



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116014088 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 25

(21) 申请号 202211207336.6

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2022.09.30

(30) 优先权数据

17/507479 2021.10.21 US

(71) 申请人 通用汽车环球科技运作有限责任公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 齐共新 胡佳智

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 徐厚才 杨思捷

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01)

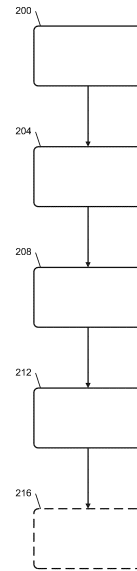
权利要求书1页 说明书16页 附图9页

(54) 发明名称

使用导电聚合物涂覆电活性材料的方法

(57) 摘要

本申请涉及使用导电聚合物涂覆电活性材料的方法。本公开提供制备经涂覆的电活性材料的方法。所述方法包括提供多个包含电活性材料的颗粒。所述方法进一步包括用导电聚合物涂覆所述多个颗粒。所述涂覆包括制备水和所述导电聚合物的溶液。所述涂覆进一步包括通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料。所述方法进一步包括干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料。所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒。所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆。在某些方面中,本公开提供制备包含所述经涂覆的电活性材料的电极的方法。



1. 一种制备经涂覆的电活性材料的方法,该方法包括:
通过以下方式用导电聚合物涂覆多个包含电活性材料的颗粒:
制备水和所述导电聚合物的溶液,
通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料,和
干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料,所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒,所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述干燥包括喷雾干燥、旋转蒸发干燥、真空干燥或其组合。
3. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括在干燥前同时加热和搅拌所述浆料。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中
所述制备进一步包括将添加剂与所述导电聚合物和所述水合并,和
所述添加剂被配置为提高所述导电聚合物的导电性、拉伸性、或导电性和拉伸性两者。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述添加剂选自:1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐、4-(3-丁基-1-咪唑鎓)-1-丁磺酸三氟甲磺酸盐、二甘醇及其组合。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述导电聚合物包含PEDOT:PSS,并且PEDOT与PSS的重量比为大于或等于约0.1至小于或等于约10。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述制备包括以所述溶液的大于或等于约0.1重量%至30重量%的量提供所述导电聚合物。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电活性材料包含LLC。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述导电聚合物与所述电活性材料的重量比为大于或等于约0.01至小于或等于约0.3。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多个颗粒限定大于或等于约0.05 μm 至小于或等于约30 μm 的平均颗粒尺寸。

使用导电聚合物涂覆电活性材料的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及使用导电聚合物涂覆电活性材料的方法、通过所述方法形成的经涂覆的电活性材料和包含所述经涂覆的电活性材料的电极。

背景技术

[0002] 本部分提供了与本公开相关的背景信息,其不一定是现有技术。

[0003] 高能量密度电化学电池 (cells) 例如锂离子电池组 (batteries) 可用于各种消费产品和车辆,例如混合动力或电动车辆。随着在电池组功率 (power) 和寿命方面中持续取得技术进步,电池组驱动的车辆展现出作为交通工具选择的前景。可能限制电池组驱动车辆的更广泛的接受和使用的一个因素是可能受限的续航里程 (driving range), 尤其是在充电站还未像如今的加油站一样无处不在的较早采用阶段。期待提供能够提供更长续航里程和更短充电时间的电池组。此外,电池组驱动的车辆经常需要在极端天气条件下运行,例如在北部冬季天气中的低温下。

[0004] 面临这些要求,找到满足能量和功率要求二者的经济的电池组化学构成 (chemistries) 一直是一个挑战。长久以来对这样的电池组存在需求,该电池组具有避免或最少化昂贵金属例如钴和其他贵金属的使用的化学构成,同时提供有利的功率输出、长续航里程和快速充电以加强电池组 (尤其在车辆中) 的广泛使用。

发明内容

[0005] 本部分提供了本公开的一般概述,而不是其全部范围或其所有特征的全面公开。

[0006] 在各个方面中,本公开提供制备经涂覆的电活性材料的方法。所述方法包括用导电聚合物涂覆多个颗粒。所述涂覆包括制备水和所述导电聚合物的溶液。所述涂覆进一步包括通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料。所述方法进一步包括干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料。所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒。所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆。

[0007] 在一方面中,所述干燥包括喷雾干燥、旋转蒸发干燥、真空干燥或其组合。

[0008] 在一方面中,所述方法进一步包括在干燥前同时加热和搅拌所述浆料。

[0009] 在一方面中,制备所述溶液进一步包括将添加剂与所述导电聚合物和所述溶剂合并。所述添加剂被配置为提高所述导电聚合物的导电性、拉伸性 (stretchability)、或导电性和拉伸性两者。

[0010] 在一方面中,所述添加剂选自:1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐、4-(3-丁基-1-咪唑鎓)-1-丁磺酸三氟甲磺酸盐 (4-(3-butyl-1-imidazolium)-1-butanefulfonic acid triflate)、二甘醇及其组合。

[0011] 在一方面中,所述提供包括制备所述电活性材料。

[0012] 在一方面中,所述导电聚合物选自:聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、PEDOT和PEDOT:PSS、其共聚物、其衍生物和其组合。

- [0013] 在一方面中,所述导电聚合物包含PEDOT:PSS。
- [0014] 在一方面中,PEDOT与PSS的重量比为大于或等于约0.1至小于或等于约10。
- [0015] 在一方面中,PEDOT:PSS的电导率为大于或等于约1S/cm至小于或等于约500S/cm。
- [0016] 在一方面中,所述制备包括以所述溶液的大于或等于约0.1重量%至30重量%的量提供所述导电聚合物。
- [0017] 在一方面中,所述电活性材料是正极电活性材料,其选自:NMC、LLC、LFP、LMFP、NCMA、LMO及其组合。
- [0018] 在一方面中,所述正极电活性材料包含LLC。
- [0019] 在一方面中,所述电活性材料是负极电活性材料,其选自:硅、一氧化硅、石墨及其组合。
- [0020] 在一方面中,所述导电聚合物与所述电活性材料的重量比为大于或等于约0.01至小于或等于约0.3。
- [0021] 在一方面中,所述多个颗粒限定大于或等于约0.05 μm 至小于或等于约30 μm 的平均颗粒尺寸。
- [0022] 在各个方面中,本公开提供制备经涂覆的电活性材料的方法。所述方法包括用PEDOT:PSS涂覆多个包含LLC的颗粒。PEDOT:PSS具有大于或等于约0.1至小于或等于约10的PEDOT与PSS的重量比。所述涂覆包括制备水和导电聚合物的溶液。所述导电聚合物以所述溶液的大于或等于约0.1重量%至约30重量%的量存在。所述涂覆进一步包括通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料。所述涂覆进一步包括干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料。所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒。所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆。
- [0023] 在各个方面中,本公开提供了制备包含经涂覆的电活性材料的电极的方法。所述方法包括制备经涂覆的电活性材料。所述制备包括提供多个包含电活性材料的颗粒。所述方法进一步包括用导电聚合物涂覆所述多个颗粒。所述涂覆包括制备水和所述导电聚合物的溶液。所述涂覆进一步包括通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料。所述涂覆进一步包括干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料。所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒。所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆。所述方法进一步包括制备包含所述经涂覆的电活性材料的电极。
- [0024] 在各个方面中,所述导电聚合物以大于或等于约0.01重量%至小于或等于约10重量%的量存在于所述电极中。
- [0025] 在各个方面中,所述电极被配置为当在电化学电池中循环时在80次循环后具有大于或等于约95%的放电容量保持。
- [0026] 其它适用领域由本文中提供的描述将变得显而易见。本概述中的描述和具体例子仅意在进行说明并且无意限制本公开的范围。

附图说明

- [0027] 本文中描述的附图仅用于说明所选实施方案而非所有可能的实施方式的目的,并且无意限制本公开的范围。
- [0028] 图1是用于循环锂离子的电化学电池的示意性图示;

图2是示出根据本公开的各个方面制备被导电聚合物涂覆的电活性材料的方法的流程图；

图3A-3F是图2的方法的步骤的示意性图示；图3A示出了多个包含电活性材料的颗粒；图3B示出了将导电聚合物加入溶剂；图3C示出了包含图3B的所述溶剂和所述导电聚合物的溶液；图3D示出了将图3A的所述多个颗粒加入图3C的溶液；图3E示出了包含图3D的所述溶液和所述多个颗粒的浆料；和图3F示出了被所述导电聚合物涂覆的所述多个颗粒；

图4A-4B是涉及聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐) (“PEDOT:PSS”) 导电聚合物的化学结构；图4A示出了聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩) (“PEDOT”)；和图4B示出了聚(苯乙烯磺酸盐) (“PSS”)；

图5A-5F是示出根据本公开的各个方面制备被PEDOT:PSS涂覆的富锂和锰层状阴极材料(LLC)的示例性方法的照片；图5A示出了第一溶液；图5B示出了搅拌图5A的第一溶液；图5C示出了在干燥和然后研磨图5B的第一溶液之后形成的LLC的颗粒；图5D示出了煅烧后的图5C的LLC颗粒；图5E示出了包含在水、PEDOT和PSS的溶液中的图5D的经煅烧的LLC颗粒的浆料；和图5F示出了包含具有PEDOT:PSS涂层的LLC的经涂覆的颗粒，其通过干燥图5E的浆料形成；和

图6A-6B是示出包含图5F的被PEDOT:PSS涂覆的LLC颗粒和未经涂覆的LLC颗粒作为电活性材料的电极的循环性能的图表；图6A示出了与循环关联的放电容量；和图6B示出了与循环关联的放电容量保持。

[0029] 贯穿附图的几个视图，对应的附图标记指示对应的部分。

具体实施方式

[0030] 提供了示例性实施方案从而本公开将是彻底的并将向本领域技术人员充分传达其范围。阐述了许多具体细节，例如具体组合物、组分、装置和方法的例子，以提供对本公开的实施方案的充分理解。对本领域技术人员将显而易见的是，不需要使用具体细节，示例性实施方案可以具体体现为许多不同的形式，并且它们都不应被视为限制本公开的范围。在一些示例性实施方案中，没有详细描述公知的方法、公知的装置结构和公知的技术。

[0031] 本文所用的术语仅为了描述特定的示例性实施方案而无意作为限制。除非上下文清楚地另行指明，否则如本文中所用的那样单数形式“一个”、“一种”和“该”可旨在也包括复数形式。术语“包含”、“包括”、“含有”和“具有”是包容性的，因此说明了所描述特征、要素、组合物、步骤、整数、操作和/或组分的存在，但不排除一种或更多种其它特征、整数、步骤、操作、要素、组分和/或其集合的存在或加入。尽管开放式术语“包括”应被理解为用于描述和要求保护本文中所述的各种实施方案的非限制性术语，但在某些方面中，该术语相反地可替代地理解为更具限制性和局限性的术语，如“由……组成”或“基本由……组成”。由此，对叙述组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤的任意给定实施方案，本公开还特别包括由或基本由此类所述组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤组成的实施方案。在“由……组成”的情况下，替代实施方案排除任何附加的组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤，而在“基本由……组成”的情况下，从此类实施方案中排除实质上影响基本和新颖特性的任何附加的组合物、材料、组分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤，但是不实质上影响基本和新颖特性的任何组合物、材料、组

分、要素、特征、整数、操作和/或工艺步骤可以包括在该实施方案中。

[0032] 本文中描述的任何方法步骤、工艺和操作不应解释为必定要求它们以所论述或展示的特定次序实施,除非明确确定为一定的实施次序。还要理解的是,除非另行说明,可以使用附加或替代步骤。

[0033] 当部件、元件或层被提到在另一元件或层“上”、“啮合”、“连接”或“耦合”到另一元件或层上,其可以直接在另一部件、元件或层上、啮合、连接或耦合到另一部件、元件或层上,或可能存在中间元件或层。相反,当一个元件被提到直接在另一元件或层上、“直接啮合”、“直接连接”或“直接耦合”到另一元件或层上,可不存在中间元件或层。用于描述元件之间关系的其它词语应以类似方式解释(例如“在...之间”vs“直接在...之间”,“相邻”vs“直接相邻”等)。如本文中所示的那样,术语“和/或”包括一个或多个相关罗列项的任何和所有组合。

[0034] 尽管术语第一、第二、第三等在本文中可用于描述各种步骤、元件、部件、区域、层和/或区段,但这些步骤、元件、部件、区域、层和/或区段不应受这些术语限制,除非另外指明。这些术语可仅用于将一个步骤、元件、部件、区域、层或区段区分于另一步骤、元件、部件、区域、层或区段。除非上下文中清楚明示,否则术语例如“第一”、“第二”和其它数值术语在本文中使用时并不暗示次序或顺序。因此,下文论述的第一步骤、元件、部件、区域、层或区段可以被称作第二步骤、元件、部件、区域、层或区段而不背离示例性实施方案的教导。

[0035] 为了容易描述,在本文中可以使用空间或时间上的相对术语,例如“之前”、“之后”、“内”、“外”、“下”、“下方”、“下部”、“上”、“上部”等描述图中所示的一个元件或特征相对其他元件或特征的关系。空间或时间上的相对术语可旨在包括除图中所示的取向外装置或系统在使用或操作中的不同取向。

[0036] 在本公开通篇中,数值代表近似测量值或范围界限以包括与给定值的轻微偏差和大致具有所列值的实施方案以及确切具有所列值的实施方案。除了在具体实施方式部分最后提供的实施例中之外,本说明书(包括所附权利要求)中的参数(例如量或条件)的所有数值应被理解为在所有情况中被术语“约”修饰,无论在数值前是否实际出现“约”。“约”是指所述数值允许一定的轻微不精确(有些接近精确的该值;大致或合理地接近该值;几乎)。如果由“约”提供的不精确性在本领域中不以这种普通含义理解,则本文所用的“约”至少是指可能由测量和使用此类参数的普通方法造成的变动。例如,“约”可以包含小于或等于5%、任选小于或等于4%、任选小于或等于3%、任选小于或等于2%、任选小于或等于1%、任选小于或等于0.5%和在某些方面中任选小于或等于0.1%的变动。

[0037] 此外,范围的公开包括在整个范围内的所有值和进一步细分范围的公开,包括对这些范围给出的端点和子范围。

[0038] 现在将参照附图更充分地描述示例性实施方案。

[0039] 本技术涉及可再充电的锂离子电池组,其可以用在车辆应用中。然而,本技术还可以用在循环锂离子的其他电化学装置中,例如手持电子装置或能量储存系统(ESS)。提供了可再充电的锂离子电池组,其可以呈现高能量密度、高容量保持、以及高库伦效率。

[0040] 一般电化学电池功能、结构和组成

典型的电化学电池包括第一电极例如正电极或阴极、第二电极例如负电极或阳极、电解质和隔离件(separator)。通常,在锂离子电池组包(battery pack)中,电化学电池

是在堆中电连接以提高总输出。锂离子电化学电池通过在负电极和正电极之间可逆地传递锂离子运作。隔离件和电解质设置在负电极和正电极之间。电解质适合传导锂离子并且可以是液体、凝胶或固体形式。在电池组充电期间,锂离子从正电极移向负电极,和在电池组放电时,锂离子以相反方向移动。

[0041] 在堆内的每个负电极和正电极典型地电连接至集流体(例如金属,例如用于负电极的铜和用于正电极的铝)。在电池组使用期间,与所述两个电极相关联的集流体通过外部电路连接,所述外部电路允许由电子产生的电流在负电极和正电极之间流过以补偿锂离子的传输。

[0042] 电极通常可以并入到各种商业电池组设计中,例如方形电池(prismatic shaped cells)、绕线圆柱电池(wound cylindrical cells)、硬币电池(coin cells)、软包电池(pouch cells)或其他合适的电池形状。所述电池可包括每种极性的单电极结构或具有以并联和/或串联电连接组装的多个正电极和负电极的堆叠结构。特别地,电池组可包括隔离件设置于它们之间的交替正电极和负电极的堆。尽管正极电活性材料能够用在初次或单次充电用途的电池组中,但所得电池组通常具有基于电池的多次循环的二次电池组用途所需要的循环性能。

[0043] 图1中示出了锂离子电池组20的一种示例性示意性图示。锂离子电池组20包括负电极22、正电极24和设置在负电极22和正电极24之间的多孔隔离件26(例如微孔(microporous)或纳孔(nanoporous)聚合物隔离件)。电解质30设置在负电极22和正电极24之间和多孔隔离件26的孔隙中。电解质30还可以存在于负电极22和正电极24中,例如在孔隙中。

[0044] 负电极集流体32可以布置在负电极22处或附近。正电极集流体34可以布置在正电极24处或附近。尽管未示出,但如本领域中知晓的那样,负电极集流体32和正电极集流体34可以在一面或双面上被涂覆。在某些方面中,可以用电活性材料/电极层在双面上涂覆所述集流体。负电极集流体32和正电极集流体34各自向和从外部电路40收集和移动自由电子。可中断的外部电路40包括负载装置42,连接负电极22(通过负电极集流体32)和正电极24(通过正电极集流体34)。

[0045] 多孔隔离件26既作为电绝缘体又作为机械支撑发挥作用。更特别地,多孔隔离件26被设置在负电极22和正电极24之间以防止或减少物理接触并因此防止或减少短路的发生。除在所述两个电极22、24之间提供物理屏障以外,多孔隔离件26还能够提供在锂离子循环期间用于锂离子(及相关阴离子)内部通行的最小阻力路径以利于锂离子电池组20运转。

[0046] 锂离子电池组20在放电期间通过可逆电化学反应能够生成电流,所述可逆电化学反应在外部电路40闭合(以电连接负电极22和正电极24)时在负电极22包含相对大量的可循环锂时发生。正电极24与负电极22之间的化学势差驱动由在负电极22处的锂(例如嵌入的/合金化的/镀覆的锂)的氧化产生的电子经过外部电路40移向正电极24。同样在负电极处产生的锂离子同时通过电解质30和多孔隔离件26向正电极24转移。电子流动经过外部电路40并且锂离子迁移穿过电解质30中的多孔隔离件26以嵌入/合金化/镀覆到正电极24的正极电活性材料中。经过外部电路40的电流能够被控制并且引导通过负载装置42,直到负电极22中的锂被耗尽并且锂离子电池组20的容量减少。

[0047] 锂离子电池组20能够通过将外部电源(例如充电装置)连接至锂离子电池组20以

逆转在电池组放电期间发生的电化学反应而在任何时候充电或再充能。外部电源至锂离子电池组20的连接迫使在正电极24处的锂离子往回向负电极22移动。经过外部电路40往回向负电极22流动的电子与由电解质30运载穿过隔离件26往回移向负电极22的锂离子在负电极22处重新结合并向其补充用于在下一个电池组放电循环期间消耗的锂。如此,每个放电和充电事件被认为是一个循环,其中锂离子在正电极24和负电极22之间循环。

[0048] 可以用来为锂离子电池组20充电的外部电源可以取决于锂离子电池组20的尺寸、构造和特定最终用途而变化。一些值得注意的和示例性的外部电源包括但不限于交流电源,例如交流壁装插座或机动车交流发电机。可以使用转换器以将交流转换为直流用于为电池组20充电。

[0049] 在很多锂离子电池组配置中,将负电极集流体32、负电极22、隔离件26、正电极24和正电极集流体34的每一个制备为相对薄的层(例如从几微米至1毫米或更小的厚度)并以电串联和/或并联布置连接的层组装以提供合适的电能和功率包装。此外,锂离子电池组20可包括各种其他组件,所述各种其他组件尽管没有在本文中描绘,但却是本领域技术人员知晓的。例如,就非限制性的例子而言,锂离子电池组20可以包括壳体、垫片(gaskets)、端盖(terminal caps)、极耳(tabs)、电池组端子(battery terminals)和可以位于电池组20内(包括在负电极22、正电极24和/或隔离件26之间或周围)的任何其他常规的组件或材料。如上文提到,锂离子电池组20的尺寸和形状可以取决于其所设计用于的特定应用而变化。电池组驱动的车辆和手持消费电子装置是其中锂离子电池组20最有可能会被设计为不同的尺寸、容量和功率输出规格的两个例子。锂离子电池组20也可以与其他相似的锂离子电池或电池组串联或并联连接以产生负载装置42所需要的更大的电压输出、能量和/或功率。

[0050] 因此,锂离子电池组20能够生成电流至负载装置42,所述负载装置42能够可操作地连接至外部电路40。尽管负载装置42可以是任意数量的已知电供能的装置,但耗电负载装置的几个具体的例子就非限制性的例子而言包括用于混合动力车辆或全电动车辆的电动机、笔记本电脑、平板电脑、移动电话和无绳电动工具或器具。负载装置42也可以是出于存储能量的目的而对锂离子电池组20充电的发电装置。在某些其他变型中,电化学电池可以是超级电容器,例如基于锂离子的超级电容器。

[0051] 电解质

能够在负电极22和正电极24之间传导锂离子的任何合适的电解质30,无论是固体、液体或凝胶形式,都可以在锂离子电池组20中使用。在某些方面中,电解质30可以是非水性液体电解质溶液,其包含一种或多种溶解在有机溶剂或有机溶剂混合物中的锂盐。众多非水性液体电解质30溶液可以用在锂离子电池组20中。在某些变型中,电解质30可以包含水性溶剂(即基于水的溶剂)或混杂溶剂(例如包含至少1重量%水的有机溶剂)。

[0052] 合适的锂盐通常具有惰性阴离子。可以溶解在有机溶剂中以形成非水性液体电解质溶液的锂盐的非限制性例子包括六氟磷酸锂(LiPF_6);高氯酸锂(LiClO_4);四氯铝酸锂(LiAlCl_4);碘化锂(LiI);溴化锂(LiBr);硫氰酸锂(LiSCN);四氟硼酸锂(LiBF_4);二氟草酸硼酸锂($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) (“LiODFB”);四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$);双(草酸)硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) (“LiBOB”);四氟草酸磷酸锂($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$) (“LiFOP”);硝酸锂(LiNO_3);六氟砷酸锂(LiAsF_6);三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3);双(三氟甲磺酰亚胺)锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) (“LITFSI”);氟磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) (“LIFSI”);及其组合。在某些变型中,电解质30可以

包含约1M浓度的所述锂盐。

[0053] 这些锂盐可以溶解在各种有机溶剂中,举例而言例如有机醚或有机碳酸酯。有机醚可以包括二甲醚,甘醇二甲醚(乙二醇二甲醚或二甲氧基乙烷("DME",例如1,2-二甲氧基乙烷)),二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚或二(2-甲氧基乙基)醚),三甘醇二甲醚(三(乙二醇)二甲醚),另外的链结构醚,例如1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷("DMP"),环醚,例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃,及其组合。在某些变型中,有机醚化合物选自:四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧戊环、二甲氧基乙烷("DME")、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、三甘醇二甲醚(三(乙二醇)二甲醚)、1,3-二甲氧基丙烷(DMP)、及其组合。基于碳酸酯的溶剂可以包括各种碳酸烷基酯,例如环状碳酸酯(例如碳酸亚乙酯("EC")、碳酸亚丙酯("PC")、碳酸亚丁酯)和非环状碳酸酯(例如碳酸二甲酯("DMC")、碳酸二乙酯("DEC")、碳酸甲乙酯("EMC")和碳酸氟代亚乙酯("FEC"))。基于醚的溶剂包括环醚(例如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环)和链结构醚(例如1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷)。

[0054] 在各个实施方案中,除了以上描述的那些以外合适的溶剂可以选自:碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、二甲亚砜、乙腈、硝基甲烷及其混合物。

[0055] 在电解质是固态电解质的情况中,其可以包含选自以下的组合物: $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、 Li_3PO_4 、 Li_3N 、 Li_4GeS_4 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 、 Li_3OCl 、 $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{ClO}$ 或其任意组合。

[0056] 多孔隔离件

在某些变型中,多孔隔离件26可以包括包含聚烯烃的微孔聚合物隔离件,包括由均聚物(衍生自单一单体成分)或杂聚物(衍生自多于一种单体成分)制备的那些,所述均聚物或杂聚物可以是直链或支链的。在某些方面中,所述聚烯烃可以是聚乙烯("PE")、聚丙烯("PP")或PE和PP的共混物、或PE和/或PP的多层结构多孔膜。市售可得的聚烯烃多孔隔离件26膜包括可从Celgard LLC得到的CELGARD[®] 2500(单层聚丙烯隔离件)和CELGARD[®] 2340(三层聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔离件)。

[0057] 当多孔隔离件26是微孔聚合物隔离件时,其可以是单个层或是多层层压材料。例如,在一个实施方案中,聚烯烃的单个层可以形成整个微孔聚合物隔离件26。在其他方面中,隔离件26可以是具有大量在相对表面之间延伸的孔隙的纤维膜并且可以具有例如小于1毫米的厚度。然而,作为另一个例子,相似或不相似的聚烯烃的多个离散层可以组装以形成微孔聚合物隔离件26。替代所述聚烯烃或除所述聚烯烃外,所述微孔聚合物隔离件26也可以包含其他聚合物,例如,但不限于,聚对苯二甲酸乙二醇酯("PET")、聚偏二氟乙烯("PVDF")、聚酰胺(尼龙)、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮("PEEK")、聚醚砜("PES")、聚酰亚胺("PI")、聚酰胺-酰亚胺、聚醚、聚甲醛(例如缩醛)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丁烯、聚甲基戊烯、聚烯烃共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物("ABS")、聚苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯("PMMA")、聚硅氧烷聚合物(例如聚二甲基硅氧烷("PDMS"))、聚苯并咪唑("PBI")、聚苯并噁唑("PBO")、聚亚苯基、聚亚芳基醚酮、聚全氟环丁烷、聚偏二氟乙烯共聚物(例如PVDF-六氟丙烯或PVDF-HFP)、以及聚偏二氟乙烯三元共聚物、聚氟乙烯、液晶聚合物(例如VECTRAN[™] (Hoechst AG, Germany)和ZENITE[®] (DuPont, Wilmington, DE))、聚芳酰胺、聚苯醚、纤维素材料、中孔二氧化硅、或其组合。

[0058] 此外,多孔隔离件26可以与陶瓷材料混合或其表面可以以陶瓷材料涂覆。例如,陶瓷涂层可以包含氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)或其组合。考虑了用于形成隔离件26的各种常规可得的聚合物和商业产品,以及可以用于制造此类微孔聚合物隔离件26的很多制备方法。

[0059] 固态电解质

在各个方面中,多孔隔离件26和电解质30可以用充当电解质和隔离件二者的固态电解质(SSE)代替。所述固态电解质可以设置在正电极和负电极之间。所述固态电解质促进锂离子的转移同时机械地分隔负电极和正电极22、24并在负电极和正电极22、24之间提供电绝缘。就非限制性的例子而言,固态电解质可以包括 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 、 Li_3PO_4 、 Li_3N 、 Li_4GeS_4 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 、 Li_3OCl 、 $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{ClO}$ 或其组合。

[0060] 集流体

负电极和正电极22、24通常与各自的负电极集流体和正电极集流体32、34联合以促进在电极和外部电路40之间的电子流动。集流体32、34是导电的并可包含金属,例如金属箔、金属格栅或网、或拉制金属网(expanded metal)。拉制金属网集流体是指具有更大厚度的金属格栅从而更大量的电极材料被放置在金属格栅内。就非限制性的例子而言,导电材料包括铜、镍、铝、不锈钢、钛、其合金或其组合。

[0061] 正电极集流体34可以由铝或本领域技术人员知晓的任何其他合适的导电材料形成。负电极集流体32可以由铜或本领域技术人员知晓的任何其他合适的导电材料形成。负电极集流体典型地不包括铝,因为铝与锂反应,由此造成大的体积膨胀和收缩。急剧的体积变化可能导致集流体的断裂和/或粉碎。

[0062] 正电极

正电极24可以包含锂基活性材料或由其形成,所述锂基活性材料能够进行锂嵌入和脱嵌、合金化和合金脱化或镀覆和剥离,同时充当锂离子电池组20的正极端子。正电极24可以包含正极电活性材料。正极电活性材料可以包含一种或多种过渡金属阳离子,例如锰(Mn)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、铁(Fe)、钒(V)和其组合。然而,在某些变型中,正电极24基本不含选择的金属阳离子,例如镍(Ni)和钴(Co)。

[0063] 能用来形成正电极24的已知电活性材料的两个示例性常见类别是具有层状结构的锂过渡金属氧化物和具有尖晶石相的锂过渡金属氧化物。例如,在某些情况中,正电极24可以包含尖晶石型过渡金属氧化物,例如锂锰氧化物($\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$),其中典型地 $x < 0.15$,包括 LiMn_2O_4 (“LMO”)和镍锰镍氧化物 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (“LMNO”)。在其他情况中,正电极24可以包含层状材料例如锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂镍氧化物(LiNiO_2)、锂镍锰钴氧化物($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$),其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 且 $x+y+z=1$ (例如 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 和/或 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)、锂镍钴金属氧化物($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$),其中 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 且M可以是Al、Mg、Mn等。也能使用其他已知的锂-过渡金属化合物例如磷酸铁锂(LiFePO_4)、氟磷酸铁锂($\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$)或磷酸铁锰锂(LiMnFePO_4)。在某些方面中,正电极24可以包含含有锰的电活性材料,例如锂锰氧化物($\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$),和/或混合的锂锰镍氧化物($\text{LiMn}_{(2-x)}\text{Ni}_x\text{O}_4$),其中 $0 \leq x \leq 1$ 。在锂-硫电池组中,正电极可以具有元素硫作为活性材料或含硫活性材料。

[0064] 所述正极电活性材料可以是粉末组合物。所述正极电活性材料可以与任选的导电材料(例如导电颗粒)和聚合物粘合剂混合。所述粘合剂可以既将正极电活性材料保持在一起又为正极24提供离子传导性。聚合物粘合剂可以包括PVDF、聚(偏二氯乙烯) (“PVC”)、聚((二氯-1,4-亚苯基) 乙烯)、羧甲氧基纤维素 (“CMC”)、丁腈橡胶 (“NBR”)、氟化聚氨酯、氟化环氧化物、氟化丙烯酸类树脂、卤代烃聚合物的共聚物、环氧化物、乙烯丙烯二烯三元共聚单体橡胶 (“EPDM”)、六氟丙烯 (“HFP”)、乙烯丙烯酸共聚物 (“EAA”)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (“EVA”)、EAA/EVA共聚物、PVDF/HFP共聚物、聚丙烯酸锂 (“LiPAA”)、聚丙烯酸钠 (“NaPAA”)、藻酸钠、藻酸锂、或其组合。

[0065] 正极24中的正极电活性材料载量可以很大,例如大于约80重量%。例如,所述粘合剂可以以大于或等于约1重量%至小于或等于约20重量%、任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约10重量%、任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约8重量%、任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约6重量%、任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约7重量%、任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约5重量%或任选地大于或等于约1重量%至小于或等于约3重量%的水平存在。

[0066] 导电材料可以包括石墨、其他基于碳的材料、导电金属或导电聚合物颗粒。就非限制性的例子而言,基于碳的材料可以包括 KETJEN[®] 黑、DENKA[™]黑、乙炔黑、碳黑等的颗粒。导电金属颗粒可以包括镍、金、银、铜、铝等。导电聚合物的例子包括聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。在某些方面中,可以使用导电材料的混合物。

[0067] 在某些变型中,正极24包含小于或等于约15重量%、任选地小于或等于约10重量%或任选地大于或等于约0.5重量%至小于或等于约8重量%的量的所述导电材料。尽管补充性的导电组合物可以被描述为粉末,但这些材料在并入到电极中后丧失它们的粉末特征,其中补充性的导电材料的相关颗粒变成所得电极结构的组分。

[0068] 负电极

负电极22可以包含负极电活性材料,例如能够充当锂离子电池组20的负极端子的锂主体材料。常见的负极电活性材料包括锂插入材料或合金主体材料。此类材料可包括基于碳的材料,例如锂-石墨嵌入化合物,锂-硅化合物,锂-锡合金,或钛酸锂 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中 $0 \leq x \leq 3$,例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (“LTO”)。

[0069] 在某些方面中,负电极22可以包含锂,和在某些变型中金属锂和锂离子电池组20。负电极22可以是锂金属电极 (“LME”)。锂离子电池组20可以是锂金属电池组或电池。用在可再充电电池组的负电极中的金属锂具有各种潜在的优点,包括具有最高的理论容量和最低的电化学电势。因此,并入锂金属阳极的电池组可具有能够潜在地使存储容量加倍的更高的能量密度,从而可以使电池组尺寸减半但仍持续与其他锂离子电池组相同量的时间。

[0070] 在某些变型中,负电极22可以任选地包含导电材料,以及一种或多种聚合物粘合剂材料以在结构上将锂材料保持在一起。例如,在一个实施方案中,负电极22可以包含与粘合剂材料混合的含有锂金属颗粒的活性材料,所述粘合剂材料选自:PVDF、EDPM橡胶、CMC、NBR、LiPAA、NaPAA、藻酸钠、藻酸锂或其组合。合适的另外的导电材料可以包括基于碳的材料或导电聚合物。就举例而言基于碳的材料可以包括KETJEN[®] 黑、DENKA[™]黑、乙炔黑、碳黑等的颗粒。导电聚合物的例子包括聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。在某些方面中,可以使用导电材料的混合物。负电极22可以包含约50-100重量%的电活性材料(例如锂颗粒或锂

箔), 任选地大于或等于约30重量%的导电材料, 和余量的粘合剂。

[0071] 经涂覆的正极和负极电活性材料

富锂和锰的层状电活性材料具有高比容量。然而, 这些电活性材料在电化学电池例如锂离子电池组中的实际应用受到不可逆的容量丧失和差循环稳定性的阻碍。所述容量丧失和差循环稳定性被认为是由在侵蚀性电化学和热驱动力下的晶体和界面结构不稳定性造成的。

[0072] 容量丧失和循环稳定性可以通过用导电聚合物涂覆电活性材料的颗粒来改善。导电聚合物涂层可以降低或防止电活性材料与电解质之间的化学相互作用同时允许锂离子和电子的传输。可以通过氧化化学气相沉积 (“OCVD”) 将此类导电聚合物涂层施加到电活性材料上; 然而, OCVD是需要专业设备的复杂过程。

[0073] 在各个方面中, 本公开提供向电活性材料施加导电聚合物涂层的方法。所述方法大体包括制备溶剂和聚合物的溶液、将电活性材料加入至溶剂以形成浆料和干燥所述浆料以形成经导电聚合物涂覆的电活性材料颗粒。在某些方面中, 所述方法可以进一步包括形成电活性材料和/或形成包含经导电聚合物涂覆的电活性材料的电极。所述方法可以是简单的, 从而其可以使用易于得到的标准设备快速实施。在某些方面中, 电活性材料是富锂和/或锰的正极电活性材料并且导电涂层包含聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩): 聚(苯乙烯磺酸盐) (“PEDOT:PSS”)。

[0074] 参考图2, 提供根据本公开的各个方面制备经导电聚合物涂覆的电活性材料的方法。所述方法大体包括在200提供电活性材料、在204制备包含溶剂和导电聚合物的溶液、在208制备包含所述溶液和电活性材料的浆料、在212干燥所述浆料以形成经导电聚合物涂覆的电活性材料以及在216任选地形成包含经导电聚合物涂覆的电活性材料的电极。

[0075] 在200, 所述方法包括提供电活性材料。参考图3A, 在某些方面中, 所述方法包括提供包含电活性材料的多个颗粒300。所述多个颗粒300可以限定大于或等于约0.05 μm 、任选地大于或等于约0.1 μm 、任选地大于或等于约0.5 μm 、任选地大于或等于约1 μm 、任选地大于或等于约5 μm 、任选地大于或等于约10 μm 、任选地大于或等于约15 μm 、任选地大于或等于约20 μm 或任选地大于或等于约25 μm 的平均颗粒尺寸。所述平均颗粒尺寸可以是小于或等于约30 μm 、任选地小于或等于约25 μm 、任选地小于或等于约20 μm 、任选地小于或等于约15 μm 、任选地小于或等于约10 μm 、任选地小于或等于约5 μm 、任选地小于或等于约1 μm 、任选地小于或等于约0.5 μm 或任选地小于或等于约0.1 μm 。在某些方面中, 所述平均颗粒尺寸为大于或等于约0.1 μm 至小于或等于约30 μm 。

[0076] 所述电活性材料可以是正极电活性材料(即阴极材料)或负极电活性材料(即阳极材料)。所述正极电活性材料可以包括锂镍锰钴氧化物(LiNiCoMnO_2) (“NMC”); 富锂和锰的层状阴极材料 (“LLC”) (例如 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$, $M = \text{Mn, Ni, Co}$, $x = 0.05-0.95$, 例如 $x=0.1, x=0.2, x=0.3, x=0.4, x=0.5, x=0.6, x=0.7, x=0.8$); 磷酸铁锂 (LiFePO_4) (“LFP”); 磷酸铁锰锂 ($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{PO}_4)$) (“LMFP”)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_p)\text{O}_2$, 其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq p \leq 1, x + y + z + p = 1$ (“NCMA”)、LMO或其任意组合。所述负极电活性材料可以包括硅、一氧化硅、石墨或其任意组合。

[0077] 回到图2, 在200提供电活性材料可以包括制备电活性材料。制备电活性材料可以包括制备溶剂和电活性材料前体的溶液; 同时加热和搅拌所述溶液直到形成湿的、泡沫状

固体;干燥所述湿的泡沫状固体、研磨干燥的泡沫状固体以形成具有所需的颗粒尺寸的多个颗粒;以及煅烧所述多个颗粒以形成所述电活性材料。

[0078] 在某些方面中,所述电活性材料前体包括金属硝酸盐(例如 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3)和柠檬酸。所述溶剂可以包括水。所述金属硝酸盐可以以大于或等于约0.5重量%至小于或等于约60重量%的量存在于水中。柠檬酸可以以大于或等于约1重量%至小于或等于约60重量%的量存在于水中。

[0079] 可以在第一温度搅拌所述溶液第一时长。第一温度可以是大于或等于约55°C至小于或等于约100°C,或任选地大于或等于约95°C至小于或等于约100°C。第一时长可以是大于或等于约60分钟至小于或等于约600分钟。在加热搅拌后,形成泡沫状湿固体。

[0080] 在第二温度干燥所述泡沫状湿固体第二时长。第二温度可以是大于或等于约150°C至小于或等于约700°C,或任选地约300°C。第二时长可以是大于或等于约30分钟至小于或等于约600分钟。举例而言,可以使用炉进行干燥。

[0081] 经干燥的、泡沫状固体被研磨以形成具有所需的尺寸的多个颗粒。研磨可以包括研棒、球磨设备或其组合的使用。

[0082] 在第三温度煅烧所述多个颗粒第三时长以形成所述电活性材料。第三温度可以是大于或等于约750°C至小于或等于约1000°C。第三时长可以是约2小时至小于或等于约40小时,或任选地约20小时。可以在空气中进行所述煅烧。举例而言,所述电活性材料可以包括 NiO 、 MnO_2 和 Li_2O 的混合物。

[0083] 在204,所述方法包括制备包含溶剂和导电聚合物的溶液。参考图3B-3C,可以将导电聚合物310加入溶剂312(或者可以将溶剂312加入导电聚合物310)以形成溶液314。在溶解在溶剂312中之前,导电聚合物310可以是固体。导电聚合物310可以以大于或等于约0.1重量%、大于或等于约0.5重量%、任选地大于或等于约1重量%、任选地大于或等于约2重量%、任选地大于或等于约5重量%、任选地大于或等于约10重量%、任选地大于或等于约15重量%、任选地大于或等于约20重量%、或任选地大于或等于约25重量%存在于溶液314中。导电聚合物310可以以小于或等于约30重量%、任选地小于或等于约25重量%、任选地小于或等于约20重量%、任选地小于或等于约15重量%、任选地小于或等于约10重量%、任选地小于或等于约5重量%、任选地小于或等于约2重量%、或任选地小于或等于约1重量%存在于溶液314中。在某些方面中,导电聚合物310以大于或等于约0.1重量%至小于或等于约30重量%、或任选地大于或等于约0.5重量%至小于或等于约10重量%存在于溶液314中。

[0084] 溶剂312可以包括水和/或有机溶剂,例如乙醇、甲醇、丙醇或其组合。在某些方面中,溶剂312为水。所述导电聚合物可以包括聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩) (“PEDOT”)、PEDOT:PSS(即PEDOT和PSS的混合物)、其共聚物、其衍生物及其组合。在某些方面中,所述导电聚合物具有的电导率为大于或等于约1S/cm、任选地大于或等于约5S/cm、任选地大于或等于约10S/cm、任选地大于或等于约25S/cm、任选地大于或等于约50S/cm、任选地大于或等于约100S/cm、任选地大于或等于约150S/cm、任选地大于或等于约200S/cm、任选地大于或等于约300S/cm或任选地大于或等于约400S/cm。所述电导率可以是小于或等于约500S/cm、任选地小于或等于约400S/cm、任选地小于或等于约300S/cm、任选地小于或等于约200S/cm、任选地小于或等于约150S/cm、任选地小于或等于约100S/cm、任选地小于或等于约50S/cm、任选地小于或等于约25S/cm、任选地小于或等于约10S/cm或任

选地小于或等于约5S/cm。

[0085] 在某些方面中,导电聚合物310可以包括PEDOT:PSS。参考图4A-4B,分别提供了PEDOT和PSS的化学结构。PEDOT与PSS的重量比可以被优化以实现所需的导电性和/或拉伸性。PEDOT与PSS的重量比可以是大于或等于约0.1、任选地大于或等于约0.5、任选地大于或等于约1、任选地大于或等于约2、任选地大于或等于约5、任选地大于或等于约8或任选地大于或等于约10。所述重量比可以是小于或等于约10、任选地小于或等于约8、任选地小于或等于约5、任选地小于或等于约2、任选地小于或等于约1或任选地小于或等于约0.5。在某些方面中,所述重量比为大于或等于约0.1至小于或等于约10。

[0086] 回到图3B-3C,在某些方面中,在204制备溶液(图2)可以进一步包括合并添加剂316与溶剂312和导电聚合物310。添加剂316可以配置为增加所述导电聚合物的导电性和/或拉伸性。添加剂316可以包括1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐、4-(3-丁基-1-咪唑鎓)-1-丁磺酸三氟甲磺酸盐、二甘醇及其组合。添加剂316可以以大于或等于约1重量%、任选地大于或等于约5重量%、任选地大于或等于约10重量%、任选地大于或等于约15重量%、任选地大于或等于约20重量%或任选地大于或等于约25重量%存在于所述溶液中。所述添加剂可以以小于或等于约30重量%、任选地小于或等于约25重量%、任选地小于或等于约20重量%、任选地小于或等于约15重量%、任选地小于或等于约10重量%或任选地小于或等于约5重量%存在。在某些方面中,所述添加剂可以以大于或等于约1重量%至小于或等于约30重量%存在。

[0087] 回到图2,在208,所述方法包括制备包含所述溶液和电活性材料的浆料。参考图3D-3E,可以将包含电活性材料的所述多个颗粒300加入溶液314中(或将溶液314加入所述多个颗粒300中)以形成浆料320。所述电活性材料可以以大于或等于约10重量%、任选地大于或等于约20重量%、任选地大于或等于约30重量%、任选地大于或等于约40重量%、任选地大于或等于约50重量%、任选地大于或等于约60重量%或任选地大于或等于约70重量%存在于所述浆料中。所述电活性材料可以以小于或等于约80重量%、任选地小于或等于约70重量%、任选地小于或等于约60重量%、任选地小于或等于约50重量%、任选地小于或等于约40重量%、任选地小于或等于约30重量%或任选地小于或等于约20重量%存在于所述浆料中。在某些方面中,所述电活性材料以大于或等于约10重量%至小于或等于约80重量%的量存在于浆料320中。

[0088] 在208制备浆料(图2)可以包括搅拌和/或加热所述浆料。可以搅拌浆料320 大于或等于约2小时、任选地大于或等于约6小时、任选地大于或等于约10小时、任选地大于或等于约14小时或任选地大于或等于约18小时。可以搅拌浆料320小于或等于约20小时、任选地小于或等于约16小时、任选地小于或等于约12小时、任选地小于或等于约8小时或任选地小于或等于约4小时。在某些方面中,可以搅拌浆料大于或等于约2小时至小于或等于约20小时的时长。在搅拌的同时,可以加热浆料至大于或等于约60°C、任选地大于或等于约65°C、任选地大于或等于约70°C、任选地大于或等于约75°C、任选地大于或等于约80°C、任选地大于或等于约85°C或任选地大于或等于约90°C的温度。所述温度可以是小于或等于约95°C、任选地小于或等于约90°C、任选地小于或等于约85°C、任选地小于或等于约80°C、任选地小于或等于约75°C、任选地小于或等于约70°C或任选地小于或等于约65°C。在某些方面中,所述温度可以是大于或等于约60°C至小于或等于约95°C。在某些方面中,在浆料320的形成期

间导电聚合物310被交联,例如通过静电。

[0089] 回到图2,在212,干燥所述浆料以形成经导电聚合物涂覆的电活性材料。所述干燥可以包括喷雾干燥、旋转蒸发(也称为“旋转蒸发器”或“旋蒸”干燥)、真空干燥或其组合。参考图3F,干燥产生经导电聚合物涂覆的电活性材料330。经导电聚合物涂覆的电极材料330包含具有涂层332的电活性材料的颗粒330。涂层332包含导电聚合物310。

[0090] 在某些方面中,涂层332可以覆盖每个颗粒300的表面334的大于或等于约50%、任选地表面334的大于或等于约60%、任选地表面334的大于或等于约70%、任选地表面334的大于或等于约80%、任选地表面334的大于或等于约90%或任选地表面334的大于或等于约95%。在某些方面中,涂层332可以限定厚度为大于或等于约1 nm、任选地大于或等于约5 nm、任选地大于或等于约10 nm、任选地大于或等于约50 nm、任选地大于或等于约100 nm、任选地大于或等于约200 nm、任选地大于或等于约300 nm或任选地大于或等于约400 nm。所述厚度可以为小于或等于约500 nm、任选地小于或等于约400 nm、任选地小于或等于约300 nm、任选地小于或等于约200 nm、任选地小于或等于约100 nm、任选地小于或等于约50 nm、任选地小于或等于约10 nm或任选地小于或等于约5 nm。在某些方面中,所述厚度可以为大于或等于约1 nm至约500 nm。

[0091] 回到图2,在216,所述方法可以任选地包括形成包含经导电聚合物涂覆的电活性材料330的电极。所述电极可以根据任何方法例如下文描述的那些形成。所述电极可以包含粘合剂和任选地导电材料。在某些方面中,所述粘合剂包括PVDF、PEDOT:PSS或其组合。所述导电材料可以包括石墨、其他基于碳的材料、导电金属、或导电聚合物颗粒、或其组合,例如关于图1的电极32、34描述的那些中的任一种。

[0092] 在各个方面中,可以通过将所述电活性材料与聚合物粘合剂化合物、非水性或水性溶剂、任选地增塑剂和任选地导电颗粒混合为浆料来制造电极。所述浆料可被混合或搅拌,并然后通过刮刀和/或缝模涂覆薄薄地施加到基材。所述基材可以是可移除的基材或可选择地是功能基材,例如附着至电极膜的一面的集流体(例如金属格栅或网层)。在一个变型中,可施加热量或辐射以从电极膜蒸发溶剂,留下固体残余物。可以进一步固结所述电极膜,其中向所述膜施加热量和压力以将其烧结和压延。在其他变型中,可以在适当的温度下干燥所述膜以形成自支撑膜。如果基材是可移除的,那么将其从所述电极膜移除,然后进一步将所述电极膜层压至集流体。对于任一类型的基材,剩余的增塑剂可以在并入电池组电池中之前被提取。

[0093] 所述电极可以以大于或等于约0.01重量%、大于或等于约0.05重量%、任选地大于或等于约0.1重量%、任选地大于或等于约0.1重量%、任选地大于或等于约0.5重量%、任选地大于或等于约1重量%、任选地大于或等于约2重量%、任选地大于或等于约5重量%或任选地大于或等于约8重量%的量包含所述导电聚合物。所述电极可以以小于或等于约10重量%、任选地小于或等于约8重量%、任选地小于或等于约5重量%、任选地小于或等于约2重量%、任选地小于或等于约1重量%、任选地小于或等于约0.5重量%、任选地小于或等于约0.1重量%或任选地小于或等于约0.05重量%的量包含所述导电聚合物。在某些方面中,所述电极以大于或等于约0.05重量%至小于或等于约10重量%的量包含所述导电聚合物。所述电极可以以大于或等于约70重量%至小于或等于约98重量%的量包含所述电活性材料。所述导电聚合物与电活性材料的重量比可以为大于或等于约0.01至小于或等于约0.3或任选地大于或等于约

0.01至约0.1。

[0094] 在各个方面中,用于电极的粘合剂包含所述导电聚合物。所述导电聚合物粘合剂可以除电活性材料颗粒上的导电聚合物涂层之外被包含或所述导电聚合物粘合剂可以作为电活性材料上的导电聚合物涂层的替代被包含(例如用于粘合未经涂覆的电活性材料颗粒)。所述粘合剂可以作为水基浆料施加到电活性材料。在某些方面中,电活性材料是负极电活性材料。举例而言,所述负极电活性材料可以包括硅、一氧化硅或其组合。

实施例

[0095] 参考图5A-5F,制备了根据本公开的各个方面的经导电聚合物涂覆的电活性材料。

[0096] 制备了第一电活性材料。在图5A,制备包含电活性材料前体和水的溶液500。所述电活性材料前体包含 LiNO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和柠檬酸。在图5B,使用热板搅拌器510搅拌并加热溶液500至第一温度。第一温度为大于或等于约95°C至小于或等于约100°C。在加热并搅拌约600分钟的第一时长后,形成湿的泡沫状固体。将所述湿的泡沫状固体在约300°C的第二温度下干燥约300分钟的第二时长以提供经干燥的泡沫状固体。如图3C中所示,所述经干燥的泡沫状固体被研磨为具有约100nm的颗粒尺寸的多个颗粒520。如图3D中所示,在约900°C的第三温度在空气中煅烧颗粒520约20小时的第三时长以形成电活性材料530的颗粒。电活性材料530包含LLC, LLC包含 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0097] 用导电聚合物涂覆电活性材料530的颗粒。制备包含水和聚合物的3重量%溶液,所述聚合物包含PEDOT和PSS。如图5E中所示,通过将所述溶液与电活性材料530(图5D)合并形成浆料540。使用真空烘箱在约80°C干燥浆料540约600分钟。如图5F中所示,所述干燥产生被PEDOT:PSS涂覆的电活性材料550。

[0098] 制备第一和第二正电极。第一电极包含被PEDOT:PSS涂覆的电活性材料550和含有PVDF的粘合剂。电活性材料(LLC) 530以约80重量%存在于第一电极中。PEDOT:PSS以约4重量%存在于第一电极中。第二电极包含未经涂覆的电活性材料LLC和粘合剂, LLC包含 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 粘合剂包含PVDF。LLC以约76重量%存在于第二电极中。

[0099] 制备分别包含第一和第二电极的第一和第二电化学电池。第一和第二电化学电池中的每一个包含负电极,所述负电极包含负极电活性材料和粘合剂,所述负极电活性材料包含锂金属膜,所述粘合剂包含PVDF。每个所述电化学电池进一步包含电解质和隔离件,所述电解质包含在FEC/DMC(按体积计1:4)中的1.2M LiPF_6 ,所述隔离件包含Celgard 2300。第一和第二电化学电池在约2 V和约4.7 V之间以C/20速率循环。

[0100] 参考图6A,提供示出了根据本公开的各个方面的第一和第二电化学电池的与循环关联的放电容量的图表。x轴600代表循环次数。y轴602代表以 mAh/cm^2 计的放电容量。第一曲线604示出了第一电化学电池的放电容量和第二曲线606代表了第二电化学电池的放电容量。对于第一个80个循环,第一电化学电池的放电容量为大于或等于约1.7mAh/cm²、大于或等于约1.75mAh/cm²、大于或等于约1.76mAh/cm²、大于或等于约1.77mAh/cm²。相比之下,对于第一个80个循环,第二电化学电池具有约1.7 mAh/cm²的最大放电容量和约1.55 mAh/cm²的最小放电容量。

[0101] 参考图6B,提供示出了根据本公开的各个方面的第一和第二电化学电池的与循环关联的放电容量保持的图表。x轴620代表循环次数。y轴622代表以%计的放电容量保持。第

一曲线624代表了第一电化学电池的放电容量保持和第二曲线626代表了第二电化学电池的放电容量保持。在第一个80个循环后,第一电化学电池具有的放电容量保持为大于或等于约95%、大于或等于约96%或大于或等于约97%。相比之下,在第一个80个循环后,第二电化学电池的放电容量保持为小于约95%。因此,相比未经涂覆的电活性材料导电聚合物涂层有利于改善的放电容量保持。

[0102] 已经为了说明和描述提供了实施方案的上述描述。其无意是穷举性的或限制本公开。一个特定实施方案的单独要素或特征通常不限于该特定实施方案,而是在适用时可互换并可用于选择的实施方案中,即使没有明确展示或描述。其也可以以许多方式改变。此类变动不被视为背离本公开,并且所有这样的修改都意在包括在本公开的范围之内。

[0103] 本申请可以包括以下技术方案。

[0104] 方案1. 一种制备经涂覆的电活性材料的方法,该方法包括:

通过以下方式用导电聚合物涂覆多个包含电活性材料的颗粒:

制备水和所述导电聚合物的溶液,

通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料,和

干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料,所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒,所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆。

[0105] 方案2. 根据方案1所述的方法,其中所述干燥包括喷雾干燥、旋转蒸发干燥、真空干燥或其组合。

[0106] 方案3. 根据方案1所述的方法,其进一步包括在干燥前同时加热和搅拌所述浆料。

[0107] 方案4. 根据方案1所述的方法,其中

所述制备进一步包括将添加剂与所述导电聚合物和所述水合并,和

所述添加剂被配置为提高所述导电聚合物的导电性、拉伸性、或导电性和拉伸性两者。

[0108] 方案5. 根据方案4所述的方法,其中所述添加剂选自:1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)亚胺、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐、4-(3-丁基-1-咪唑鎓)-1-丁磺酸三氟甲磺酸盐、二甘醇及其组合。

[0109] 方案6. 根据方案1所述的方法,其进一步包括在所述涂覆前制备所述电活性材料。

[0110] 方案7. 根据方案1所述的方法,其中所述导电聚合物选自:聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、PEDOT和PEDOT:PSS、其共聚物、其衍生物和其组合。

[0111] 方案8. 根据方案7所述的方法,其中所述导电聚合物包含PEDOT:PSS。

[0112] 方案9. 根据方案8所述的方法,PEDOT与PSS的重量比为大于或等于约0.1至小于或等于约10。

[0113] 方案10. 根据方案8所述的方法,其中PEDOT:PSS的电导率为大于或等于约1S/cm至小于或等于约500S/cm。

[0114] 方案11. 根据方案1所述的方法,其中所述制备包括以所述溶液的大于或等于约0.1重量%至30重量%的量提供所述导电聚合物。

[0115] 方案12. 根据方案1所述的方法,其中所述电活性材料是正极电活性材料,其选自:NMC、LLC、LFP、LMFP、NCMA、LMO及其组合。

[0116] 方案13. 根据方案12所述的方法,其中所述正极电活性材料包含LLC。

[0117] 方案14. 根据方案1所述的方法,其中所述电活性材料是负极电活性材料,其选自:硅、一氧化硅、石墨及其组合。

[0118] 方案15. 根据方案1所述的方法,其中所述导电聚合物与所述电活性材料的重量比为大于或等于约0.01至小于或等于约0.3。

[0119] 方案16. 根据方案1所述的方法,其中所述多个颗粒限定大于或等于约0.05 μm 至小于或等于约30 μm 的平均颗粒尺寸。

[0120] 方案17. 一种制备经涂覆的电活性材料的方法,该方法包括:

制备水和导电聚合物的溶液,所述导电聚合物包含具有大于或等于约0.1至小于或等于约10的PEDOT与PSS的重量比的PEDOT:PSS,所述导电聚合物以所述溶液的大于或等于约0.1重量%至约30重量%的量存在,

通过将所述溶液与多个包含LLC的颗粒合并形成浆料,和

干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料,所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒,其中所述多个颗粒中的每一个包含至少部分地被所述导电聚合物涂覆的LLC。

[0121] 方案18. 一种制备包含经涂覆的电活性材料的电极的方法,该方法包括:

制备经涂覆的电活性材料,所述制备包括,

提供多个包含电活性材料的颗粒,和

用导电聚合物涂覆所述多个颗粒,所述涂覆包括,

制备水和所述导电聚合物的溶液,

通过将所述溶液与所述多个颗粒合并形成浆料,和

干燥所述浆料以形成所述经涂覆的电活性材料,所述经涂覆的电活性材料包含所述多个颗粒,所述多个颗粒中的每一个至少部分地被所述导电聚合物涂覆;和

制备包含所述经涂覆的电活性材料的电极。

[0122] 方案19. 根据方案18所述的方法,其中所述导电聚合物以大于或等于约0.01重量%至小于或等于约10重量%的量存在于所述电极中。

[0123] 方案20. 根据方案18所述的方法,其中所述电极被配置为当在电化学电池中循环时在80次循环后具有大于或等于约95%的放电容量保持。

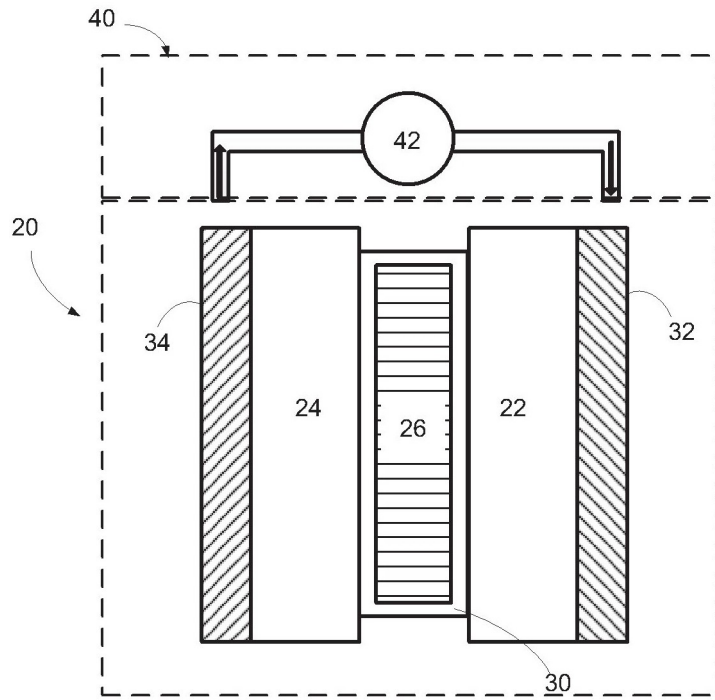


图 1

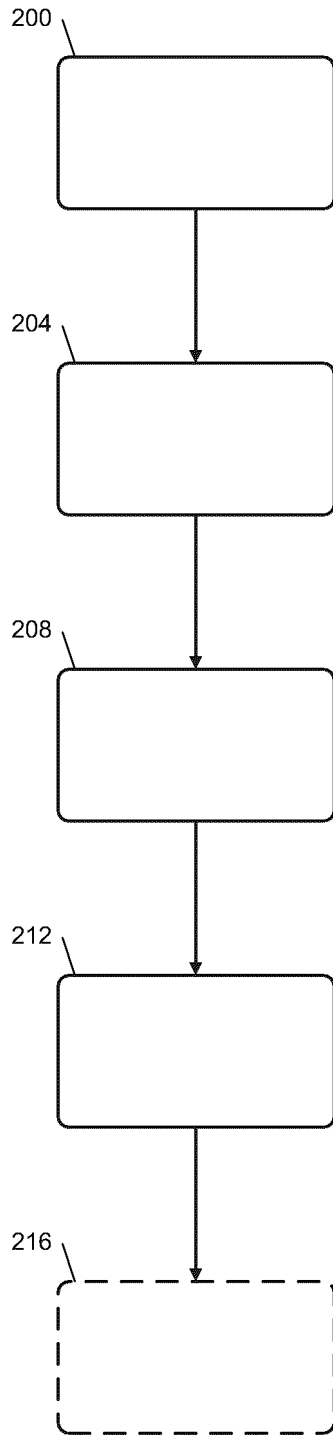


图 2

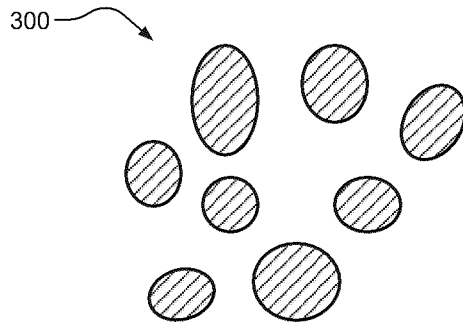


图 3A

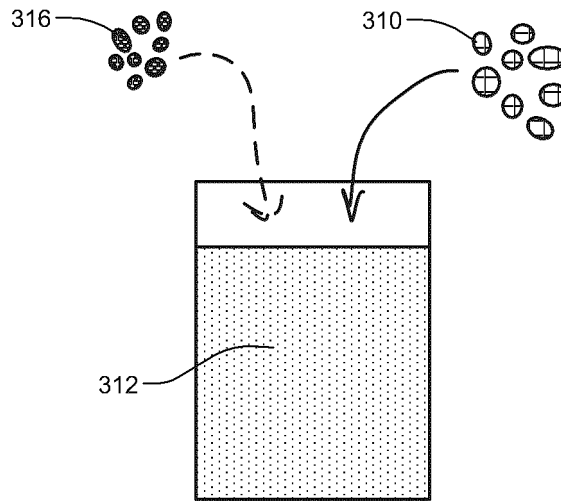


图 3B

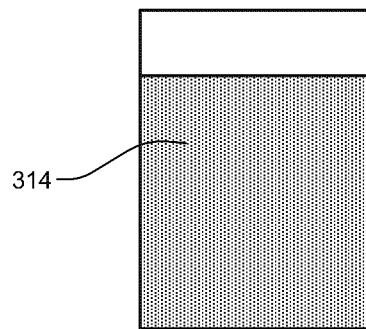


图 3C

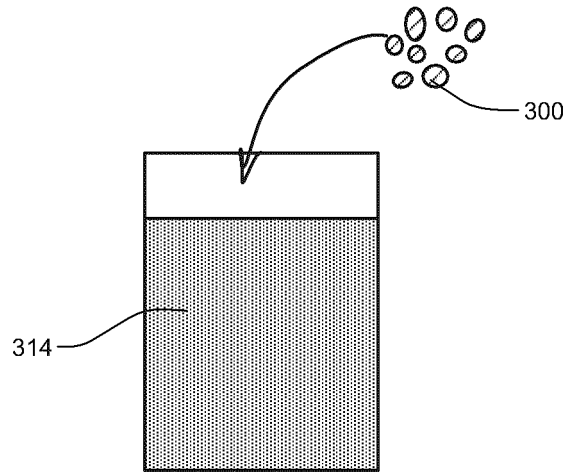


图 3D

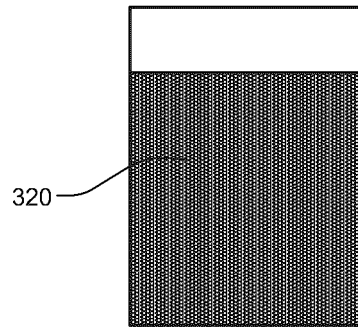


图 3E

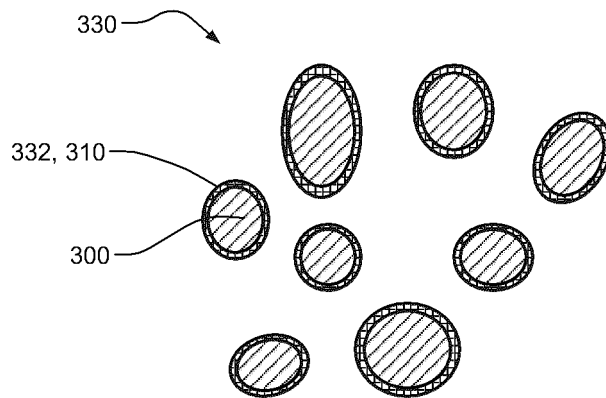


图 3F

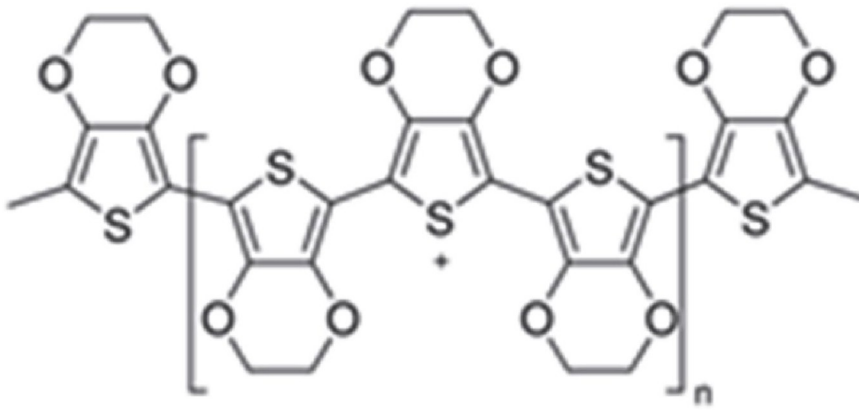


图 4A

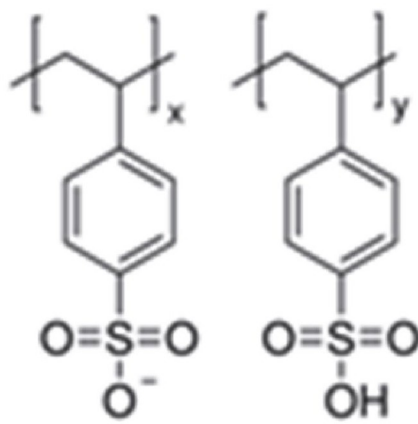


图 4B

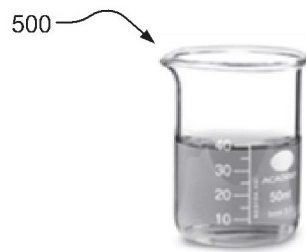


图 5A



图 5B

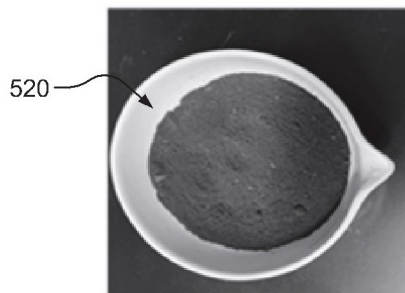


图 5C

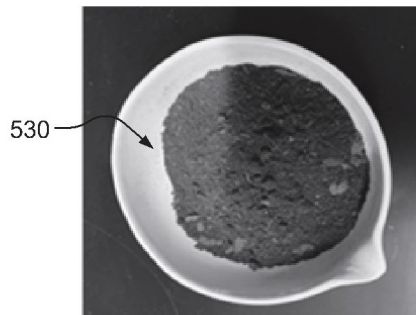


图 5D

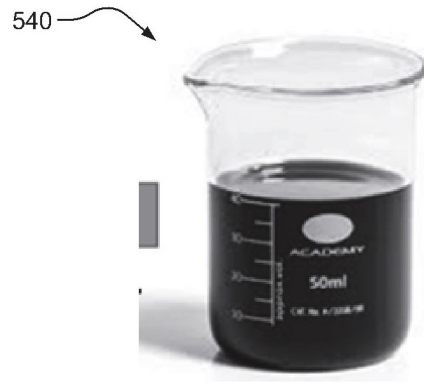


图 5E

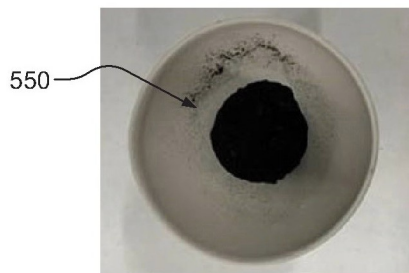


图 5F

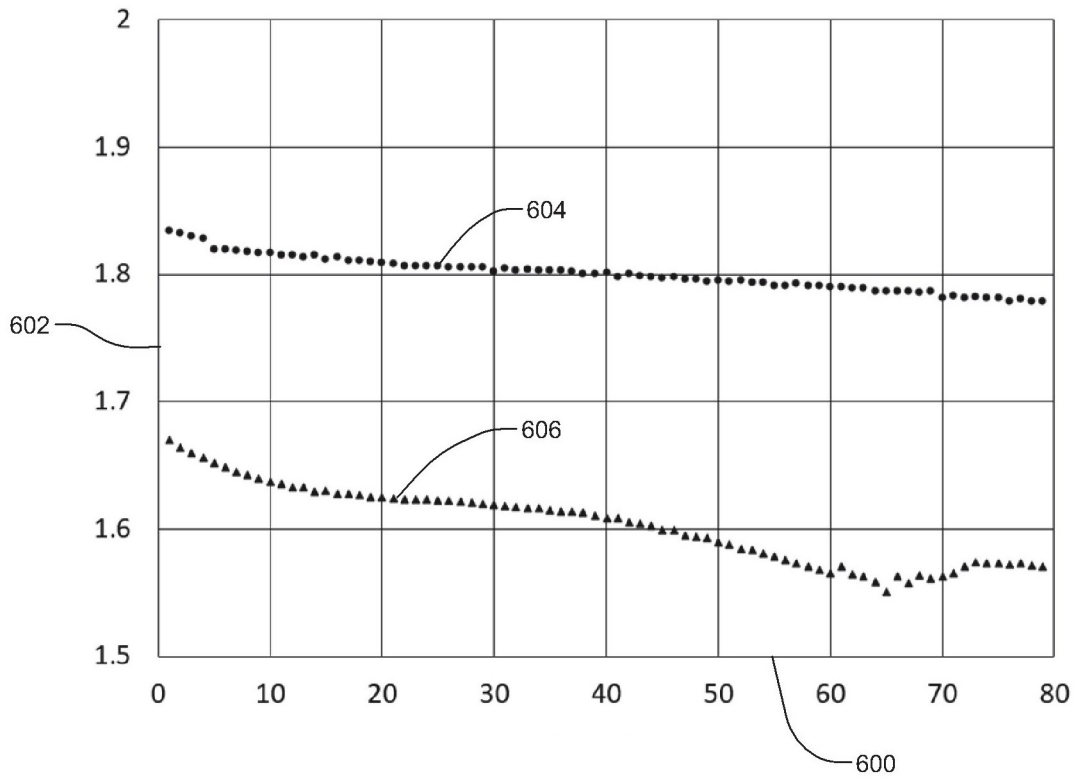


图 6A

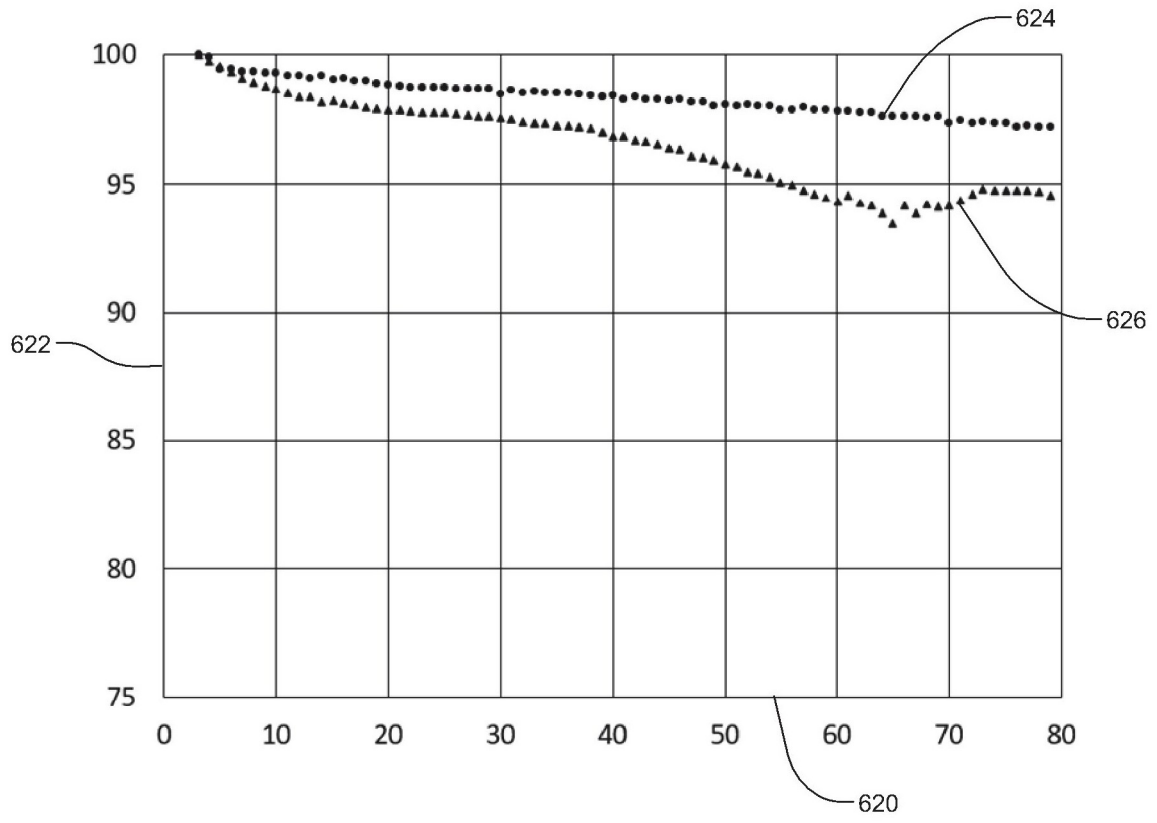


图 6B