



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113273003 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(21) 申请号 201980088704.X

(22) 申请日 2019.11.27

(30) 优先权数据

62/773,789 2018.11.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/063562 2019.11.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/112969 EN 2020.06.04

(71) 申请人 离子材料公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 A·B·加夫里洛夫 A·穆罕默德

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 李振东 过晓东

(51) Int.Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/583 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

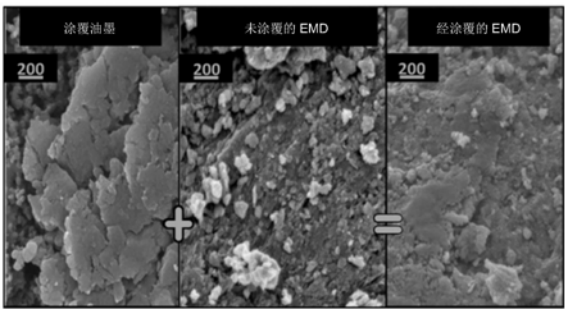
权利要求书3页 说明书17页 附图13页

(54) 发明名称

具有经涂覆的活性材料的电池和电极

(57) 摘要

本文描述了涂料组合物。该涂料组合物具有多个固体离子传导聚合物材料的微粒。该固体离子传导聚合物材料在室温下具有大于 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率,并且该固体离子传导聚合物材料在室温下呈玻璃态。该涂料组合物还具有多个导电材料的微粒。导电材料在室温下具有大于 $1 \times 10^2 \text{S/cm}$ 的电导率。该涂料组合物另外具有多个粘合剂的微粒。粘合剂保持组合物的微粒以形成粘着涂层。还描述了使用该涂料组合物的电池和电池组件。



干燥的涂层或油墨、未涂覆的 EMD 微粒或粉末及用涂层或油墨涂覆之后的 EMD 微粒或粉末的代表性 SEM 图像

1. 涂层,其包含:

在室温下具有至少 1×10^{-4} S/cm的离子传导率的固体离子传导聚合物,所述固体离子传导聚合物呈玻璃态;及

在室温下具有至少 1×10^2 S/cm的电导率的包含碳的导电材料。

2. 根据权利要求1所述的涂层,其进一步包含粘合剂,其中所述粘合剂包含聚合物。

3. 根据权利要求1所述的涂层,其进一步包含固化剂。

4. 根据权利要求3所述的涂层,其中所述涂层是交联的。

5. 根据权利要求1所述的涂层,其中所述固体离子传导聚合物传导氢氧根离子,其中所述离子传导聚合物的扩散率在室温下为至少 2×10^{-10} m²/s。

6. 具有涂层的微粒,其包含:

包含锰氧化物的所述微粒;及

所述涂层,其包含:

在室温下具有至少 1×10^4 S/cm的离子传导率的固体离子传导聚合物,所述固体离子传导聚合物呈玻璃态;及

包含碳的导电材料。

7. 根据权利要求6所述的微粒,其中所述涂层是交联的。

8. 根据权利要求6所述的微粒,其中所述涂层覆盖所述微粒的表面的至少50%。

9. 根据权利要求6所述的微粒,其中所述涂层覆盖所述微粒的表面的至少70%。

10. 根据权利要求6所述的经涂覆的微粒,其中所述涂层覆盖所述微粒的表面的至少90%。

11. 正极,其包含:

多个锰氧化物微粒;

其中所述多个锰氧化物微粒中的每一个都具有涂层;

其中所述涂层包含:

在室温下具有至少 1×10^4 S/cm的离子传导率的固体离子传导聚合物,所述固体离子传导聚合物呈玻璃态;及

包含碳的导电材料。

12. 根据权利要求11所述的正极,其进一步包括包含氢氧化钾的液体电解质。

13. 根据权利要求11所述的正极,其进一步包含导电添加剂。

14. 根据权利要求11所述的正极,其中所述涂层是交联的。

15. 原电池,其包括:

正极,其包含:

多个锰氧化物微粒;

其中所述锰氧化物微粒中的至少一个具有涂层;

其中所述涂层包含:

在室温下具有至少 1×10^{-4} S/cm的离子传导率的固体离子传导聚合物,所述固体离子传导聚合物呈玻璃态;及

包含碳的导电材料。

16. 根据权利要求15所述的原电池,其进一步包括包含锌的负极。

17. 根据权利要求15所述的原电池,其进一步包括包含铝的负极,其中铝占所述负极的电活性材料的至少百分之九十。

18. 根据权利要求16所述的原电池,其进一步包括包含氢氧化钾的液体电解质。

19. 根据权利要求15所述的原电池,其中所述锰氧化物微粒中的至少一个包含电解二氧化锰微粒。

20. 涂料组合物,其包含:

多个固体离子传导聚合物材料的微粒;其中所述固体离子传导聚合物材料在室温下具有大于 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率,并且所述固体离子传导聚合物材料在室温下呈玻璃态;

多个导电材料的微粒;其中所述导电材料在室温下具有大于 $1 \times 10^2 \text{S/cm}$ 的电导率;及

多个粘合剂的微粒;其中所述粘合剂保持所述组合物的微粒以形成粘着涂层。

21. 经涂覆的微粒,其包含具有涂层的电活性微粒,所述涂层具有根据权利要求20所述的涂料组合物。

22. 根据权利要求21所述的经涂覆的微粒,其中所述电活性微粒的涂层具有小于10微米的平均厚度。

23. 根据权利要求21所述的经涂覆的微粒,其中所述多个固体离子传导材料的微粒和所述多个导电材料的微粒的平均直径小于所述电活性微粒的直径的一半。

24. 根据权利要求21所述的经涂覆的微粒,其中所述涂层覆盖所述电活性微粒的表面积至少百分之九十。

25. 多个根据权利要求21所述的经涂覆的微粒,其中所述多个经涂覆的微粒中的每一个在其导电连通和离子传导连通中与所述多个经涂覆的微粒中的至少一个相邻。

26. 电极,其包括根据权利要求25所述的多个经涂覆的微粒;

其中所述电极进一步包括块体电解质;

其中所述块体电解质包含离子传导电解质和多个导电微粒;

其中所述导电微粒中的每一个位于所述多个经涂覆的微粒中的至少一个的外表面附近。

27. 电池,其包括根据权利要求26所述的电极;

其中所述电极是负极;并且

其中所述多个经涂覆的微粒的至少一个电活性微粒包含铝。

28. 根据权利要求27所述的电池,其进一步包括正极,其中所述正极包括电活性二氧化锰。

29. 电池,其包括根据权利要求26所述的电极;

其中所述电极是负极;并且

其中所述多个经涂覆的微粒的至少一个电活性微粒包含锌。

30. 电池,其包括根据权利要求26所述的电极;

其中所述电极是正极;并且

其中所述多个经涂覆的微粒的至少一个电活性微粒包含锰。

31. 根据权利要求29所述的电池,其进一步包括正极,其中所述正极包括电活性二氧化锰,并且其中所述电池在30毫安漏极电流至0.8V截止电压下产生至少3.0安培-小时。

32. 电池,其包括根据权利要求26所述的电极;

其中所述电极是正极;并且

其中所述多个经涂覆的微粒的至少一个电活性微粒包含锂。

33. 电池,其包括负极,其中所述电极包含锂金属,其中所述锂金属涂覆有根据权利要求20所述的涂层。

34. 根据权利要求20所述的涂层,其中所述涂层对于选自锌锰矿、黑锰矿、铝、锌和锰的材料是不可渗透的。

35. 根据权利要求27所述的电池,其中当在1M氢氧化钾溶液中以1mV/s的扫描速率进行电位动力学测量时,所述涂料组合物提供至少0.35伏的耐腐蚀性。

36. 根据权利要求28所述的电池,其中所述电池是原电池。

37. 根据权利要求36所述的电池,其中所述块体电解质包含所述固体离子传导聚合物。

38. 根据权利要求37所述的电池,其中所述电池是固态的,并且不包含任何液体电解质。

具有经涂覆的活性材料的电池和电极

[0001] 关于联邦政府资助的研究或开发的声明

[0002] 不可用

背景技术

[0003] 碱性原电池是消费电池的主要选择。正极中的活性材料的主要成分是二氧化锰，其是一种众所周知的电化学材料，已在碱性电池中使用了30多年。

[0004] 参照反应方程式 (i)，在电池放电期间，锰氧化物中的Mn (IV) 还原为Mn (III)，随后质子嵌入锰氧化物结构中。

[0005] (i) $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnOOH} + \text{OH}^-$

[0006] 反应 (i) 的MnOOH产物与剩余的反应物 MnO_2 形成固体，并且该组合物被描述为 MnOOH_x 。参照图1，在 $x > 0.6$ 下形成可溶性锰(III)物质导致通过溶解-沉淀机理的黑锰矿和锌锰矿形成。两种产物基本上都是电化学惰性的，并导致电池阻抗的增加，从而限制可用容量。已经发现本发明的实施方案防止副反应和相关溶解，从而导致可用电池容量的增加。已经发现本发明的其他实施方案改善许多其他电化学系统中的电极和电池性能。

发明内容

[0007] 本发明的特征在于涂层和/或涂料组合物、具有涂层的微粒和/或经涂覆的微粒、包括正极在内的电极、包括原电池在内的电池、利用电解二氧化锰或EMD的电池组件和/或电池系统、其他锰氧化物，和以更电化学更有效的方式的其他电活性材料。

[0008] 在第一方面，实施方案提供一种涂层，该涂层包括在室温下具有至少 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率的固体离子传导聚合物。固体离子传导聚合物呈玻璃态。该涂层还包括导电材料，该导电材料包括碳并且在室温下具有至少 $1 \times 10^2 \text{S/cm}$ 的电导率。

[0009] 在另一方面，实施方案提供具有涂层的微粒。该微粒包括锰氧化物。该涂层包括在室温下具有至少 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率的固体离子传导聚合物。固体离子传导聚合物呈玻璃态。该涂层还具有包括碳在内的导电材料。

[0010] 在另一方面，实施方案提供正极。该正极包括多个锰氧化物微粒。锰氧化物微粒中的每一个具有涂层，该涂层包括在室温下具有至少 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率的固体离子传导聚合物。固体离子传导聚合物呈玻璃态。该涂层还具有包括碳在内的导电材料。

[0011] 在进一个方面，实施方案提供一种原电池。该原电池具有包括多个锰氧化物微粒的正极。锰氧化物微粒中的一个或多个具有涂层，该涂层包括在室温下具有至少 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率的固体离子传导聚合物。固体离子传导聚合物呈玻璃态。该涂层还具有包括碳在内的导电材料。

[0012] 在另一方面，实施方案提供涂料组合物。该涂料组合物具有多个固体离子传导聚合物材料的微粒。该固体离子传导聚合物材料在室温下具有大于 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 的离子传导率，并且该固体离子传导聚合物材料在室温下呈玻璃态。该涂料组合物还具有多个导电材料的微粒。导电材料在室温下具有大于 $1 \times 10^2 \text{S/cm}$ 的电导率。该涂料组合物另外具有多个

粘合剂的微粒。粘合剂保持组合物的微粒以形成粘着涂层。

附图说明

[0013] 附图支持本发明的详细描述并且适用于示例性实施方案。附图被认为绝不限制本发明的全部范围。

[0014] 在附图中：

[0015] 图1是显示了根据本发明的实施方案的涂层如何阻碍副反应的示意图，该副反应否则将导致不希望的物质的形成；

[0016] 图2显示了根据本发明的示例性实施方案的干燥的涂层或油墨、未涂覆的EMD微粒或粉末，以及用涂层或油墨涂覆之后的EMD微粒或粉末的代表性SEM图像；

[0017] 图3显示了根据本发明的实施方案的未涂覆对经涂覆的EMD材料的代表性XPS结果；

[0018] 图4显示了与根据本发明的实施方案的具有经涂覆的锰氧化物的AA电池相比的具有未涂覆的锰氧化物的商业AA电池的放电曲线；

[0019] 图5是根据本发明的实施方案的涂层概念的示意图；

[0020] 图6显示了未涂覆的锌粉和根据本发明的实施方案涂覆的锌粉的XPS光谱；

[0021] 图7显示了未涂覆的锌粉(下曲线)和根据本发明的实施方案涂覆的锌粉(上曲线)的2032钮扣电池的循环寿命；

[0022] 图8显示了未涂覆的铝粉和根据本发明的实施方案涂覆的铝粉的XPS光谱；

[0023] 图9显示了与根据本发明的实施方案的经涂覆的铝(左曲线)的动电位曲线相比的未涂覆的铝(右曲线)的电位动力学曲线；

[0024] 图10显示了EMD电池与不具有聚合物涂层和具有根据本发明的实施方案的聚合物涂层的根据实施例14的电池的放电曲线的比较；

[0025] 图11显示了根据本发明的实施方案的具有锂金属负极、聚合物电解质隔板和 LiCoO_2 -聚合物电解质复合正极的电池的覆盖有沼泽图的箱须图；

[0026] 图12(a)显示了根据本发明的实施方案的固体聚合物电解质的粒度分布；

[0027] 图12(b)显示了根据本发明的实施方案的在铜箔上制备的干燥涂层的表面形态和粗糙度；

[0028] 图12(c)显示了根据本发明的实施方案的在铜箔上制备的涂层的自上而下的扫描电子显微照片；

[0029] 图12(d)显示了根据本发明的实施方案的在铜箔上制备的涂层的横截面扫描电子显微照片；

[0030] 图13(a)显示了根据本发明的实施方案的未涂覆的Li金属电池和经涂覆的Li金属电池的电化学阻抗谱；及

[0031] 图13(b)显示了根据本发明的实施方案的Li/PE/NCM811电池中的未涂覆的和经涂覆的Li电池的循环性能。

具体实施方式

[0032] 电活性材料是电化学活性物质的同义词，即在电化学反应和电化学活性材料的电

荷转移步骤中改变其氧化态或参与化学键的形成或破坏的物质。

[0033] 固体电解质包括无溶剂的聚合物和陶瓷化合物(结晶和玻璃)。

[0034] “固体”的特征在于在无期限长的时间段内保持其形状的能力,并且与液相中的材料有区别且不同。固体的原子结构可以是结晶的或无定形的。固体可以与复合结构中的组分混合或为复合结构中的组分。然而,出于本申请及其权利要求的目的,除非另外说明,否则固体材料要求该材料是通过固体而不是通过任何溶剂、凝胶或液相来离子传导的。出于本申请及其权利要求的目的,将依赖于液体进行离子传导的凝胶式(或湿)聚合物和其他材料定义为不是固体电解质,因为它们依赖于液相进行其离子传导。

[0035] 聚合物通常是有机的,并且由碳基大分子组成,每一个碳基大分子均具有一种或多种类型的重复单元或单体。聚合物重量轻,易延展,通常不导电,并且在相对较低的温度下熔融。可以通过注塑、吹塑和其他成型工艺、挤出、压制、冲压、三维印刷、机械加工和其他塑料工艺将聚合物制成产品。聚合物通常在低于玻璃化转变温度 T_g 的温度下具有玻璃态。该玻璃化温度是链柔性的函数,并且在以下情况下发生:系统中存在足够的振动(热)能以产生足够的自由体积,以允许聚合物大分子的片段序列作为一个单元一起移动。然而,在聚合物的玻璃态下,没有聚合物的链段运动。

[0036] 聚合物与陶瓷不同,陶瓷被定义为无机的非金属材料,通常是由共价键合至氧、氮或碳的金属构成的化合物,其是脆的、坚固且不导电。

[0037] 在某些聚合物中发生的玻璃化转变是当聚合物材料被冷却时在超冷液态和玻璃态之间的中点温度。玻璃化转变的热力学测量是通过测量聚合物的物理性能来完成的,例如体积、焓或熵以及作为温度的函数的其他衍生特性。在这样的图上观察到玻璃化转变温度为所选性质的破坏(体积焓)或转变温度下的斜率变化(热容或热膨胀系数)。在将聚合物从 T_g 以上冷却至 T_g 以下时,聚合物分子移动性减慢直至聚合物达到其玻璃态。

[0038] 重要的是要注意,离子传导率不同于电导率。离子传导率取决于离子扩散率,并且性质与Nernst-Einstein方程相关。离子传导率和离子扩散率都是离子迁移率的量度。如果离子在材料中的扩散率为正(大于零),或者有助于正电导率,则它在材料中是可移动的。除非另有说明,所有这些离子迁移率测量均在室温(约 21°C)下进行。由于离子迁移率受温度影响,因此其在低温下很难检测到。设备检测极限可能是决定少量迁移率的一个因素。迁移率可以理解为至少 $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$,优选为至少 $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 的离子扩散率,这两者都表明离子在材料中是可移动的。

[0039] 离子地传导材料的固体聚合物是包含聚合物并传导将进一步描述的离子的固体。

[0040] 本发明的一个方面包括一种由至少三种不同的组分合成固体离子传导聚合物材料的方法:聚合物、掺杂剂和离子化合物。针对材料的特定应用来选择组分和合成方法。聚合物、掺杂剂和离子化合物的选择也可以基于材料的期望性能而变化。例如,可以通过优化所需的物理特性(例如离子传导率)来确定所需的组分和合成方法。

[0041] 合成:

[0042] 合成方法也可以根据特定组分和最终材料的所需形式(例如膜,颗粒等)而变化。然而,该方法包括以下基本步骤:首先混合组分中的至少两种,在任选的第二混合步骤中添加第三组分,并在加热步骤中加热组分/反应物以合成固体离子传导聚合物材料。在本发明的一个方面,可以将所得混合物任选地形成期望尺寸的膜。如果在第一步骤产生的混合

物中不存在掺杂剂,则可以随后在施加热量和任选的压力(正压或真空)的同时将其添加到混合物中。可以存在所有这三种组分,并且将其混合并加热,以在单个步骤中完成固体离子传导聚合物材料的合成。然而,该加热步骤可以在与任何混合分开的步骤中进行,也可以在混合时完成。可以进行加热步骤,而与混合物的形式(例如膜、颗粒等)无关。在合成方法的一个方面,将所有三种组分混合,然后挤压成膜。将膜加热以完成合成。

[0043] 当合成固体离子传导聚合物材料时,发生颜色变化,当反应物颜色是相对浅的颜色时,可以视觉上观察到该颜色变化,并且固体离子传导聚合物材料是相对深色或黑色的。据信,这种颜色变化是在形成电荷转移络合物时发生的,并且可以根据合成方法逐渐或快速的发生。

[0044] 合成方法的一个方面是将基础聚合物、离子化合物和掺杂剂混合在一起,并在第二步中加热混合物。由于掺杂剂可以处于气相,因此可以在掺杂剂的存在下进行加热步骤。混合步骤可以在挤出机、混合机、研磨机或其他典型的塑料加工设备中进行。加热步骤可以持续数小时(例如二十四(24)小时),并且颜色变化是合成完成或部分完成的可靠指示。合成后的额外加热似乎对材料没有负面影响。

[0045] 在合成方法的一个方面,可以首先混合基础聚合物和离子化合物。然后将掺杂剂与聚合物-离子化合物混合物混合并加热。可以在第二混合步骤期间或在混合步骤之后对混合物施加加热。

[0046] 在合成方法的另一方面,首先将基础聚合物和掺杂剂混合,然后加热。该加热步骤可以在混合之后或期间进行,并产生颜色变化,表明电荷转移络合物的形成以及掺杂剂与基础聚合物之间的反应。然后将离子化合物与反应的聚合物掺杂剂材料混合以完成固体离子传导聚合物材料的形成。

[0047] 添加掺杂剂的典型方法是本领域技术人员已知的,并且可以包括对包含聚合物和离子化合物的膜的蒸汽掺杂以及本领域技术人员已知的其他掺杂方法。掺杂后,固体聚合物材料变成离子传导的,并且据信其掺杂用以活化固体聚合物材料的离子组分,因此它们是扩散离子。

[0048] 可以在初始混合步骤、第二混合步骤或加热之后的混合步骤期间将其他非反应性组分添加至上述混合物中。此类其他组分包括但不限于去极剂或电化学活性材料如负极或正极活性材料、导电材料如碳、流变剂如粘合剂或挤出助剂(如乙烯丙烯二烯烃单体“EPDM”)、催化剂和用于实现混合物的所需物理性质的其他组分。

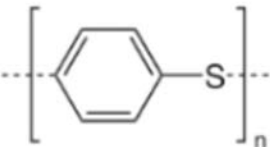
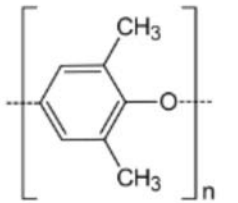
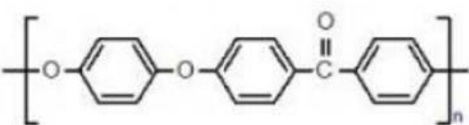
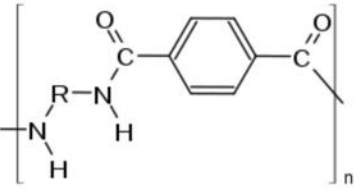
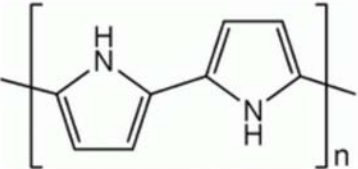
[0049] 在固体离子传导聚合物材料的合成中用作反应物的聚合物是电子给体或可以被电子受体氧化的聚合物。结晶度指数大于30%和大于50%的半结晶聚合物是合适的反应物聚合物。完全结晶聚合物材料诸如液晶聚合物(“LCP”)也可用作反应物聚合物。LCP是完全结晶的,因此其结晶度指数在此定义为100%。未掺杂的共轭聚合物和诸如聚苯硫醚(“PPS”)的聚合物也是合适的聚合物反应物。

[0050] 聚合物通常不导电。例如,原始PPS具有 $10^{-20} \text{ S cm}^{-1}$ 的电导率。非导电聚合物是合适的反应物聚合物。

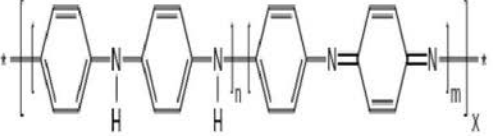
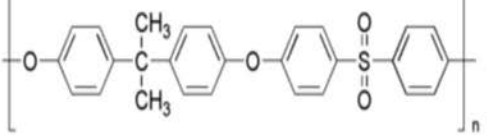
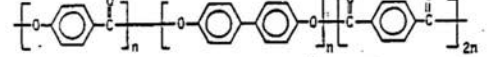
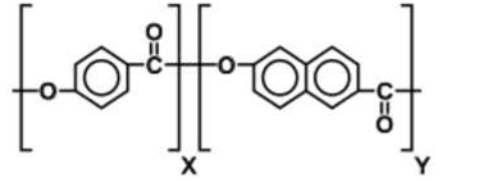
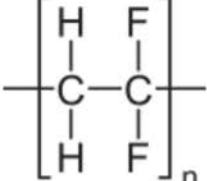
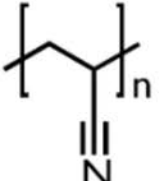
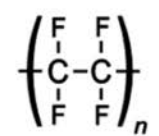
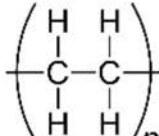
[0051] 在一个方面,用作反应物的聚合物可在每个重复单体基团的主链中具有芳族或杂环组分,和掺入杂环中或者沿着主链在与芳环邻近的位置定位的杂原子。杂原子可直接位于主链上或与直接位于主链上的碳原子键合。在杂原子位于主链上或与位于主链上的碳原

子键合的两种情况下,主链原子定位在主链上,与芳环邻近。用于本发明的该方面的聚合物的非限制性实例可以选自包括以下的组:PPS、聚(对苯醚) (“PPO”)、LCP、聚醚醚酮 (“PEEK”)、聚邻苯二甲酰胺 (“PPA”)、聚吡咯、聚苯胺和聚砜。也可以使用包括所列聚合物的单体和这些聚合物的混合物的共聚物。例如,对羟基苯甲酸的共聚物可以是合适的液晶聚合物基础聚合物。表1详细描述了可用于本发明的反应物聚合物以及单体结构和一些物理性质信息的非限制性实例,由于聚合物可采取可影响其物理性质的多种形式,因此应将这些物理性质信息也视为非限制性的。

[0052] 表1

聚合物	单体结构	熔点(°C)	MW
PPS 聚苯硫醚		285	109
PPO 聚(对苯醚)		262	92
PEEK 聚醚醚酮		335	288
PPA 聚邻苯二甲酰胺		312	
聚吡咯			

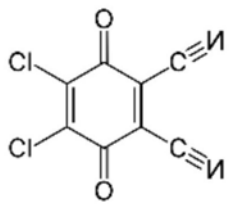
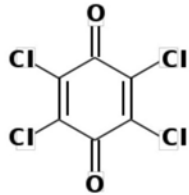
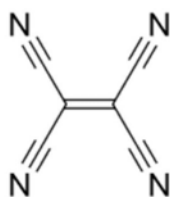
[0053]

聚苯胺 聚-苯胺 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}]_n$		385	442
聚砜			240
Xydar (LCP)			
Vectran 聚对苯二甲酰对苯二胺 $[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-]_n$			
[0054] 聚偏二氟乙烯 (PVDF)		177°C	
聚丙烯腈 (PAN)		300°C	
聚四氟乙烯 (PTFE)		327	
聚乙烯 (PE)		115-135	

[0055] 在固体离子传导聚合物材料的合成中用作反应物的掺杂剂是电子受体或氧化剂。据信掺杂剂起释放离子的作用,以进行离子输送和迁移,并且据信产生类似于电荷转移络合物的位点或在聚合物内的位点以允许离子传导。有用的掺杂剂的非限制性实例是醌类,

例如：2,3-二氰基-5,6-二氯二氰基醌 ($C_8Cl_2N_2O_2$) (也称为“DDQ”) 和四氯-1,4-苯醌 ($C_6Cl_4O_2$) (也称为氯醌)、四氰基乙烯 (C_6N_4) (也称为TCNE)、三氧化硫 (“ SO_3 ”)、臭氧 (三氧或 O_3)、氧气 (O_2 , 包括空气)、包括二氧化锰 (“ MnO_2 ”) 在内的过渡金属氧化物或任何合适的电子受体等, 及其组合。掺杂剂是在合成加热步骤的温度下是温度稳定的那些, 并且醌类和其他既是温度稳定的又是强氧化剂的掺杂剂是最有用的。表2提供了掺杂剂的非限制性列表, 以及它们的化学图。

[0056] 表2

掺杂剂	化学式	结构
2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ)	$C_6Cl_2(CN)_2O_2$	
四氯-1,4-苯醌 (氯醌)	$C_6Cl_4O_2$	
四氰基乙烯 (TCNE)	C_6N_4	
三氧化硫	SO_3	
臭氧	O_3	
氧	O_2	
过渡金属氧化物	MO_2 (M=过渡金属)	

[0059] 在固体离子传导聚合物材料的合成中用作反应物的离子化合物是在固体离子传导聚合物材料的合成期间释放所需离子的化合物。离子化合物与掺杂剂的区别在于离子化合物和掺杂剂都需要。非限制性实例包括 Li_2O 、 $LiOH$ 、 ZnO 、 TiO_2 、 Al_3O_2 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $LiNO_3$ 、 Na_2O 、 MgO 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $LiTFSI$ (双三氟甲烷磺酰亚胺锂)、 $LiFSI$ (双氟磺酰亚胺锂)、二草酸硼酸锂 ($LiB(C_2O_4)_2$ “ $LiBOB$ ”) 和其他锂盐及其组合。这些化合物的水合形式 (例如一水合物) 可用于简化化合物的处理。无机氧化物、氯化物和氢氧化物是合适的离子化合物, 因为它们在合成期间会解离以产生至少一种阴离子和阳离子扩散离子。解离以产生至少一种阴离子和阳离子扩散离子的任何此类离子化合物将类似地是合适的。多种离子化合物也是有用的, 其导致多种阴离子和阳离子扩散离子, 可能是优选的。合成中包含的具体离子化合物取决于材料所需的用途。例如, 在需要具有锂阳离子、氢氧化锂或可转化为锂和氢氧根

离子的氧化锂的应用中将是合适的。就像在合成期间释放出锂离子和扩散阴离子的任何含锂化合物一样。这种锂离子化合物的非限制性基团包括在有机溶剂中用作锂盐的那些。类似地,在需要铝或其他特定阳离子的那些体系中的合成期间,铝或其他特定离子化合物反应释放特定的所需离子和扩散阴离子。如将进一步证明的,包括碱金属、碱土金属、过渡金属和以能够产生所需阳离子和阴离子扩散物质的形式的后过渡金属在内的离子化合物适合作为合成反应物离子化合物。

[0060] 材料的纯度对于防止任何意外的副反应和使合成反应的有效性最大化以产生高导电性材料具有潜在重要性。优选具有通常高纯度的掺杂剂、基础聚合物和离子化合物的基本上纯的反应物,更优选具有甚至更高纯度的大于98%的纯度,例如LiOH:99.6%,DDQ:>98%,且氯醌:>99%是最优选的。

[0061] 为了进一步描述固体离子传导聚合物材料的实用性和本发明的固体离子传导聚合物材料的上述合成方法的通用性,描述了可用于多种电化学应用并按其应用区分的几类固体离子传导聚合物材料:

[0062] 期望补救以上讨论的性能低下,以便以电化学上更有效的方式利用电解二氧化锰或EMD和其他锰氧化物。再次参照图1的示意图,用离子传导和导电涂层包封锰氧化物微粒阻碍了锰(III)物质和锌酸根离子的扩散,同时传导氢氧根离子和能够进一步还原MnOOH的电子,从而增加容量。

[0063] 在一个方面,本发明的特征在于经涂覆的锰氧化物微粒。在优选的实施方案中,本发明的特征在于经涂覆的二氧化锰微粒,并且在更优选的实施方案中,经涂覆的EMD微粒。使用离子传导材料在两步法中涂覆锰氧化物微粒。

[0064] 在第一步骤期间,将离子传导材料与电子导电剂以选定的比例湿混合,从而形成涂层,诸如涂层或涂层油墨。在第二步骤中,将涂层与锰氧化物微粒在溶剂中合并并混合,然后干燥和固化。在一个实施方案中,可以将弹性聚合物添加到湿混合物中以改善湿混合物的机械稳定性。或者,可以将弹性聚合物添加到干燥的混合物中用于干燥的混合物的改善机械稳定性。弹性聚合物可以选自本领域普通技术人员,特别是绘画和涂层领域的普通技术人员已知的弹性聚合物。

[0065] 在第二步骤之后,可以将所得干燥和固化的材料进一步与石墨和KOH混合,并利用碱性电池行业领域的普通技术人员通常已知的材料和/或方法来构建碱性AA电池。或者,可以如将本领域普通技术人员已知的,对其他电池类型特定的其他添加剂与所得干燥和固化的材料混合,以构建相应的电池类型。

[0066] 在另一方面,本发明的特征在于涂层,诸如涂层或油墨,其包含离子传导聚合物和水组分,形成固体含量为7至20重量%的混合物。将一种或多种电子导电剂如碳组分添加到混合物中。导电碳组分可包括石墨烯、石墨、炭黑、碳纳米管和一种或多种前述组分以选择比例的组合。

[0067] 使用高剪切混合方法将一种或多种导电碳组分掺入混合物中。高剪切混合方法使一种或多种碳组分解聚并均化聚合物水碳混合物。在高剪切混合期间,在一个优选的实施方案中,可以将粘合剂诸如第二聚合物材料添加到混合物中。第二聚合物材料可任选地包括交联剂。

[0068] 混合后,将所得材料置于活性材料上并干燥。干燥的层形成用于活性材料的保护

涂层并且是离子传导的和电子导电的。

[0069] 实施例1:

[0070] PPS聚合物分别与离子化合物LiOH一水合物以67%至33% (按重量计) 的比例混合, 并使用喷射研磨混合。通过蒸气掺杂将DDQ (或者使用氧气) 掺杂剂以每4.2摩尔PPS单体1摩尔DDQ的量添加到所得混合物中。将混合物在中等压力 (500-1000PSI) 下于190-200℃热处理30分钟, 以产生可以传导氢氧根离子的离子传导聚合物。通过差示扫描量热法 (ASTM D7426 (2013) 中所述的“DSC”方法), 玻璃态在低于材料熔融温度的温度范围下方延伸至至少室温, 在至少室温下发现离子传导率超过 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0071] 将由8.22重量%的在蒸馏水中的亚微米离子传导聚合物薄片组成的45.6克悬浮液与24.44克去离子水合并。使用转子-定子高剪切均质机以3500rpm混合聚合物水悬浮液。将5.6克量的具有1:1比例的炭黑和石墨烯聚集体的碳缓慢加入到聚合物水悬浮液中, 同时将混合头的rpm增加到6500rpm。在6500rpm下混合五分钟后, 将1.18克的含6%羧酸盐的苯乙烯-丁二烯橡胶水乳液滴加到混合物中, 同时将混合头的rpm增加到900rpm。将混合物再混合三分钟。

[0072] 实施例2:

[0073] 将由8.22重量%的在蒸馏水中的亚微米离子传导聚合物 (来自实施例1) 薄片组成的45.6克悬浮液与24.44克去离子水合并。将混合物和十个10mm ZrO_2 球放置到125mL ZrO_2 球磨罐中。将5.6克量的具有1:1比例的炭黑和石墨烯聚集体的碳加入到罐中。在第一混合阶段期间, 使用行星式球磨机以300rpm将材料混合三十分钟。在第一混合阶段之后, 打开球磨机罐, 并向罐中添加1.18克的含6%羧酸盐的苯乙烯-丁二烯橡胶水乳液, 并第二混合阶段期间将罐内容物在行星式球磨机上以300rpm进一步搅拌三十分钟。在第二混合阶段之后, 将材料与 ZrO_2 球分离。

[0074] 实施例3:

[0075] 将由8.22重量%的在蒸馏水中的亚微米离子传导聚合物薄片 (来自实施例1) 组成的45.6克悬浮液与5.92克的10重量%水性聚乙烯醇和18.48克的去离子水合并。使用转子-定子均质头以3000rpm混合悬浮液。将5.6克量的具有1:1比例的炭黑和石墨烯聚集体的碳缓慢加入到混合物中, 同时将混合头增加到6000rpm。将1.48克量的10重量%水性戊二醛添加到混合物中, 并将混合物混合5分钟。向混合物中加入两滴0.1M HCl, 以引发戊二醛和聚乙烯醇之间的交联。在将HCl添加到混合物中之后, 将混合物在三十分钟内涂覆到活性材料上, 以避免混合物变得太硬, 变成固体、非液体、非流体或其他不适用于涂覆的形式。

[0076] 实施例4:

[0077] 将量为14.3克和15重量%固含量的来自实施例1、2和3的材料分别与0.67克的45重量%KOH溶液和14.4克的去离子水在相应的300mL THINKY大型容器中合并。将100克量的电解二氧化锰微粒添加到相应THINKY容器内所含的每种混合物中。将每种组合以2000rpm混合五分钟。之后, 将每个THINKY容器放入70℃的烘箱中, 干燥至原始水分含量的50%, 以启动涂层固化。进行这种固化以确保涂层粘附到锰氧化物微粒的表面。在部分干燥之后, 将3.3克的包含膨胀和合成石墨的石墨混合物添加到每个THINKY容器中的每种混合物中, 然后将每种混合物以2000rpm混合五分钟。然后将来自每个THINKY容器的材料放入70-90℃下的烘箱中干燥过夜。

[0078] 实施例5:

[0079] 对于在实施例1、2和3中制备的每种材料,将2500克量的电解二氧化锰微粒基本上均匀地分布在相应的大型混合容器或碗中。使用具有2-3叶轮速度(对应于100-200rpm)的混合器装置来混合微粒。在这样的混合期间,来自实施例1、2和3中的每一个的468克量的材料(每个包括约11.7重量%固含量)缓慢地注入三个混合容器的每一个中。在将来自实施例1、2和3中的每一个的约50%材料注入它们各自的混合容器中的每一个后,通过将拨盘设置为3-4(对应于8000-11000rpm)来激活高速斩波机构并用于进一步混合三个混合容器中的每一个中的内容物。在利用高速斩波机构进一步混合期间,将来自实施例1、2和3中的每一个的其余50%材料注入到混合容器中的每一个中。

[0080] 然后,停止混合器装置,并且刮去在混合容器中的每一个的叶片和/或壁上结成块状的材料,并将其添加到相应混合内容物中的每一种中。继续再混合约三分钟,然后停止以进一步从混合容器中的每一个的叶片和/或壁上刮去结块的材料。将混合-刮擦循环重复至少三次,或进一步直到包含已被润湿的微粒的颗粒不再出现尺寸和湿度变化。

[0081] 将每个混合容器和来自混合器的相应叶轮分别放入70°C的烘箱中,直到颗粒的水分含量减少约50%。加热步骤开始涂层的固化,以使涂层粘附到锰氧化物微粒的表面。

[0082] 将包括湿润微粒的颗粒的每个混合容器和混合器叶轮分别返回到混合器装置中,并将叶轮重新固定到混合器装置。将82.4克量的含有膨胀和合成的石墨的石墨混合物添加到包含湿润微粒的每个混合容器中。然后关闭混合容器,并使用2-3的叶轮速度和1的斩波机构速度混合内容物,定期停止以进行叶片和/或壁的刮擦。对于每个混合容器总计重复三次混合-刮擦循环。将来自每个混合容器的材料分别转移到一个大的不锈钢锅中,并将每个不锈钢锅分别放入烘箱中干燥过夜。

[0083] 实施例6:

[0084] 使用扫描电子显微镜检查法(SEM)来分析和比较根据实施例4和5产生的经涂覆的EMD材料,该材料含有不具有涂层或具有干燥的涂层和油墨(包含根据实施例1、2和3制备的离子传导聚合物和碳)的EMD粉末。在图2的代表性SEM图像中,经涂覆的EMD材料具有相对光滑的表面,并且与未涂覆的EMD粉末的相对粗糙的表面相比,在视觉上类似于干燥的涂层或油墨。因此,图2表明,本发明的涂层有效地覆盖了下面的EMD粉末。

[0085] 实施例7:

[0086] 使用X射线光电子能谱法(XPS)分析根据实施例4和5生产的经涂覆的EMD材料和未涂覆的EMD材料,并用元素分析进行比较。

[0087] 图3显示了与未涂覆的EMD材料相比,经涂覆的EMD材料的锰(Mn)峰显著减小。XPS是一种表面技术。因此,Mn峰的减小表明用不含锰的材料,即用聚合物进行的表面覆盖。基于观察到的Mn峰的减小,可以估计EMD微粒的表面的至少76%的覆盖率或EMD表面的阻塞。

[0088] 实施例8:

[0089] 将最先进的商业电池与用根据本发明的实施例4和5制备的涂层生产的AA电池进行比较。尽管用经涂覆的锰氧化物代替未涂覆的锰氧化物,但是对电池配方没有进行其他改变。两个原电池都包括电活性锌粉负极和电活性二氧化锰正极。负极和正极彼此通过多孔隔板设置。电解质为氢氧化钾液体溶液,其传导氢氧根离子,并分散在整个单元中,与电活性负极以及经涂覆和未涂覆的正极材料都接触。

[0090] 用根据本发明的实施例4和5的活性材料涂层生产的AA电池表现出比最先进的商业AA电池高>20%的容量。涂层将电活性锰氧化物微粒与液体电解质物理隔离,同时保持EMD的离子传导率和电导率。参照图4所示的代表性结果,电池在30mA至0.6V截止电压下放电。用根据本发明的实施例4和5的活性材料涂层生产的电池表现出比未涂覆的二氧化锰电池高>20%的容量。此外,用根据本发明的实施例4和5的活性材料涂层生产的电池在30mA漏极电流至0.8V截止电压下实现大于1.5V的OCV(开路电压-预放电)和大于3.0Ahr的容量。

[0091] 在另一方面,描述了用特别配制的涂层包封EMD微粒,该涂层包含离子传导聚合物。这样的EMD微粒包封可以抑制导致低活性或非活性相形成的副反应,并且使得能接近原电池中的锰氧化物的第2电子容量。

[0092] 在另一方面,本发明描述了一种用于二次电池的类似方法,该二次电池可用于改善其他电活性材料的性能。如本文所用,电活性材料包括在正极或负极中使用的电活性材料。

[0093] 涂层可以配制为提供以下功能:

[0094] 为所需的离子提供离子传导率,以跨越涂层到达电活性材料/跨越涂层从电活性材料到达块体电极/跨越涂层从块体电极到达电活性材料;

[0095] 提供电子传输,以跨越涂层到达电活性材料/跨越涂层从电活性材料到达块体电极/跨越涂层从块体电极到达电活性材料;

[0096] 通过将电活性材料与块体电极隔离,保持目标系统中的化学和电化学稳定性;

[0097] 提供机械稳定性,包括顺应性,以便在高应变水平下不会破裂,同时在充电/放电期间保持与电活性微粒的粘附;

[0098] 增加用于不必要的副反应的超电势;

[0099] 为传输的离子提供离子和电力过渡层;及

[0100] 提供相对于块体电极的隔离,因为涂层对于不需要的产品和溶剂而言是不可渗透的。

[0101] 可以通过调整涂层和离子传导聚合物的性能,选择合适的电子导电剂和粘合剂和优化组分比例以及涂层的厚度来适应每个特定的化学过程,每个化学过程都具有其电活性材料。

[0102] 图5显示了涂覆有离子传导聚合物、电子导电剂和粘合剂的混合物的电活性材料微粒的代表性剖视图。尽管未完全显示,但是电活性材料微粒具有被混合物涂覆的外表面,该混合物具有从微粒表面延伸到涂层混合物的外表面的厚度。该涂层在电活性微粒和涂层之间产生聚合物电解质界面,并在电活性材料和块体电解质(未示出)之间产生阻挡层。

[0103] 在施加涂层之后,可以利用常规的制造方法和设备将经涂覆的电活性材料用于制造电极。继而,该电极可用于使用常规技术来构建电池。

[0104] 在不同的实施方案中,该涂层被施加到用于可再充电碱性系统的Zn、MnO₂和Al微粒、用于锂离子电池的LCO微粒和用于锂金属电池的锂金属。

[0105] 所描述的涂层可用于固态电池和具有液体或非固体电解质的电池。在具有非固体电解质的电池中,该涂层可用于使电活性材料与水性或非水性电解质隔离。涂层的外表面与块体电解质形成第二界面,该块体电解质在一方面可以与涂层配方相似或相同。在涂层配方不同于块体电解质的情况下,电子和迁移离子流过第二界面,而涂层可防止某些离子

或分子从电活性材料流入块体电解质。

[0106] 电活性材料最通常为均匀或不均匀形状的微粒形式。高表面积的好处倾向于要求较小的粒度,但是由于其他原因,用于包装优化的尺寸变化也是常见的,因为也需要能量密度。

[0107] 该涂层提供保护免受块体电解质影响和与块体电解质的隔离,并且可以限制离子和分子从块体电解质的流动和从电活性微粒流到或流入块体电解质。当被涂覆时,微粒的表面不再能够参与与块体电解质的表面反应。通过防止反应产物迁移到块体电解质中来提供保护,该块体电解质然后可以以限制电池容量的方式发生反应,例如,与其他电活性材料或块体电解质发生反应。因此,这种表面反应或反应产物的趋势可以预测涂层将提供改善的电池性能的可能性。

[0108] 如上所述,使用本发明可以涂覆任何电活性材料。可以将涂层施加到颗粒状,平面状和其他形状的电活性材料。以下实施例说明了涂层的用途并详述了使用本发明的方法。但是,本发明不限于实施例中详述的材料和方法。

[0109] 在水性电解质中,负极电活性物质通常是金属,例如锌和铝。作为使金属和水性电解质的腐蚀反应最小化的手段,锌合金化是本领域技术人员充分证明和理解的。在一个方面,铝也被合金化。将铝用特定元素合金化使表面活化。合金化的目的是通过破坏钝化层来减少氧化的超电势,并增加用于表面上的水的还原的超电势。被发现是有效的合金元素的是已知对于以纯净状态的氢气析出而言是不良的催化表面的那些。它们具有比铝更高的贵金属性,并且在铝中具有较低溶解度,诸如镓、铟、锡、铋、锰和铅。这些合金元素仅当以固溶体形式存在时才有效,否则它们倾向于以第二相微粒的形式沉淀并充当局部原电池。尽管这些合金元素在铝中具有非常小至零的溶解度,但固溶体可以通过诸如熔化随后快速淬火的方法产生,并且非平衡技术如快速凝固和球磨可以大大提高这些元素在铝中的溶解度极限。

[0110] 涂层可以包括导电添加剂组分,诸如炭黑组分、天然石墨组分、合成石墨组分、石墨烯组分、导电聚合物组分、金属微粒组分和/或其他类似的导电添加剂。导电添加剂提供穿过涂层的导电网络。

[0111] 在另一方面,本发明的特征在于用于电活性微粒的离子传导涂料组合物。

[0112] 聚合物组分和其他涂层组分的粒度对于均匀且薄的涂层很重要。通常,小的粒度,例如小于涂层的50%是期望的,并且小于10微米的微粒是优选的。

[0113] 粘合剂组分在以下实施例中详述,但不限于在此详述的种类或固化方法。粘合剂在特定的电池内需要是化学惰性的,并且可以在有或没有固化步骤的情况下起到提供粘聚的作用。有许多这样的粘合剂,它们通常用于电池工业中,并且是本领域技术人员已知的。

[0114] 如上所述,可以涂覆任何电活性材料,并且下面的实施例提供了涂层的用途的说明,并详细说明了使用本发明的方法。然而,本发明不限于实施例中详述的材料和方法。

[0115] 实施例9:Zn涂层

[0116] 使用方法(1)涂覆来自Everzinc的粒度小于100微米的合金化的锌粉,该方法包括与离子传导聚合物、导电添加剂和粘合剂的机械混合步骤以及固化步骤。将40克量的锌粉与1.0克的纳米级(小于1微米)IM聚合物、0.7克的导电添加剂和0.3克的粘合剂干混。然后将该混合物放入炉中,并在从炉中取出之前加热至 $>100^{\circ}\text{C}$ 但 $<400^{\circ}\text{C}$ 保持1小时。所得粉末通

过XPS分析。比较图6中未涂覆和经涂覆的材料光谱,可以看出,Zn信号显著降低,并被与离子传导聚合物相关的强信号所取代。由于XPS穿透深度限制为10nm,Zn信号的完全消失将表明至少10nm厚的聚合物层的完美覆盖。然而,仍然可看到一个小的Zn峰,这表明没有100%的Zn表面被覆盖,所得涂层厚度小于10nm厚,或者Zn离子已经扩散到涂层中。经涂覆的样品中的Zn峰高与未涂覆的材料中的Zn峰高的比较表明Zn表面覆盖率为至少90%。

[0117] 实施例10:

[0118] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(“NMP”)溶液中,使用浇铸到钛箔上的浆料浇铸技术,以PVDF作为粘合剂,将来自实施例9的经涂覆的Zn粉用于制备Zn负极。使用按原样的原始Zn粉以相同的方式制备对照Zn负极。使用以上两种类型的锌负极与普通类型的二氧化锰(“ MnO_2 ”)正极来构建2032纽扣电池。还通过浆料浇铸技术制备正极,该电极包含 MnO_2 、导电碳添加剂和作为粘合剂的PVDF。纽扣电池均充电至1.7V,并放电至0.8V。在图7中显示了根据本发明的未涂覆的Zn负极和经涂覆的负极的循环寿命。在经涂覆的锌的情况下,降低的容量衰减是明显的。

[0119] 实施例11:铝涂层

[0120] 通过首先与离子传导聚合物、导电添加剂和粘合剂混合并然后固化涂层来涂覆来自Phoenix Scientific Industries的铝合金粉末(与Mg、Sn、In和Ga合金化,并且具有小于38微米的粒度)。具体地,将40克的铝合金粉末与1.0克的纳米级IM聚合物、0.7克的导电添加剂和0.3克粘合剂干混。然后将该混合物放入炉中,并在从炉中取出之前加热至 $>100^\circ\text{C}$ 但 $<400^\circ\text{C}$ 保持1小时。

[0121] 图8中显示了经涂覆的材料的XPS光谱。涂层的作用与之前对Zn的描述相似,A1峰高降低,并被与涂层相关的峰代替。经涂覆对未涂覆的材料中的A1峰高的比较证实至少90%的表面覆盖率。

[0122] 实施例12:

[0123] 与实施例10中所述的程序相似,在NMP溶液中,使用浇铸到钛箔上的浆料浇铸技术,以PVDF作为粘合剂,将来自实施例11的经涂覆的Al粉制成Al负极。使用未涂覆的Al粉末以相同方式制备对照Al负极。使用以上两种类型的Al负极构建2032纽扣电池。锌箔用作负极极化扫描的对电极和参比电极。扫描速率为1mV/s。

[0124] 铝在碱性溶液中应显示出非常负的热力学电极电位。然而,实际上,由于自腐蚀,铝的开路电势比预期的更正。不受抑制的电解质中的纯铝不适合用作电极,因为其表面被钝化的氢氧化物层覆盖,从而产生了高的超电势。另外,由于水在优先部位减少,铝具有高腐蚀电流。在图9中显示了未涂覆和经涂覆的合金铝的动电位曲线。还出于参考目的显示了纯锌的曲线。相对于参比电极(饱和甘汞电极)显示开路电势(E_{corr})。经涂覆的铝粉显示出最高的耐腐蚀性,并且比锌更负几乎0.9伏。涂层的贡献由 ΔE_{corr} 箭头表示,并且大于0.35伏。

[0125] 二次正极电活性涂层:

[0126] 在该实施例中,详细描述了可以与水性电解质反应并因此具有非常有限的电化学容量的亚稳态电活性材料。

[0127] 实施例13:

[0128] 通过用干燥的臭氧/氧气混合物氧化无水固体 $\beta\text{-MnOOH}$ 粉末来合成新的合成锰氧

化物材料 ν - MnO_2 。反应在室温和标准压力下进行。在2摩尔当量的臭氧通过反应容器后,粉末的颜色从金属棕色变为钝灰色。

[0129] 臭氧氧化的机制可能涉及直接相互作用或通过自由基氧中间体进行。在后一种情况下,可以使用包含或产生自由基氧物质的其他气体代替臭氧(氧等离子体、OH、气态过氧化氢物质等)。

[0130] 通过用硫酸亚铁滴定证实Mn(III)氧化为Mn(IV),表明4.0的平均氧化态。通过将 ν -锰氧化物与由离子传导聚合物(来自实施例1)、导电碳和粘合剂材料组成的油墨或涂层充分混合来制备经涂覆的材料。在添加导电石墨之前,将混合物固化。添加石墨后,将材料充分干燥。将少量液体氢氧化钾溶液电解质添加到干燥的材料中以润湿混合物,并且将润湿的混合物压实并造粒以产生正极颗粒。

[0131] 实施例14:

[0132] 正极如下进行制备:将来自实施例13中的所制备颗粒与导电碳粉和粘合剂(以DMA或NMP作为溶剂的PVDF或Kynar PVDF)以所需比例混合,然后将其浆料浇铸到导电(例如金属、钛或不锈钢,其具有石墨底漆薄层,以降低集电极到正极的电阻)集电器上。然后将正极在80-120°C下干燥2-12小时,压延并切成纽扣电池所需的尺寸。

[0133] 使用上述正极制成标准的CR2032纽扣电池。对电极包括锌负极,该锌负极是通过将锌粉(超纯粉或合金粉)与固体离子传导聚合物(以下称为“锌负极”)、导电碳和PVDF粘合剂混合而以与正极相似的方式制得。使用非织造NKK隔板。电解质是25重量%至45重量%的KOH溶液或包含0.1M硫酸锰的2M硫酸锌电解质。

[0134] 用不含固体离子传导聚合物的正极构建对照电池。使用在1.9V至0.8V或0.2V之间,在3mA(1.7mA/cm²的电流密度)下的恒定电流充电和放电,使电池循环。如下图10所示的放电曲线显示了对照电池(没有固体离子传导聚合物)的非常低的比容量,而每个实施例12的电池递送450mAh/g(至0.2V)。考虑到3.65V的氧化态,这意味着几乎完全利用了第2电子。涂层的稳定作用可归因于阻碍高度可溶 ν - MnO_2 的溶解。我们认为,聚合物涂层有助于降低表面能并稳定亚稳的 ν - MnO_2 。

[0135] 氧化锂钴(LiCoO₂或“LCO”)涂层:

[0136] LCO是Li离子电池的常用正极材料。传统上,对比Li,其充电至4.2-4.3V,并且每摩尔可逆地传递0.5个电子。将LCO充电至更高的电势可以使比容量提高超过0.5e/mole。然而,它增加了不可逆的容量损失,并不利地影响电池循环寿命。

[0137] PPS和氯醌粉末以4.2:1摩尔比(基础聚合物单体与掺杂剂比率大于1:1)混合。然后将混合物在氩气或空气中在大气压于高温[高达350°C]下加热二十四(24)小时。观察到颜色变化,证实在聚合物-掺杂剂反应混合物中产生电荷转移络合物。然后将反应混合物再研磨至1-40微米之间的小平均粒度。然后将LiTFSI与反应混合物混合以产生合成的固体离子传导聚合物材料。通过差示扫描量热法(ASTM D7426(2013)中所述的“DSC”方法),玻璃态在低于材料熔融温度的温度范围的下方延伸至至少室温,在至少室温下发现离子传导率超过 1×10^{-4} S/cm。

[0138] 首先制备聚合物-碳油墨,然后用所述油墨涂覆LCO微粒,由此涂覆来自Umicore的LCO。为了制备油墨,将已知量的纳米级固体离子传导聚合物和水合并,使得固体含量在7至20重量%之间。使用高剪切混合法向该混合物中加入各种比例的已知量的碳导电添加剂

(石墨烯、石墨、炭黑、碳纳米管)。在高剪切混合过程期间,粘合剂被添加并且可以包括相关的固化剂。所得材料可以称为聚合物涂覆的LC0 (PC LC0)。

[0139] 方法1:

[0140] 将14.3克量的聚合物-碳油墨和14.4克量的去离子水加入到行星式离心混合机中。向同一混合器中加入100.00克LC0 (Umicore)。将该材料在行星式离心混合机上以2000rpm混合5分钟。然后将这种材料放入70-90℃的烘箱中干燥过夜。干燥后,将PC LC0穿过80目不锈钢筛。

[0141] 方法2:

[0142] 使用KG-5混合器 (Key International, Inc) 将聚合物-碳油墨喷涂到LC0表面上。将300.0克量的LC0 (Umicore) 添加到1升混合碗中。密封混合碗,并打开主叶轮以开始混合。使用液体注射口来喷射43克的聚合物-碳油墨。注射所有涂层油墨后,打开第二高速斩波器,以使混合物破碎并粒化。获得所需的颗粒大小后,将混合物从碗中取出并在70-90℃的烘箱中干燥过夜。干燥后,将PC LC0穿过80目不锈钢筛。在干燥之前,在该实验中的PC LC0包含约12重量%的涂层。

[0143] 电极涂层、电池制造和评估:

[0144] 在行星式离心式混合机 (Thinky ARE-310) 中,将PC LC0与炭黑、聚偏二氟乙烯 (PVdF) 粘合剂、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和固体电解质粉末混合,以制备正极浆料。或者,可以将PC LC0在顶置式混合器、真空行星式混合器或类似物中混合。

[0145] 使用下拉刀片 (刮片) 涂覆机将正极浆料浇铸到电池级铝合金箔 (1060H18, Targray) 上,然后在对流烘箱中于110℃下干燥4小时,以形成PC LC0正极复合材料。将PC LC0正极复合材料涂覆至约1mAh/cm²面积负载。或者,正极浆料可以以卷对卷构造分批或连续地涂覆,例如通过接触 (反逗号、缝隙染色、挤出) 或非接触 (气动喷涂、电喷涂) 技术,利用通过对流、红外、真空烘箱等进行的互补干燥。

[0146] 以与上述关于PC LC0复合正极相同的方式,将对照正极复合材料涂覆在电池级铝合金箔 (1060H18, Targray) 上。对照正极复合材料不包含PC LC0,而是包含与IMPC LC0来自同一制造商批次的LC0,以比较IM聚合物-涂层材料的效果。使用PC LC0正极复合材料和对照正极复合材料来组装电池。电池包含在4mil的聚酯薄膜封套内部的电池组。使用铝合金箔上的正极复合材料圆形冲头和在铜箔 (Honjo) 上涂覆并轧制的20μm厚的锂金属 (Honjo) 将IM专有的聚合物电解质隔板夹在中间。将聚合物电解质隔板夹在中间,使得锂金属与隔板的一侧相邻并且正极复合材料与与锂金属相对的隔板相邻,以构成子组件。子组件进一步被0.5mm厚的圆形不锈钢冲头夹在中间,使得一个不锈钢冲头与正极复合材料的铝合金箔接触,并且另一不锈钢冲头与锂金属的铜箔接触以形成堆叠体。每个不锈钢冲头都焊接到金属接片上,以使位于聚酯薄膜封套外部的引线能够与堆叠体接触。在将堆叠体放置在聚酯薄膜封套内后,在1atm的压力下使用热将电池组密封在聚酯薄膜封套内。每个金属接片的一部分被一条修复的密封带包封,该密封带协同定位并延伸到每个金属接片与聚酯薄膜封套的密封件相交处,以确保气密性和液密性。焊接的金属接片定位成在电池的内部和外部之间进行协商,并使电流流入堆叠体。

[0147] 将以上述方式制造的电池连接到包括可控恒定电流负载和电压探针的电池测试仪 (LANDT)。当在C/20的电流 (在20小时内将电池充电至155mAh/g活性材料的容量所需的估

计电流)下对每个电池充电和放电3次时,监测施加的电压和电流。将电池从开路电压充电到高电压极限,然后在首次循环期间放电到低电压极限。在第二和第三循环期间,电池在高电压极限和低电压极限之间循环。包含裸LCO活性材料的电池分为两批,具有4.4V高电压极限的第一批,和具有4.3V高电压的第二批。第一批和第二批均具有3V的低电压极限。包含IMPC LCO活性材料的电池具有3V的低电压极限,和4.4V的高电压极限。从三个循环中,确定了初始性能指标(汇总于下面的图6中)。

[0148] 参考图11,发现具有4.4V高电压极限的包含裸LCO的电池比具有3.0V低电压极限的包含裸LCO的电池具有更低的首次循环库伦效率(首次循环效率)和更低的放电容量。在一些实施方案中,这表示具有4.4V高压极限的包含裸(未涂覆)LCO的电池发生了降解(即,不期望的,寄生的电化学反应)。相反,与具有4.4V高电压极限的包含裸LCO的电池相比,包含PC LCO的电池显示出增加的放电容量和首次循环库伦效率。

[0149] 实施例15:

[0150] 在该实施例中,对平面的锂金属片进行了涂覆。经涂覆的锂金属是无支撑地预层压在金属集电器上,或预层压在经处理的铜上,以产生零锂集电器(用于预充电的负极)。该涂层由粘合剂、固体聚合物电解质粉末组成,该固体聚合物电解质粉末具有在室温下大于 10^{-5}S/cm 的离子传导率和小于10微米的粒度。在图12(a)的表中详细描述了离子传导微粒的粒度分布。涂层还可包含盐或添加剂以改变机械或电化学性能,并且具有小于100微米的厚度。混合以下成分以形成均匀的浆料:在具有60%目标固体含量的NMP中制备含80%固体聚合物电解质的20%PVDF(粘合剂)。使用刮片涂覆锂金属箔(20微米,在8微米Cu上),然后在室温下真空干燥24小时。使用了NMP,但是不限制溶剂,并且可以选择其他溶剂以与锂金属相容。可以通过刮片、狭缝模头或其他类似的涂覆方法进行涂覆。以这种方式,可以通过涂覆锂电来制备具有调整的结构和化学功能的多层涂层。

[0151] 在图12(b)中显示的在铜箔上制备的干燥涂层的表面形态和粗糙度显示了相对完整,一致且光滑的涂层。

[0152] 在相应图12(c)和12(d)中显示的在铜箔上制备的涂层的自顶向下和横截面扫描电子显微照片显示了完整的涂层,其厚度一致并且具有光滑的顶表面。

[0153] 实施例16:

[0154] 使用经涂覆和未涂覆的锂金属负极,以及NCM811正极和由离子传导聚合物电解质制成的隔板(和阴极电解质)来构造固态电池(每个构造2个电池)。图13(a)显示了阻抗曲线,并且图13(b)显示了电池性能图,该电池性能图显示了放电容量(每个循环)、循环次数和库伦效率(CE%)。尽管经涂覆的电池的阻抗似乎受到影响,但库伦效率并未受影响。与在循环13之后失效的经涂覆电池不同,经涂覆的电池在循环22之后继续循环。

[0155] 实施例17:

[0156] 进行室温实验以确定涂层的基本性能。使用DC测量来测量涂层的电子电导率。将涂层的粒料(在本文所述的各实验中产生)放置在阻挡电极之间,并确定为 1×10^{-3} 至 $3 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 。还使用电化学阻抗谱(EIS)测量来测量涂层的离子传导率。将涂层的粒料(在本文所述的各种实验中产生)放置在阻挡电极之间,并使用交流阻抗测量,确定为在 4×10^{-3} 和 $9 \times 10^{-2}\text{S/cm}$ 之间。通过产生涂层的膜并将其放置在包含氢氧化钾的两个隔室之间,来测量氢氧根离子(OH⁻)的扩散率。通过膜分隔的两隔室电池中的pH监测显示,扩散率在 2×10^{-10} 和 $2 \times$

$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间。根据两隔室实验,计算出相应的摩尔极限电导率为 0.001 至 $0.05 \text{ S m}^2/\text{mol}$; $5 \text{ M [OH}^-]$ 的相应电导率为 0.05 至 0.3 S/cm 。

[0157] 尽管这里已经根据某些优选实施方案详细描述了本发明,但是在不脱离本发明的精神的情况下,本领域技术人员可以对其进行修改和改变。因此,意图仅由所附权利要求的范围限制,而不是由描述本文所示实施方案的细节和手段限制。

[0158] 应该理解,可以在不脱离本发明的概念的情况下对组合物、制品、装置、系统和方法进行变化和修改,并且还应当理解,这些概念意在由以下权利要求覆盖,除非这些权利要求以其语言另外明确指出。

[0159] 在不脱离本发明的精神和基本特征的情况下,本发明的许多其他实施方案是可能的。如这里所讨论的实施方案应被认为仅在所有方面都是示例性的而不是限制性的。所附权利要求指示本发明的范围而不是前述描述。

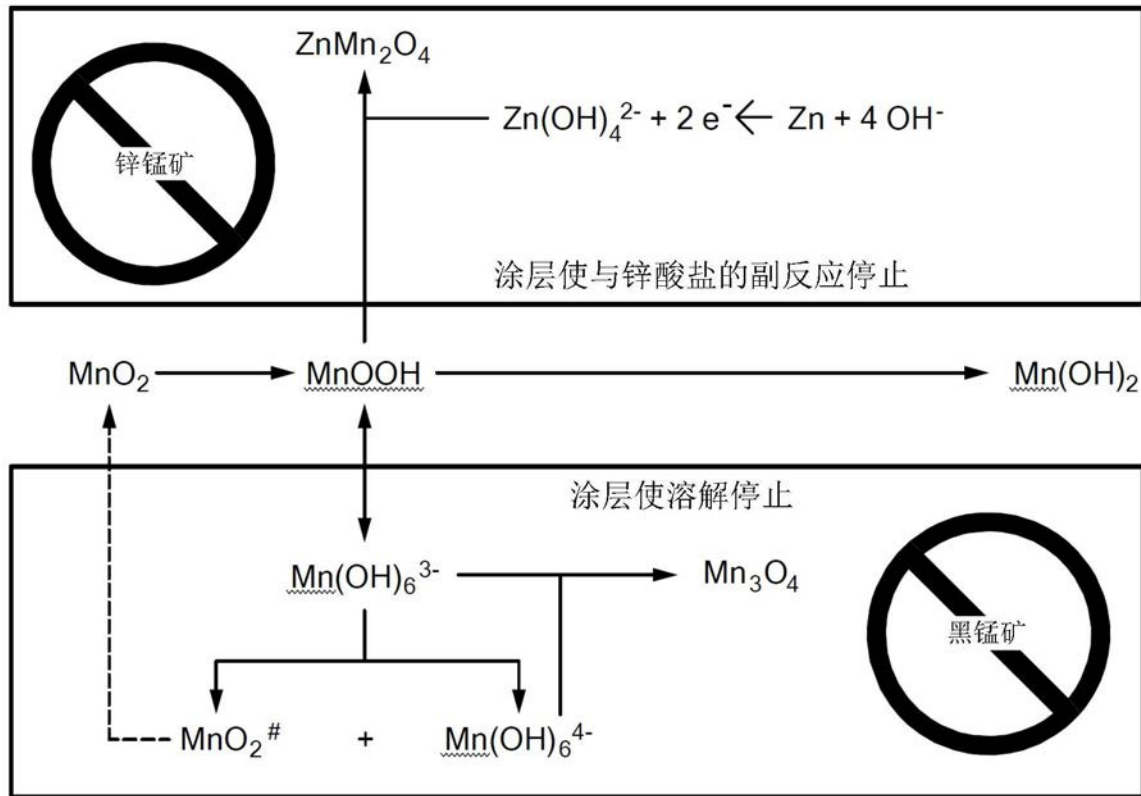
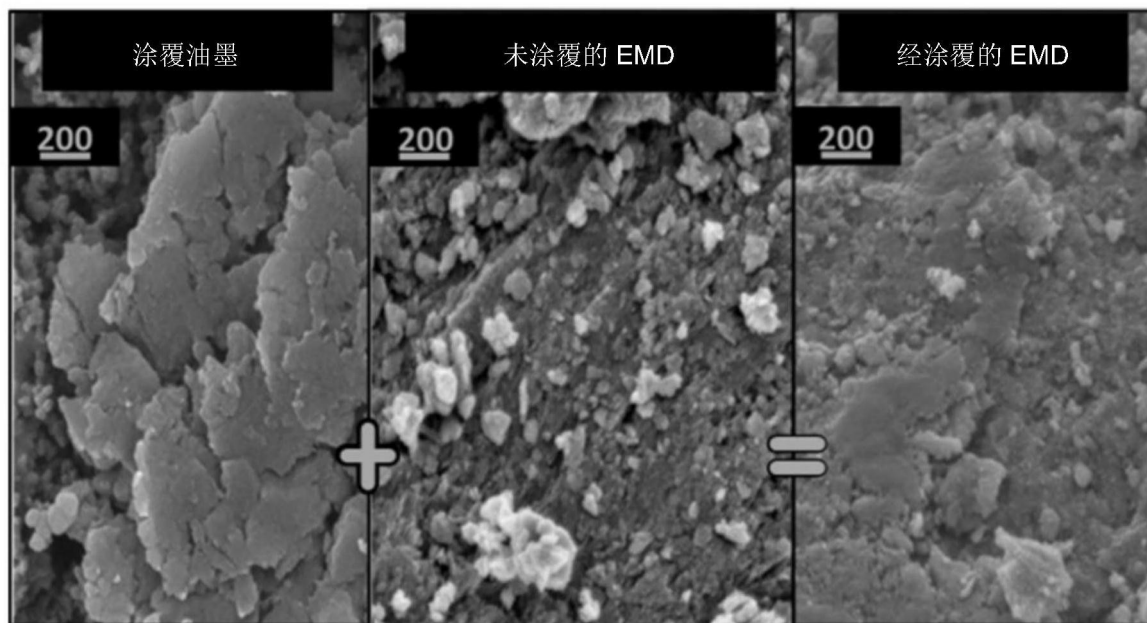


图1



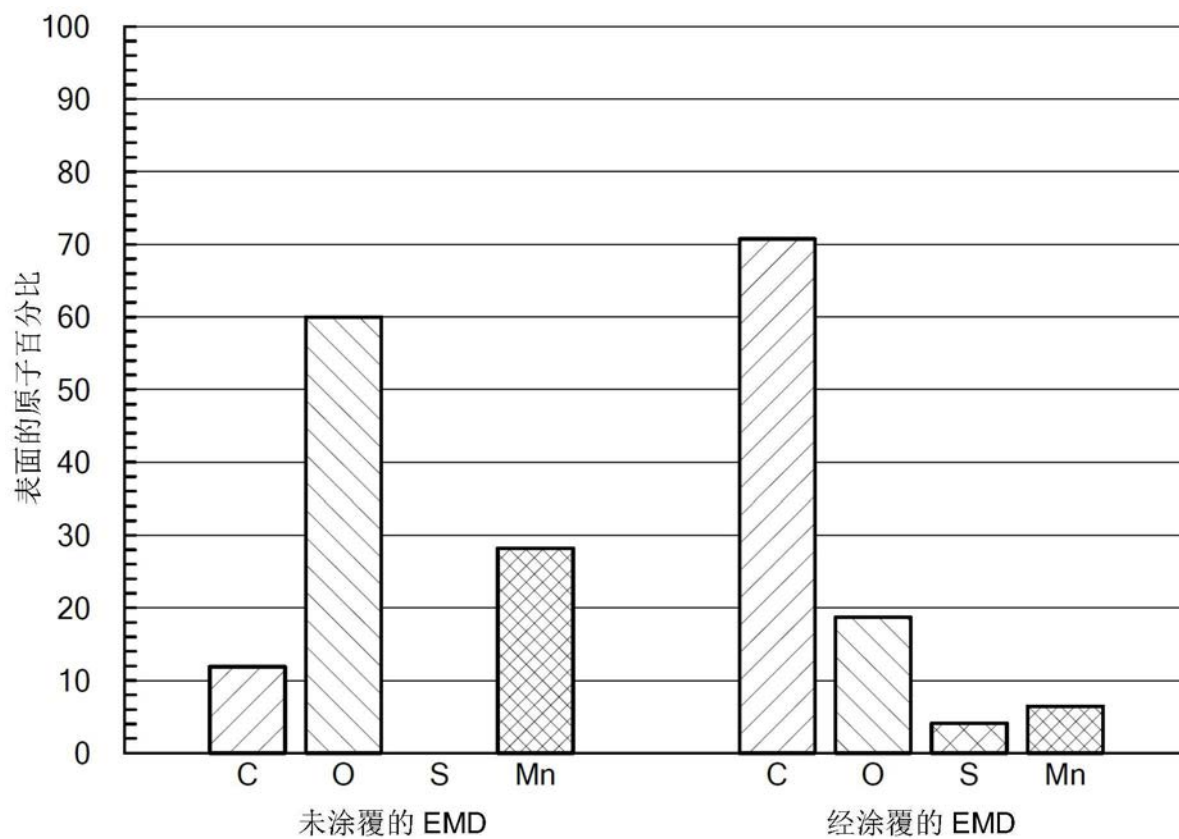
亚微米厚的薄片

粗糙的颗粒状表面

聚合物薄片涂覆的
粗糙的 EMD 表面

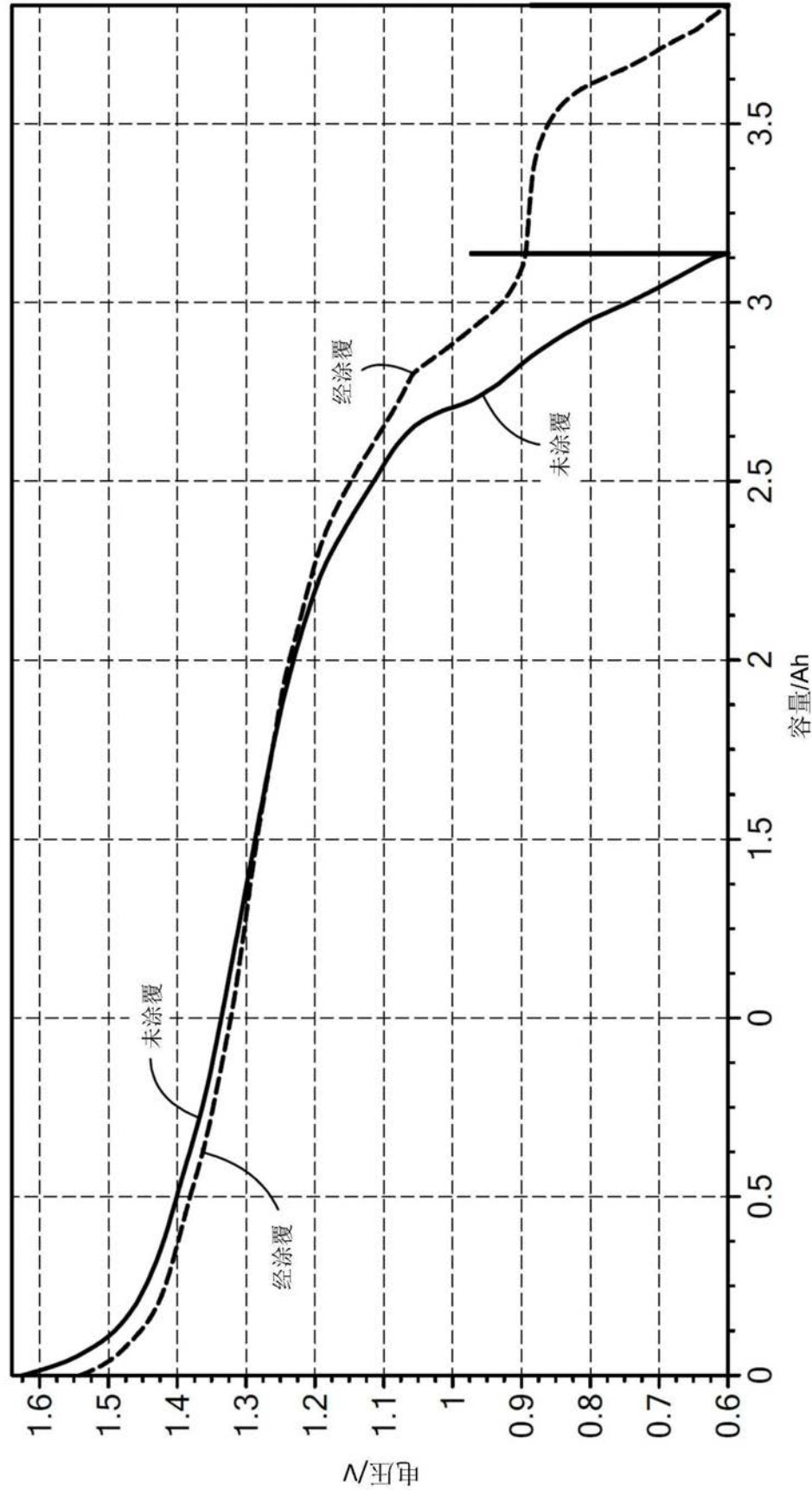
干燥的涂层或油墨、未涂覆的 EMD 微粒或粉末及用涂层或油墨涂覆之后的
EMD 微粒或粉末的代表性 SEM 图像

图2



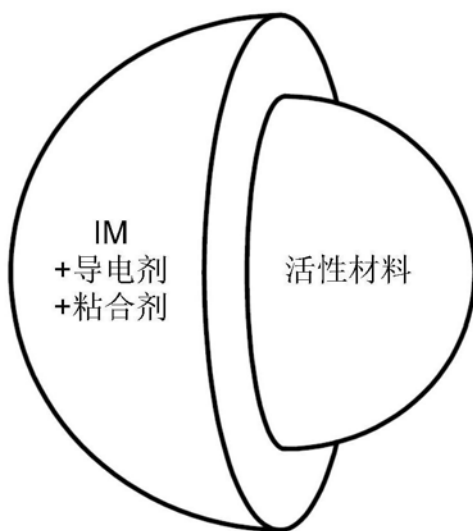
未涂覆相对经涂覆的 EMD 材料的代表性 XPS 结果。结果表明 EMD 材料具有 76% 的表面覆盖率，其中涂层的厚度大于 10 nm。

图3



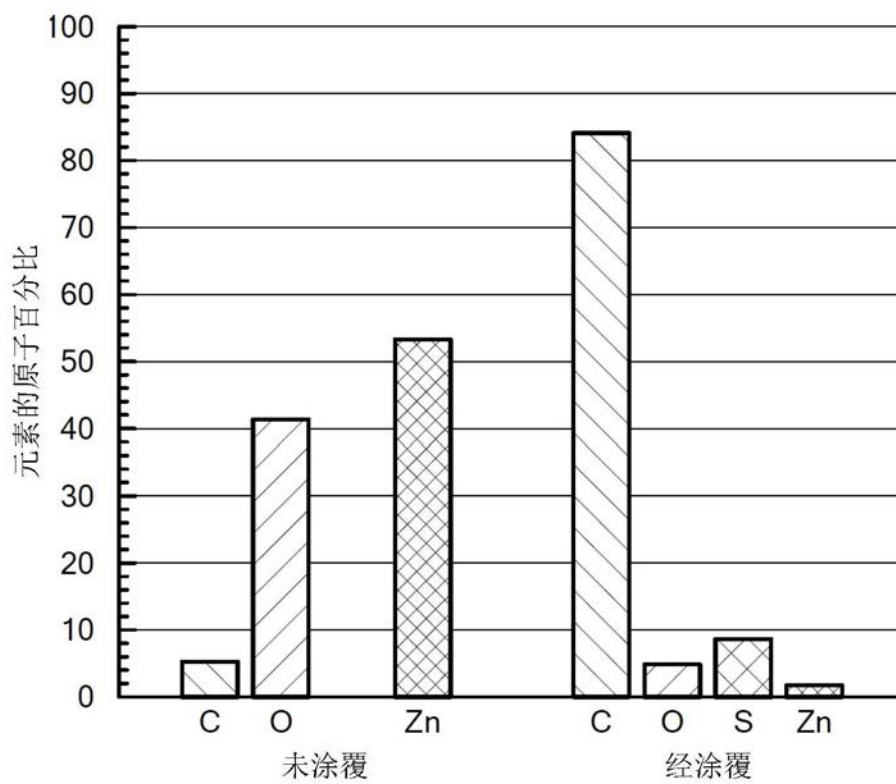
30 mA 放电. 经涂覆 - 具有经涂覆的锰氧化物的 AA 电池. 未涂覆 - 具有未涂覆的锰氧化物的商业 AA 电池.

图4



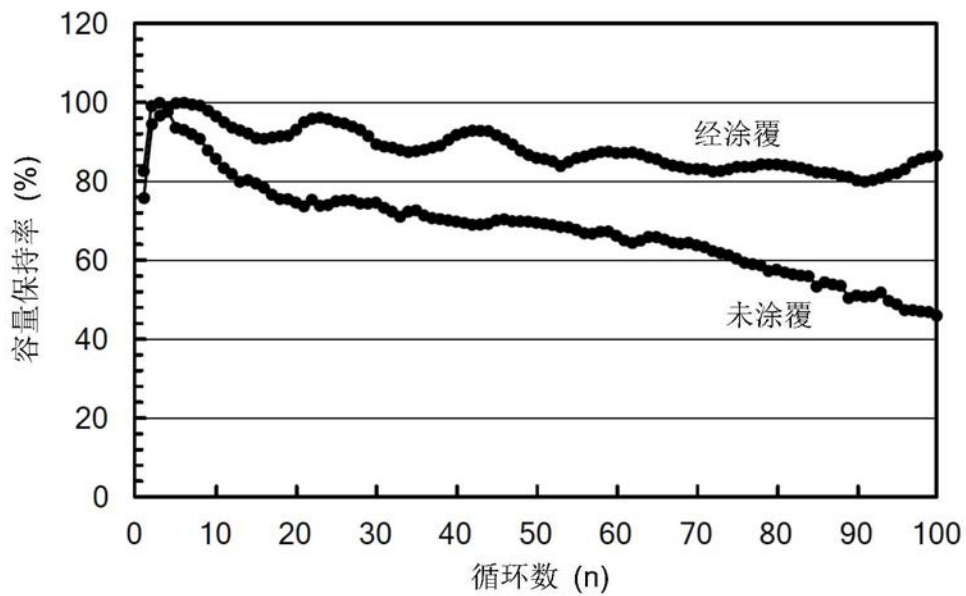
涂层概念的示意图

图5



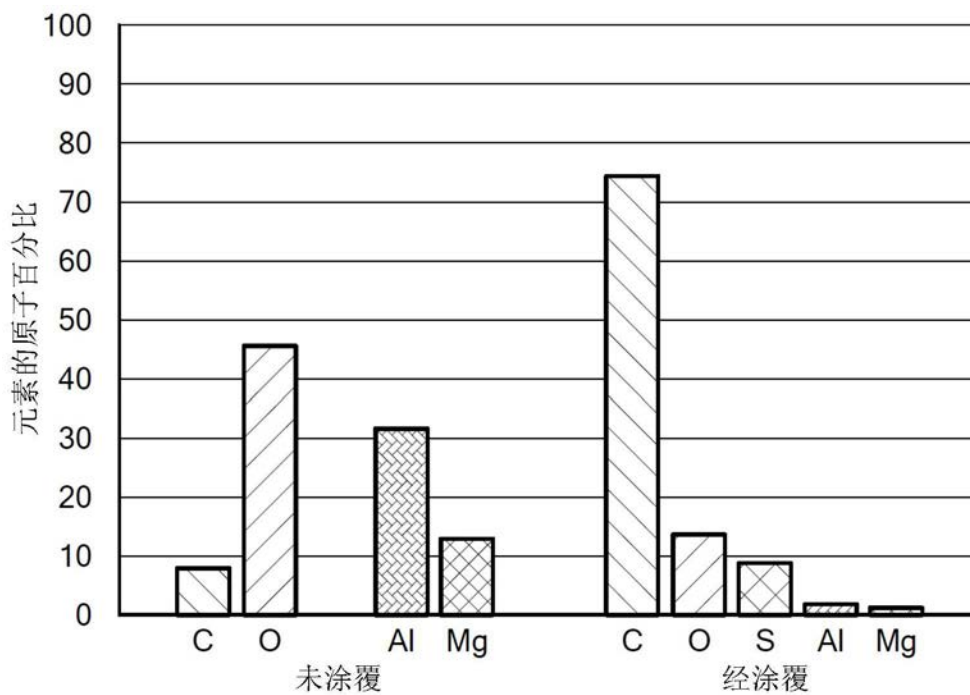
未涂覆和经涂覆的 Zn 粉末的 XPS 谱

图6



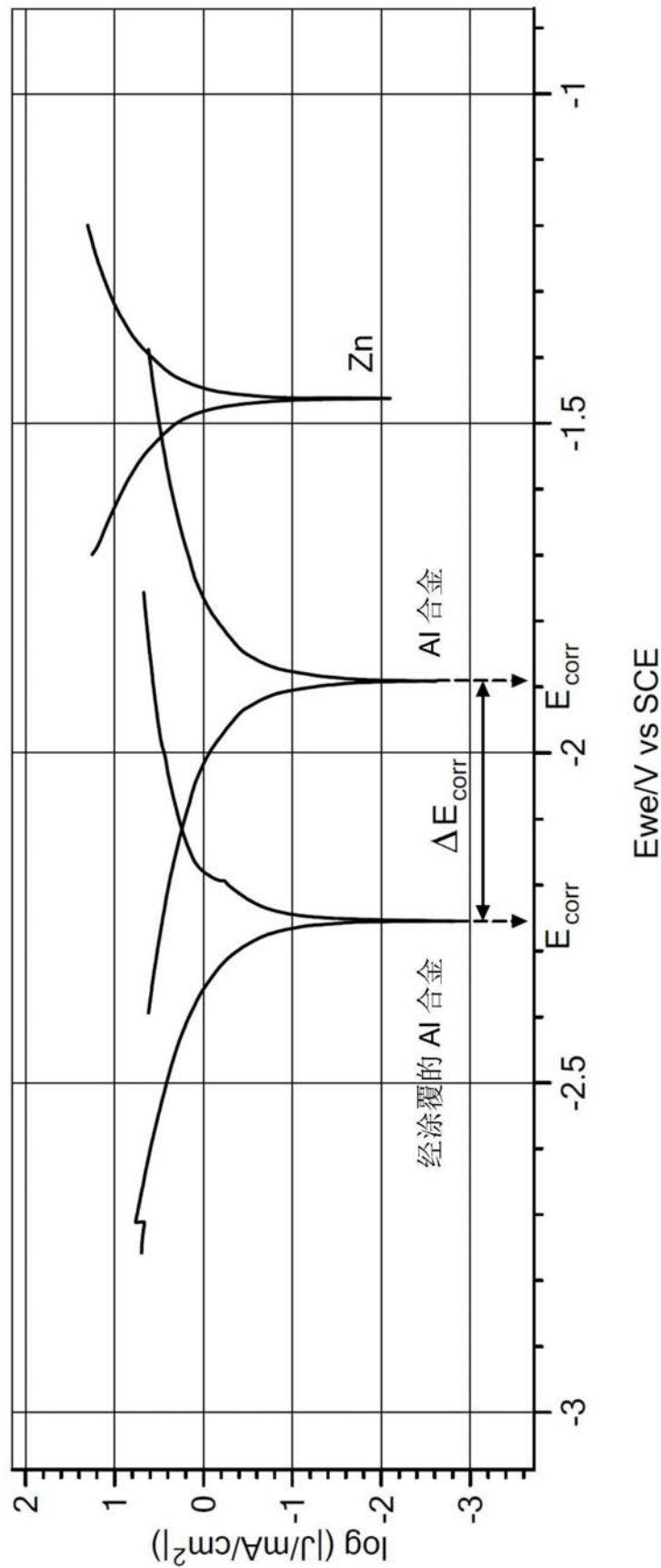
具有未涂覆（下曲线）和经涂覆（上曲线）的 Zn 的 2032 钮扣电池的循环寿命

图7



未涂覆和经涂覆的 Al 粉末的 XPS 谱

图8



未涂覆和经涂覆的 Al 合金电极的 Tafel 曲线。在 1 M KOH 中以 1 mV/s 的扫描速率进行电位动力学测量。
腐蚀电位的负向移动表明由于涂层实现了改善的耐腐蚀性。

图9

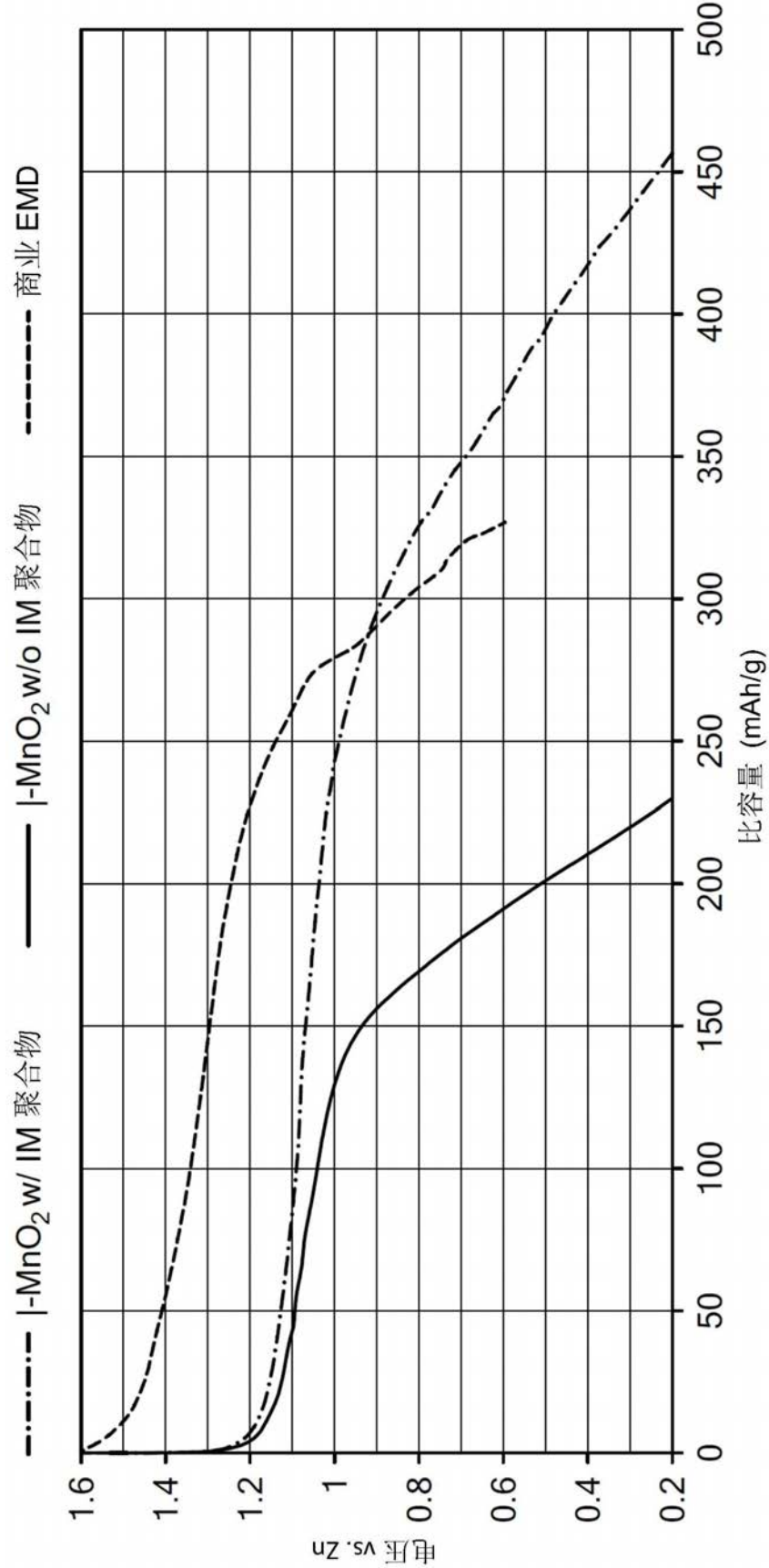
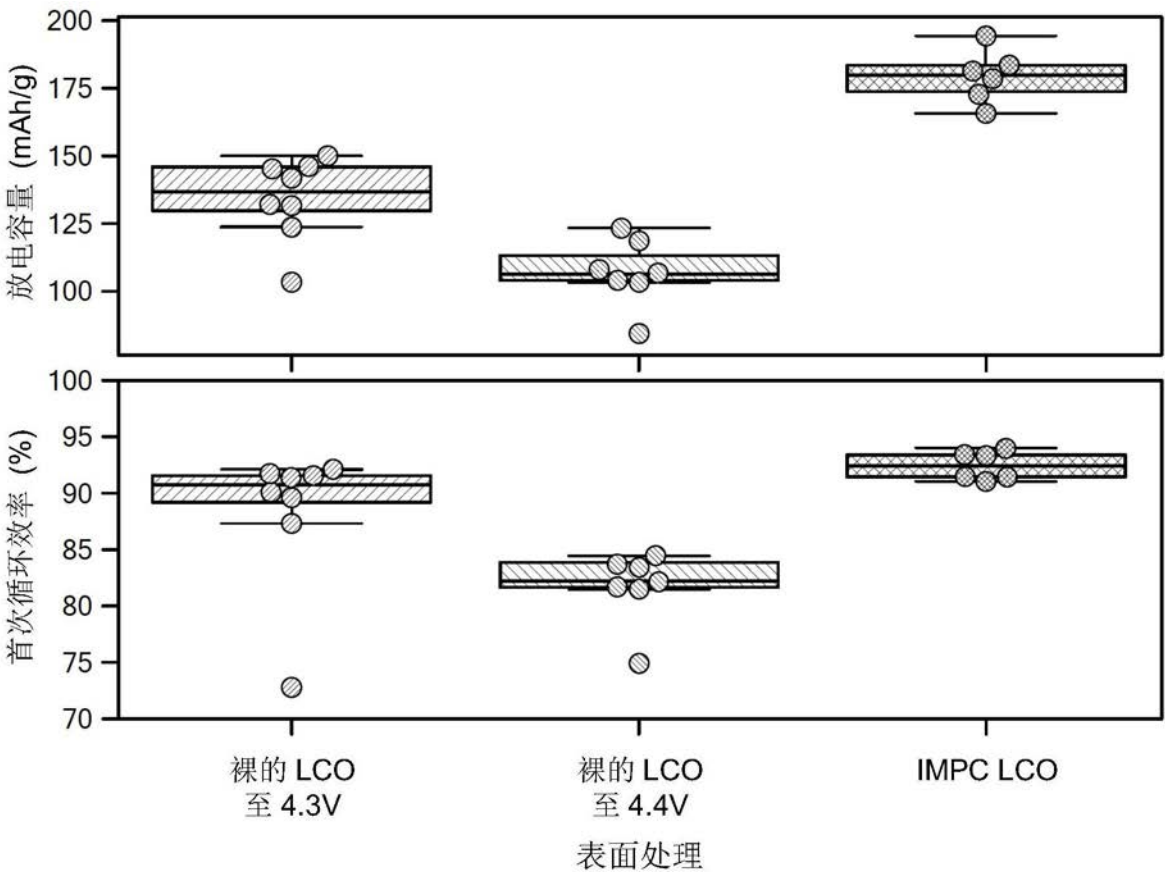


图10



具有锂金属负极、聚合物电解质隔板和 LCO-聚合物电解质复合正极的电池的覆盖有沼泽图的箱须图。

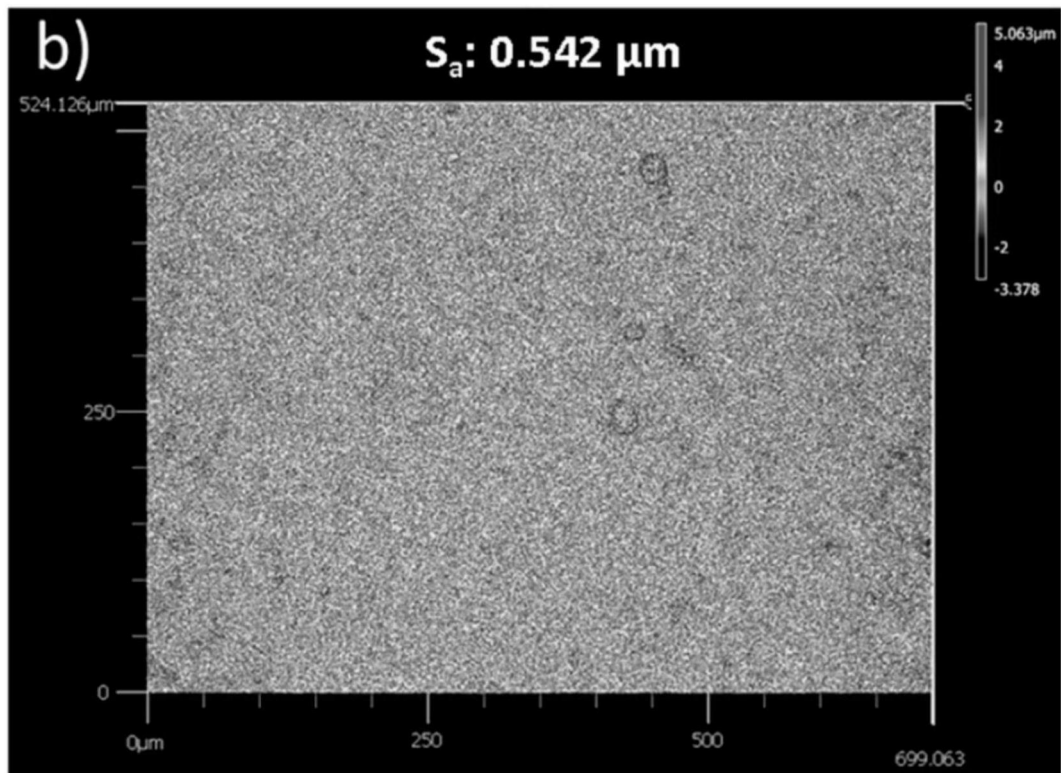
包含 PC LCO 的电池显示出改善的首次循环效率和放电容量（每单位质量活性材料的可逆容量；取自电池的第 3 次放电）

图11

分布	尺寸 (μm)
D10	0.493
D50	1.157
D90	2.604

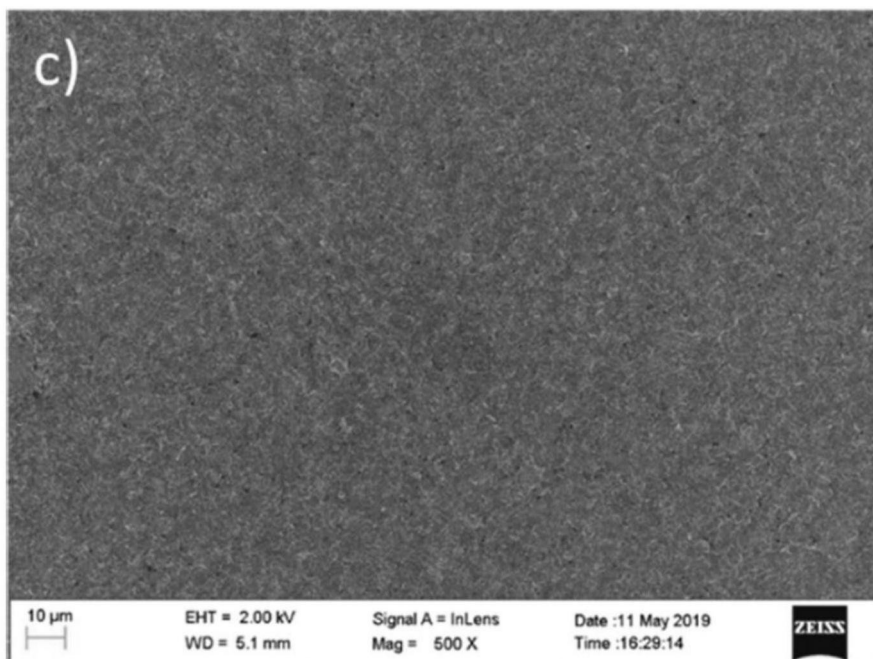
固体聚合物电解质的粒径分布

图12a



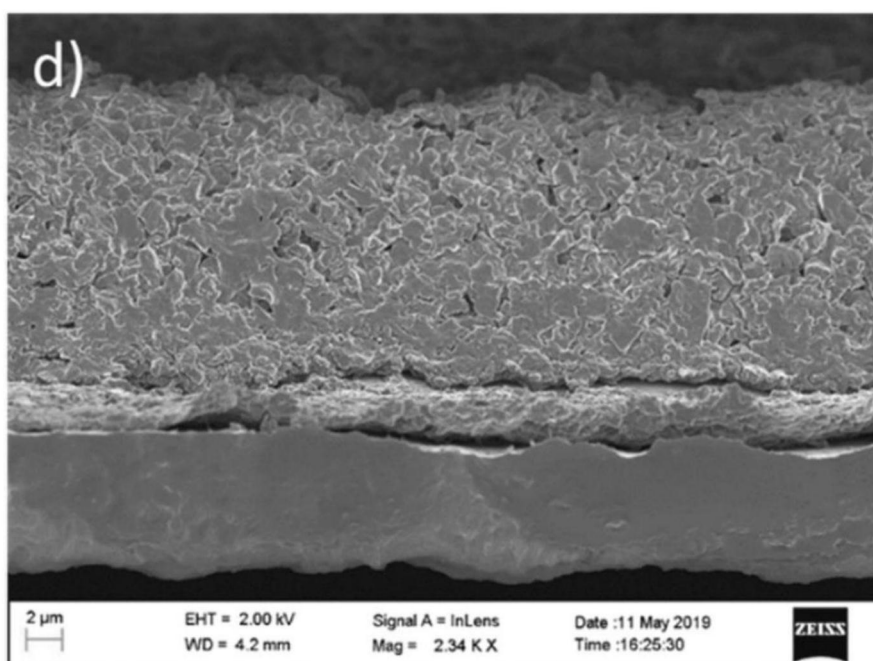
在铜箔上制备的干燥涂层的表面形态和粗糙度

图12b



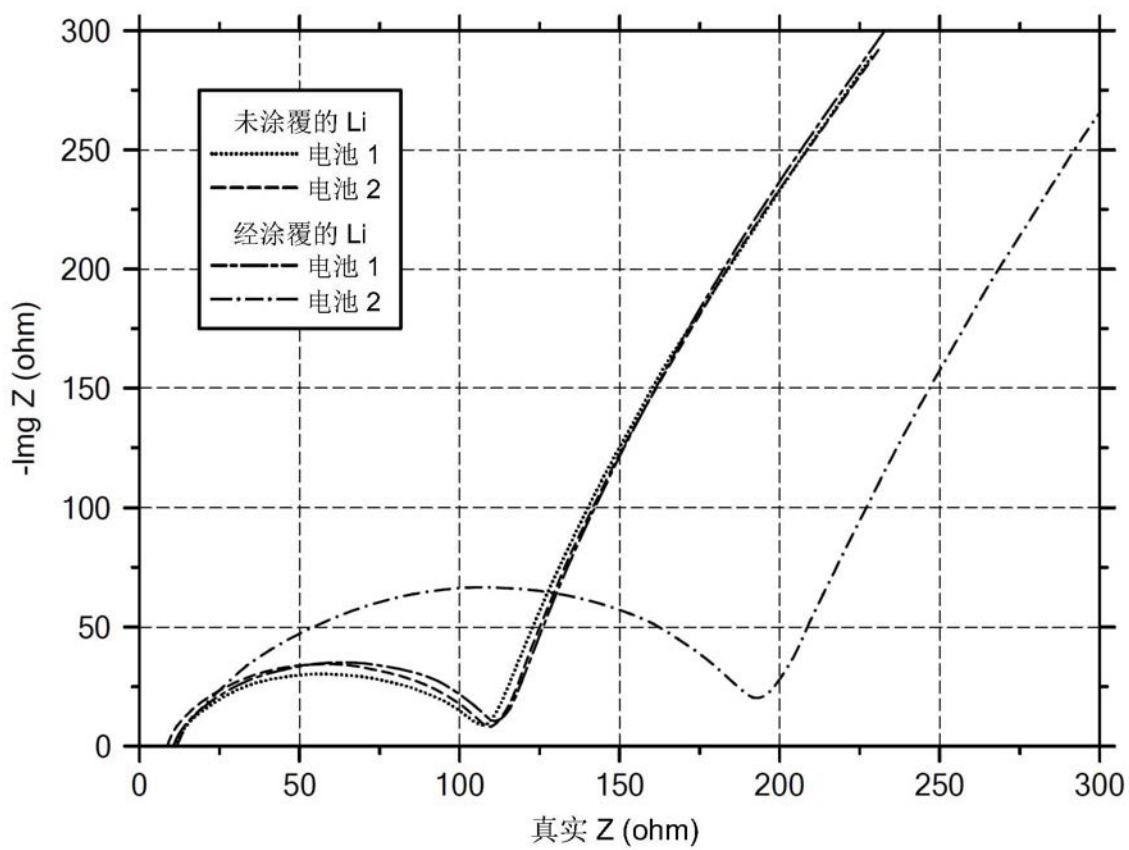
在铜箔上制备的涂层的上下截面的扫描电子显微照片

图12c



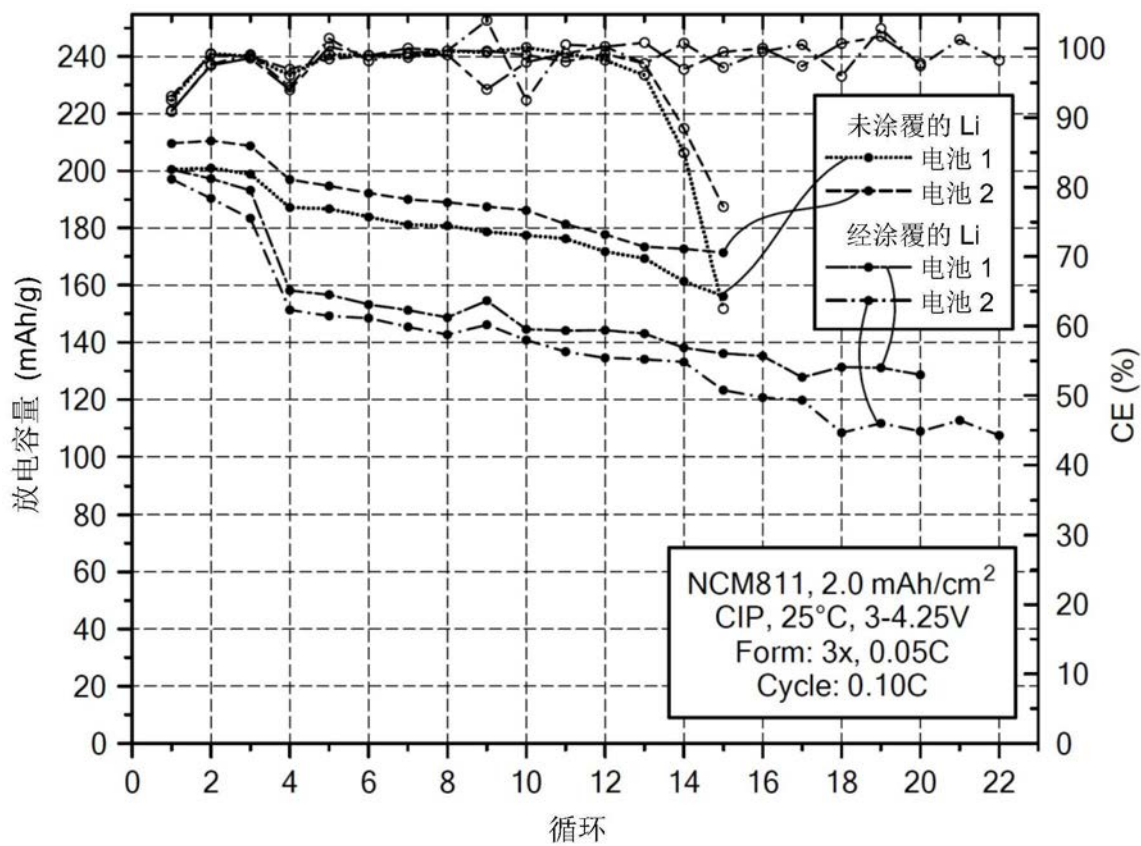
在铜箔上制备的涂层的横截面的扫描电子显微照片

图12d



未涂覆和经涂覆的 Li 金属电池的电化学阻抗谱

图13a



Li/PE/NCM811 电池中未涂覆和经涂覆的 Li 电池的循环性能

图13b