



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110402508 A

(43)申请公布日 2019.11.01

(21)申请号 201880017728.1

(22)申请日 2018.02.01

(30)优先权数据

15/434,632 2017.02.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/016410 2018.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/151947 EN 2018.08.23

(71)申请人 纳米技术仪器公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 阿茹娜·扎姆 张博增

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 艾娟 郑霞

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

B82Y 30/00(2006.01)

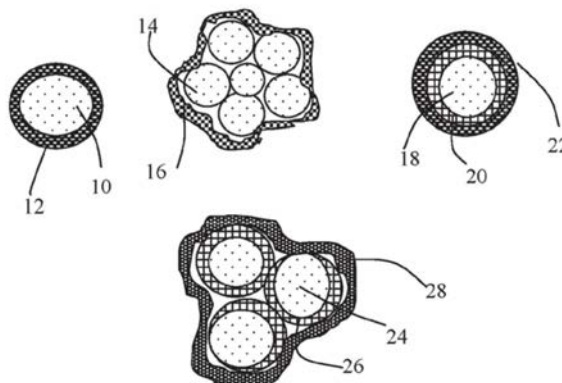
权利要求书2页 说明书18页 附图5页

(54)发明名称

制造有受保护的高容量阳极活性材料的锂离子电池的方法

(57)摘要

提供了一种用于锂电池的阳极活性材料层。此层包含阳极活性材料的多种微粒,其中至少一种微粒由高容量阳极活性材料的一个或多个颗粒构成,所述颗粒被弹性体材料薄层包封,所述弹性体材料具有在室温下不小于10⁻⁷S/cm(优选不小于10⁻⁵S/cm)的锂离子电导率和从1nm至10 μm的包封壳厚度,并且其中所述高容量阳极活性材料(例如Si、Ge、Sn、SnO₂、Co₃O₄等)具有大于372mAh/g(石墨的理论锂储存极限)的锂储存比容量。



1. 一种制造锂二次电池的方法,所述方法包括:

(a) 提供阳极和任选的阳极集流体以支撑所述阳极,其中所述阳极含有包含阳极活性材料的多种微粒的阳极活性材料层,其中微粒由高容量阳极活性材料的一个或多个颗粒构成,所述颗粒被弹性体材料薄层包封,所述弹性体材料具有在室温下不小于 10^{-7} S/cm的锂离子电导率和从1nm至10 μ m的所述弹性体材料薄层厚度,并且其中所述高容量阳极活性材料具有大于372mAh/g的锂储存比容量;

(b) 提供阴极和任选的阴极集流体以支撑所述阴极;以及

(c) 提供与所述阳极和所述阴极处于离子接触的锂离子传导电解质;其中所述弹性体材料防止所述电解质直接接触所述阳极活性材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述阳极活性材料选自下组,所述组由以下各项组成:硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和镉(Cd),Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co、或Cd与其他元素的合金或金属间化合物,Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V、或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物、及其混合物、复合材料或含锂复合材料,Sn的盐和氢氧化物,钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂的氧化钛、锂过渡金属氧化物;其预锂化型式;Li颗粒、Li合金颗粒或其中具有按重量计至少60%的锂元素的表面稳定的Li的颗粒;及其组合。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述Li合金含有按重量计从0.1%至10%的选自Zn、Ag、Au、Mg、Ni、Ti、Fe、Co、V及其组合的金属元素。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述阳极活性材料含有预锂化的Si、预锂化的Ge、预锂化的Sn、预锂化的 SnO_x 、预锂化的 SiO_x 、预锂化的氧化铁、预锂化的 VO_2 、预锂化的 Co_3O_4 、预锂化的 Ni_3O_4 、或其组合,其中 $x=1$ 至2。

5. 如权利要求1所述的方法,其中所述阳极活性材料呈具有从0.5nm至100nm的厚度或直径的纳米颗粒、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米片、纳米带、纳米丝带、纳米盘、纳米片晶、或纳米角的形式。

6. 如权利要求5所述的方法,其中所述阳极活性材料具有小于20nm的尺寸。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述一个或多个颗粒涂覆有一层碳,所述碳被布置在所述一个或所述多个颗粒与所述弹性体材料层之间。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述微粒在其中进一步含有石墨或碳材料。

9. 如权利要求8所述的方法,其中所述石墨或碳材料选自聚合碳、无定形碳、化学气相沉积碳、煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青、炭黑、焦炭、乙炔黑、活性炭、具有小于100nm的尺寸的细膨胀石墨颗粒、人造石墨颗粒、天然石墨颗粒、及其组合。

10. 如权利要求5所述的方法,其中所述纳米颗粒、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米片、纳米带、纳米丝带、纳米盘、纳米片晶、或纳米角被选自碳材料、电子导电聚合物、导电金属氧化物或导电金属涂料的导电保护性涂料涂覆或包围。

11. 如权利要求10所述的方法,其中所述纳米颗粒、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米片、纳米带、纳米丝带、纳米盘、纳米片晶、或纳米角预插层或预掺杂有锂离子以形成预锂化的阳极活性材料,所述预锂化的阳极活性材料具有的锂量为所述预锂化的阳极活性材料的按重量计从0.1%至54.7%。

12. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料具有不小于 10^{-5} S/cm的锂离子电导

率。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料具有不小于 10^{-3} S/cm的锂离子电导率。

14. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料是不具有分散在其中的添加剂或填充剂的纯聚合物。

15. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料是含有按重量计从0.1%至50%的分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料。

16. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料含有选自以下项的材料:天然聚异戊二烯、合成聚异戊二烯、聚丁二烯、氯丁二烯橡胶、聚氯乙烯、丁基橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁腈橡胶、乙烯丙烯橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、表氯醇橡胶、聚丙烯酸橡胶、硅酮橡胶、氟硅酮橡胶、全氟弹性体、聚醚嵌段酰胺、氯磺化聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯、热塑性弹性体、蛋白质节肢弹性蛋白、蛋白质弹性蛋白、环氧乙烷-表氯醇共聚物、聚氨酯、氨基甲酸乙酯-脲共聚物、及其组合。

17. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料是含有分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料,其中所述锂离子传导添加剂选自 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiOH 、 LiX 、 ROCO_2Li 、 HCOLi 、 ROLi 、 $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$ 、 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 、 Li_2S 、 Li_xSO_y 、及其组合,其中 $X=\text{F}$ 、 Cl 、 I 、或 Br , $R=\text{烷基}$, $x=0-1$, $y=1-4$ 。

18. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料是含有分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料,其中所述锂离子传导添加剂含有选自以下项的锂盐:高氯酸锂 LiClO_4 、六氟磷酸锂 LiPF_6 、氟硼酸锂 LiBF_4 、六氟砷化锂 LiAsF_6 、三氟甲磺酸锂 LiCF_3SO_3 、双三氟甲基磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、双(草酸)硼酸锂 LiBOB 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、硝酸锂 LiNO_3 、氟烷基磷酸锂 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、双全氟乙基磺酰亚胺锂 LiBETI 、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiTFSI 、离子液体基锂盐、及其组合。

19. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料含有弹性体和电子传导聚合物的混合物或共混物,所述电子传导聚合物选自聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚咪唑、双环聚合物、其磺化衍生物或其组合。

20. 如权利要求1所述的方法,其中所述弹性体材料含有弹性体和锂离子传导聚合物的混合物或共混物,所述锂离子传导聚合物选自:聚(环氧乙烷)(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚(丙烯腈)(PAN)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氟乙烯)(PVdF)、聚双甲氧基乙氧基乙醇盐-磷腈、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯(PVDF-HFP)、其磺化衍生物、及其组合。

21. 如权利要求21所述的方法,其中所述阳极活性材料在被包含到所述锂离子电池中之前被预锂化,以含有按重量计从0.1%至54.7%的锂。

制造有受保护的高容量阳极活性材料的锂二次电池的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年2月16日提交的美国专利申请号15/434,632的优先权,所述专利申请通过援引方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及可再充电锂电池领域,并且更具体地涉及呈弹性体包封的颗粒形式的阳极活性材料及其生产方法。

背景技术

[0004] 锂离子电池的单元电芯或结构单元典型地由阳极集流体、阳极或负电极层(含有负责在其中储存锂的阳极活性材料、导电添加剂和树脂粘合剂)、电解质和多孔隔膜、阴极或正电极层(含有负责在其中储存锂的阴极活性材料、导电添加剂和树脂粘合剂)和单独的阴极集流体构成。电解质与阳极活性材料和阴极活性材料都处于离子接触。如果电解质是固态电解质,则不需要多孔隔膜。

[0005] 粘合剂层中的粘合剂用于将阳极活性材料(例如石墨或Si颗粒)和导电填充剂(例如炭黑或碳纳米管)粘合在一起以形成具有结构完整性的阳极层,并且将阳极层粘合到单独的阳极集流体上,所述阳极集流体起到在电池放电时从阳极活性材料收集电子的作用。换言之,在电池的负电极(阳极)侧,典型地包括四种不同的材料:阳极活性材料、导电添加剂、树脂粘合剂(例如,聚偏二氟乙烯(PVDF)或苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR))和阳极集流体(典型地是Cu箔)。典型地,前三种材料形成单独的离散的阳极层,并且后一种形成另一个离散的层。

[0006] 用于锂离子电池的最常用的阳极活性材料是天然石墨和可以用锂插层的合成石墨(或人造石墨),并且所得的石墨插层化合物(GIC)可以表示为 Li_xC_6 ,其中x典型地是小于1。可以可逆地插层到完美石墨晶体的石墨烯平面之间的间隙中的锂的最大量对应于 $x=1$,限定了372mAh/g的理论比容量。

[0007] 石墨或碳阳极由于存在保护性固体电解质界面层(SEI)可以具有长循环寿命,所述界面层在前几次充-放电循环期间由锂与电解质之间(或锂与阳极表面/边缘原子或官能团之间)的反应产生。此反应中的锂来自最初旨在用于电荷转移目的的一些锂离子。随着形成SEI,这些锂离子变成惰性SEI层的一部分,并且变得不可逆,即在充电/放电期间这些正离子不再能够在阳极与阴极之间来回穿梭。因此,希望使用最少量的锂来形成有效的SEI层。除了SEI形成之外,不可逆容量损失 Q_{ir} 还可以归因于由电解质/溶剂共插层和其他副反应引起的石墨膨化。

[0008] 除了基于碳或石墨的阳极材料之外,已经被评估用于潜在阳极应用的其他无机材料包括金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物等,以及可以容纳锂原子/离子或与锂反应的一系列金属、金属合金和金属间化合物。在这些材料中,具有 Li_aA (A是金属或半导体元素,如Al和Si,并且“a”满足 $0 < a \leq 5$)的组成式的锂合金由于其高理论容量而备受关注,例如,

Li_4Si (3,829mAh/g)、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ (4,200mAh/g)、 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ (1,623mAh/g)、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ (993mAh/g)、 Li_3Cd (715mAh/g)、 Li_3Sb (660mAh/g)、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ (569mAh/g)、 LiZn (410mAh/g)、和 Li_3Bi (385mAh/g)。然而,如图2(A)中示意性地展示的,在由这些高容量材料构成的阳极中,由于阳极活性材料颗粒的严重膨胀和收缩(由锂离子在这些颗粒中的插入和抽出引起),在充电和放电循环期间发生严重的粉碎(合金颗粒碎裂)。活性材料颗粒的膨胀和收缩以及所产生的粉碎导致活性材料颗粒与导电添加剂之间的接触损失以及阳极活性材料与其集流体之间的接触损失。这些不利影响导致充电-放电循环寿命显著缩短。

[0009] 为了克服与此种机械降解相关的问题,已经提出了三种技术途径:

[0010] (1) 减小活性材料颗粒的尺寸,可能是为了减少可能储存在颗粒中的总应变能的目的,所述总应变能是颗粒中裂纹形成的驱动力。然而,减小的粒度意味着可用于与液体电解质潜在反应以形成更高量的SEI的更高表面积。此种反应是不希望的,因为它是不可逆容量损失的来源。

[0011] (2) 将电极活性材料以薄膜形式直接沉积到集流体如铜箔上。然而,具有非常小的厚度方向尺寸(典型地远小于500nm、经常必要地薄于100nm)的此种薄膜结构意味着只有少量的活性材料可以被结合到电极中(给定相同的电极或集流体表面积),提供了低的总锂储存容量和每单位电极表面积低的锂储存容量(即使每单位质量的容量可能是大的)。此种薄膜必须具有小于100nm的厚度,以更加耐受循环诱导的裂纹,进一步降低总锂储存容量和每单位电极表面积的锂储存容量。此种薄膜电池具有非常有限的应用范围。希望的且典型的电极厚度是从100 μm 至200 μm 。这些薄膜电极(具有<500nm或甚至<100nm的厚度)比所需的厚度差三(3)个数量级而不仅仅是差3倍。

[0012] (3) 使用由较低活性或非活性基质保护(分散在其中或被其包封)的小电极活性颗粒构成的复合材料,例如碳涂覆的Si颗粒、溶胶凝胶石墨保护的Si、金属氧化物涂覆的Si或Sn、和单体涂覆的Sn纳米颗粒。据推测,保护性基质为颗粒膨胀或收缩提供缓冲作用,并防止电解质与电极活性材料接触并且反应。高容量阳极活性颗粒的实例是Si、Sn和 SnO_2 。不幸地,当在电池充电步骤期间活性材料颗粒(如Si颗粒)膨胀(例如达到380%的体积膨胀)时,由于保护性涂层材料的机械弱点和/或脆性,保护性涂层容易破裂。还没有其自身也是锂离子传导的高强度且高韧性材料可供使用。

[0013] 可以进一步注意到,用于保护活性颗粒(如Si和Sn)的涂层或基质材料是碳、溶胶凝胶石墨、金属氧化物、单体、陶瓷和氧化锂。这些保护性材料都是非常脆的、弱(低强度)和/或不导电(例如陶瓷或氧化物涂层)。理想地,所述保护性材料应满足以下要求:(a) 涂层或基质材料应具有高强度和高刚度,使得当锂化时,它可以帮助抑制电极活性材料颗粒膨胀到过度的程度。(b) 所述保护性材料还应具有高断裂韧性或高抗裂纹形成性,以避免在重复循环过程中分解。(c) 所述保护性材料必须相对于电解质是惰性的(非活性的),但是是良好的锂离子导体。(d) 所述保护性材料不得提供任何大量不可逆地捕获锂离子的缺陷位点。(e) 所述保护性材料必须是锂离子传导的以及电子传导的。现有技术的保护性材料都不符合这些要求。因此,观察到所得阳极典型地示出比预期低得多的可逆比容量是不出人意料的。在许多情况下,第一循环效率极低(大多低于80%,并且一些甚至低于60%)。此外,在大多数情况下,电极不能运行许多次循环。另外,这些电极中的大多数不具有高倍率能力,在高放电倍率下表现出不可接受地低的容量。

[0014] 由于这些和其他原因,大多数现有技术的复合电极和电极活性材料在某些方面具有缺陷,例如,在大多数情况下,小于令人满意的可逆容量、差的循环稳定性、高的不可逆容量、在锂离子插入和抽出步骤期间在降低内应力或应变上无效、以及其他不希望的副作用。

[0015] 特别感兴趣的复杂的复合颗粒是分散在碳基质中的单独的Si和石墨颗粒的混合物;例如,由Mao等人[“Carbon-coated Silicon Particle Powder as the Anode Material for Lithium Batteries and the Method of Making the Same[作为用于锂电池的阳极材料的碳涂覆的硅颗粒粉末及其制造方法],”US 2005/0136330 (2005年6月23日)]制备的那些。还受关注的是含有分散于其中的复杂纳米Si(由氧化物保护)和石墨颗粒的碳基质,和分布在石墨颗粒的表面上的碳涂覆的Si颗粒。同样,这些复杂的复合颗粒导致低比容量或达到仅少量次循环。似乎是碳自身是相对弱且脆的,并且微米级石墨颗粒的存在不改进碳的机械完整性,因为石墨颗粒自身相对弱。在这些情况下使用石墨可能是为了改进阳极材料的导电性的目的。此外,聚合碳、无定形碳、或预石墨化碳可能具有在前几个循环期间不可逆地捕获锂的太多的锂捕获位点,导致过度的不可逆性。

[0016] 总之,现有技术没有展示具有所有或大部分的对于用作锂离子电池中的阳极活性材料所希望的特性的复合材料。因此,迫切且持续需要一种新的阳极活性材料,所述阳极活性材料使得锂离子电池能够表现出高循环寿命、高可逆容量、低不可逆容量、小粒度(用于高倍率容量)和与常用电解质的兼容性。还需要一种易于或容易地大量生产此种材料的方法。

[0017] 因此,本发明的目的是满足这些需求,并且解决与含有高容量阳极活性材料的锂电池的快速容量衰减相关的问题。

发明内容

[0018] 本发明提供一种制造锂二次电池的方法,所述方法包括:(a)提供阳极和任选的阳极集流体以支撑所述阳极,其中所述阳极含有包含阳极活性材料的多种微粒的阳极活性材料层,其中微粒由高容量阳极活性材料的一个或多个颗粒构成,所述颗粒被弹性体材料薄层包封,所述弹性体材料具有在室温下不小于 10^{-7} S/cm的锂离子电导率和从1nm至10 μ m的所述弹性体材料薄层厚度,并且其中所述高容量阳极活性材料具有大于372mAh/g的锂储存比容量;(b)提供阴极和任选的阴极集流体以支撑所述阴极;以及(c)提供与所述阳极和所述阴极处于离子接触的锂离子传导电解质;其中为了减少或消除所述阳极活性材料表面上固体-电解质界面(SEI)的重复破裂和再形成的目的,所述弹性体材料防止所述电解质直接接触所述阳极活性材料。

[0019] 此用于锂电池的阳极活性材料层含有一类非常独特的阳极活性材料:阳极活性材料的弹性体包封的颗粒,其能够克服通常与锂离子电池相关的快速容量衰减问题,所述锂离子电池的特征是高容量阳极活性材料,如Si、Sn和SnO₂。

[0020] 所述阳极活性材料层包含阳极活性材料的多种微粒,其中微粒由高容量阳极活性材料的一个或多个颗粒构成,所述颗粒被弹性体材料薄层包封,所述弹性体材料具有在室温下不小于 10^{-7} S/cm(优选并且典型地不小于 10^{-6} S/cm、进一步优选不小于 10^{-5} S/cm、更优选不小于 10^{-4} S/cm、并且最优选不小于 10^{-3} S/cm)的锂离子电导率以及从1nm至10 μ m(优选从1nm至1 μ m并且更优选从1nm至100nm)的包封壳厚度,并且其中所述高容量阳极活性材料具

有大于372mAh/g(其是石墨的理论容量)的锂储存比容量。

[0021] 在此阳极活性材料层中,所述阳极活性材料选自下组,所述组由以下各项组成:(a) 硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和镉(Cd);(b) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co或Cd与其他元素的合金或金属间化合物;(c) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物、及其混合物、复合材料或含锂复合材料;(d) Sn的盐和氢氧化物;(e) 钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂的氧化钛、锂过渡金属氧化物;(f) 其预锂化型式;(g) Li颗粒、Li合金颗粒或其中具有按重量计至少60%的锂元素的表面稳定的Li的颗粒;以及(h) 其组合。

[0022] 在一些优选的实施例中,所述阳极活性材料含有预锂化的Si、预锂化的Ge、预锂化的Sn、预锂化的 SnO_x 、预锂化的 SiO_x 、预锂化的氧化铁、预锂化的 VO_2 、预锂化的 Co_3O_4 、预锂化的 Ni_3O_4 、或其组合,其中 $x=1$ 至 2 。

[0023] 可以注意到,阳极活性材料的预锂化意味着此材料已经预插层或掺杂有锂离子直至锂化产物中Li的重量分数为从0.1%至54.7%。

[0024] 所述阳极活性材料优选呈具有小于100nm的厚度或直径的纳米颗粒(球形、椭圆形和不规则形状)、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米片、纳米带、纳米丝带、纳米盘、纳米片晶、或纳米角的形式。除非另外指明或者除非希望以上物种中的特定类型,否则这些形状可以被统称为“颗粒”。进一步优选地,所述阳极活性材料具有小于50nm、甚至更优选小于20nm、并且最优选小于10nm的尺寸。

[0025] 在一些实施例中,一个颗粒或一群颗粒可以被布置在所述一个或多个颗粒与所述弹性体材料层(包封壳)之间的碳层涂覆或包围。可替代地或另外地,可以沉积碳层以包围所述包封的颗粒或所述包封的多个阳极活性材料颗粒的群。

[0026] 所述微粒可以进一步含有与所述活性材料颗粒混合并且布置在所述包封壳内的石墨或碳材料。所述碳或石墨材料选自聚合碳、无定形碳、化学气相沉积碳、煤焦油沥青、石油沥青、中间相沥青、炭黑、焦炭、乙炔黑、活性炭、具有小于100nm的尺寸的细膨胀石墨颗粒、人造石墨颗粒、天然石墨颗粒、或其组合。

[0027] 所述阳极活性材料颗粒可以被导电保护性涂料涂覆或包围,所述导电保护性涂料选自碳材料、电子导电聚合物、导电金属氧化物或导电金属涂料。优选地,呈纳米颗粒、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米片、纳米带、纳米丝带、纳米盘、纳米片晶、或纳米角的形式所述阳极活性材料预插层或预掺杂有锂离子以形成预锂化的阳极活性材料,所述预锂化的阳极活性材料具有的锂量为所述预锂化的阳极活性材料的按重量计从0.1%至54.7%。

[0028] 优选地并且典型地,所述弹性体材料具有不小于 10^{-6}S/cm 、更优选不小于 $5 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 的锂离子电导率。在一些实施例中,所述弹性体材料是不含有分散在其中的添加剂或填充剂的纯聚合物。在其他实施例中,所述弹性体材料是含有按重量计从0.1%至50%(优选按重量计从1%至35%)的分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料。

[0029] 在一些实施例中,所述弹性体材料含有选自以下项的材料:天然聚异戊二烯(例如,顺式-1,4-聚异戊二烯天然橡胶(NR)和反式-1,4-聚异戊二烯古塔胶),合成聚异戊二烯(异戊二烯橡胶,IR),聚丁二烯(丁二烯橡胶,BR),氯丁二烯橡胶(CR),聚氯丁二烯(例如

Neoprene、Baypren等),丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物,IIR),包括卤化丁基橡胶(氯丁基橡胶(CIIR)和溴丁基橡胶(BIIR)),苯乙烯-丁二烯橡胶(苯乙烯和丁二烯的共聚物,SBR),丁腈橡胶(丁二烯和丙烯腈的共聚物,NBR),EPM(乙烯丙烯橡胶,乙烯和丙烯的共聚物),EPDM橡胶(乙烯丙烯二烯橡胶,乙烯、丙烯和二烯组分的三聚物),表氯醇橡胶(ECO),聚丙烯酸橡胶(ACM、ABR),硅酮橡胶(SI、Q、VMQ),氟硅酮橡胶(FVMQ),氟弹性体(FKM、和FEPM;如Viton、Tecnoflon、Fluorel、Aflas和Dai-EI),全氟弹性体(FFKM:Tecnoflon PFR、Kalrez、Chemraz、Perlast),聚醚嵌段酰胺(PEBA),氯磺化聚乙烯(CSM;例如Hypalon),和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA),热塑性弹性体(TPE),蛋白质节肢弹性蛋白,蛋白质弹性蛋白,环氧乙烷-表氯醇共聚物,聚氨酯,氨基甲酸乙酯-脲共聚物,以及其组合。

[0030] 在一些实施例中,所述弹性体材料是含有分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料,其中所述锂离子传导添加剂选自 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiOH 、 LiX 、 ROCO_2Li 、 HCOLi 、 ROLi 、 $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$ 、 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 、 Li_2S 、 Li_xSO_y 、或其组合,其中 $X = \text{F}$ 、 Cl 、 I 、或 Br , $R = \text{烃基}$, $x = 0-1$, $y = 1-4$ 。

[0031] 在一些实施例中,所述弹性体材料是含有分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料,其中所述锂离子传导添加剂含有选自以下项的锂盐:高氯酸锂 LiClO_4 、六氟磷酸锂 LiPF_6 、氟硼酸锂 LiBF_4 、六氟砷化锂 LiAsF_6 、三氟甲磺酸锂 LiCF_3SO_3 、双三氟甲基磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、双(草酸)硼酸锂 LiBOB 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、硝酸锂 LiNO_3 、氟烷基磷酸锂 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、双全氟乙基磺酰亚胺锂 LiBETI 、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiTFSI 、离子液体基锂盐、或其组合。

[0032] 所述弹性体材料可以含有弹性体和电子传导聚合物的混合物或共混物,所述电子传导聚合物选自聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚咪喃、双环聚合物、其衍生物(例如磺化型式)、或其组合。

[0033] 在一些实施例中,所述弹性体材料含有弹性体和锂离子传导聚合物的混合物或共混物,所述锂离子传导聚合物选自:聚(环氧乙烷)(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚(丙烯腈)(PAN)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氟乙烯)(PVdF)、聚双甲氧基乙氧基乙醇盐-磷腈(Poly bis-methoxy ethoxyethoxide-phosphazene)、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯(PVDF-HFP)、其磺化衍生物、或其组合。在此发现磺化赋予聚合物改进的锂离子电导率。

[0034] 本发明还提供一种用于锂电池的阳极活性材料的粉末物质,所述粉末物质包含多种微粒,其中至少一种微粒由高容量阳极活性材料的一个或多个颗粒构成,所述颗粒被弹性体材料薄层包封,所述弹性体材料具有在室温下不小于 10^{-7}S/cm 的锂离子电导率和从1nm至 $10\mu\text{m}$ 的包封壳厚度,并且其中所述高容量阳极活性材料具有大于 372mAh/g 的锂储存比容量。所述粉末物质可以进一步包含石墨颗粒、碳颗粒、中间相微球、碳或石墨纤维、碳纳米管、石墨烯片或其组合。优选地,所述高容量阳极被预锂化。

[0035] 本发明还提供一种阳极电极,所述阳极电极含有本发明的弹性体包封的高容量阳极材料颗粒、任选的导电添加剂(例如膨胀石墨薄片、炭黑、乙炔黑、或碳纳米管)、任选的树脂粘合剂(典型地需要的)以及任选地一些量的常用阳极活性材料(例如天然石墨、合成石墨、硬碳等的颗粒)。

[0036] 本发明还提供一种锂电池,所述锂电池含有任选的阳极集流体、如以上描述的本发明的阳极活性材料层、阴极活性材料层、任选的阴极集流体、与上述阳极活性材料层和所述阴极活性材料层处于离子接触的电解质、和任选的多孔隔膜。所述锂电池可以是锂离子电池、锂金属电池(含有锂金属或锂合金作为主要阳极活性材料并且不含有基于插层的阳极活性材料)、锂-硫电池、锂-硒电池或锂-空气电池。

附图说明

[0037] 图1(A) 现有技术的锂离子电池电芯的示意图,其中阳极层是阳极活性材料本身的薄涂层。

[0038] 图1(B) 另一种现有技术锂离子电池的示意图;阳极层由阳极活性材料的颗粒、导电添加剂(未示出)和树脂粘合剂(未示出)构成。

[0039] 图2(A) 展示以下观点的示意图:在现有技术的锂离子电池充电期间锂插层时Si颗粒的膨胀可能导致Si颗粒的粉碎、由导电添加剂形成的导电路径的中断、以及与集流体的接触的损失;

[0040] 图2(B) 展示了与现有技术的阳极活性材料相关的问题;例如,核-壳结构中由保护壳(例如碳壳)包封的非锂化Si颗粒不可避免地导致壳破裂,并且用保护层包封的预锂化Si颗粒导致在电池放电期间收缩的Si颗粒与刚性保护壳之间的不良接触。

[0041] 图3本发明的弹性体包封的阳极活性材料颗粒(预锂化或非锂化的)的示意图。弹性体壳的弹性使壳能够与核颗粒一起相应地并且一致地膨胀和收缩。

[0042] 图4四种类型的弹性体包围的阳极活性材料颗粒的示意图。

[0043] 图5具有以弹性体包封的 Co_3O_4 颗粒为特征的阳极活性材料的锂电池和具有无保护的 Co_3O_4 颗粒的锂电池的比容量。

[0044] 图6具有以弹性体包封的 SnO_2 颗粒为特征的阳极活性材料的锂电池和具有无保护的 SnO_2 颗粒的锂电池的比容量。

[0045] 图7具有以弹性体包封的Sn颗粒为特征的阳极活性材料的锂电池、具有碳包封的Sn颗粒的锂电池和具有无保护的Sn颗粒的锂电池的比容量。

[0046] 图8具有Si纳米线(SiNW)作为阳极活性材料的4个锂离子电池电芯的比容量:无保护的SiNW、碳涂覆的SiNW、弹性体包封的SiNW、和弹性体包封的碳涂覆的SiNW。

具体实施方式

[0047] 本发明涉及用于锂二次电池的含有高容量阳极材料的阳极活性材料层(负电极层,不包括任选的阳极集流体),所述锂二次电池优选为基于非水性电解质、聚合物凝胶电解质、离子液体电解质、准固体电解质或固态电解质的二次电池。锂二次电池的形状可以是圆柱形、正方形、钮扣状等。本发明不限于任何电池形状或构型。为方便起见,我们将主要使用Si、Sn和 SnO_2 作为高容量阳极活性材料的说明性实例。这不应被解释为限制本发明的范围。

[0048] 如图1(B)中展示的,锂离子电池电芯典型地由阳极集流体(例如Cu箔)、阳极或负电极活性材料层(即,典型地含有阳极活性材料颗粒、导电添加剂和粘合剂的阳极层)、多孔隔膜和/或电解质组分、阴极或正电极活性材料层(含有阴极活性材料、导电添加剂和树脂

粘合剂)、和阴极集流体(例如Al箔)构成。更确切地,所述阳极层由阳极活性材料(例如石墨、Sn、SnO₂、或Si)颗粒、导电添加剂(例如炭黑颗粒)和树脂粘合剂(例如SBR或PVDF)构成。此阳极层典型地为50-300μm厚(更典型地是100-200μm),以便产生足够量的每单位电极面积的电流。

[0049] 在较不常用的电芯构型中,如图1(A)中展示的,将阳极活性材料以薄膜形式直接沉积到阳极集流体如铜箔上。这在电池工业中并不常用,并且因此将不再进一步讨论。

[0050] 为了获得更高能量密度的电芯,图1(B)中的阳极可以被设计成含有具有Li_aA(A是金属或半导体元素,如Al和Si,并且“a”满足0<a≤5)的组成式的较高容量的阳极活性材料。这些材料由于其高理论容量而备受关注,例如,Li₄Si(3,829mAh/g)、Li_{4.4}Si(4,200mAh/g)、Li_{4.4}Ge(1,623mAh/g)、Li_{4.4}Sn(993mAh/g)、Li₃Cd(715mAh/g)、Li₃Sb(660mAh/g)、Li_{4.4}Pb(569mAh/g)、LiZn(410mAh/g)、和Li₃Bi(385mAh/g)。然而,如背景技术部分所讨论的,存在与这些高容量阳极活性材料的实施相关的若干问题:

[0051] 1) 如图2(A)中示意性地展示的,在由这些高容量材料构成的阳极中,由于阳极活性材料颗粒的严重膨胀和收缩(由锂离子在这些颗粒中的插入和抽出引起),在充电和放电循环期间发生严重的粉碎(合金颗粒碎裂)。活性材料颗粒的膨胀和收缩以及所产生的粉碎导致活性材料颗粒与导电添加剂之间的接触损失以及阳极活性材料与其集流体之间的接触损失。这些不利影响导致充电-放电循环寿命显著缩短。

[0052] 2) 使用由较低活性或非活性基质保护(分散在其中或被其包封)的小电极活性颗粒构成的复合材料(例如碳涂覆的Si颗粒、溶胶凝胶石墨保护的Si、金属氧化物涂覆的Si或Sn、和单体涂覆的Sn纳米颗粒)的途径无法克服容量衰减问题。据推测,保护性基质为颗粒膨胀或收缩提供缓冲作用,并防止电解质与电极活性材料接触并且反应。不幸地,当在电池充电步骤期间活性材料颗粒(如Si颗粒)膨胀(例如达到380%的体积膨胀)时,由于保护性涂层材料的机械弱点和/或脆性,保护性涂层容易破裂。还没有其自身也是锂离子传导的高强度且高韧性材料可供使用。

[0053] 3) 使用核-壳结构(例如,包封在碳或SiO₂壳中的Si纳米颗粒)的途径也未解决容量衰减问题。如图2(B)的上部所展示的,非锂化的Si颗粒可以被碳壳包封以形成核-壳结构(在此实例中为Si核和碳或SiO₂壳)。当锂离子电池充电时,阳极活性材料(碳或SiO₂包封的Si颗粒)被锂离子插层,并且因此Si颗粒膨胀。由于包封壳(碳)的脆性,壳被破碎成片段,使下面的Si暴露于电解质并且在电池的反复充电/放电期间使Si经受与电解质的不希望的反应。这些反应继续消耗电解质并且降低电芯储存锂离子的能力。

[0054] 4) 参考图2(B)的下部,其中Si颗粒已用锂离子预锂化;即已经在体积上预膨胀。当碳(作为保护性材料的实例)层被包封在预锂化Si颗粒周围时,形成另一种核-壳结构。然而,当电池放电并且锂离子从Si颗粒释放(脱插层)时,Si颗粒收缩,在保护壳与Si颗粒之间留下大的间隙。由于所述间隙以及Si颗粒与保护壳(锂离子可以通过其扩散)的不良接触,此种构型在随后的电池充电循环期间不利于Si颗粒的锂插层。这将显著缩减Si颗粒的锂储存容量,特别是在高充电倍率条件下。

[0055] 换言之,当涉及阳极活性材料的就材料类型、形状、尺寸、孔隙率、和电极层厚度而言的设计和选择时,存在必须同时考虑的若干个相矛盾的因素。到目前为止,任何现有技术的传授内容都尚未提供对于这些经常相矛盾的问题的有效的解决方案。我们已经通过开发

弹性体保护的阳极活性材料来解决这些已经困扰电池设计者和类似地电化学家超过30年的具有挑战性的问题。

[0056] 本发明提供一种包含阳极活性材料的多种微粒的阳极活性材料层,其中微粒由高容量阳极活性材料的一个或多个颗粒构成,所述颗粒被弹性体材料薄层包封,所述弹性体材料具有在室温下不小于 10^{-7} S/cm的锂离子电导率和从1nm至10 μ m的包封壳厚度,并且其中所述高容量阳极活性材料具有大于372mAh/g(其是石墨的理论容量)的锂储存比容量。

[0057] 如图4中展示的,本发明提供了弹性体包封的阳极活性材料颗粒的四种主要类型的微粒。第一种是含有由弹性体壳12包封的阳极活性材料核10的单颗粒微粒。第二种是含有任选地连同其他活性材料(例如石墨或硬碳的颗粒,未示出)或导电添加剂一起的多个阳极活性材料颗粒14(例如Si纳米颗粒)(其由弹性体壳16包封)的多颗粒微粒。第三种是含有由碳层20(或其他导电材料)(其进一步由弹性体壳22包封)涂覆的阳极活性材料核18的单颗粒微粒。第四种是含有任选地连同其他活性材料(例如石墨或硬碳的颗粒,未示出)或导电添加剂一起的被导电保护层26涂覆的多个阳极活性材料颗粒24(例如Si纳米颗粒)(经涂覆的多个颗粒由弹性体壳28包封)的多颗粒微粒。这些阳极活性材料颗粒可以是预锂化的或非预锂化的。

[0058] 如图3的上部示意性地展示的,非锂化Si颗粒可以由弹性体壳包封以形成核-壳结构(在此实例中为Si核和弹性体壳)。当锂离子电池充电时,阳极活性材料(弹性体包封的Si颗粒)被锂离子插层,并且因此Si颗粒膨胀。由于包封壳(弹性体)的高弹性,壳将不会破碎成片段(与破碎的碳壳相比)。弹性体壳保持完整防止下面的Si暴露于电解质,并且从而防止Si在电池的反复充电/放电期间经历与电解质的不希望的反应。此策略防止继续消耗电解质形成额外的SEI。

[0059] 可替代地,参考图3的下部,其中Si颗粒已用锂离子预锂化;即已经在体积上预膨胀。当在预锂化的Si颗粒周围包封一层弹性体时,形成另一种核-壳结构。当电池放电并且锂离子从Si颗粒释放(脱插层)时,Si颗粒收缩。然而,弹性体能够以保形的方式弹性收缩;因此,在保护壳与Si颗粒之间不留下间隙。此种构型适合于Si颗粒的随后的锂插层和脱插层。弹性体壳随着包封的核阳极活性材料颗粒的膨胀和收缩而相应地膨胀和收缩,使得以高容量阳极活性材料(如Si、Sn、SnO₂、Co₃O₄等)为特征的锂电池的长期循环稳定性成为可能。

[0060] 所述阳极活性材料可以选自下组,所述组由以下各项组成:(a) 硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、钛(Ti)、镍(Ni)、钴(Co)和镉(Cd);(b) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Ni、Co或Cd与其他元素的合金或金属间化合物;(c) Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Zn、Al、Ti、Fe、Ni、Co、V或Cd的氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、磷化物、硒化物和碲化物、及其混合物、复合材料或含锂复合材料;(d) Sn的盐和氢氧化物;(e) 钛酸锂、锰酸锂、铝酸锂、含锂的氧化钛、锂过渡金属氧化物;(f) 其预锂化型式;(g) Li颗粒、Li合金颗粒或表面稳定的Li的颗粒;以及(h) 其组合。发现Li或Li合金(含有按重量计从0.1%至10%的Zn、Ag、Au、Mg、Ni、Ti、Fe、Co或V元素的Li合金)的颗粒、特别是表面稳定的Li颗粒(例如蜡涂覆的Li颗粒)是良好的阳极活性材料本身或额外的锂源以补偿否则仅由阴极活性材料供应的Li离子的损失。发现这些包封在弹性体壳内的Li颗粒或Li合金颗粒的存在显著改进了锂电芯的循环性能。

[0061] 阳极活性材料的预锂化可以通过若干种方法(化学插层、离子注入和电化学插层)进行。在这些之中,电化学插层是最有效的。可以将锂离子插层到非Li元素(例如Si、Ge和Sn)和化合物(例如SnO₂和Co₃O₄)中,直至54.68%的重量百分比(参见下表1)。对于包封在弹性体壳内的Zn、Mg、Ag和Au,Li的量可以达到按重量计99%。

[0062] 表1:所选择的非Li元素的锂储存容量。

	插层化 合物	Li 的原子 量, g/摩尔	活性材料的原子 量, g/摩尔	Li的最大 wt.%
	Li ₄ Si	6.941	28.086	49.71
	Li _{4.4} Si	6.941	28.086	54.68
	Li _{4.4} Ge	6.941	72.61	30.43
[0063]	Li _{4.4} Sn	6.941	118.71	20.85
	Li ₃ Cd	6.941	112.411	14.86
	Li ₃ Sb	6.941	121.76	13.93
	Li _{4.4} Pb	6.941	207.2	13.00
	LiZn	6.941	65.39	7.45
	Li ₃ Bi	6.941	208.98	8.80

[0064] 阳极活性材料的颗粒可以呈纳米颗粒、纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米片、纳米片晶、纳米盘、纳米带、纳米丝带、或纳米角的形式。它们可以是非锂化的(当掺入到阳极活性材料层中时)或预锂化到希望的程度(达到如特定元素或化合物所允许的最大容量)。

[0065] 优选且典型地,弹性体材料具有不小于10⁻⁷S/cm、更优选不小于10⁻⁵S/cm、进一步优选不小于10⁻⁴S/cm、并且最优选不小于10⁻³S/cm的锂离子电导率。在一些实施例中,弹性体材料是不具有分散在其中的添加剂或填充剂的纯聚合物。在其他实施例中,弹性体材料是含有按重量计从0.1%至50%(优选1%至35%)的分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料。弹性体材料必须具有高弹性(高弹性变形值)。弹性变形是完全可恢复的变形,并且恢复过程基本上是瞬时的(没有显著的时间延迟)。弹性体如硫化天然橡胶可以表现出从2%直至1,000%(其原始长度的10倍)、更典型地从10%至800%、并且进一步更典型地从50%至500%、并且最典型且希望地从100%至500%的弹性变形。可以注意到,尽管金属典型地具有高延展性(即,可以在很大程度上延伸而没有破损),但是大部分变形是塑性变形(不可恢复)并且仅有少量弹性变形(典型地<1%,并且更典型地<0.2%)。

[0066] 作为单独的纯树脂或作为弹性体基质复合材料的基质材料的多种弹性体可以用于包封一个或多个阳极活性材料颗粒。包封意指基本上完全包围所述一个或多个颗粒而不允许颗粒与电池中的电解质直接接触。弹性体材料可以选自:天然聚异戊二烯(例如,顺式-1,4-聚异戊二烯天然橡胶(NR)和反式-1,4-聚异戊二烯古塔胶),合成聚异戊二烯(异戊二烯橡胶,IR),聚丁二烯(丁二烯橡胶,BR),氯丁二烯橡胶(CR),聚氯丁二烯(例如Neoprene、Baypren等),丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物,IIR),包括卤化丁基橡胶(氯丁基橡胶

(CIIR) 和溴丁基橡胶 (BIIR), 苯乙烯-丁二烯橡胶 (苯乙烯和丁二烯的共聚物, SBR), 丁腈橡胶 (丁二烯和丙烯腈的共聚物, NBR), EPM (乙烯丙烯橡胶, 乙烯和丙烯的共聚物), EPDM 橡胶 (乙烯丙烯二烯橡胶, 乙烯、丙烯和二烯组分的三聚物), 表氯醇橡胶 (ECO), 聚丙烯酸橡胶 (ACM/ABR), 硅酮橡胶 (SI、Q、VMQ), 氟硅酮橡胶 (FVMQ), 氟弹性体 (FKM、和 FEPM; 如 Viton、Tecnoflon、Fluorel、Aflas 和 Dai-EI), 全氟弹性体 (FFKM: Tecnoflon PFR、Kalrez、Chemraz、Perlast), 聚醚嵌段酰胺 (PEBA), 氯磺化聚乙烯 (CSM; 例如 Hypalon), 和乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA), 热塑性弹性体 (TPE), 蛋白质节肢弹性蛋白, 蛋白质弹性蛋白, 环氧乙烷-表氯醇共聚物, 聚氨酯, 氨基甲酸乙酯-脲共聚物, 以及其组合。

[0067] 氨基甲酸乙酯-脲共聚物膜通常由两种类型的域组成, 即软域和硬域。由聚(四亚甲基醚)二醇 (PTMEG) 单元组成的缠结的直链主链构成软域, 而重复的亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和乙二胺 (EDA) 单元构成硬域。可以将所述锂离子传导添加剂掺入软域或其他更多的无定形区中。

[0068] 在一些实施例中, 所述弹性体材料是含有分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料, 其中所述锂离子传导添加剂选自 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiOH 、 LiX 、 ROCO_2Li 、 HCOLi 、 ROLi 、 $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$ 、 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 、 Li_2S 、 Li_xSO_y 、或其组合, 其中 $X = \text{F}$ 、 Cl 、 I 、或 Br , $R = \text{烷基}$, $x = 0-1$, $y = 1-4$ 。

[0069] 在一些实施例中, 所述弹性体材料是含有分散在弹性体基质材料中的锂离子传导添加剂的弹性体基质复合材料, 其中所述锂离子传导添加剂含有选自以下项的锂盐: 高氯酸锂 LiClO_4 、六氟磷酸锂 LiPF_6 、氟硼酸锂 LiBF_4 、六氟砷化锂 LiAsF_6 、三氟甲磺酸锂 LiCF_3SO_3 、双三氟甲基磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、双(草酸)硼酸锂 LiBOB 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、硝酸锂 LiNO_3 、氟烷基磷酸锂 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、双全氟乙基磺酰亚胺锂 LiBETI 、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiTFSI 、离子液体基锂盐、或其组合。

[0070] 所述弹性体材料可以含有弹性体和电子传导聚合物的混合物或共混物, 所述电子传导聚合物选自聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚咪喃、双环聚合物、其衍生物(例如磺化型式)、或其组合。

[0071] 在一些实施例中, 所述弹性体材料含有弹性体和锂离子传导聚合物的混合物或共混物, 所述锂离子传导聚合物选自: 聚(环氧乙烷) (PEO)、聚环氧丙烷 (PPO)、聚(丙烯腈) (PAN)、聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚(偏二氟乙烯) (PVdF)、聚双甲氧基乙氧基乙醇盐-磷腈、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚(偏二氟乙烯)-六氟丙烯 (PVDF-HFP)、其衍生物(例如磺化型式)、或其组合。

[0072] 一些弹性体最初处于不饱和化学状态(不饱和橡胶), 其可以通过硫化固化以形成高度弹性的交联聚合物(因此, 弹性体)。在硫化之前, 这些聚合物或低聚物可溶于有机溶剂中以形成聚合物溶液。可以将阳极活性材料的颗粒(例如 SnO_2 纳米颗粒和 Si 纳米线)分散在此聚合物溶液中以形成活性材料颗粒-聚合物混合物的悬浮液(分散体或浆料)。然后可以使此悬浮液经受溶剂除去处理, 同时单个颗粒基本上保持彼此分离。聚合物沉淀出来沉积在这些活性材料颗粒的表面上。这可以例如通过喷雾干燥来实现。

[0073] 可以硫化以变成弹性体的不饱和橡胶包括天然聚异戊二烯(例如顺式-1,4-聚异戊二烯天然橡胶 (NR) 和反式-1,4-聚异戊二烯古塔胶), 合成聚异戊二烯(异戊二烯橡胶,

IR), 聚丁二烯(丁二烯橡胶, BR), 氯丁二烯橡胶(CR), 聚氯丁二烯(例如Neoprene、Baypren等), 丁基橡胶(异丁烯和异戊二烯的共聚物, IIR), 包括卤化丁基橡胶(氯丁基橡胶(CIIR)和溴丁基橡胶(BIIR)), 苯乙烯-丁二烯橡胶(苯乙烯和丁二烯的共聚物, SBR), 丁腈橡胶(丁二烯和丙烯腈的共聚物, NBR),

[0074] 一些弹性体是不能通过硫化来固化的饱和橡胶; 它们通过不同的手段制成橡胶似的或弹性体的材料: 例如通过具有将其他直链保持在一起的共聚物域。这些弹性体中的每一种都可以通过以下几种手段之一用于包封阳极活性材料的颗粒: 熔融混合(然后例如进行造粒和球磨), 溶液混合(将阳极活性材料颗粒溶解在未固化的聚合物、单体或低聚物中, 有或没有有机溶剂) 随后干燥(例如喷雾干燥), 界面聚合, 或在阳极活性材料颗粒存在下原位聚合弹性体。

[0075] 此类别中的饱和橡胶和相关弹性体包括EPM(乙烯丙烯橡胶, 乙烯和丙烯的共聚物), EPDM橡胶(乙烯丙烯二烯橡胶, 乙烯、丙烯和二烯组分的三聚物), 表氯醇橡胶(ECO), 聚丙烯酸橡胶(ACM、ABR), 硅酮橡胶(SI、Q、VMQ), 氟硅酮橡胶(FVMQ), 氟弹性体(FKM、和FEPM; 如Viton、Tecnoflon、Fluorel、Aflas和Dai-EI), 全氟弹性体(FFKM: Tecnoflon PFR、Kalrez、Chemraz、Perlast), 聚醚嵌段酰胺(PEBA), 氯磺化聚乙烯(CSM; 例如Hypalon) 和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA), 热塑性弹性体(TPE), 蛋白质节肢弹性蛋白和蛋白质弹性蛋白。聚氨酯及其共聚物(例如, 脲-氨基甲酸乙酯共聚物) 是用于包封阳极活性材料颗粒的特别有用的弹性体壳材料。

[0076] 若干种微包封方法要求弹性体材料可溶于溶剂中。幸运地, 在此使用的所有弹性体可溶于一些常用溶剂。即使对于那些在硫化后不极易溶解的橡胶, 未固化的聚合物(在硫化或固化之前) 也可以容易地溶解在常用有机溶剂中以形成溶液。然后可以将此溶液用于通过下面将讨论的微包封方法中的若干种包封固体颗粒。在包封后, 然后将弹性体壳硫化或固化。橡胶及其溶剂的一些实例是聚丁二烯(2-甲基戊烷+正己烷或2,3-二甲基丁烷)、苯乙烯-丁二烯橡胶(甲苯、苯等)、丁基橡胶(正己烷、甲苯、环己烷)等。SBR可以在433°K下用不同量的硫和促进剂硫化, 以便获得不同的网络结构和交联密度。丁基橡胶(IIR) 是异丁烯和少量异戊二烯的共聚物(例如约98%聚异丁烯和在聚合物链中随机分布的2%异戊二烯)。元素硫和有机促进剂(如秋兰姆或硫代氨基甲酸酯) 可以用于将丁基橡胶交联至如所希望的不同程度。热塑性弹性体也易溶于溶剂。

[0077] 存在可以实施以生产弹性体包封的阳极活性材料颗粒的三大类微包封方法: 物理方法、物理化学方法和化学方法。物理方法包括盘式涂覆、空气悬浮涂覆、离心挤出、振动喷嘴、和喷雾干燥方法。物理化学方法包括离子移变凝胶化和凝聚-相分离方法。化学方法包括界面缩聚、界面交联、原位聚合和基质聚合。

[0078] 盘式涂覆方法: 盘式涂覆方法涉及将活性材料颗粒在盘或类似装置中翻滚, 同时缓慢施用包封材料(例如, 弹性体单体/低聚物、弹性体熔体、弹性体/溶剂溶液) 直至获得希望的包封壳厚度。

[0079] 空气悬浮涂覆方法: 在空气悬浮涂覆方法中, 在包封室中将固体颗粒(核材料) 分散到支撑空气流中。将受控的聚合物-溶剂溶液流(溶解在溶剂中的弹性体或其单体或低聚物; 或单独呈液体状态的其单体或低聚物) 同时引入此室中, 使所述溶液撞击并涂覆悬浮的颗粒。这些悬浮的颗粒被聚合物包封(完全涂覆), 同时除去挥发性溶剂, 在这些颗粒的表面

上留下非常薄的聚合物层(弹性体或其前体,其随后固化/硬化)。此过程可以重复若干次,直到达到所需的参数,如全涂覆厚度(即包封壳或壁厚)。支撑颗粒的空气流也有助于干燥它们,并且干燥速率与空气流的温度成正比,可以调节空气流的温度用于优化的壳厚度。

[0080] 在优选的方式中,包封区部分中的颗粒可以经受再循环以重复涂覆。优选地,包封室被安排成使得颗粒向上通过包封区,然后分散到较慢移动的空气中并沉回包封室的底部,使得颗粒能够重复通过包封区直到实现希望的包封壳厚度。

[0081] 离心挤出:可以使用含有同心喷嘴的旋转挤出头来包封阳极活性材料。在此方法中,核流体流(含有分散在溶剂中的阳极活性材料颗粒的浆料)被壳溶液或熔体皮包围。当装置旋转并且流穿过空气移动时,由于瑞利不稳定性(Rayleigh instability),它破碎成核液滴,每个液滴涂覆有壳溶液。当这些液滴在飞行中时,熔融的壳可能硬化或者溶剂可能从壳溶液中蒸发。如果需要,胶囊可以在形成后通过将它们捕获在硬化浴中而硬化。由于液滴是通过液体流的解体形成的,因此所述方法仅适用于液体或浆料。可以实现高生产速率。每个喷嘴每小时可以生产高达22.5kg的微胶囊,并且含有16个喷嘴的挤出头是容易获得的。

[0082] 振动喷嘴方法:可以使用通过喷嘴的层流和喷嘴或液体的振动来进行阳极活性材料的核-壳包封或基质包封。振动必须与瑞利不稳定性共振进行,产生非常均匀的液滴。液体可以由具有有限粘度(1-50,000mPa·s)的任何液体组成:含有阳极活性材料的乳液、悬浮液或浆料。凝固可以根据使用的凝胶化体系以内部凝胶化(例如溶胶-凝胶加工,熔体)或外部(另外的粘合剂体系,例如在浆料中)进行。

[0083] 喷雾干燥:当活性材料溶解或悬浮在熔体或聚合物溶液中时,喷雾干燥可以用于包封活性材料的颗粒。在喷雾干燥中,液体进料(溶液或悬浮液)被雾化以形成液滴,这些液滴在与热气体接触时允许溶剂蒸发并且薄的聚合物壳完全包围活性材料的固体颗粒。

[0084] 凝聚-相分离:此方法由在连续搅拌下进行的三个步骤组成:

[0085] (a) 形成三个不混溶的化学相:液体制造载体相、核材料相和包封材料相。将核材料分散在包封聚合物(弹性体或其单体或低聚物)的溶液中。包封材料相(液态的不混溶聚合物)通过(i)改变聚合物溶液的温度、(ii)添加盐、(iii)添加非溶剂、或(iv)添加不相容的聚合物在所述聚合物溶液中来形成。

[0086] (b) 沉积包封壳材料:将核材料分散在包封聚合物溶液中,包封聚合物材料(涂覆在核颗粒周围),并且通过吸附在核材料与载体相之间形成的界面处的聚合物沉积液体聚合物(包围在核颗粒周围);以及

[0087] (c) 硬化包封壳材料:壳材料在载体相中是不混溶的,并且通过热、交联或溶解技术制成刚性的。

[0088] 界面缩聚和界面交联:界面缩聚需要引入两种反应物以便在它们彼此反应的界面处相遇。这是基于酰氯与含有活性氢原子的化合物(如胺或醇)之间的Schotten-Baumann反应,聚酯、聚脲、聚氨酯、或脲-氨基甲酸乙酯缩合的概念。在适当的条件下,薄的柔性包封壳(壁)在界面处快速形成。将阳极活性材料的溶液和二酰氯在水中乳化,并加入含有胺和多官能异氰酸酯的水溶液。可以加入碱以中和反应过程中形成的酸。缩合的聚合物壳在乳液液滴的界面处瞬间形成。界面交联衍生自界面缩聚,其中在生长的聚合物链与多官能化学基团之间发生交联以形成弹性体壳材料。

[0089] 原位聚合:在一些微包封方法中,活性材料颗粒首先用单体或低聚物完全涂覆。然

后,在这些材料颗粒的表面上进行单体或低聚物的直接聚合。

[0090] **基质聚合:**此方法涉及在颗粒形成期间将核材料分散并且嵌入聚合物基质中。这可以通过喷雾干燥来完成,其中通过从基质材料中蒸发溶剂来形成颗粒。另一种可能的途径是以下观点:基质的凝固是由化学变化引起的。

[0091] **实例1:氧化钴 (Co_3O_4) 阳极微粒**

[0092] 将适量的无机盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和氨溶液 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25wt.%) 一起混合。将所得到的悬浮液在氩气流动下搅拌若干小时以确保完全反应。将所获得的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前体悬浮液在 450°C 下在空气中煅烧 2h, 以形成层状的 Co_3O_4 的颗粒。然后用脲-氨基甲酸乙酯共聚物包封这些 Co_3O_4 颗粒的一部分, 其中包封弹性体壳厚度从 17nm 至 135nm 变化。

[0093] 对于电化学测试, 通过混合 85wt.% 的活性材料 (分别是包封或非包封的 Co_3O_4 微粒)、7wt.% 乙炔黑 (Super-P) 和 8wt.% 的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 粘合剂以形成具有 5wt.% 的总固体含量的浆料来制备工作电极。在 Cu 箔上涂覆浆料后, 在压制之前将电极在 120°C 下在真空中干燥 2h 以除去溶剂。然后, 将电极切成圆盘 ($\phi = 12\text{mm}$) 并且在 100°C 下在真空中干燥 24h。使用 CR2032 (3V) 硬币型电芯进行电化学测量, 其中锂金属作为对电极/参比电极, Celgard 2400 膜作为隔膜, 并且 1M LiPF_6 电解质溶液溶解在碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合物 (EC-DEC, 1:1v/v) 中。电芯组装在氩气填充的手套箱中进行。CV 测量使用 CH-6 电化学工作站以 1mV/s 的扫描速率进行。

[0094] 使用 LAND 电化学工作站, 通过恒电流充电/放电循环, 在 50mA/g 的电流密度下评估弹性体包封的 Co_3O_4 颗粒的微粒和无保护的 Co_3O_4 的颗粒的电化学性能。结果表明, 包封的 Co_3O_4 颗粒和无保护的 Co_3O_4 颗粒基电极的充电/放电曲线分别在约 1.06V 和 1.10V 下示出长电压平台, 随后是下降到 0.01V 的截止电压的倾斜曲线, 表示 Co_3O_4 电极的电压趋势的典型特征。

[0095] 如图 5 所汇总的, 第一循环锂插入容量分别为 752mAh/g (非包封的) 和 751mAh/g (包封的), 这些高于石墨的理论值 (372mAh/g)。两种电芯都表现出一些第一循环不可逆性。初始容量损失可能是由于不完全转化反应和由于固体电解质界面 (SEI) 层的形成的部分不可逆的锂损失。

[0096] 随着循环次数的增加, 裸 Co_3O_4 电极的比容量急剧下降。与约 752mAh/g 的其初始容量值相比, 其容量在 150 次循环后遭受 20% 损失, 并且在 220 次循环后遭受 35.88% 损失。相比之下, 本发明的弹性体包封的微粒提供了对于许多次循环具有非常稳定并且高的比容量的电池电芯, 在 220 次循环后经历了小于 2.7% 的容量损失。这些数据已经清楚地证明了, 与现有技术的基于未包封的微粒的电极材料相比, 本发明的微粒电极材料的惊人且优越的性能。

[0097] 可以注意到, 比容量衰减到其初始值的 80% 的充电-放电循环次数通常被定义为锂离子电池的有效循环寿命。因此, 含有非包封的阳极活性材料的电芯的循环寿命为约 150 次循环。相比之下, 本发明的电芯 (不仅是纽扣电芯, 而且是大规模的全电芯) 的循环寿命典型地为从 1,000 至 4,000。

[0098] **实例2:弹性体包封的氧化锡微粒**

[0099] 使用以下程序通过 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的受控的水解获得氧化锡 (SnO_2) 纳米颗粒: 将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.95g, 2.7m-mol) 和 NaOH (0.212g, 5.3m-mol) 各自溶解在 50mL 的蒸馏水中。

在剧烈搅拌下以1mL/min的速率将NaOH溶液逐滴地添加到氯化锡溶液中。通过超声处理将此溶液均匀化5min。随后,使所得的水溶胶与H₂SO₄反应。向此混合溶液中添加几滴0.1M的H₂SO₄来使产物絮凝。将沉淀的固体通过离心收集、用水和乙醇洗涤并在真空中干燥。在Ar气氛下将干燥的产物在400℃下热处理2h。使用稀释的弹性体-溶剂溶液(0.01-0.1M的在环己烷和1,4-二噁烷中的顺式-聚异戊二烯)作为空气悬浮法的涂覆溶液,以生产具有2.3nm至124nm的壳厚度的弹性体包封的SnO₂颗粒。

[0100] 使用实例1中描述的程序制备来自弹性体包封的微粒(纳米级SnO₂颗粒)和非涂覆的SnO₂颗粒的电池电芯。图6示出,与基于未涂覆的SnO₂颗粒相比,根据本发明的弹性体包封的微粒途径制备的阳极提供显著更稳定且更高的可逆容量。

[0101] 实例3:由苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)包封的锡(Sn)纳米颗粒

[0102] 通过喷雾干燥方法用SBR壳薄层包封Sn的纳米颗粒(直径76nm),随后固化SBR链的丁二烯区段以赋予SBR高弹性。为了比较,一定量的Sn纳米颗粒被碳壳包封。碳包封在本领域中是众所周知的。还研究了来自同一批次的无保护的Sn纳米颗粒,以确定并且比较含有这些颗粒作为阳极活性材料的锂离子电池的循环行为。

[0103] 图7中所示为具有三种不同Sn颗粒作为阳极活性材料的三个硬币电芯的放电容量曲线:弹性体包封的Sn颗粒、碳包封的Sn颗粒和无保护的Sn颗粒。这些结果已经清楚地证明,弹性体包封策略提供了对以高容量阳极活性材料为特征的锂离子电池的容量衰减的最佳保护。碳包封没有好到足以提供必要的保护。

[0104] 实例4:基于Si纳米线的微粒

[0105] 在典型的程序中,将约2.112g的硅粉(平均直径2.64μm)与80ml的0.1M的Ni(NO₃)·6H₂O水溶液混合并剧烈搅拌30min。然后,在旋转蒸发器中蒸发水,并将固体残余物在150℃的烘箱中完全干燥。通过在研钵中研磨固体获得最终样品(Ni浸渍的Si粉末)。

[0106] 随后,将0.03g的Ni浸渍的Si颗粒放入石英舟中,并将所述舟放入管式炉中。在500℃下在流动的Ar(180sccm)和H₂(20sccm)下还原样品4小时,然后将温度升高至990℃以催化合成Si纳米线;发现Si纳米线发源于原始微米级Si颗粒。为了分离Si纳米线的目的,例如,将每0.1g反应的Si粉末与10ml乙醇混合,并将所得混合物超声处理1小时。随后,通过以5,000rpm离心10min将Si纳米线与Si粉末分离。

[0107] 一些Si纳米线用顺式-聚异戊二烯弹性体包封。一些Si纳米线涂覆有一层无定形碳,并且然后用顺式-聚异戊二烯弹性体包封。出于比较的目的,还分别制备并在单独的锂离子电芯中实施无保护的以及由碳涂层(但没有弹性体包封)保护的Si纳米线。在所有四个电芯中,约25%-30%的石墨颗粒与受保护或无保护的Si纳米线(SiNW)以及5%粘合剂树脂一起混合,以制备阳极电极。这4个电芯的循环行为在图8中示出,所述图表明Si纳米线的弹性体包封(有或没有碳涂层)提供最稳定的循环响应。单独的碳涂层无助于大大提高循环稳定性。

[0108] 实例5:锂离子传导添加剂在弹性体壳中的作用

[0109] 将多种锂离子传导添加剂添加到若干种不同的弹性体基质材料中以制备用于保护核阳极活性材料颗粒的包封壳材料。我们发现这些弹性体复合材料是合适的包封壳材料,前提是其室温下的锂离子电导率是不小于10⁻⁷S/cm。利用这些材料,锂离子似乎能够容易地扩散进出具有不大于1μm的厚度的包封壳。对于更厚的壳(例如10μm),将需要不小于

10^{-4} S/cm的在室温下的锂离子电导率。

[0110] 表2:作为用于保护阳极活性材料颗粒的壳材料的各种弹性体复合组合物的锂离子电导率。

[0111]

样品号	锂传导添加剂	弹性体 (1-2 μm 厚)	Li 离子电导率 (S/cm)
E-1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	70%-99%的聚氨酯	2.7×10^{-6} 至 1.8×10^{-3} S/cm
E-2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	65%-99%的聚异戊二烯	6.1×10^{-6} 至 3.6×10^{-4} S/cm
E-3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	65%-99%的 SBR	6.5×10^{-6} 至 5.2×10^{-4} S/cm
D-4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	70%-99%的氨基甲酸乙酯-脲	7.4×10^{-7} 至 4.3×10^{-4} S/cm
D-5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	75%-99%的聚丁二烯	8.7×10^{-6} 至 3.6×10^{-3} S/cm
B1	$\text{LiF} + \text{LiOH} + \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	80%-99%的氯丁二烯橡胶	8.7×10^{-7} 至 2.1×10^{-4} S/cm
B2	$\text{LiF} + \text{HCOLi}$	80%-99%的 EPDM	2.1×10^{-6} 至 8.6×10^{-4} S/cm
B3	LiOH	70%-99%的聚氨酯	2.8×10^{-5} 至 1.2×10^{-3} S/cm
B4	Li_2CO_3	70%-99%的聚氨酯	4.4×10^{-5} 至 3.9×10^{-3} S/cm
B5	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	70%-99%的聚氨酯	9.3×10^{-6} 至 7.7×10^{-4} S/cm
B6	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH}$	70%-99%的聚氨酯	1.4×10^{-5} 至 1.6×10^{-3} S/cm

[0112]

C1	LiClO ₄	70%-99%的氨基甲酸乙酯-脲	4.8×10^{-5} 至 2.2×10^{-3} S/cm
C2	LiPF ₆	70%-99%的氨基甲酸乙酯-脲	2.4×10^{-5} 至 8.2×10^{-4} S/cm
C3	LiBF ₄	70%-99%的氨基甲酸乙酯-脲	1.2×10^{-5} 至 1.2×10^{-4} S/cm
C4	LiBOB + LiNO ₃	70%-99%的氨基甲酸乙酯-脲	6.8×10^{-6} 至 1.2×10^{-4} S/cm
S1	磺化聚苯胺	85%-99%的 SBR	6.3×10^{-6} 至 4.2×10^{-4} S/cm
S2	磺化 SBR	85%-99%的 SBR	5.2×10^{-6} 至 2.2×10^{-4} S/cm
S3	磺化 PVDF	80%-99%氯磺化聚乙烯 (CS-PE)	3.3×10^{-6} 至 2.8×10^{-4} S/cm
S4	聚环氧乙烷	80%-99%的 CS-PE	4.9×10^{-6} 至 3.7×10^{-4} S/cm

[0113] 实例6:各种可再充电锂电池电芯的循环稳定性

[0114] 在锂离子电池行业中,常见的做法是将电池的循环寿命定义为基于在所需的电化学形成之后测量的初始容量,电池遭受20%容量衰减的充电-放电循环次数。在下面的表3中汇总的是以本发明的弹性体包封的阳极活性材料颗粒为特征相对于以其他类型的阳极活性材料为特征的各种电池的循环寿命数据。

[0115] 表3:各种锂二次(可再充电)电池的循环寿命数据。

[0116]

样品 ID	保护手段	阳极活性材料的类型和%	初始容量 (mAh/g)	循环寿命 (循环次数)
Si-1	SBR-包封	按重量计 25%的 Si 纳米颗粒 (80 nm)	1,120	1,230-1,575

[0117]

		+ 67%的石墨 + 8% 的粘合剂		
Si-2	碳包封	按重量计 25%的 Si 纳米颗粒 (80 nm)	1,242	251
SiNW-1	脲-氨基甲酸乙 酯包封	35%的 Si 纳米线 (直径 = 90 nm)	1,258	1,455
SiNW-2	环氧乙烷-表氯 醇共聚物	45%的 Si 纳米颗 粒, 预锂化或非预 锂化 (无预锂化 (pre-Li))	1,766	1,420 (预 锂化); 1,125 (无 预锂化)
VO ₂ -1	聚氨酯包封	90%-95%, VO ₂ 纳 米丝带	255	1689
Co ₃ O ₄ -2	聚异戊二烯包 封	85% Co ₃ O ₄ + 8%石 墨片晶 + 粘合剂	720	2,356 (预 锂化); 1,722 (无 预锂化)
Co ₃ O ₄ -2	没有包封	85% Co ₃ O ₄ + 8%石 墨片晶 + 粘合剂	725	266
SnO ₂ -2	聚丁二烯包封	75% SnO ₂ 颗粒 (3 μm 初始尺寸)	740	1,138
SnO ₂ -2	EPDM 包封	75% SnO ₂ 颗粒 (87 nm 直径)	738	3,245 (预 锂化); 1,856 (非 预锂化)
Ge-1	C 涂覆的 Ge 的 丁基橡胶包封	85% Ge + 8%石墨片 晶 + 粘合剂	850	1,226
Ge-2	碳涂覆的	85% Ge + 8%石墨片 晶 + 粘合剂	856	120

[0118]

Al-Li-1	聚氨酯包封	Al/Li 合金 (3/97) 颗粒	2,850	1,544
Al-Li-2	无	Al/Li 合金颗粒	2,856	155
Zn-Li-1	顺式-聚异戊二 烯包封	C 涂覆的 Zn/Li 合金 (5/95) 颗粒	2,626	1,239
Zn-Li-2	无	C 涂覆的 Zn/Li 合金 (5/95) 颗粒	2,631	146

[0119] 这些数据进一步证实：

[0120] (1) 弹性体包封策略在减轻阳极膨胀/收缩引起的容量衰减问题方面出乎意料地有效。

[0121] (2) 通过碳或其他非弹性体保护性材料包封高容量阳极活性材料颗粒在改进锂离子电池的循环稳定性方面没有提供很多益处。

[0122] (3) 在弹性体包封之前对阳极活性材料颗粒进行预锂化是有益的。

[0123] (4) 当用作锂金属电池的阳极活性材料时，弹性体包封策略在赋予锂金属或其合金稳定性方面也出乎意料地有效。

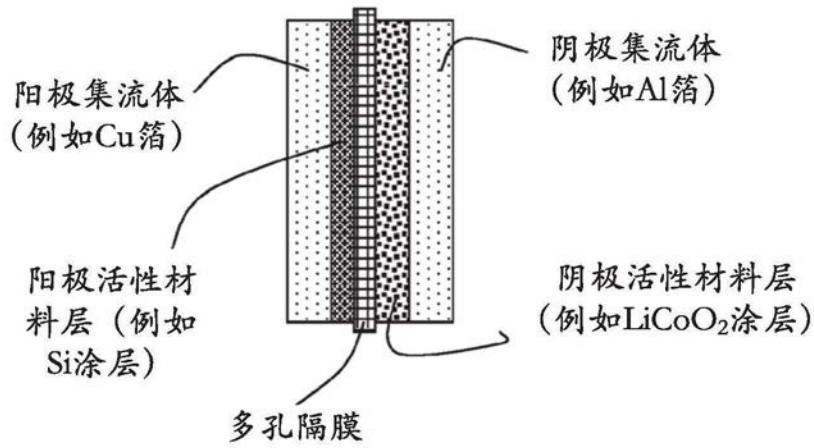


图1 (A) 现有技术

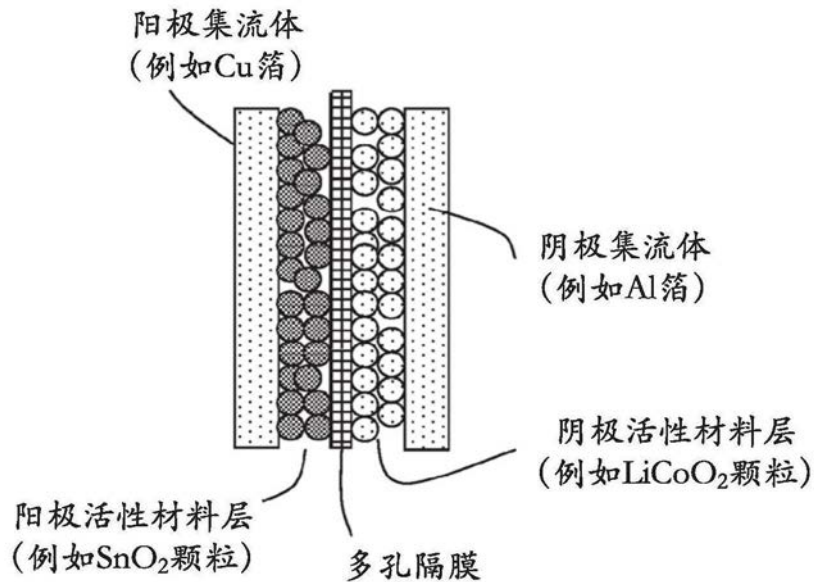


图1 (B) 现有技术

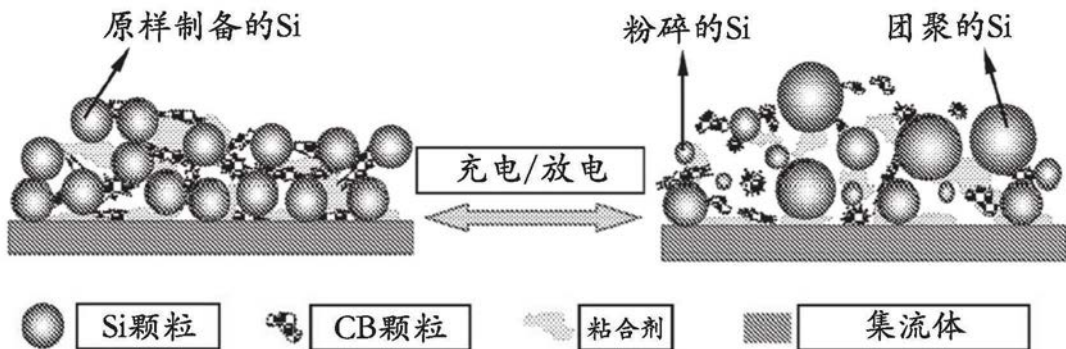


图2 (A) (现有技术)

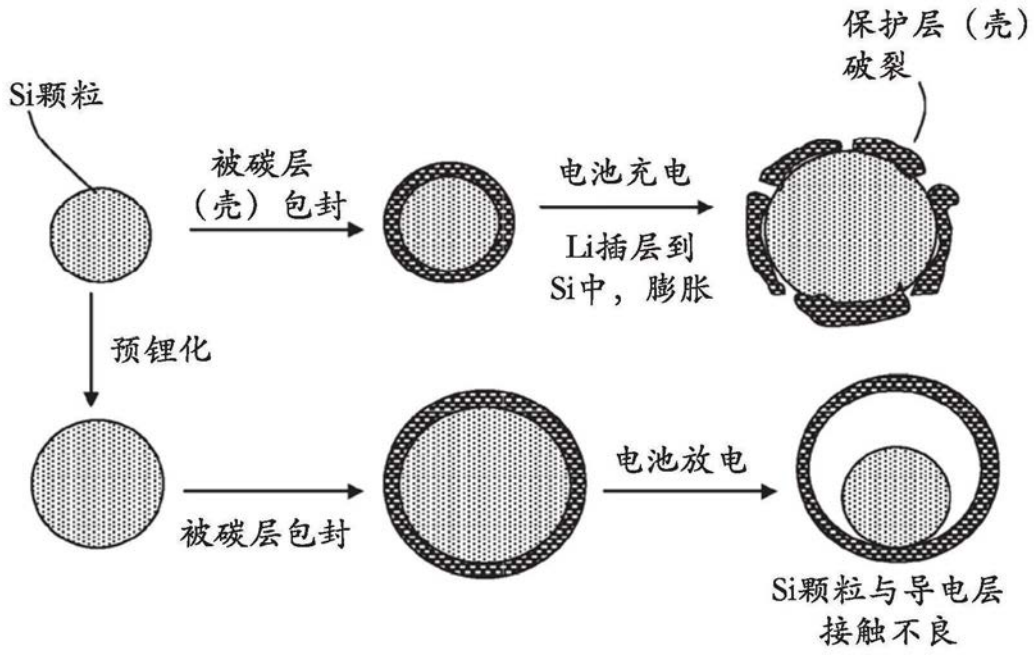


图2(B) (现有技术)

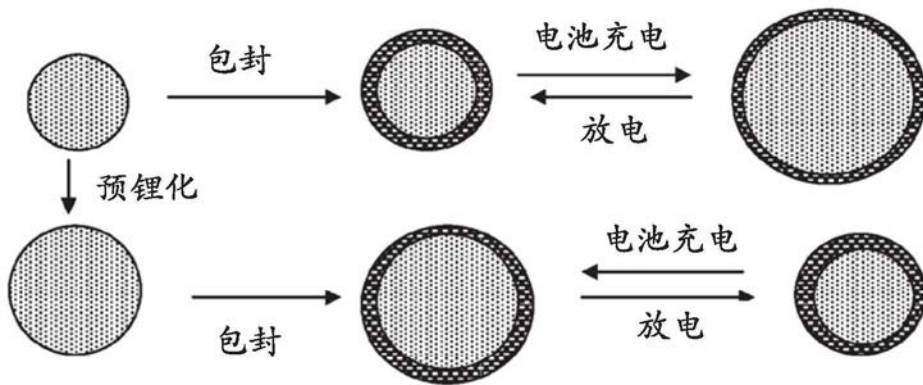


图3

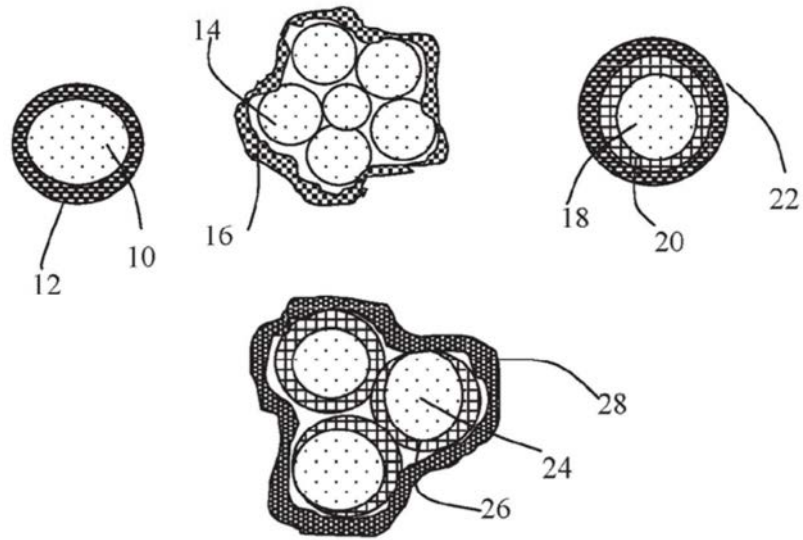


图4

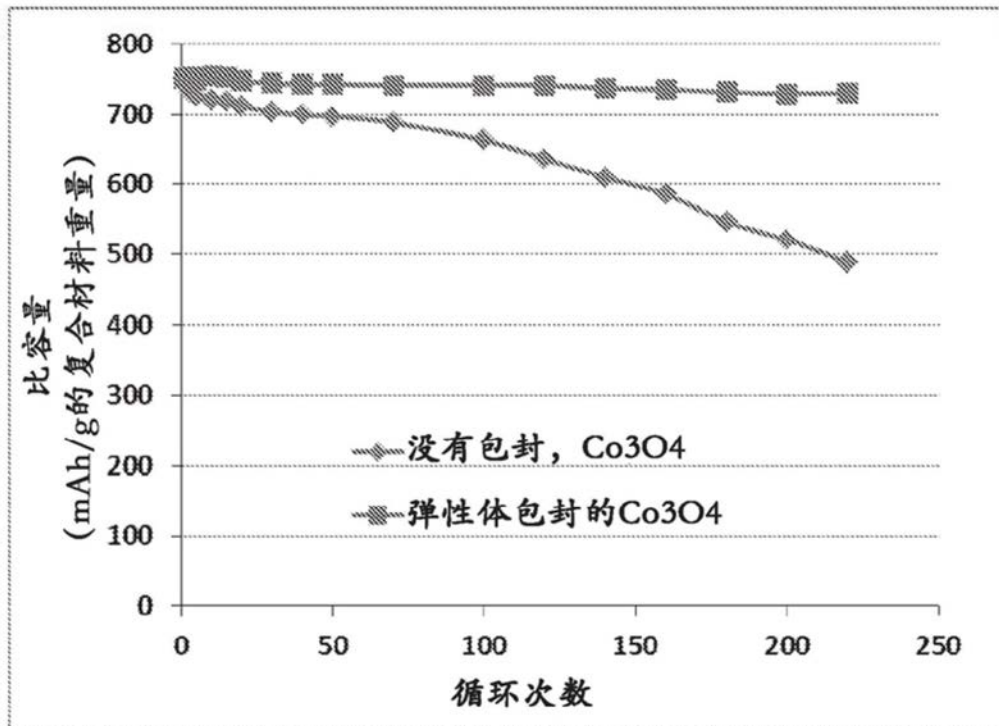


图5

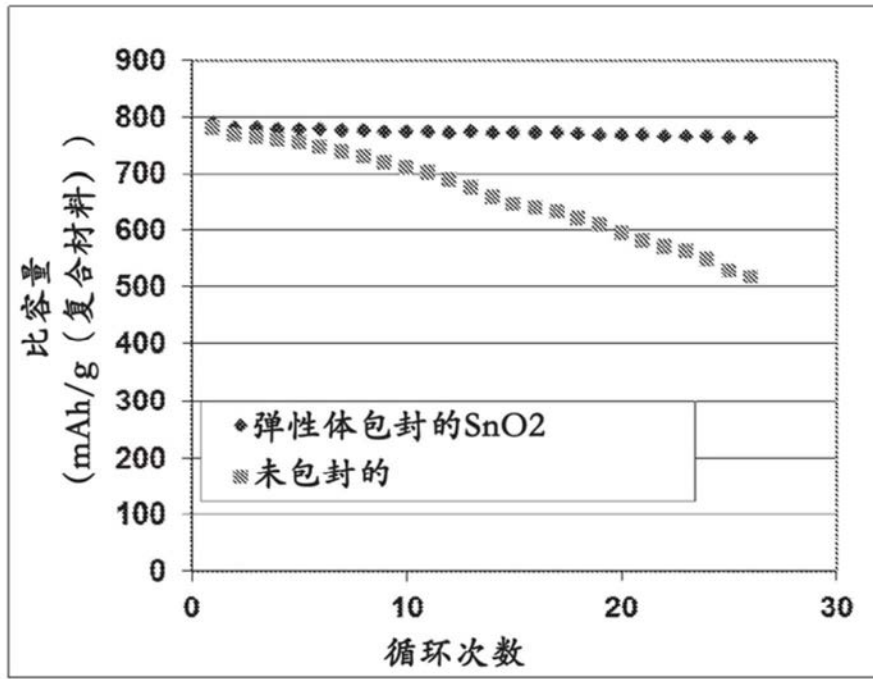


图6

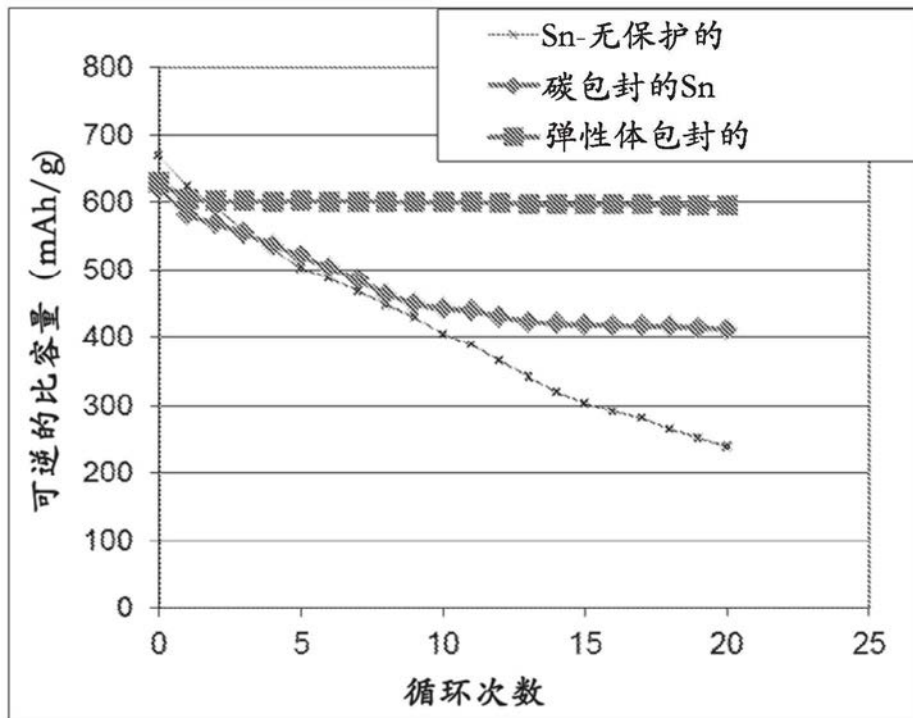


图7

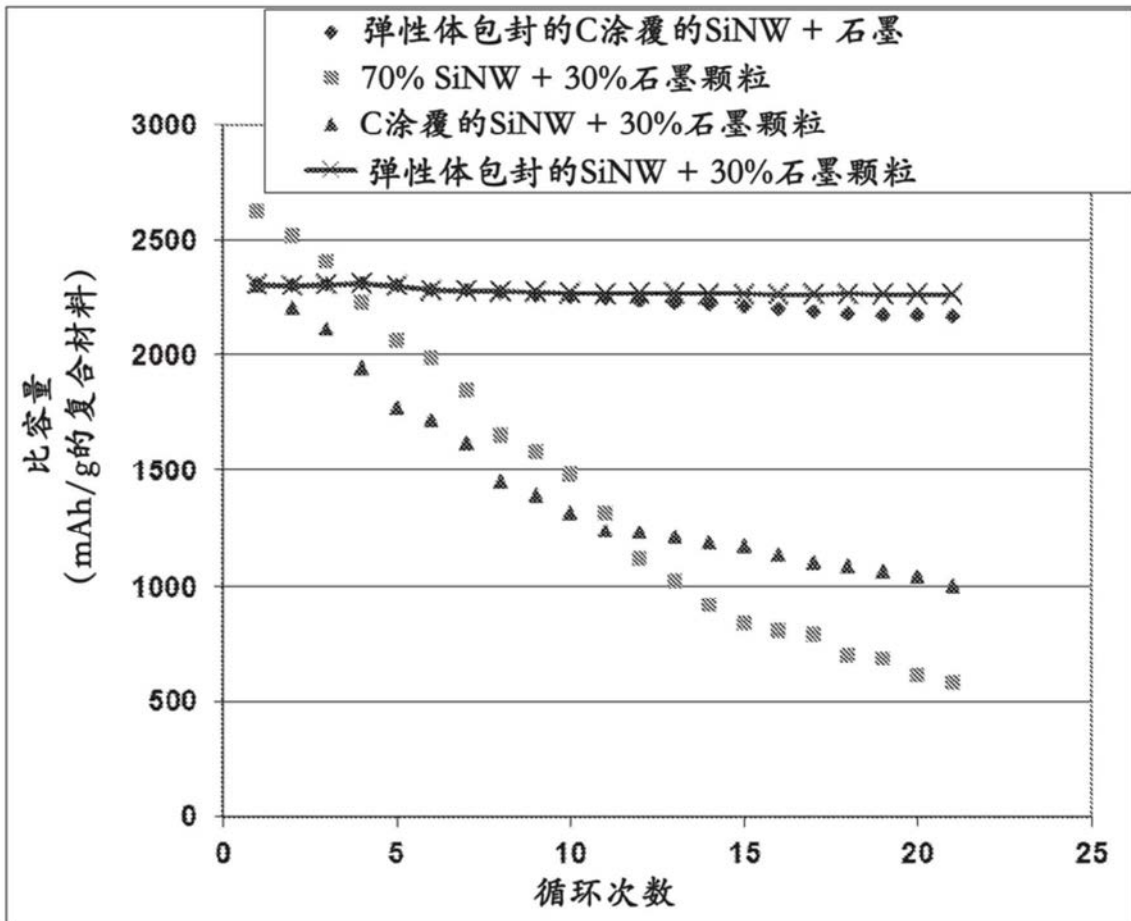


图8