

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780003328.7

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

[43] 公开日 2009年2月25日

[11] 公开号 CN 101375437A

[22] 申请日 2007.1.24

[21] 申请号 200780003328.7

[30] 优先权

[32] 2006.1.25 [33] CA [31] 2,534,243

[86] 国际申请 PCT/CA2007/000091 2007.1.24

[87] 国际公布 WO2007/085077 法 2007.8.2

[85] 进入国家阶段日期 2008.7.23

[71] 申请人 加拿大魁北克电力公司

地址 加拿大魁北克

[72] 发明人 帕特里克·查尔斯特

米歇尔·佩里尔 马丁·东特尼

米歇尔·帕蒂可莱克

阿卜杜勒巴斯特·克尔飞

卡里姆·扎吉伯

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 朱梅 刘晔

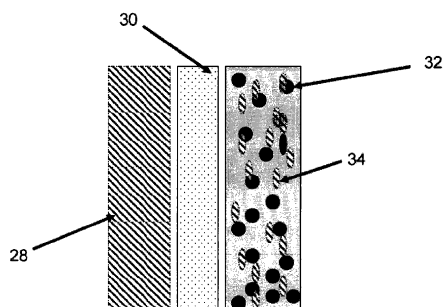
权利要求书 8 页 说明书 33 页 附图 9 页

[54] 发明名称

具有低溶解率的涂敷的金属氧化物颗粒、其制备方法及其在电化学体系中的用途

[57] 摘要

本发明涉及包括一个内核以及一个至少部分覆盖了内核表面的涂层的颗粒。该内核包含大于 50% 的一种酸性金属氧化物并且内核涂层是基于一种聚合物，优选基于具有一个高电化学稳定性的一种污染的聚合物。该颗粒在固定的时间内具有向电解质迁移的该金属氧化物一个溶解度速率 (ts)，该溶解度速率为每 10000 中小于 5。该颗粒是以添加溶剂的干方法通过混合该聚合物以及一种金属氧化物而获得。由一种电极基体构成的电极，该电极基体至少部分地覆盖了一种混合物，该混合物由至少 40% 的这些颗粒构成，这些电极具有出色的电化学性能，特别是关于结合了这些电极的电池的寿命方面。



1. 一种颗粒，包括一个内核和一个涂层，该涂层至少部分地，优选至少80%，甚至更优选至少90%并且最有利地是100%地覆盖所述内核的表面，所述颗粒的特征在于：

- 所述内核优选包括按重量计至少90%并且更优选至少94%的一种酸性金属氧化物，该金属氧化物具有一个优选小于6.5的pH，并且甚至更优选具有一个在3和6之间的pH；
- 该内核的涂层是基于一种聚合物的，优选基于一种成盐的聚合物，其电化学稳定性大于或等于3.7伏特；
- 该涂层的平均厚度优选是在500纳米和2微米之间并且该涂敷的内核具有优选在500纳米和40微米之间的一个平均大小 d_{50} ，并且甚至更优选该大小是在2和20微米之间；以及
- 对于一个给定的时间，每循环向电解质迁移的该金属氧化物的溶解度（ds）程度是每10000中小于5，并且该程度优选是每10000中在2和4.5之间。

2. 根据权利要求1所述的颗粒，其特征在于所使用的制备该涂层的聚合物是在化学方面稳定的。

3. 根据权利要求2所述的颗粒，其特征在于所使用的制备该涂层的该聚合物是在化学方面非常稳定的。

4. 根据权利要求3所述的颗粒，其特征在于所使用的制备该涂层的该聚合物是在化学方面极其稳定的。

5. 根据权利要求4所述的颗粒，其特征在于用于该涂层的聚合物的电化学稳

定性是在 3.75 和 5 伏特之间。

6. 根据权利要求 1 到 5 中任一项所述的颗粒, 其中该金属氧化物选自由以下氧化物构成的组: LiMn_2O_4 , V_2O_5 , $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{V}_x\text{O}_4$, 其中 x 包括 0 到 1 界限范围, V_6O_{13} 和 LiV_3O_8 , 并且该金属氧化物更优选的是 LiV_3O_8 。

7. 根据权利要求 1 到 6 中任一项所述的颗粒, 其中该颗粒的内核包括按重量计从 1% 到 12% 并且优选从 6% 到 10% 的一种碳, 该碳优先选构成如以下的组: 乙烯黑 (ethylene black)、天然石墨、人造石墨、Shawinigan 碳、Ketjen 碳、以及它们中至少两种的混合物。

8. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的颗粒, 其中该内核涂层是基于:

- 一种或多种成盐的聚合物, 优选基于与至少一种盐成盐的至少一种聚合物, 该盐选自由以下类型的盐类构成的组: LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBETI 、 LiDCTA 、 LiBF_4 和 LiPF_6 ; 以及
- 最大 10% 的填充剂类, 优先选自构成如下的组: SiO_2 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 , 以及它们中至少两种的混合物。

9. 根据权利要求 1 到 8 中任一项所述的颗粒, 其中构成该涂层的聚合物是导电的, 并且是优选基于一种聚合物, 该聚合物选自由聚苯胺类构成的组, 优选由具有平均分子量大于 1000 并且优选在 2500 和 50 000 之间的聚苯胺类构成的组。

10. 根据权利要求 1 到 9 中任一项所述的颗粒, 其中构成该涂层的聚合物是不导电的, 并且优先选自由多支链类型的不导电的聚合物类构成的组。

11. 根据权利要求 10 所述的颗粒, 其中该不导电的聚合物包含至少 3 个支链, 并且甚至更优选是 4 支链型, 如那些描述于在 Hydro-Quebec 名下申请的

国际专利申请 WO 03/063 287 (并且更具体地在 5、8 以及 9 页) 中, 以及还有在美国专利申请 US-A-6 190 804 的 1 和 2 栏中, 并且它们含有丙烯酸酯 (优选甲基丙烯酸酯) 以及烷氧基 (优选含有从 1 到 8 个碳原子的烷氧基, 甚至更优选甲氧基或乙氧基), 或乙烯基杂合的端位基团类。

12. 根据权利要求 1 到 11 中任一项所述的颗粒, 其中该金属氧化物是 LiV_3O_8 和 V_2O_5 的 (50:50) 的一个混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的颗粒, 包括一个 LiV_3O_8 金属氧化物的内核, 该内核大小为 5 微米, 其表面 80% 以上用 4 支链类型的聚合物构成的一个涂层覆盖, 该涂层的平均厚度在 10 纳米和 5 微米之间, 并且优选在 15 纳米和 2 微米之间, 其特征在于 ds 小于 5%。

14. 根据权利要求 1 所述的颗粒, 包括一个 V_2O_5 金属氧化物的内核, 该内核大小为 5 微米, 其表面 80% 以上用 4B 聚合物构成的一个涂层覆盖, 该涂层的平均厚度在 10 纳米和 5 微米之间, 并且优选在 15 纳米和 2 微米之间, 其特征在于 ds 小于 4%。

15. 用于制备根据权利要求 1 到 14 中任一项所述的颗粒的一个均相混合物的一种方法, 该方法是由未添加任何溶剂的干路线, 通过制备该聚合物以及一种金属氧化物的一个混合物, 对于该混合物中每一种组分优选按重量百分比从 10% 到 90% 并且优选从 40% 到 80%, 在该混合物中所存在的金属氧化物的量优选大于该聚合物的量。

16. 用于制备根据权利要求 1 到 14 中任一项所述的颗粒的一个均相混合物的一种方法, 其中混合如下进行:

- 通过制备该聚合物和一种金属氧化物的一个混合物, 对于该混合物中每一种组分优选按重量百分比从 10% 到 90% 并且优选从 40% 到 80%; 优选

- 地，在该混合物中所存在的金属氧化物的量大于该聚合物的量；并且
- 向该溶剂中加入至少一种溶剂，选自构成如下的组：丙酮、乙腈、甲苯、MEK、NMP 或它们中至少两种的混合物；优选地，所使用的溶剂代表按体积计从 10% 到 80% 并且更优选地代表从 20% 到 70% 的该溶剂的和该混合物的总体积。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其中该混合是通过球磨、砂磨、HEBM、机械融合（mechanofusion）、在一个 Agglomaster 或 Nobita[®]混合机中，或通过使用至少这些技术中的两种并且优选在 10 和 40°C 之间的温度下，优选在一种惰性气体的存在下进行，该惰性气体选自构成如下的组：氮气、氩气或干空气。

18. 由一种电极载体构成的一种电极，所述载体优选由一种金属材料或由一种导电的塑料材料制成，并且至少部分地、优选均匀地、覆盖有一个按重量计至少 40% 以及优选从 50% 到 80% 的颗粒所构成的一个混合物，这些颗粒是在权利要求 1 到 14 中任一项所定义的，或通过根据权利要求 15 到 17 中任一项定义的方法所获得。

19. 根据权利要求 18 所述的电极，其中至少一种聚合物是用于所述电极的一种粘合剂，该粘合剂是通过在该电极载体、该基于金属氧化物的颗粒以及该基于聚合物的涂层之间形成桥连。

20. 根据权利要求 19 所述的电极，其中该粘合聚合物是具有高稳定性和粘合性质的一种涂层聚合物和一种聚合物的一个混合物，该后一种聚合物确保在负极的这些颗粒之间的粘合并且不同于该涂层中存在的聚合物。

21. 根据权利要求 19 所述的电极，其中该粘合聚合物是由具有高电化学稳定性的涂层聚合物单独地构成。

22. 根据权利要求 18 到 21 中任一项所述的电极, 包括至少一种聚合物, 该聚合物含有至少一种锂盐以及至少一种具有大于或等于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比面积的碳, 优选至少一种具有大于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比面积的碳。

23. 根据权利要求 22 所述的电极, 其中该(聚合物-氧化物-盐-碳)混合物未加溶剂而进行制备, 优选使用刮刀法和/或通过挤出。

24. 根据权利要求 22 所述的电极, 其中该(聚合物-氧化物-盐-碳)混合物通过加入一种溶剂进行制备, 该溶剂优先选自构成如下的组: 丙酮、乙腈、甲苯、MEK、VC、DEC、DMC、EMC、DME 或它们中至少两者的混合物, 优选通过使用刮刀法和/或通过挤出。

25. 根据权利要求 23 或 24 所述的电极, 其中相对于该(聚合物+盐+氧化物+碳)混合物的总重量, 该聚合物的组合物代表按重量计从 1% 到 70%。

26. 根据权利要求 25 所述的电极, 其中相对于该(聚合物+盐+氧化物+碳)混合物的总重量, 该碳的组合物代表按重量计 1% 到 10%。

27. 根据权利要求 18 到 26 中任一项所述的电极, 其中存在于该(聚合物-氧化物-盐-碳)混合物中并且相对于该聚合物进行表达的盐的浓度是从 0.1 M 到 3 M 并且优选从 0.7 M 到 2 M。

28. 根据权利要求 18 到 27 中任一项所述的电极, 其中存在于该(聚合物-氧化物-盐-碳)混合物中的碳是一个混合物, 该混合物是具有小于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 比面积的石墨性质的一个第一种碳和具有大的比面积并且比其比面积大于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的非石墨类型的一个第二种碳的混合物, 该比面积是根据 BET 法进行测量的。

29. 根据权利要求 18 到 27 中任一项所述的电极, 其中该碳是 VGCF 碳纤维, Ex 中间相或 PAN (聚丙烯腈) 类型。

30. 根据权利要求 29 所述的电极, 其中该盐溶解在该聚合物中并且它选自构成如下的组: LiFSI、LiTFSI、LiBETI 和 LiPF_6 以及它们中至少两种的混合物。

31. 用于制备根据权利要求 18 到 28 中任一项的电极的一种方法, 其中将一个氧化物-聚合物-盐-碳的液体混合物通过挤出或用一个刮刀、缝隙模具或 coma 涂布到一个金属型的集电器上。

32. 用于制备根据权利要求 31 的一种电极的方法, 其中该聚合物是四支链型的, 优选具有至少两个能够产生交联的支链, 并且它可任选地在一种有机溶剂存在下, 在该混合物涂布到该电极载体上之后通过交联转化成一种聚合物基质。

33. 用于制备根据权利要求 32 的一种电极的方法, 其中该交联是在未加入该金属氧化物之外的一种交联剂的情况下进行。

34. 一种用于制备一种电化学发生器的方法, 该发生器包括至少一个负极, 至少一个正极以及一种电解质, 其中至少一个电极是如根据权利要求 18 到 30 中任一项所定义, 或通过权利要求 31 到 33 中任一项定义的方法之一所获得。

35. 根据权利要求 34 所述的用于制备电化学发生器的方法, 其中该电化学发生器是锂发生器型并且用一个干聚合物作为电解质的该涂布的正极被引进到所述锂发生器中, 该电池不包括任何液体溶剂。

36. 根据权利要求 35 所述的用于制备电化学发生器的方法，其中该电解质是由与该粘合剂以及与该涂层相同的材料构成的。

37. 根据权利要求 35 所述的用于制备电化学发生器的方法，其中该电解质是由不同于构成该粘合剂和/或该涂层的材料的一种材料构成的。

38. 用于制备根据权利要求 34 到 37 中任一项所述的电化学发生器的方法，其中该电解质还作为隔膜起作用并且是由具有大于 3.7 伏特的电化学稳定性的一种干聚合物构成的。

39. 根据权利要求 34 到 37 中任一项所述的用于制备电化学发生器的方法，其中该电解质还作为隔膜起作用并且是由具有小于 3.7 伏特的电化学稳定性的一种干聚合物构成的。

40. 根据权利要求 34 到 39 中任一项所述的用于制备电化学发生器的方法，其中该负极是锂或锂合金或碳、石墨、碳纤维、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或 WO_2 类型，优选锂金属或轻度合金的锂。

41. 根据权利要求 40 所述的用于制备电化学发生器的方法，其中该锂是与 Al、Sn、碳、Si 或 Mg 的合金并且合金金属的含量大于 50 ppm 的并且优选大于 500 ppm。

42. 通过进行根据权利要求 31 到 41 中任一项所述的方法获得的一种电化学发生器。

43. 一种含有至少一种组成元素的电化学发生器，该组成元素包括根据权利要求 1 到 14 中任一项所定义的、或通过进行根据权利要求 15 到 17 中任一项的一个方法而获得的颗粒。

44. 通过进行根据权利要求 36 到 41 中任一项所定义的方法之一获得的或根据权利要求 42 或 43 所定义的一种发生器。

45. 根据权利要求 44 所述的一种发生器用于一个电动车辆，用于一个混合动力车，用于电信类，用于 UPS 以及用于多种电致变色装置中的用途。

46. 用于制备根据权利要求 31 所述的一种电极的方法，其中该聚合物是 EG 类型，优选具有至少两个能够产生交联的支链，所述聚合物可任选地在一种有机溶剂的存在下、在该混合物涂布到该电极载体上之后通过交联被转化成一种聚合物基质。

47. 一种用于减少金属氧化物类在多种电化学体系中的溶解度的方法，该方法包括增加该氧化物的 pH，优选通过选择与该氧化物颗粒混合的碳的性质和量，更优选通过用一种聚合物来涂敷这些氧化物颗粒，该聚合物是基于溶解在一种溶剂（乙腈、水、丙酮、甲醇，等等）中的 PEO，聚丙烯腈、PMMA 和/或 PVC 并且然后通过将该组合物进行干并且使它在大约 600-700°C 的温度下、在一个惰性气氛下碳化 8-12 小时；所使用的该聚合物的量和类型与在这些氧化物颗粒的表面所存在的残留的碳含量相关联，并且该氧化物和该聚合物溶液的混合有可能有利地用一个罐磨机、一个棒材轧机或一个涂料混合器来进行。

具有低溶解率的涂敷的金属氧化物颗粒、其制备方法及其在电化学体系中的用途

技术领域

本发明涉及包含基于一种酸性金属氧化物的内核的颗粒，该内核表面至少部分地用覆盖了具有大于 3.7 伏特的电化学稳定性的一种聚合物。

本发明还涉及用于制备这些颗粒的混合物的方法，尤其是结合了对这些颗粒的多个组分进行混合的步骤。

这些颗粒具有的优点是，在内核中存在的金属氧化物有一个低的溶解度，即使在已经承受到大数量的电化学循环之后。

在本发明的颗粒混合物的众多可能的应用中，可以提及的是覆盖电极载体。由此所获得的电极在运行中是特别稳定的，并且因此可能有利地用在高性能的电化学体系中。

由此获得的电极和发生器也是本发明的一个主题，用于制备本发明的这些电极和发生器的方法也同样是。

背景技术

因此由 Yasuko Terada 在 Journal of Power Sources (能源杂志) 97-98 (2001), 420-422 页发表的文件“Study of Mn dissolution from LiMn_2O_4 spinel electrodes using in situ total reflection X-ray fluorescence analysis and fluorescence XAFS technique” (使用原位全反射 X 射线荧光分析和荧光 XAFS 技术进行地从 LiMn_2O_4 尖晶石电极的 Mn 的溶解的研究)，证实了 LiMn_2O_4 氧化物在蓄电

池中的溶解现象以及由此导致的能力损失。

由 Izumi Nakai 等在 Journal of Power Sources (能源杂志) 97-98 (2001), 412-414 页发表的文件 “In situ XAFS study of the electrochemical deintercalation of Li from $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{CrO}_4$ ” (从 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{CrO}_4$ 关于 Li 的电化学脱嵌入的原位 XAFS 研究) 也描述了金属氧化物的溶解现象并且提出了通过用 Cr、Co 或 Ni 部分取代 Mn 来部分地克服结构的不稳定性。因为对于掺杂剂需要一种新型的合成和调整才能使结构是电化学稳定的事实, 这项技术证明是复杂的并且有缺陷。

由 Chung-Hsin Lu 等在 Journal of Power Sources (能源杂志) 97-98 (2001), 458-469 页发表的文件 “Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide” (粒度对于锂锰氧化物的电化学特性的影响) 证实了锂锰氧化物的颗粒大小对锂锰金属氧化物颗粒的比容量值以及库仑效力的影响。

近年来, 对金属氧化物如 LiV_3O_8 , V_2O_5 和 LiMn_2O_4 作为电化学体系的成份和功能组分的商业兴趣已非常有限。这种限制尤其产生于在充放电循环的背景下的金属氧化物的低稳定性以及由此产生的性能上的实质性损失。

因此存在一种需要来改进被视为不稳定的此类金属氧化物, 尤其是有良好的电化学性能的那些, 如 LiMn_2O_4 的和 LiV_3O_8 , 并且具有适度的生产成本, 尤其考虑到它们具体的天然丰富性。

发明内容

本发明的第一个主题在于含有一个内核和在所述内核的表面上覆盖涂层的颗粒, 该涂层至少部分地, 优选至少 80%, 甚至更优选至少 90% 并且最有利地是 100% 地覆盖所述内核, 所述颗粒的特征在于:

- 所述内核优选包括按重量计至少 90% 并且更优选至少 94% 的一种酸性金属氧化物, 该金属氧化物具有一个优选小于 6.5 的 pH, 并且甚至更优选具有一个在 3 和 6 之间的 pH;
- 该内核的涂层是基于一种聚合物的, 优选基于一种成盐的聚合物, 它的电化学稳定性大于或等于 3.7 伏特;
- 该涂层的平均厚度是优选在 500 纳米和 2 微米之间并且该涂敷的内核具有优选在 500 纳米和 40 微米之间的一个平均大小 d_{50} , 并且甚至更优选该大小在 2 和 20 微米之间; 以及
- 对于一个给定的时间, 每循环向电解质迁移的金属氧化物的溶解度 (ds) 程度是每 10000 小于 5, 并且该程度优选每 10000 在 2 和 4.5 之间。

根据本发明的一个有利的实施方案, 用于制备该涂层的聚合物优选是化学稳定的, 或非常稳定的, 或甚至极其稳定的。

优选地, 用于该涂层的聚合物的电化学稳定性是在 3.75 和 5 伏特之间。

本发明的颗粒的一个优选的亚科由这样的颗粒构成, 它们的金属氧化物选自由 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ (x 的范围从 0 到 1, 包括限度值)、 V_6O_{13} 以及 LiV_3O_8 构成的组, 并且该金属氧化物更优选是 LiV_3O_8 。

根据一个有利的变体, 该颗粒的内核包括按重量计从 1% 到 12% 以及优选从 6% 到 10% 的一种碳, 该碳优先选自构成如下的组: 乙烯黑 (ethylene black)、天然石墨、人造石墨、Shawinigan 碳、Ketjen 碳、以及它们中至少两种的混合物。

本发明的颗粒的另一个有利的亚科可以由这样的颗粒构成, 它们的内核是基于一种或多种成盐的聚合物, 优选与至少一种盐成盐的至少一种聚合物, 该盐选自由以下类型的盐类构成的组: LiFSI、LiTFSI、LiBETI、LiDCTA、

LiBF_4 和 LiPF_6 ; 以及最大 10% 的填充剂, 该填充剂优先选自构成如下的组:
 SiO_2 、 ZrO_2 和 Al_2O_3 , 以及它们中至少两种的混合物。

有利地, 构成该涂层的聚合物可以是导电的, 并且可以优选基于一种聚合物, 该聚合物选自由聚苯胺类构成的组, 优选由具有平均分子量大于 1000 并且优选在 2500 和 50 000 之间的聚苯胺类构成的组。

构成该涂层的聚合物可以是不导电的, 并且可以有利地选自由多支链类型的不导电的聚合物类构成的组。

优选地, 该不导电的聚合物包括至少 3 个支链, 并且甚至更优选 4 支链型的, 如在 Hydro-Quebec 的名下申请的于 2003 年 7 月 31 日披露的国际专利申请 WO 03/063 287 中所描述 (并且更具体地在 5、8 以及 9 页中), 以及还有在美国专利申请 US-A-6 190 804 (Ishiko 等人) 的 1 和 2 栏中并且它们具有丙烯酸酯 (优选甲基丙烯酸酯) 和烷氧基 (优选含有从 1 到 8 个碳原子的烷氧基, 甚至更优选甲氧基或乙氧基), 或乙烯基杂合的端位基团类。

有利地, 该金属氧化物可以是 LiV_3O_8 和 V_2O_5 的(50:50)的一种混合物。

本发明的颗粒的另一个有利的亚科可以由包含一种 LiV_3O_8 金属氧化物内核的颗粒构成, 该内核大小为 5 微米, 其表面 80%以上用 4 支链类型的聚合物构成的一种涂层覆盖, 该涂层平均厚度在 10 纳米和 5 微米之间并且优选在 15 纳米和 2 微米之间, 其特征在于 d_s 小于 5%。

本发明的这些颗粒的另一个有利的亚科可以由包括一个 V_2O_5 金属氧化物的内核的颗粒构成, 该内核大小为 5 微米, 其表面 80%以上用 4 支链的聚合物构成的一种涂层覆盖, 该涂层平均厚度在 10 纳米和 5 微米之间并且优选在 15 纳米和 2 微米之间, 其特征在于 d_s 小于 4%。

本发明的第二个主题包括用于制备根据本发明的第一个主题的颗粒的一种均相混合物的方法。

制备可以有利地通过混合该聚合物和一种金属氧化物而进行，通过未添加任何溶剂的干路线，对于该混合物中每一种组分优选按重量百分比从 10% 到 90% 并且优选从 40% 到 80%，在该混合物中所存在的金属氧化物的量优选大于该聚合物的量。

制备还可以有利地通过均相混合根据本发明的第一个主题的颗粒来进行，其中混合如下进行：

- 通过制备该聚合物和一种金属氧化物的一种混合物，对于该混合物中每一种组分优选按重量百分比从 10% 到 90% 并且优选从 40% 到 80%；优选地，在该混合物中所存在的金属氧化物的量大于该聚合物的量；并且
- 向该溶剂中加入至少一种选自构成如下的组的溶剂：丙酮、乙腈、甲苯、MEK、NMP 或它们中至少两种的混合物；优选地，所使用的溶剂按体积计代表该溶剂和混合物的总体积的从 10% 到 80% 并且更优选从 20% 到 70%。

有利地，该混合可以通过球磨、砂磨、HEBM（热电子辐射检测仪混合器）、机械融合、在一个 Agglomaster 或 Nobita[®] 混和器中，或通过使用至少这些技术中的两种，优选在 10 和 40°C 之间的温度下，并且有利地在一种惰性气体的存在下进行，该惰性气体选自构成如下的组：氮气、氩气或干空气。

本发明的一个第三个主题包括由一种电极载体构成的电极，所述载体优选由一种金属材料或由一种导电的塑料材料制成，并且至少部分地，优选均匀地用按重量计由至少 40% 并且优选从 50% 到 80% 的颗粒构成的一种混合物进行覆盖，这些颗粒是在本发明的第一主题中所定义的或通过本发明的第二主题所定义的方法之一获得。

优选地，在本发明的这些电极中，至少一种聚合物是对所述电极的一种粘合剂，是通过在该电极载体、该基于金属氧化物的颗粒以及该基于聚合物的涂层之间形成桥接。

有利地，该粘合聚合物可以是具有高稳定性和粘合性质一种涂层聚合物与存在于该涂层中的聚合物之外的一种粘合聚合物（在正极内粘合这些颗粒的聚合物）的一种混合物。

优选地，该粘合聚合物可以仅由具有高电化学稳定性的一种涂层聚合物构成。

根据本发明的一个有利的实施方案，这些电极可以包括至少一种含有至少一种锂盐的聚合物以及至少一种碳，它具有大于或等于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积的，优选比表面积大于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

优选地，制备该（聚合物-氧化物-盐-碳）混合物时不使用溶剂，有利地通过使用刮刀法和/或通过挤出。

根据另一个有利的实施方案，该（聚合物-氧化物-盐-碳）混合物通过加入一种溶剂来制备，该溶剂优选地选自构成如下的组：丙酮、乙腈、甲苯、MEK、VC、DEC、DMC、EMC、DME 或者它们中至少两者的混合物，优选通过使用刮刀法和/或通过挤出。

有利地，该聚合物的组分可以相对于该（聚合物+盐+氧化物+碳）混合物的总重量代表按重量计从 1% 到 70%。

其中该碳的组分相对于该（聚合物+盐+氧化物+碳）混合物的总重量代

表按重量计从 1% 到 10% 的电极是特别有利的。

优选地，存在于该（聚合物-氧化物-盐-碳）混合物中的盐的浓度、并且相对于该聚合物进行表达是从 0.1 M 到 3 M 并且优选从 0.7 M 到 2 M。

本发明的这些电极的另一个族可以由这些电极构成，其中存在于该（聚合物-氧化物-盐-碳）混合物中的碳是具有小于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 比表面积的天然石墨的一个第一种碳和具有大的比表面积并且该比表面积大于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的非石墨类型的一个第二种碳的一个混合物；该比表面积是根据 BET 法进行测量的。

有利地，存在于该电极中的碳是 VGCF 碳纤维，Ex 中间相或 PAN（聚丙烯腈）类型的。

优选地，在该电极中，该盐溶解在该聚合物中并且选自构成如下的组：LiFSI、LiTFSI、LiBETI 和 LiPF_6 以及它们中至少两者的混合物。

本发明的第四个主题包括用于制备本发明的第三个主题中所定义的这些电极之一的方法。

根据一个有利的实施方案，一个氧化物-聚合物-盐-碳的液体混合物可以通过挤出或用一个刮刀、缝隙模具或 coma 涂布到一种金属类型的集电器上。

根据一个有利的实施方案，该聚合物可以是四支链型的，优选具有至少两个能够产生交联的支链，并且它可任选地在一种有机溶剂存在下，在该混合物涂布到该电极载体上之后通过交联而转化成一种聚合物基质。

该交联可以有利地不加入除了该金属氧化物之外的一种交联剂来进行。

根据另一个有利的变体，该聚合物可以是 EG 类型，优选具有至少两个能够产生交联的支链，并且它可任选地在一种有机溶剂的存在下，在该混合物涂布到该电极载体上之后通过交联而转化成一种聚合物基质。

本发明的第五个主题包括用于制备电化学发生器的一种方法，该发生器包括至少一个负极，至少一个正极以及一种电解质，其中至少一个电极如本专利申请的第三个主题中所定义，或通过本发明的第四个主题所定义的方法之一而获得。

有利地，这些方法可以应用于锂发生器类型的电化学发生器的制备，并且该涂布的正极可以用一种干聚合物作为电解质引入到所述锂发生器中，该电池不包括任何液体溶剂。

根据一个有利的模式，这些方法可以应用于电化学发生器的制备中，其中该电解质是由与该粘合剂和该涂层相同的材料构成的。

有利地，该方法可以用于电化学发生器的制备，其中该电解质：

- 是由不同于构成该粘合剂和/或该涂层的材料的一种材料构成；和/或
- 还作为隔膜并且是由具有大于 3.7 伏特的电化学稳定性的一种干聚合物构成；和/或
- 还作为隔膜并且是由具有小于 3.7 伏特的电化学稳定性的一种干聚合物构成。

有利地，该方法可以用于制备电化学发生器，其中

- 该负极是锂或锂合金或碳、石墨、碳纤维、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或 WO_2 类型，优选锂金属或轻度合金的锂；和/或
- 该锂是与 Al、Sn、碳、Si 或 Mg 构成合金并且合金金属的含量大于 50 ppm 并且优选大于 500 ppm。

本发明的第六个主题包括通过执行本发明的第五个主题中所定义的方法之一而获得的电化学反应器。

本发明的发生器的另一个有利的族可以包括那些包含颗粒的发生器，这些颗粒是根据本发明的第一个主题所定义的或通过进行根据本发明的第二主题的方法而获得的。

本发明的第七个主题包括如在本发明的第六个主题中所定义的发生器在一个机动车辆中、在一个混合动力车中、在电信中、在 UPS 中、以及在电致变色装置中的用途。

本发明的第八个主题包括减少金属氧化物类在多种电化学体系中的溶解度的方法，该方法包括增加氧化物的 pH，优选通过选择与这些氧化物颗粒混合的碳的性质和量，更优选通过用一种聚合物将这些氧化物颗粒进行涂敷，该聚合物基于 PEO，聚丙烯腈、PMMA 和/或 PVC，它们溶解在一种溶剂中（乙腈、水、丙酮、甲醇，等等）并且然后通过将该组合物进行干并且使它在大约 600-700°C 的温度下、在一个惰性气氛下碳化 8-12 小时；所使用的该聚合物的量和类型与在这些氧化物颗粒的表面所存在的残留的碳量相关联，并且该氧化物和该聚合物溶液的混合有可能是有利地用一个罐磨机、一个棒材轧机或一个涂料混合器来进行。

附图说明

图 1 展示了对基于化学式为 LiV_3O_8 的锂钒氧化物的未涂敷的小颗粒所观察到的溶解现象。

图 2 展示了基于锂钒氧化物的未涂敷的大颗粒的溶解现象。

图 3 展示了在固体聚合的锂离子电池类型的一个电化学体系中在一种酸性金属氧化物溶解的过程中枝状晶体形成的一般机理。

图 4 示出了根据本发明的一个电极的行为，其中金属氧化物颗粒已经用一种稳定的聚合物进行涂敷，该聚合物减慢钒在电极中的溶解。

图 5 展示了用于检测金属氧化物氧化电流和量化该聚合物的工作电压界限的装置。

图 6 以曲线的形式给出了对于 LiV_3O_8 金属氧化物颗粒的稳定性的测量结果，这些颗粒分别在第一个情况下用具有分子量 MW 70000 的聚醚聚合物涂敷，而在第二个情况下用四支链聚合物涂敷。

图 7 示出了具有分子量 MW 70000 聚醚聚合物的化学稳定性在 1 天、3 天、然后 1 周和 2 周的热处理后的变化。

图 8 示出了聚合物 ERM-4B（该聚合物是具有平均分子量 MW 10000 和在 25°C 时粘度为 3.5 Pa.sec 的一个四支链的大分子单体并且其特征是每个分子中有 3 个丙烯酸酯官能团）在持续 3 天的热处理后的化学稳定性的变化，不同曲线相应于 1 天、3 天和然后 1 周和 2 周的热处理所得到的稳定性测量，以及对交联的观察。

图 9 示出了行品牌名称 Elexcel 下出售的 EG-2500 聚合物（该聚合物是一种聚氧化烯乙二醇丙烯酸酯的超支化的大分子单体，其中每个分子中丙烯基团的数目是 1.5，具有平均分子量 MW 2500 并且其特征在于在 25°C 时粘度为 0.3 Pa.sec）的化学稳定性的变化，不同的曲线对应于 1 天、3 天以及然后 1 周和 2 周的热处理后所得到的稳定性测量，以及对交联的观察。

具体实施方式

如本说明书背景下所使用的，术语“成盐的聚合物”是指包含一种盐的聚合物，这样该聚合物被至少一种盐进行成盐反应，它选自构成如下的组：

LiFSI、LiTFSI、LiBETI、LiDCTA、LiBF₄和 LiPF₆。

如本说明书背景下所使用的，术语“电化学稳定性”对应于聚合物的稳定性的窗口；在该窗口之外聚合物进行降解。

如本说明书背景下所使用的，术语“3 支链聚合物”涉及（如在由 Hiroe Nakagawa 等人所著的的文件“Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances”（凝胶电解质的结构因素和电解质的特性以及锂离子聚合物电池性能之间的关系）（2003 年 11 月 4-6, 日本第 44 届专题讨论会，摘要 3D26）中所说明的）具有 3-支链梳形式的三支链聚合物。这些聚合物的 3 个实质上平行的支链优选连到一个小主链（在链上优选包括 3 个原子，优选 3 个碳原子）的中心以及两端。

在含有 3 个碳原子的链的情况下，这些原子各自连接到一个支链上。

在这些 3-支链聚合物中，并且在本发明的背景下，优选的是具有平均分子量（MW）从 1000 到 1 000000 范围内的那些，并且甚至更优选平均分子量范围从 5000 到 100000 的那些。

如本说明书背景下所使用的，术语“四支链聚合物”涉及上述专利申请 WO 03/063287，它通过引用结合到本专利申请中，其中描述了优选的四支链的聚合物的族。

此类聚合物具有一个 4 支链梳的形式。这些聚合物的 4 个实质上平行的支

链分别连接到一个链（优选是由 4 原子组成的链，它们优选是 4 个碳原子）的两端之间（优选对称地连接到该链）和两端上。

在包含 4 个碳原子的链的情况下，每个原子连接到的一个分支上。

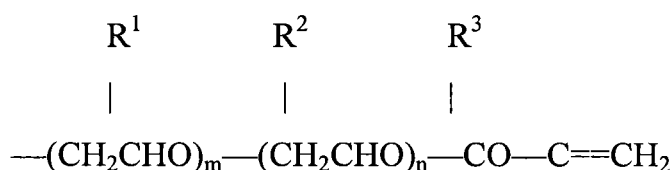
此类聚合物优选具有杂合的端位基团，更优选丙烯酸酯（优选甲基丙烯酸酯）和烷氧基（优选具有从 1 至 8 个碳原子的烷氧基，甚至更优选甲氧基或乙氧基），或乙烯基杂合的端位基团，至少所述四支链聚合物的一个支链（并且优选至少两个支链）能产生交联。

优选地，该四支链聚合物是上述美国专利 US-A-6 190 804 的第 1 和第 2 栏所定义的那些之一，该专利通过引用结合到本专利申请中。

这个聚合物优选是聚醚型的一种星型聚合物，其中包含至少四个支链，这些支链具有的端位基团含下列官能团：丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和烷氧基，烯丙氧基和/或乙烯氧基，其中这些官能团的至少一个、优选其中至少两个对于允许进行交联是有活性的。

分子质量大于或等于 30000 的聚醚类的其他族被有利地用于本发明的背景中。

根据本发明的一个优选的实施方案，该四支链聚合物是一种四官能的聚合物，优选具有高分子量，相应的化学式 (I) 为：



其中 R^1 和 R^2 各自表示一个氢原子或一个较低的烷基（优选从 1 至 7 个碳原子）； R^3 表示一个氢原子或甲基基团， m 和 n 各自表示大于或等于 0 的一个整数；在每个高分子量的链中， $m+n>35$ ；并且每个基团 R^1 、 R^2 和 R^3 和每个参数 m 和 n 在这 4 个高分子量的链上可以是相同的或不同的。

在这些四支链的聚合物中，具有平均分子量在 1000 和 1000000 之间的那些以及甚至更优选具有平均分子量从 5000 至 100000 范围的那些是特别有利的。

根据另一个优选的方式，选择了具有一个杂合的端位基团（丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和烷氧基、烯丙氧基或乙烯氧基）的至少四个支链的星型聚醚。它的稳定性电压明显大于 4。

此外，这些 EG 类型的乙烯基聚合物并且更特别是在 EP-A-1 249 461 (Wendel 等人)下发表的专利申请中描述的那些（该申请通过引用结合到本专利申请中）作为防护材料是特别有意义的。在这些聚合物中，平均分子量范围从 600 至 2500 的那些是特别有利的。

此族的聚合物可以有利地通过将环氧乙烷和 2,3-环氧-1-丙醇与起始材料进行反应、或将 2,3 环氧-1-丙醇与作为起始材料的乙二醇进行反应来获得，从而生产一种聚合物化合物。这一步之后是在所生成的聚合物化合物内引入在主链的每个端位以及侧链上可聚合和/或不可聚合的官能基团。

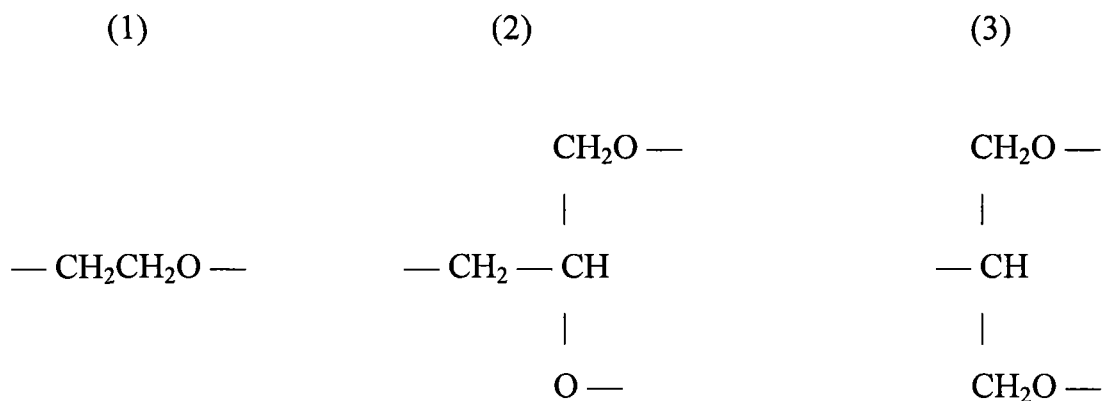
含有一种或多种活性氢和醇盐残基的这些化合物也可以被用作起始材料。

对于含有一种或多种活性氢残基的化合物的活性氢残基的实例包括羟基基团类，优选含有从 1 至 5 个活性氢的残基。含有一种或多种活性氢残基的化合物的具体实例包括三乙二醇单甲基醚，乙二醇，丙三醇，一缩二丙三醇和季戊

四醇，以及它们的衍生物。

醇化物的具体实例还包括 NaOCH_3 和 t-BuOK 以及它们的衍生物。

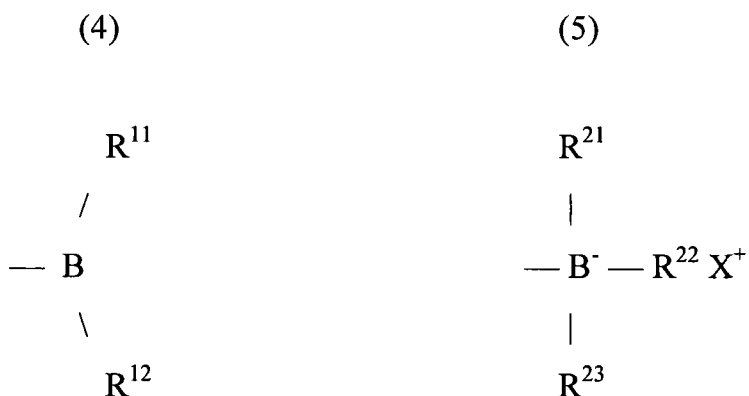
本发明的聚醚聚合物化合物具有化学式(1)所代表的结构单元，还有化学式(2)所代表的结构单元和/或化学式(3)所代表的结构单元。在一个分子中化学式(1)所代表的结构单元数目是从 1 至 22800，更有利地从 5 至 11400 以及甚至更有利地从 10 至 5700。在一个分子中化学式(2)或(3)的结构单元数目(但是，当两者都包括在内时，它是总数目)是从 1 到 13600，更有利地从 5 至 6800 并且甚至更有利地从 10 至 3400。



在每一个分子端位引入的可聚合的官能团的实例包括(甲基)丙烯酸酯残基，烯丙基基团和乙烯基基团，并且不可聚合的官能团的实例包括烷基基团或含有硼原子的官能团。

对于以上烷基基团，含有从 1 至 6 个碳原子的烷基基团是有利的，含有从 1 至 4 个碳原子的那些是更有利的，并且甲基基团尤其是有利的。

含有硼原子的官能团的实例包括如下化学式(4)或(5)所代表的那些基团：



在化学式(4)中 R^{11} 和 R^{12} 以及在化学式(5)中 R^{22} 和 R^{23} 可以是相同的或不同的, 并且每个代表一个氢、卤素、烷基、烷氧基、芳基、链烯基、炔基、芳烷基、环烷基、氰基、羟基、甲酰基、芳氧基、硫代烷基、硫代芳基、酰氧基、磺酰基氧基、氨基、烷氨基、芳氨基、碳氨基(carbonamino)、氧基磺酰基氨基、磺酰胺、氧基羰基氨基、脲基、酰基、氧基羰基、氨基甲酰基、磺酰基、亚磺酰基、氧基磺酰基、氨基磺酰、羧酸酯、磺酸酯、膦酸酯、杂环、 $-B(R^a)(R^b)$ 、 $-OB(R^a)(R^b)$ 或 $OSi(R^a)(R^b)(R^c)$ 。 (R^a) 、 (R^b) 以及 (R^c) 各自代表一个氢、卤素、烷基、烷氧基、芳基、链烯基、炔基、芳烷基、环烷基、氰基、羟基、甲酰、芳氧基、烷硫基、硫代芳基、酰氧基、磺酰基氧基、氨基、烷氨基、芳氨基、碳氨基、氧基磺酰基氨基、磺酰胺、氧基羰基氨基、脲基、酰基、氧基羰基、氨基甲酰、磺酰基、亚磺酰基、氧基磺酰基、氨基磺酰、羧酸酯、磺酸酯、膦酸酯, 杂环或它们的衍生物。化学式(4)中 R^{11} 和 R^{12} 和化学式(5)中 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 可以连在一起形成一个环, 这个环可以带有取代基。每个基团也可由可取代的基团进行取代。此外, 化学式(5)中的 X^+ 代表一种碱土金属离子, 并且有利地是一个锂离子。

该聚醚聚合物中的分子链的两端位可以都是可聚合的官能团, 不可聚合的官能团, 或者可以两者都包括。

这种类型的聚醚聚合物化合物的平均分子重量(MW)没有特别限制, 但

通常大约在 500 至 2 百万之间，并且有利地是在从大约 1,000 至 150 万之间。

此外这些优选的族的聚合物有利地选自通过紫外、红外、热处理和/或一个电子束 ("e-beam") 进行交联的聚合物类。

根据本发明已出人意料地发现金属氧化物的酸性或碱性的性质极大地影响其稳定性。因此，可溶性氧化物类，如 LiV_3O_8 和 V_2O_5 一般证明具有酸性的 pH，而不溶性氧化物，如 LiFePO_4 和 LiCoO_2 证明具有碱性的 pH。

表I示出了金属氧化物 LiV_3O_8 和 LiCoO_2 的在与该氧化物混合的碳的不同的量存在下的一些pH值。pH值是用以下所定义的方法进行测量的。

表 I

实验	氧化物	Ketjen (%W) pH=10.6	碳 (W%) pH=8.2	采样时间	pH	颜色
1	LiV_3O_8	5		30	4.52	黄色
2	LiV_3O_8	3.75		30	4.44	黄色
3	LiV_3O_8	2.5	2.5	30	5.5	黄色
4	LiFePO_4	5		30	10.1	无色
5	LiFePO_4	3.75		30	10.06	无色
6	LiFePO_4	2.5	2.5	30	10.04	无色
7	LiFePO_4			30	9.9	无色
8	LiCoO_2			30	8.6	无色

根据本发明，还发现具有特别的聚合物的涂层使之有可能非常实质性改善酸性pH值的金属氧化物颗粒的稳定性。

确切地说，可溶性金属氧化物类所遇到的困难通过如下所述的方法得到解

决，这是根据本发明的主要概念，该概念包括用具有特别性质的聚合物来涂敷稳定的金属氧化物颗粒。

因此，例如， LiV_3O_8 颗粒用一种聚合物进行涂敷而受到保护，该聚合物在其电化学窗口中是化学和/或电化学稳定的，即具有大于或等于 3.7 伏特的电化学稳定性。

用于制备该涂层的聚合物优选聚醚型的，更优选多支链的或超支化的类型，特别是由 DKS 公司合成的并且描述于专利 US-A-6 190 804 中的那些，该专利通过引用结合到本专利申请中。

这些聚合物优选地与至少一种 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBETI 、 LiBF_4 或 LiPF_6 类型的盐进行成盐反应。在室温下是液体的一个混合物（与至少一种盐的聚合物）优选用于涂敷这些氧化物颗粒。

根据本发明一个有利的实施方案，这些金属氧化物颗粒进行的涂敷是通过下列方法之一，或通过至少两个以下方法的组合：球磨；罐磨；HEBM（高能球磨）；机械融合；使用日本 Hosokawa 公司出售的 Nobulta 装置；Aggolmaster；和卵石磨机。

该氧化物的涂敷可通过若干方法用或不用溶剂进行。

涂敷该氧化物颗粒的成盐的聚合物有多种作用。它的第一个作用是确保金属氧化物如 LiV_3O_8 不溶解。它的第二个作用是存在于正极涂布溶液中（例如一个铝载体上的）氧化物颗粒之间的粘合剂。第三个作用是确保这些颗粒之间以及穿过隔膜的盐离子的电导率。

涉及用于制备涂层的聚合物的性质的以下参数在稳定性上起了一种重要的

作用，即在酸性金属氧化物的低溶解中：

- 电化学稳定性；
- 聚合物的化学稳定性；以及
- 导电或非导电性质。

以下定义了量化聚合物的不同参数的不同方法，这些聚合物是用于制备金属氧化物颗粒涂层并且用来评估本发明的颗粒的稳定性。

测量金属氧化物pH值的方法

金属氧化物的pH值表示测量的值，这是使用一个标准的玻璃电极，在标准温度和压力条件下，通过将0.15克的氧化物溶解在10ml的水中而获得的氧化物的水溶液中测得的。在标准温度条件下，该溶液静置一周，然后在用Oakton公司出售的Oakton 2100系列机进行测量之前才搅拌。在本发明的背景下，pH值小于7的任何样本都被分类为一种酸性金属氧化物。

应注意该混合物（碳-金属氧化物）中所存在的碳的性质和百分比对pH值有影响；此值多少地实质上不同于单独的金属氧化物的值。这一参数可用于改善金属氧化物的稳定性。

为了减小溶解度并因此增加氧化物的pH，优选下列用碳涂敷氧化物颗粒的具体方法。该氧化物粉末涂敷了一种聚合物，该聚合物基于溶解于一种溶剂（乙腈、水、丙酮、甲醇等）中的PEO、聚丙烯腈，PMMA和/或PVC。接下来，将组合物进行干，然后在约600-700°C的温度下在一个惰性气氛中进行碳化8-12小时。所用聚合物的量与存在于氧化物颗粒表面的碳的残留含量有关。氧化物和聚合物溶液的混合物可以在一个罐磨机，一个球磨机或一个涂料混合器中进行制备。

已表明这些可溶性氧化物一般具有酸性PH，而不溶性氧化物，如

LiFePO_4 和 LiCoO_2 具有碱性的 PH。

还发现对存在于电化学体系中的酸性性质的金属氧化物所观察到的显著的不稳定性，它本身表明为在越过电解质和位于负极上的钝化膜时通过一种可溶性物种向负极的迁移。

这种金属氧化物溶解和枝状晶体的形成的消极现象大大降低了钝化膜的理化性质。在图 3 中可见这种现象，它显示了电池的机能和未被污染的锂金属的图表。这个结论是直接来自实验的 XPS（X 射线光电电子光谱）的结果，钒溶解后，它通过固体聚合物电解质（SPE）进行迁移。

图 3 尤其说明在固体聚合物锂电池类型的电化学体系中酸性金属氧化物溶解过程中，枝状晶体形成的一般机理。SPE 是指固体聚合物电解质并且 SEI 是指固体电解质界面（钝化膜）。金属氧化物颗粒，最初只存在于正极，在前 50 个循环的过程中大小实质地减小，并且部分地迁移进入 SPE 以及锂负极。经过 100 次循环之后，形成氧化物的枝状晶体。这些枝状晶体从锂金属通过电解质延伸到锂隔膜。图 3 中所用参考号是：2 对应于锂（负极），4 对应于 SPE（固体聚合物电解质-隔膜），6 对应于碳，8 对应于氧化钒，10 对应于 Li_2O ，12 对应于 Li_2CO_3 ，14 对应于枝状晶体和 16 对应于正极。

一种可溶氧化物的金属与钝化膜的锂进行反应，使其导电并且增加其厚度。枝状晶体的形成可以从刺破 SPE 而产生。此外，当枝状晶体达到一定的大小时，它们可以接触到正极，从而造成短路，这会破坏电池。

用具有 4 cm^2 的表面积 of 的实验室类型的锂聚合物电池所采取的测量表明，在循环过程中，特别是在 C/1（在 1 小时中放电）以上的高电流中，对于碱性性质的不溶性氧化物没有发生溶解，而在同样电流下，可溶性氧化物溶解。

用于测量金属氧化物的电化学稳定性的方法

这种稳定性是使用如图 3 所示的装置通过由申请人开发的方法进行测量的。一个 Mac 电池被用在恒电位器模式中来表征材料的电化学稳定性。这是一个缓慢的循环伏安测量法试验。它被认为是，当扫描速度是 10 mV/h 时，该材料始终在其热力学稳定状态。产生的电流高峰因此是在其中没有电化学生活性的区域中。该材料的降解发生在该材料没有电化学生活性的区域中。降解可以作为电压的函数增强以形成一个不可逆转的电化学墙。

聚合物降解的曲线在图 6 示出。氧化墙的开始表示该聚合物的稳定性极限。这是因为该碳电极的高比表面积，如 Ketjen 或 Shawinigan，其电化学生活性可以容易地进行测量并且检测该聚合物的降解。

用于测量聚合物的电化学生活性的方法

为了检测具有氧化电流的聚合物的工作电压的界限，使用了已经在 Hydro-Quebec 名下的披露的国际专利申请 WO 2003/063 287（通过引用结合进本专利申请）中所使用的电化学生活性方法，并且它是用图 5 中所示的装置进行的。

图 5 示出了用于检测金属氧化物的氧化电流以及量化该聚合物的工作电压的界限的装置。图 5 中所用的参考号是：28 对应于锂，30 对应于 SPE，32 对应于 Shawinigan 碳以及 34 对应于粘合剂（4-支链聚合物）。

用于测量的正极是一种聚合物以及涂敷在铝电流集流体上的高表面积的碳的一种复合材料。借助于碳所发展出的表面积，这种材料作为检测器并且可以检测到任何强度低至约 2 微安培的氧化电流。以固体形式或以液体形式，在微孔聚烯烃型的膜中饱和的电解质，例如 Celgard[®]，在高电压下是稳定的。

负极是由锂金属组成的，它作为参比电极并且作为反电极。

所使用的电化学方法是以扫描速度10 mV/h进行的缓慢的循环伏安测量法。这种方法表明，氧化电流作为电压的一个函数：每一次电流接近零，该聚合物的工作电压是稳定的。

电化学稳定性的值被定义为当观察到电流/电压突变时施加到体系上的电压值（V的I函数）。

作为涂层聚合物电化学稳定性的一个初步实验的化学稳定性模型

在正极中用作电解质的聚合物的稳定性通过制备含有氧化物、聚合物、盐和涂布溶剂的一个涂布溶液样本来确定的。取这种溶液的一个样本（0.3 克）并放置在一个 40ml 样本瓶中，然后将不同的样品置于真空条件下放置过夜而蒸发掉溶剂。将这些样本瓶在一个氩气氛下进行密封，然后转移到一个烘箱中在 80°C 下进行处理。该聚合物的稳定性作为时间的一个函数进行的监测是通过将正极溶解在 THF 中进行的，接着过滤后将它注入到一个 GPC 体系中以确定所提取的聚合物的分子质量和多分散性。然后将这些结果与没有进行任何热处理的聚合物的结果进行比较。

在图 7 至 9 中以对比性的 GPC 的曲线形式给出结果。图 7 示出了热处理后，作为时间的一个函数的一个标准的聚合物的分子质量的变化。该图表明，经过不到两个小时，在 80°C 时，在氧化钒的存在下在 3.55 伏特的 OCV（开路电压）下，聚合物开始显著降解。这种降解一直持续到聚合物完全降解。不到 2 天即达到这一步。

图 8 和 9 示出了新型聚合物（分别是 ERM-4B 和 EG-2500）在同样的降解条件下在分子质量上的变化。这些图表明，对于这两种聚合物，所提取的正极样本于 80°C 在超过 2 小时的时间内保持稳定。此后，观察到提取水平的降低，尽管所提取材料的分子质量和多分散性保持稳定。分别地对于 ERM-4 支链（也称为 4-支链）3 天以上之后以及对于 EG-2500 一天后，这些聚合物是完

全交联并且没有显示出降解迹象。然后只有与交联反应相关的副产品被提取出并且通过 GPC 进行分析。

通过几个温度进行的这些稳定性分析，有可能得出结论是 ERM-4B 或 EG-2500 类型的新型聚合物对氧化显著地比氧化钒更稳定，并且随着时间它有可能在原位在正极中交联这些电解质，并且这些网状经过数周在（80 或 110°C）的高温下保持稳定。

最后，如果一种聚合物在 80°C 下以及接受了 1 天的热处理后其分子量的减少没有超过 10%，应认为这样的一种聚合物是化学稳定的。

在这些条件下，如果在同样的条件下其分子量的下降小于 5%，应认为这样的一种聚合物是非常稳定的。

一种聚合物已经在 80°C 下经受热处理三周之后，其分子量的减少不高于 5%，即被认为是极其稳定的。

这些化学稳定的聚合物，优选适度稳定的聚合物并且更优选那些根据这项测试被归类为非常稳定的聚合物被有利地用于在本发明的背景中来构成可溶性金属氧化物颗粒的涂层。

存在于一个电化学体系的正极中的金属氧化物溶解程度的定义

在本发明的背景中，在某一给定的时间，金属氧化物溶解程度（ds）是指最初存在于正极而迁移到电解质和负极的金属氧化物颗粒的百分比。

下面给出了一个实例，该实例是实现测量氧化钒的溶解度的程度的方法以及用于计算氧化钒溶解度的程度的方法。

在显微镜下观察到循环前和循环后一个锂电池（锂/SPE/正极）的横截面的视图。

循环前-通过 EDX（能量分散的 X-射线）连接到一个扫描电子显微镜上，该显微镜映射出了钒元素在正极中的表面积。这个表面积被认为是 100%的参照，当钒的映像隔膜（SPE）和锂上进行分析时，没有检测到微量或区域的钒。这被称为 0%溶解的钒。

循环后- 对于钒在 SPE 以及锂上的映射面积是 5%，即循环之前，正极的钒映像对应一个 $15\text{ cm} \times 15\text{ cm} = 225\text{ cm}^2$ 的面积。循环之后，在 SPE 以及锂的表面积上发现的钒的表面积是 11.5 cm^2 。

该计算使之有可能评估钒的含量，它相当于 5%的溶解的钒。

一种聚合物的导电性和/非导电性指标的定义

一种物质的电导率，也作为一个表面传导电流的能力而己知，被定义为电阻率的倒数 $\sigma=1/\rho$ 。由于材料中电场的强度通过关系 $E = V/L$ 来表示，欧姆定律能够以电流密度的方式通过公式 $J=\sigma E$ 写出。被认为导电的金属是那些 $\sigma > 10^5 (\Omega.m)^{-1}$ 的金属。被认为半导电的材料是那些满足关系： $10^{-6}<\sigma<10^{-5}(\Omega.m)^{-1}$ 的材料。绝缘材料被认为是那些满足关系 $\sigma < 10^{-6} (\Omega.m)^{-1}$ 的。

在本发明的背景下，具有大于 $10^{-5} (\Omega.m)^{-1}$ 的导电率的聚合物被分类为导电聚合物，具有导电率小于或等于 $10^{-6} (\Omega.m)^{-1}$ 的聚合物被分类为非导电聚合物。

用于生产本发明的结合涂敷的金属氧化物颗粒的电化学发生器的参数

该发生器或电化学电池是由分别作为负极，电解质和正极的至少 3 个膜形

成的。

负极 - 这是一个锂或锂合金的膜，或锂碳的膜。该膜优选是锂。

电解质 (SPE) - 这是一个无溶剂的干聚合物膜。其性质取决于正极的氧化物。

对于从 1 到 3.6 伏特工作的氧化物类

这种情况对应于与半放电/100 小时的电势相关的电压，该氧化物的工作电压是与在 C/100（在 100 小时中放电）的半放电的电势相关。

以举例的方式：Li₄Ti₅O₁₂ (1.5 伏特)、LiV₃O₈ (2.55 伏特)。在此情况下，SPE 可以具有与涂敷的聚合物相同的性质或不同的性质，即特征在于小于或等于 3.7 伏特的稳定性。

对于从 3 到 5 伏特工作的氧化物类

在这种情况下，SPE 优选应具有与涂敷了氧化物的聚合物相同的性质，例如：LiCoO₂ (3.6 伏特) 和/或 LiFePO₄ 的 (3.5 伏特)。

正极 - 它是由一种可溶性或不溶性氧化物形成的；优选地，该氧化物是与具有大于或等于 3.7 伏特的电化学稳定性的稳定的聚合物类型的涂层可溶的。

当该氧化物的电势在范围从 3 至 5 伏特时，该粘合剂可以与该氧化物的涂层具有相同的性质。

实例

以下的实例仅仅是作为说明而给出，不应该被解释为构成对本发明主题的任何限制。

以上表I整理了用于制备根据以下实例1到11中的颗粒的参数。

实例1

制备了Shawinigan碳（0.91克）与MW为70 000的P70聚醚聚合物（2.63克）和一种LiTFSI盐（0.78克）的一个混合物。

将3种组分的这个混合物添加到27.3 ml乙腈中，并且将整体在一个罐轧机中进行24小时的均质化。

将该溶液用刮刀法涂布到一个17 μ m厚的铝载体上。由此制备的电极在真空条件下于90°C下干燥24小时。获得了37微米厚的一个电极。该电极被命名为P70-carb1。

制备了Shawinigan碳（0.73克）与4支链聚合物Elexcel TA210（2.06克）以及一种LiTFSI盐（0.58克）的混合物。然后将这个混合物的3种组分与28.9 ml的乙腈混合。然后将该混合物在一个罐轧机中进行24小时的均质化。

将溶液用刮刀法涂布到一个铝载体上。所获得的电极在真空条件下于90°C下进行干。该电极的厚度是35微米。该电极命名为4B-carb1。

电池如下安装：

- 锂/电解质1/4B-碳1 = 室1
- 锂/电解质2/P70 - 碳1 = 室2

该锂是由55微米厚的一个膜构成的。电解质1是具有20微米的厚度以及4支链的性质。电解质2是具有20微米厚度以及P70的性质。

将电池室1和室2放置在一个80°C的烘箱中，并且与恒电位器模式的Mac电池连接。以一个10 mV/h的扫描速度向室1和室2施加缓慢循环伏安测量法。

电池室1表明，该4支链聚合物（图6）在高达4.1伏特的电压下是稳定的。

电池室2表明，该聚合物P70（图6）在约为3.3-3.6伏特有一个小降解波，接着是在约3.74伏特处的第一个降解峰。

实例2 - 用聚合物P70

将8.04克的 LiV_3O_8 ，0.43克的Ketjen碳，325克的聚合物P70和0.90克的LiTFSI以及27ml的乙腈在蒸发溶剂之后于一个罐轧机中在一起混合24小时。结果在图7中以对比GPC曲线的形式给出。图7示出了聚合物的分子质量作为热处理时间段的一个函数的变化。该图表明，于80°C下两小时后，在氧化钒存在下在3.55伏特，该聚合物开始显著降解。这种降解一直持续到聚合物完全降解，这在小于2周内最终达到。

实例3 - 用4支链聚合物

将8克的 LiV_3O_8 ，0.42克的Ketjen碳，3.25克的4支链聚合物和0.90克的LiTFSI与27ml的乙腈在一个罐轧机中在一起混合24小时。

在80°C下蒸发乙腈后，在图8给出的对混合物颗粒所采取的测量示出，在与实例2相同的降解条件下，新型聚合物4B的分子质量的变化。

该图显示，对该聚合物，提取的正极的样本在80°C下在超过2小时的一段时间内保持稳定。此后，观察到提取程度上的减少，尽管所提取的材料分子质量和多分散性保持稳定。超过3天以后，该ERM-4B完全交联并且没有显

示降解迹象。

然后只提取出与交联反应相关的副产品并且通过 GPC 进行分析。

实例4 - 用聚合物EG 2500

将8克的 LiV_3O_8 ，0.43克的Ketjen碳，3.25克的聚合物EG-2500和0.90克的LiTFSI与27ml的乙腈在一个罐轧机中在一起混合24小时。

在80°C下蒸发乙腈后，在图8给出的所采取的测量示出了在与实例2和3相同的降解条件下，聚合物EG-2500分子质量的变化。此外该图显示，对该聚合物，提取的正极的样本在80°C下在超过2小时的一段时间内保持稳定。此后，观察到提取程度上的减少，尽管所提取的材料分子质量和多分散性保持稳定。超过一天以后，该聚合物EG-2500完全交联，并且没有显示降解迹象。

然后只有与交联反应相关的副产品被提取出并且通过 GPC 进行分析。

实例5 - 聚合物 P70与 LiV_3O_8 氧化物/pH小于7

将8.04克的 LiV_3O_8 和0.43克的Ketjen碳通过机械融合干混合45分钟。由此获得的共研磨的 LiV_3O_8 -碳与3.25克的聚合物P70以及0.904克的LiTFSI进行混合，向其中加入27ml的乙腈；将该混合物引入到一个金属容器中，该容器1/3的体积是由此溶液占据，1/3由钢珠占据以及1/3体积是空的。通过HEBM在25°C下30分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到一个铝电流集流体上。该电极在真空条件下干燥24小时。所获得的电极具有45微米的厚度。该电池组件如下：锂/SPE/P70/LVO-P70。

该电池的容量是5 mAh，并且该电池在3.6伏特以恒电位器模式、在80°C下

维持2周。

容量下降了25% (3.75 mAh)，该容量损失与 LiV_3O_8 的溶解直接相关，其pH值小于7。

实例6 - 4支链聚合物与 LiV_3O_8 /pH为7

将8.04克的 LiV_3O_8 和0.43克的Ketjen碳通过机械融合干混合45分钟。这个共研磨的 LiV_3O_8 -碳与3.25克的4支链聚合物 (Elexcel TA-210) 以及0.904克的LiTFSI进行混合，向其中加入24.7ml的乙腈。将由此获得的混合物引入到一个金属容器中，该容器1/3的体积是由该混合物的溶液占据，1/3由钢珠占据以及1/3的体积是空的。通过HEBM于25°C下30分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到一个铝电流集流体上。该电极在真空条件下干燥24小时；该电极具有45微米的厚度。电池组件如下：锂/SPE/4支链/LVO-4-支链。

该电池的容量是5.5 mAh，并且电池在3.6伏特以恒电位器模式、在80°C维持2周。

然后所测量的容量是5.2 mAh。容量损失是1%，这该容量的极限误差。这证明了 LiV_3O_8 没有溶解。

实例7 - EG与LVO – EG

将8.04克的 LiV_3O_8 和0.43克的Ketjen碳通过机械融合干混合45分钟。这个共研磨的 LiV_3O_8 -碳与3.25克的聚合物EG 2500以及0.904克的LiTFSI进行混合，向其中加入45ml的乙腈；将此混合物引入到一个金属容器中，该容器1/3的体积是由该混合物的溶液占据，1/3由直径为6.34 mm的钢珠占据以及1/3的体积是空的。通过HEBM在25°C下30分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到一个铝电流集流体上。将所获得的LVO-EG电极在真空条件下干燥24小时。该电极具有45微米的厚度。电池组件如下：锂/SPE-EG/-/LVO-EG。

该电池的容量是5.5 mAh，并且电池在3.6伏特以恒电位器模式、在80°C维持2周。

然后容量下降了25%（4.1 mAh）。这一容量损失与 LiV_3O_8 的溶解直接相关，其pH值小于7。

实例 8 - P70 与 LiFePO_4 / pH 高于 7

将8克的 LiFePO_4 和0.45克的Ketjen碳通过机械融合进行干混合45分钟。这个共研磨的 LiFePO_4 -碳与3.25克的聚合物P70以及0.9克的LiTFSI进行混合，向其中加入45ml的乙腈。将此混合物引入到一个金属容器中，该容器1/3的体积是由此混合物的溶液占据，1/3由直径为6.34 mm的钢珠占据以及1/3的体积是空的。通过HEBM在25°C下 30分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到一个铝电流集流体上。将所获得的 LiFePO_4 -P70电极在真空条件下干燥 24 小时。该电极具有 45 微米的厚度。电池组件如下：锂/SPE-P70/-/LVO-P70。

该电池的容量是4.5 mAh，并且该电池在3.63伏特以恒电位器模式、在80°C维持2周。

然后容量下降了27%（4.28 mAh）。该容量损失与聚合物P70的氧化的不稳定性直接相关。

当电池在 4.00 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周时，容量下降了 51% (2.2 mAh)。该容量损失与聚合物 P70 的氧化的不稳定性直接相关。

实例 9—4 支链与 LiFePO_4 /pH 高于 7

将 78 克的 LiFePO_4 和 0.45 克的 Ketjen 碳通过机械融合干混合 45 分钟。这个共研磨的 LiFePO_4 -碳与 3.25 克的 4 支链聚合物以及 0.9 克的 LiTFSI 进行混合，向其中加入 45 ml 的乙腈；将此混合物引入到一个金属容器中，该容器 1/3 的体积充满此混合物的溶液，1/3 由直径为 6.34 mm 的钢珠占据以及 1/3 的体积是空的。通过 HEBM 在 25°C 下 30 分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到一个铝电流集流体上。该 LiFePO_4 -4B 电极在真空条件下干燥 24 小时。该电极具有 45 微米的厚度。电池组件如下：锂/SPE-EG/-/ LiFePO_4 -4B。

该电池的容量是 4.5 mAh。该电池在 3.63 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周。

该容量保持不变 (4.5 mAh)，该容量的保持与该 4 支链聚合物的氧化的稳定性直接相关。

当该电池在 4.00 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周时，容量下降是 1% (4.45 mAh)。该容量损失与该聚合物的氧化的不稳定性直接相关。

该容量的保持与该 4 支链聚合物 (4B) 的氧化的稳定性直接相关。

实例 10—4 支链与 LiFePO_4 /pH 高于 7

将 78 克的 LiFePO_4 和 0.45 克的 Ketjen 碳通过机械融合干混合 45 分钟。这个共研磨的 LiFePO_4 -碳与 3.25 克的聚合物 EG-2500 以及 0.9 克的 LiTFSI 进行

混合，向其中加入 45ml 的乙腈。将此混合物引入到一个金属容器中，该容器 1/3 的体积是由此混合物的溶液占据，1/3 由直径为 6.34 mm 的钢珠占据以及 1/3 的体积是空的。通过 HEBM 在 25°C 下 30 分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到一个铝电流集流体上。该 LiFePO_4 -4B 电极在真空条件下干燥 24 小时。该电极具有 45 微米的厚度。电池组件如下：锂/SPE-EG/-/ LiFePO_4 -4B。

该电池的容量是 4.5 mAh，并且该电池在 3.63 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周。

该容量保持不变（4.5 mAh）。该容量的保持与该 4 支链聚合物的氧化的稳定性直接相关。

当电池在 4.00 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周时，容量损失为 1%（4.45 mAh）。该容量损失与该聚合物的氧化的不稳定性直接相关。

该容量的保持与该 4 支链聚合物的氧化的稳定性直接相关。

实例 11 - EG2500 与 LiFePO_4 /pH 高于 7

将 78 克的 LiFePO_4 和 0.45 克的 Ketjen 碳通过机械融合干混合 45 分钟。这个共研磨的 LiFePO_4 -碳与 3.25 克的聚合物 EG-2500 以及 0.9 克的 LiTFSI 进行混合，向其中加入 45ml 的乙腈。将此获得的混合物引入到一个金属容器中，该容器 1/3 的体积充满此混合物的溶液，1/3 由直径为 6.34 mm 的钢珠占据以及 1/3 的体积是空的。通过 HEBM 在 25°C 下 30 分钟获得该涂层。

将该溶液用刮刀法涂布到 17 μm 厚的一个铝电流集流体上。该 LiFePO_4 -4B 电极在真空条件下干燥 24 小时；它具有 45 微米的厚度。电池组件如下：

锂/SPE-EG/-/LiFePO₄-聚合物 4B。

该电池的容量是 4.5 mAh。该电池在 3.63 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周。

该容量保持不变 (4.5 mAh)，该容量的保持与该 4 支链聚合物的氧化的稳定性直接相关。

当该电池在 4.00 伏特以恒电位器模式、在 80°C 维持 2 周时，容量损失为 1% (4.45 mAh)。该容量的损失与该聚合物的氧化的不稳定性直接相关。

该容量的保持与该 EG 聚合物的氧化的稳定性直接相关。

本发明的涂敷的颗粒证明具有出色的电化学性质，尤其是就它们所结合在其中的电池的使用寿命而言以及考虑到它们的经济价值。

图 1 显示了对于基于化学式 LiV₃O₈ 的锂钒氧化物的未涂敷的小颗粒所观察到的溶解现象。锂插入到氧化钒中引起颗粒体积的增加；最初平均大小为 5 微米 (D50)。该锂化的颗粒平均大小为 5.5 微米 (D55)，它对应着大小增加了 3% 到 4%。50 次循环后，这些金属氧化物颗粒有一个较小的 3.5 微米的平均大小。

图 2 显示了基于锂化的氧化钒的未涂敷的大颗粒的溶解现象。锂插入到氧化钒中引起这些颗粒体积的增加。该锂化的颗粒平均大小为 33 微米。100 次循环后，这些金属氧化物颗粒的平均大小为 23 微米。

图 4 示出了根据本发明的电极的行为，其中这些金属氧化物颗粒用减缓钒在电极上的溶解的一种稳定的聚合物进行涂敷。在图 4 所用的参考号是：18

对应于锂，20 对应于 SPE，22 对应于 Ketjen 碳，24 对应于氧化物的涂层（4-支链聚合物），以及 5 对应于氧化物的内核。

虽然本发明借助具体的实现方式来进行了描述，应理解为对所述实现方式可以施加若干变体以及改变，并且本发明是针对涵盖本发明的此类改变，用途或调适，它们按照本发明的总原则并且包括本发明描述的任何变体，这些变体在本发明所基于的活动领域内是已知的或常规的并且可以施加到上述的必需要素上。

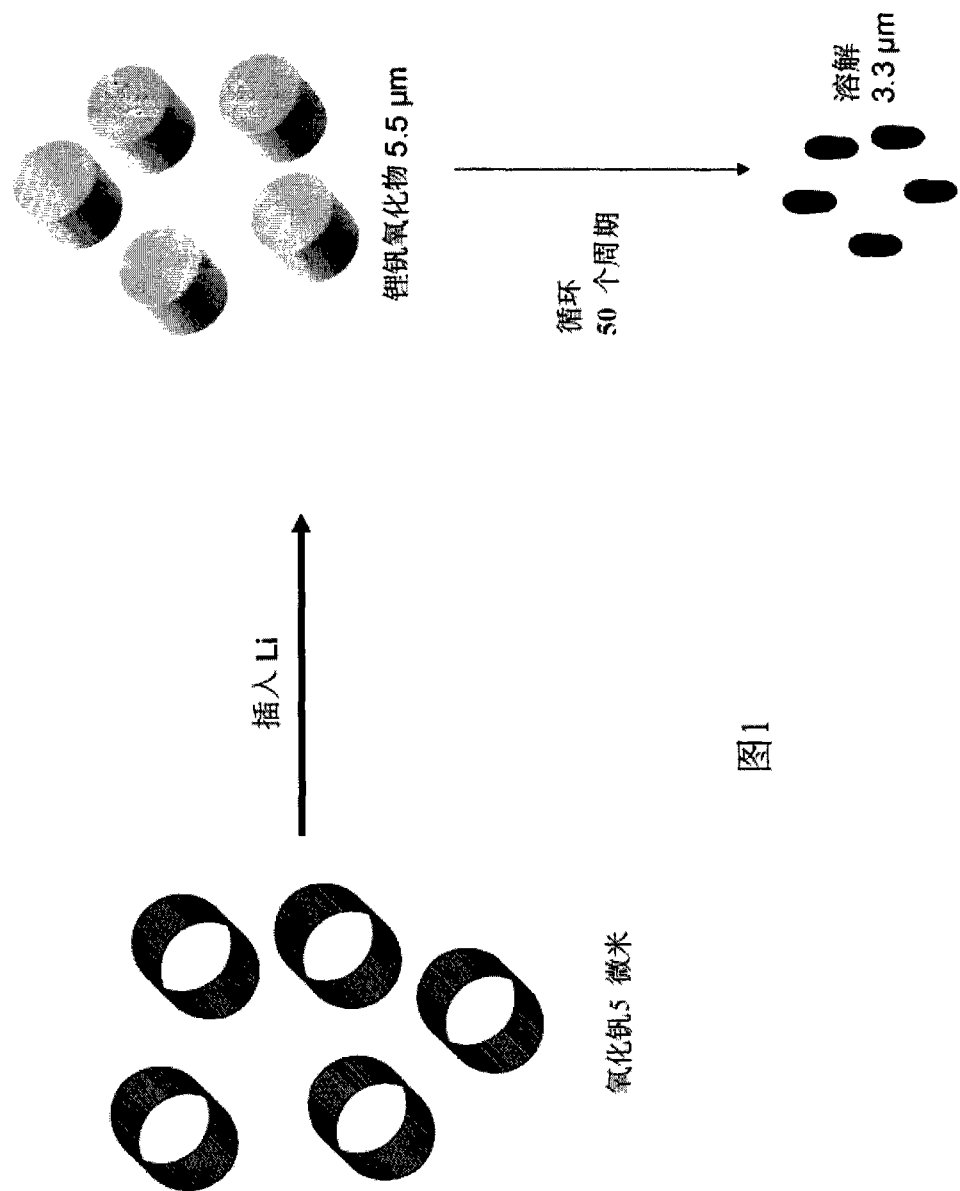


图1

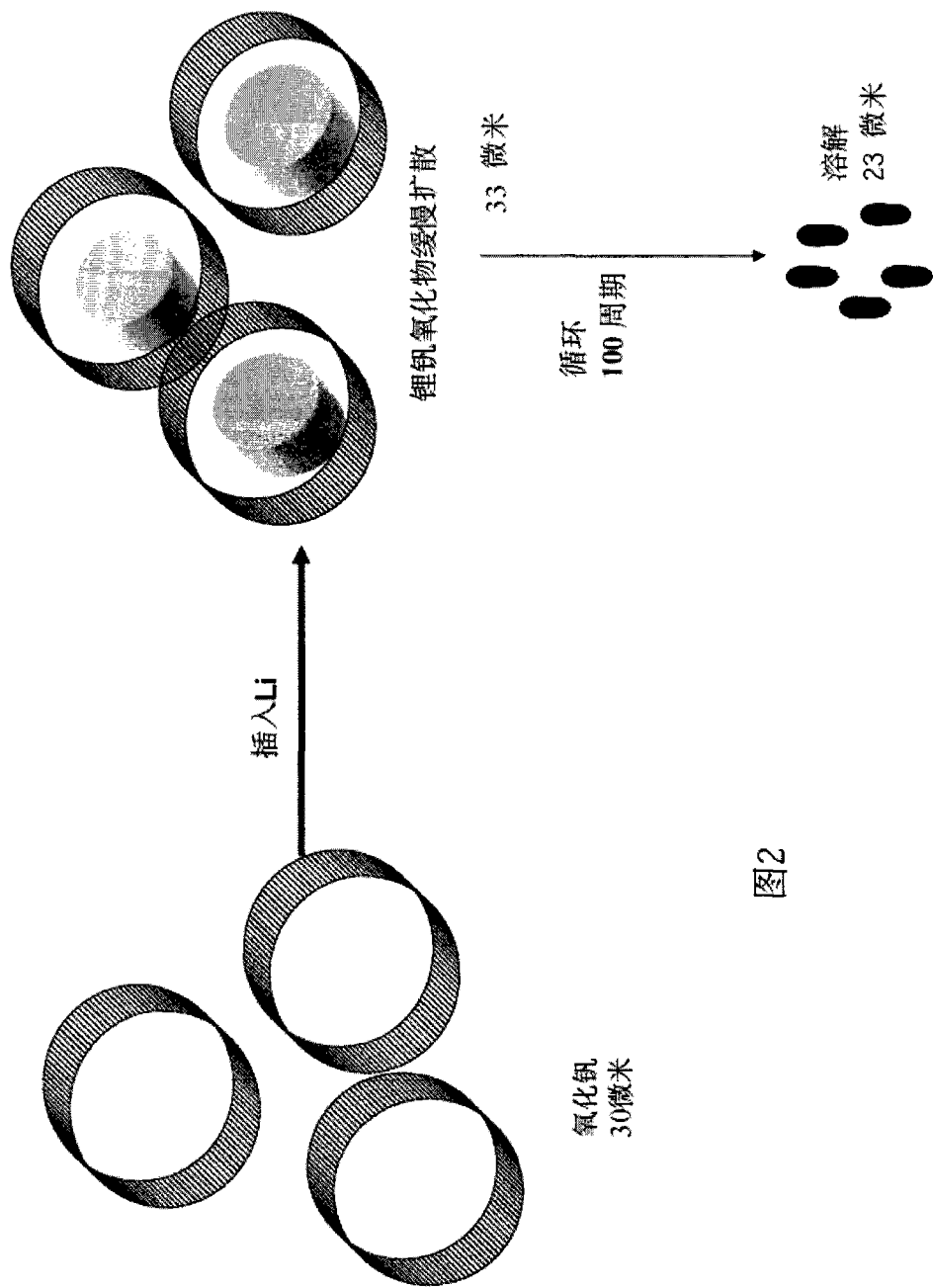


图2

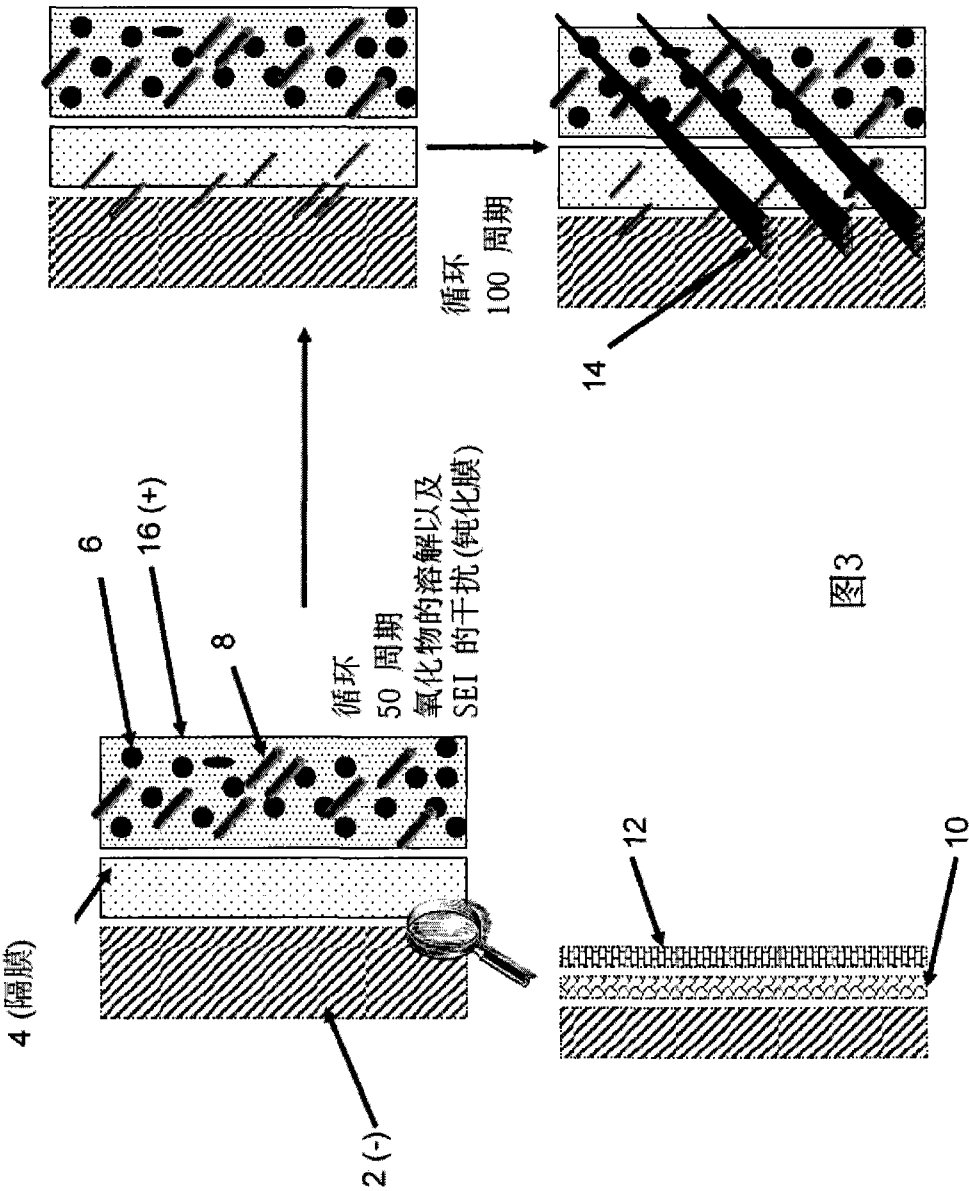


图3

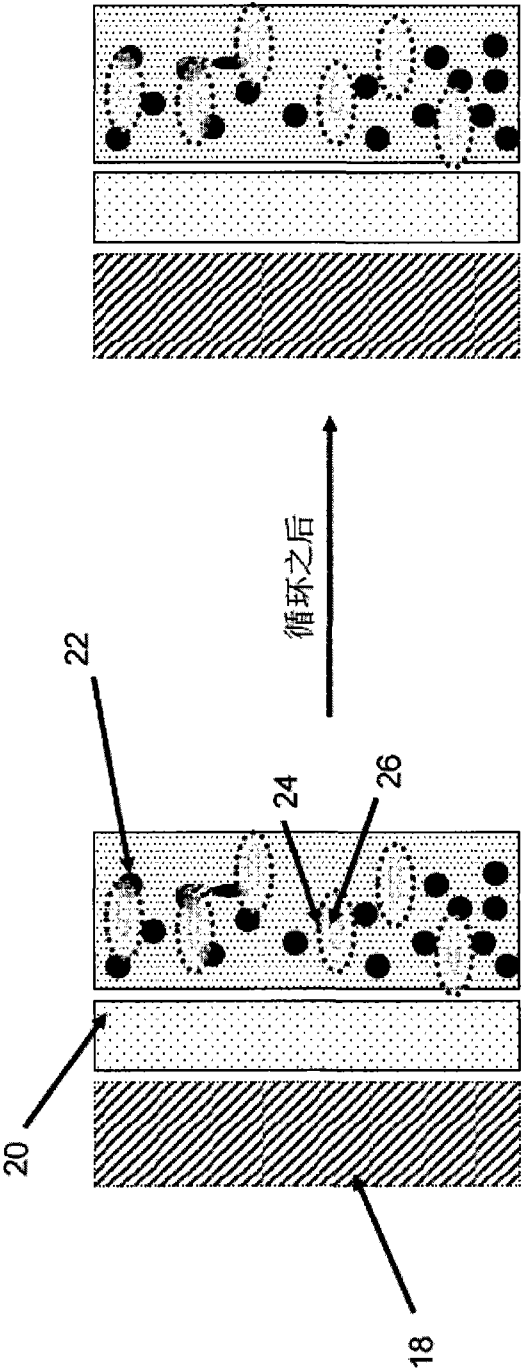


图4

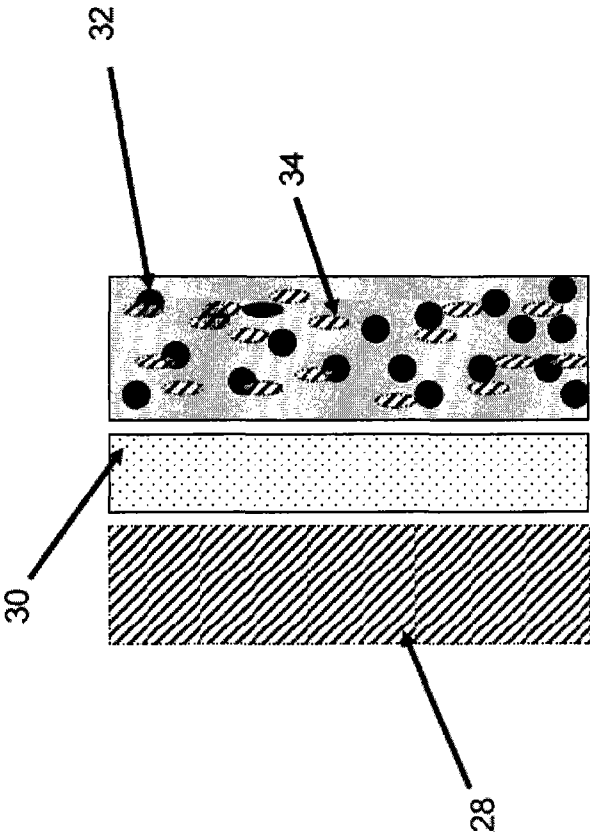


图5

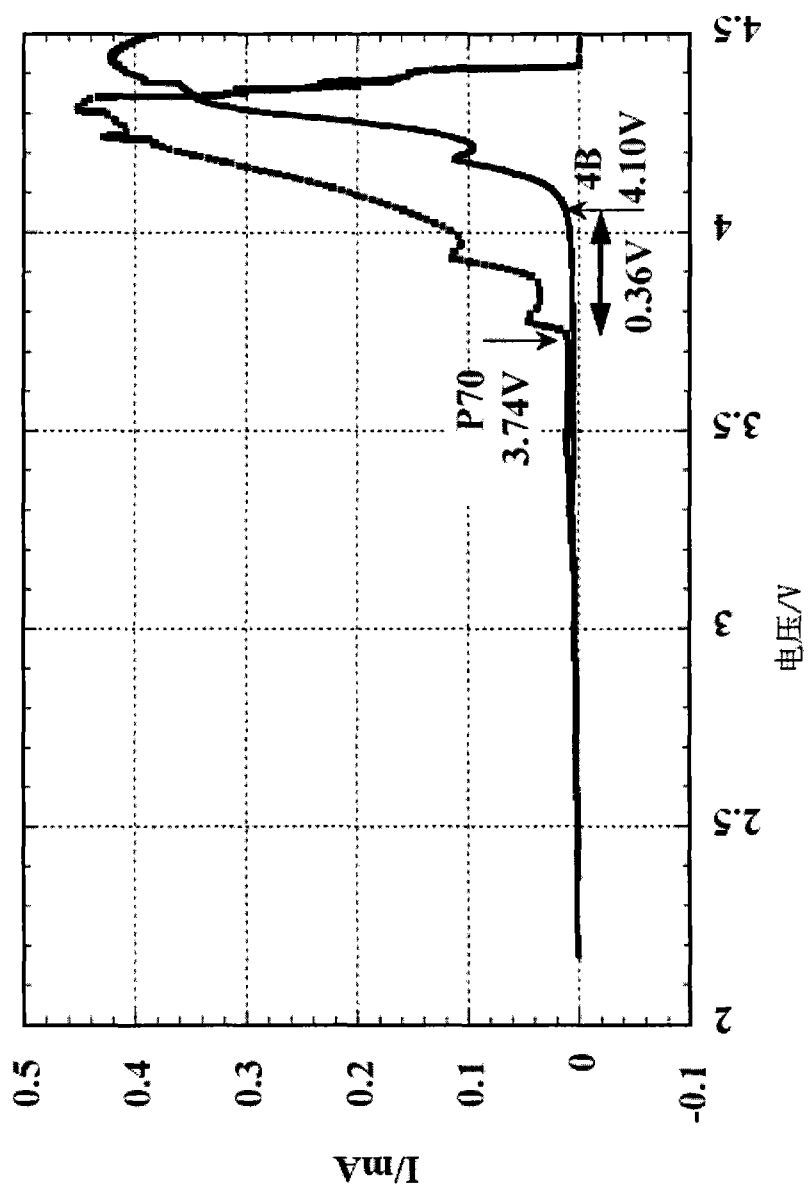


图6

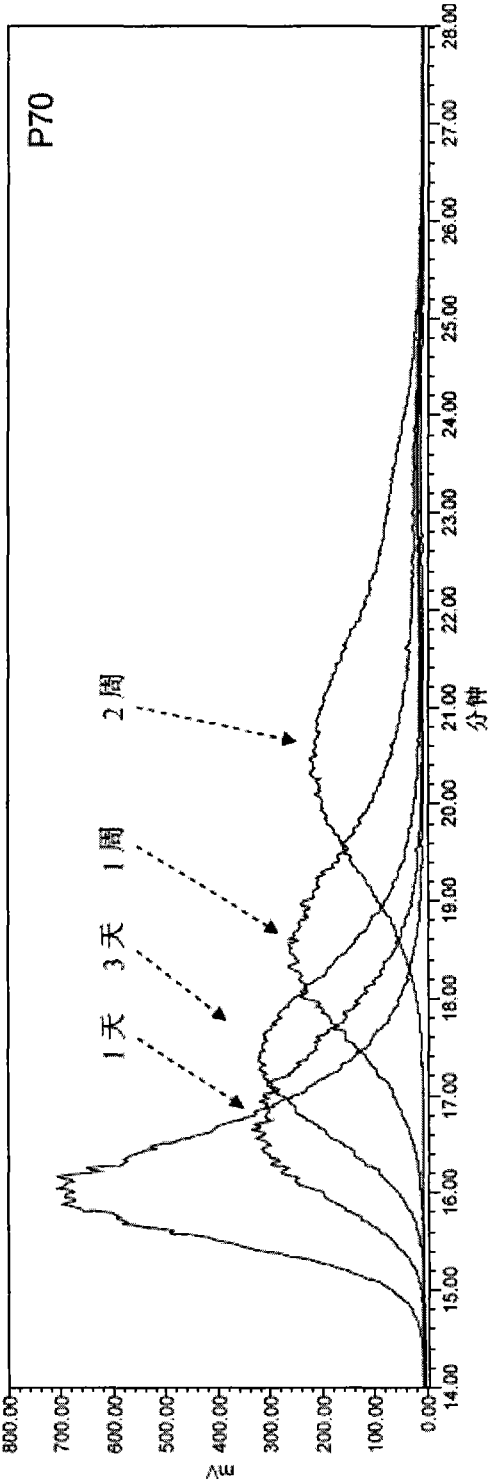


图7

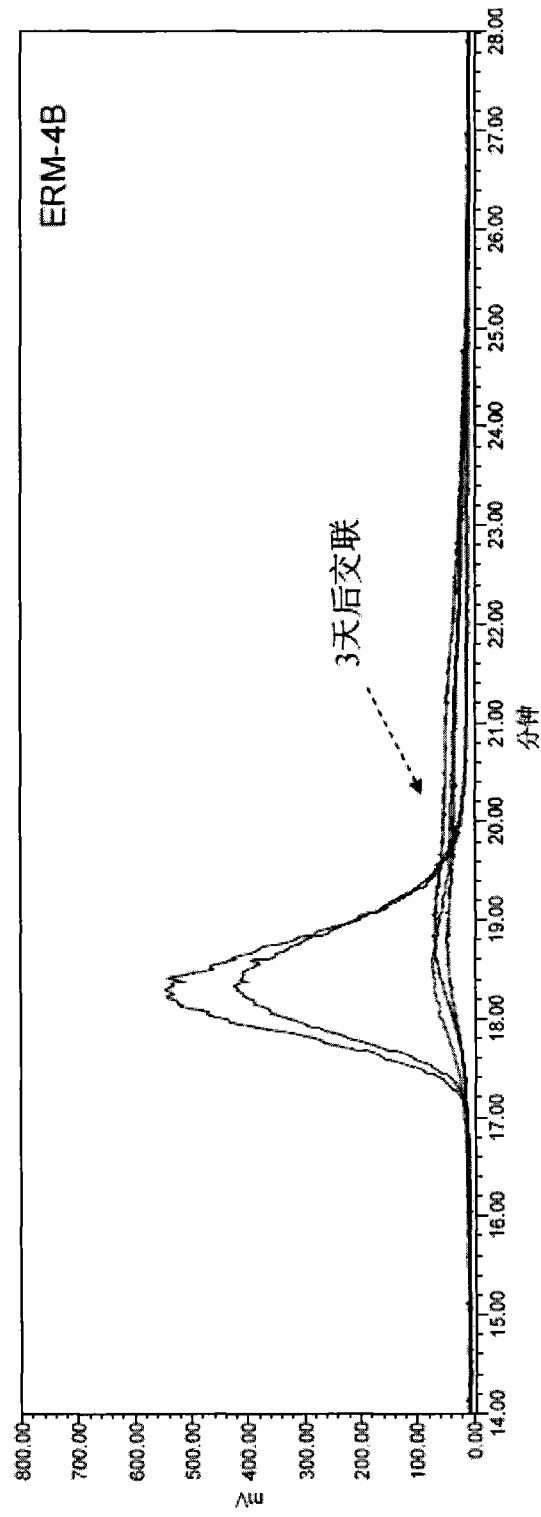


图 8

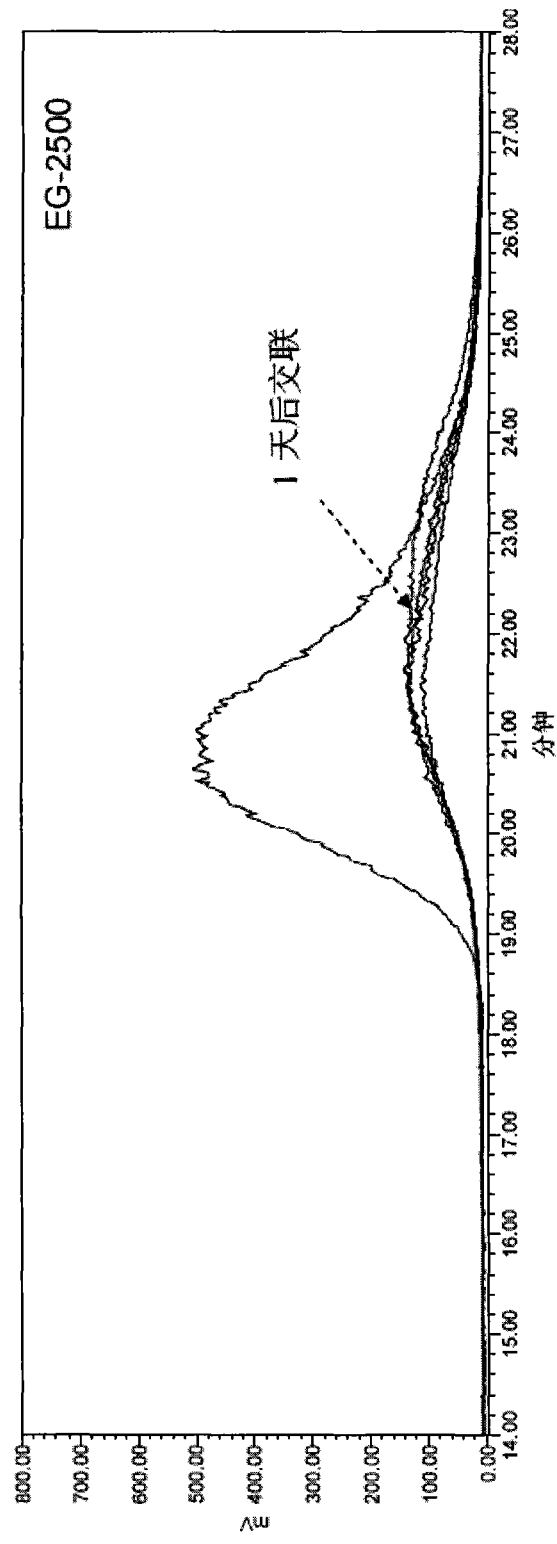


图9