



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103460461 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201280015827. 9

代理人 巫肖南

(22) 申请日 2012. 01. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*H01M 4/62* (2006. 01)

1101427. 1 2011. 01. 27 GB

*H01M 4/134* (2006. 01)

*H01M 10/0525* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

*H01M 4/1395* (2006. 01)

2013. 09. 27

*C08F 222/00* (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2012/050174 2012. 01. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02012/101450 EN 2012. 08. 02

(71) 申请人 耐克森有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 F. 库沃 M. E. 阿布德尔萨拉姆

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

权利要求书2页 说明书25页 附图5页

(54) 发明名称

用于二次电池单元的粘结剂

(57) 摘要

本发明提供粘结剂组合物,其用于包括在复合材料中,该复合材料用在用于包括在二次电池中的电极的形成中。该粘结剂组合物包括聚合物或共聚物的羧酸的金属离子盐,其中所述聚合物或共聚物包括一个或多个含羧基的基团作为取代基,所述含羧基的基团得自选自如下的含羧基的单体单元:丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、马来酸酐和马来酸酐衍生物,其特征在于,所述羧基的 80-20% 得自丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸或马来酸衍生物且所述羧基的 20-80% 得自马来酸酐或马来酸酐衍生物,但排除聚乙烯-交替-马来酸锂以及聚(马来酸-共-丙烯酸)锂和聚(马来酸-共-丙烯酸)钠。提供包括所述粘结剂的复合电极材料、电极混合物、电极和电化学电池。

1. 粘结剂组合物,其包括聚合物或共聚物的羧酸的金属离子盐,其中所述聚合物或共聚物包括一个或多个含羧基的基团作为取代基,所述含羧基的基团得自选自如下的含羧基的单体单元:丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、马来酸酐和马来酸酐衍生物,其特征在于,所述羧基的 80-20% 得自丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸或马来酸衍生物且所述羧基的 20-80% 得自马来酸酐或马来酸酐衍生物,但排除聚乙烯-交替-马来酸酐锂以及聚(马来酸-共-丙烯酸)锂和聚(马来酸-共-丙烯酸)钠。

2. 根据权利要求 1 的粘结剂组合物,其中所述金属离子选自包括锂、钠、钾、铯和锌离子的组的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的粘结剂组合物,其中所述金属离子为钠离子。

4. 根据前述权利要求中任一项的粘结剂组合物,其中所述盐形成度在 40-80% 的范围内。

5. 根据权利要求 4 的粘结剂,其中所述盐形成度在 45-75% 的范围内。

6. 根据前述权利要求中任一项的粘结剂,其为包括 20-80% 的马来酸酐单元和 80-20% 的马来酸单元的金属离子盐的共聚物。

7. 根据权利要求 6 的粘结剂,其中所述马来酸酐单元为乙烯马来酸酐单元。

8. 根据权利要求 6 或权利要求 7 的粘结剂,其中所述马来酸单元为乙烯马来酸单元。

9. 根据权利要求 6-8 中任一项的粘结剂,其为聚乙烯-交替-马来酸与聚乙烯-交替-马来酸酐的共聚物的钠盐。

10. 根据前述权利要求中任一项的粘结剂组合物,其中所述聚合物或共聚物具有在 50000-1500000、优选 100000-500000 的范围内的数均分子量。

11. 根据前述权利要求中任一项的粘结剂组合物,其进一步包括选自包括如下的组的溶剂:水,或选自包括乙醇、丙醇和丁醇的组的醇,或其混合物。

12. 根据前述权利要求中任一项的粘结剂组合物,其包括所述聚合物或共聚物的金属离子盐在溶剂中的溶液,其中所述溶液包括至少 10 重量/重量%且优选至少 15 重量/重量%、尤其是 15-40 重量/重量%的在其结构内包括马来酸酐单元的聚合物或共聚物的金属离子盐。

13. 根据前述权利要求中任一项的粘结剂组合物,其中所述聚合物或共聚物的金属离子盐在断裂之前能够经历最高达其原始长度的五倍的伸长。

14. 制备根据权利要求 1-13 中任一项的粘结剂组合物的方法,包括向金属离子盐和在其结构内包括马来酸酐单元的聚合物或共聚物的混合物添加溶剂以形成粘结剂的溶液的步骤。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中所述金属离子盐选自包括钠、钾、钙、镁和锌的氢氧化物和/或碳酸盐或其混合物的组。

16. 根据权利要求 14 或权利要求 15 的方法,其中所述溶剂选自包括如下的组的一种或多种:水,选自包括乙醇、丙醇和丁醇的组的醇,或其混合物。

17. 根据权利要求 14-16 中任一项的方法,其中所述聚合物或共聚物具有在 50000-1500000、优选 100000-500000 的范围内的数均分子量。

18. 复合电极材料,其包括电活性材料和根据权利要求 1-13 中任一项的粘结剂。

19. 根据权利要求 18 的复合电极材料,其中所述电活性材料选自包括如下的组:硅、

锡、石墨、硬碳、镓、锗、电活性陶瓷材料、过渡金属氧化物、硫属化物或其混合物。

20. 根据权利要求 18 或权利要求 19 的复合电极材料,其中所述电活性材料为选自包括如下的组的硅材料:含硅的颗粒、管、线、纳米线、纤维、棒、片和带。

21. 根据权利要求 20 的复合电极材料,其中所述含硅的颗粒选自包括如下的组:原级含硅颗粒、含硅柱状颗粒、含硅基底颗粒、含硅多孔颗粒和含硅多孔颗粒片段。

22. 根据权利要求 18-21 中任一项的复合电极材料,其进一步包含一种或多种组分,包括导电材料。

23. 根据权利要求 18-22 中任一项的复合电极材料,其中所述粘结剂为聚(乙烯-交替-马来酸酐)和聚(乙烯-交替-马来酸)的共聚物的钠盐,且所述电活性材料选自含硅柱状颗粒和/或含硅原级颗粒。

24. 制造根据权利要求 18-23 中任一项的复合电极材料的方法,该方法包括将根据权利要求 1-13 中任一项的粘结剂与电活性材料混合的步骤。

25. 根据权利要求 24 的方法,其中所述电活性材料选自包括如下的组:硅、锡、石墨、硬碳、镓、锗、电活性陶瓷材料、过渡金属氧化物、硫属化物、或其混合物。

26. 根据权利要求 24 或 25 的方法,其中所述电活性材料为选自包括如下的组的硅材料:含硅的颗粒、管、线、纳米线、纤维、棒、片和带。

27. 根据权利要求 24-26 中任一项的方法,其中所述电活性材料为选自包括如下的组的含硅电活性材料:原级含硅颗粒、含硅柱状颗粒、含硅基底颗粒、含硅多孔颗粒和含硅多孔颗粒片段。

28. 根据权利要求 24-27 中任一项的方法,其中含硅电活性材料和所存在的另外的电活性材料在与根据权利要求 1-13 中任一项的粘结剂混合之前形成为浆料或分散体。

29. 根据权利要求 24-28 中任一项的方法,其进一步包括向混合物添加一种或多种组分的步骤,所述组分包括导电材料。

30. 电极,其包括集流体和根据权利要求 18-23 中任一项的复合电极材料。

31. 根据权利要求 30 的电极,其为负极。

32. 制造根据权利要求 30 或权利要求 31 的电极的方法,其包括形成根据权利要求 18-23 中任一项的复合电极材料并将其连接到集流体。

33. 根据权利要求 32 的方法,其包括在基底上形成复合电极材料的步骤。

34. 根据权利要求 33 的方法,其中所述基底为集流体。

35. 电化学电池,其包括正极、根据权利要求 31 的负极和电解质。

36. 根据权利要求 35 的电化学电池,其进一步包括提供在所述负极和所述正极之间的隔板。

37. 根据权利要求 35 或 36 的电化学电池,其为蓄电池。

38. 装置,其包括根据权利要求 25-37 中任一项的电化学电池。

## 用于二次电池单元的粘结剂

[0001] 本发明涉及用于电极材料的粘结剂；包括所述粘结剂的复合电极材料；包括所述复合电极材料的电极，尤其是负电极；包含包括所述粘结剂和 / 或复合电极材料的电极或负极的电池；以及包括所述电池的装置。

[0002] 二次电池，例如锂离子可再充电电池包括一类其中一种或多种载流子例如锂、钠、钾、钙或镁离子在放电期间从负电极移动到正电极并且在充电期间再移回的电池。这样的二次电池在消费电子装置中是常见的，因为它们通常呈现良好的能量对重量比、可忽略的记忆效应和在不使用时低的充电损失。这些电池的高的能量密度特性意味着它们还可用在航空航天、军事和汽车应用中。二次电池的另一类别是金属 - 空气电池，例如硅 - 空气电池，其利用氧气在正极处的还原和在负极处的氧化产生电流流动。

[0003] 二次电池例如锂离子可再充电电池典型地包括负电极（本文中称作负极）、正电极（本文中称作正极）和电解质。负极常规地包括具有施加在其上的基于石墨的复合层的铜集流体。正极通常由包括载流子物质的材料形成或者包括具有包含施加到其上的载流子物质的复合层的集流体。通常使用的载流子的实例包括碱金属离子例如锂、钠和钾的离子以及碱土金属离子例如钙和镁。对于锂离子可再充电电池，正极常规地包括具有施加到其上的基于含锂的金属氧化物的铝集流体。多孔塑料间隔物或隔板提供在负极和正极之间，且液体电解质分散在多孔塑料间隔物、复合负极层和复合正极层之间。

[0004] 所述电池可通过跨越负极和正极的集流体施加充电电压来充电。在锂离子电池的充电期间，锂离子从正极的含锂的复合金属氧化物层迁移到负极，在负极处，它们在称为嵌入的过程中变得嵌入在石墨中以形成锂碳嵌入化合物例如  $\text{LiC}_6$ 。在放电过程期间，锂从石墨撤出或移出并通过电解质行进回到正极。类似地，基于钠或镁的电池的充电和放电要求钠或镁离子分别从一电极到另一电极的可逆转移。

[0005] 通过将电池放置成跨接外部电路，在放电时由该电池获得功。所获得的有用功的量取决于施加的充电电压的大小以及负极和正极活性材料的质量容量。例如，锂嵌入的石墨材料具有 372mAh/g 的最大理论质量容量。尽管由基于石墨的电极所提供的质量容量对于许多应用是足够的，但是具有更大功率要求的新的应用的开发已经使得必须开发包括具有比石墨大的质量容量的电极材料的锂离子可再充电电池。这又导致其中基于硅、锗、锡或镓的复合层施加到集流体的电极例如负极的开发。像石墨一样，硅在电池的充电阶段期间也与锂形成插入化合物。锂 - 硅插入化合物  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  具有 4200mAh/g 的最大理论质量容量。锗也形成锂插入化合物  $\text{Li}_{21}\text{Ge}_5$ ；其具有 1624mAh/g 的最大理论。锡形成插入化合物  $\text{Li}_{21}\text{Sn}_5$ ，其具有 800-1000mAh/g 的最大理论质量容量。还已知镓的锂插入化合物具有 577mAh/g 的最大理论质量容量。包括基于硅、锗、镓和锡的负极的电池潜在地具有比包括基于石墨的负极的那些显著高的内在容量；这些较高的能量密度意味着这样的电池潜在地适宜用在具有相当大的功率要求的装置中。不幸地，锂插入以及撤出或移出（在充电和放电阶段期间分别插入硅、锗、镓和锡负极材料中以及从硅、锗、镓和锡负极材料撤出或移出）的过程与比对于含有石墨负极的电池所观察到的相应体积变化大得多的巨大的体积变化相关联。这些显著的体积变化导致在电极结构内增加显著量的应力，其导致电极材料破裂并导致复合材

料内的内聚力 (cohesion) 的损失和复合电极材料与集流体的粘附力的损失。

[0006] 对于大部分二次电池应用,施加到电极集流体的复合层(硅或石墨)典型地包括电活性材料例如硅、锡、锗、镓或石墨以及粘结剂。粘结剂用于提供复合电极材料的组分之间的良好内聚、电活性材料对集流体的良好粘附并促进电活性材料和集流体之间的良好导电性。

[0007] 术语“复合电极材料”,其应理解为意指包括电活性材料、粘结剂以及任选的一种或多种选自包括导电材料、粘度调节剂、填料、交联促进剂、偶联剂和粘附促进剂的组的进一步的成分的混合物、优选基本上均匀的混合物的材料。将所述复合材料的组分适宜地混合在一起以形成均匀的复合电极材料,其可作为涂层施加到基底或集流体上以形成复合电极层。优选地,复合电极材料的组分与溶剂混合以形成电极混合物,该电极混合物可然后施加到基底或集流体并干燥以形成所述复合电极材料。

[0008] 术语“电极混合物”,其应理解为意指电活性材料在作为载体或溶剂的粘结剂的溶液中的浆料或分散体。其还应被理解为意指电活性材料和粘结剂在溶剂或液体载体中的浆料或分散体。

[0009] 术语“电活性材料”,其应理解为意指在电池的充电阶段和放电阶段期间能够向其结构中引入和从其基本上释放金属离子载流子例如锂、钠、钾、钙或镁的材料。优选地,所述材料能够引入(或插入)和释放锂。

[0010] 根据 EP 2 058 882,用于可再充电锂离子电池的粘结剂必须呈现下列性质:

[0011] - 其必须通过为集流体提供保护层以防止由电解质造成的损坏而提供良好的耐腐蚀性;

[0012] - 其必须能够将复合电极材料的组分保持在一起作为内聚性块体(粘聚性块体, cohesive mass);

[0013] - 其必须提供复合层和集流体之间的强的粘附。

[0014] - 其在电池条件下必须是稳定的;和

[0015] - 其必须导电或者具有低的内阻。

[0016] 典型地用在石墨复合电极的制造中的粘结剂包括热塑性聚合物例如聚偏氟乙烯(PVdF)、聚乙烯醇(PVA)或丁苯橡胶(SBR)。然而,在硅体系中使用这样的粘结剂还未产生具有足够的强度或充电特性以容许在商业规模上使用的电极。例如,根据 KR 2008038806A,在基于硅的负极体系中的 PVA 粘结剂不能在铜集流体上产生均匀的涂层。另外,已观察到(KR 2008038806A)电绝缘聚合物粘结剂 PVDF 和 SBR 不能在电池的充电和放电阶段期间保持在复合电极材料的主体内的内聚或该材料对负极集流体的粘附。该内聚和/或粘附的损失导致电极的内阻的增大并导致包括含有这些粘结剂的复合电极材料的电池的电性能的迅速恶化。为了克服这些问题,KR 2008038806A 教导在制造之前对其中公开的复合材料的粘结剂和导电组分进行紫外线和臭氧处理。

[0017] 已发现包括含硅复合负极材料以及选自包括 PVDF、芳族和脂族聚酰亚胺以及聚丙烯酸酯(盐)的组的一种或多种粘结剂的电池的第一循环不可逆容量损失是不可接受地大的(WO 2008/097723)。这可能是由于这些粘结剂在电池中所使用的电解质溶液中的溶胀倾向所导致的。

[0018] 从前文将理解,与传统地用于基于硅的体系和基于石墨的体系中的粘结剂(例如

PVdF、PVA 和 SBR) 的使用有关的主要问题是由于复合电极材料自身的降解所导致的在电极结构内的电阻的增加以及复合材料与集流体之间的粘附力的损失。用以解决该问题的尝试已包括例如改善粘结剂的导电性和将粘结剂改性以实现改善的在复合材料自身内的内聚性和改善的在复合材料与集流体之间的粘附的途径。

[0019] 解决该问题的第一途径(改善粘结剂的导电性)的实例提供于 US 2007/0202402 中,其公开了包括碳纳米管的聚合物粘结剂。所提出的可向其添加碳纳米管以增强粘结剂导电性的聚合物粘结剂的实例包括聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚氨酯、含氟聚合物例如 PVdF、PVA、聚酰亚胺、聚丙烯酸和丁苯橡胶。这些提出的粘结剂,仅举例说明了 PVDF 和 PVA。

[0020] 第二途径(粘结剂改性)涉及选择聚合物或聚合物混合物作为粘结剂,其中该聚合物混合物中的该聚合物或至少一种聚合物在其结构内包括能够结合到复合材料的电活性材料的表面和/或集流体的表面的官能团。该途径由 Sugama 等在 J. Materials Science 19(1984)4045-4056 中、由 Chen 等人在 J. Applied Electrochem. (2006) 36:1099-1104 中和由 Hochgatterer 等人在 Electrochem. & Solid State Letters, 11(5)A76-A80(2008) 中进行了更详细论述。

[0021] Sugama 等人(J. Materials Science 19(1984)4045-4056)研究了正磷酸铁(III)或磷酸锌水合物膜与聚丙烯酸大分子之间的相互作用,其中该大分子中的 0-80% 的羧基(COOH)已用氢氧化钠中和。该研究是基于如下假设:由于大分子的羧基与在金属膜表面上发现的羟基(OH)之间的缩合反应,含有羧基(COOH)的大分子能够与金属(铁或锌)表面形成强的键。发现所述大分子的粘合强度和润湿特性取决于所述聚丙烯酸大分子的中和程度。其中 0 或 80% 的羧基(COOH)已用氢氧化钠中和的聚丙烯酸大分子呈现出差的润湿或粘附特性。据提出,存在于未中和的聚丙烯酸大分子中的大量的氢键结合减小了可用于结合到金属表面上的羟基的活性基团的数量。相反,据提出,对于其中 80% 的羧基被中和的聚丙烯酸体系,可用的分子间氢键结合的减少导致增加的分子间缠结,其也限制了用于结合到金属表面的活性基团的可利用性。使用具有中间中和水平的聚丙烯酸获得了最好的结果。观察到,由于聚丙烯酸大分子具有在水中溶胀的倾向,通过确保聚丙烯酸大分子仅含有足够的与金属膜表面上的羟基反应的羧基,可实现最佳的粘附性质;据信,过量的羧基导致金属表面上的聚丙烯酸大分子在含水体系中的溶胀。

[0022] Chen 等人(J. Applied Electrochem. (2006) 36:1099-1104)研究了 PVDF、丙烯酸类粘合粘结剂和改性的丙烯酸类粘合粘结剂对锂离子电池中的含有纳米尺寸的硅粉末的硅/碳复合电极的循环性能的影响。所述丙烯酸类粘结剂,称为 LA132,据信是丙烯腈和丁二烯在甲乙酮、乙酸乙酯和甲苯中的混合物。所述改性的丙烯酸类粘合粘结剂为 LA132 和羧甲基纤维素钠(Na-CMC)的混合物。发现与 PVDF 粘结剂相比,使用所述丙烯酸类粘合剂形成的电极呈现出更高的粘附和循环性能。由包括所述改性的丙烯酸类粘结剂的电极获得了最好的性能。观察到,与丙烯酸类粘合粘结剂相比,PVDF 粘结剂具有更大的在电解质溶液中溶胀的倾向。

[0023] Hochgatterer 等的 Electrochem. & Solid State Letters, 11(5)A76-A80(2008)研究了 Na-CMC、羟乙基纤维素、氰基纤维素和基于 PVDF 的粘结剂对使用锂正极的基于硅/石墨的复合负极的循环稳定性的影响。作者观察到,通过用更脆的基于 Na-CMC 的粘结剂代替

柔性的基于 PVDF 的粘结剂,获得了改善的循环性能,并提出该改善的性能是由于 Na-CMC 与硅表面之间的成键所导致的(与由 Sugama 等人概述的方案类似),该成键帮助在充电和放电循环期间保持硅颗粒的形状。据提出,电活性材料与粘结剂之间的化学键的建立对于电池寿命是比粘结剂柔性更重要的因素。

[0024] 在 *Electrochemical and Solid State Letters*, 10(2)A17-A20 (2007) 和 *Electrochemical and Solid State Letters*, 8(2)A100-A103 (2005) 中进一步公开了使用 CMC 和 Na-CMC 粘结剂制备基于硅的负极。这些论文还证明,当使用微米尺寸的粉末状 Si 负极材料或 Si/C 复合负极材料时,使用 Na-CMC 导致相对于“标准”PVdF 粘结剂改善的循环寿命。然而,这些粘结剂仅能够为具有大于 99.95% 的硅纯度的电活性材料提供有效的粘附。具有小于 99.95% 的纯度的硅材料中的二价和三价金属离子导致 CMC 粘结剂在电池环境中的劣化和性能的损失。包括螯合剂和 CMC 或 Na-CMC 的粘结剂体系可用于其中硅纯度小于 99.90% 的基于硅的负极 (WO 2010/130975)。然而,包括螯合剂提高粘结剂体系的复杂性并且可影响在电池的充电和放电循环中可用于包括到硅结构中和从硅结构释放的锂的量。

[0025] WO 2010/130976 公开了含有聚丙烯酸 (PAA) 粘结剂的基于硅的电极。使用这些 PAA 粘结剂和这些 PAA 粘结剂的钠盐 (Na-PAA) 制造的电池呈现出在 150-200 个电池循环范围内的约 98% 的容量保持率。WO 2010/130976 的粘结剂可用在含有高度纯净的硅粉末、冶金级硅粉末、硅纤维和硅的柱状颗粒作为电活性材料的负极的制备中。

[0026] WO 2008/097723 公开了用于锂离子电化学电池的负极。所述负极包括作为电活性材料的基于硅的合金和非弹性锂聚合盐 (polysalt) 粘结剂。可用作粘结剂的锂聚合物盐包括聚丙烯酸锂、聚(乙烯-交替-马来酸)、聚苯磺酸锂、聚磺酸锂含氟聚合物 (lithium polysulfonate fluoropolymer)、聚丙烯腈、固化酚醛树脂、固化葡萄糖、马来酸或磺酸或其混合物的共聚物的锂盐;发明人认为这些锂聚合盐能够涂覆粉末状活性材料以形成离子导电层。制备包括作为活性材料的硅-铁-钛合金或石墨以及选自包括锂聚乙烯-交替-马来酸、聚丙烯酸锂、聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸)锂和聚磺酸锂含氟聚合物的组的粘结剂的复合负极。对于以上提及的两种活性材料,与包括这些复合材料的电池有关的容量损失与复合材料中的粘结剂的量成反比。对于固定量的粘结剂,在 50 次循环范围内,电池的性能的变化非常小(石墨对硅合金)。与包括例如 PVDF、聚酰亚胺或 Na-CMC 的粘结剂相比,包括锂聚合盐粘结剂的电池呈现可相比的或稍好的每次循环的性能;与 WO 2008/097723 中公开的其它粘结剂相比,聚磺酸锂粘结剂呈现出稍好的性能。

[0027] US 2007/0065720 公开了用于锂离子二次电池的负电极,其包括具有在 50000-1500000 范围内的重均分子量的粘结剂和能够吸收和解析锂的电活性材料。所述电活性材料可选自硅或锡以及硅或锡的合金和氧化物。优选硅与钛的合金。所述粘结剂包括选自包括 PAA 和聚甲基丙烯酸酯的组的至少一种聚合物,条件是聚合物结构中的 20%-80% 的羧基已缩合以产生酸酐基团,其降低所述粘结剂吸收水和因此的作为结果的电极材料的破坏的倾向。在粘结剂结构内的羧基的部分替换意味着粘结剂仍然能够有效地附着到电活性材料的表面。

[0028] US 2007/0026313 公开了用于锂离子电池的模塑负电极,其包括含硅电活性材料和具有 300000-3000000 的平均分子量的非交联 PAA 粘结剂。交联 PAA、其碱金属盐以及非交联 PAA 的碱金属盐被从 US 2007/0026313 排除在外,因为它们是吸湿性的并且趋向于吸

收水,水与电活性材料中的硅反应释放气体。气体的释放趋向于妨碍电极的性能。据提出,具有 300000-3000000 的平均分子量的非交联 PAA 粘结剂的使用提供了电极强度与电活性材料在电极结构内的分散之间的平衡。

[0029] 还已制备了在铜集流体上包括硅纤维的复合层的电极(WO 2007/083155)。将具有在 0.08-0.5 微米范围内的直径、在 20-300 微米范围内的长度以及在 1:100 范围内的长径比(直径:长度)的硅纤维与导电性碳混合,随后使用 PVDF 粘结剂成型为复合毡或垫。

[0030] 从前文将理解,与含有羧基(COOH)的粘结剂有关的一个问题是它们在电池电解质中不总是稳定的并且可在电池循环期间经历与电解质和其它电池组分的反应,这导致电池结构的破坏。

[0031] 另外,非弹性粘结剂例如 PAA 不总是能够在电池的充电和放电阶段期间容纳在包括电活性材料例如硅、锗、锡或镓的负极内发生的体积变化。这可导致在电解结构内的内聚性的破坏以及与集流体的层叠的损失。

[0032] 还已存在对于粘结剂混合物的相当大量的研究。WO 2010/060348 公开了可作用于基于硅的锂离子电池的粘结剂的聚合物混合物。该粘结剂由三组分混合物形成,该三组分混合物包括:作为第一组分的改善膜的弹性的聚合物;包括增大电活性材料的组分之间的相互作用的聚合物的第二组分;包括能够改善硅负电极对集流体的结合力的聚合物的第三组分。据信增大膜的弹性并且可避免负电极材料的剥落的聚合物的实例包括通过含氟单体的聚合形成的那些。优选含氟单体与含有官能团的单体的共聚物。含氟单体的实例包括偏氟乙烯、氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯、五氟乙烯和六氟乙烯。含有官能团的单体的实例包括含有官能团例如卤素、氧、氮、磷、硫、羧基或羰基的单体。化合物例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、不饱和醛以及不饱和酮提供含有羧基或羰基官能团的单体的实例。优选具有  $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^6$  的数均分子量的聚合物。当聚合物含有官能团时,含有官能团的单体与含氟单体的重量比在 1:10-1:1000 的范围内。

[0033] WO 2010/060348 中的据信增大电活性材料的组分之间的相互作用的聚合物的实例包括通过单体例如丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其混合物的聚合形成的聚合物。优选具有  $1 \times 10^3$ - $1 \times 10^6$  的数均分子量的聚合物。

[0034] WO 2010/060348 中的据信改善硅负电极的结合力的聚合物的实例包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚(亚烷基)二醇、聚丙烯酰胺及其混合物。优选具有  $500$ - $1 \times 10^7$  的数均分子量的聚合物。

[0035] KR 845702 还公开了包括通过如下单体的共聚形成的聚合物的粘结剂:选自包括基于(甲基)丙烯酸酯的单体、基于乙烯基的单体、基于共聚二烯的单体和基于含腈基团的化合物的组的至少一种单体与选自包括烷基、烯基、芳基的基于丙烯酸酯的单体、 $C_{2-20}$  季戊四醇、乙二醇、丙二醇和  $C_{2-20}$  氨基甲酸酯的组的至少一种化合物。共聚物粘结剂包括亲水基团和疏水基团两者,据信该亲水基团增强粘结剂对集流体和复合材料的组分的粘附力,该疏水基团促进活性颗粒在电极块体内的分散。据信 KR 845702 的共聚物粘结剂具有优异的粘合强度和涂覆性质。

[0036] JP 2004095264 公开了用于锂离子电池的硅复合负极,所述负极包括集流体、包括含丙烯酸酯的粘结剂的复合层、以及提供在含粘结剂的复合层与集流体之间的单独的粘合层。该粘合层包括丙烯酸酯取代的高分子量含氟聚合物。该高分子量含氟聚合物覆盖集流

体并提供保护膜以防止集流体的腐蚀。还观察到该高分子量含氟聚合物与含丙烯酸酯的粘结剂之间的强的粘附。

[0037] WO 2010/130976 中公开了包括聚酰亚胺和 PAA 混合物的含硅复合电极。

[0038] US5525444 和 JP7226205 公开了用于碱性二次电池的粘结剂,该粘结剂包括由乙烯醇单元和具有 COOX 基团的单元组成的共聚物,其中 X 为选自包括氢、碱金属和碱土金属的组的元素。所述粘结剂用于制备包括基于镧的电活性材料的电极。亲水性 COOX 基团和更疏水的乙烯基的组合意味着所述粘结剂促进电活性材料与集流体之间的良好粘附以及电活性材料在电极组合物中的良好分散。

[0039] 用于锂电池的负极组合物还公开于 EP 1 489 673 中。这些负极组合物包括负极活性材料、合成橡胶粘结剂、基于纤维素的分散剂、以及选自包括柠檬酸、酒石酸、琥珀酸、聚(甲基)丙烯酸、聚甲基丙烯酸酯及其钠盐和铵盐的水溶性阴离子聚电解质。据信所述合成橡胶粘结剂、纤维素和聚电解质的组合减少负极活性材料的分层并且因此减少短路。还据信其改善负极活性材料在电极混合物内的分散,根据 EP 1 489 673,这导致具有高的能量密度和改善的安全性的电池。

[0040] US 6,617,374 公开了包括烷基乙烯基醚与马来酸或马来酸酐的共聚物的混合盐的牙科粘合剂。还展望了具有异丁烯的三元共聚物。所述混合盐包括 22.5% 钙离子、约 15-25% 锌离子和 3-50% 游离酸的阳离子盐官能团。仅举例说明了包括游离酸盐的粘结剂组合物。

[0041] DE 4426564 公开了包括马来酸和异丁烯的共聚物的金属离子盐的水泥组合物。所述共聚物优选具有在 1000-20000 范围内的分子量且羧基的 50-100% 以碱金属盐、优选钠盐的形式提供。没有所述水泥组合物可用在电池应用中的指示。以上提及的粘结剂混合物的制备可为昂贵和复杂的。要求注意确保所述混合物的组分以恰当的比例组合。数均分子量的小的变化对粘合能力可具有有害影响。此外,复合电极材料的组分中的杂质可不利地影响所述粘结剂混合物的粘合能力。

[0042] 因此,存在对于能够粘附到复合电极材料的组分和集流体两者的粘结剂的需要。还存在对于能够至少部分地容纳在电池的充电和放电阶段期间由电活性硅材料所经历的体积变化的粘结剂的需要。还存在对于在电解质溶液中不经历过度溶胀的粘结剂的需要。还存在对于包括最小数量的组分的粘结剂体系的需要。还存在对于不显著地妨碍电荷传输离子(例如锂离子)向电活性材料中的插入的粘结剂的需要。存在对于能够粘合包括高纯硅材料的含硅复合材料以及包括具有在 90.00%-99.99%、优选地 95-99.95% 且尤其是 98.00%-99.95% 范围内的硅纯度的硅材料的含硅复合材料的粘结剂的进一步需要。

[0043] 存在对于帮助促进在初始充电/放电循环期间形成更稳定的且更低阻力的固体电解质界面(SEI)层的粘结剂。本发明解决了那些需要。

[0044] 本发明的第一方面提供粘结剂组合物,其包括聚合物或共聚物的羧酸的金属离子盐,其中所述聚合物或共聚物包括一个或多个含羧基的基团作为取代基,各羧基包括得自(derived)含羧基的单体单元的基团,所述含羧基的单体单元选自丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、马来酸酐和马来酸酐衍生物,所述粘结剂组合物的特征在于,所述羧基的 80-20% 得自丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸或马来酸衍生物且所述羧基的 20-80% 得自马来酸酐或马来酸酐衍生物,但排除聚(乙烯-交替-马来酸)的锂盐。

[0045] 术语丙烯酸,其应理解为意指在其结构内在羧基氧和碳-碳双键之间具有  $\alpha$   $\beta$  不饱和度的有机酸。因此,在本发明的上下文中,术语“丙烯酸”包括丙烯酸;3-丁烯酸;2-甲基丙烯酸;2-戊烯酸;2,3-二甲基丙烯酸;3,3-二甲基丙烯酸;反式丁二酸;顺式丁二酸和衣康酸。术语“丙烯酸衍生物”应理解为意指以上提及的任何丙烯酸结构的酯、酸酐和酰胺以及所述酸的金属离子盐。术语“衍生物”还包括其中所述丙烯酸结构中的一个或多个氢原子已被烷基、烯基或炔基代替(取代)的结构。

[0046] 术语马来酸衍生物,其应理解为意指以上提及的任何马来酸结构的酯和酰胺以及所述酸的金属离子盐。术语“衍生物”还包括其中所述马来酸结构中的一个或多个氢原子已被烷基、烯基或炔基代替(取代)的结构。

[0047] 术语马来酸酐衍生物,其应理解为包括其中马来酸酐结构中的一个或多个氢原子已被烷基、烯基或炔基代替(取代)的结构。马来酸酐衍生物的实例包括但不限于乙基马来酸酐、乙烯马来酸酐(ethylene maleic anhydride)、丙烯马来酸酐(propylene maleic anhydride)和丁烯马来酸酐(butylene maleic anhydride)。

[0048] 术语“羧基取代基”,其应理解为意指其中聚合物结构内的附着到碳原子的氢原子已被羧基代替的结构。这可为附着到聚合物的主链的氢原子,或者其可为附着到悬垂的碳原子的氢原子。优选地,所述羧基取代基附着到所述聚合物的主链。

[0049] 在一个实施方式中,本发明的粘结剂适宜地包括包含 20-80% 的马来酸酐或马来酸酐衍生物以及 80-20% 的选自丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物或其混合物的羧酸单体单元的共聚物。所述粘结剂包括一个或多个马来酸酐单元或其衍生物作为基本特征。在本发明的第一方面的优选实施方式中,所述粘结剂在其结构内包括一个或多个马来酸金属离子盐单元和一个或多个马来酸酐单元。在本发明的第一方面的优选实施方式中,所述粘结剂在其结构内包括一个或多个乙基马来酸金属离子盐单元和一个或多个乙基马来酸酐单元。本发明的第一方面的尤其优选的粘结剂组合物包括 20-80 重量%的乙烯基马来酸酐和 80-20 重量%的乙烯基马来酸的钠盐。

[0050] 术语“单元”或“单体单元”,其应理解为意指得自相应单体的基础结构,即,原子在单体单元内的基本排列的自由基(基团,radical)结构。所述自由基包含得自衍生出所述单元的单体的碳-碳双键的一个或多个自由电子,所述电子在所述聚合物或共聚物的形成期间被消耗。

[0051] 本发明的聚合物或共聚物的适宜的金属离子盐包括锂、钠、钾、钙、镁、铯和锌的盐。优选钠盐。本发明的第一方面的粘结剂组合物典型地与电活性材料混合以形成复合电极材料。复合电极材料可通过如下制备:在适宜的溶剂中形成粘结剂组合物的溶液并且将所述粘结剂溶液与电活性材料混合以形成如上定义的电极混合物。所得电极混合物可涂覆到基底(例如集流体)上至预先确定的涂覆厚度并干燥以除去溶剂,从而在基底或集流体上提供复合电极材料的层。本发明的第一方面的包括粘结剂的复合电极材料为其中在包括根据本发明的第一方面的粘结剂的复合材料的电池的至少 100 次充电和放电循环期间,所述材料的组分的短程有序性基本上被根据本发明的第一方面的粘结剂保持的内聚性材料。可用于形成电极混合物的适宜的溶剂的实例包括水、N-甲基-吡咯烷酮(NMP)、醇例如乙醇、丙醇、丁醇或其混合物。

[0052] 使用本发明的粘结剂制备的复合电极材料可用于制备电极、优选负极,其适合用

于二次电池例如锂离子可再充电电池的制造。已发现,包括使用本发明的粘结剂组合物制造的负极的电池在至少 100 次循环期间,例如在 120 次循环期间呈现出良好的容量保持率。已发现,当电池中包括包含本发明的粘结剂的复合材料时,其呈现超过 500mAh/g、优选超过 800mAh/g 和典型地在 1000-3000mAh/g 的范围内的放电容量(其中该容量是按照复合材料中的每克电活性材料计算的)。

[0053] 本发明的第一方面的聚合物或共聚物的羧酸的金属离子盐可为交替、周期、嵌段或接枝共聚物的均聚物的金属离子盐。本发明的聚合物或共聚物羧酸盐中存在的羧基的数量将适宜地在所述聚合物或共聚物中存在的单体单元的总数的 20-200%、优选 30-200%、更优选 40-200%、尤其是 60-200% 且特别是 70-200% 的范围内。如上所述,本发明的第一方面的粘结剂组合物优选包括包含 20-80% 的乙烯马来酸酐和 80-20% 的乙烯马来酸(ethylene maleic acid)的共聚物的金属离子盐、特别是其钠盐,但是排除聚乙烯-交替-马来酸的锂盐。

[0054] 根据本发明的第一方面的聚合物粘结剂还可作为三元共聚物提供,所述三元共聚物除了马来酸酐单元和羧酸单元之外还包括另外的单体物质。优选地,所述另外的单体单元包括疏水单体,因为该类型的单元趋向于促进电极混合物内的粘附、以及电极混合物与下伏集流体之间的粘附。所述聚合物或共聚物可单独使用、或者与根据本发明的第一方面的粘结剂的一种或多种替代性金属离子盐一起使用、或者与一种或多种其它已知的粘结剂例如 PVDF、丁苯橡胶、CMC、Na-CMC 等一起使用。

[0055] 如上所述,本发明的聚合物或共聚物粘结剂金属离子盐羧酸盐的形式提供。根据本发明的第一方面的聚合物或共聚物盐可通过如下制备:使起始聚合物或共聚物与金属离子碱反应,所述起始聚合物或共聚物包括一个或多个得自马来酸酐和任选地得自马来酸、马来酸衍生物、丙烯酸或丙烯酸衍生物的羧基作为取代基,所述碱例如为适宜的金属离子碱例如氢氧化物或碳酸盐。优选的起始聚合物或共聚物包括 20-100% 的马来酸酐单体单元和 0-80% 的选自包括马来酸、马来酸衍生物、丙烯酸或丙烯酸衍生物的组的羧酸单体单元。尤其优选所述马来酸酐单体单元为乙烯马来酸酐单体单元且所述马来酸单体单元为乙烯马来酸单体单元。优选的碱包括钠的氢氧化物和碳酸盐。所述碱的阴离子适宜地与所述聚合物内的酸酐基团和/或酸基团中的任一者或两者反应以提供相应的羧基。金属离子与在所述聚合物或共聚物结构中产生的羧基反应以提供相应马来酸的盐。

[0056] 优选包括阴离子例如羟基和碳酸根基团的碱,因为其使用在复合电极材料结构中留下很少的残余物或者不留下残余物。在金属离子羧酸盐的形成时,金属氢氧化物与酸酐基团或羧酸基团或两者反应形成水,其在电极干燥时蒸发。在金属离子羧酸盐的形成时,金属离子碳酸盐与酸酐基团和羧酸基团两者反应形成二氧化碳,该气体从混合物放出。碳酸盐的使用可向电极材料的结构中引入多孔性,其可为有益的。

[0057] 当起始聚合物包括马来酸酐单元和任选的马来酸单元时,在所得聚合物粘结剂的结构内形成的马来酸金属离子盐单元的数量取决于起始聚合物或共聚物中马来酸酐和任选的马来酸基团的总数量两者以及与其反应的含金属离子的碱的浓度和量。由于马来酸酐基团和马来酸基团(当存在时)两者都能够与两当量的含单价金属离子的碱(例如钠或钾的氢氧化物或碳酸盐)或一当量的含二价金属离子(例如钙或镁)的碱反应,将理解通过控制与聚合物反应的包括单价或二价金属离子的碱的溶液的量 and 浓度,可控制转化成

聚合物或共聚物结构内的相应酸盐的羧基的总数量。在优选实施方式中,通过控制与聚乙烯-交替-马来酸酐反应的金属离子的碱的量和浓度,可控制使用所述聚乙烯-交替-马来酸酐作为起始材料转化成马来酸盐的马来酸酐基团的数量。

[0058] 类似的考虑适用于由包括马来酸酐与马来酸或丙烯酸的共聚物或其混合物的起始材料形成共聚物的羧酸金属离子盐。包括马来酸酐或马来酸的单体单元需要两当量的单价金属离子或一当量的二价金属离子以用于所有羧基到羧酸金属离子盐的完全转化。包括丙烯酸的单体单元仅需要一当量的单价金属离子或半当量的二价金属离子。因此本领域技术人员将理解,当聚合物或共聚物包含得自马来酸或丙烯酸和酸酐基团的羧酸基团的混合物时,还可以类似的方式控制盐形成度 (degree of salt formation)。对于仅包括酸酐基团的聚合物,可确定该聚合物内的羧基的总浓度并且可确定具有预定盐形成度的聚合物盐的形成所需的碱的量和浓度。

[0059] 聚合物或共聚物内转化成相应羧酸金属盐的羧基(酸、酯或酸酐)的数量可根据所述聚合物中存在的羧基的总数量表示并且通常称作中和度或盐形成度。当粘结剂通过使金属离子盐与包括含马来酸酐的单体单元例如乙烯马来酸酐单体单元的起始聚合物反应而形成时,转化成相应马来酸单元的马来酸酐单元的数量可根据初始存在于起始聚合物中的羧基的总数表示且其为定义为中和度或盐形成度的转化的羧基的数量对羧基的总数量之比。

[0060] 优选本发明的第一方面的金属离子聚合物或共聚物盐的具有在 30-80%、适宜地 40-80%、优选 45%-75%、更优选 50%-70%、尤其是 50-60% 范围内且特别是 50% 的盐形成度。优选所述聚合物或共聚物的钠盐。尤其优选使用包括至少 20% 马来酸酐的聚乙烯-交替-(马来酸-马来酸酐)的钠盐。应理解,本发明的包括马来酸-马来酸酐的共聚物的金属离子盐在溶剂例如水中具有比衍生得到其的聚合物和共聚物大的溶解度。这些包括马来酸-马来酸酐的聚合物盐优选通过使聚乙烯-交替-马来酸酐与单价金属离子的碱反应而获得。

[0061] 包括使用本发明的第一方面的具有 75% 的盐形成度的聚合物型粘结剂和含硅活性材料制备的负极的全电池 (full cell) 能够在约 145 次循环期间保持 1200mAh/g 的容量。包括使用本发明的第一方面的具有 50% 的盐形成度的聚合物型粘结剂和含硅活性材料制备的负极的全电池能够在约 175 次循环期间保持 1200mAh/g 的容量。

[0062] 本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐适宜地包括具有在 50000-1500000、优选 100000-500000 的范围内的数均分子量的线型聚合物或共聚物。还发现,具有在该区域的上部中的数均分子量的聚合物或共聚物已被发现呈现出优良的粘附性质并且不太可能溶解在电化学电池的电解质溶液中。然而,以较高数均分子量为特征的聚合物趋向于不太可溶于用于制备电极混合物的溶剂中。因此将理解,本发明的聚合物和共聚物的金属离子盐的数均分子量的上限部分地取决于它们在用于制备复合电极材料的溶剂中的溶解度。所述聚合物或共聚物的溶解度还取决于其盐形成度。与具有 40% 或更小的盐形成度的聚合物或共聚物相比,具有在 30-80%、适宜地 40-80%、优选 45%-75% 的范围内的盐形成度的聚合物通常更加可溶于用于形成电极混合物的溶剂中。然而,当在电极混合物中包括这样的粘结剂导致形成具有更大稳定性和 / 或更长循环寿命的电池时,使用具有小于 40% 的盐形成度的共聚物可为期望的。重要的是,所述聚合物或共聚物的数均分子量与其盐形成度一起使得所述聚合物或共聚物盐在用于制备电极混合物的溶剂中的溶解度在

10-40 重量 / 重量 %、优选 15-40 重量 / 重量 % 且尤其是 25-35 重量 / 重量 % 的范围内。具有在该范围内的聚合物或共聚物浓度的溶液使其适宜用于可容易地施加到基底或集流体的电极混合物的制备。具有更高聚合物浓度的溶液太粘稠并且不易形成复合层。具有更低聚合物浓度的溶液不够有粘聚性以形成复合层。包括本发明的第一方面的聚合物或共聚物溶液的电极混合物适宜地具有在 800-3000mPa/s、优选 1000-2500mPa/s 范围内的粘度。

[0063] 还发现,当将包括聚合物的复合材料引入到包括电解质溶液的电化学电池中时,在用于形成电极混合物的溶液中具有 10-40 重量 / 重量 % 的溶解度的聚合物或共聚物自身趋向于形成凝胶。据信凝胶的形成促进载流子在电池内的传输。不太可溶的聚合物或共聚物在与电解质接触时不能够形成凝胶且不太能够促进载流子跨越复合层的电活性材料与电解质溶液之间的界面的传输。

[0064] 许多适宜的溶剂可用于使所述聚合物或共聚物粘结剂溶解以形成根据本发明的第一方面的电极混合物。所述溶剂必须能够形成包括至少 10 重量 / 重量 %、优选至少 15 重量 / 重量 % 且尤其是 25-35 重量 / 重量 % 的所述粘结剂的溶液。适宜的溶剂包括水、NMP、低级醇例如乙醇、丙醇或丁醇、或这些低级醇与水的混合物。

[0065] 根据本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐适宜地呈现出弹性体性质。优选本发明的聚合物或共聚物呈现出最高达 5Gpa 的杨氏模量。此外,本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐优选在断裂之前能够经历最高达其原始长度的五倍的伸长。术语“断裂伸长率”,其应理解为意指各聚合物束 (strand) 在其断裂或折断之前可经受住最高达其原始长度的五倍的拉伸。不希望受理论的束缚,据信本发明的粘结剂甚至在导致它们经历大的体积膨胀的条件下也能够保持复合材料的内聚性块体。在本发明的第一方面的优选实施方式中,提供包括聚合物或共聚物的粘结剂组合物,该聚合物或共聚物包括 20-80% 的含马来酸酐的单体单元和 80-20% 的选自包括马来酸、马来酸衍生物、丙烯酸或丙烯酸衍生物的金属离子盐的单体单元的含羧酸金属离子盐的单体单元,其中所述聚合物或共聚物具有在 100000-500000 的范围内的数均分子量以及在 30-80%、适宜地 40%-80%、优选 45-75%、更优选 50-70%、尤其是 50-60% 的范围内且特别地 50% 的盐形成度,但排除聚乙烯 - 交替 - 马来酸酐的锂盐以及聚乙烯 - 共 - 马来酸酐的锂盐和钠盐。

[0066] 本发明的第一方面的粘结剂组合物的特征在于其对基底例如集流体的粘附强度和 / 或其在用于制备包括该粘结剂的电极混合物的溶剂中的溶解度。所述粘附强度适宜地使用剥离试验测量。所述剥离试验涉及向基底施加粘结剂的薄层并测量将粘附的层从基底剥离所要的平均和峰值负载 (或力)。所述粘结剂的溶解度可通过测量本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐在固定体积的溶剂中可溶解的重量来确定。

[0067] 使用本发明的第一方面的粘结剂组合物制备的复合电极材料的特征还在于良好的内聚力。术语“内聚”,其应理解为意指在材料的块体内材料的颗粒彼此粘住或吸引的倾向。强粘着性材料包括彼此强烈地吸引并趋向于粘在一起的颗粒。

[0068] 使用本发明的第一方面的粘结剂组合物制备的复合电极材料的特征还在于对它们形成于其上的基底良好的粘附。术语“粘附”,其应理解为意指物体粘到或吸引到基底的能力。

[0069] 本发明的粘结剂组合物容易制备并且本发明的第二方面提供制造根据本发明的第一方面的粘结剂组合物的方法。本发明的第二方面因此提供用于制造包括聚合物或共聚

物的金属离子羧酸盐的粘结剂组合物的方法,其中所述聚合物或共聚物包括一个或多个含羧基的基团作为取代基,所述含羧基的基团得自含羧基的单体单元,所述含羧基的单体单元选自包括丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、马来酸酐和马来酸酐衍生物的单体,所述聚合物或共聚物的特征在于,所述羧基的 80-20% 得自丙烯酸或丙烯酸衍生物、马来酸或马来酸衍生物且所述羧基的 20-80% 得自马来酸酐或马来酸酐衍生物,但排除聚(乙烯-交替-马来酸)锂以及聚(丙烯酸-共-马来酸)锂和钠,所述方法包括将所述聚合物或共聚物与金属离子的碱混合。

[0070] 或者,本发明的第一方面的聚合物或共聚物粘结剂可通过使选自包括马来酸盐、马来酸衍生物盐、丙烯酸盐和丙烯酸衍生物盐的单体单元的组的羧酸单体单元的金属离子盐与包括马来酸酐的单体单元聚合而制备。

[0071] 在本发明的第二方面的一个实施方式中,向所述聚合物或共聚物在溶剂中的分散体添加足够的金属离子以提供聚合物盐在所述溶剂中的溶液。或者,在本发明的第二方面的第二优选实施方式中,向包括一个或多个含马来酸酐的单元和一个或多个选自包括马来酸、马来酸衍生物、丙烯酸或丙烯酸衍生物(例如丙烯酸酯)的组的含羧基的基团的聚合物或共聚物添加金属离子的碱盐的溶液以形成根据本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐在溶剂中的溶液。在本发明的第二方面的优选实施方式中,将金属离子的碱盐与包括一个或多个含乙烯马来酸酐的单元和一个或多个得自选自乙烯马来酸、丙烯酸或任何这些物质的衍生物的含羧基的单体单元的羧基的聚合物或共聚物的混合物进一步与溶剂混合以形成包括根据本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐的溶液。在本发明的第二方面的仍进一步的实施方式中,向聚合物在溶剂中的分散体添加碱的溶液。优选地,起始聚合物或共聚物包括 20-100% 的含马来酸酐的单体单元,尤其是乙烯马来酸酐、以及 0-80% 的包括丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸或马来酸衍生物,尤其是乙烯马来酸的单体单元。

[0072] 在根据本发明的第一方面的粘结剂的制备中使用的溶剂的精确性质是不重要的,只要其能够促进包括至少 10 重量/重量%、优选至少 15 重量/重量% 且尤其是 25-35 重量/重量% 的所述粘结剂的溶液的形成。所述溶剂必须可与支撑电活性材料的分散体的任何液体载体混溶,在电极混合物的形成期间,粘结剂溶液与所述电活性材料混合。此外,所述溶剂适宜地支持在基底例如集流体上形成涂层。另外,所述溶剂优选是足够挥发性的以在电极干燥时从电极混合物蒸发。用于形成粘结剂溶液的溶剂的实例包括水和低级醇例如乙醇、丙醇和丁醇、以及水与一种或多种低级醇的混合物。

[0073] 在本发明的第二方面的第一实施方式中,含羧基的基团在所述聚合物或共聚物溶液或分散体中的浓度在所述溶液或分散体的形成之前使用所述聚合物或共聚物溶液样品作为参照物确定。应理解,这样的方法是本领域技术人员公知的且通过确定所述聚合物或共聚物中存在的含羧基的基团的浓度,可计算形成具有预定盐形成度的聚合物盐所需要的包括单价或二价金属离子的碱的量和浓度。优选地,起始材料是聚乙烯-交替-马来酸酐且在与碱的反应之前确定聚合物溶液的马来酸酐基团的浓度。确定聚合物结构内的羧基的浓度的方法是本领域技术人员已知的并且包括例如使用试剂碳二亚胺的起始聚合物或共聚物的中子激活技术和分光光度法滴定。

[0074] 在本发明的第二方面的进一步实施方式中,监控添加到聚合物或共聚物分散体的

金属离子的量和浓度以控制所述聚合物或共聚物的盐形成度。如先前所提及的,具有在 10-40% 范围内的聚合物或共聚物浓度的溶液具有良好的流变性质并且产生具有良好的内聚和粘合性质的复合电极材料。如前所述,包括聚合物粘结剂的 14% 重量 / 重量溶液的电极混合物典型地特征在于在 800-3000mPa/s、优选 1000-2500mPa/s 范围内的粘度。包括具有大于 40% 的聚合物或共聚物浓度的溶液的电极混合物以及使用这样的溶液形成的复合电极材料趋向于是不均匀的。使用包括具有低于 10 重量 / 重量 % 的聚合物或共聚物浓度的溶液的电极混合物制造的复合电极材料的内聚性差且不能良好地附着到集流体。使用具有在 25-35 重量 / 重量 % 范围内的浓度的聚合物盐溶液制备的电极材料导致在与电极形成时所使用的电解质溶液接触时形成凝胶的复合材料。发现凝胶形成提高在电池单元内的导电性。优选地,电极混合物包括具有在 15-40% 重量 / 重量的范围内的浓度的根据本发明的第一方面的聚合物或共聚物的溶液。

[0075] 特别优选使用根据本发明的第一方面的聚合物或共聚物的金属离子盐,其中盐形成度为实现所述聚合物或共聚物盐在用于形成电极混合物的溶剂中至少 10 重量 / 重量 % 的溶解度、优选至少 15 重量 / 重量 % 且尤其是 25-35 重量 / 重量 % 溶解度所必需的最小量。这意味着,在本发明的第一方面的聚合物或共聚物粘结剂的制备期间,仅应添加最小浓度的金属离子以使足够的聚合物或共聚物溶解以形成包括至少 10 重量 / 重量 %、优选至少 15 重量 / 重量 % 且尤其是 25-35 重量 / 重量 % 的所述聚合物或共聚物的金属离子盐的溶液。

[0076] 根据根据本发明的第二方面制备的聚合物或共聚物粘结剂盐可干燥和储存以用于后续使用或者可直接用于制备可用于形成复合电极材料的电极混合物。

[0077] 本发明的第三方面提供包括电活性材料和粘结剂的复合电极材料,其特征在于所述粘结剂包括聚合物或共聚物的羧酸的金属离子盐,其中所述聚合物或共聚物包括一个或多个含羧基的基团作为取代基,所述含羧基的基团得自选自如下的含羧基的单体单元:丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸、马来酸衍生物、马来酸酐和马来酸酐衍生物的金属离子盐,其特征在于所述羧基的 80-20% 得自丙烯酸、丙烯酸衍生物、马来酸或马来酸衍生物的金属离子盐,且所述羧基的 20-80% 得自马来酸酐或马来酸酐衍生物,但排除聚乙烯-交替-马来酸酐的锂盐以及聚(丙烯酸-共-马来酸)的锂盐和钠盐。本发明的第三方面的复合电极材料中包括的电活性材料在上面进行了定义且优选包括能够与锂或者任选的其它碱性离子例如钠和钾和 / 或与碱土金属离子例如钙和镁形成合金的材料。适宜的电活性材料的实例包括硅、锡、石墨、硬碳、镓、锗、铝、铅、锌、碲、电活性陶瓷材料、过渡金属氧化物、由这些电活性材料的一种或多种形成的硫属化物或结构,包括氧化物、氢化物、氟化物、碳化物或这些材料的金属-合金。在本发明的第三方面的优选实施方式中,所述电活性材料为含硅电活性材料。

[0078] 本发明的第三方面的复合材料中包括的电活性材料可以颗粒、管、线 (wire)、纳米线、丝 (filament)、纤维、棒、薄片 (flake)、片 (sheet) 和带以及架子 (scaffold) 的形式提供。

[0079] 用于形成在上文中提到的结构的电活性材料可在其结构内包括掺杂剂例如 p 型或 n 型掺杂剂。掺杂剂可适宜地包括在所述材料结构中以改善所述材料的电子导电性。用于硅的 p 型掺杂剂的实例包括 B、Al、In、Mg、Zn、Cd 和 Hg。用于硅的 n 型掺杂剂的实例包

括 P、As、Sb 和 C。所述电活性材料的电子导电性可替代地通过在结构内包括降低其电阻或提高其电导率的化学添加剂来提升。材料的电子导电性还可通过在该材料上或该材料的结构中提供具有比用于形成复合材料的电活性材料高的电导率的电活性材料的涂层或包括该电活性材料而提升。适宜的导电材料包括可与电池组分例如铜或碳相容的金属或合金。

[0080] 术语“含硅电活性材料”，其应理解为意指在其结构内包括硅的电活性材料。所述含硅电活性材料可包括具有大于 90% 的纯度的硅。所述含硅电活性材料适宜地具有小于 99.99% 的纯度。优选地，所述含硅电活性材料包括具有在 90-99.99%、优选 90-99.95%、更优选 95%-99.95% 且尤其是 98%-99.95% 的范围内的纯度的硅。所述含硅电活性材料还可包括硅与金属例如铁和铜的合金，该金属在电池的充电和放电阶段期间不抑制载流子例如锂插入和释放到合金化的硅中。所述含硅电活性材料还可包括在电活性或非电活性核之上具有一个或多个硅涂层的结构或者具有硅核和施加到其上的一个或多个涂层的结构，其中各涂层的结构不同于在前的层或核的组成，其中所述核在所述涂层之前。

[0081] 当在本文中使用时术语“含硅电活性材料”时，其应理解为包括提及电活性材料例如锡、锑、镓及其混合物。在这方面，应进一步理解，本文中所有提及电活性硅颗粒和其它硅结构包括提及由电活性材料例如锡、锑、镓及其混合物形成的相同的颗粒和结构。

[0082] 可在根据本发明的第三方面的复合电极材料的制备中使用的含硅电活性材料的实例包括选自包括如下的组的一种或多种含硅结构：含硅的颗粒、管、薄片、线、纳米线、丝、纤维、棒、片和带以及包括前述结构的任意一种或多种的互连网络的架子。

[0083] 本发明的第一方面的材料的含硅电活性颗粒可为原级颗粒 (native particle)、柱状颗粒 (pillared particle)、多孔颗粒、多孔颗粒、多孔颗粒片段、多孔柱状颗粒或基底颗粒 (substrate particle) 的形式。所述含硅颗粒可为经涂覆的或未经涂覆的。优选包括含硅柱状颗粒或原级含硅颗粒的电活性材料。

[0084] 术语“原级颗粒”，其理解为包括还未经历蚀刻步骤的一个或多个颗粒。这样的颗粒典型地具有在 10nm-100  $\mu\text{m}$ 、优选 1  $\mu\text{m}$ -20  $\mu\text{m}$ 、更优选 3  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  且尤其是 4  $\mu\text{m}$ -6  $\mu\text{m}$  的范围内的原则直径 (principle diameter) 且通过将大体积 (bulk) 或粒状硅、优选冶金级硅研磨至所需尺寸而获得。术语“冶金级”硅，其应理解为意指具有在 90-99.99%、优选 90-99.95%、更优选 95-99.95%、尤其是 98-99.95% 的范围内的硅纯度的硅材料。典型的冶金级硅包括杂质例如铝、铜、钛、铁和钒。这些杂质通常以百万分率 (ppm) 浓度存在。表 1 列出了在冶金级硅中发现的最通常的杂质及其存在浓度。碳和氧也可作为杂质存在。

[0085]

| 元素 | 杂质水平 (ppm)  | 元素 | 杂质水平 (ppm) |
|----|-------------|----|------------|
| 铝  | 1000 - 4350 | 锰  | 50 - 120   |
| 硼  | 40-60       | 钼  | <20        |
| 钙  | 245 - 500   | 镍  | 10 - 105   |
| 铬  | 50 - 200    | 磷  | 20 - 50    |

|   |             |   |           |
|---|-------------|---|-----------|
| 铜 | 15 - 45     | 钛 | 140 - 300 |
| 铁 | 1550 - 6500 | 钒 | 50 - 250  |
| 镁 | 10 - 50     | 锆 | 20        |

[0086] 术语“柱状颗粒”，其理解为意指包括颗粒核和从其延伸的多个柱子的颗粒，其中所述结构具有在 0.25-25  $\mu\text{m}$ 、优选 0.5  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$ 、更优选 1-5  $\mu\text{m}$  范围内的长度。所述柱状颗粒包括电活性材料例如硅、锗、镓、锡或其合金。电活性柱状颗粒可通过使用在 WO 2009/010758 中所述的程序蚀刻具有在 1-60  $\mu\text{m}$ 、优选 5-25  $\mu\text{m}$  范围内的尺寸的电活性材料例如硅的颗粒而制备。这样的柱状颗粒包括具有在 1-15  $\mu\text{m}$ 、5-25  $\mu\text{m}$  和 15-35  $\mu\text{m}$  范围内的原则直径（核直径加柱子高度）。作为实例，具有在 1-15  $\mu\text{m}$  范围内的原则直径的颗粒典型地包括具有在 0.25-3  $\mu\text{m}$  范围内的高度的柱子。还应理解，术语柱子当在提及术语“柱状颗粒”时使用，包括线、纳米线、棒、丝或任何其它细长的结构例如管或圆锥体。所述柱子还可使用例如生长、附着或熔合的方法形成于颗粒核上或附着到颗粒核。

[0087] 术语“多孔颗粒”，其应理解为意指具有延伸穿过其的空隙或通道的网络的颗粒。术语“多孔颗粒片段”应理解为包括得自含硅多孔颗粒的所有片段。这样的片段包括具有实质上不规则的形状和表面形貌的结构，这些结构得自硅材料，所述硅材料原始限定或界定在多孔颗粒内的孔或孔的网络，所述片段结构得自所述多孔颗粒，而它们自身不包括孔、通道、或者孔或通道的网络。这些片段此后将称作不规则碎片形 (fractal)。术语含硅多孔颗粒片段还包括由含硅的壁限定和分隔的孔和 / 或通道的网络。这些片段将在下文中称作含孔片段。多孔颗粒典型地具有在 1-15  $\mu\text{m}$ 、优选 3-15  $\mu\text{m}$  范围内的原则直径并包含具有在 1nm-1500nm、优选 3.5-750nm 且尤其是 50nm-500nm 范围内的直径的孔。这样的颗粒典型地使用例如硅颗粒或晶片的染色蚀刻 (stain etching) 的技术、或者通过蚀刻硅合金例如硅与铝的合金的颗粒而制造。制造这样的多孔颗粒的方法是公知的并且公开于例如 US 2009/0186267、US 2004/0214085 和 US 7,569,202 中。术语“基底颗粒”，其应理解为意指包括在基底上形成的电活性材料的分散体的颗粒。所述基底可为电活性材料、非电活性材料或导电材料。优选的基底颗粒包括在碳基底上的具有在 1nm-500nm、优选 1-50nm 范围内的直径的电活性材料的纳米颗粒的分散体，所述基底颗粒具有在 5-50  $\mu\text{m}$  范围内、优选为 20  $\mu\text{m}$  的直径。或者，所述基底颗粒包括在碳基底上的具有在 10-500nm 范围内的直径和在 10:1-1000:1 的长径比的电活性材料的纳米线的分散体，所述基底颗粒具有在 5-50  $\mu\text{m}$  范围内的直径。可与本发明的粘结剂组合使用的基底颗粒的实例公开在 US 2010/0297502 中。

[0088] 术语“纤维、纳米线、线、细丝 (thread)、柱子和棒”应各自理解为包括可由两种较小的尺寸和一种较大的尺寸定义的细长元件，所述较大尺寸对最小尺寸的长径比在 5:1-1000:1 的范围内。在这方面，所述术语可彼此互换使用且可与术语柱子和细丝互换使用。如在英国专利申请号 GB 1014706.4 中所述的，含硅纤维优选具有在 0.02-2  $\mu\text{m}$ 、优选 0.05-1  $\mu\text{m}$  且尤其是 0.05-0.5  $\mu\text{m}$  范围内的直径。优选具有 0.2  $\mu\text{m}$  直径的硅纤维。本发明的第三方面的复合电极材料可包括具有在 0.1  $\mu\text{m}$ -400  $\mu\text{m}$ 、优选 2  $\mu\text{m}$ -250  $\mu\text{m}$  范围内的长度的硅纤维、线、纳米线、细丝、柱子或棒。优选具有 <20  $\mu\text{m}$  的长度的硅纤维、棒、细丝、柱

子或线。本文中提及的细长结构可以单独的未分支的元件的形式提供或者可以分支的元件的形式提供。在前文的背景中,术语“纳米线”应进一步理解为意指具有在 1nm-500nm 范围内的直径、在 0.1  $\mu\text{m}$ -200  $\mu\text{m}$  范围内的长度以及大于 10、优选大于 50 且尤其是大于 100 的长径比。优选纳米线具有在 20nm-400nm、更优选 20nm-200nm 范围内且尤其是 100nm 的直径。可包括在本发明的粘结剂组合物中的纳米线的实例公开在 US 2010/0297502 和 US 2010/0285358 中。

[0089] 术语“带”,其应理解为意指可通过三种尺寸定义的元件:在尺寸上比其它两种尺寸小的第一尺寸;比第一尺寸大的第二尺寸;以及比第一和第二尺寸都大的第三尺寸。

[0090] 术语“薄片”,其应理解为意指也可通过三种尺寸定义的元件:在尺寸上比其它两种尺寸小的第一尺寸;比第一尺寸和第三尺寸大的第二尺寸,所述第三尺寸具有与第二尺寸类似的尺寸或者比第二尺寸稍大。

[0091] 术语“管”,其应理解为意指也可通过如下三种尺寸定义的元件:第一尺寸为管壁厚度,其比其它两种尺寸小;第二尺寸定义管壁的外径,其比第一尺寸大;和第三尺寸定义管的长度,其比第一和第二尺寸两者都大。

[0092] 术语“架子”,其应理解为意指选自包括纤维、线、纳米线、细丝、柱子、棒、薄片、带和管的组的一种或多种结构化的元件的三维排列,所述结构在其接触点结合在一起。所述结构化的元件可在所述三维排列中随意地或非随意地排列。可包括在本发明的粘结剂组合物中的架子结构的实例公开在 US 2010/0297502 中。

[0093] 上文中提及的电话性结构可使用蚀刻技术例如 WO 2009/010758 中概述的那些或者如 US2010/0330419 中描述的电纺丝制造。或者,它们可使用生长技术例如如 US 2010/0297502 中描述的经催化的气-液-固方法制造。本领域技术人员明晰,可使用在 US 2010/0297502 中陈述的技术在碳基底的表面上生长纳米颗粒、纳米线和纳米管以制造基底颗粒。

[0094] 对于以上提及的带、管、细丝、柱子和薄片的每一个,第一尺寸适宜地具有在 0.01-2  $\mu\text{m}$ 、优选 0.03  $\mu\text{m}$ -2  $\mu\text{m}$ 、更优选 0.05  $\mu\text{m}$ -1  $\mu\text{m}$ 、最优选 0.1  $\mu\text{m}$ -0.5  $\mu\text{m}$  范围内的长度。对于带,第二尺寸通常为第一尺寸的两倍或三倍大,对于薄片,第二尺寸通常为第一尺寸的 10-200 倍大,且对于管,第二尺寸通常为第一尺寸的 2.5-100 倍大。对于带和薄片,第三尺寸应为第一尺寸的 10-200 倍大,对于管,第三尺寸应为第一尺寸的 10-500 倍大。第三尺寸的总长度可例如大至 500  $\mu\text{m}$ 。

[0095] 当本发明的第三方面的复合电极材料中存在的电话性材料为含硅电话性材料时,其可适宜地选自硅金属、硅-合金或硅氧化物的一种或多种。术语硅金属,其应理解为包括具有在 90%-99.999%、优选 90%-99.95%、更优选 95%-99.95% 且尤其是 98.0%-99.95% 范围内的硅纯度的硅。具有在 99.90%-99.95% 范围内的纯度的硅是优选的,因为较高纯度的硅处理起来花费更大。应避免具有小于 90% 的硅纯度的硅金属,因为材料中存在的高水平的杂质导致电池性能的显著降低。

[0096] 术语硅-合金材料,其应理解为意指包括至少 50 重量 % 的硅的合金材料。

[0097] 术语硅氧化物材料,其应理解为包括式  $\text{SiO}_x$  的硅氧化物材料,其中  $0 < x < 2$ ,其中  $x$  为跨越材料的横截面的恒定值或者  $x$  在径向上(沿着由通过基于硅氧化物的结构的横截面所定义的半径)或者成直线地(从通过基于硅氧化物的结构的横截面的一侧到另一侧)变

化。

[0098] 优选在本发明的第三方面的复合电极材料中包括具有在 90.0-99.99%、优选地 90-99.95%、更优选 95-99.95%、最优选 98.0-99.95% 且尤其是 99.90-99.95% 的范围内的电活性材料。优选所述电活性材料为具有在 90.0-99.99%、优选 90-99.95%、更优选 95-99.95%、最优选 98.0-99.99% 且尤其是 99.90-99.95% 范围内的硅纯度的硅材料。

[0099] 适宜包括在本发明的第三方面的复合电极材料中的多孔颗粒片段公开于英国专利申请 GB1014706.4 中。这样的片段具有在 1-40  $\mu\text{m}$ 、优选 1-20  $\mu\text{m}$  且尤其是 3-10  $\mu\text{m}$  范围内的粒径。限定孔的壁的平均厚度为约 0.05-2  $\mu\text{m}$ 。含孔多孔颗粒片段的孔径对壁厚度的平均比适宜地在 2:1-25:1 的范围内,优选大于 2.5:1。

[0100] 根据本发明的第三方面的复合材料优选包括根据本发明的第一方面的粘结剂以及选自如下的含硅电活性材料:含硅柱状颗粒、或原级含硅颗粒、或其混合物。根据本发明的第三方面的尤其优选的复合电极材料包括一个或多个含硅柱状颗粒和聚乙烯-交替-马来酸酐的钠盐。

[0101] 根据本发明的第三方面的任意优选实施方式的复合电极材料适宜地包括电极或负极混合物或材料的按重量计的 50-90%、优选 60-80% 且尤其是 70-80% 的电活性材料。所述电活性材料适宜地包括 40-100%、优选 50-90% 且尤其是 60-80% 的含硅电活性材料。可包括另外的组分且适宜地包括 0-50 重量 % 的电活性材料和 5-40 重量 % 的复合电极材料。

[0102] 在本发明的第三方面的优选实施方式中,除了含硅电活性材料之外,复合电极材料还包括电活性碳材料。这些电活性碳材料可以占电活性材料的总重量的 8-50%、优选 10-20 重量 / 重量 % 且尤其是 12 重量 / 重量 % 的量存在。适宜的电活性碳的实例包括石墨、硬碳、碳微珠和碳薄片、纳米管、石墨烯和纳米石墨板或其混合物。适宜的石墨材料包括具有在 3-30  $\mu\text{m}$  范围内的粒径的天然和合成石墨材料。电活性硬碳适宜地包括具有在 2-50  $\mu\text{m}$ 、优选 20-30  $\mu\text{m}$  范围内的直径和 1:1-2:1 的长径比的类似球体的颗粒。可使用具有在 2-30  $\mu\text{m}$  范围内的直径的碳微珠。适宜的碳薄片包括得自石墨或石墨烯的薄片。

[0103] 本发明的第三方面的进一步优选的实施方式提供包括 10-95 重量 % 的含硅电活性材料、5-85 重量 % 的不含硅组分和 0.5-15 重量 % 的粘结剂的复合电极材料,所述粘结剂包括在其结构内包含马来酸酐单体单元的聚合物或共聚物的金属离子盐。本发明的第三方面的特别优选的实施方式提供包括 70 重量 % 的含硅电活性材料、12 重量 % 的根据本发明的第一方面的粘结剂、12 重量 % 的石墨和 6 重量 % 的导电碳材料的复合电极材料。优选的金属离子盐包括得自锂、钠或钾的那些。还已发现,包括 70 重量 % 的含硅电活性材料、14 重量 % 的根据本发明的第一方面的粘结剂、12 重量 % 的石墨和 4 重量 % 的导电碳材料的复合电极材料当包括在包含混合金属氧化物正极的全电池中并且以 1200mAh/g 充电和放电时在 140-175 次循环的范围内呈现出几乎 100% 的容量保持率。优选地,含硅电活性材料为选自包括如下的组的硅结构:原级硅颗粒、含硅柱状颗粒、含硅多孔颗粒、含硅基底颗粒、含硅多孔颗粒片段、以及选自如下的细长含硅元件:线、纳米线、细丝、纤维、细丝、棒、柱子和管。含硅柱状颗粒和 / 或原级硅颗粒是尤其优选的。优选地,含硅组分具有在 90-99.99% 内或在 95-99.9% 范围内的纯度。

[0104] 本发明的第三方面的尤其优选的实施方式提供复合电极材料,其包括 70 重量 / 重量 % 的含硅柱状颗粒和 / 或原级含硅颗粒、12 重量 / 重量 % 的具有 75% 的盐形成度的聚乙

烯-交替-马来酸酐的钠盐、12 重量 / 重量 % 的石墨和 6 重量 / 重量 % 的炭黑。包括包含该复合电极材料的负极的全电池能都在约 145 次循环范围内保持约 1200mAh/g 的容量。本发明的第三方面的进一步优选的实施方式提供复合电极材料,其包括 70 重量 % 的含硅柱状颗粒、14 重量 % 的具有 50% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐的钠盐、12 重量 % 的石墨和 4 重量 % 的导电碳。包括含有该复合电极材料的负极的全电池能够在约 180 次循环期间保持约 1200mAh/g 的容量。

[0105] 还可在复合电极材料中提供导电材料以进一步改该复合电极材料的导电性且该导电材料可以基于该复合电极材料的总重量的 1-20 重量 % 的量添加。对可使用的导电材料的类型没有特别限制,假如其具有适宜的导电性而不在包括其的电池中引起化学变化的话。导电材料的适宜实例包括硬碳;石墨,例如天然或人造石墨;炭黑类例如炭黑、乙炔黑、科亲黑、槽黑;导电纤维例如碳纤维(包括碳纳米管)和金属纤维;金属粉末例如碳氟化物粉末、铝粉末、铜粉末和镍粉末;导电晶须例如锌氧化物和钛酸钾;导电金属氧化物例如钛氧化物和聚亚苯基衍生物。

[0106] 本发明的第三方面的组合物可容易地制造且本发明的第四方面提供制备根据本发明的第三方面的复合电极材料的方法,该方法包括将电活性材料与根据本发明的第一方面的粘结剂混合。在根据本发明的第三方面的复合电极材料的制备中可使用另外的组分。在本发明的第四方面的第一实施方式中,提供制备根据本发明的第三方面的组合物的方法,该方法包括将电活性材料与根据本发明的第一方面的粘结剂混合,和任选地向其中添加导电材料。所述粘结剂优选以溶液的形式提供;当将其与电活性材料以及任何其它任选的成分混合时,形成了电极混合物。

[0107] 在本发明的第四方面的第二实施方式中,粘结剂以溶液的形式提供,该溶液与电活性材料混合。在本发明的第四方面的第三实施方式中,粘结剂以溶液的形式提供且电活性材料以分散体的形式提供,该分散体与该粘结剂溶液混合。尤其优选在粘结剂溶液的形成中所使用的溶剂与用于形成电活性材料的分散体的液体载体相同或者可与其混溶。所述溶剂和所述液体载体可相同或不同。在任何情况下,优选所述溶剂和所述液体载体各自具有在 80-200°C 范围内的沸点,使得在将电极干燥以形成复合电极材料时它们可经由蒸发从电极混合物除去。根据本发明的该第四方面制备的复合电极材料可用于电极、优选用于锂离子电池中的负极的制造。在本发明的第四方面的优选实施方式中,所述方法包括将含硅电活性材料与包括聚乙烯-交替-马来酸酐和聚乙烯-交替-马来酸的钠盐的粘结剂的水溶液混合的步骤,该水溶液中的粘结剂的浓度优选在 10-20 重量 / 重量 %、尤其是 15 重量 / 重量 % 的范围内且粘结剂优选地具有 75% 的盐形成度。

[0108] 如以上讨论的,根据本发明的第一和第三方面的组合物可用于电极的制造中。该电极典型地为负极。该电极优选用于锂二次电池或金属-空气电池的制造。本发明的第五方面因此提供包括集流体和根据本发明的第三方面的组合物的电极。根据本发明的第三方面的组合物适宜地以复合电极材料的形式提供,所述材料包括电活性材料、粘结剂和任选的导电材料以及以上提及的其它另外的组分。所述复合电极材料可以自由站立的毡或垫或模塑结构的形式提供以连接到集流体。或者,所述复合电极材料可以层的形式提供,其附着到基底和连接到集流体。在特别优选的实施方式中,基底为集流体且复合电极材料为施加到其的层的形式。形成毡或垫的复合电极材料的组分优选无规地缠结以提供元素之间的最

佳连接。

[0109] 复合电极材料优选为多孔的,其中空隙或孔延伸到其结构内。这些空隙或孔提供液体电解质可渗入其中的空间;提供在充电阶段期间电活性材料可膨胀到其中的空间并通常增大电极的活性表面积。孔隙率的优选量取决于例如下列因素:电活性材料的性质、存在于复合材料中的电活性材料结构的尺寸和在使用期间电极的最大充电水平。

[0110] 优选地,复合电极材料具有至少 15 体积% 的孔隙率。对于在充电期间经历大的体积膨胀的含硅电活性材料,优选 25-80% 且尤其是 30-70% 的孔隙率。本发明的第五方面的电极容易地制备且本发明的第六方面提供制造电极的方法,其包括如下步骤:形成包括电活性材料、粘结剂和溶剂的电极混合物;将所述电极混物流延到基底上并将产物干燥以除去溶剂。所述电极混合物包括所述电活性材料、所述粘结剂和溶剂的混合物。所述电极混合物典型地包括电活性材料在液体载体中的浆料或分散体;所述液体载体可为根据本发明的第一方面的粘结剂在适宜的溶剂中的溶液。所述电极混合物适宜地通过将电活性材料分散在所述粘结剂的溶液中而制备。或者,所述电极混合物可通过将电活性材料在第一液体载体(或溶剂)中的分散体与粘结剂在第二溶剂中的溶液混合而制备。所述第一或第二溶剂可相同或不同。当所述溶剂不同时,它们适宜地为混溶的。所述混溶的溶剂典型地具有类似的沸点并且在干燥时通过蒸发从电极混合物除去。从电极混合物除去溶剂导致复合电极材料的形成。所述复合电极材料适宜地为内聚性块体的形式,该内聚性块体可从基底除去、连接到集流体和/或用作电极。或者,当根据本发明的第一或第三方面的组合物附着到作为对电极混合物进行流延和干燥的结果的集流体时,所得内聚性块体(复合电极材料)将连接到集流体。在本发明的第一方面的优选实施方式中,所述复合电极材料通过如下形成:将电极混合物作为层流延到基底上,该基底本身为集流体。另外的组分例如导电材料也可包括在混合物中。适宜的溶剂包括水,醇例如乙醇、丙醇或丁醇,N-甲基吡咯烷酮,及其混合物。还可使用电极设计领域的技术人员已知的其它适宜的溶剂。电极混合物的制备中所使用的溶剂的量部分地取决于存在于复合电极混合物中的电活性材料、粘结剂和其它任选组分的性质。溶剂的量优选足以提供具有在 800-3000 范围内的粘度的浆料或分散体。具有在该范围内的粘度的分散体或浆料提供具有对基底或集流体的良好粘附的均匀材料。

[0111] 适宜用于根据本发明的第六方面的电极中的集流体包括铜箔、铝、碳、传导聚合物和任何其它导电材料。所述集流体典型地具有在 10-50 范围内的厚度。集流体在一侧涂覆有复合电极材料或者可在两侧都涂覆有复合电极材料。在本发明的第六方面的优选实施方式中,优选将本发明的第三方面的组合物施加到集流体的一个或两个表面上至每表面  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ - $6\text{mg}/\text{cm}^2$  的厚度,使得电极(集流体和涂层)的总厚度在  $40\text{ }\mu\text{m}$ - $1\text{mm}$  的范围内(其中集流体的仅一个表面被涂覆)或者在  $70\text{ }\mu\text{m}$ - $1\text{mm}$  的范围内(其中集流体的两个表面都被涂覆)。在优选实施方式中,向具有  $10$ - $15\text{ }\mu\text{m}$  厚度的铜基底的一个或两个表面施加  $30$ - $40\text{ }\mu\text{m}$  的厚度的复合电极材料。集流体可以连续的片或多孔基体的形式提供或者其可为限定在由网格金属化的区域和非金属化的区域所规定的区域内的图案化的网格的形式。在本发明的第六方面的一个实施方式中,电极可通过如下形成:将包括根据本发明的第三方面的组合物的电极混物流延到基底上由此形成自支撑结构并将集流体直接连接到其。在本发明的第六方面的优选实施方式中,将在溶剂中的含硅电活性材料(优选包括含硅柱状颗粒的材

料)、粘结剂和任选的一种或多种组分(包括导电材料)施加到基底并干燥以除去溶剂。可将所得产物从基底移除并用作自支撑电极结构。或者,在另外的实施方式中,将包括根据本发明的第三方面的组合物的电极混物流延到载体上并干燥以形成包括施加到集流体的复合电极材料层的电极。

[0112] 本发明的第五方面的电极可在锂二次电池的形成中用作负极。本发明的第七方面提供二次电池,其包括正极、包含根据本发明的第三方面的电活性材料的负极和电解质。

[0113] 本文中描述的实施方式中的许多对应于负极和正极。尽管提及的许多是指负极,但是将理解正极设计通常涉及类似的离子插入和移出、溶胀、电导率、离子迁移率等问题。因此,上文中提及的设计考虑因素的许多对负极和正极两者都适用。正极典型地通过向正极集流体施加正极活性材料、导电材料和粘结剂的混合物并干燥而制备。可与本发明的负极活性材料一起使用的正极活性材料的实例包括,但不限于,层状化合物例如锂钴氧化物、锂镍氧化物或用一种或多种过渡金属代替的化合物例如锂锰氧化物、锂铜氧化物和锂钒氧化物。适宜的正极材料的实例包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 。正极集流体通常为 3-500  $\mu\text{m}$  的厚度。可用作正极集流体的材料的实例包括铝、不锈钢、镍、钛和烧结碳。

[0114] 电解质适宜地为包括锂盐的非水电解质并且可包括非水电解质溶液、固体电解质和无机固体电解质,而没有限制。可使用的非水电解质溶液的实例包括非质子有机溶剂例如 N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯(phosphoric acid trimer)、三甲氧基甲烷、环丁砜、甲基环丁砜和 1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。电解质还可基于离子液体,例如双(氟磺酰基)酰亚胺或 EMIM2.4HFF。

[0115] 有机固体电解质的实例包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯和包括离子解离基团的聚合物。

[0116] 无机固体电解质的实例包括锂盐的氮化物、卤化物和硫化物例如  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiOH}$  和  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。

[0117] 锂盐适宜地可溶于所选溶剂或溶剂混合物中。适宜的锂盐的实例包括  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{20}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  和  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。

[0118] 当电解质为非水有机溶液时,为电池提供介于负极和正极之间的隔板。隔板典型地由具有高的离子渗透性和高的机械强度以及 0.01-100  $\mu\text{m}$  的孔径和 5-300  $\mu\text{m}$  的厚度的绝缘材料形成。适宜的电极隔板的实例包括微孔聚乙烯膜。

[0119] 根据本发明的第七方面的电池可用于驱动装置,其依赖于电池功率以用于其运行。这样的装置包括移动电话、桌上型电脑、GPS 装置、机动车辆等。本发明的第八方面因此包括包含根据本发明的第七方面的电池的装置。

[0120] 还应理解,本发明还可用于太阳能电池、燃料电池、电容器、传感器、过滤器等的制造中。

[0121] 现在将参照下面的非限制性的图和实施例描述本发明。落在本发明的范围内的这些的变化对于本领域技术人员将是明晰的。

## 附图说明

[0122] 图 1 是说明根据下面的实施例中所所述的方法制备的两个全电池的放电容量（以  $\text{mAh}/\text{cm}^2$  为单位）对循环数的图。两个电池都含有以 70:12:12:6 的重量比包括含硅柱状颗粒、粘结剂、石墨和导电碳的复合负极材料。电活性材料在两个负极中都相同，但是粘结剂不同。一个负极包括具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸（由聚乙烯-交替-马来酸酐形成）钠粘结剂，而另一电池负极包括具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐锂粘结剂。

[0123] 图 2 是说明根据下面的实施例中所所述的方法制备的两个全电池的放电容量（以  $\text{mAh}/\text{cm}^2$  为单位）对循环数的图。两个电池都含有以 70:12:12:6 的重量比包括含硅柱状颗粒、粘结剂、石墨和导电碳的复合负极材料。电活性材料在两个负极中都相同，但是粘结剂不同。一个负极包括具有 100% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸（由聚乙烯-交替-马来酸酐形成）钠粘结剂，而另一电池负极包括具有 100% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐（由聚乙烯-交替-马来酸酐形成）锂粘结剂。

[0124] 图 3 是说明根据下面的实施例中所所述的方法制备的全电池的放电容量（以  $\text{mAh}/\text{cm}^2$  为单位）对循环数的图。复合负极材料以 70:12:12:6 的比例包括作为活性材料的含硅的冶金级粉末颗粒、具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸（由聚乙烯-交替-马来酸酐形成）钠、石墨和导电碳。研究  $18.5\text{g}/\text{m}^2$  的覆盖量。

[0125] 图 4 是说明根据下面的实施例中所所述的方法制备的全电池的放电容量（ $\text{mAh}/\text{g-Si}$ ）对循环数的图。复合负极材料以 70:10:10:10 的比例包括作为活性材料的具有  $1-2\mu\text{m}$  的平均直径的含硅的冶金级粉末颗粒、具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸（由聚乙烯-交替-马来酸酐形成）钠、石墨和导电碳。研究  $15.5\text{g}/\text{m}^2$  的覆盖量。

[0126] 图 5-8 为说明根据下面的实施例中所所述的方法制备的四组全电池的放电容量（ $\text{mAh}/\text{g-Si}$ ）对循环数的图。各电池包含以 70:14:12:4 的比例包括硅柱状颗粒、包括聚乙烯-交替-马来酸酐的钠盐的粘结剂、石墨和导电碳的复合负极材料。电活性材料在各个电池中相同，但是粘结剂在这组电池各自之间在其盐形成度方面不同。一个负极包括具有 100% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐钠粘结剂（图 5；电池 7a 和 7b）。第二负极包括具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐钠粘结剂。第三负极包括具有 50% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐钠粘结剂（图 7；电池 9a 和 9b）。最后第四负极包括具有 30% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐钠粘结剂（图 8；电池 10a 和 10b）。

[0127] 图 9 为分别说明由电池 7b、8b、9b 和 10b 所呈现的充电电压末端对循环数的图。

## 实施例

[0128] 聚乙烯-交替-马来酸钠的制备

[0129] 对于 100% 的钠盐：将 20g (0.1587mol) 的聚（乙烯-交替-马来酸酐）（得自 Aldrich, Mw100000-500000）与 25g 去离子水。将 12.6984g (0.3175mol) NaOH（试剂级，无水的，得自 Aldrich）溶解于 75g 去离子水中。将该氢氧化钠溶液在搅拌下逐步添加到聚合物混合物中。所得溶液提供 25 重量 % 的具有 100% 的盐形成度的聚（乙烯-交替-马来酸）钠盐。

[0130] 对于 75% 的钠盐：将 20g(0.1587mol) 聚(乙烯-交替-马来酸酐)[得自 Aldrich], Mw100000 ~ 500000] 与 25g 去离子水混合。将 9.5238g(0.2381mol) of NaOH[试剂级, 无水的, 得自 Aldrich] 溶解于 75g 去离子水中。将该氢氧化钠溶液在搅拌下逐步添加到聚合物混合物中。所得溶液提供 24 重量%的具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸) 钠盐。

[0131] 对于 50% 的钠盐：将 20g(0.1587mol) 聚(乙烯-交替-马来酸酐)(Aldrich, MW100000-500000) 与 25g 去离子水混合。将 6.3492g(0.1553mol) NaOH(试剂级, 无水的, 得自 Aldrich) 溶解于 75g 去离子水中。将该氢氧化钠溶液在搅拌下逐步添加到聚合物混合物中。所得溶液提供 24 重量%的具有 50% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸) 钠盐。

[0132] 对于 30% 钠盐：将 20g(0.1587mol) 聚(乙烯-交替-马来酸酐)(Aldrich, MW100000-500000) 与 25g 去离子水混合。将 3.8095g(0.0932mol) NaOH(试剂级, 无水的, 得自 Aldrich) 溶解于 75g 去离子水中。将该氢氧化钠溶液在搅拌下逐步添加到聚合物混合物中。所得溶液提供 24 重量%的具有 30% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸) 钠盐。

[0133] 聚乙烯-交替-马来酸锂的制备

[0134] 对于 100% 的锂盐：将 20g(0.1587mol) 聚(乙烯-交替-马来酸酐)[得自 Aldrich, Mw100000-500000] 与 25g 去离子水混合。将 13.3206g(0.3175mol) LiOH·H<sub>2</sub>O[试剂级, 得自 Fisher Scientific, UK] 溶解于 75g 去离子水中。将该氢氧化锂溶液在搅拌下逐步添加到聚合物混合物中。所得溶液提供 23.4 重量%的具有 100% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸) 锂盐。

[0135] 对于 75% 的锂盐：将 20g(0.1587mol) 聚(乙烯-交替-马来酸酐)[得自 Aldrich, Mw100000-500000] 与 25g 去离子水混合。将 9.99g(0.2381mol) LiOH·H<sub>2</sub>O[试剂级, 得自 Fisher Scientific, UK] 溶解于 75g 去离子水中。将该氢氧化锂溶液在搅拌下逐步添加到聚合物混合物中。所得溶液提供 23 重量%的具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸) 锂盐。

[0136] 电极和电池制造

[0137] 负极的制备

[0138] 将期望量的含硅电活性材料添加到已在去离子水中进行珠磨研磨的碳混合物中。然后使用 IKA 高架式搅拌器以 1200rpm 将所得混合物处理约 3 小时。向该混合物添加期望量的在溶剂或水中的粘结剂。最后使用 Thinky(TM) 混合器将整个混合物最终处理约 15 分钟。混合物的粘度在 20rpm 下典型地为 500-3000mPas。

[0139] 硅电活性材料为通过蚀刻冶金级硅粉末而制造的柱状颗粒或未蚀刻的硅粉末。在电池 1-4 的负极的制造中使用的柱状颗粒是通过蚀刻制造的并且包括具有硅柱子和 15-25 μm 的(核加柱子)总直径的硅核。各颗粒核的表面积的约 20-30% 被长度 2-5 μm 且直径 100-400nm 的含硅柱子的阵列覆盖。用于电池 7-10 的负极的柱状颗粒是通过蚀刻制造的并且包括具有硅柱子和特征在于通过 MasterSizer<sup>®</sup>测量的 7 μm 的 D10、11 μm 的 D50 和 18 μm 的 D90 的总直径(核加柱子)的硅核, 其具有在 40-200nm 范围内的柱子直径、在 1.4-1.5 μm 范围内的柱子长度、15-25m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积和 20-30% 的柱子质量分数。

[0140] 使用两种类型的未蚀刻的硅粉末。一种粉末为具有在 1-10 μm 范围内的粒径、4.3 μm 的体积加权平均直径和 2.7m<sup>2</sup>/g 的比表面积的冶金级硅。第二种粉末为具有 1-2 μm

的平均粒径的冶金级硅颗粒。

[0141] 如上所述使用的冶金级硅粉末为由 Elkem 供应的经喷射研磨的 Silgrain™ 粉末。该材料的硅纯度典型地在 99.7-99.9 重量 % 的范围内,最典型地为约 99.8 重量 %。

[0142] 杂质包括 Al、Ca、Fe 和 Ti。铝杂质意味着其为 p 型掺杂的。

[0143] 碳混合物包含石墨颗粒和非活性导电碳。硅电活性材料的量为干燥硅-碳-粘结剂混合物的总重量的 70 重量 %。粘结剂形成干燥混合物的 10-12 重量 % 且碳为 18-20 重量 %。下表 1 给出了各测试电池所使用的硅、碳和粘结剂的精确的量。

[0144] 使用刮刀技术将负极混合物施加到 10 μm 厚铜箔(集流体)上以得到 20-35 μm 厚的涂层。然后使所得电极干燥。负极层厚度根据负极材料的电活性硅组分的以 g/m<sup>2</sup> 计的厚度描述。

[0145] 正极的制备

[0146] 在测试电池中使用的正极材料为商购得到的在不锈钢集流体上的锂 MMO 电极材料(例如,  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )。

[0147] 电解质

[0148] 在所有电池中使用的电解质均为溶解在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯(体积比 3:7)的混合物中的六氟磷酸锂,其包含 15 重量 %FEC 和 3 重量 %VC 添加剂。该电解质还在置于电池中之前用溶解的 CO<sub>2</sub> 气体饱和。

[0149] 电池构造

[0150] 如下制造“Swagelok”测试电池:

[0151] • 制备 12mm 直径的负极和正极圆盘并且在真空下干燥过夜。

[0152] • 将负极圆盘置于由 Swagelok® 器材制造的 2- 电极电池中。

[0153] • 将两片直径 12.8mm 且 16 μm 厚的 Tonen 隔板置于负极圆盘之上。

[0154] • 向该电池添加 40 μl 的电解质。

[0155] • 将正极圆盘置于润湿的隔板之上以完成该电池。

[0156] • 然后将含有弹簧的 12mm 直径的活塞置于正极之上并最终将电池气密密封。弹簧压力保持电极与电解质之间的紧密界面。

[0157] • 将电解质浸到电极中 30 分钟。

[0158] 一旦组装,便将电池连接到 Arbin 电池循环设备,并在连续充电和放电循环时测试。恒定电流:恒定电压(CC-CV)测试方案使用在充电时的容量极限和电压上限以及在放电时的电压下限。电压极限分别为 4.3V 和 3V。测试方案确保负极活性材料不在低于 25mV 的负极电势下充电以避免形成结晶相  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  合金。

[0159] 测试方案:将电池在对应于 C/2 倍率的  $0.885\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下充电和放电。将电池以  $1200\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的受限充电容量充电并测量放电容量至 2.5V 的截止电压。

[0160] 表 2 给出了在测试下的测试电池一些重要参数。测试结果提供在图 1-4 中。

[0161] 表 2

[0162]

| 电池编号 | 硅负极材料              | 负极粘结剂                        | 正极材料                                                                       | 负极层厚度<br>(g·Si/m <sup>2</sup> ) |
|------|--------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1    | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)钠盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 19.6                            |
| 2    | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 16.6                            |
| 3    | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 100% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)钠盐 | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 18.1                            |
| 4    | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 100% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐 | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 13.8                            |
| 5    | 4μm 冶金级<br>粉末      | 具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)钠盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 18.5                            |
| 6    | 1μm 冶金级<br>粉末      | 具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)钠盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 15.5                            |
| 7a   | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 100% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐 | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 15.75                           |
| 7b   | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 100% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐 | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 15.75                           |
| 8a   | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 16.1                            |
| 8b   | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 75% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 16.1                            |
| 9a   | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 50% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 16.45                           |
| 9b   | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 50% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 16.45                           |
| 10a  | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 30% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 15.9                            |
| 10b  | 柱状颗粒<br>15-25μm 直径 | 具有 30% 的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)锂盐  | $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 15.9                            |

[0163]

[0164] 续表 2

[0165]

| 电池<br>编号 | 负极组合物    |            |           |            |
|----------|----------|------------|-----------|------------|
|          | 硅<br>重量% | 粘结剂<br>重量% | 石墨<br>重量% | 导电碳<br>重量% |
| 1        | 70       | 12         | 12        | 6          |
| 2        | 70       | 12         | 12        | 6          |
| 3        | 70       | 12         | 12        | 6          |
| 4        | 70       | 12         | 12        | 6          |
| 5        | 70       | 12         | 12        | 6          |
| 6        | 70       | 10         | 10        | 10         |
| 7a       | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 7b       | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 8a       | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 8b       | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 9a       | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 9b       | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 10a      | 70       | 14         | 12        | 4          |
| 10b      | 70       | 14         | 12        | 4          |

[0166] 结果和讨论

[0167] 由图 1-9 可以看出,包括聚乙烯-交替-马来酸的金属离子盐(通过聚乙烯-交替-马来酸酐的偏盐形成而形成)、结构化的硅材料、石墨和导电碳的复合电极材料能够展现出对于超过 100 次循环的稳定的放电容量。

[0168] 图 1 展示包括具有 75% 盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸钠(通过聚乙烯-交替-马来酸酐的偏盐形成而形成)电池(电池 1)的性能显著优于包括具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸酐锂的电池(电池 2)。由于电池 2 中的复合材料的涂覆厚度小于电池 1 的复合材料的涂覆厚度,预计电池 2 将在比电池 1 大的数量的循环期间保持其放电容量(对于较厚的涂覆,由于膨胀导致的应力累积通常较大)。包括聚乙烯-交替-马来酸钠粘结剂的较厚涂层能够在比电池 2(聚乙烯-交替-马来酸锂粘结剂)大的数量的循环期间保持放电容量的观测结果说明本发明的粘结剂与现有技术的粘结剂相比更好的性能。

[0169] 图 2 比较包括具有 100% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸钠的电池(电池 3)与包括具有 100% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸锂的电池(电池 4)。电池 4 具有比电池 3 薄得多的负极层-其薄约 25%。较薄的负极层通常展示比较厚的层好得多的循环寿命,因此预计电池 4 具有比电池 3 好得多的性能,但是在图 2 中不是这种情况,与图 1 中的结果结合,这证明聚乙烯-交替-马来酸钠粘结剂(由聚乙烯-交替-马来酸酐形成)提供比聚乙烯-交替-马来酸锂粘结剂好的性能。不希望收到理论的束缚,据信小于 100%,例如 75% 的盐形成度是优选的,因为这在粘结剂分子内提供游离的羧基,其能够与硅形成酯共价键,由此改善粘结剂对硅的粘附。据信该强键的形成改善含硅的负极层的机械强度并对在循环期间保持复合材料内的内聚做贡献,在所述循环期间,在锂化和脱锂(delithiation)期间,硅经历膨胀和收缩。另外,据信羧酸基团改善含硅的负极层对集流体(例如铜箔)的粘附。

[0170] 图 3 和 4 说明包括包含具有未蚀刻的硅粉末和具有 75% 的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸钠(由聚乙烯-交替-马来酸酐形成)粘结剂的负极的电池的放电容量是如何随循环数而变化的。包括具有 4  $\mu\text{m}$  或 1  $\mu\text{m}$  粒径的冶金级硅粉末的复合材料对于超过 100 次的循环展示出良好的性能。

[0171] 图 5-8 说明包括包含作为活性材料的硅柱状颗粒以及具有 100%(图 5)、75%(图

6)、50%(图7)和30%(图8)的盐形成度的聚乙烯-交替-马来酸钠(由聚乙烯-交替-马来酸酐形成)粘结剂的负极的电池的放电容量是如何随循环数而变化的。包括具有50%或75%(图7和6)的盐形成度的聚(乙烯-交替-马来酸)钠的负极材料的复合材料对于超过100次的循环展示出良好的性能。具有50%(图7)的盐形成度的粘结剂在超过175次循环期间展示出良好的性能。图9进一步说明包括具有约50%的中和度的粘结剂的电池展示出优于包括具有30%或70%的中和度的粘结剂的电池的循环性能。观察到100%中和的粘结剂的循环性能不如对于具有50或70%的中和度的粘结剂所观察到的循环性能那样好。

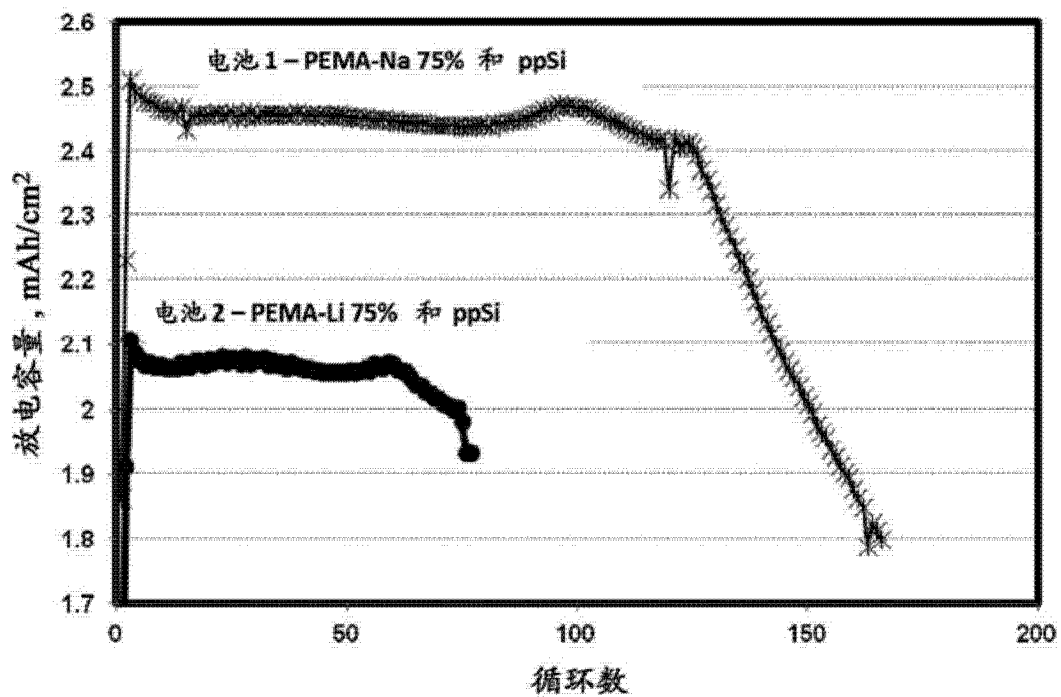


图 1

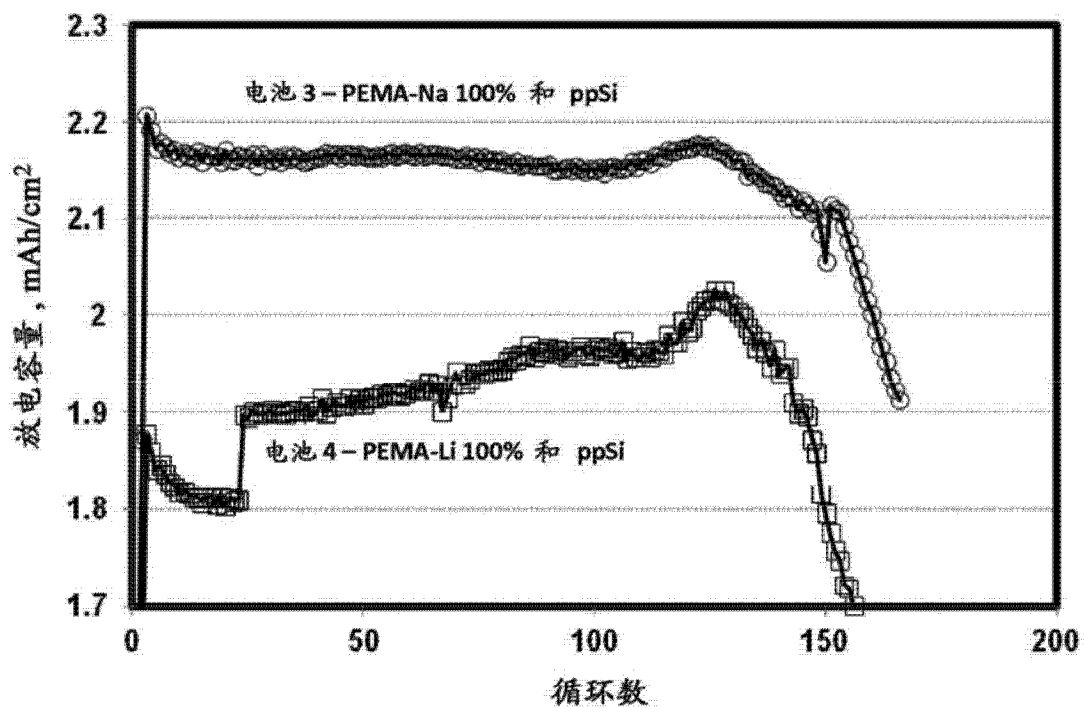


图 2

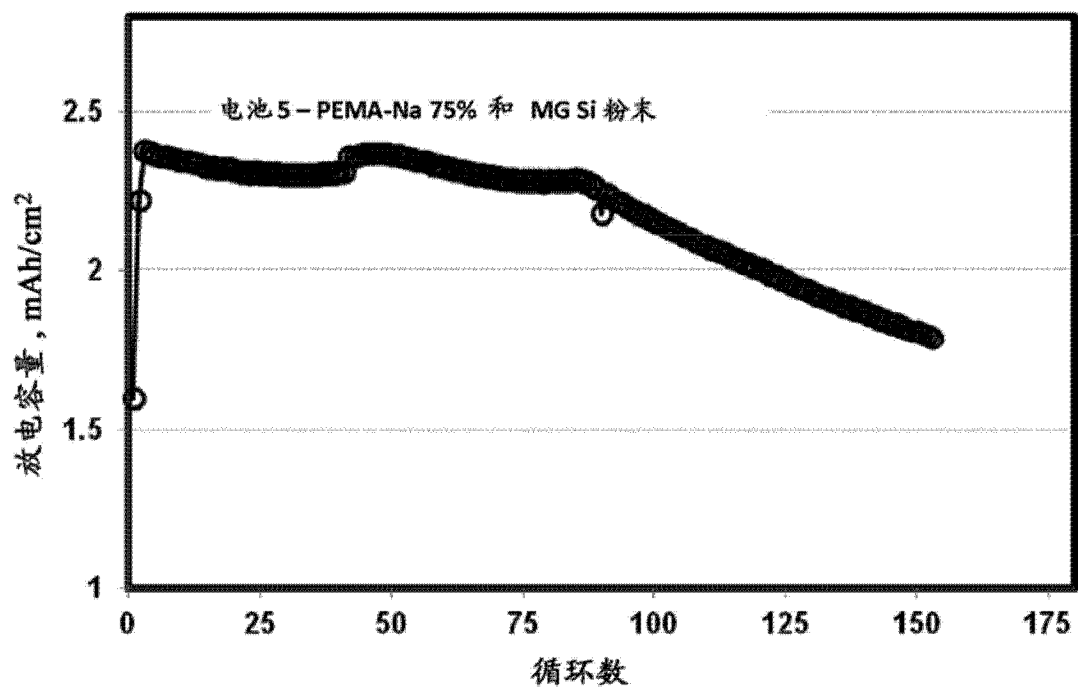


图 3

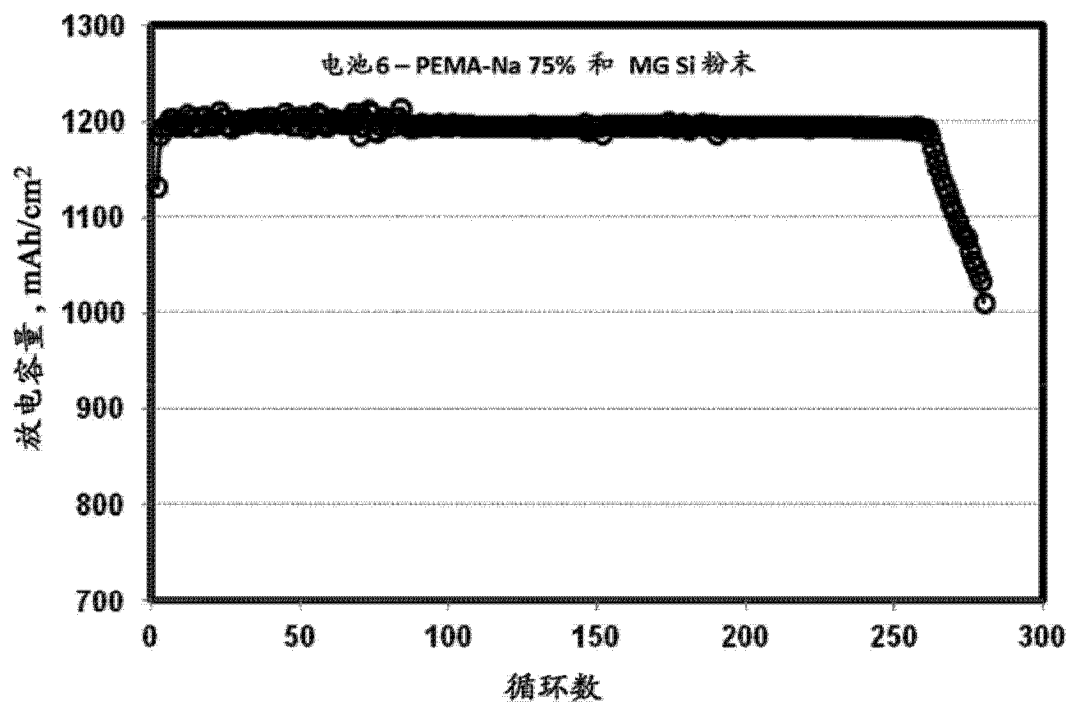


图 4

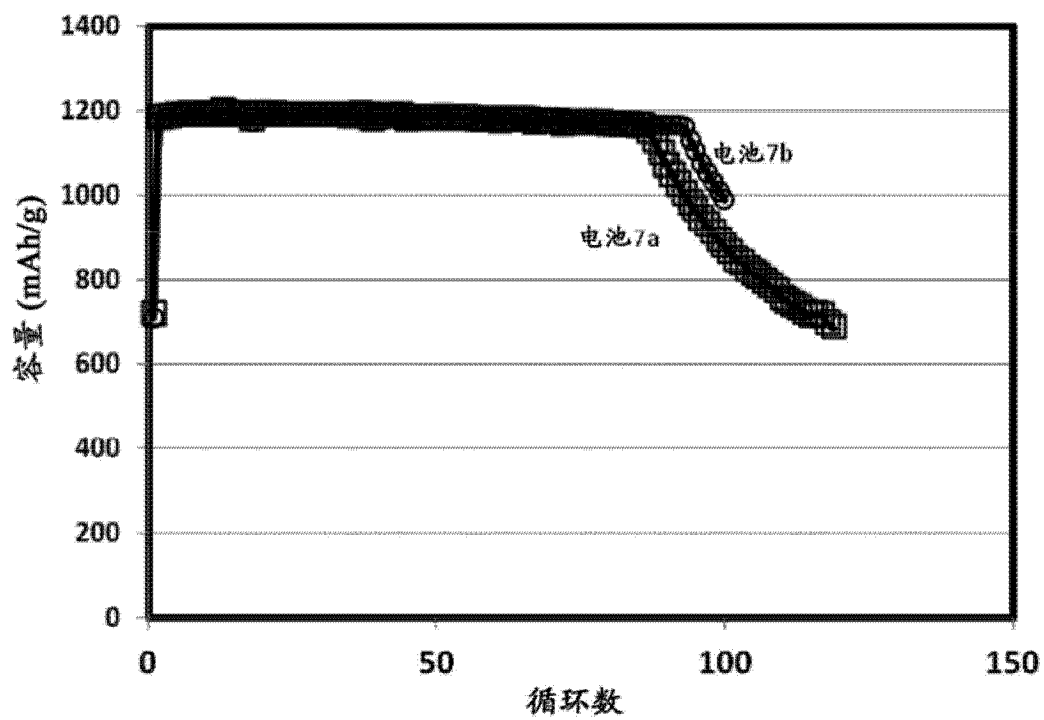


图 5

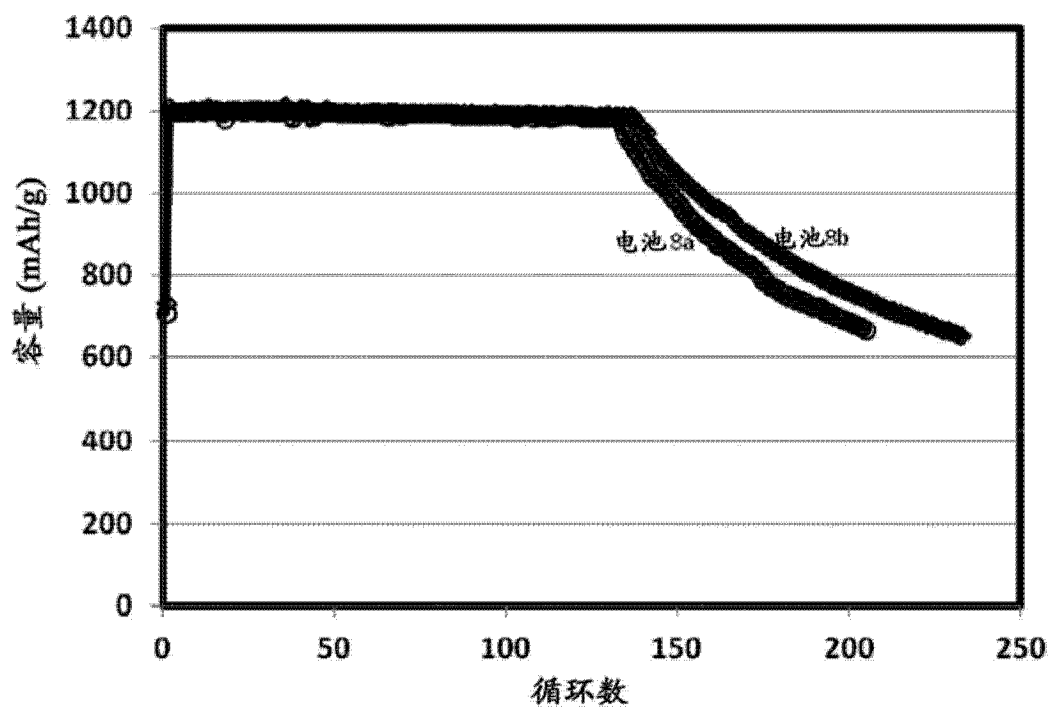


图 6

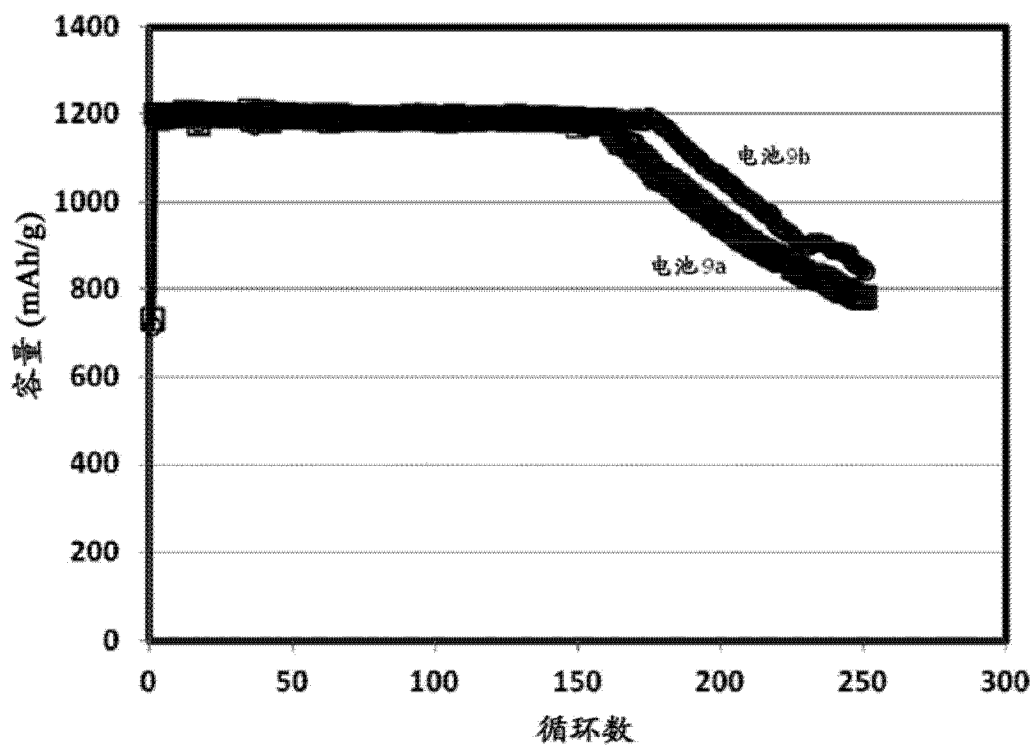


图 7

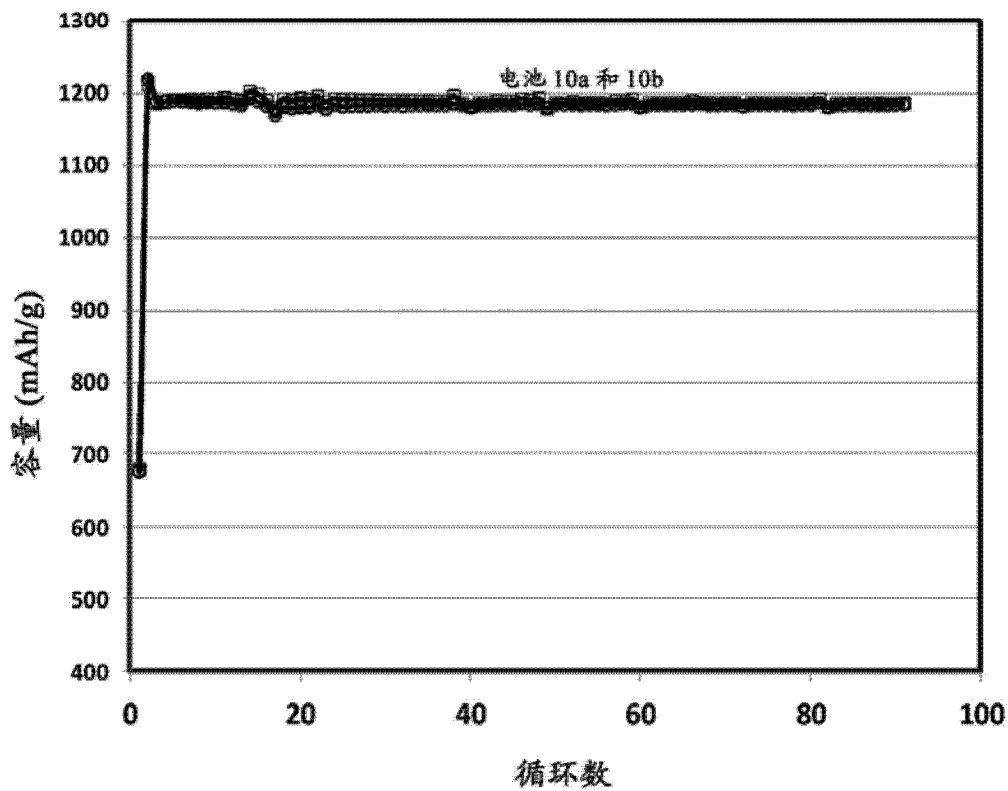


图 8

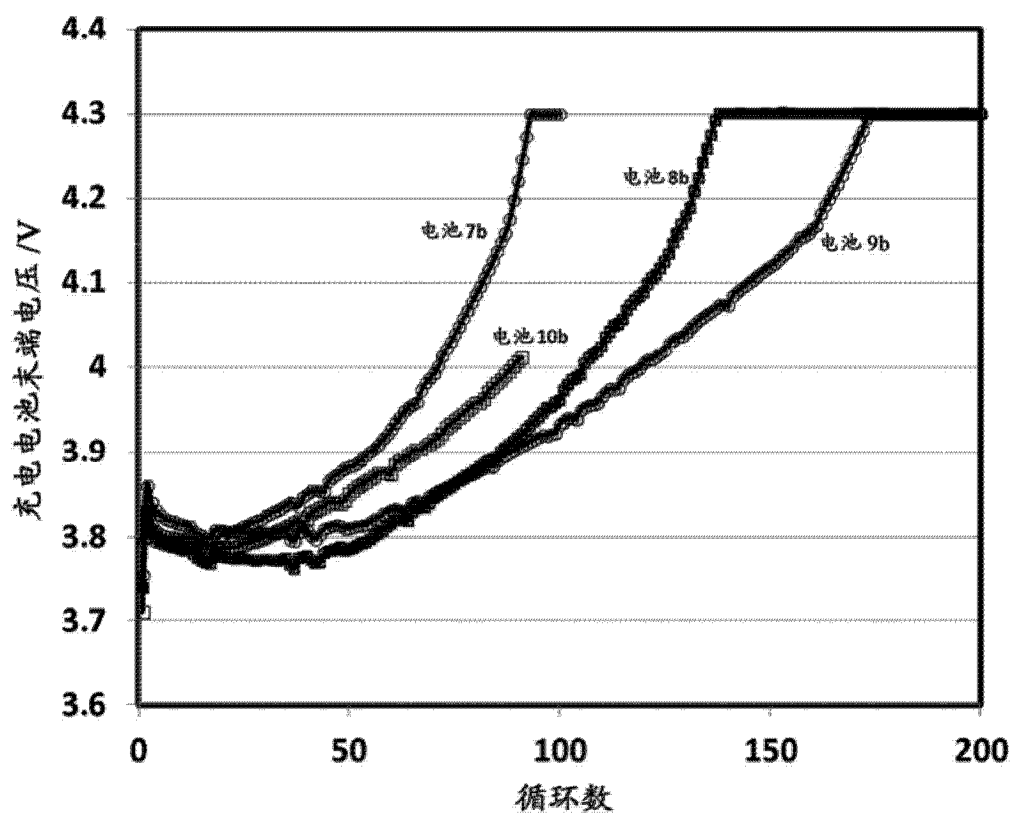


图 9