202308210

(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 202308210 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：111120624 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 06 月 02 日

(51)Int. Cl.： *H01M10/0563 (2010.01)* *H01M10/0569 (2010.01)*
H01M10/0525 (2010.01) *H01M4/36 (2006.01)*
H01M4/38 (2006.01) *H01M4/48 (2010.01)*
H01M4/583 (2010.01) *H01M4/62 (2006.01)*

(30)優先權：2021/06/03 美國 63/196,536

(71)申請人：美商澤恩萊博能量股份有限公司 (美國) ZENLABS ENERGY, INC. (US)
美國

(72)發明人：董英男 DONG, YINGNAN (CN)；洛佩茲 荷曼 A LOPEZ, HERMAN A. (US)；海斯 凱文 HAYS, KEVIN (US)；黃 宇新 HUANG, YU-HSIN (US)

(74)代理人：陳翠華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：53 項 圖式數：28 共 115 頁

(54)名稱

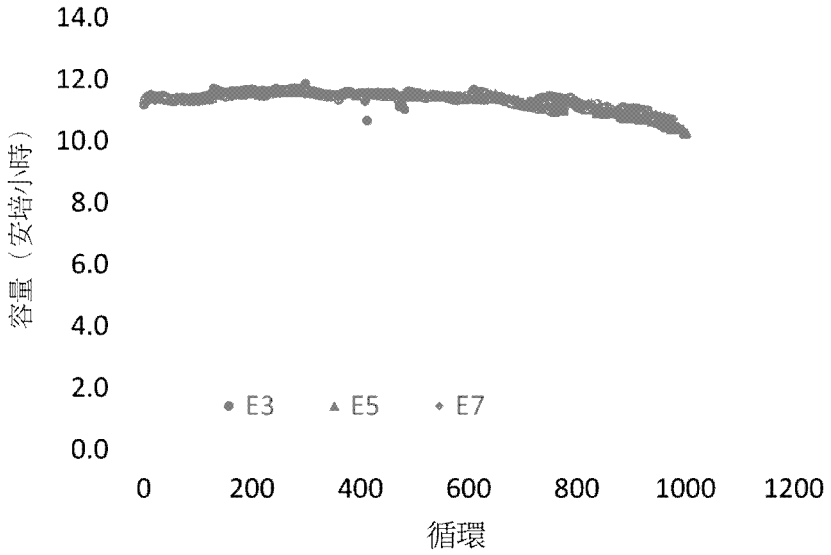
實現長循環壽命、快速充電及高熱穩定性的具有高性能電解質及氧化矽活性材料的鋰離子電池

(57)摘要

用於鋰系電池的改進的電解質可包括六氟磷酸鋰與雙（氟磺醯）亞胺鋰或雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰的雙鹽（dual salt）組合，以及包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及 5 體積%至 25 體積%的氟代碳酸伸乙酯（fluoroethylene carbonate）的溶劑。改進的電解質可以包括添加劑磷酸三乙酯、乙氧基（五氟）環三磷腈、1,3-丙磺酸內酯（1,3-propane sultone）或其混合物，並且具有少量有限量的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑。該等改進的電解質可用於製備以矽系活性材料為負極、以富含鎳之鋰金屬氧化物為正極的鋰系電池。該等鋰系電池可實現高能量、高功率、快速充電及長循環壽命以及良好的熱穩定性。

Improved electrolytes for lithium-based cells can include a dual salt combination of lithium hexafluorophosphate and lithium bis(fluorosulfonyl)imide or lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide, and a solvent that includes dimethyl carbonate, ethylmethyl carbonate and 5 to 25 volume percent of fluoroethylene carbonate. The improved electrolytes can include additives triethyl phosphate, ethoxy (pentafluoro)cyclotriphosphazene, 1,3-propane sultone, or mixtures thereof, and have small limited amounts of additional cosolvents and/or lithium-free organic additives. The improved electrolytes can be used to prepare lithium-based cells with silicon-based active materials as negative electrodes and nickel rich lithium metal oxides as positive electrodes. The lithium-based cells can achieve high energy, high power, fast charge and long cycle life along with good thermal stability.

指定代表圖：


14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
容量（安培小時）
E3
E5
E7
0
200
400
600
800
1000
1200
循環

第 20B 圖

20230821
20250821
專利案號：111120624

【發明摘要】

【中文發明名稱】實現長循環壽命、快速充電及高熱穩定性的具有高性能電解質及氧化矽活性材料的鋰離子電池

【英文發明名稱】 LITHIUM ION CELLS WITH HIGH PERFORMANCE ELECTROLYTE AND SILICON OXIDE ACTIVE MATERIALS ACHIEVING LONG CYCLE LIFE, FAST CHARGE AND HIGH THERMAL STABILITY

【中文】

用於鋰系電池的改進的電解質可包括六氟磷酸鋰與雙（氟磺醯）亞胺鋰或雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰的雙鹽（dual salt）組合，以及包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及5體積%至25體積%的氟代碳酸伸乙酯（fluoroethylene carbonate）的溶劑。改進的電解質可以包括添加劑磷酸三乙酯、乙氧基（五氟）環三磷腈、1,3-丙磺酸內酯（1,3-propane sultone）或其混合物，並且具有少量有限量的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑。該等改進的電解質可用於製備以矽系活性材料為負極、以富含鎳之鋰金屬氧化物為正極的鋰系電池。該等鋰系電池可實現高能量、高功率、快速充電及長循環壽命以及良好的熱穩定性。

【英文】

Improved electrolytes for lithium-based cells can include a dual salt combination of lithium hexafluorophosphate and lithium bis(fluorosulfonyl)imide or lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide,

and a solvent that includes dimethyl carbonate, ethylmethyl carbonate and 5 to 25 volume percent of fluoroethylene carbonate. The improved electrolytes can include additives triethyl phosphate, ethoxy(pentafluoro)cyclotriphosphazene, 1,3-propane sultone, or mixtures thereof, and have small limited amounts of additional cosolvents and/or lithium-free organic additives. The improved electrolytes can be used to prepare lithium-based cells with silicon-based active materials as negative electrodes and nickel rich lithium metal oxides as positive electrodes. The lithium-based cells can achieve high energy, high power, fast charge and long cycle life along with good thermal stability.

【指定代表圖】：第20B圖

【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】實現長循環壽命、快速充電及高熱穩定性的具有高性能電解質及氧化矽活性材料的鋰離子電池

【英文發明名稱】 LITHIUM ION CELLS WITH HIGH PERFORMANCE ELECTROLYTE AND SILICON OXIDE ACTIVE MATERIALS ACHIEVING LONG CYCLE LIFE, FAST CHARGE AND HIGH THERMAL STABILITY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於具有電解質的電池組件，已經發現該等電解質與包含高容量氧化矽活性材料的負極一起工作，同時實現良好的循環能力、釋氣的減少及廣泛商業應用的穩定性。

【先前技術】

【0002】 鋰電池因其相對較高的能量密度而被廣泛應用於消費性電子產品及電動汽車中。對於目前的一些商用電池，負極材料可為石墨，且正極材料可包括鋰鈷氧化物（$LiCoO_2$）、鋰錳氧化物（$LiMn_2O_4$）、磷酸鐵鋰（$LiFePO_4$）、鋰鎳氧化物（$LiNiO_2$）、鋰鎳鈷氧化物（$LiNiCoO_2$）、鋰鎳鈷錳氧化物（$LiNiMnCoO_2$）、鋰鎳鈷鋁氧化物（$LiNiCoAlO_2$）等。對於負極，鈦酸鋰為石墨之替代品，具有良好的循環性能，但其能量密度較低。其他石墨替代品，如氧化錫及矽，具有提供更高的能量密度的潛能。然而，已經發現一些高容量負極材料在商業上是不合適的，此係因為高的不可逆容量損失以及與結構變化及異常大的體積膨脹有關的不良放電及充

電循環（特別是對於矽），結構變化及異常大的體積膨脹係與鋰嵌入／合金化有關聯。結構變化及大的體積變化可能破壞電極之結構完整性，從而降低循環效率。

【發明內容】

【0003】 於第一方案中，本發明係關於一種用於鋰系電池的電解質，實質上由以下組成：

約1.1M至約2.2M的鋰鹽，實質上由以下組成：約0.05M至約0.6M的$LiPF_6$、約0.75M至約1.8M的雙（氟磺醯）亞胺鋰（LiFSI）或雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰（LiTFSI）、及不超過約5莫耳%的視需要之其他鋰鹽；

溶劑，實質上由以下組成：約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯（fluoroethylene carbonate），約50體積%至約90體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物，以及0至約35體積%的視需要之共溶劑，其中該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物；

不超過約10重量%（wt%）的視需要之添加劑，選自由以下組成之群組：磷酸三乙酯（TEP）、乙氧基（五氟）環三磷腈（PFPN）、1,3-丙磺酸內酯（1,3-propane sultone，PS）、及其混合物；以及

不超過約5重量%的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑（lithium-free organic additive）。

【0004】 在另一方案中，本發明係關於一種鋰離子電池，其包括：

負極，包含約75重量%至約96重量%的活性材料、約0.1重量%至約7重量%的奈米級導電碳、及約4重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，其中該

活性材料包含約45重量%至約100重量%的矽系活性材料及0至約55重量%的石墨碳；

正極，包含鋰金屬氧化物、導電碳、及聚合物黏合劑；

隔離膜（separator），位於該負極與該正極之間；

電解質，包含約1.1M至約2.2M鋰鹽及非水溶劑，其中該鋰鹽包含約60莫耳%至約100莫耳%的LiTFSI，且其中該非水溶劑包含約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯、50體積%至90體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物，以及不超過約35體積%的視需要之共溶劑，該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物；以及

容器，封裝該負極、該正極、該隔離膜及該電解質；

其中該電池基於陰極活性材料重量而在2.5伏特與選定充電電壓之間在4C速率下具有至少約120毫安培小時／克的室溫放電比容量。

【0005】 於另一方案中，本發明係關於一種鋰離子電池，其包括：

負極，包含約75重量%至約96重量%的活性材料、約0.1重量%至約7重量%的奈米級導電碳、及約4重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，其中該活性材料包含約45重量%至約100重量%的矽系活性材料及0重量%至約55重量%的石墨碳；

正極，包含鋰金屬氧化物、導電碳、及聚合物黏合劑；

隔離膜，位於該負極與該正極之間；

電解質，包含約1.0M至約2.5M鋰鹽及非水溶劑，其中該鋰鹽包含約60莫耳%至約100莫耳%的LiTFSI，且其中該非水溶劑包含約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯；以及

容器，封裝該負極、該正極、該隔離膜及該電解質；

其中該電池基於陰極活性材料重量而在2.5伏特與選定充電電壓之間在4C速率下具有至少約120毫安培小時／克的室溫放電比容量，以及

其中當在室溫下以4C的速率在2.5伏特與選定充電電壓之間自第10個循環至第700個循環進行循環時，該鋰離子電池在第700個循環時的容量為第7個循環時容量的至少約80%。

【0006】 於另一方案中，本發明係關於一種鋰離子電池，其包括：

負極，包含約75重量%至約96重量%的活性材料、約0.1重量%至約7重量%的奈米級導電碳及約4重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，其中該活性材料包含約45重量%至約100重量%的矽系活性材料及0至約55重量%的石墨碳；

正極，包含鋰金屬氧化物、導電碳、及聚合物黏合劑；

隔離膜，位於該負極與該正極之間；

電解質，包含約1.1M至約2.2M鋰鹽及非水溶劑，其中該鋰鹽包含約90莫耳%至約100莫耳%的$LiPF_6$，且其中該非水溶劑包含約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯，50體積%至80體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物，約5體積%至約15體積%的碳酸伸丙酯、以及約5體積%至約20體積%的乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、或其混合物；以及

容器，封裝該負極、該正極、該隔離膜及該電解質；

其中該電池基於該陰極活性材料的重量而在2.5伏特與選定充電電壓之間在4C速率下具有至少約120毫安培小時／克的室溫放電比容量，以及其中當在室溫下以1C速率在2.5伏特與選定充電電壓之間自第10個循環至第650個循環進行循環時，該鋰離子電池在第650個循環時的容量為第7個循環時容量的至少約80%。

【圖式簡單說明】

【0007】

第1A圖為電池芯與二部份之軟包（pouch）殼體分離的的軟包電池的分解圖。

第1B圖為經組裝的第1A圖的軟包電池的透視下表面視圖。

第1C圖為第1B圖的軟包電池的底平面圖。

第1D圖繪示包括電極堆疊（electrode stack）的電池芯的實施態樣。

第2圖為顯示保持在65℃的軟包電池中的電解質E1至E4之釋氣性能的圖。該圖顯示軟包電池厚度之百分比變化與時間的關係。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的氧化矽複合物SOC。

第3A圖為用電解質E1至E4製備的鈕扣電池（coin cell）的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池以1C充電／1C放電的速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第3B圖為針對第3A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第3C圖為第3A圖中闡述的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖，其中循環以4C充電／1C放電的速率進行。

第3D圖為針對第3C圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第3E圖為第3A圖中闡述的鈕扣電池的放電容量與循環個數的函數曲線圖，其中循環在多種充電及放電速率下進行。

第4A圖為用電解質E1、E5及E9製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池以4C充電／1C放電的速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第4B圖為針對第4A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第5A圖為用電解質E1及E5製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池以C／3充電／C／3放電及1C充電／1C放電的速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。

第5B圖為針對第5A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第5C圖為第5A圖中闡述的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖，其中循環以4C充電／1C放電的速率（室溫）及1C充電／1C放電的速率（45℃）進行。

第5D圖為針對第5C圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第6A圖為用電解質E1及E3製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。

第6B圖為針對第6A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第7A圖為用電解質E1及E6製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。

第7B圖是針對第7A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第8A圖為用電解質E1及E7製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。

第8B圖為針對第8A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第9A圖為用電解質E1及E8製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。

第9B圖為針對第9A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第10圖為顯示電解質E1、E2、E10及E21至E24在保持在65℃的軟包電池中的釋氣性能的圖。該圖顯示軟包電池厚度隨時間的百分比變化。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第11A圖為用電解質E1及E21製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第11B圖為針對第11A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第12A圖為用電解質E1及E22製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第12B圖為針對第12A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第13A圖為用電解質E1及E23製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第13B圖為針對第13A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第14A圖為用電解質E1及E24製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第14B圖為針對第14A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第15A圖為用電解質E1及E25製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。

第15B圖為針對第15A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第16圖為用電解質E1及E10至E12製備的鈕扣電池在各種速率下的未標準化比放電容量的圖。數據為相對於正極活性材料的重量而言。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第17圖為用電解質E10、E11及E13製備的鈕扣電池在各種速率下的未標準化比放電容量的圖。數據為相對於正極活性材料的重量而言。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第18圖為用電解質E14製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池以1C充電／1C放電的速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第19A圖為用電解質E2及E15製備的鈕扣電池的非標準化比放電容量與循環個數的函數曲線圖。數據為相對於正極活性材料的重量而言。如實施例8所述，用不同的充電速率循環鈕扣電池。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第19B圖為第19A圖中闡述的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線曲線圖。鈕扣電池以1C充電及1C放電的速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第19C圖為相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。以4C充電／1C放電的速率（室溫）進行循環。

第20A圖為用電解質E3、E5及E7製備的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。軟包電池以1C充電／1C放電的速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的市售單晶NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

第20B圖為針對第20A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第21A圖為第20A圖中闡述的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖，其中循環以4C充電／1C放電的速率進行。

第21B圖為針對第21A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第22A圖為用電解質E3及市售單晶NMC811作為陰極活性材料製備的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。軟包電池以1C充電／1C放的電速率循環。

第22B圖為針對第22A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第23A圖為用電解質E3及市售單晶NMC811作為陰極活性材料製備的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。軟包電池以4C充電／1C放電的速率循環。

第23B圖為針對第23A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第24A圖為用電解質E3及市售單晶NMC811作為陰極活性材料製備的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。軟包電池以1C充電／1C放電的速率循環，並處於45℃的溫度。

第24B圖為針對第24A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量的圖。

第25圖為用E1、E26及E27製備的鈕扣電池的相對於正極活性材料重量的比容量與循環個數的函數曲線圖。自4.2伏特至2.5伏特以1C充電／1C放電的速率進行循環。

第26圖為用E1、E26及E27製備的鈕扣電池的相對於正極活性材料重量的比容量與循環個數的函數曲線圖。自4.2伏特至2.5伏特以4C充電／1C放電的速率進行循環。

第27A圖為用E3、E28及E29製備的鈕扣電池的相對於正極活性材料重量的比容量與循環個數的函數曲線圖。自4.2伏特至2.5伏特以4C充電／1C放電的速率進行循環。

第27B圖示出第27A圖所示數據的容量保持率的曲線圖。

第28圖示出具有SOC陽極及NMC622陰極及E30至E32電解質的軟包電池在65℃下的儲存時間與厚度變化百分比的關係。

【實施方式】

【0008】 本文闡述的鋰離子電池可實現高能量、高功率、快速充電及長循環壽命以及良好的熱穩定性。已經開發了使用新型電解質配方的鋰離子電池，該等電解質配方賦予了改進的循環壽命及熱穩定性，以用於包含大量矽系活性材料的負極。在例示性實施態樣中，鋰離子電池使用與SiOx-石墨複合陽極配對的富鎳陰極材料。在先前的專利申請案中已經闡述了各種SiOx陽極配方，以實現長循環壽命，同時保持高能量。於本申請案中，已經使用電解質配方開發了鋰離子電池，該等電解質配方使用本申請人的高性能電極設計之修改而改進循環壽命、快速充電循環及熱穩定性。在制定用於車輛應用的實用電池的背景下，已經開發出能夠降低電池釋氣而不犧牲循環性能或容許高功率輸出及／或快速充電的高速率容量的電解質。於一些實施態樣中，由於所用之鹽的熱分解溫度較高，本文所述之鋰離子電池表現出改善的釋氣行為以及改善的安全性。

【0009】 於一些實施態樣中，電解質係基於鋰鹽、$LiPF_6$、LiFSI（雙（氟磺醯）亞胺鋰）、LiTFSI（雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰）在摻合的有機溶劑中的混合物，而於其他實施態樣中，改進的低釋氣電解質實質上僅基於$LiPF_6$以及產生改進性能的有機溶劑摻合物。摻合的有機溶劑一般而言包含氟代碳酸伸乙酯及另外的溶劑，例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、及／或共溶劑，例如碳酸伸丙酯。於一些實施態樣中，電解質配方也可以使用不同類型的添加劑及／或共溶劑來增強特定的性能特徵。例如，共溶劑如乙

酸甲酯及乙酸乙酯可以提高電解質之導電性，而添加劑如TEP（亞磷酸三乙酯）可以減少釋氣，以及PFPN（乙氧基（五氟）環三磷腈）可以提高阻燃性能。基於$LiPF_6$的低釋氣電解質包括有機溶劑及共溶劑，例如乙酸烷基酯，例如乙酸甲酯或乙酸乙酯。低釋氣電解質在中等充電速率下表現出相當的循環，並且較低的氣體產量對於電池生產可能是有利的。本文所述的混合鋰鹽電解質能夠提供較低的氣體產量，同時還在高充電速率下提供良好的循環。

【0010】 本文所述的電解質及相應的電極被設計成提供使用相對大比例的矽系負極活性材料的商業電池所需的顯著性能。本申請人已經能夠實現適合用於二次鋰離子電池的車輛應用的矽系負極之循環。特別地，高功率與高能量的組合特徵對於飛行器可能是特別期望的。飛行器在起飛及著陸時有很高的功率需求。顯然，著陸發生在飛行結束時，因此應該在適當消耗電池容量之後仍可獲得高功率，以提供合理的飛行範圍。計劃中及開發中的飛行器包括，例如，垂直起飛的計程車、無人機等。基於高功率電池之可用性，其他高性能應用，例如高性能汽車及船隻以及商用車輛，可以類似地提供特定的性能優勢。

【0011】 鋰已經被用於一次電池及二次電池。用於電池（cell or battery）的鋰的一個吸引人的特徵為其重量輕，以及它為最具正電性的金屬的事實，並且該等特徵之各方面亦可有利地在鋰系電池中獲得。已知特定形式的金屬、金屬氧化物及碳材料經由嵌入、合金化或類似機制而將鋰離子自電解質中引入其結構中。鋰系電池之正極一般包含可逆地嵌入鋰／與鋰形成合金的活性材料。鋰離子電池一般指其中負極活性材料亦為鋰嵌入／合金化材料的電池。鋰電池通常指負極活性材料是鋰金屬或其合金的

電池。如本文所使用的且為了方便起見，術語電池（cell and battery）及其變體係可互換使用，除非列舉了一些明確的區別。

【0012】 本文所述之電池為鋰離子電池，其使用包含鋰陽離子及合適陰離子的非水電解質溶液，儘管非水電解質也可適用於鋰電池。對於二次鋰離子電池，在充電過程中，陰極（正極）發生氧化，在該處提取鋰離子並釋放出電子。在放電過程中，陰極發生還原，在該處吸收鋰離子並消耗電子。類似地，在充電過程中，陽極（負極）發生還原，在該處吸收鋰離子並消耗電子，並且在放電過程中，陽極發生氧化，並釋放鋰離子及電子。除非另有說明，否則本文所提及的性能數值係在室溫下，即，約23±2℃。

【0013】 「元素」一詞在本文中以其常規方式使用，指元素週期表中的一個成員，其中若該元素處於組合物中，則該元素具有適當的氧化態，以及其中當被闡述為元素形式時，則該元素處於其元素形式M^0。因此，金屬元素在其其元素形式或金屬元素形式的適當合金中一般僅處於金屬狀態狀態。換言之，除了金屬合金之外，金屬氧化物或其他金屬組合物通常不是金屬性的。

【0014】 當鋰離子電池在使用中時，鋰自正極及負極的吸收及釋放會引起電活性材料的結構之變化。只要該等變化實質上是可逆的，材料之容量就不會隨著循環而改變。然而，觀察到活性材料之容量隨著循環而不同程度地降低。因此，在若干個循環之後，電池之性能下降到可接受的值以下，因此電池被更換。此外，在電池之第一個循環中，通常存在不可逆的容量損失，該容量損失顯著大於後續循環中每一循環的容量損失。不可逆容量損失（irreversible capacity loss；IRCL）是新電池之充電容量與首次放電容量之差。基於鋰金屬氧化物的正極可表現出一些IRCL效應，此導致

在可用於循環的鋰方面針對負極的一些補償。由於初始循環期間的電池材料之變化，不可逆的容量損失可能導致電池容量、能量及功率的相應降低。

【0015】元素矽以及其他矽系活性材料作為潛在的負極材料已經吸引了大量的關注，此乃因矽在鋰的攝入及釋放方面具有非常高的比容量。元素矽與鋰形成合金，其理論上可具有鋰含量係對應於每個矽原子4個以上的鋰原子（例如，$Li_{4.4}Si$）。因此，矽之理論比容量在4000至4400毫安培小時／克（mAh／g）的數量級，此顯著大於石墨的約370毫安培小時／克的理論容量。石墨被認為可將鋰嵌入至約1個鋰原子對應6個碳原子的水準（LiC_6）。此外，類似於石墨，元素矽、矽合金、矽複合物等相對於鋰金屬可具有低電位。然而，矽在與鋰合金化時會經歷非常大的體積變化。已經觀察到為原始體積的二至三倍或更大的大體積膨脹，並且大體積變化與具有矽系負極的電池之循環穩定性之顯著降低相關。還發現次氧化矽，即SiO_x（$x<2$），是用於鋰系電池的理想活性材料，於一些實施態樣中，其對於鋰合金化具有高比容量。提及次氧化矽係體認到二氧化矽為完全氧化形式的矽。為了方便起見，次氧化矽通常可被稱為氧化矽，除非特別指出，其不限於一氧化矽（SiO）。氧化矽是一種廣泛應用於各種領域的材料，且在不同領域中的術語可能略有不同，且氧化矽亦可用來指SiO_2。

【0016】在特別令人關注的實施態樣中，矽系活性材料可包含元素矽、次氧化矽及／或其複合物（例如與碳的複合物）作為主要活性材料。已經發現次氧化矽對於獲得更長的循環穩定性特別有效。為了穩定矽系活性材料以及增加導電性，可將碳結合到複合活性材料中。關於具有奈米級元素矽及／或氧化矽的碳複合材料，長循環穩定性仍然具有挑戰性，儘管本申請人在針對消費性電子應用及車輛應用設計的電池的循環穩定性方面達成顯著的成功。此處用基於電活性石墨與矽系複合材料的混合物來舉例

說明更長的循環穩定性，儘管對於一些應用，可用矽系複合物作為唯一的負極活性材料來實現合適的循環。如下文詳細討論，矽系電極可進一步包括額外的導電源，例如奈米級碳。

【0017】 本文用於鋰離子二次電池的活性材料通常包括例如相對鋰具有中等高平均電壓的正極（即，陰極）活性材料及用於負極（即，陽極）的矽系活性材料。一般而言，可使用各種陰極材料。例如，市售陰極活性材料可以現有商業生產可用性使用。該類陰極活性材料包括，例如，鋰鈷氧化物（$LiCoO_2$）、$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$（L333或NMC111）、$LiNiCoAlO_2$（NCA）、其他鋰鎳錳鈷氧化物（NMC）、$LiMn_2O_4$（鋰錳氧化物尖晶石）、其改良形式、或其混合物。

【0018】 富含鎳的鋰鎳鈷錳氧化物（$LiNi_xMn_yCo_zO_2$，$0.45 \leq x$，$0.05 \leq y$，$z \leq 0.35$）可能是令人關注的，乃因相對於鋰鈷氧化物係成本更低且易燃性風險更低，並且能夠在理想的電壓範圍內循環。具體而言，可自富含鎳的鋰鎳錳鈷氧化物（N-NMC）獲得理想的循環結果，該富含鎳的鋰鎳錳鈷氧化物可由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示，其中$x \geq 0.45$且$x+y+z \approx 1$，而下文闡述特別感興趣的具體陰極組合物。在該產業中，NCM及NMC二者可與以所列相應順序的鈷及錳互換使用，且該等表述是等效的且只是基於個人偏好。此外，鋰鈷氧化物可經穩定以在更高的電壓下有效地循環，如授予沙瑪（Sharma）等人的美國專利10,193,135中所述，該專利標題為「用於高能量密度二次電池的具有複合塗層的正極活性材料及相應的製程（Positive Electrode Active Materials With Composite Coatings for High Energy Density Secondary Batteries and Corresponding Processes）」，以引用的方式併入本文中。

【0019】 在鋰離子電池設計的背景下，電解質是基於電極之設計及電池的性能標準而建立的。本文所述的改進的電解質提供無與倫比的功率及能量輸出，同時還提供優異的循環性能。各種參數之協調提供一個矩陣（matrix），在該矩陣中，參數矩陣的所有部分皆適於一起發揮作用以實現目標性能。與相應電極結合的改進的電解質容許快速充電及顯著減少釋氣，同時對於具有相對大量矽系活性材料的電池保持良好的循環。

電解質

【0020】 理想的電解質可以基於鋰鹽的混合物：六氟磷酸鋰（$LiPF_6$）、雙（氟磺醯）亞胺鋰（$LiN(FSO_2)_2$或LiFSI）及雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰（$LiN(SO_2CF_3)_2$或LiTFSI）在摻合的有機溶劑中。於一些實施態樣中，電解質係基於$LiPF_6$，作為實質上唯一的鋰鹽。於一些實施態樣中，改進的電解質包括$LiPF_6$與LiFSI的混合物，或者$LiPF_6$及LiTFSI的混合物。於一些實施態樣中，改進的電解質包含$LiPF_6$及LiFSI的混合物，或$LiPF_6$與LiTFSI的混合物，其中大部分鋰鹽為LiFSI或LiTFSI。更一般而言，電解質實質上由特定的鋰鹽、非水溶劑的摻合物、及可能的添加劑以及窄範圍的視需要之額外組分組成。該等電解質提供本文所述的所需高功率電池性能，並且可接受的視需要之組分可用於微調針對特定應用的特定性能標準。

【0021】 各種鋰鹽之性質如表1所示。LiFSI之性質闡述於Han等人，電源雜誌（Journal of Power Sources），2011, 196, 3623中，並總結於表2中。LiFSI在高達200℃的溫度下是熱穩定的，並且當用於包含鋁的電池結構中時，發現鋁在高電位區（3.0至5.0相對於Li+/Li）是穩定的。針對在30／70體積%的EC／EMC中包含鋰鹽的溶液進行量測，LiFSI具有最高的離

子電導率（LiFSI>$LiPF_6$>LiTFSi>$LiClO_4$>$LiBF_4$）。四氟硼酸鋰（$LiBF_4$）及過氯酸鋰（$LiClO_4$）之選定性質包括在表1中。

表1

	LiFSI	LiTFSI	$LiPF_6$	$LiBF_4$	$LiClO_4$
分子量（克／莫耳）[1]	187	287	152	-	-
離子電導率（毫西門子／公分）[1]	9.8	6.8	8.0	-	-
熱分解溫度（°C）[1]	308	337	154	-	-
分子半徑（Å）[1]	3.5	4.7	2.7	-	-
離子電導率（毫西門子／公分），於30/70（重量／重量）EC/EMC[2]中	10.7	8.2	9.8	3.9	6.2

1. 來源：日本觸媒股份公司（Nippon Shokubai Co., Ltd.）1 M鹽於3：7（體積： 體積）碳酸伸乙酯（EC）：碳酸甲乙酯（EMC）中。

2. 來源：阿科瑪公司（Arkema），1 M鹽

【0022】 具有不同鋰鹽的電解質的性質如表2所示。電解質是下表5中闡述的E10至E12。

表2

電解質代碼	鹽	離子電導率（毫西門子／公分）	黏度（毫帕斯卡／秒）	沸點（°C）
E10	$LiPF_6$	7.64	4.3	116
E11	LiFSI	8.31	3.7	120
E12	LiTFSI	5.60	3.5	116
LiFSI + $LiPF_6$	LiFSI + $LiPF_6$	7.88	-	-

【0023】 於一些實施態樣中，改進的高功率電解質包括其通常實質上由氟代碳酸伸乙酯（FEC）以及例如碳酸二甲酯（DMC）及／或碳酸甲乙酯（EMC）的另外的溶劑組成的摻合的有機溶劑。於一些實施態樣中，電解質配方也可以使用不同類型的添加劑及／或共溶劑來增強特定性能特徵。例如，共溶劑，如碳酸伸丙酯（PC）、乙酸甲酯（MA）及乙酸乙酯（EA）可以提高電解質之導電性，而添加劑如亞磷酸三乙酯（$(C_2H_5O)_3P$或TEP）或1,3-丙磺酸內酯（$C_3H_6OSO_2$或PS）可以減少釋氣，以及乙氧基（五氟）環三磷腈（$(C_2H_5O)F_5N_3P_3$)或PFPN）可以提高阻燃性能。

【0024】 鋰鹽溶解於非水溶劑中。於一些實施態樣中，非水溶劑通常包含大部分體積的EMC及／或DMC，以及適量的FEC及視需要的PC、乙酸酯或其混合物，其通常以較少量作為次溶劑或共溶劑。於一些實施態樣中，出於安全考量及／或為了進一步減少如上所述的釋氣，可以包括額外的添加劑。用EMC代替DMC可以獲得速率性能的改善。

【0025】 於一些實施態樣中，電解質包括在非水溶劑中濃度為約1.1 M至約2.2 M的鋰鹽。鋰鹽通常包含或實質上由（LiTFSI或LiFSI）及$LiPF_6$組成，其莫耳比為約3：1至約1.25：1，於進一步的實施態樣中為約2.5：1至約1.35：1，於其他實施態樣中為約2.25：1至約1.45：1。表示該等鹽的量的另一種形式是各別的莫耳濃度。在混合鋰鹽之實施態樣中，電解質可具有約0.05 M至約0.4 M的$LiPF_6$，於進一步的實施態樣中，約0.075 M至約0.375 M，於其他實施態樣中，約0.1 M至約0.35 M的$LiPF_6$以及約0.7 M至約2.15 M（LiFSI或LiTFSI），於進一步的實施態樣中，約0.8 M至約2 M，於其他實施態樣中，約0.9 M至約1.9 M（LiFSI或LiTFSI）。一些低釋氣電解質是以$LiPF_6$作為實質上唯一的鋰鹽而形成的。對於混合鹽電解質或基於$LiPF_6$的電解質，電解質中任何額外的鋰鹽以不超過總鋰鹽的約10莫耳

%（mol%）的量存在，於其他實施態樣中不超過約7.5莫耳%，於另外的實施態樣中不超過約5莫耳%，於另外的實施態樣中不超過約2莫耳%，於一些實施態樣中不超過約1莫耳%。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他鋰鹽濃度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0026】其他鋰鹽可包括例如4-吡啶基三甲基硼酸鋰（$LiB(C_5H_4N)(OMe)_3$或LPTB）、雙（草酸）硼酸鋰（$LiB(C_2O_4)_2$或LiBOB）、二氟（草酸）硼酸鋰（$LiBF_2(C_2O_4)$或LiFOB）、雙（單氟丙二酸）硼酸鋰（LiBFMB）、LiB（四氰基硼酸鋰（$LiB(CN)_4$）、雙（全氟乙磺醯）亞胺鋰（$LiN(SO_2CF_3)_2$或LiBETI）、環二氟甲烷-1,1-雙（磺醯）亞胺鋰（LiDMSI）、二氰基-三氟甲基-咪唑鋰（LiTDI）、二氰基-五氟乙基-咪唑鋰（LiPDI）、二氰基-七氟丙基-咪唑鋰（LiHDI）、氟烷基磷酸鋰（LiFAP或$LiF_x(C_yF_{2y+1})_z$，其中x=1-3，y=1-3，x+z=6）、二氰基三唑鋰（LiDCTA）、三（三氟甲基磺醯基）甲烷化鋰（LiTriTFSM）、三氰基甲烷化鋰（LiTCM）、三氟甲烷磺酸鋰（lithium triflate或$LiSO_3CF_3$）、硼氫化鋰（$LiBH_4$）、過氯酸鋰（$LiClO_4$）及混合物。

【0027】非水溶劑通常包含約50體積%至約90體積%的（EMC、DMC或其混合物）、約5體積%至約25體積%的FEC、視需要之約5體積%至約15體積%的PC、視需要之約5體積%至約15體積%的乙酸烷基酯（乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、其他乙酸C3-C10烷基酯、或其混合物），以及不超過約10體積%的其他有機液體／添加劑。如本文所例示，具有EMC的電解質提供具有較低釋氣的理想循環。於進一步的實施態樣中，電解質包含約60體積%至約80體積%的EMC或DMC或DMC與EMC的混合物，約9體積%至約20體積%的FEC，視需要之5體積%至約10體積%的PC，及視需要之約5體積%至約10體積%的乙酸烷基酯。關於其他視需要的共溶劑添加劑，於

一些實施態樣中，電解質包含不超過約7體積%，於另外的實施態樣中不超過約5體積%，於另外的實施態樣中不超過約2體積%，於一些實施態樣中不超過約1體積%的總共溶劑添加劑。其他視需要的共溶劑添加劑是指除PC及乙酸烷基酯以外的共溶劑。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他溶劑組分濃度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內，而下文提供電解質配方的更詳細的討論。

【0028】 電解質可視需要地包含其他共溶劑，例如其他環狀碳酸酯（例如碳酸伸丁酯（BC）、碳酸伸乙烯酯及其衍生物、及碳酸乙烯基伸乙酯（VEC））、內酯（例如γ-丁內酯（GBL）、γ-戊內酯（GVL）及α-當歸內酯（alpha-angelica lactone，AGL））、其他線性碳酸酯（例如碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丁酯（MBC）及碳酸二丁酯（DBC））、醚（例如四氫呋喃（THF）、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷（DME）、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷）、腈類（例如乙腈及己二腈）、酯類（例如丙酸甲酯、新戊酸甲酯、新戊酸丁酯及新戊酸辛酯）、醯胺類（例如二甲基甲醯胺）、及其組合。通常，電解質不包含或包含非常少量（< 0.5體積%）的碳酸伸乙酯（EC），因為矽系陽極通常不能很好地與EC溶劑循環。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他添加劑濃度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0029】 其他視需要的添加劑可以提供防釋氣效果、降低可燃性及／或提供其他安全效果，如上所述。可以選擇任何添加劑來幫助保持所需的循環穩定性。

【0030】 電解質可包含濃度為0至約10重量%的非離子有機添加劑，於進一步的實施態樣中為約0重量%至約7重量%，於其他實施態樣中為約

0.1重量%至約5重量%。於一些實施態樣中，非離子有機添加劑可以選自TEP、PS、PFPN、LPTB、丙烯磺內酯、碸類，如二甲基碸或二乙烯基碸、二噁唑噻吩-2,2-二氧化物（DTD）、苯基三氟甲基硫醚（PTS）、三乙烯基環三硼氧烷（tVCBO）、苯基硼酸乙二醇酯（PBE）、硼酸三甲酯（TMB）、硼酸三乙酯（TEB）、亞磷酸三（三甲基矽基）酯（TMSPi）、及有機磷酸酯（如磷酸三甲酯及磷酸三辛酯）。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他添加劑濃度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0031】 在Shinya等人的標題為「用於鋰離子二次電池的非水電解質溶液及具有該電解質溶液的鋰離子二次電池（Nonaqueous Electrolyte Solution for Lithium Ion Secondary Batteries and Lithium Ion Secondary Battery Having the Same）」的公開日本專利申請案2014-203748中闡述使用FEC來減少使用LiFSI的電解質對鋁集電器的腐蝕，該專利申請案以引用方式併入本文。Shimanuki等人的標題為「鋰離子二次電池（Lithium Ion Secondary Battery）」的公開的美國專利申請案2020/0168955（以下簡稱‘955申請案）中闡述用於矽系電極的具有鋰鹽、LiPF6及LiFSI的摻合物的電解質，該專利申請案以引用方式併入本文中。‘955申請案著重於加入二烷基磺內酯添加劑及特定溶劑。‘955申請案中所述的新添加劑的目標包括降低由於鋰的加入而導致的活性材料膨脹，他們推測這將有助於「耐久性」。本文所述電解質具有不同的配方，該等配方使用矽系陽極活性材料提供改進的高功率電池性能，同時保持良好的循環。

【0032】 本申請人已經使用先前開發的電解質實現矽系電極的非常好的循環，該等電解質闡述於Dong等人的公開美國專利申請案2020/0411901（以下稱為‘901申請案），該申請案標題為「實現非常長的

循環壽命性能的具有高性能電解質及氧化矽活性材料的鋰離子電池（Lithium Ion Cells with High Performance Electrolyte and Silicon Oxide Active Materials Achieving Very Long Cycle Life Performance）」，以引入方式併入本文中。雖然‘901申請案在矽系電池的循環壽命性能方面實現重要突破，但是本文的結果係針對廣泛商業應用所需的釋氣的減少及改善的穩定性。實施例中使用的一個對照電解質係基於來自‘901申請案的電解質，並且被稱為E1，其中對命名沒有特別的意義。

【0033】 於一些實施態樣中，本文中闡述的電解質配方顯示出更好的熱特性及減少的釋氣，同時顯示出與由FEC及DMC溶劑中的$LiPF_6$鹽組成的對照電解質配方相似或更好的循環壽命。如本文所例示，第一類電解質具有在由FEC、EMC、PC與MA或EA組成的溶劑中的$LiPF_6$及LiTFSI鹽的摻合物的配方。第二類新電解質具有在由FEC、EMC、PC及MA或EA以及視需要之DMC組成的溶劑中的$LiPF_6$鹽。電解質也以在由FEC、EMC及PC組成的溶劑中的各別鹽$LiPF_6$、LiFSI或LiTFSI為例。該等例示的電解質提示在該等教示的明確範圍內的其他變化。

【0034】 電動汽車對於商業應用的鋰離子電池具有重要意義。合適的車輛包括例如汽車、卡車、貨車、運動型多用途車、跨界車、商用卡車、建築設備、多用途車，例如叉架升降機等，有人駕駛的飛行器，例如個人飛行器等，無人駕駛的陸地車輛，例如拖拉機、運人系統（people mover）等，無人駕駛的飛行器，例如無人機等，以及類似的載具。對於該等應用，可能希望使用具有撓性外殼的軟包型電池。對於撓性外殼，可能希望將電池結合到電池封包（battery pack）中，該電池封包將電池保持在規定的體積內。此種體積約束效應類似地表現在組裝在金屬容器內的電池中，例如實施例中使用的鈕扣電池實施態樣。封包中之電池的定位可以等同於夾緊

電池以控制可能會損害循環的電極堆疊之拆卸。在下文的實例中，對於未夾緊的軟包電池檢查電池膨脹情況，以檢查釋氣的影響。在受約束的配置中，電池無法膨脹，但是釋氣由壓力增加表現出來。溫度的升高會加劇壓力增加。由於該等原因，45°C下的循環性能可以反映控制釋氣的能力。

一般電池特性

【0035】 負極及正極結構可組裝成合適的電池。如下文進一步闡述，電極通常與集電器結合形成，以形成電極結構。隔離膜位於正極與負極之間以形成電池。隔離膜為電絕緣的，同時在二個電極之間提供至少選定的離子傳導。多種材料可用作隔離膜。一些商用隔離膜材料可由聚合物形成，例如聚乙烯及／或聚丙烯，它們為提供離子傳導的多孔片。商用聚合物隔離膜包括，例如，日本旭化成（Asahi Kasei）公司的Celgard®系列隔離膜材料。此外，陶瓷-聚合物複合材料已經被開發而用於隔離膜應用。該等陶瓷複合隔離膜可在更高的溫度下保持穩定，且複合材料可降低火災風險。用於鋰離子電池隔離膜的聚合物-陶瓷複合材料由德國贏創工業（Evonik Industries）以商標Separion®出售，由韓國帝金列爾索德有限公司（Tiejin Lielsort Korea Co., Ltd.）以商標列Lielsort®出售，以及Celgard®的Q系列陶瓷塗覆聚合物隔離膜。此外，隔離膜可使用塗覆有凝膠形成聚合物（gel-forming polymer）的多孔聚合物片來形成。此種隔離膜設計進一步闡述於授予溫斯利（Wensley）等人的美國專利7,794,511 B2中，該專利標題為「用於鋰聚合物電池之電池隔離膜（Battery Separator for Lithium Polymer Battery）」並以引用方式併入本文中。合適的凝膠形成聚合物包括，例如，聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚胺酯、聚環氧乙烷（PEO）、聚環氧丙烷（PPO）、聚丙烯腈、明膠、聚丙烯醯胺、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋

酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四乙二醇二丙烯酸酯、其共聚物、及其混合物。

【0036】 在充電及放電過程中，電解質在電池陽極與陰極之間提供離子傳輸。鋰離子電池的電解質併入非水溶劑及鋰鹽。下文詳細闡述用於矽系電極的改進電解質。電解質通常在密封外殼之前注入電池中。

【0037】 本文所述之電極可組裝成各種商業電池／電池設計，例如棱柱形電池、捲繞圓柱形電池、鈕扣電池、或其他合理的電池／電池設計。電池可包括並聯及／或串聯電連接組裝的單對電極或多對電極。電極堆疊可具有額外的電極，以與堆疊的另一端相同的極性結束堆疊，以便於放置在容器中。雖然本文所述之電極結構可用於一次電池或單次充電使用的電池，但所得電池通常具有在電池多個循環中二次電池使用所需的循環特性。

【0038】 於一些實施態樣中，正極及負極可堆疊，其中隔離膜位於二者之間，並且所得堆疊結構可卷成圓柱形或棱柱形構造以形成電池結構。可將適當的導電極耳（tab）焊接或以類似方式連接至集電器，並且可將所得的果凍卷結構放入金屬罐或聚合物包裝中，將負極極耳及正極極耳焊接至適當的外部觸點。將電解液添加至罐中，並將罐密封以完成電池。一些目前使用的可充電商業電池包括，例如，圓柱形18650電池（直徑18毫米，長65毫米）及26700電池（直徑26毫米，長70毫米），但亦可使用其他電池／電池尺寸，以及選定尺寸的棱柱形電池及箔軟包電池。

【0039】 由於堆疊的便利性及相對較低的容器重量，軟包電池對於各種應用，包括特定車輛應用，可能是特別理想的。用於包含高容量陰極活性材料的車輛電池的軟包電池設計進一步闡述於授予巴克利（Buckley）等人的標題為「高能鋰離子二次電池（High Energy Lithium Ion Secondary Batteries）」的美國專利8,187,752及授予庫馬爾（Kumar）等人標題為「用

於車輛的電池封包及用於併入緊湊型電池封包的高容量軟包二次電池（Battery Packs for Vehicles and High Capacity Pouch Secondary Batteries for Incorporation into Compact Battery Packs）」的美國專利9,083,062B2中，二者皆以引用方式併入本文。雖然軟包電池設計特別便於在特定電池封包設計中使用，但是軟包電池可在其他情況中有效使用

【0040】 第1A圖至第1D圖示出軟包電池的代表性實施態樣。在此實施態樣中，軟包電池100包括軟包外殼102、電極芯104及軟包蓋106。電極芯將在下文進一步討論。軟包外殼102包括空腔110及圍繞空腔的邊緣112。空腔110之尺寸使得電極芯104可裝配於空腔110內。軟包蓋106可圍繞邊緣112密封，以將電極芯104密封在密封的電池內，如第1B圖及第1C圖所示。接線極耳114、116自密封軟包向外延伸，用於與電極芯104電接觸。第1C圖為沿3-3線觀察到的第1B圖電池的截面示意圖。軟包電池之許多其他實施態樣可能具有不同的邊緣及密封構造。

【0041】 第1D圖示出通常包括電極堆疊的電極芯104的實施例。於該實施態樣中，電極堆疊130包括負極結構132、134、136，正極結構138、140，以及設置在相鄰正極與負極之間的隔離膜150、152、154、156。隔離膜可作為單個折疊片提供，電極結構放置在隔離膜折疊中。負極結構132、134、136包括負極160、162，負極164、166，及負極168、170，分別設置在集電器172、174、176二側。正極結構138、140分別包括正極180、182及正極184、186，分別設置在集電器188、190的相對側。極耳192、194、196、198、200分別連接至集電器172、188、174、190、176，以便串聯或並聯連接各個電極。對於車輛應用，極耳通常並聯連接，使得極耳192、196、200將被電連接至容器外部可接近的電觸點，並且極耳194、198將被電連接至作為容器外部可接近的相對極的電觸點。

【0042】 電極堆疊可以具有額外的負極，使得鄰近容器的二個外部電極皆為負極。一般而言，具有本文所述尺寸的堆疊電極的電池具有5至40個負極元件（二側塗有活性材料的集電器），並且於進一步的實施態樣中，具有7至35個負極元件，且相應數量的正極元件通常比負極元件少一個。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他電極數量的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0043】 如上所述，捲繞電極可相應地用於圓柱形電池或大致棱柱形電池。用於圓柱形鋰離子電池的捲繞電池進一步闡述授予小林（Kobayashi）等人的美國專利8,277,969，該專利標題為「鋰離子二次電池（Lithium Ion Secondary Battery）」，以引用方式併入本文中。具有捲繞電極的棱柱形電池闡述於授予約（Yeo）的美國專利7,700,221（‘221專利）中，該專利標題為「電極元件及使用該電極元件的鋰離子二次電池（Electrode Assembly and Lithium Ion Secondary Battery Using the Same）」，以引用方式併入本文中。小林的‘969專利及約的‘221專利沒有闡述如何利用矽系活性材料實現合理的循環或高能量密度。具有捲繞電極的棱柱形電池的設計進一步闡述於例如上文引用的‘221專利中。堆疊電極組或捲繞電池的特定設計會受到電池之目標尺寸及目標容量的影響。

【0044】 改進的負極可用於一系列應用及電池／電池設計。對於電極堆疊，可根據特定應用的體積及設計限制來合理選擇電極之面積。以下討價聚焦於通常設計用於車輛應用，如無人機、汽車、卡車、飛行器、或其他車輛的較大的電池。然而，本文闡述的改進的負極可有效地用於消費性電子應用，其可基於更小的電池形式。在阿米魯丁（Amiruddin）等人的標題為「用於消費性電子產品的具有高容量陽極活性材料及良好循環的鋰離子電池（Lithium Ion Batteries With High Capacity Anode Active Material

and Good Cycling for Consumer Electronics）」的公開的美國專利申請案2015/0050535（以下稱為'535申請案）中闡述使用矽系活性材料的消費電子產品電池的一般設計，該申請案以引用方式併入本文中。此外，應該注意的是，車輛可使用更小的消費性電子電池，而特斯拉（Tesla）汽車目前以在電池封包中使用數千個小型消費性電子電池而聞名。通常，較大規格的電池／電池可以在特定範圍內獲得較大的能量密度。可能希望基於特定應用來選擇正極活性材料，以平衡各種考慮，例如能量密度。

【0045】 藉由選擇電極參數，高重量能量密度電池之設計可以結合包括電極面積、電極結構之數量及電池容量的因素的平衡。電極面積係指電極其中之一沿集電器一側的空間延伸。第1A圖繪示電極芯104之長度「L」，且第1C圖繪示寬度「W」，使得電極之面積被定義為L×W。於一些實施態樣中，每個電極之面積可以是相似的，使得包括電極堆疊的電池的尺寸可以具有與堆疊中之每個電極的長度及寬度相似的長度及寬度。於一些實態樣例中，隔離膜可以是面積略大於電極面積的薄片，且於一些實施態樣中，隔離膜可以折疊、打褶或形成有袋，其中電極放置在隔離膜的褶層或袋中。授予馬薩拉普（Masarapu）等人的標題為「具有高容量陽極材料及陰極材料的電池設計（Battery Designs With High Capacity Anode Materials and Cathode Materials）」的美國專利9,780,358中闡述具有高容量矽系活性材料的電池的設計，該專利以引入方式併入本文中。

電極結構

【0046】 電池之電極包括活性材料及黏合劑以及導電的添加劑。電極被製成片，乾燥並壓製以達成所需的密度及孔隙率。電極片通常直接形成於金屬集電器上，例如金屬箔或薄金屬格柵上。對於許多電池結構，電極層係形成於集電器之二側，以於組裝電池中提供期望的性能。集電器每一

側上的電極層可被認為是同一電極結構之元件，因為它們在電池中處於相同的電位，但是集電器本身雖然是電極結構的一部分，但是通常不被認為是電極的一部分，因為它是電化學惰性的。因此，提及電極之物理方面通常係指電極結構內的一層電極組合物。導電集電器可促進電極與外部電路之間的電子流動。

【0047】 於一些實施態樣中，當正極或負極使用高負載水準時，可降低電極之密度以提供電極之良好循環穩定性。在合理的範圍內，電極之密度為壓力之函數。通常，電極之密度不能任意增加而不犧牲負載水準方面的性能，同時在較高的放電速率下獲得所需的循環性能及容量。特定負極層及正極層之特性分析在以下部分介紹。

【0048】 於一些實施態樣中，集電器可係由鎳、鋁、不銹鋼、銅等形成。電極材料可作為薄膜澆鑄到集電器上。然後，可例如在烘箱中乾燥電極材料及集電器，以自電極除去溶劑。於一些實施態樣中，與集電器箔或其他結構接觸的乾燥電極材料可承受約2至約10公斤／平方公分（kg／cm^2）的壓力。正極中使用的集電器可具有約5微米至約30微米的厚度，於其他實施態樣中約10微米至約25微米，且於進一步的實施態樣中約14微米至約20微米。在一個實施態樣中，正極使用鋁箔集電器。負極中使用的集電器可具有約2微米至約20微米的厚度，於其他實施態樣中約4微米至約14微米，且於進一步的實施態樣中約6微米至約10微米。在一個實施態樣中，負極使用銅箔作為集電器。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他集電器厚度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

負極

【0049】 基本電極設計包括活性成分、聚合物黏合劑、及導電稀釋劑的摻合物。如上所述，於一些實施態樣中，改進的電極設計可以包括聚合

物黏合劑摻合物及活性成分摻合物以及奈米級導電碳添加劑。於一些實施態樣中，活性材料摻合物可以包括大部分的矽系活性材料，例如氧化矽複合物，以及至少10重量%的不同石墨。此外，已經發現，具有矽系活性材料的電極循環的穩定性可使用以下摻合物獲得：用以提供高機械強度的聚醯亞胺與一部分的更易變形的聚合物的摻合物，該更易變形的聚合物在協同黏合劑摻合物中仍然提供良好電極性能。雖然石墨可為電極提供導電性，但是亦已經發現，於一些實施態樣中，一定量的不同奈米級導電碳對於生產長循環負極的能力而言仍然是重要的。一般而言，據信奈米級導電碳不具有電化學活性，而石墨具有電化學活性。該等改進的設計方案隨後被結合到具有其他先前發現的矽系電極之改進的電極中。

【0050】 基於矽的高容量負極活性材料引起了極大的興趣。直到本申請人最近的研究，矽系活性材料通常還沒有達到適合汽車使用的含有大量矽的電池的循環穩定性。‘535申請案已經展示適用於消費性電子產品應用等的成功循環，其中在至少80%初始容量的值下循環高達約200至300個循環。本申請人在使用主要基於氧化矽複合物的材料實現循環穩定性方面取得了特別的成功。本申請人對改進的電極結構以及合適的電解質的開發已經容許表徵大部分為矽系活性材料且同時實現適合於車輛應用之循環的電池。如本文所述，所提供的電極可以成功地以高功率循環超過800個，而在大的電壓範圍內以合理的速率循環時容量不會下降到80%以下。因此，本文旨在將循環穩定性擴展到適合車輛使用的領域。特別是，飛行器特別依賴於高功率性能。

【0051】 如本文所述，用具有矽系活性材料及石墨碳的摻合活性組合物獲得了改善的循環結果。一般而言，以C／3的速率自5毫伏特（mV）至1.5伏特相對於鋰金屬循環，負極摻合活性材料之總容量可為至少約750毫

安培小時／克，於另外的實施態樣中至少約900毫安培小時／克，於另外的實施態樣中至少約1000毫安培小時／克，於其他實施態樣中至少約1100毫安培小時／克。摻合的活性材料可包含至少約40重量%的矽系活性材料，於進一步的實施態樣中包含至少約50重量%的矽系活性材料，於其他實施態樣中包含約55重量%至約95重量%的矽系活性材料，且於另外的實施態樣中包含約60重量%至約90重量%的矽系活性材料。相應地，摻合活性材料可包含約5重量%至約65重量%的石墨，於進一步的實施態樣中為約7重量%至約60重量%的石墨，於另外的實施態樣中為約8重量%至約55重量%的石墨，且於其他實施態樣中為約10重量%至約50重量%的石墨。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他矽系活性材料之比放電容量及濃度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0052】 與矽一樣，缺氧氧化矽，例如氧化矽，SiO_x，$0.1 \leq x \leq 1.9$，可嵌入鋰／與鋰合金化，使得缺氧氧化矽可作為鋰系電池中之活性材料。氧化矽可結合相對大量的鋰，使得材料可表現出大的比容量。然而，通常亦觀察到氧化矽之容量隨著電池循環相對快速地衰減。來自一些供應商的包含SiO的商用矽系材料可與碳及矽奈米晶體形成複合材料，該等材料可自阿法埃莎（Alfa Aesar）（美國）、西格瑪奧德裡奇（Sigma-Aldrich）（美國）、信越（Shin-Etsu）（日本）、大阪鈦公司（Osaka Titanium Corporation）（日本）以及奈米結構及非晶型材料公司（Nanostructured and Amorphous Materials Corp.）（美國）獲得。矽系組合物之其他具體合適的配方將在下面進一步闡述。本申請人已經使用改進的電極配方實現氧化矽系複合活性材料之循環穩定性，且該等進步在此繼續以進一步提高速率性能及相應的功率輸出。於一些實施態樣中，可能希望具有包含石墨碳活性材料與矽系

活性材料之組合的負極，以在可接受之比容量降低下延長循環壽命，且本文例示的優異循環性能係使用此種活性材料摻合物。

【0053】 如上所述及如下文所詳細闡述，合適的矽系活性材料可包括具有碳成分的複合物。矽系活性材料將在下文詳細討論。複合物係指顆粒材料，其成分緊密結合成一種整合材料且在適當的標度內具有有效的均勻性，不同於涉及用聚合物黏合劑結合在一起的混合物的摻合物。複合物組分可包括例如矽、氧、碳等。雖然不希望受到理論的限制，但通常不認為具有矽的複合物之碳組分在電化學上具有活性且通常不是石墨性的，儘管活性是一個抽象的概念，因為複合物及晶體結構中的緊密結合可能極其複雜且難以評估。在任何情形下，此項技術中具有通常知識者很容易理解複合材料之碳組分與不在活性材料摻合物的複合物中之不同石墨是不同的。以下實例係基於商業複合組合物，該組合物被認為在組合複合顆粒材料中主要包含次氧化矽以及一些量的元素矽晶體及元素碳。

【0054】 石墨在市售上可以天然及合成形式獲得，且合適的石墨包括天然石墨或合成石墨等。石墨為碳的結晶形式，其具有共價鍵結合的碳，呈薄片狀。如本文所用，石墨係指不需要完美結晶度的石墨性碳，且一些天然石墨材料可能具有一些結晶雜質。但是石墨通常是指由石墨性結構主導的材料，此在本領域中是公認的。石墨沿著堆疊於晶體中的共價碳薄片之平面而為導電性的。石墨形式的結晶碳可嵌入鋰，因此它是鋰離子電池的已建立的電化學活性材料。

【0055】 石墨顆粒之平均粒徑可為約1微米至約30微米，於進一步的實施態樣中為約1.5微米至約25微米，且於其他實施態樣中為約2微米至約20微米。一般而言，希望石墨不包括大於電極厚度的顆粒，以避免電極表面凹凸不平，並且尺寸顯著小於1微米的石墨顆粒結晶度較低。於一些實施

態樣中，石墨碳之D50（質量中位數直徑）可為約5微米至約50微米，於進一步的實施態樣中為約7微米至約45微米，且於另外的實施態樣中為約10微米至約8微米至約40微米。此外，於一些實施態樣中，石墨碳活性材料之BET表面積（可根據ISO 4652評估）可為約1平方公尺／克至約25平方公尺／克，於進一步的實施態樣中為約1.25平方公尺／克至約20平方公尺／克，且於另外的實施態樣中為約1.5平方公尺／克至約12平方公尺／克。此項技術中具有通常知識者將認識到，其他石墨碳活性材料之粒徑及表面積的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。相比之下，導電碳黑等（被稱為準晶（paracrystalline））通常具有至少約40平方公尺／克至1000平方公尺／克或更大的表面積。

【0056】 關於聚合物黏合劑，本申請人已經使用高拉伸強度黏合劑（例如聚醯亞胺黏合劑）獲得矽系電池之合理循環。參見授予鄧（Deng）等人的美國專利9,601,228（以下稱為‘228專利），該專利標題為「用於鋰離子電池的氧化矽系高容量陽極材料（Silicon Oxide Based High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries）」，以引入方式併入本文中。於一些獲得更長循環穩定性的實施態樣中，令人驚訝地發現聚合物黏合劑摻合物進一步穩定循環。特別地，提供較低彈性模數（對應於較大彈性）的第二聚合物或聚合物組合可以與高拉伸強度聚醯亞胺摻合。黏合劑摻合物通常包含至少約50重量%的聚醯亞胺，於進一步的實施態樣中至少約55重量%，於其他實施態樣中約60重量%至約95重量%的聚醯亞胺。類似地，黏合劑摻合物通常包含至少約5重量%的具有較低彈性模數的聚合物，於進一步的實施態樣中至少約10重量%，於其他實施態樣中約12重量%至約40重量%的較低彈性模數的聚合物，如下文進一步詳述。此項技術中具有通

常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他聚合物量範圍被設想到，且落入本揭露之範圍內。可以選擇可溶於相同溶劑的摻合物聚合物。

【0057】 由於矽系材料在循環過程中的大體積變化，電極設計已經成為構造具有矽系陽極的電池以實現所需循環的重要方面。電極設計的一部分包括選擇有利於在循環過程中保持電極完整性的聚合物黏合劑。於具有合理容量及能量密度的電池中實現矽系活性材料之穩定循環需要大量的電池工程。本申請人最初使用聚醯亞胺黏合劑及奈米級碳導電材料在具有矽系活性材料的負極之循環中取得顯著的進步。參見授予馬薩拉普（Masarapu）等人的美國專利10,290,871，該專利標題為「達到高能量的電池組電池工程及設計（Battery Cell Engineering and Design to Reach High energy）」，以引用方式併入本文中。高拉伸強度及高伸長率據信為聚醯亞胺有助於循環性能的重要特徵。聚醯亞胺黏合劑可與有機溶劑一起加工，儘管最近開發的聚醯亞胺為可水加工的，參見宇部興產（UBE Industries）聚醯亞胺。

【0058】 由於聚醯亞胺的機械強度，聚醯亞胺最初被認為是矽系材料的有用的聚合物黏合劑。因此，聚合物中的機械力與活性材料隨著鋰吸收或釋放的材料變化有關，聚醯亞胺為電極提供一些穩定性。使用聚醯亞胺黏合劑獲得了良好的循環結果，尤其適用於消費性電子產品。參見上文引用的本申請人的‘535申請案。本申請人隨後發現，聚合物與聚醯亞胺及更有彈性的聚合物的摻合物進一步改善了電極性能。參見授予文卡塔查拉姆（Venkatachalam）等人的美國專利11,094,925（以下稱為‘925專利），該專利標題為「用於實現高容量、高能量密度及長循環壽命性能的鋰離子電池的具有氧化矽活性材料的電極（Electrodes with Silicon Oxide Active Materials, for Lithium Ion Cells Achieving High Capacity, High Energy

Density and Long Cycle Life Performance）」，以引用方式併入本文中。合適的水系黏合劑現已被確定為溶劑系聚合物黏合劑的替代品，以提供一種更環保的方法。參見海耶斯（Hayes）等人的美國專利申請案2022/0006090，該申請案標題為「具有矽系活性材料的鋰離子電池及具有良好黏附性及內聚性的水系黏合劑的負極（Lithium Ion Cells With Silicon Based Active Materials and Negative Electrodes With Water Based Binders Having Good Adhesion and Cohesion）」，以引用方式併入本文中。本文的實施例係基於有機溶劑處理的黏合劑，但是本申請人已經用溶劑系及水系負極黏合劑實現類似的良好循環。

【0059】 聚醯亞胺為基於醯亞胺單體結構之重複單元的聚合物。聚醯亞胺聚合物鏈可以是脂肪族，但是對於高拉伸強度應用，聚合物主鏈通常是芳香族，其中聚合物主鏈沿著聚醯亞胺結構之N-原子延伸。對於在循環過程中表現出顯著形態變化的矽系陽極，已經發現可熱固化的聚醯亞胺聚合物對於高容量負極是理想的，這可能是由於它們的高機械強度。表3提供高拉伸強度聚醯亞胺聚合物的供應商，以及相應聚醯亞胺聚合物的名稱。

表3

供應商	黏合劑
新日本化學股份公司（New Japan Chemical Co., Ltd.）	Rikacoat PN-20; Rikacoat EN-20; Rikacoat SN-20
杜邦公司（DuPont）	Kapton®
安智電子材料公司（AZ Electronic Materials）	PBI MRS0810H
宇部興產股份公司（Ube Industries. Ltd.）	U-清漆S；U-清漆A

丸善石油化學股份公司（Maruzen Petrochemical Co., Ltd.）。	Bani-X（雙烯丙基納迪醯亞胺（Bis-allyl-nadi-imide））
東洋紡股份公司（Toyobo Co., Ltd.）	Vyromax® HR16NN

【0060】 聚醯亞胺聚合物可以具有至少約60 MPa的拉伸強度，於另外的實施態樣中至少約100 MPa，於其他實施態樣中至少約125 MPa。一些具有高拉伸強度的商業聚醯亞胺也可以具有相對高的伸長率值，此為聚合物撕裂之前耐受的伸長量。於一些實施態樣中，聚醯亞胺可以具有至少約40%的伸長率，於另外的實施態樣中至少約50%，於其他實施態樣中至少約55%。拉伸強度及伸長率值可以根據ASTM D638-10 塑料拉伸性能標準試驗方法或ASTM D882-91 薄塑料板拉伸性能標準試驗方法中的程序來量測，二個文獻皆以引用方式併入本文中。根據商業供應商報告的數值，對於聚醯亞胺而言，該等替代ASTM方案的結果似乎彼此相似。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他聚合物性能的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0061】 可以選擇合適的更具撓性的聚合物組分，以使得相對於電池的電化學特性是惰性的，且與聚醯亞胺加工相容。具體而言，合適的更撓性的聚合物組分包括例如聚偏二氟乙烯（PVDF）、纖維素，如羧甲基纖維素（CMC）、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、鋰化聚丙烯酸（LiPAA）、或其混合物。關於聚合物性質，表4總結高容量負極應用的一些重要性質。

表4

黏合劑	伸長率	拉伸強度（MPa）	彈性模數（GPa）

PVDF	5至50%	30至45	1.0至2.5
聚醯亞胺	30至100%	60至300	2.5至7
CMC	30至40%	10至15	1至5
SBR	400至600%	1至25	0.01至0.1
LiPAA	1至6%	90	1至4

【0062】 PVDF、CMC及SBR可自許多來源購得。LiPAA可以由氫氧化鋰（LiOH）及市售聚丙烯酸（PAA）製成。例如，可以將化學計量的LiOH加入到PAA溶液中，其中每一PAA單體單元具有一莫耳LiOH。LiPAA之形成及使用在如下文獻有進一步闡述：李（Li）等人的「在鋰離子電池中作為錫-鈷-碳負極的黏合劑的聚丙烯酸鋰（Lithium polyacrylate as a binder for tin-cobalt-carbon negative electrodes in lithium-ion batteries）」，電化學學報（Electrochemica Acta） 55 (2010) 2991-2995。此文獻以引用方式併入本文中。

【0063】 伸長率係指聚合物撕裂前的伸長率百分比。一般而言，為了適應矽系材料，期望具有至少約30%的伸長率，於一些實施態樣中至少約50%，於進一步的實施態樣中至少約70%。對於聚合物黏合劑摻合物，可能希望更具彈性的聚合物黏合劑組分具有不超過約2.4 GPa的彈性模數（或者稱為楊氏模數（Young's modulus）或拉伸模數），於另外的實施態樣中不超過約2.25 GPa，於其他實施態樣中不超過約2 GPa，於另外的實施態樣中不超過約1.8 GPa。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他更具彈性的聚合物組分性質的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0064】 為了形成電極，粉末可以在合適的液體中與聚合物摻合，例如用於溶解聚合物的溶劑中。聚醯亞胺及PVDF通常可以在N-甲基吡咯烷酮（NMP）中加工，儘管也可以使用其他合適的有機溶劑。可水加工的聚

醯亞胺是可商購的，該等可水加工的聚醯亞胺適合與許多其他聚合物摻合。電極之顆粒組分，即，活性材料及奈米級導電碳，可以與溶劑中之聚合物黏合劑摻合物共混以形成糊狀物。所得到的糊狀物可以被壓入電極結構中。

【0065】 黏合劑中之活性材料負載可以很大。於一些實施態樣中，負極具有約75重量至約92重量%的負極活性材料，於其他實施態樣中為約77重量至約90重量%的負極活性材料，且於進一步的實施態樣中為約78重量至約88重量%的負極活性材料。於一些實施態樣中，負極具有約6重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，於其他實施態樣中為約7重量%至19重量%的聚合物黏合劑，且於進一步的實施態樣中為約8重量%至18重量%的聚合物黏合劑。此外，於一些實施態樣中，負極包含約1重量%至約7重量%的奈米級導電碳，於進一步的實施態樣中包含約1.5重量%至約6.5重量%，且於另外的實施態樣中包含約2重量%至約6重量%的奈米級導電碳。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他聚合物負載的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0066】 對於改進循環的負極，已經發現奈米級碳添加劑或其組合是特別理想的。奈米級導電碳通常係指高表面積元素碳之顆粒，其具有初級顆粒之至少二個維度為次微米（submicron）。合適的奈米級導電碳包括例如碳黑、碳奈米管及碳奈米纖維。於一些實施態樣中，負極中使用的奈米級導電碳添加劑可包括碳奈米管、碳奈米纖維、碳奈米顆粒（例如，碳黑）、或其組合。於一些實施態樣中，為了實現改進的性能，導電添加劑可具有至少約40西門子／公分的電導率，於一些實施態樣中至少約50西門子／公分，且於進一步的實施態樣中至少約60西門子／公分。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內之其他顆粒負載及電導率的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0067】 電導率為電阻率之倒數，可由分銷商報告，且通常使用分銷商開發的特定技術來量測電導率。例如，碳黑電阻之量測係於二個具有Super P®碳黑的銅電極之間進行，參見特密高石墨及碳公司（Timcal Graphite & Carbon），分析程序概要（A Synopsis of Analytical Procedures），2008，www.timcal.com。亦可添加合適的補充導電添加劑，以助於長期循環穩定性。或者，一些供應商闡述了用以達到電滲流閾值的導電碳濃度。

【0068】 碳黑係指合成碳材料，且亦可稱為乙炔黑、爐黑、熱黑或其他表示合成方法的名稱。碳黑通常被稱為非晶型碳，但是有人提出至少在一些形式的碳黑中具有對應於石墨或金剛石晶體結構的短程或中程有序的小晶域，但是出於實際目的，該材料可被認為是非晶型的。根據ISO技術規範80004-1（2010），碳黑為一種奈米結構材料。碳黑之初級顆粒可在幾十奈米或更小的數量級，但是初級顆粒通常被硬熔合成鏈或其他聚集體，並且最小的可分散的單元可被認為在約80奈米與800奈米之間，此仍然是次微米的。碳黑可商購，它們已經被合成以提供理想的導電水準，例如Super-P®（特密高（Timcal））、Ketjenblack®（阿克蘇諾貝爾（Akzo Nobel））、Shawinigan Black®（雪佛龍菲力浦（Chevron-Phillips））、及Black Pearls 2000®（卡博特（Cabot））。

【0069】 碳奈米纖維為高長徑比纖維，通常包括板狀、錐形或其他形式的石墨烯層，其中碳奈米管包括折疊成管的石墨烯片。碳奈米纖維可具有250奈米或更小的直徑，並且可商購，例如，Pyrograf®碳奈米纖維（熱解接枝產品公司（Pyrograf Products, Inc.）），或者來自美國元素公司（American Elements, Inc.）。已經發現碳奈米管為理想的導電添加劑，其可改善正極或負極之循環性能。單壁或多壁碳奈米管亦可自以下公司獲得：

美國元素公司（美國加州）、天奈科技（Cnano Technologies）（中國）、富士公司（Fuji, Inc.）（日本）、阿法埃莎（美國麻塞諸塞州）或奈米實驗室（NanoLabs）（美國麻塞諸塞州）。

【0070】 本文所述電池中使用的負極可具有高活性材料負載水準以及合理高的電極密度。對於特定的活性材料負載水準，密度與厚度成負相關，因此密度較大的電極較密度較低的電極薄。負載等於密度乘以厚度。於一些實施態樣中，電池之負極具有至少約1.5毫克／平方公分的負極活性材料負載水準，於其他實施態樣中為約2毫克／平方公分至約8毫克／平方公分，於其他實施態樣中為約2.5毫克／平方公分至約6毫克／平方公分，且於其他實施態樣中為約3毫克／平方公分至約4.5毫克／平方公分。於一些實施態樣中，電池之負極之活性材料密度於一些實施態樣中為約0.5克／立方公分（g／cc）（cc =立方公分（cm^3））至約2克／立方公分，於其他實施態樣中為約0.6克／立方公分至約1.5克／立方公分，且於另外的實施態樣中為約0.7克／立方公分至約1.3克／立方公分。類似地，氧化矽系電極可具有至少約15微米的平均乾燥厚度，於進一步的實施態樣中至少約20微米，且於另外的實施態樣中約25微米至約75微米。所得的氧化矽系電極可顯示出至少約3.5毫安培小時／平方公分的單位面積容量，於進一步的實施態樣中至少約4.5毫安培小時／平方公分，且於另外的實施態樣中至少約6毫安培小時／平方公分。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他活性材料負載水準及電極密度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

高容量矽系陽極材料

【0071】 通常，本文的電池設計係基於高容量陽極活性材料。具體而言，當自0.005伏特至1.5伏特相對鋰金屬以C／10的速率循環時，陽極活性

材料通常具有至少約800毫安培小時／克的比容量，於進一步的實施態樣中至少約900毫安培小時／克，於另外的實施態樣中至少約1000毫安培小時／克，於一些實施態樣中至少約1150毫安培小時／克，且於其他實施態樣中至少約1400毫安培小時／克。此意味著，負極活性材料之比容量可在具有鋰金屬相對電極的電池中評估。然而，在本文所述之電池中，當相對於高容量鋰金屬氧化物正極活性材料進行循環時，負極可表現出相當的比容量。在具有非鋰金屬電極的電池中，各個電極之比容量可藉由將電池容量除以活性材料之各自重量來評估。如本文所述，使用矽系活性材料與石墨碳活性材料之組合可獲得期望的循環結果，並觀察到良好的容量。

【0072】 類似於石墨，元素矽、矽合金、矽複合物等相對於鋰金屬可具有低電位。然而，元素矽在與鋰合金化時通常會經歷非常大的體積變化。已經觀察到為原始體積的二至四倍程度或更大的大體積膨脹，且大體積變化與具有矽系負極的電池之循環穩定性之顯著降低相關。

【0073】 可商購的次氧化矽、元素矽及碳之複合物可用於本文所述之電池。此外，已經開發出具有高容量及合理循環性能的矽系負極活性材料之其他配方。下文闡述一些矽系組合物，它們提供了商購SiO系組合物的潛在及有希望的替代品。已發現本文所述的改進的電解質配方對於矽系負極活性材料以及矽系活性材料與石墨的摻合物特別有效。

【0074】 此外，在一些配方中，鋰系電池負極中之矽系高容量材料會在電池的第一個充電／放電循環中表現出大的不可逆容量損失（IRCL）。矽系陽極之高IRCL可消耗電池能量輸出的很大一部分可用容量。因為陰極（即正極）於傳統鋰離子電池中提供所有的鋰，因而陽極（即負極）中的高IRCL可能導致低能量電池。為了補償大的陽極IRCL，補充鋰可直接或間接添加至負極材料以抵消IRCL。‘694專利及‘228專利中亦闡述使用補充鋰

來改善矽系電極之性能，此二專利皆在上文中引述並以引用方式併入本文中。補充鋰在改進的電池設計中的使用將在下文進一步闡述。

【0075】 本文所述電池之陽極（即負極）可使用奈米結構活性矽系材料，以更好地適應體積膨脹，從而保持電池之機械電極穩定性及循環壽命。奈米結構矽系負極組合物揭露於‘694申請案、‘228專利以及授予安古米（Anguchamy）等人的美國專利9,139,441（‘441專利）中，‘441專利標題為「使用金屬還原形成的多孔矽系陽極材料（Porous Silicon Based Anode Material Formed Using Metal Reduction）」並以引用方式併入本文中。合適的奈米結構矽可包括例如奈米多孔矽及奈米顆粒矽。此外，奈米結構矽可與碳及／或與其他金屬元素的合金形成複合物。設計改進的矽系材料的目的是在循環過程中進一步穩定負極材料，同時保持高比容量，並且於一些實施態樣中減少第一個充電及放電循環中的不可逆容量損失。此外，亦觀察到對於電池性能，熱解碳塗層穩定了矽系材料。

【0076】 理想的高容量負極活性材料可包括多孔矽（pSi）系材料及／或多孔矽系材料之複合物。一般而言，pSi系材料包括高度多孔的晶體矽，其可提供相對於塊材矽的高表面積及／或高空隙體積。雖然奈米結構多孔矽可藉由例如矽晶圓之電化學蝕刻的多種方法形成，但是藉由氧化矽粉末之金屬還原獲得的奈米結構多孔矽已經獲得了特別好的電池性能。特別是，該材料具有特別好的循環性能，同時保持高比容量。pSi系材料與碳系材料或金屬的複合材料之形成還可機械地穩定負極，以改善循環。由氧化矽還原產生的pSi系材料的額外說明可見於上文引用的‘441專利。

【0077】 關於複合物，奈米結構矽組分可在緊密複合材料中與例如碳奈米顆粒及／或碳奈米纖維結合。例如，可研磨該等組分以形成複合物，其中材料緊密結合。一般而言，據信該結合具有機械特性，例如較軟的矽

塗覆於較硬的碳材料上或與較硬的碳材料機械貼附。在另外的或替代的實施態樣中，矽可與金屬粉末一起研磨以形成合金，該等合金可具有相應的奈米結構。碳組分可與矽-金屬合金組合形成多組分複合物。

【0078】 此外，碳塗層可施加於矽系材料上以改善導電性，並且碳塗層似乎還在改善循環並降低不可逆容量損失方面穩定了矽系材料。理想的碳塗層可藉由熱解有機組合物來形成。有機組合物可在相對高的溫度下熱解，例如約800℃至約900℃，以形成硬的非晶型塗層。於一些實施態樣中，所需的有機組合物可溶解於合適的溶劑中，例如水及／或揮發性有機溶劑，以用於與矽系組分結合。分散液可與矽系組合物很好地混合。於乾燥混合物以除去溶劑之後，乾燥的混合物與塗覆有碳前驅物的矽系材料可在無氧氣氛中加熱，以熱解有機組合物，例如有機聚合物、一些較低分子的固體有機組合物等，並形成碳塗層。

【0079】 如同矽，缺氧氧化矽，例如氧化矽，SiO_x，$0.1 \leq x \leq 1.9$，可嵌入鋰／與鋰合金化，使得缺氧氧化矽可作為鋰離子電池中的活性材料。該等缺氧氧化矽材料通常被稱為氧化矽系材料，並且於一些實施態樣中可包含不同量的矽、氧化矽及二氧化矽。缺氧氧化矽可結合相對大量的鋰，使得該材料可表現出大的比容量。然而，觀察到氧化矽的容量通常隨著電池循環而快速衰減，如在元素矽中所觀察到的。

【0080】 氧化矽系組合物已經形成具有高容量及非常好的循環性能的複合物，如上文引用的‘228專利中所述。特別地，缺氧氧化矽可與例如導電碳或金屬粉末的導電材料形成複合物，其令人驚訝地顯著改善循環，同時提供高的比容量值。此外，將氧化矽研磨成更小的顆粒，例如次微米結構的材料，可進一步提高材料性能。

【0081】一般而言，可使用一系列複合材料，並且可包括氧化矽、碳組分，例如石墨顆粒（Gr）、惰性金屬粉末（M）、元素矽（Si），尤其是奈米顆粒、熱解碳塗層（HC）、碳奈米纖維（CNF）、或其組合。組分結構可與複合材料內的組分結構一致，亦可不一致。因此，複合物的一般組成可表示為αSiO-βGr-χHC-δM-εCNF-ϕSi，其中α、β、χ、δ、ε、及ϕ為可選擇的相對權重，使得α + β + χ +δ + ε + ϕ =1。一般而言，0.35<α<1，0≤β<0.6，0≤χ<0.65，0≤δ<0.65，0≤ε<0.65及0≤ϕ<0.65。該等複合範圍之某些子集特別令人感興趣。於一些實施態樣中，具有SiO及一種或多種碳系組分的複合物是理想的，其可由式αSiO-βGr-χHC-εCNF表示，其中0.35<α<0.9，0≤β<0.6，0≤χ<0.65及0≤ε<0.65（δ=0且ϕ=0），於進一步的實施態樣中0.35<α<0.8，0.1≤β<0.6，0.0≤χ<0.55及0≤ε<0.55，於一些實施態樣中0.35<α<0.8，0≤β<0.45，0.0≤χ<0.55及0.1≤ε<0.65，且於另外的實施態樣中0.35<α<0.8，0≤β<0.55，0.1≤χ<0.65及0≤ε<0.55。在另外的或替代的實施態樣中，可形成具有SiO、惰性金屬粉末及任選的一種或多種導電碳組分的複合材料，其可由式αSiO-βGr-χHC-δM-εCNF表示，其中0.35<α<1，0≤β<0.55，0≤χ<0.55，0.1≤δ<0.65及0≤ε<0.55。在另外的額外或替代實施例中，可形成SiO與元素矽及視需要之一種或多種導電碳組分的複合物，其可由式αSiO-βGr-χHC-εCNF-ϕSi表示，其中0.35<α<1，0≤β<0.55，0≤χ<0.55，0≤ε<0.55，及0.1≤ϕ<0.65，其於進一步的實施態樣中0.35<α<1，0≤β<0.45，0.1≤χ<0.55，0≤ε<0.45，及0.1≤ϕ<0.55。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。如本文所用，提及複合物意味著應用顯著的結合力，例如來自HEMM研磨的結合力，以緊密地結合材料，此不同於不被認為形成複合物的簡單摻混。

【0082】 用於合成各種Si-SiO_x-C-M（M =金屬）複合物的基於溶液的方法闡述於韓（Han）等人的公開的美國專利申請案2014/0308585中，該申請案之標題為「用於鋰離子電池的矽系活性材料及溶液加工合成（Silicon-Based Active Materials for Lithium Ion Batteries and Synthesis With Solution Processing）」並以引用方式併入本文中。具有石墨烯片的矽系碳複合物闡述於安吉米（Anguchamy）等人的公開的美國專利申請案2014/0370387中，該申請案之標題為「用於鋰電池電極的矽-氧化矽-碳複合物以及形成該複合物的方法（Silicon-Silicon Oxide-Carbon Composites For Lithium Battery Electrodes and Methods for Forming the Composites）」並以引用方式併入本文中。實施例中的電池中使用據信包含SiO_x - Si - C或SiO_x - Si複合物的商業材料。

【0083】 陽極之容量顯著影響電池之能量密度。對於相同的輸出，陽極材料之較高比容量導致電池中陽極之較低重量。當負極由矽系材料製成時，該電極相對鋰金屬在1.5伏特至5毫伏特的C／3放電下，在C／3速率下可具有約800毫安培小時／克至2500毫安培小時／克的放電比容量，於進一步的實施態樣中為約900毫安培小時／克至約2300毫安培小時／克，且於其他實施態樣中為約950毫安培小時／克至約2200毫安培小時／克。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他放電比容量的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

正極

【0084】 利用上述改進的負極，可有效地引入各種正極化學特性。所選擇的組合物可與合適的黏合劑及導電材料一起摻合入正極中。本部分著重於用於實現高電壓循環及適度高容量的特別理想的正極活性材料。此外，本部分闡述整個電極之組成及特性。

【0085】 在某種程度上，最終電池之期望應用可影響正極組合物之選擇。從此角度，下文闡述多種組合物。對於汽車應用及類似的應用，已經發現特定的正極化學對於實現高能量密度以及循環超過600個循環同時保持至少80%的容量是理想的，儘管一些材料提供了具有稍低的循環穩定性的有希望的結果。具體而言，發現基於本文所述之改進電解質，富含鎳之鋰鎳錳鈷氧化物在此提供非常長的循環性能。於替代實施態樣中，富含鎳之鋰鎳錳鈷氧化物與富含（鋰+錳）之鋰鎳錳鈷氧化物的摻合物被摻混以提供合理的正極性能。此外，富含鎳之鋰鎳錳鈷氧化物單獨作為活性材料可提供期望的高能量密度，因為當與本文所述之矽系負極配對時其具有平均放電電壓及良好循環。下文給出單獨的富含鎳之鋰鎳錳鈷氧化物的實例。

【0086】 富含鎳之鋰鎳錳鈷氧化物（N-NMC）可為本文所述之鋰離子電池提供所需的循環及容量特性。具體而言，富含鎳之組合物可大致由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示，$x + y + z \approx 1$，$0.45 \leq x$，$0.025 \leq y$，$z \leq 0.35$，於進一步的實施態樣中，$0.50 \leq x$，$0.03 \leq y$，$z \leq 0.325$，以及$0.55 \leq x$，$0.04 \leq y$，$z \leq 0.3$。於一些實施態樣中，y和z大致相等。鎳之含量可影響選擇的充電電壓，以平衡循環穩定性與放電能量密度。對於$0.525 \leq x \leq 0.7$範圍內的x值，選擇的充電電壓可為4.25伏特至4.375伏特。對於$0.7 \leq x \leq 0.9$範圍內的x值，選擇的充電電壓可為4.05伏特至4.325伏特。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他組合物及所選充電電壓的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。已經發現該等組合物提供相對穩定的較高電壓循環、良好的容量及理想的阻抗。N-NMC粉末可使用各種技術合成，例如共沉澱，且該等粉末可商購，例如購自巴斯夫公司（德國）、TODA公司（日本）、L&F材料公司（L&F Materials Corp.）（韓國）、優米科N. V.（比利時）及寧波金河新材料有限公司（中國））購得。

該等化合物之市售製劑包括例如$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$（巴斯夫）、$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（韓國L&F及比利時優米科）、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（韓國L&F、德國巴斯夫、比利時優米科及韓國LG化學（LG Chemical））。

【0087】 對於N-NMC組合物，隨著鎳含量之增加，平均電壓趨向略大，但是隨著鎳增加，用於穩定循環的充電電壓趨向略低。因此，儘管N-NMC活性材料可提供良好的循環以及相當高的容量及能量密度，但是活性材料的選擇可能存在權衡。

【0088】 如上所述，理想的摻合物可包含N-NMC與（富含鋰+富含錳）的鋰鎳錳鈷氧化物（LM-NMC或HCMR™）。關於用於正極的活性材料摻合物，活性材料可包含約3重量%至約85重量%的LM-NMC。該等組合物可大致由式$Li_{1+b}Ni_\alpha Mn_\beta Co_\gamma A_\delta O_{2-z}F_z$表示，其中$b + \alpha + \beta + \gamma + \delta \approx 1$，b的範圍自約0.04至約0.3，α的範圍自0至約0.4，β的範圍自約0.2至約0.65，γ的範圍自0至約0.46，δ的範圍自約0至約0.15，z的範圍自0到0.2，條件是α及γ皆不為0，且A為不同於鋰、錳、鎳及鈷的金屬。於一些實施態樣中，A可為Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、或其組合。此外，在額外或替代的實施態樣中，$Li_{1+b}Ni_\alpha Mn_\beta Co_\gamma A_\delta O_2$，其中$0.05 \le b \le 0.125$，$0.225 \le \alpha \le 0.35$，$0.35 \le \beta \le 0.45$，$0.15 \le \gamma \le 0.3$，$0 \le \delta \le 0.05$，且高達5莫耳%的氧可用氟摻雜劑代替。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他組成範圍亦係被設想到，且落入本揭露之範圍內。富含（鋰+錳）的NMC活性材料在相對高的循環電壓下實現了長循環穩定性，如授予阿米魯丁（Amiruddin）等人的美國專利8,928,286中所述，該專利標題為「具有富含鋰之陰極材料的鋰電池之極長循環（Very Long Cycling of Lithium Batteries With Lithium Rich Cathode Materials）」並以引用方式併入本文中。

【0089】 發現對於LM-NMC正極活性材料，在材料上的塗層可改善相應電池之性能。一般據信在電池循環過程中為電化學惰性的合適塗層材料可包括金屬氟化物、金屬氧化物、或金屬非氟化物鹵化物。具有適當設計厚度的改進的金屬氟化物塗層闡述於授予洛佩斯（Lopez）等人的美國專利9,843,041中，該專利標題為「用於鋰離子電池的塗覆正極材料（Coated Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries）」並以引用方式併入本文中。

【0090】 正極活性材料可以包括其他材料，例如鋰鈷氧化物、$LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$（NMC111）、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$（NCA）、鋰錳氧化物（$LiMn_2O_4$）、鋰金屬磷酸鹽，例如磷酸鐵鋰（$LiFePO_4$）、其混合物等。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他組合物摻合物的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

【0091】 如上所述，正極通常包括活性材料，其中黏合劑中有導電材料。電極中之活性材料負載可能很大。於一些實施態樣中，正極包含約85重量%至約99重量%的正極活性材料，於其他實施態樣中包含約90重量%至約98重量%的正極活性材料，且於進一步的實施態樣中包含約95重量%至約97.5重量%的正極活性材料。於一些實施態樣中，正極具有約0.75重量%至約10重量%的聚合物黏合劑，於其他實施態樣中為約0.8重量%至約7.5重量%的聚合物黏合劑，且於進一步的實施態樣中為約0.9重量%至約5重量%的聚合物黏合劑。

【0092】 正極組合物通常還可包含不同於電活性組合物的導電添加劑。於一些實施態樣中，正極可具有0.4重量%至約12重量%的導電添加劑，於進一步的實施態樣中為約0.45重量%至約7重量%，且於其他實施態樣中為約0.5重量%至約5重量%的導電添加劑。此項技術中具有通常知識者將認

識到，在上述明確範圍內的其他顆粒負載的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。正極活性材料如上所述。用於正極的合適的聚合物黏合劑包括例如PVDF、聚環氧乙烷、聚醯亞胺、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、橡膠（例如乙烯-丙烯-二烯單體（EPDM）橡膠或SBR）、其共聚物、或其混合物。對於正極，可使用PVDF獲得良好的結果，並且實例中的正極係使用PVDF黏合劑。詳細闡述用於負極的導電添加劑，並且奈米級導電碳可有效地用於正極。

【0093】 對於特定的負載水準，（活性材料之）電極密度與厚度為負相關，因此密度較大的電極比密度較低的電極薄。負載等於密度乘以厚度。於一些實施態樣中，電池正極具有約10毫克／平方公分至約40毫克／平方公分的正極活性材料負載水準，於其他實施態樣中為約12毫克／平方公分至約37.5毫克／平方公分，於額外的實施態樣中為約13毫克／平方公分至約35毫克／平方公分，且於其他實施態樣中為約20毫克／平方公分至約32.5毫克／平方公分。於一些實施態樣中，電池正極於一些實施態樣中具有約2.5克／立方公分至約4.6克／立方公分的活性材料密度，於其他實施態樣中自約3.0克／立方公分至4.4克／立方公分，且於另外的實施態樣中自約3.25克／立方公分至約4.3克／立方公分。於進一步的實施態樣中，在正極材料壓縮及乾燥後，正極在集電器的每一側上之厚度可為約45微米至約300微米，於一些實施態樣中為約80微米至約275微米，且於另外的實施態樣中為約90微米至約250微米。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他活性材料負載水準、電極厚度及電極密度的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

補充鋰

【0094】 本文所述之改進的高能電池設計一般而言包含補充鋰，並且本部分係關於用於適當實施態樣的補充鋰的納入方法。一般而言，對於具有矽系負極活性材料的電池而言，包含補充鋰是理想的，乃因該材料在電池初始充電期間可表現出相對較高的不可逆容量損失。此外，補充鋰也令人驚訝地穩定了LM-NMC之循環。可使用各種方法將補充鋰引入電池，儘管在相應的初始反應及／或充電之後，負極變得與來自補充鋰之用於循環的過量鋰相關聯。關於具有補充鋰的電池中之負極，負極之結構及／或組成可在第一個循環之後以及額外循環之後相對於其初始結構及組成發生變化。一般而言，正極提供有可提取的鋰，而電池之啟動或形成涉及初始充電以自正極提取鋰，其通常大於或等於循環容量。補充鋰可被認為是對正極活性材料中提供的初始鋰的補充。

【0095】 取決於引入補充鋰的方法，正極最初可包括補充鋰源及／或可引入包括補充鋰的犧牲電極。額外或替代地，補充鋰可與負極相關聯。於一些實施態樣中，可使用電化學方法而非純化學或機械方法將補充鋰引入負極中。若補充鋰最初位於正極或單獨的電極中，則負極可為不存在鋰的未改變形式，直至電池被充電或者在電解質及在隔離膜的存在下至少直至負極與具有補充鋰的電極之間的電路閉合。例如，除了其他電極組分之外，正極或補充電極可包括元素鋰、鋰合金及／或其他犧牲鋰源。

【0096】 於一些實施態樣中，至少一部分補充鋰最初與負極相關聯。例如，補充鋰可為元素鋰、鋰合金或較負極活性材料更具負電性的其他鋰源的形式。元素鋰可為薄膜（例如藉由蒸發、濺射或燒蝕形成的薄膜）、鋰或鋰合金箔及／或粉末形式。元素鋰，尤其是粉末形式的元素鋰，可被塗覆以穩定鋰，用於處理目的，且商業鋰粉末，例如來自FMC公司的粉末，與用於穩定性的專有塗層一起銷售。塗層通常不會改變用於電化學應用的

鋰粉末的性能。在負極與電解質接觸之後，可發生反應，並且補充的鋰被轉移至負極活性材料。由於電極內部導電，因而電路不需要閉合來提供由反應產生的電子流。在此過程中，亦可形成固體電解質介面（solid electrolyte interface；SEI）層。因此，補充鋰被裝載到負極活性材料中，其中至少一部分通常在SEI層之形成時被消耗。放入負極中的補充鋰應該比負極中的活性材料更具負電性，乃因沒有辦法藉由施加電壓使補充鋰源與同一電極中的活性材料反應。

【0097】 於一些實施態樣中，與負極相關聯的補充鋰可作為粉末摻入負極中。具體而言，負極可包括於聚合物黏合劑基質中之活性負極組合物及補充鋰源，以及任何導電粉末（若存在）。在額外或替代實施態樣中，補充鋰沿著電極表面放置。例如，負極可包括具有活性負極組合物的活性層以及在活性層表面上之補充鋰源層。補充鋰源層可包括置於活性層表面上的鋰或鋰合金箔片、聚合物黏合劑中的補充鋰粉末及／或補充鋰源材料顆粒。在替代配置中，補充鋰源層位於活性層與集電器之間。此外，於一些實施態樣中，負極可於活性層二個表面上皆包括補充鋰源層。

【0098】 執行鋰之電化學預載入的佈置可包括具有形成於集電器上的矽系活性材料的電極，放置在包含電解質及接觸該電極之鋰源材料片的容器中。鋰源材料片可包括鋰箔、鋰合金箔或聚合物黏合劑中的鋰源材料，視需要還包括導電粉末，其與預載有鋰的負極直接接觸，使得電子可在材料之間流動，以在相應的反應發生時保持電中性。在隨後的反應中，鋰藉由嵌入、合金化等方式被裝載到矽系活性材料中。於一些實施態樣中，電極內的鋰源可被組裝至其中電極被預裝載有鋰的電池中。隔離膜可放置於各個電極之間。可允許電流在電極之間流動，以提供受控的電化學預鋰化。

【0099】 在替代或額外的實施態樣中，負極活性材料可在與聚合物黏合劑形成電極之前在電解質中與用於補充鋰的鋰源材料混合，使得各自材料可在電解質中自發反應。商業SiO-Si-C複合組合物目前可從日本信越化學公司（Shin-Etsu Chemical Company）的KSC系列產品中購得。在授予阿米魯丁（Amiruddin）等人的標題為「具有補充鋰的鋰離子電池（Lithium Ion Batteries With Supplemental Lithium）」的美國專利9,166,222中闡述了將補充鋰併入到電池中的各種方法，該專利以引用方式併入本文中。

【0100】 一般而言，對於使用補充鋰的實施態樣，預裝載或可用於裝載入活性組合物中的補充鋰的量可為容量的至少約2.5%，於進一步的實施態樣中為容量的約3%至約55%，於另外的實施態樣中為容量的約5%至約52.5%，且於一些實施態樣中為負極活性材料容量的約5%至約50%。可選擇補充鋰來大致平衡負極之IRCL，儘管可根據需要使用其他量的補充鋰。於一些實施態樣中，添加的補充鋰的量具有對應於負極的第一循環IRCL的60%至180%的氧化能力，於進一步的實施態樣中，其為80%至165%，且於其他實施態樣中為90%至155%。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他百分比的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。因此，由於補充鋰的添加，負極對IRCL的貢獻可被有效地減少或消除，使得所量測的電池之IRCL係部分或大部分代表來自正極之IRCL的貢獻，其不會由於補充鋰之存在而減少。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內的其他IRCL的範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

陰極與陽極之平衡

【0101】 已經發現，電池之整體性能取決於負極及正極之容量及其相對平衡。已經發現，電極之平衡對於實現針對電池之特別高的能量密度以及實現良好的循環性能非常重要。於一些實施態樣中，可能存在關於實現

更長循環穩定性與能量密度的權衡。為了獲得更長的循環穩定性，可能希望平衡電池以獲得相對較低的能量密度，但是要有適合在更寬的操作參數範圍下長期穩定使用的電池。利用適當選擇的活性材料、理想的電極設計及改進的電解質配方，仍然可實現高能量密度，同時獲得進行循環超過800個循環時，容量下降不超過80%。電極平衡可藉由幾種替代方法進行評估，其中在適當考慮特定評估方法的情形下，該等方法可有效實施。

【0102】 活性材料測試可於具有一個鋰金屬電極的鋰電池中進行，該種電池通常稱為半電池，其不同於具有包含鋰合金化或嵌入材料之二個電極的鋰離子電池（稱為全電池）。在具有矽系電極的半電池中，鋰電極作為負極，矽系電極作為正極，這與其在鋰離子電池中作為負極的通常角色相反。

【0103】 正極活性材料容量可由材料的容量估算出來，該容量可藉由相對鋰金屬箔來循環材料來量測。例如，對於給定的正極，可藉由確定第一個充電／放電循環期間的插入及提取容量來評估容量，其中鋰以C／20的速率自正極脫嵌或提取至基於材料化學特性選擇的電壓及電池設計之選定充電電壓（通常為4.2伏特至4.5伏特），並嵌入或插入回正極至2伏特，其中基於相對於鋰金屬的最終陽極之電壓，稍加調整（例如通常為0.1伏特）至相對鋰金屬的更高充電電壓。類似地，對於給定的矽系電極，可用具有包含矽系活性材料的正極及鋰箔負極的電池來評估插入及提取容量。藉由在第一個充電／放電循環期間確定電池之插入及提取容量來評估容量，其中鋰以C／20速率嵌入／合金化至矽系電極至5毫伏特，並去嵌入／去合金化至1.5伏特。在實際使用中，由於各種因素，例如高速運行及電壓範圍改變，觀察到的容量可能與測得的容量不同，此可能是由於電池設計以及由於相對電極之組成不是鋰金屬。對於一些評估方法，第一個循環後的後續

容量可用於評估電極平衡，且若需要，可使用更大的放電速率，例如C／3或C／10。在一個形成循環或數個形成循環之後使用平衡可能是理想的，因為平衡係更加基於電池使用期間的條件。

【0104】 在大多數市售碳系電池中，陽極較陰極過量約7至10%，以防止鋰電鍍。過多陽極的一個重要問題是電池重量會增加，從而降低電池之能量密度。相較於具有約7%的第一循環IRCL的石墨，高容量矽系陽極可具有約10%至約40%的IRCL。在第一個充電-放電循環之後，電池中的很大部分的容量可能變得無效，並增加電池的顯著累贅重量（dead weight）。

【0105】 對於高容量陽極材料，負極不可逆容量損失通常大於正極不可逆容量損失，此為電池產生額外的鋰可用性。若負極較正極具有顯著更高的不可逆容量損失，則負極之初始充電不可逆地消耗鋰，使得在隨後的放電中，負極不能提供足夠的鋰來給正極提供足夠的鋰以滿足正極的全部鋰接受容量。此導致正極容量之浪費，相應地增加對循環沒有貢獻的重量。來自淨IRCL（負極IRCL減去正極IRCL）的大部分或全部鋰損失可由如上所述的補充鋰來補償。第一個形成循環期間之電極平衡評估可考慮補充鋰或可不考慮補充鋰。於該形成循環或數個循環後的後續循環中，未因IRCL消耗的任何過量補充鋰通常被合金化至陽極材料中。電極平衡可以在形成後的循環階段（例如第四個循環）以用於該循環的選定的速率進行評估，並且可根據電極性能來估計該等容量。

【0106】 如上所述，可以藉由各種方式引入補充鋰。如果在組裝電池之前將補充鋰引入到負極活性材料，則相對於引入補充鋰的其他方法，負極可表現出顯著降低的不可逆容量損失。雖然不希望受到理論的限制，但是與不可逆容量損失相關的材料變化可以在電池組裝之前進行的預鋰化過程中發生。隨著不可逆容量損失的減少，電極平衡（正極容量對負極容量）

具有較少的來自IRCL的初始不平衡需要調整。考慮此情形的類似方式是，已經調整了負極容量以考慮補充的鋰，使得所量測的負極容量可以被認為是假設的全容量減去輸送到負極活性材料的補充的鋰。對於該等實施態樣，考慮第4個循環容量來評估平衡仍然是有效的，但是第4個循環容量可以更類似於第1個循環容量。

【0107】 從提供穩定的長期循環性能的角度來看，可能希望平衡電極以提供二個電極容量之有效使用，以及避免在循環期間鋰金屬之鍍覆。一般而言，電極之平衡係在參考電極相對於鋰金屬的初始容量組裝電極時考量。

【0108】 一般而言，在恆定放電速率下，當能量輸出自初始容量下降約20%時，可選擇結束電池壽命，儘管可根據需要選擇其他值。對於本文所述之材料，負極隨著循環的容量下降通常大於正極，因此避免鋰金屬隨著循環而沉積可獲得負極的更大的過剩容量，從而進一步穩定循環。粗略地，若負極容量之衰減速度約為正極容量衰減速度的二倍，則需要包括至少10%的額外負極容量來計入循環。在強健的電池設計中，在各種放電條件下，可能需要至少約10%的額外負極。一般而言，可選擇平衡，使得相對於在C／20速率下從開放電路電壓至電池設計之充電電壓（通常自4.2伏特至4.6伏特）的初始負極充電容量與任何補充鋰的氧化容量之和，在C／20速率下從開放電路電壓至相對鋰為1.5伏特所評估的初始負極充電容量為約110%至約195%，於進一步的實施態樣中為約120%至約185%，且於另外的實施態樣中為約130%至約190%。或者，可在第四個循環中以C／10或C／3的放電速率評估電極平衡，其中負極容量相對於正極容量為約110%至約195%，於進一步的實施態樣中為約120%至約185%，且於另外的實施態樣中為約130%至約190%。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述

明確範圍內的其他平衡範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。下文闡述的電池設計中闡述此種平衡。

電池性能性質

【0109】 本文闡述的設計特徵之組合可以提供更長的循環穩定性，同時保持期望的高功率電池性能。在特定的應用中，在充電之前，在電池壽命的後期保持功率能力可能是重要的。換言之，電池應該具有高速率性能及高容量，同時保持循環壽命是一種實用的解決方案。長期高功率循環之實現涉及使用上述改進的電解質以及電池設計參數之平衡，特別是對於負極而言。

【0110】 所選擇的充電電壓可受到正極活性材料的影響。通常，該等電池的選定充電電壓為約4.05伏特至4.4伏特。如上所述，選定充電電壓通常基於陰極活性材料，因為陽極被設計成在相關電壓範圍內相對於元素鋰具有低電壓。該電池可以表現出非常好的循環性能以及高功率生成，此涉及高放電率。於一些實施態樣中，相對於在室溫下以1C速率或4C速率自所選充電電壓放電至2.5伏特時，電池在第700個循環表現出的放電容量可為第6個循環放電容量的至少約75%，於其他實施態樣中至少約80%，且於另外的實施態樣中，當在室溫下以1C速率自所選充電電壓循環至2.5伏特時，在第700個循環時相對於第6個循環放電容量為至少約82%。類似地，相對於在室溫下以1C速率自所選充電電壓放電至2.5伏特時，電池在第825個循環時表現出的放電容量可為第6個循環放電容量的至少約75%，於其他實施態樣中至少約80%，且於另外的實施態樣中，在室溫下以1C速率自所選充電電壓循環至2.5伏特時，在第825個循環時相對於第6個循環放電容量為至少約82.5%。此項技術中具有通常知識者將認識到，在上述明確範圍內之其他範圍係被設想到，且落入本揭露之範圍內。

實施例

【0111】 *一般方法及材料*。上文引用的‘925專利中闡述了一般的方法及材料。使用併入氧化矽系複合物及石墨的摻合物作為活性材料的NMC正極及負極，藉由將電解質配方併入鈕扣電池及軟包電池中來測試電解質配方。具體而言，用於正極的活性材料為具有化學式$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（NMC622）或$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$（NMC811）的市售鋰鎳錳鈷氧化物。NMC811可自不同供應商處以多晶形式或單晶形式購得，其中以這些中的每一種作為正極的活性材料來進行不同的實施例。負極活性材料為與電化學活性石墨摻合的商業SiO-Si-C（SiOx）複合物，稱為SOC。

【0112】 正極具有約93重量%至97.5重量%的活性材料負載，該活性材料與1重量%至4重量%的PVDF黏合劑及1重量%至3重量%的奈米級碳摻合。將陰極材料與NMP溶劑混合，鋪展在鋁箔集電器上，壓製並乾燥。

【0113】 為了形成具有氧化矽系活性材料的負極，除非另有說明，藉由摻合65重量%至80重量%的市售氧化矽／矽／碳複合物（本文稱為SiOx／Si／C）的粉末及餘量（20重量%至35重量%）的電活性石墨（KS 6合成石墨，英格瓷（Imerys）S.A.）來形成活性材料。將負極活性材料與1重量%至7重量%的奈米級碳導電添加劑充分混合，以形成均勻的粉末混合物。負極具有2重量%至6重量%的碳奈米管作為導電添加劑。將電極的粉末組分、活性材料及碳奈米管混合以形成均勻的粉末混合物。負極具有1重量至7重量%的低彈性模數黏合劑及7重量至15重量%的聚醯亞胺。較低彈性模數的黏合劑與聚醯亞胺的重量比為0.714。

【0114】 為了形成負極，將聚合物黏合劑、聚醯亞胺黏合劑及較低彈性模數黏合劑的混合物與NMP（西格瑪奧德裡奇）混合，並攪拌整夜以形成聚合物黏合劑-NMP溶液。然後將均勻的粉末混合物加入到聚合物黏合劑

-NMP溶液中，並混合約2小時以形成均勻的漿料。將漿料施加於銅箔集電器上以形成薄的濕膜，並將層壓的集電器在真空烘箱中乾燥以除去NMP並固化聚合物。然後將層壓的集電器在壓片機之輥之間加壓，以獲得所需的層壓厚度。乾燥的疊層包含2重量%至20重量%的黏合劑，其中電極其餘部分由粉末提供。負極用足夠的鋰進行電化學預鋰化，以補償由於陽極不可逆容量損失造成的100%至160%的鋰損失。

【0115】 為了形成鈕扣電池，將負極的一部分與隔離膜一起切割成合適的尺寸，並將正極的一部分也切割成合適的尺寸。第4個循環負極容量平衡為第4個循環正極容量的105%至150%。該等電池的隔離膜為Celgard®多孔聚合物膜。將電極及它們之間的隔離膜放置在鈕扣電池的外殼中。將如下所述選擇的電解質置於電池中，並將電池密封。

【0116】 對於一些實施例，具有類似於第1A圖至第1D圖中所示設計的軟包電池係如下製備。忽略極耳（tab），棱柱形軟包電池之大致尺寸為145毫米×64毫米×7.7毫米（厚）。如上所述形成電極，並將隔離膜打褶，將電極板放置在隔離膜褶層內。軟包電池的隔離膜為具有形成凝膠的聚合物塗層的多孔聚合物複合片。藉由在組裝之前將鋰粉（SLMP®，力文特公司（Livent Corp.））施加到負極表面來提供補充鋰，以粗略補償矽系負極活性材料的100%至160%的IRCL。該等電池被設計成在30°C在C／3放電速率下具有大約11安培小時的總容量。

【0117】 實施例中使用的電解質鹽、溶劑共溶劑及添加劑列於表5中。隨後的實施例基於所選擇的電解質來評估電池性能。

表 5

電解質代碼	鹽			溶劑			添加劑				共溶劑		
	$LiPF_6$ (M)	LiFSI (M)	LiTFSI (M)	DMC (體積%)	EMC (體積%)	FEC (體積%)	TEP (重量%)	PFPN (重量%)	LPTB (重量%)	PS (重量%)	PC (體積%)	MA (體積%)	EA (體積%)
E1	1.2 - 1.8			70 - 95		5 - 30							
E2	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	10					5 - 15		5 - 30
E3	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	15					5 - 15	5 - 15	
E4	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	20					5 - 15	5 - 15	
E5	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	5 - 25		0.5 - 5			5 - 15	5 - 15	
E6	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	5 - 25	0.5 - 3				5 - 15	5 - 15	
E7	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	5 - 25	0.5 - 3	0.5 - 5			5 - 15	5 - 15	
E8	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	5 - 25	0.5 - 3	0.5 - 5			5 - 15	5 - 15	
E9	0.3 – 0.6		0.8 – 1.4		50 – 80	5 - 25			0.1 - 2		5 - 15		5 - 30
E10	1.2 - 1.8				60 – 90	5 - 25					5 - 15		
E11		1.2 - 1.8			60 – 90	5 - 25					5 - 15		
E12			1.2 - 1.8		60 – 90	5 - 25					5 - 15		
E13	0.4 - 0.7	0.8 - 1.3			60 – 90	5 - 25					5 - 15		
E14	0.5 - 1.2	0.5 - 1.2			60 – 90	5 - 25					5 - 15		
E15	0.4 - 0.7	0.8 - 1.3			60 – 90	5 - 25					5 - 15		
E21	1.2 - 1.8			10 - 30	20 – 50	5 - 25					5 - 15	20	
E22	1.2 - 1.8				50 – 80	5 - 25					5 - 15	20	
E23	1.2 - 1.8				50 – 80	5 - 25					5 - 15		20
E24	1.2 - 1.8				50 – 85	5 - 25							10
E25	1.2 - 1.8				50 - 85	5 - 25						10	

表 5(續)

電解質代碼	鹽			溶劑			添加劑				共溶劑		
	$LiPF_6$ (M)	LiFSI (M)	LiTFSI (M)	DMC (體積%)	EMC (體積%)	FEC (體積%)	TEP (重量%)	PFPN (重量%)	LPTB (重量%)	PS (重量%)	PC (體積%)	MA (體積%)	EA (體積%)
E26	1.2 - 1.8			70 - 95		5 - 30				3			
E27	1.2 - 1.8			70 - 95		5 - 30				6			
E28	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 – 80	15				1.5	5 - 15	5 - 15	
E29	0.3 - 0.6		0.8 - 1.4		50 - 80	15				3.0	5 - 15	5 - 15	
E30	1.5			80		20		6			10		
E31	1.5				70	20		6			10		
E32	1.5				70	20		6		3	10		

實施例1 - 具有各種溶劑的$LiPF_6$／LiTFSI電解質之釋氣性能

【0118】 該實施例探索來自用本文所述的不同電解質生產的電池的氣體排放。

【0119】 相較於包含已知電解質的電池，鋰離子電池具有SOC陽極及具有NMC622的正極以及E2至E9電解質，可表現出較少的釋氣。第2圖示出與具有NMC622陰極及SOC陽極的軟包電池結合使用的電解質E1至E4在65℃下的儲存時間對厚度變化百分比的關係。充滿電解液的軟包電池儲存在65℃下，以及在48小時的期間間隔地（at intervals）量測厚度。在每次量測從烘箱中取出的電池後，讓電池在室溫下靜置30分鐘。冷卻至室溫後，再次量測厚度，並將電池放回到烘箱中放置下一個間隔。如第2圖所示，相較於包含E2、E3及E4電解質的軟包電池，具有E1電解質的軟包電池在48小時內表現出較大的較不理想的厚度變化。

實施例2 - 具有各種溶劑的$LiPF_6$／LiTFSI電解質在不同速率下的循環性能

【0120】 該實施例探索具有不同量的FEC以及各種其他溶劑組分的電解質的循環性能。

【0121】 相較於與包含已知電解質的電池，當與電解質E2、E3、E4組合使用時，鋰離子電池可表現出改善的或相當的循環，並減少氣體產生。用電解質E1至E4中的每一者製備具有NMC622正極活性材料及SOC陽極的鈕扣電池。量測不同條件下鈕扣電池的循環性能，結果如第3A圖至第3E圖所示。對於循環，以C／10速率進行二個循環，以C／5速率進行第3個及第4個循環，以C／3速率進行第4個及第5個循環，然後針對更久的循環以期望的測試速率進行第7個起的循環。每50個循環，在C／3下進行一個循

環以驗證電池性能。除非另有說明，此循環形式也用於其他實施例。第3A圖為以1C充電／1C之放電速率自4.3伏特至2.5伏特進行循環的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。相較於E1，電解質E2、E3、E4表現出類似的循環行為。在容量下降到低於第七個循環容量的80%之前，所有的電池在1C／1C之充電及放電速率下皆實現了超過700個循環。第3B圖示出針對第3A圖中所示數據的未標準化的放電比容量的圖。如本文所用，未標準化的放電比容量是相對於正極活性材料之重量而言。

【0122】 第3C圖為以4C充電／1C放電之速率循環的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。每50個循環進行一個1C充電／1C放電循環，以確認電池性能。相較於E1，E3及E4電解質表現出相似的循環行為，但E2比E1差。此表示略高的FEC濃度有利於高速充電，而不犧牲循環性能。E1、E3及E4於容量降至第二個循環容量的80%以下之前實現了至少750個循環。第3D圖示出針對第3C圖所示數據的未標準化比容量的圖。

【0123】 第3E圖為以各種放電速率循環的鈕扣電池的放電容量與循環個數的函數曲線圖。產生該等數據所採用的充電速率方案如表6所示。

表6

測試方案	
步驟	闡述
a）	以下每種C-速率進行2個循環 C／10充電 + C／10放電 C5充電 + C5放電 C／3 充電 + C／3放電 1C充電 + 1C放電

b）	以下每種C-速率進行3個循環 2C充電 + 1C放電 3C充電 + 1C放電 4C充電 + 1C放電 5C充電 + 1C放電
c）	2個循環 C／3充電 + C／3放電

【0124】 相較於E1電解質，電解質E2、E3及E4在大於2C充電／1C放電之速率下表現出較低的速率容量。E2、E3及E4的較低速率容量可能是因為在使用EMC而非E1中的DMC。相較於E1，可預期E2、E3及E4的離子電導率相似或更高。

實施例3 - 具有不同溶劑、添加劑及共溶劑的$LiPF_6$／LiTFSI電解質之循環性能

【0125】 藉由量測包含0.5重量%至5重量%PFPN的電解質E5以及包含0.1重量%至2重量%LPTB及5重量%至30重量%EA的電解質E9的循環性能來確定添加劑及共溶劑的影響。用電解質E5及E9中的每一種製備具有NMC622正極活性材料及SOC陽極的鈕扣電池。第4A圖為在45℃下以4C充電／1C放電之速率循環的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。每50個循環進行1C速率容量檢查。第4B圖示出針對第4A圖所示數據的未標準化比容量的圖。對於電解質E5（E3 + PFPN）及E9（E2 + LPTB及EA），除了在短循環時初始下降之外，相對於電解質E1，觀察到改善的循環性能。

實施例4 - 具有選定溶劑、添加劑及共溶劑的$LiPF_6$／LiTFSI電解質以及NMC811正極活性材料的循環性能

【0126】 該實施例提供具有NMC811活性材料、具有相同的矽系陽極及本文所述各種電解質的電池的循環結果。

【0127】 用電解質E1及E5中的每一種製備具有NMC811正極活性材料及SOC陽極的鈕扣電池。如實施例2所述量測鈕扣電池循環性能，結果如第5A圖至第5D圖所示。第5A圖為以C／3之充電-放電速率及1C／1C之充電-放電速率循環的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。相較於E1，E5獲得相當的循環壽命，並且基於每種電解質的電池循環900個循環或更多個，同時相對於第七個循環達到80%的容量。第5B圖示出針對第5A圖所示數據的未標準化比容量的圖。

【0128】 第5C圖為以4C／1C之充電-放電速率（室溫）及1C／1C之充電-放電速率（45℃）循環的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。相較於E1，E5可能具有優異的循環壽命。第5D圖示出針對第5C圖所示數據的未標準化比容量的圖。通常，在高速率條件或高溫條件下，對於NMC811，E5相對於E1具有更好的循環性能。電解質E5包括添加劑PFPN。

【0129】 第6A圖為用電解質E1及E3製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。電池在45℃下以1C充電／1C放電循環，或者在室溫下以4C充電／1C放電循環。在1C速率／45℃下，E1及E3電解質表現相當，但在4C／1C循環下，E3電解質表現不如E1電解質。第6B圖示出針對第5A圖中所示數據的未標準化比容量圖。

【0130】 第7A圖為用電解質E1及E6製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池再次在45℃下以1C充電／1C放電循環，在室溫下以4C／1C循環。電極活性材料為用於正極活性材料的

NMC811及用於負極活性材料的SOC。E6在45℃下具有稍好的循環性能，以及明顯較差的高速率循環。第7B圖示出針對第7A圖所示數據的非標準化比容量圖。

【0131】 第8A圖為用電解質E1及E7製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。電解質E7包含添加劑TEP。鈕扣電池再次在45℃下以1C充電／1C放電循環，在室溫下以4C／1C循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。相較於E1，具有電解質E7的電池表現出良好的高溫循環，但較差的高速率循環。第8B圖示出針對第8A圖中所示數據的未標準化比容量圖。

【0132】 第9A圖為用電解質E1及E8製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。電解質E8還包括添加劑TEP。鈕扣電池在45℃下以1C充電／1C放電循環，在室溫下以4C／1C循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的SOC。具有電解質E8的電池的性能類似於具有電解質E7的電池。雖然具有電解質E7及E8的電池的高充電速率性能比具有E1電解質的電池差，但是該等電池仍然以80%的容量循環超過700個循環。第9B圖示出針對第9A圖中所示數據的未標準化比容量圖。

【0133】 實施例4的數據顯示，相較於E1電解質，具有PFPN、TEP、以及PFPN與TEP之組合的電解質E3及E5至E8的循環壽命提高。特別是，E5在1C／1C及4C／1C速率下皆表現出更好的循環壽命，並且當儲存在45℃時表現出更好的1C／1C循環。

實施例5 - 具有各種共溶劑的$LiPF_6$電解質之釋氣特性

【0134】 該實施例探索由表3中選擇的電解質形成的軟包電池的溶脹行為。

【0135】 製備具有SOC陽極及NMC622陰極以及E21至E24電解質及對照電解質E1的鋰離子電池，並如以上實施例2所述進行研究。第10圖示出與軟包電池結合使用的E21至E24電解質以及E1、E2及E10電解質在65℃下的儲存時間與厚度變化百分比的關係。如第10圖所示，相較於其他軟包電池，具有基線E1電解質的軟包電池在48小時內表現出最大的不期望的厚度變化。

實施例6 - 具有各種共溶劑的$LiPF_6$電解質的循環性能

【0136】 對於具有E21至E25電解質的鈕扣電池，量測不同速率下的循環性能。將E21至E25電解質中每一者的數據與E1電解質的數據進行比較而示出。

【0137】 第11A圖為用電解質E1及E21製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池進行之循環如第5C圖中所述。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。當採用1C充電／1C放電之速率時，電解質E21表現出類似於E1的特性，但是當採用4C充電／1C放電之速率時，表現較差。第11B圖示出針對第11A圖中所示數據的未標準化放電比容量圖。

【0138】 第12A圖為用電解質E1及E22製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。如第12C圖中所述循環鈕扣電池。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。當採用1C充電／1C放電之速率時，電解質E22表現出類似於E1的特性，但當採用4C

充電／1C放電之速率時，表現較差。第12B圖示出針對第12A圖中所示數據的未標準化比容量圖。

【0139】 第13A圖為用電解質E1及E23製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。如第13C圖中所述循環鈕扣電池。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。當採用1C充電／1C放電及4C充電／1C放電之速率時，電解質E23表現出較E1差的特性。第13B圖示出針對第13A圖所示數據的未標準化比容量的圖。

【0140】 第14A圖為用電解質E1及E24製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。如第14C圖中所述循環鈕扣電池。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。當採用1C充電／1C放電及4C充電／1C放電之速率時，電解質E24表現出較E1差的特性。第14B圖示出針對第14A圖中所示數據的未標準化比容量圖。

【0141】 第15A圖為用電解質E1及E25製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。如第15C圖中所述循環鈕扣電池。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的SOC。當採用1C充電／1C放電之速率時，電解質E25表現出類似於E1的特性，但是當採用4C充電／1C放電之速率時，表現較差。第15B圖示出針對第15A圖中所示數據的未標準化比容量圖。

【0142】 數據顯示，當使用單一鹽$LiPF_6$電解質時，用DMC代替EMC可提供類似的結果，但大多數情況下提供較差的結果，不管電解質中是否存在共溶劑。

實施例7 - 具有包括$LiPF_6$／LiFSI的各種鋰鹽的電解質在不同速率下的循環性能

【0143】 對於具有電解質E1及E10至E13的鈕扣電池，量測各種放電速率下隨循環個數的變化的放電容量，該等電解質包含單鹽電解質$LiPF_6$、LiFSI及LiTFSI、以及雙鹽電解質$LiPF_6$／LiFSI。

【0144】 用於評估速率性能的快速充電測試方案如表7所示。

表7

測試方案	
步驟	闡述
a）	以下每種C-速率進行2個循環 CC[1] + CV[2]至4.3伏特充電／CC至2.5伏特放電 C／10充電 + C／10放電 C5充電 + C5放電 C／3充電 + C／3放電 1C充電 + 1C放電
b）	以下每個CC電流進行3個循環 CC + CV至4.3伏特充電（總時間限於15分鐘。）／1C速率下CC至2.5伏特放電 15毫安培 - 接近真實的15分鐘恆定電流 20毫安培 25毫安培 30毫安培 35毫安培 40毫安培 - 接近15分鐘的恆定電壓
c）	2個循環 CC + CV至4.3伏特充電／在C／3速率下CC至2.5伏特放電

1. CC = 恆定電流

2. CV = 恆定電壓

【0145】 第16圖為用電解質E1及E10至E12（均為單鹽電解質）製備的鈕扣電池的放電容量與循環個數的函數曲線圖，其中循環係根據表7所示的測試方案進行。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負

極活性材料的氧化矽複合SOC。相較於E1，具有LiFSI的電解質E11表現出改善的4C放電。電解質E10至E12表現出作為電導率的函數的速率性能，即LiFSI>$LiPF_6$>LiFSI。

【0146】 第17圖為用電解質E10及E11單鹽電解質及電解質E13雙鹽電解質製備的鈕扣電池的放電容量與循環個數的函數曲線圖，其中循環係根據表7所示的測試方案進行。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC622及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。電解質E13表現出類似於電解質E10的「15分鐘-4C充電」性能；雙鹽$LiPF_6$／LiFSI電解質表現出與單鹽LiFSI電解質相似的性能。

【0147】 第18圖為用電解質E14雙鹽$LiPF_6$／LiFSI電解質製備的鈕扣電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。E14中每種鹽$LiPF_6$及LiFSI之濃度相同，而E13中的LiFSI之濃度大於$LiPF_6$之濃度。鈕扣電池以1C充電／1C放電之速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。

【0148】 具有LiFSI及$LiPF_6$混合鹽體系的電解質表現出4C充電性能，似乎好於具有純LiFSI的電池，儘管一個重複表現出性能惡化，此可能是由於製造缺陷。

實施例8 - 沒有低沸點溶劑的$LiPF_6$／LiFSI及$LiPF_6$／LiTFSI電解質之循環性能

【0149】 第19A圖為用電解質E2及E15製備的鈕扣電池的非標準化比放電容量與循環個數的函數曲線圖。電解質E15包括雙鹽電解質$LiPF_6$／LiFSI及沸點為242℃的共溶劑PC。除了沸點為77℃的共溶劑EA之外，電解質E2還包括相同的雙鹽組合及共溶劑PC。數據為相對於正極活性材料重

量而言的。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。根據下表8中所示的充電速率方案，以不同的充電速率對鈕扣電池進行循環。

表8

測試方案	
步驟	闡述
a）	6個循環 1C充電 + 1C放電
b）	以下每種C-速率進行3個循環 2C充電 + 1C放電 3C充電 + 1C放電 4C充電 + 1C放電 5C充電 + 1C放電
c）	2個循環 C／3充電 + C／3放電

【0150】 數據顯示E15超過或類似於E2。因此，可以使用不含低沸點組分的溶劑實現良好的高速循環性能。

【0151】 第19B圖為鈕扣電池的標準化容量與1C充電／1C放電速率循環個數的函數曲線圖。鈕扣電池以1C充電／1C放電之速率循環。電極活性材料為用於正極活性材料的NMC811及用於負極活性材料的氧化矽複合SOC。第19C圖為針對第19B圖所示數據的相對於正極活性材料重量的在4C充電及1C放電之速率下循環的未標準化比放電容量圖。

實施例9 - 軟包電池中之$LiPF_6$／LiTFSI電解質之循環性能

【0152】 該實施例探索軟包電池或電池中各種電解質之循環性能。用電解質E3、E5及E7中的每一種製備具有NMC811正極活性材料及SOC陽極的軟包電池。軟包電池具有基於電池總重量的315瓦特小時／公斤的能量密

度及在C／3下為12安培小時的容量。量測不同條件下軟包電池之循環性能，結果如第20A圖至第21B圖所示。

【0153】 第20A圖為以1C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。電解質E3、E5及E7表現出相似的循環特性，其中進行了1000個循環，標準化容量沒有下降至90%以下。第20B圖示出針對第20A圖中所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量圖。

【0154】 第21A圖為以4C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。電解質E3、E5及E7表現出相似的循環特性，其中進行了1000個循環，標準化容量沒有下降到90%以下。電解質E3表現出如下循環行為；其中進行了1200個循環，標準化容量沒有下降到90%以下。第21B圖示出針對第21A圖中所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量圖。

實施例10 - 包括不同陰極活性材料的軟包電池中之$LiPF_6$／LiTFSI電解質之循環性能

【0155】 該實施施例探索E3在包括以不同陰極活性材料XTC811代替NMC811的軟包電池中的循環性能。軟包電池具有基於電池總重量的325瓦特小時／公斤的能量密度及在C／3下為12安培小時的容量。量測軟包電池在不同條件下的循環性能，結果如第22A圖至第24B圖所示。

【0156】 第22A圖為以1C充電／1C放電之速率自4.2伏特到2.5伏特進行循環的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。在800個循環後，電池之標準化容量保持在80%以上。第22B圖示出針對第22A圖中所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量圖。

【0157】 第23A圖為以4C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖。每50個循環進行一個C／3容量檢查。600個循環後，電池的標準化容量保持在80%以上。第23B圖示出針對第23A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量圖。

【0158】 第24A圖為以1C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環的軟包電池的標準化容量與循環個數的函數曲線圖，其中在45℃下對軟包電池進行循環。在500個循環後，電池之標準化容量保持在90%以上。第24B圖示出針對第24A圖所示數據的相對於正極活性材料重量的未標準化比放電容量圖。

實施例11 - 具有添加劑PS的電解質之循環性能

【0159】 對於用E1、E3及E26至E29製備的鈕扣電池，測定包含作為添加劑之PS的電解質之循環性能。鈕扣電池包括XTC811正極活性材料及SOC負極。量測不同條件下鈕扣電池之循環性能，結果如第25圖、第26圖、第27A圖及第27B圖所示。

【0160】 第25圖為用E1、E26及E27製備的鈕扣電池的比容量（相對於正極活性材料重量）與循環個數的函數曲線圖。以1C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環。數據顯示，在大約150個循環後，比容量開始下降，並且在大約300個循環後迅速惡化。

【0161】 第26圖為用E1、E26及E27製備的鈕扣電池之比容量（相對於正極活性材料重量）與循環個數的函數曲線圖。以4C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環。每50個循環進行一個C／3容量檢查。數據顯示，在大約400個循環後，比容量開始下降。

【0162】 第27A圖為用E3、E28及E29製備的鈕扣電池的比容量（相對於正極活性材料重量）與循環個數的函數曲線圖。以4C充電／1C放電之速率自4.2伏特至2.5伏特進行循環。每50個循環進行一個C／3容量檢查。數據顯示，在大約350個循環後，比容量下降。第27B圖示出針對第27A圖所示數據的容量保持率的圖。該數據類似於第27A圖中所示的數據。

實施例12 - 具有不同添加劑的電解質之釋氣特性

【0163】 製備具有SOC陽極及NMC622陰極以及E30至32電解質的軟包電池，並如上文實施例1所述進行研究。第28圖示出在65℃下儲存的小時數與電池厚度百分比變化的關係。數據顯示，藉由向電解質中加入PFPN而觀察到較少的釋氣，並且藉由加入PFPN及PS而觀察到更少的釋氣。

【0164】 本申請案主張於2021年6月3日Dong等人的美國臨時專利申請案第61/196,536號的優先權，該申請案標題為「實現長循環壽命、快速充電及高熱穩定性的具有高性能電解質及氧化矽活性材料的鋰離子電池（Lithium Ion Cells With High Performance Electrolyte and Silicon Oxide Active Materials Achieving Long Cycle Life, Fast Charge and High Thermal Stability）」，並以引用方式併入本文中。

【0165】 上述實施態樣旨在說明而非限制。其他實施態樣係落入申請專利範圍內。此外，儘管已經參考特定實施態樣闡述本發明，但是熟習此項技術者將認識到，在不脫離本發明之精神及範疇之情形下，可在形式及細節上進行改變。上述文獻的任何引用皆是限制為使得沒有引入與本文明確揭露內容矛盾的標的。就本文用元件、元件、成分或其他劃分闡述的具體結構、組成及／或過程而言，應當理解，本文的揭露內容涵蓋該具體實

施態樣，包括具體元件、元件、成分、其他劃分或其組合的實施態樣，以及實質上由此類具體元件、成分或其他劃分或其組合組成且可包括不改變標的之基本性質的額外特徵的實施態樣，如討論中所建議的，除非另外特別指出。

【符號說明】

【0166】

100：軟包電池

102：軟包外殼

104：電極芯

106：軟包蓋

110：空腔

112：邊緣

114、116：接線極耳

130：電極堆疊

132、134、136：負極結構

138、140：正極結構

150、152、154、156：隔離膜

160、162、164、166、168、170：負極

172、174、176、188、190：集電器

180、182、184、186：正極

192、194、196、198、200：極耳

L：長度

W：寬度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於鋰系電池的電解質，其實質上由以下組成：

約1.1M至約2.2M的鋰鹽，實質上由以下組成：約0.05M至約0.6M的$LiPF_6$、約0.75M至約1.8M的雙（氟磺醯）亞胺鋰（LiFSI）或雙（三氟甲磺醯）亞胺鋰（LiTFSI）、及不超過約5莫耳%的視需要之其他鋰鹽；

溶劑，實質上由以下組成：約5體積%（vol%）至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯（fluoroethylene carbonate），約50體積%至約90體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物，以及0至約35體積%的視需要之共溶劑，其中該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物；

不超過約10重量%（wt%）的視需要之添加劑，選自由以下組成之群組：磷酸三乙酯（TEP）、乙氧基（五氟）環三磷腈（PFPN）、1,3-丙磺酸內酯（1,3-propane sultone，PS）、及其混合物；以及

不超過約5重量%的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑（lithium-free organic additive）。

【請求項2】 如請求項1所述之電解質，其中該鋰鹽實質上由約0.3M至約0.6M的$LiPF_6$及約0.8M至約1.4M的LiTFSI組成，並該溶劑實質上由約60體積%至約80體積%的碳酸甲乙酯及約5體積%至約20體積%的氟代碳酸伸乙酯組成。

【請求項3】 如請求項2所述之電解質，其中該視需要之添加劑包含約0.5重量%至約5重量%的PFPN。

【請求項4】 如請求項2所述之電解質，其中該視需要之共溶劑包含約5體積%至約15體積%的碳酸伸丙酯。

【請求項5】 如請求項2所述之電解質，其中該視需要之添加劑包含約0.5重量%至約3重量%的TEP。

【請求項6】 如請求項2所述之電解質，其中該視需要之添加劑包含約0.5重量%至約5重量%的PS。

【請求項7】 如請求項1所述之電解質，其中該溶劑實質上由以下組成：約60體積%至約75體積%的碳酸甲乙酯及約10體積%至約20體積%的氟代碳酸伸乙酯以及5體積%至25體積%的共溶劑，該共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物。

【請求項8】 一種鋰離子電池，其包含：

負極，包含約75重量%至約96重量%的活性材料、約0.1重量%至約7重量%的奈米級導電碳、及約4重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，其中該活性材料包含約45重量%至約100重量%的矽系活性材料及0至約55重量%的石墨碳；

正極，包含鋰金屬氧化物、導電碳、及聚合物黏合劑；

隔離膜（separator），位於該負極與該正極之間；

電解質，包含約1.1M至約2.2M鋰鹽及非水溶劑，其中該鋰鹽包含約60莫耳%至約100莫耳%的LiTFSI，且其中該非水溶劑包含約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯，50體積%至90體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物，以及不超過約35體積%的視需要之共溶劑，該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物；以及

容器，封裝該負極、該正極、該隔離膜及該電解質；

其中該電池基於該陰極活性材料重量而在2.5伏特與選定充電電壓之間在4C速率下具有至少約120毫安培小時／克的室溫放電比容量。

【請求項9】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該矽系活性材料包含矽-氧化矽碳複合材料。

【請求項10】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該石墨碳具有約1平方公尺／克至約20平方公尺／克的BET表面積。

【請求項11】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含聚醯亞胺與水系聚合物黏合劑之摻合物。

【請求項12】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含至少約50重量%的聚醯亞胺與第二聚合物黏合劑之摻合物，其中該第二聚合物黏合劑係選自由以下組成之群組：聚偏二氟乙烯、纖維素、苯乙烯-丁二烯橡膠、鋰化聚丙烯酸、其共聚物及其混合物，其中該聚醯亞胺具有至少約40%的伸長率，且該第二聚合物黏合劑之彈性大於該聚醯亞胺之彈性。

【請求項13】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含水溶性黏合劑。

【請求項14】 如請求項13所述之鋰離子電池，其中該水溶性黏合劑包含具有至少約5莫耳%的丙烯酸鹽部分及至少約5莫耳%的丙烯醯胺部分的聚（丙烯醯胺-共-丙烯酸鹽）。

【請求項15】 如請求項13所述之鋰離子電池，其中該水溶性黏合劑包含來自相應的單體的金屬-聚丙烯酸／丙烯酸酯（M-PAA）部分，其中M為鋰、鈉、鉀或其混合物的陽離子。

【請求項16】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物包含大致由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示的鋰鎳鈷錳氧化物，其中$0.45 \leq x$，$0.05 \leq y$，$z \leq 0.35$，$x + y + z \approx 1$。

【請求項17】 如請求項14所述之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物進一步包含由式$Li_{1+b}Ni_{\alpha}Mn_{\beta}Co_{\gamma}A_{\delta}O_{2-z}F_z$表示的富含鋰及錳的鋰鎳錳鈷氧化物，其中$b + \alpha + \beta + \gamma + \delta \approx 1$，b為約0.04至約0.3，α為0至約0.4，β為約0.2至約0.65，γ為0至約0.46，δ為約0至約0.15，及z為0至0.2，條件是α及γ皆不為0，且其中A為不同於鋰、錳、鎳及鈷的金屬。

【請求項18】 如請求項8所述之鋰離子電池，更包含補充鋰，該補充鋰的量為該負極之第一個循環不可逆容量損失的約80%至約180%，該鋰離子電池在第四個循環中在C／3放電速率下的負極容量除以正極容量的比率為約1.10至約1.95。

【請求項19】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該負極活性材料包含約60重量%至約95重量%的氧化矽系材料及約5重量%至約40重量%的石墨。

【請求項20】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中該溶劑實質上由以下組成：約60體積%至約85體積%的碳酸甲乙酯及約10體積%至約20體積%的氟代碳酸伸乙酯以及不超過25體積%的視需要之共溶劑，其中該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物。

【請求項21】 如請求項20所述之鋰離子電池，其中該鋰鹽實質上由約0.3M至約0.6M的$LiPF_6$及約0.8M至約1.4M的LiTFSI以及不超過約5莫耳%的視需要之其他鋰鹽組成。

【請求項22】 如請求項21所述之鋰離子電池，其中該電解質實質上由以下組成：

鋰鹽，

溶劑，

不超過約10重量%（wt%）的視需要之添加劑，該視需要之添加劑係選自由以下組成之群組：磷酸三乙酯（TEP）、乙氧基（五氟）環三磷腈（PFPN）、1,3-丙磺酸內酯（PS）、及其混合物；以及

不超過約5重量%的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑。

【請求項23】 如請求項8所述之鋰離子電池，其中當在室溫下以4C的速率在2.5伏特與選定充電電壓之間自第10個循環至第700個循環進行循環時，該鋰離子電池在第700個循環時的容量為第7個循環時容量的至少約80%。

【請求項24】 一種鋰離子電池，其包含：

負極，包含約75重量%至約96重量%的活性材料、約0.1重量%至約7重量%的奈米級導電碳、及約4重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，其中該活性材料包含約45重量%至約100重量%的矽系活性材料及0重量%至約55重量%的石墨碳；

正極，包含鋰金屬氧化物、導電碳、及聚合物黏合劑；

隔離膜，位於該負極與該正極之間；

電解質，包含約1.0M至約2.5M鋰鹽及非水溶劑，其中該鋰鹽包含約60莫耳%至約100莫耳%的LiTFSI，且其中該非水溶劑包含約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯；以及

容器，封裝該負極、該正極、該隔離膜及該電解質；

其中該電池基於該陰極活性材料重量而在2.5伏特與選定充電電壓之間在4C速率下具有至少約120毫安培小時／克的室溫放電比容量，以及

其中當在室溫下以4C的速率在2.5伏特與選定充電電壓之間自第10個循環至第700個循環進行循環時，該鋰離子電池在第700個循環時的容量為第7個循環時容量的至少約80%。

【請求項25】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該容器為軟包（pouch）。

【請求項26】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該容器為罐（canister），且該負極及該正極被卷成圓柱形或棱柱形。

【請求項27】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該非水溶劑包含約50體積%至約90體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物，以及不超過約35體積%的視需要之共溶劑，該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物。

【請求項28】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該矽系活性材料包括矽-氧化矽碳複合材料。

【請求項29】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該石墨碳具有約1平方公尺／克至約20平方公尺／克的BET表面積。

【請求項30】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含聚醯亞胺與水系聚合物黏合劑之摻合物。

【請求項31】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含至少約50重量%的聚醯亞胺與第二聚合物黏合劑之摻合物，其中該第二聚合物黏合劑係選自由以下組成之群組：聚偏二氟乙烯、纖維素、苯乙烯-丁二烯橡膠、鋰化聚丙烯酸、其共聚物及其混合物，其中該聚醯亞胺具有至少約40%的伸長率，且該第二聚合物黏合劑之彈性大於該聚醯亞胺之彈性。

【請求項32】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含水溶性黏合劑。

【請求項33】 如請求項32所述之鋰離子電池，其中該水溶性黏合劑包含具有至少約5莫耳%的丙烯酸鹽部分及至少約5莫耳%的丙烯醯胺部分的聚（丙烯醯胺-共-丙烯酸鹽）。

【請求項34】 如請求項32所述之鋰離子電池，其中該水溶性黏合劑包含來自相應的單體的金屬-聚丙烯酸／丙烯酸酯（M-PAA）部分，其中M為鋰、鈉、鉀或其混合物的陽離子。

【請求項35】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物包含大致由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示的鋰鎳鈷錳氧化物，其中$0.45 \leq x$，$0.05 \leq y$，$z \leq 0.35$，$x + y + z \approx 1$。

【請求項36】 如請求項24所述之鋰離子電池，更包含補充鋰，該補充鋰之量為該負極之第一個循環不可逆容量損失的約80%至約180%，該鋰離子電池在第四個循環中在C／3放電速率下的負極容量除以正極容量的比率為約1.10至約1.95。

【請求項37】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該負極活性材料包含約60重量%至約95重量%的氧化矽系材料及約5重量%至約40重量%的石墨。

【請求項38】 如請求項24所述之鋰離子電池，其中該溶劑實質上由以下組成：約60體積%至約85體積%的碳酸甲乙酯及約10體積%至約20體積%的氟代碳酸伸乙酯以及不超過25體積%的視需要之共溶劑，該視需要之共溶劑係選自由以下組成之群組：：碳酸伸丙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、及其混合物。

【請求項39】 如請求項38所述之鋰離子電池，其中該鋰鹽實質上由約0.3M至約0.6M的$LiPF_6$及約0.8M至約1.4M的LiTFSI以及不超過約5莫耳%的視需要之其他鋰鹽組成。

【請求項40】 如請求項39所述之鋰離子電池，其中該電解質實質上由以下組成：

鋰鹽，

溶劑，

不超過約10重量%（wt%）的視需要之添加劑，該視需要之添加劑係選自由以下組成之群組：磷酸三乙酯（TEP）、乙氧基（五氟）環三磷腈（PFPN）、1,3-丙磺酸內酯（PS）、及其混合物；以及

不超過約5重量%的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑。

【請求項41】 一種鋰離子電池，其包括：

負極，包含約75重量%至約96重量%的活性材料、約0.1重量%至約7重量%的奈米級導電碳及約4重量%至約20重量%的聚合物黏合劑，其中該活性材料包含約45重量%至約100重量%的矽系活性材料及0至約55重量%的石墨碳；

正極，包含鋰金屬氧化物、導電碳、及聚合物黏合劑；

隔離膜，位於該負極與該正極之間；

電解質，包含約1.1M至約2.2M鋰鹽及非水溶劑，其中該鋰鹽包含約90莫耳%至約100莫耳%的$LiPF_6$，且其中該非水溶劑包含約5體積%至約25體積%的氟代碳酸伸乙酯、50體積%至80體積%的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或其混合物、約5體積%至約15體積%的碳酸伸丙酯、以及約5體積%至約20體積%的乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、或其混合物；以及

容器，封裝該負極、該正極、該隔離膜及該電解質；

其中該電池基於該陰極活性材料重量而在2.5伏特與選定充電電壓之間在4C速率下具有至少約120毫安培小時／克的室溫放電比容量，以及其中當在室溫下以1C速率在2.5伏特與選定充電電壓之間自第10個循環至第650個循環進行循環時，該鋰離子電池在第650個循環時的容量為第7個循環時容量的至少約80%。

【請求項42】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該矽系活性材料包括矽-氧化矽碳複合材料。

【請求項43】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該石墨碳具有約1平方公尺／克至約20平方公尺／克的BET表面積。

【請求項44】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含聚醯亞胺及水系聚合物黏合劑之摻合物。

【請求項45】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含至少約50重量%的聚醯亞胺與第二聚合物黏合劑之摻合物，其中該第二聚合物黏合劑係選自由以下組成之群組：聚偏二氟乙烯、纖維素、苯乙烯-丁二烯橡膠、鋰化聚丙烯酸、其共聚物及其混合物，其中該聚醯亞胺具有至少約40%的伸長率，且該第二聚合物黏合劑之彈性大於該聚醯亞胺之彈性。

【請求項46】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該負極之該聚合物黏合劑包含水溶性黏合劑。

【請求項47】 如請求項46所述之鋰離子電池，其中該水溶性黏合劑包含具有至少約5莫耳%的丙烯酸鹽部分及至少約5莫耳%的丙烯醯胺部分的聚（丙烯醯胺-共-丙烯酸鹽）。

【請求項48】 如請求項46所述之鋰離子電池，其中該水溶性黏合劑包含來自相應的單體的金屬-聚丙烯酸／丙烯酸酯（M-PAA）部分，其中M為鋰、鈉、鉀或其混合物的陽離子。

【請求項49】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物包含大致由式$LiNi_xMn_yCo_zO_2$表示的鋰鎳鈷錳氧化物，其中$0.45 \leq x$，$0.05 \leq y$，$z \leq 0.35$，$x + y + z \approx 1$。

【請求項50】 如請求項41所述之鋰離子電池，更包含補充鋰，該補充鋰的量為該負極之第一個循環不可逆容量損失的約80%至約180%，該鋰離子電池在第四個循環中在C／3放電速率下的負極容量除以正極容量的比率為約1.10至約1.95。

【請求項51】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該負極活性材料包含約60重量%至約95重量%的氧化矽系材料及約5重量%至約40重量%的石墨。

【請求項52】 如請求項41所述之鋰離子電池，其中該溶劑實質上由約60體積%至約75體積%的碳酸甲乙酯及約10體積%至約20體積%的氟代碳酸伸乙酯組成。

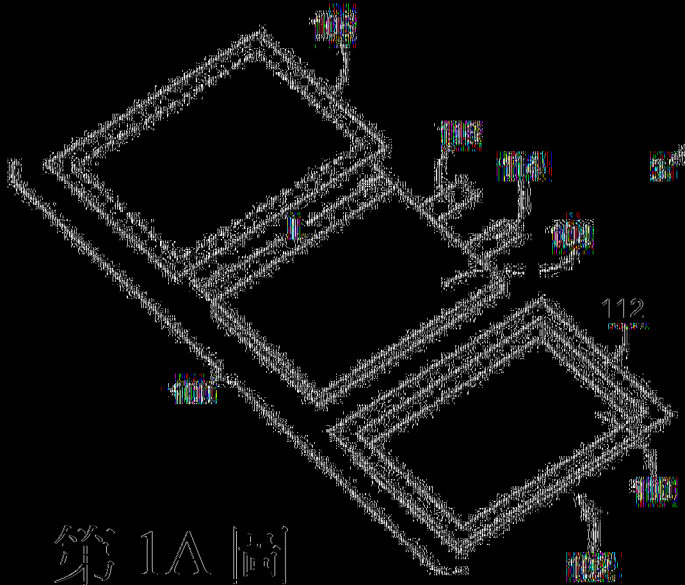
【請求項53】 如請求項52所述之鋰離子電池，其中該電解質實質上由以下組成：

鋰鹽，

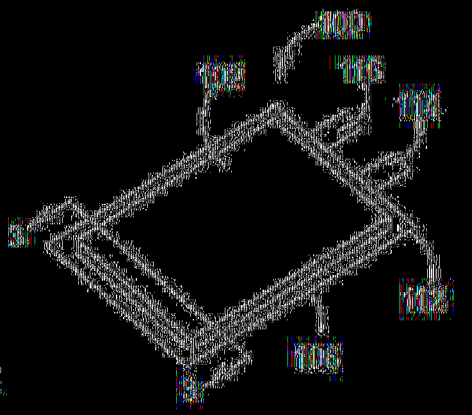
溶劑，

不超過約10重量%（wt%）的視需要之添加劑，該視需要之添加劑係選自由以下組成之群組：磷酸三乙酯（TEP）、乙氧基（五氟）環三磷腈（PFPN）、1,3-丙磺酸內酯（PS）、及其混合物；以及

不超過約5重量%的額外共溶劑及／或無鋰有機添加劑。



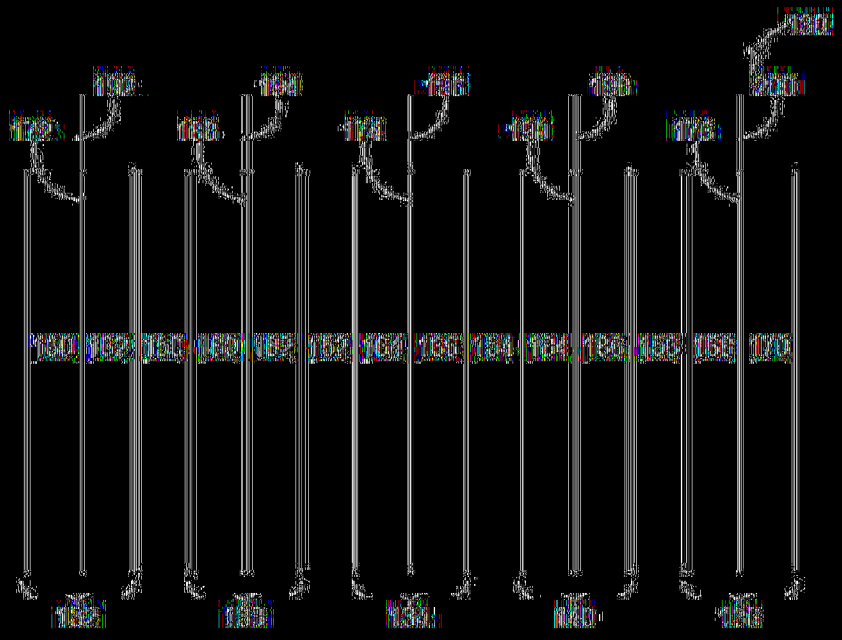
第 1A 圖



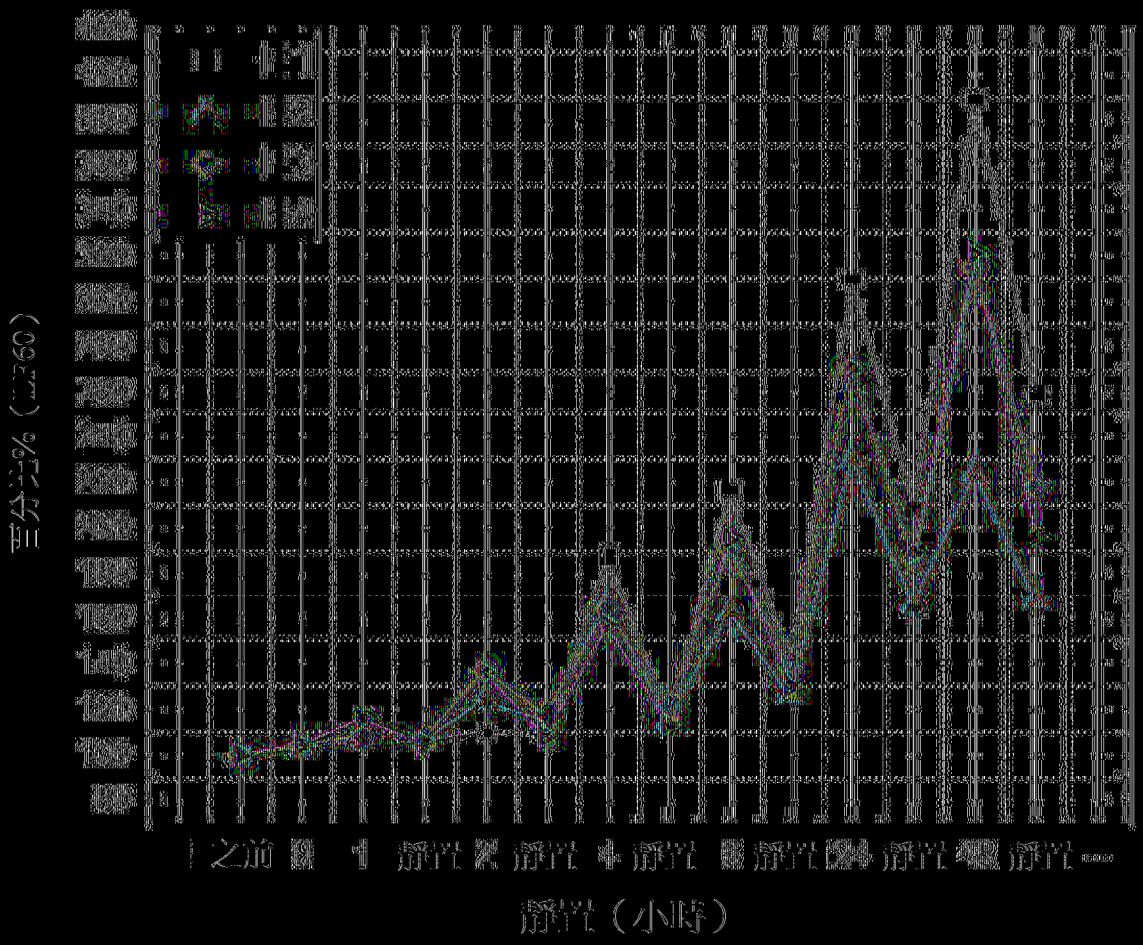
第 1B 圖



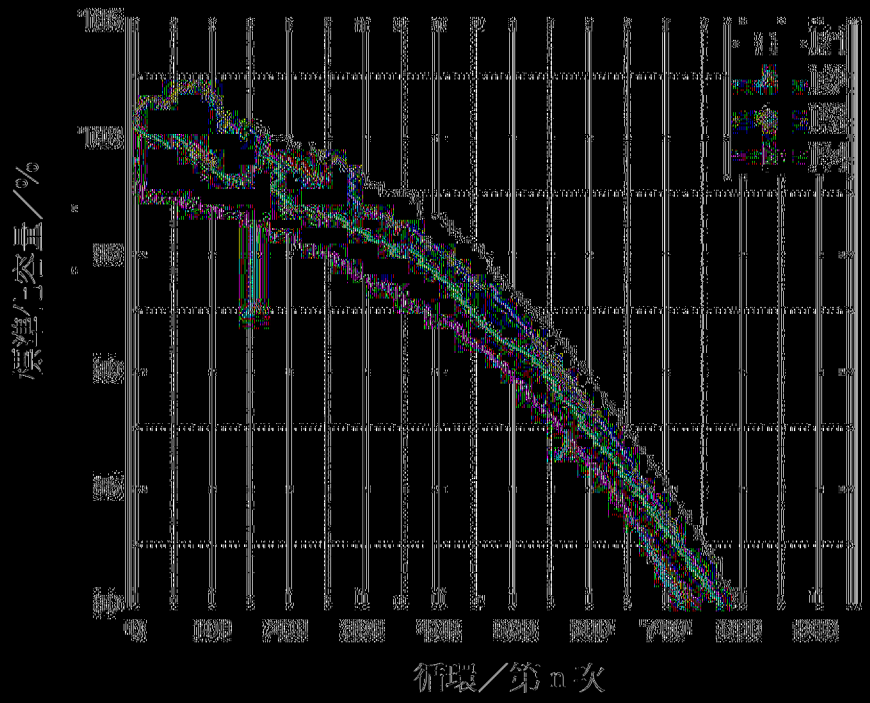
第 1C 圖



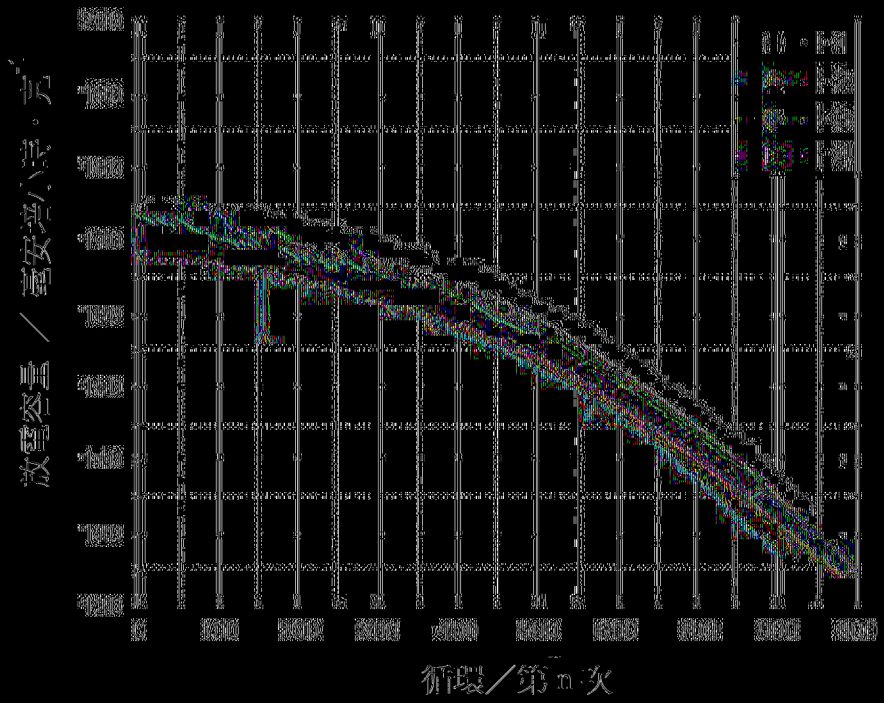
第 1D 圖



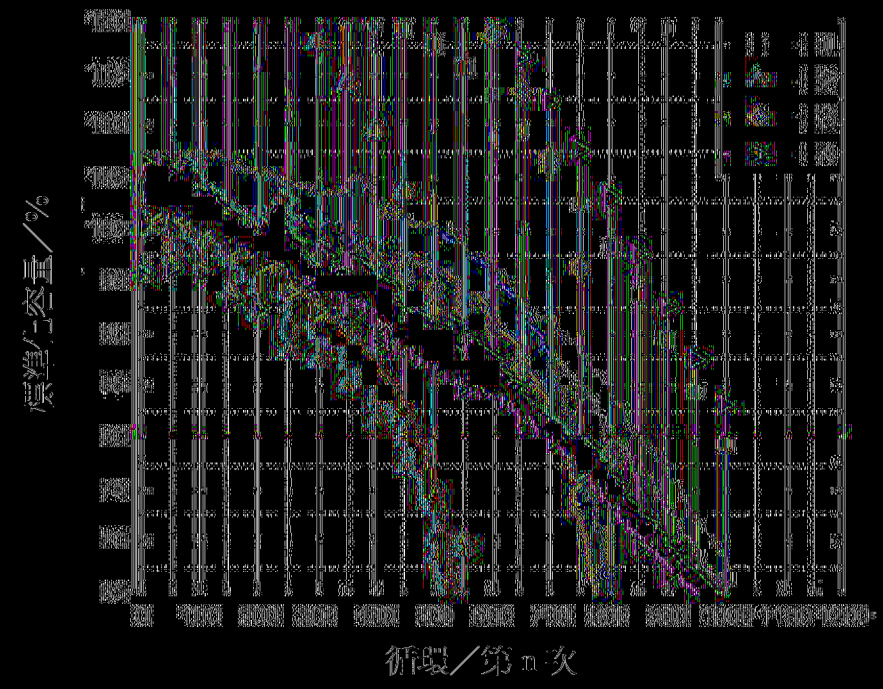
第 2 圖



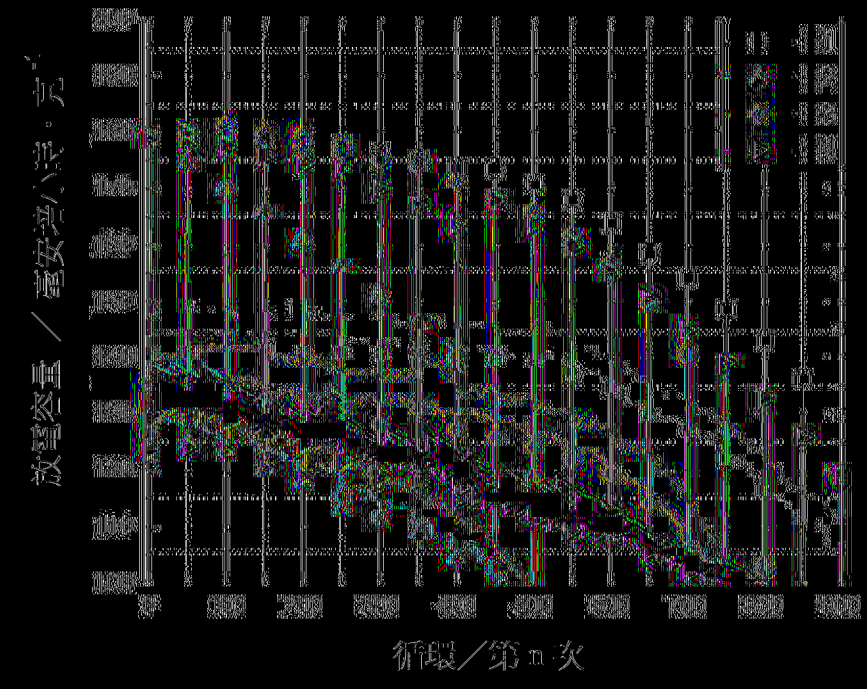
第 3A 圖



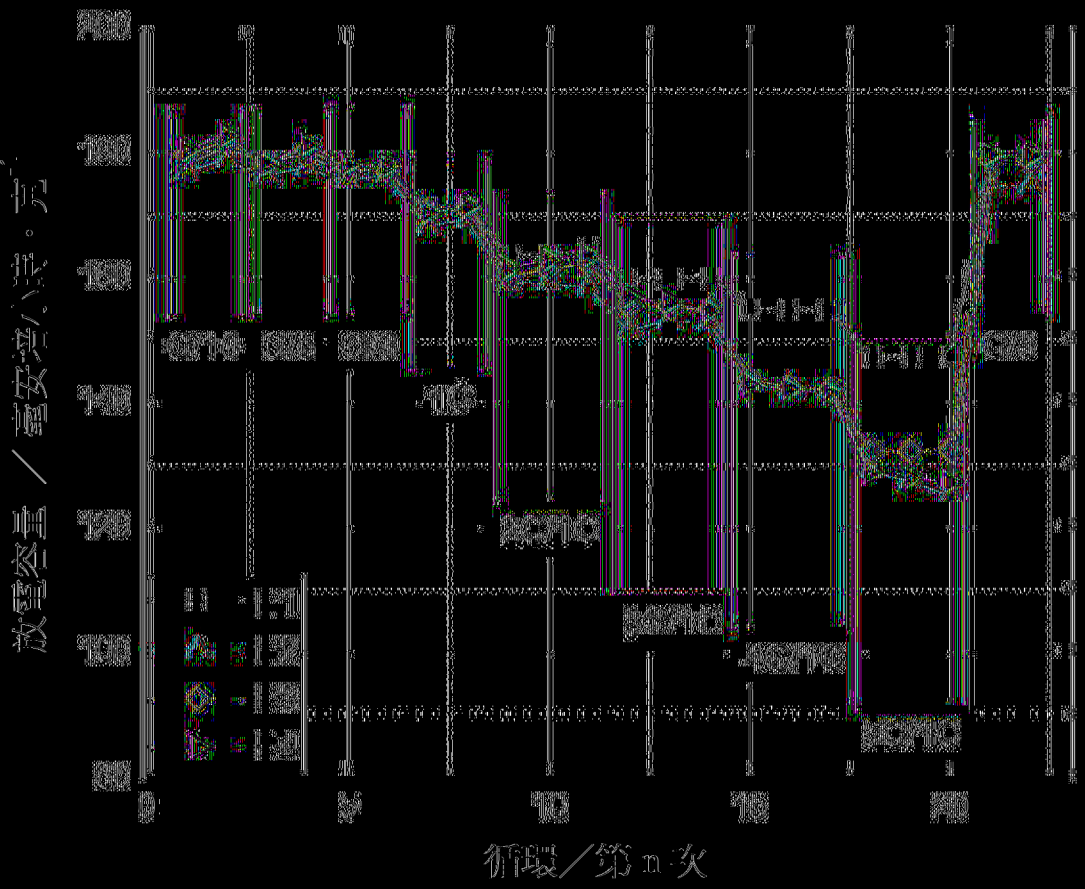
第 3B 圖



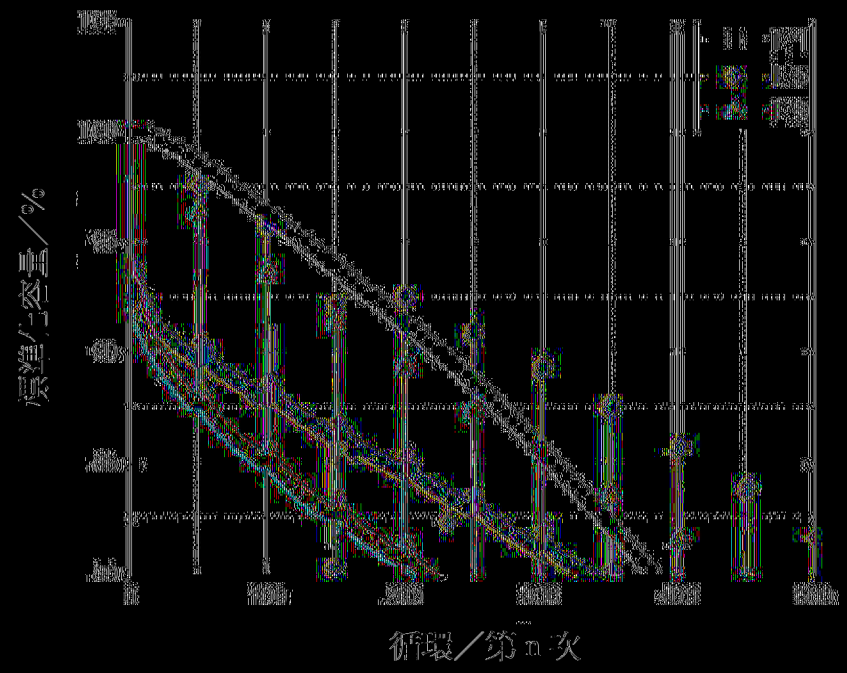
第 3C 圖



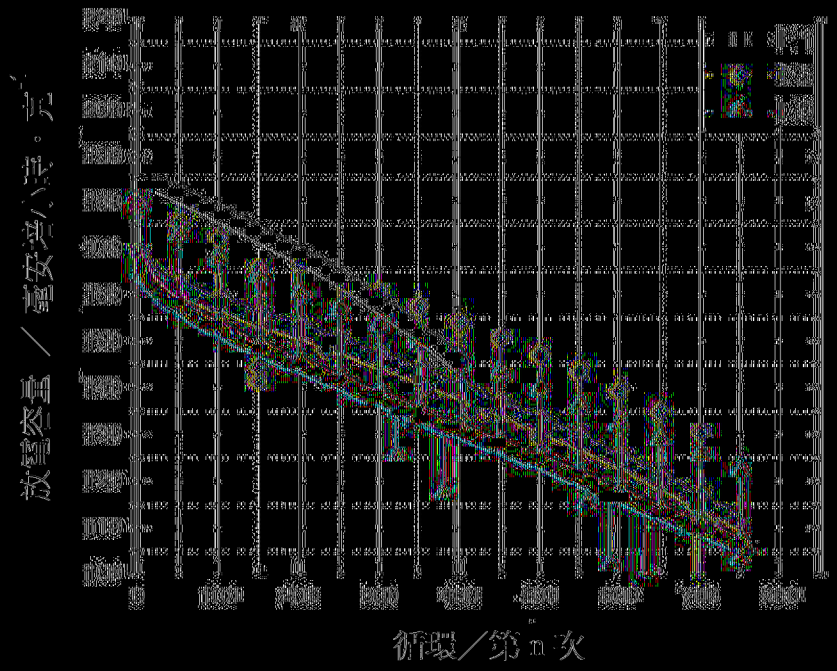
第 3D 圖



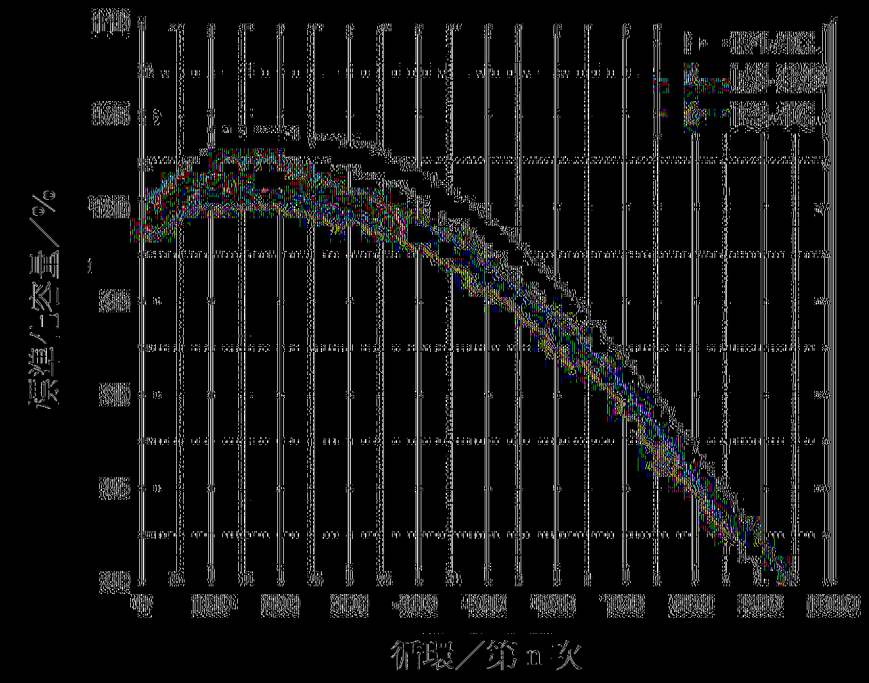
第 3E 圖



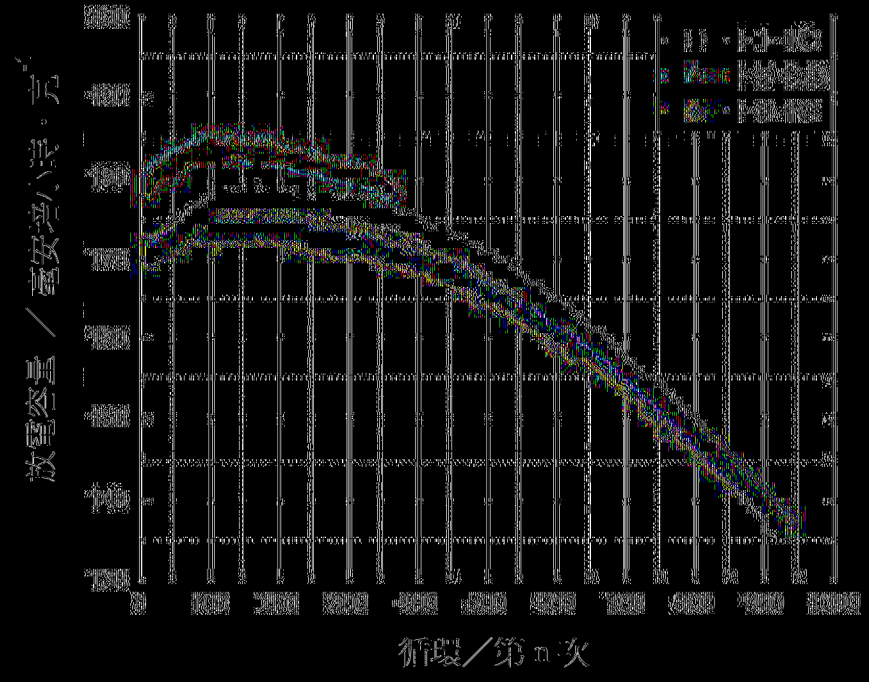
第 4A 圖



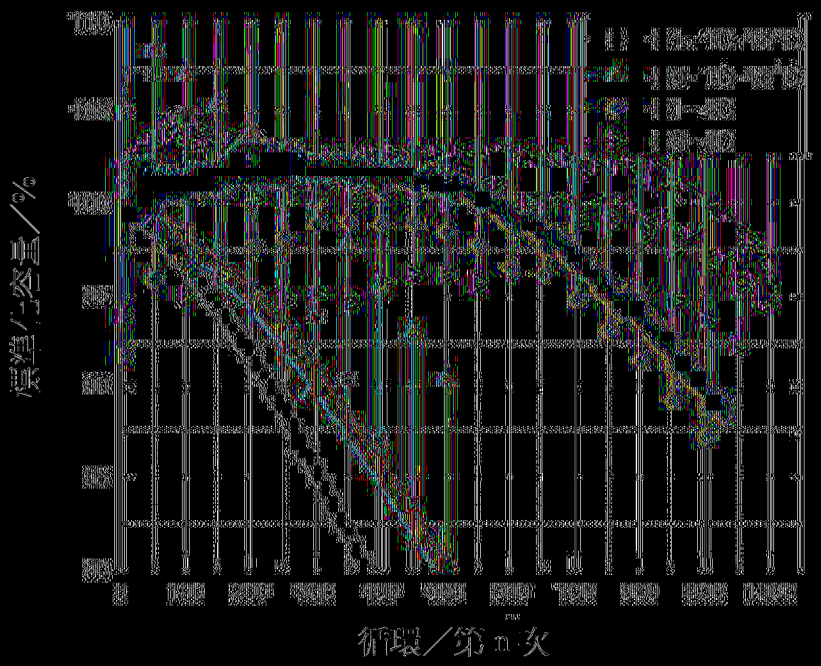
第 4B 圖



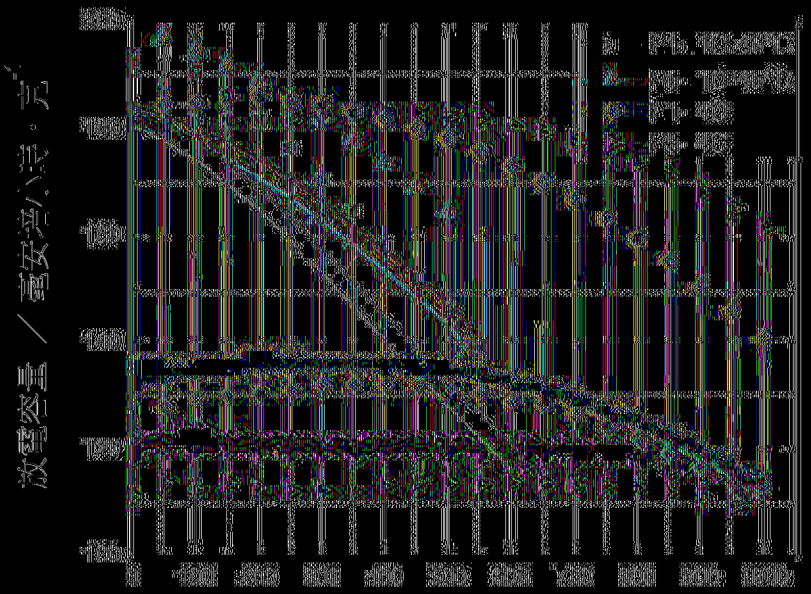
第 5A 圖



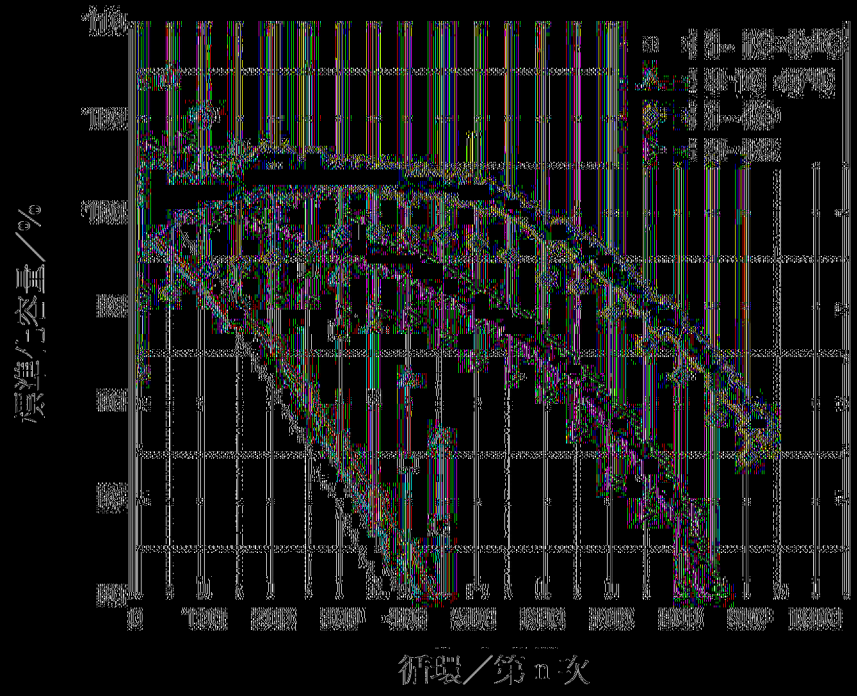
第 5B 圖



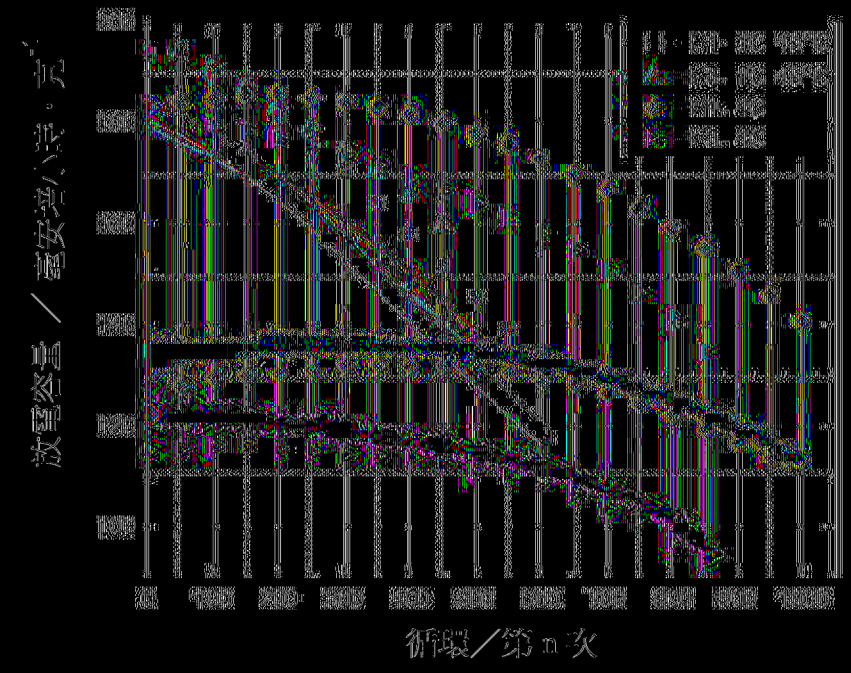
第 5C 圖



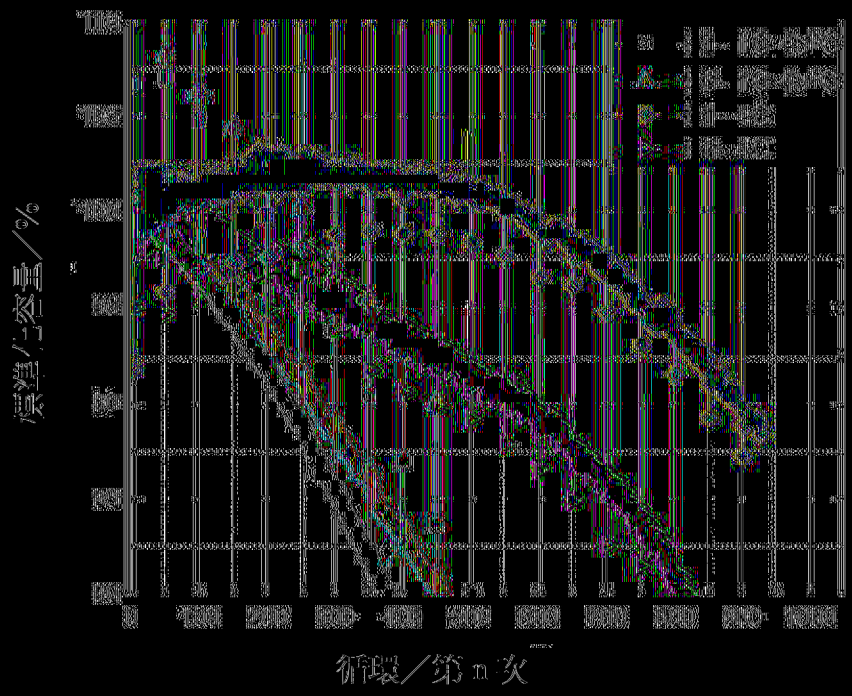
第 5D 圖



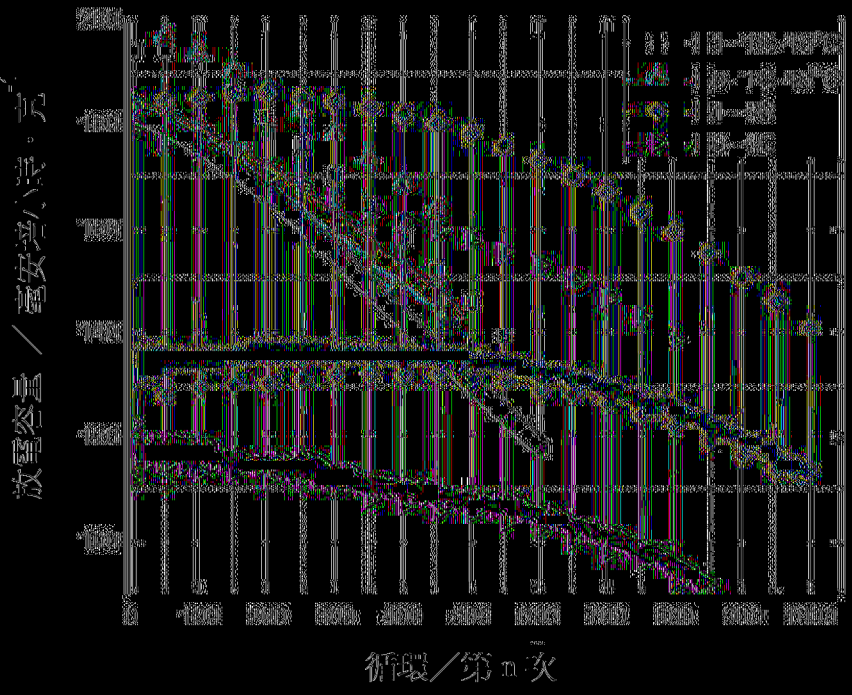
第 6A 圖



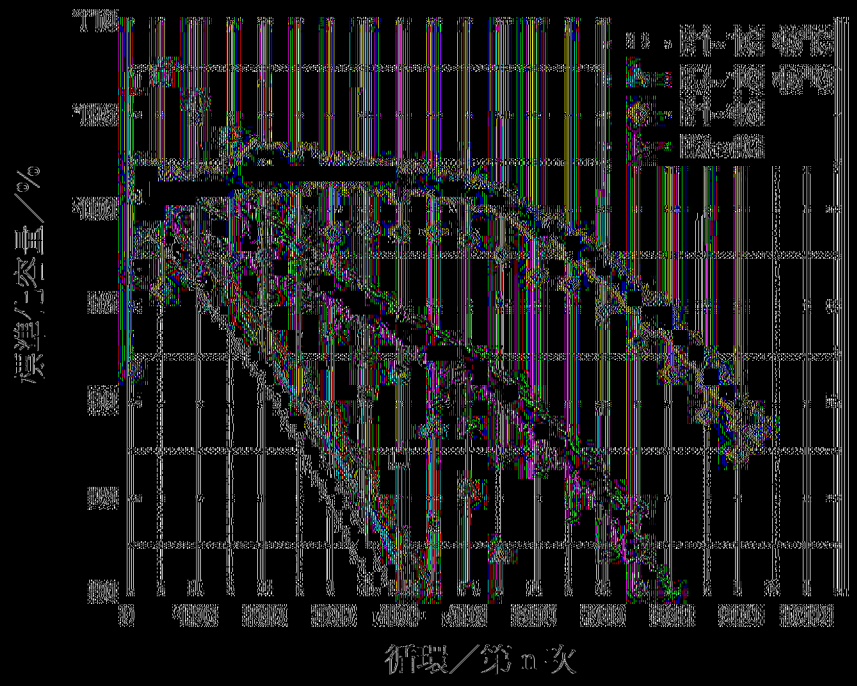
第 6B 圖



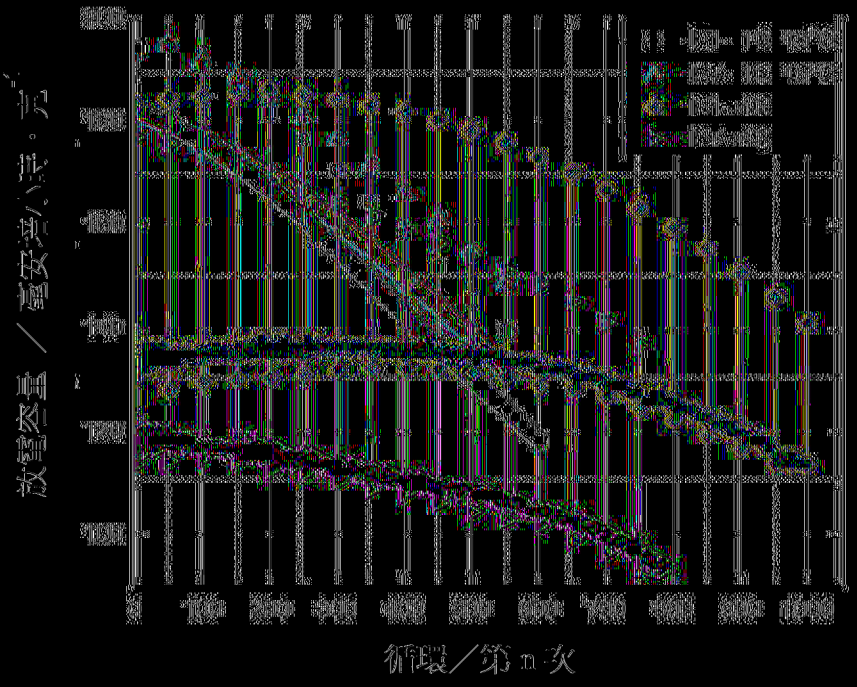
第 7A 圖



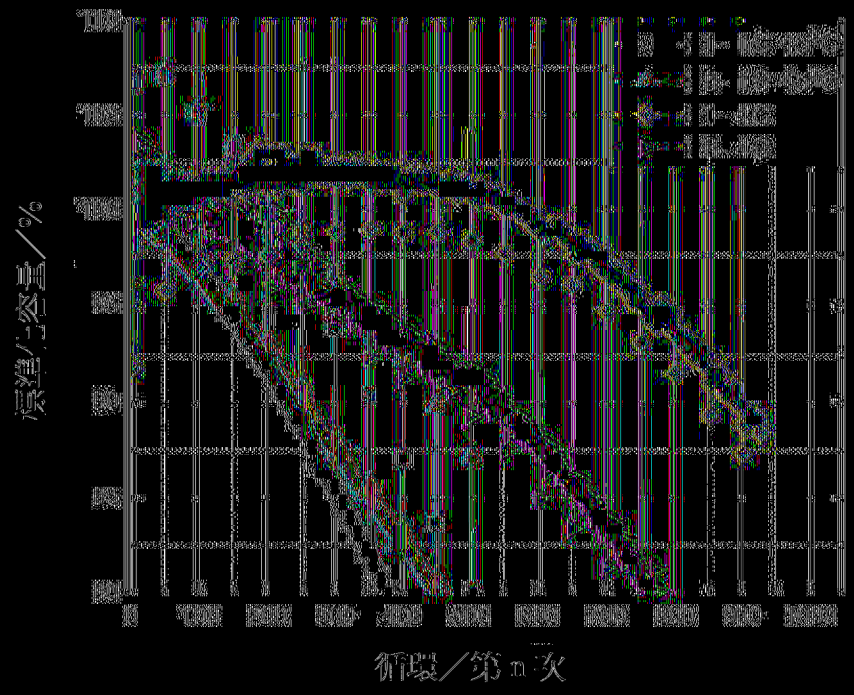
第 7B 圖



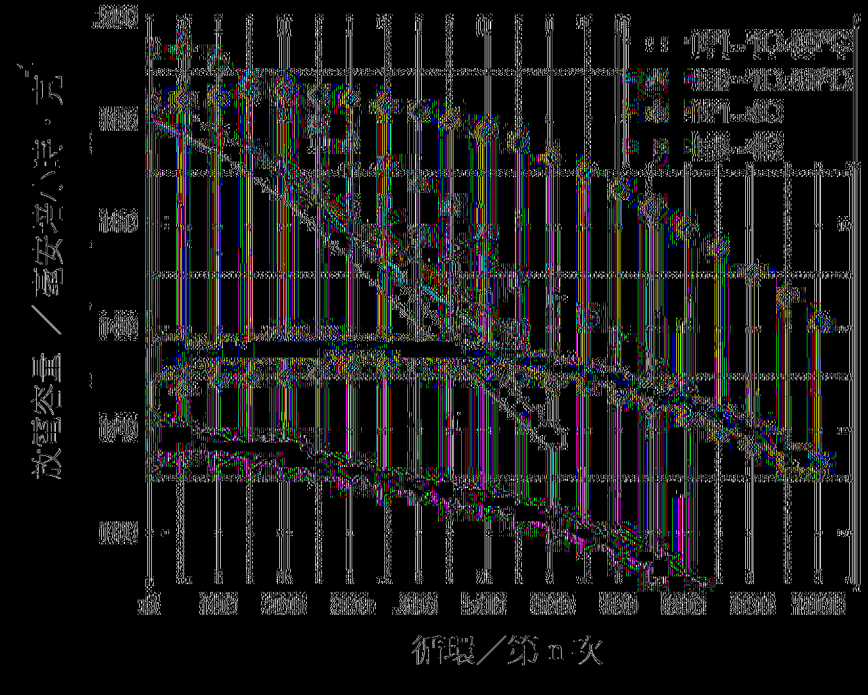
第 8A 圖



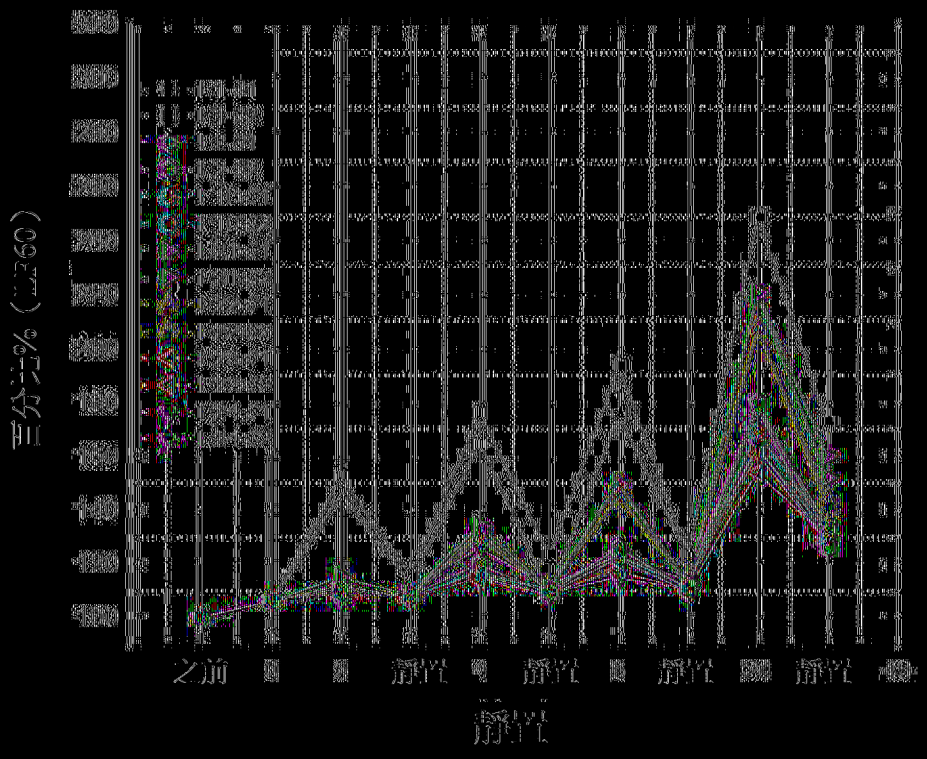
第 8B 圖



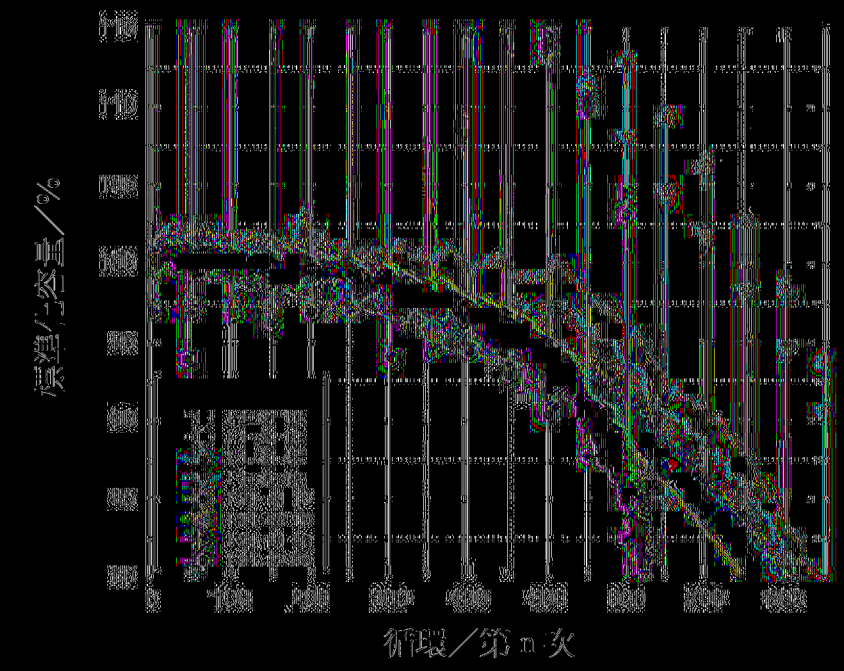
第 9A 圖

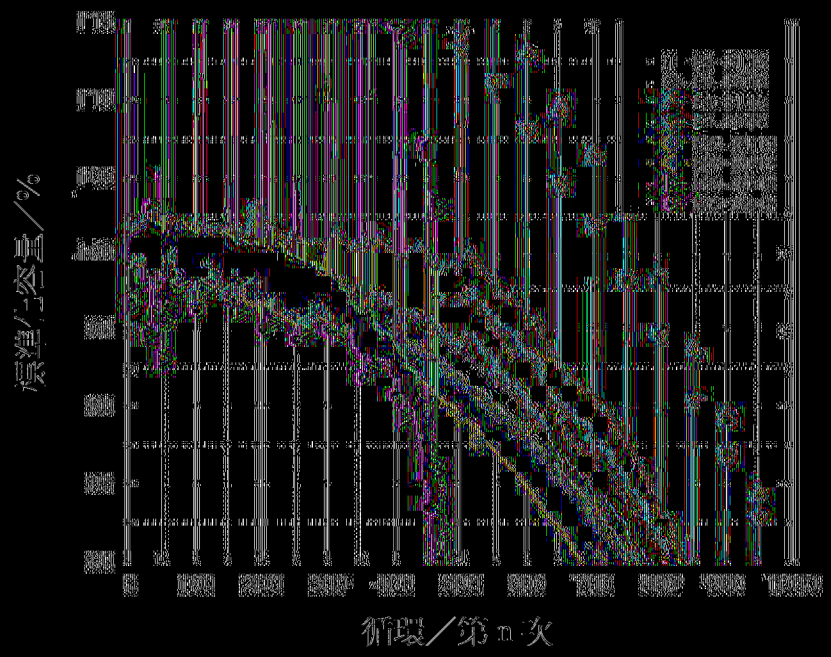


第 9B 圖

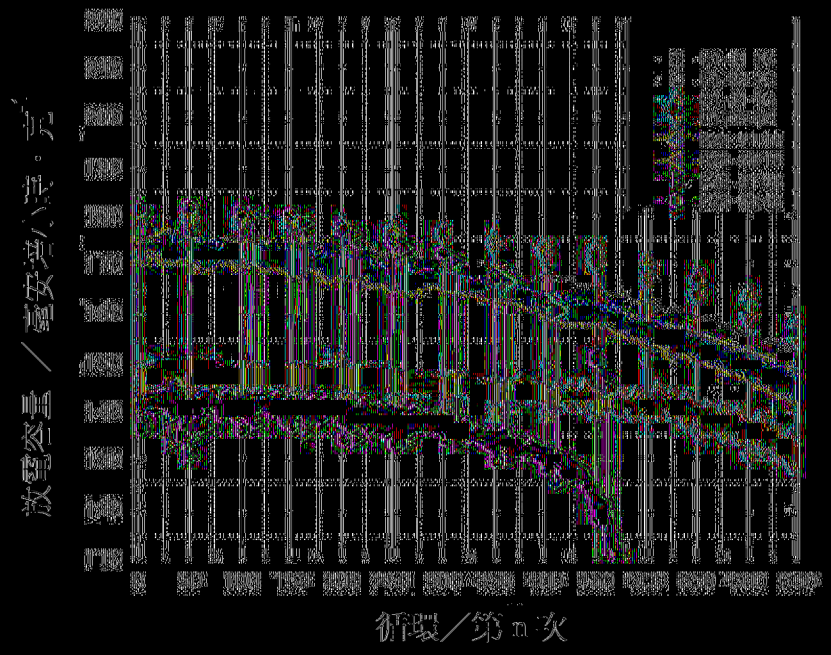


第 10 圖

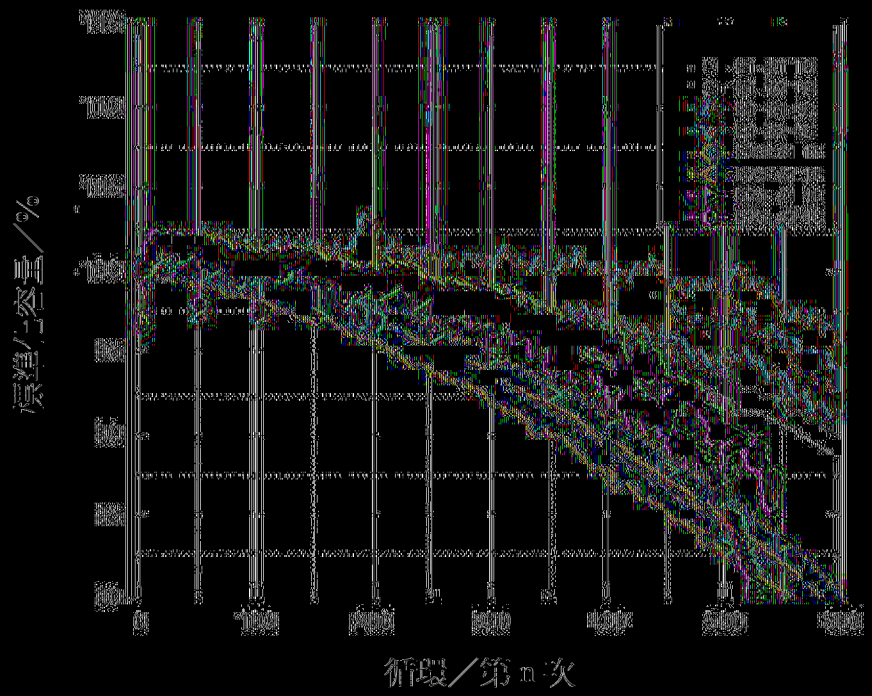

B
B
B



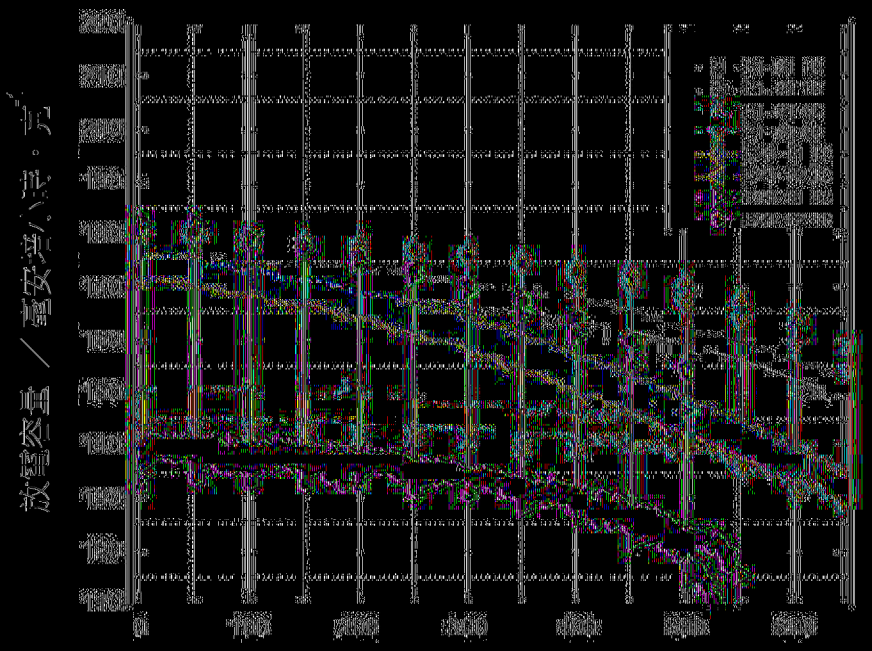
第 12A



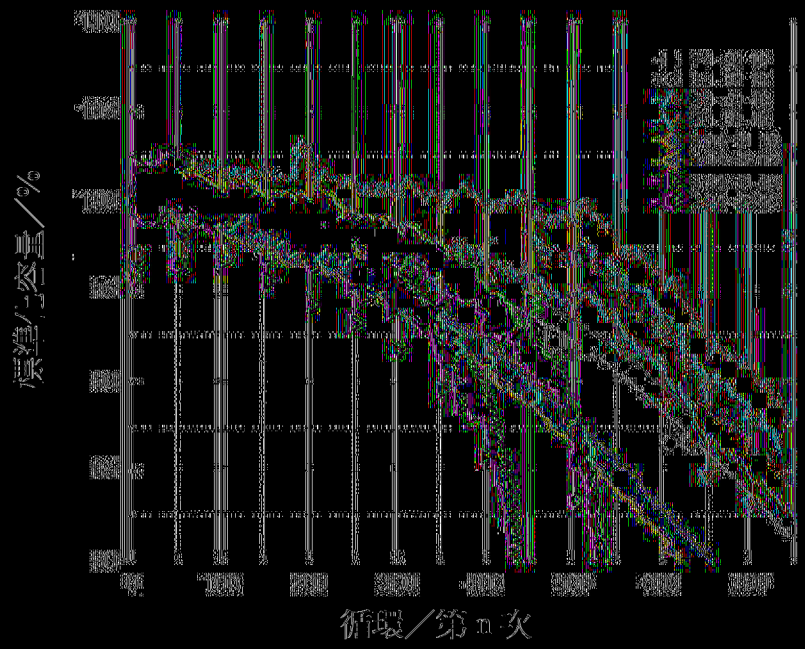
第 12B 圖



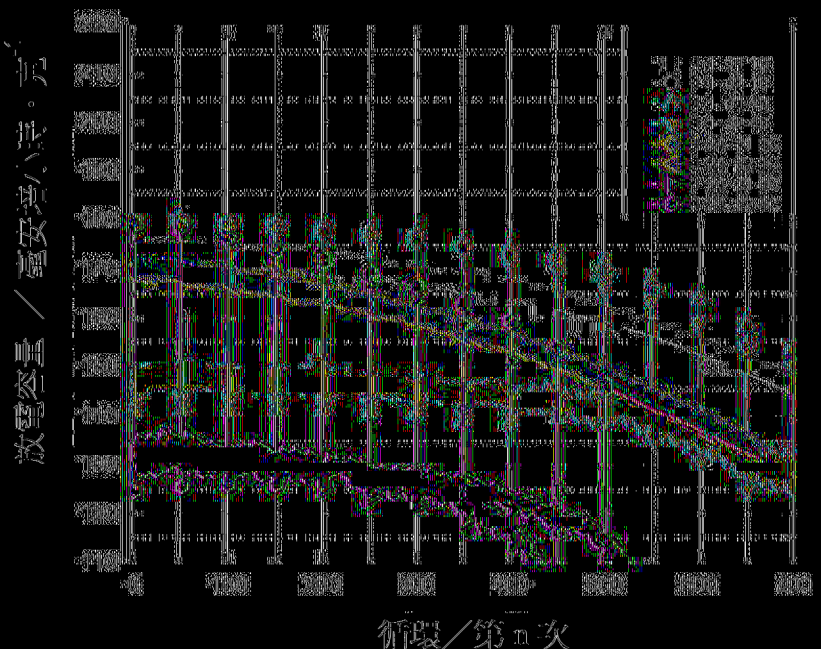
第 13A 圖



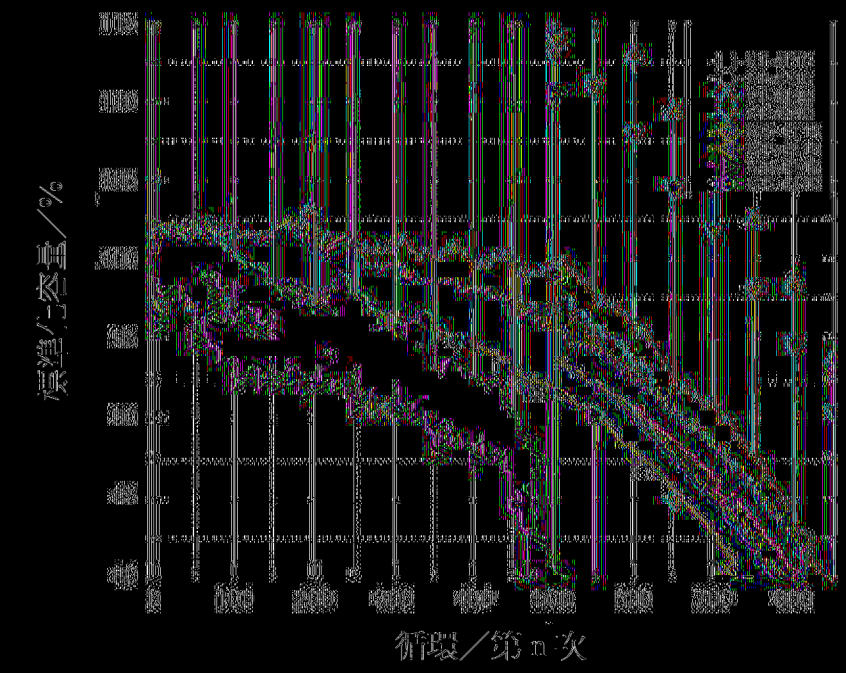
第 13B 圖



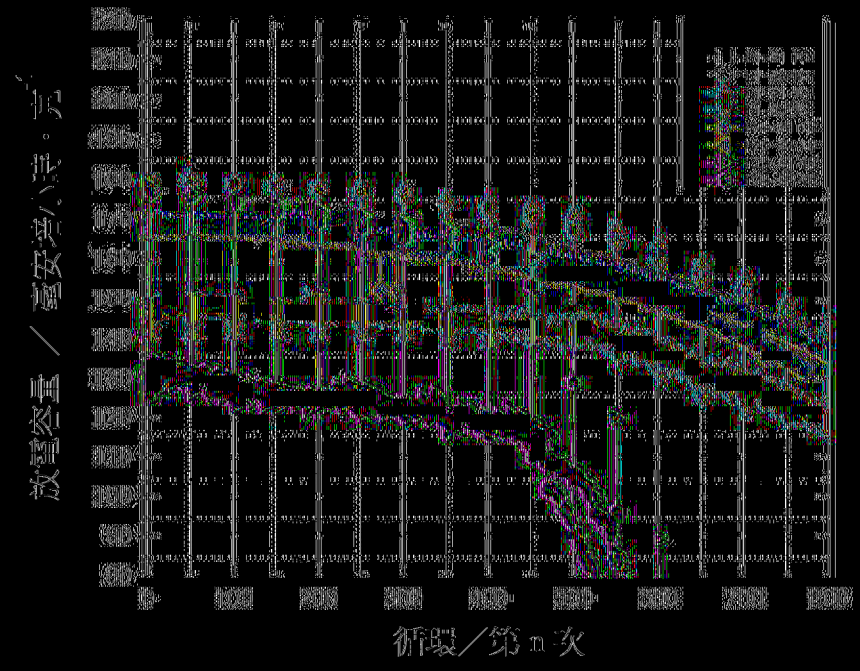
第 14A 圖



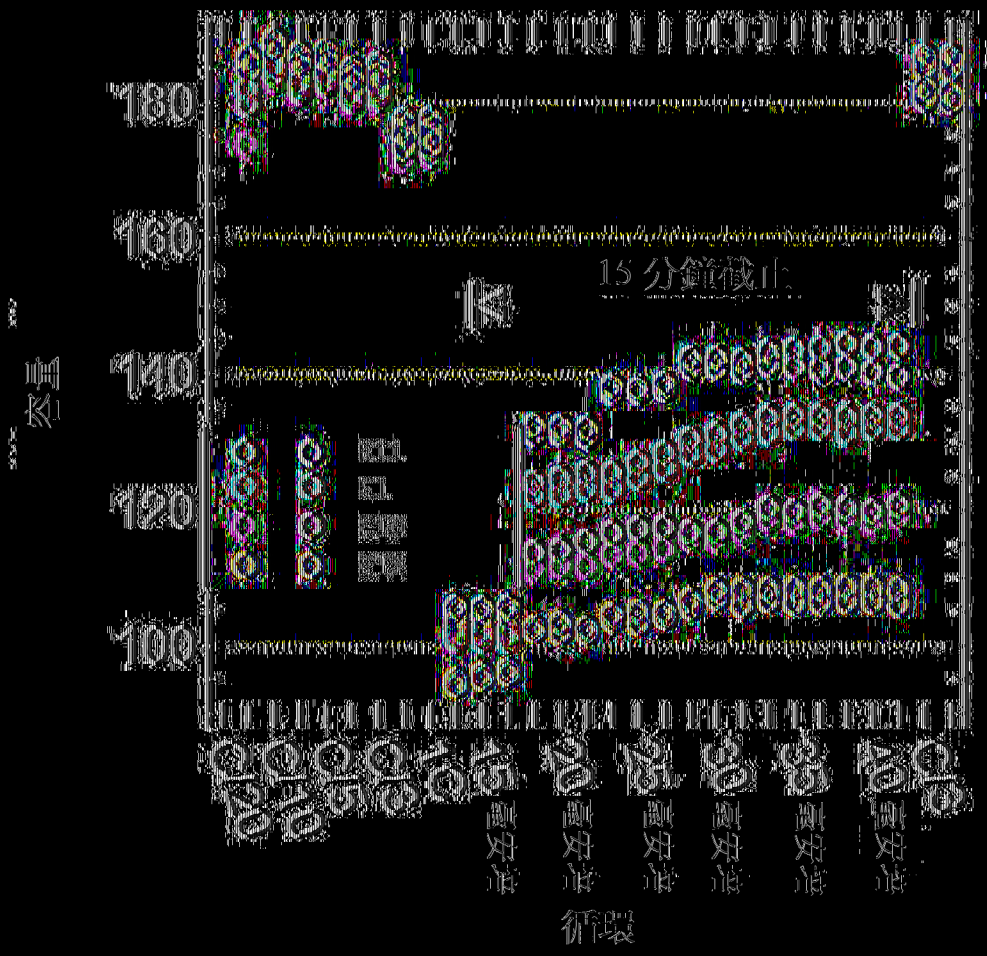
第 14B 圖



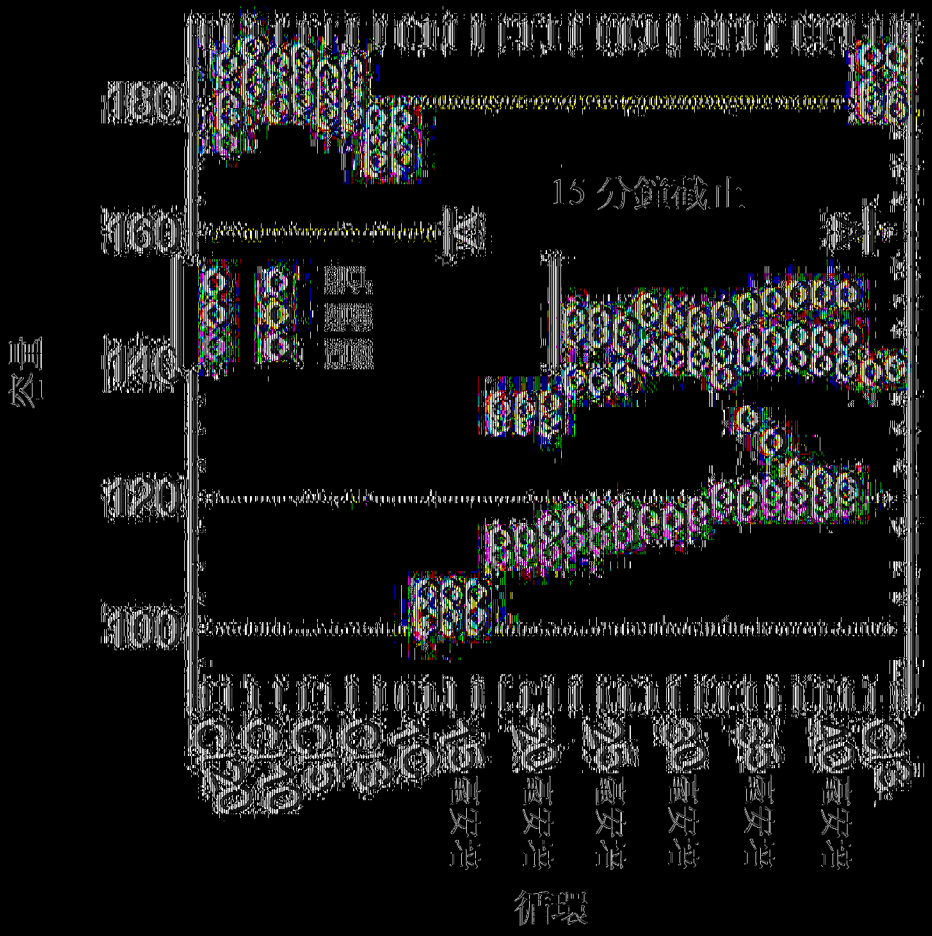
第 15A 圖



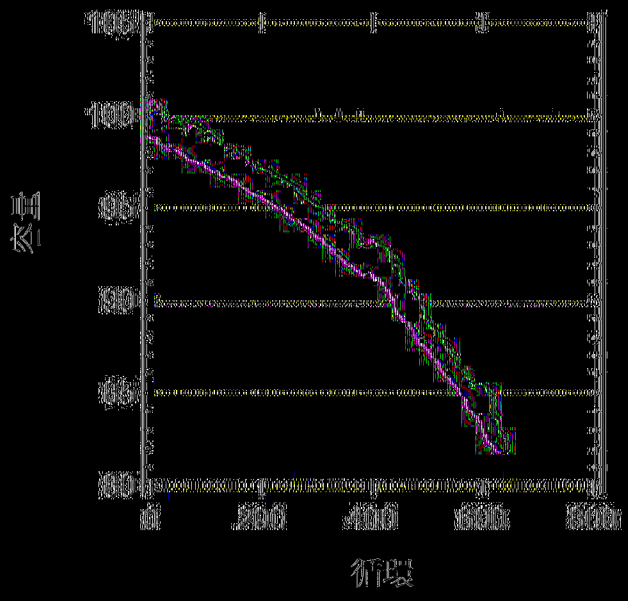
第 15B 圖



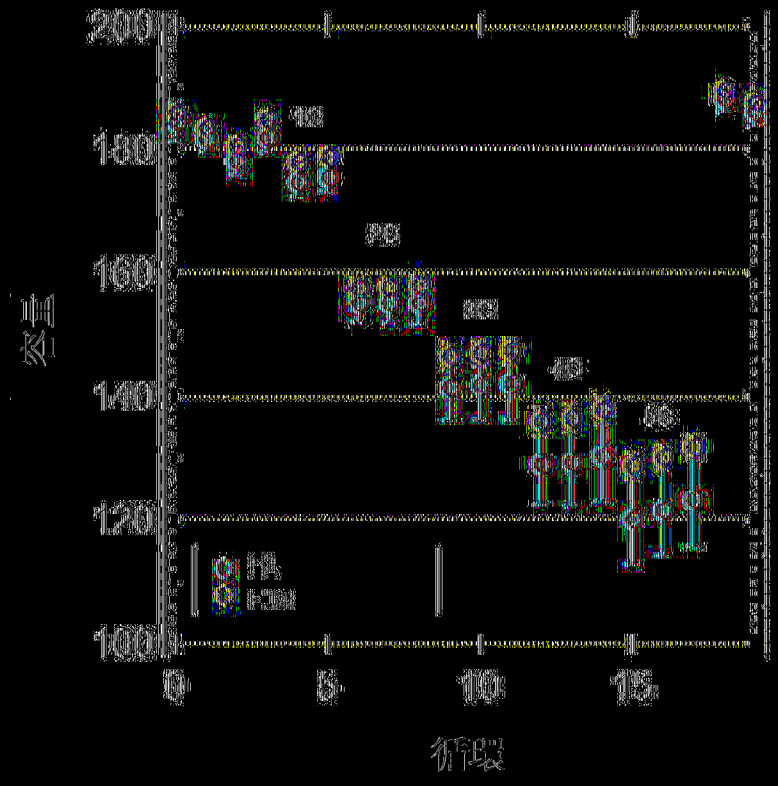
第16圖



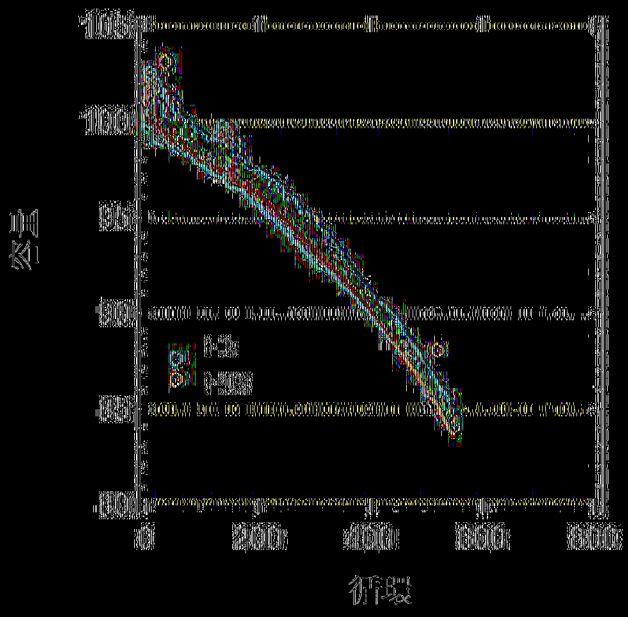
第17圖


100
95
90
85
80
0
200
400
600
800
容量
循環

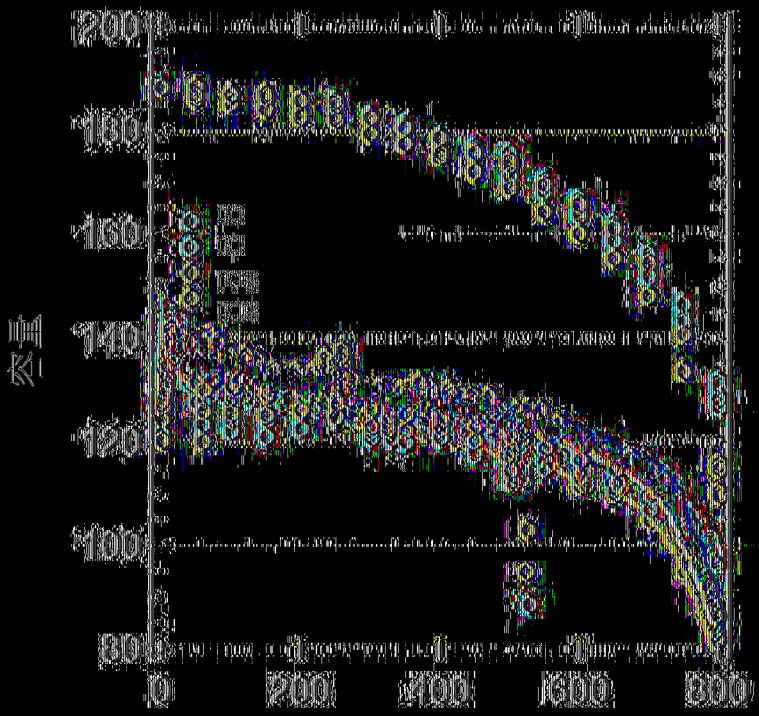
第 18 圖


200
180
160
140
120
100
0
5
10
15
容量
循環

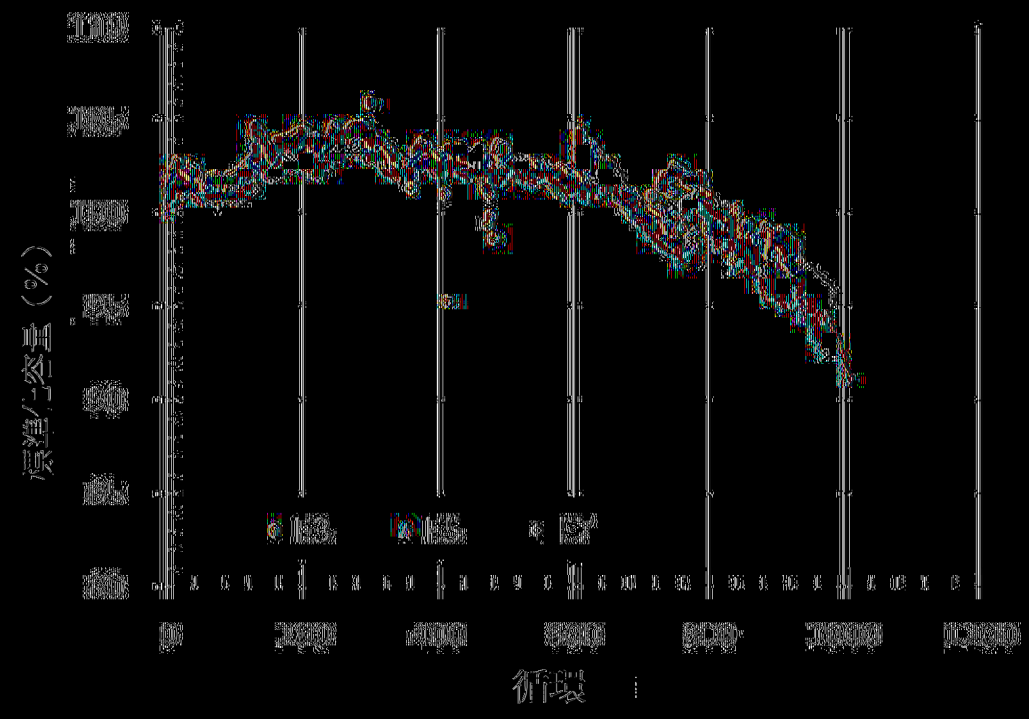
第 19A 圖



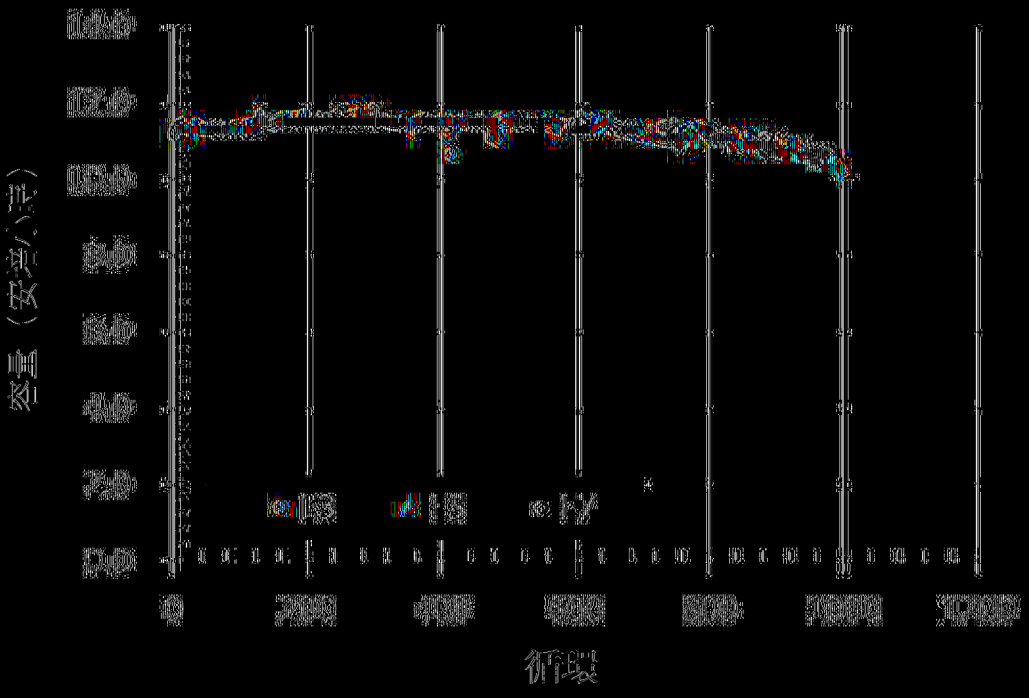
第 19B 圖



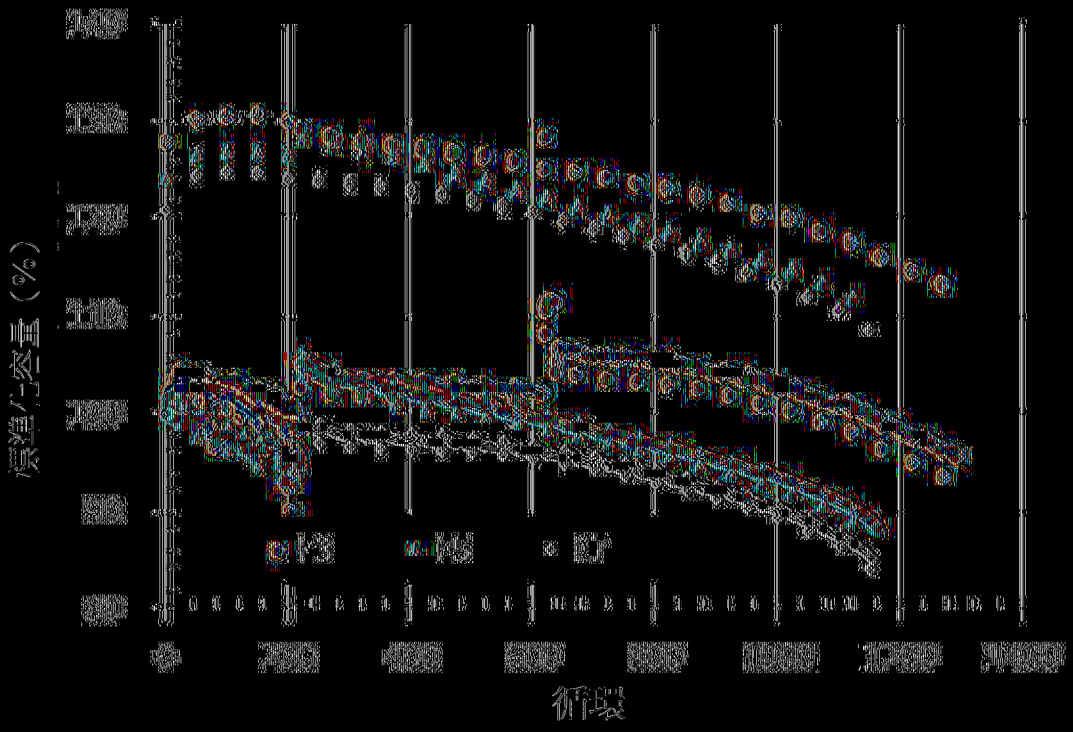
第 19C 圖



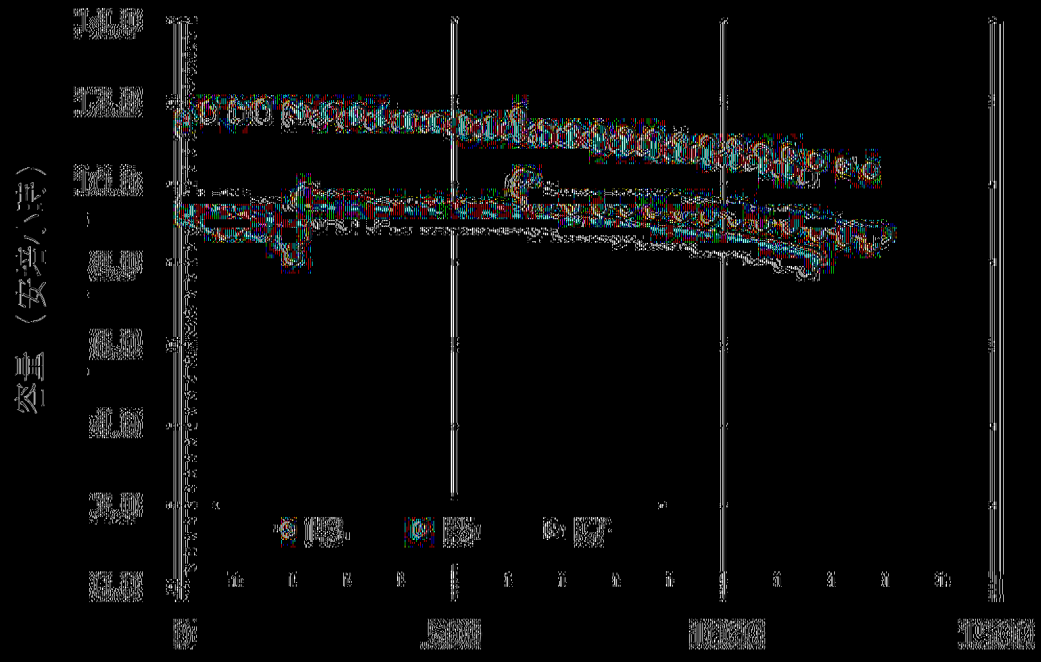
第 20A 圖



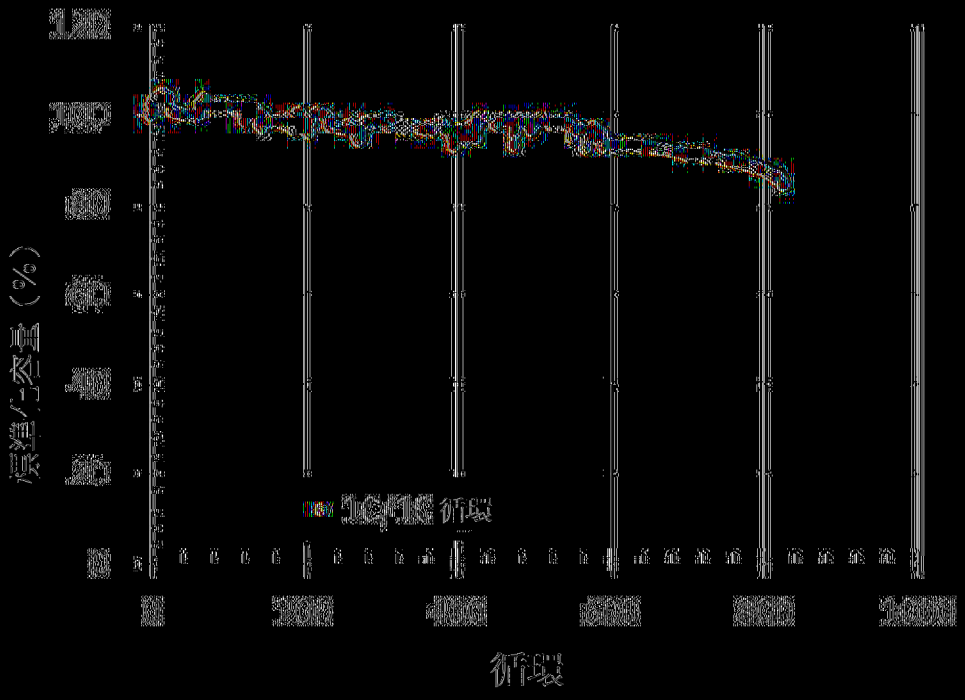
第 20B 圖



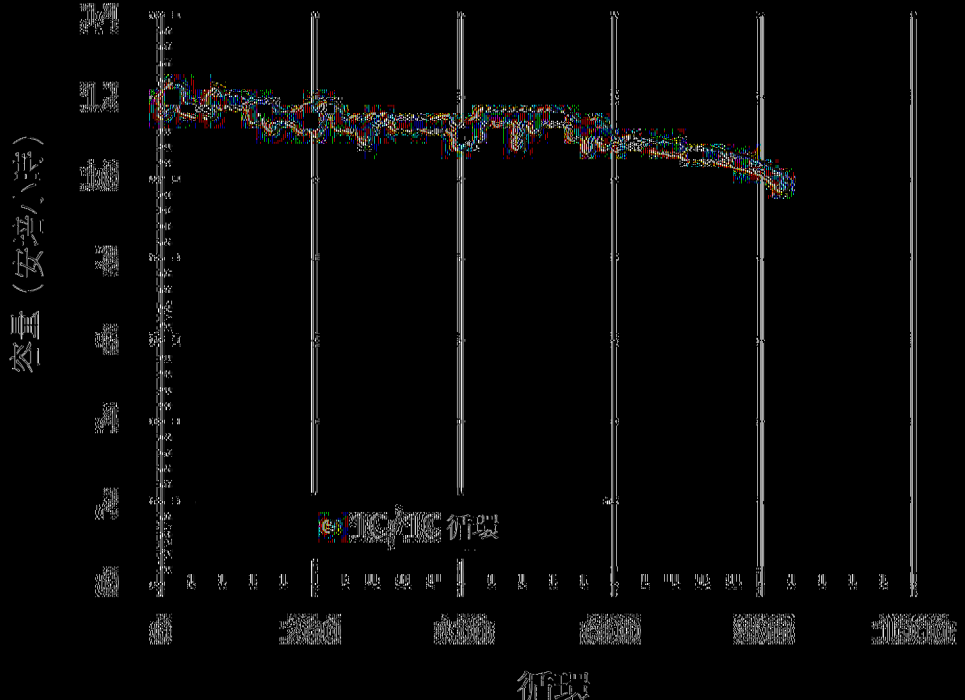
第 21A 圖



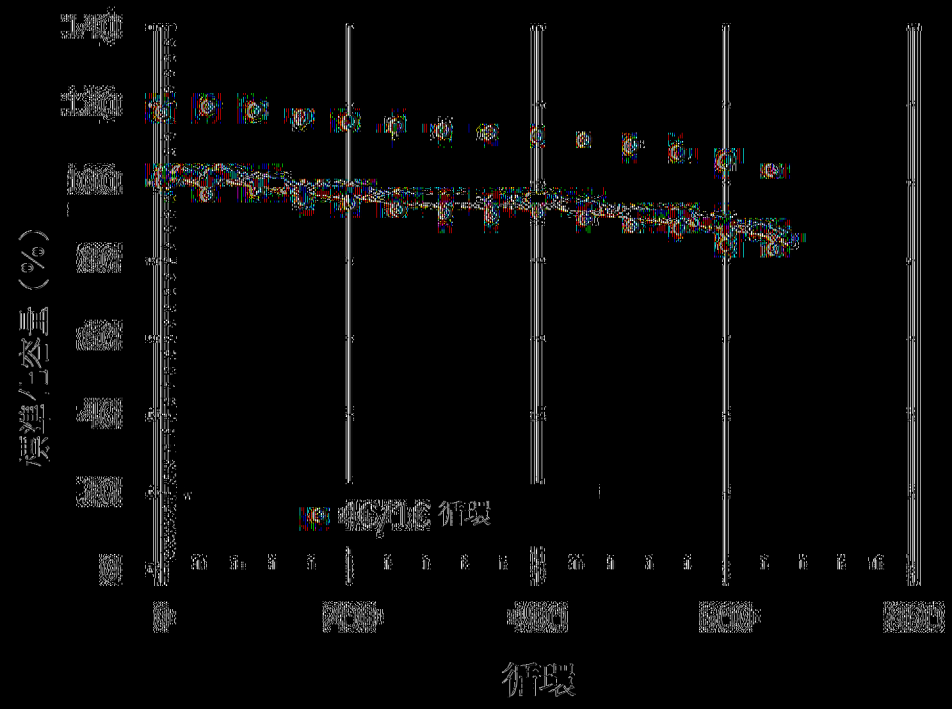
第 21B 圖



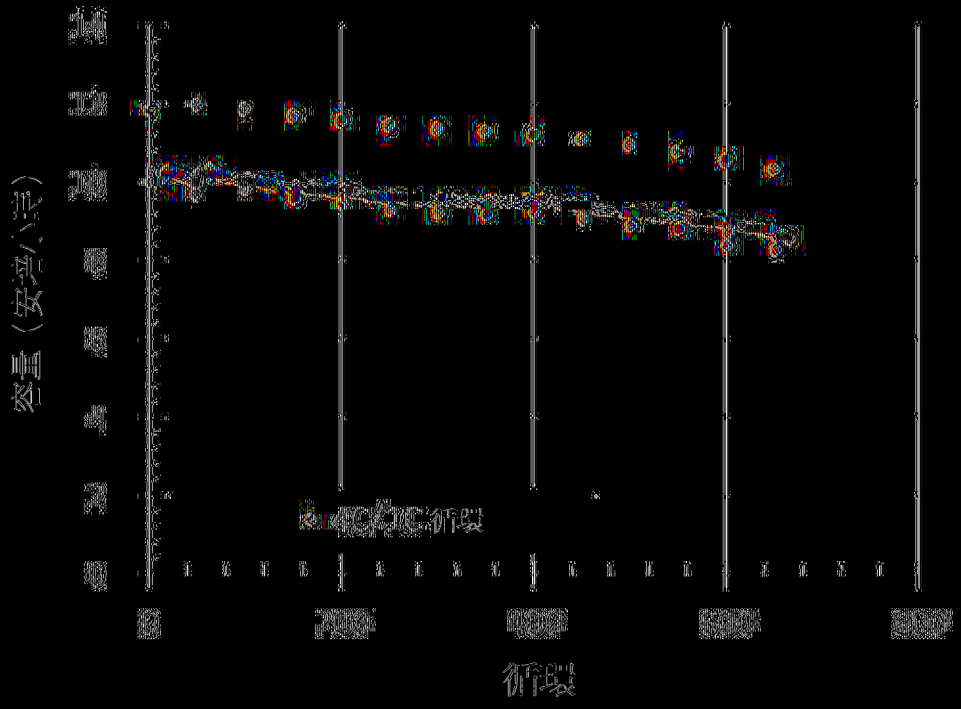
第 22A 圖



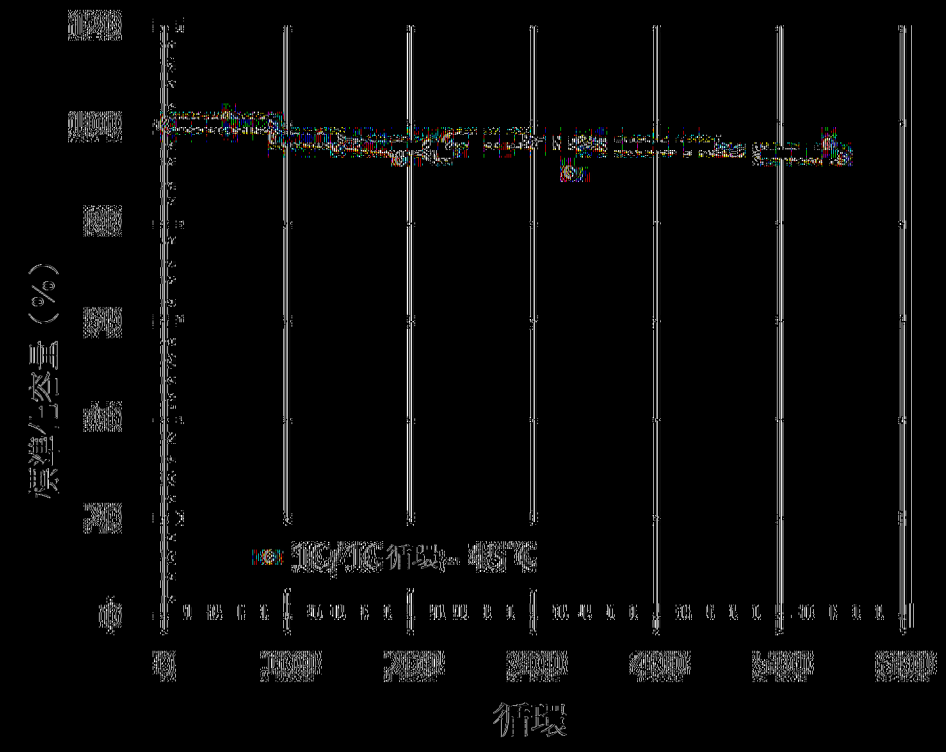
第 22B 圖



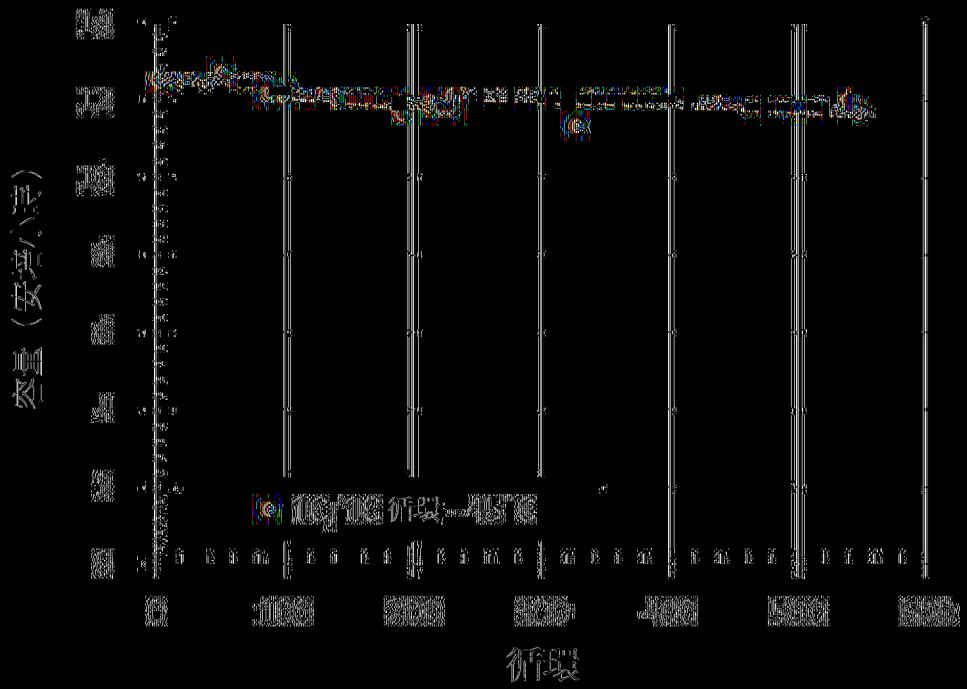
第 23A 圖



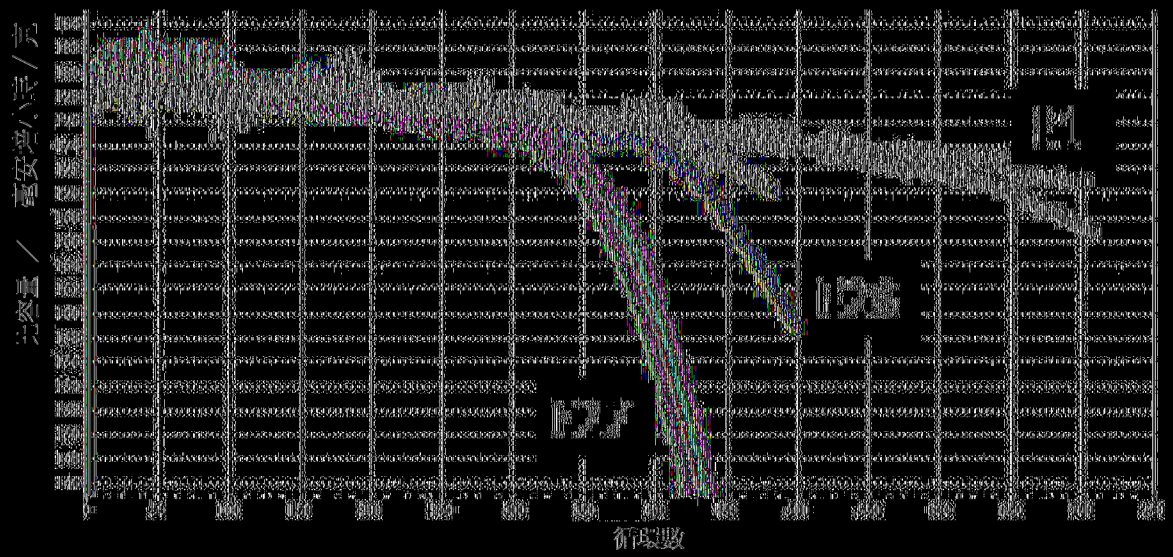
第 23B 圖



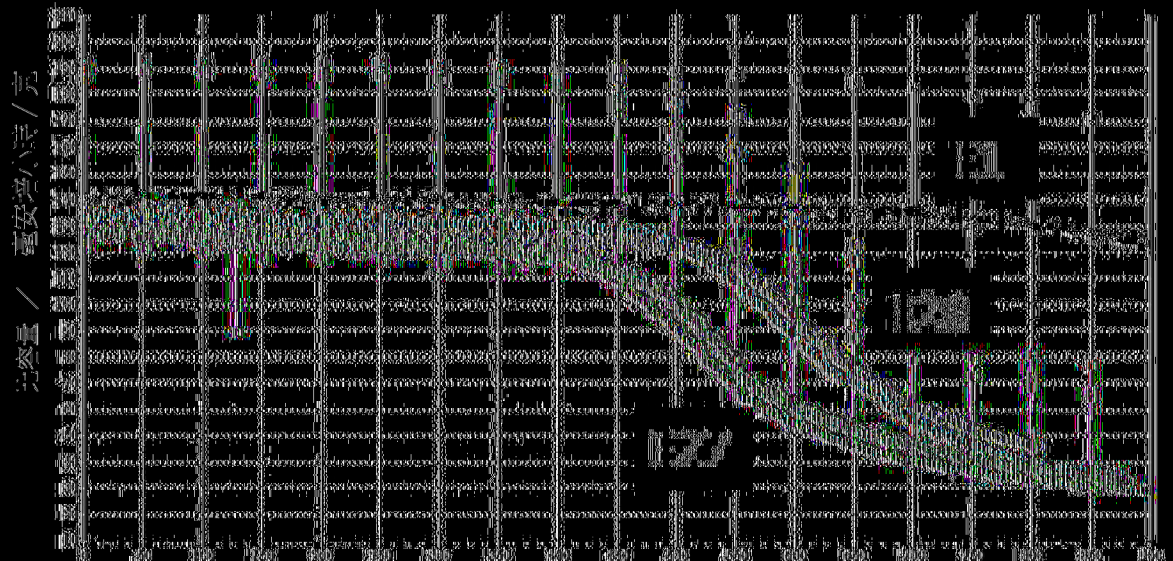
第 24A 圖



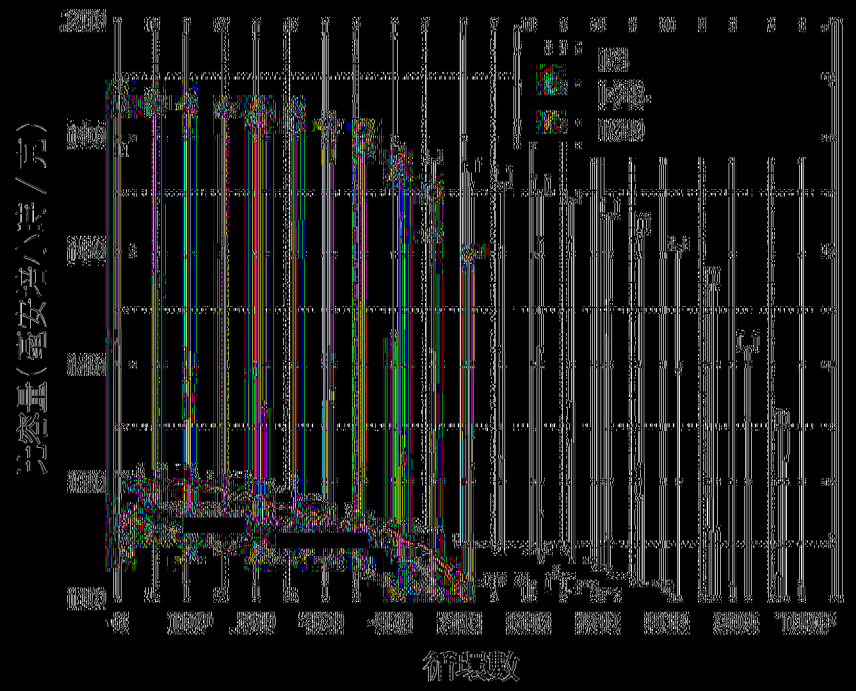
第 24B 圖



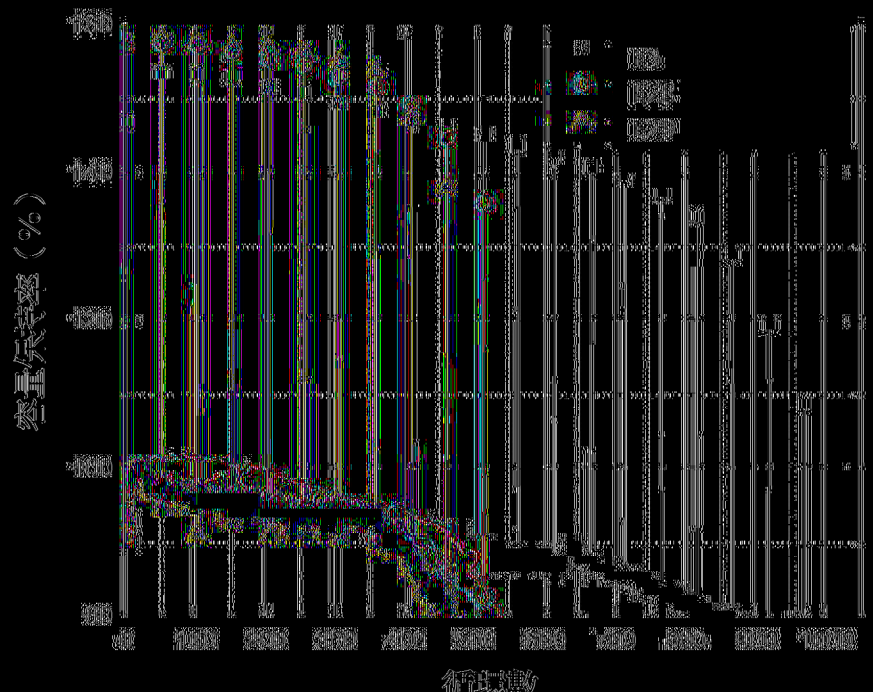
第 25 題



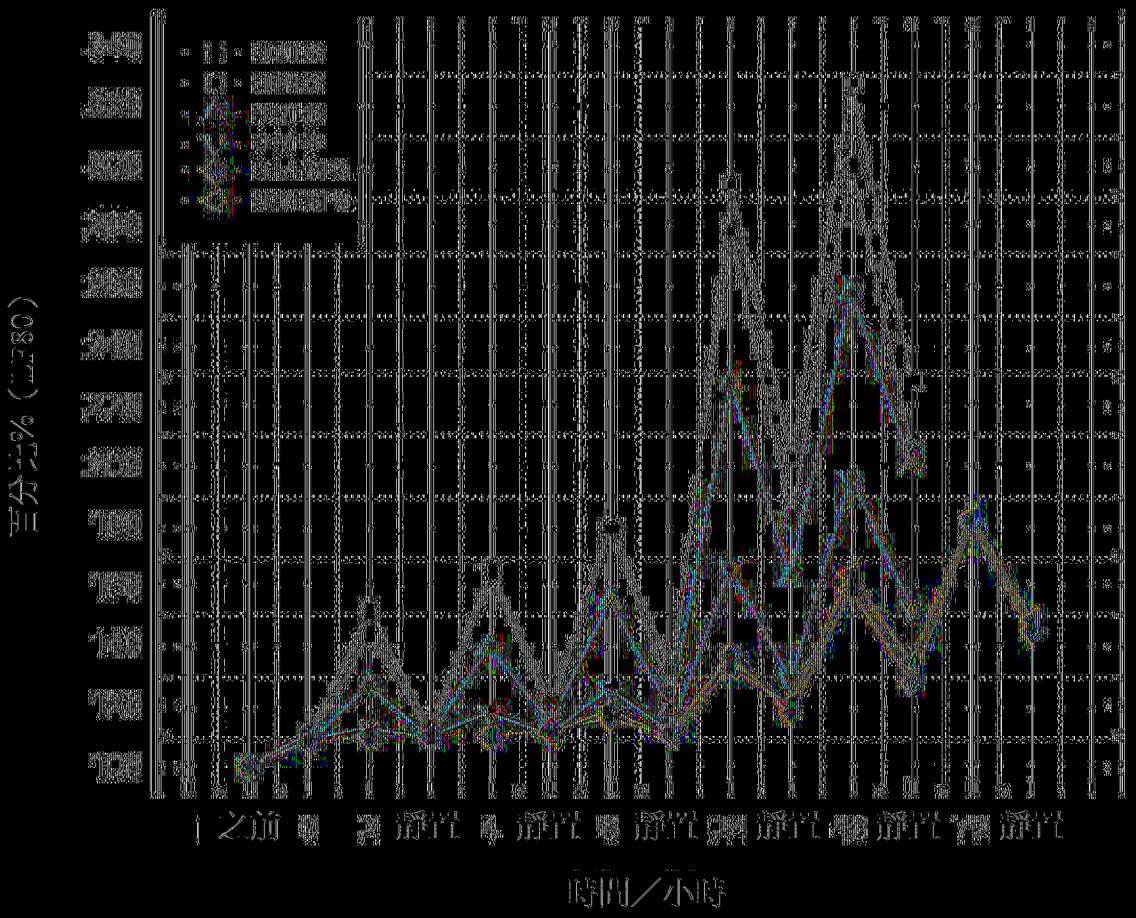
第 26 題



第 2A 圖



第 2B 圖



第 28 圖