



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102024937 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201010538205. 7

(22) 申请日 2010. 09. 14

(30) 优先权数据

2009-211257 2009. 09. 14 JP

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

申请人 大日精化工业株式会社

(72) 发明人 宫脇悟 山田佳益 大庭敏夫

池田正雄 须之内和宏

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2010. 01)

H01M 10/0525 (2010. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于非水电解质二次电池的负电极以及锂离子二次电池

(57) 摘要

一种适用于非水电解质二次电池的负电极, 包括 (A) 颗粒, 含有 Si 分散在 SiO_2 中, 以及 (B) 聚酰胺-酰亚胺树脂, 包括酰胺/酰亚胺的比率为 25/75 到 99/1 的酰胺和酰亚胺基团, 具有 10,000-200,000 的重均分子量。该电极展示出高的第一次循环充电/放电效率和改善的循环特性, 同时保持了高的电池容量和低的体积膨胀。

1. 一种用于非水电解质二次电池的负电极，包括：
 - (A) 颗粒，其含有分散在 SiO_2 中的 Si 以及
 - (B) 聚酰胺 - 酰亚胺树脂，其包含酰胺 / 酰亚胺的比率为 25/75 到 99/1 的酰胺和酰亚胺基团，并具有至少 10,000 的重均分子量。
2. 根据权利要求 1 所述的负电极，其中颗粒 (A) 进一步涂覆有碳。
3. 根据权利要求 1 所述的负电极，其中基于电极的重量计，成分 (A) 和 (B) 各自的量为 70 到 99.9 重量%以及 0.1 到 30 重量%。
4. 包括根据权利要求 1 所述的负电极的锂离子二次电池。

用于非水电解质二次电池的负电极以及锂离子二次电池

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于非水电解质二次电池中的负电极，以及包含该电极的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 随着最近便携式电子设备和通讯装置的快速发展，从减少成本、尺寸和重量的方面考虑非常需要具有高的能量密度的非水电解质二次电池。现有技术中用于增加这种非水电解质二次电池的容量的公知方法包括，例如使用 B、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb 和 Mo 的氧化物及其复合氧化物作为负电极材料 (JP 3008228 和 JP 3242751)；使用 $M_{100-x}Si_x$ 作为负电极材料，其中 $x \geq 50\text{at}\%$ ，并且 M 为通过对熔体进行淬冷得到的 Ni、Fe、Co 或者 Mn (JP 3846661)；使用氧化硅作为负电极材料 (JP 2997741)；以及使用 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 或者 Sn_2N_2O 作为负电极材料 (JP 3918311)。

[0003] 特别地，由 SiO_x 表示氧化硅，其中由于氧化物涂层的原因，x 略大于理论值 1，在 x 射线衍射分析中发现氧化硅具有从几纳米到几十纳米的纳米尺寸的硅细微地分散在氧化硅中的结构。可以通过在至少 400℃ 的温度下在惰性的非氧化气氛中热处理氧化硅粉末，将氧化硅颗粒转变为具有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒来进行歧化反应，由此将具有可控尺寸的硅微晶体分散到 SiO_2 的基质中。具有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒被认为是可用作负电极活性材料，因为这些颗粒的电池容量小于硅的电池容量，却是碳的电池容量 5 到 6 倍（以重量计），并且所述颗粒具有相对小的体积膨胀。

[0004] 可以通过向具有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒中加入粘合剂例如聚偏氟乙烯或者聚酰亚胺来制备电极。当使用聚偏氟乙烯 (PVdF) 作为电化学中的标准粘合剂时，电极表现出不良的循环特性，因为在几次反复的充电 / 放电循环后，其可逆容量减小。当粘合剂是聚酰亚胺（包括加热能变成聚酰亚胺的聚酰胺酸）时，其循环特性得到改善，但是第一次循环效率低至约 70%。这意味着电池在实际制造时，正电极需要具有额外的电池容量。这样无望电池容量的增加对应于单位活性材料重量的 5 或 6 倍的容量增加。在 JP-AH11-102708，JP-A H11-126612，JP 3422390，JP 3422391，JP 3422392 以及 JP 3422389 中提出了包括碳或者合金作为负电极材料且聚酰胺 - 酰亚胺树脂作为粘合剂的负电极。从未尝试过将聚酰胺 - 酰亚胺树脂用于硅基负电极材料。在 JP-A 2009-152037 中记载了可以将聚酰胺 - 酰亚胺树脂用于氧化硅基负电极材料中。然而，没有记载使用聚酰胺酰亚胺树脂的具体实施例。

[0005] 含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒的实际问题在于第一次循环效率非常低。这个问题可以通过补偿容量的不可逆部分或者限制不可逆容量来克服。例如，据报道，预先使用 Li 金属掺杂氧化硅的方法可以有效补偿容量的不可逆部分。锂金属的掺杂可通过将锂箔附贴在负电极活性材料的表面 (JP-A 11-086847) 或者通过将锂气相沉积在负电极活性材料的表面上 (JP-A 2007-122992) 来实施。对于附贴锂箔，与包含含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒的负电极的第一次循环效率匹配的薄锂箔很难获得，或即使能够获得，价格

也会高得惊人。 锂气体的沉积使制备过程变得复杂，并且不切实际。

[0006] 除了锂掺杂，还公开了通过增加 Si 的重量比来增强负电极的第一次循环效率。一种方法是通过向含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒中加入 Si 颗粒来减小氧的重量百分比 (JP 3982230)。在另外一种方法中，在生产氧化硅的相同阶段产生并淀积硅气体，获得硅和氧化硅的混合固体 (JP-A 2007-290919)。

[0007] 与含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒相比，硅作为活性材料具有高的第一次循环效率和高的电池容量，但是在充电中显示高达 400% 的体积膨胀。甚至在含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒与含碳材料的混合物中加入硅时，也不能保持含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒的体积膨胀的百分数，最终为了将电池容量抑制在 1,000mAh/g，必须加入至少 20wt% 的含碳材料。通过同时产生硅和氧化硅气体来获得混合固体的方法具有的工作缺点是，硅的低的蒸气压需要在超过 2,000℃ 的高温度的过程。

[0008] 引用列表

- [0009] 专利文献 1 : JP3008228
- [0010] 专利文献 2 : JP3242751
- [0011] 专利文献 3 : JP3846661
- [0012] 专利文献 4 : JP2997741
- [0013] 专利文献 5 : JP3918311
- [0014] 专利文献 6 : JP-A H11-102708
- [0015] 专利文献 7 : JP-A H11-126612
- [0016] 专利文献 8 : JP3422390
- [0017] 专利文献 9 : JP3422391
- [0018] 专利文献 10 : JP3422392
- [0019] 专利文献 11 : JP3422389
- [0020] 专利文献 12 : JP-A 2009-152037
- [0021] 专利文献 13 : JP-A H11-086847
- [0022] 专利文献 14 : JP-A 2007-122992
- [0023] 专利文献 15 : JP3982230
- [0024] 专利文献 16 : JP-A 2007-290919

发明内容

[0025] 本发明的目的是提供一种用于非水电解质二次电池的负电极，其包括含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒作为活性材料，该活性材料表现出高的第一次循环充电 / 放电效率和改善的循环性能，并且能够维持高的电池容量和低的体积膨胀。本发明的另一目的是提供一种使用该负电极的锂离子二次电池。

[0026] 如上文所讨论的，含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒构成负电极活性材料，该负电极活性材料具有超越含碳材料的高电池容量并且使硅基负电极活性材料所固有的体积膨胀变化最小化，但是缺点在于第一次循环充电 / 放电效率的降低。本发明人致力于寻找一种与活性材料（也就是含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒）结合在一起的粘合剂，以消除第一次循环充电 / 放电效率低的缺陷。发现聚酰亚胺粘合剂（包括在加热时变为聚酰亚胺

的聚酰胺酸)具有优良的循环特性,但是由于聚酰亚胺本身可与锂发生反应而引起第一次循环效率的降低。发现另一方面,与锂反应较小的聚偏氟乙烯或者类似的粘合剂(除了聚酰亚胺)提高了第一次循环效率,但是会引起循环特性的降低。非常出人意料地,本发明人发现使用特定的聚酰胺-酰亚胺树脂作为粘合剂达到同时改善第一次循环充电/放电效率和循环特性。当使用该负电极构造电池的时候,可以减少正电极,否则过度要求该正电极。电池容量的增大和昂贵正电极的减少保证了非水电解质二次电池的工业低成本生产。

[0027] 一方面,本发明提供了一种用于非水电解质二次电池的负电极,其包含:(A)颗粒,其含有分散在 SiO_2 中的 Si,和(B)聚酰胺-酰亚胺树脂,其包含酰胺/酰亚胺的比例为 25/75 到 99/1 的酰胺和酰亚胺基团,并且重均分子量至少为 10,000。

[0028] 在一个优选实施方案中,颗粒(A)还涂覆有碳。

[0029] 在一个优选实施方案中,基于电极的重量,成分(A)和(B)各自的存在量为 70 到 99.9% 的重量以及 0.1 到 30% 的重量。

[0030] 还提供了一种包含该负电极的锂离子二次电池。

[0031] 发明的有益效果

[0032] 包含含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒(作为活性材料)以及聚酰胺-酰亚胺树脂(作为粘合剂)的负电极显示出高的第一次循环充电/放电效率和改善的循环特性,同时还能够维持高的电池容量和低的体积膨胀。其适用于非水电解质二次电池中。使用所述负电极的锂离子二次电池的性能良好。

具体实施方式

[0033] 这里所使用的“平均颗粒尺寸”指的是利用激光衍射散射方法的颗粒尺寸分布测量结果中的重量平均颗粒尺寸。

[0034] 根据本发明的用于非水电解质二次电池的负电极定义为包括:(A)颗粒,其含有分散在 SiO_2 中的 Si;和(B)聚酰胺-酰亚胺树脂,其包含酰胺/酰亚胺的比例为 25/75 至 99/1 的酰胺和酰亚胺基团,并且重均分子量至少为 10,000。

[0035] A) 含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒

[0036] 该颗粒能够吸收和释放锂离子。在颗粒中,硅的微粒分散在 SiO_2 基质内。硅的微粒优选具有 0.1 到 50 μm 的颗粒尺寸,更优选 1 到 20 μm 。

[0037] 含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒在非水电解质二次电池的负电极中用作活性材料。用于制备该颗粒的合适方法包括:方法(1)包括烧制硅的细颗粒和硅基化合物的混合物的步骤,以及方法(2)包括的步骤为对二氧化硅和金属硅的混合物进行加热来形成一氧化硅气体,冷却气体使无定形氧化硅沉积(或者加热有机硅化合物形成一氧化硅气体,冷却该气体使无定形氧化硅沉积),然后在至少 400°C 的温度下对无定形氧化硅进行热处理来实施歧化反应。优选方法(2),因为能够获得含有均匀分散的硅微晶的颗粒。

[0038] 可使用杂质元素对含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒(A)进行掺杂,杂质元素典型地选自 Ni、Mn、Co、B、P、Fe、Sn、In、Cu、S、Al 和 C。这样的掺杂可在对二氧化硅和金属硅的混合物进行加热以形成一氧化硅气体,和冷却该气体使氧化硅沉积来制备氧化硅的同时实施。例如,将杂质元素混合到二氧化硅和金属硅的混合物中,使用硅

和杂质元素的化合物作为金属硅，或者掺杂有杂质元素的化合物作为二氧化硅。

[0039] 形成含有分散在 SiO_2 中的 Si 作为成分 (A) 的颗粒，使得氧 / 硅的摩尔比略大于理论值 1，也就是 $1.0 < \text{氧} / \text{硅} (\text{摩尔比}) < 1.1$ 。通过在酸性环境中蚀刻这样形成的颗粒，可以选择性地从颗粒中仅去除 SiO_2 。通过选择性地仅去除 SiO_2 ， $0.2 < \text{氧} / \text{硅} (\text{摩尔比}) < 1.1$ 的范围是可能的。当其组成没有特别限定时，这里所使用的酸性环境可以是水溶液，或者是含有酸的气体。例子包括氢氟酸、盐酸、硝酸、过氧化氢、硫酸、乙酸、磷酸、铬酸、以及焦磷酸、这些酸可单独使用或者是两种或更多种混合使用。处理温度没有特别的限定。通过上文中所述的处理，就可得到含有分散在 SiO_2 中的 Si，并且在 $0.2 < \text{氧} / \text{硅} (\text{摩尔比}) < 1.1$ 范围之内的颗粒。

[0040] 为了获得导电性，颗粒 (A) 优选表面涂覆有碳。可通过将颗粒 (A) 与导电的颗粒例如碳混合，或者通过在颗粒 (A) 的表面实施有机化合物气体的化学气相沉积 (CVD)，或者两种方法的结合来形成涂覆颗粒。优选 CVD 步骤。

[0041] CVD 步骤可在上述的对硅基化合物进行热处理的同时进行，或者有机化合物气体在颗粒 (A) 表面的 CVD 可作为单独的步骤实施。可通过将有机化合物气体引入对硅基化合物实施热处理的反应器中来进行有效的碳涂覆。特别地，硅基化合物或者颗粒 (A) 在 700 到 1200°C 的温度下，在 50Pa 到 30,000Pa 的低压下，在有机化合物气体中进行 CVD。在 CVD 过程中的压力优选为 50Pa 到 10,000Pa，更优选 50 到 2,000Pa。如果 CVD 在超过 30,000Pa 的压力下进行，则涂覆材料可具有更多部分的具有石墨结构的石墨材料，当用作非水电解质二次电池的负电极时导致了减小的电池容量和劣化的循环特性。CVD 温度优选在 800 到 1,200°C 的范围，更优选 900 到 1,100°C。在低于 700°C 的温度下，处理也许不可避免地持续更长的时间。高于 1,200°C 的温度可在 CVD 处理过程中引起颗粒的熔化和团聚。因为导电涂层不是形成在团聚界面上，所以得到的材料在用作非水电解质二次电池的负电极时可能遭受循环特性劣化。虽然处理时间可以适当地根据所希望得到的碳覆盖率、处理温度、有机化合物气体的浓度（流速）和数量等来确定，然而 1 到 10 个小时、特别是 2 到 7 个小时的时间是成本有效的。

[0042] 用于产生有机化合物气体的有机化合物是典型在非酸性的氛围中，在热处理温度下热分解形成碳或者石墨的化合物。示例性的有机化合物包括烃例如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、异丁烷、以及己烷、单独或其混合、一个到三个环的芳香烃例如苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯基甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、苯并呋喃、吡啶、蒽、以及菲、单独或其混合，以及上述物质的混合物。同样，煤气轻油、杂酚油、以及从焦蒸馏步骤中获得的蒽油、与石脑油裂解焦油一样、单个或其混合都是可用的。

[0043] 在碳涂覆的颗粒中，碳的覆盖率（或者涂覆重量）优选 0.3 到 40 重量%，更优选 0.5 到 30%，但是并不限于此。少于 0.3wt% 的碳覆盖率不能赋予满意的电导率，在用作非水电解质二次电池的负电极材料时导致了循环特性劣化。超过 40wt% 的碳涂覆率并不可获得进一步的效果。

[0044] 颗粒 (A) 以及涂覆的颗粒具有不特别限定的物理特性（例如，颗粒尺寸以及表面积）。例如，优选平均颗粒尺寸为 0.1 到 30 μm ，更加优选 0.2 到 20 μm 的范围。优选 0.5 到 30 m^2/g 的 BET 比表面积，更加优选 1 到 20 m^2/g 的范围。

[0045] B) 聚酰胺-酰亚胺树脂

[0046] 这里所使用的聚酰胺-酰亚胺树脂含有酰胺/酰亚胺的比率为 25/75 到 99/1 的酰胺和酰亚胺基，并且重均分子量为至少 10,000。这样的聚酰胺-酰亚胺树脂可单独使用或者两种或更多种混合使用。

[0047] 在聚酰胺-酰亚胺树脂中，酰胺基数量与酰亚胺基数量的比率可根据分别能与聚胺或者多异氰酸酯反应生成酰胺和酰亚胺基的多官能团的羧酸与多官能团的酸酐的比例来预先设置。也就是，酰胺基数量可由多官能团的羧酸中的羧基数量和由多官能团的酸酐中的羧基（除了酸酐群）数量之和来预先设置，而酰亚胺基数量可由多官能团的酸酐中的酸酐基数量来预先设置。

[0048] 在聚酰胺-酰亚胺树脂中，酰胺基数量与酰亚胺基数量的比率（简单表示为“酰胺/酰亚胺比”）为从 25/75 至 99/1，优选从 40/60 到 90/10。如果酰胺/酰亚胺比率低于 25/75，就不能获得需要的二次电池的第一次循环效率。如果酰胺/酰亚胺比率大于 99/1，则经过多次循环后，二次电池的容量保持性恶化，不能提供所需要的效果。

[0049] 聚酰胺-酰亚胺树脂应当具有至少为 10,000 的重均分子量 (Mw)，优选 10,000 到 200,000，更优选 10,000 到 100,000。如果 Mw 小于 10,000，则在 100 次循环以后，非水电解质二次电池的容量保持性恶化，不能提供所需要的效果。聚酰胺-酰亚胺树脂的 Mw 值可通过所使用的单体中官能团的比率，聚合反应条件例如温度，以及催化剂的类型和数量来控制。

[0050] 应指出的是，聚酰胺-酰亚胺树脂的 Mw 由凝胶渗透色谱法 (GPC) 来确定。更具体地，通过具有色谱柱 TSKgel SuperAW (2500, 3000, 4000, 5000) 的 GPC 系统 HCL-8220 (Tosoh Corp.)，使用在其中加入 10mmol 溴化锂作为洗脱剂和聚乙二醇作为标准溶液的高速液相色谱 DMF 来测量 Mw。

[0051] 对制备聚酰胺-酰亚胺树脂的方法进行描述。这里使用的聚酰胺-酰亚胺树脂可通过下面的方法制备：使选自多官能团羧酸酐，多官能团羧酸及其混合物中的 (I) 酸性成分与选自多官能团异氰酸酯，多官能团胺及其混合物中的成分 (II) 进行反应。多官能团羧酸酐 (a) 和多官能团羧酸 (b) 可以按给出了摩尔比例的这样的量来使用： $100/0 \leq a/b < 0/100$ 。在聚酰胺-酰亚胺树脂中酰胺与酰亚胺基的数量比率可通过上述测量方法来预先设置。在一个实施例中，酰胺和酰亚胺基的数量比例，即 25/75 的酰胺/酰亚胺比例可以通过如下方法设定：如果成分 (a) 是四官能团羧酸二酐，成分 (b) 是双官能团羧酸，则通过提供 $(a)/(b) = 75/25$ 来设定，或者如果成分 (a) 是四官能团羧酸二酐与三官能团羧酸酐的 1/1 的混合物，成分 (b) 是双官能团羧酸，则通过提供 $(a)/(b) = 100/0$ 来设定。在另外一个实施例中，酰胺和酰亚胺基的数量比例，即 99/1 的酰胺/酰亚胺比可以通过如下方法设定：如果成分 (a) 是四官能团羧酸二酐，成分 (b) 是双官能团羧酸的时候，通过提供 $(a)/(b) = 1/99$ 来设定，或者如果成分 (a) 是四官能团羧酸二酐与三官能团羧酸酐的 1/1 的混合物，成分 (b) 是双官能团羧酸的时候，通过提供 $(a)/(b) = 1/74$ 来设定。这些实施例仅仅是示例性的设定，并不解释为限定。

[0052] 合适的多官能团羧酸酐包括具有羧酸酐基和羧基的化合物以及具有多个羧酸酐基的化合物，例如，芳香族的多官能团羧酸酐如偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、二苯基砜四甲酸二酐、氧双邻苯二甲酸二酐、以及脂环族的多官能团羧酸

酐如 1, 3, 4- 环己烷三甲酸 -3, 4- 酐、1, 2, 3, 4- 丁烷四甲酸二酐、它们可以单独使用, 或者两种或更多种混合使用。也可以使用上述的衍生物, 例如, 偏苯三酸酐的烷基酯, 以及能够形成分子内的酸酐的偏苯三甲酸或者氯化三酸酐。这些物质中, 考虑到成本和可用性, 优选使用偏苯三酸酐。能够理解, 在使用同时含有酸酐基和羧基作为官能团的化合物例如偏苯三酸酐时, 聚酰胺 - 酰亚胺树脂可不通过使用多官能团的羧酸来获得。

[0053] 合适的多官能团羧酸包括芳香族的多官能团羧酸, 脂肪族的多官能团羧酸, 非饱和的脂肪族多官能团羧酸, 以及脂环族的多官能团羧酸; 该芳香族的多官能团羧酸例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二酸、二苯基甲烷二甲酸、二苯乙醚二甲酸、二苯砜二甲酸、均苯四酸; 脂肪族的多官能团羧酸例如丁二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、以及 1, 2, 3, 4- 丁烷四羧酸; 非饱和的脂肪族多官能团羧酸例如顺丁烯二酸、反丁烯二酸; 脂环族的多官能团羧酸例如 4- 环己烯基 -1, 2- 二羧酸、这些物质都可以单独使用、或者是两种或更多种混合使用。也可以使用上述的衍生物, 例如脂类和酸酐; 脂类如二甲基对苯二甲酸脂、酸酐如邻苯二甲酸酐。这些物质中, 考虑到成本和可用性, 优选对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸、以及癸二酸, 最优选间苯二甲酸。

[0054] 合适的多官能团异氰酸酯包括二苯甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二环己烷甲烷二异氰酸酯、以及多异氰酸酯例如二苯甲烷二异氰酸酯的低聚物和甲苯二异氰酸酯的低聚物, 这些物质可以单独使用, 也可以两种或者更多种混合使用。这些物质中, 考虑到成本和可用性, 优选二苯甲烷二异氰酸酯, 最优选 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯。也可以使用这些物质的衍生物, 例如苯酚、二甲苯酚、酮等的封闭 (block) 异氰酸酯。

[0055] 合适的多官能团胺包括苯二胺、二氨基二苯甲烷、亚甲基二胺、间苯二甲基二胺、萘二胺、甲苯二胺、联甲苯胺二胺、以及六亚甲基二胺、这些物质可以单独使用, 或者是两种或者更多种混合使用。这些物质中, 考虑到成本和可用性, 优选二氨基二苯甲烷, 最优选 4, 4' - 二氨基二苯甲烷。

[0056] 可通过例如异氰酸酯方法和酰基氯方法的标准方法来制备聚酰胺 - 酰亚胺树脂。由于其反应性和成本, 优选异氰酸酯方法。

[0057] 当制备聚酰胺 - 酰亚胺树脂时, 聚合反应可在溶剂中实现。合适的溶剂包括: 含有酰胺的极性溶剂例如 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)、N- 乙基 -2- 吡咯烷酮、N, N' - 二甲基乙酰胺 (DMAc), 以及 N, N' - 二甲基甲酰胺 (DMF); 内酯溶剂例如 γ -丁内酯和 δ -戊内酯; 酯溶剂例如己二酸二甲酯和丁二酸二甲酯; 酚类溶剂例如苯甲酚和二甲苯酚; 醚类溶剂例如二甘醇单甲醚; 含硫的溶剂例如二甲基亚砷; 芳香族烃溶剂例如二甲苯和石脑油。这些物质中, 最优选 NMP, 因为其具有溶解能力并促进反应。这些溶剂可单独使用, 或者是两种或者更多种结合使用。聚合反应中可使用催化剂。合适的催化剂包括: 胺例如三亚乙基二胺和吡啶, 磷基催化剂例如磷酸三苯酯和亚磷酸三苯酯, 金属催化剂例如辛酸锌 (zinc octenoate) 和辛酸锡 (tin octenoate)。所加的催化剂的数量没有特别的限制, 只要它不妨碍反应。优选地, 以基于树脂以重量计 0.1 到 1% 的量使用催化剂。

[0058] 虽然聚合反应的温度没有特别的限定，但优选温度为 50 到 200℃，特别优选 80 到 150℃。在低于 50℃ 的温度下，反应进行得缓慢，到反应完成可能需要长的时间。高于 200℃ 的温度可增加副反应的可能性，同时增加了表明反应系统凝胶化的聚酰胺-酰亚胺树脂变为三维的可能性。

[0059] 当使用多官能团胺时，首先生成酰胺酸，接下来进行环化步骤以形成酰亚胺环。该环化步骤可在聚酰胺-酰亚胺树脂的聚合反应系统中进行。可替代地，一旦取出酰胺酸状态的树脂溶液，可在随后的成型步骤中进行环化过程。

[0060] 负电极

[0061] 根据本发明的用于非水电解质二次电池的负电极定义为包括：(A) 含有分散在 SiO_2 中的 Si 的颗粒，和 (B) 上文中限定的聚酰胺-酰亚胺树脂。成分 (A) 的存在量优选为 70 到 99.9 重量%，更优选为 80 到 99 重量%，以电极重量计。成分 (B) 的存在量优选为 0.1 到 30 重量%，更优选为 1 到 20 重量%，以电极重量计。该数量是按照固体计算的。

[0062] 可将导电剂例如石墨加入到负电极中。这里所使用的导电剂类型没有特别的限定，只要是导电性的材料，并且在电池中不会分解或者变化。说明性的导电剂包括粉末或者纤维形式的金属例如 Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn 和 Si、天然石墨、合成石墨、各种焦炭粉、中间相碳、气相生长的碳纤维、沥青基的碳纤维、PAN 基的碳纤维，以及通过烧制各种树脂得到的石墨。导电剂优选以电极重量计为 0.1 到 30% 的量加入，特别优选以电极重量计为 1 到 10%。

[0063] 除了聚酰胺-酰亚胺树脂，粘度改性剂例如羧甲基纤维素，聚（丙烯酸钠）之外，也可以加入其它的丙烯酸类聚合物或者脂肪酸酯。粘度改性剂的加入量典型地为电极重量的 0.01 到 10%。

[0064] 例如通过下述工序使用负电极材料可制备成形的负电极。通过将颗粒 (A)，聚酰胺-酰亚胺树脂 (B)，以及任选添加剂例如导电剂结合在一起，将它们在溶剂（适于溶解或者分散粘合剂的）例如 NMP 或水中捏合以形成浆料混合物，并将混合物以片状形式施加于集流体上，来制备负电极。这里使用的集流体可以是通常用作负电极集流体的任何材料的箔，例如铜或镍箔，而其厚度和表面处理情况没有特别的限制。将混合物成形或成型为片状的方法没有限定，任何公知的方法都是可用的。

[0065] 非水电解质二次电池

[0066] 可使用上述限定的负电极来构造锂离子二次电池。锂离子二次电池的特征在于负电极的使用，而正电极、电解质、非水溶剂、分隔体、集流体的材料和电池设计可以是公知的，没有特别的限制。例如，这里使用的正电极活性材料可以选自过渡金属氧化物例如 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMn_2O_4 ， $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ， V_2O_5 ， MnO_2 ， TiS_2 和 MoS_2 ，以及硫属元素化合物。这里使用的电解质可以是锂盐例如非水溶液形式的六氟磷酸锂和高氯酸锂。非水溶剂的例子包括碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、二甲氧基乙烷、 γ -丁内酯、2-甲基四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、以及碳酸氟乙烯，单独或其混合。其它多种非水电解质和固态电解质也是可用的。

[0067] 本发明的负电极还可用于电化学电容器。电化学电容器的特征在于包含上述的负电极，同时其它的材料例如电解质和分隔体以及电容器设计没有特别的限定。使用

的电解质的例子包括锂盐例如六氟磷酸锂、高氯酸锂、氟硼酸锂、六氟砷酸锂的非水溶液，示例性的非水溶剂包括碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲氧乙烷、 γ -丁内酯、以及 2-甲基四氢呋喃，单独或者两种或更多种结合。其它多种非水电解质和固态电解质也是可用的。

[0068] 实施例

[0069] 下文以说明而非限定的方式给出本发明的实施例。

[0070] 实施例 1

[0071] 导电颗粒的制备

[0072] 将 100g 的平均颗粒尺寸为 $5\mu\text{m}$ ，BET 比表面积为 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化硅 SiO_x ($x = 1.01$) 颗粒装入分批式加热炉中。使用油密封旋转真空泵的方式将炉抽空，同时将加热炉加热到 $1,100^\circ\text{C}$ 。一旦达到该温度，就将 CH_4 气体以 0.3NL/分钟 通入炉内，在那里进行 5 个小时的碳涂覆处理。在处理过程中维持 800Pa 的降低压力。在处理结束时，将炉冷却，回收 97.5g 黑色颗粒，也就是具有分散在 SiO_2 中的 Si 的碳涂覆颗粒。黑色颗粒具有 $5.2\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸，BET 比表面积为 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ ，由于基于黑色颗粒的 $5.1\text{wt}\%$ 的碳涂层，这些颗粒是导电的。

[0073] 酰胺 / 酰亚胺比率为 50/50 的聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0074] 在氮气流中，在 2-L 的四颈烧瓶中装入 192.0g (1.0 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐， 250.0g (1.0 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯，以及 708g 的 NMP，在 100°C 下加热 3 小时。之后，将温度升高到 120°C ，在该温度下进行 6 小时的反应。使用 118g 的 NMP 对反应混合物进行稀释以提供聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液。通过 GPC 分析，树脂具有的重均分子量 (Mw) 为 $18,000$ 。

[0075] 负电极的制备

[0076] 通过将 90 重量份的导电颗粒与 10 重量份的聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液混合，并在其中加入 20 重量份的 NMP，形成浆料。将浆料涂覆在 $12\mu\text{m}$ 厚的铜箔上，通过改变间隙形成不同的厚度，在 80°C 下干燥 1 小时。使用辊式送料冲床使涂覆过的箔在压力下成形为电极片。将电极片在 350°C 下真空干燥 1 小时，之后冲压出 2cm^2 的片作为负电极。

[0077] 正电极的制备

[0078] 通过将 94 重量份的 LiCoO_2 (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. 的商业名为 Cellseed C-10) 与 3 重量份的乙炔黑 (Denki Kagaku Kogyo K.K.) 以及 3 重量份的聚偏氟乙烯 (PVdF, Kureha Corp. 的商业名 KF- 聚合物) 混合，并在其中加入 30 重量份的 NMP，形成浆料。将浆料涂覆在 $15\mu\text{m}$ 厚的铝箔上并在 80°C 下干燥 1 小时。使用辊式送料冲床使涂覆过的箔在压力下成形为电极片。将电极片在 150°C 下真空干燥 10 小时，然后冲压出 2cm^2 的片作为正电极。

[0079] 电池测试

[0080] 为了评估负电极的充电 / 放电特性，在氩气手套箱内构建了测试锂离子二次电池。使用金属锂作为对电极。使用的电解质溶液是六氟磷酸锂在碳酸乙二酯与碳酸二乙酯的 1/1 (体积) 混合物中的浓度为 1mol/升 的非水电解质溶液。使用的分隔体是厚度为 $30\mu\text{m}$ 的多孔聚乙烯膜。

[0081] 从手套箱中取出这样构建的锂离子二次电池，并保持在 25°C 的低温恒温室内。

使用二次电池充电 / 放电测试机 (Nagano K.K.), 在电池上进行充电 / 放电测试。使用 $0.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流进行充电, 直到测试电池的电压达到 0.005V 。使用 $0.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流进行放电, 当电池的电压达到 1.4V 时停止。确定第一次循环充电 / 放电容量和第一次循环效率 (由第一次循环放电容量除以第一次循环充电容量给出)。

[0082] 使用由 LiCoO_2 、乙炔黑和 PVdF 制备的正电极和由导电颗粒和聚酰胺 / 酰亚胺树脂制备的负电极, 在氩气手套箱中构建另一个测试锂离子二次电池。调节正电极和负电极的容量, 使第一次循环效率与使用锂对电极的测试电池基本上相等。使用的电解质溶液是六氟磷酸锂在碳酸乙二酯与碳酸二乙酯的 1/1 (体积) 混合物中的浓度为 $1\text{mol}/\text{升}$ 的非水电解质溶液。使用的分隔体是厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的多孔聚乙烯膜。

[0083] 从手套箱中取出这样构建的锂离子二次电池, 并保持在 25°C 的低温恒温室内。使用二次电池充电 / 放电测试机 (Nagano K.K.) 在电池上进行充电 / 放电测试。使用等于 0.5CmA 的恒电流进行充电, 直到测试电池的电压达到 4.2V 。在达到 4.2V 时, 减小电流, 继续恒压充电到等于 0.1CmA 的电流。使用等于 0.5CmA 的恒电流进行放电, 当电池到电压达到 2.5V 时停止。这样的充电 / 放电测试重复 100 次, 在要评估的锂离子二次电池上完成 100 次循环充电 / 放电的测试。表 1 中记录了第一次循环放电容量, 经过 100 次循环后的放电容量, 以及经过 100 次循环后的容量保持性 (由第 100 次循环放电容量除以第一次循环放电容量得到)。

[0084] 实施例 2

[0085] 酰胺 / 酰亚胺比率为 75/25 的聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0086] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 96.0g (0.5 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐, 83.0g (0.5 摩尔) 的间苯二甲酸作为多官能团的羧酸, 250.0g (1.0 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 708g 的 NMP。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0087] 实施例 3

[0088] 酰胺 / 酰亚胺比率为 87.5/12.5 的聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0089] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 48.0g (0.25 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐, 124.5g (0.75 摩尔) 的间苯二甲酸作为多官能团的羧酸, 250.0g (1.0 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 708g 的 NMP。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0090] 实施例 4

[0091] 酰胺 / 酰亚胺比率为 87.5/12.5 的高分子量聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0092] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 48.0g (0.25 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐, 83.0g (0.5 摩尔) 的间苯二甲酸作为多官能团的羧酸, 250.0g (1.0 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 708g 的 NMP, 在 150°C 升高温度下进行反应。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0093] 实施例 5

[0094] 酰胺 / 酰亚胺比率为 75/25 的高分子量聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0095] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 96.0g (0.5 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐, 83.0g (0.5 摩尔) 的间苯二甲酸作为多官能团的羧酸, 250.0g (1.0 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 708g 的 NMP, 在 140℃ 的升高温度下进行反应。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0096] 实施例 6

[0097] 酰胺 / 酰亚胺比率为 40/60 的聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0098] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 92.16g (0.48 摩尔) 的偏苯三酸酐和 38.64g (0.12 摩尔) 的苯甲酮四羧酸二酐作为多官能团的羧酸酐, 150.0g (0.6 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 912g 的 NMP, 在 180℃ 的升高温度下进行反应。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0099] 对比实施例 1

[0100] 酰胺 / 酰亚胺比率为 50/50 的低分子量聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0101] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 192.0g (1.0 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐, 237.5g (0.95 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 708g 的 NMP。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0102] 对比实施例 2

[0103] 酰胺 / 酰亚胺比率为 75/25 的低分子量聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0104] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 96.0g (0.5 摩尔) 的偏苯三酸酐作为多官能团的羧酸酐, 83.0g (0.5 摩尔) 的间苯二甲酸作为多官能团的羧酸, 237.5g (0.95 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 708g 的 NMP。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0105] 对比实施例 3

[0106] 酰胺 / 酰亚胺比率为 20/80 的聚酰胺 - 酰亚胺树脂溶液的制备

[0107] 如实施例 1 一样制备聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液, 不同之处在于使用 23.04g (0.12 摩尔) 的偏苯三酸酐和 57.96g (0.18 摩尔) 的二苯甲酮四甲酸二酐作为多官能团的羧酸酐, 150.0g (0.6 摩尔) 的 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯作为多官能团的异氰酸酯, 以及 1166g 的 NMP, 在 180℃ 的升高温度下进行反应。如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0108] 对比实施例 4

[0109] 聚酰亚胺

[0110] 如实施例 1 一样进行电池测试, 不同之处在于使用聚酰亚胺树脂 U-vanishA (Ube Industries, Ltd.) 作为粘合剂。结果同样记录在表 1 中。

[0111] 对比实施例 5

[0112] 聚酰胺

[0113] 如实施例 1 一样制备聚酰胺树脂溶液，不同之处在于使用 83.0g(0.5 摩尔)的间苯二甲酸和 101.0g(0.5 摩尔)的癸二酸作为多官能团的羧酸，75.0g(0.3 摩尔)的 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和 121.8g(0.7 摩尔)的甲苯二异氢酸盐作为多官能团的异氰酸酯，以及 439g 的 NMP，在 160℃ 的升高温度下进行反应。如实施例 1 一样进行电池测试，不同之处在于使用此处制备的聚酰胺 / 酰亚胺树脂溶液。结果同样记录在表 1 中。

[0114] 对比实施例 6

[0115] 如实施例 1 一样进行电池测试，不同之处在于使用聚偏氟乙烯树脂 KF- 聚合物 (Kureha Corp.) 作为粘合剂。结果同样记录在表 1 中。

[0116] 应注意，使用 LiCoO_2 对电极的测试结果以每个电池的容量 (mAh) 的形式记录出来。因为相对于与 Li 结合的负电极来说，Li 被认为具有足够高的容量，因此该测试适于计算所针对的负电极的容量。

[0117] 表 1

[0118]

		酰胺/酰亚胺比率	Mw	第一次循环充电容量(上方)以及第一次循环放电容量(下方), 相对于 Li 对电极 (mAh/g 的混合物)	第一次循环效率 (%)	第一次循环充电容量(上方)以及第 100 次循环放电容量(下方), 相对于 LiCoO_2 对电极 (mAh)	100 次循环以后的容量保持率 (%)
实 施 例	1	50/50	18,000	1720 1287	74.8	5.41 4.76	88
	2	75/25	16,000	1712 1284	75.0	5.42 4.83	89
	3	87.5/12.5	11,000	1696 1289	76.0	5.50 4.84	88
	4	87.5/12.5	93,000	1690 1288	76.2	5.51 4.90	89
	5	75/25	88,000	1681 1276	75.9	5.49 4.88	89
	6	40/60	15,000	1734 1283	74.0	5.35 4.76	89
对 比 实 施 例	1	50/50	9,000	1729 1285	74.3	5.37 4.46	83
	2	75/25	7,000	1709 1279	74.8	5.41 4.38	81
	3	20/80	15,000	1760 1285	73.0	5.28 4.54	86
	4	0/100		1791 1297	72.4	5.23 4.61	88
	5	100/0	50,500	1680 1260	75.0	5.42 3.79	70
	6			1689 1233	73.0	5.28 0.16	3

[0119] 使用低分子量聚酰胺 - 酰亚胺树脂 (对比实施例 1 和 2)，聚酰胺树脂 (对比实施例 5)，以及聚偏氟乙烯 (对比实施例 6) 的电极，在 100 次循环后显示出低的容量保持率，使用酰胺 / 酰亚胺比率为 20/80 的聚酰胺 - 酰亚胺树脂 (对比实施例 3) 的电极，在

100 次循环后的容量保持率以及第一次循环效率，相对于本发明的电极来说是有些低劣的。实施例 1 与对比实施例 4 的对比显示了 2.4% 的第一次循环效率差别，10mAh/g 的放电容量差别相对于 Li 对电极。当负电极和正电极结合时，必须提供与初始效率匹配的正电极。对比实施例 4 中的正电极需要与额外的 494mAh/g 的初始效率匹配，而实施例 1 中的正电极需要与额外的 433mAh/g 的初始效率匹配。实施例 1 允许制备具有更高容量的电池。