



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012122015/04, 07.06.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.06.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.06.2010 GB 1009519.8

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2013 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 20.11.2014 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2008305391 A1, 11.12.2008. US
2009087731 A1, 02.04.2009. US 2007072074 A1,
29.03.2007. JP 2010073354 A, 02.04.2010 . RU
2386195 C1, 10.04.2010(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 29.05.2012(86) Заявка РСТ:
GB 2011/000856 (07.06.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/154692 (15.12.2011)Адрес для переписки:
190000, Санкт-Петербург, ВОХ-1125,
ПАТЕНТИКА

(72) Автор(ы):

КУВАР Фазлил (GB),
АБДЕЛЬСАЛАМ Мамдух Эльсаид (GB),
ЛЭЙН Майкл Джонатан (GB)

(73) Патентообладатель(и):

НЕКСЕОН ЛИМИТЕД (GB)

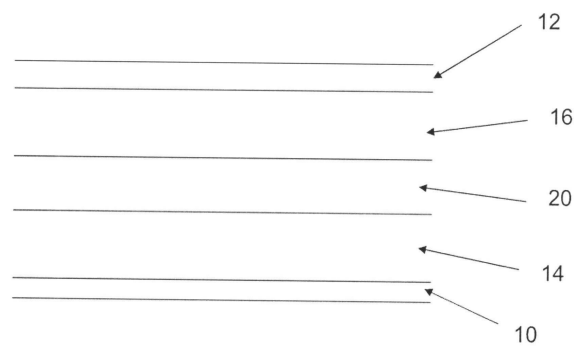
(54) ДОБАВКА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ БАТАРЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к двум вариантам литий-ионной перезаряжаемой батареи, в которой в одном из вариантов электролит содержит по меньшей мере 1 мас.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 3 до 70 мас.% фторированного циклического карбоната

от общей массы раствора электролита. Также изобретение относится к способу зарядки батареи. Предложенная добавка значительно улучшает производительность элементов питания. 3 н. и 53 з.п. ф-лы, 14 пр., 1 табл., 27 ил.

R U 2 5 3 3 6 5 0 C 2



Фиг. 1

R U 2 5 3 3 6 5 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 533 650** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012122015/04, 07.06.2011

(24) Effective date for property rights:
07.06.2011

Priority:

(30) Convention priority:
07.06.2010 GB 1009519.8

(43) Application published: 10.12.2013 Bull. № 34

(45) Date of publication: 20.11.2014 Bull. № 32

(85) Commencement of national phase: 29.05.2012

(86) PCT application:
GB 2011/000856 (07.06.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/154692 (15.12.2011)

Mail address:
190000, Sankt-Peterburg, VOKh-1125, PATENTIKA

(72) Inventor(s):

KUVAR Fazlil (GB),
ABDEL'SALAM Mamdukh Ehl'said (GB),
LEhJN Majkl Dzhonatan (GB)

(73) Proprietor(s):

NEKSEON LIMITED (GB)

(54) ADDITIVE FOR LITHIUM-ION RECHARGEABLE BATTERY

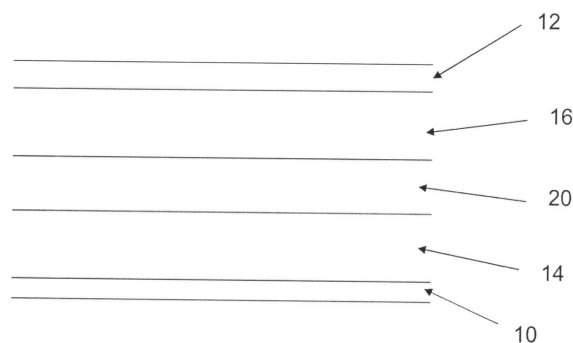
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention is referred to two alternatives of additive for lithium-ion rechargeable battery wherein according to one alternative electrolyte comprises at least 1 wt % of cyclic carbonate with vinyl group and from 3 up to 70 wt % of fluorinated cyclic carbonate of the total electrolyte solution mass. The invention is also related to the battery charge method.

EFFECT: suggested additive improves output of the power supply elements significantly.

56 cl, 14 ex, 1 tbl, 27 dwg



Фиг. 1

Область техники

Настоящее изобретение относится к литий-ионным перезаряжаемым батареям, к растворам электролитов, применяемым в этих батареях и, в частности, к растворам электролитов, содержащим определенные количества добавок.

Уровень техники

В настоящее время в литий-ионных аккумуляторных батареях используется углеродно-графитовый анод. Принципиальный состав традиционной литий-ионной перезаряжаемой аккумуляторной батареи, содержащей анод на основе графита, представлен на фиг.1. Батарея может содержать один элемент, а может также содержать более одного элемента.

Элемент питания в виде батареи в целом содержит медный токосъемник 10 анода и алюминиевый токосъемник 12 катода, которые можно подключать при необходимости к внешней нагрузке или к зарядному устройству. Следует отметить, что термины “анод” и “катод” используются в настоящем описании в том смысле, в котором эти термины понятны в контексте того, что батарея подключена к нагрузке, то есть термин “анод” обозначает отрицательный полюс батареи, а термин “катод” - положительный. Композитный анодный слой 14 на основе графита расположен над токосъемником 10, а композитный катодный слой 16 на основе литийсодержащего оксида металла расположен над токосъемником 12. Пористый пластиковый разделитель или сепаратор 20 находится между композитным анодным слоем 14 на основе графита и композитным катодным слоем 16 на основе литийсодержащего оксида металла, а жидкий электролитный материал диспергирован в пористом пластиковом разделителе или сепараторе 20, композитном анодном слое 14 и композитном катодном слое 16. В некоторых случаях пористый пластиковый разделитель или сепаратор 20 может быть заменен на полимерный электролитный материал, и в таких случаях полимерный электролитный материал присутствует в композитном анодном слое 14 и композитном катодном слое 16.

Когда ячейка батареи полностью заряжена, это означает, что литий перешел из литийсодержащего оксида металла через электролит в графитовый анод, в который он внедряется вследствие реакции с графитом с образованием соединения лития и углерода, как правило, LiC_6 . Графит, являющийся электрохимически активным материалом в композитном анодном слое, имеет максимальную теоретическую емкость, составляющую 372 мА ч/г. Во избежание сомнений следует пояснить, что термин «активный материал» служит для описания любого материала, который может принимать и отдавать ионы лития во время работы батареи.

Хорошо известно, что кремний можно использовать в качестве активного материала анода вместо графита (см. например, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, и P.Novak в Adv. Mater. 1998, 10, No. 10, а также Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, U. Kasavajjula, C. Wang и A.J. Appleby в J. Power Sources 163, стр.1003-1039, 2007). В общем, считается, что кремний при использовании в качестве активного материала анода в литий-ионных перезаряжаемых элементах может обеспечить значительно более высокую емкость, чем графит, который используется в настоящее время. Кристаллический кремний, при реакции взаимодействия с литием в электрохимической ячейке с образованием соединения $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, характеризуется максимальной теоретической емкостью 4200 мАч/г, что значительно выше максимума емкости графита. Однако существует несколько различных сплавов Li-Si, которые могут образоваться при добавлении лития, в зависимости от, например, температуры, кристаллического

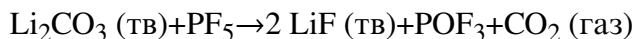
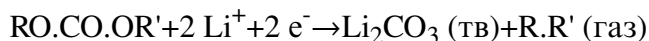
состояния, зарядного напряжения и скорости зарядки. Например, при комнатной температуре считается, что максимально достижимая емкость близка к 3600 мАч/г для сплава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ("Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction", M.N. Obrovac и Leif Christensen, *Electrochem. & Solid State Lett*, 7, A93-A96, 2004). Таким образом,

если в литиевых перезаряжаемых батареях графит заменить кремнием, то может быть достигнуто существенное увеличение накопленной энергии на единицу массы и единицу объема. К сожалению, в литий-ионных батареях кремний в аноде претерпевает огромные изменения объема между заряженным и разряженным состояниями в связи с присоединением и удалением ионов лития кремниевым материалом в процессе зарядки и разрядки батарей. Объем полностью литированного сплава Li-Si может быть в 3-4 раза больше, чем объем кремния не в сплаве. Это намного больше, чем изменение объема, наблюдаемого для угольных анодов. В результате такого расширения и сжатия, которые в каждом цикле вызывают механическую деградацию кремниевого материала и электрическую изоляцию секций, электроды могут иметь короткий жизненный цикл.

Считается, что вероятность структурного разрушения активного материала анода при расширении и сжатии может увеличиться, если обеспечить совместное присутствие кристаллических и аморфных фаз сплава Li-Si во время цикла зарядки-разрядки. Если исходным материалом анода является кристаллический кремний, то в течение первого цикла заряда при добавлении лития он теряет свою кристаллическую структуру и превращается в аморфный сплав Li-Si. Если на этом этапе при аморфном состоянии кремния анод делитируют, то есть ячейку разряжают, то кремниевый материал анода остается аморфным. Однако, если кремниевый материал анода подвергается полному литированию, то, когда потенциал анода приближается к нулю вольт, образуется кристаллическая фаза $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. При разрядке (делитировании) эта кристаллическая фаза сплава перейдет назад в аморфный сплав Li-Si. Несмотря на то что эта кристаллическая фаза обеспечивает наивысшую зарядную емкость, предпочтительно избегать ее образования из-за дополнительного напряжения, возникающего в материале анода вследствие многократных переходов кристаллической фазы в аморфную в последующих циклах. Образование кристаллической фазы можно предотвратить, избегая чрезмерной зарядки кремниевого материала анода и устанавливая нижний предел напряжения на аноде во время зарядки (то есть не позволяя аноду заряжаться выше минимального уровня напряжения, который зависит, среди прочего, от внутреннего сопротивления ячейки, но, как правило, находится в диапазоне 15-50 мВ). Установка ограничения по уровню заряда кремниевого материала анода также помогает контролировать механические напряжения в аноде и свести к минимуму образование трещин в кремниевом материале. По этой причине предпочтительно не заряжать кремниевый материал выше 3400 мАч на грамм кремния и, наиболее предпочтительно, не устанавливать верхний предел выше 2500 мАч/г. Это соответствует заряду, который составляет менее 80% и, предпочтительно, не более 60% от теоретического максимума активной массы, состоящей полностью из кремния, и такие проценты применяются также, если активная масса образована смесью кремния и одного или более других активных материалов, например углерода; теоретический максимальный заряд для углерода составляет 372 мАч/г, а для кремния 4200 мАч/г.

Другим фактором, влияющим на производительность батареи, является формирование граничного слоя между твердым веществом и электролитом (surface electrolyte interface, SEI) на поверхности кремния. Изначально на поверхности кремниевого материала есть тонкий естественный оксидный слой, который имеет низкую проводимость. В течение первого заряда этот слой замещается слоем SEI с

более высокой ионной проводимостью, который образуется при реакциях с электролитом и при восстановлении растворителей. SEI может состоять из различных продуктов реакций, например Li_2CO_3 , LiF, Li_2O , алкилкарбонатов лития, полимерных углеводов и др. Образование каждого продукта реакции происходит на различных стадиях процесса зарядки в зависимости от потенциала анода. Далее для пояснения представлены некоторые реакции:



где R и R', как правило, представляют собой алкильные группы; RO.CO.OR'

присутствует в батарее как часть электролита, обеспечивая растворитель для литиевой соли, например, LiPF_6 . Стабильный слой SEI с хорошей ионной проводимостью, который может выдержать изменения объема, необходим для надлежащей работы батарей, и в этом отношении определенные продукты SEI намного лучше других. Например, одним из предпочтительных компонентов SEI в общем считается Li_2CO_3 .

Недостатком образования слоя SEI является то, что он поглощает некоторую часть лития Li и компонентов электролита и связывает их в системе, ограничивая их вклад в зарядную емкость батареи. Чрезмерное образование слоя SEI приведет к повышенному ионному сопротивлению и уменьшит производительность батареи. По этой причине предпочтительно контролировать площадь поверхности и отношение площади поверхности к объему кремниевого анодного материала. После первого цикла повторяющиеся расширение и сжатие кремния во время совершения цикла могут вызвать образование трещин в слое SEI, обнажая новые поверхности кремния, что приводит к образованию большего количества слоя SEI, поглощающего дополнительно жидкий электролит и литий. Это снижает зарядно-разрядную эффективность батареи, может вызвать высыхание батареи и дополнительно уменьшает имеющийся циклический ресурс батареи. Трещины обычно образуются при низком потенциале анода во время зарядки (когда увеличение объема максимально), и в этот момент на открытой поверхности возможно одновременное образование многочисленных соединений, входящих в слой SEI. Считается, что это может привести к образованию слоев SEI низкого качества, и для того, чтобы этого избежать, желательно, чтобы в слое SEI образовывались предпочтительные продукты, а не другие.

Следует отметить, что основная часть слоя SEI формируется в течение первых нескольких циклов зарядки, и этот процесс обуславливает необратимую емкость и низкую эффективность зарядки, которые обычно имеют место в течение первых циклов. В последующих циклах новые зоны SEI постоянно образуются в местах, где кремний обнажается из-за трещин, или в местах, где разрушился или истощился первоначальный слой SEI, и этот процесс способствует потере лития в процессе эксплуатации и помогает определить потерю эффективности заряда в процессе эксплуатации. Качество оригинального слоя SEI будет иметь значительное влияние на качество образования нового SEI при последующих циклах. Слой SEI предпочтительно должен иметь следующие свойства:

- Однородность (гладкость), без пор покрывает каждую часть открытой кремниевой поверхности (желательно полное покрытие, сформировавшееся в течение первого

цикла)

- Высокая ионная проводимость
- Низкая электронная проводимость
- Сравнительная тонкость

5

- Стабильность

- Гибкость - может растягиваться вместе с кремниевым материалом, когда он расширяется и сжимается (чем больше трескается слой, тем больше будет образовываться SEI и больше поглощаться лития).

10

На процесс формирования слоя SEI можно повлиять с помощью добавок к электролиту. В качестве добавок к электролиту используют циклические карбонаты, содержащие винильные группы, такие как виниленкарбонат (ВК), галогенированные циклические карбонаты, такие как фторэтиленкарбонат (ФЭК) и дифторэтиленкарбонат (ДФЭК), CO_2 , силиловые эфиры, такие как сультоны и сложные эфиры фосфорной и борной кислоты.

15

Любая добавка к электролиту не должна отрицательно влиять на свойства электролита; на электролит может отрицательно влиять добавление добавок, и даже с добавками электролит должен:

- не терять слишком много лития из-за добавок
- поддерживать высокую ионную проводимость
- не быть слишком вязким
- быть безопасным в эксплуатации при возникающей в элементах питания

20

температуре,

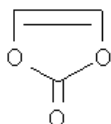
- быть электрохимически совместимым с материалом катода (слой SEI образуется также на катоде, и нежелательно, чтобы производительность катода была снижена).

25

Концентрации добавок должны быть такими, чтобы, с одной стороны, они были эффективными, а с другой стороны, они не должны негативно влиять на электролит и, в особенности, на вышеприведенные свойства.

Виниленкарбонат (ВК):

30

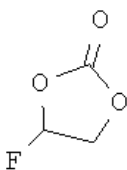


известен в качестве добавки к электролиту для батарей с графитовым анодом для улучшения характеристик зарядки и разрядки. См., например, US 7862933, JP 04607488 и J. Electrochem. Soc., 156(2), A103-A113 (2009). Авторы данной заявки считают, что он (ВК) изменяет состав или свойства слоя SEI на графитовом аноде, который имеет совершенно иной состав, чем слой SEI на аноде с кремниевой основой. Как правило, содержание ВК в электролите в элементах питания с графитовым анодом составляет около 2 масс. %.

35

Фторэтиленкарбонат (ФЭК):

40



45

также известен в качестве добавки к электролитам батарей, как описано ниже, и, например, в US 7862933, US 2010/0136437, JP 04607488, JP 2008234988 и US 2007/0072074.

Растворы электролитов, содержащие в качестве добавок силильные, боратные и

фосфатные сложные эфиры, представлены в JP 04607488, JP 2008234988 и US 2010/0136437.

Кроме того, структура материала анода существенно влияет на формирование слоя SEI. Настоящее изобретение относится к структурированному кремниевому материалу, который является открытым (т.е. содержит пространство в массе) и делает возможным рост слоя SEI и расширение кремнийсодержащего анода во время зарядки, то есть литирование анода. Пористость анода, состоящего из такого структурированного кремния, может быть относительно высокой, например, >30% от объемной пористости или >40%. Открытая структура может быть обусловлена структурой самой частицы, например на ее поверхности могут находиться структурные элементы, такие как столбики или похожие выступы, что обеспечивает пространство между элементами, делающее возможным рост SEI и расширение кремния при литировании. В другом варианте осуществления настоящего изобретения, в структуре частицы могут содержаться полости, которые выполняют ту же функцию. В качестве альтернативы частицы могут быть такой формы, что между ними останется пространство для роста SEI и расширения кремния при литировании после нанесения на токоотъемник на аноде. Такие частицы, как правило, будут удлиненными и аспектное соотношение сторон (отношение наибольшего измерения к наименьшему) будет составлять по меньшей мере 5 и, возможно, по меньшей мере 10, например, по меньшей мере, 25. Такие структуры имеют более сложную морфологию поверхности, чем простые (т.е. неструктурированные) кремниевые частицы или пленки с наличием большого числа острых углов и изменениями в направлениях поверхности, что затрудняет формирование тонкого, гибкого (упругого), непористого покрытия SEI по всей открытой поверхности кремния. Пористый характер массы, образованной из структурированного кремния, повышает вероятность наличия внутри нее полостей, которые имеют узкий проход для электролита, и поэтому особенно важно, чтобы вязкость любого используемого электролита не была настолько высокой, чтобы не позволить электролиту входить в такие полости и выходить из них, это лишало бы поры их функциональности.

Chan и др. в Journal of Power Sources 189 (2009) 1132-1140 исследовали образование слоя SEI на кремниевых нанопроводах во время литирования в стандартном электролите без добавок. Они установили, что морфология слоя SEI существенно отличается по сравнению со слоем, который обычно образуется на тонкопленочных анодах: слой менее однородный, со сниженным уровнем содержания LiF, и некоторые частицы в нем осаждаются на прилегающей к нанопроводам подложке анода, а не присоединяются к поверхности кремния. Это показывает, что морфология и состав слоя SEI на высокоструктурированном, пористом кремниевом материале существенно отличаются по сравнению с другими кремниевыми анодами, в которых ранее использовались добавки.

Таким образом, при использовании на электродах в настоящем изобретении структурированного кремния возникает особая проблема, а именно необходимость подобрать добавку(и) и диапазон концентраций добавки для достижения указанных выше свойств. Из вышеизложенного следует, что необходимо присутствие растворов электролитов, которые способствуют формированию стабильного слоя SEI на поверхности структурированных электроактивных материалов, в частности на структурированных кремниевых материалах.

Релевантные источники, входящие в уровень техники по данному вопросу:

В US-7476469 предложена перезаряжаемая (вторичная) батарея, которая содержит анод, катод из литированного оксида кобальта и помещенный между ними безводный

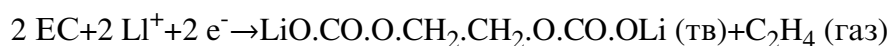
электролит. Анод может представлять собой, среди прочих материалов, тонкий пленкообразный слой аморфного кремния, который напылен на токосъемник и, как правило, имеет толщину 1-20 мкм, и хотя описание также указывает на применение микрокристаллического кремния, примеров его применения не приводится. Электролит
5 содержит циклические или ациклические (цепочечные) карбонаты, в том числе этиленкарбонат. Электролит также может содержать виниленкарбонат, который, как считается, улучшает характеристики производительности зарядно-разрядного цикла. Установленное количество виниленкарбоната составляет 0,5-80% по объему от других компонентов электролита. Однако эта идея ограничивается типом используемого
10 материала анода (тонкая пленка аморфного кремния или мелкокристаллический кремний с частицами нанометрового размера).

В US-2009/0053589 предложена батарея, содержащая катод, анод и электролит. В качестве активного материала анод содержит порошковый или тонкопленочный специальный сплав, например сплавы кремния, олова и переходного металла в
15 различных микрокристаллических и аморфных фазах, которые имеют высокую цену. Микрокристаллические материалы могут иметь размер кристаллитов 5-90 нм. Электролит может содержать различные циклические карбонаты, включая ВК или ФЭК. В примерах количество ВК или ФЭК составляет 10% от электролита, что, как считается, снижает потерю мощности при первом цикле. Эта идея также ограничена
20 применением в качестве материала анода специального порошкового или тонкопленочного сплава.

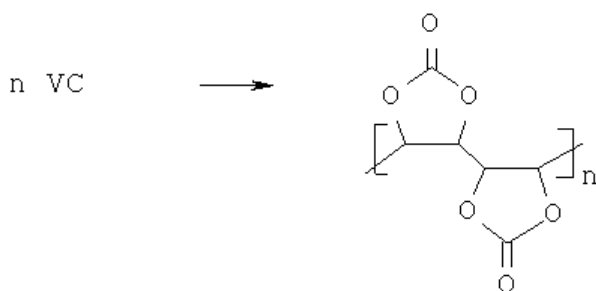
В US 2009/0305129 предложена литиевая вторичная батарея, имеющая анод, содержащий поликристаллические частицы кремния или кремниевого сплава, полученные термическим разложением. В целях повышения производительности цикла
25 батареи, кремниевый материал анода должен иметь размер кристаллитов в нанометровом диапазоне (менее 100 нм) с диаметром частиц кремния 3-30 мкм. В описании изобретения указывается, что к этиленкарбонатному/диэтиленкарбонатному электролиту могут быть добавлены CO₂ (в количестве примерно 0,4% по массе) и/или фторсодержащий карбонат, например ФЭК (в количестве примерно 10% по массе),
30 поскольку считается, что они улучшают реакцию частиц кремния с литием и увеличивают количество циклов зарядки/разрядки до прекращения работы батареи. Чистота кремния составляет 95% или выше.

Nam-Soon Choi и др. в Journal of Power Sources 161 (2006) 1254-1259 сообщают, что срок службы тонкопленочного кремниевого электрода толщиной 200 нм может быть
35 увеличен за счет добавления 3% ФЭК в этиленкарбонатный/диэтиленкарбонатный электролит.

L. El Ouatani и др. в Journal of the Electrochem. Soc. 156 (2009) A103-A113 установили, что при добавлении ВК на графитовых анодах образуется более тонкий слой SEI, чем слои, образованные без ВК, и что ВК вводит в SEI дополнительные кислородсодержащие
40 соединения. Одним из этих соединений является полимер, полученный из ВК. Это, безусловно, отличается от литийсодержащего димера, который является одним из основных продуктов реакции восстановления этиленкарбонатного (ЭК) растворителя в электролите, происходящей в соответствии с уравнением 1:



45 Авторы настоящего изобретения считают, что ВК восстанавливается в соответствии с уравнением 2:



с образованием указанного полимера.

Считается, что обе приведенные выше реакции идут по механизму радикального восстановления. Возможно, что механизм проводимости лития слоя SEI связан с кислородсодержащими углеводородами, подобно механизму проводимости материалов поли(этиленоксид): LiX. В этом случае проводимость лития, вероятно, будет выше с полимером, полученным из ВК, по сравнению с димером, полученным из ЭК.

Libao Chen и др. в Journal of Power Sources 174 (2007) 538-543 установили, что присутствие 1 масс.% ВК в электролите улучшило производительность цикла тонкой кремниевой пленки толщиной 250 нм по сравнению с аналогичной пленкой с электролитом, не содержащим ВК. Улучшение объясняется наличием более тонкого, более однородного слоя SEI на поверхности кремниевого анода с добавкой ВК. В слоях SEI было обнаружено высокое содержание LiF. Непредвиденно также было обнаружено небольшое количество SiO_x , и считается, что это обусловлено взаимодействием электролита с дотированным кремнием через поры в слое SEI. Размер частиц в кремниевом материале должен быть небольшим, поскольку толщина пленки составляет всего 250 нм.

Sheng Shui Zhang в Journal of Power Sources 162 (2006) 1379-1394 сообщает, что ФЭК может разлагаться с образованием ВК и HF. Обычно считается, что наличие фтороводорода негативно влияет на работу литий-ионной батареи, поскольку он вступает в реакцию с карбонатом лития с образованием фторида лития, воды и углекислого газа. Тем не менее существуют работы, в которых говорится о том, что HF улучшает качество слоев SEI на металлических литиевых электродах, сглаживая осадок и снижая риск образования дендритов.

Было высказано предположение, что внутреннее напряжение, возникающее в кремниевом материале вследствие повторяющихся расширений и сжатий, может быть уменьшено за счет использования кремниевого материала очень малых (субмикронных) размеров. Однако это также имеет недостатки: в случае тонких пленок (см., например, вышеуказанную статью Libao Chen и др.), это уменьшает доступную емкость анода на единицу объема; в случае субмикронных частиц это увеличивает отношение поверхности кремния к объему, что увеличивает образование SEI во время эксплуатации и потребление лития и электролитов. Долговременное взаимодействие в активном материале также слабее в случае со сферическими наночастицами.

Батареи, подходящие для применения в гибридных электротранспортных средствах, предложены в патенте US 7862933. Каждая батарея содержит анод на основе графита, катод, сепаратор и раствор электролита. Раствор электролита содержит в качестве основного растворителя смесь циклического карбоната, линейного или цепочечного карбоната и циклического карбоната, содержащего винильную группу; хотя эти типы карбонатов могут содержать галогенные заместители, примеры таких заместителей не были приведены, а приведены примеры только тех батарей, которые содержат в качестве заместителя от 0,2 до 0,4% об. ВК.

В US 2010/0124707 предложены батареи, подходящие для применения в портативных электронных устройствах. Каждая батарея содержит катод, анод и раствор электролита. Анод содержит токоъемник, на который нанесен слой активного материала анода. Предложено, чтобы активный материал анода содержал множество сферических и несферических активных частиц активного материала анода, содержащих кремний в качестве элемента и полученных путем напыления кремнийсодержащего материала на шероховатую поверхность токоъемника. Раствор электролита обычно содержит смесь циклического карбоната и линейного или цепочечного карбоната, каждый из которых может содержать галоген в качестве заместителя или галогенированный заместитель. Циклические карбонаты, содержащие винильную группу, сультоны и ангидриды кислот, могут быть использованы в качестве добавок. Рассматриваются примеры простых и комплексных солей лития в качестве солевого электролита. Отсутствуют примеры батарей, содержащих смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, или галогенированный циклический карбонат. Кроме того, отсутствуют примеры других основных растворителей, кроме незамещенных циклических и линейных карбонатов.

Перезаряжаемые литий-ионные батареи, содержащие анод, который изготовлен путем спекания слоя, содержащего частицы активного материала, содержащего кремний и/или кремниевый сплав и связующее, на поверхности токоъемника, предложены в US 2006/0003226. Активные частицы анода обычно имеют средний диаметр не более 100 мкм, желательно не более 50 мкм и предпочтительно не более 10 мкм. Указанные батареи также содержат безводный электролит, содержащий смесь циклического и линейного карбонатов и растворенный в ней углекислый газ (CO_2). Считается, что растворенный CO_2 ограничивает расширение материала анода путем образования стабильного слоя SEI на поверхности электрода. Электролит также может необязательно содержать по меньшей мере 1 масс.% фторированного циклического или цепочечного карбоната; не даны примеры растворов электролитов, содержащих фторированный растворитель. У батарей, содержащих растворы электролита, содержащие CO_2 , наблюдался более длительный срок службы в циклах по сравнению с батареями, в которых электролит содержал ВК в качестве добавки.

В US 7674552 предложена литий-ионная батарея, содержащая анод, покрытый фторидом лития - гидроксидом лития, катод и электролит. Анод формируется путем осаждения слоя активного материала анода на токоъемник с применением таких методов, как осаждение из паровой фазы, электроосаждение или осаждение суспензии, содержащей дисперсию частиц электроактивного материала; описаны только методы осаждения из паровой фазы. Подходящий электролит содержит раствор LiClO_4 в растворителе, содержащем смесь (как правило, смесь с соотношением 1:1) фторированного циклического карбоната и линейного или цепочечного карбоната; другие подходящие растворители включают сульфолан, ацетонитрил и ВК. Покрытие анода формируется путем зарядки батареи, содержащей указанный электролит, в течение по меньшей мере 30 циклов. Отношение Li_2F^+ к Li_2OH^+ в покрытии составляло, по меньшей мере, 1. Батареи с более высоким отношением Li_2F^+ к Li_2OH^+ проявляли превосходную эффективность заряда и разряда на протяжении 30 циклов.

В US 2010/0136437 предложен способ формирования фтористого покрытия на покрытом медью дисперсном кремниевом электроактивном материале анода путем зарядки батареи, содержащей анод в электролитном растворителе, содержащем

циклический фторсодержащий карбонат, в течение более 100 циклов зарядки/разрядки, при этом первый цикл зарядки/разрядки осуществляется при электрическом заряде от 0,005 до 0,03 Кл. Электролит предпочтительно содержит от 15 до 40% об.

5 фторированного циклического карбоната, такого как фторэтиленкарбонат, а также может необязательно содержать от 0,5 до 5 масс.% ВК, от 0,1 до 1,5 масс.% 1,4-бутандиол диметилсульфоната и/или от 0,1 до 1 масс.% диметилсульфона. Образцы батареи, изготовленной в соответствии с US 2010/0136437, содержат частицы кремния со средним размером частицы от 0,3 до 3 мкм и раствор электролита, содержащий смесь диэтиленкарбоната (ДЭК) с этиленкарбонатом (ЭК) либо фторэтиленкарбонатом (ФЭК).

10 В JP 04607488 предложены литий-ионные батареи, содержащие активный материал анода, который может быть изготовлен из таких материалов, как кремний, олово или графит или из их оксидов; описаны только аноды, содержащие электроактивный графит. Батарея также содержит катод, сепаратор и электролит. Электролит предпочтительно
15 содержит основной растворитель, содержащий смесь циклического карбоната и цепочечного карбоната в отношении в диапазоне от 5:95 до 80:20, предпочтительно 4:6 и от 0,1 до 10 масс.% силилового эфира в качестве добавки. Рассматриваются силиловые эфиры угольной, фосфорной и борной кислот. Дополнительные необязательные добавки включают от 0,2 до 0,5 масс.% тетрафторбората и 0,1-10 масс.%
20 циклического карбоната, содержащего винильную группу. Считается, что силиловый эфир уменьшает необратимые потери после первого цикла батареи. Борат способствует сохранению вязкости раствора электролита, и считается, что необязательное наличие ВК ослабляет восстановительное расщепление растворителей электролита.

В JP 2008234988 предложен анод, содержащий активный материал, нанесенный на
25 медный токосъемник. Активный материал содержит кремниевый базовый слой, на который нанесены один или более слоев покрытия, содержащих соль щелочного металла с фторидом переходного металла, таким как, например, фториды скандия, иттербия, титана и гафния. Указанные аноды входят в структуру батареи вместе с катодом, сепаратором и электролитом. Электролит обычно содержит смесь циклических и
30 цепочечных карбонатов в качестве основных растворителей и от 1 до 2 масс.% добавки, такой как сульфон, янтарная кислота, ангидрид янтарной кислоты или ангидрид сульфобензойной кислоты, для повышения производительности батареи на 1-5%; этот эффект наиболее заметен, когда электролит представляет собой смесь ДЭК и ФЭК.

Литий-ионные батареи, содержащие тонкопленочный материал сплава на основе
35 кремния, нанесенный на отрицательный электрод, предложены в US 7659034. В растворитель электролита для продления срока службы батареи, а также для улучшения сохранения емкости может быть необязательно добавлено 0,05 масс.% или более диоксида углерода или винилэтиленкарбоната.

В US 2007/0037063 предложена перезаряжаемая литий-ионная батарея, содержащая
40 раствор электролита, содержащий этиленкарбонатное соединение. Как правило, основной растворитель электролита содержит смесь циклического карбоната и цепочечного или линейного карбоната в отношении 30:70. Дополнительно растворитель для электролита необязательно содержит от 0,1 до 15 масс.% ФЭК и, необязательно, до 3 масс.% ВК. Работа ячейки, содержащей электролит, содержащий добавку ФЭК,
45 связана с более высокой эффективностью необратимого цикла по сравнению с ячейками, содержащими только электролиты.

В US 2007/0072074 предложен способ уменьшения образования газа в литий-ионных батареях путем добавления от 2 до 10 масс.% добавки ФЭК в раствор электролита в

сочетании с электролитной солью в концентрации 0,1-1 моль/л, содержащей LiBF_4 .

Электролит может также содержать до 2 масс.% ВК. Аноды на основе кремния могут быть получены либо нанесением суспензии дисперсного кремнийсодержащего материала в виде частиц на токосъемник, либо с применением метода осаждения из паровой фазы с образованием тонкой кремнийсодержащей пленки на токосъемнике. Описано только изготовление анодов с применением метода осаждения из паровой фазы. Отсутствует описание размера или формы кремнийсодержащих частиц, используемых для изготовления анодов.

В US 2008/0241647 предложена цилиндрическая литий-ионная батарея, содержащая катод, электролит и анод. Анод содержит активный материал анода, содержащий кремнийсодержащие частицы и/или частицы кремниевого сплава с диаметром частиц в диапазоне от 5 до 15 мкм. Электролит предпочтительно содержит основной растворитель, содержащий смесь циклического и цепочечного карбонатов и дополнительно содержащий до 0,4 масс.% и, необязательно, до 10 масс.% CO_2 . В US 2004/0151987 предложена батарея, содержащая катод, анод, сепаратор и электролит. Анод предпочтительно образован из кремнийсодержащей суспензии или из осажденной из газовой фазы на поверхность токосъемника тонкой пленки кремния.

Кремнийсодержащие суспензии предпочтительно содержат частицы кремния диаметром приблизительно 10 мкм. Электролит предпочтительно содержит основной растворитель, содержащий смесь циклического карбоната и цепочечного карбоната в соотношении 3:7 и от 0,1 до 30 масс.%, предпочтительно 5 масс.%. добавки винилкарбоната.

Как указано выше, существует потребность в литий-ионных батареях, содержащих электролиты, способствующие формированию прочного и гибкого слоя SEI и сохраняющие зарядно-разрядную емкость в течение продолжительного срока. Настоящее изобретение направлено на удовлетворение данной потребности.

Описание изобретения

Авторы настоящего изобретения считают, что баланс между достижением (а) подходящего слоя SEI, который не слишком толст и не слишком тонок; (b) хорошей производительности анода и (c) длительного срока службы анода лучше всего достигается за счет использования определенного структурированного электроактивного материала или электроактивных частиц в присутствии циклического карбоната, содержащего винильные группы, галогенированного циклического карбоната или их смесей в определенных количествах. Предпочтительно структурированный электроактивный материал или электроактивные частицы содержат или представляют собой структурированный кремниевый материал или кремнийсодержащие частицы. Предпочтительно циклический карбонат, содержащий винильную группу, выбран из группы, включающей винилкарбонат, метилвинилкарбонат, этилвинилкарбонат, пропилвинилкарбонат, фенилвинилкарбонат, диметилвинилкарбонат, диэтилвинилкарбонат, дипропилвинилкарбонат, дифенилвинилкарбонат, винилэтиленкарбонат и 4,5-дивинилэтиленкарбонат. Винилэтиленкарбонат, дивинилэтиленкарбонат и винилкарбонат являются предпочтительными. Далее, галогенированный циклический карбонат подходящим образом выбран из группы, включающей, не ограничиваясь только ими, 4-фтор-1, 3-диоксолан-2-он, 4-хлор-1, 3-диоксолан-2-он, 4,5-дифтор-1, 3-диоксолан-2-он, тетрафтор-1,3-диоксолан-2-он, 4-фтор-5-хлор-1,3-диоксолан-2-он, 4,5-дихлор-1,3-диоксолан-2-он, тетрахлор-1,3-диоксолан-2-он, 4,5-бистрифторметил-1,3-диоксолан-2-он, 4-трифторметил-1,3-диоксолан-2-он, 4,5-дифтор-4,5-диметил-1,3-диоксолан-2-он, 4-метил-5,5-дифтор-1,3-диоксолан-2-он, 4-этил-5,5-дифтор-1,3-

диоксолан-2-он, 4-трифторметил-5-фтор-1,3-диоксолан-2-он, 4-трифторметил-5-метил-1,3-диоксолан-2-он, 4-фтор-4,5-диметил-1,3-диоксолан-2-он, 4,4-дифтор-5-(1,1-дифторэтил)-1,3-диоксолан-2-он, 4,5-дихлор-4,5-диметил-1,3-диоксолан-2-он, 4-этил-5-фтор-1,3-диоксолан-2-он, 4-этил-4,5-дифтор-1,3-диоксолан-2-он, 4-этил-4,5,5-трифтор-1,3-диоксолан-2-он, 4-фтор-4-трифторметил-1,3-диоксолан-2-он. Фторированные циклические карбонаты и их смеси являются предпочтительными. Особенно предпочтительными являются фторэтиленкарбонат (4-фтор-1,3-диоксолан-2-он) (ФЭК) и дифторэтиленкарбонат (4,5-дифтор-1,3-диоксолан-2-он) (ДФЭК).

В частности, авторы настоящего изобретения считают, что баланс между достижением (а) подходящего слоя SEI, который не слишком толст и не слишком тонкий; (б) хорошей производительности анода; и (с) длительного срока службы анода лучше всего достигается за счет использования определенного структурированного электроактивного материала или частиц в присутствии ВК и также, необязательно, в присутствии одного или двух фторированных этиленкарбонатов, а именно ФЭК и/или дифторэтиленкарбоната (ДФЭК) в определенных количествах.

Структурированные электроактивные материалы, такие как структурированные кремниевые материалы, описанные в настоящей заявке, известны. В частности, структурированный кремний, который используется в соответствии с настоящим изобретением, в целом уже известен, но авторы настоящего изобретения полагают, что выбор этой формы электроактивного материала, в частности структурированного кремниевого материала, и применение указанных выше добавок для достижения указанного баланса является совершенно новым.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложена литий-ионная перезаряжаемая батарея, содержащая:

- анод, содержащий частицы, содержащие электроактивный материал, выбранные из:

а) частиц, содержащих на своей поверхности пространственно разделенные структурные элементы, например удлиненные структуры, такие как столбики, нанопроволоки или похожие выступы, причем наименьшее измерение структурных элементов на поверхности частиц меньше или равно 10 мкм, в частности, составляет не более 1000 нм, предпочтительно по меньшей мере 50 нм, более предпочтительно по меньшей мере 100 нм, а аспектное соотношение (определенное как отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению элемента) составляет более 1, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 5;

б) частиц, которые содержат по меньшей мере одну полость, причем каждая полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину ≥ 10 нм, предпочтительно ≥ 50 нм,

с) частиц, содержащих фрагменты частиц, которые содержат по меньшей мере одну полость, причем каждая полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину ≥ 10 нм, предпочтительно ≥ 20 до 30 нм, более предпочтительно ≥ 50 нм;

д) частиц, имеющих минимальное измерение по меньшей мере 10 нм, предпочтительно ≥ 20 до 30 нм, более предпочтительно по меньшей мере 50 нм, например 10-500 нм, предпочтительно 50-500 нм, а аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) составляет по меньшей мере 5, желательно по меньшей мере 10 и необязательно по меньшей мере 100;

е) частиц, содержащих столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, причем каждый наностержень имеет диаметр по меньшей

мере 10 нм;

f) войлокоподобных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

g) каркасных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

h) частиц подложки, описанных ниже;

5 i) или их смесей;

- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически, и

- электролит;

при этом указанный электролит содержит от 0 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 0 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната, при условии, что общее количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната находится в диапазоне от 3,5 масс.% до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

Структурированные электродные материалы

15 Под термином "электроактивный материал" следует понимать материал, который может принимать в свою структуру и высвобождать из нее являющиеся носителями заряда ионы металлов, такие как литий, натрий, калий, кальций или магний, во время фазы зарядки и фазы разрядки батареи. Желательно, чтобы материал мог связывать (или присоединять) и высвобождать литий.

20 Частицы, содержащие электроактивный материал, включают электроактивные материалы, выбранные из, но не ограниченные только ими, Si, Sn, Ge, Ga, Se, Te, B, P, BC, BSi, SiC, SiGe, SiSn, GeSn, WC, SiO₂, TiO₂, BN, Bas, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, 25 CuBr, CuI, AgF, AgCl, AgBr, AgI, BeSiN₂, CaCN₂, ZnGeP₂, CdSnAs₂, ZnSnSb₂, CuGeP₃, CuSi₃P₃, Si₃N₄, Ge₃N₄, Al₂O₃, Al₂CO, C или их смесей. Эти структуры также могут содержать органические полимеры, керамику, неорганические полупроводники и биологически полученные соединения и т.п. Предпочтительно, чтобы частицы содержали кремний в качестве электроактивного материала или кремнийсодержащий 30 электроактивный материал.

Электроактивные материалы, используемые для формирования структур, указанных выше, могут включать в свою структуру допант, такой как допант p-типа или n-типа. Допанты могут быть включены в структуру материала для улучшения электронной проводимости. Примеры допантов p-типа для кремния включают: B, Al, In, Mg, Zn, Cd 35 и Hg. Примеры допантов n-типа для кремния включают: P, As, Sb и C.

Электронная проводимость анода, содержащего частицы электроактивного материала, как определено выше, может также быть повышена за счет включения в структуру химических добавок, которые снижают сопротивление или увеличивают 40 проводимость.

Электронная проводимость частиц или материала анода, содержащего частицы, также может быть повышена за счет создания на частицах или на материале анода, содержащем частицы, покрытия из электроактивного материала, имеющего более высокую проводимость, чем электроактивный материал, используемый для 45 формирования частиц. Подходящие проводящие ток материалы включают металлы или сплавы, которые совместимы с компонентами батареи, такими как медь или углерод.

Под термином "кремнийсодержащий электроактивный материал" следует понимать электроактивный материал, который включает в свою структуру кремний.

Кремнийсодержащий электроактивный материал может содержать кремний с чистотой выше 90%. Кремнийсодержащий электроактивный материал желателен имеет чистоту менее 99,99%. Предпочтительно, чтобы кремнийсодержащий электроактивный материал содержал кремний с чистотой в пределах от 90 до 99,99%, предпочтительно от 95 до 99,99%, более предпочтительно от 99,90% до 99,99% и в особенности от 99,95% до 99,99%. Кремнийсодержащий электроактивный материал может также включать сплавы кремния с металлами, такими как железо и медь, которые не должны замедлять присоединение и высвобождение носителей заряда, таких как литий, в сплаве кремния во время фаз зарядки и разрядки батареи. Как говорится ниже, кремнийсодержащий электроактивный материал может также содержать структуры, имеющие одно или более кремниевых покрытий с электроактивным или неэлектроактивным ядром, или структуры, имеющие кремниевое ядро с одним или более нанесенными на него покрытиями, причем структура каждого слоя покрытия отличается по составу от предыдущего слоя или от ядра, при этом ядро предшествует слою покрытия.

Следует понимать, что те места заявки, где используется термин "Кремнийсодержащий электроактивный материал", также включают ссылки на другие электроактивные материалы, такие как олово, германий, галлий и их смеси. В этой связи следует также понимать, что все ссылки на электроактивные частицы кремния и другие кремниевые структуры, приведенные в настоящей заявке, включают ссылки на идентичные частицы и структуры, образованные из электроактивного материала, такого как олово, германий, галлий и их смеси. Следует, однако, отметить, что предпочтительными являются электроактивные материалы, содержащие кремний.

Как упоминалось выше, структурированный электроактивный материал состоит из частиц, содержащих электроактивный материал, который поставляет на анод открытую активную массу (то есть содержащую полости) и допускает рост слоя SEI и расширение электроактивного материала в аноде в процессе зарядки, то есть литирования анода. Открытая структура активной массы анода может быть обусловлена структурой самой частицы, например, она может содержать структурные элементы, такие как столбики или аналогичные выступы на своей поверхности, что создает пространство между элементами, которое позволяет рост слоя SEI и расширение кремния при литировании.

В частности, структурированный электроактивный материал представляет собой структурированный кремниевый материал, изготовленный из кремнийсодержащих частиц, который обеспечивает анод открытой активной массой, (то есть содержит полости в своей массе), способствует росту слоя SEI и расширению кремнийсодержащего анода в процессе зарядки, то есть литирования анода. Открытая структура активной массы анода может быть обусловлена структурой самой частицы, например, она может содержать структурные элементы, такие как столбики или аналогичные выступы на своей поверхности, что создает пространство между элементами, которое позволяет рост слоя SEI и расширение кремния при литировании.

В другом варианте, каждая частица содержит полости в своей структуре, которые позволяют частице выполнять ту же функцию, что выполняют столбчатые частицы, упомянутые выше.

Кроме того, частицы могут быть такой формы, что между ними образуется пространство для роста слоя SEI и расширения электроактивного материала при литировании, когда он оседает на токосъемнике анода. Такие частицы, как правило, будут вытянутыми и имеют аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) по меньшей мере 5 и необязательно по меньшей мере 10, например по меньшей мере 25 или по меньшей мере 100.

В частности, частицы могут быть такой формы, что между ними остается место для роста слоя SEI и расширения электроактивного материала при литировании, когда он оседает на токосъемнике анода. Такие частицы, как правило, будут вытянутыми и имеют аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) по меньшей мере 5 и, необязательно, желательно по меньшей мере 10, например по меньшей мере 25.

В первом варианте, указанном выше (то есть частицы, содержащие структурные элементы), наименьший размер структурного элемента должен быть по меньшей мере 50 нм, предпочтительно по меньшей мере 100 нм и менее чем или равен 10 мкм.

Структурные элементы предпочтительно имеют аспектное соотношение (определенное как отношение наибольшего измерения элемента к наименьшему измерению) более одного, наиболее желательно по меньшей мере пять, что способствует увеличению длительности связывания внутри активного вещества электрода. Максимальное измерение частиц структурированного электроактивного материала (предпочтительно частиц кремния, содержащих на своей поверхности пространственно разделенные структурные элементы) предпочтительно должно быть менее 60 мкм, наиболее предпочтительно менее 30 мкм. Если частицы крупнее по двум или более измерениям, то становится трудно приготовить аноды с толщиной слоя, соответствующей размерам катода.

В настоящем описании авторы данной заявки указывают размеры, составы и формы различных структурированных материалов и частиц для перезаряжаемой батареи.

Следует понимать, что, когда эти материалы и/или частицы входят в состав перезаряжаемой батареи, то по меньшей мере 50% (по массе) частиц должны попадать в диапазон размеров, составов или форм, определенный в настоящей заявке, желательно по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90%, например, по меньшей мере 95%. Кроме случаев, когда указано иное, все процентные значения, приведенные в настоящей заявке, указаны из расчета по массе.

Структурные элементы, упомянутые выше, имеющие минимальный диаметр по меньшей мере 0,01 мкм, например по меньшей мере 0,05 мкм, и аспектное соотношение по меньшей мере 5, содержат электроактивные вытянутые структуры, выбранные из волокон, проводов, нанопроводов, нитей, столбиков колонн, труб и стержней. Эти удлиненные структуры, как правило, формируются в композитный электродный материал и наносятся в качестве слоя на токосъемник для формирования анода литий-ионной батареи.

Как указывалось выше, вытянутые структуры могут необязательно быть представлены в виде войлокоподобной структуры, в которой случайное переплетение вытянутых элементов приводит к формированию связанной сети внутри композитного материала электрода или анода, например, с множественными пересечениями между вытянутыми элементами внутри композита. Кроме того, удлиненные структуры могут формировать каркасную структуру, включающую трехмерное расположение взаимосвязанных вытянутых структур.

Под термином "композитный электродный материал" следует понимать материал, содержащий смесь, предпочтительно по существу гомогенную, одного или более электроактивных материалов и по меньшей мере одного или более дополнительных компонентов, которые могут быть выбраны из группы, включающей в качестве неограничивающих примеров связующее, проводящий материал, регулятор вязкости, наполнитель, ускоритель сшивания, агент для сочетания и ускоритель адгезии. Компоненты композитного материала смешиваются для образования однородного

композитного электродного материала, который можно наносить в качестве покрытия на подложку или токосъемник для формирования композитного электродного слоя.

Предпочтительно, чтобы компоненты композитного электродного материала смешивались с растворителем, образуя электродную смесь, которая затем может быть нанесена на подложку или токосъемник и после высыхания образовывать композитный электродный материал. Композитный электродный материал соответствующим образом наносят на токосъемник в виде клейкой массы, в которой кратковременный порядок компонентов материала практически сохраняется на протяжении по меньшей мере 100 циклов зарядки-разрядки батареи, содержащей композитный материал.

Предпочтительно, чтобы композитный материал был пористым и позволял жидкому электролиту проникать в композит и увлажнять по меньшей мере некоторые из поверхностей электроактивных материалов. Пористость композита может быть определена как общий объем полостей, содержащихся внутри композита, доступных для жидкого электролита, в процентном отношении от общего объема композита.

Пористость может быть измерена с помощью ртутной порометрии. Пористость композита может составлять по меньшей мере 5% и предпочтительно по меньшей мере 20%. Пористость может быть менее 80% и предпочтительно не более 60%. Наиболее предпочтительные значения пористости находятся в диапазоне 25-50%.

Под термином “электродная смесь” следует понимать соединения, включающие суспензию или дисперсию электроактивного материала в растворе связующего вещества в качестве носителя или растворителя. Под этим термином следует также понимать суспензию или дисперсию электроактивного материала и связующего вещества в растворителе или жидком носителе.

Ниже приводится неполный список примеров структурированных частиц кремния, описанных выше. Следует иметь в виду, что настоящая заявка не ограничивается структурированными частицами кремния и распространяется на структурированные частицы или элементы других электроактивных материалов, определенных ниже:

- Волокна на основе кремния с диаметром по меньшей мере 10 нм, предпочтительно по меньшей мере 30 нм и более предпочтительно по меньшей мере 50 нм.

Предпочтительно, чтобы волокна на основе кремния в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения имели диаметр от 10 до 500 нм, предпочтительно от 10 до 250 нм, более предпочтительно 50-250 нм и особенно 80-200 нм. Эти кремнийсодержащие волокна предпочтительно имеют длину по меньшей мере 500 нм, предпочтительно по меньшей мере 1 мкм и предпочтительно не более 500 мкм. Кремниевые волокна,

имеющие длину от 1 до 150 мкм, предпочтительно 1-80 мкм и особенно 5-60 мкм, подходящим образом используются для изготовления батарей, в соответствии с первым аспектом настоящего изобретения. Кроме того, волокна могут быть сформированы в войлокоподобные или каркасные структуры, содержащие такие волокна. Также волокна могут образовывать ядро вытянутой структуры типа «ядро-оболочка», например кремнийсодержащую нанопроволоку с внешним проводящим покрытием или проводящие трубчатые структуры (например, углеродные нанотрубки), при этом центральная полость трубок заполнена материалом на основе кремния, т.е.

кремнийсодержащие трубки. Волокна других электроактивных материалов, имеющие размеры, указанные выше, а также трубки, заполненные другими электроактивными материалами (например, оловосодержащие трубки, галлийсодержащие трубки), также включены в рамки настоящего изобретения.

- Трубки на основе кремния с толщиной стенки ≥ 10 нм, например ≥ 50 нм, или необязательно ≥ 100 нм, и длиной ≥ 1 мкм, например ≥ 2 мкм. Трубки на основе кремния,

как правило, определяются тремя независимыми измерениями. Для кремниевых трубок первое измерение (обычно толщина стенки) соответственно составляет от 0,01 мкм до 2 мкм, предпочтительно от 0,05 мкм до 2 мкм, более предпочтительно от 0,08 мкм до 0,5 мкм. Второе измерение в 2,5-100 раз больше первого для трубок. Третье измерение должно быть в 10-500 раз больше первого измерения. Третье измерение может достигать, например, 500 мкм. Трубки, образованные из других электроактивных материалов, а не кремния, также включены в рамки настоящего изобретения.

- Лента на основе кремния толщиной от 50 до 200 нм, например 80-150 нм, шириной от 250 нм до 1 мкм, например 500-800 нм, и длиной ≥ 1 мкм, например ≥ 5 мкм. Также войлокоподобные структуры, содержащие такие ленты. Лента может быть определена тремя независимыми измерениями; соответственно первая величина имеет порядок от 0,05 мкм до 2 мкм, предпочтительно от 0,08 мкм до 2 мкм, более предпочтительно от 0,1 мкм до 0,5 мкм. Второе измерение желательно по меньшей мере в два или три раза больше, чем первое. Третье измерение желательно в 10-200 раз больше, чем первое.

Например, общая величина третьего измерения может составлять 500 мкм. Также в рамки настоящего изобретения включены ленты, полученные не из кремния, а из других электроактивных материалов.

- Хлопья на основе кремния толщиной 50-200 нм, например 80-150 нм, и двумя другими измерениями в диапазоне 1-20 мкм, например 3-15 мкм. Пластины на основе кремния также могут быть определены тремя независимыми измерениями. Первое измерение имеет соответствующий порядок от 0,05 мкм до 0,5 мкм, предпочтительно от 0,08 мкм до 0,2 мкм и более предпочтительно от 0,1 мкм до 0,15 мкм. Второе измерение соответственно в 10-200 раз больше первого. Третье измерение должно быть в 10-200 раз больше первого. Например, общая длина по третьей величине может быть равной 500 мкм. Также в рамки настоящего изобретения включены хлопья, полученные не из кремния, а из других электроактивных материалов.

- Столбчатая частица на основе кремния, состоящая из ядра частицы на основе кремния диаметром 5-25 мкм, например 8-18 мкм, с набором прикрепленных к нему, кремниевых столбиков, стержней или нанопроводов, при этом столбики могут иметь диаметр по меньшей мере 50 нм и менее или равный 10 мкм, в частности не более 1000 нм, предпочтительно 50-250 нм, например 100-200 нм, и могут иметь длину по меньшей мере 0,5 мкм и не более 200 мкм, желательно в диапазоне 1-50 мкм, более предпочтительно 1-5 мкм, например 2-4 мкм. Ядро частицы может иметь однородное или неоднородное поперечное сечение и может иметь сферическую или несферическую форму. Наибольшее измерение столбчатых частиц на основе кремния обычно составляет менее 40 мкм, например менее 30 мкм. Также в рамки настоящего изобретения включены столбчатые частицы, полученные не из кремния, а из других электроактивных материалов.

- Кремнийсодержащая частица, содержащая некремниевое ядро частицы диаметром 5-25 мкм, например 8-18 мкм, с набором прикрепленных к нему кремнийсодержащих столбиков, нанопроволок или стержней, при этом столбики могут иметь длину по меньшей мере 0,5 мкм и не более 200 мкм, желательно в диапазоне 1-100 мкм, более предпочтительно 1-50 мкм. Средний диаметр столбиков составляет менее 1000 нм, более предпочтительно менее 250 нм. Ядро частицы может иметь однородное или неоднородное поперечное сечение и может иметь сферическую или несферическую форму. Наибольшее измерение интегрированной структурной частицы в общем случае составляет менее 40 мкм, например менее 30 мкм.

- Частица, содержащая кремнийсодержащее ядро частицы диаметром 5-25 мкм,

например 8-18 мкм, с набором прикрепленных к нему столбиков, образованных из электроактивного материала, не являющегося кремнием, при этом столбики имеют диаметр 10-500 нм, предпочтительно 50-250 нм, например 100-200 нм, и длину 1-5 мкм, например 2-4 мкм. Ядро частицы может иметь однородное или неоднородное поперечное сечение и сферическую или не сферическую форму. Наибольшее измерение интегрированной структурной частицы в общем случае составляет менее 40 мкм, например менее 30 мкм.

- Кремнийсодержащая пористая частица, содержащая частицу на основе кремния, имеющая множество распределенных в ней полостей или пор. Толщина по меньшей мере некоторых из стенок между соседними порами составляет ≥ 10 нм, предпочтительно ≥ 20 нм, ≥ 30 нм или ≥ 50 нм, например ≥ 75 нм, с длиной ≥ 100 нм, например ≥ 150 нм, причем диаметр пористой частицы равен 1-30 мкм, например 5-20 мкм.

Предпочтительно, чтобы пористые частицы, содержащиеся в батареях, описанных в настоящей заявке, имели главный диаметр в диапазоне от 1 до 15 мкм, предпочтительно от 3 до 15 мкм и содержали поры с диаметром в диапазоне от 1 нм до 1500 нм, предпочтительно от 3,5 до 750 нм и особенно от 50 нм до 500 нм. Также в рамки настоящего изобретения включены пористые частицы, полученные не из кремния, а из других электроактивных материалов.

- Фрагмент пористой частицы на основе кремния, причем указанный фрагмент получен из кремнийсодержащей пористой частицы, упомянутой выше. Предпочтительно, чтобы фрагмент пористой частицы на основе кремния содержал фрагменты пористых частиц, имеющих максимальное измерение по меньшей мере 1 мкм, предпочтительно по меньшей мере 3 мкм и толщину стенки поры по меньшей мере 0,01 мкм, желательно по меньшей мере 0,05 мкм, предпочтительно по меньшей мере 0,1 мкм. Значение диаметра фрагмента пористой частицы желательно находится в диапазоне от 1 до 40 мкм, предпочтительно от 1 до 20 мкм и более предпочтительно 3-10 мкм. Также в рамки настоящего изобретения включены фрагменты пористых частиц, полученных не из кремния, а из других электроактивных материалов.

- Структура кремнийсодержащих наностержней, содержащая кремнийсодержащие столбчатые пучки диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм. Предпочтительно, чтобы каждый наностержень в структуре имел диаметр по меньшей мере 10 нм.

- Кремнийсодержащие частицы подложки, как описано в настоящей заявке, и частицы подложки, полученные не из кремния, а из других электроактивных материалов, также включены в рамки настоящего изобретения.

- Кремнийсодержащие каркасные структуры, как описано в настоящей заявке, и каркасные структуры, полученные не из кремния, а из других электроактивных материалов, также включены в рамки настоящего изобретения.

Следует понимать, что термин "волокно" включает провода, нанопровода, нити, филаменты, столбики и стержни, как описано ниже, и эти термины могут быть взаимозаменяемы. Однако следует понимать, что термин "столбик" в контексте настоящего изобретения используется для описания вытянутой структуры, такой как волокно, проволока, нанопроволока, нить, филамент или стержень, которая одним концом прикрепляется к определенной подложке. Волокна, провода, нанопровода, нити и филаменты в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения могут быть получены путем отделения столбиков от подложки, к которой они прикреплены.

Филаменты, провода, нанопровода, нити, волокна, столбики и стержни на основе кремния точно описаны в настоящей заявке. Филаменты, провода, нанопровода, нити, волокна, столбики и стержни, полученные не из кремния, а из других электроактивных

материалов, также включены в рамки настоящего изобретения.

Кроме того, следует понимать, что термин "волокна, провода, нанопровода, нити, филаменты, столбики и стержни на основе кремния" включает вытянутый элемент, который может определяться двумя меньшими измерениями и одним большим измерением, причем соотношение измерений большей величины к наименьшей обычно составляет от 5:1 до 1000:1. В связи с этим термины могут быть взаимозаменяемыми. Разветвленные структуры могут быть названы биподами, триподами и тетраподами в зависимости от количества ветвей, прикрепленных к основному стволу.

В контексте вышеизложенного, термин "нанопровод" следует далее понимать как обозначающий элемент, имеющий диаметр в диапазоне от 1 нм до 500 нм, длину в диапазоне от 0,1 мкм до 500 мкм и аспектное соотношение, которое может быть более 10, предпочтительно более 50 и, в особенности, более 100. Предпочтительно, чтобы нанопровода имели диаметр в пределах от 20 нм до 400 нм, более предпочтительно от 20 нм до 200 нм и особенно 100 нм. Примеры нанопроводов, которые могут быть включены в состав настоящего изобретения, представлены в US 2010/0297502 и US 2010/0285358.

Под термином "столбчатые частицы" следует понимать частицы, содержащие ядро частицы и множество тянущихся из него столбиков. Столбчатые частицы могут быть непосредственно нанесены на токосъемник или могут содержаться в композитном материале электрода и могут быть представлены как дискретные частицы, образующие сеть, в которой столбики одной частицы совмещаются или непосредственно связаны со столбиками другой частицы в сети, или как смесь обоих вариантов. Наиболее предпочтительно добавлять в композитный электродный материал столбчатые частицы в виде дискретных частиц, которые во время зарядно-разрядных циклов способны расширяться и сжиматься без существенного ущерба или влияния на расширение и сжатие других столбчатых частиц в электродном материале и которые могут способствовать непрерывной электропроводности электродного материала на протяжении значительного числа зарядно-разрядных циклов.

Под термином «пористая частица» следует понимать частицы, имеющие сеть полостей или каналов, распространенных внутри них. Эти полости или каналы включают полости или каналы, которые заключены или частично заключены внутри общего объема частицы, так же, как и частицы, содержащие каналы, тянущиеся внутрь частицы от ее поверхности. Пористые частицы в общем характеризуются сферической формой и относительно ровной морфологией поверхности. Под термином «пора» или «канал», определенным по отношению к пористым частицам, следует понимать полость или канал, заключенный или частично заключенный внутри общего объема частицы, так же, как и канал, тянущийся внутрь частицы от ее поверхности. Сеть пор и/или каналов обычно содержит трехмерное расположение пор и/или каналов, проходящих через объем частицы, в которой устья пор и/или каналов находятся на двух или более плоскостях на поверхности пористой частицы. Пористые частицы обычно имеют диаметр в диапазоне от 1 до 30 мкм, предпочтительно от 1 до 15 мкм, более предпочтительно от 3 до 15 мкм и содержат поры, имеющие диаметр в диапазоне от 1 нм до 1500 нм, предпочтительно от 3,5 до 750 нм и особенно от 50 нм до 500 нм. Такие частицы, как правило, изготавливают с применением таких методов, как травление кремниевых частиц или пластин или травление частиц кремниевого сплава, такого как сплав кремния с алюминием. Способы получения таких пористых частиц хорошо известны и описаны, например, в US 2009/0186267, US 2004/0214085 и US 7,569,202.

Под термином «фрагмент пористой частицы» следует понимать все фрагменты,

полученные из кремнийсодержащих пористых частиц. Такие фрагменты включают структуры, имеющие по существу неправильную форму и морфологию поверхности, причем эти структуры получают из кремниевого материала, который первоначально определял или ограничивал поры или сети пор в пористой частице, от которой получены
 5 фрагменты, при этом сами они не содержат пор, каналов или сети пор или каналов. Эти фрагменты будут далее названы фракталами. Морфология поверхности этих фрактальных структур (которые лишены пор или каналов или сетей пор или каналов) может содержать углубления или неровности, возникшие из-за воздействия пор и каналов или сетей пор или каналов, которые первоначально были заключены в
 10 структуру кремния. Эти фрактальные фрагменты, как правило, характеризуются наличием по всей поверхности пиков и впадин и содержат колосовидные частицы, которые также могут содержать на их поверхности множество вершин. Пики характеризуются высотой пика и шириной пика. Высота пика определяется как расстояние между основанием пика (местом, где пик сливается с фракталом) и его
 15 вершиной. Ширина пика определяется как минимальное расстояние между одной стороной пика и другой стороной, взятое на половине высоты пика. Термин «фрагмент пористой частицы, содержащий электроактивный материал» также относится к фрагментам пористых частиц, содержащим сети пор и/или каналов, ограниченным и разделенным стенками, содержащими электроактивный материал. В частности, термин
 20 «кремнийсодержащий фрагмент пористой частицы» также определяет фрагменты пористой частицы, содержащие сеть пор и/или каналов, которые ограничены и разделены кремнийсодержащими стенками. Эти фрагменты в дальнейшем будут называться фрагментами, содержащими поры. Термин «пора» или «канал», определенный по отношению к пористым частицам, из которых были получены фрагменты, так же, как
 25 сами фрагменты пористых частиц, относится к полостям или каналам, заключенным или частично заключенным в общий объем частицы, а также канал, расширяющийся вглубь частицы от ее поверхности. Эти поры и/или каналы, содержащие фрагменты пористых частиц, также характеризуются неправильной формой и морфологией поверхности. Для сравнения, пористые частицы, из которых получают фрагменты,
 30 характеризуются четкой сферической формой и относительно ровной морфологией поверхности. Если фракталы и фрагменты пористых частиц, содержащие поры, описываются вместе, они далее будут совместно именоваться кремнийсодержащими фрагментами пористых частиц.

Войлокоподобные структуры представляют собой структуры, в которых волокна
 35 электроактивного материала, в частности волокна кремния, связаны вместе и образуют плетеную структуру (подобные структуры описаны в WO 2009/010757), или в другом случае волокна расположены случайным или упорядоченным образом, формируя связанную сеть волокон с множеством пересечений. Несвязанные войлокоподобные структуры также входят в рамки настоящего изобретения. Столбчатые частицы
 40 представлены в публикации WO 2009/010758. Столбики могут быть получены на частице травлением с применением методов, представленных в WO 2007/083152, WO 2007/083155, WO 2010/040985 и WO 2010/040986. Волокна могут быть получены путем травления столбиков на подложке или частице, как описано выше, и отделения столбиков от подложки, например, ультразвуковым методом, для образования волокон. Особенно
 45 предпочтительными структурированными частицами являются кремниевые волокна или кремниевые столбчатые частицы, которые образуют связи типа кремний-кремний внутри анода, что укрепляет структуру электрода.

Электроактивные пористые частицы могут быть получены разными способами см.

например, US 7569202, US 2004/0214085, US 7244513 и PCT/GB 2010/000943. Пластинчатые частицы, например пластинки и ленты, могут быть получены способами, которые представлены в WO 2008/139157.

Под термином “каркас” следует понимать трехмерное расположение одного или более структурных элементов, выбранных из группы, включающей волокна, провода, нанопровода, нити, столбики, стержни, чешуйки, ленты и трубки, которые соединены вместе в точке соприкосновения. Структурные элементы могут быть расположены случайно или упорядоченно в трехмерном пространстве. Трехмерная каркасная структура может содержать структуры с покрытием или без покрытия, имеющие ядро, содержащее электроактивный материал, такой как кремний, олово, германий или галлий. Кроме того, каркас может быть гетероструктурой, содержащей трехмерное расположение структур, содержащих электроактивный или неэлектроактивный материал основания каркаса, на который наносятся небольшие островки, нанопровода или тонкопленочное покрытие из электроактивного материала, имеющего состав, отличный от состава электроактивного материала каркаса; предпочтительные каркасы такого типа содержат сеть из углеродных волокон, нитей, проволок или нанопроводов с малыми островами, нанопроводами или тонкопленочными слоями электроактивных материалов, таких как кремний, германий, галлий, олово или их сплавы или смеси. В случае если каркас содержит покрытие на основе кремния, на него можно нанести один или более дополнительных слоев покрытия. Слой покрытия может быть непрерывным и распространяться практически на всю поверхность структуры каркаса. Кроме того, слой покрытия может прерываться и может быть охарактеризован отсутствием слоя покрытия на некоторых участках поверхности структуры каркаса. В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения материал покрытия может быть распределен случайным образом или по определенной схеме на поверхности каркасной структуры. Примеры каркасных структур, которые могут быть включены в связующие соединения настоящего изобретения, представлены в US 2010/0297502.

Каждая из частиц, трубок, проводов, нанопроводов, волокон, стержней, листов, лент и каркасных структур, которые могут быть включены в композитные электродные материалы, используемые для изготовления батарей, согласно данному изобретению, могут быть кристаллическими, микрокристаллическими, поликристаллическими или аморфными или могут содержать внутри аморфной структуры кристаллические или поликристаллические участки. Эти структуры могут быть изготовлены при помощи методов травления, таких как те, что описаны в WO 2009/010758, или метода электропрядения, как описано в US 2010/0330419. Кроме того, они могут быть изготовлены с применением методов роста, таких как каталитический метод «пар-жидкость-твердое тело», как описано в US 2010/0297502. Специалисту в данной области техники очевидно, что можно вырастить наночастицы, нанопровода и нанотрубки на поверхности электропроводящей подложки, такой как подложка с частицами углерода, используя метод, представленный в US 2010/0297502.

Вытянутые структуры, такие как трубки, нанопровода, волокна, стержни, листы и ленты также могут быть выращены на и прикреплены к подложке или могут быть собраны с нее. Прикрепленные структуры могут быть получены методами, известными специалисту в данной области техники, примеры которых представлены в JP 2004-281317 и US 2010/0285358. Примеры подходящих методов включают, например, прикрепление структур к подложке с помощью отжига или ударных методов. Другие методы включают химическое осаждение из паровой фазы, физическое осаждение из паровой фазы, эпитаксиальный рост, осаждение атомных слоев и т.п., причем эти методы позволяют

получать прикрепленные структуры. В альтернативном варианте, указанные структуры могут быть получены с применением методов травления, таких как указаны выше.

В случае если провода, нанопровода, волокна, стержни, столбики, листы, ленты и трубки прикреплены к подложке, состав этих структур может быть таким же, как у подложки, или отличным.

Под термином “углеродная подложка” следует понимать подложку, содержащую по меньшей мере от 50 масс./масс.% до 100 масс./масс.% углерода, которая может быть использована как основа для обеспечения роста, например, наночастиц, нанопроводов или нанотрубок. Примеры материалов на основе углерода, которые могут быть использованы в качестве подложек для обеспечения процесса роста «пар-жидкость-твердое тело» электроактивной частицы, нанопровода или нанотрубки, включают высокочистый углерод, фуллерены, сажу, графит, графен, порошок графена или графитовую фольгу. Примеры подходящих углеродных подложек представлены в US 2010/0297502.

Термин “частица подложки” следует понимать как частицу, содержащую дисперсию электроактивного материала, образованную на подложке в виде частиц или на гранулярной подложке. Подложка может представлять собой электроактивный материал, неэлектроактивный материал или токопроводящий материал. Если подложка представляет собой электроактивный материал, то желательно, чтобы она имела состав, отличающийся от состава электроактивного материала, распределенного на ней. Предпочтительно, чтобы гранулярная подложка или подложка в виде частиц представляла собой материал на основе углерода, такой как графит, графен, или токопроводящий углерод, такой как сажа. Предпочтительно, чтобы диспергированный электроактивный материал (или материалы) был выбран из группы, включающей кремний, олово, галлий или германий, или их смесь. Предпочтительные частицы подложки содержат дисперсию наночастиц электроактивного материала с диаметром в диапазоне от 1 нм до 500 нм, предпочтительно от 1 до 50 нм на углеродной подложке в виде частиц или гранулярной углеродной подложке, причем значение диаметра частиц находится в диапазоне от 5 до 50 мкм, предпочтительно 20 мкм. Кремний является предпочтительным диспергированным электроактивным материалом. Покрытие подложки наночастицами кремния может быть полным или неполным, предпочтительным является неполное покрытие. Примеры частиц подложки, которые могут быть использованы в сочетании с электролитом согласно настоящему изобретению, представлены в US 6589696.

Под термином “на основе кремния” следует понимать структуры, образованные из кремнийсодержащих материалов, таких как элементарный кремний, с чистотой кремния и структурой, определенными ниже, а также из сплавов кремния с металлами, такими как алюминий, олово, серебро, железо, висмут, цинк, индий, германий, свинец, титан и их комбинации. Термин «на основе кремния» также охватывает структуры, образованные почти полностью из кремнийсодержащих материалов, определенных в настоящей заявке, а также структуры, содержащие два или более структурных компонентов, из которых по меньшей мере один компонент образован из материала, имеющего состав, отличающийся от состава смежных компонентов; в связи с этим термин «кремнийсодержащие частицы» включает структуры, содержащие ядро, образованное не из кремния, а из другого материала, имеющее нанесенное на него кремнийсодержащее покрытие, а также структуры, в которых не содержащее кремний покрытие нанесено на кремнийсодержащее ядро.

Следует понимать, что термины трубки, провода, нанопровода, нити, столбики,

волокна, стержни, филаменты, листы и ленты охватывают вытянутые структурные элементы с покрытием или без покрытия, например провода, нанопровода, нити, столбики, волокна, стержни, листы, трубки, ленты. Не имеющие покрытия вытянутые элементы, частицы, пористые частицы и фрагменты пористых частиц включают кремнийсодержащие частицы, пористые частицы, фрагменты пористых частиц, столбчатые частицы, провода, нанопровода, волокна, нити, столбики, стержни, филаменты, листы, трубки и ленты, имеющие одинаковый состав в поперечном сечении структуры, а также частицы, пористые частицы, фрагменты пористых частиц, провода, нанопровода, волокна, нити, столбики, стержни, листы, трубки и ленты, содержащие кремнийсодержащее ядро или основной слой, содержащий кремнийсодержащий материал, имеющий первую чистоту кремния, и внешний слой, содержащий кремнийсодержащий материал, имеющий вторую чистоту кремния, причем вторая чистота кремния отличается от первой чистоты кремния.

Предусмотрены имеющие покрытие частицы, пористые частицы, фрагменты пористых частиц, столбчатые частицы, частицы подложки, провода, нанопровода, волокна, нити, столбики, стержни, листы, трубки и ленты, которые содержат частицы, пористые частицы, фрагменты пористых частиц, частицы подложки, провода, нанопровода, волокна, стержни, листы, трубки и ленты, содержащие ядро, образованное из электроактивного материала, такого как кремний, и имеющие одно или большее количество покрытий, нанесенных на ядро. Также предусмотрены частицы, пористые частицы, фрагменты пористых частиц, столбчатые частицы, частицы подложки, провода, нанопровода, волокна, нити, столбики, стержни, листы, трубки и ленты, имеющие одно или более покрытий, содержащих электроактивный материал, такой как кремний, нанесенных на ядро не из кремния, а из другого материала. В случае нанесения покрытия, оно может покрывать поверхность, на которую нанесено, непрерывным слоем, или может лишь частично покрывать открытый участок нижележащей поверхности. В случае нанесения множественных покрытий, каждое покрытие может быть нанесено либо непрерывно, либо фрагментарно, так что оно либо полностью, либо частично перекрывает открытый участок поверхности, созданной предыдущим слоем.

В случае нанесения на ядро или на нижележащую поверхность (например, на подложку) множественных слоев, предпочтительно (хотя не обязательно), чтобы каждый из слоев покрытия отличался по составу от предыдущего слоя (или от ядра или от подложки, где указанное покрытие представляет собой первый слой покрытия). Следует иметь в виду, что электроактивные материалы, которые могут быть смешаны со связующими соединениями, согласно настоящему изобретению, содержат один или более элементов, имеющих структуру «ядро-оболочка», причем указанная структура содержит ядро, окруженное одной или более оболочками или слоями, причем каждая оболочка или слой имеет состав, который отличается от состава предыдущей оболочки.

Во избежание сомнений, структуры, имеющие покрытие, могут содержать структуры, в которых и ядро, и один или более слоев покрытия содержат электроактивный материал, структуры, в которых ядро содержит электроактивный материал и все слои покрытия образованы из неэлектроактивного материала, и структуры, в которых ядро содержит неэлектроактивный материал, а один или более слоев покрытия образованы электроактивным материалом. Также предусмотрены структуры, содержащие электроактивное ядро, имеющее один или более слоев электроактивного покрытия. В случае, когда частицы и вытянутые элементы, упомянутые выше, содержат покрытие из электроактивного материала, материалы для ядер этих вытянутых элементов и частиц выбираются из таких материалов, как углерод, предпочтительно твердый углерод

или графит, электроактивный керамический материал или подходящий металл, такой как кремний, олово, германий, галлий или их сплавы, или смеси. В случае, когда кремнийсодержащие структуры, указанные выше, содержат покрытие, покрытие предпочтительно содержит углеродное покрытие, содержащее один или более видов, выбранных из группы, включающей аморфный углерод, графит, электроактивный твердый углерод, проводящий углерод, полимеры на основе углерода или сажу.

Покрывтия обычно наносят на кремнийсодержащие структуры до обеспечения толщины от 5% до 40% от массы кремнийсодержащей структуры, на которую наносится покрытие. Методы нанесения покрытий на кремнийсодержащие частицы и вытянутые элементы известны специалистам в данной области техники и включают химическое осаждение из паровой фазы, пиролиз и механосинтез. Нанесение углеродного покрытия на кремниевые структуры с помощью методов химического осаждения из паровой фазы представлено в US 2009/0239151 и US 2007/0212538. Методы пиролиза представлены в WO 2005/011030, JP 2008/186732, CN 101442124 и JP 04035760. Углеродные покрытия могут способствовать регулированию образования и стабильности слоев SEI на поверхности электроактивного материала. Как указывалось выше, кроме покрытий на основе углерода могут быть использованы другие покрытия. Примеры подходящих альтернативных покрытий включают металлы, такие как алюминий, медь, золото и олово, а также проводящие керамические материалы и покрытия на основе полимеров. Предпочтительно, чтобы электроактивный вытянутый элемент или частица содержали кремний, и покрытие представляло собой кремнийсодержащее покрытие.

Диаметры электроактивных частиц, которые содержатся в батарее согласно первому аспекту настоящего изобретения, могут быть определены с помощью различных методов, известных специалистам в данной области техники. Такие методы включают в себя элюэнтный анализ воздуха, оптическую гранулометрию, методы визуального счета и методы лазерной дифракции.

Кремниевый материал может быть допированным или недопированным. Он может быть монокристаллическим или поликристаллическим, или аморфным, или смесью кристаллической и аморфной структуры. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что для структурированных размерных форм, которые описаны выше, нет необходимости начинать с поликристаллического и/или аморфного кремния (до первой зарядки), чтобы минимизировать негативные эффекты расширения/сжатия, в отличие, например, от случаев, представленных в US 2009/0305129, US 2009/0053589 и US 7476469. Предпочтительным является кремниевый материал, который, в основном, находится в виде монокристаллов и/или имеет размер кристаллитов >1 мкм, поскольку обычно способы его производства являются менее затратными и с его помощью становится возможным формирование более равномерного слоя SEI во время работы электрода.

Структурированный электроактивный материал подходящим образом содержит не менее 5 масс.%, более предпочтительно 10 масс.% от общей массы активного материала на электроде, предпочтительно по меньшей мере 20 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 50 масс.% и особенно предпочтительно по меньшей мере 70 масс.%. В частности, структурированный электроактивный материал может быть структурированным кремниевым материалом, который предпочтительно содержит по меньшей мере 10 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 20 масс.%, например по меньшей мере 50 масс.% от общей массы активного материала на электроде.

Структурированный кремниевый материал содержит от 5 масс.% до 90 масс.% от общей массы активного материала на электроде, более желательно 25-90 масс.%,

предпочтительно от 30 масс.% до 80 масс.% и особенно от 40 масс.% до 70 масс.%.

Структурированные электроактивные материалы, описанные выше, желательно образуют композитный электродный материал, наносимый на поверхность токосъемника для формирования анода для включения вместе с соединениями электролита, описанными в настоящей заявке, в батарее согласно настоящему изобретению. В частности, аноды подходящим образом изготавливают из композитных электродных материалов, содержащих структурированные кремниевые материалы, описанные в настоящей заявке.

Было установлено, что применение циклического карбоната, содержащего винильную группу, и/или галогенированного циклического карбоната (такого, как ФЭК и/или ДФЭК) в качестве добавки к электролиту в определенных диапазонах концентраций, определенных в настоящей заявке, приводит к особенно существенному повышению цикловой производительности литий-ионных батарей, содержащих структурированный электроактивный материал, в частности структурированный кремниевый материал. В частности, было установлено, что применение ВК и/или фторированного этиленкарбоната, в частности ФЭК, ДФЭК, или их смеси в качестве добавки к электролиту в определенных диапазонах концентраций приводит к особенно существенному повышению цикловой производительности литий-ионных батарей, содержащих структурированный кремниевый материал.

Следует иметь в виду, что концентрация как циклического карбоната, содержащего винильную группу, так и галогенированного циклического карбоната в растворе электролита будет зависеть от того, добавляют ли эти компоненты независимо друг от друга или они представлены в виде смеси. В общем, циклический карбонат, содержащий с винильную группу, будет желательно содержать по меньшей мере 1%, 2%, 3%, 5%, 10% или 15% по массе раствора электролита. Концентрация галогенированного циклического карбоната, в общем, не превышает 70 масс.% раствора электролита.

Однако, если раствор электролита содержит циклический карбонат, содержащий винильную группу, в качестве единственной добавки, то его содержание соответственно составляет от 3,5 масс.% до 8 масс.% всего раствора электролита, предпочтительно от 4,5 масс.% до 6 масс.% и особенно от 5 масс.% до 6 масс.%. Батареи, содержащие раствор электролита, содержащий от 3,5 масс.% до 8 масс.%, особенно от 5 до 6 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, как было обнаружено, показывали более высокую производительность по сравнению с батареями, содержащими раствор электролита, в котором концентрация циклического карбоната, содержащего винильную группу, выходит за пределы этого диапазона. Подходящим примером данного эффекта является частный случай добавления к электролиту только ВК (т.е. без добавления фторированного этиленкарбоната). Увеличение цикловой производительности не особенно очевидно, если количество добавленного ВК то же самое, что используется при графитовом аноде (2% от массы электролита), а количество, которое необходимо добавить, составляющее более 3,5%, для того, чтобы получить указанный положительный эффект, значительно больше, что очевидно для способа с графитовым анодом. Однако, если содержание чистого ВК слишком высоко (выше приблизительно 8% от массы электролита), то производительность батареи падает, что, по мнению авторов данной заявки, обусловлено увеличением сопротивления электролита (уменьшением ионной проводимости). Высокое содержание ВК также привело бы к увеличению стоимости и уменьшило бы срок хранения электролита. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что при содержании ВК в пределах 3,5-

8%, особенно от 5% до 6% от массы электролита, существенное увеличение цикловой производительности может быть достигнуто при использовании анодов из структурированного кремниевого материала, при этом сохраняется сопротивление электролита, а стоимость и срок хранения батареи остаются на коммерчески приемлемом уровне. Авторы настоящего изобретения считают, что оптимальные результаты могут быть достигнуты при концентрации ВК приблизительно 4,5-6%, например приблизительно от 5 до 6%. Согласно предпочтительному первому варианту реализации первого аспекта настоящего изобретения, раствор электролита содержит от 5% до 6% по массе циклического карбоната, содержащего винильную группу. Растворы электролита, содержащие от 5 масс.% до 6 масс.% виниленакарбоната, являются особенно предпочтительными. Батареи, содержащие электролит, содержащий от 5 масс.% до 6 масс.% виниленакарбоната и структурированный кремний, выбранный из кремниевых волокон или столбчатых частиц кремния, являются особенно предпочтительными.

Процентное содержание добавок, приведенное в настоящей заявке, рассчитано на основе массы добавок по отношению к общей массе раствора электролита, содержащего добавки. Например, раствор электролита с 5% циклического карбоната, содержащего винильную группу, такого как ВК, в качестве добавки может быть получен путем добавления 5 г циклического карбоната, содержащего винильную группу (такого как ВК) к 95 г раствора электролита.

В случае использования только галогенированного циклического карбоната, его приемлемое содержание составляет по меньшей мере 5% от общей массы электролита, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.% и более предпочтительно по меньшей мере 15 масс.%. Концентрация галогенированного циклического карбоната в растворе электролита обычно не превышает 75 масс.%, предпочтительно 70 масс.%, более предпочтительно 50 масс.% и особенно 30 масс.%. Было установлено, что в частном случае, когда раствор электролита содержит фторэтиленакарбонат (ФЭК) и/или дифторэтиленакарбонат (ДФЭК) в качестве галогенированного циклического карбоната в концентрации от 5 масс.% до 50 масс.%, батареи, изготовленные с применением этих растворов электролитов, демонстрируют эффективность более 90% в течение более 50 циклов. Особенно хорошие результаты были получены при использовании растворов электролитов, содержащих по меньшей мере 10 масс.%, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 масс.% галогенированного циклического карбоната. Особенно предпочтительный второй вариант реализации изобретения включает батарею, содержащую электролит, содержащий по меньшей мере 10 масс.%, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 масс.% галогенированного циклического карбоната и структурированный кремний, выбранный из волокон кремния и столбчатых частиц кремния и их смесей.

Кроме добавок, упомянутых выше, раствор электролита обычно содержит в качестве основного растворителя смесь цепочечного или линейного карбоната и циклического карбоната, не содержащего винильную группу. Цепочечный, или линейный, карбонат и циклический карбонат, не содержащий винильную группу, представлены в подходящем объемном соотношении от 7:3 до 3:7, предпочтительно от 7:3 до 1:1. Если в раствор электролита добавлен галогенированный циклический карбонат, то он может полностью или частично заместить циклический карбонат в основной смеси растворителей, при условии, что отношение общего количества циклического карбоната (основной циклический карбонат плюс галогенированный циклический карбонат) к цепочечному или линейному карбонату останется в указанном выше диапазоне.

Кроме того, галогенированный циклический карбонат может быть добавлен в раствор основного электролита. Эта добавка, как правило, изменяет исходное отношение циклического карбоната к цепочечному (или линейному) карбонату. Тем не менее количество добавляемого в раствор галогенированного циклического карбоната должно
5 быть достаточным, чтобы не было превышено определенное выше отношение объема циклического карбоната к линейному.

Таким образом, в одном из вариантов реализации настоящего изобретения, где галогенированный циклический карбонат частично замещает основной растворитель в виде циклического карбоната, раствор электролита, содержащий смесь циклического
10 и цепочечного (или линейного) карбоната в соотношении 30:70, будет соответственно содержать 15% об. галогенированного циклического карбоната, 15% об. основного растворителя в виде циклического карбоната и 70% об. основного растворителя в виде цепочечного (или линейного) карбоната. Если увеличить концентрацию галогенированного циклического карбоната до 30% об., то необходимо добавить лишь
15 70% об. основного растворителя в виде цепочечного (или линейного) карбоната, чтобы сохранить отношение циклического и цепочечного карбонатов, равное 30:70, при этом не требуется никаких дополнительных циклических карбонатов для основного растворителя, поскольку галогенированный циклический карбонат полностью заменяет циклический карбонат в этом варианте реализации изобретения. Следует отметить, что
20 те же соображения будут иметь силу при приготовлении растворов электролитов с различными соотношениями циклических и цепочечных (или линейных) карбонатов в качестве основных растворителей.

Если в качестве добавки используется галогенированный циклический карбонат, то он соответственно добавляется к основному растворителю, содержащему смесь
25 циклического карбоната и цепочечного или линейного карбоната. Галогенированный циклический карбонат может быть добавлен к основному растворителю в количестве по меньшей мере 5% по массе, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 масс.%, например 30 масс.%. Основной растворитель содержит циклический карбонат и цепочечный или линейный карбонат
30 в соотношениях от 7:3 до 3:7, предпочтительно от 7:3 до 1:1.

Примеры циклических карбонатов, которые могут быть использованы в качестве основного растворителя, включают, но не ограничиваются только ими, этиленкарбонат (ЭК), диэтиленкарбонат (ДЭК), пропиленкарбонат (ПК) и бутилен карбонат, γ -бутиролактон и γ -валеролактон. Примеры цепочечных или линейных карбонатов,
35 которые могут быть использованы в качестве основного растворителя, включают, но не ограничиваются только ими, диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ДЭК), этилметилкарбонат (ЭМК), метилпропилкарбонат, дибутилкарбонат (ДБК) и метилоктилкарбонат (МОК). Предпочтительно основной циклический карбонат представляет собой этиленкарбонат (ЭК). Предпочтительно цепочечный (или линейный)
40 карбонат представляет собой этилметилкарбонат или диэтилкарбонат. В особенно предпочтительном третьем варианте реализации данного изобретения основной растворитель содержит смесь этиленкарбоната (ЭК) и этилметилкарбоната (ЭМК). В соответствии с предпочтительным вариантом реализации первого аспекта настоящего изобретения, предложена батарея, содержащая структурированный кремниевый
45 материал, выбранный из кремниевого волоконного материала и столбчатых частиц кремния, и электролит, содержащий смесь циклического карбоната и цепочечного или линейного карбоната с соотношением от 30:70 до 70:30, предпочтительно от 30:70 до 1:1, при этом указанный электролит содержит в качестве добавки по меньшей мере 5

масс.% галогенированного циклического карбоната, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.%, например, 15 масс.% или 30 масс.%. В соответствии с особенно предпочтительным четвертым вариантом первого аспекта настоящего изобретения, предложена батарея, содержащая структурированный кремниевый материал, выбранный из кремниевых волокон и столбчатых частиц кремния или их смесей, и электролита, содержащего смесь этиленкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении в пределах от 3:7 до 1:1.

Не ограничиваясь теорией, считается, что применение галогенированных циклических карбонатов, таких как ФЭК и ДФЭК, в качестве добавок к электролиту приводит к образованию стабильного слоя SEI, содержащего фторид лития и производные этиленкарбоната. Слой SEI, образованный в результате реакции галогенированного циклического карбоната с поверхностью кремния, считается менее плотным и более гибким, чем слои SEI, образованные в результате реакции поверхности кремния, например, с этилкарбонатом, и эти характеристики помогают ему сохранять устойчивую структуру после длительной цикловой эксплуатации.

Было установлено, что электролит, содержащий смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, и галогенированного циклического карбоната, в частности фторированного циклического карбоната, позволяет получить особенно положительные результаты при использовании в батарее. Указанный циклический карбонат, содержащий винильную группу, вместе с галогенированным циклическим карбонатом желательно содержат по меньшей мере 3,5 масс.% от общей массы раствора электролита, предпочтительно по меньшей мере 5 масс.%. Общее количество, как правило, будет менее 70 масс.%, желательно менее 50 масс.% и предпочтительно менее 30 масс.% от общей массы раствора электролита. Предпочтительно, чтобы концентрация циклического карбоната, содержащего винильную группу, составляла по меньшей мере 1 масс.%, желательно по меньшей мере 3 масс.% от общей массы электролита, и концентрация галогенированного циклического карбоната составляла по меньшей мере 3 масс.%, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.%, например 15 масс.% от общей массы электролита. Особенно эффективными растворами электролита являются те, в которых ВК используется в комбинации с одним или более фторированными этиленкарбонатами, такими как ФЭК и/или ДФЭК, в этом случае общее количество таких добавок должно превышать 3,5%, например 5%, от общей массы электролита. Общее количество, как правило, будет менее 70%, предпочтительно менее 50%, более предпочтительно менее 40% и, необязательно, менее 30% от общей массы электролита, чтобы избежать значительного увеличения ионного сопротивления электролита. Раствор электролита, содержащий такую смесь добавок, должен предпочтительно содержать по меньшей мере 1 масс.% ВК и по меньшей мере 3 масс.%, желательно по меньшей мере 12 масс.% и предпочтительно по меньшей мере 15 масс.% суммарно одного или обоих фторированных этиленкарбонатов (ФЭК и/или ДФЭК). Когда в электролите присутствуют как ВК, так и один или более фторированных этиленкарбонатов, количество ВК, как правило, не превышает 10%, например, оно не превысит 8% от общей массы электролита. Согласно предпочтительному пятому варианту настоящего изобретения, смесь содержит от 1 масс.% до 8 масс.% ВК и от 3 масс.% до 60 масс.% ФЭК, предпочтительно от 5 масс.% до 50 масс.%, более предпочтительно от 10 масс.% до 40 масс.% и особенно от 15 масс.% до 80 масс.%.

Согласно предпочтительному варианту реализации первого аспекта настоящего изобретения предложены батареи, содержащие электролит, содержащий в качестве добавки смесь виниленкарбоната и фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната

или их смеси. Согласно шестому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения электролит содержит в качестве добавки смесь, содержащую 2 масс.% виниленкарбоната и 5 масс.% фторэтиленкарбоната или

дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно седьмому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 5 масс.% виниленкарбоната и 5 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно восьмому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 2 масс.%

виниленкарбоната и 10 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно девятому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 2 масс.% виниленкарбоната и 15 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно десятому предпочтительному варианту

реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 2 масс.% виниленкарбоната и 30 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно

одиннадцатому предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 5 масс.% виниленкарбоната и 10 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно двенадцатому предпочтительному варианту реализации настоящего

изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 5 масс.% виниленкарбоната и 15 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Согласно тринадцатому предпочтительному

варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий смесь, содержащую 5 масс.% виниленкарбоната и 30 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси. Авторы настоящего

изобретения отмечают, что ВК, по всей видимости, показывает синергетический эффект, когда присутствует вместе с одним или более фторированными этиленкарбонатами

(ФЭК и/или ДФЭК) в качестве добавок к электролиту. Не ограничиваясь теорией, считается, что одним из возможных объяснений положительных эффектов добавления как фторированного этиленкарбоната, так и ВК в раствор электролита является то, что восстановительный потенциал фторированного этиленкарбоната в отношении $\text{Li}/$

Li^+ выше, чем у этиленкарбоната (ЭК, который является одним из растворителей, обычно содержащихся в электролите, см. ниже), и, следовательно, восстановление фторированного этиленкарбоната (ФЭК и/или ДФЭК) произойдет первым во время

начальной формирующей зарядки. Фторированный этиленкарбонат также, вероятно, восстанавливается до радикального иона, который затем мог бы инициировать полимеризацию ВК - см. выше уравнение (2).

CO_2 может быть добавлен в количестве до предела его растворимости, так как авторы данной заявки обнаружили, что он дополнительно увеличивает срок службы литиевых элементов. Не ограничиваясь теорией, считается, что присутствие CO_2 способствует образованию на открытых поверхностях кремния слоя Li_2CO_3 - SET хорошего качества.

CO_2 может быть добавлен путем пропускания газа CO_2 через раствор электролита так, чтобы CO_2 растворился в нем. Требуемое количество CO_2 , растворенного в растворе электролита, составляет по меньшей мере 0,05 масс.% и не более 0,5 масс.%, предпочтительно от 0,05 до 0,25 масс.%, более предпочтительно 0,16-0,2 масс.% от

массы конечного раствора.

В частности, было обнаружено, что добавление CO_2 в раствор электролита, содержащего циклический карбонат, содержащий винильную группу, галогенированный циклический карбонат или их смесь в концентрации по меньшей мере 0,05 масс.% и не более 0,5 масс.%, например от 0,05 до 0,25%, предпочтительно от 0,1 до 0,2% и особенно от 0,16 до 0,2 масс.%, дополнительно повышает производительность элементов, содержащих раствор электролита. Было установлено, что растворы электролитов, содержащие смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, галогенированного циклического карбоната и CO_2 , показывают особенно высокую производительность. Раствор электролита, содержащий смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, галогенированного циклического карбоната и CO_2 , будет желательно содержать не более 70 масс.% (из расчета от общей массы раствора электролита) этой смеси, как правило, менее 50 масс.%, предпочтительно менее 30 масс.%. Смесь добавок желательно содержит по меньшей мере 4 масс.%, как правило, по меньшей мере 10 масс.% раствора электролита, предпочтительно по меньшей мере 12 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 масс.%, например по меньшей мере 20 масс.%. Согласно одному варианту реализации настоящего изобретения раствор электролита желательно содержит от 4 масс.% до 70 масс.% смеси циклического карбоната, содержащего винильную группу, галогенированного циклического карбоната и CO_2 , как правило, от 10 до 50 масс.%, предпочтительно от 12 до 50 масс.%, более предпочтительно от 15 до 30 масс.%. Раствор электролита, содержащий смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, галогенированного циклического карбоната и CO_2 , будет желательно содержать данную смесь в количестве по меньшей мере 3,5 масс.% от массы раствора электролита, обычно по меньшей мере 5 масс.%, предпочтительно по меньшей мере 10 масс.%, более предпочтительно по меньшей мере 15 масс.%, особенно 30 масс.%, например 50 масс.%. В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения галогенированный циклический карбонат должен составлять от 5 до 50 масс.%, предпочтительно от 6,5 до 50 масс.% от общей массы электролита, предпочтительно от 10 до 30 масс.% и особенно от 15 до 30 масс.%. Концентрация циклического карбоната, содержащего винильную группу, в такой смеси желательно составляет по меньшей мере 1 масс.%, 2 масс.%, 3 масс.%, 5 масс.% или 10 масс.%, причем предпочтительными являются диапазоны концентраций от 1 до 10 масс.%, от 2 до 5 масс.% и особенно от 2 до 3 масс.%.

Согласно четырнадцатому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую 5 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси и 0,2 масс.% CO_2 . Согласно пятнадцатому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, который содержит в качестве добавки смесь, содержащую 5 масс.% винилкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 .

Согласно шестнадцатому предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую 5 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси, 3 масс.% винилкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 . Согласно семнадцатому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую

10 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смесь, 3 масс.% виниленкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 . Согласно восемнадцатому предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую 15 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси, 3 масс.% виниленкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 . Согласно девятнадцатому особенно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую 5 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси, 2 масс.% виниленкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 . Согласно двадцатому предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую 10 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси, 3 масс.% виниленкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 . Согласно двадцать первому предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложена батарея, содержащая электролит, содержащий в качестве добавки смесь, содержащую 15 масс.% фторэтиленкарбоната или дифторэтиленкарбоната, или их смеси, 2 масс.% виниленкарбоната и 0,2 масс.% CO_2 .

Авторы изобретения считают, что батареи, содержащие кремнийсодержащий активный материал и электролит, содержащий в качестве добавки смесь галогенированного циклического карбоната, циклического карбоната, содержащего винильную группу, и CO_2 , прежде не использовались, и что в настоящем изобретении предложена батарея, содержащая кремнийсодержащий электроактивный материал, катод, содержащий активный материал, способный принимать, а также высвобождать литий электрохимически, и электролит, который содержит от 1 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, от 3 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната и от 0,05 до 0,5 масс.%, предпочтительно от 0,05 до 0,25 масс.% CO_2 . Кремнийсодержащие материалы, содержащиеся в батарее согласно данному варианту реализации настоящего изобретения, включают неструктурированные кремниевые материалы, такие как чистые частицы и тонкие пленки кремния, а также структурированные кремниевые материалы, упомянутые выше. Чистые частицы представляют собой частицы, которые могут быть получены путем измельчения и просеивания и/или сортировкой объемного кремнийсодержащего материала. Максимальное измерение чистых частиц соответственно составляет менее 40 мкм, предпочтительно менее 25 мкм. Предпочтительно, чтобы батареи содержали кремнийсодержащий электроактивный материал (включая структурированные и неструктурированные кремниевые материалы), катод, содержащий активный материал, способный связывать и электрохимически высвобождать литий, и электролит, причем электролит содержит от 1 до 8 масс.% виниленкарбоната, от 3 до 70 масс.% фторэтиленкарбоната и от 0,05 до 0,25 масс.% CO_2 . Особенно предпочтительно, чтобы батареи содержали кремнийсодержащий электроактивный материал (включая структурированные и неструктурированные кремниевые материалы), катод, содержащий активный материал, способный связывать и электрохимически высвобождать литий, и электролит, причем электролит содержит от 2 до 6 масс.% виниленкарбоната, от 5 до 50 масс.% фторэтиленкарбоната и от 0,16 до 0,20 масс.% CO_2 . Особенно предпочтительно, чтобы батареи содержали кремнийсодержащий электроактивный материал (включая структурированные и неструктурированные кремниевые материалы),

катод, содержащий активный материал, способный связывать и электрохимически высвобождать литий, и электролит, определенный в соответствии с шестнадцатым-двадцать первым предпочтительными вариантами реализации первого аспекта настоящего изобретения.

Следует отметить, что, поскольку циклический карбонат, содержащий винильную группу, галогенированный циклический карбонат и CO_2 будут расходоваться в течение срока службы батареи, те количества добавок, которые приведены в настоящей заявке, являются изначальными, то есть содержащимися в электролите на момент изготовления батареи. В частности, если электролит содержит смесь, состоящую из ВК, фторированного этиленкарбоната, такого как ФЭК или ДФЭК, и CO_2 , то эти вещества будут расходоваться в течение работы батареи, например во время зарядки и разрядки батареи, и во время формирования слоя SEI; количества этих добавок, которые приведены в настоящей заявке, являются изначальными, то есть содержащимися в электролите на момент изготовления батареи.

В дополнение к структурированным кремнийсодержащим материалам, которые описаны выше, например волокнам; войлокоподобным структурам; каркасным структурам; объединениям столбиков; трубкам; пористым частицам; или столбчатым частицам, анод может содержать другие активные материалы, то есть материалы, которые могут быть литированы и делитированы во время цикла батареи, например графит или олово. Однако по меньшей мере 5 масс.%, желательно по меньшей мере 10 масс.%, еще лучше по меньшей мере 20 масс.%, необязательно по меньшей мере 50 масс.% и предпочтительно по меньшей мере 70 масс.% от массы активного материала анода составляет указанный структурированный кремний. Анод также может содержать другие известные добавки, например сажу, ацетиленовую сажу или углеродные волокна, которые, как известно, добавляются к литиевым элементам для увеличения проводимости анодов. Каждая частица, содержащая электроактивный материал, может полностью состоять из одного типа электроактивного материала или может содержать другие активные и неактивные материалы, например углерод или олово; если другой материал не является активным, то он может повысить электропроводность анода. Например, электроактивный материал может быть покрыт углеродом. В частности, каждая кремнийсодержащая частица может полностью состоять из кремния или может включать другой активный и неактивный материал, например углерод или олово; если другой материал не является активным, то он может повысить электропроводность анода. Например, кремний может быть покрыт углеродом.

С точки зрения стоимости, если в качестве электроактивного материала в настоящем изобретении используется кремний, то предпочтительным является дешевый кремний с чистотой 99,97% или менее, например, 99,80% или менее, или 99,7% или менее, предпочтительно по меньшей мере 90%, а высокочистый (и, следовательно, более дорогой) порошок кремния с чистотой по меньшей мере 99,99%, или по меньшей мере 99,999%, хотя в контексте настоящего изобретения не исключено применение этого более чистого кремния. Предпочтительно, чтобы исходный кремниевый материал представлял собой кристаллический кремний. Примером исходного материала для изготовления кремнийсодержащих волокон и столбчатых частиц являются Silgrain® HQ или Silgrain® Jetmilled Low Fe, поставляемые компанией Elkem и имеющие диаметр в диапазоне от 10 до 50 мкм, желательно от 15 до 40 мкм и предпочтительно от 25 мкм. Это приводит к образованию в основном монокристаллических волокон или столбчатых частиц.

Помимо добавок, упомянутых выше, электролит может представлять собой любой

электролит, используемый в литий-ионной батарее с кремниевым анодом, например соли лития, такие как гексафторфосфат лития (LiPF_6), LiBF_4 , бис(оксалато)борат лития (LiBOB) или LiClO_4 , или их смесь, растворенную в одном или нескольких циклических и диалкилкарбонатах, например в этиленкарбонате, диметилкарбонате, диэтилкарбонате, этилметилкарбонате. Примеры других электролитных солей, которые могут быть использованы, представлены в патентах JP 2008234988, US 7659034, US 2007/0037063, US 7862933, US 2010/0124707, US 2006/0003226, US 7476469, US 2009/0053589 и US 2009/0053589. Предпочтительно электролитная соль представляет собой LiPF_6 или смесь LiPF_6 и бис(оксалато)бората лития (LiBOB). Предпочтительный раствор электролита содержит от 0,9 до 0,95 М LiPF_6 и от 0,05 до 0,1 М LiBOB .

Концентрация соли лития в растворе электролита не ограничена, но предпочтительно находится в диапазоне от 0,5 до 1,5 М. При использовании больших количеств добавок предпочтительно увеличить концентрацию соли лития, чтобы предотвратить чрезмерное истощение лития в конечном растворе электролита.

Материал анода может быть связан в когерентную массу при помощи связующего вещества, и авторы данной заявки обнаружили, что ПАК (полиакриловая кислота или ее соли щелочных металлов) особенно хорошо подходит к батарее, описанной выше. Другие подходящие связующие вещества включают КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) и ПВДФ (поливинилиденфторид). Кроме того, анод может быть сформирован в виде войлокоподобной структуры или связан с медным токосъемником, как описано в WO 2009/010758 и WO 2009/010759 соответственно.

Далее из расчета по массе сухого вещества представлено предпочтительное количество активного материала, связующего вещества и добавок, например усилителей проводимости, используемых в композитном аноде:

Активный материал	60-95%, где 10-95%, более предпочтительно 20-95% (из расчета по массе сухих ингредиентов анода) состоит из вышеуказанных структурированных частиц кремния
Связующее	5-20%, обычно 5-15%
Добавки	0-20% (например, проводящие добавки или наполнители)

Таким образом, общая доля составляет 100%.

Материал катода может быть любым материалом, известным специалистам в данной области техники, подходящим для использования в литий-ионных батареях. Примеры включают LiCoO_2 , смешанные оксиды металлов (COM, например, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ или $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$), катоды на основе фосфатов, таких как LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , нелитированные материалы катода, такие как V_6O_{13} и серные/полисульфидные катоды. Предпочтительными материалами катода являются LiCoO_2 и COM.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 приведена схема батареи в соответствии с настоящим изобретением;

Фиг.2 представляет собой график циклов кремниевых волокон в литий-ионной батарее, содержащей электролит с различными добавками;

Фиг.3 представляет собой график, отражающий результаты цикловой работы литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий кремниевые волокна, и электролит с различным количеством винилкарбоната в качестве добавки;

Фиг.4 представляет собой график, отражающий результаты цикловой работы литий-ионной батареи, содержащей анод с кремниевыми волокнами и содержащей электролит, содержащий от 4 до 10% по массе винилкарбоната;

Фиг.5 представляет собой график, отражающий результаты цикловой работы литий-ионной батареи, содержащей анод со столбчатыми частицами и содержащей электролит, содержащий от 2 до 10 масс.% виниленкарбоната;

На фиг.6-8 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.6), эффективность (фиг.7) и конечное зарядное напряжение (фиг.8) в зависимости от числа циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий столбчатые частицы кремния, и (а) электролит, содержащий LiPF_6 и 5% виниленкарбоната, и (b) электролит, содержащий LiPF_6 , 5%, виниленкарбоната и 5% ФЭК;

На фиг.9-11 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.9), эффективность (фиг.10) и конечное зарядное напряжение (фиг.11) в зависимости от числа циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий кремниевые волокна, и (а) электролит, содержащий LiPF_6 и 5% виниленкарбоната, и (b) электролит, содержащий LiPF_6 , 2% виниленкарбоната, 5% ФЭК, с изначально растворенным в нем CO_2 ;

На фиг.12-14 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.12), эффективность (фиг.13) и конечное зарядное напряжение (фиг.14) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий кремниевые волокна, и (а) электролит, содержащий LiPF_6 и 5% виниленкарбоната, и (b) электролит, содержащий LiPF_6 , 5% виниленкарбоната, с изначально растворенным в нем CO_2 ;

На фиг.15-16 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.15) и конечное зарядное напряжение (фиг.16) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий кремниевые волокна, и (а) электролит, содержащий LiPF_6 и 5% ФЭК, и (b) электролит, содержащий LiPF_6 , 2% виниленкарбоната, 5% ФЭК, с изначально растворенным в нем CO_2 ;

На фиг.17-18 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.17) и конечное зарядное напряжение (фиг.18) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий кремниевые волокна, и (а) электролит, содержащий LiPF_6 и 3% ВК+5% ФЭК, с изначально растворенным в нем CO_2 , и (b) электролит, содержащий LiPF_6 , 3% ВК+10% ФЭК, с изначально растворенным в нем CO_2 ;

На фиг.19 и 20 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.19) и конечное зарядное напряжение (фиг.20) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий столбчатые частицы кремния, и (а) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь этилкарбоната и этилметилкарбоната (без добавок) в соотношении 30:70, и (b) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь этилкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70 и растворенный CO_2 ; (с) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, включающий смесь этилкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70, растворенный CO_2 и 3 масс.% виниленкарбоната (ВК) (добавленного в смесь ЭК/ЭМК в соотношении 30:70), и (d) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь этилкарбоната и этилметилкарбоната с соотношением 30:70, растворенный CO_2 , 3 масс.% виниленкарбоната (ВК) и 15 масс.% фторэтиленкарбоната (ФЭК) (добавленных в смесь ЭК/ЭМК с соотношением 30:70).

На фиг.21 и 22 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.21) и

конечное зарядное напряжение (фиг.22) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий столбчатые частицы кремния, и (а) и (b) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь этилкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70 и в качестве добавок содержащий растворенный CO_2 , 3 масс.% винилкарбоната (ВК) и 15 масс.% фторэтиленкарбоната (ФЭК), и (с) и (d) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь этилкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70 и в качестве добавок содержащий растворенный CO_2 , 3 масс.% винилкарбоната (ВК) и 30 масс.% фторэтиленкарбоната.

На фиг.23 и 24 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.23) и конечное зарядное напряжение (фиг.24) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий столбчатые частицы кремния, и (а) и (b) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70 и в качестве добавок содержащий растворенный CO_2 и 3% масс. винилкарбоната (ВК), и (с) и (d) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 50:50 и в качестве добавок содержащий растворенный CO_2 и 3 масс.% винилкарбоната (ВК).

На фиг.25 и 26 представлены графики, отражающие разрядную емкость (фиг.25) и конечное зарядное напряжение (фиг.26) в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей анод, содержащий столбчатые частицы кремния, и (а) и (b) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70 (без добавок), и (с) и (d) электролит, содержащий LiPF_6 и растворитель, содержащий смесь фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната в соотношении 30:70, и в качестве добавок содержащий 3 масс.% винилкарбоната (ВК).

На фиг.27 представлен график, отражающий разрядную емкость в зависимости от количества циклов литий-ионной батареи, содержащей электролит, содержащий LiPF_6 и смесь ЭК и ЭМК в соотношении 30:70, а в качестве добавок содержащий растворенный CO_2 и 2 масс.% винилкарбоната (ВК), и в котором (а) структурированный кремний представляет собой порошок с диаметром частиц 25 мкм, и электролит дополнительно содержит в качестве добавки 5 масс.% ФЭК, и (b) структурированный кремний содержит столбчатые частицы с диаметром 25 мкм, и электролит дополнительно содержит в качестве добавки 10 масс.% ФЭК.

Подробное описание изобретения

Был собран ряд перезаряжаемых батарей, таких как изображено на фиг.1, и с ними была проведена серия опытов для того, чтобы оценить влияние различных добавок в различных количествах на способность батареи подвергаться множественным циклам зарядки/разрядки.

Изготовление электрода и батарей

Анод изготавливали следующим образом: необходимое количество структурированного кремниевого материала добавляли в углерод, который был измельчен в деионизованной воде. Полученную смесь затем обрабатывали с помощью верхнеприводной мешалки ИКА со скоростью 1200 оборотов в минуту в течение приблизительно 3 часов. К этой смеси добавляли требуемое количество связующего вещества в растворителе или в воде. Конечная смесь была обработана с помощью

миксера Thinky™ в течение приблизительно 15 минут. При 20 оборотах в минуту вязкость смеси, как правило, составляла 1000-1400 МПа·с. Структурированный кремниевый материал представлял собой либо волокна, либо столбчатые частицы, как описано выше. Для улучшения электрической проводимости были добавлены неактивные формы углерода, такие как сажа (например, Super-P®, Kejten Black®), ацетиленовая сажа (например, Denka Black®) или углеродные волокна. Количество структурированного кремниевых материалов составляло 74-80% по массе от общей массы сухой смеси кремний-углеродного связующего вещества. Связующее вещество составляло 8-12% по массе от массы сухой смеси, и углерод составлял 12-16% по массе. В таблице 1 ниже приведены точные количества кремния, углерода и связующего, использованных для каждой группы тестируемых батарей.

Анодную смесь использовали для покрытия медной фольги (токосъемник) толщиной в 10 мкм, используя методику с ножевым устройством, создающим слой толщиной 30-35 мкм. Полученный электрод затем подвергался сушке.

Катодный материал, который использовали в тестируемых батареях, является доступным для приобретения электродом из оксида лития с кобальтом (LiCoO_2) или электродом COM (например, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$).

Если не указано иное, то использованный электролит представлял собой гексафторфосфат лития, растворенный в смеси этиленкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношении 3:7 по объему), и содержащий различные количества добавок, как описано ниже. Если добавляли в электролит CO_2 , то он составлял 0,16-0,2 масс.% от общей массы электролита.

Было изготовлено два различных типа батарей для тестов:

Парные батареи в мягкой упаковке (батарей SP)

- Были вырезаны анод и катод необходимого размера.

- Электроды были вновь высушены в течение ночи при 120°C с применением динамического вакуума.

- Были приварены метки к аноду и катоду с применением ультразвука.

- Электроды были смотаны/сложены в батареи, и между ними был помещен один слой пористого полиэтиленового сепаратора фирмы Tonen Chemical Corporation (далее упоминаемый как сепаратор Тонен).

- Обмотка батареи была запечатана внутри алюминиевой ламинированной упаковки, которую не запечатали с одного края для наполнения электролитом.

- Батареи были заполнены необходимым количеством электролита при частичном вакууме.

- Электроды пропитывали электролитом в течение одного часа.

- Затем оставшийся конец упаковки был герметично запечатан.

Батареи “Swagelok” (батарей SW)

- Анодные и катодные диски диаметром 12 мм были изготовлены и затем высушены в течение ночи под вакуумом.

- Анодный диск был помещен в 2-электродную батарею, изготовленную из компонентов фирмы “Swagelok®”.

- На анодный диск были помещены две части сепаратора Tonen™ диаметром 12,8 мм и толщиной 16 мкм.

- в элемент было добавлено 40 мкл электролита.

- Катодный диск был помещен на смоченный сепаратор для завершения элемента.

- В течение 30 минут электроды пропитывались электролитом.

- На катод был помещен плунжер диаметром 12 мм, содержащий пружину, и затем батарея была герметично запечатана. Давление пружины обеспечивает плотный контакт между электродами и электролитом.

После сборки батареи были присоединены к установке для зарядки/разрядки батарей Arbin и протестированы в ходе непрерывных циклов зарядки и разрядки. Протокол испытаний в режиме постоянный ток: постоянное напряжение (ПТ-ПН) включал предельную емкость и верхнее предельное напряжение заряда и нижнее предельное напряжение на разряде. Для парных батарей в мягкой упаковке предельные напряжения составляли 4,2 В и 3 В, соответственно. Для батарей «Swagelok» предельные напряжения составляли 4,3 В и 3 В, соответственно. В протоколе испытаний указано, что активный материал анода не заряжали ниже анодного потенциала в 25 мВ, чтобы избежать образования фазы сплава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ в кристаллической фазе.

Разнообразные тесты проводили с различными добавками, и данные тесты описаны ниже в примерах 1-7. В таблице 1 приведены некоторые важные параметры тестовых групп батарей, использованных в каждом примере.

Таблица 1

Номер	Тип батареи	Испытываемые добавки	Материал катода	Структурированный кремниевый материал анода	Связующее вещество анода	Соотношение в анодной смеси, Si:связ: С, масс. %	Масса покрытия анода, г/м ²	Толщина анодного слоя, мкм
1	SP	БК, ВЭК	LiCoO_2	Волокна	NaKMЦ	80:8:12	10	30
2	SP	2-8% БК	LiCoO_2	Волокна	NaKMЦ	80:8:12	10	30
3	SP	4-10% БК	LiCoO_2	Волокна	NaKMЦ	80:8:12	14	50
4	SP	4%БК/10%БК	LiCoO_2	Столбчатые частицы	NaKMЦ	80:8:12	13	34
5	SP	5% БК/5%БК+5% ФЭК	COM	Столбчатые частицы	NaПАК	76:12:12	19	37
6	SW	5% БК/ 2% БК+ 5%ФЭК+CO ₂	COM	Волокна	NaПАК	74:10:16	18	35
7	SW	5% БК/ 2% БК+ CO ₂	COM	Волокна	NaПАК	74:10:16	17-18	35
8	SW	5% ФЭК/ 2% БК+ 5%ФЭК+CO ₂	COM	Волокна	NaПАК	74:10:16	18-19	35
9	SW	2% БК+5%ФЭК+ CO ₂ / 2% БК+ 10%ФЭК+CO ₂	COM	Волокна	NaПАК	74:13:13	10-12	
10	SW	Без добавок/растворенный CO ₂ /3% БК+ CO ₂ /3% БК+ 15%ФЭК+CO ₂	COM	Столбчатые частицы (Si)	NaПАК	70:12:18	15,6-16,5	
11	SW	3% БК+15%ФЭК+ CO ₂ / 3% БК+ 30%ФЭК+CO ₂	COM	Столбчатые частицы (Si)	NaПАК	70:12:18	17,4-17,7	
12	SW	30:70 ФЭК:ЭМК+ 3% БК+COY50:50 ФЭК:ЭМК+3% БК+CO ₂	COM	Столбчатые частицы (Si)	NaПАК	70:12:18	17,3-17,6	
13	SW	30:70 ФЭК:ЭМК/ 30:70 ФЭК:ЭМК+ 3% БК	COM	Столбчатые частицы Si	NaПАК	70:12:18	17,8-18,1	
14	SW	3% БК+5%ФЭК (порошок)+ CO ₂ /3%БК+ 10%ФЭК+CO ₂ (частицы)	COM	Порошок столбчатых частиц Si	NaПАК	70:12:18	12	

Пример 1

Электролиты, содержащие различные количества виниленкарбоната (ВК) и винилэнтилкарбоната (ВЭК), были приготовлены и использованы в сборке нескольких парных батарей с мягкой упаковкой при указанных в таблице 1 параметрах. Активный материал анода в каждой из батарей представлял собой волокна кремния диаметром 100-200 нм и длиной 30-80 мкм. Данный материал был изготовлен путем травления кремниевой пластины и отщепления столбиков от подложки, например, с помощью ультразвука для того, чтобы сформировать волокна (как описано выше и в WO 2007/083155).

В серии циклов каждая батарея заряжалась до емкости 1200 мАч/г, а затем разряжалась течением времени. Была измерена разрядная емкость, и результаты представлены на фиг.2. Способность поддерживать разрядную мощность на уровне 1200 мАч/г в течение нескольких циклов зарядки/разрядки служит показателем ожидаемого срока службы перезаряжаемой батареи.

На фиг.2 представлены графики, отражающие результаты испытаний двух батарей, содержащих каждую из следующих добавок:

2% ВЭК

1% ВК

1% ВК плюс 1% ВЭК

2% ВК

4% ВК.

Как видно из приведенных выше графиков, добавление 4% ВК приводит к значительному улучшению результатов по сравнению с нормальной концентрацией ВК, который используется в литий-ионных перезаряжаемых батареях с углеродным анодом.

Пример 2

Был проведен тест, аналогичный описанному выше в связи с примером 1, но с более широким спектром добавок ВК (2% ВК, 4% ВК и 8% ВК). Также испытываемые батареи в мягкой упаковке содержали волокна кремния, полученные из пластины, как описано выше, и их заряжали до 1200 мАч/г. Полученные результаты представлены на фиг.3, где видно, что добавление 8% ВК приводит к заметному увеличению срока службы батареи по сравнению с добавлением 2 или 4% ВК.

Следует отметить, что число циклов, которое данная батарея проходит до падения емкости в соответствии с данным составом электролита, также зависит и от других характеристик данной батареи, в том числе толщины (массы) электрода и количественного соотношения активного материала катода и кремниевоего материала анода. Это число также зависит от конкретных условий, в основном от времени, в том числе температуры, степени заряда/разряда и глубины разряда. В каждом из приведенных графиков, тестируемые батареи выполнены с возможностью минимизации влияния этих внешних факторов. Тем не менее указанные факторы варьируются от примера к примеру и от графика к графику, и поэтому невозможно сравнить результаты одного графика с результатами другого. Скорее в любом данном графике результаты дают относительную меру положительного эффекта различных составов электролитов, а не абсолютную величину, которая может зависеть от вышеперечисленных факторов.

Пример 3

Группа парных батарей в мягкой упаковке с параметрами, которые указаны в таблицах 1 и 2, была использована для тестирования более широкого диапазона добавок ВК, содержание которого варьировалось в пределах от 4% до 10%. Батареи были

аналогичны тем, которые описаны в примерах 1 и 2, с тем же материалом анода (волокна), с зарядом 1200 мАч/г за исключением того, что масса анодного покрытия была выше. Полученные результаты показаны на фиг.4, где графики указывают на следующие проценты содержания ВК:

- 4% ВК
- 6% ВК
- 8% ВК
- 10% ВК.

Как видно из фиг.4, эффект увеличения срока службы батареи снижается, когда содержание ВК составляет 10%, но достигает максимума приблизительно при 6% ВК.

Пример 4

Группа парных батарей в мягкой упаковке обладала параметрами, которые указаны в таблице 1. В отличие от примеров 1-3, структурированный кремниевый материал анода представлял собой столбчатые частицы, полученные травлением

металлургического кремния с размером частиц 15-25 мкм, как описано выше и в WO 2009/010758. Полученные столбики, прикрепленные к ядрам частиц, имели диаметр 80-200 нм и длину 1-5 мкм, и зона покрытия поверхности ядра частицы оценивается в 30-40%. Тесты проводились таким же образом, как описано выше, за исключением того, что в каждом цикле батареи заряжались до емкости 600 мАч/г, а не 1200 мАч/г, для того, чтобы литировались только столбики, а не ядра частиц.

Испытания проводили на батареях, содержащих в качестве добавки 4% и 10% ВК. Полученные результаты представлены на фиг.5. Как видно, производительность батареи с содержанием 4% ВК не повышается при увеличении содержания добавки ВК до 10%. Считается, что при этих условиях уровень добавки в 4% ВК достаточен для достижения предпочтительных реакций на поверхности кремния и дополнительные количества ВК не дают дополнительных улучшений.

Пример 5

Группа парных батарей в мягкой упаковке обладала параметрами, которые указаны в таблице 1. Структурированный кремниевый активный материал анода представлял собой столбчатые частицы, как в примере 4. В данном примере катоды состояли из $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, и связующим, использованным в аноде, была полиакриловая кислота (ПАК).

Испытаниям подверглись батареи, содержащие в качестве добавки к электролиту 5% ВК или комбинацию 5% ВК и 5% ФЭК. Батареи заряжали до 900 мАч/г. Результаты приведены на фиг.6, 7 и 8. Фиг.6 показывает, что циклы двух батарей, содержащих добавки 5% ВК+5% ФЭК, проходили лучше, чем у батарей, содержащих только добавку 5% ВК. На фиг.7 представлены графики, отражающие зарядно-разрядную эффективность батарей на протяжении всех циклов. График показывает, что эффективность работы всех батарей приблизительно одинакова и составляет приблизительно 99%. На фиг.8 представлен график, отражающий конечное напряжение в батареях для каждого цикла. Более высокое напряжение указывает на более высокое внутреннее сопротивление батарей, которое, в свою очередь, указывает на более низкий остаточный уровень содержания свободного лития в батарее. Как только конечное разрядное напряжение достигает максимального предела (4,2 В в данном случае), это означает, что в батарее уже не осталось достаточного количества свободных ионов лития, чтобы можно было зарядить батарею до полной емкости (900 мАч/г в данном случае). Фиг.8 показывает, что в двух батареях, содержащих только добавку 5% ВК, свободный литий закончился раньше, чем в двух батареях с добавкой 5% ВК+5% ФЭК.

Считается, что более низкое напряжение в батареях, содержащих 5% ВК+5% ФЭК, вызвано одним или более из следующих эффектов: (а) электролит имеет более низкое сопротивление, сохраняя при этом ту же эффективность работы; (б) образовавшийся слой SEI имеет более низкое ионное сопротивление; (с) повышение доли потерь в процессе эксплуатации, вызванное обратимой саморазрядкой, таким образом вызывающее замедление увеличения степени делитирования катода.

Пример 6

Была изготовлена группа батарей “Swagelok”, с анодами, содержащими кремниевые волокна. Кремниевые волокна были изготовлены путем отделения столбиков от травленных частиц металлургического кремния размером 200-800 мкм (как описано выше и в WO 2009/010758), при этом диаметр волокон составлял 100-200 нм, а длина 10-40 мкм. У всех батарей был катод из $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Половина батарей содержала электролит с добавкой 5% ВК, в то время как другая содержала электролит с добавками 2% ВК и 5% ФЭК и с растворенным CO_2 . CO_2 был добавлен путем пропускания газа CO_2 через электролит в батарее в течение 30 минут до запечатывания аккумулятора. Было подсчитано, что 0,26 масс.% CO_2 (в процентах от общей массы электролита) при этом растворились в электролите.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.9-11 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.9), эффективность (фиг.10) и конечное зарядное напряжение (фиг.11) в зависимости от количества циклов заряда/разряда для одной батареи с каждой из комбинаций добавок, что отражает результаты всей группы. На этих графиках батарея с электролитом, содержащим LiPF_6 и 5% винилкарбоната, обозначена номером NF173, а батареи с таким же электролитом, но содержащие 5% ФЭК и 2% ВК, с растворенным CO_2 , обозначены номером NF198. Эти результаты показывают, что у батарей, содержащих 5% ФЭК, 2% ВК и CO_2 , значительно лучшая производительность, чем у аналогичных батарей, содержащих только 5% ВК, что обеспечивает большее количество циклов при полной емкости, более высокую эффективность и меньшие потери лития в процессе эксплуатации.

Пример 7

Была изготовлена и протестирована группа батарей “Swagelok”. Материалы анода и катода были такими же, как в примере 6. Половина батарей содержала электролит, содержащий LiPF_6 и 5% винилкарбоната. Другая половина содержала такой же электролит только с добавкой 5% ВК и с растворенным CO_2 . CO_2 был добавлен, как описано в примере 6.

Батареи заряжали до немногим менее 1200 мАч/г. На фиг.12-14 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.12), эффективность (фиг.13) и конечное зарядное напряжение (фиг.14) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. На этих графиках батареи с электролитом, содержащим LiPF_6 и 5% винилкарбоната, обозначены номером NF55, а батареи с электролитом, содержащим LiPF_6 , 5% винилкарбоната и CO_2 , обозначены номером NF67. Эти результаты показывают, что у батарей, содержащих 5% ВК+ CO_2 , производительность выше, чем у аналогичных батарей, содержащих только 5% ВК.

Пример 8

Была изготовлена и протестирована группа батарей “Swagelok”. Материалы анода и катода были такими же, как в примере 6. Половина батарей содержала электролит,

содержащий LiPF_6 и 5% ФЭК. Другая половина содержала такой же электролит, но с 2% ВК и 5% ФЭК и с растворенным CO_2 . CO_2 был добавлен, как описано в примере 6.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.15-16 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.15) и конечное зарядное напряжение (фиг.16) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. На данных графиках батареи с электролитом, содержащим LiPF_6 и 5% ФЭК, обозначены номером NF196, а батареи с электролитом, содержащим LiPF_6 и 2% ВК, 5% ФЭК и CO_2 , обозначены номером NF198. Данные результаты показывают, что у батарей, содержащих 2% ВК, 5% ФЭК и CO_2 , производительность лучше, а эффективность выше, чем у аналогичных батарей, содержащих только 5% ФЭК.

Пример 9

Была изготовлена и протестирована группа батарей "Swagelok". Материалы анода и катода были такими же, как в примере 6. Половина батарей содержала электролит, содержащий LiPF_6 и 3% ВК+5% ФЭК и растворенный CO_2 (обозначенные номером NF183). Другая половина содержала такой же электролит, но с 3% ВК+10% ФЭК и с растворенным CO_2 (обозначенные номером NF279). CO_2 был добавлен, как описано в примере 6.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.17-18 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.17) и конечное зарядное напряжение (фиг.18) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. Данные результаты показывают, что у батарей, содержащих 10% ФЭК, производительность лучше, а эффективность выше, чем у аналогичных батарей, содержащих только 5% ФЭК.

Из вышеизложенных результатов и других наблюдений, авторы настоящего изобретения сделали вывод, что для батарей, содержащих структурированный кремниевый материал в аноде:

а) Применение менее 3,5% ВК в качестве единственной добавки оказывает незначительное влияние (в сравнении с обычными графитовыми батареями, в которые обычно добавляется 2 масс.% ВК). Самый лучший эффект от добавки в виде ВК в качестве единственной добавки проявляется при 5% содержании ВК. Намного более высокие концентрации не дают значительно лучших результатов.

б) Применение 5% ФЭК отдельно не оказывает положительного эффекта по сравнению с добавлением ВК.

в) Применение комбинированной добавки в виде 5% ВК и 5% ФЭК в батарее обеспечивает более высокую производительность по сравнению с батареями с добавкой только 5% ВК или только 5% ФЭК.

г) Добавление CO_2 в батарею, содержащую 5% ВК, обеспечивает более высокую производительность по сравнению с аналогичной батареей без добавления CO_2 .

е) Батареи с 2% ВК+5% ФЭК+ CO_2 проявляют более высокую производительность по сравнению с батареями, содержащими только 5% ВК или только 5% ФЭК.

ф) Батареи, содержащие 2% ВК+10% ФЭК+ CO_2 , проявляют более высокую производительность, чем те, которые содержат 2% ВК+5% ФЭК+ CO_2 .

Считается, что при восстановлении ВК образуется разновидность полиалкилкарбоната лития, которая подавляет восстановление как растворителя, так и анионов [Aurbach и др. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4445-4450]. Было обнаружено, что сопротивление слоя SEI, содержащего ВК, меньше, чем таковое без ВК, что

свидетельствует о том, что присутствие ВК облегчает проникновение ионов лития через пленку SEI.

Хотя авторы данной заявки не хотят быть связанными какой-либо конкретной теорией, синергетические эффекты ФЭК, ВК и CO_2 можно объяснить образованием фазы SEI высокого качества с более высокой ионной проводимостью, сформированной на поверхности кремния, которая может свободно переносить ионы лития. Восстановление ФЭК происходит при более положительном потенциале, за чем следует восстановление ВК и CO_2 , при этом образуется компактный защитный слой SEI с весьма высокой проводимостью. Говоря кратко, сопротивление фазы SEI на поверхности кремния в растворе электролита состава 1ЭК:3ЭМК 1М LiPF_6 10 масс.% ФЭК+3 масс.% ВК и 0,28 масс.% CO_2 может быть ниже, чем если электролит содержит только одну из упомянутых выше добавок.

Примеры 10-14

Электролиты, содержащие различные количества виниленкарбоната (ВК), фторэтиленэтилкарбоната (ВЭК) и CO_2 с параметрами, приведенными в таблице 1, были изготовлены и использованы в нескольких батареях типа SW. Активный материал анода в каждой батарее представлял собой столбчатые частицы кремния, полученные путем травления кремниевого порошка SilgrainRTM со средним диаметром частицы 25 мкм в соответствии со способами, изложенными в WO 2009/010758, за исключением одного анода, содержащего нетравленный порошок кремния. Во всех батареях катод представлял собой $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Электролит содержал соль LiPF_6 в основном растворе этилкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношении 30:70) или в основном растворе фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношениях 30:70 или 50:50).

В серии циклов каждая батарея была изначально заряжена до емкости 1200 мАч/г при скорости зарядки C/50, а затем разряжена при той же скорости. Затем батарея прошла цикл при емкости 1200 мАч/г и скорости зарядки от C/2 до C/3. Была измерена обратимая емкость разрядки, и результаты представлены.

Пример 10

Была изготовлена группа батарей типа SW, как описано выше. Электролит содержал LiPF_6 в основном растворе этилкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношении 30:70). Первая батарея (a) не содержала никаких дополнительных добавок к электролиту. Вторая (b) содержала растворенный CO_2 в качестве добавки к электролиту. Третья (c) содержала смесь растворенного CO_2 и 3 масс.% ВК в качестве добавки к электролиту. Четвертая (d) содержала смесь растворенного CO_2 , 3 масс.% ВК и 15 масс.% ФЭК в качестве добавки к электролиту.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.19-20 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.19) и конечное зарядное напряжение (фиг.20) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. Данные результаты показывают, что у батарей (c) и (d), содержащих растворенный CO_2 и ВК или растворенный CO_2 , ВК и ФЭК, производительность выше, чем у батарей без добавок или содержащих только CO_2 в качестве добавки.

Пример 11

Была изготовлена группа батарей типа SW, как описано выше. Электролит содержал LiPF_6 в основном растворе этилкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношении 30:

70). Две батареи(а) и (b) содержали растворенный CO_2 , 3 масс.% ВК и 15 масс.% ФЭК в качестве добавки к электролиту. Батареи (с) и (d) содержали растворенный CO_2 , 3 масс.% ВК и 30 масс.% ФЭК в качестве добавки к электролиту.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.21-22 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.21) и конечное зарядное напряжение (фиг.22) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. Эти результаты показывают, что данные батареи практически не различаются по производительности на протяжении по меньшей мере 150 циклов.

Пример 12

Была изготовлена группа батарей типа SW, как описано выше. Электролит содержал LiPF_6 в основном растворе (а) и (b) фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношении 30:70) и в качестве добавок к электролиту растворенный CO_2 и 3 масс.% ВК и (с) и (d) фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната (в соотношении 50:50) и в качестве добавок растворенный CO_2 и 3 масс.% ВК. После сборки электролит в батареях (а) и (b) содержал 31,5 масс.% фторэтиленкарбоната, а электролит в батареях (с) и (d) содержал 52,5 масс.% фторэтиленкарбоната.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.23-24 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.23) и конечное зарядное напряжение (фиг.24) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. Данные результаты показывают, что данные батареи практически не различаются по производительности на протяжении по меньшей мере 150 циклов.

Пример 13

Была изготовлена группа батарей типа SW, как описано выше. Электролит содержал LiPF_6 в основном растворе (а) и (b) фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната (30:70) и не содержал растворенных добавок, и (с) и (d) LiPF_6 в основном растворе фторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната (30:70) и содержал в качестве добавки 3 масс.% ВК.

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.25-26 показаны графики, отражающие разрядную емкость (фиг.25) и конечное зарядное напряжение (фиг.26) в зависимости от количества циклов заряда/разряда. По-видимому, по данным, представленным на фиг.25, у этих батарей до 80 циклов наблюдается небольшая разница в производительности, но при 100 циклах отклонение напряжения в зависимости от номера цикла для батарей (с) и (d) ниже, чем для (а) и (b), это указывает на то, что батареи (с) и (d) предположительно будут работать дольше, чем (а) и (b).

Пример 14

Была изготовлена батарея типа SW с применением порошкообразного кремния со средним диаметром частиц 25 мкм (кремниевый порошок Elkem Silgrain^{RTM}) и раствора электролита, содержащего 1М LiPF_6 в растворе электролита, содержащем смесь этилкарбоната (ЭК) и этилметилкарбоната (ЭМК) в соотношении 30:70 и в качестве добавок растворенный CO_2 , 5 масс.% ФЭК и 2 масс.% ВК.

Другая батарея типа SW была изготовлена с применением столбчатых частиц со средним диаметром 25 мкм (полученных травлением металлургического кремния с размером частиц 25 мкм (как описано выше и в WO 2009/010758) для того, чтобы получить на ядре из кремния скопление кремниевых столбиков со средней длиной 3 мкм и средним диаметром 200 нм) и раствора электролита, содержащего 1М LiPF_6 , в растворе электролита, содержащем смесь этилкарбоната (ЭК) и этилметилкарбоната

(ЭМК) в соотношении 30:70 и в качестве добавок растворенный CO_2 , 10 масс.% ФЭК и 2 масс.% ВК. Масса покрытия анода у обеих батарей составляла 12 г/м^2 .

Батареи заряжали до 1200 мАч/г. На фиг.27 показан график, отражающий разрядную емкость в зависимости от количества циклов заряда/разряда. Как видно из графика, анод, изготовленный с применением столбчатых кремниевых частиц, может работать свыше 600 циклов - небольшая масса покрытия обеспечила большее число циклов, чем у аналогичной батареи с большей массой покрытия. Аноды, изготовленные из порошкообразных частиц кремния, перестали работать приблизительно после 50 циклов.

Считается, что данная комбинация добавок, используемая с анодом, который в основном содержит структурированный кремниевый материал, приводит к улучшению качества слоя SEI, образуемого во время первого цикла на поверхности кремния, а также помогает сохранить предпочтительную структуру слоя SEI в течение последующих циклов зарядки-разрядки батареи.

В приведенных выше примерах некоторые или все ФЭК могут быть заменены наДФЭК.

Формула изобретения

1. Литий-ионная перезаряжаемая батарея, содержащая:

- анод, содержащий частицы, содержащие электроактивный материал, выбранные из:

a. частиц, имеющих на поверхности пространственно разделенные структурные элементы, причем наименьшее измерение структурных элементов на поверхности частиц составляет по меньшей мере 10 нм и меньше или равно 10 мкм, а аспектное соотношение (определенное как отношение наибольшего измерения структурного элемента к наименьшему измерению) составляет по меньшей мере 5;

b. частиц, которые содержат распределенные в них поры или полости, причем каждая пора или полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину $\geq 10 \text{ нм}$,

c. частиц, содержащих фрагменты частиц, имеющих распределенные в них поры или полости, причем каждая пора или полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину $\geq 10 \text{ нм}$;

d. частиц, имеющих минимальное измерение по меньшей мере 10 нм и аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) по меньшей мере 5;

e. частиц, содержащих столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, причем каждый наностержень имеет диаметр по меньшей мере 10 нм;

f. войлокоподобных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

g. каркасных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

h. частиц подложки, содержащих дисперсию электроактивного материала на подложке в виде частиц, причем подложка в виде частиц образована из неэлектроактивного материала, проводящего материала или электроактивного материала, имеющего состав, отличный от состава электроактивного материала, распределенного на нем;

i. или их смесей;

- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически; и

- электролит;

при этом указанный электролит содержит от 0 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 0 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната, при условии, что общее количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната находится в диапазоне от 3,5 масс.% до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

2. Литий-ионная перезаряжаемая батарея по п.1, отличающаяся тем, что электроактивный материал представляет собой кремнийсодержащий электроактивный материал.

3. Литий-ионная перезаряжаемая батарея по п.1, содержащая:

- анод, содержащий активный материал, содержащий кремнийсодержащие частицы, выбранные из:

a. частиц, имеющих на поверхности пространственно разделенные структурные элементы, причем наименьшее измерение структурных элементов на поверхности частиц составляет по меньшей мере 50 нм и меньше или равно 10 мкм, а аспектное соотношение (определяемое как отношение наибольшего измерения структурного элемента к наименьшему измерению) составляет по меньшей мере 5;

b. частиц, которые содержат по меньшей мере одну полость, причем каждая полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину ≥ 50 нм;

c. частиц, содержащих фрагменты частиц, которые содержат по меньшей мере одну полость, причем каждая полость ограничена одной или более стенками, имеющими среднюю толщину ≥ 50 нм;

d. частиц, имеющих минимальное измерение по меньшей мере 50 нм и аспектное соотношение (отношение наибольшего измерения к наименьшему измерению) по меньшей мере 5;

e. частиц, содержащих столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, при этом каждый наностержень имеет диаметр по меньшей мере 10 нм;

f. войлокоподобных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

g. каркасных структур, образованных из частиц, описанных выше в (d);

h. или их смесей;

- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически, и

- электролит;

при этом указанный электролит содержит от 0 до 8 масс.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 0 до 70 масс.% фторированного циклического карбоната, при условии, что общее количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната находится в диапазоне от 3,5 масс.% до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

4. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что электродный материал, указанный в (a), имеет наименьшее измерение не более 1000 нм.

5. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой волокна, выбранные из группы, включающей оловосодержащие волокна, галлийсодержащие волокна и кремнийсодержащие волокна диаметром 10-500 нм и длиной 1-150 мкм, при этом указанные волокна необязательно могут быть выполнены в виде каркаса или войлока, содержащих указанные волокна.

6. Батарея по п.5, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой волокна, выбранные из группы, включающей оловосодержащие волокна, галлийсодержащие волокна и кремнийсодержащие волокна

диаметром 50-250 нм и длиной 1-80 мкм, при этом указанные волокна необязательно могут быть выполнены в виде каркаса или войлока, содержащих указанные волокна.

7. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой трубки, выбранные из группы, включающей оловосодержащие трубки, галлийсодержащие трубки и кремнийсодержащие трубки с толщиной стенки ≥ 10 нм и длиной ≥ 1 мкм.

8. Батарея по п.7, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой трубки, выбранные из группы, включающей оловосодержащие трубки, галлийсодержащие трубки и кремнийсодержащие трубки с толщиной стенки ≥ 50 нм и длиной ≥ 1 мкм.

9. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой ленты, выбранные из группы, включающей оловосодержащие ленты, галлийсодержащие ленты и кремнийсодержащие ленты, толщиной 50-200 нм, шириной от 500 нм до 1 мкм и длиной ≥ 1 мкм, или войлокоподобные структуры, содержащие указанные ленты.

10. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что частицы, содержащие электроактивный материал, представляют собой хлопья, выбранные из группы, включающей оловосодержащие хлопья, галлийсодержащие хлопья и кремнийсодержащие хлопья, толщина которых составляет 50-200 нм, а два других измерения находятся в диапазоне от 1 до 20 мкм.

11. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие столбчатые частицы, содержащие ядро на основе кремния диаметром 5-25 мкм со множеством прикрепленных к нему кремниевых столбиков диаметром не более 1000 нм и длиной от 1 до 5 мкм.

12. Батарея по п.11, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие столбчатые частицы, содержащие ядро на основе кремния диаметром 5-25 мкм со множеством прикрепленных к нему кремниевых столбиков диаметром 50-250 нм и длиной от 1 до 5 мкм.

13. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие столбчатые частицы, при этом наибольшее измерение всей частицы, включая столбики, составляет менее 40 мкм.

14. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой кремнийсодержащие пористые частицы, причем каждая частица содержит сетчатую структуру из проходящих в ней полостей или пор.

15. Батарея по п.14, отличающаяся тем, что по меньшей мере некоторые стенки между соседними порами имеют толщину ≥ 10 нм и длину ≥ 100 нм, и при этом диаметр пористой частицы составляет 1-30 мкм.

16. Батарея по п.14, отличающаяся тем, что по меньшей мере некоторые стенки между соседними порами имеют толщину ≥ 50 нм и длину ≥ 100 нм, и при этом диаметр пористой частицы составляет 1-30 мкм.

17. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой столбчатые пучки из наностержней диаметром от 50 до 100 нм и длиной от 2 до 5 мкм, причем наностержень имеет диаметр по меньшей мере 10 нм.

18. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что кремнийсодержащие частицы представляют собой частицы подложки, содержащие дисперсию электроактивного материала на подложке в виде частиц, причем подложка в виде частиц образована из неэлектроактивного материала, имеющего состав, отличный от электроактивного материала, распределенного на нем.

19. Батарея по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что анод содержит активный материал, отличный от кремния и способный вступать в обратимую электрохимическую реакцию с литием.

20. Батарея по любому из пп.2-18, отличающаяся тем, что кремний покрыт углеродом.

5 21. Батарея по п.2, отличающаяся тем, что частицы кремния имеют чистоту кремния 90-99,990% по массе, например 95-99,80% по массе.

22. Батарея по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что по существу весь активный материал анода представляет собой кремний.

10 23. Батарея по п.1, отличающаяся тем, что электролит изначально содержит растворенный CO_2 .

24. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит как циклический карбонат, содержащий винильную группу, так и фторированный циклический карбонат.

15 25. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что количество фторированного циклического карбоната изначально составляет от 3,5 до 70 масс.% от общей массы раствора электролита.

26. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит указанный фторированный циклический карбонат в исходном количестве от 3,5 до 30 масс.% от общей массы электролита.

20 27. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что если количество циклического карбоната, содержащего винильную группу, составляет 0% от раствора электролита, то количество фторированного циклического карбоната составляет по меньшей мере 12 масс.% от общей массы раствора электролита и активный кремниевый материал анода содержит неструктурированный кремниевый материал, а также
25 структурированный кремниевый материал, указанные выше.

28. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит по меньшей мере 1%, 2%, 3%, 5%, 10% или 15% по массе циклического карбоната, содержащего винильную группу.

30 29. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит от 3,5% до 8% по массе циклического карбоната, содержащего винильную группу.

30. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что исходное содержание циклического карбоната, содержащего винильную группу, в электролите составляет от 4,5% до 6% от общей массы электролита.

35 31. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит смесь циклического карбоната, содержащего винильную группу, и фторированного циклического карбоната, при этом исходное количество смеси составляет по меньшей мере 3,5% от общей массы электролита и может необязательно составлять по меньшей мере 5%.

40 32. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фторированного циклического карбоната в электролите составляет по меньшей мере 10% по массе.

45 33. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фторированного циклического карбоната в электролите составляет по меньшей мере 15% по массе.

34. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фторированного циклического карбоната в электролите составляет по меньшей мере 30% по массе.

35. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что содержание фторированного циклического карбоната в электролите составляет не более 50% по массе.

36. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что циклический карбонат, содержащий винильную группу, представляет собой виниленкарбонат.

37. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что фторированный циклический карбонат представляет собой фторэтиленкарбонат, дифторэтиленкарбонат или их смесь.

38. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит изначально содержит от 0,05 масс.% до 0,25 масс.% растворенного CO_2 .

39. Батарея по любому из пп.1-18, 21 или 23, отличающаяся тем, что электролит содержит циклический карбонат, содержащий винильную группу, фторированный циклический карбонат и растворенный CO_2 .

40. Батарея по п.39, отличающаяся тем, что анод, содержащий активный материал, дополнительно содержит неструктурированный кремниевый материал и структурированный кремниевый материал.

41. Батарея по п.40, отличающаяся тем, что циклический карбонат, содержащий винильную группу, представляет собой виниленкарбонат, а фторированный циклический карбонат представляет собой фторэтиленкарбонат, дифторэтиленкарбонат или их смесь.

42. Батарея по любому из пп.1-18, 21, 23, 40 или 41, отличающаяся тем, что раствор электролита дополнительно содержит C_{1-8} цепочечный карбонат.

43. Батарея по п.42, отличающаяся тем, что C_{1-8} цепочечный карбонат выбран из одного или более из диметилкарбоната, диэтилкарбоната, этилметилкарбоната.

44. Батарея по любому из пп.1-18, 21, 23, 40, 41 или 43, отличающаяся тем, что раствор электролита дополнительно содержит циклический карбонат, отличный от циклического карбоната, содержащего винильную группу, или фторированного циклического карбоната.

45. Батарея по п.44, отличающаяся тем, что циклический карбонат выбран из одного или более из группы, включающей этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкарбонат.

46. Батарея по п.44, отличающаяся тем, что отношение циклического карбоната (включая циклический карбонат, содержащий винильную группу, и/или фторированный циклический карбонат) к цепочечному карбонату C_{1-8} находится в диапазоне от 30:70 до 50:50.

47. Батарея по любому из пп.45 или 46, отличающаяся тем, что цепочечный карбонат C_{1-8} представляет собой диметилкарбонат или этилметилкарбонат, или их смесь.

48. Батарея по любому из пп.45 или 46, отличающаяся тем, что циклический карбонат представляет собой этиленкарбонат.

49. Батарея по п.1, содержащая кремнийсодержащий электроактивный материал, катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически, и электролит, при этом (1) электролит содержит от 1 до 8 мас.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, от 3 до 70 мас.% фторированного циклического карбоната и от 0,05% до 0,25% CO_2 ; и (2) кремнийсодержащий материал содержит неструктурированный кремниевый материал и структурированный кремниевый материал, указанные в любом из пп.1-3.

50. Батарея по п.1-18, 21, 23, 40, 41, 43, 45, 46 или 49, отличающаяся тем, что

электролит дополнительно содержит электролитную соль, которая растворена в растворе электролита до концентрации от 0,7 до 2 М.

51. Батарея по п.50, отличающаяся тем, что электролитная соль растворена в растворе электролита до концентрации 1 М.

52. Батарея по п.50, отличающаяся тем, что электролит содержит одну литийсодержащую электролитную соль или смесь литийсодержащих электролитных солей, выбранных из группы, включающей LiPF_6 , LiBOB , LiClO_4 или их смесь.

53. Батарея по п.52, отличающаяся тем, что электролит содержит LiPF_6 в концентрации 0,9 М и LiBOB в концентрации 0,1 М.

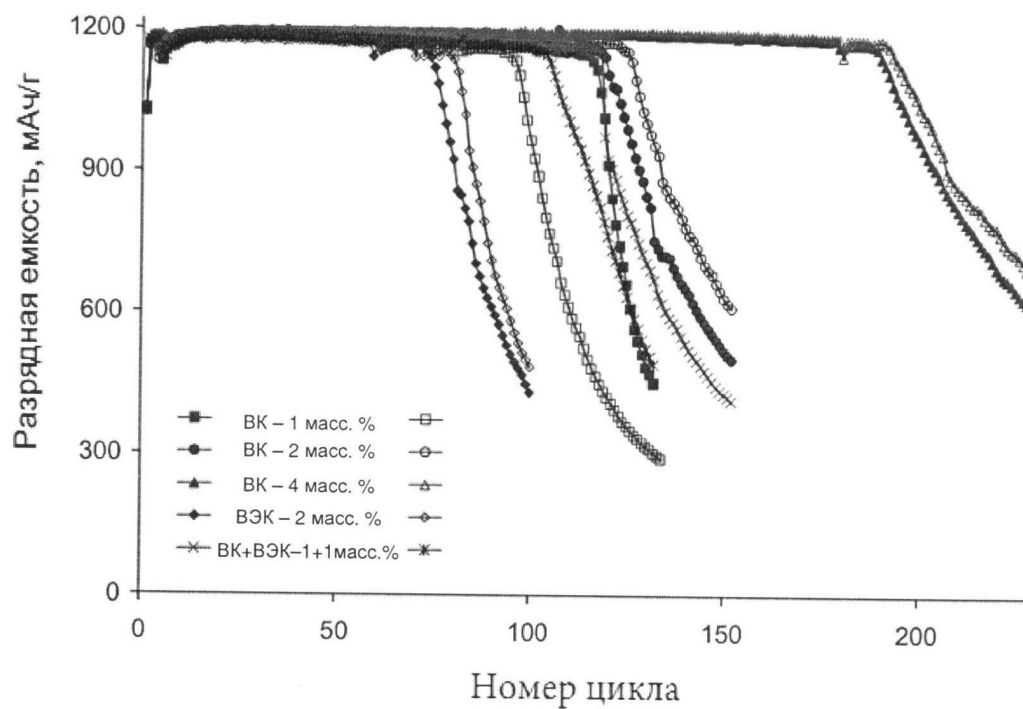
54. Литий-ионная перезаряжаемая батарея, содержащая:

- анод, содержащий кремнийсодержащий электроактивный материал;
- катод, содержащий активный материал, способный принимать литий, а также высвобождать литий электрохимически; и
- электролит;

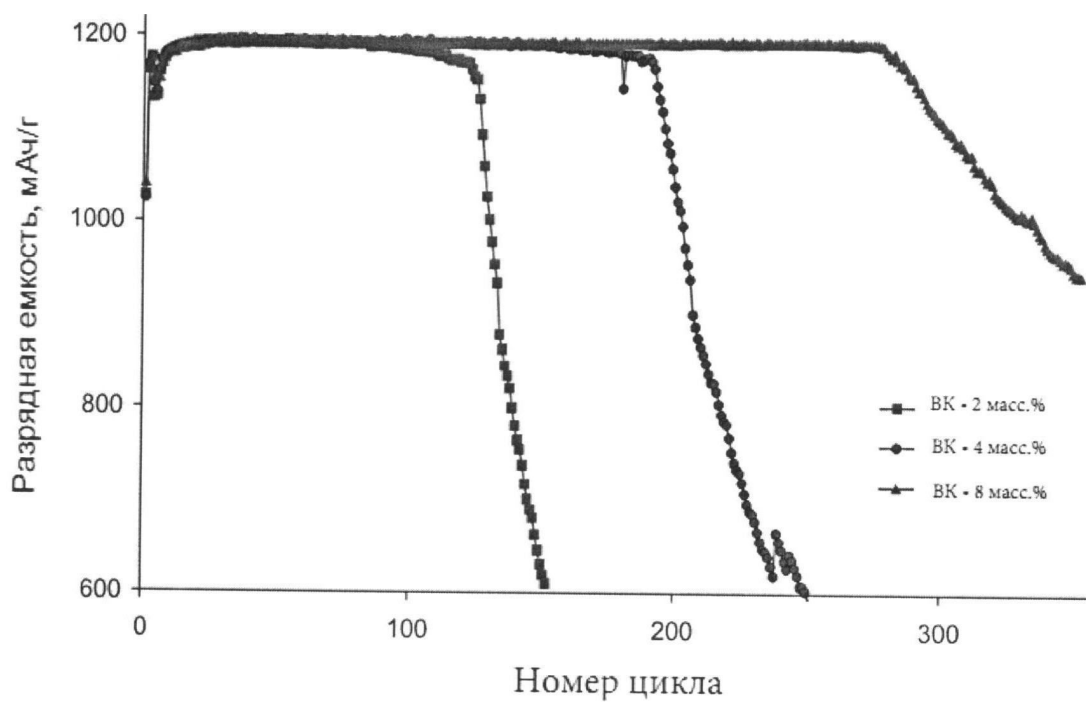
при этом указанный электролит содержит по меньшей мере 1 мас.% циклического карбоната, содержащего винильную группу, и от 3 до 70 мас.% фторированного циклического карбоната от общей массы раствора электролита.

55. Способ зарядки батареи по любому из пп.1-54, включающий зарядку менее чем на 80% и предпочтительно не более чем на 60% от теоретического максимума заряда активной массы анода.

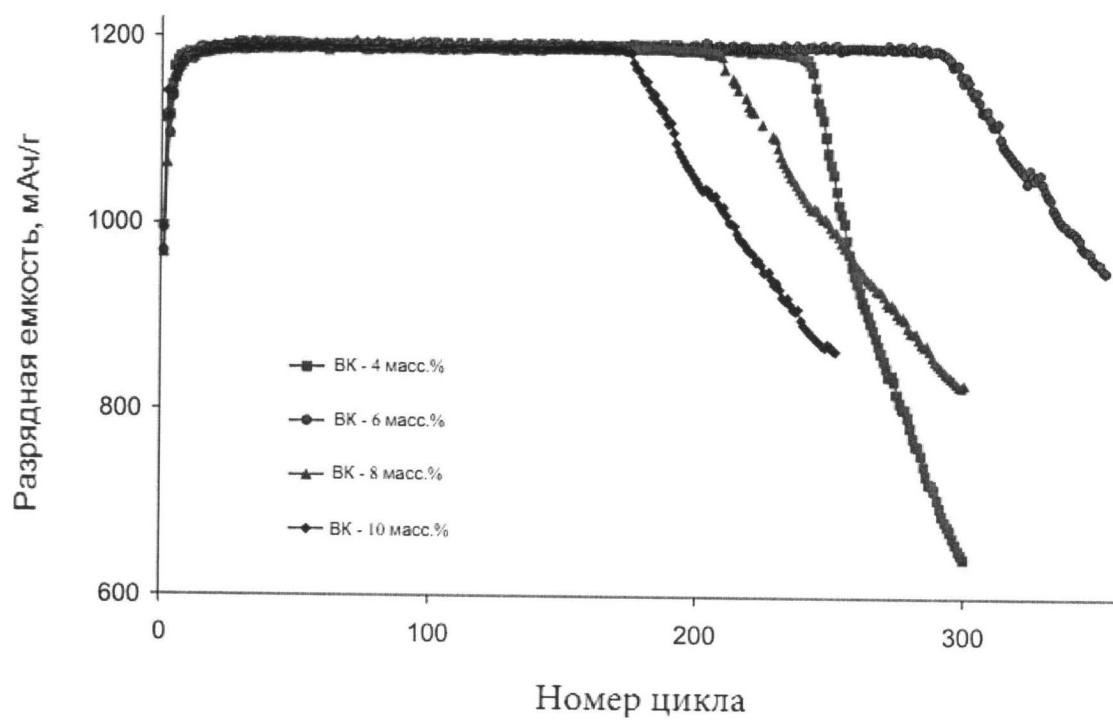
56. Способ по п.55, отличающийся тем, что активная масса анода образована по существу полностью из кремниевого материала, и указанный способ включает зарядку аккумулятора менее чем до 3400 мАч на грамм кремния, например не более чем на 2500 мАч/г.



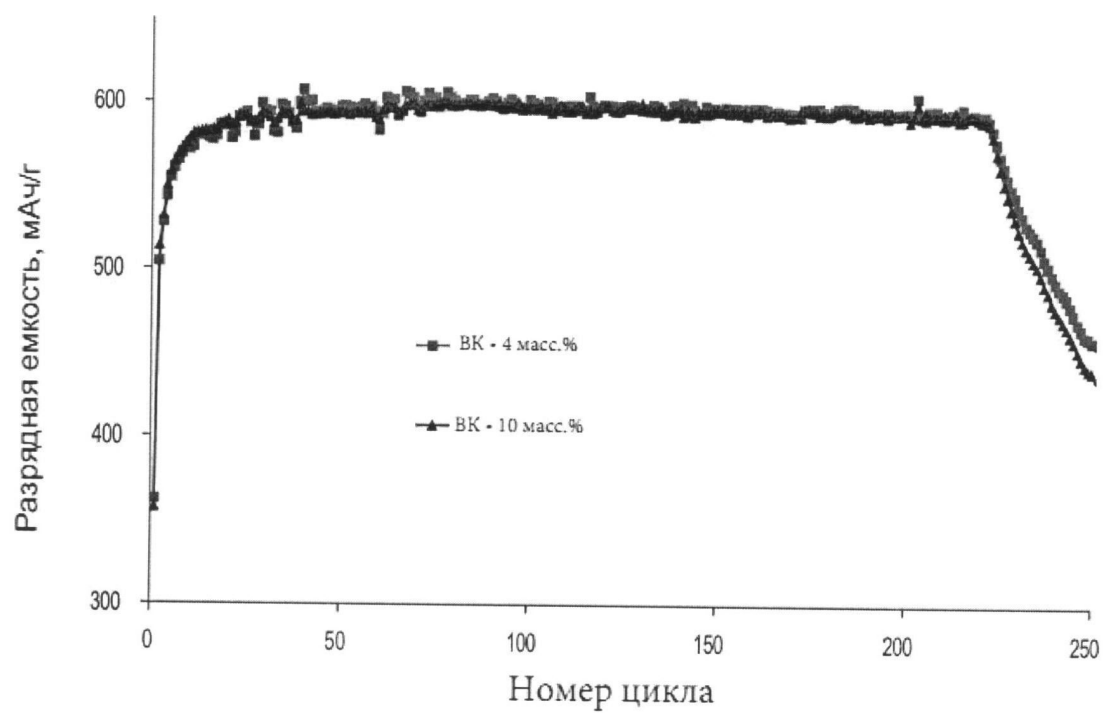
Фиг. 2



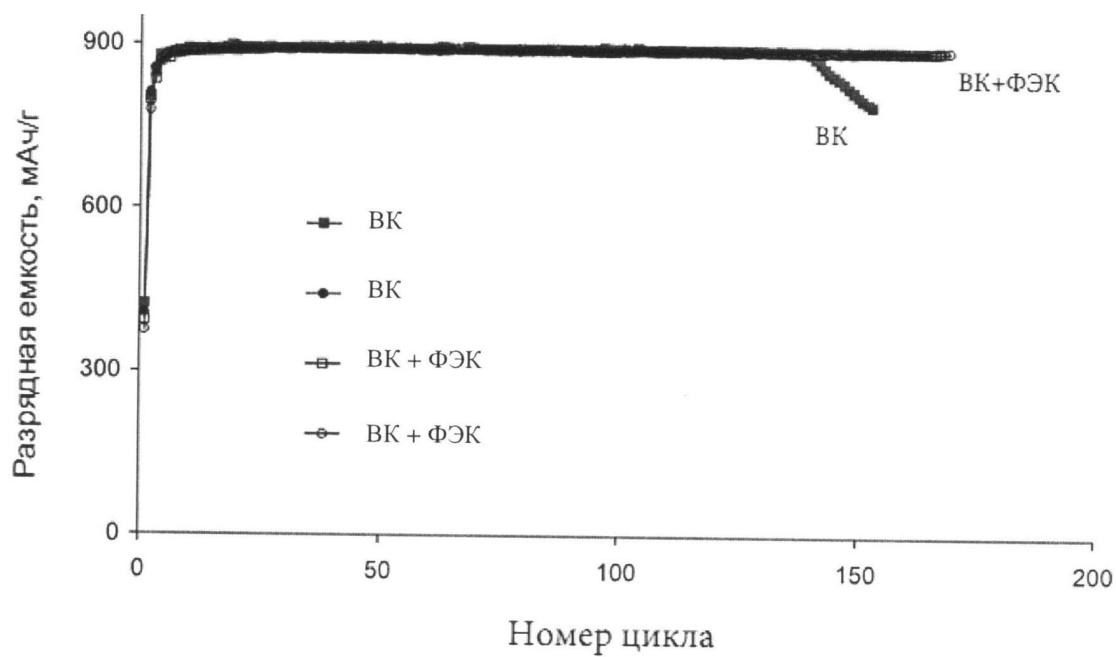
Фиг. 3



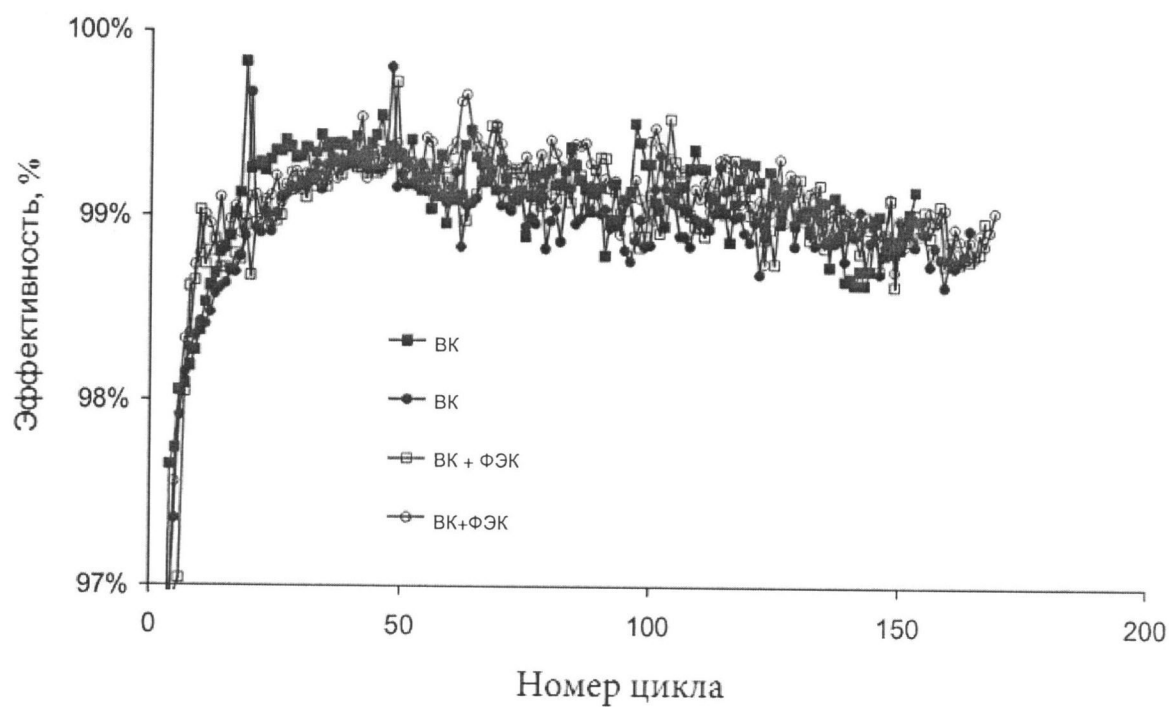
Фиг. 4



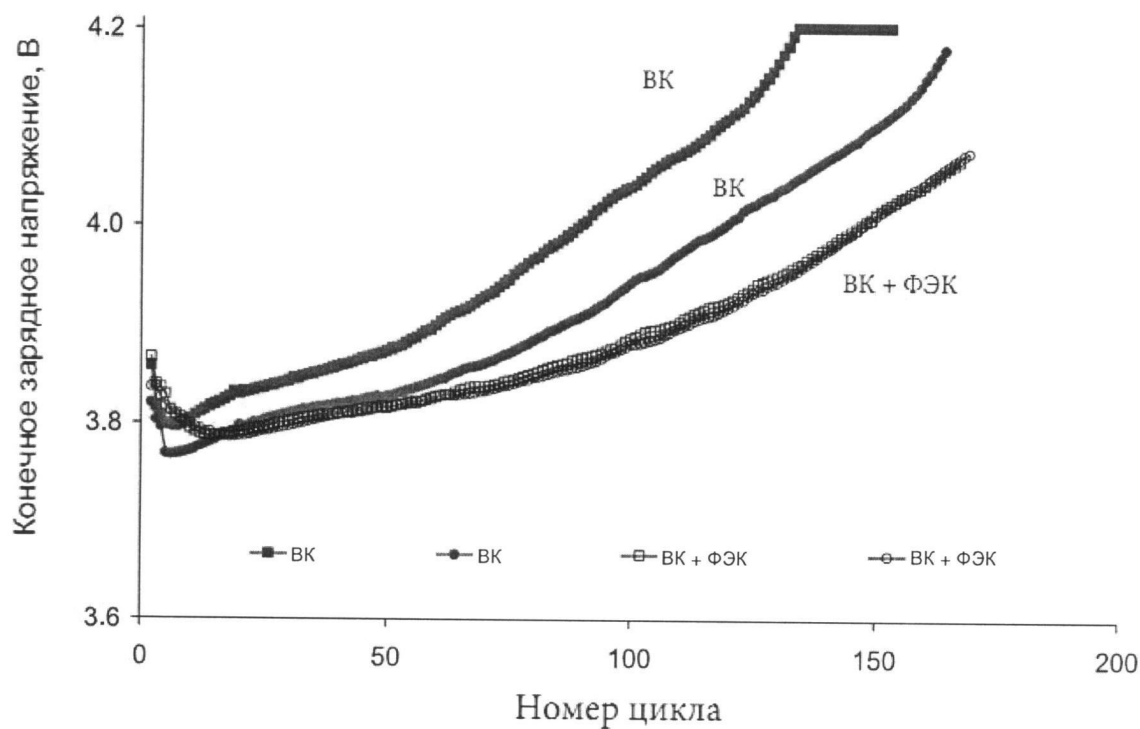
Фиг. 5



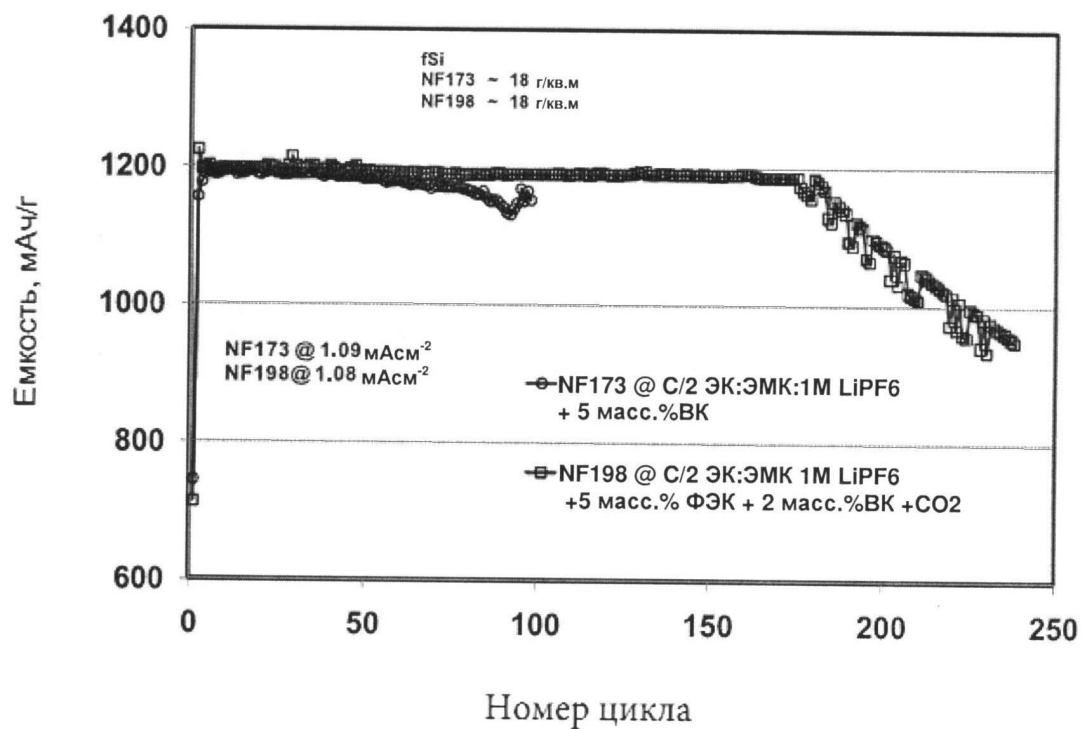
Фиг. 6



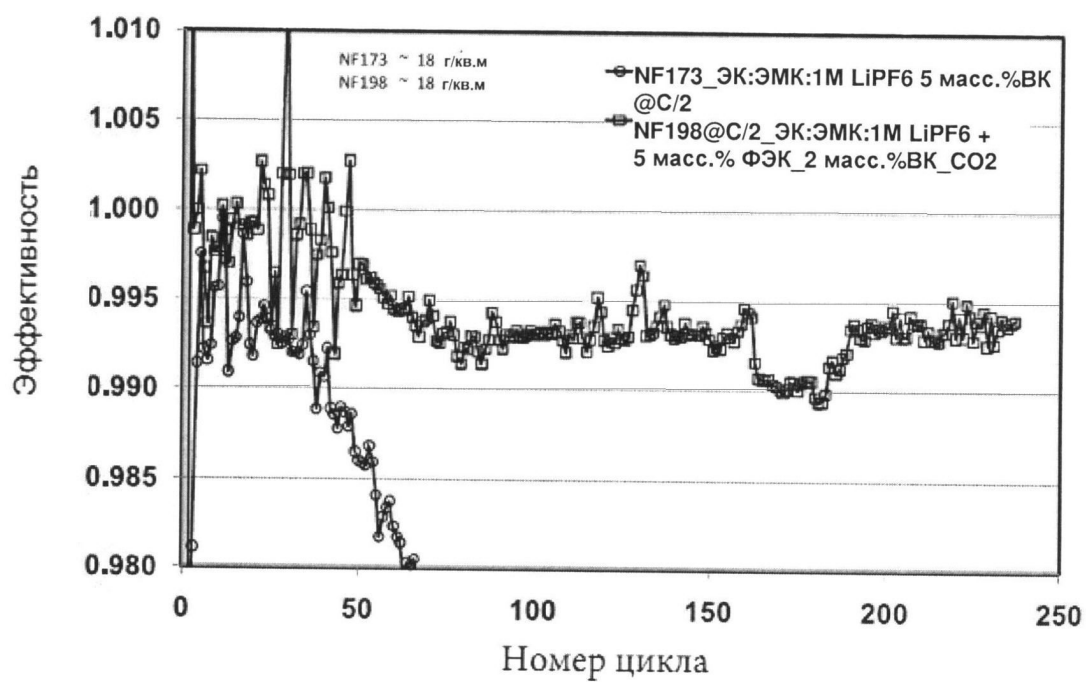
Фиг. 7



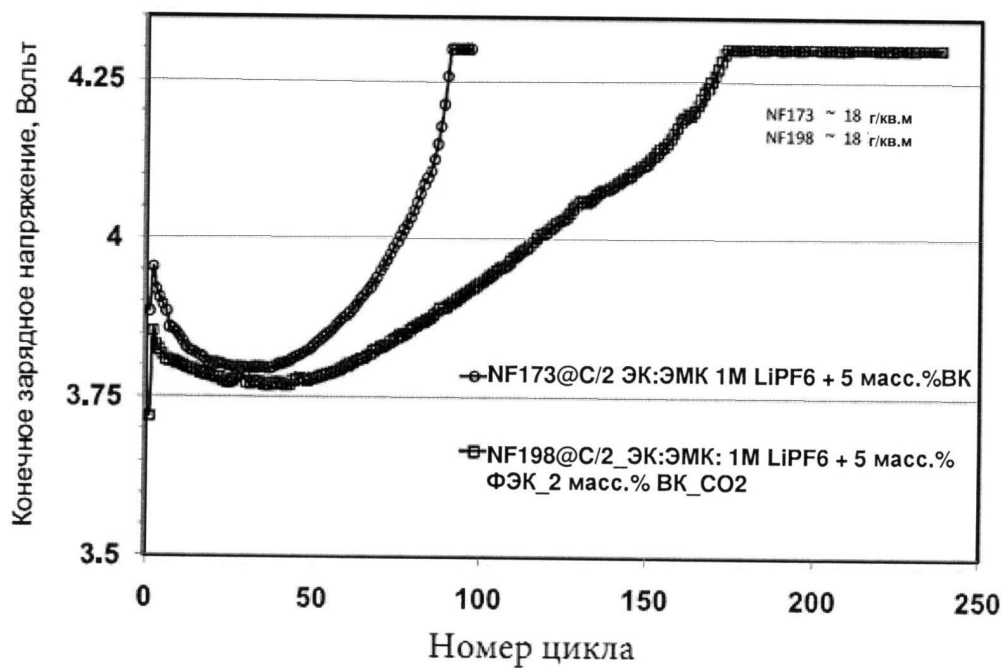
Фиг. 8



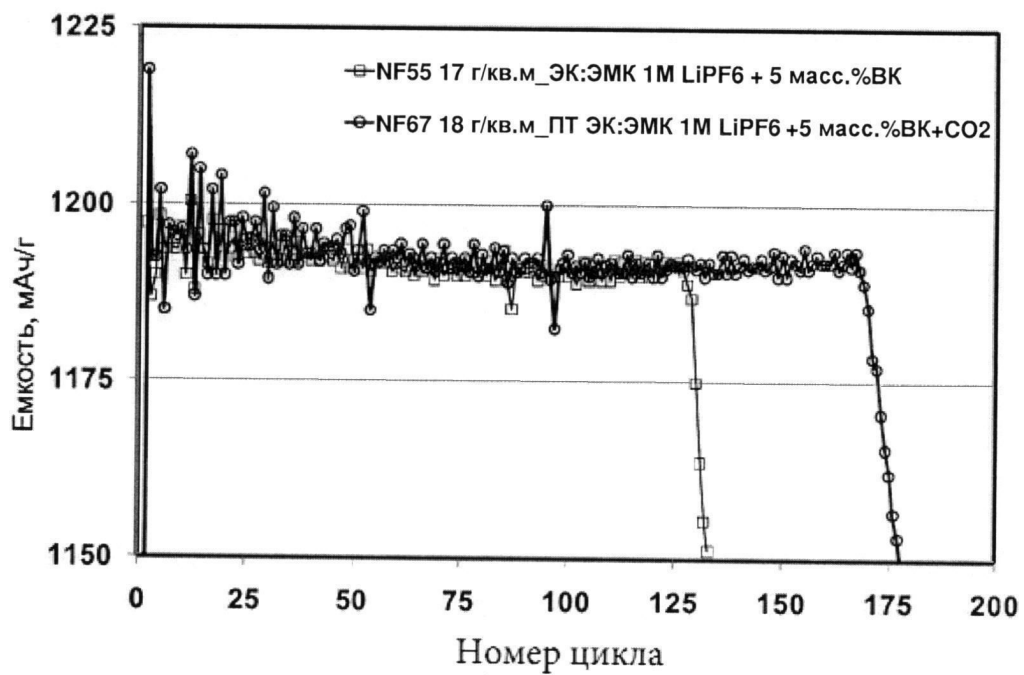
Фиг. 9



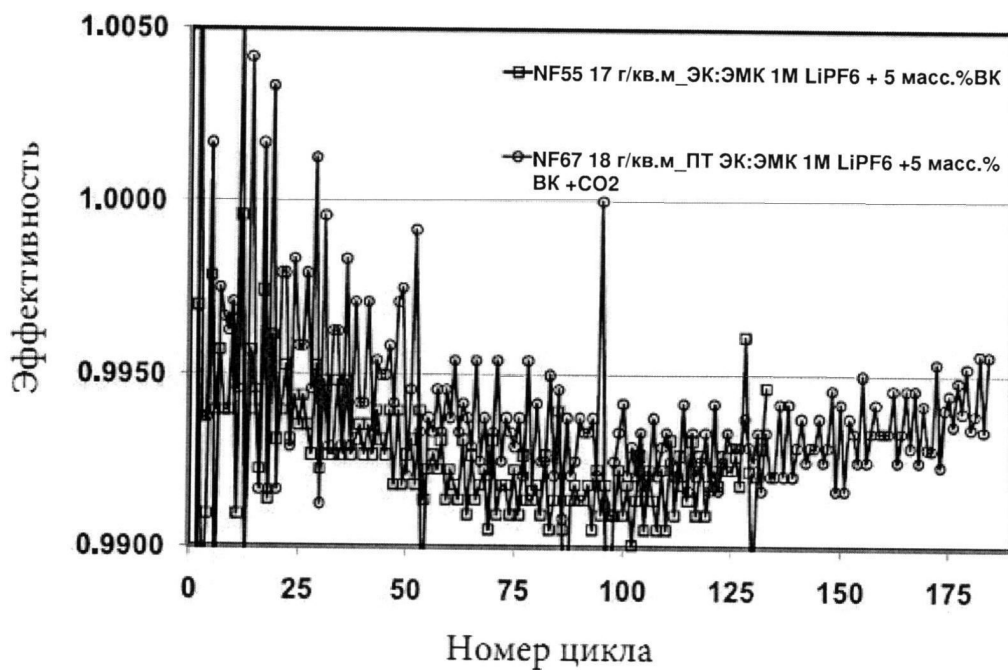
Фиг. 10



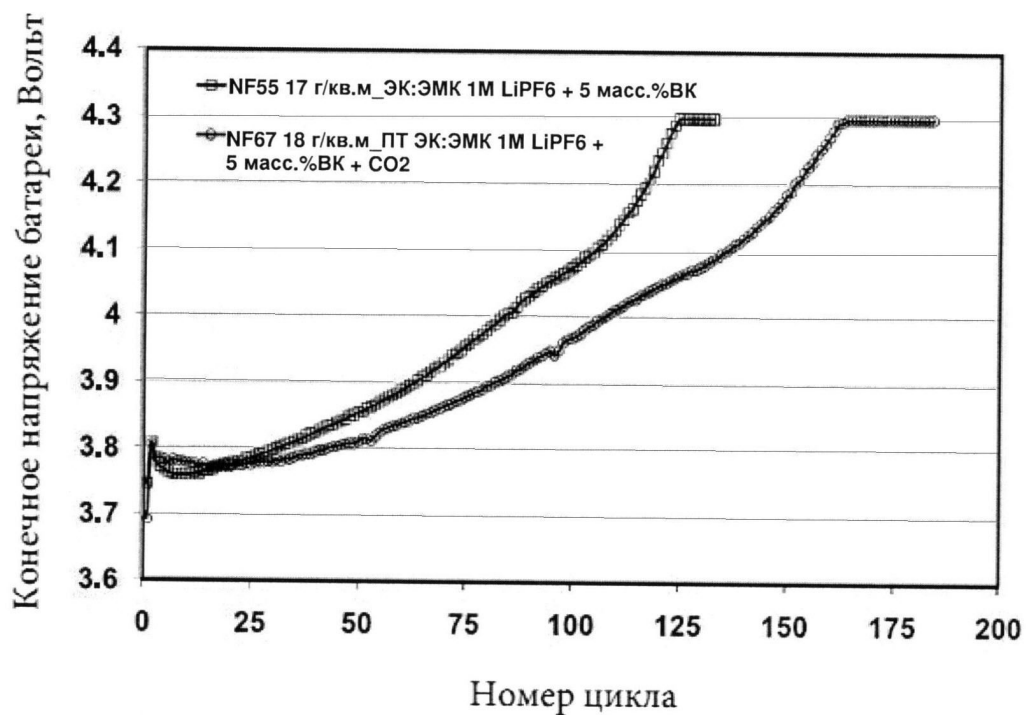
Фиг. 11



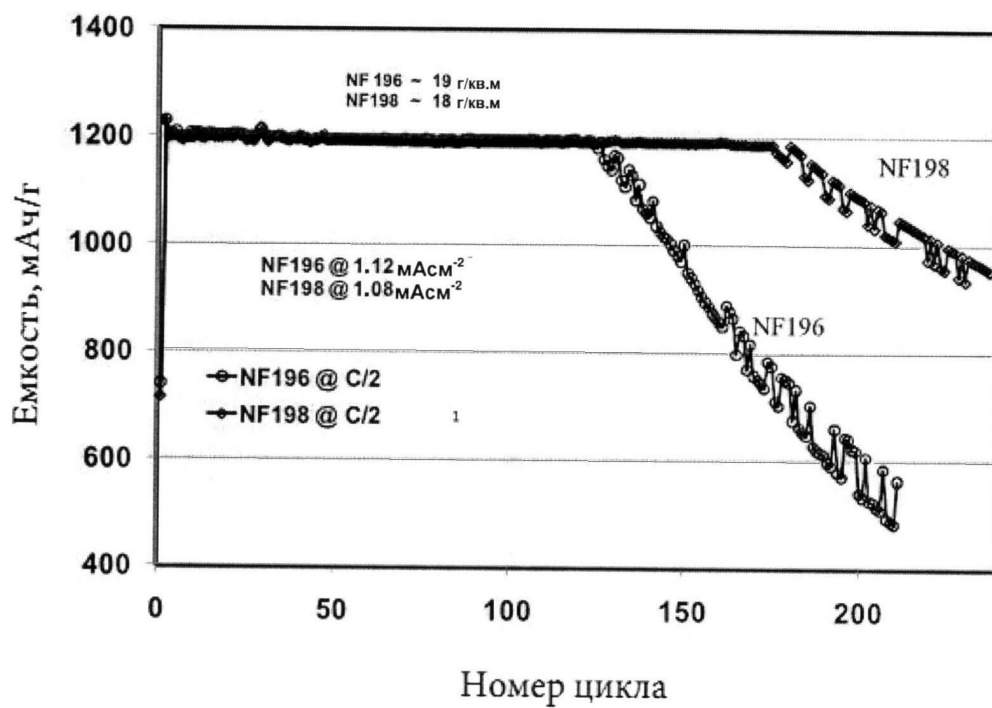
Фиг. 12



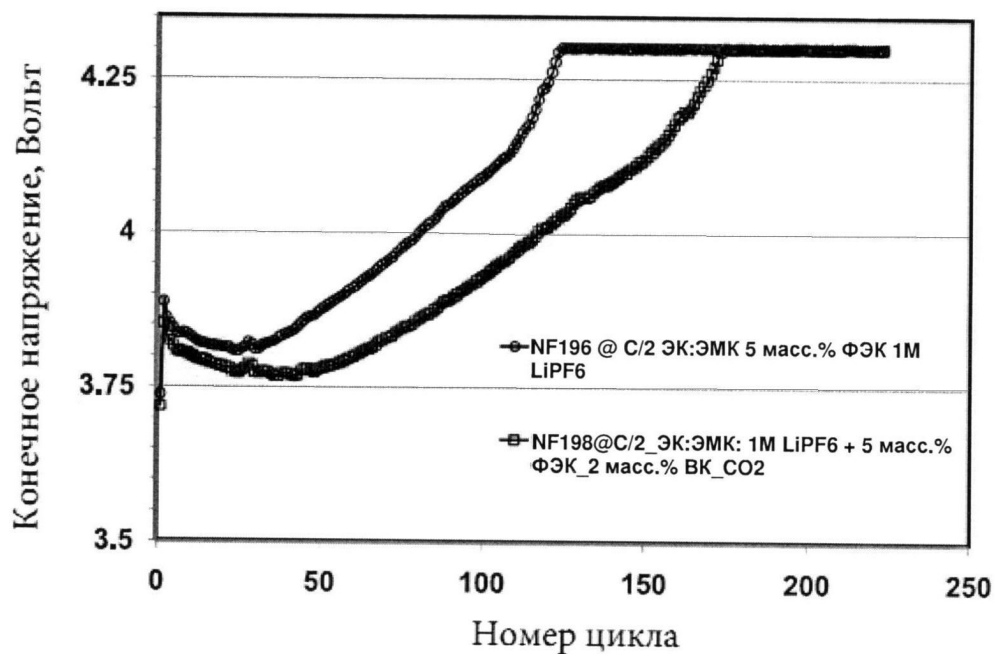
Фиг. 13



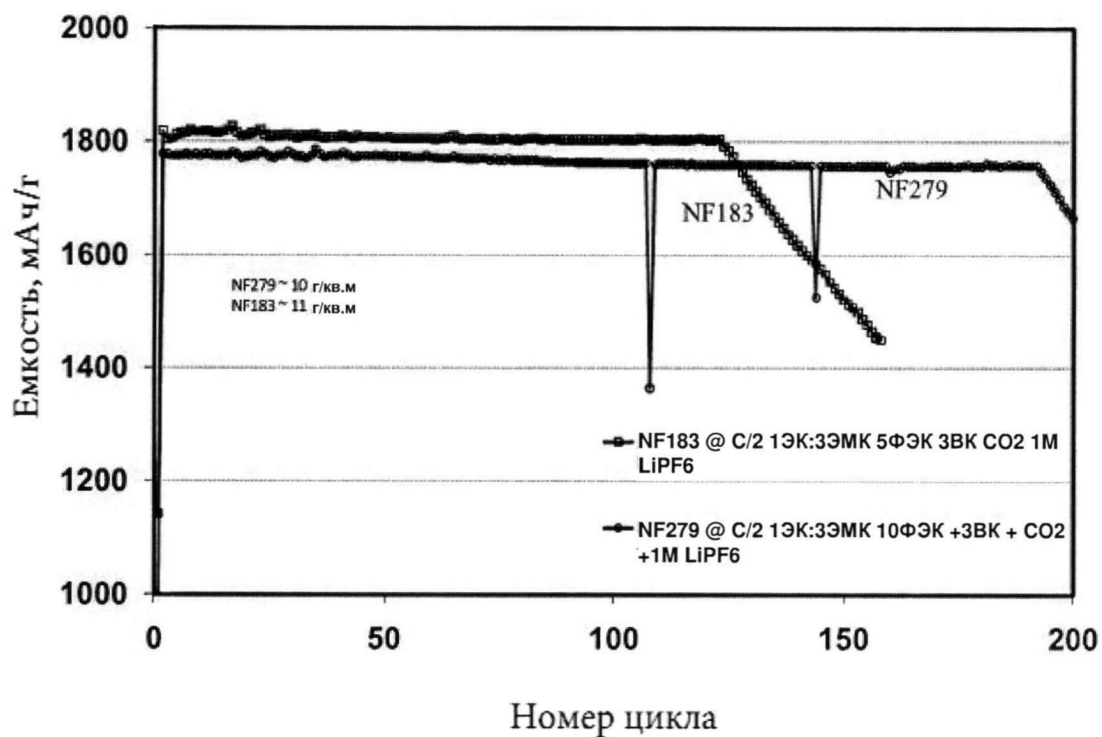
Фиг. 14



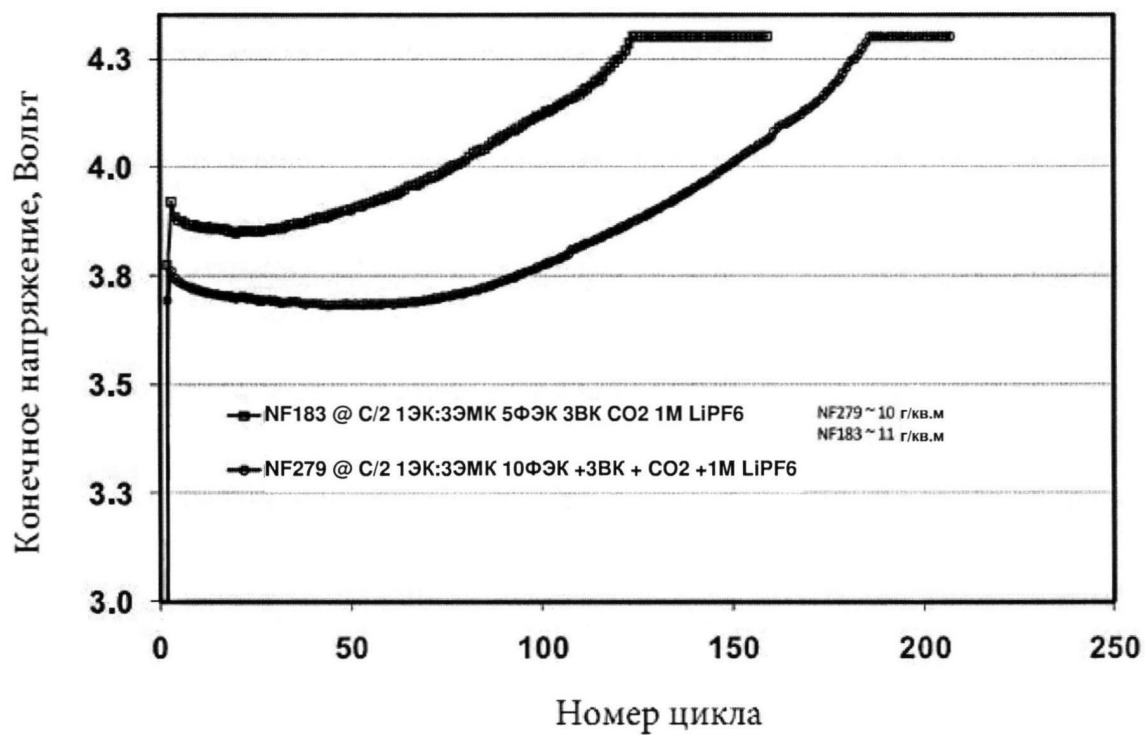
Фиг. 15



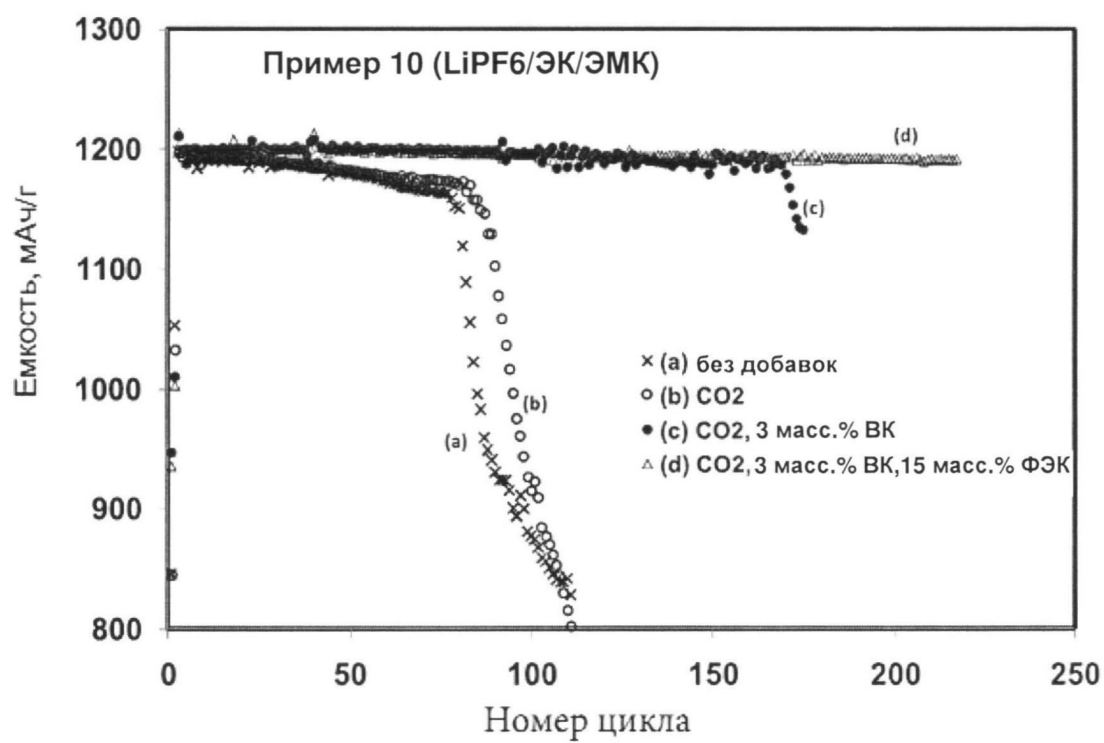
Фиг. 16



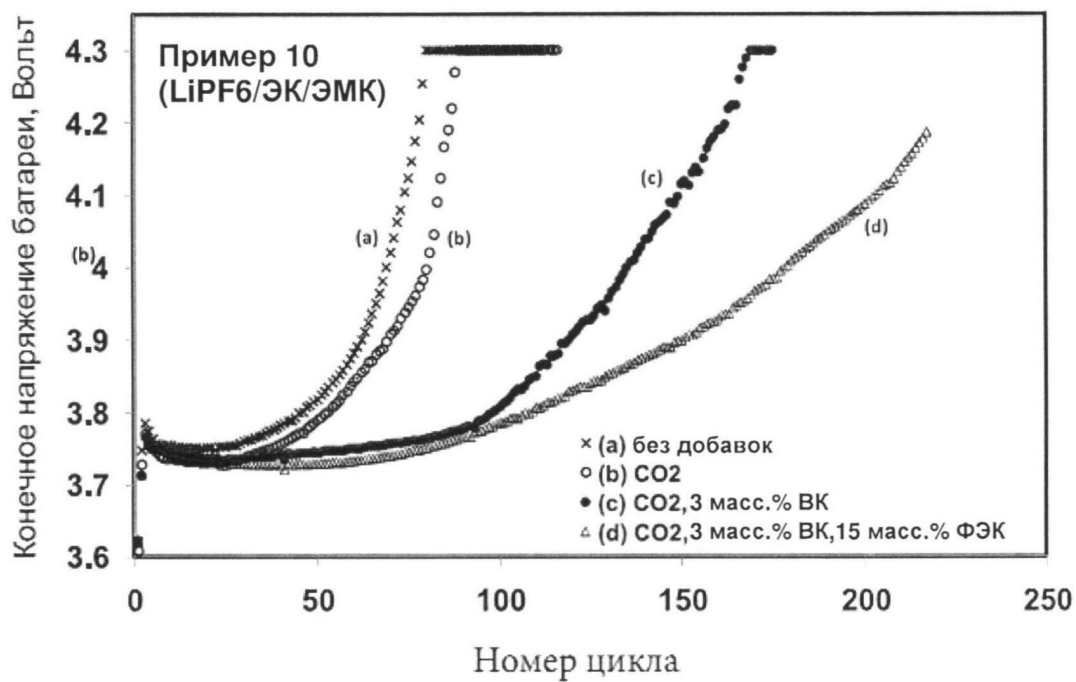
Фиг. 17



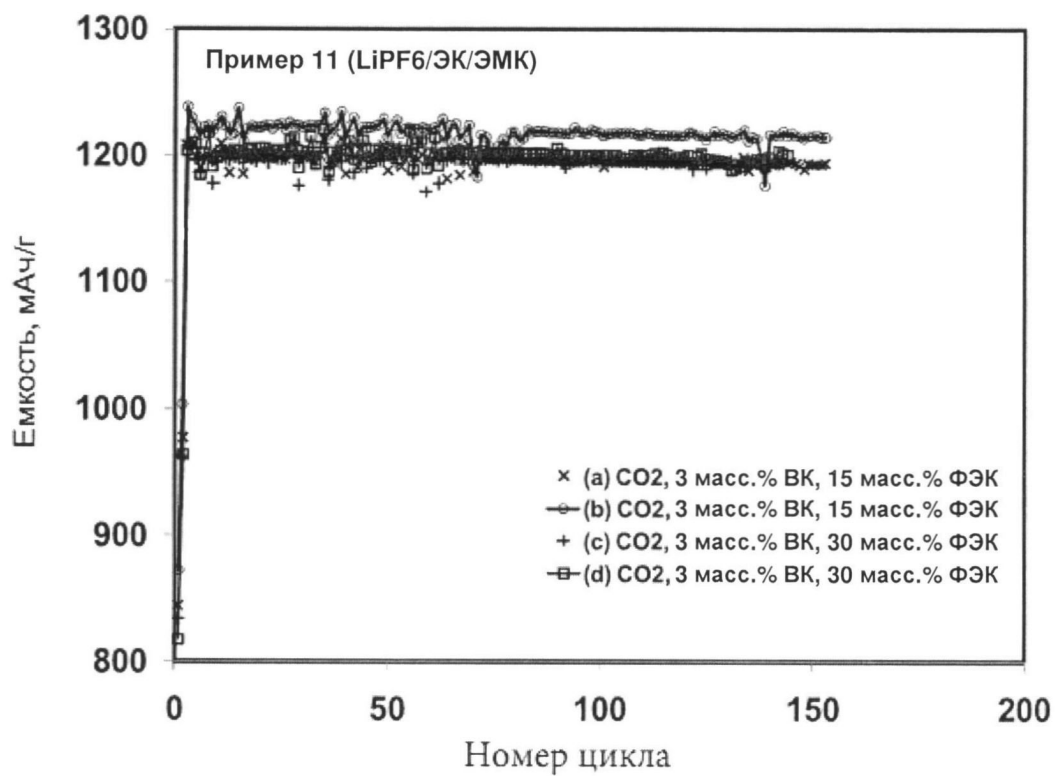
Фиг. 18



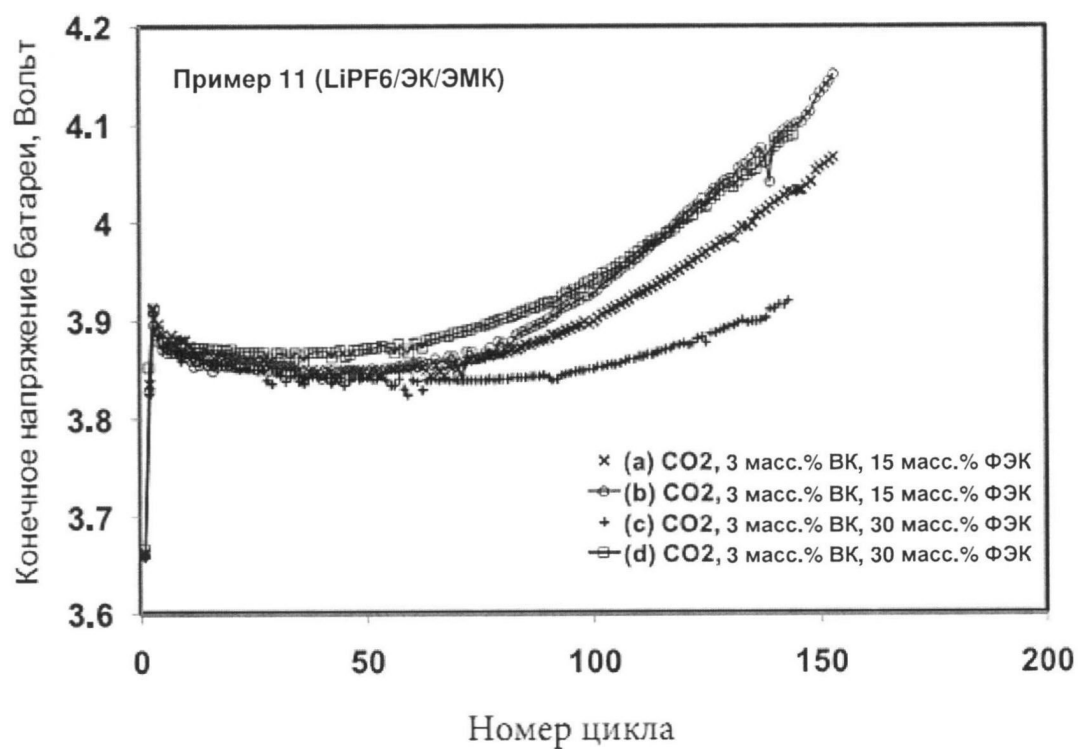
Фиг. 19



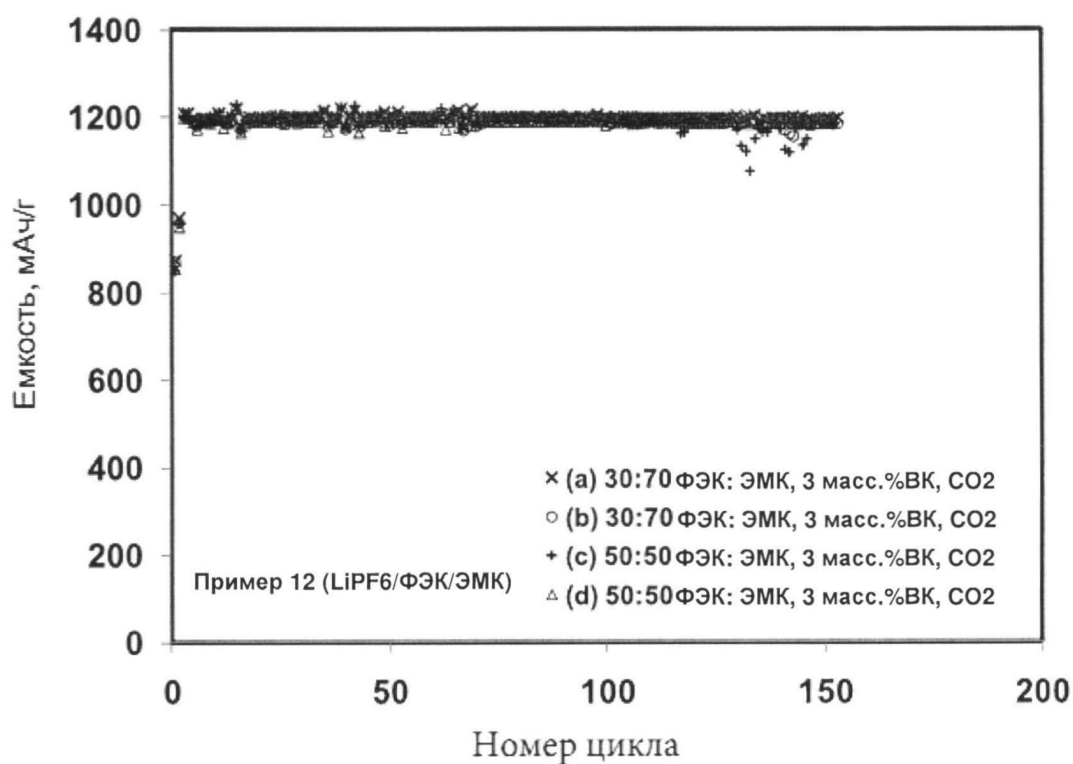
Фиг. 20



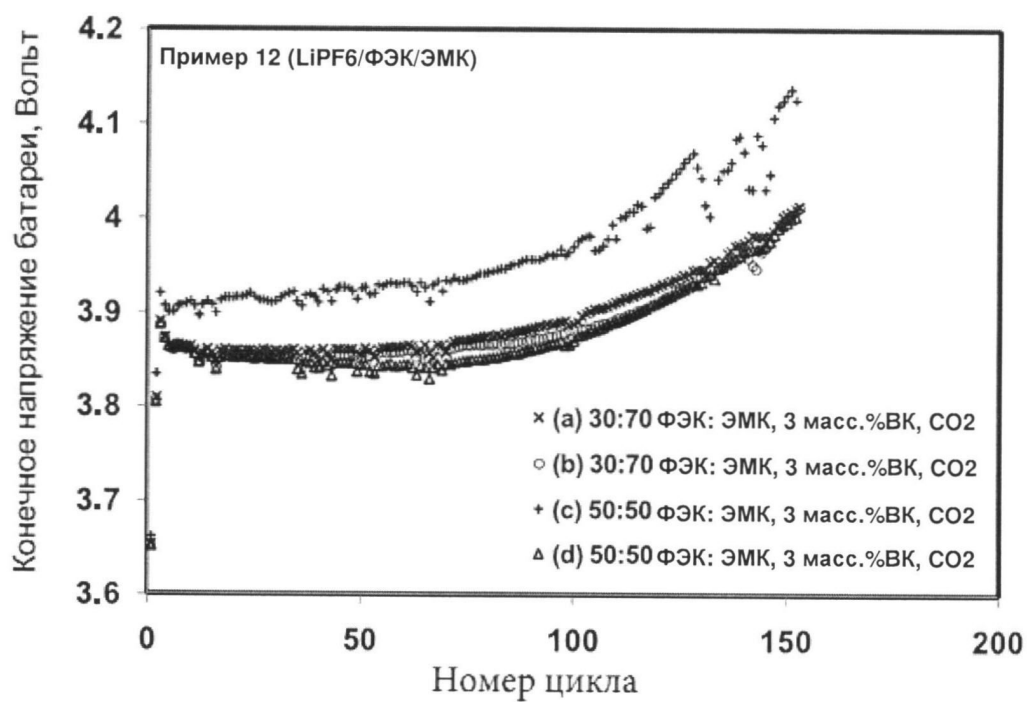
Фиг. 21



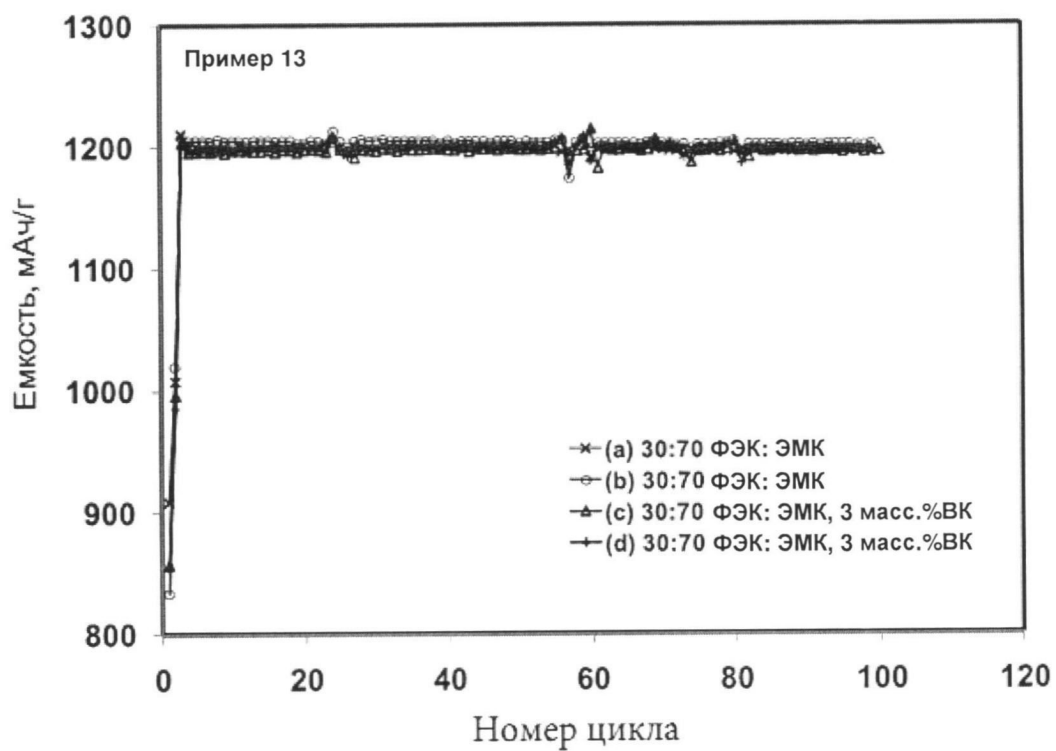
Фиг. 22



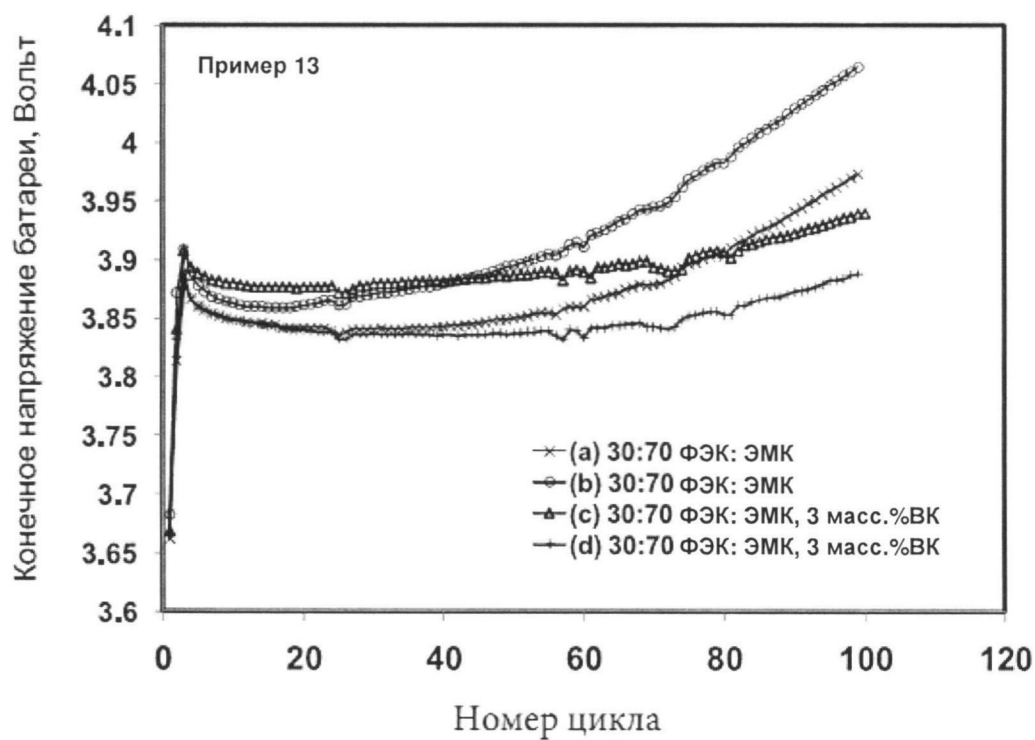
Фиг. 23



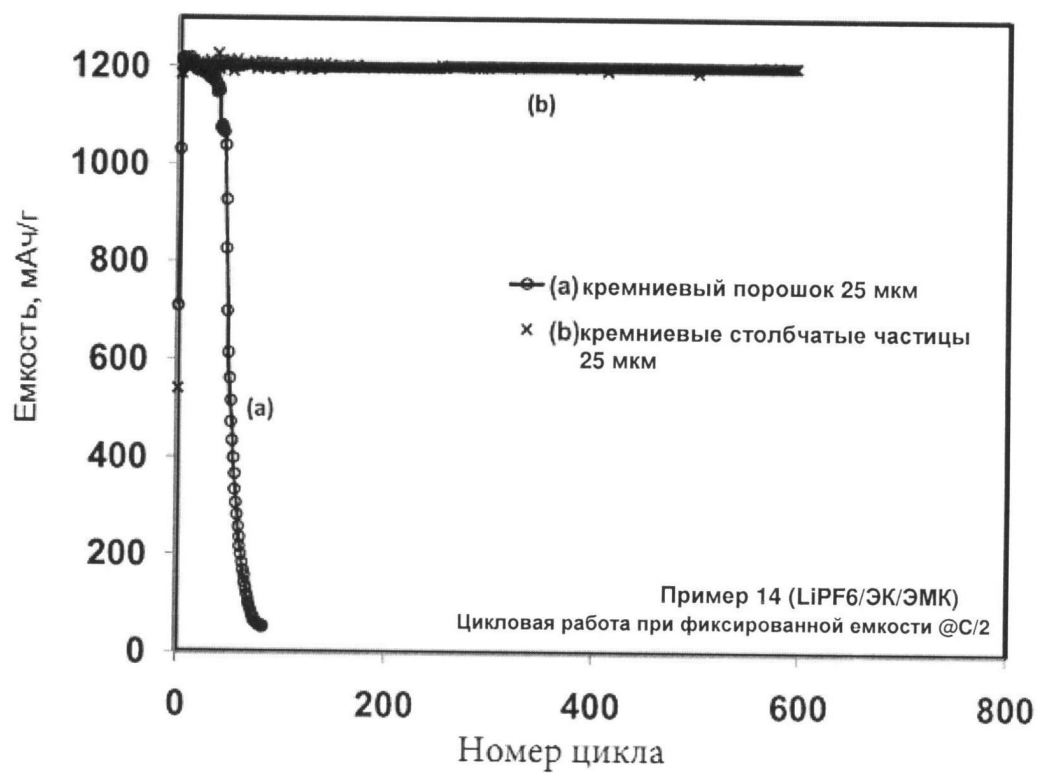
Фиг. 24



Фиг. 25



Фиг. 26



Фиг. 27