



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106920940 B

(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201710205464.X

(22)申请日 2014.05.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920940 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(30)优先权数据

61/826,597 2013.05.23 US

(62)分案原申请数据

201480029646.0 2014.05.20

(73)专利权人 奈克松有限公司

地址 英国牛津郡

(72)发明人 约翰·拉赫卢

克劳斯·乔基姆·达尔

萨拉·琳恩·厄茨恩 玛丽·凯洛

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

代理人 沈锦华

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 102299306 A, 2011.12.28,

US 20092/086157 A1, 2009.11.19,

WO 2007/044315 A1, 2007.04.19,

US 2009/0053606 A1, 2009.02.26,

US 2011/0117431 A1, 2011.05.19,

JP 特开2011-049046 A, 2011.03.10,

审查员 刘颖

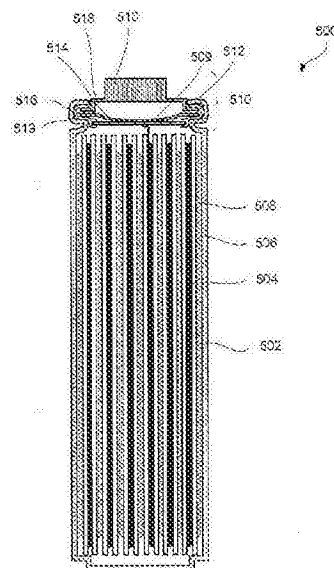
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

用于电化学电池的表面处理的含硅活性材料及其制造方法

(57)摘要

本发明提供用于电化学电池的表面处理的含硅活性材料及其制造方法。本发明提供用于电化学电池的活性材料。所述活性材料包括含硅结构及覆盖这些结构的至少一些表面的处理层。所述处理层可以包括氨基硅烷、聚(胺)或聚(亚胺)。这些层用于增加电极的活性材料层内所述结构与聚合物粘合剂的粘着性。因此,当所述含硅结构在循环期间大小改变时,所述粘合剂与所述含硅结构之间的键,或更确切地说,所述粘合剂与所述处理层之间的键得以保留并且所述电化学电池的循环特征得到保持。本发明还提供用此类活性材料制造的电化学电池及制造这些活性材料和电化学电池的方法。



1. 一种用于电化学电池中的粉末形式的活性材料粒子,所述活性材料粒子的每一个包含:

含硅结构,其形成核心;

含碳结构,其至少部分形成围绕所述核心的壳;以及

设置于所述壳的上方且至少部分覆盖所述壳的处理层,

其中所述处理层包含选自以下组成的群组的一或多种处理材料:氨基硅烷、聚胺、聚亚胺及氨基官能化的烷氧基硅氧烷。

2. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述含碳结构包含碳粒子。

3. 根据权利要求2所述的活性材料粒子,其中所述碳粒子具有小于1微米的粒子大小。

4. 根据权利要求2所述的活性材料粒子,其中所述碳粒子具有小于0.2微米的粒子大小。

5. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述含硅结构的大小在1和50微米之间。

6. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述含硅结构包含二氧化硅层,所述二氧化硅层形成所述核心的表面。

7. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述一或多种处理材料包含一或多种选自以下组成的群组的氨基硅烷:氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基甲氧基硅烷、双- γ -三甲氧基硅烷基丙胺、氨基新己基三甲氧基硅烷及氨基新己基甲基二甲氧基硅烷。

8. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述一或多种处理材料包含一或多种选自以下组成的群组的材料:聚(亚乙基亚胺)、聚(烯丙胺)及聚(乙烯胺)。

9. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述一或多种处理材料包含氨基官能化的烷氧基硅氧烷。

10. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述处理层包含聚亚胺。

11. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述处理层是由吸附在所述壳上的所述一或多种处理材料的分子形成。

12. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述处理层是由共价结合到所述壳的所述一或多种处理材料的分子形成。

13. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述处理层与所述含硅结构的体积比在0.001%与10%之间。

14. 根据权利要求1所述的活性材料粒子,其中所述一或多种处理材料形成低聚物刷。

15. 一种制造用于电化学电池中的粉末形式的活性材料粒子的方法,所述方法包含:

制备溶液,

其中所述溶液包含载体溶剂及一或多种处理材料,以及

其中所述一或多种处理材料选自以下组成的群组:氨基硅烷、聚胺、聚亚胺及氨基官能化的烷氧基硅氧烷;

将所述溶液与离散的粒子组合,

其中所述离散的粒子的每一个包括含硅结构,所述含硅结构形成核心,和含碳结构,所述含碳结构至少部分形成围绕所述核心的壳;

其中当所述溶液与所述离散的粒子组合时,所述溶液的所述一或多种处理材料连接至所述离散的粒子的每一个的外表面;及

从所述离散的粒子与所述溶液的组合中去除所述载体溶剂,同时将所述一或多种处理材料保留在所述离散的粒子中的每一个的外表面上。

16. 根据权利要求15所述的方法,进一步包括,在从所述离散的粒子与所述溶液的组合中去除所述载体溶剂后,对具有连接至所述外表面的所述一或多种处理材料的所述离散的粒子进行热处理。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述热处理将所述一或多种处理材料吸附地或共价地锚定于所述离散的粒子中的每一个的所述外表面。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述热处理是在80℃与130℃之间的温度下进行。

19. 根据权利要求15所述的方法,其中所述载体溶剂包括醇和去离子水的混合物。

20. 根据权利要求15所述的方法,其中所述溶液的酸度维持在4.0pH与6.0pH之间。

用于电化学电池的表面处理的含硅活性材料及其制造方法

[0001] 本申请是申请日为2014年5月20日、申请号为201480029646.0、发明名称为“用于电化学电池的表面处理的含硅活性材料”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于电化学电池的表面处理的含硅活性材料及其制造方法。

[0003] 相关申请案的交叉引用

[0004] 本申请案依据35U.S.C. §119(e) 要求2013年5月23日提交的题为“用于电化学电池的表面处理的含硅活性材料(SURFACE TREATED SILICON CONTAINING ACTIVE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CELLS)”的美国临时专利申请案61/826,597(代理人案号LDKOP012PUS),所述申请案以全文引用的方式并入本文中。

背景技术

[0005] 移动电子装置、电动汽车、医疗装置及其它类似应用的快速发展要求轻质并且较小,又提供高储存容量和电流的高容量可再充电的电池组。相较于例如铅酸和镍金属氢化物电池组,锂离子技术在此方面呈现出一定进步。然而,到目前为止,锂离子电池主要是用石墨作为负极活性材料来构造。石墨的理论容量是372mAh/g,而这一事实固有地限制了进一步改善。

[0006] 硅、锗、锡及许多其它材料由于其高锂化能力而成为替代石墨的潜在候选物。举例来说,硅的理论容量是约4200mAh/g,对应于 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 相。这些材料的采用又部分受到循环期间相当大的体积变化限制。举例来说,当充电达到理论容量时,硅膨胀多达400%。这一量值的体积变化会在电极中引起应力,导致活性材料的破裂和粉碎、电极内电连接和机械连接的丧失以及容量衰退。

发明内容

[0007] 本发明提供用于电化学电池的活性材料。所述活性材料包括含硅结构及覆盖这些结构的至少一些表面的处理层。所述处理层可以包括氨基硅烷、聚(胺)及聚(亚胺)。这些层用于增加电极的活性材料层内所述结构与聚合物粘合剂的粘着性。因此,当所述含硅结构在循环期间大小改变时,所述粘合剂与所述含硅结构之间的键,或更确切地说,所述粘合剂与所述处理层之间的键得以保留并且所述电化学电池的循环特征得到保持。本发明还提供用此类活性材料制造的电化学电池及制造这些活性材料和电化学电池的方法。

[0008] 在一些实施例中,用于电化学电池中的活性材料包括含硅结构和处理层。所述含硅结构包括外表面。所述处理层覆盖所述含硅结构的外表面的至少一部分。所述处理层包括以下处理材料中的一或多者:氨基硅烷、聚(胺)及聚(亚胺)。所述处理材料的更具体的实例包括氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基甲氧基硅烷、双- γ -三甲氧基硅烷基丙胺、氨基新己基三甲氧基硅烷及氨基新己基甲基二甲氧基硅烷。在一些实施例中,处理材料是聚(亚乙基亚胺)、聚(烯丙胺)或聚(乙烯胺)之一。所述含硅结构可以具有以下形状之一:粒状、片状

及杆状。

[0009] 在一些实施例中,所述处理层与所述含硅结构的体积比在约0.001%与10%之间。更确切地说,所述处理层与所述含硅结构的体积比低于约0.1%。在一些实施例中,所述处理层是由吸附于所述含硅结构的外表面上的一或多种处理材料的分子形成。所述处理层也可以由共价结合到所述含硅结构的外表面上的一或多种处理材料的分子形成。在一些实施例中,所述处理材料包括氨基硅烷。所述一或多种处理材料可以形成远离所述含硅结构的外表面延伸的低聚物刷(oligomeric brush)。

[0010] 在一些实施例中,所述含硅结构包括硅合金。所述活性材料还可以包括覆盖所述处理层的至少一部分的含碳层。所述含碳层可以包括吸附或共价结合到所述处理层的多个碳粒子。在一些实施例中,所述含硅结构的外表面包括二氧化硅。

[0011] 还提供一种制造用于电化学电池中的活性材料的方法。所述方法可以涉及制备溶液,所述溶液包括载体溶剂,及以下处理材料中的一或多者:氨基硅烷偶合剂、聚(胺)及聚(亚胺)。所述方法接下来可以将所述溶液与含硅结构组合。所述溶液的酸度维持在约4.0pH与6.0pH之间以进行氨基硅烷化。所述方法接下来可以去除所述载体溶剂,同时使所述一或多种处理材料保留在所述含硅结构的外表面上。所述载体溶剂的去除可以在约40℃与80℃之间的温度下进行。在一些实施例中,所述方法还涉及对所述含硅结构和所述一或多种处理材料进行热处理。热处理将所述一或多种处理材料吸附地或共价地锚定于所述含硅结构的外表面。热处理可以在约80℃与130℃之间的温度下进行。在一些实施例中,所述方法还可以涉及将所述溶液与含碳结构组合,由此使所述含碳结构在所述含硅结构上方形成层。

[0012] 还提供一种制造用于电化学电池中的电极的方法。所述方法涉及形成包括活性材料和粘合剂的浆液。所述活性材料包括独立地覆盖有由以下材料中的一或多者形成的层的含硅结构:氨基硅烷、聚(胺)及聚(亚胺)。所述粘合剂可以包括聚丙烯酸(PAA)。所述方法接下来可以将所述浆液涂布于衬底上及干燥所述浆液。

[0013] 以下参照图式进一步描述这些和其它实施例。

附图说明

[0014] 图1A是根据一些实施例,在第一次充电之前电极的示意性说明。

[0015] 图1B是根据一些实施例,在初始充电之后图1A中的电极的示意性说明。

[0016] 图1C是根据一些实施例,在放电之后图1A和1B中的电极的示意性说明,显示出在活性材料层内由活性材料粒子收缩产生的空隙。

[0017] 图2是根据一些实施例,用于处理活性材料结构以增加其键结特征的方法的工艺流程图。

[0018] 图3A说明根据一些实施例,在部分表面上覆盖有处理剂的经处理的活性材料结构。

[0019] 图3B说明根据一些实施例,在整个表面上覆盖有处理剂的经处理的活性材料结构。

[0020] 图3C说明根据一些实施例的经处理的活性材料聚集物,其包括封装在由处理剂形成的共用壳层中的两种活性材料结构。

[0021] 图4是根据一些实施例,对应于使用经处理的活性材料结构形成电极的方法的工

艺流程图。

[0022] 图5说明根据一些实施例的卷绕式圆柱形电池的示意性截面图。

[0023] 图6A说明使用不同负极活性材料制造的两种电池的循环数据曲线。

[0024] 图6B说明使用不同负极活性材料制造的三种电池的循环数据曲线。

具体实施方式

[0025] 在以下说明中,阐述许多具体细节以便提供对所呈现概念的透彻理解。所呈现的概念可以在无这些具体细节中的一些或全部的情况下实践。在其它情况下,未详细地描述众所周知的工艺操作以便不会不必要地混淆所描述的概念。虽然将结合具体实施例描述一些概念,但应了解,这些实施例并不打算限制性的。

[0026] 概述

[0027] 通过用基于硅的材料和/或其它类似高容量材料(例如锡和锆)部分或完全替代基于碳的活性材料,可以实质上增加锂离子电池组的容量。然而,已证实,将这些高容量材料整合到电池组电极中会由于这些材料在锂化期间经历的体积变化而存在问题。先前的整合方法集中在减小含硅结构的大小及将这些结构与其它材料组合以减小体积变化的影响。然而,这些方法导致低容量设计和硅的使用效率低下。已用其它高容量材料尝试类似方法。

[0028] 所述在锂化期间的体积变化还在选择能有效用于此类动态活性材料的粘合剂方面引起重要问题。粘合剂被用于在电极层中将活性材料结构保持在一起并附接到衬底。聚偏二氟乙烯(PVDF)是最常见的用于锂离子电池的粘合剂。当与硅结构组合时,PVDF分子和硅结构通过较弱的范德华力(van der Waals force)结合在一起并且无法适应所述结构的较大体积变化。因此,PVDF在将硅结构保持在一起及维持这些结构之间的机械和电连接方面显示出较差性能,由此引起容量衰退。同样,当硅粒子在循环期间膨胀和收缩时,仅具有羟基官能团或羰基官能团的粘合剂,例如聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酰胺(PAM),无法展现与所述硅粒子的足够结合强度。

[0029] 已发现,当与某些粘合剂一起使用时,含硅结构的某些表面处理可以显著改善锂离子电池的性能。确切地说,可以用各种氨基硅烷、聚(胺)和/或聚(亚胺)处理含硅结构以使所述结构的表面改性并且改善这些结构与特定粘合剂的粘着性。适合处理剂的具体实例包括(但不限于)氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、双- γ -三甲氧基硅烷基丙胺、氨基新己基三甲氧基硅烷、氨基新己基甲基二甲氧基硅烷、聚(亚乙基亚胺)、聚(烯丙胺)及聚(乙烯胺)。举例来说,SILQUEST®Y-15744,一种氨基官能性有机烷氧基硅氧烷(购自迈图性能材料公司(Momentive Performance Inc.),俄亥俄州哥伦布(Columbus,OH)),可以用于此目的。

[0030] 在不受任何特定理论限制的情况下,相信当硅结构暴露于空气时,所述结构形成二氧化硅表面层。其它高容量活性材料,例如锆和锡,经历类似表面氧化。表面氧化可能在这些结构的操作和处理期间,例如在制造锂离子电池组的电极时发生。从常规观点看,由于二氧化硅的电阻率($10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$)比硅($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)高得多,故表面氧化可能是不合需要的。

[0031] 当二氧化硅表面暴露于水(例如,在粘合剂的水溶液中)时,所述表面电离并且呈现负的 ζ 电位,在一些实施例中, ζ 电位可以高达-70mV。利用锆粒子和锡已观察到类似现象。此外,硅、锡和/或锆可以作为包括其它组分的合金的一部分并且经历与上文所描述相同的

氧化和表面电离过程。举例来说,硅可以与锡形成合金。一般来说,如果形成合金的元素的氧化物是两性的,那么 ζ 电位在 $\text{pH}>6$ 下是负值。

[0032] 用于将活性材料负载在衬底上的许多聚合物粘合剂,例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯丁二烯(SBR)、海藻酸盐及聚丙烯酸(PAA),当暴露于溶剂时可产生带负电的基团。举例来说,当PAA在水中于 $\text{pH}>4$ 下解离时,其沿聚合物链产生带负电的羧酸根基团。在较低 pH 值水平下,许多的PAA链经质子化。尽管在一些实施例中,这些带负电的基团可以用于增加氢,但酸性PAA链卷曲,产生高粘度混合物,其粘度通常太高而无法适当处理。在超过约9的 pH 值水平下,PAA链伸长到混合物具有过高的粘度而不容许涂布的点。 pH 值在约3与7之间,或更确切地说在约4与6之间,例如为约6的溶液可以产生适于涂布的粘度。在不受任何特定理论限制的情况下,相信通过例如添加NaOH,依据上文所列的水平调整PAA粘合剂溶液的 pH ,会使粘度增加并由此优化浇铸调配物的流变性,从而容许便利的处理。

[0033] 总的来说,粘合剂树脂可以用于若干功能。粘合剂可以具有较高的抗破裂强度并且与电极层的粒子,例如活性材料粒子和/或导电添加剂粒子形成较强的界面键。粘合剂可以防止电极层内破裂,并且克服在充电和放电期间所述层内产生的应力。这种防破裂作用有助于在整个层内以及在所述层与集电器之间维持电子传导。抗破裂强度可以通过处理活性材料粒子来增强。此外,粘合剂还应允许锂离子输送通过电极层。这种离子输送有时称为穿梭(shuttling)并且在电解质溶液与电极层的活性材料粒子之间发生。具有羧酸基团的粘合剂可以促进离子输送。另外,一般优选能够溶解于水中的粘合剂,即,水溶性粘合剂,因为其具有较小的环境影响,处理更简单并且成本较低。

[0034] 在用于形成电极层的典型混合物中,带负电的结构与带负电的粘合剂分子相互排斥(在溶液中并且接着在电极中时),导致较弱的界面键强度及破裂。确切地说,活性材料结构与粘合剂分子之间的较弱键使活性材料结构从粘合剂分子脱键,并且丧失电极内的电连接,且引起容量衰退。电连接的丧失和容量衰退在用易于发生较大体积变化的高容量活性材料(例如硅)制造的电化学电池中特别显著。此外,应注意,大部分基于碳的活性材料(或导电添加剂)当分散于水中时也具有负的 ζ 电位。

[0035] 相信用含有氨基的部分对活性材料结构进行表面改性将赋予所述结构正的 ζ 电位。一般来说,可以使用各种材料,例如氨基硅烷或含有伯胺(NH_2)和/或仲胺(NH)或亚胺的其它有机分子。已发现这些材料是有效的表面改性剂,只要表面改性部分可以锚定于或吸附于所改性的粒子的表面上即可。在一些实施例中,锚定可以通过形成化学键实现。举例来说,氨基硅烷与活性材料粒子形成醚键,而多胺吸附于粒子的表面上。叔胺,例如聚(二烯丙基二甲基氯化铵)不形成酰胺键,但可以使粒子分散液稳定。在一些实施例中,经改性的结构包括氨基并且展现正的 ζ 电位,不同于可以展现负的 ζ 电位的未改性的结构。因此,经改性的结构将更易于与带负电的粘合剂分子缔合并且甚至可以在活性粒子与粘合剂分子之间形成酰胺键。

[0036] 在不受任何特定理论限制的情况下,相信具有氨基的部分可以通过多种方式附接到二氧化硅及其它类型的表面。一种附接类型是阳离子性聚(电解质),例如聚(亚乙基亚胺)或聚(烯丙胺)的吸附。聚(电解质)可以在活性材料粒子的表面上形成单分子层。聚(电解质)可以用于处理含硅结构和含碳结构。吸附可以由范德华力(分散)力、氢键及离子(静

电)键引起。

[0037] 另一种附接类型是共价键结。举例来说,相信氨基硅烷可与硅粒子的二氧化硅壳层形成共价键。一分子的氨基硅烷可以与所述壳层的1或2个SiOH基团共价键结。在某些反应条件下,氨基硅烷形成远离二氧化硅壳层延伸的低聚物刷。这些刷含有若干氨基。

[0038] 当使用大分子(例如聚合物)进行处理时,所述分子可以在活性材料粒子的表面上形成多个键结位点。键结位点可以沿聚合物链延伸并且在一些实施例中,提供单分子层。键结位点的数量和附接强度可以随聚合物的分子量而增加。

[0039] 此外,可以使用聚(阳离子)和聚(阴离子)的连续逐层沉积在活性材料粒子的表面上形成多层聚(电解质盐)结构。这一多层结构的最外层将以吸附的最后一种聚(电解质)的官能团占主导。在不受任何特定理论限制的情况下,相信多层提供活性材料粒子的更稳定的表面改性。

[0040] 此外,已发现表面改性的硅结构和碳结构例如当溶解于水中时,所述硅结构往往会吸引碳结构。如上所述,经改性的硅结构具有正的 ζ 电位,而碳可以具有负的 ζ 电位。通过控制硅结构和碳结构的大小,可以形成具有硅核心和碳壳层的复合结构。举例来说,硅粒子的大小可以在约1与50微米之间,或更确切地说,大小在约2与10微米之间,而碳粒子的大小可以低于约1微米,或更确切地说,大小低于约0.2微米。这些核-壳结构可以在混合用于涂布电极的浆液之前,例如在处理过程期间形成。或者,核-壳结构是在混合浆液的同时,例如在电极制造操作期间形成。硅核心-碳壳层结构可以包括含硅核心,包围在其核心周围的二氧化硅层,含有胺、亚胺或其它基团的处理层,并且接着是外部碳层。应注意,这些层不必是连续的并且形成完整壳层。

[0041] 就锂离子电池的容量和稳定性来说,包括硅核心和导电碳壳层的复合结构相对于未涂布的硅粒子显示出改善的性能。然而,先前提出的制造这些复合结构的工艺很昂贵并且难以控制。举例来说,一个先前的提议涉及将硅粒子分散于间苯二酚/甲醛混合物中并且接着使酚系树脂与包埋的硅粒子聚合。接着在氮气(或氩气)中热解聚合物以在硅粒子上形成碳涂层,并且研磨热解产物以形成用于电极制造操作中的精细粒子。

[0042] 现将参照图1A-1C描述电极中活性材料粒子与粘合剂之间的键结及其对循环寿命的影响。确切地说,图1A是根据一些实施例,处于放电状态的电极100的示意性说明。电极100包括集电器衬底102及安置在集电器衬底102上并且粘附于所述集电器衬底的活性材料层104。活性材料层104还包括粘合剂106及活性材料结构107。在一些实施例中,活性材料层104还可以包括导电添加剂108,例如导电碳添加剂。当将锂添加到活性材料结构107中时,这些结构107的大小会增加,如图1A到图1B的转变所示。图1A中所示的电极100可被称为放电电极,而图1B中所示的电极110可被称为充电电极。术语“充电”和“放电”是相对的并且对应于电极中或更确切地说,活性材料结构中锂的相对量。向活性材料结构中添加锂可以引起这些结构的膨胀。举例来说,当充电达到硅的理论容量时,硅结构膨胀多达400%。当活性材料粒子膨胀时,其推动活性材料层的其它组分并且使这些其它组分在所述层中重排。这些其它组分的实例包括粘合剂和导电添加剂粒子(当使用这些粒子时)。在一些实施例中,活性材料层的厚度也可以变化。

[0043] 当在放电期间去除锂时,活性材料粒子收缩并且离开活性材料层的其它组分。如果活性材料粒子与粘合剂之间的键结足够强,那么这些收缩的活性材料粒子将拉动这些其

它组分并且可以保持与这些其它组分的机械连接并且因此保持电连接。即使在每个充电-放电循环期间,在活性材料层内可能发生一些变化,但只要这些变化不会使大部分的活性材料粒子从集电器衬底电断开,则电极的容量将保持实质上相同。因此,相信活性材料粒子与粘合剂分子之间的键结强度在容量保持方面起到重要作用,特别是在使用高容量活性材料时。

[0044] 然而,如果活性材料结构与粘合剂之间的键结强度较弱,那么放电过程会使一些活性材料结构或活性材料结构群集变得从集电器衬底电断开。因此,使这些结构和/或群集在随后的循环期间不会暴露于负电极的操作电位并且不会有容量贡献。此现象示意性地呈现于图1C中。确切地说,图1C说明在活性材料层124内存在空隙128的电极。空隙可以在粘合剂126与活性材料结构127之间,在相邻活性材料结构127之间。当活性材料结构127首先在充电期间膨胀并推开其它组分,并且接着在放电期间收缩,无法拉动其它组分并填充先前由膨胀的活性材料粒子占据的整个体积时,会产生空隙128。空隙128会使活性材料结构127变得从集电器衬底122断开并且不会有循环容量贡献。

[0045] 在不受任何特定理论限制的情况下,相信活性材料粒子与粘合剂之间的较强粘着性以及粘合剂的高拉伸强度的组合有助于在活性材料层内维持长循环寿命所需的电连接。尽管弹性粘合剂,例如PVDF,可以帮助防止在活性材料层中产生空隙,但PVDF所展现的低拉伸强度可能不足以在放电期间保持电极层内的机械和电连接。在PAA、PVDF、CMC、SBR及海藻酸盐粘合剂中,PAA粘合剂被认为具有最高拉伸强度,其次是CMC、SBR及海藻酸盐,并且最后是PVDF。然而,仅有拉伸强度是不够的。拉伸强度需要结合通过使用本文所描述的技术处理活性材料结构所实现的粘合剂与活性材料结构之间的较强键结。

[0046] 除维持电极内的电子导电性外,相信处理活性材料结构还有助于控制离子导电性。首先,制造的电极通常具有预定孔隙度,例如 $\geq 30\%$ 。孔隙有助于将电解质溶液输送到电极活性材料。开口孔还可以帮助适应活性材料结构在锂化时发生的体积扩张,同时不会引起破裂。处理有助于活性材料粒子在整个电极层内均匀的分布以及均一的孔隙度。

[0047] 处理和活性材料结构的实例

[0048] 图2是根据一些实施例,用于处理活性材料结构以增加其键结特征的方法200的工艺流程图。方法200可以由制备含有处理剂的溶液开始。处理剂的一些实例包括氨基硅烷、聚(胺)和/或聚(亚胺),例如氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、双- γ -三甲氧基硅烷基丙胺、氨基新己基三甲氧基硅烷、氨基新己基甲基二甲氧基硅烷、聚(亚乙基亚胺)及聚(烯丙胺)。举例来说,可以将SILQUEST®Y-15744(购自迈图性能材料公司,俄亥俄州哥伦布)溶解于醇和去离子水的酸化混合物中。处理剂的体积浓度可以在约0.2%与10%之间,或更确切地说在约1%与5%之间。这些浓度范围可以基于100g硅结构的体积及4g/cc的密度。当使用吸附技术时,例如用0.5wt%的聚(亚乙基亚胺)水溶液处理活性材料将赋予所需的表面改性。

[0049] 方法200接下来可以在操作204期间,将所述溶液(含有处理剂)与活性材料结构组合。在一些实施例中,活性材料结构包括硅、锡和/或锆。包括硅的结构可被称为含硅结构。在一些实施例中,活性材料结构可以包括多种材料,例如硅和碳、硅-锡合金或其它类型的组合。这些多种材料可以不同类型结构或以相同类型结构存在。举例来说,可以将一种溶液与含硅结构和含碳结构组合,由此使得至少在操作204之前,含硅结构不是含碳结构的部

分。在一些实施例中,在操作204之前,相同类型的结构可以包括硅和碳。举例来说,可以使用包括硅核心和碳壳层的结构。在一些实施例中,所述方法还可以涉及将所述溶液与含碳结构组合,由此使所述含碳结构在所述含硅结构上方形成层。

[0050] 在一些实施例中,操作204可以包括将所述溶液与活性材料粒子混合以确保溶液的均匀分布以及所述溶液或更确切地说,处理剂对活性材料粒子表面的均匀覆盖。在一些实施例中,混合物的温度可以保持在约10℃与60℃之间。在所述实施例或其它实施例中,当使用氨基硅烷化技术时,混合物的酸度可以用乙酸保持在约4.5pH与5.5pH之间。

[0051] 处理剂的量可以取决于活性材料粒子的表面积。举例来说,表面积是 $2.65\text{m}^2/\text{g}$ 的活性材料粒子对于100g粒子可以接受在约0.1ml与1ml之间的处理剂,或对于 265m^2 表面积的活性材料粒子,接受在约0.1ml与1ml之间的处理剂。过量的处理剂会不利地影响电池的性能,产生非所需的副产物,或毒性。在一些实施例中,可以通过使用不含处理剂的溶剂洗掉活性材料粒子来去除过量的处理剂。洗涤过程可以重复多次并且通过监测例如洗涤溶液的pH值水平来控制。另一方面,处理剂的量不足无法提供与粘合剂的适当键结。可能影响处理剂的量的另一因素是活性材料粒子的材料。

[0052] 在不受任何特定理论限制的情况下,相信硅的氨基硅烷化不同于聚(胺)吸附。在吸附过程中,基于硅和基于碳的活性材料可以经表面改性。举例来说,可以用聚(亚乙基亚胺)(PEI)的水溶液处理硅粒子以在这些粒子的表面上形成单分子吸附物。一旦形成吸附物,这些粒子在水中就变为带正电的。所述粒子可以与在水中带负电的含碳粒子组合。由此引起静电缔合以使基于碳的粒子装饰硅粒子并且产生带负电的复合粒子。不与硅粒子缔合的任何过量的基于碳的粒子保持带负电。最后,再添加聚(亚乙基亚胺)溶液可以将正电荷($=-\text{NRH}_2^+$,其中 $\text{R}=\text{H}$ 或 $-\text{CH}_2-$)添加到所有粒子。为了制造电极,可以将粒子混合物分散于粘合剂溶液中。举例来说,可以使用以氢氧化钠部分中和的聚(丙烯酸)。此粘合剂吸附到基于硅和基于碳的粒子上的聚(亚乙基亚胺)表面层上以形成聚(丙烯酸铵盐)。在去除水并且加热之后,所述盐转化成聚(酰胺),从而在粒子与聚(丙烯酸)基质之间产生较强界面键。

[0053] 在一些实施例中,在将活性材料粒子与溶液组合之前,可以对活性材料粒子进行预处理以例如在所述粒子的表面上可控地形成氧化物层。

[0054] 方法200接下来可以在操作206期间干燥所述混合物。在此操作期间,可以去除用于制备处理剂溶液的溶剂。干燥可以分段进行。举例来说,操作206可以由空气干燥开始,随后在约60℃下干燥(例如,约2小时)并且最后在约100℃下固化(例如,约1小时)。当在所述溶液中同时使用醇和水时,分段干燥确保在较低温度下顺利地去除醇,并且接着在较高温度下顺利地去除水。此外,在较高温度,例如超过80℃,例如约100℃下,可能引起缩合反应,其中形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 键联。缩合反应在硅烷分子与硅粒子之间产生键。这一分段干燥工艺还避免在混合物内突然产生蒸汽,蒸汽会引起不合需要的孔隙或其它有害影响。在一些实施例中,干燥工艺涉及在室温下干燥24小时,随后在100℃下干燥30分钟或在120℃下干燥10分钟。

[0055] 在一些实施例中,操作206还涉及热处理。热处理可以将一或多种处理材料吸附地或共价地锚定于含硅结构的外表面。热处理可以在约80℃与130℃之间的温度下进行。

[0056] 在一些实施例中,处理剂与活性材料粒子的表面形成共价键。因此,处理剂变成活性材料结构的组成部分并且被锚定于这些结构的表面上。处理剂的带有胺基的另一端可用

于与粘合剂聚合物,例如PAA上的羧酸基团键结。

[0057] 操作206的输出可以是具有经处理表面的活性材料结构。经处理的活性材料结构可以形成软质聚集物,所述聚集物易于在进一步处理(例如混合浆液)期间分散。图3A-3C说明经处理的活性材料结构的不同实例。确切地说,图3A说明仅部分表面经处理剂覆盖从而形成斑块304a-304e的经处理的活性材料结构300。原始活性材料结构的部分302保持未覆盖处理剂。图3B说明整个表面经处理剂覆盖,由此形成原始活性材料结构核心312和处理剂壳层314的经处理的活性材料结构310。图3C说明包括封装在同一壳层314中的两种活性材料结构322a和322b的经处理的活性材料聚集物320。万一此聚集物分开,活性材料结构部分322a和322b可以保持未覆盖。

[0058] 制造和电化学电池的实例

[0059] 图4是根据一些实施例,对应于使用经处理活性材料结构形成电极的方法400的工艺流程图。方法400可以由在操作402期间制备浆液开始。可以将经处理的活性材料结构与粘合剂混合。在一些实施例中,可以将多种不同的活性材料结构混合于同一浆液中。这些不同结构中的至少一种可以根据以上描述的技术进行处理。其它类型的结构可以是未处理的。举例来说,经处理的硅粒子可以与未处理的石墨粒子组合于同一浆液中。

[0060] 在一些实施例中,通过氨基硅烷化或通过聚(胺)吸附表面改性的硅粒子易于分散于部分中和(pH值是约6)的聚(丙烯酸)的粘合剂水溶液中。通过聚(胺吸附)表面改性,或在沉积于硅粒子上之后,接着通过聚(胺)吸附表面改性的基于碳的粒子显示出相同的润湿和分散行为。

[0061] 方法400接下来可以将所述浆液涂布于导电衬底上(操作404)并干燥在所述衬底上的浆液(操作406)。在一些实施例中,为了减小当活性材料粒子在循环期间膨胀和收缩时所述衬底分层和/或变形的影响,可以使用具有节状表面的衬底。在所述实施例或其它实施例中,衬底可以包括铜金属合金或层合物(例如,在具有较高机械强度的另一衬底上电镀铜)、镍或其它金属箔。

[0062] 图5说明根据一些实施例的卷绕式圆柱形电池500的示意性截面图。正电极506、负电极504及隔膜片508可以卷绕成所谓的“凝胶卷(jelly roll)”,将其插入圆柱形外壳502中。确切地说,凝胶卷包括正电极506、负电极504及两片隔膜508螺旋地卷绕的组件。

[0063] 外壳502可以是刚性的,特别是对于锂离子电池来说。其它类型的电池可以包装于柔性的箔型(聚合物层合物)外壳中。可以选择多种材料用于外壳502。外壳材料的选择部分取决于外壳502的极性。如果外壳502连接到正电极506,那么外壳502可以由钛6-4、其它钛合金、铝、铝合金及300系列不锈钢形成。另一方面,如果外壳502连接到负电极504,那么外壳可以由钛、钛合金、铜、镍、铅及不锈钢制成。在一些实施例中,外壳502是中性的(即,具有与正电极或负电极不同的电位)并且可以连接到例如由金属锂制成的辅助电极。外壳502与电极之间的电连接可以通过外壳502与此电极之间的直接接触(例如,凝胶卷的外部卷绕),通过连接到电极和外壳502的突片及其它技术建立。外壳502可以具有整体式底部。或者,底部可以通过焊接、压接及其它技术附接到外壳。底部和外壳可以具有相同或不同的极性(例如,当外壳呈中性时)。

[0064] 用于插入凝胶卷的外壳502的顶部可以盖有头部组件510。在一些实施例中,头部组件510包括焊合板512、防爆膜514、基于PTC的自恢复保险丝516、头部杯518及隔离垫片

519。焊合板512、防爆膜514、基于PTC的自恢复保险丝516及头部杯518都是由导电材料制成并且用于在电极(图5中的负电极504)与电池连接器520(图5中与头部杯518整合或附接到所述头部杯)之间导电。隔离垫片519被用于负载头部组件510的导电部件并且将这些部件与外壳502隔离。焊合板512可以通过突片509连接到电极。突片509的一端可以焊合到电极(例如,超声波或电阻焊合),而突片的另一端可以焊合到焊合板512。由于防爆膜514的凸出形状,焊合板512的中心和防爆膜514的中心连接。如果电池500的内部压力增加(例如,由于电解质分解及其它除气工艺),那么防爆膜514可以改变其形状并且从焊合板断开,由此中断电极与电池连接器520之间的电连接。

[0065] 基于PTC的自恢复保险丝516安置在防爆膜514的边缘与头部杯518的边缘之间,使这两个部件有效地互连。在标准操作温度下,基于PTC的自恢复保险丝516的电阻较低。然而,当基于PTC的自恢复保险丝516由于例如电池500内释放的热而加热时,其电阻实质上增加。基于PTC的自恢复保险丝是一种热启动的断路器,当基于PTC的自恢复保险丝516的温度超过某一阈值温度时,其可以使防爆膜514从头部杯518电断开,并因此使电极从电池连接器520断开。在一些实施例中,除基于PTC的自恢复保险丝外或作为基于PTC的自恢复保险丝的替代,电池或电池组可以使用负热系数(negative thermal coefficient, NTC)安全装置。

[0066] 头部杯518是头部组件510的外部部件。其可以附接到电池连接器520或与电池连接器整合。附接或整合可以在形成头部组件510和/或将头部组件510附接到外壳502之前进行。因此,高温、机械应力及其它一般具有破坏性的特征都可以用于此附接和/或整合。

[0067] 电化学电池的类型是由正电极和负电极上使用的活性材料以及电解质的组成决定。正极活性材料的一些实例包括 $\text{Li}(\text{M}'_x\text{M}''_y)\text{O}_2$, 其中 M' 和 M'' 是不同金属(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_2$); $\text{Li}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$, 其中M是金属(例如, $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$); $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (例如, $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8})\text{O}_2$); $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$; $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{CoAl}_w)\text{O}_2$; $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$); $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$, 其中M是金属; $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$, 其中M是金属; $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$; $\text{LiM}'\text{M}''_2\text{O}_4$, 其中 M' 和 M'' 是不同金属(例如, $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Li}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 LiNiCuO_4 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 、 Li_2MnO_3); $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$, 例如 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 及 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$; LiMPO_4 , 其中M是金属; 磷酸锂铁(LiFePO_4)是常见的实例。因为相对较强的磷酸根键往往会在过充电期间将氧保持在晶格中, 所以其既便宜又具有高稳定性和安全性, 但具有较差的导电性并且需要相当大量的导电添加剂, $\text{LiM}_x\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4$, 其中 M' 和 M'' 是不同金属(例如 LiFePO_4); $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$, 其中M是金属; $\text{LiVOPO}_4\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; LiMPO_4 , 其中M是金属, 例如铁或钒。另外, 正电极可以包括次要活性材料以改善充电和放电容量, 例如 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 MoO_3 、 TiS_2 、 WO_2 、 MoO_2 及 RuO_2 。

[0068] 正电极材料的选择取决于若干考虑, 例如电池容量、安全性要求、预期循环寿命等。氧化锂钴(LiCoO_2)可以用于需要较高重量容量和/或体积容量的较小电池, 例如用于便携式电子装置和医疗装置的电池。钴可以部分经Sn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn或Cu取代。某些材料, 例如氧化锂镍(LiNiO_2)可能不太易于散热。其它材料提供相当大的成本优势, 例如氧化锂锰(LiMnO_2)。此外, 氧化锂锰由于三维结晶结构提供较大表面积, 由此允许

在电极之间存在较多离子流而具有相对较高的功率密度。

[0069] 活性材料可以层的形式沉积于导电衬底上,用于在活性材料与电池端子之间传递电流。衬底材料可以包括铜和/或铜枝晶涂布的金属氧化物、不锈钢、钛、铝、镍(还用作扩散障壁)、铬、钨、金属氮化物、金属碳化物、碳、碳纤维、石墨、石墨烯、碳网、导电聚合物或以上的组合,包括多层结构。所述衬底材料可以成形为箔、膜、网、层合物、线、管、颗粒、多层结构或任何其它适合的配置。在一个实例中,衬底是厚度在约1微米与50微米之间的不锈钢箔。在其它实施例中,衬底是厚度在约5微米与30微米之间的铜箔。在又一实施例中,衬底是厚度在约5微米与50微米之间的铝箔。

[0070] 在一些实施例中,隔膜材料可以包括单独使用或与氟聚合物微孔膜层合的由聚(乙烯-共-四氟乙烯)(PETFE)和聚(氯乙烯-共-三氟乙烯)的氟聚合物纤维编织的织物。此外,隔膜材料可以包括聚苯乙烯、聚氯乙烯聚丙烯、聚乙烯(包括LDPE、LLDPE、HDPE及超高分子量聚乙烯)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸系物、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚酮、聚亚苯基醚、聚苯硫醚、聚甲基戊烯、聚砜非编织玻璃、玻璃纤维材料、陶瓷,以名称CELGARD从美国北卡罗莱纳州夏洛特市的塞拉尼斯塑料公司(Celanese Plastic Company, Inc., Charlotte, N.C., USA)以及日本东京的朝日化工公司(Asahi Chemical Industry Co., Tokyo, Japan)、日本东京的东燃化学公司(Tonen Corporation)、日本东京的宇部工业公司(Ube Industries)和日本大阪的日东电工株式会社(Nitto Denko K.K., Osaka, Japan)购得的聚丙烯膜。在一个实施例中,隔膜包括前述任一者的共聚物,及其混合物。

[0071] 典型的隔膜具有以下特征:空气阻力(格利数(Gurley number)低于约800秒,或在一个更特定的实施例中低于约500秒;厚度在约5 μm 与500 μm 之间,或在具体实施例中在约10 μm 与100 μm 之间,或更确切地说,在约10 μm 与30 μm 之间;孔径范围在约0.01 μm 与5 μm 之间,或更确切地说,在约0.02 μm 与0.5 μm 之间;孔隙度范围在约20%与85%之间,或更确切地说,在约30%与60%之间。

[0072] 锂离子电池中的电解质可以是液体、固体或凝胶。具有固体电解质的锂离子电池又称锂聚合物电池。典型的液体电解质包括一或多种溶剂及一或多种盐,其中至少一者包括锂。在第一个充电循环(有时称为化成循环)期间,电解质中的有机溶剂可以在负电极表面上部分地分解以形成固体电解质相界面层(SEI层)。相界面还防止电解质在随后的充电子循环中分解。

[0073] 适于一些锂离子电池的非水性溶剂的一些实例包括以下:环状碳酸酯(例如,碳酸乙二酯(EC)、碳酸丙二酯(PC)、碳酸丁二酯(BC)及碳酸乙烯基乙二酯(VEC))、内酯(例如, γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)及 α -当归内酯(AGL))、线性碳酸酯(例如,碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲酯乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲酯丁酯(NBC)及碳酸二丁酯(DBC))、醚(例如,四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷)、腈(例如,乙腈和己二腈)、线性酯(例如,丙酸甲酯、特戊酸甲酯、特戊酸丁酯及特戊酸辛酯)、酰胺(例如,二甲基甲酰胺)、有机磷酸酯(例如,磷酸三甲酯和磷酸三辛酯)及含有S=O或SO₂基团的有机化合物(例如,二甲砜和二乙烯基砜),及其组合。

[0074] 可以存在于初始电解质中的溶剂的实例包括环状碳酸酯(例如,碳酸乙二酯(EC)

和碳酸丙二酯(PC))、线性碳酸酯(例如,碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸乙基甲酯(EMC))、所述环状和线性碳酸酯的氟化形式(例如,碳酸单氟乙二酯(FEC))。此外,可以使用非碳酸酯溶剂,例如砜、腈、二腈、酯及醚。

[0075] 非水性液体溶剂可以组合使用。所述组合的实例包括以下组合:环状碳酸酯-线性碳酸酯、环状碳酸酯-内酯、环状碳酸酯-内酯-线性碳酸酯、环状碳酸酯-线性碳酸酯-内酯、环状碳酸酯-线性碳酸酯-醚及环状碳酸酯-线性碳酸酯-线性酯。在一个实施例中,环状碳酸酯可以与线性酯组合。此外,环状碳酸酯可以与内酯和线性酯组合。在一个具体实施例中,环状碳酸酯与线性酯的比率以体积计在约1:9到10:0,优选2:8到7:3之间。

[0076] 电解质的盐可以包括以下一或多个: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{异-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{异-C}_3\text{F}_7)$ 、具有环状烷基的锂盐(例如, $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_{2x}\text{Li}$ 及 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_{2x}\text{Li}$),及其组合。常见的组合包括 LiPF_6 和 LiBF_4 、 LiPF_6 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

[0077] 在一个实施例中,液体非水性溶剂(或溶剂组合)中盐的总浓度是至少约0.3M;在一个更特定的实施例中,盐浓度是至少约0.7M。浓度上限可以由溶解性限制决定,或可以是不超过2.5M;在一个更特定的实施例中不超过约1.5M。

[0078] 实验结果

[0079] 图6A说明使用不同负极活性材料制造的两种电池的循环数据曲线600。确切地说,线602表示使用未处理的硅合金粒子制造的对照电池的循环数据。线604表示使用经氨基硅烷处理的硅合金粒子制造的控制电池的循环数据。

[0080] 在处理之前,硅粒子与对照电池相同。处理工艺涉及将硅粒子与氨基官能性有机烷氧基硅氧烷,**SILQUEST®Y-15644**(购自俄亥俄州哥伦布的迈图性能材料公司)的溶液混合。对于每100克的硅粒子,使用0.25毫升有机烷氧基硅氧烷。首先将有机烷氧基硅氧烷溶解于去离子水与试剂级乙醇的酸化混合物中以形成有机烷氧基硅氧烷溶液。对于每0.25毫升有机烷氧基硅氧烷,使用11毫升的醇-水混合物加一滴冰醋酸。混合物中醇与水的体积比是10:1。所述一滴冰醋酸将溶液的pH值降低到4.5-5.5。涡旋有机烷氧基硅氧烷溶液约五分钟以使烷氧基水解。接着,将新鲜制备的有机烷氧基硅氧烷溶液逐滴添加到硅粒子中,同时进行掺混。硅烷处理的硅粒子在室温下空气干燥两小时,随后在烘箱中在60℃下干燥两小时,并且最后在100℃下固化一小时。如上所述,分段干燥以适中的速率去除醇和水并且防止在混合物内形成蒸汽。此外,在去除大部分的醇和水之后,将温度升高到100℃,在所述分子的水解的有机烷氧基硅氧烷端的-OH基团与硅粒子表面上的Si-OH基团之间引起缩合反应。此缩合反应在硅粒子与硅氧烷添加剂之间形成Si-O-R型连接。接着,参照对照电池,根据以上描述的程序,使用经有机烷氧基硅氧烷处理的硅粒子制备浆液、电极及电池。

[0081] 两种电池都具有包括60重量%硅粒子(经处理或未处理)、28重量%石墨、2重量%导电碳(Super P)及10重量%PAA粘合剂的负电极。半电池是使用这些负电极构建。使用锂金属作为正电极。电解质包括碳酸乙二酯、碳酸二乙二酯、 LiPF_6 及酰亚胺盐以及添加剂的混合物。

[0082] 使两种电池在相同条件下循环。循环是在0.005V与0.9V之间进行。前两个循环分别以C/20的比率进行,随后以C/5连续循环。如可以从图6A看出,相较于使用未处理的硅粒子制造的电池(即,对照电池),使用经有机烷氧基硅氧烷处理的硅粒子制造的电池展现明

显更长并且更稳定的循环寿命。对照电池的容量在仅40个循环之后就开始衰退到初始容量的80%以下,而具有经有机烷氧基硅氧烷处理的硅粒子的电池的容量甚至在80个循环之后仍维持其初始容量的超过95%。在不受任何特定理论限制的情况下,相信一些未处理的硅结构由于与电极中的其它导电材料分离而变得从集电器电断开。相信此分离是由未处理的硅结构与粘合剂之间的较弱键引起。另一方面,经处理的硅结构与粘合剂形成较强键并且这一键保持这些经处理的硅结构,以更好地维持与电极中其它导电材料并因此与集电器的电连接。

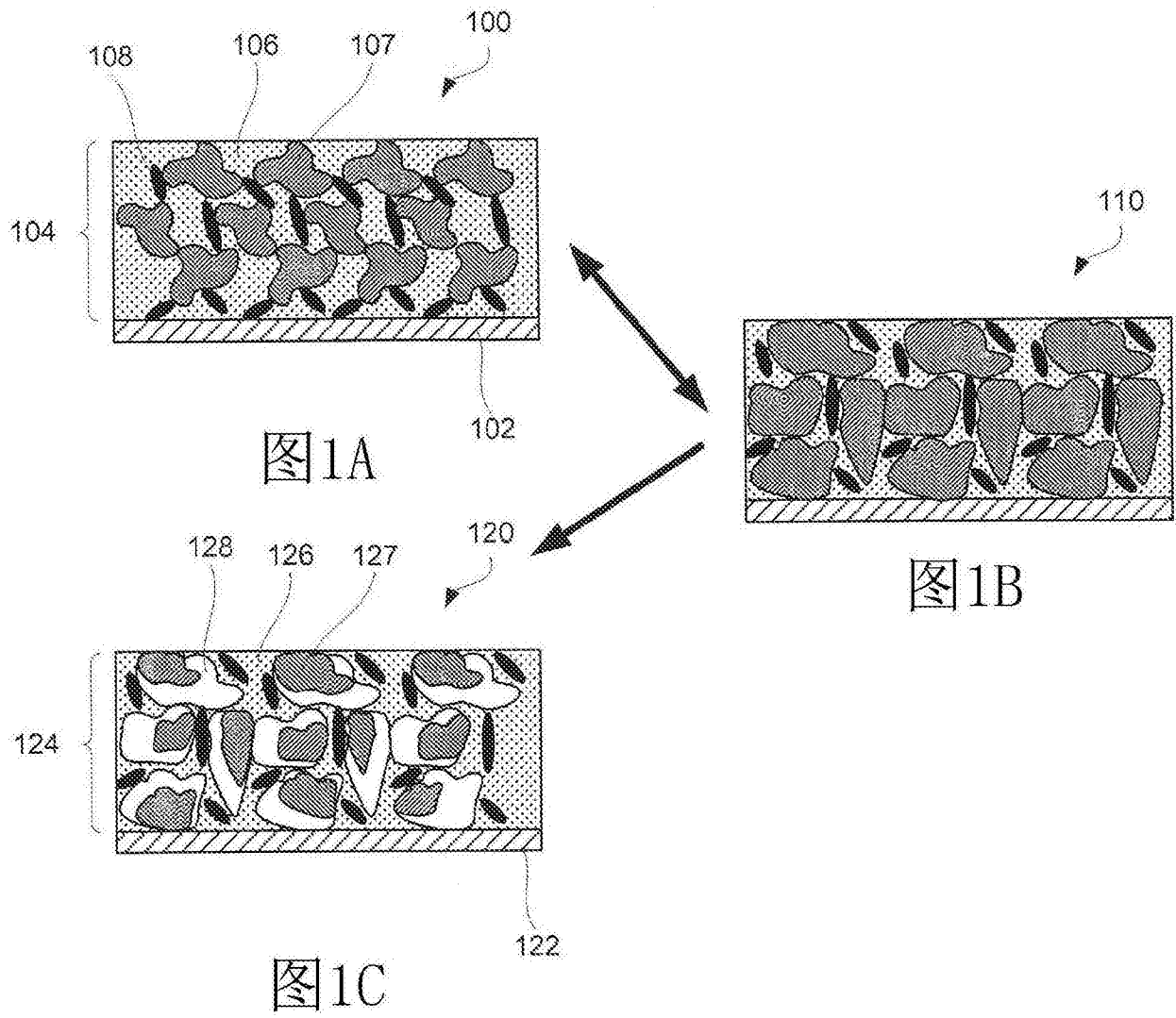
[0083] 图6B说明使用不同负极活性材料制造的三种电池的循环数据曲线610。确切地说,线612表示使用未处理的硅粒子制造的对照电池的循环数据,如上文参照图6A所描述。线614表示使用经硅烷处理的硅粒子制造的电池的循环数据。硅烷处理解释如下。线616表示使用经聚(亚乙基亚胺)(PEI)处理的硅粒子制造的电池的循环数据。

[0084] 如可以从图6B看出,相较于使用未处理的硅粒子制造的电池(即,对照电池),使用经PEI处理的硅粒子制造的电池展现明显更长并且更稳定的循环寿命。具有经PEI处理的硅粒子的电池的容量甚至在80个循环之后仍维持其初始容量的超过90%。在不受任何特定理论限制的情况下,相信PEI处理改善了粒子与粘合剂之间的粘着性,从而引起与电极中其它导电材料并因此与集电器的更稳定的电连接。

[0085] 线614展示氨基硅烷化的硅的性能,而线616是经多胺(PEI)处理的硅的性能。线612表示使用未处理的硅的对照物的性能。对于聚(胺)吸附,将40g的硅粒子与80mL的聚(亚乙基亚胺)(PEI)溶液混合。所述溶液包括含0.2%PEI(西格玛阿尔德里奇(Sigma Aldrich),产品编号181978;MW是约750,000)的水(pH 9-10,试纸)。将混合物放入聚乙烯瓶中并使用布雷尔手腕式振荡器(Burrell Wrist Action Shaker)振荡约9小时。取出约5g分散液用于其它实验。其余部分使用艾本德#5804管以11,000rpm离心15分钟,得到饼状物及约pH 9的澄清上清液。所述饼状物通过再分散于水中,随后离心而不含粘附的PEI溶剂。重复所述过程两次,此时上清液的pH值与水相同(约7)。将饼状物转移到聚(乙烯)瓶中并且使其再分散于约80mL水中。向所述分散液中添加17.92g石墨(CGP G5)和1.28g碳黑(Super P)。使用布雷尔手腕式振荡器搅动混合物约2小时,并且接着以11,000rpm离心15分钟。倾析上清液并且将饼状物分散于约80mL的0.01%PEI溶剂中,并使用布雷尔手腕式振荡器振荡1小时,随后以11,000rpm离心15分钟,并倾析上清液。上清液在顶部上具有微小“光泽”,相信其为石墨。其量估计<50mg。将饼状物再一次再分散于0.01%PEI溶液中并离心。将离心管中的一部分潮湿饼状物转移到皮氏培养皿(Petri dish)中,同时将一些留在管中。在由油真空泵真空产生的低压下,在室温下干燥皮氏培养皿和管中的产物2小时,并且接着在70℃下真空干燥过夜。干燥的产物是蓬松的灰色粉末,将其转移到聚乙烯广口瓶中。使用布雷尔手腕式振荡器振荡聚乙烯广口瓶中的粉末3小时以打碎聚集物。回收得到53g产物。

[0086] 结论

[0087] 尽管已经出于理解清楚的目的相当详细地描述了前述概念,但显而易见的是,可以在所附权利要求书的范围内实行某些变化和修改。应注意,存在实施所述工艺、系统以及设备的许多替代方式。因此,本发明的实施例应被认为是说明性而非限制性的。



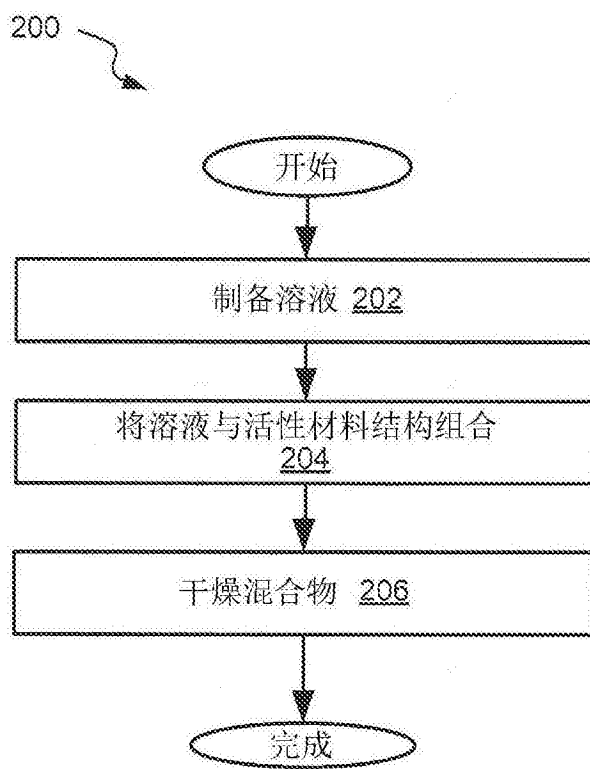


图2

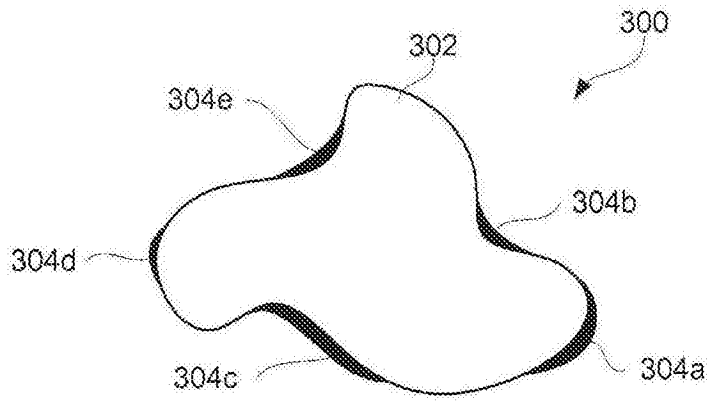


图3A

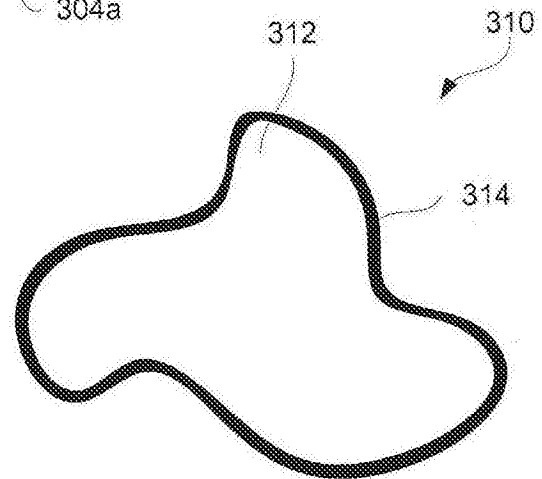


图3B

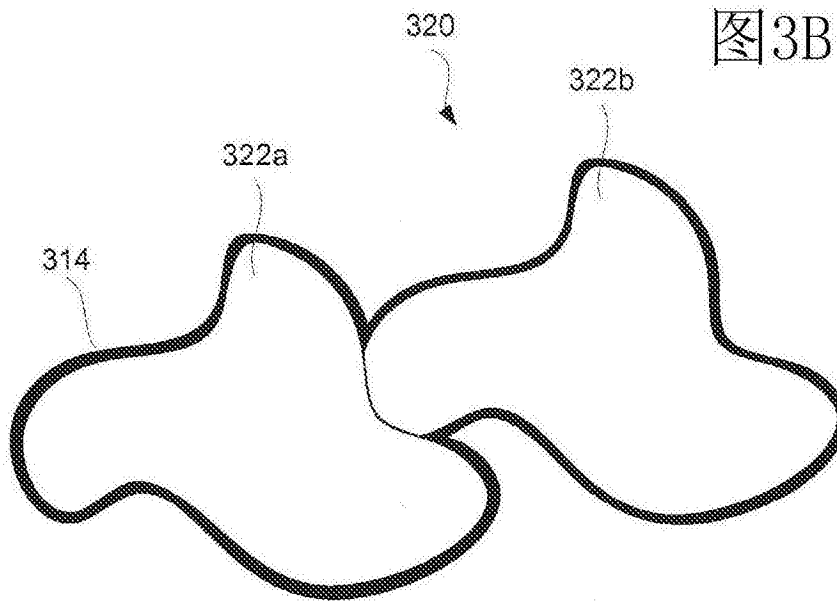


图3C

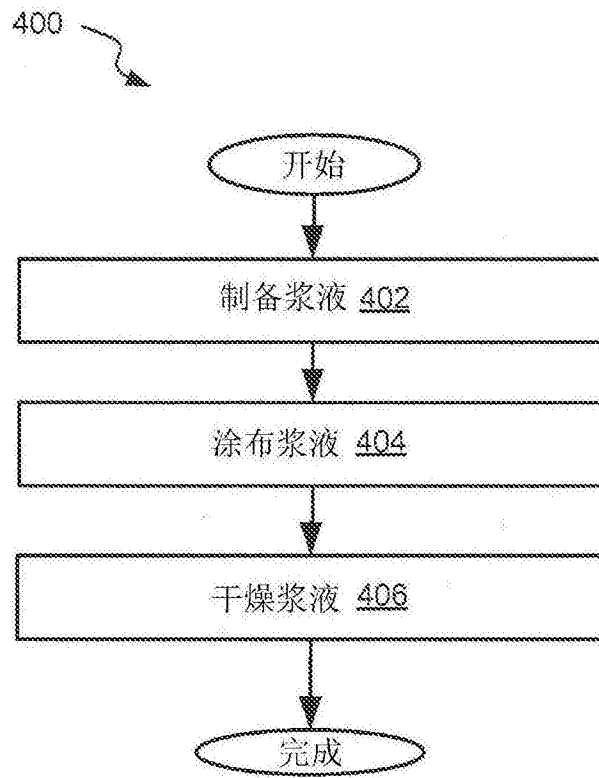


图4

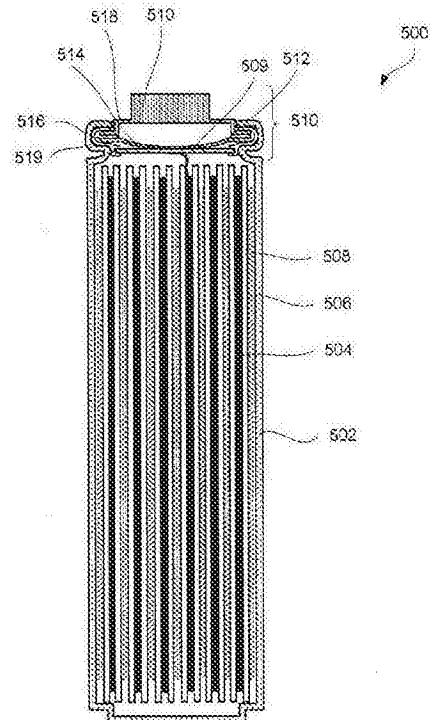


图5

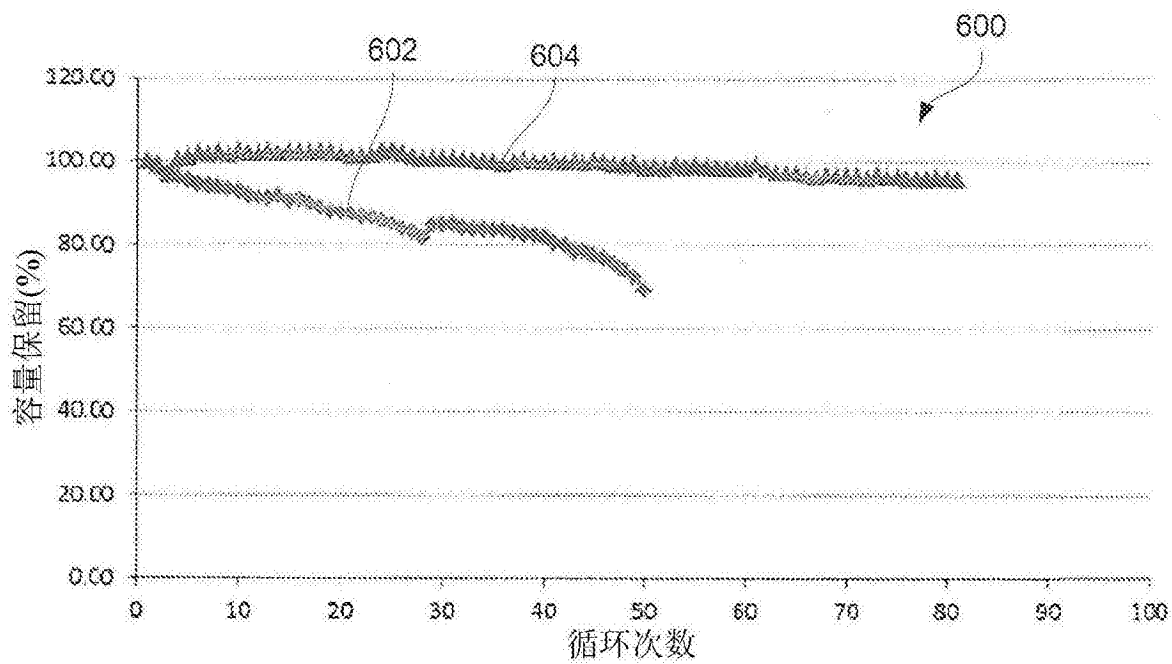


图6A

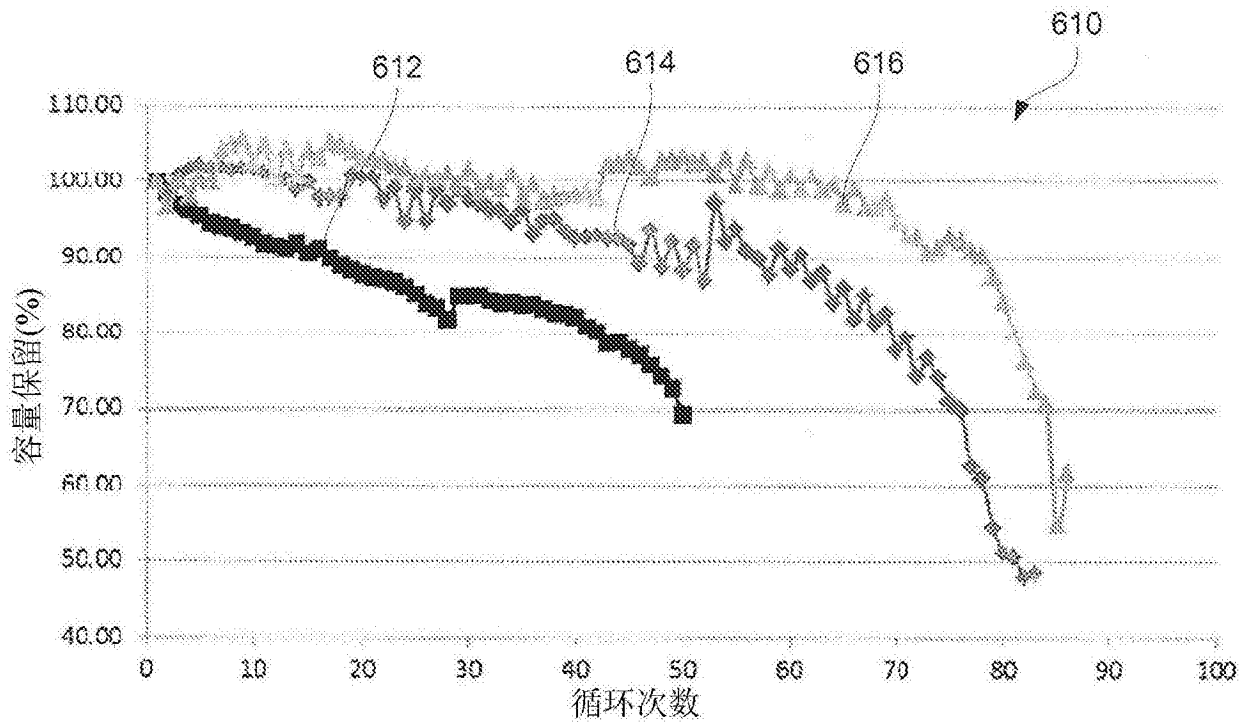


图6B