

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01806386.1

H01M 4/38

H01M 4/42

H01M 4/44

H01M 4/46

H01M 10/40

H01M 4/40

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1199301C

[22] 申请日 2001.1.3 [21] 申请号 01806386.1

[30] 优先权

[32] 2000.1.13 [33] US [31] 60/175,893

[32] 2000.12.29 [33] US [31] 09/751,169

[86] 国际申请 PCT/US2001/000163 2001.1.3

[87] 国际公布 WO2001/052337 英 2001.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.11

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·L·特纳

B·D·弗雷德里克森

L·J·克劳斯 J·R·达恩

D·C·拉切尔 I·A·考特尼

毛 鸥

审查员 刘以成

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 钱慰民

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 15 页

[54] 发明名称 无定形电极的成分

[57] 摘要

一种电极成分，它包括本质上由环境温度下呈无定形态混合物形式的至少一种电化学非活性元素金属和至少一种电化学活性元素金属组成的电极材料。电化学活性元素金属最好是铝，硅或锡。当该电极成分加入锂电池并经过至少一次充电—放电全周期循环之后，该混合物在环境温度下仍保持为无定形态。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种电极成分，其特征在于包含：

在环境温度下以无定形混合物形式存在的包括至少一种电化学非活性元素金属和至少一种电化学活性元素金属的电极材料，当所述电极成分加进锂电池并经过至少一次充一放电全周期循环后，电极材料仍保持为无定形态，

其中所述电化学非活性元素金属选自由以下元素构成的族：钼、铌、钨、钽、铁、镍、锰、和铜，以及

所述电化学活性元素金属选自由以下元素构成的族：铝、硅、锡、锑、铅、锗、镁、锌、镉、铋和铟。

2. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述电极材料包括至少一种电化学非活性元素金属和多种电化学活性元素金属。

3. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述电极材料包括多种电化学非活性元素金属和至少一种电化学活性元素金属。

4. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述电化学活性元素金属为铝。

5. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述电化学活性元素金属为硅。

6. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述电化学活性元素金属为锡。

7. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述成分为薄膜形式。

8. 如权利要求 1 所述的电极成分，其特征在于所述成分为粉末形式。

9. 一种锂离子电池，其特征在于，它包含：

(a) 含有电极材料的第一电极，它包括在环境温度下以无定形混合物形式存在的至少一种电化学非活性元素金属和至少一种电化学活性元素金属，

其中所述电化学非活性元素金属选自由以下元素构成的族：钼、铌、钨、钽、铁、镍、锰、和铜，以及

所述电化学活性元素金属选自由以下元素构成的族：铝、硅、锡、锑、铅、锗、镁、锌、镉、铋和铟；

(b) 对电极；以及

(c) 分隔所述电极和所述对电极的电解质，其中所述电极材料在所述电池

经过至少一次充一放电全周期循环之后仍保持为无定形态。

## 无定形电极的成分

### 优先权声明

本申请要求 2000 年 1 月 13 日提出的序号为 60/175,893 的临时申请的优先权。

### 技术领域

本发明涉及使用在二次锂电池中的电极材料。

### 背景技术

已经提出过两种材料作为二次锂电池的阳极。一种材料包括能插入锂内的石墨和其他碳的形式。虽然插入阳极一般显示出良好的周期寿命和库仑效率，但其容量相对不高。第二种材料包括同锂金属形成合金的金属。虽然和插入式阳极相比，这些合金型阳极一般显示出较高的容量，但其周期寿命和库仑效率却相对欠佳。

### 发明内容

本发明提供适用于二次锂电池的电极成分，其中电极成分具有高的起始容量，即使重复进行充一放周期之后该容量仍保持着。该电极成分以及加入这些成分的电池也便于制造。

为达到这些目标，本发明提供了一种电极成分，它包含：在环境温度下以无定形混合物形式存在的包括至少一种电化学非活性元素金属和至少一种电化学活性元素金属的电极材料，当所述电极成分加进锂电池并经过至少一次充一放电全周期循环后，电极材料仍保持为无定形态，其中所述电化学非活性元素金属选自由以下元素构成的族：钼、铌、钨、钽、铁、镍、锰、和铜，以及所述电化学活性元素金属选自由以下元素构成的族：铝、硅、锡、锑、铅、锗、镁、锌、镉、铋和铟。

较佳的是，该混合物在经过至少 10 次充放电周期之后仍保持无定形态，更佳的是至少 100 次，最佳的是至少 1000 次之后仍保持为无定形态。

“电化学活性元素金属”是在锂电池充一放电期间典型所遇条件下同锂发生反应的金属。“电化学非活性元素金属”是在该条件下不同锂发生反应的金属。

“无定形态混合物”是缺少结晶材料的长距离原子序特性的混合物。利用诸如 X-光衍射、透射电镜以及差分扫描量热学等技术可以证实无定形态混合物的存在。

当加入进锂电池后，该电极成分最好显示出(a)对 30 次充一放电全周期每克活性金属至少约 100mAh 的比容量，和(b)当循环以实现每克活性金属成分约 100mAh 时对于 30 次充一放电全周期至少为 99%的库仑效率(较佳的是至少 99.5%，更佳的是至少 99.9%)。较佳的是对 500 次周期，更佳的是对 1000 次周期实现这一性能水平。

在另一实施例中，当电极成分加进锂电池之后显示出(a)对 30 次充一放电全周期每克活性金属至少大约 500mAh 的比容量，和(b)当循环以实现每克活性金属成分约 100mAh 时对于 30 次充一放电全周期至少为 99%的库仑效率(较佳的是至少 99.5%，更佳的是至少 99.9%)。较佳的是对 200 次周期，更佳的是对 500 次周期实现这一性能水平。

该电极成分可以是薄膜或粉末形式。可以采用许多种技术来制备该薄膜，其中包括溅射或熔融自旋。合适电化学活性元素金属的例子包括铝、硅、锡、锑、铅、锗、镁、锌、镉、铋以及铟。合适电化学非活性元素金属的例子包括 IB 族至 VIIB 族元素金属以及 VIII 族和稀土元素金属。具体的例子包括 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、La、Hf、Ta、W、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Be 和 Sm。该族中较佳的是钼、铌、钨、钽、铁、镍、锰、以及铜。

本发明还提供了一种锂离子电池，它包含：(a)含有电极材料的第一电极，它包括在环境温度下以无定形混合物形式存在的至少一种电化学非活性元素金属和至少一种电化学活性元素金属，其中所述电化学非活性元素金属选自由以下元素构成的族：钼、铌、钨、钽、铁、镍、锰、和铜，以及所述电化学活性元素金属选自由以下元素构成的族：铝、硅、锡、锑、铅、锗、镁、锌、镉、铋和铟；(b)对电极；以及(c)分隔所述电极和所述对电极的电解质，其中所述电极材料在所述电池经过至少一次充一放电全周期循环之后仍保持为无定形态。

包括上述电极成分的锂电池可在各种应用中作为电源加以使用。这些例子包括供汽车、计算机、电力工具以及电信装置用的电源。

本发明的其他特征和优点从其以下较佳实施例的叙述以及从权利要求看将是不言自明的。

#### 附图说明

图 1 是在充-放电周期之前获得的例 1 中所述铝-硅-锰试样的 X-光衍射分布图。

图 2A 说明例 1 中所述铝-硅-锰试样相对于可逆比容量的充-放电周期性能。

图 2B 说明例 1 中所述铝-硅-锰试样相对于库仑效率的充-放电周期性能。

图 3 是对例 1 中所述铝-硅-锰试样得到的差分电压曲线。

图 4 是进行充放电周期之前得到的例 2 中所述锆-镍-硅-铝试样的 X-光衍射分布图。

图 5 是进行充放电周期前得到的例 2 中所述锆-镍-硅-铝试样的 TEM(透射电镜)衍射图。

图 6 是进行充-放电周期前得到的例 2 中所述锆-镍-硅-铝试样的 TEM 照片。

图 7 说明例 2 中所述锆-镍-硅-铝试样相对于可逆比容量的充-放电周期性能。

图 8A 和图 8B 是对例 2 中所述锆-镍-硅-铝试样得到的差分电压曲线。

图 9 说明利用例 2 中所述锆-镍-硅-铝试样进行差分扫描量热学试验的结果。

图 10 是进行充-放电周期之前得到的例 3 中所述铝-硅-铜试样的 X-光衍射分布图。

图 11 是对例 3 中所述铝-硅-铜试样所得差分电压曲线。

图 12 说明例 3 中所述铝-硅-铜试样相对于可逆比容量的充-放电周期性能。

图 13(a)-(d)是从采用例 4 中所述硅-锡-铜试样所构建电池得到的原位 X-光衍射扫描。

图 14 说明例 5 中所述具有导电层的硅—锡—铜试样相对于充电中止电压和涓流充电的充放电周期性能。

图 15 是进行充放电周期之前得到的例 4 中所述具有导电层的硅—锡—铜试样的 X-光衍射分布图。

图 16 说明例 6 中所述退火和未退火的硅—锡—铜试样相对于不可逆比容量的充—放电周期性能。

### 具体实施方式

诸电极成分具有以上本发明概述中所述的化学成分和微结构。它们可以是薄膜或粉末的形式。薄膜制备可以采用以下技术，诸如化学和汽相沉积、真空沉积(也即溅射)、真空蒸发、熔融自旋、喷涂细片冷却、喷雾化、电化学沉积等等。粉末制备可以直接采用诸如球磨或活性金属化学还原之类的技术。或者，粉末可制备成薄膜形式然后粉碎形成。

诸电极成分在二次锂电池中特别有用。为制备电池，直接采用含有活性材料的薄膜作为电极。或者，如果活性材料是粉末形式，则用结合剂(例如，聚偏二氟乙烯结合剂)和溶剂与粉末进行混合以形成稀浆，然后使用一般涂覆技术涂在支座上，并使之干燥以形成电极。然后用电解质和对电极同该电极相结合。

电解质可以是固体或液体电解质。固体电解质的例子包括聚合体电解质，诸如聚乙烯氧化物、聚四氟乙烯、含氟的共聚物、及其联合。液体电解质的例子包括碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯、及其联合。电解质以锂电解质盐提供。合适盐的例子包括  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  以及  $\text{LiClO}_4$ 。

含液体电解质电池用对电极成分的合适例子包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ ，以及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。含固体电解质电池用对电极成分的合适例子包括  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  和  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 。

现将利用以下诸实例进一步阐明本发明。

### 实例

#### A. 电极制备

按照下列步骤通过溅射或借助于熔融自旋以薄膜形式制备各电极材料。

#### 溅射步骤#1

薄膜形式的电极采用改进过的 Perkin-Elmer Randex 2400-8SA 型溅射系统通过顺序或单靶溅射加以制备。用购自加州 San Diego 的 Materials Science 的直径 6 英寸直流磁控溅射源来代替原始直径 8 英寸的溅射源。使用以恒流模式运行的 Advanced Energy MDX-10 型直流溅射电源向溅射源供电。用步进马达代替 Randex 系统的转盘部件以改进旋转速度范围和控制。用由常规旋转叶片泵支持的未加捕集器的油扩散泵对该系统进行抽真空。

在范围为 3—30mTorr 氩气压力下进行溅射。通过结合置于扩散泵上的威尼斯百叶帘式导通限制器控制氩的流量来维持该压力。

使用双面粘合带(购自 MN St Paul 的 3M 公司的 3M 商标 Y9415)将铜箔(厚度=0.001 英寸)结合至 Randex 系统的水冷却基底转盘。关闭并抽真空使该系统保持在典型地小于  $1 \times 10^{-5}$ Torr 的基压(沉积前的基压并不严格)。在沉积之前采用 Randex 系统的“溅射蚀刻”模式对试样进行蚀刻,此时施加至基底转盘的功率为 13.56MHz,溅射室的氩气压力为 8mTorr。该步骤引起铜箔表面被中等能量的氩离子(100-150eV)轰击,以进一步清洁铜并确保溅射膜与铜表面的良好粘结。典型的清洁周期是 150W 进行 30 分,在此期间保持基底盘在旋转。

腐蚀后接下来利用诸源和铜基底之间的机构阀门起动诸溅射源。这使一些污染物从源表面去除而不在基底表面沉积。下一步在预定的电流水平下起动两个源而使沉积开始。在经合适的沉积时间之后,使一个或两个源断开。

### 溅射步骤#2

薄膜采用由一常规织物操纵系统构成的溅射涂覆器进行制备,所述织物操纵系统驱动对着 3 个 6 英寸长水冷溅射靶的水冷却滚筒上宽为 6 英寸的织物。多个水冷却屏阻止溅射的等离子,并限定移动织物所暴露的面积。采用 CTI-CRYOGENICS ON-BORD®高真空低温泵和由普通粗泵支持的 Leybold 220 型高真空涡轮泵对涂覆器抽真空。通过以恒定功率运行的 ADVANCED ENERGY MDX II 型直流电源对诸靶进行供电。在 30mTorr 的氩气下进行溅射。调节溅射功率和织物速度以控制所沉积材料的总量(涂覆重量)。

### 熔融自旋步骤

在熔融自旋的准备中,如下制备金属混合物的铸块。将金属碎片混合物



置于 50mL 氧化铝坩埚中 (Vesuvius McDaniel, Beaver Falls, PA)。将此坩埚置于缠绕有石墨纤维的感受器中, 并把包含坩埚的感受器置于 2030 型 GCA 真空感应炉 (Centor Vacuum Industries, Nashua, NH) 的铜线圈内。将该炉子抽真空至大约 0.05mTorr, 接通射频电源, 使混合物加热并熔化大约 1 小时以确保合金化。冷却之后从坩埚中取出得到的铸块, 并用锤子敲碎成较小的碎片以形成供熔融自旋用的试样小片。

熔融自旋工艺进行如下。用 1000 号砂纸对熔融自旋用标准石英喷嘴进行研磨以在顶端获得直径测量为 0.03 英寸的小孔。将许多试样小片塞入该喷嘴并悬挂在真空室内的铜线圈中。将该石英管连接至向该喷嘴提供加压氮的管道。调节该喷嘴使喷嘴顶端与一 8 英寸直径的 Cu/Be 轮表面之间获得 0.048 英寸的高度。将小室抽真空至 66mTorr 并在氮气钢瓶和真空室内部之间保持 30mm 汞柱的过压。马达/皮带驱动 Cu/Be 轮以 2500rpm 的速度旋转, 对铜线圈提供足够的射频功率使感应场中的合金小片熔化。当这些小片液化时, 将氮气施加至喷嘴促使熔融的金属喷射在旋转 Cu/Be 轮的表面。该工艺制得一可延展的长条, 其宽为 1~2mm, 厚为 0.0012 英寸。

## B. 透射电子显微镜

采用透射电子显微镜 (“TEM”) 来检验充放电周期之前电极试样的微结构。这一技术利用透射强度的空间变化得到微结构的图象, 所述透射强度的空间变化同试样的结构、化学和/或厚度的空间变化有关。由于形成这些图象用的辐射由波长极短的高能电子构成, 故在高分辨的电子显微镜 (HREM) 成象条件下有可能获得原子级的信息。再者, 这些电子同试样的交互作用产生有关晶体结构 (电子衍射) 和局部化学 (X-光微分析) 的信息, 这对图像中所得信息是个补充。

在充一放电周期进行之前, 通过以随机方向切割薄膜而从熔融自旋的薄膜中制备出试样。于是将切割得到的试样嵌入 3M Scotchcast™ 电气树脂 #5 (从 MN, ST. Paul 的 3M 公司购得) 内, 并进行超微化以获得足以供 TEM 检验用的薄片。薄片厚度约称为 24nm。

用来获得微结构数据的 TEM 仪器是以 300kV 加速电压运行的日立 H9000-NAR 型透射电子显微镜。它能达到的点一至一点分辨率为 1.75Å, 而 X-光微分析用的微探针分辨率则为 16 Å。微分析仪器由 NORAN VOYAGER III 构成, 直

接数字图像获取和定量长度测量由 GATAN 慢扫描 CCD(电荷耦合器件)相机完成。采用图像和微分析两者的分辨率极限均为 1.4 Å 的 JEOL 2010-F 型场发射 TEM/STEM 来产生 Z-相差图像。

### C. X-光衍射

采用西门子的 Kristalloflex 805 D500 型衍射计来收集衍射图案, 该衍射计装备铜或钼靶 X-光管和衍射束单色仪。在试样架上安放约 2cm<sup>2</sup> 的薄膜试样。所有溅射沉积试样均在铜基底上, 后者在特定散射角下引起一系列可识别的衍射峰。具体而言, 铜基底在 43.30 度、50.43 度以及 74.13 度的散射角下引起的峰值分别对应于 Cu(111), Cu(200) 以及 Cu(220)。

为了检验充-放电期间的电极材料, 室温下采用 2325 硬币电池进行原位 X-光衍射试验, 该电池采用 50µm 厚的微孔聚丙烯隔离器和锂负电极构建。电解质为 1:1 体积比的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合物中 1 摩尔的 LiPF<sub>6</sub>。硬币电池外壳还配备有直径为 18mm 的圆孔。采用压敏粘合剂(购自纽约 Rosce of Port Chester 的 Roscobond)将直径 21mm 的铍窗(厚度=250µm)粘附在该孔的内侧。通过混合 85wt(重量)%活性粉末, 10wt% Super-S 碳黑(比利时 MMM Carbon), 和 5wt% 聚偏二氟乙烯以形成可涂覆的成分, 然后在其接触外壳之前直径涂此成分于该窗口来制备电极材料。

将电池在充满氩气的手套箱内进行装配和卷摺。以恒定的充电和放电电流(30mA/g)进行试验并使用 MACCOR 充-放电循环器在固定容量极限之间进行充-放电周期。第一次放电到达 660mAh/g 的极限。第一次充电至 1.3V, 被抽取的锂超过 600mAh/g。第二次放电到达 720mAh/g。

将电池安放在西门子 D5000 型衍射计中, 并在 0.0V 至 1.3V 之间缓慢地放电和充电。X-光衍射计每三小时重复进行扫描。选择试验电流使放电至 600mAh/g 将需要约 20 小时。在充-放电期间顺序地收集 2 小时 X-光衍射图案。

现描述诸特定电极例子的制备和特征。

#### 例 1

一含有 54wt%铝, 28wt%硅, 和 18wt%锰的无定形膜通过按上述溅射步骤 #1 的溅射沉积由单靶加以制备, 其条件是在 15Torr 氩气压和 38rpm 试样转

速下使用 1 安培的电流 120 分钟。此三元单靶材料以  $230 \text{ \AA}/\text{min}$  的速率进行溅射沉积。溅射沉积膜的厚度为  $2.8 \mu\text{m}$ ，密度约为  $2.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。不存在之先或之后的诸层。

该膜的 X-光衍射分布图按上述步骤利用一钼靶 X-光管进行测量并显示在图 1 中。该图案表明，结晶的铝、硅或锰，或结晶的金属间化合物  $\text{AlSiMn}$  都没有峰值。所有示出的峰值均源自试样基座中所用的铜。

对膜的充-放电周期行为进行如下试验。用一测量为  $7.1 \text{ mm}$  的模具(die)从溅射膜上切下一电极。试验电池为一半电池，其中该膜形成 1225 硬币电池的阴极，而锂箔(厚约  $300 \mu\text{m}$ ，购自 WI, Milwaukee 的 Aldrich Chemical 公司)则形成阳极。

采用  $50 \mu\text{m}$  厚的聚乙烯分离器构建电池。电解质为 1:1 体积比的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合物中 1 摩尔的  $\text{LiPF}_6$ 。采用铜间隔器作为集电器，并填充电池中的空隙区。

采用 MACCOR 充-放电循环器测量该电池的电化学性能。电池的第一次放电是在  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  下恒流放电降至  $5 \text{ mV}$ ，然后恒压( $5 \text{ mV}$ )放电直至电流下降至  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。起始放电(锂化)的比容量约为  $1400 \text{ mAh}/\text{g}$ 。于是在设定为约 C/3 速率( $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )的恒流充电和放电条件下对该电池进行充-放电周期循环，其终止电压为  $5 \text{ mV}$  和  $1.4 \text{ V}$ 。图 2A 和 2B 分别示出该电池的可逆比容量和库仑效率。该结果表明，电极膜将在大于  $450 \text{ mAh}/\text{g}$  下可逆地进行充放电周期至少 450 次，而库仑效率则大于 99.0%。

该电极的差分电压曲线示于图 3。该曲线表明，在充-放电周期进行期间电极的电化学行为并无明显变化，表示充放电周期中未产生较大的结晶区。

## 例 2

含有 10wt%锆、10wt%镍、20wt%硅和 60wt%铝的无定形熔融自旋膜按上述步骤进行制备。膜的 X-光衍射分布图采用铜靶 X-光管按上述步骤进行测量。采用  $0.05^\circ$  的步长和 5 秒的扫描时间。结果列于图 4。正如图 4 所示，该分布图缺少结晶材料的峰值特征。

在进行充-放电周期之前按上述步骤也使该膜经受 TEM 和电子衍射分析。列于图 5 中的膜的 TEM 衍射图案缺少结晶材料尖环或点的特征。示于图 6 的 TEM 照片同样缺少表征结晶材料的特点。

膜的充-放电周期行为如下进行试验。从两条熔融自旋的膜制备电极，其中一条测得长为 15.11mm，宽为 1.15mm，而另一条则测得为 7.76mm 长，1.15mm 宽。试验电池为一半电池，其中膜形成 2325 硬币电池的阴极而锂箔（约 0.015 英寸厚和 17mm 直径）则形成阳极。采用厚 0.001 英寸的 Celgard LLC 隔离器（NC, Celgard Charlotte）来构建该电池。电解质为 1:1 体积比的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合物中 1 摩尔的  $\text{LiPF}_6$ 。

采用 MACCOR 充-放电循环器测量该电池的电化学性能。电池第一次放电是在  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  下恒流放电降至 5mV，然后恒压（5mV）放电直至电流降至  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。起始放电（锂化）的比容量为约  $800\text{mAh}/\text{g}$ 。于是在设定为约 C/3 速率（ $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ）的恒流充放电条件下对该电进行充-放电周期循环，其终止电压为 5mV 和 1.4V。可逆比容量示于图 7。该结果表明，电极膜将在大于  $400\text{mAh}/\text{g}$  下可逆地进行充放电周期至少 20 次。

图 8A（周期 0-5）和 8B（周期 6-10）示出电极的差分电压曲线。该曲线表明，在充-放电周期进行期间电极的电化学行为并无明显变化，表示充放电周期中未产生结晶区。

膜的结晶化温度采用 Seiko Instruments DSC220C 型量热计通过差分扫描量热学（DSC）进行测定。使用 1.58mg 的膜试样。对量热计编程使之稳定在 25EC 20 分钟，然后以 5EC/分钟的速率从 25EC 升至 450EC，最后以 10EC/分钟的速率从 450EC 降至 25EC。在试验期间，试样室充满氩气。结果示于图 9 并表明，该试样具有大于 150EC 的结晶化温度。

### 例 3

含 74wt% 铝-硅（50wt% 铝和 24wt% 硅）和 26wt% 铜的无定形膜按上述溅射步骤#1 由铝-硅靶和铜靶通过溅射沉积加以制备。根据元素分析，铝-硅靶含铝 68wt% 和硅 32wt%。沉积在 12mTorr 氩气压下采用 38rpm 的基底旋转速度完成。溅射速度对铝-硅靶为  $180\text{Å}/\text{分钟}$ ，对铜靶为  $18\text{Å}/\text{分钟}$ 。溅射沉积膜厚  $4.61\mu\text{m}$ ，密度约  $3.13\text{g}/\text{cm}^3$ 。试样同时具有 300 Å 厚的之前铜层和 300 Å 厚的之后铝-硅层。

膜的 X-光衍射分布图采用铜靶 X-光管按上述步骤进行测量，且列于图 10。所有出现峰值均源于试样支座中所用的铜。这通过以下事实加以证明，即从按同一步骤但不含铜支座制备的膜取得的 X-光衍射分布图就没有显示出

这些峰值。

膜的充一放电周期行为按例 1 中所述步骤进行试验。图 11 说明在前 6 次充电周期中所测试样的差分容量。该差分容量平滑且无特色，和不存在结晶材料相符。对于最初两个再充电周期，在 C/40 下测得的膜的可逆比容量约为 700mAh/g。正如图 12 所示，在 C/10 下该试样保持约 600mAh/g 的容量超过 100 次周期。

#### 例 4

含 30wt%硅、66wt%锡和 4wt%铜的无定形膜按上述溅射步骤#2 通过溅射沉积加以制备，对于三个单靶使用 11kW 的总功率。溅射在氩气压 30mTorr 下采用 0.24ft/min 的织物速度进行。三个相同硅/锡/铜成分的靶以约 3g/kWh 的速度进行溅射沉积。采用涂有结合剂的 10 $\mu$ m 厚的铜箔(日本)作为支座。支座制备如下：用 8mil 带凹口的棒对该箔涂以 40wt%超级 P 碳和 60wt%聚偏二氟乙烯在 N-甲基-2-吡咯烷二酮中 6wt%的固体弥散物，接着在 60 $^{\circ}$ C 真空下干燥 4 小时以除去残余的溶剂。干燥的结合剂厚约 8 $\mu$ m。溅射沉积膜的厚度为约 5 $\mu$ m 和密度为约 4g/cm<sup>3</sup>。

硅—锡—铜材料的 X-光衍射分布图采用钼靶 X-光管获得并在图 15 中列出。其特征在于不存在结晶的锡和硅。较大的峰值均由于铜箔集电器引起。

借助于丙酮，用刀片将膜从铜支座上剥下，粉碎，并用 270 筛孔(美国标准筛尺寸；ASTM E-11-61)过筛。于是用此材料构建 2325 硬币电池供原位 X-光衍射测量用。为制备该硬币电池，制备一弥散物，它具有 86wt%的该材料，7wt%的超级—P 碳(MMM Carbon, 比利时)，以及 7wt%的 N-甲基—2-吡咯烷二酮中的聚偏二氟乙烯结合剂。然后将此弥散物涂覆在铜箔上并在真空下干燥数小时以除去残余溶剂。用一锂箔(约厚 300 $\mu$ m, 购自 WI, Milwaukee 的 Aldrich Chemical 公司)作为对电极，用得到的涂覆箔构建 2325 硬币电池。采用 50 $\mu$ m 厚的聚乙烯隔离器来构建该电池。电解质为体积比 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合物中 1 摩尔的 LiPF<sub>6</sub>。

如上所述用一铜靶 X-光管进行原位 X-光衍射测量。结果示于图 13(a)~(d)。图 13(d)示出放电电流启动之前该电极的起始图案。图案中所有的尖峰均源自电池的成分(例如，窗口上的铍，氧化铍等)。这些峰值在充放电期间是不变的。中心靠近 26 和 43 度的各个宽峰值是由于硅—锡—铜电极所致。

图 13(c)表示在 660mAh/g 的锂和电极结合之后所测得的 X-光衍射分布图。正如该图所示，各个宽峰由于锂的作用而迁移位置。各峰仍保持为宽的。未观察到有结晶的迹象。

图 13(b)表示在所有锂第一次去除之后电极的状态。该图案返回至图 13(d)所示原始材料的。再次未观察到有结晶的迹象。

图 13(a)表示将锂再次插入到达 720mAh/g 水平之后电极的状态。再一次未观察到有结晶的迹象。

### 例 5

电极按例 4 的步骤制备，除了制备该电极所用最后的弥散物通过混合 1 克过筛粉末和 16g N-甲基-2-吡咯烷二酮中 4.5%的固体弥散物加以制作，固体弥散物包括超级-P 碳和聚偏二氯乙烯(70:30)。最后干燥的涂层含有 50wt% 活性硅-锡-铜，35wt%超级-P 碳和 15wt%聚偏二氯乙烯。用此电极如例 4 所述构建 2325 硬币电池。

相对于涓流充电容量和充电中止电压，用一 MACCOR 充放电循环器测量该电池的电化学性能。该电池以 350mA/g 的高速率第一次放电至 700mAh/g 固定容量以使电极锂化。然后将此电池以 350mA/g 的速率充电至 1.2V 电压以从电极抽取锂。下一步允许该电池中止(零电流)15 分钟，之后电池电压可降至 1.0V 以下。在此中止周期结束时的电势就被记录为“充电中止电压”。它对留在电极中锂的总量提供一量度。一般讲，充电中止电压越高，它作为充电周期数的函数就越稳定，去除锂就越有效。

在中止周期结束时，将该电池以 35mA/g 的低速(“涓流充电”)充电至 1.2V 以去除在高速率(350mA/g)下未被去除的锂。涓流充电容量是锂去除程度的一个量度，并相似于库仑效率。一般讲，在施加涓流充电期间被去除的锂越多，高速率充电期间电极放弃锂的效率就越低。因此，对给定充放电周期，期望使涓流充电容量减至最少，并在重复充放电周期之后保持低的涓流充电容量。

对试样的结果示于图 14。这些结果表明，相对于涓流充电和充电中止电压两者，该电极表现良好。

### 例 6

含 30wt%硅，66wt%锡和 4wt%铜的无定形膜为例 4 所示进行制备，并按例

5 所述规定进行充-放电周期循环。该膜的不可逆容量作为每次周期之后放电和充电容量之差加以计算。为了比较起见，制备了其他三个膜，但在测量其作为周期数函数的不可逆容量之前，先在 150°C 真空炉内退火 24 小时。退火导致产生一半结晶膜。所有四个膜的结果均示于图 16。图 16 中无定形膜标以“A”并以 4 小时速率进行充-放电周期。退火膜标以“B”、“C”和“D”，并分别以 6、2 和 4 小时的速率进行充放电周期。这些结果表明，无定形膜所具有的不可逆容量明显地比退火膜的低。

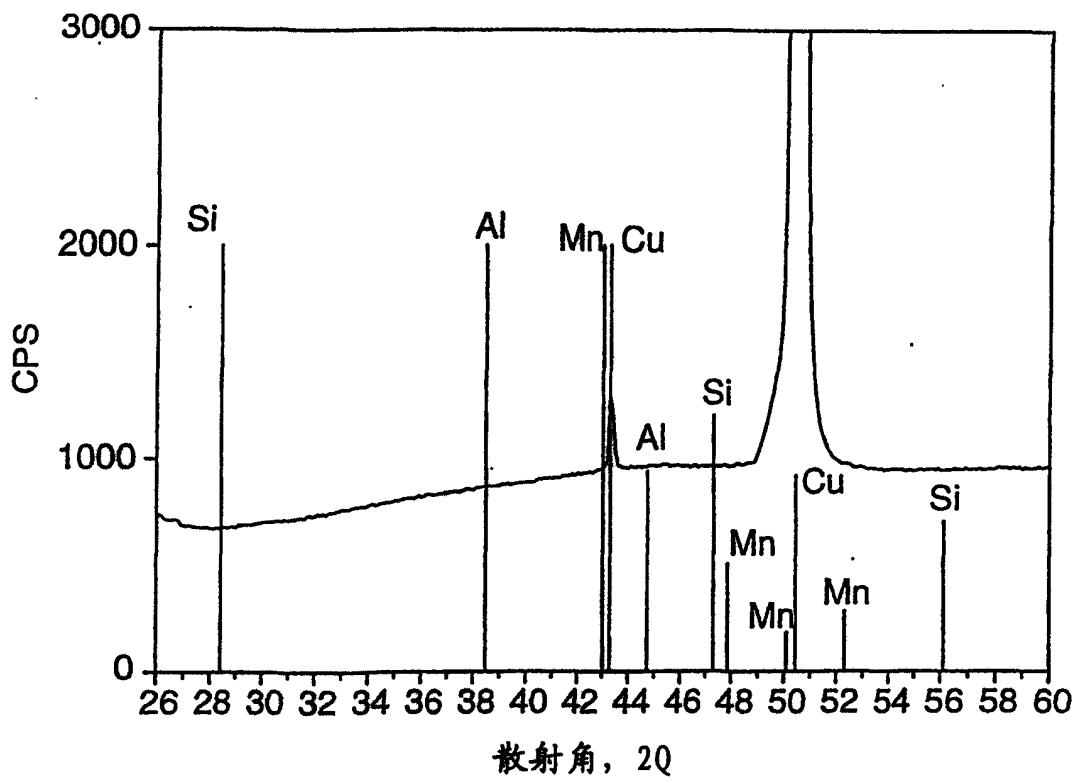


图 1



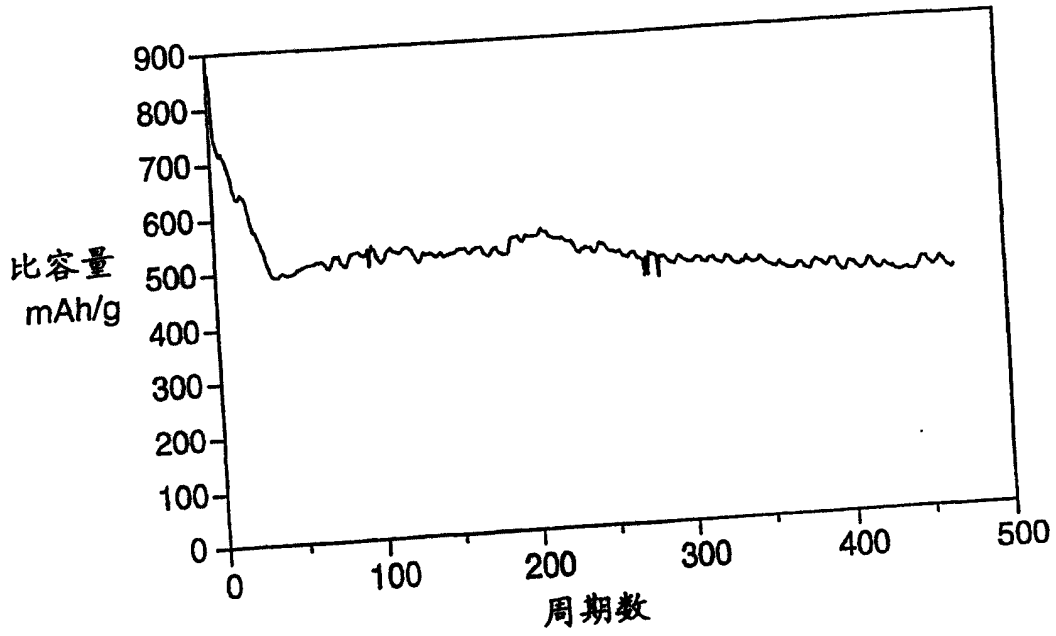


图 2A

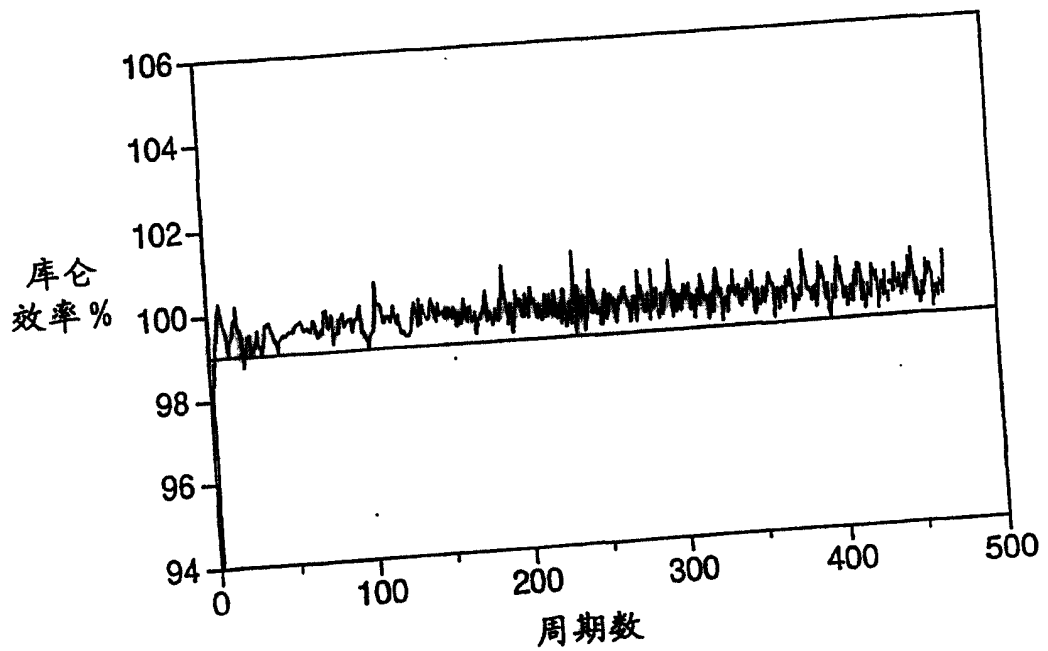


图 2B

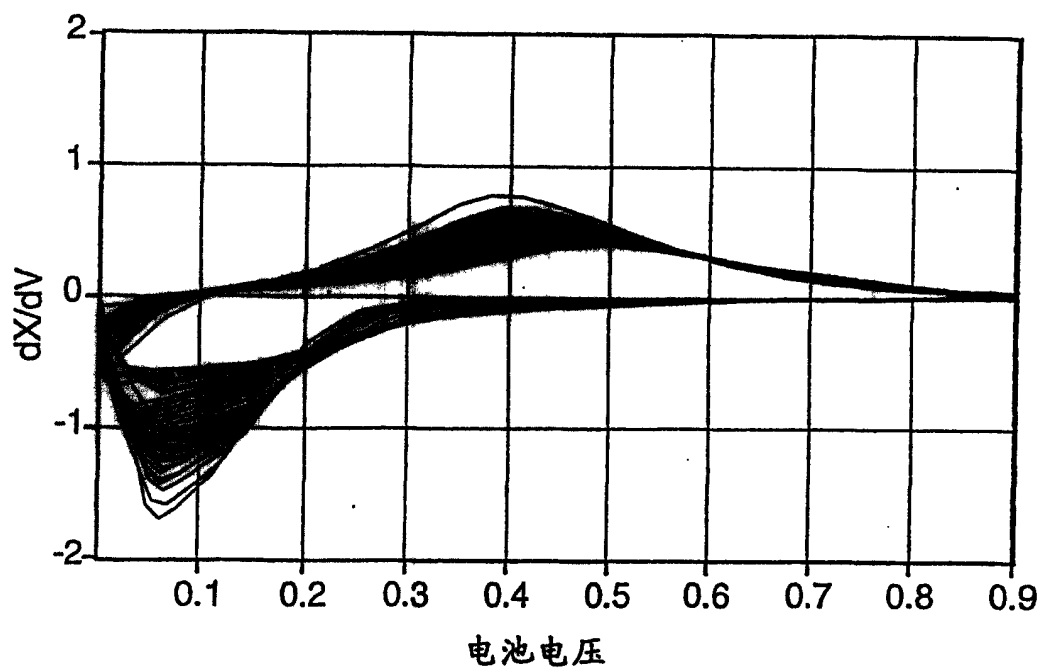


图 3

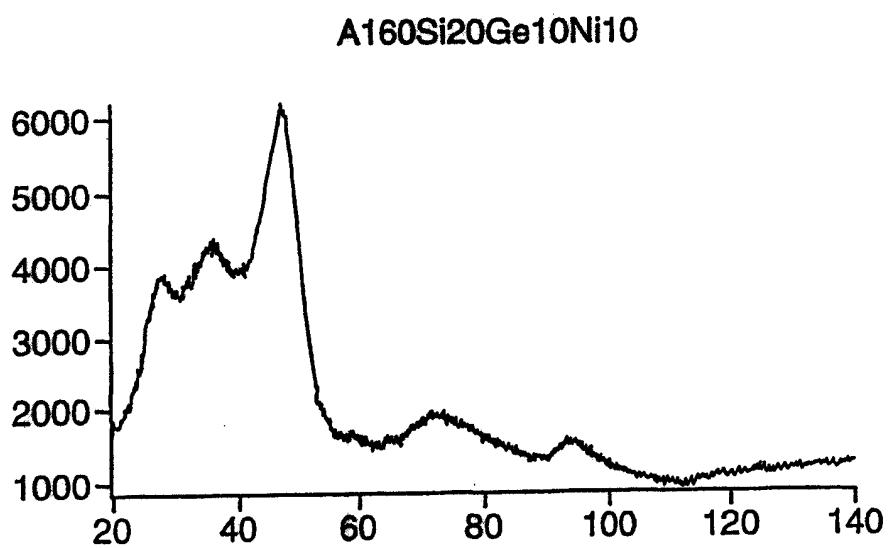


图 4

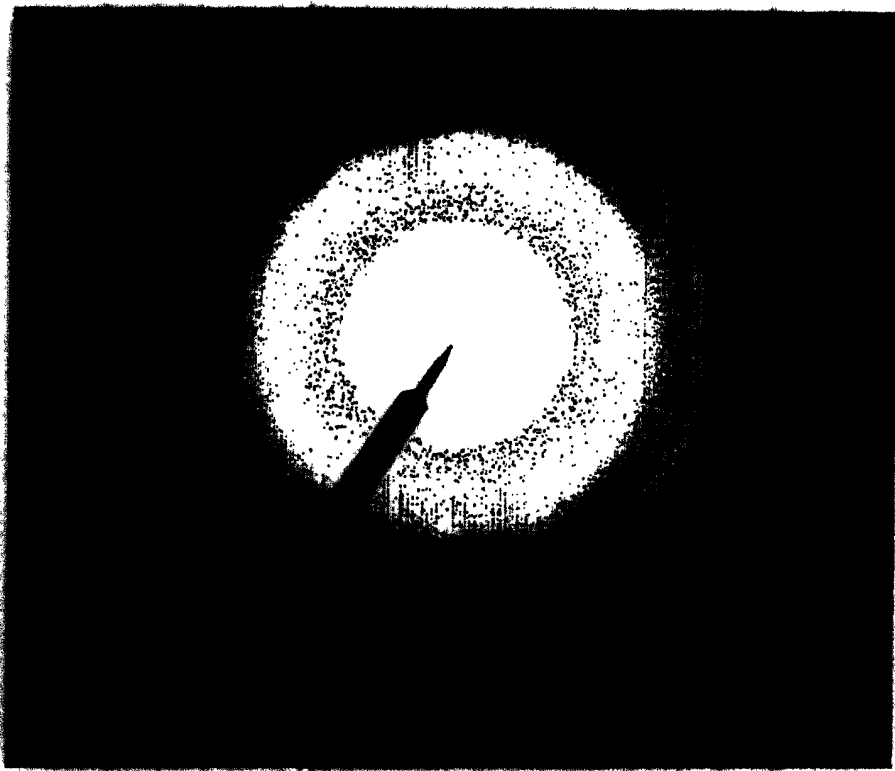


图 5

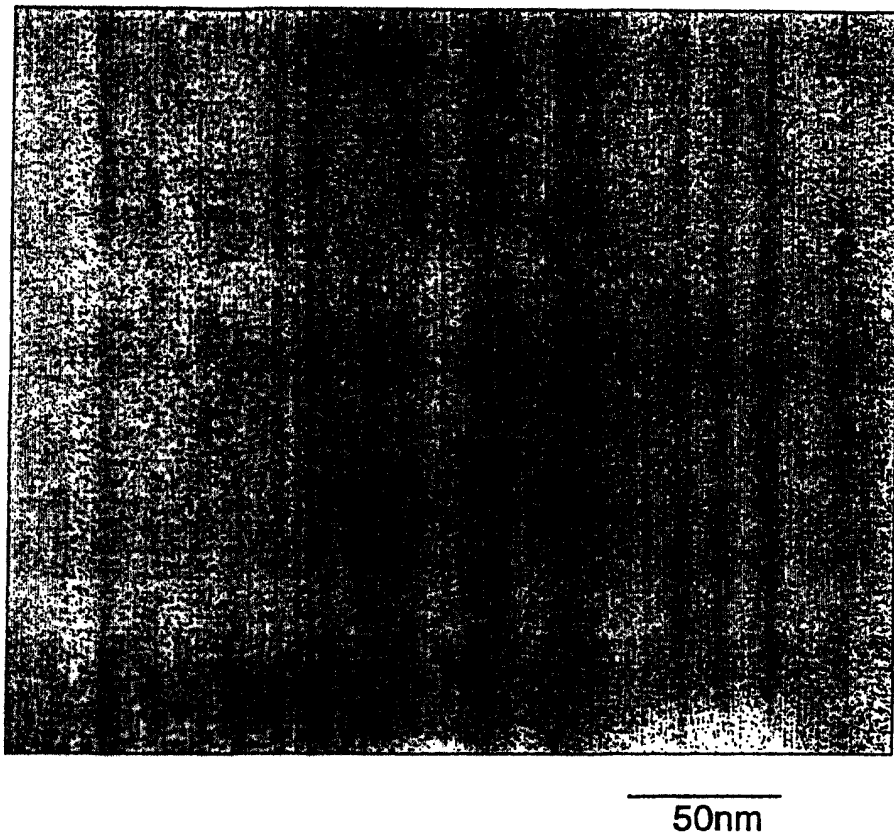


图 6

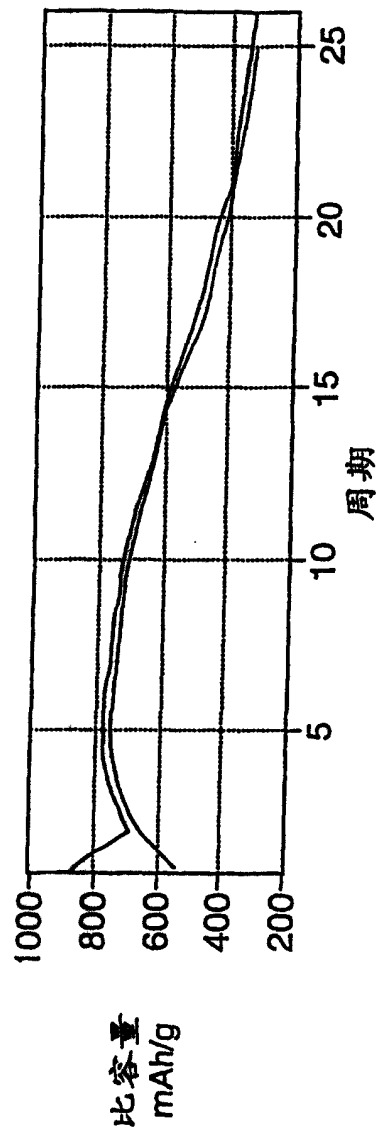


图 7

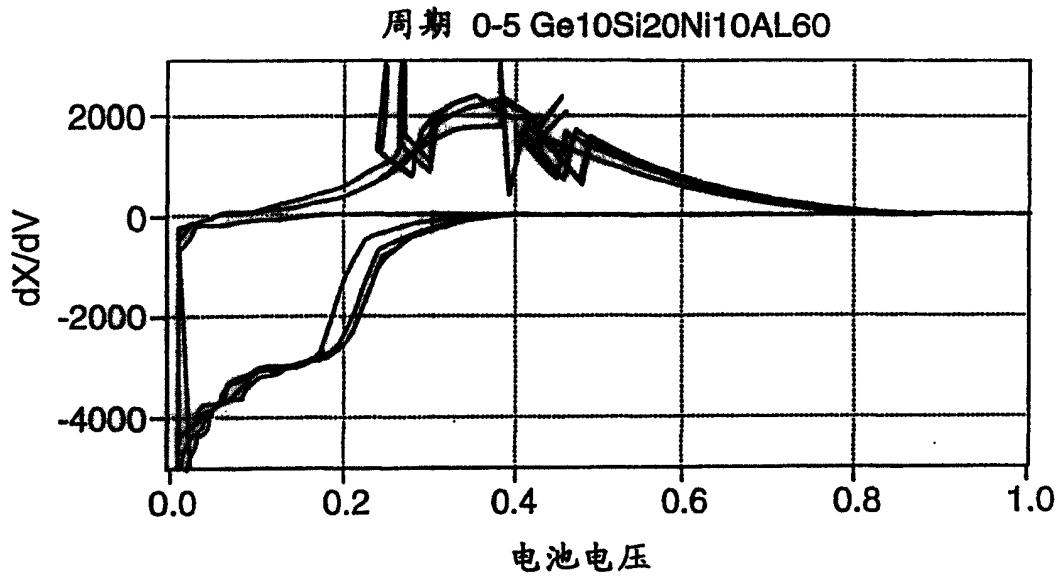


图 8A

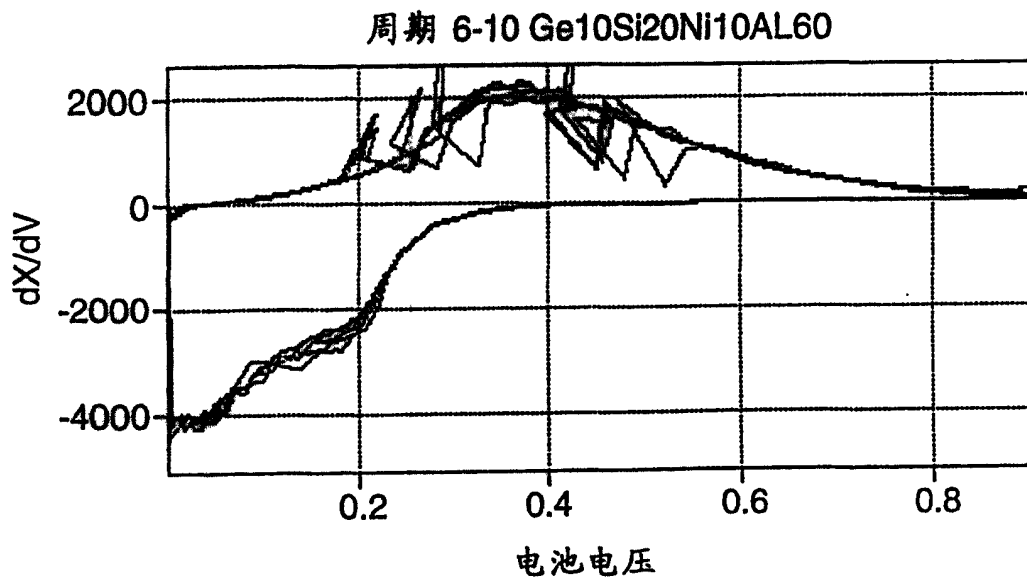


图 8B

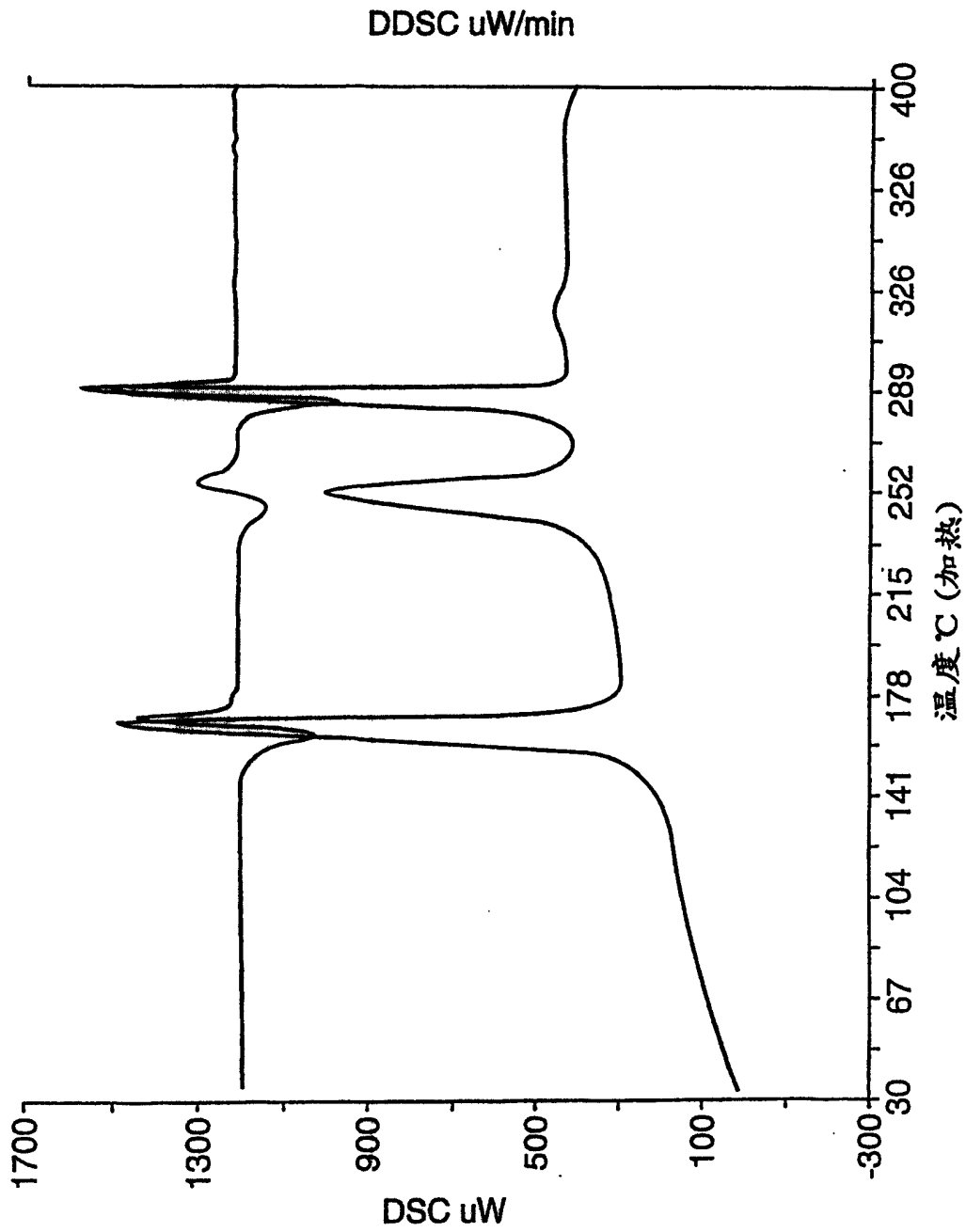


图 9



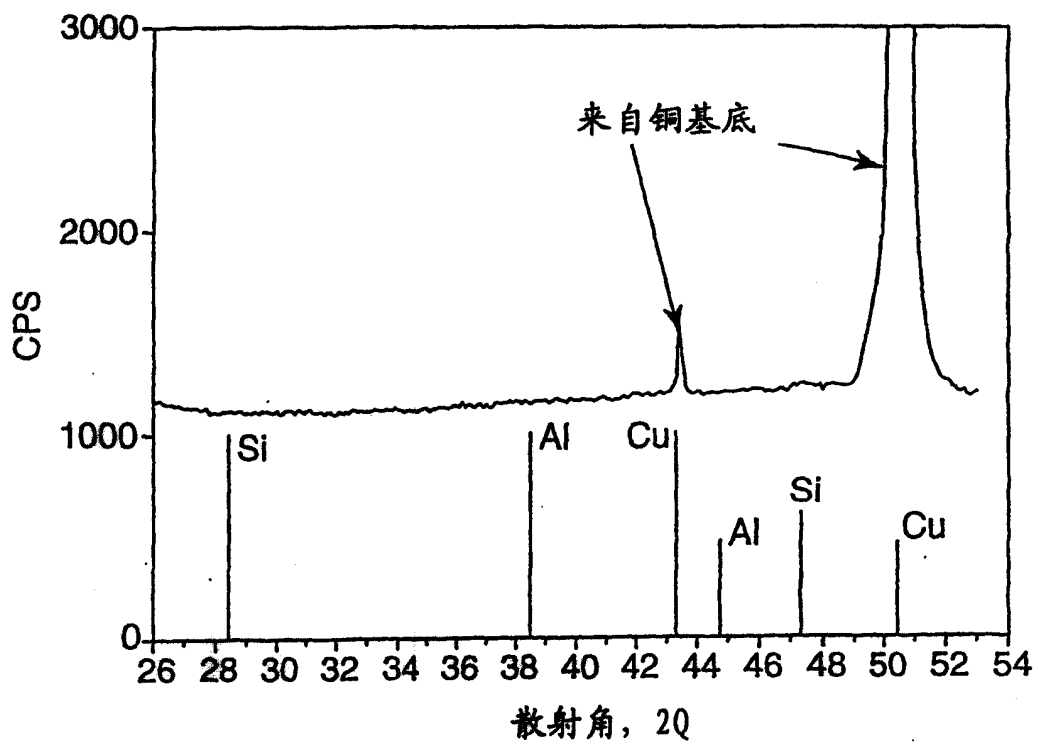


图 10

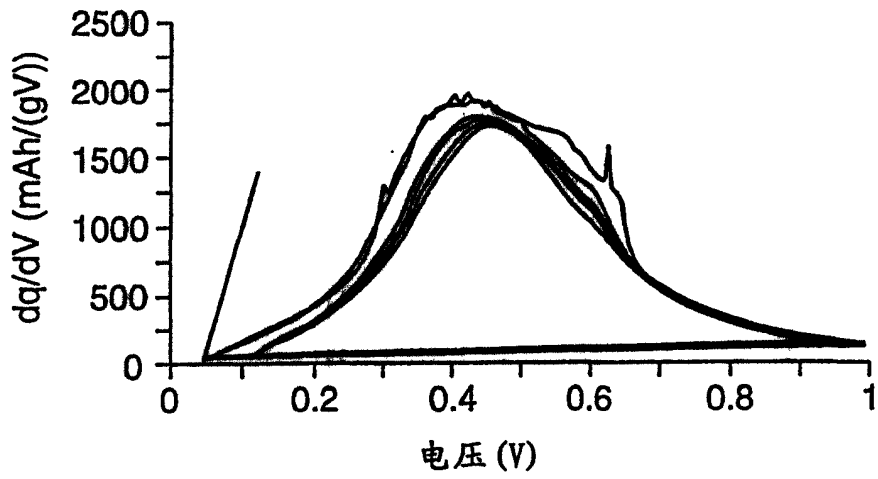


图 11

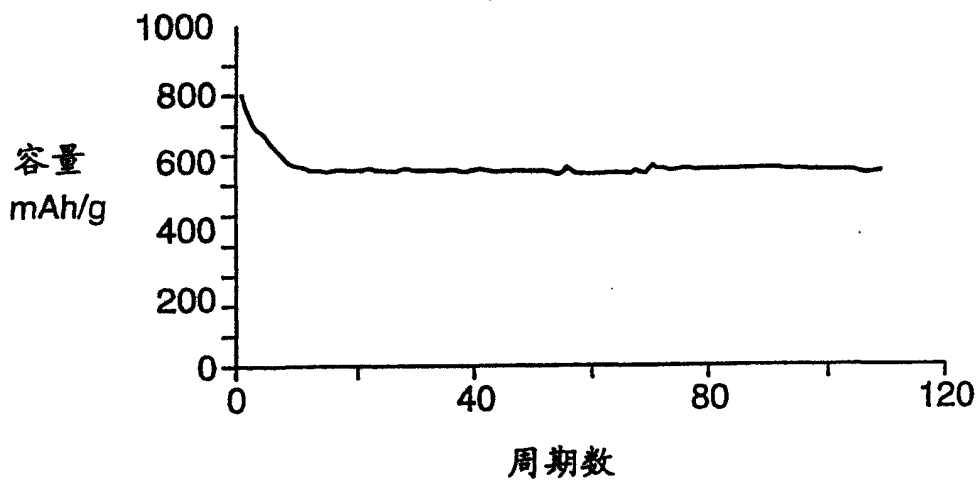


图 12

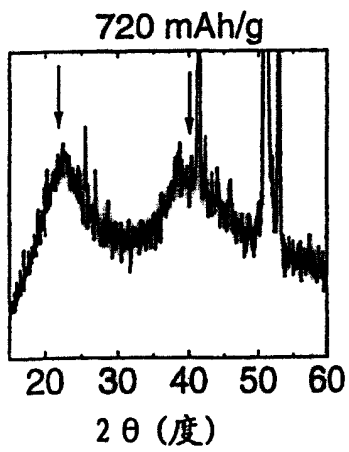


图 13a

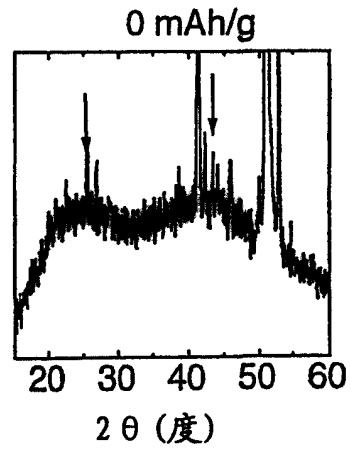


图 13b

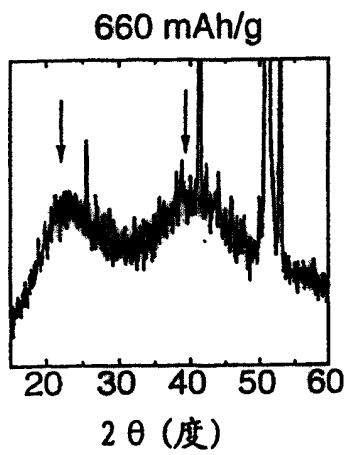


图 13c

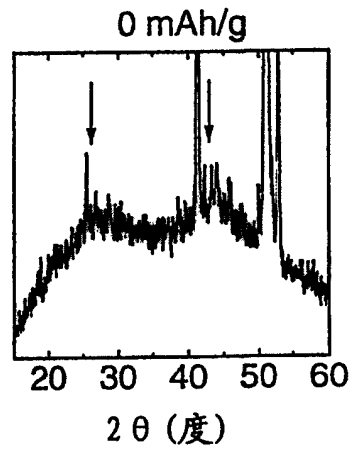


图 13d

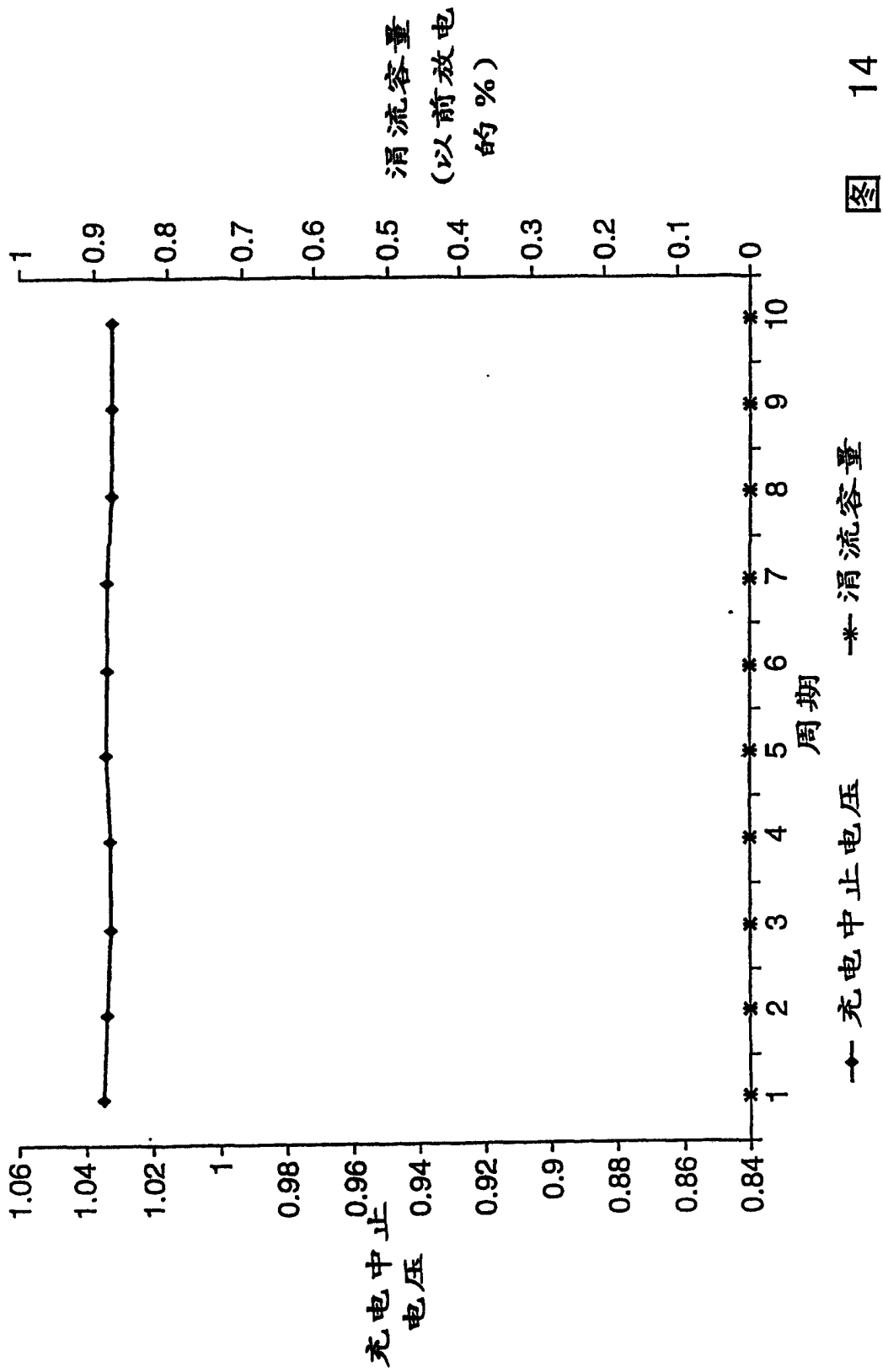


图 14

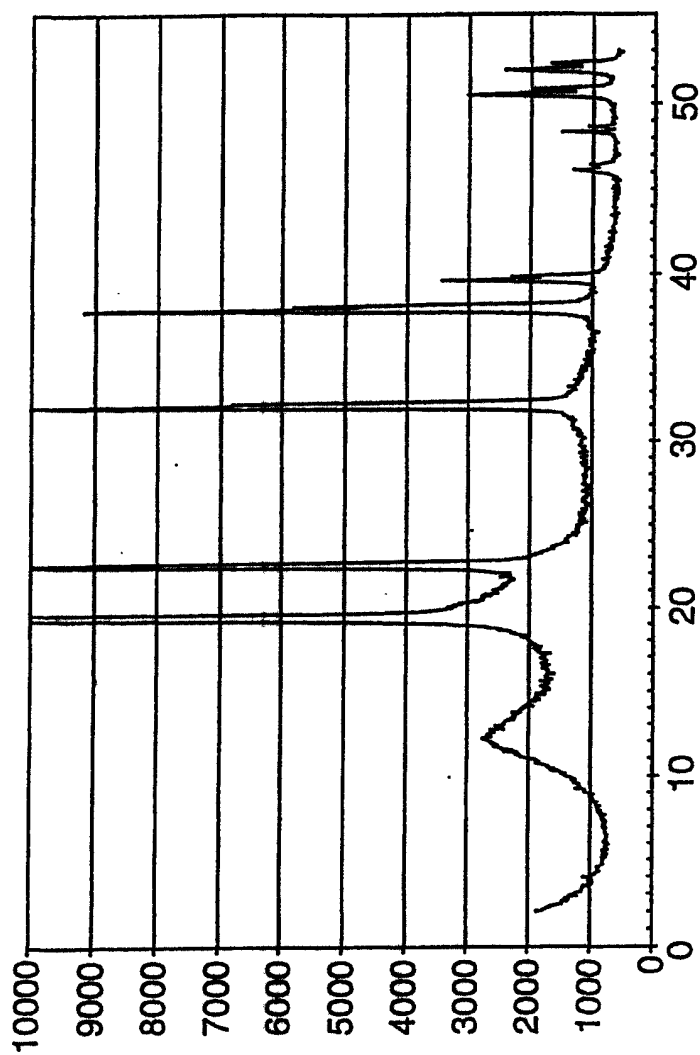


图 15

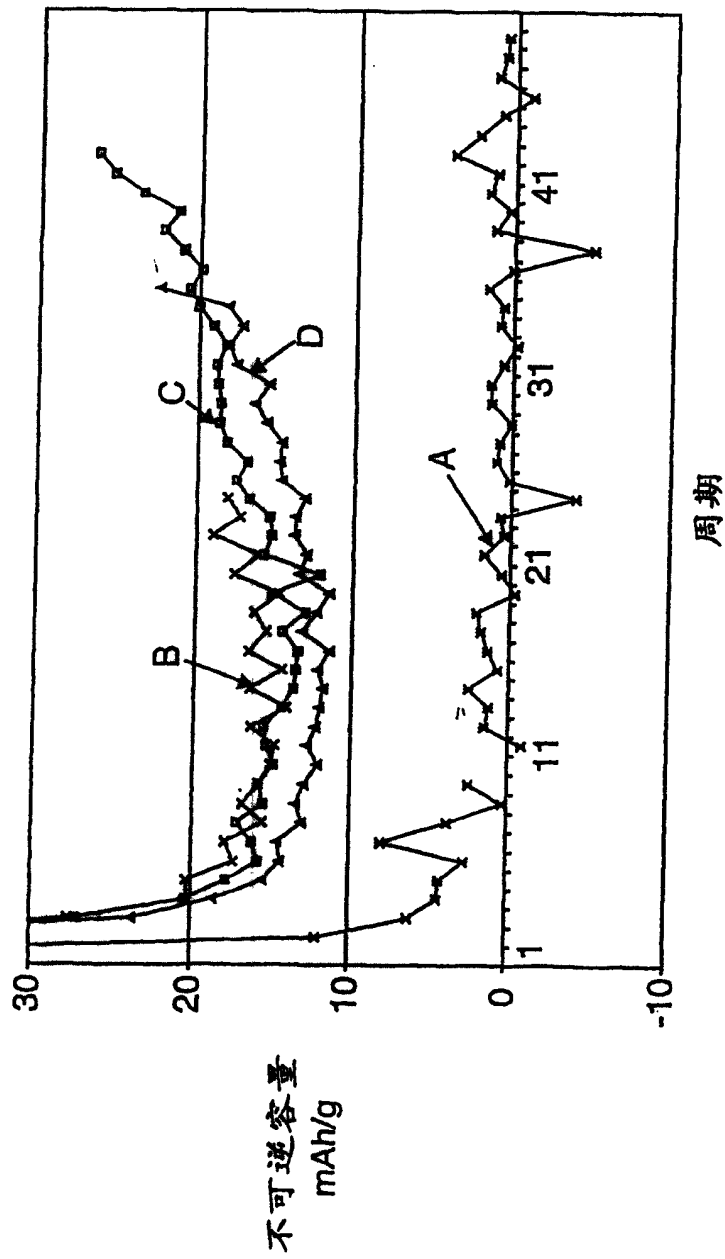


图 16