中所述活性材料包含35重量%至95重量%的氧化硅系材料和5重量%至65重量%的石墨;

正极,所述正极包含锂镍钴锰氧化物、导电碳和聚合物粘结剂,所述锂镍钴锰氧化物由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示,其中x+y+z≈1,0.3≤x,0.025≤y≤0.35,0.025≤z≤0.35;

在所述负极和所述正极之间的隔体;

电解质,所述电解质包含1M至2M锂盐和非水溶剂,其中所述非水溶剂包含至少5体积%的氟代碳酸乙烯酯和至少25体积%总量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯,其中所述碳酸二乙酯的量为20体积%至50体积%,其中所述电解质基本上不含碳酸亚乙酯;以及

包封其它电池组件的容器。

2.权利要求1所述的锂离子电池,其中所述锂离子电池可以在其容量降低不超过相对于第3循环容量20%的情况下以1C的充电倍率和1C的放电倍率循环至少700个循环。

3.权利要求1或2所述的锂离子电池,其中负极活性材料包含40重量%至90重量%的氧化硅系材料和10重量%至60重量%的石墨,其中所述石墨的BET表面积为$2m^2/g$至$100m^2/g$。

4.权利要求3所述的锂离子电池,其中所述氧化硅系材料包括硅-氧化硅碳复合材料。

5.权利要求1或权利要求2所述的锂离子电池,其中所述负极的聚合物粘结剂包括聚酰亚胺和第二粘结剂聚合物的共混物,所述第二粘结剂聚合物选自由以下各项组成的组:聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、锂化聚丙烯酸、它们的共聚物以及它们的混合物。

6.权利要求1或权利要求2所述的锂离子电池,其中所述电解质包含1.25M至1.8M锂盐,并且其中所述非水溶剂包含8体积%至25体积%的氟代碳酸乙烯酯和至少50体积%总量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。

7.权利要求1或权利要求2所述的锂离子电池,其中所述电解质还包含2重量%至12重量%的碳酸亚丙酯和2重量%至12重量%的氟苯。

8.权利要求1或权利要求2所述的锂离子电池,其中所述锂镍钴锰氧化物由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示,其中x+y+z≈1,0.50≤x,0.03≤y≤0.325,0.03≤z≤0.325。

9.权利要求1或权利要求2所述的锂离子电池,所述锂离子电池还包含占负极首次循环不可逆容量损失的80%至180%的量的补充锂,所述锂离子电池在C/3的放电倍率下的第四循环时负极容量除以正极容量的比率为1.10至1.95。

10.权利要求1或权利要求2所述的锂离子电池,其中所述正极还包含20重量%至80重量%的由式$Li_{1+b}Ni_\alpha Mn_\beta Co_\gamma A_\delta O_{2-z}F_z$表示的富含(锂+锰)的锂金属氧化物,其中b+α+β+γ+δ≈1,b在0.04至0.3的范围内,α在0至0.4的范围内,β在0.2至0.65的范围内,γ在0至0.46的范围内,δ在0至0.15的范围内,并且z在0至0.2的范围内,条件是α和γ不同时为0,并且其中A是与锂、锰、镍和钴不同的金属。

11.一种锂离子电池,所述锂离子电池包括:

负极,所述负极包含75重量%至92重量%的活性材料、1重量%至7重量%的纳米尺度导电碳和6重量%至20重量%的聚合物粘结剂,其中所述活性材料包含40重量%至95重量%的氧化硅系材料和5重量%至60重量%的石墨;

正极,所述正极包含富含镍的锂镍钴金属氧化物、导电碳和聚合物粘结剂,其中所述富含镍的锂镍钴金属氧化物由式$LiNi_xM_yCo_zO_2$表示,其中x+y+z≈1,0.3≤x,0.025≤y≤0.35,0.025≤z≤0.35,并且M是Mn、Al、Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V或它们的组合;

在所述负极和所述正极之间的隔体;

电解质,所述电解质包含1M至2M锂盐和非水溶剂,其中所述非水溶剂包含至少5体积%的氟代碳酸乙烯酯和至少25体积%总量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯,其中所述碳酸二乙酯的量为20体积%至50体积%,其中所述电解质基本上不含碳酸亚乙酯;以及

包封其他电池组件的容器,

其中所述锂离子电池可以在其容量降低不超过相对于第3循环容量的20%的情况下以1C的充电倍率和1C的放电倍率循环至少700个循环。

12.权利要求11所述的锂离子电池,其中所述锂离子电池可以在其容量降低不超过相对于第3循环容量的20%的情况下以1C的充电倍率和1C的放电倍率循环至少750个循环。

13.权利要求11或12所述的锂离子电池,其中负极活性材料包含50重量%至90重量%的氧化硅系材料和10重量%至50重量%的石墨,其中所述石墨的BET表面积为$2m^2/g$至$100m^2/g$。

14.权利要求13所述的锂离子电池,其中所述氧化硅系材料包括硅-氧化硅碳复合材料。

15.权利要求11或权利要求12所述的锂离子电池,其中所述负极的聚合物粘结剂包括聚酰亚胺和第二粘结剂聚合物的共混物,所述第二粘结剂聚合物选自由以下各项组成的组:聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、锂化聚丙烯酸、它们的共聚物以及它们的混合物。

16.权利要求11或权利要求12所述的锂离子电池,其中所述电解质包含1.25M至1.8M锂盐,并且其中所述非水溶剂包含8体积%至25体积%的氟代碳酸乙烯酯和至少50体积%总量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。

17.权利要求11或权利要求12所述的锂离子电池,其中所述电解质还包含2重量%至12重量%的碳酸亚丙酯和2重量%至12重量%的氟苯。

18.权利要求11或权利要求12所述的锂离子电池,其中所述富含镍的锂镍钴金属氧化物由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示,其中x+y+z≈1,0.50≤x,0.03≤y≤0.325,0.03≤z≤0.325。

19.权利要求11或权利要求12所述的锂离子电池,所述锂离子电池还包含占负极首次循环不可逆容量损失的80%至180%的量的补充锂,所述锂离子电池在C/3的放电倍率下的第四循环时负极容量除以正极容量的比率为1.10至1.95。

20.权利要求11或权利要求12所述的锂离子电池,其中所述锂离子电池可以在其容量降低不超过相对于第3循环容量的20%的情况下以1C的充电倍率和1C的放电倍率循环至少800个循环。

具有高性能电解质和氧化硅活性材料的锂离子电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求Dong等2019年8月30日提交的具有相同名称的美国专利申请16/556,670的优先权,该美国专利申请要求Dong等2019年6月26日提交的名称为“实现非常长的循环寿命性能的具有高性能电解质和氧化硅活性材料的锂离子电池”的美国临时专利申请62/866,978的优先权,这两个申请都通过引用并入本文中。

[0003] 联邦资助的研究与开发

[0004] 本发明利用在美国能源部授予的美国先进电池联盟计划号:18-2216-ABC下的美国政府资助协议号:DE-EE0006250的政府支持完成。政府具有本发明中的一定权利。

技术领域

[0005] 本发明涉及利用电解质形成电池,已经发现所述电解质与结合了高容量氧化硅活性材料的负极一起工作,同时实现良好的循环性能。

背景技术

[0006] 锂电池由于其较高的能量密度而广泛用于消费电子产品。对于一些目前的商业电池来说,负极材料可以是石墨,并且正极材料可以包括氧化钴锂($LiCoO_2$)、氧化锰锂($LiMn_2O_4$)、磷酸铁锂($LiFePO_4$)、氧化镍锂($LiNiO_2$)、氧化钴镍锂($LiNiCoO_2$)、氧化钴锰镍锂($LiNiMnCoO_2$)、氧化铝钴镍锂($LiNiCoAlO_2$)等。对于负极来说,钛酸锂是具有良好循环性质的石墨的替代品,但是其具有较低的能量密度。其他石墨的替代品比如氧化锡和硅具有提供提高的能量密度的潜力。然而,已经发现一些高容量负极材料由于与结构变化和异常大的体积膨胀有关的高的不可逆容量损失以及差的放电和再充电循环而在商业上不适用,对于硅尤其如此,所述结构变化和异常大的体积膨胀与锂嵌入/合金化相关。结构变化和大的体积变化可能破坏电极的结构完整性,从而降低循环效率。

发明内容

[0007] 在第一方面,本发明涉及一种锂离子电池,所述锂离子电池包括:

[0008] 负极,所述负极包含约75重量%至约92重量%的活性材料、约1重量%至约7重量%的纳米尺度导电碳和约6重量%至约20重量%的聚合物粘结剂,其中所述活性材料包含约35重量%至约95重量%的氧化硅系材料和约5重量%至约65重量%的石墨;

[0009] 正极,所述正极包含锂镍钴锰氧化物、导电碳和聚合物粘结剂,所述锂镍钴锰氧化物近似地由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示,其中$x+y+z\approx1$,$0.3\leqslant x$,$0.025\leqslant y\leqslant0.35$,$0.025\leqslant z\leqslant0.35$;

[0010] 在所述负极和所述正极之间的隔体;

[0011] 电解质,所述电解质包含约1M至约2M锂盐和非水溶剂,其中所述非水溶剂包含至少约5体积%的氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate)和至少约25体积%总量的碳酸二甲酯(dimethycarbonate)、碳酸甲乙酯(methylethylcarbonate)和碳酸二乙酯

(diethylcarbonate);以及

[0012] 包封其他电池组件的容器。

[0013] 在另一方面,本发明涉及一种锂离子电池,所述锂离子电池包括:

[0014] 负极,所述负极包含约75重量%至约92重量%的活性材料、约1重量%至约7重量%的纳米尺度导电碳和约6重量%至约20重量%的聚合物粘结剂,其中所述活性材料包含约40重量%至约95重量%的氧化硅系材料和约5重量%至约60重量%的石墨;

[0015] 正极,所述正极包含富含镍的锂镍钴金属氧化物、导电碳和聚合物粘结剂,其中所述富含镍的锂镍钴氧化物近似地由式$LiNi_xM_yCo_zO_2$表示,其中x+y+z≈1,0.3≤x,0.025≤v≤0.35,0.025≤z≤0.35,并且M是Mn、Al、Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V或它们的组合;

[0016] 在所述负极和所述正极之间的隔体;

[0017] 电解质,所述电解质包含约1M至约2M锂盐和非水溶剂,其中所述非水溶剂包含至少约5体积%的氟代碳酸乙烯酯和至少约25体积%总量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯;以及

[0018] 包封其他电池组件的容器。

[0019] 在一些实施方案中,所述锂离子电池可以以1C的充电倍率和1C的放电倍率循环至少约700个循环,并且相对于第3循环容量的容量降低不超过20%。

附图说明

[0020] 图1是袋式电池(pouch battery)的展开图,其电池芯与袋式壳体的两个部分分离。

[0021] 图2是组装的图1的袋式电池的透视下表面视图。

[0022] 图3是图2的袋式电池的底部平面图(bottom plan view)。

[0023] 图4是包括电极堆叠体的电池芯的一个实施方案的图。

[0024] 图5是三个纽扣电池形式的放电比容量(作为循环次数的函数)的一组图形,所述三个纽扣电池形式具有含有氧化硅/碳复合粒子和石墨的共混物的负极以及具有含有$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(NMC622)或$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$(NMC811)的正极,其在(NMC622)4.35V至2.5V或4.30V至2.5V或者(NMC811)4.20V至2.5V的电压窗口内循环,得到按从最高到最低列出的顺序的初始放电容量。

[0025] 图6是用于产生图5中绘制的结果的三个纽扣电池的归一化放电比容量(作为循环次数的函数)的一组图形。

[0026] 图7是以1C的充电/放电倍率循环的纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形,所述纽扣电池具有NMC622正极活性材料和SiOx复合物/石墨混合的负极活性材料并且使用六种不同的电解质形成,其中两种包含碳酸亚乙酯(ethylene carbonate),并且四种不包含碳酸亚乙酯。

[0027] 图8是除了以2C的充电/放电倍率循环以外,如图7中使用的五个等同纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形。

[0028] 图9是以1C的充电/放电倍率循环的纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形,其中除了六种电解质中的一种具有如表3中指示的不同量的氟代碳酸乙烯酯以

外,如对图7所述那样形成电池。

[0029] 图10是对应于图9的图形的相对于正极活性材料重量参考的未归一化的比容量的图形。

[0030] 图11是以1C的充电/放电倍率循环的纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形,其中除了使用具有如表3中所述的不同量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯溶剂的六种电解质中的一种以外,如图7所指示形成电池。

[0031] 图12是如图11使用的等同纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形,其中以2C的充电/放电倍率循环电池。

[0032] 图13是以1C的充电/放电倍率循环的纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形,其中除了使用具有任选的添加剂的三种电解质中的一种以外,如图7所指示形成电池。

[0033] 图14是对应于图13的图形的相对于正极活性材料重量参考的未归一化比容量的图形。

[0034] 图15是在以1C的充电/放电倍率进行循环的情况下,用NMC811正极活性材料和与图7的电池中使用的负极相同的负极形成的纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形,其中电解质为表3的电解质2。

[0035] 图16是在以2C的充电/放电倍率进行循环的情况下,如图15使用的等同纽扣电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形。

[0036] 图17是设计用于以大约11Ah工作的袋式电池的正视图。

[0037] 图18是图17的袋式电池的侧视图。

[0038] 图19是在4.3V至2.3V的电压窗口内循环的使用与石墨和NMC622系正极共混的氧化硅/碳的两个袋式电池的放电容量(作为循环次数的函数)的图形。

[0039] 图20是用于产生图19中的结果的两个袋式电池的归一化放电容量(作为循环次数的函数)的图形。

[0040] 图21是使用具有NMC811活性材料的正极和如本文所述的改善的氧化硅系负极的电池的容量(作为循环的函数)的图形。

[0041] 图22是用于产生图21的图形的电池的归一化容量(作为循环的函数)的图形。

[0042] 图23是在1C的充电/放电倍率下的用NMC622正极活性材料、SiOx复合石墨混合物负极活性材料和表3的三种电解质制剂中的一种形成的袋式电池的归一化容量(作为循环次数的函数)的图形。

[0043] 图24是用于产生图23的袋式电池的放电容量(作为循环次数的函数)的图形。

[0044] 图25是用具有富含镍的NCM以及富含锂和锰的NCM的共混物的正极以及与如实施例中使用的负极形成的纽扣电池的归一化放电容量(作为循环的函数)的图形,其中图形表示五种不同电解质。

[0045] 图26是用于产生图25的电池的未归一化放电容量(作为循环的函数)的图形。

具体实施方式

[0046] 已经发现了新型电解质组合物,所述电解质组合物为包括具有显著量硅系活性材料的负极的电池提供前所未有的循环性能以实现高的比容量。该成就依赖于在负极设计中

提供实质性改善的早期工作,所述负极设计在循环性能中提供重大飞跃。新型电解质制剂使用显著量的氟代碳酸乙烯酯溶剂,并且不包含其他不稳定组分,且适当地选择其他溶剂组分,以提供所实现的稳定性。在负极中,活性材料可以被设计为包含具有硅系活性材料比如氧化硅但是没有明显的石墨组分的共混物。此外,已经发现粘结剂特性也对循环稳定性作出重大贡献。在早期工作中,对于合理的放电倍率且在高比容量的情况下,在达到初始容量的80%之前,得到了超过600次循环的循环。在本文中进一步改善的工作的情况下,在合理的放电倍率下且在高比容量的情况下,在达到初始容量的80%之前,得到超过800次循环的循环。循环性能改善是电池用于电动车用途的重要成就。

[0047] 在一次电池和二次电池两者中一直使用锂。用于电池或电池组用途的锂的引人注目的特征是其轻的重量以及以下事实:它是最电正性的金属,并且在锂系电池中也可以有利地带有这些特征的方面。已知某些形式的金属、金属氧化物和碳材料通过嵌入、合金化或类似机制将来自电解质的锂离子并入到其结构中。锂系电池的正极通常包含可逆地嵌入锂/与锂合金化的活性材料。锂离子电池通常是指其中负极活性材料也是锂嵌入/合金化材料的电池。除非记载了一些明确的区别,如本文中使用的且为了方便,术语电池(cell)和电池组(battery)以及其变体可交换地使用。

[0048] 本文中所述的电池是使用包含锂阳离子和合适阴离子的非水电解质溶液的锂离子电池。对于在充电期间的二次锂离子电池,在阴极(正极)发生氧化,其中提出锂离子并且释放电子。在放电期间,在阴极发生还原,其中插入锂离子并且消耗电子。类似地,在充电期间,在阳极(负极)处发生还原,其中吸入锂离子并且消耗电子,并且在放电期间,在阳极处发生氧化,其中释放锂离子和电子。除非另外指明,本文中提到的性能值是在室温即约23±2℃的。

[0049] 词语“元素”在本文中以其常规方式用作指元素周期表中的成员,其中如果元素在组合物中,则该元素具有适当的氧化态,并且其中当陈述为处于元素形式时,则该元素处于其元素形式M^0。因此,金属元素通常仅是处于其元素形式的金属态,或金属的元素形式的适当合金。换言之,除了金属合金以外,金属氧化物或其他金属组合物通常是非金属。

[0050] 当锂离子电池在使用中时,锂从正极和负极的吸收和释放引起电活性材料的结构变化。只要这些变化本质上是可逆的,材料的容量就不随循环改变。然而,观察到活性材料的容量随着循环不同程度地降低。因此,在多个循环后,电池的性能下降到低于可接受的值,并且更换电池。另外,在电池的首次循环,通常存在不可逆容量损失,其明显大于在后续循环时的每次循环容量损失。不可逆容量损失(IRCL)是新电池的充电容量和首次放电容量之间的差。基于锂金属氧化物的正极可能会表现出一些IRCL,这导致了关于可用于循环的锂的对负极的一些补偿。不可逆容量损失可能由于电池材料在初次循环期间的变化而导致电池的容量、能量和功率的相应降低。

[0051] 元素硅以及其他硅系活性材料由于硅相对于锂的吸入和释放非常高的比容量而作为潜在的负极材料已经引起大量关注。元素硅与锂形成合金,其理论上可以具有对应于大于4个锂原子/硅原子的锂含量(例如$Li_{4.4}Si$)。因此,硅的理论比容量在4000至4400mAh/g的等级,其显著大于石墨的约370mAh/g的理论容量。据信石墨中嵌入锂达到对于6个碳原子具有大约1个锂原子的水平(LiC_6)。另外,元素硅、硅合金、硅复合物等可以类似于石墨那样具有低的相对于锂金属的电势。然而,硅在与锂合金化时发生非常大的体积变化。已经观察

到约为原始体积的两到三倍等级或更大的大体积膨胀,并且大体积变化与具有硅系负极的电池的循环稳定性的显著降低相关。还已经发现硅低氧化物(即SiO_x,x＜2)是理想的用于锂系电池的活性材料,其在一些实施方案中相对于锂合金化可以具有高的比容量。硅低氧化物的提及提供了对作为硅的完全氧化形式的二氧化硅的认可。除非具体指明,为了方便,硅低氧化物通常可以称为氧化硅,其不限于一氧化硅(SiO)。

[0052] 在特别关注的实施方案中,硅系活性材料可以包含元素硅和/或硅低氧化物作为主要活性材料。已经发现硅低氧化物对于实现更久的循环稳定性特别有效。为了使硅系活性材料稳定以及为了提高导电性,可以将碳掺入复合活性材料中。对于具有纳米级元素硅和/或氧化硅的碳复合物,长久的循环稳定性仍是难得的,尽管申请人已经实现了对于消费电子产品应用的中等的循环稳定性。基于电活性石墨和硅系复合物的混合物连同其他电极设计改善,本文中描述了更久的循环稳定性。如以下详细讨论的,稳定的硅系电极还可以包含另外的导电源,比如纳米级碳以及也对循环稳定性作出突出贡献的改善的粘结剂共混物。

[0053] 尽管改善的电极设计具有显著改善的循环性能,但是已经发现由于改善的电解质制剂可以实现进一步的循环稳定化。改善的电解质基于包含至少5体积%氟代碳酸乙烯酯和至少25体积%碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯或它们的混合物的溶剂。另外,在一些实施方案中,电解质应基本上不含碳酸亚乙酯。电解质还包含约1M至约2M的电解质盐。

[0054] 已经发现氟化溶剂对于硅系活性材料特别有用。已经利用包含专用氟化溶剂的商业电解质得到了先前的结果,如在共同待审的Venkatachalam等人的名称为“实现高容量、高能量密度和长循环寿命性能的锂离子电池的具有氧化硅活性材料的电极”的美国专利申请序列号15/948,160描述的,该专利申请现在公布为US 2019/0207209A1(在下文中称为'209申请),其通过引用并入本文。在公布的Li等人的名称为“用于高容量锂系电池的低容量电极”的US专利申请2013/0157147(在下文中称为'147申请)中认可了氟代碳酸乙烯酯作为适合于低温电池性能的溶剂的用途,该专利申请通过引用并入本文。

[0055] 在Markevich等人,“Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries(作为用于在先进锂离子电池的阳极和阴极上形成有效的固态电解质界面的重要组分的氟代碳酸乙烯酯)”,ACS Energy letters 2017,2,1137-1345中描述了在形成固态电解质界面层时使用氟代碳酸乙烯酯的效果,其通过引用并入本文。Markevich的文章表明了硅纳米线系阳极的效用。Markevich的文章的主要关注点在于与碳酸亚乙酯系电解质相比的与高压阴极一起使用。本文中的工作与出色的电极形成结合延伸了'147申请的早期工作,以实现前所未有的硅系电池性能。特别地,本工作证明了FEC系电解质以高负载有效地用于氧化硅/石墨共混物阳极以及商业上合适的电极设计。

[0056] 本文中用于锂离子二次电池的活性材料通常包括例如相对于锂具有适度高的平均电压的正极(即阴极)活性材料和用于负极(即阳极)的硅系活性材料。通常,可以使用多种阴极材料。例如,可商购的阴极活性材料可以以现有商业生产可用性使用。这样的阴极活性材料包括例如氧化钴锂($LiCoO_2$)、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$(L333或NMC111)、$LiNiCoAlO_2$(NCA)、其他锂镍锰钴氧化物(NMC)、$LiMn_2O_4$(锂锰氧化物尖晶石)、它们的改性形式或它们的混合

物。

[0057] 富含镍的锂镍钴锰氧化物($LiNi_xMn_yCo_zO_2$,0.45≤x,0.05≤y,z≤0.35)可以由于相对于氧化钴锂较低的成本和较低的易燃性风险以及在较高电压循环的能力而引起关注。呈现出以下结果:与改善的硅系负极配对的富含镍的锂镍锰钴氧化物活性材料形成具有出色循环稳定性的电池。另外,例如,在Venkatachalam等人的名称为“具有高放电比容量的用于锂离子电池的正极材料和合成这些材料的方法”的美国专利8,389,160(在下文中称为'160专利)和Lopez等人的名称为“用于高放电容量锂离子电池的正极材料”的美国专利8,465,873(在下文中称为'873专利)中描述了具有层状晶体结构并且相对于$LiMO_2$(M=非锂金属)参照组成富含锂的具有高比容量的锂金属氧化物材料,这两篇专利均通过引用并入本文。这些材料可以被称为高容量的富含锰的组合物(HCMR™)。另外,可以使用富含锂+富含锰的NMC和富含镍的NMC正极活性组合物的共混物。

[0058] 具体地,期望的循环结果可以由富含镍的锂镍锰钴氧化物(N-NMC)得到,所述锂镍锰钴氧化物可以由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示,其中x≥0.3并且x+y+z≈1。可商购的这些化合物的制剂包括例如$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$(BASF和Targray(加拿大))、$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$(BASF)、$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(Targray(加拿大),Umicore(比利时),和L&F公司(韩国))、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$(Targray,加拿大,LG化学,Umicore(比利时)和L&F公司(韩国))。在本行业中,在以相应顺序列出钴和锰的情况下,NCM和NMC二者当前可互换地使用,并且此时,陈述是等同的并且仅基于个人偏好。

[0059] 如上所述,硅系电极在得到适合于商业应用的循环方面提出挑战。对于消费电子产品应用,合理的循环目标可以是在没有不可接受的性能损失的情况下大约250-450次循环,但是对于交通工具和类似的较大容量应用,需要更大的循环稳定性。申请人已经实现了适用于消费电子产品应用的电池设计,其通过使用硅系阳极可以实现合适的性能。在公布的Amiruddin等人的名称为“具有高容量阳极材料和用于消费电子产品的良好循环的锂离子电池”的美国专利申请2015/0050535(在下文中称为'535申请)中描述了这些电池,该专利申请通过引用并入本文。本文中的新型电池设计提供超过用于消费电子产品的目标循环稳定性的循环并且实现适用于交通工具和其他高容量应用的性能。

[0060] 关于硅,缺氧的氧化硅,例如氧化硅SiO_x,0.1≤x≤1.9,可以嵌入锂/与锂合金化,以使得缺氧的氧化硅可以在锂系电池中作为活性材料起作用。氧化硅可以掺入较大量的锂以使得材料可以表现出大的比容量。然而,通常还观察到氧化硅的容量随着电池循环较快衰减。来自一些供应商的可以与碳和硅纳米晶体复合的包含SiO的商业硅系材料可由Alfa Aesar(美国)、Sigma-Aldrich(美国)、Shin-Etsu(日本)、Osaka Titanium Corporation(日本)和Nanostructured and Amorphous Materials Corp.(美国)获得。以下进一步描述硅系组合物的另外具体的合适制剂。申请人已经通过使用本文所述的电极配方实现了氧化硅系活性材料的循环稳定。在一些实施方案中,可以理想地具有包含石墨碳活性材料和硅系活性材料的组合的负极以在可接受的比容量降低的情况下延长循环寿命,并且本文中优异的循环性能使用这样的活性材料共混物。

[0061] 为了实现本文所述的结果,负极包括多个设计改善,其可以被认为是独立地或组合地提供改善的循环性能,并且至少对于一些实施方案,特定电极特征的组合可以为更久的循环稳定性提供出人意料的协同性能改善。本文所述的电解质进一步利用这些电极改

善。特别地,负极可以设计为具有高抗拉强度同时引入一些伸长能力的复合粘结剂。已经发现作为导电电极添加剂的纳米级导电碳比如碳纳米管、炭黑、碳纳米纤维或它们的组合改善了使用硅系活性材料的负极的循环。这些特征可以与为所得消费电子产品电池设计提供良好能量密度类性能的电极负载和密度的设计组合。循环可以通过将补充锂加入到电池中和/或通过调整各电极中的活性材料的平衡来进一步改善。

[0062] 负极中的活性材料共混物的石墨组分可以提供导电性。然而,发现适当量的纳米级碳可以在循环方面进一步使负极稳定。纳米级碳可以采用碳纳米管、碳纳米纤维或碳纳米粒子比如炭黑的形式。如在Lopez等人的名称为“用于锂离子电池的高容量阳极材料”的美国专利9,190,694B2和Masarapu等人的名称为“采用高容量阳极材料和阴极材料的电池设计”的美国专利9,780,358B2中所描述的,先前发现了纳米级导电碳对于硅系负极的循环稳定性的有用性,这两篇专利均通过引用并入本文。通常,电极包含至少约1重量%的纳米级导电碳以实现稳定的循环。

[0063] 在锂离子电池中,通常在正极活性材料中提供用于循环的反应性锂,其在电池的初次充电期间转移至负极,然后在那里可用于电池的放电。硅系负极通常在电池的首次充电期间可能表现出大的不可逆容量损失。容量损失通常可能与在电池的首次充电期间相应的不可逆材料变化相关。例如,作为与电池中使用的典型电解质的反应的结果,固态电解质界面(SEI)层与负极活性材料一起形成。如果形成稳定的SEI层,则SEI层可以在循环期间使电池稳定。可推测关于硅系活性组合物发生其他不可逆的变化。首次循环不可逆容量损失通常显著大于与电池的后续循环相关的任何每次循环容量损失,尽管第二次、第三次和其它几个的循环可能还具有较大的每次循环容量损失,是因为初始变化被携带进入了在前的几次循环中而不是完全在首次循环中完成。较大的不可逆容量损失(IRCL)可能降低循环容量以及电池在循环期间的能量输出和功率输出。在较大形式的电池中,容量由于实际效果而在较低循环次数时可能增加,所述实际效果可以是例如电解质通过电极堆叠体的改进渗透。

[0064] 为了减少由于不可逆容量损失的电池的能量输出和功率输出的损失,可以加入补充锂以将另外的锂提供到电池中。补充锂的引入可以减少由于与IRCL相关的活性锂容量损失而不循环的阴极活性材料的引入。补充锂是指与正极活性材料不同的直接或间接引入到电池中以代替不可逆过程损耗的锂以及提供其他有益效果的活性锂。申请人已经发现,以比对应于补偿不可逆容量损失的量大的量提供的补充锂可以进一步使循环稳定。在正极活性材料为富含锂+富含锰的镍锰钴氧化物的情况下,在Amiruddin等人的名称为“使用补充锂的锂离子电池”的美国专利9,166,222(在下文中称为’222专利)中描述了该循环稳定化,该专利通过引用并入本文。

[0065] 可以使用多种用于引入补充锂的方法,包括例如将锂活性材料(例如锂金属粉末或箔)加入负极中,将牺牲锂源加入正极中,将牺牲锂电极包括到电池结构中,负极的电化学预锂化等。在′222专利和Lopez等人的名称为“用于锂离子电池的高容量阳极材料”的美国专利9,190,694(在下文中称为’694专利)中进一步描述了这些方法,这两篇专利均通过引用并入本文。在一些实施方案中,已经发现,电化学方法可以是方便的,比如在公布的Grant等人的名称为“用于将阳极烷基化的方法”的PCT申请WO 2013/082330中描述的方法,该申请通过引用并入本文。通常,补充锂可一定量引入,以补偿一部分不可逆容量损失、几

乎全部不可逆容量损失或比不可逆容量损失大的量,但是其通常比不可逆容量损失高出不超过负极活性材料的容量的30%。在一些实施方案中,补充锂可以补偿约90%至约200%的阳极首次循环不可逆容量损失。

[0066] 申请人的在前工作已经发现,通过使用高抗拉强度聚合物粘结剂明显有利于硅系阳极的循环,所述高抗拉强度聚合物粘结剂可以通过适当的聚酰亚胺来满足。具体地,聚合物粘结剂的抗拉强度可以是至少约60MPa。为了甚至更久地延长循环稳定性,发现聚合物粘结剂共混物可以提供进一步改善的循环性能。聚合物粘结剂共混物的一种组分可以是高抗拉强度聚合物,比如聚酰亚胺,并且第二聚合物可以具有较低的杨氏模量(弹性模量)值以提供更弹性的聚合物,比如聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、锂化的聚丙烯酸或它们的混合物。在提供抗拉强度的同时,聚合物粘结剂还应提供良好的粘附力,以使得电极保持与集电体层合。所需的共混物可以包含至少约50重量%的高抗拉强度聚合物和至少约5重量%的聚合物粘结剂,所述聚合物粘结剂的杨氏模量不超过约2.4GPa并且对于一些实施方案来说伸长率为至少约35%。

[0067] 阳极设计通常涉及多种因素的平衡以实现目标容量,同时仍提供合理的循环。本文中的理想电解质的掺入显著地进一步延长循环稳定性。如在以下实施例中的结果中看到的,具有硅系阳极活性材料的电池能够循环超过七百五十次循环,同时保持超过80%的电池容量。同时,现实的负极设计可以与合理的正极设计匹配以实现良好的循环以及高的能量密度值。以下详细地描述电池设计以及用于实现这些成就的设计特征的平衡。

[0068] 通常,本文所述的电池设计可以适合于圆柱形电池或更多矩形或棱柱形样式的电池。圆柱形电池通常具有卷绕(wound)的电极结构,而棱柱状电池可以具有卷绕或堆叠的电极。通常,为了采用在电极负载和密度方面的合适的电极设计来实现所需的性能,电池可以包括多个各种极性的电极,其可以与在电池电极之间的隔体材料一起堆叠。电极的卷绕由于电子传导性和离子迁移性以及电极在适当容器内的良好堆叠而可以提供具有合理内阻的类似效果。电池的尺寸通常影响电池的总容量和能量输出。本文所述的设计基于得到理想的高能量密度,同时提供基于硅系活性材料的电池的理想循环。

[0069] 通过发现改善的电解质制剂,已经得到了明显的循环稳定性的显著延长。特别地,具有显著量的硅系活性材料的电池已经循环了至少800次,而容量不会下降至低于在C放电倍率下的第三次循环容量的80%。得到的循环稳定性适合于在电动车应用和类似的高容量用途中使用。

[0070] 一般电池特征

[0071] 可以将负极结构和正极结构组装成合适的电池。如以下进一步描述的,电极通常与集电体联合形成以形成电极结构。隔体位于正极和负极之间以形成电池。隔体是电绝缘的,同时至少提供在两个电极之间的选定的离子传导。多种材料可以用作隔体。一些商业隔体材料可以由聚合物比如聚乙烯和/或聚丙烯形成,是为离子传导准备的多孔片材。商业聚合物隔体包括例如来自Asahi Kasei(日本)的Celgard® 系列隔体材料。另外,已经开发了陶瓷-聚合物复合材料用于隔体应用。这些陶瓷复合隔体在更高的温度可以是稳定的,并且复合材料可以降低起火风险。用于锂离子电池隔体的聚合物-陶瓷复合物以Evonik Industries(德国)的商标Separion® 和Tiejin Lielsort Korea Co.,Ltd.的商标

Lielsort®销售。另外,可以使用涂覆有凝胶形成聚合物的多孔聚合物片材来形成隔体。在Wensley等人的名称为“用于锂聚合物电池的电池隔体”的美国专利7,794,511 B2中进一步描述了这样的隔体设计,该专利通过引用并入本文。合适的凝胶形成聚合物包括例如:聚偏二氟乙烯(pvdf)、聚氨酯、聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚丙烯腈、明胶、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸甲基酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四甘醇二丙烯酸酯、它们的共聚物以及它们的混合物。

[0072] 电解质在充电和放电过程期间提供在电池的阳极和阴极之间的离子传输。用于锂离子电池的电解质包含非水溶剂和锂盐。以下详细描述改善的用于硅系电极的电解质。电解质通常在将壳体密封之前灌注到电池中。

[0073] 可以将本文所述的电极组装成多种商业电池/电池组设计,比如棱柱状电池、卷绕圆柱形电池、纽扣电池或其他合理的电池/电池组设计。电池可以包括单对电极或者以一个或多个并联和/或串联电连接组装的多对电极。电极堆叠体可以具有额外的电极以使堆叠体以与堆叠体的另一端相同的极性结束,从而方便放入容器中。尽管本文所述的电极结构可以在用于一次或单次充电用途的电池中使用,但是所得电池通常在电池的多次循环期间具有理想的用于二次电池用途的循环性能。

[0074] 在一些实施方案中,可以将正极和负极与在它们之间的隔体堆叠在一起,并且可以将所得堆叠结构卷成圆柱形或棱柱形构造,从而形成电池结构。可以将合适的导电耳片焊接至或以类似方式连接至集电体,并且可以将所得卷芯状(jellyroll)结构放入金属罐或聚合物包装中,其中负耳片和正耳片焊接至合适的外部接触。将电解质加入所述罐,并且将所述罐密封以完成电池。一些当前使用的可再充电商业电池包括例如:圆柱形18650电池(直径18mm并且长65mm)和26700电池(直径26mm并且长70mm),但是可以使用其他电池/电池组尺寸以及选定尺寸的棱柱形电池和箔袋式电池/电池组。

[0075] 袋式电池由于堆叠便利性和较低的容器重量对于多种应用可以是特别理想的,包括某些交通工具应用。在Buckley等人的名称为“高能量锂离子二次电池”的美国专利8,187,752和Kumar等人的名称为“用于交通工具的电池包和用于并入到紧凑电池包中的高容量袋式二次电池”的美国专利9,083,062B2中进一步描述了结合了高容量阴极活性材料的用于车用电池的袋式电池设计,这两篇专利均通过引用并入本文。尽管袋式电池设计对于在特定电池包设计中使用特别方便,但是在其他情况下也可以有效地使用袋式电池。

[0076] 图1至4中示出了袋式电池的代表性实施方案。在该实施方案中,袋式电池100包括袋式外壳102、电极芯104和袋式盖106。以下进一步讨论电极芯。袋式外壳102包括腔110和围绕所述腔的边缘112。腔110具有使得电极芯104可以装配在腔110内的尺寸。袋式盖106可以在边缘112周围密封以将电极芯104密封在密封的电池内,如图2和3所示。端子耳片114、116从密封的袋向外延伸以用于与电极芯104电接触。图3是沿3-3线截取的图2的电池的横截面的示意图。具有不同构造的边缘和密封的袋式电池的多种另外的实施方案是可行的。

[0077] 图4示出了通常包括电极堆叠体的电极芯104的一个实施方案。在该实施方案中,电极堆叠体130包括负极结构132、134、136,正极结构138、140,和设置在相邻的正极和负极之间的隔体150、152、154、156。隔体可以作为单次折叠的片材提供,电极结构放置在隔体折痕中。负极结构132、134、136分别包括设置在集电体172、174、176的两侧的负极160、162,负极164、166,和负极168、170。正极结构138、140包括分别设置在集电体188、190的相对侧的

正极180、182,和正极184、186。耳片192、194、196、198、200分别与集电体172、188、174、190、176相连,以促进各个电极串联或并联的连接。对于交通工具应用,耳片通常并联连接,以使得耳片192、196、200将会与在容器外可及的电接触电连接,并且耳片194、198将会与在容器外可及的作为相反极的电接触电连接。

[0078] 电极堆叠体可以具有额外的负极,以使得与容器相邻的两个外电极都是负极。通常,具有本文中所述尺寸的堆叠电极的电池具有5至40个负极元件(集电体的两侧涂覆有活性材料),并且在进一步的实施方案中具有7至35个负极元件,其中相应的正极元件的数量通常比负极元件少一个。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的电极数量的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0079] 如上所述,卷绕电极可以相应地用于圆柱形电池或大致棱柱状的电池。在Kobayashi等人的名称为“锂离子二次电池”的美国专利8,277,969中进一步描述了用于圆柱形锂离子电池的卷绕电池(wound cell),该专利通过引用并入本文。在Yeo等人的名称为“电极组件以及使用该电极组件的锂离子二次电池”的美国专利7,700,221(’221专利)中描述了具有卷绕电极的棱柱状电池,该专利通过引用并入本文。Kobayashi的′969专利和Yeo的′221专利没有描述如何用硅系活性材料实现合理的循环或高能量密度。例如,在以上引用的’221专利中进一步描述了具有卷绕电极的棱柱状电池的设计。堆叠的电极组或卷绕电池的具体设计可能受电池的目标尺寸和目标容量影响。

[0080] 改善的负极可以用于多种应用和电池/电池组设计。对于电极堆叠体,可以基于具体应用的体积和设计约束合理地选择电极的面积。以下讨论集中关注通常设计用于交通工具应用比如无人机、汽车、卡车或其他交通工具的较大电池。然而,本文所述的改善的负极可以有效地用于可以基于较小电池形式的消费电子产品应用。另外,应注意,交通工具可以使用较小的消费电子产品电池,并且特斯拉(Tesla)汽车当前以在它们的电池包中使用数千个小的消费电子产品电池而著名。通常,较大形式的电池/电池组可以实现在特定范围内的较大能量密度。可以理想地基于具体应用选择正极活性材料以平衡多种考虑因素比如能量密度。

[0081] 对于选择电极参数,高重量能量密度电池的设计可以结合考虑多种因素比如电极面积、电极结构的数量和电池容量的平衡。电极面积是指电极之一沿集电体的一侧的空间范围。图1描绘了电极的长度“L”,并且图3描绘了电极的宽度“W”。如图所示,电极的面积可以定义为L x W。在一些实施方案中,各电极的面积可以类似,以使得包括电极堆叠体的电池的尺寸可以具有与堆叠体中的每个电极的长度和宽度类似的长度和宽度。在一些实施方案中,隔体可以为片状,其面积稍大于电极的面积,并且在一些实施方案中,可以将隔体折叠、打褶或形成为具有口袋,其中电极放在隔体的折痕或口袋中。

[0082] 电解质

[0083] 发明人提到作为电解质的包含溶剂化离子的溶液,并且在适当的液体中溶解以形成溶剂化离子的离子组合物被称为电解质盐。用于锂离子电池的电解质可以包含一种或多种选定的锂盐、非水溶剂和任选的添加剂。实现本文所述的前所未有的循环所需的电解质适当地选择了溶剂,并且特别避免了已经发现降低循环性能的成分。

[0084] 合适的锂盐通常具有惰性阴离子。合适的锂盐包括例如:六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、双(三氟甲基磺酰基亚胺)锂、三氟甲磺酸锂、三(三氟甲基磺酰基)甲基锂、四氟硼酸锂、

高氯酸锂、四氯铝酸锂、氯化锂、二氟草酸合硼酸锂(lithium difluoro oxalate borate)以及它们的组合。六氟磷酸锂和四氟硼酸锂是特别引入关注的。在一些实施方案中,电解质包含约1M至约2M浓度的锂盐,在进一步的实施方案中包含约1.1M至约1.9M并且在其他实施方案中包含约1.25M至约1.8M的锂盐。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的锂盐浓度的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0085] 对于关注的锂离子电池,通常使用非水液体以在非水溶剂中溶剂一种或多种锂盐。溶剂通常不溶解电活性材料。溶剂选择对于本文所述的电解质是重要的,其提供出人意料改善的循环性能。通常,溶剂包含约5重量%至约30重量%的氟代碳酸乙烯酯(FEC),在进一步的实施方案中包含约7重量%至约27重量%并且在另外的实施方案中包含约8重量%至约25重量%的FEC。相应地,溶剂通常基本上不含碳酸亚乙酯,因为已经发现碳酸亚乙酯对循环不利。碳酸亚乙酯是熔融点在大约35℃的室温固体。氟代碳酸乙烯酯在室温附近即18-23℃熔化。另外,已经发现具有氟代碳酸乙烯酯的电解质如在以上引用的'147申请中所述具有出色的低温性能。

[0086] 电解质溶剂通常还包含室温液体组分,并且特别关注的溶剂还包含直链碳酸酯和任选的添加剂。理想的直链碳酸酯包括例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。在一些实施方案中,碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯为溶剂贡献的总体积可以是约50体积%至约95体积%,在进一步的实施方案中约55体积%至约92.5体积%并且在另外的实施方案中约60体积%至约91体积%的来自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的总贡献。在一些实施方案中,溶剂主要由氟代碳酸乙烯酯与选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯中的一种或多种组成。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的溶剂组分的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0087] 在一些实施方案中,溶剂还可以包含碳酸亚丙酯和/或氟苯。如果存在这些任选溶剂组分中的任一种或两种,则溶剂通常可以独立地包含约0.5体积%至约12体积%、在进一步的实施方案中包含约0.75体积%至约10体积%并且在其他实施方案中包含约1体积%至约8体积%的这些溶剂组分中的一种或两种。尽管PC或FB溶剂组分不明显改变循环性能,但是这些溶剂组分对于加工优点比如减少气体形成可以是理想的。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的PC和/或FB溶剂浓度的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0088] 通常,溶剂可以包含通常不超过这些其他溶剂组分的约20体积%总量、在一些实施方案中不超过约10体积%、在其他实施方案中约0.01体积%至约5体积%并且在进一步的实施方案中约0.1体积%至约1体积%的其他次要成分。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的溶剂组分的另外的范围要被考虑并且在本公开内。在一些实施方案中,可以任选地以次要量存在的其他合适的溶剂成分包括例如:2-甲基四氢呋喃、二氧杂环戊烷、四氢呋喃、γ-丁内酯、二甲亚砜、乙腈、甲酰胺、二甲基甲酰胺、三甘醇二甲醚(三(乙二醇)二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、DME(单甘醇二甲醚或1,2-二甲基氧基乙烷或乙二醇二甲醚)、硝基甲烷以及它们的混合物。其他次要氟化溶剂组分可以包括例如:氟化碳酸乙烯酯、一氯碳酸亚乙酯、一溴碳酸亚乙酯、4-(2,2,3,3-四氟丙氧基甲基)-[1,3]二氧杂环戊-2-酮、4-(2,3,3,3-四氟-2-三氟甲基-丙基)-[1,3]二氧杂环戊-2-酮、4-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊-2-酮、碳酸双(2,2,3,3-四氟-丙基)酯、碳酸双(2,2,3,3,3-五氟-丙基)酯或它们的混合物。另外的氟化次要溶剂组分包括例如氟化醚,如在公布的Li等人的名

称为“作为用于锂金属类阳极的电解质助溶剂的氟化醚”的美国专利申请2018/0062206和Takuya等人的名称为“锂二次电池”的WO 2018/051675中描述的,这两篇专利申请均通过引用并入本文。

[0089] 已经发现通常认为是用于锂离子电池的理想溶剂组分的常用溶剂化合物不利于本文中所述的改善电极的循环。具体地,碳酸亚乙酯通常排除在本文所述的电解质之外。因此,电解质通常包含不超过0.1体积%的碳酸亚乙酯。

[0090] 电极结构

[0091] 电池的电极包含活性材料以及粘结剂和导电添加剂。将电极形成为片材,干燥并且压制以达到所需的密度和孔隙率。电极片通常直接形成在金属集电体比如金属箔或薄金属网格上。对于多种电池结构,电极层形成在集电体的两侧以在组装的电池或电池组中提供理想的性能。在集电体的每一侧的电极层都可以被考虑相同电极结构的元件,因为它们在电池中处于相同的电势,但是集电体本身尽管是电极结构的一部分,但是通常不被认为是电极的一部分,因为其是电化学惰性的。因此,提到电极的物理方面(physical aspects)通常是指在电极结构内的一层电极组成。导电的集电体可以促进电子在电极和外部电路之间的流动。

[0092] 在一些实施方案中,当正极或负极使用高负载水平时,可以降低电极的密度以提供良好的电极循环稳定性。电极的密度在合理的范围内是压制压力的函数。通常,在不牺牲关于负载水平的性能且同时实现所需循环性能和在较高放电倍率下的容量的情况下,电极的密度不能任意地增大。在以下部分中提供特定负极层和正极层的特征。

[0093] 在一些实施方案中,集电体可以由镍、铝、不锈钢、铜等形成。电极材料可以作为薄膜流延到集电体上。然后将具有集电体的电极材料干燥,例如在烘箱中干燥,以从电极移除溶剂。在一些实施方案中,可以使与集电体箔或其他结构接触的干燥的电极材料经受约2至约10kg/cm^2(千克/平方厘米)的压力。用于正极的集电体的厚度可以是约5微米至约30微米,在其他实施方案中约10微米至约25微米,并且在进一步的实施方案中约14微米至约20微米。在一个实施方案中,正极使用铝箔集电体。用于负极的集电体的厚度可以是约2微米至约20微米,在其他实施方案中约4微米至约14微米,并且在进一步的实施方案中约6微米至约10微米。在一个实施方案中,负极使用铜箔作为集电体。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的集电体厚度的另外范围要被考虑并且在本公开内。

[0094] 负极

[0095] 基本电极设计包括活性组合物、聚合物粘结剂和导电稀释剂的共混物。如上所述,在一些实施方案中,改善的电极设计可以涉及聚合物粘结剂共混物和活性组合物的共混物以及纳米级导电碳添加剂。在一些实施方案中,活性材料共混物可以包含大部分的硅系活性材料比如氧化硅复合物和至少10重量%的区别(distinct)石墨。另外,已经发现,利用提供高机械强度的聚酰亚胺与一部分在协同粘结剂共混物中仍提供良好电极性能的更易变形聚合物的共混物,可以得到利用硅系活性材料的电极循环的稳定化。尽管石墨可以向电极提供导电性,但是还已经发现,在一些实施方案中,然而一定量的区别的(distinct)纳米级导电碳对于产生循环久的负极的能力可以是重要的。通常,纳米级导电碳不被认为是电化学活性的,而石墨是电化学活性的。然后将这些改善的设计方面结合到进一步具有先前发现的硅系电极改善的电极中。

[0096] 已经将重要的关注引导向基于硅的高容量负极活性材料。对于含有显著量硅的电池来说,硅系活性材料通常未实现适用于汽车用途的循环稳定性。'535申请已经证明成功的适用于消费电子产品应用等的循环,其中在至少80%初始容量的值的情况下循环多达大约200至300次循环。申请人在循环稳定性方面特别成功,使用主要基于氧化硅复合物的材料实现了循环稳定性。在本文中,提供了可以在大电压范围内在合理的倍率(rate)下顺利循环超过600次循环而容量不下降至低于80%的电极。因此,本工作涉及将循环稳定性延长到适用于汽车用途的范围。

[0097] 如本文所述的,利用与硅系活性材料和石墨碳共混的活性组合物得到了改善的循环结果。通常,以C/3的倍率相对于锂金属从5毫伏(mV)至1.5V循环,负极共混活性材料的总容量可以是至少约750mAh/g,在进一步的实施方案中至少约900mAh/g,在另外的实施方案中至少约1000mAh/g,并且在其他实施方案中至少约1100mAh/g。共混的活性材料可以包含至少约40重量%的硅系活性材料,在进一步的实施方案中至少约50重量%的硅系活性材料,在其他实施方案中约55重量%至约95重量%的硅系活性材料,并且在另外的实施方案中约60重量%至约90重量%的硅系活性材料。相应地,共混的活性材料可以包含约5重量%的石墨至约65重量%的石墨,在进一步的实施方案中约7重量%的石墨至约60重量%的石墨,在另外的实施方案中约8重量%的石墨至约55重量%,并且在其他实施方案中约10重量%的石墨至约50重量%的石墨。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的硅系活性材料的放电比容量和浓度的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0098] 如上所述以及以下详细描述的,合适的硅系活性材料可以包括具有碳组分的复合物。在以下部分中详细地讨论硅系活性材料。与涉及利用聚合物粘结剂保持在一起的混合物的共混物不同,复合物是指其组分在适当尺度内紧密结合成具有有效地均匀性的整体材料的粒状材料。复合物组分可以包括例如硅、氧、碳等。虽然不希望受理论限制,但是通常认为,具有硅的复合物的碳组分在电化学方面是活性的并且通常不是石墨的,尽管考虑到在复合物中的紧密组合,活性是抽象概念,并且晶体结构可能极复杂且难以评价。在任何情况下,本领域普通技术人员容易理解,复合材料的碳组分与不在活性材料共混物中的复合物中的区别石墨是可区分的。以下实施例基于被认为包含主要的硅低氧化物与一些量的在组合复合物粒状材料中的元素硅晶体和元素碳的商业复合物组合物。

[0099] 石墨是以天然形式和合成形式可商购的,并且合适的石墨包括天然石墨或合成石墨等。石墨是具有片状共价键合碳的碳的结晶形式。如本文中使用的,石墨是指不需要完美结晶度的石墨碳,并且一些天然石墨材料可以具有一些结晶杂质。但是石墨通常是指由石墨结构占主导的材料,如本领域将会认识到的。石墨沿着在晶体中堆叠的共价碳片的平面是导电性的。石墨形式的结晶碳可以嵌入锂,以使得其是确定的用于锂离子电池的电化学活性材料。

[0100] 石墨粒子的平均粒径可以是约1微米至约30微米,在进一步的实施方案中约1.5微米至约25微米,并且在其他实施方案中约2微米至约20微米。通常,对于石墨来说理想的是不包含大于电极厚度的粒子以避免凹凸不平的电极表面,并且尺寸显著小于微米的石墨粒子可能是较少结晶的。在一些实施方案中,石墨碳的D50(质量中值直径)可以是约5微米至约50微米,在进一步的实施方案中约7微米至约45微米,并且在另外的实施方案中约8微米至约40微米或约10微米至40微米。另外,在一些实施方案中,石墨碳活性材料的BET表面积

(其可以根据ISO 4652评价)可以是约1m^2/g至约100m^2/g,在进一步的实施方案中约5m^2/g至约85m^2/g,并且在另外的实施方案中约7.5m^2/g至约60m^2/g。本领域普通技术人员将认识到,石墨碳活性材料的粒度和表面积的其它的范围要被考虑并且在本公开内。相比之下,导电炭黑等(其被称为次晶(paracrystalline))的表面积通常为至少约40m^2/g至1000m^2/g或更大。

[0101] 关于聚合物粘结剂,申请人已经使用高抗拉强度粘结剂例如聚酰亚胺粘结剂得到了硅系电池的合理循环。参见Deng等人的名称为"用于锂离子电池的氧化硅系高容量阳极材料"的美国专利9,601,228(在下文中称为'228专利),其通过引用并入本文。在得到较长时间的循环稳定性的一些实施方案中,已经出人意料地发现聚合物粘结剂共混物进一步使循环稳定。特别地,可以将提供较低弹性模量(对应于更大的弹性)的第二聚合物或聚合物的组合与高抗拉强度聚酰亚胺共混。粘结剂共混物通常包含至少约50重量%的聚酰亚胺,在进一步的实施方案中至少约55重量,并且在其他实施方案中约60重量%至约95重量%的聚酰亚胺。类似地,粘结剂共混物通常包含至少约5重量%的具有较低弹性模量的聚合物,在进一步的实施方案中至少约10重量%,并且在其他实施方案中约12重量%至约40重量%的具有较低弹性模量的聚合物,这如以下进一步说明的。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的聚合物量的另外的范围要被考虑并且在本公开内。共混物的聚合物可以选择为可溶于相同的溶剂。

[0102] 聚酰亚胺是基于酰亚胺单体结构的重复单元的聚合物。聚酰亚胺聚合物链可以是脂族的,但是对于高抗拉强度应用来说,聚合物主链通常是芳族的,其中聚合物主链沿聚酰亚胺结构的N原子延伸。对于在循环期间表现出明显的形貌变化的硅系阳极,已经发现可热固化的聚酰亚胺聚合物对于高容量负极是理想的,这可能是由于它们的高机械强度。以下表格提供高抗拉强度聚酰亚胺聚合物的供应商以及相应聚酰亚胺聚合物的名称。

[0103]

供应商	粘结剂
New Japan Chemical Co., Ltd.	Rikacoat PN-20; Rikacoat EN-20; Rikacoat SN-20
DuPont	Kapton®
AZ Electronic Materials	PBI MRS0810H
Ube Industries. Ltd.	U-Varnish S; U-Varnish A
Maruzen petrochemical Co., Ltd.	Bani-X (双-烯丙基-降冰片烯二-酰亚胺(Bis-allyl-nadi-imide))
Toyobo Co., Ltd.	Vyromax® HR16NN

[0104] 聚酰亚胺聚合物的抗拉强度可以是至少约60MPa,在进一步的实施方案中至少约100MPa,并且在其他实施方案中至少约125MPa。一些具有高抗拉强度的商业聚酰亚胺也可以具有较高的伸长率值,其是在聚合物撕裂前承受的伸长率的量。在一些实施方案中,聚酰亚胺的伸长率可以是至少约40%,在进一步的实施方案中至少约50%,并且在其他实施方案中至少约55%。抗拉强度和伸长率值可以根据用于塑料的抗拉性质的ASTM D638-10标准

测试方法或用于薄塑料片的抗拉性质的ASTM D882-91标准测试方法中的程序测量,两者均通过引用并入本文。基于由商业供应商报告的值,聚酰亚胺的来自这些备选ASTM方案的结果看上去彼此类似。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的聚合物性质的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0105] 合适的更柔性的聚合物组分可以选择为在电池的电化学方面是惰性的并且与利用聚酰亚胺的处理相容。特别地,合适的更柔性的聚合物组分包括例如:聚偏二氟乙烯(PVdF)、羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、锂化的聚丙烯酸(LiPAA)或它们的混合物。关于聚合物性质,在以下表格中概述了用于高容量负极应用的一些重要性质。

[0106]

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

[0107] PVDF是指聚偏二氟乙烯,CMC是指羧甲基纤维素钠,SBR是指苯乙烯-丁二烯橡胶,并且LiPAA是指锂化的聚丙烯酸。PVDF、CMC和SBR可由多种来源商购获得。LiPAA可以由LiOH和商业聚丙烯酸(PAA)制成。例如,可以以每单体单元PAA为一摩尔的LiOH的量,将化学计量量的LiOH加入PAA的溶液。在Li等,“Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries(作为用于锂离子电池中的锡-钴-碳负极的粘结剂的聚丙烯酸锂)”,Electrochemica Acta 55(2010)2991-2995中进一步描述了LiPAA的形成和使用,该文献通过引用并入本文。

[0108] 伸长率是指在聚合物撕裂之前的伸长百分比。通常,为了适应硅系材料,需要具有至少约30%、在一些实施方案中至少约50%并且在进一步的实施方案中至少约70%的伸长率。对于聚合物粘结剂共混物,对于更弹性的聚合物粘结剂组分,可能需要具有不超过约2.4Gpa、在进一步的实施方案中不超过约2.25Gpa、在其他实施方案中不超过约2Gpa并且在另外的实施方案中不超过约1.8GPa的弹性模量(备选地,称为杨氏模量或拉伸模量)。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的更弹性聚合物组分性质的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0109] 为了形成电极,可以将粉末与聚合物在合适的液体比如用于溶解聚合物的溶剂中共混。通常可以在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中处理聚酰亚胺和PVdF,尽管可以使用其他合适的有机溶剂。水可处理的聚酰亚胺是可商购的,并且这些水可处理的聚酰亚胺适合于与各种其他聚合物共混。可以将电极的粒状组分即活性材料和纳米级导电碳与聚合物粘结剂共混物在溶剂中共混以形成糊剂。可以将所得糊剂压成电极结构。

[0110] 粘结剂中的活性材料负载量可以较大。在一些实施方案中,负极具有约75重量%至约92重量%的负极活性材料,在其他实施方案中约77重量%至约90重量%的负极活性材料,并且在进一步的实施方案中约78重量%至约88重量%的负极活性材料。在一些实施方案中,负极具有约6重量%至约20重量%的聚合物粘结剂,在其他实施方案中约7重量%至19重量%的聚合物粘结剂,并且在进一步的实施方案中约8重量%至18重量%的聚合物粘结剂。另外,在一些实施方案中,负极包含约1重量%至约7重量%的纳米级导电碳,在进一

步的实施方案中约1.5重量％至约6.5重量％,并且在另外的实施方案中约2重量％至约6重量％的纳米级导电碳。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的聚合物负载的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0111] 对于负极的改善循环,已经发现纳米级碳添加剂或其组合是特别理想的。纳米级导电碳通常是指一次粒子的至少两个尺寸为亚微米的高表面积元素碳的粒子。合适的纳米级导电碳包括例如炭黑、碳纳米管和碳纳米纤维。在一些实施方案中,在负极中使用的纳米级导电碳添加剂可以包括碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米粒子(例如炭黑)或它们的组合。在一些实施方案中,为了实现改善的性能,导电添加剂可以具有至少约40S/cm、在一些实施方案中至少约50S/cm并且在进一步的实施方案中至少约60S/cm的电导率。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的粒子负载和电导率的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0112] 作为电阻率的倒数的电导率可以由经销商报告,并且通常使用由经销商开发的特定技术来测量电导率。例如,炭黑电阻的测量在两个铜电极之间用Super P™炭黑进行,参见Imerys Graphite&Carbon,A Synopsis of Analytical Procedures,2019

[0113] (http://www.imerys-graphite-and-carbon.com/wordpress/wp-app/uploads/2019/02/Analytical-Procedures_Web_21Feb19.pdf)。还可以加入合适的补充导电添加剂以有利于更长期的循环稳定性。备选地,一些供应商描述了实现导电逾渗阈值(conductive percolation threshold)的导电碳浓度。

[0114] 炭黑是指合成的碳材料,并且可以备选地称为乙炔黑、炉黑、热炭黑或表明合成方法的其他名称。炭黑通常是指无定形碳,但是表明在至少一些形式的炭黑中的具有与石墨或金刚石晶体结构对应的短或中等范围序列的小结构域,但是对于实际用途,该材料可以被认为是非晶的。在ISO技术规范80004-1(2010)下,炭黑是纳米结构的材料。炭黑的一次粒子可以在数十纳米以下的等级,但是一次粒子通常硬融合为链或其他聚集体,并且最小的可分散单元可以被认为是约80nm至800nm,其仍是亚微米的。炭黑是可商购的,它们已经被合成出来以提供所需导电性水平,比如Super-P®(Imerys)、Ketjenblack®(Akzo Nobel)、Shawinigan Black®(Chevron-Phillips)和Black Pearls 2000®(Cabot)。

[0115] 碳纳米纤维是高长宽比纤维,其通常包括板、圆锥体或其他形式的石墨烯层,碳纳米管包括折叠成管的石墨烯片。碳纳米纤维可以具有250nm以下的直径,并且是可商购的,例如,Pyrograf®碳纳米纤维(Pyrograf Products,Inc.),或来自American Elements,Inc。已经发现碳纳米管是理想的导电添加剂,其可以改善正极或负极的循环性能。单壁或多壁碳纳米管也可由American Elements,Inc,(CA,美国)、Cnano Technologies (中国)、Fuji,Inc.(日本)、Alfa Aesar(MA,美国)或NanoLabs(MA,美国)得到。

[0116] 用于本文中所述的电池的负极可以具有高的活性材料负载水平以及合理高的电极密度。对于特定的活性材料负载水平,密度与厚度负相关,以使得具有较大密度的电极比具有较低密度的电极薄。负载量等于密度乘以厚度。在一些实施方案中,电池的负极的负极活性材料负载水平为至少约1.5mg/cm^2,在其他实施方案中约2mg/cm^{2}至约8mg/cm^2,在另外的实施方案中约2.5mg/cm^{2}至约6mg/cm^2,并且在其他实施方案中约3mg/cm^{2}至约4.5mg/cm^2。在一些实施方案中,电池的负极的活性材料密度在一些实施方案中为约0.5g/cc(cc＝立方

厘米(cm^3))至约2g/cc,在其他实施方案中约0.6g/cc至约1.5g/cc,并且在另外的实施方案中约0.7g/cc至约1.3g/cc。类似地,氧化硅系电极的平均干燥厚度可以是至少约15微米,在进一步的实施方案中至少约20微米,并且在另外的实施方案中约25微米至约75微米。所得氧化硅系电极可以表现出至少约3.5mAh/cm^2、在进一步的实施方案中至少约4.5mAh/cm^2并且在另外的实施方案中至少约6mAh/cm^2的容量/单位面积。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的活性材料负载水平和电极密度的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0117] 高容量硅系阳极材料

[0118] 通常,本文中的电池设计基于高容量阳极活性材料。具体地,当以C/10的倍率相对于锂金属从0.005V至1.5V循环时,阳性活性材料的比容量通常为至少约800mAh/g,在进一步的实施方案中至少约900mAh/g,在另外的实施方案中至少约1000mAh/g,在一些实施方案中至少约1150mAh/g,并且在其他实施方案中至少约1400mAh/g。如其隐含的,负极活性材料的比容量可以在具有锂金属对电极的电池中评价。然而,在本文所述的电池中,当相对于高容量锂金属氧化物正极活性材料循环时,负极可以表现出合理相当的比容量。在具有非锂金属电极的电池中,各电极的比容量可以通过将电池容量除以各活性材料重量来评价。如本文所述的,理想的循环结果可以利用硅系活性材料和石墨碳活性材料的组合得到,而且观察到良好的容量。

[0119] 元素硅、硅合金、硅复合物等可以具有类似于石墨的低的相对于锂金属的电势。然而,元素硅通常在与锂合金化时发生非常大的体积变化。已经观察到大体积膨胀为原始体积的两到四倍等级或更大,并且大体积变化与具有硅系负极的电池的循环稳定性的显著降低相关。

[0120] 在本文所述的电池中可以使用可商购的硅低氧化物、元素硅和碳的复合物。另外,已经开发了具有高容量和合理循环性能的硅系负极活性材料的其他制剂。以下描述了一些硅系组合物,其对可商购SiO类组合物提供可能且有前景的替代物。发现本文所述的改善的电解质制剂对硅系负极活性材料以及硅系活性材料与石墨的共混物特别有效。

[0121] 另外,在锂系电池的负极中的硅系高容量材料在一些制剂中在电池的首次充电/放电循环中可能表现出大的不可逆容量损失(IRCL)。硅系阳极的高IRCL可以消耗可用于电池的能量输出的容量的很大一部分。由于在常规锂离子电池中阴极(即正极)供应所有的锂,阳极(即负极)中的高IRCL可能导致低能量电池。为了补偿大的阳极IRCL,可以将补充锂直接或间接地加入到负极材料中以抵消IRCL。在‘694专利和′228专利中也描述了使用补充锂改善硅系电极的性能,以上两篇专利均在上文中引用并且通过引用并入本文。以下进一步描述补充锂在改善的电池设计中的使用。

[0122] 本文所述的电池的阳极(即负极)可以使用纳米结构的活性硅系材料以较好地适应于体积膨胀并且由此保持电池的机械电极稳定性和循环寿命。在‘694申请、‘228专利以及Anguchamy等人的名称为“使用金属还原形成的多孔硅系阳极材料”的美国专利9,139,441(′441专利)(这些通过引用并入本文)中公开了纳米结构的硅系负极组合物。合适的纳米结构的硅可以包括例如纳米多孔硅和纳米粒状硅。另外,纳米结构的硅可以与碳形成为复合物和/或与其他金属元素形成为合金。改善的硅系材料的设计的目标是在循环过程进一步使负极材料稳定,同时保持高比容量并且在一些实施方案中减少在首次充电放电循环

中的不可逆容量损失。此外,还观察到热解碳涂料在电池性能方面使硅系材料稳定。

[0123] 理想的高容量负极活性材料可以包括多孔硅(pSi)系材料和/或多孔硅系材料的复合物。通常,pSi系材料包括高度多孔结晶硅,其相对于本体硅(bulk silicon)可以提供高表面积和/或高空隙体积。尽管纳米结构的多孔硅可以通过多种方法比如硅晶片的电化学刻蚀来形成,但是已经由通过氧化硅粉末的金属还原得到的纳米结构的多孔硅得到了特别好的电池性能。特别地,该材料具有特别好的循环性能,同时保持高比容量。pSi系材料与碳系材料或金属的复合物的形成可以另外地使负极机械稳定以改善循环。可以在以上引用的‘441专利中找到来自氧化硅还原的pSi系材料的另外的描述。

[0124] 关于复合材料,可以在紧密复合材料内将纳米结构的硅组分与例如碳纳米粒子和/或碳纳米纤维组合。例如可以将组分研磨以形成复合物,其中材料紧密缔合(associated)。通常,认为缔合具有机械特征,比如涂覆在较硬的碳材料上或与较硬的碳材料机械附着的较软的硅。在另外或备选的实施方案中,可以将硅与金属粉末一起研磨以形成合金,其可以具有相应的纳米结构。可以将碳组分与硅-金属合金组合以形成多组分复合物。

[0125] 另外,可以将碳涂料涂布在硅系材料上以改善导电性,并且碳涂料显示在改善循环和减少不可逆容量损失方面使硅系材料稳定。理想的碳涂料可以通过使有机组合物热解而形成。可以在较高温度例如约800℃至约900℃使有机组合物热解以形成硬的非晶涂层。在一些实施方案中,可以将所需有机组合物溶解在合适的溶剂比如水和/或挥发性有机溶剂中以用于与硅系组分组合。可以将分散体与硅系组合物充分混合。在将混合物干燥以移除溶剂后,可以将具有涂覆有碳前体的硅系材料的干燥混合物在无氧气氛中加热以使有机组合物比如有机聚合物、一些较低分子固体有机组合物等热解,并且由此形成碳涂层。

[0126] 关于硅,缺氧的氧化硅,例如氧化硅SiO_x,$0.1 \leq x \leq 1.9$,可以嵌入锂/与锂合金化,以使得缺氧的氧化硅可以在锂离子电池中作为活性材料起作用。这些缺氧的氧化硅材料通常被称为氧化硅系材料,并且在一些实施方案中可以含有不同量的硅、氧化硅和二氧化硅。缺氧的氧化硅可以掺入较大量的锂以使得材料可以表现出大的比容量。然而,观察到氧化硅通常具有随着电池循环快速下降的容量,这如对于元素硅所观察到的。

[0127] 氧化硅系组合物已经形成为具有高容量和非常好的循环性能的复合材料,如在以上引用的‘228专利中所描述的。特别地,缺氧的氧化硅可以与导电材料比如导电碳或金属粉末形成为复合物,这出人意料地显著改善了循环,同时提供高的比容量值。此外,将氧化硅研磨成较小的粒子比如亚微米结构的材料可以进一步改善材料的性能。

[0128] 通常,可以使用多种复合物,并且其可以包括氧化硅、碳组分比如石墨粒子(Gr)、惰性金属粉末(M)、元素硅(Si)特别是纳米粒子、热解碳涂料(HC)、碳纳米纤维(CNF)或它们的组合。组分结构可以或可以不与在复合材料内的组分的结构相对应。因此,复合物的一般组成可以表示为$\alpha SiO\text{-}\beta Gr\text{-}\chi HC\text{-}\delta M\text{-}\varepsilon CNF\text{-}\varphi Si$,其中α、β、χ、δ、ε和φ为相对重量,可以被选择以使得$\alpha+\beta+\chi+\delta+\varepsilon+\varphi=1$。通常,$0.35<\alpha<1$,$0\leq\beta<0.6$,$0\leq\chi<0.65$,$0\leq\delta<0.65$,$0\leq\varepsilon<0.65$,并且$0\leq\varphi<0.65$。这些复合物范围的某些亚组特别令人关注。在一些实施方案中,具有SiO和一种或多种碳系组分的复合物是理想的,其可以由式$\alpha SiO\text{-}\beta Gr\text{-}\chi HC\text{-}\varepsilon CNF$表示,其中$0.35<\alpha<0.9$,$0\leq\beta<0.6$,$0\leq\chi<0.65$,并且$0\leq\varepsilon<0.65$($\delta=0$并且$\varphi=0$),

在进一步的实施方案中0.35＜α＜0.8,0.1≤β＜0.6,0.0≤χ＜0.55,并且0≤ε＜0.55,在一些实施方案中0.35＜α＜0.8,0≤β＜0.45,0.0≤χ＜0.55,并且0.1≤ε＜0.65,并且在另外的实施方案中0.35＜α＜0.8,0≤β＜0.55,0.1≤χ＜0.65,并且0≤ε＜0.55。在另外或备选的实施方案中,可以形成具有SiO、惰性金属粉末和任选的一种或多种导电碳组分的复合物,其可以由式αSiO-βGr-χHC-δM-εCNF表示,其中0.35＜α＜1,0≤β＜0.55,0≤χ＜0.55,0.1≤δ＜0.65,并且0≤ε＜0.55。在进一步的另外或备选的实施方案中,可以形成SiO与元素硅和任选的一种或多种导电碳组分的复合物,其可以由式 $\alpha SiO-\beta Gr-\chi HC-\varepsilon CNF-\varphi Si$ 表示,其中0.35＜α＜1,0≤β＜0.55,0≤χ＜0.55,0≤ε＜0.55,并且 $0.1\leq\varphi<0.65$,并且在进一步的实施方案中0.35＜α＜1,0≤β＜0.45,0.1≤χ＜0.55,0≤ε＜0.45,并且 $0.1\leq\varphi<0.55$。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的另外的范围要被考虑并且在本公开内。如本文中使用的,提到复合物隐含了施加明显的结合力,比如由HEMM研磨,以使材料紧密缔合,这与不被认为形成复合物的简单共混不同。

[0129] 在公布的Han等人的名称为“用于锂离子电池的硅系活性材料以及利用溶液加工的合成”的美国专利申请2014/0308585中描述了用于合成各种Si-SiO_x-C-M(M＝金属)复合物的溶液类方法,该申请通过引用并入本文。在公布的Anguchamy等人的名称为“用于锂电池电极的硅-氧化硅-碳复合物以及形成该复合物的方法”的美国专利申请2014/0370387中描述了具有石墨烯片的硅系碳复合物,该申请通过引用并入本文。在实施例中的电池中使用被认为包含SiO_x-Si-C或SiO_x-Si复合物的商业材料。

[0130] 阳极的容量明显影响电池的能量密度。在相同的输出的电池中,越高的阳极材料的比容量导致越低的阳极的重量。当负极由硅系材料制成时,相对于锂金属以C/3从1.5V放电至5mV,电极在以C/3的倍率的放电比容量可以是约800mAh/g至2500mAh/g,在进一步的实施方案中约900mAh/g至约2300mAh/g,并且在其他实施方案中约950mAh/g至约2200mAh/g。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的放电比容量的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0131] 正极

[0132] 利用上述改善的负极,可以有效地引入多种正极化学。可以将所选择的组合物连同合适的粘结剂和导电材料一起共混到正极中。该部分关注对于高压循环和适度高的容量特别理想的正极活性材料。另外,该部分描述了整个电极组成和性质。

[0133] 在某种程度上,最终电池的期望应用可以影响正极组成的选择。从这个角度来看,在以下描述了宽范围的组合物。对于汽车用途以及对于类似应用,已经发现特定的正极化学性质对于实现高能量密度以及循环至超过600次循环同时保持至少80％容量是理想的,尽管一些材料以稍微较低的循环稳定性提供有前景的结果。具体地,发现在本文中基于本文所述的改善的电解质,富含镍的锂镍锰钴氧化物提供非常长久的循环性能。在备选的实施方案中,将富含镍的锂镍锰钴氧化物和富含(锂+锰)的锂镍锰钴氧化物的共混物共混以提供合理的正极性能。此外,当与本文所述的硅系负极配对时,单独作为活性材料的所述富含镍的锂镍锰钴氧化物由于具有良好循环的平均放电电压可以提供理想地高的能量密度。以下提供关于单独的富含镍的锂镍锰钴氧化物的实施例。

[0134] 富含镍的锂镍锰钴氧化物(N-NMC)可以为本文所述的锂离子电池提供理想的循环

和容量性能。特别地,富含镍的组合物可以近似地由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示,x+y+z≈1,0.45≤x,0.025≤y,z≤0.35,在进一步的实施方案中,0.50≤x,0.03≤y,z≤0.325,并且在另外的实施方案中,0.55≤x,0.04≤v,z≤0.3。镍的量可以影响所选择的充电电压,从而平衡循环稳定性和放电能量密度。对于在0.525≤x≤0.7范围内的x的值,所选择的充电电压可以是4.25V至4.375V。对于在0.7≤x≤0.9范围内的x的值,所选择的充电电压可以是4.05V至4.325V。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的组成和所选择的充电电压的另外的范围要被考虑并且在本公开内。已经发现这些组合物提供相对稳定的较高压循环、良好的容量和理想的阻抗。N-NMC粉末可以使用诸如以下进一步描述的共沉淀的技术合成,并且它们是可商购的,比如来自BASF(德国)、TODA(日本)、L&F Materials Corp.(韩国)、Umicore(比利时)和Jinhe Materials Corp.(中国)。

[0135] 对于N-NMC组合物,平均电压倾向于随着镍的量增大而稍微更高,但是关于稳定循环的充电电压倾向于随着镍增加而稍微更低。因此,关于活性材料选择可以存在折衷处理,尽管N-NMC活性材料可以提供良好的循环和合理高的容量和能量密度。

[0136] 如上所述,理想的共混物可以包含N-NMC与(富含锂+富含锰)的锂镍锰钴氧化物(LM-NMC或HCMR®)。这些组合物可以近似由式$Li_{1+b}Ni_\alpha Mn\beta Co_\gamma A_\delta O_{2-z}F_z$表示,其中b+α+β+γ+δ≈1,b在约0.04至约0.3的范围内,α在0至约0.4的范围内,β在约0.2至约0.65的范围内,γ在0至约0.46的范围内,δ在约0至约0.15的范围内,并且z在0至0.2的范围内,条件是α和γ不同时为0,并且其中A是与锂、锰、镍和钴不同的金属。在一些实施方案中,A可以是Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V或它们的组合。另外,在另外或备选的实施方案中,其中0.05≤b≤0.125,0.225≤α≤0.35,0.35≤β≤0.45,0.15≤γ≤0.3,0≤δ≤0.05且具有多达5摩尔%的氧的$Li_{1+b}Ni_\alpha Mn_\beta Co_\gamma A_\delta O_2$可以用氟掺杂剂取代。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的组成的另外的范围要被考虑并且在本公开内。对于富含(锂+锰)的NMC活性材料已经在较高循环电压下实现了长久的循环稳定性,如在Amiruddin等人的名称为"具有富含锂的阴极材料的锂电池的非常长的循环"的美国专利8,928,286中所描述的,其通过引用并入本文。

[0137] LM-NMC正极材料可以有利地通过在'160专利和'873专利中详述的共沉淀和溶胶-凝胶过程合成。在一些实施方案中,正极材料通过将混合的金属氢氧化物或碳酸盐组合物从包含+2阳离子的溶液沉淀来合成,其中氢氧化物或碳酸盐组合物具有选定的组成。然后对金属氢氧化物或碳酸盐沉淀物进行一个或多个热处理以形成结晶层状锂金属氧化物组合物。在'873专利中描述的碳酸盐共沉淀过程得到所需的富含锂的金属氧化物材料,其在组成中具有钴并且表现出高比容量性能以及优异的振实密度。这些专利还描述了有效使用金属氟化物涂层来改善性能和循环。

[0138] 发现对于LM-NMC正极活性材料,在材料上的涂层可以改善相应电池的性能。通常认为在电池循环期间是电化学惰性的合适的涂层材料可以包含金属氟化物、金属氧化物或金属非氟化物的卤化物。以下实施例中关于LM-NMC的结果利用涂覆有金属氟化物的LM-NMC材料得到。在Lopez等人的名称为"用于锂离子电池的涂覆正极材料"的美国专利9,843,041中描述了具有合适设计厚度的改善的金属氟化物涂层,该专利通过引用并入本文。例如,在Karthikeyan等人的名称为"用于锂系电池的金属氧化物涂覆正极材料"的美国专利8,535,832B2中进一步描述了合适的金属氧化物涂层,该专利通过引用并入本文。在

Venkatachalam等人的名称为“在锂离子电池正极材料上的金属卤化物涂层以及相应的电池”的美国专利8,663,849B2中描述了非氟化物的金属卤化物作为用于阴极活性材料的理想涂层的发现,该专利通过引用并入本文。

[0139] 关于用于正极的活性材料共混物,所述活性材料可以包含约3重量%至约85重量%的LM-NMC,在进一步的实施方案中约5重量%至约75重量%的LM-NMC,在另外的实施方案中约6重量%至约70重量%的LM-NMC,并且在其他实施方案中约7重量%至约65重量%的LM-NMC。类似地,在正极活性材料共混物中,活性材料可以包含约15重量%至约97重量%的N-NMC,在进一步的实施方案中约25重量%至约95重量%,在另外的实施方案中约30重量%至约94重量%,并且在其他实施方案中约35重量%至约93重量%的N-NMC。正极活性材料可以任选地包含0至25重量%的另外的活性材料,比如锂钴氧化物、$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$(NMC111)、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$(NCA)、它们的混合物等。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的组合物共混物的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0140] 如上所述,正极通常包含活性材料,以及在粘结剂内的导电材料。电极中的活性材料负载可以较大。在一些实施方案中,正极包含约85%至约99%的正极活性材料,在其他实施方案中约90%至约98%的正极活性材料,并且在进一步的实施方案中约95%至约97.5%的正极活性材料。在一些实施方案中,正极具有约0.75%至约10%的聚合物粘结剂,在其他实施方案中约0.8%至约7.5%的聚合物粘结剂,并且在进一步的实施方案中约0.9%至约5%的聚合物粘结剂。正极组合物通常还可以包含与电活性组合物不同的导电添加剂。在一些实施方案中,正极可以具有0.4重量%至约12重量%的导电添加剂,在进一步的实施方案中约0.45重量%至约7重量%,并且在其他实施方案中约0.5重量%至约5重量%的导电添加剂。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的粒子负载量的另外的范围要被考虑并且在本公开内。以上描述了正极活性材料。适用于正极的聚合物粘结剂包括例如:聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、橡胶例如乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)橡胶或苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、它们的共聚物或它们的混合物。对于正极,可以使用聚偏二氟乙烯(pvdf)得到好的结果,并且实施例中的正极使用pvdf粘合剂。详细描述了用于负极的导电添加剂,并且纳米级导电碳可以有效地用于正极。

[0141] 对于特定的负载水平,(活性材料的)电极密度与厚度负相关,以使得具有较大密度的电极比具有较低密度的电极薄。负载水平等于密度乘以厚度。在一些实施方案中,电池正极的正极活性材料负载水平为约10至约40mg/cm^2,在其他实施方案中约12至约37.5mg/cm^2,在另外的实施方案中约13至约35mg/cm^2,并且在其他实施方案中20至约32.5mg/cm^2。在一些实施方案中,电池正极的活性材料密度在一些实施方案中为约2.5g/cc至约4.6g/cc,在其他实施方案中约3.0g/cc至4.4g/cc,并且在另外的实施方案中约3.25g/cc至约4.3g/cc。在进一步的实施方案中,正极在正极活性材料的压缩和干燥后在集电体每侧的厚度可以是约45微米至约300微米,在一些实施方案中约80微米至约275微米,并且在另外的实施方案中约90微米至约250微米。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的活性材料负载水平、电极厚度和电极密度的其它范围要被考虑并且在本公开内。

[0142] 补充锂

[0143] 本文所述的改善的高能量电池设计通常包括补充锂,并且这个部分涉及适当的实施方案的用于掺入补充锂的方法。通常,包含补充锂对于具有硅系负极活性材料的电池是

理想的,因为材料在电池的初次充电期间表现出较高的不可逆容量损失。另外,补充锂出人意料地还使LM-NMC的循环稳定。可以采用多种方法将补充锂引入到电池中,尽管在相应的初始反应和/或充电之后,负极变得与来自补充锂的用于循环的过量锂缔合。关于具有补充锂的电池中的负极,在首次循环之后以及在另外的循环之后,负极的结构和/或组成可以相对于其初始结构和组成改变。

[0144] 根据用于引入补充锂的方法,正极可以最初包含补充锂的来源,和/或可以引入包含补充锂的牺牲电极。另外地或备选地,补充锂可以与负极缔合。在一些实施方案中,与纯化学或机械方法不同,可以使用电化学方法将补充锂引入到负极中。如果补充锂最初位于正极或单独的电极中,则负极在没有锂存在的情况下可以是不变的形式,直到电池充电,或者至少直到在电解质和隔体的存在下负极和具有补充锂的电极之间的电路闭合。例如,除了其他电极组分以外,正极或补充电极可以包含元素锂、锂合金和/或其他牺牲锂源。

[0145] 如果在正极中包含牺牲锂,则来自牺牲锂源的锂在充电反应期间加载到负极中。基于牺牲锂源的充电期间的电压可以与在基于正极活性材料进行充电时的电压明显不同。例如,正极中的元素锂可以将负极活性材料充电而不施加外电压,因为只要电路闭合,元素锂的氧化就可以驱动反应。对于一些牺牲锂源材料,施加外电压以将正极中的牺牲锂源氧化并且将锂驱动到负极活性材料中。充电通常可以使用恒电流、逐步恒电压充电或其他方便的充电方案进行。然而,在充电过程结束时,电池应充电至所需电压,因而其还涉及锂从正极活性材料的脱出(例如脱嵌或去合金化)。

[0146] 在进一步的实施方案中,至少一部分补充锂最初与负极缔合。例如,补充锂可以是金属锂、锂合金或与负极活性材料比更电负性的其他锂源的形式。元素锂可以是薄膜比如通过蒸镀、溅射或烧蚀形成的薄膜,锂或锂合金箔和/或粉末的形式。可以涂覆元素锂特别是粉末形式的元素锂以使用于处理目的的锂稳定,并且以用于稳定性的专用涂料销售商业锂粉末,比如来自Livent Corporation的粉末。涂层通常不改变用于电化学应用的锂粉末的性能。在负极与电解质接触后,可以发生反应,并且补充锂转移至负极活性材料。因为电极是内部导电的,所以不需要闭合电路来提供由反应得到的电子流。在该过程期间,还可以形成固态电解质界面(SEI)层。因此,将补充锂加载到负极活性材料中,通常在SEI层的形成中消耗至少一部分。位于负极中的补充锂应比负极中的活性材料更电负性,因为没有办法通过施加电压使补充锂源与同一电极中的活性材料反应。

[0147] 在一些实施方案中,与负极缔合的补充锂可以作为粉末掺入负极内。具体地,负极可以包含处于聚合物粘结剂基体内的活性负极组合物和补充锂源,以及任何导电粉末(如果存在的话)。在另外或备选的实施方案中,补充锂沿电极的表面布置。例如,负极可以包括具有活性负极组合物的活性层和在活性层表面上的补充锂源层。补充锂源层可以包括锂或锂合金的箔片、在聚合物粘结剂内的补充锂粉末和/或布置在活性层的表面上的补充锂源材料的粒子。在备选的配置中,补充锂源层在活性层和集电体之间。另外,在一些实施方案中,负极可以包括在活性层的两个表面上的补充锂源层。

[0148] 用于进行锂的电化学预加载的布置可以包括具有形成在集电体上的硅系活性材料的电极,将其放在含有电解质和接触电极的锂源材料片的容器中。锂源材料片可以包括锂箔、锂合金箔或任选地连同导电粉末一起在聚合物粘结剂中的锂源材料,其直接与待用锂预加载的负极接触,以使得电子可以在材料之间流动,从而保持电中性,同时发生各个反

应。在接着发生的反应中,通过嵌入、合金化等将锂加载到硅系活性材料中。在备选或另外的实施方案中,可以将负极活性材料在与聚合物粘结剂形成为电极之前混入电解质和用于掺入补充锂的锂源材料中,以使得各材料可以在电解质中自发反应。

[0149] 在一些实施方案中,可以将在电极内的锂源与待用锂预加载的电极一起组装成电池。可以将隔体放在各电极之间。可以使电流在电极之间流动以提供受控的电化学预锂化。根据锂源的组成,可以或可以不必须施加电压以驱动在硅系活性材料内的锂沉积。用于进行该锂化过程的装置可以包括容纳电解质和电池的容器,所述电池包括要在最终电池中用作负极的电极、集电体、隔体和包含锂源比如锂金属箔的牺牲电极,其中隔体在牺牲电极和具有硅系活性材料的电极之间。方便的牺牲电极可以包含锂箔、嵌入聚合物中的锂粉末或锂合金,尽管可以使用具有可脱出锂的任何电极。用于锂化电池的容器可以包括常规电池外壳、烧杯或任何其他方便的结构。该配置提供能够测量电流以计量负极的锂化程度的优点。此外,可以将负极循环一次或多于一次,其中负极活性材料用锂加载至接近于满负载。以此方式,可以在负极活性材料的锂预加载期间以所需的控制程度形成SEI层。然后,在负极的制备期间以选定的锂预加载完全形成负极。

[0150] 通常,对于其中使用补充锂的实施方案,预加载或可用于加载到活性组合物中的补充锂的量可以是负极活性材料容量的至少约2.5%的量,在进一步的实施方案中容量的约3%至约55%,在另外的实施方案中容量的约5%至约52.5%,并且在一些实施方案中为负极活性材料容量的约5%至约50%。补充锂可以选择为大致平衡负极的IRCL,尽管可以根据需要使用其他量的补充锂。在一些实施方案中,以具有与负极的首次循环IRCL的60%至180%对应的氧化容量的量加入补充锂,在进一步的实施方案中,它为80%至165%,并且在其他实施方案中90%至155%。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的百分比的另外的范围要被考虑并且在本公开内。因此,对负极的IRCL的贡献可以由于补充锂的加入而有效地降低或消除,使得所测量的电池的IRCL部分地或大部分地表示来自正极的IRCL的贡献,其未由于补充锂的存在而被减小。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的IRCL的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0151] 阴极和阳极的平衡

[0152] 已经发现电池的总体性能取决于负极和正极两者的容量以及它们的相对平衡。已经发现电极的平衡对于实现特别高的电池能量密度以及实现良好的循环性能来说是重要的。在一些实施方案中,对于实现较长久的循环稳定性和能量密度可以存在折衷。为了实现较长久的循环稳定性,使电池平衡以实现相对较低的能量密度,但是电池适合于在较宽范围的运行参数下稳定长期使用可以是理想的。利用适当选择的活性材料、理想的电极设计和改善的电解质制剂,仍可实现高能量密度,同时得到在不超过80%容量下降的情况下循环超过800次循环。电极平衡可以以多种备选方式评价,其可以在适当地考虑特定评价方法时有效地工作。

[0153] 活性材料的测试可以在具有锂金属电极的锂电池中进行,并且与具有包含锂合金化或嵌入材料的两个电极的锂离子电池(称为全电池)相比,这样的电池通常称为半电池。在具有硅系电极的半电池中,锂电极作为负极,并且硅系电极作为正极,这与其在锂离子电池中通常作为负极的作用相反。

[0154] 正极活性材料容量可以由材料的容量进行估算,而材料的容量可以使材料相对于

锂金属箔循环来测量。例如,对于给定的正极,容量可以通过确定在首次充电/放电循环期间的插入和脱出能力来评价,其中锂以C/20的倍率从正极脱嵌或脱出而达到基于材料化学和所选择的电池设计的充电电压(通常为4.2V至4.5V)选择的电压,并且嵌入或插入回到正极而达到2V,基于最终阳极相对于锂金属的电压具有稍微的调整,例如通常为0.1V,达到更高的相对于锂金属的充电电压。类似地,对于给定的硅系电极,插入和脱出能力可以用具有包含硅系活性材料的正极和锂箔负极的电池进行评价。容量通过确定电池在首次充电/放电循环期间的插入和脱出能力来评价,其中锂以C/20的倍率嵌入/合金化至硅系电极达到5mV并且脱嵌/去合金化达到1.5V。在实际使用中,由于多种因素比如高倍率运行和电压范围变化,观察到的容量可能从所测试的容量改变,这可能是由于电池设计以及由于不是锂金属的对电极的组成造成的。对于一些评价方法,在首次循环后的后续容量可以用于评价电极平衡,并且如果需要可以使用更大的放电倍率,比如C/3或C/10。在形成循环或几次形成循环之后的平衡的使用可以是理想的,因为平衡更多地基于在电池使用期间的条件。

[0155] 在大部分可商购的碳系电池中,采用相对于阴极大约7%至10%过量的阳极以防止锂电镀。过多过量阳极的一个重要问题是电池的重量将增加,降低了电池的能量密度。与首次循环IRCL为~7%的石墨相比,高容量硅系阳极的IRCL可以是约10%至约40%。在首次充电-放电循环后,电池中很大一部分容量可能变得失活,并且给电池增加了大量的自重(dead weight)。

[0156] 对于高容量阳极材料,负极不可逆容量损失通常大于正极不可逆容量损失,这对于电池来说产生了另外的锂可用性。如果负极具有显著高于正极的不可逆容量损失,则负极的初次充电不可逆地消耗锂,使得在后续放电时,负极不能供应足够的锂而为正极提供充足的锂,从而满足正极的完全锂接受容量。这导致正极容量的浪费,其相应地增加了对循环没有贡献的重量。如上所述可以通过补充锂补偿来自净IRCL(负极IRCL减去正极IRCL)的锂损失中的大部分或全部。在第1次形成循环期间的电极平衡的评价可以或可以不考虑补充锂。在形成循环或几次循环之后的后续循环中,未消耗用于IRCL的任何过量补充锂通常合金化到阳极材料中。可以在形成后的循环阶段比如在选定倍率下的第4次循环时评价电极平衡,并且这些容量可以由电极性能估算。

[0157] 从提供稳定的更长期循环性能的角度来看,使电极平衡以提供两种电极容量的有效使用以及避免锂金属在循环期间的电镀可以是理想的。通常,参考电极相对于锂金属的初次容量,在电极组装时考虑电极的平衡。

[0158] 通常,电池寿命可以选择为在能量输出在恒定放电倍率下从初始容量下降大约20%时结束,尽管可以根据需要选择其他值。对于本文所述的材料,与正极相比,在负极循环情况下的容量下降通常更大,因而对于随着循环的锂金属沉积的避免表明了负极的较大过量容量,从而进一步使循环稳定。大体上,如果负极容量衰减的速度是正极容量衰减的速度的大约两倍,则理想的是包含至少10%的额外负极容量以用于循环。在稳健的电池设计中,在多种放电条件下,可以需要至少约10%的额外负极。通常,可以选择平衡,以使得相对于以C/20的倍率从开路电压到电池设计的充电电压(通常为4.2V至4.6V)的初始正极充电容量加上任何补充锂的氧化容量的和,以C/20的倍率从开路电压到相对于锂的1.5V评价的初始负极充电容量为约110%至约195%,在进一步的实施方案中约120%至约185%并且在另外的实施方案中约130%至约190%。备选地,电极平衡可以在第四次循环以C/10或C/3的

放电倍率评价,其中相对于正极容量的负极容量为约110％至195％,在进一步的实施方案中约120％至约185％并且在另外的实施方案中约130％至约190％。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的平衡的另外的范围要被考虑并且在本公开内。在下述电池设计中描述了这样的平衡。

[0159] 性能性质

[0160] 本文所述的改善的电解质制剂可以进一步扩展利用对于硅系材料特别有效的负极设计得到的循环改善。本文所述的设计特征的组合可以提供更长久的循环稳定性,同时保持理想的电池性能。长期循环的实现涉及本文所述的具有电池设计参数平衡的改善的电极设计与改善的电解质制剂的组合使用,其出人意料地进一步扩展了具有前所未有的稳定性的循环。

[0161] 所选择的充电电压可以受正极活性材料影响。通常,对于这些电池所选择的充电电压为约4.05V至4.4V。电池可以表现出非常好的循环性能。在一些实施方案中,电池可以表现出在30℃以1C倍率从所选择的充电电压到2.5V放电时在第700次循环时的放电容量为第6次循环容量的至少约80％,在其他实施方案中至少约82％,并且在另外的实施方案中,当在30℃以1C从所选择的充电电压到2.5V循环时,第700次循环为相对于第6次循环的放电容量的至少约84％。类似地,电池可以表现出在30℃以1C倍率从所选择的充电电压到2.5V放电时在第725次循环时的放电容量为第6次循环容量的至少约80％,在其他实施方案中第750次循环时的放电容量为至少约80％,并且在另外的实施方案中,当在30℃以C/3从所选择的充电电压到2.5V循环时,第800次循环时的放电容量为相对于第6次循环放电容量的至少约80％。以2C充电和放电倍率得到相当的结果。本领域普通技术人员将认识到,在上述明确范围内的另外的范围要被考虑并且在本公开内。

[0162] 实施例

[0163] 通用方法和材料。通过将电解质制剂并入到使用NMC正极和包含氧化硅系复合物和石墨的共混物作为活性材料的负极的纽扣电池中来测试电解质制剂。具体地,用于正极的活性材料为具有式$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(NMC622)或$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$(NMC811)的商业锂镍锰钴氧化物。负极活性材料为与电化学活性石墨共混的商业SiO-Si-C(SiOx)复合物。

[0164] 除非另外说明,为了形成具有氧化硅系活性材料的负极,通过将65重量％至80重量％的商业氧化硅/硅/碳复合材料(在下文中称为SiO_x/Si/C)的粉末和余量(20重量％至35重量％)的石墨(KS 6合成石墨,Imerys)来形成活性材料。将负极活性材料与1重量％至7重量％的纳米级碳导电添加剂充分混合以形成均匀的粉末混合物。负极具有2重量％至6重量％的碳纳米管作为导电添加剂。将电极、活性材料和碳纳米管的粉末组分混合以形成均匀的粉末混合物。负极具有1重量％至7重量％的较低弹性模量粘结剂和7％至15％的聚酰亚胺。较低弹性模量粘结剂与聚酰亚胺的重量比为0.714。

[0165] 为了形成负极,将聚合物粘结剂、聚酰亚胺粘结剂和较低弹性模量粘结剂的共混物与N-甲基-吡咯烷酮(“NMP”)(Sigma-Aldrich)混合并且搅拌过夜以形成聚合物粘结剂-NMP溶液。然后将均匀的粉末混合物加入到聚合物粘结剂-NMP溶液中并且搅拌约2小时以形成均匀的浆料。将浆料涂布到铜箔集电体上以形成薄的湿膜,并且将层压集电体在真空烘箱中干燥以移除NMP并且使聚合物固化。然后将层压集电体在薄板轧机的辊之间压制以得到所需的层压厚度。干燥的层压体含有2重量％至20重量％的粘结剂,电极的其余部分由所

述粉末贡献。将负极用足够的锂进行电化学预锂化以补偿由于阳极不可逆容量损失造成的锂损失的100％至160％。

[0166] 正极具有与1重量％至4重量％的pvdf粘结剂共混的约93重量％至97.5重量％的负载量的活性材料，和1重量％至3重量％的纳米级碳。将阴极材料与NMP溶剂共混，铺展到铝箔集电体上，压制并且干燥。

[0167] 为了形成纽扣电池，将一部分负极沿着隔体切成所需尺寸，并且将一部分正极也切成所需尺寸。用于这些电池的隔体为Celgard®多孔聚合物膜。将其间具有隔体的电极放入纽扣电池外壳中。将如以下描述选择的电解质放入电池中并且将电池密封。

[0168] 将组装的电池在23℃在对于NMC622电池的4.3V至2.5V并且在NMC811电池的4.2V至2.5V循环。电池在首次循环中以C/10的倍率充电和放电，在第二次循环中以C/5的倍率充电和放电，然后以C/3的倍率循环。

[0169] 实施例8和9涉及袋式电池，并且以下进一步描述这些电池的形成。

[0170] 实施例1-具有NMC正极和商业电解质的电池

[0171] 该实施例举例说明了在具有NCM正极活性材料、负极活性材料的共混物和商业电解质的纽扣电池中的循环性能。

[0172] 在第一组电池中，这些电池的负极如在以上材料和方法部分中所描述。正极包含$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$(NMC811)或$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(NMC622)作为用于电池的正极活性材料。用不同负载量的正极活性材料形成电池。NMC 622电池在4.30V至2.5V或4.35V至2.5V内循环，并且NMC 811电池在4.20V至2.5V的电压范围内循环。

[0173] 以C/10的倍率进行初次充电放电循环。还在表1中概述了所有样品的结果。

[0174] 表1

[0175]

样品	阴极共混物材料	阴极负载(mg/cm^2)	激活电压	C/10充电	C/10放电	C/10 Avg.V
C1	NMC 622	21.7	2.5~4.30V	204	185	3.473
C2		21.9		203	184	3.474
C3		22.0		204	184	3.474
C4		22.2	2.5~4.35V	209	190	3.483
C5		22.3		209	188	3.489
C6	NMC 811	21.7	2.5~4.20V	216	187	3.463
C7		21.7		216	186	3.466
C8		21.8		217	186	3.465

[0176] 另外，使对应于样品C1-C8的电池循环。具体地，电池在首次循环中以C/10的倍率充电和放电，在第二次循环中以C/5的倍率充电和放电，然后以C/3的倍率循环。在表2中概述了基于在指定放电倍率下的放电容量的电池样品的倍率性能。

[0177] 表2

[0178]

样品	循环电压	C/10	C/5	C/3	C/3 Avg. V
C1	2.5~4.30V	186	183	180	3.409
C2		186	183	180	3.412
C3		186	183	180	3.412
C4	2.5~4.35V	191	188	186	3.430
C5		189	185	183	3.434
C6	2.5~4.20V	193	189	186	3.416
C7		191	188	185	3.424
C8		192	189	186	3.422

[0179] 在图5中绘制样品C2、C4和C7的作为循环的函数的放电容量,并且在图6中绘制作为循环的函数的归一化容量。这些纽扣电池的最佳循环性能是基于从4.30V到2.5V循环的NMC622的样品,而在整个循环范围内的最差循环性能基于从4.35V到2.5V循环的NMC622。

[0180] 实施例2-用于氧化硅系锂离子电池的电解质制剂

[0181] 该实施例提供了设计用于与NMC活性材料结合使用的氧化硅系活性材料的一组电解质制剂以及它们的离子传导性测量。

[0182] 电解质制剂。表3提供了具有不同六氟磷酸锂($LiPF_6$)浓度和溶剂含量的电解质制剂。用于各电解质制剂的$LiPF_6$的浓度以及氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、氟苯(FB)、碳酸亚丙酯(PC)、硫酸1,3-甲烷磺内酯(1,3-methane sultone)(MS)和碳酸乙酯(EC)的重量百分比范围在表3中示出(百分数值为溶剂的体积百分数),并且提供了各制剂的电导率测量(25℃)。

[0183] 表3

[0184]

电解质制剂	$LiPF_6$	FEC	DMC	EMC	DEC	FB	PC	MS	EC	电导率 mS/cm
#1	1.0M	FA	DM1	0	0	0	0-10%	0	0	10.7
#2	1.5M	FA	DM1	0	0	0	0-10%	0	0	10.7
#3	1.8M	FA	DM1	0	0	0	0-10%	0	0	10
#4	A	10%	DM2	0	20-50%	0	0-10%	0	0	7.4
#5	A	15%	DM3	0	20-50%	0	0-10%	0	0	7.9
#6	A	20%	DM4	0	20-50%	0	0-10%	0	0	8.4
#7	B	20%	DM4	0	40%	0	0	0	0	8.4
#8	B	FA	0	0	95-70%	0	0	0	0	5.6
#9	B	FA	0	EM1	0	0	0	0	0	8.0
#10	B	FA	0	EM2	20-50%	0	0	0	0	6.8
#11	B	FA	DM4	EM2	0	0	0	0	0	8.9
#12	B	FA	DM5	0	20-50%	5%	0	0	0	8.1
#13	B	FA	DM5	0	20-50%	0	5%	0	0	8.4
#14	B	FA	DM6	0	20-50%	5%	5%	0	0	8.1
#15	B	5%	95%	0	0	0	0	0	0	10
#16	B	30%	70%	0	0	0	0	0	0	10.8
#17	B	0	100%	0	0	0	0	0	0	9.2
#18	B	10%	90%	0	0	0	0	0	0	10.8
产品 1	>1 M	是			是	是	是	是	是	6.8

[0185]

产品 2*	1.0M	是			是			是		7.1

[0186] *含有25%氟化添加剂。

[0187] A=1-1.25M,B=1.3-1.75M

[0188] FA=16%-25%

[0189] DM1=75%-85%,DM2=45%-55%,DM3=40%-50%,DM4=35-45%,DM5=30%-40%,DM6=25%-35%,DM1>DM2>DM3>DM4>DM5>DM6

[0190] EM1=75%-85%,EM2=30%-50%

[0191] DE1=30%-50%,DE2=75%-85%

[0192] 实施例3-具有所选择的电解质制剂的电化学电池的倍率性能

[0193] 该实施例举例说明了利用选自实施例2的电解质可实现的倍率性能。

[0194] 除了利用选自表3的电解质以外,如以上实施例1所述形成电池。表4示出了表3的五种电解质制剂的电解质电导率和倍率性能之间的关系。对于1、2、3、7和10号电解质制剂,使组装的电池在前两次形成循环之后以不同的充电/放电倍率,例如0.333C/0.333C、1C/1C

和2C/1C循环。

[0195] 表4

[0196]

电解质制剂	0.333C/0.333C mAh/g	1C/1C mAh/g	2C/1C mAh/g	电导率 mS/cm
#1	176	169	163	10.7
#2	177	171	164	10.7
#3	174	167	159	10
#7	174	166	159	8.4
#10	173	166	157	6.8

[0197] 实施例4-对NMC622/SiOx锂离子电池的循环性能的电解质依赖性

[0198] 在该实施例中描述了基于多种电解质制剂的纽扣电池的循环性能。

[0199] 碳酸亚乙酯的影响。图7(1C/1C)和8(2C/2C)示出了当电解质制剂包含碳酸亚乙酯时对锂离子电池体系的倍率性能的不利影响。该实施例的纽扣电池基于NMC622正极活性材料。如实施例1所述形成负极和纽扣电池。例如,对于具有1号电解质的纽扣电池(表3),在将碳酸亚乙酯加入到制剂之后体系的倍率性能显著变差。与表3中所列的商业电解质(产品1和产品2)相比,1号和2号制剂含有0%的碳酸亚乙酯,并且在1C和2C循环时都表现出优异的性能。电解质1相对于电解质2表现出稍好的循环性能。

[0200] 氟代碳酸乙烯酯浓度的影响。图9和10示出了包含具有从0体积%至30体积%变化的量的氟代碳酸乙烯酯的电解质制剂的纽扣电池的归一化(图9)和未归一化(图10)的1C充电和放电循环性能。数据表明,对于硅系电池需要至少5%至10%的FEC添加剂以在达到80%容量保持率的情况下得到大于700次的循环。具有10%或15%FEC的电解质相对于具有较少或较多量的FEC的电解质具有最佳的循环性能。没有FEC的电解质循环较差。

[0201] 溶剂的影响。对于1C循环应用,电解质制剂中不同量的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯在电池循环寿命中表现出相对一致的性能,例如在纽扣电池中在80%容量保持率下765至805次循环(图11(1C/1C)和12(2C/2C)),尽管利用至少一些DMC和不太多的DEC得到了最佳结果。然而,对于2C循环应用,循环性能更多受不同溶剂比影响。例如,当电解质包含70%以上的DEC时,循环性能降低。高重量百分比的DMC或EMC不负面影响循环性能,尽管利用室温液体溶剂组分的一些共混物即与FEC混合的溶剂组分得到了最佳结果。

[0202] 溶剂和添加剂的影响。

[0203] 考察了作为添加剂的氟苯和碳酸亚丙酯的影响。它们在表3中称为电解质12-14。在所有测试的添加剂制剂中,纽扣电池显示出一致的循环性能,例如在80%容量保持率下770至780次循环(图13(归一化)和14(未归一化容量))。结果还类似于电解质7(其是没有添加剂的最接近电解质)的性能,如图11所示。

[0204] 实施例5-NMC811/SiOx纽扣电池的循环性能

[0205] 该实施例示出了关于开发用于氧化硅系负极活性材料的电解质之一的在正极/阴极中使用NMC811活性材料的情况下的循环性能。

[0206] 还将电解质2用于如实施例1、3和4中所述的采用NMC811正极活性材料和SiOx负极配制的类似纽扣电池的循环。这些电池从2.5V到4.2V循环。循环性能在图15(1C/1C)和16

(2C/2C)中示出。当使用电解质2作为电解质时,1C和2C纽扣电池应用两者均在达到80％容量保持率的情况下提供大于700次循环的循环性能。该循环性能与NMC622结果相当,而在1C/1C下的NMC811电极的循环稍好,并且在2C/2C下的NMC811电极的循环稍差。

[0207] 实施例6-具有商业电解质的大容量长循环电池

[0208] 该实施例举例说明了基于加载到大型电池中的改善的负极的长久循环稳定性。

[0209] 袋式电池被设计为具有约11Ah的目标容量。棱柱状袋式电池具有145mm x 64mm x 7.7mm(厚)的近似尺寸,忽略了耳片。电池设计在图17和18中示出。如在以上材料和方法部分中所述形成电极,并且将隔体片打褶,其中板状电极放在隔体折痕内。用于袋式电池的隔体是具有凝胶形成聚合物涂层的多孔聚合物复合物片。通过在组装前将锂粉末(SLMP®,Livent Corp.)施加至负极表面而提供补充锂,以粗略补偿硅系负极活性材料的IRCL的100％至160％。电池被设计为在C/3的放电倍率下在30℃具有大致11Ah的总容量。将电池以C/20的充电和放电倍率用一次形成循环进行循环。然后将电池在30℃以C/3的充电倍率和放电倍率循环。

[0210] 11Ah电池由如以上关于上述纽扣电池所述相同的阳极与NMC811系正极形成,以及由NMC622系正极与具有含有75重量％至90重量％的SiO_x/Si/C复合物和10重量％至25重量％的石墨的活性材料的阳极形成。基于低速(C/20)容量,负极容量最初为正极容量的130％至160％。负极具有聚酰亚胺和较低弹性模量粘结剂和碳纳米管导电材料的共混物。还使用商业的氟化电解质。对于具有NMC622正极的电极,将两个相当的代表性电池从4.3V到2.5V循环。在图19和20中绘制了循环结果。在图19和20中,作为循环的函数绘制了比容量和归一化比容量。

[0211] 关于具有NMC811正极的电池,将相当的电池以C/3的倍率从4.15V到2.5V以及从4.20V到2.5V循环。在图21和22中绘制了循环结果。在图21和22中,作为循环的函数绘制了比容量和归一化比容量。

[0212] 实施例7-具有改善的电解质的NMC622/SiOx袋式电池的循环性能

[0213] 该实施例考察了具有氧化硅系活性材料与本文所述的改善的电解质的袋式电池形式的循环性能。

[0214] 使用来自表3的三种不同电解质制剂测试NMC622/SiOx类11Ah 285Wh/kg袋式电池的循环性能。除了使用如以上在材料和方法部分中所述配制的电极和新的电解质制剂以外,袋式电池构造与实施例6中所述相同。图23和24示出了在电解质2、7和10的情况下的归一化放电容量(图23)和未归一化放电容量(图24)的图形。利用电解质2形成的电池显示为在达到80％容量保持率的情况下提供大于1000次循环的循环性能。对于1C袋式电池应用,当与7号和10号制剂相比时,该结果表明在包含$LiPF_6$和FEC的电解质制剂中,DMC的70％以上的重量百分比是优选的。

[0215] 实施例8-共混的正极活性材料

[0216] 该实施例举例说明了改善的电解质对于使用具有含有活性材料共混物的正极的电池的循环的有用性。

[0217] 利用与富含锂+锰的NMC(LM-NCM)组合的富含镍的锂镍锰钴氧化物(N-NMC)的共混物形成正极。已经发现,一些LM-NMC组合物可以表现出较低的DC电阻,同时保持较高的容量和出色的循环,如在Amiruddin等人的名称为“具有高能量密度、出色的循环性能和低内阻

抗的锂离子电池”的美国专利9,552,901B2(在下文中称为’901专利)所述,该专利通过引用并入本文。负极与实施例2中所述相同,并且如实施例2所述形成纽扣电池。

[0218] 得到使用表3的5种不同电解质、具体是电解质1、2、3、7和8的电池的循环结果。电池以1C/1C-充电/放电的首次循环后倍率从4.25V到2.3V循环。在图25(归一化容量)和26(未归一化放电容量)中绘制了循环结果。除了电解质1以外,对于电解质得到类似的循环结果。对于所有的电解质,相对于利用商业氟化电解质得到的等同结果,得到改善的循环,参见以上引用的’209申请,其中电解质2、3、7和8的结果明显更好。然而循环结果不像在N-NMC系正极的情况下那样好。

[0219] 以上实施方案旨在是说明性的而不是限制性的。另外的实施方案也在权利要求内。另外,尽管已经参照具体实施方案描述了本发明,但是本领域技术人员将会认识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节方面进行改变。以上通过文件引用的任何结合都是受限的,以使得结合到本文中的主题不会与本文明确的公开内容相反。在本文中用组分、元素、成分或其他划分描述了具体结构、组成和/或过程的程度,应理解,除非另外明确指出,本文中的公开内容涵盖了具体实施方案、包含具体组分、元素、成分、其他划分或它们的组合的实施方案以及主要由这样的具体组分、成分或其他划分或它们的组合组成的实施方案,其可以包括不改变主题的基本性质的另外的特征,如在讨论中所表明的。

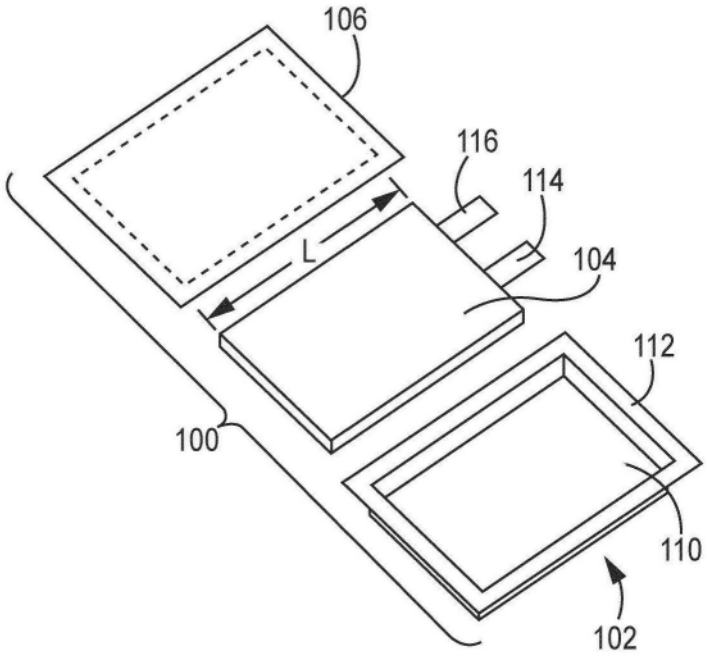

106
116
114
L
104
112
100
110
102

图1

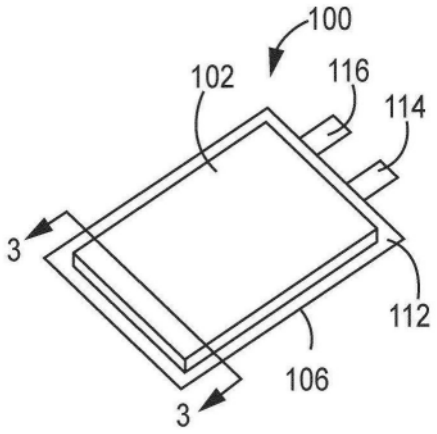

100
102
116
114
3
112
106
3

图2

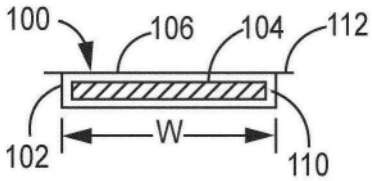

100
106
104
112
W
102
110

图3

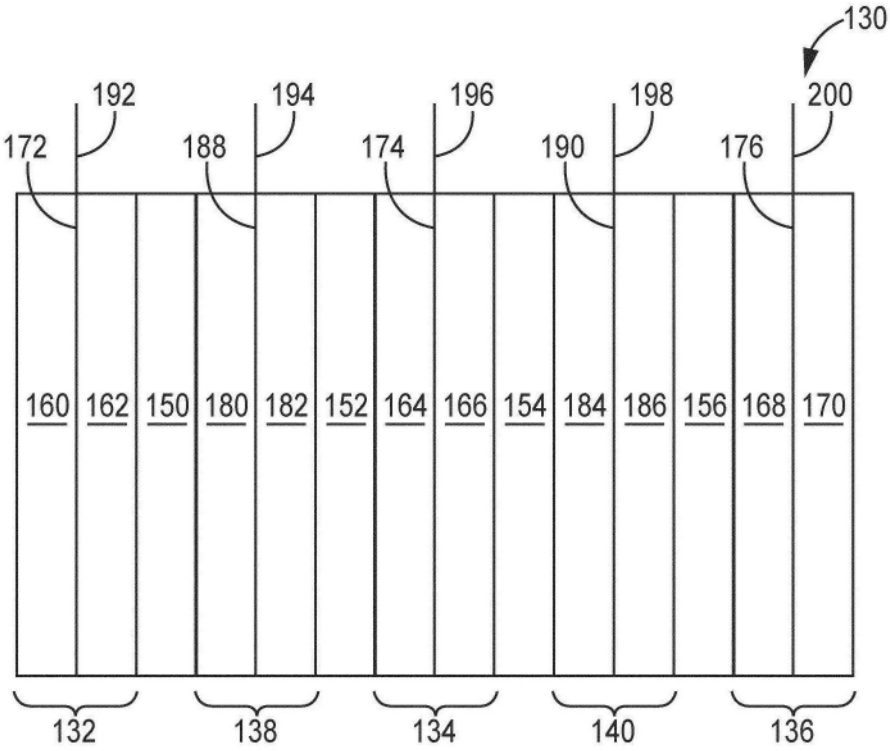

130
192
194
196
198
200
172
188
174
190
176
160
162
150
180
182
152
164
166
154
184
186
156
168
170
132
138
134
140
136

图4

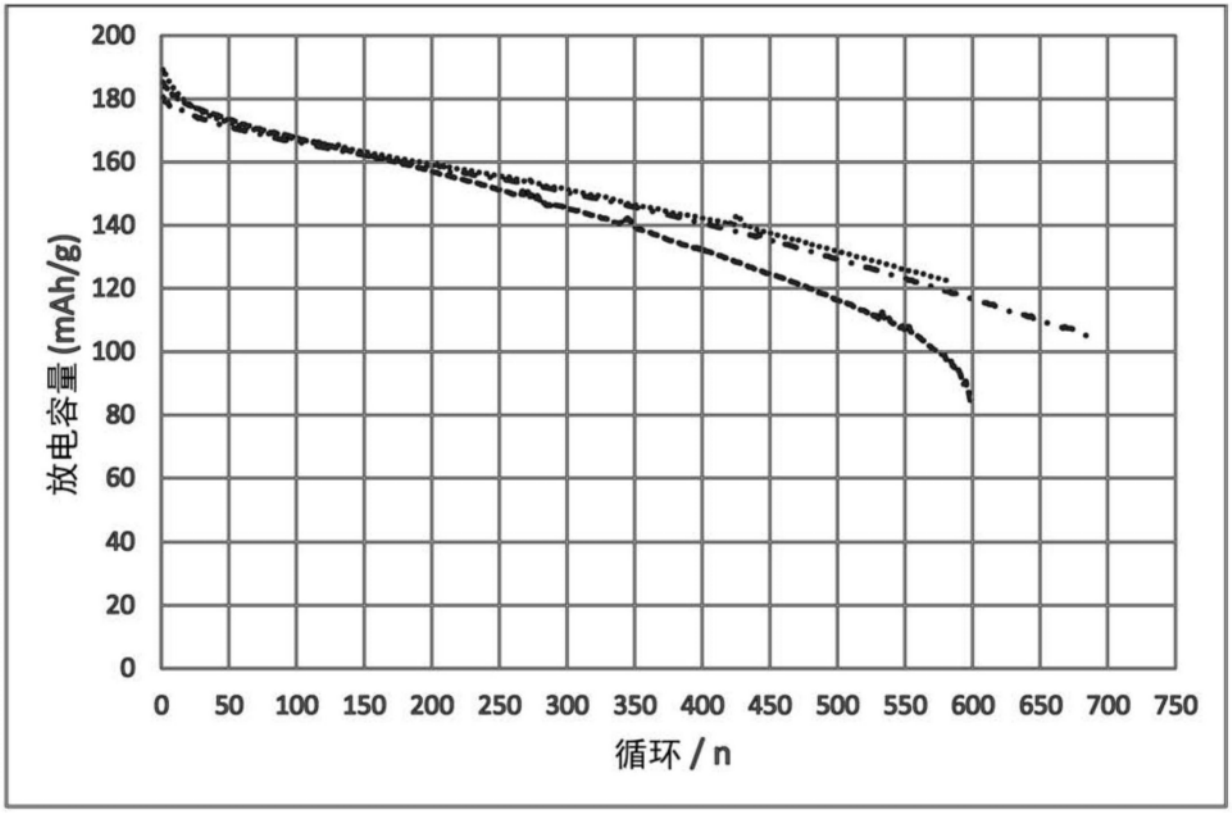

放电容量(mAh/g)
循环 / n
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750

图5

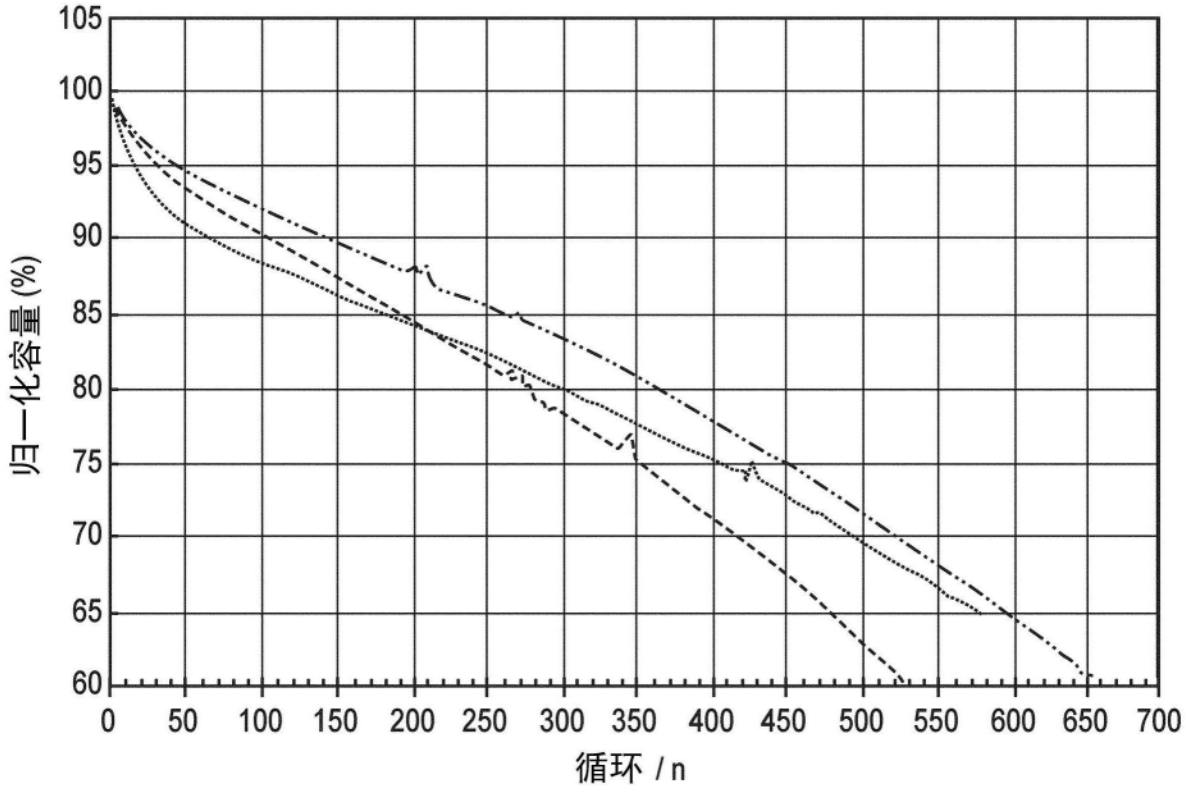

105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
归一化容量(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
循环 / n

图6

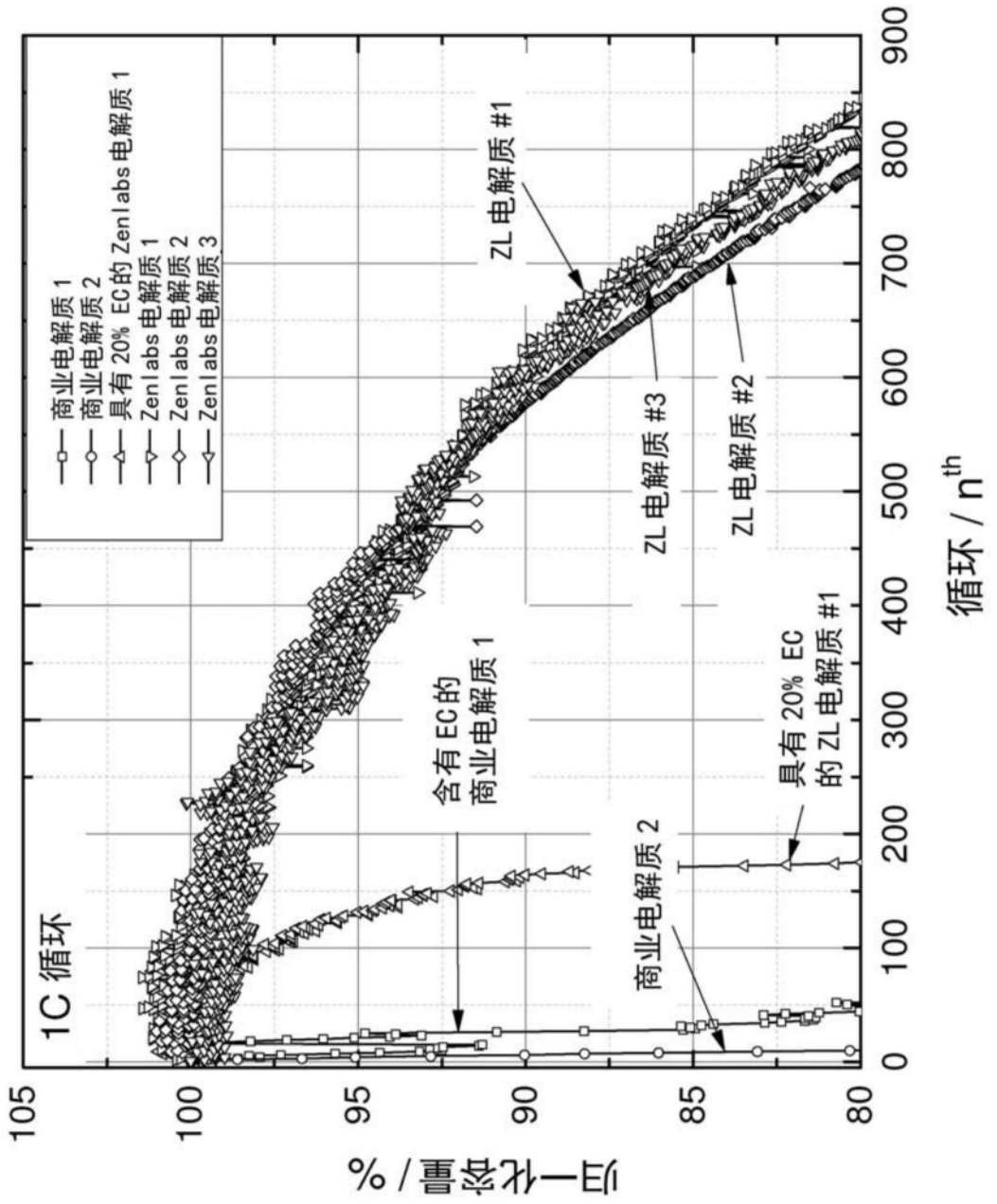

商业电解质 1
商业电解质 2
具有 20% EC 的 Zenlabs 电解质 1
Zenlabs 电解质 1
Zenlabs 电解质 2
Zenlabs 电解质 3
1C 循环
ZL 电解质 #1
ZL 电解质 #3
ZL 电解质 #2
含有 EC 的
商业电解质 1
具有 20% EC
的 ZL 电解质 #1
商业电解质 2
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
循环 / n^th
%

图7

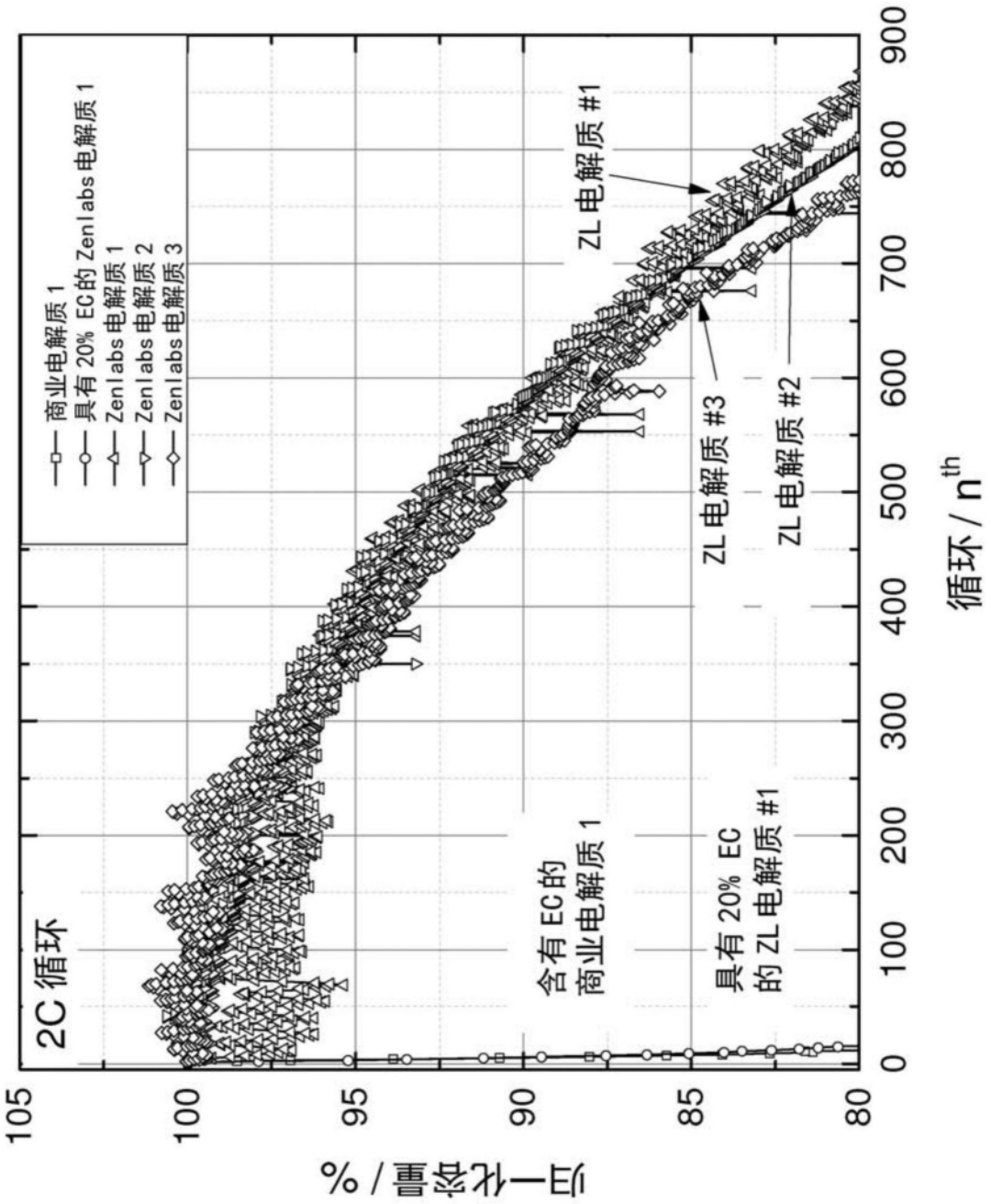

2C 循环
商业电解质 1
具有 20% EC 的 Zenlabs 电解质 1
Zenlabs 电解质 1
Zenlabs 电解质 2
Zenlabs 电解质 3
含有 EC 的
商业电解质 1
具有 20% EC
的 ZL 电解质 #1
ZL 电解质 #1
ZL 电解质 #3
ZL 电解质 #2
循环 / n^th
归一化容量 / %
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

图8

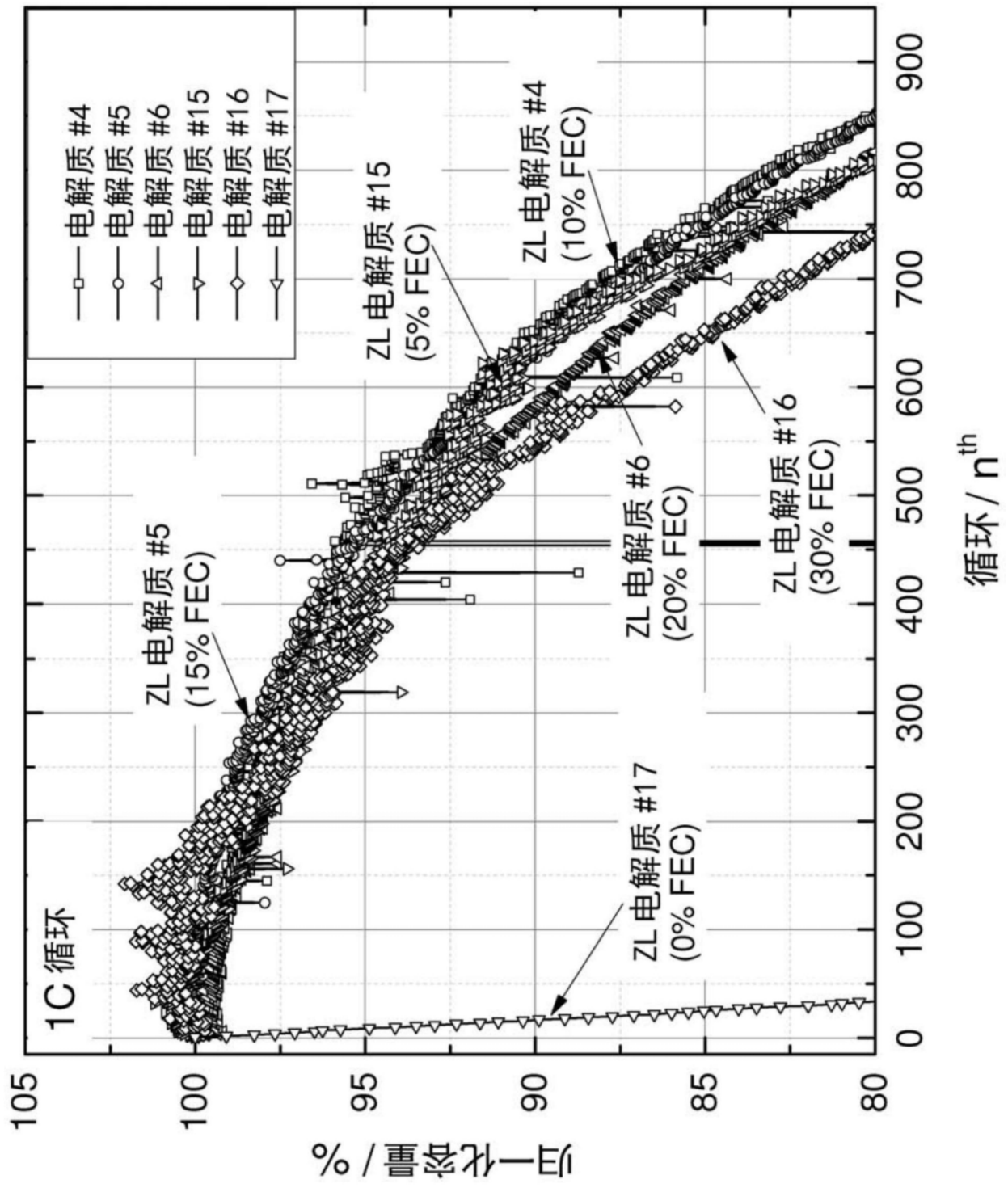

电解质 #4
电解质 #5
电解质 #6
电解质 #15
电解质 #16
电解质 #17
1C 循环
ZL 电解质 #5
(15% FEC)
ZL 电解质 #15
(5% FEC)
ZL 电解质 #4
(10% FEC)
ZL 电解质 #6
(20% FEC)
ZL 电解质 #16
(30% FEC)
ZL 电解质 #17
(0% FEC)
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
循环 / n^th
归一化容量 / %

图9

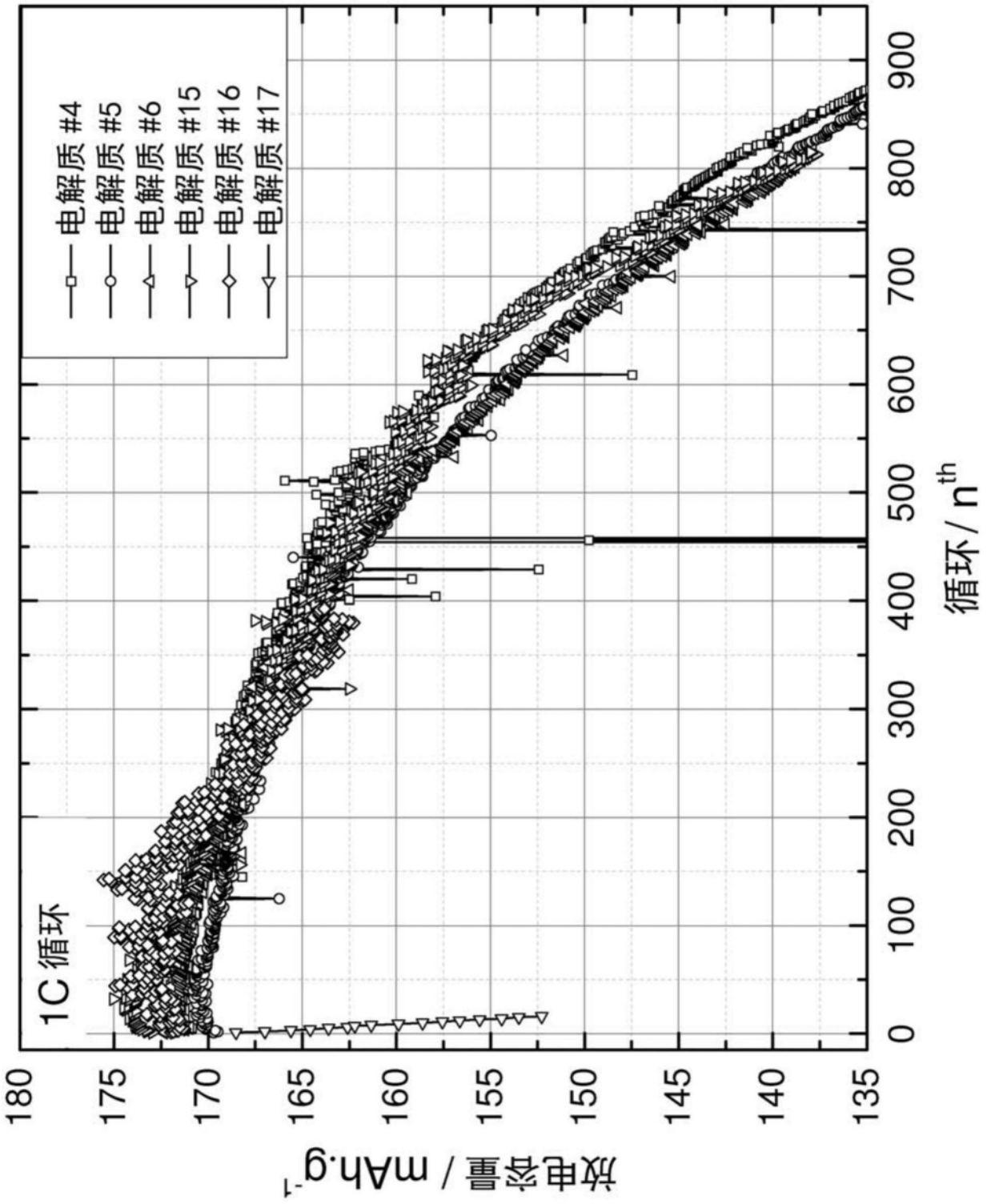

电解质 #4
电解质 #5
电解质 #6
电解质 #15
电解质 #16
电解质 #17
1C 循环
放电容量 / mAh.g-1
循环 / nth
180
175
170
165
160
155
150
145
140
135
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

图10

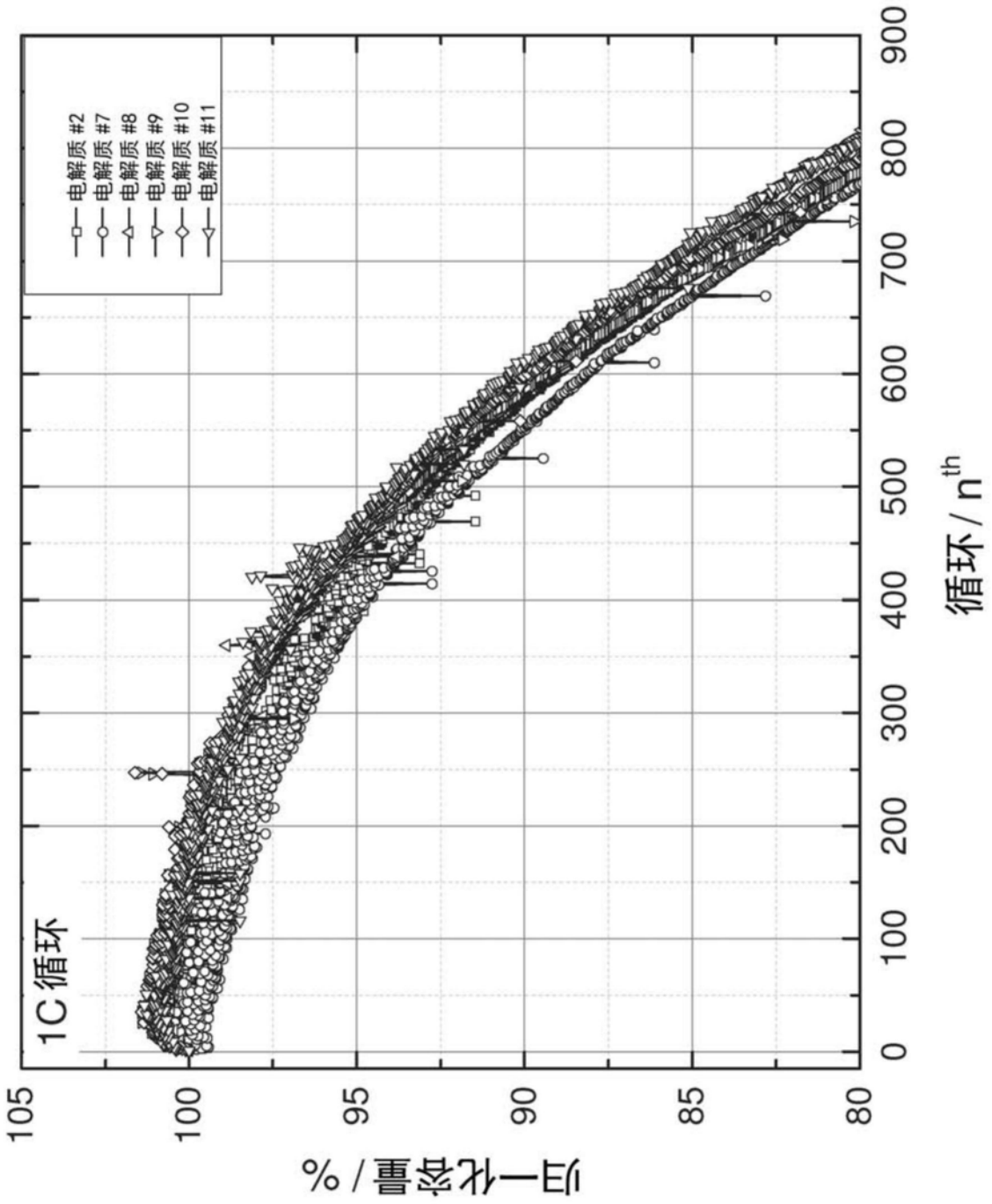

电解质 #2
电解质 #7
电解质 #8
电解质 #9
电解质 #10
电解质 #11
1C循环
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
循环 / n^th
归一化容量 / %

图11

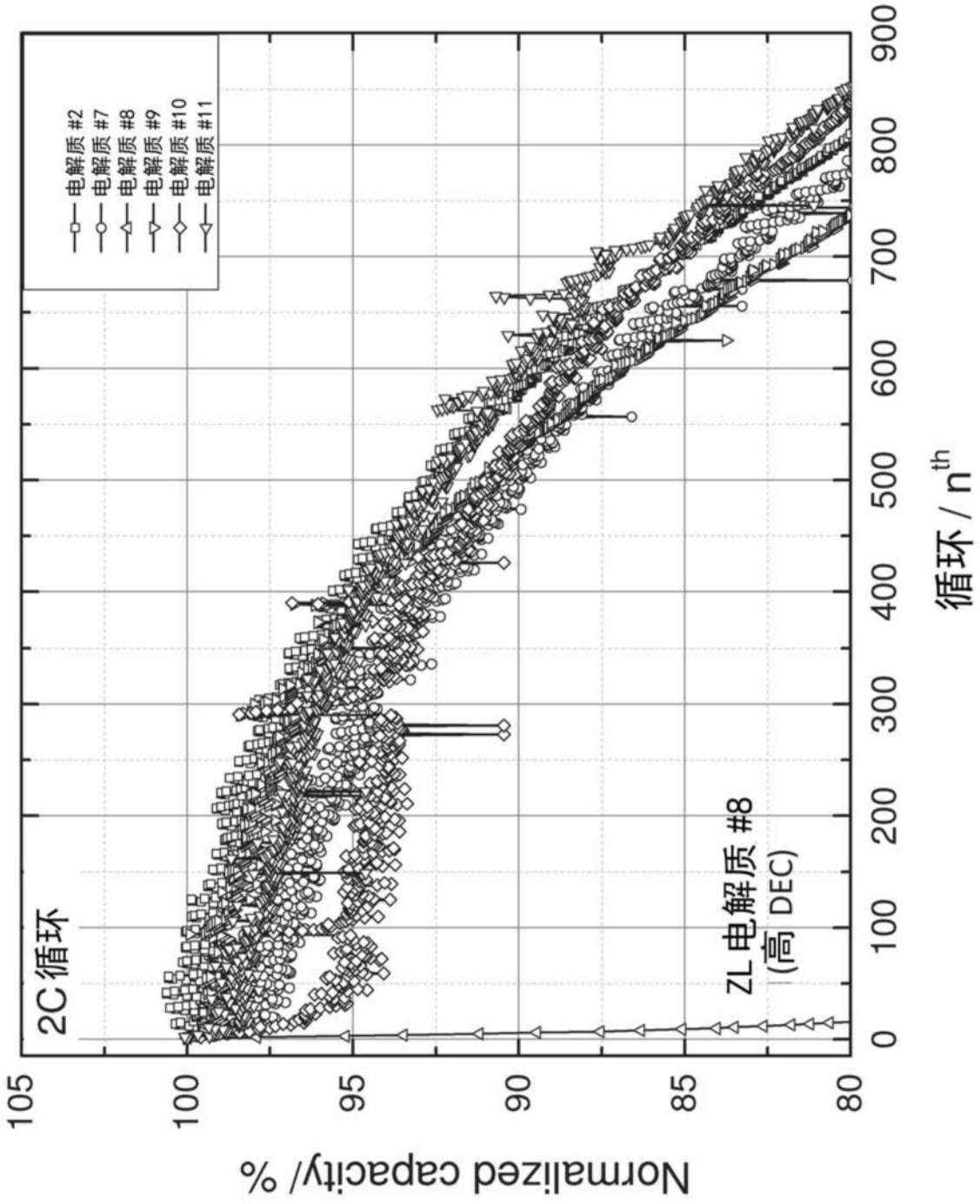

电解质 #2
电解质 #7
电解质 #8
电解质 #9
电解质 #10
电解质 #11
2C 循环
ZL 电解质 #8
(高 DEC)
Normalized capacity/ %
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
循环 / n^th

图12

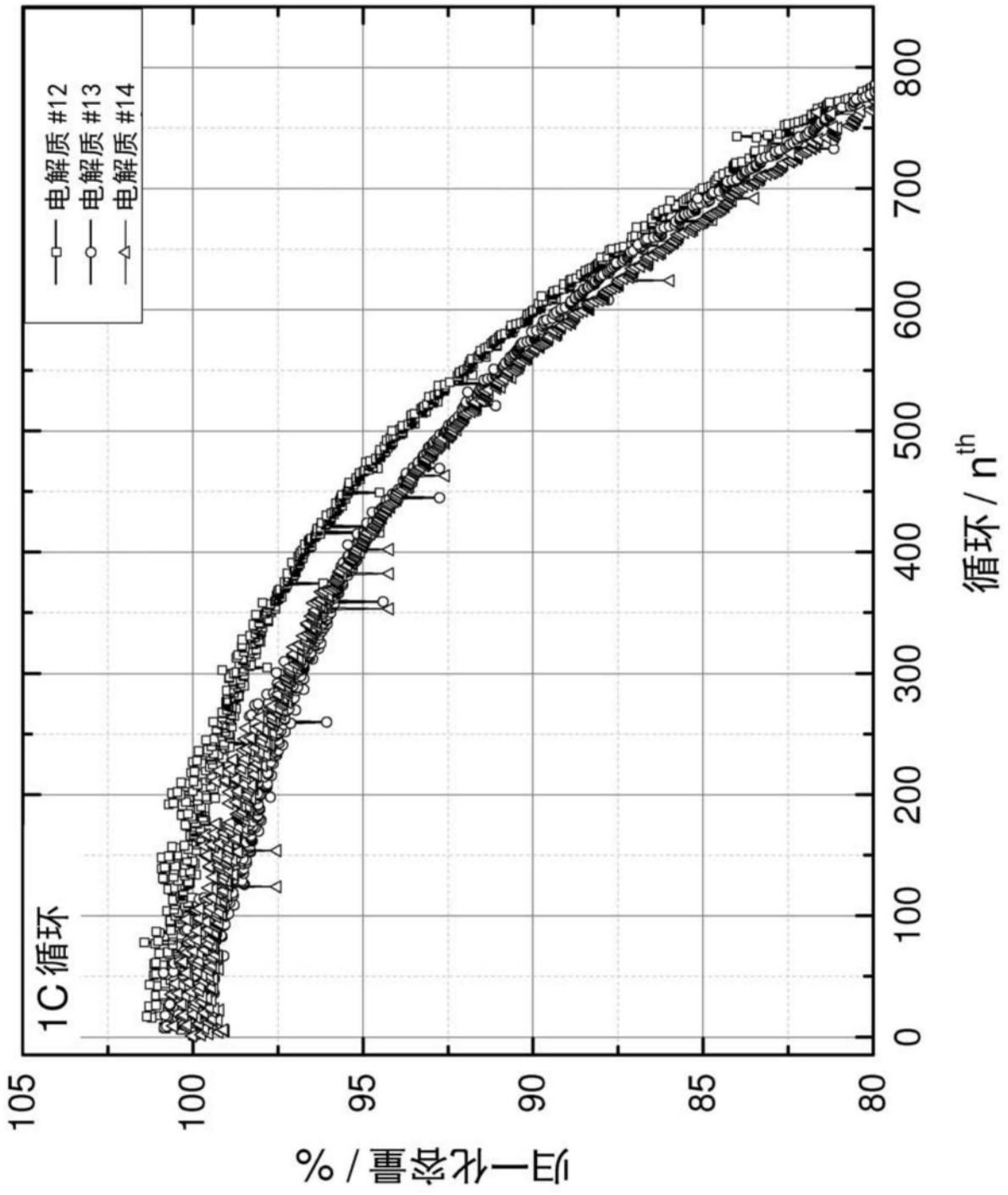

电解质 #12
电解质 #13
电解质 #14
1C 循环
归一化容量 / %
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
循环 / n^th

图13

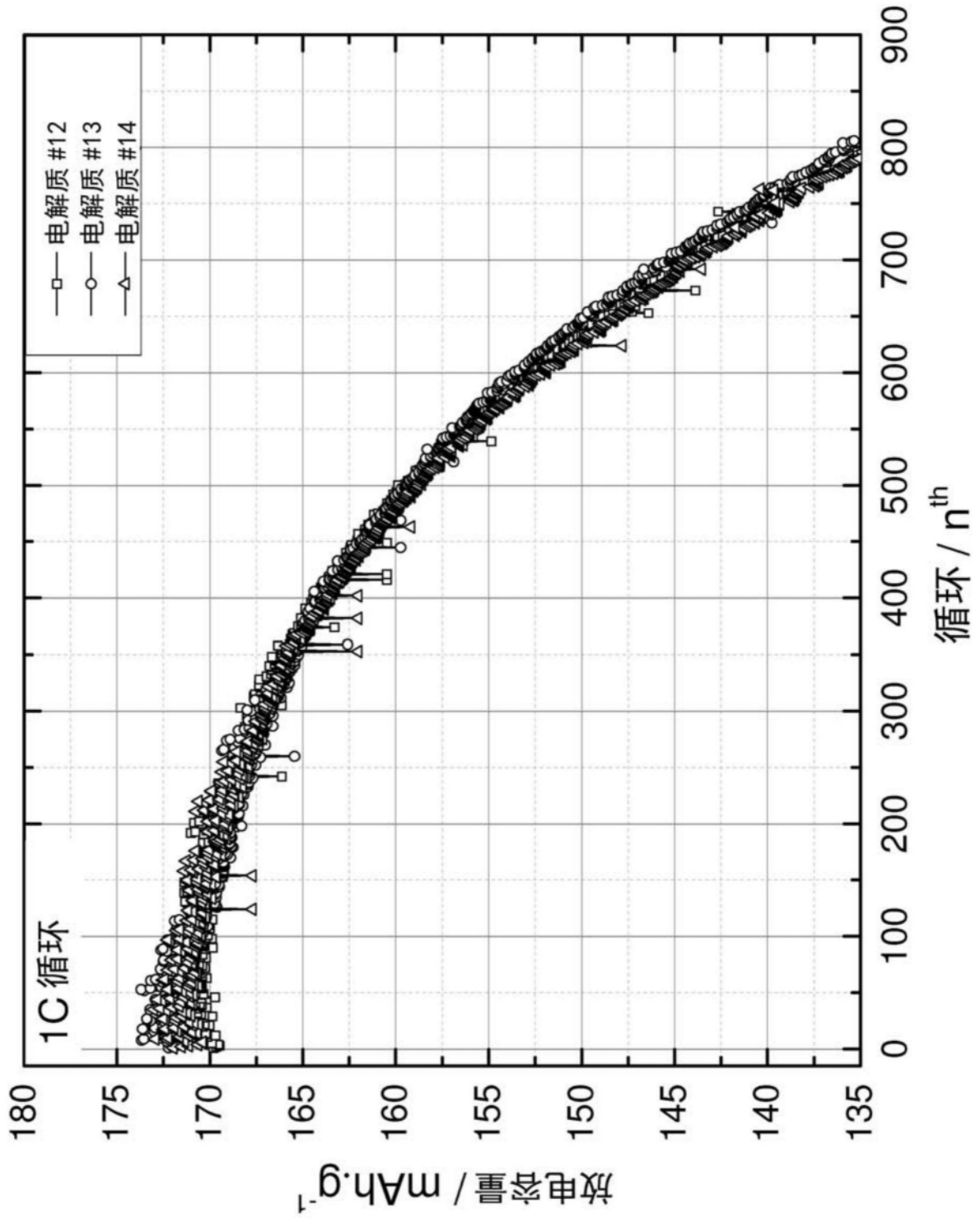

电解质 #12
电解质 #13
电解质 #14
1C 循环
放电容量 / mAh.g-1
循环 / nth
180
175
170
165
160
155
150
145
140
135
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

图14

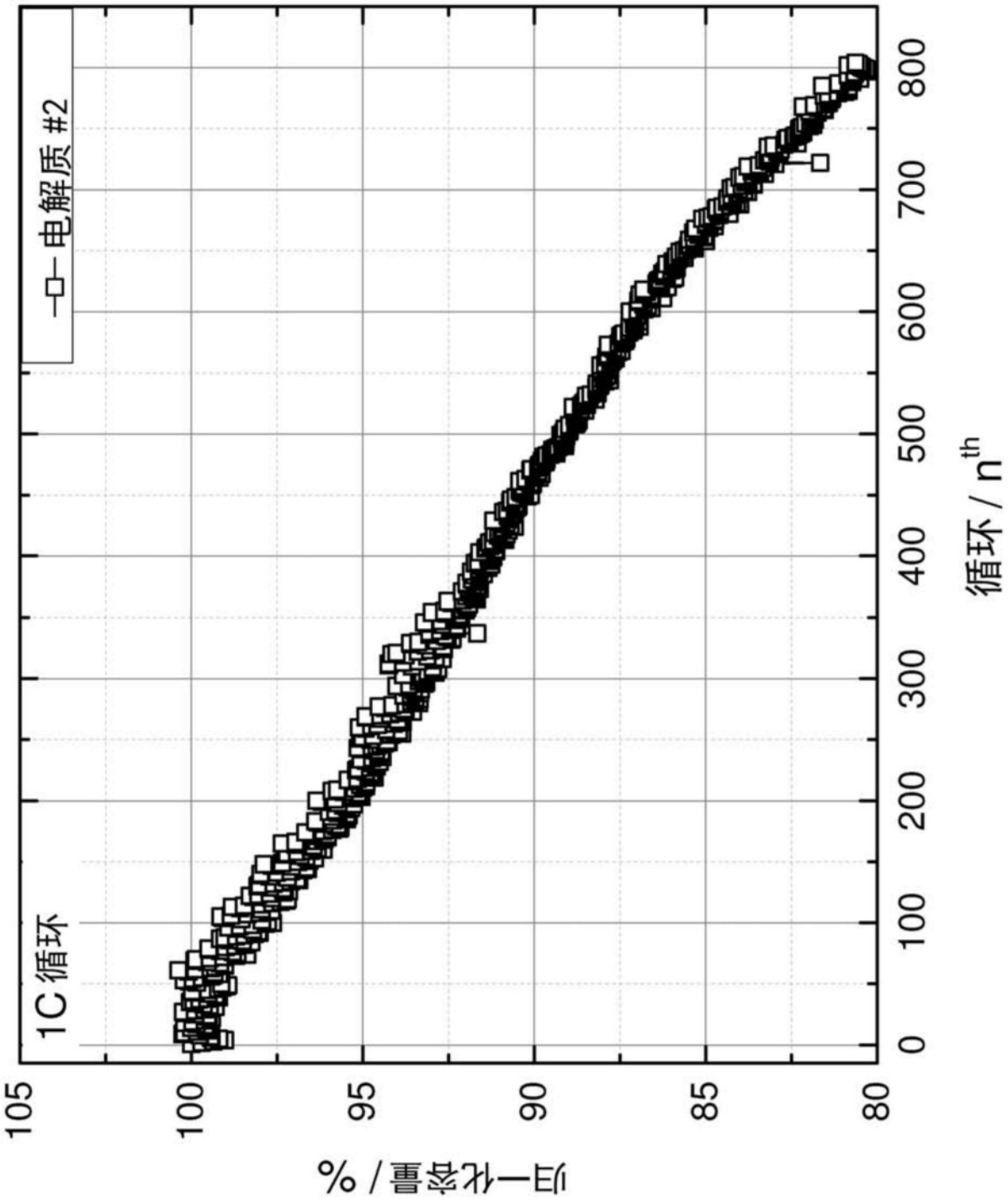

电解质 #2
1C 循环
105
100
95
90
85
80
0
100
200
300
400
500
600
700
800
归一化容量 / %
循环 / n^th

图15

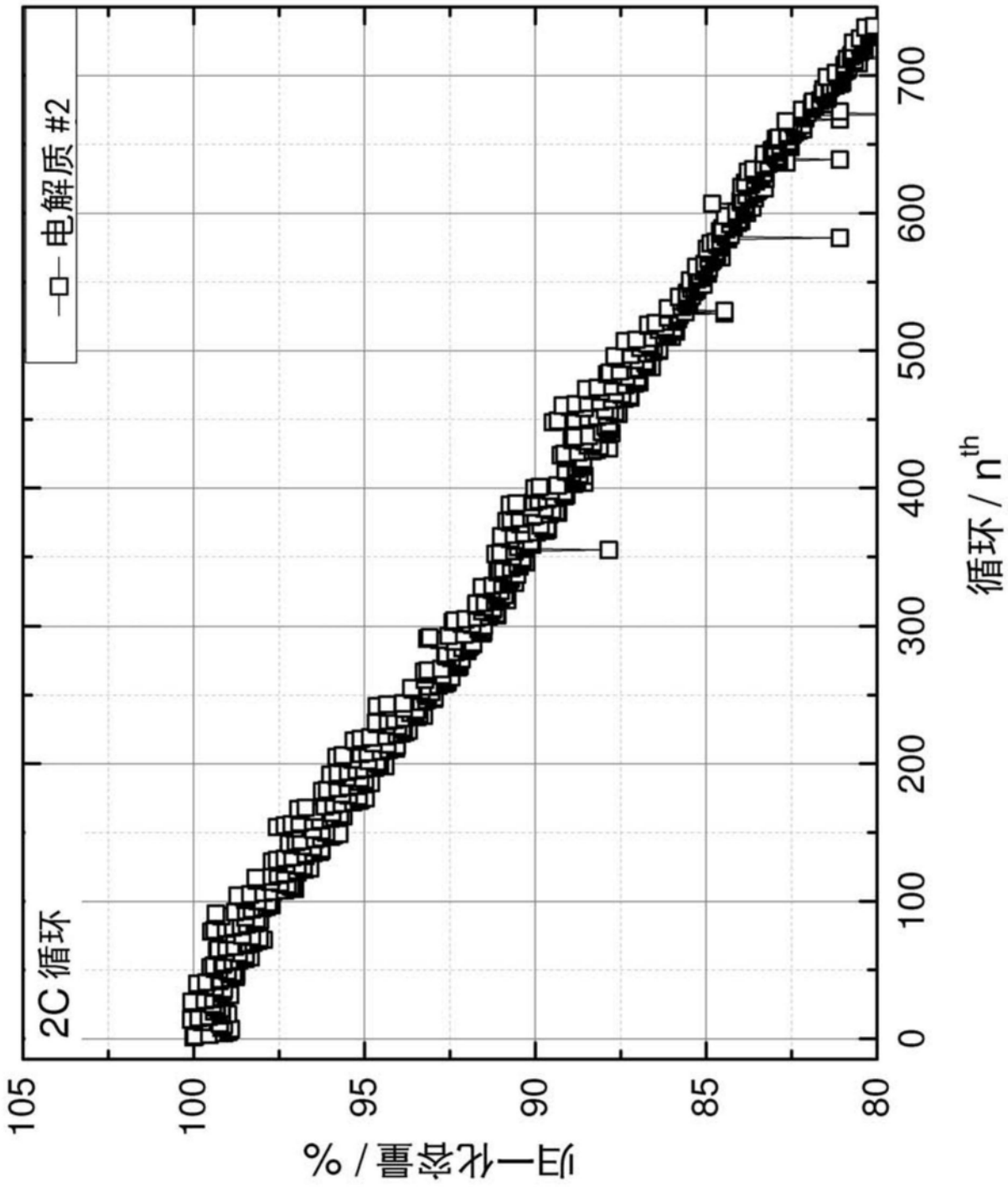

电解质 #2
2C 循环
105
100
95
90
85
80
归一化容量 / %
0
100
200
300
400
500
600
700
循环 / n^th

图16

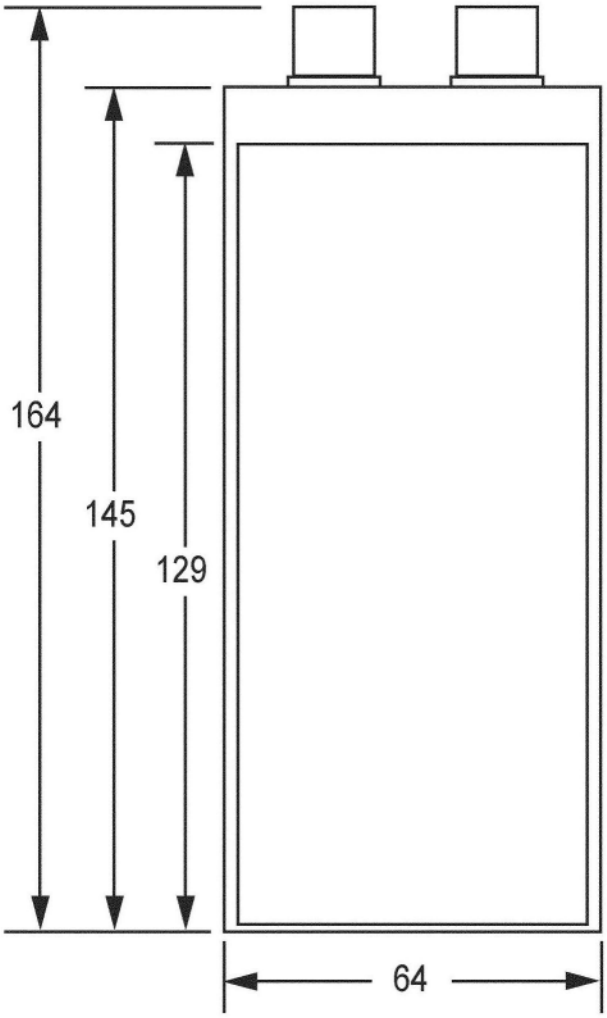


图17

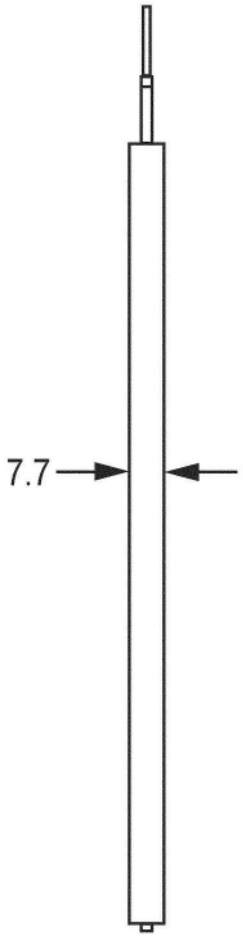


图18

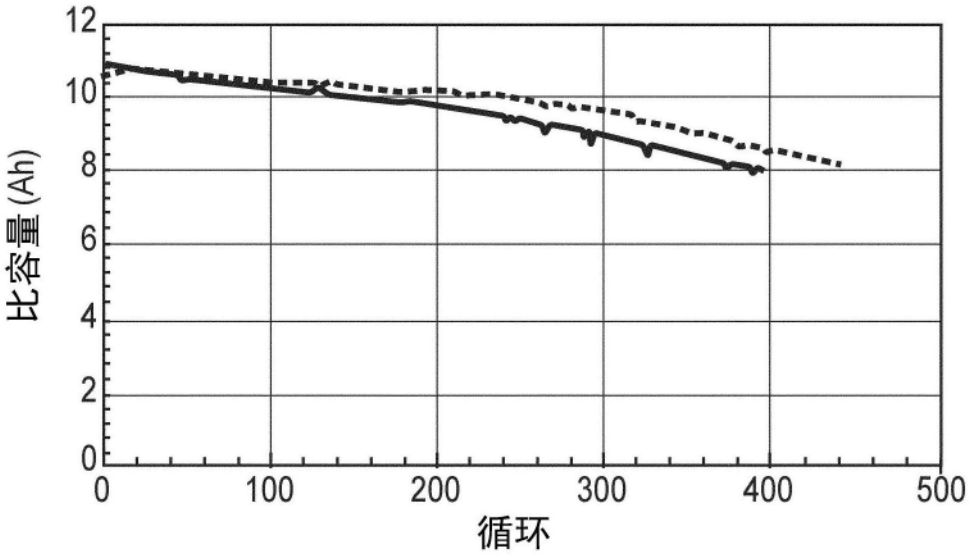


图19

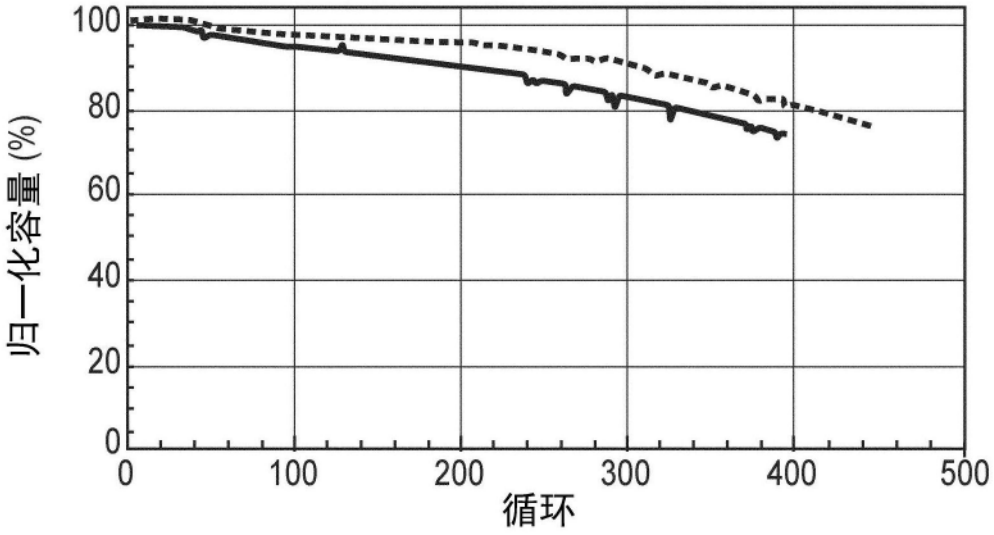

归一化容量 (%)
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
循环

图20

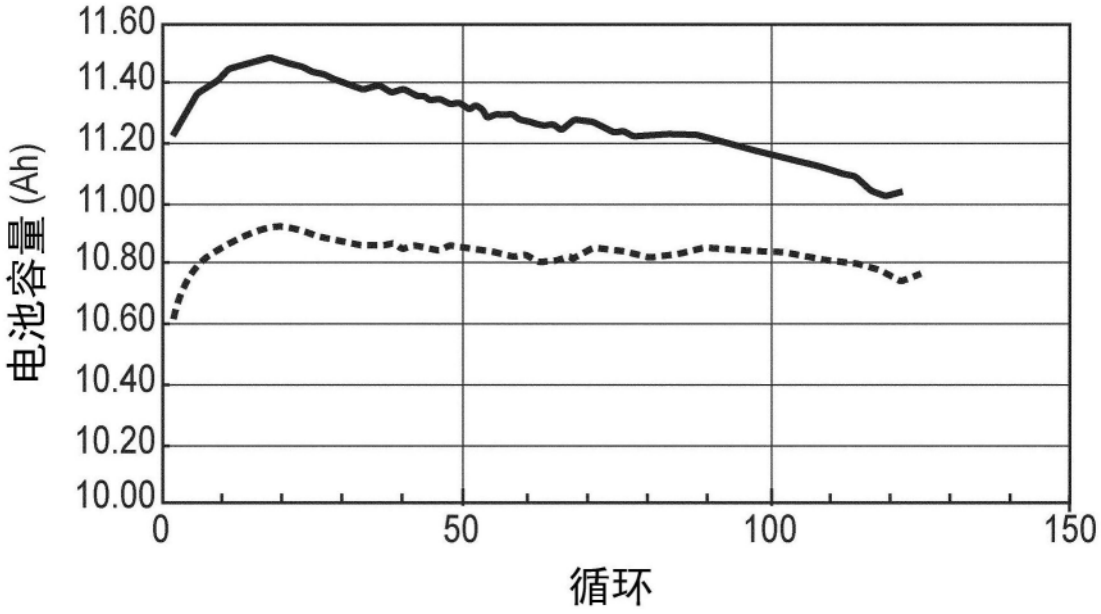

电池容量 (Ah)
11.60
11.40
11.20
11.00
10.80
10.60
10.40
10.20
10.00
0
50
100
150
循环

图21

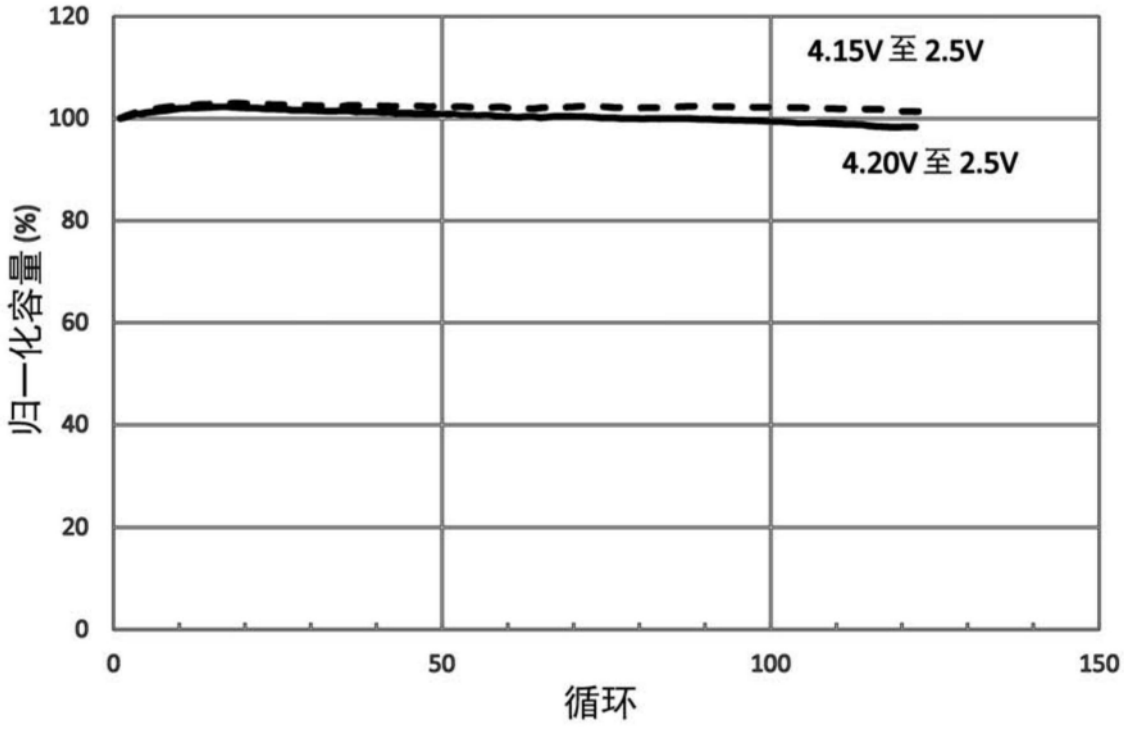


图22

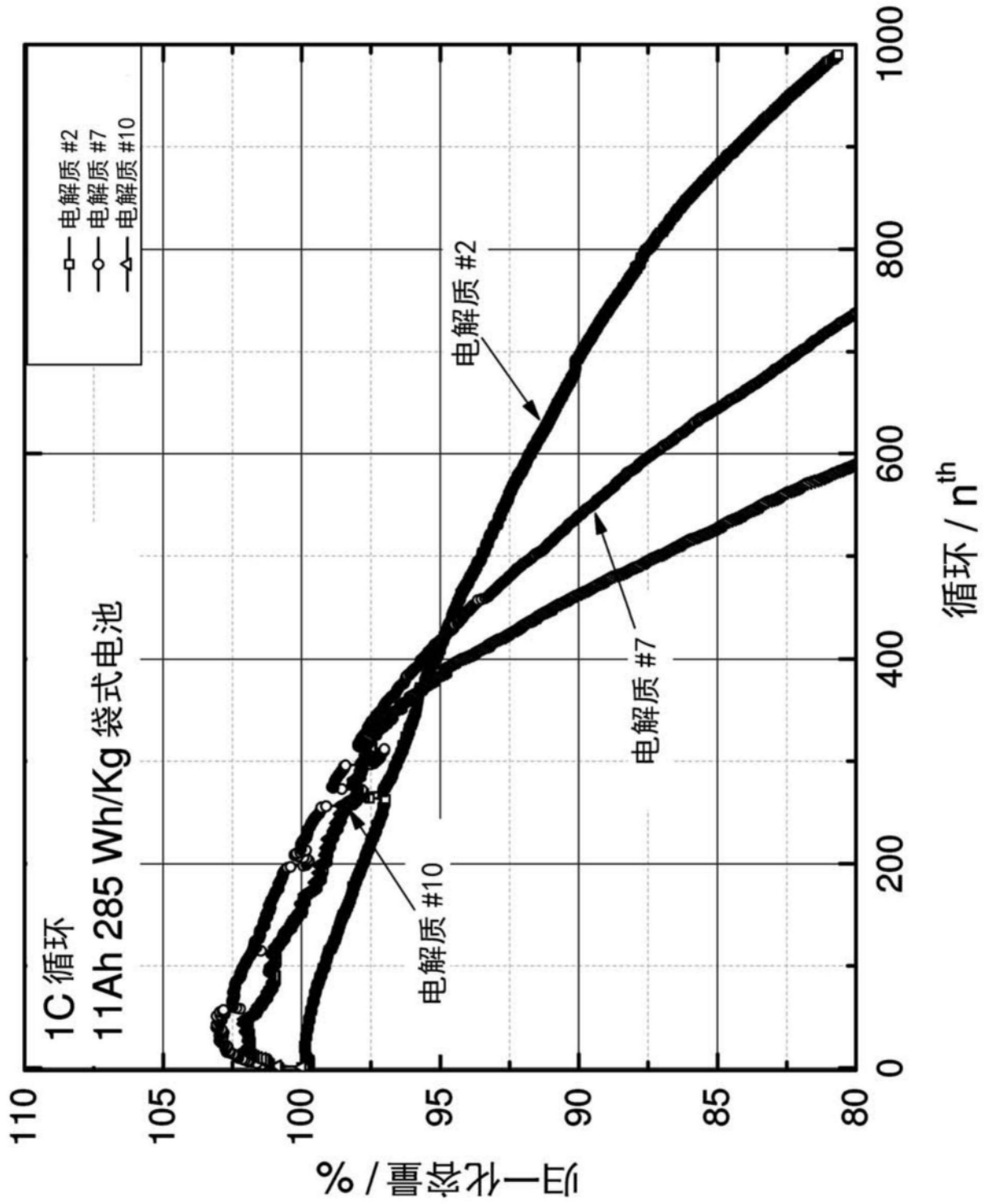

电解质 #2
电解质 #7
电解质 #10
1C 循环
11Ah 285 Wh/Kg 袋式电池
归一化容量 / %
循环 / n^th
110
105
100
95
90
85
80
0
200
400
600
800
1000

图23

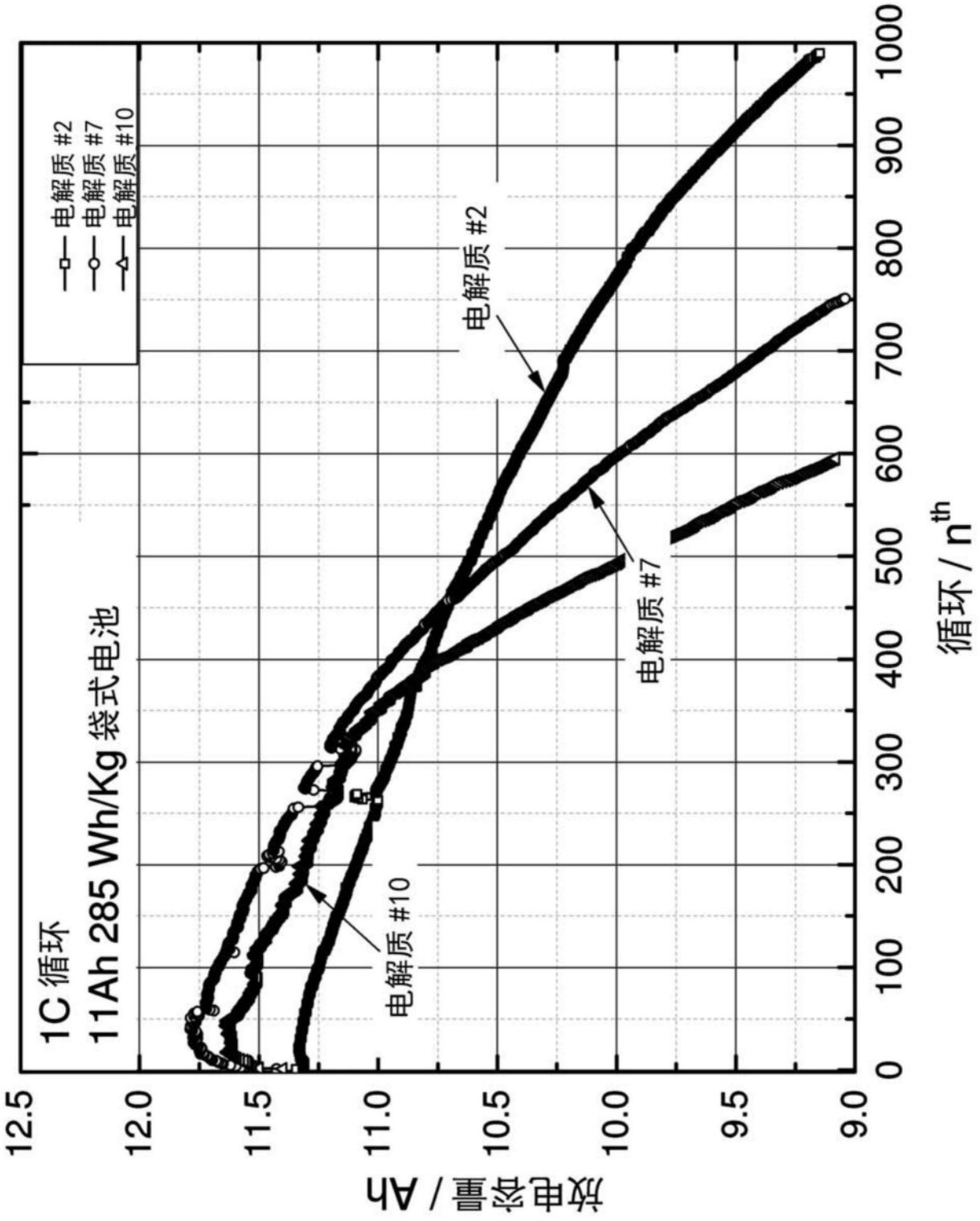

电解质 #2
电解质 #7
电解质 #10
1C 循环
11Ah 285 Wh/Kg 袋式电池
电解质 #2
电解质 #7
电解质 #10
放电容量 / Ah
循环 / n^th
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

图24

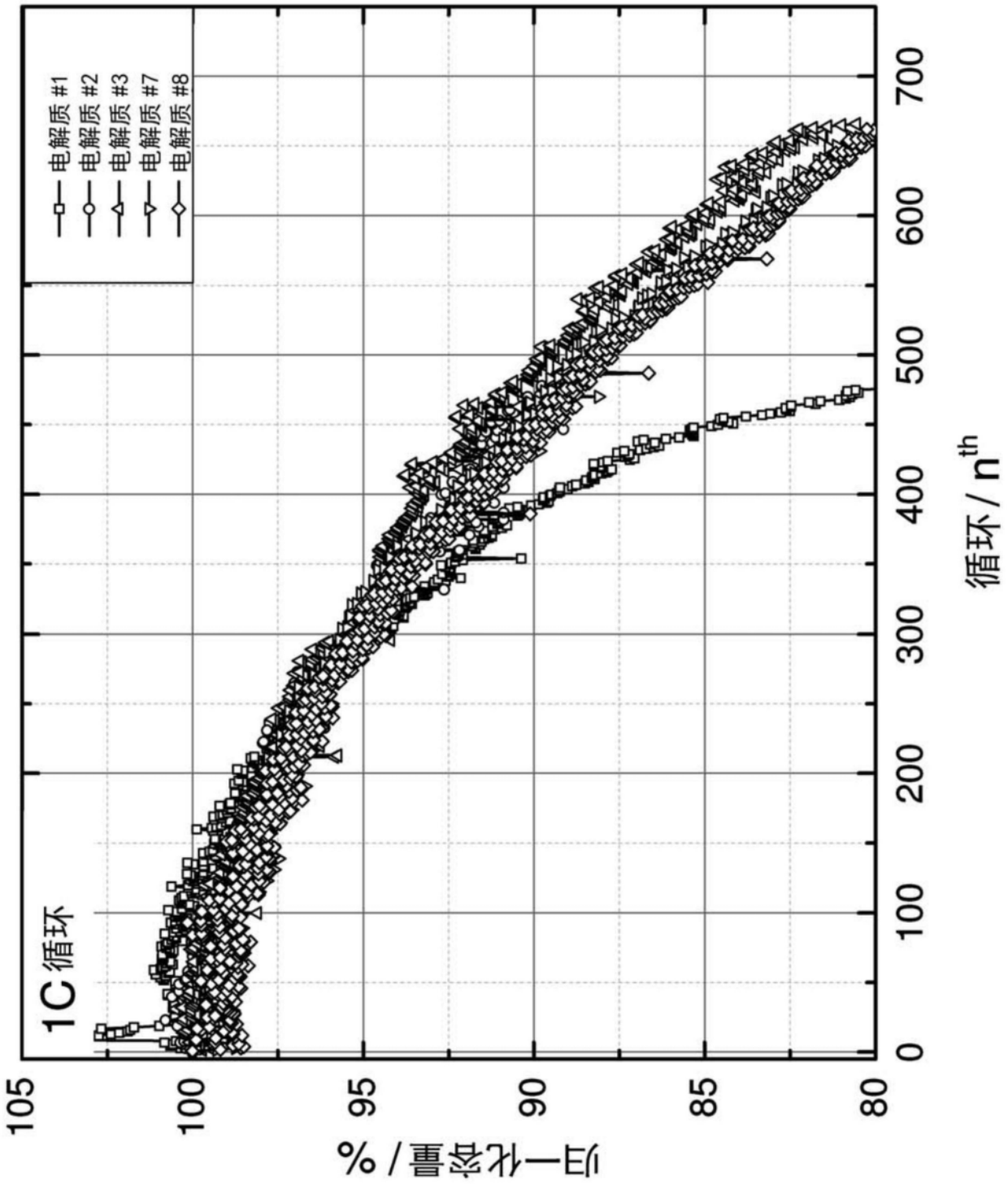

电解质 #1
电解质 #2
电解质 #3
电解质 #7
电解质 #8
1C 循环
105
100
95
90
85
80
归一化容量 / %
0
100
200
300
400
500
600
700
循环 / n^th

图25

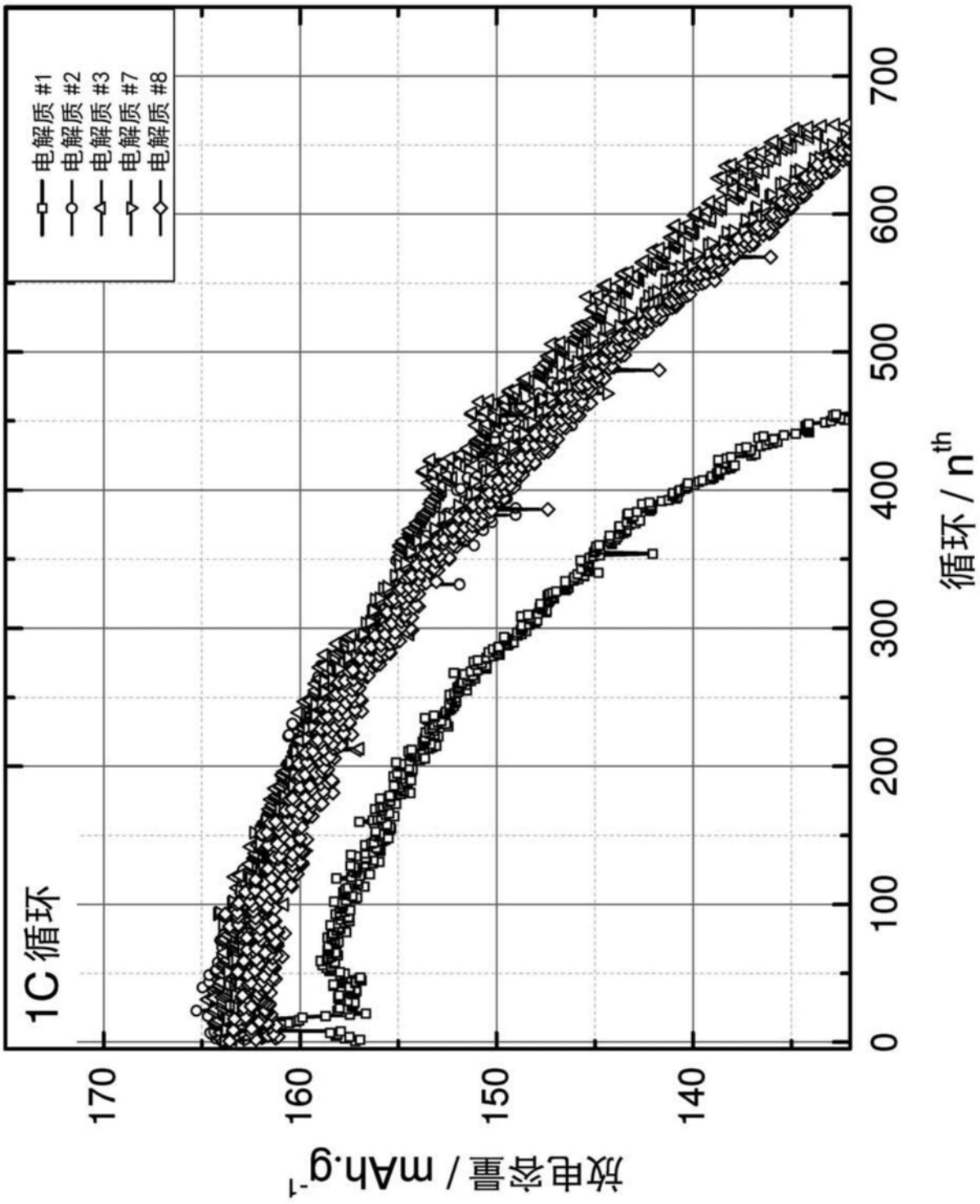

电解质 #1
电解质 #2
电解质 #3
电解质 #7
电解质 #8
1C 循环
放电容量 / mAh.g-1
循环 / nth
170
160
150
140
0
100
200
300
400
500
600
700

图26