



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105431967 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 23

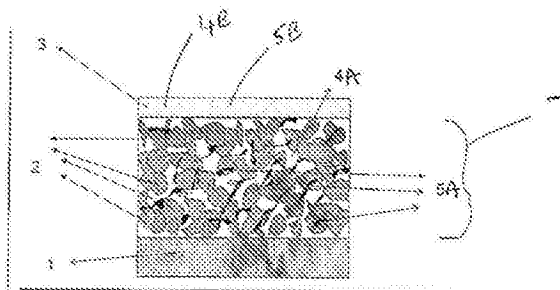
- (21) 申请号 201480034854. X H01M 4/133(2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 06. 20 H01M 4/134(2006. 01)
- (30) 优先权数据 H01M 4/139(2006. 01)
2, 820, 468 2013. 06. 21 CA H01M 4/40(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 H01M 4/583(2006. 01)
2015. 12. 18 H01M 4/62(2006. 01)
- (86) PCT国际申请的申请数据 H01M 4/66(2006. 01)
PCT/CA2014/050585 2014. 06. 20 H01M 4/70(2006. 01)
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02014/201569 FR 2014. 12. 24
- (71) 申请人 魁北克电力公司
- 地址 加拿大魁北克
- (72) 发明人 K·扎吉布 D·勒布朗 A·盖尔斐
- J·托提尔 P·查尔斯特
- (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
- 11247
- 代理人 唐秀玲 林柏楠
- (51) Int. Cl.
- H01M 4/04(2006. 01)
- H01M 4/02(2006. 01)
- H01M 4/13(2006. 01)

权利要求书3页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称
用于高能电池的负极

(57) 摘要

本发明涉及包含负极材料、保护材料和集流体的负极。负极材料为包含活性材料、至少一种电子导电剂和至少一种粘结剂的混合物。活性材料可为锂硅合金或二氧化硅和锂的合金。本发明还涉及制备负极的方法。本发明进一步涉及负极在制造电池中的用途。



1. 包含负极材料、保护材料和集流体的负极。
2. 根据权利要求 1 所述的负极,其中所述负极材料为包含活性材料、至少一种电子导电剂和粘结剂的混合物。
3. 根据权利要求 2 所述的负极,其中所述活性材料为硅和锂的合金或二氧化硅和锂的合金。
4. 根据权利要求 2 所述的负极,其中所述负极材料进一步包含天然或合成石墨。
5. 根据权利要求 1 所述的负极,其中所述保护材料包含至少一种电子导电剂和粘结剂。
6. 根据权利要求 2 或 5 所述的负极,其中所述负极材料中的所述电子导电剂和所述保护材料中的所述电子导电剂独立地包含至少一种电子导电碳。
7. 根据权利要求 6 所述的负极,其中所述电子导电碳选自:炭黑、乙炔黑、碳纤维如 Showa-Denko 出售的气相生长碳纤维 (VGCF)、碳纳米管和石墨烯。
8. 根据权利要求 2 或 5 所述的负极,其中所述负极材料中的所述粘结剂和所述保护材料中的所述粘结剂独立地为聚合物。
9. 根据权利要求 2 或 5 所述的负极,其中所述负极材料中的所述粘结剂和所述保护材料中的所述粘结剂独立地选自:聚偏二氟乙烯 (PVDF)、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 (PVDV-HFP)、聚酰亚胺、天然或合成橡胶、羧甲基纤维素 (CMC)、以酸形式或盐形式的藻酸盐,及其混合物。
10. 根据权利要求 2 所述的负极,其中所述负极材料在所述粘结剂中为颗粒形式,所述颗粒为所述活性材料的颗粒和所述电子导电剂的颗粒。
11. 根据权利要求 5 所述的负极,其中所述保护膜在所述粘结剂中为颗粒形式,所述颗粒为所述电子导电剂的颗粒。
12. 根据权利要求 2 所述的负极,其中所述负极材料包含,以质量计:80% -95%的所述活性材料、1% -10%的所述电子活性导电剂以及 2% -20%的所述粘结剂。
13. 根据权利要求 5 所述的负极,其中所述保护材料包含,以质量计:1% -20%的所述电子导电剂和 80% -99%的所述粘结剂。
14. 根据权利要求 1 所述的负极,其中所述集流体为包含金属的箔,所述金属优选为铝或铜。
15. 根据权利要求 1 所述的负极,其中所述集流体为包含金属和碳的箔,优选铝和碳。
16. 包含金属箔、负极材料的膜以及至少一个保护膜的负极。
17. 包含金属箔、沉积在所述金属箔上的负极材料的膜以及沉积在所述负极材料上的保护膜的负极。
18. 包含金属箔、沉积在所述金属箔上的第一保护膜、沉积在第一保护膜上的负极材料的膜以及沉积在所述负极材料的膜上的第二保护膜的负极。
19. 根据权利要求 15 或 18 所述的负极,其中所述金属箔为铜箔、铝箔或铝和碳箔。
20. 根据权利要求 17 所述的负极,其中所述金属箔为铝箔,以及在锂电池中当所述负极进行循环时,在所述负极材料的膜和所述铝箔之间的所述界面形成锂 - 铝合金。
21. 根据权利要求 18 所述的负极,其中所述金属箔为铜板。
22. 根据权利要求 15 至 21 中任一项所述的负极,其中所述金属箔的厚度为 5 至 25 μm ,

优选 10 至 15 μm 。

23. 根据权利要求 16 至 22 中任一项所述的负极,其中所述负极材料的膜的厚度为 5 至 150 μm ,优选 30 至 50 μm 。

24. 根据权利要求 16 至 22 中任一项所述的负极,其中所述保护膜的厚度为约 1 至 5 μm 。

25. 根据权利要求 16 或 17 所述的负极,其中所述负极材料包含硅和锂的合金或二氧化硅和锂的合金。

26. 制备负极的方法,其包括所述下面的步骤:

e) 制备用于形成负极材料的膜的组合物,通过在第一溶剂中混合活性材料或其前体、第一粘结剂和第一电子导电剂;

f) 制备用于形成保护膜的组合物,通过在第二溶剂中混合第二电子导电剂和第二粘结剂;

g) 在金属箔上沉积所述用于形成所述负极材料的膜的组合物,并且除去所述第一溶剂;以及

h) 在所述负极材料的膜上沉积所述用于形成所述保护膜的组合物,并且除去所述第二溶剂。

27. 制备负极的方法,其包括所述下面的步骤:

f) 制备用于形成负极材料的膜的组合物,通过在第一溶剂中混合活性材料或其前体、第一粘结剂和第一电子导电剂;

g) 制备用于形成保护膜的组合物,通过在第二溶剂中混合第二电子导电剂和第二粘结剂;

h) 在金属箔上沉积所述用于形成所述保护膜的组合物从而形成第一保护膜,并且除去所述第二溶剂;

i) 在所述第一保护膜上沉积所述用于形成所述负极材料的膜的组合物,并且除去所述第一溶剂;以及

j) 在所述负极材料的膜上沉积所述用于形成所述保护膜的组合物,并且除去所述第二溶剂。

28. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中步骤 a) 在步骤 b) 前或后进行。

29. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中通过热处理,优选在真空下,进行所述第一溶剂的除去或所述第二溶剂的除去。

30. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其进一步包括压缩所获得的元件的步骤。

31. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述第一溶剂的选择基于所述第一粘结剂。

32. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述第二溶剂的选择基于所述第二粘结剂。

33. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述第一溶剂和所述第二溶剂独立地选自:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、环戊酮和水。

34. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中第一粘结剂和第二粘结剂独立地选自:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚酰亚胺、天然或合成橡胶、羧甲基纤维素(CMC)、以酸或盐形式的藻

酸盐,及其混合物。

35. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述第一溶剂和所述第二溶剂独立地为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)或环戊酮;以及所述第一粘结剂和第二粘结剂独立地为 PVDF 或聚酰亚胺。

36. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述第一溶剂和第二溶剂各自为水;以及所述第一粘结剂和第二粘结剂独立地为天然或合成橡胶、羧甲基纤维素(CMC)或藻酸盐。

37. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中用于所述制备所述用于形成所述负极材料的膜的活性材料的所述前体为硅粉末、二氧化硅粉末或 Si-Li 合金粉末。

38. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述用于形成所述负极材料的膜的组合物包含,以质量计,约 5 至 20 份的所述第一溶剂和约 80 至 95 份的混合物,所述混合物包含,以质量计:80% -95%的所述活性材料的前体、2% -20%的所述第一粘结剂以及 1% -10%的所述电子导电碳。

39. 根据权利要求 17 或 18 所述的方法,其中所述用于形成所述保护膜的组合物包含,以质量计,约 5 至 20 份的所述第二溶剂和约 80 至 95 份的混合物,所述混合物包含,以质量计:1% -20%的所述电子导电碳以及 80% -99%的所述第二粘结剂。

40. 包括根据权利要求 1 至 25 中任一项所定义的负极的电池。

41. 根据权利要求 1 至 25 中任一项所定义的负极在电池的所述制造中的用途。

42. 包括根据权利要求 26 至 39 中任一项所定义的方法的所述制造电池的方法。

43. 根据权利要求 40 所述的电池,其为锂电池。

44. 根据权利要求 41 所述的用途,其中所述电池为锂电池。

45. 根据权利要求 42 所述的方法,其中所述电池为锂电池。

用于高能电池的负极

技术领域

[0001] 本发明一般涉及用于高能电池的负极。更具体地,本发明涉及用于锂电池的负极,其包括负极材料、保护材料和集流体。

背景技术

[0002] 基于锂离子可逆循环通过含有锂盐的电解液的电池是已知的。在这种类型的电池中,正极包括具有复合活性材料的集流体,复合活性材料一般包含允许锂离子在高压下可逆嵌入的活性材料、粘结剂、电子导电剂以及最终地离子导电剂。电解液为锂盐在液体溶剂、聚合物溶剂或聚合物凝胶中的溶液。而负极包含锂或基于锂的合金膜,或负极包含具有活性材料的集流体,该活性材料包含允许锂离子在低于正极的电压下可逆嵌入的化合物,例如碳、石墨、氧化物或硅。

[0003] 电极材料中锂离子的可逆嵌入导致材料的体积变化。更具体地,在锂离子嵌入过程中发生体积增大并且在锂离子的脱嵌过程中发生体积减小。这种体积变化对电池具有负面的影响。例如,体积变化可导致在第一循环过程中在电极表面形成的钝化层的破裂,这可导致容量和/或电子导电性的损失。可通过基于原位扫描电子显微术(SEM)的研究评估这些负面影响。

[0004] 体积变化的程度取决于材料。例如,对于两种仅在负极材料不同的电池,注意到,碳或石墨负极的体积变化相对低,通常低于10%,这限制破裂问题和由此引起的容量损失。相比之下,硅或基于硅的合金负极的体积变化显著更高,对于硅和锂合金为300%的数量级。这对于电池是有害的。然而,碳负极允许的最大容量为约370mAh/g,而Si-Li合金允许的最大容量高10倍。因此,Si-Li合金允许良好的最大容量,但导致材料在循环过程中高的体积变化。

[0005] 存在对允许良好最大容量同时导致材料在循环过程中低体积变化的负极的需要。

发明内容

[0006] 本发明人已开发了允许制造具有类似于Si-Li合金电池容量的电池的负极,并且其中在循环过程中体积变化保持低。

[0007] 根据本发明负极包含负极材料、保护材料和集流体。负极材料包含活性材料、电子导电剂和粘结剂的混合物,活性材料为硅和锂或二氧化硅和锂的合金。集流体为金属箔。

[0008] 在根据本发明的负极中,负极材料以膜的形式沉积在金属箔上,并且保护材料以膜的形式(保护膜)沉积在负极材料的膜上。在本发明的实施例中,负极可包含多于一种保护膜。

[0009] 本发明还涉及制备负极的方法、制造电化学发电机的方法以及如此获得的电化学发电机。

[0010] 根据本发明一方面,本发明提供如下内容:

[0011] (1) 包含负极材料、保护材料和集流体的负极。

- [0012] (2) 根据项目 (1) 的负极,其中负极材料为包含活性材料、至少一种电子导电剂和粘结剂的混合物。
- [0013] (3) 根据项目 (2) 的负极,其中活性材料为硅和锂的合金或二氧化硅和锂的合金。
- [0014] (4) 根据项目 (2) 的负极,其中负极材料进一步包含天然或合成石墨。
- [0015] (5) 根据上述 (1) 的负极,其中保护材料包含至少一种电子导电剂和粘结剂。
- [0016] (6) 根据项目 (2) 或 (5) 的负极,其中负极材料中的电子导电剂和保护材料中的电子导电剂独立地包含至少一种电子导电碳。
- [0017] (7) 根据项目 (6) 的负极,其中电子导电碳选自:炭黑、乙炔黑、Showa-Denko 出售的碳纤维如气相生长碳纤维 (VGCF)、碳纳米管和石墨烯。
- [0018] (8) 根据项目 (2) 或 (5) 的负极,其中负极材料中的粘结剂和保护材料中的粘结剂独立地为聚合物。
- [0019] (9) 根据项目 (2) 或 (5) 的负极,其中负极材料中的粘结剂和保护材料中的粘结剂独立地选自:聚偏二氟乙烯 (PVDF)、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 (PVDV-HFP)、聚酰亚胺、天然或合成橡胶、羧甲基纤维素 (CMC)、以酸形式或盐形式的藻酸盐,及其混合物。
- [0020] (10) 根据项目 (2) 的负极,其中负极材料在粘结剂中为颗粒形式,颗粒为活性材料的颗粒和电子导电剂的颗粒。
- [0021] (11) 根据项目 (5) 的负极,其中保护膜在粘结剂中为颗粒形式,颗粒为电子导电剂的颗粒。
- [0022] (12) 根据项目 (2) 的负极,其中负极材料包含,以质量计:80% -95%的活性材料、1% -10%的电子活性导电剂以及 2% -20%的粘结剂。
- [0023] (13) 根据项目 (5) 的负极,其中保护材料包含,以质量计:1% -20%的电子导电剂和 80% -99%的粘结剂。
- [0024] (14) 根据项目 (1) 的负极,其中集流体为包含金属的箔,优选铝或铜。
- [0025] (15) 根据项目 (1) 的负极,其中集流体为包含金属和碳的箔,优选铝和碳。
- [0026] (16) 包含金属箔、负极材料的膜和至少一个保护膜的负极。
- [0027] (17) 包含金属箔、沉积在金属箔上的负极材料的膜和沉积在负极材料上的保护膜的负极。
- [0028] (18) 包含金属箔、沉积在金属箔上的第一保护膜、沉积在第一保护膜上的负极材料的膜和沉积在负极材料的膜上的第二保护膜的负极。
- [0029] (19) 根据项目 (15) 或 (18) 的负极,其中金属箔为铜箔、铝箔或铝和碳箔。
- [0030] (20) 根据项目 (17) 的负极,其中金属箔为铝箔,以及在锂电池中当负极进行循环时,在负极材料的膜和铝箔之间的界面形成锂 - 铝合金。
- [0031] (21) 根据项目 (18) 的负极,其中金属箔为铜板。
- [0032] (22) 根据项目 (15) 至 (21) 中任一项的负极,其中金属箔厚度为约 5 至 25 μm ,优选 10 至 15 μm 。
- [0033] (23) 根据项目 (16) 至 (22) 中任一项的负极,其中负极材料的膜的厚度为 5 至 150 μm ,优选 30 至 50 μm 。
- [0034] (24) 根据项目 (16) 至 (22) 中任一项的负极,其中保护膜的厚度为约 1 至 5 μm 。
- [0035] (25) 根据项目 (16) 或 (17) 的负极,其中负极材料包含硅和锂的合金或二氧化硅

和锂的合金。

[0036] (26) 制备负极的方法,其包括下面的步骤:

[0037] a) 制备用于形成负极材料的膜的组合物,通过在第一溶剂中混合活性材料或其前体、第一粘结剂和第一电子导电剂;

[0038] b) 制备用于形成保护膜的组合物,通过在第二溶剂中混合第二电子导电剂和第二粘结剂;

[0039] c) 在金属箔上沉积用于形成负极材料的膜的组合物,并且除去第一溶剂;以及

[0040] d) 在负极材料的膜上沉积用于形成保护膜的组合物,并且除去第二溶剂。

[0041] (27) 制备负极的方法,其包括下面的步骤:

[0042] a) 制备用于形成负极材料的膜的组合物,通过在第一溶剂中混合活性材料或其前体、第一粘结剂和第一电子导电剂;

[0043] b) 制备用于形成保护膜的组合物,通过在第二溶剂中混合第二电子导电剂和第二粘结剂;

[0044] c) 在金属箔上沉积用于形成保护膜的组合物从而形成第一保护膜,并且除去第二溶剂;

[0045] d) 在第一保护膜上沉积用于形成负极材料的膜的组合物,并且除去第一溶剂;以及

[0046] e) 在负极材料的膜上沉积用于形成保护膜的组合物,并且除去第二溶剂。

[0047] (28) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中步骤 a) 在步骤 b) 前或后进行。

[0048] (29) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中通过热处理,优选在真空下,进行第一溶剂或第二溶剂的除去。

[0049] (30) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其进一步包括压缩获得的元件的步骤。

[0050] (31) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中第一溶剂的选择基于第一粘结剂。

[0051] (32) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中第二溶剂的选择基于第二粘结剂。

[0052] (33) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中第一溶剂和第二溶剂独立地选自:N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、环戊酮和水。

[0053] (34) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中第一粘结剂和第二粘结剂独立地选自:聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚酰亚胺、天然或合成橡胶、羧甲基纤维素 (CMC)、以酸或盐形式的藻酸盐,及其混合物。

[0054] (35) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中第一溶剂和第二溶剂独立地为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或环戊酮;以及第一粘结剂和第二粘结剂独立地为 PVDF 或聚酰亚胺。

[0055] (36) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中第一溶剂和第二溶剂各自为水;以及第一粘结剂和第二粘结剂独立地为天然或合成橡胶、羧甲基纤维素 (CMC) 或藻酸盐。

[0056] (37) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中用于制备用于形成负极材料的膜的组合物的活性材料的前体为硅粉末、二氧化硅粉末或 Si-Li 合金粉末。

[0057] (38) 根据项目 (26) 或 (27) 的方法,其中用于形成负极材料的膜的组合物包含,以质量计,约 5 至 20 份的第一溶剂和约 80 至 95 份的混合物,混合物包含,以质量计:80% -95% 的活性材料的前体、2% -20% 的第一粘结剂和 1% -10% 的电子导电碳。

[0058] (39) 根据项目 (17) 或 (18) 的方法,其中用于形成保护膜的组合物包含,以质量

计,约 5 至 20 份的第二溶剂和约 80 至 95 份的混合物,混合物包含,以质量计:1% -20%的电子导电碳和 80% -99%的第二粘结剂。

[0059] (40) 包括如项目 (1) 至 (25) 中任一项中所定义的负极的电池。

[0060] (41) 如项目 (1) 至 (25) 中任一项中所定义的负极在电池的制造中的用途。

[0061] (42) 包括如项目 (26) 至 (39) 中任一项中所定义的方法的制造电池的方法。

[0062] (43) 根据项目 (40) 的电池,其为锂电池。

[0063] (44) 根据项目 (41) 的用途,其中电池为锂电池。

[0064] (45) 根据项目 (42) 的方法,其中电池为锂电池。

[0065] 参考附图在阅读仅以示例的方式给出的本发明下面的实施方案时,本发明的其它优点将更显而易见。

附图说明

[0066] 图 1 示出根据本发明的负极。

[0067] 图 2 示出根据本发明的负极的实施方案。

[0068] 图 3 示出包括具有保护膜的根据本发明负极的实施方案的电池的放电 / 充电曲线。

[0069] 图 4 示出包括没有保护膜的根据本发明负极的实施方案的电池的放电 / 充电曲线。

[0070] 图 5 示出包括具有保护膜的根据本发明负极的实施方案的电池的放电 / 充电曲线。

[0071] 图 6 示出包括具有保护膜的根据本发明负极的实施方案的电池的放电 / 充电曲线。

具体实施方式

[0072] 根据本发明的负极示于图 1。负极包括集流体 1、负极材料的膜 7 和保护膜 3。负极材料的膜 7 包含,在粘结剂 4A 中,活性材料 2 的颗粒和至少一种电子导电剂 5A 的颗粒。

[0073] 在例如图 2 所示的本发明的实施方案中,负极包含两个保护膜 3、6。保护膜 3、6 可相同或不同。

[0074] 集流体 1 可为铜或铝箔。当集流体为铝箔时,在循环过程中在负极材料膜和铝箔之间的界面形成铝和锂的合金 (Al-Li)。这种现象是有利的,因为它限制锂离子的嵌入 / 脱嵌过程中负极材料的体积变化。

[0075] 当集流体 1 为铜箔时,在例如图 2 所示的本发明的实施方案中,负极包含两个保护膜 3、6,负极材料的膜 7 位于两个保护膜之间。这种安排使得铜不与锂或硅形成合金。

[0076] 负极材料 7 为包含活性材料 2 的颗粒、至少一种电子导电剂 5A 的颗粒和粘结剂 4A 的混合物,活性材料为硅和锂合金或二氧化硅和锂合金。

[0077] 电子导电剂 5A 为选自炭黑、乙炔黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯的电子导电碳。碳纤维可为 Showa-Denko 出售的碳纤维如气相生长碳纤维 (VGCF)。

[0078] 根据本发明的实施方案,负极材料 7 进一步包含天然或合成橡胶。质量比活性材料 / 石墨可为 1/1 左右。

[0079] 根据本发明的实施方案,电子导电剂 5A 包含 VGCF 纤维和另一种电子导电碳。质量比 VGCF/ 其它电子导电碳可为 1/1 左右。

[0080] 粘结剂 4A 为聚合物。例如,粘结剂可为聚偏二氟乙烯 (PVDF)、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物 (PVDV-HFP)、聚酰亚胺、羧甲基纤维素 (CMC)、以酸或盐形式的藻酸盐,或其混合物。藻酸盐阳离子可为例如 Na、Li、K、Ca、Mg、Al 或 NH_4 。

[0081] 保护膜 3、6 包含至少一种电子导电剂 5B 的颗粒和粘结剂 4B。电子导电剂 5B 和粘结剂 4B 如上文对于负极材料 7 所描述。

[0082] 负极材料 5A 中的电子导电剂和保护膜 5B 中的电子导电剂可相同或不同。这些电子导电剂独立地选自:炭黑、乙炔黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯。碳纤维可为碳纤维如 Showa-Denko 出售的气相生长碳纤维 (VGCF)。

[0083] 根据本发明的实施方案,负极材料 5A 中的电子导电剂和保护膜 5B 中的电子导电剂相同。

[0084] 根据本发明的实施方案,负极材料 4A 中的粘结剂和保护膜 4B 中的粘结剂相同。

[0085] 根据本发明的实施方案,负极材料 7 中成分的量,以质量计,如下:

[0086] • 活性材料 :80% -95%

[0087] • 电子导电剂 :1% -10%

[0088] • 粘结剂 :2% -20%。

[0089] 根据本发明的实施方案,保护膜 3、6 中成分的量,以质量计,如下:

[0090] • 电子导电剂 :1% -20%

[0091] • 粘结剂 80% -99%。

[0092] 根据本发明的实施方案,负极材料的膜 7 的厚度为约 5 至 150 μm , 优选 30 至 50 μm ; 为集流体 1 的金属箔的厚度为约 1 至 25 μm , 优选 10 至 15 μm ; 并且保护膜 3、6 的每一个的厚度为约 1 至 5 μm 。

[0093] 制备负极的方法

[0094] 可通过包括下面的步骤的方法制备根据本发明的负极:

[0095] a) 制备用于形成负极材料的膜 7 的组合物,通过在溶剂中混合活性材料或其前体、粘结剂和电子导电剂;

[0096] b) 制备用于形成保护膜 3、6 的组合物,通过在溶剂中混合电子导电剂和粘结剂;

[0097] c) 在金属箔上沉积用于形成负极材料的膜的组合物,并且除去溶剂;以及

[0098] d) 在负极材料的膜上沉积用于形成保护膜的组合物,并且除去溶剂。

[0099] 根据本发明的实施例,可在制备用于形成负极材料的膜 7 的组合物(步骤 a)) 之前进行制备用于形成保护膜 3、6 的组合物(步骤 b))。

[0100] 当负极在集流体 1 和负极材料的膜 7 之间包含保护膜 6 时(图 2),方法包括由制备用于形成保护膜 6 的组合物、在为集流体的金属箔上沉积组合物以及除去溶剂组成的步骤 b'), 在进行步骤 d) 之前,步骤 c) 处的沉积在保护膜 6 的表面上。

[0101] 用于制备用于形成负极材料的膜 7 的组合物的溶剂的选择取决于粘结剂 4A。根据本发明的实施例,当粘结剂为 PVDF 或聚酰亚胺时,使用 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 或环戊酮。当粘结剂为天然或合成橡胶、羧甲基纤维素 (CMC) 或藻酸盐时,水可用作溶剂。

[0102] 用于形成负极材料的膜 7 的组合物中的活性材料的前体为硅、二氧化硅或 Si-Li

合金的粉末。根据本发明的实施方案,用于形成负极材料的膜的组合物可包含,以质量计,约 5 至 20 份溶剂和 80 至 95 份的混合物,该混合物为,以质量计:80% -95%的活性材料的前体、2% -20%的粘结剂和 1% -10%的电子导电碳的混合物。

[0103] 用于制备形成保护膜 3、6 的组合物溶剂的选择取决于粘结剂 4B。根据本发明的一方面,当粘结剂为 PVDF 或聚酰亚胺时,使用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或环戊酮。当粘结剂为天然或合成橡胶、羧甲基纤维素 (CMC) 或藻酸盐时,水可用作溶剂。用于形成保护膜 3、6 的组合物可包含,以质量计,约 5 至 20 份溶剂和约 80%至 95%的混合物,混合物为,以质量计:1% -20%的电子导电碳和 80% -99%的粘结剂的混合物。

[0104] 可通过本领域已知的技术进行各种组合物,即,用于形成负极材料的膜 7 的组合物和用于形成保护膜 3、6 的组合物沉积。例如,可使用刮刀技术或通过挤出技术进行沉积。

[0105] 在集流体或已沉积的另一膜上沉积用于形成负极材料的膜之一的组合物,然后经受热处理以除去溶剂。根据本发明的实施方案,在真空下进行热处理。热处理过程中的温度取决于使用的粘结剂的沸点。例如,当粘结剂为 PVDF 或 CMC 时,温度可为 120°C 左右,或者当粘结剂为聚酰亚胺时,温度可为 150°C 左右。

[0106] 根据本发明以及如例如图 1 所示的负极的制备包括两个沉积和干燥步骤(组合物沉积,随后组合物的干燥)。第一步骤是为了负极材料的膜 7 而第二步骤是为了保护膜 3。

[0107] 根据本发明以及如例如图 2 所述的负极的制备包括三个沉积和干燥步骤(组合物沉积,随后组合物的干燥)。第一步骤是为了保护膜 6,第二步骤是为了负极材料的膜 7 而第三步骤是为了第二保护膜 3。

[0108] 除去所有膜中的溶剂后,压缩获得的元件以抑制粗糙度并且增大负极材料的密度。根据本发明的实施方案,负极材料的优选密度为至少 1.3g/cm³左右。

[0109] 负极在锂离子电池中的用途

[0110] 根据本发明的负极在锂离子电池中是有用的,锂离子电池中正极包含沉积在集流体上的电极材料并且电解液包含在溶剂中的锂盐,溶剂为例如液体溶剂、聚合物溶剂或凝胶溶剂。

[0111] 正极:

[0112] 正极的集流体优选为铝膜。正极材料包含正活性电极材料,最终离子导电剂以及最终粘结剂。正活性电极材料、最终粘结剂和最终离子导电剂的选择对本领域技术人员显而易见。

[0113] 正活性电极材料可选自:氧化钒 VO_x ($2 \leq x \leq 2.5$)、 LiV_3O_8 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Co}_2$ ($0 \leq x, y \leq 1$)、锰尖晶石 $\text{Li}_y\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{V}, \text{Ni}, 0 \leq x \leq 0.5; 0 \leq y \leq 2$)、有机聚二硫化物、 FeS 、 FeS_2 、亚硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、具有橄榄石结构的铁与锂磷酸盐和磷硅酸盐,或其中铁被锰取代的对应的产品。

[0114] 正电极材料中的粘结剂可为例如选自上述定义为用于负极材料的粘结剂的聚合物中的聚合物。

[0115] 正极材料中的电子导电剂可为炭黑、乙炔黑、碳纤维或碳纳米管。

[0116] 电解液:

[0117] 电解液的锂盐可选自卤化锂 LiX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 或 I_3)、全氟磺酸锂 ($\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{SO}_3\text{Li}$)、

(三氟甲基磺酰基)亚胺锂(NCF_3SO_2)₂Li、双(三氟甲基磺酰基)甲基叶立德锂($\text{HC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)Li、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、三(三氟甲基磺酰基)甲基叶立德($\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)Li、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)和四氟硼酸锂(LiBF_4)、二氰基三唑锂(LiDCTA)和4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑锂(LiTDI)。

[0118] 当电解液为液体电解液时,溶剂可选自有机非质子极性液体、离子液体或其混合物。

[0119] 非质子极性液体的示例为线性或环状醚、酯、腈、硝基衍生物、酰胺、砒、磺酸盐、烷基磺酰胺和部分氢化的烃。优选的溶剂例如二乙醚、二甲氧基乙烷、甘醇二甲醚、四氢呋喃、二恶烷、二甲基四氢呋喃、甲酸甲酯或甲酸乙酯、碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯、烷基碳酸酯(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲丙酯)、丁内酯、乙腈、硝基甲烷、硝基苯、二甲基甲酰胺、二乙基甲酰胺、碳酸亚乙烯酯、二甲基砒、四亚甲基砒,以及具有5至10个碳原子的四烷基磺酰胺。

[0120] 离子液体为在使用温度下为液体形式的离子化合物。具体地,此类化合物为具有阴离子和阳离子的离子化合物,其中:

[0121] - 阴离子可选自 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 R_fBF_3^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]^-$ 、 RSO_3^- 、 ROSO_3^- 、 $[\text{RPO}_2]^-$ 、 $[\text{R}(\text{R}'\text{O})\text{PO}_2]^-$ 、 $[(\text{RO})_2\text{PO}_2]^-$ 、 R_fPF_5^- 、 $(\text{R}_f)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{R}_f)_3\text{PF}_3^-$ 、 R_fCO_2^- 、 R_fSO_3^- 、 $[(\text{R}_f\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{R}_f\text{SO}_2)_2\text{CH}]^-$ 、 $[(\text{R}_f\text{SO}_2)_2\text{C}(\text{CN})]^-$ 、 $[\text{R}_f\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[(\text{R}_f\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, 其中 R 和 R' 相同或不同并且各自表示具有1至12个碳原子的烷基、芳基、烷基芳基,并 R_f 为 F、 CF_3 、 OCF_2 、 HCF_2CF_2 、 C_6F_5 或具有1至8个碳原子的全氟烷基;

[0122] - 阳离子为铵基、磷鎓、硫鎓、碘鎓、吡啶鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、乙酰胺鎓、恶唑鎓、噻唑鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、咪唑啉鎓或胍鎓。

[0123] 优选地,离子液体化合物为1-乙基-3-甲基咪唑鎓双-(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(EMI-TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(氟磺酰基)酰亚胺(EMI-FSI)、N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)酰亚胺(Py13-FSI)和N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰基)酰亚胺(Py14-FSI)。

[0124] 当电解液为聚合物电解液时,溶剂可选自交联或不交联、具有接枝的离子基团或没有接枝的离子基团的溶剂化聚合物。溶剂化聚合物为具有溶剂化单元的聚合物,该溶剂化单元包含至少一个选自硫、氧、氮和氟的杂原子。溶剂化聚合物的示例为具有线性结构、梳状结构或嵌段结构、形成网络或不形成网络的聚醚、基于聚(氧化乙烯)的聚合物,或包含氧化乙烯模式或氧化丙烯模式或烯丙基缩水甘油醚模式的共聚物、聚磷腈、由异氰酸酯交联的基于聚乙二醇的交联的网络或通过缩聚并含有允许可交联的基团插入的基团获得的网络。溶剂化聚合物还可为嵌段共聚物,其中某些嵌段具有氧化还原性的功能。优选的溶剂化聚合物为聚醚,更优选的溶剂化聚合物为具有至少三个分支的聚醚。

[0125] 当电解液为凝胶电解液时,锂盐的溶剂同时包含选自上述列举的液体溶剂的液体溶剂和包含至少一个选自硫、氧、氮和氟的杂原子的单元的极性聚合物溶剂。此类聚合物的示例为包含由丙烯腈、偏二氟乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮或甲基丙烯酸甲酯衍生的主要单元的聚合物。这些聚合物可包含离子基团。溶剂中液体的量可从2%(对应于增塑的溶剂)改变至98%(对应于凝胶化溶剂)。

[0126] 其中负极为根据本发明的负极的电化学发电机优选在惰性气氛下组装。

[0127] 实施例

[0128] 通过下面的实施例的方式说明本发明；然而，本发明不限于这些实施例中。使用下面的材料：

[0129] - 厚度为 12 μm 的铝箔；

[0130] - 厚度为 12 μm 的铜箔；

[0131] - SiO_x 颗粒 ($X \approx 0.95$) 具有的平均尺寸 $\approx 7 \mu\text{m}$ ，并且涂有厚度约为 1nm 的碳薄膜（下文的 SiOC）；

[0132] - 聚酰亚胺；

[0133] - 来自 Zeon 公司的水分散性合成橡胶（下文 SR）；

[0134] - 水分散性甲酯纤维素（下文 CMC）；

[0135] - 来自 Kureha 公司的聚偏二氟乙烯（下文 PVDF Kureha 10%）；

[0136] Osaka Gas 公司以名称 OMAC 出售的平均直径为 12 μm 的天然石墨颗粒（下文 OMAC）；

[0137] - Showa Denko 公司以名称 VGCF-H[®] 出售的碳纤维（下文 VGCF-H[®]）；

[0138] - Denka 公司出售的乙炔黑（下文 AB）。

[0139] 实施例 1：负极的制备（聚酰亚胺粘结剂）

[0140] 根据下面概述的方法制备三个负极。

[0141] 用于形成负极材料的膜的组合物

[0142] 制备用于形成负极材料的膜的组合物。负极材料的成分概述于下面表 1。用于形成负极材料的组合物包含 N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为溶剂。在用于形成负极材料的组合物中，NMP 的量为约 81.28g。

[0143] 通过溶解聚酰亚胺于 NMP、然后添加两种活性材料（SiOC 和 OMAC）和电子导电碳（VGCF-H[®]）制备用于形成负极材料的组合物。

[0144] 表 1

[0145]

实施	集流	AM*	AM*	VGCF-H [®]	粘结剂 (%)
----	----	-----	-----	---------------------	---------

[0146]

例	体	(%)	(%)	(%)	
a	铜	SiOC 40.74 OMAC 40.74	81.48	3.4	聚酰亚胺 15.12
b	铜	SiOC 40.74 OMAC 40.74	81.48	3.4	聚酰亚胺 15.12
c	铜	SiOC 48.89 OMAC 32.58	81.47	3.39	聚酰亚胺 15.14

[0147] * 活性材料

[0148] 用于形成保护膜的组合

[0149] 制备用于形成保护膜的组合。保护膜的成分概述于下面表 2。用于形成保护膜的组合包含水作为溶剂。在用于形成保护膜的组合中，水的量为约 75.42g。

[0150] 通过添加 SR 和 CMC 在水中,然后分散 AB 和 VGCF-H[®]在水中的悬浮液 SR+CMC 中制备用于形成保护膜的组合物。

[0151] 表 2

[0152]

实施例	VGCF-H [®] (%)	粘结剂 (%)	活性材料 (%)
a	7.59	SR 47.50 CMC 37.32	15.18
b	7.59	SR 47.4992 CMC 37.3208	15.18
c	7.59	SR 47.4992 CMC 37.3208	15.18

[0153] 负极的制备

[0154] 使用刮刀技术,用于形成负极材料的膜的组合物沉积到集流体上,并且在真空下在 150℃进行热处理 12 小时以除去溶剂。如表 1 所示,集流体为铜箔。

[0155] 热处理后,使用刮刀技术,用于形成膜保护物的组合物沉积到负极材料的膜上。在真空下在 120℃进行热处理 12 小时以除去水。

[0156] 压缩如此获得的多层元件以除去粗糙部分得到密度为 1.3g/cm³的材料。

[0157] 实施例 2:负极的制备 (SR+CMC 作为粘结剂)

[0158] 按照下面概述的方法制备三个负极。

[0159] 用于形成负极材料的膜的组合物

[0160] 制备用于形成负极材料的膜的组合物。负极的成分概述于下面表 3。用于形成负极材料的膜的组合物包含表 1 概述的负极材料的成分和水。在用于形成负极材料的膜的组合物中,水的量为约 17.67g。SR 和 CMC 的量分别为约 3.47g 和 2.78g。

[0161] 根据本发明的实施方案,调节水在用于形成膜保护物的组合物中的量是可能的。例如,水量的增加可有利于膜的涂敷。

[0162] 表 3

[0163]

实施例	集流体	AM* %	VGCF-H [®] (%)	粘结剂 (%)	AM* (%)
d	铜	SiOC 44.859 OMAC 44.859	3.738	SR 3.662 CMC 2.879	89.718
e	铝 PT402	SiOC 44.859 OMAC 44.859	3.738	SR 3.662 CMC 2.879	89.718
f	铝 PT402 和碳	SiOC 44.859 OMAC 44.859	3.738	SR 3.662 CMC 2.879	89.718

[0164] * 活性材料

[0165] 通过分散 SR+CMC 在水中,然后添加活性材料和电子导电剂制备用于形成负极材料的膜的组合物。

[0166] 用于形成保护膜的组合物

[0167] 制备用于形成保护膜的组合物。保护膜的成分概述于下面表 4。

[0168] 表 4

[0169]

实施例	AB	VGCF-H [®] (%)	粘结剂 (%)
d	5.039	5.039	PVDF 吴羽 10% 89.926
e	5.037	5.037	PVDF 吴羽 10% 89.926
f	5.037	5.037	PVDF 吴羽 10% 89.926

[0170] 通过添加 PVDF 在溶剂中然后分散 AB 和 VGCF-H[®] 在 PVDF 溶液中制备用于形成保护膜的组合物。

[0171] 使用刮刀技术,用于形成负极材料的组合物沉积到集流体上,然后在真空下在 150℃ 经受热处理 12 小时以除去溶剂。如表 1 所示,集流体为铜箔。

[0172] 热处理后,使用刮刀技术,用于形成保护膜的组合物沉积到负极材料的膜上。然后在真空下在 120℃ 进行热处理 12 小时以除去水。

[0173] 压缩如此获得的多层元件以抑制粗糙度并且获得密度为 1.3g/cm³ 的材料。

[0174] 实施例 3 : 负极的表征

[0175] 在电化学电池中负极 d、e 用作工作电极,其中 :

[0176] - 参比电极包含 : 锂金属电解液。

[0177] - 电解液为在 LiPF₆ (1 摩尔) 在 EC-DEC (3/7 体积 / 体积) 和 VC (2 重量%) 中。

[0178] EC-DEC : 碳酸乙烯酯 - 碳酸二乙酯。

[0179] VC : 碳酸亚乙烯酯。

[0180] 为比较,测试了没有保护膜的样品 (图 4)。

[0181] 每个电化学电池在 25℃ 下,恒电流模式中以 10mV 和 2.5V 之间以 C/24 方式 (在 24 小时内放电) 经受连续充电 / 放电循环。

[0182] 对于每个电池,测定如下内容 :

[0183] • 第一循环处的可逆容量,以 mAh/g

[0184] • 第一循环过程中库伦效率 (C. Effi. 1) 和第二循环过程中库伦效率 (C. Effi. 2)。

[0185] 获得的结果概述于下面表 5。

[0186] 表 5

[0187]

电池	负极	可逆容量 (mA/hg)	库伦效率 1 (%)	库伦效率 2 (%)
1200B	d	892	85	97
1200D	d (没有保护膜)	536	83	97
1202D	e	1973	83	98
1202E	f	1236	82	73

[0188] 1200B 和 1200D 电池的比较表明保护膜的存在显著提高可逆容量。这是锂离子嵌入负极材料过程中体积膨胀减小的标志,而没有降低库伦效率 1 和库伦效率 2。

[0189] 1200B、1202D 和 1202E 电池的比较表明,与使用铜集流体相比,使用铝或铝 + 碳集

流体显著提高可逆容量,而没有真正改变库伦效率 1 和库伦效率 2。

[0190] 图 3、图 4 和图 5 分别表示 1200B、1200D、1202D 和 1202E 电池前三次循环的充电 / 放电曲线。

[0191] 权利要求书的范围不应被实施例中阐述的优选实施方案限制,而应给予与说明书作为一个整体一致的最广泛的解释。

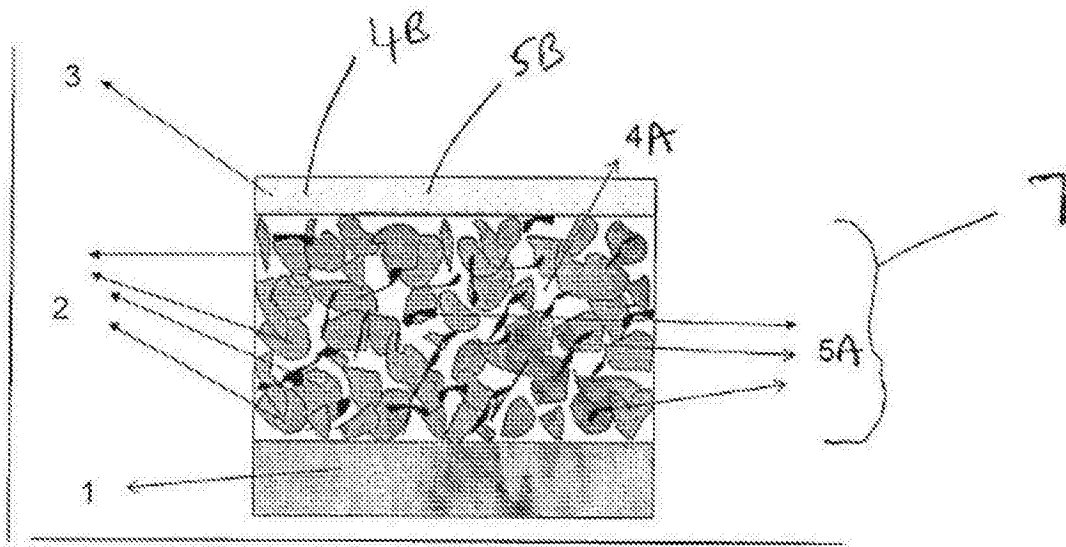


图 1

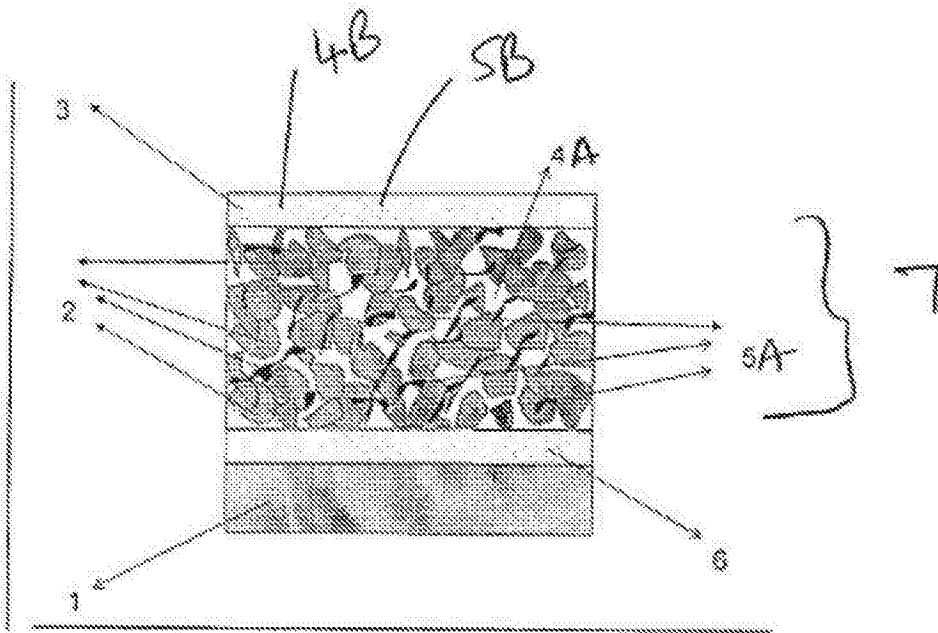


图 2

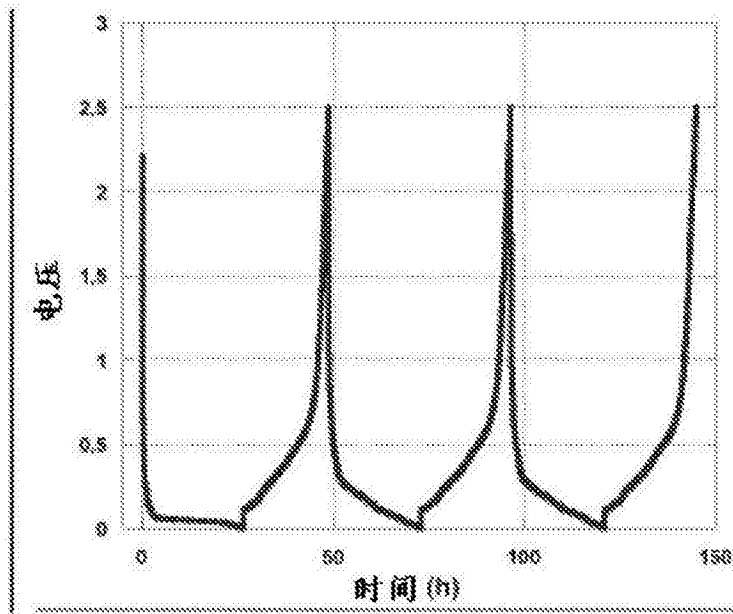


图 3

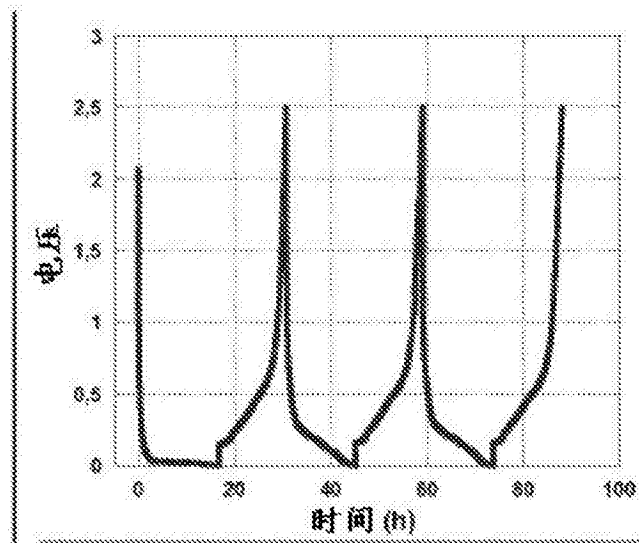


图 4

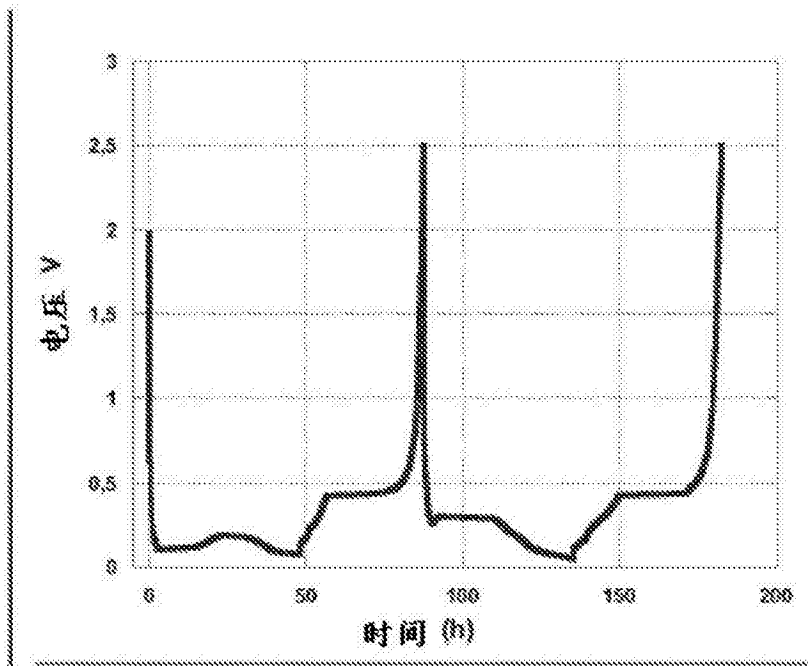


图 5

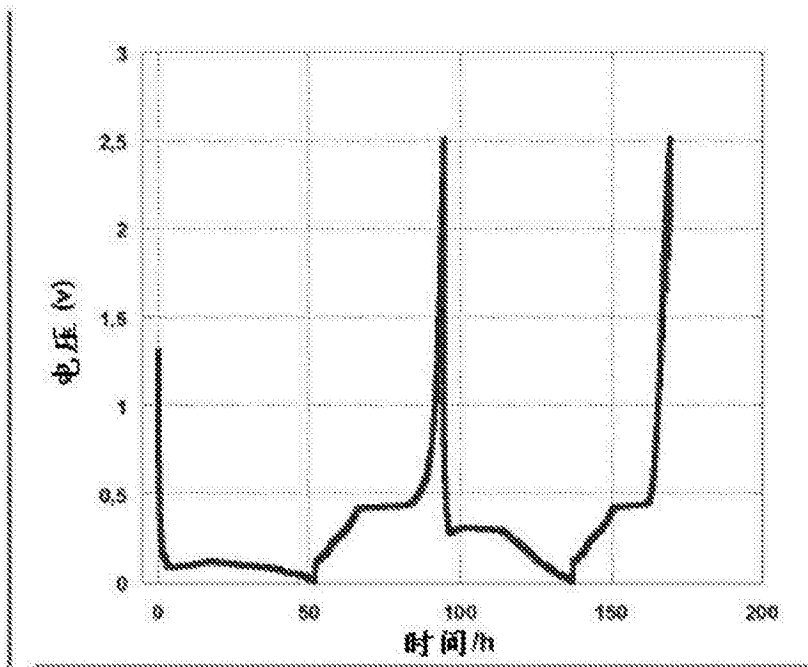


图 6