



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101601162 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200780032927. 1

(22) 申请日 2007. 08. 09

(30) 优先权数据

11/463, 394 2006. 08. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/075591 2007. 08. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02008/021961 EN 2008. 02. 21

(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

专利权人 丰田自动车株式会社

T/J 技术股份有限公司

(72) 发明人 张璞 马俊卿 S·马尼 M·理查德

横石正次 B·格洛姆斯基 王丽雅

尹世杰 K·L·施塔姆

C·西尔科夫斯基 J·米勒 李文

(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 10/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1738075 A, 2006. 02. 22, 说明书第 2 页第  
1 行 - 第 3 页第 21 行.

US 3925098, 1975. 12. 09, 全文.

CN 1505188 A, 2004. 06. 16, 说明书第 1 页第  
17 行 - 第 3 页第 23 行.

Danielle C. Schnitzler, et  
al. Preparation and Characterization of  
Novel Hybrid Materials Formed from (Ti, Sn)  
O<sub>2</sub> Nanoparticles and Polyaniline. 《Chem.  
Mater. 》. 2003, 第 15 卷 (第 24 期), 4658-4665.

审查员 徐国祥

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

### (54) 发明名称

用于锂离子电池的高性能阳极材料

### (57) 摘要

提供了具有包含在多孔载体基质内的锂合金化颗粒的阳极材料。所述多孔载体基质优选具有由孔隙通道和膨胀接纳孔所提供的 5-80% 的孔隙率, 并且是导电性的。更优选地, 载体基质具有 10-50% 的孔隙率。载体基质由有机聚合物、无机陶瓷或者有机聚合物与无机陶瓷的杂化混合物制成。有机聚合物载体基质可由刚性 - 柔性聚合物、超支化聚合物、UV 交联聚合物、热交联聚合物或其组合制成。无机陶瓷载体基质可由至少一种 IV-VI 族过渡金属化合物制成, 所述化合物是氮化物、碳化物、氧化物或其组合。锂合金化颗粒优选是具有 5-500 纳米平均线性尺寸、更优选具有 5-50 纳米平均线性尺寸的纳米颗粒。

1. 用于锂电池中的阳极的复合颗粒,其包含:  
限定出空隙容积的基质,所述空隙容积包含多个孔隙通道和膨胀接纳孔;和  
锂合金化颗粒,所述颗粒包含在所述膨胀接纳孔内;  
其中所述锂合金化颗粒是具有 5-50 纳米平均线性尺寸的纳米颗粒并且所述膨胀接纳孔具有 10 纳米-2.5 微米的平均线性尺寸,而且所述膨胀接纳孔的平均线性尺寸是所述锂合金化颗粒的平均线性尺寸的 2 至 5 倍。
2. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述锂合金化颗粒是未锂化颗粒。
3. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述锂合金化颗粒是锂化颗粒。
4. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述基质含有导电性增强剂。
5. 权利要求 4 的复合颗粒,其中所述导电性增强剂是电活性材料。
6. 权利要求 4 的复合颗粒,其中所述导电性增强剂是离子导电性材料。
7. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述基质含有粘合成分。
8. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述基质含有附着促进剂。
9. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述基质是有机聚合物。
10. 权利要求 9 的复合颗粒,其中所述聚合物选自:刚性-柔性聚合物、超支化聚合物、UV 交联聚合物、热交联聚合物及其组合。
11. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述基质是无机陶瓷。
12. 权利要求 11 的复合颗粒,其中所述陶瓷是 IV-VI 族过渡金属化合物,所述化合物选自氮化物、碳化物、氧化物及其组合。
13. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述基质是杂化基质,所述杂化基质是有机聚合物和无机陶瓷的混合物。
14. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述锂合金化颗粒具有选自如下的组成:锡、硅、锗、铅、铋、铝、锡合金和硅合金。
15. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述锂合金化颗粒是具有 5-20 纳米平均线性尺寸的纳米颗粒。
16. 权利要求 1 的复合颗粒,其中所述膨胀接纳孔具有 10-250 纳米的平均线性尺寸。
17. 权利要求 15 的复合颗粒,其中所述膨胀接纳孔具有 10-100 纳米的平均线性尺寸。
18. 权利要求 1 的复合颗粒,其中使用选自包封、缠结、化学结合及其组合的方法将所述锂合金化颗粒结合在所述膨胀接纳孔内。

## 用于锂离子电池的高性能阳极材料

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2006 年 8 月 9 号提交的美国专利申请 No. 11/463, 394 的优先权, 通过引用将其并入本文。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及锂离子电池、特别是用于锂离子电池的高性能阳极材料。

[0004] 发明背景

[0005] 对电池的能量要求不断增加, 而对体积和质量的限制继续存在。另外, 对安全、低成本和环境友好材料的需求逐渐增多。使用常规锂离子电池化学组成 (chemistry) 不能满足这些要求和电池规格。虽然锂离子电池长期以来得到优化并且展示出稳定的能量, 但这些体系受锂的量限制, 所述锂能够可逆地插入电池的活性材料结构中和从中移除。

[0006] 仅可通过新电池材料的开发实现对较大性能、安全性、低费用和能量友好材料的要求。研究者提出用锡替代碳基阳极。锡在电池充电期间与锂发生合金化。锂-锡合金形成每 1 个锡原子 4.4 个锂原子的最大浓度, 该浓度等于 993mAh/g 的容量。常规碳基阳极具有 372mAh/g 的理论容量。因此, 用锡基阳极电池替代常规碳基阳极电池可产生更高的能量性能。

[0007] 研究证明, 使用锡基阳极存在两个主要问题。第一个是差的循环寿命, 第二个是差的锡利用率。差的循环寿命定义为随充电-放电循环数目变化的电池能量的不良保持率。研究者采取两种方法来解决这些问题。首先, 通过形成锡和至少一种其它金属的金属间化合物, 其次通过向阳极复合物加入非电化学活性材料。然而, 先前研究未能解决锂-锡电池不良性能的根本原因, 这些原因是: 1) 充电时由锂与锡的合金化引起的锂-锡颗粒大的体积膨胀; 和 2) 上述体积膨胀期间锡聚结体的破离。体积膨胀导致锡颗粒在随后循环期间从基质分离并且锡聚结体的破裂产生具有暴露的新鲜表面区域的细颗粒。该新鲜表面区域未与基质接触, 且因此如同锡颗粒从基质分离, 导致电池容量的降低。因此, 存在对表现出足够循环寿命和合适锡利用率的锂离子电池的需要。

[0008] 发明概述

[0009] 提供了具有包含在多孔载体基质内的锂合金化颗粒的阳极材料。所述锂合金化颗粒优选是纳米颗粒。所述多孔载体基质优选具有由孔隙通道和其内含有至少一个锂合金化颗粒的膨胀接纳孔所提供的 5-80% 的孔隙率。更优选地, 所述载体基质具有 10-50% 的孔隙率。

[0010] 锂合金化颗粒优选具有 5-500 纳米的平均线性尺寸, 更优选具有 5-50 纳米的平均线性尺寸。膨胀接纳孔优选具有 10 纳米-2.5 微米的平均线性尺寸, 更优选具有 10-250 纳米的平均线性尺寸。以这种方式, 膨胀接纳孔在锂合金化颗粒与锂进行合金化并且膨胀时接纳所述颗粒的膨胀。

[0011] 多孔载体基质优选是导电的, 并且由有机聚合物、无机陶瓷或者有机聚合物和无机陶瓷的杂化混合物制成。有机聚合物载体基质可由刚性-柔性聚合物、超支化聚合物或

其组合制成。无机陶瓷载体基质可由 IV-VI 族过渡金属化合物制成,所述化合物是氮化物、碳化物、氧化物或其组合。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 显示了用于锂离子电池的高性能阳极材料在放电状态中的示意图;

[0014] 图 2 显示了用于锂离子电池的高性能阳极材料在充电状态中的示意图;

[0015] 图 3 显示了多孔聚合物的 SEM 图像,该图像证明了位于聚合物内部和外部的孔;

[0016] 图 4 显示了 Sn 阳极容量对比,该对比示出了高于其它的 Sn/PANI 结构性优点。

[0017] 发明详述

[0018] 根据本发明,充电状态中的高性能阳极材料 100 由包含在一个或多个膨胀接纳孔 140 内的一个或多个锂合金化颗粒 110 构成,所述颗粒和孔被其中具有孔隙通道 130 的载体基质 120 包围(图 1)。优选地,锂合金化颗粒 110 是纳米尺度颗粒,在本领域中也称作纳米颗粒。出于本发明的目的,纳米尺度颗粒或纳米颗粒是测得直径处于纳米(nm)且至少一个直径测量结果小于或等于 999 纳米的微观颗粒。锂合金化颗粒 110 可以是任何金属或与锂进行合金化的合金,说明性地包括锡、硅、锗、铅、铋、铝、锡合金和硅合金。仅出于说明性目的,锡合金包括锡的多组分(二元、三元等)合金体系以及硅合金包括硅的多组分(二元、三元等)合金体系。

[0019] 包含在膨胀接纳孔 140 内的至少一个锂合金化颗粒 110(所述颗粒和孔被其中含有孔隙通道 130 的载体基质 120 包围)称作复合颗粒 180。虽然图 1 中所示的锂合金化颗粒 110 表现为球形颗粒,但在备择方式中高性能阳极材料 100 可包含任何非球形或多面体形的锂合金化颗粒 110。膨胀接纳孔 140 也不需要是球形的。另外,图 1 中所示的锂合金化颗粒 110 表示非锂化颗粒。也称作未锂化颗粒的非锂化颗粒在本发明中定义为尚未与锂进行合金化的锂合金化颗粒 110。不受理论的束缚,本发明人认为,在与锂进行合金化时,锂合金化颗粒 110 与处于未锂化状态时它们的尺寸相比膨胀 2 至 5 倍。

[0020] 球形锂合金化颗粒 110 的体积膨胀与颗粒半径的立方成比例。因此纳米尺度一次锂合金化颗粒 110 使总体积膨胀最小化。出于本发明的目的,术语“一次颗粒”是指单独的纳米尺度锂合金化颗粒 110。此外,二次锂合金化颗粒(未示出)可以包封在载体基质 120 内并且包含在膨胀接纳孔 140 内,其中“二次颗粒”是指一次颗粒 110 的团聚体。因此,锂合金化颗粒 110 可包括一次锂合金化颗粒 110 和/或二次锂合金化颗粒。

[0021] 锂合金化颗粒 110 纳米分数在载体基质 120 内。复合颗粒 180 优选具有平均线性尺寸为 1-999nm 的锂合金化颗粒 110 和平均线性尺寸为 2nm-5 微米( $\mu\text{m}$ )的膨胀接纳孔 140。出于本发明的目的,术语“平均线性尺寸”是指三个正交轴例如 X、Y 和 Z 轴的平均值,所述三个正交轴表示颗粒或孔在其每个方向的三个维度。更优选地,复合颗粒 180 具有平均线性尺寸为 5-500nm 的锂合金化颗粒 110 和平均线性尺寸为 10nm-2.5  $\mu\text{m}$  的膨胀接纳孔 140。甚至还更优选地,锂合金化颗粒 110 具有平均线性尺寸为 5-50nm 的锂合金化颗粒 110 和平均线性尺寸为 10-250nm 的膨胀接纳孔 140。以及甚至还更优选地,锂合金化颗粒 110 具有 5-20nm 的平均线性尺寸并且膨胀接纳孔 140 具有 10nm-100nm 的平均线性尺寸。

[0022] 膨胀接纳孔 140 的平均线性尺寸优选是锂合金化颗粒 110 的平均线性尺寸的 2 至 5 倍。更优选地,膨胀接纳孔 140 的平均线性尺寸是锂合金化颗粒 110 的平均线性尺寸的 2 至 4 倍。最优选地,膨胀接纳孔 140 的平均线性尺寸优选是锂合金化颗粒 110 的平均线性

尺寸的 2 至 3 倍。

[0023] 基质 120 内的孔隙通道 130 允许锂离子从中扩散通过。膨胀接纳孔 140 可接纳锂合金化颗粒 110 在充电期间的体积膨胀,这时锂合金化颗粒 110 与锂发生合金化形成锂合金化颗粒 112,所述锂合金化颗粒 112 也称作锂化颗粒(图 2)。此外,其中含有孔隙通道 130 的载体基质 120 具有一定程度的导电性并且可接纳锂合金化颗粒 110 在充电期间相对小量的体积膨胀。

[0024] 使用本发明的复合颗粒 180 的电池在放电时,锂从锂化颗粒 112 去合金化(de-alloy)(图 2),从而产生其中含有锂合金化颗粒 110 的所述颗粒 180(图 1)。虽然至此描述的本发明说明了用包含在膨胀接纳孔 140 内的锂合金化颗粒 110 初始制造的复合颗粒 180(图 1),但可用包含在所述孔 140 内的锂化颗粒 112 初始制造复合颗粒 180(图 2)。此外,未锂化的锂合金化颗粒 110 和 / 或锂化的锂合金化颗粒 112 可通过包封、缠结、化学结合及其任何组合结合在载体基质 120 内。

[0025] 根据本发明的第一实施方案,载体基质 120 是陶瓷例如碳化钒。由陶瓷制成的载体基质 120 是高度多孔性的,优选具有由其中含有的孔隙通道 130 和膨胀接纳孔 140 提供的 5-80% 的空隙空间。更优选地,该空隙空间为 10-50%。通过改变工艺参数和 / 或基质的化学组成调节由陶瓷制成的基质 120 的刚度和电子导电性。另外,通过改变工艺参数和 / 或基质的化学组成调节电子导电性、离子导电性、电化学稳定性和热稳定性。由陶瓷制成的载体基质 120 包含至少一种 IV-VI 族过渡金属化合物。该化合物选自氮化物、碳化物、氧化物及其组合。

[0026] 在本发明的第二实施方案中,复合颗粒 180 的载体基质 120 是聚合型的。聚合物骨架优选是高度多孔性的,具有由其中含有的孔隙通道 130 和膨胀接纳孔 140 提供的大于 50% 的空隙空间,并且不具有与颗粒 110 和 / 或颗粒 112 的有害化学或电学反应。类似于由陶瓷制成的基质 120,由聚合物制成的基质 120 的孔 140 接纳锂合金化颗粒在与锂分别进行合金化或去合金化时的膨胀或收缩。另外,孔隙通道 130 允许电解质内的锂离子自由渗透并且与基质 120 组合可接纳锂合金化颗粒 110 与锂进行合金化时相对小量的膨胀。

[0027] 基质 120 可包括导电性或性能增强剂、非电活性膨胀缓冲成分、电活性膨胀缓冲成分、粘合成分、附着促进剂及其任何组合。例如,如果由聚合物制成的基质 120 不是电子导电性的,则可加入电活性成分,这些成分说明性地包括碳基材料、金属、合金、金属氮化物、金属碳化物、合金氮化物、合金碳化物及其组合。并且如果由聚合物制成的基质 120 不是离子导电性的,则可加入锂离子导电性聚合物。可加入非电活性和 / 或电活性膨胀缓冲成分,来增强基质 120 缓冲或接纳锂合金化颗粒 110 在与锂分别进行合金化或去合金化时的膨胀或收缩。由聚合物制成的基质 120 可含有粘合成分和附着促进剂,这些说明性地包括聚偏二氟乙烯;偏二氟乙烯:六氟丙烯共聚物;EPDM;和 SBR:CMC。由聚合物制成的基质 120 还可以为刚性 / 柔性聚合物、超支化聚合物、UV 交联聚合物、热交联聚合物及其组合的形式。

[0028] 作为通过初始处理将纳米尺度锂合金化颗粒 110 纳入基质 120 内的替代方式,可将说明性地包括  $\text{SnCl}_2$  的锂合金化卤化物纳入基质 120 内并随后在相对低的温度例如室温下还原为单质颗粒。使用该方法制备锂合金化颗粒 110 可提供平均线性尺寸为 5-100 纳米的锂合金化颗粒 110。另外,可通过物理、化学或物理化学方法使用一步或多步工序将锂合

金化颗粒纳入基质 120 内。物理方法可包括球磨或其它物理混合技术。化学方法可包括在受控温度程序、受控气氛及其组合下的化学反应。物理化学方法可包括化学气相沉积 (CVD) 法。在备择方式中,可使用化学方法、物理方法和物理化学方法的组合。另外,基质 120 可独立地由颗粒 110 或颗粒 112 形成,或者使用颗粒 110 或颗粒 112 原位合成。

[0029] 为了由高性能阳极材料 100 提供电极,使用本领域技术人员已知的方法和工艺在电极基质内将多个复合颗粒 180 结合在一起。仅出于说明性目的,复合颗粒 180 可包封在电极基质内、缠结在电极基质内、与电极基质化学结合以及前述方式的任何组合。以这种方式,本发明的高性能阳极材料 100 提供改进的可再充电锂电池。虽然在图中未示出,也未在本发明中进行描述,但使用上述高性能阳极材料的电池或可使用电解质例如盐和 / 或溶剂。

[0030] 仅出于说明性目的,提供了关于本发明的产生和性能的两个实施例。

[0031] 实施例 1 :

[0032] 用于 UV 聚合物的典型合成工序包括将 1g PC1000、0.5g PC2003、0.2g 十氢化萘 (porogen)、2g 硝基甲烷 (溶剂) 和 0.02g 光引发剂装填到高型石英烧杯内并且在避光条件下剧烈地机械搅拌 30 分钟。然后使用 VCX 750 Vibra-cell 超声发生器将该混合物声波处理 20 分钟。随着连续搅拌,将该混合物放置于距离 UV 箱中的 UV 灯 10cm,UV 辐照持续 1-10 分钟。然后过滤出固含物且使用去离子水洗涤。最后,在烘箱中于 80℃ 下将 UV 聚合物真空干燥 24 小时。在图 3 中显示了证明 UV 聚合物内部和外部孔的所得结构。

[0033] 实施例 2 :

[0034] 在图 4 中显示了 Sn 的纳米颗粒与 Sn/ 聚合物基质材料的未经优化的结构的对比。如该图中所示,Sn/ 聚合物基质材料的未经优化的结构显示出良好的循环稳定性。所测试的 Sn/PANI 复合物组成为 1 : 1 (重量) 且电极组成为 Sn/PANI : 碳 (电子导电添加剂) : SBR/CMC (6 : 4) (粘合剂) = 8 : 1 : 1 (重量)。Sn/ 聚合物基质材料的优化可包括 :1) 改进聚合物 : Sn 比例以改善容量,并同时保持良好的循环寿命 ;2) 出于获得均匀孔尺寸的目的使合成条件优化,等等。

[0035] 本发明不限于上述说明性实施例。这些实施例不意欲作为本发明范围的限制。本文描述的方法、设备、组成等是例示性的并且不意欲作为本发明范围的限制。本领域技术人员将想到其中的变化和其它用途。本发明的范围由权利要求书的范围限定。

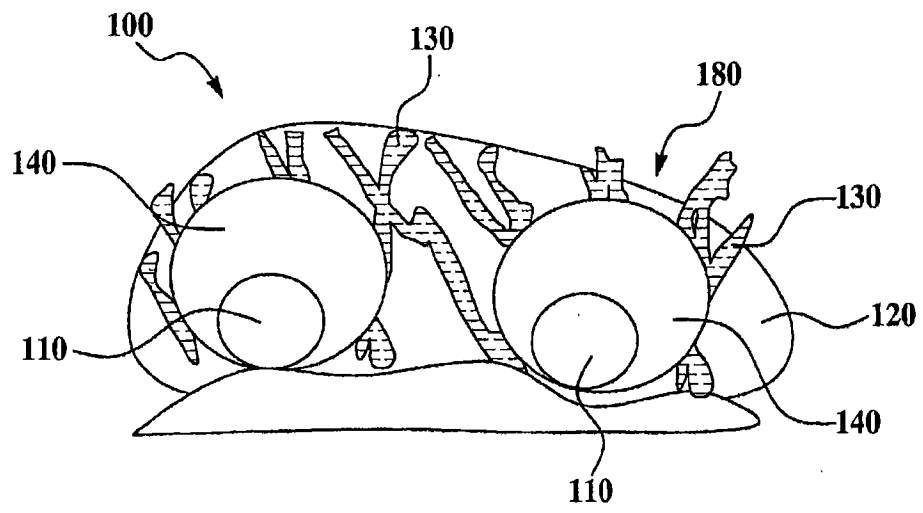


图 1

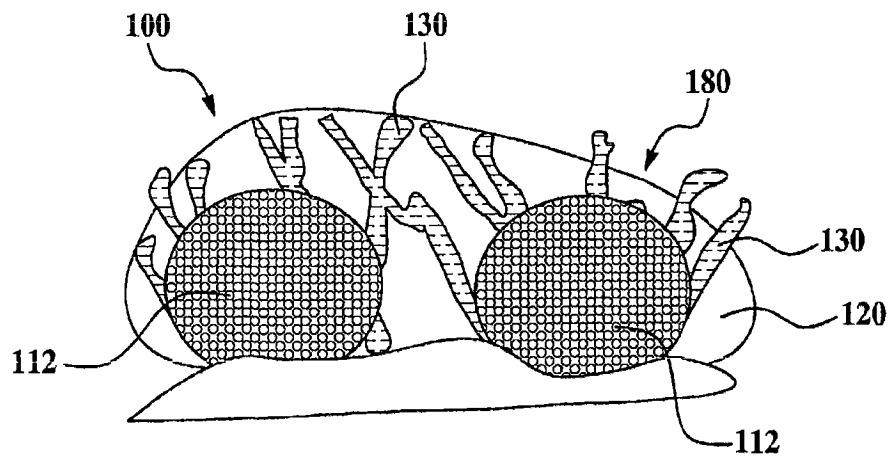


图 2

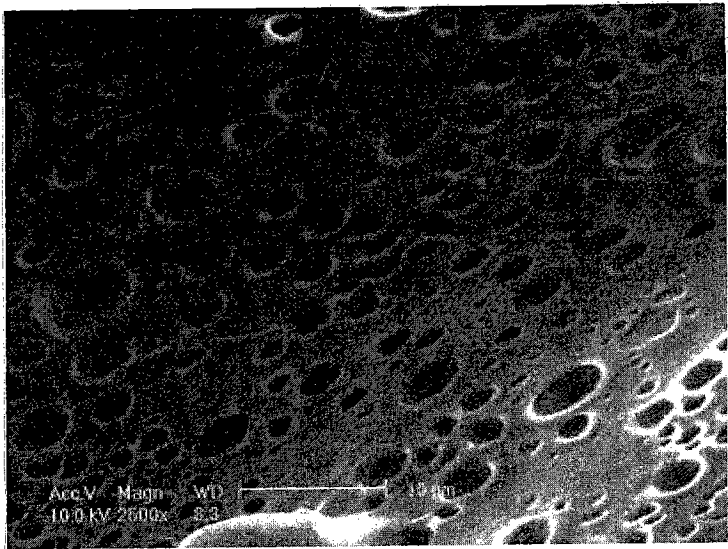


图 3

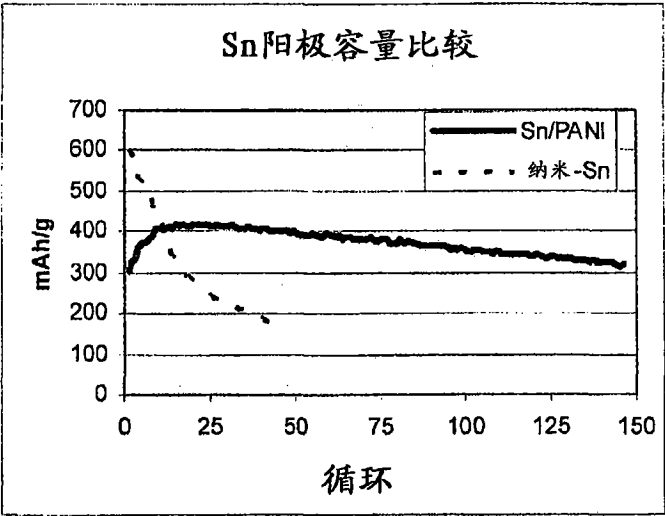


图 4