



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103972469 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201410105591. 9

H01M 4/62(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 07

(30) 优先权数据

0908088. 8 2009. 05. 11 GB

(62) 分案原申请数据

201080018745. 0 2010. 05. 07

(71) 申请人 奈克松有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 M·J·洛夫里奇 M·J·莱恩

E·克朗弗里

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张雪珍 刘金辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2010. 01)

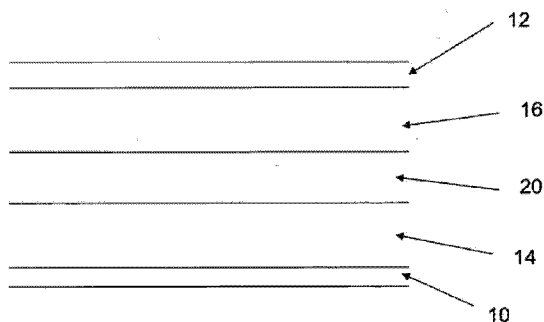
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

用于锂离子可再充电电池组电池的粘合剂

(57) 摘要

提供一种用于锂离子可再充电电池组电池的电极,所述电池组包含集电器(10、12)、阴极层(16)、隔离物和粘合阳极物质(14),所述粘合物质包含作为活性材料的硅以及聚合物粘合剂,其特征在于所述聚合物粘合剂为选自丙烯酸、3-丁烯酸、2-甲基丙烯酸、2-戊烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸和衣康酸的一种或多种单体的均聚物或共聚物以及任选其碱金属盐。所述硅占粘合物质中活性材料的20-100%。将所述粘合剂与硅混合以形成粘附在集电器上的所述粘合物质并使所述粘合物质与集电器(12)保持电接触。



1. 一种用于锂离子可再充电电池组电池的电极,其包含:
 - 集电器,和
 - 包含作为活性材料的硅以及聚合物粘合剂的粘合物质,所述聚合物粘合剂为选自丙烯酸、3-丁烯酸、2-甲基丙烯酸、2-戊烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸和衣康酸的一种或多种单体的均聚物或共聚物以及任选其碱金属盐,其中所述硅为颗粒状硅材料,具有大于95重量%的硅纯度并包含一种或多种各自以至多0.2重量%的量存在的选自铁、铝、钙、钛、磷、硼或碳的杂质,
其中将所述粘合剂与所述硅混合以形成粘附在集电器上的粘合物质并使所述粘合物质与集电器保持电接触。
2. 根据权利要求1的电极,其中所述硅占所述活性材料的20-100重量%。
3. 根据权利要求1或2的电极,其中所述硅占所述活性材料的至少50重量%。
4. 根据权利要求1-3中任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂的碱金属盐为锂盐、钠盐或钾盐。
5. 根据前述权利要求中任一项的电极,其中所述硅呈颗粒、纤维、层状颗粒、带形颗粒、柱状颗粒或其混合物的形式。
6. 根据权利要求5的电极,其中所述硅呈直径为3-15 μm 的颗粒形式。
7. 根据权利要求5的电极,其中所述硅呈直径为80-500nm的纤维形式。
8. 根据权利要求5或7的电极,其中所述硅呈长度为20-300 μm 的纤维形式。
9. 根据权利要求5的电极,其中所述硅呈直径为15-25 μm 的柱状颗粒形式。
10. 根据前述权利要求5或9的电极,其中所述硅呈柱高为1-4 μm 的柱状颗粒形式。
11. 根据前述权利要求中任一项的电极,其中所述粘合物质进一步包含导电性增强材料。
12. 根据权利要求11的电极,其中所述导电性增强材料选自炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑和碳纤维中的一种或多种。
13. 根据前述权利要求中任一项的电极,其中所述所述粘合物质进一步包含选自石墨和硬碳的活性材料。
14. 根据前述权利要求中任一项的电极,其中所述聚合物粘合剂为分子量大于50,000的聚丙烯酸或其碱金属盐。
15. 根据权利要求14的电极,其中所述聚合物粘合剂为分子量大于450,000的聚丙烯酸或其碱金属盐。
16. 一种包含根据权利要求1-15中任一项的电极的锂离子电池。
17. 一种包含根据权利要求16的锂离子电池的器件。

用于锂离子可再充电电池组电池的粘合剂

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 5 月 7 日、申请号为 201080018745.0、发明名称为“用于锂离子可再充电电池组电池的粘合剂”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及锂离子可再充电电池组电池,尤其涉及一种用于这类电池中的粘合剂。

背景技术

[0003] 目前,锂离子可再充电电池组电池使用碳/石墨基阳极。包含石墨基阳极电极的传统锂离子可再充电电池组电池的基本构成如图 1 所示。电池组可包含单个电池,但也可包含多于一个电池。

[0004] 电池组电池通常包含用于阳极的铜集电器 10 和用于阴极的铝集电器 12,其适当地可外连至负载源或再充电电源上。应当注意的是,术语“阳极”和“阴极”在本说明书中作为连有负载的电池组意义上理解的那些术语使用,即术语“阳极”表示电池组的负极,术语“阴极”表示正极。石墨基复合阳极层 14 覆盖集电器 10,含锂金属氧化物基复合阴极层 16 覆盖集电器 12。在石墨基复合阳极层 14 与含锂金属氧化物基复合阴极层 16 之间提供有多孔塑料间隔物或隔离物 20;在多孔塑料间隔物或隔离物 20、复合阳极层 14 和复合阴极层 16 中分散有液体电解质材料。在一些情况下,可用聚合物电解质材料代替多孔塑料间隔物或隔离物 20,在这些情况下聚合物电解质材料存在于复合阳极层 14 和复合阴极层 16 中。

[0005] 当电池组电池充满电荷时,锂经由电解质从阴极中的含锂金属氧化物输送至石墨基阳极中,在此通过与石墨反应以产生锂碳化合物,通常为 LiC_6 而插入。复合阳极层中的电化学活性材料石墨的最大容量为 372mAh/g。

[0006] 公知的是可用硅代替石墨作为活性阳极材料(例如参见 M.Winter, J.O.Besenhard, M.E.Spahr 和 P.Novak, Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, Adv. Mater. 1998, 10, 第 10 期)。通常认为当用作锂离子可再充电电池中的活性阳极材料时,硅可提供显著高于目前所用石墨的容量。当通过在电化学电池中与锂反应而转化成化合物 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 时,硅具有 4,200mAh/g 的理论最大容量,远远高于石墨的最大容量。因此,如果能在锂可再充电电池组中用硅代替石墨,则可实现每单位质量和每单体体积储能的极大提高。

[0007] 在使用石墨基阳极的锂离子可再充电电池组电池中,石墨呈其颗粒通过粘合剂保持在一起的细粉末形式。聚偏二氟乙烯(PVDF)和丁苯橡胶(SBR)为石墨阳极中最常用的粘合剂,但已提出其它粘合剂,例如 US-5660948 公开了在锂离子电池的碳阳极中使用如下粘合剂:乙烯-丙烯-二烯三单体、PVDF、乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0008] US-6399246 教导了聚丙烯酸不能在锂离子电池组电池的石墨阳极中提供良好的粘合性能并主张使用聚丙烯酰胺粘合剂。

[0009] US-6620547 公开了具有碳阳极的锂二次电池,其中可插入锂,且通过基体聚合物

保持由过渡金属形成的阴极。所用聚合物对过渡金属离子具有亲合性,从而使得其保持在聚合物链上。所述聚合物可选自大量材料如聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯和聚氯乙烯。

[0010] US5260148 公开了一种具有由粘合剂保持且由锂化合物形成的阳极的锂二次电池,所述粘合剂可为淀粉、羧甲基纤维素(CMC)、二乙酰纤维素、羟丙基纤维素、乙二醇、聚丙烯酸、聚四氟乙烯和聚偏二氟乙烯。

[0011] 在锂离子电池的石墨阳极中最常用的粘合剂(PVDF和SBR)在连续充电循环后,无法将硅基阳极中的硅电极材料粘结在一起,据信这是由于与电池充放电阶段过程中锂离子在硅材料中的插入和脱除有关的较大体积变化所导致的。该体积变化远远大于相应的石墨电极,当硅电极由于在放电过程中脱除锂离子而收缩时,这可导致各硅颗粒并不能总是重新建立彼此之间以及与集电器的电接触。

[0012] 对硅体系所提出的替代粘合剂为羧甲基纤维素钠(NaCMC)。当与用于生产集成电路(IC)Si-晶片的高纯度硅类型联合使用时,Na-CMC足以起到粘合剂的作用。然而,这种硅非常昂贵。当使用较廉价的较低品级硅时,则存在与粘合剂溶液化学不相容且导致硅/粘合剂混合物粘度降低的微量杂质。因此,所得涂层无法与集电器保持充分接触,以致在丧失其保持电荷的能力之前,只能经历有限次放电/再充电循环。

[0013] Journal of Applied Electrochemistry(2006)36:1099-1104 公开了丙烯酸系粘着剂作为锂离子电池组阳极中的粘合剂的用途。所述阳极材料为Si/C复合材料,因此其体积变化比其中阳极为单独Si的电极更低。没有公开除参考产品LA132之外的丙烯酸系粘着剂的性质,据信其组成为处于甲基乙基酮、乙酸乙烯酯和甲苯中的丙烯腈和丁二烯混合物。

[0014] J Power Sources,161(2006),612-616 描述了锂离子电池组的碳阳极,其还含有NaCMC作为增稠剂和SBR作为粘合剂。PAA(聚丙烯酸)作为表面活性分散剂加入。

[0015] J Power Sources,173(2007),518-521 解决了当使用碳酸亚丙酯溶剂/电解质时,由于碳酸亚丙酯在充电/放电过程中插入石墨电极中所导致的溶剂分解和石墨离层的锂离子电池石墨电极的问题。通过加入PAA解决了该问题。

[0016] 本发明公开内容

[0017] 本发明的目的是寻找一种粘合剂,其能在丧失其保持电荷的能力之前经很多次放电/再充电循环的可再充电锂离子电池的电极中,令人满意地将一系列颗粒状硅材料,尤其是由相对廉价的“较低品级”硅制备的颗粒粘合在一起,尽管在该循环过程中存在与锂离子在硅材料中的插入和脱除有关的大体积变化。

[0018] 令人惊讶的是,已发现聚丙烯酸(PAA)对于可再充电锂离子电池电极中的颗粒状硅材料而言是良好的粘合剂,尽管存在与放电/再充电循环有关的大体积变化,并且可与高纯度(99.90%纯度或更高)硅和低纯度(小于99.90%纯度)硅一起使用。

[0019] 本发明第一方面提供了一种用于锂离子可再充电电池组电池的电极,其包含:

[0020] - 集电器,和

[0021] - 包含作为活性材料的硅以及聚合物粘合剂的粘合物质,其特征在于所述聚合物粘合剂为选自丙烯酸、3-丁烯酸、2-甲基丙烯酸、2-戊烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸和衣康酸的一种或多种单体的均聚物或共聚物以及任选其碱金属盐,其中所述硅占活性材料的20-100%且其中将粘合剂与硅混合以形成粘附在

集电器上的粘合物质并使所述粘合物质与集电器保持电接触。

[0022] 粘合剂适当地呈均聚物或共聚物形式。典型的共聚物包括交替共聚物、嵌段共聚物、周期共聚物和统计共聚物。这类共聚物可由上述单体单元的不同组合以及由聚合物嵌段的反应而形成，其中所述聚合物嵌段由这类单体单元形成。

[0023] 这些聚合物的合适碱金属盐包括锂、钠和钾盐。优选聚丙烯酸的碱金属盐，尤其是其钠和锂盐。

[0024] 如上所述，尽管将聚丙烯酸用作锂离子电池石墨电极中所用的更为常用 PVDF 和 SBR 粘合剂的替代粘合剂是已知的，但是在电极中使用硅作为活性材料时，在充电/放电循环过程中产生的体积变化比使用石墨作为活性材料时的体积变化大得多。此外，US-6399246 教导了聚丙烯酸不能为锂离子电池中石墨阳极材料提供良好的粘着剂（粘合剂）性能。

[0025] 因此，本发明人关于聚丙烯酸能有效粘合在锂离子电池组电极中作为活性材料的硅的发现是令人惊讶且意想不到的。

[0026] 与 NaCMC 相反，本发明丙烯酸系粘合剂可与所有品级的硅一起用于锂离子电池中并能获得稳定的循环寿命性能，同时还克服了 NaCMC 粘合剂对于较低成本品级的硅中可能存在的杂质元素的潜在不稳定性。

[0027] 除 PAA 之外，如表 1 所列的其它聚合丙烯酸衍生物均可用作粘合剂，也可使用这类粘合剂的混合物。

[0028] 表 1

[0029]

名称	单体	聚合物
丙烯酸	$\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{COOH})_n$
3-丁烯酸(乙烯基乙酸)	$\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_n$
2-甲基丙烯酸	$\text{CH}_2\text{:C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH})_n$
2-戊烯酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH})_n$
2,3-二甲基丙烯酸(惕各酸)	$\text{CH}_3\text{CH:C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH})_n$
3,3-二甲基丙烯酸	$(\text{CH}_3)_2\text{C:C}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH})_n$
反丁烯二酸(富马酸)	$\text{CH}(\text{COOH})\text{:CH}\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH})_n$
顺丁烯二酸(马来酸)	$\text{CH}(\text{COOH})\text{:CH}\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH})_n$
衣康酸	$\text{CH}_2\text{:C}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	$(\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_n$

[0030] 也可使用一种或多种上述聚合物彼此之间或与其它含乙烯基单体如乙酸乙烯酯的共聚物，例如聚（丙烯酰胺-co-丙烯酸）。

[0031] 可使用宽分子量范围的聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸或其衍生物，例如对于 PAA 优选的分子量为大于 50,000（例如分子量为 450,000）以及大于 1,000,000（例如 1,250,000）。

[0032] 电极中的硅可为任何合适的形式。所述硅适当地以颗粒、纤维、层状、柱形或带形颗粒（如 W02008/139157 所述）或柱状颗粒的形式提供。纤维可使用 W02007/083152、W02007/083155 和 W02009/010758 所述的技术制备。柱状颗粒为如 W02009/010758 所公开的已使用上述技术将柱蚀刻于其上的硅颗粒。

[0033] 所述硅优选呈颗粒、纤维或柱状颗粒或其混合物形式。硅颗粒的直径通常为 3-15 μm , 优选为 4.5 μm 。硅纤维的直径通常为 80-500nm, 且长度为 20-300 μm 。柱状颗粒的直径通常为 15-25 μm , 且柱高为 1-4 μm 。除将硅作为活性材料之外, 在混合料中, 粘合物质也可包含其它活性材料如石墨或硬碳和 / 或导电材料如炭黑、乙炔黑或科琴黑 (ketjen black)。

[0034] 所述硅优选为导致上述 NaCMC 粘合剂问题的较廉价硅; 这种硅的纯度通常为小于 99.800%, 尽管硅的表面积也似乎对导致电极劣化的杂质水平具有影响。然而, 纯度应通常为大于 95.00 质量% 以确保存在足够的硅以插入锂, 优选纯度为大于 98%。所述硅可包括宽范围的杂质, 原则上为各自以至多约 0.2% 的量存在的铁、铝、钙、钛、磷、硼和 / 或碳。

[0035] 用于制备本发明电极生产中所用的硅纤维和柱状颗粒的硅颗粒可为结晶的如单晶或多晶。多晶颗粒可包含任意数量的晶体, 例如 2 种或更多种。

[0036] 应当理解的是, 除集电器外, 本发明第一方面的电极还包含粘合物质, 所述粘合物质包含活性材料、粘合剂和任选的导电材料。术语“活性材料”应理解为 (在锂离子电池组的情况下) 意指在电池组的充电和放电循环期间能分别使锂掺入其结构和使锂从其结构中释放出来的材料。所述硅优选占粘合物质活性材料中的 20-100%。可加入其它活性材料。合适的活性材料包括石墨和硬碳。在本发明第一方面电极的第一实施方案中, 所述活性材料包含 20-100% 硅和 0-80% 选自石墨和 / 或硬碳的活性炭。

[0037] 所述粘合物质适当地包含 50-95% 活性材料, 优选 60-90%, 尤其是 70-80%。

[0038] 表 1 的粘合剂可以以与其它粘合剂的混合物形式使用, 且应成电极中总粘合剂含量的至少 10 重量%, 优选至少 25%, 且任选表 1 粘合剂占电极中总粘合剂含量的至少 90 重量%。特别地, 应提及聚丙烯酸 (PAA) / 羧甲基纤维素 (CMC) 组合以及 PAA 与聚二氟乙烯 (PVDF) 组合。

[0039] 粘合物质适当地包含 5-20 重量% 粘合剂, 优选 8-15 重量%, 尤其是 8-12 重量% 粘合剂。最优选 12% 的粘合剂含量。

[0040] 如上所述, 所述粘合物质可任选包含导电材料。合适导电材料的实例包括炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑; 导电纤维如碳纤维 (包括碳纳米管)。所述粘合物质适当地包含 10-30%, 优选 8-20%, 尤其是 12-14% 导电碳。

附图简介

[0041] 图 1 为锂离子电池的示意图;

[0042] 图 2-7 为显示实施例 2-7 结果的图。

图 2 显示不同粘合剂的第一次循环损耗对比。

图 3 显示经一百次循环的总脱锂容量。

[0043] 优选实施方案的具体描述

[0044] 实施例 1—电极的制备和粘合剂的测试

[0045] 通过使用作为活性材料的硅粉、表 2 所列粘合剂和导电炭黑 (由 TIMCAL, Strada Industriale, CH-6743Bodio, 瑞士获得的 Super **P**[®] 炭黑或由 Denka (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokyo) 获得的 Denka Black 或其混合物) 以 80:8:12 (重量%) 或 76:12:12 (重量%) 的硅活性材料: 粘合剂: 炭黑比制备阳极而测试一系列粘合剂。通过

将聚合物固体材料溶于如表 2 所列合适的溶剂（水或有机溶剂）中而预先制备聚合物溶液。具体复合物混合料起始于将相应重量 % 的 Si 活性材料通过剪切搅拌 12 小时而分散至 10-15 重量 % 的炭黑（Super P 碳或 Denka Black）珠磨溶液中。然后在其中加入相应重量 % 的聚合物溶液，并将所得复合材料双非对称离心分散 20 分钟。

[0046] 或者，可将炭黑通过剪切搅拌分散至聚合物溶液中。然后通过另外的剪切搅拌步骤将硅材料加入聚合物 / 碳混合料中。

[0047] 使用刮刀将所得混合料作为薄“湿”膜沉积到铜箔基质上。干燥沉积的膜（优选在 50-70℃ 的加热板上），从而除去所有溶剂（水或有机物）以留下粘附在铜箔基质上的干燥复合电极，其在电池组电池中用作集电器。

[0048] 用于测试粘合剂组成的硅活性材料为下述中的一种：(a) 获自挪威 Elkem 的硅粉“J230”，其平均粒径为 $4.5\mu\text{m}$ ；或 (b) 根据 W02009/010758 所公开的程序制备的柱状颗粒（在表 2 中称为“PP”）；或 (c) 纤维（在表 2 中称为“F+”），在如 W02009/010758 所公开的那样与柱状颗粒的核分离后，其为柱状颗粒的柱。

[0049] 分批分析的 Jetmilled **Silgrain**[®] HQ（在 W02009/010758 所述柱状颗粒和纤维以及牌号为 J230 的材料制备中用作原料）化学分析报告如下：

[0050]

分析:	Si	Fe	Al	Ca	Ti
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
最大	99.7	0.05	0.12	0.02	0.003
最小	99.6	0.03	0.09	0.01	0.001
通常	99.6	0.04	0.11	0.02	0.0021

[0051] 将含硅、聚合物粘合剂材料和碳的复合电极掺入具有锂金属对电极、微孔隔离物和呈处于碳酸亚乙酯 / 碳酸甲乙酯混合物中的 1.2 摩尔 dm^{-3} 六氟磷酸锂形式的电解质的电池中。在干燥环境下，将大约 15cm^2 面积的干复合电极（含硅、聚合物和碳）的单独试样与具有近似尺寸面积的金属锂组装，其间放置有微孔隔离物。将该电池结构体浸入电解质溶液中，然后以使得复合电极和金属锂对电极可经由两个端子外部连接的方式热密封于铝层压包装材料中。通过测量所述电池第一次充电 / 放电循环的充电和放电容量（电流与时间的乘积）之间的差而测试电池第一次循环损耗（FCL）。

[0052] 在电池容量达到初始充电容量的小于 50% 之前，可进行可逆充电 / 放电 / 循环的次数记录在计算机控制的电池组测试台上。该计算机测量每次循环的充电和放电容量并测定放电容量小于最大放电容量的 50% 时的循环次数。结果的汇总列于表 2 中：

[0053] 表 2

[0054]

聚合物	溶剂	测试活性材料的形式	最佳FCL %	对Li的循环次数
(1) CMC	水	J230, PP, F+	9.3	11
(2) PVP	水	J230	96.9	1
(3) PVDF	NMP	J230	12.7	7
(4) PMMA	NMP	J230	89.8	2
(5) 乙基纤维素	NMP	J230	98.6	1
(6) PAA	NMP	J230, PP	8.2	21
(7) PAN	DMF	J230	15.7	11
(8) PAA	水	J230, PP, F+	9.8	17
(9) PP	水	J230	25.9	4
(10) SBR乳液	-	J230	30.6	3
(11) SAN	MEK	J230	94.5	2
(12) PAM	水	J230	12.5	7
(13) PVDC	NMP	J230	-	-
(14) PAA	甲醇	PP	32.1	14
(15) PVC	THF	J230	-	-
(16) PAA/CMC(2:1)	水	J230, PP, F+	11.4	10

[0055] 表2中所用缩写如表3所示：

[0056] 表3—缩写

[0057]

CMC	羧甲基纤维素
PVP	聚乙烯基吡咯烷酮
PVDF	聚二氟乙烯
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
PAA	聚丙烯酸
PAN	聚丙烯腈
PP	聚吡咯
SBR	丁苯橡胶
SAN	苯乙烯-丙烯腈
PAM	聚丙烯酰胺
PVDC	聚二氯乙烯
PVC	聚氯乙烯
NMP	N-甲基吡咯烷酮
DMF	二甲基甲酰胺
MEK	甲基乙基酮
THF	四氢呋喃

[0058]

[0059] 从表2中可以看出，PAA粘合剂提供了超过其它粘合剂的第一次循环损耗 (FCL) 和寿命（就循环次数而言），尤其是在 NMP 溶剂中。

[0060] 所有锂离子电池均具有一定程度的第一次循环损耗。>20%的 FCL 值表明该粘合剂由于硅颗粒膨胀和收缩而没有使硅颗粒与铜集电器之间保持电接触。

[0061] 一些测试采用 74:13:13 的活性材料 (Si): 粘合剂: 碳比例（重量%），用聚合物粘合剂 NaCMC（使用水基溶剂）和 PAA（使用水和有机溶剂）进行，这类复合阳极得到 8-9%FCL

的第一次循环损耗。

[0062] 实施例 2—测量第一次循环损耗

[0063] 使用与实施例 1 相同的电池结构和生产方法,用表 2 的各种粘合剂形成电池并测试 FCL。各粘合剂的 FCL 测试结果示于图 2 的条形图中。应当注意的是,表 2 包括更宽范围的实验,所述实验包括不同组成比如 74:13:13,而图 2 仅基于 80:8:12 的标准配制剂。

[0064] 实施例 3

[0065] 使用与实施例 1 中相同的电池结构和生产方法,用表 2 的各种粘合剂形成电池并对其进行测试,以发现阳极粘合剂对循环容量的影响,结果示于图 3 的条形图中。图 3 显示了具有锂金属对电极的硅粉复合电极的总脱锂容量。脱锂容量是指具有与实际 Li 离子电池放电(即从硅材料中脱除锂)等效的电化学步骤的测试电池试样的锂容量(以 mA hr 表示)。总脱锂容量为测试电池被认为失效之前的所有循环的容量的累积量。

[0066] 锂金属电极具有有限的循环寿命,这是因为当锂在充电过程中被电镀回至阳极上时形成多孔且不均匀的沉积物。通常,在锂电极失效之前,标准电池结构可通过的总容量为 500–600mA hr。因此,如果容量 >500mA hr,则电池会由于锂金属对电极而失效。然而,如果容量 <500mA hr,则电池会由于硅粉复合电极而失效。因此,大多数粘合剂不能使电极良好地循环。

[0067] 实施例 4

[0068] 使用与实施例 1 相同的电池结构和生产方法,使用表 2 的各溶剂形成具有各种粘合剂的电池并对其进行测试,以发现粘合剂对电池循环容量的影响。

[0069] 结果示于图 4 中,其显示了使用四种不同类型的粘合剂—PVDF、SBR、NaCMC 和 PAA 时, **Silgrain**[®] HQ J230 硅粉复合电极的脱锂容量。第一次循环后的锂化容量基于该电极中硅粉的重量限于 1200mA hr g⁻¹。随后循环的锂化限于电荷和 / 或电压极限。

[0070] 如上所述,这些电池的循环最终受锂金属对电极的限制。然而,很明显,具有 PVDF 和 SBR 二者的电池要早得多地损失其容量—在牺牲锂金属对电极以前。

[0071] 实施例 5

[0072] 使用以下方法制备各种电池:

[0073] 如实施例 1 所述将活性物质施加至铜基质上以形成阳极,并将该装置干燥。电池中所用阴极材料为市售标准阴极材料并与铝集电器一起使用。切下所需尺寸的阳极和阴极,然后在动态真空下于 120°C 下再次干燥过夜。将接头超声焊接至阳极和阴极上,以容许将电池密封在铝层压袋中,然后组装电极,其中在所述电极之间存在一层 Tonen[™] 多孔聚乙烯间隔物,将其卷绕到辊中并置于层压袋中。将电池卷绕物密封在袋中,一边保持未密封以装填电解质。

[0074] 在部分真空下于电池中装填所需重量的电解质。电解质为处于 3:7EC(碳酸亚乙酯):EMC(碳酸甲乙酯)中的 1M LiPF₆。使电解质渗入电极中一小时,然后真空密封袋的最后边缘。

[0075] 将所述电池连接至 Arbin[™] 电池组循环装置上并在连续充电和放电循环下进行测试。测试方案采用容量极限和在充电时采用电压上限,在放电时采用电压下限。将电池充电直至 1200mAh/g 的容量。

[0076] 通过使用上述方法制备阳极而测试一系列粘合剂；活性阳极物质为 J230 硅粉（作为 Silgrain HQ 产品中一种由 Elkem, 挪威出售）、表 4 所列粘合剂和导电炭黑（Super **P**[®] 炭黑），其比例为表 4 所列的硅活性材料 (A)：粘合剂 (B)：Super **P**[®] 碳 (C) 比例。表 4 还列出各测试中所用的阴极，其中“MMO”表示混合金属氧化物（具体为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，其中 $0 < x < 1$ ，优选 $0.05 < x < 0.1$ ）阴极，“LCO”表示氧化钴锂 (LiCoO_2) 阴极，二者均为公知的且可商购获得。

[0077] 表 4

[0078]

编号	粘合剂	组成A:B:C	阴极
1	PAA	76:12:12	MMO
2	NaCMC	80:8:12	LCO
3	PVDF	65:15:20	MMO
4	PVA	80:8:12	LCO
5	SBR	70:16:14	LCO
6	PAM-co-AA	76:12:12	LCO
7	PBMA	76:12:12	LCO
8	PMA-OD	76:12:12	LCO

[0079] 表 4 中所用的缩写列于表 5 中：

[0080] 表 5

[0081]

PAA	聚丙烯酸
NaCMC	羧甲基纤维素钠
PVDF	聚二氟乙烯
PVA	聚乙烯醇
SBR	丁苯橡胶
PAM-co-AA	聚丙烯酰胺丙烯酸共聚物
PBMA	聚(甲基丙烯酸丁酯)
PMA-OD	聚(马来酸酐-交替-1-十八碳烯)

[0082] 图 5 显示了在恒定充电 / 放电循环过程中不同粘合剂对放电容量的影响。可以看出，PAA 粘合剂提供了比其它电池好得多的放电容量持续循环。

[0083] 实施例 6—硅纤维

[0084] 通过使用实施例 5 的方法制备阳极而测试粘合剂，不同之处在于使用使用 W02007/083152 或 W02007/083155 所述方法制备的硅纤维代替硅粉。这类纤维通常具有 80–500nm 的直径，20–300 μm 的长度。电池中的粘合剂和其它变量列于表 6 中。

[0085] 表 6

[0086]

编号	粘合剂	组成A:B:C	阴极
1	PAA	80:8:12	LCO
2	PAA(NMP)	80:8:12	LCO
3	NaCMC	80:8:12	LCO
4	PVDF-g-AA	80:8:12	LCO
5	PVDF	74:14:12	MMO
6	MHPC	80:8:12	LCO
7	PE	74:14:12	MMO
8	PVPS	80:8:12	LCO
9	PE-MA-GM	80:8:12	LCO
10	PMA-O	80:8:12	LCO

[0087] 表 6 中的缩写列于表 7 中。

[0088] 表 7

[0089]

PAA	聚丙烯酸
PAA(NMP)	使用NMP溶剂的聚丙烯酸
NaCMC	羧甲基纤维素钠
PVDF-g-AA	接枝有丙烯酸的聚二氟乙烯聚合物
PVDF	聚二氟乙烯
MHPC	甲基羟丙基纤维素
PE	聚乙烯
PVPS	聚乙烯基吡咯烷酮-共聚-苯乙烯
PE-MA-GM	聚乙烯-马来酸酐-甲基丙烯酸缩水甘油酯
PMA-OD	聚(马来酸酐-交替-1-十八碳烯)

[0090] 图 6 显示了在恒定充电 / 放电循环过程中不同粘合剂对放电容量的影响。可以看出,与用于其它电池中的粘合剂相比,PAA 粘合剂提供了好得多的放电容量持续循环。

[0091] 实施例 7—硅粉颗粒

[0092] 通过使用实施例 5 的方法制备阳极而测试粘合剂,不同之处在于所述硅呈根据 W02009/010758 所述方法制备的柱状颗粒(其具有 15-25 μm 的直径和 1-4 μm 的柱高)形式,而不是硅粉。电池中的粘合剂和其它变量列于表 8 中。

[0093] 表 8

[0094]

编号	粘合剂	组成A:B:C	阴极
1	PAA	80:8:12	LCO
2	NaCMC	80:8:12	LCO
3	PVDF-g-AA	76:12:12	MMO
4	PVDF	80:8:12	MMO
5	聚酰亚胺	80:8:12	MMO

[0095] 图 7 显示了在恒定充电 / 放电循环过程中不同粘合剂对放电容量的影响。可以看出,与用于其它电池中的粘合剂相比,PAA 粘合剂提供了好得多放电容量持续时间。

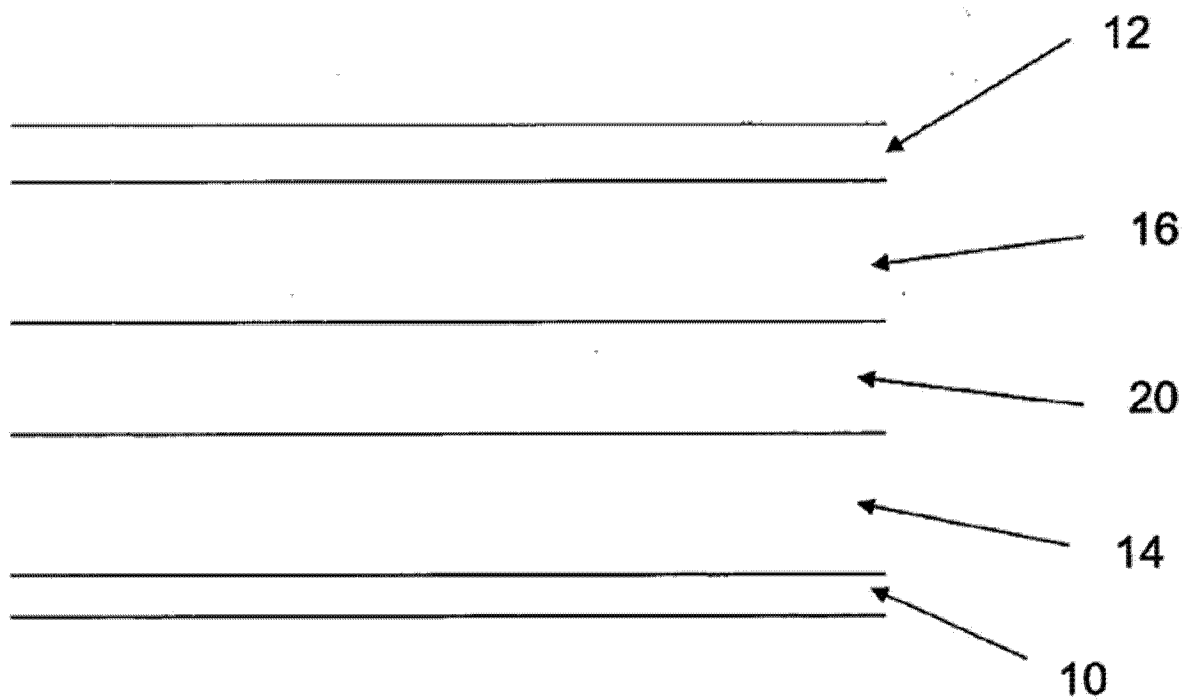


图 1

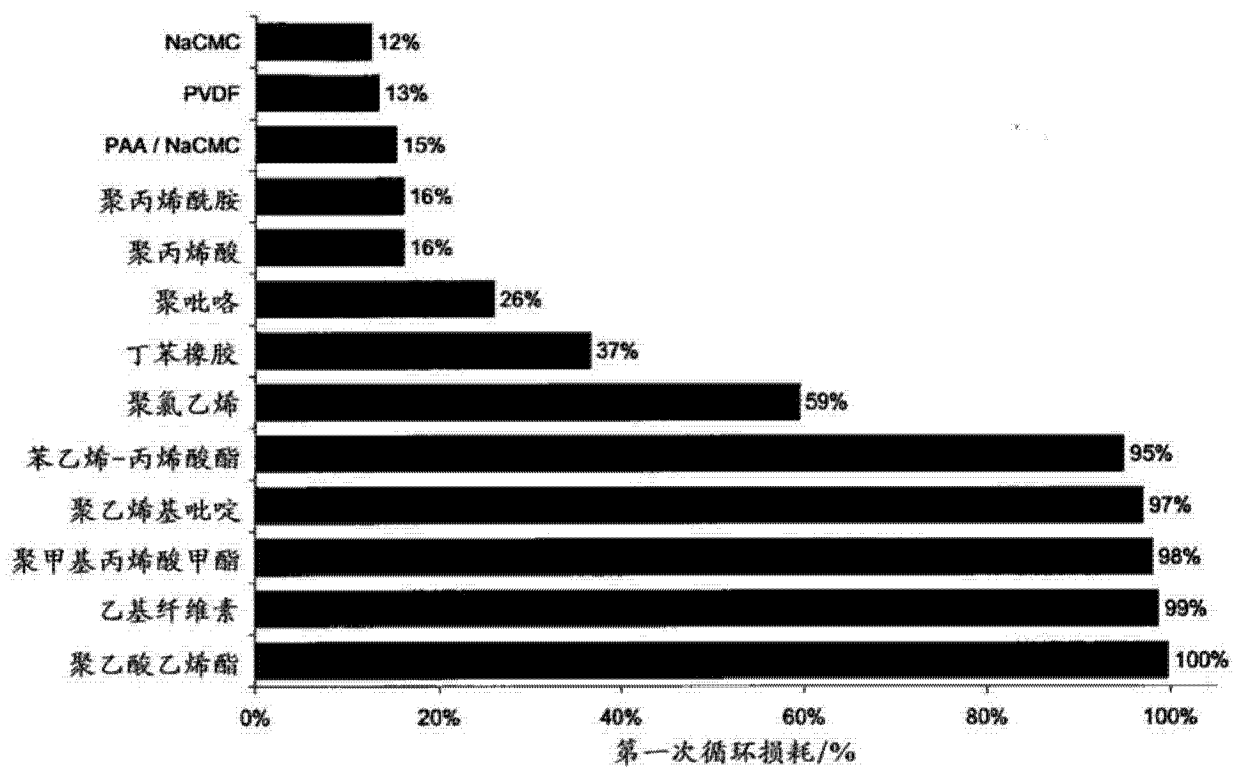


图 2

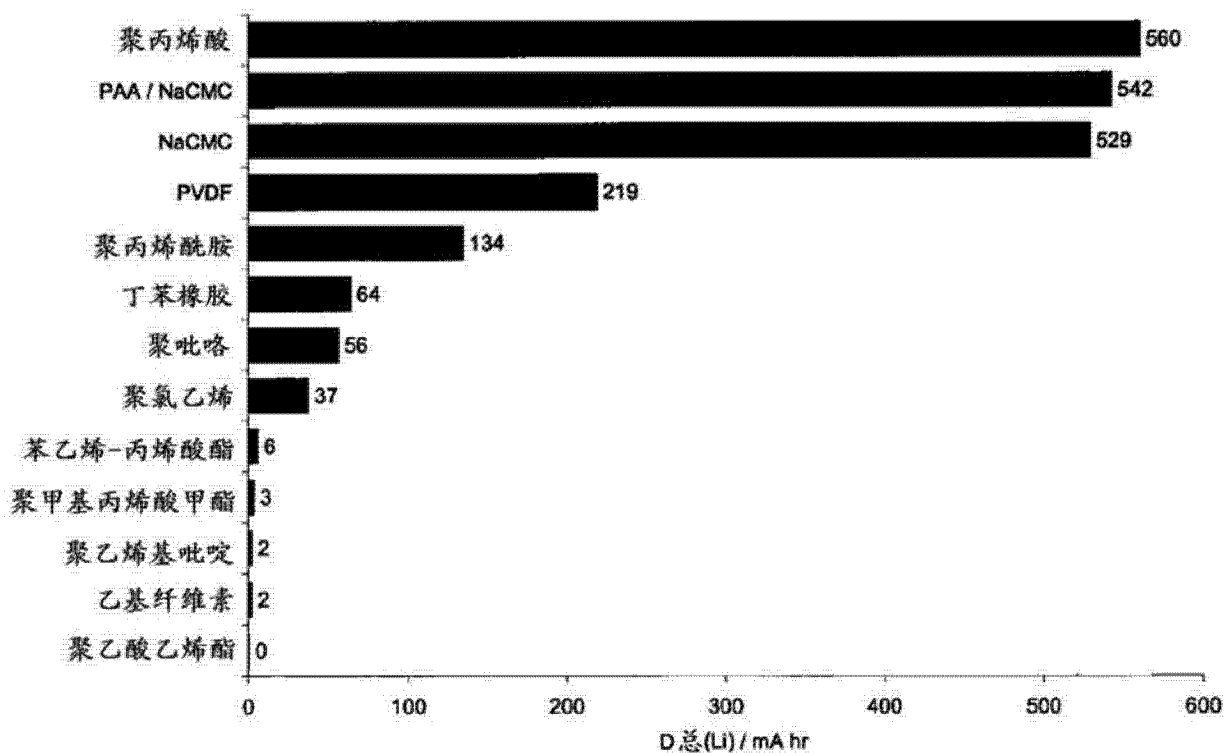


图 3

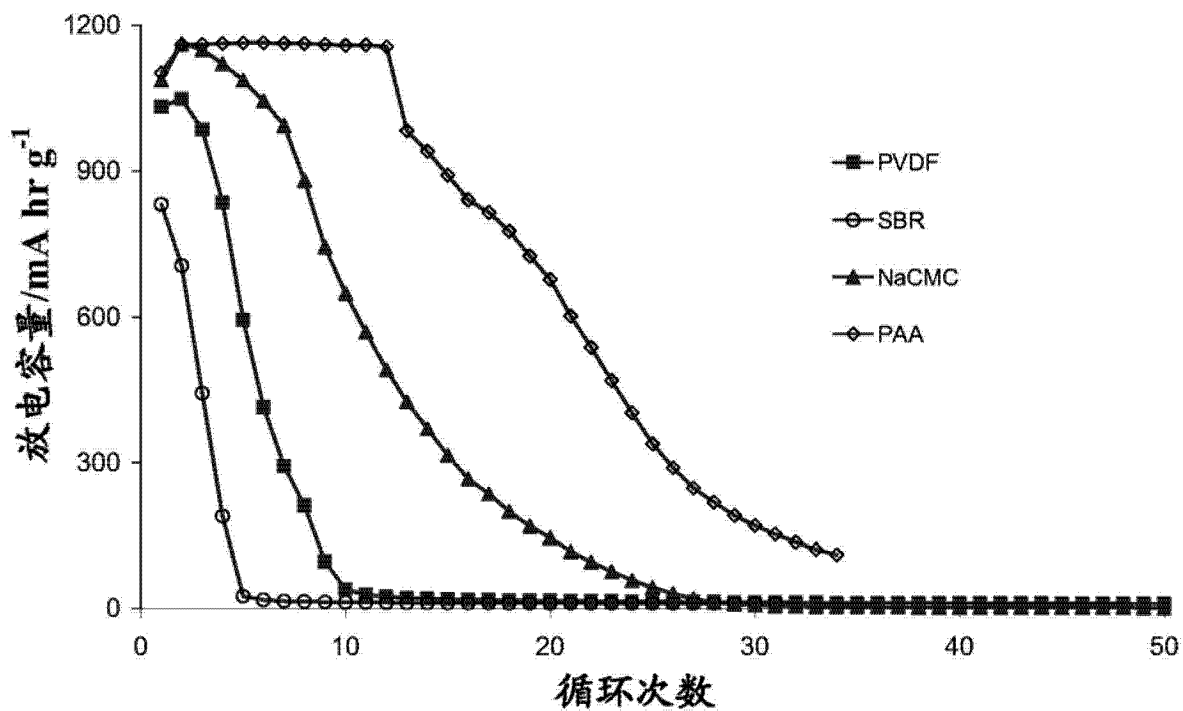


图 4

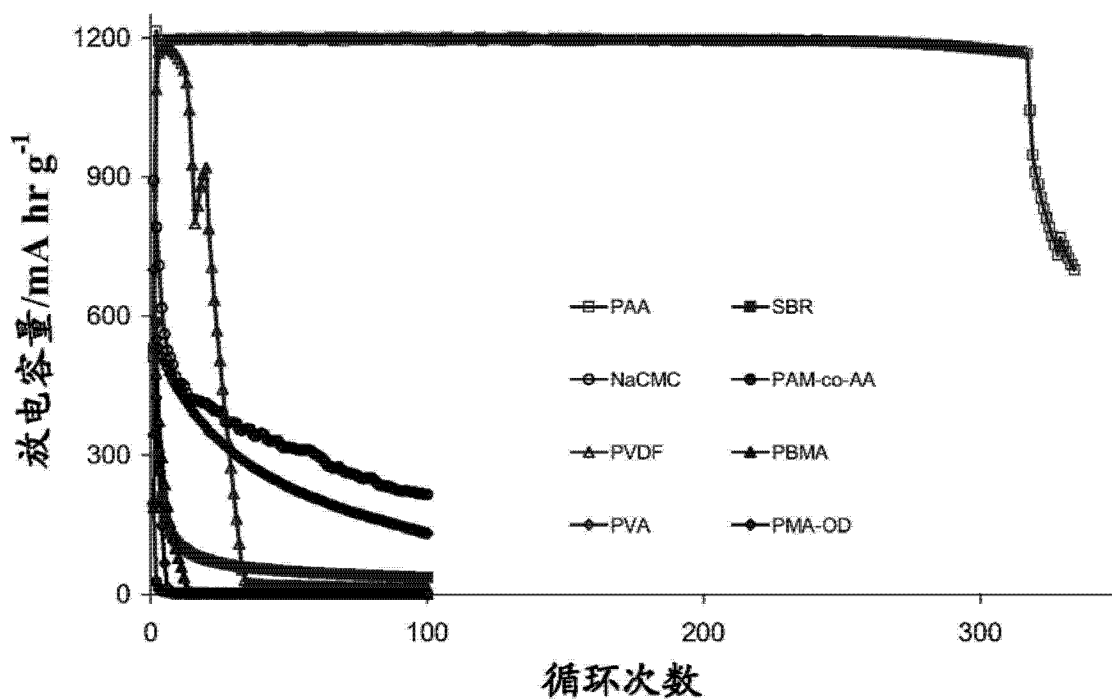


图 5

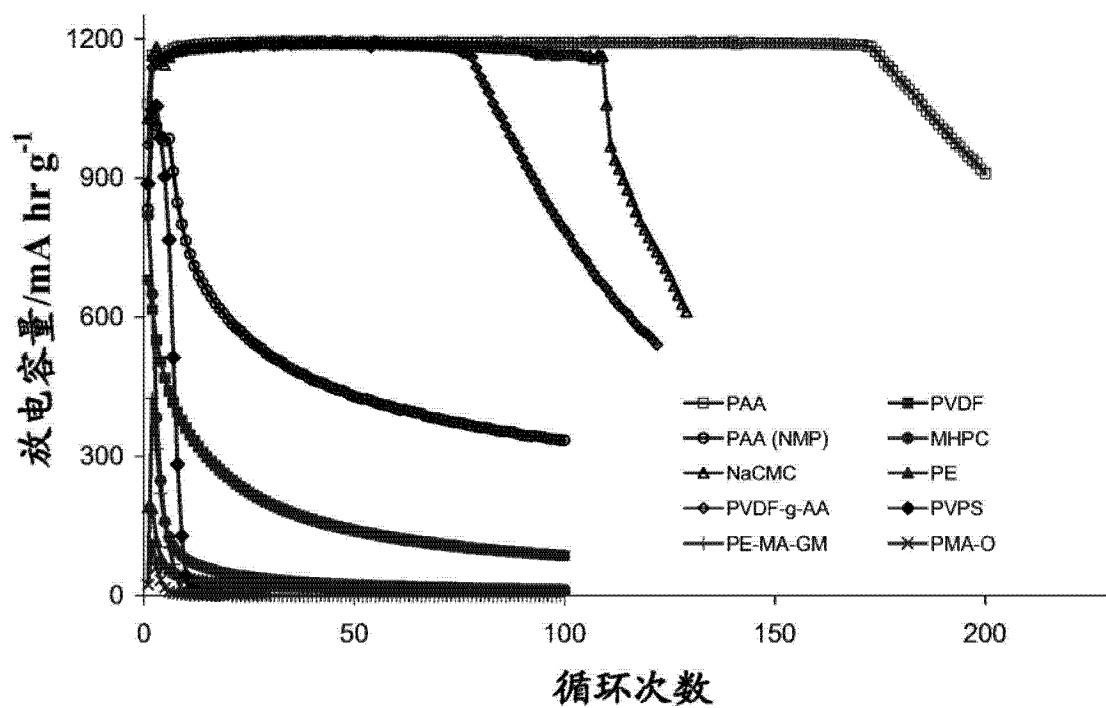


图 6

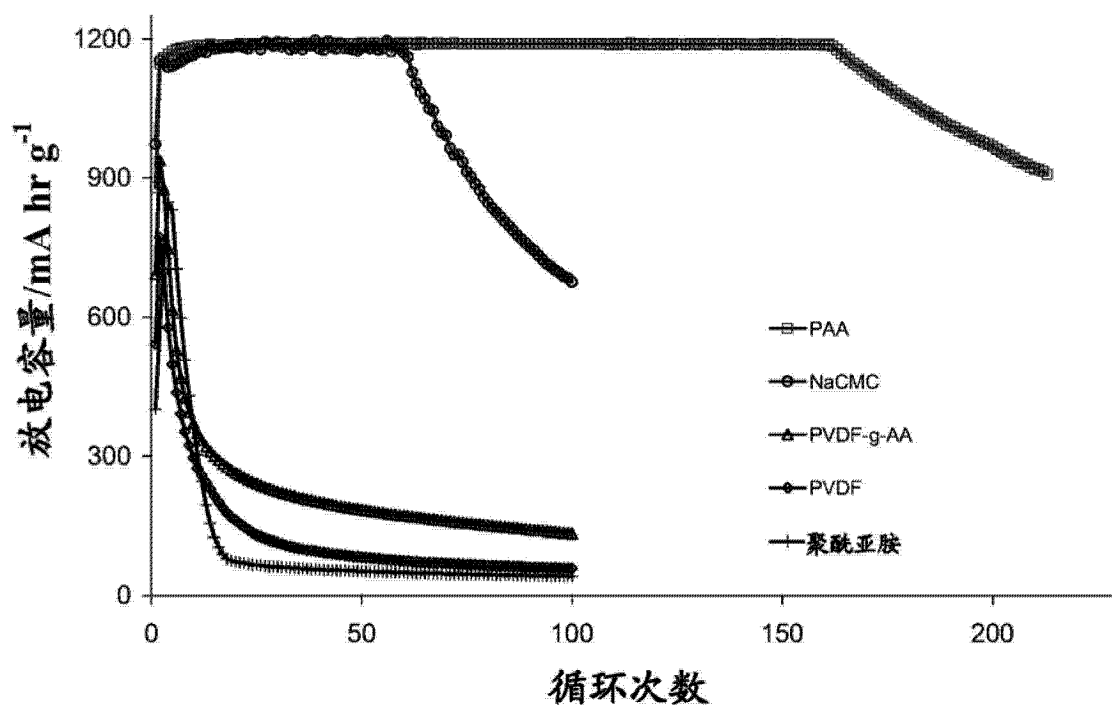


图 7