



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201883 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 201180053651.1

H01M 4/525(2006.01)

(22) 申请日 2011.10.31

H01M 4/587(2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/62(2006.01)

61/411,653 2010.11.09 US

H01M 4/66(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/0525(2006.01)

2013.05.07

H01M 4/02(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2011/058504 2011.10.31

CN 1688063 A, 2005.10.26,

(87) PCT国际申请的公布数据

邹连荣等. 航天用锂离子电池性能评估.《应用科技》.2007,第34卷(第5期),第1节实验,图1.

W02012/064531 EN 2012.05.18

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

邹连荣等. 航天用锂离子电池性能评估.《应用科技》.2007,第34卷(第5期),第1节实验,图1.

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 马克·N·奥布罗瓦茨

审查员 付花荣

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 牛海军

(51) Int. Cl.

H01M 4/1395(2006.01)

H01M 4/1391(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/485(2006.01)

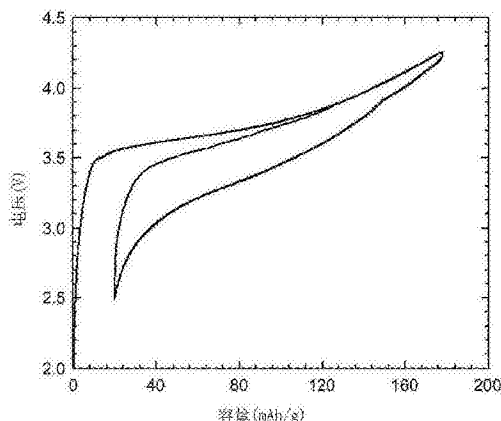
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

高容量合金阳极和包含其的锂离子电化学电池

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电化学电池,其包括阴极、电解质和阳极,所述阴极在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层,所述阳极在第二集电体上包括电化学活性合金涂层。所述阳极和阴极二者的可逆容量均大于 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。所述金属氧化物涂层通常包含钴、锰、镍或它们的组合。所述阴极的可逆容量在所述阳极的可逆容量的15%内。



1. 一种锂离子电化学电池,所述锂离子电化学电池包括:

阴极,所述阴极在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层,其中所述电化学活性金属氧化物涂层包含钴、锰或镍,并且所述电化学活性金属氧化物涂层包含具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_{y/3}\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 的材料,其中 $0.083 < y < 0.5$,并且 M^2 表示一种或多种金属元素,前提条件是 M^2 为非铬的金属元素;

电解质;和

阳极,所述阳极在第二集电体上包括电化学活性合金涂层,其中所述电化学活性合金包含硅或锡,

其中所述阳极和所述阴极二者均具有大于 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的电极负荷。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阳极和阴极二者均具有大于 $8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的电极负荷。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述电化学活性金属氧化物涂层包含钴、锰和镍。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述电化学活性金属氧化物涂层或所述电化学活性合金涂层中的至少一者包含粘结剂、导电性稀释剂、或粘结剂和导电性稀释剂。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电化学电池,其中所述粘结剂包含聚丙烯酸锂。

6. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述第一集电体包含铝并具有两个相背的侧。

7. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述第二集电体包含铜并具有两个相背的侧。

8. 根据权利要求 7 所述的锂离子电化学电池,其中所述第二集电体在所述第二集电体的两个相背的侧上均包括电化学活性合金涂层。

9. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阴极的所述电化学活性金属氧化物涂层的涂层重量大于 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阴极的所述电极负荷在所述阳极的所述电极负荷的 15% 内。

11. 一种制备锂离子电化学电池的方法,所述方法包括:

提供在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层的阴极、在第二集电体上包括电化学活性合金涂层的阳极以及电解质,其中所述电化学活性金属氧化物涂层包含钴、锰或镍,所述电化学活性合金包含硅或锡,并且所述电化学活性金属氧化物涂层包含具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_{y/3}\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 的材料,其中 $0.083 < y < 0.5$,并且 M^2 表示一种或多种金属元素,前提条件是 M^2 为非铬的金属元素;和

组装所述阴极、所述阳极和所述电解质以形成锂离子电化学电池,

其中所述阴极和所述阳极二者的电极负荷均大于 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。

12. 根据权利要求 11 所述的制备锂离子电化学电池的方法,其中所述阴极和所述阳极二者的所述电极负荷均大于 $8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。

13. 根据权利要求 11 所述的制备锂离子电化学电池的方法,其中所述电化学活性合金涂层包含聚丙烯酸锂。

高容量合金阳极和包含其的锂离子电化学电池

技术领域

[0001] 本发明涉及高密度合金阳极和包含此类阳极的锂离子电化学电池。

背景技术

[0002] 锂离子电化学电池包括阴极、阳极、隔板和通常封装在电池外壳或容器中的电解质。阴极和阳极可包括金属集电体及电极涂层 - 通常沉积在集电体的两侧上。电极涂层包含电化学活性材料或下述材料, 该材料在电池放电时可以以电化学方式与锂反应产生电化学能而在电池充电时储存电化学能。

[0003] 由于它们具有在相对小的体积中储存大量能量的能力, 故目前, 对于锂离子电化学电池在电子器件和运载工具中的使用, 人们有着浓厚的兴趣。但常规锂离子电化学电池可以提供的能量的量有限。

发明内容

[0004] 锂离子电化学电池的能量容量的一个限制因素为每单位面积电极的容量。该容量常被称为电极负荷。一般而言, 增大电极负荷将使得电池能量增大。这是因为, 与使用低负荷的电池相比, 在具有高负荷的锂离子电化学电池中, 较多的体积被活性材料所占据而较少的体积被非活性电池部件 (例如, 隔板和集电体) 所占据。对于给定的电极材料, 可以通过在集电体上涂布更多的电极材料来增大电极负荷, 这可增大涂层厚度。存在电极材料的最大量或最大厚度或者电化学电池中每个电极上可以使用的电极材料的最大允许值。高电极负荷, 例如高于电极的最大允许值的那些, 可使得电极令人棘手地厚, 以致电极可能太易碎以致不能操作或者太厚以致不能卷绕进圆柱形电池设计的壳中。此外, 电极涂层的总厚度也可能大到导致锂离子行进的扩散路径长度过度并可严重减小电池倍率容量。

[0005] 出于以上原因, 典型的锂离子电化学电池中的电极负荷局限于约 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。需要具有高于此极限的负荷的电极。也需要锂离子电化学电池 (其可具有固定的体积) 在其所供能的装置的能量需求增大时具有更高的能量容量。

[0006] 在一个方面, 提供了一种锂离子电化学电池, 其包括阴极、电解质和阳极, 所述阴极在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层, 所述阳极在第二集电体上包含电化学活性合金涂层, 其中阳极和阴极二者的电极负荷均大于约 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。电化学活性金属氧化物涂层可以包含钴、锰、镍或者它们的组合。电化学活性阳极涂层可以包含粘结剂如聚丙烯酸锂。电化学活性金属氧化物涂层的涂层重量可以大于约 $30\text{mg}/\text{cm}^2$, 电化学活性阳极涂层的涂层重量可以大于约 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。阴极的首次充电容量可以在阳极的首次充电容量的 15% 内或甚至 10% 内。

[0007] 在另一方面, 提供了一种制备锂离子电化学电池的方法, 其包括提供在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层的阴极、在第二集电体上包括电化学活性合金涂层的阳极以及电解质并且组装所述阴极、阳极和电解质以形成锂离子电化学电池, 其中阴极和阳极二者的电极负荷均大于约 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。

[0008] 在本公开中：

[0009] “活性”和“电化学活性”指其中锂可以通过电化学手段可逆地嵌入和脱出的材料；

[0010] “无定形”指缺乏晶体材料的长程原子有序特性的材料，其使用 x- 射线衍射确定；

[0011] “阳极”指在放电过程中发生电化学氧化的电极，在本文中也称为负电极；

[0012] “电池组”指通常并联地连接在一起的多个电化学电池；

[0013] “阴极”指在放电过程中发生电化学还原的电极，在本文中也称为正电极；

[0014] “负荷”或“电极负荷”指可以被电极可逆地储存的锂的量并通常表示为毫安时 (mAh) 每单位面积；和

[0015] “体积容量”指每单位体积的活性材料或涂层所储存的锂的量。

[0016] 所提供的锂离子电化学电池具有高的可逆容量，其通过使用比石墨具有更高体积容量的电化学活性合金阳极材料提供。对于这样的阳极，涂层厚度小于具有相同负荷的常规石墨碳电极。因此可以获得显著更高的阳极电极负荷。特别地，所提供的包括体积容量高于石墨的电化学活性合金阳极的电化学电池可以在大于 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的负荷下运行。在同一电化学电池中使用电化学活性合金阳极材料和电化学活性金属氧化物阴极材料可以使得电池具有高的可逆容量。此外，尽管它们具有高负荷，但这些电池中的阳极涂层可以稳固到足以操作和组装成锂离子电化学电池。

[0017] 以上发明内容并非意图描述本发明每种实施方式的每一个公开实施例。附图说明和随后的具体实施方式更具体地对示例性实施例进行了举例说明。

附图说明

[0018] 图 1 为所示例的锂离子电化学电池的电压 (V) – 容量 (mAh/g) 曲线图。

具体实施方式

[0019] 在以下说明中，参考形成本说明的一部分的附图，并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解，在不脱离本发明的范围或精神的前提下，可以设想出其他实施例并进行实施。因此，以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0020] 除非另外指明，否则在所有情况下，本说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、数量和物理性能的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此，除非有相反的指示，否则上述说明书和所附权利要求书中提出的数值参数均为近似值，并且根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容获得的所需特性，这些近似值可有所不同。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字（如，1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）以及该范围内的任何范围。

[0021] 锂离子电化学电池包括阴极、阳极、隔板、电解质及容纳上述其他部件的电池外壳或罐。锂离子电化学电池的体积因此限定和限制于外壳或罐的尺寸。阴极和阳极各包括金属集电体及电极涂层，电极涂层通常沉积在集电体的两侧上。电极涂层包含电化学活性材料（后文称“活性材料”）。可以向相应的电极涂层添加聚合物粘结剂和 / 或导电性稀释剂以将电极固持在一起，以粘结或粘附其到集电体，以及就导电性稀释剂而言，以实现电极涂层到集电体的良好导电性。

[0022] 需要包容在小体积中的具有高能量密度的电化学电池。在例如其中复杂电子器件

的小型化正推动市场的手持式电子器件产业中以及其中小固定体积高能量密度很重要的新兴电动车辆产业中尤其如此。高能量密度阴极材料如钴酸锂目前被用于市售锂离子电池中。这些电池可例如用在移动电话和膝上型计算机中。对于具有固定体积的电化学电池,当涂层厚度增加时,电池中活性材料的量也增加。从而,非活性部件如集电体、隔板等的量减小,因此,电池中储存的能量作为电池体积的函数而增加。如果在电池电极中使用厚涂层,则电化学电池的设计能量可显著增加。通常,高能锂离子电化学电池所采用的阳极材料为石墨。

[0023] 一种在锂离子电化学电池中获得更高电子电流密度的途径可以是采用厚涂层。锂离子电极的涂层厚度可受诸多因素的限制。卷绕电池因电池卷绕工艺过程中厚涂层开裂及从集电体剥落的趋势而可具有涂层厚度限制。该问题的一种解决方案可以是使用不需要电池卷绕的层状电池设计。但这样的电池设计可能价格昂贵并且可能无法在电极叠堆上提供实现最佳电池运行的足够压力。厚涂层还可导致阳极和阴极之间更长的锂扩散路径。这些因素可限制电池的倍率容量。也就是说,具有过厚的涂层的电极不能快速地充放电。

[0024] 电极涂层厚度还可受涂层制造方法的限制,所述涂层制造方法可需要压延涂层。厚涂层可能需要若干遍压延并且在压延过程中可倾向于挤出和/或弹回。

[0025] 出于上述原因,涂层的每侧可逆容量通常限于小于 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。也就是当使用锂金属氧化物如钴酸锂时,阴极涂层每侧小于约 $27\text{mg}/\text{cm}^2$,并且对于常规的活性材料,阳极涂层每侧小于约 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 。对于阴极和阳极二者而言,这些负荷对应于小于约 $80\text{ }\mu\text{m}$ 每侧的涂层厚度。

[0026] 为设计出在内含体积中具有更高能量密度的电化学电池,可以采用能量密度比石墨高的阳极材料。所提供的电化学电池包括的阳极涂层包含体积容量比石墨高的电化学活性合金。这样的合金阳极涂层的能量密度可高于常规石墨电极的两倍。这使得得到具有显著更高能量密度的电化学电池。具有常规负荷的此类包含电化学活性合金材料的阳极涂层的厚度可为具有相同负荷的常规石墨涂层的一半。相应地,负荷为常规石墨涂层的约两倍的合金阳极可具有约等于常规石墨涂层的涂层厚度。对于给定的阴极,与如果在相同的负荷下使用常规阳极相比,这使得锂离子从阳极向阴极行进的扩散路径显著较短。所提供的电化学电池包括的电化学活性合金阳极涂层可具有大于约 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每侧、大于约 $5.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每侧、大于约 $6.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每侧、大于约 $7.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧、大于约 $8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的电极负荷或甚至更高的负荷。

[0027] 电极可在集电体的一侧上或者集电体的两侧上具有电极涂层。对于在集电体的一侧上具有电极涂层的电极,电极负荷为可逆地储存在每单位面积电极涂布侧上的锂的量。对于在集电体的两侧上具有电极涂层的电极(双面涂布电极),负荷在本文中定义为可逆地储存在每单位面积电极的一个涂布侧上的锂的量。对于双面涂布电极,电极任一侧上的负荷可以相同或者可以不同,具体取决于电池设计。

[0028] 所提供的高能量密度锂离子电化学电池包括在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层的阴极。代表性的正电极包含 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、锂过渡金属氧化物,如美国专利号 5,858,324(Dahn 等人)、5,900,385(Dahn 等人)、6,143,268(Dahn 等人)、6,680,145(Obrovac 等人)、6,964,828 和 7,078,128(均为 Lu 等人的)、7,211,237(Eberman 等人)、7,556,655(Dahn 等人)、美国专利公开号 2004/0121234 和 2008/032185(均为 Le

的)、美国专利公开号 2008/0280205、2009/0087747 和 2010/0015516 (均为 Jiang 等人的)、及 PCT 公开号 W02009/120515 (Jiang) 中所公开。

[0029] 在一些实施例中,可用的阴极组合物为具有下式的那些: $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$; $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Co}_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$; 和 $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 。在一个实施例中, $x = (2-y)/3$, $\text{M}^1_{(1-x)}$ 具有式 $\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y$, 其中 $0 < y < 0.5$ (通常, $0.083 < y < 0.5$ 或者 $0.167 < y < 0.5$), M^2 表示一种或多种金属元素,前提条件是 M^2 为非铬的金属元素。所得阴极组合物具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 。在另一实施例中, $x = (2-2y)/3$, $\text{M}^1_{(1-x)}$ 具有式 $\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y$, 其中 $0 < y < 0.5$ (通常, $0.083 < y < 0.5$, 或者甚至 $0.167 < y < 0.5$), M^3 表示一种或多种金属元素,前提条件是 M^3 为非铬的金属元素。所得阴极组合物具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$ 。在另一实施例中, $x = y$, $\text{M}^1_{(1-x)}$ 具有式 $\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}$, 其中 $0 < y < 0.5$ (通常, $0.083 < y < 0.5$, 或者 $0.167 < y < 0.5$), M^4 为非铬的金属元素, M^5 为非铬并且不同于 M^4 的金属元素。所得阴极组合物具有式 $\text{Li}[\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 。其他示例性金属氧化物阴极材料可包括一定程度地缺氧的上面所提材料—换句话说,这些材料中存在的氧可低于两摩尔当量。这些材料在美国专利号 7,368,071 (Dahn 等人) 中有述。合适包含在阴极组合物中的金属元素的例子包括 Ni、Co、Fe、Cu、Li、Zn、V 以及它们的组合。还设想可以在所提供的锂离子电化学电池中采用任何含有锰、钴或镍中的至少一者的金属氧化物。锂过渡金属氧化物是本领域普通技术人员熟知的。

[0030] 所提供的高能量密度锂离子电化学电池包含在第二集电体上含有电化学活性合金涂层的阳极。在一个实施例中,电化学活性合金涂层包含含有元素硅、元素锡或者硅和锡的组合的电化学活性相以及含有两种或更多种金属元素的电化学非活性相。合适的金属元素的例子包括铁、铝、镍、锰、钴、铜、银和铬,通常采用铁、铜和铝。这些电化学活性合金涂层在例如美国专利号 7,498,100 (Christensen 等人) 中有进一步公开。

[0031] 可用于所提供的锂离子电化学电池中的另外电化学活性合金材料可包括含有锡、硅、第三元素、任选的碱土金属元素以及任选的过渡金属的无定形合金组合物,其中所述第三元素包括钪、镧系元素、锆系元素或者它们的组合。基于合金组合物中除锂外所有元素的总摩尔数计,合金可以含有 1-50 摩尔%的量的锡、20-95 摩尔%的量的第二元素、3-50 摩尔%的量的第三元素和 0-1 摩尔%的量的任选过渡金属。适合的过渡金属包括(但不限于)钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锆、铌、钼、钨以及它们的组合。任选的碱土金属元素可包括例如镁、钙、钡、锶或者它们的组合。这些可用的电化学活性合金材料在例如美国专利号 7,767,349 (Obrovac 等人) 中有进一步公开。

[0032] 可用于所提供的锂离子电化学电池中的其他电化学活性合金材料可以含有 35-70 摩尔%的量的硅、1-45 摩尔%的量的铝、5-25 摩尔%的量的过渡金属、1-15 摩尔%的量的锡和 2-15 摩尔%的量的第五元素,所述第五元素包括钪、镧系元素、锆系元素或者它们的组合。每个摩尔%基于的是合金组合物中除锂外所有元素的总摩尔数。所述合金组合物可以为包含硅的无定形相与包含锡和所述第五元素的纳米晶相的混合物。适合的过渡金属包括(但不限于)钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锆、铌、钼、钨以及它们的组合。这些可用的含硅合金材料在例如美国专利公开号 2007/0020521 (Obrovac 等人) 中有进一步公开。

[0033] 可用于所提供的锂离子电化学电池中的其他电化学活性合金材料包括如下合金组合物,其含有 35-70 摩尔%的量的硅、1-45 摩尔%的量的铝、5-25 摩尔%的量的过渡金

属、1-15 摩尔 % 的量的锡、至多 15 摩尔 % 的量的铟和 2-15 摩尔 % 的量的第六元素,所述第六元素包括钪、镧系元素、锕系元素或者它们的组合。每个摩尔 % 基于的是合金组合物中除锂外所有元素的总摩尔数。所述合金组合物为包含硅的无定形相与包含锡、铟和所述第六元素的纳米晶相的混合物。适合的过渡金属包括(但不限于)钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锆、铌、钼、钨以及它们的组合。这些含硅合金阳极涂层材料在例如美国专利公开号 2007/0020522(Obrovac 等人)中有进一步公开。

[0034] 可用于所提供的锂离子电化学电池中的另外电化学活性合金材料包括锡的合金。可用的锡的电化学活性合金可包含过渡金属如铁或钴,并还可包含碳。可用的含锡电化学活性合金材料在例如美国专利公开号 2006/0068292(Nizutani 等人)中有公开。

[0035] 电极的集电体可以为本领域已知的任何材料或材料组合。例如,锂离子电化学电池中使用的典型集电体包括导电金属或合金的薄箔,例如,对于正电极(阴极)或第一集电体为铝或铝合金,对于负电极(阳极)或第二集电体为铜、不锈钢、镍以及它们的组合。箔的厚度可为约 5 至约 20 微米。在一些实施例中,第一集电体可包含铝并具有两个相背的侧,第二集电体可包含铜箔并具有两个相背的侧。

[0036] 所提供的电化学活性金属氧化物涂层或电活性合金阳极涂层可包含聚合物粘结剂。示例性聚合物粘结剂包括:聚烯烃,如由乙烯、丙烯或丁烯单体制备的那些;氟化聚烯烃,如由偏二氟乙烯单体制备的那些;全氟化聚烯烃,如由六氟丙烯单体制备的那些;全氟化聚(烷基乙烯基醚);全氟化聚(烷氧基乙烯基醚);或它们的组合。聚合物粘结剂的具体例子包括:偏二氟乙烯、四氟乙烯和丙烯的聚合物或共聚物;以及偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

[0037] 在一些情况下,粘结剂可以被交联。交联可改进粘合剂的机械性能,并可改进活性材料组合物与任何可能存在的导电稀释剂之间的接触。其他粘结剂包括聚酰亚胺,例如美国专利公开号 2006/0099506(Krause 等人)中所述的芳族、脂族或环脂族聚酰亚胺。

[0038] 另外可用的粘结剂可包括如共同拥有的专利申请美国专利公开号 2008/0187838(Le)中所公开的聚丙烯酸锂。聚丙烯酸锂可由用氢氧化锂中和的聚(丙烯酸)而制成。在本专利申请中,聚(丙烯酸)包括丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的衍生物的任何聚合物或共聚物,其中共聚物的至少约 50 摩尔%、至少约 60 摩尔%、至少约 70 摩尔%、至少约 80 摩尔%或至少约 90 摩尔%是使用丙烯酸或甲基丙烯酸制备的。可用于形成这些共聚物的有用单体包括(例如)具有含 1 至 12 个碳原子的烷基(带支链或不带支链)的丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯、丙烯腈、丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、丙烯酸羟烷基酯等等。特别要关注的是丙烯酸或甲基丙烯酸的水溶性的(尤其在中和作用或部分中和作用之后是水溶性的)聚合物或共聚物。水溶性通常由聚合物或共聚物和/或组合物的分子量决定。聚(丙烯酸)水溶性非常好,优选与包含大摩尔分数的丙烯酸的共聚物一起使用。聚(甲基丙烯酸)的水溶性稍弱,特别是在较大分子量时。

[0039] 为制备正或负电极复合涂层,将活性粉末材料、任何选定的添加剂如粘结剂、导电性稀释剂、填料、增粘剂、用于涂料粘度调节的增稠剂如羧甲基纤维素(CMC)以及本领域技术人员已知的其他添加剂在合适的涂料溶剂如水或 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合,以形成涂料分散体或涂料混合物。可将分散体充分混合,然后通过任何适宜的分散体涂布技术如刮涂、凹口棒涂、浸涂、喷涂、电喷涂布或凹版涂布施加到箔集电体上。可将浆料涂布到集电

体箔上,然后在空气中干燥,随后在经加热的烘箱中通常于约 80℃至约 300℃下干燥约 1 小时来去除溶剂。典型的阴极和阳极可以在集电体的两个相背的侧上均涂布。

[0040] 所提供的锂离子电化学电池还包括电荷传输电解质,所述电解质可含有电荷传输介质和电解质盐。电解质提供正极和负极之间的电荷传输途径,并且初始至少含有电荷传输介质和电解质盐。电解质可包含本领域内的技术人员熟悉的其他添加剂。本领域内的技术人员将认识到,电解质可为任何方便的形式,包括液体、凝胶和干聚合物。

[0041] 多种电荷传输介质可用于电解质中。示例的介质为能够溶解足够量的锂盐和氧化还原化学以使得可将适当量的电荷从正极传送至负极的液体或凝胶。示例性的电荷传输介质可在宽泛的温度范围(如约 -30℃至约 80℃)内使用而不凝固或沸腾,并且在电池电极和化学工作窗口的电化学窗内稳定。代表性的电荷传输介质包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙甲酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、氟代碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)以及它们的组合。

[0042] 锂或锂离子电池的电解质中可采用多种锂盐。示例性的锂盐在选定的电荷传输介质中稳定并可溶,具有高离子电导性,并且在所选锂离子电池化学中表现良好。这些包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(草酸)硼酸锂("LiBOB")、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 以及它们的组合。在其他类型的电化学电池中,可以采用含非锂阳离子如钠、镁、铝、季铵、二烷基咪唑鎓、烷基吡啶鎓和二烷基吡咯烷鎓的盐。

[0043] 还可采用多种电解质添加剂作为钝化剂、气体抑制剂、稳定剂或阻燃剂等。通常可将这些添加剂以相对较低的浓度(低于 10 重量%(wt%)、低于 5 重量%或低于 1 重量%)添加至配制的电解质中,以改善电化学电池的性能、稳定性和/或安全性。常用的添加剂包括(但不限于)VC(碳酸亚乙烯酯)、ES(亚硫酸乙烯酯)、FEC(碳酸氟乙烯酯)、1,3-丙烯磺酸内酯、乙烯磺酸内酯、1,4-丁烯磺酸内酯、VEC(碳酸乙炔亚乙酯)、 CO_2 、 SO_2 、12-冠醚-4、18-冠醚-6、邻苯二酚碳酸酯、 α -溴- γ -丁内酯、氯甲酸甲酯、2-乙酰氧基-4,4-二甲基-4-丁内酯、琥珀酰亚胺和肉桂酸甲酯。其他电解质添加剂在美国专利号 7,026,074(Chen 等人)和美国专利公开号 2007/0092802(Ahn 等人)中有述。电解质还可包含氧化还原穿梭电对以防止失控的热分解。氧化还原穿梭电对是本领域普通技术人员熟知的。特别重要的可能有:三苯胺氧化还原穿梭电对,例如美国专利号 7,585,590(Wang 等人)中所公开的那些;取代的吩噻嗪氧化还原穿梭电对,例如美国专利号 7,615,312(Dahn 等人)中所公开的那些; N -氧化物氧化还原穿梭电对,例如美国专利号 7,615,317(Dahn 等人)中所公开的那些;用于过放电保护的氧化还原穿梭电对,例如美国专利号 7,648,801(Dahn 等人)中所公开的那些;以及具有至少一个叔有机基团和至少一个烷氧基基团的芳族化合物,例如美国专利号 7,811,710(Dahn 等人)中所公开的那些。

[0044] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。

[0045] 实例

[0046] 按如下制备用于电化学试验的薄膜阴极电极:通过溶解约 10g PVDF 到 90g NMP 溶液中来制备 10 重量%(wt%)的聚偏二氟乙烯(PVDF,奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co.))/N-甲基吡咯烷酮(NMP,奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co.))溶

液。通过在玻璃罐中合并 7.33g Super-P 碳（比利时 MMM 碳公司 (MMM Carbon, Belgium)）、73.33g10 重量%的 PVDF/NMP 溶液和 200g NMP 并摇晃混合来制备原料浆料。此混合原料浆料在 NMP 中含各约 2.6 重量%的 PVDF 和 Super-P 碳。使用 Mazerustar 混合机（日本仓敷纺织株式会社 (Kurabo Industries Ltd., Japan)）将 5.25g 该原料浆料与 2.5g 阴极材料 (BC-618K, 明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)) 混合 3 分钟, 以形成均匀的电极浆料。然后用 0.25mm (0.010 英寸) 的切口棒铺展机将该电极浆料铺展到玻璃板上的薄铝箔上。然后在 80℃ 的烘箱中将此经涂布的电极干燥 10 分钟。然后将该电极置于 120℃ 的真空烘箱中 1 小时, 以蒸发 NMP 和水分。干电极包含约 90 重量%的阴极材料和各 5 重量%的 PVDF 和 Super P。所得涂层重量为大约 56mg/cm², 其对应于 8.62mAh/cm² 的可逆容量。

[0047] 通过向 100g34 重量%的聚（丙烯酸）水溶液 (M_w 250,000, 可得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI)) 中加入 60.41g20 重量%的氢氧化锂水溶液并用 185.56g 去离子水稀释来制备聚丙烯酸锂 (LiPAA)。这得到 10 重量%的已经 64% 中和的聚丙烯酸锂 (LiPAA) 水溶液。

[0048] 通过在氩气氛下使用 SPEX MILL (型号 8000-D, 新泽西州梅塔钦的 Spex CertiPrep 公司 (Spex CertiPrep, Metuchen, NJ)), 在 45 毫升碳化钨容器中用 28 个碳化钨球（每个 5/16 英寸, 大约 108 克）碾磨 2.813g 硅片（阿法埃莎公司 (Alfa Aesar), 产品编号 00311）、1.968g 钴金属和 0.219g 石墨粉（(MCMB-1028, 比利时 MMM Carob 公司 (MMM Carob, Belgium)）, 持续 4 小时, 来制备阳极复合粒子。然后打开容器, 打碎大块的粉团, 在氩气氛下继续再碾磨一个小时。通过空气冷却将碳化钨容器的温度保持在约 30℃。

[0049] 通过将 3.3g 复合粒子、1.7g Timrex SLP30、3.19g10% 的 250K 分子量 LiPAA 的水溶液和 1.5g 水置于具有四个碳化钨球（直径 12.75mm）的 45 毫升不锈钢容器中并在微型行星式磨机 (PULVERISETTE7, 来自德国伊达尔-奥伯施泰因的福里茨公司 (Fritsch GmbH, Idon-Oberstein, Germany)) 中在为二的速度设置下混合一小时来制备以 62/32/6 重量比的包含阳极复合粒子、石墨 (Timrex SLP30, 瑞士博迪奥的 TimCal 公司 (TimCal Ltd, Bodio, Switzerland)) 和 LiPAA 的阳极。然后用间隙为 0.2023mm (0.008") 的涂布棒将所得浆料涂布到铜箔上并在真空下于 120℃ 干燥一小时。所得涂层重量为大约 16mg/cm², 其对应于 8.38mAh/cm² 的可逆容量。

[0050] 将上述电极用作 2325 型硬币电池中的工作电极, 该电池中使用锂箔（奥德里奇公司 (Aldrich)）盘作为对电极和参比电极。将两层微孔聚丙烯 (PP) 隔板 (CELGARD2500) 用于每个硬币电池。使用的电解质为 LiPF₆（日本 Stella 公司 (Stella, Japan)）在由 90 重量%的碳酸亚乙酯 (EC): 碳酸二乙酯 (DEC)（体积比为 1 : 2, 格兰特化学公司 Ferro 分公司 (Grant Chemical Ferro Division)）和 10 重量%的氟代碳酸亚乙酯 (FEC, 中国福建创新公司 (Fujian Chuangxin, China)）组成的溶液中的 1M 溶液。在封闭式充氩手套式操作箱中组装硬币电池并使其卷合。首先在 C/20 倍率下将电池充电至 4.25V 并保持在 4.25V, 直至倍率降至 C/40 的值。然后在 C/20 倍率下将电池放电至 2.5V。对于后续循环, 在 C/10 倍率下将电池充电至 4.25V 并保持在 4.25V, 直至倍率降至 C/20 的值, 然后在 C/10 倍率下放电至 2.5V。C/20 倍率对应于 0.1g2mA。电压曲线（图 1）示出了相当于 15gmAh/g 的可逆阴极比容量或 97.5% 的阴极利用率的可逆容量。

[0051] 不偏离本发明的范围和精神的前提下,对本发明的各种改进和改变对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解,本发明不旨在在不恰当地限于本文提供的示例性实施例和实例,这些实例和实施例仅以举例的方式提出,而且本发明的范围旨在仅受所附权利要求书的限制。在本公开中引用的所有参考文献都以引用的方式全文并入本文。

[0052] 下面分别为根据本发明的方面的高容量合金阳极和包含其的锂离子电化学电池的示例性实施例。

[0053] 实施例 1 为一种锂离子电化学电池,所述锂离子电化学电池包括:阴极,所述阴极在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层;电解质;和阳极,所述阳极在第二集电体上包括电化学活性合金涂层,其中所述阳极和所述阴极二者均具有大于约 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的电极负荷。

[0054] 实施例 2 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阳极和阴极二者均具有大于约 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的电极负荷。

[0055] 实施例 3 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阳极和阴极二者均具有大于约 $8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧的电极负荷。

[0056] 实施例 4 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述电化学活性合金包含硅或锡。

[0057] 实施例 5 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述电化学活性金属氧化物涂层包含钴、锰或镍。

[0058] 实施例 6 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述电化学活性金属氧化物涂层包含钴、锰和镍。

[0059] 实施例 7 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述电化学活性金属氧化物涂层或所述电化学活性合金涂层中的至少一者包含粘结剂、导电性稀释剂或二者。

[0060] 实施例 8 为根据实施例 7 所述的锂离子电化学电池,其中所述粘结剂包含聚丙烯酸锂。

[0061] 实施例 9 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述第一集电体包含铝并具有两个相背的侧。

[0062] 实施例 10 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述第二集电体包含铜并具有两个相背的侧。

[0063] 实施例 11 为根据实施例 9 所述的锂离子电化学电池,其中所述第一集电体在所述第二集电体的两个相背的侧上均包括电化学活性合金涂层。

[0064] 实施例 12 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阴极的电化学活性金属氧化物涂层的涂层重量大于约 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0065] 实施例 13 为根据实施例 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述阴极的电极负荷在所述阳极的电极负荷的 15% 内。

[0066] 实施例 14 为一种制备锂离子电化学电池的方法,所述方法包括:提供在第一集电体上包括电化学活性金属氧化物涂层的阴极、在第二集电体上包括电化学活性合金涂层的阳极以及电解质;和组装所述阴极、所述阳极和所述电解质以形成锂离子电化学电池,其中所述阴极和所述阳极二者的电极负荷均大于约 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。

[0067] 实施例 15 为根据实施例 14 所述的制备锂离子电化学电池的方法,其中所述阴极

和所述阳极二者的电极负荷均大于约 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。

[0068] 实施例 16 为根据实施例 15 所述的制备锂离子电化学电池的方法,其中所述阴极和所述阳极二者的电极负荷均大于约 $8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 每涂布侧。

[0069] 实施例 17 为根据实施例 14 所述的制备锂离子电化学电池的方法,其中所述电化学活性合金涂层包含聚丙烯酸锂。

[0070] 虽然本文出于说明优选实施例的目的对具体实施例进行了图示和描述,但本领域的普通技术人员应当理解,在不脱离本发明的范围的前提下,各种旨在达到相同目的可选的和 / 或等同形式的具体实施可以取代图示和描述的具体实施例。机械、机电以及电气领域的技术人员将很容易理解到,本发明可以在众多实施例中实施。本专利申请旨在涵盖本文所讨论的优选实施例的任何修改形式或变型形式。因此,显而易见,本发明仅受本发明权利要求书及其等同物的限制。

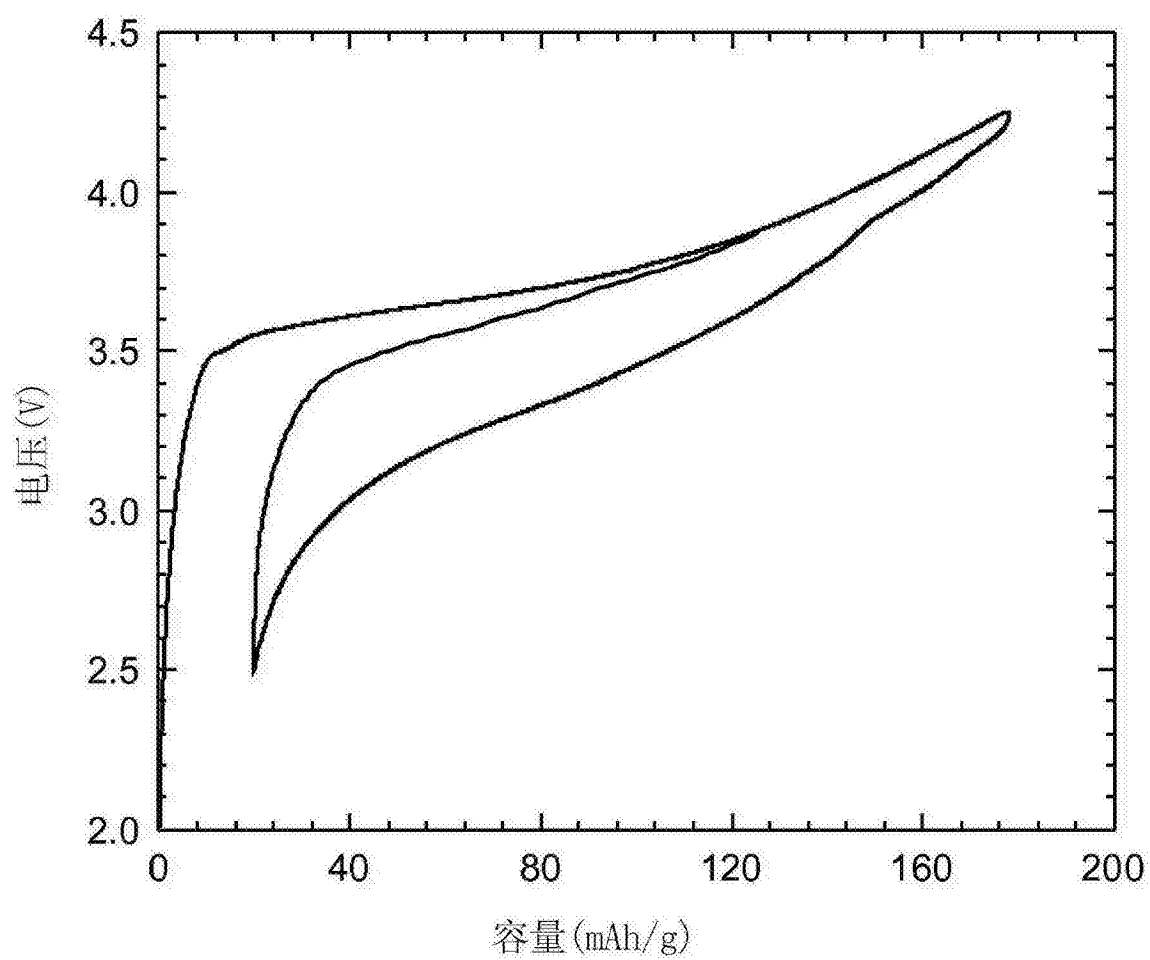


图 1