1. US20190280334 - НОВАЯ БАТАРЕЯ СИСТЕМЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ДВЕ ДОБАВКИ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ, ВКЛЮЧАЯ 1,2,6-OXODITHIANE-2,2,6,6-тетраоксид

Примечание. Текст основан на автоматическом распознавании символов. Пожалуйста, используйте PDF версию по юридическим вопросам

СВЯЗАННЫЕ ДАННЫЕ ЗАЯВКИ

Эта заявка испрашивает преимущество приоритета предварительной заявки США № 62 / 641,957. подана 12 марта 2018 года. Это заявление также претендует на приоритет США Временный Заявка № 62/702549, поданная 24 июля 2018 года, полнота которой включена в качестве ссылки при этом в степени, разрешенной законом.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Настоящее раскрытие относится к системам перезаряжаемых аккумуляторов, а более конкретно к химия таких систем, в том числе оперативных, электролитических добавок и электродов, для улучшение свойств литий-ионных аккумуляторных систем.

ФОН

Аккумуляторы являются неотъемлемым компонентом систем накопления энергии для электрических транспортных средств и для хранения сети (например, для резервного питания во время отключения электроэнергии, как часть микросетка и т. д.). В зависимости от применения системы накопления энергии требуют разных свойства. Компромиссы в химии системы батареи, возможно, должны быть сделаны, чтобы создать подходящая система для конкретного применения. Например, в автомобильных приложениях особенно в электромобиле - способность быстро заряжать и разряжать Важное свойство системы. Владелец электромобиля, возможно, должен быстро ускориться в трафик, который требует умения быстро разряжать систему. Кроме того, быстрая зарядка и разрядка предъявляет требования к системе, поэтому компоненты системы могут также нуждаться в быть выбран, чтобы обеспечить достаточный срок службы в таких условиях эксплуатации.

Было показано, что электролитические добавки действуют и увеличивают срок службы и производительность литий-ионных аккумуляторов. Например, в JC Burns et al., Journal of the Электрохимическое общество, 160, A1451 (2013), пять запатентованных, нераскрытых электролитных добавок было показано, чтобы увеличить срок службы цикла по сравнению с системой электролита без или только один Добавка. Другие исследования были направлены на повышение производительности от электролитных систем, содержащих три или четыре добавки, как описано в US 2017/0025706. Однако исследователи обычно не понять взаимодействие между различными добавками, которые позволяют им работать вместе синергетически с электролитом и специфическими положительными и отрицательными электродами. Таким образом Состав добавочных смесей некоторых систем часто основан на методе проб и ошибок и не может быть предсказано заранее.

Предыдущие исследования не выявили двух аддитивных электролитных систем, которые могут быть объединены в литий-ионная аккумуляторная система для создания надежной системы с достаточными свойствами для сетки или автомобильные приложения. Как обсуждалось в US 2017/0025706, две аддитивные системы изучались (для Например, 2% VC + 1% аллилметансульфонат и 2% PES + 1% TTSPi) обычно показывают худшие результаты чем трех и четырех аддитивных электролитных систем. (См., Например, США 2017/0025706 в таблицах 1 и 2.) US 2017/0025706 раскрывает, что третье соединение, часто трис (-триметилсилил) -фосфат (TTSP) или трис (-триметилсилил) фосфит (TTSPi), необходим в концентрациях между 0,25-3 мас.% Для производства надежной системы литий-ионный аккумулятор. (См., Например, US 2017/0025706 на ¶72.) Однако, поскольку добавки могут быть дорогими и их трудно включать в литий-ионные аккумуляторы на производственные масштабы, необходимы более простые, но эффективные электролиты, в том числе с меньше добавок.

РЕЗЮМЕ

Это раскрытие охватывает новые аккумуляторные системы с меньшим количеством действующих электролитных добавок, которые может использоваться в различных приложениях накопления энергии, например, в транспортных средствах и энергосистемах. Более конкретно, это раскрытие включает системы с двумя аддитивными электролитами, которые улучшают производительность и срок службы литий-ионных аккумуляторов при одновременном снижении затрат по сравнению с другими системами, на больше добавок. Это раскрытие также раскрывает эффективные положительные электроды и отрицательные электроды, которые работают с раскрытыми двумя аддитивными электролитными системами, чтобы обеспечить дальнейшее систематические улучшения.

Раскрыты действующие аддитивные электролитные системы, включая виниленкарбонат (VC) в сочетании с 1,2,6-оксодитиан-2,2,6,6-тетраоксидом (ODTO). ODTO имеет следующую формулу (I):

(MOL) (CDX)

Также раскрыты фторэтиленкарбонат (FEC) в сочетании с ODTO и LiPO$_2$F$_2$ (называемый LFO здесь) в сочетании с ODTO. Также раскрыты системы, содержащие комбинацию по меньшей мере два из VC, LFO, и VC и ODTO.

Поскольку VC и FEC обеспечивают аналогичные улучшения (и, как полагают, функционируют аналогично), Смесь VC и FEC может рассматриваться как только один действующий электролит. То есть другой раскрытая двухоперационная аддитивная электролитическая система включает смесь VC и FEC в сочетании с ODTO. Когда используется как часть большей системы батарей (которая включает в себя электролит, растворитель электролита, положительный электрод и отрицательный электрод), эти двухоперационные, аддитивные Электролитные системы создают желательные свойства для применений накопления энергии, в том числе в автомобильные и сеточные приложения. Кроме того, LFO эффективно действует как первичная добавка и может быть в сочетании с FEC и / или VC для создания аддитивной системы, которую можно улучшить с помощью LFO.

Более конкретно, положительные электроды из литий-никель-марганцевого оксида кобальта (NMC), графит отрицательные электроды, соль лития, растворенная в органическом или неводном растворителе, который может включают метилацетат (MA), и две добавки могут образовывать систему аккумуляторов с желаемым свойства для различных приложений. Растворителем электролита могут быть только следующие растворители или в комбинации: этиленкарбонат (EC), этилметилкарбонат (ЭМС), метилацетат, пропиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, другой карбонатный растворитель (циклический или ациклический), другой органический растворитель и / или другой неводный растворитель. Растворители присутствуют в концентрациях, превышающих добавки, обычно более 6 мас.%. Растворитель могут быть объединены с раскрытыми двумя аддитивными парами (такими как VC с ODTO, FEC с ODTO, LFO с ODTO, смесь VC и FEC с ODTO или другая комбинация) для формирования батареи Система с желаемыми свойствами для различных приложений. Положительный электрод может быть покрыт с таким материалом, как оксид алюминия (Al$_2$O$_3$), диоксид титана (TiO$_2$) или другое покрытие. Кроме того, для экономии средств отрицательный электрод может быть сформирован из природного графита, однако в зависимости от структуры цен, в некоторых случаях искусственный графит дешевле натурального графит.

Раскрытие в данном документе подтверждается экспериментальными данными, которые показывают симбиотическую природу двухаддитивные электролитные системы и выбранные электроды. Примерные системы батарей включают две добавки (например, FEC, LFO или VC, ODTO, графитовый отрицательный электрод (либо встречающийся в природе графит или искусственный синтетический графит), положительный электрод NMC, литиевый электролит (образованный, например, из литиевой соли, такой как гексафторфосфат лития с химическим составом LiPF$_6$) и органический или неводный растворитель. в дальнейшем В вариантах осуществления первая добавка представляет собой комбинацию по меньшей мере двух из VC, LFO и FEC.

Примерным вариантом осуществления этой заявки является неводный электролит для иона лития батарея, содержащая соль лития, неводный растворитель и смесь добавок, содержащую первая действующая добавка, выбранная из виниленкарбоната, LiPO$_2$F$_2$ (LFO), фторэтилена карбонат или любая их комбинация и вторая действующая добавка 1,2,6-оксодитиан-2,2,6,6-тетраоксид, имеющий следующую формулу (I):

(MOL) (CDX)

В другом примере варианта осуществления концентрация первой действующей добавки находится в диапазоне от 0,25 до 6% по весу.

В другом типичном варианте осуществления концентрация второй действующей добавки находится в диапазон от 0,25 до 5% по весу.

В другом типичном варианте осуществления концентрация первой действующей добавки составляет 2% по вес (если это VC или FEC) и 1% по весу (если это LFO) и концентрация второго оперативная добавка составляет 1% по весу.

В другом типичном варианте осуществления первой действующей добавкой является фторэтиленкарбонат.

В другом типичном варианте осуществления первой действующей добавкой является виниленкарбонат.

В другом типичном варианте осуществления первой действующей добавкой является LiPO$_2$F$_2$.

В другом типичном варианте неводный растворитель представляет собой карбонатный растворитель.

В другом примере варианта осуществления неводный растворитель представляет собой, по меньшей мере, один, выбранный из этиленкарбонат и этилметилкарбонат.

В другом типичном варианте осуществления электролит дополнительно содержит второй неводный растворитель.

Другим примерным вариантом осуществления этой заявки является литий-ионный аккумулятор, содержащий: отрицательный электрод; положительный электрод; и неводный электролит, содержащий ионы лития растворенный в первом неводном растворителе, и смесь добавок, включающая первый оперативный добавка, выбранная из фторэтиленкарбоната, LiPO$_2$F$_2$ и виниленкарбоната или любого их комбинация; вторая рабочая добавка 1,2,6-оксодитиан-2,2,6,6-тетраоксида, имеющая следующая формула (I):

(MOL) (CDX)

В другом примерном варианте осуществления объем газа, производимого в литий-ионной батарее, составляет сравнимо с объемом газа, получаемого в литий-ионной батарее, содержащей только первый оперативная добавка.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 200 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 300 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 400 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 500 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 600 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 700 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 800 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

В другом типичном варианте осуществления литий-ионная батарея имеет 95% удержания начальной емкость после 900 циклов между 3,0 В и 4,3 В при скорости зарядки C / 3 CCCV при 40 ° C.

Другим примерным вариантом осуществления этой заявки является электромобиль с аккумулятором аккумулятор, содержащий: приводной двигатель; коробка передач; электроника; и система батарей, как описано в данном описании.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

ИНЖИР. 1 является принципиальной схемой транспортного средства, содержащего систему хранения аккумулятора.

ИНЖИР. 2 является принципиальной схемой примерной системы хранения батареи.

ИНЖИР. 3 является принципиальной схемой литий-ионной системы аккумуляторных элементов.

На фиг. 4A-4E иллюстрируют пассивирующее воздействие различных композиций электролита в различных типы клеток.

ИНЖИР. 4A иллюстрирует влияние пассивации, показывая dQ / dV против V во время цикла формирования ячеек NMC532 / искусственного графита без покрытия, содержащих электролиты, содержащие этиленкарбонат (EC): этилметилкарбонат (ЭМС) (контроль) и EC: ЭМС с 2% VC, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO и 1% LFO (LiPO$_2$F$_2$) + 1% ODTO.

ИНЖИР. 4B иллюстрирует влияние пассивации, показывая dQ / dV относительно V во время цикла формирования ячейки с покрытием NMC532 / искусственный графит, содержащие электролиты, содержащие этиленкарбонат (EC): этилметилкарбонат (ЭМС) (контроль) и EC: ЭМС с 2% VC, 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO и 1% LFO + 1% ODTO.

ИНЖИР. 4C иллюстрирует влияние пассивации, показывая dQ / dV против V во время цикла формирования ячеек NMC622 / искусственного графита с алюминиевым покрытием, содержащих электролиты, имеющие 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO и 2% VC.

ИНЖИР. 4D иллюстрирует влияние пассивации, показывая dQ / dV против V во время цикла формирования поликристаллического покрытия из алюминия, фтора и кислорода (AFO) с покрытием NMC622 / искусственный графитовые ячейки, содержащие электролиты, имеющие этиленкарбонат (EC): этилметилкарбонат (EMC) (контроль) и EC: EMC с 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO и 2% VC.

ИНЖИР. 4E иллюстрирует влияние пассивации, показывая dQ / dV относительно V во время цикла формирования элементов Panasonic 1030, содержащих электролиты с 2% VC, 2% VC + 1% ODTO и 2% VC + 3% ODTO.

На фиг. 5A-5E - спектры электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) различных типов. ячеек с различными электролитными составами.

ИНЖИР. 5A представляет собой спектры EIS различных электролитных систем, содержащих 1% ODTO, 3% ODTO, 5%. ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 без покрытия и отрицательным электродом из искусственного графита.

ИНЖИР. 5B - спектры EIS различных электролитных систем, содержащих 1% ODTO, 3% ODTO, 5%. ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO + 1% VC, 1% LFO + 1% ODTO + 1% FEC, 1% LFO + 1% ODTO + 1% TTSPi, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с покрытием Положительный электрод NMC532 и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 5C представляет собой спектры EIS различных электролитных систем, содержащих 1% ODTO, 3% ODTO, 5%. ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с Положительный электрод NMC622 с алюминиевым покрытием и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 5D - спектры EIS различных электролитных систем, содержащих 1% ODTO, 3% ODTO, 5%. ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с Положительный электрод NMC622 с покрытием AFO и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 5E - спектры EIS различных электролитных систем, включающих 2% VC, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 3% ODTO в ячейке Panasonic 1030.

На фиг. 6A-6E иллюстрирует сопротивление переноса заряда (R$_{компактный}$) элементов разных типов с различные составы электролитов, измеренные после цикла формирования.

ИНЖИР. 6A иллюстрирует R$_{компактный}$ различных электролитических систем, включающих 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 без покрытия и отрицательным электродом из искусственного графита.

ИНЖИР. 6B иллюстрирует R$_{компактный}$ различных электролитных систем, содержащих 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 с покрытием и отрицательным электродом из искусственного графита.

ИНЖИР. 6C иллюстрирует R$_{компактный}$ различных электролитических систем, включающих 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с Положительный электрод NMC622 с алюминиевым покрытием и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 6D иллюстрирует R$_{компактный}$ различных электролитных систем, включающих 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с положительный электрод NMC622 с покрытием и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 6E иллюстрирует R$_{компактный}$ различных электролитных систем, включающих 2% VC, 2% VC + 1% ODTO, и 2% VC + 3% ODTO в ячейке Panasonic 1030 с покрытым положительным электродом NMC622 и искусственный графитовый отрицательный электрод.

На фиг. 7A-7E обобщены экспериментальные данные по объему образующегося пластового газа. во время формирования ячейки для различных систем электролита.

ИНЖИР. 7A - график, который обобщает экспериментальные данные объема пластового газа генерируется во время формирования ячейки для электролитной системы, содержащей 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 без покрытия и отрицательным электродом из искусственного графита.

ИНЖИР. 7B - график, который суммирует экспериментальные данные объема пластового газа генерируется во время формирования ячейки для электролитной системы, содержащей 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 с покрытием и отрицательным электродом из искусственного графита.

ИНЖИР. Фиг.7C представляет собой график, который суммирует экспериментальные данные объема пластового газа. генерируется во время формирования ячейки для электролитной системы, содержащей 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с Положительный электрод NMC622 с алюминиевым покрытием и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 7D - график, который суммирует экспериментальные данные объема пластового газа генерируется во время формирования ячейки для электролитной системы, содержащей 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с Положительный электрод NMC622 с покрытием AFO и отрицательный электрод из искусственного графита.

ИНЖИР. 7E - график, который суммирует экспериментальные данные объема пластового газа генерируется во время формирования ячейки для электролитной системы, содержащей 2% VC, 2% VC + 1% ODTO, и 2% VC + 3% ODTO в ячейке Panasonic 1030.

На фиг. 8A-8B иллюстрируют зависимость напряжения от времени во время хранения при высокой температуре для различных NMC622 / искусственные графитовые элементы с различными электролитическими системами.

ИНЖИР. 8A иллюстрирует зависимость напряжения от времени во время высокотемпературного хранения электролита системы, содержащие 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO и 1% LFO + 1% ODTO в ячейке с положительным электродом NMC622 с Al-покрытием и искусственным графитом отрицательный электрод.

ИНЖИР. 8B иллюстрирует зависимость напряжения от времени во время высокотемпературного хранения электролита системы, содержащие 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO и 1% LFO + 1% ODTO в ячейке с покрытым положительным электродом NMC622 и искусственным графитом отрицательный электрод.

ИНЖИР. 9 иллюстрирует паразитный тепловой поток в экспериментах с различными добавками электролита. системы в ячейке Panasonic 1030.

На фиг. 10A-10W иллюстрируют экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания), емкость конечной точки заряда, кулоновская эффективность и AV (разница между средним зарядом напряжение и среднее напряжение разряда).

На фиг. 10A-10I иллюстрируют экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных системы с аддитивным электролитом, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания), емкость конечной точки заряда, кулоновская эффективность и AV (разница между среднее зарядное напряжение и среднее разрядное напряжение) с использованием положительного покрытия NMC532 с покрытием электрод и искусственный графит отрицательный электрод.

На фиг. 10J-10K иллюстрируют экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов и ультра прецизионные циклические эксперименты для различных электролитных систем, включая разрядную емкость, нормализованная разрядная емкость (или скорость затухания), емкость в конечной точке заряда, кулоновская эффективность, и AV (разница между средним зарядным напряжением и средним разрядным напряжением), используя положительный электрод NMC532 без покрытия и отрицательный электрод из искусственного графита.

На фиг. 10L-10R иллюстрируют экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания), емкость конечной точки заряда, кулоновская эффективность и AV (разница между средним зарядом напряжение и среднее напряжение разряда) с использованием AlO-покрытия и AFO-покрытия NMC622 положительный электрод и искусственный графит отрицательный электрод.

ИНЖИР. 10S иллюстрирует экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания) и AV (разница между средним зарядным напряжением и средним разрядным напряжением), используя Panasonic 1030 сот.

ИНЖИР. 10T иллюстрирует экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания) и AV (разница между средним зарядным напряжением и средним разрядным напряжением), используя Panasonic 1030 сот.

ИНЖИР. 10U иллюстрирует экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания), емкость конечной точки заряда, кулоновская эффективность и AV (разница между средним зарядом напряжение и среднее напряжение разряда) с использованием Panasonic 1030 ячеек.

ИНЖИР. 10V иллюстрирует экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания) и AV (разница между средним зарядным напряжением и средним разрядным напряжением), используя положительный электрод NMC532 с покрытием и без покрытия и отрицательный электрод из искусственного графита, и положительный электрод NMC622 с покрытием Al$_2$O$_3$ и покрытием AFO и искусственный отрицательный графит электрод.

ИНЖИР. 10W иллюстрирует экспериментальные данные, собранные в ходе циклических экспериментов для различных электролитные системы, включая разрядную емкость, нормированную разрядную емкость (или скорость затухания) и ΔV (разница между средним зарядным напряжением и средним разрядным напряжением) с использованием положительный электрод NMC532 с покрытием и без покрытия и отрицательный электрод из искусственного графита, и положительный электрод NMC622 с покрытием Al$_2$O$_3$ и покрытием AFO и искусственный отрицательный графит электрод.

ИНЖИР. 11 иллюстрирует кулоновскую неэффективность в час в зависимости от числа циклов, дробного заряда пропускная способность конечной точки в час по сравнению с номером цикла, а дробная пропускная способность уменьшается в час в зависимости от количества циклов для электролитных систем, включая 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC с циклом между 3,0 В и 4,3 В, и использование положительного электрода NMC532 без покрытия и отрицательного электрода из искусственного графита.

ИНЖИР. 12 иллюстрирует кулоновскую неэффективность в час в зависимости от числа циклов, дробного заряда пропускная способность конечной точки в час по сравнению с номером цикла, а дробная пропускная способность уменьшается в час в зависимости от количества циклов для электролитных систем, включая 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO с циклом между 3,0 В и 4,3 В с использованием положительного электрода с покрытием NMC532 и отрицательного электрода из искусственного графита.

ИНЖИР. 13 иллюстрирует кулоновскую неэффективность в час в зависимости от числа циклов, дробного заряда пропускная способность конечной точки в час по сравнению с номером цикла, а дробная пропускная способность уменьшается в час в зависимости от количества циклов для электролитных систем, включая 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC с циклом между 3,0 В и 4,3 В, и использование положительного электрода NMC622A с алюминиевым покрытием и отрицательного графита с искусственным графитом электрод.

ИНЖИР. 14 иллюстрирует кулоновскую неэффективность в час в зависимости от числа циклов, дробного заряда пропускная способность конечной точки в час по сравнению с номером цикла, а дробная пропускная способность уменьшается в час в зависимости от количества циклов для электролитных систем, включая 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC с циклом между 3,0 В и 4,3 В, и с использованием положительного электрода NMC622B с покрытием AFO и отрицательного электрода из искусственного графита.

ИНЖИР. 15 иллюстрирует средний паразитный тепловой поток за цикл в экспериментах с участием различных системы аддитивного электролита в ячейке Panasonic 1030.

ИНЖИР. 16 иллюстрирует изменение напряжения во времени и объема газа в экспериментах, включающих различные системы добавления электролита в ячейке Panasonic 1030.

ИНЖИР. 17 иллюстрирует паразитный тепловой поток в экспериментах с различными добавками электролита. системы в ячейке Panasonic 1030.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ РАСКРЫТИЯ

ИНЖИР. 1 иллюстрирует основные компоненты электромобиля с питанием от батареи (электромобиль) 100. Электромобиль 100 включает в себя, по меньшей мере, один приводной двигатель (тяговый двигатель) 102A и / или 102B, по меньшей мере, одну коробку передач 104A и / или 104B, соединенную с соответствующим приводным двигателем 102A и / или 102B, аккумуляторные элементы 106 и электроника 108. Как правило, аккумуляторные элементы 106 обеспечивают электричество для питания электронику электромобиля 100 и приводить в движение электромобиль 100 с помощью приводного двигателя 102A и / или 102B. Электромобиль 100 включает в себя большое количество других компонентов, которые не описанный здесь, но известный специалисту. В то время как конструкция электрического транспортное средство 100 по фиг. 1 имеет четыре колеса, у разных электромобилей может быть меньше или более четырех колес. Кроме того, различные типы электрических транспортных средств 100 могут включать в себя изобретательские концепции, описанные здесь, включая мотоциклы, самолеты, грузовики, лодки, поезда двигатели, среди других видов транспортных средств. Определенные части созданы с использованием вариантов осуществления настоящего раскрытие может использоваться в транспортном средстве 100.

ИНЖИР. 2 иллюстрирует схематический вид примерной системы 200 накопления энергии, показывающий различные компоненты. Система 200 накопления энергии обычно включает в себя модульный корпус с по меньшей мере, основание 202 и четыре боковые стенки 204 (только две показаны на фигуре). Корпус модуля как правило, электрически изолированы от размещенных аккумуляторных элементов 206. Это может происходить через физическое разделение, через электроизоляционный слой, посредством выбора изоляционного материал в качестве корпуса модуля, любая их комбинация или другой способ. Основание 202 может представлять собой электроизоляционный слой поверх металлического листа или непроводящий / электроизоляционный материал, такой как полипропилен, полиуретан, поливинил хлор, другой пластик, непроводящий композит или изолированное углеродное волокно. Боковые стенки 204 также может содержать изолирующий слой или быть сформирован из непроводящего или электрически изоляционный материал, такой как полипропилен, полиуретан, поливинилхлор, другой пластик, непроводящий композит или изолированное углеродное волокно. Один или несколько соединительных слоев 230 может быть расположен над элементами 206 батареи, при этом верхняя пластина 210 расположена над соединительный слой 230. Верхняя пластина 210 может быть либо единственной пластиной, либо образована из нескольких тарелки.

Отдельные аккумуляторные батареи 106 и 206 часто являются литий-ионными аккумуляторными батареями с электролитом. содержащие ионы лития и положительные и отрицательные электроды. ИНЖИР. 3 иллюстрирует схему литий-ионный элемент 300. Ионы лития 350 распределены по всему электролиту 320 внутри контейнера 360. Контейнер 360 может быть частью аккумуляторной батареи. Ионы лития 350 мигрируют между положительными электрод 330 и отрицательный электрод 340. Сепаратор 370 отделяет отрицательный электрод и положительный электрод Схема 310 соединяет отрицательный электрод и положительный электрод.

Новые исследования изобретателей позволили выявить новые системы электролитов и аккумуляторов для использования в сетка и электромобили. Эти системы основаны на двухкомпонентном электролите системы в сочетании с растворителями и электродами, в том числе виниленкарбонат (ВК) в сочетании с 1,2,6-оксодитиан-2,2,6,6-тетраоксидом (ODTO), LiPO$_2$F$_2$ в сочетании с ODTO и фторэтиленкарбонат (FEC) в сочетании с ODTO. Эти две аддитивные электролитические системы в сочетании с положительным электродом из оксида лития, никеля, марганца и кобальта с состав LiNi$_x$Mn$_y$Co$_z$O$_2$ (сокращенно NMC обычно или NMCxyz, где x, y и z являются молярные соотношения никеля, марганца и кобальта соответственно. В определенных вариантах положительный Электрод сформирован из NMC111, NMC532, NMC811 или NMC622. В определенных вариантах осуществления NMC532 положительные электроды, образованные из монокристаллических частиц со стороны микрометра, что привело к электрод с микрометрическими областями непрерывной кристаллической решетки (или зерен), были показаны быть особенно прочным, отчасти потому, что материалы и условия обработки приводят к размеры зерна, чем при использовании обычных материалов и условий обработки.

Типичные условия обработки приводят к появлению электродов NMC с наноразмерными частицами в более крупные микромерные агломераты, создавая границы зерен в нанометровом масштабе. Границами зерна являются дефекты, которые имеют тенденцию снижать желаемые свойства (например, электрические свойства), поэтому обычно желательно уменьшить количество зерен и увеличить размер зерен. Обработка может создавать более крупные домены в масштабе микрометров, тем самым уменьшая количество границ зерен в электродах ЯМЦ, возрастающие электрические свойства. Прирост в свойствах приводит к более надежным системам батарей. В определенных вариантах осуществления другие NMC электроды могут быть обработаны для создания доменов большего размера (в масштабе микрометра или больше), например, NMC111, NMC811, NMC622 или другое соединение NMC для создания более надежного системы.

Положительный электрод может быть покрыт материалом, таким как оксид алюминия (Al$_2$O$_3$), диоксид титана (TiO$_2$) или другое покрытие. Покрытие положительного электрода выгодно потому что это может помочь уменьшить межфазные явления на положительном электроде, такие как паразитарные реакции или другое явление, которое может повредить ячейку, содержащую материал с покрытием. Отрицательный электрод может быть изготовлен из натурального графита, искусственного графита или другого материал.

Электролит может быть солью лития, растворенной (такой как LiPF$_6$) в комбинации органических или неводные растворители, включая этиленкарбонат, этилметилкарбонат, метилацетат, пропиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, другой карбонатный растворитель (циклический или ациклический), другой органический растворитель и / или другой неводный растворитель. Растворители присутствуют в концентрациях, превышающих добавки, обычно более 5 мас.% или 6 мас.% вес. В то время как экспериментальные данные были получены с использованием растворителя электролита, который включал EC: EMC: DMC 25: 5: 70 по объему (с метилацетатом или без него), эти растворители являются просто в частности, другие карбонатные растворители и другие неводные растворители. EC и EMC растворители использовались в экспериментах для контроля тестируемых систем, чтобы понять эффекты добавок и электродов. Поэтому электролитические системы могут использовать другие карбонатные растворители и / или другие некарбонатные растворители, включая пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат, этилметилкарбонат, диэтилкарбонат, другое карбонатный растворитель (циклический или ациклический), другой органический растворитель и / или другой неводный растворитель. Растворители присутствуют в концентрациях, превышающих добавки, обычно более 5% по весу или 6% по весу.

В смеси двух добавок FEC + ODTO концентрация FEC предпочтительно составляет 0,5 до 6 мас.%, а концентрация ODTO предпочтительно составляет от 0,25 до 5 мас.%. вес. В смеси двух добавок VC + ODTO концентрация VC предпочтительно находится между От 0,5 до 6 мас.%, А концентрация ODTO предпочтительно составляет от 0,25 до 5 мас.%. вес. В смеси двух добавок LFO + ODTO концентрация LFO предпочтительно находится между От 0,5 до 1,5 мас.%, А концентрация ODTO предпочтительно составляет от 0,25 до 5 мас.%. вес.

Некоторые из этих новых аккумуляторных систем могут использоваться в системах накопления энергии, а также применение в автомобиле (включая хранение энергии в электромобиле), в котором заряд и важны скорость разряда и срок службы при быстрой зарядке и разрядке.

Предэкспериментальная установка

Хотя сами системы батарей могут быть упакованы по-разному в соответствии с В настоящем раскрытии экспериментальной установки обычно используются машины, изготовленные из «герметичных ячеек» для систематически оценивать системы батарей, используя общую настройку, включая Электролитные системы и специальные материалы для использования положительных и отрицательных электродов. Все проценты, упомянутые в этом раскрытии, являются весовыми процентами, если не указано иное указано. Специалист в данной области поймет, что тип используемой добавки и используемая концентрация будет зависеть от характеристик, которые наиболее желательны улучшены и другие компоненты и дизайн, используемые в литий-ионных батареях, которые будут сделаны и будет квартира из этого раскрытия.

Герметичные аккумуляторные батареи

Запечатанные ячейки NMC / графит, используемые в экспериментальной установке, содержали 1 M LiPF$_6$ в растворитель, к которому были добавлены добавки. Электролит состоял из 1 M LiPF$_6$ в 30% EC и 70% EMC. Концентрация компонентов электролита может быть изменена для включения MA и / или DMC. К этому электролиту компоненты добавки были добавлены в указанных массовых процентах.

Герметичные элементы Panasonic 1030, использованные в экспериментальной установке, содержали электролит растворитель, состоящий из 1,2 M LiPF$_6$, добавленный к EC, ЭМС и ДМК в объемных соотношениях 25: 5: 70. к этот электролит, компоненты добавки были добавлены в указанных массовых процентах.

Герметичные ячейки NMC / графит использовали положительный электрод из NMC532 с микрометрическим размерные зерна (иногда называемые монокристаллическим NMC532) и отрицательный электрод из искусственный графит, если не указано иное. Чтобы проверить некоторые системы батарей, другие положительные, включая стандарт NMC532 (с зернами меньшего размера, чем NMC с зернами микрометрового размера) и NMC622 и отрицательные электроды (включая природный графит).

Перед заполнением электролитом герметичные элементы разрезали под термосваркой и высушивали при 100 °. С. под вакуумом в течение 12 часов, чтобы удалить остатки воды. Затем клетки были перенесены немедленно в заполненный аргоном перчаточный ящик для заполнения и вакуумной герметизации, а затем были заполнены электролит. После заполнения клетки герметизировали в вакууме.

После запечатывания запечатанные ячейки помещали в коробку с температурой 40,0 ± 0,1 ° C и выдерживали при 1,5 В в течение 24 часов, чтобы допустить завершение смачивания. Затем запечатанные клетки были подвергнуты Процесс формирования. Если не указано иное, процесс формирования для ЯМЦ / графитовых ячеек состоял из зарядки герметичных элементов при 11 мА (C / 20) до 4,2 В и разряда до 3,8 В. C / x указывает на то, что время зарядки или разрядки аккумулятора при выбранном токе составляет x часов когда ячейка имеет свою начальную емкость. Например, C / 20 указывает, что заряд или разряд займет 20 часов. После формирования клетки переносили и перемещали в перчаточный ящик, вырезали открыть для выпуска любого генерируемого газа, а затем снова герметизировать вакуум и соответствующий были проведены эксперименты.

Процесс формирования ячеек Panasonic 1030 для циклов и хранения экспериментов состоял из зарядки запечатанных ячеек при температуре C / 2 при 40 ° C в течение одного часа; хранение клеток при 60 ° C для 22 часа; заряжают элементы до 4,2 В и разряжают до 3,8 В при C / 2 при 40 ° C. После формирования клетки были перенесены и перемещены в перчаточный ящик, разрезаны, чтобы выпустить любой генерируемый газ и затем вакуум снова герметизировали и проводили соответствующие эксперименты.

Процесс формирования ячеек Panasonic 1030 для профиля зарядки и газа на месте эксперименты по измерению объема состояли из зарядки запечатанных ячеек при температуре C / 20 при 40 ° C до 4,2 V и разряжается до 3,8 В при C / 20 при 40 ° C, когда они были подключены к газу на месте измерительная аппаратура.

Влияние пассивации

Влияние пассивации различных композиций электролитов в различных типах клеток показано на фиг. 4A-4E. Как видно из данных на фиг. 4A-4E, ODTO показывает аналогичную пассивацию воздействие в пяти различных типах клеток. В первой и второй ячейках (фиг. 4A-4B) пассивация воздействие этиленкарбоната (EC): этилметилкарбонат (ЭМС) (контроль), 2% ВК, 1% ОДТО, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO и 1% LFO + 1% ODTO в ячейке с положительный электрод NMC532 без покрытия (фиг.4A) и отрицательный электрод из искусственного графита сравнивали и в ячейке с покрытым положительным электродом NMC532 (фиг. 4B) и искусственным графитовый электрод, показан. В третьей и четвертой ячейках (фиг. 4C-4D) воздействие пассивации 2% VC, 1% LFO + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 1% ODTO, 3% ODTO и 5% ODTO в ячейке с AlO-покрытием NMC622 / искусственным графитовым электродом (фиг. 4C) и ячейке с AFO-покрытый электрод NMC622 (фиг. 4D). И в пятой ячейке (фиг. 4E) пассивация показано влияние EC: EMC: DMC, 2% VC, 2% VC + 1% ODTO, 2% VC + 3% ODTO. Пик в приблизительно 2,3 В соответствует снижению ODTO, когда присутствует 1% ODTO (пассивация вершина горы). Эффект добавки 1% ODTO не зависит от типа используемого положительного электрода, как показано аналогичным пиком на фиг. 4C-4E, которые направлены на данные для Al$_2$O$_3$ - положительный электрод NMC622 с покрытием, положительный электрод NMC622 с покрытием AFO и электрод как нашли в ячейке Panasonic 1030, соответственно.

Сотовый импеданс

Системы с двумя аддитивными электролитами и новые аккумуляторные системы, раскрытые в данном документе, имеют низкий сопротивление ячейки. Минимизация сопротивления ячейки желательна, так как сопротивление ячейки уменьшает энергоэффективность клетки. И наоборот, низкий импеданс приводит к более высокой возможной скорости зарядки и более высокая эффективность использования энергии.

Импеданс ячейки измеряли с использованием электрохимической импеданс-спектроскопии (EIS). ячейки были заряжены или разряжены до 3,80 В, прежде чем они были перемещены до температуры 10,0 ± 0,1 ° C. коробка. Спектры импеданса переменного тока были собраны с десятью точками за десятилетие от 100 кГц до 10 мГц с амплитудой сигнала 10 мВ при 10,0 ± 0,1 ° C. Из измеренного импеданса переменного тока, заряд сопротивление переноса (R$_{компактный}$) было рассчитано и нанесено на график.

В определенных вариантах двух аддитивных электролитных систем концентрация каждой добавки около 0,25-6%, составляют часть системы батарей. На фиг. 5A-5E показывают экспериментальные данные клетки Эксперименты по сопротивлению с переносом заряда для двухаддитивных электролитных систем, состоящих из 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC, и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 без покрытия и искусственным графитом отрицательный электрод (фиг. 5A); 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO + 1% VC, 1% LFO + 1% ODTO + 1% FEC, 1% LFO + 1% ODTO + 1% TTSPi, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с покрытым положительным электродом NMC532 и искусственным графитовый отрицательный электрод (фиг. 5B); 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с Al2O3-покрытием NMC622-положительным электрод и искусственный графитовый отрицательный электрод (фиг. 5C); 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с AFO-положительный электрод NMC622 с покрытием и отрицательный электрод из искусственного графита (фиг. 5D); и 2% VC, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 3% ODTO в ячейке Panasonic 1030 (фиг. 5E). Искусственный графит отрицательный электрод использовали в каждой из этих электрохимических ячеек.

Импеданс переноса заряда элемента (R$_{компактный}$) также был изучен для этих элементов. Как показано данные на фиг. 6A-6E, сопротивление переноса заряда элемента уменьшается на 1% ODTO, отдельно или в комбинация 2% FEC, 2% VC или 1% LFO, по сравнению с электролитами, содержащими 3% ODTO или 5% ODTO. Следовательно, эти новые системы с двумя добавками электролита не жертвуют значительным зарядом. Передача сопротивления путем включения ODTO.

Измерения объема газа

Процесс формирования выполняется до того, как клетки будут использованы по назначению, такие как сетка хранения или накопление энергии в автомобиле, таком как электрический автомобиль. В течение ячейки подвергаются точно контролируемому циклу заряда и разряда, который предназначены для активации электродов и электролита для использования по назначению. В течение пласт, газ генерируется. Если генерируется достаточное количество газа (в зависимости от конкретные допуски, допускаемые ячейкой и упаковкой ячейки), возможно, потребуется выброс газа после процесса формирования и до использования приложения. Это обычно требует дополнительного этапы разрушения печати с последующим повторным запечатыванием. Хотя эти шаги являются общими для многих аккумуляторные системы, желательно удалить их, если возможно, выбрав систему, которая производит меньше газа.

Эксперименты по объему газа проводились следующим образом: использовались измерения газа ex-situ (статические). измерять выделение газа во время пласта и во время езды на велосипеде. Измерения были сделаны используя принцип Архимеда с клетками, подвешенными на весах при погружении в жидкость. Изменения веса клетки, взвешенной в жидкости, до и после испытаний напрямую связаны к объему изменяется за счет изменения выталкивающей силы. Изменение массы клетки, Δm, взвешенный в жидкости с плотностью ρ, связан с изменением объема ячейки, Δv, на Δv = -Δm / ρ. газ, образующийся во время заряда-разряда и в периоды удержания высокого потенциала с использованием газоизмерительного устройства на месте, описанного Aiken et al. (КП Айкен, Дж. Ся, Дэвид Яохуэй Wang, DA Stevens, S. Trussler и JR Dahn, J. Electrochem. Soc. 2014 том 161, A1548-A1554).

В определенных вариантах двух аддитивных электролитных систем концентрация каждой добавки около 0,25-6%, составляют часть системы батарей. На фиг. 7A-7E показаны результаты газо-эксперименты по генерации в системах с двумя аддитивными электролитами, состоящими из 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с положительным электродом NMC532 без покрытия и отрицательным электродом из искусственного графита (фиг. 7A); 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC, 2% FEC и 1% LFO в ячейке с покрытым положительным электродом NMC532 и искусственным графитом отрицательный электрод (фиг. 7B); 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в ячейке с покрытым Al2O3 положительным электродом NMC622 и отрицательный электрод из искусственного графита (фиг.7C); 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 2% VC + 1% ODTO, 2% FEC + 1% ODTO, 1% LFO + 1% ODTO, 2% VC и 2% FEC в клетке с покрытием NMC622 положительный электрод и искусственный графитовый отрицательный электрод (фиг. 7D); 2% VC, 2% VC + 1% ODTO и 2% VC + 3% ODTO в ячейке Panasonic 1030 (фиг. 7E). Использовался искусственный графитовый отрицательный электрод в каждой из этих электрохимических ячеек. В каждой из этих ячеек количество выделяемого газа было измеряется в соответствии с процедурой, описанной выше. Как показано на фиг. 7A-7E, значительный количество газа было произведено в ячейках с 1% ODTO или 1% LFO + 1% ODTO. Тем не менее, газ продукция была значительно снижена в клетках с 2% VC + 1% ODTO и 2% FEC + 1% ODTO.

Эксперименты по хранению

После формирования клетки разряжались до 3 В и заряжались до 4,4 В дважды током. соответствует C / 10. Затем клетки выдерживали 4,4 В в течение 24 часов и затем переносили в хранилище. при температуре 60 ° C. Напряжение холостого хода регистрировалось автоматически каждые 6 ч в течение 500 ч. ИНЖИР. 8A и 8B показывают, что клетки, включающие 2VC + 1ODTO, имели наименьшее количество саморазряд в этих условиях.

Сверхвысокая точность Велоспорт

Для изучения эффективности аккумуляторных систем по настоящему изобретению, в том числе оперативные электролитические добавки и электроды, была проведена сверхвысокая точность циклирования (UHPC). Стандартная процедура UHPC состояла из циклических ячеек между 3,0 и 4,3 В при 40 ° C с использованием ток соответствует C / 20 в течение 15 циклов для получения данных. UPHC используется для измерения кулоновская эффективность, проскальзывание емкости конечной точки и другие параметры Точность 30 промилле, в случае кулоновской эффективности. Подробности процедуры UHPC: описаны в TM Bond, JC Burns, DA Stevens, HM Dahn и JR Dahn, Journal of the Электрохимическое общество, 160, A521 (2013), которое полностью включено в настоящий документ.

Метрики, измеренные и / или определенные из измерений UHPC, представляющих особый интерес включают в себя следующее: кулоновская эффективность, нормализованная кулоновская неэффективность, нормализованная проскальзывание емкости конечной точки, нормированная разрядная емкость (или скорость затухания) и дельта V. Кулоновская эффективность - это разрядная емкость (Q$_d$), деленная на зарядную емкость (Q$_c$) предыдущий цикл Он отслеживает паразитарные реакции, происходящие в литий-ионной ячейке и включает в себя вклады как положительных, так и отрицательных электродов. Чем выше значение CE, тем меньше деградация электролита в клетке. Кулоновская неэффективность в час (CIE / ч) нормализована час) кулоновская неэффективность, где кулоновская неэффективность определяется как 1-CE. Рассчитано взяв 1-CE и разделив на время цикла, для которого был измерен CE. Заряжать движение емкости конечной точки (или проскальзывание) отслеживает паразитарные реакции, происходящие на положительном электрод, а также потеря массы положительного материала, если таковые имеются. Меньше движения лучше и относится к меньше окисления электролита. Нормализованная мощность разряда, или скорость затухания, является еще одним важным метрический, с более низкой скоростью затухания, желательно и обычно указывает на систему батарей с более продолжительность жизни. AV рассчитывается как разница между средним зарядным напряжением и средним разрядное напряжение. Изменение AV тесно связано с ростом поляризации при более низком изменении AV, так как Велоспорт происходит предпочтительнее. Измерения UHPC особенно подходят для сравнения составы электролитов, потому что это позволяет отслеживать метрики с более высокой точностью и точность и позволяет оценить различные механизмы деградации в относительно быстрых мода.

Здесь эксперименты UHPC были выполнены с использованием 1% ODTO, 3% ODTO, 5% ODTO, 1% ODTO + 2% VC, 1% ODTO + 2% FEC, 1% ODTO + 1% LFO, 2% VC, 2% FEC, 2% VC, 20% MA + 2% VC, 20% MA + 2% VC + 1% ODTO и 1% LFO. Материал положительных электродов пяти разных ячеек изучен включал NMC 532 без покрытия (фиг. 11) и NMC 532 с покрытием (фиг. 12) и NMC 622 с покрытием Al$_2$O$_3$ (фиг. 13) и покрытый AFO NMC622 (фиг. 14) и ячейки Panasonic 1030. Необработанные данные показаны на фиг. 10D и 10E для клеток NMC532 с покрытием. Необработанные данные показаны на фиг. 10J и 10K для NMC532 без покрытия клетки. Необработанные данные показаны на фиг. 100 и 10P для Al$_2$O$_3$-покрытых клеток NMC622. Необработанные данные отображаются для покрытых AFO клеток NMC622 на фиг. 10Q и 10R. Необработанные данные показаны для ячеек Panasonic 1030 в ИНЖИР. 10У.

В определенных вариантах двух аддитивных электролитных систем концентрация каждой добавки около 0,25-6%, составляют часть системы батарей. Системы батарей также могут включать в себя положительные электроды, изготовленные из NMC111, NMC532, NMC811, NMC622 или другой композиции NMC (NMCxyz). В некоторых вариантах осуществления положительные электроды изготовлены из NMC532 с микрометрическими было показано, что зерна крупы особенно устойчивы, отчасти из-за условий обработки создает зерна большего размера, чем обычно создают условия обработки.

Типичные условия обработки приводят к появлению электродов NMC с наноразмерными частицами в более крупные микромерные агломераты, создавая границы зерен в нанометровом масштабе. Границами зерна являются дефекты, которые имеют тенденцию снижать желаемые свойства (например, электрические свойства), поэтому обычно желательно уменьшить количество зерен и увеличить размер зерен. Текущая обработка может создавать более крупные домены в масштабе микрометров, тем самым уменьшая количество границ зерен в электродов ЯМЦ, возрастающих электрических свойств. увеличение свойств приводит к созданию более надежных систем батарей. В определенных вариантах осуществления другие Электроды NMC могут быть обработаны для создания доменов большего размера (в масштабе микрометров или больше), например, NMC111, NMC811, NMC622 или другое соединение NMC для создания большего количества надежные системы.

Долгосрочный Велоспорт

Срок службы аккумуляторной системы является важным свойством аккумуляторной системы. Зарядка и скорость разряда может повлиять на срок службы. Долгосрочные велосипедные эксперименты помогают определить, как Эластичные аккумуляторные системы со временем находятся в ожидаемых условиях эксплуатации. Это важно выберите системы батарей, которые имеют достаточный срок службы для желаемого применения.

Варианты осуществления настоящего раскрытия показывают желательные длительные циклы для разных приложения, включая сетку и хранение транспортных средств. В частности, двух аддитивных электролитных систем VC + ODTO, LFO + ODTO и FEC + ODTO особенно актуальны для применения в автомобилях (особенно накопление энергии в электромобиле), в котором скорость зарядки и разрядки обычно выше, чем для грид-хранилищ.

В длительных циклических экспериментах монокристаллические NMC532 и NMC 622 обычно были в качестве положительного электрода (если не указано иное), а в качестве отрицательный электрод (если не указано иное), а также ячейки Panasonic 1030. До долгого В условиях циклических экспериментов запечатанные клетки подвергались процессам формирования, как описано выше для каждого типа клеток. После формирования ячейки подвергались циклированию на зарядных системах Neware.

В некоторых экспериментах клетки помещали в камеру с контролируемой температурой при 40 ° C +/- 0,2 ° C. Элементы работали от 3,0 В до верхней части заряда (4,2 В или 4,3 В) с током C / 3. (полупериод 3 ч) и шаг постоянного напряжения в верхней части заряда, пока ток не упадет ниже C / 20. Каждые 50 циклов клетки подвергались одному полному циклу при C / 20. Результаты от таких эксперименты с покрытием NMC532 показаны на фиг. 10A, 10B, 10C, 10B (б) и 10 Вт (б) для NMC532 без покрытия показаны на фиг. 10 B (a) и 10 Вт (a) для покрытого Al$_2$O$_3$ NMC622 с покрытием при На фиг. 10L, 10V (c) и 10W (c) для покрытого AFO NMC622 на фиг. 10M, 10N, 10V (d), 10W (d) и для Panasonic 1030 на фиг. 10T (б).

В некоторых экспериментах клетки помещали в камеру с контролируемой температурой при 55 ° C +/- 0,2 ° C. Элементы работали от 3,0 В до верхней части заряда (4,2 В или 4,3 В) с током C / 3. (полупериод 3 ч) и шаг постоянного напряжения в верхней части заряда, пока ток не упадет ниже C / 20. Каждые 50 циклов клетки подвергались одному полному циклу при C / 20. Результаты от таких эксперименты с покрытием NMC532 показаны на фиг. 10F и 10G, а для Panasonic 1030 на фиг. 10S и 10T (c).

В некоторых экспериментах клетки помещали в камеру с контролируемой температурой при 20 ° C +/- 0,2 ° C. Элементы работали от 3,0 В до верхней части заряда (4,2 В или 4,3 В) с током C / 3. (полупериод 3 ч) и шаг постоянного напряжения в верхней части заряда, пока ток не упадет ниже C / 20. Каждые 50 циклов клетки подвергались одному полному циклу при C / 20. Результаты от таких эксперименты с покрытием NMC532 показаны на фиг. 1011, а для Panasonic 1030 на фиг. 10T (a).

В некоторых экспериментах клетки помещали в камеру с контролируемой температурой при 20 ° C +/- 0,2 ° C. Элементы работали от 3,0 В до верхней части заряда (4,2 В или 4,3 В) с током 1 C (a зарядка занимает один час, а разрядка - один час), а шаг постоянного напряжения наверху заряда, пока ток не опустится ниже C / 20. Каждые 50 циклов клетки проходили один полный цикл в C / 20. Результаты таких экспериментов для покрытого NMC532 показаны на фиг. 10И.

Экспериментальные данные показывают, что двухаддитивные электролитные системы (ODTO + FEC, ODTO + LFO и DTD + VC) испытывают меньшую потерю емкости при циклическом питании до 4,2 или 4,3 В, а также ниже рост поляризации по сравнению с системами с аддитивными электролитами VC или FEC, а также езда на велосипеде аналогична 2% VC + 1% DTD и 1% LFO + 2FEC.

Дополнительные исследования были проведены с ячейками Panasonic 1030, в том числе исследования средний паразитный тепловой поток за цикл (фиг. 15, 17 и 9) и оценка газа на месте во время удержание заряда, показанное на фиг. 16.

Эксперименты по объему газа проводились следующим образом: использовались измерения газа ex-situ (статические). измерять выделение газа во время пласта и во время езды на велосипеде. Измерения были сделаны используя принцип Архимеда с клетками, подвешенными на весах при погружении в жидкость. Изменения веса клетки, взвешенной в жидкости, до и после испытаний напрямую связаны к объему изменяется за счет изменения выталкивающей силы. Изменение массы клетки, Δm, взвешенный в жидкости с плотностью ρ, связан с изменением объема ячейки, Δv, на Δv = -Δm / ρ. газ, образующийся во время заряда-разряда и в периоды удержания высокого потенциала с использованием газоизмерительного устройства на месте, описанного Aiken et al. (КП Айкен, Дж. Ся, Дэвид Яохуэй Wang, DA Stevens, S. Trussler и JR Dahn, J. Electrochem. Soc. 2014 том 161, A1548-A1554).

Результаты на фиг. 16 показал, что ODTO полезен в подавлении газа при высоком напряжении без или с 20% MA во время зарядки / удержания.

Микрокалориметрические измерения

Микрокалориметрия измеряет тепловой поток в ячейку во время работы. Тепловой поток к ячейке комбинация трех различных эффектов: (1) омический нагрев, (2) изменения энтропии из-за Li интеркалирование в электродах и (3) паразитарные реакции (электролит, в том числе добавка, деградация на любом электроде). Поскольку тестовые ячейки имеют одинаковый физический дизайн, отличается только в электролите, разница в тепловом потоке в первую очередь обусловлена различиями в паразитный тепловой поток. Тем не менее, паразитный тепловой поток может быть извлечен из общего тепла поток с использованием процедур, разработанных Дауни и соавт. (Журнал электрохимического общества, 161, A1782-A1787 (2014)) и Glazier et al. (Журнал Электрохимического общества, 164 (4) A567-A573 (2017)). Обе эти ссылки полностью включены в настоящий документ. Клетки, которые имеют меньшие паразитные тепловые потоки во время езды на велосипеде имеют лучшие времена жизни. Зависимость напряжения Скорость паразитной реакции можно наблюдать, нанося на график измеренный паразитный тепловой поток как функция напряжения ячейки.

Процедура измерения микрокалориметрии: два элемента каждого электролита были подключены к Зарядное устройство Maccor и вставленный в микрокалориметр TAMIII (TA Instruments, стабильность +/− 0,0001 ° C., точность +/− 1 мкВт, точность +/− 1 нВт) при 40,0 ° C. Дрейф базовой линии в течение эксперименты не превышали +/– 0,5 мкВт. Все технические характеристики и информация относительно калибровка микрокалориметрии, подключение ячеек и рабочие процедуры можно найти в предыдущая литература. (Например, Дауни и др., ECS Electrochemical Letters 2, A106-A109 (2013).) Клетки циклировали четыре раза со скоростью C / 20 между 3,0 В и 4,2 В, чтобы обеспечить хорошую форму, стабильность SEI и затем были заряжены между 4,0 В и различными верхними пределами отсечки при 3,7 мА (C / 100) до исследовать производительность и паразитный тепловой поток в различных диапазонах напряжения. Каждая пара Ячейки показали почти одинаковую производительность, поэтому для каждого из них представлен только один набор данных о тепловом потоке. электролит.

Протокол 3,7 мА езда на велосипеде был:

1. Зарядить до 4,0 В, разрядить до 3,9 В, повторить

2. Зарядка до 4,1 В, разрядка до 3,9 В (повтор)

3. Зарядка до 4,2 В, разрядка до 3,9 В (повтор)

6. Зарядка до 4,0 В, разрядка до 3,9 В (повтор)

1. Зарядить до 4,0 В, разрядить до 3,9 В, повторить

2. Зарядка до 4,1 В, разрядка до 3,9 В (повтор)

3. Зарядка до 4,2 В, разрядка до 3,9 В (повтор)

6. Зарядка до 4,0 В, разрядка до 3,9 В (повтор)

Экспериментальные данные, показанные на фиг. 15, 17 и 9 для Panasonic было использовано 1030 ячеек, которые содержал электролитные добавки 2VC, 2VC + 1ODTO, 2VC с 20% MA и 2VC + 1ODTO с 20% Миллиампер Полезность ODTO наблюдается, когда клетки тестируются между 3,9 и 4,2 В. В этой ситуации паразитный тепловой поток уменьшается, что позволяет предположить, что ячейки Panasonic 1030 с 1% ODTO будут дольше время жизни при зарядке до 4,2 В (полное состояние заряда). Это важно для продления срока службы батарейный блок в годах или в милях.

В определенных вариантах осуществления положительный электрод сформирован из NMC111, NMC532, NMC822, NMC622 и / или NMCxyz. В частности, положительные электроды выполнены из монокристалла NMC532 было показано, что он особенно устойчив, отчасти потому, что размер зерна NMC532 больше чем размер зерна других стандартных материалов NMC, которые являются более поликристаллическими, имеющими меньшие размеры зерна.

Вышеизложенное раскрытие не предназначено для ограничения настоящего раскрытия точными формами или конкретные области использования раскрыты. Таким образом, предполагается, что различные альтернативы варианты осуществления и / или модификации настоящего раскрытия, будь то в явном виде или подразумеваемые здесь, возможны в свете раскрытия. Описав таким образом варианты осуществления В настоящем раскрытии специалист в данной области техники признает, что могут быть сделаны изменения по форме и деталям, не выходя за рамки настоящего раскрытия. Таким образом, настоящее Раскрытие ограничено только формулой изобретения. Ссылка на добавки в спецификации, как правило, к действующим добавкам, если иное не указано в описании.

В вышеприведенном описании раскрытие было описано со ссылкой на конкретные варианты. Однако, как будет понятно специалисту в данной области техники, раскрыты различные варианты осуществления. здесь могут быть изменены или иным образом реализованы различными другими способами без отступления от дух и объем раскрытия. Соответственно, это описание следует рассматривать как иллюстративным и имеет целью научить специалистов в данной области техники используя различные варианты осуществления раскрытой аккумуляторной системы. Следует понимать, что формы раскрытия, показанного и описанного здесь, следует рассматривать как типичные варианты осуществления. Эквивалентные элементы или материалы могут быть заменены теми, которые проиллюстрированы описано здесь. Кроме того, определенные признаки раскрытия могут использоваться независимо от использование других признаков, все, что будет очевидно для специалиста в данной области техники после получения Преимущество этого описания раскрытия. Такие выражения, как «включая», «содержащий», «Включение», «состоящий из», «иметь», «является» используется для описания и утверждения настоящего раскрытия предназначены для толкования неисключительным образом, а именно с учетом предметов, компонентов или элементы, которые явно не описаны, также должны присутствовать. Ссылка на единственное число также должна быть толковать, чтобы относиться к множественному числу. Ссылка на «примерно» или «приблизительно» должна толковаться как значит плюс или минус 10%. Аналогичным образом, ссылка на любой процент добавки интерпретируется как значит плюс или минус 10%.

Кроме того, различные варианты осуществления, раскрытые в данном документе, должны быть взяты в качестве иллюстрации и пояснительный смысл и никоим образом не должен рассматриваться как ограничение настоящего раскрытия. Все ссылки на соединительные элементы (например, прикрепленные, прикрепленные, связанные, связанные и т. п.) используются только для понимание читателем настоящего раскрытия и может не создавать ограничений, в частности что касается положения, ориентации или использования систем и / или способов, раскрытых в данном документе. Следовательно, Ссылки на соединения, если таковые имеются, должны толковаться в широком смысле. Более того, такие объединительные ссылки не Обязательно сделайте вывод, что два элемента напрямую связаны друг с другом.

Кроме того, все числовые термины, такие как, но не ограничиваясь, «первый», «второй», «третий», «Первичные», «вторичные», «основные» или любые другие обычные и / или числовые термины также должны быть взятые только в качестве идентификаторов, чтобы помочь читателю понять различные элементы, варианты осуществления, варианты и / или модификации настоящего раскрытия и могут не создавать каких-либо ограничения, особенно в отношении порядка или предпочтений любого элемента, варианта осуществления, варианта и / или модификация относительно или над другим элементом, вариантом осуществления, вариацией и / или модификация.

Также будет понятно, что один или несколько элементов, изображенных на чертежах / рисунках также могут быть реализованы более отделенным или интегрированным образом, или даже удалены или в некоторых случаях выводится из строя как полезное в соответствии с конкретным применением.