



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118696433 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 24

(21) 申请号 202280091587.4
(22) 申请日 2022.12.30
(30) 优先权数据
63/295,291 2021.12.30 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.13
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/054401 2022.12.30
(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/129748 EN 2023.07.06
(71) 申请人 坚固力量营运公司
地址 美国科罗拉多州
(72) 发明人 柯林·R·贝克 罗斯·E·鲁瑟
克里斯汀·T·希耶塔拉
(74) 专利代理机构 北京寰华知识产权代理有限公司 11408
专利代理师 郭仁建 林文雄
(51) Int.Cl.
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/485 (2006.01)
H01M 4/587 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

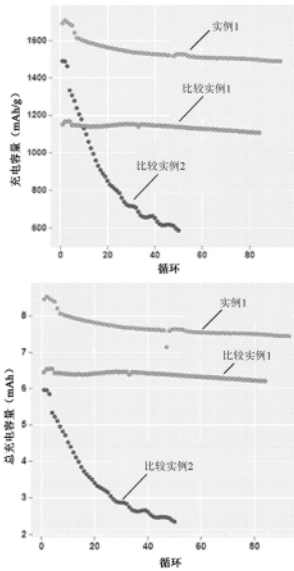
权利要求书3页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

用于电化学电池单元的硅负极

(57) 摘要

本文描述了用于电化学电池单元的包括硅的复合负极组合物。本文所描述的所述复合负极组合物包含硅作为负极活性材料,所述硅具有提供期望的电化学特性的粒度、微晶尺寸和表面积。本文进一步提供了包括所述负极组合物的电化学电池单元和其制造方法。



1. 一种用于电化学电池单元的复合负极,所述复合负极包括:
硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;
固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及
粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%。
2. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的粒度为约10nm至约300nm。
3. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的粒度为约50nm至约80nm。
4. 根据权利要求1所述的复合负极,其进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。
5. 根据权利要求4所述的复合负极,其中所述导电添加剂包括碳。
6. 根据权利要求4所述的复合负极,其中所述导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。
7. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。
8. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。
9. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
10. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。
11. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
12. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。
13. 根据权利要求1所述的复合负极,其进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。
14. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。
15. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。
16. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。
17. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。
18. 根据权利要求1所述的复合负极,其中所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。
19. 一种用于电化学电池单元的复合负极,所述复合负极包括:
硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;
固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及
粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%,
其中所述硅具有以下特性中的两种或更多种特性:
粒度为约10nm至约100nm;
微晶尺寸为约1nm至约20nm;以及
表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

20. 一种电化学电池单元,其包括:
复合负极,所述复合负极包含:
硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt %;
固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt %至约40wt %;以及
粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt %至约20wt %;
正极;以及
电解质层。
21. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的粒度为约10nm至约100nm。
22. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的粒度为约50nm至约80nm。
23. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述复合负极进一步包含导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt %至约15wt %。
24. 根据权利要求23所述的电化学电池单元,其中所述导电添加剂包括碳。
25. 根据权利要求23所述的电化学电池单元,其中所述导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。
26. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。
27. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。
28. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
29. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。
30. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
31. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。
32. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锑、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。
33. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅以占所述复合负极的约30wt %至约98wt %的量存在。
34. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述硅以占所述复合负极的至少约40wt %的量存在。
35. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述正极包括导电添加剂。
36. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述正极包括固态电解质。
37. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述正极包括正极活性材料。
38. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述正极包括粘结剂。
39. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述电解质层包括固态电解质。
40. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述电解质层包括粘结剂。
41. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其中所述电解质层安置在所述复合负极

与所述正极之间。

42. 根据权利要求20所述的电化学电池单元,其进一步包括第一集电器和第二集电器。

43. 根据权利要求42所述的电化学电池单元,其中所述第一集电器邻近所述复合负极安置。

44. 根据权利要求42所述的电化学电池单元,其中所述第二集电器邻近所述正极安置。

45. 一种制备用于电化学电池单元的复合负极的方法,所述方法包括:

将硅或其合金、固体电解质材料以及粘结剂组合以形成复合混合物;

向所述复合混合物中添加溶剂以形成浆料;

将所述浆料浇注到基材上;以及

使所述基材上的所述浆料干燥以形成所述复合负极。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的粒度为约10nm至约100nm。

47. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的粒度为约50nm至约80nm。

48. 根据权利要求45所述的方法,其进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中所述导电添加剂包括碳。

50. 根据权利要求48所述的方法,其中所述导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。

51. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。

52. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

53. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

54. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

55. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

56. 根据权利要求45所述的方法,其中所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

57. 根据权利要求45所述的方法,其中所述复合混合物进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。

58. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。

59. 根据权利要求45所述的方法,其中所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

60. 根据权利要求45所述的方法,其进一步包括使所述复合负极致密化。

用于电化学电池单元的硅负极

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年12月30日提交的题为“用于固态电池的硅负极 (SILICON ANODE FOR SOLID STATE BATTERY)”的美国临时申请第63/295,291号的优先权,所述美国临时申请的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本文所描述的各个实施例涉及固态一次和二次电化学电池单元、电极和电极材料和电解质材料以及其对应的制备和使用方法的领域。

背景技术

[0004] 基于锂的可充电电池广泛为许多形式的现代电子器件供电,并且能够充当混合动力和全电动汽车的电源。最先进的基于锂的可充电电池通常采用基于碳的负极来储存锂离子。在这些负极中,锂离子通过插入构成石墨颗粒的碳原子平面之间来储存。基于碳的负极已定制成在现代锂离子电池中提供可接受的性能。然而,基于碳的负极在锂离子储存方面正趋于成熟。

[0005] 基于碳的负极的替代品是合金型负极。在合金型负极中,锂离子不是嵌入石墨颗粒中的碳片之间,而是与活性负极材料形成合金。与石墨负极的锂离子存储容量相比,这些材料的锂离子存储容量可能高出十倍(10x)。通常的合金型负极包含硅、锡和铝,以及如锗和金等更特殊的材料。这些合金材料具有如成本、比容量、可加工性和电压损失等各自的优点和缺点。

[0006] 这些系统面临的挑战之一是与锂和活性材料合金化相关的体积变化。例如,某些系统可能会发生接近400%的体积变化。体积变化可能从宏观和微观层面造成困难。在宏观层面上,电池组可能必须容纳溶胀的电池单元,而在微观层面上,活性区域的持续膨胀和收缩可能导致破裂。然后,活性区域中的颗粒可能会失去与其周围基质的电连接,并且还可能在颗粒的新鲜表面与电池电解质之间发生不期望的副反应。

[0007] 硅(Si)是合金型负极材料的一个实例,理论上,所述硅可以储存的锂离子量是石墨的十倍多,具有适度的电压损失,并且其散装形式丰富且廉价。不幸的是,在常规的液体电解质锂离子电池单元中,硅-锂合金的大的(例如400%)体积变化使得在负极中使用硅的努力受挫。当材料膨胀和收缩时,会发生破裂,并且暴露的裂纹的新鲜表面发生反应,形成新的固体电解质界面,从而消耗电池单元中的电解质和锂的供应。因此,电池单元在每个循环中都会失去其一部分容量,并且可能在一定数量的循环后最终失效。

[0008] 尽管在锂电池领域已经取得了进展,但是本领域仍然需要一种更耐破裂并且具有经改善的库仑效率(coulombic efficiency)的固态负极。

发明内容

[0009] 本文提供了用于电化学电池单元的复合负极。复合负极组合物通常包括:硅或其

合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%。

[0010] 在一些实施例中,硅的粒度为约10nm至约100nm。在示例性实施例中,硅的平均粒度为约50nm至约80nm。

[0011] 在一些实施例中,硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。在示例性实施例中,硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

[0012] 在一些实施例中,硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些另外的实施例中,所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0013] 在一些实施例中,所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。在一些另外的实施例中,所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

[0014] 在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。在另外的实施例中,所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0015] 在一些实施例中,所述复合负极进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。在一些实施例中,导电添加剂包括以下中的一种或多种:碳纤维、石墨、石墨烯、炭黑、导电碳、无定形碳、VGCF、硅-碳复合材料和碳纳米管。在一些另外的实施例中,导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。

[0016] 在一些实施例中,所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0017] 在一些实施例中,所述复合负极进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。

[0018] 本文进一步提供了一种复合负极组合物,所述复合负极组合物包括:硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%,其中所述硅具有以下特性中的一种或多种特性:粒度为约10nm至约100nm;微晶尺寸为约1nm至约20nm;以及表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0019] 在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。在另外的实施例中,所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0020] 本文进一步提供了一种复合负极组合物,所述复合负极组合物包括:硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%,其中所述硅具有以下特性中的两种或更多种特性:粒度为约10nm至约100nm;微晶尺寸为约1nm至约20nm;以及表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0021] 在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。在另外的实施例中,所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0022] 本文进一步提供了一种复合负极组合物,所述复合负极组合物包括:硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质

材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%；以及粘结剂，所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%，其中所述硅具有以下特性：粒度为约10nm至约100nm；微晶尺寸为约1nm至约20nm；以及表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0023] 在一些实施例中，所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。在一些实施例中，所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。在另外的实施例中，所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0024] 本文进一步提供了电化学电池单元。电化学电池单元通常包括复合负极、正极和电解质层。复合负极包含：硅或其合金，所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%；固体电解质材料，所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%；以及粘结剂，所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%。

[0025] 在一些实施例中，硅的粒度为约10nm至约100nm。在示例性实施例中，硅的平均粒度为约50nm至约80nm。

[0026] 在一些实施例中，硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。在示例性实施例中，硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

[0027] 在一些实施例中，硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些另外的实施例中，所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0028] 在一些实施例中，所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。在一些另外的实施例中，所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

[0029] 在一些实施例中，所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。在一些实施例中，所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。在另外的实施例中，所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0030] 在一些实施例中，所述复合负极进一步包括导电添加剂，所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。在一些实施例中，导电添加剂包括以下中的一种或多种：碳纤维、石墨、石墨烯、炭黑、导电碳、无定形碳、VGCF、硅-碳复合材料和碳纳米管。在一些另外的实施例中，导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。

[0031] 在一些实施例中，所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0032] 在一些实施例中，所述复合负极进一步包括负极活性材料，所述负极活性材料包含锡、锆、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。

[0033] 在一些实施例中，正极包括正极活性材料。在一些实施例中，正极包括导电添加剂。在一些实施例中，正极包括固态电解质。

[0034] 在一些实施例中，电解质层包括固态电解质。在一些另外的实施例中，电解质层包括粘结剂。在一些实施例中，所述电解质层安置在所述复合负极与所述正极之间。

[0035] 在一些实施例中，电化学电池单元进一步包括第一集电器和第二集电器。在一些方面，所述第一集电器邻近所述复合负极安置。在一些另外的方面，所述第二集电器邻近所述正极安置。

[0036] 本文进一步提供了一种制备用于电化学电池单元的复合负极的方法。所述方法包括：将硅或其合金、固体电解质材料以及粘结剂组合以形成复合混合物；向所述复合混合物中添加溶剂以形成浆料；将所述浆料浇注到基材上；以及使所述基材上的所述浆料干燥以形成所述复合负极。在一些实施例中，所述方法进一步包括使所述复合负极致密化。

[0037] 在一些实施例中,硅的粒度为约10nm至约100nm。在示例性实施例中,硅的平均粒度为约50nm至约80nm。

[0038] 在一些实施例中,硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。在示例性实施例中,硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

[0039] 在一些实施例中,硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些另外的实施例中,所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0040] 在一些实施例中,所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。在一些另外的实施例中,所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

[0041] 在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。在一些实施例中,所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。在另外的实施例中,所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0042] 在一些实施例中,所述复合混合物进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。在一些实施例中,导电添加剂包括以下中的一种或多种:碳纤维、石墨、石墨烯、炭黑、导电碳、无定形碳、VGCF、硅-碳复合材料和碳纳米管。在一些另外的实施例中,导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。

[0043] 在一些实施例中,所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0044] 在一些实施例中,所述复合混合物进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。

附图说明

[0045] 本公开可以通过结合下面的简要描述的附图参考以下详细描述来理解。应注意,出于清楚说明的目的,附图中的某些元件可能未按比例绘制。

[0046] 图1示出了比较了实例1、比较实例1和比较实例2中制造的电化学电池单元的循环寿命的图。

[0047] 图2示出了比较了实例1、实例2和比较实例3中制造的电化学电池单元的循环寿命的图。

[0048] 图3示出了比较了实例1和比较实例4中制造的电化学电池单元的循环寿命的图。

具体实施方式

[0049] 在以下描述中,提供具体细节以给予对本公开的各个实施例的透彻理解。在阅读并理解了本文的说明书、权利要求和附图时,本领域技术人员将理解可以在不拘泥于本文阐述的一些具体细节的情况下实践一些实施例。此外,为避免混淆本公开,用于本文所描述的各个实施例中的一些众所周知的方法、过程、装置和系统并未被详细公开。

[0050] 发明人惊奇地发现,由具有低表面积的分枝颗粒组成的纳米结构硅在集成到固态电解质中时表现出非常高的首次循环效率。如本文所使用的,“分枝颗粒”是指包含三个或更多个串联的初级颗粒的颗粒。如本文所使用的,“初级颗粒”是指粉末材料中的单个细粒。每个初级颗粒可以包括一个或多个微晶。如本文所使用的微晶是指形成初级颗粒的单个晶体。两个或更多个初级颗粒可以附聚以形成次级颗粒。由于表面积低,只有少量需要通过副反应进行钝化的硅。另外,分枝结构形成多孔架构,这使得固态电解质材料难以直接接触

硅。由于固态电解质不可移动,因此最初不与电解质接触的硅表面将永远不会与电解质发生反应。

[0051] 纳米结构硅的多孔、支化、粗糙网络还能够将自身锚定到周围的复合基质中,以形成如通过负极内聚力测量的机械上坚固的结构。在不希望受理论束缚的情况下,具有较高表面积的硅粉往往具有较差的负极内聚力,并且可能需要更多的粘结剂来保持结构完整性。通过形成牢固的界面,锂容易传输到硅颗粒,并且颗粒保持锚定在网络中。此外,支化网络中的空隙为硅提供了扩展的空间,这解释了这种特殊硅形态的高容量。通过固态电解质中的这种硅结构,可能发生的副反应数量有限,存在空隙以适应硅膨胀,并且颗粒仍然牢固地锚定在复合基质中。最终效果是非常高的首次循环效率,从而实现高容量和长循环寿命。

[0052] 纳米级硅还具有低表面积。低表面积和小粒度引起在结构上支撑硅负极的附聚或链样形态的形成。

[0053] 纳米级硅进一步具有低微晶尺寸。如先前所提到的,微晶是形成硅的初级颗粒的单个晶体。与使用具有小的微晶尺寸和高表面积的硅以及具有大的微晶尺寸和低表面积的硅的电池单元相比,小的微晶尺寸和低表面积的硅产生电池单元性能提高的电化学电池单元。本文所使用的硅的小的微晶尺寸减轻了单个颗粒的破裂和活性材料的潜在损失。小的微晶尺寸和低表面积的特定形态防止硅形成有害的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相,所述相往往在硅完全锂化时形成。另外,使用小的微晶尺寸和低表面积的Si材料通过允许将复合材料混合到具有非常适合浇注/涂覆的流变特性的浆料中,从而提高可加工性。这些特性包含高固体负载量,允许使用更少的溶剂,减少浇注层的干燥时间和浆料稳定性,从而提供更大的时间窗来进行浇注和/或涂覆。

[0054] 优选地,在电化学电池单元中锂化之后,本公开的复合负极包括小于10wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 。例如,在电化学电池单元中锂化之后,本公开的复合负极可以包括小于10wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于9wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于8wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于7wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于6wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于5wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于4wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于3wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于2wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 或小于1wt %的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 。

[0055] 高的首次循环效率有利于实现长寿命的锂离子电池单元。在具有含锂正极和最初不含锂的负极的电池单元中,电池单元可用的可循环锂包含在正极中。在电池单元的首次充电期间,锂从正极脱出并且与负极的活性组分发生反应。在此过程中,一些锂可能会因不期望的副反应而损失。另外,放电时,一些锂可能被捕获在由于体积变化引起的破裂或分离而离子或电隔离的活性组分中。这种锂损失会降低电池单元的容量并缩短循环寿命。

[0056] 在一些实施例中,复合负极的厚度可以为约1 μm 至约100 μm 。在一些方面,复合负极的厚度可以为约1 μm 至约10 μm 、约1 μm 至约20 μm 、约1 μm 至约30 μm 、约1 μm 至约40 μm 、约1 μm 至约50 μm 、约1 μm 至约60 μm 、约1 μm 至约70 μm 、约1 μm 至约80 μm 、约1 μm 至约90 μm 、约10 μm 至约100 μm 、约20 μm 至约100 μm 、约30 μm 至约100 μm 、约40 μm 至约100 μm 、约50 μm 至约100 μm 、约60 μm 至约100 μm 、约70 μm 至约100 μm 、约80 μm 至约100 μm 、约90 μm 至约100 μm 、约10 μm 至约50 μm 、约20 μm 至约40 μm 或约20 μm 至约30 μm 。在一些另外的方面,负极的厚度可以为约1 μm 、5 μm 、10 μm 、20 μm 、30 μm 、40 μm 、50 μm 、60 μm 、70 μm 、80 μm 、90 μm 或约100 μm 。在示例性实施例中,复合负极的厚度为约20 μm 至约30 μm 。

[0057] 负极活性材料包含平均粒度小于约1000nm的硅。如本文所使用的,“硅”是指硅金

属或其合金。尽管如上文所描述的描述硅的粒度有困难,但是可以描述硅的平均粒度(即, D_{50})。如本文所使用的,“粒度”是指硅的初级颗粒的直径。在一些方面,硅的平均粒度可以小于500nm、小于450nm、小于400nm、小于350nm、小于300nm、小于250nm、小于200nm、小于150nm或小于100nm。在一些实例中,硅的平均粒度为约100nm。硅的粒度可以为约1nm至约25nm、约1nm至约50nm、约1nm至约75nm、约1nm至约100nm、约1nm至约125nm、约1nm至约150nm、约25nm至约150nm、约50nm至约150nm、约75nm至约150nm、约100nm至约150nm或约125nm至约150nm。在示例性实施例中,硅的平均粒度为约50nm至约80nm。

[0058] 硅的表面积可以为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些方面,硅的表面积可以为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $90\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $60\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $70\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $90\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实例中,硅的表面积为约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些另外的实例中,所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0059] 硅的微晶尺寸可以为约1nm至约50nm。如本领域普通技术人员已知的,微晶尺寸可以通过将谢乐公式(Scherrer equation)或里特沃尔德精修(Rietveld refinement)应用于XRD图案来测定。在一些实施例中,硅的微晶尺寸可以为约1nm至约5nm、约1nm至约10nm、约1nm至约20nm、约1nm至约30nm、约1nm至约40nm、约1nm至约50nm、约5nm至约50nm、约10nm至约50nm、约20nm至约50nm、约30nm至约50nm、约40nm至约50nm、约10nm至约40nm、约10nm至约30nm、约10nm至约20nm、约20nm至约40nm或约30nm至约40nm。在一些实例中,硅的微晶尺寸可以为约1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm、20nm、21nm、22nm、23nm、24nm、25nm、26nm、27nm、28nm、29nm、30nm、31nm、32nm、33nm、34nm、35nm、36nm、37nm、38nm、39nm、40nm、41nm、42nm、43nm、44nm、45nm、46nm、47nm、48nm、49nm或约50nm。

[0060] 复合负极中的硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)可以为约1:50至约50:1。例如,微晶尺寸与表面积的比率可以为约1:50至约1:25、约1:50至约1:10、约1:50至约1:5、约1:50至约1:2、约1:50至约1:1、约1:50至约2:1、约1:50至约5:1、约1:50至约10:1、约1:50至约25:1、约1:50至约50:1、约1:25至约50:1、约1:10至约50:1、约1:5至约50:1、约1:2至约50:1、约1:1至约50:1、约2:1至约50:1、约5:1至约50:1、约10:1至约50:1或约25:1至约50:1。微晶尺寸与表面积的比率可以为约1:50、1:40、1:30、1:20、1:10、1:5、1:2、1:1、2:1、5:1、10:1、20:1、30:1、40:1或约50:1。在示例性实施例中,微晶尺寸与表面积的比率可以为约1:1。在另一个示例性实施例中,微晶尺寸与表面积的比率可以为约1:2。

[0061] 复合负极中的硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)可以为约1:300至约1:1。例如,微晶尺寸与粒度的比率可以为约1:300至约1:200、约1:300至约1:100、约1:300至约1:50、约1:300至约1:20、约1:300至约1:10、约1:300至约1:5、约1:300至约1:2、约1:300至约1:1、约1:300至约2:1、约1:300至约5:1、约1:300至约10:1、约1:300至约20:1、约1:300至约50:1、约1:200至约50:1、约1:100至约50:1、约1:50至约50:1、约1:20至约50:1、约1:10至约50:1、约1:5至约50:1、约1:2至约50:1、约1:1至约50:1、约2:1至约50:1、约5:1至约50:1、约10:1至约50:1或约20:1至约50:1。微晶尺寸与粒度的比率可以为约1:300、1:250、1:200、1:

150、1:100、1:90、1:80、1:70、1:60、1:50、1:40、1:30、1:20、1:10、1:5、1:2或约1:1。在示例性实施例中,微晶尺寸与粒度的比率为约1:18。在另一个示例性实施例中,微晶尺寸与粒度的比率为约13:50(即,约1:3.85)。

[0062] 复合负极中的硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)可以为约1:300至约50:10。例如,表面积与粒度的比率可以为约1:300至约1:200、约1:300至约1:100、约1:300至约1:50、约1:300至约1:20、约1:300至约1:10、约1:300至约1:5、约1:300至约1:2、约1:300至约1:1、约1:300至约10:10、约1:300至约20:10、约1:300至约30:10、约1:300至约40:10、约1:300至约50:10、约1:200至约50:10、约1:100至约50:10、约1:50至约50:10、约1:20至约50:10、约1:10至约50:10、约1:5至约50:10、约1:2至约50:10、约1:1至约50:10、约10:110至约50:10、约20:10至约50:10、约30:10至约50:10或约40:10至约50:1。表面积与粒度的比率可以为约1:300、1:250、1:200、1:150、1:100、1:90、1:80、1:70、1:60、1:50、1:40、1:30、1:20、1:10、1:5、1:2、1:1、10:10、20:10、30:10、40:10或约50:10。在示例性实施例中,表面积与粒度的比率为约1:5。在另一个示例性实施例中,表面积与粒度的比率为约1:18。

[0063] 负极活性材料可以以占复合负极的约30重量%至约98重量%的量存在于复合负极中。在一些方面,负极活性材料可以以占复合负极的约30重量%至约35重量%、约30重量%至约40重量%、约30重量%至约45重量%、约30重量%至约50重量%、约30重量%至约55重量%、约30重量%至约60重量%、约30重量%至约65重量%、约30重量%至约70重量%、约30重量%至约75重量%、约30重量%至约80重量%、约30重量%至约85重量%、约30重量%至约90重量%、约30重量%至约95重量%、约35重量%至约98重量%、约40重量%至约98重量%、约45重量%至约98重量%、约50重量%至约98重量%、约55重量%至约98重量%、约60重量%至约98重量%、约65重量%至约98重量%、约70重量%至约98重量%、约75重量%至约98重量%、约80重量%至约98重量%、约85重量%至约98重量%、约90重量%至约98重量%、约40重量%至约90重量%、约40重量%至约80重量%、约40重量%至约70重量%、约40重量%至约60重量%、约40重量%至约55重量%、约40重量%至约50重量%或约40重量%至约45重量%的量存在于复合负极中。

[0064] 在其它实施例中,负极活性材料可以以大于或等于约40重量%的量存在于复合负极中。在一些方面,负极活性材料可以以约40重量%至约80重量%、约40重量%至约75重量%、约40重量%至约70重量%、约40重量%至约65重量%、或约40重量%至约60重量%的量存在于复合负极中。在一些实例中,负极活性材料以约50重量%至约60重量%的量存在于复合负极中。

[0065] 负极活性材料可以包括形成于负极活性材料外侧的氧化物层。此氧化物层通常在负极活性材料与空气接触时形成。氧化物层的厚度可以为约3nm至约5nm。氧化物层可以使表面钝化,避免与空气进一步反应。

[0066] 目前,包含固态电池的电化学电池单元的操作涉及在电池充电和放电时向电池施加堆叠压力。堆叠压力,有时也称为力,涉及向电池单元施加压力以维持相应电极与固体电解质之间的接触。第一电池单元循环包含100%的放电深度(DoD),这意味着电池单元完全充电,然后完全放电。调节循环包含小于100%的DoD,如小于90%、小于80%、小于70%、小于60%、小于50%、小于40%、小于30%、小于20%或小于10%。在一系列调节循环中可以存在两个或更多个调节循环。DoD在所述一系列调节循环中的每个调节循环中可以是相同的,

或者在调节循环中的每个调节循环之间可以是不同的。第一循环或所述一系列调节循环可以是使用电池为装置供电之前的形成过程的一部分。所述一系列调节循环中的每个调节循环的电压可以是恒定的,或者在一些实施例中,对于调节循环中的每个调节循环,电压可以增加。

[0067] 在第一电池单元循环或一系列调节循环期间施加的堆叠压力可以在约100psi至约2500psi之间。在一些方面,在第一电池单元循环或一系列调节循环期间施加的堆叠压力可以为约100psi至约500psi、约500psi至约1000psi、约1000psi至约1500psi、约1500psi至约2000psi、约2000psi至约2500psi、约100psi至约1000psi、约100psi至约1500psi、约100psi至约2000psi、约500psi至约2500psi、约1000psi至约2500psi、约1500psi至约2500psi、约500psi至约2000psi或约1000psi至约2000psi。在一些实施例中,在第一电池单元循环或一系列调节循环期间施加的堆叠压力可以大于2500psi。在示例性实施例中,在第一电池单元循环或一系列调节循环期间施加的堆叠压力为约1500psi。在另一个示例性实施例中,在第一电池单元循环或一系列调节循环期间施加的堆叠压力为约300psi。

[0068] 堆叠压力可以低于约300psi。在一些实施例中,堆叠压力可以低于约300psi、低于约250psi、低于约200psi、低于约150psi、低于约100psi、低于约50psi、低于约25psi或低于约10psi。

[0069] 在一些实施例中,电池堆叠压力可以在电化学电池单元的整个寿命期间保持恒定。在其它实施例中,在一个或多个电池单元循环之后,堆叠压力可以减小或增大。在示例性实施例中,电池堆叠压力可以在电化学电池单元的整个寿命期间保持恒定在1500psi。在另一个示例性实施例中,堆叠压力在第一电池单元循环期间可以为约1500psi,然后为了电化学电池单元的剩余寿命,堆叠压力减小到300psi。

[0070] 在一个实施例中,负极活性材料可以进一步包括如Tin (Sn)、锗 (Ge)、石墨、硬碳(例如无定形碳)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)、其它已知的负极活性材料和其组合等一种或多种材料。

[0071] 在一些实施例中,复合负极可以任选地进一步包括一种或多种导电添加剂。导电添加剂有助于在整个负极中均匀分布电荷密度。导电添加剂可以包含金属粉末、纤维、细丝或任何其它已知用于传导电子的材料。在一些方面,所述一种或多种导电添加剂可以包含一种或多种导电碳材料,如碳纤维、石墨、石墨烯、炭黑、导电碳、无定形碳、VGCF、硅碳复合材料和碳纳米管。

[0072] 在一些实施例中,导电添加剂可以以占复合负极的约0重量%至约15重量%的量存在于复合负极中。在一些方面,导电添加剂可以以占复合负极的约0重量%至约10重量%、或约0重量%至约5重量%的量存在于复合负极中。在一些另外的方面,导电添加剂可以以占复合负极的约0重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、或约15%的量存在于复合负极中。在示例性实施例中,导电添加剂以占复合负极的约0重量%至约5重量%的量存在于复合负极中。在其它实施例中,导电添加剂可以以约0重量%至约20重量%、约0重量%至约30重量%、约0重量%至约40重量%、约0重量%至约50重量%、或约0重量%至约60重量%的量存在于复合负极中。

[0073] 在一些实施例中,导电添加剂的平均粒度可以为约5nm至约100nm。在一些方面,导电添加剂的平均粒度可以为约5nm至约10nm、约5nm至约20nm、约5nm至约30nm、约5nm至约

40nm、约5nm至约50nm、约5nm至约60nm、约5nm至约70nm、约5nm至约80nm、约5nm至约90nm、约10nm至约100nm、约20nm至约100nm、约30nm至约100nm、约40nm至约100nm、约50nm至约100nm、约60nm至约100nm、约70nm至约100nm、约80nm至约100nm、约90nm至约100nm、约10nm至约50nm或约20nm至约40nm。在一些实例中,导电添加剂的粒度可以为约30nm。

[0074] 在一些实施例中,复合负极可以进一步任选地包括一种或多种固态电解质材料。固态电解质材料以及导电添加剂有助于在整个负极中均匀分布电荷密度。所述一种或多种固态电解质材料可以包括氧化物、硫氧化物、硫化物、卤化物、氮化物或本领域已知的任何其它固态电解质。在一些优选的实施例中,所述一种或多种固态电解质材料可以包括硫化物固态电解质材料(即,具有至少一种硫组分的固态电解质)。在一些实施例中,所述一种或多种固态电解质可以包括一种或多种材料组合,如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (其中m和n是正数,并且Z是Ge、Zn或Ga)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (其中x和y是正数,并且M是P、Si、Ge、B、Al、Ga或In)。

[0075] 在另一个实施例中,固态电解质材料可以是以下中的一者或多者: Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 。在另外的实施例中,固态电解质可以是以下中的一者或多者: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 或由式 $\text{Li}_{7-y}\text{PS}_{6-y}\text{X}_y$ 表示,其中“X”表示至少一种卤素和/或至少一种拟卤素并且其中 $0 < y \leq 2.0$,并且其中卤素可以是以下中的一者或多者:F、Cl、Br、I,并且拟卤素可以是以下中的一者或多者:N、NH、 NH_2 、NO、 NO_2 、 BF_4 、 BH_4 、 AlH_4 、CN和SCN。在又一个实施例中,固态电解质材料由式 $\text{Li}_{8-y-z}\text{P}_2\text{S}_{9-y-z}\text{X}_y\text{W}_z$ (其中“X”和“W”表示至少一种卤素和/或至少一种拟卤素,并且其中 $0 \leq y \leq 1$ 且 $0 \leq z \leq 1$)表示,并且其中卤素可以是以下中的一者或多者:F、Cl、Br、I,并且拟卤素可以是以下中的一者或多者:N、NH、 NH_2 、NO、 NO_2 、 BF_4 、 BH_4 、 AlH_4 、CN和SCN。

[0076] 在一些方面,固态电解质材料可以以占复合负极的约0重量%至约60重量%的量存在于复合负极中;例如固态电解质可以以约0重量%至约10重量%、约0重量%至约20重量%、约0重量%至约30重量%、约0重量%至约40重量%、约0重量%至约50重量%、约10重量%至约60重量%、约20重量%至约60重量%、约30重量%至约60重量%、约40重量%至约60重量%、或约50重量%至约60重量%的量存在于复合负极中。在一些方面,固态电解质材料可以以占复合负极的约5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的量存在于复合负极中。在示例性实施例中,固态电解质材料以占复合负极的约35重量%至约45重量%的量存在。

[0077] 复合负极可以进一步包括粘结剂。粘结剂有助于复合负极粘附到集电器上,并且为复合负极提供必要的结构完整性以承受裂纹的形成,同时保持复合材料的组分足够接近以确保电子/离子迁移率。当与固态电解质材料混合时,粘结剂还可以形成柔性基质。粘结剂可以进一步允许硅活性材料和导电添加剂悬浮在电解质基质中,从而允许电极层在硅材料膨胀和收缩时保持颗粒与颗粒的接触。在一些实施例中,粘结剂可以包括含有偏二氟乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)和其衍生物作为结构单元的氟树脂。在一些另外的实施例中,粘结剂可以包括均聚物,如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚六氟丙烯(PHFP)以及二元共聚物,如VdF和HFP的共聚物,如聚(二氟乙烯-六氟丙烯)共聚物(PVdF-HFP)等。在另一个

实施例中, 粘结剂可以是热塑性弹性体中的一种或多种, 如但不限于苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 (SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS)、聚丙烯腈 (PAN)、腈-丁烯橡胶 (NBR)、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(甲基丙烯酸酯)腈-丁二烯橡胶 (PMMA-NBR)、乙烯丙烯二烯单体橡胶 (EPDM) 等。

[0078] 在另外的实施例中, 粘结剂可以包括一种或多种丙烯酸树脂, 如但不限于聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸异丙酯、聚(甲基)丙烯酸异丁酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯等。在又一个实施例中, 粘结剂可以是缩聚聚合物中的一种或多种, 如但不限于聚脲、聚酰胺纸、聚酰亚胺、聚酯等。在又另外的实施例中, 粘结剂可以包括腈橡胶中的一种或多种, 如但不限于丙烯腈-丁二烯橡胶 (ABR)、聚苯乙烯腈-丁二烯橡胶 (PS-NBR) 和其混合物。

[0079] 在优选的实施例中, 粘结剂可以包括苯乙烯嵌段共聚物。在示例性实施例中, 粘结剂可以包括SEBS。在另一个示例性实施例中, 粘结剂包括SEBS和SBS。

[0080] 在一些方面, 粘结剂可以以占复合负极的约0重量%至约20重量%的量存在于复合负极中; 例如, 粘结剂可以以约0%至约5%、约0%至约10%、约0%至约15%、约5%至约20%、约10%至约20%或约15%至约20%的量存在于复合负极中。在示例性实施例中, 粘结剂以约4重量%至约5重量%的量存在于复合负极中。在另一个示例性实施例中, 粘结剂以约2重量%的量存在于复合负极中。

[0081] 本文进一步提供了一种固态电化学电池单元, 所述固态电化学电池单元包括本公开的复合负极、正极层和固态电解质层 (即, 隔膜层)。固态电解质层安置在复合负极与正极层之间。在一些实施例中, 固态电化学电池单元进一步包括第一集电器层和第二集电器层, 其中第一集电器层邻近复合负极安置, 并且第二集电器层邻近正极层安置。

[0082] 优选地, 在锂化之后, 电化学电池单元的复合负极包括小于10wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 。例如, 在锂化之后, 本公开的复合负极可以包括小于10wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于9wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于8wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于7wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于6wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于5wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于4wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于3wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 、小于2wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 或小于1wt%的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 。

[0083] 正极层可以包括正极活性材料, 如 (“NMC”) 镍-锰-钴, 其可以表示为 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1$) 或者例如NMC 111 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)、NMC 433 ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$)、NMC 532 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、NMC 622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、NMC 811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) 或其组合。在另一个实施例中, 正极活性材料可以包括经涂覆或未涂覆的金属氧化物中的一种或多种, 如但不限于 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MoO_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ ($0 \leq Y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2$)、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ ($0 < Z < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 CuO 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1$) 或其组合。在又一个实施例中, 正极活性材料可以包括经涂覆或未涂覆的金属硫化物中的一种或多种, 如但不限于硫化钛 (TiS_2)、硫化钼 (MoS_2)、硫化铁 (FeS 、 FeS_2)、硫化铜 (CuS) 和硫化镍 (Ni_3S_2) 或其组合。在另一个实施例中, 正极活性材料可以包括金属氟化物中的一种或多种, 如但不限于氟化铁 (FeF_2 、 FeF_3)、氟化铜 (CuF_2)、氟化锌 (ZnF_2)、氟化钛 (TiF_4) 和氟化镍 (NiF_2)。

[0084] 正极层可以包括一种或多种导电添加剂。导电添加剂可以包含金属粉末、纤维、细

丝或任何其它已知用于传导电子的材料。在一些方面,所述一种或多种导电添加剂可以包含一种或多种导电碳材料,如碳纤维、石墨、石墨烯、炭黑、导电碳、无定形碳、VGCF、硅-碳复合材料和碳纳米管。在一些方面,导电添加剂可以以约1%至约10%的量存在于正极层中。

[0085] 正极层可以包括一种或多种固态电解质。所述一种或多种固态电解质可以包括氧化物、硫氧化物、硫化物、卤化物、氮化物或本领域已知的任何其它固态电解质。在一些优选的实施例中,所述一种或多种固态电解质可以包括硫化物固态电解质。在一些实施例中,固态电解质包括一种或多种材料组合,如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{ZnS}_n$ (其中 m 和 n 是正数,并且 Z 是Ge、Zn或Ga)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (其中 x 和 y 是正数,并且 M 是P、Si、Ge、B、Al、Ga或In)。在另一个实施例中,固态电解质可以是以下中的一者或多者: Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 。在另外的实施例中,固态电解质可以是以下中的一者或多者: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 或由式 $\text{Li}_{7-y}\text{PS}_{6-y}\text{X}_y$ 表示,其中“X”表示至少一种卤素和/或至少一种拟卤素并且其中 $0 < y \leq 2.0$,并且其中所述至少一种卤素可以是以下中的一者或多者:F、Cl、Br、I,并且所述至少一种拟卤素可以是以下中的一者或多者:N、NH、 NH_2 、NO、 NO_2 、 BF_4 、 BH_4 、 AlH_4 、CN和SCN。在又另一个实施例中,固态电解质由式 $\text{Li}_{8-y-z}\text{P}_2\text{S}_{9-y-z}\text{X}_y\text{W}_z$ (其中“X”和“W”表示至少一种卤素元素和或拟卤素并且其中 $0 \leq y \leq 1$ 且 $0 \leq z \leq 1$)表示,并且其中卤素可以是以下中的一者或多者:F、Cl、Br、I,并且拟卤素可以是一种或多者:N、NH、 NH_2 、NO、 NO_2 、 BF_4 、 BH_4 、 AlH_4 、CN和SCN。在一些方面,固态电解质可以以约5%至约20%的量存在于正极层中。

[0086] 正极层可以包括粘结剂中的一种或多种。在一些实施例中,粘结剂可以包含含有偏二氟乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)和其衍生物作为结构单元的氟树脂。其具体实例包含均聚物,如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚六氟丙烯(PHFP)和聚四氟乙烯(PTFE);以及二元共聚物,如VdF和HFP的共聚物,如聚(二氟乙烯-六氟丙烯)共聚物(PVdF-HFP)等。在另一个实施例中,粘结剂可以是热塑性弹性体中的一种或多种,如但不限于苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、聚丙烯腈(PAN)、腈-丁烯橡胶(NBR)、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(甲基丙烯酸酯)腈-丁二烯橡胶(PMMA-NBR)等。在另外的实施例中,粘结剂可以是丙烯酸树脂中的一种或多种,如但不限于聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸异丙酯、聚(甲基)丙烯酸异丁酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯等。在又另一个实施例中,粘结剂可以是缩聚聚合物中的一种或多种,如但不限于聚脲、聚酰胺纸、聚酰亚胺、聚酯等。在又另外的实施例中,粘结剂可以是腈橡胶中的一种或多种,如但不限于丙烯腈-丁二烯橡胶(ABR)、聚苯乙烯腈-丁二烯橡胶(PS-NBR)、乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)和其混合物。在一些方面,粘结剂可以以约0%至约5%的量存在于正极层中。

[0087] 电解质层(本文中也称为“隔膜层”)可以包括一种或多种固态电解质。所述一种或多种固态电解质可以包括氧化物、硫氧化物、硫化物、卤化物、氮化物或本领域已知的任何其它固态电解质。在一些优选的实施例中,所述一种或多种固态电解质可以包括硫化物固态电解质。在一些方面,所述一种或多种硫化物固态电解质可以包括一种或多种材料组合,如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-$

P_2S_5 -LiI-LiBr、 Li_2S - SiS_2 、 Li_2S - SiS_2 -LiI、 Li_2S - SiS_2 -LiBr、 Li_2S -S- SiS_2 -LiCl、 Li_2S -S- SiS_2 - B_2S_3 -LiI、 Li_2S -S- SiS_2 - P_2S_5 -LiI、 Li_2S - B_2S_3 、 Li_2S - P_2S_5 - Z_mS_n (其中m和n是正数,并且Z是Ge、Zn或Ga)、 Li_2S - GeS_2 、 Li_2S -S- SiS_2 - Li_3PO_4 和 Li_2S -S- SiS_2 - Li_xMO_y (其中x和y是正数,并且M是P、Si、Ge、B、Al、Ga或In)。在一些实施例中,固体电解质材料中的一种或多种固体电解质材料可以是 Li_3PS_4 、 $Li_4P_2S_6$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 和其组合。在另一个实施例中,固体电解质材料中的一种或多种固体电解质材料可以是 Li_6PS_5Cl 、 Li_6PS_5Br 、 Li_6PS_5I 或由式 $Li_{7-y}PS_{6-y}X_y$ 表示,其中“X”表示至少一种卤素和/或至少一种拟卤素,其中 $0 < y \leq 2.0$,并且其中卤素可以是以下中的一者或多者:F、Cl、Br、I和其组合,并且拟卤素可以是以下中的一者或多者:N、NH、 NH_2 、NO、 NO_2 、 BF_4 、 BH_4 、 AlH_4 、CN、SCN和其组合。在另一个实施例中,固体电解质材料中的一种或多种固体电解质材料可以由式 $Li_{8-y-z}P_2S_{9-y-z}X_yW_z$ (其中“X”和“W”表示至少一种卤素和/或至少一种拟卤素,并且其中 $0 \leq y \leq 1$ 且 $0 \leq z \leq 1$)表示,并且其中卤素可以是以下中的一者或多者:F、Cl、Br、I,并且拟卤素可以是以下中的一者或多者:N、NH、 NH_2 、NO、 NO_2 、 BF_4 、 BH_4 、 AlH_4 、CN、SCN和其组合。

[0088] 电解质层可以进一步包括粘结剂中的一种或多种。在一些实施例中,粘结剂可以包含含有偏二氟乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)和其衍生物作为结构单元的氟树脂。其具体实例可以包含均聚物,如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚六氟丙烯(PHFP)和聚四氟乙烯(PTFE);以及二元共聚物,如VdF和HFP的共聚物,如聚(亚乙烯基二氟六氟丙烯)共聚物(PVdF-HFP)等。在另一个实施例中,粘结剂可以是热塑性弹性体中的一种或多种,如但不限于苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、聚丙烯腈(PAN)、腈-丁烯橡胶(NBR)、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(甲基丙烯酸酯)腈-丁二烯橡胶(PMMA-NBR)等。在另外的实施例中,粘结剂可以是丙烯酸树脂中的一种或多种,如但不限于聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸异丙酯、聚(甲基)丙烯酸异丁酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯等。在又一个实施例中,粘结剂可以是缩聚聚合物中的一种或多种,如但不限于聚脲、聚酰胺纸、聚酰亚胺、聚酯等。在又另外的实施例中,粘结剂可以是腈橡胶中的一种或多种,如但不限于丙烯腈-丁二烯橡胶(ABR)、聚苯乙烯腈-丁二烯橡胶(PS-NBR)、乙烯丙烯二烯单体橡胶(EPDM)和其混合物。在一些方面,粘结剂可以以约0重量%至约20重量%的量存在于电解质层中。

[0089] 在一些实施例中,电解质层的厚度可以为约10 μ m至约40 μ m。在一些方面,电解质层的厚度可以为约10 μ m至约20 μ m、约10 μ m至约30 μ m、约20 μ m至约30 μ m、约20 μ m至约40 μ m或约30 μ m至约40 μ m。在一些另外的方面,电解质层的厚度可以为约10 μ m、11 μ m、12 μ m、13 μ m、14 μ m、15 μ m、16 μ m、17 μ m、18 μ m、19 μ m、20 μ m、21 μ m、22 μ m、23 μ m、24 μ m、25 μ m、26 μ m、27 μ m、28 μ m、29 μ m、30 μ m、31 μ m、32 μ m、33 μ m、34 μ m、35 μ m、36 μ m、37 μ m、38 μ m、39 μ m或约40 μ m。

[0090] 第一集电器和第二集电器可以包括以下中的一者或多者:铜、铝、镍、钛、不锈钢、镁、铁、锌、铟、锑、银、铂或金。集电器可以进一步包括邻近复合负极或正极层的碳涂层。在一些实施例中,第一集电器或第二集电器的厚度可以为约5 μ m至约10 μ m。在优选的实施例中,第一集电器包括铜、镍和/或钢。

[0091] 通常,当在第一电池单元循环期间施加较高的堆叠压力时,与在第一电池单元循环期间施加较小的堆叠压力的电化学电池单元相比,所述电化学电池单元可以具有更大的

容量保持率。

[0092] 尽管电化学电池单元的正极层的比容量在每次充电/放电循环之后降低,但是与使用微米级硅的电化学电池单元相比,本公开的电化学电池单元的正极层的比容量的降低减少。在一些实施例中,本公开的电化学电池单元的正极层在至少100个循环中的比容量可以大于100mAh/g。例如,电化学电池单元的正极层在100个循环、150个循环、200个循环、250个循环、300个循环、400个循环、500个循环、600个循环、700个循环、800个循环或多于800个循环中的比容量可以大于100mAh/g。

[0093] 在一些实施例中,与具有包括微米级硅的复合负极的电池单元相比,本公开的电化学电池单元具有增加的保持容量。在一些实施例中,在100个循环或更多个循环之后,电化学电池单元的容量保持率可以为约80%或更大;例如,在约100个循环、200个循环、300个循环、400个循环、500个循环、600个循环、700个循环、800个循环、900个循环、1000个循环或多于约1000个循环之后,电化学电池单元的容量保持率可以为约80%或更大。

[0094] 在一些实施例中,本公开的电化学电池单元包括:集电器;以及复合负极,所述复合负极包括硅或其合金、至少一种固体电解质材料和至少一种粘结剂材料;并且进一步地其中在电化学电池单元内,在5个循环或更多个循环之后,集电器与复合负极之间没有物理分离或剥离;例如,10个循环、25个循环、50个循环、75个循环、100个循环、200个循环、300个循环、400个循环、500个循环、600个循环、700个循环、800个循环、900个循环、1000个循环或多于约1000个循环。

[0095] 本文还提供了一种制备用于固态电化学电池单元的复合负极的方法。所述方法可以包括:a)将硅或其合金、至少一种固体电解质材料和至少一种粘结剂材料组合;b)将硅或其合金、所述至少一种固体电解质材料和所述至少一种粘结剂材料混合以形成复合混合物;c)向所述复合混合物中添加溶剂以形成浆料;d)将所述浆料浇注到基材上;以及e)使所述浆料干燥以形成所述复合负极。

[0096] 在一些实施例中,溶剂可以选自但不限于以下中的一种或多种:非质子烃、酯、醚、腈或其组合。另一方面,非质子烃可以选自但不限于以下之一:二甲苯、甲苯、苯、甲基苯、己烷、庚烷、辛烷、烷烃、异链烷烃或其组合。另一方面,酯可以选自但不限于以下之一:丁酸丁酯、异丁酸异丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或其组合。另一方面,醚可以选自但不限于以下之一:二乙醚、二丁醚、苄醚或其组合。另一方面,腈可以选自但不限于以下之一:乙腈、丙腈、丁腈、吡咯烷或其组合。

[0097] 复合负极在基材上干燥之后,使负极致密化,以增加复合负极的密度。致密化方法是本领域技术人员众所周知的。在优选的实施例中,致密化通过压延或通过压制(例如用线性压机)来完成。在一些实施例中,致密化期间的温度可以为约80°C至约140°C。应当理解,复合负极的密度将取决于复合负极的调配以及致密化条件。在不希望受理论束缚的情况下,增加复合负极的密度会降低复合负极的孔隙率,从而改善颗粒之间的接触并降低复合负极的电阻。

[0098] 在一些实施例中,致密化之后复合负极的密度可以为约1g/cm³至约1.75g/cm³;例如,致密化之后复合负极的密度可以为约1g/cm³、1.05g/cm³、1.1g/cm³、1.15g/cm³、1.2g/cm³、1.25g/cm³、1.3g/cm³、1.35g/cm³、1.4g/cm³、1.45g/cm³、1.5g/cm³、1.55g/cm³、1.6g/cm³、1.65g/cm³、1.7g/cm³或约1.75g/cm³。在另一个实例中,致密化之后复合负极的密度可以为

约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 、约 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 或约 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0099] 复合负极的孔隙率可以为约25%至约50%。在一些实施例中,复合负极的孔隙率可以为约25%至约30%、约25%至约35%、约25%至约40%、约25%至约45%、约25%至约50%、约30%至约50%、约35%至约50%、约40%至约50%或约45%至约50%。

[0100] 本文进一步提供了一种负极组合物,所述负极组合物包括负极活性材料、固态电解质材料、导电添加剂和粘结剂,其中所述组合物的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料、固态电解质材料、导电添加剂和粘结剂可以选自本公开之前确定的材料中的任何材料并且是本公开之前定义的任何量。在一些实施例中,组合物可以经受约100psi至约2500psi或大于2500psi的堆叠压力。

[0101] 在示例性实施例中,本公开的复合负极包括:硅,所述硅的量占复合负极的约85重量%;导电添加剂,所述导电添加剂的量占复合负极的约10重量%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占复合负极的约5重量%。

[0102] 在另一个示例性实施例中,本公开的复合负极包括:硅,所述硅的量占复合负极的约48重量%至约52重量%;粘结剂,所述粘结剂的量占复合负极的约2重量%至约6重量%;以及固态电解质,所述固态电解质的量占复合负极的约44重量%至约48重量%。在另外的配置中,本公开的复合负极包括硅,所述硅的量占复合负极的约50重量%;粘结剂,所述粘结剂的量占复合负极的约4重量%;以及固态电解质,所述固态电解质的量占复合负极的约46重量%。

[0103] 除非另外定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语都具有与本公开所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的含义。尽管在本公开的主题的实践或测试中可以使用类似于或等同于本文所描述的那些方法和材料的任何方法和材料,但是描述了优选方法和材料。出于本公开的目的,下文定义了以下术语。

[0104] 浓度、量和其它数值数据可以在本文中以范围格式表达或呈现。应当理解,此类范围格式仅为了方便和简洁而使用的,并且应当灵活地解释为不仅包含明确列举为范围的界限的数值,而且还包含涵盖所述范围内的所有单独数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确列举一样。作为说明,“约2至约50”的数值范围应当被解释为不仅包含明确列举的2至50的值,而且还包含所指示范围内的所有单独值和子范围。因此,此数值范围内包含如2、2.4、3、3.7、4、5.5、10、10.1、14、15、15.98、20、20.13、23、25.06、30、35.1、38.0、40、44、44.6、45、48等单独值,以及子范围如1-3、2-4、5-10、5-20、5-25、5-30、5-35、5-40、5-50、2-10、2-20、2-30、2-40、2-50等。这一相同的原理适用于仅列举一个数值作为最小值或最大值的范围。此外,无论所描述的范围或特性有多大,都应适用这种解释。

[0105] 术语“约”将被本领域普通技术人员理解并且将根据使用其的上下文在一定程度上有所不同。如本文所使用的,当提及如量、时间持续时间等可测量值时,术语“约”意指涵盖与指定值 $\pm 10\%$ (包含 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 和 $\pm 0.1\%$)的变化,因为此类变化适合于执行所公开的方法。

[0106] 在本公开中,“包括(comprise/comprising)”、“含有(containing)”和“具有(having)”等可以具有美国专利法赋予其的含义并且可以意指“包含(include/including)”等,并且通常解释为开放式术语。术语“由……组成(consisting of或consists of)”是封闭式术语,并且仅包含与此类术语一起具体列出的组分、结构、步骤等,以及符合美国专利法的组分、结构、步骤等。“基本上由……组成(consisting essentially of或consists essentially of)”具有美国专利法通常赋予其的含义。特别地,此类术语通常是封闭式术语,除了允许包含另外的项目、材料、组分、步骤或元素(不会对与之相关的项目的基本和新颖特性或功能产生重大影响)之外。例如,存在于组合物中但不影响组合物的性质或特性的微量元素如果以“基本上由……组成”的语言存在,则将是允许的,即使在此类术语后面的项目列表中没有明确列举。在本说明书中,当使用开放式术语,如“包括”或“包含”时,应当理解,还应该向“基本上由……组成”语言以及“由……组成”语言提供直接支持,就像明确指出的那样,反之亦然。

[0107] 示例性实施例

[0108] 实施例1:一种用于电化学电池单元的复合负极,所述复合负极包括:硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%。

[0109] 实施例2:根据实施例1所述的复合负极,其中所述硅的粒度为约10nm至约100nm。

[0110] 实施例3:根据实施例1或实施例2所述的复合负极,其中所述硅的粒度为约50nm至约80nm。

[0111] 实施例4:根据实施例1至3中任一项所述的复合负极,其进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。

[0112] 实施例5:根据实施例4所述的复合负极,其中所述导电添加剂包括碳。

[0113] 实施例6:根据实施例4所述的复合负极,其中所述导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。

[0114] 实施例7:根据实施例1至6中任一项所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。

[0115] 实施例8:根据实施例1至7中任一项所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

[0116] 实施例9:根据实施例1至8中任一项所述的复合负极,其中所述硅的表面积小于约20m²/g。

[0117] 实施例10:根据实施例1至8中任一项所述的复合负极,其中所述硅的表面积为约1m²/g至约50m²/g。

[0118] 实施例11:根据实施例1至10中任一项所述的复合负极,其中所述硅的表面积为约1m²/g至约20m²/g。

[0119] 实施例12:根据实施例1至11中任一项所述的复合负极,其中所述复合负极的密度为约1g/cm³至约1.75g/cm³。

[0120] 实施例13:根据实施例1至12中任一项所述的复合负极,其进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、Li₄Ti₅O₁₂、硬碳或其组合。

[0121] 实施例14:根据实施例1至13中任一项所述的复合负极,其中所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。

[0122] 实施例15:根据实施例1至14中任一项所述的复合负极,其中所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

[0123] 实施例16:一种用于电化学电池单元的复合负极,所述复合负极包括:硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%,其中所述硅具有以下特性中的两种或更多种特性:粒度为约10nm至约100nm;微晶尺寸为约1nm至约20nm;以及表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0124] 实施例17:根据实施例1至16中任一项所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸与表面积的比率($\text{nm}:\text{m}^2/\text{g}$)为约1:50至约50:1。

[0125] 实施例18:根据实施例1至17中任一项所述的复合负极,其中所述硅的微晶尺寸与粒度的比率($\text{nm}:\text{nm}$)为约1:300至约1:1。

[0126] 实施例19:根据实施例1至18中任一项所述的复合负极,其中所述硅的表面积与粒度的比率($\text{m}^2/\text{g}:\text{nm}$)为约1:300至约50:10。

[0127] 实施例20:一种电化学电池单元,其包括:复合负极,所述复合负极包含:硅或其合金,所述硅或其合金的量占所述复合负极的至少约30wt%;固体电解质材料,所述固体电解质材料的量占所述复合负极的约0wt%至约40wt%;以及粘结剂,所述粘结剂的量占所述复合负极的约0wt%至约20wt%;正极;以及电解质层。

[0128] 实施例21:根据实施例20所述的电化学电池单元,其中所述硅的粒度为约10nm至约300nm。

[0129] 实施例22:根据实施例20或21所述的电化学电池单元,其中所述硅的粒度为约50nm至约80nm。

[0130] 实施例23:根据实施例20至22中任一项所述的电化学电池单元,其中所述复合负极进一步包含导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。

[0131] 实施例24:根据实施例23所述的电化学电池单元,其中所述导电添加剂包括碳。

[0132] 实施例25:根据实施例23所述的电化学电池单元,其中所述导电添加剂的粒度为约5nm至约300nm。

[0133] 实施例26:根据实施例20至25中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。

[0134] 实施例27:根据实施例20至26中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

[0135] 实施例28:根据实施例20至27中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0136] 实施例29:根据实施例20至27中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0137] 实施例30:根据实施例20至29中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0138] 实施例31:根据实施例20至30中任一项所述的电化学电池单元,其中所述复合负

极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0139] 实施例32:根据实施例20至31中任一项所述的电化学电池单元,其进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。

[0140] 实施例33:根据实施例20至32中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。

[0141] 实施例34:根据实施例20至33中任一项所述的电化学电池单元,其中所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

[0142] 实施例35:根据实施例20至34中任一项所述的电化学电池单元,其中所述正极包括导电添加剂。

[0143] 实施例36:根据实施例20至35中任一项所述的电化学电池单元,其中所述正极包括固态电解质。

[0144] 实施例37:根据实施例20至36中任一项所述的电化学电池单元,其中所述正极包括正极活性材料。

[0145] 实施例38:根据实施例20至37中任一项所述的电化学电池单元,其中所述正极包括粘结剂。

[0146] 实施例39:根据实施例20至38中任一项所述的电化学电池单元,其中所述电解质层包括固态电解质。

[0147] 实施例40:根据实施例20至39中任一项所述的电化学电池单元,其中所述电解质层包括粘结剂。

[0148] 实施例41:根据实施例20至40中任一项所述的电化学电池单元,其中所述电解质层安置在所述复合负极与所述正极之间。

[0149] 实施例42:根据实施例20至41中任一项所述的电化学电池单元,其进一步包括第一集电器和第二集电器。

[0150] 实施例43:根据实施例42所述的电化学电池单元,其中所述第一集电器邻近所述复合负极安置。

[0151] 实施例44:根据实施例42所述的电化学电池单元,其中所述第二集电器邻近所述正极安置。

[0152] 实施例45:一种制备用于电化学电池单元的复合负极的方法,所述方法包括:将硅或其合金、固体电解质材料以及粘结剂组合以形成复合混合物;向所述复合混合物中添加溶剂以形成浆料;将所述浆料浇注到基材上;以及使所述基材上的所述浆料干燥以形成所述复合负极。

[0153] 实施例46:根据实施例45所述的方法,其中所述硅的粒度为约10nm至约100nm。

[0154] 实施例47:根据实施例45或实施例46所述的方法,其中所述硅的粒度为约50nm至约80nm。

[0155] 实施例48:根据实施例45至47中任一项所述的方法,其进一步包括导电添加剂,所述导电添加剂的量占所述复合负极的约0wt%至约15wt%。

[0156] 实施例49:根据实施例48所述的方法,其中所述导电添加剂包括碳。

[0157] 实施例50:根据实施例48所述的方法,其中所述导电添加剂的粒度为约5nm至约100nm。

[0158] 实施例51:根据实施例45至50中任一项所述的方法,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约50nm。

[0159] 实施例52:根据实施例45至51中任一项所述的方法,其中所述硅的微晶尺寸为约1nm至约20nm。

[0160] 实施例53:根据实施例45至52中任一项所述的方法,其中所述硅的表面积小于约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0161] 实施例54:根据实施例45至52中任一项所述的方法,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0162] 实施例55:根据实施例45至54中任一项所述的方法,其中所述硅的表面积为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0163] 实施例56:根据实施例45至55中任一项所述的方法,其中所述复合负极的密度为约 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0164] 实施例57:根据实施例45至56中任一项所述的方法,其中所述复合混合物进一步包括负极活性材料,所述负极活性材料包含锡、锗、石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、硬碳或其组合。

[0165] 实施例58:根据实施例45至57中任一项所述的方法,其中所述硅以占所述复合负极的约30wt%至约98wt%的量存在。

[0166] 实施例59:根据实施例45至58中任一项所述的方法,其中所述硅以占所述复合负极的至少约40wt%的量存在。

[0167] 实施例60:根据实施例45至59中任一项所述的方法,其进一步包括使所述复合负极致密化。

[0168] 实例

[0169] 下文出于说明和描述本公开的某些具体实施例的目的阐述了实例。然而,权利要求书的范围不以任何方式受到本文所阐述的实例的限制。对所公开的实施例的各种改变和修改对本领域的技术人员来说是显而易见的,并且在不脱离本公开的精神和所附权利要求书的范围的情况下,可以进行此类改变和修改,包括但不限于与本公开的化学结构、取代基、衍生物、调配物或方法有关的改变和修改。本文方案中结构中的变量的定义与本文给出的式中对对应位置的定义一致。

[0170] 实例1:硅的物理特性

[0171] 硅粉按从制造商收到的那样使用。粒度信息由供应商提供。在康塔(Quantachrome)NOVA touch气体吸附分析仪上使用11点布鲁诺-埃麦特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller, BET)分析和氮吸附来测定表面积。

[0172] 谢乐分析(Scherrer analysis):在布鲁克(Bruker)D2移相器仪器上进行X射线粉末衍射。结果是用30kV发生器收集的,并且来自 Cu-K_α 的入射x射线的波长为约 1.54Å 。使用

谢乐公式: $D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta}$, 其中K是0.89-1的常数, λ 是入射x射线的波长, β 是以弧度测量的半高全宽, θ 是布拉格角(Bragg angle)。通过分析分别对应于28.45、47.30、56.12度的近似2 θ 值的[111]、[220]和[311]晶面来测定每种材料类型的微晶尺寸范围。物理特性汇总于下表1中。

[0173] 表1

[0174]	实例	粒度	微晶尺寸	表面积
	实例1	50-80nm	10-13nm	10-20m ² /g
	比较实例1	50 nm	8nm	70-100m ² /g
	比较实例2	200-300nm	34-45nm	6m ² /g

[0175] 电解质材料的产生:Li₂S、P₂S₅和LiCl以5:1:2的化学计量比组合,从而产生期望的硫化物固体电解质。将此组合添加到具有氧化锆研磨介质和作为溶剂的二甲苯的500ml氧化锆研磨罐中。将混合物在Retsch PM 100行星式研磨机中以400RPM研磨12小时。收集材料并且在70°C下在惰性氩气环境中干燥。然后将所得固体电解质粉末进一步加热到450°C,持续2小时。

[0176] 正电极的产生:将NMC (镍-锰-钴氧化物)、基于Li₂S:P₂S₅:LiCl的固体电解质材料、包括石墨和炭黑的混合物的基于碳的导电添加剂以及包括PVDF-HFP和SEBS的粘结剂以期率比在异丁酸异丁酯中混合。然后将混合物干燥并且用作正电极材料。

[0177] 负电极的产生:产生三个负电极,标记为“实例1”、“比较实例1”和“比较实例2”。

[0178] 实例1:将粒度为50-80nm、表面积为10-20m²/g以及微晶尺寸为10-13nm的Si材料与基于Li₂S:P₂S₅:LiCl的固体电解质材料、包括炭黑的基于碳的导电添加剂以及包括SEBS的粘结剂以期率比在异丁酸异丁酯中混合。然后将混合物干燥并且用作实例1的负电极材料。

[0179] 比较实例1:将粒度为50nm、表面积为70-100m²/g以及微晶尺寸为8nm的Si材料与基于Li₂S:P₂S₅:LiCl的固体电解质材料、包括炭黑的基于碳的导电添加剂以及包括SEBS的粘结剂以期率比在异丁酸异丁酯中混合。然后将混合物干燥并且用作比较实例1的负电极材料。

[0180] 比较实例2:将粒度为200-300nm、表面积为6m²/g以及微晶尺寸为34-45nm的Si材料与基于Li₂S:P₂S₅:LiCl的固体电解质材料、基于碳的导电添加剂以及一种或多种粘结剂以期率比在一种或多种溶剂中混合。然后将混合物干燥并且用作比较实例2的负电极材料。

[0181] 在上述实例中的每个实例中,将硅与固体电解质材料、包括炭黑的基于碳的导电添加剂和包括SEBS的粘结剂混合。将异丁酸异丁酯添加到复合混合物中,以形成具有非常适合浇注/涂覆的流变特性(即,粘度和幂律行为)的浆料。然后将浆料涂覆到基材上并且干燥以形成复合负极。

[0182] 将复合负极并入以锂金属作为对电极的电化学电池单元中。电池单元在0.05V与1.0V之间循环。通过测定硅电极的首次循环脱锂容量与硅电极的首次循环锂化容量的比率来计算首次循环效率。

[0183] 如可以在图1中看到的,比较实例1的粒度小并且循环稳定性良好。然而,高表面积和更大的表面氧化物使得浇注具有挑战性,并且降低了首次循环效率(84.5%)和容量。比较实例2具有低表面积,这提高了首次循环效率(91.2%)和容量。实例1的硅结合了小粒度和低表面积,以实现令人惊讶的高首次循环效率(94.5%)、高容量和良好的循环寿命。

[0184] 因此,观察到微晶尺寸小但表面积高或者微晶尺寸大但表面积低的颗粒无法以高容量和长循环寿命循环。微晶尺寸小和表面积低的独特架构与固态电解质相结合,可实现接近理论容量和长循环寿命。在不希望受理论束缚的情况下,据信实现了这种效果,因为Si

纳米颗粒相互连接,因此通过在这些连接位点处阻止电解质接近Si来减少材料的比面积,同时保持表面积小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0185] 实例2:硅的物理特性

[0186] 制备另外的复合负极和比较复合负极。这些组合物的特性示于表2中。将粒度为100-180nm、表面积为 $20\text{-}30\text{m}^2/\text{g}$ 以及微晶尺寸为17-20nm的Si材料与基于 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiCl}$ 的固体电解质材料、包括炭黑的基于碳的导电添加剂以及包括SEBS的粘结剂以期望比率在异丁酸异丁酯中混合。然后将混合物干燥并且用作实例2的负电极材料。

[0187] 比较实例3:将粒度为200-400nm、表面积为 $30\text{-}40\text{m}^2/\text{g}$ 以及微晶尺寸为30-40nm的Si材料与基于 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiCl}$ 的固体电解质材料、包括炭黑的基于碳的导电添加剂以及包括SEBS的粘结剂以期望比率在异丁酸异丁酯中混合。然后将混合物干燥并且用作比较实例3的负电极材料。

[0188] 比较实例4:将粒度为1000-8000nm、表面积为 $4\text{-}6\text{m}^2/\text{g}$ 以及微晶尺寸为31-42nm的Si材料与基于 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiCl}$ 的固体电解质材料、包括炭黑的基于碳的导电添加剂以及包括SEBS的粘结剂以期望比率在异丁酸异丁酯中混合。然后将混合物干燥并且用作比较实例4的负电极材料。

[0189] 表2

[0190]

实例	粒度	微晶尺寸	表面积
实例2	100-180nm	10-13nm	$10\text{-}20\text{m}^2/\text{g}$
比较实例3	200-400nm	30-40nm	$30\text{-}40\text{m}^2/\text{g}$
比较实例4	1000-8000nm	31-42nm	$4\text{-}6\text{m}^2/\text{g}$

[0191] 将复合负极并入软包电池单元中,然后在约300psi的堆叠压力、2.5V-4.1V的电压窗口和约45°C的温度下循环。每种负极组合物的硅含量为约50重量%。如可以在图2中看到的,实例2具有在期望范围内的粒度、微晶尺寸和表面积,并且显示出与实例1类似的循环寿命性能。虽然比较实例3具有在期望范围内的微晶尺寸,但粒度高于实例1和实例2中使用的材料的粒度。此外,比较实例3中使用的材料的表面积在期望范围之外,因此实现了较低的总放电容量。实例2的硅结合了小粒度、低表面积和低微晶尺寸以实现优异的循环寿命。

[0192] 在另一个实验中,将复合负极并入模具电池单元中,并且在约1000psi的堆叠压力、2.5V-4.25V的电压窗口和70°C的温度下循环。复合负极的硅含量为约52重量%。如可以在图3中看到的,比较实例4具有在期望范围内的表面积,但具有超过期望范围的微晶尺寸和粒度。这导致循环寿命差和放电容量快速下降。

[0193] 在不脱离本发明的范围的情况下,上述特征以及以下所要求保护的特征可以以各种方式组合。因此,应当注意,包含在以上说明书中并且在附图中示出的内容应当被解释为说明性的而不是限制性的意义。上述实施例应当被认为是本发明的实例,而不是限制本发明的范围。除了本发明的前述实施例之外,对详细描述和附图的回顾将表明存在此类发明的其它实施例。因此,本文中未明确阐述的本发明的前述实施例的许多组合、排列、变化和修改将仍落入此类发明的范围内。以下权利要求旨在涵盖本文所述的一般特征和具体特征,以及在语言上可以被说成落入其间的对本发明方法和系统的范围的所有陈述。

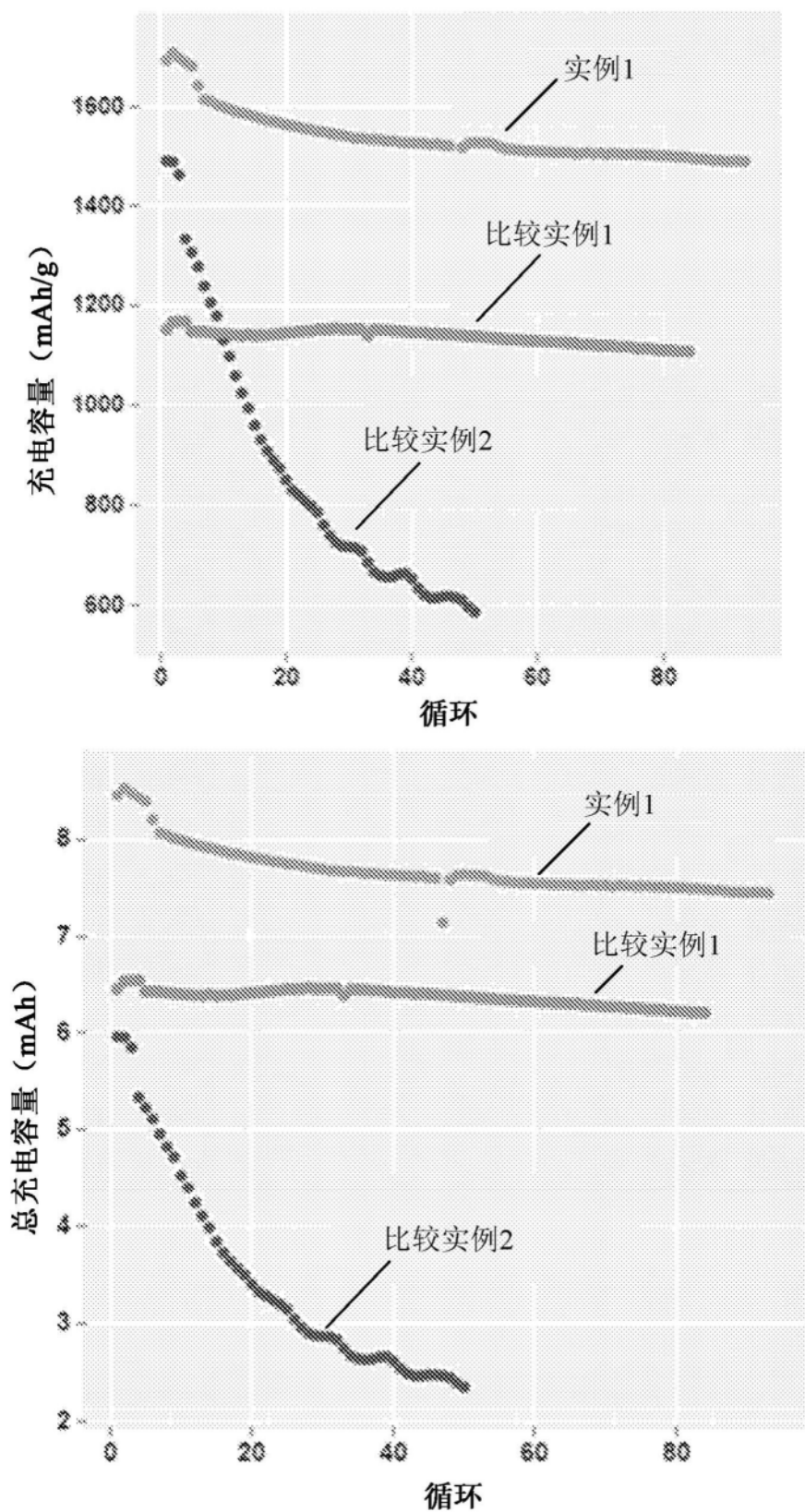


图1

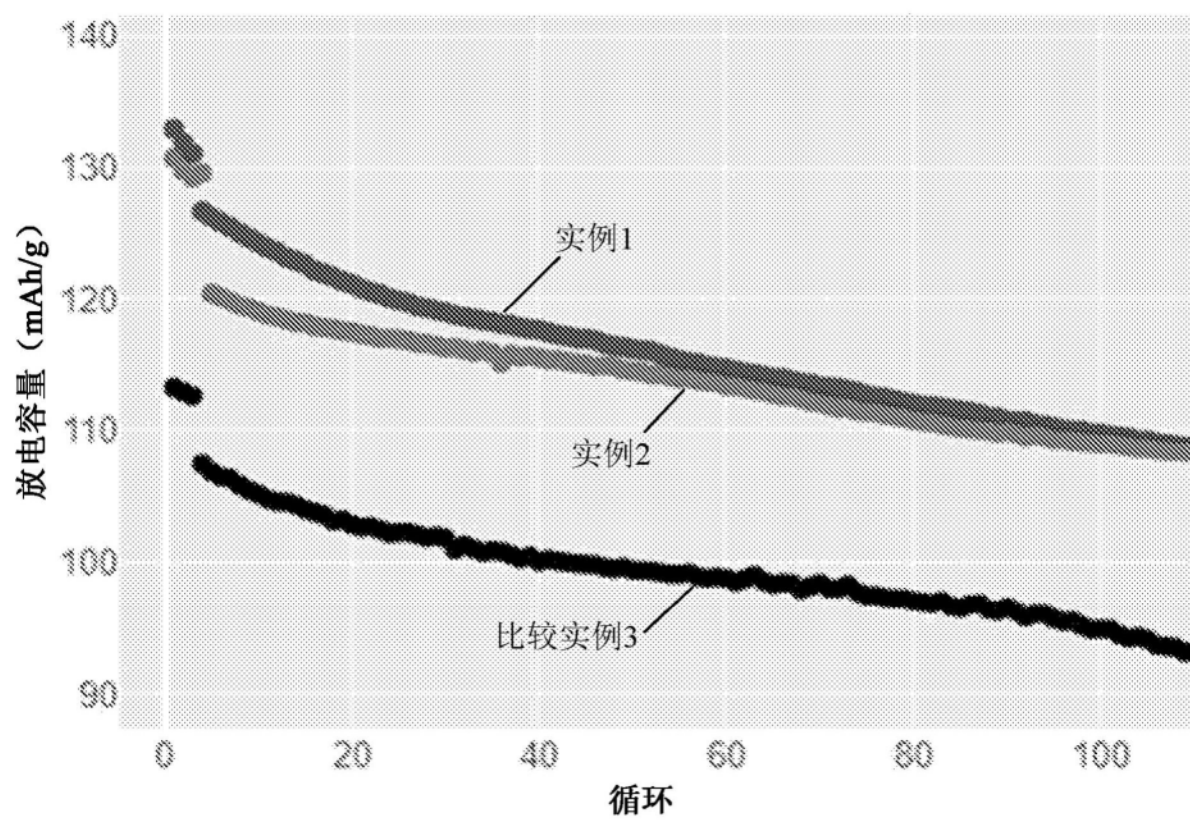


图2

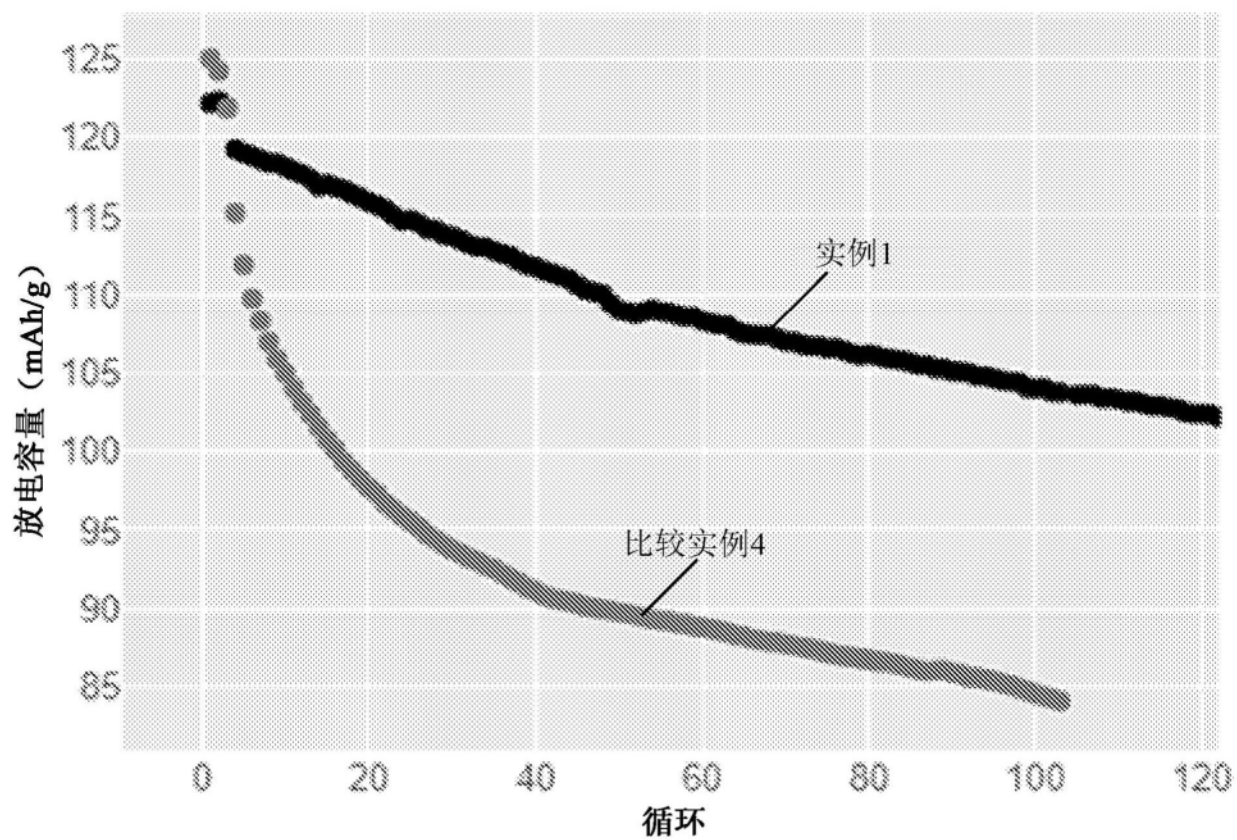


图3