



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107615522 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201680032185.1

(22) 申请日 2016.04.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107615522 A

(43) 申请公布日 2018.01.19

(30) 优先权数据
2015901413 2015.04.20 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2016/050284 2016.04.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/168892 EN 2016.10.27

(73) 专利权人 安泰奥科技有限公司
地址 澳大利亚昆士兰州

(72) 发明人 黄昌儀 Q·宋
诺布由熙·乔·梅吉

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 康艳青 姚开丽

(51) Int.Cl.
H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1883067 A, 2006.12.20
US 2014272570 A1, 2014.09.18
JP H11260360 A, 1999.09.24
JP 2007095494 A, 2007.04.12
US 2014186253 A1, 2014.07.03
M. El-Sharif等. Electrodeposition of Thick Chromium Coatings from an Environmentally Acceptable Chromium(III)-Glycine Complex.《Transactions of the IMF》.1999, 第77卷(第4期),

审查员 何璧

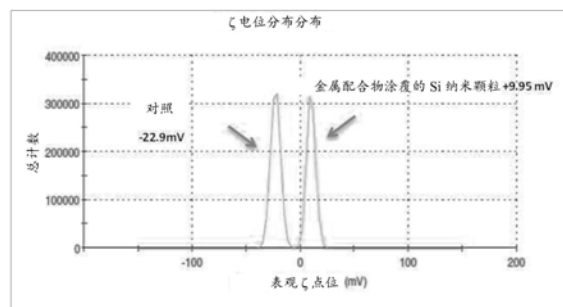
权利要求书2页 说明书25页 附图6页

(54) 发明名称

组合物

(57) 摘要

本发明描述了在电极的活性材料中使用金属配体配合物来提供操作改善,以及减轻充电和放电操作过程中活性材料膨胀的循环应力,和提供对电极活性材料溶解的抗性。



1. 电极, 包括:
具有表面的活性材料; 和
与上述活性材料表面结合的金属配体配合物, 所述金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体;
其中所述金属离子通过配位键与上述活性材料表面结合。
2. 如权利要求1所述的电极, 其中所述表面被金属配体配合物层包封。
3. 如权利要求2所述的电极, 其中所述金属配体配合物层的厚度小于1000nm。
4. 如权利要求1所述的电极, 还包括第二活性材料。
5. 如权利要求4所述的电极, 所述第二活性材料的表面不与所述金属配体配合物结合。
6. 如权利要求1所述的电极, 其中所述金属配体配合物的金属选自铬、钒、铁、钴、铝、镉以及铊组成的组。
7. 如权利要求6所述的电极, 其中所述金属是铬离子。
8. 如权利要求7所述的电极, 其中所述铬离子是铬III离子。
9. 如权利要求1所述的电极, 其中所述配体包括与上述金属离子配位键合的选自氮、氧或硫的形成配位键的原子。
10. 如权利要求1所述的电极, 其中所述配体是单原子配体、二原子配体或三原子配体。
11. 如权利要求10所述的电极, 其中所述配体是含氧种类; 且其中所述配位键形成于氧原子与上述金属离子之间。
12. 如权利要求1所述的电极, 其中所述配体是与至少2个金属离子配位键合的桥联化合物。
13. 如权利要求1所述的电极, 其中所述金属配体配合物是氧桥接的铬III配合物。
14. 如权利要求1所述的电极, 其中所述活性材料表面是氧化物表面。
15. 如权利要求1所述的电极, 其中所述活性材料选自金属、金属互化物、类金属和碳组成的组。
16. 如权利要求15所述的电极, 其中所述活性材料选自以下材料组成的组: 硅, 包括硅的氧化物、复合物以及合金的含硅材料, 锡, 包括锡的氧化物、复合物以及合金的含锡材料, 锗, 包括锗的氧化物、复合物以及合金的含锗材料, 碳, 石墨, 硫, LiFePO_4 , 以及包括钴、锂、镍、铁和锰中一种或多种的混合金属氧化物。
17. 如权利要求1所述的电极, 其中当所述电极是负极时, 所述活性材料选自硅和碳组成的组。
18. 如权利要求1所述的电极, 其中当所述电极是正极时, 所述活性材料选自以下材料组成的组: LiFePO_4 和包括钴、锂、镍、铁和锰中一种或多种的混合金属氧化物。
19. 如权利要求4所述的电极, 其中所述第二活性材料是碳。
20. 如权利要求1所述的电极, 其中所述金属配体配合物是寡聚金属配体配合物。
21. 如权利要求1所述的电极, 其中所述金属配体配合物提供与上述电极的另一组分形成配位键的表面。
22. 电化学电池, 包括:
负极,
正极, 以及

置于所述负极和正极之间的电解质；

其中，所述负极和正极中的至少一个是权利要求1-21中任一项所述的电极。

23. 用于制造电极的前体组合物，所述前体组合物包括：

具有表面的活性材料；

与所述活性材料表面结合的金属配体配合物，所述金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体；

其中所述金属离子通过配位键与所述活性材料表面结合。

24. 权利要求23所述的前体组合物在制造电极中的用途。

25. 制造电极的方法，包括：由权利要求23所述的前体组合物制造电极。

26. 制造电极的方法，包括：

形成包含活性材料的前体组合物，和

由所述前体组合物制造电极，

其中所述方法包括使金属配体配合物与所述活性材料的表面接触，所述金属配体配合物包括至少一个与所述金属离子配位键合的配体，且

其中所述方法还包括使所述金属离子通过配位键与所述活性材料表面结合。

27. 如权利要求25或26所述的方法，其中所述制造所述电极的步骤包括由所述前体组合物浇铸所述电极。

28. 改善电极性能的方法，包括：

使电极活性材料表面与金属配体配合物接触，所述金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体；

其中所述金属离子通过配位键与所述活性材料表面结合。

29. 如权利要求28所述的方法，其中与未处理的电极相比，所述电极表现出改善的性能，且所述改善的性能是选自由下述性能组成的组中的至少一个：更高的第一循环放电容量、更高的第一循环效率，以及在0.5C以100%充电深度进行500次深度充电/放电循环后具有更高的容量。

30. 如权利要求29所述的方法，其中所述改善的性能是在0.5C以100%的充电深度进行500次深度充电/放电循环后具有更高的容量，且所述容量比未涂覆的电极大至少5%。

组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及电极组合物和用于制备电极组合物的方法。

背景技术

[0002] 需要改善用于电池或电容和超级电容以及其他能量储存和转换系统的电子材料性能的简单方法。一种这样的实例是锂离子电池的硅基负极,由于与传统石墨锂电池(350-370mAh/g)相比,具有更高的理论能量储存密度(3,400-4,200mAh/g),锂离子电池被视为非常有前景的技术。

[0003] 锂离子电池的容量取决于正极和负极能储存多少锂离子。在负极中使用硅和有助于导电性的碳粒子,电池容量显著增加,这是因为一个硅原子能够键合高达3.75个锂离子,而用石墨负极,每个锂原子需要6个碳原子。

[0004] 不幸的是,这种容量增加的后果是,在充电/放电循环过程中,负极中的硅膨胀和收缩高达400%。在充电/放电时,这种级别的重复的膨胀和收缩导致结构不稳定。这导致容量降低电池寿命缩短,因为硅电极在短期的再充电循环后失去稳定性并且物理性能恶化。对于所有类型的硅材料,包括其各种氧化物、复合物和合金而言,存在维持锂化空间稳定性的挑战。在充电/放电时具有相似的膨胀/收缩特性的电极活性材料的其他实例包括锡基和锆基负极材料以及硫基正极材料。

[0005] 在充电/放电过程中维持负极活性材料的结构完整性不是电极材料所遇到的唯一限制。具有较高能量密度的新正极材料也具有作为结果最终的完整性问题。锰和/或镍溶解发生于基于锂锰镍氧化物材料的正极。除了结构丧失之外,这种由于电解质所致的溶解能够致使厚固相电解质相界面膜(SEI)层形成并致使电解质消耗。这两种问题都限制了电池的性能和循环寿命。

[0006] 本发明设法解决了现有技术中的至少一些上述缺点。

[0007] 在说明书中对任何现有技术的引用并非承认或者暗示该现有技术在任何司法管辖权中形成了公知常识的一部分,或者合理地预期该现有技术可以为本领域本领域技术人员理解,视为相关和/或与其他现有技术组合。

发明内容

[0008] 在本发明的一方面,提供了电极,其包括:具有表面的活性材料和与活性材料表面结合的金属配体配合物,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体;且其中金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0009] 电极可以是负极或正极。

[0010] 在本发明的另一方面,提供了电化学电池,其包括负极、正极和置于负极和正极之间的电解质;其中负极或正极中的至少一个是之前所定义的电极。

[0011] 因此,负极和正极中的至少一个包含具有表面的活性材料和与活性材料表面结合的金属配体配合物,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体,且其中金

属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0012] 在本发明的又一方面,提供了用于制造电极的前体组合物,前体组合物包括:具有表面的活性材料,与活性材料表面结合的金属配体配合物,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体;其中金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0013] 在本发明的另一方面,提供了上文所述的前体组合物在制造电极中的用途。

[0014] 在本发明的又一方面,提供了制造电极的方法,包括:由上文所述的前体组合物制造电极。

[0015] 还在本发明的另一方面,提供了制造电极的方法,包括:形成包含活性材料的前体组合物,和由前体组合物制造电极,其中所述方法包括使金属配体配合物与活性材料的表面接触,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体,且金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0016] 在本发明的又一方面,提供了改善电极性能的方法,包括使电极活性材料的表面与金属配体配合物接触,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体,其中金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0017] 根据以实施例方式给出的下述描述,参考附图,本发明的其他方面和前述段落所述方面的其他实施方案,会变得显而易见。

[0018] 附图简要说明

[0019] 图1是显示金属配合物涂覆的硅和对照的 ζ 电位分布的图。左峰显示金属配体配合物涂覆前的Si纳米颗粒。右峰显示金属配合物涂覆的Si纳米颗粒的 ζ 电位从负变到正。

[0020] 图2是显示具有相似质量加载的金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环稳定性的图。

[0021] 图3是利用球磨混合显示金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环数据的图。

[0022] 图4是显示金属配体配合物涂覆的微米尺寸Si (1-3 μm) 和对照 (1-3 μm) 的充电/放电循环稳定性的图。

[0023] 图5是显示具有不同的Si:Super-P:PAA的浆体制剂的金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环数据的图,其中Si:Super-P:PAA=70:20:10 (wt%)。

[0024] 图6是显示在洗涤和不洗涤的情况下, Si上各种浓度 (10、25以及50mM) 的金属配合物涂层和对照的充电/放电循环稳定性的图。

[0025] 图7是金属配体配合物涂覆的Si和对照在0.1C激活后0.5C充电/放电循环稳定性的图。

[0026] 图8是显示与没有金属配体配合物的那些正极 (对照) 相比,金属配体配合物涂覆的金属氧化物正极的长期循环稳定性的图。

[0027] 图9是显示与没有金属配体配合物的那些正极 (对照) 相比,使用水性粘合剂的金属配体配合物涂覆的金属氧化物正极的长期循环稳定性的图。

[0028] 图10是显示20C下与没有金属配体配合物的那些电池 (对照) 相比,金属配体配合物涂覆的Si电池的超级电容器充电/放电循环稳定性的图。

[0029] 图11是显示60C下与没有金属配体配合物的那些 (对照) 相比,金属配体配合物涂覆的Si电池的超级电容器充电/放电循环稳定性的图。

具体实施方式

[0030] 本发明至少部分基于,在电极活性材料中包括金属配体配合物的电极相对于不包括这一特征的传统电极具有许多益处。

[0031] 在不期望不受理论束缚的情况下,本发明人相信,作为电极活性材料添加剂的金属配体配合物的使用提供了与活性材料表面的有效强结合,并由此改善了诸如电池、电容器、超级电容器以及包括这些电极的其他能量储存和转换系统等装置的性能。这种性能的增加可包括,提供更高的能量密度、更快的充电和放电循环、充电和/或放电过程中活性材料的稳定,以及提供更长的循环寿命。

[0032] 据认为,金属配体配合物的作用是减轻由电解质的循环嵌入在活性颗粒上产生的应变,例如通常用于电化学电池中的携带电荷的小离子,如锂。也就是说,金属配体配合物是作用是,通过有效地桥接活性材料颗粒的表面并防止活性材料中任何表面缺陷如裂缝或裂纹的形成或减轻其影响,来减轻与活性材料的膨胀和收缩相关的应力和应变。另外,金属配体配合物可以作为一般隔离涂层(barrier coating),以保持活性材料的结构完整性。

[0033] 在本发明的一个方面,提供了包括具有表面的活性材料和与活性材料表面结合的金属配体配合物的电极,所述金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体,且其中金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0034] 本文所用的术语“活性材料”旨在包括参与电化学充电和放电反应的电极的任何组成部分。活性材料也可以称为嵌入材料或化合物,其是能够经历电解质离子的嵌入和脱嵌以实现充电和放电循环的材料或化合物。

[0035] 本文中关于如上所述的活性材料表面使用的术语“表面”,旨在涵盖参与电化学放电和充电反应的任何颗粒、纤维或其它形状任何材料包括多孔材料的表面。在一个实施方案中,活性材料的表面会是活性材料的、呈现金属离子能够配位键合的供电子基团的一部分。例如,当活性材料是硅时,相关的表面可以是每个单个硅颗粒的外表面。

[0036] 就与活性材料表面结合的金属配体配合物和通过配位键与活性材料表面结合的金属离子而言,本文所用的术语“结合”旨在包括以下两种情况:其中金属配体配合物的金属离子具有直接针对活性材料的表面的配位键,和其中金属配体配合物的金属离子具有针对至少一个中间剂或化合物的配位键,所述中间剂或化合物自身与活性材料的表面相互作用。例如,在后一种情况下,金属配体配合物的金属离子可以并入疏水性配体如脂肪酸或其他疏水性实体如苯基丁二烯片段。在这种情况下,相对疏水的活性材料与取代的金属-配体配合物的疏水片段之间可能存在疏水相互作用。或者,金属配体配合物的金属离子具有针对一个或多个粘合剂材料的配位键,并且该粘合剂材料通过一种或多种其他非共价相互作用,如离子相互作用、疏水相互作用、范德华相互作用和氢键,与活性材料的表面结合。在任一情况下,形成于一个活性材料颗粒表面上的金属配体配合物可以结合其他活性材料颗粒表面,以提供本文所述的效果。在优选的实施方案中,金属离子具有针对活性材料表面的配位键。

[0037] 本发明因此涉及能够用作电极的组分,特别是键合或涂覆电极活性材料的金属配体配合物组合物。在各种实施方案中,依照本发明形成的与活性材料结合的金属配体配合物可以:

[0038] • 改善电池中各种组分或其他材料的粘附和结合,

- [0039] • 同时仍然具有韧性,足以缠绕或卷曲成适当的形状,
- [0040] • 改善或增加离子和电子导电性,
- [0041] • 改善或维持活性材料的稳定性,
- [0042] • 降低某些活性材料的溶解性,
- [0043] • 延长电池、电容器、超级电容器等的循环寿命,以及
- [0044] • 减少总的材料浪费。

[0045] 金属配体配合物广义上所包括的金属离子具有:一个或多个被配体占据的配位点,和一个或多个可用于直接或者通过中间剂结合电极活性材料表面的配位点。

[0046] 在实施方案中,活性材料的表面被金属配体配合物层部分涂覆。然而,在可选的实施方案中,所述表面完全被金属配体配合物层全涂覆。应当认识到,活性材料颗粒周围金属配体配合物的涂覆程度或层形成的程度应取决于所加入的金属配体配合物的量以及活性材料表面上供电子位点的数量。在任一情况中,金属配体配合物充分结合,以在活性材料内形成网络,由此在活性材料个体颗粒之间桥接,并使得充电和放电操作过程中循环应力得以更好地适应。

[0047] 在实施方案中,如果金属配体配合物在活性材料颗粒周围确实形成了相对完整的层或涂层,则金属配体配合物层的厚度小于约750nm、优选小于约500nm、更优选小于约250nm、甚至更优选小于约100nm、仍然甚至更优选小于约50nm、仍然更优选小于约20或约10nm,最优选小于约5nm。在此范围下限的层会是这样的层:其中金属配体配合物与活性材料直接键合。然而,在金属配体配合物是如下文所述的配位聚合物的一部分的实施方案中,则所述层必定会厚得多,但是预料仍然小于5000nm,优选小于1000nm,更优选小于500nm。因此可以为具体应用定制涂层的厚度。

[0048] 如先前所讨论的,电极包括至少被金属配体配合物部分涂覆的活性材料。然而,电极可以包括其他活性材料。其他活性材料可以是与第一活性材料不同的活性材料,在这种情况下,其他活性材料可以被金属配体配合物涂覆,也可以不被金属配体配合物涂覆。可选地或另外,其他活性材料可以是与所述活性材料相同的材料,但是未涂覆的。因此,在一实施方案中,电极还包括第二活性材料。第一活性材料和第二活性材料可以相同或不同。

[0049] 在第一示例性实施方案中,第一活性材料和第二活性材料是相同的。在该实施方案中,仅仅第一活性材料涂覆有金属配体配合物。即第二活性材料未涂覆有金属配体配合物。

[0050] 在第二示例性实施方案中,第一活性材料和活性材料是不同的。在这该实施方案中,第一活性材料和第二活性材料都涂覆有金属配体配合物。

[0051] 在第三示例性实施方案中,第一活性材料和第二活性材料是不同的。在该实施方案中,第一活性材料涂覆有金属配体配合物。第二活性材料未涂覆有金属配体配合物。

[0052] 对技术人员显而易见的是,这些实施方案是示例性的,且并非旨在限制。应当理解,还可以包括其他活性材料,如第三或第四活性材料。尽管第一活性材料是至少部分涂覆的,但是应当认识到,第二、第三以及第四活性材料可以以涂覆或未涂覆的任何组合作为电极的一部分存在。

[0053] 通常,对于具有至少第一活性材料和第二活性材料的那些实施方案而言,优选第一活性材料与第二活性材料的重量比为约10:1至约1:10。更优选,重量比为约5:1至1:5.。

甚至更优选,重量比为约3:1至约1:3。

[0054] 在一实施方案中,活性材料通过中间剂,诸如例如粘合剂或经设计与活性材料表面直接结合的配体,与金属配体配合物结合。

[0055] 在实施方案中,金属配体配合物的金属选自铬、钨、铁、钴、铝、锆以及铈。优选,金属是铬。

[0056] 金属可以任何适用的氧化状态存在。例如,已知铬具有下述氧化状态:I、II、III、IV、V或VI。在金属离子是铬离子的实施方案中,优选铬的氧化状态为III。

[0057] 当与活性材料接触时,金属离子可以与配位的或非配位的反离子(例如选自以下的阴离子:氯化物、乙酸盐、溴酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、明矾、氟化物、甲酸盐、硫化物、碘化物、磷酸盐、亚硝酸盐、碘酸盐、氯酸盐、溴酸盐、亚氯酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、次氯酸盐、次溴酸盐、氰酸盐、草酸盐以及硫酸盐)结合。在一实施方案中,反离子是非配位阴离子。在另一实施方案中,反离子是配位阴离子。本发明并不受反离子的限制,许多(a vast array of)这类反离子对技术人员而言是已知的,且部分取决于金属离子的选择。

[0058] 在某些实施方案中,可以使用不同金属离子的混合物,例如来形成许多金属配体配合物。在这些情况中,优先至少一种金属离子是铬。

[0059] 在一实施方案中,形成金属配体配合物的金属与形成活性材料的金属不同。例如如果使用铬金属配体配合物,则形成负极的活性材料不是铬金属。

[0060] 在实施方案中,电极组合物(定义为浇注于集电器上干燥且完全形成的电极材料)中金属配体配合物的wt%介于0.01%-10%之间。优选,金属配体配合物的wt%介于0.1%-5%之间。更优选,金属配体配合物的wt%介于0.5%-3%之间。

[0061] 在优选的实施方案中,金属配体配合物不通过熔化方法掺入活性材料中。即金属配体配合物的金属不与活性材料熔化在一起,因为这不会导致所需金属配体配合物的形成和本文所述的与活性材料表面的结合。优选,在液相中,即在存在形成液相的合适溶剂的情况下,将金属配体配合物掺入活性材料中。

[0062] 在一具体实施方案中,当金属配体配合物是铬金属配体配合物时,活性材料不包括铝或铁作为另外的材料。

[0063] 已知金属形成许多金属配体配合物。用于形成金属配体配合物的优选的配体是包括氮、氧或硫作为形成配位键的基团的那些配体。更优选的是,形成配位键的基团包括氧或氮。甚至更优选的是,形成配位键的基团是含氧基团。仍然甚至更优选的是,含氧基团选自氧化物、氢氧化物、水、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或羧酸盐组成的组。

[0064] 在实施方案中,配体是单、二或三原子配体。优选,配体是诸如氧化物、氢氧化物或水等含氧种类,其中形成配位键的基团是氧。

[0065] 优选,配体是含氧配体。

[0066] 还可以通过使金属离子彼此交联形成更大的寡聚金属配体配合物来进一步稳定金属配体配合物层。因此,在一优选的实施方案中,金属配体配合物是寡聚金属配体配合物。

[0067] 在一实施方案中,金属配体配合物的配体是与至少两个金属离子配位键合的桥接部分,如氧基(oxo-)、羟基、羧基、硫(sulpho)-以及磷(phosphor)-配体。优选,这导致形成寡聚金属配体配合物。在一示例性实施方案中,金属配体配合物是氧桥接铬(III)配合物。

优选,金属配体配合物寡聚氧桥接铬(III)配合物。

[0068] 寡聚金属配体配合物可以与一个或多个诸如羧酸、硫酸盐、磷酸盐和其他多齿聚合配体等桥接偶联物进一步聚合,由寡聚金属配体配合物簇形成聚合金属配体配合物。

[0069] 在实施方案中,金属配体配合物与电极的另一组分形成配位键。这类另一组分(further components)可以包括另一活性材料或粘合剂材料。在一些情况中,例如,当活性材料为颗粒群(a population of particles)的形式时,金属配体与颗粒群中的临近颗粒形成配位键。在另一实例中,如果存在两种活性材料,则金属配体与第二活性材料形成另一配位键。或者,该配位键可以形成于金属离子和电极的组分之间。

[0070] 在某些实施方案中,可以使用不同配体的混合物。不同配体可以具有不同的功能,从而例如形成许多不同的金属配体配合物,在金属配体配合物之间桥接,交联金属离子,改变金属配体配合物的疏水性/亲水性,或提供用于与电极组分形成配位键的表面。这些实施方案中的某些可以导致金属配体配合物从配体到另一这类配体经由配位共价键与活性材料间接结合,所述配体的特性可以是相同的或不同的,所述配体与活性材料表面键合。

[0071] 技术人员应当认识到,电极可以是负极或正极,并且可以由通常用于两者中任一个的材料形成。在任一种情况下,活性材料包括表面,并且金属离子能与表面直接或间接形成配位键。在一实施方案中,活性材料的表面包括氮、氧、硫、羟基或具有用于形成配位键的孤电子对的羧酸类。优选,表面包括氧类别。氧类别是优选的,因为活性材料的表面通常能够易于氧化,从而包括氧化物层,或者可能已经视为氧化物。因此,在优选的实施方案中,活性材料表面是氧化物表面或者适于变成氧化物表面。

[0072] 在实施方案中,活性材料(或第一活性材料或第二活性材料)选自自由金属、金属互化物、类金属和碳组成的组。电极可以是负极,在这种情况下,活性材料通常选自硅、含硅材料(其氧化物、复合物以及合金)、锡、含锡材料(其氧化物、复合物以及合金)、锗、含锗材料(其氧化物、复合物以及合金)、碳以及石墨。优选,当电极是负极时,活性材料包含硅和/或碳。硅可以采用纯硅、其各种氧化物(SiO、SiO₂等)、其合金(Si-Al、Si-Sn等)以及复合物(Si-C、Si-石墨烯等)的形式。优选碳采用石墨、super-P碳、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔碳黑、科琴黑(Ketjenblack,KB)的形式,以及更优选采用石墨的形式。

[0073] 在一实施方案中,当电极是负极时,第一活性材料包含硅。

[0074] 在另一实施方案中,其中电极是负极,则存在第一活性材料和第二活性材料,两者中至少一种包含硅。优选,在这种实施方案中,第一活性材料包含硅,第二活性材料包含碳。

[0075] 当电极是正极时,活性材料(或第一活性材料或第二活性材料)选自硫、LiFePO₄(LFP)、包括钴、锂、镍、铁和/或锰的混合金属氧化物以及碳。优选,碳采用选自石墨、Super-P碳、石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔碳黑、科琴黑(KB)中的一种或多种碳颗粒的形式;更优选采用石墨的形式。

[0076] 根据本文公开的内容应当认识到,用于形成负极和/或正极的活性材料并无特别限制,并且现有技术所用的任何这类材料都是合适的,特别是用于锂离子蓄电池的那些材料,更特别是使用硅基负极的那些材料。

[0077] 在实施方案中,金属配体配合物桥接活性材料的分离部分,例如邻近颗粒,或者在活性材料采用颗粒形式的情况下,桥接于一个颗粒的区域之间。在不希望受限于理论的情况下,本发明人相信,在电极活性材料的分离部分之间桥接有助于削弱由充电/放电操作导

致的电极体积膨胀和收缩所致的循环应力。在活性材料的分离部分之间的桥接可来自于活性材料的分离部分上的金属配体配合物之间的直接相互作用,或,或者来自于金属配体配合物与另一中间化合物如粘合剂之间的间接相互作用。因此,优选电极另外包括粘合剂化合物。

[0078] 如上文所讨论,在一些情况下,桥接相互作用可以发生于金属配体配合物和粘合剂之间。因此,在某些实施方案中,金属配体配合物包括针对粘合剂部分的配位键。优选,配位键形成于金属配体配合物的金属离子与粘合剂部分之间。

[0079] 在某些实施方案中,粘合剂能够交联金属配体配合物层中的金属离子,形成能够结合活性材料的金属配体/粘合剂配合物。优选的粘合剂部分包括碳烯、缀合二烯(conjugated dienes)、聚芳族化合物(polyaromatics)和杂芳族化合物、含氮基团、含氧基团或含硫基团。甚至更优选,粘合剂部分是含氧基团。最优选,粘合剂部分是羧基、羟基、醛以及羰基中的至少一种。

[0080] 在实施方案中,粘合剂化合物是聚合物。在期望于金属配体配合物和粘合剂之间形成配位键的实施方案中,优选的聚合物是包括诸如丙烯酸盐、羧基、羟基或羰基部分等氧种类的那些聚合物。这些基团能够与金属水离子形成配位键。然而也可以使用没有这些基团的其他聚合物,这取决于具体标准,例如合适的聚合物可以是聚偏二氟乙烯(PVDF)或丁苯橡胶。不管怎样,如果期望金属配体配合物与粘合剂之间的配位键,则更优选的是,粘合剂选自聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺、聚吡咯、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、马来酸酐共聚物,包括聚(乙烯和马来酸酐)和其他共聚物,聚乙烯醇、羧甲基壳聚糖、天然多糖、黄原胶、藻酸盐、聚酰亚胺。最优选,粘合剂是PAA。在可选的实施方案中,如果期望粘合剂部分含有氮原子,则合适的聚合物是聚丙烯腈。

[0081] 粘合剂通常以约集电器电极材料的2wt%至约40wt%、优选约5wt%至约30wt%、最优选约5wt%至约20wt%的量存在。

[0082] 在某些实施方案中,电极由最初作为具有初级粒径的初级颗粒提供的活性材料形成。活性材料可以与其他组分组合,随后形成于合适的集电器周围,进入电极。在制造电极的过程中(无论是通过浇注还是通过其他制造方法),活性材料的初级颗粒可以聚集,形成具有次级粒径的聚集次级颗粒。

[0083] 术语颗粒通常旨在包括许多不同形状的材料。初级颗粒可以具有任何形状,例如球形、圆柱形、棒状、线状、管状。初级颗粒可以是多孔的或无孔的。

[0084] 优选,活性材料的初级颗粒是纳米尺寸的。术语“纳米尺寸”旨在包括从约1nm到约1000nm的数均粒径。在这种情况下,活性材料的初级颗粒是纳米形状的颗粒材料,如纳米颗粒、碳纳米管、石墨烯片、碳基纳米复合物、纳米棒、纳米线、纳米点阵、纳米核壳结构和其他中空纳米结构。通常优选的是,初级颗粒的形状基本上是球形的。

[0085] 优选,初级颗粒的数均粒径为至少10nm。更优选,颗粒的数均粒径为至少30nm。甚至更优选,颗粒的数均粒径为至少50nm。最优选,颗粒的数均粒径为至少70nm。

[0086] 优选地,初级颗粒的数均粒径高达10 μ m。更优选,颗粒的数均粒径高达5 μ m。甚至更优选,颗粒的数均粒径高达4 μ m。本发明的优点在于,当与较大或粗糙的活性材料颗粒以及较小的颗粒一起使用时,包含金属配体配合物在操作中提供了益处。例如,将用于生产负极

的硅颗粒的尺寸减小到数百nm的范围是标准的。本文的实施例部分表明,这种减少对于本发明的发明的工作不是必要的,并且用低微米粒径范围内的硅可以的确获得令人惊讶的好的结果。

[0087] 应当理解,初级颗粒的数均直径具有选自约10nm、30nm、50nm或70nm中任一个的下限和选自约10 μ m、5 μ m、4 μ m或1000nm、900nm、700nm、500nm或300nm中的任一个的上限。选择可取决于活性材料和电极的应用。

[0088] 如上文所讨论的,在制造电极后,活性材料的初级颗粒可能已经聚集形成聚集的次级颗粒。

[0089] 在某些实施方案中,在任何聚集之前将金属配体配合物应用到初级颗粒,在这种情况下,初级颗粒的表面的至少一部分被金属配体配合物涂覆。优选,初级颗粒被金属配体配合物包封。

[0090] 在可选的实施方案中,在至少一些初级颗粒聚集之后应用金属配体配合物。在这种情况下,次级颗粒的至少一部分表面被金属配体配合物涂覆。优选,次级颗粒被金属配体配合物包封。次级颗粒可以是多孔的或无孔的。

[0091] 还应理解,除了活性材料作为颗粒提供的那些电极之外,还设想其他电极结构。例如,活性材料可以具有多孔形态。在该实施方案中,多孔活性材料的表面至少部分地被金属配体配合物涂覆。

[0092] 还在其他实施方案中,活性材料的表面显示纳米结构或纳米图案特征。术语“纳米图案”旨在涵盖尺寸范围为1-1000nm的特征。在这些实施方案中,这些纳米结构或纳米图案特征的表面至少部分地涂覆有金属配体配合物。

[0093] 如上所讨论的,与金属配体配合物结合的电极材料或组分是活性材料。活性材料是电化学充电和放电反应所需的电极的任何部分或组分。电极可以是负极,在这种情况下,活性材料通常选自硅、含硅材料(其氧化物、复合物以及合金)、锡、含锡材料(其氧化物、复合物以及合金)、锆、含锆材料(其氧化物、复合物以及合金)、碳或石墨。或者,电极可以是正极,在这种情况下,活性材料通常选自金属氧化物或混合金属氧化物、碳或石墨。特别是,使用混合氧化锂材料(其中氧化锂与其他氧化物如锰、钴、镍等混合)。

[0094] 金属配体配合物可以与活性材料表面上的任何供电子基团配位,使金属配体配合物与活性材料结合。作为我们的含氧气氛所导致的结果,即使据传没有供电子基团的活性材料也常常有这样的基团。因此,活性材料包括具有供电子基团的表面,并且金属配体配合物层的金属离子通过配位键结合到活性材料的这些供电子基团。合适的供电子表面部分包括氧化物。

[0095] 在活性材料表面几乎没有或没有供电子基团的情况下,金属配体配体的配体也可以是疏水性配体(RX),其中X与金属离子配位,因此其中X可以是能够与金属离子形成配位键的任何供电子基团。基团“R”可以独立地选自烷基、杂烷基、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、烷基环烷基、杂烷基环烷基、芳基、杂芳基、芳烷基以及杂芳烷基,所述基团可以是任性地取代的。根据该实施方案,优选“R”具有更疏水特性。此外,R基团还可以包含选自含有共轭二烯的基团、含多芳族或含杂芳族的基团、含氮基团、含氧基团或含硫基团的部分。优选地,“R”基团是短聚合物,例如聚合粘合剂如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(苯乙烯丁二烯)、聚乙烯及其共聚物、聚丙烯及其共聚物和聚氯乙烯的较短版本。

[0096] 金属配体配合物层可以部分地涂覆活性材料,或者涂层可以完全包封活性材料。这样可以调整活性材料的特性。例如,完全包封层可以防止活性材料降解或溶解,并且还可以用于防止电池其他组分中不期望的反应(例如,当锰在电解质中溶解时,在负极沉积过量SEI层生长)。然而,在仅需要对系统/材料/组分的特性进行最小修改(例如,对导电性的破坏最小)的情况下,可能仅需要部分涂层。

[0097] 可以将金属配体配合物组合物涂覆或应用于电极的活性材料,以在该活性材料的表面上形成薄膜。该膜可以形成为单层。然而,如果需要,也可以制备更厚的膜。取决于所用的制剂和/或一起存在的聚合配体如粘合剂,可以增加这些涂层的厚度。这可以通过以下方式实现:通过在活性材料的表面上形成组合金属配体配合物和聚合配体如粘合剂的较大的配合物,和/或通过应用交替的涂层,例如另外的金属配体配合物、聚合物或粘合剂或纳米颗粒,例如氧化铝、氧化钛,以在活性材料的表面上形成多层层压结构。另外的涂层可用于改变整体涂层特性。因此,可以通过控制金属配体配合物组合物的层厚度来调节活性材料和电极的特性,例如其结构完整性。

[0098] 现在将特别参考在硅负极材料上形成涂层来描述本发明。然而,应当理解,如果需要涂层来维持或增强应用的电池材料或组分的预先存在的结构和/或特性,则本发明的基本概念可应用于但不限于任何其他材料或组分。

[0099] 包括金属配体配合物的硅负极可以以各种方式制造。例如,通常在生产硅负极浆体时需要三个关键组分:(i) 硅颗粒,(ii) 碳颗粒和(iii) 粘合剂如聚丙烯酸(PAA)。可以将金属配体配合物加入到硅颗粒中以形成活化的硅材料,然后将活化的硅材料与碳颗粒和PAA组合。或者或另外,碳颗粒可以用金属配体配合物涂覆,然后与硅颗粒和PAA组合。或者,金属配体配合物可以与PAA组合形成聚合金属配体配合物,然后以任何顺序与硅颗粒和碳颗粒组合。或者,可以将金属配体配合物直接加入到硅颗粒、碳颗粒和PAA的预先存在的混合物中,并与其混合。

[0100] 在硅基负极的情况下,金属配体配合物与相邻颗粒形成配位键的能力产生稳定的结构,该结构能在动态化学环境中形成和再形成这些键。负极和正极电极都允许锂离子进入和移出构成这些电极的活性粒子的内部。在插入(或嵌入)过程中,离子移入电极。在反向过程,即提取(或脱嵌)中,离子移出电极。当锂离子电池正在放电时,正锂离子从负极(在这种情况下为硅)移动并进入正极(含锂化合物)。当电池充电时,会发生相反的情况。

[0101] 当进行充电时,硅膨胀以储存锂离子。在设计大容量锂离子负极材料时,容纳伴随锂吸收的膨胀一直是一项挑战。硅在锂离子储存材料中的容量是最高的,但是当充满电时,其体积膨胀3-4倍。这种膨胀迅速地破坏了负极中的电接触。本发明所述的金属配体配合物在硅负极材料的各种组分之间形成配位力。在不希望受限于理论的情况下,本发明人认为,这种组合结合可抵抗活性材料内的膨胀和收缩。此外,即使这些配位键中有些在扩张期间有断裂,在收缩后配位键也能再次形成。因此,本发明提供了稳定性更高且寿命更长的电极。此外,金属配体配合物不充当绝缘体,并允许电子自由移动。

[0102] 金属配体配合物涂层的优点不限于负极。上述优点还允许更有效的正极性能。基于含有钴、锂和镍的混合物的混合氧化锂的新型正极材料具有稳定性问题。这些主要涉及将锰和/或镍从固体溶解到电解质中,其沉积在负极材料上,且如上所述,在负极中引起过量的SEI层生长。已经显示正极材料上氧化铝的薄沉积物增加了稳定性,但是目前没有用于

实现这种涂层的成本有效的方法。本发明的金属配体配合物可以应用于活性材料,来充当扩散阻挡层,并以化学方式将氧化锰锁在表面附近。此外,电极的不同组分之间更强的相互作用允许改善电子传递的效率,从而使得电池寿命更长。

[0103] 本发明不限于电池,而是同样适用于电容器和超级电容器以及其他能量储存和转换系统。实际上,使用电极的任何布置都可以受益于包括本文所述的金属配体配合物。由于金属配体配合物的基本概念,性能增强的特征也同样适用。

[0104] 下文讨论金属配体配合物。

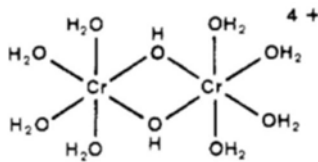
[0105] 本发明人已经发现,提供用来形成桥接或者其它连接或键合两个或更多个金属离子的供电子基团的条件,通常可以形成金属配体配合物。一种方法可以是向由金属配体配合物与活性材料表面的接触所形成的组合物提供低于pH 7的pH,优选约1.5-6的pH,优选约2-5的pH,来羟联铬(III)离子。

[0106] 可以使用各种铬盐如氯化铬、硝酸铬、硫酸铬、高氯酸铬来形成金属配体配合物。将这些盐与碱性溶液如氢氧化钾、碳酸氢钠、亚硫酸钠和氨混合以形成不同的金属配体配合物。也可以使用可以作为碱的有机试剂,例如乙二胺、二(3-氨基丙基)二乙胺、吡啶、咪唑等。金属配体配合物的尺寸和结构可以通过pH、温度、溶剂以及其他条件的变化来控制。

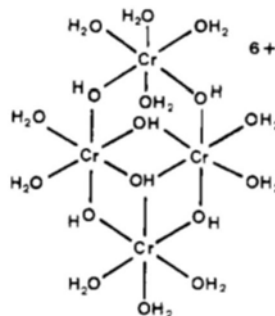
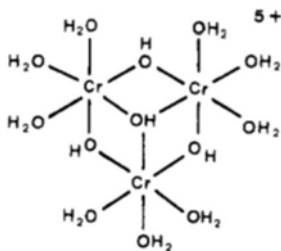
[0107] 特别是,通过改变金属盐和反应环境,可以调节金属配体配合物与氧化物(例如二氧化硅)和其他固体基质的结合,并提供结合其他组分例如纳米颗粒与基质表面结合的配位层,即额外的活性材料颗粒或电极的第二活性材料或其他活性材料的颗粒。虽然金属配体配合物与给定的活性材料之间的各配位相互作用相对较弱,但配位力的多样性导致了非常强的相互作用。单独地,由于某些点局部应力源,每个配位相互作用可能会单独破裂。然而,这个局部应力源不可能会破坏所有的多个配位键。因此,松弛后,破坏的键,例如与活性材料表面的键可以重新形成,从而通过未来的循环减轻应力。

[0108] 金属配体配合物可以通过使金属离子彼此交联形成较大的寡聚金属配体配合物而进一步稳定。因此,在一个实施例中,金属配体配合物是寡聚金属配体配合物。这种寡聚金属配体配合物可以预先形成并应用于活性材料上,或者在活性材料的表面上原位形成。在这种情况下,配体能够与多种金属离子形成多重配位键,以有效桥接或交联金属离子。也就是说,配体可以与两个或更多个金属离子形成配位键,从而将一个金属离子与另一个金属离子连接。

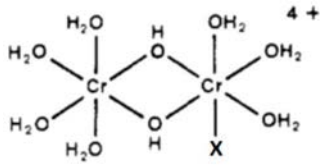
[0109] 下文提供了示例性的氧桥接的铬结构:



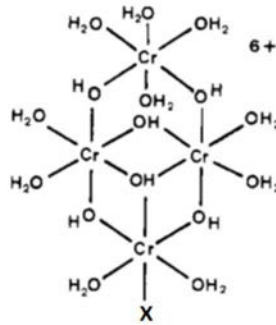
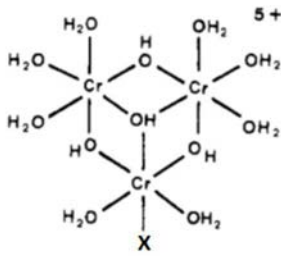
[0110]



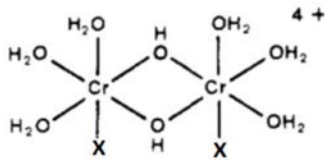
[0111] 在应用于活性材料时,每个金属配体配合物上的水或羟基中的至少一个被与活性材料例如二氧化硅/硅颗粒表面的配位键取代。这在下面示出,其中“X”表示与活性材料表面的配位键。



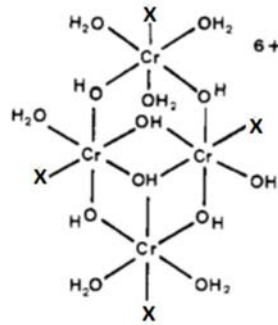
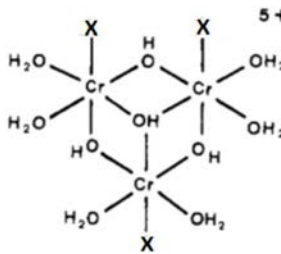
[0112]



[0113] 还应当认识到,多个水或羟基可以被与活性材料表面的配位键取代,例如每个铬离子可以与活性材料表面形成配位键。



[0114]



[0115] 此外,水和/或羟基可以被与电极的另一组分,例如另外的活性材料或粘合剂的配位键取代。

[0116] 多个寡聚金属配体配合物可以使用更大的多齿配体如粘合剂彼此进一步交联,以形成更大的寡聚金属配体配合物。因此,在另一个实施例中,金属配体配合物是聚合金属配体配合物。这种聚合金属配体配合物可以预先形成并应用于活性材料,或者原位形成于活性材料的表面。在这种情况下,多齿配体能够在多个金属配体配合物中形成多个配位键,以跨越较大距离或在第一和第二活性材料之间有效地桥接或交联金属离子。

[0117] 金属配体配合物、寡聚金属配体配合物以及聚合金属配体配合物可以通过不同疏水性的配体进一步掩蔽,以改变这些配合物的总体亲水性/疏水性。因此,在另一实施方案中,金属配体配合物、寡聚金属配体配合物和聚合金属配体配合物可以是这些金属配体配合物的掩蔽版本。这种掩蔽的金属配体配合物可以预先形成并应用于活性材料,或者原位形成以改变活性材料的表面特性。在这种情况下,掩蔽配体能够改变第一活性材料的表面性质,以更有效地与第二活性材料结合。

[0118] 在本发明的另一方面,提供了电化学电池,包括:负极、正极和置于负极和正极之间的电解质;其中负极或正极中的至少一个是先前所定义的电极。

[0119] 因此,负极和正极中的至少一个包括具有表面的活性材料和与活性材料表面结合的金属配体配合物,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体;并且其中金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0120] 还在本发明的另一方面,提供了用于制造电极的前体组合物,所述前体组合物包括:具有表面的活性材料、与活性材料表面结合的金属配体配合物,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体;其中金属离子通过配位键与活性材料表面结合。前体组合物的各种特征如先前关于电极所述。

[0121] 如前文所述,前体组合物还可以包含粘合剂化合物。

[0122] 在实施方案中,以具有前文所定义的初级颗粒尺寸的颗粒形式提供活性材料。

[0123] 在本发明的另一方面,提供了上文所述的前体组合物制造电极的用途。

[0124] 还在本发明的另一方面,提供了制造电极的方法,包括由上文所述的前体组合物制造电极。

[0125] 还在本发明的另一方面,提供了制造电极的方法,包括:形成包括活性材料的前体组合物和由前体组合物制造电极,其中所述方法包括使金属配体配合物与活性材料的表面接触,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体,以及金属离子通过配位键与活性材料表面结合。

[0126] 制造电极的方法还可以包括将前体组合物浇注到集电器上以形成电极的步骤。

[0127] 应当理解,金属配体配合物可以在所述方法的任何阶段应用于活性材料表面。例如,在第一说明性实施方案中,在形成前体组合物的步骤之前用金属配体配合物涂覆活性材料。在第二说明性实施方案中,将金属配体配合物混合到前体组合物中。在第三方案性实施方案中,在制造电极的步骤期间加入金属配体配合物。在第四说明性实施方案中,在制造电极的步骤之前,将金属配体配合物加入到粘合剂中以形成金属粘合剂配合物。在第五说明性实施方案中,在形成电极之后将金属配体配合物涂覆到活性材料上。

[0128] 在实施方案中,制造电极的步骤包括由前体组合物浇注电极。

[0129] 还在本发明的另一方面,提供了改善电极性能的方法,包括用金属配体配合物层涂覆电极活性材料的表面,金属配体配合物包括至少一个与金属离子配位键合的配体;其中金属离子与活性材料的表面形成配位键。

[0130] 作为涂覆电极活性材料表面的结果,与未涂覆的电极相比,电极表现出改善的性能。在某些实施方案中,改善的性能是选自以下中的至少一种:较高的第一循环放电容量,较高的第一循环效率,在100%充电深度下、500次深度充电/放电循环之后较高的容量。优选,改善的性能是在500次深度充电/放电循环之后较高的容量。

[0131] 在一实施方案中,在100%充电深度下、500次深度充电/放电循环之后的容量比未涂覆电极大至少5%,甚至更优选至少7%,最优选至少9%。

[0132] 在另一个实施例中,在100%充电深度下、500次深度充电/放电循环之后的容量比未涂覆电极大至少30%,甚至更优选至少50%,最优选至少70%。

[0133] 应当理解,在本说明书中公开和定义的本发明延伸到从文本或附图中提到或明显的两个或更多个体特征的所有替代组合。所有这些不同的组合构成了本发明的各种替代

方面。

[0134] 实施例

[0135] 实施例1:金属配体配合物溶液的制备

[0136] 描述了三种不同的金属配体配合物溶液。取决于所用的盐、碱、最终pH以及其他配体,金属配体配合物溶液表现出专门适合涂覆的活性材料的不同结合特性。

[0137] 溶液1

[0138] 在本实施例中,将高氯酸铬六水合物(45.9g)溶解在480mL纯净水中,并充分混合,直到所有固体溶解。同样,将8mL乙二胺溶液加入到490mL纯净水中。将溶液合并,并在室温下搅拌过夜,然后使其平衡至约4.5的pH。

[0139] 溶液2

[0140] 在本实施例中,将氯化铬六水合物(26.6gm)溶解于500mL纯净水中,并充分混合直到所有固体溶解。用1M NaOH或LiOH将pH缓慢调节至4.5。

[0141] 溶液3

[0142] 在本实施例中,将氯化铬六水合物(45.9g)溶解于480mL纯净水中,并充分混合,直至全部固体溶解。同样,向490mL纯净水中加入8mL乙二胺溶液。将溶液合并并在室温下搅拌过夜,然后使其平衡至约3.8的pH。

[0143] 实施例2:金属配体配合物涂覆的硅纳米颗粒的制备

[0144] A. 金属配体配合物硅浆体的配制

[0145] 在本实施例中,使用50mM(终浓度)的金属配合物(溶液1)。硅(Si)纳米粉末(100nm尺寸)购自美国MTI公司。通过将干燥的硅纳米粉末与ddH₂O中的pH 4.3 7.5%的异丙醇在圆底烧瓶中混合来制备20%w/v的硅纳米颗粒浆体。将该浆体真空放置5分钟,然后加入100mM金属配体配合物溶液。将烧瓶加热至40℃,并通过具有轴流式叶轮的机械式塔置顶混合器将浆体以400rpm混合5分钟。除去叶轮并再次将溶液抽真空10分钟。更换叶轮,允许浆体在40℃、400rpm下混合过夜。将过夜浆体转移到离心管中并以10,000g离心10分钟以从溶液中分离固体。从起始体积中除去70%的上清液,并用pH 4.3的ddH₂O替代。使用物理搅拌和高频浴超声处理将沉淀重悬浮10分钟。重复该洗涤步骤,并且在第三次离心步骤之后,从溶液中除去上清液。将pH 4.3的ddH₂O加入到浆体中直到达到20%w/v的固体含量。再次将浆液超声浴处理10分钟以使颗粒完全分散。使用各种浓度(50mM、25mM以及10mM)的金属配体配合物结合各种数量的洗涤步骤来涂覆Si纳米颗粒。

[0146] B. 金属配体配合物涂覆的硅纳米颗粒的ζ电位、SEM以及ICP-AES分析

[0147] 使用Malvernζ电位分析仪对金属配体配合物涂覆的Si纳米颗粒和对照(水中的Si纳米颗粒)进行ζ电位分析。ζ电位分布曲线如图1所示,其表明金属配体配合物涂覆的Si的ζ电位与对照(负电荷)相比转移到更正的值。这支持在Si纳米颗粒表面上形成了带正电荷的金属配合物涂层,并且根据所用的条件,ζ电位的总体偏移可以变化。扫描电子显微镜(SEM)研究还表明,涂层太薄,SEM仪器无法进行解析(分辨率<10nm)。由Spectrometer Services Pty Ltd (Victoria, Australia)进行金属配合物活化硅纳米颗粒的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析。基于起始材料的表观密度,基于估计的原始金属配体配合物溶液1%吸收,金属配体配合物层的厚度估计为<5nm。

[0148] 实施例3:利用金属配体配合物涂覆的硅纳米颗粒,制造和测试纽扣电池中具有和

不具有金属配体配合物的Si负极

[0149] A. 电池浆体的制备

[0150] 如实施例2所述制备金属配体配合物涂覆的硅纳米颗粒。TIMCAL石墨&Super P导电炭黑购自美国的MTI公司,聚(丙烯酸) (PAA) 平均Mw 45万道尔顿购自Sigma-Aldrich公司。将金属配体配合物涂覆的硅纳米颗粒转移到具有磁力搅拌棒的侧臂烧瓶中。称量质量相当于金属配体配合物涂覆的硅纳米颗粒的干重的Super P碳,并将其转移到同一烧瓶中。通过加入在ddH₂O中的15%异丙醇将浆体稀释至15%w/v固体含量。将浆体烧瓶置于加热搅拌器上,并在40℃、400rpm下混合5分钟。将烧瓶置于真空下并继续混合另一5分钟。除去真空装置,再次将浆体混合1小时。称取相当于SuperP碳的一半质量的450kDa聚(丙烯酸),并加入到浆体中。将浆体在40℃、400rpm下混合过夜。得到Si:Super-P:PAA的比例为40:40:20(重量%)的浆体。调节Si、Super P和PAA的量,以产生不同的浆体制剂。

[0151] B. 制造和测试纽扣电池中金属配体配合物涂覆的Si负极

[0152] 使用浓度为50mM的金属配体配合物涂覆Si颗粒,同时洗涤2次以除去未反应的金属配体配合物溶液。浆体混合程序与前述实施例中所描述的相同,并且Si:Super-P:PAA的比例设定为40:40:20(wt%)。Si浆体被用于制造电极和组装纽扣电池。将Si浆体浇注到用作集电器的铜(Cu)箔上以形成Si电极。然后将Si电极在真空下干燥、压延并切割用于组装纽扣电池。制造具有未涂覆的Si作为活性材料的Si电极,并将其用作对照,其与金属配体配合物涂覆的Si电极具有相似的质量负载(2.22-2.37mg/cm²)。使用锂(Li)金属作为对电极,并且使用具有10%FEC的1M LiPF₆/EC:DEC:DMC=1:1:1作为组装纽扣电池的电解质。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.01C(1C=4200mAh/g)下激活2个循环,然后在0.5C(1C=4200mAh/g)下循环,进行长期稳定性测试。C速率基于电极中的Si颗粒的质量。与Li相比,充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。在由计算机控制的Neware多通道电池测试仪上进行充电/放电测试。制备三个重复电池并针对每种条件进行测试。

[0153] 表1总结了金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环测试数据,图2显示了金属配体配合物涂覆的Si和对照的长期循环稳定性比较。数据显示,金属配体配合物涂覆的Si具有更高的放电容量,更高的充电/放电效率和更好的高(high-rate)容量保持率。循环稳定性测试表明,金属配体配合物涂覆的Si具有优越的长期稳定性,金属配体配合物涂覆的Si的容量在0.5C(1C=4200mAh/g)下500次深度循环(100%DOD-深度放电)后仍然显著高于对照。

[0154] 表1具有相似质量负载的铬金属配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环数据

比较	在 0.01C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.01C 下的第一循环效率 (100%)	在 0.01C 下的第二循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.01C 下的第二循环效率 (100%)	在 0.5C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	容量保持率 (100% , 第一循环时容量 /0.5C 与第二循环时容量 /0.01C 的比例)	在 0.5C 下, 第 500 次循环时的容量 (mAh/g Si)
[0155] 具有金属配体配合物的 Si *	1214	48	1159	83	723	63	397
对照*	625	38	823	51	335	41	231

[0156] *数据基于3个重复电池的平均数,且金属配体配合物涂覆的Si和对照具有相似的质量负载 (2.22-2.37mg/cm²)。

[0157] 实施例4:用金属配体配合物和球磨制造和测试Si负极

[0158] 该实施例旨在优化用于混合Si浆体的处理,并观察球磨对具有金属配体配合物的Si负极充电/放电循环性能的影响。

[0159] 如上文,使用50mM铬金属配体配合物涂覆Si颗粒,并洗涤2次。浆体混合程序与前述实施例中所述的相同,并且Si:Super-P:PAA的比例设定为40:40:20 (wt%)。球磨用于处理具有和不具有金属配体配合物的Si浆体。制造Si电极和组装纽扣电池的程序与前述实施例中所述的相同。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.03C (1C=4200mAh/g) 下活化2个循环,然后在0.5C (1C=4200mAh/g) 下循环,进行长期稳定性测试。与Li相比,充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。

[0160] 表2总结了金属配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环测试的数据,图3显示了金属配体配合物涂覆的Si和对照的长期循环稳定性比较。数据显示,通过使用球磨显著改善了Si负极的性能,并且在放电容量、充电/放电效率以及高容量保持率方面,金属配体配合物涂覆的Si (具有27%的高质量负载) 优于对照。在0.5°C下500次深度充电/放电循环 (100%DOD) 后,金属配体配合物涂覆的Si的容量仍然显著高于对照。

[0161] 表2利用球磨制备的金属配合物涂覆的Si和对照的放电/充电循环数据

比较	在 0.03C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第一循环效率 (100%)	在 0.03C 下的第二循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第二循环效率 (100%)	在 0.5C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	容量保持率 (100% , 0.5C 第一循环时的容量与 0.03C 的第二循环时的容量的比	在 0.5C 下, 第 500 次循环时的容量
[0162]							

						例)		
[0163]	具有金属配体配合物的Si*#	2287	66	2226	93	1372	62	406
	对照#	1281	57	1600	91	912	57	250

[0164] *数据基于3个重复电池的平均值,并且金属配体配合物涂覆的Si的质量负载比对照高27%。#球磨用来处理浆体。

[0165] 实施例5:利用具有较大粒径(1-3um)的硅颗粒来比较微米尺寸和纳米尺寸颗粒的性能

[0166] 本实施例比较了具有和不具有金属配体配合物的较大微米尺寸硅颗粒的充电/放电循环性能。

[0167] 制备浆体、制造纽扣电池和测试纽扣电池的程序与实施例3和4中所讨论的相同。粒径为1-3 μm 的微米尺寸硅颗粒源自US Research Nanomaterials,并使用25mM金属配体配合物涂覆,且洗涤1次。表3总结了金属配体配合物涂覆的Si(1-3um)和对照(1-3um)的充电/放电循环测试数据,图4显示了金属配体配合物涂覆的Si(1-3um)和对照(1-3um)的长期循环稳定性比较。数据显示,相比对照,金属配体配合物涂覆的Si具有较高的放电容量,较高的充电/放电效率和较高的容量保持率。循环稳定性测试表明,金属配体配合物涂覆的Si具有良好的稳定性,金属配体配合物涂覆的Si的容量在0.5C(1C=4200mAh/g)下100次深度充电/放电循环(100%DOD-深度放电)后仍显著高于对照。

[0168] 与实施例4所用的100nm Si纳米颗粒相比,微米尺寸(1-3 μm)的Si颗粒具有更高的初始放电容量和充电/放电效率。与纳米尺寸颗粒相比,微米尺寸Si颗粒还具有成本更低、更易处理和安全问题更少的优点。因此,从电池工业实际应用的观点出发,优选微米尺寸Si粒子。使用大型微米尺寸Si颗粒的巨大挑战是膨胀和稳定性问题的恶化。目前的数据表明,通过使用金属配体配合物涂层可以显著改善微米尺寸Si颗粒的循环稳定性。

[0169] 表3具有或不具有金属配体配合物的微米尺寸(1-3um)Si的放电/充电循环数据

比较	具有金属配体配合物的 Si *	对照*
在 0.03C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	3639	3244
在 0.03C 下的第一循环效率 (%)	87	82
在 0.03C 下的第二循环容量 (mAh/g Si)	3567	3202
[0170] 在 0.03C 下的第二循环效率 (%)	97	88
在 0.5C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	2565	1866
在 0.5C 下的第一循环效率 (%)	94	82
在 0.5C/0.03C 下的容量保持率 (%)	70	59
在 0.5C 下、第 100 次循环时的容量 (mAh/g Si)	419	216

[0171] *数据基于4个重复电池的平均值。

[0172] 实施例6:制造并测试具有金属配体配合物和Si:Super-P:PAA=70:20:10的浆体制剂的Si负极

[0173] 本实施例研究了浆体制剂的变化对具有金属配体配合物的Si负极的充电/放电循环性能的影响。

[0174] 如上所述,使用50mM金属配体配合物涂覆Si颗粒,并洗涤2次。浆体混合程序与实施例4中所述相同,但Si:Super-P:PAA的比例调节为70:20:10(wt%)。制造Si电极和组装纽扣电池的程序与前述实施例中所述相同。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.03C (1C=4200mAh/g)下激活2个循环,然后在0.5C下循环(1C=4200mAh/g),进行长期稳定性测试。相比于Li,充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。

[0175] 表4总结了金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环试验数据,图5显示了金属配体配合物涂覆的Si与对照的长期循环稳定性比较。数据显示,金属配体配合物涂覆的Si在0.03C和0.5C下的初始容量比对照高得多,并且在0.5C下超过200次深度循环(100%DOD)后金属配体配合物涂覆的Si与对照的容量相似。这表明浆体制剂在优化具有金属配体配合物的Si正极的性能方面发挥着重要的作用,并且允许对性能的控制水平。

[0176] 表4具有Si:Super-P:PAA=70:20:10浆体制剂的金属配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环数据

比较	在 0.03C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第一循环效率 (100%)	在 0.03C 下的第二循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第二循环效率 (100%)	在 0.5C 下第一循环放电容量 (mAh/g Si)	容量保持率 (100%, 第一循环容量 / 0.5C 与第二循环容量 / 0.03C 的比例)	在 0.5C 下、第 500 次循环时的容量
[0177] 具有金属配体配合物的 Si *	1119	61	1029	86	407	40	71
对照*	287	45	301	82	72	24	65

[0178] *数据基于3个重复电池的平均值,并且金属配体配合物涂覆的Si和对照具有相似的质量负载。

[0179] 实施例7:制造和测试用不同浓度的金属配体配合物涂覆的Si负极

[0180] 本实施例研究了金属配体配合物浓度和洗涤步骤的需要对Si负极充电/放电循环性能的影响。

[0181] 用各种浓度的金属配体配合物涂覆Si颗粒,所述各种浓度分别为50mM、25mM和10mM。还研究了涂覆步骤后洗涤步骤的影响。对于50mM金属配体配合物实验,在涂覆步骤之后进行2次洗涤以除去过量的金属配体配合物。对于25mM金属配合物实验,分别进行1次洗涤和不洗涤。对于10mM金属配体配合物实验,不进行洗涤。浆体混合程序与前述实施例相同,Si:Super-P:PAA的比例设定为40:40:20 (wt%)。提供浆体用于球磨处理、电极制造和纽扣电池组装。制造Si电极和组装纽扣电池的程序与前述实施例中所述相同。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.03C (1C=4200mAh/g) 下激活2个循环,然后在0.5C下循环 (1C=4200mAh/g),进行长期稳定性试验。相对于Li,充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。

[0182] 表5总结了金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环测试数据,图6显示了金属配体配合物涂覆的Si与对照的长期循环稳定性比较。数据显示,金属配体配合物涂覆的Si (具有高出20-27%的质量负荷) 比对照具有较高的放电容量、更好的充电/放电效率、更好的高容量保持率和更好的长期循环稳定性。随着金属配合物浓度的降低,金属配体配合物涂层的有益效果趋于降低,这表明金属配体配合物涂层有效改善了Si负极的充电/放电性能。数据还表明,金属配体配合物浓度和洗涤步骤都对Si负极的性能有显著影响。用25mM金属配合物涂覆且洗涤1次的Si负极在0.5C下显示出与用50mM金属配体配合物涂覆且洗涤2次的Si负极相似的长期循环稳定性,但是25mM/1次洗涤的0.03C放电容量显著低于50mM/2洗涤的放电容量。数据表明,所使用的浆体制剂的最佳涂覆条件 (浓度、pH和温度等) 能够使Si负极的性能最大化,并且消除对洗涤步骤的需要。

[0183] 表5用不同浓度(10mM、25mM以及50mM)的金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环数据

比较	在 0.03C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第一循环效率 (100%)	在 0.03C 下的第二循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第二循环效率 (100%)	在 0.5C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	容量保持率 (100%, 第一循环时的容量 / 0.5C 与第二循环时的容量 / 0.03C 的比例)	在 0.5C 下、第 500 次循环时的容量
具有金属配体配合物的 Si - 50mM/2 次洗涤*	2287	66	2226	93	1372	62	406
[0184] 具有金属配体配合物的 Si - 25 mM/1 次洗涤*	1834	63	1771	90	1258	71	407
具有金属配体配合物的 Si - 25 mM/无洗涤*	2111	59	1915	87	1144	60	216
具有金属配体配合物的 Si - 10 mM/无	1991	58	1771	85	971	55	238
[0185] 洗涤*							
对照	1281	57	1600	91	912	57	250

[0186] *数据基于3个重复电池的平均值,并且金属配体配合物涂覆的Si的质量负载比对照高20-27%。

[0187] 实施例8:制造和测试以不同充电/放电速率激活的纽扣电池的Si负极

[0188] 本实施例研究了具有金属配体配合物的Si负极的快速激活或快速充电/放电能

力。

[0189] 如实施例2中所述,用50mM金属配体配合物涂覆Si颗粒并洗涤2次。浆体混合程序与实施例3中所述相同,Si:Super-P:PAA的比例设定为40:40:20(wt%)。制造Si电极和组装纽扣电池的程序与前述实施例中所述相同。对于充电/放电测试,分别在0.01C和0.03C(1C=4200mAh/g)下对纽扣电池进行充电/放电。相比Li,充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。以两种不同的速率(0.01C和0.03C)获得金属配体配合物涂覆的Si和对照的容量和充电/放电效率,用于进行比较。

[0190] 表6总结了两种不同速率(0.01C和0.03C)下金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电测试数据。数据显示,金属配体配合物涂覆的Si(质量负载比对照高20-27%) 在0.01C和0.03C时比对照具有更高的放电容量和更好的充电/放电效率。当充电/放电速率从0.01C增加到0.03C时,金属配体配合物涂覆的Si的容量保持率为88%,这显著高于对照组的58%。这表明,金属配体配合物涂层能够使Si负极更快地激活或更快地充电/放电。

[0191] 表6在2种不同的充电/放电速率(0.01C和0.03C)下测试的金属配体配合物涂覆的Si和对照的充电/放电循环数据

比较	在 0.01C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si) at 0.01C	在 0.01C 下的第一循环效率(100%)	在 0.03C 下的第一循环放电容量 (mAh/g Si)	在 0.03C 下的第一循环效率 (100%)	在 0.03C 下的容量与在 0.01C 下的容量的比例
[0192] 具有金属配体配合物的 Si *	2605	64	2287	66	88
对照	2196	59	1281	57	58

[0193] *数据基于3个重复电池的平均值,并且金属配体配合物涂覆的Si的质量负载比对照高20-27%。

[0194] 实施例9:使用不同分子量的粘合剂制造和测试纽扣电池的Si负极

[0195] 该实施例比较了不同分子量的聚丙烯酸粘合剂(100kD和450kD)对具有金属配体配合物的Si负极的充电/放电循环性能的影响。制备浆体、制造纽扣电池和测试纽扣电池的程序与实施例3和4中所示的相同。表7中的数据表明,较高分子量的PAA粘合剂在改善放电容量、充电/放电效率以及高容量保持率方面与金属配体配合物一起更好地发挥作用。具有较高分子量的PAA粘合剂具有更多的与金属配体配合物和Si颗粒结合的结合位点,这导致粘合剂和Si颗粒之间的多重相互作用并导致所得的结合更强。因此,粘合剂的分子量在一定程度上影响金属配体配合物的稳定Si颗粒的结构并改善Si负极的性能的效率和强度。

[0196] 表7具有不同分子量的PAA粘合剂的金属配体配合物涂覆的Si和具有450k-PAA的对照的放电/充电循环数据

[0197]	比较	具有金属配体配合物的 Si * 450k-PAA	具有金属配体配合物的 Si * 100k-PAA	对照* 450k-PAA
	在 0.01C 下的第一循环容量(mAh/g Si)	2605	2284	2196
	在 0.01C 下的第一循环效率(%)	64	61	59
[0198]	在 0.5C 下的第一循环容量(mAh/g Si)	2003	913	733
	在 0.5C/0.01C 下的容量保持率(%)	77	40	33

[0199] *数据基于3个重复电池的平均值,并且具有金属配体配合物的Si负极的质量负载比对照高25%。

[0200] 实施例10:使用不同的粘合剂制造和测试纽扣电池的Si负极

[0201] 该实施例比较了聚丙烯酸(PAA)和聚乙烯醇(PVA)粘合剂对涂覆有金属配体配合物的Si负极充电/放电循环性能的影响。制备浆体、制造纽扣电池和测试纽扣电池的程序与实施例2、3和4中所示的相同。表8中的数据表明,与相似分子量的PAA粘合剂相比,PVA粘合剂具有相似或略好的充电/放电性能。该实施例还表明,金属配体配合物与不同的聚合物粘合剂一起工作,改善Si负极的充电/放电性能。从实施例9和10可以看出,可以使用粘合剂的类型和分子量的选择与金属配体配合物的使用积极结合起来。

[0202] 表8具有不同粘合剂(PAA和PVA)的金属配体配合物涂覆的Si和具有PAA粘合剂的对照的充电/放电循环数据

[0203]	比较	具有金属配体配合物的 Si * 100k-PAA	具有金属配体配合物的 Si * 98k-PVA	对照* 450k-PAA
	在 0.01C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	2284	2531	2196
	在 0.01C 下的第一循环效率(%)	61	69	59
[0204]	在 0.5C 下的第一循环容量(mAh/g Si)	913	1008	733
	在 0.5C 下的第一循环效率(%)	79	83	79
	在 0.5C/0.01C 下的容量保持率(%)	40	40	33

[0205] *数据基于3个重复电池的平均值,并且具有金属配体配合物的Si负极的质量负载比对照高25%。

[0206] 实施例11:使用不同的顺序加入金属配体配合物制造和测试Si负极

[0207] 该实施例比较了金属配体配合物的不同加入顺序对Si负极充电/放电循环性能的影响。制备浆体、制造纽扣电池和测试纽扣电池的程序与实施例2、3和4中所示的相同。比较了金属配体配合物的三种不同加入顺序和没有金属配体配合物的对照。通过使用50mM/2次洗涤金属配体复合物程序涂覆Si颗粒进行Si激活,首先通过预混合Si和SPC颗粒进行预混合(Si+SPC),然后加入4mM金属配体配合物,并且通过使用50mM/2次洗涤金属配体配合物程序涂覆SPC颗粒进行SPC激活。表9中的数据表明,在使用金属配体配合物改善放电容量、充电/放电效率和高容量保持率方面的最佳性能也可以通过形成复合活性材料的顺序来控制。

[0208] 表9具有金属配体配合物的不同加入顺序的Si和无金属配体配合物的对照的放电/充电循环数据

比较	具有金属配体配合物的 Si* Si 激活, 50 mM/2 次洗涤	具有金属配体配合物的 Si* 预混合 (Si+SPC) 4 mM/0 次 洗涤	Si 具有金属配体配合物的 Si* SPC 激活, 50 mM/2 次洗涤	对照*
[0209] 在 0.01C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	2605	1824	1961	2196
在 0.01C 下的第一循环效率(%)	64	53	56	59
[0210] 在 0.5C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	2003	857	826	733
在 0.5C/0.01C 下的容量保持率(%)	77	47	42	33

[0211] *数据基于3个重复电池的平均值,并且具有金属配体配合物的Si负极的质量负载比对照高25%。

[0212] 实施例12:利用不同的金属配体配合物制造和测试纽扣电池的Si负极

[0213] 在该实施利中,研究了存在于不同金属配体配合物中的不同阴离子(C1与C10₄)的影响。使用实施例1中所述的两种不同的金属配体配合物(溶液1和3)涂覆100nm Si颗粒,并且制备浆体、制造纽扣电池和测试纽扣电池的程序与实施例2和3中所示的相同。表10中的数据表明,CrCl₃基金属配体配合物在0.03C下,在放电容量和库仑效率方面与Cr(C10₄)₃基金属配体配合物具有相似的性能,并且两者都显示出比对照更好的性能。当充电/放电速率增加到0.5C时,Cr(C10₄)₃基金属配体配合物在放电容量和容量保持率方面表现出比CrCl₃更好的性能。这表明,金属配体配合物的使用,尽管会随着反离子的选择而变化,但并不依赖于反离子的选择来实现负极性能的改善。

[0214] 表10具有不同金属配体配合物的Si和对照的放电/充电循环数据

比较	具有金属配体配合物的 Si * Cr(ClO ₄) ₃	具有金属配体配合物的 Si* CrCl ₃	对照
[0215] 在 0.03C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	2241	2217	1652
在 0.03C 下的第一循环效率 (%)	71	71	61
在 0.03C 下的第二循环容量 (mAh/g Si)	2268	2229	1597
在 0.03C 下的第二循环效率 (%)	94	93	91
[0216] 在 0.5C 下的第一循环容量 (mAh/g Si)	1352	800	624
在 0.5C 下的第一循环效率 (%)	91	89	82
容量保持率 (%) 0.5C/0.03C	61	36	38

[0217] 实施例13:用纽扣电池的Si负极在0.1C下测试快速激活

[0218] 通过充电/放电进行的激活/形成是制造电池的重要步骤。对于Si负极基电池,由于与Si负极相关的高电阻,电池的激活通常需要非常低的充电/放电速率(低于0.1C)。从电池制造的观点来看,更快的激活是优选的,因为它可以缩短电池的形成时间并降低制造成本。

[0219] 该实施例研究了以0.1C的充电/放电速率激活Si负极基纽扣电池的可行性,并且比较了在0.1C激活后具有和不具有金属配体配合物的Si电池的0.5C循环性能。制备浆体和制造纽扣电池的程序与实施例3和4中所示的相同。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在0.1C(1C=4200mAh/g)下激活2个循环,然后在0.5°C(1C=4200mAh/g)下循环,进行长期稳定性测试。C速率基于电极中Si颗粒的质量。相比于Li,充电/放电测试的电压范围为0.005-1.50V。图7显示了金属配体配合物涂覆的Si和对照在0.1C激活后在0.5°C下的长期循环稳定性的比较。可以看出,Si负极以0.1C的更快速率激活,并表现出与以较慢速率(图3中的0.03C)激活的Si负极相似的性能。循环稳定性测试也表明,金属配体配合物涂覆的Si具有优越的长期稳定性,且金属配体配合物涂覆的Si的容量在0.5C(1C=4,200mAh/g)下500次深度循环(100%DOD-深度放电)后仍显著高于对照。

[0220] 实施例14:利用基于PVDF/NMP的处理制造和测试纽扣电池的具有和不具有金属配体配合物的金属氧化物正极

[0221] 为了研究金属配体配合物对稳定金属氧化物正极性能的影响,用金属配体配合物涂覆锂混合金属氧化物颗粒,并制造电极和纽扣电池,用于进行充电/放电循环测试。

[0222] 锂混合金属氧化物颗粒购自美国MTI公司,其组成为Li(NiCoMn)O₂(Ni:Co:Mn=1:

1:1)。用金属配体配合物涂覆金属氧化物颗粒的程序与实施例2-A中所述的相同。为了混合浆体,使用聚偏二氟乙烯(PVDF)作为粘合剂,作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和作为导体的super-C45碳全部购自MTI公司。氧化物:super-C45:PVDF的比例为85:7:8(wt%)。混合浆体的程序与实施例3-A中所述的相同。

[0223] 送出金属氧化物浆体用于制造电极和组装纽扣电池。将浆体浇注到用作集电器的铝(Al)箔上,以形成电极。然后将浇注的电极在真空下干燥、压延和切割,用于组装纽扣电池。制造具有未涂覆的金属氧化物作为活性材料的电极,并用作的对照,其与金属配体配合物涂覆的电极具有相似的质量负载(约 $13\text{mg}/\text{cm}^2$)。使用锂(Li)金属作为对电极,并且使用 $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}:\text{DMC}=1:1:1$ 作为用于组装纽扣电池的电解质。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池在 0.1C ($1\text{C}=150\text{mAh}/\text{g}$)下激活3个循环,然后在 0.5C ($1\text{C}=150\text{mAh}/\text{g}$)下循环,进行长期稳定性测试。C速率基于电极中金属氧化物颗粒的质量。相比于Li,充电/放电测试的电压范围为 $2.5\text{--}4.2\text{V}$ 。在由计算机控制的Neware多通道电池测试仪上进行充电/放电测试。制备三个重复电池,并针对每种条件进行测试。

[0224] 图8显示了金属配体配合物涂覆的金属氧化物正极与对照的长期循环曲线的比较。在该实施例中,前100-150个循环对照的放电容量略高于金属配体配合物涂覆的正极,这可能会通过进一步优化用于锂离子更有效扩散的涂覆条件来解决。在200次循环后,相对于对照,金属配体配合物涂覆的正极开始显示出显著改善的稳定性。在 0.5C 下450次深度循环(100%DOD-放电深度)后,金属配体配合物涂覆的正极的容量仍然显著高于对照。金属配体配合物对循环稳定性的改善被认为是由于因金属氧化物颗粒上的金属配体配合物涂层所致的对结构变化的抑制和/或减少金属元素溶解到电解质中的作用。

[0225] 实施例15:利用基于水性粘合剂的处理,制造和测试纽扣电池的具有和不具有金属配体配合物的金属氧化物正极

[0226] 锂离子电池行业广泛使用基于有机溶剂的处理来制造金属氧化物正极。但是在成本和环保性方面,更优选使用水溶性粘合剂的水处理。本实施例研究了金属配体配合物与基于水性粘合剂的处理制造阴极的相容性以及金属配体配合物对稳定所得金属氧化物正极性能的影响。

[0227] 分子量为450,000道尔顿的聚(丙烯酸)(PAA)购自Sigma-Aldrich,并用作水性粘合剂以混合金属氧化物浆体。制备浆体、制造纽扣电池和测试纽扣电池的程序与实施例14中所示的相同。表11总结了金属配体配合物涂覆的金属氧化物正极和对照的充电/放电循环试验数据,图9显示了金属配体配合物涂覆的正极和对照的长期循环稳定性比较。数据显示,在充电/放电速率的增加时,金属配体配合物涂覆的正极具有较高的放电容量和较好的容量保持率。循环稳定性测试表明,金属配体配合物涂覆的正极比对照具有更好的稳定性,且金属配体配合物涂覆的正极的容量在 0.1C ($1\text{C}=150\text{mAh}/\text{g}$)下250个深度循环(100%DOD-放电深度)后仍然显著高于对照。

[0228] 表11具有金属配体配合物的金属氧化物正极和对照的充电/放电循环数据

	比较	具有金属配体配合物的正极	正极对照
[0229]	在 0.02C 时的第一循环容量(mAh/g)	104	92
	在 0.02C 时的第一循环效率(%)	87	91
	在 0.02C 时的第二循环	99	99
	效率(%)		
[0230]	在 0.1C 时的第一循环容量(mAh/g)	72	56
	在 0.1C 时的第一循环效率(%)	85	83
	容量保持率(%, 0.1C/0.02C)	70	61

[0231] 实施例16:制造和测试具有活性炭(AC)作为正极的超级电容中的Si负极

[0232] 本实施例涉及使用Si负极和活性炭(AC)作为正极制造超级电容器和研究金属配体配合物涂层对Si-AC超级电容的电化学性能的影响。

[0233] 如实施例3所述,使用50mM金属配体配合物涂覆Si颗粒,同时进行2次洗涤。浆体混合程序与前述实施例中所述的相同,并且Si:Super-P:PAA的比例设定为40:40:20(wt%)。球磨用于处理具有和不具有金属配体配合物的Si浆体。制造Si电极的程序与前述实施例中所述的相同。使用NMP作为溶剂将90%活性炭(AC,Norit 30)与10%PVDF粘合剂混合以形成正极浆体,然后将浆体浇注到Al箔上以形成正极。然后将AC电极在真空下干燥、压延并切割,用于进行纽扣电池组装。将Si电极的质量负载控制在0.32-0.76mg/cm²,将AC电极的质量负载控制在3.69-8.73mg/cm²。为了组装纽扣电池,使用AC电极作为正极,将Si用作负极,并使用具有10%FEC的1M LiPF₆/EC:DEC:DMC(1:1:1)作为电解质。对于充电/放电循环测试,将纽扣电池以0.08A/g的电流密度激活3个循环,基于负极和正极上活性材料总质量,其为约2.0C。激活后,将纽扣电池分别在20C和60C下循环,进行长期稳定性测试。充电/放电测试的电压范围为2.0~4.5V。

[0234] 图10和11分别显示了具有金属配体配合物涂覆的Si的Si-AC电池和对照在20C(500次循环)和60C(1,000次循环)下的长期循环稳定性的比较。数据表明,通过使用金属配体配合物涂覆的Si,Si-AC电池的充电/放电循环稳定性得到显著增强。在20℃下1000次深度充电/放电循环(100%DOD)和在60C下10,000次深度充电/放电循环(100%DOD)后,金属配体配合物涂覆的Si基电池的容量保持率显著高于对照。

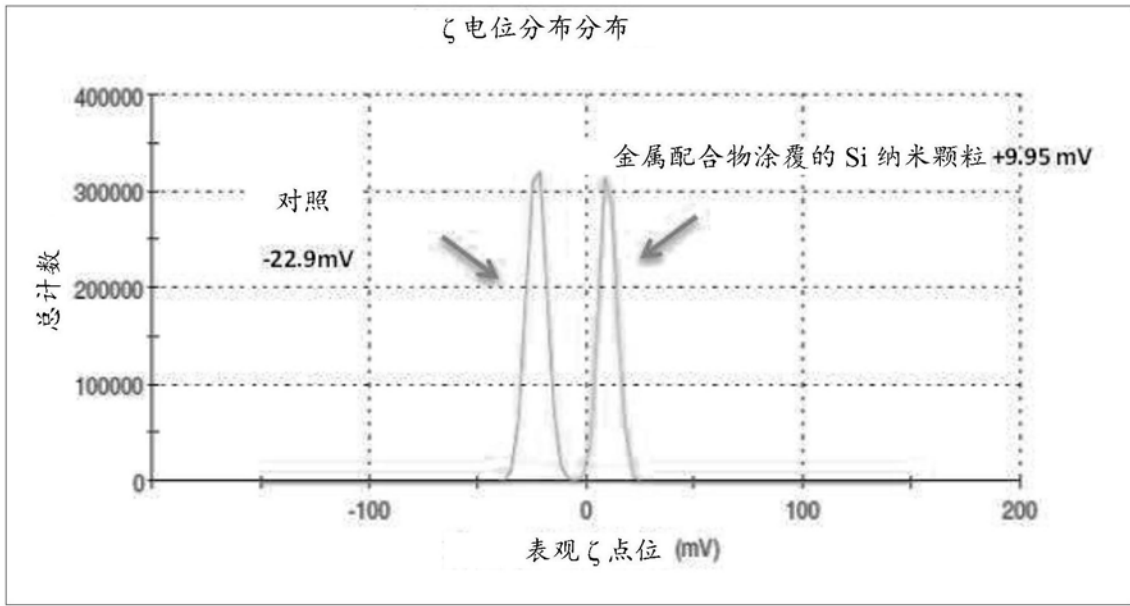


图1

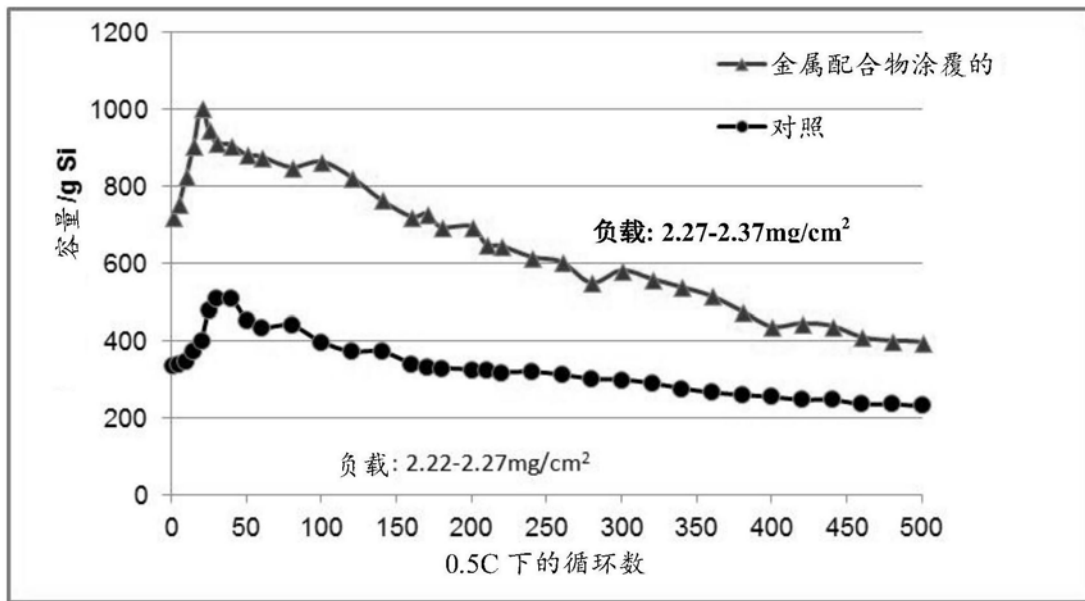


图2

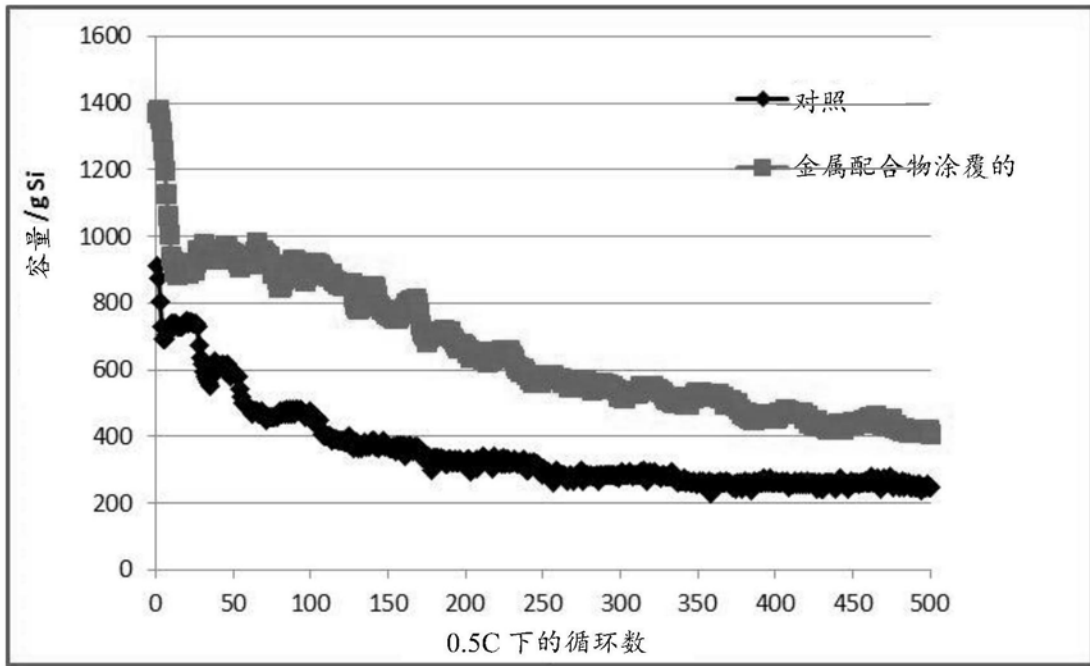


图3

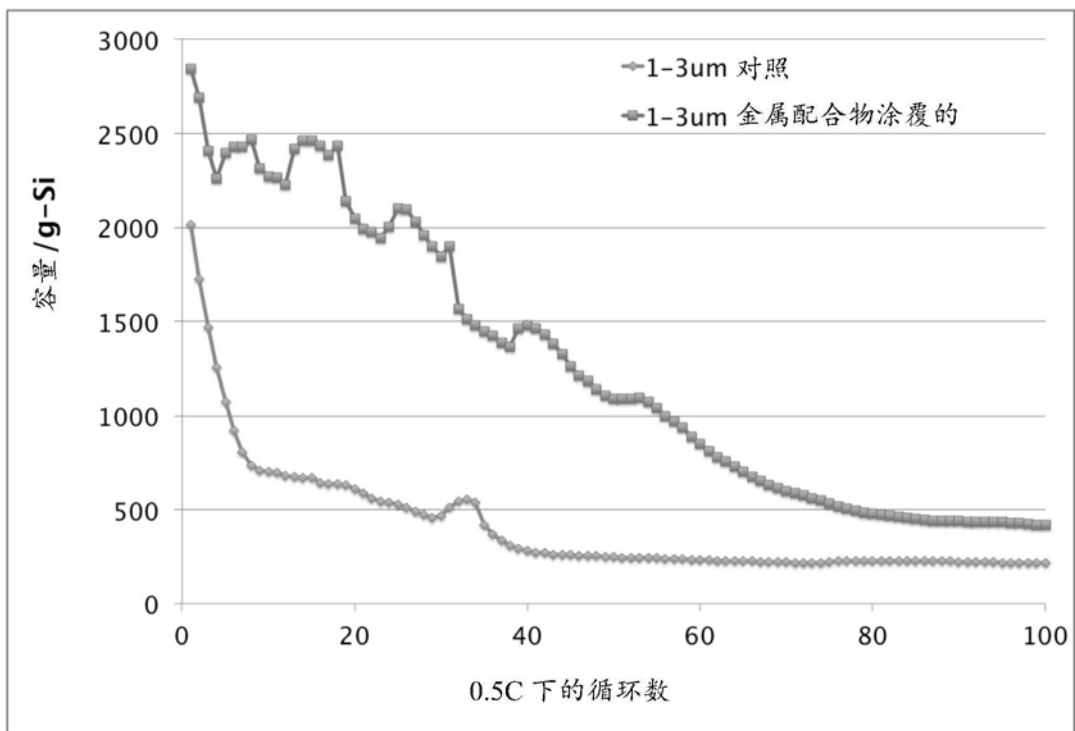


图4

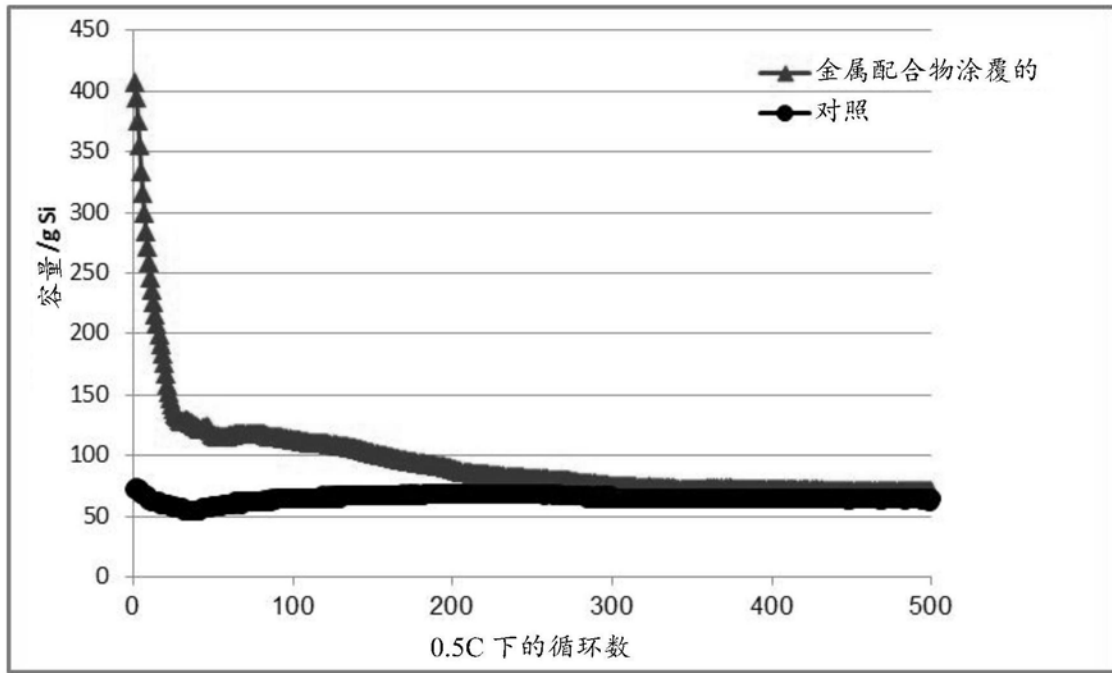


图5

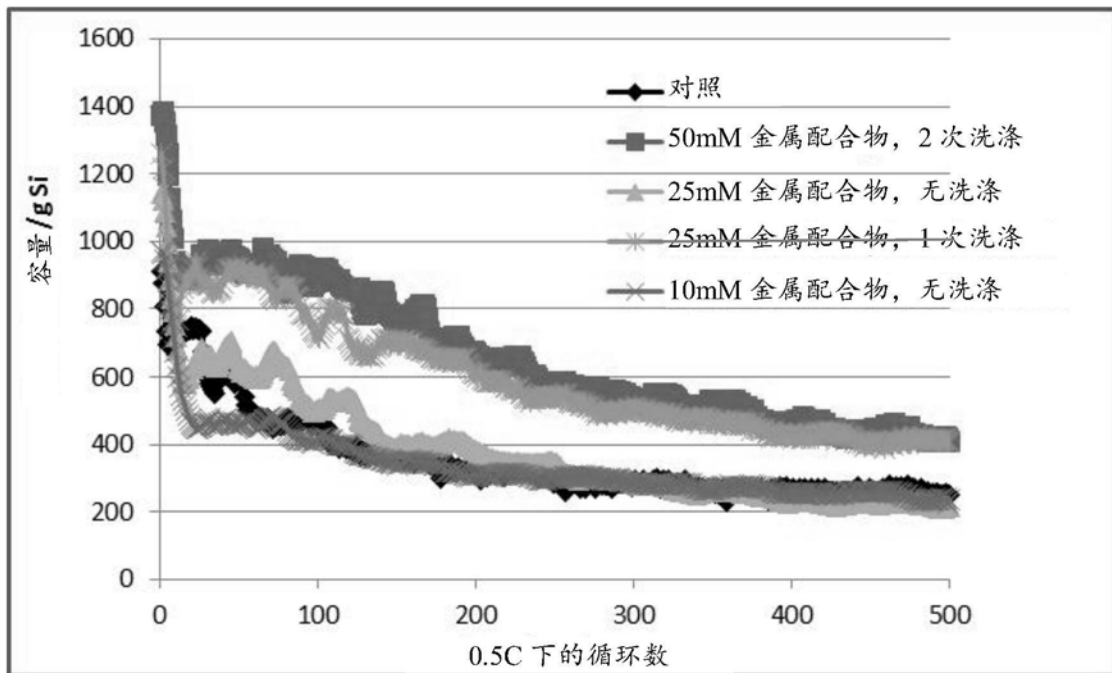


图6

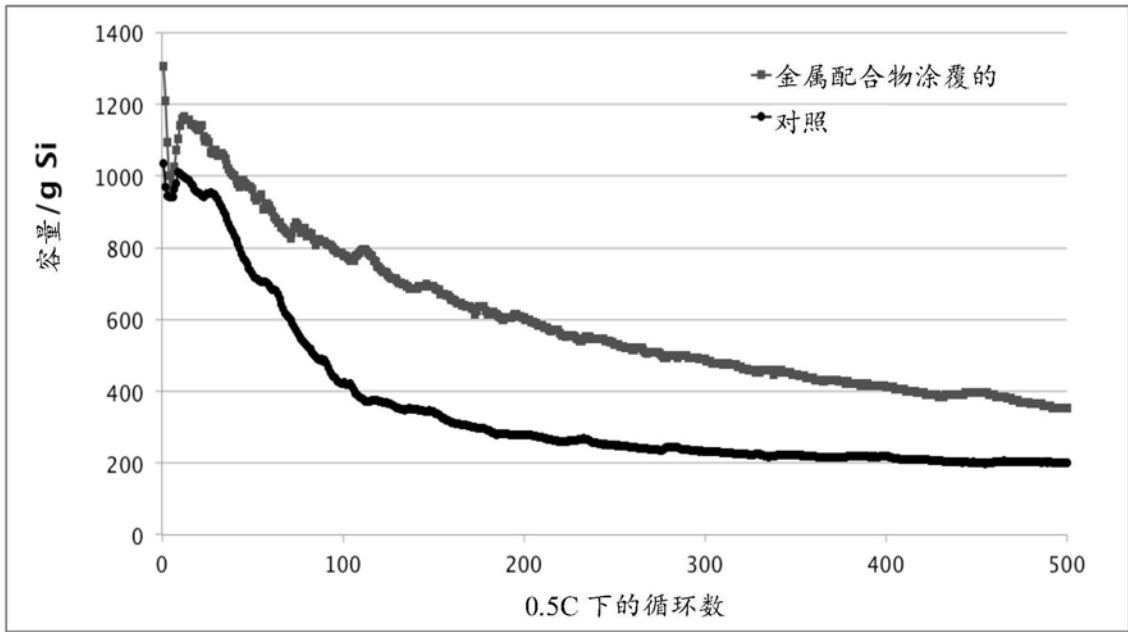


图7

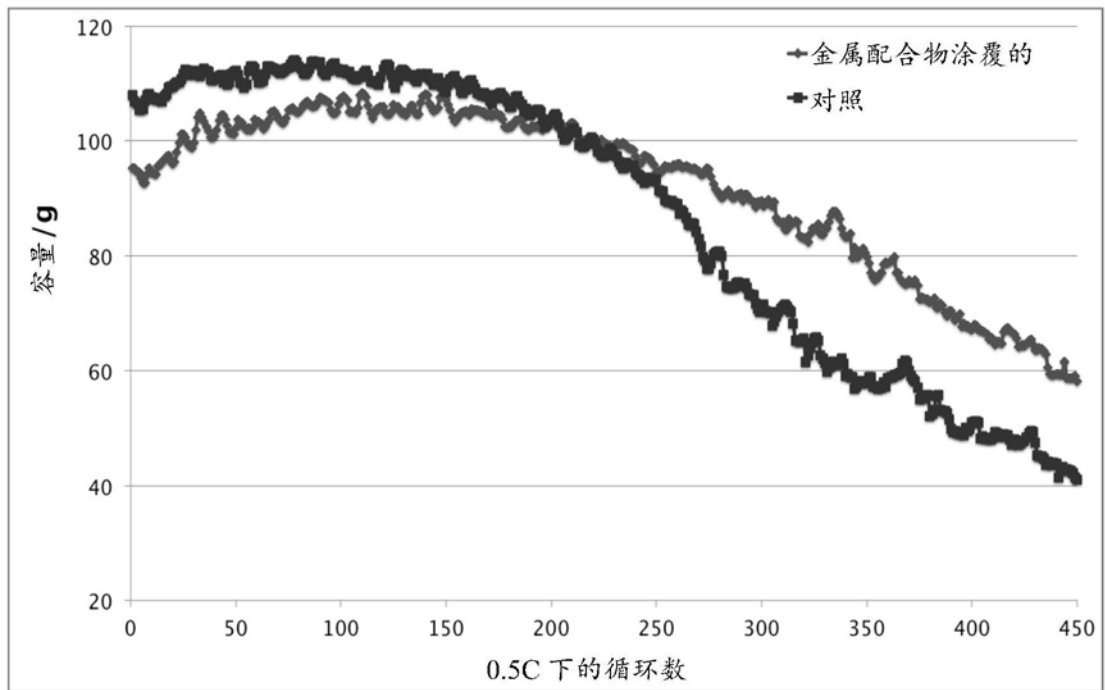


图8

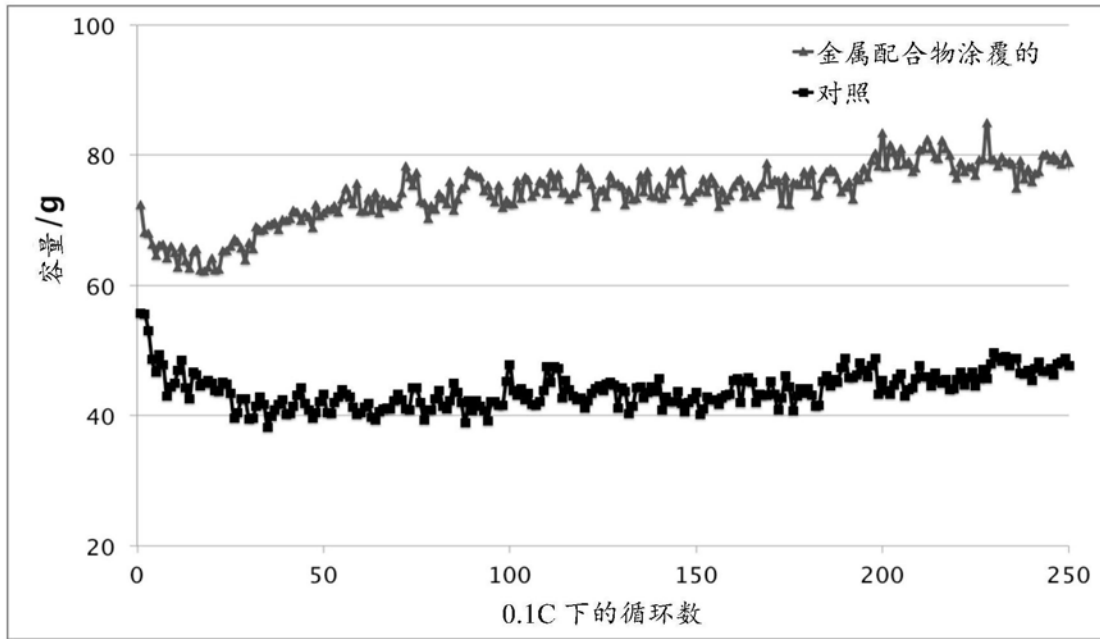


图9

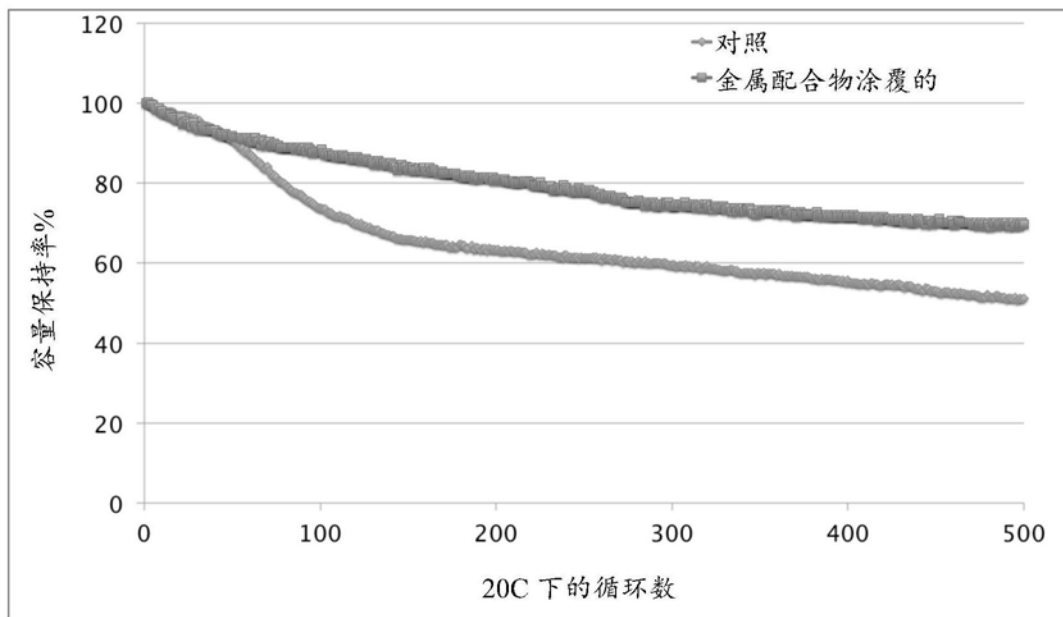


图10

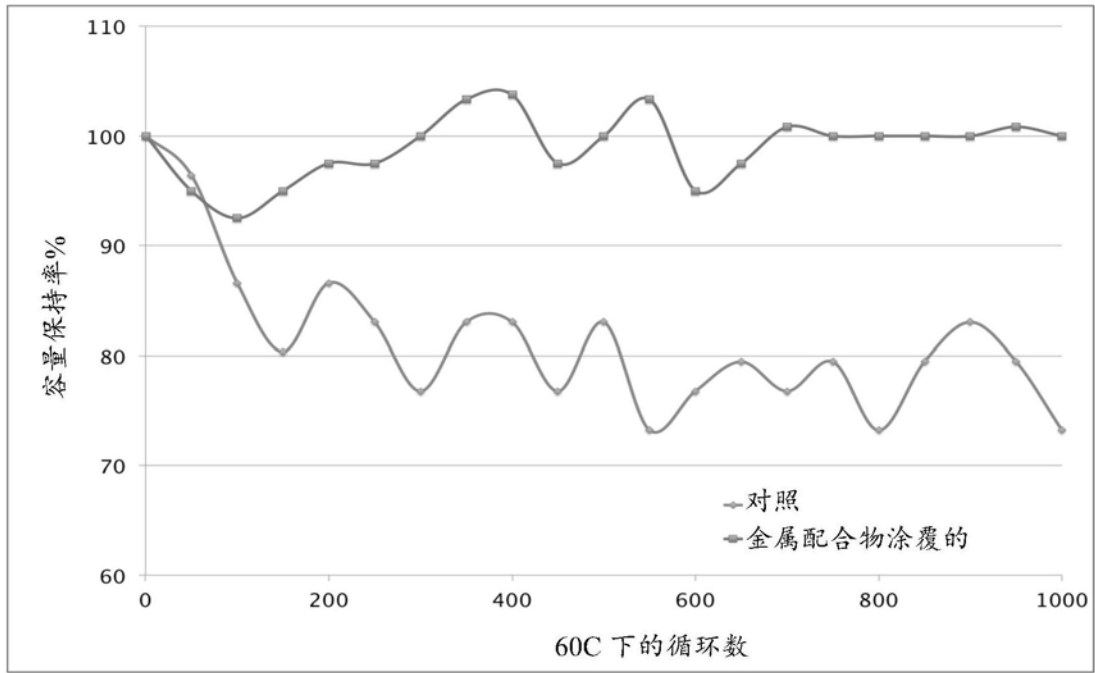


图11