



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110945688 A

(43)申请公布日 2020.03.31

(21)申请号 201880032409.8

(22)申请日 2018.05.18

(30)优先权数据

62/508,496 2017.05.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/033314 2018.05.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/213661 EN 2018.11.22

(71)申请人 赛昂能源有限公司

地址 美国亚利桑那州

(72)发明人 廖朝晖

查里克莱亚·斯科尔迪利斯-凯莱

特蕾西·厄尔·凯莱

尤里·V·米哈利克

霍尔格·施奈德

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 苏虹

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/0567(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

H01M 4/131(2006.01)

H01M 4/136(2006.01)

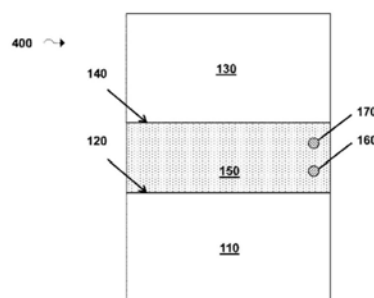
权利要求书4页 说明书54页 附图19页

(54)发明名称

用于电化学电池的钝化剂

(57)摘要

一般性地提供了涉及包含钝化剂的电化学电池和/或电化学电池预产品的制品和方法。在某些实施方案中,电化学电池包括第一钝化剂和第二钝化剂。在一些实施方案中,电化学电池可以包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极(例如,相对于第一电极的对电极)、被配置并布置为使第一表面钝化的第一钝化剂、以及被配置并布置为使第二表面钝化的第二钝化剂。



1. 一种电化学电池, 包括:

包含锂的第一电极, 所述第一电极包括第一表面;

第二电极, 所述第二电极包括第二表面;

电解质;

第一钝化剂, 其中所述第一钝化剂包含黄原酸根;

第二钝化剂, 其中所述第二钝化剂包含(草酸)硼酸根, 以及其中所述第二钝化剂以大于或等于0.2重量%存在于所述电解质中。

2. 一种电化学电池, 包括:

包含锂的第一电极, 所述第一电极包括第一表面;

第二电极, 所述第二电极包括第二表面;

电解质;

第一钝化剂, 其中所述第一钝化剂包含黄原酸根;

第二钝化剂, 其中所述第二钝化剂包含以下中的一者或更多者: 二氟(草酸)硼酸锂、能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质、以及不存在乙烯基但是能够在电化学电池循环时产生乙烯基的物质。

3. 一种电化学电池, 包括:

包含锂的第一电极, 所述第一电极包括第一表面;

第二电极, 所述第二电极包括第二表面;

电解质;

第一钝化剂, 其中所述第一钝化剂包含N-O化合物; 以及

第二钝化剂, 其中所述第二钝化剂包含能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质,

其中所述第二电极相对于锂的电压大于或等于2.8V且小于或等于4.5V。

4. 一种电化学电池, 包括:

包含锂的第一电极, 所述第一电极包括第一表面;

第二电极, 所述第二电极包括第二表面;

电解质;

第一钝化剂, 其中所述第一钝化剂包含N-O化合物; 以及

第二钝化剂, 其中所述第二钝化剂包含以下中的一者或更多者: 二氟(草酸)硼酸锂、以及不存在乙烯基但是能够在电化学电池循环时产生乙烯基的物质。

5. 一种电化学电池, 包括:

包含锂的第一电极, 所述第一电极包括第一表面;

第二电极, 所述第二电极包括第二表面;

电解质;

第一钝化剂, 其中所述第一钝化剂包含叔丁基黄原酸钾;

第二钝化剂, 其中所述第二钝化剂包含以下中的一者或更多者: 包含(草酸)硼酸根的物质、能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质、包含乙烯基的物质、以及不存在乙烯基但是能够在电化学电池循环时产生乙烯基的物质。

6. 一种电化学电池, 包括:

包含锂的第一电极,所述第一电极包括第一表面;
第二电极,所述第二电极包括第二表面;
电解质;
第一钝化剂,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂;
第二钝化剂,其中所述第二钝化剂包含能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质。

7.一种电化学电池,包括:
包含锂的第一电极,所述第一电极包括第一表面;
第二电极,所述第二电极包括第二表面;
电解质;
第一钝化剂,其中所述第一钝化剂包含N-O化合物;以及
第二钝化剂,其中所述第二钝化剂包含以下中的一者或更多者:二氟(草酸)硼酸锂和二氟碳酸亚乙酯。

8.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,包含(草酸)硼酸盐。

9.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述(草酸)硼酸盐包括双(草酸)硼酸锂。

10.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述(草酸)硼酸盐包括二氟(草酸)硼酸锂。

11.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二钝化剂包含氟代碳酸亚乙酯。

12.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二钝化剂包含二氟碳酸亚乙酯。

13.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含二氟(草酸)硼酸锂。

14.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含双(草酸)硼酸锂和氟代碳酸亚乙酯二者。

15.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含双(草酸)硼酸锂和二氟碳酸亚乙酯二者。

16.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含双(草酸)硼酸锂、氟代碳酸亚乙酯和二氟碳酸亚乙酯中的每一者。

17.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含二氟(草酸)硼酸锂和氟代碳酸亚乙酯二者。

18.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含二氟(草酸)硼酸锂和二氟碳酸亚乙酯二者。

19.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂,以及所述第二钝化剂包含二氟(草酸)硼酸锂、氟代碳酸亚乙酯和二氟碳酸亚乙酯中的每一者。

20.根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂为溶剂。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂为非溶剂。
22. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂为能够溶于所述电解质或者能够与所述电解质混溶的添加剂。
23. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含锂盐。
24. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸盐/酯或亚硝酸盐/酯。
25. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸锂。
26. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含黄原酸锂、乙基黄原酸锂、异丁基黄原酸锂、乙基黄原酸钾、异丁基黄原酸钾和/或包含黄原酸盐/酯官能团的聚合物。
27. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含氨基甲酸锂、二硫代氨基甲酸锂、多氨基甲酸盐、二乙基二硫代氨基甲酸锂和/或N,N-二甲基二硫代氨基甲酸锂。
28. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含钾盐。
29. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含硝酸钾。
30. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含黄原酸钾。
31. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂包含氨基甲酸钾、二硫代氨基甲酸钾和/或二乙基二硫代氨基甲酸钾。
32. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂源自第一钝化剂前体。
33. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极相对于锂的电压大于或等于2.8V且小于或等于4.5V。
34. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极包含硫。
35. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极为锂嵌入型电极。
36. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极包含锂镍锰钴氧化物。
37. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极包含锂镍钴铝氧化物。
38. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极包含锂钴氧化物。
39. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二电极包含磷酸铁锂。
40. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述电解质包含溶剂。
41. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述溶剂包含碳酸酯基。
42. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述电解质包含碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、二氧戊环、二甲氧基乙烷、和碳酸亚乙酯中的一者或更多者。
43. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述溶剂包含碳酸二甲酯和

碳酸亚乙酯的混合物。

44. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述电解质包含锂盐。

45. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述电解质包含高氯酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、三氟甲磺酸锂和双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、六氟磷酸锂和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一者或更多者。

46. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中与不包含所述第一钝化剂或所述第二钝化剂、而所有其他要素相同的对照电化学电池相比,在不存在所述第二钝化剂的情况下所述第一钝化剂使电化学电池的循环寿命减少;以及其中与所有其他要素相同的所述对照电化学电池相比,所述第一钝化剂和所述第二钝化剂的存在使电化学电池的循环寿命增加。

47. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第二钝化被配置并布置为与不包含所述第二钝化剂、所有其他要素相同的相似电化学电池中的分解相比,减少或防止所述第一钝化剂在所述电化学电池的循环期间的分解,和/或减少或防止所述电化学电池的循环期间由所述第一钝化剂促进的电解质组分的分解。

48. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中所述第一钝化剂配置并布置为使所述第一表面钝化。

49. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中减少所述第一钝化剂的分解包括减少所述第二电极的所述第二表面上的所述第一钝化剂的分解。

50. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中减少由所述第一钝化剂促进的电解质组分的分解包括减少所述第二电极的第二表面上的所述电解质组分的分解。

51. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,其中减少电解质组分的分解包括减少所述电解质组分的氧化。

52. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,包括在所述第二电极的所述第二表面上形成所述第二钝化剂的单层。

53. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,包括在所述第二电极的所述第二表面上形成所述第二钝化剂的多层。

54. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池,还包括保护层。

55. 根据权利要求53所述的电化学电池,其中所述保护层设置在所述第一电极上。

56. 根据权利要求53至54中任一项所述的电化学电池,其中所述保护层为多孔的。

57. 根据权利要求53至55中任一项所述的电化学电池,其中所述保护层的孔隙率为至少约25%且小于或等于约80%。

用于电化学电池的钝化剂

技术领域

[0001] 一般性地提供了涉及包含钝化剂的电化学电池的制品和方法。

背景技术

[0002] 近年来,开发具有含锂阳极的高能量密度电池引起了相当大的兴趣。在这种电池中,阴极活性材料的还原和氧化电化学过程通常涉及锂离子。特别地,在充电-放电过程期间阴极活性材料可以电化学地嵌入锂离子和/或产生可溶和不可溶的锂化合物。具有这种阴极活性材料的可充电电池通常表现出有限的循环寿命。因此,用于增加循环寿命和/或其他改善的制品和方法将是有益的。

发明内容

[0003] 一般性地提供了涉及包含钝化剂的电化学电池的制品和方法。在一些情况下,本文公开的主题涉及相互关联的产品、特定问题的替代解决方案、和/或一个或多个体系和/或制品的多种不同用途。

[0004] 在一组实施方案中,提供了包括第一钝化剂和第二钝化剂的电化学电池。电化学电池可以包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、第一钝化剂和第二钝化剂。在一些实施方案中,第一钝化剂包含N-O化合物,并且第二钝化剂包含二氟(草酸)硼酸锂和二氟碳酸亚乙酯中的一者或更多者。

[0005] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含N-O化合物的第一钝化剂、和第二钝化剂。在一些实施方案中,第二钝化剂包含以下中的一者或更多者:二氟(草酸)硼酸锂、以及不存在乙烯基但是能够在电化学电池循环时产生乙烯基的物质。

[0006] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含N-O化合物的第一钝化剂、和包含能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质的第二钝化剂。在一些实施方案中,第二电极相对于锂的电压大于或等于2.8V且小于或等于4.5V。

[0007] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含黄原酸根的第一钝化剂、和第二钝化剂。第二钝化剂可以包含以下中的一者或更多者:二氟(草酸)硼酸锂、能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质、以及不存在乙烯基但是能够在电化学电池循环时产生乙烯基的物质。

[0008] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含黄原酸根的第一钝化剂、和包含(草酸)硼酸根的第二钝化剂。第二钝化剂以大于或等于0.2重量%存在于电解质中。

[0009] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含硝酸锂的第一钝化剂、和包含能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质的第二钝化剂。

[0010] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含叔丁基黄原酸盐的第一钝化剂、和第二钝化剂。第二钝化剂可以包含一种或更多种(草酸)硼酸根,第二钝化剂包含能够在电池循环期间经历聚合以在阴极上形成层的物质、包含乙烯基的物质、以及不存在乙烯基但是能够在电化学电池循环时产生乙烯基的物质。

[0011] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、第一钝化剂、和第二钝化剂。第一钝化剂可以包含黄原酸盐和氨基甲酸盐中的一者或更多者。第二钝化剂可以包含硅烷。

[0012] 在一些实施方案中,电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、电解质、包含N-O化合物的第一钝化剂、和包含硅烷的第二钝化剂。硅烷可以化学键合至第二表面的至少一部分。

[0013] 某些实施方案涉及方法。在一些实施方案中,方法可以在电化学电池中进行,所述电化学电池包括:包含锂并且包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、第一钝化剂、和不同于第一钝化剂的第二钝化剂。该方法可以包括:使用第二钝化剂在第二电极的第二表面上形成钝化层;以及与不包含第二钝化剂、所有其他要素相同的相似电化学电池中的分解相比,减少第一钝化剂的分解和/或减少由第一钝化剂促进的电解质组分的分解。

[0014] 在一些实施方案中,方法包括使颗粒状电活性材料暴露于硅烷,以及将电活性材料添加至包含粘合剂的溶剂中以形成浆料。在一些实施方案中,在至少1个小时内,当浆料以 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率经受振荡剪切应变时,对于至少一个频率,浆料的损耗模量大于浆料的储能模量。

[0015] 某些实施方案涉及浆料。在一些实施方案中,浆料包含颗粒状电活性材料、粘合剂和溶剂。颗粒状电活性材料可以包括锂离子嵌入型阴极材料,并且颗粒状电活性材料的平均粒径可以小于或等于8微米。在一些实施方案中,当浆料以 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率经受振荡剪切应变时,对于至少一个频率,浆料的损耗模量大于浆料的储能模量。

[0016] 在一些实施方案中,浆料包含颗粒状电活性材料、粘合剂和溶剂,所述颗粒状电活性材料含有至少25重量%的量的镍并且具有小于或等于20微米的平均粒径。当浆料以 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率经受振荡剪切应变时,对于至少一个频率,浆料的损耗模量大于浆料的储能模量。

[0017] 当结合附图考虑时,根据以下本发明的多个非限制性实施方案的详细描述,本发明的其他优点和新特征将变得明显。在本说明书和通过引用并入的文献包含矛盾的和/或不一致的公开内容的情况下,应以本说明书为准。如果通过引用并入的两个或更多个文献包含相对于彼此矛盾和/或不一致的公开内容,则应以生效日期较晚的文献为准。

附图说明

[0018] 将参照附图通过示例的方式描述本发明的非限制性实施方案,附图是示意性的并且不旨在按比例绘制。在附图中,所示出的每个相同或几乎相同的组件通常由单一附图标记表示。为了清楚起见,在不需要进行说明来使本领域技术人员理解本发明的情况下,没有在每幅图中标注出每个组件,也没有示出本发明的每个实施方案的每个组件。在附图中:

[0019] 图1A是根据本发明的多个实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池

包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、以及包含第一钝化剂和第二钝化剂的电解质;

[0020] 图1B是根据本发明的一些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括被第一钝化剂钝化的第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、以及包含第一钝化剂和第二钝化剂的电解质;

[0021] 图1C是根据本发明的一些实施方案的示出第一钝化层的形成的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括被第一钝化剂钝化的第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、以及包含第一钝化剂和第二钝化剂的电解质;

[0022] 图1D是根据本发明的一些实施方案的电化学电池的根据某些实施方案的截面示意图,所述电化学电池包括:包括被第一钝化剂钝化的第一表面的第一电极、包括被第二钝化剂钝化的第二表面的第二电极、以及包含第一钝化剂和第二钝化剂的电解质;

[0023] 图1E是根据本发明的某些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括被第一钝化剂钝化的第一表面的第一电极、与第一表面相邻的第一钝化层、包括被第二钝化剂钝化的第二表面的第二电极、以及包含第一钝化剂和第二钝化剂的电解质;

[0024] 图2A是根据一些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包含第一钝化剂的储存体、包括第二表面的第二电极、以及包含第二钝化剂的电解质;

[0025] 图2B是根据某些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、包含第二钝化剂的储存体、和电解质;

[0026] 图2C是根据一些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、包含第一钝化剂的储存体、包含第二钝化剂的储存体、和包含第一钝化剂的电解质;

[0027] 图3A是根据某些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、与第一表面相邻设置的第一钝化剂层、和包含第二钝化剂的电解质;

[0028] 图3B是根据一些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、与第二表面相邻设置的第二钝化剂层、和包含第一钝化剂的电解质;

[0029] 图3C是根据一些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、与第一表面相邻设置的第二钝化剂层、与第二表面相邻设置的第二钝化剂层、和电解质;

[0030] 图3D是根据一些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、与第一表面相邻设置的第一钝化剂层、与第一钝化层相邻设置的第二钝化剂层、与第二表面相邻设置的第二钝化剂层、和电解质;

[0031] 图4A是根据本发明的某些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、包括隔离件表面的隔离件、与隔离件表面相邻设置的钝化剂层、和包含钝化剂的电解质;

[0032] 图4B是根据本发明的某些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、包括保护层表面的保护层、和

包含钝化剂的电解质；

[0033] 图4C是根据本发明的某些实施方案的电化学电池的截面示意图,所述电化学电池包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极、包括保护层表面的保护层、与保护层表面相邻设置的钝化剂层、和包含钝化剂的电解质；

[0034] 图4D是在施加的各向异性力下的电化学电池的示意图。

[0035] 图5A是用钝化剂处理颗粒状电活性材料的方法的示意图。

[0036] 图5B是将颗粒状电活性材料添加至浆料的方法的示意图。

[0037] 图5C是包含颗粒状电活性材料、溶剂和粘合剂的浆料的示意图。

[0038] 图6是示出根据本发明的多个实施方案的电化学电池的放电容量的图。

[0039] 图7是示出根据本发明的多个实施方案的电化学电池的放电容量的图。

具体实施方式

[0040] 一般性地提供了涉及包含钝化剂的电化学电池和/或包含钝化剂的电化学电池预产品的制品和方法。在某些实施方案中,电化学电池包含第一钝化剂和第二钝化剂。在一些实施方案中,电化学电池可以包括:包括第一表面的第一电极、包括第二表面的第二电极(例如,相对于第一电极的对电极)、被配置并布置为使第一表面钝化的第一钝化剂、以及被配置并布置为使第二表面钝化的第二钝化剂。例如,在一些情况下,第一钝化剂可以包含含N-O的化合物、氨基甲酸盐化合物、多氨基甲酸盐化合物、黄原酸盐化合物和/或多黄原酸盐化合物。在某些情况下,第一钝化剂能够在第一电极(例如,锂金属电极)上形成钝化层。第二钝化剂可以包含能够使第二电极(例如,诸如锂嵌入型电极的阴极)钝化的材料。

[0041] 在一些实施方案中,与不包含第一钝化剂或第二钝化剂、所有其他要素相同的对照电化学电池相比,在不存在第二钝化剂的情况下第一钝化剂可能使电化学电池的循环寿命减少。然而,与所有其他要素相同的对照电化学电池相比,第一钝化剂和第二钝化剂的存在可以使电化学电池的循环寿命增加。

[0042] 在一些实施方案中,与不包含第一钝化剂或第二钝化剂、所有其他要素相同的对照电化学电池相比,在不存在第二钝化剂的情况下第一钝化剂可以使电化学电池的循环寿命增加。然而,与对照电化学电池相比并且与包含第一钝化剂但没有第二钝化剂、所有其他要素相同的电化学电池相比,第一钝化剂和第二钝化剂的存在可以使电化学电池的循环寿命增加。

[0043] 根据一些实施方案,第二钝化剂可以被配置并布置为与不包含第二钝化剂、所有其他要素相同的相似电化学电池中的分解相比,减少或防止第一钝化剂在电化学电池的循环期间的分解,和/或减少或防止电化学电池的循环期间由第一钝化剂促进的电解质组分的分解。例如,第二钝化剂可以减少第一钝化剂的氧化和/或减少电解质组分的氧化。第一钝化剂和第二钝化剂的其他配置也是可能的。

[0044] 在一些实施方案中,电化学电池可以包含两种或更多种本文中称为第一钝化剂的钝化剂,而不包含任何本文中称为第二钝化剂的钝化剂。两种第一钝化剂可以协同地相互作用,以使电化学电池的一个或更多个特性增强至超出由任一第一钝化剂单独对电化学电池的影响所预期的程度。在一些实施方案中,电化学电池可以包含两种或更多种本文中称为第一钝化剂的钝化剂,并且包含一种或更多种本文中称为第二钝化剂的钝化剂。

[0045] 在一些实施方案中,电化学电池可以包含两种或更多种本文中称为第二钝化剂的钝化剂,而不包含任何本文中称为第一钝化剂的钝化剂。两种第二钝化剂可以协同地相互作用,以使电化学电池的一个或更多个特性增强至超出由任一第二钝化剂单独对电化学电池的影响所预期的程度。在一些实施方案中,电化学电池可以包含两种或更多种本文中称为第二钝化剂的钝化剂,并且包含一种或更多种本文中称为第一钝化剂的钝化剂。

[0046] 在其中提供电化学电池预产品的实施方案(例如,其中提供电化学电池的组件如电极的实施方案)中,预产品可以通过调节过程转化为电化学电池,或转化为用于电化学电池的组件。调节过程可以采取任何合适的形式,例如电化学电池预产品的一个或更多个组件的化学、物理、空间和/或形态转化。还应注意,尽管本文的许多讨论集中在电化学电池和电化学电池的配置上,但这绝不是限制性的,并且对电化学电池的任何提及都应理解为也包括电化学电池预产品。

[0047] 图1A示出了根据本发明的某些实施方案的电化学电池100。电池100包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140和电解质150。在一些实施方案中,电化学电池还包括被配置为使第一表面钝化(和/或能够使第一表面钝化)的第一钝化剂、和被配置为使第二表面钝化(和/或能够使第二表面钝化)的第二钝化剂二者。如下面更详细地描述的,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以是电化学电池的任何合适的组件的一部分。例如,在一些实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂存在于电解质(例如电解质150)中,以颗粒的形式存在于电池的组件中,和/或以层的形式存在于电池中。其他配置也是可能的。

[0048] 在一些实施方案中,第一钝化剂是被配置为使第一表面钝化(和/或能够使第一表面钝化)的物质。根据某些实施方案,使第一表面钝化可以包括减少或防止第一表面与其所暴露的其他物质反应,和/或可以包括减少或防止第一表面催化或以其他方式促进其所暴露的物质的一个或更多个反应。在一些实施方案中,用于使第一表面钝化的合适的物质可以具有与第一表面反应和/或在第一表面处反应的能力。根据一些实施方案,钝化剂在第一表面处的反应可以通过钝化剂内特定官能团的存在来实现。使表面钝化可以包括形成与该表面直接相邻的层,从而防止其他物质接近该表面;和/或可以包括与该表面反应以使该表面失去其催化能力。根据一些实施方案,第一钝化剂可以形成第一钝化层,该第一钝化层是包含第一钝化剂的层和/或包含涉及第一钝化剂的反应的产物的层。第一钝化剂可以被配置并布置为在电化学电池的循环期间减少或防止第二钝化剂的分解,和/或减少或防止由第二钝化剂促进的电解质组分的分解。

[0049] 被称为“设置在另外的层上”、“设置在另外的层之间”、“在另外的层上”、或“与另外的层相邻”的层意指,其可以直接设置该层上、设置在该层之间、在该层上、或与该层相邻,或者还可以存在中间层。例如,本文所述的与第一电极或第二电极相邻的添加层可以与第一电极或第二电极直接相邻(例如,可以与其直接物理接触),或者在第一电极与添加层之间还可以设置有中间层(例如,另外的保护层)。“与另外的层直接相邻”、“直接在另外的层上”或“与另外的层接触”的层意指不存在中间层。还应理解,当层被称为“设置在另外的层上”、“设置在另外的层之间”、“在另外的层上”、或“与另外的层相邻”时,其可以被整个层或层的一部分覆盖、在整个层或层的一部分上、或者与整个层或层的一部分相邻。

[0050] 如下面更详细地描述的,在一些实施方案中,第一钝化剂可以包含被配置为通过

防止锂表面与电解质组分之间的反应而使第一表面如第一电极表面(例如,阳极表面)或锂表面钝化(和/或能够使其钝化)的物质。示例性第一钝化剂包括含有N-O基团(例如硝酸锂)、黄原酸根、多黄原酸根、氨基甲酸根和/或多氨基甲酸根的盐。图1B示出了其中第一表面120已经被第一钝化剂170钝化的电化学电池200。尽管在图1B中第一钝化剂170显示为具有相对大的尺寸,但应理解,这仅是出于说明的目的,并且钝化剂可以具有如本文所述的任何合适的形式,例如溶剂化盐的形式。

[0051] 在一些实施方案中,第一钝化剂可以通过形成钝化层来使第一表面钝化。图1C示出了根据本发明的某些实施方案的包括钝化层的电化学电池300。电池300包括第一电极110、第一电极表面120、与第一电极表面相邻的钝化层125(例如,第一钝化层)、第二电极130、第二电极表面140和电解质150。如在该图中示例性地示出的,当第一钝化剂的组分反应以形成与第一电极直接相邻的第一钝化层时,可以形成第一钝化层。第一钝化层可以防止第二电极和/或电解质物质与第一电极(例如,与第一电极的活性材料)反应,这可以在电化学电池的充电和放电期间增加循环寿命,提供改善的锂形态和/或增加锂的压实度(例如,与不包括第一钝化层、但所有其他要素相同的相似电化学电池相比)。

[0052] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以包含被配置为例如通过防止第二电极表面处的第一钝化剂和/或电解质组分的反应或分解而使第二表面如第二电极表面(例如阴极表面)钝化(和/或能够使其钝化)的物质。示例性第二钝化剂包括:含有含硼基团的盐如双(草酸)硼酸锂、马来酰亚胺基和/或硅烷基。图1D示出了其中第一表面120已经被第一钝化剂170钝化并且第二表面140已经被第二钝化剂160钝化的电化学电池400。在一些但未必全部的实施方案中,第一钝化剂可以通过形成与第一表面相邻的

[0053] 第一钝化层而使第一表面钝化,而第二钝化层可以在不形成与第二表面相邻的第二钝化层的情况下使第二表面钝化。

[0054] 图1E示出了根据本发明的某些实施方案的电化学电池500。电池500包括第一电极110、第一电极表面120、与第一电极表面120相邻的钝化层125、第二电极130、被第二钝化剂钝化并且与第二电极表面140相邻的第二钝化层135、和电解质150。如该图示例性地示出的,当第二钝化剂反应以形成与第二电极(例如,阴极)直接相邻的第二钝化层时,可以形成第二钝化层。

[0055] 第二钝化剂可以例如通过减少或防止电极表面与其所暴露的其他物质反应、和/或减少或防止电极表面催化或以其他方式促进其所暴露的物质的一个或更多个反应而使第二电极钝化。在一些实施方案中,用于使第二表面钝化的合适的物质可以具有与第二表面反应和/或在第二表面处反应的能力。根据一些实施方案,钝化剂在表面处的反应可以通过钝化剂内特定官能团的存在来实现。这些作用可以使得电化学电池具有改善的(例如更长的)循环寿命。此外,第二钝化剂(与第一钝化剂组合)可以允许在高容量电化学电池中使用第一钝化剂,否则在高容量电化学电池中使用第一钝化剂将在运行时引起第一钝化剂的分解。在一些实施方案中,第二钝化剂防止或减少由第二电极表面处的第一钝化剂和/或电解质分解而产生的气体的形成。例如,第二钝化剂可以允许将第一钝化剂与在否则将引起第一钝化剂分解的电压下运行的第二电极(例如,阴极)组合使用。因此,第二钝化剂的使用可以使得在更多种类的电化学电池类型中实现第一钝化剂的益处。

[0056] 在一些实施方案中,第一钝化剂可以在形成电化学电池之前或形成电化学电池期

间添加到电解质中。第一钝化剂可以以使得其完全溶解在电解质中的浓度、或以其仅可部分溶于电解质中的浓度添加。因此,在添加步骤之后,电解质可以是第一钝化剂不饱和的、饱和的或过饱和的。在一些实施方案中,第一钝化剂可以至少部分地溶解在电解质中,所述电解质然后被添加到电池的其他组件中。在某些实施方案中,第一钝化剂在形成电化学电池之后(例如,在循环期间)添加到电解质中。例如,如在形成电化学电池时,第一钝化剂可以最初是电化学电池的不同组件的一部分(例如,第一电极、第二电极、阳极、阴极和/或隔离件的一部分)。在一些情况下,此时,电解质中可以存在非常小量或不存在第一钝化剂。在一定时间之后和/或在使用电化学电池(例如,第一次使用或第一次放电、后续使用)时,全部或部分的第一钝化剂可能迁移到电解质中。在另一些实施方案中,在电池循环之前,第一钝化剂存在于电解质中。同样,在一些实施方案中,第二钝化剂可以在形成电化学电池之前或形成电化学电池期间添加到电解质中。第二钝化剂可以以使得其完全溶解在电解质中的浓度、或以其仅可部分溶于电解质中的浓度添加。因此,在添加步骤之后,电解质可以是第二钝化剂不饱和的、饱和的或过饱和的。在某些实施方案中,第二钝化剂可以以超过其在电解质中的溶解度极限的浓度添加到电解质中,并且可以存在于电解质中使得其部分地溶解在电解质中并且部分地未溶解在电解质中。在一些实施方案中,第二钝化剂可以至少部分地溶解在电解质中,所述电解质然后被添加到电池的其他组件中。在某些实施方案中,第二钝化剂在形成电化学电池之后(例如,在循环期间)添加到电解质中。例如,如在形成电化学电池时,第二钝化剂可以最初是电化学电池的不同组件的一部分(例如,作为第一电极、第二电极、阳极、阴极和/或隔离件的一部分)。在一些情况下,此时,电解质中可以存在非常小量或不存在第二钝化剂。在一定时间之后和/或在使用电化学电池(例如,第一次使用或第一次放电、后续使用)时,全部或部分的第二钝化剂可能迁移到电解质中。在另一些实施方案中,在电池循环之前,第二钝化剂存在于电解质中。

[0057] 在其中第一钝化剂和/或第二钝化剂可以存在于电解质中(例如,以本文所述的重量百分比范围)的某些实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以以溶液形式在电解质中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、或者大于或等于25次充电和放电循环。在一些实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以以悬浮体形式在电解质中存在(例如,以本文所述的重量百分比范围)大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、或者大于或等于25次充电和放电循环。

[0058] 在其中第一钝化剂和/或第二钝化剂可以存在于电解质中(例如,以本文所述的重量百分比范围)的某些实施方案中,在已经循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以以溶液形式存在于电解质中。在一些实施方案中,在已经循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以以悬浮体形式存在于电解质中(例如,以本文所述的重量百分比范围)。

[0059] 在某些实施方案中,对于电化学电池寿命中的至少一个时间点(例如,在电化学电池的第一次使用或第一次放电之前),第一钝化剂的至少一部分(或全部)在电化学电池中可以为固体形式(例如,作为一个或多个颗粒或作为一个或多个固体结构)。在一些这样的实施方案中,包含第一钝化剂的固体可以有利地充当第一钝化剂的储存体,使得第一

钝化剂随时间溶解在电解质中(例如,在电化学电池的充电/放电期间)。例如,如图2A示例性地示出的,电化学电池600包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、和包含第一钝化剂的储存体170。在一些情况下,第一钝化剂为固体颗粒的形式。例如,在一些实施方案中,电化学电池包括复数个包含第一钝化剂的固体颗粒(例如,在电解质中、在电极中、在层中和/或在隔离件中)。

[0060] 在某些实施方案中,对于电化学电池寿命中的至少一个时间点(例如,在电化学电池的第一次使用或第一次放电之前),第二钝化剂的至少一部分(或全部)在电化学电池中可以为固体形式(例如,作为一个或多个颗粒或作为一个或多个固体结构)。在一些这样的实施方案中,包含第二钝化剂的固体可以有利地充当第二钝化剂的储存体,使得第二钝化剂随时间溶解在电解质中(例如,在电化学电池的充电/放电期间)。例如,如图2B示例性地示出的,电化学电池700包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、和包含第二钝化剂的储存体160。在一些情况下,第二钝化剂为固体颗粒的形式。例如,在一些实施方案中,电化学电池包括复数个包含第二钝化剂的固体颗粒(例如,在电解质中、在电极中、在层中和/或在隔离件中)。

[0061] 在某些实施方案中,对于电化学电池寿命中的至少一个时间点(例如,在电化学电池的第一次使用或第一次放电之前),第二钝化剂和第一钝化剂二者的至少一部分(或全部)在电化学电池中可以为固体形式(例如,作为一个或多个颗粒或作为一个或多个固体结构)。例如,如图2C示例性地示出的,电化学电池800包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、包含第二钝化剂的储存体160、以及包含第一钝化剂的储存体170(例如,颗粒)。在一些情况下,第二钝化剂和/或第一钝化剂为固体颗粒的形式。例如,在一些实施方案中,电化学电池包括复数个包含第一钝化剂的固体颗粒和复数个包含第二钝化剂的固体颗粒(例如,在电解质中、在电极中、在层中和/或在隔离件中)。

[0062] 如果存在第一钝化剂的颗粒,则该颗粒可以具有任何合适的尺寸。在一些实施方案中,复数个包含第一钝化剂的固体颗粒的平均最大截面尺寸可以为例如,小于或等于约150微米、小于或等于约100微米、小于或等于约50微米、小于或等于约25微米、小于或等于约10微米、小于或等于约5微米、小于或等于约2微米、小于或等于约1微米、小于或等于约800nm、小于或等于约500nm、或者小于或等于约200nm。在一些实施方案中,复数个包含第一钝化剂的固体颗粒的平均最大截面尺寸可以大于或等于约100nm、大于或等于约200nm、大于或等于约500nm、大于或等于约800nm、大于或等于约1微米、大于或等于约2微米、大于或等于约5微米、大于或等于约10微米、大于或等于约25微米、或者大于或等于约50微米。上述范围的组合也是可能的(例如,最大截面尺寸小于或等于约100微米且大于或等于约100nm)。

[0063] 如果存在第二钝化剂的颗粒,则该颗粒可以具有任何合适的尺寸。在一些实施方案中,复数个包含第二钝化剂的固体颗粒的平均最大截面尺寸可以为例如,小于或等于约150微米、小于或等于约100微米、小于或等于约50微米、小于或等于约25微米、小于或等于约10微米、小于或等于约5微米、小于或等于约2微米、小于或等于约1微米、小于或等于约800nm、小于或等于约500nm、或者小于或等于约200nm。在一些实施方案中,复数个包含第二钝化剂的颗粒的平均最大截面尺寸可以大于或等于约100nm、大于或等于约200nm、大于或

等于约500nm、大于或等于约800nm、大于或等于约1微米、大于或等于约2微米、大于或等于约5微米、大于或等于约10微米、大于或等于约25微米、或者大于或等于约50微米。上述范围的组合也是可能的(例如,最大截面尺寸小于或等于约100微米且大于或等于约100nm)。

[0064] 可以例如通过利用扫描电子显微镜(SEM)对颗粒成像来确定复数个颗粒的平均最大截面尺寸。根据复数个颗粒的整体尺寸,可以在约10X至约100000X的放大倍率下获取图像。本领域技术人员将能够选择合适的对样品进行成像的放大倍率。复数个颗粒的平均最大截面尺寸可以通过获取图像中每个颗粒的最长截面尺寸并对最长截面尺寸求平均(例如,对50个颗粒的最长截面尺寸求平均)来确定。

[0065] 在一些实施方案中,第一钝化剂为固体形式,并且作为层沉积在电化学电池中的一个或更多个层上或与电化学电池中的一个或更多个层相邻。在一些实施方案中,第一钝化剂可以溶解在电解质内(例如,在电池形成期间或电池循环期间)。参照图3A,在一些实施方案中,电化学电池900包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、以及设置在第一电极表面120(例如,阳极)的至少一部分上或与第一电极表面120(例如,阳极)的至少一部分相邻的第一钝化剂层190。如该图示例性地示出的,第一钝化剂层可以与电解质直接接触,或者可以存在一个或更多个中间层(未示出)。在一些实施方案中,第一钝化剂层可以与第一电极相邻,但是在另一些实施方案中第一钝化剂层可以与第二电极相邻。第一钝化剂层可以包含例如第一钝化剂和任何合适的任选组分(例如,填料、聚合物、金属、陶瓷、多孔二氧化硅溶胶-凝胶)。在一些实施方案中,第一钝化剂层中包含的组分包括聚合物粘合剂。合适的聚合物粘合剂的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚乙烯和聚偏二氟乙烯。在某些实施方案中,组分(例如,包括聚合物粘合剂的组分)可以为可溶于和/或可以基本上溶解于电解质中。在一些情况下,任选组分可能在电解质的存在下溶胀。

[0066] 在其中第一钝化剂可以最初以层的形式存在于第一电极上的实施方案中,第一钝化剂可以在第一电极上的层中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、或者大于或等于25次充电和放电循环。

[0067] 在其中第一钝化剂可以以层的形式存在于第一电极上的实施方案中,第一钝化剂可以存在于已经循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中的第一电极上的层中。

[0068] 在一些实施方案中,第二钝化剂为固体形式,并且作为层沉积在电化学电池中的一个或更多个层上或与电化学电池中的一个或更多个层相邻。在一些实施方案中,第二钝化剂可以溶解在电解质内(例如,在电池形成期间或电池循环期间)。参照图3B,在一些实施方案中,电化学电池1000包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、以及设置在第二电极表面140(例如,阴极)的至少一部分上或与第二电极表面140(例如,阴极)的至少一部分相邻的第二钝化剂层180。如该图示例性地示出的,第二钝化剂层可以与电解质直接接触,或者可以存在一个或更多个中间层(未示出)。在一些实施方案中,第二钝化剂层可以与第二电极(例如,阴极)相邻,但是第二钝化剂层可以与第一电极(例如,在另一些实施方案中的阳极)相邻。第二钝化剂层可以包含例如第二钝化剂和任何合适的任选组分(例如,填料、聚合物、金属、陶瓷、多孔二氧化硅溶胶-凝胶)。在一些实施方案中,第二钝化剂层中包含的组分包括聚合物粘合剂。合适的聚合物粘合剂的非限制

性实例包括聚环氧乙烷、聚乙烯和聚偏二氟乙烯。在某些实施方案中,组分(例如,包括聚合物粘合剂的组分)可以为可溶于和/或可以基本上溶解于电解质中。在一些情况下,任选组分可能在电解质的存在下溶胀。电化学电池还可以包含如本文所述的第一钝化剂(未示出)。

[0069] 在某些实施方案中,第二钝化剂可以是固体形式,并且沉积成使得其在电化学电池内的两个或更多个位置处形成层。参照图3C,在一些实施方案中,电化学电池1000包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、设置在第二电极表面140(例如,阴极)的至少一部分上或与第二电极表面140(例如,阴极)的至少一部分相邻的第二钝化剂层180、以及设置在第一电极表面120(例如,阳极)的至少一部分上或与第一电极表面120(例如,阳极)的至少一部分相邻的第二钝化剂层182。如该图示例性地示出的,任何第二钝化剂层可以与电解质直接接触,或者可以存在一个或更多个中间层(未示出)。第二钝化剂层各自可以包含例如第二钝化剂和任何合适的任选组分(例如,填料、聚合物、金属、陶瓷、多孔二氧化硅溶胶-凝胶)。在一些实施方案中,第二钝化剂层中包含的组分包括聚合物粘合剂。合适的聚合物粘合剂的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚乙烯和聚偏二氟乙烯。在某些实施方案中,组分(例如,包括聚合物粘合剂的组分)可以为可溶于和/或可以基本上溶解于电解质中。在一些情况下,任选组分可能在电解质的存在下溶胀。电化学电池还可以包含如本文所述的第一钝化剂(未示出)。

[0070] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以是固体形式并且沉积为与第一钝化剂层相邻的层。参照图3D,在一些实施方案中,电化学电池1000包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、第一钝化剂层190、以及设置在第一钝化剂层190的至少一部分上或与第一钝化剂层190的至少一部分相邻的第二钝化剂层180。在这样的一些实施方案中,第二钝化剂可以沉积为与第一钝化剂层相邻的层(图3D所示)和与第二电极相邻的层(未示出)二者。如该图示例性地示出的,一个或多个第二钝化剂层可以与电解质直接接触,或者可以存在一个或更多个中间层(未示出)。一个或多个第二钝化剂层各自可以包含例如第二钝化剂和任何合适的任选组分(例如,填料、聚合物、金属、陶瓷、多孔二氧化硅溶胶-凝胶)。在一些实施方案中,第二钝化剂层中包含的组分包括聚合物粘合剂。合适的聚合物粘合剂的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚乙烯和聚偏二氟乙烯。在某些实施方案中,组分(例如,包括聚合物粘合剂的组分)可以为可溶于和/或可以基本上溶于电解质中。在一些情况下,任选组分可能在电解质的存在下溶胀。

[0071] 在其中第二钝化剂可以最初以层的形式存在于第二电极上的实施方案中,第二钝化剂可以在第二电极上的层中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、或者大于或等于25次充电和放电循环。

[0072] 在其中第二钝化剂可以以层的形式存在于第二电极上的实施方案中,第二钝化剂可以存在于已经循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中的第二电极上的层中。

[0073] 在某些实施方案中,电化学电池包括隔离件,并且第一钝化剂层和/或第二钝化剂层可以沉积在隔离件的表面的至少一部分上或在隔离件内。例如,如图4A中示例性地示出的,电化学电池1100包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150和隔离件702。在一些实施方案中,电化学电池包括设置在隔离件的隔离件表面

704处的至少一部分上的钝化剂层185(例如,第一钝化剂层和/或第二钝化剂层)。在一些实施方案中,第一钝化剂层和/或第二钝化剂层可以同时存在于隔离件的一个或更多个表面上。第一钝化剂层和/或第二钝化剂层可以有利地用作储存体,使得第一钝化剂和/或第二钝化剂随时间溶解在电解质中(例如,在电化学电池的充电/放电期间)。应理解,虽然钝化剂层185示出为在隔离件的更靠近第一电极的一侧上,但是在另一些实施方案中,钝化剂层可以存在于隔离件的更靠近第二电极的一侧上。在一些实施方案中,钝化剂层的至少一部分可以存在于隔离件的孔中。

[0074] 在某些实施方案中,电化学电池包括隔离件、第一钝化剂层和第二钝化剂层。第一钝化剂层可以与电池内的任何合适的层相邻地设置,并且第二钝化剂层可以与电池内的任何合适的层相邻地设置。例如,第一钝化剂层可以与第一电极(例如,阳极)相邻,而第二钝化剂层可以与第二电极(例如,阴极)相邻。在另一些实施方案中,第一钝化剂层可以与第一电极相邻,而第二钝化剂层可以与隔离件相邻。根据一些实施方案,第一钝化剂层可以与隔离件相邻,而第二钝化剂层可以与第一电极相邻。在某些实施方案中,第一钝化剂层可以与隔离件相邻,而第二钝化剂层可以与第二电极相邻。在某些实施方案中,第一钝化剂层可以与第二电极相邻,而第二钝化剂层可以与隔离件相邻。在一些实施方案中,两个钝化剂层均可以与隔离件相邻。

[0075] 在某些实施方案中,电化学电池包括与电极相邻的保护层。例如,如图4B示例性地示出的,电化学电池1200包括第一电极110、第一电极表面120、第二电极130、第二电极表面140、电解质150、和设置在第一电极上的保护层902。在一些实施方案中,另外地或替代地,电化学电池可包括设置在第二电极上的保护层(未示出)。包括一个或更多个保护层的电化学电池还可以包含本文所述的任何形式(例如,钝化剂层的形式、溶解在电解质中、悬浮在电解液中等)的第一钝化剂和/或第二钝化剂。还应理解,电化学电池可以包括一个或更多个保护层并且可以包括隔离件。

[0076] 在一些实施方案中,电化学电池包括保护层和钝化剂层二者。第一钝化剂层和/或第二钝化剂层可以沉积在保护层的表面的至少一部分上或在保护层内。例如,如图4C所示,电化学电池可以包括设置在保护层的保护层表面906处的至少一部分上的钝化剂层904(例如,第一钝化剂层和/或第二钝化剂层)。在一些实施方案中,第一钝化剂层和/或第二钝化剂层可以同时存在于保护层的一个或更多个表面上。第一钝化剂层和/或第二钝化剂层可以有利地用作储存体,使得第一钝化剂和/或第二钝化剂随时间溶解在电解质中(例如,在电化学电池的充电/放电期间)。应理解,虽然在图4C中钝化剂层904示例性地示出为在保护层的更靠近电解质的一侧上,但是在另一些实施方案中,钝化剂层可以存在于保护层的更靠近其上设置有该钝化剂层的电极(例如,图4C中的第一电极110)的一侧上。在一些实施方案中,钝化剂层的至少一部分可以存在于保护层的一个或更多个孔中。

[0077] 在某些实施方案中,电化学电池包括保护层、第一钝化剂层和第二钝化剂层。第一钝化剂层可以与电池内的任何合适的层相邻地设置,并且第二钝化剂层可以与电池内的任何合适的层相邻地设置。例如,第一钝化剂层可以与第一电极(例如,阳极)相邻,而第二钝化剂层可以与第二电极(例如,阴极)相邻。在另一些实施方案中,第一钝化剂层可以与第一电极相邻,而第二钝化剂层可以与保护层相邻。根据一些实施方案,第一钝化剂层可以与保护层相邻,而第二钝化剂层可以与第一电极相邻。在某些实施方案中,第一钝化剂层可以与

保护层相邻,而第二钝化剂层可以与第二电极相邻。在某些实施方案中,第一钝化剂层可以与第二电极相邻,而第二钝化剂层可以与保护层相邻。在一些实施方案中,第一钝化剂层与保护层相邻,而第二钝化剂层与隔离件相邻。在一些实施方案中,第一钝化剂层与隔离件相邻,而第二钝化剂层与保护层相邻。在一些实施方案中,两个钝化剂层均可以与保护层相邻。

[0078] 根据一些实施方案,钝化剂中的一者可以是层的形式,而另一种钝化剂可以是固体颗粒的形式。例如,在一些实施方案中,第一钝化剂可以是固体颗粒的形式,而第二钝化剂可以是与第一表面相邻设置的层的形式。在某些实施方案中,第一钝化剂可以是固体颗粒的形式,而第二钝化剂可以是与第二表面相邻设置的层的形式。根据一些实施方案,第一钝化剂可以是固体颗粒的形式,而第二钝化剂可以是与隔离件相邻设置的层的形式。在一些实施方案中,第一钝化剂可以是固体颗粒的形式,而第二钝化剂可以是与保护层相邻设置的层的形式。

[0079] 在某些另外的实施方案中,第一钝化剂可以是层的形式,而第二钝化剂可以是固体颗粒的形式。在一些实施方案中,第一钝化剂可以是与第一表面相邻设置的层的形式,而第二钝化剂可以是固体颗粒的形式。在某些实施方案中,第一钝化剂可以是与第二表面相邻设置的层的形式,而第二钝化剂可以是固体颗粒的形式。根据一些实施方案,第一钝化剂可以是与隔离件相邻设置的层的形式,而第二钝化剂可以是固体颗粒的形式。在一些实施方案中,第一钝化剂可以是与保护层相邻设置的层的形式,而第二钝化剂可以是固体颗粒的形式。

[0080] 在一些实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以并入第一电极或第二电极中。在一些这样的实施方案中,电极可以包括分散在多孔基体内的电活性颗粒,并且第一钝化剂和/或第二钝化剂可以涂覆电极表面和电活性颗粒表面中的任一者或两者。例如,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以通过在形成电极之前添加(例如,以固体形式)到包含电活性材料的浆料中来并入电极中。在一些这样的实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以例如在电极的整个厚度内包封电活性材料的颗粒。在某些实施方案中,第二电极(例如,阴极)包含以这种方式涂覆有第二钝化剂的电活性材料的颗粒。在某些实施方案中,包含第一钝化剂和/或第二钝化剂的浆料还可以包含聚合物,任选为聚合物凝胶的形式。根据一些实施方案,聚合物可以包括以下中的一者或更多者:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氨酯、聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四乙二醇二丙烯酸酯、其共聚物、和/或其组合。在一些实施方案中,这样的浆料可以接触第一电极或第二电极的表面和/或渗透到第一电极或第二电极内的孔中。

[0081] 在另一些实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以通过例如以溶液或浆料的形式浸渍到多孔电极中来添加到完全形成的电极中。在一些实施方案中,第一钝化剂和/或第二钝化剂除了在电极表面处之外,还可以并入整个电极中(例如,第二钝化剂可以存在于整个多孔阴极中)。

[0082] 因此,在一些实施方案中,电极可以用作储存体,使得钝化剂溶解在与电极接触和/或在电化学电池的使用/循环时的电解质中。在一些实施方案中,如本文所述,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以作为固体添加层存在于电极上。

[0083] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以存在于第二电极的表面上。例如,第二钝化剂

可以以层的形式设置在第二电极的表面上。在一些这样的实施方案中,第二钝化剂可以以单层的形式存在于第二电极的表面上。单层可以覆盖电极的表面的至少一部分。在一些实施方案中,单层在电极表面上基本上是连续的。在一些实施方案中,单层在电极表面上基本上是不连续的;例如,在表面上可以形成有单层的岛,其中一些岛与另一些岛是不连续的。

[0084] 在某些另外的实施方案中,第二钝化剂可以以多层的形式存在于第二电极的表面上。该多层可以覆盖电极的表面的至少一部分。在一些实施方案中,多层在电极表面上基本上是连续的。在一些实施方案中,该多层基本上是不连续的;例如,在表面上可以形成有多层的岛,其中一些岛与另一些岛是不连续的。

[0085] 当第二钝化剂采取在第二电极上的层的形式时,其可以通过任何合适的方式与第二电极结合。例如,在一些实施方案中,第二钝化剂与第二电极的表面共价结合。在另一些实施方案中,可以存在其他类型的结合(例如,范德华相互作用)。如将在下面更详细地描述的,第二钝化剂可以包含与第二电极的表面化学结合的硅烷。在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含与第二电极的表面共价结合的硅烷。在某些实施方案中,第二钝化剂可以包含既与第二电极的表面共价结合又通过范德华相互作用与第二电极的表面结合的硅烷。在另一些实施方案中,第二钝化剂可以包含通过范德华相互作用与第二电极的表面结合的硅烷。

[0086] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以存在于第二电极的活性颗粒表面的至少一部分上。例如,第二钝化剂可以以层的形式设置在第二电极的活性颗粒表面的至少一部分上。在一些这样的实施方案中,第二钝化剂可以以单层的形式存在于第二电极的活性颗粒表面的至少一部分上。单层可以覆盖第二电极的活性颗粒表面的至少一部分。在一些实施方案中,单层在第二电极的活性颗粒表面上基本上是连续的。在一些实施方案中,单层在第二电极的活性颗粒表面上基本上是不连续的,例如,在活性颗粒表面上可以形成单层的岛,其中一些岛与另一些岛是分开的。

[0087] 在某些另外的实施方案中,第二钝化剂可以以多层的形式存在于第二电极的活性颗粒表面的至少一部分上。多层可以覆盖第二电极的活性颗粒表面的至少一部分。在一些实施方案中,多层在第二电极的活性颗粒表面上基本上是连续的。在一些实施方案中,多层基本上是不连续的,例如,在表面上可以形成多层的岛,其中一些岛与另一些岛是分开的。当第二钝化剂采取在第二电极的活性颗粒表面的至少一部分上的层的形式时,其可以通过任何合适的方式与活性颗粒表面结合。例如,在一些实施方案中,第二钝化剂与第二电极的活性颗粒表面共价结合。在另一些实施方案中,可以存在其他类型的结合(例如,范德华相互作用)。如在本文更详细地描述的,第二钝化剂可以包含与第二电极的活性颗粒表面共价结合的硅烷。在某些实施方案中,第二钝化剂可以包含既与第二电极的活性颗粒表面共价结合又通过范德华相互作用与第二电极的活性颗粒表面结合的硅烷。

[0088] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以存在于第一电极的表面上。例如,第二钝化剂可以以层的形式设置在第一电极的表面上。在一些这样的实施方案中,第二钝化剂可以以单层的形式存在于第一电极的表面上。单层可以覆盖表面的至少一部分。在一些实施方案中,单层基本上是连续的。在一些实施方案中,单层基本上是不连续的。在某些另外的实施方案中,第二钝化剂可以以多层的形式存在于第一电极的表面上。多层可以覆盖表面的至少一部分。在一些实施方案中,多层基本上是连续的。在一些实施方案中,多层基本上是不

连续的。当第二钝化剂采取在第一电极上的层的形式时,其可以通过任何合适的方式与第一电极结合。例如,在一些实施方案中,第二钝化剂与第一电极的表面共价结合。在另一些实施方案中,可以存在其他类型的结合(例如,范德华相互作用)。如将在下面更详细地描述的,第一钝化剂可以包含与第一电极的表面共价结合的硅烷。在某些实施方案中,第二钝化剂可以包含既与第一电极的表面共价结合又通过范德华相互作用与第一电极的表面结合的钝化剂。在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含与第一电极的表面结合的至少一种硅烷分子以及与第二电极的表面和第二电极的活性颗粒表面中的一者或二者结合的至少一种硅烷分子二者。

[0089] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以存在于第一钝化层的表面上。例如,第二钝化剂可以以层的形式设置在第一钝化层的表面上。在一些这样的实施方案中,第二钝化剂可以以单层的形式存在于第一钝化层的表面上。单层可以覆盖表面的至少一部分。在一些实施方案中,单层基本上是连续的。在一些实施方案中,单层如本文所述基本上是不连续的。在某些另外的实施方案中,第二钝化剂可以以多层的形式存在于第一钝化层的表面上。多层可以覆盖表面的至少一部分。在一些实施方案中,多层基本上是连续的。在一些实施方案中,多层如本文所述基本上是不连续的。当第二钝化剂采取在第一钝化层上的层的形式时,其可以通过任何合适的方式与第一钝化层结合。例如,在一些实施方案中,第二钝化剂与第一钝化层的表面共价结合。在另一些实施方案中,可以存在其他类型的结合(例如,范德华相互作用)。如在本文中更详细地描述的,第二钝化剂可以包含与第一钝化层共价结合的硅烷。在某些实施方案中,第二钝化剂可以包含既与第一钝化层的表面共价结合又通过范德华相互作用与第一钝化层的表面结合的钝化剂。在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含与第一钝化层的表面结合的硅烷以及与第二电极的表面和第二电极的活性颗粒表面中的一者或二者结合的硅烷二者。

[0090] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以在电池循环之前设置在第二电极的表面上(和/或设置在第二电极的活性颗粒表面的至少一部分上),并且在电池经历一定次数的循环之后可以保留在第二电极的表面上(和/或第二电极的活性颗粒表面上)。例如,在某些实施方案中,在至少2次充电和放电循环、至少5次充电和放电循环、至少10次充电和放电循环、或至少25次充电和放电循环之后,第二钝化剂可以保留在第二电极的表面上(和/或第二电极的活性颗粒表面上)。

[0091] 在某些实施方案中,第二钝化剂可以存在于已循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中的第二电极的表面上(和/或第二电极的活性颗粒表面上)。

[0092] 根据某些实施方案,第一钝化剂和/或第二钝化剂可以初始存在于第一电极和/或第二电极中但是第一钝化剂和/或第二钝化剂中的一者或二者可以在电化学电池组装之后(例如,在循环期间)从第一电极和/或第二电极释放。例如,在一些情况下,第一钝化剂可以存在于第一电极中并且第二钝化剂可以存在于第二电极中。在另一些实施方案中,第一钝化剂和第二钝化剂二者可以存在于第一电极中。在又一些实施方案中,第一钝化剂和第二钝化剂二者可以存在于第二电极中。钝化剂在电极中的组合以及钝化剂与电池的另外的组件(例如,电解质、隔离件)的组合也是可能的。

[0093] 在钝化剂可以初始存在于第一电极和/或第二电极中的实施方案中,第一钝化剂可以在第一电极和/或第二电极中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充

电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、或者大于或等于25次充电和放电循环。在从第一电极和/或第二电极释放之后,第一钝化剂可以反应以形成与第一电极的表面相邻的第一钝化层。

[0094] 在钝化剂存在于第一电极和/或第二电极中的实施方案中,第一钝化剂可以存在于已循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中的第一电极和/或第二电极中。在从第一电极和/或第二电极释放之后,第一钝化剂可以反应以形成与第一电极的表面相邻的第一钝化层。

[0095] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以初始存在于第一电极和/或第二电极中但是可以在电化学电池组装之后从第一电极和/或第二电极释放。在一些实施方案中,第二钝化剂可以在第一电极和/或第二电极中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、或者大于或等于25次充电和放电循环。在从第一电极和/或第二电极释放之后,第二钝化剂可以使第二电极钝化(例如,通过本文所述的机理)。在某些实施方案中,可以形成与第二电极的表面相邻的第二钝化层。在另一些实施方案中,在第二电极上没有形成这样的第二钝化层。

[0096] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以存在于已循环少于2次、少于5次、少于10次、或少于25次的电化学电池中的第一电极和/或第二电极中。在从第一电极和/或第二电极释放之后,第二钝化剂可以使第二电极钝化(例如,通过本文所述的机理)。

[0097] 在第一钝化剂可以初始存在于电化学电池中的实施方案中,第一钝化剂可以在电化学电池中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、大于或等于25次充电和放电循环、或者大于或等于50次充电和放电循环。在一些实施方案中,第一钝化剂可以初始在电化学电池中存在大于或等于上述充电和放电循环的范围,并且以本文所述的量(例如,相对于电解质的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%、或者相对于第一电极内的电活性材料的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%,包括其间的任何范围)存在。

[0098] 在第一钝化剂存在于电化学电池中的实施方案中,第一钝化剂可以存在于已循环少于2次、已循环少于5次、已循环少于10次、已循环少于25次、或已循环少于50次的电化学电池中。在一些实施方案中,第一钝化剂可以存在于已循环大于或等于上述次数的电化学电池中,并且以本文所述的量(例如,相对于电解质的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%、或者相对于第一电极内的电活性材料的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%,包括其间的任何范围)存在。

[0099] 在第二钝化剂可以初始存在于电化学电池中的实施方案中,第二钝化剂可以在电化学电池中存在大于或等于2次充电和放电循环、大于或等于5次充电和放电循环、大于或等于10次充电和放电循环、大于或等于25次充电和放电循环、或者大于或等于50次充电和放电循环。在一些实施方案中,第二钝化剂可以初始在电化学电池中存在大于或等于上述充电和放电循环的范围,并且以本文所述的量(例如,相对于电解质的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%、相对于电解质的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于30重量%、或者相对于第二电极内的电活性材料的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%,包括其间的任何范围)存在。

[0100] 在第二钝化剂存在于电化学电池中的实施方案中,第二钝化剂可以存在于已循环

少于2次、已循环少于5次、已循环少于10次、已循环少于25次、或已循环少于50次的电化学电池中。在一些实施方案中,第二钝化剂可以存在于已循环大于或等于上述次数的电化学电池中,并且以本文所述的量(例如,相对于电解质的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%、相对于电解质的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于30重量%、或者相对于第二电极内的电活性材料的总重量大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%,包括其间的任何范围)存在。

[0101] 被选择作为钝化剂并入电化学电池中的物质应具有使电极(例如,第一电极、第二电极)的表面钝化的能力。如本文所述,使电极的表面钝化可以包括减少或防止电极表面与其所暴露的其他物质反应,和/或可以包括减少或防止电极表面催化或以其他方式促进其所暴露的物质一个或更多个反应。在一些实施方案中,用于使表面钝化的合适的物质可以具有与表面反应或在表面处反应的能力。根据一些实施方案,钝化剂在表面处的反应可以通过钝化剂内特定官能团的存在来实现。例如,钝化剂的官能团可以在表面处经历氧化或还原,可以在表面处聚合,可以吸附到表面,可以阻碍表面处的催化位点,可以与催化位点反应使得催化位点失活,和/或可以在表面处形成层。例如,第一钝化剂可以在第一电极的第一表面处具有这样的功能中的一者或更多者。在一些实施方案中,可以使用X射线光电子能谱法(XPS)来分析第一钝化层和/或第二钝化层的化学组成。示例性的钝化剂化学组成在下面进一步详细描述。

[0102] 在一些实施方案中,钝化剂可以与电化学电池的一个表面或组件具有有益的相互作用但是可能与同一电化学电池的不同表面或组件具有有害的反应。例如,第一钝化剂可以被配置为通过减少第一电极处的电解质分解来使电化学电池的第一电极(例如,阳极)钝化(和/或能够使其钝化),但是第一钝化剂可能容易受到第二电极(例如,阴极)处的分解影响和/或可能提高第二电极处的电解质或溶剂分解的速率。并入有这样的钝化剂的电化学电池在循环期间可以在第一电极处具有减少的气体逸出,但是可能在第二电极处具有增加的气体逸出。在一些实施方案中,与不具有第一钝化剂的电池(所有其他要素相同)相比,单独将第一钝化剂添加至电化学电池(无本文所述的第二钝化剂)可能降低整个电池寿命,原因是由于增强第二电极的反应性而引起的损害可能大于由于降低第一电极的反应性而产生的益处。关于具有和不具有第一钝化剂的电池的循环寿命的实验数据在下面的实施例部分中更详细地描述。

[0103] 在一些实施方案中,钝化剂可以与电化学电池的一个表面或组件具有有益的相互作用但是可能与同一电化学电池的另外的表面或组件具有中性的相互作用。例如,钝化剂可以与表面相互作用,使得其既不使该表面钝化也不在该表面上分解。在一些实施方案中,与表面具有中性相互作用的钝化剂可以既不使该表面钝化也不催化该表面上的一种或更多种另外的物质的分解。第一钝化剂可以被配置为通过减少第一电极处的电解质分解来使电化学电池的第一电极(例如,阳极)钝化(和/或能够使其钝化),但是第一钝化剂可能与第二电极(例如,阴极)具有中性相互作用。与所有其他要素相同而不同之处在于没有第一钝化剂的相似电化学电池相比,并入有这样的试剂的电化学电池在循环期间可以在第一电极处具有减少的气体逸出,但可能在第二电极处具有相等的气体逸出。在一些实施方案中,与没有第一钝化剂的电池(所有其他要素相同)相比,单独将第一钝化剂添加至电化学电池(无本文所述的第二钝化剂)由于降低第一电极的反应性而可以增加整个电池寿命。

[0104] 如本文所述,电化学电池或电化学电池的组件可以包含第二钝化剂。第二钝化剂可以有助于使第二电极(例如,阴极)钝化。如本文所述,第二电极的钝化可以涉及减少或防止第二电极处的第一钝化剂的分解,减少或防止第二电极处的电解质或溶剂的分解,和/或在第二电极处形成钝化层。在某些实施方案中,与没有钝化剂的电池(或仅包含第一钝化剂但不包含第二钝化剂的电池,所有其他要素相同)相比,包含第一钝化剂和第二钝化剂二者的电化学电池可以实现增加的循环寿命。这是因为第一钝化剂可以被配置为降低(和/或能够降低)第一表面处的一个或更多个反应的速率,并且第二钝化剂可以被配置为降低(和/或能够降低)第二个表面处的一个或更多个反应的速率。第二钝化剂可以被配置为降低(和/或能够降低)第一钝化剂、溶剂和/或电解质的分解速率。根据一些实施方案,可以存在协同作用,其中两种钝化剂的组合产生的益处大于在不存在另一种钝化剂的情况下源自每种钝化剂的单独益处的总和。与没有一种或两种钝化剂的电池相比,包含第一钝化剂和第二钝化剂二者的电池可以具有减少的气体逸出,和/或与没有一种或两种钝化剂的电池相比,可以具有增加的循环寿命。关于具有和不具有第一钝化剂和第二钝化剂的电池的循环寿命的实验数据在以下实施例部分中更详细地描述。

[0105] 在一些实施方案中,第二钝化剂包含非溶剂。非溶剂可以包括不会使电化学电池中的其他材料溶剂化的材料。根据某些实施方案,非溶剂可以包括添加剂。

[0106] 在某些实施方案中,第二钝化剂包含不溶于电解质的化合物,即,不可溶于电解质或可以以低于0.5重量%的水平溶于电解质的化合物(即,化合物可以占所得溶液的小于0.5重量%)。在一些实施方案中,第二钝化剂包含被配置为至少略微地溶解和/或能够溶解在电解质中的化合物。根据一些实施方案,第二钝化剂包含可以微溶、或被配置为以0.5重量%至4重量%的水平溶解和/或能够溶解在电解质中的化合物。在某些实施方案中,第二钝化剂包含可以溶于电解质中、或被配置成以至少4重量%的水平溶解和/或能够溶解的化合物。

[0107] 在某些实施方案中,第二钝化剂不溶于电解质中,即,其不可溶于电解质中或可以以低于0.5重量%的水平溶于电解质(即,第二钝化剂可以占所得溶液的小于0.5重量%)。在一些实施方案中,第二钝化剂被配置为至少略微地溶解和/或能够溶解在电解质中。根据一些实施方案,第二钝化剂可以微溶、或被配置为以0.5重量%至4重量%的水平溶解和/或能够溶解在电解质中。在某些实施方案中,第二钝化剂可以溶于电解质中、或被配置为以至少4重量%的水平溶解和/或能够溶解。

[0108] 合适的第二钝化剂可以包含但不限于含硼化合物,例如包含(草酸)硼酸根的化合物。(草酸)硼酸根可以包括例如双(草酸)硼酸阴离子和/或二氟(草酸)硼酸阴离子。根据某些实施方案,第二钝化剂可以包含盐。在一些实施方案中,包含盐的第二钝化剂可以包含锂阳离子。例如,锂盐可以包括双(草酸)硼酸锂(LiBOB)和/或二氟(草酸)硼酸锂。在一些实施方案中,锂盐可以包括LiBOB。

[0109] 根据一些实施方案,第二钝化剂可以包含不是盐的材料(非盐化合物)。在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含含马来酰亚胺的基团。不希望受到理论的束缚,认为马来酰亚胺双键能够进行氧化反应以形成与电极如阴极相邻的膜。根据某些实施方案,含马来酰亚胺的化合物包含苯基、羧基和/或酰亚胺基。在某些实施方案中,第二钝化剂可以包含马来酰亚胺基苯氧基-苯基化合物,例如2,2-双[4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)苯基]丙烷。

[0110] 在某些实施方案中,第二钝化剂可以包含硅烷化合物、或含有至少一个硅原子的化合物。在一些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)能够与第二电极表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应(例如,可以被配置为与第二电极表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应)。例如,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有与第二电极表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应的反应性基团。不希望受理论的束缚,这样的反应可以减少或防止第二电极表面处的-OH和-COOH基团与第一钝化剂和/或与电解质中的组分(例如,电解质溶剂)反应。根据某些实施方案,硅烷化合物(或含硅化合物)可以包含适合与-OH和-COOH基团反应的一个或更多个官能团,例如离去基团。在一些实施方案中,离去基团可以包括烷氧基和/或卤素基团。合适的烷氧基的非限制性实例包括线性烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基,以及支化烷氧基,例如叔丁氧基。合适的卤素基团的非限制性实例包括氟、氯、溴、碘和碲基团。在一些实施方案中,离去基团除了能够与-OH和-COOH基团反应之外,还能够与另外的离去基团反应。

[0111] 硅烷化合物(或含硅化合物)可以包含任何合适数量的离去基团。在一些实施方案中,硅烷化合物可以具有一个离去基团。根据某些实施方案,结合至第二电极表面的这样的硅烷化合物可能无法与电化学电池中存在的其他物质进行任何进一步的结合。在一些实施方案中,具有单个离去基团的硅烷化合物可以与第二电极表面反应以形成单层。单层可以覆盖表面的至少一部分。在一些实施方案中,单层基本上是连续的。在一些实施方案中,单层如本文所述基本上是不连续的。根据某些实施方案,可以在电池组装之前(例如,在第二电极的表面上)形成单层、或者包含硅烷或含硅化合物的任何其他合适的层。

[0112] 在某些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有两个离去基团或三个离去基团。在一些这样的实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以被配置为通过单个离去基团的反应结合和/或能够结合至第二电极表面,然后,另外的一个或两个离去基团可用于结合至诸如残留的水(例如,来自电解质)、第一钝化剂、不包含硅烷的另外的第二钝化剂、和/或另外的硅烷分子的物质。在一些这样的实施方案中,包含两个或三个离去基团的硅烷化合物可以彼此反应(以及可能与第二电极表面反应)以在第二电极处形成多层。根据某些实施方案,可以在电池组装之前(例如,在第二电极的表面上)形成多层。在一些实施方案中,各离去基团具有相同的化学结构。在某些实施方案中,硅烷化合物可以包含具有不同化学结构的至少两个离去基团。

[0113] 在某些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有不是离去基团而是能够与第二电极表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应和/或相互作用使得第二电极表面钝化的基团的至少一个表面反应性基团或官能团。根据一些实施方案,这样的表面反应性基团可以与-OH和/或-COOH基团形成共价结合和/或范德华结合。不是离去基团的表面反应性基团的非限制性实例包括氨基、线性和支化烷基氨基、线性和支化芳基氨基例如氨基丙基、甲硅烷氧基、巯基、酸、线性和支化芳氧基、羟基、磷酸盐/酯基团、和硫酸盐/酯基团。在一些实施方案中,单层和/或多层可以由包含至少一个表面反应性基团的硅烷化合物形成。在某些实施方案中,单层和/或多层可以由包含至少一个表面反应性基团并且不包含离去基团的硅烷化合物形成。

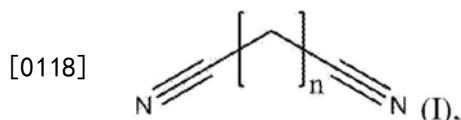
[0114] 在一些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有至少一个不是离去基团并且不是表面反应性基团的官能团。这样的基团的非限制性实例包括线性和支化烷基以及

线性和支化芳基。

[0115] 合适的硅烷化合物的非限制性实例包括氯三甲基硅烷、原硅酸四乙酯、氨基丙基三乙氧基硅烷、三氯十八烷基硅烷、六甲基二硅氮烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷和二甲基十八烷基((3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氯化铵。

[0116] 根据某些实施方案,第二钝化剂可以包含能够进行聚合反应的基团,例如乙烯基。在一些实施方案中,第二钝化剂可以在电化学电池经历任何充电或放电之前包含乙烯基。在一些这样的实施方案中,使包含乙烯基的第二钝化剂暴露于电极可以引起第二钝化剂的电聚合以在该电极上形成钝化层。例如,使包含乙烯基的第二钝化剂暴露于第一电极可以引起第二钝化剂的电聚合以在第一电极上形成钝化层。另外地或替代地,使包含乙烯基的第二钝化剂暴露于第二电极可以引起第二钝化剂的电聚合以在第二电极上形成钝化层。在某些实施方案中,第二钝化剂在电池经历任何充电或放电之前不包含乙烯基,但是在充电或放电期间可以进行反应使得其形成乙烯基。其非限制性实例包括碳酸酯,例如氟代碳酸亚乙酯和二氟代碳酸亚乙酯。对于这些钝化剂,第二钝化剂在形成乙烯基之后可以进行电聚合以在第一电极和/或第二电极上形成钝化层。在一些实施方案中,第二钝化剂还可以包含第二官能团(例如,不与-OH和/或-COOH基团反应的第二官能团),但是其可以以有益的方式与另外的电池组分相互作用。例如,在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含可以被配置为中和和/或能够中和在电池循环期间可能产生的某些酸的碱性基团。在某些实施方案中,碱性基团可以是阿累尼乌斯(Arrhenius)碱性基团、布朗斯台德-劳里(Bronsted-Lowry)碱性基团和路易斯(Lewis)碱性基团中的一者或更多者。

[0117] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含溶剂。在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含二腈溶剂。合适的二腈溶剂的实例包括但不限于具有如式(I)的结构化合物:



[0119] 其中n可以为3至8的任何值。

[0120] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含氟代碳酸烷基酯,例如氟代碳酸亚乙酯和/或二氟代碳酸亚乙酯。

[0121] 在某些实施方案中,电化学电池可以包含多于一种类型的第二钝化剂。例如,在一些实施方案中,电化学电池可以包含含(草酸)硼酸根的化合物(例如,LiBOB和/或二氟(草酸)硼酸锂)和被配置为进行和/或能够进行聚合反应以在第二个表面上形成钝化层的化合物、或者含(草酸)硼酸根的化合物(例如,LiBOB和/或二氟(草酸)硼酸锂)和在添加至电池时不包含乙烯基但是在电池循环期间形成乙烯基的化合物。在某些实施方案中,电化学电池可以包含含(草酸)硼酸根的化合物(例如,LiBOB和/或二氟(草酸)硼酸锂)和氟代碳酸亚乙酯二者、或者含(草酸)硼酸根的化合物(例如,LiBOB和/或二氟(草酸)硼酸锂)和二氟代碳酸亚乙酯二者。在一些实施方案中,电化学电池可以包含含(草酸)硼酸根的化合物(例如,LiBOB和/或二氟(草酸)硼酸锂)、氟代碳酸亚乙酯和二氟代碳酸亚乙酯中的每一者。第二钝化剂的其他组合也是可能的。还应理解,上述任何第二钝化剂可以是单独的或与上述任何另外的第二钝化剂组合。

[0122] 第二钝化剂可以以任何合适的量存在于电化学电池中。在一些情况下,相对于电

解质的总重量(包括任何溶解的或添加的组分例如第一钝化剂和第二钝化剂),第二钝化剂可以以小于或等于约30重量%的量存在于电化学电池中。例如,在一些实施方案中,相对于电解质的总重量,存在于电化学电池中的第二钝化剂的总重量小于或等于约30重量%、小于或等于约28重量%、小于或等于约25重量%、小于或等于约22重量%、小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于电解质的总重量,存在于电化学电池中的第二钝化剂的总重量大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、大于约15重量%、大于约18重量%、大于约20重量%、大于约22重量%、大于约25重量%、或者大于约28重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.2重量%至约30重量%、约0.5重量%至约30重量%、约0.2重量%至约20重量%、约0.5重量%至约20重量%、约1重量%至约8重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、或者约8重量%至约20重量%)。其他范围也是可能的。应理解,在存在多于一种第二钝化剂的实施方案(例如,电化学电池包含至少双(草酸)硼酸锂和氟代碳酸亚乙酯)中,第二钝化剂的总重量应理解是指存在于电化学电池中的各第二钝化剂的重量总和。还应理解,电解质的总重量是指存在的任何电解质溶剂、存在的任何电解质聚合物(例如,在凝胶电解质或固态电解质的情况下)、溶解或悬浮在电解质中(例如,在电解质溶剂中)的任何盐以及溶解和/或悬浮在电解质中(例如,在电解质溶剂中)的任何第一钝化剂和/或第二钝化剂的重量的总和。

[0123] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含具有草酸(硼酸)根的物质(例如,LiBOB、二氟(草酸)硼酸锂),相对于电解质的总重量,电化学电池中的具有(草酸)硼酸根的物质总重量可以小于或等于约30重量%、小于或等于约28重量%、小于或等于约25重量%、小于或等于约22重量%、小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于电解质的总重量,电化学电池中的具有(草酸)硼酸根的物质总重量大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、大于约15重量%、大于约18重量%、大于约20重量%、大于约22重量%、大于约25重量%、或者大于约28重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.2重量%至约30重量%、约0.2重量%至约20重量%、约0.5重量%至约20重量%、约1重量%至约8重量%、约1重量%至约6重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、或者约8重量%至约20重量%)。其他范围也是可能的。

[0124] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含氟代碳酸亚乙酯,相对于电解质的总重量,电化学电池中的氟代碳酸亚乙酯的总重量可以小于或等于约30重量%、小于或等于约28重量%、小于或等于约25重量%、小于或等于约22重量%、小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约

4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于电解质的总重量,电解质中的氟代碳酸亚乙酯的总重量大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、大于约15重量%、大于约18重量%、大于约20重量%、大于约22重量%、大于约25重量%、或者大于约28重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.2重量%至约30重量%、约15重量%至约20重量%、或者约20重量%至约25重量%)。其他范围也是可能的。

[0125] 在一些情况下,相对于第二电极内的电活性材料的总重量,第二钝化剂可以以小于或等于约20重量%的量存在于电化学电池中。例如,在一些实施方案中,相对于第二电极内的电活性材料的总重量,存在于电化学电池中的第二钝化剂的总重量小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于第二电极内的电活性材料的总重量,存在于电化学电池中的第二钝化剂的总重量大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、或者大于约15重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.2重量%至约20重量%、约0.5重量%至约20重量%、约1重量%至约8重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、或者约8重量%至约20重量%)。其他范围也是可能的。

[0126] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以包含具有(草酸)硼酸根的物质(例如,LiBOB、二氟(草酸)硼酸锂),相对于第二电极内的电活性材料的总重量,电化学电池中的具有(草酸)硼酸根的物质总重量可以小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于第二电极内的电活性材料的总重量,电化学电池中的具有(草酸)硼酸根的物质总重量大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、或者大于约15重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.2重量%至约20重量%、约0.5重量%至约20重量%、约1重量%至约8重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、或者约8重量%至约20重量%)。其他范围也是可能的。

[0127] 在一些实施方案中,第二钝化剂可以为或者可以包含氟代碳酸亚乙酯,相对于第二电极内的电活性材料的总重量,电化学电池中的氟代碳酸亚乙酯的总重量可以小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于第二电极内的电活性材料的总重量,电化学电池中的氟代碳酸亚乙酯的总重量大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重

量%、大于约15重量%、或者大于约18重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.2重量%至约20重量%、约0.5重量%至约20重量%、约1重量%至约8重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、约8重量%至约20重量%)。其他范围也是可能的。

[0128] 在一些实施方案中,在电化学电池的第一次使用或第一次放电之前使用各种组分的已知量来测量第二钝化剂(例如,具有(草酸)硼酸根的物质、LiBOB、二氟(草酸)硼酸锂、氟代碳酸亚乙酯、二氟代碳酸亚乙酯)的重量%。在另一些实施方案中,重量%是在电池的循环寿命期间的某个时间点测量的。在一些这样的实施方案中,可以停止电化学电池的循环,并且可以使用例如气相色谱-质谱法确定电解质中第二钝化剂的重量%。也可以使用其他方法,例如NMR,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和元素分析。

[0129] 在一些实施方案中,第一钝化剂包含非溶剂。非溶剂可以包括不会使电化学电池中的另外的材料溶剂化的材料。根据某些实施方案,非溶剂可以包括添加剂。

[0130] 在某些实施方案中,第一钝化剂包含不溶于电解质的化合物,即,不可溶于电解质或可以以低于0.5重量%的水平溶于电解质的化合物(即,化合物试剂可以占包含其的溶液的小于0.5重量%)。在一些实施方案中,第一钝化剂包含被配置为至少略微地溶解和/或能够溶解在电解质中的化合物。根据一些实施方案,第一钝化剂包含可以微溶、或被配置为以0.5重量%至4重量%的水平溶解和/或能够溶解在电解质中的化合物。在某些实施方案中,第一钝化剂包含可以溶于电解质中、或被配置为以至少4重量%的水平溶解和/或能够溶解的化合物。

[0131] 在某些实施方案中,第一钝化剂不溶于电解质中,即,其不可溶于电解质中或可以以低于0.5重量%的水平溶于电解质中(即,第一钝化剂可以占所得溶液的至多0.5重量%)。在一些实施方案中,第一钝化剂被配置为至少略微地溶解和/或能够溶解在电解质中。根据一些实施方案,第一钝化剂可以微溶、或被配置为以0.5重量%至4重量%的水平溶解和/或能够溶解在电解质中。在某些实施方案中,第一钝化剂可以溶于电解质中、或被配置为以至少4重量%的水平溶解和/或能够溶解。

[0132] 在一些实施方案中,第一钝化剂包含含氮化合物。含氮化合物可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。根据本发明的多个示例性实施方案,“含氮化合物”包括含有N-O(例如,硝基)官能团和/或胺官能团的化合物。N-O官能团可以被限定为包含与氧原子结合的氮原子的官能团。因此,在一些实施方案中,第一钝化剂是含N-O的化合物。根据这些实施方案的多个示例性方面,一种或更多种含氮化合物可以包括一种或更多种无机硝酸盐/酯;有机硝酸盐/酯;无机亚硝酸盐/酯;有机亚硝酸盐/酯;硝基化合物;胺;以及包含选自聚乙烯亚胺、聚磷腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚苯胺、聚电解质(例如,具有硝基脂族部分作为官能团)和胺基中的单体、低聚物和/或聚合物的其他化合物,例如聚丙烯酰胺、聚烯丙基胺和聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚酰胺;等等。在一些实施方案中,第一钝化剂是作为非溶剂的含氮化合物。在一些实施方案中,第一钝化剂是不含腈基的含氮化合物。

[0133] 可以使用的无机硝酸盐/酯的实例包括但不限于:硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸铯、硝酸钡和硝酸铵。可以使用的有机硝酸盐/酯的实例包括但不限于硝酸吡啶、硝酸胍和硝酸二烷基咪唑𬰪。作为具体实例,用作含氮化合物的硝酸盐/酯可以选自硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸铯、硝酸钡、硝酸铵、硝酸吡啶、硝酸丙酯、硝酸异丙酯和硝酸

二烷基咪唑鎓。硝酸盐/酯可以为硝酸锂和/或硝酸吡啶。无机硝酸盐/酯(如果存在的话)可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。有机硝酸盐/酯(如果存在的话)可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。

[0134] 可以使用的无机亚硝酸盐/酯的实例包括但不限于:亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸钙、亚硝酸铯、亚硝酸钡和亚硝酸铵。可以使用的有机亚硝酸盐/酯的实例包括但不限于亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯和亚硝酸辛酯。作为具体实例,用作含氮化合物的亚硝酸盐/酯可以选自亚硝酸锂、亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸钙、亚硝酸铯、亚硝酸钡、亚硝酸铵和亚硝酸乙酯。亚硝酸盐/酯可以为亚硝酸锂。

[0135] 可以使用的硝基化合物的实例包括但不限于:硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯、硝基吡啶、二硝基吡啶。

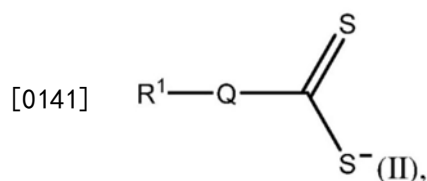
[0136] 可以使用的其他有机N-O化合物的实例包括但不限于吡啶N-氧化物、烷基吡啶N-氧化物和四甲基哌啶N-氧基(TEMPO)。

[0137] 含氮材料可以为可溶性化合物(例如,可溶于电解质的化合物),例如某些无机硝酸盐/酯、有机硝酸盐/酯、无机亚硝酸盐/酯、有机亚硝酸盐/酯、硝基化合物、胺和上述其他化合物。或者,含氮材料可以为在电解质中基本上不溶的化合物。如本文所使用的,“基本上不溶”意指化合物在电解质中的溶解度小于1重量%或小于0.5重量%;除非另有说明,否则本文所述的所有百分比均为重量或质量百分比。

[0138] 基本上不溶的化合物可以通过例如使不溶的阳离子、单体、低聚物或聚合物例如聚苯乙烯或纤维素连接至含氮化合物上以形成聚硝基苯乙烯或硝化纤维素而形成。一种这样的基本上不溶的化合物为硝酸辛酯。另外地或替代地,可以将诸如K、Mg、Ca、Sr、Al的盐的化合物、芳族烃或诸如丁基醚的醚添加至电解质中,以降低诸如无机硝酸盐/酯、有机硝酸盐/酯、无机亚硝酸盐/酯、有机亚硝酸盐/酯、有机硝基化合物等的含氮化合物的溶解度,使得原本可溶或易变的含氮材料变得在电解质中基本上不溶和/或基本上稳定。

[0139] 另一种降低含氮材料的易变性和/或溶解度以形成基本上不溶的含氮化合物的方法包括使N-O(例如,硝基)和/或胺官能团连接至具有例如约8至约25个碳原子的长碳链上,以形成具有面向电解质溶液的活性基团(例如,硝酸盐/酯)的胶束型结构。

[0140] 在一些实施方案中,第一钝化剂包含如式(II)中的结构:



[0142] 其中Q选自Se、O、S、PR²、NR²、CR²₂和SiR²₂,并且R¹和R²各自可以相同或不同,任选地连接。R¹和R²可以各自独立地包括以下中的一者或更多者:氢;氧;硫;卤素;卤化物;氮;磷;经取代或未经取代的支化或非支化的脂族的;经取代或未经取代的环状的;经取代或未经取代的支化或非支化的无环的;经取代或未经取代的支化或非支化的杂脂族的;经取代或未经取代的支化或非支化的酰基;经取代或未经取代的芳基;和经取代或未经取代的杂芳基。R¹可以通过碳-Q键结合至Q。例如,R¹可以为CH₃、CH₂OCH₃、CH₂SCH₃、CH₂CF₃、CH₂N(CH₃)₂和/或CH₂P(CH₃)₂。式(II)中所示的结构可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。

[0143] 在某些实施方案中,Q选自Se、O、S、PR²、CR²₂和SiR²₂,并且R¹和R²各自可以相同或不

同,任选地连接。 R^1 和 R^2 可以各自独立地包括以下中的一者或更多者:氢;氧;硫;卤素;卤化物;氮;磷;经取代或未经取代的支化或非支化的脂族的;经取代或未经取代的环状的;经取代或未经取代的支化或非支化的无环的;经取代或未经取代的支化或非支化的杂脂族的;经取代或未经取代的支化或非支化的酰基;经取代或未经取代的芳基;和经取代或未经取代的杂芳基。 R^1 可以通过碳-Q键结合至Q。在一些实施方案中, R^1 为烷基,例如具有少于5个碳的烷基。在一些实施方案中, R^2 为烷基,例如具有少于5个碳的烷基。在一些实施方案中, R^1 和 R^2 二者均为烷基,和/或 R^1 和 R^2 二者均为具有少于5个碳的烷基。在一些实施方案中, R^1 可以为 CH_3 、 CH_2OCH_3 、 CH_2SCH_3 、 CH_2CF_3 、 $CH_2N(CH_3)_2$ 、和/或 $CH_2P(CH_3)_2$ 。

[0144] 在某些实施方案中,Q选自Se、O、S、 NR^2 、 PR^2 、 CR^2_2 和 SiR^2_2 。在一些实施方案中,Q为O或 NR^2 。在另一个实施方案中,Q为 NR^2 。Q可以为 NR^2 ,并且 R^1 和 R^2 二者可以为烷基,例如具有少于5个碳的烷基。在一些实施方案中,Q为O。Q可以为O,并且 R^1 可以为烷基,例如具有少于5个碳的烷基。在一个特定实施方案中,Q为硫。在一些实施方案中,第一钝化剂为包含如式(II)的结构的黄原酸盐,使得Q为氧。黄原酸盐可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。在某些实施方案中,第一钝化剂为包含式(II)中的结构的二硫代氨基甲酸盐,使得Q为 NR^2 。二硫代氨基甲酸盐可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。在一个示例性实施方案中,第一钝化剂包含如式(II)的结构,其中Q为氧并且 R^1 为 C_2H_5 。在另一个示例性实施方案中,第一钝化剂包含如式(II)的结构,其中Q为硫并且 R^1 为 C_2H_5 。在又一个示例性实施方案中,第一钝化剂包含如式(II)的结构,其中Q为 NR^2 并且 R^1 和 R^2 各自为 C_2H_5 。在第三示例性实施方案中,第一钝化剂包含如式(II)的结构,其中Q为O并且 R^1 为叔丁基。

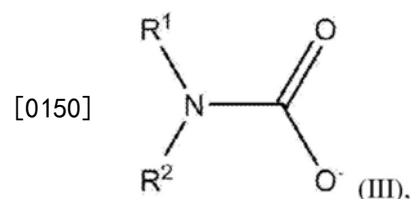
[0145] 在一些实施方案中,第一钝化剂包含叔丁基黄原酸根阴离子或三唑-二硫代氨基甲酸盐阴离子。

[0146] 在某些实施方案中,包含如式(II)的结构的的第一钝化剂还包含阳离子。在某些实施方案中,阳离子选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、经取代或未经取代的铵、和有机阳离子例如胍𬼶或咪唑𬼶。在一些情况下,第一钝化剂可以是多阴离子的。

[0147] 在一些实施方案中,第一钝化剂包含以下中的一者或更多者:黄原酸锂、黄原酸钾、乙基黄原酸锂、乙基黄原酸钾、异丁基黄原酸锂、异丁基黄原酸钾、叔丁基黄原酸锂、叔丁基黄原酸钾、二硫代氨基甲酸盐锂、二硫代氨基甲酸盐钾、二乙基二硫代氨基甲酸盐锂和二乙基二硫代氨基甲酸盐钾。

[0148] 在某些实施方案中, R^1 可以为聚合物的重复单元,Q可以为氧,并且第一钝化剂可以为包含黄原酸盐/酯官能团的聚合物。合适的包含黄原酸盐/酯官能团的聚合物可以包含具有黄原酸盐/酯官能团的一种或更多种单体。在一些实施方案中,包含黄原酸盐/酯官能团的聚合物可以是包含两种或更多种单体(其中至少一者包含黄原酸盐/酯官能团)的共聚物。

[0149] 根据某些实施方案,第一钝化剂可以包含如式(III)的结构:



[0151] 其中 R^1 和 R^2 各自可以相同或不同,任选地连接。 R^1 和 R^2 可以各自独立地包括以下中的一者或更多者:氢;氧;硫;卤素;卤化物;氮;磷;经取代或未经取代的支化或非支化的脂族的;经取代或未经取代的环状的;经取代或未经取代的支化或非支化的无环的;经取代或未经取代的支化或非支化的杂脂族的;经取代或未经取代的支化或非支化的酰基;经取代或未经取代的芳基;和经取代或未经取代的杂芳基。 R^1 和/或 R^2 可以通过碳-氮键结合至氮原子。例如, R^1 和 R^2 可以各自独立地为 CH_3 、 CH_2OCH_3 、 CH_2SCH_3 、 CH_2CF_3 、 $CH_2N(CH_3)_2$ 和/或 $CH_2P(CH_3)_2$ 。式(III)中所示的结构可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。

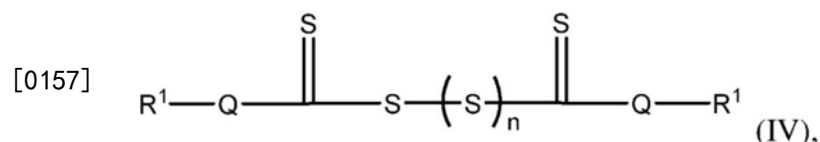
[0152] 在某些实施方案中,包含如式(III)的结构的第一钝化剂还包含阳离子。在某些实施方案中,阳离子选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Ca^{+2} 、 Mg^{+2} 、经取代或未经取代的铵、和有机阳离子例如胍鎓或咪唑鎓。在一些情况下,第一钝化剂可以是多阴离子的。

[0153] 根据一些实施方案,第一钝化剂可以包含氨基甲酸锂和/或氨基甲酸钾。

[0154] 在某些实施方案中, R^1 和 R^2 中的至少一者可以为聚合物的重复单元,并且第一钝化剂可以为多氨基甲酸盐。合适的多氨基甲酸盐可以包含具有氨基甲酸盐官能团的一种或更多种单体。在一些实施方案中,多氨基甲酸盐可以为包含两种或更多种单体(其中至少一者包含氨基甲酸盐官能团)的共聚物。

[0155] 如本文所述,在一些实施方案中,第一钝化剂源自第一钝化剂前体。在某些实施方案中,电化学电池包含第一钝化剂前体,使得例如第一钝化剂前体在并入到电化学电池之后氧化成如本文所述的第一钝化剂。例如,在一些实施方案中,第一钝化剂可以在电化学电池的充电/放电期间由第一钝化剂前体形成。例如,在一些情况下,第一钝化剂前体可以被添加至电化学电池中(例如,在电解质中、作为第一电极或第二电极的一部分、作为电池中的层的一部分),在其中第一钝化剂前体中的至少一部分形成如本文所述的第一钝化剂。

[0156] 在一些实施方案中,第一钝化剂前体包含如式(IV)的结构:



[0158] 其中Q各自独立地选自Se、O、S、 PR^2 、 NR^2 、 CR^2_2 和 SiR^2_2 ,以及 R^1 和 R^2 各自可以相同或不同,任选地连接。 R^1 和/或 R^2 可以各自独立地包括以下中的一者或更多者:氢;氧;硫;卤素;卤化物;氮;磷;经取代或未经取代的支化或非支化的脂族的;经取代或未经取代的环状的;经取代或未经取代的支化或非支化的无环的;经取代或未经取代的支化或非支化的杂脂族的;经取代或未经取代的支化或非支化的酰基;经取代或未经取代的芳基;和经取代或未经取代的杂芳基。 R^1 可以通过碳-Q键结合至Q。例如, R^1 可以为 CH_3 、 CH_2OCH_3 、 CH_2SCH_3 、 CH_2CF_3 、 $CH_2N(CH_3)_2$ 和/或 $CH_2P(CH_3)_2$ 。在某些实施方案中,各种情况的Q独立地选自Se、O、S、 NR^2 、 PR^2 、 CR^2_2 和 SiR^2_2 。式(IV)所示的结构可以以本文关于第一钝化剂所描述的量存在。

[0159] 在一些情况下,各个Q可以相同或不同,并且选自氧、硫和 NR^2 。在一个特定实施方案中,各个Q相同并且为硫。在另一个实施方案中,各个Q相同并且为 NR^2 。在一些实施方案中,各个Q相同并且为氧。

[0160] 在一个示例性实施方案中,第一钝化剂前体包含如式(IV)的结构,其中各个Q相同并且为氧,并且 R^1 为 C_2H_5 。在另一个示例性实施方案中,第一钝化剂前体包含如式(IV)的结

构,其中各个Q相同并且为硫,并且 R^1 为 C_2H_5 。在又一个示例性实施方案中,第一钝化剂前体包含如式(IV)的结构,其中各个Q相同并且为 NR^2 ,其中 R^1 和 R^2 各自为 C_2H_5 。

[0161] 在一些实施方案中,n为1(使得第一钝化剂前体包含二硫键)。在某些实施方案中,n为2至6(使得第一钝化剂前体包含多硫化物)。在一些情况下,n为1、2、3、4、5、6、或其组合(例如,1至3、2至4、3至5、4至6、1至4、或1至6)。

[0162] 根据某些实施方案,第一钝化剂可以包含溶剂。溶剂可以以在本文中关于第一钝化剂所描述的量存在。如本文所用,溶剂可以为使得电化学电池的任何另外的组分溶剂化的任何物质。在一些实施方案中,第一钝化剂可以包含具有脂族、环状和/或无环化学结构的醚。可以使用的无环醚的实例包括但不限于二乙醚、二丙醚、二丁醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷和1,3-二甲氧基丙烷。可以使用的环醚的实例包括但不限于四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二氧戊环、1,3-二氧戊环和三烷。可以使用的聚醚的实例包括但不限于二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)、四乙二醇二甲醚(四甘醇二甲醚)、高级甘醇二甲醚、乙二醇二乙氧基醚、二乙二醇二乙氧基醚、三乙二醇二乙氧基醚、二丙二醇二甲醚和丁二醇醚。在一些实施方案中,第一钝化剂可以包含二氧戊环和/或1,4-二氧戊环。

[0163] 其他第一钝化剂也是可能的。例如,第一钝化剂可以包含含有乙烯基的物质,例如碳酸亚乙烯酯。含有乙烯基的物质可以以本文中关于第一钝化剂所描述的量存在。作为另一个实例,第一钝化剂可以包含磺内酯。包含磺内酯的物质可以以本文中关于第一钝化剂所描述的量存在。在一些实施方案中,第一钝化剂包含含有乙烯基的磺内酯,例如丙-1-烯-1,3-磺内酯。不希望受任何特定理论束缚,认为包含乙烯基的第一钝化剂可以反应以形成设置在第一电极上的低聚物和/或聚合物。设置在第一电极上的低聚物和/或聚合物可以在其上形成减少第一电极上的一种或更多种物质的分解(例如第一电极处的电解质中存在的一种或更多种物质的分解)的层(例如,钝化层)。

[0164] 在一些实施方案中,第一钝化剂包含含有(草酸)磷酸根的物质。例如,第一钝化剂可以包含三(草酸)磷酸锂。

[0165] 第一钝化剂可以以任何合适的量存在于电化学电池中。在一些情况下,相对于电解质(包括任何溶解的或添加的组分例如第一钝化剂和第二钝化剂)的总重量,第一钝化剂可以以小于或等于约20重量%的量存在于电化学电池中。例如,在一些实施方案中,相对于电解质的总重量,存在于电化学电池中的第一钝化剂的总重量小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于电解质的总重量,存在于电化学电池中的第一钝化剂的总重量大于约0.1重量%、大于约0.2重量%、大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、或者大于约15重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.1重量%至约20重量%、约0.5重量%至约20重量%,0.5重量%至约4重量%、约1重量%至约8重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、或者约8重量%至约20重量%)。其他范围也是可能的。应理解,在存在多于一种第一钝化剂的实施方案(例如,电化学电池包含作为第一钝化剂的溶剂和含氮

化合物)中,第一钝化剂的总重量应理解为是指存在于电化学电池中的各种第一钝化剂的重量的总和。

[0166] 在一些情况下,相对于第一电极内的电活性材料的总重量,第一钝化剂可以以小于或等于约100重量%的量存在于电化学电池中。例如,在一些实施方案中,相对于第一电极内的电活性材料的总重量,存在于电化学电池中的第一钝化剂的总重量小于或等于约100重量%、小于或等于约80重量%、小于或等于约60重量%、小于或等于约40重量%、小于或等于约20重量%、小于或等于约18重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约12重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约8重量%、小于或等于约6重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约4重量%、小于或等于约3重量%、小于或等于约2重量%、或者小于或等于约1重量%。在某些实施方案中,相对于第一电极内的电活性材料的总重量,存在于电化学电池中的第一钝化剂的总重量大于约0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、小于或等于约3重量%、大于约4重量%、大于约6重量%、大于约8重量%、大于约10重量%、大于约15重量%、大于约20重量%、大于约40重量%、大于约60重量%、或者大于或等于约80重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.5重量%至约20重量%、约1重量%至约8重量%、约4重量%至约10重量%、约6重量%至约15重量%、约8重量%至约20重量%、或者约20重量%至100重量%)。其他范围也是可能的。

[0167] 在一些实施方案中,在电化学电池的第一次使用或第一次放电之前使用各种组分的已知量来测量第一钝化剂的重量%。在另一些实施方案中,重量%是在电池的循环寿命期间的某个时间点测量的。在一些这样的实施方案中,可以停止电化学电池的循环,并且可以使用例如气相色谱-质谱法确定电解质中的第一钝化剂的重量%。也可以使用其他方法,例如NMR、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和元素分析。

[0168] 电化学电池中的第一钝化剂的总重量与第二钝化剂的总重量之比可以为任何合适的值。在一些实施方案中,第一钝化剂的总重量与第二钝化剂的总重量之比可以大于或等于0.25、大于或等于0.5、大于或等于0.75、大于或等于1、大于或等于1.25、大于或等于1.5、大于或等于1.75、大于或等于2、或者大于或等于2.5。在某些实施方案中,第一钝化剂的总重量与第二钝化剂的总重量之比可以小于或等于3、小于或等于2.5、小于或等于2、小于或等于1.75、小于或等于1.5、小于或等于1.25、小于或等于1、小于或等于0.75、或者小于或等于0.5。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于0.5且小于或等于2)。其他范围也是可能的。

[0169] 在一些实施方案中,合适的第二钝化可以在电化学电池循环期间减少或防止第一钝化剂和/或电解质的组分的分解。第一钝化剂和/或电解质组分的分解可以通过任何合适的方式例如循环伏安法和/或气体分析来测量。例如,循环伏安法实验可以在电化学电池组分分解的电压处显示峰,气体分析可以显示指示在这些电压处电化学电池组分分解的气体逸出。在一些实施方案中,当经历循环伏安法时,包含第二钝化剂的电化学电池可以显示具有较小幅度的峰或不显示分解峰,这样的分解峰在没有第二钝化剂的另外的相同电池中存在。根据一些实施方案,与没有第二钝化剂的另外的相同电池相比,包含第二钝化剂的电化学电池在电化学电池循环期间可以排放更少的气体。根据一些实施方案,与没有第二钝化剂的另外的相同电池相比,包含第二钝化剂的电化学电池在电化学电池循环期间可以排放更少量的气体。

[0170] 如上所述,电化学电池可以包括设置在电极上的保护层,例如设置在第一电极和/或阳极上的保护层。当存在时,保护层可以保护其上设置有该保护层的电极。例如,保护层可以使电极与电解质隔离使得电极与电解质相互作用的程度降低(例如,大幅降低程度)和/或使得电极根本不与电解质相互作用。在一些实施方案中,保护层可以使电极与一种或更多种电解质组分(例如,电解质中的可能在电极上分解和/或进行有害反应的物质)隔离使得电极与电解质组分相互作用的程度大幅降低和/或使得电极根本不与电解质组分相互作用。

[0171] 当存在时,保护层可以为多孔的。不希望受任何特定理论束缚,认为具有特定期望的孔形态的保护层可以使其上设置有该保护层的电极与特定有利的电解质组分有利地相互作用。作为实例,特定多孔保护层可以使其上设置有该保护层的电极与被配置成使该电极钝化的一种或更多种钝化剂相互作用。然后,保护层可以保护经钝化的电极。在某些情况下,这样的保护层还可以减少或消除电极与另外的不利电解质组分之间的相互作用。在一些方面,保护层可以为基本上多孔的(例如,具有相对高的孔隙率)。在某些方面,保护层的孔隙率可以为至少约25%、至少约50%、至少约75%、至少约80%、至少约90%、至少约95%、至少约97%、至少约98%、至少约99%、或者至少约99.5%。在一些方面,保护层的孔隙率可以小于或等于约99.9%、小于或等于约99.5%、小于或等于约99%、小于或等于约98%、小于或等于约97%、小于或等于约95%、小于或等于约90%、小于或等于约80%、小于或等于约75%、或者小于或等于约50%。上述范围的组合也是可能的(例如,至少约25%且小于或等于约99.9%、或者至少约25%且小于或等于约80%)。其他范围也是可能的。孔隙率可以通过Brunauer-Emmett-Teller孔隙率确定。

[0172] 在一些实施方案中,保护层可以为无孔的,或者可以包括具有不允许其上设置有该保护层的电极与用于该电极的一种或更多种钝化剂相互作用的结构孔。在这样的实施方案中,电化学电池中钝化剂的存在可以仍是有益的。这样的钝化剂可以被配置成使电极的表面的由于保护层中的缺陷和/或由于在电化学电池运行期间保护层的损坏而暴露于电解质的任何部分钝化。例如,钝化剂可以使电极表面的通过保护层中的针孔暴露于电解质的任何部分钝化,和/或使电极表面的通过在电化学电池循环期间在保护层中形成的裂纹暴露于电解质的任何部分钝化。

[0173] 在一些实施方案中,保护层(或用于形成保护层材料,即保护层材料)可以对锂离子传导。

[0174] 在一些实施方案中,保护层(或用于形成保护层材料,即保护层材料)的锂离子传导率大于或等于 10^{-10} S/cm、大于或等于 10^{-9} S/cm、大于或等于 10^{-8} S/cm、大于或等于 10^{-7} S/cm、大于或等于 10^{-6} S/cm、大于或等于 10^{-5} S/cm、大于或等于 10^{-4} S/cm、大于或等于 10^{-3} S/cm、大于或等于 10^{-2} S/cm、或者大于或等于 10^{-1} S/cm。保护层(或用于形成保护层材料,即保护层材料)的锂离子传导率可以小于或等于1S/cm、小于或等于 10^{-1} S/cm、小于或等于 10^{-2} S/cm、小于或等于 10^{-3} S/cm、小于或等于 10^{-4} S/cm、小于或等于 10^{-5} S/cm、小于或等于 10^{-6} S/cm、小于或等于 10^{-7} S/cm、小于或等于 10^{-8} S/cm、或者小于或等于 10^{-9} S/cm。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于 10^{-10} S/cm且小于或等于1S/cm、或者大于或等于 10^{-5} S/cm且小于或等于1S/cm)。其他范围也是可能的。保护层的平均离子传导率可以通过在以高至3吨/cm²的压力压在两个铜圆筒之间的隔离件上采用以1kHz运行的电导桥(即,阻抗测量电路)来确

定。平均离子传导率(即,平均电阻率的倒数)可以以 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的增量测量。在一些这样的实施方案中,增加压力直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。

[0175] 在一些实施方案中,用于形成保护层材料(即,保护层材料)是基本上非离子传导的(例如,对锂离子基本上不传导)。

[0176] 在一些实施方案中,保护层是电绝缘的。保护层可以在允许相对少量的电子通过其传输的同时允许相对大量的锂离子通过其传输。

[0177] 当存在时,保护层可以包含一种或更多种玻璃、陶瓷、玻璃状陶瓷、和/或聚合物。在一些实施方案中,电化学电池包括保护层,所述保护层具有如以下文献中的一者或更多者中所描述的化学组成和/或一种或更多种特性:美国专利公开第2016/0344067号、美国专利第9,825,328号、美国专利公开第2017/0338475号和美国临时申请第62/510,430号,其各自通过引用整体并入本文。

[0178] 用于第一电极的合适的活性电极材料(例如,作为本文所述的电化学电池的阳极中的阳极活性电极物质)包括但不限于锂金属(例如,锂箔和沉积至基底上的锂)和锂合金(例如,锂-铝合金和锂-锡合金)。锂可以被包含作为一个膜或作为多个膜(任选地被保护材料例如本文所述的陶瓷材料或离子传导材料隔离)。合适的陶瓷材料包括含二氧化硅、含氧化铝和/或含锂的玻璃状材料,例如锂磷酸盐、锂铝酸盐、锂硅酸盐、锂碳酸盐、锂氧化物、锂磷氮化物、锂钽氧化物、锂铝硫化物、锂钛氧化物、锂硅硫化物、锂锗硫化物、锂铝硫化物、锂硼硫化物、锂磷硫化物、以及前述中的两者或更多者的组合。用于本文所述的实施方案的合适的锂合金可以包括锂与铝、镁、硅(silicium)(硅(silicon))、镉、银、和/或锡的合金。虽然在一些实施方案中这些材料可以是优选的,但也考虑其他电池化学物质。在一些实施方案中,第一电极可以包含一种或更多种粘合剂材料(例如,聚合物等)。

[0179] 在一些实施方案中,第一电极的厚度可以为例如约1微米至约200微米。例如,第一电极的厚度可以小于约200微米、小于约100微米、小于约50微米、小于约25微米、小于约10微米、或者小于约5微米。在某些实施方案中,第一电极的厚度可以大于或等于约1微米、大于或等于约5微米、大于或等于约10微米、大于或等于约25微米、大于或等于约50微米、大于或等于约100微米、或者大于或等于约150微米。上述范围的组合也是可能的(例如,约1微米至约200微米、约1微米至约100微米、约5微米至约50微米、约5微米至约25微米、或约10微米至约25微米)。其他范围也是可能的。厚度的选择可以取决于电池设计参数,例如期望的过量的锂、循环寿命、和第二电极的厚度。

[0180] 在一些实施方案中,第二电极内的电活性材料(例如,本文所述的电化学电池的阴极中的阴极活性电极物质)可以包括金属氧化物。在一些实施方案中,可以使用嵌入型电极(例如,锂嵌入型阴极,在本文中也称为锂离子嵌入型阴极)(例如,作为第二电极)。可以嵌入电活性材料的离子(例如,碱金属离子)的合适的材料的非限制性实例包括氧化物、钛硫化物和铁硫化物。在一些实施方案中,第二电极可以包括包含锂过渡金属氧化物或锂过渡金属磷酸盐的嵌入型电极。另外的实例包括 Li_xCoO_2 (在本文中也称为锂钴氧化物,例如 $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$)、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (例如, $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$)、 Li_xCoPO_4 、 Li_xMnPO_4 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (在本文中也称为锂镍锰钴氧化物,例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{4/5}\text{Mn}_{1/10}\text{Co}_{1/10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/10}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$)。X(例如,对于具有如本文其他地方所述的化学组成 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 的嵌入型阴极,其中M为金属或金属的组合)可以大于或等于0且小

于或等于2。当电化学电池完全放电时，X通常大于或等于1且小于或等于2，而当电化学电池完全充电时，X通常小于1。在一些实施方案中，完全充电的电化学电池的x值可以大于或等于1且小于或等于1.05、大于或等于1且小于或等于1.1、或者大于或等于1且小于或等于1.2。另外的实例包括 Li_xNiPO_4 ，其中 $0 < x \leq 1$ ； $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ ，其中 $x+y=2$ （例如， $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ）； $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ （在本文中也称为锂镍钴铝氧化物）； LiFePO_4 （在本文中也称为锂铁磷酸盐）；及其组合。在一些实施方案中，第二电极内的电活性材料可以包括锂过渡金属磷酸盐（例如， LiFePO_4 ），其在某些实施方案中可以被硼酸盐和/或硅酸盐取代。

[0181] 在某些实施方案中，第二电极内的电活性材料（例如，本文所述的电化学电池的阴极中的阴极活性电极物质）可以包括电活性过渡金属硫属化物、电活性传导聚合物、和/或电活性含硫材料、及其组合。如本文所用，术语“硫属化物”涉及包含元素氧、硫和硒中的一者或更多者的化合物。合适的过渡金属硫属化物的实例包括但不限于选自Mn、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os和Ir中的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物。在一个实施方案中，过渡金属硫属化物选自镍、锰、钴和钒的电活性氧化物、和铁的电活性硫化物。在一个实施方案中，第二电极（例如，作为本文所述的电化学电池的阴极中的阴极活性电极物质）可以包含电活性传导聚合物。合适的电活性传导聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔中的电活性电子传导聚合物。在某些实施方案中，可以期望使用聚吡咯、聚苯胺、和/或聚乙炔作为传导聚合物。

[0182] 在一些实施方案中，本文所述的电化学电池被设计成包括含有相对于锂金属具有中等电压的电活性材料（例如，本文所述的电化学电池的阴极中的阴极活性电极物质）的第二电极。电活性材料相对于锂金属的电压可以通过以下方式来测量：首先使包含电活性材料和锂金属的电化学电池以C/5的速率循环至少四次（例如，5次、6次、8次、10次），然后使电化学电池以C/5的速率放电，并在电池放电时测量电压。然后确定在放电过程中测量的平均电压，该值被认为是相对于锂金属的电压。在某些实施方案中，第二电极内的电活性材料相对于锂金属的电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中，第二电极内的电活性材料相对于锂金属的电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的（例如，大于或等于2.8V且小于或等于4.5V）。其他范围也是可能的。

[0183] 在一些实施方案中，本文所述的电化学电池被设计成包括含有相对于锂金属具有中等开路电压的电活性材料（例如，本文所述的电化学电池的阴极中的阴极活性电极物质）的第二电极。电活性材料相对于锂金属的开路电压可以通过在包含电活性材料和锂金属的电池被充电至其容量的一半时确定电池的开路电压来测量。这可以通过首先通过使电池循环而确定电池的容量来实现。然后将电池充电至其测量容量的一半，并将其放置两分钟。在这些步骤之后，可以测量开路电压。在某些实施方案中，第二电极内的电活性材料相对于锂金属的开路电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中，第二电极内的电活性材料相对于锂金属的开路电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于

3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2.8V且小于或等于4.5V)。其他范围也是可能的。

[0184] 在一些实施方案中,电活性材料(例如,用于第二电极)的除其相对于锂的电压和开路电压之外的特性也可能是相关的。例如,在一些实施方案中,电化学电池可以包括包含电活性材料(例如,本文所述的电化学电池的阴极中的阴极活性电极物质)的第二电极,所述电活性材料在作为充电和/或放电期间的循环寿命的函数的相对于锂的电压的值中表现出一个或更多个平台,并且平台的值可以为以上关于材料相对于锂金属的电压所描述的值中的一者或更多者。如本文所用,当电活性材料在充电和/或放电过程的至少一些部分期间表现出恒定或基本恒定的相对于锂的电压(例如,变化小于或等于10%、或者小于或等于5%)时,电活性材料表现出平台(即,平台电压)。电活性材料发生平台的电压(即,平台电压)可以通过以下方式来确定:采用与用于确定电活性材料相对于锂金属的电压相同的过程,评估是否观察到与平台一致的任何区域,并确定这些区域(如果存在的话)中的平均电压。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的平台电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的平台电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2.8V且小于或等于4.5V)。其他范围也是可能的。

[0185] 作为另一个实例,电化学电池可以包括包含电活性材料的第二电极,所述电活性材料将适合于在正常运行条件下充电至小于5V、小于4.5V、小于4V、或小于3.5V(例如,如果电活性材料将第二电极分别充电至例如5V、4.5V、4V、或3.5V或更高,则该电活性材料通常会被视为滥用测试,将不被制造商所推荐,和/或会存在安全问题)。

[0186] 在一些实施方案中,在包括锂金属电极的电池中的充电和/或放电过程期间测量的电压中的一者或更多者(例如,最大电压、最小电压、中值电压、模态电压)可以具有以上关于平均电压所描述的值中的一者或更多者。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的最大电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的最大电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2.8V且小于或等于4.5V)。其他范围也是可能的。

[0187] 在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的最小电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的最小电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2.8V且小于或等于4.5V)。其他范围也是可能的。

[0188] 在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的中值电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的中值电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2.8V且小于或等于4.5V)。其他范围也是可能的。

[0189] 在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的模态电压大于或等于2.8V、大于或等于3V、大于或等于3.2V、大于或等于3.4V、大于或等于3.6V、大于或等于3.8V、大于或等于4.0V、大于或等于4.2V、或者大于或等于4.4V。在某些实施方案中,第二电极内的电活性材料相对于锂金属的模态电压小于或等于4.5V、小于或等于4.2V、小于或等于4.0V、小于或等于3.8V、小于或等于3.6V、小于或等于3.4V、小于或等于3.2V、或者小于或等于3V。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2.8V且小于或等于4.5V)。其他范围也是可能的。

[0190] 下表1示出了多种阴极材料的相对于锂金属的电压。

[0191] 表1

	材料	电压 (V)
	FeS	1.2 至 1.5
[0192]	FeS ₂	1.4 至 1.6
	BiPb ₂ O ₅	1.5
	Bi ₂ O ₃	1.5
	CuO	1.5
	CuS	1.5
	PbCuS	1.5
	电活性传导聚合物	从<2 至 3.7
	过渡金属硫化物和硒化物	1.2 至 2.1
	硫	2.1 至 2.2
	Ag ₂ V ₄ O ₁₁	2.5 (第一平台); 1.5 (第二平台)
	I ₂	2.8
	SO ₂	2.85
	MnO ₂	3
	(CF) _x	3
	Ag ₂ CrO ₄	3.1 (第一平台); 2.6 (第二平台)
	LiFePO ₄	3.3

[0193]	V_2O_5	3.3 (第一平台); 2.4 (第二平台)
	$CuCl_2$	3.3 (第一平台); 2.9 (第二平台); 2.5 (第三平台)
	$SOCl_2$	3.5 (在 $BrCl$ 的存在下为 3.7 至 3.8)
	SO_2Cl_2	3.7
	CoO_2	4
	$LiNi_xMn_yCo_zO_2$, 其中 $x+y+z=1$	4.0
	$LiNiO_2$	4.0
	$LiMn_2O_4$	4.1 (第一平台); 3.9 (第二平台)
	Li_xMnPO_4	4.1
	$LiCoO_2$	4.2
	$LiMn_{3/2}Ni_{1/2}O_4$	4.7 至 5.1
	$LiCoPO_4$	4.8
	Li_xNiPO_4	5.1

[0194] 不希望受任何理论束缚,与使用相对较低电压的电极相比,使用具有中等电压的电极(例如,作为第二电极、或阴极)可以是有益的,因为其可以实现具有更高理论能量密度的电池。然而,中等电压的电极也可能具有增强的对一种或更多种电解质组分的反应性,这可能引起对电池性能具有负面影响(例如较低的循环寿命)的化学反应。例如,在一些实施方案中,中等电压的电极可能与电解质中的某些物质(例如,第一钝化剂)反应,这可能引起气态副产物的产生和/或电池循环寿命的降低。例如,一些第一钝化剂对具有相对较低的相对于锂金属的电压的阴极可以具有最低的反应性或不具有反应性,但对具有中等的相对于锂金属的电压的阴极可以具有反应性(例如,较高的反应性)。在一些这样的实施方案中,与包括具有中等的相对于锂金属的电压的阴极(所有其他要素相同)的电池相比,包括具有相对较低的相对于锂金属的电压的阴极的电池可以具有更低的理论能量密度,但具有更长的循环寿命。然而,当电池中存在本文所述的第二钝化剂时,其可以使第二电极钝化,从而降低第二电极与第一钝化剂的反应性。因此,例如,当电化学电池包括中等电压的电极(例如,作为第二电极、或阴极)时,除第一钝化剂之外还存在第二钝化剂可以对电池性能具有有益的效果。例如,当各电池中包含第一钝化剂和第二钝化剂时,与包括具有相对较低的相对于锂金属的电压的阴极的电池相比,包括具有中等的相对于锂金属的电压的阴极的电池可以具有更高的理论能量密度并且具有相当的循环寿命。如本文所用,中等电压的电极/阴极是相对于锂金属的电压大于或等于2.8V且小于或等于4.5V的电极/阴极。

[0195] 然而,应理解,使用本文所述的第一钝化剂和第二钝化剂可以产生其他益处,并且在一些实施方案中,这样的组合可以与相对于锂金属不具有中等电压的电极一起使用。

[0196] 在一些实施方案中,用作本文所述的电化学电池中的第二电极(例如,阴极)中的电活性材料的活性电极材料包括电活性含硫材料(例如,锂-硫电化学电池)。如本文所用,“电活性含硫材料”涉及(即,是指)包含任何形式的元素硫的电活性材料,其中电化学活性涉及硫原子或部分的氧化或还原。如本领域已知的,可用于实施本发明的电活性含硫材料的性质可以广泛地改变。例如,在一个实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在另一个

实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。因此,合适的电活性含硫材料可以包括但不限于:元素硫、以及包含硫原子和碳原子的有机材料(其可以是或可以不是聚合物的)。合适的有机材料包括还包含杂原子、传导聚合物链段、复合材料和传导聚合物的那些材料。

[0197] 在某些实施方案中,含硫材料(例如,呈氧化形式)包含多硫化物部分 S_m ,所述多硫化物部分 S_m 选自共价 S_m 部分、离子 S_m 部分和离子 S_m^{2-} 部分,其中 m 为等于或大于3的整数。在一些实施方案中,含硫聚合物的多硫化物部分 S_m 的 m 为等于或大于6的整数或者等于或大于8的整数。在一些情况下,含硫材料可以为含硫聚合物。在一些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物主链,并且多硫化物部分 S_m 作为侧基通过其末端硫原子中的一者或两者共价结合至聚合物主链。在某些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物主链,并且多硫化物部分 S_m 通过多硫化物部分的末端硫原子的共价结合并入聚合物主链中。

[0198] 在一些实施方案中,电活性含硫材料包含多于50重量%的硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含多于75重量%的硫(例如,多于90重量%的硫)。

[0199] 如本领域技术人员已知的,本文所述的电活性含硫材料的性质可以广泛地改变。在一些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。

[0200] 在某些实施方案中,如本文所述的电化学电池包括包含硫作为电活性电极物质的一个或更多个阴极(例如,第二电极)。在一些这样的实施方案中,阴极包含元素硫作为电活性电极物质。在一些实施方案中,选择添加剂使得添加剂与第一电极(例如,阳极)的电活性物质不同并且与第二电极(例如,阴极)的电活性物质不同。例如,可以选择第一钝化剂和/或第二钝化剂使得它们与第一电极(例如,阳极)的电活性物质不同并且与第二电极(例如,阴极)的电活性物质不同。在某些实施方案中,选择添加剂前体使得添加剂前体与第一电极的电活性物质不同并且与第二电极的电活性物质不同。例如,可以选择第一钝化剂前体和/或第二钝化剂前体使得它们与第一电极(例如,阳极)的电活性物质不同并且与第二电极(例如,阴极)的电活性物质不同。

[0201] 根据某些实施方案,在充电和/或放电期间向本文所述的电化学电池施加各向异性力可以是有利的。在某些实施方案中,本文所述的电化学电池和/或电极可以被配置成在保持其结构完整性的同时承受施加的各向异性力(例如,施加以增强电池内电极的形态的力)。在一些实施方案中,钝化层(例如,设置在第一电极(例如阳极)上的钝化层、设置在第二电极(例如阴极)上的钝化层)可以被配置成在保持其结构完整性的同时承受施加的各向异性力。向包含一种或更多种钝化剂的电化学电池施加力可以使得形成具有有益特性的钝化层(例如,与在没有力的情况下形成的钝化层相比)和/或可以增强钝化剂使电极钝化的能力。向设置在电极上的钝化层施加力可以增强钝化层使其上设置有该钝化层的电极钝化的能力。

[0202] 在某些实施方案中,本文所述的任何电极可以为电化学电池的一部分,该部分被构造和布置成使得在电池的充电和/或放电期间的至少一段时间期间,向电池施加具有垂直于电化学电池内的电极(例如,包含锂金属和/或锂合金的阳极)的活性表面的分量的各向异性力。在某些实施方案中,本文所述的任何钝化层可以为电化学电池的一部分,该部分被构造和布置成使得在电池的充电和/或放电期间的至少一段时间期间,向电池施加具有

垂直于电化学电池内的电极(例如,包含锂金属和/或锂合金的阳极)的活性表面的分量的各向异性力。在一组实施方案中,可以选择施加的各向异性力以增强电极(例如,阳极如锂金属和/或锂合金阳极)和/或钝化层(例如,设置在阳极如锂金属和/或锂合金阳极上的钝化层)的形态。

[0203] “各向异性力”具有其在本领域中的普通含义,并且意指在所有方向上不相等的力。在所有方向上相等的力为例如流体或材料内的流体或材料的内部压力,例如物体的内部气体压力。在所有方向上不相等的力的实例包括指向特定方向的力,例如由桌上的物体通过重力施加在桌上的力。各向异性力的另一个实例包括由围绕物体的周界布置的带施加的力。例如,橡胶带或螺旋扣可以围绕其所卷绕的物体的周界施加力。然而,带无法对物体的外表面的未与带接触的任何部分上施加任何直接力。此外,当带沿第一轴伸展至比第二轴更大的程度时,与平行于第二轴施加的力相比,带可以在平行于第一轴的方向上施加更大的力。

[0204] 在某些这样的情况下,各向异性力包括垂直于电化学电池内的电极的活性表面的分量。如本文所用,术语“活性表面”用于描述电极的可以发生电化学反应的表面。例如,参照图4D,电化学电池9210可以包括第二电极9212(其可以包括活性表面9218)和/或第一电极9216(其可以包括活性表面9220)。电化学电池9210还包括电解质9214。在图4D中,各向异性力9250的分量9251垂直于第二电极的活性表面和第一电极的活性表面二者。在一些实施方案中,各向异性力包括垂直于钝化层的与电解质接触的表面的分量。

[0205] 具有与表面“垂直的分量”的力具有其如本领域普通技术人员所理解的普通含义,并且包括例如在基本上垂直于表面的方向上至少部分地施加其自身的力。例如,在具有放在桌上的物体并且仅受重力影响的水平桌的情况下,物体施加基本上完全垂直于桌表面的力。如果还在水平桌表面上横向推动物体,则物体在桌上施加力,该力虽然不完全垂直于水平表面,但包括垂直于桌表面的分量。普通技术人员可以理解这些术语的其他实例,特别是如本文件的描述中应用的其他实例。在弯曲表面(例如,凹面或凸面)的情况下,各向异性力的垂直于电极的活性表面的分量可以对应于垂直于在施加各向异性力的点处与弯曲表面相切的平面的分量。在一些情况下,可以在一个或更多个预定位置处施加各向异性力,其任选地分布在阳极的活性表面上和/或钝化层的表面上。在一些实施方案中,各向异性力均匀地施加在第一电极(例如,阳极)的活性表面上和/或均匀地施加在钝化层的与电解质接触的表面上。

[0206] 当在充电和/或放电期间向电化学电池(例如,在电池的充电和/或放电期间)施加各向异性力时,本文所述的任何电化学电池特性和/或性能指标可以单独或彼此组合实现。在某些实施方案中,向电极、向钝化层和/或向电化学电池(例如,在电池的充电和/或放电期间的至少一段时间期间)施加的各向异性力可以包括垂直于电极(例如,电化学电池内的阳极如锂金属和/或锂合金阳极)的活性表面的分量。在某些实施方案中,各向异性力的垂直于电极的活性表面的分量限定至少约 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $12\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $14\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $16\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $18\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $22\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $24\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $26\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $28\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $32\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $34\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $36\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $38\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $42\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $44\text{kg}/\text{cm}^2$ 、至少约 $46\text{kg}/\text{cm}^2$ 、或至少约

48kg/cm²的压力。在某些实施方案中,各向异性力的垂直于活性表面的分量可以例如限定小于约50kg/cm²、小于约48kg/cm²、小于约46kg/cm²、小于约44kg/cm²、小于约42kg/cm²、小于约40kg/cm²、小于约38kg/cm²、小于约36kg/cm²、小于约34kg/cm²、小于约32kg/cm²、小于约30kg/cm²、小于约28kg/cm²、小于约26kg/cm²、小于约24kg/cm²、小于约22kg/cm²、小于约20kg/cm²、小于约18kg/cm²、小于约16kg/cm²、小于约14kg/cm²、小于约12kg/cm²、小于约10kg/cm²、小于约8kg/cm²、小于约6kg/cm²、小于约4kg/cm²、或小于约2kg/cm²的压力。上述范围的组合也是可能的(例如,至少约1kg/cm²且小于约50kg/cm²、至少约1kg/cm²且小于约40kg/cm²、至少约1kg/cm²且小于约30kg/cm²、至少约1kg/cm²且小于约20kg/cm²、或至少约10kg/cm²且小于约20kg/cm²)。其他范围也是可能的。

[0207] 在某些实施方案中,向电极、向钝化层和/或向电化学电池(例如,在电池的充电和/或放电期间的至少一段时间期间)施加的各向异性力可以包括垂直于钝化层(例如,设置在电化学电池内的阳极如锂金属和/或锂合金阳极上的钝化层)的与电解质接触的表面的分量。在某些实施方案中,各向异性力的垂直于钝化层的与电解质接触的活性表面的分量限定至少约1kg/cm²、至少约2kg/cm²、至少约4kg/cm²、至少约6kg/cm²、至少约8kg/cm²、至少约10kg/cm²、至少约12kg/cm²、至少约14kg/cm²、至少约16kg/cm²、或至少约18kg/cm²的压力。在某些实施方案中,各向异性力的垂直于钝化层的与电解质接触的表面的分量可以例如限定小于约20kg/cm²、小于约18kg/cm²、小于约16kg/cm²、小于约14kg/cm²、小于约12kg/cm²、小于约10kg/cm²、小于约8kg/cm²、小于约6kg/cm²、小于约4kg/cm²、或小于约2kg/cm²的压力。上述范围的组合也是可能的(例如,至少约1kg/cm²且小于约20kg/cm²、或至少约10kg/cm²且小于约20kg/cm²)。其他范围也是可能的。

[0208] 如本文所述的在充电和/或放电期间施加的各向异性力可以使用本领域已知的任何方法施加。在一些实施方案中,可以使用压缩弹簧来施加力。可以使用其他元件(在外壳结构的内部或外部)来施加力,这些元件包括但不限于Belleville垫圈、机械螺钉、气动装置和/或重物等。在一些情况下,可以在将电池嵌入外壳结构中之前对其进行预压缩,并且在将其嵌入外壳结构之后,其可以膨胀以对电池产生净力。用于施加这样的力的合适的方法详细描述在例如美国专利第9,105,938号中,其通过引用整体并入本文。

[0209] 在一些实施方案中,电解质包括非水性电解质。合适的非水性电解质可以包括有机电解质,例如液体电解质、凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质。这些电解质可以任选地包含如本文所述的一种或更多种离子电解质盐(例如,以提供或增强离子传导性)。可用的非水性液体电解质溶剂的实例包括但不限于非水性有机溶剂,例如N-甲基乙酰胺;乙腈;缩醛;缩酮;酯(例如,碳酸的酯);碳酸酯(例如,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟代碳酸亚乙酯);砜;亚硫酸酯;环丁砜;磺酰亚胺(例如,双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐);脂族醚;无环醚;环醚;甘醇二甲醚;聚醚;磷酸酯(例如,六氟磷酸酯);硅氧烷;二氧戊环;N-烷基吡咯烷酮;含硝酸酯的化合物;前述物质的取代形式;及其共混物。可以使用的无环醚的实例包括但不限于二乙醚、二丙醚、二丁醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷和1,3-二甲氧基丙烷。可以使用的环醚的实例包括但不限于四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二氧戊环、1,3-二氧戊环和三烷。可以使用的聚醚的实例包括但不限于二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)、四乙二醇二甲醚(四甘醇二甲醚)、

高级甘醇二甲醚、乙二醇二乙烷基醚、二乙二醇二乙烷基醚、三乙二醇二乙烷基醚、二丙二醇二甲醚和丁二醇醚。可以使用的砜的实例包括但不限于环丁砜、3-甲基环丁砜和3-环丁烯砜。前述物质的氟化衍生物也可用作液体电解质溶剂。

[0210] 在一些情况下,也可以使用本文所述的溶剂的混合物。例如,在一些实施方案中,溶剂的混合物选自1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环和二乙二醇二甲醚、1,3-二氧戊环和三乙二醇二甲醚、以及1,3-二氧戊环和环丁砜。在某些实施方案中,溶剂的混合物包含碳酸二甲酯和碳酸亚乙酯。在一些实施方案中,溶剂的混合物包含碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲酯。在一些情况下,混合物中两种溶剂的重量比可以为约5重量%:95重量%至95重量%:5重量%。例如,在一些实施方案中,电解质包含碳酸二甲酯:碳酸亚乙酯的50重量%:50重量%混合物。在某些另外的实施方案中,电解质包含碳酸亚乙酯:碳酸乙基甲酯的30重量%:70重量%混合物。电解质可以包含碳酸二甲酯:碳酸亚乙酯的混合物,其中碳酸二甲酯:碳酸亚乙酯的比率小于或等于50重量%:50重量%且大于或等于30重量%:70重量%。

[0211] 在一些实施方案中,电解质可以包含氟代碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物。氟代碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的重量比可以为约20重量%:80重量%、或约25重量%:75重量%。氟代碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的重量比可以大于或等于20重量%:80重量%且小于或等于约25重量%:75重量%。

[0212] 合适的凝胶聚合物电解质的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化膜(NAFION树脂)、聚二乙烷基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网络结构、以及前述物质的共混物。

[0213] 合适的固体聚合物电解质的非限制性实例包括聚醚、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网络结构、以及前述物质的共混物。

[0214] 在一些实施方案中,钝化剂(例如,第一钝化剂和/或第二钝化剂)至少部分可溶于电解质中。在某些实施方案中,钝化剂基本上可溶于电解质中。在一些实施方案中,钝化剂在电解质中的溶解度为至少约1重量%、至少约2重量%、至少约5重量%、至少约10重量%、或至少约15重量%。在某些实施方案中,钝化剂在电解质中的溶解度小于或等于约20重量%、小于或等于约15重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约5重量%、或者小于或等于约2重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,至少约1重量%且小于或等于约20重量%)。其他范围也是可能的。如本文所用,溶解度在25℃和1atm下测量。

[0215] 在一些实施方案中,电解质呈具有特定厚度的层的形式。电解质层的厚度可以为例如至少1微米、至少5微米、至少10微米、至少15微米、至少20微米、至少25微米、至少30微米、至少40微米、至少50微米、至少70微米、至少100微米、至少200微米、至少500微米、或至少1mm。在一些实施方案中,电解质层的厚度小于或等于1mm、小于或等于500微米、小于或等于200微米、小于或等于100微米、小于或等于70微米、小于或等于50微米、小于或等于40微米、小于或等于30微米、小于或等于20微米、小于或等于10微米、或者小于或等于50微米。其他值也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0216] 在一些实施方案中,电解质包含至少一种锂盐。例如,在一些情况下,至少一种锂

盐选自LiSCN、LiBr、LiI、LiSO₃CH₃、LiNO₃、LiPF₆、LiBF₄、LiB(Ph)₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li₂SiF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、双(草酸)硼酸锂、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(CnF_{2n+1}SO₂)₃(其中n为1至20范围内的整数)、和(CnF_{2n+1}SO₂)_mXLi(其中n为1至20范围内的整数,当X选自氧或硫时m为1,当X选自氮或磷时m为2,以及当X选自碳或硅时m为3)。

[0217] 当存在时,锂盐可以以各种合适的浓度存在于电解质中。在一些实施方案中,锂盐以大于或等于0.01M、大于或等于0.02M、大于或等于0.05M、大于或等于0.1M、大于或等于0.2M、大于或等于0.5M、大于或等于1M、大于或等于2M、或者大于或等于5M的浓度存在于电解质中。锂盐可以以小于或等于10M、小于或等于5M、小于或等于2M、小于或等于1M、小于或等于0.5M、小于或等于0.2M、小于或等于0.1M、小于或等于0.05M、或者小于或等于0.02M的浓度存在于电解质中。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于0.01M且小于或等于10M、或者大于或等于0.01M且小于或等于5M)。其他范围也是可能的。

[0218] 在一些实施方案中,电解质可以以有利的量包含LiPF₆。在一些实施方案中,电解质以大于或等于0.01M、大于或等于0.02M、大于或等于0.05M、大于或等于0.1M、大于或等于0.2M、大于或等于0.5M、大于或等于1M、或者大于或等于2M的浓度包含LiPF₆。电解质可以以小于或等于5M、小于或等于2M、小于或等于1M、小于或等于0.5M、小于或等于0.2M、小于或等于0.1M、小于或等于0.05M、或者小于或等于0.02M的浓度包含LiPF₆。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于0.01M且小于或等于5M)。其他范围也是可能的。

[0219] 在一些实施方案中,电解质可以同时包含组合特别有益的多种物质。例如,在一些实施方案中,电解质包含氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和LiPF₆。氟代碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的重量比可以为20重量%:80重量%至25重量%:75重量%,并且电解质中LiPF₆的浓度可以为约1M(例如,0.05M至2M)。电解质还可以包含双(草酸)硼酸锂(例如,在电解质中的浓度为0.1重量%至6重量%、0.5重量%至6重量%、或1重量%至6重量%)和/或三(草酸)磷酸锂(例如,在电解质中的浓度为1重量%至6重量%)。

[0220] 在一些实施方案中,电化学电池包括保护层和如前述段落中所述的电解质(例如,包含氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、LiPF₆、任选的双(草酸)硼酸锂和/或三(草酸)磷酸锂)。保护层可以为多孔的和/或可以在各向异性力下。保护层的孔隙率可以为约25%(或更高)。各向异性力的大小可以为至少约10kg/cm²且小于约20kg/cm²。

[0221] 如本文所述,在一些实施方案中,电化学电池包括隔离件。隔离件通常包含聚合物材料(例如,在暴露于电解质时溶胀或不溶胀的聚合物材料)。在一些实施方案中,隔离件位于电解质与电极之间(例如,电解质与第一电极之间、电解质与第二电极之间、电解质与阳极之间、或电解质与阴极之间)。

[0222] 隔离件可以被配置成抑制(例如,防止)第一电极与第二电极之间的物理接触,这种物理接触可能引起电化学电池的短路。隔离件可以被配置成基本上非电子传导的,这可以抑制隔离件引起电化学电池短路的程度。在某些实施方案中,隔离件的全部或部分可以由体积电阻率为至少约10⁴欧姆-米、至少约10⁵欧姆-米、至少约10¹⁰欧姆-米、至少约10¹⁵欧姆-米,或至少约10²⁰欧姆-米的材料形成。体积电阻率可以在室温(例如,25摄氏度)下测量。

[0223] 在一些实施方案中,隔离件可以为离子传导性的,而在另一些实施方案中,隔离件是基本上非离子传导的。在一些实施方案中,隔离件的平均离子传导率为至少约10⁻⁷S/cm、至少约10⁻⁶S/cm、至少约10⁻⁵S/cm、至少约10⁻⁴S/cm、至少约10⁻²S/cm、或至少约10⁻¹S/cm。在

某些实施方案中,隔离件的平均离子传导率可以小于或等于约1S/cm、小于或等于约 10^{-1} S/cm、小于或等于约 10^{-2} S/cm、小于或等于约 10^{-3} S/cm、小于或等于约 10^{-4} S/cm、小于或等于约 10^{-5} S/cm、小于或等于约 10^{-6} S/cm、小于或等于约 10^{-7} S/cm、或者小于或等于约 10^{-8} S/cm。上述范围的组合也是可能的(例如,平均离子传导率为至少约 10^{-8} S/cm且小于或等于约 10^{-1} S/cm)。离子传导率的其他值也是可能的。传导率可以在室温(例如,25摄氏度)下测量。

[0224] 在一些实施方案中,隔离件的平均离子传导率可以通过在以高至3吨/cm²的压力压在两个铜圆筒之间的隔离件上采用以1kHz运行的电导桥(即,阻抗测量电路)来确定。平均离子传导率(即,平均电阻率的倒数)可以以500kg/cm²的增量测量。在一些这样的实施方案中,增加压力直到在样品中不再观察到平均离子传导率的变化。

[0225] 在一些实施方案中,隔离件可以为固体。隔离件可以为多孔的从而允许电解质溶剂通过其。在一些情况下,除了可以通过隔离件的孔的溶剂或留在隔离件的孔中的溶剂之外,隔离件基本上不包含溶剂(像在凝胶中一样)。在另一些实施方案中,隔离件可以呈凝胶的形式。

[0226] 隔离件可以由各种材料制成。隔离件可以在一些情况下是聚合物的,或者在另一些情况下由无机材料(例如,玻璃纤维滤纸)形成。合适的隔离件材料的实例包括但不限于:聚烯烃(例如,聚乙烯、聚(丁烯-1)、聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯);聚胺(例如,聚(乙炔亚胺)和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如,聚酰胺(尼龙)、聚(ϵ -己内酰胺)(尼龙6)、聚(己二酰己二胺)(尼龙66));聚酰亚胺(例如,聚酰亚胺、聚脒和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯醚)(Kapton®)(NOMEX®)(KEVLAR®));聚醚醚酮(PEEK);乙烯基聚合物(例如,聚丙烯酰胺、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚(甲基氰基丙烯酸酯)、聚(乙基氰基丙烯酸酯)、聚(丁基氰基丙烯酸酯)、聚(异丁基氰基丙烯酸酯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(2-乙烯基吡啶)、乙烯基聚合物、聚氯三氟乙烯和聚(异己基氰基丙烯酸酯));聚缩醛;聚酯(例如,聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯);聚醚(聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)、聚(四氢呋喃)(PTMO));亚乙烯基聚合物(例如,聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氯乙烯)和聚(偏二氟乙烯));聚芳酰胺(例如,聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基异邻苯二甲酰基)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰基));聚杂芳族化合物(例如,聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并二唑(PBO)和聚苯并双噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如,聚吡咯);聚氨酯;酚聚合物(例如,苯酚-甲醛);聚炔烃(例如,聚乙炔);聚二烯(例如,1,2-聚丁二烯、顺式-1,4-聚丁二烯或反式-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如,聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDES)、聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS));和无机聚合物(例如,聚磷腈、聚膦酸盐、聚硅烷、聚硅氮烷)。在一些实施方案中,聚合物可以选自聚(正戊烯-2);聚丙烯;聚四氟乙烯;聚酰胺(例如,聚酰胺(尼龙)、聚(ϵ -己内酰胺)(尼龙6)、聚(己二酰己二胺)(尼龙66));聚酰亚胺(例如,聚脒和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯醚)(Kapton®)(NOMEX®)(KEVLAR®));聚醚醚酮(PEEK);及其组合。

[0227] 这些聚合物的机械特性和电子特性(例如,传导率、电阻率)是已知的。因此,本领域普通技术人员可以基于机械特性和/或电子特性(例如,离子和/或电子传导率/电阻率)来选择合适的材料,和/或可以基于本领域的知识结合本文描述将这样的聚合物改性成离

子传导性的(例如,针对单一离子传导)。例如,根据需要,以上和本文列出的聚合物材料还可以包含盐以提高离子传导率,所述盐例如锂盐(例如, LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 LiSO_3CH_3 、 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiB(Ph)_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、双(草酸)硼酸锂、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN(SO}_2\text{F)}_2$ 、 $\text{LiC(CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ (其中n为1至20范围内的整数)、和 $(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ (其中n为1至20范围内的整数,当X选自氧或硫时m为1,当X选自氮或磷时m为2,以及当X选自碳或硅时m为3))、和/或本文所述的其他盐。

[0228] 隔离件可以为多孔的。在一些实施方案中,隔离件孔尺寸可以例如小于5微米。在某些实施方案中,隔离件孔尺寸可以为50nm至5微米、50nm至500nm、100nm至300nm、300nm至1微米、500nm至5微米。在一些实施方案中,孔尺寸可以小于或等于5微米、小于或等于1微米、小于或等于500nm、小于或等于300nm、小于或等于100nm、或者小于或等于50nm。在一些实施方案中,孔尺寸可以大于50nm、大于100nm、大于300nm、大于500nm、或大于1微米。其他值也是可能的。上述范围的组合也是可能的(例如,孔尺寸小于300nm且大于100nm)。在某些实施方案中,隔离件可以为基本上无孔的。

[0229] 在一些实施方案中,本文所述的电化学电池包括至少一个集流体。在一些情况下,用于集流体的材料可以选自金属(例如,铜、镍、铝、钝化金属和其他合适的金属);金属化聚合物;导电聚合物;包含分散在其中的传导性颗粒的聚合物;和其他合适的材料。在某些实施方案中,对于所选材料,使用物理气相沉积、化学气相沉积、电化学沉积、溅射、刮涂、闪蒸或任何其他合适的沉积技术将集流体沉积至电极层上。在一些情况下,集流体可以单独形成并结合至电极结构。然而,应理解,在一些实施方案中,不需要或不存在与电活性层分开的集流体。

[0230] 本文所述的某些实施方案涉及形成电极浆料,例如在形成浆料与将浆料施加至集流体之间的时间段内保持类流体特性的电极浆料。这些浆料比不保持类流体特性的浆料(例如,至少一部分已胶凝化和/或固化的浆料)更易于加工(例如,更易于混合,更易于施加,更易于均匀施加)。浆料可以包含颗粒状电活性材料和溶剂。在一些实施方案中,浆料还可以包含粘合剂和/或一种或更多种添加剂。浆料内的颗粒状电活性材料可以具有趋于促进凝胶化的一种或更多种特征(例如,其可以具有小的平均颗粒尺寸、其可以包含一定量的镍),但仍为具有类流体特性的浆料的组分。在一些实施方案中,存在于颗粒状电活性材料的表面上的一个或更多个反应性基团(例如, $-\text{OH}$ 基团、 $-\text{COOH}$ 基团)可以在形成浆料之前(例如,通过暴露于如本文所述的第二钝化剂、通过暴露于硅烷化合物)被钝化。

[0231] 如本文所用,浆料通常是但并非总是包含至少一种液体组分和至少一种固体组分的材料。固体组分可以至少部分地悬浮在液体中和/或至少部分地溶解在液体中。

[0232] 图5A至图5C示出了用于形成包含类流体特性的浆料的方法的一个非限制性实施方案。在图5A中,将电活性材料210暴露于钝化剂220(例如,硅烷化合物)。钝化剂可以引起电活性材料的表面上的一个或更多个基团(例如, $-\text{OH}$ 基团、 $-\text{COOH}$ 基团)被改性使得它们具有降低的胶凝化或固化趋势的方式(例如,通过除去一个或更多个表面基团或者使一个或更多个表面基团改性、通过在电活性材料的表面上形成硅烷涂层)与它们反应。

[0233] 图5B示出了将经钝化的电活性材料212添加至包含粘合剂230和溶剂240的流体中。在该步骤结束时,形成了类似流体的浆料2000,如图5C中说明性地示出的。虽然在图5B或图5C中未示出,但在一些实施方案中,浆料还可以包含一种或更多种添加剂(例如,电子

传导材料)。

[0234] 如上所述,在一些实施方案中,浆料可以具有类流体特性。即,当浆料经历振荡剪切应变时,对于至少一个频率(或在频率范围内),浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量。在一些实施方案中,当浆料在大于或等于 0.001秒^{-1} 、大于或等于 0.01秒^{-1} 、大于或等于 0.1秒^{-1} 、大于或等于 1秒^{-1} 、大于或等于 10秒^{-1} 、或者大于或等于 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时,对于至少一个频率(或在频率范围内),浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量。在一些实施方案中,当浆料在小于或等于 1000秒^{-1} 、小于或等于 100秒^{-1} 、小于或等于 10秒^{-1} 、小于或等于 1秒^{-1} 、小于或等于 0.1秒^{-1} 、或者小于或等于 0.01秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时,对于至少一个频率(或在频率范围内),浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于 0.01秒^{-1} 且小于或等于 100秒^{-1} 、或者大于或等于 0.1秒^{-1} 且小于或等于 10秒^{-1})。其他范围也是可能的。浆料的损耗模量和储能模量可以通过使用锥角为 1° 的同心圆筒流变仪使浆料在 25°C 下经历振荡剪切流变来确定。可以使浆料在线性粘弹性状态下以从 0.1 弧度/秒至 1000 弧度/秒的递增角频率经历应变。

[0235] 在一些实施方案中,当浆料在大于或等于 0.001秒^{-1} 、大于或等于 0.01秒^{-1} 、大于或等于 0.1秒^{-1} 、大于或等于 1秒^{-1} 、大于或等于 10秒^{-1} 、或者大于或等于 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时,对于每个频率,浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量。在一些实施方案中,当浆料在小于或等于 1000秒^{-1} 、小于或等于 100秒^{-1} 、小于或等于 10秒^{-1} 、小于或等于 1秒^{-1} 、小于或等于 0.1秒^{-1} 、或者小于或等于 0.01秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时,对于每个频率(或在频率范围内),浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于 0.01秒^{-1} 且小于或等于 100秒^{-1} 、或者大于或等于 0.1秒^{-1} 且小于或等于 10秒^{-1})。其他范围也是可能的。

[0236] 在一些实施方案中,浆料的损耗模量可以显著高于储能模量。例如,当经历振荡剪切应变(例如,在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下、在 0.1秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下)时,对于至少一个频率(或频率范围),浆料的损耗模量与浆料的储能模量的比率可以大于或等于2、大于或等于5、大于或等于10、大于或等于20、大于或等于50、大于或等于100、大于或等于200、大于或等于500、大于或等于1000、大于或等于2000、或者大于或等于5000。在一些实施方案中,当经历振荡剪切应变(例如,在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下、在 0.1秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下)时,对于至少一个频率(或频率范围),浆料的损耗模量与浆料的储能模量的比率可以小于或等于10,000、小于或等于5000、小于或等于2000、小于或等于1000、小于或等于500、小于或等于200、小于或等于100、小于或等于50、小于或等于20、小于或等于10、或者小于或等于5。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2且小于或等于10,000)。其他范围也是可能的。在一些实施方案中,当浆料经历其他范围的振荡频率时,上述比率范围是可能的。

[0237] 在一些实施方案中,浆料的损耗模量可以显著高于储能模量。例如,当经历振荡剪切应变(例如,在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下、在 0.1秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下)时,对于每个频率,浆料的损耗模量与浆料的储能模量的比率可以大于或等于2、大于或等于5、大于或等于10、大于或等于20、大于或等于50、大于或等于100、大于或等于200、大于或等于500、大于或等于1000、大于或等于2000、或者大于或等于5000。在一些实施方案中,当经历振荡剪切应变(例如,在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下、在 0.1秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下)时,对于每个频率,浆料的损耗模量与浆料的储能模量的比率可以小于或等于10,000、小于或等于5000、小于

或等于2000、小于或等于1000、小于或等于500、小于或等于200、小于或等于100、小于或等于50、小于或等于20、小于或等于10、或者小于或等于5。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于2且小于或等于10,000)。其他范围也是可能的。在一些实施方案中,当浆料经历其他范围的振荡频率时,上述比率范围是可能的。

[0238] 在一些实施方案中,浆料的损耗模量经一段时间(例如,在将浆料的所有组分组合之后的一段时间)可以大于其储能模量(例如,在上述比率范围中的一者或更多者内)。例如,对于至少一个频率(或频率范围),持续至少1小时、至少2小时、至少6小时、至少12小时、至少1天、或至少1周的时间段,浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量(例如,当浆料在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时、当浆料在 0.1秒^{-1} 至 10秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时)。在一些实施方案中,对于至少一个频率,持续至多1个月、至多1周、至多1天、至多12小时、至多6小时、或至多2小时的时间段,浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量(例如,当浆料在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时、当浆料在 0.1秒^{-1} 至 10秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时)。上述范围的组合也是可能的(例如,至少1小时且至多1个月)。其他范围也是可能的。在一些实施方案中,当浆料经历其他范围的振荡频率时,浆料的损耗模量经上述时间段可以大于其储能模量。

[0239] 在一些实施方案中,对于每个频率,持续至少1小时、至少2小时、至少6小时、至少12小时、至少1天、或至少1周的时间段,浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量(例如,当浆料在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时、当浆料在 0.1秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时)。在一些实施方案中,对于每个频率,持续至多1个月、至多1周、至多1天、至多12小时、至多6小时、或至多2小时的时间段,浆料的损耗模量可以大于浆料的储能模量(例如,当浆料在 0.01秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时、当浆料在 0.1秒^{-1} 至 100秒^{-1} 的频率下经历振荡剪切应变时)。上述范围的组合也是可能的(例如,至少1小时且至多1个月)。其他范围也是可能的。在一些实施方案中,当浆料经历其他范围的振荡频率时,浆料的损耗模量经上述时间段可以大于其储能模量。

[0240] 在一些实施方案中,浆料可以具有相对低的粘度。例如,浆料的粘度可以小于或等于 $10^8\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、小于或等于 $5\cdot 10^7\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、小于或等于 $10^7\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、小于或等于 $5\cdot 10^6\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、小于或等于 $10^6\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、小于或等于 $5\cdot 10^5\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、小于或等于 $10^5\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、或者小于或等于 $5\cdot 10^4\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 。在一些实施方案中,浆料的粘度可以大于或等于 $10^4\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、大于或等于 $5\cdot 10^4\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、大于或等于 $10^5\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、大于或等于 $5\cdot 10^5\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、大于或等于 $10^6\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、大于或等于 $5\cdot 10^6\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、大于或等于 $10^7\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 、或者大于或等于 $5\cdot 10^7\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于 $10^4\text{MPa}\cdot\text{秒}$ 且小于或等于 $10^8\text{MPa}\cdot\text{秒}$)。其他范围也是可能的。粘度可以通过使用Ford粘度杯来确定。

[0241] 在一些实施方案中,浆料经一段时间(例如,在形成浆料与将浆料施加至集电器之间的时间段)可以保持相对恒定的粘度。在一些实施方案中,经大于或等于1小时、大于或等于2小时、大于或等于4小时、大于或等于8小时、大于或等于12小时、大于或等于1天、或者大于或等于1周且小于或等于1个月的时间段,浆料的粘度可以增加小于或等于1000%、小于或等于500%、小于或等于200%、小于或等于100%、小于或等于50%、或者小于或等于25%。在一些实施方案中,经大于或等于1小时、大于或等于2小时、大于或等于4小时、大于或等于8小时、大于或等于12小时、大于或等于1天、或者大于或等于1周且小于或等于1个月

的时间段,浆料的粘度可以增加大于或等于10%、大于或等于25%、大于或等于50%、大于或等于100%、大于或等于200%、或者大于或等于500%。上述范围的组合也是可能的(例如,经大于或等于1小时且小于或等于1个月的时间段内,大于或等于10%且小于或等于1000%)。其他范围也是可能的。

[0242] 在一些实施方案中,如本文所述的浆料可以包含颗粒状电活性材料。颗粒状电活性材料可以包括本文所述的适用于第一电极或第二电极的材料中的一者或更多者。在一些实施方案中,颗粒状电活性材料可以为锂离子嵌入材料,例如锂离子嵌入型阴极材料。这样的材料的非限制性实例包括锂过渡金属氧化物和锂过渡金属磷酸盐。另外的实例包括 Li_xCoO_2 ; Li_xNiO_2 ; Li_xMnO_2 ; $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; Li_xCoPO_4 ; Li_xMnPO_4 ; $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$; $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (例如, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{4/5}\text{Mn}_{1/10}\text{Co}_{1/10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/10}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$) ; Li_xNiPO_4 , 其中 $0 < x \leq 1$; $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$, 其中 $x+y=2$ (例如, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) ; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, 其中 $x+y+z=1$; LiFePO_4 ; 及其组合。在一些实施方案中,第二电极内的电活性材料可以包括锂过渡金属磷酸盐(例如, LiFePO_4), 其在某些实施方案中可以被硼酸盐和/或硅酸盐替代。

[0243] 在一些实施方案中,如本文所述的颗粒状电活性材料可以包含镍。颗粒状电活性材料的镍含量可以例如大于或等于20重量%、大于或等于25重量%、大于或等于30重量%、大于或等于35重量%、大于或等于40重量%、大于或等于45重量%、大于或等于50重量%、大于或等于55重量%、大于或等于60重量%、大于或等于65重量%、大于或等于70重量%、或者大于或等于75重量%。在一些实施方案中,颗粒状电活性材料的镍含量可以小于或等于80重量%、小于或等于75重量%、小于或等于70重量%、小于或等于65重量%、小于或等于60重量%、小于或等于55重量%、小于或等于50重量%、小于或等于45重量%、或者小于或等于40重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于33重量%且小于或等于80重量%)。其他范围也是可能的。不希望受理论束缚,具有较高镍含量的颗粒状电活性材料可以具有较高的比放电容量,但可以具有增强的与电化学电池中存在的电解质的反应性。

[0244] 在一些实施方案中,浆料的颗粒状电活性材料可以具有相对小的平均颗粒直径。例如,颗粒状电活性材料的平均颗粒直径可以小于或等于20微米、小于或等于15微米、小于或等于13微米、小于或等于10微米、小于或等于8微米、小于或等于4微米、小于或等于2微米、小于或等于1微米、小于或等于500nm、或者小于或等于200nm。在一些实施方案中,颗粒状电活性材料的平均颗粒直径可以大于或等于100nm、大于或等于200nm、大于或等于500nm、大于或等于1微米、大于或等于2微米、大于或等于4微米、大于或等于8微米、大于或等于10微米、大于或等于13微米、或者大于或等于15微米。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于100nm且小于或等于20微米、大于或等于100nm且小于或等于8微米、或者大于或等于13微米且小于或等于15微米)。其他范围也是可能的。颗粒状电活性材料的平均颗粒直径可以通过SEM来确定。

[0245] 不希望受理论束缚,认为包含中等量或大量的镍和/或具有相对低的平均颗粒直径的颗粒状电活性材料与不具有这些特性中的任一者的颗粒状电活性材料相比可以具有增强的形成凝胶化浆料的趋势。因此,用于形成包含具有这些特性中的任一者或两者的颗粒状电活性材料的具有类流体特性的浆料的方法可以具有特定可用性。

[0246] 颗粒状电活性材料可以占浆料的任何合适的重量百分比。在一些实施方案中,颗粒状电活性材料占浆料的大于或等于2重量%、浆料的大于或等于5重量%、浆料的大于或

等于10重量%、浆料的大于或等于15重量%、浆料的大于或等于20重量%、浆料的大于或等于25重量%、浆料的大于或等于30重量%、浆料的大于或等于35重量%、浆料的大于或等于40重量%、浆料的大于或等于45重量%、浆料的大于或等于50重量%、或者浆料的大于或等于55重量%。在一些实施方案中,颗粒状电活性材料占浆料的小于或等于60重量%、浆料的小于或等于55重量%、浆料的小于或等于50重量%、浆料的小于或等于45重量%、浆料的小于或等于40重量%、浆料的小于或等于35重量%、浆料的小于或等于30重量%、浆料的小于或等于25重量%、浆料的小于或等于20重量%、浆料的小于或等于15重量%、浆料的小于或等于10重量%、或者浆料的小于或等于5重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,浆料的大于或等于2重量%且小于或等于60重量%、或者浆料的大于或等于2重量%且小于或等于30重量%)。其他范围也是可能的。

[0247] 如上所述,在一些实施方案中,存在于浆料中的颗粒状电活性材料可以具有已被钝化的表面和/或包含相对少的促进浆料的凝胶化的基团(例如,官能团)的表面。可以以任何合适的方式处理颗粒状电活性材料的表面。例如,可以通过暴露于如上所述的第二钝化剂来使颗粒状电活性材料钝化。在一些实施方案中,可以通过暴露于硅烷化合物来处理颗粒状电活性材料的表面(例如,在并入浆料中之前,或者在并入浆料中之后),或者可以用硅烷化合物涂覆颗粒状电活性材料的表面。在一些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)能够与颗粒状电活性材料表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应(例如,可以被配置成与其反应)。例如,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有与颗粒状电活性材料表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应的反应性基团。根据一些实施方案,硅烷化合物(或含硅化合物)可以包含适合于与-OH和-COOH基团反应的一个或更多个官能团,例如离去基团。在一些实施方案中,离去基团可以包括烷氧基和/或卤素基团。合适的烷氧基的非限制性实例包括线性烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基)以及支化烷氧基(例如叔丁氧基)。合适的卤素基团的非限制性实例包括氟、氯、溴、碘和砷基团。在一些实施方案中,离去基团除了能够与-OH和-COOH基团反应之外,还能够与另外的离去基团反应。

[0248] 在一些实施方案中,用硅烷化合物处理可以使得在颗粒状电活性材料的表面处的-OH基团的数量减少。硅烷化合物可以与颗粒状电活性材料反应使得在暴露于硅烷之后,颗粒状电活性材料包含在暴露于硅烷之前包含的-OH基团的至多95%、至多90%、至多85%、至多80%、至多70%、至多60%、至多50%、至多40%、至多30%、至多20%、或至多10%。在一些实施方案中,硅烷化合物可以与颗粒状电活性材料反应使得在暴露于硅烷之后,颗粒状电活性材料包含在暴露于硅烷之前包含的-OH基团的至少5%、至少10%、至少20%、至少40%、至少60%、或至少80%。上述范围的组合也是可能的(例如,至少5%且至多95%)。其他范围也是可能的。

[0249] 在一些实施方案中,用硅烷化合物处理可以使得在颗粒状电活性材料的表面处的-COOH基团的数量减少。硅烷化合物可以与颗粒状电活性材料反应使得在暴露于硅烷之后,颗粒状电活性材料包含在暴露于硅烷之前包含的-COOH基团的至多95%、至多90%、至多85%、至多80%、至多70%、至多60%、至多50%、至多40%、至多30%、至多20%、或至多10%。在一些实施方案中,硅烷化合物可以与颗粒状电活性材料反应使得在暴露于硅烷之后,颗粒状电活性材料包含在暴露于硅烷之前包含的-COOH基团的至少5%、至少10%、至少20%、至少40%、至少60%、或至少80%。上述范围的组合也是可能的(例如,至少5%且至多

95%)。其他范围也是可能的。

[0250] 硅烷化合物(或含硅化合物)可以包含任何合适数量的离去基团。在一些实施方案中,硅烷化合物可以具有一个离去基团(即,硅烷分子可以包含作为离去基团的恰好一个基团,并且硅烷分子上的其他官能团可以为不是离去基团的基团)。根据某些实施方案,结合至颗粒状电活性材料的表面的这样的硅烷化合物可能无法与浆料中存在的其他物质进行任何进一步的结合。在一些实施方案中,具有单个离去基团的硅烷化合物可以与颗粒状电活性材料的表面反应以形成单层。单层可以覆盖颗粒状电活性材料的表面的至少一部分。在一些实施方案中,单层基本上是连续的。在一些实施方案中,单层如本文所述基本上是不连续的。根据某些实施方案,可以在电池组装之前(例如,在颗粒状电活性材料的表面上)形成单层、或者包含硅烷或含硅化合物的任何其他合适的层。

[0251] 在一些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有两个离去基团或三个离去基团(即,硅烷分子可以包含作为离去基团的两个或三个基团,并且硅烷分子上的其他官能团可以为不是离去基团的基团)。在一些这样的实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以被配置成通过单个离去基团的反应结合和/或能够结合至颗粒状电活性材料的表面,然后另外的一个或两个离去基团可用于结合至物质,例如结合至另外的硅烷分子。在一些这样的实施方案中,包含两个或三个离去基团的硅烷化合物可以彼此反应(以及可能与颗粒状电活性材料表面反应)以在表面处形成多层。根据某些实施方案,可以在浆料形成之前(例如,在颗粒状电活性材料的表面上)形成多层。在一些实施方案中,硅烷化合物可以具有多于一个离去基团,但可以仅具有一种类型的离去基团(即,各离去基团可以具有相同的化学结构)。例如,一种类型的离去基团可以为如上所述的卤素基团或烷氧基。在某些实施方案中,硅烷化合物可以包含至少两种类型的离去基团、至少三种类型的离去基团、或至少四种类型的离去基团。

[0252] 在某些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有不是离去基团而是能够与颗粒状电活性材料的表面处存在的残留的-OH和/或-COOH基团反应或相互作用使得颗粒状电活性材料的表面钝化的基团的至少一个表面反应性基团或官能团。根据一些实施方案,这样的表面反应性基团可以与-OH和/或-COOH基团形成共价键和/或范德华结合。不是离去基团的表面反应性基团的非限制性实例包括氨基、线性和支化烷基氨基、线性和支化芳基氨基例如氨基丙基、甲硅烷氧基、巯基、酸、线性和支化芳氧基、羟基、磷酸盐/酯基团、和硫酸盐/酯基团。在一些实施方案中,单层和/或多层可以由包含至少一个表面反应性基团的硅烷化合物形成。在某些实施方案中,单层和/或多层可以由包含至少一个表面反应性基团并且不包含离去基团的硅烷化合物形成。

[0253] 在一些实施方案中,硅烷化合物(或含硅化合物)可以具有不是离去基团且不是表面反应性基团的至少一个官能团。这样的基团的非限制性实例包括线性和支化烷基、以及线性和支化芳基。

[0254] 合适的硅烷化合物的非限制性实例包括氯三甲基硅烷、原硅酸四乙酯、氨基丙基三乙氧基硅烷、三氯十八烷基硅烷、六甲基二硅氮烷、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷和二甲基十八烷基((3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氯化铵。

[0255] 如上所述,如本文所述的某些浆料可以包含溶剂(例如,有机溶剂)。在一些实施方案中,浆料包含N-甲基-2-吡咯烷酮和/或N-乙基-2-吡咯烷酮。

[0256] 浆料可以包含任何合适量的溶剂。在一些实施方案中,溶剂可以占浆料的大于或等于40重量%、浆料的大于或等于45重量%、浆料的大于或等于50重量%、浆料的大于或等于55重量%、浆料的大于或等于60重量%、浆料的大于或等于65重量%、浆料的大于或等于70重量%、浆料的大于或等于75重量%、浆料的大于或等于80重量%、浆料的大于或等于85重量%、浆料的大于或等于90重量%、或者浆料的大于或等于95重量%。在一些实施方案中,溶剂可以占浆料的小于或等于98重量%、浆料的小于或等于95重量%、浆料的小于或等于90重量%、浆料的小于或等于85重量%、浆料的小于或等于80重量%、浆料的小于或等于75重量%、浆料的小于或等于70重量%、浆料的小于或等于65重量%、浆料的小于或等于60重量%、浆料的小于或等于55重量%、浆料的小于或等于50重量%、或者浆料的小于或等于45重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,浆料的大于或等于40重量%且浆料的小于或等于98重量%、或者浆料的大于或等于70重量%且浆料的小于或等于98重量%)。其他范围也是可能的。

[0257] 在一些实施方案中,浆料可以包含粘合剂。粘合剂可以为能够将颗粒状电活性材料在最终电极中保持在一起使得颗粒状电活性材料形成一体结构的任何材料。在一些实施方案中,粘合剂包含聚合物,例如聚(偏二氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯共聚物)(例如与六氟磷酸酯的共聚物)、聚(苯乙烯)-聚(丁二烯)共聚物、聚(苯乙烯)-聚(丁二烯)橡胶、羧甲基纤维素和聚(丙烯酸)中的一者或更多者。在一些实施方案中,粘合剂占浆料的小于或等于20重量%、小于或等于10重量%、小于或等于5重量%、或者小于或等于2重量%。在一些实施方案中,粘合剂占浆料的大于或等于1重量%、大于或等于2重量%、大于或等于5重量%、或者大于或等于10重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于1重量%且小于或等于10重量%)。其他范围也是可能的。

[0258] 在一些实施方案中,浆料还可以包含添加剂(即,不是颗粒状电活性材料、溶剂或粘合剂的组分)。添加剂的非限制性实例包括传导材料,例如含碳材料,如碳纳米管、炭黑和/或石墨。

[0259] 当存在时,添加剂可以占浆料的任何合适的部分。在一些实施方案中,添加剂占浆料的小于或等于20重量%、小于或等于10重量%、小于或等于5重量%、或者小于或等于2重量%。在一些实施方案中,添加剂占浆料的大于或等于1重量%、大于或等于2重量%、大于或等于5重量%、或者大于或等于10重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,大于或等于1重量%且小于或等于10重量%)。其他范围也是可能的。

[0260] 为了方便起见,在此列出了说明书、实施例和所附权利要求书中采用的某些术语。以下更详细地描述了特定官能团和化学术语的定义。为了本发明的目的,化学元素根据元素周期表,CAS版本,化学和物理手册,第75版,内封面来标识,并且通常如其中所述来定义特定官能团。此外,Organic Chemistry,Thomas Sorrell,University Science Books,Sausalito:1999中描述了有机化学的一般原理以及特定官能部分和反应性。

[0261] 如本文所用,术语“脂族”包括饱和的和不饱和二者的、非芳族的、直链的(即,非支链的)、支链的、无环的和环状的(即,碳环的)烃,其任选地被一个或更多个官能团取代。如本领域普通技术人员将理解的,“脂族”在本文中旨在包括但不限于烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基和环炔基部分。因此,如本文所用,术语“烷基”包括直链的、支链的和环状的烷基。类似的约定适用于其他通用术语,例如“烯基”、“炔基”等。此外,如本文所用,术语“烷

基”、“烯基”、“炔基”等包括经取代的基团和未经取代的基团二者。在某些实施方案中,如本文所用,“脂族”用于表示具有1至20个碳原子的那些脂族基团(环状的、无环的、经取代的、未经取代的、支链的或非支链的)。脂族基团取代基包括但不限于使得形成稳定部分的本文所述的任何取代基(例如,脂族的、烷基、烯基、炔基、杂脂族的、杂环的、芳基、杂芳基、酰基、氧代、亚氨基、硫代氧代(thiooxo)、氰基、异氰基、氨基、叠氮基、硝基、羟基、硫醇基、卤代、脂族氨基、杂脂族氨基、烷基氨基、杂烷基氨基、芳基氨基、杂芳基氨基、烷基芳基、芳基烷基、脂族氧基、杂脂族氧基、烷氧基、杂烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、脂族硫基、杂脂族硫基、烷基硫基、杂烷基硫基、芳基硫基、杂芳基硫基、酰氧基等,其中每一者可以被进一步取代或可以不被进一步取代)。

[0262] 术语“烷基”是指饱和脂族基团的基团,包括直链烷基、支链烷基、环烷基(脂环族)基团、烷基取代的环烷基和环烷基取代的烷基。烷基可以任选地被取代,如以下更充分地描述的。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。“杂烷基”为其中至少一个原子是杂原子(例如,氧、硫、氮、磷等)并且其余原子是碳原子的烷基。杂烷基的实例包括但不限于烷氧基、聚(乙二醇)取代的氨基、烷基取代的氨基、四氢呋喃基、哌啶基、吗啉基等。

[0263] 术语“烯基”和“炔基”是指与上述烷基类似但分别包含至少一个双键或三键的不饱和脂族基团。“杂烯基”和“杂炔基”是指其中一个或多个原子是杂原子(例如,氧、氮、硫等)的如本文所述的烯基和炔基。

[0264] 术语“芳基”是指具有单环(例如,苯基)、多个环(例如,联苯基)或多个稠合环(其中至少一个是芳族的(例如,1,2,3,4-四氢萘基、萘基、蒽基或菲基))的芳族碳环基团,全部任选地被取代。“杂芳基”为其中芳族环中的至少一个环原子是杂原子并且其余环原子是碳原子的芳基。杂芳基的实例包括呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、N低级烷基吡咯基、吡啶基N氧化物、咪唑基、吡嗪基、咪唑基、吡啶基等,全部任选地被取代。

[0265] 术语“胺”和“氨基”是指未经取代的胺和经取代的胺二者,例如可以由通式N(R')(R'')(R''')表示的部分,其中R'、R''和R'''各自独立地表示化合价规则所允许的基团。

[0266] 术语“酰基”、“羧基”或“羰基”是本领域中认识到的,并且可以包括如可以由通式



表示的这样的部分,其中W为H、OH、O-烷基、O-烯基、或其盐。当W为O-烷基时,该式表示“酯”。当W为OH时,该式表示“羧酸”。通常,当上式的氧原子被硫替代时,该式表示“硫代羰基”。当W为S-烷基时,该式表示“硫羟酸酯”。当W为SH时,该式表示“硫醇羧酸(thiolcarboxylic acid)”。另一方面,当W为烷基时,上式表示“酮”基。当W为氢时,上式表示“醛”基。

[0267] 如本文所用,术语“杂芳族”或“杂芳基”意指包含碳原子环成员和一个或多个杂原子环成员(例如,氧、硫或氮)的单环或多环杂芳族环(或其基团)。通常,杂芳族环具有5至约14个环成员,其中至少1个环成员是选自氧、硫和氮的杂原子。在另一个实施方案中,杂芳族环是5元环或6元环并且可以包含1至约4个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳族环体系具有7至14个环成员并且可以包含1至约7个杂原子。代表性杂芳基包括吡啶基(pyridyl)、呋喃基、噻吩基、吡咯基、唑基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、三唑基、吡啶基(pyridinyl)、噻二唑基、吡嗪基、喹啉基、异喹

啉基、吡啶基、苯并啉基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、吡啶基、咪唑并吡啶基(imidazopyridinyl)、异噻唑基、四唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、苯并二唑基、呋唑基、吡啶基、四氢吡啶基、氮杂吡啶基、咪唑并吡啶基(imidazopyridyl)、噻唑啉基、嘌呤基、吡咯并[2,3]嘧啶基、吡啶并[3,4]嘧啶基、苯并(b)噻吩基等。这些杂芳基可以任选地被一个或多个取代基取代。

[0268] 术语“经取代的”旨在包括有机化合物的所有容许的取代基，“容许的”是在本领域普通技术人员已知的化学化合价规则的背景下。在一些情况下，“经取代的”通常可以指用如本文所述的取代基替代氢。然而，如本文所用，“经取代的”不包括识别分子的关键官能团的替代和/或改变，例如使得“经取代的”官能团通过取代变为不同的官能团。例如，在该定义中，“经取代的苯基”必须仍包含苯基部分并且不能通过取代被改性而变成例如杂芳基(例如吡啶)。从广义上讲，容许的取代基包括有机化合物的无环的和环状的、支链的和非支链的、碳环的和杂环的、芳族的和非芳族的取代基。示例性取代基包括例如本文所述的那些。对于合适的有机化合物，容许的取代基可以为一个或多个并且可以相同或不同。为了本发明的目的，杂原子例如氮可以具有氢取代基和/或满足杂原子的化合价的本文所述的有机化合物的任何容许的取代基。本发明不旨在以任何方式被有机化合物的容许的取代基限制。

[0269] 取代基的实例包括但不限于烷基、芳基、芳烷基、环烷基、杂环烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、全卤代烷氧基、芳烷氧基、杂芳基、杂芳氧基、杂芳基烷基、杂芳烷氧基、叠氮基、氨基、卤素、烷硫基、氧代、酰基、酰基烷基、羧基酯、羧基、酰胺基(carboxamido)、硝基、酰氧基、氨基烷基、烷基氨基芳基、烷基芳基、烷基氨基烷基、烷氧基芳基、芳基氨基、芳烷基氨基、烷基磺酰基、酰胺基烷基芳基、酰胺基芳基、羟基烷基、卤代烷基、烷基氨基烷基羧基、氨基酰胺基烷基、烷氧基烷基、全卤代烷基、芳基烷基氧基烷基等。

[0270] 实施例

[0271] 实施例1至3和比较例1至7

[0272] 在实施例1至3和比较例1至7中，除非另有说明，否则通过以下方法制备电化学电池：第一电极(阳极)是定位在200nm厚的Cu集流体上的真空沉积Li(厚度15 μ m或25 μ m)，该Cu集流体设置在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底上。多孔隔离件是25 μ m厚的聚烯烃膜(Celgard2325)，以及第二电极(阴极)是涂覆在20 μ m厚的铝基底集流体上的在该集流体的各侧上负载有约19.3mg/cm²的活性阴极材料(ACM)的镍锰钴(BASF NCM622)。将以上组件组装成阳极/隔离件/阴极/隔离件/阳极的堆叠层状结构。总的活性阴极表面积为100cm²。在将电池组件密封在箔袋中之后，添加适量的电解质(通常，对于25 μ m锂电池，使用0.55mL，对于15 μ m锂电池，使用0.6mL)。然后将电池封装真空密封。使这些电池不受约束地浸泡在电解质中24小时。

[0273] 比较例1：用包含在碳酸二甲酯(DMC)和碳酸亚乙酯(EC)的50重量%：50重量%混合物中的1M六氟磷酸锂(LiPF₆)的电解质(BASF LP30)制备上述电池。

[0274] 比较例2：电化学电池与比较例1的电池相同，不同之处在于电解质(BASF LP57)为在EC和碳酸乙基甲酯(EMC)的30重量%：70重量%混合物中的1M LiPF₆。

[0275] 比较例3：电化学电池与比较例1的电池相同，不同之处在于电解质还包含4重量%的呈悬浮体形式的LiNO₃。

[0276] 比较例4:电化学电池与比较例2的电池相同,不同之处在于电解质还包含4重量%的呈悬浮体形式的 LiNO_3 。

[0277] 比较例5:电化学电池与比较例1的电池相同,不同之处在于电解质还包含4重量%的 LiBOB 。

[0278] 比较例6:电化学电池与比较例2的电池相同,不同之处在于电解质还包含4重量%的 LiBOB 。

[0279] 比较例7:电化学电池与比较例2的电池相同,不同之处在于电解质还包含1重量%的 LiBOB 。

[0280] 实施例1:电化学电池与比较例3的电池相同,不同之处在于电解质还以4重量%的浓度包含 LiBOB 。

[0281] 实施例2:电化学电池与比较例4的电池相同,不同之处在于电解质还以4重量%的浓度包含 LiBOB 。

[0282] 在将电池浸泡在电解质中之后,向电池施加 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力,并在该压力下使电池循环。在以下条件下进行充电和放电循环: $\text{C}/3$ (100mA) 充电至4.35V,然后在4.35V下逐渐减小至3mA; C (100mA) 放电至3.2V。如表2所示,与仅单独包含 LiNO_3 和 LiBOB 中的一者或者不包含 LiNO_3 和 LiBOB 二者的电池(如比较例中)相比,在电解质中包含 LiNO_3 和 LiBOB 二者的电池(如实施例1和2中)表现出循环寿命的显著改善。

[0283] 表2

[0284]

实施例	基础电解质	钝化剂	循环至 80%容量的次数
比较例 1	LP30	无	27
比较例 2	LP57	无	3
比较例 3	LP30	4 重量%的 LiNO_3 悬浮体	19
比较例 4	LP57	4 重量%的 LiNO_3 悬浮体	22
比较例 5	LP30	4 重量%的 LiBOB 溶液	73
比较例 6	LP57	4 重量%的 LiBOB 溶液	26
比较例 7	LP57	1 重量%的 LiBOB 溶液	9
实施例 1	LP30	4 重量%的 LiBOB +4 重量%的 LiNO_3 悬浮体	96
实施例 2	LP57	4 重量%的 LiBOB +4 重量%的 LiNO_3 悬浮体	111

[0285] 对所选择的如上所述的电化学电池进行进一步分析。在一个实验中,将电池浸泡在电解质中一天,然后向电池施加 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力。然后,使电池在 $\text{C}/8$ 充电和 $\text{C}/5$ 放电下经历5次循环,然后在第6次循环下浮充电至4.35V,持续72小时。表3示出了来自这样的分析的 CO_2 排放量、 N_2 排放量和 N_2O 排放量。

[0286] 表3

[0287]

实施例	基础电解质	钝化剂	CO ₂ 排放量 (μL)	N ₂ 排放量 (μL)	N ₂ O 排放量 (μL)
比较例 1	LP30	无	508	196	0
比较例 3	LP30	4 重量%的 LiNO ₃ 悬浮体	469	287	41
比较例 5	LP30	4 重量%的 LiBOB 溶液	649	79	0
实施例 1	LP30	4 重量%的 LiBOB+4 重量% 的 LiNO ₃ 悬浮体	699	167	11

[0288] 在电池经历充电和放电之后,还对比较例1、比较例3、比较例5和实施例1的电化学电池进行气体分析。在这些实施例中,将电池浸泡在电解质中一天,然后向电池施加10kg/cm²压力。然后,使电池经历C/8充电和C/5放电的五次循环。在该步骤之后,保持不触动电池9天,然后充电至C/3充电并C放电,持续另外的20次循环。表4示出了这些电池的CO₂、N₂和N₂O气体排放量。应注意,包含具有4重量%的LiNO₃悬浮体的LP30的电池在第13次循环达到了低容量截止值。

[0289] 表4

[0290]

实施例	基础电解质	钝化剂	CO ₂ 排放量 (μL)	N ₂ 排放量 (μL)	N ₂ O 排放量 (μL)
比较例 1	LP30	无	0	155	0
比较例 3	LP30	4 重量%的 LiNO ₃ 悬浮体	57	429	50
比较例 5	LP30	4 重量%的 LiBOB 悬浮体	579	155	0
实施例 1	LP30	4 重量%的 LiBOB+4 重量% 的 LiNO ₃ 悬浮体	589	228	24

[0291] 这些结果表明,第二钝化剂LiBOB抑制了第一钝化剂LiNO₃的分解,如来自LiNO₃的主要分解产物N₂O和N₂的减少量所表明的。

[0292] 还应注意,在LiBOB存在下,CO₂的量增加表明LiBOB可以氧化而在阴极上形成膜。LiBOB氧化的一种可能的方法是1-电子氧化,这可以引起CO₂的释放和硼酸酯基的产生。然后,硼酸酯基随后可以偶联,扩展和交联以在阴极的表面上形成钝化膜。因此,对于其中CO₂形成伴随LiBOB存在的样品,CO₂形成可能是由于LiBOB氧化而不是溶剂降解所引起。

[0293] 实施例3:构造与比较例1的电池相同的两个电化学电池,不同之处在于电解质还包含4重量%的LiNO₃或4重量%的氟代碳酸亚乙酯(FEC)。构造与比较例1的电池相同的一个电化学电池,不同之处在于其用包含在DMC中的1M LiPF₆并且包含4重量%的LiNO₃和18重量%的FEC的电解质制备。将电池浸泡在电解质中一天,然后向电池施加10kg/cm²压力。然后,对于前三次循环,使电池经历C/8充电,C/5放电,对于随后的循环,使电池经历C/3充电,

C放电。使这三个电池和比较例1的电池循环。图6示出了这些电池的循环性能,表明与仅包含LiNO₃或FEC的电池相比,包含LiNO₃和FEC二者的电池表现出显著增强的放电容量保持性。

[0294] 实施例4至7和比较例8

[0295] 实施例4:将约37g粉末形式的镍锰钴阴极(NCM523,从BASF获得)在真空烘箱中在125℃下干燥过夜。然后将17g该经干燥的粉末在100mL的在碳酸二甲酯(DMC)中的0.5M原硅酸四乙酯(TEOS)中搅拌并在35℃下保持过夜。在该步骤之后,使溶液沉淀数小时,并轻轻倒出上清液。将剩余的粉末用DMC冲洗,并在真空烘箱中在125℃下干燥过夜。然后,使用该粉末来形成阴极浆料。该浆料表现出类流体特性,并且在6小时之后没有形成凝胶。

[0296] 实施例5:如实施例4中所述,处理约17g经干燥的NCM523粉末,不同之处在于添加0.5M巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTS)代替TEOS。然后,使用该粉末来形成阴极浆料。该浆料表现出类流体特性并且没有形成凝胶。

[0297] 实施例6:将尺寸为45cm×43.45cm并且包含2.5g/cm³的活性材料密度的三个NCM622阴极在保持在120℃的真空烘箱中干燥过夜。将这些阴极在40℃下浸没在50mL的在无水碳酸二甲酯(DMC)(>99%,Sigma Aldrich)中的(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷(MPTS)(95%,Sigma Aldrich)的0.1M溶液中过夜。然后,将阴极用DMC充分冲洗,并在保持在120℃的真空烘箱中干燥过夜。

[0298] 实施例7:将尺寸为45cm×43.45cm并且包含2.5g/cm³的活性材料密度的三个NCM622阴极在保持在120℃的真空烘箱中干燥过夜。将这些阴极在40℃下浸没在50mL的在无水碳酸二甲酯(DMC)(>99%,Sigma Aldrich)中的三氯十二烷基硅烷(TCDDS)(95%,Sigma Aldrich)的0.1M溶液中过夜。然后,将阴极用DMC充分冲洗,并在保持在120℃的真空烘箱中干燥过夜。

[0299] 比较例8:将尺寸为45cm×43.45cm并且包含2.5g/cm³的活性材料密度的三个NCM622阴极在保持在120℃的真空烘箱中干燥过夜。将这些阴极在40℃下浸没在无水碳酸二甲酯(DMC)(>99%,Sigma Aldrich)中过夜。然后,将阴极用DMC充分冲洗,并在保持在120℃的真空烘箱中干燥过夜。

[0300] 用实施例6至7和比较例8的阴极制备阴极居中的电池。电池包括真空沉积的锂阳极和Celgard 2325隔离件。电解质在50重量%的碳酸乙酯和50重量%的碳酸二甲酯溶液中的1M LiPF₆中包含4重量%的LiNO₃。使电池经历三次初始循环,其中电池以C/8的速率充电并以C/3的速率放电至4.35V。然后,使电池经历随后的循环,其中电池以C/3的速率充电并以C的速率放电。图7示出了不同电池的容量和循环寿命。与比较例8的电池相比,实施例6和7表现出更长的循环寿命。

[0301] 实施例8至13

[0302] 在实施例8至13中,除非另有说明,否则通过以下方法制备电化学电池:第一电极(阳极)是定位在200nm厚的Cu集流体上的真空沉积Li(厚度14μm),该Cu集流体设置在PET基底上。多孔隔离件是9μm厚的聚烯烃膜(Entek EP),以及第二电极(阴极)是涂覆在20μm厚的铝基底集流体上的在该集流体的各侧上负载有约20.1mg/cm²的活性阴极材料(ACM)的镍锰钴(BASF NCM721)。将以上组件组装成阳极/隔离件/阴极/隔离件/阳极的堆叠层状结构。总的活性阴极表面积为100cm²。在将电池组件密封在箔袋中之后,添加0.5mL电解质。然后将电池封装真空密封。使这些电池不受约束地浸泡在电解质中24小时。

[0303] 实施例8:用包含在FEC和DMC的20重量%:80重量%混合物中的1M LiPF₆的电解质(Li离子14)制备上述电池。

[0304] 实施例9:电化学电池与实施例8的电池相同,不同之处在于电解质还包含1重量%的LiBOB。

[0305] 实施例10:电化学电池与实施例8的电池相同,不同之处在于电解质还包含1重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0306] 实施例11:电化学电池与实施例8的电池相同,不同之处在于电解质还包含1重量%的丙-1-烯-1,3-磺内酯(PES)。

[0307] 实施例12:电化学电池与实施例8的电池相同,不同之处在于电解质还包含1重量%的LiBOB和1重量%的VC。

[0308] 实施例13:电化学电池与实施例8的电池相同,不同之处在于电解质还包含1重量%的LiBOB和1重量%的PES。

[0309] 在将电池浸泡在电解质中之后,向电池施加10kg/cm²压力,并在该压力下使电池循环。在以下条件下进行充电和放电循环:30mA充电至4.4V,接着在4.4V下逐渐减小至10mA,然后120mA放电至3.2V的三次循环;75mA充电至4.4V,接着在4.4V下逐渐减小至10mA,然后300mA放电至3.2V的另外的循环。如表5所示,与包含FEC且包含VC或LiBOB中的仅一者,或者包含FEC且不包含VC和LiBOB二者的电池(实施例8至10)相比,在电解质中包含VC、LiBOB和FEC的电池(实施例12)表现出循环寿命的显著改善。还如表5所示,与包含FEC且包含PES和LiBOB中的仅一者,或者包含FEC且不包含PES和LiBOB二者的电池(实施例8、9和11)相比,在电解质中包含PES、LiBOB和FEC的电池(实施例13)表现出循环寿命的显著改善。然而,没有VC、PES、LiBOB和FEC中的一者或更多者的电池也表现出可观的循环寿命。

[0310] 表5

实施例	基础电解质	钝化剂	循环至 80%容量的次数
实施例 8	Li 离子 14	17.52 重量%的 FEC	146
实施例 9	Li 离子 14	17.52 重量%的 FEC+1 重量% 的 LiBOB	170
实施例 10	Li 离子 14	17.52 重量%的 FEC+1 重量% 的 VC	185
实施例 11	Li 离子 14	17.52 重量%的 FEC+1 重量% 的 PES	162
实施例 12	Li 离子 14	17.52 重量%的 FEC+1 重量% 的 LiBOB+1 重量%的 VC	231
实施例 13	Li 离子 14	17.52 重量%的 FEC+1 重量% 的 LiBOB+1 重量%的 PES	218

[0312] 虽然本文已经描述和举例说明了本发明的多个实施方案,但本领域普通技术人员将容易想到用于执行本文所述的功能和/或获得本文所述的结果和/或一个或多个优点的多种其他手段和/或结构,并且每个这样的变化和/或修改被认为在本发明的范围内。更一般地,本领域技术人员将容易认识到,本文所述的所有参数、尺寸、材料和配置意在是示

例性的,并且实际的参数、尺寸、材料和/或配置将取决于对本发明的教导进行应用的一个或更多个具体应用。本领域技术人员将认识到或者能够仅使用常规实验确定本文所述发明的具体实施方案的许多等同方案。因此,应理解,前述实施方案仅作为示例示出,并且在所附权利要求及其等同方案的范围内,本发明可以以不同于具体描述并要求保护的其他方式进行实践。本发明涉及本文所述的各个单独的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法。此外,如果两个或更多个这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法并非互不一致,则这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法的任意组合包括在本发明的范围内。

[0313] 如本文所定义和使用的所有定义应理解为凌驾于词典定义、通过引用并入的文件中的定义和/或所限定术语的普通含义。

[0314] 除非明确相反指示,否则如本文在说明书和权利要求中使用的没有数量词修饰的对象应理解为意指“至少一个/种”。

[0315] 如本文在说明书和权利要求中所用,短语“和/或”应理解为意指这样联合的要素中的“任一个或两个”,即在一些情况下共同存在而在另一些情况下分开存在的要素。用“和/或”列举的多个要素应以相同方式理解,即,这样联合的要素中的“一个或更多个”。除了由“和/或”子句具体指明的要素之外,其他要素可以任选地存在,无论与具体指明的那些要素相关还是无关。因此,作为非限制性实例,当与诸如“包含”的开放式语言结合使用时,提及的“A和/或B”可以在一个实施方案中仅指A(任选地包含除B之外的要素);在另一个实施方案中,仅指B(任选地包含除A之外的要素);在又一个实施方案中,指A和B二者(任选地包含其他要素);等等。

[0316] 如本文在说明书和权利要求中所用,“或”应理解为具有与如上定义的“和/或”相同的含义。例如,当分开列表中的项目时,“或”或“和/或”应理解为包括,即包括多个要素或要素列表中的至少一个,但也包括其中的多于一个,并且任选地包括另外的未列举项目。仅明确指出相反的术语,例如“仅一个”或“恰好一个”,或当用于权利要求时“由……组成”,是指包括多个要素或要素列表中的恰好一个要素。通常,当前面有排他性术语(例如“任一”、“一个”、“仅一个”或“恰好一个”)时,如本文所用的术语“或”仅应理解为表示排他性替代方案(即,“一个或另一个,但并非二者”)。“基本上由……组成”当在权利要求中使用时应具有其在专利法领域中使用的普通含义。

[0317] 如本文在说明书和权利要求中所用,短语“至少一个”在提及一个或更多个要素的列表时应理解为意指从要素列表中的任一个或更多个要素中选择的至少一个要素,但并不一定包括要素列表中具体列举的每个要素中的至少一个,也不排除要素列表中要素的任意组合。该定义还允许可以任选地存在除了在短语“至少一个”所提及的要素列表中具体指出的要素之外的要素,无论与具体指出的那些要素相关还是无关。因此,作为非限制性实例,“A和B中的至少一个”(或等同地,“A或B中的至少一个”,或等同地,“A和/或B中的至少一个”)在一个实施方案中可以指至少一个A,任选地包括多于一个A,但不存在B(并且任选地包括除B之外的要素);在另一个实施方案中,可以指至少一个B,任选地包括多于一个B,但不存在A(并且任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中,可以指至少一个A,任选地包括多于一个A,和至少一个B,任选地包括多于一个B(并且任选地包括其他要素);等等。

[0318] 还应理解,除非明确相反指示,否则在本文要求保护的包括多于一个步骤或动作的任何方法中,方法的步骤或动作的顺序不一定限于所列举的该方法的步骤或动作的顺

序。

[0319] 在权利要求以及上述说明书中,所有的过渡短语例如“包含”、“包括”、“携有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“持有”、“构成”等都应理解为开放式的,即,意指包括但不限于。如美国专利局专利审查程序手册第2111.03节中所述,仅过渡短语“由.....组成”和“基本上由.....组成”应分别是封闭或半封闭的过渡短语。

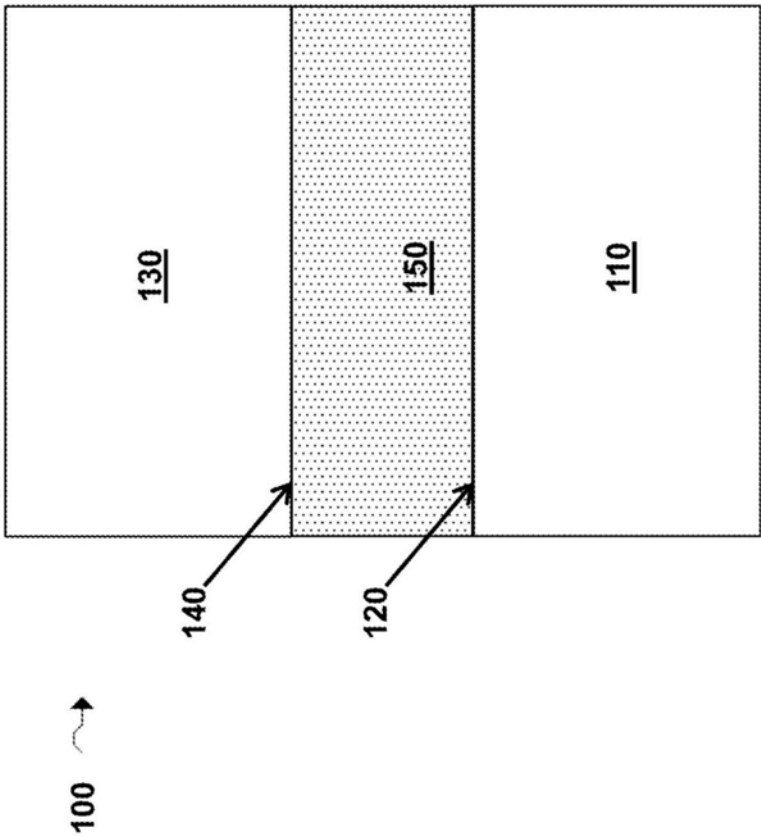


图1A

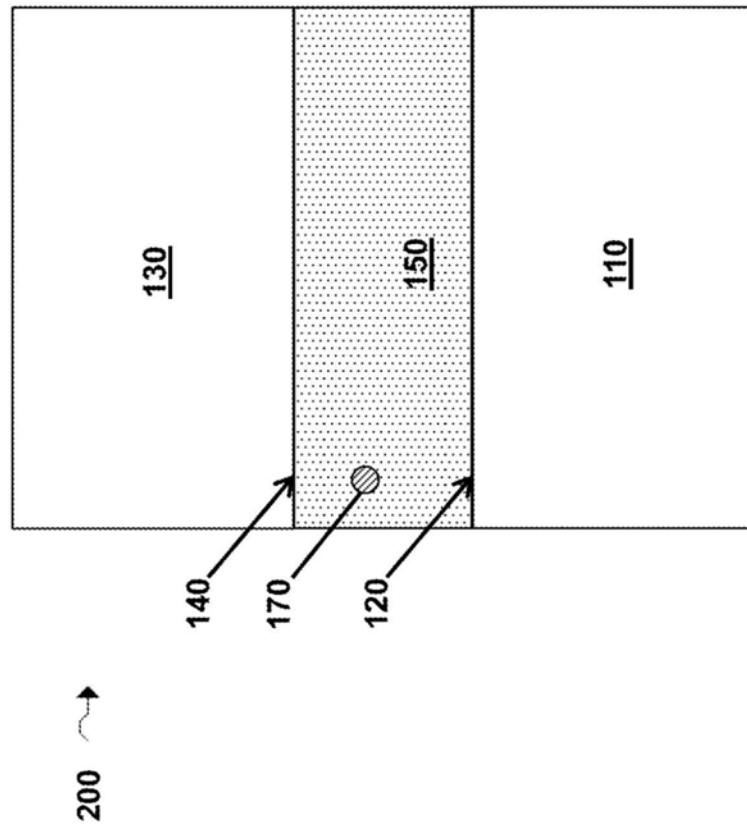


图1B

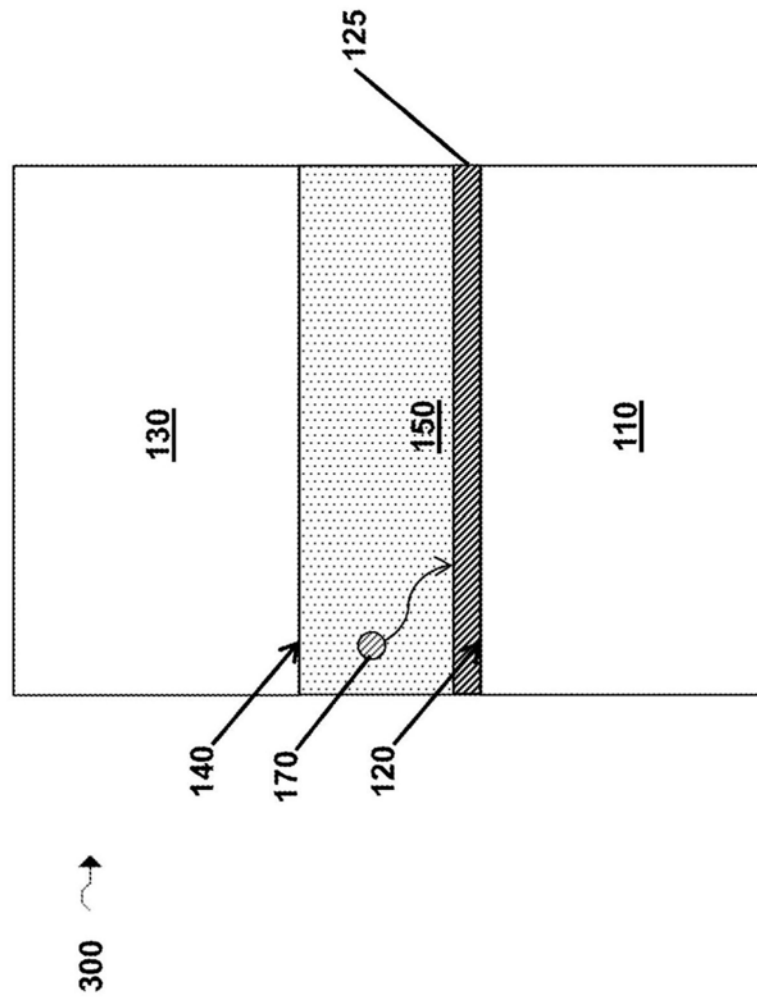


图1C

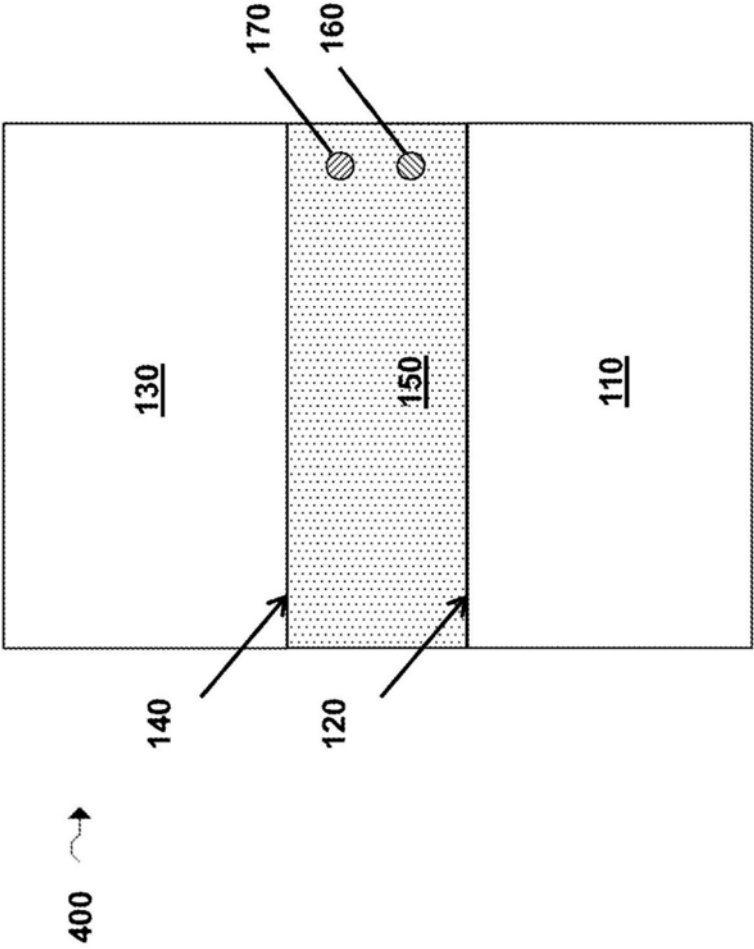


图1D

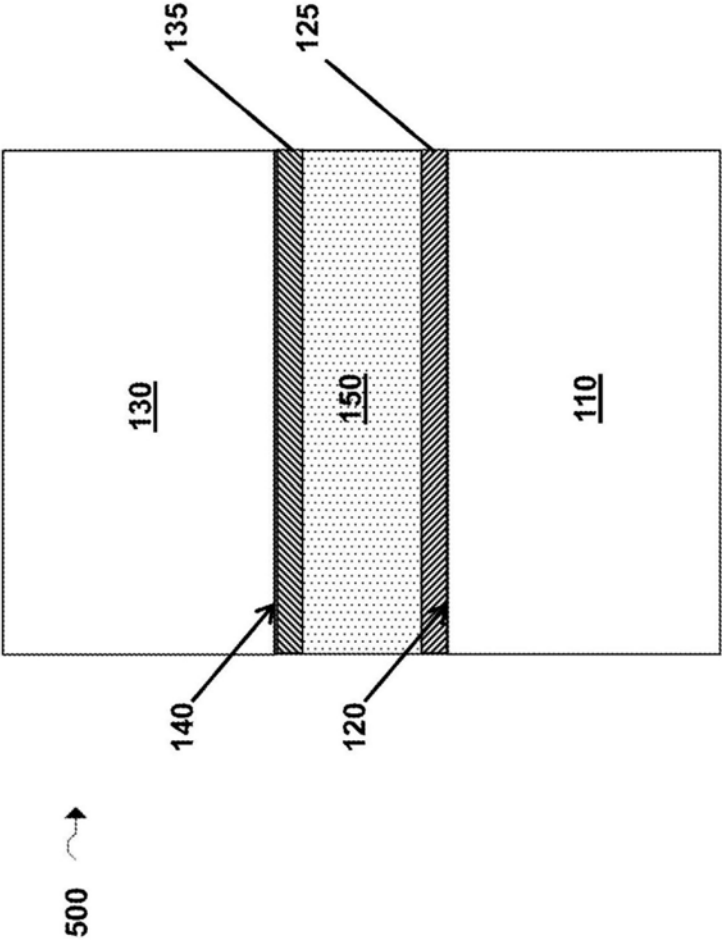


图1E

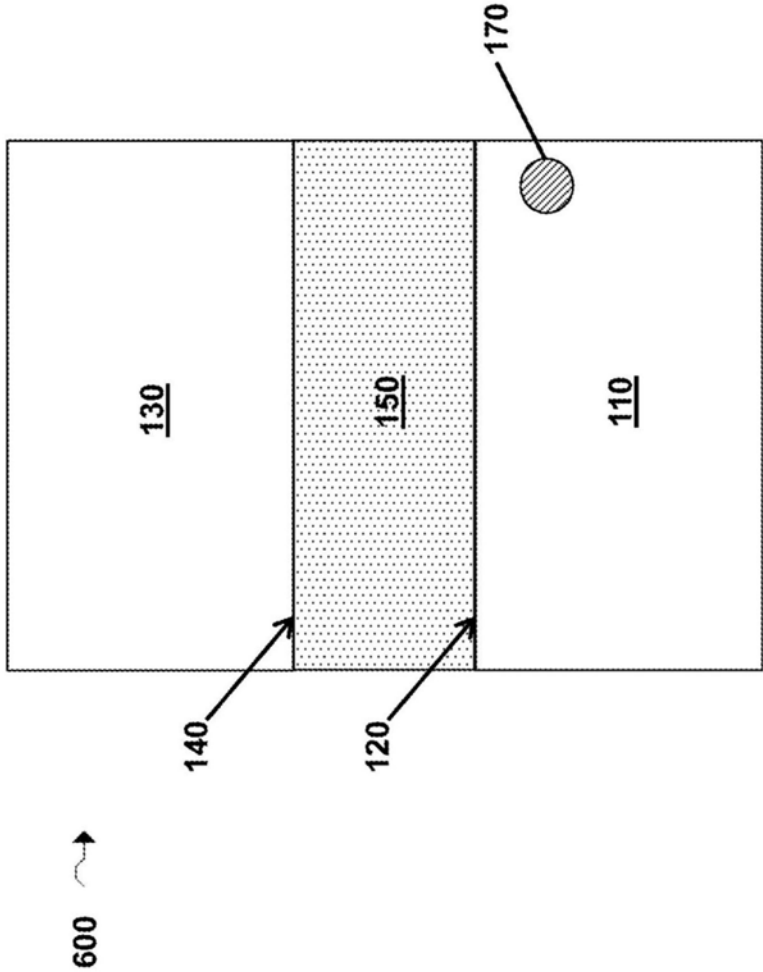


图2A

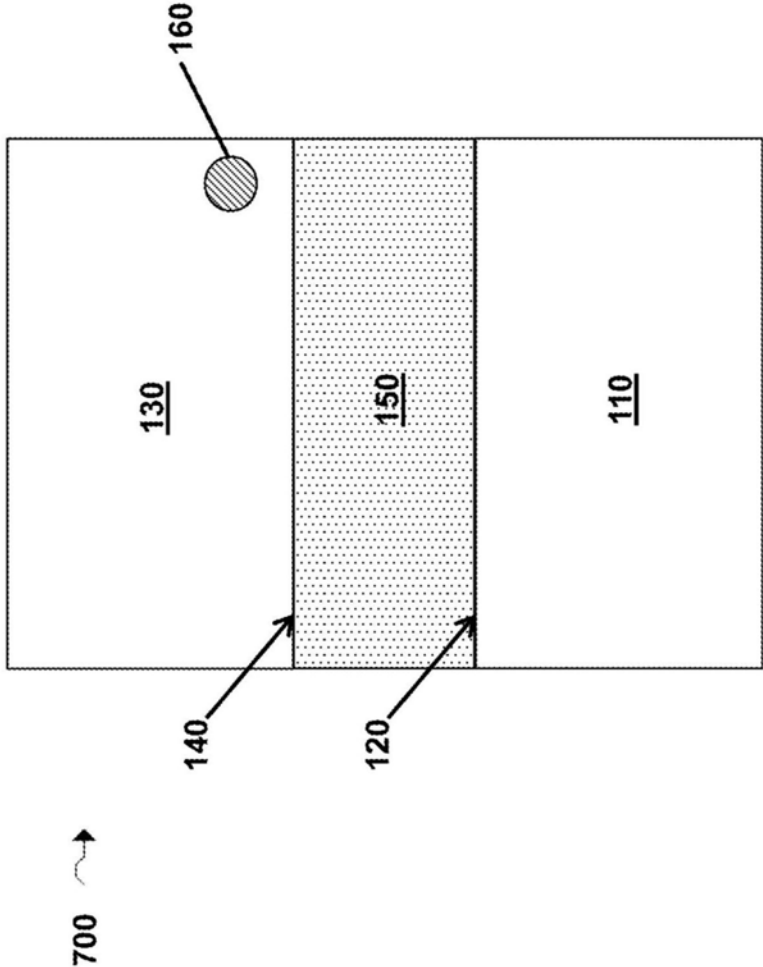


图2B

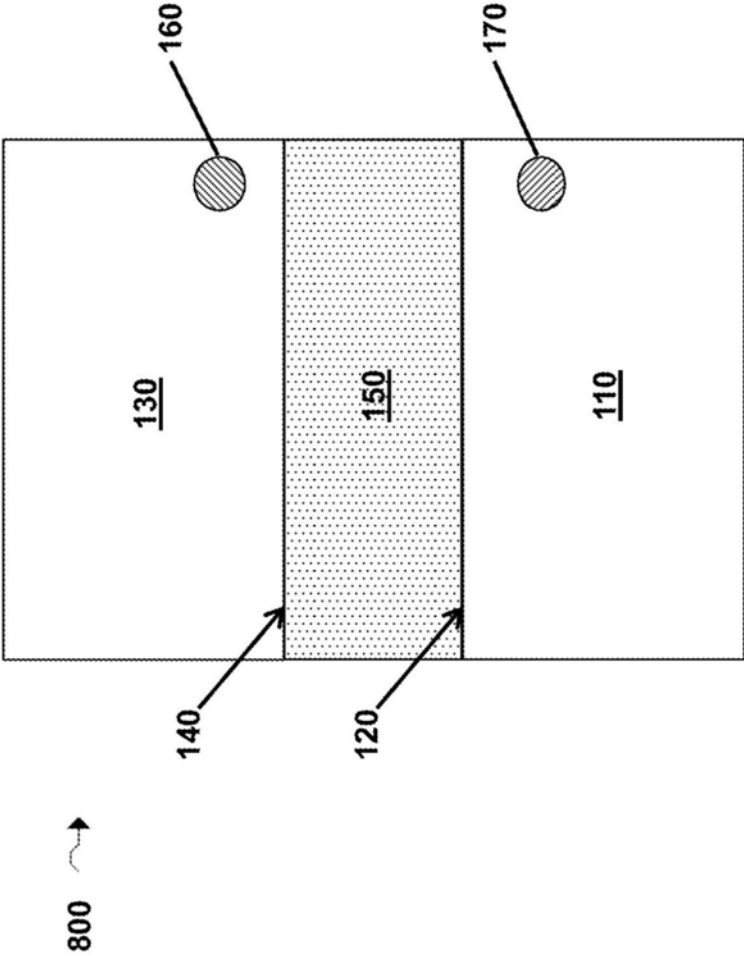


图2C

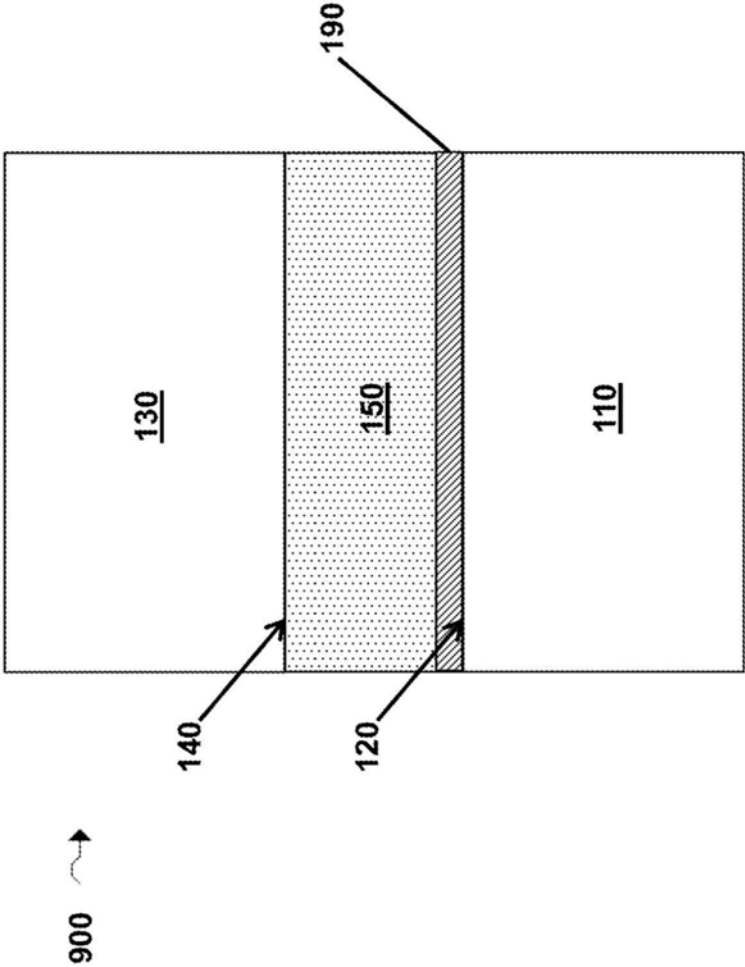


图3A

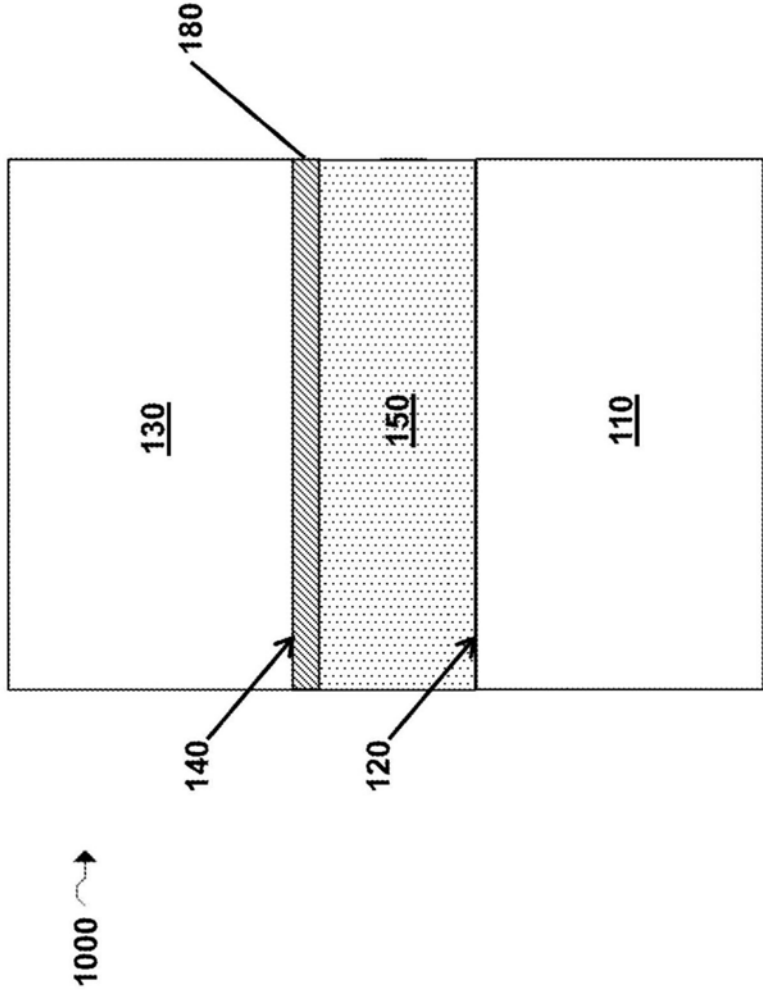


图3B

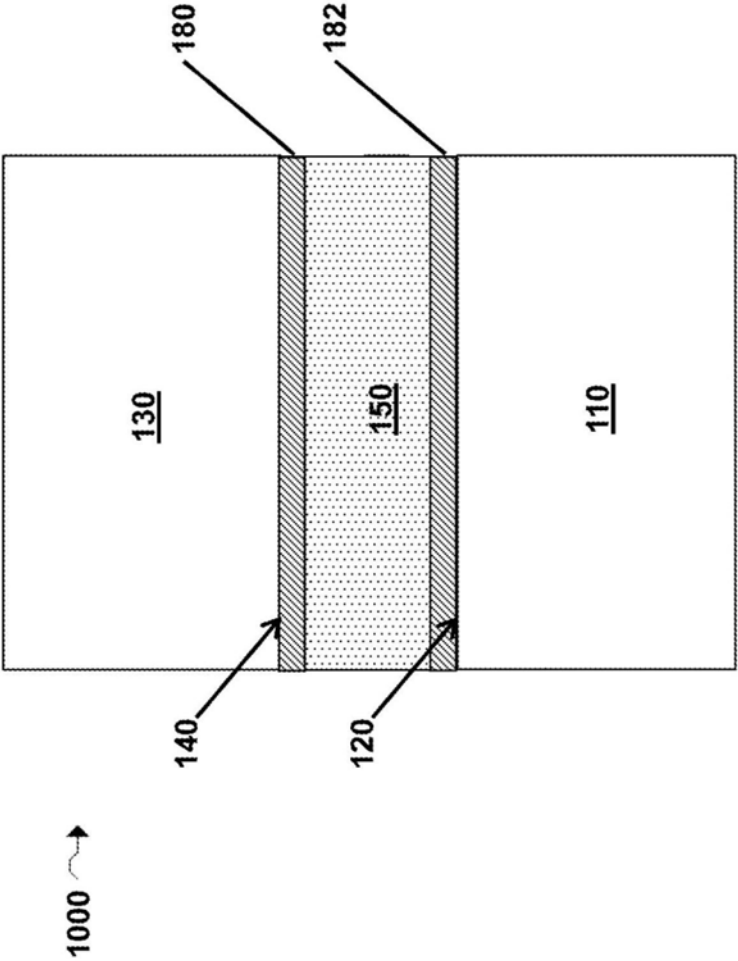


图3C

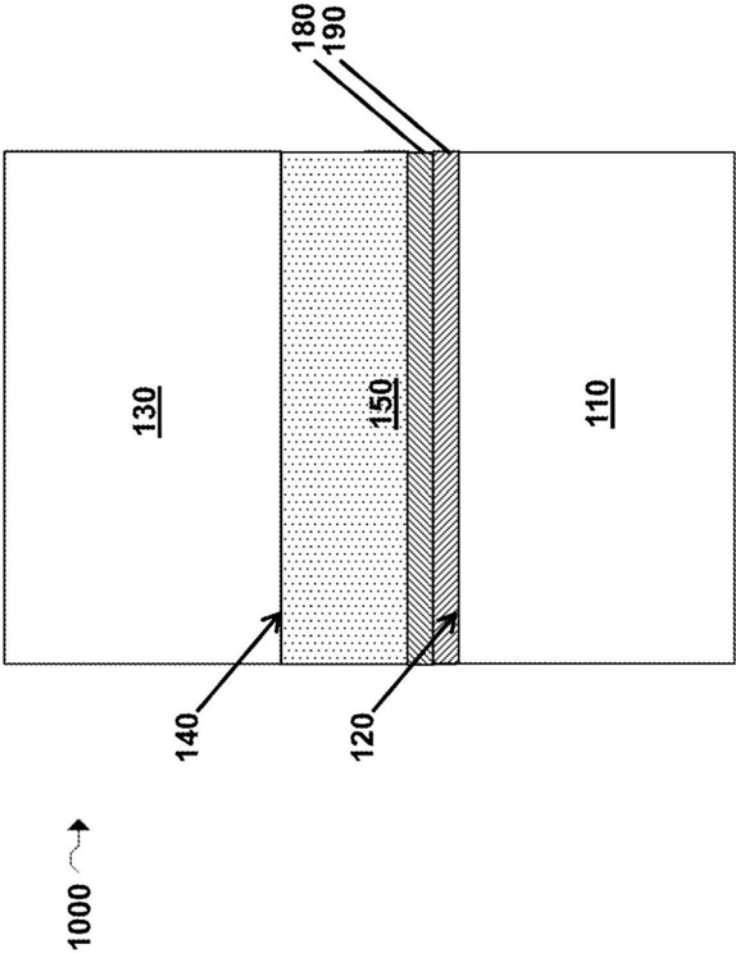


图3D

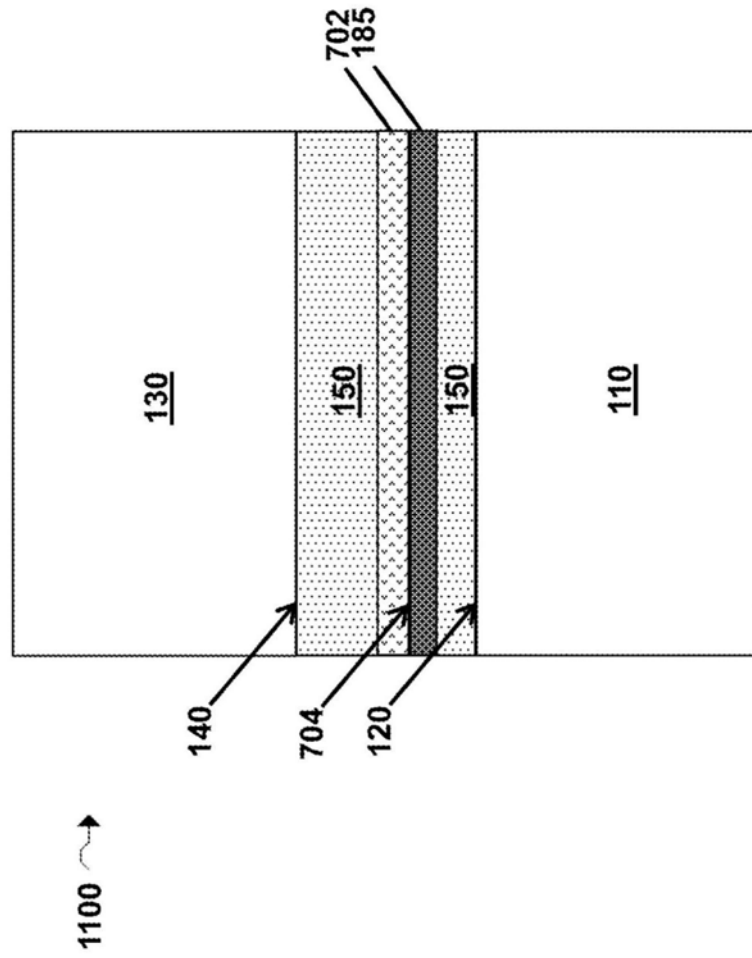


图4A

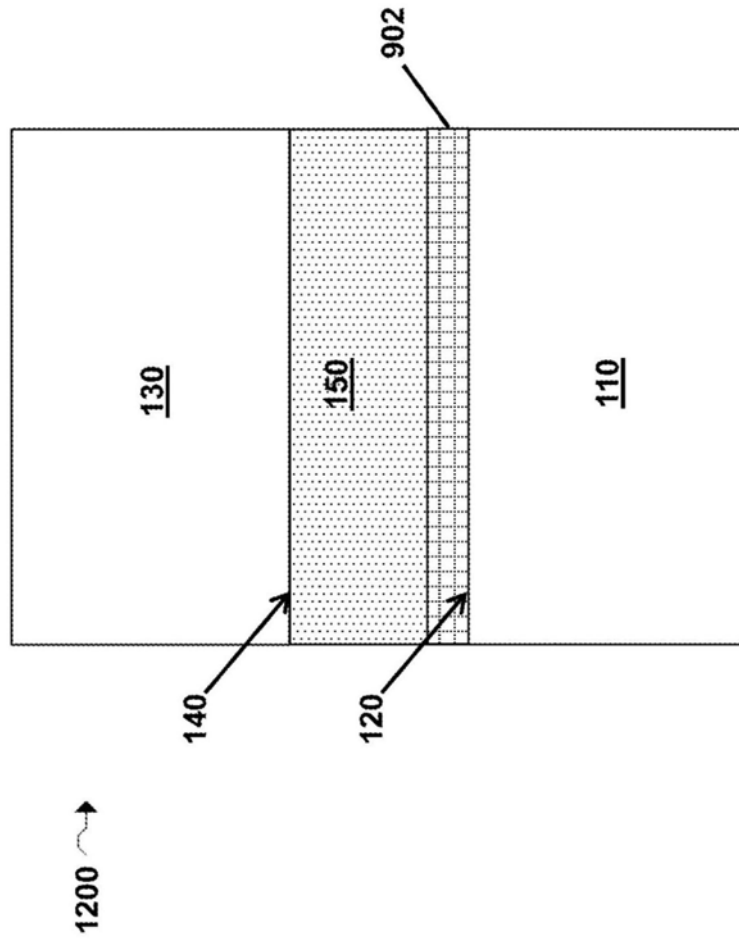


图4B

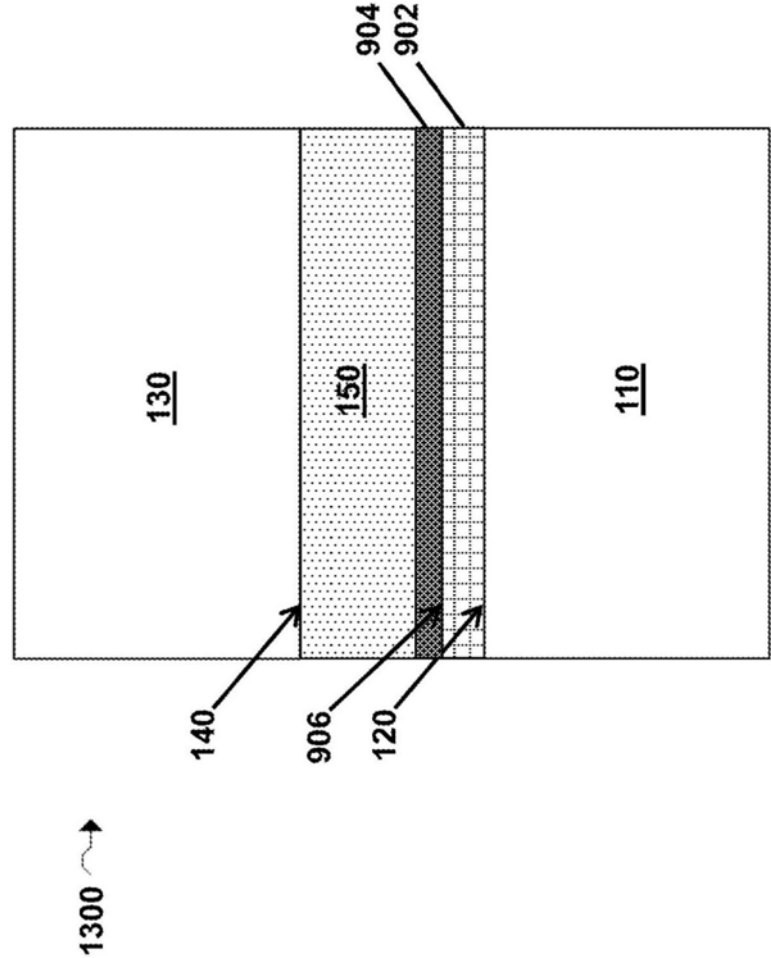


图4C

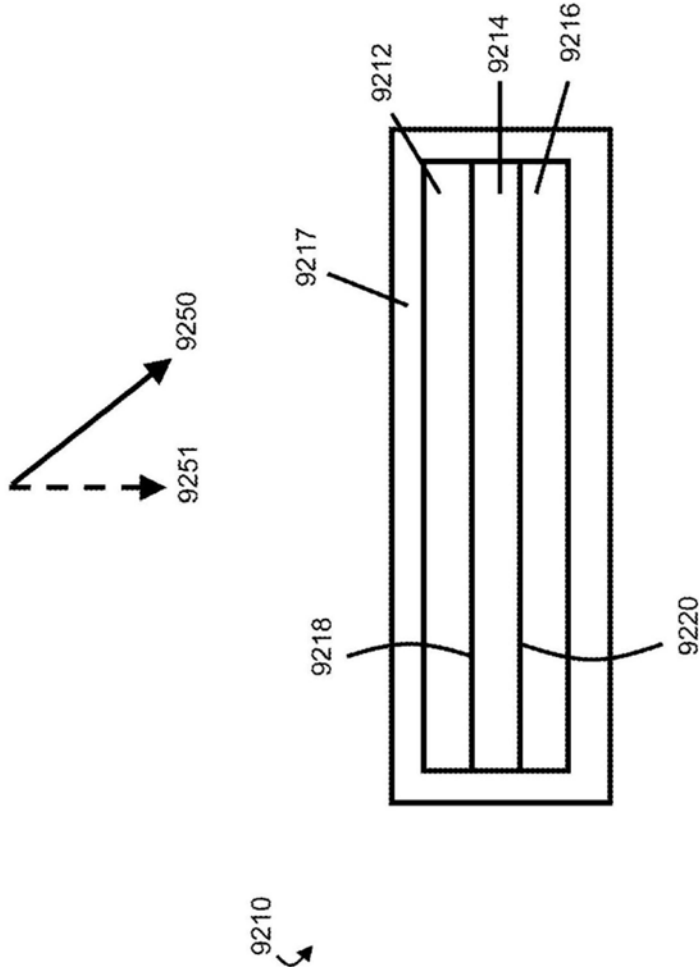


图4D

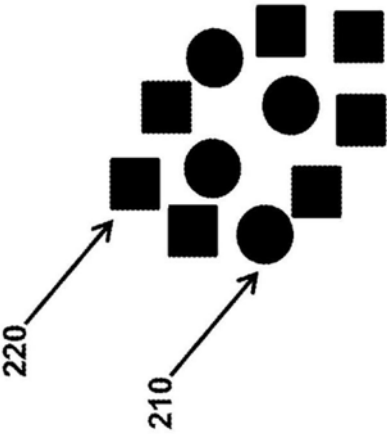


图5A

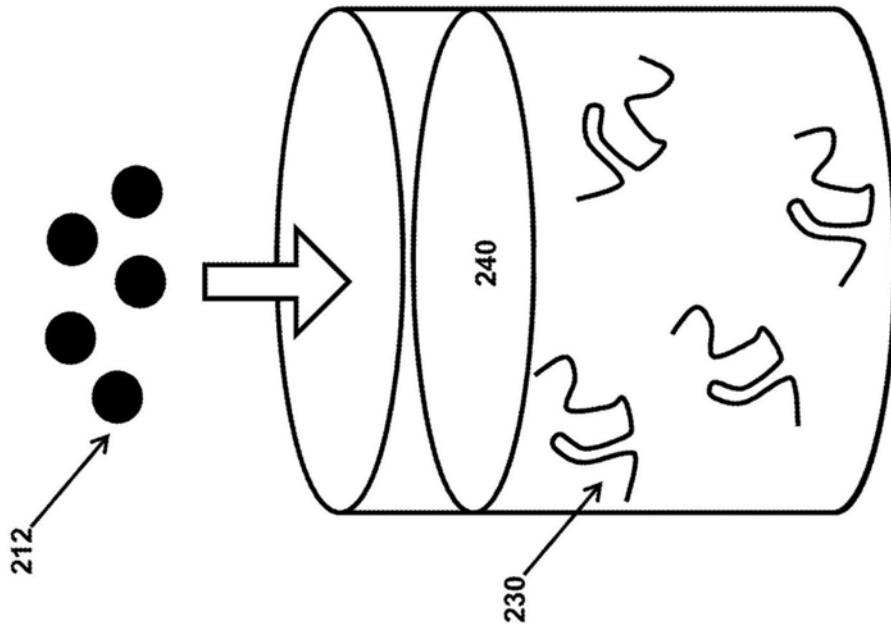


图5B

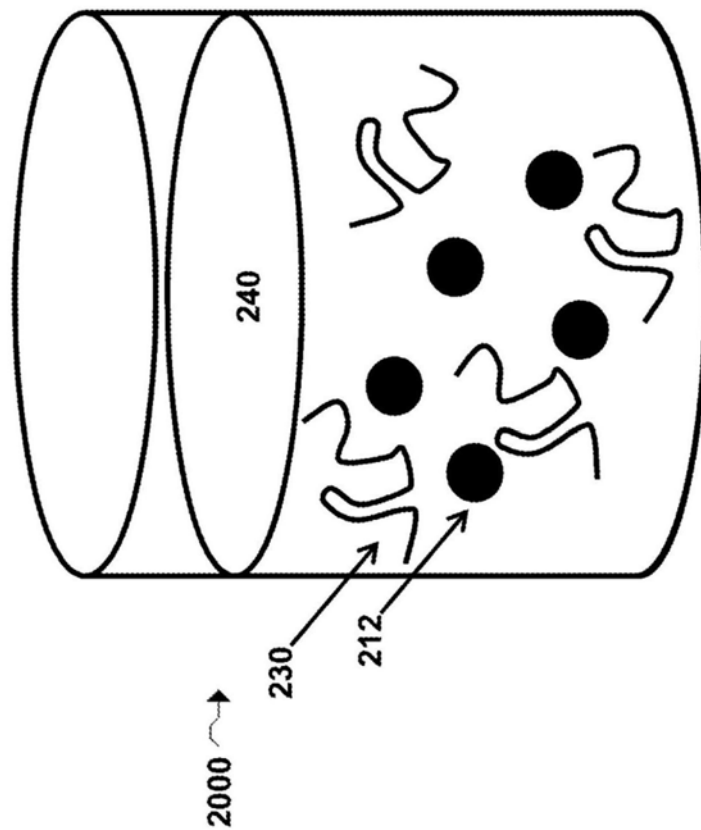


图5C

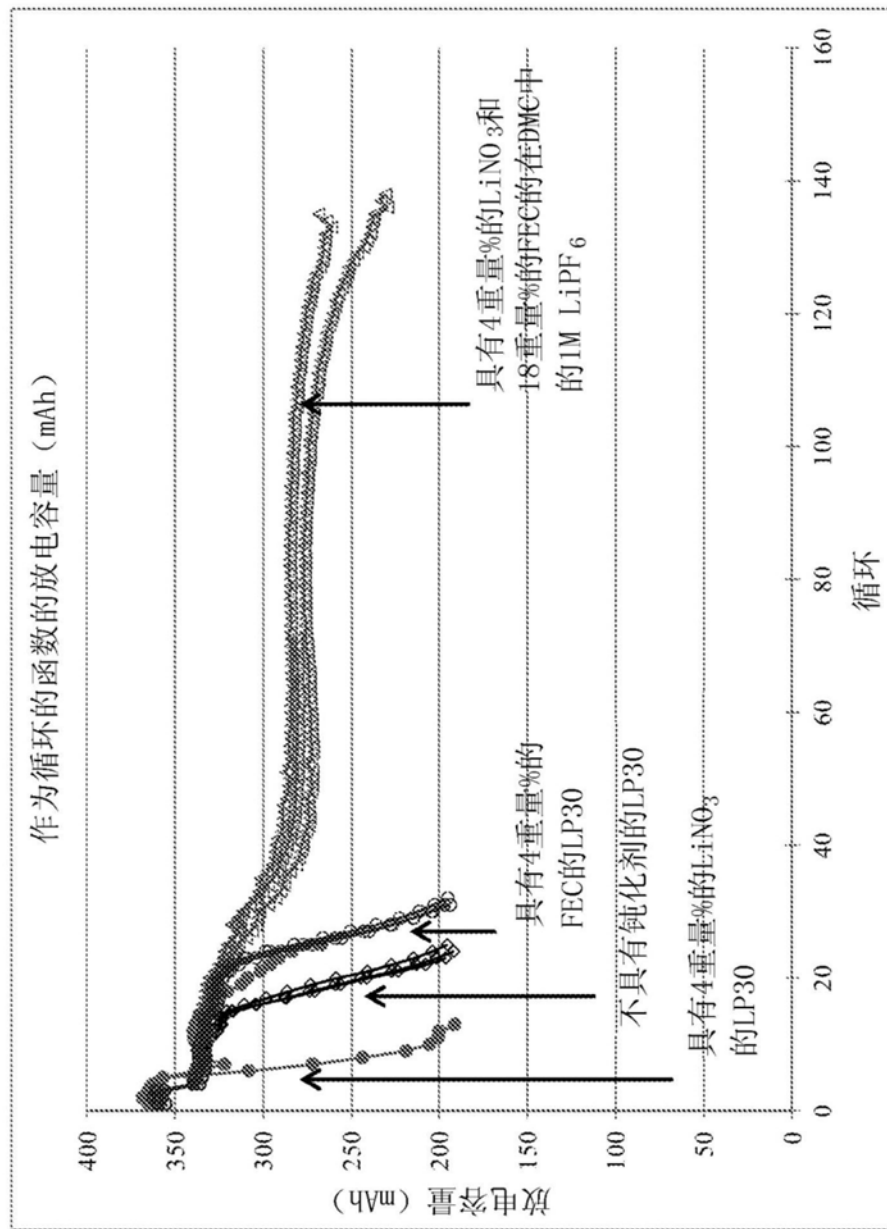


图6

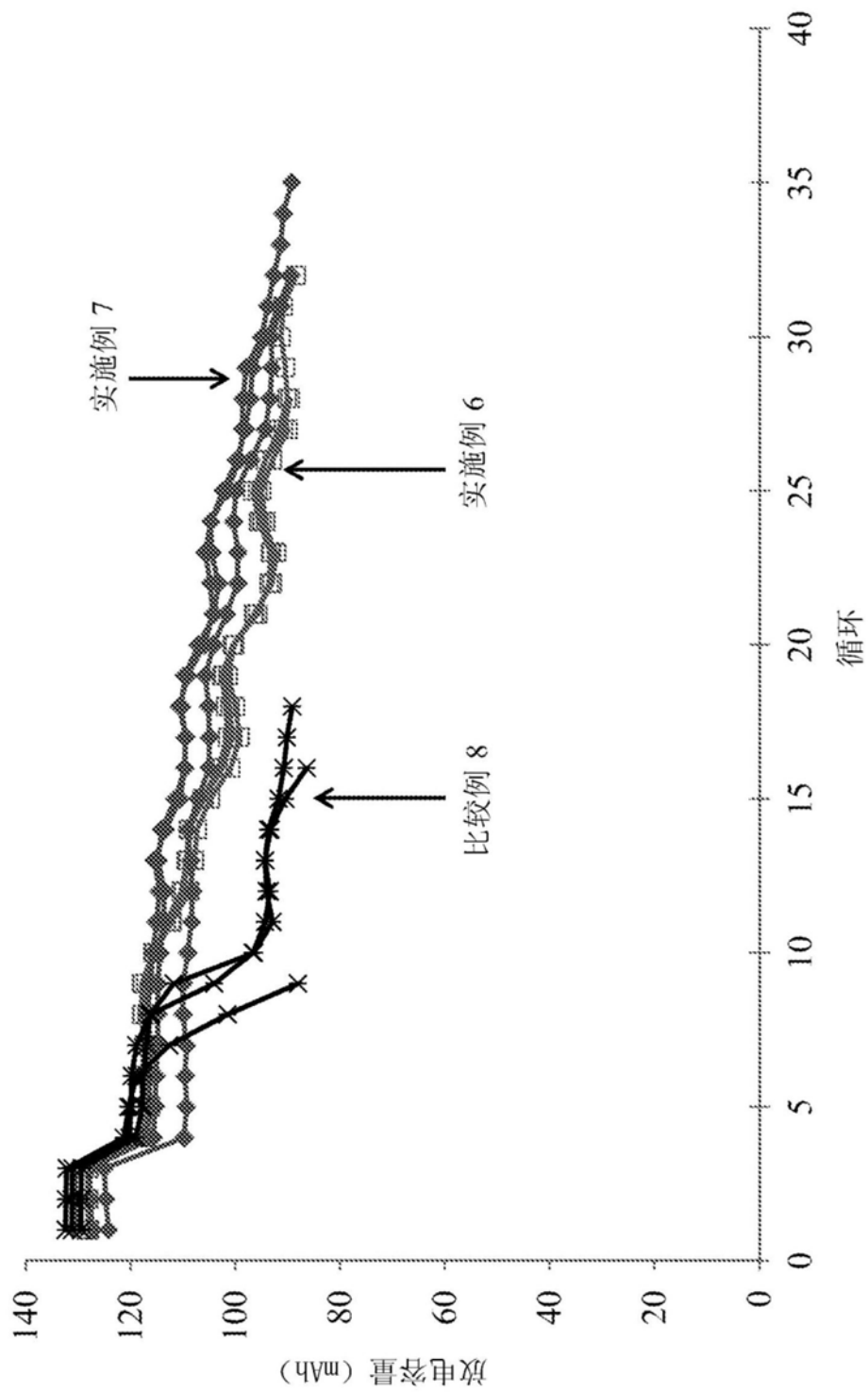


图7