



(10) 授权公告号 CN 109873159 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 07

(21) 申请号 201810790251.2

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2018.07.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103959547 A, 2014.07.30

申请公布号 CN 109873159 A

US 2012088155 A1, 2012.04.12

(43) 申请公布日 2019.06.11

US 2012100217 A1, 2012.04.26

(30) 优先权数据

WO 2011059123 A1, 2011.05.19

10-2017-0163985 2017.12.01 KR

US 2014120423 A1, 2014.05.01

(73) 专利权人 现代自动车株式会社

US 2013157141 A1, 2013.06.20

地址 韩国首尔

JP 2010212144 A, 2010.09.24

专利权人 起亚自动车株式会社

JP 2017191744 A, 2017.10.19

仁川大学校产学协力团

JP 2017199572 A, 2017.11.02

(72) 发明人 吴承旻 吕悦梅 高琦锡 李尹圣

Chong Cheng et al..General and

金兑炫 李国株 文峻荣

Biomimetic Approach to Biopolymer-
Functionalized Graphene Oxide Nanosheet
through Adhesive Dopamine.

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

《Biomacromolecules》.2012,第13卷(第12期),
第4236-4246页.

专利代理师 程伟 于高瞻

审查员 陈爽

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

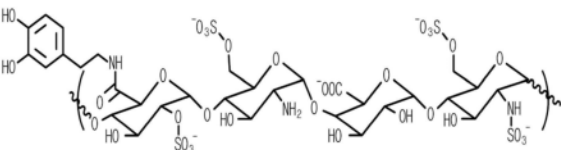
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

锂二次电池以及用于锂二次电池阳极的粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池以及用于锂二次电池阳极的粘合剂。具体地,本发明公开了一种能够通过含硅的阳极中使用含有经多巴胺聚合的肝素的粘合剂来改进输出特性、寿命特性和电极粘附稳定性的锂二次电池。根据本公开的方面,锂二次电池包括:阴极;阳极;设置在阴极和阳极之间的隔膜;以及电解质,其中阳极包含粘合剂,所述粘合剂包含羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)以及含磺酸酯官能团和胺基的多糖。



1. 一种锂二次电池,其包括:

阴极;

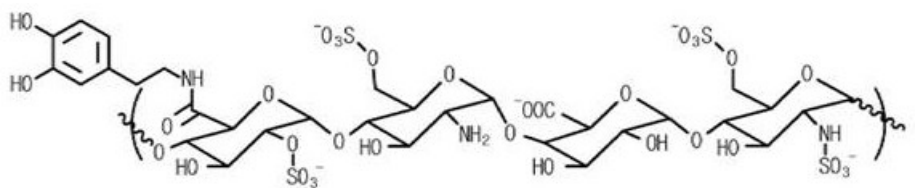
阳极;

设置在阴极和阳极之间的隔膜;以及

电解质,

其中,阳极包含粘合剂,所述粘合剂包含大于零且小于等于10重量%的羧甲基纤维素、大于零且小于等于10重量%的苯乙烯-丁二烯橡胶以及大于零且小于等于20重量%的以下化合物(1),

(1)



2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述粘合剂包含大于零且小于等于10重量%的羧甲基纤维素和苯乙烯-丁二烯橡胶。

3. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述阳极包含石墨和硅。

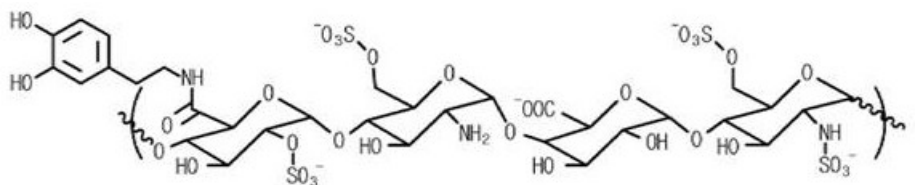
4. 一种用于锂二次电池的阳极的粘合剂,其包含:

大于零且小于等于10重量%的羧甲基纤维素;

大于零且小于等于10重量%的苯乙烯-丁二烯橡胶;以及

大于零且小于等于20重量%的以下化合物(1),

(1)



5. 根据权利要求4所述的用于锂二次电池的阳极的粘合剂,其中,羧甲基纤维素和苯乙烯-丁二烯橡胶的总含量为大于零且小于等于10重量%。

6. 根据权利要求4所述的用于锂二次电池的阳极的粘合剂,其中,羧甲基纤维素的含量为大于零且小于等于5重量%。

7. 根据权利要求4所述的用于锂二次电池的阳极的粘合剂,其中,苯乙烯-丁二烯橡胶的含量为大于零且小于等于5重量%。

8. 根据权利要求4所述的用于锂二次电池的阳极的粘合剂,其中,化合物(1)的含量为大于零且小于等于10重量%。

锂二次电池以及用于锂二次电池阳极的粘合剂

技术领域

[0001] 本公开涉及锂二次电池。

背景技术

[0002] 通常,与铅电池或镍/镉电池相比,锂二次电池由于包含电活性材料而具有高工作电压和高能量密度。因此,锂二次电池广泛用作机动车辆 (EV) 和混合动力机动车辆 (HEV) 的能量存储装置。

[0003] 可通过致密化电池能量来改进EV的行驶里程。为了致密化电池能量,需要改进电池中使用的材料的能量密度。

[0004] 该部分的公开是为了提供本发明的背景。申请人指出该部分可以包含在该申请之前可获得的信息。然而,通过提供该部分,申请人并不承认包含在该部分中的任何信息构成现有技术。

发明内容

[0005] Ni、Co或Mn基阴极能够与石墨阳极一起用于锂二次电池中。然而,可以考虑除石墨之外的材料来克服能量密度的限制。正在积极地对以下硅进行研究,所述硅与容量为360mAh/g的石墨相比具有超过4000mAh/g的大容量以及高的能量密度。

[0006] 本公开的一方面提供一种锂二次电池,其能够通过含硅的阳极中使用含有经多巴胺聚合的肝素的粘合剂来改进输出特性、寿命特性和电极粘附稳定性。

[0007] 本公开的附加方面将部分地在以下描述中得以阐述,并且部分地将从所述描述中变得显而易见,或者可以通过本公开的实践而得以知晓。

[0008] 根据本公开的一方面,锂二次电池包括:阴极;阳极;设置在阴极和阳极之间的隔膜;以及电解质,其中阳极包含粘合剂,所述粘合剂含有羧甲基纤维素 (CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 以及含磺酸酯官能团和胺基的多糖。

[0009] 粘合剂包含10重量%或更少(但是除零之外)的CMC。

[0010] 粘合剂包含10重量%或更少(但是除零之外)的SBR。

[0011] 粘合剂包含10重量%或更少(但是除零之外)的CMC和SBR。

[0012] 多糖包含经多巴胺聚合的肝素。

[0013] 粘合剂包含20重量%或更少(但是除零之外)的经多巴胺聚合的肝素。

[0014] 粘合剂包含20重量%或更少(但是除零之外)的多糖。

[0015] 阳极包含石墨和硅。

[0016] 根据本公开的一方面,用于锂二次电池阳极的粘合剂包含:10重量%或更少(但是除零之外)的羧甲基纤维素 (CMC);10重量%或更少(但是除零之外)的苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR);以及20重量%或更少(但是除零之外)的经多巴胺聚合的肝素。

[0017] CMC和SBR的总含量为10重量%或更少(但是除零之外)。

[0018] CMC的含量为5重量%或更少(但是除零之外)。

[0019] SBR的含量为5重量%或更少(但是除零之外)。

[0020] 经多巴胺聚合的肝素的含量为10重量%或更少(但是除零之外)。

附图说明

[0021] 将通过以下结合附图对实施方案的描述来使得本公开的这些和/或其它方面变得显而易见且更容易理解,在所述附图中:

[0022] 图1示出根据某一实施方案的经多巴胺聚合的肝素。

[0023] 图2示出多巴胺和经多巴胺聚合的肝素的吸光度。

[0024] 图3示出通过对根据实施方案制得的阳极进行剥离测试而获得的结果。

[0025] 图4示出根据粘合剂种类对阳极初始恒定电流的充/放电的评估曲线。

[0026] 图5示出根据粘合剂种类的阳极的循环性能曲线。

[0027] 图6示出根据粘合剂种类的阳极的放电循环性能。

具体实施方式

[0028] 贯穿该说明书,相同的附图标记表示相同的元件。该说明书不必对实施方案的所有组件都进行描述,并且将不描述本公开所属技术领域中的一般信息或在实施方案之间重叠的信息。

[0029] 而且,将理解当在该说明书中使用时,术语“包括”和/或“包含”指定所述组件的存在,但不排除一个或多个其它组件的存在或添加。

[0030] 应理解,除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一”和“该”包括复数指示物。

[0031] 本发明的一方面提供一种用于制备锂二次电池的硅基阳极的粘合剂复合物。锂二次电池的阳极包含石墨和硅作为基础材料,并且进一步包含粘合剂复合物。在实施方案中,粘合剂复合物包含水基粘合剂,即用于粘合石墨的羧甲基纤维素(CMC)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)中的至少一种。在实施方案中,粘合剂复合物进一步包含肝素基聚合物粘合剂,所述肝素基聚合物粘合剂用于粘合阳极中的硅并用于抑制硅基阳极的体积膨胀。

[0032] 在下文中,将参考附图和表格详细描述本公开的实施方案。首先,将描述锂二次电池,然后将描述根据实施方案的粘合剂。

[0033] 通常,锂二次电池包括阴极、阳极、隔膜和电解质。阴极、阳极和隔膜形成电极结构,并且是通常用于制备锂二次电池的组件。

[0034] 根据实施方案,电极可以包含电极活性材料和粘合剂。更具体地,根据实施方案的电极可以通过以下方式来形成:在电极集电器上施加通过使电极活性材料、粘合剂、溶剂和导电添加剂(如有需要)混合而形成的电极浆料至预定的厚度,然后干燥和辊压电极浆料。粘合剂可以为用于阳极的粘合剂,稍后将对其进行详细描述。

[0035] 用于制备阳极的阳极活性材料可以为可嵌入和分离锂离子的任意阳极活性材料。阳极活性材料可以为选自以下中的任何一种或者两种或更多种的组合:能够可逆地吸收和分离锂的材料,能够与锂合金化的金属材料,以及它们的混合物。能够可逆地吸收和分离锂的材料可以为选自合成石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、石墨化中间相碳微珠、富勒烯和无定形碳中的至少一种材料。无定形碳可以为在1500℃或更低温度下烧制的硬碳、焦炭、MCMC和MPCF等。此外,能够与锂合金化的金属材料可以为选自Al、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、

Cd、Ni、Ti、Mn和Ge中的至少一种金属。金属材料可以单独使用,彼此混合,或彼此合金化。此外,金属材料可以以与碳基材料混合的复合物形式使用。

[0036] 根据当前实施方案,阳极活性材料可以为石墨基阳极活性材料和硅(Si)基阳极活性材料的复合物。虽然Si基阳极活性材料具有高容量,但是在充电或放电时可过度膨胀,从而影响粘合剂的粘附性,导致寿命特性下降。然而,根据当前实施方案的粘合剂可以解决用以提供在输出特性、寿命特性和电极粘附稳定性方面优良的锂离子电池的问题。

[0037] Si基阳极活性材料包括氧化硅、硅粒子、硅合金粒子等。合金的代表性例子包括与硅元素合金化的铝(Al)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)等的固溶体,金属间化合物,共晶合金等,但不限于这些。

[0038] 根据实施方案,用于制备阴极的阴极活性材料可以包括允许锂的可逆嵌入和脱嵌的化合物。更具体地,阴极活性材料可以为锂与选自钴、锰、镍及其组合的金属的复合氧化物中的至少一种。

[0039] 除了上述电极活性材料和粘合剂之外,根据当前实施方案的电极可以进一步包含其它添加剂,例如分散介质、导电添加剂、粘度调节剂和填充材料。

[0040] 隔膜可以防止阴极与阳极之间的短路,并提供锂离子的通道。隔膜可以为包括聚丙烯、聚乙烯、聚乙烯/聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的聚烯烃基聚合物膜,其多层膜,微孔膜,织物,以及无纺布物,它们在现有技术中是公知的。而且,可以使用涂覆有稳定性高的树脂的微孔聚烯烃膜。如果电解质为诸如聚合物的固体电解质,则固体电解质可以充当隔膜。

[0041] 电解质可以含有锂盐和无水有机溶剂,并且进一步含有用于改进充/放电特性并防止过度充电的添加剂。锂盐可以为例如选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}(\text{LiFSI})$ 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 中的一种或多种材料的混合物。

[0042] 无水有机溶剂可以为碳酸酯、酯、醚或酮,它们可以单独使用或组合使用。碳酸酯可以为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等,酯可以为 γ -丁内酯(GBL)、乙酸正甲酯、乙酸正乙酯、乙酸正丙酯等,醚可以为二丁醚,但不限于这些。

[0043] 此外,无水有机溶剂可以进一步含有芳烃有机溶剂。芳烃有机溶剂的例子可以为苯、氟苯、溴苯、氯苯、环己基苯、异丙基苯、正丁基苯、辛基苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等,它们可以单独使用或组合使用。

[0044] 在下文中,将详细描述根据实施方案的用于锂二次电池阳极的粘合剂。在以下描述中,除非特别说明,否则唯一单位为重量%(wt%)。

[0045] 根据当前实施方案的粘合剂可以包含羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)以及含磺酸酯官能团和胺基的多糖。粘合剂可以使用肝素或经多巴胺聚合的肝素作为含磺酸酯官能团和胺基的多糖。然而,粘合剂可以优选使用经多巴胺聚合的肝素。

[0046] 根据当前实施方案的锂二次电池可以包含石墨和硅的复合物作为阳极,并且包含粘合剂,其中在石墨基阳极中使用的水基粘合剂CMC/SBR与肝素基聚合物粘合剂混合,从而

增加硅基阳极的粘附强度并且抑制硅基阳极的体积膨胀,从而改进包含石墨和硅的复合物的阳极的粘附性。

[0047] 根据当前实施方案的锂二次电池可以包含能量密度比石墨高的硅作为阳极材料,以增加能量密度。然而,硅的问题是在充电或放电期间体积膨胀。当充电到 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 时,硅的体积膨胀约四倍,导致电极的脱离和裂纹,这可威胁电极的稳定性以及电极的寿命周期。因此,当前实施方案通过包含由多巴胺聚合的肝素与CMC/SBR一起作为粘合剂而提供一种包含石墨和硅的复合物作为阳极的锂二次电池,从而抑制了硅的体积膨胀。

[0048] 根据当前实施方案的粘合剂可以包含CMC,当用石墨制备水溶性浆料时CMC可以用于石墨和水的表面分散。根据当前实施方案的粘合剂可以含有10重量%或更少(但是除零之外),更优选5重量%或更少(但是除零之外)的CMC。如果CMC含量背离上述范围,则阳极的能量密度可能降低,或者浆料可能硬化,从而使得浆料不适当地混合。因此,粘合剂中包含的CMC含量可以优选在上述范围内。

[0049] 根据当前实施方案的粘合剂可以包含SBR,SBR可以为用于粘合石墨、导电添加剂、集电器等的粘合剂。根据当前实施方案的粘合剂可以包含10重量%或更少(但是除零之外),更特别地5重量%或更少(但是除零之外)的SBR。如果SBR含量背离上述范围,则阳极的能量密度可能降低,或者浆料可能硬化,从而使得浆料不适当地混合。因此,粘合剂中包含的SBR含量可以优选在上述范围内。

[0050] 上述CMC和SBR可以一起包含在根据当前实施方案的粘合剂中,并且总含量可以优选为10重量%或更少(但是除零之外)。

[0051] 根据当前实施方案的粘合剂可以包含20重量%或更少(但是除零之外),更特别地10重量%或更少(但是除零之外)的经多巴胺聚合的肝素。如果经多巴胺聚合的肝素含量背离上述范围,则阳极的能量密度可能降低,或者电极的寿命周期可能降低,从而使得阳极可能与集电器分离或破裂。因此,粘合剂中包含的经多巴胺聚合的肝素含量可以优选在上述范围内。

[0052] 在实施方案中,电极活性材料、导电添加剂和粘合剂复合物以8:1:1的重量比混合以形成阳极。在实施方案中,用于阳极的粘合剂复合物包含经多巴胺聚合的肝素,该肝素的量为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、9.1、9.3、9.5、9.7、9.9、9.95、10.0、10.05、10.1、10.15、10.2、10.5、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0、16.0、17.0、18.0、19.0和20.0重量%。在实施方案中,经多巴胺聚合的肝素的量在由选自前一句中列出的那些数值中的任何两个数值形成的范围内。

[0053] 在实施方案中,阳极包含经多巴胺聚合的肝素,该肝素的量为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、0.91、0.93、0.95、0.97、0.99、0.995、1.0、1.005、1.01、1.015、1.02、1.05、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、9.1、9.3、9.5、9.7、9.9、9.95、10.0、10.05、10.1、10.15、10.2、10.5、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0、16.0、17.0、18.0、19.0和20.0重量%。在实施方案中,经多巴胺聚合的肝素的量在由选自前一句中列出的那些数值中的任何两个数值形成的范围内。

[0054] 肝素包含允许与CMC进行氢键合或共价键合的多个位点,所述位点可以充当交联剂。此外,官能团 SO_3^- 的优点是可以帮助锂离子转移。而且,由于多巴胺的儿茶酚官能团与硅材料具有强粘附力,因此可以通过使多巴胺与肝素聚合来提供物理上改进的粘附力。

[0055] 在下文中,将描述合成根据当前实施方案的经多巴胺聚合的肝素聚合物的方法,以及制备锂二次电池的电极的方法。

[0056] <第一实施方案>

[0057] 第一实施方案为通过接枝聚合将多巴胺接枝到肝素上,以使多巴胺与肝素聚合。为了合成经多巴胺聚合的肝素,可以将1.0g蒸馏的肝素溶解于pH6的磷酸盐缓冲溶液(PBS 100ml)中,然后进行搅拌。此后,可以将1.63g的1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(EDC)和0.98g的N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)溶解于pH6的PBS溶液中,然后将其与溶解肝素的溶液混合。可以将0.5g的多巴胺溶液溶解于混合的溶液中,然后可以将溶解的溶液在室温下搅拌9小时。反应结束后,可以使用纤维素膜(MWC0=12kDa)来用蒸馏水纯化混合的溶液,然后可以将纯化的溶液冷冻干燥,从而合成经多巴胺聚合的肝素。合成的经多巴胺聚合的肝素聚合物可以表示为图1中所示的化学式,并且如在图2中所示,可以使用UV-vis光谱仪核查经多巴胺聚合的肝素的合成。

[0058] 如在图2中所示,当只有肝素溶解于蒸馏水中然后用UV-vis光谱仪核查时,在多巴胺的吸收波长280nm处没有检测到峰。同时,在根据第一实施方案合成的经多巴胺聚合的肝素的情况下,在多巴胺的吸收波长280nm处检测到了峰,因此,可以证实经多巴胺聚合的肝素的合成。

[0059] <第二实施方案>

[0060] 第二实施方案为使用根据第一实施方案合成的经多巴胺聚合的肝素制备阳极。根据第二实施方案,可以将由石墨和氧化硅以93:7的比例混合于其中的电极活性材料、炭黑导电添加剂以及2.9重量%的CMC+SBR组成的主粘合剂分散于蒸馏水中,以制备浆料。可以将作为次粘合剂的0.1重量%的经多巴胺聚合的肝素添加到制得的浆料中以制备电极浆料。电极活性材料、导电添加剂和粘合剂可以以8:1:1的比例制备,而粘合剂可以通过以0.1:0.9:2的比例混合经多巴胺聚合的肝素、CMC和SBR来制备。然后,可以通过逗号涂布机方法在作为集电器的铜箔上施加80mm厚的电极浆料。在施加电极浆料之后,可以在80℃的温度下干燥电极浆料,从而制得用于锂二次电池的阳极。

[0061] 图3示出通过对根据实施方案制得的阳极进行剥离测试而获得的结果。从图3可以看出,相比于用不含经多巴胺聚合的肝素的粘合剂制得的阳极,用结合经多巴胺聚合的肝素与CMC/SBR的粘合剂制得的阳极具有更高的剥离强度。亦即,可以证实当经多巴胺聚合的肝素聚合物用于粘合剂中时,电极的粘附力得以改进。

[0062] 图4示出根据粘合剂种类对阳极初始恒定电流的充/放电的评估曲线。图4示出在0.05C下在0.005和2V之间(相对于Li/Li+)获得的初始循环电压曲线。如在图4中所示,相比于用不含经多巴胺聚合的肝素的粘合剂制得的阳极,用结合经多巴胺聚合的肝素与CMC/SBR的粘合剂制得的阳极在锂化时显示出最小的电阻。这意味着粘合剂在充电期间抑制硅材料体积的增加,同时降低了电阻。

[0063] 图5示出根据粘合剂种类的阳极的循环性能曲线。如在图5中所示,相比于用不含经多巴胺聚合的肝素的粘合剂制得的阳极,用结合经多巴胺聚合的肝素与CMC/SBR的粘合剂制得的阳极具有71.5%的第150次循环保持率,从而显示出最稳定的性能。

[0064] 图6示出根据粘合剂种类的阳极的放电循环性能。

[0065] 图6示出具有不同粘合剂的阳极在0.5C至20C的放电C速率下的放电循环性能。如

在图6中所示,相比于用不含经多巴胺聚合的肝素的粘合剂制得的阳极,用结合经多巴胺聚合的肝素与CMC/SBR的粘合剂制得的阳极显示出更优良的速率性能。因此,可以确定经多巴胺聚合的肝素的磺酸酯官能团有助于锂离子的扩散,从而使得使用经多巴胺聚合的肝素的电极比不使用经多巴胺聚合的肝素的电极显示出更优良的性能。

[0066] 因此,鉴于输出特性、寿命特性和电极粘附稳定性,根据当前实施方案的粘合剂可以是优良的。

[0067] 而且,根据当前实施方案的粘合剂能够抑制石墨和硅的复合电极中硅的体积膨胀。

[0068] 此外,根据当前实施方案的粘合剂能够改进锂离子的离子导电性。

[0069] 尽管已经示出和描述了本公开的一些实施方案,但是本领域技术人员将理解,在不脱离本公开的原理和精神的情况下,可以对这些实施方案进行改变,本公开的范围限定于权利要求及其等价形式中。

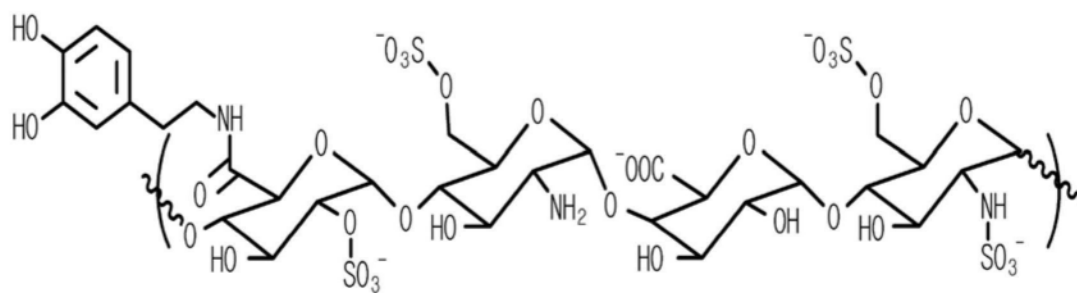


图1

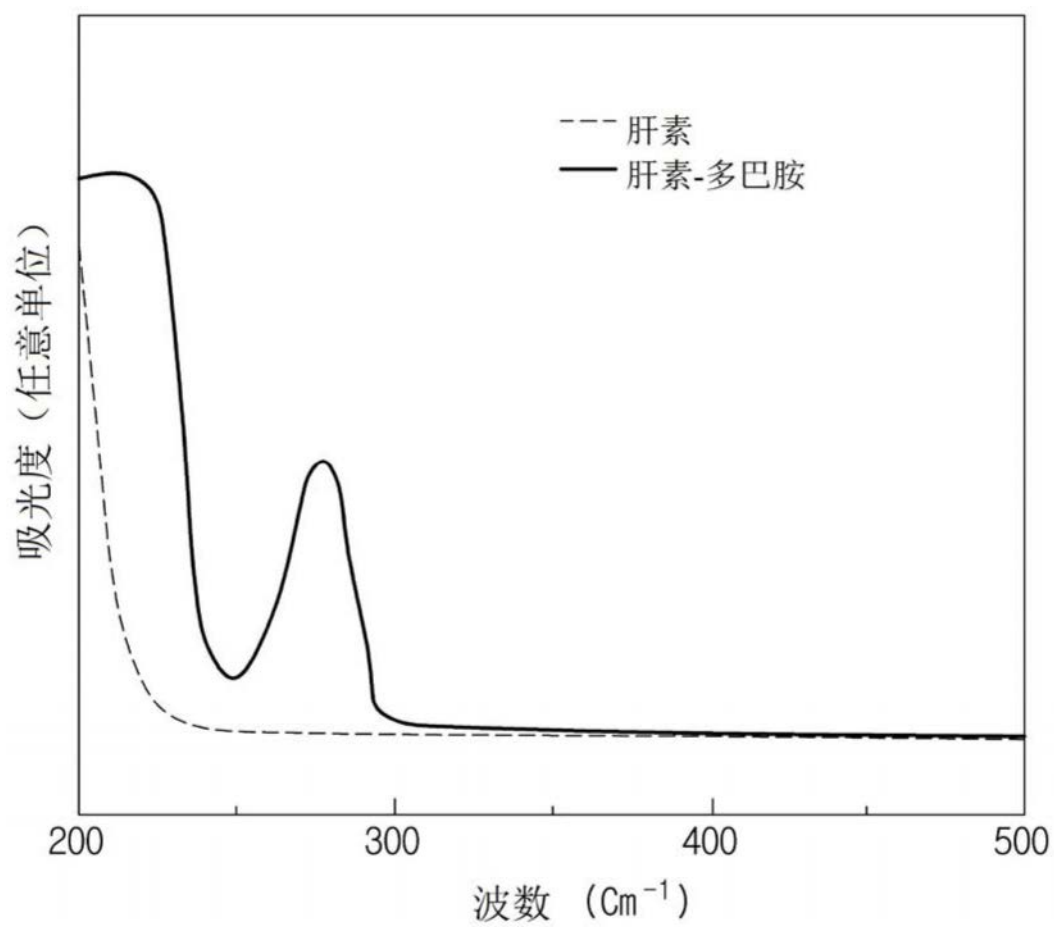


图2

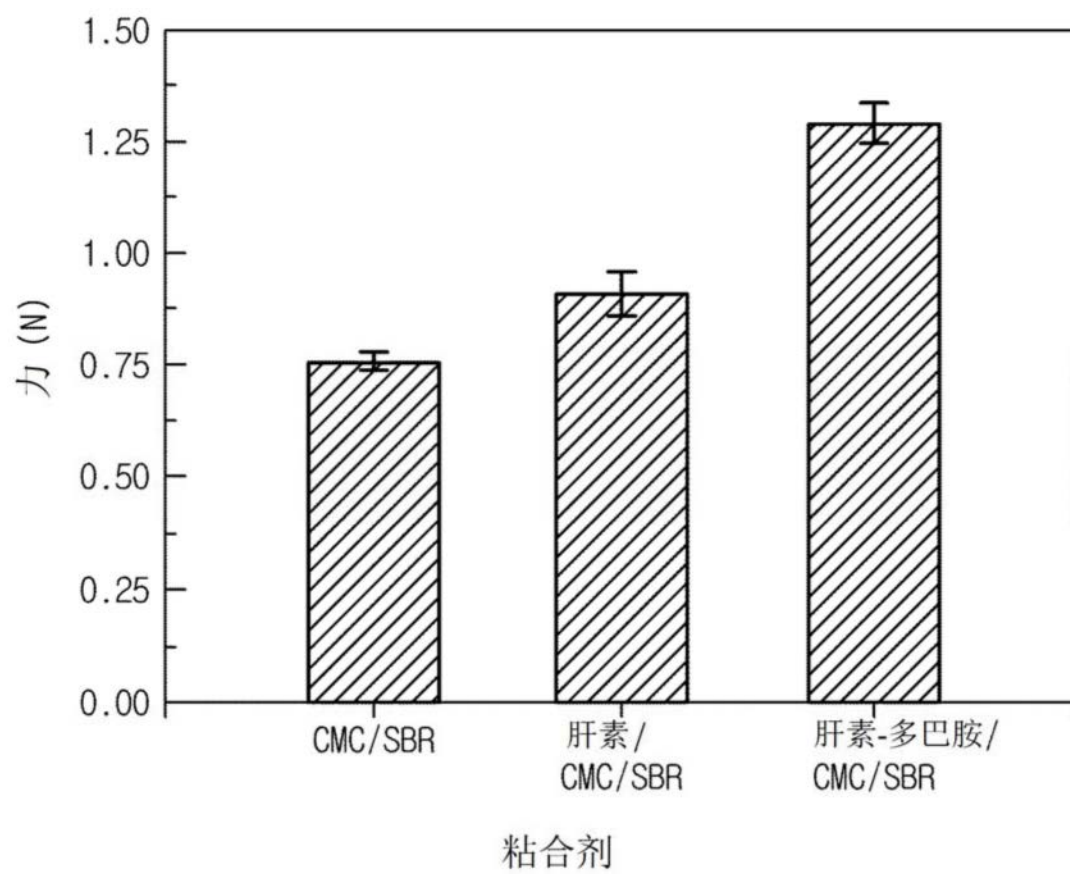


图3

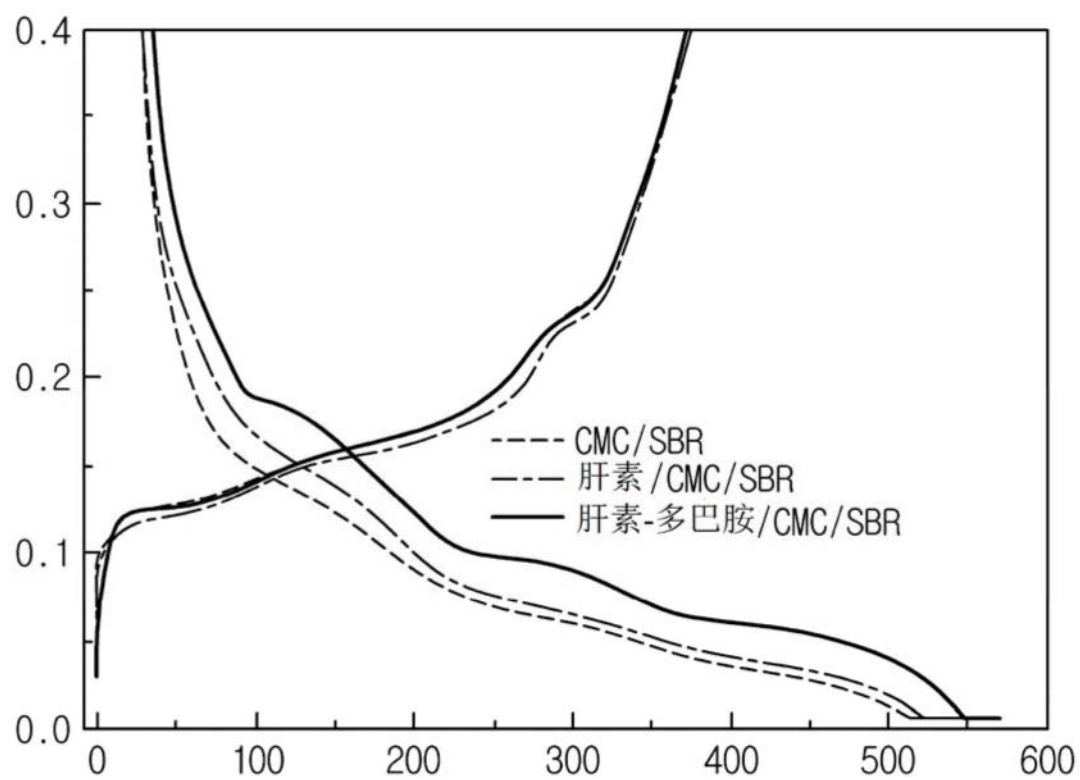


图4

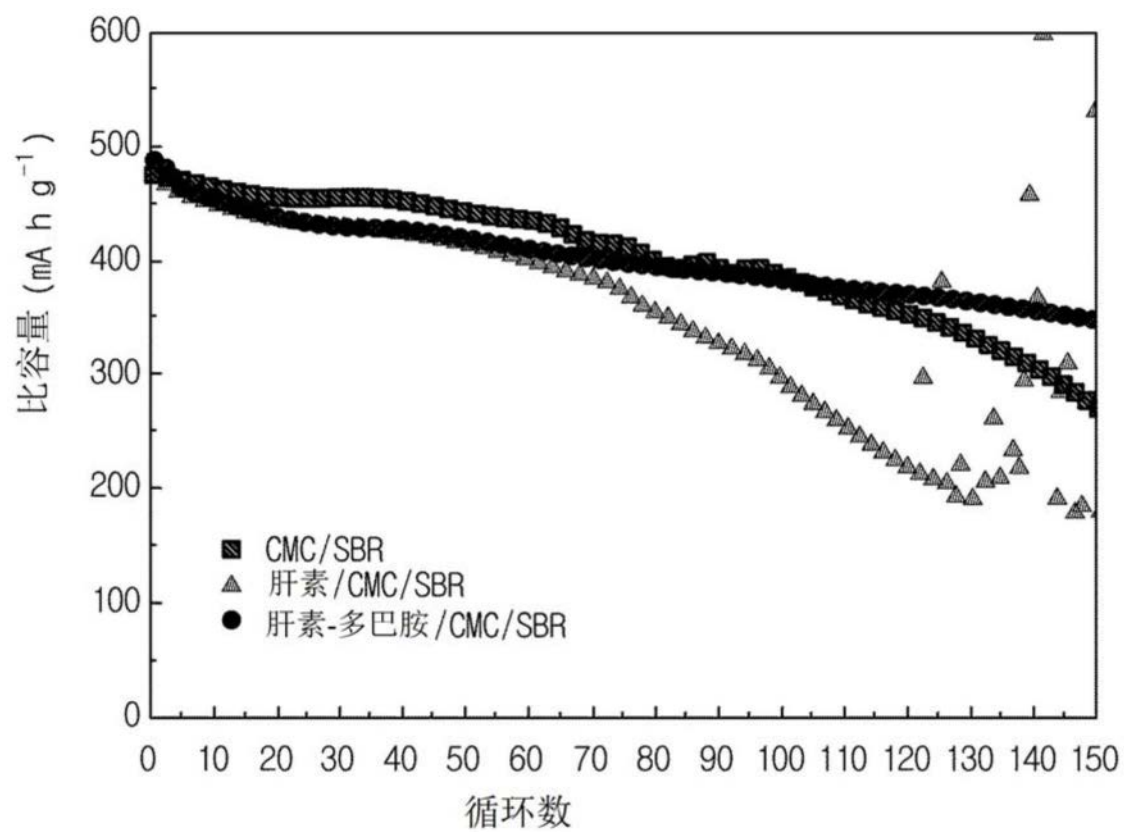


图5

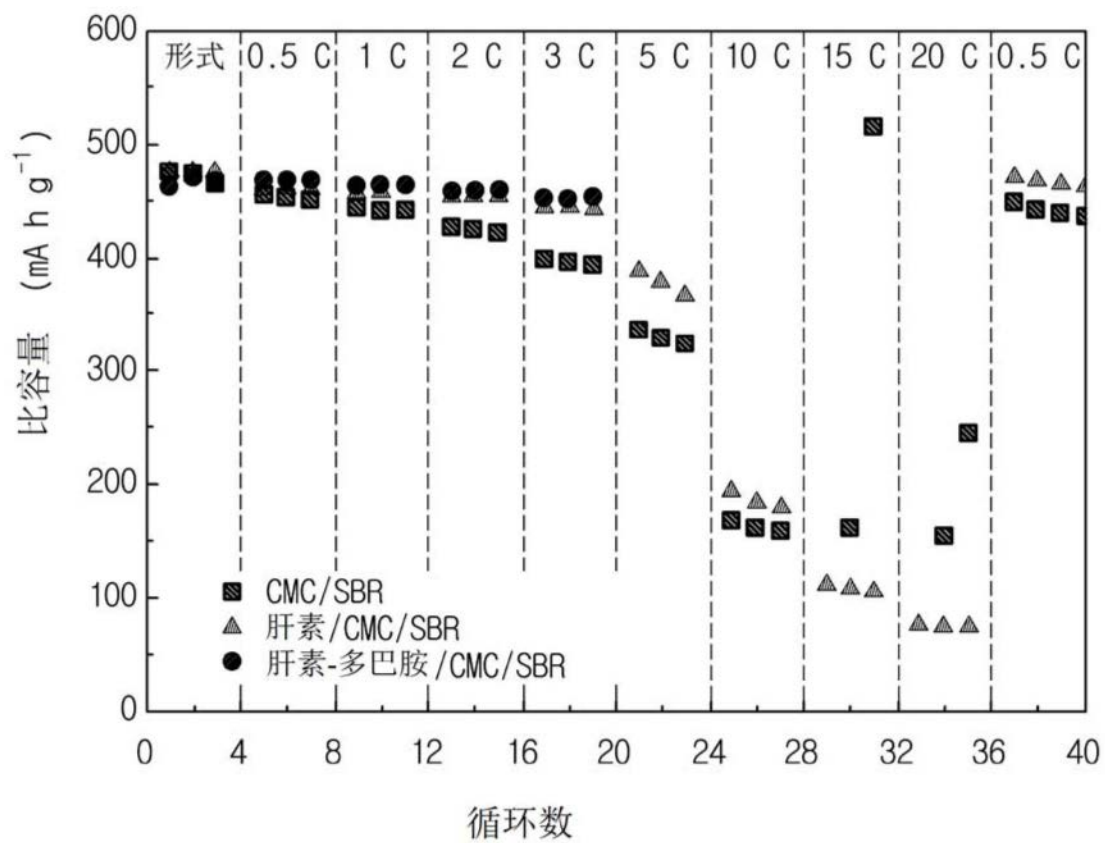


图6