



(21)申請案號：105105377

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/052 (2010.01)*

H01M10/056 (2010.01)

H01M10/44 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/25 美國

62/120,576

(71)申請人：固體能源系統公司 (美國) SOLIDENERGY SYSTEMS (US)

美國

(72)發明人：黃才熙 HWANG, JAEHEE (KR)；李曉波 LI, XIAOBO (CN)；胡 啟朝 HU, QICHAO (US)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：8 共 45 頁

(54)名稱

高能量密度鋰離子二次電池

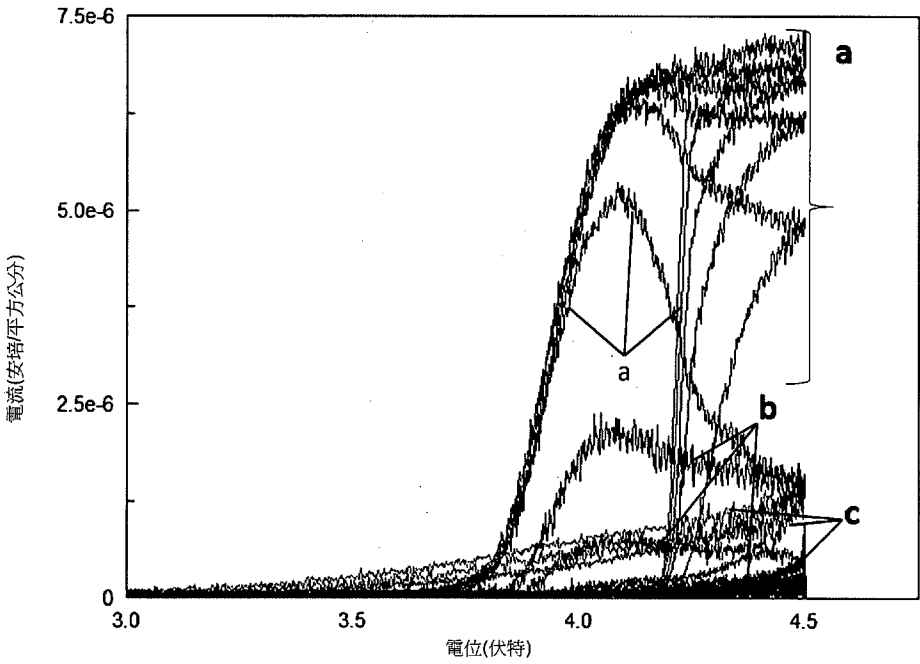
SECONDARY HIGH ENERGY DENSITY LITHIUM ION CELL

(57)摘要

本發明是關於一種高能量密度鋰離子二次電池，其包含包括高電壓陰極活性材料的陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質，其中非水電解質包括具有氟磺醯基的醯亞胺鹽及過氯酸鹽，其中所述電解質在大於 4.2V 的操作電壓下的電化學穩定。

A secondary high energy density lithium ion cell includes a cathode comprising a high voltage cathode active material, a lithium metal anode, and a non-aqueous electrolyte, wherein the non-aqueous electrolyte comprises an imide salt with a fluorosulfonyl group and a perchlorate salt, wherein the electrolyte is electrochemically stable at operating voltages greater than 4.2V.

指定代表圖：



【圖2】



申請

申請日: 105.2.24

IPC

IPC分類: H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

201635627

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於高電壓鋰離子電池的電解質系統

【英文發明名稱】

ELECTROLYTE SYSTEM FOR HIGH VOLTAGE LITHIUM ION
BATTERY

【中文】

本發明是關於一種高能量密度鋰離子二次電池，其包含包括高電壓陰極活性材料的陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質，其中非水電解質包括具有氟磺醯基的醯亞胺鹽及過氯酸鹽，其中所述電解質在大於4.2V的操作電壓下的電化學穩定。

【英文】

A secondary high energy density lithium ion cell includes a cathode comprising a high voltage cathode active material, a lithium metal anode, and a non-aqueous electrolyte, wherein the non-aqueous electrolyte comprises an imide salt with a fluorosulfonyl group and a perchlorate salt, wherein the electrolyte is electrochemically stable at operating voltages greater than 4.2V.

【指定代表圖】圖2。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於高電壓鋰離子電池的電解質系統

【英文發明名稱】

ELECTROLYTE SYSTEM FOR HIGH VOLTAGE LITHIUM ION
BATTERY

[相關申請案]

【0001】 本申請案依據 35 U.S.C. 119(e)主張 2015 年 2 月 25 日申請的美國臨時專利申請案第 62/120,576 號的權利，所述美國臨時專利申請案整體明確地以引用的方式併入本文中。

【0002】 本文中引用的所有專利、專利申請案以及公開案於此均以引用的方式全文併入本文中。於此以引用的方式將這些公開案的揭露內容全文併入至本申請案中，以便更全面地描述截至本文中所描述的本發明的日期為止熟習此項技術者已知的目前先進技術。

【技術領域】

【0003】 本發明大體上是關於可再充電電池組，且更確切而言，是關於可再充電鋰電池組以及具有改良性質的非水電解質的使用。

【先前技術】

【0004】 在過去的十年裏，已對下一代高能量密度可再充電電池組材料進行了許多發明及改良。高能量密度可再充電電池組意謂著與相同大小的習知鋰離子電池組相比，其可保持及提供較多的能量，且因此，行動電話可持續使用較長時間且電動車輛的行駛範圍將增大，從而使得電動車輛更實用以及更具有吸引力。

【0005】 市售鋰離子電池組通常具有基於金屬氧化物的陰極、基於石墨的陽極以及非水電解質。其呈現約 250 Wh（瓦時）/kg 的比能（specific energy）及約 600 Wh/L 的能量密度。然而，當前的鋰離子技術無法滿足未來不斷提高的能量密度需求。鋰金屬為有吸引力的可再充電電池組陽極材料，由於其在所有金屬中提供 3860 Ah/kg 的最高理論比容量（對比石墨的 370 mAh/g）及最低的負電化學電位（-3.04 V，對比 SHE）。使用金屬鋰替代鋰離子電池組中的石墨陽極可潛在地將電池組的總體能量密度增強至大於 1000 Wh/L。

【0006】 在利用鋰陽極的二次電池中，其電解質材料及組成在其電解質系統中必須展示高循環效率及安全性，以提供具有長循環壽命的高效能電池組。為了達成電池的高循環效率，不僅電解質效率必須高，而且與電解質接觸的電化學電池部分在電化學測試電壓窗口內必須為電化學穩定的，以防止電池硬體或其他電池組件的任何副反應（side reaction）及降解。鋁箔由於其相對於其他金屬箔的輕重量、電導率、可加工性以及材料的低成本而在二次鋰離子電池組中用作主要的陰極集電器材料，且因此新的電解質材料在電池組充電以及放電電壓內，應在化學以及電化學兩者上均穩定。

【發明內容】

【0007】 本發明提供用於鋰離子電池組的在化學及電化學兩者上均穩定的電解質。在一或多個實施例中，電解質在寬電壓範圍（例如約 3 V 至 4.5 V 的電壓範圍）內的電化學穩定。

【0008】 在一或多個實施例中，將電解質併入至包含由鋁或鋁合金或不鏽鋼製成的電池組件（例如陰極集電器）的電化學電池中。電解質在其用於鋰離子電池中的期間抑制鋁或不鏽鋼腐蝕。

【0009】 在一個態樣中，電化學電池包含陽極、陰極以及電解質，其中電池包含與電解質接觸的至少一個含鋁及/或不鏽鋼組件。電解質包含非質子性溶劑中的鹽亞胺鹽（例如雙氟磺鹽亞胺鋰 ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) 及過氯酸鹽。可使用其他例如 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 的鹽亞胺鋰鹽替代雙氟磺鹽亞胺鋰 ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) 或與雙氟磺鹽亞胺鋰 ($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) 以任何形式組合。電池在寬電壓範圍（例如約 3 V 至 4.5 V（包含在約 4.2 V 至 4.5 V 之間）的電壓範圍）內穩定地循環。

【0010】 在另一態樣中，操作高能量密度可再充電鋰電池組的方法包含使用由有機溶劑中的作為主要鹽的 LiFSI 鹽及過氯酸鹽腐蝕抑制劑構成的非水電解質，在不引起陰極集電器的腐蝕的情況下，在廣泛範圍的電壓（例如 3 V 至 4.5 V）內於室溫下循環電池組。

【0011】 本發明的一個態樣是關於高能量密度鋰離子二次電池。高能量密度鋰離子二次電池可包含含有高電壓陰極活性材料的陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質，其中非水電解質包含具有氟磺

醯基的醯亞胺鹽及過氯酸鹽，其中電解質在大於 4.2 V 的操作電壓下電化學穩定（例如由循環伏安圖曲線（cyclic voltammogram curve）的行為界定）。

【0012】 在一些實施例中，在約 0.1 C 至 2 C 的充電及放電速率（例如約 0.7 C 充電及約 0.5 C 放電）下循環系統。在一些實施例中，循環包括將電池循環至約 4.5 V 的電壓。在一些實施例中，充電電壓為約 4.5 V。在一些實施例中，系統的电化學視為穩定為當（1）相較於不具有過氯酸鹽的電解質，歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 小時））以及多個連續的伏安循環（例如五個或大於五個循環），且在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下達成累積電荷的約大於 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9% 的減少；及/或（2）在 4 個或大於 4 個循環之後，電池組呈現至少 80% 的放電容量時。本文中所描述的一些實施例是關於在至少 5 個循環、10 個循環、20 個循環、25 個循環、40 個循環、50 個循環、60 個循環、70 個循環、80 個循環、90 個循環、100 個循環、110 個循環、120 個循環、130 個循環、150 個循環之後呈現至少約 80% 的放電容量的電池組。

【0013】 在一些實施例中，醯亞胺鹽包含 LiFSI。在一些實施例中，醯亞胺鹽主要由 LiFSI 組成。

【0014】 在一些實施例中，過氯酸鹽包含 LiClO₄。在一些實施例中，過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.05 M 至 0.50 M 之間的濃度。在一些實施例中，過氯酸鹽包含 LiClO₄。在一些實施例中，過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.25 M 至 0.50 M 之間的濃度。在一些實施例中，過氯酸鹽包含 LiClO₄。在一些實施例中，過氯酸鹽在有機溶

劑中具有 0.35 M 至 0.45 M 之間的濃度。在一些實施例中，過氯酸鹽是從由以下各者組成的族群中選出： LiClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，過氯酸鹽包括 LiClO_4 及包括鹼土金屬的一種或多種過氯酸鹽。

【0015】 在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 10 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的超出 2 莫耳/公升的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 3 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 4 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 4 莫耳/公升至 6 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 3 莫耳/公升至 7 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。

【0016】 在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 3 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為碳酸伸乙酯 (ethylene carbonate)、包含碳酸伸乙酯或主要由碳酸伸乙酯組成。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 4 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為碳酸伸乙酯、包含碳酸伸乙酯或主要由碳酸伸乙酯組成。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 4 莫耳/公升至 6 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane)、包含二甲氧乙烷或主要由二甲氧乙烷組成。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 3 莫耳/公升至 7 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機

溶劑為二甲氧乙烷、包含二甲氧乙烷或主要由二甲氧乙烷組成。

【0017】 在一些實施例中，電解質包含作為有機溶劑的環狀碳酸酯，諸如碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，電解質包含作為有機溶劑的乙二醇二甲醚（glyme），諸如二甲氧乙烷、二乙氧乙烷、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，電解質包含作為有機溶劑的環醚，諸如四氫呋喃或四氫吡喃、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，電解質包括作為有機溶劑的醚，諸如二乙醚或甲基丁基醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【0018】 在一些實施例中，陽極為按壓在集電器（諸如銅箔或網狀物）上的鋰金屬箔。在一些實施例中，陽極為具有氣相沈積（vapor-deposited）鋰層的集電器，且鋰隨後在電池組的第一次充電期間鍍覆在所述集電器上。在一些實施例中，陽極具有在 0.1 微米至 100 微米範圍內（較佳地在 5 微米至 50 微米之間）的鋰箔厚度。

【0019】 在一些實施例中，陰極為在 4.4 V 或大於 4.4 V 時電化學穩定的高電壓陰極。在一些實施例中，陰極為在 4.5 V 或大於 4.5 V 時電化學穩定的高電壓陰極。

【0020】 在一些實施例中，電池包含與電解質接觸的至少一個表面，所述表面包括鋁、鋁合金或不鏽鋼。在一些實施例中，電池包含含鋁陰極集電器。在一些實施例中，電池包含含不鏽鋼的外觀尺寸。

【0021】 在一些實施例中，電解質在鋰金屬陽極上化學穩定。在

一些實施例中，化學穩定性經界定為不存在於鋰金屬陽極與電解質之間的非所要的反應（或所述反應最少程度地存在）。舉例而言，非所要的反應可包含在鋰金屬上形成膜、鋰金屬的變色、鋰金屬在電解質中的溶解、電解質的變色、電解質材料的沈澱。

【0022】 本發明進一步的態樣是關於操作高能量密度鋰離子電池的方法。所述方法可包含提供如上文所述的高能量密度鋰離子電池，且在超出 4.2 V、超出 4.3 V 或超出 4.4 V 的電壓範圍（包含 4.2 V 至 4.5 V 的電壓範圍）中循環電池至少一次。

【0023】 在一些實施例中，在 0.7 C 充電及 0.5 C 放電下循環電池。在一些實施例中，循環包括將電池循環至 4.5 V 的電壓。在一些實施例中，充電電壓為 4.5 V。

【0024】 關於本發明的給定態樣所描述的實施例的元件可用於本發明的另一態樣的各種實施例中。舉例而言，預期附屬於一個申請專利範圍獨立項的申請專利範圍附屬項的特徵可用於如其他申請專利範圍獨立項中任一項的設備及/或方法中。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 為根據本發明的一些態樣的於具有不同量的 LiClO_4 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的電流密度 (A/cm^2) 對比 SS 電位 (V，對比 Li) 的圖。

圖 2 為根據本發明的一些態樣的於具有不同濃度的 LiFSI 以及不同量的 LiClO_4 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的電流密度 (A/cm^2) 對比 Al 電位 (V，對比 Li) 的圖。

圖 3 為根據本發明的一些態樣的當將 SS 電位保持在 4.5 V (對比 Li) 時電流密度 (A/cm^2) 對比時間 (秒) 的圖。

圖 4 為根據本發明的一些態樣的當將 Al 電位保持在 4.5 V (對比 Li) 時電流密度 (A/cm^2) 對比時間 (秒) 的圖。

圖 5 為根據本發明的一些態樣的於 EC 電解質中使用 LiFSI 的鋰/ LiCoO_2 硬幣型電池的電壓分佈對比時間 (秒) 的曲線。

圖 6 為根據本發明的一些態樣的於具有 LiClO_4 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的 Li/ LiCoO_2 硬幣型電池的放電容量對比循環數目的曲線。

圖 7 為根據本發明的一些態樣的於具有不同量的 LiClO_4 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的 Li/ LiCoO_2 硬幣型電池的放電容量對比循環數目的曲線。

圖 8 為根據本發明的一些態樣的於具有一種、兩種或三種過氯酸鹽的 EC 電解質中使用 LiFSI 的 Li/ LiCoO_2 硬幣型電池的放電容量對比循環數目的曲線。

【實施方式】

【0026】 本文中所揭露的一些實施例是關於電池組，特定而言是關於在全範圍的操作電壓內呈現改良的防腐蝕性質的具有鋰陽極的可再充電 (二次) 電池組。電池組可為高能量密度鋰離子二次電池。電池組可包含陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質。電解質抑制與電解質接觸的表面 (例如包含不鏽鋼、鋁或鋁合金的表面) 的腐蝕。陰極可包含高電壓陰極活性材料。非水電解質可包含溶劑及兩種或大於兩種鹽的組合。所述鹽可包含鹽亞胺鹽及過氯酸

鹽。醯亞胺鹽可為氟磺醯基或包含氟磺醯基。非水電解質在 3V 與 4.5V 之間的操作電壓下可為電化學穩定。非水電解質對於鋰金屬陽極可化學穩定。

【0027】本文中所論述的一些實施例展現包含經選擇以達成此類電池組的最佳化學及電化學效能以及穩定性的組件的可再充電電池組設計。本文中所論述的一些實施例是關於包含經選擇以使腐蝕最小化且確保在廣泛範圍的操作電壓（例如 3 V 至 4.5 V 之間，包含 4.2 V 至 4.5 V 之間的高操作電壓）下的優異的電池組效能的組件的電池組。電解質可經選擇以在大於約 4.2 V 的操作電壓下達成電化學穩定性。電解質可包含兩種或大於兩種鹽與有機溶劑的組合，所述組件經選擇以在 3 V 至 4.5 V 之間且尤其在大於 4.2 V 的操作電壓下，達成電化學穩定性。電解質可經選擇以達成對於鋰金屬陽極的最佳化學效能及穩定性。電解質可包含兩種或大於兩種鹽與有機溶劑的組合，其中選擇所述鹽中的每一種及有機溶劑以及所述鹽中的每一種的濃度，以在大於約 4.2 V 的操作電壓下達成電化學穩定性。所述鹽中的一種可為（或包含）醯亞胺鹽（例如具有氟磺醯基的醯亞胺鹽）或醯亞胺鹽的組合。第二種鹽可為（或包含）過氯酸鹽或過氯酸鹽的組合。

【0028】在一些實施例中，電解質可具有高醯亞胺鹽濃度。在一些實施例中，有機溶劑中的醯亞胺鹽濃度高於約 2 莫耳/公升。在一些實施例中，醯亞胺鹽濃度在約 2 莫耳/公升與約 10 莫耳/公升之間。

【0029】在一些實施例中，有機溶劑為（或包含）環狀碳酸酯（例如碳酸仲乙酯（ethylene carbonate；EC）或碳酸仲丙酯、其衍生

物以及其任何組合或混合物)。在一些實施例中，有機溶劑為(或包含)環醚(例如四氫呋喃(tetrahydrofuran; THF)或四氫吡喃(tetrahydropyran; THP)、其衍生物以及其任何組合及混合物)。在一些實施例中，有機溶劑為(或包含)乙二醇二甲醚(例如二甲氧乙烷(dimethoxyethane; DEOE)或二乙氧乙烷(diethoxyethane; DEE)、其衍生物以及其任何組合及混合物)。在一些實施例中，有機溶劑為(或包含)作為有機溶劑的醚(例如二乙醚(diethylether; DEE)或甲基丁基醚(methylbutylether; DME)、其衍生物以及其任何組合及混合物)。這些溶劑及額外溶劑，以及利用此類溶劑的電池組論述於2016年2月6日申請的國際專利申請案第PCT/US16/17020號中，所述國際專利申請案以引用的方式全文併入本文中。

【0030】 雙氟磺鹽亞胺鋰($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 或LiFSI鹽是用於可再充電鋰電池組電解質的新型且有前景的鹽，這是由於在應用於用於高電壓陰極(例如鋰鈷氧化物)的可再充電鋰離子電池組電解質中時，其呈現有利的電化學及化學性質(諸如高電導率、相較於用於習知鋰離子電池組電解質中的 LiPF_6 的優良的水解穩定性、大電化學電位窗以及在有機溶劑中的高溶解度)。已發現LiFSI鹽(其具有中等大小的鹽亞胺陰離子)具有高溶解度，而不過多損害電解質電導率，此因此改良鋰金屬電池組的電化學循環效能。儘管LiFSI具有優於 LiPF_6 鹽的有利性質，但在含有LiFSI的電解質的商業化之前，要克服的最大障礙中的一者為其在與高電壓陰極相關聯的高氧化電壓下腐蝕鋁(或不鏽鋼)集電器的性質。一般而言，在較高電壓下腐蝕效應變得更為明顯。已出乎意料地發現添

加過氯酸鹽可抑制金屬腐蝕而不會干擾電池操作。

【0031】 根據一或多個實施例，可將電解質中的含有過氯酸根陰離子(ClO_4^-)的鹽用於抑制金屬腐蝕(例如陰極集電器的鋁腐蝕)。在例示性實施例中，過氯酸鹽可為鋰過氯酸鹽 LiClO_4 ，或鹼土金屬過氯酸鹽，諸如 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 或上述中的任幾個的混合物。舉例而言，過氯酸鹽的濃度可為約 0.05 M (mol/L) 至約 0.50 M (mol/L) 之間(例如 0.05 M 至 0.1 M、0.05 M 至 0.2 M、0.1 M 至 0.3 M、0.25 M 至 0.4 M、0.35 M 至 0.5 M 之間)。 LiClO_4 及過氯酸鹽兩者與鹼土金屬的組合可應用於電解質中。

【0032】 在一些實施例中，在碳酸伸乙酯(EC)中無額外鹽的情況下使用 LiClO_4 ，可防止腐蝕(例如 Al 或 SS 腐蝕)。在一些實施例中，經添加以防止腐蝕的鹽(例如 LiClO_4)用作犧牲劑，以在前幾個循環內在電極表面(例如 Al 電極表面或 SS 電極表面)上優先地反應，從而形成穩定的阻斷(鈍化)表面膜。舉例而言，當 LiClO_4 用於抑制 Al 腐蝕時，形成 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 表面膜。在一些實施例中，兩種或大於兩種鹽的組合可用於防止腐蝕(例如 Al 腐蝕或 SS 腐蝕)。在一些實施例中， LiClO_4 鹽與一種或多種額外鹽組合使用以增強防腐蝕效應。在一些實施例中，基於與陽極的相容性來選擇用於抑制腐蝕的額外鹽(例如除 LiClO_4 鹽之外的鹽)。在一些實施例中，基於在鈍化電極材料時的效能來選擇用於抑制腐蝕的額外鹽(例如除 LiClO_4 鹽之外的鹽)。在一些實施例中，可防止對於 LiFSI 的 Al 腐蝕的額外鹽包含(但不限於) LiPF_6 、二氟(草酸)硼酸鋰(lithium difluoro(oxalato)borate; LiDFOB)以及雙(草

酸) 硼酸鋰 (lithiumbis(oxalato)borate ; LiBOB)。在一些實施例中，額外鹽 (例如 LiDFOB 或 LiBOB) 的濃度或具有陰離子的額外鹽 (例如 DFOB 或 BOB) 的濃度可為例如約 0.05 M 至約 1.0 M 之間。

【0033】 電解質包含具有良好離子電導率、優良的水解穩定性、大電化學電位窗以及在有機溶劑中的高溶解度的離子導電鹽。在一或多個實施例中，所述鹽為具有氟磺酰基 (FSO_2) 的鹽亞胺鹽 (例如 $(\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 及 / 或 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ ，以及其任何組合或混合物)。所述鹽在超過 4.2 V 時為穩定的，且特別是在高達約 4.5 V 時為穩定的。

【0034】 通常用於鋰離子電池組電池中的任何非質子性溶劑可用於本文中所描述的電解質中。舉例而言，電解質可具有有機溶劑中的約 2 莫耳/公升至 10 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。LiFSI 的實際濃度將取決於電池組的特定應用 (例如用於行動電話及小型裝置市場)。舉例而言，當需要室溫操作且希望適中的充電速度及放電速度時，取決於所使用的有機溶劑，LiFSI 鹽的最佳濃度通常在約 1.5 莫耳/公升至 5 莫耳/公升之間。鋰離子電池組電解質中的較高鋰鹽濃度將增加鋰離子轉移數目，此將導致較大量的可用鋰離子流。金屬鋰電極與電解質之間的鋰離子質量轉移速率將提高，且此可導致於充電/放電過程中增強鋰沉積及鋰溶解的均一性。然而，在大多數有機溶劑中，莫耳濃度超過 5 莫耳/公升的鋰鹽將導致電解質具有高黏度，其可能防止電池組在室溫下在高充電-放電 C 速率下循環。於 2016 年 2 月 6 日申請的國際專利申請案第 PCT/US16/17020 號論述可成功地用於可再充電鋰電池組中

的具有高鹽濃度（例如，高於 5 莫耳/公升）的若干電解質。

【0035】 在其他實施例中，電解質可含有作為有機溶劑的環狀碳酸酯，諸如碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物。例示性溶劑包含作為有機溶劑的乙二醇二甲醚，諸如二甲氧乙烷、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。可使用環醚，諸如四氫呋喃或四氫吡喃、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施方案中，在超過 4.4 V 時，四氫呋喃及四氫吡喃的典型地差的氧化穩定性使得這些溶劑不太適合作為溶劑。

【0036】 已出乎意料地發現抑制金屬腐蝕（例如不鏽鋼（stainless steel；SS）、鋁（Al）或鋁合金的腐蝕）的方法包含提高非水電解質的鹽濃度以降低腐蝕產物（例如 Al 腐蝕產物（例如 $\text{Al}(\text{FSI})_3$ ））的溶解度。然而，對於不同電池的循環條件（其幾乎總是藉由電池組的特定應用判定）及電解質溶劑系統，提高電解質系統中的鹽濃度以抑制腐蝕並不總是可行的。較高的鹽濃度提高電解質的黏度且降低電解質的離子電導率，此又導致較高的電池阻抗。在一些實施例中，本發明是關於用於提供低電池阻抗，從而允許電池在高 C 速率下操作的系統及方法。已出乎意料地發現提高包含有機溶劑及過氯酸鹽的電解質中的醯亞胺鋰鹽濃度（例如提高醯亞胺鋰鹽濃度以高於約 1.5 莫耳/公升或 2 莫耳/公升）會增強電解質的防腐蝕性質，且允許其在大於 4.2 V 的高電壓下的電池組操作。另外，出乎意料地發現可使電解質的設計最佳化，以使得電池組即使在電解質中具有高醯亞胺鹽濃度（例如濃度高於約 1.5 莫耳/公升或 2 莫耳/公升）的情況下，亦可在至少約 0.1 C 與約 2 C

之間的廣泛範圍的 C 速率下操作。在一些實施例中，電池組的充電速率及放電速率在 0.1 C 與 2 C 之間（例如 0.1 C 至 0.5 C、0.2 C 至 0.8 C、0.5 C 至 1 C、0.75 C 至 1.25 C、1.1 C 至 1.5 C、1.25 C 至 1.6 C、1.5 C 至 1.75 C、1.6 C 至 1.8 C、1.75 C 至 2 C）。在一些實施例中，充電速率為 0.7 C。在一些實施例中，放電速率為 0.5 C。在一些實施例中，充電速率高於放電速率。

【0037】 在一些實施例中，可使電池組的電解質最佳化，以使得穩固保護膜（例如 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ）形成在電極上，從而抑制腐蝕反應，以使得循環壽命不因集電器的腐蝕而損害。藉助於實例，在一些實施例中，電化學電池（其具有不鏽鋼工作電極，以鋰金屬箔作為參考及相對電極，使 LiFSI 添加於有 LiClO_4 的 EC 電解質中）在 SS 金屬上形成此保護性鈍化膜的五個連續循環伏安法循環之後，其幾乎未顯示鋁的陽極溶解的跡象（或顯示的跡象可忽略）。在不鏽鋼工作電極上形成保護性鈍化膜的五個連續循環伏安法循環之後，且在保持 4.5 V 的恆定電壓歷時 11 個小時之後，在不具有 LiClO_4 鹽的電化學電池中的累積電荷（以庫侖計， C/cm^2 ）約為 $230 \text{ C}/\text{cm}^2$ ，而將 0.0235 M LiClO_4 添加至含 LiFSI 的主體電解質使得此值顯著降低至 $8 \text{ C}/\text{cm}^2$ ；且將 0.5 M LiClO_4 添加至含 LiFSI 的主體電解質使得此值進一步降低至低於 $1 \text{ C}/\text{cm}^2$ ，從而指示出即使在 4.5 V 的高電壓下，此保護膜隨時間推移亦為穩定的（對比 Li/Li）。此例示於圖 3 中。

【0038】 在一些實施例中，相較於不具有過氯酸鹽的電解質，添加適量的過氯酸鹽（例如單獨的 LiClO_4 或 LiClO_4 與其他合適的鹽的組合物）使得能夠將在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））

下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）累積的電荷減少大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%。在一些實施例中，相較於不具有過氯酸鹽的電解質，當在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的累積電荷達成大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9% 的減少時，系統的電化學視為穩定。在一些實施例中，電解質中的醯亞胺鹽濃度被最佳化以在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的電化學電池中，達成累積電荷的最大減少（例如大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%）。在一些實施例中，選擇溶劑或溶劑的組合（例如 DME、EC、THF）以在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的電化學電池中，達成累積電荷的最大減少（例如大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%）。在一些實施例中，選擇過氯酸鹽濃度、除過氯酸鹽以外的鹽的添加、電解質中的醯亞胺鹽濃度以及溶劑或溶劑的組合，以在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的電化學電池中，達成累積電荷的最大減少

(例如大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%)。

【0039】 在另一實例 (圖 7) 中,藉由添加適量的 LiClO_4 鹽來改良使用鋰金屬陽極的鋰離子電池的循環壽命。80%放電容量被認為是用於判定電池組的循環壽命的截止點,使用不具有任何 LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 0 個循環;使用添加 0.04 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 4 個循環;使用添加 0.15 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 42 個循環;使用添加 0.25 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 69 個循環;使用添加 0.35 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 130 個循環;使用添加 0.45 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池實現 109 個循環;以及使用添加 0.50 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池實現 97 個循環。

【0040】 本文中所描述的一些實施例是關於在至少 5 個循環、10 個循環、20 個循環、25 個循環、40 個循環、50 個循環、60 個循環、70 個循環、80 個循環、90 個循環、100 個循環、110 個循環、120 個循環、130 個循環、150 個循環之後呈現至少約 80% 的放電容量的電池組。在一些實施例中,選擇過氯酸鹽於電解質中的濃度,以在數個循環的操作之後達成最高放電容量。在一些實施例中,選擇過氯酸鹽及任何額外鹽於電解質中的濃度,以在數個循環的操作之後達成最高放電容量。舉例而言,在一些實施例中,選擇過氯酸鹽於電解質中的濃度為約 0.25 M 與 0.5 M 之間,以在約 60 個循環至 130 個循環之間之後達成至少約 80% 的放電容量。舉例而言,在一些實施例中,選擇過氯酸鹽於電解質中的濃度為

約 0.35 M 與 0.45 M 之間，以在約 110 個循環至 130 個循環之間之後達成至少約 80% 的放電容量。在一些實施例中，選擇過氯酸鹽的濃度、除過氯酸鹽以外的鹽的添加、電解質中的醯亞胺鹽濃度以及溶劑或溶劑的組合，以使放電容量損耗最小化且使電池組循環壽命最大化。在一些實施例中，若在 4 個或大於 4 個循環之後電池組呈現至少 80% 的放電容量，則系統電化學視為穩定。在一些實施例中，當 (1) 相較於不具有過氯酸鹽的電解質，歷時經延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））和多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環），在高電壓（例如，大於 4.2 V（例如 4.5 V））下累積電荷達成大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9% 的減少；以及 (2) 在 4 個或大於 4 個循環之後電池組呈現至少 80% 的放電容量時，系統電化學視為穩定。

【0041】已出乎意料地發現，如本文中所論述的具有包含具有氟磺醯基的醯亞胺鹽（例如 LiFSI）、過氯酸鹽以及有機溶劑（例如，EC、DME、THF、THP 或其組合）的電解質的電池組可在高於約 4.2 V（包含高達約 4.5 V）的電壓下操作且可有效地抑制腐蝕。已出乎意料地發現，含有有機溶劑中的過氯酸鹽添加物以及醯亞胺鹽（例如 LiFSI 導電鹽）的電解質在超出 4.2 V（例如高達 4.5 V）的電池操作電壓下，其電化學穩定。若電解質材料在電池組系統中或對於與電解質接觸的電池硬體中的任一硬體並不化學穩定或電化學穩定（例如防腐蝕及/或免於電解質的分解（例如歸因於窄電化學電位窗）的穩定性），則所得的電池效能將無法令人滿意。由於電解質的窄電化學電位窗的電解質的分解可導致較低循環壽

命，且/或可歸因於電解質降解而不允許在特定電位範圍期間的電池組循環。腐蝕反應可降低循環壽命且/或若腐蝕反應發生在潛在電池組循環範圍內，則其可不允許電池組循環。若電解質與鋰在一起並不化學穩定，則一旦電解質與鋰金屬陽極接觸，電解質將與鋰金屬反應而形成不同的 SEI 產物，且即使在不施加任何電流的情況下，電解質仍可降解。由於在循環電壓內電解質的藉由還原反應或氧化反應的副反應或分解是不合需要的，因此需要電化學穩定性。在一或多個實施例中，穩定的電解質提供鋰離子電池的高循環壽命。藉助於實例，在一些實施例中，使用鋰金屬陽極的鋰離子電池在達到初始放電容量的 80% 之前，能夠進行至少 130 個充電/放電循環。換言之，在一些實施例中，在 130 個循環之後，電池損失不超過初始容量的 20%。此性質例示於圖 7 中。

【0042】 已證實難以識別適用於高能量密度鋰二次電池（例如約 600 Wh/L）的電解質組成。當電解質用於高能量鋰離子電池組中時，需要電解質在較廣泛的操作電壓內操作。此要求限制溶劑及添加物的選擇且排除將常規地且可靠地在低電壓（例如 3.04 V（對比 SHE）（Li 標準還原電位））下操作的許多材料及材料組合。更為具有挑戰性的是識別在低電壓及高電壓（諸如 4.4 V 或 4.5 V，對比 Li/Li⁺）（與 4.2 V 相比）下均有效的材料及材料組合。此外，在使用高能量密度電池組的許多應用（例如在電池組循環期間應用高 C 速率（高電流密度）的行動電話應用）中，與為其他電池組應用製造的一些其他電池組系統相比，電解質易發生電池內的副反應（例如腐蝕、電解質降解）。因此，所有電解質成分自身或在任何電池組件與電解質接觸的情況下極為穩定是有利的。當根

據當前行動電話鋰離子電池組的測試計劃表（例如在電化學電池製造後靜置 10 個小時，在低 0.1 C 速率下進行前三個形成循環，0.7 C 充電至 4.4 V，0.5 C 放電至 3 V，其中在每一步驟之後靜置 15 分鐘，RT 循環）進行測試時，本文中所揭露的電解質及電化學電池展現出化學穩定性及電穩定性，且在這些條件下展現突出的效能。如本文中所論述的在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.4 V、4.5 V））及較低電壓（例如低於 4.2 V、低於 4.0 V、低於 3.5 V）下均有效地操作電池組的能力是不可預測的，且是相對於先前系統的顯著進步。

【0043】圖 1 展示經由連續循環伏安法觀測 LiFSI 於碳酸伸乙酯（EC）電解質中的不鏽鋼（SS）316 腐蝕行為：（a）為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 電解質中不具有過氯酸鹽添加物；（b）為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.0235 M LiClO₄；以及（c）為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.5 M LiClO₄。曲線（a）中的循環伏安圖（cyclic voltammogram；CV）展示 SS 316 工作電極的嚴重腐蝕且相較於曲線（b）及曲線（c）兩者顯現相反行為。在曲線（a）中，在連續的 CV 掃描期間，在每一循環之後電流密度持續增大，其指示出自工作電極與電解質材料之間的腐蝕反應而產生較高的電流。此外，在朝向+3.0 V 的反向掃描時的較高電流密度可支持所觀測到的現象為腐蝕行為。另一方面，曲線（b）及曲線（c）顯現在第一 CV 循環時的最高電流密度，且由於過氯酸鹽可鈍化 SS 的表面，因此電流密度隨著 CV 掃描的循環數目增大而減小。向+4.5 V 的正向掃描相較於其在每一循環時的反向掃描展示較高電流密度。相較於（b），被使用以產生（c）的電解質含有較高濃度的 LiClO₄

鹽。

【0044】圖 2 為展示 Al 腐蝕行為的連續循環伏安圖。曲線 (a) 為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中不具有 LiClO₄；而曲線 (c) 為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.5 M LiClO₄ 電解質。曲線 (b) 展示測得的 3.0 M LiFSI 於 EC 中的行為，且說明與含有 2.0 M LiFSI 的 EC 相比，含有 3.0 M LiFSI 的 EC 對 Al 的腐蝕性顯著較少。如曲線 (c) 所見，在存在 0.5 M LiClO₄ 電解質的情況下，Al 電極的氧化穩定性增強。

【0045】已出乎意料地發現，將抑制腐蝕的鹽添加至含有 LiFSI 鹽的非水電解質會允許電池在高電壓（例如大於約 4.2 V）下操作。抑制腐蝕的鹽（例如過氯酸鹽）或鹽的組合（其包含與過氯酸鹽的組合）的存在會增強電極（例如 Al 電極）的氧化穩定性且允許在較高電壓（例如 4.2 V 至 4.5 V 之間的電壓）下的操作。在圖 2 中的循環伏安圖 (a) 中，經測試的電解質不含有任何過氯酸鹽，且因此所述電解質經歷腐蝕。在每一循環之後的電流密度持續增大，且對於每五個循環，與向 +4.5 V 的正向掃描相比，向 +3.0 V 的反向掃描的電流總是較高，此表明了金屬腐蝕（反應）。如圖 2 中所展示，當 LiFSI 鹽的濃度自 EC 中的 2.0 M (b) 增大至 3.0 M 時，第一循環顯現最高電流密度，且在每一循環之後減小直至電流密度接近於 0，其類似於曲線 (c)。如圖 2 中所展示，當將 0.5 M LiClO₄ 添加至 EC 中的 2.0 M LiFSI 中（如圖 1 的 (c) 中）時，觀測到鋁的鈍化行為，且在此電解質環境中不再存在鋁的腐蝕。在向 +4.5 V 的第一正向掃描時，如圖 2 中所展示，產生保護鋁在之後的循環不受腐蝕的鈍化膜。在一些實施例中，可在含有 2.0 M

LiFSI 的 EC 中的電解質使用 0.35 M LiClO₄。

【0046】圖 3 展示當在連續循環伏安法(+3.0 V 與+4.5 V 之間的 5 個循環，對比 Li/Li⁺，如圖 1 中所展示)之後將電池組保持在+4.5 V 的高電壓下時的相對 SS 316 金屬腐蝕速率，以進一步評估在更為苛刻的高電壓測試環境中，SS 金屬腐蝕的嚴重性。當將工作電位保持在+4.5 V 時，(a) 2.0 M LiFSI 於 EC 電解質中繼續引起 SS 的腐蝕，且在無 LiClO₄ 存在的情況下，在約 20 個小時內觀測到 SS 箔完全溶解於電解質中，其如圖 3 的曲線 (a) 中所展示。另一方面，當 EC 中的 2.0 M LiFSI 與 (b) 0.0235 M LiClO₄ 或 (c) 0.5 M LiClO₄ 組合時，由於過氯酸根陰離子的存在而鈍化 SS 工作電極，且有效地防止 SS 的腐蝕，其如圖 3 的曲線 (b) 及曲線 (c) 中所展示。

【0047】圖 4 展示在緊隨圖 2 中所展示的連續循環伏安法實驗(實驗設定在實驗實例部分中論述)之後，將鋁工作電極保持在恆定電位期間的電流密度對比時間的曲線。對於(a)於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中不具有任何腐蝕抑制添加物，當將工作電位保持在+4.5 V 時，腐蝕電流及電荷累積。與 SS 相同，在將電位保持在+4.5 V 且 24 小時之後，發生鋁工作電極的完全溶解。如圖 4 的曲線 (b) 中所展示，於含有 3.0 M LiFSI 的 EC 中展示的腐蝕速率比 LiFSI 鹽濃度為 2.0 M 的 (a) 中的腐蝕速率慢得多。如圖 4 的曲線 (c) 中所展示，於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.5 M LiClO₄ 展現了由添加過氯酸鹽產生的 Al 鈍化膜的適應性 (resiliency) (實際上，其電流密度小於 1 μ A/cm²，且展示隨著添加過氯酸鹽，鋁腐蝕完全被抑制)。在一些實施例中，當使用相同濃度的 LiFSI 鹽時，相較

於含有 LiFSI 的非水電解質中的 LiPF_6 、 LiBOB 或 LiDBOB 、 LiClO_4 在防止 Al 的腐蝕上更為有效。

【0048】圖 5 描繪使用電池組測試儀充電至 4.4 V 的在包覆 Al 的硬幣型電池部件中組裝的鋰/ LiCoO_2 硬幣型電池的電壓分佈。由於在高電壓下由含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中的電解質引起的 Al 腐蝕反應，電池無法通過形成循環。其他複製的電池經歷相同的腐蝕問題且電池損壞。然後，觀測到變薄的陰極集電器以及由於對 Al 的點蝕的陰極背部上的許多黑點。

【0049】在圖 6 中，使鋰/ LiCoO_2 硬幣型電池（包覆 Al）在 3.0 V 與 4.4 V 的電壓範圍中循環。陰極為在鋁集電器箔上的混合有少量黏合劑及導電稀釋劑的鋰鈷氧化物（ LiCoO_2 ）粒子的多孔塗層，其活性材料裝載量為 18 mg/cm^2 。 LiCoO_2 為當在 3 V 至 4.4 V 之間循環時具有 175 mAh/g 的容量的插入化合物（intercalation compound）。陽極為按壓在銅集電器箔上的高純度鋰金屬箔。使電池在 4.4 V 與 3 V 之間循環，且在低 0.1 C 速率（亦即 10 小時充電，10 小時放電）下進行前三個形成循環，以使得系統達成平衡。圖 5 中所呈現的鋰/ LiCoO_2 硬幣型電池資料對比圖 6 中所呈現的鋰/ LiCoO_2 硬幣型電池資料，其唯一的差異點為非水性基於含有 LiFSI 的 EC 中的電解質的組成：圖 6 中的電解質含有過氯酸鹽，而圖 5 中的電解質不含有過氯酸鹽。藉由將少量 LiClO_4 鹽引入至含有 LiFSI 的 EC 電解質主體中，鋰/ LiCoO_2 硬幣型電池被充電至 4.4 V，通過形成循環，且另外循環壽命自 0 改良至 >100 。藉由比較圖 1 至圖 4，顯然 LiFSI 對不鏽鋼（SS）（相較於 Al）更具腐蝕性。由於與 Al 腐蝕相比，SS 腐蝕在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中更

為嚴重，因此當使用 SS 硬幣型電池外殼製造鋰/LiCoO₂硬幣型電池時，電池無法通過第一形成循環，且其將導致在 3.9 V 的扁平電壓分佈。

【0050】圖 7 描繪在使用添加了在 0.04 M (mol/L) 至 0.50 M (mol/L) 範圍內的各種量的 LiClO₄的含有 2.0 M LiFSI 的 EC 的 Li/LiCoO₂硬幣型電池(包覆 Al)中的放電容量對比循環數目的曲線。對於(a)添加 0.04 M，電池可完成形成步驟，然而，當將較高 C 速率應用於常規循環計劃表時，放電容量明顯降低。圖 7 中的曲線(b)展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.15 M LiClO₄時的放電容量曲線，且相較於不具有添加物的含有 2.0 M LiFSI 的 EC 及曲線(a)兩者，其產生明顯改良。圖 7 中的曲線(c)展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.25 M LiClO₄時的放電容量曲線。圖 7 中的曲線(d)展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.35 M LiClO₄時的放電容量曲線。圖 7 中的曲線(e)展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.45 M LiClO₄時的放電容量曲線。圖 7 中的曲線(f)展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.50 M LiClO₄時的放電容量曲線。可基於如圖 7 所展示的電池效能使電解質的組成最佳化。具有過多的 LiClO₄ (>0.5M LiClO₄) 可能增加在高電壓下 EC 聚合的機會，且引起非所要的副反應。

【0051】電解質中用以在高電壓(4.4 V)下抑制陰極集電器的鋁腐蝕的過氯酸根陰離子(ClO₄⁻)的來源並不限於 LiClO₄。可使用例如 Ca(ClO₄)₂、Sr(ClO₄)₂、Mg(ClO₄)₂ 以及 Ba(ClO₄)₂ 的其他組成物；且亦可使用其任何組合或混合物，其包含與 LiClO₄ 的組合及混合物。可使用大於一種過氯酸鹽添加物的組合而不會影響給

定測試計劃表下的電化學電池效能。

【0052】 圖 8 展示將 (a) 0.35 M LiClO_4 ; (b) 0.35 M LiClO_4 + 0.05 M $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$; (c) 0.35 M LiClO_4 + 0.05 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; (d) 0.35 M LiClO_4 + 0.0375 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.0375 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 以及 (e) 0.05 M $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.05 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 添加至於 EC 中存在 LiFSI 的主體電解質中的 Li/LiCoO₂ 硬幣型電池 (包覆 Al) 的放電容量對比循環數目的曲線。在一些實施例中, 可藉由將例如 0.05 M 或 0.1 M (或 0.05 M 至 0.1 M) 鹼土金屬鹽添加至非水液體鋰離子電解質中來達成鋰的均一且非樹枝狀鍍覆。在一些實施例中, 鹼土金屬鹽例如包含 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 以及 $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$ 。將由過氯酸根陰離子及稀土金屬陽離子構成的鹽或添加物併入至使用 LiFSI 作為主要鹽的非水有機電解質, 其可藉由抑制在高電壓下金屬集電器的腐蝕以及藉由提供更為均一的鋰鍍覆而成功地改良鋰離子電化學電池的循環效率。當在非水電解質中以超出 0.1 M 的濃度使用具有二價陽離子的過氯酸鹽而非 LiClO_4 時, 鋰離子電化學電池可在高 C 速率 (等於或大於 0.7 C) 下經歷容量的下降。在此狀況下, 放電容量在後續循環中可返回至正常值, 或可保持在較低的放電容量。

【0053】 可針對高能量密度可再充電鋰電池組的不同應用調整電解質系統。對於充電電壓高達 4.5 V 的其他應用, 可修改高能量密度可再充電鋰電池組的 LiFSI 鹽濃度、過氯酸鹽濃度以及非水溶劑自身。

【0054】 電解質組成

【0055】 如上文所論述, 在一些實施例中, 電解質包含兩種或大

於兩種鹽及一或多種有機溶劑的組合。在一些實施例中，所述鹽中的一種為鹽亞胺鹽（例如 LiFSI）。在一些實施例中，第二種鹽為過氯酸鹽。在一些實施例中，溶劑為（或包含）環狀碳酸酯（例如，EC、碳酸伸丙酯）、環醚（例如，THF、THP）、乙二醇二甲醚（例如，DME、DEOE、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚）或醚（例如，DEE、DME）、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，溶劑主要由 EC、碳酸伸丙酯、THF、THP、DME、DEOE、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、DEE 或 DME，或者其衍生物來組成。

【0056】 鹽亞胺鹽濃度：藉助於實例，較高濃度的 LiFSI 增大電解質系統中的鋰離子轉移數目（如上文所論述）。高的鋰離子轉移數目亦可降低濃度極化的影響，因此亦減少電池中的此潛在損耗。在電解質中使用高鋰鹽濃度存在益處，然而，高濃度亦提高液體電解質的黏度，從而導致電解質的離子電導率降低。一般而言，具有低離子電導率的電解質將不會在高 C 速率下支援足夠快速的鋰離子遷移率。更具黏性的電解質可適用於需要較低 C 速率充電或放電的電池組，或適用於在高溫下操作的電池組。在一些實施例中，此高濃度鹽電解質可得益於不具有或具有極少的金屬腐蝕反應（在室溫下），其原因在於所述高濃度鹽電解質抑制金屬的溶解（由於其降低腐蝕反應產物的溶解度）。

【0057】 過氯酸鹽濃度：如圖 7 中所提供，可針對不同電池組電解質系統使過氯酸鹽的濃度最佳化，這是由於過氯酸鹽的濃度將取決於腐蝕產物在電解質介質中的溶解度。如上述圖 2 的描述中所展示及解釋，由於腐蝕反應產物的溶解度的降低，因此較高的

鹽濃度電解質可需要較低濃度的過氯酸鹽。

【0058】 非水溶劑：溶劑的介電常數在判定高電壓下金屬腐蝕的嚴重性時扮演著重大角色。環狀碳酸酯，諸如呈現高介電常數（亦即 89.6 F/m）的碳酸伸乙酯（EC）將具有對於腐蝕反應產物的高溶解度。在一些實施例中，另一方面，使用基於具有低介電常數的溶劑（例如具有 7.2 F/m 的介電常數的 DME）的電解質的電池可通常經歷較少的金屬腐蝕。在一些實施例中，藉由使用適當的醯亞胺鋰鹽濃度及過氯酸鹽濃度，最小化了具有高介電常數（例如 EC）的電解質的金屬腐蝕。在一些實施例中，藉由使用適當的醯亞胺鋰鹽濃度及過氯酸鹽濃度，最小化了具有低介電常數（例如，EC）的電解質的金屬腐蝕。已出乎意料地發現，藉由改變鋰鹽及過氯酸鹽的量，具有各種介電常數值的溶劑（例如低介電常數溶劑，諸如 DME；高介電常數溶劑，諸如 EC；或具有低介電常數至高介電常數的溶劑）可用於如本文中所描述的電池組中。

【0059】 在以下實例中說明本發明，所述實例僅是作為說明的目的提供且並不意欲限制本發明。

【0060】 實驗實例

【0061】 經由循環伏安法及保持恆定電位的玻璃燒杯電池實驗：

【0062】 製備三個電極玻璃燒杯電池以用於循環伏安法繼而保持恆定電位的電化學實驗，以評估鋁（Al）及不鏽鋼（SS）兩者在添加及未添加過氯酸鹽的含 LiFSI 的非水電解質溶液中的腐蝕行為。在用氬氣填充的手套箱（ $O_2 < 20$ ppm， $H_2O < 1$ ppm）中進行電池的製備、電化學的量測以及資料的獲取。製造高純度 Al 箔或 SS 箔（>99.99%）以提供大約 0.21 cm^2 的平坦的曝露表面區域且

使用丙酮清潔。將鋰箔（電池組等級，>99.99%）用作參考電極以及相對電極。藉由連續的循環伏安法繼而在+4.5 V 的恆定電壓下的腐蝕速率量測來判定 Al 及 SS 的腐蝕行為及腐蝕電位。在每一循環伏安法循環中，將電壓掃描（voltage sweep）最初設定成在斷路電位處開始，接著以 1 mV/s 的掃描速率，進行 5 個循環陽極掃描至+4.5 V，且反向掃描至+3 V。接著使工作電極自斷路電壓掃描至+4.5 V 且保持在+4.5 V，同時記錄隨時間變化的電流及累積電荷（庫侖）。

【0063】硬幣型電池的製造及測試條件：

【0064】在被引入至工作 Ar 手套箱（維持在 $O_2 < 20$ ppm 及 $H_2O < 1$ ppm）中之前，在氬（Ar）手套箱的反式箱中加熱所有電池組件時，預先乾燥所述所有電池組件。在 Ar 手套箱中進行硬幣型電池的製造且在恆電流電池組循環器上測試所製備的電池。使用市售的 Al 集電器上的高電壓陰極 $LiCoO_2$ （ 18 mg/cm^2 裝載量）、薄分離器、銅集電器上的薄鋰金屬陽極（以 μm 計）以及由具有及不具有過氯酸鹽的有機溶劑中的 LiFSI 構成的非水電解質組裝包覆 Al 的 Hohsen 2032（或 MTI SS 2032）。舉例而言，可藉由將薄鋰層（例如約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚度）氣相沈積在薄銅基板（充當集電器）上來製備陽極。在形成期間的第一次充電時，鋰離子自 $LiCoO_2$ 陰極移至鋰陽極且被鍍覆。電池的容量由陰極限制且基於陰極材料中的活性 $LiCoO_2$ 裝載質量計算電池的比容量。在循環之前形成所有電池。循環步驟的形成包含在 4.4 V 與 3.0 V 之間按 0.1 C/0.1 C 充電/放電速率的恆定電流模式下的三個循環。常規測試計劃表包含恆定電流恆定電壓模式（constant current-constant voltage mode；CCCV）

且在 4.4 V 與 3.0 V 的電壓範圍中按 0.7 C/0.5 C 充電/放電速率的恆定電流模式放電。在室溫下測試所述循環的形成及常規循環兩者。

【0065】 LiFSI 鹽的純度：

【0066】 所使用的 LiFSI 鹽具有>99.9%的高純度，其中含水量低於 50 ppm（藉由卡爾費歇爾（Karl Fischer）法量測）。經由離子層析法（Ion Chromatography）量測鹵化物及其他金屬陽離子雜質，且結果如下：F- < 1 ppm、Br- < 1 ppm、Cl- < 1 ppm、SO₄²⁻ < 50 ppm、Na⁺ < 20 ppm、K⁺ < 20 ppm、Mg²⁺ < 10 ppm、Ca²⁺ < 10 ppm。

【0067】 非水有機電解質溶劑中 LiFSI 鹽的濃度範圍：1.0 M 至 10.0 M。

【0068】 除非在本文中另外界定、使用或表徵，否則本文中所使用的術語（包含技術術語及科學術語）應解釋為具有符合在相關技術的上下文中其可接受的含義的含義，且除非本文中明確地如此界定，不應以理想化或過度正式的意義解釋。舉例而言，若參考特定組成，則儘管所述組成不完全純，但所述組成可為在實用及不完美的現實條件下基本上純的，例如至少微量雜質（例如，小於 1%或 2%）的可能存在可理解為在本發明的範疇內；同樣，若參考特定形狀，則所述形狀意欲包含自理想形狀的不完美變化（例如歸因於製造容許度）。本文中所表達的百分比或濃度可按重量或體積表示。

【0069】 儘管術語第一、第二、第三等可用於本文中以描述各種元件，但這些元件並不被這些術語限制。這些術語僅用以將一個

元件與另一元件區分開來。因此，以下所論述的第一元件可被稱為第二元件而不會違背例示性實施例的教示。為了易於描述，空間相對術語諸如「上方」、「下方」、「左側」、「右側」、「前部」、「後部」及其類似者可用於本文中，以描述一個元件與另一元件的關係，其如圖式中所說明。應理解，空間相對術語以及所說明的組態意欲涵蓋除本文中所描述的定向及圖式中所描繪的定向之外，也意欲涵蓋在使用中或在操作中設備的不同定向。舉例而言，若圖式中的設備翻轉，則描述為在其他元件或特徵「下方」或「下面」的元件將定向為在其他元件或特徵「上方」。因此，例示性術語「上方」可涵蓋上方及下方兩種定向。設備可以其他方式定向（例如旋轉 90 度或處於其他定向），且本文中所使用的空間相對描述詞相應地進行解釋。另外，在本發明中，當元件被稱作「在另一元件上」、「連接至另一元件」、「耦接至另一元件」、「與另一元件接觸」等時，所述元件可直接在另一元件上、直接連接至另一元件、直接耦接至另一元件或直接與另一元件接觸或可存在介入元件，除非另外規定。

【0070】 本文中所使用的術語是出於描述特定實施例的目的，且不意欲限制例示性實施例。如本文中所使用的單數形式，諸如「一」亦意欲包含複數形式，除非上下文另外指示。

【0071】 應瞭解，儘管已出於解釋的目的展示及描述步驟的特定順序，但可在某些方面上改變所述順序或可組合所述步驟，同時仍獲得所要組態。應理解，步驟次序或用於執行某一動作的次序是不重要的，只要本發明保持可操作的即可。此外，可同時進行兩個或大於兩個步驟或者兩個或大於兩個動作。另外，有可能進

行對所揭露的實施例（且為本發明所保護的）進行修改且所述修改在所揭露的本發明的範疇內。

【0072】 在全文的描述中，在物品、裝置以及系統被描述為具有、包含或包括特定組件時，或在製程及方法被描述為具有、包含或包括特定步驟時，預期另外存在本發明的物品、裝置以及系統基本上由所列舉的組件組成或由所列舉的組件組成，並且存在本發明的製程及方法根據基本上由所列舉的加工步驟組成或由所列舉的加工步驟組成。

【0073】 本文中對任何公開案的提及（例如在先前技術部分中）並非承認所述公開案作為本文中所提出的申請專利範圍中任一項的先前技術。先前技術部分是出於清晰性的目的而提供，且並不意圖作為對任何關於申請專利範圍請求項的先前技術的描述。

【0074】 應理解，所揭露的標的物的應用並不限於以下描述中所闡述的或圖式中所說明的構造的細節及組件的配置。所揭露的標的物能夠具有其他實施例且能夠以各種方式實踐及實施。此外，應理解，本文中所使用的措詞及術語是出於描述目的且不應被視為限制性的。

【0075】 因而，熟習此項技術者將瞭解，本發明所基於的概念可易於用作設計用於實現所揭露的標的物的若干目的的其他結構、方法以及系統的基礎。因此，在等效構造並不違背所揭露的標的物的精神及範疇的範圍內，申請專利範圍被視為包含此類等效構造是至關重要的。

【0076】 儘管已經在前述例示性實施例中描述且說明所揭露的標的物，但應理解，本發明的揭露僅藉助於實例進行，且所揭露的

標的物的實施方案的細節的許多變化可在不違背所揭露的標的物的精神及範疇的情況下進行，所揭露的標的物的精神及範疇僅受以下申請專利範圍限制。

【符號說明】

【0077】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種高能量密度鋰離子二次電池，包括：

陰極，其包括高電壓陰極活性材料；

鋰金屬陽極；以及

非水電解質，其中所述非水電解質包括具有氟磺醯基的醯亞胺鹽以及過氯酸鹽，其中所述電解質在大於 4.2V 的操作電壓下電化學穩定。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述醯亞胺鹽包括 LiFSI。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述醯亞胺鹽主要由 LiFSI 組成。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽包括 LiClO₄。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽在所述有機溶劑中具有 0.05M 至 0.50M 之間的濃度。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽在所述有機溶劑中具有 0.25M 至 0.50M 之間的濃度。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽在所述有機溶劑中具有 0.35M 至 0.45M 之間的濃度。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽選自由 LiClO₄、Ca(ClO₄)₂、Sr(ClO₄)₂、

Mg(ClO₄)₂、Ba(ClO₄)₂ 以及其任何組合或混合物組成的族群中。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽包括 LiClO₄ 以及包含鹼土金屬的一或多種過氯酸鹽。

【第10項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電解質具有在所述有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 10 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電解質包括作為有機溶劑的環狀碳酸酯，諸如碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【第12項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電解質包括作為有機溶劑的乙二醇二甲醚，諸如二甲氧乙烷、二乙氧乙烷、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【第13項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電解質包括作為有機溶劑的環醚，諸如四氫呋喃或四氫吡喃、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【第14項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電解質包括作為有機溶劑的醚，諸如二乙醚或甲基丁基醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【第15項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陽極為按壓在集電器上的鋰金屬箔，且所述集電器諸如銅箔或網狀物。

【第16項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次

電池，其中所述陽極為具有氣相沈積鋰層的集電器，且鋰隨後在所述電池組的第一次充電期間鍍覆在所述集電器上。

【第17項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陽極具有在 0.1 微米至 100 微米範圍內，較佳地在 5 微米至 50 微米之間的鋰箔厚度。

【第18項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陰極為在處於 4.4V 或大於 4.4V 時電化學穩定的高電壓陰極。

【第19項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電池包括與所述電解質接觸的至少一個表面，所述表面包括鋁、鋁合金或不鏽鋼。

【第20項】如申請專利範圍第 19 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電池包括含鋁陰極集電器。

【第21項】如申請專利範圍第 19 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電池包括含不鏽鋼的外觀尺寸。

【第22項】一種操作高能量密度鋰離子電池的方法，包括：

提供如申請專利範圍第 1 項至第 21 項中任一項所述的高能量密度鋰離子電池；以及

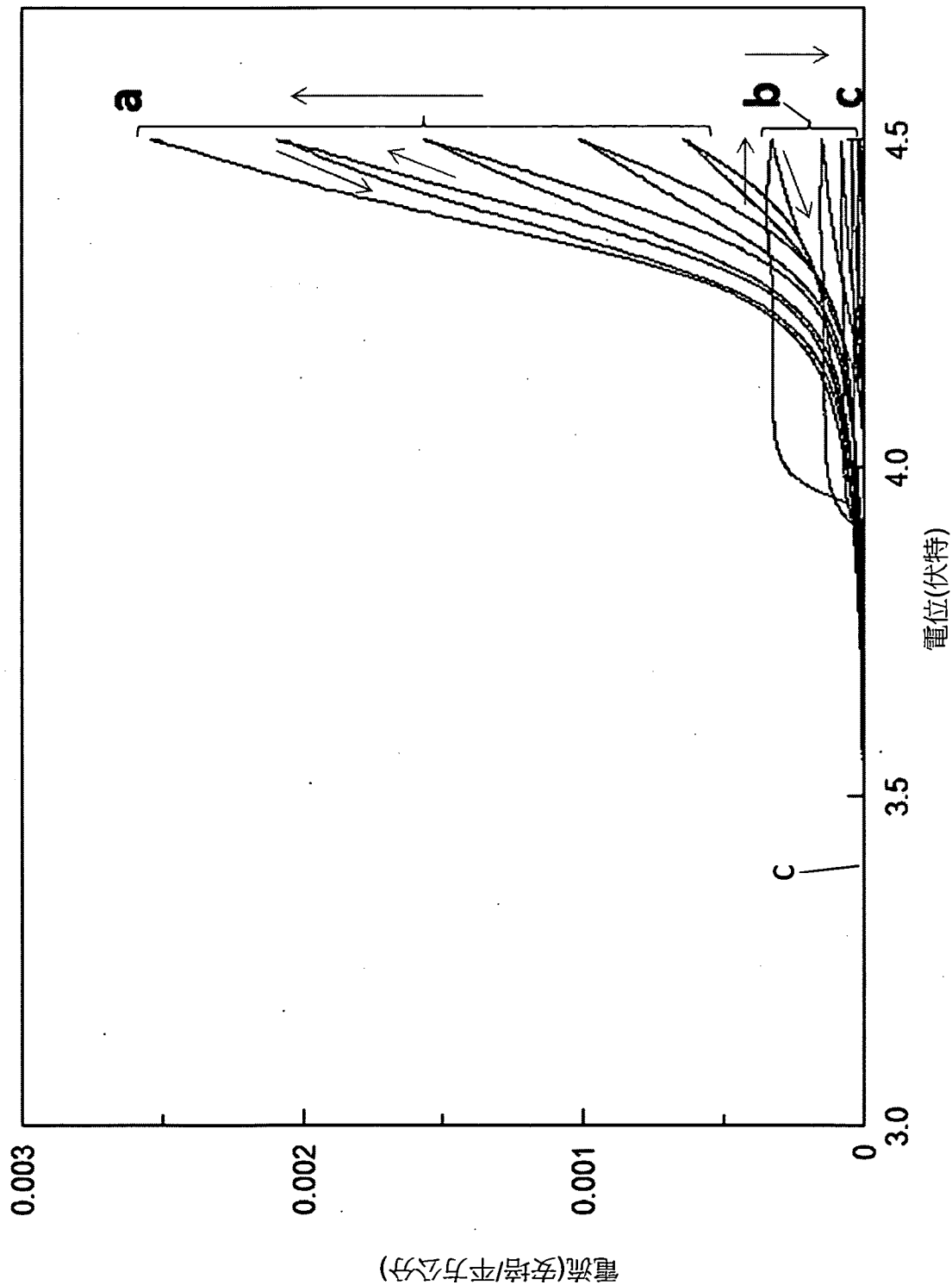
在超出 4.2V 的電壓範圍中循環所述電池至少一次。

【第23項】如申請專利範圍第 22 項所述的操作高能量密度鋰離子電池的方法，其中所述電池在 0.7C 充電及 0.5C 放電下循環。

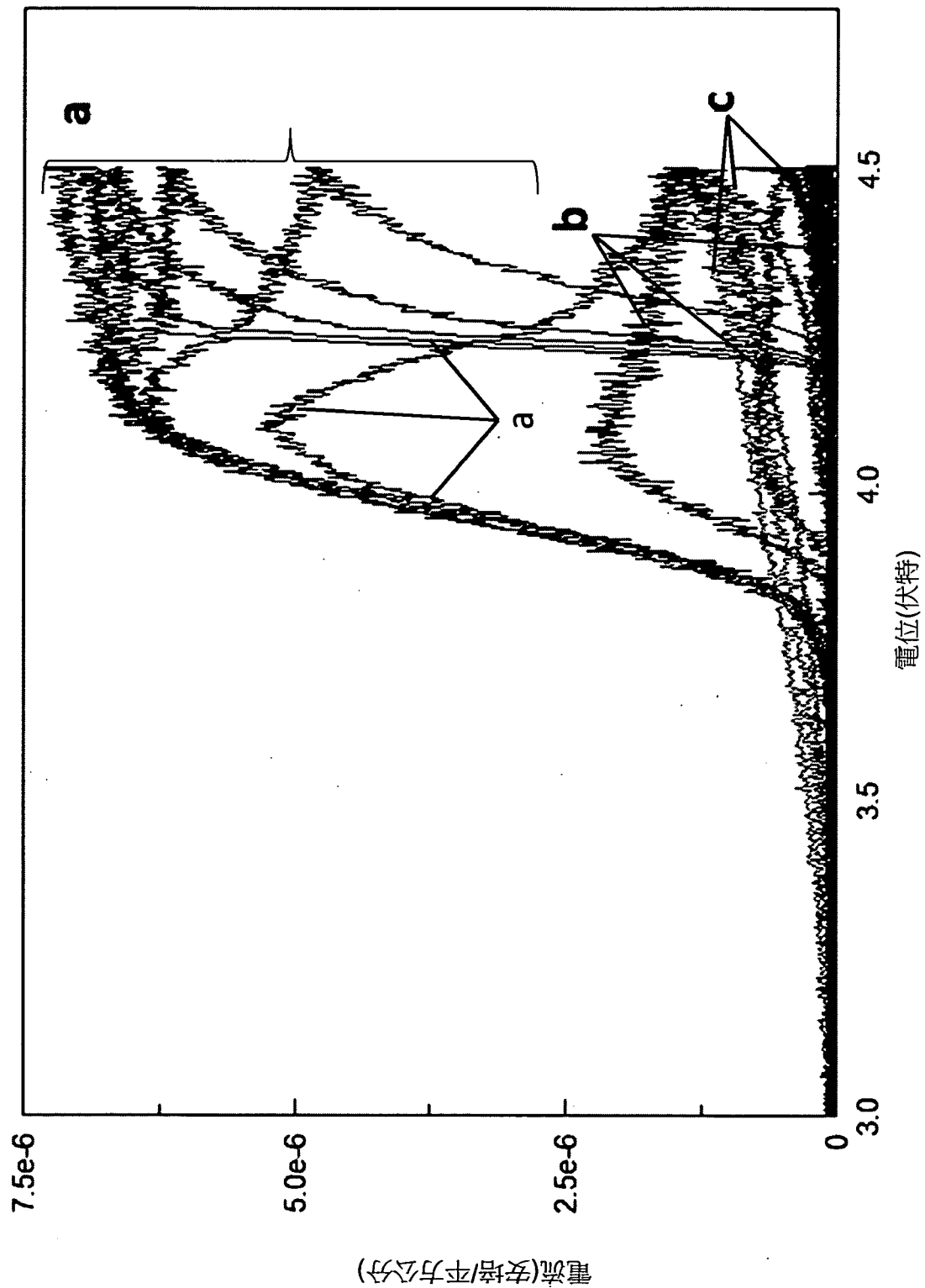
【第24項】如申請專利範圍第 22 項所述的操作高能量密度鋰離子電池的方法，其中循環所述電池包括將所述電池循環至 4.5V 的電壓。

【第25項】 如申請專利範圍第 22 項所述的操作高能量密度鋰離子電池的方法，其中所述充電電壓為 4.5V。

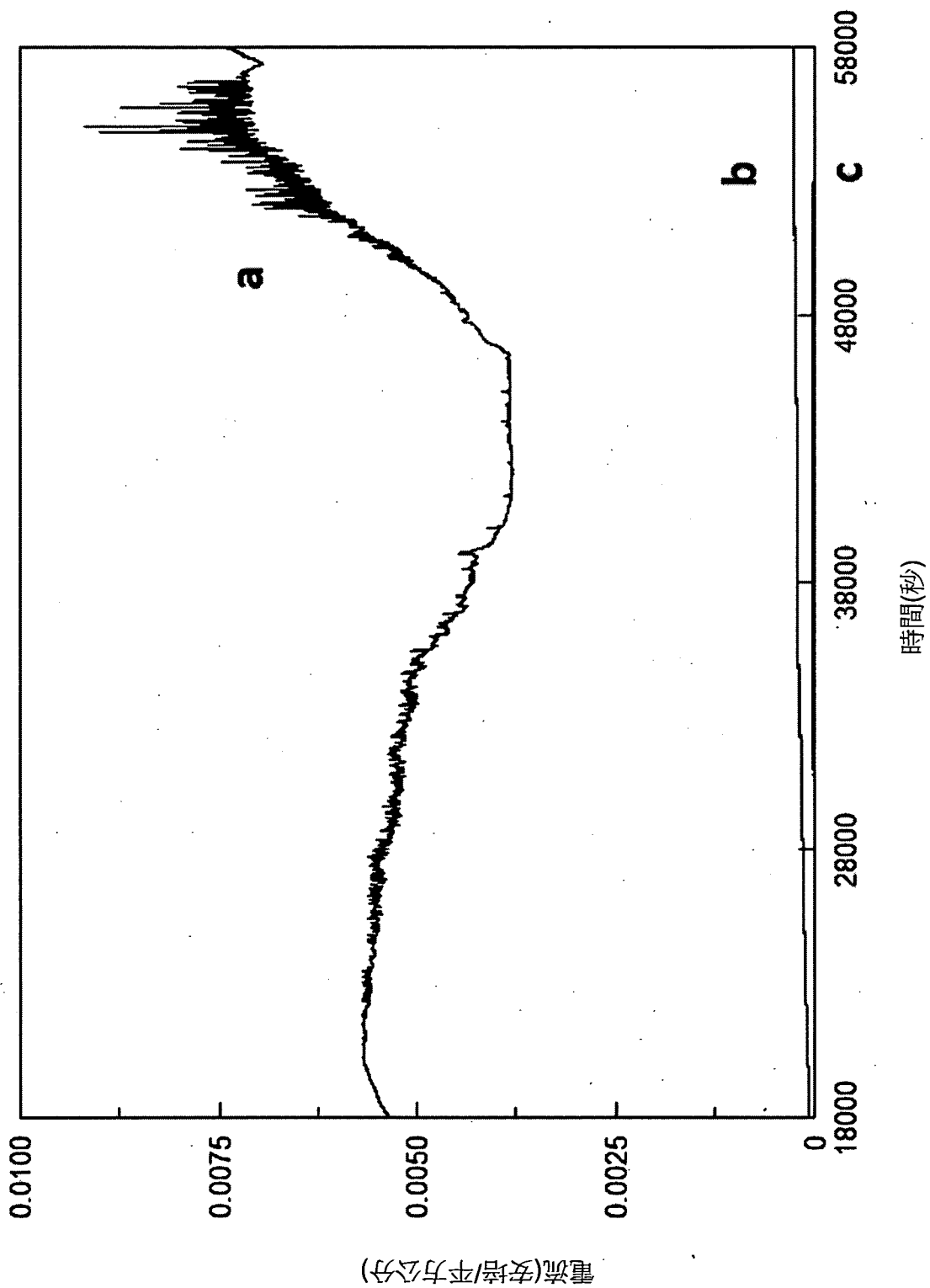
【發明圖式】



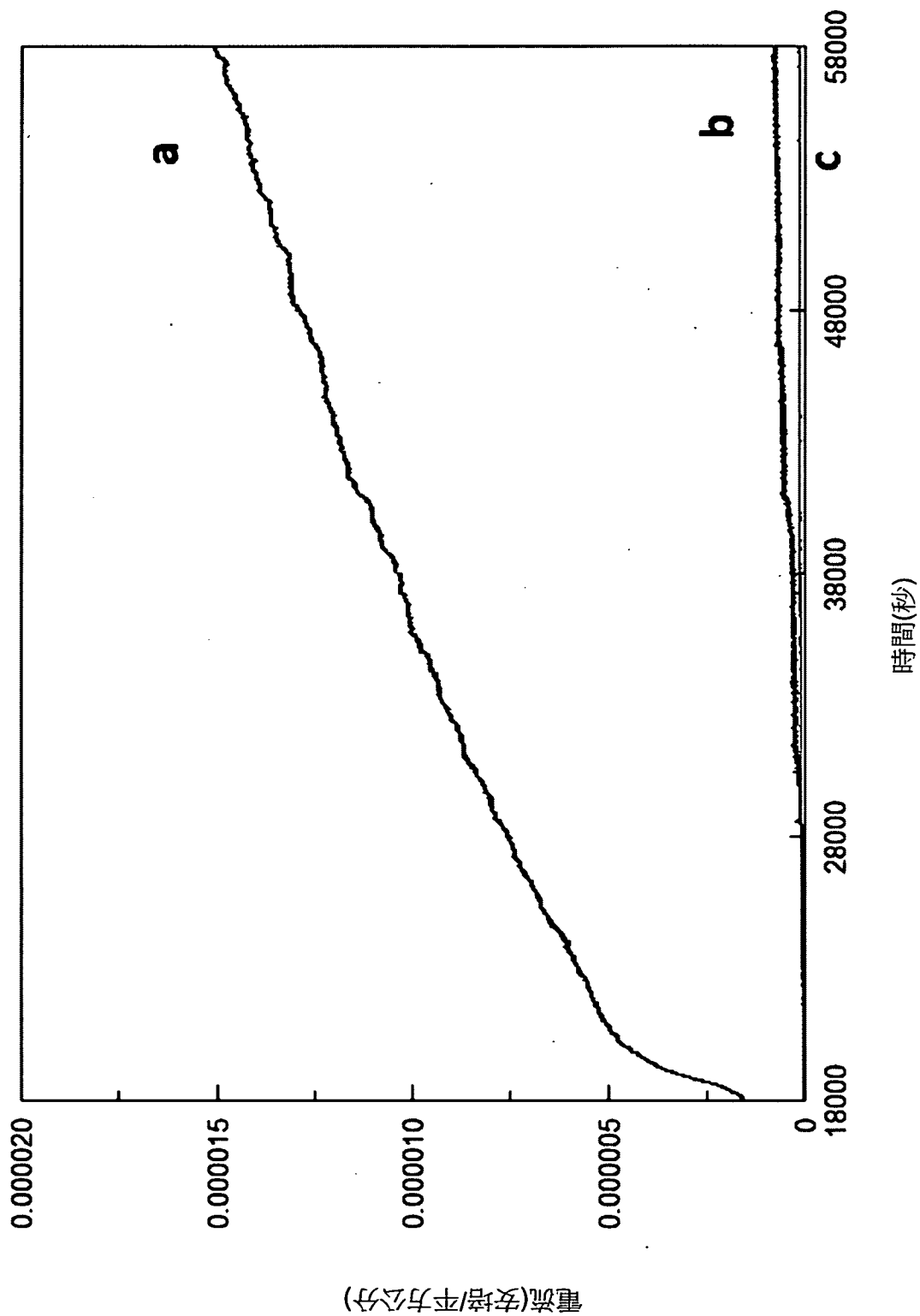
【圖1】



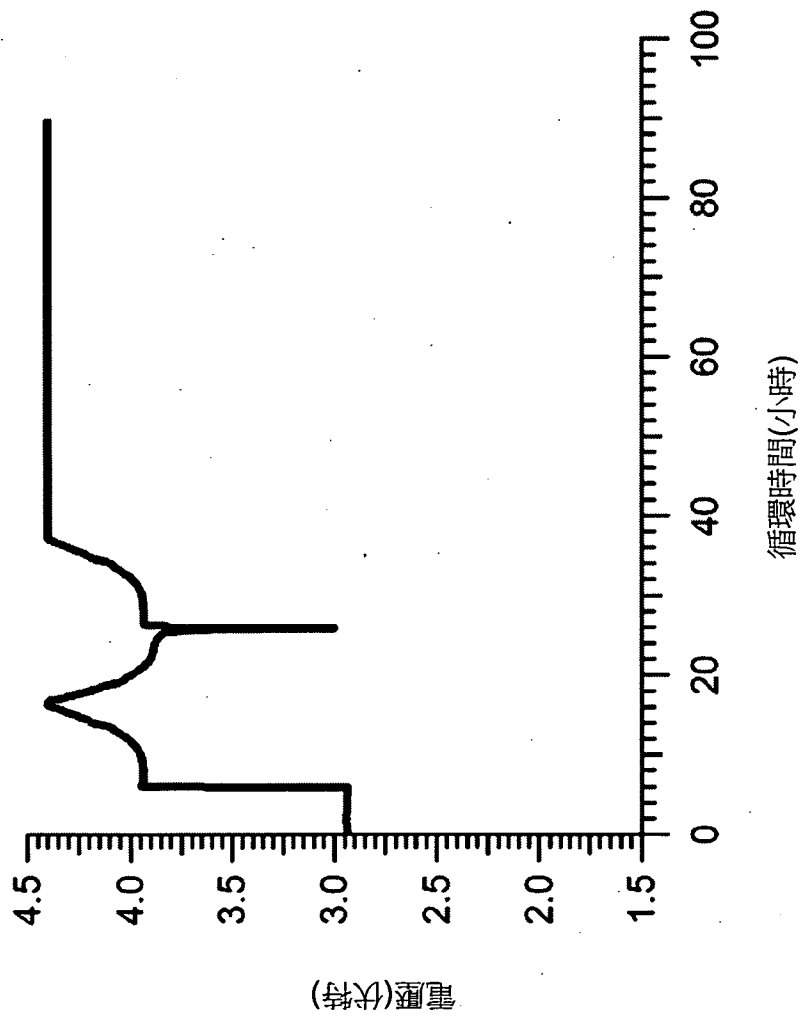
【圖2】



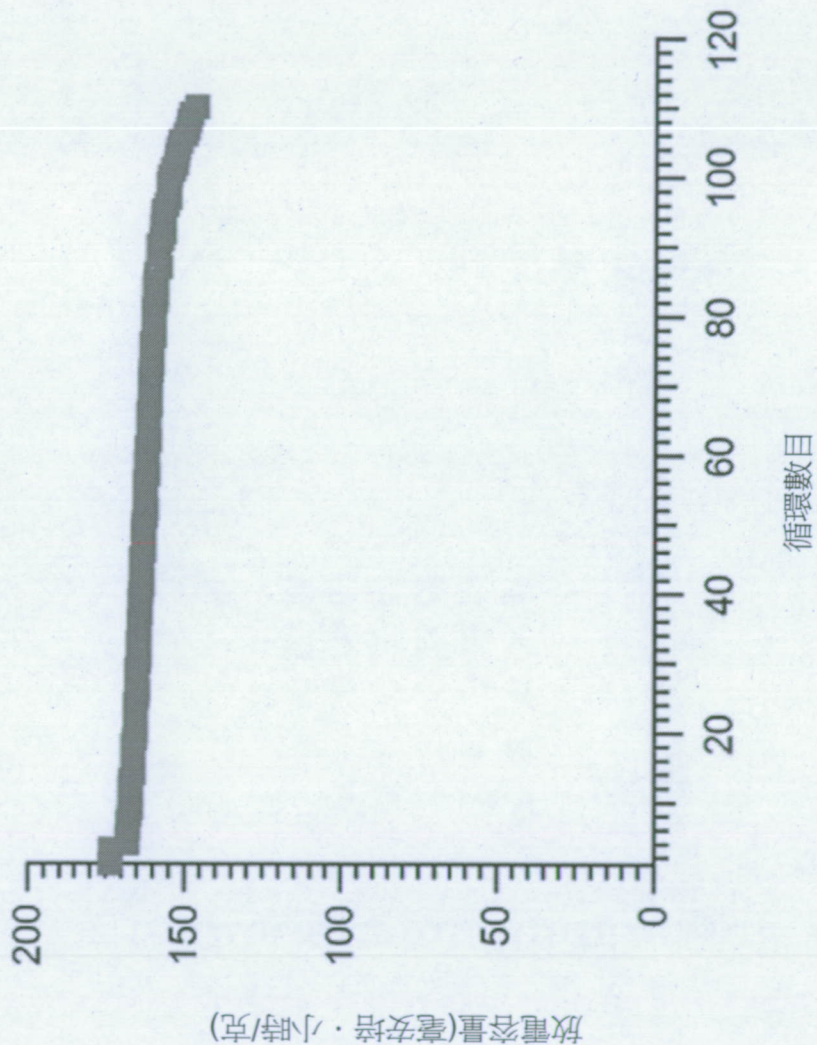
【圖3】



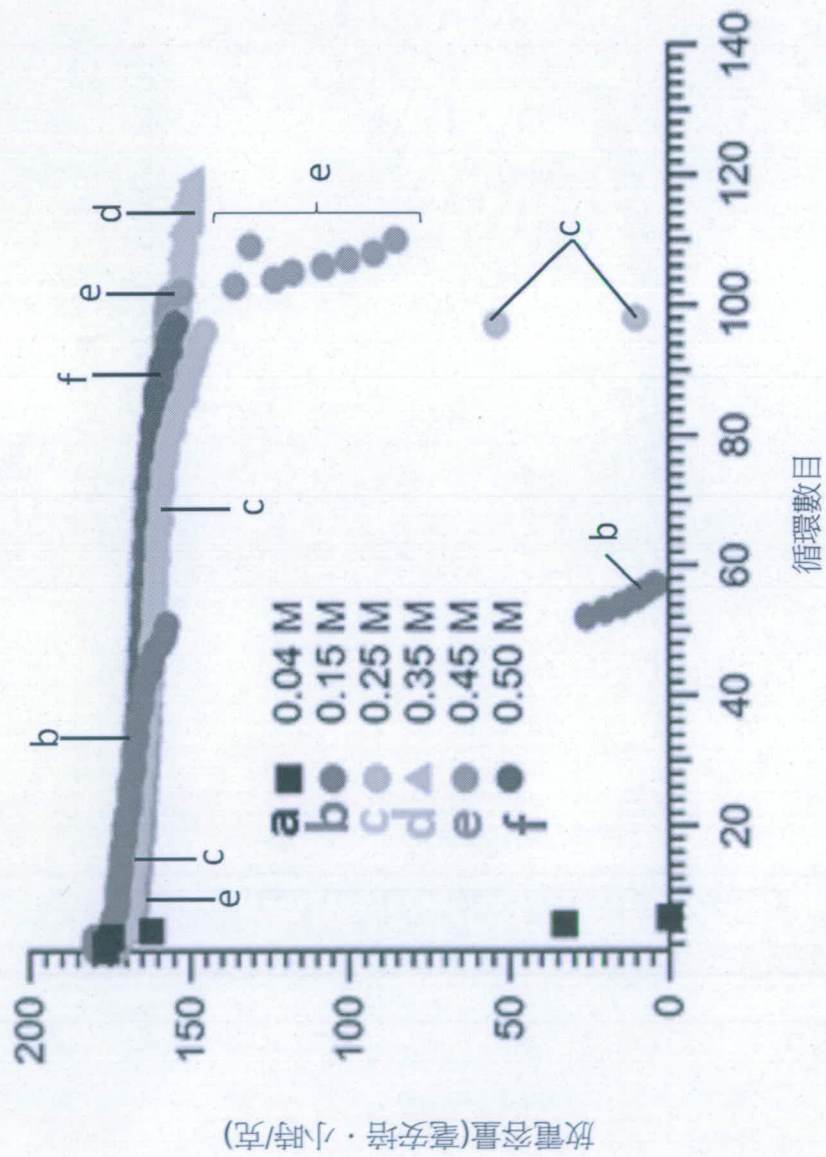
【圖4】



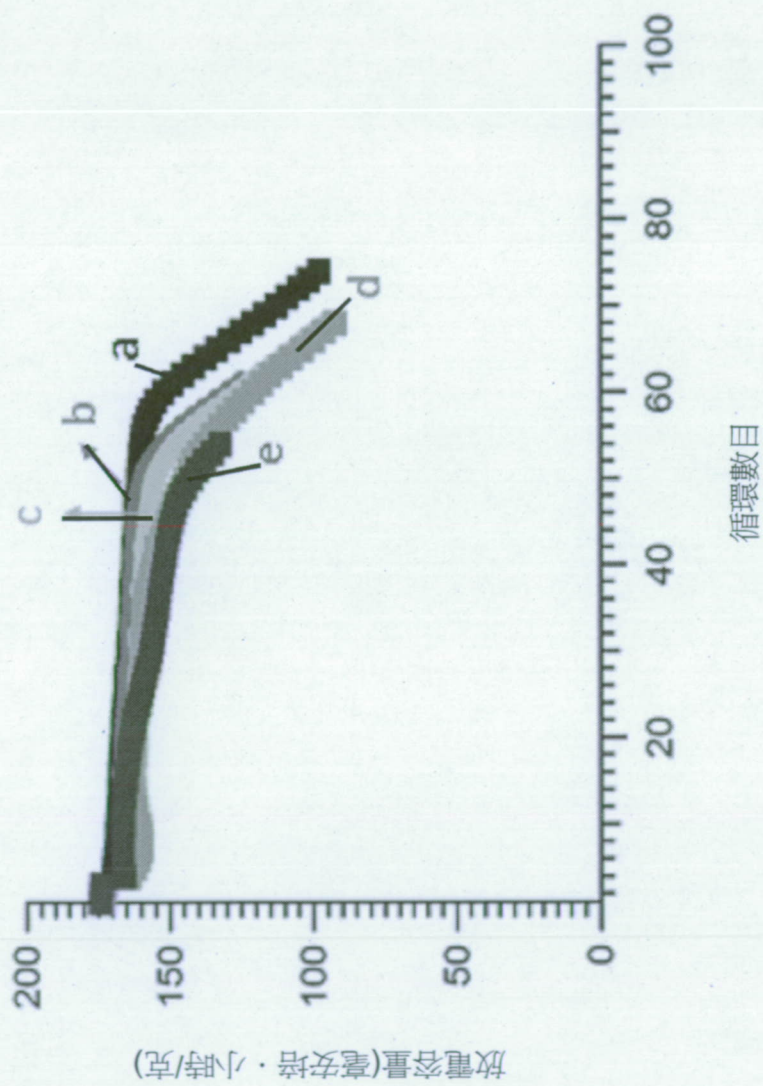
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】



申

申請日: 105.2.29

IP

IPC分類:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

高能量密度鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

SECONDARY HIGH ENERGY DENSITY LITHIUM ION CELL

【中文】

本發明是關於一種高能量密度鋰離子二次電池，其包含包括高電壓陰極活性材料的陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質，其中非水電解質包括具有氟磺醯基的醯亞胺鹽及過氯酸鹽，其中所述電解質在大於4.2V的操作電壓下的電化學穩定。

【英文】

A secondary high energy density lithium ion cell includes a cathode comprising a high voltage cathode active material, a lithium metal anode, and a non-aqueous electrolyte, wherein the non-aqueous electrolyte comprises an imide salt with a fluorosulfonyl group and a perchlorate salt, wherein the electrolyte is electrochemically stable at operating voltages greater than 4.2V.

【指定代表圖】 圖2。**【代表圖之符號簡單說明】**

無

【特徵化學式】

105-5-10

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

高能量密度鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

SECONDARY HIGH ENERGY DENSITY LITHIUM ION CELL

[相關申請案]

【0001】 本申請案依據 35 U.S.C. 119(e)主張 2015 年 2 月 25 日申請的美國臨時專利申請案第 62/120,576 號的權利，所述美國臨時專利申請案整體明確地以引用的方式併入本文中。

【0002】 本文中引用的所有專利、專利申請案以及公開案於此均以引用的方式全文併入本文中。於此以引用的方式將這些公開案的揭露內容全文併入至本申請案中，以便更全面地描述截至本文中所描述的本發明的日期為止熟習此項技術者已知的目前先進技術。

【技術領域】

【0003】 本發明大體上是關於可再充電電池組，且更確切而言，是關於可再充電鋰電池組以及具有改良性質的非水電解質的使用。

【先前技術】

【0004】 在過去的十年裏，已對下一代高能量密度可再充電電池

組材料進行了許多發明及改良。高能量密度可再充電電池組意謂著與相同大小的習知鋰離子電池組相比，其可保持及提供較多的能量，且因此，行動電話可持續使用較長時間且電動車輛的行駛範圍將增大，從而使得電動車輛更實用以及更具有吸引力。

【0005】市售鋰離子電池組通常具有基於金屬氧化物的陰極、基於石墨的陽極以及非水電解質。其呈現約 250 Wh (瓦時)/kg 的比能 (specific energy) 及約 600 Wh/L 的能量密度。然而，當前的鋰離子技術無法滿足未來不斷提高的能量密度需求。鋰金屬為有吸引力的可再充電電池組陽極材料，由於其在所有金屬中提供 3860 Ah/kg 的最高理論比容量 (對比石墨的 370 mAh/g) 及最低的負電化學電位 (-3.04 V，對比 SHE)。使用金屬鋰替代鋰離子電池組中的石墨陽極可潛在地將電池組的總體能量密度增強至大於 1000 Wh/L。

【0006】在利用鋰陽極的二次電池中，其電解質材料及組成在其電解質系統中必須展示高循環效率及安全性，以提供具有長循環壽命的高效能電池組。為了達成電池的高循環效率，不僅電解質效率必須高，而且與電解質接觸的電化學電池部分在電化學測試電壓窗口內必須為電化學穩定的，以防止電池硬體或其他電池組件的任何副反應 (side reaction) 及降解。鋁箔由於其相對於其他金屬箔的輕重量、電導率、可加工性以及材料的低成本而在二次鋰離子電池組中用作主要的陰極集電器材料，且因此新的電解質材料在電池組充電以及放電電壓內，應在化學以及電化學兩者上均穩定。

【發明內容】

【0007】 本發明提供用於鋰離子電池組的在化學及電化學兩者上均穩定的電解質。在一或多個實施例中，電解質在寬電壓範圍（例如約 3 V 至 4.5 V 的電壓範圍）內的電化學穩定。

【0008】 在一或多個實施例中，將電解質併入至包含由鋁或鋁合金或不鏽鋼製成的電池組件（例如陰極集電器）的電化學電池中。電解質在其用於鋰離子電池中的期間抑制鋁或不鏽鋼腐蝕。

【0009】 在一個態樣中，電化學電池包含陽極、陰極以及電解質，其中電池包含與電解質接觸的至少一個含鋁及/或不鏽鋼組件。電解質包含非質子性溶劑中的鹽亞胺鹽（例如雙氟磺鹽亞胺鋰（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ）及過氯酸鹽。可使用其他例如 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 的鹽亞胺鋰鹽替代雙氟磺鹽亞胺鋰（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ）或與雙氟磺鹽亞胺鋰（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ）以任何形式組合。電池在寬電壓範圍（例如約 3 V 至 4.5 V（包含在約 4.2 V 至 4.5 V 之間）的電壓範圍）內穩定地循環。

【0010】 在另一態樣中，操作高能量密度可再充電鋰電池組的方法包含使用由有機溶劑中的作為主要鹽的 LiFSI 鹽及過氯酸鹽腐蝕抑制劑構成的非水電解質，在不引起陰極集電器的腐蝕的情況下，在廣泛範圍的電壓（例如 3 V 至 4.5 V）內於室溫下循環電池組。

【0011】 本發明的一個態樣是關於高能量密度鋰離子二次電池。高能量密度鋰離子二次電池可包含含有高電壓陰極活性材料的陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質，其中非水電解質包含具有氟磺鹽基的鹽亞胺鹽及過氯酸鹽，其中電解質在大於 4.2 V 的操作電壓

下電化學穩定（例如由循環伏安圖曲線（cyclic voltammogram curve）的行為界定）。

【0012】 在一些實施例中，在約 0.1 C 至 2 C 的充電及放電速率（例如約 0.7 C 充電及約 0.5 C 放電）下循環系統。在一些實施例中，循環包括將電池循環至約 4.5 V 的電壓。在一些實施例中，充電電壓為約 4.5 V。在一些實施例中，系統的電化學視為穩定為當（1）相較於不具有過氯酸鹽的電解質，歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 小時））以及多個連續的伏安循環（例如五個或大於五個循環），且在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下達成累積電荷的約大於 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9% 的減少；及/或（2）在 4 個或大於 4 個循環之後，電池組呈現至少 80% 的放電容量時。本文中所描述的一些實施例是關於在至少 5 個循環、10 個循環、20 個循環、25 個循環、40 個循環、50 個循環、60 個循環、70 個循環、80 個循環、90 個循環、100 個循環、110 個循環、120 個循環、130 個循環、150 個循環之後呈現至少約 80% 的放電容量的電池組。

【0013】 在一些實施例中，鹽亞胺鹽包含 LiFSI。在一些實施例中，鹽亞胺鹽主要由 LiFSI 組成。

【0014】 在一些實施例中，過氯酸鹽包含 LiClO₄。在一些實施例中，過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.05 M 至 0.50 M 之間的濃度。在一些實施例中，過氯酸鹽包含 LiClO₄。在一些實施例中，過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.25 M 至 0.50 M 之間的濃度。在一些實施例中，過氯酸鹽包含 LiClO₄。在一些實施例中，過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.35 M 至 0.45 M 之間的濃度。在一些實施例中，過氯酸

鹽是從由以下各者組成的族群中選出： LiClO_4 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，過氯酸鹽包括 LiClO_4 及包括鹼土金屬的一種或多種過氯酸鹽。

【0015】 在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 10 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的超出 2 莫耳/公升的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 3 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 4 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 4 莫耳/公升至 6 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 3 莫耳/公升至 7 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。

【0016】 在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 3 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為碳酸仲乙酯 (ethylene carbonate)、包含碳酸仲乙酯或主要由碳酸仲乙酯組成。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 4 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為碳酸仲乙酯、包含碳酸仲乙酯或主要由碳酸仲乙酯組成。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 4 莫耳/公升至 6 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane)、包含二甲氧乙烷或主要由二甲氧乙烷組成。在一些實施例中，電解質具有有機溶劑中的 3 莫耳/公升至 7 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度，其中有機溶劑為二甲氧乙烷、包含二甲氧乙烷或主要由二甲氧乙烷組成。

【0017】 在一些實施例中，電解質包含作為有機溶劑的環狀碳酸酯，諸如碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，電解質包含作為有機溶劑的乙二醇二甲醚（glyme），諸如二甲氧乙烷、二乙氧乙烷、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，電解質包含作為有機溶劑的環醚，諸如四氫呋喃或四氫吡喃、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，電解質包括作為有機溶劑的醚，諸如二乙醚或甲基丁基醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【0018】 在一些實施例中，陽極為按壓在集電器（諸如銅箔或網狀物）上的鋰金屬箔。在一些實施例中，陽極為具有氣相沈積（vapor-deposited）鋰層的集電器，且鋰隨後在電池組的第一次充電期間鍍覆在所述集電器上。在一些實施例中，陽極具有在 0.1 微米至 100 微米範圍內（較佳地在 5 微米至 50 微米之間）的鋰箔厚度。

【0019】 在一些實施例中，陰極為在 4.4 V 或大於 4.4 V 時電化學穩定的高電壓陰極。在一些實施例中，陰極為在 4.5 V 或大於 4.5 V 時電化學穩定的高電壓陰極。

【0020】 在一些實施例中，電池包含與電解質接觸的至少一個表面，所述表面包括鋁、鋁合金或不鏽鋼。在一些實施例中，電池包含含鋁陰極集電器。在一些實施例中，電池包含含不鏽鋼的外觀尺寸。

【0021】 在一些實施例中，電解質在鋰金屬陽極上化學穩定。在一些實施例中，化學穩定性經界定為不存在於鋰金屬陽極與電解

質之間的非所要的反應（或所述反應最少程度地存在）。舉例而言，非所要的反應可包含在鋰金屬上形成膜、鋰金屬的變色、鋰金屬在電解質中的溶解、電解質的變色、電解質材料的沈澱。

【0022】 本發明進一步的態樣是關於操作高能量密度鋰離子電池的方法。所述方法可包含提供如上文所述的高能量密度鋰離子電池，且在超出 4.2 V、超出 4.3 V 或超出 4.4 V 的電壓範圍（包含 4.2 V 至 4.5 V 的電壓範圍）中循環電池至少一次。

【0023】 在一些實施例中，在 0.7 C 充電及 0.5 C 放電下循環電池。在一些實施例中，循環包括將電池循環至 4.5 V 的電壓。在一些實施例中，充電電壓為 4.5 V。

【0024】 關於本發明的給定態樣所描述的實施例的元件可用於本發明的另一態樣的各種實施例中。舉例而言，預期附屬於一個申請專利範圍獨立項的申請專利範圍附屬項的特徵可用於如其他申請專利範圍獨立項中任一項的設備及/或方法中。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 為根據本發明的一些態樣的於具有不同量的 LiClO_4 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的電流密度 (A/cm^2) 對比 SS 電位 (V，對比 Li) 的圖。

圖 2 為根據本發明的一些態樣的於具有不同濃度的 LiFSI 以及不同量的 LiClO_4 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的電流密度 (A/cm^2) 對比 Al 電位 (V，對比 Li) 的圖。

圖 3 為根據本發明的一些態樣的當將 SS 電位保持在 4.5 V

(對比 Li) 時電流密度 (A/cm^2) 對比時間 (秒) 的圖。

圖 4 為根據本發明的一些態樣的當將 Al 電位保持在 4.5 V (對比 Li) 時電流密度 (A/cm^2) 對比時間 (秒) 的圖。

圖 5 為根據本發明的一些態樣的於 EC 電解質中使用 LiFSI 的鋰/LiCoO₂ 硬幣型電池的電壓分佈對比時間 (秒) 的曲線。

圖 6 為根據本發明的一些態樣的於具有 LiClO₄ 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的 Li/LiCoO₂ 硬幣型電池的放電容量對比循環數目的曲線。

圖 7 為根據本發明的一些態樣的於具有不同量的 LiClO₄ 的 EC 電解質中使用 LiFSI 的 Li/LiCoO₂ 硬幣型電池的放電容量對比循環數目的曲線。

圖 8 為根據本發明的一些態樣的於具有一種、兩種或三種過氯酸鹽的 EC 電解質中使用 LiFSI 的 Li/LiCoO₂ 硬幣型電池的放電容量對比循環數目的曲線。

【實施方式】

【0026】 本文中所揭露的一些實施例是關於電池組，特定而言是關於在全範圍的操作電壓內呈現改良的防腐蝕性質的具有鋰陽極的可再充電（二次）電池組。電池組可為高能量密度鋰離子二次電池。電池組可包含陰極、鋰金屬陽極以及非水電解質。電解質抑制與電解質接觸的表面（例如包含不鏽鋼、鋁或鋁合金的表面）的腐蝕。陰極可包含高電壓陰極活性材料。非水電解質可包含溶劑及兩種或大於兩種鹽的組合。所述鹽可包含醯亞胺鹽及過氯酸鹽。醯亞胺鹽可為氟磺醯基或包含氟磺醯基。非水電解質在 3V 與

4.5V 之間的操作電壓下可為電化學穩定。非水電解質對於鋰金屬陽極可化學穩定。

【0027】 本文中所論述的一些實施例展現包含經選擇以達成此類電池組的最佳化學及電化學效能以及穩定性的組件的可再充電電池組設計。本文中所論述的一些實施例是關於包含經選擇以使腐蝕最小化且確保在廣泛範圍的操作電壓（例如 3 V 至 4.5 V 之間，包含 4.2 V 至 4.5 V 之間的高操作電壓）下的優異的電池組效能的組件的電池組。電解質可經選擇以在大於約 4.2 V 的操作電壓下達成電化學穩定性。電解質可包含兩種或大於兩種鹽與有機溶劑的組合，所述組件經選擇以在 3 V 至 4.5 V 之間且尤其在大於 4.2 V 的操作電壓下，達成電化學穩定性。電解質可經選擇以達成對於鋰金屬陽極的最佳化學效能及穩定性。電解質可包含兩種或大於兩種鹽與有機溶劑的組合，其中選擇所述鹽中的每一種及有機溶劑以及所述鹽中的每一種的濃度，以在大於約 4.2 V 的操作電壓下達成電化學穩定性。所述鹽中的一種可為（或包含）醯亞胺鹽（例如具有氟磺醯基的醯亞胺鹽）或醯亞胺鹽的組合。第二種鹽可為（或包含）過氯酸鹽或過氯酸鹽的組合。

【0028】 在一些實施例中，電解質可具有高醯亞胺鹽濃度。在一些實施例中，有機溶劑中的醯亞胺鹽濃度高於約 2 莫耳/公升。在一些實施例中，醯亞胺鹽濃度在約 2 莫耳/公升與約 10 莫耳/公升之間。

【0029】 在一些實施例中，有機溶劑為（或包含）環狀碳酸酯（例如碳酸仲乙酯（ethylene carbonate；EC）或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物）。在一些實施例中，有機溶劑為（或

包含) 環醚(例如四氫呋喃(tetrahydrofuran; THF)或四氫吡喃(tetrahydropyran; THP)、其衍生物以及其任何組合及混合物)。在一些實施例中,有機溶劑為(或包含)乙二醇二甲醚(例如二甲氧乙烷(dimethoxyethane; DME)或二乙氧乙烷(diethoxyethane; DEOE)、其衍生物以及其任何組合及混合物)。在一些實施例中,有機溶劑為(或包含)作為有機溶劑的醚(例如二乙醚(diethylether; DEE)或甲基丁基醚(methylbutylether; MBE)、其衍生物以及其任何組合及混合物)。這些溶劑及額外溶劑,以及利用此類溶劑的電池組論述於2016年2月6日申請的國際專利申請案第PCT/US16/17020號中,所述國際專利申請案以引用的方式全文併入本文中。

【0030】雙氟磺醯亞胺鋰($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 或LiFSI鹽是用於可再充電鋰電池組電解質的新型且有前景的鹽,這是由於在應用於用於高電壓陰極(例如鋰鈷氧化物)的可再充電鋰離子電池組電解質中時,其呈現有利的電化學及化學性質(諸如高電導率、相較於用於習知鋰離子電池組電解質中的 LiPF_6 的優良的水解穩定性、大電化學電位窗以及在有機溶劑中的高溶解度)。已發現LiFSI鹽(其具有中等大小的醯亞胺陰離子)具有高溶解度,而不過多損害電解質電導率,此因此改良鋰金屬電池組的電化學循環效能。儘管LiFSI具有優於 LiPF_6 鹽的有利性質,但在含有LiFSI的電解質的商業化之前,要克服的最大障礙中的一者為其在與高電壓陰極相關聯的高氧化電壓下腐蝕鋁(或不鏽鋼)集電器的性質。一般而言,在較高電壓下腐蝕效應變得更為明顯。已出乎意料地發現添加過氯酸鹽可抑制金屬腐蝕而不會干擾電池操作。

【0031】 根據一或多個實施例，可將電解質中的含有過氯酸根陰離子(ClO_4^-)的鹽用於抑制金屬腐蝕(例如陰極集電器的鋁腐蝕)。在例示性實施例中，過氯酸鹽可為鋰過氯酸鹽 LiClO_4 ，或鹼土金屬過氯酸鹽，諸如 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 或上述中的任幾個的混合物。舉例而言，過氯酸鹽的濃度可為約 0.05 M (mol/L) 至約 0.50 M (mol/L) 之間(例如 0.05 M 至 0.1 M、0.05 M 至 0.2 M、0.1 M 至 0.3 M、0.25 M 至 0.4 M、0.35 M 至 0.5 M 之間)。 LiClO_4 及過氯酸鹽兩者與鹼土金屬的組合可應用於電解質中。

【0032】 在一些實施例中，在碳酸伸乙酯(EC)中無額外鹽的情況下使用 LiClO_4 ，可防止腐蝕(例如 Al 或 SS 腐蝕)。在一些實施例中，經添加以防止腐蝕的鹽(例如 LiClO_4)用作犧牲劑，以在前幾個循環內在電極表面(例如 Al 電極表面或 SS 電極表面)上優先地反應，從而形成穩定的阻斷(鈍化)表面膜。舉例而言，當 LiClO_4 用於抑制 Al 腐蝕時，形成 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ 表面膜。在一些實施例中，兩種或大於兩種鹽的組合可用於防止腐蝕(例如 Al 腐蝕或 SS 腐蝕)。在一些實施例中， LiClO_4 鹽與一種或多種額外鹽組合使用以增強防腐蝕效應。在一些實施例中，基於與陽極的相容性來選擇用於抑制腐蝕的額外鹽(例如除 LiClO_4 鹽之外的鹽)。在一些實施例中，基於在鈍化電極材料時的效能來選擇用於抑制腐蝕的額外鹽(例如除 LiClO_4 鹽之外的鹽)。在一些實施例中，可防止對於 LiFSI 的 Al 腐蝕的額外鹽包含(但不限於) LiPF_6 、二氟(草酸)硼酸鋰(lithium difluoro(oxalato)borate; LiDFOB)以及雙(草酸)硼酸鋰(lithiumbis(oxalato)borate; LiBOB)。在一些實施例

中，額外鹽（例如 LiDFOB 或 LiBOB）的濃度或具有陰離子的額外鹽（例如 DFOB 或 BOB）的濃度可為例如約 0.05 M 至約 1.0 M 之間。

【0033】電解質包含具有良好離子電導率、優良的水解穩定性、大電化學電位窗以及在有機溶劑中的高溶解度的離子導電鹽。在一或多個實施例中，所述鹽為具有氟磺醯基（FSO₂）的醯亞胺鹽（例如 (LiN(FSO₂)₂)、LiN(FSO₂)(CF₃SO₂) 及 / 或 LiN(FSO₂)(C₂F₅SO₂)，以及其任何組合或混合物）。所述鹽在超過 4.2 V 時為穩定的，且特別是在高達約 4.5 V 時為穩定的。

【0034】通常用於鋰離子電池組電池中的任何非質子性溶劑可用於本文中所描述的電解質中。舉例而言，電解質可具有有機溶劑中的約 2 莫耳/公升至 10 莫耳/公升之間的醯亞胺鹽濃度。LiFSI 的實際濃度將取決於電池組的特定應用（例如用於行動電話及小型裝置市場）。舉例而言，當需要室溫操作且希望適中的充電速度及放電速度時，取決於所使用的有機溶劑，LiFSI 鹽的最佳濃度通常在約 1.5 莫耳/公升至 5 莫耳/公升之間。鋰離子電池組電解質中的較高鋰鹽濃度將增加鋰離子轉移數目，此將導致較大量的可用鋰離子流。金屬鋰電極與電解質之間的鋰離子質量轉移速率將提高，且此可導致於充電/放電過程中增強鋰沈積及鋰溶解的均一性。然而，在大多數有機溶劑中，莫耳濃度超過 5 莫耳/公升的鋰鹽將導致電解質具有高黏度，其可能防止電池組在室溫下在高充電-放電 C 速率下循環。於 2016 年 2 月 6 日申請的國際專利申請案第 PCT/US16/17020 號論述可成功地用於可再充電鋰電池組中的具有高鹽濃度（例如，高於 5 莫耳/公升）的若干電解質。

【0035】 在其他實施例中，電解質可含有作為有機溶劑的環狀碳酸酯，諸如碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物。例示性溶劑包含作為有機溶劑的乙二醇二甲醚，諸如二甲氧乙烷、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。可使用環醚，諸如四氫呋喃或四氫吡喃、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施方案中，在超過 4.4 V 時，四氫呋喃及四氫吡喃的典型地差的氧化穩定性使得這些溶劑不太適合作為溶劑。

【0036】 已出乎意料地發現抑制金屬腐蝕（例如不鏽鋼（stainless steel；SS）、鋁（Al）或鋁合金的腐蝕）的方法包含提高非水電解質的鹽濃度以降低腐蝕產物（例如 Al 腐蝕產物（例如 $\text{Al}(\text{FSI})_3$ ））的溶解度。然而，對於不同電池的循環條件（其幾乎總是藉由電池組的特定應用判定）及電解質溶劑系統，提高電解質系統中的鹽濃度以抑制腐蝕並不總是可行的。較高的鹽濃度提高電解質的黏度且降低電解質的離子電導率，此又導致較高的電池阻抗。在一些實施例中，本發明是關於用於提供低電池阻抗，從而允許電池在高 C 速率下操作的系統及方法。已出乎意料地發現提高包含有機溶劑及過氯酸鹽的電解質中的鹽亞胺鋰鹽濃度（例如提高鹽亞胺鋰鹽濃度以高於約 1.5 莫耳/公升或 2 莫耳/公升）會增強電解質的防腐蝕性質，且允許其在大於 4.2 V 的高電壓下的電池組操作。另外，出乎意料地發現可使電解質的設計最佳化，以使得電池組即使在電解質中具有高鹽亞胺鹽濃度（例如濃度高於約 1.5 莫耳/公升或 2 莫耳/公升）的情況下，亦可在至少約 0.1 C 與約 2 C 之間的廣泛範圍的 C 速率下操作。在一些實施例中，電池組的充

電速率及放電速率在 0.1 C 與 2 C 之間(例如 0.1 C 至 0.5 C、0.2 C 至 0.8 C、0.5 C 至 1 C、0.75 C 至 1.25 C、1.1 C 至 1.5 C、1.25 C 至 1.6 C、1.5 C 至 1.75 C、1.6 C 至 1.8 C、1.75 C 至 2 C)。在一些實施例中，充電速率為 0.7 C。在一些實施例中，放電速率為 0.5 C。在一些實施例中，充電速率高於放電速率。

【0037】 在一些實施例中，可使電池組的電解質最佳化，以使得穩固保護膜(例如 $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$)形成在電極上，從而抑制腐蝕反應，以使得循環壽命不因集電器的腐蝕而損害。藉助於實例，在一些實施例中，電化學電池(其具有不鏽鋼工作電極，以鋰金屬箔作為參考及相對電極，使 LiFSI 添加於有 LiClO_4 的 EC 電解質中)在 SS 金屬上形成此保護性鈍化膜的五個連續循環伏安法循環之後，其幾乎未顯示鋁的陽極溶解的跡象(或顯示的跡象可忽略)。在不鏽鋼工作電極上形成保護性鈍化膜的五個連續循環伏安法循環之後，且在保持 4.5 V 的恆定電壓歷時 11 個小時之後，在不具有 LiClO_4 鹽的電化學電池中的累積電荷(以庫侖計， C/cm^2)約為 $230 \text{ C}/\text{cm}^2$ ，而將 0.0235 M LiClO_4 添加至含 LiFSI 的主體電解質使得此值顯著降低至 $8 \text{ C}/\text{cm}^2$ ；且將 0.5 M LiClO_4 添加至含 LiFSI 的主體電解質使得此值進一步降低至低於 $1 \text{ C}/\text{cm}^2$ ，從而指示出即使在 4.5 V 的高電壓下，此保護膜隨時間推移亦為穩定的(對比 Li/Li)。此例示於圖 3 中。

【0038】 在一些實施例中，相較於不具有過氯酸鹽的電解質，添加適量的過氯酸鹽(例如單獨的 LiClO_4 或 LiClO_4 與其他合適的鹽的組合物)使得能夠將在高電壓(例如大於 4.2 V (例如 4.5 V))下歷時延長的時間週期(例如數個小時(例如大於 10 個小時))

及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）累積的電荷減少大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%。在一些實施例中，相較於不具有過氯酸鹽的電解質，當在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的累積電荷達成大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%的減少時，系統的電化學視為穩定。在一些實施例中，電解質中的醯亞胺鹽濃度被最佳化以在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的電化學電池中，達成累積電荷的最大減少（例如大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%）。在一些實施例中，選擇溶劑或溶劑的組合（例如 DME、EC、THF）以在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的電化學電池中，達成累積電荷的最大減少（例如大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%）。在一些實施例中，選擇過氯酸鹽濃度、除過氯酸鹽以外的鹽的添加、電解質中的醯亞胺鹽濃度以及溶劑或溶劑的組合，以在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.5 V））下歷時延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））及多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環）的電化學電池中，達成累積電荷的最大減少（例如大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、

99.6%、99.9%)。

【0039】 在另一實例（圖 7）中，藉由添加適量的 LiClO_4 鹽來改良使用鋰金屬陽極的鋰離子電池的循環壽命。80%放電容量被認為是用於判定電池組的循環壽命的截止點，使用不具有任何 LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 0 個循環；使用添加 0.04 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 4 個循環；使用添加 0.15 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 42 個循環；使用添加 0.25 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 69 個循環；使用添加 0.35 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池達到 130 個循環；使用添加 0.45 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池實現 109 個循環；以及使用添加 0.50 M LiClO_4 的含 LiFSI 電解質的鋰離子電池實現 97 個循環。

【0040】 本文中所描述的一些實施例是關於在至少 5 個循環、10 個循環、20 個循環、25 個循環、40 個循環、50 個循環、60 個循環、70 個循環、80 個循環、90 個循環、100 個循環、110 個循環、120 個循環、130 個循環、150 個循環之後呈現至少約 80% 的放電容量的電池組。在一些實施例中，選擇過氯酸鹽於電解質中的濃度，以在數個循環的操作之後達成最高放電容量。在一些實施例中，選擇過氯酸鹽及任何額外鹽於電解質中的濃度，以在數個循環的操作之後達成最高放電容量。舉例而言，在一些實施例中，選擇過氯酸鹽於電解質中的濃度為約 0.25 M 與 0.5 M 之間，以在約 60 個循環至 130 個循環之間之後達成至少約 80% 的放電容量。舉例而言，在一些實施例中，選擇過氯酸鹽於電解質中的濃度為約 0.35 M 與 0.45 M 之間，以在約 110 個循環至 130 個循環之間之

後達成至少約 80%的放電容量。在一些實施例中，選擇過氯酸鹽的濃度、除過氯酸鹽以外的鹽的添加、電解質中的醯亞胺鹽濃度以及溶劑或溶劑的組合，以使放電容量損耗最小化且使電池組循環壽命最大化。在一些實施例中，若在 4 個或大於 4 個循環之後電池組呈現至少 80%的放電容量，則系統電化學視為穩定。在一些實施例中，當 (1) 相較於不具有過氯酸鹽的電解質，歷時經延長的時間週期（例如數個小時（例如大於 10 個小時））和多個連續伏安循環（例如五個或大於五個循環），在高電壓（例如，大於 4.2 V（例如 4.5 V））下累積電荷達成大於約 85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.6%、99.9%的減少；以及 (2) 在 4 個或大於 4 個循環之後電池組呈現至少 80%的放電容量時，系統電化學視為穩定。

【0041】已出乎意料地發現，如本文中所論述的具有包含具有氟磺醯基的醯亞胺鹽（例如 LiFSI）、過氯酸鹽以及有機溶劑（例如，EC、DME、THF、THP 或其組合）的電解質的電池組可在高於約 4.2 V（包含高達約 4.5 V）的電壓下操作且可有效地抑制腐蝕。已出乎意料地發現，含有有機溶劑中的過氯酸鹽添加物以及醯亞胺鹽（例如 LiFSI 導電鹽）的電解質在超出 4.2 V（例如高達 4.5 V）的電池操作電壓下，其電化學穩定。若電解質材料在電池組系統中或對於與電解質接觸的電池硬體中的任一硬體並不化學穩定或電化學穩定（例如防腐蝕及/或免於電解質的分解（例如歸因於窄電化學電位窗）的穩定性），則所得的電池效能將無法令人滿意。由於電解質的窄電化學電位窗的電解質的分解可導致較低循環壽命，且/或可歸因於電解質降解而不允許在特定電位範圍期間的電

池組循環。腐蝕反應可降低循環壽命且/或若腐蝕反應發生在潛在電池組循環範圍內，則其可不允許電池組循環。若電解質與鋰在一起並不化學穩定，則一旦電解質與鋰金屬陽極接觸，電解質將與鋰金屬反應而形成不同的 SEI 產物，且即使在不施加任何電流的情況下，電解質仍可降解。由於在循環電壓內電解質的藉由還原反應或氧化反應的副反應或分解是不合需要的，因此需要電化學穩定性。在一或多個實施例中，穩定的電解質提供鋰離子電池的高循環壽命。藉助於實例，在一些實施例中，使用鋰金屬陽極的鋰離子電池在達到初始放電容量的 80%之前，能夠進行至少 130 個充電/放電循環。換言之，在一些實施例中，在 130 個循環之後，電池損失不超過初始容量的 20%。此性質例示於圖 7 中。

【0042】 已證實難以識別適用於高能量密度鋰二次電池（例如約 600 Wh/L）的電解質組成。當電解質用於高能量鋰離子電池組中時，需要電解質在較廣泛的操作電壓內操作。此要求限制溶劑及添加物的選擇且排除將常規地且可靠地在低電壓（例如 3.04 V（對比 SHE）（Li 標準還原電位））下操作的許多材料及材料組合。更為具有挑戰性的是識別在低電壓及高電壓（諸如 4.4 V 或 4.5 V，對比 Li/Li⁺）（與 4.2 V 相比）下均有效的材料及材料組合。此外，在使用高能量密度電池組的許多應用（例如在電池組循環期間應用高 C 速率（高電流密度）的行動電話應用）中，與為其他電池組應用製造的一些其他電池組系統相比，電解質易發生電池內的副反應（例如腐蝕、電解質降解）。因此，所有電解質成分自身或在任何電池組件與電解質接觸的情況下極為穩定是有利的。當根據當前行動電話鋰離子電池組的測試計劃表（例如在電化學電池

製造後靜置 10 個小時，在低 0.1 C 速率下進行前三個形成循環，0.7 C 充電至 4.4 V，0.5 C 放電至 3 V，其中在每一步驟之後靜置 15 分鐘，RT 循環）進行測試時，本文中所揭露的電解質及電化學電池展現出化學穩定性及電穩定性，且在這些條件下展現突出的效能。如本文中所論述的在高電壓（例如大於 4.2 V（例如 4.4 V、4.5 V））及較低電壓（例如低於 4.2 V、低於 4.0 V、低於 3.5 V）下均有效地操作電池組的能力是不可預測的，且是相對於先前系統的顯著進步。

【0043】圖 1 展示經由連續循環伏安法觀測 LiFSI 於碳酸伸乙酯（EC）電解質中的不鏽鋼（SS）316 腐蝕行為：（a）為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 電解質中不具有過氯酸鹽添加物；（b）為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.0235 M LiClO₄；以及（c）為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.5 M LiClO₄。曲線（a）中的循環伏安圖（cyclic voltammogram；CV）展示 SS 316 工作電極的嚴重腐蝕且相較於曲線（b）及曲線（c）兩者顯現相反行為。在曲線（a）中，在連續的 CV 掃描期間，在每一循環之後電流密度持續增大，其指示出自工作電極與電解質材料之間的腐蝕反應而產生較高的電流。此外，在朝向 +3.0 V 的反向掃描時的較高電流密度可支持所觀測到的現象為腐蝕行為。另一方面，曲線（b）及曲線（c）顯現在第一 CV 循環時的最高電流密度，且由於過氯酸鹽可鈍化 SS 的表面，因此電流密度隨著 CV 掃描的循環數目增大而減小。向 +4.5 V 的正向掃描相較於其在每一循環時的反向掃描展示較高電流密度。相較於（b），被使用以產生（c）的電解質含有較高濃度的 LiClO₄ 鹽。

【0044】圖 2 為展示 Al 腐蝕行為的連續循環伏安圖。曲線 (a) 為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中不具有 LiClO_4 ；而曲線 (c) 為在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.5 M LiClO_4 電解質。曲線 (b) 展示測得的 3.0 M LiFSI 於 EC 中的行為，且說明與含有 2.0 M LiFSI 的 EC 相比，含有 3.0 M LiFSI 的 EC 對 Al 的腐蝕性顯著較少。如曲線 (c) 所見，在存在 0.5 M LiClO_4 電解質的情況下，Al 電極的氧化穩定性增強。

【0045】已出乎意料地發現，將抑制腐蝕的鹽添加至含有 LiFSI 鹽的非水電解質會允許電池在高電壓（例如大於約 4.2 V）下操作。抑制腐蝕的鹽（例如過氯酸鹽）或鹽的組合（其包含與過氯酸鹽的組合）的存在會增強電極（例如 Al 電極）的氧化穩定性且允許在較高電壓（例如 4.2 V 至 4.5 V 之間的電壓）下的操作。在圖 2 中的循環伏安圖 (a) 中，經測試的電解質不含有任何過氯酸鹽，且因此所述電解質經歷腐蝕。在每一循環之後的電流密度持續增大，且對於每五個循環，與向 +4.5 V 的正向掃描相比，向 +3.0 V 的反向掃描的電流總是較高，此表明了金屬腐蝕（反應）。如圖 2 中所展示，當 LiFSI 鹽的濃度自 EC 中的 2.0 M (b) 增大至 3.0 M 時，第一循環顯現最高電流密度，且在每一循環之後減小直至電流密度接近於 0，其類似於曲線 (c)。如圖 2 中所展示，當將 0.5 M LiClO_4 添加至 EC 中的 2.0 M LiFSI 中（如圖 1 的 (c) 中）時，觀測到鋁的鈍化行為，且在此電解質環境中不再存在鋁的腐蝕。在向 +4.5 V 的第一正向掃描時，如圖 2 中所展示，產生保護鋁在之後的循環不受腐蝕的鈍化膜。在一些實施例中，可在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中的電解質使用 0.35 M LiClO_4 。

【0046】圖 3 展示當在連續循環伏安法(+3.0 V 與+4.5 V 之間的 5 個循環，對比 Li/Li⁺，如圖 1 中所展示)之後將電池組保持在+4.5 V 的高電壓下時的相對 SS 316 金屬腐蝕速率，以進一步評估在更為苛刻的高電壓測試環境中，SS 金屬腐蝕的嚴重性。當將工作電位保持在+4.5 V 時，(a) 2.0 M LiFSI 於 EC 電解質中繼續引起 SS 的腐蝕，且在無 LiClO₄ 存在的情況下，在約 20 個小時內觀測到 SS 箔完全溶解於電解質中，其如圖 3 的曲線 (a) 中所展示。另一方面，當 EC 中的 2.0 M LiFSI 與 (b) 0.0235 M LiClO₄ 或 (c) 0.5 M LiClO₄ 組合時，由於過氯酸根陰離子的存在而鈍化 SS 工作電極，且有效地防止 SS 的腐蝕，其如圖 3 的曲線 (b) 及曲線 (c) 中所展示。

【0047】圖 4 展示在緊隨圖 2 中所展示的連續循環伏安法實驗(實驗設定在實驗實例部分中論述)之後，將鋁工作電極保持在恆定電位期間的電流密度對比時間的曲線。對於(a)於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中不具有任何腐蝕抑制添加物，當將工作電位保持在+4.5 V 時，腐蝕電流及電荷累積。與 SS 相同，在將電位保持在+4.5 V 且 24 小時之後，發生鋁工作電極的完全溶解。如圖 4 的曲線 (b) 中所展示，於含有 3.0 M LiFSI 的 EC 中展示的腐蝕速率比 LiFSI 鹽濃度為 2.0 M 的 (a) 中的腐蝕速率慢得多。如圖 4 的曲線 (c) 中所展示，於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.5 M LiClO₄ 展現了由添加過氯酸鹽產生的 Al 鈍化膜的適應性 (resiliency) (實際上，其電流密度小於 1 μ A/cm²，且展示隨著添加過氯酸鹽，鋁腐蝕完全被抑制)。在一些實施例中，當使用相同濃度的 LiFSI 鹽時，相較於含有 LiFSI 的非水電解質中的 LiPF₆、LiBOB 或 LiDBOB、LiClO₄

在防止 Al 的腐蝕上更為有效。

【0048】圖 5 描繪使用電池組測試儀充電至 4.4 V 的在包覆 Al 的硬幣型電池部件中組裝的鋰/LiCoO₂ 硬幣型電池的電壓分佈。由於在高電壓下由含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中的電解質引起的 Al 腐蝕反應，電池無法通過形成循環。其他複製的電池經歷相同的腐蝕問題且電池損壞。然後，觀測到變薄的陰極集電器以及由於對 Al 的點蝕的陰極背部上的許多黑點。

【0049】在圖 6 中，使鋰/LiCoO₂ 硬幣型電池（包覆 Al）在 3.0 V 與 4.4 V 的電壓範圍中循環。陰極為在鋁集電器箔上的混合有少量黏合劑及導電稀釋劑的鋰鈷氧化物（LiCoO₂）粒子的多孔塗層，其活性材料裝載量為 18 mg/cm²。LiCoO₂ 為當在 3 V 至 4.4 V 之間循環時具有 175 mAh /g 的容量的插入化合物（intercalation compound）。陽極為按壓在銅集電器箔上的高純度鋰金屬箔。使電池在 4.4 V 與 3 V 之間循環，且在低 0.1 C 速率（亦即 10 小時充電，10 小時放電）下進行前三個形成循環，以使得系統達成平衡。圖 5 中所呈現的鋰/LiCoO₂ 硬幣型電池資料對比圖 6 中所呈現的鋰/LiCoO₂ 硬幣型電池資料，其唯一的差異點為非水性基於含有 LiFSI 的 EC 中的電解質的組成：圖 6 中的電解質含有過氯酸鹽，而圖 5 中的電解質不含有過氯酸鹽。藉由將少量 LiClO₄ 鹽引入至含有 LiFSI 的 EC 電解質主體中，鋰/LiCoO₂ 硬幣型電池被充電至 4.4 V，通過形成循環，且另外循環壽命自 0 改良至 >100。藉由比較圖 1 至圖 4，顯然 LiFSI 對不鏽鋼（SS）（相較於 Al）更具腐蝕性。由於與 Al 腐蝕相比，SS 腐蝕在含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中更為嚴重，因此當使用 SS 硬幣型電池外殼製造鋰/LiCoO₂ 硬幣型電

池時，電池無法通過第一形成循環，且其將導致在 3.9 V 的扁平電壓分佈。

【0050】圖 7 描繪在使用添加了在 0.04 M (mol/L) 至 0.50 M (mol/L) 範圍內的各種量的 LiClO_4 的含有 2.0 M LiFSI 的 EC 的 Li/LiCoO₂ 硬幣型電池 (包覆 Al) 中的放電容量對比循環數目的曲線。對於 (a) 添加 0.04 M，電池可完成形成步驟，然而，當將較高 C 速率應用於常規循環計劃表時，放電容量明顯降低。圖 7 中的曲線 (b) 展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.15 M LiClO_4 時的放電容量曲線，且相較於不具有添加物的含有 2.0 M LiFSI 的 EC 及曲線 (a) 兩者，其產生明顯改良。圖 7 中的曲線 (c) 展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.25 M LiClO_4 時的放電容量曲線。圖 7 中的曲線 (d) 展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.35 M LiClO_4 時的放電容量曲線。圖 7 中的曲線 (e) 展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.45 M LiClO_4 時的放電容量曲線。圖 7 中的曲線 (f) 展示當於含有 2.0 M LiFSI 的 EC 中添加 0.50 M LiClO_4 時的放電容量曲線。可基於如圖 7 所展示的電池效能使電解質的組成最佳化。具有過多的 LiClO_4 (>0.5M LiClO_4) 可能增加在高電壓下 EC 聚合的機會，且引起非所要的副反應。

【0051】電解質中用以在高電壓 (4.4 V) 下抑制陰極集電器的鋁腐蝕的過氯酸根陰離子 (ClO_4^-) 的來源並不限於 LiClO_4 。可使用例如 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 以及 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 的其他組成物；且亦可使用其任何組合或混合物，其包含與 LiClO_4 的組合及混合物。可使用大於一種過氯酸鹽添加物的組合而不會影響給定測試計劃表下的電化學電池效能。

【0052】 圖 8 展示將 (a) 0.35 M LiClO_4 ; (b) 0.35 M LiClO_4 +0.05 M $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$; (c) 0.35 M LiClO_4 +0.05 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; (d) 0.35 M LiClO_4 +0.0375 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ +0.0375 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 以及 (e) 0.05 M $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ +0.05 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 添加至於 EC 中存在 LiFSI 的主體電解質中的 Li/LiCoO₂ 硬幣型電池 (包覆 Al) 的放電容量對比循環數目的曲線。在一些實施例中, 可藉由將例如 0.05 M 或 0.1 M (或 0.05 M 至 0.1 M) 鹼土金屬鹽添加至非水液體鋰離子電解質中來達成鋰的均一且非樹枝狀鍍覆。在一些實施例中, 鹼土金屬鹽例如包含 $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 以及 $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$ 。將由過氯酸根陰離子及稀土金屬陽離子構成的鹽或添加物併入至使用 LiFSI 作為主要鹽的非水有機電解質, 其可藉由抑制在高電壓下金屬集電器的腐蝕以及藉由提供更為均一的鋰鍍覆而成功地改良鋰離子電化學電池的循環效率。當在非水電解質中以超出 0.1 M 的濃度使用具有二價陽離子的過氯酸鹽而非 LiClO_4 時, 鋰離子電化學電池可在高 C 速率 (等於或大於 0.7 C) 下經歷容量的下降。在此狀況下, 放電容量在後續循環中可返回至正常值, 或可保持在較低的放電容量。

【0053】 可針對高能量密度可再充電鋰電池組的不同應用調整電解質系統。對於充電電壓高達 4.5 V 的其他應用, 可修改高能量密度可再充電鋰電池組的 LiFSI 鹽濃度、過氯酸鹽濃度以及非水溶劑自身。

【0054】 電解質組成

【0055】 如上文所論述, 在一些實施例中, 電解質包含兩種或大於兩種鹽及一或多種有機溶劑的組合。在一些實施例中, 所述鹽

中的一種為鹽亞胺鹽（例如 LiFSI）。在一些實施例中，第二種鹽為過氯酸鹽。在一些實施例中，溶劑為（或包含）環狀碳酸酯（例如，EC、碳酸仲丙酯）、環醚（例如，THF、THP）、乙二醇二甲醚（例如，DME、DEOE、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚）或醚（例如，DEE、DME）、其衍生物以及其任何組合或混合物。在一些實施例中，溶劑主要由 EC、碳酸仲丙酯、THF、THP、DME、DEOE、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、DEE 或 DME，或者其衍生物來組成。

【0056】 鹽亞胺鹽濃度：藉助於實例，較高濃度的 LiFSI 增大電解質系統中的鋰離子轉移數目（如上文所論述）。高的鋰離子轉移數目亦可降低濃度極化的影響，因此亦減少電池中的此潛在損耗。在電解質中使用高鋰鹽濃度存在益處，然而，高濃度亦提高液體電解質的黏度，從而導致電解質的離子電導率降低。一般而言，具有低離子電導率的電解質將不會在高 C 速率下支援足夠快速的鋰離子遷移率。更具黏性的電解質可適用於需要較低 C 速率充電或放電的電池組，或適用於在高溫下操作的電池組。在一些實施例中，此高濃度鹽電解質可得益於不具有或具有極少的金屬腐蝕反應（在室溫下），其原因在於所述高濃度鹽電解質抑制金屬的溶解（由於其降低腐蝕反應產物的溶解度）。

【0057】 過氯酸鹽濃度：如圖 7 中所提供，可針對不同電池組電解質系統使過氯酸鹽的濃度最佳化，這是由於過氯酸鹽的濃度將取決於腐蝕產物在電解質介質中的溶解度。如上述圖 2 的描述中所展示及解釋，由於腐蝕反應產物的溶解度的降低，因此較高的鹽濃度電解質可需要較低濃度的過氯酸鹽。

【0058】 非水溶劑：溶劑的介電常數在判定高電壓下金屬腐蝕的嚴重性時扮演著重大角色。環狀碳酸酯，諸如呈現高介電常數（亦即 89.6 F/m）的碳酸仲乙酯（EC）將具有對於腐蝕反應產物的高溶解度。在一些實施例中，另一方面，使用基於具有低介電常數的溶劑（例如具有 7.2 F/m 的介電常數的 DME）的電解質的電池可通常經歷較少的金屬腐蝕。在一些實施例中，藉由使用適當的鹽亞胺鋰鹽濃度及過氯酸鹽濃度，最小化了具有高介電常數（例如 EC）的電解質的金屬腐蝕。在一些實施例中，藉由使用適當的鹽亞胺鋰鹽濃度及過氯酸鹽濃度，最小化了具有低介電常數（例如 DME）的電解質的金屬腐蝕。已出乎意料地發現，藉由改變鋰鹽及過氯酸鹽的量，具有各種介電常數值的溶劑（例如低介電常數溶劑，諸如 DME；高介電常數溶劑，諸如 EC；或具有低介電常數至高介電常數的溶劑）可用於如本文中所描述的電池組中。

【0059】 在以下實例中說明本發明，所述實例僅是作為說明的目的提供且並不意欲限制本發明。

【0060】 實驗實例

【0061】 經由循環伏安法及保持恆定電位的玻璃燒杯電池實驗：

【0062】 製備三個電極玻璃燒杯電池以用於循環伏安法繼而保持恆定電位的電化學實驗，以評估鋁（Al）及不鏽鋼（SS）兩者在添加及未添加過氯酸鹽的含 LiFSI 的非水電解質溶液中的腐蝕行為。在用氬氣填充的手套箱（ $O_2 < 20$ ppm， $H_2O < 1$ ppm）中進行電池的製備、電化學的量測以及資料的獲取。製造高純度 Al 箔或 SS 箔（>99.99%）以提供大約 0.21 cm^2 的平坦的曝露表面區域且使用丙酮清潔。將鋰箔（電池組等級，>99.99%）用作參考電極以

及相對電極。藉由連續的循環伏安法繼而在+4.5 V 的恆定電壓下的腐蝕速率量測來判定 Al 及 SS 的腐蝕行為及腐蝕電位。在每一循環伏安法循環中，將電壓掃描 (voltage sweep) 最初設定成在斷路電位處開始，接著以 1 mV/s 的掃描速率，進行 5 個循環陽極掃描至+4.5 V，且反向掃描至+3 V。接著使工作電極自斷路電壓掃描至+4.5 V 且保持在+4.5 V，同時記錄隨時間變化的電流及累積電荷 (庫侖)。

【0063】硬幣型電池的製造及測試條件：

【0064】在被引入至工作 Ar 手套箱(維持在 $O_2 < 20$ ppm 及 $H_2O < 1$ ppm) 中之前，在氬 (Ar) 手套箱的反式箱中加熱所有電池組件時，預先乾燥所述所有電池組件。在 Ar 手套箱中進行硬幣型電池的製造且在恆電流電池組循環器上測試所製備的電池。使用市售的 Al 集電器上的高電壓陰極 $LiCoO_2$ (18 mg/cm^2 裝載量)、薄分離器、銅集電器上的薄鋰金屬陽極 (以 μm 計) 以及由具有及不具有過氯酸鹽的有機溶劑中的 LiFSI 構成的非水電解質組裝包覆 Al 的 Hohsen 2032 (或 MTI SS 2032)。舉例而言，可藉由將薄鋰層 (例如約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚度) 氣相沈積在薄銅基板 (充當集電器) 上來製備陽極。在形成期間的第一次充電時，鋰離子自 $LiCoO_2$ 陰極移至鋰陽極且被鍍覆。電池的容量由陰極限制且基於陰極材料中的活性 $LiCoO_2$ 裝載質量計算電池的比容量。在循環之前形成所有電池。循環步驟的形成包含在 4.4 V 與 3.0 V 之間按 0.1 C/0.1 C 充電/放電速率的恆定電流模式下的三個循環。常規測試計劃表包含恆定電流恆定電壓模式 (constant current-constant voltage mode; CCCV) 且在 4.4 V 與 3.0 V 的電壓範圍中按 0.7 C/0.5 C 充電/放電速率的

恆定電流模式放電。在室溫下測試所述循環的形成形成及常規循環兩者。

【0065】 LiFSI 鹽的純度：

【0066】 所使用的 LiFSI 鹽具有>99.9%的高純度，其中含水量低於 50 ppm（藉由卡爾費歇爾（Karl Fischer）法量測）。經由離子層析法（Ion Chromatography）量測鹵化物及其他金屬陽離子雜質，且結果如下：F- < 1 ppm、Br- < 1 ppm、Cl- < 1 ppm、SO₄²⁻ < 50 ppm、Na⁺ < 20 ppm、K⁺ < 20 ppm、Mg²⁺ < 10 ppm、Ca²⁺ < 10 ppm。

【0067】 非水有機電解質溶劑中 LiFSI 鹽的濃度範圍：1.0 M 至 10.0 M。

【0068】 除非在本文中另外界定、使用或表徵，否則本文中所使用的術語（包含技術術語及科學術語）應解釋為具有符合在相關技術的上下文中其可接受的含義的含義，且除非本文中明確地如此界定，不應以理想化或過度正式的意義解釋。舉例而言，若參考特定組成，則儘管所述組成不完全純，但所述組成可為在實用及不完美的現實條件下基本上純的，例如至少微量雜質（例如，小於 1%或 2%）的可能存在可理解為在本發明的範疇內；同樣，若參考特定形狀，則所述形狀意欲包含自理想形狀的不完美變化（例如歸因於製造容許度）。本文中所表達的百分比或濃度可按重量或體積表示。

【0069】 儘管術語第一、第二、第三等可用於本文中以描述各種元件，但這些元件並不被這些術語限制。這些術語僅用以將一個元件與另一元件區分開來。因此，以下所論述的第一元件可被稱

為第二元件而不會違背例示性實施例的教示。為了易於描述，空間相對術語諸如「上方」、「下方」、「左側」、「右側」、「前部」、「後部」及其類似者可用於本文中，以描述一個元件與另一元件的關係，其如圖式中所說明。應理解，空間相對術語以及所說明的組態意欲涵蓋除本文中所描述的定向及圖式中所描繪的定向之外，也意欲涵蓋在使用中或在操作中設備的不同定向。舉例而言，若圖式中的設備翻轉，則描述為在其他元件或特徵「下方」或「下面」的元件將定向為在其他元件或特徵「上方」。因此，例示性術語「上方」可涵蓋上方及下方兩種定向。設備可以其他方式定向（例如旋轉 90 度或處於其他定向），且本文中所使用的空間相對描述詞相應地進行解釋。另外，在本發明中，當元件被稱作「在另一元件上」、「連接至另一元件」、「耦接至另一元件」、「與另一元件接觸」等時，所述元件可直接在另一元件上、直接連接至另一元件、直接耦接至另一元件或直接與另一元件接觸或可存在介入元件，除非另外規定。

【0070】本文中所使用的術語是出於描述特定實施例的目的，且不意欲限制例示性實施例。如本文中所使用的單數形式，諸如「一」亦意欲包含複數形式，除非上下文另外指示。

【0071】應瞭解，儘管已出於解釋的目的展示及描述步驟的特定順序，但可在某些方面上改變所述順序或可組合所述步驟，同時仍獲得所要組態。應理解，步驟次序或用於執行某一動作的次序是不重要的，只要本發明保持可操作的即可。此外，可同時進行兩個或大於兩個步驟或者兩個或大於兩個動作。另外，有可能進行對所揭露的實施例（且為本發明所保護的）進行修改且所述修

改在所揭露的本發明的範疇內。

【0072】 在全文的描述中，在物品、裝置以及系統被描述為具有、包含或包括特定組件時，或在製程及方法被描述為具有、包含或包括特定步驟時，預期另外存在本發明的物品、裝置以及系統基本上由所列舉的組件組成或由所列舉的組件組成，並且存在本發明的製程及方法根據基本上由所列舉的加工步驟組成或由所列舉的加工步驟組成。

【0073】 本文中對任何公開案的提及（例如在先前技術部分中）並非承認所述公開案作為本文中所提出的申請專利範圍中任一項的先前技術。先前技術部分是出於清晰性的目的而提供，且並不意謂作為對任何關於申請專利範圍請求項的先前技術的描述。

【0074】 應理解，所揭露的標的物的應用並不限制於以下描述中所闡述的或圖式中所說明的構造的細節及組件的配置。所揭露的標的物能夠具有其他實施例且能夠以各種方式實踐及實施。此外，應理解，本文中所使用的措詞及術語是出於描述目的且不應被視為限制性的。

【0075】 因而，熟習此項技術者將瞭解，本發明所基於的概念可易於用作設計用於實現所揭露的標的物的若干目的的其他結構、方法以及系統的基礎。因此，在等效構造並不違背所揭露的標的物的精神及範疇的範圍內，申請專利範圍被視為包含此類等效構造是至關重要的。

【0076】 儘管已經在前述例示性實施例中描述且說明所揭露的標的物，但應理解，本發明的揭露僅藉助於實例進行，且所揭露的標的物的實施方案的細節的許多變化可在不違背所揭露的標的物

105-5-10

的精神及範疇的情況下進行，所揭露的標的物的精神及範疇僅受
以下申請專利範圍限制。

【符號說明】**【0077】**

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種高能量密度鋰離子二次電池，包括：

陰極，其包括高電壓陰極活性材料；

鋰金屬陽極；以及

非水電解質，其中所述非水電解質包括具有氟磺醯基的醯亞胺鹽以及過氯酸鹽，其中所述非水電解質在大於 4.2V 的操作電壓下電化學穩定。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述醯亞胺鹽包括 LiFSI。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述醯亞胺鹽主要由 LiFSI 組成。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽包括 LiClO₄。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.05M 至 0.50M 之間的濃度。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.25M 至 0.50M 之間的濃度。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽在有機溶劑中具有 0.35M 至 0.45M 之間的濃度。

【第8項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽選自由 LiClO₄、Ca(ClO₄)₂、Sr(ClO₄)₂、

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 以及其任何組合或混合物組成的族群中。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述過氯酸鹽包括 LiClO_4 以及包含鹼土金屬的一或多種過氯酸鹽。

【第10項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述非水電解質具有在所述有機溶劑中的 2 莫耳/公升至 10 莫耳/公升之間的鹽亞胺鹽濃度。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述非水電解質包括作為有機溶劑的環狀碳酸酯。

【第12項】如申請專利範圍第 11 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述作為有機溶劑的環狀碳酸酯包括碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【第13項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述非水電解質包括作為有機溶劑的乙二醇二甲醚。

【第14項】如申請專利範圍第 13 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述作為有機溶劑的乙二醇二甲醚包括二甲氧乙烷、二乙氧乙烷、三乙二醇二甲醚或四乙二醇二甲醚、其衍生物以及其任何組合或混合物。

【第15項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述非水電解質包括作為有機溶劑的環醚。

【第16項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述非水電解質包括作為有機溶劑的醚。

【第17項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陽極為按壓在集電器上的鋰金屬箔，且所述集電

器為銅箔或網狀物。

【第18項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陽極為具有氣相沈積鋰層的集電器，且鋰隨後在所述電池的第一次充電期間鍍覆在所述集電器上。

【第19項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陽極具有在 0.1 微米至 100 微米範圍內。

【第20項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述陰極為在處於 4.4V 或大於 4.4V 時電化學穩定的高電壓陰極。

【第21項】如申請專利範圍第 1 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電池包括與所述非水電解質接觸的至少一個表面，所述表面包括鋁、鋁合金或不鏽鋼。

【第22項】如申請專利範圍第 21 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電池包括含鋁陰極集電器。

【第23項】如申請專利範圍第 21 項所述的高能量密度鋰離子二次電池，其中所述電池包括含不鏽鋼的外觀尺寸。

【第24項】一種操作高能量密度鋰離子電池的方法，包括：

提供如申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項所述的高能量密度鋰離子電池；以及

在超出 4.2V 的電壓範圍中循環所述電池至少一次。

【第25項】如申請專利範圍第 24 項所述的操作高能量密度鋰離子電池的方法，其中所述電池在 0.7C 充電及 0.5C 放電下循環。

【第26項】如申請專利範圍第 24 項所述的操作高能量密度鋰離子電池的方法，其中循環所述電池包括將所述電池循環至 4.5V 的

105-5-10

電壓。

【第27項】如申請專利範圍第 24 項所述的操作高能量密度鋰離子電池的方法，其中充電電壓為 4.5V。