



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108011126 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(21)申请号 201710095097.2

(22)申请日 2017.02.22

(30)优先权数据

15/338456 2016.10.31 US

(71)申请人 皓智环球有限公司

地址 中国香港上环

(72)发明人 何锦鏢 王然石 申培华

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 杨思捷

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/44(2006.01)

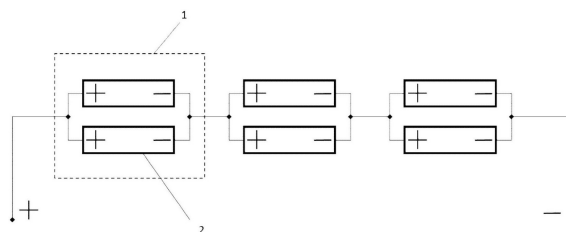
权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

用于起动电力设备的电池模块

(57)摘要

本文提供一种用于起动户外电力设备(例如汽车、轮船、卡车和拖拉机)的发动机的电池模块。本文所公开的电池模块在低温下具有高的性能,且在约5秒的脉冲放电时段期间,在-30℃测量的最大脉冲放电电流不小于在25℃测量的最大脉冲放电电流的15%。此外,本文所公开的电池模块在室温和高温下均具有低的自放电速率。在7个月的室温储存之后,电池模块的容量保持率不小于其初始容量的85%。



1. 一种电池模块,包括:
外壳;
封装在所述外壳中的多个互连的电池单元;以及
连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,
其中在约5秒的脉冲放电时段期间,所述电池模块在-30℃测量的最大脉冲放电电流不小于在25℃测量的最大脉冲放电电流的15%。
2. 根据权利要求1所述的电池模块,其中所述电池单元为包括至少一个阳极、至少一个阴极和插入在所述至少一个阳极与所述至少一个阴极之间的至少一个隔膜的锂离子电池单元,并且其中所述至少一个阳极包括阳极集流器,和包括阳极材料、粘结剂材料和导电剂的阳极电极层,以及所述至少一个阴极包括阴极集流器,和包括阴极材料、粘结剂材料和导电剂的阴极电极层。
3. 根据权利要求2所述的电池模块,其中所述阴极材料选自 LiCO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、其复合物及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。
4. 根据权利要求2所述的电池模块,其中所述阴极材料为Li/Mn比率等于或大于0.5的锂锰氧化物。
5. 根据权利要求1所述的电池模块,其中所述电池模块的额定操作电压为约12V、约24V、约36V或约48V,并且所述电池模块在25℃下的最大充电速率大于2C、大于3C、大于4C或大于5C。
6. 根据权利要求1所述的电池模块,其中所述电池模块能够在25℃下以大于5C、大于7.5C、大于10C或大于15C的速率连续放电,并且所述电池模块在25℃下的体积功率密度大于或等于250W/L、大于或等于350W/L、大于或等于480W/L或大于或等于950W/L。
7. 根据权利要求1所述的电池模块,其中对于约5秒的脉冲放电时段,所述电池模块在25℃下的最大放电速率大于或等于10C、大于或等于15C、大于或等于30C或大于或等于45C,并且其中在7个月的室温储存之后,所述电池模块的容量保持率不小于其初始容量的80%、不小于其初始容量的85%或不小于其初始容量的90%。
8. 根据权利要求2所述的电池模块,其中所述多个互连的电池单元包括负极电端子和正极电端子,所述负极电端子包括与所述多个互连的电池单元的所述至少一个阳极电接触的第一部分以及延伸超出所述外壳的外围的第二部分,且所述正极电端子包括与所述多个互连的电池单元的所述至少一个阴极电接触的第一部分以及延伸超出所述外壳的外围的第二部分,其中所述负极电端子和所述正极电端子中的每一者独立地具有大于或等于 1cm^2 的最小横截面面积。
9. 根据权利要求1所述的电池模块,其中所述电池模块包括安全模块,所述安全模块包括连接至每个电池单元的温度传感器。
10. 根据权利要求1所述的电池模块,其中所述电池单元为软包电池单元,并且其中每个电池单元具有的容量不小于8Ah。
11. 一种电池模块,包括:

外壳;

封装在所述外壳中的多个互连的电池单元;以及

连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,

其中在55℃下储存7天之后,所述电池模块的容量保持率不小于其初始容量的50%。

12. 根据权利要求11所述的电池模块,其中所述电池单元为包括至少一个阳极、至少一个阴极和插入在所述至少一个阳极与所述至少一个阴极之间的至少一个隔膜的锂离子电池单元,并且其中所述至少一个阳极包括阳极集流器,和包括阳极材料、粘结剂材料和导电剂的阳极电极层,以及所述至少一个阴极包括阴极集流器,和包括阴极材料、粘结剂材料和导电剂的阴极电极层。

13. 根据权利要求12所述的电池模块,其中所述阴极材料选自 LiCO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、其复合物及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。

14. 根据权利要求12所述的电池模块,其中所述阴极材料为Li/Mn比率等于或大于0.5的锂锰氧化物。

15. 根据权利要求11所述的电池模块,其中所述电池模块的额定操作电压为约12V、约24V、约36V或约48V,并且所述电池模块在25℃下的最大充电速率为大于2C、大于3C、大于4C或大于5C。

16. 根据权利要求11所述的电池模块,其中所述电池模块能够在25℃下以大于5C、大于7.5C、大于10C或大于15C的速率连续放电,并且所述电池模块在25℃下的体积功率密度大于或等于250W/L、大于或等于350W/L、大于或等于480W/L或大于或等于950W/L。

17. 根据权利要求11所述的电池模块,其中对于约5秒的脉冲放电时段,所述电池模块在25℃下的最大放电速率大于或等于10C、大于或等于15C、大于或等于20C或大于或等于30C,并且其中在7个月的室温储存之后,所述多个互连的电池单元的容量保持率不小于其初始容量的80%、不小于其初始容量的85%或不小于其初始容量的90%。

18. 根据权利要求12所述的电池模块,其中所述多个互连的电池单元包括负极电端子和正极电端子,所述负极电端子包括与所述多个互连的电池单元的所述至少一个阳极电接触的第一部分以及延伸超出所述外壳的外围的第二部分,所述正极电端子包括与所述多个互连的电池单元的所述至少一个阴极电接触的第一部分以及延伸超出所述外壳的外围的第二部分,其中所述负极电端子和所述正极电端子中的每一者独立地具有大于或等于 1cm^2 的最小横截面积。

19. 根据权利要求11所述的电池模块,其中所述电池模块包括安全模块,所述安全模块包括连接至每个电池单元的温度传感器。

20. 根据权利要求11所述的电池模块,其中所述电池单元为软包电池单元,并且其中每个电池单元的容量不小于8Ah。

用于起动电力设备的电池模块

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池模块,更具体地,涉及用于起动汽车、卡车、轮船的发动机,和其他应用(例如发电机和工业的和农业的机械(例如工业发动机和拖拉机发动机))的锂离子電池模块。

背景技术

[0002] 在过去的二十年中,锂离子电池(LIB)在便携式电子设备(例如移动电话和笔记本电脑)的广泛应用中已经引起了广泛关注。由于电动车辆(EV)和电网储能的快速的市场发展,高性能、低成本的LIB当前对大规模且高功率储能设备提供了最有前景的选择之一。

[0003] 通常,锂离子电池包括隔膜、阴极和阳极。当前,通过将活性電池电极材料、导电剂和粘结剂材料的精细粉末分散在合适的溶剂中,制备电极。可以将该分散液涂覆在诸如铜金属箔或者铝金属箔的集流器上,然后在高温下干燥以去除溶剂。阴极板和阳极板随后与隔开阴极和阳极的隔膜堆叠或卷在一起以形成電池。

[0004] 根据户外电力设备的内燃机的功率,所需的峰值电流可以为几百安培直到大约1000A。铅酸電池广泛用于起动车辆、卡车、公共汽车等的内燃机。然而,这种铅酸電池具有不希望的高的自放电速率。当长时间不使用起动電池时,電池耗尽,从而不能够起动发动机。当铅酸電池在高温下储存时,该问题甚至是更加严重的,这是因为自放电的速率随着温度升高而增加。

[0005] 铅酸電池存在另一个经常出现的问题。電池在低温下不能够传送足够的电力。如果出现起动发动机(例如用于起动紧急车辆或起动除雪机的发动机)是关键的紧急情况,则会存在额外的担忧。此外,铅酸電池具有重量大和电解液从電池中泄漏的风险的缺点。因此,正寻求替代的起动電池。

[0006] 美国专利申请第20160233694A1号描述了用于起动内燃机的锂离子电池组。该電池组包括外壳、封装在外壳中的多个電池单元、以及封装在外壳中且连接至多个電池单元的充电电路,其中多个電池单元可以是NMC(镍镁钴)電池和/或磷酸铁锂電池。然而,该電池组不包括任何使得電池组在满足各种温度环境(例如极其寒冷的环境)中的电力需求的特征。

[0007] 中国专利申请第105161768A号描述了包含由磷酸铁锂(LiFePO_4)制成的阴极的车辆起动電池。该起动電池包括至少四个并联或串联的 LiFePO_4 電池单元。然而,该起动電池在寒冷的天气条件下不能很好地工作,这是由于 LiFePO_4 在低温(例如低于约 -10°C)下的放电性能劣化。

[0008] 中国专利申请第103427110A号描述了包含由磷酸钒锂制成的阴极的车辆起动電池。该起动電池可被用在寒冷的环境(例如 -40°C)下。然而,除了在低温条件下之外,没有提到起动電池的电化学性能。性能数据的缺乏限制我们全面了解这种電池。此外,用于大规模生产磷酸钒锂的技术未被很好地验证,因此对于商业生产带来了相当大的困难。而且,与诸如 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 的较为廉价的材料相比,阴极材料磷酸钒锂具有相对高的成本的缺点。

[0009] 鉴于上文,一直需要开发更加可靠的设备以立即提供用于起动户外电力设备(例如汽车、船、卡车和拖拉机)的发动机的电力。

发明内容

[0010] 通过本文所公开的各个方面和实施方式满足了前述需要。

[0011] 在一个方面中,本文提供了一种电池模块,包括:

外壳;

封装在所述外壳中的多个互连的电池单元;以及

连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,

其中在约5秒的脉冲放电时段期间,所述电池模块在-30℃测量的最大脉冲放电电流不小于在25℃测量的最大脉冲放电电流的15%。

[0012] 在另一个方面中,本文提供了一种电池模块,包括:

外壳;

封装在所述外壳中的多个互连的电池单元;以及

连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,

其中在55℃下储存7天后,该电池模块的容量保持率不小于其初始容量的50%。

[0013] 在一些实施方式中,电池单元为包括至少一个阳极、至少一个阴极和插入在该至少一个阳极与该至少一个阴极之间的至少一个隔膜的锂离子电池单元,且其中该至少一个阳极包括阳极集流器,和包括阳极材料、粘结剂材料和导电剂的阳极电极层,以及该至少一个阴极包括阴极集流器,和包括阴极材料、粘结剂材料和导电剂的阴极电极层。

[0014] 在某些实施方式中,阴极材料选自自由 LiCO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 、其复合物及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。

[0015] 在一些实施方式中,阳极材料选自自由天然石墨颗粒、合成石墨颗粒、硬碳、软碳、中间相碳微球(MCMB)、Sn颗粒、 SnO_2 、SnO、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒、Si颗粒、Si-C复合颗粒及其组合构成的群组。

[0016] 在某些实施方式中,阴极电极层和阳极电极层中的各导电剂独立地选自自由碳、炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨烯、石墨烯纳米片、碳纤维、碳纳米纤维、石墨化碳片、碳管、碳纳米管、活性碳、介孔碳及其组合构成的群组。

[0017] 在一些实施方式中,阴极电极层和阳极电极层中的各粘结剂材料独立地选自自由丁苯橡胶、丙烯酸化丁苯橡胶、丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁腈橡胶、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酰基橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、聚丁二烯、聚氧化乙烯、氯磺化聚乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚苯乙烯、乳胶、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、氰基乙基纤维素、氰基乙基蔗糖、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚酰亚胺、聚羧酸酯、聚羧酸、聚丙烯

烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚氨酯、氟化聚合物、氯化聚合物、海藻酸盐、聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯及其组合构成的群组。在进一步的实施方式中,海藻酸盐包括选自Na、Li、K、Ca、NH₄、Mg、Al或其组合中的阳离子。

[0018] 在某些实施方式中,至少一种隔膜为聚合物纤维制成的无纺布,该聚合物纤维选自聚烯烃、聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯共聚物、聚丁烯、聚戊烯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯及其组合构成的群组。

[0019] 在一些实施方式中,阴极材料为Li/Mn比率等于或大于0.5的锂锰氧化物。

[0020] 在某些实施方式中,电池模块的额定操作电压为约12V、约24V、约36V或约48V。

[0021] 在一些实施方式中,电池模块在25℃下的最大充电速率大于2C、大于3C、大于4C或大于5C。

[0022] 在某些实施方式中,电池模块能够在25℃下以大于5C、大于7.5C、大于10C或大于15C的速率连续放电。

[0023] 在一些实施方式中,电池模块在25℃下的体积功率密度大于或等于250W/L、大于或等于350W/L、大于或等于480W/L或大于或等于950W/L。

[0024] 在某些实施方式中,对于约5秒的脉冲放电时段,电池模块在25℃下的最大放电速率大于或等于10C、大于或等于15C、大于或等于30C或大于或等于45C。

[0025] 在一些实施方式中,在55℃下储存7天之后,电池模块的容量保持率不小于其初始容量的60%或70%。

[0026] 在某些实施方式中,在7个月的室温储存之后,电池模块的容量保持率不小于其初始容量的80%、85%或90%。

[0027] 在一些实施方式中,多个互连的电池单元包括负极电端子和正极电端子,该负极电端子包括与多个互连的电池单元的至少一个阳极电接触的第一部分以及延伸超出外壳的外围的第二部分,该正极电端子包括与多个互连的电池单元的至少一个阴极电接触的第一部分以及延伸超出外壳的外围的第二部分,其中负极电端子和正极电端子中的每一者独立地具有大于或等于1cm²的最小横截面积。

[0028] 在某些实施方式中,电池模块包括安全模块,该安全模块包括连接至每个电池单元的温度传感器。

[0029] 在一些实施方式中,电池单元为软包电池单元。在某些实施方式中,每个电池单元的容量不小于8Ah。

[0030] 在某些实施方式中,每个电池单元包括电极组件,其中基于干燥的电极组件的总重量,多个互连的电池单元的含水量按重量计小于20ppm。

附图说明

[0031] 图1为实施例1中的电池单元的串联-并联连接的示意图。

具体实施方式

一般定义

[0032] 术语“电极”是指“阴极”或“阳极”。

[0033] 术语“正极”与阴极可交换地使用。同样,术语“负极”与阳极可交换地使用。

[0034] 术语“粘结剂材料”是指用于将活性电极材料(例如阴极材料或阳极材料)和导电剂保持在合适位置中的化学制品或物质。

[0035] 术语“集流器”是指用于涂覆活性电极材料的支撑件和用于在二次电池的放电或充电期间保持电流流至电极的化学上钝性的高电子导体。

[0036] 术语“C速率”是指在其总存储容量方面以Ah或mAh表示的电池或电池组的充电速率或放电速率。例如,1C的速率意味着在一个小时中利用所有的存储能量;0.1C意味着在一个小时中利用能量的10%以及在10个小时中利用全部的能量;以及5C意味着在12分钟中利用全部的能量。

[0037] 术语“容量”是指电化学电池(例如电池单元或电池模块)能够保持的电荷的总量。容量通常以安时(Ah)为单位表示。

[0038] 术语“电化学电池”是指将化学能转换成电能或将电能转换成化学能的装置。电化学电池的一些非限制性示例包括原电池、二次电池、锂电池和锂离子电池等。

[0039] 术语“安时(Ah)”是指在说明电池的存储容量中所使用的单位。例如,1Ah容量的电池可以提供持续1小时的1安培的电流或者提供持续两小时的0.5安培的电流等。因此,1安时(Ah)相当于3,600库仑电荷。类似地,术语“毫安时(mAh)”也是指电池的存储容量的单位且是安时的1/1,000。

[0040] 术语“浆料”是指固体材料在溶剂中的分散系。

[0041] 术语“施加”是指将物质放置或铺展在表面上的行为。

[0042] 术语“刮刀式涂布(doctorblading)”是指用于在刚性基底或柔性基底上制造大面积膜的方法。涂层厚度可以通过在刮刀和涂布面之间的可调整的间隙宽度来控制,其允许可变的湿层厚度的沉积。

[0043] 术语“转移涂布”或“辊式涂布”是指用于在刚性基底或柔性基底上制造大面积膜的方法。通过在压力下从涂布辊的表面转移涂层而将浆料施加在基底上。涂层厚度可以通过在刀片和涂布辊的表面之间的可调整的间隙宽度来控制,其允许可变的湿层厚度的沉积。在计量辊系统中,涂层的厚度通过调整在计量辊和涂布辊之间的间隙来控制。

[0044] 术语“电池循环寿命”是指在其额定容量降低低于其初始的额定容量的80%之前电池可以执行的完全充电/放电循环的次数。

[0045] 术语“放电电流”是指电化学电池放电时的电流。放电电流可以以安培为单位表示。

[0046] 术语“最大脉冲放电电流”是指在额定电压(例如等于12V或24V)或高于电化学电池的额定电压的电压下,在短时间内(例如3秒、5秒或10秒),完全充电状态下的电化学电池进行放电时的最大电流。

[0047] 术语“最大脉冲放电速率”是指在额定电压(例如等于12V或24V)或高于电化学电池的额定电压的电压下,在短时间内(例如3秒、5秒或10秒),完全充电状态下的电化学电池进行放电时的最大电流速率。

[0048] 术语“连续放电速率”是指在额定电压(例如等于12V或24V)或高于电化学电池的

额定电压的电压下,完全充电状态下的电化学电池进行放电时的最大速率。

[0049] 术语“额定电压”是指当电池被加载时横跨电池端的(额定的)电压,特别地指在电池的放电曲线的稳定阶段的平均电压。

[0050] 术语“充电电流”是指对电池充电从而恢复其有效容量所施加的电流。

[0051] 术语“最大充电速率”是指完全放电状态下的电化学电池被充电以达到电化学电池的上限电压和不小于电化学电池的额定容量的80%的容量的最大电流速率。

[0052] 术语“额定容量”是指理论上可以被存储在电池单元或电池模块中的最大电荷。

[0053] 术语“电极组件”是指包括至少一个正极、至少一个负极和插入在该正极与该负极之间的至少一个隔膜的结构。

[0054] 术语“室温”是指约18℃至约30℃的室内温度,例如18℃、19℃、20℃、21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃或30℃。在一些实施方式中,室温是指约20℃+/-1℃或+/-2℃或+/-3℃的温度。在其他实施方式中,室温是指约22℃或约25℃的温度。

[0055] 在以下描述中,本文所公开的所有数字是近似值,而不管是否结合使用词汇“约”或“近似”。它们可以变动1%、2%、5%或者有时10%至20%。每当公开具有下限 R^L 和上限 R^U 的数值范围时,特别公开了落入该范围内的任何数值。具体而言,在该范围内的以下数值被具体公开: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$,其中k是具有1%增量的1%至100%的变量,即,k是1%、2%、3%、4%、5%、……、50%、51%、52%、……、95%、96%、97%、98%、99%或100%。并且,也具体公开了通过如以上所限定的两个R数值所限定的任何数值范围。

[0056] 本文提供了一种电池模块,包括:外壳;封装在外壳中的多个互连的电池单元;以及连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,其中在约5秒的脉冲放电时段期间,该电池模块在-30℃测量的最大脉冲放电电流不小于在25℃测量的最大脉冲放电电流的15%。

[0057] 在其他实施方式中,本文所公开的在约5秒的脉冲放电时段期间,电池模块在-30℃测量的最大脉冲放电电流不小于在25℃测量的最大脉冲放电电流的17%、18%、19%或20%。

[0058] 目前,铅酸电池仍通常用作标准车辆电池和其他电力设备。然而,铅酸电池的缺点包括高的自放电、寒冷天气下的差的性能以及随着寿命明显劣化。对于燃烧机起动应用,锂离子电池目前被认为是铅酸电池的潜在替代者。迄今为止,现有文献没有描述在低温下具有高性能以及低自放电速率的锂离子电池。如果锂离子电池的可容许的操作温度范围扩大,则可扩宽它们的可用性。

[0059] 在某些实施方式中,电池单元为包括至少一个阳极、至少一个阴极和插入在该至少一个阳极与该至少一个阴极之间的至少一个隔膜的锂离子电池单元,其中该至少一个阳极包括阳极集流器,和包括阳极材料、粘结剂材料和导电剂的阳极电极层;以及该至少一个阴极包括阴极集流器,和包括阴极材料、粘结剂材料和导电剂的阴极电极层。

[0060] 在一些实施方式中,阴极材料选自由 $LiCO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xMn_yO_2$ 、 $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 、 LiV_2O_5 、 $LiTiS_2$ 、 $LiMoS_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiCrO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0.1至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。在某些实施方式中,阴极材料选自由 $LiNi_xMn_yO_2$ 、 $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 及其组合构成的群组,其中各个x独立地是0.4至0.6;各个y独立地是0.2至0.4;以及各个z独立地是0至

0.1。在一些实施方式中,阴极材料为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$,其中各个x是0至0.2;以及各个y是0至0.15。在某些实施方式中,阴极材料为Li/Mn比率等于或大于0.5的锂锰氧化物。在其他实施方式中,阴极材料不是 LiCO_2 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 或 LiMn_2O_4 。在进一步的实施方式中,阴极材料不是 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0.1至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。

[0061] 在不同的阴极材料中,含有Ni、Mn和Co的锂三元过渡金属氧化物具有高的每单位重量的容量。另一方面,诸如 LiMnO_2 和 LiMn_2O_4 的锂锰氧化物具有作为原料而丰富的锰的优势,并且是低成本、安全的替代物。

[0062] 通常,用于起动发动机应用的电池模块被安装且保持靠近发动机。因此,起动器电池必须能够在高温下操作。由于锰溶解在电解液中,故锂锰氧化物在高温下具有容量衰减和差的循环性能的问题。在高温下,为了抑制容量衰减和改善循环稳定性,阴极材料可掺杂有掺杂元素。

[0063] 在一些实施方式中,阴极材料包括选自由Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge及其组合构成的群组的掺杂元素。在某些实施方式中,阴极材料掺杂有至少一种选自Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn和Ti的掺杂元素。在一些实施方式中,阴极材料掺杂有至少一种选自La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si和Ge的掺杂元素。在其他实施方式中,掺杂元素不是Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn或Ti。在又一些其他实施方式中,掺杂元素不是La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si或Ge。在一些实施方式中,阴极材料掺杂有选自Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn、Ag、Cr、Co、Cu、Ti和Zr的至少两种不同的元素。在进一步的实施方式中,阴极材料掺杂有选自Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn和Ti的至少两种不同的元素。

[0064] 在某些实施方式中,基于阴极电极层的总重量,掺杂元素以按重量计约0.001%至约2%的量存在。在一些实施方式中,基于阴极电极层的总重量,掺杂元素以按重量计约0.01%至约2%、约0.1%至约2%、约0.01%至约1%、约0.1%至约1%或约0.1%至约0.5%的量存在。在某些实施方式中,基于阴极电极层的总重量,掺杂元素以按重量计小于2%、小于1%、小于0.5%、小于0.1%或小于0.01%的量存在。

[0065] 具有核-壳结构的阴极材料也可以抑制在高温下的容量衰减。在一些实施方式中,阴极材料包括或其本身为具有核和壳结构的核-壳复合物,其中核和壳各自独立地包括选自由 LiCO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 、 LiV_2O_5 、 LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiMnO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 及其组合构成的群组的锂过渡金属氧化物,其中各个x独立地是0.3至0.8;各个y独立地是0.1至0.45;以及各个z独立地是0至0.2。在其他实施方式中,核和壳各自独立地包括两种或更多种锂过渡金属氧化物。在核和壳中的两种或更多种锂过渡金属氧化物可以相同或不同或部分不同。在一些实施方式中,两种或更多种锂过渡金属氧化物均匀地分布在核上。在某些实施方式中,两种或更多种锂过渡金属氧化物不均匀地分布在核上。

[0066] 在一些实施方式中,在核和壳中的每种锂过渡金属氧化物独立地掺杂有选自由Fe、Ni、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、Si、Ge及其组合构成的群组的掺杂元素。

[0067] 在某些实施方式中,核的直径为约5 μm 至约45 μm 、约5 μm 至约35 μm 、约5 μm 至约25 μm 、约10 μm 至约40 μm 或约10 μm 至约35 μm 。在某些实施方式中,壳的厚度为约15 μm 至约45 μm 、约15 μm 至约30 μm 、约15 μm 至约25 μm 、约20 μm 至约30 μm 或约20 μm 至约35 μm 。

[0068] 在一些实施方式中,核和壳的直径或厚度比在15:85至85:15、25:75至75:25、30:70至70:30或40:60至60:40的范围内。在某些实施方式中,核和壳的体积或重量比为80:20、70:30、60:40、50:50、40:60或30:70。

[0069] 在某些实施方式中,阴极材料的粒径D50为约10 μm 至约50 μm 、约10 μm 至约40 μm 、约10 μm 至约30 μm 、约15 μm 至约50 μm 、约20 μm 至约50 μm 、约25 μm 至约50 μm 、约15 μm 至约40 μm 、约20 μm 至约40 μm 或约25 μm 至约40 μm 。对于阴极中较短的锂离子迁移路径,较小的阴极粒径给予了电池较高的充电/放电容量。然而,较大的阴极粒径由于与电解液的较少的反应而有助于改善在高温下的电池稳定性。

[0070] 在一些实施方式中,阴极材料的粒径D10为约3 μm 至约20 μm 、约3 μm 至约10 μm 、约3 μm 至约8 μm 、约1 μm 至约10 μm 、约1 μm 至约8 μm 、约1 μm 至约5 μm 、约2 μm 至约10 μm 、约2 μm 至约5 μm 或约2 μm 至约8 μm 。

[0071] 在某些实施方式中,阴极材料的粒径D90为约20 μm 至约80 μm 、约30 μm 至约80 μm 、约40 μm 至约80 μm 、约50 μm 至约80 μm 、约30 μm 至约70 μm 、约30 μm 至约60 μm 、约20 μm 至约50 μm 、约20 μm 至约60 μm 或约40 μm 至约60 μm 。

[0072] 因为电压为在阴极和阳极的半电池电势之间的差,故阳极材料的性质影响电池产生的电压。在一些实施方式中,阳极材料选自由石墨、天然石墨颗粒、合成石墨颗粒、硬碳、中间相碳、Sn(锡)颗粒、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒、Si(硅)颗粒、Si-C复合颗粒及其组合构成的群组。在其他实施方式中,阳极材料不是天然石墨颗粒、合成石墨颗粒、硬碳、中间相碳、Sn(锡)颗粒、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒、Si(硅)颗粒或Si-C复合颗粒。

[0073] 在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,阴极材料和阳极材料中的每一者的量独立地是按重量计至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%。在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,阴极材料和阳极材料中的每一者的量独立地是按重量计至多50%、至多55%、至多60%、至多65%、至多70%、至多75%、至多80%、至多85%、至多90%或至多95%。

[0074] 在一些实施方式中,基于阴极电极层的总重量,阴极材料的量是按重量计50%至95%、70%至95%、80%至95%、70%至92%或75%至90%。

[0075] 在电极层中的其他组分(例如导电剂和粘结剂材料)也将随着时间以不同的速率影响锂离子电池的性能。电极层中的导电剂用于增强电极的导电性质。在一些实施方式中,导电剂选自由碳、炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨烯、石墨烯纳米片、碳纤维、碳纳米纤维、石墨化碳片、碳管、碳纳米管、活性炭、介孔碳及其组合构成的群组。在某些实施方式中,导电剂不是碳、炭黑、石墨、膨胀石墨、石墨烯、石墨烯纳米片、碳纤维、碳纳米纤维、石墨化碳片、碳管、碳纳米管、活性炭或介孔碳。

[0076] 在电极层中的粘结剂材料起到将活性电极材料和导电剂一起粘结在集流器上的作用。在一些实施方式中,粘结剂材料选自由丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、丙烯腈共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯腈、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯(PVDF-HFP)、乳胶、海藻酸盐及其组合构成的群组。在某些实施方式中,海藻酸盐包括选自Na、Li、K、Ca、 NH_4 、Mg、Al或其组合的阳离子。

[0077] 在一些实施方式中,粘结剂材料是SBR、CMC、PAA、海藻酸盐或其组合。在某些实施

方式中,粘结剂材料是丙烯腈共聚物。在一些实施方式中,粘结剂材料是聚丙烯腈。在某些实施方式中,粘结剂材料不含丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、丙烯腈共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯腈、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯(PVDF-HFP)、乳胶或海藻酸盐。

[0078] 在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层或阳极电极层中的导电剂和粘结剂材料中的每一者的量独立地是按重量计至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%或至少50%。在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层或阳极电极层中的导电剂和粘结剂材料中的每一者的量独立地是按重量计至多1%、至多2%、至多3%、至多4%、至多5%、至多10%、至多15%、至多20%、至多25%、至多30%、至多35%、至多40%、至多45%或至多50%。

[0079] 在一些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者的导电剂的量独立地是约0.05wt.%至约0.5wt.%、约0.1wt.%至约1wt.%、约0.25wt.%至约2.5wt.%、约0.5wt.%至约5wt.%、约2wt.%至约5wt.%、约3wt.%至约7wt.%或约5wt.%至约10wt.%。

[0080] 在某些实施方式中,基于阴极电极层或阳极电极层的总重量,在阴极电极层和阳极电极层中的每一者的粘结剂材料的量独立地是约1wt.%至约5wt.%、约1.5wt.%至约3wt.%、约2.5wt.%至约5wt.%、约3.7wt.%至约7.5wt.%、约5wt.%至约10wt.%、约7.5wt.%至约12.5wt.%、约10wt.%至约20wt.%或约17.5wt.%至约25wt.%。

[0081] 集流器充当收集通过活性电极材料的电化学反应而生成的电子或者提供电化学反应所需的电子。在一些实施方式中,可以是箔、板或膜形式的正极和负极的各个集流器独立地是不锈钢、钛、镍、铝、铜或导电性树脂。在某些实施方式中,正极的集流器是铝薄膜。在一些实施方式中,负极的集流器是铜薄膜。

[0082] 在一些实施方式中,由于厚度将影响电池内集流器所占据的体积以及活性电极材料的量,以及由此影响电池的容量,故集流器的厚度是约6 μ m至约30 μ m。

[0083] 可以将浆料施加在集流器上以在集流器上形成涂膜。用在浆料中的溶剂可以是任何极性有机溶剂。该极性有机溶剂的一些非限制性示例包括甲基丙基酮、甲基异丁基酮、乙基丙基酮、二异丁基酮、苯乙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲基亚砜等。

[0084] 水性溶剂也可以用于制备浆料。过渡到水性的方法对于减少挥发性有机化合物的排放和增加处理效率会是令人满意的。在某些实施方式中,用在浆料中的溶剂是含有作为主要组分的水以及除了水之外作为次要组分的挥发性溶剂(例如醇、低级脂肪酮、低级烷基乙酸酯等)的溶液。在一些实施方式中,水的量为水和水之外的溶剂的总量的至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%。在某些实施方式中,水的量为水和水之外的溶剂的总量的至多55%、至多60%、至多65%、至多70%、至多75%、至多80%、至多85%、至多90%或至多95%。在一些实施方式中,溶剂仅由水组成,即水在溶剂中的比例为100体积%。

[0085] 任何可与水混溶的溶剂可以用作次要组分。次要组分(即除了水之外的溶剂)的一些非限制性示例包括醇、低级脂肪酮、低级烷基乙酸酯及其组合。醇的一些非限制性示例包

括C₂-C₄醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、丁醇及其组合。低级脂肪酮的一些非限制性示例包括丙酮、二甲基酮和甲基乙基酮。低级烷基乙酸酯的一些非限制性示例包括乙酸乙酯、乙酸异丙酯和乙酸丙酯。

[0086] 在干燥经涂覆的电极之后,可以利用压辊、具有模具的压力机或其他合适的处理装置对干燥的电极进行按压以将电极压缩至所期望的厚度。锂离子跨过电极厚度的迁移速率限制功率。当电极厚度小时,对于充电或放电,锂离子扩散距离会减小。在一些实施方式中,阴极电极层和阳极电极层中的每一者的厚度独立地是约1.0 μ m至约40 μ m或约1.0 μ m至约25 μ m。

[0087] 因为孔填充有传导离子的电解液,故电极层中的有效离子电导率被认为随着孔体积分数的降低而快速降低。因此,重要的是活性材料的体积分数可在不牺牲容量的情况下被最佳化。在某些实施方式中,集流器上的阴极电极层和阳极电极层中的每一者的密度独立地是约1.0g/m³至约6.5g/m³、约1.0g/m³至约5.0g/m³、约1.0g/m³至约4.0g/m³、约1.0g/m³至约3.5g/m³、约1.0g/m³至约3.0g/m³、约1.0g/m³至约2.0g/m³、约2.0g/m³至约5.0g/m³、约2.0g/m³至约4.0g/m³、约3.0g/m³至约5.0g/m³或约3.0g/m³至约6.0g/m³。在一些实施方式中,集流器上的阴极电极层的密度是约1.0g/m³至约3.5g/m³。具有这种密度的电极层在电极中引入了所期望的孔隙率,从而促进了离子迁移。

[0088] 电池可包括负极、正极和设置在负极和正极之间的隔膜。隔膜必须具有电绝缘性质且可透过锂离子,以确保正极和负极之间的离子迁移。在一些实施方式中,隔膜可包括织造的或非织造的聚合物纤维、天然纤维、碳纤维、玻璃纤维或陶瓷纤维。在某些实施方式中,隔膜包括织造的或非织造的聚合物纤维。

[0089] 在一些实施方式中,织造的或非织造的纤维由聚烯烃、聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯共聚物、聚丁烯、聚戊烯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯或其组合制成。

[0090] 在某些实施方式中,隔膜的熔点是100℃或更高、120℃或更高、140℃或更高、160℃或更高、180℃或更高、200℃或更高或250℃或更高。具有高熔点的隔膜显示出高的热稳定性。

[0091] 在一些实施方式中,隔膜的厚度是约1.0 μ m至约40 μ m或约1.0 μ m至约25 μ m。因为较大的能量可存储在相同的体积中,故较薄的隔膜允许电池组中堆积密度增加。

[0092] 在某些实施方式中,隔膜的孔径是约1nm至约350nm、约1nm至约100nm、约20nm至约100nm、约40nm至约350nm、约40nm至约80nm、约50nm至约80nm、约0.1 μ m至约70 μ m、约1 μ m至约60 μ m、约1 μ m至约50 μ m、约1 μ m至约40 μ m、约1 μ m至约30 μ m、约1 μ m至约20 μ m、约1 μ m至约10 μ m、约1 μ m至约5 μ m或约1 μ m至约3 μ m。具有高平均孔径的隔膜可以生产具有良好的离子渗透性的电池。

[0093] 无纺布可以通过公知工艺来生产。合适的工艺的一些非限制示例包括干燥工艺、纺粘工艺、水针工艺、水刺工艺、湿法工艺、熔喷工艺等。在一些实施方式中,隔膜通过干燥拉伸工艺、湿法成网工艺、干法成网工艺或静电纺丝工艺制成。在其他实施方式中,隔膜薄膜为多孔性多层膜。

[0094] 隔膜可以是涂覆或未涂覆的形式。在某些实施方式中,隔膜是涂覆的且包括多孔性基底材料和涂覆在该多孔性基底材料的一面或两面上的保护性多孔层,其中保护性多孔层包括粘结剂材料 and 无机填料。在一些实施方式中,无机填料选自由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO_x 、 ZnO 、 CaCO_3 、 TiN 、 AlN 及其组合构成的群组,其中 x 是1或2。在某些实施方式中,隔膜是未涂覆的且不包括保护性多孔层。

[0095] 将包含溶解的锂盐的电解液加入到电极组件中。与电极接触的电解液提供了穿过在具有相反极性的电极之间的隔膜的离子传导性。电极组件和电解液被密封在合适的容器内。

[0096] 在某些实施方式中,电池单元为软包电池单元。软包电池包括密封在软包内的电池结构。各种容器在本领域中是已知的。在一些实施方式中,容器为铝箔包。铝箔可以向软包材料提供合适的形式和机械强度。通常,铝箔的每一侧利用一个或多个聚合物层覆盖。与使用罐作为容器相比,当柔性软包被用作锂电池的容器时,所得到的电池的厚度大幅度减小。此外,更多的电极可被容纳在同一体积中。这增加了电池的能量存储容量。由于容器的柔性性质,因此可以容易地将电池制成任何期望的形状。因此,软包电池可以提供具有高能量输出的电池组的紧凑设计。在其他实施方式中,电池单元为圆柱形电池单元。

[0097] 为了实现所期望的电池容量,可以将电池设计成包括10个至100个正极板。在一些实施方式中,软包电池中正极板的数目是约15个至约80个、约15个至约60个、约20个至约70个、约20个至约50个、约25个至约60个、约25个至约50个或约20个至约50个。正极和负极以交替的模式堆叠。

[0098] 在一些实施方式中,电池模块中的每个电池单元的容量为约5Ah至约20Ah、约5Ah至约15Ah、约7.5Ah至约20Ah、约7.5Ah至约15Ah、约10Ah至约15Ah或约9Ah至约12Ah。在某些实施方式中,每个电池单元的容量不小于5Ah、不小于8Ah、不小于10Ah或不小于15Ah。

[0099] 根据车辆的内燃机的功率,所需的峰值电流可以为几百安培直到大约1000A。为了实现这种高输出性质和高电流性质,重要的是尽可能多地降低电池的内电阻。电池单元中的集流器电连接至从软包延伸的导电片。在一些实施方式中,切割工艺可被用于去除集流器的不需要的部分,使得集流器片在期望的位置中。在其他实施方式中,电极箔可焊接至电极以作为集流器片。在某些实施方式中,导电片可通过焊接被附接至正极集流器和负极集流器的未涂覆的部分。适合的焊接方法的一些非限制性示例包括超声焊接、激光焊接和点焊。在一些实施方式中,用于正极的导电片可由铝或铝合金制成,然而用于负极的导电片可由镍或镍合金制成。当将软包密封时,导电片可用于将电池单元连接至外电路。优选具有较宽的片,以用于降低电阻和允许高的电流。在某些实施方式中,导电片的宽度大于2cm、大于2.5cm、大于3cm、大于3.5cm或大于4cm。在其他实施方式中,导电片的宽度小于7cm、小于6cm、小于5.5cm、小于5cm或小于4.5cm。

[0100] 由于导电片与软包电池中正极集流器和负极集流器的未涂覆的部分之间的连接点很多,故电流通过该片的阻抗降低。圆柱形电池的一些设计对于阴极和阳极中的每一者仅具有一个集流器片。具有更多的集流器片可以降低电池阻抗且改善整体电池性能。由于这个原因,卷绕式配置(jelly roll)优选每个卷层具有一个集流器片以降低阻抗。然而,为了使集流器片对齐,卷本身必须被精确地卷绕,故滚制的卷绕式配置中集流器片的对齐已经证实是一项艰难的任务。因此,具有多个集流器片的圆柱形电池的制造工艺是昂贵的且

复杂的。

[0101] 水是在锂离子电池的生产工艺中需要严格控制的关键因素之一。具有高含水量的电池可导致电化学性能的严重衰减,且影响电池的稳定性。

[0102] 在填充电解液之前,将电极组件干燥。在某些实施方式中,电极组件可在约70℃至约155℃的温度下真空干燥。在一些实施方式中,电极组件可在约80℃或更高、约90℃或更高、约100℃或更高、约110℃或更高、约120℃或更高或约130℃或更高的温度下真空干燥。本发明的电极组件具有特别低的含水量,这有助于锂离子电池的可靠性能。在一些实施方式中,基于干燥的电极组件的总重量,干燥的电极组件中的含水量是按重量计约5ppm至约50ppm、约5ppm至约40ppm、约5ppm至约30ppm、约5ppm至约20ppm、约5ppm至约10ppm、约3ppm至约30ppm、约3ppm至约20ppm或约3ppm至约10ppm。

[0103] 在某些实施方式中,基于干燥的电极组件的总重量,干燥的电极组件中的含水量是按重量计小于50ppm、小于40ppm、小于30ppm、小于20ppm、小于10ppm或小于5ppm。在一些实施方式中,基于干燥的电极组件的总重量,本文所公开的干燥的电极组件中的含水量是按重量计不大于约20ppm。

[0104] 锂离子电池应该能够在宽的温度范围内操作。锂离子电池在低温操作下的障碍可由电解液的有限的离子迁移性质和缓慢的 Li^+ 去溶剂化引起。在一些实施方式中,电解液为选自碳酸酯基溶剂、酯基溶剂、醚基溶剂或其它非质子溶剂的非水性有机溶剂。在宽温度范围内成功操作的一个原因在于溶剂的基本性质,例如高的离子电导率、低的粘度、低的冰点和高的沸点。

[0105] 碳酸酯基溶剂的一些非限制性示例包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸甲丙酯(MC)及其组合。酯基溶剂的一些非限制性示例包括乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯及其组合。醚基溶剂的一些非限制性示例包括二丁醚、四乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、乙二醇二甲醚、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃及其组合。其它非质子溶剂的一些非限制性示例包括甲基溴、乙基溴、甲酸甲酯、乙腈、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮及其组合。非水性有机溶剂可被单独地使用或以混合物使用。当有机溶剂以混合物使用时,其混合比例可以根据所期望的电池性能来进行控制。

[0106] 在一些实施方式中,电解液组合物包括电解液和溶解在其中的锂盐。锂盐溶解在非水性有机溶剂中且在可再充电锂电池中供给锂离子。电解液可包括至少一种选自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 或其组合构成的群组的锂盐。可以以约0.1M至约2.0M的浓度使用锂盐。由于电解液中的锂盐引起的冰点降低,通过该电解液组合物可以应对更严格的温度条件,例如-30℃。

[0107] 在某些实施方式中,电解液组合物还包括下面的一种或多种添加剂:碳酸亚乙烯酯、己烯雌酚、丁烷磺内酯、二甲基硫醚等。在一些实施方式中,基于电解液的总重量,添加剂的总量是按重量计0.1%至10%、0.1%至8%、0.1%至6%、0.1%至5%、0.1%至4%、0.1%至3%、0.1%至2%或0.1%至1%。一种或多种添加剂可用于在高电流操作条件下通过在电极表面上形成一些保护层来保护电极表面。

[0108] 电池模块包括多个彼此电连接的电池单元。电池单元的连接不受特别地限制,只要电池单元连接成具有能够提供高输出、大容量和高电压的结构。根据电压和存储容量的需求,电池单元可以彼此并联、串联或混联连接。在一些实施方式中,电池单元以串联配置的方式连接。在其他实施方式中,电池单元以并联配置的方式连接。在又一些其他实施方式中,电池单元以混联配置的方式连接。

[0109] 负载可需要多于单个电池单元的电压和电流。为了获得所需的负载电压和负载电流,所期望数目的电池单元可以以混联配置的方式组合。电池单元的数目不受特别地限制。例如电池单元的数目可以是2个至20个。

[0110] 串联连接的电池的数目根据负载的电压需求来确定。在一些实施方式中,电池模块包括彼此串联连接的3个至15个电池单元。在某些实施方式中,串联连接的电池的数目是3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、11个、12个、13个、14个、15个或更多个。在某些实施方式中,完全充电状态下的电池模块的开路电压是约12V、约24V、约36V或约48V。

[0111] 并联连接的电池的数目根据连续放电速率和对于给定的连续操作时段所需的总的安时来确定。在一些实施方式中,电池模块包括彼此并联连接的2个至5个电池单元。在某些实施方式中,并联连接的电池的数目是2个、3个、4个、5个或更多个。

[0112] 电压调节装置连接至每个电池单元,用于在预定的电压水平下调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压。在某些实施方式中,电压调节装置也被封装在外壳中。在一些实施方式中,多个互连的电池单元具有约12V、约24V、约36V或约48V的额定操作电压。

[0113] 电压调节装置的操作电流范围是200A至600A。在一些实施方式中,电压调节装置的操作电流高于200A、高于300A、高于400A、高于500A或高于600A。

[0114] 在一些实施方式中,多个互连的电池单元包括安全模块,该安全模块包括连接至每个电池单元的温度传感器。安全模块监控每个电池单元的温度。当所监测的电池单元的温度达到阈值温度(即80℃)时,为了防止电池模块过热,电池保护电路将阻止电流流向电池或阻止电流从电池中流出。

[0115] 多个互连的电池单元包括负极电端子和正极电端子,该负极电端子包括与多个互连的电池单元的至少一个阳极电接触的第一部分以及延伸超出外壳的外围的第二部分,该正极电端子包括与多个互连的电池单元的至少一个阴极电接触的第一部分以及延伸超出外壳的外围的第二部分。有利的是,负极电端子和正极电端子可以承受高的电流负荷且确保电池模块的端子和外电路之间的可靠接触。也就是说,为了获得这种可以承受高电流的端子,优选具有低电阻率和较高导电率的材料。出于该目的的合适的材料包括铜、黄铜、铝、不锈钢、其合金或者其它类似的高度导电的低电阻材料。

[0116] 通常,电端子具有圆柱形形状且具有平坦的顶部。端子的圆柱形壁具有足够的周长和深度以容纳电池夹。在一些实施方式中,端子具有用于互连固定的螺纹。在某些实施方式中,电端子的横截面面积大于或等于1cm²、大于或等于2cm²、大于或等于3cm²、大于或等于4cm²、大于或等于5cm²、大于或等于6cm²、大于或等于7.5cm²或大于或等于9cm²。在其他实施方式中,电端子具有多边形横截面,该多边形横截面具有4个或更多个边,例如矩形、五边形、六边形或八边形。

[0117] 迄今为止,对于增强锂离子电池的低温操作已进行有限的尝试。本文所公开的电池模块具有良好的室温放电特性和低温放电特性。在某些实施方式中,电池模块能够在25

℃下以大于5C、大于7.5C、大于10C、大于12.5C、大于15C或大于20C的速率连续放电。

[0118] 在一些实施方式中,对于约5秒的脉冲放电时段,电池模块在25℃下具有大于或等于10C、大于或等于15C、大于或等于30C或大于或等于45C的最大放电速率。

[0119] 当在低温下起动发动机时,起动器从电池模块获取大量电流。本文所公开的电池模块能够在低温下以高的速率放电。在某些实施方式中,电池模块能够在-20℃下以大于2C、大于4C或大于6C的速率连续放电。在一些实施方式中,电池模块能够在-30℃下以大于1C、大于2C或大于3C的速率连续放电。

[0120] 在其他实施方式中,对于约5秒的脉冲放电时段,电池模块在-20℃下具有大于4C、大于6C、大于8C或大于10C的最大放电速率。在又一些其他实施方式中,对于约5秒的脉冲放电时段,电池模块在-30℃下具有大于1C、大于3C、大于5C或大于7C的最大放电速率。

[0121] 在一些实施方式中,电池模块在25℃下具有大于2C、大于3C、大于4C或大于5C的最大充电速率。在某些实施方式中,电池模块在-20℃下具有大于1C、大于2C、大于3C或大于4C的最大充电速率。在一些实施方式中,电池模块在-30℃下具有大于0.25C、大于0.5C、大于1C或大于2C的最大充电速率。

[0122] 在某些实施方式中,每个电池单元的容量不小于5Ah、不小于8Ah、不小于10Ah或不小于15Ah。

[0123] 本发明被设计成长的循环寿命和低温充电/放电应用,且针对用于户外电力设备(例如但不限于草坪拖拉机、除雪机或其他相似类型的设备)的内燃机的起动系统。

[0124] 电池模块的容量保持率随着储存时间和储存温度而变化,且会在长时间不用之后快速下降。本文所公开的电池模块的容量保持率在很长一段时间内相对恒定。在一些实施方式中,在7个月的室温储存之后,电池模块的容量保持率不小于其初始容量的80%、85%或90%。

[0125] 如果在高温下储存电池,则自放电将加速。本文所公开的电池模块展现出良好的容量保持率,在高温下储存1周后,容量保持率保持多于初始容量的50%。在一些实施方式中,在55℃下储存7天后,电池模块的容量保持率不小于其初始容量的50%、60%或70%。

[0126] 起动内燃机通常需要高的电流,因此需要高的功率。在某些实施方式中,本文所公开的电池模块在25℃下具有大于或等于250W/L、大于或等于350W/L、大于或等于480W/L或大于或等于950W/L的体积功率密度。

[0127] 在另一方面,本文提供了一种电池模块,包括:外壳、封装在外壳中的多个互连的电池单元、以及连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,其中在55℃下储存7天后,该电池模块的容量保持率不小于其初始容量的50%、60%或70%。

[0128] 在某些实施方式中,每个电池单元的容量不小于5Ah、不小于8Ah、不小于10Ah或不小于15Ah。

[0129] 在一些实施方式中,在室温储存7个月后,该电池模块的容量保持率不小于其初始容量的80%、85%或90%。

[0130] 本文提供了一种电池模块,包括:外壳、封装在外壳中的多个互连的电池单元、以及连接至每个电池单元的用于调节每个电池单元的充电电压和/或放电电压的电压调节装置,其中对于约5秒的脉冲放电时段,该电池模块在25℃下具有大于或等于10C、大于或等于

15C或大于或等于20C的最大放电速率。

[0131] 为了例证本发明的实施方式给出以下的实施例,其不用来将本发明限制为所列举的具体实施方式。除非相反指明,否则所有的部分和百分比是按重量计。所有的数值是近似值。当给出数值范围时,应该理解,所声明的范围之外的实施方式仍落在本发明的范围内。在各个实施例中描述的特定细节不应该被理解成本发明的必要特征。

实施例

实施例1

A) 正极的制备

[0132] 通过混合92重量%的阴极材料(LiMn₂O₄;来自华冠恒远锂电科技有限公司,青岛,中国)、作为导电剂的4重量%的炭黑(SuperP;来自Timcal Ltd,Bodio,瑞士)和作为粘结剂的4重量%的聚偏二氟乙烯(PVDF;Solef[®]5130,来自Solvay S.A.,比利时), (这些物质被分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP;纯度≥99%,来自Sigma-Aldrich,美国)中以形成固含量为50重量%的浆料),来制备正极浆料。通过行星式搅拌混合器将浆料均质化。

[0133] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有20μm的厚度的铝箔的两侧上,其中面密度为约40mg/cm²。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约4米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥6分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度,其中温度从65℃的入口温度逐渐升高至80℃的出口温度。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是2.98g/m³。

B) 负极的制备

[0134] 通过混合90重量%的硬碳(HC;99.5%纯度,来自Ruifute Technology Ltd.,深圳,广东,中国)、作为粘结剂的1.5重量%的羧甲基纤维素(CMC,BSH-12,DKS Co.Ltd.,日本)和3.5重量%的SBR(AL-2001,NIPPONA&LINC.,日本)和作为导电剂的5重量%的炭黑, (这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重量%的另一种浆料),来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9μm的厚度的铜箔的两侧上,其中面密度为约15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50℃下干燥2.4分钟以获得负极。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是1.8g/m³。

C) 电极组件的装配

[0135] 得到的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。由铝制成的宽度为3cm、长度为2cm和厚度为0.5mm的导电片被超声焊接至正极的未涂覆的部分。同样地,由镍制成的具有与正极的导电片相同的尺寸的导电片被超声焊接至负极的未涂覆的部分。借助隔膜将上述正极板和负极板交替地堆叠。将正极板(20片)、负极板(21片)和连续的隔膜片堆叠以构成电极组件。隔膜是由无纺布制成的陶瓷涂覆的微孔膜(SEPARION,Evonik Industries,德国),其厚度是约35μm。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在10×10³Pa的压力和102℃的温度下被干燥3小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和85℃的温度的热的干燥氮气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复10次。

D) 软包电池的装配

[0136] 通过将干燥的电极组件包装在由铝-塑复合膜制成的容器(case)中,来装配软包

电池。然后在具有湿度和氧含量小于1ppm的高纯度氩气气氛下,将电解液填充到容纳所包装的电极的容器中。通过在体积比为1:1:1的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的溶剂混合物中加入 LiPF_6 ,然后加入作为添加剂的碳酸亚乙烯酯,来制备电解液,其中 LiPF_6 的浓度是1.0M。基于电解液的总重量,碳酸亚乙烯酯的加入量按重量计是1.5%。在电解液装满之后,软包电池被真空密封然后使用具有标准方形形状的冲压工具机械按压。

[0137] 在3.0V和4.2V之间,在电池测试仪(BTS-5V20A,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国)上,在25℃下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池。平均额定容量为约9.6Ah。

E) 电池模块的装配

[0138] 如图1所示,电池模块由6个软包电池构成,且软包电池以串联/并联的配置方式连接。3个具有两个并联的电池(2)的组(1)串联连接在正电压输出端子和负电压输出端子之间。互连的电池单元被封装在塑料外壳中,其中该外壳具有从所述外壳中伸出且暴露于外部环境的负极端子和正极端子。每个端子的横截面面积为约 1.7cm^2 。该电池模块的额定电压为12V。

实施例2

电化学测量

I) 额定容量

[0139] 在9.0V和12.6V之间,在电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国)上,在25℃下和C/2的电流密度下测试实施例1中制备的电池模块。额定容量为约19.8Ah。

II) 室温下的充电能力

[0140] 首先将电池模块完全充电至12.6V,然后在25℃下以C/2放电至9.0V。在预定的电流密度下,将完全放电的电池模块充电至12.6V,利用电池测试仪在25℃下以C/2测量其放电容量。通过利用不同的充电电流密度对完全放电的电池模块充电,重复该过程,直到确定最大充电速率。所获得的最大充电速率为约3.8C。

III) 室温下的放电能力

[0141] 通过比较在不同的电流密度下对电池模块进行放电所获得的放电曲线,确定电池模块的放电容量。首先将电池模块完全放电,然后在25℃下以C/2充电至12.6V。在25℃下,在预定的电流密度下,将完全充电的电池模块放电至9.0V,利用电池测试仪测量其放电容量。通过利用不同的放电电流密度对完全充电的电池模块放电,重复该过程,直到确定连续放电速率和最大脉冲放电速率。

[0142] 该电池模块的连续放电速率为11.5C。对于约5秒的脉冲放电时段,该电池模块的最大放电速率为约35C。该电池模块的体积为约3.5L,相应的体积功率密度为约780W/L。

IV) 低温放电能力

[0143] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U,Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd.,东莞,中国)中,在-30℃下保持24小时。对于约5秒的脉冲放电时段,通过在-30℃下以不同的电流密度将模块放电至9.0V,利用电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国),测量该电池

模块的最大放电速率。所获得的最大放电速率为7C (约138A)。本文所公开的电池模块在-30℃下显示出显著增强的放电特性,且证明了在低温储存之后具有足够的用于启动户外电力设备的发动机的功率。此外,没有牺牲电池模块在室温下的倍率性能和循环特性。

V) 存储过程中的容量衰减

[0144] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd., 东莞, 中国)中, 在55℃下保持7天。在该室中维持40%的相对湿度。然后将电池模块冷却至约25℃, 以C/2放电至9.0V。在55℃下储存7天后, 容量为约16Ah, 容量保持率为其初始容量的约81%。本文所公开的电池模块证明了在高温储存之后具有足够的用于启动户外电力设备的发动机的功率。

[0145] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室中, 在25℃下保持7个月。在该室中维持40%的相对湿度。然后将电池模块以C/2放电至9.0V。在25℃下储存7个月后, 容量为约17.4Ah, 容量保持率为其初始容量的约87%。本文所公开的电池模块证明了在长期不用之后具有足够的用于启动户外电力设备的发动机的功率。

实施例3

A) 正极的制备

[0146] 通过混合作为阴极材料的65重量%的 LiMn_2O_4 (来自华冠恒远锂电科技有限公司, 青岛, 中国) 和25重量%的 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (TLM 310, 来自新乡天力锂能股份有限公司, 中国)、作为导电剂的5.5重量%的炭黑 (SuperP; 来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士) 和作为粘结剂的1.5重量%的聚丙烯酸 (PAA, #181285, 来自Sigma-Aldrich, 美国) 和3重量%的聚丙烯腈 (LA 132, 成都茵地乐电源科技有限公司, 中国), (这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重量%的浆料), 来制备正极浆料。通过行星式搅拌混合器将浆料均质化。

[0147] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有20 μm 的厚度的铝箔的两侧上, 其中面密度为约40mg/cm²。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约4米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥4分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度, 其中温度从65℃的入口温度逐渐升高至80℃的出口温度。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是3.05g/m³。

B) 负极的制备

[0148] 通过混合90重量%的天然石墨 (918-H, 来自BTR New Energy Materials Inc., 深圳, 中国)、作为粘结剂的1.5重量%的羧甲基纤维素 (CMC, BSH-12, DKS Co.Ltd., 日本) 和3.5重量%的SBR (AL-2001, NIPPONA&LINC., 日本) 和作为导电剂的5重量%的炭黑, (这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重量%的另一种浆料), 来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9 μm 的厚度的铜箔的两侧上, 其中面密度为约15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50℃下干燥2.6分钟以获得负极。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是1.9g/m³。

C) 电极组件的装配

[0149] 得到的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。由铝制成的宽度为4cm、长度为2cm和厚度为0.5mm的导电片被超声焊接至正极的未涂覆的部分。同样地, 由镍制成的具有与正极的导电片相同的尺寸的导电片被超声焊接至负极的未涂覆的部分。借助隔膜将上述正极板和负极板交替地堆叠。将正极板 (20片)、负极板 (21片)

和连续的隔膜片堆叠以构成电极组件。隔膜是未涂覆的PET无纺布(来自MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, 日本), 其厚度是约20 μm 。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在 $10 \times 10^3 \text{Pa}$ 的压力和100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下被干燥3小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和85 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的热的干燥氮气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复10次。

D) 软包电池的装配

[0150] 通过将干燥的电极组件包装在由铝-塑复合膜制成的容器(case)中, 来装配软包电池。然后在具有湿度和氧含量小于1ppm的高纯度氩气气氛下, 将电解液填充到容纳所包装的电极的容器中。通过在体积比为1:1:1的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的溶剂混合物中加入 LiPF_6 , 然后加入作为添加剂的己烯雌酚, 来制备电解液, 其中 LiPF_6 的浓度是1.0M。基于电解液的总重量, 己烯雌酚的加入量按重量计是0.5%。在电解液装满之后, 软包电池被真空密封然后使用具有标准方形形状的冲压工具机械按压。

[0151] 在3.0V和4.2V之间, 在电池测试仪(BTS-5V20A, 来自Neware Electronics Co.Ltd, 中国)上, 在25 $^{\circ}\text{C}$ 下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池。平均额定容量为约10.8Ah。

E) 电池模块的装配

[0152] 电池模块由7个串联连接的软包电池构成。互连的电池单元被封装在塑料外壳中, 其中外壳具有从所述外壳中伸出且暴露于外部环境的负极端子和正极端子。每个端子的横截面面积为约1.2 cm^2 。该电池模块的额定电压为24V。

实施例4

电化学测量

I) 额定容量

[0153] 在21V和29.4V之间, 在电池测试仪(CT-4001-30V200A-NA, 来自Neware Electronics Co.Ltd, 中国)上, 在25 $^{\circ}\text{C}$ 下和C/2的电流密度下测试实施例3中制备的电池模块。额定容量为约10.8Ah。

II) 室温下的充电能力

[0154] 首先将电池模块完全充电至29.4V, 然后在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以C/2放电至21V。在预定的电流密度下, 将完全放电的电池模块充电至29.4V, 利用电池测试仪在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以C/2测量其放电容量。通过利用不同的充电电流密度对完全放电的电池模块充电, 重复该过程, 直到确定最大充电速率。所获得的最大充电速率为约4.5C。

III) 室温下的放电能力

[0155] 通过比较在不同的电流密度下对电池模块进行放电所获得的放电曲线, 确定电池模块的放电容量。首先将电池模块完全放电, 然后在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以C/2充电至29.4V。在25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 在预定的电流密度下, 将完全充电的电池模块放电至21V, 利用电池测试仪测量其放电容量。通过利用不同的放电电流密度对完全充电的电池模块放电, 重复该过程, 直到确定连续放电速率和最大脉冲放电速率。

[0156] 该电池模块的连续放电速率为13.7C。对于约5秒的脉冲放电时段, 该电池模块的最大放电速率为约28.5C。该电池模块的体积为约3.5L, 相应的体积功率密度为约1,015W/L。

IV) 低温放电能力

[0157] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd., 东莞, 中国)中, 在-30℃下保持24小时。对于约5秒的脉冲放电时段, 通过在-30℃下以不同的电流密度将模块放电至21V, 利用电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA, 来自Neware Electronics Co.Ltd, 中国), 测量该电池模块的最大放电速率。所获得的最大放电速率为5.4C (约58.3A)。本文所公开的电池模块在-30℃下示出显著增强的放电特性, 且证明了在低温储存之后具有足够的用于起动户外电力设备的发动机的功率。此外, 没有牺牲电池模块在室温下的倍率性能和循环特性。

V℃存储过程中的容量衰减

[0158] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd., 东莞, 中国)中, 在55℃下保持7天。在该室中维持40%的相对湿度。然后将电池模块冷却至约25℃, 以C/2放电至21V。在55℃下储存7天后, 容量为约7.35Ah, 容量保持率为其初始容量的约68%。本文所公开的电池模块证明了在高温储存之后具有足够的用于起动户外电力设备的发动机的功率。

实施例5

A) 阴极材料的制备

[0159] 通过混合粉状 LiMn_2O_4 (来自华冠恒远锂电科技有限公司, 青岛, 中国)、 Li_2CO_3 (来自Tianqi Lithium, 深圳, 中国) 和 MgO (>99%, 来自Sigma-Aldrich, 美国), 然后将所获得的混合物在900℃煅烧18小时, 来制备掺杂Mg的尖晶石锂锰氧化物颗粒状阴极材料。 LiMn_2O_4 、 Li_2CO_3 和 MgO 的混合比例可以根据所期望的掺杂量来变化。通过气流粉碎机(LNJ-6A, 来自绵阳流能粉体设备有限公司, 四川, 中国)粉碎煅烧产物约1小时, 然后将粉碎产物通过270目筛, 以获得掺杂有约2.5重量%的Mg的阴极材料。所获得的阴极材料的粒径D50为约40 μm 。

B) 正极的制备

[0160] 通过混合作为阴极材料的88重量%的掺杂Mg的 LiMn_2O_4 、作为导电剂的6重量%的炭黑(SuperP; 来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)和作为粘结剂的3重量%的聚丙烯酸(PAA, #181285, 来自Sigma-Aldrich, 美国)和3重量%的聚丙烯腈(LA 132, 成都茵地乐电源科技有限公司, 中国), (这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重量%的浆料), 来制备正极浆料。通过行星式搅拌混合器将浆料均质化。

[0161] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有20 μm 的厚度的铝箔的两侧上, 其中面密度为约40 mg/cm^2 。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约4.5米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥4分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度, 其中温度从65℃的入口温度逐渐升高至80℃的出口温度。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是3.15 g/m^3 。

C) 负极的制备

[0162] 通过混合90重量%的硬碳(HC; 99.5%纯度, 来自Ruifute Technology Ltd., 深圳, 广东, 中国)、作为粘结剂的1.5重量%的羧甲基纤维素(CMC, BSH-12, DKS Co.Ltd., 日本)和3.5重量%的SBR(AL-2001, NIPPONA&LINC., 日本)和作为导电剂的5重量%的炭黑, (这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重量%的另一种浆料), 来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9 μm 的厚度的铜箔的两侧上, 其中面密度为约

15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50℃下干燥2.4分钟以获得负极。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是1.8g/m³。

D) 电极组件的装配

[0163] 得到的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。由铝制成的宽度为4.5cm、长度为2cm和厚度为0.5mm的导电片被超声焊接至正极的未涂覆的部分。同样地,由镍制成的具有与正极的导电片相同的尺寸的导电片被超声焊接至负极的未涂覆的部分。借助隔膜将上述正极板和负极板交替地堆叠。将正极板(28片)、负极板(29片)和连续的隔膜片堆叠以构成电极组件。隔膜是陶瓷涂覆的PET微孔隔膜(来自MITSUBISHI PAPER MILLS LTD,日本),其厚度是约30μm。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在10×10³Pa的压力和100℃的温度下被干燥3小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和85℃的温度的热的干燥氮气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复10次。

E) 软包电池的装配

[0164] 通过将干燥的电极组件包装在由铝-塑复合膜制成的容器(case)中,来装配软包电池。然后在具有湿度和氧含量小于1ppm的高纯度氩气气氛下,将电解液填充到容纳所包装的电极的容器中。通过在体积比为1:1:1的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的溶剂混合物中加入LiPF₆,然后加入作为添加剂的己烯雌酚和碳酸亚乙烯酯,来制备电解液,其中LiPF₆的浓度是1.0M。基于电解液的总重量,加入的己烯雌酚和碳酸亚乙烯酯的量按重量计分别是0.5%和1.5%。在电解液装满之后,软包电池被真空密封然后使用具有标准方形形状的冲压工具机械按压。

[0165] 在3.0V和4.2V之间,在电池测试仪(BTS-5V20A,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国)上,在25℃下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池。平均额定容量为约12.5Ah。

F) 电池模块的装配

[0166] 电池模块由3个串联连接的软包电池构成。互连的电池单元被封装在塑料外壳中,其中外壳具有从所述外壳中伸出且暴露于外部环境的负极端子和正极端子。每个端子的横截面面积为约1.8cm²。该电池模块的额定电压为12V。

实施例6

电化学测量

I) 额定容量

[0167] 在9V和12.6V之间,在电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国)上,在25℃下和C/2的电流密度下测试实施例5中制备的电池模块。额定容量为约12.5Ah。

II) 室温下的充电能力

[0168] 首先将电池模块完全充电至12.6V,然后在25℃下以C/2放电至9.0V。在预定的电流密度下,将完全放电的电池模块充电至12.6V,利用电池测试仪在25℃下以C/2测量其放电容量。通过利用不同的充电电流密度对完全放电的电池模块充电,重复该过程,直到确定最大充电速率。所获得的最大充电速率为约5.7C。

III) 室温下的放电能力

[0169] 通过比较在以不同的电流密度下对电池模块进行放电所获得的放电曲线,确定电池模块的放电容量。首先将电池模块完全放电,然后在25℃下以C/2充电至12.6V。在25℃下,在预定的电流密度下,将完全充电的电池模块放电至9.0V,利用电池测试仪测量其放电容量。通过利用不同的放电电流密度对完全充电的电池模块放电,重复该过程,直到确定连续放电速率和最大脉冲放电速率。

[0170] 该电池模块的连续放电速率为15.8C。对于约5秒的脉冲放电时段,该电池模块的最大放电速率为约48.5C。该电池模块的体积为约2L,相应的体积功率密度为约1,185W/L。

IV) 低温放电能力

[0171] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd., 东莞, 中国)中,在-30℃下保持24小时。对于约5秒的脉冲放电时段,通过在-30℃下以不同的电流密度将模块放电至9V,利用电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA, 来自Neware Electronics Co.Ltd, 中国),测量该电池模块的最大放电速率。所获得的最大放电速率为9.7C(约121.3A)。本文所公开的电池模块在-30℃下显示出显著增强的放电特性,且证明了在低温储存之后具有足够的用于起动户外电力设备的发动机的功率。此外,没有牺牲电池模块在室温下的倍率性能和循环特性。

V) 存储过程中的容量衰减

[0172] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd., 东莞, 中国)中,在55℃下保持7天。在该室中维持40%的相对湿度。然后将电池模块冷却至约25℃,以C/2放电至9V。在55℃下储存7天后,容量为约11.13Ah,容量保持率为其初始容量的约89%。本文所公开的电池模块证明了在高温储存之后具有足够的用于起动户外电力设备的发动机的功率。

[0173] 在25℃下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室中,在25℃下保持7个月。在该室中维持40%的相对湿度。然后将电池模块以C/2放电至9.0V。在25℃下储存7个月后,容量为约11.3Ah,容量保持率为其初始容量的约90.4%。本文所公开的电池模块证明了在长期不用之后具有足够的用于起动户外电力设备的发动机的功率。

实施例7

A) 核-壳阴极材料的制备

[0174] 核-壳阴极材料的核为 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$,且通过共沉淀方法制备。核-壳阴极材料的壳为 $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$,且通过在核的表面上形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉淀以形成前驱体,将该前驱体与 Li_2CO_3 (来自Tianqi Lithium, 深圳, 中国)混合以获得混合物,然后将该混合物在900℃下煅烧,来制备核-壳阴极材料的壳。通过气流粉碎机(LNJ-6A, 来自绵阳流能粉体设备有限公司, 四川, 中国)粉碎煅烧产物约1小时,然后将粉碎产物通过270目筛,以获得粒径D50为约38 μm 的阴极材料。铝在核-壳阴极材料中的含量从壳的外表面到内核逐渐减少。壳的厚度为约3 μm 。

B) 正极的制备

[0175] 通过混合88重量%的上面制备的核-壳阴极材料、作为导电剂的6重量%的炭黑(SuperP; 来自Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)和作为粘结剂的6重量%的聚丙烯腈(LA 132, 成都茵地乐电源科技有限公司, 中国), (这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重

量%的浆料),来制备正极浆料。通过行星式搅拌混合器将浆料均质化。

[0176] 使用转送涂布机将该均质化的浆料涂覆在具有20 μm 的厚度的铝箔的两侧上,其中面密度为约40mg/cm²。铝箔上的涂膜通过作为转送涂布机的子模块的在约4.4米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱干燥5.5分钟以获得正极。温度程控箱允许可控的温度梯度,其中温度从70℃的入口温度逐渐升高至85℃的出口温度。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是约3g/m³。

C) 负极的制备

[0177] 通过混合90重量%的硬碳(HC;99.5%纯度,来自Ruifute Technology Ltd.,深圳,广东,中国)、作为粘结剂的1.5重量%的羧甲基纤维素(CMC,BSH-12,DKS Co.Ltd.,日本)和3.5重量%的SBR(AL-2001,NIPPONA&LINC.,日本)和作为导电剂的5重量%的炭黑,(这些物质被分散在去离子水中以形成固含量为50重量%的另一种浆料),来制备负极浆料。使用转送涂布机将该浆料涂覆在具有9 μm 的厚度的铜箔的两侧上,其中面密度为约15mg/cm²。铜箔上的涂膜通过在约10米/分钟的传送带速度下运行的24米长的传送带式热风干燥箱在约50℃下干燥2.4分钟以获得负极。该电极然后被按压以增大涂层的密度且密度是1.8g/m³。

D) 电极组件的装配

[0178] 得到的阴极片和阳极片通过切割成单独的电极板分别被用来制备阴极和阳极。由铝制成的宽度为4.5cm、长度为2cm和厚度为0.5mm的导电片被超声焊接至正极的未涂覆的部分。同样地,由镍制成的具有与正极的导电片相同的尺寸的导电片被超声焊接至负极的未涂覆的部分。借助隔膜将上述正极板和负极板交替地堆叠。将正极板(26片)、负极板(27片)和连续的隔膜片堆叠以构成电极组件。隔膜是陶瓷涂覆的PET微孔隔膜(来自MITSUBISHI PAPER MILLS LTD,日本),其厚度是约30 μm 。电极组件在手套箱内的真空干燥箱中在9 $\times 10^3$ Pa的压力和100℃的温度下被干燥6小时。干燥室然后填充具有5ppm的含水量和85℃的温度的热的干燥氮气。该热的干燥空气在排出干燥室之前在干燥室中保留5分钟。该循环重复10次。

E) 软包电池的装配

[0179] 通过将干燥的电极组件包装在由铝-塑复合膜制成的容器(case)中,来装配软包电池。然后在具有湿度和氧含量小于1ppm的高纯度氩气气氛下,将电解液填充到容纳所包装的电极的容器中。通过在体积比为1:1:1的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的溶剂混合物中加入LiPF₆,且加入作为添加剂的己烯雌酚和碳酸亚乙烯酯,来制备电解液,其中LiPF₆的浓度是1.0M。基于电解液的总重量,加入的己烯雌酚和碳酸亚乙烯酯的量按重量计分别是0.5%和1.5%。在电解液装满之后,软包电池被真空密封然后使用具有标准方形形状的冲压工具机械按压。

[0180] 在3.0V和4.2V之间,在电池测试仪(BTS-5V20A,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国)上,在25℃下和C/2的电流密度下恒流地测试该电池。平均额定容量为约11.5Ah。

F) 电池模块的装配

[0181] 电池模块由3个串联连接的软包电池构成。互连的电池单元被封装在塑料外壳中,其中外壳具有从所述外壳中伸出且暴露于外部环境的负极端子和正极端子。每个端子的横

截面面积为约 2.4cm^2 。该电池模块的额定电压为12V。

实施例8

电化学测量

I) 额定容量

[0182] 在9V和12.6V之间,在电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国)上,在 25°C 下和C/2的电流密度下测试实施例7中制备的电池模块。额定容量为约11.5Ah。

II) 室温下的充电能力

[0183] 首先将电池模块完全充电至12.6V,然后在 25°C 下以C/2放电至9.0V。在预定的电流密度下,将完全放电的电池模块充电至12.6V,利用电池测试仪在 25°C 下以C/2测量其放电容量。通过利用不同的充电电流密度对完全放电的电池模块充电,重复该过程,直到确定最大充电速率。所获得的最大充电速率为约5.1C。

III) 室温下的放电能力

[0184] 通过比较在不同的电流密度下对电池模块进行放电所获得的放电曲线,确定电池模块的放电容量。首先将电池模块完全放电,然后在 25°C 下以C/2充电至12.6V。在 25°C 下,在预定的电流密度下,将完全充电的电池模块放电至9.0V,利用电池测试仪测量其放电容量。通过利用不同的放电电流密度对完全充电的电池模块放电,重复该过程,直到确定连续放电速率和最大脉冲放电速率。

[0185] 该电池模块的连续放电速率为13C。对于约5秒的脉冲放电时段,该电池模块的最大放电速率为约51.3C。该电池模块的体积为约2L,相应的体积功率密度为约945W/L。

IV) 低温放电能力

[0186] 在 25°C 下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U,Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd.,东莞,中国)中,在 -30°C 下保持24小时。对于约5秒的脉冲放电时段,通过在 -30°C 下以不同的电流密度将模块放电至9V,利用电池测试仪(CT-4001-15V300A-NA,来自Neware Electronics Co.Ltd,中国),测量该电池模块的最大放电速率。所获得的最大放电速率为8.2C(约94.4A)。本文所公开的电池模块在 -30°C 下示出显著增强的放电特性,且证明了在低温储存之后具有足够的用于启动户外电力设备的发动机的功率。此外,没有牺牲电池模块在室温下的倍率性能和循环特性。

V) 存储过程中的容量衰减

[0187] 在 25°C 下以C/2将电池模块完全充电。然后将电池模块放置在温度室(T-HWS-150U,Tianyi Instrument and Equipment Co.Ltd.,东莞,中国)中,在 55°C 下保持7天。在该室中维持40%的相对湿度。然后将电池模块冷却至约 25°C ,以C/2放电至9V。在 55°C 下储存7天后,容量为约8.21Ah,容量保持率为其初始容量的约83%。本文所公开的电池模块证明了在高温储存之后具有足够的用于启动户外电力设备的发动机的功率。

[0188] 尽管结合有限数量的实施方式已经描述了本发明,然而一个实施方式的特定特征不应该限定本发明的其他实施方式。存在来自于所描述的实施方式的变型和变化。所附的权利要求书意在涵盖落在本发明的范围内的所有这些变化和变型。

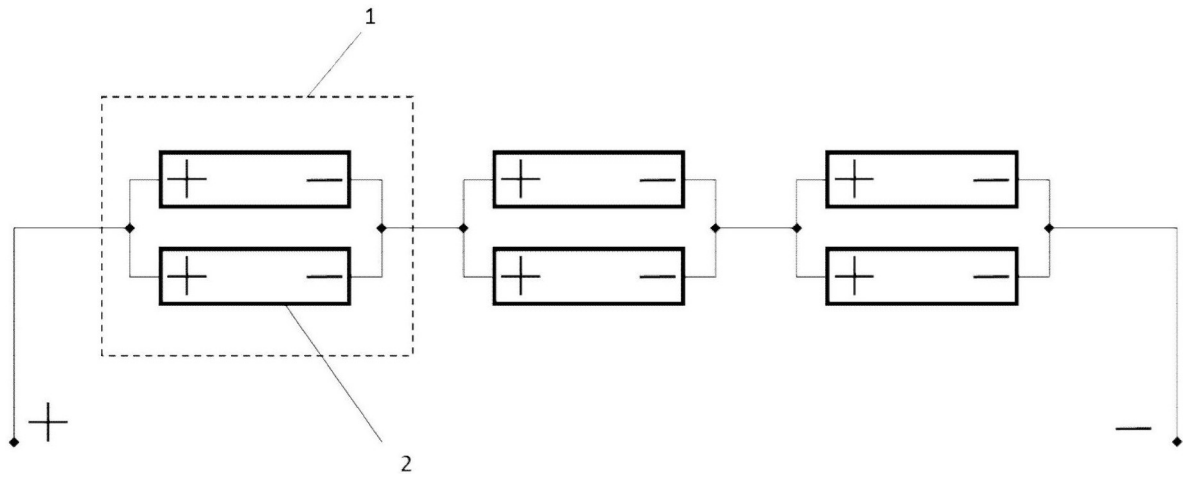


图1

Abstract

Provided herein is a battery module for starting the engines of outdoor power equipment such as automobiles, boats, trucks and tractors. The battery module disclosed herein has high performance at low temperature and has a maximum pulse discharging current measured at -30°C of not less than 15% of the maximum pulse discharging current measured at 25°C over a pulse discharge period of about 5 seconds. In addition, the battery module disclosed herein has a low self-discharging rate at both room temperature and high temperature. The capacity retention of the battery module is not less than 85% of its initial capacity after 7 months of room temperature storage.