



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103168383 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 19

(21) 申请号 201180050065. 1

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(22) 申请日 2011. 08. 26

代理人 齐杨

(30) 优先权数据

61/380,004 2010.09.03 US

(51) Int. Cl.

13/213,756 2011.08.19 US

H01M 10/0525(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01M 4/505(2006.01)

2013.04.17

H01M 4/525(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

H01M 4/583(2006.01)

PCT/US2011/049304 2011.08.26

H01M 10/0567(2006.01)

(87) PCT申请的公布数据

WO2012/030639 EN 2012.03.08

(71) 申请人 安维亚系统公司

权利要求书3页 说明书31页 附图10页

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 夏布·阿米鲁汀 李冰

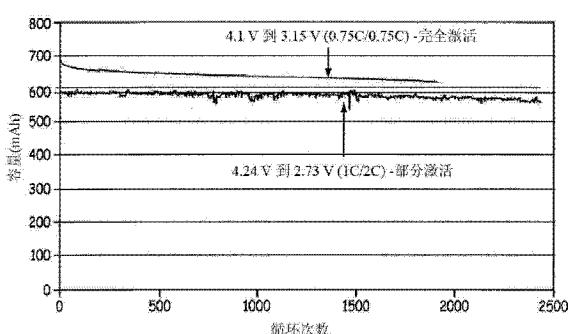
苏吉特·库马尔

(54) 发明名称

具有富含锂的阴极材料的极长循环锂离子电池

(57) 摘要

锂离子电池可经激活且随后循环以利用适度部分的放电循环容量，以使得放电容量和平均放电电压保持在初始值内达数千次循环。已以相对高的放电速率且对于实际电池格式实现优异循环性能。也可利用部分激活电池来实现具有优异循环性能的锂离子电池性能，以使得在所述放电容量和平均放电电压从初始值下降 20% 以上之前，可利用良好放电容量达数千次循环。正电极活性材料可为富含锂的金属氧化物。所述电池的激活可包含所述活性材料的相变。如本文所述，所述相变可经操纵以利用所述材料的可用高容量的合理部分，同时提供突出的循环稳定性。



1. 一种锂离子电池,其包含:

正电极,其包含富含锂的金属氧化物组合物;

负电极,其包含锂夹层 / 合金组合物;

非水性电解质,其包含锂离子;

隔离件,其位于所述负电极与所述正电极之间;且

其中所述电池已经由形成循环进行循环,且其中在第 500 次循环时,所述电池具有在 C/3 放电速率下从 4.25V 到 2.0V 的一比放电容量和在 C/3 放电速率下的一平均放电电压,所述比放电容量基于所述正电极活性组合物的质量为至少约 100mAh/g,所述比放电容量是第 5 次循环比放电容量的至少约 90%,所述平均放电电压是第 5 次循环平均放电电压的至少约 87.5%。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其中所述电池已在所述形成循环期间被充电到约 4.225V 到 4.45V 的电压上限。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其中所述电池已在所述形成循环期间被充电到约 4.25V 到 4.375V 的电压上限。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示,其中 a 在约 0.05 到约 0.3 的范围内, α 在 0 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内, γ 在 0 到约 0.46 的范围内, δ 在约 0 到约 0.15 的范围内, z 在 0 到约 0.2 的范围内,条件为 α 和 γ 二者都不为 0,且其中 A 是 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。

5. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_\text{u}\text{Mn}_\text{v}\text{Co}_\text{w}\text{A}_\text{y}\text{O}_2$ 表示,其中 $0.03 \leq x \leq 0.55$, $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq u \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.1$ 且 $v \approx u$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的电池,其中 x 介于约 0.2 与 0.5 之间。

7. 根据权利要求 1 所述的电池,其中所述富含锂的金属氧化物经金属卤化物或惰性金属氧化物涂覆。

8. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其中所述负电极包含石墨碳活性材料。

9. 根据权利要求 1 所述的电池,其中所述电解质包含稳定添加剂。

10. 根据权利要求 1 所述的电池,其中在第 500 次循环时,所述电池具有一比放电容量和在 C/3 放电速率下的一平均放电电压,所述比放电容量为所述第 5 次循环比放电容量的至少约 90%,所述平均放电电压为所述第 5 次循环平均放电电压的至少约 90%。

11. 根据权利要求 1 所述的电池,其中在第 1000 次循环时,所述电池具有一比放电容量和在 2C 放电速率下的一平均放电电压,所述比放电容量为所述第 5 次循环比放电容量的至少约 87.5%,所述平均放电电压为所述第 5 次循环平均放电电压的至少约 87.5%。

12. 根据权利要求 1 所述的电池,其中在第 2500 次循环时,所述电池具有一比放电容量和在 2C 放电速率下的一平均放电电压,所述比放电容量为所述第 5 次循环比放电容量的至少约 85%,所述平均放电电压为所述第 5 次循环平均放电电压的至少约 85%。

13. 一种使锂离子电池循环的方法,所述锂离子电池具有包含锂夹层 / 合金组合物的负电极和包含富含锂的金属氧化物的正电极,所述方法包含:

在初始形成循环后,使所述电池以约 4V 到约 4.35V 的充电电压以约 C/5 到约 2C 的平

均放电速率循环,其中在相同平均放电速率下,2000 次循环后的容量是第 5 次循环容量的至少约 80%,且在相同平均放电速率下,2000 次循环后的平均电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%,其中所述电池的第 5 次循环比放电容量是至少约 100mAh/g。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示,其中 α 在约 0.05 到约 0.3 的范围内, α 在 0 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内, γ 在 0 到约 0.46 的范围内, δ 在约 0 到约 0.15 的范围内, z 在 0 到约 0.2 的范围内,条件为 α 和 γ 二者都不为 0,且其中 A 是 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。

15. 根据权利要求 13 所述的锂离子电池,其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1-u}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 表示,其中 $0.03 \leq x \leq 0.55$, $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq u \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.1$ 且 $v \approx u$ 。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中 x 介于约 0.2 与 0.5 之间,其中用金属卤化物或惰性金属氧化物涂覆所述富含锂的金属氧化物,其中所述锂离子电池包含含有石墨碳活性材料的负电极,且其中电解质包含稳定添加剂。

17. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述初始形成循环包含将所述电池充电到 4.225V 到约 4.45V 的电压值。

18. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在相同平均放电速率下,所述 2000 次循环后的容量是所述第 5 次循环容量的至少约 90%,且在相同平均放电速率下,所述 2000 次循环后的平均电压是所述第 5 次循环平均电压的至少约 90%。

19. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在相同平均放电速率下,所述 2000 次循环后的容量是所述第 5 次循环容量的至少约 92.5%,且在相同平均放电速率下,所述 2000 次循环后的平均电压是所述第 5 次循环平均电压的至少约 92.5%。

20. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在循环期间将所述电池充电到约 4.25V 到约 4.4V 的电压。

21. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在 2000 次循环后,所述负电极包含不超过约 1 重量 % 的锰。

22. 一种使锂离子电池循环的方法,所述锂离子电池具有包含锂夹层 / 合金组合物的负电极和包含富含锂的金属氧化物的正电极,所述方法包含 :

在初始形成循环后,使所述电池以约 3.8 到约 4.25 的充电电压以约 C/5 到约 2C 的平均速率循环,其中在相同平均速率下,2000 次循环后的容量是第 5 次循环容量的至少约 80%,且在相同平均速率下,2000 次循环后的平均电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中当从所选充电电压循环到 2V 时,所述电池的第 5 次循环比放电容量为至少约 125mAh/g。

24. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示,其中 α 在约 0.05 到约 0.3 的范围内, α 在 0 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内, γ 在 0 到约 0.46 的范围内, δ 在约 0 到约 0.15 的范围内, z 在 0 到约 0.2 的范围内,条件为 α 和 γ 二者都不为 0,且其中 A 是 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。

25. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述锂金属氧化物可近似地由式

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 表示, 其中 $0.03 \leq x \leq 0.55$, $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq u \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.1$ 且 $v \approx u$ 。

26. 根据权利要求 25 所述的方法, 其中 x 介于约 0.1 与 0.4 之间, 其中用金属卤化物或惰性金属氧化物涂覆所述富含锂的金属氧化物, 其中所述锂离子电池包含含有石墨碳活性材料的负电极, 且其中电解质包含稳定添加剂。

27. 根据权利要求 22 所述的方法, 其中所述初始形成循环包含将所述电池充电到大于约 4.45V 的电压值。

28. 根据权利要求 22 所述的方法, 其中在相同平均速率下, 所述 2000 次循环后的容量是所述第 5 次循环容量的至少约 85%, 且在相同平均速率下, 所述 2000 次循环后的平均电压是所述第 5 次循环平均电压的至少约 96%。

29. 根据权利要求 22 所述的方法, 其中在 2000 次循环后, 所述负电极包含不超过约 1 重量 % 的锰。

30. 一种使锂离子电池循环的方法, 所述锂离子电池具有包含富含锂的金属氧化物的正电极, 所述方法包含:

在初始形成循环后, 使所述电池以约 4.25 到约 4.375 的充电电压以约 C/5 到约 2C 的平均速率循环, 其中每 200 次循环中至少一次循环将所述电池放电到不超过约 2.9V 的电压, 且其中在相同平均速率下, 2000 次循环后的容量是第 5 次循环容量的至少约 80%, 且在相同平均速率下, 2000 次循环后的平均电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%。

31. 根据权利要求 30 所述的方法, 其中当从所选充电电压循环到 2V 时, 所述电池的第 5 次循环比放电容量为至少约 125mAh/g。

32. 根据权利要求 30 所述的方法, 其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示, 其中 α 在约 0.05 到约 0.3 的范围内, α 在 0 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内, γ 在 0 到约 0.46 的范围内, δ 在约 0 到约 0.15 的范围内, z 在 0 到约 0.2 的范围内, 条件为 α 和 γ 二者都不为 0, 且其中 A 是 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。

33. 根据权利要求 30 所述的方法, 其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 表示, 其中 $0.03 \leq x \leq 0.55$, $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq u \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.1$ 且 $v \approx u$ 。

34. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中 x 介于约 0.1 与 0.4 之间, 其中用金属卤化物或惰性金属氧化物涂覆所述富含锂的金属氧化物, 其中所述锂离子电池包含含有石墨碳活性材料的负电极, 且其中电解质包含稳定添加剂。

35. 根据权利要求 30 所述的方法, 其中所述初始形成循环包含将所述电池充电到大于约 4.45V 的电压值。

36. 根据权利要求 30 所述的方法, 其中在相同平均速率下, 所述 2000 次循环后的容量是所述第 5 次循环容量的至少约 85%, 且在相同平均速率下, 所述 2000 次循环后的平均电压是所述第 5 次循环平均电压的至少约 96%。

37. 根据权利要求 30 所述的方法, 其中每 150 次循环中至少一次循环将所述电池放电到不超过约 2.9V 的电压。

具有富含锂的阴极材料的极长循环锂离子电池

[0001] 相关申请案交叉参考

[0002] 本申请案主张对 2010 年 9 月 3 日申请的颁予阿米鲁丁 (Amiruddin) 等人的共同待决美国临时申请案 61/380,004 (标题为“用以控制富含锂的正电极组合物的材料结构的电池循环电压窗口 (Voltage Windows For Battery Cycling To Control Material Structure for Lithium Rich Positive Electrode Compositions)”) 和 2011 年 8 月 19 日申请的颁予阿米鲁丁等人的美国专利申请案 13/213,756 (标题为“具有富含锂的阴极材料的极长循环锂离子电池 (Very Long Cycling of Lithium Ion Batteries with Lithium Rich Cathode Materials)”) 的优先权, 所述两个专利都以引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有富含锂的高容量金属氧化物阴极活性材料的锂离子电池, 其经形成以便以适度容量利用时循环稳定超过相当大数量的循环。本发明进一步涉及使电池以适度容量循环以对于极大数量的循环来说获得前所未有的适度高容量的方法。

背景技术

[0004] 可再充电锂离子电池也称作二次锂离子电池, 其适合作为众多应用的电源。其需要性源自其相对较高的能量密度。随着研发富含锂的高容量金属氧化物用作正电极活性材料, 二次锂离子电池的容量已大大提高。然而, 循环时, 二次锂离子电池的性能通常会随着循环次数的增加而降低。对于诸如车辆应用等一些重要应用来说, 期望二次锂离子电池能够充电并再充电许多次循环而没有性能的巨大损失。

发明内容

[0005] 在第一方面中, 本发明涉及锂离子电池, 其包含正电极, 所述正电极包含富含锂的金属氧化物组合物; 负电极, 所述负电极包含锂夹层 / 合金组合物; 和非水性电解质, 所述电解质包含锂离子; 以及隔离件, 所述隔离件位于负电极与正电极之间。在一些实施例中, 电池已经由形成循环来循环, 且其中在第 500 次循环时, 电池在 C/3 放电速率下从 4.25V 到 2.0V 的比放电容量基于正电极活性组合物的质量是至少约 100mAh/g, 所述比放电容量是第 5 次循环比放电容量的至少约 90%, 且在 C/3 放电速率下的平均放电电压是第 5 次循环平均放电电压的至少约 87.5%。

[0006] 在其它方面中, 本发明涉及使具有包含富含锂的金属氧化物的正电极的锂离子电池循环的方法, 所述方法包含在初始形成循环后使电池以约 4V 到约 4.35V 的充电电压以约 C/5 到约 2C 的平均放电速率循环的步骤。在一些实施例中, 在相同平均放电速率下, 2000 次循环后的容量是第 5 次循环容量的至少约 80%, 且在相同平均放电速率下, 2000 次循环后的平均电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%。此外, 电池的第 5 次循环比放电容量可为至少约 100mAh/g。

[0007] 在其它实施例中, 本发明涉及使具有包含富含锂的金属氧化物的正电极的锂离子

电池循环的方法,其中所述方法包含在初始形成循环后使电池以约 3.8 到约 4.25 的充电电压以约 C/5 到约 2C 的平均速率循环的步骤。在一些实施例中,在相同平均速率下,2000 次循环后的容量是第 5 次循环容量的至少约 80%,且在相同平均速率下,2000 次循环后的平均电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%。

[0008] 在其它实施例中,本发明涉及使具有包含富含锂的金属氧化物的正电极的锂离子电池循环的方法,其中所述方法包含在初始形成循环后,使电池以约 4.25 到约 4.375 的充电电压以约 C/5 到约 2C 的平均速率循环,且其中每 200 次循环中至少一次循环使电池放电到电压不超过约 2.9V。在一些实施例中,在相同平均速率下,2000 次循环后的容量是第 5 次循环容量的至少约 80%,且在相同平均速率下,2000 次循环后的平均电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%。

附图说明

[0009] 图 1 是与容器分开的电池结构的示意图。

[0010] 图 2 是袋型电池的示意图。

[0011] 图 3 是对于以 C/3 的速率从 4.5V 到 2V 的放电来说电压随比容量而变化的曲线,其可用于大致估计在所选循环电压窗口内的可用容量。

[0012] 图 4 是含有完全激活电池的比放电容量对循环次数的曲线的图,对于所述完全激活电池, $x=0.5$ 且在不同循环电压窗口之间循环。

[0013] 图 5 是含有激活电池的比放电容量对循环次数的曲线的图,对于所述激活电池, $x=0.3$ 且在不同循环电压窗口之间循环。

[0014] 图 6 是含有激活电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图,对于所述激活电池, $x=0.5$ 且在 4.5V 与 2.0V 之间或 4.3V 与 2.8V 之间或 4.1V 与 2.8V 之间循环。

[0015] 图 7 是含有激活电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图,对于所述激活电池, $x=0.3$ 且在 4.5V 到 2.0V 之间或 4.2V 与 3.3V 之间或 4.2V 与 2.5V 之间循环。

[0016] 图 8 是含有激活和未激活电池的比放电容量对循环次数的曲线的图,对于所述电池, $x=0.3$ 且在 4.2V 与 2.5V 之间循环,在第 500 次循环的充电步骤期间将所述未激活电池充电到 5.4V。

[0017] 图 9 是含有激活电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图,对于所述激活电池, $x=0.5$ 或 $x=0.3$ 或 $x=0.2$ 且从不超过 4.5V 放电到不小于 2.0V。

[0018] 图 10 是含有激活电池在 2 次循环下的微分容量曲线的图,对于所述激活电池, $x=0.2$ 且在 4.5V 与 3.0V 之间或 4.5V 与 2.0V 之间或 4.35V 与 3.5V 之间或 4.35V 与 2.0V 之间循环。

[0019] 图 11 是含有激活电池在 150 次循环下的微分容量曲线的图,对于所述激活电池, $x=0.2$ 且在 4.5V 与 3.0V 之间或 4.5V 与 2.0V 之间或 4.35V 与 3.5V 之间或 4.35V 与 2.0V 之间循环。

[0020] 图 12 是含有未激活和部分激活电池的比放电容量对循环次数的曲线的图,对于所述电池, $x=0.3$ 且在不同循环电压窗口之间循环,高循环电压不超过 4.4V 且低循环电压不小于 2.5V。

[0021] 图 13a 是含有激活袋型单元电池的放电容量和平均放电电压的曲线的图,对于所

述电池, $x=0.3$ 且在 4.5V 与 2.0V 之间循环。

[0022] 图 13b 是含有激活袋型单元电池的放电容量和平均放电电压的曲线的图, 对于所述电池, $x=0.3$ 且在 4.1V 与 3.15V 之间循环。

[0023] 图 14 是含有激活袋型单元电池在 2 次、50 次、200 次和 250 次循环下的微分容量曲线的图, 对于所述电池, $x=0.3$ 且在 4.5V 与 2.0V 之间或 4.1V 与 3.15V 之间循环。

[0024] 图 15 是含有具有锂箔负电极的激活和部分激活单元电池的放电容量对循环次数的曲线的图, 两种电池都在 4.24V 与 2.73V 之间以 1C 的充电速率和 2C 的放电速率循环。

[0025] 图 16 是含有激活和部分激活电池的放电容量对循环次数的曲线的图, 所述激活电池在 4.1V 与 3.15V 之间以 0.75C 的充电和放电速率循环且所述部分激活电池在 4.24V 与 2.73V 之间以 1C 的充电速率和 2C 的放电速率循环。

[0026] 图 17 是含有激活和部分激活单元电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图, 两种电池都在 4.24V 与 2.73V 之间以 1C 的充电速率和 2C 的放电速率循环。

[0027] 图 18 是含有激活和部分激活电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图, 所述激活电池在 4.1V 与 3.15V 之间以 0.75C 的充电和放电速率循环且所述部分激活电池在 4.24V 与 2.73V 之间以 1C 的充电速率和 2C 的放电速率循环。

具体实施方式

[0028] 已研发技术来提供富含锂的高容量金属氧化物的循环, 所述氧化物利用阴极活性材料的大分数潜在高容量, 同时提供突出且优异的循环稳定性。富含锂的混合金属锰氧化物组合物的相对新型类别在高充电电压下循环时可展现极高容量。认为尤其令人感兴趣的富含锂的金属氧化物在合成后形成层 - 层多相材料。尽管这些富含锂的金属氧化物经适度水平循环后可展现高容量, 但对于一些应用来说, 期望具有极长循环稳定性。已发现, 对富含锂的金属氧化物在高电压循环期间的不可逆反应的了解可用于获得极稳定长期循环, 同时获取大分数可用容量。已在容量与平均电压两个方面实现长循环稳定性, 此对于向某些应用供应期望能量输出至关重要。具体来说, 可形成用富含锂的金属氧化物形成的电池, 其中充电到至少约 90% 电荷状态 (SOC) 或通常约 4.45V 的电压, 以激活富含锂的材料且随后以较低充电电压 (例如不超过约 4.2V 的电压) 循环来稳定循环, 同时由于活性材料的激活而获取较大分数的容量。在替代或其它实施例中, 可以约 4.225V 到约 4.45V 的充电电压使电池循环以逐渐激活富含锂的活性材料, 从而使得较高电压相可用于循环。同样, 电池可在第一次循环中经充电以部分地激活富含锂的活性材料且随后循环到电压窗口内的相同或不同充电电压, 此可或可不进一步逐渐激活材料的稳定活性相而不会形成随循环而降格的金属氧化物相。如下文所述, 可基于这些概念使用激活和循环的各种变化形式。

[0029] 认为正电极活性材料的激活涉及对材料的一种初始相的不可逆变化。如本文所述, 激活相的稳定性取决于电池的后续循环。可利用初始充电到适当电压来实现富含锂的材料的激活, 且可使用适宜形成方案。可经由初始充电到一定电压来实现部分激活, 所述电压高至足以诱导富含锂的材料的一种初始相的部分相变化。认为逐渐激活涉及在每次循环时经由初始相向不可逆产物相的反应的少量相转化。经由对活性材料相的改进操作, 所得电池可循环达显著增多数量的循环, 且容量在合理放电速率下为初始容量的至少 80%。因此, 可形成具有良好容量和能量输出的电池, 其中期望循环大于 1500 次循环, 此适于车辆

应用。已发现，所述电池也可以相对较高速率充分循环以用于期望功率输出。已基于评估来证实正电极活性材料的长期循环稳定性，所述评估是在使电池循环一千次循环以上并确定在负电极中仅发现极低水平的 Mn 之后进行，这表明在此大数量循环后，仅低量锰从正电极溶解到电解质中。

[0030] 已发现在大电压范围内循环时提供高容量性能的富含锂的层 - 层混合金属氧化物。富含锂的层 - 层金属氧化物可用于构建具有以下的组合的电池：良好循环性能、高比容量、高总体容量、相对较高平均电压和极佳倍率性能。所得锂离子电池可用作改进电源、尤其用于高能量应用。对于某些应用（例如电动车、插电式混合电动车等）来说，电池包含大成本因素，且对于产品效率来说，期望用于车辆中的电池持续较长时间（通常为数千次循环）而性能不过度衰退。正电极材料可在一定放电循环内展现相对较高的平均电压，以使电池可具有高能量输出以及高比容量。活性材料可具有适当涂层以改进循环并潜在地减少不可逆容量损失且增加比容量。尽管这些材料已呈现出有前景的结果，但如本文所述，描述对这些材料的性能进行显著改进，以使所述材料可极适合于甚至更宽范围的商业应用。

[0031] 本文所述的电池是非水性电解质溶液包含锂离子的基于锂的电池。在充电期间对于二次锂离子电池来说，在抽取锂离子并释放电子的阴极（正电极）处发生氧化。在放电期间，在插入锂离子且消耗电子的阴极处发生还原。通常，所形成电池的锂离子在正电极材料中，以使电池的初始电荷将大分数锂从正电极材料转移到负电极材料，从而制备用于放电的电池。除非另外指明，否则本文提及的性能值是在室温下。

[0032] 在使用具有基于夹层的正电极活性材料的相应电池时，锂离子的夹层和从晶格释放会诱导电活性材料的晶格发生变化。只要这些变化基本可逆，那么材料的容量不会随着循环而显著变化。然而，观察到活性材料的容量随着循环而不同程度地降低。因此，在多次循环后，电池的性能下降到可接受值以下，并更换电池。此外，在电池的第一次循环时，通常具有不可逆的容量损失，所述容量损失显著大于后续循环中每次循环的容量损失。不可逆容量损失等于新电池的充电容量与第一次放电容量之间的差。不可逆容量损失使电池的容量、能量和功率相应降低。不可逆容量损失通常可归因于电池材料在初始充电 - 放电循环期间的变化，其一般来说可发生在阴极与阳极二者处。

[0033] 词语“元素”在本文中是以其常规方式使用且是指周期表中的成员，其中如果元素是在组合物中，那么元素呈适当氧化态，且其中仅在指明呈元素形式时元素才呈其元素形式 M⁰。因此，金属元素通常仅在其元素形式或金属元素形式的相应合金中处于金属状态。换句话说，除金属合金以外，金属氧化物或其它金属组合物通常并非金属。

[0034] 锂离子电池可使用相对于参照同系电活性锂金属氧化物组合物富含锂的正电极活性材料。令人感兴趣的富含锂的正电极活性材料类别可近似地由下式表示：

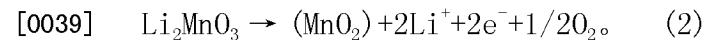
[0035] Li_{1+b}Ni_αMn_βCo_γA_δO_{2-z}F_z， (1)

[0036] 其中 b 在约 0.01 到约 0.3 的范围内，α 在 0 到约 0.4 的范围内，β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内，γ 在约 0 到约 0.46 的范围内，δ 在约 0.001 到约 0.15 的范围内，且 z 在 0 到约 0.2 的范围内，条件为 α 与 γ 二者都不为 0，且其中 A 是不同于 Ni、Mn 和 Co 或其组合的金属。元素 A 和 F(氟)分别是可选阳离子和阴离子掺杂剂。元素 A 可为（例如）Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V 或其组合。在富含锂的金属氧化物中使用氟掺杂剂来实现改进性能描述于颁予库马 (Kumar) 等人的已公开美国专利申请

案 2010/0086854(标题为“具有高比容量的掺杂氟的富含锂的金属氧化物正电极电池材料和相应电池(Fluorine Doped Lithium Rich Metal Oxide Positive Electrode Battery Materials With High Specific Capacity and Corresponding Batteries)”)中,所述专利以引用方式并入本文中。

[0037] 在一些实施例中,认为适当形成的富含锂的锂金属氧化物具有复合晶体结构。举例来说,在富含锂的材料的一些实施例中,分层 Li_2MnO_3 材料可与分层 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 组份结构整合,其中参照结构的 M 和 M' 为锰,但令人感兴趣的特定组合物的一部分锰阳离子经具有适当氧化态的其它过渡金属阳离子取代。在一些实施例中,正电极材料可以二组份写法表示为 $x \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$,其中 M' 是一种或一种以上平均化合价为 +3 的金属阳离子且至少一种阳离子为锰阳离子或镍阳离子,且其中 M 是一种或一种以上平均化合价为 +4 的金属阳离子。通常,对于尤其令人感兴趣的组合物来说,可将 M 视为 Mn。一般类别的组合物进一步描述于(例如)颁予撒克里(Thackeray)等人的美国专利 6,680,143(‘143 专利)(标题为“用于锂单元和电池的锂金属氧化物电极(Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries)”)和颁予罗佩兹(Lopez)等人的已公开美国专利申请案 2011/0052981A(‘981 申请案)(标题为“具有高比容量和出色循环的富含锂的层 - 层复合金属氧化物(Layer-Layer Lithium Rich Complex Metal Oxides With High Specific Capacity and Excellent Cycling)”)中,所述两个专利都以引用方式并入本文中。

[0038] 以单组份写法和二组份写法表示的组合物可具有相关性。具体来说,如果式(1)中的 $b+a+\beta+\gamma+\delta$ 近似地等于 1,那么所述材料可为近似地由式 $x \cdot \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 表示的层 - 层材料,出于简便起见,假设 $z=0$ 。对于具有复合材料的电池的充电来说,组合物的锂锰氧化物(Li_2MnO_3)组份可经受反应以释放分子氧,且相应释放 2 个 Li 离子,如化学方程式(2)中所示:



[0040] 放电后,(MnO_2)组合物抽取单一锂离子和单一电子以形成 LiMnO_2 ,从而使得总体容量因所述材料在初始充电期间发生不可逆反应而显著降低。将产物组合物写成 (MnO_2) ,这是因为并不完全清楚这种材料为何物。尽管如果 (MnO_2) 实际上为 MnO_2 ,那么化学方程式(2)是平衡的,但并不清楚这个反应是否为精确反应,尽管观察到对应于金属还原的氧释放。如下文所论述,证据表明化学方程式(2)中示意性表示的反应在高于约 4.4 伏特的电压下有效地发生。因此,就富含锂的层 - 层材料来说,在高于约 4.2V 的第一次循环充电期间,高容量材料中 Li_2MnO_3 组份的分解可导致氧损失和可归因于正电极活性材料的显著不可逆容量损失。原则上,所述材料可经受可与初始充电步骤一致的其它不可逆变化,例如分解反应 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$ 。尽管此一分解反应因未产生会在初始充电期间可测量的电子而不会导致可测量不可逆容量损失,但此一形成惰性氧化锂的反应可导致可逆容量相对于特定重量的材料的理论容量有损失。尽管不完全了解涉及活性材料的初始反应,但本文呈现大量其它证据。举例来说,下文所呈现证据表明仅低水平锰溶解到电解质中并迁移到负电极,因此在 2000 次循环后,负电极具有不超过 1 重量 % 的锰。微分容量结果与利用循环数据发现的正电极的稳定一致。

[0041] 本文所呈现各式基于起始材料在合成中的摩尔量,其可精确测定。就多种金属阳离子来说,通常认为将这多种金属阳离子定量地纳入最终材料中,而没有从产物组合物产

生金属损失的已知显著途径。当然，所述金属中许多金属具有多个氧化态，其与电池的活性有关。由于存在多个氧化态和多种金属，因此通常仅基于反应物金属的晶体结构、电化学性能和比例粗略估计关于氧的精确化学计量，如业内所常用。然而，基于晶体结构，合理地估计关于氧的总体化学计量。本段落和本文相关问题中所论述的所有方案为业内常见，且是此领域中这些问题的早已确立的方法。

[0042] 出于便利起见，第一次循环可称作形成循环，其涉及电池材料的显著不可逆变化。为在高电压下激活正电极活性材料，已研发出合意的多步骤形成方案，如以下专利中所述：颁予阿米鲁丁等人的共同待决美国专利申请案 12/732,520（下文为’520 申请案）（标题为“高电压电池形成方案以及控制充电和放电以实现合意的长期循环性能 (High Voltage Battery Formation Protocols and Control of Charging and Discharging for Desirable Long Term Cycling Performance)”，所述专利以引用方式并入本文中。在形成循环后，发现富含锂的金属氧化物经受因在高电压下循环所致的其它结构变化。具体来说，当充电到高电压时，材料经受结构的持续性（但较平缓）不可逆变化。尽管不希望受理论限制，但认为持续性变化与上文记为 (MnO_2) 的材料有关。如果在高电压下持续循环，那么观察到所述材料向较低电压材料变化，所述较低电压材料关于过渡金属溶解到电解质中是不稳定的。当过渡金属溶解到电解质中时，会损失容量，这与可用于使锂循环的材料的量较少一致。

[0043] 在电池的充电和放电期间，电压可用于指示电池的特定电荷状态。在业内，另一选择为，其也通常指示电池的电荷状态 (SOC)，所述电荷状态指示电池中残留的参照容量的百分比。SOC 在某种意义上可能不太精确，这是因为在设定参照容量上可能存在灵活性。电荷状态的上限是在电池初始组装后完全抽取未经处理正电极活性材料的锂所需的电荷，其可能需要约 5V。电池的完全可抽取容量小于随后电池使用循环的最大值。在循环期间，全部 SOC 的所选部分可用于延长循环寿命，且本文描述基于电池化学选择 SOC 部分的合意方式。

[0044] 已发现，与负电极相关的补充锂可帮助稳定与金属溶解到电解质中相关的容量损失。因此，补充锂可在富含锂的金属氧化物的容量方面使循环稳定超过大数量循环。此发现更详细地论述于颁予阿米鲁丁等人的共同待决美国专利申请案 12/938,073（标题为“具有补充锂的锂离子电池 (Lithium Ion Batteries With Supplemental Lithium)”）’073 申请案）中，所述专利以引用方式并入本文中。

[0045] 总之，已发现，富含锂的金属氧化物的显著不可逆变化发生在第一次高电压充电循环期间，其涉及分子氧的一些损失和金属氧化物组合物的相应不可逆变化。在持续高电压循环后，材料发生逐渐持续变化。在不存在补充锂的材料中，持续结构变化产生对于溶解到电解质中不稳定的材料，从而导致容量逐渐损失和平均电压下降。就存在补充锂的高电压循环来说，活性材料经受相变化成为在电解质中相对稳定但具有较低循环电压的材料，从而使得平均电压随着电池循环而逐渐下降。

[0046] 已发现，这些材料变化可经操作以使电池循环在容量以及平均电压方面稳定到令人惊奇的程度。具体来说，所述材料可经受初始激活充电达到高于约 4.45V 的电压。然后激活充电从高电压相（认为基本上为 Li_2MnO_3 ）抽取锂，所述高电压相随后经受不可逆化学变化，所述不可逆化学变化激活初始材料的一种相以形成表示为 (MnO_2) 的材料。已发现，在不延伸到高电压的电压范围内，这个激活相 (MnO_2) 可在容量和平均电压方面稳定循环。然

而,由于所述容量大于未激活材料的对应容量,但如果随后充电到较大电压,那么小于可用容量,因此如果在随后充电步骤期间抽取锂的相对较小部分,那么在激活循环期间形成的初始相可稳定循环。

[0047] 已经由电池的中间初始充电并维持循环的对应电压范围获得极令人惊奇的结果。如果将电池充电到约 4.225V 到约 4.45V 的电压,那么发现初始材料部分激活。部分激活材料可提供甚至更大的循环稳定性。部分激活可或可不与额外逐渐激活组合。对于逐渐激活来说,在多次循环而非单一初始形成循环内逐渐发生锂正电极活性材料的不可逆变化。经由循环到充电电压来实现逐渐激活,所述充电电压涵盖部分激活范围(通常为约 4.225V 到约 4.45V)的下端。基于阴极活性材料的这种逐渐激活,电池经适度数目的循环后,容量以及平均电压相比于初始循环可令人惊奇地有所增加,但在较低循环充电电压值下,容量基本上平坦。借助对充电电压进行适当选择,那么可使容量和平均电压坪以及容量和平均电压在容量下降到初始容量的 80% 之前基本上稳定超过数千次循环。这是利用良好的比容量值实现的令人惊奇的循环性能。

[0048] 实例中的电池在负电极中涉及石墨碳活性材料。然而,经由操作和适当稳定正电极活性材料来改进所述材料的性能可延伸到插入锂或与锂形成合金的其它负电极活性材料。可将电极组装成适当电池格式。

[0049] 对于激活电池与部分激活电池二者来说,已获得长期循环超过数千次循环的突出性能结果。具体来说,已获得至少约 100mAh/g 的比容量。已在电池容量以及平均电压两个方面获得循环稳定性。循环稳定性对于长期性能尤其重要的应用(例如用于车辆中)可能有利。

[0050] 锂离子电池

[0051] 锂离子电池通常包含正电极、负电极、位于负电极与正电极之间的隔离件和包含锂离子的电解质。电极通常与金属集电器相连。锂离子电池是指负电极活性材料为在充电期间吸收锂且在放电期间释放锂的材料的电池。参照图 1,示意性显示电池 100,其具有负电极 102、正电极 104 和位于负电极 102 与正电极 104 之间的隔离件 106。电池可包含多个正电极和多个负电极(例如呈堆叠形式)以及适当放置的隔离件。与电极接触的电解质经由位于相反极性的电极之间的隔离件提供离子导电性。电池通常包含分别与负电极 102 和正电极 104 相连的集电器 108、110。基本电池结构和组合物描述于此部分中。

[0052] 负电极夹层 / 合金材料的性质影响所得电池的电压,这是因为电压是阴极和阳极的半电池电势之间的差值。适宜负电极(阳极)锂夹层 / 合金组合物可包括(例如)石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯(fullerene)、其它石墨碳、五氧化二铌、锡合金、硅、氧化钛、氧化锡和氧化锂钛(例如 Li_xTiO_2 , $0.5 < x \leq 1$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1/3$)。石墨碳与金属氧化物的负电极组合物经由夹层或类似工艺吸收并释放锂。硅和锡的合金与锂金属形成合金,以从所述合金吸收锂并释放锂,从而相应地释放锂。其它负电极材料描述于以下已公开美国专利申请案中:颁予库马的 2010/0119942(标题为“复合组合物、具有复合组合物的负电极和对应电池(Composite Compositions, Negative Electrodes with Composite Compositions and Corresponding Batteries)”)和颁予库马等人的 2009/0305131(标题为“具有特定负电极组合物的高能量锂离子电池(High Energy Lithium Ion Batteries with Particular Negative Electrode Compositions)”),所述两个专利都以引用方式并

入本文中。基于元素硅的合意负电极活性材料描述于 2010 年 11 月 3 日申请的颁予罗佩兹等人的已公开美国专利申请案 2011/0111294 (标题为“用于锂离子电池的高容量阳极材料 (High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries)”) 中, 所述专利以引用方式并入本文中。基于氧化硅的合意负电极活性材料描述于 2011 年 5 月 16 日申请的颁予邓 (Deng) 等人的共同待决美国专利申请案 13/108,708 (标题为“用于锂离子电池的基于氧化硅的高容量阳极材料 (Silicon Oxide Based High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries)”) 中, 所述专利以引用方式并入本文中。

[0053] 正电极活性组合物和负电极活性组合物通常是在相应电极中利用聚合物粘合剂固定在一起的粉末组合物。粘合剂在与电解质接触时赋予活性颗粒离子导电性。适宜聚合物粘合剂包括 (例如) 聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、橡胶 (例如, 乙烯 - 丙烯 - 二烯单体 (EPDM) 橡胶或苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR))、其共聚物或其混合物。粘合剂中的颗粒负载可较大, 例如大于约 80 重量%。为形成电极, 可将粉末与聚合物在适宜液体 (例如用于聚合物的溶剂) 中掺和。可将所得膏糊压制成电极结构。

[0054] 正电极组合物且可能负电极组合物通常也包含与电活性组合物不同的导电粉末。适宜的补充导电粉末包括 (例如) 石墨、炭黑、金属粉末 (例如银粉末)、金属纤维 (例如不锈钢纤维) 等以及其组合。通常, 正电极可包含约 1 重量% 到约 25 重量%、且在其它实施例中约 2 重量% 到约 15 重量% 的不同导电粉末。所属领域的技术人员应认识到, 导电粉末和聚合物粘合剂的量属于以上明确范围内的其它范围涵盖于且属于本发明内。

[0055] 电极通常与导电集电器相连以促进电子在电极与外部电路之间流动。集电器可包含金属, 例如金属箔或金属栅格。在一些实施例中, 集电器可由镍、铝、不锈钢、铜等形成。电极材料可以薄膜形式浇铸到集电器上。然后可在 (例如) 烘箱中干燥电极材料与集电器, 以从电极去除溶剂。在一些实施例中, 可对与集电器箔或其它结构接触的干燥电极材料施加 (例如) 约 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 到约 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ (千克 / 平方厘米) 的压力。

[0056] 隔离件位于正电极与负电极之间。隔离件是电绝缘的, 同时在两个电极之间提供至少所选离子传导。可使用多种材料作为隔离件。市售隔离件材料通常由诸如聚乙烯和 / 或聚丙烯等聚合物形成, 所述聚合物是提供离子传导的多孔板。市售聚合物隔离件包括 (例如) 赫司特 - 塞拉尼斯 (Hoechst Celanese), 夏洛特 (Charlotte), 美国北卡罗来纳州 (N. C) 的希尔格得 (**Celgard**)[®] 系列隔离件材料。此外, 已研发出陶瓷 - 聚合物复合材料用于隔离件应用。这些复合隔离件可在较高温度下稳定, 且复合材料可显著降低燃烧风险。用于隔离件材料的聚合物 - 陶瓷复合物进一步描述于颁予海尼格 (Hennige) 等人的已公开美国专利申请案 2005/0031942A (标题为“电隔离件、其制造方法和其用途 (Electric Separator, Method for Producing the Same and the Use Thereof)”) 中, 所述专利以引用方式并入本文中。用于锂离子电池隔离件的聚合物 - 陶瓷复合物是由赢创工业 (Evonik Industries), 德国 (Germany) 以商标赛普利安 (**Separion**)[®] 出售。

[0057] 将包含溶剂化离子的溶液称为电解质, 且将在适当液体中溶解形成溶剂化离子的离子组合物称为电解质盐。用于锂离子电池的电解质可包含一种或一种以上所选锂盐。适当锂盐通常具有惰性阴离子。适宜锂盐包括 (例如) 六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、双 (三氟甲基磺酰基亚胺) 锂、三氟甲磺酸锂、三 (三氟甲基磺酰基) 甲基化锂、四氟硼酸锂、高氯酸

锂、四氯铝酸锂、氯化锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂和其组合。传统上，电解质包含 1M 浓度的锂盐，但可使用更大或更小浓度。

[0058] 对于令人感兴趣的锂离子电池来说，通常使用非水性液体来溶解锂盐。溶剂通常不溶解电活性材料。适当溶剂包括（例如）碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、2-甲基四氢呋喃、二氧戊环、四氢呋喃、碳酸甲乙酯、γ-丁内酯、二甲亚砜、乙腈、甲酰胺、二甲基甲酰胺、三甘醇二甲醚（三（乙二醇）二甲醚）、二甘醇二甲醚（二乙二醇二甲醚）、DME（甘醇二甲醚或 1,2-二甲氧基乙烷或乙二醇二甲醚）、硝基甲烷和其混合物。用于高电压锂离子电池的尤其有用的溶剂进一步描述于 2009 年 12 月 4 日申请的颁予阿米鲁丁等人的已公开美国专利申请案 2011/0136019（'019 申请案）（标题为“具有高电压电解质和添加剂的锂离子电池（Lithium Ion Battery With High Voltage Electrolytes and Additives）”）中，所述专利以引用方式并入中文中。

[0059] 本文所述的电极可纳入各种商业电池设计中。举例来说，阴极组合物可用于棱形电池、缠绕圆柱形电池、钮扣电池或其它合理电池形状。电池可包含单一阴极结构或多个以并联和 / 或串联电连接组装的阴极结构。

[0060] 在一些实施例中，可堆叠正电极和负电极以及位于其间的隔离件，且可将所得堆叠结构置于圆柱或棱形构造中以形成电池结构。可将适当导电片焊接（或以类似方式）到集电器上，并可将所得卷绕或堆叠结构置于金属筒或聚合物包装中，其中负电极片和正电极片焊接到适当外部触点上。将电解质添加到筒中，并密封筒以完成电池。一些当前使用的可再充电市售电池包括（例如）圆柱形 18650 电池（直径为 18mm 且长 65mm）和 26700 电池（直径为 26mm 且长 70mm），但可使用其它电池尺寸。

[0061] 袋型电池的示意图显示于图 2 中。具体来说，示意性显示袋型单元电池 120，其具有负电极 122、正电极 124 和位于负电极 122 与正电极 124 之间的隔离件 126。袋型电池可包含多个正电极和多个负电极（例如呈堆叠形式）与适当放置的隔离件。与电极接触的电解质经由位于相反极性的电极之间的隔离件提供离子导电性。电池通常包含分别与负电极 122 和正电极 124 相连的集电器 128、130。电极与隔离件的堆叠可封闭于层压膜外壳 132 中。就一些具体实施例来说，袋型电池可如以下专利中所述构建：颁予巴克利（Buckley）等人的已公开美国专利申请案 2009/0263707（标题为“高能量锂离子二次电池（High Energy Lithium Ion Secondary Batteries）”）和 2011 年 8 月 1 日申请的颁予库马等人的共同待决美国专利申请案 13/195,672（标题为“用于车辆的电池组和用于纳入紧凑电池组中的高容量二次袋型电池（Battery Packs for Vehicles and High Capacity Pouch Secondary Batteries for Incorporation Into Compact Battery Packs）”），所述两个专利以引用方式并入本文中。

[0062] 正电极活性组合物

[0063] 尤其令人感兴趣的正电极活性材料包含富含锂的组合物，认为其通常形成分层复合晶体结构。在一些实施例中，锂金属氧化物组合物具体来说包含 Ni、Co 和 Mn 离子与可选金属掺杂剂。富含锂的组合物可相对于组合物 LiMO_2 提及，其中 M 是一种或一种以上平均氧化态为 +3 的金属。通常，富含锂的组合物可近似地用式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 表示，其中 M 表示一种或一种以上非锂金属， $x \geq 0$ ，且 y 基于金属的平均化合价与 x 有关。当 x 大于 0 时，所述组合物相对于参照 LiMO_2 组合物富含锂。在一些实施例中，x 是约 0.01 到约 0.33，且 y 是约

$x-0.2$ 到约 $x+0.2$, 条件为 $y \geq 0$ 。在层 - 层复合组合物中, x 近似地等于 y 。一般来说, 在较高电压下使用富含锂的组合物中的额外锂, 以使得在相对较高电压下发生初始充电以使用额外容量。然而, 如本文所述, 在初始高电压充电步骤期间, 材料可经受不可逆变化, 以使得在初始充电后循环的材料不为初始材料中在高电压下反应的同一材料。

[0064] 尤其令人感兴趣的富含锂的正电极活性材料可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示, 其中 b 在约 0.01 到约 0.3 的范围内, α 在约 0 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内, γ 在 0 到约 0.46 的范围内, δ 在 0 到约 0.15 的范围内且 z 在 0 到约 0.2 的范围内, 条件为 α 与 γ 二者都不为 0, 且其中 A 是 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。所属领域的技术人员应认识到, 处于以上明确组成范围内的额外参数值范围涵盖于且处于本发明内。为简化本部分中的以下论述, 未进一步论述任选的氟掺杂剂。含有氟掺杂剂的合意的富含锂的组合物进一步描述于颁予库马 (Kumar) 等人的已公开美国专利申请案 2010/0086854A (标题为“具有高比容量的掺杂氟的富含锂的金属氧化物正电极电池材料和相应电池 (Fluorine Doped Lithium Rich Metal Oxide Positive Electrode Battery Materials With High Specific Capacity and Corresponding Batteries)”) 中, 所述专利以引用方式并入本文中。 A 为作为取代 Mn 的掺杂剂的锂的组合物阐述于颁予文卡塔查拉姆 (Venkatachalam) 等人的已公开美国专利申请案 2011/0052989A (标题为“掺杂锂的阴极材料 (Lithium Doped Cathode Material)”) 中, 所述专利以引用方式并入本文中。利用 +2 金属阳离子掺杂剂 (例如 Mg^{+2}) 获得的具体性能性质描述于颁予卡斯基延 (Karthikeyan) 等人的共同待决美国专利申请案 12/753, 312 (标题为“经掺杂正电极活性材料和由其构建的锂离子辅助电池 (Doped Positive Electrode Active Materials and Lithium Ion Secondary Batteries Constructed Therefrom)”) 中, 所述专利以引用方式并入本文中。

[0065] 如果 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta$ 近似地等于 1, 那么具有上式的正电极材料可近似地以二组份写法表示为 $x \text{ Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, 其中 $0 < x < 1$, M 是一种或一种以上平均化合价为 +3 的金属阳离子, 在一些实施例内, 至少一种阳离子为 Mn 离子或 Ni 离子且其中 M' 是一种或一种以上平均化合价为 +4 的金属阳离子 (例如 Mn^{+4})。如上文所述, 认为相应材料具有两个与二组份写法的单独组份有关的不同物理相。认为多相材料具有含有过量锂的结合的分层 - 分层复合晶体结构, 以支持复合材料的稳定性。举例来说, 在富含锂的材料的一些实施例中, Li_2MnO_3 材料可在结构上与分层 LiMO_2 组份结合在一起, 其中 M 表示所选非锂金属元素或其组合。

[0066] 最近, 已发现可通过组合物化学计量的具体设计来改造正电极活性材料的性能性质。尤其令人感兴趣的正电极活性材料可近似地以二组份写法表示为 $x \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, 其中 M 是一种或一种以上平均化合价为 +3 的金属元素且所述金属元素中的一者是 Mn 且另一金属元素是 Ni 和 / 或 Co。一般来说, $0 < x < 1$, 但在一些实施例中 $0.03 \leq x \leq 0.55$, 在其它实施例中 $0.075 \leq x \leq 0.50$, 在其它实施例中 $0.1 \leq x \leq 0.45$, 且在其它实施例中 $0.15 \leq x \leq 0.425$ 。所属领域的技术人员应认识到, 属于以上参数 x 的明确范围内的其它范围涵盖于且属于本发明内。举例来说, M 可为镍、钴和锰的组合, 举例来说, 其在初始锂锰氧化物内可处于氧化态 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 和 Mn^{+4} 。这些组合物的总式可写成 $\text{Li}_{2(1+x)/(2+x)}\text{Mn}_{2x/(2+x)}\text{M}_{(2-2x)/(2+x)}\text{O}_2$ 。在所述总式中, 锰的总量具有以二组份写法列举的两种成份的贡献。因此, 在某种意

义上组合物富含锰。

[0067] 在一些实施例中, M 可写成 $\text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y$ 。对于 $y=0$ 的实施例来说, 此简化成 $\text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w$ 。如果 M 包括 Ni、Co、Mn 和任选地 A, 那么组合物可或者以二组份写法和单组份写法写成下列:

$$[0068] x \text{Li}_2\text{MnO}_3 + (1-x) \text{Li} \text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2, \quad (1)$$

$$[0069] \text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2, \quad (2)$$

[0070] 其中 $u+v+w+y \approx 1$ 且 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta \approx 1$ 。这两个式的调和形成以下关系:

$$[0071] b=x/(2+x),$$

$$[0072] \alpha=2u(1-x)/(2+x),$$

$$[0073] \beta=2x/(2+x)+2v(1-x)/(2+x),$$

$$[0074] \gamma=2w(1-x)/(2+x),$$

$$[0075] \delta=2y(1-x)/(2+x),$$

[0076] 且同样,

$$[0077] x=2b/(1-b),$$

$$[0078] u=\alpha/(1-3b),$$

$$[0079] v=(\beta-2b)/(1-3b),$$

$$[0080] w=\gamma/(1-3b),$$

$$[0081] y=\delta/(1-3b)。$$

[0082] 在一些实施例中, 期望使 $u \approx v$, 以使 $\text{Li} \text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 近似地变成 $\text{LiNi}_u\text{Mn}_u\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 。在这种组合物中, 当 $y=0$ 时, Ni、Co 和 Mn 的平均化合价为 +3, 且如果 $u \approx v$, 那么这些元素可具有近似于 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 和 Mn^{+4} 的化合价以实现平均化合价。当假定完全抽取锂时, 所有元素转到 +4 价。当材料在电池中循环时, Ni 和 Mn 的平衡可使 Mn 保持在 +4 价。此平衡避免形成 Mn^{+3} , 其与 Mn 溶解到电解质中以及相应容量损失相关。然而, 此观点假设维持两个不同相, 其中当电池循环时所述相保持稳定, 且本文描述更复杂观点。

[0083] 在其它实施例中, 组合物可基于材料 (所述材料的 LiMO_2 相中 Mn 与 Ni 的量平衡) 的式进行变化, 以使得所述材料的近似式为 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 + (1-x) \text{Li} \text{Ni}_{u+\Delta}\text{Mn}_{u-\Delta}\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$, 其中 Δ 的绝对值通常不超过约 0.3 (即, $-0.3 \leq \Delta \leq 0.3$), 在其它实施例中不超过约 0.2 ($-0.2 \leq \Delta \leq 0.2$), 在一些实施例中不超过约 0.175 ($-0.175 \leq \Delta \leq 0.175$) 且在其它实施例中不超过约 0.15 ($-0.15 \leq \Delta \leq 0.15$)。其中 $2u+w+y \approx 1$, 参数的合意范围在一些实施例中是 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq u \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ (条件为 $u+\Delta$ 与 w 二者都不为 0), 在其它实施例中, $0.1 \leq w \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq u \leq 0.45$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$, 且在其它实施例中 $0.2 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq u \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 。所属领域的技术人员应认识到, 上述明确范围内的其它组成参数范围涵盖于且属于本发明内。本文所用写法 (值 1 ≤ 变量 ≤ 值 2) 暗示性地假设值 1 和值 2 是近似量。对组合物进行改造以获得期望电池性能性质进一步描述于上述'981 申请案中。

[0084] 一般来说, 可实施各种工艺以便合成本文所述的期望的富含锂的金属氧化物材料, 其在组合物中具有镍、钴、锰和额外可选金属阳离子并展现高比容量性能。具体来说, 例如, 可使用溶胶凝胶、共沉淀、固态反应和气相流动反应来合成期望材料。除高比容量以外, 所述材料也可展现良好的振实密度, 此使得材料在固定体积应用中实现高总容量。具体来

说，富含锂的金属氧化物组合物可以经涂覆形式使用以产生下列实例中的结果。

[0085] 具体来说，基于共沉淀的合成方法适于合成如上文所述具有式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_y\text{A}_z\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 的组合物。在共沉淀工艺中，将金属盐以期望摩尔比溶解于水性溶剂（例如净化水）中。适宜金属盐包括（例如）金属乙酸盐、金属硫酸盐、金属硝酸盐及其组合。通常选择介于 1M 与 3M 之间的溶液浓度。可根据产物材料的期望式来选择金属盐的相对摩尔量。同样，可以适当摩尔量引入掺杂剂元素以及其它金属盐，以使掺杂剂纳入沉淀材料中。然后可（例如）通过添加 Na_2CO_3 和 / 或氢氧化铵来调节溶液的 pH，以沉淀具有期望量金属元素的金属氢氧化物或碳酸盐。通常，可将 pH 调节到介于约 6.0 到约 12.0 之间的值。可加热并搅拌溶液以促进氢氧化物或碳酸盐沉淀。然后可从溶液分离出所沉淀的金属氢氧化物或碳酸盐，洗涤并干燥以形成粉末，随后进一步处理。举例来说，可在烘箱中在约 110°C 下干燥约 4 小时到约 12 小时。所属领域的技术人员应认识到，属于上述明确范围内的其它工艺参数范围涵盖于且属于本发明内。

[0086] 然后可使收集的金属氢氧化物或碳酸盐粉末经受热处理，以便将氢氧化物或碳酸盐组合物转化成相应氧化物组合物同时消除水或二氧化碳。通常，可在烘箱、炉等中实施热处理。可在惰性气氛或存在氧的气氛中实施热处理。在一些实施例中，可将材料加热到至少约 350°C 的温度且在一些实施例中约 400°C 到约 800°C 的温度以将氢氧化物或碳酸盐转化成氧化物。热处理通常可实施至少约 15 分钟，在其它实施例中约 30 分钟到 24 小时或更长，且在其它实施例中约 45 分钟到约 15 小时。可在又一较高温度下再次实施热处理以提高产物材料的结晶度。通常在至少约 650°C、且在一些实施例中约 700°C 到约 1200°C、且在其它实施例中约 700°C 到约 1100°C 的温度下实施此用于形成结晶产物的煅烧步骤。用以改进粉末的结构性质的煅烧步骤通常可实施至少约 15 分钟、在其它实施例中约 20 分钟到约 30 小时或更长、且在其它实施例中约 1 小时到约 36 小时。视需要，加热步骤可与适当温度斜坡变化组合以产生期望材料。所属领域的技术人员应认识到，属于上述明确范围内的其它温度和时间范围涵盖于且属于本发明内。

[0087] 可在工艺的一个或一个以上所选步骤中将锂元素纳入材料中。举例来说，可在实施沉淀步骤之前或之后经由添加水合锂盐将锂盐纳入溶液中。以此方法，将锂物质以与其它金属相同的方式纳入氢氧化物或碳酸盐材料中。此外，由于锂的性质，锂元素可在固态反应中纳入材料中而不会不利地影响所得产物组合物的性质。因此，举例来说，可将适当量的通常为粉末的锂源（例如 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 Li_2CO_3 或其组合）与经沉淀金属碳酸盐或金属氢氧化物混合。然后使粉末混合物继续经受加热步骤以形成氧化物且随后形成结晶终产物材料。

[0088] 氢氧化物共沉淀工艺的其它细节描述于颁予文卡塔查拉姆等人的已公开美国专利申请案 2010/0086853A（‘853 申请案）（标题为“用于具有高比放电容量的锂离子电池的正电极材料以及这些材料的合成工艺 (Positive Electrode Material for Lithium Ion Batteries Having a High Specific Discharge Capacity and Processes for the Synthesis of these Materials)”）中，所述专利以引用方式并入本文中。碳酸盐共沉淀工艺的其它细节描述于颁予罗佩兹等人的已公开美国专利申请案 2010/0151332A（‘332 申请案）（标题为“用于高放电容量锂离子电池的正电极材料 (Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion Batteries)”）中，所述专利以引用方式并入

本文中。

[0089] 正电极活性材料上的涂层以及所述涂层的形成

[0090] 已发现,富含锂的正电极活性材料上的无机涂层(例如金属卤化物涂层和金属氧化物涂层)可显著改进锂离子电池的性能,但认为所述涂层就电池循环来说是惰性的。具体来说,已发现从经涂覆锂金属氧化物形成的电池的循环性质显著优于未涂覆材料。另外,利用所述涂层时,电池的比容量也显示合意性质,且在一些实施例中,可降低电池第一次循环的不可逆容量损失。这些性能改进可以类似方式用于本文所述的改进循环中。

[0091] 就金属氧化物和金属卤化物涂层来说,具有金属和 / 或类金属元素的组合的涂层可用于涂层组合物。用于氟化物涂层的适宜金属和类金属元素包括(例如)Al、Bi、Ga、Ge、In、Mg、Pb、Si、Sn、Ti、Tl、Zn、Zr 和其组合。氟化铝可为合意的涂层材料,这是因为其成本合理且视为环境良好。金属氟化物涂层概述于颁予孙(Sun)等人的已公开 PCT 申请案 WO2006/109930A(标题为“经氟化物涂覆的用于锂二次电池的阴极活性材料以及其制备方法(Cathode Active Materials Coated with Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same)”)中,所述专利以引用方式并入本文中。已发现,金属 / 类金属氟化物涂层可显著改进用于锂离子二次电池的富含锂的分层组合物的性能。举例来说,参见上述’853 申请案和’332 申请案以及颁予罗佩兹等人的已公开美国专利申请案 2011/0111298(’298 申请案)(标题为“用于锂离子电池的经涂覆正电极材料(Coated Positive Electrode Materials For Lithium Ion Batteries)”),所述专利以引用方式并入本文中。非氟化物金属卤化物涂层的合意性能结果已描述于颁予文卡塔查拉姆等人的共同待决美国专利申请案 12/888,131(标题为“锂离子电池正电极材料上的金属卤化物涂层和相应电池(Metal Halide Coatings on Lithium Ion Battery Positive Electrode Materials and Corresponding Batteries)”)中,所述专利以引用方式并入本文中。这个专利申请案也论述形成期望金属卤化物涂层的方法。

[0092] 对于 Al_2O_3 涂层,注意到容量增加和不可逆容量损失减少,参见吴(Wu)等人,“具有低不可逆容量损失的高容量、表面经修饰分层 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]_{\text{O}_2}$ 阴极(High Capacity, Surface-Modified Layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]_{\text{O}_2}$ Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss)”,电化学和固态快报(Electrochemical and Solid State Letters),9(5)A221-A224(2006),所述文献以引用方式并入本文中。使用 LiNiPO_4 涂层来获得改进的循环性能描述于康(Kang)等人的论文(“通过 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{PO}_4$ 处理来增强高容量 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ (M=Mn, Ni, Co) 电极的倍率性能(Enhancing the rate capability of high capacity $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ (M=Mn, Ni, Co) electrodes by $\text{Li}-\text{Ni}-\text{PO}_4$ treatment)”,电化学通讯(Electrochemistry Communications)11, 748-751(2009))中,所述论文以引用方式并入本文中,且在涉及金属磷酸盐涂层的形成时通常可参照这篇论文。富含锂的正电极活性材料上的金属氧化物涂层的合意性质进一步描述于颁予卡斯基延等人的已公开美国专利申请案 2011/0076556A(标题为“用于基于锂的电池的涂覆金属氧化物的正电极材料(Metal Oxide Coated Positive electrode Materials for Lithium-Based Batteries)”)中,所述专利以引用方式并入本文中。

[0093] 在一些实施例中,即使涂层本身不具有电化学活性,涂层也可改进电池的比容量。然而,涂层也影响活性材料的其它性质,例如平均电压、热稳定性和阻抗。涂层性质的选择

可纳入与材料性质的总体范围有关的其它因素。

[0094] 一般来说,涂层的平均厚度可不超过 25nm,在一些实施例中约 0.5nm 到约 20nm,在其它实施例中约 1nm 到约 12nm,在其它实施例中 1.25nm 到约 10nm 且在其它实施例中约 1.5nm 到约 8nm。所属领域的技术人员应认识到,属于上述明确范围内的其它涂层材料范围涵盖于且属于本发明内。用以实现电池性能的期望改进的涂层材料的量可与未涂覆材料的粒径和表面积有关。有关涂层厚度对经涂覆富含锂的锂金属氧化物的性能性质的影响的进一步论述参见上述'298 申请案。

[0095] 可使用基于溶液的沉淀方法来沉积金属氟化物涂层。可在适宜溶剂(例如水性溶剂)中混合正电极材料粉末。可将期望金属 / 类金属的可溶性组合物溶解于所述溶剂中。然后,可向分散液 / 溶液中逐渐添加 NH₄F 以沉淀金属氟化物。涂层反应物的总量可经选择以形成期望厚度的涂层,且涂层反应物的比率可基于涂层材料的化学计量。可在涂覆过程期间将涂层混合物加热到合理温度(例如,对于水溶液来说,在约 60°C 到约 100°C 的范围内),保持约 20 分钟到约 48 小时以促进涂覆过程。在从溶液去除经涂覆电活性材料后,可干燥材料并将其加热到通常为约 250°C 到约 600°C 的温度且保持约 20 分钟到约 48 小时以完成涂覆材料的形成。可在氮气气氛或其它实质上不含氧的气氛中实施加热。

[0096] 氧化物涂层通常经由以下来形成:将前体涂层沉积到活性材料粉末上。然后加热前体涂层以形成金属氧化物涂层。适宜前体涂层可包含相应金属氢氧化物、金属碳酸盐或金属硝酸盐。可经由沉淀工艺沉积金属氢氧化物和金属碳酸盐前体涂层,这是因为可利用添加氢氧化铵和 / 或碳酸铵来沉淀相应前体涂层。可经由以下方式来沉积金属硝酸盐前体涂层:混合活性阴极粉末与金属硝酸盐溶液且随后将所述溶液蒸发到干燥以形成金属硝酸盐前体涂层。可加热具有前体涂层的粉末以分解涂层,以便形成对应金属氧化物涂层。举例来说,可将金属氢氧化物或金属碳酸盐前体涂层加热到约 300°C 到约 800°C 的温度且通常保持约 1hr 到约 20hr。此外,通常可将金属硝酸盐前体涂层在约 250°C 到约 550°C 的温度下加热至少约 30 分钟以分解所述涂层。所属领域的技术人员可基于具体前体涂层组合物的本文揭示内容来调节这些处理条件。

[0097] 利用激活使电池循环

[0098] 对于利用富含锂的正电极活性材料形成的锂离子电池来说,发现将电池初始充电到约 4.45V 或更大的电压可激活活性材料的大分数高电压相且相应地驱动正电极活性材料的不可逆变化。如果期望基本上完全激活材料,那么可将电池初始充电到约 4.6V 或更大电压,以限制在电池的前几次循环期间额外逐渐激活的量。因此,通常可利用充电到至少约 4.45V 的电压、在其它实施例中在约 4.45V 到约 5.0V 的范围内的电压且在其它实施例中约 4.475V 到约 4.8V 来实现完全激活。所属领域的技术人员应认识到,属于以上明确范围内的其它电压范围涵盖于且属于本发明内。

[0099] 在激活电池后,初始形成的活性材料(上文表示为 MnO₂)以相对较高的平均电压和比容量循环。然而,电池的进一步循环可导致活性材料的额外结构变化,此可逐渐降低电池容量以及平均电压。已发现,在激活电池循环期间将充电电压降低到不超过约 4.25V 的值可捕获大分数放电容量,同时显著降低容量随循环的进一步降格,同时也稳定材料的平均电压。为实现期望分数的容量,充电电压可选择得不超过约 4.25V,在一些实施例中为约 3.8V 到约 4.25V,在其它实施例中为约 3.9V 到约 4.24V,且在其它实施例中为约 4.0V 到

约 4.23V。所属领域的技术人员应认识到，属于以上明确范围内的其它电压范围涵盖于且属于本发明内。

[0100] 对于循环到约 4.25V 到约 4.375V 的充电电压的活性材料来说，观察到如果放电电压在循环期间不小于约 2.9V，那么材料经受至少部分可逆容量损失。在其它实施例中，充电电压可在约 4.25V 到约 4.35V 的范围内，在其它实施例中，为约 4.25V 到约 4.34V 且其它实施例中为约 4.25V 到约 4.34V。当然，在实际应用中，可决定对电池进行再充电，然后将电池放电到低于某一电压。随后可管理电池以确保低于某一电压下至少偶尔放电，如下文进一步描述。在一些实施例中，所述至少偶尔放电电压可不超过约 2.8V，在其它实施例中不超过约 2.75V 且在其它实施例中为约 1.5V 到约 2.6V。所属领域的技术人员应认识到，属于上述明确范围内的其它充电电压和放电电压范围涵盖于且属于本发明内。可经由随后放电到较低电压来显著恢复在中间充电电压下观察到的活性材料的可逆变化。

[0101] 对于激活电池来说，在 C/3 的速率下放电时电压随放电容量变化的曲线显示于图 3 中。如图 3 中所显示，电池在激活后可在宽电压范围内递送电池容量。具体来说，在从约 4.5V 放电到约 2.0V 时，电池具有约 230mAh/g 的比放电容量。在大部分容量范围内，曲线以近似恒定斜率呈相对线性，但在低于约 2.5V 时曲线变成向下。由于对用于激活电池的长期稳定循环的电压窗口进行选择，如本文所述，因此图 3 中的曲线可对特定电压范围内可获取的容量提供一定程度的指导。举例来说，如果选择使电池从 4.0V 放电到约 3.0V 的循环电压窗口，如图 3 中的垂直线所指示，那么所述电池将具有约 124mAh/g 的放电容量。

[0102] 如上文所述，锂离子电池在第一次循环期间、尤其在第一次充电期间发生若干不可逆变化，且此循环可称作形成循环。先前已发现，两步骤形成循环可有利于具有富含锂的活性材料的电池，所述材料在形成循环期间充电到高电压。具体来说，可首先将电池充电到不超过约 4.3V 的较低电压，然后使电池保持在开路电压模式，随后将电池充电到至少约 4.35V 的第二电压。这种改进的形成方案进一步描述于上述'520 申请案中。基于本文所述结果，所述两步骤形成方案的一致解释是负电极在第一次充电步骤期间发生不可逆变化，同时正电极活性材料的较低电压相的锂经抽取。在第二形成步骤期间，正电极活性材料的较高电压相经激活且正电极活性材料在第二充电步骤期间发生至少大部分不可逆变化。尽管不希望受理论限制，但第二步骤可示意性涉及材料的 Li_2MnO_3 相形成 (MnO_2) 同时释放分子氧的反应，在第二充电步骤中观察到此释放。

[0103] 在激活电池后，随着充电电压降低，较大部分的比电池容量被放弃以交换循环稳定性。换句话说，如果充电电压降低，那么电池的比容量较小，但循环稳定性可能较大。循环稳定性通常也可稍微取决于正电极活性材料的特定化学计量以及充电和放电速率，但观察到在约 C/5 到约 2C 的速率范围内对充电和放电速率的循环稳定性的影响通常较小。因此，发现以适度高容量循环时容量和平均电压展现突出的稳定性。对于激活电池来说，可利用固定充电电压来实现维持 80% 初始容量达至少 2000 次循环的设计目标。对于这些充电范围来说，发现性能对放电电压相对不敏感，但如果提高放电电压，那么当然不会使用一些容量。可在循环期间改变循环电压窗口、尤其充电电压，以增加容量并进一步延长电池寿命，如下文进一步描述。

[0104] 如上文所述，对于激活电池来说，如果放电电压是较低值，那么可利用较大充电电压来实现稳定循环。对于介于 4.25V 与 4.35V 之间的中间范围内的充电电压，可利用放

电到不超过约 2.9V 的电压来获得稳定循环。如果随后放电达到不超过约 2.9V 的值,那么在循环期间因充电到此中间电压范围而损失的容量至少部分可逆。在早期进行类似观察,且利用此观察的循环方案描述于上述'520 申请案中。对循环改进的边界的进一步重要理解描述于本文中。此外,经由选择降低的充电电压,放电到充分低的电压可相对于利用高充电电压获得的循环性能显著地稳定容量和平均电压。

[0105] 具体来说,可期望至少偶尔或定期地将电池放电到不超过约 2.9 伏的值,且其它放电电压范围在上文给出。如果电池管理系统允许且与使用者的使用方式相匹配,那么可使电池常规地充分地放电。然而,可根据规定方案给电池管理系统编程以将电池必要地放电到目标低值。举例来说,可利用受控放电分流器实施放电,从而以受控方式耗散放电能量。举例来说,电池管理系统可具有以下列频次使电池放电到目标低电压的方案:每 200 次循环中至少一次循环,在一些实施例中每 150 次循环中至少一次循环,在其它实施例中每 125 次循环中至少一次循环,且在其它实施例中每 100 次循环中至少一次循环。所属领域的技术人员应认识到,属于上述具体范围内的使电池放电的其它周期范围涵盖于且属于本发明内。关于用以实现此形式的电池管理的电池管理系统的其它资讯描述于'520 申请案中。

[0106] 对于结果对较低放电截止值不敏感的实施例来说,循环优点可直接用于商业应用中,其中使用者可基于其自身使用行为和其个人选择来选择放电电压截止值。对于观察到可逆变化且可经由至少偶尔放电到充分低的放电值来改进较长期循环的实施例来说,已描述电池组控制系统,其至少偶尔确保放电电压选择得充分低,以增加放电容量。在任一种情形下,循环都可经选择而实现相对较高容量与极佳循环稳定性。

[0107] 利用部分和 / 或逐渐激活使电池循环

[0108] 如果具有富含锂的阴极活性材料的电池未经初始充电以实质上激活材料的高电压活性相,那么高电压相可在初始充电期间部分激活和 / 或在循环期间逐渐激活,从而以适度高放电容量实现前所未有的循环稳定性。可经由将电池充电到通常介于约 4.225V 与约 4.45V 之间的值来实现对激活的控制。在这个范围内,电压可经提高以实现对高电压相的较大激活并经降低以减小对高电压相的激活。因此,可使用初始较大充电电压来初始部分激活活性材料。在后续循环期间,充电电压可或可不经选择以进一步逐渐激活循环期间的活性材料。因此,初始充电电压可或可不与后续循环期间的充电电压相同,且循环期间的电压窗口可针对特定循环或后续循环进行改变以实现期望放电容量。基于部分和 / 或逐渐(部分 / 逐渐)激活,放电容量衰减到初始容量的 80% 可延长超过数千次循环,同时维持平均电压具有小的衰退。

[0109] 如果初始充电电压介于 4.225V 与 4.45V 之间,在其它实施例中为约 4.24V 到约 4.4V 且在其它实施例中为约 4.25V 到约 4.375V,那么富含锂的正电极活性材料的高电压相可发生部分激活。所属领域的技术人员应认识到,属于以上明确范围内的其它电压范围涵盖于且属于本发明内。对高电压活性相的部分激活可因材料激活提供适当循环相而增加比放电容量。如果电池随后在适宜电压窗口内循环,那么正电极活性材料可对于后续循环极稳定。具体来说,如果电池以足够低的充电电压循环,那么电池的放电容量和平均电压可极稳定同时实现适度比放电容量值。

[0110] 一般来说,在第一次循环后可或可不降低充电电压,此可进一步稳定循环。如果活性材料在第一次充电(即,形成步骤)期间充分激活,那么可选择使活性材料的高电压相在

循环期间很少或不进一步激活的后续充电电压。在这些电压下,部分激活的正电极活性材料至多仅极缓慢地经受进一步相变化,这是因为所述材料可循环达大数量循环而不显著损失放电容量或平均电压。

[0111] 在替代或其它实施例中,循环期间的充电电压可相对于初始充电电压有所降低,但循环期间的充电电压仍可在循环期间逐渐激活正电极活性材料的高电压相。逐渐激活可随循环而相应地逐渐增加容量,此可在大数量循环后补偿一些衰减或可实际上显著增加容量。可调节充电电压以实现期望的逐渐激活程度。用于逐渐激活的电压可低于经由激活材料的去稳定相应导致性能显著降格的电压。因此,利用逐渐激活可使材料的激活容量维持极大量循环。

[0112] 通常,对于利用逐渐激活和 / 或初始部分激活的循环来说,可以约 4.05V 到约 4.35V、在其它实施例中约 4.075V 到约 4.325V 且在其它实施例中约 4.1V 到约 4.3V 的充电电压使电池循环。所属领域的技术人员应认识到,属于明确充电电压范围内的其它范围涵盖于且属于本发明内。

[0113] 部分和 / 或逐渐激活程序的显著优点在于显著减少形成循环期间氧的释放。在形成循环期间释放氧可引入额外处理步骤并使商业电池的完成变得复杂。经由减少形成循环期间氧的释放,可降低制造成本。此外,如下文所述,就部分 / 逐渐激活来说,可使电池在放电容量与平均电压两个方面的性能在相对于初始值下降 80% 之前延长超过数千次循环。一般来说,由于性能不显著依赖于放电电压的较低截止值,因此突出性能结果可用于商业应用,其中放电截止值可由使用者控制在不同电压值下,所述电压值可基于使用者的使用程度和选择性选择。

[0114] 电池性能和循环性质

[0115] 基于本文所述的原理,利用激活或利用部分 / 逐渐激活在适度放电容量和稳定平均电压下实现突出循环性能。一般来说,可基于直到容量达到在相同放电速率下初始循环放电容量的约 80% 的循环次数来评估循环放电容量。另外,期望平均放电电压保持在(例如)初始平均电压的约 85% 以内,以使能量可用性可展现随循环而适当低的衰减。基于本文所述结果,利用激活,电池可基于合理外推在合理速率和容量以及适当稳定的平均放电电压下循环到约 5000 次循环或 5000 次以上循环,随后达到 80% 容量降低。同样,利用部分 / 逐渐激活,电池可基于合理外推在合理速率和容量以及适当稳定的平均放电电压下循环约 25,000 次循环,随后达到 80% 容量下降。为进一步延长电池寿命,可在较大量循环下增加充电电压以提高容量来补偿一些容量衰减。因此,充电电压的增加在数值上可具有相对较小的增量,例如为约 0.01V 到约 0.25V 且在其它实施例中为约 0.025V 到约 0.15V,其可在(例如)500 次循环、1000 次循环、2000 次循环或 2500 次循环后有所增加,且可在充分循环后实施一次或重复。所属领域的技术人员应认识到,属于与以上增量电压增加有关的明确范围内的其它范围涵盖于且属于本发明内。

[0116] 就比放电容量来说,激活电池当在 C/3 的速率下从 4.1V 放电到 2.0V 时可相对于正电极活性材料的重量具有至少约 100mAh/g、在其它实施例中至少约 110mAh/g 且在其它实施例中至少约 115mAh/g 的比放电容量。另外,在激活后,电池当从 4.25V 放电到 2.0V 并以 C/3 的速率放电时可展现为第 5 次循环放电容量的至少约 85% 且在其它实施例中至少约 90% 的 500 次循环放电容量。平均电压值对组合物和循环电压窗口敏感。然而,平均电压的

稳定性对于激活电池来说可为极佳的且可实际上随循环而略微增加。具体来说,从 4.25V 放电到 2.0V 的激活电池当以 C/3 的速率放电时在 500 次循环时可展现第 5 次循环平均放电电压的至少约 87.5%、在其它实施例中至少约 90% 且在其它实施例中至少约 90%。所属领域的技术人员应认识到,属于上述明确范围内的其它激活电池性能范围涵盖于且属于本发明内。

[0117] 在使用时,将激活电池充电到所选电压且通常放电到所选程度,然后再充电。一般来说,可在一定范围内选择合理充电电压,且可选择适宜性能,此并不显著依赖于在适宜范围内的放电电压。此外,如本文所显示,衰减并不显著依赖于放电速率。因此,可在一定充电电压和放电速率范围内提及性能衰减以描述本文所述的突出循环。因此,对于激活电池来说,形成后的电池可以上述范围内的充电电压以 C/5 到约 2C 的平均速率循环,以使得在相同平均速率下 2000 次循环后的容量是第 5 次循环的放电容量的至少约 80%、在其它实施例中是至少约 82.5% 且在其它实施例中是第 5 次循环的放电容量的至少约 85%。同样,对于激活电池来说,形成后的电池可以上述范围内的充电电压以 C/5 到约 2C 的平均速率循环,以使得在相同平均速率下 2000 次循环后的平均放电电压是第 5 次循环的平均电压的至少约 85%、在其它实施例中是至少约 87.5% 且在其它实施例中是第 5 次循环的平均电压的至少约 90%。所属领域的技术人员应认识到,属于以上明确循环性能参数范围内的子范围涵盖于且属于本发明内。

[0118] 就部分激活电池的性能来说,当电池持续逐渐激活时,容量可在适度数目循环内随循环而实际上增加。通过调节部分激活电压和循环电压,可获得超过数千次循环的极平坦容量。因此,当在 C/3 速率下从 4.25V 放电到 2.0V 时,利用部分 / 逐渐激活的电池在第 500 次放电循环时可基于正电极活性材料的重量实现至少约 100mAh/g、在其它实施例中至少约 110mAh/g、在其它实施例中至少约 120mAh/g 且在额外实施例中约 125mAh/g 到约 145mAh/g。当在 C/3 的速率下从 4.25V 放电到 2.0V 时,电池可展现对应于第 500 次放电循环的容量的库仑效率,所述容量是第 5 次循环放电容量的至少约 90%、在其它实施例中至少约 92.5%、在其它实施例中至少约 95%、在额外实施例中至少约 97.5%。类似地,当在 2C 的速率下从 4.25V 放电到 2.0V 时,电池可展现对应于第 1000 次放电循环的容量的库仑效率,所述容量是第 5 次循环放电容量的至少约 87.5%、在其它实施例中至少约 90%、在额外实施例中至少约 92.5% 且在其它实施例中至少约 95%。此外,当在 2C 的速率下从 4.25V 放电到 2.0V 时,电池可展现对应于第 2500 次放电循环的容量的库仑效率,所述容量是第 5 次循环放电容量的至少约 87%、在其它实施例中至少约 90% 且在其它实施例中至少约 92.5%。此外,利用部分 / 逐渐激活且从 4.25V 放电到 2.0V 的电池当以 C/3 的速率放电时在 500 次循环时可展现第 5 次循环平均电压的至少约 87.5%、在其它实施例中至少约 90% 且在其它实施例中至少约 92.5% 且在其它实施例中至少约 95%。同样,利用部分 / 逐渐激活且从 4.25V 放电到 2.0V 的电池当以 2C 的速率放电时在 1000 次循环时可展现第 5 次循环平均电压的至少约 85%、在其它实施例中至少约 90% 且在其它实施例中至少约 95%。此外,利用部分 / 逐渐激活且从 4.25V 放电到 2.0V 的电池当以 2C 的速率放电时在第 2500 次循环时可展现第 5 次循环平均电压的至少约 85%、在其它实施例中至少约 90% 且在其它实施例中至少约 95%。所属领域的技术人员应认识到,属于上述明确范围内的利用部分 / 逐渐激活的电池的其它性能范围涵盖于且属于本发明内。

[0119] 在使用时,将部分激活的电池充电到所选电压且通常放电到所选程度,然后再充电。一般来说,可在一定范围内选择合理充电电压,且可选择适宜性能,此并不显著依赖于在适宜范围内的放电电压。此外,如本文所显示,衰减并不显著依赖于放电速率。因此,可在一定充电电压和放电速率范围内提及性能衰减以描述本文所述的突出循环。因此,对于激活电池来说,可以上述范围内的充电电压使形成后的电池以 C/5 到约 2C 的平均放电速率循环,以使得在相同平均速率下循环 2000 次后的容量是第 5 次循环放电容量的至少约 80%、在其它实施例中是至少约 82.5% 且在其它实施例中是第 5 次循环放电容量的至少约 85%。类似地,对于部分激活电池来说,可以上述范围内的充电电压使形成后的电池以 C/5 到约 2C 的平均速率循环,以使得在相同平均速率下循环 2000 次后的平均放电电压是第 5 次循环平均电压的至少约 85%、在其它实施例中是至少约 87.5% 且在其它实施例中是第 5 次循环平均电压的至少约 90%。所属领域的技术人员应认识到,处于以上明确循环性能参数范围内的子范围涵盖于且处于本发明内。

[0120] 可使电池循环 2000 次循环,同时在负电极中实现低水平锰,这表明正电极中随循环而溶解低量锰。具体来说,在适当电压窗口内以 2000 次循环来实现基于正电极重量至少约 100mAh/g,负电极的量可不超过约 1 重量 %,在其它实施例中不超过约 2500 重量百万分率 (ppm) 且在其它实施例中不超过约 1000ppm。所属领域的技术人员应认识到,属于上述明确范围内的其它锰浓度范围涵盖于且属于本发明内。

[0121] 实例

实例 1- 阴极活性材料的合成

[0123] 此实例证实使用碳酸盐或氢氧化物共沉淀工艺形成期望的正电极活性材料。所述材料用于如下文所述形成测试电池。

[0124] 将化学计量量的金属前体溶解于蒸馏水中以便与金属盐以期望摩尔比形成水溶液。单独制备含有 Na₂CO₃ 和 / 或 NH₄OH 的水溶液。形成试样时,将一种或两种溶液逐渐添加到反应器皿中以形成金属碳酸盐或氢氧化物沉淀。搅拌反应混合物,并将反应混合物的温度保持在介于室温与 80°C 之间。反应混合物的 pH 在 6 到 12 的范围内。一般来说,过渡金属水溶液的浓度为 1M 到 3M,且 Na₂CO₃/NH₄OH 水溶液的 Na₂CO₃ 浓度为 1M 到 4M 和 / 或 NH₄OH 浓度为 0.2M 到 2M。将金属碳酸盐或氢氧化物沉淀过滤,用蒸馏水洗涤多次,并在 110°C 下干燥约 16 小时以形成金属碳酸盐或氢氧化物粉末。用于制备试样的具体反应条件范围进一步概述于表 1 中,其中溶液可不包括 Na₂CO₃ 和 NH₄OH 二者。

[0125] 表 1

[0126]

反应过程条件	值
反应 pH	6.0-12.0
反应时间	0.1-24hr
反应器类型	间歇
反应器搅拌速度	200-1400rpm

反应温度	室温 -80°C
金属盐的浓度	1-3M
Na ₂ CO ₃ 的浓度	1-4M
NH ₄ OH 的浓度	0.2-2M
金属盐的流速	1-100mL/min
Na ₂ CO ₃ 和 NH ₄ OH 的流速	1-100mL/min

[0127] 将适当量的 Li₂CO₃ 粉末与干燥的金属碳酸盐或氢氧化物粉末合并，并利用罐式磨机、双行星混合机或干粉末旋转混合机充分混合以形成均质粉末混合物。在一步骤中煅烧一部分（例如，5 克）均质化粉末以形成氧化物，之后进行额外混合步骤以进一步均质化粉末。将进一步均质化的粉末再次煅烧以形成高度结晶锂复合氧化物。煅烧条件的具体范围进一步概述于表 2 (scfh 为标准立方英尺 / 小时) 中。

[0128] 表 2

[0129]

	煅烧过程条件	值
第 1 步骤	温度	400-800°C
	时间	1-24hr
	保护气体	氮气或空气
第 2 步骤	保护气体的流速	0-50scfh
	温度	700-1100°C
	时间	1-36hr
	保护气体	氮气或空气
	保护气体的流速	0-50scfh

[0130] 由此形成的正电极复合材料颗粒通常具有实质上球形形状且尺寸相对均匀。形成两种产物组合物用于电池测试。假设产物组合物对应于用于形成组合物的金属反应物的部分，同时调节氧以产生总体目标氧化态。这些组合物的总体式可写成 x Li₂MnO₃ • (1-x) Li_xNi_uMn_vCo_wO₂。第一组合物具有 x=0.5 且第二组合物具有 x=0.3。对众多具有类似化学计量的阴极活性材料的合成和测试的论述可参见颁予罗佩兹等人的已公开美国专利申请案 2011/0052981A (标题为“具有高比容量和出色循环的富含锂的层 - 层复合金属氧化物”)，所述专利以引用方式并入本文中。

[0131] 实例 2- 经涂覆正电极材料的形成

[0132] 在下文一些实例中，使用基于溶液的方法用卤化铝 (AlX_3) 薄层涂覆实例 1 中制备的锂金属氧化物 (LMO) 颗粒，其中 X 是 F，只是用于实例 7 中的材料的 X 是 Br。对于所选量的卤化铝涂层，在水性溶剂中制备适当量的饱和硝酸铝溶液。然后将金属氧化物颗粒添加到硝酸铝溶液中以形成混合物。将混合物剧烈地混合一段时间以均质化。混合时长取决于混合物的体积。均质化后，将化学计量量的卤化铵（即，氟化铵或溴化铵）添加到均质化混合物中以形成卤化铝沉淀作为颗粒上的涂层。在完成沉淀后，将混合物在约 80°C 下搅拌 3–10h。然后过滤混合物并反复洗涤获得的固体以去除任何未反应材料。在氮气气氛中在 300–600°C 下将固体煅烧 3–10h，以形成卤化铝涂覆的金属氧化物材料。

[0133] 实例 3- 电池形成、纽扣型单元和袋型电池

[0134] 此实例证实包含含有锂金属氧化物 (LMO) 的正电极和负电极的纽扣型单元电池和袋型电池的形成。

[0135] 由 LMO 氧化物粉末形成正电极。如实例 1 和 2 中所述合成具有氟化铝涂层的 LMO 粉末。将 LMO 粉末与乙炔黑 (Super P™, 从瑞士的特密高 (Timcal) 有限公司购得) 和石墨 (KS6™, 从特密高有限公司购得) 充分混合以形成均质粉末混合物。单独地将聚偏氟乙烯 PVDF (KF1300™, 从日本的吴羽 (Kureha) 公司购得) 与 N- 甲基 - 吡咯烷酮 (西格玛 - 奥德里奇 (Sigma-Aldrich)) 混合并搅拌过夜以形成 PVDF-NMP 溶液。然后将均质粉末混合物添加到 PVDF-NMP 溶液中并混合约 2 小时以形成均质浆液。将浆液施加到铝箔集电器上以形成湿薄膜，并通过在真空烘箱中在 110°C 下将层压集电器干燥约 2 小时以去除 NMP 来形成正电极材料。将正电极材料在板轧机的辊之间压制以获得具有期望厚度的正电极。混合物包含至少约 75 重量 % 的活性金属氧化物、至少约 3 重量 % 的乙炔黑、至少约 1 重量 % 的石墨和至少约 2 重量 % 的聚合物粘合剂。

[0136] 由石墨碳或元素锂形成负电极。基于石墨碳的负电极包含至少约 75 重量 % 的石墨和至少约 1 重量 % 的乙炔黑，其中负电极的剩余部分为聚合物粘合剂。首先将乙炔黑与 NMP 溶剂混合以形成均匀分散液。将石墨和聚合物添加到分散液中以形成浆液。将浆液以薄膜形式施加到铜箔集电器。通过将具有湿薄膜的铜箔集电器在真空烘箱中在 110°C 下干燥约 2 小时以去除 NMP 来形成负电极。将负电极材料在板轧机的辊之间压制以获得具有期望厚度的负电极。由厚度为 125–150 微米的锂箔 (FMC 锂) 形成元素锂负电极。

[0137] 选择在高电压下稳定的电解质，且适当的电解质描述于颁予阿米鲁丁等人的已公开美国专利申请案 2011/0136019 (标题为“具有高电压电解质和添加剂的锂离子电池”) 中，所述专利以引用方式并入本文中。

[0138] 纽扣型单元电池是通过以下方式形成：将正电极和负电极置于充满氩的手套箱内部。将用所选电解质浸泡的三层 (聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯) 微孔隔离件 (2320, 从希尔格得, LLC, 美国北卡罗来纳州购得) 置于正电极与负电极之间。在电极之间添加几滴额外的所选电解质。然后使用卷曲工艺将电极密封于 2032 纽扣型单元硬件 (侯森 (Hohsen) 公司, 日本) 内部以形成纽扣型单元电池。将所得纽扣型单元电池静置 24 小时。

[0139] 构建 22 个负电极板与 21 个正电极板交替的袋型单元电池，以使得负电极板位于堆叠的两端处。如上文所述形成电极，其中集电器涂层在两侧上且铝和铜集电器的一部分未经涂覆以用作片附着点。负电极的表面积为约 3.1cm × 4.35cm 且正电极的表面积为约 3cm × 4.25cm。正电极和负电极交替堆叠且单一的三层 (聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯) 微孔

隔离件 (2320, 从希尔格得, LLC, 美国北卡罗来纳州购得) 折叠呈 Z 型, 其中在每一折叠中有适当电极且在折叠结构的表面上有负电极, 以使得负电极位于堆叠的两端处。然后分别将镍片和铝片附着到负电极和正电极上, 并将堆叠置于囊袋 (pouch bag) 中且对三个边缘进行密封。然后经由第 4 个开放边缘将电解质添加到堆叠中且随后密封第 4 个边缘。电池设计得在完全放电下具有近似 1Ah 的总容量。

[0140] 实例 4- 激活电池的初始循环容量

[0141] 经由在第一次电池充电期间初始充电到 4.6V 的电压来激活电池。在激活步骤中使用两步骤高电压充电, 如上述 '520 申请案中所述。

[0142] 为证实在小循环次数下激活对容量和平均放电电压的影响, 如上文实例 3 中所述形成纽扣型单元电池。具体来说, 形成 4 组电池, 每组包含 6 个电池。由作为负电极的锂箔和包含经涂覆 LMO 颗粒的正电极制作电池。由具有活性材料 ($x=0.5$) 的正电极形成 1 组和 2 组的电池。由具有活性材料 ($x=0.3$) 的正电极形成 3 组和 4 组的电池。激活 1 组和 3 组的电池, 而不激活 2 组和 4 组的电池。将未激活电池初始充电到循环电压窗口的高电压。使电池在具体循环电压窗口内分别以 C/10、C/5、C/3、C、2C 和 9mA 的速率循环 1-5 次循环、6-10 次循环、11-15 次循环、16-20 次循环、21-25 次循环和 25-30 次循环。表 3-6 展示每一电池的特定循环电压窗口以及在所选循环次数下的比放电容量和

[0143] 平均放电电压。

[0144] 表 3

[0145]

电压窗口 (伏)	组号	比放电容量(mAh/g)						
		1 次循环	5 次循环	10 次循环	15 次循环	20 次循环	15 次循环	30 次循环
2.7~4.4	1	290	243	234	229	198	171	147
	2	116	120	119	119	115	111	107
2.9~4.4	1	281	232	223	211	174	135	121
	2	116	118	117	117	113	109	106
3.1~4.4	1	273	216	203	183	145	124	112
	2	115	116	115	115	110	106	103
2.7~4.2	1	287	195	187	181	153	127	117
	2	89	90	89	88	85	80	78
2.9~4.2	1	284	19	183	174	139	117	112
	2	88	89	88	87	83	78	75
3.1~4.2	1	269	176	164	147	123	112	105
	2	87	88	87	86	82	77	75

[0146] 表 4

[0147]

电压窗口 (伏)	组号	平均放电电压(V)						
		5 次循环	10 次循环	15 次循环	20 次循环	15 次循环	30 次循环	
2.7~4.4	1	3.59	3.58	3.56	3.53	3.49	3.48	
	2	3.95	3.94	3.93	3.86	3.76	3.66	
2.9~4.4	1	3.60	3.60	3.60	3.58	3.57	3.53	
	2	3.97	3.97	3.95	3.88	3.78	3.72	

[0148]

3.1~4.4	1	3.65	3.66	3.67	3.70	3.65	3.60
	2	3.98	3.97	3.96	3.89	3.79	3.72
2.7~4.2	1	3.58	3.58	3.57	3.55	3.54	3.51
	2	3.93	3.92	3.91	3.84	3.72	3.67
2.9~4.2	1	3.60	3.60	3.60	3.63	3.59	3.54
	2	3.93	3.93	3.91	3.84	3.70	3.64
3.1~4.2	1	3.65	3.67	3.69	3.71	3.63	3.55
	2	3.95	3.94	3.93	3.87	3.77	3.72

[0149] 表 5

[0150]

		比放电容量(mAh/g)						
循环电压 窗口 (V)	组号	1 次循环	5 次循环	10 次 循环	15 次 循环	20 次循环	15 次循环	30 次循环
2.7~4.4	3	217	191	176	181	166	157	145
	4	155	156	154	152	142	137	85
2.9~4.4	3		156	153	153	145	139	134
	4	153	154	152	149	142	139	133
3.1~4.4	3	221	186	183	172	157	150	
	4	155	156	154	153	144	140	
2.7~4.2	3	228	171	166	158	148	140	134
	4	126	127	125	124	116	112	108
2.9~4.2	3	229	168	163	158	146	138	131
	4	124	125	124	121	114	109	105
3.1~4.2	3	219	161	156	150	139	133	128
	4	123	124	122	120	112	105	102

[0151] 表 6

[0152]

循环电压 窗口 (V)	组号	平均放电电压(V)					
		5 次循环	10 次循环	15 次循环	20 次循环	15 次循环	30 次循环
2.7~4.4	3	3.76	3.75	3.75	3.73	3.63	3.48
	4	3.92	3.91	3.90	3.43	3.30	3.02
2.9~4.4	3	3.92	3.91	3.90	3.83	3.72	3.62
	4	3.93	3.92	3.91	3.85	3.77	3.67
3.1~4.4	3	3.81	3.80	3.81	3.77	3.69	
	4	3.93	3.92	3.91	3.83	3.74	
2.7~4.2	3	3.72	3.73	3.73	3.70	3.62	3.53
	4	3.88	3.88	3.87	3.82	3.74	3.67
2.9~4.2	3	3.74	3.75	3.75	3.72	3.65	3.57
	4	3.89	3.89	3.88	3.82	3.74	3.67
3.1~4.2	3	3.76	3.77	3.77	3.74	3.67	3.60
	4	3.89	3.89	3.88	3.83	3.73	3.67

[0153] 参照表 3-6,对于所测试的循环电压窗口,通常观察到,相对于未激活电池,激活使比放电容量增加并使平均放电电压降低。

[0154] 实例 5 – 激活电池的循环性能

[0155] 此实例证实激活的纽扣型单元电池的较长期循环性能。具体来说,实例证实具有石墨碳阳极活性材料的激活的单元纽扣型单元电池的初始循环容量。在初始形成循环后,使电池在所选电压窗口内循环。经由在第一次电池充电期间初始充电到 4.6 V 的电压来激活电池。在激活步骤中使用两步骤高电压充电,如上述'520 申请案中所述。

[0156] 对于此实例来说,如上文实例 3 中所述形成纽扣型单元电池。由包含石墨碳的负电极和包含经涂覆 LMO 颗粒的正电极形成每一电池。由具有活性材料 ($x=0.5$ 或 $x=0.3$) 的正电极形成电池。在循环之前,使用如实例 4 中所述的形成方案将电池充电到 4.6V 以激活电池。激活之后,使电池在不同固定电压窗口内以 C/3 的速率循环。分别使 $x=0.5$ 和 $x=0.3$ 的电池循环 350 次和 1000 次。测试循环电压窗口对容量保留率和平均放电电压的影响且结果呈现于下文中。

[0157] $x=0.5$ 的电池的关于容量保留率的循环结果显示于图 4 和下表 7 中。具体来说,图

4 是含有 $x=0.5$ 的电池的比容量对循环次数的曲线的图。 $x=0.3$ 的电池的类似结果显示于图 5 和下表 8 中。表 7 和表 8 中以“*”表示的值反映基于从早期循环外推的预测值。

[0158] 表 7

[0159]

循环电压窗口 (V)	比容量(300 次循环后) (mAh/g)	保留容量%
2.0 到 4.0	115	80
2.0 到 4.5	224*	86*
2.5 到 4.4	180	87
2.6 到 4.3	163	87
2.8 到 4.1	115*	86*
2.8 到 4.3	153*	86*
3.0 到 4.1	96	84
3.0 到 4.3	106	74
3.1 到 4.1	105	82
3.1 到 4.2	106	80
3.1 到 4.4	87	65
3.2 到 4.3	91	71
3.3 到 4.4	57	52

[0160] 表 8

[0161]

循环电压窗口	比容量(350 次循环后) (mAh/g)	保留容量%
2.0 到 4.5	153	73
2.5 到 4.2	140*	94*

[0162]

2.8 到 4.4	143	81
3.0 到 4.1	123*	97*
3.1 到 4.2	122	88
3.1 到 4.3	117	76
3.1 到 4.4	94	56
3.3 到 4.2	124*	94*
3.3 到 4.4	122	70
3.4 到 4.35	104	80

[0163] 就具有活性材料 ($x=0.5$) 的电池来说, 所述电池中除 4 个以外在 350 次循环后都具有 80% 或更大的容量保留率。来自表 7 的总体最佳实施电池是在 2.0V 与 4.5V 之间循环的电池, 其在 350 次循环后具有约 225mAh/g 的比容量和约 86% 的容量保留率。同样, 就具有活性材料 ($x=0.3$) 的电池来说, 所述电池中除 4 个以外在 350 次循环后都具有 80% 或更大的容量保留率。具体来说, 在 2.5V 与 4.2V 之间、3.3V 与 4.2V 之间以及 3.0V 与 4.1V 之间循环的电池都具有大于 90% 的容量保留率。对表 7 和表 8 中在 3.0V 与 4.1V 之间循环的电池的比较揭示, $x=0.3$ 的电池相对于 $x=0.5$ 的电池具有提高的比容量和容量保留率。

[0164] 关于平均放电电压的循环结果展示于图 6 和图 7 中。图 6 是展示具有活性材料 ($x=0.5$) 的电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图。图 7 与图 6 类似且显示具有活性材料 ($x=0.3$) 的电池的平均放电电压。参照图 6 ($x=0.5$), 以 4.5V 的高循环电压循环的电池在 350 次循环后显示平均放电电压的显著降低。另一方面, 以 4.1V 和 4.3V 的高循环电压循环的电池在相同次数循环后在平均放电电压方面显示极佳循环稳定性。令人惊奇地, 以 4.1V 的高循环电压循环的电池的平均放电电压随循环而增加。就图 7 ($x=0.3$) 来说, 以 4.2V 的高循环电压循环的电池在 1000 次循环后显示极佳循环稳定性。具体来说, 在 2.5V 与 4.2V 之间循环的电池显示平均放电电压随循环的略微增加。

[0165] 实例 6- 延迟激活电池与激活电池的比较

[0166] 此实例证实在循环后将纽扣型单元电池充电到激活电压的影响, 且使激活电池循环用于比较。

[0167] 对于此实例来说, 如上文实例 3 中所述形成纽扣型单元电池。制作两种基本上等效的电池。由包含石墨碳的负电极和包含经涂覆 LMO 颗粒的正电极制作每一电池, 其中正电极活性材料具有 $x=0.3$ 。通过依照上文实例 3 中提及的形成方案将其初始充电到 4.6V 来激活第一电池, 随后使其在 2.5V 与 4.2V 之间循环 530 次。使第二电池在 2.5V 与 4.2V 之间初始循环 499 次循环。在第 500 次循环时, 通过以 C/3 的速率充电到 4.6V 来激活第二电池且随后使其在 2.5V 与 4.2V 之间循环 150 次。以 C/3 的速率实施所有循环。

[0168] 在第 500 次循环时激活第二电池后, 第一和第二电池在容量衰减方面具有类似的循环性能。图 8 是第一和第二电池的比放电容量对循环次数的曲线。图 8 显示在约第 525

次循环后,第一和第二电池具有实质上类似的放电容量和容量衰减。此结果与至少具有高电压相和低电压相的正电极活性材料一致。

[0169] 实例 7- 激活和未激活电池的充电 / 放电活性

[0170] 本实例证实全部单元电池的充电活性和放电活性随循环次数而变化的变化。

[0171] 对于此实例来说,如上文实例 3 中所述形成纽扣型单元电池并使其循环。由包含石墨碳的负电极和包含经 AlBr_3 涂覆的 LMO 颗粒的正电极形成电池。利用 $x=0.5$ 、 $x=0.3$ 和 $x=0.2$ 的正电极活性材料形成电池。在循环之前,使用上文实例 3 中提及的形成方案将一些电池充电到 4.6V,且稍后使这些电池以 4.5V 的充电电压循环。使利用 $x=0.5$ 和 $x=0.3$ 的正电极活性材料形成的电池在 2.0V 与 4.5V 之间循环至少 295 次循环。使利用 $x=0.2$ 形成的电池在 2.0V 与 4.5V 之间、2.0V 与 4.35V 之间、2.5V 与 4.35V 之间或 3.0V 与 4.5V 之间循环至少 295 次。充电电压低于 4.5V 的电池未经激活。测试每一电池的比放电容量对循环次数,并将结果标绘于图 9 中以供参照。

[0172] 图 10 和图 11 是含有具有正电极活性材料 ($x=0.2$) 的电池的微分容量对电压的曲线的图。具体来说,图 10 和图 11 分别是含有 2 次和 150 次循环下的微分容量曲线的图。参照图 10(2 次循环),在早期循环时,充电 / 放电活性实质上源自于在循环窗口内的高电压区。举例来说,就放电来说,微分容量在约 3.6V 下具有最低值。然而,图 11 揭示,在较长期循环次数下,以 4.5V 的高循环电压循环的电池在循环窗口的高电压区中具有降低的活性且在低电压区中具有提高的活性。另一方面,以 4.35V 的高循环电压循环的电池在循环窗口的高电压区中维持其活性,而在低电压区中具有微小提高的活性。这些结果与在高循环电压下正电极活性材料中低电压相的产生一致。

[0173] 实例 8- 未激活电池的循环性能 .

[0174] 此实例证实未激活单元纽扣型单元电池的循环性能。此实例中所用的未激活电池在循环前在第一次充电到 4.6V 的高电压值期间未经受形成步骤。如上文所述,随后循环到高于 4.2 伏的高电压值的未激活单元在循环期间变得部分激活。

[0175] 此实例证实部分激活对容量和平均放电电压的影响。对于此实例来说,如上文实例 3 中所述形成纽扣型单元电池。由石墨碳负电极和包含具有正电极活性材料 ($x=0.3$) 的经涂覆 LMO 颗粒的正电极制作每一电池。使电池在不同固定电压窗口内以 C/3 的速率循环。图 12 是显示此实例中所测试电池的比放电容量对循环次数的曲线的图且将结果列于表 9 中。表 9 中以“*”表示的值反映基于从早期循环外推的预测值。

[0176] 表 9

[0177]

电压窗口	容量 (在 350 次循环后所获得 / 所预计的)	保留 %
2.5 到 4.2	88	89
2.8 到 4.4	140	80
3.0 到 4.1	64	78
3.1 到 4.2	81	93

3.1 到 4.3	138*	112*
3.1 到 4.4	111	67
3.3 到 4.2	82	90
3.4 到 4.35	110	80

[0178] 参照表 9, 最佳总体实施电池是在 3.1V 与 4.3V 之间循环的部分激活电池。在 3.1V 与 4.3V 之间循环的电池的性能是显著的, 这是因为所述电池在 350 次循环后显示容量保留率的增加且比容量与在 2.8V 与 4.4V 之间循环的电池几乎一样大, 尽管具有较小的循环电压窗口。这些结果与正电极活性材料的高电压相经多次循环而逐渐激活一致。

[0179] 对表 8 和表 9 的比较揭示, 尽管激活电池相对于未激活电池通常基于放电容量显示改进的循环性能, 但部分激活电池相对于激活电池通常显示改进的循环性能。在 2.5V 与 4.2V 之间、3.0V 与 4.1V 之间和 3.3V 到 4.2V 之间循环的激活电池相对于在所述电压范围内循环的未激活电池在 350 次循环后具有增加的比放电容量和容量保留率。另一方面, 在 2.8V 与 4.4V 之间、3.1V 与 4.3V 之间、3.1V 与 4.4V 之间和 3.4V 与 4.35V 之间循环的部分激活电池相对于在所述电压范围之间循环的激活电池在 350 次循环后显示类似或改进的比放电容量和容量保留率。

[0180] 实例 9- 激活电池的循环性能 : 袋型单元

[0181] 此实例证实激活的袋型单元电池的长期循环性能。

[0182] 对于此实例来说, 如上文实例 3 中所述制作袋型单元电池。制作两种基本上等效的电池。由包含石墨碳的负电极和包含经涂覆 LMO 颗粒的正电极制作每一电池, 其中正电极活性材料具有 $x=0.3$ 。两种电池是通过依照实例 3 中提及的形成方案初始充电到 4.6V 来激活, 随后使其循环 250 次。使第一电池在 2.0V 与 4.5V 之间循环且使第二电池在 3.15V 与 4.1V 之间循环。

[0183] 概括来说, 发现尽管两种电池都具有极佳循环性能, 但在 3.15V 与 4.1V 之间循环的电池相对于在 2.0V 与 4.5V 之间循环的电池具有显著改进的循环性能。图 13a 是含有在 2.0V 与 4.5V 之间循环的电池的放电容量随循环次数而变化和平均放电电压随循环次数而变化的曲线的图。图 13b 是含有在 3.15V 与 4.1V 之间循环的电池的类似曲线的图。图 13a 揭示在 250 次循环后, 在 2.0V 与 4.5V 之间循环的电池保留其容量的约 88.5% 且平均放电电压下降约 5.6%。另一方面, 图 13b 揭示在 250 次循环后, 在 3.15V 与 4.1V 之间循环的电池保留其容量的 93% 且平均放电电压无明显下降。

[0184] 可根据充电 / 放电活性理解平均放电电压的循环窗口依赖性。图 14 是含有两种电池的微分充电 / 放电容量随充电 / 放电电压而变化的曲线的图。具体来说, 标绘 2 次、50 次、200 次和 250 次循环的结果。参照图 14, 对于在 2.0V 与 4.5V 之间循环的电池来说, 随着循环次数增加, 循环窗口的低电压范围中的活性提高且循环窗口的高电压范围中的活性降低。另一方面, 对于所有循环来说, 在 3.1V 与 4.1V 之间循环的电池的活性主要源自循环窗口的高电压范围。这些结果与在高循环电压下正电极活性材料中低电压相的产生一致。

[0185] 实例 10- 对激活和部分激活电池的长期循环性能的比较

[0186] 本实例证实激活和部分激活电池的长期循环性能。

[0187] 为证实在长期循环下的循环性能,如上文实例 3 中所述形成 3 种袋型单元电池。利用石墨碳负电极和包含经涂覆 LMO 颗粒 ($x=0.3$) 的正电极制作每一电池。使用实例 4 中提及的两步骤方案激活两种袋型单元电池,且一种袋型单元电池未经激活以测试部分激活。

[0188] 就袋型单元电池来说,使第一激活电池和部分激活电池在约 4.25V 与约 2.73V 之间以约 1C 的充电速率和约 2C 的放电速率循环。使第二激活电池在约 4.1V 与约 3.14V 之间以约 0.75C 的充电和放电速率循环。所有三种电池的循环结果展示于图 15-18 中。

[0189] 通常,就容量来说,所有三种电池都具有极佳循环性能。图 15 和图 16 是显示完全和部分激活电池的放电容量对循环次数的曲线的图。对于相同循环电压窗口和循环速率来说,激活电池的放电容量大于部分激活电池,达到约 1500 次循环,但部分激活电池展示改进的容量保留率。就在 4.1V 与 3.15V 之间以 0.75 的充电 / 放电速率循环的激活电池来说,相对于部分激活电池,观察到改进的电池容量,达到 2000 次循环。就容量保留率来说,部分激活电池远胜于两种激活电池,但在所有情形下容量保留率都极佳。

[0190] 同样,就平均放电电压来说,所有三种电池都具有极佳循环性能。图 17 和图 18 是显示激活和部分激活电池的平均放电电压对循环次数的曲线的图。图 17 和图 18 揭示,假定循环电压窗口和循环速率相同,那么部分激活电池以高于具有相当稳定性的激活电池的平均放电电压循环。另一方面,在 4.1V 与 3.15V 之间以 0.75C 的速率循环的激活电池相对于部分激活电池以改进的平均放电电压和稳定性循环。在所有情形下,就平均放电电压来说循环性能都极佳。

[0191] 实例 11- 正电极稳定性

[0192] 此实例证实循环窗口电压对正电极稳定性的影响。

[0193] 对于此实例来说,如上文实例 3 中所述形成 3 种电池 (2 种袋型电池和 1 种纽扣型单元电池)。由包含石墨碳的负电极和包含经涂覆 LMO 颗粒的正电极制作每一电池,其中正电极活性材料具有 $x=0.3$ (电池 1 和 2) 或 $x=0.5$ (电池 3)。用于此实例的电池 1 和 2 与实例 10 中的电池 1 和 2 相同。在组装后,使电池 1 和 3 经受充电电压为 4.6V 的两步骤形成方法,如颁予阿米鲁丁等人的共同待决美国专利申请案 12/732,520 (标题为“高电压电池形成方案以及控制充电和放电以实现合意的长期循环性能”) 中所述,所述专利以引用方式并入本文中。在形成过程期间,将电池 1 和 3 完全激活,且将电池 2 充电到 4.3V。使电池 1 和 2 在 2.73V 与 4.24V 之间以 C/3 的速率循环 2500 次循环,且这些电池的比容量和平均电压描述于实例 10 中。使电池 3 在 2V 与 4.5V 之间以 1C 的充电速率和 2C 的放电速率循环 550 次循环。使电池 1 和 2 在介于形成电压范围与长期循环电压范围之间的中间电压范围内循环 2-4 次循环。

[0194] 在循环后,拆开电池并使用集成耦合等离子体 (ICP) (对于电池 1 和 2) 和辉光放电质谱 (“GDMS”) (对于电池 3) 来分析每一电池的负电极的过渡金属浓度。在循环期间,正电极活性组合物中的过渡金属可溶解并迁移到负电极。因此,负电极中的过渡金属浓度是正电极稳定性的量度。对负电极的分析结果参见表 10。

[0195] 表 10

[0196]

电池	循环窗口电压	金属溶解		
		Ni	Co	Mn
1	2.73V – 4.24V	14 ppm	45 ppm	470 ppm
2	2.73V – 4.24V	22 ppm	19 ppm	56 ppm
3	2V – 4.5V	2.7 wt%	2 wt%	8.6 wt%

[0197]

[0198] 表 10 中呈现的结果证实在 2.73V 与 4.24V 之间循环的电池（电池 1 和 2）在长期循环后的极佳正电极稳定性。电池 1 和 2 的负电极中的 Mn 浓度分别为 470ppm 和 56ppm，从而表明正电极在长期循环后有极少过渡金属溶解且因此具有极佳循环稳定性。此外，尽管这些结果表明部分激活电池（电池 2）中的正电极更稳定地循环，但部分和完全（电池 1）激活电池的正电极都极稳定地循环。另一方面，在 2V 与 4.5V 之间循环的电池（电池 3）的负电极中的过渡金属浓度比在 2.73V 与 4.24V 之间循环的电池中的过渡金属浓度高多达 4 个数量级。考虑到电池 3 的循环次数明显少于电池 1 和 2，结果表明电池 3 的正电极的循环稳定性远低于电池 1 和 2 中的正电极。

[0199] 上述实施例打算进行阐释而非限制。其它实施例属于权利要求书内。另外，尽管本文已参照特定实施例对本发明进行描述，但所属领域的技术人员应认识到，可在形式和细节上作出改变，此并不背离本发明的精神和范围。以引用方式对上述文献的任何并入都受限，以便不会并入与本文明确揭示内容相反的标的物。

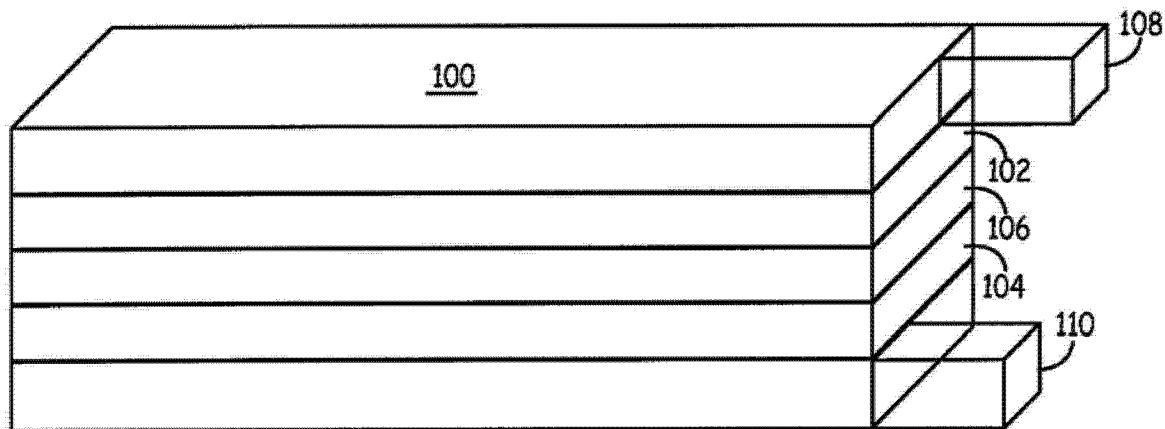


图 1

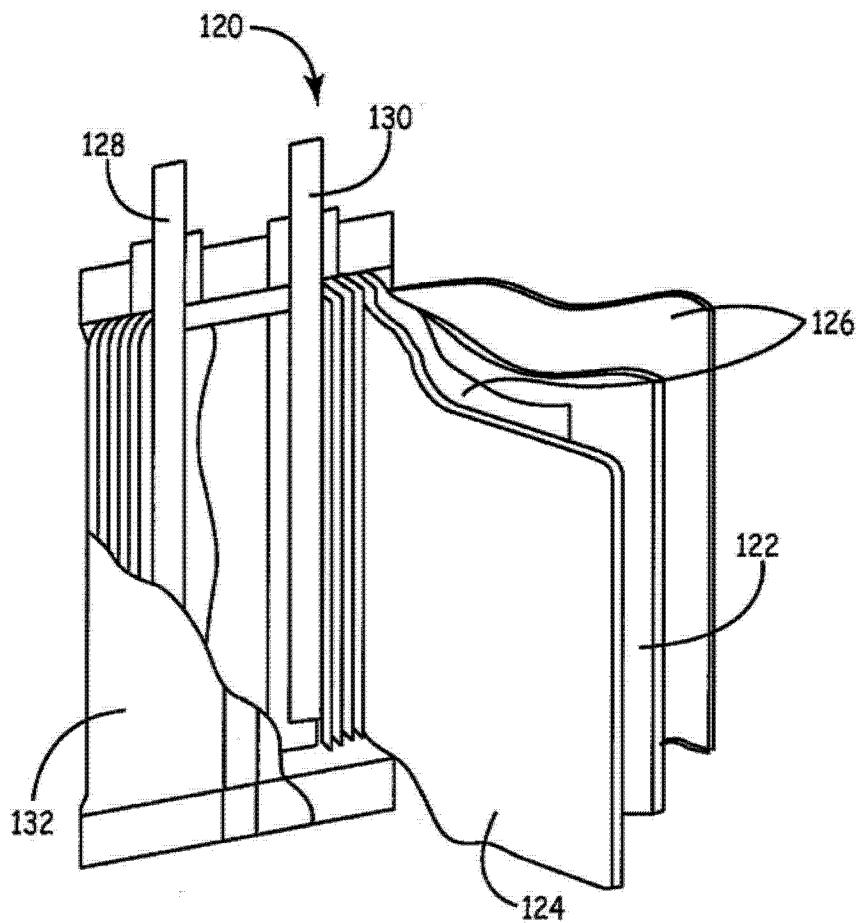


图 2

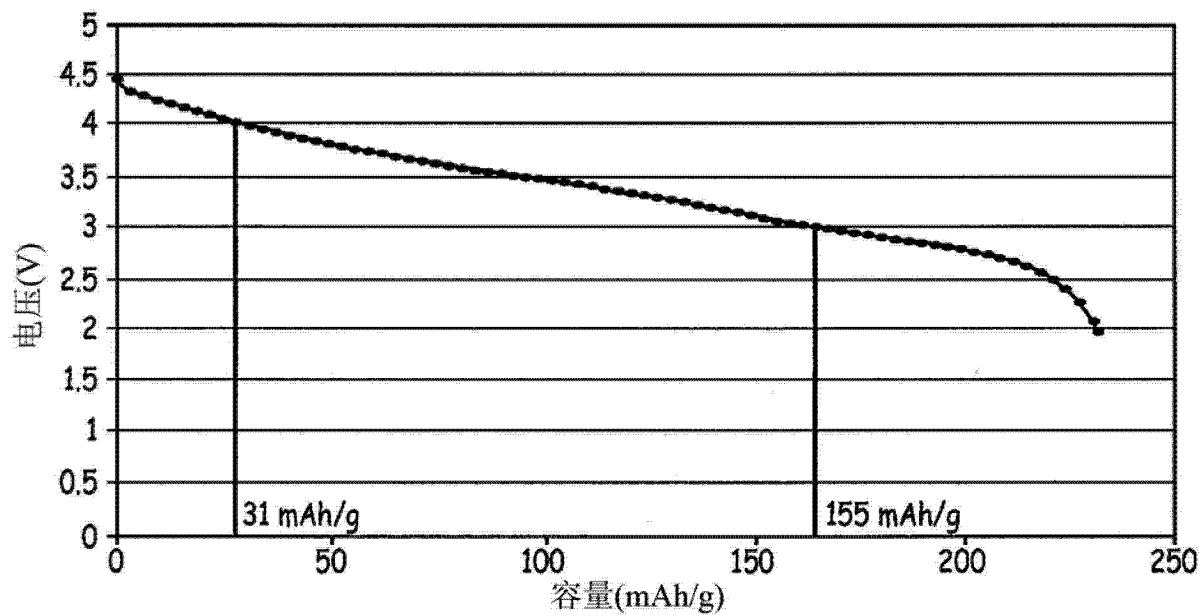


图 3

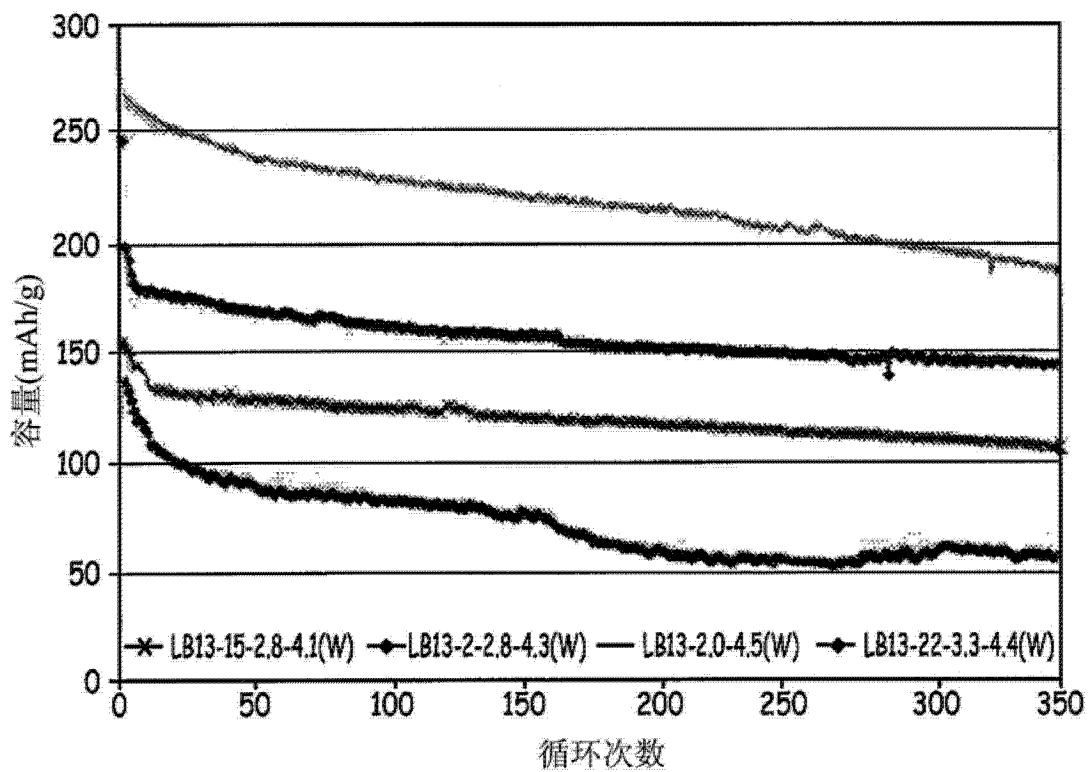


图 4

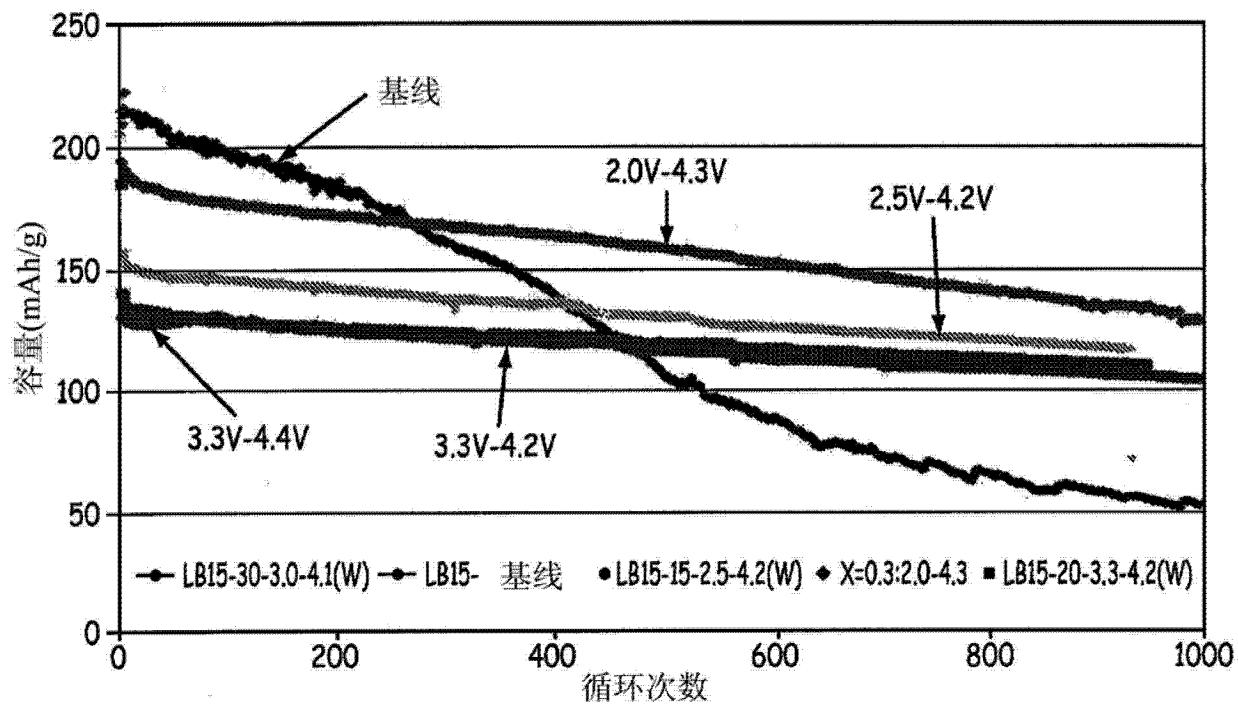


图 5

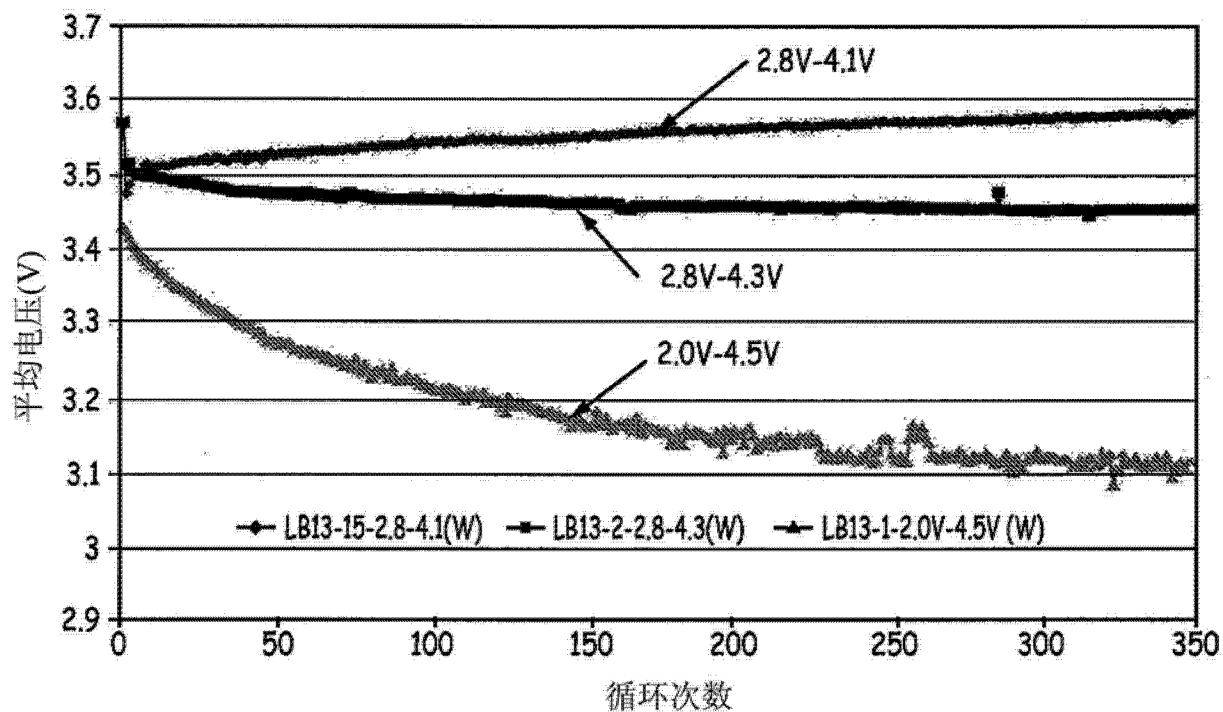


图 6

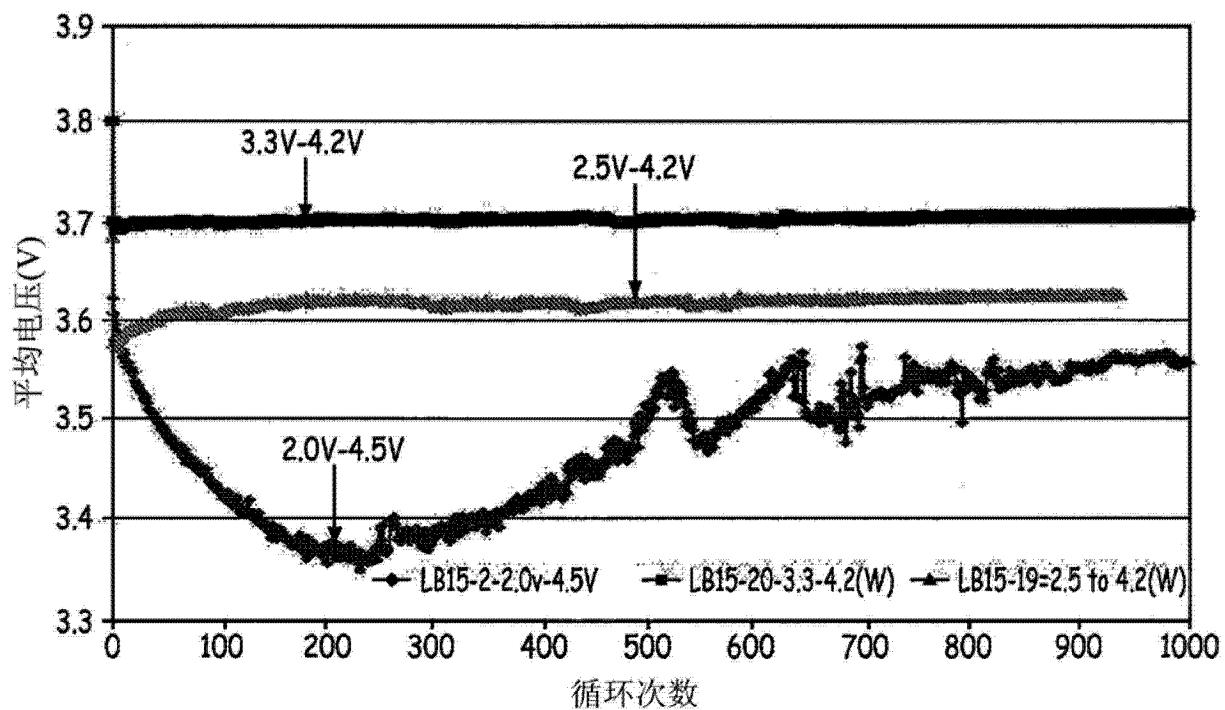


图 7

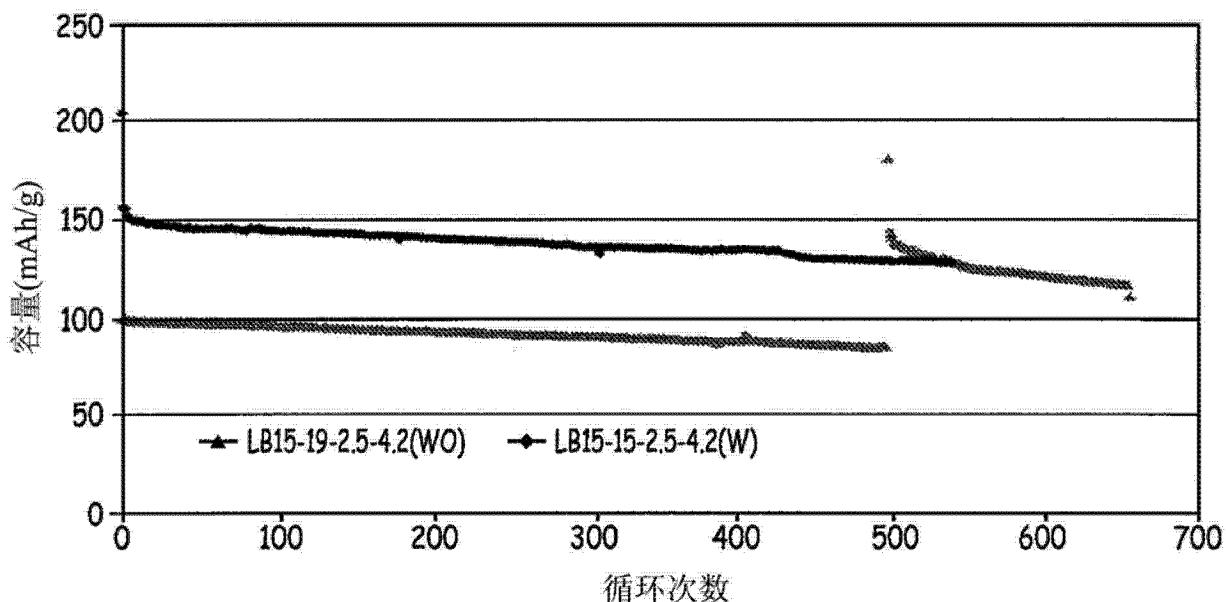


图 8

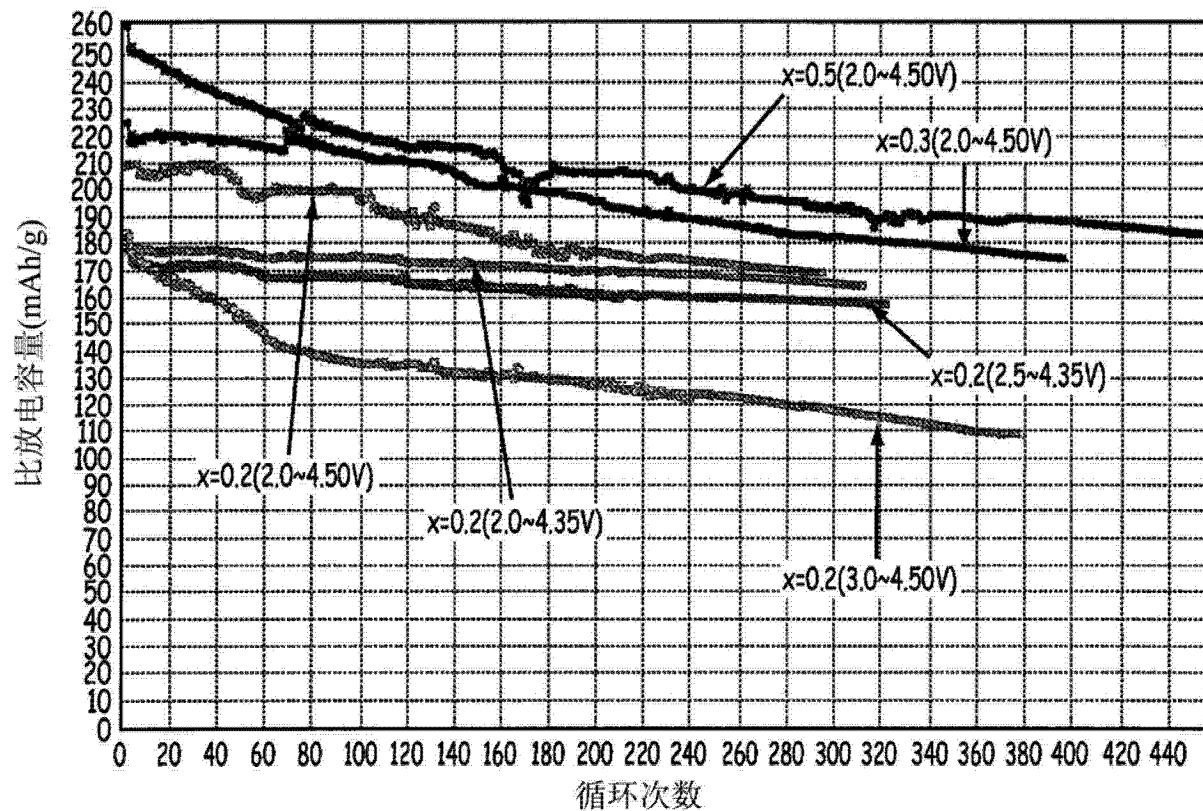


图 9

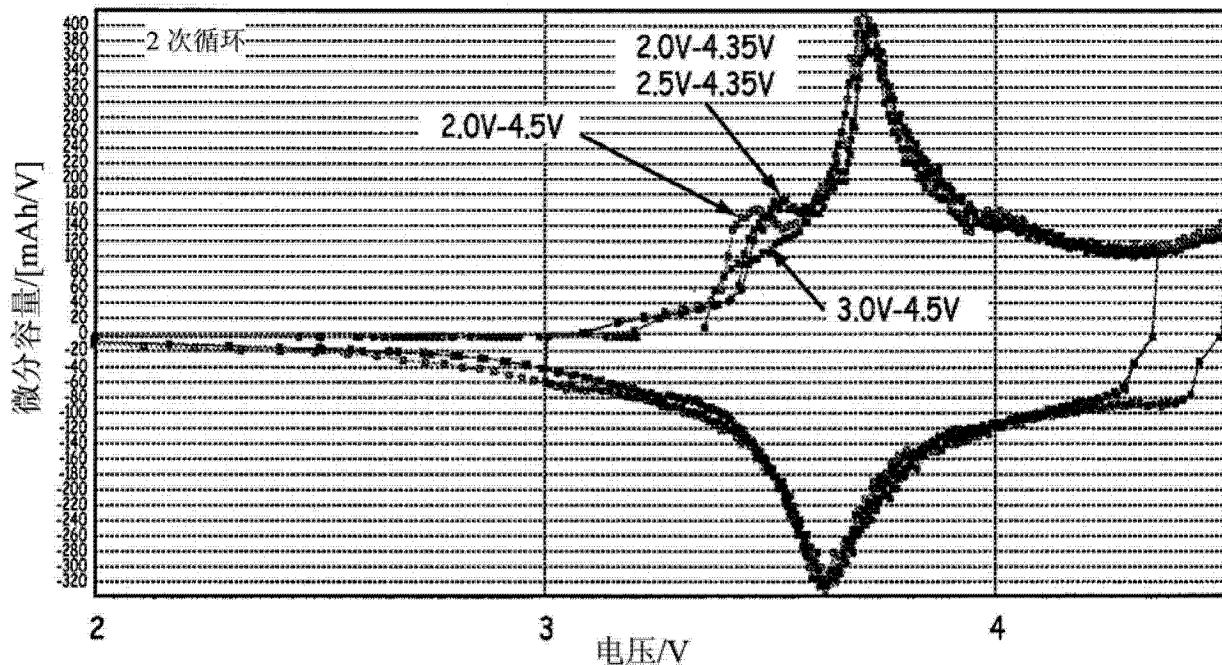


图 10

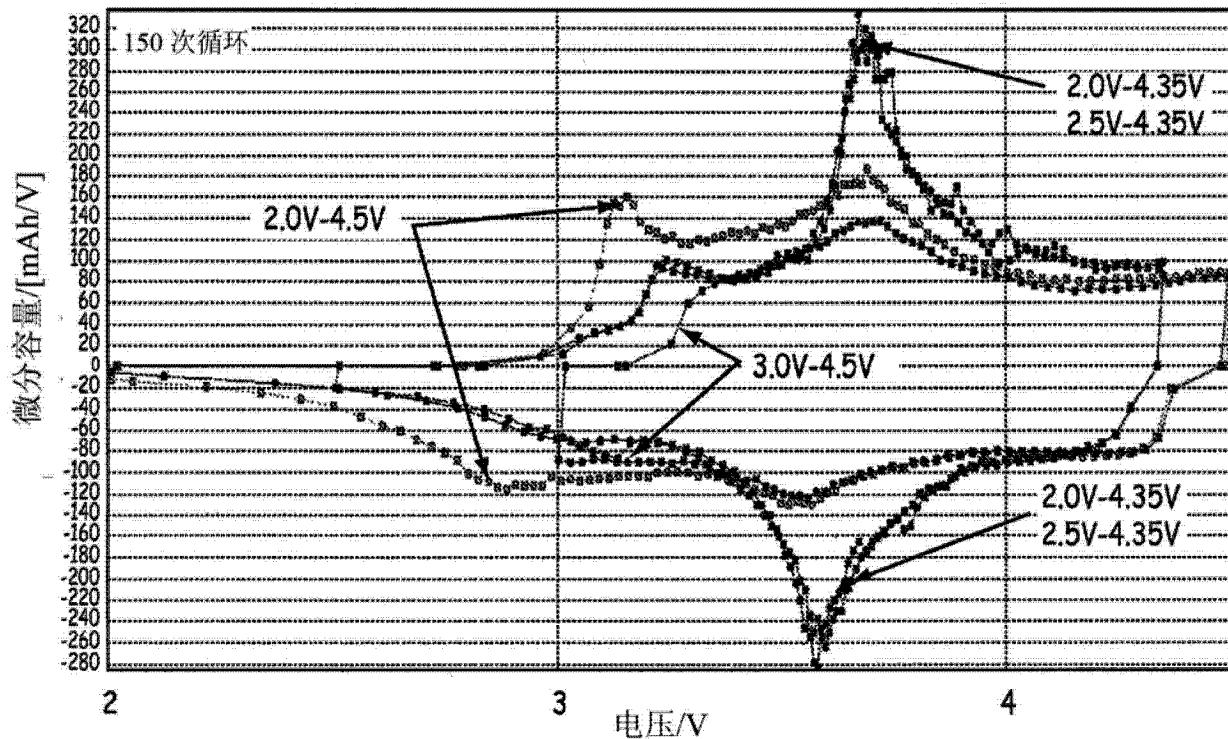


图 11

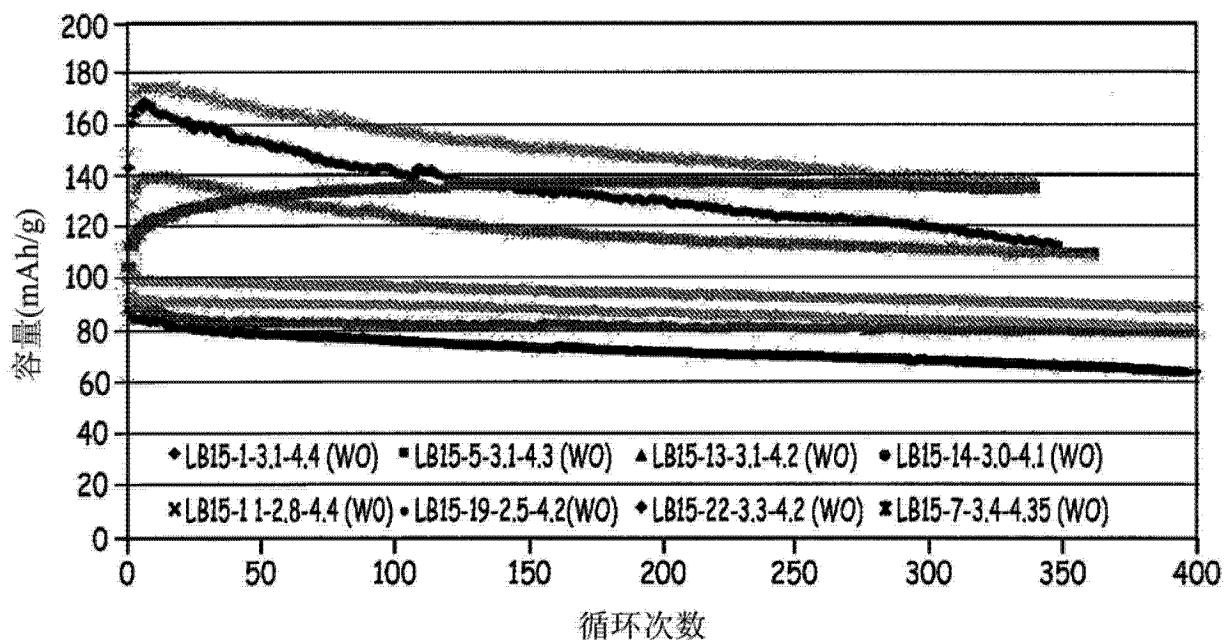


图 12

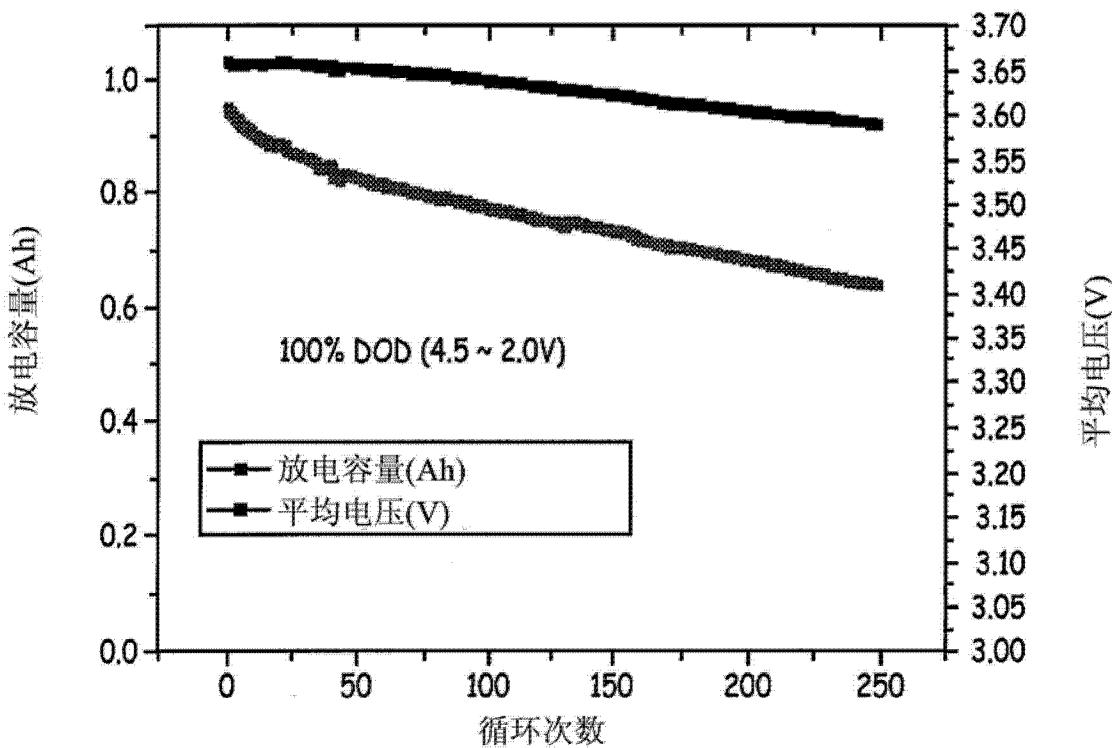


图 13a

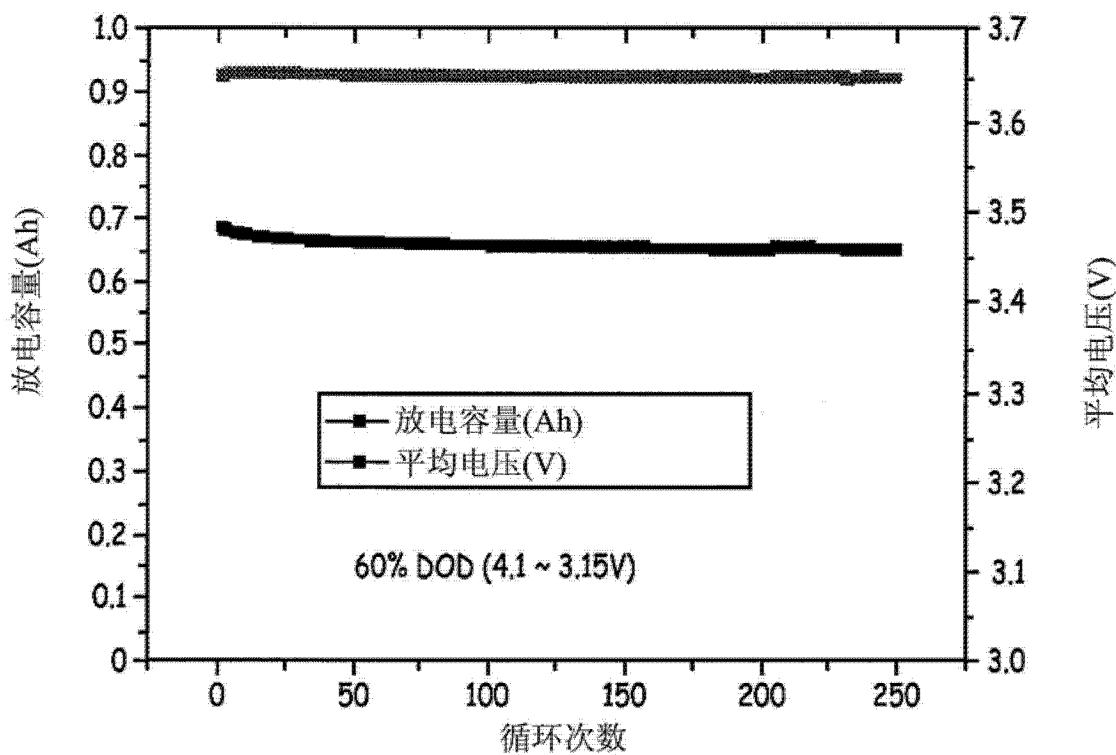


图 13b

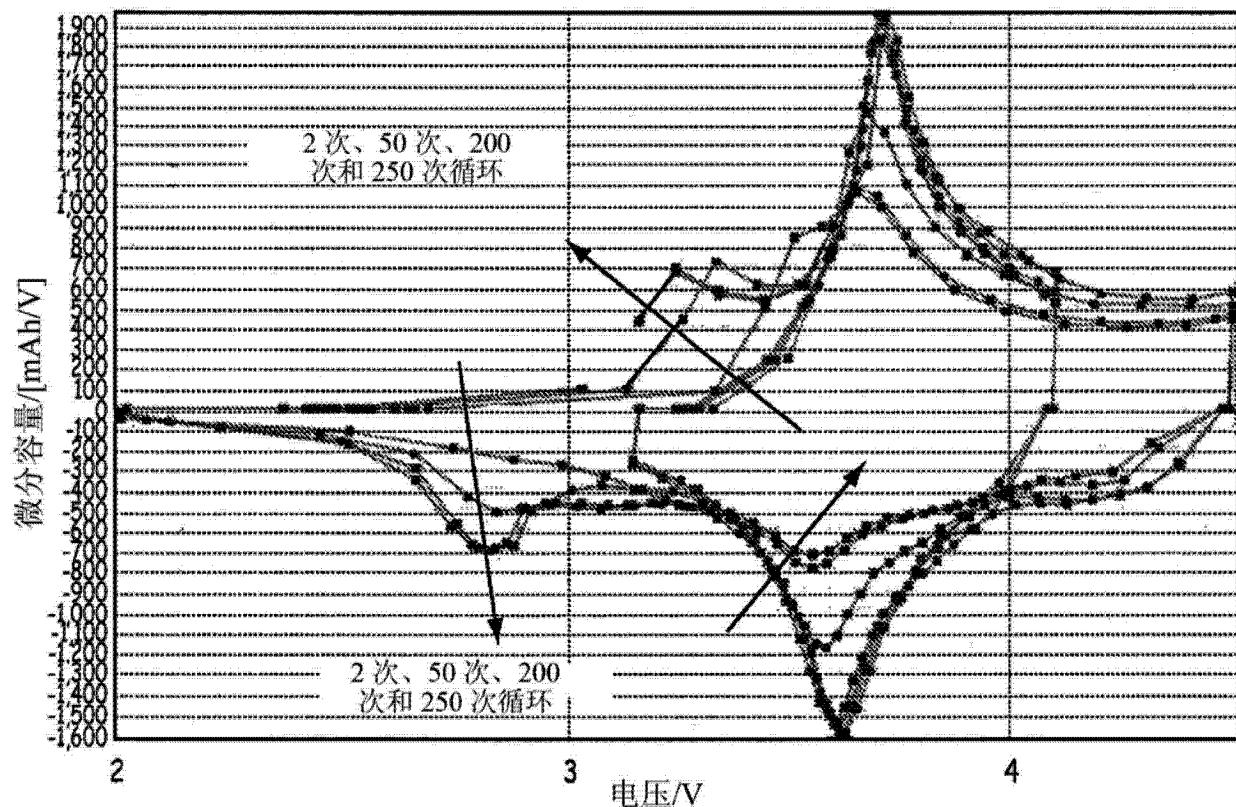


图 14

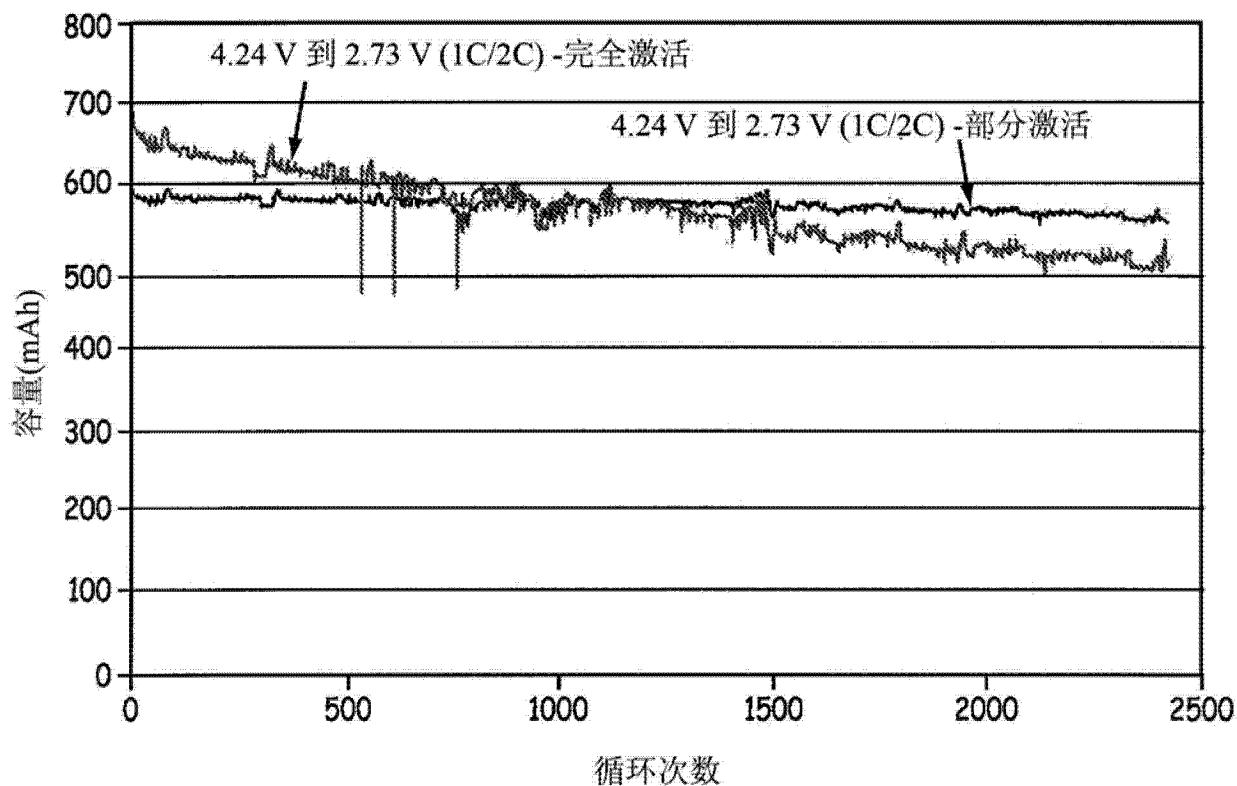


图 15

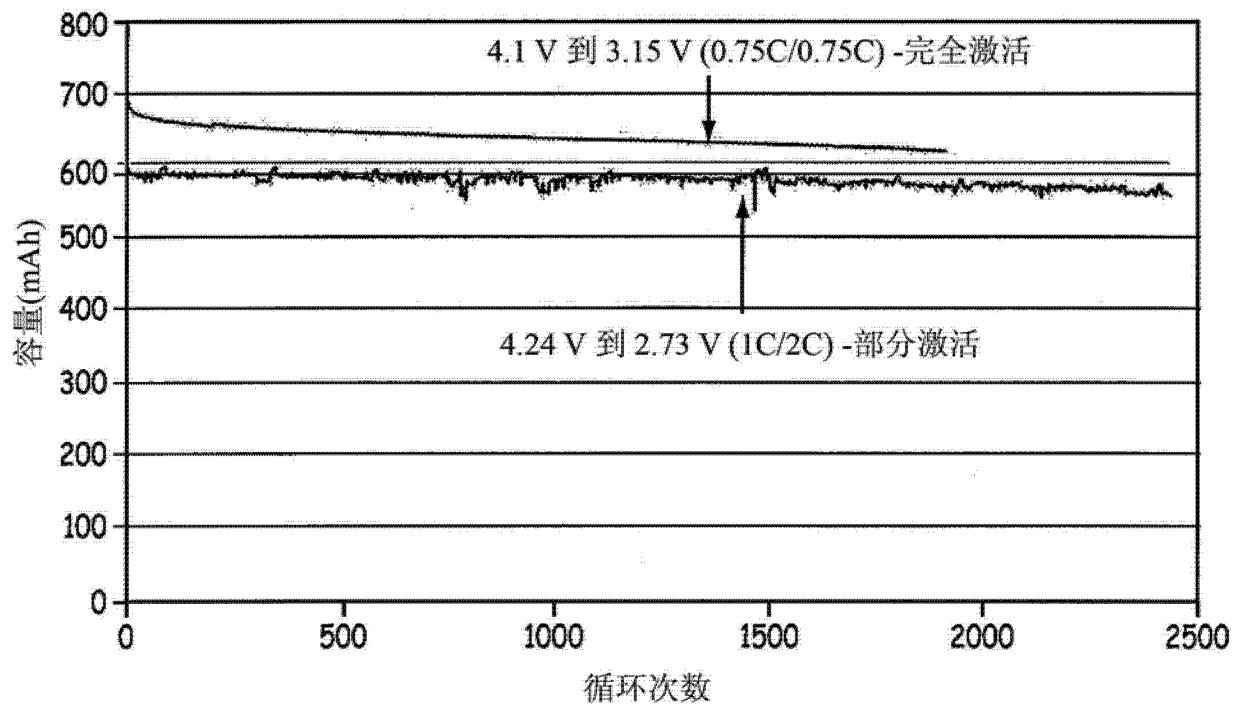


图 16

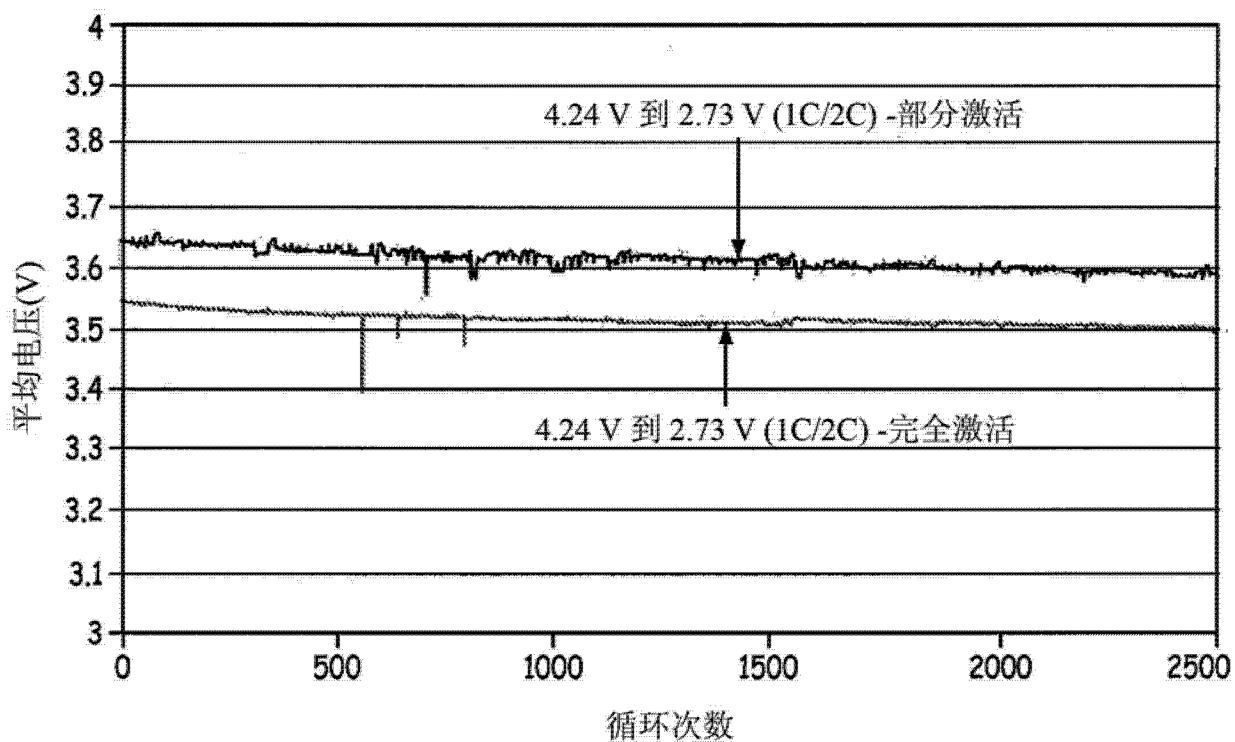


图 17

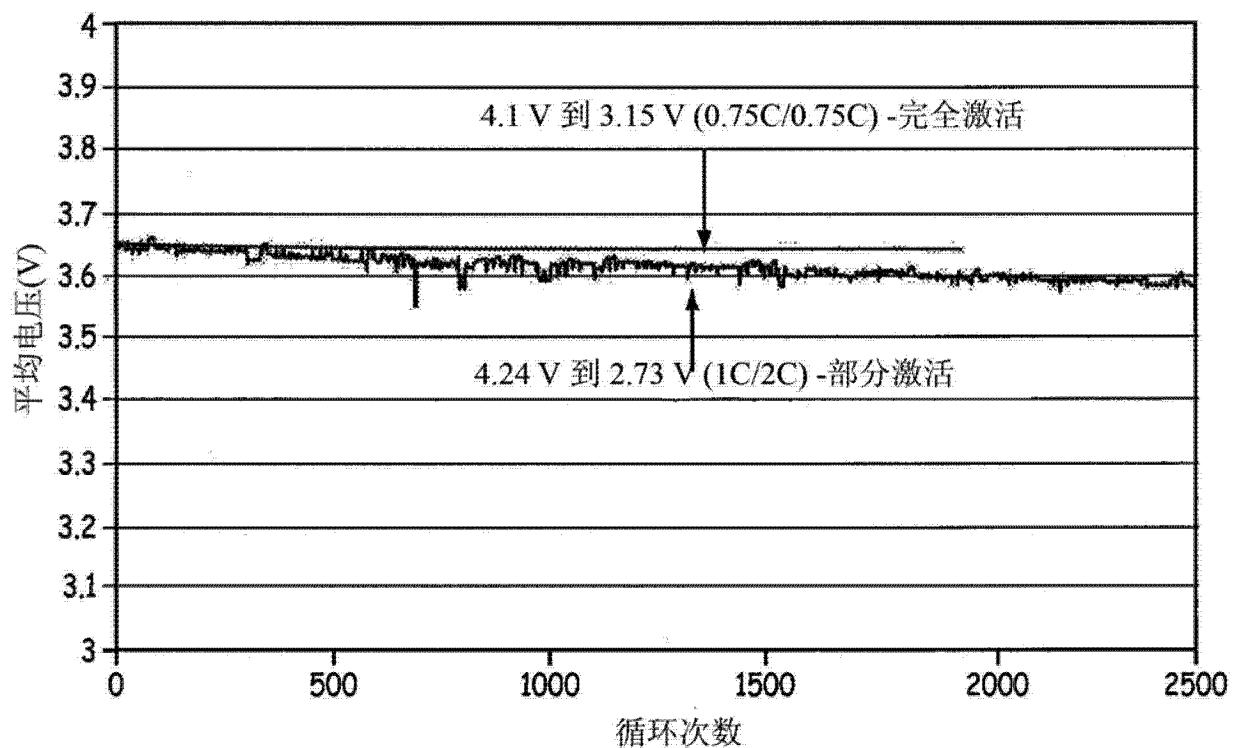


图 18