



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201611377 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104119166 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0569(2010.01)* *H01M10/0568(2010.01)*
H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2014/06/12 美國 62/011,358
 2015/06/10 美國 14/736,159

(71)申請人：安普雷斯公司(美國) AMPRIUS INC. (US)
 美國

(72)發明人：史堤夫 康斯坦堤尼 伊歐尼爾 STEFAN, CONSTANTIN IONEL (US)；圖洛科諾
 瓦 艾里納 TOULOKHONOVA, IRINA (US)；羅伯特 葛瑞葛利 亞倫 ROBERTS,
 GREGORY ALAN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：6 共 33 頁

(54)名稱

用於鋰離子電池之預鋰化溶液

PRELITHIATION SOLUTIONS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

(57)摘要

本發明提供用於鋰基電化學電池單元之預鋰化溶液。該等預鋰化溶液包含經組態以預鋰化該電化學電池單元之負電極之預鋰化鹽。當一充電電流在該負電極與正電極之間通過時，來自預鋰化鋰鹽之鋰離子預鋰化該負電極。在某些實施例中，該預鋰化溶液可充當用於該電化學電池單元之一電解質且進一步包含在電池單元操作電壓下穩定之一離子導電鋰基鹽。此外提供預鋰化之方法及包含預鋰化溶液之電化學電池單元。

Prelithiation solutions for lithium-based electrochemical cells are provided. The prelithiam solutions include prelithiation salts that are configured to prelithiate the negative electrode of the electrochemical cell. Lithium ions from the prelithiation lithium salt prelithiate the negative electrode when a charging current is passed between the negative and positive electrodes. In some embodiments, the prelithiation solution may function as an electrolyte for the electrochemical cell and further includes an ion conducting lithium-based salt that is stable at the cell operating voltage. Also provided are methods of prelithiation and electrochemical cells including prelithiation solutions.

指定代表圖：

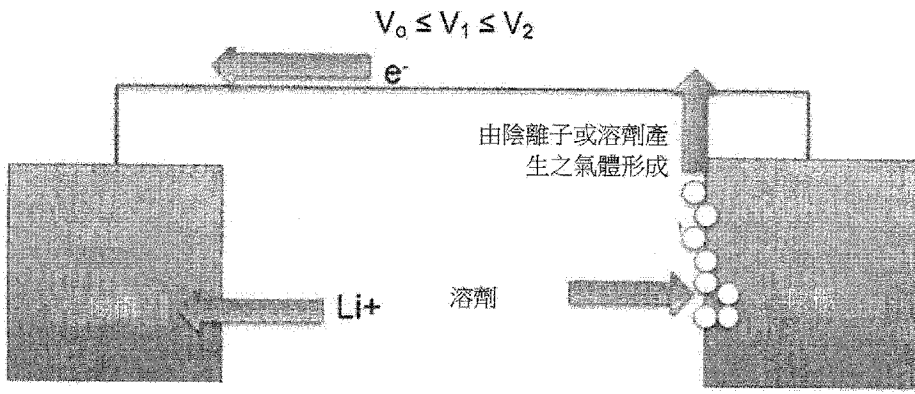


圖 2

發明摘要

※ 申請案號：104119166

※ 申請日：104. 6. 12

※IPC 分類：H01M10/0569(2010.01)
H01M10/0568(2010.01)
H01M10/0525(2010.01)

【發明名稱】

用於鋰離子電池之預鋰化溶液

PRELITHIATION SOLUTIONS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

【中文】

本發明提供用於鋰基電化學電池單元之預鋰化溶液。該等預鋰化溶液包含經組態以預鋰化該電化學電池單元之負電極之預鋰化鹽。當一充電電流在該負電極與正電極之間通過時，來自預鋰化鋰鹽之鋰離子預鋰化該負電極。在某些實施例中，該預鋰化溶液可充當用於該電化學電池單元之一電解質且進一步包含在電池單元操作電壓下穩定之一離子導電鋰基鹽。此外提供預鋰化之方法及包含預鋰化溶液之電化學電池單元。

【英文】

Prelithiation solutions for lithium-based electrochemical cells are provided. The prelithiam solutions include prelithiation salts that are configured to prelithiate the negative electrode of the electrochemical cell. Lithium ions from the prelithiation lithium salt prelithiate the negative electrode when a charging current is passed between the negative and positive electrodes. In some embodiments, the prelithiation solution may function as an electrolyte for the electrochemical cell and further includes an ion conducting lithium-based salt that is stable at the cell operating voltage. Also provided are methods of prelithiation and electrochemical cells including prelithiation solutions.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於鋰離子電池之預鋰化溶液

PRELITHIATION SOLUTIONS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

【技術領域】

本發明一般而言係關於鋰離子電化學電池單元，且更具體而言係關於用於預鋰化該等鋰離子電化學電池單元之材料及方法。

一鋰離子電池藉由將鋰離子自一正電極驅動至一負電極而儲存能量，且該電池藉由將鋰離子自負電極轉移至正電極而釋放能量。一電池中之某些鋰離子參與防止其等促成電池之能量儲存容量之副反應中。舉例而言，使形成於負電極及正電極上之電解質膜(其通常被稱為固體電解質中間相(SEI)膜)鈍化係消耗鋰之副反應之結果。可減少可用於能量儲存之鋰之量之其他現象包含(諸如)鋰離子於負電極中之永久陷獲之反應。此可在禁止電池電壓在放電時下降足夠低以釋放儲存於負電極中之所有鋰時發生。

此等副反應通常在一電池之第一循環中具有其等最大效應，使得第一循環效率針對各種電池化學性質通常下降至70%至95%之間。副反應持續貫穿一電池之整個循環壽命；然而針對大多數應用需要遠高於99%的後第一循環效率。副反應中之鋰離子之反應具有減少一電池之初始容量且減少一電池之循環壽命之非所要效應。

庫侖效率(Coulombic efficiency)係一特定循環中放電容量與充電容量之比率。矽基負電極(其係合意的，此乃因其等可比碳基負電極每單位重量儲存更多鋰)通常由於副反應及鋰-陷獲效應而在初始循環中具有低庫侖效率。

通常，一鋰離子電池單元中之鋰存量完全由含鋰陰極活性材料供應。額外正-電極材料可經添加至一電池單元以補償副反應及消耗或陷獲鋰離子之其他現象。大多數正電極比大多數負電極每單位質量儲存更少鋰，且添加額外正-電極材料減少一電池單元之能量密度。

【發明內容】

在一項態樣中，提供一種預鋰化溶液，其包含：一溶劑；一鋰基鹽，其溶解於該溶劑中以形成該預鋰化溶液，其中該預鋰化溶液經組態以在一第一電壓下於一含鋰正電極處進行電化學反應，且其中鋰可在處於及高於一第二電壓之電壓下自該正電極移除，該第二點壓高於該第一電壓。

鋰基鹽之實例包含甲醇鋰、疊氮化鋰、鹵化鋰、乙酸鋰、乙醯丙酮鋰、胺化鋰、乙炔鋰、R-Li (R = 烷基及芳基)、R₃ELi 衍生物(其中 E = Si、Ge、Sn 且 R = 烷基或芳基)，及其之組合。

在某一實施例中，該預鋰化溶液進一步包含在該第一電壓下不分解之一離子導電鋰基鹽。離子導電鋰基鹽之實例包含六氟磷酸鋰 (LiPF₆)、雙三氟甲烷磺醯亞胺鋰 (LiTFSI)、雙氟磺醯亞胺鋰 (LiFSI)、四氟硼酸鋰 (LiBF₄)、六氟砷酸鋰單水合物 (LiAsF₆)、過氯酸鋰 (LiClO₄)、雙(草酸根基)硼酸鋰 (LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰 (LiODFB)、LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP)、LiBF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAB)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiCF₃SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)、具有環烷基之鋰鹽(例如，(CF₂)₂(SO₂)_{2x}Li 及 (CF₂)₃(SO₂)_{2x}Li)，及其之組合。組合之實例包含 LiPF₆ 與 LiBF₄、LiPF₆ 與 LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄ 與 LiN(CF₃SO₂)₂。

該溶劑在該第一電壓處可係電化學穩定的。在某些實施例中，該溶劑在該第二電壓下係電化學穩定的。溶劑之實例包含極性質子或

非質子溶劑、環狀醚類或直鏈醚類、碳酸烷基酯、醯胺類、胺類、酯類、腈類、 γ -丁內酯、離子液體及其之組合。溶劑之進一步實例包含環狀碳酸酯、內酯類、直鏈碳酸酯、醚類、亞硝酸酯、直鏈酯類、醯胺類、有機磷酸酯、含S=O基團之有機化合物，及其之組合。該預鋰化溶液可包含用以增加鋰基鹽之溶解度之一或多個添加劑。該溶液可具有介於約0.01 wt%與25 wt%，或0.01 wt%與10 wt%之間的一鋰含量。在某些實施方案中，該預鋰化溶液可具有至少5 wt%之一鋰含量。

本發明之另一態樣係一種預鋰化電解質，其包含：一溶劑；一第一鋰基鹽，其溶解於該溶劑中，其中該第一鋰基鹽在一第一電壓下經歷一分解開始；及一第二鋰基鹽，其溶解於該溶劑中，其中該第二鋰基鹽經組態以在高於該第一電壓之一第二電壓下係穩定的。在某些實施例中，該第二電壓比該分解開始電壓大至少0.5 V。該第一鋰基鹽之實例包含甲醇鋰、疊氮化鋰、鹵化鋰、乙酸鋰、乙醯丙酮鋰、胺化鋰、乙炔鋰、R-Li (R = 烷基及芳基)、 R_3ELi 衍生物(其中E = Si、Ge、Sn且R = 烷基或芳基)，及其之組合。

該第二鋰基鹽之實例包含(LiPF₆)、雙三氟甲烷磺醯亞胺鋰(LiTFSI)、LiFSI、四氟硼酸鋰(LiBF₄)、六氟砷酸鋰單水合物(LiAsF₆)、過氯酸鋰(LiClO₄)、雙(草酸根基)硼酸鋰(LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP)、LiBF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAB)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiCF₃SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)、具有環烷基之鋰鹽，及其之組合。

本發明之另一態樣係關於一種預鋰化一電化學電池單元之方法，該方法包含：提供經組態以吸收鋰離子之一陽極、一陰極及安置於該陽極與該陰極之間的一隔板；用一預鋰化溶液浸泡該隔板；及在

該陽極與該陰極之間提供一第一電壓以藉此分解鋰基鹽且將鋰離子提供給該陽極。

實例性陽極活性材料包含碳、矽、矽化物、矽合金、矽氧化物、矽氮化物、鍺、錫、氧化鈦，及其之組合。

在某些實施例中，該陰極包含鋰，其中鋰可在處於及高於一第二電壓之電壓下自該陰極移除，其中該第一電壓低於一第二電壓。陰極活性材料之實例包含磷酸鐵鋰(LFP)、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、鋰鎳鈷鋁氧化物(NCA)及鋰鎳鈷錳氧化物(NCM)。在某些實施例中，該方法包含在不首先移除該預鋰化溶液之情況下使電化學電池單元達到其操作電壓。

本發明之另一態樣係一種經預先裝配鋰離子電化學電池單元，其包含：一陽極；一陰極；一隔板，其安置於該陽極與該陰極之間；一封裝，其含有該陽極、該陰極及該隔板，該封裝具有一液體可透過其傾倒之一開口；及一預鋰化溶液，該溶液經浸泡至至少該隔板中。

當結合附圖一起閱讀時，熟習此項技術者依據對說明性實施例之以下說明將易於瞭解前述態樣及其他態樣。

【圖式簡單說明】

圖1係展示一鋰離子電化學電池單元之主要組件之一示意圖。

圖2係根據各種實施例之展示一預鋰化程序中正在工作之基本機制之一示意性圖解。

圖3係根據各種實施例之展示使用一預鋰化溶液之預鋰化中所涉及之特定操作之一流程圖。

圖4A係展示在相同協定下遞送至具有一預鋰化溶液之電池單元及遞送至具有一習用電解質之電池單元之容量之一圖。

圖4B係展示在針對具有一預鋰化溶液之電池單元及具有一習用電解質之電池單元兩者之預鋰化協定之後的碳負-電極電位(對 Li/Li^+)

之一圖。

圖5圖解說明一實例性預鋰化-充電協定。

圖6展示在一標準電解質中及在一預鋰化電解質中於第一恆定電流充電(亦稱為生成(formation))期間的一個三電極電池單元中之陽極電位對一Li/Li⁺參考電極。

【實施方式】

預鋰化係在電池單元生產完成之前將鋰添加至一負電極之一程序，從而將超出正電極中所含有之鋰之額外鋰插入至電池單元中。負電極可在電池單元裝配之前經預鋰化。舉例而言，鋰金屬可在製造一電極時與一活性材料混合，但此可添加成本且使一電極較難以處理及處置。陽極亦可在電池單元裝配之後經預鋰化。舉例而言，一鋰金屬電極可暫時地插入至一電化學電路中具有負電極之一電池單元中。電流可在鋰金屬電極與負電極之間通過以使該負電極預鋰化。在具有包捲式或堆疊式電極之商業電池單元設計中，此尤其係不實際的，此乃因大多數負電極並不可容易地接達。

負電極中之鋰具有一高熱力活度，使得其係高度反應性的且處置起來係具有潛在危險的。某些預鋰化方法在電池單元裝配之前執行。但是，由於鋰之問題，因此在電池單元裝配之前經預鋰化之電極添加額外安全風險及處置成本。在電池單元裝配之後預鋰化具有輔助電極之電池單元之方法不能針對多層(商業)電池單元中之均勻電荷儲存而達成充足的電流分配。如本文中所揭示之本發明之各種實施例闡述一具成本效益且實際之預鋰化方法，該方法可在不具有一輔助電極之一經裝配電池單元中執行。

在某些實施例中，提供預鋰化Li離子電池單元中之負電極之一經濟性、可易於製造且可擴縮方法。本文中所闡述之解決方案、方法及電化學電池單元中可存在以下優點中之一或多者。在特定實施例中，

使用本文中所闡述之解決方案之預鋰化可比鋰金屬粉末之使用更安全。在特定實施例中，預鋰化可以相當簡單之一方式執行。此實施起來可比使用一輔助電極或在電池單元裝配之前預鋰化(舉例而言經由一單獨電鍍浴或藉由轉移來自一鋰箔之鋰)之程序更便宜且更容易。在特定實施例中，本文中所闡述之預鋰化溶液及方法可以廣泛各種陽極架構實施，使得該陽極架構並不受預鋰化程序限制。

在本發明中，術語「負電極」及「陽極」兩者皆用以意指「負電極」。同樣地，術語「正電極」及「陰極」兩者皆用以意指「正電極」。

在本發明中，術語「預鋰化溶液」用以意指含有預鋰化鹽且可用以在一電化學電池單元之正常操作之前在一電化學反應中將鋰添加至一陽極之一溶液。術語「預鋰化溶液」可與術語「預鋰化電解質」互換使用。術語「標準電解質」用以意指含有Li離子導電鹽且用於一電化學電池單元之正常循環操作中之電解質。在某些實施例中，包含Li離子導電鹽之一預鋰化溶液亦可執行為一標準電解質。

雖然該說明主要係指鋰離子電池，但該等預鋰化溶液及方法可有利地與可藉由將鋰添加至電極中之一者而增強或啟用之任何電化學電池單元一起使用。此等電化學電池可包含電容器、超電容器及其他儲存裝置。

在本發明之一項實施例中，闡述針對預鋰化特定製作之一電解質溶液。該預鋰化溶液含有溶解於與鋰離子電極材料相容之一溶劑或若干溶劑中之一鋰鹽，諸如下文所列舉之鋰鹽。在一個配置中，該溶劑或該等溶劑在預鋰化程序之整個電壓範圍內係穩定的。在另一配置中，該溶劑或該等溶劑在陰極處氧化。氧化不產生對預鋰化程序或正常電池單元操作之功能有害之反應產物。較佳地，該溶劑或該等溶劑不在陽極處被還原，此乃因此一反應將與鋰插入程序競爭且可不利地

影響預鋰化。

預鋰化溶液可用以預鋰化一鋰離子電化學電池單元(諸如圖1中之示意圖中所展示之鋰離子電化學電池單元)中之一陽極。一電化學電池單元100具有一陽極120，一含鋰陰極140及一隔板160。還未有電解質經添加至隔板160。一預鋰化溶液經添加至隔板160。在一個配置中，在陽極120與陰極140之間施加一恆定預鋰化電壓 V_1 180 (恆定電壓或CV方法)。預鋰化電壓 V_1 可低於一旦裝配完成電池單元便將在其處操作之電壓 V_2 。在電壓 V_2 處，鋰自陰極140中之含鋰活性材料移除，使得其可移動至陽極120。若 V_1 小於電池單元操作電壓，則無鋰自陰極140釋放。在另一配置中，在陽極120與陰極140之間通過一恆定電流(恆定電流或CC方法)。由該電流引起之電壓可低於一旦裝配完成電池單元便將在其處操作之電壓 V_2 。在一個配置中，充電速率介於1C與C/20之間或介於1C與C/10之間。其對以可能之最快速率充電而不損壞電池單元可係有用的。在其他實施例中，在預鋰化方法中使用多個步驟，某些步驟涉及恆定電壓且某些步驟涉及恆定電流。電壓(CV)或電流(CC)可被仔細監測及控制。

在一項實施例中，陰極不含有鋰。在此情形中，在進行預鋰化之電壓之選擇中存在較多自由，此乃因不存在關於自陰極移除鋰之問題。

在一個配置中，在室溫下執行預鋰化。增加溫度可係合意的以增加鹽溶解度或改良程序之動能。將溫度增加至其中溶劑汽化或電池單元之其他組件(諸如隔板)開始分解之一點可係不合意的。在一個配置中，在介於約30°C與100°C之間，或介於約30°C與75°C之間的一溫度處執行預鋰化。

如在圖2中所展示，在一電壓 V_1 處，預鋰化溶液中之鋰鹽在陰極處之一反應中解離。在本發明之一項實施例中，該反應產生 Li^+ 離子

及一氣體。該等 Li^+ 離子移動穿過隔板160且在陽極120中被吸收。該氣體係自電池單元釋放。電壓 V_1 介於電壓 V_0 與 V_2 之間或等於電壓 V_0 及 V_2 且可係恆定的或變化的， V_0 係預鋰化鹽之分解開始電壓且 V_2 係電池單元充電電壓。應注意， V_0 及 V_2 係取決於陰極的，其中每一陰極材料及類型具有其本身之規格。在某些實施例中， V_2 與 V_0 之間的一差可係至少約0.3V或0.5V。在某些實施例中， V_2 與 V_0 之間的一差可係2V或更高。

在根據圖2之一項實施例中，電池單元在具有如上文之電壓限制之一電流控制協定中經預鋰化。可在 V_0 與 V_2 之間的不同位準處控制電流。在此情形中，預鋰化程序可在電池單元之第一充電(有時稱為電池單元生成)之前及期間繼續進行。若預鋰化電解質溶劑至少對電壓 V_2 係穩定的且預鋰化鹽在預鋰化-生成協定期間被完全消耗，則剩餘電解質溶液可不必用一新電解質溶液替換以用於正常電池單元操作而是可與一電解質鹽一起使用作為操作電池單元電解質。

根據各種實施例，預鋰化溶液含有一預鋰化鹽，該預鋰化鹽係在低於電池單元操作電壓之一電壓處分解之一鋰鹽。在各種實施例中，預鋰化溶液具有介於0.01%與25 wt%之間的鋰。舉例而言，預鋰化溶液可具有介於10%與25%之間的鋰，或介於約10%與20%之間的鋰，或10%至15%的鋰。在另一實施例中，預鋰化溶液具有介於0.01%與15 wt%之間的鋰，或介於0.01 wt%與10 wt%之間的鋰。將理解，可藉由鋰鹽含量與該溶劑或該等溶劑中之鹽溶解度之適當組合達成此等濃度。

鋰之量亦將取決於預鋰化溶液是否將用作電化學電池單元之一標準操作電解質。如下文所闡述，在某些實施例中，預鋰化溶液充當包含一或多個含Li離子導電電解質鹽之一電解質或與該電解質混合。在此等實施例中，預鋰化溶液可具有介於5%至25 wt%之間的鋰。在

其中預鋰化溶液不包含典型電解質鹽之實施例中，預鋰化溶液可具有介於0.01%至10 wt%之間的鋰。

預鋰化Li鹽係用於負電極之一鋰源。此與用於典型Li離子電池電解質中之Li鹽不同，用於典型Li離子電池電解質中之該等Li鹽係並不經設計以在電池單元操作期間被消耗之穩定之離子導體。相比之下，預鋰化Li鹽係將在低於Li自陰極析出之電壓(通常為 V_2)之電壓處分解之Li鹽。

一般而言，可使用可溶解於一程序-相容溶劑中之任一此鋰鹽。預鋰化鹽之實例係甲醇鋰、疊氮化鋰、鹵化鋰(例如，LiF、LiCl及LiBr)、乙酸鋰、乙醯丙酮鋰、胺化鋰、乙炔鋰、R-Li衍生物(其中R=烷基或芳基)及 R_3ELi 衍生物(其中E = Si、Ge、Sn且R = 烷基或芳基)，及其之組合。R之特定實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、苯基、甲苯基、鄰甲苯基、均三甲苯基、二苯基甲基、三苯基甲基及(經甲基)二苯基甲基。R-Li預鋰化鹽之實例包含聯苯鋰、二鋰聯苯及替代聯苯鋰衍生物，諸如1,3-二苯基聯苯二鋰鹽。 R_3Li 之R之實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、聯苯、萘基，及其之組合。應注意，由於此等鹽在典型的電池單元操作電壓處分解，因此其等通常不存在於鋰離子電池電解質中。進一步而言，在較高電壓處分解之Li鹽(包含可存在於Li離子電池電解質中之Li鹽)可用於其中電池單元操作電壓 V_2 係高的之特定應用中。

在某些實施例中，預鋰化溶液亦充當電池單元之電解質。在此等實施例中，預鋰化溶液可含有一預鋰化Li鹽及一離子導電鹽兩者。離子導電鹽之實例包含六氟磷酸鋰(LiPF₆)、雙三氟甲烷磺醯亞胺鋰(LiTFSI)、雙氟磺醯亞胺鋰(LiFSI)、四氟硼酸鋰(LiBF₄)、六氟砷酸鋰單水合物(LiAsF₆)、過氯酸鋰(LiClO₄)、雙(草酸根基)硼酸鋰(LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP)、

LiBF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAB) 、 LiN(CF₃SO₂)₂ 、 LiN(C₂F₅SO₂)₂ 、 LiCF₃SO₃ 、 LiC(CF₃SO₂)₃ 、 LiPF₄(CF₃)₂ 、 LiPF₃(C₂F₅)₃ 、 LiPF₃(CF₃)₃ 、 LiPF₃(iso-C₃F₇)₃ 、 LiPF₅(iso-C₃F₇) 、 具有環烷基之鋰鹽(例如, (CF₂)₂(SO₂)_{2x}Li及(CF₂)₃(SO₂)_{2x}Li) , 及其之組合。組合之實例包含LiPF₆與LiBF₄、LiPF₆與LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄與LiN(CF₃SO₂)₂。

預鋰化電解質因此可具有兩種類型之鹽：一或多個預鋰化鹽及一或多個離子導電鹽，該(等)預鋰化鹽係較不穩定的且在低於該(等)離子導電鹽之電壓處分解。應理解，該(等)預鋰化鹽通常在預鋰化程序期間被消耗而該(等)離子導電鹽在後續電池單元循環期間保持處於預鋰化電解質中以使離子導電。離子導電鹽亦可用於其中電解質將在預鋰化之後改變之情況中以增加預鋰化期間之導電性。

可用於本文中所闡述之預鋰化溶液中之程序-相容溶劑之實例包含但不限於極性質子或非質子溶劑、環狀醚類或直鏈醚類(包含二氧雜環戊烷、二噁烷、乙二醇二甲醚及四氫呋喃)、醯胺類、胺類、酯類、碳酸烷基酯、腈類、如γ-丁內酯之酯類、離子液體、碳氫化合物，及其之組合。

在某些實施例中，該溶劑作為用於一操作鋰離子電池之一溶劑係適合的。適合於某些鋰離子電池單元之非水溶劑之實例包含以下各項：環狀碳酸酯(例如，碳酸乙二酯(EC)、碳酸丙二酯(PC)、碳酸丁二酯(BC)及碳酸乙烯基乙二酯(VEC))；直鏈碳酸酯(例如，碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲酯乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲酯丁酯(NBC)及碳酸二丁酯(DBC))；環狀碳酸酯及直鏈碳酸酯之氟化型式(例如，碳酸單氟乙二酯(FEC))；內酯類(例如，γ-丁內酯(GBL)、γ-戊內酯(GVL)及α-當歸內酯(AGL))；醚類(例如，四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基

乙烷)、腈類(例如，乙腈及己二腈)；直鏈酯(例如，丙酸甲酯、新戊酸甲酯、新戊酸丁酯及新戊酸辛酯)；醯胺(例如，二甲基甲醯胺)；有機磷酸酯(例如，磷酸三甲酯及磷酸三辛酯)；含S=O基團之有機化合物(例如，二甲磺及二乙烯磺)，及其之組合。

可以組合方式採用非水液態溶劑。組合之實例包含環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-內酯-直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-內酯、環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-醚以及環狀碳酸酯-直鏈碳酸酯-直鏈酯之組合。在一項實施例中，一環狀碳酸酯可與一直鏈酯組合。此外，一環狀碳酸酯可與一內酯及一直鏈酯組合。

可使用一或多個添加劑來增加預鋰化鹽之溶解度。可改良鹽溶解度之添加劑之實例包含氮雜醚(例如，(二氮雜[12]冠醚-4)、冠醚(例如12-冠醚-4)、三乙醯基- β -環糊精、硼酸酯及具有各種氟化及非氟化芳基及烷基之硼基陰離子受體。陰離子受體可經添加至預鋰化溶液以增加鋰鹽溶解度。可用於本文中所闡述之預鋰化溶液中之陰離子受體之實例包含但不限於三(五氟苯基)硼烷、三苯硼烷、三(3,5-雙(三氟甲基)苯基)硼烷、三氟化硼與吡啶、吡咯及三級胺之複合物、三(五氟苯基)硼酸鹽、五氟苯基硼草酸鹽、2-(五氟苯基)-四氟-1,2,3-苯并二氧雜硼雜環戊二烯、含有硼之聚合路易斯酸(例如，聚[4-雙(五氟苯基)氧硼基苯乙烯])、接枝有含有硼之路易斯酸之聚矽氧、磷酸鹽、磷類、醯胺類、硫代醯胺、脲、硫脲、吡咯、吡啶，及其之組合。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之額外添加劑包含含硼化合物、含磷化合物、含硫化合物、含氮化合物、含鹵素化合物、酸酐、草酸鹽、芳香族衍生物及碳酸鹽。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之含硼化合物之實例包含BF₃、雙(1,2-苯二醇酸根(2)-O, O')硼酸鋰、雙(2,3-萘二醇酸根)硼酸鋰、雙[3-氟-1,2-苯二醇酸根(2-)-O,O']硼酸鋰、雙草酸硼酸鋰及二氟(草酸根基)

硼酸鋰。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之含磷化合物之實例包含含有氟化烷基及芳基之磷酸鋰鹽，諸如三(五氟乙基)三氟磷酸鋰、氟磷酸鋰($\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$)、二氟磷酸鋰(LiPO_2F_2)、四氟(草酸根基)磷酸鋰及二氟雙(草酸根基)磷酸鋰、三(三甲基矽基)磷酸鹽、三(三甲基矽基)亞磷酸鹽、三(2-乙基己基)磷酸鹽、亞磷酸三苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三烯丙酯、磷酸三炔丙基酯、二乙基亞磷酸乙酯、二亞磷酸酯(諸如1,4-丁二醇雙(二乙基亞磷酸酯))以及環狀磷酸酯，諸如2-乙氧基-1,2-氧雜磷雜環戊烷2-氧化物、六丙氧基環三磷腈及六氟乙氧基環三磷腈。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之含硫化合物之實例包含噻吩、二苯硫醚、二苯基二硫化物、二-對甲苯二硫化物、雙(4-甲氧基苯基)二硫化物、4,4'-二甲氧基二苯硫醚、1,2-雙(對甲氧基苯基硫基)乙烷、氧基(苯硫基)乙酸甲酯、S,S'-二苯草二硫代草酸酯、S-苯基O-甲基硫代碳酸酯、S,S-二苯基二硫代碳酸酯、噻吩及其衍生物、環狀磺酸酯(磺內酯)(諸如1,4-丁烷磺內酯、1,3-丙烷磺內酯、3-羥基丙烷磺酸、1,3-丙烯磺內酯、丙-1-烯-1,3-磺內酯)、環狀伸烷基二磺酸酯(諸如甲烷二磺酸亞甲基酯、甲烷二磺酸乙二酯、1,5-二氧雜-2,4-二噻烷-6-酮-2,2,4,4-四氧化物)、鏈狀磺酸酯(諸如甲磺酸乙酯)、二醇磺酸酯(諸如1,4-丁二醇二甲烷磺酸酯、1,3-丁二醇二甲基磺酸酯、甲烷磺酸炔丙基酯、2-丁炔-1,4-二醇二甲烷磺酸酯)、氟取代之鏈二磺酸酯(諸如1,4-丁二醇雙(三氟甲烷磺酸酯))、三醇三磺酸酯(諸如1,2,4-丁三醇三甲烷磺酸酯)、鏈狀烷基二磺酸酯(諸如甲烷二磺酸二甲基酯、甲烷二磺酸二乙基酯、甲烷二磺酸二苯基酯)；環狀亞硫酸酯(諸如亞硫酸乙二酯、亞硫酸二炔丙酯)；硫酸酯(諸如硫酸伸乙烯酯、硫酸乙二酯)、鏈狀硫酸酯(諸如硫酸二烯丙基酯、硫酸苄基酯甲基酯)、含矽硫酸酯(諸如硫酸雙(三甲基矽基)酯、硫酸二炔丙基酯)。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之含氮化合物之實例包含N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、雙(N-琥珀醯亞胺基碳酸酯)、N-琥珀醯亞胺碳酸苄基酯、N-羥基琥珀醯亞胺、琥珀醯亞胺、順丁烯二醯亞胺、N-乙烯基- ϵ -己內醯胺、吡咯、N-甲基吡咯、吡啶、1-苯基六氫吡嗪、1,2,3,4-四氫異喹啉、10-甲基吩噻嗪、二腈(諸如己二腈、丁二腈、癸二腈及戊二腈)。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之含鹵素化合物之實例包含碳酸氟乙二酯(FEC)、碳酸氯乙二酯(CEC)、碳酸三氟甲基乙二酯、五氟苯甲酸甲酯、2,6-二氟苯甲酸甲酯、甲烷磺酸五氟苯基酯、碳酸甲基酯五氟苯基酯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3,5-三氟苯、2-氟聯苯、1-溴-4-第三丁基苯、1-氟-2-環己基苯、1-氟-3-環己基苯、1-氟-4-環己基苯、二氟乙酸甲酯、全氟丁酸甲酯、2-氟甲苯及3-氟甲苯。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之酸酐之實例包含甲磺酸酐、1,2-乙二磺酸酐、3-磺基丙酸酐、2-磺基苯甲酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、苯甲酸酐及乙酸酐。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之草酸鹽之實例包含草酸二炔丙酯、草酸甲基酯炔丙酯、草酸甲酯乙酯及草酸二乙酯。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之芳香族衍生物之實例包含聯苯、1,2-二苯基苯、1,2-二苯基乙烷、二苯醚、1,3,5-三甲氧基苯、2,6-二甲氧基甲苯、3,4,5-三甲氧基甲苯、2-氯-對二甲苯、4-氯苯甲醚、2,4-二氟苯甲醚、3,5-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、3-氯噻吩、呋喃、異丙苯、環己基苯、偏苯三甲酸酯(諸如偏苯三甲酸三(2-乙基己基)酯)、2,2-二苯基丙烷、4-乙醯氧基聯苯、1,2-二苯氧基乙烷、二苯氧基苯、三聯苯化合物(諸如鄰三聯苯、間三聯苯、對三聯苯、六苯基苯、1,3,5-三苯基苯、十二氫苯并菲、二乙烯基苯、1,4-二環己基苯)、第三丁基苯化合物(諸如，第三丁基苯、4-第三丁基甲

苯、1,3-二第三丁基苯、第三戊基苯、苯并菲及2,5-二-第三丁基-1,4-二甲氧基苯。

可用以增加預鋰化鹽之溶解度之碳酸鹽之實例包含碳酸乙烯基酯及碳酸乙烯乙二酯。

除用以增加預鋰化鹽之溶解度之添加劑之外，一預鋰化溶液亦可含有用於其他目的之一或多個添加劑(例如)以控制SEI層生成或增加導電性。添加劑之實例包含伸乙烯基可聚合添加劑(例如，碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯乙二酯)、咪喃可聚合添加劑(例如，咪喃、氰基咪喃)、異氰酸酯可聚合添加劑(例如，異氰酸苯酯)。

圖3係展示使用如本文中所闡述之一預鋰化溶液之預鋰化之一方法之一實例中之特定操作之一程序流程圖。在310處，將一電化學電池之組件裝配。此等組件通常包含陽極、陰極及隔板。可或可不在310處添加電池單元之其他組件。此可部分取決於是否在添加預鋰化溶液之後將電池單元密封於一封裝中。

在320處，將根據本發明之一實例之含有鋰鹽及一溶劑之一預鋰化溶液添加至電池單元。可添加足夠溶液，使得隔板係飽和的。鋰鹽係如上文所闡述之一預鋰化鹽。根據各種實施例，預鋰化溶液亦可含有如上文所闡述之一或多個離子導電鹽。在某些實施例中，可將如上文所闡述之一預鋰化溶液與一標準電解質混合。

在330處，在陽極與陰極之間施加一預鋰化電壓 V_1 。預鋰化電壓 V_1 足以致使鋰鹽在陰極處經歷一電化學解離反應。在某些實施例中，預鋰化電壓 V_1 並非係足夠高以使預鋰化溶液中之溶劑氧化。在另一配置中，只要不存在有害反應產物，溶劑便可氧化。

所施加電壓 V_1 可係恆定的或變化的。在操作330期間，預鋰化鹽充當一鋰源，其中來自經分解鋰鹽之鋰離子將鋰提供給陽極。在某些實施例中，電壓 V_1 並非係足夠高以至於鋰自陰極移除。然而，在某些

實施例中，預鋰化程序中之所有或部分程序可在電池單元生成循環或電池單元之充電期間發生。在此等情形中，可在操作330之某些或所有操作期間將 V_1 設定為等於 V_2 。

操作330可繼續進行直至達到所期望之預鋰化量，且可藉由量測通過系統之電荷來監測操作330。當反應繼續進行時，氣體可在陰極處演變為一反應產物。在某些實施例中，氣體透過封裝中之一開口自電池單元逸出。

在某些實施例中，在預鋰化協定期間且在任何生成循環之前消耗預鋰化鹽。然而，如上文所述，在某些實施例中，預鋰化可在生成循環或電池單元之初始充電期間持續或完全發生。可在預鋰化-生成協定期間消耗預鋰化鹽。在電池單元生成期間，一SEI層可形成於負電極上。電池單元生成循環協定之實例可存在於出於闡述生成循環之目的而以引用方式併入本文中之美國專利第8,801,810號中，但可使用任何適當協定。若採用預鋰化鹽，則通常在預鋰化-生成協定期間消耗該預鋰化鹽。在某些實施例中，在執行一預鋰化-生成協定之後替換電解質。

在某些實施例中，執行其中將預鋰化溶液自電池單元移除之一選用操作340。在一個配置中，藉由倒出及/或藉由將一真空施加至用以提取溶液之封裝來主動地移除溶液。在另一配置中，藉由允許溶液自電池單元蒸發而被動地移除溶液。可施加熱來加速蒸發，只要溫度並非係足夠高以損壞電池單元組件中之任一者即可。可使用主動移除與被動移除之組合。舉例而言，若預鋰化之後的預鋰化溶液中之溶劑或分解副產物在電池單元操作電壓 V_2 下係反應性的，則可執行操作340。然而，在其中預鋰化溶液係一操作電池單元電解質之實施例中，通常不執行操作340。

在選用操作350處，將一電解質添加至電池單元。可在其中預鋰

化溶液亦不充當標準操作電池單元電解質之實施例中執行操作350。可在移除預鋰化溶液之後執行操作350，或在某些實施例中，可在操作330之後將一電解質添加至電池單元。在某些實施例中，可在添加電解質之前將該電池單元自封裝移除且將其放置至一新封裝中。在某些實施例中，可在於操作340中移除預鋰化溶液時或之後執行此移除。若尚未執行該移除，則可在操作350之後(或若不執行操作350，則在操作330及/或340之後)將封裝密封。

甚至在其中移除預鋰化溶劑之實施例中，某些殘餘量之鹽或溶劑仍可存在於經密封電池單元中。如此，若預鋰化鹽及溶劑經選擇使得電池容忍未經移除之殘餘量之鹽或溶劑且與該鹽或溶劑一起起作用，則其尤其係有用的。在360處，將電池單元完全裝配且可在指定電壓 V_2 處操作該電池單元。如上文所論述，根據各種實施例，操作330中之至少一部分(且在某些實施例中，操作330中之所有操作)可與操作360重疊。然而，在某些實施例中，操作330可係完全的，使預鋰化鹽在操作360之前消耗。若替換了電解質，則可用新電解質執行一或多個電池單元生成循環。

在某些實施例中，在預鋰化協定之後將電池直接充電至其操作電壓。可採取措施來減輕任何預鋰化副產物之影響。此等措施可包含排出氣體及用一電解質替換預鋰化溶液。若排出氣體，則電池單元可處於其中濕氣量為低之一環境中。

可仔細地選擇預鋰化電壓 V_1 。如上文所論述，在某些實施例中， V_1 經選擇為小於電池單元操作電壓 V_2 。在其中 V_1 小於 V_2 之實施例中，由於鹽在低於正電極可釋放鋰之一電壓處分解，因此鋰並未自正電極移除。在預鋰化期間，將電池單元電壓維持於陰極可釋放鋰之電壓以下，因此電流可流動且在不自正電極移除鋰之情況下使負電極預鋰化。然而，在某些實施例中，預鋰化可在電池單元之第一充電期

間繼續進行。舉例而言， V_1 可自 V_0 。(或其他起始電壓)連續斜變至 V_2 。

當來自預鋰化鹽之鋰陽離子在陽極處減少時，將鋰插入至陽極中。在一個配置中，當陰離子在陰極處被氧化時，諸如氣體之其他反應產物產生。可自電池單元釋放此(等)氣體。在其他配置中，可存在保持處於溶液中之其他反應產物，諸如液體可溶性產物。可在移除預鋰化電解質時將此等其他反應產物自電池單元移除。若為惰性的，則副產物可在不移除預鋰化電解質而是將其用作標準電解質之情況下保持處於溶液中。

本文中所闡述之預鋰化方法及材料可在具有堆疊式電極或包捲式電極之數個層之電池單元組態中係有用的。預鋰化溶液進入一經預先裝配電池單元中且可穿透一電解質可穿透之任何地方。在經設計以經歷循環之任何電池單元中不存在對預鋰化之阻礙。本文中所闡述之預鋰化之方法避免已使其他預鋰化方法在大容量生產中難以使用之某些安全及成本問題。穿過電池單元之電流之分配係極均勻的，此乃因電池單元陰極本身用於電路中而非使用位於電極堆疊之外側之一輔助電極。另外，在某些實施例中，陰極之組成在預鋰化期間不改變，此乃因在該程序中無鋰離子自陰極移除。

實例

圖4A係展示使用一預鋰化溶液以一恆定電流/恆定電壓(CC/CV)充電協定遞送至碳/鋰鈷氧化物(LCO)電池單元1至3之容量之一圖。為比較，在相同協定之情況下使用不具有預鋰化鹽之一習用電解質將電池單元4至6充電。

圖4B係展示在預鋰化協定完成之後的碳負-電極電位(對Li/Li+)之一圖。電池單元1至3具有預鋰化溶液配方，且250 mV以下之負電極電位指示在預鋰化期間大量鋰已被驅動至材料中。相比之下，不具有預鋰化溶液配方之電池單元4至6具有1500 mV以上之負電極電位，此

指示石墨電極在預鋰化協定之後正儲存可忽略量之鋰。

預鋰化配方增加在於用以自陰極提取鋰所需要之電壓以下之電壓處通過電池單元之電荷之量，亦即預鋰化鹽被分解且鋰使陽極預鋰化。藉由由具有預鋰化配方之電池單元中之陽極所達到之低電位確認預鋰化。

在圖5中展示一預鋰化-生成充電協定。一Si陽極/LCO陰極電池單元填充有一預鋰化電解質。預鋰化電解質係具有碳酸鹽類型溶劑與LiPF₆鹽之一標準Li離子電解質，一預鋰化鹽及添加劑經添加至其中。在四個充電階躍中施加一恆定電流，該四個充電階躍由以3.65 V、3.85 V、4.05 V及4.25 V (最後一個係電池單元之充電電壓限制)之恆定電壓階躍分離。在曲線圖中展示以下值：左軸-E_{wc} (陰極電壓對Li參考)對時間；E_{cc} (陽極電壓)對時間；及E_{wc}-E_{cc} (電池單元電壓)對時間，且右軸：Q-Q₀ (通過系統之電荷)及電流(線510)。

可觀察到，在3.65V處之第一電壓保持值期間，電流(線510)首先增加，達到一峰值且下降。初始增加指示，額外電荷在過低而使不能自陰極提取鋰之一電壓處經注入於系統中。此額外電荷增加電池單元容量且係由於預鋰化鹽之分解所致。

圖6展示在一標準(非預鋰化)電解質中及在一預鋰化電解質中於第一恆定電流充電(生成)期間的一個三電極電池單元中之陽極電位對一Li/Li⁺參考電極，如所指示。很顯然，在存在預鋰化電解質之情況下，存在用以降低電壓所需之額外電荷，或換言之，在典型之充電開始之前於電極處發生額外反應。

正電極材料

在本發明之一項實施例中，可使用若干含鋰化合物中之任一者。在一特定實施例中，活性材料可呈LiMO₂之形式(其中M係一金屬)，例如，LiCoO₂、LiNiO₂及LiMnO₂。鋰鈷氧化物(LiCoO₂)係小電

池單元之一常用材料但其亦係最昂貴中之一者。可用Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn或Cu部分地替代LiCoO₂中之鈷。鋰鎳氧化物(LiNiO₂)比LiCoO₂較不易於熱散逸，但亦係昂貴的。鋰錳氧化物(LiMnO₂)在習用材料之群組中係最便宜的且具有相對高電力此乃因其三維結晶結構提供更多表面面積，藉此准許電極之間的更多離子通量。磷酸鐵鋰(LiFePO₄)現在亦在商業上用作一正電極活性材料。

正活性材料之實例包含： $\text{Li}(\text{M}'_x\text{M}''_y)\text{O}_2$ (其中M'及M''係不同金屬(例如， $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$))， $\text{Li}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ (其中M係一金屬，(例如 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 及 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$))， $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (例如 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8})\text{O}_2$)， $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ ， $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{CoAl}_w)\text{O}_2$ ， $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (例如， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$)， $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (其中M係一金屬)， $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (其中M係一金屬)， $\text{Li}(\text{Ni}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ ， $\text{LiM}'\text{M}''_2\text{O}_4$ (其中M'及M''係不同金屬(例如， $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Li}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiNiCuO_4 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 、 Li_2MnO_3)， $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ (例如 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 及 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$)。一個群組之正活性材料可呈現為 LiMPO_4 ，其中M係一金屬。磷酸鐵鋰(LiFePO₄)係此群組中之一項實例。其他實例包含 $\text{LiM}_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4$ (其中M'及M''係不同金屬)， $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$ (其中M係一金屬(例如， LiVOPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)， LiMPO_4 (其中M係諸如鐵或鈇之一金屬)。此外，一正電極可包含用以改良充電及放電電容之一個二級活性材料，諸如， V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 MoO_3 、 TiS_2 、 WO_2 、 MoO_2 及 RuO_2 。在某些配置中，正電極材料包含 LiNiVO_2 。

負電極材料

可與鋰離子電池單元一起使用之負電極活性材料可係可用作一主材料(亦即，可吸收並釋放)鋰離子之任何材料。此等材料之實例包含但不限於石墨、自然或人造硬碳、石墨烯及其之組合。已知矽及矽合金作為鋰電池單元中之負電極材料係有用的。實例包含以下各項之矽合金：錫(Sn)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鈷(Co)、錳(Mn)、鋅(Zn)、銦(In)、銀(Ag)、鈦(Ti)、鍺(Ge)、鉍(Bi)、銻(Sb)及鉻(Cr)及其混合物。在某些配置中，使用矽或矽合金與碳之混合物。在其他配置中，石墨、金屬氧化物、矽氧化物或矽碳化物亦可用作負電極材料。在一項實例中，氧化鈦用作一負電極材料。

本文中已相當詳細地闡述了本發明以為熟習此項技術者提供相關資訊以如所需要地應用新穎原理且構建並使用此等專門化組件。然而，應理解，本發明可藉由不同裝備、材料及裝置實施，且可在不背離本發明本身之範疇之情況下達成對關於裝備及操作程序兩者之各種修改。

【符號說明】

100	電化學電池單元
120	陽極
140	陰極
160	隔板
180	恆定預鋰化電壓 V_1
510	線
Ece	陽極電壓
Ewe	陰極電壓對Li參考
Ewe-	電池單元電壓
Ece	

$Q-Q_0$ 通過系統之電荷

V_1 恆定預鋰化電壓/預鋰化電壓/電壓

申請專利範圍

1. 一種預鋰化溶液，其包括：
 - 一溶劑；
 - 一鋰基鹽，其溶解於該溶劑中以形成該預鋰化溶液；其中該預鋰化溶液經組態以在一第一電壓下於一含鋰正電極處進行電化學反應；
且其中鋰可在處於及高於一第二電壓之電壓下自該正電極移除，該第二電壓高於該第一電壓。
2. 如請求項1之溶液，其中該鋰基鹽選自由以下各項組成之群組：甲醇鋰、疊氮化鋰、鹵化鋰、乙酸鋰、乙醯丙酮鋰、胺化鋰、乙炔鋰、R-Li (R = 烷基及芳基)、 R_3ELi 衍生物，其中E = Si、Ge、Sn且R = 烷基或芳基，及其之組合。
3. 如請求項1之溶液，其中該預鋰化溶液進一步包括在該第一電壓下不分解之一離子導電鋰基鹽。
4. 如請求項3之溶液，其中該離子導電鋰基鹽選自以下各項：六氟磷酸鋰($LiPF_6$)、雙三氟甲烷磺醯亞胺鋰(LiTFSI)、LiFSI、四氟硼酸鋰($LiBF_4$)、六氟砷酸鋰單水合物($LiAsF_6$)、過氯酸鋰($LiClO_4$)、雙(草酸根基)硼酸鋰(LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、 $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ (LiFAP)、 $LiBF_3(CF_2CF_3)_3$ (LiFAB)、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3(iso-C_3F_7)_3$ 、 $LiPF_5(iso-C_3F_7)$ 、具有環烷基之鋰鹽，及其之組合。
5. 如請求項1之溶液，其中該溶劑在該第一電壓下係電化學穩定的。
6. 如請求項1之溶液，其中該溶劑在該第二電壓下係電化學穩定

的。

7. 如請求項1之溶液，其中該溶劑選自由以下各項組成之群組：極性質子或非質子溶劑、環狀醚類或直鏈醚類、碳酸烷基酯、醯胺類、胺類、酯類、腈類、 γ -丁內酯、離子液體及其之組合。
8. 如請求項1之溶液，其中該溶劑包含一或多個環狀碳酸酯、內酯類、直鏈碳酸酯、醚類、亞硝酸酯、直鏈酯類、醯胺類、有機磷酸酯、含S=O基團之有機化合物，及其之組合。
9. 如請求項1之溶液，其進一步包括用以增加該鋰基鹽之溶解度之一或多種添加劑。
10. 如請求項1之溶液，其中該溶液具有介於約0.01 wt%與25 wt%之間的一鋰含量。
11. 如請求項1之溶液，其中該溶液具有介於約0.01 wt%與10 wt%之間的一鋰含量。
12. 一種預鋰化電解質，其包括：
 - 一溶劑；
 - 一第一鋰基鹽，其溶解於該溶劑中，其中該第一鋰基鹽在第一電壓下經歷一分解開始；
 - 一第二鋰基鹽，其溶解於該溶劑中，其中該第二鋰基鹽經組態以在高於該第一電壓之一第二電壓下係穩定的。
13. 如請求項12之預鋰化電解質，其中該第二電壓比該分解開始電壓大至少0.5 V。
14. 如請求項12之預鋰化電解質，其中該第一鋰基鹽選自由以下各項組成之群組：甲醇鋰、疊氮化鋰、鹵化鋰、乙酸鋰、乙醯丙酮鋰、胺化鋰、乙炔鋰、R-Li (R = 烷基及芳基)、 R_3ELi 衍生物，其中E = Si、Ge、Sn且R = 烷基或芳基，及其之組合。
15. 如請求項12之預鋰化電解質，其中該第二鋰基鹽選自由以下各

項組成之群組：六氟磷酸鋰(LiPF₆)、雙三氟甲烷磺醯亞胺鋰(LiTFSI)、LiFSI、四氟硼酸鋰(LiBF₄)、六氟砷酸鋰單水合物(LiAsF₆)、過氯酸鋰(LiClO₄)、雙(草酸根基)硼酸鋰(LiBOB)、草醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP)、LiBF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAB)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiCF₃SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiPF₄(CF₃)₂、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)、具有環烷基之鋰鹽，及其之組合。

16. 一種預鋰化一電化學電池單元之方法，該方法包括以下步驟：

提供經組態以吸收鋰離子之一陽極、一陰極及安置於該陽極與該陰極之間的一隔板；

用如請求項1之一預鋰化溶液浸泡該隔板；

在該陽極與該陰極之間提供一第一電壓以藉此分解鋰基鹽且將鋰離子提供給該陽極。

17. 如請求項16之方法，其中該陽極包括選自由以下各項組成之群組之一活性材料：碳、矽、矽化物、矽合金、矽氧化物、矽氮化物、鍺、錫、氧化鈦，及其之組合。

18. 如請求項16之方法，其中該陰極包括鋰，且其中鋰可在處於及高於一第二電壓之電壓下自該陰極移除，其中該第一電壓低於一第二電壓。

19. 如請求項18之方法，其中該陰極包括選自由以下各項組成之群組之一活性材料：磷酸鐵鋰(LFP)、LiCoO₂、LiMn₂O₄、鋰鎳鈷鋁氧化物(NCA)及鋰鎳鈷錳氧化物(NCM)。

20. 如請求項16之方法，其進一步包括在不首先移除該預鋰化溶液之情況下使該電化學電池單元達到其操作電壓。

21. 一種經預先裝配鋰離子電化學電池單元，其包括：

一陽極；

一陰極；

一隔板，其安置於該陽極與該陰極之間；

一封裝，其含有該陽極、該陰極及該隔板，該封裝具有一液體可透過其傾倒之一開口；及

如請求項1之一預鋰化溶液，該溶液經浸泡至至少該隔板中。

圖式

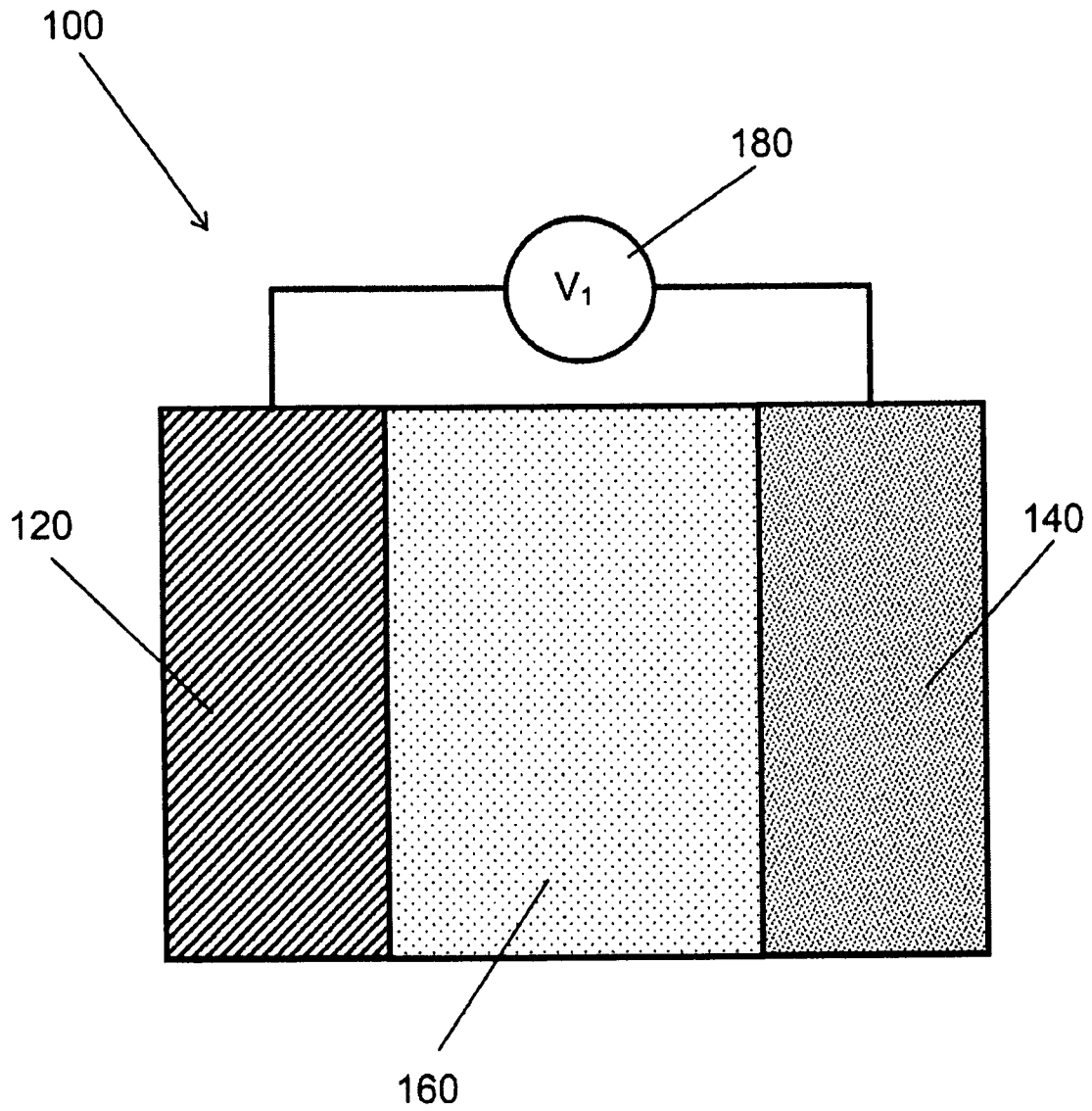


圖 1

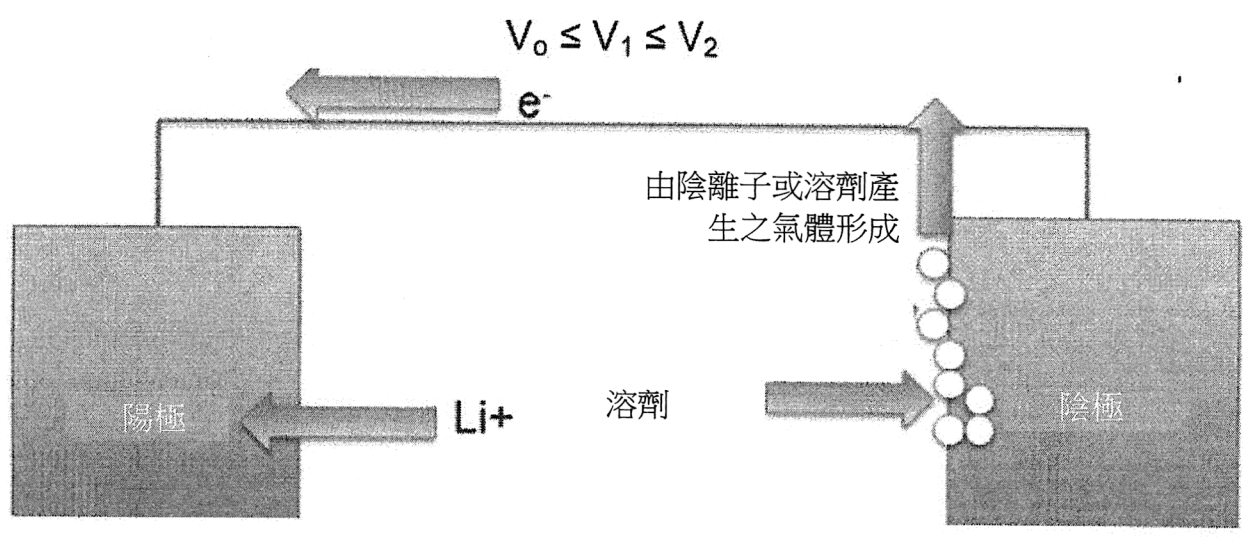


圖 2

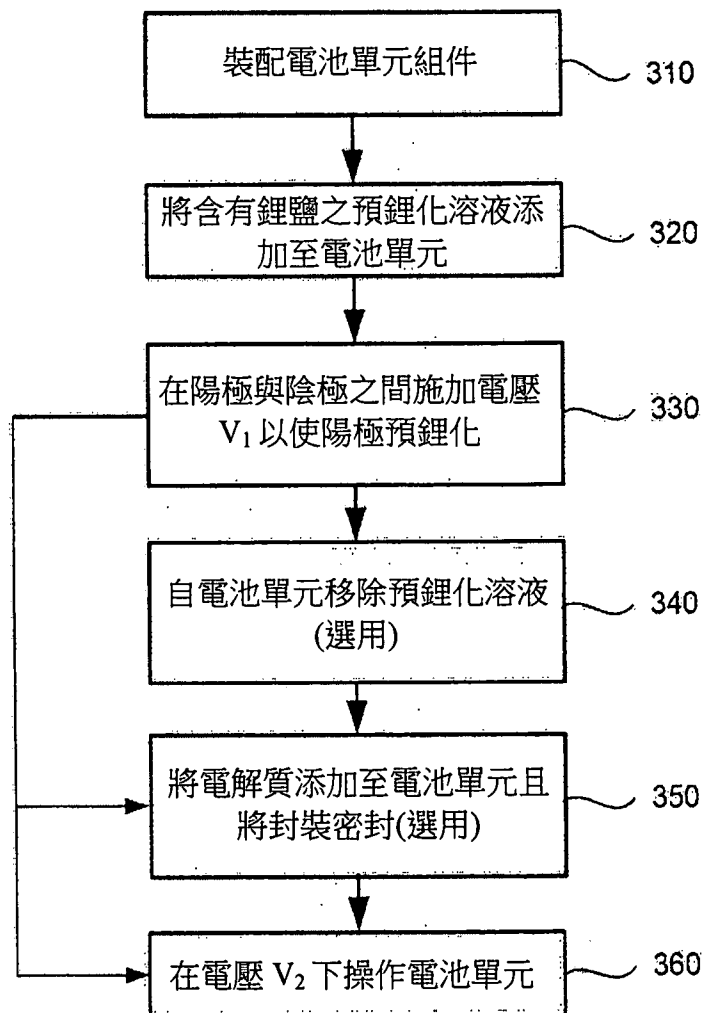


圖 3

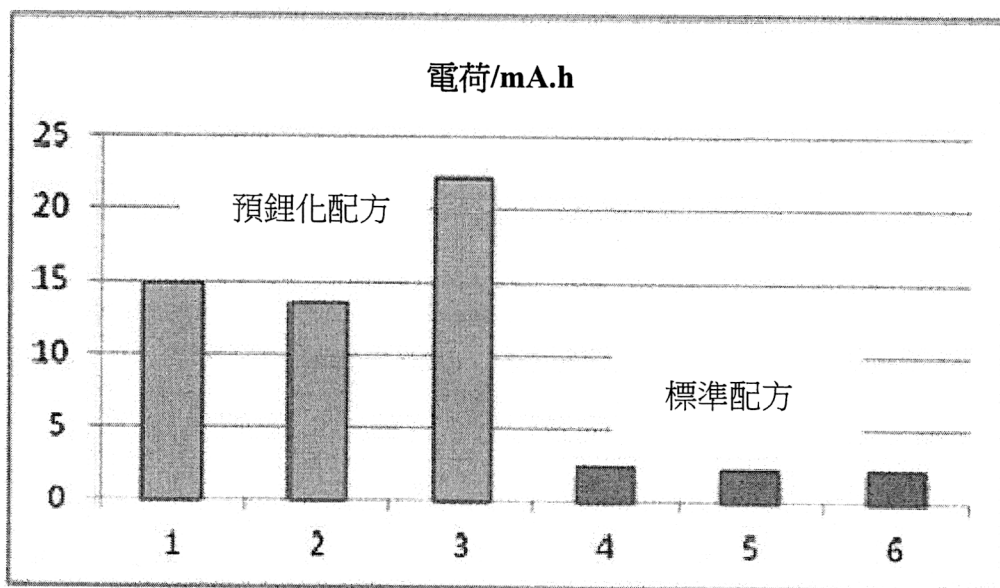


圖 4A

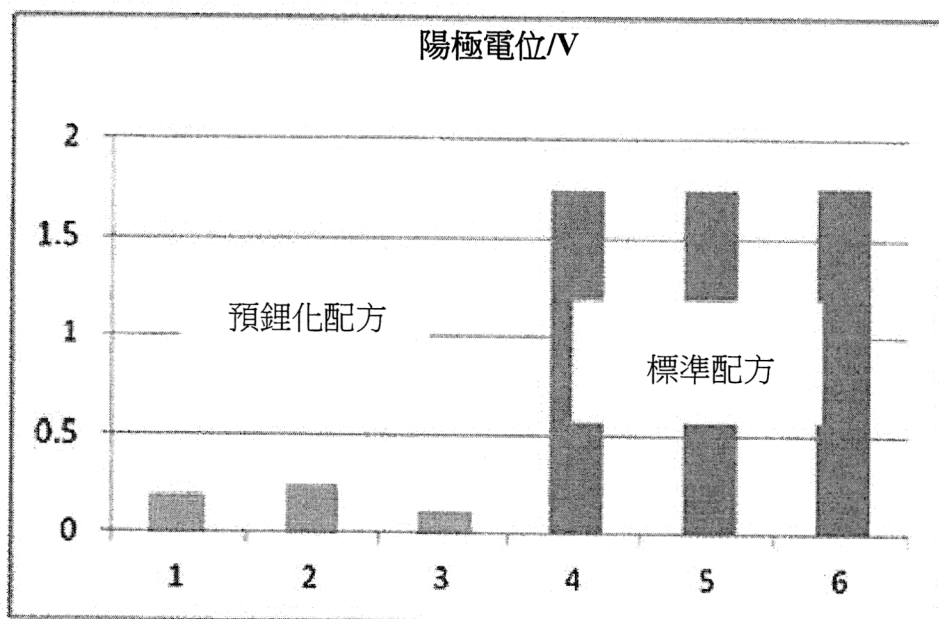
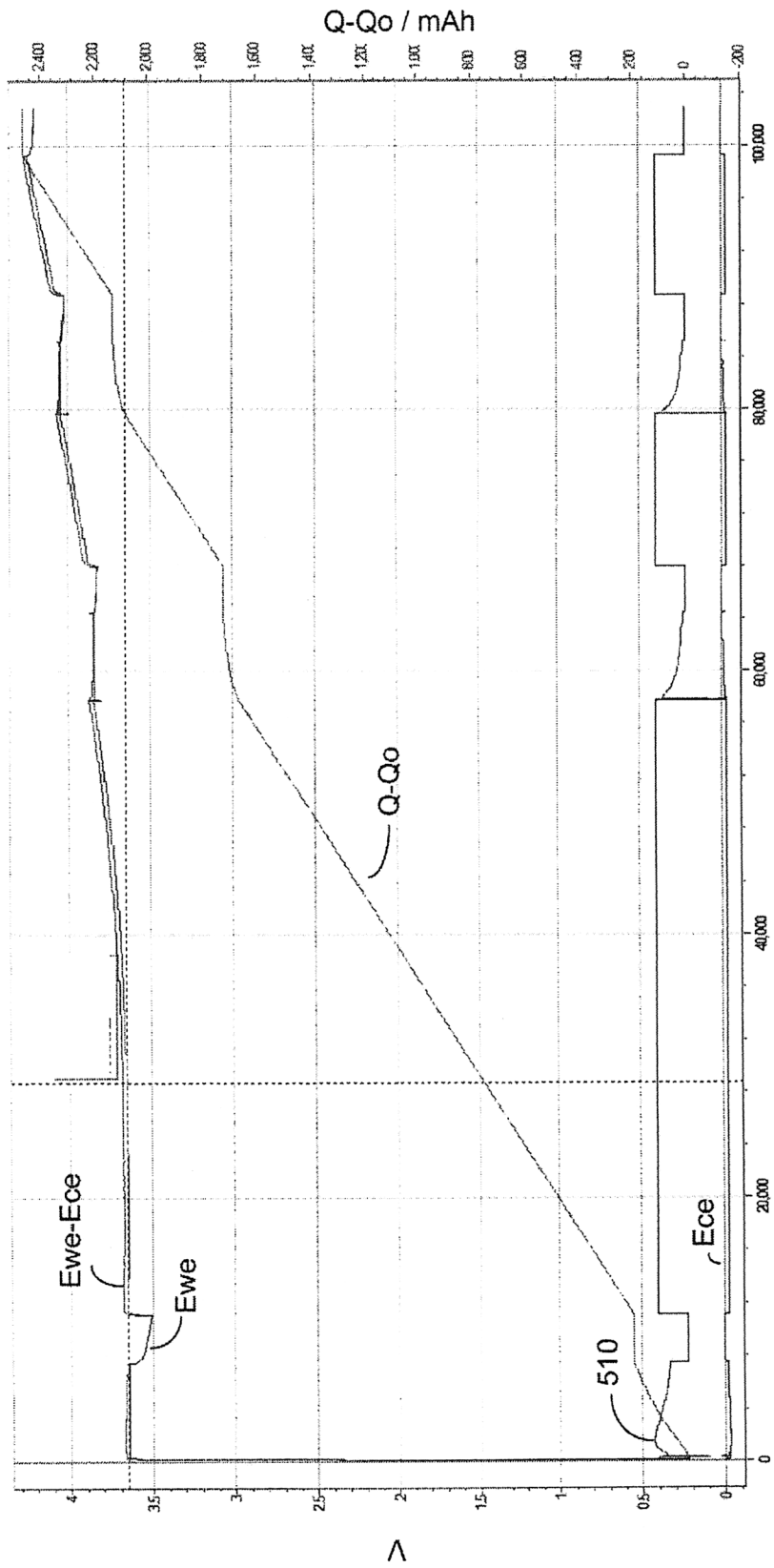


圖 4B



時間/s

圖 5

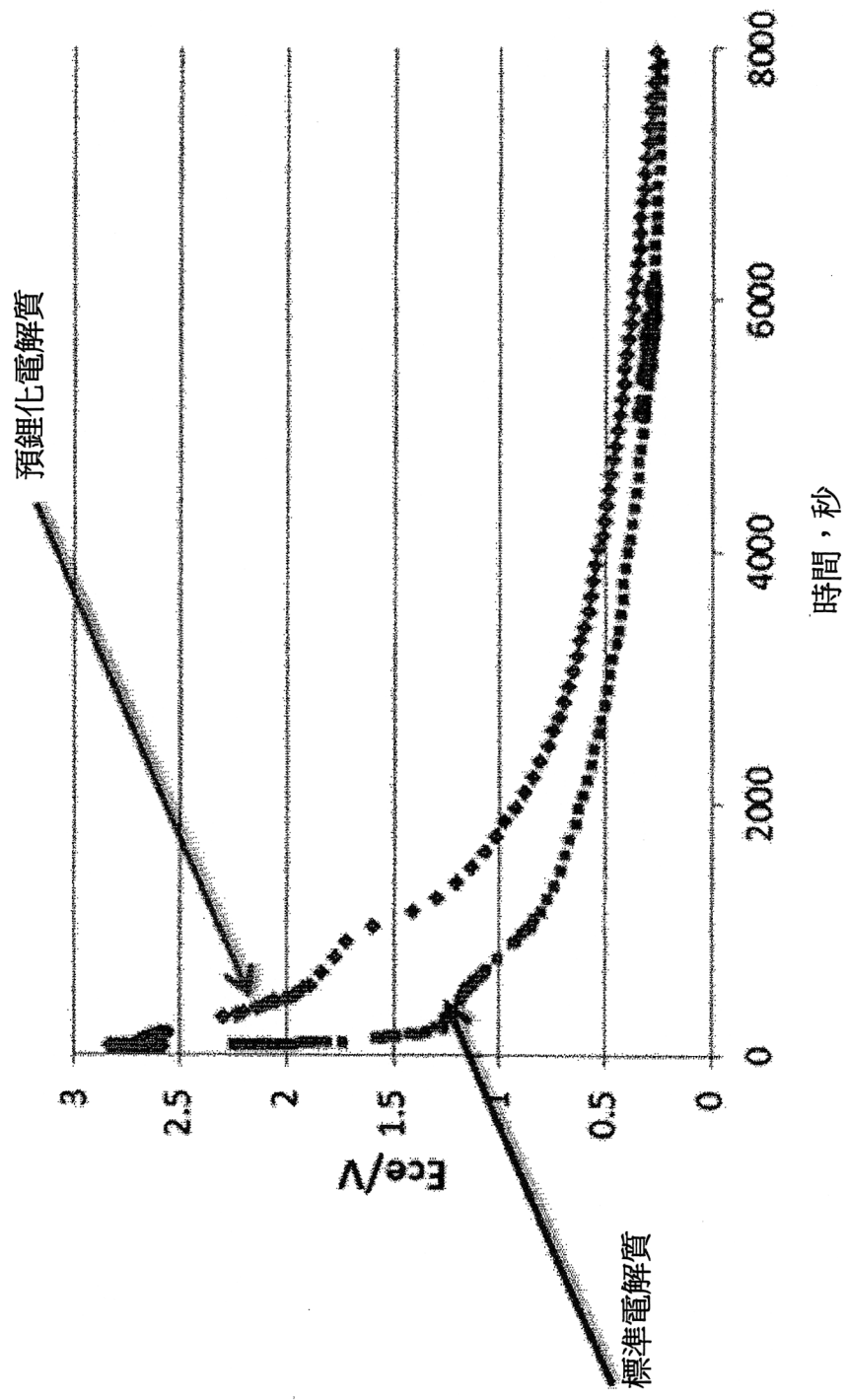


圖 6

