



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112219299 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 25

(21) 申请号 201980032211.4

(22) 申请日 2019.05.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112219299 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(30) 优先权数据
62/671,612 2018.05.15 US
62/728,301 2018.09.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2019/050657 2019.05.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/218067 FR 2019.11.21

(73) 专利权人 魁北克电力公司
地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 N·德拉波特 A·盖尔斐
K·扎吉布

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 徐国栋 林柏楠

(51) Int.Cl.
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103403922 A, 2013.11.20
CN 103718339 A, 2014.04.09
审查员 赵晔

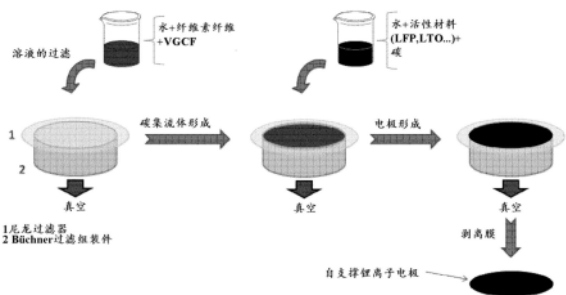
权利要求书5页 说明书21页 附图15页

(54) 发明名称

用于锂离子电池组的纤维素基自支撑膜

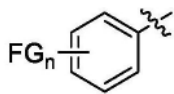
(57) 摘要

本技术涉及自支撑电极、它们在电化学电池中的用途和使用水基过滤工艺生产它们的方法。例如,所述自支撑电极可用于锂离子电池组(LIBs)。特别地,所述自支撑电极包含充当集流体的第一电子导电材料——第一电子导电材料的表面用亲水基团接枝,包含纤维素纤维的粘结剂、电化学活性材料和任选地,第二电子导电材料。也描述了所述自支撑电极的制备方法。



1. 一种自支撑电极,其包含:

-充当集流体的第一电子导电材料,所述第一电子导电材料的表面用至少一种式I的芳基接枝:



式 I

其中:

FG是亲水官能团;且n是1至5的整数;

-包含纤维素纤维的粘结剂;和

-电化学活性材料;

其中,

所述自支撑电极由具有第一和第二表面的固体膜制成;

第一电子导电材料的浓度从固体膜的第二表面向第一表面增加;且

电化学活性材料的浓度从固体膜的第一表面向第二表面增加。

2. 根据权利要求1的自支撑电极,其中n在1至3的范围内。

3. 根据权利要求2的自支撑电极,其中n为1或2。

4. 根据权利要求3的自支撑电极,其中n为1。

5. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其进一步包含第二电子导电材料,所述第二电子导电材料的浓度从固体膜的第一表面向第二表面增加。

6. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其中第一电子导电材料包含碳纤维。

7. 根据权利要求6的自支撑电极,其中所述碳纤维是气相生长碳纤维(VGCFs)。

8. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其中所述纤维素纤维是未改性纤维素纤维。

9. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其中所述纤维素纤维不含铝阳离子。

10. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在5nm至5mm之间。

11. 根据权利要求10的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在250nm至3mm之间。

12. 根据权利要求11的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在500nm至3mm之间。

13. 根据权利要求12的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在1 μ m至3mm之间。

14. 根据权利要求13的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在100 μ m至3mm之间。

15. 根据权利要求14的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在250 μ m至3mm之间。

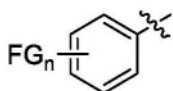
16. 根据权利要求15的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在500 μ m至3mm之间。

17. 根据权利要求16的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在750 μ m至2.5mm之间。

18. 根据权利要求17的自支撑电极,其中纤维素纤维的平均长度在1mm至2.5mm之间。

19. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其中所述电化学活性材料是以核壳配置被碳层涂布的粒子的形式。

20. 根据权利要求19的自支撑电极,其中所述碳层用至少一种式I的芳基接枝:



式 I

其中：

FG是亲水官能团；且n是1至5的整数。

21. 根据权利要求20的自支撑电极，其中n在1至3的范围内。

22. 根据权利要求21的自支撑电极，其中n为1或2。

23. 根据权利要求22的自支撑电极，其中n为1。

24. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极，其中所述电化学活性材料选自金属氧化物粒子、锂化金属氧化物粒子、金属磷酸盐粒子、锂化金属磷酸盐粒子、碳基材料和活性有机材料。

25. 根据权利要求24的自支撑电极，其中所述金属是选自钛 (Ti)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、钒 (V)、镍 (Ni)、钴 (Co) 和其中至少两种的组合的过渡金属。

26. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极，其中所述自支撑电极是正极。

27. 根据权利要求26的自支撑电极，其中所述电化学活性材料包含锂化磷酸铁粒子。

28. 根据权利要求26的自支撑电极，其中所述电化学活性材料包含苯均四酸二酐 (PMDA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐 (NTCDA) 或3,4,9,10-茚四甲酸二酐 (PTCDA)。

29. 根据权利要求28的自支撑电极，其中所述电化学活性材料包含3,4,9,10-茚四甲酸二酐 (PTCDA)。

30. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极，其中所述自支撑电极是负极。

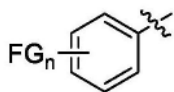
31. 根据权利要求30的自支撑电极，其中所述电化学活性材料包含钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 粒子。

32. 根据权利要求30的自支撑电极，其中所述电化学活性材料包含碳基材料。

33. 根据权利要求32的自支撑电极，其中所述碳基材料是石墨烯或石墨。

34. 根据权利要求32的自支撑电极，其中所述碳基材料是石墨。

35. 根据权利要求5的自支撑电极，其中第二电子导电材料用至少一种式I的芳基接枝：



式 I

其中：

FG是亲水官能团；且n是1至5的整数。

36. 根据权利要求35的自支撑电极，其中n在1至3的范围内。

37. 根据权利要求36的自支撑电极，其中n为1或2。

38. 根据权利要求37的自支撑电极，其中n为1。

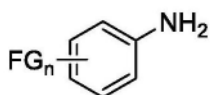
39. 根据权利要求5的自支撑电极，其中第二电子导电材料选自炭黑、石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。

40. 根据权利要求39的自支撑电极，其中所述炭黑为乙炔黑。

41. 根据权利要求39的自支撑电极,其中所述碳纤维为碳纳米纤维。
42. 根据权利要求39的自支撑电极,其中第二电子导电材料选自乙炔黑、碳纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。
43. 根据权利要求42的自支撑电极,其中第二电子导电材料包含碳纤维。
44. 根据权利要求43的自支撑电极,其中第二电子导电材料包含碳纤维和乙炔黑的组合。
45. 根据权利要求43的自支撑电极,其中第二电子导电材料包含碳纤维和碳纳米管的组合。
46. 根据权利要求39的自支撑电极,其中所述碳纤维是气相生长碳纤维(VGCFs)。
47. 根据权利要求39的自支撑电极,其中所述碳纤维以至少50重量%的浓度存在于所述组合中。
48. 根据权利要求1至4任一项的自支撑电极,其中所述亲水官能团是羧酸或磺酸官能团。
49. 根据权利要求48的自支撑电极,其中所述式I的芳基是对苯甲酸或对苯磺酸。
50. 一种制造根据权利要求1至49任一项的自支撑电极的方法,所述方法包含下列步骤:
- (a) 在第一电子导电材料上接枝至少一种式I的芳基;
 - (b) 将步骤(a)中获得的第一改性电子导电材料分散在包含纤维素纤维的水性混合物中以获得第一水性分散体;
 - (c) 在过滤膜上过滤第一水性分散体以获得膜;
 - (d) 将电化学活性材料分散在水性介质中以获得第二水性分散体;
 - (e) 在步骤(c)中获得的膜上过滤第二水性分散体以在过滤膜上制造自支撑电极;和
 - (f) 从过滤膜上剥离自支撑电极。
51. 根据权利要求50的方法,其中在步骤(c)中获得的膜包含富含电子导电材料的面和富含纤维素纤维的面,富含电子导电材料的面朝向过滤膜。
52. 根据权利要求50的方法,其进一步包含干燥在步骤(c)中获得的膜的步骤。
53. 根据权利要求50至52任一项的方法,其中所述电化学活性材料是被碳层涂布的粒子的形式,所述方法进一步包含在步骤(d)之前在所述碳层上接枝至少一种式I的芳基的步骤。
54. 根据权利要求50至52任一项的方法,其中步骤(d)包括将电化学活性材料和第二电子导电材料分散在水性介质中以获得第二水性分散体。
55. 根据权利要求54的方法,其进一步包含在步骤(d)之前在第二电子导电材料上接枝至少一种式I的芳基的步骤。
56. 根据权利要求50至52任一项的方法,其进一步包含压延自支撑电极的步骤。
57. 根据权利要求56的方法,其中所述压延步骤在室温至80℃的温度下进行。
58. 根据权利要求57的方法,其中所述压延步骤在25℃下进行。
59. 根据权利要求57的方法,其中所述压延步骤在50℃至80℃的温度下进行。
60. 根据权利要求50至52任一项的方法,其进一步包含在步骤(f)之前通过直接在步骤(e)中获得的自支撑电极上过滤包含纤维素纤维的水性混合物而制造隔膜的步骤。

61. 根据权利要求50至52任一项的方法, 其中所述方法的接枝步骤包含:

(i) 通过使式II的苯胺与重氮化剂接触生成芳基重氮离子:



式 II

其中:

FG是亲水官能团; 且n是1至5的整数; 和

(ii) 使步骤(i)中生成的芳基重氮离子与电化学活性材料的表面上的碳层的碳或与第一或第二电子导电材料反应。

62. 根据权利要求61的方法, 其中n在1至3的范围内。

63. 根据权利要求62的方法, 其中n为1或2。

64. 根据权利要求63的方法, 其中n为1。

65. 根据权利要求61的方法, 其中所述亲水官能团是羧酸或磺酸官能团。

66. 根据权利要求65的方法, 其中所述式I的芳基是对苯甲酸或对苯磺酸。

67. 根据权利要求61的方法, 其中所述重氮化剂在相对于碳计0.01至0.04当量的范围内存在。

68. 根据权利要求67的方法, 其中所述重氮化剂以相对于碳计0.03当量存在。

69. 根据权利要求61的方法, 其中所述重氮化剂在相对于式II的苯胺计1至4当量的范围内存在。

70. 根据权利要求69的方法, 其中所述重氮化剂以相对于式II的苯胺计3摩尔当量存在。

71. 根据权利要求61的方法, 其中所述重氮化剂是亚硝酸盐或亚硝酸烷基酯。

72. 根据权利要求71的方法, 其中所述亚硝酸盐是亚硝酸钠(NaNO_2)。

73. 根据权利要求71的方法, 其中所述亚硝酸烷基酯是亚硝酸叔丁酯(t-BuONO)。

74. 根据权利要求61的方法, 其中原位生成芳基重氮离子以使步骤(i)和(ii)同时进行。

75. 根据权利要求50至52任一项的方法, 其中所述接枝步骤在酸性水性介质中进行。

76. 根据权利要求75的方法, 其中所述酸性水性介质是硫酸水溶液。

77. 根据权利要求50至52任一项的方法, 其中所述接枝步骤在极性非质子溶剂中进行。

78. 根据权利要求77的方法, 其中所述极性非质子溶剂是乙腈。

79. 电化学电池, 其包含负极、正极和电解质, 其中负极和正极的至少一种是如权利要求1至49任一项中定义的自支撑电极。

80. 根据权利要求79的电化学电池, 其中负极和正极都是自支撑电极。

81. 根据权利要求79的电化学电池, 其进一步包含隔膜。

82. 根据权利要求81的电化学电池, 其中所述隔膜是聚丙烯隔膜或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯(PP/PE/PP)隔膜或纤维素隔膜。

83. 根据权利要求82的电化学电池, 其中所述隔膜是纤维素隔膜。

84. 根据权利要求83的电化学电池, 其中通过直接在自支撑电极上过滤包含纤维素纤

维的水性混合物而获得所述隔膜。

85. 根据权利要求79至84任一项的电化学电池,其中所述电解质是包含在溶剂中的锂盐的液体电解质。

86. 根据权利要求79至84任一项的电化学电池,其中所述电解质是包含在溶剂和/或溶剂化聚合物中的锂盐的凝胶电解质。

87. 根据权利要求79至84任一项的电化学电池,其中所述电解质是包含在溶剂化聚合物中的锂盐的固体聚合物电解质。

88. 一种电池组,其包含至少一个如权利要求79至87任一项中定义的电化学电池。

89. 根据权利要求88的电池组,其中所述电池组选自锂或锂离子电池组、钠或钠离子电池组、和镁或镁离子电池组。

90. 根据权利要求88或89的电池组,其中所述电池组是锂离子电池组。

用于锂离子电池组的纤维素基自支撑膜

[0001] 相关申请

[0002] 本申请依据适用的法律要求2018年5月15日提交的美国临时专利申请No.62/671,612和2018年9月7日提交的美国临时专利申请No.62/728,301的优先权,它们的内容全文和出于各种目的经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 技术领域大体上涉及自支撑电极、它们的生产方法和它们在电化学电池中,例如在锂离子电池组中的用途。

[0004] 背景

[0005] 在锂离子电池组 (LIBs) 领域中的最近研究主要侧重于降低生产成本和改进性能。用于生产LIBs的新材料和环保的方法也是一些研究的主题。

[0006] 在这方面,引入纤维素作为LIBs的材料非常有前途。例如,一些研究已专注于电池组和超级电容器的柔性电极的制备并涉及使用纤维素作为基底(参见Hu,L.等人,Proceedings of the National Academy of Sciences 106.51(2009):21490-21494;Hu,L.等人,Applied Physics Letters 96.18(2010):183502;和Hu,L.等人,Advanced Energy Materials 1.6(2011):1012-1017)或作为粘结剂(参见 **Nyström**,G.等人The Journal of Physical Chemistry B 114.12(2010):4178-4182;和Pushparaj,V.L.等人,Proceedings of the National Academy of Sciences 104.34(2007):13574-13577)。但是,这些生产方法始终涉及使用有机溶剂、合成粘结剂或昂贵和不容易弃置的材料(例如碳纳米管(CNTs))。此外,在大多数研究中,将纤维素改性和转化以获得更短的纤维或调节分散体的 ζ 电位。因此,通常在加入碳之前使用水合硫酸铝作为絮凝剂(参见Jabbour,L.等人,Cellulose 20.1(2013):571-582)。使用这种絮凝剂,铝阳离子用于中和纤维素纤维上存在的负电荷(参见Anderson,R.E.等人,Journal of Materials Chemistry 20.12(2010):2400-2407;和Hubbe,M.A.等人,Paper Technol 45.9(2004):27-34)。但是,这种化合物可能在电池组内进一步反应。

[0007] 在最近的研究中,证实分散在水中的微纤化纤维素和高度精制的纤维素纤维可有效用于制造具有极好的电化学和机械性能的自支撑负极的粘结剂(参见Jabbour,L.等人,Journal of Materials Chemistry 20.35(2010):7344-7347;和Jabbour,L.等人,Journal of Materials Chemistry 22.7(2012):3227-3233)。但是,需要化学、酶法和酸解处理以获得具有5至250nm的直径的纤维,因此提高自支撑膜的成本和制备时间(参见Jabbour,L.等人,纤维素20.4(2013):1523-1545)。

[0008] 减少电极的质量是LIBs工业的另一关注点。自支撑电极在这方面变得非常令人感兴趣,因为集流体对电极的质量具有重大影响。例如,铝集流体构成具有大约 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 的活性材料载量的磷酸铁锂(LiFePO_4 或LFP)电极的总质量的至少40%。用包含碳和/或碳纤维的轻质集流体替代铝集流体的质量带来更导电的膜和更好的性能。此外,无活性的金属集流体箔不仅增加电池的总重量,还可能受腐蚀问题影响(参见Zhang,S.S.等人,Journal of

Power Sources 109.2(2002):458-464)。

[0009] 也已努力降低LIBs的生产成本。根据成本建模,LIBs价格的50%来自复合电极材料和集流体(参见Wood,D.L.等人,Journal of Power Sources 275(2015):234-242)。作者也估计与羧甲基纤维素(CMC)的0.5至1.4USD/kg的成本相比,在聚偏二氟乙烯(PVDF)中的分散体的成本为19至23USD/kg。

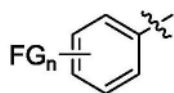
[0010] 有机电极也已知是下一代LIBs的良好潜在候选物(参见Armand,M.等人,Nature 451(2008):652-657;和Tarascon J.M.,Philosophical Transactions of the Royal Society A 368(2010):3227-3241)。有机电极可例如降低电池组制造成本,因为有机材料可由天然产品或生物质制备(参见Chen,H.等人,ChemSusChem:Chemistry&Sustainability Energy&Materials 1.4(2008):348-355)。此外,由于不存在无机结构和金属,如钴或镍,包含有机材料的电池组可能更环保并且完全可回收。

[0011] 相应地,需要不包括常规电极遇到的一个或多个缺点的自支撑电极。也需要更简单和更高效的自支撑电极制造方法。

[0012] 概述

[0013] 根据一个方面,本技术涉及一种自支撑电极,其包含:

[0014] -充当集流体的第一电子导电材料,所述第一电子导电材料的表面用至少一种式I的芳基接枝:



[0015]

式 I

[0016] 其中:

[0017] FG是亲水官能团;且

[0018] n是1至5的整数,n优选在1至3的范围内,n优选为1或2,或n更优选为1;

[0019] -包含纤维素纤维的粘结剂;和

[0020] -电化学活性材料;

[0021] 其中,

[0022] 所述自支撑电极由具有第一和第二表面的固体膜制成;

[0023] 第一电子导电材料的浓度从固体膜的第二表面向第一表面增加;且

[0024] 电化学活性材料的浓度从固体膜的第一表面向第二表面增加。

[0025] 在一个实施方案中,如本文中定义的自支撑电极进一步包含第二电子导电材料,所述第二电子导电材料的浓度从固体膜的第一表面向第二表面增加。

[0026] 在另一实施方案中,第一电子导电材料包含碳纤维。例如,该碳纤维是气相生长碳纤维(VGCFs)。

[0027] 在另一实施方案中,该纤维素纤维是未改性纤维素纤维。例如,纤维素纤维的平均长度在5nm至5mm之间、或在250nm至3mm之间、或在500nm至3mm之间、或在1μm至3mm之间、或在100μm至3mm之间、或在250μm至3mm之间、或在500μm至3mm之间、或在750μm至2.5mm之间、或在1mm至2.5mm之间。

[0028] 在另一实施方案中,电化学活性材料是以核壳配置被碳层涂布的粒子的形式。例

如,所述碳层可用至少一种式I的芳基接枝。

[0029] 在另一实施方案中,电化学活性材料选自金属氧化物粒子、锂化金属氧化物粒子、金属磷酸盐粒子、锂化金属磷酸盐粒子、碳基材料和活性有机材料。例如,该金属是选自钛(Ti)、铁(Fe)、锰(Mn)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)和其中至少两种的组合的过渡金属。

[0030] 在一个实施方案中,该自支撑电极是正极。例如,电化学活性材料包含锂化磷酸铁粒子(LiFePO_4 或LFP)或包含苯均四酸二酐(PMDA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)或3,4,9,10-茈四甲酸二酐(PTCDA)。

[0031] 在另一实施方案中,该自支撑电极是负极。例如,电化学活性材料包含钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,也称为LTO)粒子或碳基材料。例如,碳基材料是石墨烯或石墨。

[0032] 在另一实施方案中,第二电子导电材料选自炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。例如,第二电子导电材料选自乙炔黑(如DenkaTM Black)、碳纤维、碳纳米管及其组合。优选地,第二电子导电材料包含碳纤维、碳纤维和乙炔黑(如DenkaTM Black)的组合、或碳纤维和碳纳米管的组合。例如,碳纤维是气相生长碳纤维(VGCFs)。碳纤维可以至少50重量%的浓度存在于该组合中。

[0033] 在另一实施方案中,第二电子导电材料进一步用至少一种式I的芳基接枝。

[0034] 在另一实施方案中,亲水官能团是羧酸或磺酸基团。在一个实例中,式I的芳基是对苯甲酸或对苯磺酸。

[0035] 根据另一方面,本技术涉及一种生产如本文中定义的自支撑电极的方法,所述方法包含下列步骤:

[0036] (a) 在第一电子导电材料上接枝至少一种式I的芳基;

[0037] (b) 将第一电子导电材料分散在包含纤维素纤维的水性混合物中以获得第一水性分散体;

[0038] (c) 在过滤膜上过滤第一水性分散体以获得膜;

[0039] (d) 将电化学活性材料和任选第二电子导电材料分散在水性介质中以获得第二水性分散体;

[0040] (e) 在步骤(c)中获得的膜上过滤第二水性分散体以在过滤膜上制造自支撑电极;和

[0041] (f) 从过滤膜上剥离自支撑电极。

[0042] 在另一实施方案中,在步骤(c)中获得的膜包含富含第一电子导电材料的面和富含纤维素纤维的面,富含第一电子导电材料的面朝向过滤膜。

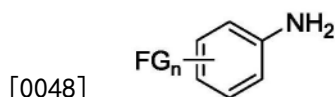
[0043] 在另一实施方案中,电化学活性材料是被碳层涂布的粒子的形式,且所述方法进一步包含在步骤(d)之前在所述碳层上接枝至少一种式I的芳基的步骤。

[0044] 在另一实施方案中,如本文中定义的方法进一步包含压延自支撑电极的步骤。例如,压延步骤在室温至大约80℃的温度下进行。

[0045] 在另一实施方案中,本方法进一步包含在步骤(f)之前通过直接在步骤(e)中获得的自支撑电极上过滤包含纤维素纤维的水性混合物而制造隔膜的步骤。

[0046] 在另一实施方案中,如本文中定义的方法进一步包含在步骤(d)之前在第二电子导电材料上接枝至少一种式I的芳基的步骤。例如,所述方法的接枝步骤包含:

[0047] (i) 在重氮化剂存在下由式II的苯胺生成芳基重氮离子:



式 II

[0049] 其中FG和n如本文中定义;和

[0050] (ii) 使步骤(i)中生成的芳基重氮离子与第一或第二电子导电材料或与电化学活性材料上的碳层反应。

[0051] 在另一实施方案中,重氮化剂在相对于碳计0.01至0.04当量,或相对于碳计大约0.03当量的数值范围内存在。或者,重氮化剂以相对于式II的苯胺计1至4摩尔当量,或相对于式II的苯胺计大约3摩尔当量的量存在。例如,重氮化剂是亚硝酸盐或亚硝酸烷基酯,如亚硝酸钠(NaNO_2)或亚硝酸叔丁酯(t-BuONO)。

[0052] 在另一实施方案中,原位生成芳基重氮离子以使步骤(i)和(ii)同时进行。

[0053] 根据另一方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极和正极的至少一种是如本文中定义的自支撑电极。或者,负极和正极都是自支撑电极。

[0054] 在另一实施方案中,本电化学电池进一步包含隔膜。例如,隔膜是聚丙烯隔膜(PP)、聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯隔膜(PP/PE/PP)或纤维素隔膜。优选地,隔膜是纤维素隔膜。例如,通过直接在自支撑电极的富含电化学活性材料的表面上过滤包含纤维素纤维的水性混合物而制造纤维素隔膜。

[0055] 在另一实施方案中,电解质是包含在溶剂中的锂盐的液体电解质。根据一个替代方案,电解质是包含在溶剂和任选溶剂化聚合物中的锂盐的凝胶电解质。根据另一替代方案,电解质是包含在溶剂化聚合物中的锂盐的固体聚合物电解质。

[0056] 根据另一方面,本技术涉及一种电池组,其包含至少一个如本文中定义的电化学电池。例如,所述电池组是锂或锂离子电池组、钠或钠离子电池组、或镁或镁离子电池组。在一个优选实施方案中,所述电池组是锂离子电池组。

[0057] 附图简述

[0058] 图1示意性图解根据一个实施方案的柔性自支撑电极的制备方法。

[0059] 图2显示如实施例1(d)中所述的膜的照片,其在(A)中显示富含电子导电材料的面;在(B)中显示富含纤维素纤维的面;和在(C)中显示该膜的柔性和低厚度。

[0060] 图3显示如实施例1(d)中所述的自支撑电极的照片,其在(A)中显示富含电子导电材料的面;在(B)中显示电化学活性材料填充富含纤维素纤维的面的孔隙;在(C)中显示该膜甚至在切割小电极后也保持完好和耐用(resistant);和在(D)中显示如实施例1(e)中所述的自支撑电极-隔膜。

[0061] 图4显示如实施例3中所述的纸电极(虚线)和裸电极(或参比电极)(实线)的循环伏安法结果。

[0062] 图5呈现用如实施例1(e)中所述具有集成纸隔膜的自支撑电极(虚线)和如实施例1(d)中所述使用Celgard™隔膜的自支撑电极(实线)记录的自支撑电极的循环伏安图。

[0063] 图6显示来自(A)循环伏安法;和(B)在C/10至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数的结果,用分别含有未改性VGCFs、VGCFs-COOH和VGCFs-SO₃H的三种自支撑电极获得。实心 and 空心符号在(B)中分别用于代表充电和放电结果。

[0064] 图7在(A)中显示包含未改性VGCFs的自支撑LFP电极的照片,和在(B)中显示包含VGCFs-COOH的自支撑LFP电极的照片。

[0065] 图8呈现用(A) VGCFs-COOH和Denka-COOH的组合或VGCFs-SO₃H和Denka-SO₃H的组合;和(B) VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合或VGCFs-SO₃H和CNTs-SO₃H的组合记录的在C/10至5C之间的充电/放电倍率下的容量vs.循环数结果。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0066] 图9在(A)中显示循环伏安法结果;和在(B)中显示在C/10至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数结果,用包含VGCFs-COOH和CNTs-COOH碳的混合物的两种LFP电极获得,一种在25℃的温度下压延,另一种在50℃下。实心符号和空心符号在(B)中分别用于代表充电和放电结果。

[0067] 图10显示用改性LFP-COOH材料制成并在25℃和80℃下压延的LFP电极在C/10至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数结果。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0068] 图11呈现(A)循环伏安法结果;和(B)在C/10至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数结果,用包含不同量的LTO和VGCFs-SO₃H的四种电极获得。实心符号和空心符号在(B)中分别用于代表充电和放电结果。

[0069] 图12显示来自(A)循环伏安法;和(B)在C/10至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数的结果,用包含VGCFs-COOH、VGCFs-COOH和CNTs-COOH的混合物、或VGCFs-COOH和Denka-COOH的混合物的三种不同的LTO电极获得。实心符号和空心符号在(B)中分别用于代表充电和放电结果。

[0070] 图13显示在1.2至2.5V vs.Li/Li⁺之间在C/2的恒定充电/放电电流下经300个循环的比容量结果,用两种LTO电极记录,一种含有VGCFs-COOH,另一种含有VGCFs-COOH和CNTs-COOH的混合物。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0071] 图14显示使用CelgardTM聚合物和KodoshiTM纸隔离膜的LFP/LTO电池组(重量比=1)在C/24至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数结果。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0072] 图15显示用不同量的LFP和LTO和1或大约0.85的LFP/LTO重量比制成的LFP/LTO电池组在C/24至5C之间的充电和放电倍率下的容量vs.循环数结果。KodoshiTM纸隔膜用于所有电极。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0073] 图16显示在1.0至2.5V vs.LTO之间在C/2的恒定充电/放电电流下经200个循环的比容量结果,其中比较(A)除使用CelgardTM(正方形)和KodoshiTM纸(圆形)隔膜外相同的LFP/LTO电池组;和(B)使用KodoshiTM纸隔膜和在1或大约0.85的LFP/LTO重量比下的不同量的LFP和LTO的电池组LFP/LTO的稳定性。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0074] 图17显示对于具有1的LFP/LTO重量比和KodoshiTM纸隔离膜的LFP/LTO电池组,通过改变LFP和LTO的量,在1.0至2.5V vs.LTO之间在2C的恒定充电/放电电流下经1000个循环的比容量结果。实心符号和空心符号分别用于代表充电和放电结果。

[0075] 图18显示(A)在0.03mV/s的扫描速率下的循环伏安法;和(B)在C/24至5C之间的倍率下的放电容量和库仑效率vs.循环数的结果,用含有VGCFs-SO₃H、CNTs-SO₃H和各种量的3,4,9,10-花四甲酸二酐(PTCDA)的混合物的三种自支撑有机电极获得。实心符号和空心符号分别

用于代表库仑效率(%)和放电容量。

[0076] 图19显示在1.5至3.5V vs. Li/Li^+ 之间在C/10的恒定充电/放电电流下的放电容量和库仑效率结果vs. 循环数,用两种自支撑有机电极获得,它们含有(A) VGCFs- SO_3H 和PTCDA;和(B) VGCFs- SO_3H 、CNTs- SO_3H 和PTCDA的混合物。实心符号和空心符号分别用于代表库仑效率(%)和放电容量。(A)和(B)中的插图都代表在长期循环实验之前进行的在不同C倍率下的放电容量结果。

[0077] 图20显示在1.5至3.5V vs. Li/Li^+ 之间在C/10的恒定充电/放电电流下的放电容量和库仑效率结果vs. 循环数,用两种自支撑PTCDA电极获得,它们分别含有VGCFs- SO_3H (正方形),和VGCFs- SO_3H 和CNTs- SO_3H 的混合物(圆形)。实心符号和空心符号分别用于代表库仑效率(%)和放电容量。

[0078] 图21显示在1.5至3.5V vs. Li/Li^+ 之间在C/10的恒定充电/放电电流下的放电容量和库仑效率结果vs. 循环数,用三种自支撑PTCDA电极获得,它们含有VGCFs- SO_3H 和CNTs- SO_3H 和不同量的PTCDA的混合物。实心符号和空心符号分别用于代表库仑效率(%)和放电容量。

[0079] 图22显示在0至1.5V vs. Li/Li^+ 之间在C/10的恒定充电/放电电流下的放电容量和库仑效率结果vs. 循环数,用两种石墨电极获得,一种含有VGCFs- SO_3H (正方形),另一种含有VGCFs- SO_3H 和CNTs- SO_3H 的混合物(圆形)。实心符号和空心符号分别用于代表库仑效率(%)和放电容量。

[0080] 图23显示在0至1.5V vs. Li/Li^+ 之间在C/10的恒定充电/放电电流下的放电容量和库仑效率结果vs. 循环数,用(A)含有VGCFs- SO_3H 和30mg或40mg石墨的两种电极,和(B)含有VGCFs- SO_3H 和30mg、40mg或50mg石墨- SO_3H 的三种电极获得。实心符号和空心符号分别用于代表库仑效率(%)和放电容量。

[0081] 图24显示(A)使用KodoshiTM纸隔膜和过量阳极容量的LFP/石墨电池组在2至4V vs. 石墨之间在C/24的恒定电流下获得的第一次充电和放电;和(B)在1C的倍率下进行的相应长期循环实验。实心符号和空心符号在(B)中分别用于代表充电和放电结果。

[0082] 图25显示(A)包含各种量的PTCDA的三种不同的PTCDA/锂金属电池组在C/24的恒定电流下从开路电位(OCP)至1.5V vs Li/Li^+ 获得的第一次放电的结果;和(B)这三种电池在第一次放电后直接在固定为1.5V vs. Li/Li^+ 的电位下进行3小时的计时电流法的结果。

[0083] 图26显示(A)使用KodoshiTM纸隔膜和过量阳极容量的两种预锂化PTCDA/石墨电池组在C/24的恒定电流下在1.5至3.5V vs. 石墨之间获得的第一次充电和放电的结果;和(B)在5C下化成后以C/10的倍率在相同电池组上进行的相应长期循环实验的结果。实心符号和空心符号在(B)中分别用于代表充电和放电结果。

[0084] 详述

[0085] 本文使用的所有技术和科学术语和词语具有如本技术领域技术人员通常理解相同定义。尽管如此,下面提供所用的一些术语和词语的定义。

[0086] 本文所用的术语“近似”及其等同术语“大约”是指在左右、和在附近。例如,当关于数值使用术语“近似”或“大约”时,其可相对于标称值在其以上和以下变动10%或5%。这一术语也可考虑例如测量装置或四舍五入的实验误差。

[0087] 如果在本文中关于浓度使用术语“显著”或“主要”,除非另行指明,其是指按体积计或按重量计大于50%的浓度,取决于该术语与体积还是重量的标称值相关。

[0088] 本文所述的化学结构根据常规标准绘制。当绘制的原子,如碳原子看起来包括未满足的化合价时,推定通过一个或多个氢原子满足该化合价,即使不一定明确画出它们。

[0089] 本文所用的词语“自支撑电极”是指无金属集流体的电极。

[0090] 本文所用的词语“有机半导体”是指包含碳原子和氢原子的 π 键合分子或聚合物。该分子或聚合物可进一步包含杂原子(如N、S和O)。

[0091] 本文所用的术语“芳基”是指取代或未取代的芳环,有贡献的原子(contributing atoms)可形成一个环或多个稠环。代表性的芳基包括具有6至14个环成员的基团。例如,该芳基可包括苯基、萘基等。芳环可在一个或多个环位置被例如羧基(-COOH)或磺酸(-SO₃H)基团、胺基团和其它类似基团取代。

[0092] 本文所用的词语“亲水官能团”是指被水分子吸引的官能团。亲水官能团通常可带电和/或能够形成氢键。亲水官能团的非限制性实例包含羟基、羧酸、磺酸、磷酸、胺、酰胺和其它类似基团。当适用时,该词语进一步包括这些基团的盐。

[0093] 本申请描述了自支撑电极,例如柔性自支撑电极。本申请也描述了受造纸工业启发的用于制造自支撑电极的水基过滤法。本申请也描述了这些自支撑电极在电化学电池中的用途。例如,本申请描述了自支撑电极在锂离子电池组(LIBs)中的用途。

[0094] 本自支撑电极和它们的制造方法不包括下列元素的一种或多种:集流体(例如铝或铜集流体)、昂贵的粘结剂或有害溶剂(例如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP))。通过本方法获得的自支撑电极也可回收。

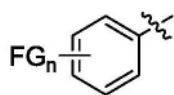
[0095] 本申请的方法使用未改性纤维素作为自支撑电极的粘结剂。未改性纤维素是丰富、天然和低成本的聚合物。此外,本申请的方法相对简单、快速并容易规模化到工业生产。例如,本方法可以仅使用水作为溶剂。

[0096] 本方法也可能涉及水溶性(分散性)碳的制备,其可加速制备和/或促进电极材料在水中的分散。例如,这些改性碳在电极中的分布的改进可实现电化学性能的改进。

[0097] 作为实例,通过本方法获得具有良好机械耐受性的各种柔性自支撑电极,包括LFP、石墨、3,4,9,10-花四甲酸二酐(PTCDA)和LTO电极。本申请的自支撑电极甚至在冲压出自支撑电极后、在循环后和/或甚至在打开电化学电池后也保持基本完好(它们的原始状态)。测试的本正极和/或负极自支撑电极的电化学性能至少类似于对根据常规制造方法铺展在金属集流体(例如铝或铜集流体)上的LFP和/或LTO电极通常报道的性能。该电化学电池甚至在长期循环中也通常保持良好的稳定性和相当高的比容量。

[0098] 本技术因此涉及一种自支撑电极,其包含:

[0099] -充当集流体的第一电子导电材料,所述第一电子导电材料的表面用至少一种式I的芳基接枝:



[0100]

式 I

[0101] 其中:

[0102] FG是亲水官能团;且

[0103] n是1至5的整数,n优选在1至3的范围内,n优选为1或2,或n更优选为1;

[0104] -包含纤维素纤维的粘结剂;

[0105] -电化学活性材料;和

[0106] -任选地,第二电子导电材料;

[0107] 其中:

[0108] 所述自支撑电极由具有第一表面和第二表面的固体膜组成;

[0109] 第一电子导电材料的浓度从固体膜的第二表面向第一表面增加;且

[0110] 电化学活性材料和任选第二电子导电材料的浓度从固体膜的第一表面向第二表面增加。

[0111] 根据一个实例,第一表面主要包含第一电子导电材料。第一电子导电材料可包含碳纤维,如气相生长碳纤维(VGCFs)。

[0112] 亲水官能团的实例包括羟基、羧酸、磺酸、膦酸、胺、酰胺和其它类似基团。例如,亲水官能团是羧酸或磺酸官能团。式I的芳基的优选实例是对苯甲酸或对苯磺酸。

[0113] 粘结剂包含纤维素纤维,特别是未改性纤维素纤维。例如,未改性纤维素纤维不含铝阳离子。如上所述,常规纤维素纤维通常用水合硫酸铝作为辅助剂改性,由此通过铝阳离子中和纤维素纤维上存在的负电荷。本申请的纤维素纤维没有用水合硫酸铝处理,因为这种化合物有可能在电池组内,例如在循环过程中反应。

[0114] 根据一个实例,纤维素纤维的平均长度在5nm至5mm之间、或在250nm至3mm之间、或在500nm至3mm之间、或在1 μ m至3mm之间、或在100 μ m至3mm之间、或在250 μ m至3mm之间、或在500 μ m至3mm之间、或在750 μ m至2.5mm之间、或在1mm至2.5mm之间。

[0115] 本自支撑电极的第二表面主要包含电化学活性材料和任选地,第二电子导电材料。

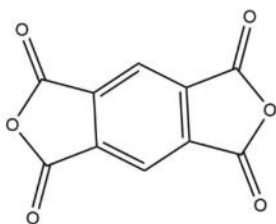
[0116] 根据一个实例,电化学活性材料可为粒子形式。根据另一实例,电化学活性材料可以是以核壳配置被碳层涂布的粒子的形式。该碳层可任选进一步用至少一种式I的芳基接枝。

[0117] 电化学活性材料的非限制性实例包括如金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物之类的材料,例如,该金属是选自Ti、Fe、Mn、V、Ni、Co和它们的组合的过渡金属。例如,电化学活性材料包含锂化或非锂化金属磷酸盐(例如LiM'PO₄和M'PO₄,其中M'是Fe、Ni、Mn、Co或其组合)、氧化钒(例如LiV₃O₈、V₂O₅、LiV₂O₅等)、其它锂化金属氧化物,如LiMn₂O₄、LiM''O₂(M''是Mn、Co、Ni或其组合)、Li(NiM''')O₂(M'''是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr等,或其组合)、钛酸盐或钛酸锂(例如TiO₂、Li₂TiO₃、Li₄Ti₅O₁₂、H₂Ti₅O₁₁、H₂Ti₄O₉或其组合)或当相容时两种或更多种上述材料的组合。当自支撑电极是正极时,电化学活性材料可例如包含锂金属磷酸盐粒子(如LiFePO₄,也称为LFP)。当自支撑电极是负极时,电化学活性材料可例如包含钛酸锂粒子(如Li₄Ti₅O₁₂,也称为LTO)。

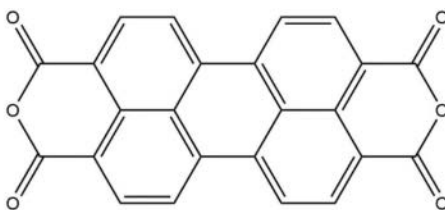
[0118] 根据一个替代方案,电化学活性材料可以是碳基材料,如石墨烯或石墨。根据另一替代方案,电化学活性材料也可以是活性有机材料,如包含聚合物或多环芳烃(polyaromatic)型活性材料的电极材料。例如,活性有机材料可以是有机半导体。

[0119] 活性有机材料的非限制性实例包括基于二酐的聚合物,如苯均四酸二酐(PMDA)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)和3,4,9,10-花四甲酸二酐(PTCDA)。根据一个相关变体,基于二酐的有机材料是PTCDA。由于其低成本或273mAh.g⁻¹的理论容量,可以例如选择PTCDA。

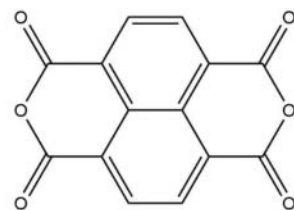
[0120] 根据一个实例,基于二酐的聚合物可为式III(a)、III(b)或III(c):



式 III(a)



式 III(b)



式 III(c)

[0121] 例如,用包含PTCDA的自支撑正极获得的电化学性能(容量和库仑效率)与通常对PTCDA正极和对较低电化学活性材料载量报道的性能相比显著改进(参见Sharma,P.等人,The Journal of Physical Chemistry Letters 4.19(2013):3192-3197)。

[0122] 根据另一实例,活性有机材料可包含醌衍生物,如蒽醌。

[0123] 根据另一实例,第二电子导电材料任选用至少一种式I的芳基接枝。

[0124] 第二电子导电材料的非限制性实例包括炭黑(如KetjenTM碳)、乙炔黑(如Shawinigan碳和DenkaTM碳)、石墨、石墨烯、碳纤维(如碳纳米纤维或VGCFs)和碳纳米管(CNTs),或其中至少两种的组合。第二电子导电材料可包含选自乙炔黑(如DenkaTM碳)、碳纤维(VGCFs)、碳纳米管及其组合的至少一种材料。例如,第二电子导电材料包含VGCFs、VGCFs和DenkaTM碳的组合或VGCFs和CNTs的组合。根据一个相关变体,当VGCFs与另一电子导电材料(例如CNTs或DenkaTM)组合存在时,VGCFs以50重量%或更大的浓度存在于该组合中。

[0125] 根据第二方面,本技术涉及一种生产自支撑电极的方法,所述方法包含下列步骤:

[0126] (a) 在第一电子导电材料上接枝至少一种式I的芳基;

[0127] (b) 将步骤(a)中获得的第一改性电子导电材料分散在包含纤维素纤维的水性混合物中以获得第一水性分散体;

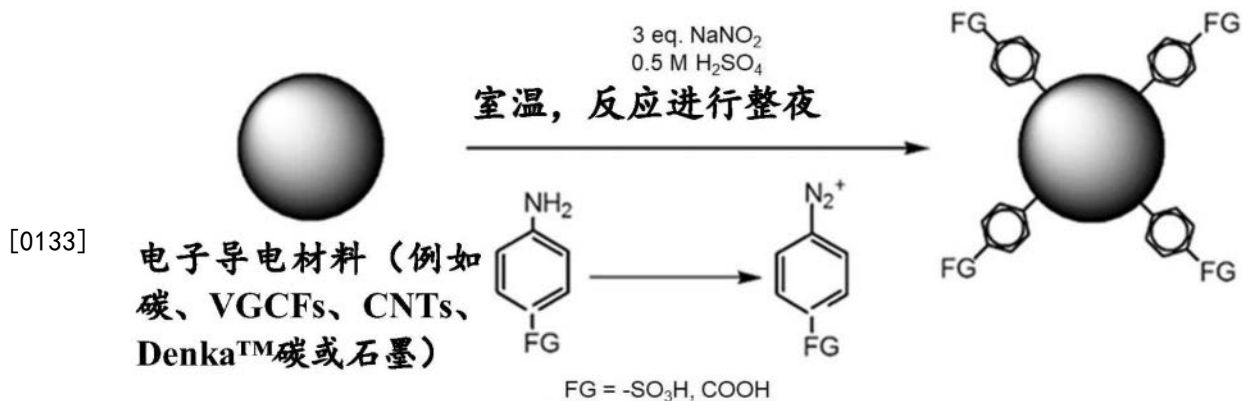
[0128] (c) 在过滤膜上过滤第一水性分散体以获得膜;

[0129] (d) 将电化学活性材料和任选第二电子导电材料分散在水性介质中以获得第二水性分散体;

[0130] (e) 在步骤(c)中获得的膜上过滤第二水性分散体以在过滤膜上制造自支撑电极;和

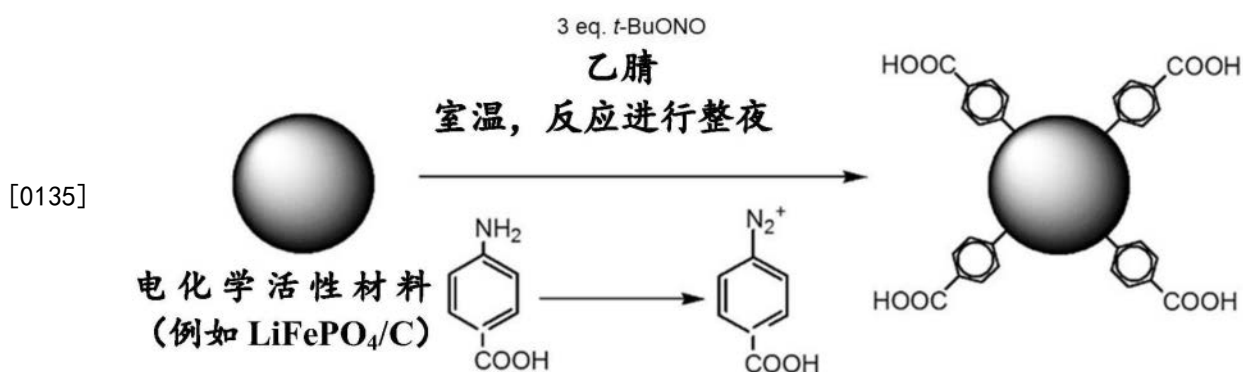
[0131] (f) 从过滤膜上剥离自支撑电极。

[0132] 根据一个实例,芳基在电子导电材料上的接枝可如方案1中所示进行:



方案 1

[0134] 根据一个实例,芳基在电化学活性材料的表面上存在的碳层上的接枝可如方案2中所示进行:



方案 2

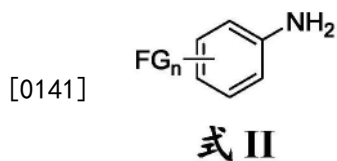
[0136]

[0137] 方案2举例使用COOH基团作为亲水官能团(FG),但要理解的是,该方法也适用于其它亲水官能团。

[0138] 根据一个实例,该方法进一步包含在步骤(d)之前在所述第二电子导电材料上接枝至少一种式I的芳基的步骤。式I的芳基在电子导电材料上的接枝可如方案1中所示进行。

[0139] 一般而言,所述方法的接枝步骤包含:

[0140] (i) 在重氮化剂存在下由式II的苯胺生成芳基重氮离子:



[0142] 其中FG和n如本文中定义;和

[0143] (ii) 使步骤(i)中生成的芳基重氮离子与电化学活性材料的表面上的碳层或与第一或第二电子导电材料反应。

[0144] 根据一个变体,原位生成芳基重氮离子,即步骤(i)在步骤(ii)的电化学活性材料的碳层或第一或第二电子导电材料存在下进行。在这一变体中,重氮离子在形成时与碳层的碳或第一或第二电子导电材料的碳反应。根据另一变体,芳基重氮离子也可在加入电化学活性材料或第一或第二电子导电材料之前生成。根据第三个变体,重氮离子可在将其添加到电化学活性材料或添加到第一或第二电子导电材料之前生成。

[0145] 所用重氮化剂的量可在相对于苯胺计1至4摩尔当量,优选大约3摩尔当量的范围内。在一个实例中,所用重氮化剂的量可在相对于碳计0.01至0.04当量的范围内。例如,重氮化剂是亚硝酸盐或亚硝酸烷基酯。当在第一或第二电子导电材料上进行接枝步骤时,重氮化剂可以是亚硝酸盐,例如亚硝酸钠(NaNO_2)。或者,当在电化学活性材料的碳层上进行接枝步骤时,重氮化剂可以是亚硝酸烷基酯,例如亚硝酸叔丁酯($t\text{-BuONO}$)。

[0146] 根据一个实例,当在第一或第二电子导电材料上进行接枝步骤时,其可在酸性水性介质中进行。例如,水性酸性介质可以是硫酸(H_2SO_4)水溶液。

[0147] 根据一个实例,当在电化学活性材料的表面上的碳层上进行接枝步骤时,其可在极性非质子溶剂,如乙腈中进行。

[0148] 在步骤(c)中获得的膜包含富含第一电子导电材料的面和富含纤维素纤维的面,富含第一电子导电材料的面朝向过滤膜。

[0149] 根据一个变体,该方法进一步包含干燥在步骤(c)中获得的膜的步骤。

[0150] 根据另一实例,电化学活性材料是被碳层涂布的粒子的形式,且该方法进一步包含在步骤(d)之前在所述碳层上接枝至少一种式I的芳基的步骤。

[0151] 根据另一实例,该方法进一步包含压延自支撑电极的步骤。例如,压延步骤可在室温至大约80°C,例如大约25°C至大约80°C的温度下进行。例如,压延步骤可在室温下进行。或者,压延步骤可在大约50°C至大约80°C的温度下进行。

[0152] 根据另一实例,该方法进一步包含通过直接在步骤(e)中制成的自支撑电极上过滤包含纤维素纤维的水性混合物而制造隔膜的步骤,制造隔膜的步骤因此通常在步骤(f)之前进行。

[0153] 根据第三方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极和正极的至少一种是如本文中定义的自支撑电极。或者,负极和正极都是如本文中定义的自支撑电极。

[0154] 根据另一实例,电化学电池进一步包含隔膜。隔膜的非限制性实例包含聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、纤维素、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯(PP/PE/PP)的膜。根据一个相关变体,隔膜是PP或PP/PE/PP隔膜(例如Celgard™开发的隔膜)或纤维素隔膜(例如根据本方法制备的隔膜或由Nippon Kodoshi Corporation商业化的纸隔膜)。

[0155] 根据一个变体,隔膜是通过在富含电化学活性材料的自支撑电极面上直接过滤包含纤维素纤维的水性混合物而制成的纤维素隔膜。

[0156] 电解质通常根据其于电化学电池的各种元件的相容性选择。设想了任何类型的电解质,例如液体、凝胶或固体电解质。例如,电解质可以是包含在溶剂中的锂盐的液体电解质。或者,电解质可以是包含在溶剂和/或溶剂化聚合物中的锂盐的凝胶电解质。根据另一替代方案,电解质可以是包含在溶剂化聚合物中的锂盐的固体聚合物电解质。

[0157] 锂盐的非限制性实例可包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、双(氟磺酰基)亚氨基锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰基)亚氨基锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)(LiTf)、氟烷基

磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯diolato(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。根据一个变体,锂盐是六氟磷酸锂(LiPF_6)。

[0158] 例如,溶剂是非水溶剂。非水溶剂的非限制性实例可包括环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC);无环碳酸酯,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC);内酯,如 γ -丁内酯(γ -BL)和 γ -戊内酯(γ -VL);无环醚,如1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、三甲氧基甲烷和乙氧基甲氧基乙烷(EME);环状醚,如2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环及其衍生物;酰胺,如甲酰胺、乙酰胺和二甲基甲酰胺;和其它有机溶剂,如二甲亚砜、乙腈、丙腈、硝基甲烷、磷酸三酯、环丁砜衍生物、甲基环丁砜及其混合物。根据一个相关变体,非水溶剂是碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)(例如3:7体积比)的混合物。

[0159] 根据第四方面,本技术涉及一种电池组,其包含至少一个如本文中定义的电化学电池。例如,该电池组是锂离子电池组。

[0160] 根据第五方面,本技术涉及全有机电池组,其包含例如自支撑有机正极和自支撑有机负极。例如,全有机电池组包含含PTCDA的自支撑正极和含石墨的自支撑负极。

[0161] 制备包含含PTCDA的自支撑正极和含石墨的自支撑负极的全有机电池组(无过渡金属)并电化学测试。这些全有机电池组(PTCDA/石墨)包含有机氧化还原分子和可生物降解的组分。本技术因此示范了便宜并可生物降解的电池组的概念。

[0162] 根据第六方面,本技术涉及使用基本生态的方法回收如本文中定义的自支撑电极。在本文中也设想了基于再生材料的电池组。

实施例

[0163] 下列非限制性实施例用于举例说明并且不应被解释为进一步限制本发明的范围。参照附图更好地理解这些实施例。

[0164] 实施例1:自支撑电极的制备

[0165] (a) 包含纤维素纤维的水性混合物的制备

[0166] 通过将400毫克 **Södra™** black R纸浆纤维分散在200毫升去离子水中并用ULTRA-TURRAX™分散器剧烈混合大约15分钟,制备包含纤维素纤维的水性混合物。作为参考, **Södra™** black R纸浆纤维包含具有2.05至2.25mm的长度的未改性纤维素纤维。

[0167] 然后将该混合物冷却到室温,然后加入200毫升去离子水以获得以大约1克纤维素纤维/升混合物的浓度包含纤维素纤维的水性混合物。

[0168] (b) 水溶性碳(改性碳)的制备

[0169] 对气相生长碳纤维(VGCFs)、碳纳米管(CNTs)、Denka™型乙炔黑和石墨施加下列制造水溶性碳的方法。术语碳在以下程序中用于表示这些材料的一种或另一种。

[0170] 将5克碳分散在200毫升0.5M硫酸(H_2SO_4)水溶液中,然后将0.01当量被1个亲水取代基($-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$)对位取代的苯胺添加到该混合物中(即相对于碳计0.01当量的苯胺)。然后剧烈搅拌该混合物直至胺完全溶解。

[0171] 在加入相对于碳计0.03当量的亚硝酸钠(NaNO_2)后(例如相对于苯胺计3当量的 NaNO_2),原位生成相应的芳基重氮离子并与碳反应。允许所得混合物在室温下反应整夜。

[0172] 在反应完成后,该混合物使用真空过滤组装件(Büchner类型)和具有0.22 μm 孔径的尼龙过滤器真空过滤。由此获得的改性碳粉末随后相继用去离子水洗涤直至达到中性pH,和随后用丙酮洗涤。最后,该改性碳粉末随后在使用前在真空下在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至少一天。

[0173] (c) 亲水接枝C-LiFePO₄粒子(改性C-LFP)的制备

[0174] 通常,将5克碳涂布的LiFePO₄(2-3重量%的碳)分散在200毫升乙腈中,然后将0.01当量被1个亲水-COOH取代基对位取代的苯胺添加到该混合物中(即相对于碳计0.01当量的苯胺)。随后剧烈搅拌该混合物直至胺完全溶解。在加入相对于碳计0.03当量的亚硝酸叔丁酯(*t*-BuONO)后,原位生成相应的芳基重氮离子并与碳涂层反应。允许所得混合物在室温下反应整夜。

[0175] 在反应完成后,该混合物使用Büchner型组装件和具有0.22 μm 孔径的尼龙过滤器真空过滤。由此获得的改性粒子粉末随后相继用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮洗涤。最后,该改性C-LFP粒子粉末在使用前在真空下在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至少一天。

[0176] (d) 自支撑电极的制备

[0177] 如图1中所示制备自支撑电极。在烧杯中加入与大约30毫克纤维素纤维对应的体积的如实施例1(a)中所述的包含纤维素纤维的水性混合物。然后将10毫克如实施例1(b)中所述的未改性VGCF碳纤维或VGCFs-SO₃H或VGCFs-COOH添加到烧杯中,并分散在包含纤维素纤维的水性混合物中以获得第一水性分散体。然后使用超声棒搅拌第一水性分散体。接枝的亲水VGCFs粉末VGCF-SO₃H和VGCF-COOH立即溶解在水性混合物中,而商业未改性VGCF碳纤维花费至少10分钟溶解。一旦均匀,使用Büchner型组装件和具有0.22 μm 孔径的尼龙过滤膜过滤第一水性分散体并获得柔性膜(参见图2(C))。例如,所得膜的富含电子导电材料的面(参见图2(A))可充当集流体。所得膜的另一面是富含纤维素纤维的面(参见图2(B))。在过滤该混合物时,富含电子导电材料的面朝向过滤膜。然后将所得膜干燥10分钟。

[0178] 将40至70毫克的量的电化学活性材料(LFP、PTCDA或LTO)分散在大约50毫升去离子水中。在PTCDA的情况下,由于其可溶于水,基于PTCDA的自支撑电极的制备简单并且PTCDA牢固截留在纤维素和VGCFs基底内。

[0179] 然后将10毫克改性或未改性的第二电子导电材料(改性或未改性VGCFs、DenkaTM和CNTs或其组合)添加到水性分散体中。接枝的亲水碳和被接枝的亲水碳涂布的LiFePO₄粒子仍然更容易和快速分散在水中。然后搅拌该水性分散体,在Büchner组装件中直接倒在先前制备的膜上并过滤以在过滤膜上获得自支撑电极。

[0180] 然后从过滤膜上剥离自支撑电极。然后将自支撑电极在室温、50 $^{\circ}\text{C}$ 或80 $^{\circ}\text{C}$ 下压延。由此获得的自支撑电极随后在其用于电池组之前在真空炉中在130 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下放置至少一天。图3显示在这一实施例中制成的LFP电极。图3(A)显示保持闪亮的富含电子导电材料的面,而图3(B)显示电化学活性材料(LFP)填充富含纤维素纤维的面(与富含VGCFs的面相反)的孔隙。图3(C)显示该膜甚至在冲压出小电极后也保持完好和耐用(resistant)。

[0181] (e) 纸隔膜的制备

[0182] 任选地,可直接在自支撑电极上制备纸隔膜。在从过滤膜上剥离自支撑电极的步骤之前直接在自支撑电极的富含电化学活性材料的面上过滤根据实施例1(a)制备并与大约30毫克纤维素纤维对应的体积的包含纤维素纤维的水性混合物。图3(D)显示如本文中定

义的包含自支撑电极和隔膜的膜,其包含充当集流体的富含VGCFs的面、集成的LFP电极和纸隔膜。

[0183] 实施例2:膜和自支撑电极的物理表征

[0184] 如实施例1(d)中所述的膜具有大约100 μm 的厚度。自支撑膜的压延降低它们的厚度。实际上,当自支撑电极分别在50和80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下压延时,观察到平均20和30%厚度降低。该膜如图2中所示是柔性、可折叠、可卷绕和耐用的

[0185] 图3(C)表明在自支撑电极膜中冲压出电极基本不影响其完整性。如图3(A)中证实,在第一制造步骤的过程中获得的富含电子导电材料的面(图2(A))在含有电化学活性材料的混合物的过滤步骤后保持基本不变。如图2(B)中所示,富含纤维素纤维的面的孔隙在第二过滤步骤的过程中被电化学活性材料和第二电子导电材料填充。

[0186] 由此获得的自支撑电极在于具有两个表面的纤维素基固体膜。这两个表面之一主要包含第一电子导电材料,另一表面主要包含电化学活性材料和第二电子导电材料。

[0187] 实施例1(d)中描述的方法相当令人感兴趣,因为金属集流体被充当集流体的碳替代。金属集流体的重量可以例如被更多纤维素或碳纤维或两者替代以获得与铺展在金属集流体上的膜相比具有更高碳含量的更强韧膜。实际上,对于铺展在铝箔上的电极(~ 6 毫克电化学活性材料/ cm^2),电化学活性材料(例如LFP)构成53重量%,粘结剂和电子导电材料构成大约6重量%,无活性的铝箔构成电极总重量的41重量%。

[0188] 实施例1(d)中描述的方法的另一优点是电化学活性材料的量完全已知的事实,因为其在添加到烧杯中并过滤之前称重(参见图1)。因此,根据电池组配置或所用的阴极/阳极材料,可相对容易地调整自支撑膜中的以 mg/cm^2 计的活性材料的量。

[0189] 实施例3:电化学电池的制备

[0190] 所有电化学电池在具有低于20ppm的氧气含量的充氩手套箱中组装,用VMP₃恒电位仪控制。

[0191] 用金属锂作为对电极和作为参比电极和被包含1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ 混合物(按体积计3:7)的液体电解质浸渍的CelgardTM-3501隔膜或KodoshiTM纸隔膜,组装具有两个电极的LR2032钮扣电池电池组(button cell batteries)。

[0192] 用被包含1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ 混合物(按体积计3:7)的液体电解质浸渍的CelgardTM-3501隔膜或KodoshiTM纸隔膜组装包含自支撑正极膜和自支撑负极膜(LFP/LTO或PTCDA/石墨)的完整电池组。

[0193] 将所有电极冲压成小圆盘(面积=1.13 cm^2 ,见图2(C)),具有8.4至11.2 mg/cm^2 的质量载量,取决于嵌入膜中的电化学活性材料的量。

[0194] 也使用不锈钢隔板作为工作电极测试裸电极或参比电极。

[0195] 为了验证纤维素纤维的电化学惰性,用锂作为工作电极和被包含1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ 混合物(按体积计3:7)的液体电解质浸渍的CelgardTM-3501隔膜或KodoshiTM纸隔膜测试手制纸电极。

[0196] 实施例4:电化学性质(a)循环伏安法实验条件

[0197] 通过循环伏安法比较参比电极(仅不锈钢隔板)、纸电极(由纤维素纤维组成)和LFP、PTCDA和LTO自支撑电极的电化学性质。在各种电位窗口之间使用0.03 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率。

[0198] 对于参比电极 (仅不锈钢隔板) 和纸电极 (由纤维素纤维组成), 电位从开路电位 (OCP) 至 4.2V 扫描, 接着从 4.2V 至 2.0V vs. Li/Li⁺ 反向扫描。

[0199] 对于 LFP 自支撑电极, 电位从开路电位 (OCP) 至 4.0V 扫描, 接着从 4.0V 至 2.0V vs. Li/Li⁺ 反向扫描。

[0200] 对于 PTCDA 自支撑电极, 电位从开路电位 (OCP) 至 1.5V 扫描, 接着从 1.5V 至 3.5V vs. Li/Li⁺ 反向扫描。

[0201] 对于 LT0 自支撑电极, 电位从开路电位 (OCP) 至 1.2V 扫描, 接着从 1.2V 至 2.5V vs. Li/Li⁺ 反向扫描。

[0202] (b) 恒电流循环和长期循环实验条件

[0203] 对于 LFP、PTCDA、石墨和 LT0 电极, 分别在 2.0 至 4.0V 之间、在 1.5 至 3.5V 之间、在 0 至 1.5V 之间和在 1.2 至 2.5V 之间 vs. Li/Li⁺, 在不同电流密度下以恒电流模式进行充电和放电循环。对 C/10 至 5C 的每个循环倍率记录 5 个循环, 并以在 C/24 下的两个化成循环自动开始实验。

[0204] 此外, 也在 C/24 至 5C 的不同循环倍率下在 1.0 至 2.5V vs. LT0 之间测试具有 1 至大约 0.85 的 LFP/LT0 重量比的 LFP/LT0 电化学电池。

[0205] 也对在各种循环倍率下的 PTCDA/Li、石墨/Li、LT0/Li、LFP/LT0、LFP/LT0 电化学电池进行在 C/10、C/2、C 和 2C 循环倍率下的长期循环实验, 以及对 LFP/石墨和 PTCDA/石墨电池组直接在 C/24 下的两个化成循环后进行实验。

[0206] 在使用锂负极的钮扣电池中进行 PTCDA 阴极的预锂化——在 C/24 下从开路电位 (OCP) 至 1.5V vs. Li/Li⁺ 进行放电, 接着在 1.5V 的恒电位下进行计时电流法实验 3 小时。拆卸钮扣电池并回收预锂化的 PTCDA 正极以与石墨负极组装。

[0207] (c) 电化学结果

[0208] 使用实施例 3 (a) 中描述的实验条件记录所有循环伏安图并使用实施例 3 (b) 中描述的实验条件记录所有恒电流循环和长期循环实验。

[0209] i. 参比电极 (仅不锈钢隔板) 和纸电极 (由纤维素纤维制成) 的电化学性质

[0210] 为了验证未改性纤维素纤维可用作 LIBs 中的电化学活性材料的载体, 制备完全由纤维素纤维组成的简单纸电极。这种电极作为钮扣电池中的工作电极 vs. 锂金属测试。图 4 中所示的循环伏安实验揭示了纤维素纤维 (虚线) 无电化学活性直至 4.2V 的电位, 这使得这种类型的电极成为用于 LIBs 的潜在候选物。如图 4 中所示, 纸电极在 2V 至 4.2V vs. Li/Li⁺ 的电位窗口中的电化学性质类似于充当工作电极的由不锈钢隔板制成的参比电极的电化学性质 (实线)。如图 5 中所示, 对纸电极和参比电极记录的电流比用自支撑 LFP 电极获得的电流低大约 4 个量级。

[0211] ii. 集成纸隔膜的电化学性质

[0212] 如图 3 (D) 中所示直接沉积在电极膜上的如实施例 1 (e) 中所述的集成纸隔膜也通过循环伏安法表征以验证纸隔膜对电化学性质的影响。图 5 显示与具有 Celgard™ 隔膜的自支撑 LFP 电极 (实线) 相比较, 对具有集成纸隔膜的自支撑 LFP 电极 (不连续线) 获得的循环伏安图。所得循环伏安图表明集成纸隔膜基本没有不利地影响自支撑 LFP 电极的电化学性质, 这两种电极的极化 (ΔE) 类似。

[0213] 此外, 用具有集成纸隔膜的自支撑 LFP 电极记录的氧化还原峰的强度略大于具有

Celgard™隔膜的自支撑LFP电极。可通过机械性质的改进和膜完整性的提高解释这一结果。

[0214] iii. 使用改性vs未改性第二电子导电材料对自支撑LFP电极的电化学性质的影响

[0215] 图6 (A) 呈现循环伏安法结果且图6 (B) 呈现用具有电化学活性材料的相同载量并通过相同方法获得的三种自支撑LFP电极记录的比容量结果。但是, 使用三种不同的碳, 即未改性VGCFs (实线)、VGCFs-COOH (虚线) 和VGCFs-SO₃H (虚线)。如图6 (A) 中所示, 循环伏安图类似。但是, 图6 (B) 中呈现的比容量结果表明包括改性碳的自支撑电极的显著电化学性能改进, 这在2C和5C的循环倍率下特别明显。在较低电流密度 (例如C/10) 下, 三种自支撑LFP电极的放电容量类似并且为大约155mAh.g⁻¹。当循环倍率提高到1C时, 包含改性VGCFs的两种自支撑LFP电极的放电容量都保持在大约140mAh.g⁻¹, 而使用未改性VGCFs获得大约120mAh.g⁻¹的容量。这种容量相当于两种改性自支撑LFP电极在5C的倍率下获得的放电容量。改进的电化学性能可归因于取代基的亲水性质, 其允许碳更好地填充由纤维素纤维建立的孔隙。图7在 (A) 中显示包含未改性VGCFs的自支撑LFP电极的照片, 和在 (B) 中显示包含VGCFs-COOH的自支撑LFP电极的照片。图7 (B) 表明纤维素纤维在电极表面上可见, 以带来将电化学活性材料和第二电子导电材料截留在纤维素纤维中的更强韧的膜。因此, 在5C下, 当使用未改性VGCFs和VGCFs-COOH时分别恢复初始放电容量的大约50%和77%。

[0216] iv. 第二电子导电材料的性质对自支撑LFP电极的电化学性质的影响

[0217] 在电极组合物中, 第二电子导电材料 (VGCFs) 的量的50重量%被另一碳类型 (例如被Denka™或被CNTs) 替代。图8比较包含不同的改性碳混合物的自支撑电极的比容量。图8 (A) 显示VGCFs-COOH和Denka-COOH的组合的结果 (正方形) 和VGCFs-SO₃H和Denka-SO₃H的组合的结果 (三角形)。图8 (B) 显示VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合的结果 (正方形) 和VGCFs-SO₃H和CNTs-SO₃H的组合的结果 (圆形)。在这两种情况下, Denka™的使用 (参见图8 (A)) 都降低锂离子膜的电化学性能。但是, 当第二电子导电材料的量的50重量%被CNTs替代时, 观察到电化学性能的改进。特别地, 当使用Denka™碳时在1C的循环倍率下获得的比容量为大约140mAh.g⁻¹, 而包含改性CNTs的自支撑LFP电极在2C下获得相同容量 (参见图8 (B))。关于改性CNTs的使用, 与仅包含VGCFs作为第二电子导电材料的自支撑LFP电极相比观察到电化学性能的轻微改进。

[0218] v. 压延温度对电化学性质的影响

[0219] 也研究了在不同温度下压延自支撑LFP电极的影响。图9 (A) 呈现循环伏安法结果, 且图9 (B) 呈现在25℃的温度和50℃的温度下压延的相同电极的容量vs. 循环数结果。图9 (A) 显示在不同温度下压延的两种自支撑LFP电极的优异可再现性。尽管只呈现了包含VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合作为第二电子导电材料的自支撑LFP电极的结果, 但无论LFP电极包含CNTs、Denka™碳还是VGCFs, 也证实了高可再现性。

[0220] 此外, 如图9 (B) 和10中所示, 在50℃或80℃的温度下压延的电极获得的比容量略高于在25℃的温度下压延的电极。这一结果可归因于该膜内的电化学活性材料和第二电子导电材料之间的更好电子接触和更好的电导率。

[0221] 最后, 自支撑电极的厚度随压延温度提高而降低。因此, 在25℃的压延温度下通常获得大约100μm的厚度, 而在50℃和80℃的压延温度下分别获得大约80μm和大约70μm的厚度。电子导电材料的性质看起来对压延后的厚度没有显著影响, 反而看起来主要受所用纤维素纤维的量影响。

[0222] vi. 电化学活性材料的表面改性对自支撑LFP电极的电化学性质的影响

[0223] 水溶性碳的使用已证实对获得改进的电化学性能特别有意义并减少了制备时间。在相同的思路下,根据实施例1(c)中描述的程序用至少一种包含亲水官能团的芳基(例如-芳基-COOH)接枝电化学活性材料(例如C-LFP)的表面。图10呈现两种用改性LFP-COOH材料制成的不同厚度的LFP电极的电化学性能。

[0224] 最近的研究已经表明,接枝基团的高载量可能导致较低的比容量(参见Delaporte,N.等人,ACS applied materials&interfaces,7(33),18519-18529;和Delaporte,N.等人,Journal of Power Sources,280,246-255)。但是,根据本方法的未改性和改性LFP的比容量有利地类似。因此,有机物类的接枝没有显著不利地影响电化学性能。尽管没有评估,但这可能归因于接枝基团的极低数量(<1重量%)。

[0225] 因此证实,碳和LFP-COOH的表面改性使得能够通过在水溶液中简单混合而在少于大约10分钟内制成耐用的自支撑膜。

[0226] vii. 自支撑LTO电极的电化学性质

[0227] 也使用类似方法制备自支撑负极。更确切地, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 是适合用于LIBs的电化学活性材料。由于其工作电压在足够高的电位(1.55V vs. Li/Li^+),这种材料不形成固体电解质界面(SEI)层。此外,LTO被称为零应变材料,因为其在锂离子的嵌脱过程中保持稳定(参见Zaghib,K.等人,Journal of Power Sources,248,(2014):1050-1057)。类似于LFP,LTO是相对便宜的材料,因此是用于低成本LIBs的理想候选物。

[0228] 根据图1中描述的方法制备具有不同载量的自支撑LTO膜。循环伏安法和比容量结果呈现在图11中。如图11(A)中所示,当膜载量提高时,伏安图上的氧化和还原峰的强度也提高。由于氧化峰和还原峰在每种情况下成比例地提高,极化保持不变。这种电化学性质证实,这种制造技术适合使用电化学活性材料的高载量。此外,图11(B)中所示的相应比容量非常类似,直至2C的循环倍率。在这种循环倍率下,获得 $135\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量,其代表 $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始放电容量的大约85%。在不同载量的电极之间观察到在5C下的容量的轻微变化,但恢复到大约90至 $100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。

[0229] viii. 第二电子导电材料的性质对自支撑LTO电极的电化学性质的影响

[0230] 在电极组合物中,第二电子导电材料(VGCFs)的量的50重量%被另一碳类型(例如DenkaTM或CNTs)替代。这种电极的电化学性能显示在图12中。如图12(A)中所示,循环伏安实验揭示了作为导电材料,与VGCFs-COOH和DenkaTM-COOH的组合(虚线)或与仅含VGCFs-COOH的对照物(实线)相比,当使用VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合(虚线)时更强和更尖锐的氧化和还原峰。图12(B)呈现在不同循环倍率下的循环实验。对于用VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合(圆形)、仅含VGCFs-COOH的对照物(正方形)和a VGCFs-COOH和DenkaTM-COOH的组合(三角形)获得的LTO电极,在5C循环倍率下分别获得大约120、105和 $95\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。当-芳基-COOH基团被-芳基-SO₃H替代时获得类似结果(未显示在图12中)。类似于图8中所示的LFP电极循环结果,DenkaTM碳的加入降低LTO电极的电化学性能。但是,再一次,当加入少量(第二电子导电材料的量的50重量%)改性CNTs时特别在高循环倍率下观察到电化学性能的改进。

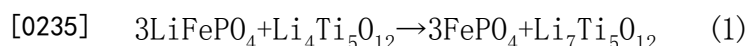
[0231] ix. 第二电子导电材料的性质对自支撑LTO电极的长期循环结果的影响

[0232] 用在C/2下的长期循环实验评估LTO自支撑电极的循环。图13呈现两种不同的LTO

电极经300个充电和放电循环的容量保持率,一种仅含VGCFs-COOH,另一种包含VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合。在300次循环后保持在C/2下的初始放电容量的几乎100%。因此,当电极分别包含VGCFs-COOH和CNTs-COOH的组合(圆形)和仅含VGCFs-COOH(正方形)时,在C/2下获得大约157和150mAh.g⁻¹的容量几百个循环。

[0233] x.用于电化学性质评估的包含自支撑LFP和LT0电极的完整LIBs的制备

[0234] 用自支撑LFP和LT0电极组装完整LIBs。负极电化学活性材料(LT0)为其脱锂状态并可根据方程(1)嵌入三个锂离子(参见Zaghib,K.等人,Journal of Power Sources, (1999)81,300-305):



[0236] 由于LT0自支撑电极的165mAh.g⁻¹的比容量略高于对LFP自支撑膜获得的160mAh.g⁻¹的比容量,可使用具有大约1的LFP/LT0质量比的电化学电池。但是,如商业电池组中常用的那样,出于安全考虑,使用轻微过量的LT0材料(LFP/LT0比为大约0.85)。

[0237] xi.隔膜对包含自支撑LFP和LT0电极的完整LIBs的电化学性质的影响

[0238] 图14呈现两种LFP/LT0电池组的比容量,用于两个电极的电化学活性材料的量相同但具有不同的隔膜。当使用KodoshiTM纸隔膜(圆形)代替常规CelgardTM隔膜(正方形)时,所得放电容量较高。因此完全由纸制成的电池组在C/24至2C的各循环倍率下获得与用CelgardTM隔膜组装的电池相比10mAh.g⁻¹的提高。因此,使用CelgardTM隔膜和纸隔膜的电池组分别在5C下获得100和115mAh.g⁻¹。用纸隔膜获得的改进的电化学性能可通过用纸隔膜替代CelgardTM隔膜而降低储能装置的价格。

[0239] xii.LFP/LT0重量比对完整LIBs的电化学性质的影响

[0240] 由于用纸隔膜显著改进电化学性能,组装含有不同量的电化学活性材料和KodoshiTM纸隔膜的几个其它LFP/LT0电池组。使用图1中所示的方法获得具有40至70mg的LFP和LT0质量的完整LIBs。电化学测试具有1和大约0.85的LFP/LT0重量比的完整LIBs。这些电极的比容量报道在图15中。如稍后显示,当使用过量LT0时结果没有表现出显著差异。但是,当电池组在较高循环倍率下使用时,可见显著改进。实际上,对于用50毫克LFP制成的两种电极,在5C下,当使用1和0.85的LFP/LT0重量比时,所得比容量分别是大约105和大约115mAh.g⁻¹。因此,在这些条件下,具有LT0过量的LIBs获得在高循环倍率下的更好容量保持率。图15也表明,当负极和正极的载量提高时,特别在较高循环倍率下,所得比容量略低。例如,用包含40毫克LFP和40毫克LT0的电极膜组装的电池组(正方形)在2C下提供135mAh.g⁻¹,当使用包含50毫克LFP和LT0和60毫克LFP和LT0的膜时,分别获得125mAh.g⁻¹(圆形)和小于120mAh.g⁻¹(星形)。在5C下观察到相同行为,因为对含有40、50和60毫克电化学活性材料的电极膜分别获得115mAh.g⁻¹、105mAh.g⁻¹和95mAh.g⁻¹。

[0241] xiii.隔膜对包含自支撑LFP和LT0电极的完整LIBs的长期循环实验的影响

[0242] 在C/24、C/10和C/5下的几个化成循环后,用在C/2下的长期循环实验评估完整LFP/LT0电池组的循环能力。图16(A)呈现用CelgardTM(正方形)和KodoshiTM(圆形)隔膜组装的相同电池组组合经200个充电和放电循环的容量保持率。如图16(A)中所示,KodoshiTM纸隔膜的使用能够提高比容量。当使用纸隔膜和CelgardTM隔膜时,在C/2下的第一个循环分别获得大约140和大约130mAh.g⁻¹。在200个循环后,恢复初始放电容量的大约92%。图16(A)表明纸隔膜没有显著改进容量保持率,尽管比容量保持较高。在这两种情况

下都观察到在循环过程中容量的逐渐损失,这可归因于LFP。对于在1C下循环的用亚微米LFP板(参见Yang, XF等人, ChemSusChem, (2014) 7 (6), 1618-1622)和用尺寸减小的LFP粒子(Lux, SF等人, Journal of the Electrochemical Society (2010) 157.3, A320-A325)制成的电极报道了类似的观察结果。

[0243] xiv. 对包含自支撑LFP和LT0电极和KodoshiTM纸隔膜的完整LIBs的长期循环实验

[0244] 在C/2下记录包含两个电极的用纸隔膜和根据实施例1(d)中描述的方法制备的自支撑负极和正极组装的几个LIBs的长期循环实验。如图16(B)中所示,这些实验的LIBs包含不同量的LFP和LT0。如图16(B)中可以看出,电化学活性材料载量的提高似乎对容量保持率和对略高的初始放电容量具有显著影响。

[0245] 用在2C倍率下进行的长期循环实验证实活性材料载量的提高对容量保持率和对初始放电容量的影响(图17)。用在1的LFP/LT0重量比下包含40和70毫克LFP的LFP/LT0电池组分别获得121mAh.g⁻¹和130mAh.g⁻¹的初始放电容量。在1000个充电和放电循环后,具有40毫克LFP和LT0和70毫克LFP和LT0的电池组分别恢复初始放电容量的大约84%和92%。

[0246] xv. 自支撑PTCDA电极的电化学性质

[0247] 评估自支撑PTCDA电极的电化学性质。图18显示以金属锂作为对电极和参比电极的自支撑PTCDA电极的循环伏安法结果和比容量。如图18(A)中所示,循环伏安法结果揭示了自支撑电极中的PTCDA质量的提高导致极化提高,尽管伏安图中的氧化还原峰强度略微提高。通过比容量结果vs循环数证实这一行为(参见图18(B))。

[0248] 在自支撑PTCDA电极的放电过程中,电压突降。最初从开路电位(OCP)降至大约2.4V vs. Li/Li⁺的平稳段可归因于随着Li⁺离子的并入而从PTCDA过渡到烯醇锂。但是,所得比容量为大约137mAh.g⁻¹,相当于理论值的一半,因为只有两个锂离子与酮官能反应。另外两个Li⁺的嵌入在0.9至1.3V vs. Li/Li⁺的电位窗口内发生。尽管如此,深度放电过程可能损坏该结构并因此造成强的不可逆性。

[0249] 当自支撑PTCDA电极以高于1C的倍率循环时(图18(B)),随着活性质量载量提高,放电容量显著降低。因此,包含40、50和60毫克电化学活性材料的自支撑PTCDA电极膜在5C下分别获得大约110、60和仅35mAh.g⁻¹的容量。但是,这些电化学性能大于通常对铺展在铝集流体上的电极报道的那些。例如,根据该新型制造方法,有可能用大约6mg.cm⁻²的自支撑PTCDA电极提供在1C下120mAh.g⁻¹。

[0250] xvi. 第二电子导电材料对自支撑PTCDA电极的长期循环实验的影响

[0251] 在C/24至5C的不同循环倍率下的几个循环后,用在C/10下的长期循环实验评估自支撑PTCDA电极的循环性能。图19呈现除第二电子导电材料组合物外相同的自支撑PTCDA电极组合物经100个充电和放电循环的放电容量和库仑效率结果vs. 循环数。图19(A)显示包含VGCFs-COOH作为第二电子导电材料的自支撑PTCDA电极的结果,且图19(B)显示除包含VGCFs-SO₃H与少量CNTs-SO₃H的混合物外相同的自支撑PTCDA电极组合物的结果。由于PTCDA具有低电子电导率,在电极组合物中可能必须使用高量导电碳才能达到良好的电化学性能。当加入一定量的CNTs-SO₃H时(图19(B)),在5C下获得大约110mAh.g⁻¹的容量,而仅由VGCFs-COOH作为第二电子导电材料组成的电极仅提供80mAh.g⁻¹的容量(图19(A))。

[0252] 如图19中所示,库仑效率(%)随循环数显著降低。图19(A)和19(B)还显示前40个循环的放大图。在这两种情况下,库仑效率都逐渐降低直至无CNTs-SO₃H(图19(A))和含少

量CNTs-SO₃H(图19(B))的自支撑电极在低循环倍率下分别在4个循环后和在12个循环后达到85%。如图19(B)中所示,通过提高循环倍率极大改进库仑效率。

[0253] xvii.化成循环对用自支撑PTCDA电极进行的长期循环实验的影响

[0254] 也评估化成循环对循环性能的影响。在5C下5个循环后,开始在C/10下的长期循环实验并且库仑效率达到大约100%。观察到经100个循环的良好稳定性,因为包含VGCFs-COOH(图19(A))和VGCFs-SO₃H和CNTs-SO₃H的混合物作为第二电子导电材料(图19(B))的电极分别在长期循环实验结束时获得在C/10下的初始放电容量的84%和91%。CNTs-SO₃H的并入改进稳定性,可能主要是由于正极膜的较高电子电导率。

[0255] 用在C/10下的长期循环实验评估图19中所示的PTCDA自支撑电极的循环性能,但没有进行在低和中等循环倍率(C/10至2C)下的多个充电和放电循环。图20显示这两种电极经100个充电和放电循环的容量保持率。据显示,快速化成(在5C下5个循环)能够防止PTCDA迁移到电解质中并且库仑效率在循环实验的全程保持接近100%。

[0256] 如图20中所示,快速化成(在5C下5个循环)对循环性能没有任何显著影响。实际上,包含VGCFs-COOH(正方形)和VGCFs-SO₃H和CNTs-SO₃H的混合物(圆形)的电极在C/10下充电和放电70个循环后获得在C/10下的初始放电容量的80%和91%。这些值类似于在图19中对恒电流循环实验计算的值。因此,在电极组合物中加入少量CNTs-SO₃H显著改进放电容量以及经100个循环的循环性能。包括VGCFs-COOH作为第二电子导电材料的自支撑膜在80个充电和放电循环后观察到的快速容量损失可归因于金属锂负极的降解。

[0257] xviii.PTCDA载量对用自支撑PTCDA电极记录的长期循环实验的影响

[0258] 也研究具有较高电化学活性材料载量,即包含50和60毫克活性材料的PTCDA自支撑电极的循环性能。图21比较了具有不同电化学活性材料载量的三种PTCDA电极在C/10下经100个循环的循环性能。类似于图18中所示的结果,当提高活性材料载量时,由于正极膜的较高电阻,在高循环倍率下,特别是在5C下获得的放电容量显著降低。包含40、50和60毫克电化学活性材料的电极在70个充电和放电循环后分别获得在C/10下的初始放电容量的91、92和92%的保持率。

[0259] 但是,在这些70个循环后,包含50毫克(圆形)和60毫克(三角形)PTCDA的自支撑膜的比容量迅速突降。例如,逐渐容量损失可能主要与金属锂负极的降解有关。

[0260] xix.第二电子导电材料的性质对自支撑石墨电极的电化学性质的影响

[0261] 如图22中所示,对包含40毫克石墨和VGCFs-SO₃H(正方形)或VGCFs-SO₃H和CNTs-SO₃H的混合物(圆形)作为第二电子导电材料的自支撑石墨电极进行在C/10下的长期循环实验。如通常对石墨观察到的,在第一个循环的过程中,库仑效率大于100%并在单独使用VGCFs-SO₃H和使用VGCFs-SO₃H和CNTs-SO₃H的混合物作为第二电子导电材料时分别达到120和145%。

[0262] 改性CNTs(CNTs-SO₃H)的使用显著提高复合负极的比表面积并因此导致电解质的进一步降解和金属锂负极的降解。但是,包含改性CNTs的自支撑膜的较高电子电导率提供了在循环过程中的较好稳定性并与无改性CNTs的电极相比额外提供75mAh.g⁻¹。对于这两种电极都观察到在循环过程中的逐渐容量损失,这在无CNTs的复合负极的情况下更大。

[0263] xx.电化学活性材料的表面改性对自支撑石墨电极的电化学性质的影响

[0264] 图23(A)呈现具有不同载量(30和40毫克活性材料)的两种石墨电极的长期循环实

验。如图22中的结果暗示,容量的降低可能与自支撑膜的电阻有关。该膜的电阻可能与所述自支撑膜的制造中所用的石墨量成比例。因此,对于包含30毫克石墨的自支撑膜,在C/10下的初始放电容量为大约 $380\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,这基本接近石墨的理论容量。对于包含30毫克石墨的自支撑电极,在循环过程中的容量损失也没有包含40毫克石墨的自支撑电极显著。

[0265] 图23(B)呈现用芳基- SO_3H 改性的石墨制备的三种电极的循环性能。通过比较图23(A)和23(B),在类似的活性材料载量下,用 SO_3H 基团改性的自支撑石墨电极的放电容量明显高于未改性的自支撑石墨电极。包含40毫克石墨的自支撑电极和包含40毫克石墨- SO_3H 的自支撑电极在C/10下的第一次放电分别获得335和 $405\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。增加活性材料载量到50毫克有可能改进循环性能和比容量。

[0266] 如图23中所示,附着于碳表面的- SO_3H 基团提高电池组的总体容量。这些基团可能例如有助于锂储存和提高离子电导率。如图23中所示,当使用改性石墨时,在C/24下的第一个循环过程中库仑效率略低。

[0267] xxi. 包含自支撑LFP和石墨电极的完整LIBs的电化学性质

[0268] 组装完整LFP/石墨电池组。LIBs在C/24下的第一个循环的充电和放电状况显示在图24(A)中。在小极化下获得在3.25V附近的平坦平稳段。第一次放电提供大约 $125\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如图24(A)中所示,高不可逆性导致第一个循环的库仑效率为76%但在1C下的后续循环中达到大约100%。也在1C下经300个循环进行长期循环实验。图24(B)呈现LFP/石墨LIBs的稳定性。在300个充电和放电循环后,比容量为大约 $88\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,这相当于在1C下获得的初始放电容量的85%。尽管库仑效率在整个实验全程保持恒定在大约100%,但容量的逐渐降低显而易见。

[0269] xxii. 包含自支撑PTCDA和石墨电极的完整LIBs的电化学性质

[0270] 制备包含自支撑PTCDA和石墨电极的全有机PTCDA/石墨LIBs(无过渡金属)并电化学测试。全有机PTCDA/石墨LIBs包含有机氧化还原分子和可生物降解的组分。这些全有机PTCDA/石墨LIBs示范了便宜并可生物降解的电池组的概念。

[0271] 由于PTCDA为其氧化形式,第一预锂化步骤是必要的。通过将PTCDA自支撑膜与锂对电极组装在钮扣电池中,进行预锂化。图25(A)显示对于阴极包含50和60毫克电化学活性材料的三种PTCDA/Li电池组,第一次放电直至1.5V vs. Li/Li^+ 。为了获得PTCDA的完全锂化,电位在1.5V下保持3小时(参见图25(B))。然后拆卸钮扣电池并回收预锂化的PTCDA自支撑电极以与自支撑石墨电极组装。

[0272] 图26呈现对于两种预锂化的PTCDA/石墨LIBs,在1.5至3.5V vs. 石墨之间记录的在C/24的恒定电流下获得的第一次充电和放电的结果。由于在石墨负极上形成SEI,第一次充电的比容量大于PTCDA的 $137\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量并达到大约 $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当LIB放电时,石墨可能不可逆地消耗少量锂并且包含50毫克PTCDA和60毫克PTCDA的正极分别获得仅104和 $108\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。这些LIBs在C/10下的长期循环结果显示在图26(B)中。如对石墨电极观察到(参见图23),在完整PTCDA/石墨LIBs的循环过程中观察到逐渐容量损失并主要可归因于锂被石墨负极消耗。随着PTCDA载量提高,由于可提供的锂量较高,可观察到轻微改进。

[0273] 可对上述实施方案的一个或另一个作出许多修改而不背离如设想的本发明的范围。本申请中提到的任何参考资料、专利或科学文献资料出于各种目的全文经此引用并入本文。

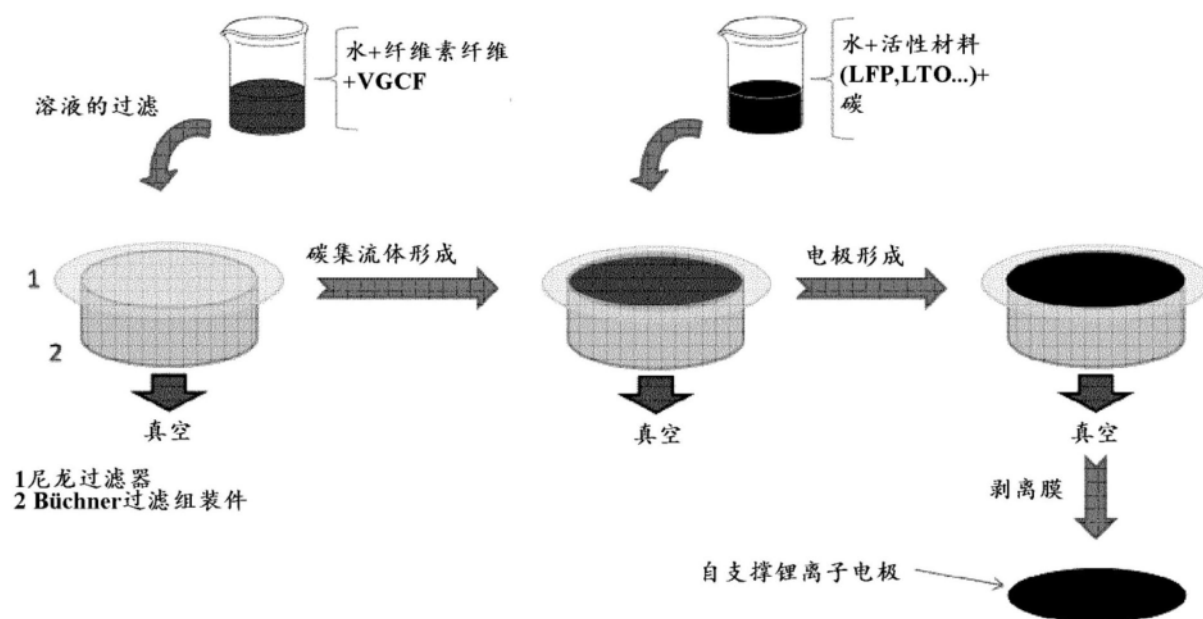


图1

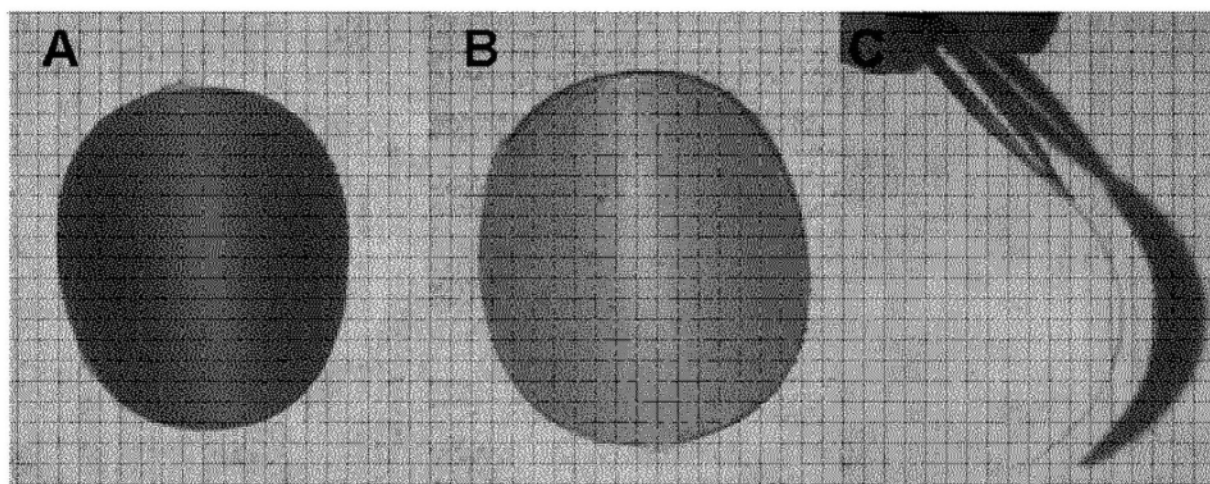


图2

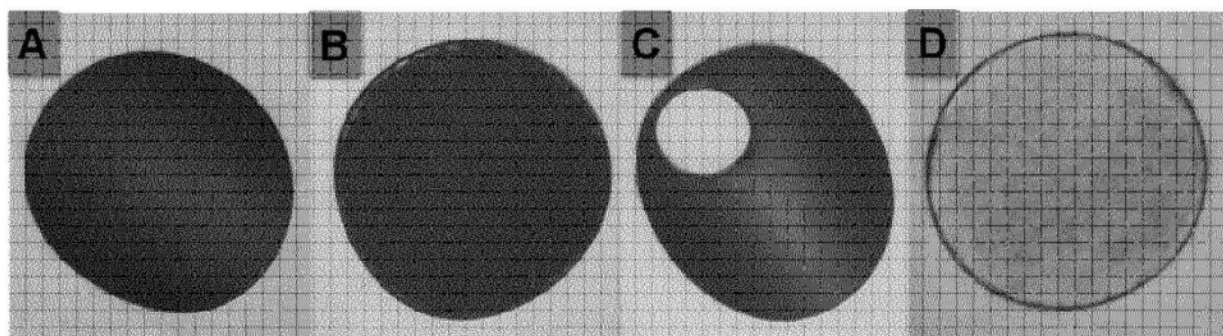


图3

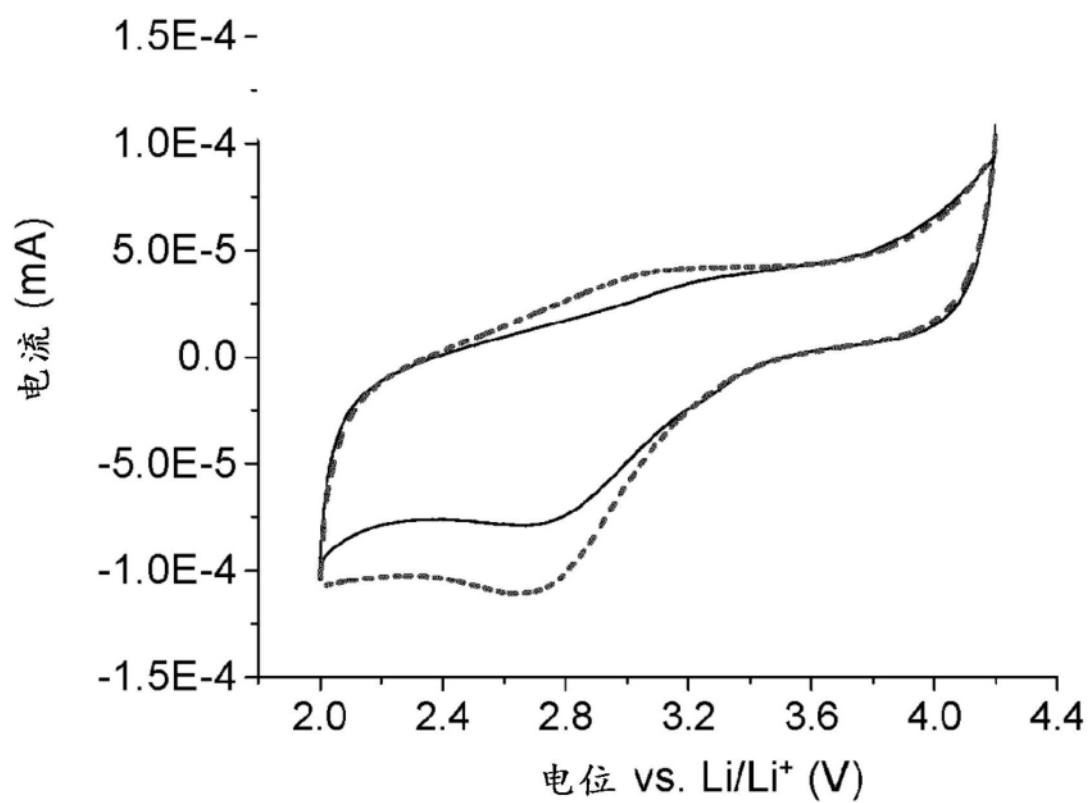


图4

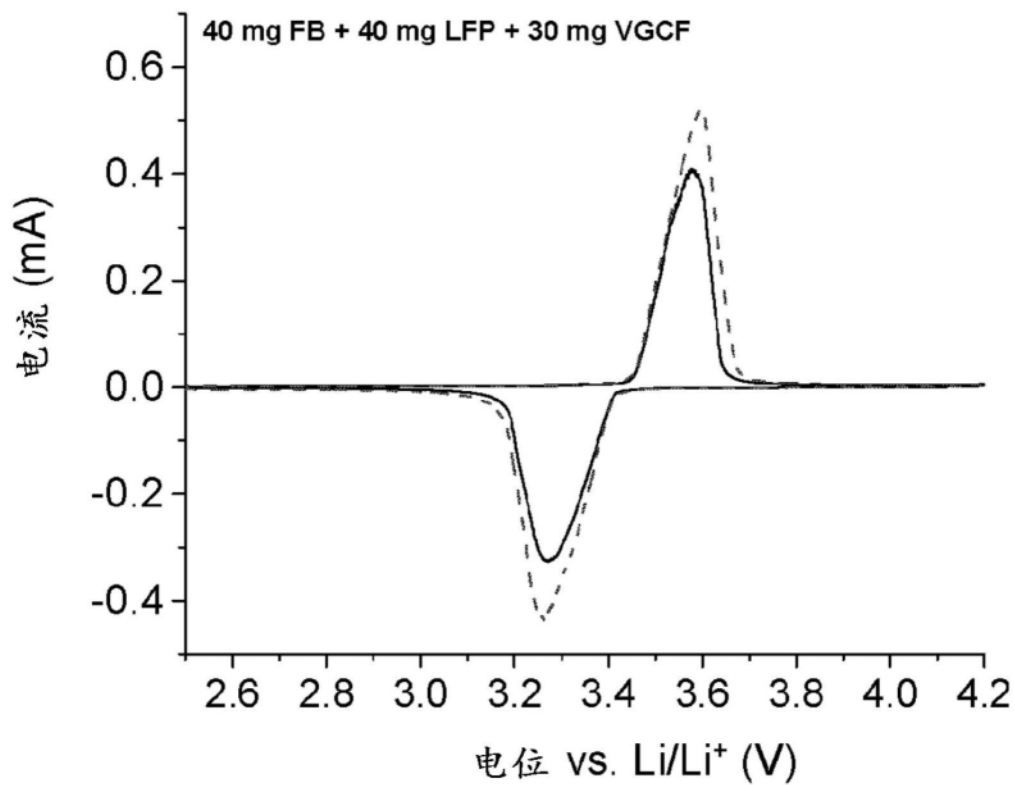


图5

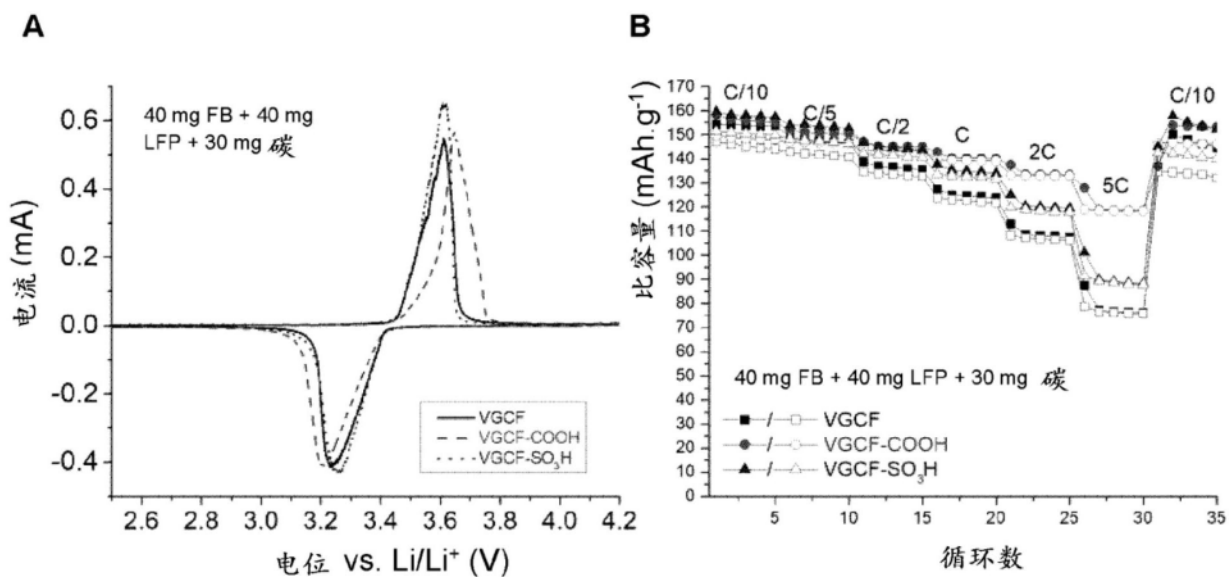


图6

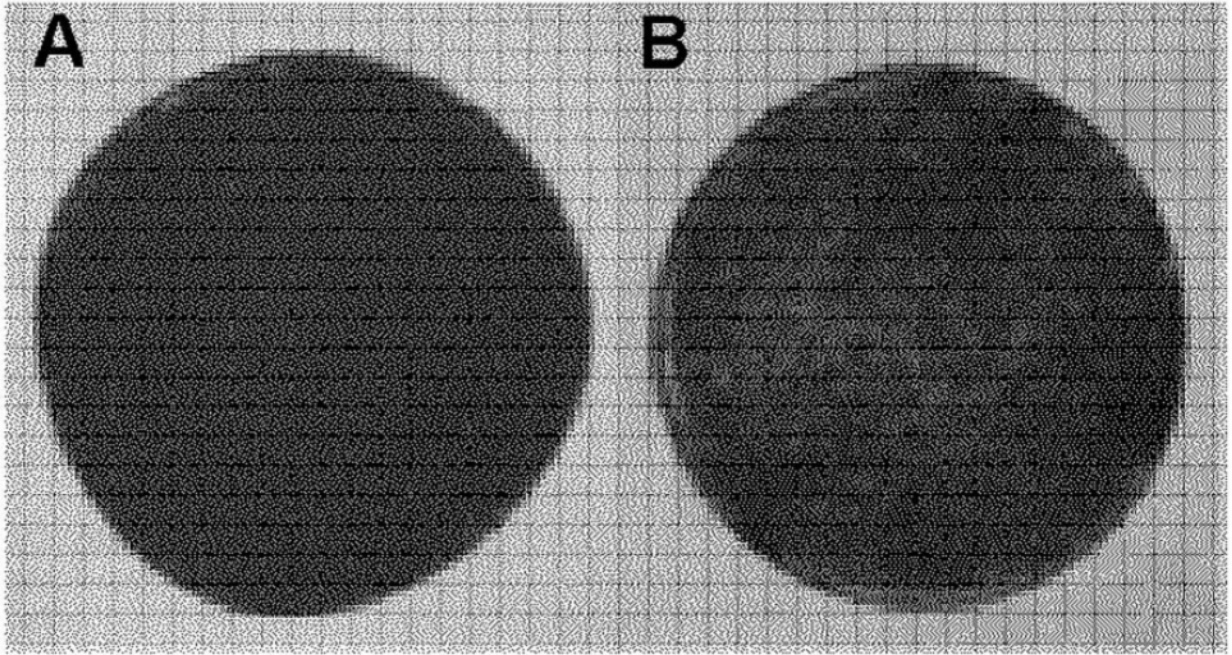


图7

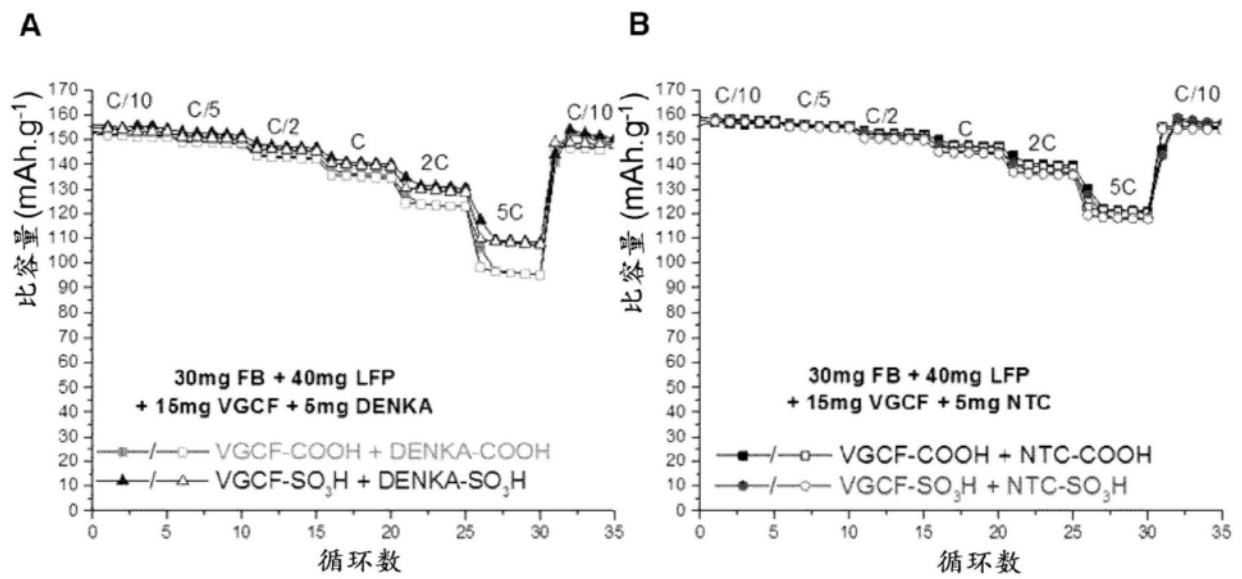


图8

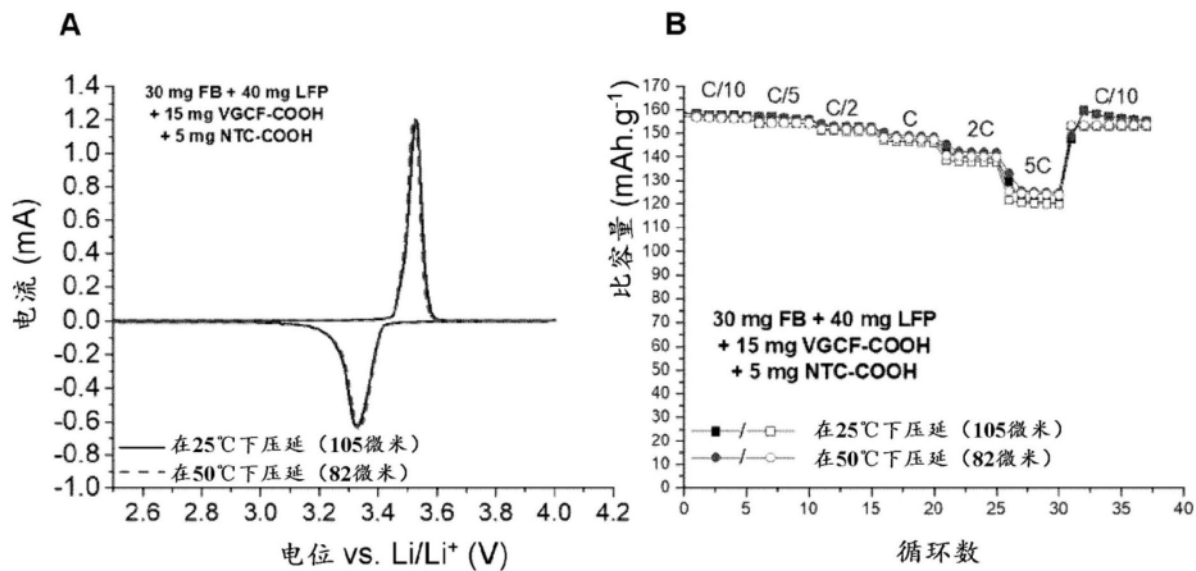


图9

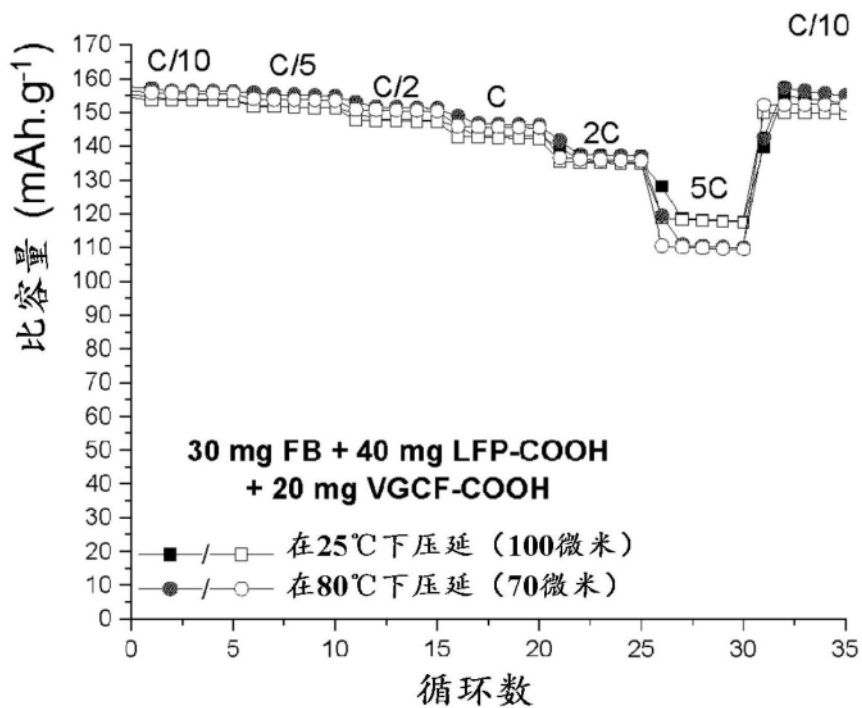


图10

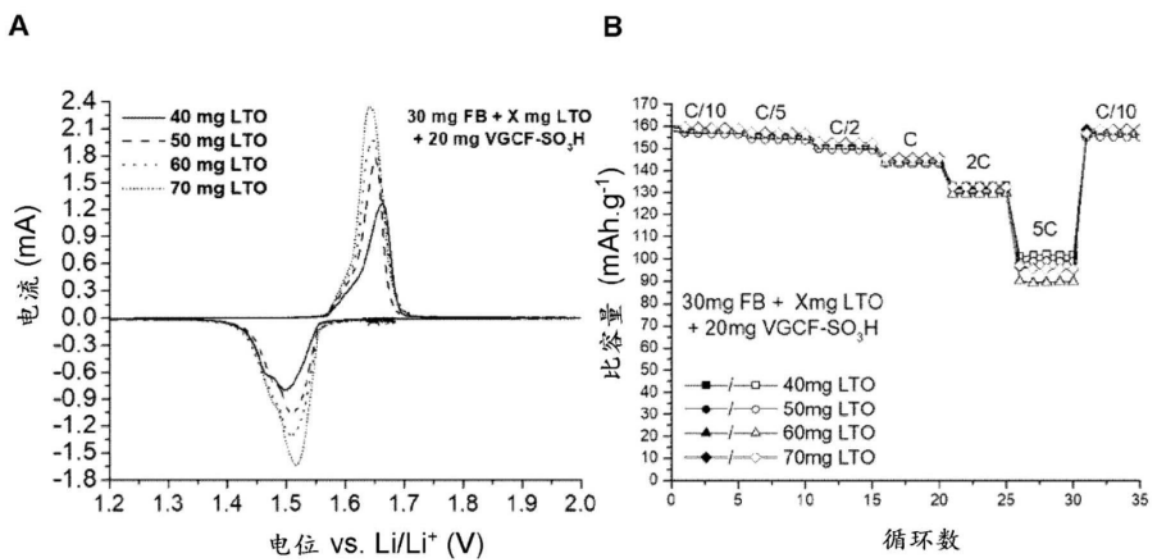


图11

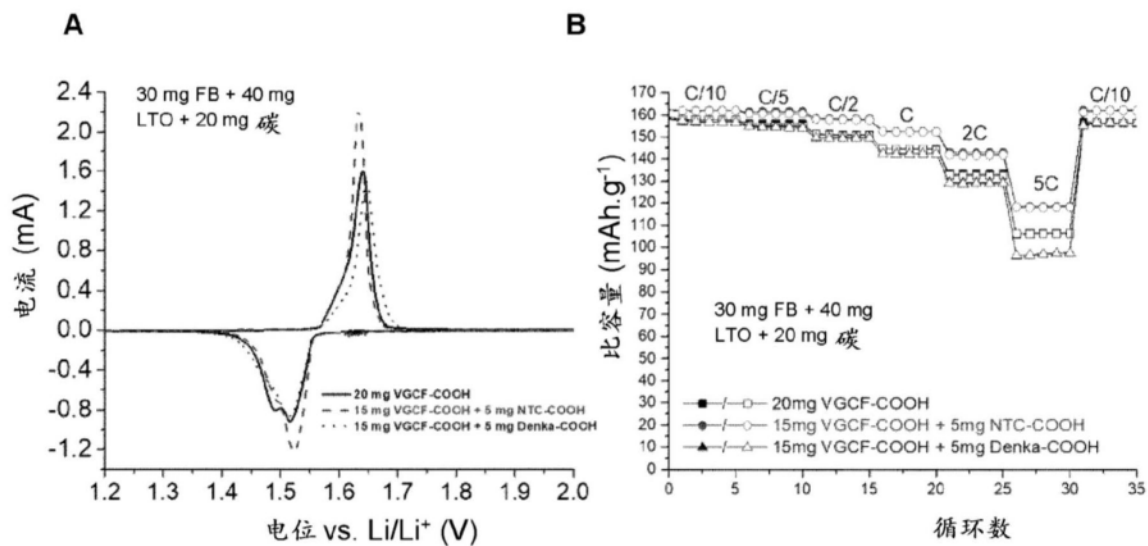


图12

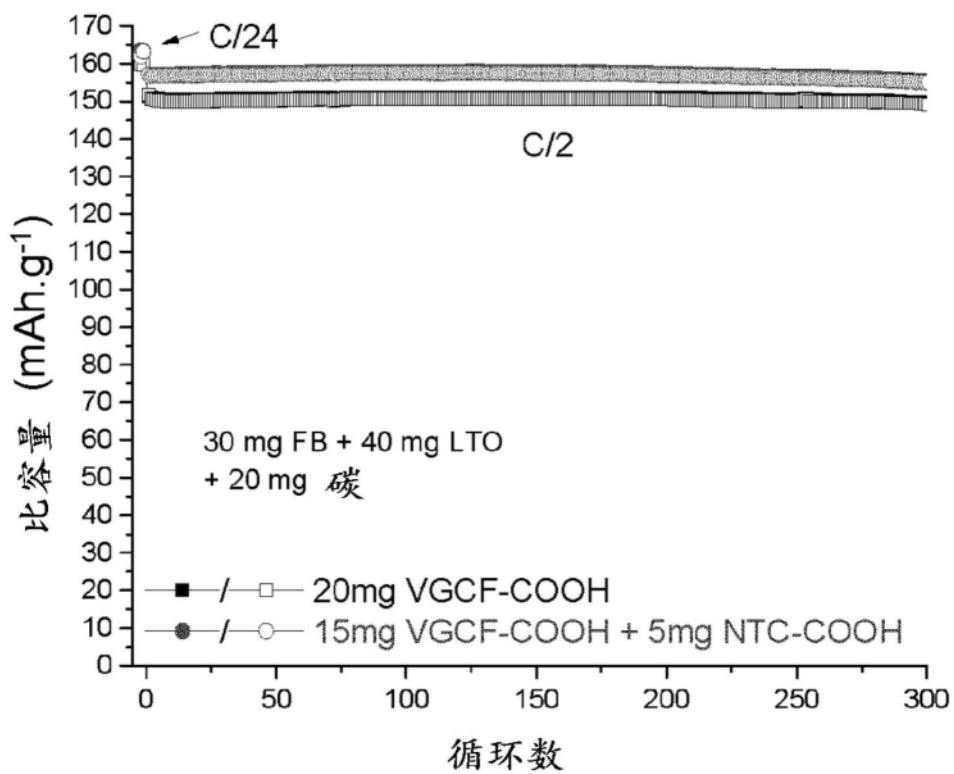


图13

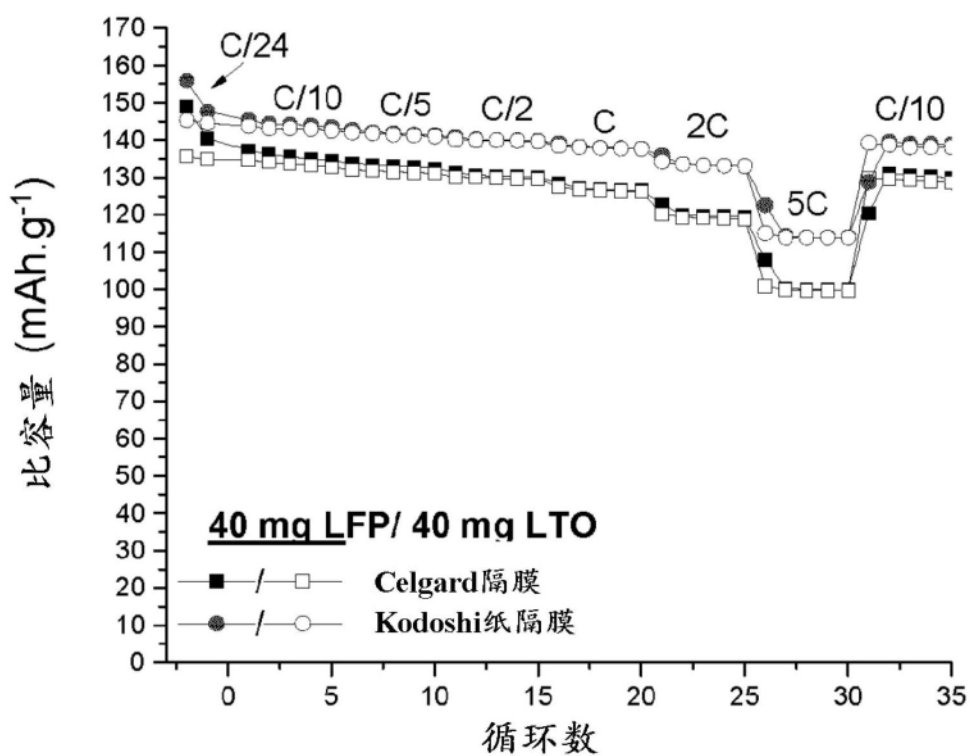


图14

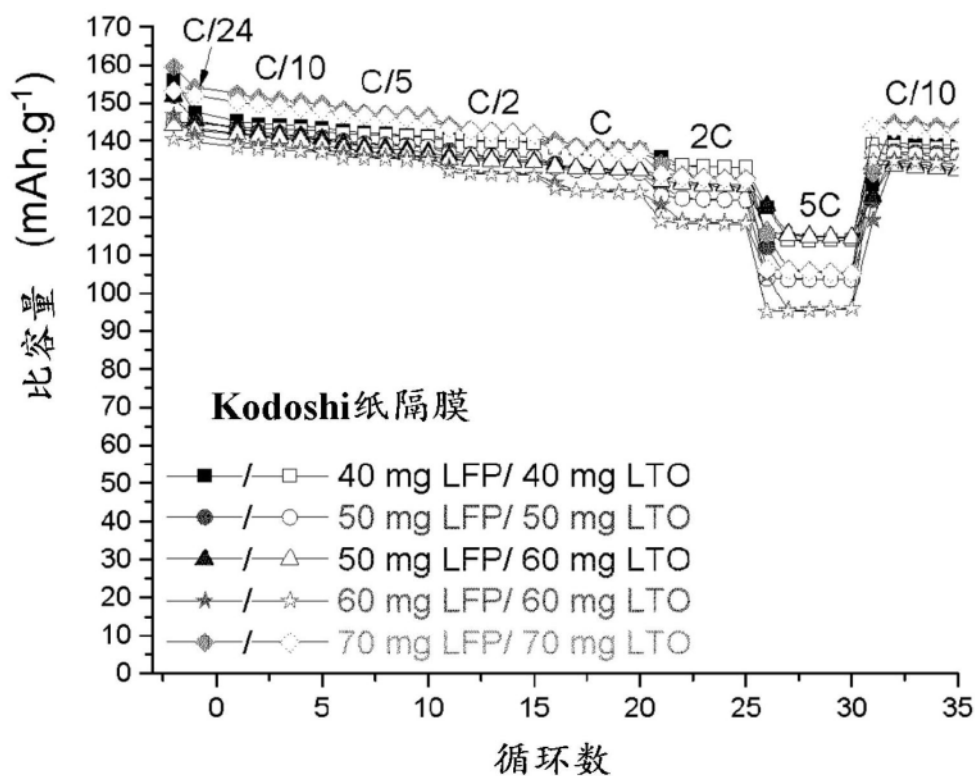


图15

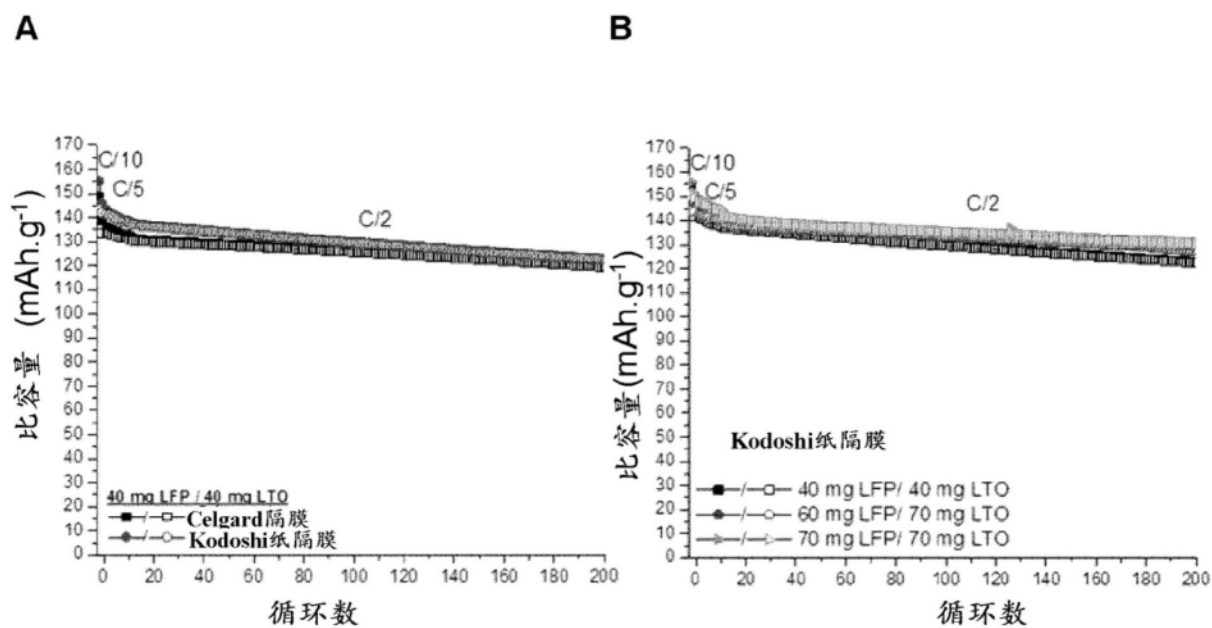


图16

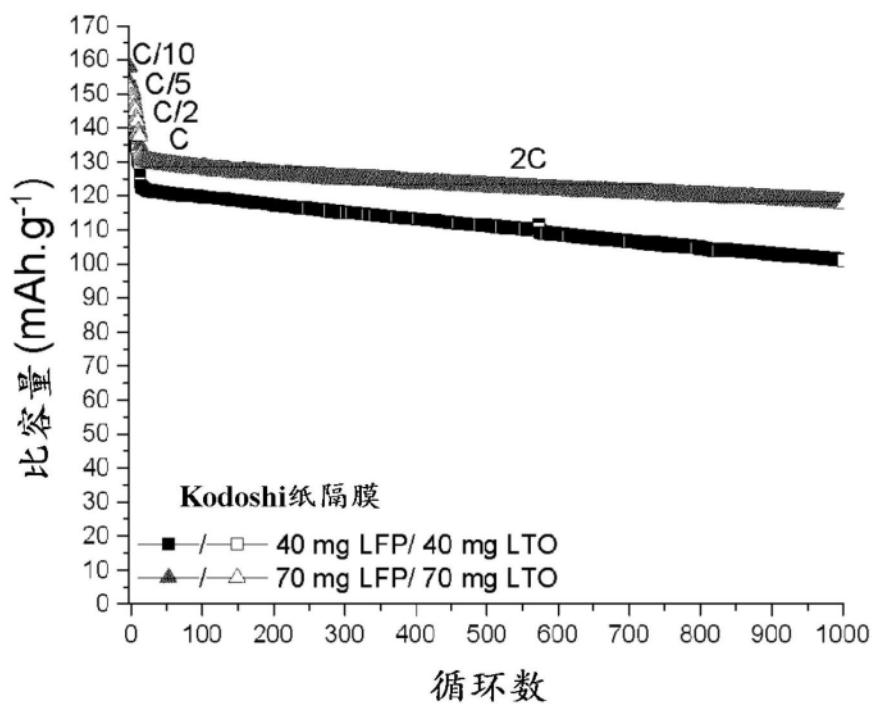


图17

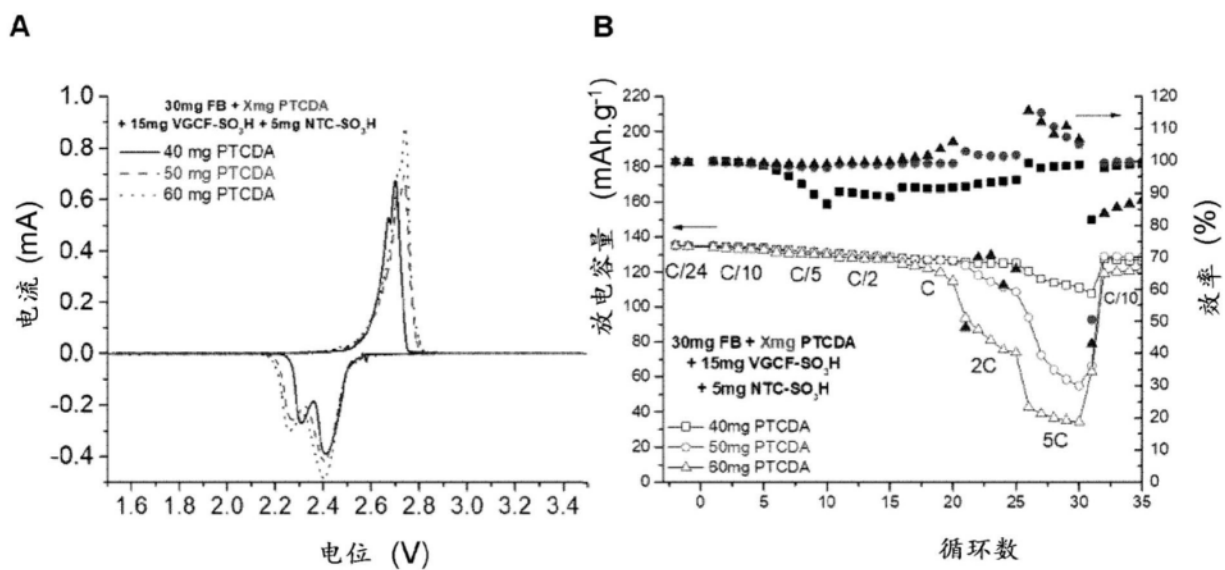


图18

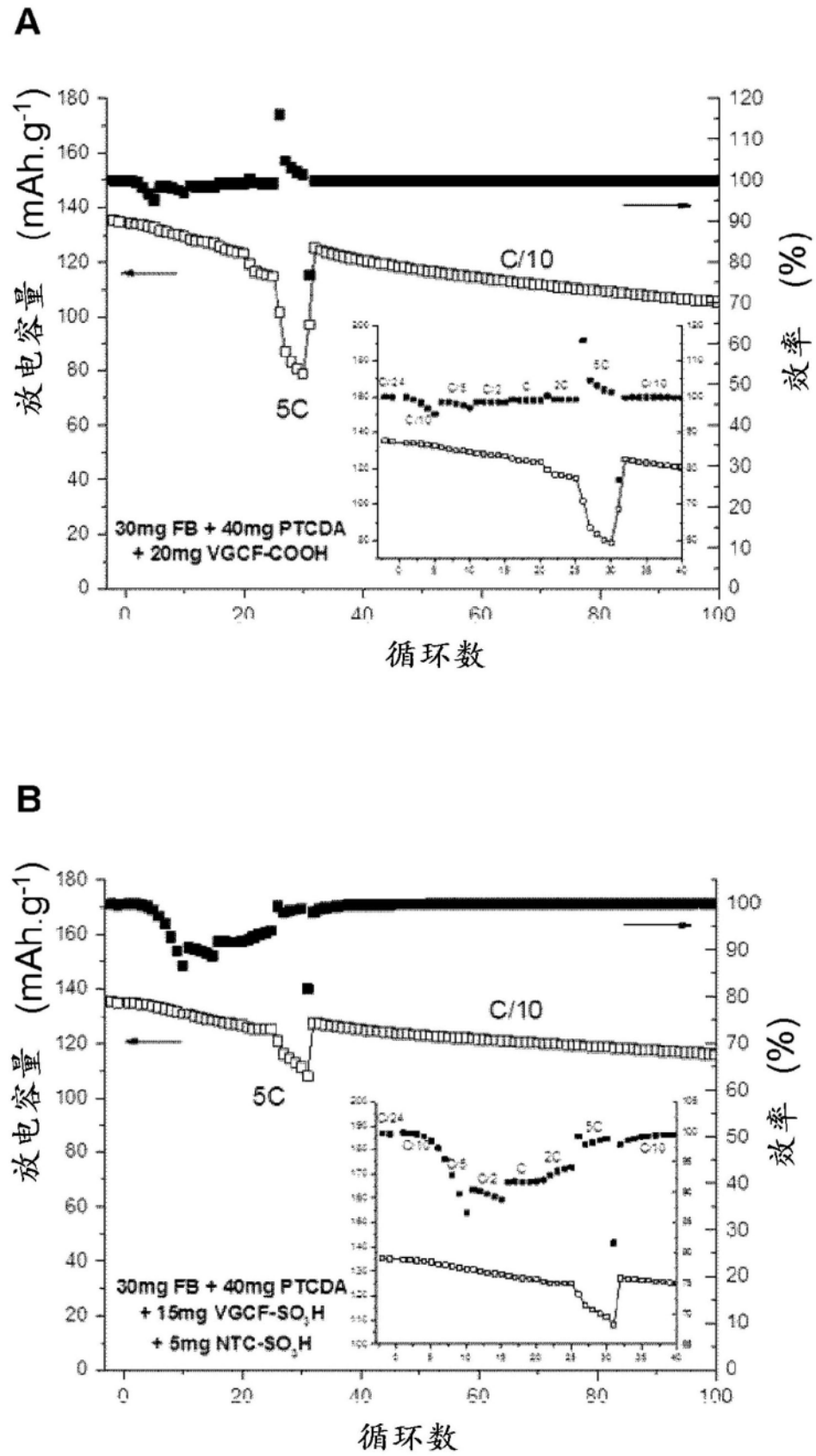


图19

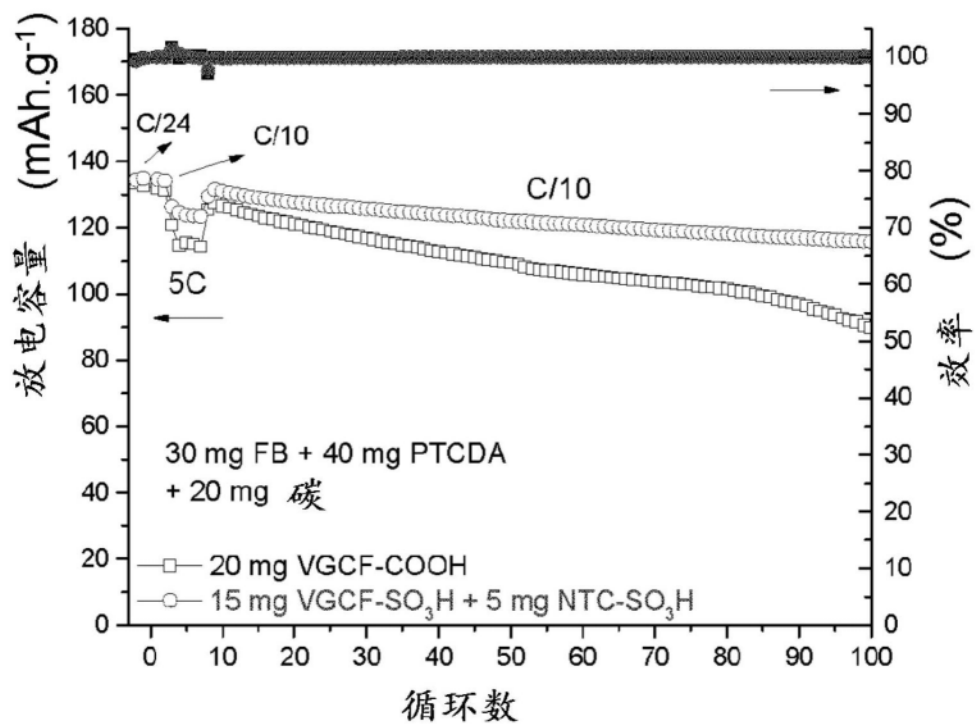


图20

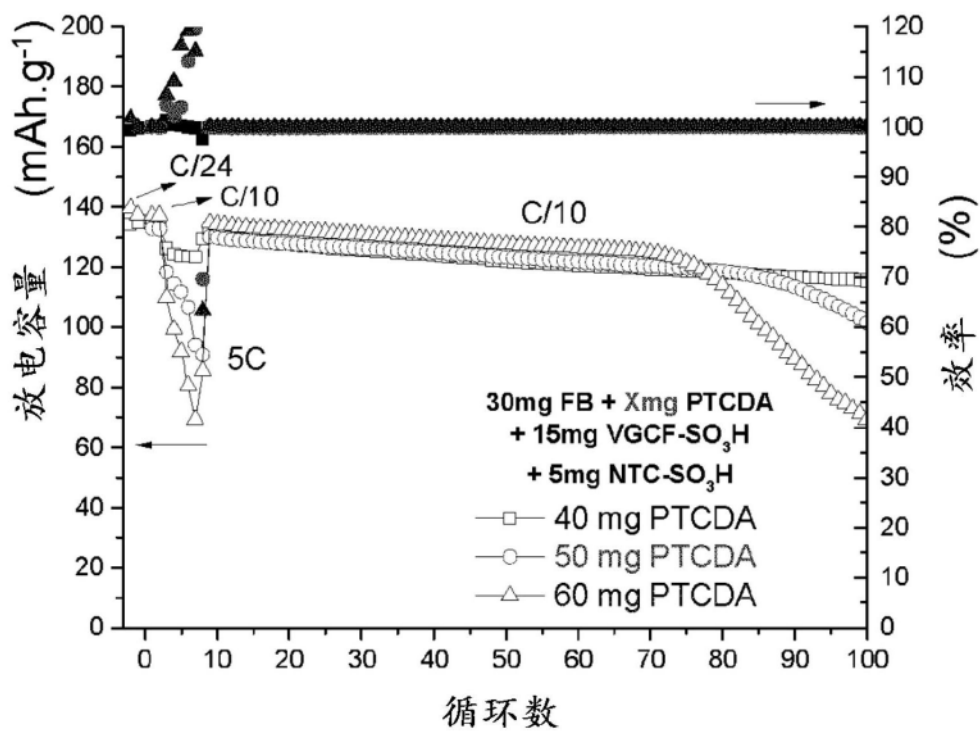


图21

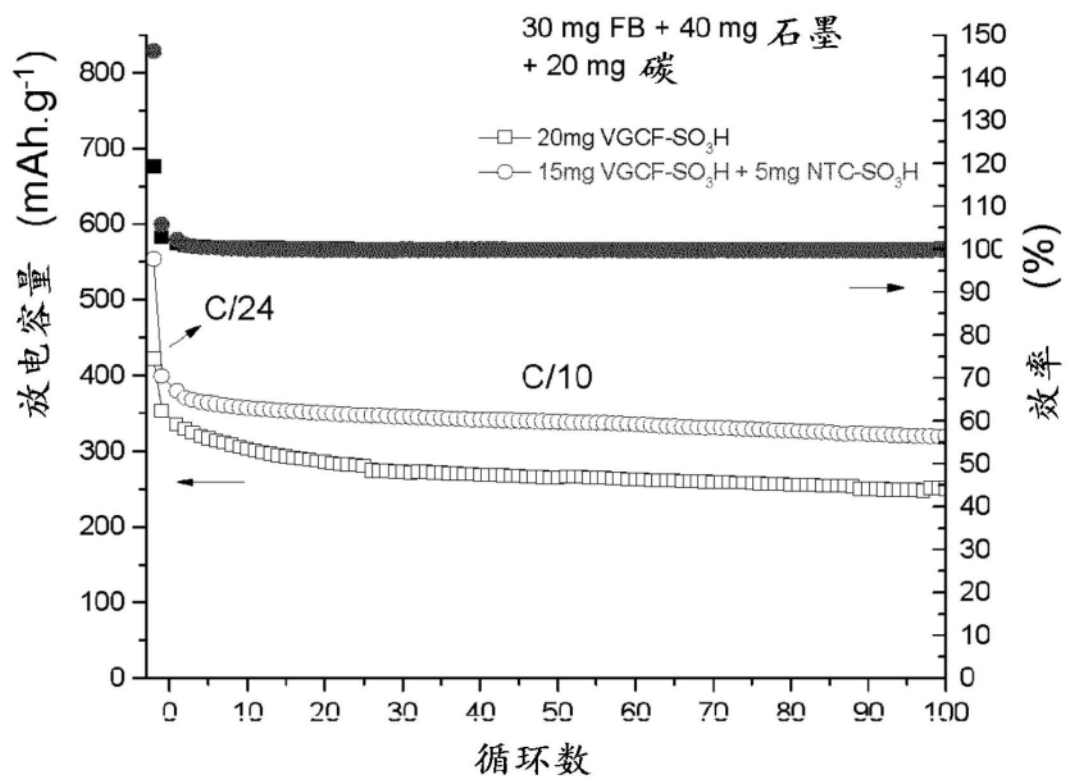


图22

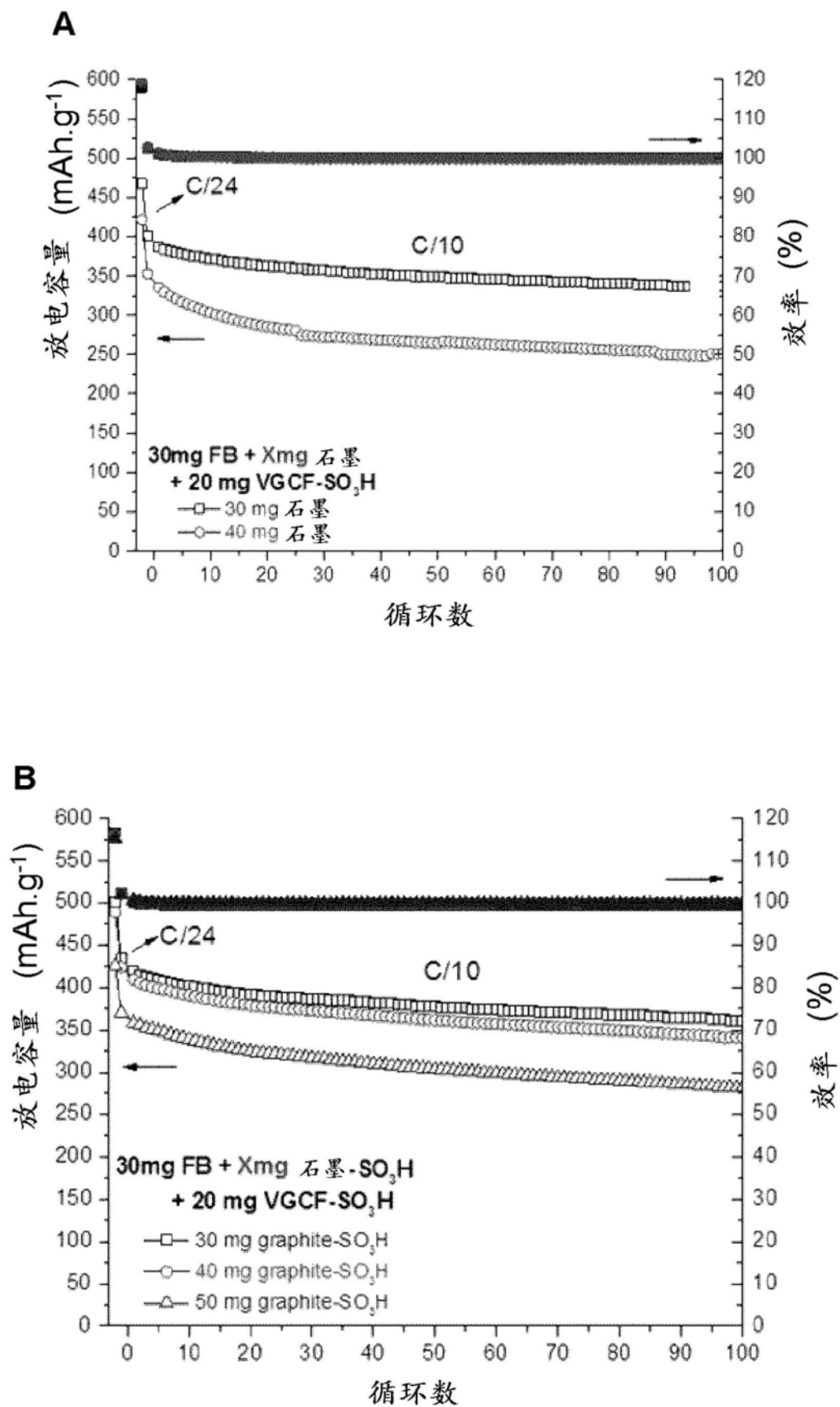


图23

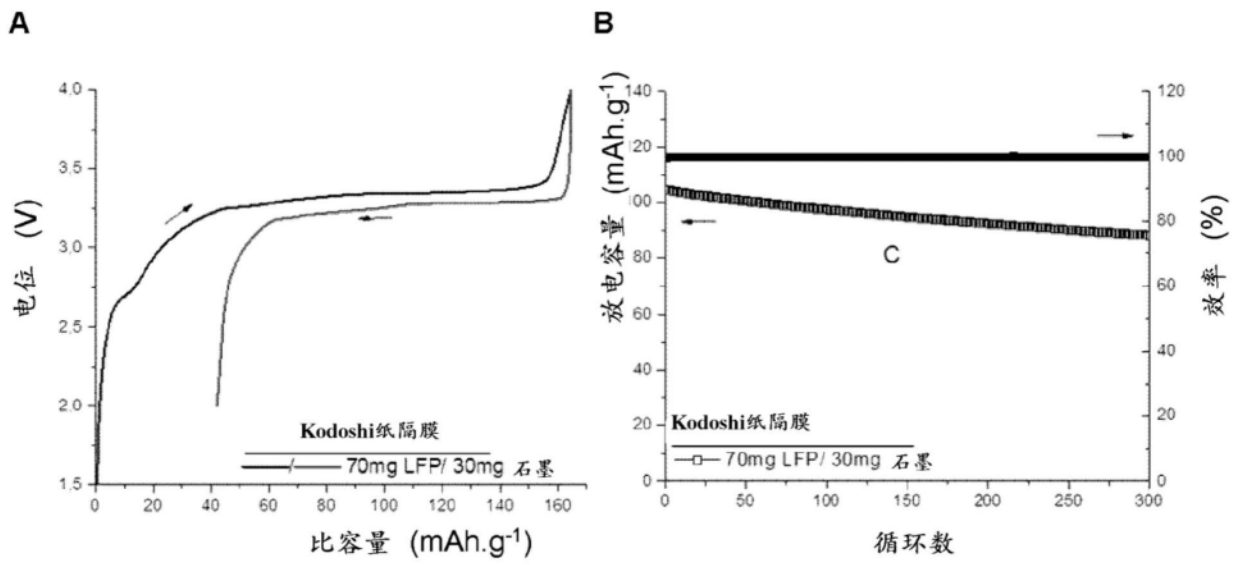


图24

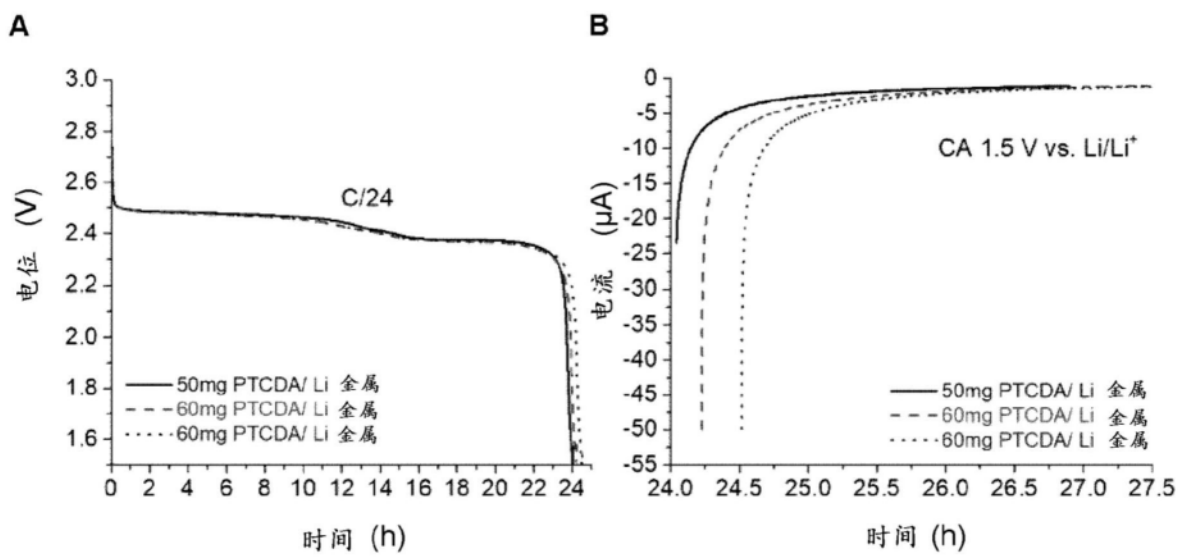


图25

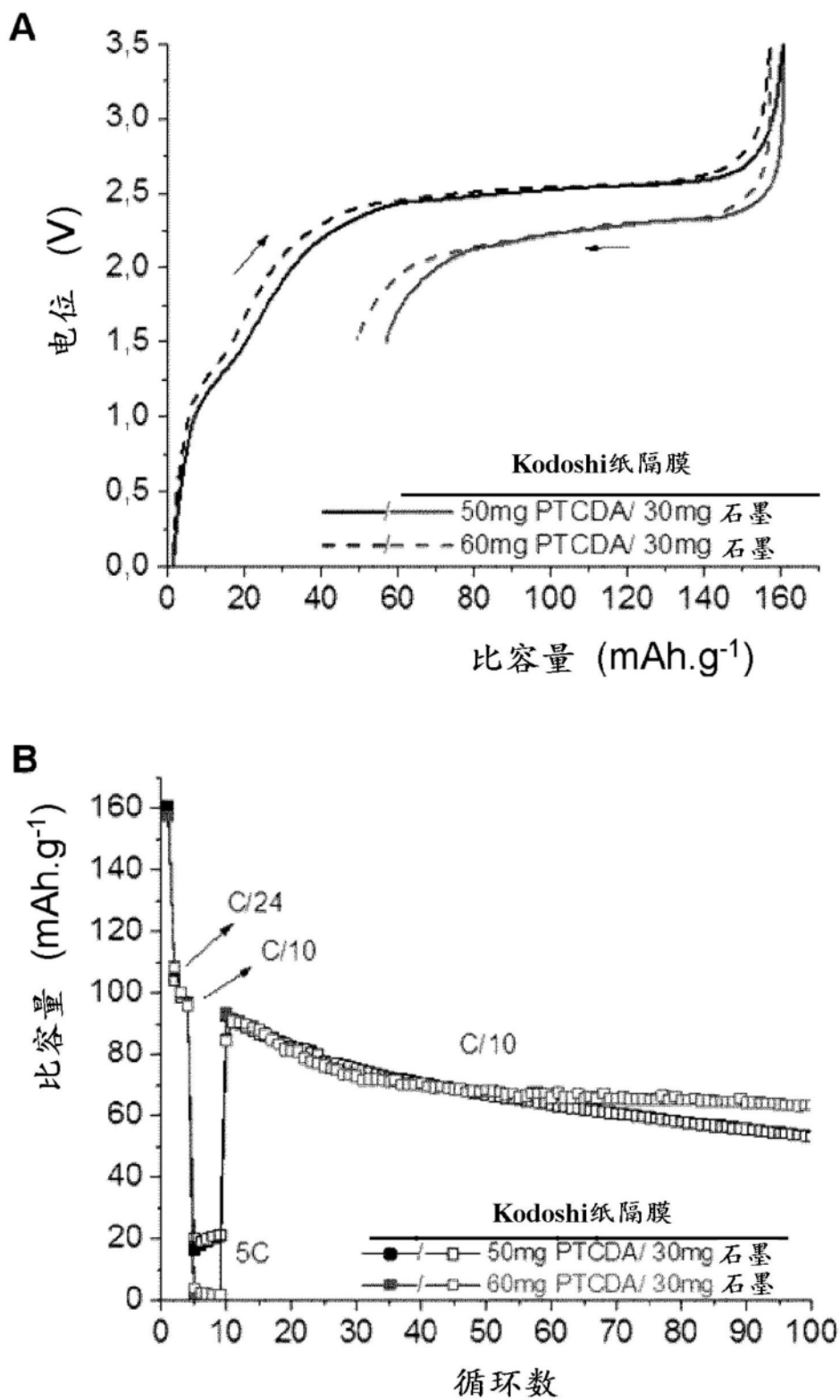


图26