



(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 201230465 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100134905

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/134 (2010.01)*

*H01M4/38 (2006.01)*

*H01M4/70 (2006.01)*

*H01M4/1395 (2010.01)*

*H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2010/09/27

美國

61/386,868

(71)申請人：安普雷斯公司(美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：史堤夫 康斯坦堤尼 I STEFAN, CONSTANTIN I. (RO)；法斯西 雷尼爾 J

FASCHING, RAINER J. (AT)；羅柏特 葛瑞葛利 亞倫 ROBERTS, GREGORY

ALAN(US)；科堤史堤特 雷恩 KOTTENSTETTE, RYAN(US)；韓松 HAN, SONG

(CN)；羅維尼斯 席恩 E LOVENESS, GHYRN E. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：9 共 58 頁

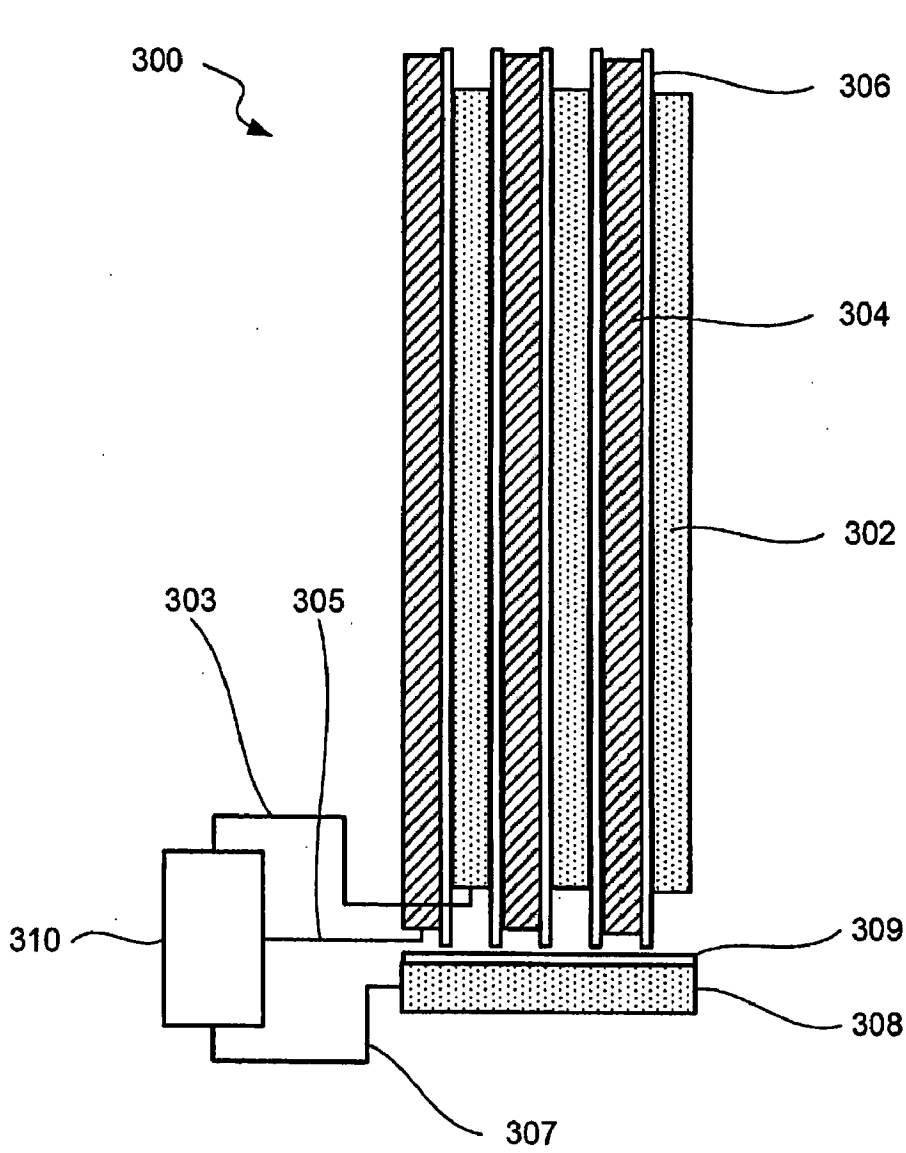
(54)名稱

用於包含高電容活性材料之電化電池之輔助電極

AUXILIARY ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL CELLS CONTAINING HIGH CAPACITY ACTIVE MATERIALS

(57)摘要

本發明提供新穎之電化電池，其包含正電極、包含諸如矽等高電容活性材料之負電極以及包含鋰之輔助電極。至少在該電池形成循環之前在該電池中提供一輔助電極且用於供應鋰至負電極。然後可在形成之前或之後自該電池移除該輔助電極。與在該電池之稍後操作循環期間相比，可使用一不同電解質、一較高溫度及/或一較慢速率來執行鋰至該負電極之轉移。在此轉移之後，該負電極可在稍後循環期間保持經預鋰化至少達某一預定位準。此預鋰化有助於使該電池在更佳條件下循環及在某程度上在該電池之操作壽命期間維持此循環效能。本發明亦提供製作此等電池之方法。



300：電池總成

302：正電極

303：正連接器接片

304：負電極

305：負連接器接片

306：分離器片

307：連接器接片

308：輔助電極

309：分離器片

310：電池管理電路



(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 201230465 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100134905

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/134 (2010.01)*

*H01M4/38 (2006.01)*

*H01M4/70 (2006.01)*

*H01M4/1395 (2010.01)*

*H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2010/09/27

美國

61/386,868

(71)申請人：安普雷斯公司(美國) AMPRIUS INC. (US)

美國

(72)發明人：史堤夫 康斯坦堤尼 I STEFAN, CONSTANTIN I. (RO)；法斯西 雷尼爾 J

FASCHING, RAINER J. (AT)；羅柏特 葛瑞葛利 亞倫 ROBERTS, GREGORY

ALAN(US)；科堤史堤特 雷恩 KOTTENSTETTE, RYAN(US)；韓松 HAN, SONG

(CN)；羅維尼斯 席恩 E LOVENESS, GHYRN E. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：9 共 58 頁

(54)名稱

用於包含高電容活性材料之電化電池之輔助電極

AUXILIARY ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL CELLS CONTAINING HIGH CAPACITY ACTIVE MATERIALS

(57)摘要

本發明提供新穎之電化電池，其包含正電極、包含諸如矽等高電容活性材料之負電極以及包含鋰之輔助電極。至少在該電池形成循環之前在該電池中提供一輔助電極且用於供應鋰至負電極。然後可在形成之前或之後自該電池移除該輔助電極。與在該電池之稍後操作循環期間相比，可使用一不同電解質、一較高溫度及/或一較慢速率來執行鋰至該負電極之轉移。在此轉移之後，該負電極可在稍後循環期間保持經預鋰化至少達某一預定位準。此預鋰化有助於使該電池在更佳條件下循環及在某程度上在該電池之操作壽命期間維持此循環效能。本發明亦提供製作此等電池之方法。

## 六、發明說明：

本申請主張於2010年9月27日提出申請之標題為「AUXILIARY ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL CELLS CONTAINING HIGH CAPACITY ACTIVE MATERIALS」之第61/386,868號美國臨時專利申請案(代理檔案號：AMPRP015P)在35 U.S.C. § 119(e)下之權益，將其以全文引用之方式併入本文中。

本申請案亦係於2010年11月11日提出申請之標題為「PRELOADING LITHIUM ION CELL COMPONENTS WITH LITHIUM」之第12/944,593號美國專利申請案(代理檔案：AMPRP006US)之一部分接續申請案，該美國專利申請案係於2009年11月11日提出申請之標題為「PRELOADING LITHIUM ION CELL COMPONENTS WITH LITHIUM」之第61/260,294號美國臨時專利申請案(代理檔案：AMPRP006P)之一正式申請案。出於所有目的，將所有此等專利申請案以全文引用之方式併入本文中。

### 【先前技術】

對高電容可再充電電化電池之需求係強烈的。諸如航空航天、醫療裝置、可攜式電子器件及汽車等諸多應用領域需要高重量及/或體積電容之電池。鋰離子技術表示此方面之一顯著改良。然而，迄今，此技術之應用已主要限於石墨負電極，且石墨在鋰化期間具有僅372 mAh/g之一理論電容。

矽、鋳、錫及諸多其他材料係引人注目的負活性材料，此乃因其高電化電容。舉例而言，在鋰化期間矽之理論電容估計達約4,200 mAh/g。然而，諸多此等材料尚未廣泛採用，此乃因藉助此等材料製作之電池之頗差的循環壽命效能。一種原因係在循環期間此等材料經受體積之實質改變。舉例而言，矽在其經鋰化至其最大電容時膨脹多達400%。此等量值之體積改變可在高電容活性材料結構中導致相當大應力，從而導致破裂及粉碎、電極內之電連接之損失及顯著電容衰退。此外，藉助高電容活性材料製作之電池由於SEI層形成及其他原因而經歷可用作電荷載子之鋰離子之相當大之損失。據信，此等損失比習用基於石墨之電池中之損失高得多。

### 【發明內容】

本發明提供新穎之電化電池，其包含正電極、包含諸如矽等高電容活性材料之負電極以及包含鋰之輔助電極。至少在該電池形成循環之前在該電池中提供一輔助電極且用於供應鋰至負電極。然後可在形成之前或之後自該電池移除該輔助電極。與在該電池之稍後操作循環期間相比，可使用一不同電解質、一較高溫度及/或一較慢速率來執行鋰至負電極之轉移。在此轉移之後，該負電極可在稍後循環期間保持經預鋰化至少達某一預定位準。此預鋰化有助於使該電池在更佳條件下循環及在某程度上在該電池之操作壽命期間維持此循環效能。本發明亦提供製作此等電池之方法。

在某些實施例中，一可再充電電化電池包含：一正電極，其具有一正電極鋰化電容；及一負電極，其包含一高電容活性材料且具有大於該正電極鋰化電容之一負電極鋰化電容。此可再充電電化電池中包含於該正電極及該負電極中之一總鋰量超過該正電極鋰化電容。該高電容活性材料之某些實例包含矽、錫及鋇。

在某些實施例中，在形成循環之後，該負電極在該可再充電電化電池之循環期間之任一點處繼續保留預定最小鋰量。舉例而言，基於該高電容活性材料之重量，該預定最小鋰量可對應於至少約 500 mAh/g 及/或對應於小於約 200 mV 之該負電極對鋰之一電壓。

本發明亦提供一種可再充電電化電池，其包含一正電極；一負電極，其包含一高電容活性材料；及一輔助電極，其與該正電極及該負電極離子連通，該輔助電極包括鋰。該負電極(或更具體而言，該高電容活性材料)之該負電極鋰化電容大於該正電極之正電極鋰化電容。該高電容活性材料之實例包含矽、錫及鋇。

一電化電池亦可包含與該正電極、該負電極及該輔助電極電連通之一電池管理電路。該電池管理電路可經組態以獨立量測該負電極與該輔助電極之間及該正電極與該輔助電極之間的電壓並將其維持在預定位準。在某些實施例中，該電池管理電路經組態以維持小於約 200 mV 之在一位準處之該負電極與該輔助電極之間的電壓。

在某些實施例中，一可再充電電化電池可包含一第二輔

助電極。該兩個輔助電極經定位毗鄰於該負電極之兩個相對邊緣。在某些實施例中，該正電極及該負電極經配置成一芯捲(jelly roll)。在此等實施例中，該輔助電極經定位毗鄰於該芯捲之一端。在其他實施例中，該正電極及該負電極經配置成一堆疊，且該輔助電極經沿該堆疊之一邊緣定位。在某些實施例中，一輔助電極包括鋰箔。該可再充電電化電池中包含於該正電極、該負電極及該輔助電極中之一總鋰量超過該正電極鋰化電容。

本發明亦提供一種製作一可再充電電化電池之方法。該方法可以提供一電池總成開始，該電池總成包含一正電極；一負電極，其包含一高電容活性材料；一輔助電極，其包括鋰；及一電解質，其在該正電極、該負電極及該輔助電極當中提供離子連通。該方法然後涉及致使一電流在該負電極與該輔助電極之間流動以將該鋰之一部分自該輔助電極轉移至該負電極。舉例而言，該電流可係藉由外部互相連接負電極及輔助電極所致。此等電極可直接或透過一電阻器或允許控制兩個電極之間的電流及/或兩個電極之間的電壓之某些其他電路而互相連接。該電流可具有小於約  $C/10$  之一速率。在該電池總成經加熱至至少約  $30^{\circ}\text{C}$  時可轉移鋰。

在某些實施例中，可轉移鋰直至該負電極與該輔助電極之間的一電壓小於約  $200\text{ mV}$  為止。各種其他類型之截止點可用於此操作。舉例而言，可將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至初始存在於該輔助電極上之鋰之至少約  $75\%$  被

轉移至該負電極為止。在相同或其他實施例中，其中將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至基於高電容活性材料之重量，將至少約 500 mAh/g 之鋰自該輔助電極轉移至該負電極為止。可將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至實質上無鋰保持在該輔助電極上為止。

在某些實施例中，該方法亦涉及進行一或多個形成循環以使得該負電極在該一或多個形成循環期間繼續保留自該輔助電極轉移之該鋰之部分。該等形成循環可在將該鋰之部分自該輔助電極轉移至該負電極之後進行。進行此等形成循環可涉及監視(i)該正電極與該輔助電極之間的一正電極電壓及/或(ii)該負電極與該輔助電極之間的一負電極電壓。

在某些實施例中，該方法涉及將該輔助電極自該電池總成移除及將該正電極及該負電極密封在一電池殼內部。可將該輔助電極提供於用於將該電解質包含於該電池總成中同時將鋰自該輔助電極轉移至該負電極之一臨時結構上。可然後將此結構移除並替換為舉例而言在將輔助電極移除之後用於電池之最後密封之另一結構。該方法亦可涉及在將該正電極及該負電極密封在該電池殼內部之前除去該電池總成中之氣。在某些實施例中，該方法可涉及在將該正電極及該負電極密封在該電池殼內部之前將該電解質之一部分自該電池總成移除。該方法亦可涉及用一新電解質替換來自該電池總成之該電解質之至少一部分。此操作可在將該正電極及該負電極密封在該電池殼內部之前執行。該

新電解質具有比自該電池移除之該電解質之該部分高之一導電性。在某些實施例中，該新電解質包括至少約0.5M之一包含鋰之鹽而自該電池移除之該原始電解質包括小於約0.1M之該包含鋰之鹽。

在某些實施例中，在將該鋰之該部分自該輔助電極轉移至該負電極之後但在進行該一或多個形成循環之前替換該電解質之至少該部分。在其他實施例中，在進行該一或多個形成循環之後替換該電解質之至少該部分。該方法可涉及用一替換輔助電極替換該輔助電極，及將該正電極、該負電極及該替換輔助電極密封在一電池殼內部。該替換輔助電極在替換時包含比該輔助電極大之一鋰量。在某些實施例中，該方法亦涉及在將該正電極、該負電極及該替換輔助電極密封在該電池殼內部之後，將額外鋰自該替換輔助電極轉移至該負電極。

本發明亦提供一種鋰離子蓄電池設備，其包含一電池，該電池具有一負電極，其包括一高電容活性材料；一正電極；及一輔助電極，其與該負電極及該正電極離子連通。該鋰離子蓄電池設備亦包含與該輔助電極電連通之控制邏輯。該控制邏輯可經組態以在該負電極中之該高電容活性材料達到至少約500 mAh/g之一截止鋰化位準時截止該電池之放電。

下面參考圖進一步闡述此等及其他態樣。

### 【實施方式】

在以下闡述中，闡明眾多具體細節以提供對本發明之一

徹底理解。可在無某些或所有此等具體細節之情況下實踐本發明。在其他例項中，未詳細闡述眾所周知之處理操作以不會不必要地模糊本發明。雖然將結合具體實施例來闡述本發明，但應理解，並非意欲將本發明限於該等實施例。

## 導論

諸如矽、錫及鍺等高電容活性材料對可再充電電化電池應用(諸如，鋰離子電池)之負電極頗具吸引力。此等材料之理論電容可大大超過習用正活性材料(諸如鋰鈷氧化物)之理論電容。因此，可再充電電池可建有與正電極相比具有一相對高電容之一負電極。同時，已發現，諸多高電容活性材料當其在未進行高電容活性材料之全退鋰化且始終存在某些鋰保留在此活性材料中之鋰化範圍內循環時展示較佳循環效能。現在將參考圖1進一步解釋此發現。

圖1圖解說明根據某些實施例之矽之一典型恒電流曲線。該曲線指示當某些鋰已存在於矽中時，鋰離子可在較低電化電位下插入至矽中及自矽移除。概念上，將該曲線標繪圖劃分成三個區。「A區」對應於一低鋰化範圍，例如，小於約1000 mAh/g。在此範圍中，包含矽之負電極需要較高電壓(例如，對鋰至少約0.2 V)以將鋰離子驅動進出矽(或，更具體而言，包含矽之負電極之活性材料結構)。自功率輸出觀點而言，此等較高電壓需求非所期望的。此外，在初始循環之後，某一分率之鋰不可逆地被陷獲於矽中，諸如在一固態電解質介面(SEI)層之形成期間被消耗及

其他原因。此陷獲之鋰不能自含有矽之結構抽取回，無論施加至負電極之電壓如何。

「B區」對應於一中間鋰化範圍，例如，介於約 1000 mAh/g 與 2000 mAh/g 之間。在此區中，負電極在兩個經部分鋰化狀態之間循環。如該標繪圖中所示，彼範圍中之參考電位範圍實質上比該低鋰化範圍(範圍A)低。此外，參考電位在該中間鋰化範圍中係相當恆定。在此範圍中，矽結構藉由接納且然後釋放額外鋰原子而經受某些金相改變，然而，此等改變並非如更多鋰化範圍中一樣嚴重。

「C區」對應於一飽和鋰化範圍，其中負電極之包含矽之活性材料結構經鋰化接近此範圍之較高(右)端上之矽之理論電容。雖然參考電位範圍在此範圍中比在其他兩個範圍中更低，但活性材料結構中之鋰之一高濃度可導致此等結構之破裂、破裂結構當中的電連接之損失及負電極之整體降解。有時，此現象稱為包含矽之活性材料結構之一粉碎。當含矽活性材料經循環接近其理論電容時，經歷一實質電容衰退。

已發現，矽及其他高電容活性材料可在某些中間鋰化範圍處循環，其中降解活性材料結構且經歷實質電壓波動。雖然在此一範圍內操作一電池並不使用其高電容活性材料之一全鋰化電容，但可用電容仍係足夠，且實際上優於習用使用替代方案。舉例而言，在 1000 mAh/g 與 2000 mAh/g 之間循環之包含矽結構提供 1000 mAh/g 之一電容，而石墨之理論電容僅係 372 mAh/g 且其實際電容甚至更低。

此外，包含矽之活性材料結構之鋰化往往增加其導電性，此乃因將更多鋰引入至該活性材料中。圖2圖解說明根據某些實施例之矽奈米線之一內電阻隨著其鋰化狀態變化之四個標繪圖。該標繪圖展示，與較低鋰化狀態相比，當矽奈米線經鋰化至約1000 mAh/g時電阻顯著下降。該電阻在較高鋰化狀態處實質上保持相同。另一引人關注的觀察係，當矽奈米線經放電回至小於1000 mAh/g之較低鋰化狀態時電阻增加。較低電阻係一所期望特性，此乃因依賴矽及其他高電容材料來將電力自鋰化部位傳導至一集電器，該鋰化部位與該集電器依據活性材料結構及電極之組態可間隔數個奈米或數十微米。

應注意，圖1及圖2中所示之值係僅出於說明性目的且不應認為限於下面所闡述之任何實施例。熟習此項技術者將能夠基於活性材料之特性(諸如，導電性、理論電容及膨脹)、活性材料結構之組態、電池之操作要求(諸如放電速率、循環效能)及其他而判定高電容活性材料之最佳較低及較高鋰化位準。舉例而言，(諸如)在電動車或消費者電子應用中之經設計具有頻繁充放電循環之電池可具有一較窄中間鋰化範圍以維持電池之壽命。另一方面，經設計用於不頻繁循環但需要較高電容(諸如某些航天航空及醫療裝置應用)之電池可具有一較寬中間鋰化範圍以滿足此等不同要求。

同時，在活性材料之中間鋰化範圍處操作藉助低電容活性材料(諸如石墨)建造之習用電化電池係困難且低效率

的。不僅此等活性材料具有實質上比所提議較高電容材料低之一電容且縮小其操作範圍將更進一步減小此電容而且此等電池通常不具有額外鋰源。在習用電池中，鋰係由包含其他化學元素之一正活性材料供應。通常，鋰僅佔該正活性材料之一小重量分率，例如  $\text{LiFePO}_4$  中之 4.4%、 $\text{LiCoO}_2$  中之 7.1% 及  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  中之 2.4%。在電池循環期間連續將某些鋰保留於負電極中導致某一正活性材料保持閒置且不可用於電化工作。

本文中所闡述之新穎之電化電池設計包含一輔助電極，該輔助電極用作一額外鋰源以使負高電容活性材料達到其中間循環範圍。該負高電容活性材料然後藉由在正電極與負電極之間轉移鋰而在此中間循環範圍內循環。可將該輔助電極在電池製作之初始階段自該電池移除或甚至在電池操作期間仍保留在該電池中。在某些實施例中，在以電化方式將一輔助電極之鋰之至少一部分轉移至負電極之後且(舉例而言)在後續形成循環之前，將該輔助電極移除。在其他實施例中，在執行形成循環之後將一輔助電極自電池移除。可用在電池後續操作期間保留在該電池中之一新輔助電極來替換一初始輔助電極。新或原始輔助電極可保留在電池中以在電池之操作期間提供額外鋰。舉例而言，某些額外鋰可在初始循環之後不可逆地被陷獲於正電極及/或負電極中。使用輔助電極來補償此等損失。在某些實施例中，一輔助電極可用於一操作電池中以用於精確地監視每一電極之電壓(對鋰)。

已發現，高電容活性材料往往不可逆地陷獲大量鋰以形成SEI層，且此鋰變得不可用於進一步循環。舉例而言，在鋰離子電池之初始循環(其有時稱為形成循環)期間，某些電解質組份可在曝露至負電極表面處之一相對高電壓邊界之後分解且形成一SEI層。已據稱，形成於一矽電極上之一SEI層包含多達20%之鋰。該SEI層形成已被視為基於矽之鋰離子電池之電容衰退之主要促成因素中之一者。鋰損失及對應之電容衰退在具有比習用的基於石墨之電極之電容高之電容之電極之電化電池中係顯著且嚴重得多。具體而言，SEI層形成所損失之鋰量部分地取決於曝露至電解質之負電極表面積。具有高電容活性材料之電極之此面積往往比習用電極之此面積大得多。高電容活性材料可形成為奈米結構(例如)以克服機械降解，如2009年5月7日提出申請第12/437,529號美國專利申請案中進一步闡釋，出於闡述奈米結構活性材料之目的將該美國專利申請案以全文引用之方式併入本文中。舉例而言，包含直徑為0.1  $\mu\text{m}$ 且以25%密度配置之20  $\mu\text{m}$ 長之奈米線之一活性層具有大小為用於形成此層之一扁平基板面積之表面積的200倍之一表面積。此外，鋰損耗通常在具有使SEI層經受由活性材料膨脹所致之嚴重應力之高電容負活性材料之電池之所有後續循環中繼續。

此外，亦已發現，在個別監視及調整每一電極之鋰化狀態之情況下，具有高電容活性材料之電化電池之效能可實質上改良。在習用電池中，藉由量測一總電池電壓(亦

即，正電極與負電極之間的一電壓)來估計鋰化狀態。然而，此技術並不精確。電極電位往往由於電極之化學改變及結構改變(諸如一SEI層及微小短路之形成)而漂移，而總電池電壓(亦即，此等電位之間的差)可保持相同。參考鋰量測每一電極之個別電位對最佳化電池效能而言頗重要。本文中所闡述之輔助電極可用作此等參考電極。

雖然通常參考鋰化及鋰離子電池，但應理解所闡述特徵亦適用於其他類型之電池。舉例而言，在某些類型之電池中可使用鈉代替鋰。

#### 電池結構及輔助電極實例

圖3圖解說明根據某些實施例之具有一輔助電極308之一電池總成300之一示意性表示。總成300包含至少一個正電極302、至少一個負電極304及定位於此等電極之間且提供此等電極之機械及電分離之一或多個分離器片306。正電極與負電極兩者皆可包含一導電集電器及經電及機械耦合至該集電器之一活性材料。正活性材料之實例包含 $\text{Li}(\text{M}'_x\text{M}''_y)\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}'$ 及 $\text{M}''$ 係不同金屬(例如， $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ )； $\text{Li}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}$ 係一金屬(例如， $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 及 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$ )； $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (例如， $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8})\text{O}_2$ )； $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{CoAl}_w)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (例如 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ )； $\text{Li}_{1-w}$

$(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ，其中M係一金屬； $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ，其中M係一金屬； $\text{Li}(\text{Ni}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ 、 $\text{LiM}'\text{M}''_2\text{O}_4$ ，其中M'及M''係不同金屬(例如， $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Li}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiCuO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )； $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (例如， $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 及 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ )。一個群組之正活性材料可呈現為 $\text{LiMPO}_4$ ，其中M係一金屬。磷酸鋰鐵( $\text{LiFePO}_4$ )係此群組中之一項實例。其他實例包含 $\text{LiM}_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4$ ，其中M'與M''係不同金屬； $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ ，其中M係一金屬(例如， $\text{LiVOPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ )； $\text{LiMPO}_4$ ，其中M係諸如鐵或鈮之一金屬。此外，一正電極可包含用以改良充放電電容之一二次活性材料，諸如， $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_8$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 及 $\text{RuO}_2$ 。正活性材料之額外實例闡述於2011年1月11日提出申請之標題為「VARIABLE CAPACITY CELL ASSEMBLY」之第13/004,737號美國專利申請案(代理檔案：AMPRP010US)，出於闡述正活性材料之目的將該美國專利申請案以全文引用之方式併入本文中。

一負電極包含一或多個高電容活性材料，諸如矽、鋳、錫、氧化錫、氧化鈦、碳、各種金屬氮化物(例如， $\text{MgH}_2$ )、矽化物、磷化物及氮化物。活性材料之其他實例及其組合包含：碳-矽組合(例如，經碳塗佈之矽、經矽塗佈之碳、摻雜有矽之碳、摻雜有碳之矽及包含碳及矽之合金)、碳-鋳組合(例如，經碳塗佈之鋳、經鋳塗佈之碳、摻

雜有鍍之碳及摻雜有碳之鍍)及碳-錫組合(例如，經碳塗佈之錫、經錫塗佈之碳、摻雜有錫之碳、摻雜有碳之錫)及與氧化物混合之矽。高電容活性材料通常界定為具有至少約700 mAh/g之理論鋰化電容之活性材料。在某些實施例中，相對於負活性材料之總量，活性層中之高電容活性材料之一部分係至少約50%、或至少約75%、或至少約80%、或至少約85%、或至少約90%。活性層中之其他材料可包含其他活性材料、導電添加劑、黏結劑及諸如此類。亦可使用此等材料之經摻雜且非化學計量之變化形式。在某些實施例中，活性材料可與其他活性或非活性材料一起配置於核-殼結構中。核材料通常不同於殼材料，且兩個毗鄰核通常具有不同材料。然而，在某些實施例中，材料可僅基於其形態結構而不同(例如，一結晶矽核與一非晶矽殼或反之亦然)。在某些實施例中，一核包含碳而一殼包含矽。在其他實施例中，一核包含矽而一殼包含碳。在某些實施例中，核中之鋰濃度平均大於殼中之鋰濃度。在其他實施例中，核中之鋰濃度平均小於殼中之鋰濃度。

高電容活性材料可係呈各種形式，諸如均勻薄層、藉助聚合黏結劑而黏結至基板之粒子、以基板為根基之奈米結構及其他形式及結構。在某些實施例中，高電容活性材料係以基板為根基之奈米結構。此等奈米結構經實體且導電地附接至基板，其可用作電極之一集電器。奈米結構可在該結構之輪廓上之隨機位置處根植至基板(隨機根植)，或

優先地在該奈米結構上之某一特定位置處根植(非隨機根植)。非隨機根植之奈米結構之實例包含經末端根植之奈米結構(例如，奈米線及奈米柱)及優先地附加至基板在中間位置處(而非一末端位置)之經中間根植之奈米結構(進一步闡述於2009年5月7日提出申請之第12/437,529號美國專利申請案中，出於闡述納米結構之目的將該美國專利申請案以全文引用之方式併入本文中)。

在某些實施例中，高電容活性材料形成為在自導電基板之表面延伸之一導電模板上方之一薄層。模板之某些實例包含奈米線、奈米管、粒子及膜。在某些實施例中，模板係矽化物奈米線，更具體而言，經生長根植至導電基板之矽化物奈米線。模板之各種實例闡述於在2011年3月2日提出申請之標題為「TEMPLATE ELECTRODE STRUCTURES FOR DEPOSITING ACTIVE MATERIALS」之第13/039,031號美國專利申請案(代理檔案號：AMPRP012US)及在2011年5月24日提出申請之標題為「MULTIDIMENSIONAL ELECTROCHEMICALLY ACTIVE STRUCTURES FOR BATTERY ELECTRODES」之第13/114,413號美國專利申請案中(代理檔案號：AMPRP014US)，出於所有目的將該等美國專利申請案以全文引用之方式併入本文中。

分離器之實例包含由單獨使用或與一氟聚合物多微孔膜層壓在一起之聚乙烯四氟乙烯(PETFE)及聚乙烯三氟氯乙烯之氟聚合物纖維編織之一織物。此外，一分離器材料可包含聚苯乙烯、聚氯乙烯聚丙烯、聚乙烯(包含LDPE、

LLDPE、HDPE及超高分子量聚乙烯)、聚醯胺、聚醯亞胺、聚丙烯酸系物、聚縮醛、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、多酮、聚苯醚、聚苯硫醚、聚甲基戊烯、聚矽不織玻璃、玻璃纖維材料、陶瓷、自以下公司購得之一聚丙烯膜：以名稱CELGARD自美國北卡羅來納州夏洛特市之Celanese Plastic有限公司，以及日本東京之Asahi Chemical Industry公司、日本東京之Tonen公司、日本東京之Ube Industries及日本大阪之Nitto Denko K.K.。在一項實施例中，一分離器包含前述材料中之任一者之共聚物及其混合物。

電化電池中之兩種常見電極配置係捲繞式及堆疊式。參考圖6A至圖9進一步闡述此等配置。此等配置之目標係將兩個電極表面之表面定位並對準盡可能靠近彼此以在兩個電極之間提供高效離子轉移而不導致該等電極之間的一電短路。靠近定位允許鋰離子在兩個電極之間更快速且更直接行進，從而導致較佳效能。此等配置之兩者具有可用於定位輔助電極之至少頂表面及底表面。舉例而言，一芯捲可形成為具有由兩個電極及分離器之曝露邊緣形成之兩個端表面之一圓柱體。堆疊式配置具有額外側邊緣，亦即，電極及分離器之四個曝露邊緣。輔助電極308可經定位緊密接近於由曝露邊緣形成之此等表面以確保輔助電極308與至少負電極304之間的足夠離子連通。然而，可期望在所有三個電極當中具有良好離子連通。在某些實施例中，舉例而言，如圖3中所示，輔助電極308係藉由一分離器片

309與其他電極分離以避免輔助電極308與正電極302或負電極304之間的一內部電短路。輔助電極相對於正電極及負電極之其他位置係可能的。舉例而言，一輔助電極可定位於芯捲之中心中，類似於在芯捲之捲繞期間之一心軸。在另一實例中，一輔助電極可經定位作為圍繞該芯捲或一堆疊之一套筒。下面參考圖6A至圖9進一步闡述某些此等實例。此等位置中之某些位置可阻礙來自輔助電極之離子移動率且在補償比較低移動率之條件下可需要執行自該輔助電極至負電極之鋰之初始轉移過程。舉例而言，該過程可在高溫下及/或以比電池之典型操作條件且甚至比形成循環慢之速率來執行。

一輔助電極可包含至少某些鋰或完全由鋰製成。包含鋰之輔助電極可係由以下材料中之一或多者製成：元素鋰(例如，粒子、箔、金屬線)、鋰-錫、鋰-鍺、矽化鋰、碳化鋰、氧化鋰、氮化鋰及某些鋰鹽。相對於負電極之最大操作電容之輔助電極中之鋰量可係至少約5%、至少約10%、至少約25%或甚至至少約50%。在某些實施例中，一輔助電極不用作一鋰源且可由不包含鋰之材料(諸如，鉑及/或金)製成。

一輔助電極可形成為一箔或一金屬線。在某些實施例中，一輔助電極係其他電池組件(諸如一電池帽或一電池外殼)之一部分。舉例而言，用於密封一外殼之一帽可具有插入其中之一輔助電極。一導電帽(例如，一鋁帽)亦可用於提供一電連通至該輔助電極。如上文所提及，一輔助

電極可係電池中之一永久結構且在該電池製作之後保持於該電池中。另一選擇為，一輔助電極可係電池中之一臨時結構，且將其在該電池製作期間(例如，在電池之形成期間或之後且在電池之最後密封之前)自該電池移除。當使用一臨時輔助電極時，將其定位接近電池總成之開口以在稍後操作中容易將此電極自該總成移除。舉例而言，一輔助電極可定位於放置在包含一堆疊或一芯捲之外殼上方之一臨時蓋上。在形成期間可使用此臨時總成，其後將具有一經部分消耗之輔助電極之臨時蓋移除並替換為永久蓋。

一輔助電極具有將其電連接至電池之一輔助端子之一連接器接片307。總體而言，包含一輔助之一電池可具有三個連接器接片用於其電極中之每一者。如圖3A中所示，電池總成300包含一正連接器接片303用於將正端子連接至正電極302、一負連接器接片305用於將負端子連接至負電極304及一輔助連接器接片307用於將輔助端子連接至輔助電極308。此等端子用於控制端子之間的電壓及用於起始並控制該等電極當中的鋰轉移。舉例而言，該負端子與輔助端子可以一受控方式互相連接以將鋰之至少一部分自該輔助電極轉移至該負電極。在該過程期間，控制負端子與輔助端子之間的電流以確保一恰當離子流。此外，控制負端子與輔助端子之間的電壓以判定負電極之鋰化位準。

在某些實施例中，當使用一臨時輔助電極時，此電極可臨時與正電極共用一正端子。然後，在形成循環之前將該輔助電極自該正端子移除或斷開連接。在某些實施例中，

一電池總成包含兩個或兩個以上輔助電極。舉例而言，一芯捲可具有定位接近該芯捲之每一端之兩個輔助電極。同樣地，一堆疊可具有沿該堆疊之兩個、三個或所有四個邊緣定位之輔助電極。

在電池操作期間(例如，在預鋰化及/或後續循環期間)可消耗輔助電極之鋰之一部分或實質上所有鋰。已估計，將一克矽預鋰化至約1000 mAh/g需要至少約一克鋰金屬。鋰之此顯著消耗可在輔助電極與工作電極之間形成一間隙且干擾進一步離子轉移。一電池總成可提供一機構以確保在該電池整個操作期間該輔助電極保持與工作電極之足夠離子連通。舉例而言，一電池可具有一彈簧機構以將該輔助電極朝該堆疊或芯捲推動。在相同或其他實施例中，可藉由在預鋰化及/或循環期間可發生之負電極之增厚來補償該輔助電極之變薄。

電池總成300亦可包含一電池管理電路310，其個別耦合至正電極302、負電極304及輔助電極308。此允許電池管理電路310個別地監視兩個工作電極(亦即，正電極302及負電極304)之參考電壓。出於本文件之目的，正電極與輔助電極之間的一電壓稱為一正參考電極電壓或一正電極電壓。負電極與輔助電極之間的一電壓稱為一負參考電極電壓或一負電極電壓。最後，正電極與負電極之間的一電壓稱為一總電池電壓或一電池電壓。如以上所提及，監視個別電極電壓可用於改良電池之循環效能。

在某些實施例中，一電池管理電路(更一般而言，「控制

邏輯」)可係一較大蓄電池組、一蓄電池充電器、由該蓄電池供電之一電路(例如，一蜂巢式電話或一膝上型電腦之功率管理電路)之一部分。鋰化狀態之精確控制亦可用於改良電池之安全特性，例如，用於防止過量充電、深度放電、失控情況。

### 製作及循環實例

圖4A圖解說明根據某些實施例之用於製作及操作包含一輔助電極之一電池總成之一製程400。在一操作402處，提供或接收正電極及負電極以用於組裝一電極。上文闡述此等電極之各種實例。製程400可以一可選操作404繼續，在其期間，在將正電極及/或負電極組裝成一堆疊、芯捲或其他最後電極配置之前，可用鋰預裝載此等電極。預裝載技術之某些實例闡述於在2010年11月11日提出申請之標題為「PRELOADING LITHIUM ION CELL COMPONENTS WITH LITHIUM」之第12/944,593號美國專利申請案(代理檔案：AMPRP006US)中，出於闡述鋰預裝載之目的將該美國專利申請案以全文引用之方式併入本文中。在一項實例中，可將鋰以奈米粒子(具有大約10奈米至50奈米之一直徑及約30 m<sup>2</sup>/g至50 m<sup>2</sup>/g之一具體表面積，例如，由加州洛杉磯之American Elements供應)、箔(例如，由加州洛杉磯之American Elements供應)之一形式直接機械沈積至電極表面上。其他實例包含鋰之電解沈積。應將可選操作404與下面所闡述之預鋰化操作408區分開，該預鋰化操作係在包含兩個工作電極之一電池總成上執行且在其期間鋰

係由輔助電極供應至一個或兩個工作電極。相反，在各種實施例中，在可選操作404期間之鋰預裝載係在尚未一起配置成一電池總成之個別電極上執行。

操作404及408可用於在正電極或負電極或兩者上插入或以其他方式提供額外鋰(亦即，除了供應在一正電極上之鋰以外)。在某些實施例中，在操作404中提供之額外鋰對應於負活性材料之理論電容之約5%與50%之間，或更具體而言，對應於彼電容之約5%與25%之間。通常，電池中所有三個電極上可用之一總鋰量超過正活性材料之理論電容(例如)至少約5%，或更具體而言，至少約10%，或至少約25%。在相同或其他實施例中，負電極之電容大於正電極之電容至少約10%，或更具體而言，至少約25%。負電極之較高電容允許在循環期間之任一點處維持此電極處於至少部分經鋰化狀態。同時，正電極可在循環期間進行一實質上完整之退鋰化及實質上完整之鋰化。

鋰化狀態亦可利用截止電壓及實際鋰化電容來表達。在某些實施例中，矽被用作為一高電容活性材料且經預鋰化(在循環之前)以達到小於約200 mV(或更特定而言，小於約100 mV)之電位(相對一鋰金屬電極)。下面進一步闡述預鋰化過程中提供之鋰量。

在一操作406處，製作包含正電極、負電極及輔助電極之一電池總成。舉例而言，參考圖3及圖5A至圖9在本文件中之別處闡述此等總成之各種實例。電池總成亦包含一電解質以在正電極、負電極及輔助電極之間提供一離子連

通。在操作406期間提供於電池總成中之電解質可不同於完全製作電池(例如，在操作412期間循環之電池)中所使用之電解質。換言之，電池總成可藉助一種電解質(亦即，初始電解質)來初始組裝，稍後將該初始電解質替換為或修改成一新電解質(新電解質)。與新電解質(例如，1.0 M)相比，初始電解質可具有一較低之鹽濃度(例如，0.01 M至0.1 M)。該鹽之一項實例係LiPF<sub>6</sub>，而其他實例在下面列出。在某一實施例中，一新電解質包含至少約0.5 M之一包含鋰之鹽，而初始電解質包含小於約0.1 M之包含鋰之鹽。在相同或其他實施例中，新電解質具有比初始電解質高之一導電性。初始電解質之較低導電性可幫助在自輔助電極至負電極之鋰轉移期間具有對鋰之離子移動率之一較佳控制。如上文所提及，電池之設計可使得此等兩個電極之間的離子移動率可不與正電極與負電極之間的一樣高。因此，自輔助電極至負電極之鋰轉移可在一較低導電性電解質(與在電池之製作後操作期間相比)中執行以確保負電極上之鋰之更均勻分佈。在某些實施例中，在電池之整個製作中及稍後在電池之操作期間使用相同電解質公式。然而，與在電池之操作期間相比，在自輔助電極至負電極之至少鋰轉移期間，電池封殼中可存在更多電解質。在形成循環之前或之後，可將某些此初始電解質移除。

在某些實施例中，當一輔助電極稍後未被替換或移除且初始電解質保持在電池中不改變時，可在操作406期間將該電池永久地密封。在其他實施例中，在406中製作之一

電池總成未經永久密封且允許(舉例而言)輔助電極之後續移除及/或替換及/或初始電解質之後續移除及/或替換。

在408處，用由輔助電極供應之鋰預裝載負電極。如上文所提及，除了可選操作404以外或代替其，可執行此操作。在某些實施例中，一負電極經預鋰化至其理論電容之至少約10%，或更特定而言，至少約15%、或至少約20%、或甚至至少約25%。在某些實施例中，藉由特定活性材料之恒電流充放電曲線及/或此類型材料及電極結構之所預期SEI損失而(至少部分地)判定最佳鋰化位準。其他因素在上文列出。在特定實施例中，一基於矽之負電極經預鋰化至至少約200 mAh/g，或更特定而言，至少約5000 mAh/g或甚至至少約1000 mAh/g。一般而言，一負電極截止電壓可用於監視預鋰化位準，針對基於矽之負電極，該截止電壓可係約200 mV或更少，或更特定而言，約150 mV或更少，或甚至約100 mV或更少。預鋰化可涉及在負電極與輔助電極之間建立一外部電連接以使得精確控制預鋰化速率，例如，小於約C/10，或更特定而言，小於約C/100且甚至小於約C/1000。在某些實施例中，速率係介於約C/10與C/100之間。可稍後在電池形成期間使用相同速率。

在預鋰化操作期間可形成一SEI層之至少一部分。因此，在其他製程條件(例如，溫度)受控以達成所期望SEI層特性(例如，滲透性、彈性)時可執行此操作。舉例而言，預鋰化可在介於約40°C與80°C之間的一溫度下(或更特定

而言，在介於約 $50^{\circ}\text{C}$ 與 $60^{\circ}\text{C}$ 之間的一溫度下)執行。在某些實施例中，預鋰化係在 $20^{\circ}\text{C}$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 下執行。在其他實施例中，預鋰化係在電池之一典型操作溫度下(例如，在一室溫下)執行。在形成操作期間可使用相同溫度。另一選擇為，形成循環可在不同溫度下執行。

在某些實施例中，操作408亦可涉及一或多個形成循環。在形成循環期間，鋰離子在正電極與負電極之間轉移。形成可在預鋰化之前、之後或與預鋰化組合執行。舉例而言，操作408可以自正電極供應鋰離子至負電極開始且然後以自輔助電極供應鋰離子至負電極繼續。另一選擇為，可藉由自正電極及負電極供應之離子來同時鋰化負電極。可實施一具體電壓控制及電池設計以達成各種離子轉移組態。

在某些實施例中，預鋰化可消耗大部分輔助電極。在進一步實施例中，原始輔助電極被消耗且然後在操作410中用一新「替換」輔助電極替換。在某些實施例中，一「替換」輔助電極可具有比所摒棄之原始電極大之鋰量。在其他實施例中，將原始電極自電池總成移除且不提供替換電極。換言之，一輔助僅在操作406至410期間臨時存在於電池總成中且不存在於一完全製作電池中。在又一其他實施例中，在操作410期間，輔助電極未移除、替換、或以其他方式改變或修改。

操作410可涉及藉由改變如上文所闡述之電池中之初始電解質之量及/或公式來修改電池中之初始電解質。除了

對輔助電極之改變以外或代替對輔助電極之改變，可執行對初始電解質之此等改變。操作410可涉及在電池總成之最後密封之前除去電池總成中之氣。可使用除氣來提供電池中電解質之較佳分佈。在其他實施例中，不執行操作且電池總成具有在操作406期間建立之一最後密封。

製程400可以涉及在典型操作條件下循環電池之操作412繼續。在循環期間，可連續(例如，在每一循環期間或之後)或重複(例如，在預定數目個循環之後)監視電極鋰化狀態(方塊414)。舉例而言，可使用一電池管理電路來獨立監視一正電極電壓及負電極電壓。因此可藉由藉助重複操作408供應或移除來自電極之鋰來調整鋰化狀態(及電壓)。如上文所闡述，鋰可由正電極及負電極不可逆地消耗用於(例如)SEI層，且可需要在整個循環中供應額外鋰以進一步延長電池之循環壽命。

圖4B至圖4F中示意性圖解說明在一電池之壽命中之各種階段處存在於三個電極中之鋰之一理想表示。展示鋰離子電極電容之一一維垂直表示，其中圖4B至圖4F中之條之高度表示各個電極之總理論電容。輔助電極與正電極之電容經展示小於負電極之電容的三分之一。該等條中之對角填充區域表示鋰所佔電極電容之分率。如上文所闡述，製程涉及製作包含三個電極之一電池總成。圖4B係在此製作操作期間且在三個電極之間交換任何鋰之前一電池中之鋰分佈之一示意性圖解說明。電池中之所有鋰位於輔助電極與正電極上，如藉助兩個虛線區域所示。應注意，某些鋰可

在製作之前(例如，在上文在圖4A之上下文中所闡述之可選操作404期間)被引入至負電極中。在此情形中，某些填充區域將亦存在於負電極上。

如所闡釋，製作製程可然後以使用輔助電極預鋰化負電極而繼續。圖4C係在執行此初始預鋰化之後之鋰分佈之一示意性圖解說明。某些鋰(由區域「B」與「D」之和表示)自輔助電極轉移至負電極以提供基線位準之鋰用於正常操作期間之後續循環。如上文所闡述，可需要此基線位準之鋰以在圖4C之區域「A」內建立負電極之循環範圍，亦即，在某些預定經部分鋰化之基線範圍上面。區域「B」表示負電極之一可逆電容，而區域「D」表示由各種不可逆製程中之任一者所致之此電極之一不可逆電容。此等不可逆製程之實例包含SEI層形成及在循環期間所遭遇之體積改變期間矽電極之粉碎，如下面進一步闡述。應注意，圖4C亦表示電池之一初始放電狀態。該電池然後可被充電。圖4D係經充電電池中之鋰分佈之一示意性圖解說明。實質上所有鋰自正電極轉移(圖4C中之一陰影區域及圖4D中之一空白區域對應於正電極)且現在存在於負電極上作為一額外陰影區域「A」。輔助電極可不參與此充放電循環。因此，輔助電極之鋰含量(及圖4C及圖4D中之其陰影區域)可不存在改變。循環可繼續，在其期間鋰之分佈在圖4C及圖4D中所圖解說明之兩個狀態之間重複改變。

循環可導致不可逆電容之某一額外增加。圖4E係具有由區域「D\*」表示之一稍微較大不可逆電容之一經充電電池

中鋰分佈之一示意性圖解說明。此較高不可逆電容範圍導致鋰化循環範圍(區域「A\*」)移動遠離最佳範圍(區域「A」)。如自圖4E可見，由正電極供應之鋰現在不足以覆蓋整個最佳範圍，此乃因某些額外鋰損失於不可逆電容(圖4E中之區域「D\*」與圖4D中之「D」之間的偏差)。為使負電極循環回在其最佳範圍內，負電極上需要某些額外鋰且其需要自某處轉移。來自正電極之所有鋰用於循環。然而，可使用輔助電極來在電池之正常操作壽命期間供應額外鋰達一或多次。如圖4E中所示，某些鋰仍存在於輔助電極上且可執行另一預鋰化循環以將此鋰轉移至負電極。圖4F係在執行此額外預鋰化之後一經充電電池中之鋰分佈之一示意性圖解說明。在此狀態中，使負電極回至最佳循環範圍。

#### 電池配置實例

圖5A圖解說明根據某些實施例之包含一正電極502、一負電極504及兩個分離器片506a及506b之一經對準堆疊之一側視圖。正電極502可具有一正活性層502a及一正未塗佈基板部分502b。類似地，負電極504可具有一負活性層504a及一負未塗佈基板部分504b。在諸多實施例中，負活性層504a之曝露面積稍微比正活性層502a之曝露面積大以確保藉由負活性層504a之插層材料陷獲自正活性層502a釋放之鋰離子。在一項實施例中，負活性層504a沿一或多個方向(通常所有方向)延伸超過正活性層502a至少介於約0.25 mm與5 mm之間。在一更具體實施例中，負層沿一或

多個方向延伸超過正層介於約 1 mm與 2 mm之間。在某些實施例中，分離器片 506a及 506b之邊緣延伸超過至少負活性層 504a之外部邊緣以提供電極與其他蓄電池組件之電子絕緣。正未塗佈部分 502b可用於連接至正端子且可延伸超過負電極 504及/或分離器片 506a及 506b。同樣地，負未塗佈部分 504b可用於連接至負端子且可延伸超過正電極 502及/或分離器片 506a及 506b。正電極 502與負電極 504之此配置可稍後藉由形成一圓蛇形形狀或與其他類似對一起堆疊成一電極堆疊來形成為一芯捲。

圖 5B圖解說明對準堆疊之一俯視圖。正電極 502經展示在扁平正集電器 502b之相對側具有兩個正活性層 512a及 512b。類似地，負電極 504經展示在扁平負集電器之相對側上具有兩個負活性層 514a及 514b。正活性層 512a(其對應分離器片 506a)與對應負活性層 514a之間的任何間隙通常係最小至不存在，尤其在電池之第一循環之後。電極與分離器緊緊捲繞在一起成一芯捲或定位於一堆疊中，然後將該堆疊插入至一密封殼中。電極及分離器往往在引入電解質之後在該殼內部膨脹且前幾個循環在鋰離子循環兩個電極且穿過分離器時移除任何間隙或乾區域。

一捲繞式設計係一常見配置。長且窄之電極與兩個分離器片一起捲繞成根據一彎曲(通常圓柱形)殼之內部尺寸定形狀及定大小之一子總成(有時稱為一芯捲)。圖 6A展示包括一正電極 606與一負電極 604之一芯捲之一俯視圖。電極之間的白色空間表示分離器片。將芯捲插入至一殼 602

中。在某些實施例中，芯捲可具有插入中心之一心軸608，其建立一初始捲繞直徑且防止內部捲繞佔據中心軸區。心軸608可包含一輔助電極，其可保持於芯捲之中心中或在稍後操作中移除。在相同或其他實施例中，一輔助電極可定位於芯捲與殼之間(藉助一虛線605所示意性圖解說明之位置)。

圖6B係圖6A中之芯捲之一示意性透視圖，其中一正接片612及一負接片614自芯捲延伸。此等接頭用於進行與電池總成之正端子及負端子之電連接。該等接頭可焊接至電極基板之未塗佈部分。圖6B亦圖解說明定位於芯捲之底部上之一輔助電極615。輔助電極615經展示具有其特有之接片616以用於進行與電池總成之輔助端子之一電連接。

電極之長度及寬度取決於電池之總尺寸及活性層及集電器之厚度。舉例而言，具有18 mm直徑及65 mm長度之一習用18650電池可具有介於約300 mm與1000 mm之間長之電極。對應於低速率/高電容應用之較短電極係較厚且具有較少捲繞。

對某些鋰離子電池而言可期望一圓柱形設計，此乃因電極在循環期間膨脹且對殼體施加壓力。一圓形殼體可經製作足夠薄且仍維持足夠壓力。方形電池可同樣係捲繞式，但其殼可因內部壓力沿較長側彎曲。此外，壓力甚至不可能在電池之不同部分內且可使方形電池之拐角為空。鋰離子電池內可能不期望空穴，此乃因在電極膨脹期間往往將電極不均衡地推進此等穴內。此外，電解質可在該等穴中

之電極之間凝聚並留下乾區域從而消極影響電極之間的鋰離子傳輸。然而，針對某些應用(諸如由矩形外觀尺寸指定之彼等應用)，方形電池係適當的。在某些實施例中，方形電池採用堆疊式矩形電極及分離器片以避免捲繞式方形電池遭遇之某些困難。

圖7圖解說明一捲繞式方形芯捲之一俯視圖。芯捲包括一正電極704及一負電極706。電極之間的白色空間係表示分離器片。將芯捲插入至一矩形方形殼中。與圖6A及圖6B中所示之圓柱形芯捲不同，方形芯捲之捲繞以芯捲之中間之一扁平延伸區段開始。在一項實施例中，芯捲可包含在電極及分離器捲繞於其上之芯捲之中間之一心軸(未展示)。具有方形芯捲之電池中之輔助電極可以類似於具有如上文所闡述之圓形芯捲之電池之一方式定位。

圖8A至圖8B圖解說明包含複數個組(801a、801b及801c)之交替正電極與負電極以及在該等電極之間的一分離器之一堆疊式電池總成800之側視示意圖及透視示意圖。一堆疊式電池之一優點係其堆疊可製成幾乎任何形狀，且尤其適於方形電池。然而，此電池通常需要多個組之正電極與負電極以及一較複雜電極對準。集電器接頭通常自每一電極延伸且連接至通向電池端子之一總集電器。輔助電極802可定位於沿圖8A中所示之此堆疊之一個邊緣處。一分離器804可提供於輔助電極802與堆疊之間以防止輔助電極802及堆疊之電極之任何短路。

一旦如上文所闡述配置電極，即用電解質填充電池。鋰

離子電池中之電解質可係液態、固態或凝膠。具有固態電解質之鋰離子電池亦稱為一鋰聚合物電池。

一典型液態電解質包括一或多種溶劑及一或多種鹽，其中至少一者包含鋰。在第一充電循環(有時稱為一形成循環)期間，電解質中之有機溶劑可在負電極表面上部分分解以形成一固態電解質介面層(SEI層)。該介面通常係電絕緣但離子導電，從而允許鋰離子通過。該介面亦防止在稍後充電子循環中電解質之分解。

適於某些鋰離子電池之非水溶劑之某些實例包含以下：環狀碳酸酯(例如，碳酸伸乙酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁二酯(BC)及碳酸乙烯亞乙酯(VEC))；內酯(例如， $\gamma$ -丁內酯(GBL)、 $\gamma$ -戊內酯(GVL)及 $\alpha$ -當歸內酯(AGL))；直鏈碳酸酯(例如，碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、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))；醚類(例如，四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷、1,2-二甲氧乙烷(DME)、1,2-二乙氧乙烷及1,2-二丁氧乙烷)、亞硝酸鹽(例如，乙腈及己二腈)；直鏈酯(例如，丙酸甲酯、新戊酸甲酯、新戊酸丁酯及新戊酸辛酯)；醯胺(例如，二甲基甲醯胺)；有機磷酸酯(例如，磷酸三甲酯及磷酸三辛酯)及包含S=O官能團之有機化合物(例如，二甲基砜及雙乙烯砜)及其組合。

可以組合方式採用非水液態溶劑。組合實例包含環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-內酯-

直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-醚以及環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-直鏈酯之組合。在一項實施例中，環狀碳酸酯可與直鏈酯組合。此外，環狀碳酸酯可與內酯及直鏈酯組合。在一具體實施例中，環狀碳酸酯與直鏈酯之體積比率係介於約1:9至10:0，較佳地2:8至7:3之間。

液態電解質之一鹽可包含以下中之一或多者： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 、具有環烷基官能團之鋰鹽(例如， $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_{2x}\text{Li}$ 及 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_{2x}\text{Li}$ )及其組合。常見組合包含 $\text{LiPF}_6$ 與 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 與 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 與 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

在一項實施例中，一液態非水溶劑(或溶劑組合)中之鹽之總濃度係至少約0.3 M；在一更具體實施例中，鹽總濃度係至少約0.7 M。濃度上限可係取決於一溶解度限制或可不大於約2.5 M；在一更具體實施例中，不超過約1.5 M。

在無分離器的情況下，通常使用一固態電解質，此乃因其自身用作分離器。其係電絕緣、離子導電及電化穩定。在固態電解質組態中，採用可與上文所闡述用於液態電解質電池相同之一包含鋰之鹽，其保持呈一固態聚合物複合物形式，而非溶解於一有機溶劑中。固態聚合物電解質之實例可係由包含具有可用於電解質鹽之鋰離子以在導電期

間附接至該鋰離子或在其間移動之孤電子對之原子之單體製備之離子導電聚合物，諸如聚二氟亞乙烯(PVDF)或其衍生物之氯化物或共聚物、聚(氯三氟乙烯)、聚(乙烯-氯三氟乙烯)、或聚(氟化乙烯-丙烯)、聚氧化乙烯(PEO)及經甲醛連接之PEO、經三官能團胺基甲酸酯交聯之PEO-PPO-PEO、聚(雙(甲氧基-乙氧基-乙醇鹽))-磷腈(MEEP)、經雙官能團胺基甲酸酯交聯之三醇型PEO、聚((寡)氧基乙烯)甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸鹼金屬鹽、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PNMA)、聚甲基丙烯腈(PMAN)、聚矽氧烷及其共聚物及衍生物、基於丙烯酸酯之聚合物、其他類似無溶劑聚合物、經縮合或交聯以形成一不同聚合物之前述聚合物之組合，以及前述聚合物中之任一者之物理混合物。其他較低導電聚合物可與上述聚合物組合使用以改良薄疊層之強度，其中包含：聚酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚苯二甲酸乙二酯(PEN)、聚二氟亞乙烯(PVDF)、聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)及聚四氟乙烯(PTFE)。

圖9圖解說明根據一項實施例之捲繞式圓柱形電池之一剖視圖。一芯捲包括一螺旋捲繞正電極902、一負電極904及兩個分離器片906。將芯捲插入至一電池殼916中，且使用一帽918及墊片920來密封電池。在某些情形中，帽918或殼916包含一安全裝置。舉例而言，可採用一安全通氣孔或防爆閥(burst valve)以在蓄電池中積累過多壓力之情況下裂開。此外，一正熱係數(PTC)裝置可併入至帽918之

導電路徑中以減小在電池遭受一短路之情況下可導致之損害。帽918之外表面可用作正端子，而電池殼916之外表面可用作負端子。在一替代實施例中，顛倒蓄電池之極性且帽918之外表面用作負端子，而電池殼916之外表面用作正端子。接片908及910可用於建立正電極及負電極與對應端子之間的一連接。可插入適當絕緣墊片914以防止內部短路之可能性。舉例而言，一Kapton™膜可用於內部絕緣。在製作期間，可將帽918壓接至殼916以密封電池。然而，在此操作之前，添加電解質(未展示)以填充芯捲之多孔空間。

可將一輔助電極912定位於芯捲之一個側上，舉例而言，在帽918下面。輔助電極912可藉由另一分離器件913而與正電極902及負電極904絕緣。若輔助電極912係僅臨時定位於總成中，則可將帽918移除以將輔助電極912自該總成移除。另一選擇為，帽918可僅在將輔助電極912移除之後才予以定位。

鋰離子電池通常需要一剛性殼，而鋰聚合物電池可包裝至一柔韌箔型(聚合物疊層)殼中。可選擇各種材料用於該殼。針對鋰離子蓄電池，Ti-6-4、其他Ti合金、Al、Al合金及300系列不銹鋼可適合於正導電殼部分及端帽，且市售純Ti、Ti合金、Cu、Al、Al合金、Ni、Pb及不銹鋼可適合於負導電殼部分及端帽。

可形成一電池組或一蓄電池組或係一電池組或一蓄電池組之一部分之一鋰離子蓄電池包含本發明之一或多個鋰離

子電化電池，其每一者包含電化活性材料。除了電池以外，一鋰離子蓄電池亦可包含一功率管理電路以控制平衡多個電池當中的功率、控制充放電參數、確保安全(熱及電失控)及其他目的。個別電池可彼此串聯及/或並聯連接以形成具有適當電壓、功率及其他特性之一蓄電池。

## 結論

儘管出於理解清晰之目的已相當詳細闡述前述發明，但應明瞭，可在隨附申請專利範圍之範疇內實踐某些改變及修改。應注意，存在實施本發明之製程、系統及設備之諸多替代方式。因此，認為本實施例為說明性而非限定性，且本發明並非限於本文所給出之細節。

## 【圖式簡單說明】

圖1圖解說明根據某些實施例之矽之一典型恒電流曲線之一標繪圖。

圖2圖解說明根據某些實施例之矽奈米線之一內電阻隨著其鋰化狀態變化之一標繪圖。

圖3係根據某些實施例之具有一輔助電極之一電池總成之一示意性表示。

圖4A圖解說明根據某些實施例之用於製作及操作包含一輔助電極之一電池總成之一技術。

圖4B至圖4F係根據某些實施例之在電池製作及操作之不同階段處之三個電極之鋰化狀態之示意性圖解說明。

圖5A至圖5B係根據某些實施例之一說明性電極配置之俯視示意圖及一側視示意圖。

圖 6A 至 圖 6B 係根據某些實施例之一說明性圓形捲繞式電池之俯視示意圖及一透視示意圖。

圖 7 係根據某些實施例之一說明性方形捲繞式電池之一俯視示意圖。

圖 8A 至 圖 8B 係根據某些實施例之一說明性電極與分離器片堆疊之一俯視示意圖及一透視示意圖。

圖 9 係根據實施例之一捲繞式電池之一實例之一示意性剖視圖。

**【主要元件符號說明】**

|      |          |
|------|----------|
| 300  | 電池總成     |
| 302  | 正電極      |
| 303  | 正連接器接片   |
| 304  | 負電極      |
| 305  | 負連接器接片   |
| 306  | 分離器片     |
| 307  | 連接器接片    |
| 308  | 輔助電極     |
| 309  | 分離器片     |
| 310  | 電池管理電路   |
| 502  | 正電極      |
| 502a | 正活性層     |
| 502b | 正未塗佈基板部分 |
| 504  | 負電極      |
| 504a | 負活性層     |

|      |          |
|------|----------|
| 504b | 負未塗佈基板部分 |
| 506a | 分離器片     |
| 512a | 正活性層     |
| 512b | 正活性層     |
| 514a | 負活性層     |
| 514b | 負活性層     |
| 602  | 殼        |
| 604  | 負電極      |
| 606  | 正電極      |
| 608  | 心軸       |
| 612  | 正接片      |
| 614  | 負接片      |
| 615  | 輔助電極     |
| 616  | 接片       |
| 704  | 正電極      |
| 706  | 負電極      |
| 800  | 堆疊式電池總成  |
| 801a | 組        |
| 801b | 組        |
| 801c | 組        |
| 802  | 輔助電極     |
| 804  | 分離器      |
| 902  | 正電極      |
| 904  | 負電極      |

|     |         |
|-----|---------|
| 906 | 分 離 器 片 |
| 908 | 接 片     |
| 910 | 接 片     |
| 912 | 輔 助 電 極 |
| 913 | 分 離 器 件 |
| 914 | 絕 緣 墊 片 |
| 916 | 電 池 殼   |
| 918 | 帽       |
| 920 | 墊 片     |

# 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： 100134905

※ 申請日： 100.9.27

※IPC 分類：

H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 4/38  
H01M 4/70  
H01M 4/1395 (2010.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於包含高電容活性材料之電化電池之輔助電極

AUXILIARY ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL CELLS  
CONTAINING HIGH CAPACITY ACTIVE MATERIALS

## ○ 二、中文發明摘要：

本發明提供新穎之電化電池，其包含正電極、包含諸如矽等高電容活性材料之負電極以及包含鋰之輔助電極。至少在該電池形成循環之前在該電池中提供一輔助電極且用於供應鋰至負電極。然後可在形成之前或之後自該電池移除該輔助電極。與在該電池之稍後操作循環期間相比，可使用一不同電解質、一較高溫度及/或一較慢速率來執行鋰至該負電極之轉移。在此轉移之後，該負電極可在稍後循環期間保持經預鋰化至少達某一預定位準。此預鋰化有助於使該電池在更佳條件下循環及在某程度上在該電池之操作壽命期間維持此循環效能。本發明亦提供製作此等電池之方法。

### 三、英文發明摘要：

Provided are novel electrochemical cells that include positive electrodes, negative electrodes containing high capacity active materials such as silicon, and auxiliary electrodes containing lithium. An auxiliary electrode is provided in the cell at least prior to its formation cycling and is used to supply lithium to the negative electrode. The auxiliary electrode may be then removed from the cell prior or after formation. The transfer of lithium to the negative electrode may be performed using a different electrolyte, a higher temperature, and/or a slower rate than during later operational cycling of the cell. After this transfer, the negative electrode may remain pre-lithiated during later cycling at least at a certain predetermined level. This pre-lithiation helps to cycle the cell at more optimal conditions and to some degree maintain this cycling performance over the operating life of the cell. Also provided are methods of fabricating such cells.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種可再充電電化電池，其包括：
  - 一正電極，其具有一正電極鋰化電容；及
  - 一負電極，其包含一高電容活性材料且具有大於該正電極鋰化電容之一負電極鋰化電容，其中該可再充電電化電池中包含於該正電極及該負電極中之一總鋰量超過該正電極鋰化電容。
2. 如請求項1之可再充電電化電池，其中該高電容活性材料係選自由矽、錫及鍺組成之群組。
3. 如請求項1之可再充電電化電池，其中該負電極在該可再充電電化電池之循環期間之任一點處保留預定最小鋰量。
4. 如請求項3之可再充電電化電池，其中基於該高電容活性材料之質量，該預定最小鋰量對應於至少約500 mAh/g。
5. 如請求項3之可再充電電化電池，其中該預定最小鋰量對應於小於約200 mV之該負電極對鋰之一電壓。
6. 一種可再充電電化電池，其包括：
  - 一正電極，其具有一正電極鋰化電容；
  - 一負電極，其包含一高電容活性材料且具有大於該正電極鋰化電容之一負電極鋰化電容；及
  - 一輔助電極，其與該正電極及該負電極離子連通，該輔助電極包括鋰。
7. 如請求項6之可再充電電化電池，其中該高電容活性材

料係選自由矽、錫及鍺組成之群組。

8. 如請求項6之可再充電電化電池，其進一步包括與該正電極、該負電極及該輔助電極電連通之一電池管理電路，該電池管理電路經組態以獨立量測該負電極與該輔助電極之間及該正電極與該輔助電極之間的電壓並將其維持在預定位準。
9. 如請求項6之可再充電電化電池，其中該負電極經維持以使得在一位準處之該負電極與該輔助電極之間的該電壓係小於約200 mV。
10. 如請求項6之可再充電電化電池，其進一步包括一第二輔助電極，其中該輔助電極及該第二輔助電極經定位毗鄰於該負電極之兩個相對邊緣。
11. 如請求項6之可再充電電化電池，其中該正電極及該負電極經配置成一芯捲，該輔助電極經定位毗鄰於該芯捲之一端。
12. 如請求項6之可再充電電化電池，其中該正電極及該負電極經配置成一堆疊，該輔助電極經沿該堆疊之一邊緣定位。
13. 如請求項6之可再充電電化電池，其中該輔助電極包括鋰箔。
14. 如請求項6之可再充電電化電池，其中該可再充電電化電池中包含於該正電極、該負電極及該輔助電極中之一總鋰量超過該正電極鋰化電容。
15. 一種製作一可再充電電化電池之方法，其包括：

提供一電池總成，其包括：

一正電極；

一負電極，其包含一高電容活性材料；

一輔助電極，其包括鋰；及

一電解質，其在該正電極、該負電極及該輔助電極當中提供離子連通；及

致使一電流在該負電極與該輔助電極之間流動以將該鋰之至少一部分自該輔助電極轉移至該負電極。

16. 如請求項15之方法，其中將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至該負電極與該輔助電極之間的一電壓小於約200 mV為止。
17. 如請求項15之方法，其中該電流具有小於約C/10之一速率。
18. 如請求項15之方法，其中在該電池總成經加熱至至少約30°C時將鋰自該輔助電極轉移至該負電極。
19. 如請求項15之方法，其中將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至初始存在於該輔助電極上之鋰之至少約75%被轉移至該負電極為止。
20. 如請求項15之方法，其中將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至基於該高電容活性材料之質量，將至少約500 mAh/g之鋰自該輔助電極轉移至該負電極為止。
21. 如請求項15之方法，其中將鋰自該輔助電極轉移至該負電極直至實質上無鋰保持在該輔助電極上為止。
22. 如請求項15之方法，其進一步包括在將該鋰之該部分自

該輔助電極轉移至該負電極之後，進行一或多個形成循環以使得該負電極在該一或多個形成循環期間繼續保留自該輔助電極轉移之該鋰之該部分。

23. 如請求項22之方法，其中進行該一或多個形成循環包括監視(i)該正電極與該輔助電極之間的一正電極電壓及/或(ii)該負電極與該輔助電極之間的一負電極電壓。

24. 如請求項22之方法，其進一步包括：

將該輔助電極自該電池總成移除；及

將該正電極及該負電極密封在一電池殼內部。

25. 如請求項24之方法，其中將該輔助電極提供於一暫時結構上，該暫時結構用於在將鋰自該輔助電極轉移至該負電極時將該電解質圍阻於該電池總成中。

26. 如請求項24之方法，其進一步包括在將該正電極及該負電極密封在該電池殼內部之前對該電池總成進行除氣。

27. 如請求項24之方法，其進一步包括在將該正電極及該負電極密封在該電池殼內部之前將該電解質之一部分自該電池總成移除。

28. 如請求項24之方法，其進一步包括在將該正電極及該負電極密封在該電池殼內部之前用一新電解質自該電池總成替換該電解質之至少一部分，其中該新電解質具有比自該電池移除之該電解質之該部分高之一導電性。

29. 如請求項28之方法，其中在將該鋰之該部分自該輔助電極轉移至該負電極之後但在進行該一或多個形成循環之前替換該電解質之該部分。

30. 如請求項28之方法，其中在進行該一或多個形成循環之後替換該電解質之該部分。

31. 如請求項28之方法，其中該新電解質包括至少約0.5 M之一包含鋰之鹽，且其中自該電池移除之該電解質之該部分包括小於約0.1 M之該包含鋰之鹽。

32. 如請求項15之方法，其進一步包括：

用一替換輔助電極替換該輔助電極；及

將該正電極、該負電極及該替換輔助電極密封在一電池殼內部。

33. 如請求項32之方法，其中該替換輔助電極在替換時包含比該輔助電極大之一鋰量。

34. 如請求項32之方法，其進一步包括在將該正電極、該負電極及該替換輔助電極密封在該電池殼內部之後，將額外鋰自該替換輔助電極轉移至該負電極。

35. 一種鋰離子蓄電池設備，其包括：

一電池，其包含：

一負電極，其包括一高電容活性材料；

一正電極，及

一輔助電極，其與該負電極及該正電極離子連通；及

控制邏輯，其經組態以在該負電極中之該高電容活性材料達到約500 mAh/g或更大之一截止鋰化位準時截止該電池之放電。

八、圖式：

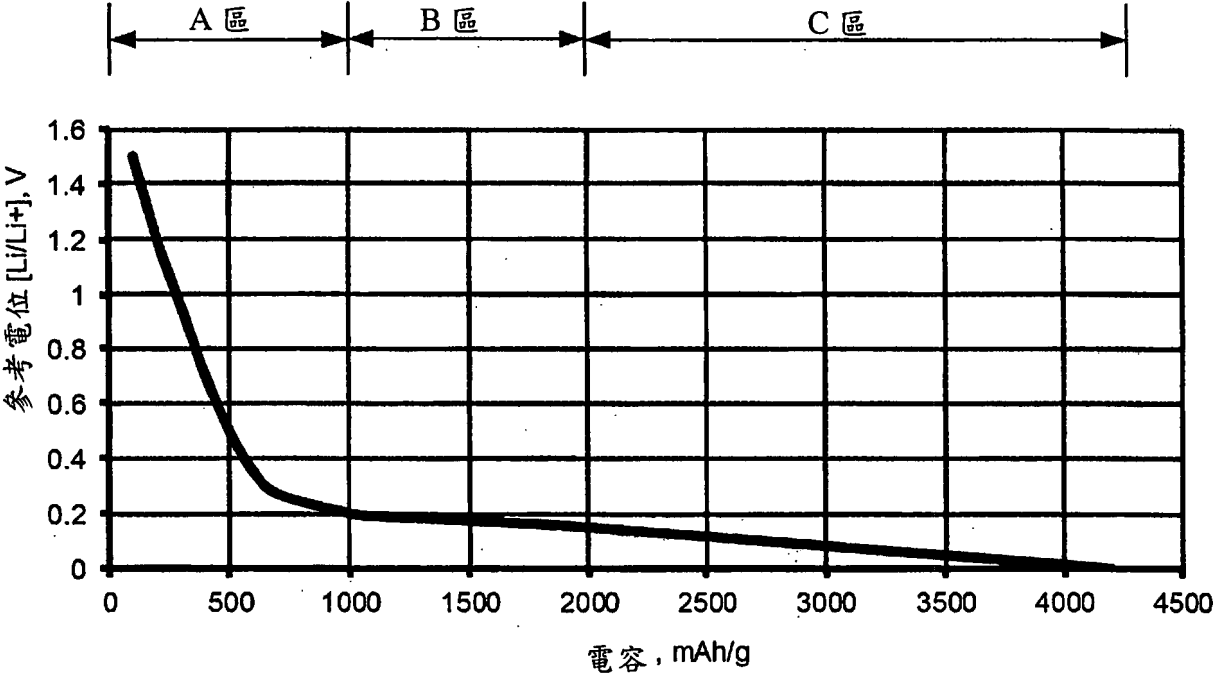


圖 1

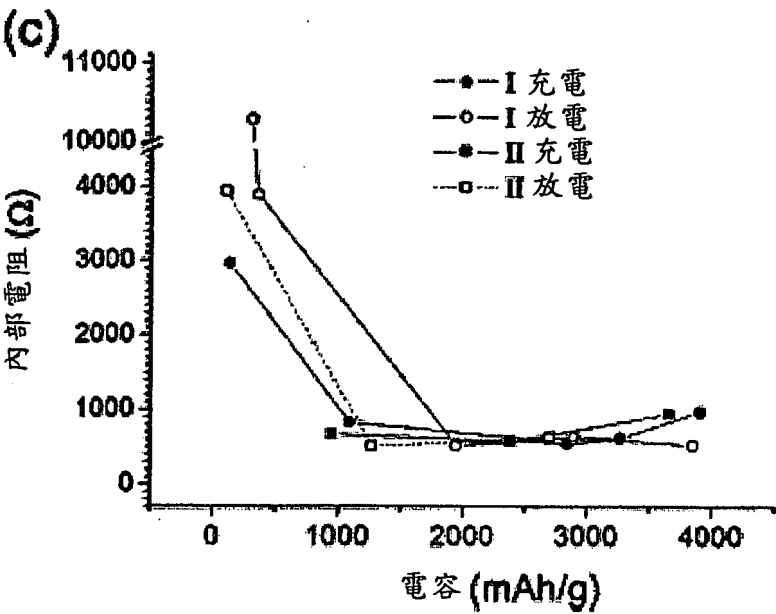


圖 2

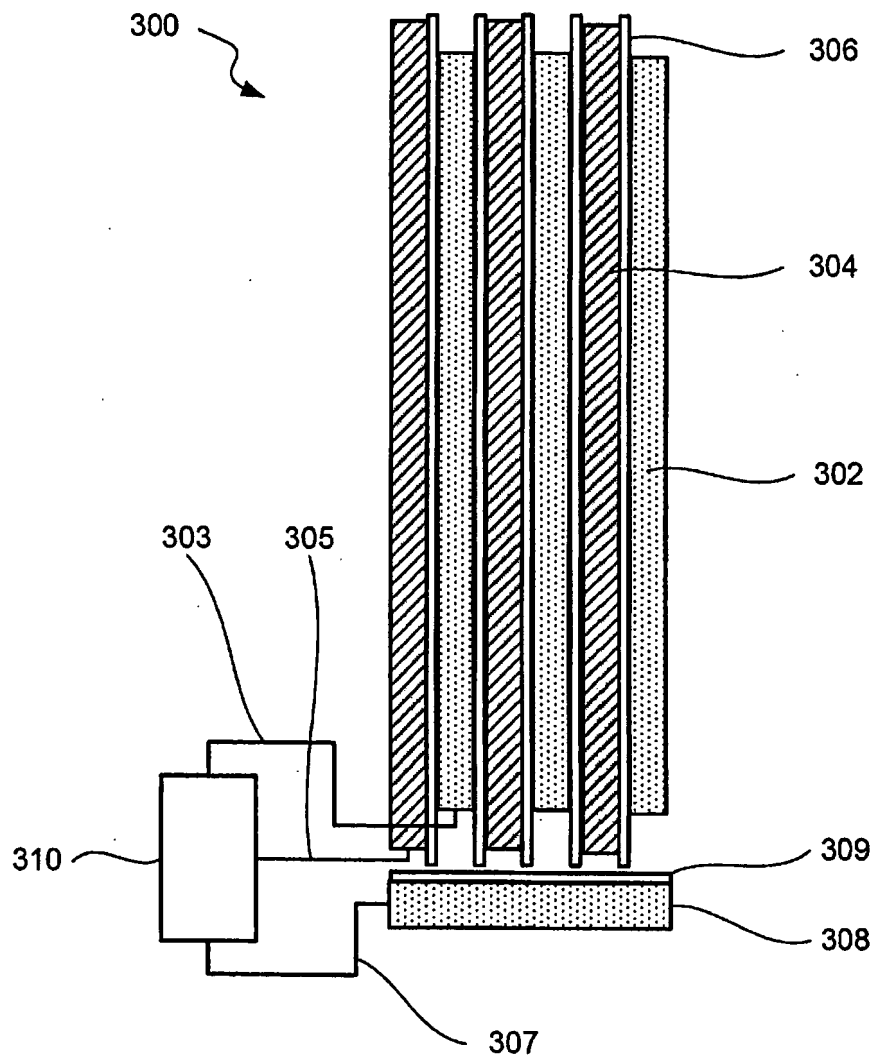


圖 3

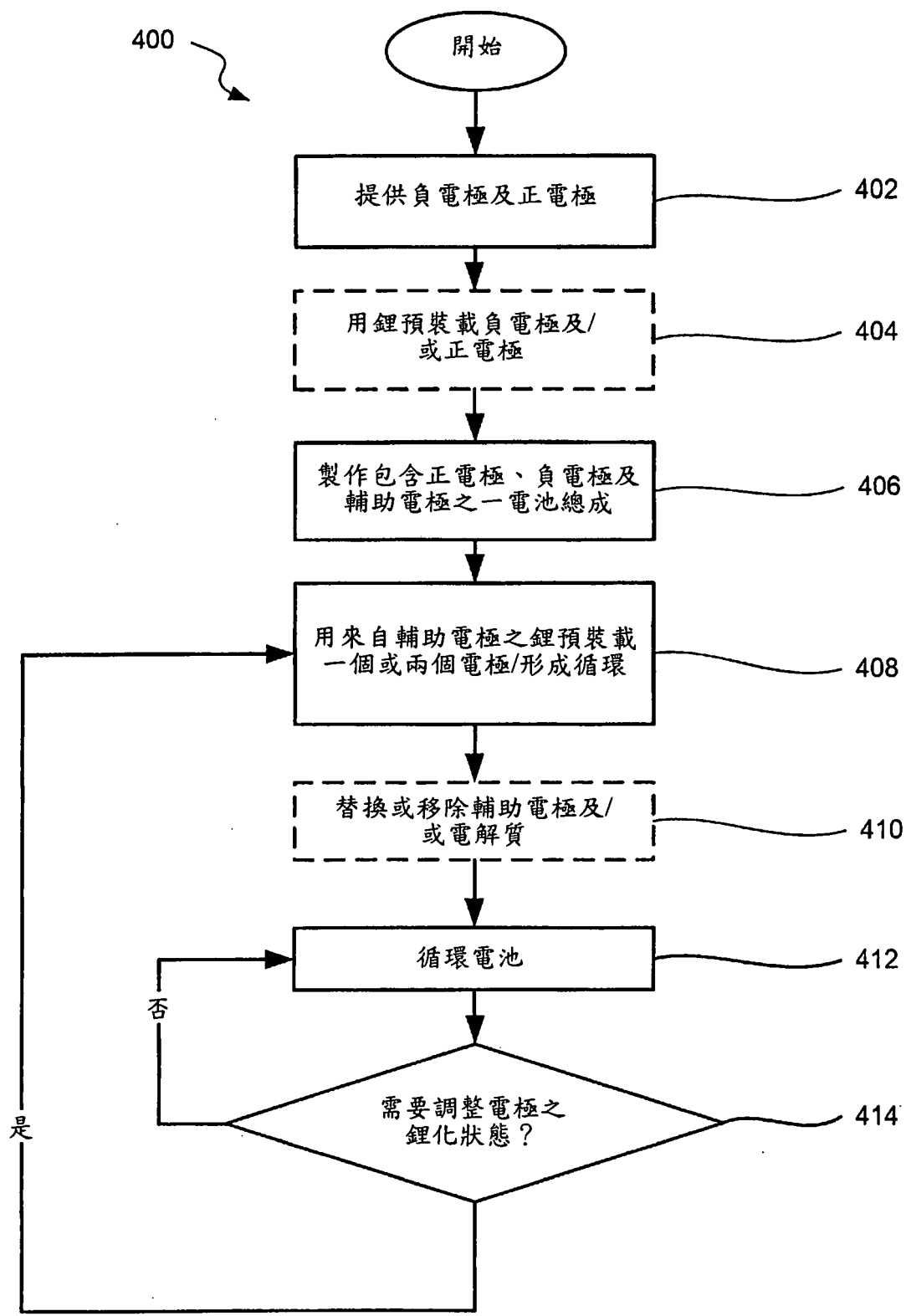


圖4A

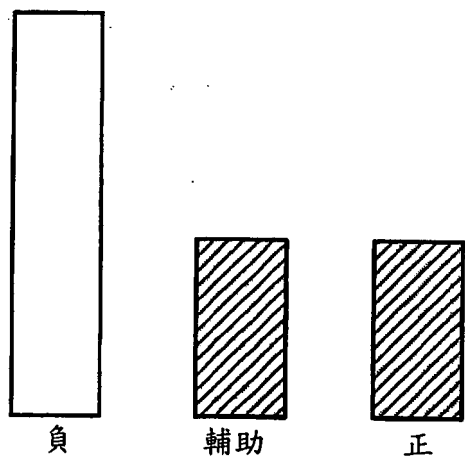


圖 4B

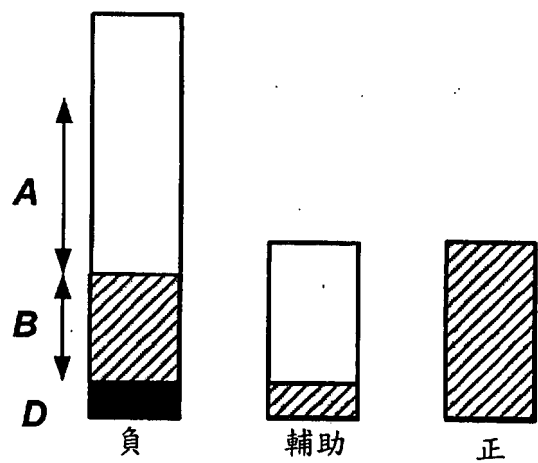


圖 4C

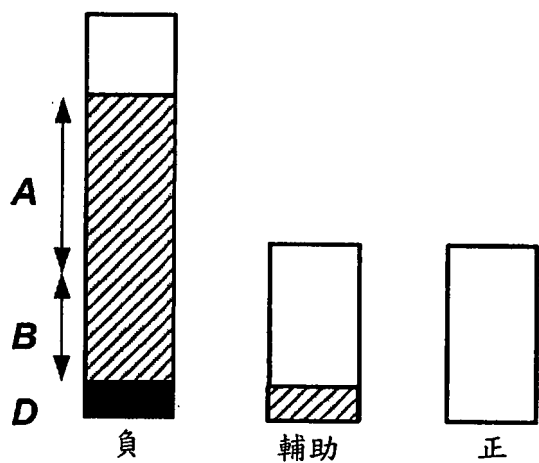


圖 4D

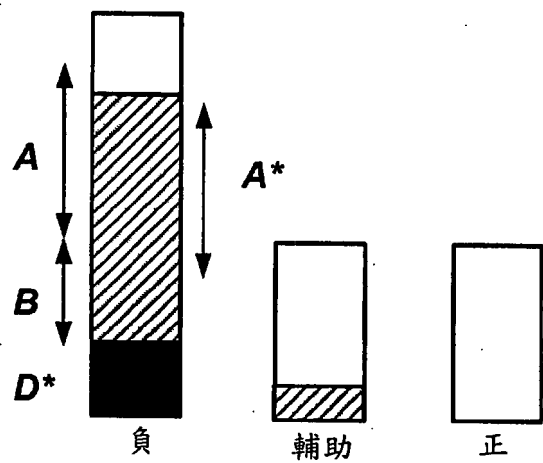


圖 4E

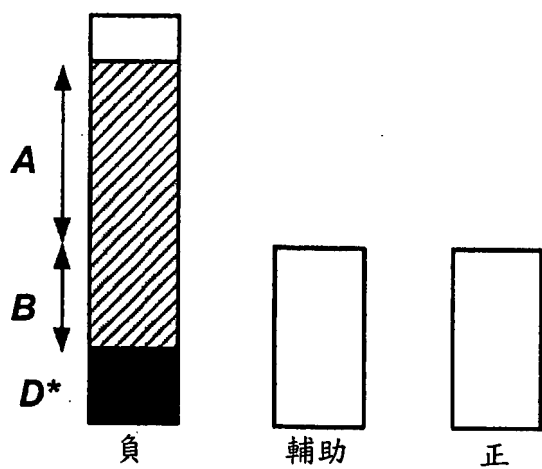


圖 4F

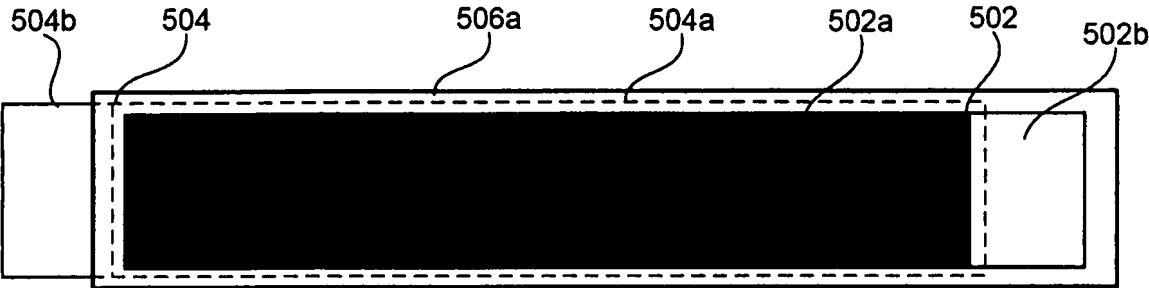


圖 5A

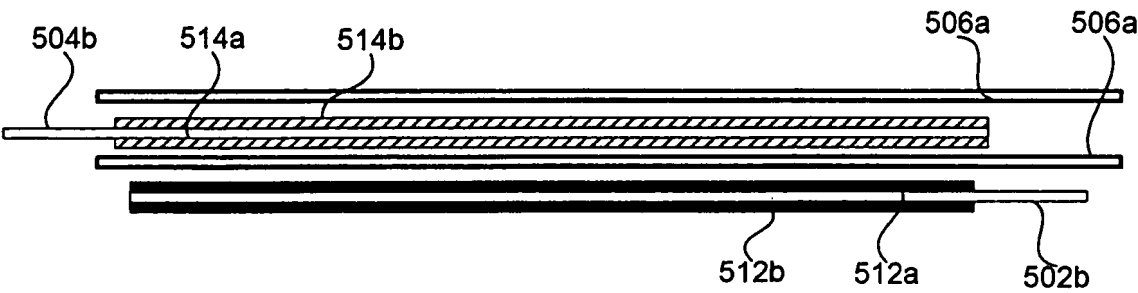


圖 5B

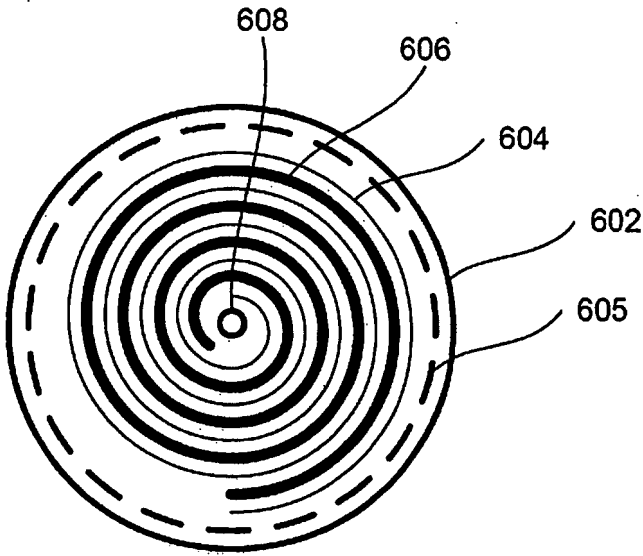


圖 6A

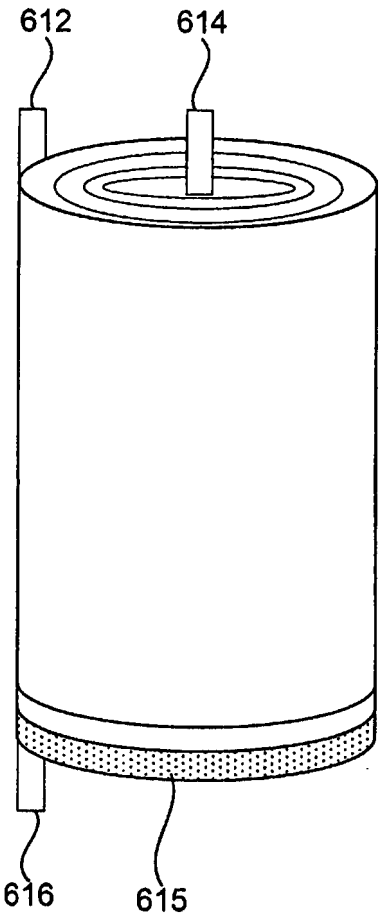


圖 6B



圖 7

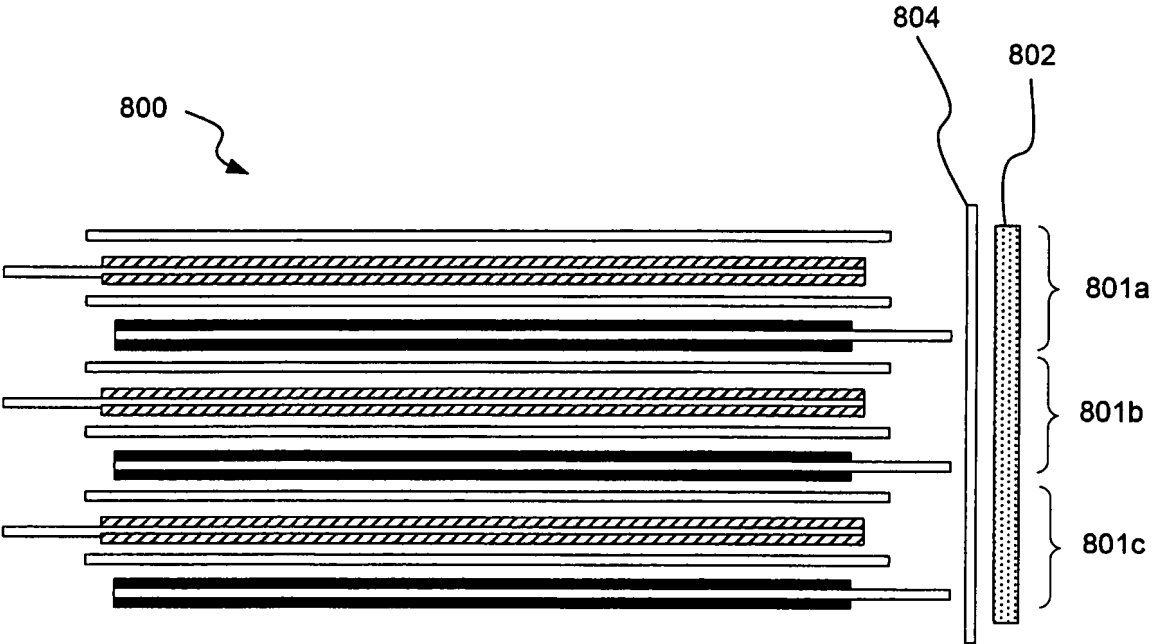


圖 8A

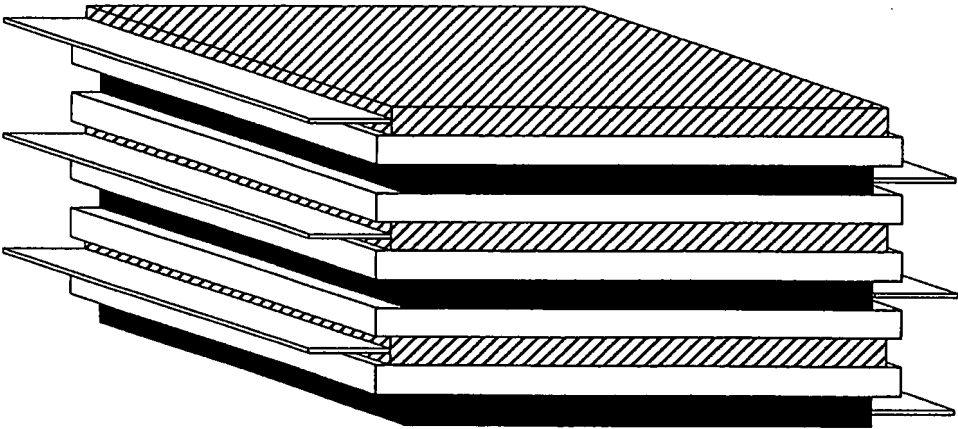


圖 8B

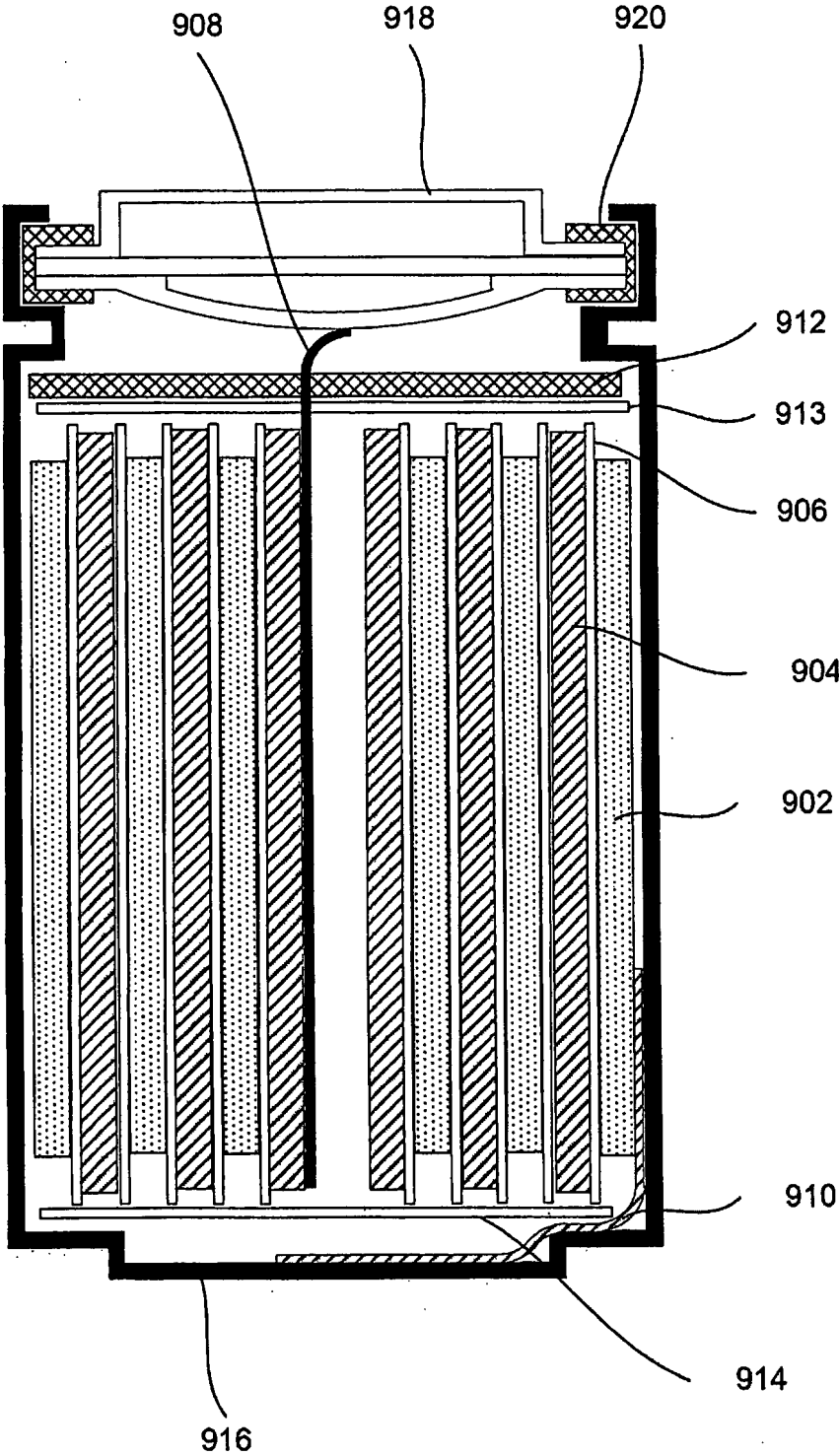


圖9

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|     |        |
|-----|--------|
| 300 | 電池總成   |
| 302 | 正電極    |
| 303 | 正連接器接片 |
| 304 | 負電極    |
| 305 | 負連接器接片 |
| 306 | 分離器片   |
| 307 | 連接器接片  |
| 308 | 輔助電極   |
| 309 | 分離器片   |
| 310 | 電池管理電路 |

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)