



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110870104 A

(43)申请公布日 2020.03.06

(21)申请号 201880046808.X

(22)申请日 2018.05.14

(30)优先权数据

62/508,373 2017.05.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/032501 2018.05.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/213160 EN 2018.11.22

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达

(72)发明人 T·吴 M·J·佩勒里特

K·W·艾伯曼 X·马 L·刘

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.

H01M 4/02(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/06(2006.01)

H01M 4/12(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

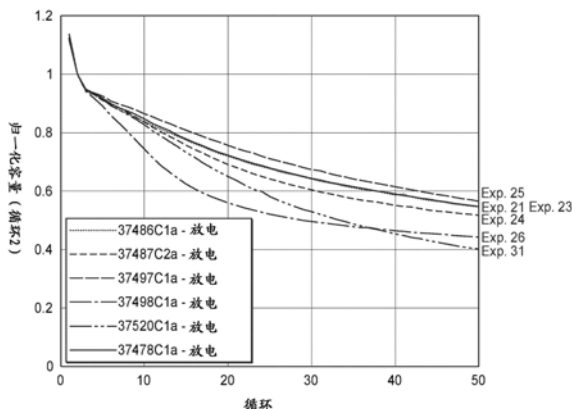
权利要求书2页 说明书24页 附图3页

(54)发明名称

用于电化学电池的材料及其制造和使用方法

(57)摘要

一种负电极组合物,其包含含硅材料和含交联聚合物的涂层,其包围该含硅材料的至少一部分。该含交联聚合物的涂层包含(共)聚合物,该(共)聚合物源自包含羧基或羧酸酯基的一种或多种乙烯基单体的聚合。



1. 负电极组合物,其包含:
含硅材料;和
含交联聚合物的涂层,其包围该含硅材料的至少一部分;
其中该含交联聚合物的涂层包含(共)聚合物,该(共)聚合物源自包含羧基或羧酸酯基的一种或多种乙烯基单体的聚合。
2. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该乙烯基单体包含可交联乙烯基单体。
3. 根据权利要求2所述的负电极组合物,其中该乙烯基单体包含丙烯酸、丙烯酸锂、丙烯腈、丙烯酸烷基酯或乙烯基膦酸。
4. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中可交联乙烯基单体衍生单元在该(共)聚合物中的存在量大于5wt%,基于该(共)聚合物的总重量计。
5. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该乙烯基单体包括一种或多种单官能的乙烯基单体。
6. 根据权利要求4所述的负电极组合物,其中单官能的乙烯基单体衍生单元在该(共)聚合物中的存在量大于75wt%,基于该(共)聚合物的总重量计。
7. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该乙烯基单体包括一种或多种非离子单官能的乙烯基单体。
8. 根据权利要求6所述的负电极组合物,其中非离子单官能的乙烯基单体衍生单元在该(共)聚合物中的存在量小于30wt%,基于该(共)聚合物的总重量计。
9. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中交联(共)聚合物源自化学结构(I)所示的一种或多种硅烷官能单体的聚合,
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-\text{Si}(\text{X})_x\text{R}^2_{3-x} \quad (\text{I})$$

其中 R^1 是共价键或选自以下的二价连接基团:亚烷基、亚芳基、亚烷芳基和亚芳烷基,其任选地用一个或多个杂原子或含杂原子结构部分取代; X 是选自 C_1 - C_4 烷氧基的可水解基团; x 是0、1、2或3;和 R^2 是 C_1 - C_4 烷基。
10. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该含交联聚合物的涂层的存在量是0.1-10wt%,基于该负电极组合物中的该含硅材料和该含交联聚合物的涂层的总重量计。
11. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该负电极组合物作为干燥组合物存在,其包含小于5wt%的液体,基于该负电极组合物的总重量计。
12. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其进一步包含包围该含硅材料的至少一部分的第二涂层,其中第二涂层包含导电材料。
13. 根据权利要求12所述的负电极组合物,其中第二涂层包含炭黑。
14. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该负电极组合物包含颗粒,该颗粒包含该含硅材料和该含交联聚合物的涂层,和其中该颗粒的 D_{10} 大于 $0.7\mu\text{m}$ 和 D_{90} 小于 $15\mu\text{m}$ 。
15. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该负电极组合物包含聚集体颗粒,该聚集体颗粒包含该含硅材料和该含交联聚合物的涂层,和其中该聚集体颗粒的 D_{10} 大于 $2.5\mu\text{m}$ 和 D_{90} 小于 $50\mu\text{m}$ 。
16. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其中该含硅材料包含颗粒,该颗粒具有式: $\text{Si}_x\text{M}_y\text{C}_z$,其中 x 、 y 和 z 表示原子%值,和(a) $x+y+z=100\%$; (b) $x>2y+z$; (c) x 和 y 大于0; z 等于或大于0;和(d) M 是铁和任选的一种或多种金属,该一种或多种金属选自:锰、钼、铌、钨、钽、

铜、钛、钒、铬、镍、钴、锆和钇。

17. 根据权利要求16所述的负电极组合物,其中 $65\% \leq x \leq 85\%$, $5\% \leq y \leq 20\%$, 和 $5\% \leq z \leq 15\%$ 。

18. 根据权利要求16-17中任一项所述的负电极组合物,其中该颗粒的平均尺寸是0.1-10 μm 。

19. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其进一步包含1-80wt%的量的石墨,基于该负电极组合物的总重量计。

20. 根据权利要求1所述的负电极组合物,其进一步包含粘合剂,其中该含交联聚合物的涂层的聚合物在该粘合剂中的存在量小于50wt%,基于该粘合剂的总重量计。

21. 负电极,其包含:

根据权利要求1所述的负电极组合物;和
集电器。

22. 电化学电池,其包含:

根据权利要求19所述的负电极;
正电极,其包含含锂的正电极组合物;和
含锂的电解质。

23. 电子装置,其包含根据权利要求20所述的电化学电池。

24. 含水分散体,其包含:

根据权利要求1所述的负电极组合物;
石墨;
粘合剂;和
水。

25. 制造电化学电池的方法,该方法包括:

提供正电极,其包含含锂的正电极组合物;
提供根据权利要求19所述的负电极;
提供含锂的电解质;和
将正电极、负电极和电解质引入电化学电池中。

用于电化学电池的材料及其制造和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于电化学电池(例如锂离子电池组)的负电极的组合物及其制备和使用方法。

背景技术

[0002] 不同的组分已经引入来用于锂离子电池组的负电极中。这样的组分描述在例如美国专利申请公布2008/0187838,美国专利申请公布2009/0087748,美国专利申请公布2012/0270103,美国专利8,669,008,美国专利申请公布2014/0242461,美国专利申请公布2016/0093879,美国专利申请公布2015/0064552,美国专利申请公布2017/0040599, Angew.Chem.Int.Ed., 51:8762-8767, KR20150060513和JP2015103449中。

发明内容

[0003] 在一些实施方案中,提供了一种负电极。该负电极包含含硅材料;和包围该含硅材料的至少一部分的含交联聚合物的涂层。该含交联聚合物的涂层包含(共)聚合物,其源自包含羧基或羧酸酯基的一种或多种乙烯基单体的聚合。

[0004] 上面的发明内容并不意在描述本发明的每个实施方案。下面的说明书中还阐明了本发明的一个或多个实施方案的细节。将从说明书和权利要求书清楚地了解本发明的其他特征、目标和优点。

附图说明

[0005] 可以通过考虑下面的本发明的不同实施方案的详细说明,并且结合附图来更完全地理解本发明,其中:

[0006] 图1是使用本发明的实施方案制备的锂半电池的电化学循环结果的图。

[0007] 图2是使用本发明的实施方案制备的锂半电池的电化学循环结果的图。

[0008] 图3是使用本发明的实施方案制备的锂半电池的电化学循环结果的图。

具体实施方式

[0009] 电化学储能已经变成用于许多应用,包括网格存储、机动车辆和便携式电子装置的一项关键技术。锂离子电池组(LIB)是一种可行的电化学储能系统,这是由于它相对高的能量密度和良好的比率放电能力(rate capability)。为使工业相关的电池组应用例如机动车辆变得商业上大规模可行,令人期望的是降低锂离子电池组化学的成本。

[0010] 基于硅的高能量密度阳极材料已经被确定为用于应用例如机动车辆和手持电子器件的锂离子电池组降低成本和改进能量密度的一项手段。某些硅合金材料提供良好的颗粒形态(优化的粒度,低表面积)和高的首次循环效率,产生更高能量的电池(基于体积(Wh/L)和重量(Wh/kg)能量密度二者)。为了实现最大的Wh/L,硅合金在阳极中的重量百分比应当最大化。

[0011] 某些硅合金(例如电容大于1100mAh/g和密度是约3.4g/cc)在充放电循环中经历明显的体积变化(高至约140%或更大)。粘合剂选择,例如通常与石墨阳极(例如聚(偏氟乙烯))和苯乙烯-丁二烯-橡胶/羧甲基纤维素钠(SBR/Na-CMC)一起使用的那些,单独尚未被证实能够充分解决含有大于约15wt%硅合金的阳极中的体积变化问题。

[0012] 已经进行了各种尝试来解决使用基于硅的高能量密度阳极材料的挑战。例如,已经描述了将某些聚合物作为粘合剂与硅材料一起使用。但是,这些尝试每种均揭示了进一步的挑战,迄今阻止技术将基于硅的高能量密度阳极材料充分用于商业电池组中。例如,已经观察到一些聚合物过脆,过于亲水,或者表现出不足的附着性。或者,例如,一些聚合物导致高不可逆容量、降低的容量或降低的可能功率(power-capability)。此外,已经观察到当在用于将阳极材料涂覆到集电器上的浆料中混合时,或者当电池组循环时,这些材料中的许多没有保持与硅基阳极材料接触。

[0013] 已经进行了各种其他尝试,通过在活性材料的表面上施用聚合物涂层来解决使用基于硅的高能量密度阳极材料的上述挑战。但是,这些尝试每种也提出挑战,迄今阻止技术将基于硅的高能量密度阳极材料充分用于商业电池组中。例如,已经观察到聚合物在通常用于阳极配制物中的浆料组分中是不稳定的或可溶的。或者,例如,它们还导致高不可逆容量、降低的容量或降低的可能功率。总而言之,本发明涉及克服这些诸多的挑战。

[0014] 如本文中所使用,

[0015] 术语“(共)聚合物”指的是均聚物和共聚物;

[0016] 术语“(甲基)丙烯酸”指的是丙烯酸或甲基丙烯酸;

[0017] 术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;

[0018] 术语“(甲基)丙烯酰胺”指的是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺;

[0019] 术语“锂化物”和“锂化”指的是将锂添加到电极材料或电化学活性相的方法;

[0020] 术语“脱锂化物”和“脱锂”指的是从电极材料或电化学活性相中除去锂的方法;

[0021] 术语“充电”指的是向电池提供电化学能量的方法;

[0022] 术语“放电”指的是从电池中除去电化学能量的方法,例如当使用电池来进行所需工作时;

[0023] 表述“充放电循环”指的是这样的循环,其中电化学电池充满电,即该电池达到它的上限截止电压,并且阳极处于充电约100%的状态,随后放电来达到下限截止电压,并且阳极处于放电约100%的深度;

[0024] 表述“正电极”指的是电化学还原和锂化在整个电池的放电过程中发生的电极(经常称作阴极);

[0025] 表述“负电极”指的是电化学氧化和脱锂在整个电池的放电过程中发生的电极(经常称作阳极);

[0026] 表述“电化学活性材料”指的是包括单相或多相的材料,其可以在锂离子电池组中充放电过程中可能遇到的条件下(例如0V-2V的电压,相对于锂金属)与锂进行电化学反应或形成合金;

[0027] 术语“合金”指的是包含在任何或全部金属或类金属的两种或更多种的材料;

[0028] 表述“链接的杂原子”表示非碳的原子(例如氧、氮或硫),其键合到碳链中的碳原子来形成碳-杂原子-碳链;和

[0029] 如本文中所使用,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物,除非上下文另有明确指示。作为本说明书和所附实施方案中所使用,术语“或”通常以它包括“和/或”的含义使用,除非上下文另有明确指示。

[0030] 如本文中所使用,用端点表示的数字范围包括该范围内所纳入的全部数字(例如1-5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0031] 除非另有指示,否则表示说明书和实施方案中所用的量或成分,性能测量等的全部数字在全部情况中被理解为被术语“约”修饰。因此,除非另有相反指示,否则前述的说明书和所述实施方案列表中所述的数字参数可以根据利用本发明教导的本领域技术人员所寻求获得的所需性质而变化。最起码地,并非尝试使用等价原则来限制要求保护的实施方案的范围,每个数字参数应当至少按照记录的有效数字和应用四舍五入技术来解释。

[0032] 在一些实施方案中,本发明涉及适用于二次锂电化学电池(例如锂离子电池组)的电极组合物。通常,电极组合物(例如负电极组合物)可以包含电化学活性材料,其包括(i)含硅材料;和(ii)位于合金材料的表面上(例如位于含硅材料的颗粒的外表面上)的含交联聚合物的涂层。

[0033] 在一些实施方案中,电化学活性材料可以包括含硅材料。含硅材料可以包括元素硅、氧化硅、碳化硅或含硅合金。在一些实施方案中,含硅材料的体积容量可以大于1000, 1500, 2000或2500mAh/ml;或容量是1000-5500mAh/ml, 1500-5500mAh/ml或2000-5000mAh/ml。出于本发明的目的,体积容量由通过比重计测量的真密度,乘以在C/40速率到相对于锂的5mV的第一锂化比容量来测定。该第一锂化比容量可以如下来测量:形成具有90wt%的活性材料和10%的聚丙烯酸锂粘合剂的具有1-4mAh/cm²的电极,用锂金属作为阳极和常规电解质来构建电池(例如3:7EC:EMC,具有1.0M的LiPF₆),在C/10速率到相对于锂的5mV来锂化阳极,和保持5mV到C/40速率。

[0034] 在含硅材料包括含硅合金的实施方案中,该含硅合金可以具有式:Si_xM_yC_z,其中x、y和z表示原子%值,和(a) x+y+z=100%;(b) x>2y+z;(c) x和y大于0;z等于或大于0;(d) M是铁和任选的一种或多种金属,该一种或多种金属选自:锰、钼、铌、钨、钽、铜、钛、钒、铬、镍、钴、锆、钇或其组合。在一些实施方案中,65%≤x≤85%,70%≤x≤80%,72%≤x≤74%,或75%≤x≤77%;5%≤y≤20%,14%≤y≤17%,或13%≤y≤14%;和5%≤z≤15%,5%≤z≤8%,或9%≤z≤12%。在一些实施方案中,x、y和z大于0。

[0035] 在一些实施方案中,含硅材料可以采用颗粒形式。该颗粒的平均粒度可以不大于60μm,不大于40μm,不大于20μm,或不大于10μm或甚至更小;至少0.5μm,至少1μm,至少2μm,至少5μm,或至少10μm或甚至更大;或0.5-10μm,1-10μm,2-10μm,40-60μm,1-40μm,2-40μm,10-40μm,5-20μm,10-20μm,1-30μm,1-20μm,1-10μm,0.5-30μm,0.5-20μm,或0.5-10μm。如本文中所使用,“平均粒度”指的是颗粒的平均直径(或最长维度的平均长度),其通过激光衍射来测量。通常,已经观察到含硅活性材料的粒度分布会表现出多分散性,其通过D10,D50,D90的量来表征。这些值表示这样的粒度,高于其时分别存在着颗粒总体积的10,50和90%。在一些实施方案中,D10是至少0.5μm,至少1.0μm,至少1.5μm,至少2μm,至少2.5μm,至少3.0μm,或至少5.0μm;D50是不大于20μm,不大于10μm,不大于7μm,不大于5μm,或不大于3μm;和D90是不大于50μm,不大于40μm,不大于30μm,不大于25μm,不大于20μm,不大于15μm,或不大于10μm。如本文中所使用,粒度分布D10,D50,D90使用本发明的实施例部分所述的方法,用

HoribaLA-960仪器,在水中通过激光衍射来测量。

[0036] 在一些实施方案中,含硅材料可以采用具有低表面积颗粒的形式。颗粒的表面积可以小于 $20\text{m}^2/\text{g}$,小于 $12\text{m}^2/\text{g}$,小于 $10\text{m}^2/\text{g}$,小于 $5\text{m}^2/\text{g}$,小于 $4\text{m}^2/\text{g}$,或甚至小于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0037] 在含硅材料包括含硅合金的实施方案中,含硅合金的每个相(即活性相、非活性相或合金材料的任何其他相)可以包括或处于一个或多个颗粒的形式。在一些实施方案中,含硅合金的每个相的谢乐(Scherrer)颗粒尺寸不大于 50nm ,不大于 20nm ,不大于 15nm ,不大于 10nm ,或不大于 5nm 。如本文中所使用,如本领域技术人员容易理解的,合金材料的相的谢乐颗粒尺寸通过X射线衍射和谢乐公式来测定。

[0038] 在一些实施方案中,电化学活性材料可以进一步包含位于和至少部分地包围(和至多完全包围)含硅材料的一个或多个涂层。如本文中所使用,涉及含硅材料,“涂层”指的是一种或多种材料的单层或多层,其位于材料(例如氧化物或合金颗粒)的外表面上或上面。术语“涂层”可以指仅位于材料的外表面上的层以及以一定程度渗入材料的外表面的层二者。“涂层”可以与材料直接接触(即在材料与涂层之间可以不存在中间层),或者可以位于一个或多个位于材料上的中间层或涂层上面。

[0039] 在一些实施方案中,电化学活性材料可以包括涂层,其包括导电层或导电涂层。例如,在一些实施方案中,导电涂层可以包含碳质材料例如炭黑。导电涂层的存在量可以是 $0.01\text{-}20\text{wt}\%$, $0.1\text{-}10\text{wt}\%$,或 $0.5\text{-}5\text{wt}\%$,基于含硅材料和导电涂层的总重量计。

[0040] 在一些实施方案中,对于导电涂层而言另外地或替代地,电化学活性材料可以包括含交联聚合物的涂层。例如,含交联聚合物的涂层可以位于中间层(例如导电涂层)上面。如本文中所使用,“交联聚合物”可以指在线形或支化的聚合物链之间具有共价键的聚合物网络,这形成溶剂稳定的聚合物网络。这些共价键可以通过使用例如化学交联剂、热、紫外线、电子束、辐射线或其组合的方法来形成。在一些实施方案中,含交联聚合物的涂层可以由基本上由一种或多种交联聚合物组成。

[0041] 在一些实施方案中,交联聚合物可以包括源自一种或多种乙烯基单体的聚合的一种或多种交联(共)聚合物。出于本发明的目的,术语“乙烯基单体”指的是在它们的分子结构中具有取代的或未取代的乙烯基的单体,其可以经历加成或链增长聚合方法。这种聚合反应可以使用本领域公知的引发剂来由阳离子、阴离子或自由基引发。

[0042] 在一些实施方案中,乙烯基单体可以包括一种或多种可交联乙烯基单体。通常,可交联乙烯基单体可以指乙烯基单体,其包括反应性官能团例如乙烯基、炔丙基、叠氮基、羧酸基、膦酸基、羟基、N-羟甲基酰胺基或烷氧基甲硅烷基。如本文中所使用,术语“可交联”当用于描述单体时,指的是能够参与独立于主链增长聚合的次级交联反应的单体。相应的反应性官能团在聚合方法过程中,或者在不存在化学交联剂或辐射能量时是稳定的。将理解的是,可以在交联反应之前保护反应性官能团。保护/脱保护反应可以包括例如酸官能度与氢氧化铵的可逆中和,酸酐的形成和水解,可逆的双烯加成反应(diels-alder reaction)等。

[0043] 在一些实施方案中,可交联乙烯基单体可以包括一个或多个羧基或羧酸酯基。在一些实施方案中,可交联乙烯基单体可以包括乙烯基羧酸例如丙烯酸和甲基丙烯酸。其他乙烯基羧酸的例子可以包括二羧酸或衍生物例如马来酸或它的酸酐,富马酸和衣康酸。在不同的实施方案中,可以使用这些二羧酸的半酯。

[0044] 在一些实施方案中,另外的或替代的可交联乙烯基单体可以包括(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-三甲氧基甲硅烷基丙酯和(甲基)丙烯酸3-三乙氧基甲硅烷基丙酯。

[0045] 在一些实施方案中,除了上述的可交联乙烯基单体之外,乙烯基单体可以包括单官能的乙烯基单体例如(甲基)丙烯酸的碱金属(例如锂)盐,烷基中含有1-18个碳原子的(甲基)丙烯酸的烷基酯或酰胺(例如(甲基)丙烯酸甲酯,或(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,或(甲基)丙烯酸硬脂酰基酯,或二甲基丙烯酰胺),或(甲基)丙烯酸的取代的烷基酯或酰胺(例如丙烯酸羟基乙酯,或丙烯酸四氢糠基酯,或甲基丙烯酸缩水甘油酯,或甲氧基-聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯)。如本文中所使用,术语“单官能的”当用于描述乙烯基单体时,指的是带有仅一个化学反应性官能团的单体,并且该反应性官能团是适于聚合反应的乙烯基。另外的单官能的乙烯基单体还可以包括苯乙烯化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯;N-乙烯基咪唑;4-乙烯基吡啶;有机腈例如丙烯腈;N-乙烯基己内酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮;乙烯基膦酸;或含氟乙烯基单体。

[0046] 交联(共)聚合物

[0047] 在一些实施方案中,本发明的交联(共)聚合物可以包含单官能的乙烯基单体衍生单元,其量是至少50wt%,至少60wt%,至少70wt%,或至少75wt%,基于交联(共)聚合物的总重量计。在一些实施方案中,不可交联的单官能的单体的不大于30wt%,不大于20wt%,或不大于10wt%可以包括非离子乙烯基单体,基于乙烯基单体的总重量计。在一些实施方案中,本发明的交联(共)聚合物可以源自至少两种单官能的乙烯基单体。

[0048] 在一些实施方案中,对于上述的乙烯基单体另外地或替代地,交联(共)聚合物可以源自化学结构(I)所示的一种或多种硅烷官能的单体的聚合,

[0049] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-\text{Si}(\text{X})_x\text{R}^2_{3-x}$

[0050] 其中 R^1 是共价键或选自以下的二价连接基团:亚烷基、亚芳基、亚烷芳基和亚芳烷基,其任选地用一个或多个杂原子或含杂原子结构部分取代;X是选自 C_1 - C_4 烷氧基的可水解基团;x是0、1、2或3;和 R^2 是 C_1 - C_4 烷基。已经发现,-SiO-(和因而硅醇或-SiOH)官能会存在于本发明的某些含硅颗粒的表面上。就此而言,令人期望的是能够通过-SiOH表面基团与硅烷官能反应而改进它们与这种合金的附着力的材料。例如,这种改进的附着力可以产生负电极附着到集电器的能力和经受锂化-脱锂循环时发生的体积变化。硅醇官能也可以在涂层中经历自缩合反应来形成水和-Si-O-Si-键合,这导致交联和随后的水不溶性。此外,已经发现,引入到硅烷官能的(共)聚合物中的硅烷官能的共聚单体的水平可以是显著的。例如,如果硅烷含量过高,则材料对于过早交联和形成凝胶会是不稳定的,这使得它不能用于含水和溶液基加工。通过使用添加到聚合混合物的链转移剂,分子量控制也会是显著的。就此而言,在一些实施方案中,硅烷官能的单体单元在可交联(共)聚合物中的存在量小于5、4或3wt%;或是1-5wt%,基于可交联(共)聚合物的总重量计。

[0051] 在一些实施方案中,交联(共)聚合物可以由95wt%的丙烯酸和5wt%的甲基丙烯酸3-三甲氧基甲硅烷基丙酯和链转移剂例如巯基丙基三甲氧基硅烷、四溴化碳和巯基乙醇的混合物来制备,以在未中和的多羧酸形式以及通过用氢氧化锂中和(共)聚合物而产生的聚锂盐中提供水溶性。在水溶液中,甲氧基硅烷基团可以水解成硅烷三醇官能,并且(共)聚合物在溶液中是稳定的,直到涂覆并干燥来除去水。此时,硅烷三醇基团可以缩合,产生交

联固体,其当置于水中时会溶胀,但是在室温在至少24小时内不溶解。相反,没有硅烷官能的聚丙烯酸或聚丙烯酸锂对照物当重新暴露于水时在几分钟内再次溶解。

[0052] 在一些实施方案中,可交联乙烯基单体衍生单元在交联(共)聚合物中的存在量可以是0.1-100wt%,0.5-60wt%,1-50wt%,2-40wt%,或3-30wt%,基于交联(共)聚合物的总重量计。

[0053] 除了含交联聚合物的涂层材料包含源自一种或多种可交联乙烯基单体单元的聚合的交联(共)聚合物的实施方案之外,该交联(共)聚合物可以包含通过向原本不含有交联官能的聚合物添加一种或多种化学交联剂而产生的交联键。合适的化学交联剂可以包括一种或多种(包括两种或更多种的任意组合)低聚或聚合多官能的醇、氮丙啶类、双酰胺类、缩水甘油基醚类、恶唑啉类、三嗪类、硅烷类、碳二酰亚胺类或异氰酸酯类。在一些实施方案中,交联反应可以在升高的温度,在羧酸基团与氮丙啶基团之间,羧酸基团与双酰胺基团之间,或者羟基与异氰酸酯基团之间进行。

[0054] 在各种实施方案中,含交联聚合物的涂层的存在量可以是0.01-10wt%,0.1-10wt%,0.5-10wt%,或1-10wt%,0.5-5wt%,或1-5wt%,基于含硅材料和含交联聚合物的涂层的总重量计。

[0055] 在一些实施方案中,本发明的电化学活性材料(包括任何含有导电聚合物或交联聚合物的材料)可以以干燥形式存在(例如作为干粉)。就此而言,经涂覆的材料可以存在于组合物中,其包含小于20wt%,小于2wt%,或小于0.2wt%的液体(例如含水或有机液体溶剂或液体分散剂),基于组合物的总重量计。

[0056] 通常,本发明的含交联聚合物的涂层可以用于保护活性材料的表面,同时允许 Li^+ 和电子到达该活性材料。它们可以进一步降低电化学活性比表面积。它们还可以起到类似于钝化层的作用,例如固体-电解质-界面(SEI),来用于降低或甚至停止表面附近的电解质的有害的副反应。据信,交联增强聚合物涂层并增加它对活性材料的附着力,增加它保持与活性材料接触的能力,以及增加它将包含多于一种活性材料颗粒的聚集体保持在一起的能力。据信,这种增加的强度会是重要的,因为在制备用于将阳极材料涂覆到集电器上所形成的浆料的高剪切混合过程中,在集电器上干燥阳极的压缩过程中,和在电池组的循环过程中,经聚合物涂覆的活性材料颗粒或聚集体经受苛刻的应力和疲劳。据信,交联还可以降低所得材料的亲水性,由此使它更容易以非常低的水含量来构建电池组,其对于实现高循环寿命来说会是重要的。在使用聚合物材料来改进具有基于硅的高能量密度阳极材料的电池组的循环寿命的先前尝试包括可溶于水的聚合物,由此可以在水基浆料中与活性材料完全脱离。本发明的含交联聚合物的涂层克服了这个挑战。另外的先前尝试虽然证实了在硅基材料的表面处的益处,但是同时证实对于负电极或集电器表面中的其他活性材料是有害的。通过将聚合物材料作为涂层施用到硅基材料的表面并依靠交联将涂层材料保持固定在那里,还克服了这些另外的挑战。

[0057] 在一些实施方案中,如下面进一步详细讨论的,作为含交联聚合物的涂层在含硅材料上沉积的结果,会发生电化学活性材料(例如含硅材料和任何含有导电聚合物或交联聚合物的涂层)的含水溶剂稳定的聚集。就此而言,在一些实施方案中,电化学活性材料可以为平均粒度是0.5-20,0.5-10,或1-10微米的聚集体颗粒的干燥组合物的形式。

[0058] 在一些实施方案中,聚集体颗粒的干燥组合物可以具有粒度分布。通常,阳极活性

材料的粒度分布会对负电极材料的性能(例如循环寿命、使用寿命和溶胀)具有显著的影响。如果分布包括过多的过小颗粒,则比表面积将过高。这将倾向于增加电解质在表面处的有害副反应的反应速率,这将更快地增加电池中的阻抗,将阴极电势驱使得更高,并且消耗溶剂和/或盐分子,最终导致差的循环寿命、差的使用寿命和高的溶胀。如果分布包括过多的过大颗粒,则可能功率将减小,电极将倾向于弯曲,并且沿着隔板的短路风险将增加。因此,将交联聚合物涂覆的活性材料应当具有基于将聚合物涂覆的表面上所关注的电解质的反应性而确定的粒度分布。如果该反应性接近于零,则理想的尺寸分布将更小。如果该反应性更适度地降低,则理想的尺寸分布将更接近于常规的阳极活性材料的尺寸分布。常规的阳极活性材料可以具有颗粒的10%小于1-5微米,50%小于8-20微米,和90%小于15-30微米的分布。

[0059] 在一些实施方案中,除了上述的电化学活性材料之外,本发明的负电极组合物可以进一步包含另外的电化学活性材料(例如石墨),粘合剂,导电稀释剂,填料,附着力促进剂,用于分散体粘度改性的增稠剂,或本领域技术人员已知的其他添加剂。在一些实施方案中,上述的电化学活性材料(例如合金材料和任何非金属的、水不溶性的或耐电解质的涂层)可以在负电极组合物中以10-99wt%,20-98wt%,40-98wt%,60-98wt%,75-95wt%,或85-95wt%的量存在,基于负电极组合物的总重量计。

[0060] 在一些实施方案中,负电极组合物可以进一步包含石墨,例如来改进密度和循环性能,特别是在压延涂层中,如Christensen等人的美国专利申请公布2008/0206641所述,其以其全部通过参考引入本文。石墨在负电极组合物中的存在量可以大于10wt%,大于20wt%,大于50wt%,大于70wt%或甚至更大,基于负电极组合物的总重量计;或者20wt%-90wt%,30wt%-80wt%,40wt%-60wt%,45wt%-55wt%,80wt%-90wt%,或85wt%-90wt%,基于电极组合物的总重量计。

[0061] 在一些实施方案中,负电极组合物还可以包含粘合剂。合适的粘合剂可以包括苯乙烯-丁二烯-橡胶/羧甲基纤维素钠,丙烯酸(共)聚合物和它们的碱金属盐,氟聚合物/丙烯酸(共)聚合物共混物。在一些实施方案中,粘合剂在电极组合物中的存在量可以是0.1-2,1-10,或3-10,基于负电极组合物的总重量计。在一些实施方案中,含交联聚合物的涂层中存在的交联聚合物不存在于粘合剂中。在各种实施方案中,含交联聚合物的涂层中存在的交联聚合物在粘合剂中的存在量小于50wt%,小于40wt%,小于30wt%,小于20wt%,小于10wt%,小于5wt%,小于1wt%,或小于0.1wt%,基于粘合剂的总重量计。如本文中所使用,在电极组合物的上下文中,术语“粘合剂”指的是用于产生或促进形成电极的松装物质中的内聚或者那些物质对金属集电器(例如铜箔)的附着性的材料。

[0062] 在说明性实施方案中,负电极组合物还可以包含导电稀释剂来促进电子从组合物转移到集电器。导电稀释剂包括例如碳、导电聚合物、粉末金属、金属氮化物、金属碳化物、金属硅化物和金属硼化物或其组合。代表性的导电碳稀释剂包括炭黑例如Super P和Super S炭黑(均来自瑞士的Timcal)、Shawinigan Black(德克萨斯州休斯顿的Chevron Chemical Co.),乙炔黑,炉黑,灯黑,石墨,碳纤维及其组合。在一些实施方案中,导电碳稀释剂可以包括碳纳米管。在一些实施方案中,导电稀释剂(例如碳纳米管)在电极组合物中的量可以是至少2wt%,至少6wt%,或至少8wt%,或至少20wt%,基于电极涂层的总重量计;或者0.2wt%-80wt%,0.5wt%-50wt%,0.5wt%-20wt%,或1wt%-10wt%,基于负电极组合物

的总重量计。

[0063] 在一些实施方案中,在本发明的负电极组合物沉积到集电器上(来形成负电极)之前,该负电极组合物可以存在于含水分散体中。就此而言,本发明进一步涉及包含负电极组合物的含水分散体。在一些实施方案中,含水分散体可以包含1-90wt%或5-30wt%的量上述的电化学活性材料(例如聚集体颗粒,其包含含硅材料和任何含有导电聚合物或交联聚合物的涂层),基于含水分散体的总重量计;10-90wt%或20-70wt%的量的石墨,基于含水分散体的总重量计;0.2-10wt%或0.5-5wt%的量的粘合剂(例如苯乙烯-丁二烯-橡胶/羧甲基纤维素钠),基于含水分散体的总重量计;和0.01-10wt%或0.5-20wt%的量的丙烯酸(共)聚合物和它们的碱金属盐,基于含水分散体的总重量计。在一些实施方案中,含水分散体的组分可以均匀分散在分散剂(例如水)中。

[0064] 在一些实施方案中,如上所述,形成了包含本发明的电化学活性材料的负电极组合物,其中电化学活性材料与其他材料共混来形成浆料,该浆料沉积到集电器(例如铜箔)上,并且将该浆料干燥和压缩。这种负电极可以例如含有其他活性材料例如石墨,导电添加剂例如炭黑、石墨烯或碳纳米管,或纤维,其全部通过一种或多种粘合剂材料例如PVDF、羧甲基纤维素、苯乙烯丁二烯橡胶或其组合保持在一起并粘附到集电器。在这样的实施方案中,本发明的一个优点是本发明的含交联聚合物的涂层作为离散的颗粒涂层(即主要位于含硅材料的表面处)存在,其与位于电极的全部部件之上和之间相反,如用作粘合剂的情况中那样,这部分上是因为本发明的涂层的益处在于调整和保护含硅材料的表面。虽然本发明的含交联聚合物的涂层理论上也可以用作粘合剂材料来将全部电极部件保持在一起并将它们粘附到集电器,但是它们不能如工业上已经商业应用的其他粘合剂那样良好适于该目的。此外,使用这种含交联聚合物的涂层作为用于电极的全部部件的粘合剂材料的一些缺点是它们可能粘附性不够好,它们倾向于更脆,和它们倾向于更亲水。使用这种交联聚合物作为含硅材料的离散涂层,并且不作为用于电极的全部部件的粘合剂,可以使该电化学无活性和潜在亲水性材料的总含量最小化。

[0065] 在一些实施方案中,本发明进一步涉及用于锂离子电化学电池的负电极。该负电极可以包含具有位于其上的上述的负电极组合物的集电器。该集电器可以由导电材料例如金属(例如铜、铝、镍)或碳复合材料形成。

[0066] 在一些实施方案中,本发明进一步涉及锂离子电化学电池。除了上述的负电极之外,该电化学电池可以包含正电极、电解质和隔板。在电池中,电解质可以与正电极和负电极二者接触,并且正电极与负电极彼此不物理接触;典型地,它们通过夹入电极之间的聚合物隔膜隔开。

[0067] 在一些实施方案中,正电极可以包含位于集电器上的正电极组合物。该正电极组合物可以包含活性材料,其包含锂金属氧化物。在一个示例性实施方案中,活性材料可以包含锂过渡金属氧化物层间化合物例如 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiNiO_2 ,或锰、镍和钴以任何有效比例的锂混合金属氧化物,或镍、钴和铝以任何有效比例的锂混合金属氧化物。这些材料的混合物也可以用于正电极组合物。其他示例性的阴极材料公开在美国专利6,680,145 (Obrovac等人)中,并且包含与含锂颗粒相组合的过渡金属颗粒。合适的过渡金属颗粒包含例如铁、钴、铬、镍、钒、锰、铜、锌、锆、钼、铌或其组合,并且颗粒尺寸不大于约50nm。合适的含锂颗粒可以选自锂氧化物、锂硫化物、锂卤化物(例如氯化物、溴化物、

碘化物或氟化物)或其组合。正电极组合物可以进一步包含添加剂例如粘合剂(例如聚合物粘合剂(例如聚偏氟乙烯),导电稀释剂(例如碳、炭黑、片状石墨、碳纳米管、导电聚合物),填料,附着力促进剂,用于涂料粘度改性的增稠剂例如羧甲基纤维素,或本领域技术人员已知的其他添加剂。

[0068] 在各种实施方案中,用于电化学电池的有用的电解质组合物可以为液体、固体或凝胶的形式。该电解质组合物可以包含盐和溶剂(或带电荷介质)。液体电解质溶剂的例子包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸氟乙烯酯、四氢呋喃(THF)、乙腈及其组合。在一些实施方案中,电解质溶剂可以包含甘醇二甲醚,包括单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和高级甘醇二甲醚例如四甘醇二甲醚。合适的锂电解质盐的例子包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(草酸)硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其组合。

[0069] 在一些实施方案中,锂离子电化学电池可以进一步包含微孔隔板,例如可获自 Celgard LLC、Charlotte、N.C. 的微孔材料。可以将隔板引入电池中,并且用于防止负电极直接与正电极接触。

[0070] 公开的锂离子电化学电池可以用于多种装置,包括但不限于便携式计算机、平板显示器、个人数字助理、移动电话、机动化装置(例如个人或家用电器、动力工具和车辆)、仪器、照明装置(例如闪光灯)和加热装置。本发明的多个锂离子电化学电池可以组合来提供电池组包。

[0071] 本发明进一步涉及制造上述的电化学活性材料的方法。在含硅材料包括含硅合金的实施方案中,该合金材料可以通过已知的生产金属或合金的膜、条或颗粒的方法来生产,包括冷轧、电弧熔化、电阻加热、球磨、溅射、化学气相沉积、热蒸发、雾化、感应加热或熔体纺丝。在一些实施方案中,合金材料可以根据美国专利7,871,727,美国专利7,906,238,美国专利8,071,238或美国专利8,753,545的方法来制造,其每篇以其全部通过参考引入本文。在含硅材料包括氧化硅的实施方案中,材料可以根据日本专利2001-185127来制造,其以其全部通过参考引入本文。

[0072] 涂层可以通过研磨、溶液沉积、气相方法或本领域技术人员已知的其他方法施用到含硅材料。在一些实施方案中,可以使用溶液沉积。

[0073] 在电化学活性材料包含导电层的实施方案中,这种涂层可以根据美国专利6,664,004的方法施涂,其以其全部通过参考引入本文。

[0074] 本发明进一步涉及制造负电极的方法,其包括上述的负电极组合物。在一些实施方案中,该方法可以包括将上述的电化学活性材料与任何添加剂例如石墨、粘合剂、导电稀释剂、填料、附着力促进剂、增稠剂在合适的涂料溶剂例如水或N-甲基吡咯烷酮中进行混合,来形成涂料分散体或涂料混合物。在一些实施方案中,添加到混合物的粘合剂可以包括苯乙烯丁二烯橡胶和羧甲基纤维素的任一者或二者。在一些实施方案中,作为本发明的含交联聚合物的涂层的结果,电化学活性材料可以表现出稳定的粒度。具体地,将交联聚合物涂覆的电化学活性材料可以在含水和有机溶剂(例如水、NMP等)二者中保持它的粒度和尺寸分布。假定电化学活性材料通常将与其他活性材料、导电剂和粘合剂在高剪切下分散在含水或有机介质中来形成浆料,其然后涂覆到集电器上,则这会是特别有利的。

[0075] 在一些实施方案中,分散体可以彻底混合,然后通过任何适当的涂覆技术例如刀

涂、缺口试棒涂覆、浸涂、喷涂、电喷涂或凹版印刷涂覆来施涂到箔集电器。该集电器可以是导电金属例如铜、铝、不锈钢的薄箔，或镍箔。涂料混合物可以涂覆到集电器箔上，然后在空气或真空中干燥，和任选地在加热烘箱中干燥，通常在约80℃至约300℃干燥约1小时来除去溶剂。

[0076] 本发明进一步涉及制造锂离子电化学电池的方法。在各种实施方案中，该方法可以包括提供上述的负电极，提供包含锂的正电极，和将负电极和正电极引入包含含锂电解质的电化学电池中。

[0077] 实施方案列表

[0078] 1. 负电极组合物，其包含：

[0079] 含硅材料；和

[0080] 含交联聚合物的涂层，其包围该含硅材料的至少一部分；

[0081] 其中该含交联聚合物的涂层包含(共)聚合物，该(共)聚合物源自包含羧基或羧酸酯基的一种或多种乙烯基单体的聚合。

[0082] 2. 根据实施方案1所述的负电极组合物，其中该乙烯基单体包含可交联乙烯基单体。

[0083] 3. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中该乙烯基单体包含丙烯酸、丙烯酸锂、丙烯腈、丙烯酸烷基酯或乙烯基膦酸。

[0084] 3. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中可交联乙烯基单体衍生单元在该(共)聚合物中的存在量大于5wt%，基于该(共)聚合物的总重量计。

[0085] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中该乙烯基单体包括一种或多种单官能的乙烯基单体。

[0086] 5. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中单官能的乙烯基单体衍生单元在该(共)聚合物中的存在量大于75wt%，基于该(共)聚合物的总重量计。

[0087] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中该乙烯基单体包括一种或多种非离子单官能的乙烯基单体。

[0088] 7. 根据实施方案6所述的负电极组合物，其中非离子单官能的乙烯基单体衍生单元在该(共)聚合物中的存在量小于30wt%，基于该(共)聚合物的总重量计。

[0089] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中交联(共)聚合物源自化学结构(I)所示的一种或多种硅烷官能单体的聚合，

[0090] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-\text{Si}(\text{X})_x\text{R}^2_{3-x}$ (I)

[0091] 其中 R^1 是共价键或选自以下的二价连接基团：亚烷基、亚芳基、亚烷芳基和亚芳烷基，其任选地用一个或多个杂原子或含杂原子结构部分取代；X是选自 C_1 - C_4 烷氧基的可水解基团；x是0、1、2或3；和 R^2 是 C_1 - C_4 烷基。

[0092] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中该含交联聚合物的涂层的存在量是0.1-10wt%，基于该负电极组合物中的该含硅材料和该含交联聚合物的涂层的总重量计。

[0093] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其中该负电极组合物作为干燥组合物存在，其包含小于5wt%的液体，基于该负电极组合物的总重量计。

[0094] 11. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物，其进一步包含包围该含硅

材料的至少一部分的第二涂层,其中第二涂层包含导电材料。

[0095] 12. 根据实施方案6所述的负电极组合物,其中第二涂层包含炭黑。

[0096] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物,其中该负电极组合物包含颗粒,该颗粒包含该含硅材料和该含交联聚合物的涂层,和其中该颗粒的D10大于0.7 μm 和D90小于15 μm 。

[0097] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物,其中该负电极组合物包含聚集体颗粒,该聚集体颗粒包含该含硅材料和该含交联聚合物的涂层,和其中该聚集体颗粒的D10大于2.5 μm 和D90小于50 μm 。

[0098] 15. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物,其中该含硅材料包含颗粒,该颗粒具有式: $\text{Si}_x\text{M}_y\text{C}_z$,其中x、y和z表示原子%值,和(a) $x+y+z=100\%$; (b) $x>2y+z$; (c) x和y大于0; z等于或大于0; 和(d) M是铁和任选的一种或多种金属,该一种或多种金属选自:锰、钼、铌、钨、钽、铜、钛、钒、铬、镍、钴、锆和钇。

[0099] 16. 根据实施方案13所述的负电极组合物,其中 $65\% \leq x \leq 85\%$, $5\% \leq y \leq 20\%$, 和 $5\% \leq z \leq 15\%$ 。

[0100] 17. 根据实施方案13-14中任一项所述的负电极组合物,其中该颗粒的平均尺寸是0.1-10 μm 。

[0101] 18. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物,其进一步包含1-80wt%的量的石墨,基于该负电极组合物的总重量计。

[0102] 19. 根据前述实施方案中任一项所述的负电极组合物,其进一步包含粘合剂,其中该含交联聚合物的涂层的聚合物在该粘合剂中的存在量小于50wt%,基于该粘合剂的总重量计。

[0103] 20. 负电极,其包含:

[0104] 根据实施方案1-17中任一项所述的负电极组合物;和

[0105] 集电器。

[0106] 21. 电化学电池,其包含:

[0107] 根据实施方案18所述的负电极;

[0108] 正电极,其包含含锂的正电极组合物;和

[0109] 含锂的电解质。

[0110] 22. 电子装置,其包含根据实施方案19所述的电化学电池。

[0111] 23. 含水分散体,其包含:

[0112] 根据实施方案1-18中任一项所述的负电极组合物;

[0113] 石墨;

[0114] 粘合剂;和

[0115] 水。

[0116] 24. 制造电化学电池的方法,该方法包括:

[0117] 提供正电极,其包含含锂的正电极组合物;

[0118] 提供根据实施方案18所述的负电极;

[0119] 提供含锂的电解质;和

[0120] 将正电极、负电极和电解质引入电化学电池中。

[0121] 将参考下面的详细实施例来进一步描述本发明的操作。提供这些实施例来进一步说明各种具体实施方案和技术。但是,应当理解可以进行许多变化和调整,同时保持在本发明的范围内。

[0122] 实施例

[0123] 提供了下面的实施例来帮助理解本发明,并且不解释为对其范围的限制。除非另有指示,否则全部份数和百分比基于重量来提供。全部材料获自美国Sigma-Aldrich Corporation,并且直接使用,除非另有指示。

[0124] 所用材料

材料	说明	来源
PZ-502	聚烷氧基氨基酯衍生物	下面的制备程序
SR-502	三官能丙烯酸酯单体	美国,宾夕法尼亚州,艾克斯顿, Sartomer
PZ-28	多官能氮丙啶	美国,新泽西州,麦德福德, Polyaziridine LLC
R-235	聚乙烯醇(PVA)	日本, Kuraray
BAYHYDUR 302	脂族多异氰酸酯	美国,得克萨斯州,贝敦, Covestro LLC
PERMUTEX XR-13-554	交联剂	荷兰, Stahl Europe BV
EPOCROS WS-500	聚合物交联剂	日本, Nippon Shokubai Co., Ltd
EPOCROS K-2030E	聚合物交联剂	日本, Nippon Shokubai Co., Ltd
氢氧化锂一水合物	锂碱	美国, 马萨诸塞州, 黑弗里耳, Alfa Aesar
过硫酸钾	引发剂	美国, 马萨诸塞州, 黑弗里耳, Alfa Aesar
VAZO-52	引发剂	美国, 特拉华州, 威尔明顿, Chemours
VAZO-67	引发剂	美国, 特拉华州, 威尔明顿, Chemours
V-50	偶氮二异丁腈引发剂	美国, 特拉华州, 威尔明顿, Chemours
二甲基甲酰胺	溶剂	美国, 马萨诸塞州, 伯灵顿, EMD Millipore
氢氧化铵溶液	碱	美国, 新泽西州, 吉布斯敦, EMD Chemicals
SUPER P	炭黑	瑞士, 博迪尔, Timcal Ltd.
KS6	石墨	瑞士, 博迪尔, Timcal Ltd.

[0125]

[0126] 交联剂的制备

[0127] 合成多官能PEG-氮丙啶交联剂PZ-502—经由SR-502与2-甲基氮丙啶的迈克尔加

成(Michael addition)来制备三官能氮丙啶交联剂PZ-502。在室温将2-甲基氮丙啶(9.1g, 0.1385mol)逐滴添加到SR-502(30g 0.0434mol)中,然后将所得混合物在室温搅拌1小时,并在60℃回流24小时。在真空下除去过量的甲基氮丙啶,最后获得淡黄色液体产物,称作PZ-502。5.8-6.4的双键消失证实,丙烯酸酯基团与甲基氮丙啶中的NH之间的反应成功完成。

[0128] 制备聚(乙烯醇)交联剂—通过将R-235粒料溶解在热水中到所需%固体含量(例如6.75wt%)来制备PVA溶液。

[0129] 制备丙烯酸共聚物

[0130] 制备实施例1—合成聚丙烯酸(PAA)溶液—在32盎司(1L)的螺帽反应瓶中装入50份的丙烯酸(AA),250份的去离子(DI)水和0.125份的过硫酸钾引发剂。将溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中21小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。重量分析显示单体完全转化。

[0131] 制备实施例3—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯腈90/10)(聚(AA/AN 90/10))溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入4.5份的AA,0.5份的丙烯腈(AN),40.5份的去离子水,4.5份的二甲基甲酰胺,0.5份的作为链转移剂的异丙醇和0.025份的过硫酸钾引发剂。将溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中21小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0132] 制备实施例4—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯腈80/20)(聚(AA/AN 80/20))溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入4.0份的AA,1.0份的丙烯腈(AN),36份的去离子水,9份的二甲基甲酰胺,0.5份的作为链转移剂的异丙醇和0.025份的过硫酸钾引发剂。将溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中21小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0133] 制备实施例5—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯腈70/30)(聚(AA/AN 70/30))溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入3.5份的AA,1.5份的丙烯腈(AN),31.5份的去离子水,13.5份的二甲基甲酰胺,0.5份的作为链转移剂的异丙醇和0.025份的过硫酸钾引发剂。将溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中21小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0134] 制备实施例6—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯腈60/40)(聚(AA/AN 60/40))溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入3.0份的AA,2.0份的丙烯腈(AN),27份的去离子水,18份的二甲基甲酰胺,0.5份的作为链转移剂的异丙醇和0.025份的过硫酸钾引发剂。将溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中21小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0135] 制备实施例7—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯腈50/50)(聚(AA/AN 50/50))溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入2.5份的AA,2.5份的丙烯腈(AN),22.5份的去离子水,22.5份的二甲基甲酰胺,0.5份的作为链转移剂的异丙醇和0.025份的过硫酸钾引发剂。将溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中21小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0136] 制备实施例8—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯酸甲酯90/10)(聚(AA/MA 90/10))溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入5.4份的AA,0.6份的丙烯酸甲酯(MA),18份的四氢

呋喃溶剂和0.015份的Vazo 52引发剂。将单体溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于52℃的旋转水浴中60小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。将粗聚合物产物沉淀到150份的乙酸乙酯中,过滤,并在65℃在真空下干燥18小时。将2.5份的真空干燥的聚(AA/MA 90/10)重新溶解在7.5份的去离子水中来制造聚(AA/MA 90/10)水溶液。

[0137] 制备实施例9—合成聚(丙烯酸-共聚-N-乙基己内酰胺90/10) (聚(AA/NVC 90/10)) 溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入5.4份的AA,0.6份的N-乙基己内酰胺(NVC),18份的四氢呋喃溶剂和0.015份的Vazo 52引发剂。将单体溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于52℃的旋转水浴中60小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。将粗聚合物产物沉淀到150份的乙酸乙酯中,过滤,并在65℃在真空下干燥18小时。将2.5份的真空干燥的聚(AA/NVC 90/10)重新溶解在7.5份的去离子水中来制造聚(AA/NVC 90/10)水溶液。

[0138] 制备实施例10—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯酸2-羟乙基酯90/10) (聚(AA/HEA 90/10)) 溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入5.4份的AA,0.6份的丙烯酸2-羟乙基酯(HEA),18份的四氢呋喃溶剂和0.015份的Vazo 52引发剂。将单体溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于52℃的旋转水浴中60小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。将粗聚合物产物沉淀到150份的乙酸乙酯中,过滤,并在65℃在真空下干燥18小时。将2.5份的真空干燥的聚(AA/HEA 90/10)重新溶解在7.5份的去离子水中来制造聚(AA/HEA 90/10)水溶液。

[0139] 制备实施例11—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯酸四氢糠基酯90/10) (聚(AA/THF-A 90/10)) 溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入5.4份的AA,0.6份的丙烯酸四氢糠基酯(THF-A),18份的四氢呋喃溶剂和0.015份的Vazo 52引发剂。将单体溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于52℃的旋转水浴中60小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。将粗聚合物产物沉淀到150份的乙酸乙酯中,过滤,并在65℃在真空下干燥18小时。将2.5份的真空干燥的聚(AA/THF-A 90/10)重新溶解在7.5份的去离子水中来制造聚(AA/THF-A 90/10)水溶液。

[0140] 制备实施例12—合成聚(丙烯酸-共聚-丙烯酰胺90/10) (聚(AA/Am 90/10)) 溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入4.5份的AA,0.5份的丙烯酰胺(Am),45份的去离子水和0.015份的过硫酸钾引发剂。将单体溶液用氮气吹扫2分钟并密封。将瓶置于60℃的旋转水浴中72小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0141] 制备实施例13—合成聚(丙烯酸-共聚-乙基膦酸90/10) (聚(AA/VPA 90/10)) 溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入4.5份的AA,0.5份的乙基膦酸(VPA),45份的去离子水,2.5份的异丙醇和0.015份的过硫酸钾引发剂。将单体溶液用氮气吹扫5分钟和密封。将瓶置于55℃的旋转水浴中24小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0142] 制备实施例14—合成聚(丙烯腈-共聚-丙烯酸2-羟乙基酯90/10) (聚(AN/HEA 90/10)) 溶液—在8盎司(250mL)螺帽反应瓶中装入4.5份的丙烯腈,0.5份的丙烯酸羟乙基酯(HEA),22.5份的二甲基甲酰胺,2.5份的乙酸乙酯,0.5份的异丙醇和0.025份的Vazo 67。将单体溶液用氮气吹扫5分钟和密封。将瓶置于65℃的旋转水浴中24小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0143] 制备实施例15—合成聚(丙烯腈-共聚-丙烯酸2-羟乙基酯80/20) (聚(AN/HEA 80/20)) 溶液—在8盎司(250mL) 螺帽反应瓶中装入4份的丙烯腈,1份的丙烯酸羟乙基酯(HEA), 20份的二甲基甲酰胺,5份的乙酸乙酯,0.5份的异丙醇和0.025份的Vazo 67。将单体溶液用氮气吹扫5分钟和密封。将瓶置于65°C的旋转水浴中24小时。将反应瓶取出并冷却到室温。获得透明粘性聚合物溶液。

[0144] 制备实施例16—合成丙烯酸锂盐/A-174共聚物—在玻璃螺帽瓶中制备表1所示的丙烯酸(AA), A-174(3-甲基丙烯酰氧丙基-三甲氧基硅烷), 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS), 2-巯基乙醇(2-MCE), 四溴化碳和V-50引发剂的混合物。添加所示量的去离子水和异丙醇(IPA) 来溶解固体。将含有初始透明无色的溶液的瓶密封,并置于50°C的旋转水浴中21小时。热处理后,观察到样品16-1、16-3和16-4已经凝胶化,并将这些混合物丢弃。剩余样品的wt%固体在120°C加热30分钟后通过重量分析来测定。样品16-2是透明无色的单相溶液,而样品16-5和16-6稍微雾浊。

[0145] 称重反应混合物16-5和16-6的部分,置于螺帽玻璃罐中,并且通过逐滴添加氢氧化锂一水合物来中和到pH 7(使用pH指示剂条来测量)。在中和完成后,通过将在120°C的强制通风烘箱中加热30-60分钟的样品进行重量分析来测量固体含量,并且通过另外添加去离子水来调节到10wt%。所得透明溶液用于制备阳极涂层,如下所述。将干燥掉这些透明溶液的小等分部分后剩余的固体残留物通过重新添加去离子水来测试溶解度。溶液16-5的残留物是可溶的,而溶液16-6的残留物是不溶的。

[0146] 称重反应混合物16-2的部分,置于螺帽玻璃罐中,并且通过逐滴添加和溶解氢氧化锂一水合物来中和到pH 7(使用pH指示剂条来测量)。这产生了相分离成为两个液相:透明的上层和雾浊的粘性下层。将混合物在室温放置几天来完成相分离,将上面的相倾析掉,并将粘性下层分离。在重量分析后,通过另外添加去离子水来将材料调节到10wt%固体。这产生了透明无色的溶液,其用于制备阳极涂层,如下所述。发现干燥掉该溶液的小等分部分后剩余的固体残留物在重新添加去离子水之后是不溶的。

[0147] 表1. 用于制备制备实施例16的样品的材料的量(g)

[0148]	16-1	16-2	16-3	16-4	16-5	16-6
AA	98	98	95	95	100	98
A-174	2	2	5	5	0	2
MPTMS	0	0	0	0	5	0
CBr4	1	1	1	1	0	0
2-MCE	0	0	0	0	0	1
V-50	1	1	1	1	1	1
去离子水	500	200	500	200	500	500
IPA	0	200	0	200	0	0
wt%固体	ND	23.9	ND	ND	17.7	16.6

[0149] 制备实施例17—合成丙烯酸锂盐/A-174共聚物—在玻璃螺帽瓶中制备表2所示的丙烯酸(AA), A-174(3-甲基丙烯酰氧丙基-三甲氧基硅烷), 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS), 2-巯基乙醇(2-MCE) 和V-50引发剂的混合物。添加所示量的去离子水和异丙醇(IPA) 来溶解固体。将含有初始透明无色的溶液的瓶密封,并置于50°C的旋转水浴中21小

时。热处理后,观察到样品17-10已经凝胶化,并将这种混合物丢弃。剩余样品,全部透明无色的溶液的wt%固体在120℃加热30分钟后通过重量分析来测定。

[0150] 制备实施例18—氢氧化锂一水合物在去离子水中的溶解—在32盎司(1L)螺帽反应瓶中装入30份的氢氧化锂一水合物和170份的去离子水。将瓶在环境条件置于辊上48小时。获得透明的8.56wt%的氢氧化锂水溶液。

[0151] 表2. 在制备制备实施例17的样品中所用材料的量(g)。

[0152]

	17-7	17-8	17-9	17-10	17-11	17-12
AA	98	96	98	95	95	95
A-174	2	4	2	5	5	5
MPTMS	5	5	5	0	5	5
2-MCE	0	0	0	1	1	1
V-50	1	1	1	1	1	1
去离子水	200	200	500	500	500	200
IPA	200	200	0	0	0	200
wt%固体	22.8	22.9	17.8	ND	17.7	22.8

[0153] 制备部分中和的含丙烯酸共聚物

[0154] 制备聚合物溶液1A—在32盎司(1L)螺帽反应瓶中装入100份的来自于制备实施例1的聚(丙烯酸)水溶液(16.7wt%),55份的来自于制备实施例18的氢氧化锂水溶液(8.56wt%)和21.4份的去离子水。将瓶置于辊上来在环境条件平衡48小时。获得透明的10.13wt%的部分中和的聚(丙烯酸)锂盐水溶液(pH 7)。

[0155] 制备聚合物溶液1B—在32盎司(1L)螺帽反应瓶中装入100份的来自于制备实施例1的聚(丙烯酸)水溶液(16.7wt%),45.4份的来自于制备实施例18的氢氧化锂水溶液(8.56wt%)和10.9份的去离子水。将瓶置于辊上来在环境条件平衡48小时。获得透明的11.30wt%的部分中和的聚(丙烯酸)锂盐水溶液(pH 6)。

[0156] 制备聚合物溶液1C—在32盎司(1L)螺帽反应瓶中装入100份的来自于制备实施例1的聚(丙烯酸)水溶液(16.7wt%),8份的氢氧化锂一水合物和67份的去离子水。将瓶置于辊上来在环境条件平衡48小时。获得透明的8.6wt%的部分中和的聚(丙烯酸)锂盐水溶液(pH 6.5)。

[0157] 制备聚合物溶液3-13—将来自于制备实施例3-13的丙烯酸(共)聚合物水溶液用氢氧化锂水溶液类似于聚合物溶液1B的制备来部分地中和,其中共聚物中70wt%的丙烯酸内容物打算用于中和。所得聚合物溶液3-13的固体wt%和溶液pH汇总在表3中。

[0158] 制备聚合物溶液14—在32盎司(1L)螺帽反应瓶中装入100份的来自于制备实施例1的聚(丙烯酸)水溶液(16.7wt%)和17份的氢氧化铵溶液。将瓶置于辊上来在环境条件平衡48小时。获得透明的18.9wt%的部分中和的聚(丙烯酸)铵盐水溶液(pH 8)。

[0159] 表3. 丙烯酸共聚物的锂和铵盐

聚合物溶液号	(共)聚合物	组成	wt% 固体	pH
1A	Li-pAA (85%中和)	85mol%丙烯酸锂, 15mol%丙烯酸的(共)聚合物	10.13	7
1B	Li-pAA (70%中和)	70mol%丙烯酸锂, 30mol%丙烯酸的(共)聚合物	11.30	6
1C	Li-pAA (75%中和)	75mol%丙烯酸锂, 25mol%丙烯酸的(共)聚合物	8.6	6.5
3	Li-p (AA/AN 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt%丙烯腈的(共)聚合物	12.30	6
4	Li-p (AA/AN 80/20)	80wt%丙烯酸, 20wt%丙烯腈的(共)聚合物	12.60	5.5
5	Li-p (AA/AN 70/30)	70wt%丙烯酸, 30wt%丙烯腈的(共)聚合物	10.64	6
6	Li-p (AA/AN 60/40)	60wt%丙烯酸, 40wt%丙烯腈的(共)聚合物	14.31	5
7	Li-p (AA/AN 50/50)	50wt%丙烯酸, 50wt%丙烯腈的(共)聚合物	13.80	6
8	Li-p (AA/MA 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt%丙烯酸甲基酯的(共)聚合物	16.29	8
9	Li-p (AA/NVC 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt% N-乙炔基己内酰胺的(共)聚合物	16.25	6.5
10	Li-p (AA/HEA 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt%丙烯酸2-羟乙基酯的(共)聚合物	16.00	6.5
11	Li-p (AA/THF-A 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt%丙烯酸四氢糠基酯的(共)聚合物	16.08	6.5
12	Li-p (AA/Am 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt%丙烯酰胺的(共)聚合物	8.46	6
13	Li-p (AA/VPA 90/10)	90wt%丙烯酸, 10wt%乙烯基膦酸的(共)聚合物	8.02	6
14	NH ₄ -pAA	聚丙烯酸铵	18.9	6.5

[0160]

[0161] 制备交联聚合物涂覆的Si活性材料

[0162] 对比例CE1:使用US8,071,238和US7,906,238公开的程序来制备式Si₇₆Fe₁₄C₁₁的硅合金复合颗粒,其后将合金颗粒用碳涂覆。

[0163] 对比例CE2:使用US8,071,238和US7,906,238公开的程序制备式Si₇₆Fe₁₄C₁₁的硅合金复合颗粒,其后将合金颗粒用碳涂覆并与石墨机械混合。

[0164] 实施例1:在典型的浆料制作方法中,将CE1的硅合金复合颗粒(38.6g),SuperP(0.2g),聚合物溶液1B(10.61g)和稀释剂去离子水(7.58g)首先装入150mL的THINKY混合容器中到聚合物与硅合金比率的目标3wt%。将组合物在混合器中以2000rpm混合3分钟。其后,将交联剂EPOCROS WS-500(0.21g,Nippon Shokubai Co.,Ltd.,21.1wt%)加入到充分

混合的浆料中到交联剂与可交联聚合物比率的目标4wt%。将浆料组合物在2000rpm另外混合1分钟,然后使用Hirano涂覆机(型号TM-MC,来自于HIRANO TECSEED Co.,Ltd.)涂覆到离型衬垫上,并且涂覆间隙是100 μ m,涂覆速度是1.0m/分钟,和干燥温度是110 $^{\circ}$ C。用“交联聚合物涂覆的Si活性材料”制备的网随后从离型衬垫上脱层,并且在具有1/4”不锈钢介质的4盎司罐中以10g固体到150g介质负载量辊磨。研磨容器在52%的临界速度滚动4小时。

[0165] 使用与实施例1相同程序制备实施例2-40,做出以下调整。使用可选的交联剂和任选的不同交联剂负载量,并且如表4所示。作为可选的添加剂添加KS6,代价是实施例10和11中降低的硅活性材料负载量。选择去离子水/二甲基甲酰胺混合物作为实施例23-26和31的稀释剂。选择N-甲基吡咯烷酮作为实施例34-36的稀释剂。将实施例1-40全部研磨4小时;实施例21另外的复制品研磨0.5小时,1小时和2小时。

[0166] 表4. 负电极组合物

实施例	硅活性材料负载量 (wt%)	聚合物溶液号	聚合物负载量 (wt%)	X-linker 选择	X-linker 负载量 (wt%)	其他添加剂和负载量 (wt%)
Ex.1	96.4	1B	3.0	ws-500	0.11	0.5wt% SuperP
Ex.2	96.4	1A	3.0	ws-500	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.3	96.4	1B	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.4	96.4	1B	3.0	PZ-502	0.06	0.5wt% SuperP
Ex.5	96.5	1B	3.0	PZ-502	0.03	0.5wt% SuperP
Ex.6	96.5	1B	3.0	无	0	0.5wt% SuperP
Ex.7	96.4	1B	3.0	XR-13-554	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.8	96.4	1B	2.9	PZ-28	0.13	0.5wt% SuperP
Ex.9	96.4	1B	3.0	K2030E	0.11	0.5wt% SuperP
Ex.10	83.4	1B	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP; 13.0wt% KS6
Ex.11	89.9	1B	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP; 6.5wt% KS6
Ex.13	96.4	11	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.14	96.4	9	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.15	96.3	8	3.0	PZ-502	0.17	0.5wt% SuperP
Ex.16	96.4	12	3.0	PZ-502	0.13	0.5wt% SuperP
Ex.19	96.4	13	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.20	96.4	10	3.0	Bayhydur 302	0.11	0.5wt% SuperP
Ex.21	96.4	1B	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.23	96.3	3	3.0	PZ-502	0.15	0.5wt% SuperP
Ex.24	96.3	4	3.0	PZ-502	0.15	0.5wt% SuperP
Ex.25	96.4	5	3.0	PZ-502	0.12	0.5wt% SuperP
Ex.26	96.3	7	3.0	PZ-502	0.15	0.5wt% SuperP
Ex.28	96.3	1B	3.0	PZ-28	0.22	0.5wt% SuperP
Ex.29	96.1	1B	3.0	PZ-28	0.35	0.5wt% SuperP
Ex.31	96.3	6	3.0	PZ-502	0.15	0.5wt% SuperP
Ex.34	96.4	PE14	3.0	Bayhydur 302	0.15	0.5wt% SuperP
Ex.35	96.3	PE15	3.0	XR-13-554	0.15	0.5wt% SuperP
Ex.39	96.3	Kuraray R-235	3.2	无	0	0.5wt% SuperP
Ex.40	96.5	1A	0.9	Kuraray R-235	2.1	无

[0167]

[0168] 实施例41: 在一种典型的浆料制作方法中, 首先在4L塑料瓶中在来自于空气混合器和4英寸(10cm) Cowles叶片的机械搅拌下30分钟将聚合物溶液1C(233份), 聚合物溶液14(26.5份)和聚(乙烯醇)溶液(R-235, 74份)溶解在去离子水(690.5份)中。然后将CE1的硅合金复合颗粒(835份), 添加剂KS6(130份)和SuperP(5份)缓慢加入到容器, 并混合1小时来制造50%固体的浆料。将含水浆料在随后加工之前在辊上存储。

[0169] 用Spray Drying Systems, Inc. (美国马里兰州艾尔德斯堡)制作的定制型号48混合的流动喷雾干燥机中干燥浆料。喷雾干燥机的直径是4英尺和具有8英尺直线侧。喷雾干燥机以闭路模式在氮气下运行。在腔室入口处的主体干燥气体温度是约100°C, 和在出口处是60°C。以进料速率30g/分钟经由蠕动泵来提供含水浆料。使用外部混合的双流体压力喷雾喷嘴(以商标名“FLUID CAP 60100”和“AIR CAP 170”可获自Spraying Systems Co. (美国伊利诺伊州惠顿))来垂直向上地雾化浆料。雾化气体是60psi(414kPa)的氮气。涂层的组成提供在表5中。

[0170] 将喷雾干燥的、将交联聚合物涂覆的Si合金颗粒最后在管式炉中在石英舟皿中在氩气下在250°C退火3小时。涂料聚合物具有下面的通用表达, 其中x等于最终组合物中的Li-pAA的质量比; y等于最终组合物中的NH₄-pAA的质量比; 和z等于最终组合物中的PVA的质量比。x、y和z之和是最终组合物中的总聚合物负载量。

[0171] $x \text{ LiPAA} + y \text{ NH}_4\text{PAA} + z \text{ PVA}$

[0172] 使用与实施例41相同的程序制备实施例42-44, 但是具有不同的x、y和z比率。实施例41-44的详细组成和相应的加工条件制表在表5中。

[0173] 表5. 负电极组合物

实施例	x	y	z	聚合物负载量(wt%)	浆料浓度(wt%)	流速(g/分钟)
Ex. 41	0.2	0.17	0.5	3.0	51	29
Ex. 42	0.2	0.05	0.2	3.0	44.5	25
Ex. 43	0.2	0.17	2.0	12.0	28.3	10
Ex. 44	0.2	0.05	0.6	12.0	30.1	5

[0175] 粒度分布测量

[0176] 通过激光衍射, 使用LA-960激光粒度分析仪(日本京都HORIBA Instruments)在去离子水或有机溶剂中测量用于实施例1-44和对比例CE1和CE2的将交联聚合物涂覆的Si活性材料的粒度分布, 使用循环速度4, 搅拌速度4和在功率4的3分钟超声处理, 然后收集每个数据。将0.2g样品首先用10g去离子水或异丙醇在20mL闪烁管中分散。将分散的样品然后加入到仪器中到90-80%T, 然后进行每个测量。

[0177] 不受限于理论, 在去离子水或有机溶剂中稳定的粒度在此解释为聚合物涂层有效交联的证据。表6比较了CE1和实施例1-11在去离子水和异丙醇中的粒度分布(PSD)。交联聚合物涂层对于保持聚合物涂覆的硅活性材料的PSD的效力以在两种分散剂中的D10大于1μm的Si合金聚集体存在为证据。令人惊讶地, 在相当的条件较低pH~6的Li-PAA比较高pH~7的Li-PAA对于交联更有效。更令人惊讶地, 多官能氮丙啶交联剂对于交联LiPAA涂层来说比恶唑啉基或碳二酰亚胺基交联剂更有效。

[0178] 表6. 经交联聚合物涂覆的Si阳极材料的粒度分布

	水中的 PSD			异丙醇中的 PSD		
	D10	D50	D90	D10	D50	D90
CE1	0.73	2.41	6.13	0.93	2.69	5.46
Ex.1	0.77	3.06	6.24	2.09	5.53	10.13
Ex.2	0.81	3.32	7.28	1.97	4.94	8.97
Ex.3	1.59	4.68	8.7	1.63	4.51	8.55
Ex.4	0.76	3.79	9.87	1.75	3.82	6.46
Ex.5	0.72	2.87	5.92	1.69	3.18	5.07
Ex.6	0.67	3.44	7.75	2.34	4.47	7.2
Ex.7	0.75	3.34	7.01	1.6	3.29	5.5
Ex.8	1.34	4.81	9.68	1.34	4.81	9.68
Ex.9	0.83	4.23	10.28	0.83	4.23	10.28
Ex.10	1.86	5.04	10.63	1.86	5.04	10.63
Ex.11	1.12	3.58	7.64	1.12	3.58	7.64

[0179]

[0180] 表7比较了聚合物选择和交联剂配对对于制备经交联聚合物涂覆的Si活性材料的效果。对于基于丙烯酸的共聚物来说,不管共聚物的选择,当酸(共)聚合物(在10wt%水溶液中pH 6)与多官能氮丙啶交联剂配对时,获得稳定的Si活性材料聚集体。

[0181] 表7. 经交联聚合物涂覆的Si阳极材料的粒度分布

样品号	水中的 PSD		
	D10	D50	D90
CE1	0.73	2.41	6.13
Ex.13	0.98	3	5.91
Ex.14	0.9	2.94	6.04
Ex.15	1.02	3.04	5.88
Ex.16	1.48	3.96	7.16
Ex.17	0.93	3.03	6.09
Ex.18	0.96	3.01	5.83
Ex.19	1.07	3.95	8.11
Ex.20	1.47	3.49	6.21
Ex.21 (研磨 0.5h)	5.92	19.12	62.64
Ex.21 (研磨 1h)	3.38	11.5	21.56
Ex.21 (研磨 2h)	2.08	6.22	11.5
Ex.21 (研磨 4h)	1.89	6.02	11.25
Ex.22	0.68	1.48	4.81
Ex.23	1.59	5.6	11.18
Ex.24	1.84	5.26	9.54
Ex.25	0.82	3.84	8.61
Ex.26	2.11	5.74	10.64
Ex.28	1.33	3.87	7.4
Ex.29	1.44	4.35	8.46
Ex.31	1.43	4.35	8.58
Ex.32	0.87	2.77	5.49
Ex.33	0.78	3.49	8.73
Ex.40	1.44	6.17	12.62

[0182] 表8比较了经交联聚合物涂覆的硅活性材料与无酸聚合物。实施例34和35使用聚合物中的羟基官能团和多官能异氰酸酯交联剂(例如BAYHYDUR 302)来交联。实施例39包含聚乙烯醇,其经由氢键形成物理交联。

[0184] 表8. 经交联聚合物涂覆的Si阳极材料的粒度分布

		水中的 PSD		
样品号		D10	D50	D90
[0185]	Ex.34	1.05	4.08	9.42
	Ex.35	1.34	4.5	9.29
	Ex.39	1.25	3.44	6.53

[0186] 表9比较了经交联聚合物涂覆的硅活性材料与 $[(Li_{1-x}NH_{4x})PAA]_{1-y}PVA_y$ 涂层。Ex.43和Ex.44在水中大得多的D90值可能由基于聚(丙烯酸)的涂料在含水介质中溶胀而形成。不过,Ex.41~Ex.44相比于CE1实现了更大的D10值,这指示了有效的聚合物交联。

[0187] 表9. 经交联聚合物涂覆的Si阳极材料的粒度分布

		水中的 PSD			异丙醇中的 PSD		
		D10	D50	D90	D10	D50	D90
	CE1	0.73	2.41	6.13	0.93	2.69	5.46
[0188]	Ex.41	5.1	7.8	11.4	5.5	8.7	13.1
	Ex.42	5.5	8.8	13.4	5.6	8.8	13.4
	Ex.43	7.1	18.2	72.1	5.4	10.6	19.7
	Ex.44	8.1	24.2	85.4	6.6	11.1	18.2

[0189] 制备阳极涂层和纽扣半电池

[0190] 电解质

[0191] 半电池制备中所用的电解质是90wt%的LiPF₆在3:7(w/w)的碳酸乙烯酯:碳酸乙基甲基酯中的1M溶液(SELECTILYTE LP 57,可获自美国BASF)和10wt%单氟碳酸乙烯酯(也可获自BASF)的混合物。

[0192] 制备电极合金浆料

[0193] 将实施例1-39的可交联聚合物涂覆的Si合金用作硅活性材料来制备具有CMC/SBR粘合剂的复合电极。在一种典型的浆料制作方法中,将三个铅珠(直径16.5mm)首先置于150mL的THINKY混合容器中。然后将浆料组分硅合金复合颗粒(1.5g),石墨(3.2g),导电碳SuperP(0.1g)和1-丙醇水溶液(3.85g 10wt%)加入到混合容器中。组合物在2000rpm混合1分钟。其后,将羧甲基纤维素水溶液(5.88g,Na-CMC,Daicel 2200,日本Daicel FineChem Ltd.)加入到混合容器中,浆料在2000rpm再次混合1分钟。最后添加苯乙烯-丁二烯橡胶乳液(0.25g,39.23%固体,SBR,日本ZEON Corporation),然后再在2000rpm进行另一混合周期1分钟。将所得浆料准备用于涂覆。

[0194] 电极涂覆

[0195] 然后使用下面的程序将电极浆料涂覆到铜箔上来制备工作电极。首先,将丙酮珠分散到洁净的玻璃板上,并且用15微米铜箔(可获自日本Furukawa Electric)的片材覆盖,用丙酮对其进行清洁。使用3密耳(0.076mm)、4密耳(0.10mm)或5密耳(0.13mm)涂覆棒和钢引导棒,将浆料分散到涂覆棒上,并且以恒稳运动牵引。然后使复合阳极涂料在环境条件下干燥1小时,其后将它转移到干燥室,并且露点低于-40°C。经涂覆的箔然后在真空烘箱中在

120°C干燥2小时。

[0196] 纽扣电池制备

[0197] 为了制备纽扣半电池,使用16mm模具从下面有白纸的涂覆的铜箔面朝下冲压工作电极,然后移开纸。冲出三个匹配的铜箔片(裸露集电器),并且测定平均网重量。将CELGARD 2325隔板材料的膜(25微米微孔三层PP/PE/PP膜,美国Celgard)置于彩纸之间,并使用20mm模具冲压,然后移开纸。对于每个电池,切出至少2个隔板。将锂箔片的两侧卷起并刷涂,置于塑料膜片之间,并且使用18mm模具冲压对电极,其后移开塑料膜。分别称重每个电极,并记录总重量。

[0198] 然后以这个顺序组装电化学2325纽扣电池:2325纽扣电池底部,30密耳铜隔板,锂对电极,33.3微升电解质,隔板,33.3微升电解质,隔板,垫圈,33.3微升电解质,工作电极(面朝下,并与锂对电极对齐),30密耳铜隔板,2325纽扣电池顶部。将电池卷边和加标。

[0199] 电化学性能表征

[0200] 然后使用SERIES 4000自动测试系统(可获自美国Maccor Inc)根据以下方案对纽扣电池进行循环。

[0201] 循环1:在C/10放电到0.005V,微流放电到C/40,随后静止15分钟。在C/10充电到1.5V,随后静止15分钟。

[0202] 循环2-100:在C/4放电到0.005V,微流放电到C/20,随后静止15分钟。在C/4充电到0.9V,随后静止15分钟。

[0203] 对经过100个测试循环的放电能力保持性进行记录和绘图。

[0204] 半电池的电化学循环结果

[0205] 图1显示了作为锂半电池的循环数的函数的归一化的放电容量,其如前所述,在包含30/64/2/2/2的重量比的Si活性材料/石墨/SuperP/CMC/SBR的复合阳极中,使用实施例23、24、25、26和31的经交联聚合物涂覆的Si活性材料来制备。具有交联的Li-p(AA/AN 70/30)涂层的实施例25表现出优于具有不同的AA/AN比率的交联的Li-p(AA/AN)涂层的其他实施例的归一化的容量保持性。

[0206] 图2比较了作为锂半电池的循环数的函数的归一化的放电容量,其如前所述,在包含30/64/2/2/2的重量比的Si活性材料/石墨/SuperP/CMC/SBR的复合阳极中,使用实施例19、23和32的经交联聚合物涂覆的Si活性材料来制备。这些实施例中的交联聚合物涂层全部包含90wt%的组合的丙烯酸和丙烯酸锂内容物和10wt%的不同共聚单体。在该共聚单体负载量,具有交联的Li-p(AA/VPA 90/10)涂层的实施例19表现出稍优于具有交联的Li-p(AA/AN 90/10)涂层的实施例23的归一化的容量保持性。

[0207] 图3比较了作为锂半电池的循环数的函数的归一化的放电容量,其如前所述,在包含30/64/2/2/2的重量比的Si活性材料/石墨/SuperP/CMC/SBR的复合阳极中,使用实施例41、42和44与CE1的经交联聚合物涂覆的Si活性材料来制备。全部经交联聚合物涂覆的Si活性材料表现出优于裸露Si活性材料、对比例CE1的归一化的容量保持性。实施例44中较高的总聚合物负载量12%可能导致实施例44与实施例41和42(其二者包含3%聚合物负载量)相比更好的循环性能。

[0208] 虽然本文出于说明一些实施方案的目的显示和描述了具体的实施方案,但是本领域技术人员将理解宽泛的多种替代和/或等价方案可以代替所示和所述的具体实施方案,

而不脱离本发明的范围。

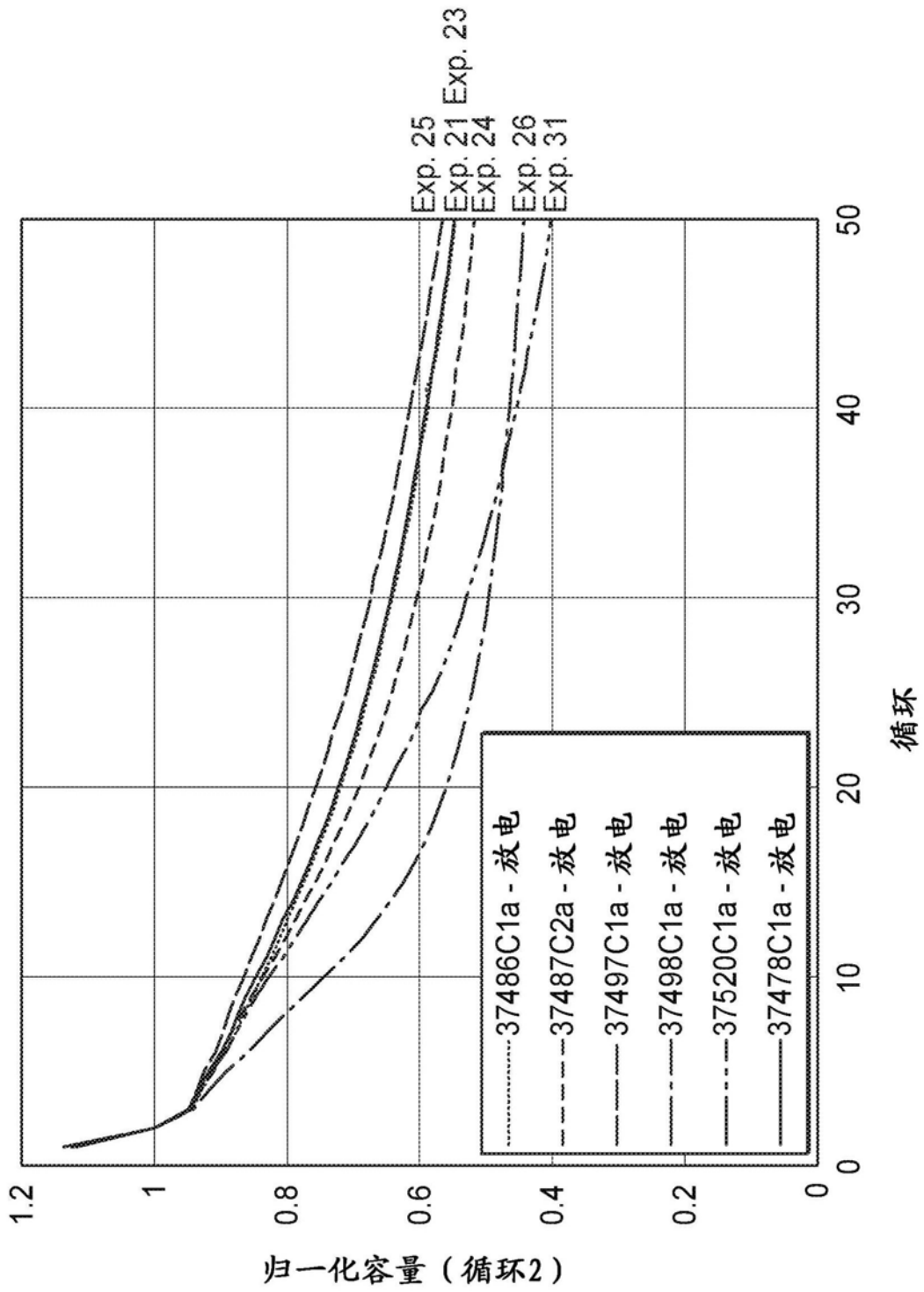


图1

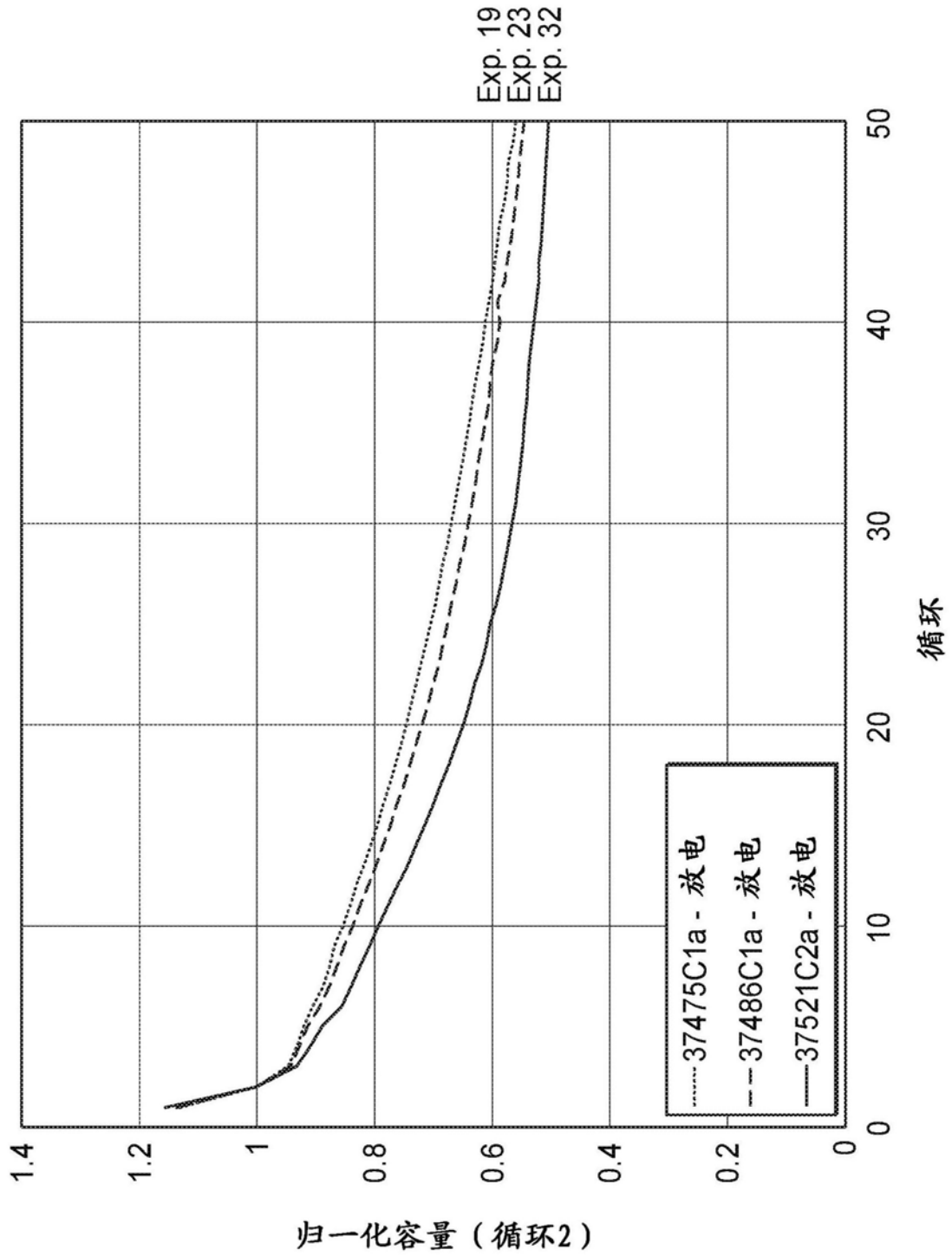


图2

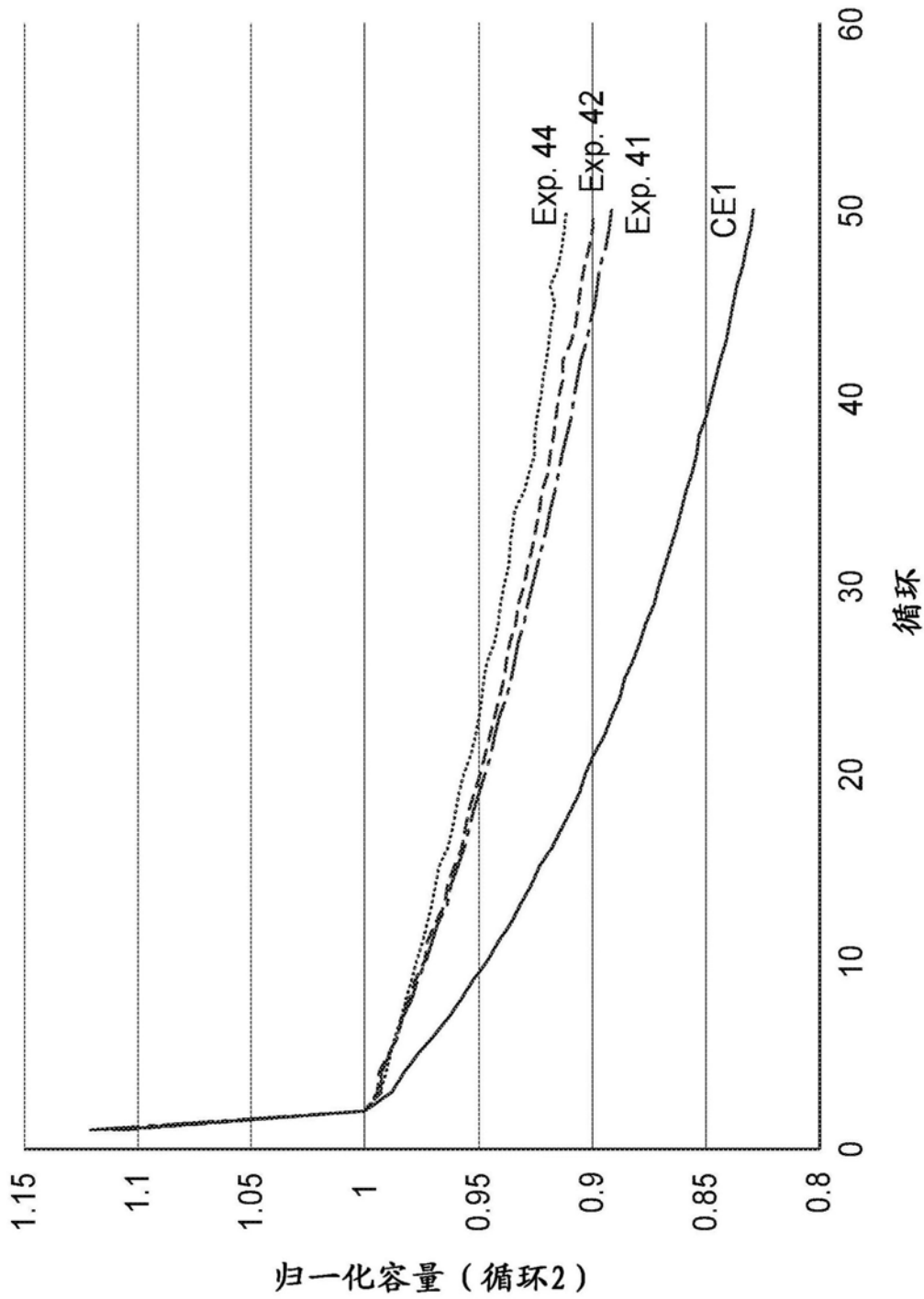


图3