



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201228071 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100141484

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*

H01M10/056 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/15 美國

61/413,888

(71)申請人：安普雷斯公司(美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：羅柏特 葛瑞葛利 亞倫 ROBERTS, GREGORY ALAN (US)；法斯西 雷尼爾

J FASCHING, RAINER J. (AT)；史堤夫 康斯坦堤尼 I STEFAN, CONSTANTIN

I. (RO)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：8 共 53 頁

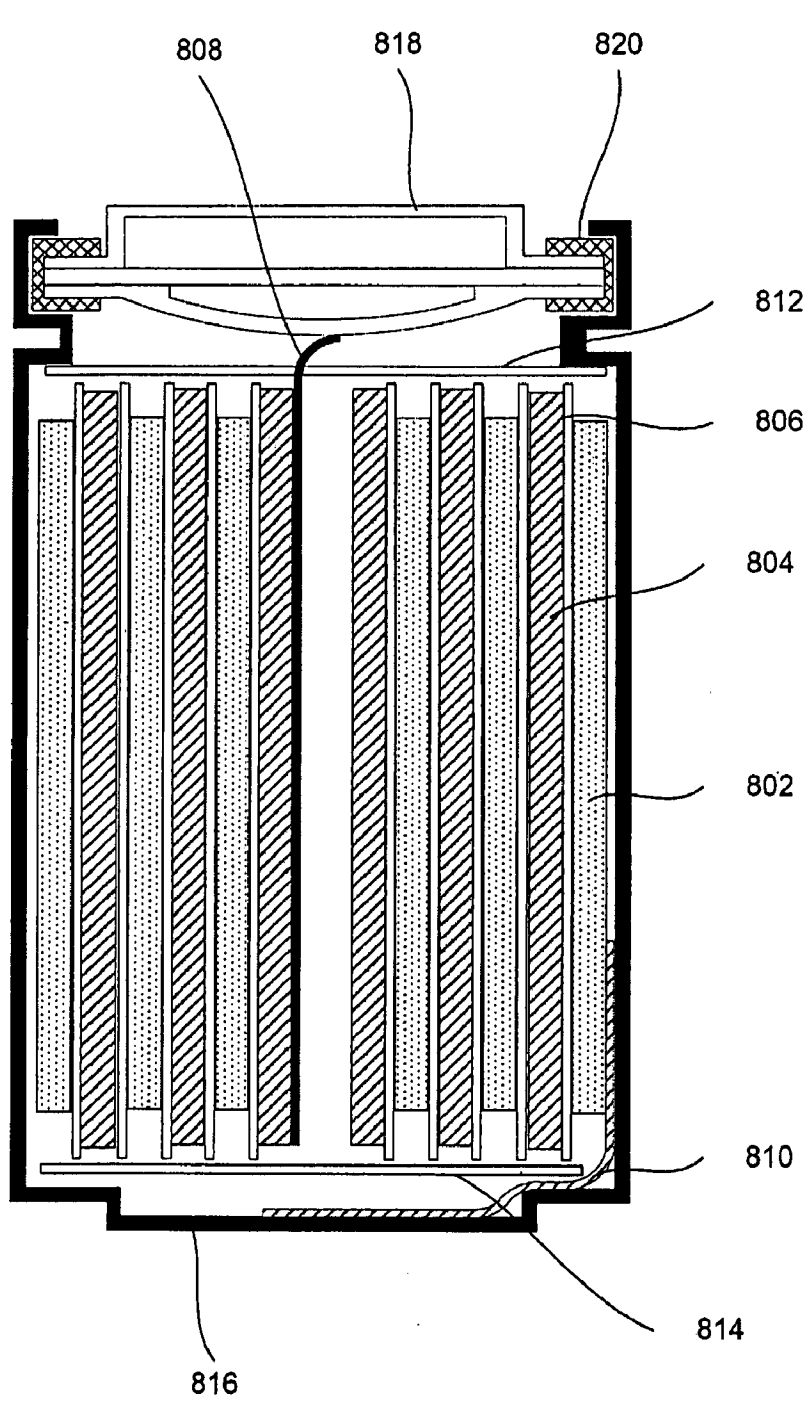
(54)名稱

充電式電池組之電解質

ELECTROLYTES FOR RECHARGEABLE BATTERIES

(57)摘要

本發明提供用於含有高容量活性材料(諸如矽、鋳、錫及/或鋁)之充電式鋰離子電池的新穎電解質。此等新穎電解質包括一或多種焦碳酸酯及在某些實施例中選用的一或多種氟化碳酸酯。舉例而言，焦碳酸二甲酯(DMPC)可與單氟代碳酸仲乙酯(FEC)組合。或者，可在無任何氟化碳酸酯的情況下使用 DMPC 或其他焦碳酸酯。焦碳酸酯之重量比可在約 0%與 50%之間，例如約 10%。焦碳酸酯可與其他溶劑組合，該等溶劑諸如碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及/或碳酸甲酯乙酯(EMC)。或者，可在無該等溶劑的情況下使用焦碳酸酯。使用具有矽基電極之電化電池所進行實驗的結果顯示出當使用含焦碳酸酯電解質時與無焦碳酸酯電解質相比在循環壽命方面的實質性改良。



- 802：正電極
- 804：負電極
- 806：分離器
- 808：突出部
- 810：突出部
- 812：絕緣墊圈
- 814：絕緣墊圈
- 816：電池套管
- 818：蓋
- 820：墊圈



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201228071 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100141484

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*

H01M10/056 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/15 美國

61/413,888

(71)申請人：安普雷斯公司(美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：羅柏特 葛瑞葛利 亞倫 ROBERTS, GREGORY ALAN (US)；法斯西 雷尼爾
J FASCHING, RAINER J. (AT)；史堤夫 康斯坦堤尼 I STEFAN, CONSTANTIN
I. (RO)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：8 共 53 頁

(54)名稱

充電式電池組之電解質

ELECTROLYTES FOR RECHARGEABLE BATTERIES

(57)摘要

本發明提供用於含有高容量活性材料(諸如矽、鋳、錫及/或鋁)之充電式鋰離子電池的新穎電解質。此等新穎電解質包括一或多種焦碳酸酯及在某些實施例中選用的一或多種氟化碳酸酯。舉例而言，焦碳酸二甲酯(DMPC)可與單氟代碳酸仲乙酯(FEC)組合。或者，可在無任何氟化碳酸酯的情況下使用 DMPC 或其他焦碳酸酯。焦碳酸酯之重量比可在約 0%與 50%之間，例如約 10%。焦碳酸酯可與其他溶劑組合，該等溶劑諸如碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及/或碳酸甲酯乙酯(EMC)。或者，可在無該等溶劑的情況下使用焦碳酸酯。使用具有矽基電極之電化電池所進行實驗的結果顯示出當使用含焦碳酸酯電解質時與無焦碳酸酯電解質相比在循環壽命方面的實質性改良。

六、發明說明：

【先前技術】

本申請案根據35 U.S.C. § 119(e)主張2010年11月15日申請之標題為「ELECTROLYTES FOR RECHARGEABLE BATTERIES」的美國臨時專利申請案第61/413,888號之權利(代理人案號AMPRP019P)，該臨時專利申請案以全文引用的方式併入本文中以達成所有目的。

本文所描述及所主張之本發明係在美國政府支持下借助由國家標準與技術研究院(National Institute of Standards and Technology)所授予之NIST ATP獎第70NANB10H006號完成。美國政府對本發明享有一定權利。

鋰離子電池組之能量密度可利用具有高容量活性材料(諸如矽)之碳基電極材料進行實質上改良。然而，高容量材料呈現出碳基材料先前所未遇到的新一組挑戰。舉例而言，以高容量活性材料及習知電解質建置之電池的循環壽命與以碳基活性材料及相同電解質建置之電池的循環壽命相比趨向於更短。電解質之選擇可能影響固體電解質界面相(SEI)層之形成、離子遷移率及各種其他共同影響電池循環壽命之因素。特定電解質調配物可能對著手解決此等藉由將高容量活性材料引入鋰離子電池組中所帶來的新挑戰為必需的。

【發明內容】

本發明提供用於含有高容量活性材料(諸如矽、鎢、錫及/或鋁)之充電式鋰離子電池的新穎電解質。此等新穎電

解質包括一或多種焦碳酸酯及在某些實施例中選用的一或多種氟化碳酸酯。舉例而言，焦碳酸二甲酯(DMPC)可與單氟代碳酸伸乙酯(FEC)組合。或者，可在無任何氟化碳酸酯的情況下使用DMPC或其他焦碳酸酯。焦碳酸酯之重量比可在約0%與50%之間，例如約10%。焦碳酸酯可與其他溶劑組合，諸如碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及/或碳酸甲酯乙酯(EMC)。或者，可在無該等溶劑的情況下使用焦碳酸酯。使用具有矽基電極之電化電池所進行實驗的結果顯示當使用含焦碳酸酯電解質時與無焦碳酸酯電解質相比在循環壽命方面的實質性改良。

在某些實施例中，鋰離子電池組包括具有電化學活性材料(諸如含矽材料、含錫材料、含鍺材料及含鋁材料)之電極。電池組亦包括包含含鋰鹽及焦碳酸酯(諸如焦碳酸二甲酯、焦碳酸二乙酯、焦碳酸二丙酯、焦碳酸二丁酯及焦碳酸甲酯乙酯)之電解質。在特定實施例中，電化學活性材料包括元素矽或矽合金。電極可包括奈米結構(諸如奈米線)，且電化學活性材料提供於此等奈米結構中。在某些實施例中，奈米線之外表面包括元素矽、氧化矽、矽合金或矽化物。

在特定實施例中，電池組包括矽作為其電化學活性材料。此電池組在循環測試期間在約100個循環之後可顯示出至少99.8%的平均庫倫效率(Coulombic efficiency)。循環測試可包括在各循環中將鋰離子電池組以至少約C/2之速

率充電至至少約 1050 mAh/g 且以至少約 C/2 之速率放電至 900 mV(相對於鋰金屬)。在某些實施例中，電解質包括一或多種焦碳酸酯，其在電解質中之總濃度小於約 50 重量%(諸如在約 1 重量%與 10 重量%之間)。在相同或其他實施例中，電解質包括一或多種氟化碳酸酯溶劑，諸如單氟代碳酸伸乙酯、氟代碳酸伸丙酯、二氟代碳酸伸乙酯及氟代碳酸甲基伸乙酯。電解質中氟化碳酸酯溶劑之總濃度可小於約 50 重量%，例如小於約 10 重量%。

本發明亦提供一種用於含有高容量活性材料之鋰離子電池組的鋰離子電池組電解質。電解質可包括含鋰鹽、溶劑、DMPC 及一或多種氟化碳酸酯溶劑。DPMC 可以小於約 50 重量%(例如在約 1 重量%與 10 重量%之間)之濃度存在於鋰離子電池組電解質中。氟化碳酸酯溶劑之實例包括單氟代碳酸伸乙酯、氟代碳酸伸丙酯、二氟代碳酸伸乙酯及氟代碳酸甲基伸乙酯。一或多種氟化碳酸酯溶劑可以小於約 50 重量%之間(例如在約 1 重量%與 10 重量%之間)的濃度存在於鋰離子電池組電解質中。此電解質中所用溶劑之實例包括 EC、DMC、DEC 及/或 EMC。此電解質中所用含鋰鹽之實例包括六氟磷酸鋰(LiPF_6)、六氟砷酸鋰單水合物(LiAsF_6)、過氯酸鋰(LiClO_4)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、雙(草酸根)硼酸鋰(LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP)及 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAB)。

為了達成本文件之目的，除非另有說明，否則電解質組分(除含鋰鹽以外，其以莫耳比形式表示)的所有濃度值均

以重量百分比形式表示。術語「濃度」一般可與術語「重量比」互換使用。

此等及其他實施例參照附圖進一步描述於下文。

【實施方式】

在以下描述中，闡述大量特定細節以便提供對所呈現概念的詳盡理解。所呈現之概念可在無某些或所有此等特定細節的情況下實踐。在其他情況中，尚未詳細描述熟知製程操作以避免不必要地模糊所描述之概念。雖然某些概念將與特定實施例一起描述，但應瞭解此等實施例並非意欲限制。

採用高容量活性材料用於充電式電池組應用已相對減緩。一個主要的障礙為以該等材料建置之電化電池的循環壽命較差。雖然此等電池之初始容量一般遠高於以碳基材料建置之電池的初始容量，但此等較高初始容量在僅數個循環後即迅速降低。常常，此等容量在僅數十個循環後即衰減至可用程度以下。該等電池明顯不可用於商業應用。雖然已藉由將高容量負極活性材料特定配置成特定結構來達成某些改良，但此程度之改良常不足以單獨提供商業上可行的電池設計。

在不侷限於任何特定理論的情況下，咸信高容量活性材料之較差循環壽命可能可歸因於至少兩個主要原因。此等原因之一為在循環期間高容量活性材料結構之機械穩定性較差，其造成此等結構的粉碎。許多高容量活性材料趨向於顯示出實質性的鋰化期間膨脹及去鋰化期間收縮。舉例

而言，當鋰化至矽之理論容量時，矽結構可膨脹約400%。活性材料結構之粉碎引起電極內機械及電連接的損失，其造成容量衰減。

含有高容量活性材料之電池中容量衰減的另一認知原因為通常在活性材料結構之暴露表面上形成的不穩定SEI層。特定言之，當經受高電壓電位時，電解質組分(諸如溶劑)趨向於在此等結構之表面上分解(或減少)。分解產物沈積於表面上，形成SEI層。隨著再次形成期間SEI層變厚，SEI層促進且增加電極之電子電阻。此轉而降低暴露電極表面上之電壓電位且最終停止進一步分解(減少)及SEI層形成。SEI層在電池效能中起重要作用。因此，SEI層形成通常使用緊密控制的製程參數(諸如充電及放電速率、充電及放電深度及其他參數)在電池製造期間進行。

當使用高容量活性材料時，咸信高容量活性材料結構的重複膨脹及收縮損壞在暴露於電解質之活性材料表面上形成的SEI層。損壞之SEI層可使某些維持於高電位下的高容量活性材料暴露於電解質，進而造成電解質在此界面處再次分解且形成新的SEI層或補片。破壞及修復SEI層的過程可在電池製造期間所進行的初始形成之後持續很久。新形成的SEI層或補片可在不太合乎需要及控制較少的操作條件下形成。另外，重複此破壞及修復過程可不可逆地將鋰截留於SEI層中，降低電解質中某些溶劑之濃度且使總SEI層不必要的變厚，從而引起較高總電阻。此等現象可負面影響電池效能且降低電池的循環壽命。

電池之循環壽命可以個別鋰化及去鋰化循環之庫侖效率為特徵。為了達成本文件之目的，庫侖效率定義為在同一循環中放電容量與充電容量之比率。在一負電極實例中，庫侖效率為在將鋰自活性材料結構移除期間所通過之電荷與將鋰插入此等活性材料結構中所需要之電荷的比率。對於實際電池組應用，庫侖效率應接近100%程度(諸如至少約99.5%、至少約99.8%或甚至更大)且在電池的大部分操作壽命期間保持在該程度。任何自100%程度的偏差可在大量循環後聚集且引起實質性容量衰減。

碳基電極形成穩定SEI層相對較快。SEI形成通常僅需要一個或幾個初始形成循環。此初始形成之SEI層一般在稍後操作循環期間保持不變。各種環狀碳酸酯(諸如EC及PC)及直鏈碳酸酯(諸如DMC、DEC及EMC)已成功地與碳基電極組合使用。

與碳基活性材料不同，當無其他溶劑或添加劑存在時，高容量活性材料當與含有上文所列環狀及/或直鏈碳酸酯之習知電解質組合時顯示出實質上不同的行為。如以上解釋，咸信在高容量活性材料結構上形成的SEI層與在碳基結構上形成的SEI層相比趨向於更加不穩定。高容量活性材料結構膨脹及收縮，且對由此等環狀及/或直鏈碳酸酯所形成之相對較硬且非撓性的層施加實質性應力。SEI層破壞及自我修復，引起各種一般不存在於以碳基活性材料建置之電池中的效能問題(包括循環壽命衰減)。

雖然高容量活性材料結構之粉碎可藉由將此等材料配置

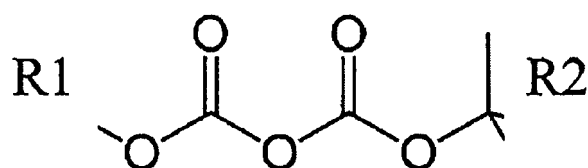
成奈米結構(諸如奈米膜、奈米線及奈米粒子)來至少部分解決，但咸信甚至此等較小結構亦在其膨脹及收縮期間產生實質性應力。此等應力可損壞使用習知電解質調配物形成的SEI層。事實上，此等較小結構甚至可放大某些SEI相關問題。特定言之，較小結構趨向於具有更大的暴露表面積且與其龐大對應物相比在此等結構之間具有較銳利的角。較小結構之此等特徵可能引起甚至更大且更不穩定的SEI層。

已發現某些新的電解質調配物實質上改良含有高容量活性材料之充電式電化電池的循環壽命效能。舉例而言，一或多種焦碳酸酯可包括於電解質中。測試結果已明確顯示向EC及DMC之組合中添加DMPC實質上改良電池之循環壽命。循環壽命特徵在於多個初始循環之庫倫效率。藉由向EC及DMC之組合中添加FEC已達成某些改良。當DMPC及FEC均與EC及DMC組合時已達成最佳效能。此等測試結果更詳細地描述如下。

咸信焦碳酸酯改良SEI層之穩定性及效能且可降低容量衰減。鋰枝晶形成較少及速率效能改良已歸因於電解質中存在焦碳酸酯。此外，含有焦碳酸酯之電解質趨向於產生二氧化碳，尤其當焦碳酸酯以較大濃度存在時。可能在過量充電期間尤其顯著之二氧化碳之釋放可用於跳脫安全性設備，諸如電流啟斷性斷路器。此外，所釋放之二氧化碳可充當阻燃劑，進而在失控情況期間有助於總體電池安全性。

在某些實施例中，一或多種焦碳酸酯與一或多種環狀及/或直鏈碳酸酯在同一電解質中組合。在其他實施例中，一或多種焦碳酸酯可完全替代直鏈碳酸酯。亦即，該等電解質調配物實質上無直鏈碳酸酯。

各種烷基焦碳酸酯可用於電解質中。一般而言，焦碳酸酯官能基具有下式，其中R1及R2可為相同或不同部分，通常各具有一個至六個碳原子。



R1及R2可具有一些不飽和度(例如一或多個雙鍵或參鍵)。另外，R1及R2可具有一或多個取代基，諸如含鹵素部分(或更特定言之含氟部分)、含氮部分(例如胺及鹽胺)及/或含氧部分(例如羥基、酮、醛及醚)。另外，R1及R2一起可形成具有或不具有任何取代基之環結構。

在相同或其他實施例中，一或多種焦碳酸酯與一或多種氟化碳酸酯(諸如氟烷基碳酸酯)組合使用。在某些特定實施例中，DPMC與FEC或某些其他一或多種氟化碳酸酯一起使用。此等實施例中之其他電解質組分可包括EC、DMC、DMC及/或EMC。在某些實施例中，一或多種焦碳酸酯與一或多種氟化碳酸酯之組合可完全替代環狀及/或直鏈碳酸酯。亦即，該等電解質調配物實質上無環狀及/或直鏈碳酸酯。在某些實施例中，使用氟化焦碳酸酯。舉例而言，可使用焦碳酸二甲酯之氟化形式，其中三氟甲基

(CF₃)或其他類似基團表示以上所呈現之結構中的R1及R2。

電解質調配物中之一或多種焦碳酸酯的重量比可為至多約50%、或更特定言之至多約20%或甚至更特定言之在約1%與10%之間(諸如在約2%與5%之間)。類似重量比適用於氟化碳酸酯(諸如FEC)。在一特定實施例中，約5重量%之FEC及約10重量%之DPMC與EC及DMC組合使用，而EC及DMC可以相等重量比存在。在另一實施例中，約10重量%之FEC及約2重量%之DPMC用於可以相等重量比存在的EC及DMC之組合中。在另一實施例中，約10重量%之FEC及約5重量%之DPMC與可以相等重量比存在的EC及DMC一起使用。

現將更詳細地論述特定電解質調配物。在某些實施例中，電解質包括以以下重量比存在之DMPC：在約0%與50%之間、或更特定言之在約1%與20%之間、或甚至更特定言之在約5%與10%之間或在約1%與10%之間。其他焦碳酸酯可用於添加至DMPC中或代替DMPC且以相同重量比存在。一些實例包括焦碳酸二乙酯、焦碳酸二丙酯、焦碳酸二丁酯及焦碳酸甲酯乙酯。

如上所述，電解質亦可包括FEC。FEC可與DPMC及/或一或多種其他焦碳酸酯組合使用或在無任何焦碳酸酯的情況下使用。電解質中FEC之重量比可在約0%與50%之間、或更特定言之在約1%與20%之間、或甚至更特定言之在約5%與10%之間或在約1%與10%之間。其他氟化碳酸酯可用

於添加至FEC中或代替FEC。一些實例包括氟代碳酸伸丙酯、二氟代碳酸伸乙酯及氟代碳酸甲基伸乙酯。其他氟化種類(諸如氟化環狀羧酸酯及氟化環醚)可用於與氟代碳酸伸丙酯之各種組合或代替氟代碳酸伸丙酯。

在特定實施例中，FEC及DPMC可在以下組合中一起使用：約2重量%與10重量%之間的FEC與約5重量%與15重量%之間的DPMC、或更特定言之約3重量%與8重量%之間的FEC與約8重量%與12重量%之間的DPMC或甚至更特定言之約5重量% FEC與約10重量% DPMC。在其他實施例中，FEC與DPMC之重量比為約5%與15%之間的FEC與約0.5%與5%之間的DPMC、或更特定言之約8%與12%之間的FEC與約1%與4%之間的DPMC或甚至更特定言之約10% FEC與約2% DPMC。在另一實施例中，FEC與DPMC之重量比為約5%與15%之間的FEC與約1%與10%之間的DPMC、或更特定言之約8%與12%之間的FEC與約3%與8%之間的DPMC或甚至更特定言之約10% FEC與約5% DPMC。上文所列FEC與DPMC之組合可與以相等重量比存在於電解質溶液中的EC及DMC一起使用。在其他實施例中，FEC及DPMC在無其他溶劑的情況下使用且可以各約10%與90%之間之重量比、或更特定言之各約20%與80%之間之重量比存在。

在某些實施例中，電解質包括DMPC、或FEC與DPMC之組合。該等電解質調配物亦可包括一或多種其他溶劑。該等其他溶劑之某些實例包括各種環狀碳酸酯(諸如EC及PC)及直鏈碳酸酯(諸如DMC、DEC及EMC)。其他實例包括碳

酸伸丁酯(BC)、碳酸乙烯基伸乙酯(vinylethylene carbonate, VEC)、 γ -丁內酯(GBL)、 γ -戊內酯(GVL)、 α -當歸內酯(AGL)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丁酯(NBC)及碳酸二丁酯(DBC)、四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷(DME)、1,2-二乙氧乙烷、1,2-二丁氧乙烷、乙腈、己二腈、丙酸甲酯、特戊酸甲酯、特戊酸丁酯及特戊酸辛酯、醯胺、二甲基甲醯胺、磷酸三甲酯及磷酸三辛酯。

電解質可包括一或多種選自以下清單之鹽： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8(\text{LiBOB})$ 、 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ (LiODFB)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3(\text{LiFAP})$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAB)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{異C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{異C}_3\text{F}_7)$ 。總體鹽濃度可在約0.3 M與2.5 M之間或更特定言之在約0.7 M與1.5 M之間(例如約1.0 M)。

上述電解質調配物可用於以各種高容量活性材料製造的電池中。此等材料之一些實例包括各種含矽材料，例如結晶矽、非晶矽、其他矽化物、氧化矽、次氧化物、氮氧化物。其他實例包括含錫材料(例如錫、氧化錫)、鋇、含碳材料、各種金屬氫化物(例如 MgH_2)、矽化物、磷化物及氮化物。其他實例包括碳-矽組合(例如鍍碳矽、鍍矽碳、摻矽碳、摻碳矽及包括碳及矽之合金)、碳-鋇組合(例如鍍碳鋇、鍍鋇碳、摻鋇碳及摻碳鋇)及碳-錫組合(例如鍍碳錫、鍍錫碳、摻錫碳及摻碳錫)。更一般而言，高容量活性材

料可包括矽、錫、鍺及鋁以及其合金及其他化合物。高容量活性材料在本文中定義為具有至少約700 mAh/g之理論鋰化容量的活性材料。

高容量活性材料可呈各種形式，諸如均一薄層、與具有聚合黏合劑之基板結合的顆粒、固定於基板之奈米結構及其他形式及結構。在某些實施例中，高容量活性材料形成為固定於基板之奈米結構。此等奈米結構可物理地及導電地附著於導電基板，其可充當此電極之集電器。物理附著可多於簡單的機械接觸，其可例如由將具有離散奈米結構之黏合劑塗佈於基板上引起。在某些實施例中，物理附著由將奈米結構熔合至基板或將奈米結構或某一部分奈米結構直接沈積於基板上(例如使用化學氣相沈積(CVD)技術或甚至更特定言之使用蒸氣-液體-固體CVD生長)引起。在另一實例中，物理附著由將奈米結構衝擊刺穿在基板上引起。在某些實施例中，物理附著包括某些冶金鍵之形式，諸如形成兩種鍵結材料(例如矽化物)之合金。

奈米結構可以結構輪廓上之隨機位置固定於基板上(隨機固定)或較佳以奈米結構上之某一特定位置固定(非隨機固定)。非隨機固定奈米結構之實例包括末端固定奈米結構(例如奈米線及奈米棒)及較佳以中間位置(而非末端位置)貼附於基板上之中間固定奈米結構。在特定實例中，奈米結構為具有至少約4或更特定言之至少約10之縱橫比的奈米線。奈米線之直徑可在約10奈米與1000奈米之間且長度在約1微米與100微米之間。

在特定實施例中，含有DMPC及FEC之電解質用於具有矽基電極(或更特定言之固定於基板之矽奈米線)的充電式電池中。電解質可為約5重量%之FEC及約10重量%之DPMC添加至以相等重量比存在之EC及DMC中。在其他實施例中，FEC之重量比可為約10%，而DPMC之重量比可為2%。在其他實施例中，DPMC可以5%之重量比存在且FEC可以約10% FEC之重量比存在。在某些實施例中，以該等電解質組裝之鋰離子電池組在循環測試期間在100個循環之後顯示出至少99.8%之平均庫侖效率。庫侖效率值可經預定數目之循環(例如五個循環或十個循環)求平均值來避免雜訊及其他出乎意料之變化的影響。循環測試可涉及在各循環中將鋰離子電池組以C/2充電至1050 mAh/g且以C/2速率放電至900 mV。

使用具有含矽測試電極及金屬鋰反電極之硬幣型(2032型號)半電池來測試各種電解質調配物。工作電極藉由將矽層沈積於含有鎳之模板結構上來構建。此等電極與0.75毫米厚鋰箔及25微米厚分離器組合。以不同電解質調配物填充測試電池。所有調配物均包括1 M LiPF_6 及相等重量比之EC及DMC。某些調配物亦包括焦碳酸酯及/或氟化碳酸酯。將一種不包括任何焦碳酸酯或氟化碳酸酯之調配物用作基質。使電池經受一個形成循環，該循環包括以C/20之速率充電至1400 mAh/g，隨後以相同速率放電至900 mV(其不為測試資料之一部分)。隨後使用多個操作循環來測試電池。在各操作循環中，將電池以C/2之速率充電至

1050 mAh/g且以相同速率放電至900 mV。

圖1說明最初350個操作循環之庫倫效率資料。所有線均使用5點平滑技術來構建以消除個別循環之變化及更好的反映總體庫倫效率趨勢。線表示在將不同濃度DPMC及FEC添加至基質電解質中的情況下所測試之六個電池的庫倫效率。

線101對應於以不具有任何DPMC或FEC添加劑之基質電解質建置的電池。此電解質調配物已成功地用於石墨基電池，顯示約100%之庫倫效率。然而，當此電解質調配物以含有矽基電極之電池測試時，矽基電池與石墨基電池相比就庫倫效率而言表現更糟。特定言之，所測試之矽基電池之庫倫效率在僅20個循環後即開始迅速降低且在40個循環內降至99.5%以下。

線102對應於具有2重量% DMPC添加至基質電解質之電池。在此調配物中未使用FEC添加劑。庫倫效率與由線101表示之無添加劑之調配物相比有所改良，但其仍迅速下降且在60個循環內降至99.5%以下。

線103對應於以10重量% FEC添加至基質電解質所建置的電池。在此調配物中未使用DMPC添加劑。此電池之庫倫效率與由線101表示之具有基質電解質之電池的庫倫效率相比甚佳。舉例而言，在50個循環之後，此電池之庫倫效率仍為約99.9%，而具有基質電解質之電池的庫倫效率已在99%以下。在第200個循環之前，庫倫效率最終降至99.5%以下。

線 104、線 105 及線 106 對應於以含有不同濃度之 FEC 及 DMPC 添加劑之改質電解質所建置的電池。線 104 對應於以含有 10 重量% FEC 及 2 重量% DMPC 之電解質建置的電池。線 105 對應於以含有 10 重量% FEC 及 5 重量% DMPC 之電解質建置的電池，而線 106 對應於以含有 5 重量% FEC 及 10 重量% DMPC 之電解質建置的電池。使用此等 DMPC 與 FEC 之組合甚至進一步改良庫侖效率。特定言之，庫侖效率直至超過 200 個循環之後才降低至 99.5% 程度以下，其相較於基質電解質改良十餘倍。

當比較線 103 與線 104 及線 105 時(其均對應於具有 10 重量% FEC 之電解質)，可見將 DMPC 添加至含有 FEC 之電解質中有助於進一步改良庫侖效率。在三種含有 FEC 及 DMPC 之電解質中，具有最高 DMPC 含量及最低 FEC 含量之電解質(對應於線 106)在最初 50 個循環期間在庫侖效率方面顯示出甚慢的初始上升。此可能指示較高濃度之 DMPC 及較低濃度之 FEC(如由線 104 及線 105 表示之組成)對於與矽基電極一起使用可能更優。在不侷限於任何特定理論的情況下，咸信當 FEC 與 DMPC 一起使用時之庫侖效率增加及穩定性係歸因於產生具有獨特特徵的 SEI 層之特定比率之 FEC 與 DMPC 之間的複雜協同效應。廣泛認為 FEC 增加 SEI 層中之氟含量，且 DMPC 之作用可歸因於增加 SEI 層中之碳酸鋰含量。先前已在碳基電池中顯示 FEC 及其他類型添加劑與鹽之類似協同作用。

各種高容量活性材料可用於形成用於充電式電池之電

極。此等材料之一些實例包括各種含矽材料，諸如結晶矽、非晶矽、其他矽化物、氧化矽、次氧化物及氮氧化物。其他實例包括含錫材料(諸如錫及氧化錫)、含鋅材料、含碳材料、各種金屬氮化物(諸如氮化鎂)、矽化物、磷化物及氮化物。又其他實例包括碳-矽組合，諸如鍍碳矽、鍍矽碳、摻矽碳、摻碳矽及包括碳及矽之合金。可使用碳與鋅之類似組合以及碳與錫之類似組合。亦可使用各種含鋁材料。總體而言，高容量活性材料可定義為具有至少約 700 mAh/g 之理論鋰化容量的活性材料。活性材料之理論容量應不同於電極及/或電池之設計操作容量。一般而言，操作容量為理論容量之一部分。舉例而言，在電池操作期間，活性材料可能不完全充電、放電，或兩種情形均存在。在一特定實例中，含矽電極可在操作放電程度(例如對應於約 500 mAh/g 與 1500 mAh/g 之間的矽鋰化狀態)與操作充電程度(例如對應於約 1500 mAh/g 與 3000 mAh/g 之間的矽鋰化狀態)之間循環。僅供參考，矽之理論容量為 4200 mAh/g。

某些高容量活性材料與例如石墨及其他碳基材料相比導電率較差。導電率可藉由將各種導電添加劑引入含有高容量活性材料之結構中或在活性材料結構之中提供導電添加劑結構來改良。舉例而言，某些高容量活性材料在其沈積(例如形成含有此等高容量活性材料之奈米結構)期間及/或在處理沈積材料期間可經摻雜。為了達成本文件之目的，任何向活性材料結構中添加導電性增強組分之情形均稱為

摻雜，而不考慮此等導電性增強組分之濃度或引入此等組分之方法。在某些實施例中，將週期表中III族及V族之元素用作含矽奈米結構中之導電性增強組分。特定言之，含矽奈米結構可以一或多種來自由以下組成之群的元素摻雜：硼、鋁、鎵、銦、鉍、磷、砷、銻及鉍。亦已發現某些導電性增強組分改良電極之電荷轉移特性。除III族或V族原子之外，亦可使用其他摻雜原子，諸如硫及硒。經摻雜之矽與未經摻雜之矽相比具有較高電子或電洞密度(例如，費米(Fermi)能階變換成傳導帶或價帶，引起較高導電性)。在某些實施例中，含矽奈米結構在電極製造期間及在所製造電池之電化學循環之前以鋰摻雜。鋰摻雜有助於補償在SEI形成期間的鋰損失。在同一奈米結構中可使用一種以上摻雜物材料。視引入含矽奈米結構中之材料的濃度而定，所得奈米結構可轉化成半導體(濃度在每立方公分約 10^{14} 個原子與 10^{19} 個原子之間)、高度摻雜金屬化導電矽(濃度在每立方公分約 10^{19} 個原子與 10^{21} 個原子之間)或矽合金(濃度大於每立方公分約 10^{21} 個原子)。較高濃度通常為較高導電性所需。

可使用各種方法將摻雜物引入奈米結構中。舉例而言，氣相摻雜涉及引入含有摻雜物之前驅體以及基底材料前驅體，諸如用於矽奈米結構之矽烷。前驅體之相對流動速率可在沈積期間變化以達成奈米結構內之摻雜物濃度梯度。舉例而言，可使氫氣、矽烷與約10 ppm膦之混合物流入沈積腔室中。矽烷氣體在催化劑位點處分解且形成矽線。膦

類似地分解且藉由替代某些晶格位點中之矽留下併入矽奈米結構中之磷作為摻雜物。摻雜之另一方法涉及旋塗式塗佈。舉例而言，可將含有摻雜物之有機聚合物塗佈於沈積之奈米結構層上。隨後使經塗佈之奈米結構在約 200°C 與 600°C 之間烘焙並維持在約20分鐘與30分鐘之間。有機聚合物分解成氣體，其自烘焙腔室移除，使摻雜物留在奈米結構上。某些摻雜物可擴散至奈米結構中。另一摻雜方法包括在奈米結構形成期間蒸發摻雜物及將一些蒸發的摻雜物截留於新形成的奈米結構中。舉例而言，鋁及銦可使用此方法摻雜矽奈米結構。蒸發之溫度範圍可在約 150°C 與 700°C 之間，取決於待蒸發之材料。

由活性材料(或更特定言之由高容量活性材料)形成之結構可具有各種形狀及尺寸，取決於組成、結晶結構(例如結晶、非晶形)、沈積製程參數及許多其他因素。形狀及尺寸亦可在循環期間改變。活性材料結構之尺寸特徵可在於橫截面尺寸。為了達成本文件之目的，橫截面尺寸定義為在橫截面周邊(橫向主要尺寸(諸如長度))上間隔最遠之兩點間的距離。舉例而言，圓柱形奈米線之橫截面尺寸為其直徑。不規則顆粒之橫截面尺寸為其間隔最遠的兩個角及/或表面之間的距離。然而，層或塗層之橫截面尺寸為此層或塗層之平均厚度。

高容量活性材料一般形成為如下結構，使得其橫截面尺寸一般在此等高容量活性材料之斷裂極限以下。在某些實施例中，橫截面尺寸在約1奈米與10,000奈米之間。在更

特定實施例中，橫截面尺寸在約5奈米與1000奈米之間且更特定言之在10奈米與200奈米之間。此等尺寸範圍一般適用於含矽高容量活性材料，諸如非晶矽或結晶矽。

高容量活性材料可形成為具有小於1,000奈米之橫截面尺寸(亦即至少一個奈米尺度尺寸)之各種類型奈米結構。奈米結構之某些實例包括具有沿一個軸之奈米尺度尺寸的奈米膜、具有沿兩個軸之奈米尺度尺寸的奈米線及具有沿所有三個軸之奈米尺度尺寸的奈米粒子。為了達成本文件之目的，奈米線定義為如下結構，其具有使其區別於奈米粒子之至少約四之平均縱橫比。在某些實例中，平均縱橫比可為至少約十、至少約一百或甚至至少約一千。形成為奈米線之高容量活性材料可經歷實質性膨脹且不干擾總體電極結構。奈米線亦提供與電極的電及機械連接(尤其沿其可實質上垂直於導電基板延伸的長度)且至少部分決定電極之厚度。

含有高容量活性材料之奈米結構可為中空的。該等中空奈米結構之橫截面概況包括由環狀固體區域圍繞的空隙區域。空隙區域與固體區域之平均比率可在約0.01與100之間，更特定言之在約0.01與10之間。中空奈米結構之橫截面概況可沿其主要尺寸(諸如奈米管之長度)實質上恆定。或者，中空奈米結構可沿主要尺寸逐漸變窄。中空奈米結構可具有奈米尺度壁厚(例如小於1,000奈米)。在相同或其他實施例中，中空奈米管之平均橫截面尺寸(例如平均直徑)可小於1,000奈米。在其他實施例中，中空奈米管可具

有微米尺度橫截面尺寸，而其壁厚處於奈米尺度。

奈米結構之最長尺寸稱為主要尺寸。舉例而言，奈米線之主要尺寸為其長度，其平均可為至少約1微米或更特定言之至少約10微米。

舉例而言，高容量活性材料可形成核-殼奈米結構之一部分且可以核、一或多個殼或兩者之一部分的形式包括在內。圖2A為某些實施例之包括核202、內殼204及外殼206之核-殼奈米結構200的示意透視圖。應瞭解，核-殼奈米結構可具有任何數目之內殼(亦即一或多個，諸如至多五十個或更特定言之至多十個)。該等殼之數目、組成及配置可由奈米結構之各種功能(諸如電連接、機械支撐、高容量、循環壽命、SEI層形成及許多其他功能)驅使。為了明晰起見，圖2A說明一個內殼且以下描述係關於一個該殼。然而，應瞭解本描述亦適用於其他組態。

一般而言(但未必)，核202及殼204及殼206經整個主要尺寸延伸，該尺寸為奈米結構200之最長尺寸(例如其長度(L))。舉例而言，核202及一或多個殼204及殼206可共有沿主要尺寸之實質上共同的軸。在某些實施例中，一或多個殼與奈米結構200之主要尺寸相比可較短。舉例而言，外殼可延伸小於約90%、小於約75%或小於約50%之主要尺寸。另外，殼可完全覆蓋核或相應內殼。或者，外殼可部分覆蓋內殼，使某些內層區域暴露。

圖2B為某些實施例之奈米結構200的示意橫截面圖。奈米結構及各個別組件之橫截面形狀一般取決於組成、結晶

結構(例如結晶、非晶形)、尺寸、沈積製程參數及其他因素。形狀亦可在循環期間改變。

殼可呈圍繞可呈棒或線形式之核的巢式層或同心層形式。一個殼(例如內殼)可由另一殼(例如外殼)所圍繞，形成例如一組與顯示於圖2B中之結構類似的同心結構(例如圓筒)。在其他實施例(未圖示)中，奈米結構之各層為圍繞本身及其他層捲繞以形成螺旋形物之薄片。為了簡明起見，兩種此等實施例均稱為核-殼結構。並非所有殼層均與核及/或其他殼層完全同心。舉例而言，一或多個殼可能不覆蓋核圓周或一內殼的全部角範圍。該等間隙可沿主要尺寸之長度完全或部分延伸。

核-殼結構可具有各種形狀，諸如奈米棒/奈米線形狀、顆粒形狀(包括球、橢球等)、固定至基板之錐體、具有多個棒之蜘蛛形結構及/或自共同連接點或區域延伸的顆粒及其類似形狀。另外，棒或其他結構可具有非線性形狀，其包括軸位置彎曲或甚至假定曲徑之形狀。

核-殼結構之各種組件可以其在如圖2B中所示之橫截面中之尺寸為特徵，諸如各種橫截面尺寸及殼厚度。在某些實施例中，核之平均橫截面尺寸(D)在約5奈米與500奈米之間或在更特定實施例中在約10奈米與100奈米之間。此尺寸一般將取決於核材料(例如導電性、壓縮性)、含矽內層之厚度及其他參數。舉例而言，高速率電池組應用可能需要較大核來降低奈米結構之總電阻。一般而言，核之橫截面尺寸(及以下進一步所述之殼之厚度)實質上不沿奈米

結構之長度變化。然而，在某些實施例中，核(及可能所得奈米結構)可能逐漸變窄或具有沿長度可變的橫截面尺寸。

一或多個內殼可以其平均厚度(T1)為特徵。當高容量活性材料用於形成內殼時，可選擇厚度值使得活性材料在循環期間處於其斷裂應力水準以下。決定因素可包括高容量活性材料之結晶結構(例如結晶或非晶形)、核202之平均橫截面尺寸(D)、核202及外殼206之使用材料、內殼204的使用材料、容量及速率需求及其他因素。內層之平均厚度可在約5奈米與500奈米之間或更特定言之在約10奈米與100奈米之間。

外殼206可經設計以包覆內殼204及例如保護內殼204免於接觸電解質。在此等實例中，SEI層形成於外殼206之表面上且遠離內殼204。因此，可以一定方式選擇外殼206之材料及其他特徵使得形成更合乎需要的SEI層，且此SEI層在電池循環期間保留。外殼206之其他功能及特徵可包括高離子導電性及機械彈性(例如，以降低膨脹與接觸內殼204之間的應力及使SEI層形成於外殼206之另一側上)。另外，外殼206可用於提供電極中奈米結構之間的電及/或機械接觸，以建立與導電基板(若使用導電基板)的機械及/或電接觸及/或實現其他目的。外殼206之厚度(T2)可經選擇以提供一或多個上文所列功能，且可在約1奈米與100奈米之間或在更特定實施例中在約2奈米與50奈米之間。

在相同或其他實施例中，核之平均主要尺寸(L)(例如棒

狀結構之平均長度)在約1微米與100公分之間、或更特定言之在約1微米與10毫米之間、或更特定言之在約1微米與100微米之間。舉例而言，較長結構可藉由靜電紡絲形成且一般與導電基板平行安置。較短結構(諸如短於500微米或更特定言之短於100微米)可使用生長固定技術直接形成於基板上且實質上垂直於基板延伸。更特定言之，核可使用生長固定方法形成且可包括導電模板材料(諸如矽化鎳)或甚至高容量活性材料。其他長度範圍可包括：在約1微米與10公分之間、在約1微米與1公分之間或在約1微米與100毫米之間。一般而言，總體結構之長度可利用其核之長度測定。然而，在某些實施例中，總體結構之長度與其核之長度相比可能較長。在更特定實施例中，可將核部分或完全移除，產生如以下進一步所述之中空結構。應注意，某些下述尺寸將在含有奈米結構之電極之電化學循環期間改變。除非另有說明，否則此等值與初始循環之前新沈積之奈米結構對應。

在某些實施例中，核202為固體。舉例而言，核可為纖維(碳、金屬)、棒、線或任何其他類似形狀。在其他實施例中，核可為中空(例如管狀)結構。中空核可由初始固體核形成。舉例而言，固體核可經收縮或部分移除來形成中空核。在另一實施例中，中空核可藉由使核心材料圍繞稍後移除之模板沈積來形成。在某些實施例中，碳單壁奈米管(SWNT)或多壁奈米管(MWNT)可充當核。此等中空奈米結構之橫截面概況包括由環狀固體區域圍繞的空隙區域。

空隙區域與固體區域之平均比率可在約0.01與100之間或更特定言之在約0.01與10之間。中空奈米結構之橫截面尺寸可沿主要尺寸(例如通常為軸)實質上恆定。或者，中空奈米結構可沿主要尺寸逐漸變窄。在某些實施例中，多個中空奈米結構可形成與多層奈米管類似之核-殼配置。

如所述，至少一個內殼通常包括以下進一步所述類型之高容量材料。然而，核及其他殼亦可有助於奈米結構之總體容量。在某些實施例中，奈米結構各組件之材料及尺寸的選擇應使得一或多個含有高容量材料之內殼提供總體奈米結構容量之至少約50%、或在更特定實施例中至少約75%或至少約90%。

核-殼結構之核可用作沈積一或多個層之模板，且此等層中之一者可包括高容量活性材料。此模板可固定於導電基板來提供機械附著及導電性。此模板核可由導電基板產生，其可包括在模板結構生長期間所用之源材料層。

圖3為某些實施例之電極結構在其製造之不同階段期間的示意圖。可在初始階段301期間提供基板302。基板302可包括在模板核形成期間消耗之基底材料及金屬源材料。在某些材料中，基底材料亦為源材料。在其他實施例中，兩種不同材料與源材料一起使用，形成基底上之頂層。可隨後處理基板302來形成適合於形成階段303中顯示之矽化物奈米結構的表面304。舉例而言，經處理之表面304可具有一定粗糙度且包括用於形成模板結構之特定成核位點。表面304亦可包括遮罩材料。在某些應用中，源材料及/或

經處理之表面形成於基板302之兩側。

如階段305中所示，矽化物奈米結構306隨後形成於基板302上。在某些實施例中，矽化物奈米結構306之末端固定於基板302。矽化物奈米結構形成用於沈積活性材料之高表面積模板。最終，如階段307中所示，活性材料層308沈積於矽化物奈米結構306上。矽化物奈米結構306可提供活性材料308之機械支撐及基板302之電連接。雖然某些接觸可能存在於活性材料與基板之間，但由電池組效能觀點來看其可能並不充足。

矽化物奈米結構306與活性材料308之組合可稱為作用層309。一般而言，如圖3中所示，作用層309與基板302鄰接。總體而言，作用層309可以其高度為特徵，其高度通常接近於矽化物模板之高度或在特定實施例中接近於製成此模板之奈米線的長度。在某些實施例中，作用層之高度在約10微米與50微米之間或更特定言之在約20微米與40微米之間。此外，作用層309可以其孔隙率(例如至少約25%、或更特定言之至少約50%或甚至更特定言之至少約75%)、其每單位面積容量及其他特徵為特徵。

一般而言，模板材料在面臨循環期間由於活性材料之膨脹及收縮而經受之應力時為高度電子導電且機械穩定的。適合的模板材料之實例包括金屬矽化物(例如矽化銅、矽化鎳、矽化鋁)、碳、某些金屬或半導體氧化物(例如氧化鋅、氧化錫、氧化銦、氧化鎘、氧化鋁、二氧化鈦(titania/titanium dioxide)、氧化矽)及某些金屬(銅、鎳、

鋁)。在特定實施例中，模板結構形成為奈米線且包括矽化物。矽化物奈米線可具有沿其長度可變之材料組成(亦即在固定(近側)端處源材料濃度較高，與接近奈米線之自由(遠側)端相比可用源材料較多)。視源材料類型而定，此變化性可反映在矽化物之不同形態學及化學計量相上。舉例而言，矽化鎳奈米線可包括一相、兩相及所有三相之矽化鎳(亦即 Ni_2Si 、 NiSi 及 NiSi_2)。成信較高鎳含量相形成與鎳金屬之較強鍵。因此，此變化性可提供矽化鎳奈米線與基底層之相對較強黏附且進而降低接觸電阻。此等不同矽化鎳相之導電性及鋸不可逆性亦變化。

在某些實施例中，模板奈米線可具有較寬基底(亦即圓錐形狀奈米線)。圓錐形狀奈米線可由例如接近奈米線之基板/支撐物固定末端之金屬的較大可用性產生。在某些實施例中，接近基板/支撐物固定末端之平均直徑為接近自由端之平均直徑的至少約兩倍。亦即，奈米線之基底可足夠大至在基板表面上近側端處彼此接觸，但由於沿基底至尖端之結構的直徑降低，遠側尖端自由且非連接。在更特定實施例中，近側與遠側奈米線端之間的直徑比率為至少約4或更特定言之至少約10。較寬基底可有助於維持黏附於基板。

上述模板實例泛指附著於平面基板(諸如金屬箔)之模板。然而，支撐模板結構的基底結構可具有其他形狀，諸如篩網、發泡體及顆粒。當顆粒用作基底時，所形成的模板結構可在所有方向均遠離該等基底。該等模板結構可隨

後經高容量活性材料塗佈以形成多維電化學活性結構。

圖4為某些實施例之多維電化學活性結構400的示意二維(2D)圖。多維電化學活性結構400包括支撐結構402，其可為奈米粒子、奈米線或任何其他類型之奈米結構。支撐結構402可包括一或多種在奈米線406形成期間所用的源材料。在某些實施例中，整個支撐結構402由源材料形成。在其他實施例中，支撐結構402包括惰性基底及源殼，且殼所含之材料用於形成模板結構(諸如奈米線)。

奈米線406自支撐結構402生長，且在稍後處理及用於電池組期間保持附著於支撐結構402。奈米線定義為具有大於1、通常至少約2且更經常至少約4之縱橫比的結構。奈米線406可以不同方向(例如全部三維)延伸遠離支撐物402。該模板結構可藉由懸浮支撐結構402且隨後在流化床反應器中部分形成模板結構進行製造。該等模板結構可隨後藉由將高容量活性材料沈積於結構及基板上或藉由使用聚合物黏合劑附著於基板。在其他實施例中，支撐結構402可安置於平面基板上，且奈米線406僅生長於基板表面上方之空間中。在某些實施例中，與基板附著發生在模板結構形成期間及/或在高容量活性材料沈積於模板結構上方期間。

奈米線406經形成活性材料層408之活性材料塗佈。在某些實施例中，接近支撐物402之奈米線406的密度防止活性材料層408塗佈支撐物402。使活性材料區域保持遠離支撐物402可有助於保留奈米線406與支撐物402之間的連接。

多維電化學活性結構400可隨後連同其他該等結構一起配置於電池組電極中以達成任何所需厚度。

圖5A為根據某些實施例使用本文所述之電極所部分組裝之電化電池的平面圖。電池具有顯示為覆蓋正極集電器503之主要部分的正電極作用層502。電池亦具有顯示為覆蓋負極集電器505之主要部分的負電極作用層504。分離器506在正電極作用層502與負電極作用層504之間。

在一個實施例中，負電極作用層504略大於正電極作用層502以確保由負電極作用層504之活性材料來截留正電極作用層502所釋放之鋰離子。在一個實施例中，負電極作用層504在正電極作用層502以外以一或多個方向延伸至少約0.25毫米與5毫米之間。在一更特定實施例中，負電極作用層在正電極作用層以外以一或多個方向延伸約1毫米與2毫米之間。在某些實施例中，分離器506之邊緣延伸在至少負電極作用層504之外緣以外以提供負電極與另一電池組組件的澈底電子絕緣。

圖5B為根據某些實施例使用本文所述之電極所部分組裝之電化電池的電極堆疊500的橫截面圖。存在一側具有正電極作用層502a且相對側具有正電極作用層502b之正極集電器503。存在一側具有負電極作用層504a且相對側具有負電極作用層504b之負極集電器505。存在在正電極作用層502a與負電極作用層504a之間的分離器506a。分離器薄片506a及506b用來維持正電極作用層502a與負電極作用層504a之間的機械分離且充當海綿來吸收隨後將添加的液體

電解質(未圖示)。集電器503、505之末端上不存在活性材料，可用於與電池之適當末端連接(未圖示)。

總之，可認為電極層502a、504a、集電器503、505及分離器506a形成一個電化電池單元。圖5B中顯示之完全堆疊500包括電極層502b、504b及另一分離器506b。集電器503、505可為相鄰電池之間所共有。當重複該等堆疊時，所得物為具有與單電池單元之容量相比較大容量的電池或電池組。

製造具有大容量之電池組或電池的另一方式為製造一個極大電池單元且使其自身捲繞來製造多個堆疊。圖6A中之橫截面示意圖顯示多長及多窄的電極可連同兩個分離器薄片捲繞來形成電池組或電池(有時稱為卷芯(jellyroll)600)。卷芯經塑形及設定尺寸以適合曲線(常為圓柱形)套管602的內部尺寸。卷芯600具有正電極606及負電極604。電極之間的白色空間為分離器薄片。卷芯可插入套管602中。在某些實施例中，卷芯600可具有居中的心軸608，其確立初始捲繞直徑且防止內部捲繞佔據中心軸區域。心軸608可由導電材料製成，且在某些實施例中其可為電池末端之一部分。圖6B顯示具有分別自正極集電器(未圖示)及負極集電器(未圖示)延伸之正極突出部612及負極突出部614之卷芯600的透視圖。街頭可焊接至集電器。

電極長度及寬度取決於電池之總體尺寸及作用層與集電器厚度。舉例而言，具有18 mm直徑及65 mm長度之習知18650型電池可具有約300 mm與1000 mm長之間的電極。

對應於較低速率/較高容量應用之較短電極較厚且具有較少捲繞。

圓柱形設計可用於某些鋰離子電池，尤其當電極可在循環期間膨脹且因此施加壓力於套管上時。適用於使用儘可能薄同時仍能在電池上維持足夠壓力(具有良好安全限度)的圓柱形套管。棱形(扁平)電池可類似地捲繞，但其套管可為撓性以使得其可沿較長側面彎曲來適應內部壓力。此外，電池不同部分內之壓力可能不相同，且棱形電池之角落可能為空的。鋰離子電池內一般應避免空的凹穴，因為電極在電極膨脹期間趨向於向此等凹穴中不勻推進。此外，電解質可聚集於空的凹穴中且在電極之間留下乾的區域，負面影響電極之間的鋰離子運輸。儘管如此，對於某些應用(諸如由矩形形式因素所決定者)而言，棱形電池較為適當。在某些實施例中，棱形電池採用矩形電極與分離器薄片之堆疊來避免捲繞棱形電池所遇到之部分難題。

圖6C說明捲繞棱形卷芯620之俯視圖。卷芯620包括正電極624及負電極626。電極之間的白色空間為分離器薄片。卷芯620封閉於矩形棱形套管622中。與圖6A及圖6B中所示之圓柱形卷芯不同，棱形卷芯之捲繞以卷芯中間之平坦延伸區段起始。在一個實施例中，卷芯可包括處於捲繞電極與分離器之卷芯中間的心軸(未圖示)。

圖7A說明包括複數個電池(701a、701b、701c、701d及701e)之堆疊電池的橫截面，該複數個電池各自具有正電極(例如703a、703b)、正極集電器(例如702)、負電極(例

如 705a、705b)、負極集電器(例如 704)及電極之間的分離器(例如 706a、706b)。各集電器為相鄰電池所共有。堆疊電池可製成幾乎任何形狀，特定言之適用於棱形電池組。集電器突出部通常自堆疊伸出且引向電池組末端。圖 7B 顯示包括複數個電池之堆疊電池的透視圖。

圖 8 說明一個實施例之捲繞圓柱形電池的橫截面圖。卷芯包括螺旋捲繞正電極 802、負電極 804 及分離器 806 之兩個薄片。將卷芯插入電池套管 816 中，且蓋 818 及墊圈 820 用於密封電池。在某些情況下，蓋 818 或套管 816 包括安全性設備。舉例而言，若電池組中積聚過多壓力，則安全性排氣孔或爆裂閥可用於破開。又，可將正熱係數(PTC)設備併入蓋 818 之導電路徑中來降低若電池遭受短路時可能引起的損壞。蓋 818 之外表面可用作正極末端，同時電池套管 816 之外表面可充當負極末端。在一替代性實施例中，電池組之極性經逆轉，且蓋 818 之外表面用作負極末端，而電池套管 816 之外表面充當正極末端。突出部 808 及 810 可用於建立正負電極與相應末端之間的連接。可插入合適的絕緣墊圈 814 及 812 來防止可能的內部短路。在製造期間，蓋 818 可捲邊入套管 816 以便密封電池。然而，在此操作之前，添加電解質(未圖示)來填充卷芯之多孔間隙。

鋰離子電池通常需要剛性套管，而鋰聚合物電池可填塞於撓性箔型(聚合物層壓物)套管中。可選擇各種材料用於套管。對於鋰離子電池組而言，Ti-6-4、其他 Ti 合金、Al、Al 合金及 300 系列不鏽鋼可適用於正極導電套管部分

及末端蓋，且市售純Ti、Ti合金、Cu、Al、Al合金、Ni、Pb及不鏽鋼可適用於負極導電套管部分及末端蓋。

儘管已出於清晰理解之目的較詳細地描述以上概念，然將顯而易知可在附屬申請專利範圍之範疇內實踐某些變化及修改。應注意存在許多實施方法、系統及裝置之替代性方式。因此，應將本發明實施例視為說明性的而非限制性的。

【圖式簡單說明】

圖1說明含有不同電解質調配物之矽基測試電池的庫倫效率(Coulombic efficiency)資料。

圖2A為某些實施例之包括核、內殼及外殼之核-殼奈米結構200的示意透視圖。

圖2B為某些實施例之奈米結構200的示意橫截面圖。

圖3為某些實施例之電極結構在其製造之不同階段期間的示意圖。

圖4為某些實施例之多維電化學活性結構的示意圖。

圖5A為根據某些實施例使用本文所述之電極所部分組裝之電化電池的平面圖。

圖5B為根據某些實施例使用本文所述之電極所部分組裝之電化電池的電極堆疊500的橫截面圖。

圖6A為某些實施例之卷芯(jellyroll)的示意橫截面圖。

圖6B為某些實施例之卷芯的示意透視圖。

圖6C為某些實施例之棱形捲繞式電池的示意橫截面圖。

圖7A為某些實施例之堆疊電池的示意橫截面圖。

圖 7B 為某些實施例之堆疊電池的示意透視圖。

圖 8 為某些實施例之捲繞圓柱形電池的橫截面圖。

【主要元件符號說明】

701e	電池
101	線
102	線
103	線
104	線
105	線
106	線
200	核-殼奈米結構
202	核
204	內殼
206	外殼
301	初始階段
302	基板
303	形成階段
304	表面
305	階段
306	矽化物奈米結構
307	階段
308	活性材料層
309	作用層
400	多維電化學活性結構

402	支撐結構
406	奈米線
408	活性材料層
500	電極堆疊
502	正電極作用層
502a	正電極作用層
502b	正電極作用層
503	正極集電器
504	負電極作用層
504a	負電極作用層
504b	負電極作用層
505	負極集電器
506	分離器
506a	分離器薄片
506b	分離器薄片
600	卷芯
602	套管
604	負電極
606	正電極
608	心軸
612	正極突出部
614	負極突出部
620	捲繞棱形卷芯
622	套管

624	正電極
626	負電極
701a	電池
701b	電池
701c	電池
701d	電池
702	正極集電器
703a	正電極
703b	正電極
704	負極集電器
705a	負電極
705b	負電極
706a	分離器
706b	分離器
802	正電極
804	負電極
806	分離器
808	突出部
810	突出部
812	絕緣墊圈
814	絕緣墊圈
816	電池套管
818	蓋
820	墊圈

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100141484

※申請日：100.11.14

※IPC 分類：H01M

10/55 2006.01

10/56 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

充電式電池組之電解質

ELECTROLYTES FOR RECHARGEABLE BATTERIES

二、中文發明摘要：

本發明提供用於含有高容量活性材料(諸如矽、鋅、錫及/或鋁)之充電式鋰離子電池的新穎電解質。此等新穎電解質包括一或多種焦碳酸酯及在某些實施例中選用的一或多種氟化碳酸酯。舉例而言，焦碳酸二甲酯(DMPC)可與單氟代碳酸仲乙酯(FEC)組合。或者，可在無任何氟化碳酸酯的情況下使用DMPC或其他焦碳酸酯。焦碳酸酯之重量比可在約0%與50%之間，例如約10%。焦碳酸酯可與其他溶劑組合，該等溶劑諸如碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及/或碳酸甲酯乙酯(EMC)。或者，可在無該等溶劑的情況下使用焦碳酸酯。使用具有矽基電極之電化電池所進行實驗的結果顯示出當使用含焦碳酸酯電解質時與無焦碳酸酯電解質相比在循環壽命方面的實質性改良。

三、英文發明摘要：

Provided are novel electrolytes for use in rechargeable lithium ion cells containing high capacity active materials, such as silicon, germanium, tin, and/or aluminum. These novel electrolytes include one or more pyrocarbonates and, in certain embodiments, one or more fluorinated carbonates. For example, dimethyl pyrocarbonate (DMPC) may be combine with mono-fluoroethylene carbonate (FEC). Alternatively, DMPC or other pyrocarbonates may be used without any fluorinated carbonates. A weight ratio of pyrocarbonates may be between about 0% and 50%, for example, about 10%. Pyrocarbonates may be combined with other solvents, such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), and/or ethyl-methyl carbonate (EMC). Alternatively, pyrocarbonates may be used without such solvents. Experimental results conducted using electrochemical cells with silicon based electrodes demonstrated substantial improvements in cycle life when pyrocarbonate containing electrolytes were used in comparison with pyrocarbonate free electrolytes.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池組，其包含：

包含選自由以下組成之群之電化學活性材料的電極：
含矽材料、含錫材料、含鍺材料及含鋁材料；及

包含含鋰鹽及焦碳酸酯之電解質，該電解質與該電極
離子連通。

2. 如請求項1之鋰離子電池組，其中該焦碳酸酯係選自由 以下組成之群：焦碳酸二甲酯、焦碳酸二乙酯、焦碳酸 二丙酯、焦碳酸二丁酯及焦碳酸甲酯乙酯。

3. 如請求項1之鋰離子電池組，其中該焦碳酸酯為焦碳酸 二甲酯。

4. 如請求項1之鋰離子電池組，其中該電化學活性材料包 含元素矽。

5. 如請求項1之鋰離子電池組，其中該電化學活性材料包 含矽合金。

6. 如請求項1之鋰離子電池組，其中該電極包含奈米結 構，該等奈米結構包含該電化學活性材料。

7. 如請求項6之鋰離子電池組，其中該等奈米結構包含奈 米線。

8. 如請求項7之鋰離子電池組，其中該等奈米線之外表面 包含元素矽、氧化矽、矽合金或矽化物。

9. 如請求項1之鋰離子電池組，其中該電化學活性材料包 含矽，其中該鋰離子電池組在循環測試期間在約100個 循環之後展現至少99.8%之平均庫倫效率；且

其中該循環測試包含在各循環中將該鋰離子電池組以至少約 C/2 之速率充電至至少約 1050 mAh/g 及以至少約 C/2 之速率放電至 900 mV (相對於鋰金屬)。

10. 如請求項 1 之鋰離子電池組，其中該電解質包含一或多種焦碳酸酯，其在該電解質中之總濃度小於約 50 重量 %。
11. 如請求項 1 之鋰離子電池組，其中該電解質包含一或多種焦碳酸酯，其在該電解質中之總濃度係在約 1 重量 % 與 10 重量 % 之間。
12. 如請求項 1 之鋰離子電池組，其中該電解質進一步包含一或多種氟化碳酸酯溶劑。
13. 如請求項 12 之鋰離子電池組，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑係選自由以下組成之群：單氟代碳酸伸乙酯、氟代碳酸伸丙酯、二氟代碳酸伸乙酯及氟代碳酸甲基伸乙酯。
14. 如請求項 12 之鋰離子電池組，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑包含單氟代碳酸伸乙酯 (FEC)。
15. 如請求項 12 之鋰離子電池組，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑在該電解質中具有小於約 50 重量 % 之總濃度。
16. 如請求項 15 之鋰離子電池組，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑具有小於約 10 重量 % 之總濃度。
17. 一種用於含有高容量活性材料之鋰離子電池組中的鋰離子電池組電解質，該鋰離子電池組電解質包含：
含鋰鹽；

溶劑；

焦碳酸二甲酯(DMPC)；

及一或多種氟化碳酸酯溶劑。

18. 如請求項17之鋰離子電池組電解質，其中該DPMC係以小於約50重量%之濃度存在於該鋰離子電池組電解質中。
19. 如請求項17之鋰離子電池組電解質，其中該DPMC係以約1重量%與10重量%之間的濃度存在於該鋰離子電池組電解質中。
20. 如請求項17之鋰離子電池組電解質，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑中之至少一者係選自由以下組成之群：單氟代碳酸伸乙酯、氟代碳酸伸丙酯、二氟代碳酸伸乙酯及氟代碳酸甲基伸乙酯。
21. 如請求項20之鋰離子電池組電解質，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑包含單氟代碳酸伸乙酯(FEC)。
22. 如請求項17之鋰離子電池組電解質，其中該一或多種氟化碳酸酯溶劑係以小於約50重量%之間的濃度存在於該鋰離子電池組電解質中。
23. 如請求項22之鋰離子電池組電解質，其中該一或多種氟化碳酸酯係以約1重量%與10重量%之間的濃度存在於該鋰離子電池組電解質中。
24. 如請求項17之鋰離子電池組電解質，其中該溶劑係選自由以下組成之群：碳酸伸乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及/或碳酸甲酯乙酯(EMC)。

25. 如請求項17之鋰離子電池組電解質，其中該含鋰鹽係選自由以下組成之群：六氟磷酸鋰(LiPF_6)、六氟砷酸鋰單水合物(LiAsF_6)、過氯酸鋰(LiClO_4)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、雙(草酸根)硼酸鋰(LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP)及 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAB)。

八、圖式：

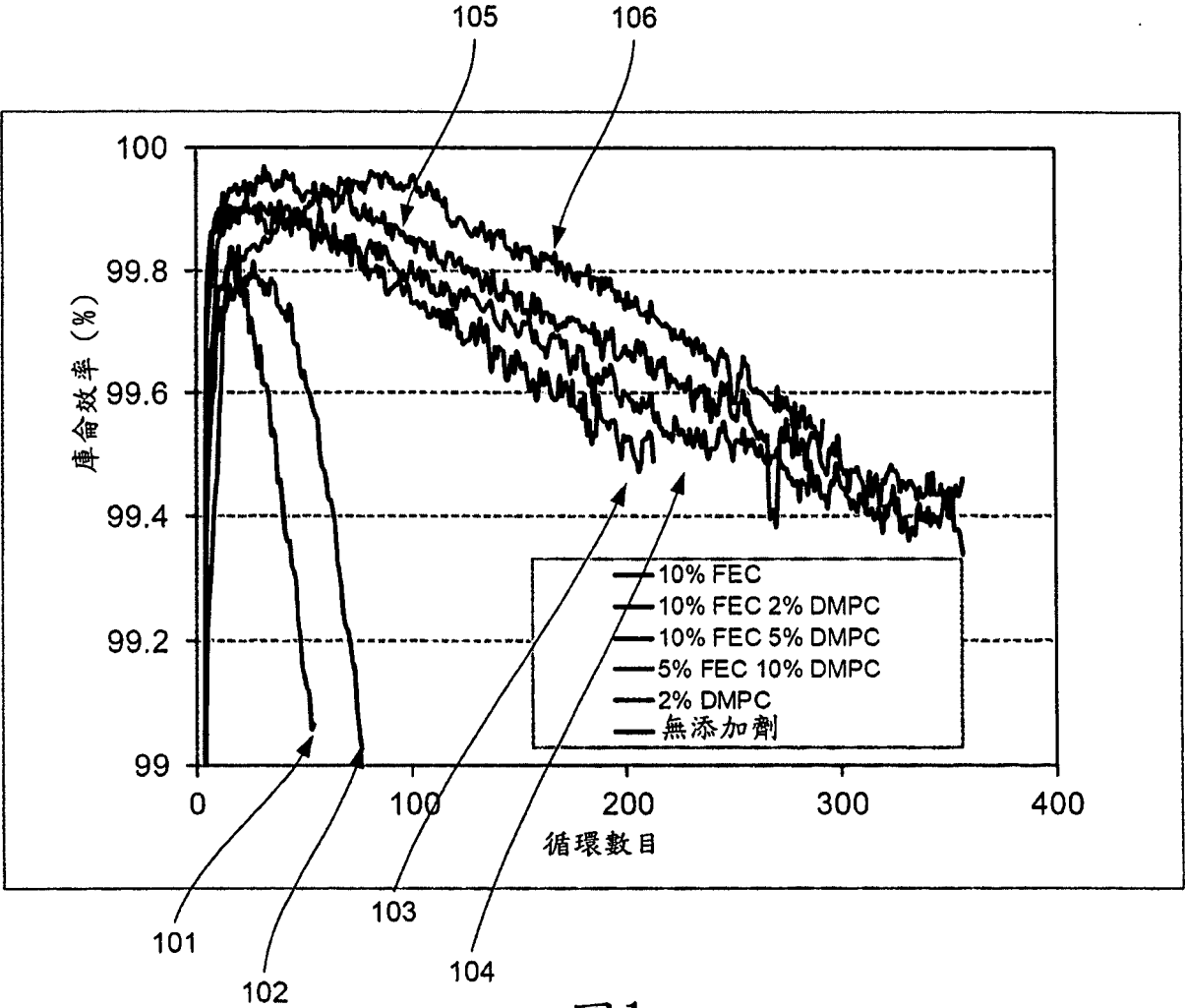


圖1

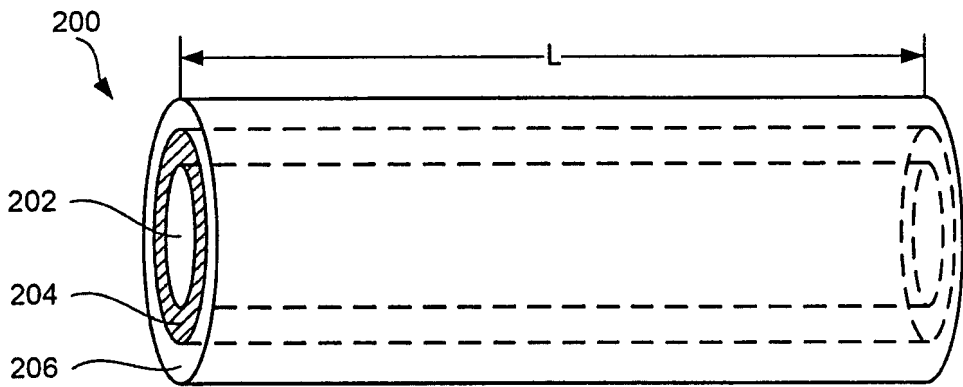


圖 2A

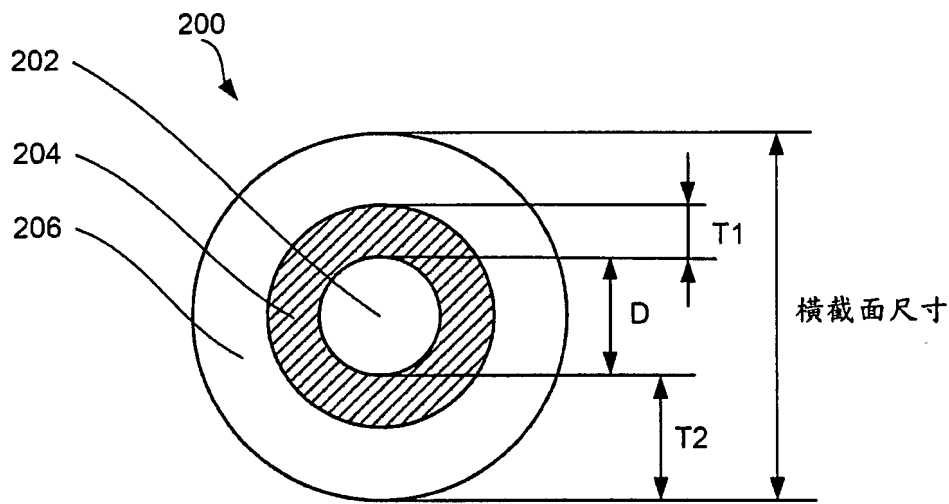


圖 2B

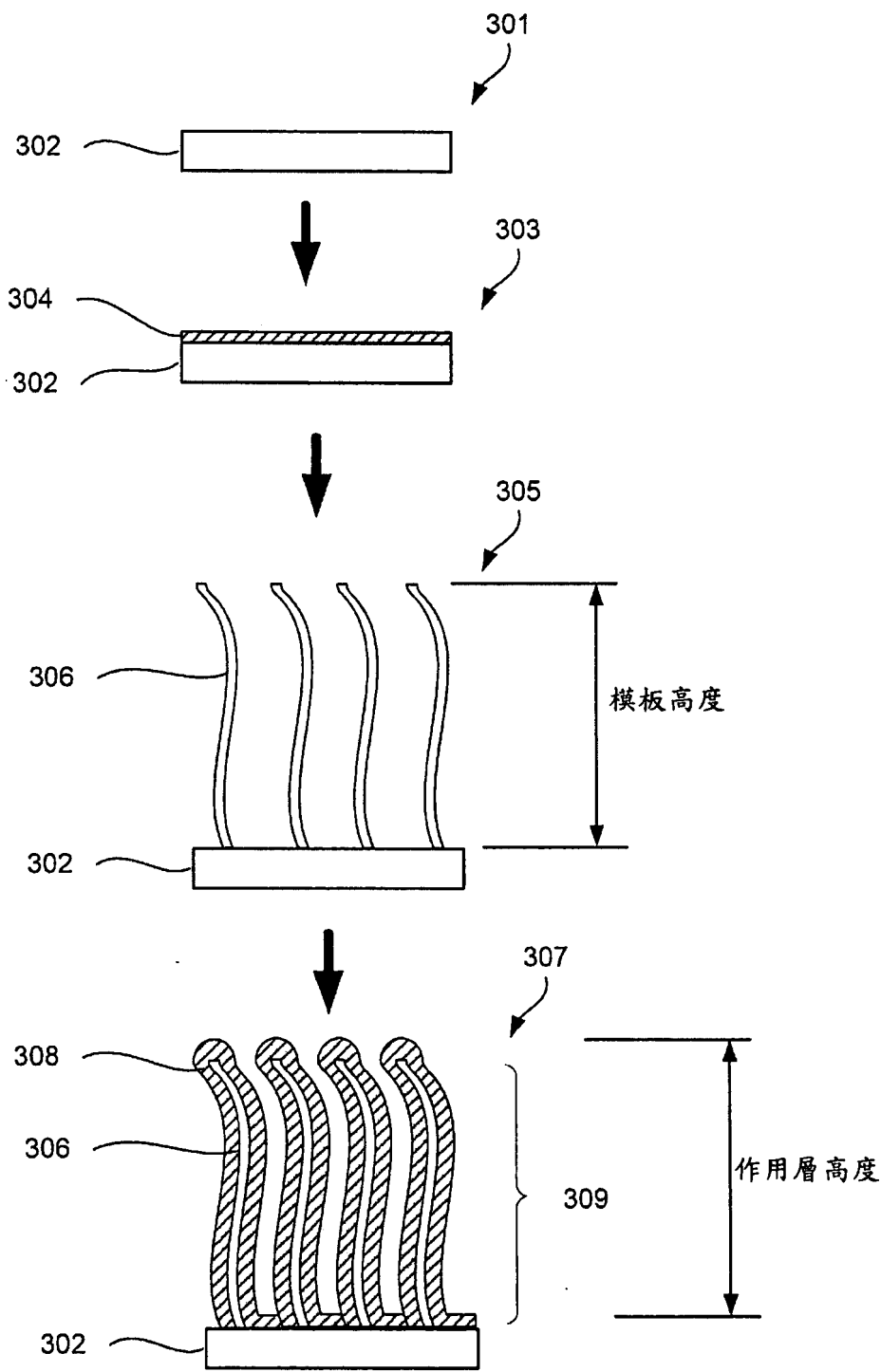


圖3

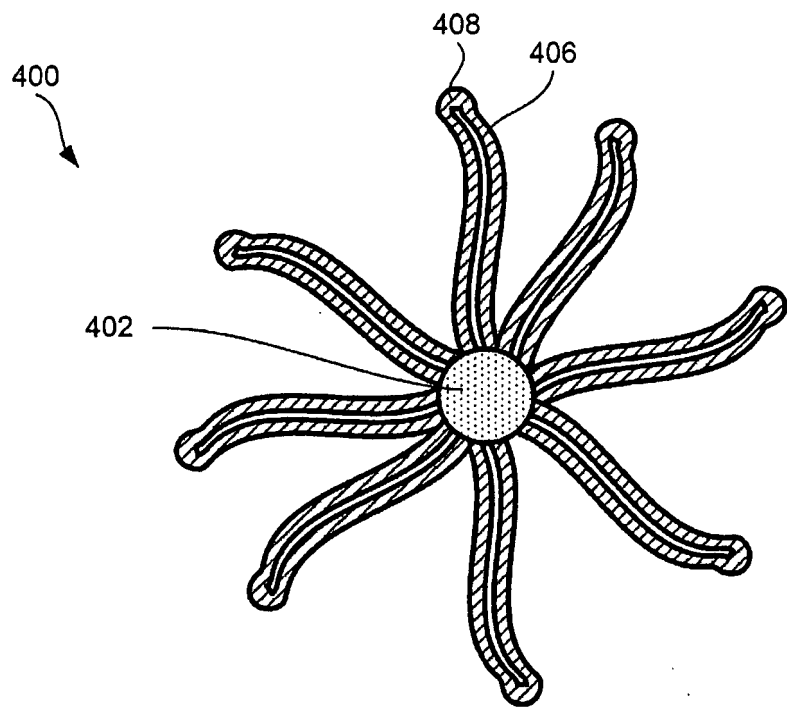


圖4



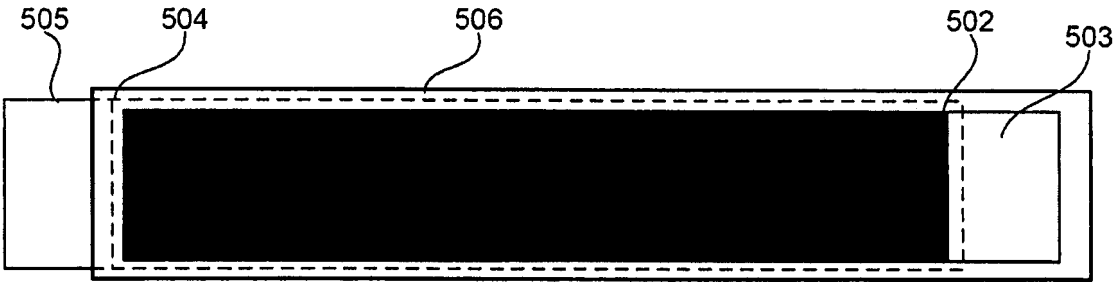


圖 5A

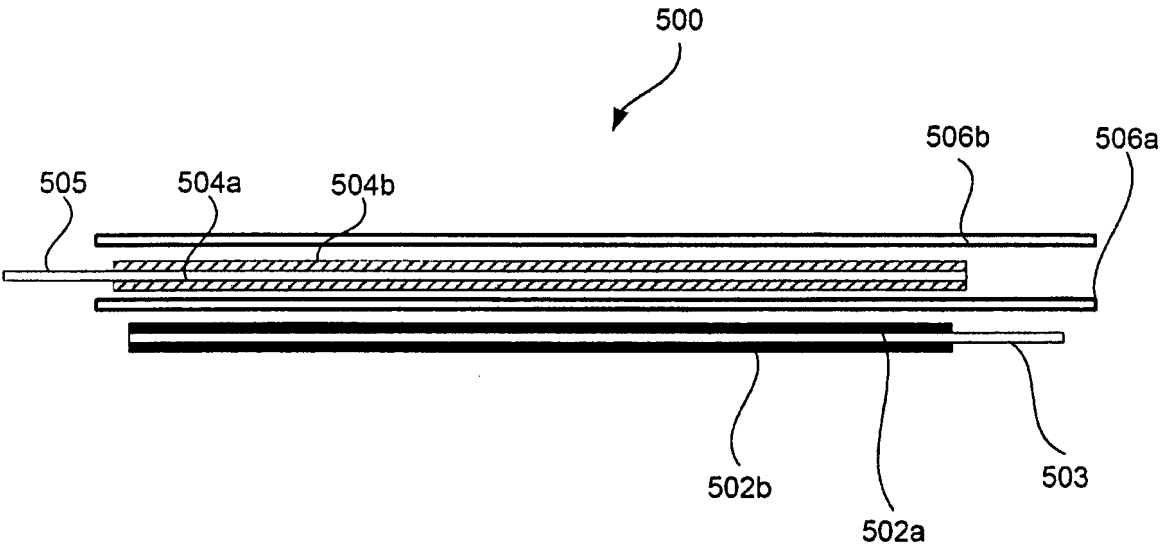


圖 5B

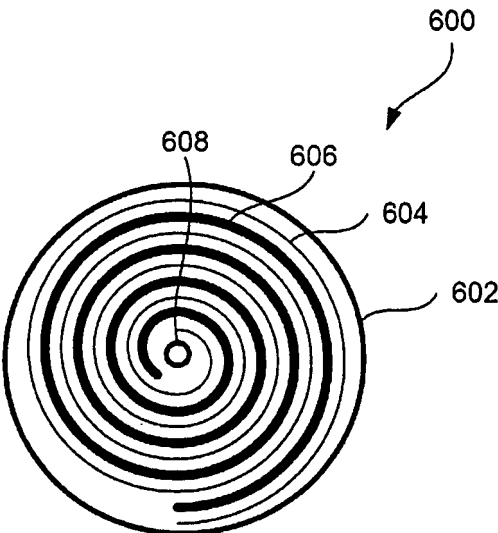


圖 6A

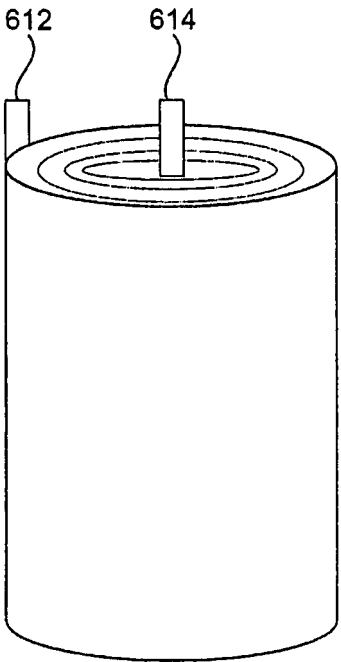


圖 6B

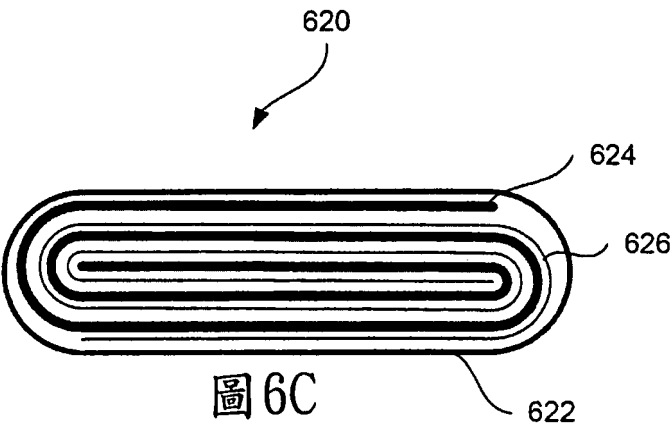


圖 6C

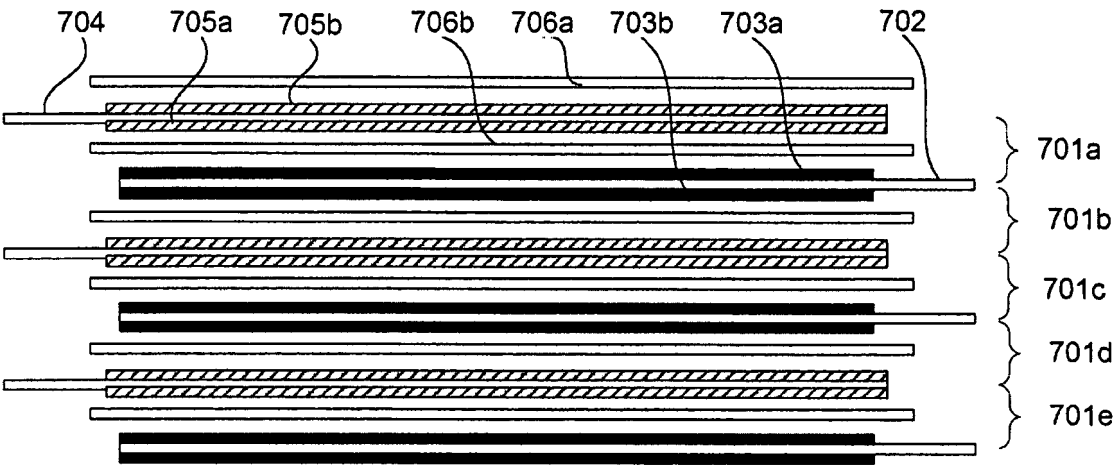


圖7A

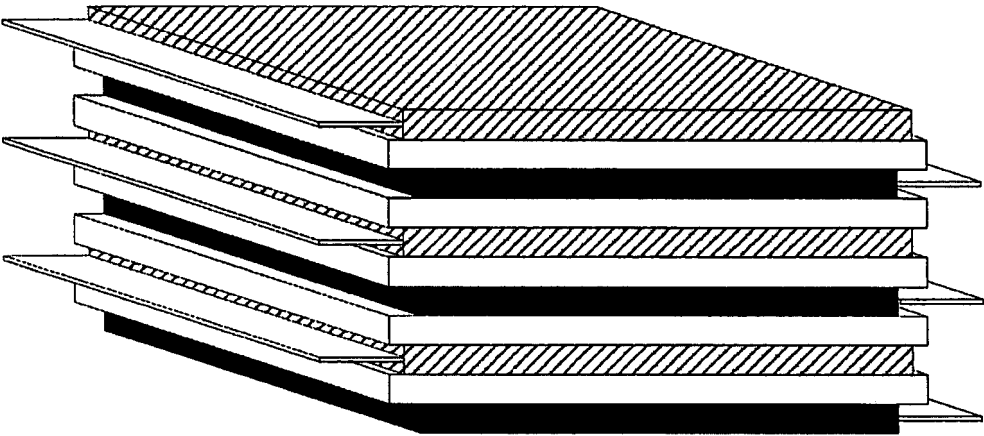


圖7B

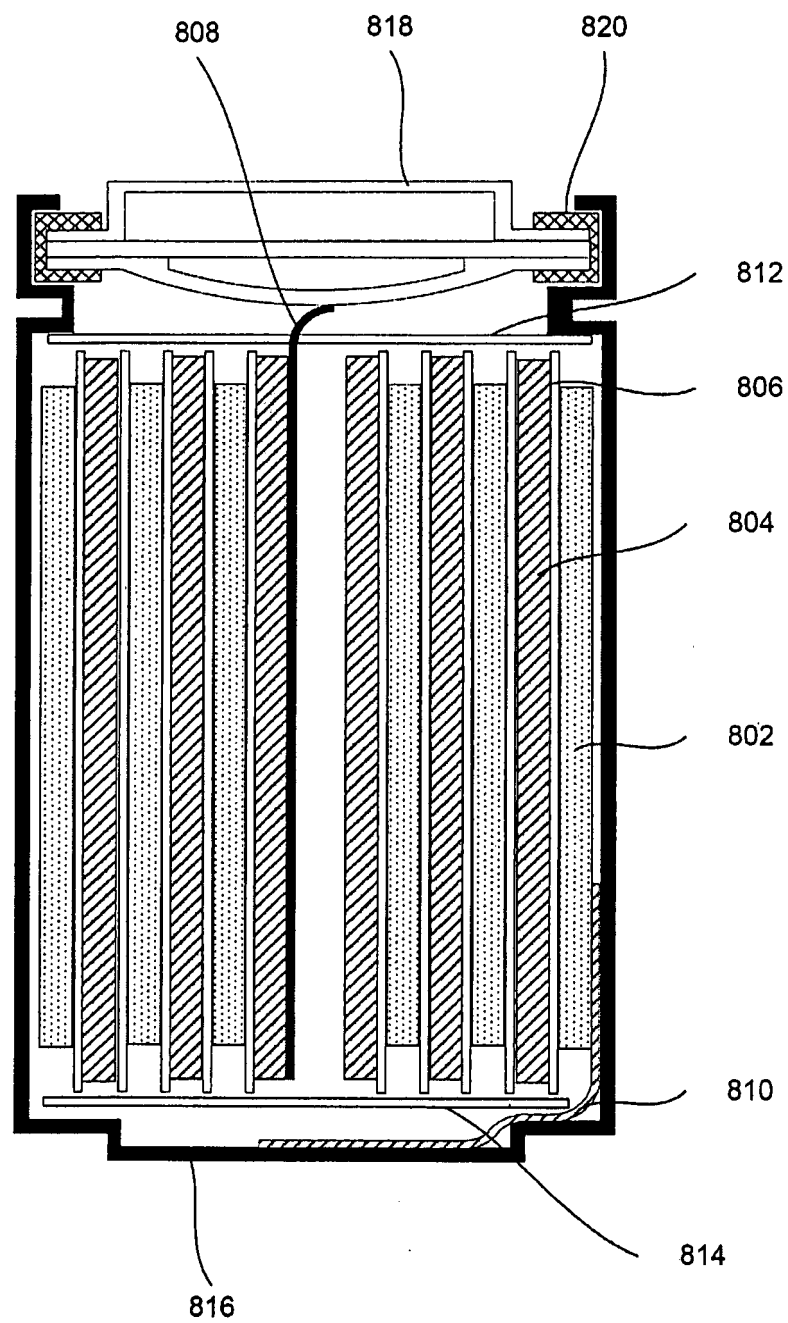


圖 8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (8) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

802	正電極
804	負電極
806	分離器
808	突出部
810	突出部
812	絕緣墊圈
814	絕緣墊圈
816	電池套管
818	蓋
820	墊圈

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)