



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101772856 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200880100994. 7

H01M 4/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 04

H01M 4/52 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/58 (2006. 01)

0703940 2007. 06. 04 FR

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/36 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 28

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

CN 1619861 A, 2005. 05. 25,

PCT/FR2008/000758 2008. 06. 04

CN 1819307 A, 2006. 08. 16,

(87) PCT申请的公布数据

US 2004/0048154 A1, 2004. 03. 11,

W02009/004182 FR 2009. 01. 08

W0 95/24741 A1, 1995. 09. 14,

US 2003/0134196 A1, 2003. 07. 17,

(73) 专利权人 法国原子能总署

审查员 李发喜

地址 法国巴黎市

专利权人 法国国家科学研究中心

(72) 发明人 赛弗兰·茹阿诺-西拉尔比

维利·波尔谢 贝尔纳·莱斯特雷兹

多米尼克·居约马尔

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

31210

代理人 傅强国 涂勇

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006. 01)

H01M 4/40 (2006. 01)

H01M 4/48 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于制造电极的新的组合物以及包含该组合物的电极和电池

(57) 摘要

一种用于制造可用在电化学装置中的复合电极的组合物,其至少包含:(i) 一种锂嵌入材料;(ii) 一种电子导电材料;(iii) 一种有氨基官能团的阳离子聚合电解质;(iv) 水。

1. 一种通过包含如下步骤的方法制备的混合组合物：

(a) 制备包含下述组分的水悬浮液 A：

(i) 锂嵌入材料；以及

(iii) 至少一种有氨基官能团的阳离子聚合电解质，该阳离子聚合电解质选自下组：聚（烯丙胺盐酸盐）(PAH)、聚（二烯丙基-二甲基氯化铵）(PDDA)、聚（乙烯吡啶）(PVPy)、聚苯胺 (PANi)、聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚（N,N,N-三甲基铵丙烯酸乙酯氯化物）及其混合物；所述聚合电解质的量，以重量计，是同时存在于水悬浮液 A 中的材料 (i) 的量的 $1 \times 10^{-3} \sim 1\%$ ；

水悬浮液 A 的制备包含下述至少两个步骤：

- 在水中溶解有氨基官能团的阳离子聚合电解质 (iii)；然后

- 引入 (i) 锂嵌入材料；

(b) 制备呈粉末形式或者呈溶剂中悬浮液形式的组合物 B，所述组合物 B 包含 (ii) 电子导体，

(c) 将水悬浮液 A 与组合物 B 相混合，得到混合组合物，所述组合物的特征在于至少包含：

(i) 锂嵌入材料；

(ii) 电子导体；

(iii) 有氨基官能团的阳离子聚合电解质，其选自下组：聚（烯丙胺盐酸盐）(PAH)、聚（二烯丙基-二甲基氯化铵）(PDDA)、聚（乙烯吡啶）(PVPy)、聚苯胺 (PANi)、聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚（N,N,N-三甲基铵丙烯酸乙酯氯化物）及其混合物，所述有氨基官能团的阳离子聚合电解质被吸附在锂嵌入材料 (i) 的表面上；

(iv) 水。

2. 如权利要求 1 所述的混合组合物，其特征在于，其还包含至少一种选自增稠剂和粘合剂的化合物，所述化合物的量，以重量计，是 (i)+(ii)+(iii) 的总重量的 $0 \sim 10\%$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的混合组合物，其特征在于，其干提出物在 25 和 70% 之间。

4. 一种用于制备如权利要求 1 至 3 中任一项所述混合组合物的方法，其特征在于，包含如下步骤：

(a) 通过至少两个步骤制备水悬浮液 A：

- 在水中溶解有氨基官能团的阳离子聚合电解质 (iii)；然后

- 引入 (i) 锂嵌入材料；

(b) 制备包含 (ii) 电子导体的组合物 B；

(c) 混合水悬浮液 A 和组合物 B，

在其中所述组合物 B 包含溶剂和选自分散剂和 / 或阴离子聚合电解质的化合物的情况下，在所述步骤 (b) 中至少包含如下步骤：

- 在所述溶剂中溶解所述分散剂和 / 或所述阴离子聚合电解质；然后

- 引入 (ii) 电子导体。

5. 一种用于构造复合电极的方法，所述方法的特征在于：

1- 制备如权利要求 1 至 3 中任一项所述的混合组合物，

2- 将所述混合组合物施涂于集电器上。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,通过涂敷或丝网印刷方法将所述混合物施涂于所述集电器上。

7. 一种电极,包含其上已经沉积了如权利要求 1 至 4 中任一项所述混合组合物的涂层的集电器。

8. 如权利要求 7 所述的电极,其特征在于,所述集电器是两维的导电支持物。

9. 一种电化学装置,包含如权利要求 7 或 8 所述的电极。

10. 如权利要求 9 所述的电化学装置,其特征在于,其还包括一种在非质子溶剂中的盐溶液,其中所述盐的阳离子含有至少一个锂离子。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的电化学装置在机动车辆或者便携式电子设备中的应用。

用于制造电极的新的组合物以及包含该组合物的电极和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的用于构造复合电极的组合物,所述复合电极用于电化学装置比如电池、超级电容器、电池和不对称电池。

背景技术

[0002] 锂电池尤其是极有前景的用于电动车辆或双动力型汽车的存储能源,并且已经广泛地安装在便携式设备中。这些电池的性能,就能量密度(以 Wh/kg 或 Wh/l 计量)而言,明显地优于镍-镉(NiCd)电池和镍-金属氢化物(NiMH)电池。

[0003] 这些锂电池尤其包含负极。蓄电池的负极(电池的基础部件)或者由金属锂制成(称作锂金属技术系统),或者由锂主体化合物例如石墨制成(称作锂离子技术系统)。

[0004] 因此锂离子电池包含两个复合电极,它们利用电化学反应产生电流。用于锂离子电池的复合电极由电子导体和嵌入材料组成,根据其电化学电位,该嵌入材料使复合电极具有负极材料或阳极材料的特性。

[0005] 在使用期间、因此在蓄电池放电期间,由负极(主体嵌入材料<H>)以 Li^+ 离子形式释放的锂迁移穿过离子导电电解质,并且被嵌入到正极活性材料(金属氧化物型<MLi>的锂嵌入化合物)的晶格中。每个 Li^+ 离子进入蓄电池的内电路的传递都被电子进入外电路的传递精确地补偿,因此产生电流。通过这些反应释放的比能量密度与两个电极之间的势差和被嵌入到嵌入材料中的锂的量都成比例。比能量密度还与系统的总质量成反比。

[0006] 嵌入材料单独的电子电导率对于电力应用而言通常是不足的。因此电子导电晶格必须允许电子从集电器到嵌入材料的流动。电子导电试剂被添加至电极中。

[0007] 典型地,用于获得厚层复合电极(在 $1\mu\text{m}$ 和 1mm 之间)的方法使用能够在三个步骤中分解的溶剂:首先通过将嵌入材料、电子导体和粘合剂与溶剂进行合并和混合,制备出墨水。墨水组分的分散性和均一性对于获得令人满意的复合电极而言是必需的特性。然后使用比如涂敷或丝网印刷的方法以便使复合电极直接地在集电器上由墨水成形。根据使用的技术,优化墨水的流变性。最后,通过蒸去溶剂使复合电极干燥,并且然后粘合剂起作用以确保电极的机械强度。

[0008] 总之,待加入的电子导体的量必须保持最小,以便最大化电池的能量密度。因此电子导电晶格必须是有效的,并且因此满足三个条件。首先,就宏观的观点出发,电极必须具有较高的体积电子电导率。必须达到渗流阈值(percolation threshold)—电极由绝缘到导电状态的临界点。从微观的观点看,在嵌入材料表面处与电子导电晶格的接触点密度必须较高,以使得在电解质、嵌入材料和电子导体之间三相点—嵌入反应和脱嵌反应(deinsertion reaction)的位点的数量众多。可以设定第三个条件以提高电子电导率。在嵌入材料和电子导体之间的接触必须是高质量的,以便降低接触电阻。优选例如具有平面-平面接触,而不是点接触。还优选降低在这些接触位置处嵌入材料和电子导电试剂间的距离。

发明内容

[0009] 通过本发明可解决下述问题：通过湿法制备复合电极，其具有与现有技术电极相比提高的能量密度、较好的机械强度、以及就电力而言较高的电化学性能。其中，所述复合电极的机械强度对电池构造期间待处理的电极而言是足够的；所述电化学性能比如是 Li 嵌入 / 脱嵌能力，其必须较高，尤其在较高电流速度下。对开发用于制备电极的组合物进行了尝试，该组合物在构造电极期间不需要控制 pH，这与现有技术领域的组合物相反。

[0010] 用于制备锂离子蓄电池的负极的常规方法如下：首先，将尺寸为 1 至 50 μm 的嵌入材料（例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 或这些材料的混合物）或者嵌入材料的聚集体分散在有机溶剂中。将电子导电炭黑和粘合剂比如聚四氟乙烯或聚乙二烯二氟化物加至该分散体系中。然后将混合物涂敷并压在用作集电器的铝片上。

[0011] 用于制备电极的水分散体已经在 W0 02/47188 中有描述。这些分散体系的优点是不要求使用被认为有害的有机溶剂。该组合物不使用普通的粘合剂，而是包含水溶性大分子比如明胶、纤维素衍生物或者其他天然的聚合电解质。根据该文献教导的方法，通过炭黑与用明胶（或者不同的天然聚合电解质）预处理的嵌入材料颗粒的絮凝作用，组合物的自组装 (self-assembly) 会发生。将被引入以便提供有效渗流晶格的碳的量因此能降低，并且电极的能量密度被优化。用这种方法制备的负极的极化强度也被相当大地降低。

[0012] 然而，天然的聚合电解质比如明胶具有通常复杂的和不均匀的化学结构。另外，它们的质量因批次不同而变化，这会带来再现性和性能质量的问题。

[0013] 在该文献教导的方法中，组合物的自组装通过炭黑与嵌入材料颗粒的絮凝作用而发生，其具有使用高分子量聚合电解质并且增稠位于炭黑和嵌入材料颗粒之间的聚合物的缺陷。

[0014] 在现有技术方法中，pH 被控制以便得到海 - 海 - 海胆型聚合物 (sea sea urchin type polymer) 构造，该构造具有使方法复杂化并且不与所有嵌入材料兼容的缺陷。

[0015] 氧化物的水悬浮液的天然 pH 通常在 7 和 10 之间，并且其零电荷点通常低于 7。因此，氧化物天然地具有负的表面电荷。对于电子导体、并且更确切地说对于炭黑，由于其在高温下制备，所以其表面电荷通常较低，因为其在表面处几乎没有被离子化的基团。对于其零电荷点，报道了其在 pH 6.5 周围出现。因此在水悬浮液中，复合电极的两种材料的表面电荷具有相同的信号。

[0016] 一些氧化物不会支持改变 pH 以便影响氧化物的表面电荷。例如，对于 LiFePO_4 的悬浮液，酸或碱的引入会引起锂离子被质子取代、或者磷酸根离子被氢氧根离子取代，因此在一方面引起氧化物改变，另一方面造成不可能控制悬浮液的 pH。

[0017] 因此尝试开发出一种方法和组合物，它们可以提供具有更高能量密度的电极，其具有改进的性能，在集电器和复合电极之间具有非常低的界面电阻。另外，开发的方法不需要 pH 的任何改变。

[0018] 本发明的目的之一是通过自组装机制促进悬浮液中的嵌入材料和导电试剂的偶联，所述自组装机制是基于用于锂离子电池的复合电极的两种材料的表面电荷信号的互补性。

[0019] 解决如上所述问题的技术方案是开发一种新颖的用于制造复合电极的组合物。

[0020] 本发明的组合物的特征在于其包含：

[0021] (i) 锂嵌入材料；

[0022] (ii) 电子导体；

[0023] (iii) 有氨基官能团的阳离子聚合电解质；

[0024] (iv) 水。

[0025] 本发明的组合物优选是在构造电极时刚制备的。其通过混合两种如下限定的组合物而得到：

[0026] ■水悬浮液 A, 其包含：基于锂 (i) 和电子导体 (ii) 的嵌入材料的两种电极材料之一；以及至少一种有氨基官能团的阳离子聚合电解质 (iii)。其中，聚合电解质的量相对于也存在于 A 中的材料 (i) 或 (ii) 的量在 $1 \cdot 10^{-5}$ 和 5wt% 之间，并且优选在 $1 \cdot 10^{-3}$ 和 1wt% 之间。

[0027] ■组合物 B, 其可以呈粉末形式或者呈溶剂中悬浮液、优选水悬浮液形式，其包含选自 (i) 和 (ii) 的其它电极材料。

[0028] 此外，组合物 B 可以任选地包含一种以上选自下述的成分：

[0029] - 分散剂、

[0030] - 合成阴离子聚合电解质。

[0031] 悬浮液 A 和组合物 B 的这种组合形成了本发明的另一个目的。

[0032] 更详细描述如下：

[0033] 对于构造负极：

[0034] 负极嵌入材料被任意地限定为具有比锂对偶高 2V 的电化学电势，优选其选自下组：

[0035] • 具有 LiM_2O_4 型尖晶石结构的过渡金属氧化物，其中 M 是金属原子，M 含有至少一种选自由 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B 和 Mo 所构成的组的金属原子。

[0036] 优选具有尖晶石结构的过渡金属氧化物为 LiM_2O_4 型，其中 M 是金属原子，M 含有至少一种选自由 Mn 和 Ni 所构成的组的金属原子。

[0037] ■具有 LiMO_2 型层状结构 (lamellar structure) 的过渡金属氧化物，其中 M 是金属原子，M 含有至少一种选自由 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B 和 Mo 所构成的组的金属原子。

[0038] 优选具有层状结构的过渡金属氧化物为 LiMO_2 型，其中 M 是金属原子，M 含有至少一种选自由 Mn、Co 和 Ni 所构成的组的金属原子。

[0039] ■具有 $\text{LiMy}(\text{XO}_z)_n$ 型聚阴离子型构架的氧化物，其中 M 是金属原子，M 含有至少一种选自由 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B 和 Mo 所构成的组的金属原子；X 是选自由 P、Si、Ge、S 和 As 所构成的组的原子；y、z 和 n 是正整数。

[0040] 优选具有聚阴离子型构架的氧化物具有橄榄石结构比如 LiFePO_4 。

[0041] ■钒基氧化物。

[0042] 对于构造阳极：

[0043] 阳极嵌入材料被任意地限定为具有比锂对偶低 2V 的电化学电势，其优选选自下组：锂合金；锂合金在氧化锂中的纳米分散体系；碳；石墨；锂钛尖晶石

$\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2x-x/4}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) ; 锂和过渡金属氮化物 ; 氧化钛 ; 或者这些材料两种以上的混合物。

具体实施方式

[0044] 电子导体是一种在 25℃ 下具有高于 $1\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的导电率的材料。有利地, 电子导体的粒度分布低于嵌入材料的粒度分布, 以便最小化待结合的电子导体的部分, 从而最大化锂离子电池的能量密度。有利地, 电子导体具有高于 $10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的较高比表面积, 以便最小化待结合的电子导体的部分, 从而最大化锂离子电池的能量密度。尽管电子导体不局限于特定的物质, 但优选选自由炭黑和活性炭所构成的组。可以使用两种或更多种电子导体的混合物, 以便最小化待结合的电子导体的量并且因此最大化锂离子电池的能量密度。

[0045] 在本发明的上下文中, 聚合电解质是任何水溶性聚合物, 在溶液中其携带有许多被离子化的基团 (至少 20% 的单体), 其可产生静电荷。静电荷沿着分子链的存在会引起中等和短范围的相互作用, 从而赋予聚合电解质特有的物理化学特性。聚合电解质具有许多应用领域 : 医药、纸浆和纸张、涂料、农业加工工业、化妆品、药物、水处理等。使用聚合电解质是出于它们的流变性和在界面处的吸附特性, 这些性质通常是不可逆的。

[0046] 表面活性剂不同于聚合电解质, 前者仅具有几个被离子化的基团, 通常为一至三个。

[0047] 各种聚合电解质根据它们的来源分类 ; 其分为 :

[0048] - 天然的聚合电解质、

[0049] - 合成聚合电解质、

[0050] - 化学改性的生物聚合物。

[0051] 它们也可根据它们的特性分类 :

[0052] - 阴离子型聚合电解质 $\text{pH} > \text{pKa}$ 、

[0053] - 阳离子型聚合电解质 $\text{pH} < \text{pKa}$ 、

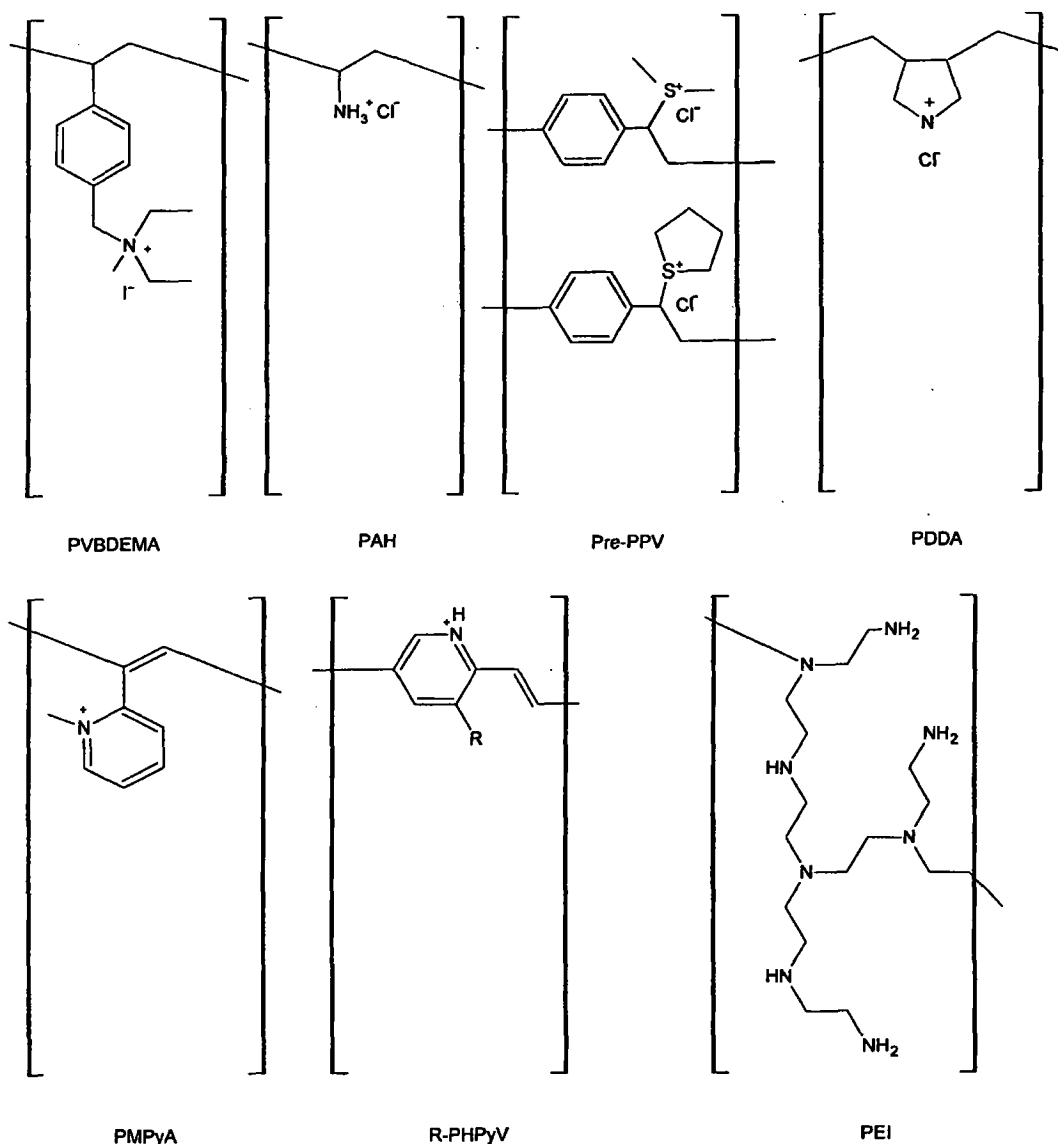
[0054] - 中性聚合电解质。

[0055] 聚合电解质必须满足与将聚合物引入锂离子蓄电池电极有关的各种要求。也就是说, 有足够的弹性以便在嵌入和脱嵌周期期间经得起膨胀、化学稳定性尤其是电化学稳定性。其电位稳定窗口 (potential stability window) 必须实际上与电池中考虑的电极的稳定窗口一致, 该稳定窗口取决于材料和工作电势。

[0056] 有氨基官能团的阳离子聚合电解质可无限制地衍生。优先选择合成聚合电解质。这些合成聚合电解质是通过携带选自列于下述的官能团的单体的组合所产生的聚合物 : 缩醛胺、肼、腈、亚胺、伯胺、仲胺、叔胺、吡啶、烯胺、炔胺、脘、酰胺、氨基酸、氨基酯、异氰酸酯、氮宾、氨基甲酸酯、胍基甲酸酯、胍、啞嗪 (oxaziridine)、 β -内酰胺、烯酰胺 (enamide)、氰醇、嘧啶、氢化嘧啶、吡嗪、哌嗪、咪唑烷、哒嗪、氮丙啶、氮杂环丁烷、吡咯烷、哌啶、噁唑、噁唑啉、噁唑烷、噁唑酮、咪唑、吡咯、氨基甲酸、尿素、二酰亚胺、羟肟酸 (hydroxamic acid)、三唑, 以及异噁唑, 该单体任选地与非离子型单体结合。

[0057] 提供了如下所示的许多实施例 :

[0058]



[0059] 优选,有氨基官能团的阳离子聚合电解质选自下组:聚(烯丙胺盐酸盐)(PAH)、聚(二烯丙基-二甲基氯化铵)(PDDA)、聚(乙烯吡啶)(PVPy)、聚苯胺(PANi)、聚乙烯亚胺(PEI)和聚(N,N,N-三甲基铵丙烯酸乙酯氯化物)及其混合物。

[0060] 优选该有氨基官能团的阳离子聚合电解质是合成的聚合电解质,以便增强其影响其上吸附该聚合电解质的材料的表面电荷的效果。因此,对于合成聚合电解质,将被引入的有氨基官能团的阳离子聚合电解质的量相应地较低。锂离子蓄电池的能量密度因此相应地更高。另外,对于合成聚合物,由在嵌入材料和电导体之间被吸附的聚合物引起的界面电阻相应地更低,因为其与被吸附的聚合物的厚度指数成比例。

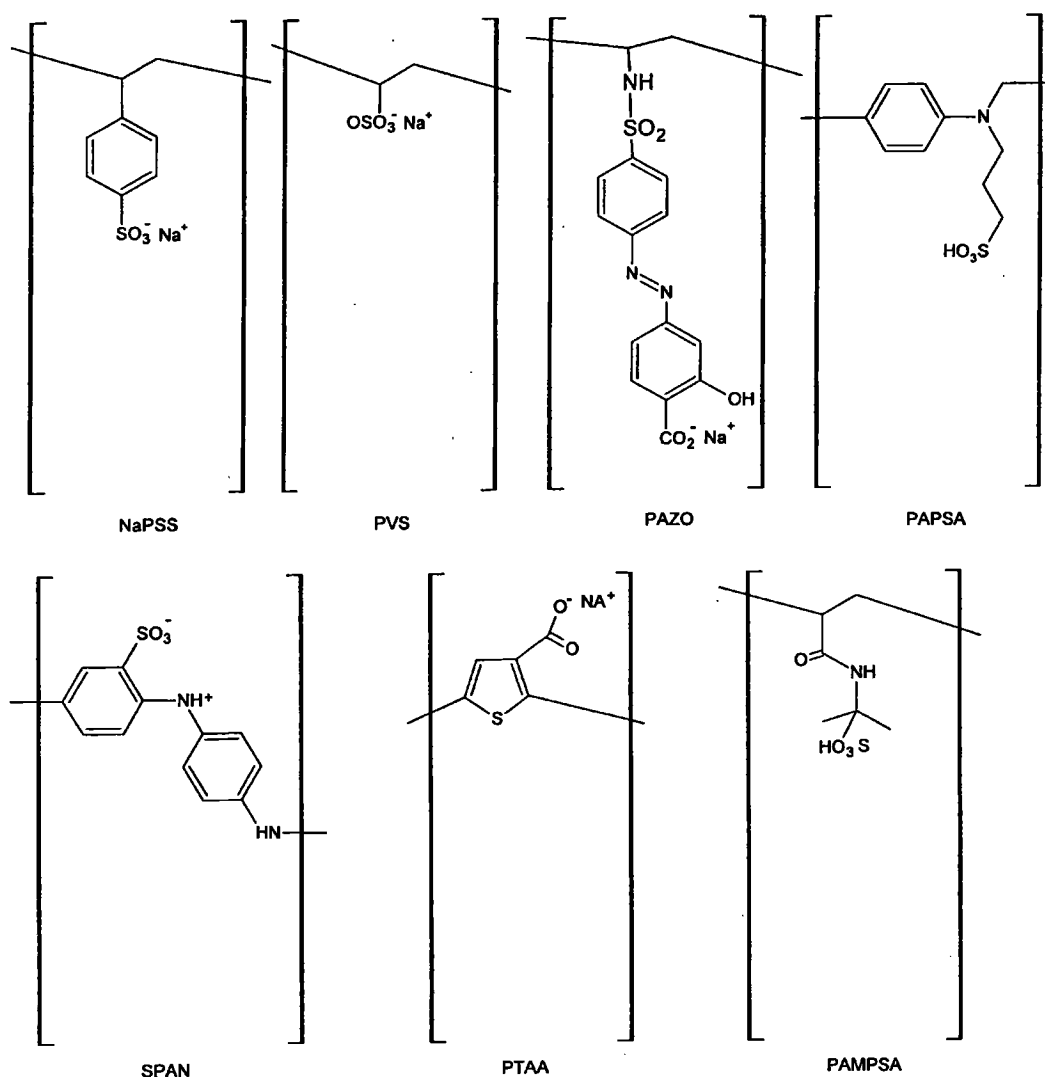
[0061] 在A中引入的大量阳离子聚合电解质会起作用,以取得组合物的自组装,但是不足以使聚合电解质起粘合剂或粘接剂的作用,从而机械地使电极的各种组成成分保持在一起。

[0062] 由基板引起的自组装或凝聚,尤其已经在文献:A. Basch 等,应用电化学杂志(2005), 35:169-176中限定:其为用于用由微粒组成的材料涂敷任何类型(陶瓷、玻璃、聚合物、金属)表面的方法。该方法通过小颗粒产生实际上不含粘合剂的表面涂层。该方法基于当两种组合物被混合并与基板相接触时悬浮液中颗粒的絮凝或凝聚作用。

[0063] 阴离子聚合电解质是通过单体的组合而产生的聚合物,该单体携带选自下组的官能团:羧酸、磺酸及其盐、硫酸盐,该单体任选地与非离子型单体相结合。

[0064] 对于阴离子聚合电解质,提供如下所示许多例子:

[0065]



[0066] 优选本发明中使用的阴离子聚合电解质具有磺酸和硫酸酯基团,比如分别为聚苯乙烯磺酸钠和聚乙烯磺酸钠,并且反荷离子可以不是钠。

[0067] 分散剂是选自于由非离子型表面活性剂所构成的组的材料。优选使用 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基-聚乙二醇(商品名为 **Triton® X100**)。

[0068] 在悬浮液 A 中,将被引入的聚合电解质的量取决于聚合电解质的化学结构、比表面积和其上吸附该聚合电解质的材料的表面电荷。聚合电解质的量相对于也存在于 A 中的电极材料(嵌入材料(i)或电子导体(ii))的量在 $1 \cdot 10^{-5}$ 和 5wt% 之间。聚合电解质的量相对于电极材料((i)或(ii))的量优选在 $1 \cdot 10^{-3}$ 和 1wt% 之间。

[0069] 在组合物 B 中,可以有:

[0070] - 或者仅仅是称为材料 B 的第二电极材料(即,未包含在悬浮液 A 中的(i)和(ii))、

[0071] - 或者在溶剂中的称为材料 B 的第二电极材料(即,未包含在悬浮液 A 中的(i)和

(ii)), 该溶剂任选地含有下述物质:

[0072] • 分散剂: 该分散剂的作用是双重的。其具有通过溶剂润湿该材料的作用, 以及通过化学作用将其分散的作用。该分散剂优选是表面活性剂。分散剂的量取决于分散剂的化学结构、比表面积和其上吸附该分散剂的材料表面的属性。分散剂的量相对于材料 B 的量在 $1 \cdot 10^{-5}$ 和 25wt% 之间。分散剂的量相对于材料 B 的量优选在 $1 \cdot 10^{-3}$ 和 5wt% 之间。

[0073] • 合成阴离子聚合电解质: 合成阴离子聚合电解质的作用是三重的。其可以具有通过溶剂润湿该材料的作用、通过化学作用分散该材料的作用、以及固定该材料表面电势的作用。根据材料的动电位 (zeta potential) 待达到的值调节聚合电解质的量。聚合电解质的量相对于材料 B 的量在 $1 \cdot 10^{-5}$ 和 5wt% 之间。聚合电解质的量相对于材料 B 的量优选在 $1 \cdot 10^{-3}$ 和 1wt% 之间。

[0074] 组合物 B 的溶剂优选是水。其还可以选自可与水混溶的溶剂及其混合物。

[0075] 在由组合物 A (悬浮液) 与组合物 B 相混合而得到的本发明的组合物中, 任选地可以加入增稠剂和粘合剂以便为组合物提供适合于加工成形技术的流变性、或者用以改善组合物的动力学稳定性或者确保电极的机械强度。增稠剂和粘合剂的量相对于 (i)+(ii)+(iii) 的总重量优选在 0 和 10wt% 之间。

[0076] 在本发明的组合物中、以及在其组合结果中, 相对于成分 (i)+(ii)+(iii) 的总重量, 电子导体 (ii) 占 1 ~ 10wt%, 优选在 1 和 5wt% 之间。相对于成分 (i)+(ii)+(iii) 的总重量, 嵌入材料 (ii) 的量在 70 和 99wt% 之间, 优选在 85 和 99wt% 之间。

[0077] 调节本发明的组合物的干提出物, 以使得在干燥期间的应力可接受, 从而使复合电极具有较好的机械强度。优选它们在 25 和 70wt% 之间。制备工艺基本上没有任何过滤、清洗或干燥步骤。

[0078] 可以提供机械搅拌或超声波处理步骤, 用于制备组合物 A 或组合物 B。在刚完成悬浮液 A 与组合物 B 的混合时, 通常立即使用本发明的组合物以便构造电极。然而, 假如该组合物维持搅拌、并且在具有抑制溶剂蒸发作用的条件下, 可以规定储存期。

[0079] 对于组合物 A, 可以提供包含至少下述两个步骤的制备方法:

[0080] - 在水中溶解有氨基官能团的阳离子聚合电解质 (iii); 然后

[0081] - 引入选自下组的第一电极材料: (i) 嵌入材料和 (ii) 电子导体。

[0082] 对于组合物 B, 在其内包含溶剂和选自分散剂和 / 或阴离子聚合电解质的化合物的情况下, 可以提供包含至少下述两个步骤的制备方法:

[0083] - 在溶剂中溶解分散剂和 / 或阴离子聚合电解质; 然后

[0084] - 引入选自下组的第二材料: (i) 嵌入材料和 (ii) 电子导体。

[0085] 取决于每种情形, 可以提供过滤组合物 B 的步骤。

[0086] 本发明还涉及一种制备用于构造复合电极的组合物的方法, 所述方法包括如下步骤:

[0087] (a) 制备如上所述组合物 A;

[0088] (b) 制备如上所述组合物 B;

[0089] (c) 混合组合物 A 和 B。

[0090] 可以通过机械搅拌和 / 或超声波处理补充混合。

[0091] 本发明进一步涉及一种用于构造复合电极的方法, 所述方法的特征在于:

[0092] 1. 根据如上所述方法制备组合物；

[0093] 2. 将组合物涂敷于集电器。

[0094] 以一种众所周知的方式通过涂敷或者通过丝网印刷、并且通过其他沉积方法比如喷雾法、溅射法，将组合物涂敷于集电器。这些方法在文献（“材料科技，综合处理”，vol. 17A, Part I, VCH, 1996）中有描述。

[0095] 本发明还涉及一种电极，其包含其上已经沉积如上所述组合物层的集电器。

[0096] 集电器优选是两维的导电支持物，比如基于碳或金属的固体或穿孔条带，例如由铜、镍、钢、不锈钢或铝制备。

[0097] 干燥后沉积层的厚度可以在 $1\mu\text{m}$ 和 1mm 之间。

[0098] 与没有聚合电解质的复合电极配方相比，引入有氨基官能团的阳离子聚合电解质具有许多优点：

[0099] - 组合物中的溶剂对其上吸附聚合电解质的材料的润湿性得到改善。由聚合电解质的吸附引起的可离子化基团在材料表面上的存在降低了表面张力。

[0100] - 在其上吸附聚合电解质的材料的组合物中的分散较好，并且静电排斥可稳定悬浮液，因此限制了聚集。聚合电解质的量被固定，以使得具有被吸附的聚合电解质的材料的动电位高于 30mV 的绝对值。因此添加的聚合电解质的量取决于聚合电解质的化学结构、比表面积和其上吸附聚合电解质的材料的表面电荷。通过机械作用或超声波作用可以增强分散性。

[0101] - 对于相当于胶体定义的由基本粒子形成的粉末，嵌入材料的悬浮液的动力学稳定性是有保证的。因此聚合电解质参与得到具有均一厚度的较厚的电极。

[0102] - 当将第二材料加至其上吸附聚合电解质的材料的悬浮液时、以及在干燥阶段期间，由于两种材料的表面电荷相反，它们之间的偶联被促进。因此，在嵌入材料和电子渗流器 (electronic percolator) 之间的接触点数量略有提高，并且在两种材料之间的接触更紧密。相反，对于具有相同表面电荷的材料的组合物，在干燥期间，两个相被局部地隔离，在两种材料之间有少量的接触，并且接触质量使它们类似于点接触。

[0103] - 本发明的优点是在干燥阶段可促进在集电器和其上吸附聚合电解质的材料之间的有效接触。如果集电器是铝，那么其接着被作为氧化物的氧化铝覆盖，并且其在普通的 pH 下携带有负电荷。因此，通过吸附有氨基官能团的阳离子聚合电解质，促进了形成许多无电阻性地与集电器的接触。

[0104] - 由聚合电解质引起的在两种材料之间的偶联还与复合电极的机械强度有关。

[0105] 最后，与现有技术方法相比，本发明的方法提供的相对优势如下所述：

[0106] - 因为引入的聚合电解质基团的选择性，将被引入的聚合电解质的部分更低。因此密度更高。

[0107] - 在嵌入材料和电子导体之间的聚合电解质层更低。由被吸附的聚合物引起的界面电阻因此非常低，并且对于较高电流密度，复合电极的性能好得多。

[0108] - 该方法不需要改变 pH。

[0109] - 促进了与集电器的接触。在集电器和复合电极之间的界面电阻非常低。

[0110] - 能够引入 LiFePO_4 作为阴极材料。

[0111] 本发明还涉及一种电化学装置，其包含本发明的电极，不论是负极还是正极。其他

的电极可以或者是包含如上所述锂离子嵌入材料的锂离子电极 ;或者是金属锂电极。

[0112] 电化学装置还包含在非质子溶剂 (碳酸亚乙酯、丙烯碳酸酯、碳酸二甲酯、二乙基碳、碳酸甲 . 乙酯等) 中的盐溶液,其整体用作电解质 (离子导电体)。其中,盐的阳离子含有至少一个锂离子,例如 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiR_fSO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{R}_f\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{R}_f\text{SO}_2)_3$ 等。

[0113] 本发明的电化学装置可以在任何这些装置比如机动车辆、便携式电子设备 (袖珍录音机、电话、电脑、电视游戏控制台等) 的普通应用中使用。

[0114] 实施例 : 锂离子电池的构造

[0115] 按照如下所述制造工艺,将锂电池构造成含有由 LiFePO_4 和具有氨基官能团的阳离子聚合电解质制备的正极 :

[0116] 对于正极 :

[0117] - 将 LiFePO_4 和聚乙烯亚胺 ($M_w = 1200\text{g/mol}$) 的悬浮液 A 在 200rpm 下均质化 24h。对于干燥的材料,其由 99.9% LiFePO_4 和 0.1% PEI 组成。

[0118] - 同时,将 **Carbone Super P[®]** (Timcal Graphite & Carbone) 和 **Triton[®] X100** (联合碳化物公司) 的悬浮液 B 在 200rpm 下均质化 24h。对于干燥的材料,其由 95% 的 **Carbone Superp[®]** 和 5% 的 **Triton[®] X100** 组成。用超声波处理五分钟后,停止该悬浮液的制备。

[0119] - 将悬浮液 A 和 B (比率为 95 : 5) 在 10,000rpm 下混合 15 分钟。

[0120] 加入含有基于 HPMC (羟丙基甲基纤维素) ($M_n = 86000\text{g/mol}$) 的增稠剂的悬浮液和含有粘合剂比如 PVA-PEG 混合物 (聚乙烯醇 - 聚乙二醇) (对于 PVA 为 $M_w = 78000\text{g/mol}$) 的悬浮液,两者在最终的电极中各自的百分比分别为 2% 和 3%。

[0121] - 悬浮液在 10,000rpm 下搅拌 15 分钟。

[0122] - 将组合物沉积在铝集电器上 (20 μm 厚)。

[0123] - 电池中的盐是 LiPF_6 (1M), 并且非质子溶剂是碳酸亚乙酯、丙烯碳酸酯和碳酸二甲酯按 1 : 1 : 3 比例的混合物。

[0124] 对于负极 :

[0125] - 将 **Carbone Super P[®]** (Timcal Graphite & Carbone) 和 聚 (乙 烯 吡 啶) (Polysciences 有限公司) 的悬浮液 A 在 200rpm 下均质化 24h。对于干燥的材料,其由 99.5% 的 **CarboneSuper P[®]** 和 0.5% 的 PVPy 组成。超声波处理 5 分钟后,停止该悬浮液的制备。

[0126] - 将悬浮液 A 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (比率为 2 : 98) 在 10,000rpm 下混合 15 分钟。

[0127] - 加入分别含有 1% 和 2% 的增稠剂和粘合剂的水悬浮液。增稠剂是羧甲基纤维素 ($M_w = 250000\text{g/mol}$), 而粘合剂是苯乙烯丁二烯共聚物 (BASF)。

[0128] - 将组合物沉积在铜集电器上 (20 μm 厚)。