



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117795705 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 29

(21) 申请号 202280055033.9

(22) 申请日 2022.08.12

(30) 优先权数据

3128220 2021.08.13 CA

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2022/051231 2022.08.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/015396 FR 2023.02.16

(71) 申请人 魁北克电力公司

地址 加拿大

(72) 发明人 N·德拉波特 S·柯林-马丁

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 徐国栋 林柏楠

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

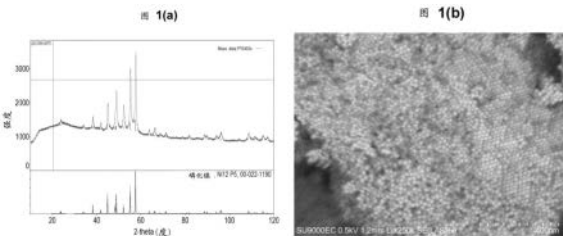
权利要求书8页 说明书27页 附图20页

(54) 发明名称

表面改性电极、制备方法和电化学用途

(57) 摘要

本技术涉及用各自厚度例如为15微米或更小的连续薄层改性电极膜的表面,其中第一薄层包含在溶剂化聚合物中的无机化合物(如陶瓷),所述无机化合物以大约1:20至大约20:1范围的无机化合物:溶剂化聚合物重量比存在于第一薄层中。还描述了包含改性电极的电化学电池以及包含它们的蓄能器。



1. 电极,其包含用第一薄层和第二薄层改性的电极膜,其中:
 - 所述电极膜包含第一和第二表面,第一表面任选经过预处理;
 - 第一薄层包含在溶剂化聚合物中的无机化合物和任选离子盐和/或增塑剂,第一薄层布置在电极膜的第一表面上并具有大约15 μm 或更小的平均厚度,第一薄层中的重量比“无机化合物:溶剂化聚合物”在大约1:20至大约20:1的范围内;和
 - 第二薄层包含溶剂化聚合物、离子盐和任选增塑剂,第二薄层布置在第一薄层上并具有大约15 μm 或更小的平均厚度;其中第一层的溶剂化聚合物与第二层的溶剂化聚合物相同或不同。
2. 根据权利要求1的电极,其中第一薄层的溶剂化聚合物是交联的,和/或第二薄层的溶剂化聚合物是交联的。
3. 根据权利要求1的电极,其中第一薄层的溶剂化聚合物是非交联的,和/或第二薄层的溶剂化聚合物是非交联的。
4. 根据权利要求1至3任一项的电极,其中所述电极膜是集流体,例如包含电子导电固体载体,如金属箔或网(如铜、镍等)、碳膜或含碳膜(如碳纸、自支撑石墨烯等)或其它包含电子导电层(如集流体印刷)的固体载体(聚合物、玻璃等)。
5. 根据权利要求1至3任一项的电极,其中所述电极膜包含金属膜,例如包含锂或含锂合金。
6. 根据权利要求5的电极,其中所述金属膜包含含有小于1000ppm(或小于0.1重量%)的杂质的锂。
7. 根据权利要求5的电极,其中所述金属膜包含锂和选自非锂的碱金属(如Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(如Mg、Ca、Sr和Ba)、稀土金属(如Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、锆、铜、银、铋、钴、锰、锌、铝、硅、锡、锑、镉、汞、铅、钼、铁、硼、铟、铊、镍和锗(例如Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni或Ge)的元素的合金。
8. 根据权利要求7的电极,其中所述合金包含至少75重量%的锂,或85重量%至99.9重量%的锂。
9. 根据权利要求1至8任一项的电极,其中所述电极膜进一步包含在第一表面上的预处理层,其与第一薄层接触。
10. 根据权利要求9的电极,其中所述预处理层包含选自以下的化合物:硅烷、膦酸酯、硼酸酯、有机盐或化合物、碳(如石墨、石墨烯等)、无机盐或化合物(如LiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄等)或不同于电极膜的金属或在表面与其形成合金的元素(如权利要求7中定义的元素)的薄层,所述预处理层具有小于5 μm 的平均厚度。
11. 根据权利要求9或10的电极,其中所述预处理层具有小于3 μm 、或小于1 μm 、或小于500nm、或小于200nm、或小于100nm、或小于50nm的平均厚度。
12. 根据权利要求1至11任一项的电极,其中所述电极膜的第一表面通过冲压进行预处理。
13. 根据权利要求1至12任一项的电极,其中所述无机化合物为粒子形式(例如球形、棒形、针形等)。
14. 根据权利要求13的电极,其中所述平均粒度可以小于1 μm 、或小于500nm、或小于300nm、或小于200nm、或在1nm至500nm之间、或在10nm至500nm之间、或在50nm至500nm之间、

或在100nm至500nm之间、或在1nm至300nm之间、或在10nm至300nm之间、或在50nm至300nm之间、或在100nm至300nm之间、或在1nm至200nm之间、或在10nm至200nm之间、或在50nm至200nm之间、或在100nm至200nm之间、或在1nm至100nm之间、或在10nm至100nm之间、或在25nm至100nm之间、或在50nm至100nm之间。

15. 根据权利要求13或14的电极,其中所述无机化合物包含陶瓷。

16. 根据权利要求13或14的电极,其中所述无机化合物选自 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、LLT0、LLZ0、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 γ - LiAlO_2 、金属/碳混合物(如 $\text{Sn}+\text{C}$ 、 $\text{Zn}+\text{C}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}+\text{C}$)、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、硫化物陶瓷(如 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)、玻璃陶瓷(如LIPON等)和其它陶瓷,及其组合。

17. 根据权利要求13至16任一项的电极,其中所述无机化合物的粒子进一步包含共价接枝在它们表面上的有机基团,例如,所述基团选自可交联基团(如包含丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等的有机基团)、芳基、环氧烷或聚(环氧烷)基团和其它有机基团或其组合,任选包含在有机基团和无机化合物粒子之间的间隔基团。

18. 根据权利要求17的电极,其中所述接枝的有机基团包含通过间隔基团连接到无机化合物粒子的聚(环氧烷)链。

19. 根据权利要求17或18的电极,其中所述间隔基团选自硅烷或卤代硅烷、膦酸酯、羧酸酯、邻苯二酚、(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、亚烷基或多亚烷基及其组合。

20. 根据权利要求13至19任一项的电极,其中所述无机化合物粒子具有小比表面积(例如小于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或小于 $40\text{m}^2/\text{g}$)。

21. 根据权利要求13至20任一项的电极,其中第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约2:5至大约4:1、或大约2:5至大约2:1、或大约1:2至大约2:1、或大约4:5至大约2:1、或大约1:1至大约2:1、或大约4:5至大约3:2的范围内。

22. 根据权利要求13至19任一项的电极,其中所述无机化合物粒子具有高比表面积(例如 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上)。

23. 根据权利要求13至19和22任一项的电极,其中第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约2:1、或大约2:5至大约2:1、大约2:5至大约6:5、或大约1:20至大约6:5、或大约2:5至大约1:1、或大约1:20至大约1:1、或大约2:5至大约4:5、或大约1:20至大约4:5的范围内。

24. 根据权利要求1至23任一项的电极,其中第一薄层的平均厚度在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

25. 根据权利要求1至24任一项的电极,其中第二薄层的平均厚度在大约50nm至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约50nm至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $2\mu\text{m}$ 之间。

26. 根据权利要求1至25任一项的电极,其中第一和第二薄层的总平均厚度在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $16\mu\text{m}$ 、或大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 的范围内。

27. 根据权利要求1至26任一项的电极,其中所述溶剂化聚合物选自线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,任选包含衍生自可交联官能(如丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等)的交联单元。

28. 根据权利要求1至27任一项的电极,其中第一和第二薄层的至少一个进一步包含增塑剂。

29. 根据权利要求28的电极,其中第一薄层和第二薄层进一步包含增塑剂。

30. 根据权利要求28或29的电极,其中所述增塑剂选自二醇二醚(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯(如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯)、内酯(如 γ -丁内酯)、己二腈、离子液体等类型的液体。

31. 根据权利要求1至30任一项的电极,第一和第二薄层的至少一个进一步包含锂盐。

32. 根据权利要求31的电极,其中第一薄层和第二薄层进一步包含锂盐。

33. 根据权利要求31或32的电极,其中所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)(LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。

34. 根据权利要求1至33任一项的电极,其进一步包含与所述电极膜的第二表面接触的集流体。

35. 电化学电池,其包含负极和正极,其中负极和正极的至少一种如权利要求1至34任一项中所定义。

36. 根据权利要求35的电化学电池,其中:

-所述负极如权利要求1至34任一项中所定义;和

-所述正极包含正极材料膜,其包含正极电化学活性材料、任选粘合剂和任选电子导电材料。

37. 根据权利要求36的电化学电池,其中所述正极电化学活性材料选自金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物。

38. 根据权利要求36的电化学电池,其中所述正极电化学活性材料是 $\text{LiM}'\text{PO}_4$,其中 M' 是Fe、Ni、Mn、Co或其组合、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$,其中 M'' 是Mn、Co、Ni或其组合(如NMC、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$,其中 $x+y+z=1$)、 $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$,其中 M''' 是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合、元素硫、元素硒、元素碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料、有机阴极活性材料(如聚酰亚胺、聚(甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶氧-4-基酯)(PTMA)、茱-3,4,

9,10-四甲酸四锂(PTCLi_4)、萘-1,4,5,8-四甲酸二酐(NTCDA)、茛-3,4,9,10-四甲酸二酐(PTCDA)、 π -共轭二羧酸盐和蒽醌),或如果彼此相容,两种或更多种这些材料的组合。

39.根据权利要求36至38任一项的电化学电池,其中所述正极电化学活性材料为任选涂覆粒子的形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

40.根据权利要求36至39任一项的电化学电池,其中所述正极材料膜包含第一和第二表面,第一表面面向负极并承载包含溶剂化聚合物和离子盐的第三薄层,第三薄层具有大约 $50\mu\text{m}$ 或更小、大约 $40\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $30\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $15\mu\text{m}$ 或更小、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $40\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间的平均厚度。

41.根据权利要求40的电化学电池,其中所述溶剂化聚合物如权利要求27中所定义。

42.根据权利要求40或41的电化学电池,其中所述盐是锂盐,例如如权利要求33中所定义。

43.根据权利要求40至42任一项的电化学电池,其中第三薄层进一步包含增塑剂,例如如权利要求30中所定义。

44.根据权利要求35至43任一项的电化学电池,所述电化学电池排除了固体聚合物电解质层的存在。

45.根据权利要求35至43任一项的电化学电池,所述电化学电池进一步包含固体电解质层,其包含聚合物和锂盐。

46.根据权利要求45的电化学电池,其中所述电解质聚合物选自线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物,并任选包含可交联单元、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚(乙二醇)、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,所述溶剂化聚合物是任选交联的。

47.根据权利要求45或46的电化学电池,其中所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)(LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。

48.根据权利要求45至47任一项的电化学电池,其中所述固体电解质进一步包含陶瓷。

49.电化学电池,其包含负极和正极,其中:

(a)所述负极包含负极膜,所述负极膜包含第一和第二表面,第一表面任选经过预处理,其中所述负极包含含有在溶剂化聚合物中的无机化合物和任选离子盐和/或增塑剂的第一薄层,第一薄层布置在负极膜的第一表面上并具有大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约20:1的范围内;和

(b)所述负极包含含有溶剂化聚合物、离子盐和任选增塑剂的第二薄层,第二薄层布置在第一薄层上并具有大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度,其中第一层的溶剂化聚合物与第二层的

溶剂化聚合物相同或不同;和/或

所述正极包含正极材料膜,其包含正极电化学活性材料、任选粘合剂和任选电子导电材料,所述正极材料膜包含第一和第二表面,第一表面面向负极并承载包含溶剂化聚合物、离子盐的第三薄层,第三薄层具有大约50 μm 或更小或大约15 μm 或更小的平均厚度;

其中所述电化学电池排除了附加固体聚合物电解质层的存在。

50.根据权利要求49的电化学电池,其包含第二薄层。

51.根据权利要求50的电化学电池,其中第二薄层的溶剂化聚合物是交联的。

52.根据权利要求50的电化学电池,其中第二薄层的溶剂化聚合物是非交联的。

53.根据权利要求49或50的电化学电池,其包含第三薄层。

54.根据权利要求53的电化学电池,其中第三薄层的溶剂化聚合物是交联的。

55.根据权利要求53的电化学电池,其中第三薄层的溶剂化聚合物是非交联的。

56.根据权利要求49至55任一项的电化学电池,其中第一薄层的溶剂化聚合物是交联的。

57.根据权利要求49至55任一项的电化学电池,其中第一薄层的溶剂化聚合物是非交联的。

58.根据权利要求49至57任一项的电化学电池,其中所述负极膜是集流体,例如包含电子导电固体载体,如金属箔或网(如铜、镍等)、碳膜或含碳膜(如碳纸、自支撑石墨烯等)或其它包含电子导电层(如集流体印刷)的固体载体(聚合物、玻璃等)。

59.根据权利要求49至57任一项的电化学电池,其中所述负极膜包含金属膜,例如包含锂或含锂合金。

60.根据权利要求59的电化学电池,其中所述金属膜包含含有小于1000ppm(或小于0.1重量%)的杂质的锂。

61.根据权利要求59的电化学电池,其中所述金属膜包含锂和选自非锂的碱金属(如Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(如Mg、Ca、Sr和Ba)、稀土金属(如Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、锆、铜、银、铋、钴、锰、锌、铝、硅、锡、锑、镉、汞、铅、钼、铁、硼、铟、铊、镍和锗(例如Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni或Ge)的元素的合金。

62.根据权利要求61的电化学电池,其中所述合金包含至少75重量%的锂,或85重量%至99.9重量%的锂。

63.根据权利要求49至62任一项的电化学电池,其中所述负极膜进一步包含在第一表面上的预处理层,其与第一薄层接触。

64.根据权利要求63的电化学电池,其中所述预处理层包含选自以下的化合物:硅烷、膦酸酯、硼酸酯、有机盐或化合物、碳(如石墨、石墨烯等)、无机盐或化合物(如LiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄等)或不同于负极膜的金属或在表面与其形成合金的元素(如权利要求55中定义的元素)的薄层,所述预处理层具有小于5 μm 的平均厚度。

65.根据权利要求57或58的电化学电池,其中所述预处理层具有小于3 μm 、或小于1 μm 、或小于500nm、或小于200nm、或小于100nm、或小于50nm的平均厚度。

66.根据权利要求49至65任一项的电化学电池,其中所述负极膜的第一表面通过冲压进行预处理。

67. 根据权利要求49至66任一项的电化学电池,其中所述无机化合物为粒子形式(例如球形、棒形、针形等)。

68. 根据权利要求67的电化学电池,其中所述粒子的平均粒度小于 $1\mu\text{m}$ 、小于 500nm 、或小于 300nm 、或小于 200nm 、或在 1nm 至 500nm 之间、或在 10nm 至 500nm 之间、或在 50nm 至 500nm 之间、或在 100nm 至 500nm 之间、或在 1nm 至 300nm 之间、或在 10nm 至 300nm 之间、或在 50nm 至 300nm 之间、或在 100nm 至 300nm 之间、或在 1nm 至 200nm 之间、或在 10nm 至 200nm 之间、或在 50nm 至 200nm 之间、或在 100nm 至 200nm 之间、或在 1nm 至 100nm 之间、或在 10nm 至 100nm 之间、或在 25nm 至 100nm 之间、或在 50nm 至 100nm 之间。

69. 根据权利要求67或68的电化学电池,其中所述无机化合物包含陶瓷。

70. 根据权利要求67或68的电化学电池,其中所述无机化合物选自 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 γ - LiAlO_2 、金属/碳混合物(如 $\text{Sn}+\text{C}$ 、 $\text{Zn}+\text{C}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}+\text{C}$)、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、硫化物陶瓷(如 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)、玻璃陶瓷(如LIPON等)和其它陶瓷,以及它们的组合。

71. 根据权利要求67至70任一项的电化学电池,其中所述无机化合物的粒子进一步包含共价接枝到它们表面上的有机基团,例如,所述基团选自可交联基团(如包含丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等的有机基团)、芳基、环氧烷或聚(环氧烷)基团和其它有机基团或其组合,任选包含在有机基团和无机化合物粒子之间的间隔基团。

72. 根据权利要求71的电化学电池,其中所述接枝的有机基团包含通过间隔基团连接到无机化合物粒子的聚(环氧烷)链。

73. 根据权利要求71或72的电化学电池,其中所述间隔基团选自硅烷或卤代硅烷、磷酸酯、羧酸酯、邻苯二酚、(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、亚烷基或多亚烷基及其组合。

74. 根据权利要求67至73任一项的电化学电池,其中所述无机化合物粒子具有小比表面积(例如小于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或小于 $40\text{m}^2/\text{g}$)。

75. 根据权利要求67至74任一项的电化学电池,其中第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约2:5至大约4:1、或大约2:5至大约2:1、或大约1:2至大约2:1、或大约4:5至大约2:1、或大约1:1至大约2:1、或大约4:5至大约3:2的范围内。

76. 根据权利要求67至73任一项的电化学电池,其中所述无机化合物粒子具有高比表面积(例如 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上)。

77. 根据权利要求67至73和76任一项的电化学电池,其中第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约2:1、或大约2:5至大约2:1、大约2:5至大约6:5、或大约1:20至大约6:5、或大约2:5至大约1:1、或大约1:20至大约1:1、或大约2:5至大约4:5、或大约1:20至大约4:5的范围内。

78. 根据权利要求49至77任一项的电化学电池,其中第一薄层的平均厚度在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

79. 根据权利要求49至78任一项的电化学电池,其中第二薄层的平均厚度在大约 50nm

至大约15 μm 之间、或在大约0.1 μm 至大约15 μm 之间、在大约0.5 μm 至大约15 μm 之间、或在大约1 μm 至大约15 μm 之间、或在大约1 μm 至大约12 μm 之间、或在大约0.5 μm 至大约10 μm 之间、或在大约1 μm 至大约10 μm 之间、或在大约2 μm 至大约8 μm 之间、或在大约2 μm 至大约7 μm 之间、或在大约2 μm 至大约5 μm 之间、或在50nm至大约5 μm 之间、或在大约0.1 μm 至大约2 μm 之间。

80. 根据权利要求49至79任一项的电化学电池,其中存在第二薄层并且第一和第二薄层的总平均厚度在大约1 μm 至大约30 μm 、或大约1 μm 至大约25 μm 、或大约5 μm 至大约25 μm 、或大约1 μm 至大约20 μm 、或大约1 μm 至大约16 μm 、或大约2 μm 至大约12 μm 、或大约3 μm 至大约15 μm 、或大约3 μm 至大约12 μm 、或大约4 μm 至大约15 μm 、或大约4 μm 至大约12 μm 的范围内。

81. 根据权利要求49至80任一项的电化学电池,其中第三薄层的平均厚度为大约40 μm 或更小、或大约30 μm 或更小、或大约15 μm 或更小、或在大约0.5 μm 至大约50 μm 之间、或在大约5 μm 至大约50 μm 之间、或在大约5 μm 至大约40 μm 之间、或在大约0.5 μm 至大约15 μm 之间、或在大约1 μm 至大约15 μm 之间、或在大约1 μm 至大约12 μm 之间、或在大约0.5 μm 至大约10 μm 之间、或在大约1 μm 至大约10 μm 之间、或在大约2 μm 至大约8 μm 之间、或在大约2 μm 至大约7 μm 之间、或在大约2 μm 至大约5 μm 之间。

82. 根据权利要求49至81任一项的电化学电池,其中存在第二薄层和第三薄层并且第一、第二和第三薄层的总平均厚度在大约3 μm 至大约60 μm 、或大约10 μm 至大约50 μm 、或大约15 μm 至大约30 μm 、或大约3 μm 至大约30 μm 、或大约3 μm 至大约25 μm 、或大约5 μm 至大约25 μm 、或大约5 μm 至大约20 μm 、或大约8 μm 至大约15 μm 、或大约8 μm 至大约12 μm 、或大约5 μm 至大约15 μm 、或大约5 μm 至大约12 μm 、或大约5 μm 至大约15 μm 、或大约9 μm 至大约15 μm 的范围内。

83. 根据权利要求49至82任一项的电化学电池,其中所述溶剂化聚合物独立地选自线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚(乙醇醇)、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,任选包含衍生自可交联官能(如丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等)的交联单元。

84. 根据权利要求49至83任一项的电化学电池,其中第一和第二薄层的至少一个进一步包含增塑剂。

85. 根据权利要求84的电化学电池,其中第一薄层和第二薄层进一步包含增塑剂。

86. 根据权利要求49至85任一项的电化学电池,其中第三薄层进一步包含增塑剂。

87. 根据权利要求84至86任一项的电化学电池,其中所述增塑剂选自二醇二醚(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯(如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯)、内酯(如 γ -丁内酯)、己二腈、离子液体等类型的液体。

88. 根据权利要求49至87任一项的电化学电池,其中第一、第二和第三薄层的至少一个进一步包含锂盐。

89. 根据权利要求88的电化学电池,其中第一、第二和第三薄层进一步包含锂盐。

90. 根据权利要求88或89的电化学电池,其中所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF₆)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO₃)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、三氟甲磺酸锂(LiSO₃CF₃) (LiTf)、氟烷

基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。

91. 根据权利要求49至90任一项的电化学电池,其中所述负极进一步包含与所述负极膜的第二表面接触的集流体。

92. 根据权利要求49至91任一项的电化学电池,其中所述正极进一步包含与所述正极材料膜的第二表面接触的集流体。

93. 根据权利要求49至92任一项的电化学电池,其中所述正极电化学活性材料选自金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物。

94. 根据权利要求49至92任一项的电化学电池,其中所述正极电化学活性材料是 $\text{LiM}'\text{PO}_4$,其中 M' 是Fe、Ni、Mn、Co或其组合、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$,其中 M'' 是Mn、Co、Ni或其组合(如 NMC 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$,其中 $x+y+z=1$)、 $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$,其中 M''' 是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合、元素硫、元素硒、元素碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料、有机阴极活性材料(如聚酰亚胺、聚(甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶氧-4-基酯)(PTMA)、茛-3,4,9,10-四甲酸四锂(PTCLi_4)、萘-1,4,5,8-四甲酸二酐(NTCDA)、茛-3,4,9,10-四甲酸二酐(PTCDA)、 π -共轭二羧酸盐和蒽醌),或如果彼此相容,两种或更多种这些材料的组合。

95. 根据权利要求49至94任一项的电化学电池,其中所述正极电化学活性材料为任选涂覆粒子的形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

96. 电化学蓄能器,其包含至少一个如权利要求34至95任一项中定义的电化学电池。

97. 根据权利要求96的电化学蓄能器,其中所述电化学蓄能器是锂电池组或锂离子电池组。

98. 如权利要求96或97中定义的电化学蓄能器在移动设备、电动汽车或混合动力汽车中或在可再生能源存储中的用途。

99. 根据权利要求98的用途,其中所述移动设备选自移动电话、照相机、平板电脑和笔记本电脑。

表面改性电极、制备方法和电化学用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请依据适用的法律要求2021年8月13日提交的加拿大专利申请No.3,128,220的优先权,其内容整体出于各种目的经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请涉及包含具有至少一个改性表面的电极材料膜的电极、它们的制造方法和包含它们的电化学电池。

技术背景

[0004] 锂离子电池组中所用的液体电解质易燃并缓慢降解以在锂膜表面或在固体电解质界面(SEI为《固体电解质界面(solid electrolyte interface)》或《固体电解质膜(solid electrolyte interphase)》)形成钝化层,其不可逆地消耗锂,这降低电池组的库仑效率。此外,锂阳极在电池组循环过程中发生显著形态变化并形成锂枝晶。由于这些通常穿过电解质迁移,它们最终造成短路。安全问题和更高能量密度的要求已促进研究开发使用聚合物或陶瓷电解质的全固态锂可充电电池组,聚合物或陶瓷电解质都对锂金属更稳定并减少锂枝晶生长。但是,这些全固态电池组中的固体界面之间的反应性损失和接触不良仍然是个问题。

[0005] 保护锂表面的一种简单和工业上更适用的方法是通过喷涂、浸涂、离心或使用所谓的刮刀法在其表面涂布聚合物或聚合物/锂盐混合物(N.Delaporte等人,Front.Mater., 2019,6,267)。所选聚合物必须在低温下对锂和离子导体稳定。在某种程度上,沉积在锂表面上的聚合物层应该与文献中通常报道的固体聚合物电解质(SPE)相似,其具有低玻璃化转变温度(T_g)以在室温下保持橡胶态并保持与液体电解质类似的锂电导率。为了适应在循环过程中的锂变形,尤其是为了避免锂枝晶的形成,该聚合物必须具有良好的柔性并且必须以高杨氏模量为特征。

[0006] 用于这种类型的保护层的聚合物的几个实例包括聚丙烯酸(PAA)(N.-W.Li等人,Angew.Chem.Int.Ed., 2018,57,1505-1509)、聚(碳酸亚乙烯酯-共-丙烯腈)(S.M.Choi等人,J.Power Sources, 2013,244,363-368)、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯(Y.M.Lee等人,J.Power Sources, 2003,119-121,964-972)、PEDOT-co-PEG共聚物(G.Ma等人,J.Mater.Chem.A, 2014,2,19355-19359和I.S.Kang等人,J.Electrochem.Soc., 2014,161(1),A53-A57)、由乙炔在锂上的直接聚合而得的聚合物(D.G.Belov等人,Synth.Met., 2006,156,745-751)、原位聚合的 α -氰基丙烯酸乙酯(Z.Hu等人,Chem.Mater., 2017,29,4682-4689)和由共聚物KynarTM2801和可固化单体1,6-己二醇二丙烯酸酯形成的聚合物(N.-S.Choi等人,Solid State Ion., 2004,172,19-24)。后一团队还研究了将离子受体并入聚合物混合物(N.-S.Choi等人,Electrochem.Comm., 2004,6,1238-1242)。

[0007] 已经对固体填料,通常陶瓷并入聚合物用于锂表面改性进行了一些研究。例如,无机填料(例如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $BaTiO_3$)已经与聚合物混合以产生杂化有机-无机复合电解质。

[0008] 通过刮刀在锂表面上施加新鲜合成的尺寸小于100nm的球形 Cu_3N 粒子和丁苯橡胶(SBR)共聚物的混合物(Y.Liu等人, Adv.Mater., 2017, 29, 1605531)。在与锂接触后, Cu_3N 转化成锂导电性高的 $\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ (LT0/Li) 电池用液体电解质组装并使用受 Cu_3N 和SBR的混合物保护的锂获得更好的电化学性能。

[0009] 已经提出沉积在锂表面上的由 Al_2O_3 粒子(1.7 μm 平均直径)和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)组成的20 μm 保护层以改进锂氧电池组的寿命(D. J. Lee等人, Electrochem. Commun., 2014, 40, 45-48)。具有这种保护层和液体电解质的 Co_3O_4 -Super P/Li电池组。Gao及其同事也研究了类似改性的锂的效果(H.K. Jing等人, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 12213-12219), 尽管重点是改进锂硫电池组。在这个实例中, 100nm Al_2O_3 球体与作为粘合剂的PVDF一起使用, 并将在DMF溶剂中制备的该混合物旋涂到锂箔上。然后用液体电解质进行电池组装。

[0010] 也提出以 Al_2O_3 作为填料(粒度为大约10nm)的25 μm 聚酰亚胺多孔层以限制锂的生长(参见Z. Peng等人, J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 2427-2432)。这种方法包括通过使锂与液体电解质中存在的添加剂(如氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI))接触而形成被称为“表层”的膜。测试了包含这种液体电解质的Cu/LiFePO₄电化学电池以证明聚酰亚胺/ Al_2O_3 层对抑制枝晶形成和电解质降解的效用。

[0011] 前三段中描述的保护层是多孔的并适合与可渗透它们的液体电解质一起使用。因此这种类型的层不适用于固体电解质, 固体电解质必须能够与电极表面(或其保护层)密切接触并允许从电解质向活性电极材料传导离子。

[0012] 概述

[0013] 根据第一个方面, 本技术涉及一种电极, 其包含用第一薄层和第二薄层改性的电极膜, 其中:

[0014] -所述电极膜包含第一和第二表面, 第一表面任选经过预处理;

[0015] -第一薄层包含在溶剂化聚合物中的无机化合物和任选离子盐和/或增塑剂, 第一薄层布置在电极膜的第一表面上并具有大约15 μm 或更小的平均厚度, 第一薄层中的重量比“无机化合物:溶剂化聚合物”在大约1:20至大约20:1的范围内;和

[0016] -第二薄层包含溶剂化聚合物、离子盐和任选增塑剂, 第二薄层布置在第一薄层上并具有大约15 μm 或更小的平均厚度;

[0017] 其中第一层的溶剂化聚合物与第二层的溶剂化聚合物相同或不同。

[0018] 在一个实施方案中, 第一薄层的溶剂化聚合物是交联的, 和/或第二薄层的溶剂化聚合物是交联的。在另一个实施方案中, 第一薄层的溶剂化聚合物是非交联的, 和/或第二薄层的溶剂化聚合物是非交联的。

[0019] 根据一个实施方案, 所述电极膜是集流体, 例如包含电子导电固体载体, 如金属箔或网(如铜、镍等)、碳膜或含碳膜(如碳纸、自支撑石墨烯等)或其它包含电子导电层(如集流体印刷)的固体载体(聚合物、玻璃等)。

[0020] 根据另一个实施方案, 所述电极膜包含金属膜, 例如包含锂(例如包含小于1000ppm(或小于0.1重量%)的杂质)或含锂合金。在一个实施方案中, 所述金属膜包含锂和选自非锂的碱金属(如Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(如Mg、Ca、Sr和Ba)、稀土金属(如Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、锆、铜、银、铋、钴、锰、锌、铝、硅、锡、锑、镉、

汞、铅、钼、铁、硼、铟、铊、镍和锆(例如Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni或Ge)的元素的合金。根据一个实施方案,所述合金包含至少75重量%的锂,或85重量%至99.9重量%的锂。

[0021] 根据进一步实施方案,所述电极膜进一步包含在第一表面上的预处理层,其与第一薄层接触。在一个实施方案中,所述预处理层包含选自以下的化合物:硅烷、磷酸酯、硼酸酯、有机盐或化合物、碳(如石墨、石墨烯等)、无机盐或化合物(如LiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄等)或不同于电极膜的金属或在表面与其形成合金的元素(如上文关于合金定义的元素)的薄层,所述预处理层具有小于5μm、或小于3μm、或小于1μm、或小于500nm、或小于200nm、或小于100nm、或小于50nm的平均厚度。在一个实施方案中,所述电极膜的第一表面通过冲压进行预处理。

[0022] 根据一个实施方案,所述无机化合物为粒子形式(例如球形、棒形、针形等)。例如,平均粒度可以小于1μm、或小于500nm、或小于300nm、或小于200nm、或在1nm至500nm之间、或在10nm至500nm之间、或在50nm至500nm之间、或在100nm至500nm之间、或在1nm至300nm之间、或在10nm至300nm之间、或在50nm至300nm之间、或在100nm至300nm之间、或在1nm至200nm之间、或在10nm至200nm之间、或在50nm至200nm之间、或在100nm至200nm之间、或在1nm至100nm之间、或在10nm至100nm之间、或在25nm至100nm之间、或在50nm至100nm之间。

[0023] 在另一个实施方案中,所述无机化合物包含陶瓷。在一个实施方案中,所述无机化合物选自Al₂O₃、Mg₂B₂O₅、Na₂O·2B₂O₃、xMgO·yB₂O₃·zH₂O、TiO₂、ZrO₂、ZnO、Ti₂O₃、SiO₂、Cr₂O₃、CeO₂、B₂O₃、B₂O、SrBi₄Ti₄O₁₅、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、Fe₂O₃、BaTiO₃、γ-LiAlO₂、金属/碳混合物(如Sn+C、Zn+C、Ni₂P+C)、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、硫化物陶瓷(如Li₇P₃S₁₁)、玻璃陶瓷(如LIPON等)和其它陶瓷,以及它们的组合。

[0024] 根据另外的实施方案,所述无机化合物的粒子进一步包含共价接枝在它们表面上的有机基团,例如,所述基团选自可交联基团(如包含丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等的有机基团)、芳基、环氧烷或聚(环氧烷)基团和其它有机基团或其组合,任选包含在有机基团和无机化合物粒子之间的间隔基团。在一个实施方案中,接枝的有机基团包含通过间隔基团连接到无机化合物粒子的聚(环氧烷)链。在另一个实施方案中,间隔基团选自硅烷或卤代硅烷、磷酸酯、羧酸酯、邻苯二酚、(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、亚烷基或多亚烷基及其组合。

[0025] 根据一个实施方案,所述无机化合物粒子具有小比表面积(例如小于80m²/g或小于40m²/g)。根据另一个实施方案,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约2:5至大约4:1、或大约2:5至大约2:1、或大约1:2至大约2:1、或大约4:5至大约2:1、或大约1:1至大约2:1、或大约4:5至大约3:2的范围内。在再一个实施方案中,所述无机化合物粒子具有高比表面积(例如80m²/g以上或120m²/g以上)。在再一个实施方案中,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约2:1、或大约2:5至大约2:1、或大约2:5至大约6:5、或大约1:20至大约6:5、或大约2:5至大约1:1、或大约1:20至大约1:1、或大约2:5至大约4:5、或大约1:20至大约4:5的范围内。

[0026] 根据另外的实施方案,第一薄层的平均厚度在大约0.5μm至大约15μm之间、或在大约1μm至大约15μm之间、或在大约1μm至大约12μm之间、或在大约0.5μm至大约10μm之间、或在大约1μm至大约10μm之间、或在大约2μm至大约8μm之间、或在大约2μm至大约7μm之间、或

在 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。根据另一个实施方案,第二薄层的平均厚度在大约 50nm 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 50nm 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $2\mu\text{m}$ 之间。在再一个实施方案中,第一和第二薄层的总平均厚度在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $16\mu\text{m}$ 、或大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 的范围内。

[0027] 根据另一个实施方案,所述溶剂化聚合物独立地选自线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,任选包含衍生自可交联官能(如丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等)的交联单元。

[0028] 根据一个优选实施方案,第一和第二薄层的至少一个进一步包含增塑剂,例如,第一薄层和第二薄层进一步包含增塑剂。在一个实施方案中,增塑剂选自二醇二醚(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯(如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯)、内酯(如 γ -丁内酯)、己二腈、离子液体等类型的液体。

[0029] 根据进一步实施方案,第一和第二薄层的至少一个进一步包含锂盐。在一个实施方案中,第一薄层和第二薄层进一步包含锂盐。在另一个实施方案中,锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)(LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。

[0030] 根据第一个方面的另一实施方案,所述电极进一步包含与所述电极膜的第二表面接触的集流体。

[0031] 根据第二个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极和正极,其中负极和正极的至少一种如上文定义。在一个实施方案中,负极如上文定义,且正极包含正极材料膜,其包含正极电化学活性材料、任选粘合剂和任选电子导电材料。

[0032] 根据一个实施方案,正极电化学活性材料选自金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物。在另一个实施方案中,正极电化学活性材料是 $\text{LiM}'\text{PO}_4$,其中 M' 是Fe、Ni、Mn、Co或其组合、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$,其中 M'' 是Mn、Co、Ni或其组合(如NMC、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$,其中 $x+y+z=1$)、 $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (其中 M''' 是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、元素碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料、有机阴极活性材料(如聚酰亚胺、聚(甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶氧-4-基酯)(PTMA)、花-3,4,9,10-四甲酸四锂(PTCLi_4)、萘-1,4,5,8-四甲酸二酐(NTCDA)、花-3,4,9,10-四甲酸二酐(PTCDA)、 π -共轭二羧酸盐和蒽醌),或如果彼此相容,两种或更多种这些材料的组合。

[0033] 在另一个实施方案中,正极电化学活性材料为任选涂覆粒子的形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

[0034] 在进一步实施方案中,正极材料膜包含第一和第二表面,第一表面面向负极并承载包含溶剂化聚合物和离子盐的第三薄层,第三薄层具有大约50 μm 或更小、大约40 μm 或更小、或大约30 μm 或更小、或大约15 μm 或更小、或在大约0.5 μm 至大约50 μm 之间、或在大约5 μm 至大约50 μm 之间、或在大约5 μm 至大约40 μm 之间、或在大约0.5 μm 至大约15 μm 之间、或在大约1 μm 至大约15 μm 之间、或在大约1 μm 至大约12 μm 之间、或在大约0.5 μm 至大约10 μm 之间、或在大约1 μm 至大约10 μm 之间、或在大约2 μm 至大约8 μm 之间、或在大约2 μm 至大约7 μm 之间、或在大约2 μm 至大约5 μm 之间的平均厚度。在一个实施方案中,所述溶剂化聚合物如上文定义。在另一个实施方案中,所述盐是锂盐,例如如上文定义。根据另一个实施方案,第三薄层进一步包含增塑剂,例如如上文定义。

[0035] 根据第二个方面的一个实施方案,所述电化学电池排除了固体聚合物电解质层的存在。

[0036] 根据第二个方面的替代性实施方案,所述电化学电池进一步包含固体电解质层,其包含聚合物和锂盐。在一个实施方案中,所述电解质聚合物选自线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物,并任选包含可交联单元)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚(乙烯醇)、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,所述溶剂化聚合物是任选交联的。

[0037] 在另一个实施方案中,所述固体电解质层的锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3) (LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。

[0038] 根据另一个实施方案,所述固体电解质进一步包含陶瓷。

[0039] 根据第三个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极和正极,其中:

[0040] (a)所述负极包含负极膜,所述负极膜包含第一和第二表面,第一表面任选经过预处理,其中所述负极包含含有在溶剂化聚合物中的无机化合物和任选离子盐和/或增塑剂的第一薄层,第一薄层布置在负极膜的第一表面上并具有大约15 μm 或更小的平均厚度,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约20:1的范围内;和

[0041] (b)所述负极包含含有溶剂化聚合物、离子盐和任选增塑剂的第二薄层,第二薄层布置在第一薄层上并具有大约15 μm 或更小的平均厚度,其中第一层的溶剂化聚合物与第二层的溶剂化聚合物相同或不同;和/或

[0042] 所述正极包含正极材料膜,其包含正极电化学活性材料、任选粘合剂和任选电子导电材料,所述正极材料膜包含第一和第二表面,第一表面面向负极并承载包含溶剂化聚合物、离子盐的第三薄层,第三薄层具有大约50 μm 或更小的平均厚度;

[0043] 其中所述电化学电池排除了附加固体聚合物电解质层的存在。

[0044] 根据一个实施方案,所述电化学电池包含第二薄层,第二薄层的溶剂化聚合物是

交联的或非交联的。根据另一个实施方案,所述电化学电池包含第三薄层,第三薄层的溶剂化聚合物是交联的或非交联的。根据一个实例,所述电化学电池包含第二薄层和第三薄层。

[0045] 在一个实施方案中,第一薄层的溶剂化聚合物是交联的。在一个替代性实施方案中,第一薄层的溶剂化聚合物是非交联的。

[0046] 根据一个实施方案,所述负极膜是集流体,例如包含电子导电固体载体,如金属箔或网(如铜、镍等)、碳膜或含碳膜(如碳纸、自支撑石墨烯等)或其它包含电子导电层(如集流体印刷)的固体载体(聚合物、玻璃等)。

[0047] 根据另一个实施方案,所述负极膜包含金属膜,例如包含锂或含锂合金。根据一个实施方案,所述金属膜包含含有小于1000ppm(或小于0.1重量%)的杂质的锂。根据另一个实施方案,所述金属膜包含锂和选自非锂的碱金属(如Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(如Mg、Ca、Sr和Ba)、稀土金属(如Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、锆、铜、银、铋、钴、锰、锌、铝、硅、锡、锑、镉、汞、铅、钼、铁、硼、铟、铊、镍和锗(例如Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni或Ge)的元素的合金,例如所述合金可以包含至少75重量%的锂或85重量%至99.9重量%的锂。

[0048] 在一个实施方案中,所述负极膜进一步包含在第一表面上的预处理层,其与第一薄层接触。根据一个实施方案,所述预处理层包含选自以下的化合物:硅烷、膦酸酯、硼酸酯、有机盐或化合物、碳(如石墨、石墨烯等)、无机盐或化合物(如LiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄等)或不同于金属膜的金属或在表面与其形成合金的元素(如上文定义的元素)的薄层,所述预处理层具有小于5μm、或小于3μm、或小于1μm、或小于500nm、或小于200nm、或小于100nm、或小于50nm的平均厚度。在另一个实施方案中,所述负极膜的第一表面通过冲压进行预处理。

[0049] 在另一个实施方案中,所述无机化合物为粒子形式(例如球形、棒形、针形等),例如平均粒度小于1μm、小于500nm、或小于300nm、或小于200nm、或在1nm至500nm之间、或在10nm至500nm之间、或在50nm至500nm之间、或在100nm至500nm之间、或在1nm至300nm之间、或在10nm至300nm之间、或在50nm至300nm之间、或在100nm至300nm之间、或在1nm至200nm之间、或在10nm至200nm之间、或在50nm至200nm之间、或在100nm至200nm之间、或在1nm至100nm之间、或在10nm至100nm之间、或在25nm至100nm之间、或在50nm至100nm之间。

[0050] 根据一个实施方案,所述无机化合物包含陶瓷。根据另一个实施方案,所述无机化合物选自Al₂O₃、Mg₂B₂O₅、Na₂O·2B₂O₃·xMgO·yB₂O₃·zH₂O、TiO₂、ZrO₂、ZnO、Ti₂O₃、SiO₂、Cr₂O₃、CeO₂、B₂O₃、B₂O、SrBi₄Ti₄O₁₅、LLT0、LLZO、LAGP、LATP、Fe₂O₃、BaTiO₃、γ-LiAlO₂、金属/碳混合物(如Sn+C、Zn+C、Ni₂P+C)、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、硫化物陶瓷(如Li₇P₃S₁₁)、玻璃陶瓷(如LIPON等)和其它陶瓷,以及它们的组合。

[0051] 在另一个实施方案中,所述无机化合物的粒子进一步包含共价接枝到它们表面上的有机基团,例如,所述基团选自可交联基团(如包含丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等的有机基团)、芳基、环氧烷或聚(环氧烷)基团和其它有机基团或其组合,任选包含在有机基团和无机化合物粒子之间的间隔基团。在一个实施方案中,接枝的有机基团包含通过间隔基团连接到无机化合物粒子的聚(环氧烷)链。例如,间隔基团可以选自硅烷或卤代硅烷、膦酸酯、羧酸酯、邻苯二酚、(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、亚烷基或多亚烷基及其组合。

[0052] 根据一个实施方案,所述无机化合物粒子具有小比表面积(例如小于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或小于 $40\text{m}^2/\text{g}$)。根据另一个实施方案,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约2:5至大约4:1、或大约2:5至大约2:1、或大约1:2至大约2:1、或大约4:5至大约2:1、或大约1:1至大约2:1、或大约4:5至大约3:2的范围内。在另一个实施方案中,所述无机化合物粒子具有高比表面积(例如 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上)。在再一个实施方案中,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约2:1、或大约2:5至大约2:1、大约2:5至大约6:5、或大约1:20至大约6:5、或大约2:5至大约1:1、或大约1:20至大约1:1、或大约2:5至大约4:5、或大约1:20至大约4:5的范围内。

[0053] 根据一个实施方案,第一薄层的平均厚度在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0054] 根据另一个实施方案,第二薄层的平均厚度在大约 50nm 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在 50nm 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $2\mu\text{m}$ 之间。

[0055] 根据再一个实施方案,存在第二薄层并且第一和第二薄层的总平均厚度在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $16\mu\text{m}$ 、或大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 的范围内。

[0056] 在一个实施方案中,第三薄层的平均厚度为大约 $40\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $30\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $15\mu\text{m}$ 或更小、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $40\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0057] 在再一个实施方案中,存在第二薄层和第三薄层并且第一、第二和第三薄层的总平均厚度在大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $60\mu\text{m}$ 、或大约 $10\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 、或大约 $15\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $8\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $8\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $9\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0058] 根据一个实施方案,所述溶剂化聚合物独立地选自线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚(乙烯醇)、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,任选包含衍生自可交联官能(如丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等)的交联单元。

[0059] 根据另一个实施方案,第一和第二薄层的至少一个进一步包含增塑剂,或第一薄层和第二薄层进一步包含增塑剂,和/或第三薄层进一步包含增塑剂。在一个实施方案中,

增塑剂选自二醇二醚(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯(如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯)、内酯(如 γ -丁内酯)、己二腈、离子液体等类型的液体。

[0060] 根据进一步实施方案,第一、第二和第三薄层的至少一个进一步包含锂盐,或第一、第二和第三薄层进一步包含锂盐。在一个实施方案中,锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3) (LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)及其组合。

[0061] 根据再一个实施方案,所述负极进一步包含与所述负极膜的第二表面接触的集流体。在一个实施方案中,所述正极进一步包含与所述正极材料膜的第二表面接触的集流体。

[0062] 根据一个实施方案,正极电化学活性材料选自金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物。在另一个实施方案中,正极电化学活性材料是 $\text{LiM}'\text{PO}_4$,其中 M' 是Fe、Ni、Mn、Co或其组合、 LiV_3O_8 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{F}$ 、 LiV_2O_5 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$,其中 M'' 是Mn、Co、Ni或其组合(如 NMC 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$,其中 $x+y+z=1$)、 $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ (其中 M''' 是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、元素碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料、有机阴极活性材料(如聚酰亚胺、聚(甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶氧-4-基酯)(PTMA)、茛-3,4,9,10-四甲酸四锂(PTCLi_4)、茛-1,4,5,8-四甲酸二酐(NTCDA)、茛-3,4,9,10-四甲酸二酐(PTCDA)、 π -共轭二羧酸盐和蒽醌),或如果彼此相容,两种或更多种这些材料的组合。在另一个实施方案中,正极电化学活性材料为任选涂覆粒子的形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

[0063] 根据第四个方面,本技术涉及一种电化学蓄能器,其包含至少一个如上文定义的电化学电池。根据一个实施方案,所述电化学蓄能器是锂电池组或锂离子电池组。

[0064] 根据第五个方面,本技术涉及如上文定义的电化学蓄能器在移动设备、电动汽车或混合动力汽车中或在可再生能源存储中的用途。根据一个实施方案,所述移动设备选自移动电话、照相机、平板电脑和笔记本电脑。

[0065] 附图简述

[0066] 图1显示根据实施例1(a)获得的 Ni_2P 粉末(Ni_{12}P_5 相)的(a)R-射线衍射图和(b)扫描显微镜图像。

[0067] 图2显示根据实施例1(b)的(a) Al_2O_3 (—)和 Al_2O_3 -聚合物(---)的热重曲线,和(b)具有聚合物1+ Al_2O_3 陶瓷-聚合物的 $1\mu\text{m}$ 薄层的锂带的照片。

[0068] 图3显示实施例2(a)中描述的聚合物膜A1至A5在不锈钢上在 20°C 至 80°C 之间的电导率测量。

[0069] 图4示意性图解各种电池配置,其包含在阳极上的聚合物+无机化合物层和(a)聚合物电解质;(b)在阴极上的聚合物层和聚合物电解质;(c)在聚合物+无机化合物层上的不含无机化合物的第二层和聚合物电解质;(d)在聚合物+无机化合物层上的不含无机化合物的第二层(无聚合物电解质);(e)在阴极上的聚合物层(无聚合物电解质);(f)在聚合物+无机化合物层上的不含无机化合物的第二层、在阴极上的聚合物层(无聚合物电解质)。

[0070] 图5显示(a)用无改性的锂(参比)和根据实施例3(a)的具有层B1(i)至B3(i)的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/6下获得的恒电流循环的结果(在C/6下每20个循环,在C/12下2个循环);和(b)表示相同电池组在循环过程中的容量下降。

[0071] 图6显示(a)用无改性的锂(参比)和根据实施例3(b)的具有层B1至B3的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/6下获得的恒电流循环的结果(在C/6下每20个循环,在C/12下2个循环);和(b)表示相同电池组在循环过程中的容量下降。

[0072] 图7显示(a)用无改性的锂(参比)和根据实施例3(c)的具有层B1至B3的锂(固体百分比为17%、21%和24%)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/6下获得的恒电流循环的结果(在C/6下每20个循环,在C/12下2个循环);和(b)表示相同电池组在循环过程中的容量下降。

[0073] 图8显示关于用无改性的锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层的锂(根据实施例3(d)的C1电池)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率的数据。图形显示C1电池组的组装。

[0074] 图9显示关于用无改性的锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层的锂和具有聚合物的2或4μm层的LFP阴极(根据实施例3(d)的C2-a和C2-b电池)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率的数据。图形显示C2-a和C2-b电池的组装。

[0075] 图10显示关于用无改性的锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层和聚合物1的第二4μm层的锂(根据实施例3(d)的C3电池)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率的数据。图形显示C3电池的组装。

[0076] 图11显示关于用未改性的锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层和聚合物1的第二9或12μm层而没有聚合物电解质的锂(根据实施例3(d)的C4-a和C4-b电池组)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率的数据。图形显示C4-a和C4-b电池的组装。

[0077] 图12显示关于用未改性的锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层的锂和具有5、8或11μm聚合物层的LFP阴极而没有聚合物电解质(根据实施例3(d)的C5-a、C5-b和C-5-c电池)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率的数据。图形显示C5-a、C5-b和C-5-c电池的组装。

[0078] 图13显示关于用未改性的锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层的锂和聚合物1的第二3或4μm层以及具有4μm聚合物层的LFP阴极而没有聚合物电解质(根据实施例3(d)的C6-a和C6-b电池)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率的数据。图形显示C6-a和C6-b电池的组装。

[0079] 图14显示用无改性的锂(参比)、然后用根据实施例3(e)的具有聚合物1+30%Ni₂P和17%碳的5μm层的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的恒电流循环。

[0080] 图15显示关于用未改性的锂组装的两个LFP/聚合物电解质/Li电池组(参比)和如实施例4中所述的两个C7电池组在50℃和C/3下的恒电流循环过程中获得的(a)循环稳定性(放电容量)、(b)平均电压和(c)库仑效率的数据。

[0081] 图16显示关于用未改性的锂组装的两个LFP/聚合物电解质/Li电池组(参比)和如

实施例4中所述的三个C8电池组在50℃和C/3下的恒电流循环过程中获得的(a)循环稳定性(放电容量)和(b)库仑效率的数据。

[0082] 图17显示关于用未改性的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组(参比)和如实施例4中所述的两个C9电池组在50℃下以C/6至1C的速度循环过程中获得的(a)放电容量和(b)库仑效率的数据。

[0083] 图18显示用无改性的锂(参比)和用根据实施例5用(a)无机分子(PCl_3)和(b)薄金属层(Zn)改性的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃下在C/3(a)和C/6(b)下获得的恒电流循环。

[0084] 图19显示根据实施例5已经接受(a) PCl_3 处理和(b) PCl_3 处理然后沉积聚合物1+ Al_2O_3 -聚合物的锂带的照片。

[0085] 详述

[0086] 本文使用的所有技术和科学术语和措辞具有如本技术领域的技术人员通常理解的相同含义。尽管如此,下面提供所用的一些术语和措辞的定义。

[0087] 当在本文中使用术语“大约”时,其是指近似、在左右和在附近。当关于数值使用术语“大约”时,其可修饰该数值,例如在其标称值以上和以下变动10%。这一术语也可虑及例如测量装置特有的实验误差或数值的四舍五入。

[0088] 当在本申请中提到数值范围时,除非另行规定,该范围的下限和上限始终包括在该定义中。例如,除非另行指明,“在x至y之间”或“从x至y”是指包括界限x和y的范围。例如,范围“在1至50之间”包括数值1和50。

[0089] 本文所述的化学结构根据该领域的惯例绘制。此外,当绘制的原子,如碳原子看起来包括未满足的化合价时,推定通过一个或多个氢原子满足该化合价,即使没有明确画出它们。

[0090] 本文所用的术语“烷基”是指具有1至20个碳原子的饱和烃基,包括直链或支链烷基。烷基的非限制性实例可包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基和类似物。类似地,“亚烷基”是指位于两个其它基团之间的烷基。亚烷基的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基等。术语“ C_1 - C_n 烷基”和“ C_1 - C_n 亚烷基”是指具有1至“n”个碳原子的烷基或亚烷基。

[0091] 本文因此描述了电极膜的表面改性以及包含这种改性电极膜的电极。更具体地,通过各自为大约15 μm 或更小厚度的至少两个薄层的堆叠改性电极膜的表面。

[0092] 根据一个实例,这种电极膜可由金属膜组成,例如包含碱金属(如锂)或主要含碱金属(如锂)的合金。

[0093] 根据另一个实例,该电极膜是集流体,例如包含电子导电固体载体,如金属箔或网(如铜、镍等)、碳膜或含碳膜(如碳纸、自支撑石墨烯等)或另一包含电子导电层(如集流体印刷)的固体载体(聚合物、玻璃等)。这可以例如在首次充电和放电循环过程中被锂化。这种锂化过程随后通常在电子导电固体载体的表面上或在网格的网眼内或在预处理层内发生,在任一情况下锂化在与第一薄层接触的电子导电固体载体的表面上发生。

[0094] 在这种情况下,表面改性是指施加连续两个离子导电薄层,其充当对枝晶形成的阻隔但基本不与电极膜的表面反应,薄层元素主要是非反应性的。

[0095] 通过在其表面之一上施加第一薄层而将电极膜的表面改性,所述第一薄层包含在

溶剂化聚合物中的无机化合物,任选包括离子盐和/或增塑剂。第一薄层具有大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度。无机化合物以大约1:20至大约20:1的第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”的重量比存在于第一薄层中。第一层中的溶剂化聚合物可以是交联的或非交联的。第二薄层包含溶剂化聚合物、离子盐和任选增塑剂,第二薄层布置在第一薄层上并具有大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度。第一层的溶剂化聚合物与第二层的溶剂化聚合物相同或不同。

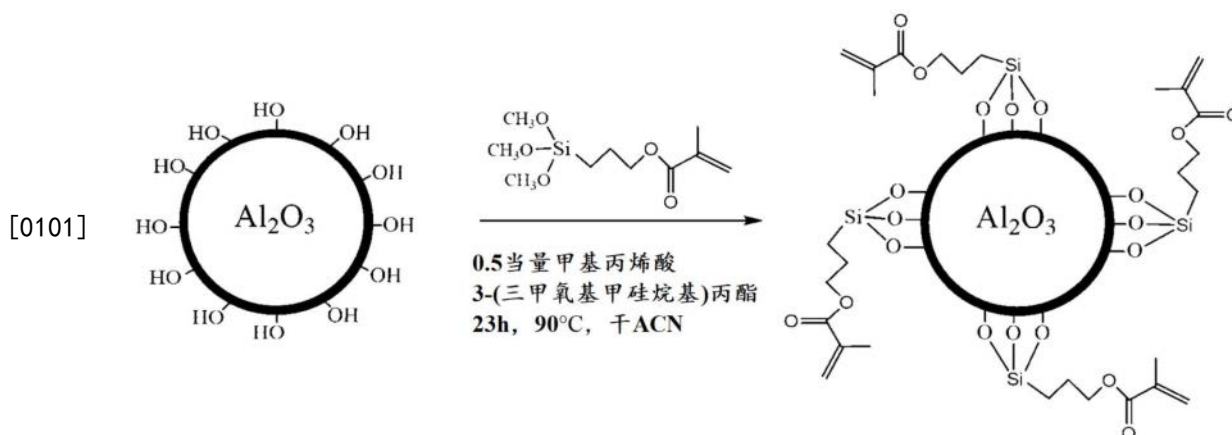
[0096] 该无机化合物优选为粒子形式(例如球形、棒形、针形等)。平均粒度优选为纳米级,例如小于 $1\mu\text{m}$ 、小于 500nm 、或小于 300nm 、或小于 200nm 、或在 1nm 至 500nm 之间、或在 10nm 至 500nm 之间、或在 50nm 至 500nm 之间、或在 100nm 至 500nm 之间、或在 1nm 至 300nm 之间、或在 10nm 至 300nm 之间、或在 50nm 至 300nm 之间、或在 100nm 至 300nm 之间、或在 1nm 至 200nm 之间、或在 10nm 至 200nm 之间、或在 50nm 至 200nm 之间、或在 100nm 至 200nm 之间、或在 1nm 至 100nm 之间、或在 10nm 至 100nm 之间、或在 25nm 至 100nm 之间、或在 50nm 至 100nm 之间。

[0097] 无机化合物的非限制性实例包括化合物 Al_2O_3 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $x\text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 B_2O 、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、LLTO、LLZO、LAGP、LATP、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 、金属/碳混合物(如 $\text{Sn}+\text{C}$ 、 $\text{Zn}+\text{C}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}+\text{C}$)、分子筛或沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、硫化物陶瓷(如 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$)、玻璃陶瓷(如LIPON等)和其它陶瓷,以及它们的组合。

[0098] 无机化合物粒子的表面也可通过共价接枝到它们表面上的有机基团改性。例如,该基团可选自可交联基团(如包含丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等的有机基团)、芳基、环氧烷或聚(环氧烷)基团和其它有机基团,或它们的组合之一,任选包括在有机基团和无机化合物粒子之间的间隔基团。

[0099] 根据另一些实例,可交联基团可包含硅烷或卤代硅烷、膦酸酯、羧酸酯、邻苯二酚、(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯、亚烷基或多亚烷基官能及其组合。方案1显示包含甲基丙烯酸丙酯基团的硅烷的接枝方法的一个实例

[0100] 方案1



[0102] 在这一实例中,存在于丙基硅烷官能团上的甲基丙烯酸酯基团然后可以与相容基团反应,以例如形成聚合物链,如聚醚。这种类型的反应的一个实例显示在下面的方案3中。

[0103] 在一些情况下,无机化合物粒子具有小比表面积(例如小于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或小于 $40\text{m}^2/\text{g}$)。无机化合物在第一薄层中的浓度可随之相对较高。例如,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比可以在大约2:5至大约4:1、或大约2:5至大约2:1、或大约1:2至大约2:1、或大约4:5至大约2:1、或大约1:1至大约2:1、或大约4:5至大约3:2的范围内。

[0104] 在另一些情况下,无机化合物粒子具有高比表面积(例如 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以上)。无机化合物的较大孔隙率可随之需要大量的聚合物,且无机化合物在第一薄层中的浓度较低。例如,第一薄层中的“无机化合物:溶剂化聚合物”重量比可随之在大约1:20至大约2:1、或大约2:5至大约2:1、或大约2:5至大约6:5、或大约1:20至大约6:5、或大约2:5至大约1:1、或大约1:20至大约1:1、或大约2:5至大约4:5、或大约1:20至大约4:5的范围内。

[0105] 如上所述,第一和第二薄层的平均厚度使得其被视为电极表面的改性而非电解质层。如上文提到,第一和第二薄层的平均厚度分别小于 $15\mu\text{m}$ 。

[0106] 例如,对于第一薄层,平均厚度可以在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0107] 对于第二薄层,其平均厚度可以在大约 50nm 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 50nm 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $2\mu\text{m}$ 之间。

[0108] 例如,第一和第二薄层的总平均厚度可以在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $16\mu\text{m}$ 、或大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 的范围内。

[0109] 存在于第一和/或第二层中的聚合物独立地选自包含离子溶剂化单元,特别是锂离子的聚合物。溶剂化聚合物的实例包括线性或支化聚醚聚合物(例如PEO、PPO或EO/PO共聚物)、聚(二甲基硅氧烷)、聚(碳酸亚烷基酯)、聚(亚烷基砜)、聚(亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)及其共聚物,任选包含衍生自可交联官能(如丙烯酸酯官能、甲基丙烯酸酯官能、乙烯基官能、缩水甘油基官能、巯基官能等)的交联单元。

[0110] 根据一些实例,第一和第二薄层的至少一个进一步包含增塑剂。第一薄层和第二薄层可以各自包含增塑剂。在一些替代方案中,仅第一薄层进一步包含增塑剂。所用的增塑剂是通常已知与电化学电池和循环条件相容的那些。它们通常包括具有相对较高沸点的有机液体。增塑剂的非限制性实例包括二醇二醚(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯(如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯)、内酯(如 γ -丁内酯)、己二腈、离子液体等类型的液体。

[0111] 根据一个优选实例,第一和第二薄层的至少一个进一步包含锂盐,例如,这两个层可以都包含锂盐。锂盐的非限制性实例包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO_3)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiSO_3CF_3)(LiTf)、氟烷基磷酸锂 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ (LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]$ (LiTFAB)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]$ (LBBB)或其中两种或更多种的组合。

[0112] 如上文提到,该电极膜可包含金属膜,其优选是锂或含锂合金的膜,任选在集流体上。当金属膜是锂膜时,其由含有小于1000ppm(或小于0.1重量%)的杂质的锂组成。或者,锂合金可包含至少75重量%的锂,或85重量%至99.9重量%的锂。该合金可随之包含选自非锂的碱金属(如Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(如Mg、Ca、Sr和Ba)、稀土金属(如Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、锆、铜、银、铋、钴、锰、锌、铝、硅、锡、锑、镉、汞、铅、钼、铁、硼、铟、铊、镍和锗(例如Zr、Cu、Ag、Bi、Co、Zn、Al、Si、Sn、Sb、Cd、Hg、Pb、Mn、B、In、Tl、Ni或Ge)的元素。

[0113] 该电极膜还可进一步包含在第一表面上的预处理层,其与第一薄层接触。例如,该预处理层包含选自以下的化合物:硅烷、膦酸酯、硼酸酯、有机盐或化合物、碳(如石墨、石墨烯等)、无机盐或化合物(如LiF、Li₃N、Li₃P、LiNO₃、Li₃PO₄等)、或不同于电极膜的金属或在表面与其形成合金的元素(例如,如上文关于合金定义的元素)的薄层,所述预处理层具有小于1μm、或小于500nm、或小于200nm、或小于100nm、或小于50nm的平均厚度。该预处理层通常通过使用已知方法使电极膜的第一表面与有机或无机化合物接触制成。例如,使锂膜与PCl₃接触通常产生Li₃P和/或Li₃PO₄。类似地,与电极膜的金属不同的金属元素(例如选自上文定义的元素)的粉末或极薄膜的施加可以产生薄合金层。

[0114] 例如,在添加第一薄层之前在电极膜上形成预处理层。也可以在施加第一薄层之前处理电极膜的表面,例如通过冲压。

[0115] 在另一个实例中,该电极包含与所述电极膜的第二表面接触的集流体。

[0116] 还设想了包含本表面改性电极的电化学电池。例如,这样的电化学电池包含负极和正极,其中负极和正极的至少一种如本文定义,并且可以例如显示在图4(c)、(d)和(f)中。根据一个优选实例中,负极如本文定义并且包含如上文定义的电极膜;正极包含正极材料膜,其包含正极电化学活性材料、任选粘合剂和任选电子导电材料。

[0117] 例如,正极电化学活性材料可选自金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物,以及其它材料,如元素硫、硒或碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料。正极电化学活性材料的实例包含LiM'PO₄,其中M'是Fe、Ni、Mn、Co或其组合、LiV₃O₈、V₂O₅F、LiV₂O₅、LiMn₂O₄、LiM''O₂,其中M''是Mn、Co、Ni或其组合(如NMC、LiMn_xCo_yNi_zO₂,其中x+y+z=1)、Li(NiM''')O₂(其中M'''是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr或其组合)、元素硫、元素硒、元素碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料、有机阴极活性材料如聚酰亚胺、聚(甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶氧-4-基酯)(PTMA)、茛-3,4,9,10-四甲酸四锂(PTCLi₄)、茛-1,4,5,8-四甲酸二酐(NTCDA)、茛-3,4,9,10-四甲酸二酐(PTCDA)、π-共轭二羧酸盐和蒽醌,或如果它们与彼此和与负极,例如锂电极相容,两种或更多种这些材料的组合。正极电化学活性材料优选为粒子形式,其可任选用例如聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆。

[0118] 可包括在电极材料中的电子导电材料的实例包括炭黑(如Ketjen™、Denka™、Shawinigan、乙炔黑等)、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维(包括碳纳米纤维、气相生长碳纤维(VGCF)等)、通过有机前体的碳化获得的非粉状碳(例如作为粒子上的涂层)或其中至少两种的组合。

[0119] 电极材料粘合剂的非限制性实例包括上文关于薄层或下文对于电解质描述的聚合物粘合剂,以及橡胶型粘合剂,如SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)、

HNBR (氢化NBR)、CHR (表氯醇橡胶) 和ACM (丙烯酸酯橡胶), 或氟化聚合物型粘合剂, 如PVDF (聚偏二氟乙烯)、PTFE (聚四氟乙烯) 及其组合。一些粘合剂, 如橡胶型粘合剂还可包括添加剂, 如CMC (羧甲基纤维素)。

[0120] 其它添加剂也可能存在于电极材料中, 如锂盐或无机粒子, 如陶瓷或玻璃, 或其它相容的活性材料 (例如硫)。

[0121] 根据一个实例, 正极材料膜包含第一和第二表面, 第一表面面向负极并承载包含溶剂化聚合物 (例如如上文定义)、离子盐 (例如如上文定义) 的第三薄层, 第三薄层具有大约 $50\mu\text{m}$ 或更小、大约 $40\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $30\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $15\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $10\mu\text{m}$ 或更小、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $40\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间的平均厚度。第三薄层还可包含增塑剂, 例如如上文定义。

[0122] 该正极材料可以施加到集流体 (例如铝、铜) 上。根据一个实例, 集流体是碳涂布的铝。

[0123] 根据一个实例, 该电化学电池排除了固体聚合物电解质层的存在, 排除了例如厚度大于 $15\mu\text{m}$ 、或 $20\mu\text{m}$ 或更大的电解质层。要理解的是, 该电池也不包括任何其它类型的电解质, 例如浸渍隔膜的液体或凝胶。

[0124] 或者, 该电化学电池进一步包含固体电解质层, 其包含聚合物和锂盐。例如, 该电解质中的聚合物可以选自线性或支化聚醚聚合物 (例如PEO、PPO或EO/PO共聚物, 并任选包含可交联单元)、聚 (二甲基硅氧烷)、聚 (碳酸亚烷基酯)、聚 (亚烷基砜)、聚 (亚烷基磺酰胺)、聚氨酯、聚 (乙烯醇)、聚丙烯腈、聚 (甲基丙烯酸甲酯) 及其共聚物, 所述溶剂化聚合物是任选交联的。锂盐可以如上文关于薄层所定义。该固体电解质可进一步包含陶瓷。

[0125] 根据一个替代性实施方案, 本文还涉及一种电化学电池, 其包含负极和正极, 其中所述负极包含负极膜, 并且所述正极包含正极材料膜, 其包含正极电化学活性材料、任选粘合剂和任选电子导电材料, 并且其中:

[0126] (a) 所述负极膜包含第一和第二表面, 第一表面任选经过预处理, 其中所述负极包含含有在溶剂化聚合物中的无机化合物和任选离子盐和/或增塑剂的第一薄层, 第一薄层布置在负极膜的第一表面上并具有大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度, 第一薄层中的“无机化合物: 溶剂化聚合物”重量比在大约1:20至大约20:1的范围内; 和

[0127] (b) 所述负极包含含有溶剂化聚合物、离子盐和任选增塑剂的第二薄层, 第二薄层布置在第一薄层上并具有大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度, 其中第一层的溶剂化聚合物与第二层的溶剂化聚合物相同或不同; 和/或

[0128] 所述正极材料膜包含第一和第二表面, 第一表面面向负极并承载包含溶剂化聚合物和离子盐的第三薄层, 第三薄层具有大约 $50\mu\text{m}$ 或更小或大约 $15\mu\text{m}$ 或更小的平均厚度;

[0129] 其中所述电化学电池排除了附加固体聚合物电解质层的存在。所述电化学电池也排除了任何其它类型的附加电解质, 由此排除使用例如浸渍到隔膜中的液体或凝胶型电解质。在图4 (d)、(e) 和 (f) 中图解这样的电池的实例。

[0130] 根据一个实例, 该电化学电池包含第二薄层。在另一个实例中, 该电化学电池包含

第三薄层。在再一个实例中,该电化学电池包含第二和第三薄层。

[0131] 各薄层的溶剂化聚合物独立地如本文定义并且可以独立地为交联的或非交联的。根据一个实例,第一、第二和第三层的至少一个的溶剂化聚合物是非交联的。根据一个实例,第一层的溶剂化聚合物是非交联的。根据另一个实例,第二层的溶剂化聚合物是非交联的。第一、第二和第三层各自中的溶剂化聚合物可以是非交联的。或第三层中的聚合物是交联的,且第一和第二层中的聚合物是非交联的。或者,第一、第二和第三层各自中的溶剂化聚合物可以是交联的。

[0132] 如同上述电极膜,本电化学电池的负极膜可以是集流体,例如包含电子导电固体载体,如金属箔或网(如铜、镍等)、碳膜或含碳膜(如碳纸、自支撑石墨烯等)或其它包含电子导电层(如集流体印刷)的固体载体(聚合物、玻璃等)。或者,负极膜可以包含金属膜,例如包含锂或含锂合金,该锂及其合金的膜也可以如上文定义。本负极膜还可包含如上文提到的预处理层。

[0133] 第一薄层的无机材料如上文定义,并且可以以上述相同的重量比包含。

[0134] 第一薄层的平均厚度可以在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0135] 第二薄层的平均厚度可以在大约 50nm 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 50nm 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.1\mu\text{m}$ 至大约 $2\mu\text{m}$ 之间。

[0136] 实际上,当存在第二薄层时,第一和第二薄层的总平均厚度优选在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $16\mu\text{m}$ 、或大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $4\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 的范围内。

[0137] 第三薄层的平均厚度为大约 $40\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $30\mu\text{m}$ 或更小、或大约 $15\mu\text{m}$ 或更小、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $40\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $0.5\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $10\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $8\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $7\mu\text{m}$ 之间、或在大约 $2\mu\text{m}$ 至大约 $5\mu\text{m}$ 之间。

[0138] 可以指出,当存在第二和第三薄层的仅一个时,存在的层可具有稍大的厚度。当第二薄层和第三薄层都存在时,这些更薄,并且第一、第二和第三薄层的总平均厚度可以在大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $60\mu\text{m}$ 、或大约 $10\mu\text{m}$ 至大约 $50\mu\text{m}$ 、或大约 $15\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $30\mu\text{m}$ 、或大约 $3\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $25\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $20\mu\text{m}$ 、或大约 $8\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $8\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 、或大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 、或大约 $9\mu\text{m}$ 至大约 $15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0139] 根据一些实例,第一和第二薄层的至少一个进一步包含增塑剂,优选第一薄层和第二薄层进一步包含增塑剂。第三薄层也可进一步包含增塑剂。增塑剂也如上文定义。类似

地,第一、第二和第三薄层的至少一个,优选这三个层的每一个可以进一步包含锂盐。锂盐也如上文定义。

[0140] 负极还可以进一步包含与所述负极膜的第二表面接触的集流体。类似地,正极还可以进一步包含与所述正极材料膜的第二表面接触的集流体。正极材料也如关于先前的电化学电池所定义。

[0141] 本文涉及一种电化学蓄能器,其包含至少一个如本文定义的电化学电池。例如,该电化学蓄能器是锂或锂离子电池组。

[0142] 根据另一个方面,本申请的电化学蓄能器旨在用于移动设备,例如移动电话、照相机、平板电脑或笔记本电脑,用于电动汽车或混合动力汽车,或用于可再生能源存储。

[0143] 本文还涉及一种制备如本文所述的表面改性电极的方法。这种方法包含 (i) 在任选包含盐和/或任选增塑剂的溶剂中混合无机化合物和溶剂化聚合物; (ii) 将 (i) 中获得的混合物涂铺在电极表面上; (iii) 除去溶剂以获得第一薄层; (iv) 在任选包含增塑剂的溶剂中混合溶剂化聚合物和盐; (v) 将 (iv) 中获得的混合物涂铺在 (iii) 中获得的第一薄层上; 和 (vi) 除去溶剂。

[0144] 当步骤 (i) 和/或 (iv) 进一步包括交联剂时,该方法可以进一步包含分别在步骤 (iii) 和/或 (vi) 之前、之后或期间的聚合物交联步骤(例如通过离子途径、热途径或通过辐射)。

[0145] 当电极是金属膜如锂时,步骤 (ii)、(iii)、(v) 和/或 (vi) 优选在真空下或在可充满惰性气体如氩气的无水室中进行。

[0146] 或者,当该聚合物是可交联的并在交联之前足够液态时,该方法可排除溶剂的存在并可避免步骤 (iii) 和/或 (vi)。

[0147] 混合步骤可以通过本技术领域中使用各种方法进行。例如,这样的方法可包括行星式混合器、球式混合器、盘式混合器、超声混合器(例如超声波发生器(sonotrode)混合器)、均化器(如转子-定子均化器)等。

[0148] 可通过常规方法进行涂铺,例如使用涂有该混合物的辊,如轧机辊(包括连续卷对卷处理方法),刮刀、喷涂、离心、印刷等。

[0149] 所用有机溶剂可以是不与电极膜反应,例如当电极膜包含锂金属时不与锂反应的任何溶剂。实例包括四氢呋喃(THF)、二甲亚砜(DMSO)、庚烷、甲苯或其组合。

实施例

[0150] 以下非限制性实施例是示例性实施方案并且不应被解释为进一步限制本发明的范围。参照附图更好地理解这些实施例。

[0151] 除非另有说明,本文使用的表示组分量、制备条件、浓度、性质等的数值应被解释为在每种情况下被术语“大约”修饰。至少,各数值参数应该根据所报道的有效位数和通过应用普通舍入技术来解释。因此,除非另有说明,本文提到的数值参数是可随寻求的性质而变的近似值。尽管限定最宽实施方案的参数是近似值,但以下实施例中给出的数值尽可能精确地报道。但是,任何数值固有地含有由实验、测量、统计分析等中的变异引起的一定误差界限。

[0152] 实施例1-陶瓷的合成和表征

[0153] (a) Ni_2P 的合成和表征

[0154] Ni_2P 纳米粒子通过使用真空斜坡 (vacuum ramp) (《Schlenk 管线》) 的液体途径合成, 但也可以通过其它已知的手段, 例如使用高压釜在加压溶剂热条件下合成。

[0155] 将 0.9962 克 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 和 20 毫升 1-十八烯添加到带有磁搅拌棒的 250 毫升三颈烧瓶中。将混合物轻轻搅拌 (500RPM) 并将混合物的温度升高至 120°C 。然后将反应混合物在这一温度下在真空下搅拌 30 分钟以除去挥发性杂质和痕量水。然后用氩气吹扫该系统并在液体中鼓泡至少 5 分钟。接着, 使用注射器经过隔膜引入 8 毫升三正辛基膦。然后将该混合物加热至 320°C 并使其反应 20 小时。

[0156] 然后使该混合物缓慢冷却至室温, 并在 25 毫升小型离心管中以 10,000RPM 离心 30 分钟。由于不存在表面活性剂, 该粉末更容易回收。除去浅棕色上清液, 将该粉末再分散在乙醇中并将所得黑色液体再次离心。将这一步骤再重复三次。以接近 90% 收率获得黑色粉末。

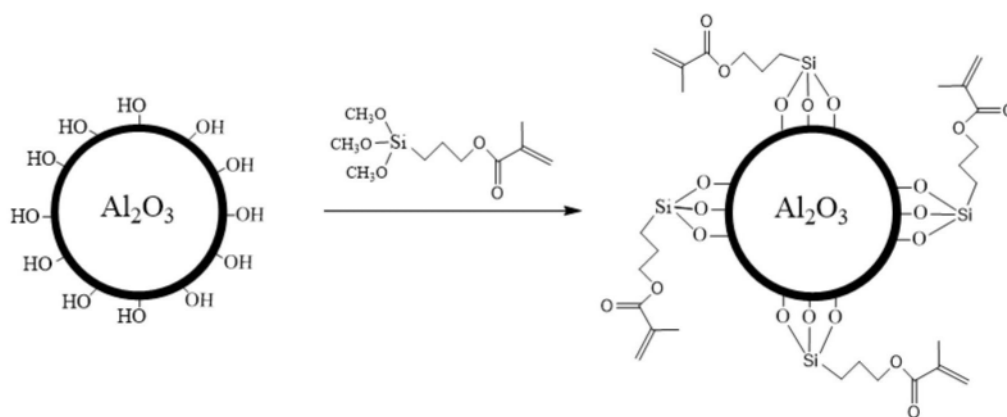
[0157] 图 1 (a) 显示所得材料的粉末的 X-射线衍射图。所得峰相对较宽并且不是非常强, 这证实 Ni_2P 粒子的纳米尺寸。获得仅一个相, 其实际上是 Ni_{12}P_5 相。图 1 (b) 显示 Ni_{12}P_5 粉末的扫描显微镜图像。一个单相清晰可见, 由直径大约 20nm 的小球形粒子组成。

[0158] (b) 改性 Al_2O_3 (Al_2O_3 -聚合物) 的合成和表征

[0159] 聚合物与陶瓷表面的连接在两个步骤中进行。为了示范, 使用 Al_2O_3 粉末 (针状, $\sim 164\text{m}^2/\text{g}$)。首先, 在 Al_2O_3 粒子的表面上进行硅烷化反应以连接可交联基团。方案 2 显示该第一表面改性步骤。

[0160] 方案 2

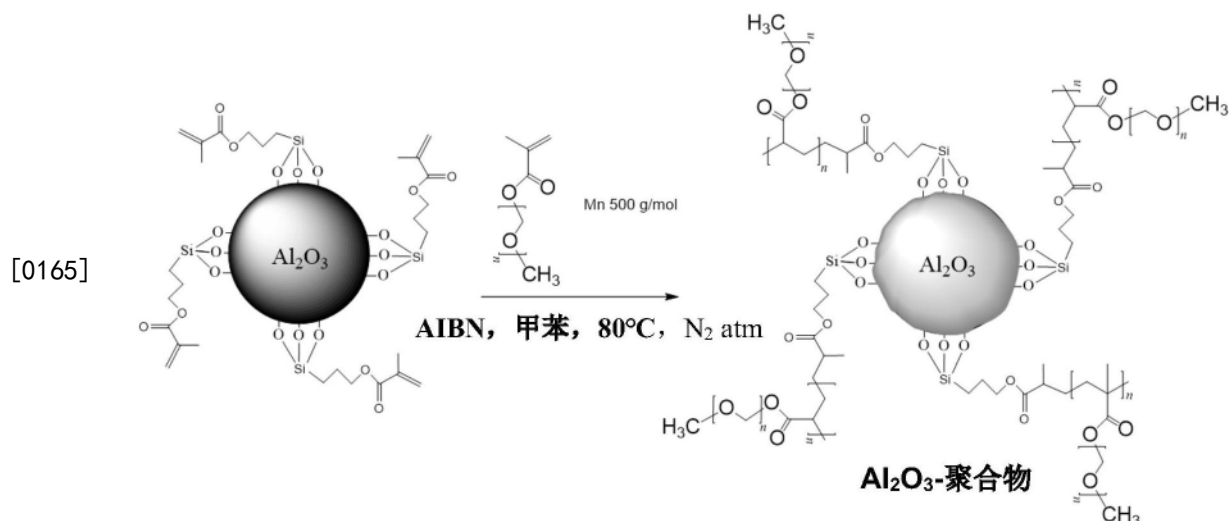
[0161]



[0162] 使用超声棒将大约 10 克 Al_2O_3 粉末分散在 100 毫升甲苯中。将该混合物倒入配有空气冷凝器的 250 毫升玻璃圆底烧瓶中。将该混合物保持搅拌, 并且该系统用氮气吹扫 10 分钟。接着, 加入大约 1 克甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙酯, 并将该液体在 90°C 下保持 17 小时。一旦该液体回到室温, 其使用 250 毫升离心管离心 (5000RPM, 20 分钟)。所得粉末用丙酮离心清洗 3 次, 然后在真空下在 140°C 下干燥至少 24 小时。

[0163] 第二步在于使聚乙二醇单元聚合在 Al_2O_3 粒子的表面上。方案 3 显示反应方案。

[0164] 方案 3



[0166] 先前制备的改性粉末使用相同分散方法再次分散在甲苯中。将氮气鼓入该液体以除去痕量氧气。以相对于氧化铝计15重量%的比例加入聚乙二醇甲基丙烯酸酯 ($M_n=500\text{g/mol}$)，然后加入0.5重量%的偶氮二异丁腈 (AIBN)。

[0167] 该组装件配备有空气冷凝器，并在反应全程保持氮气流。将温度设定在80℃17小时。一旦该液体回到室温，其使用250毫升离心管离心 (5000RPM, 20分钟)。所得粉末用丙酮离心清洗3次，然后在真空下在120℃下干燥至少24小时。这种粉末被称为Al₂O₃-聚合物。

[0168] 图2(a)显示Al₂O₃ (—) 和Al₂O₃-聚合物 (---) 粉末的热重曲线。改性粉末在200至600℃之间的连续质量损失意味着在最终复合材料中存在大约10%聚合物。图2(b)显示用由聚合物1+Al₂O₃-粉末组成的墨水在锂带上制造的涂层 (1μm薄层) 的一个实例。聚合物1是指美国专利no.US 6,903,174中详述的包含可交联基团的聚合物。

[0169] 实施例2-电极表面改性的墨水的制剂

[0170] (a) 聚合物墨水 (不含无机化合物)

[0171] i. 聚合物墨水A1-A5 (不含无机化合物) 和电导率试验

[0172] 为了提高锂沉积物的离子电导率，使用增塑剂四乙二醇二甲基醚 (TEGDME)。根据表1中所示的比例通过将聚合物1与锂盐 (LiTFSI) 在0:Li=20:1的摩尔比下并与不同量的TEGDME (聚合物1的8至40重量%) 混合而制备墨水。还以基于聚合物1的重量计0.5重量%加入交联剂Irgacure-651™。

[0173] 在涂布台上在50μm厚的不锈钢带上通过刮刀进行施加。将这些条带在通风柜中放置5分钟，然后插入配备紫外 (UV) 灯的在氮气流下的盒中。在5分钟氮气吹扫后，该膜在紫外线下交联2分钟。

[0174] 然后将这些膜组装成纽扣型电池，并在20至80℃的各种温度下进行电导率测量。图3显示对于沉积在不锈钢上的各种膜A1至A5在不同温度下记录的电导率测量。与含聚合物1而不含TEGDME的膜A1相比，在添加仅8%的TEGDME之后，获得高几乎一个数量级的电导率。在50℃下，对于含40%TEGDME的膜A5获得 $1.02 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 的非常好的离子电导率。尽管存在40%的液体 (TEGDME)，但该膜的机械强度也非常好。

[0175] ii. 聚合物墨水A6 (用于阴极涂布)

[0176] 在与Thinky型行星式混合器相容的塑料容器中，引入合适量的聚合物1以及调节至获得20:1的0:Li摩尔比的量的LiTFSI盐。足量加入无水溶剂四氢呋喃 (THF) 以在混合后

得到18.5%固体(聚合物+盐)的溶液。该溶液在行星式混合器中在2000RPM下混合3分钟。这一混合步骤重复七次。

[0177] iii. 聚合物墨水A7(用于阴极涂布)

[0178] 在与Thinky型行星式混合器相容的塑料容器中,引入合适量的聚合物1以及调节至获得25:1的O:Li摩尔比的量的LiTFSI盐。加入相当于聚合物重量的40%的量的增塑剂(TEGDME)。足量加入第二无水溶剂四氢呋喃(THF)以在混合后获得21%固体(聚合物+盐+TEGDME)的溶液。在这一计算中,在固体中包括TEGDME。最后,加入相对于聚合物计0.5重量%的IrgacureTM作为交联剂。该溶液在行星式混合器中在2000RPM下混合10分钟3次。

[0179] iv. 含增塑剂的聚合物墨水A8(用于第二层涂布)

[0180] 对于锂上的涂层,为聚合物-无机化合物膜和聚合物膜选择44%的稍高TEGDME浓度,以促进陶瓷粒子的混合、沉积的层的附着力和良好导电性。

[0181] 对于不含陶瓷的第二锂涂层,聚合物溶液如下制备。在与Thinky型行星式混合器相容的塑料容器中,引入合适量的聚合物1以及一定量的LiTFSI盐以获得20:1的O:Li摩尔比。接着,加入相对于聚合物计44重量%的TEGDME,并将所有材料在行星式混合器中在2000RPM下混合3分钟。足量加入THF以在混合后得到含有18.1%固体(聚合物+盐)的溶液。该溶液在行星式混合器中在2000RPM下混合3分钟。这一混合步骤重复六次。

[0182] v. 聚合物墨水A9(用于第二层喷涂施加)

[0183] 将精确量的聚合物2添加到玻璃瓶中。聚合物2是指美国专利No. US 6,903,174中详述的聚合物但不含可交联基团。加入一定量的LiTFSI盐以得到20:1的O:Li摩尔比。加入THF溶剂以获得非常稀的含盐聚合物溶液。通常,获得包含4%固体(盐+聚合物)的溶液。该溶液简单地通过用手混合而快速均化。

[0184] 表1. 聚合物墨水和膜的组成

[0185]

墨水/膜 (%固体)	聚合物 (%) ^a	增塑剂 (%) ^a	锂盐 (O:Li 摩尔比)	交联剂 (%) ^a
A1	聚合物 1 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 TM (0.5%)
A2 (8%)	聚合物 1 (100%)	TEGDME (8%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 TM (0.5%)
A3 (18%)	聚合物 1 (100%)	TEGDME (18%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 TM (0.5%)

[0186]	A4 (26%)	聚合物 1 (100%)	TEGDME (26%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 TM (0.5%)
	A5 (40%)	聚合物 1 (100%)	TEGDME (40%)	LiTFSI (20:1)	Irgacure-651 TM (0.5%)
	A6 (18.5%)	聚合物 1 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	-
	A7 (21%)	聚合物 1 (100%)	TEGDME (40%)	LiTFSI (25:1)	Irgacure-651 TM (0.5%)
	A8 (18.1%)	聚合物 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)	-
	A9 (4%)	聚合物 2 (100%)	-	LiTFSI (20:1)	-

[0187] a. 百分比为相对于聚合物1的重的重量百分比。

[0188] (b) 聚合物-无机化合物墨水B1-B5 (用于阳极涂布)

[0189] i. 程序1 (含 Al_2O_3 -聚合物陶瓷的B1-B3):

[0190] 在与Thinky型行星式混合器相容的塑料容器中,引入合适量的聚合物1以及调节至获得20:1的0:Li摩尔比的量的LiTFSI盐。接着,加入相对于聚合物计44重量%的TEGDME,并将所有材料在行星式混合器中在2000RPM下混合3分钟。在静置2分钟后,加入一定量的 Al_2O_3 -聚合物陶瓷,其对应于聚合物重量的56%至130%的比率,并将所有材料在2000RPM下再次混合3分钟。这一混合步骤重复四次。均匀并且无附聚物的所得墨水用无水THF稀释以获得具有17%固体(聚合物+盐+陶瓷)的溶液。该溶液在2000RPM下混合3分钟两次。

[0191] 墨水B1至B3的组成(不包括溶剂)描述在表2中。在一些实验中,还加入(相对于聚合物计0.5重量%) IrgacureTM作为交联剂。这些组合物然后可以表示为B1(i)至B3(i),其中(i)表示另外存在IrgacureTM。

[0192] ii. 程序2(含金属/碳混合物的B4):

[0193] 用纳米级Sn或Zn金属粒子以及用金属磷化物 Ni_2P 进行进一步的试验。使用具有直径为大约75nm且比表面积为大约45 m^2/g 的球形粒子的炭黑。在塑料容器中,引入合适量的聚合物1以及足量的LiTFSI盐以获得20:1的0:Li摩尔比。接着,加入相对于聚合物计44重量%的TEGDME,并将所有材料使用盘式混合器(**Ultra-Turrax**[®]类型)在1000RPM下混合2分钟直至获得均匀液体。然后,将相对于聚合物计30至90重量%的量的Sn、Zn或 Ni_2P (根据实施例1(a)制备的 Ni_{12}P_5 相)引入塑料容器。接着,加入10重量%至20重量%的碳。整个内容物用盘式混合器在2500RPM下混合8分钟。足量加入THF以在混合后获得具有17%固体(聚合物+盐+碳+金属)的溶液。最后,在引入THF之后,该溶液最后一次用盘式混合器在2500RPM下混合2分钟。

[0194] 表2中所示的墨水B4是包含 Ni_2P 和碳的混合物的墨水的一个实例。iii. 程序3(含 Al_2O_3 的B5-a和B5-b):

[0195] 在塑料容器中,将一定量的未改性氧化铝(AKPG15类型,未筛分)与THF使用超声波发生器(sonotrode)(50%功率)混合4分钟(墨水B5-a)或使用IKA型转子-定子均化器在最大功率下混合10分钟(墨水B5-b)。同时,制备聚合物溶液。其含有与氧化铝等重量的聚合物1,加入LiTFSI盐以得到20:1的O:Li摩尔比。加入相当于聚合物重量的100%的质量的增塑剂(TEGDME),而没有添加交联剂。聚合物溶液在行星式混合器中在2000RPM下混合10分钟3次。最后,将溶液倒入含有陶瓷和THF溶剂的塑料容器中。最终溶液含有大约21%固体(聚合物+盐+陶瓷+TEGDME)。这在涂布到锂上之前在锥形管中涡旋搅拌最后一次。

[0196] 表2. 聚合物墨水和膜的组成

墨水/膜	无机化合物 (%) ^a	碳 (%)	聚合物 (%) ^a	增塑剂 (%) ^a	Li 盐 (O:Li摩尔比)
B1	Al ₂ O ₃ -聚合物 (56%)	-	聚合物 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B2	Al ₂ O ₃ -聚合物 (87%)	-	聚合物 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B3	Al ₂ O ₃ -聚合物 (130%)	-	聚合物 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B4	Ni ₂ P (30%)	Denka™ 17%	聚合物 1 (100%)	TEGDME (44%)	LiTFSI (20:1)
B5-a ^b	Al ₂ O ₃ (100%)	-	聚合物 1 (100%)	TEGDME (100%)	LiTFSI (20:1)
B5-b ^b	Al ₂ O ₃ (100%)	-	聚合物 1 (100%)	TEGDME (100%)	LiTFSI (20:1)

[0198] a. 百分比为相对于聚合物1的重量的重量百分比。

[0199] b. B5-a和B5-b之间在混合方法中的差异(参见实施例2(b)(iii))

[0200] 实施例3-表面改性电极和电化学性质

[0201] 研究的电池配置的实例(根据本发明和作为对比)显示在图4(a)至4(f)中。4(a)至4(c)中的电池具有聚合物电解质,而图4(d)至4(f)中的电池不具有聚合物电解质。使用的所有锂至少含有在聚合物中的无机化合物的第一薄层(显示为聚合物1+Al₂O₃-聚合物)。图4(c)、4(d)和4(f)中的电池包括施加到第一层的表面的第二无陶瓷的聚合物1层。图4(b)、4(e)和4(f)中的电池包括在阴极表面上的含有锂盐但不含陶瓷或增塑剂的聚合物1的层。

[0202] (a) 改性电极(一个交联层)(图4(a)型电池)

[0203] 用LFP阴极(8mg/cm²,组成:比例为大约73:1:19:7的碳涂布的LFP:炭黑:聚合物1:LiTFSI)、具有聚合物1+Al₂O₃-聚合物的层的锂和基于具有烯丙醚型官能的支化聚环氧乙烷的自支撑电解质膜(25μm厚)(下文称为SPE)组装纽扣电池。制备聚合物1+Al₂O₃-聚合物墨水B1(i)、B2(i)和B3(i)(参见实施例2(b)和表2)。注意对于这一实施例,沉积在锂上的膜是交联的(用0.5重量% Irgacure™)。

[0204] 在涂布台上使用刮刀以10mm/s的速度在锂表面上进行这些墨水的涂布。将锂在通风柜中放置5分钟,然后在烘箱中在50℃下放置5分钟以蒸发剩余THF。然后将膜置于配备紫外灯的在氮气流下的盒中。在5分钟氮气吹扫后,该膜在紫外线下交联2分钟。在干燥和交联之后,沉积物厚度为大约4μm。

[0205] 典型的组装件如图4(a)中所示(根据墨水B1(i)至B3(i)改变 Al_2O_3 -聚合物含量)。因此用被具有不同的聚合物改性陶瓷含量的层涂布的三个锂进行组装。图5(a)显示对于不同电池组和对于参比物(LFP阴极和无改性的锂阳极以及自支撑聚合物电解质)在 50°C 下以C/6进行的恒电流循环。图5(b)显示相同电池组在循环过程中的容量下降。每种锂有两个电池组循环,并且循环是相对可再现的。与参比电池组的循环相比,具有聚合物+陶瓷层的电池组的循环提供更高的放电容量。陶瓷的量越大,该容量越高且循环越稳定。

[0206] (b) 改性电极(一个无交联的层)(图4(a)型电池)

[0207] 在锂上进行未添加交联剂(墨水B1、B2和B3)的与之前(上述实施例3(a)的那些)相同的沉积,但这次没有交联。关于电化学性能(见图6),结论相似。聚合物层组合物包含的陶瓷越多,放电容量越高(图6(a))且随着循环的进行,循环越稳定(图6(b))。因此,对于在锂上涂布的以下实施例,将陶瓷的百分比设定为130%。以下实施例中的聚合物层也没有交联。在高于130%时,对于这种陶瓷,该层开始失去机械性质,因为其接近“陶瓷中的聚合物”类型的层。因此还进行涉及聚合物层在锂上的双重沉积的涂布试验。

[0208] (c) 改性电极(一个无交联的层)(图4(a)型电池)

[0209] 通过保持 Al_2O_3 -聚合物含量设定在130%(根据实施例3(b)的墨水B3)并且根据添加到墨水中的THF溶剂的量在17%至24%之间改变墨水中的固体百分比,进行进一步涂布试验。在 50°C 和C/6下获得的相应恒电流循环显示在图7(a)中,且循环稳定性显示在图7(b)中。看起来固体百分比越高,放电容量越好。在21%和24%固体之间差别很小。对于每种改性锂,容量损失(图7(b))非常相似,并且在墨水组合物中21%固含量下,容量保持性略好。但是,为了使陶瓷更好地分散在墨水中,优选使用大约17%的固含量。对于以下实施例(在锂上的第一层,具有不同填料,如改性 Al_2O_3 、Sn+碳、Zn+碳),因此将不同陶瓷的固含量设定在大约17%。

[0210] (d) 来自图4(a)至4(f)的典型电池和对比循环(在C/3中)

[0211] 用表3中所述的元件制备对应于图4(a)至4(f)中的图示的电池。

[0212] 表3. 电池的组成(元件按顺序)^a

电池	阳极	复合层	聚合物层	聚合物电解质	聚合物层	阴极 ^b
C1	锂	B3 (4μm)	-	SPE (25μm)	-	LFP
C2-a	锂	B3 (4μm)	-	SPE (25μm)	A6 (2μm)	LFP
C2-b	锂	B3 (4μm)	-	SPE (25μm)	A6 (4μm)	LFP
C3	锂	B3 (4μm)	A8 (4μm)	SPE (25μm)	-	LFP
C4-a	锂	B3 (4μm)	A8 (9μm)	-	-	LFP
C4-b	锂	B3 (4μm)	A8 (12μm)	-	-	LFP
C5-a	锂	B3 (4μm)	-	-	A6 (5μm)	LFP
C5-b	锂	B3 (4μm)	-	-	A6 (8μm)	LFP
C5-c	锂	B3 (4μm)	-	-	A6 (11μm)	LFP
C6-a	锂	B3 (4μm)	A8 (3μm)	-	A6 (4μm)	LFP
C6-b	锂	B3 (4μm)	A8 (4μm)	-	A6 (4μm)	LFP

[0214] a.《-》表示不存在该元件,层A6、A8和B3在实施例2中定义。

[0215] b. 实施例3(a)中定义的LFP阴极的组成。

[0216] 图8显示用未改性锂(参比)和具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层的锂(电池C1)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率。聚合物膜没有交联。与三个参比电池相比,具有改性锂的两个C1电池具有更好的可再现性,并且在前两个循环中没有表现出渐进容量增加。具有改性锂的电池的比放电容量也略高。此外,对于用含有陶瓷层的锂组装的电池,在第二个循环中获得更好的库仑效率(-99%),而对于参比电池获得大约91-92%的库仑效率。

[0217] 图9显示用锂和未改性LFP阴极(参比),然后用具有聚合物1+130%Al₂O₃-聚合物的4μm层的锂和具有2或4μm聚合物层的LFP阴极(分别为C2-a和C2-b电池)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率。聚合物膜没有交联。锂改性电池组装件的配置作为插图显示在图9(b)中。与C1电池组装件相比,具有薄聚合物层的LFP阴极用于图9的电池(除了参比)。在LFP阴极上添加这种聚合物层降低总电池电阻,因为在阴极表面上沉积4和2μm层时分别实现大约112和115mAh/g的放电容量。在阴极上没有添加该层的情况下,放电容量为大约100mAh/g(见图8(a))。再次,如阴极具有4μm聚合物层的两个电池的循环所示,在锂和阴极上都使用聚合物层时,可再现性非常好。具有改性阴极和阳极的电池的库仑效率也更好。当使用用2或4μm聚合物层改性的阴极时,在首次循环中获得大约77%的库仑效率,相比之下,参比电池仅为62至66%。这一实验证明,电极(阳极和阴极)表面上的薄聚合物层能够实现与自支撑聚合物电解质的更好结合,由此降低界面电阻。

[0218] 如上文提到,将沉积在锂表面上的聚合物层中的陶瓷量设定为130%,因为在超过该量时,该层不仅损失机械性,还损失附着力。因此在第一聚合物1+Al₂O₃-聚合物层的表面上沉积不含陶瓷而是仅含聚合物、盐和TEGDME的第二粘结层,以降低阳极和聚合物电解质

之间的界面电阻。聚合物膜没有交联。图10显示用未改性锂(参比),然后用具有聚合物1+130% Al_2O_3 -聚合物的第一4 μm 层和聚合物1的第二4 μm 层的锂(电池C3)组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率。插图(图10(b))提供沉积在锂表面上的两个层的更好视图。自支撑聚合物电解质和阳极之间的界面的改进清晰可见,因为实现121mAh/g的初始放电容量,而在锂上仅沉积 Al_2O_3 -聚合物层的电池C1获得大约100mAh/g(参见图8(a)中的循环)。但是,观察到渐进容量损失。在这种情况下该层可能不是最佳的。对于具有含有这两个聚合物层的锂的电池C3的循环,库仑效率在首次循环中达到80%(参比电池为62至66%)。

[0219] 为了确保在锂表面上具有第二粘结层的相关性,使用未添加自支撑电解质的特定电池组装件。图11(b)中的插图显示测试的组装件。含有TEGDME的聚合物1的第二层以9和12 μm 的相对较高厚度沉积在锂表面上(分别为表3中的电池C4-a和C4-b)。图11显示用无改性的锂(参比),然后C4-a和C4-b电池组组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率。聚合物膜没有交联。当除去在电池组中造成大量电阻和界面问题的自支撑聚合物电解质时,容量差异显著。不含聚合物电解质的电池组在首次循环中的放电容量为大约145-149mAh/g,相比之下,参比电池组为85-90mAh/g。但是,在这种情况下,具有表面缺陷的阴极和沉积在锂表面上的聚合物1的第二层之间的界面不是最佳的。实际上,可以观察到放电容量的微小变化(图11(a)),但主要是库仑效率的更重要变化(图11(b)),这是界面问题的典型特征。在此阶段,当第二聚合物层更厚时(12 μm vs 9 μm),电化学结果看起来更稳定,但决定因素仍然是该聚合物层的表面与阴极表面之间的界面的优化。

[0220] 为了确认阳极上的聚合物层和阴极表面之间的界面不是最佳的并且是造成库仑效率变化的原因,在阴极表面上沉积不含TEGDME的聚合物1的层。图12(b)中的插图显示测试的组装件。使用5、8和11 μm 的三种不同的聚合物层厚度(分别为表3中的C5-a、C5-b和C5-c电池)。应该注意,对于这些电池,在锂表面上只有一个聚合物1+ Al_2O_3 -聚合物层。聚合物膜没有交联。图12显示对于这些电池组以及用于比较的参比物在50℃和C/3下获得的(a)恒电流循环和(b)库仑效率。电化学结果是显著的:这三个电池如此可再现以致在它们的循环中几乎没有差异(图12(a))。初始放电比容量为大约145mAh/g。观察到容量逐渐下降,但似乎随着循环的进行而稳定。在首次循环中实现接近99%的库仑效率,这比参比电池的62%至66%好得多。重要的是指出,阴极沉积物的厚度(5、8或11 μm)不影响在测试条件下的电化学循环。

[0221] 最后,通过减小阴极上的聚合物层的厚度进行最后一系列试验,因为该厚度似乎对循环稳定性的影响很小。此外,为了促进阴极和锂阳极之间的内聚力,在锂上沉积3或4 μm 的聚合物1+TEGDME的第二层(分别为表3中的电池C6-a和C6-b)。聚合物膜没有交联。这些电池的配置如图13(b)的插图所示。这些电池组和参比物在50℃和C/3下获得的恒电流循环和库仑效率显示在图13(a)和13(b)中。循环非常类似于在图12中获得的那些,并且完美证明了直接在阴极和阳极的表面上沉积薄层以避免自支撑聚合物电解质的有用性。此外,在这种电池配置中,锂具有富含 Al_2O_3 -聚合物的层,这能使锂稳定化。

[0222] (d) 改性电极(一个无交联的层)(图4(a)型电池)

[0223] 如上文在实施例2(b)(iii)的程序2中提到,还加载不同于 Al_2O_3 -聚合物的无机化

合物。测试碳/金属(M)混合物,目的是在从阴极向锂阳极的镀锂过程中形成Li-M合金。碳也用于聚合物层中的电子导电。例如,测试两种金属(即Sn和Zn)以及磷化镍 Ni_2P 。测试仅一种类型的碳,但也可以使用其它类型的碳。图14显示用无改性的锂(参比),然后用具有聚合物1+30% Ni_2P 和17%碳的 $5\mu\text{m}$ 层(表2中的层B4)的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在 50°C 和C/3下获得的恒电流循环。聚合物膜没有交联。这是第一个结果,但其证实了这个概念是有效的。我们可以看出,与参比电池组相比,初始容量增加。但是,随着循环进行,可以观察到渐进容量下降。这种类型的层可获益于如图4(d)至4(f)中所示那些的电池配置,特别是图4(f)中的电池配置,其对应于上示电池C6(a或b),其中 Al_2O_3 -聚合物可以被该碳/金属混合物代替。

[0224] 实施例4-具有喷涂的第二层的表面改性电极和电化学性质

[0225] 在如图4(f)中所示的配置下的根据本发明的其它电池。但是,在聚合物中的无机化合物的第一薄层由聚合物1和未改性氧化铝(Al_2O_3)组成。锂上的第二薄层通过喷涂非常薄的层进行施加并且包含聚合物2而非聚合物1,并且不包含增塑剂。电池还包含在阴极表面上的含有锂盐和增塑剂但不含陶瓷的聚合物1的不同厚度的层。为每个电池制备几个电池组以平行测试。

[0226] (a) 电池C7至C9的制造

[0227] 对于电池C7,程序如下:

[0228] 阴极:如实施例3(a)中所述,将实施例2中制备的墨水A7通过刮刀施加到LFP阴极的表面上,以在交联后实现 $40\mu\text{m}$ 的厚度。一旦涂布,将阴极在通风柜中放置5分钟,然后在密封盒中在氮气下放置5分钟,然后在紫外线下交联10分钟。

[0229] 阳极(第一层):将实施例2中获得的墨水B5-a通过刮刀施加到锂膜的表面上。在下一步骤之前,该涂层在通风柜中干燥5分钟,然后在烘箱中在 50°C 下放置5分钟。干燥沉积物的厚度为大约 $8-9\mu\text{m}$ 。

[0230] 阳极(第二层):将对如实施例2中制备的墨水A9获得的溶液在通风柜下在60psi的氩气压力下以大约30cm的距离喷涂到锂上的第一层的表面上,并在Li的表面上通过两次。最后,将改性锂箔在通风柜中在 50°C 下干燥5分钟。所得的层非常薄(接近 $1\mu\text{m}$),但无法精确测量。

[0231] 然后将阴极上的聚合物的自由表面施加到阳极上的第二层的聚合物表面上。将所得多层材料压在一起,并由这种材料形成软包型电池组。

[0232] 如同电池C7,通过在阴极上施加 $30\mu\text{m}$ 而非 $40\mu\text{m}$ 层来制备电池C8。墨水B5-a也被墨水B5-b替代,以得到大约 $7-8\mu\text{m}$ 的层厚度。

[0233] 以与电池C7相同的方式制备电池C9,其中在阴极上的层为 $20\mu\text{m}$ 而非 $40\mu\text{m}$ 。

[0234] 表4. 电池的组成(元件按顺序)^a

[0235]	电池	阳极	复合层	聚合物层 (阳极)	聚合物层 (阴极)	阴极 ^b
	C7	锂	B5-a (8-9 μ m)	A9 ^c	A7 (40 μ m)	LFP
	C8	锂	B5-b (7-8 μ m)	A9 ^c	A7 (30 μ m)	LFP
	C9	锂	B5-a (8-9 μ m)	A9 ^c	A7 (20 μ m)	LFP

[0236] a. 层A7、A9和B5 (a和b) 的组成在实施例2中定义。

[0237] b. LFP阴极的组成在实施例3 (a) 中定义。

[0238] c. 超薄层 (厚度未测量)

[0239] (b) 电池C7至C9的电化学结果

[0240] 图15至17显示与用无改性的锂 (参比) 组装的LFP/聚合物电解质/Li电池相比, 电池C7至C9在循环过程中获得的电化学结果。

[0241] 图15 (a) 表明电池C7在循环过程中比参比电池更稳定。该方面在图15 (c) 中更加明显, 其中对于参比电池在第20个循环附近观察到库仑效率的显著下降, 而其在电池C7中保持稳定。图15 (b) 还显示与参比电池相比, C7电池的平均电压更高。

[0242] 图16 (a) 和16 (b) 显示C8电池的循环稳定性和库仑效率结果, 其与对C7电池获得的结果相对类似。

[0243] 图17显示用C9电池在C/6、C/4、C/3、C/2和1C的各循环倍率下的5个循环中获得的容量率结果。与参比电池相比, 对C9电池可以观察到更高稳定性, 特别是随着循环倍率增加。

[0244] 实施例5-具有改性表面的预处理电极和电化学性质

[0245] 也可以进行金属电极膜 (在这种情况下为锂) 的表面的有机、无机或金属预处理以形成预处理层, 其可以由形成钝化层、形成或沉积化合物、有机盐或无机盐或与电极膜的金属不同的金属的合金组成。

[0246] 在已经接受预处理的各种锂膜上进行聚合物1+Al₂O₃-聚合物层 (墨水B3) 的沉积的实例。图18显示用无改性的锂 (参比) 和用经过 (a) 无机分子 (PCl₃) 和 (b) 薄金属层 (Zn) 预处理的锂组装的LFP/聚合物电解质/Li电池组在50°C下在C/3 (a) 和C/6 (b) 下获得的恒电流循环。这些锂表明它们有助于稳定循环。目的是与聚合物+无机化合物层和可能的第二层具有累加效应。因此, 建议首先预处理以钝化锂表面并增加锂在其表面上的扩散, 然后沉积抗枝晶聚合物并使其粘附于固体电解质 (聚合物或陶瓷类型)。图19显示已经接受 (a) PCl₃处理和 (b) PCl₃处理, 然后沉积聚合物1+Al₂O₃-聚合物的锂带的照片。第一PCl₃沉积物非常均匀并得到浅棕色 (见图19 (a))。如图19 (b) 中所示, 这种第一沉积物的完整性和品质不受聚合物1+Al₂O₃-聚合物层的沉积的影响。

[0247] 可以对上述任一实施方案作出若干修改而不背离如预期的本发明的范围。本文中提到的参考文献、专利或科学文献出于各种目的全文经此引用并入本文。

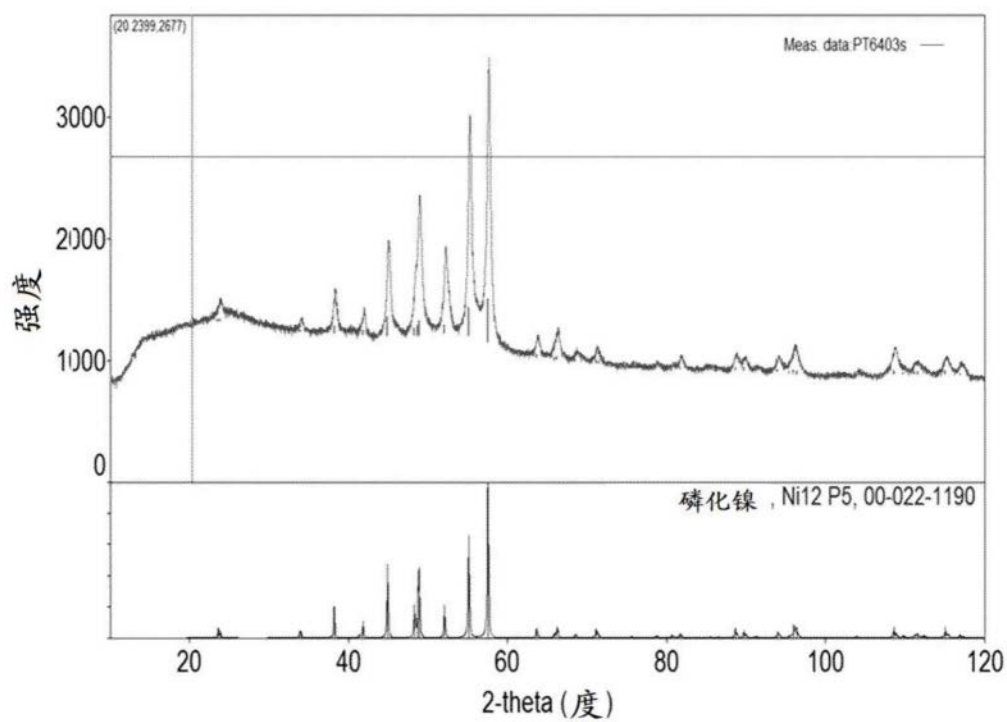


图1(a)

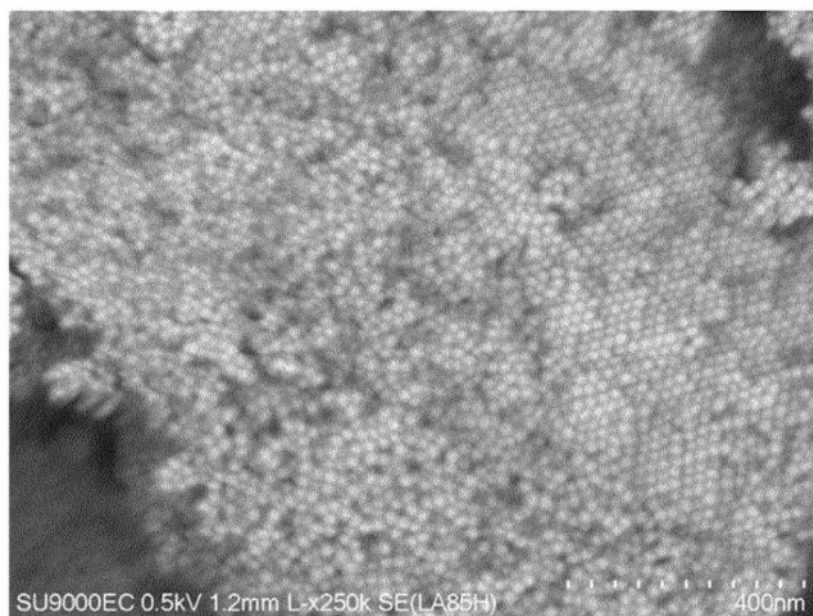


图1(b)

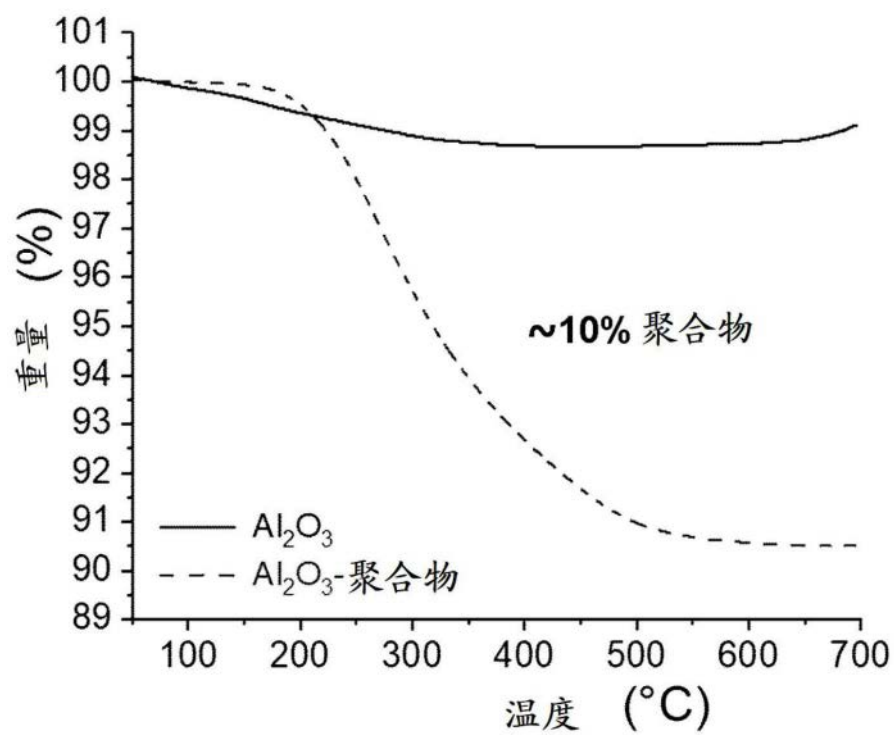


图2(a)

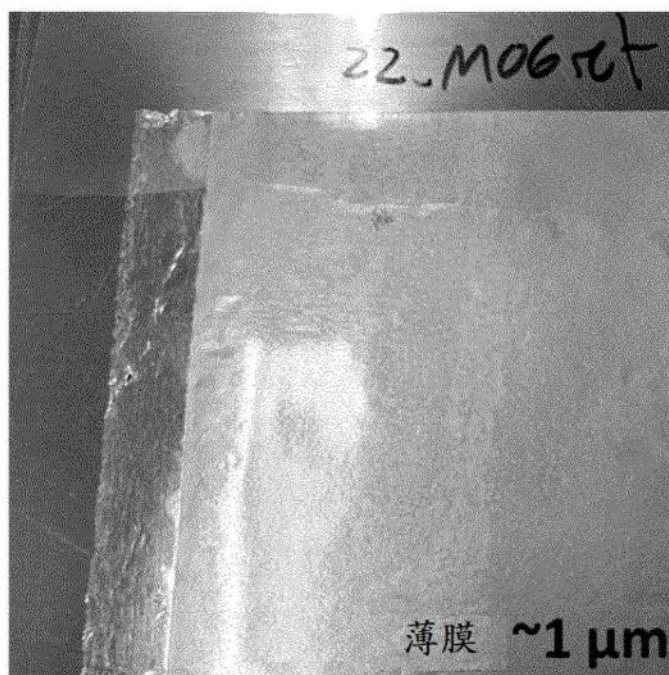


图2(b)

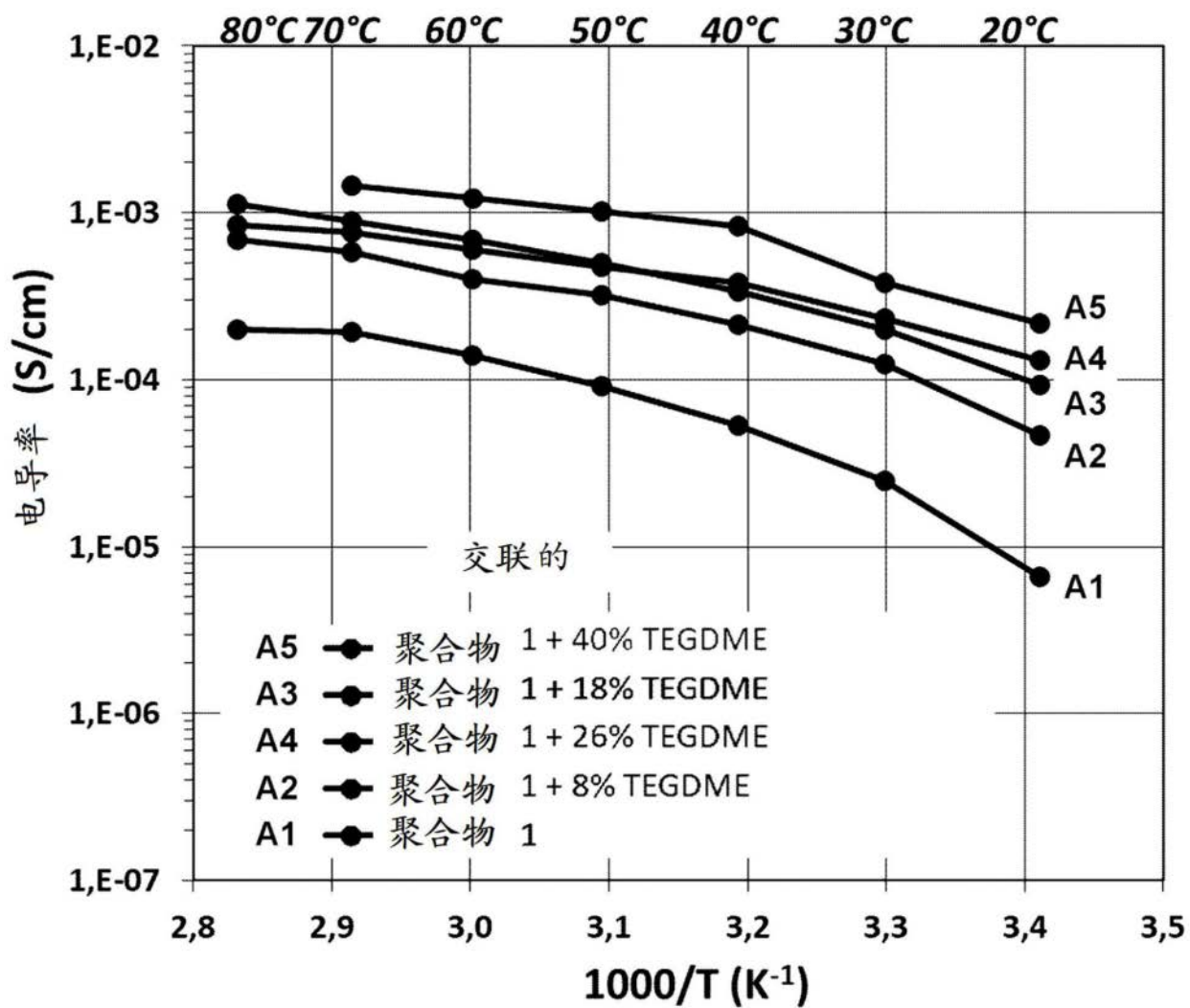


图3

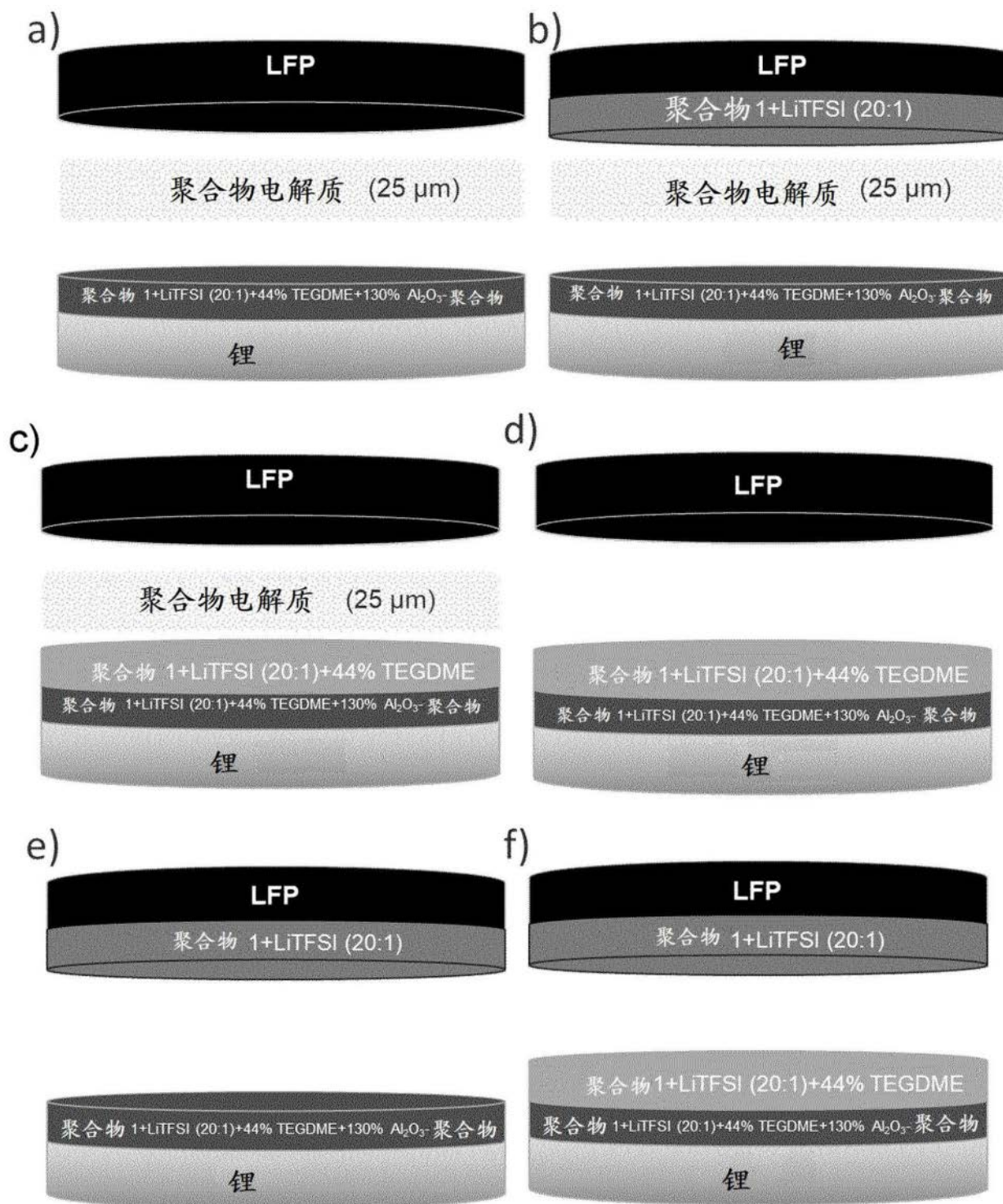


图4(a)至4(f)

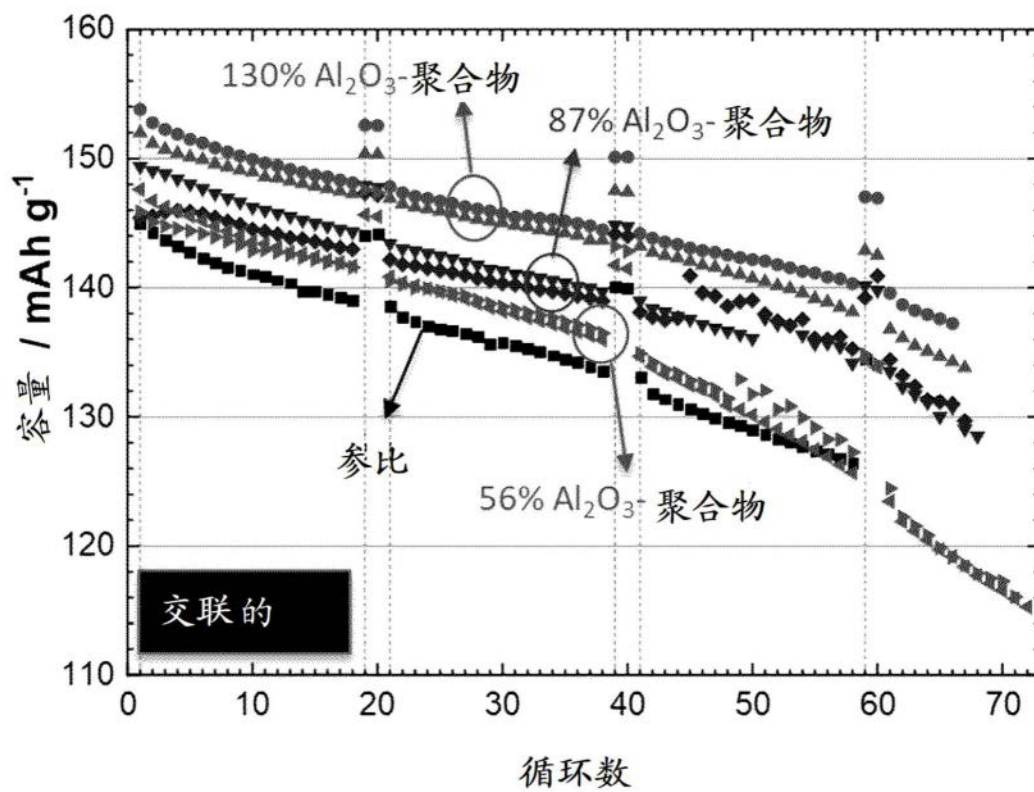


图5(a)

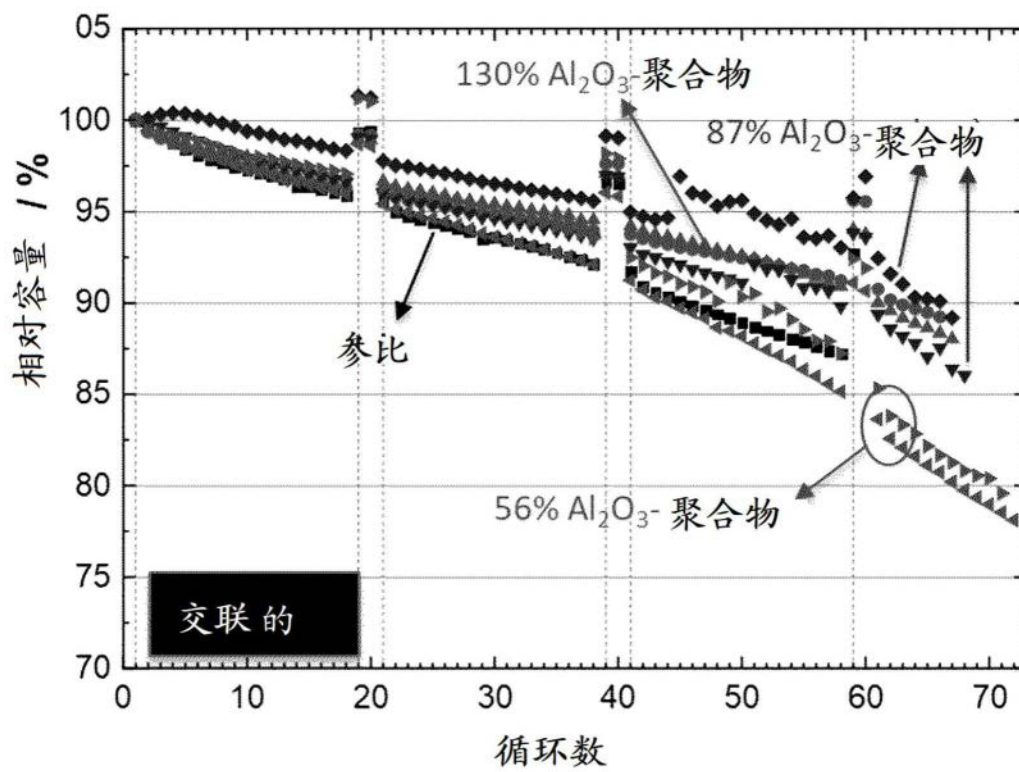


图5(b)

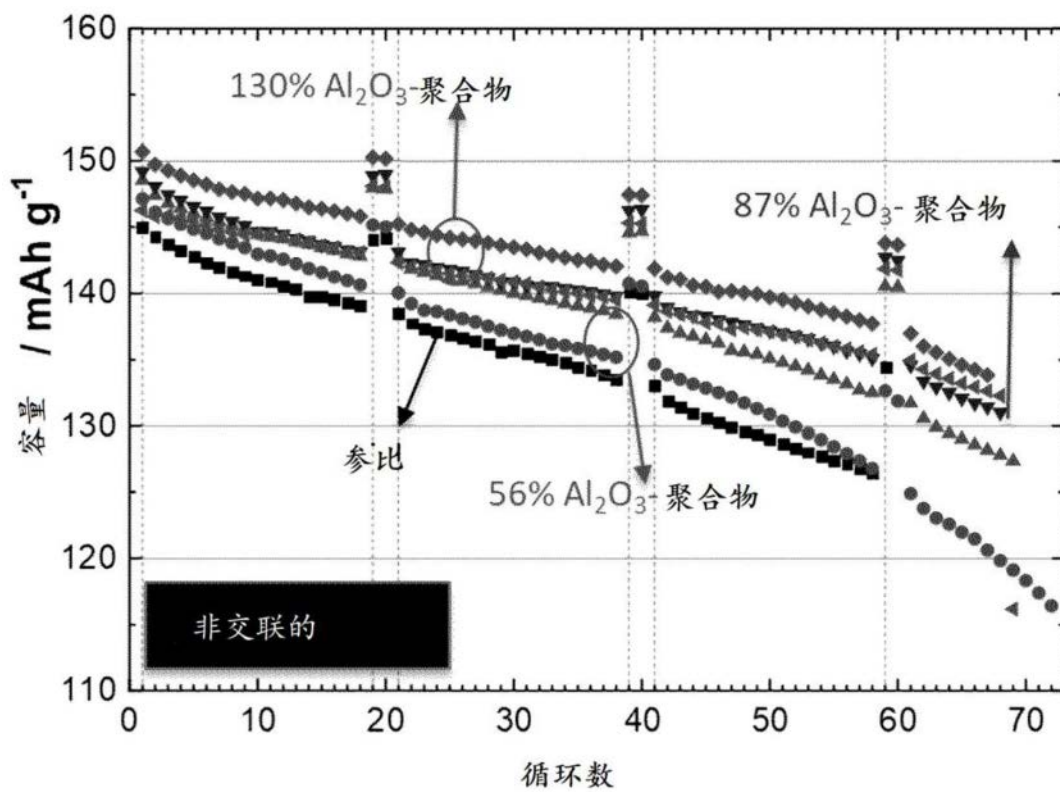


图6(a)

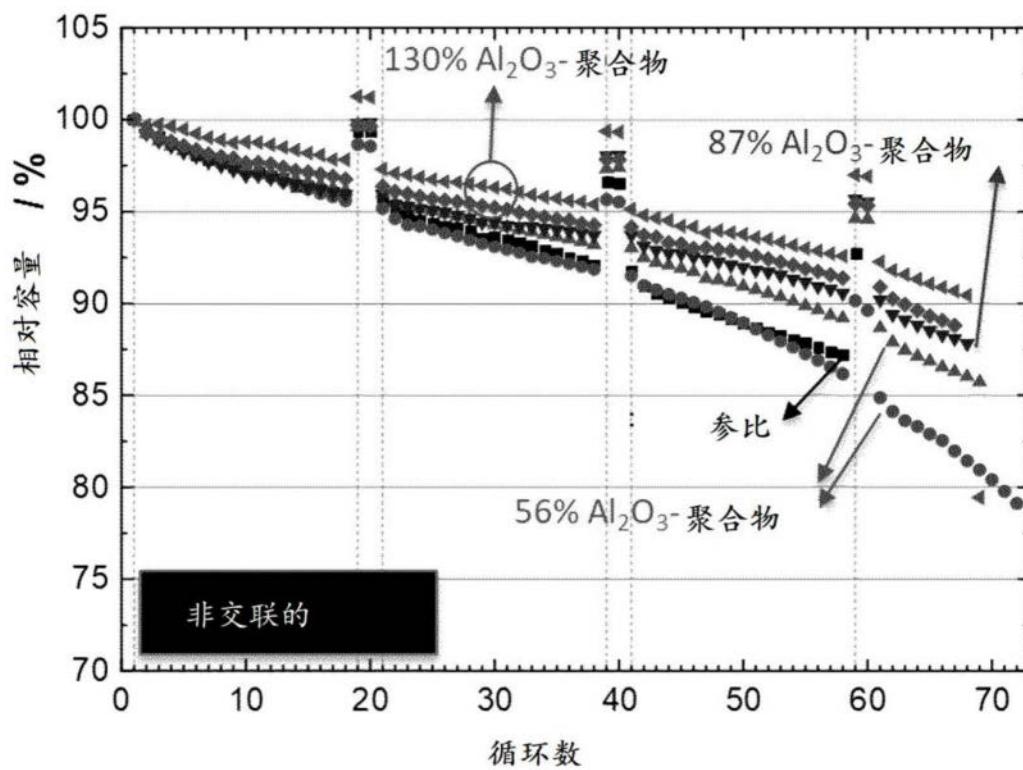


图6(b)

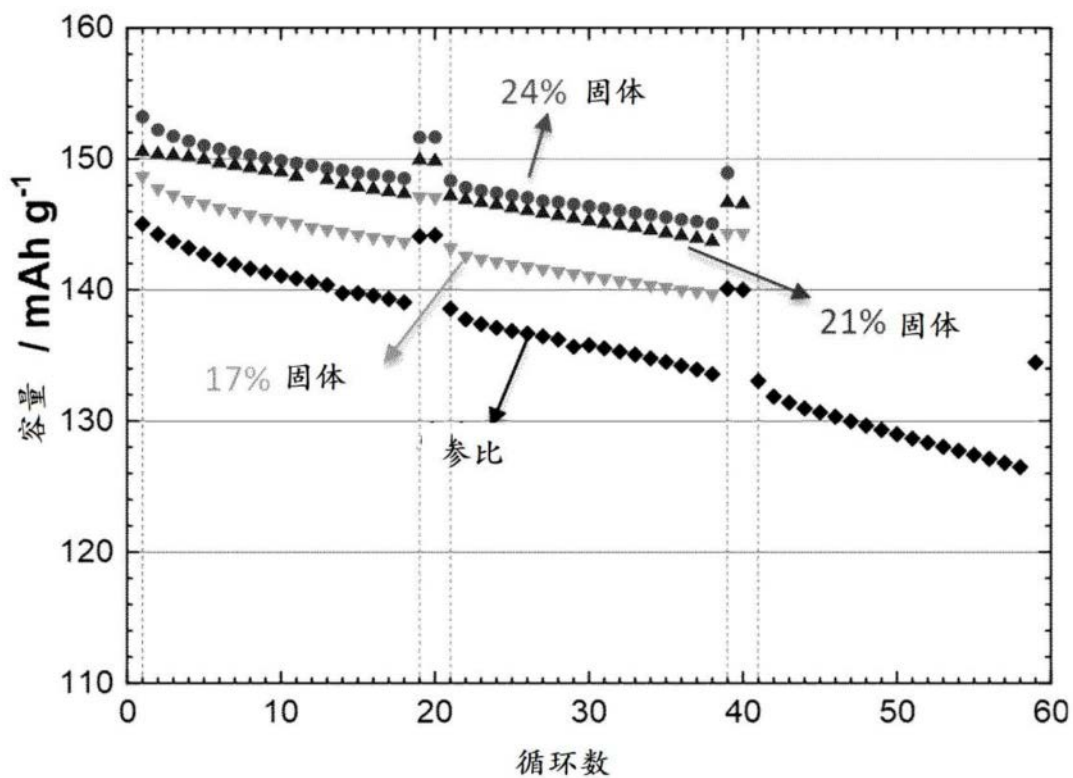


图7(a)

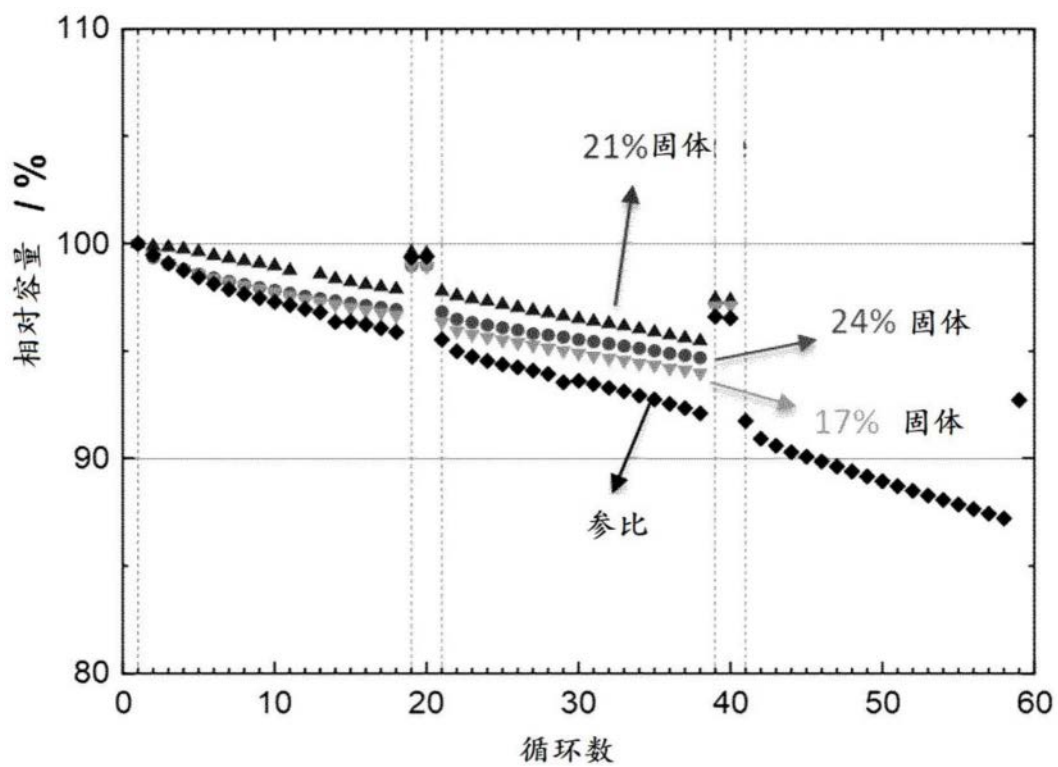


图7(b)

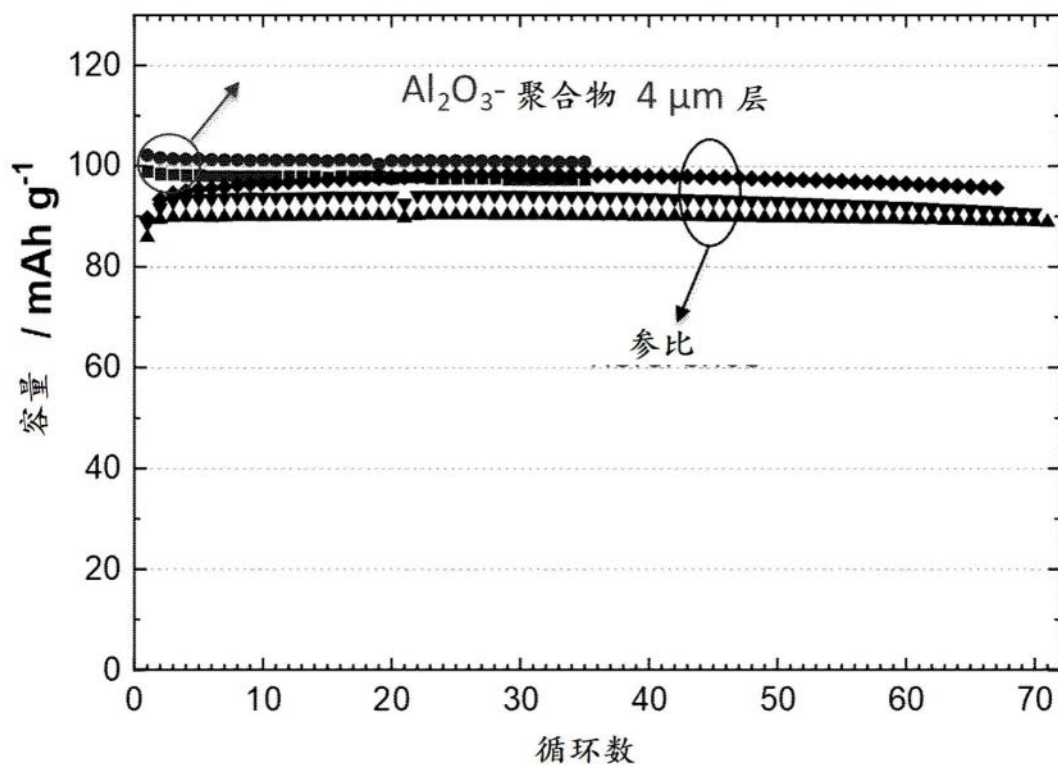


图8(a)

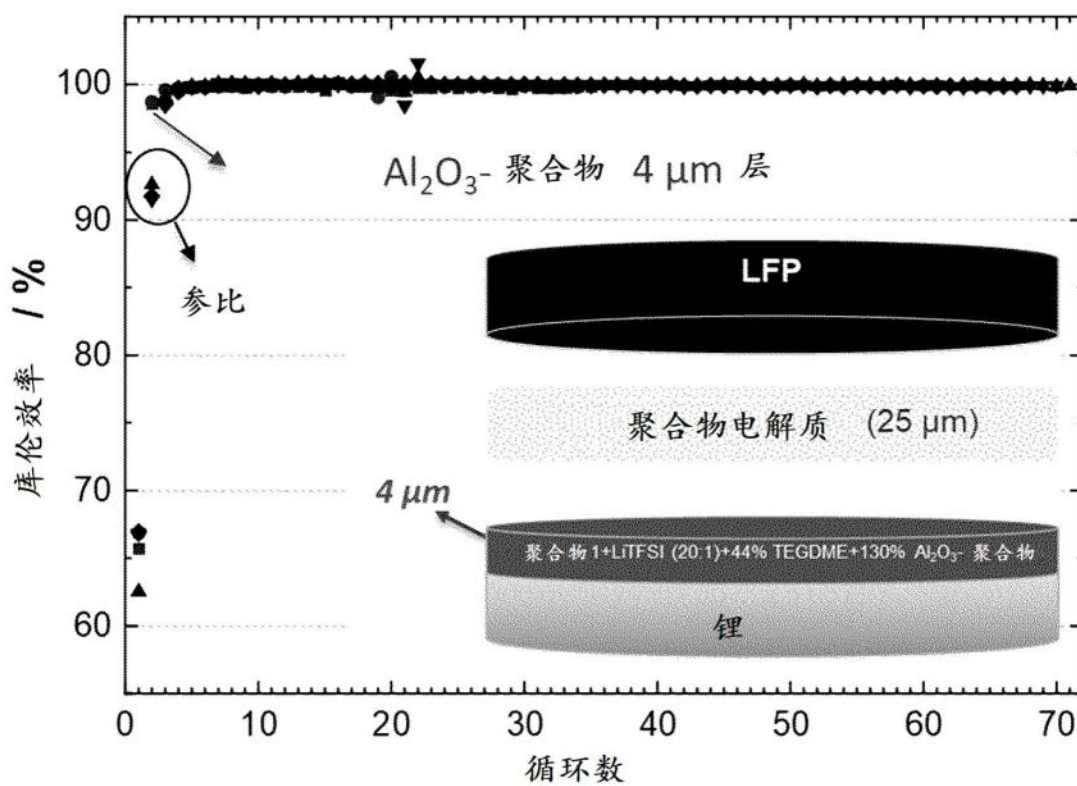


图8(b)

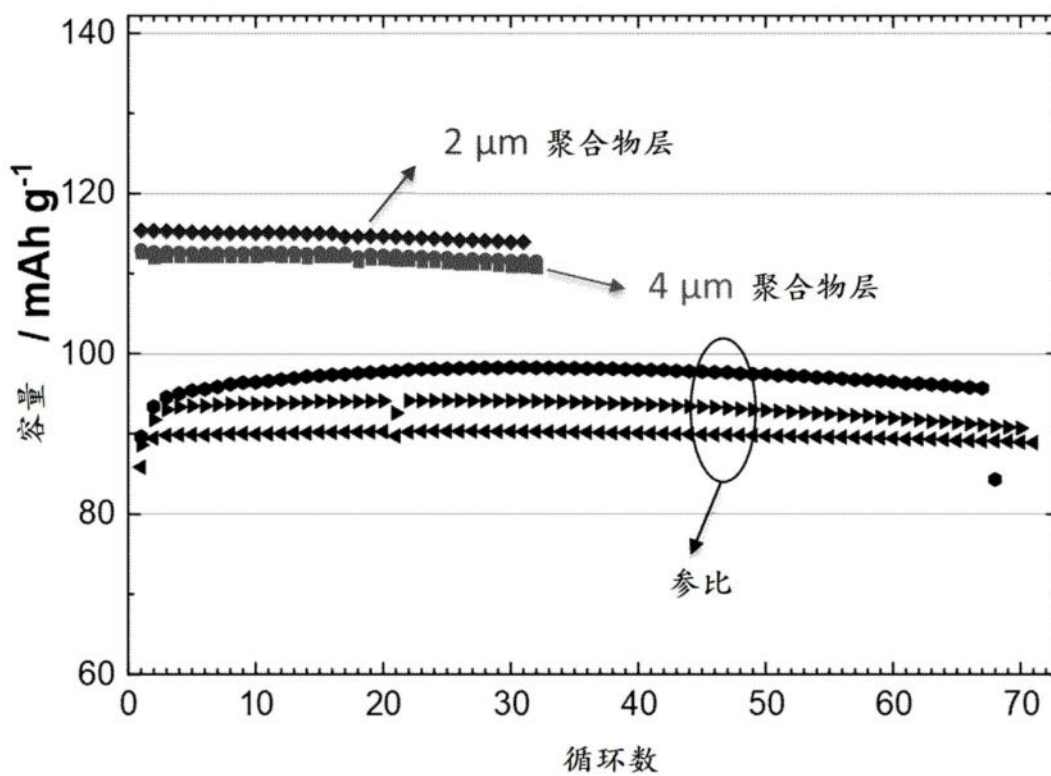


图9(a)

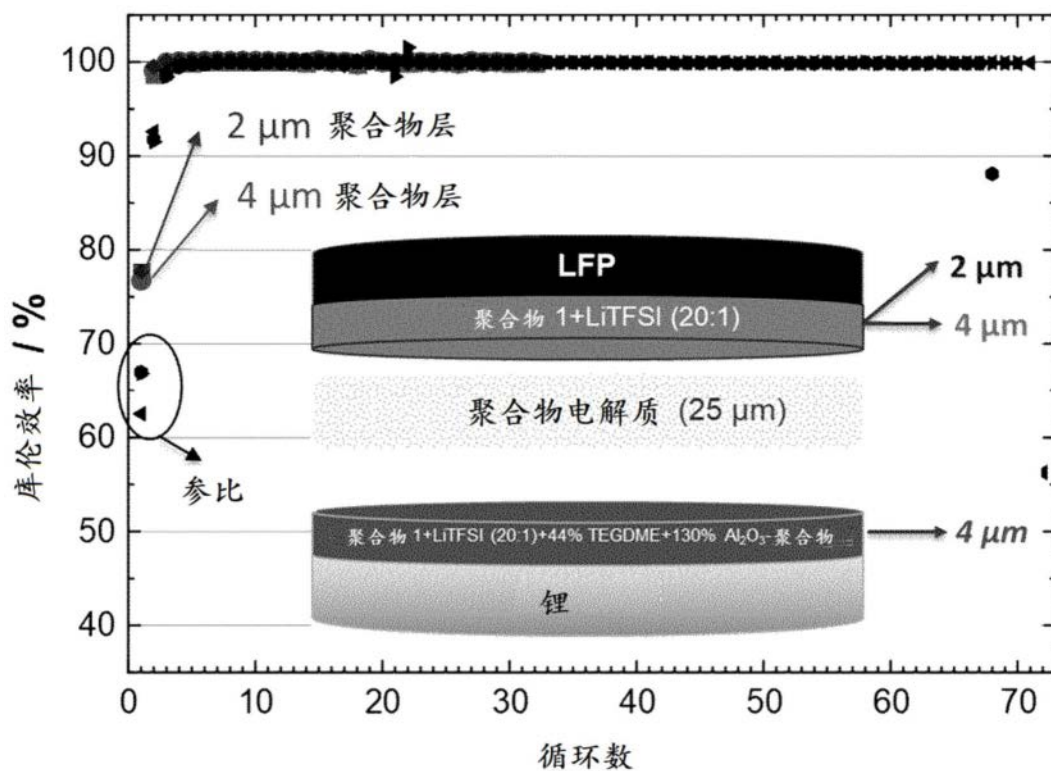


图9(b)

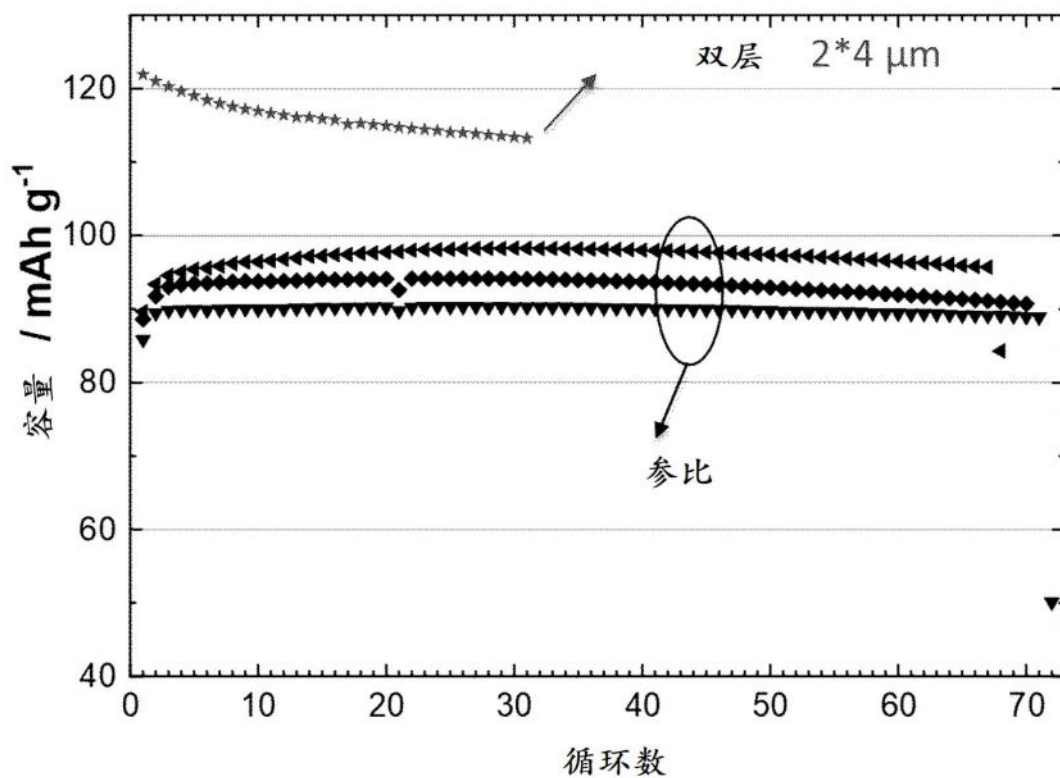


图10(a)

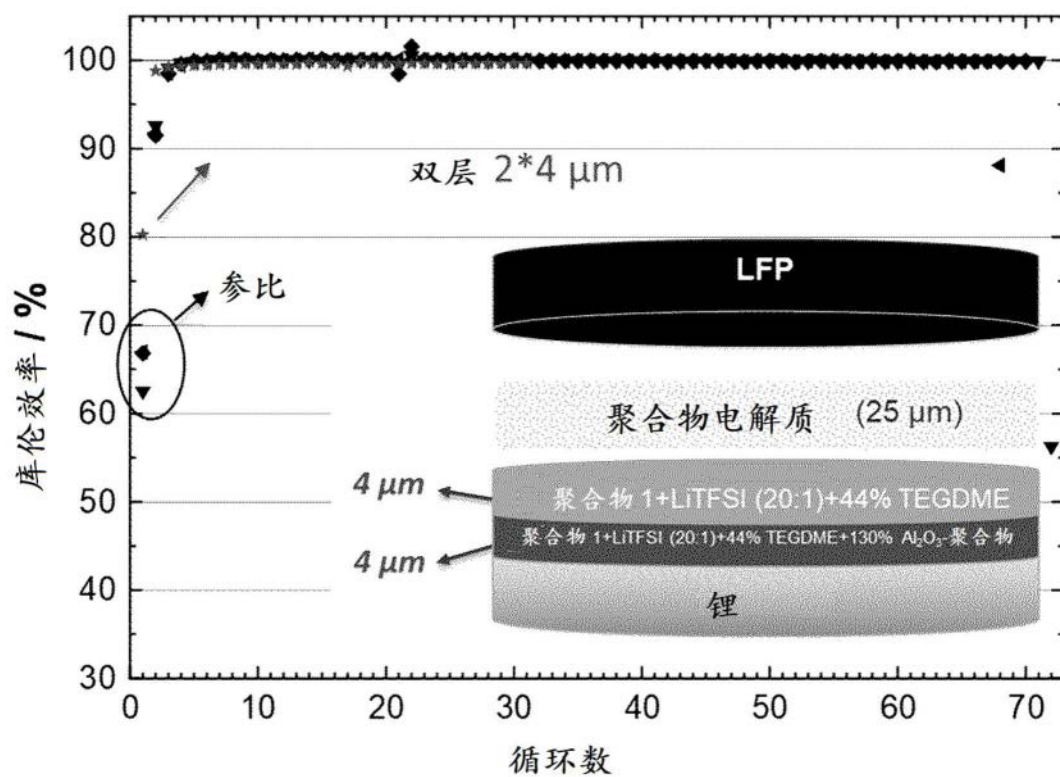


图10(b)

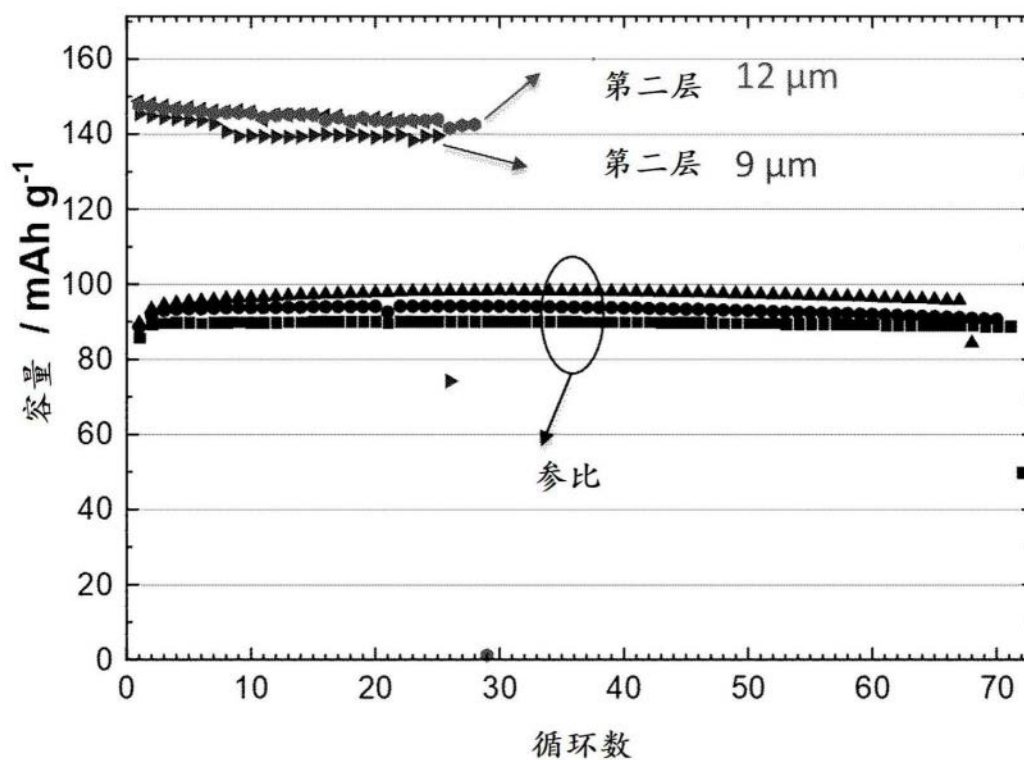


图11(a)

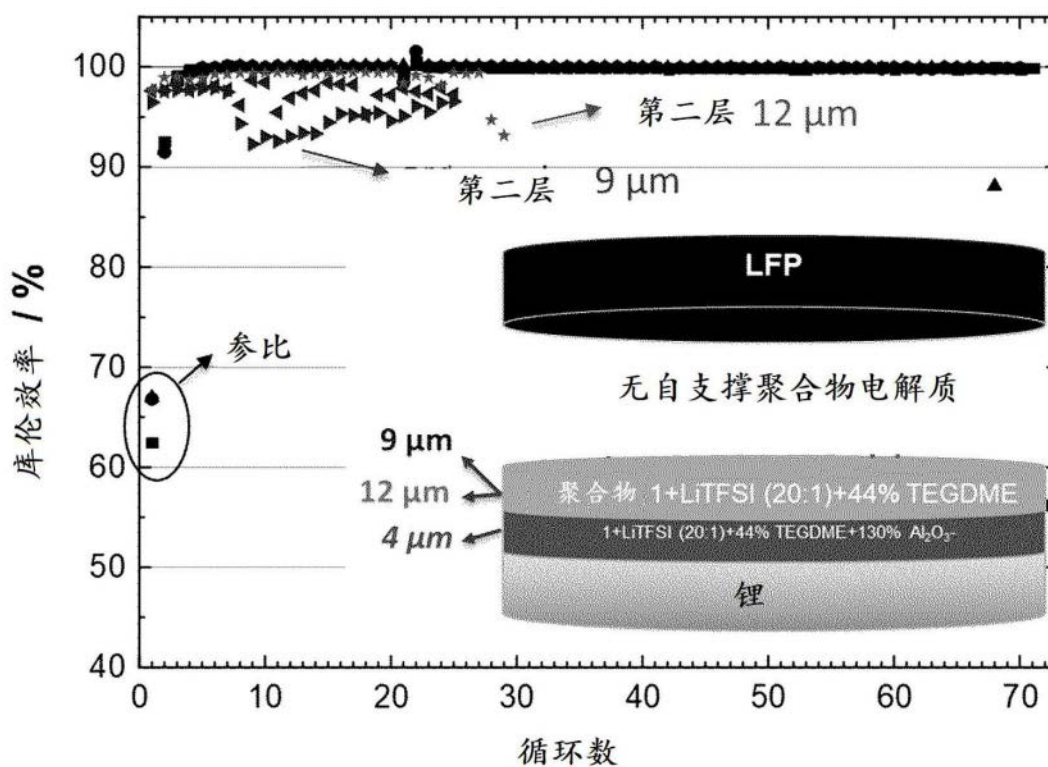


图11(b)

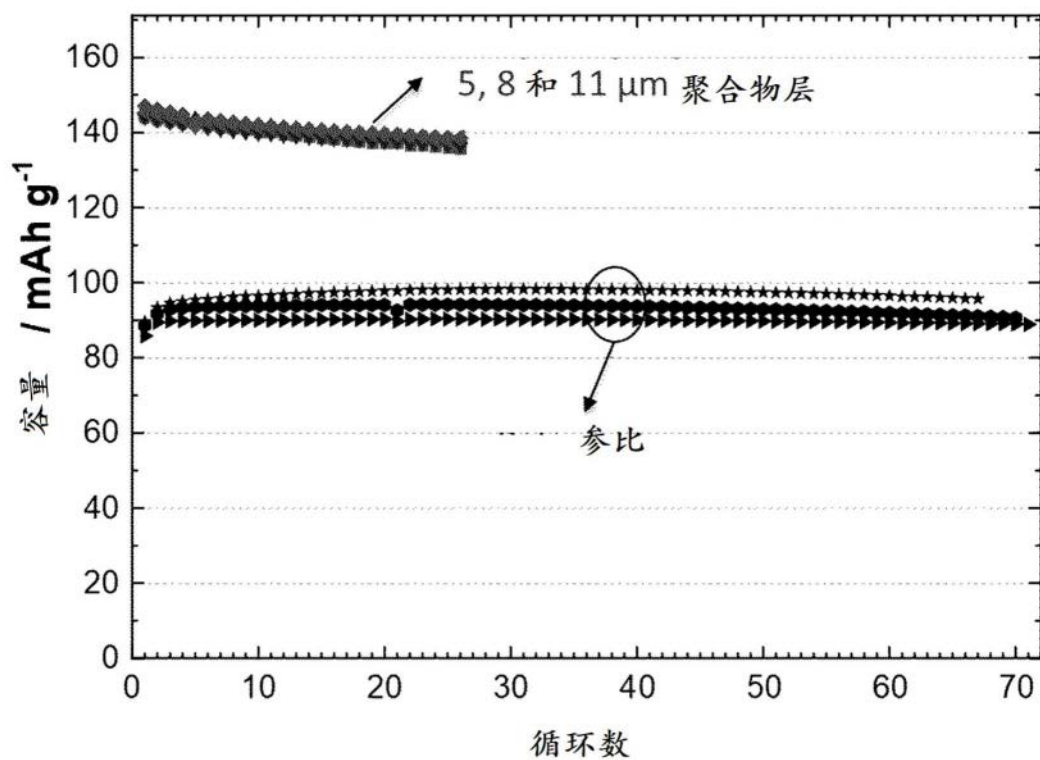


图12(a)

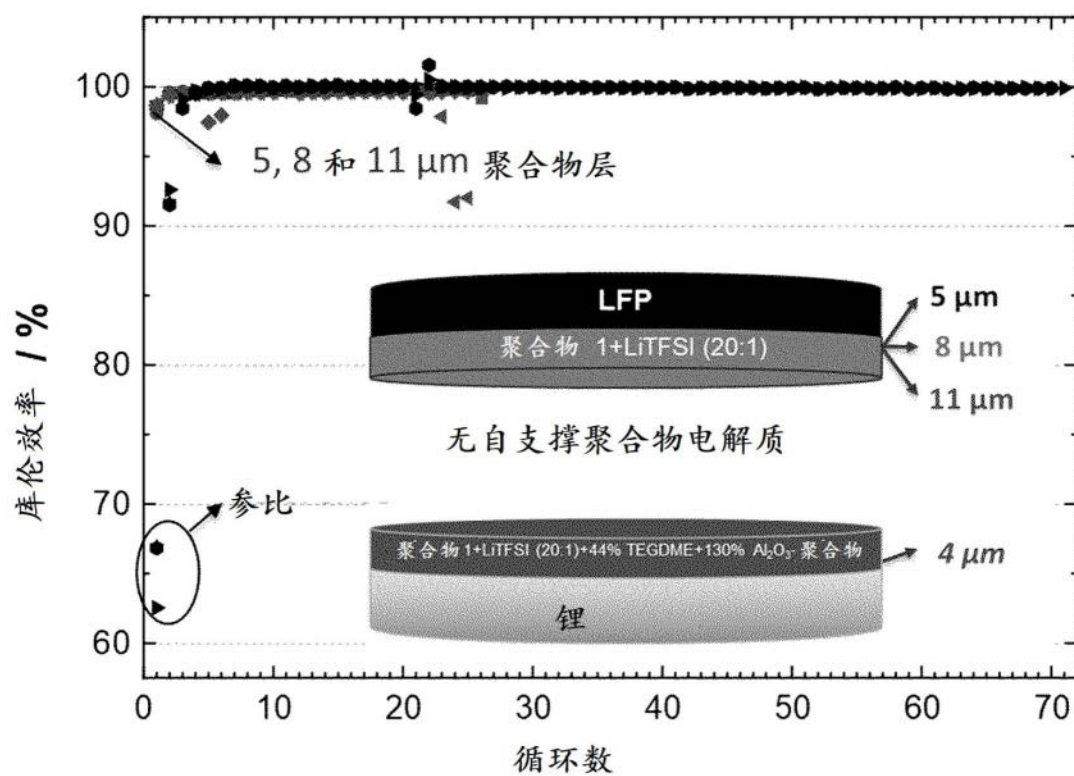


图12(b)

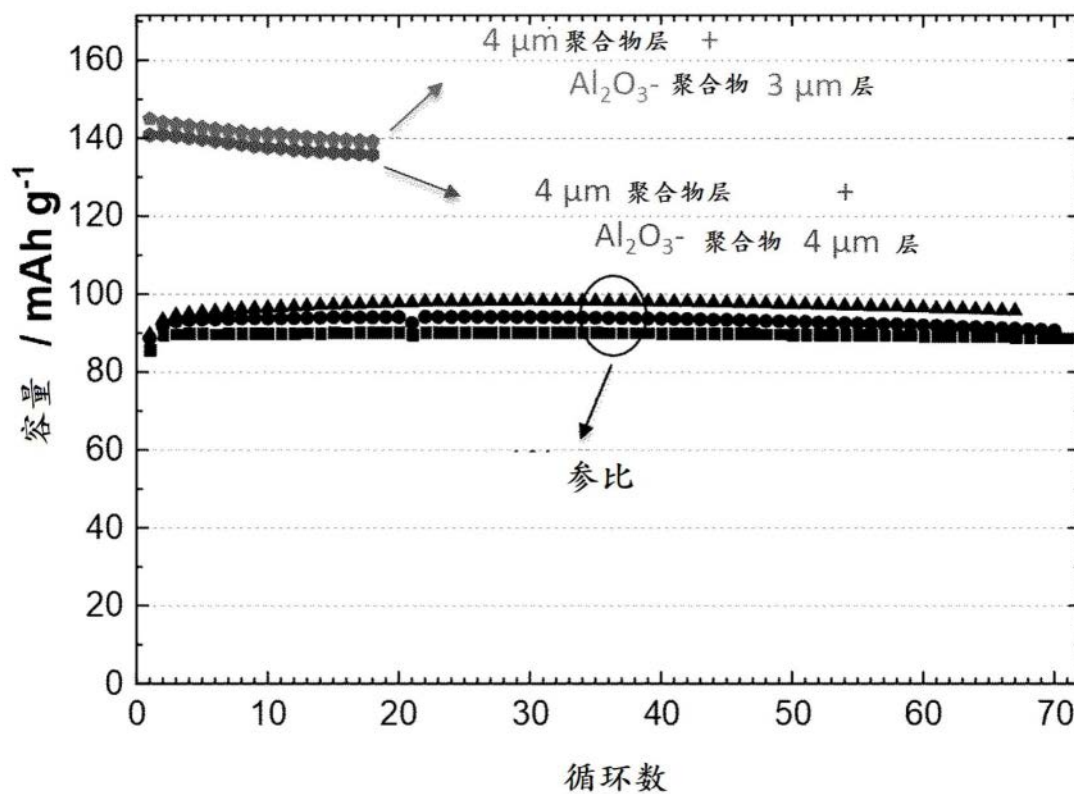


图13(a)

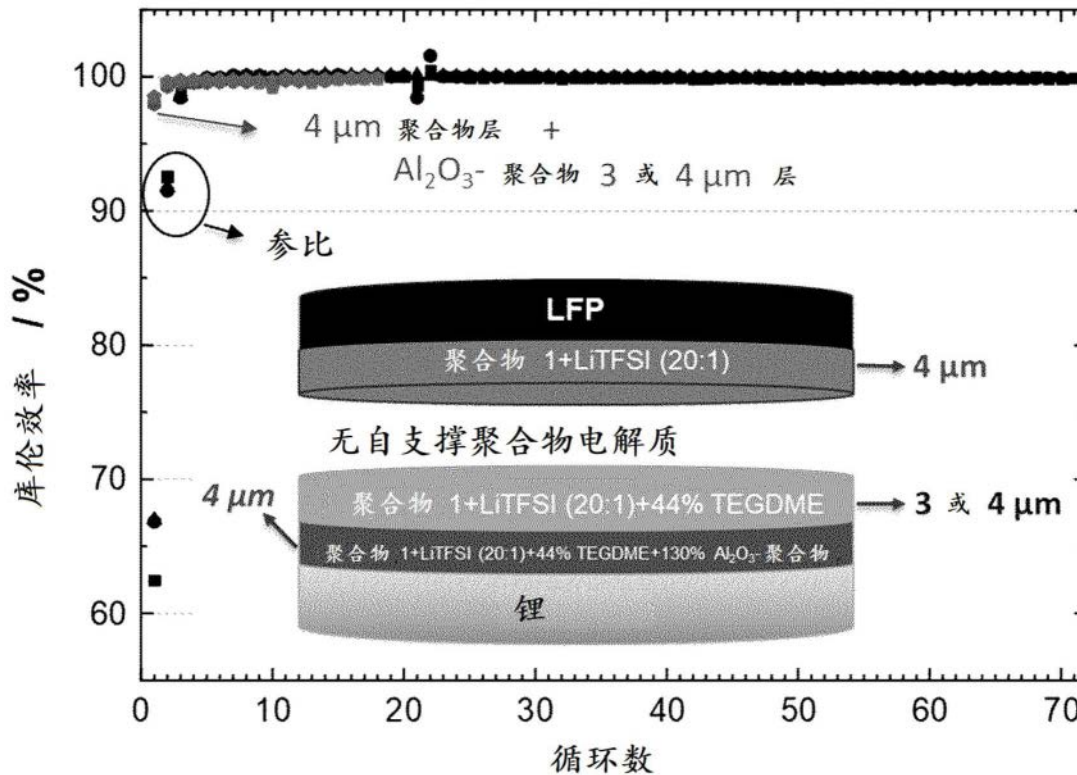


图13(b)

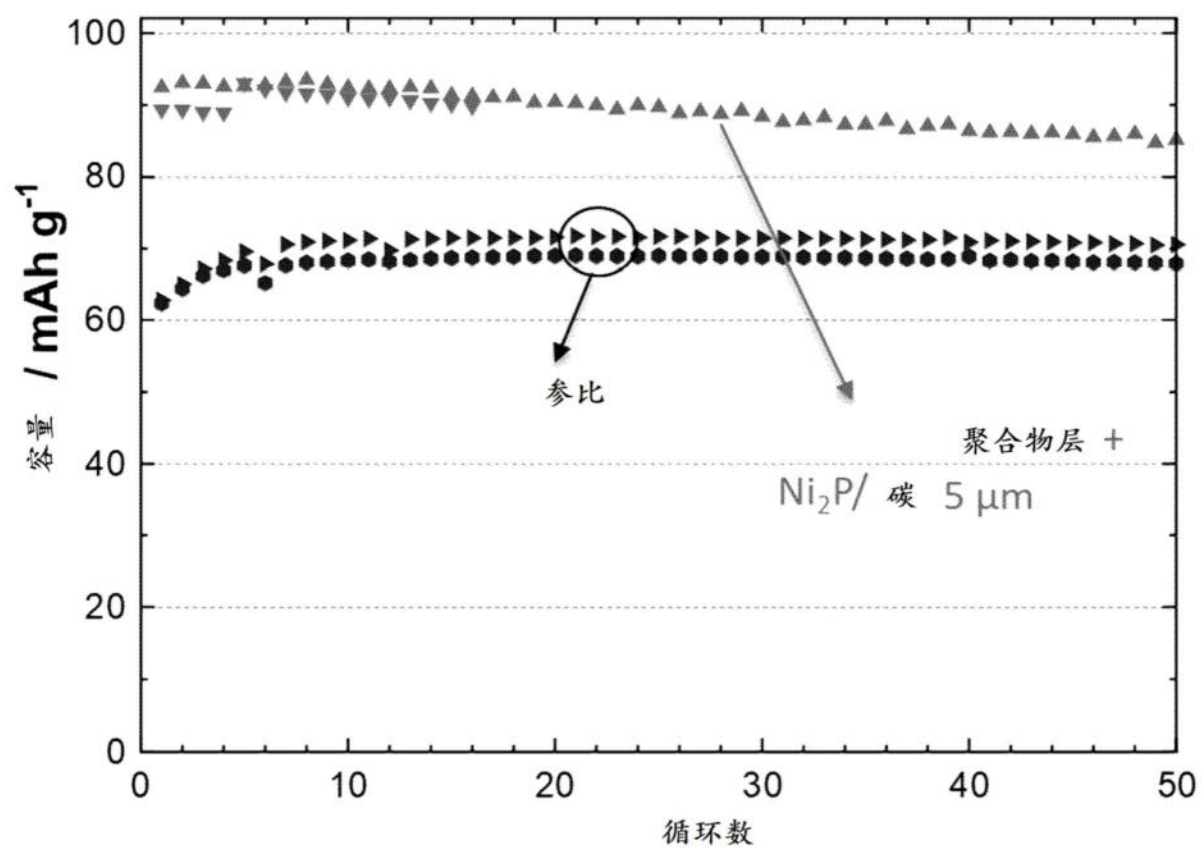


图14

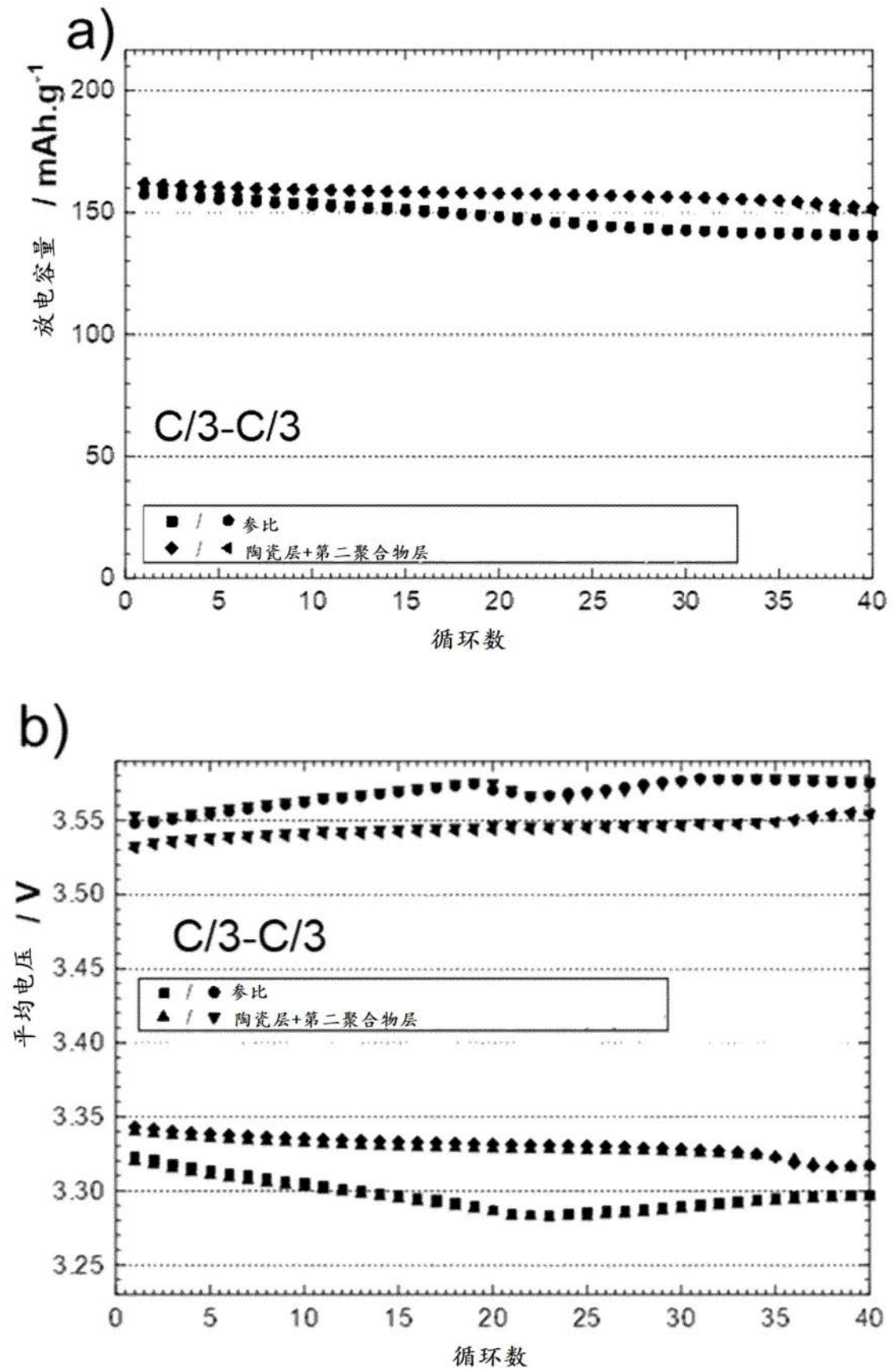


图15(a) 和15(b)

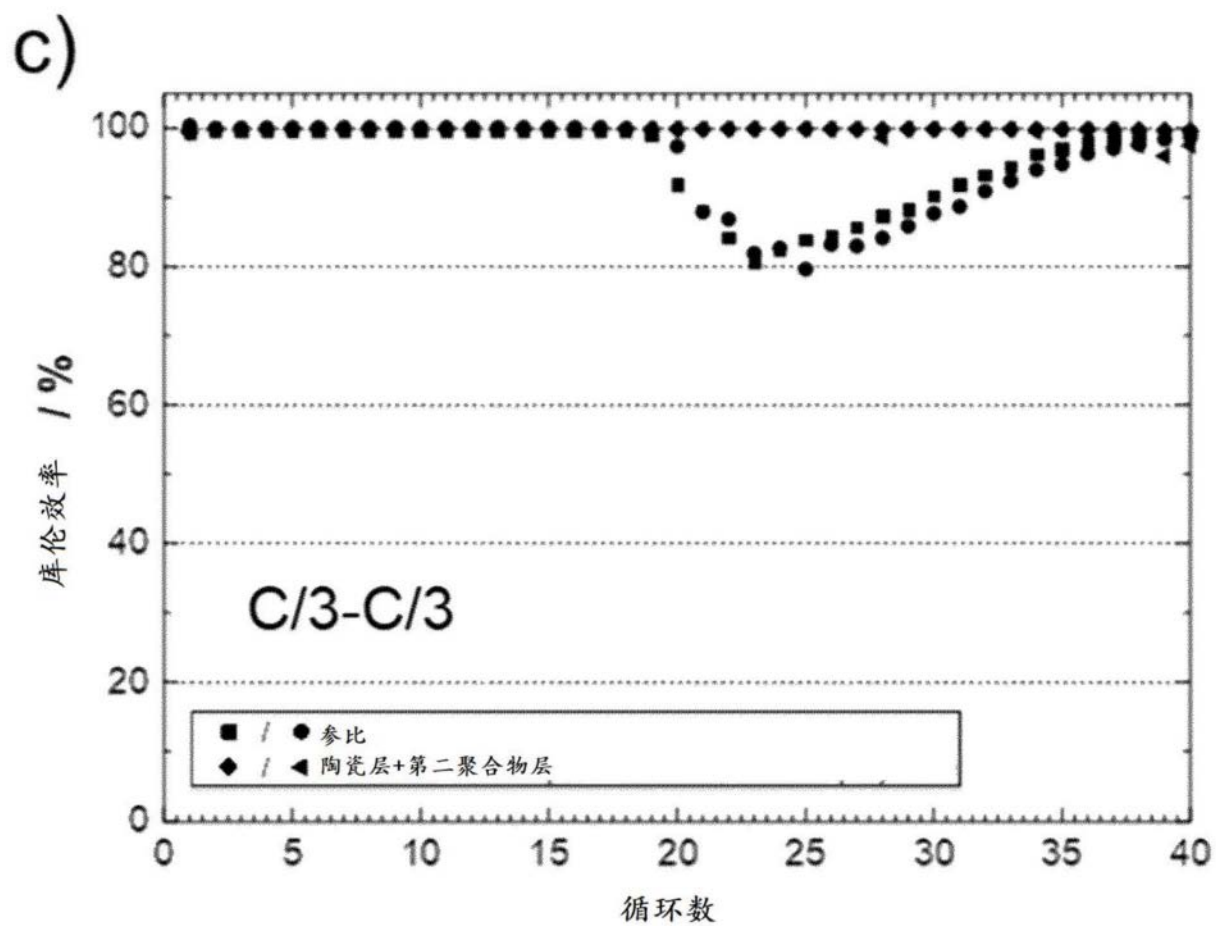


图15(c)

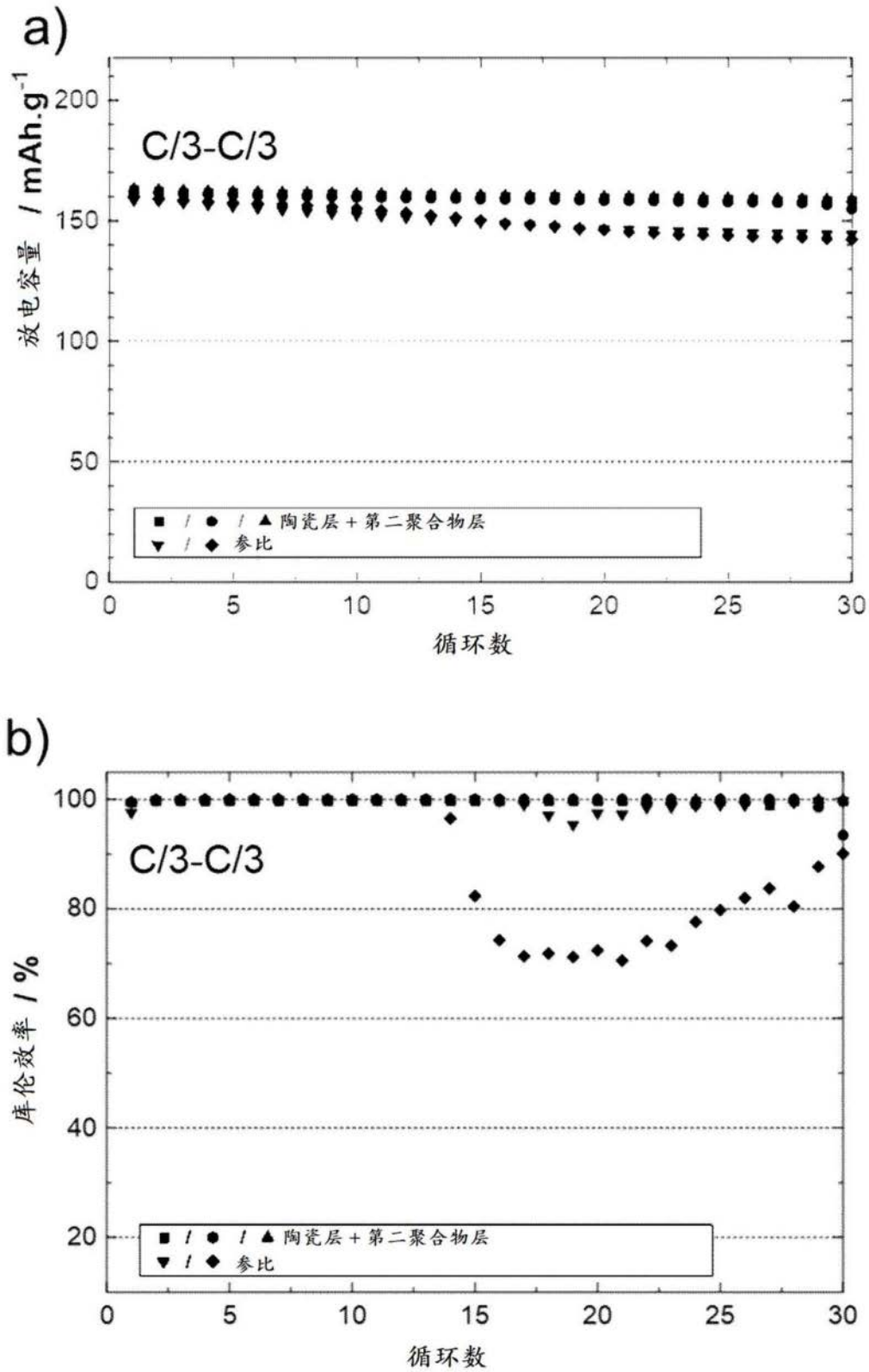


图16

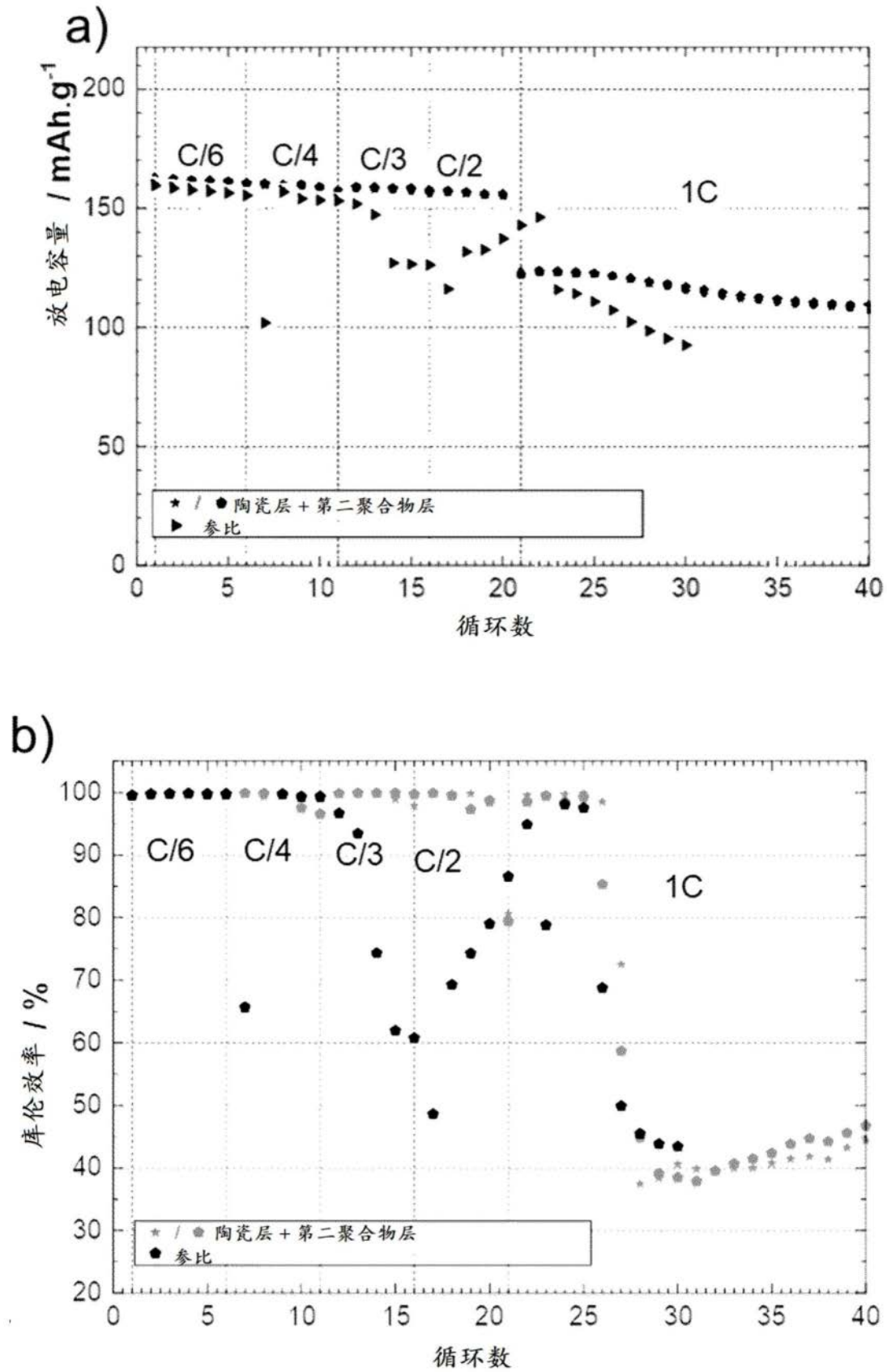


图17

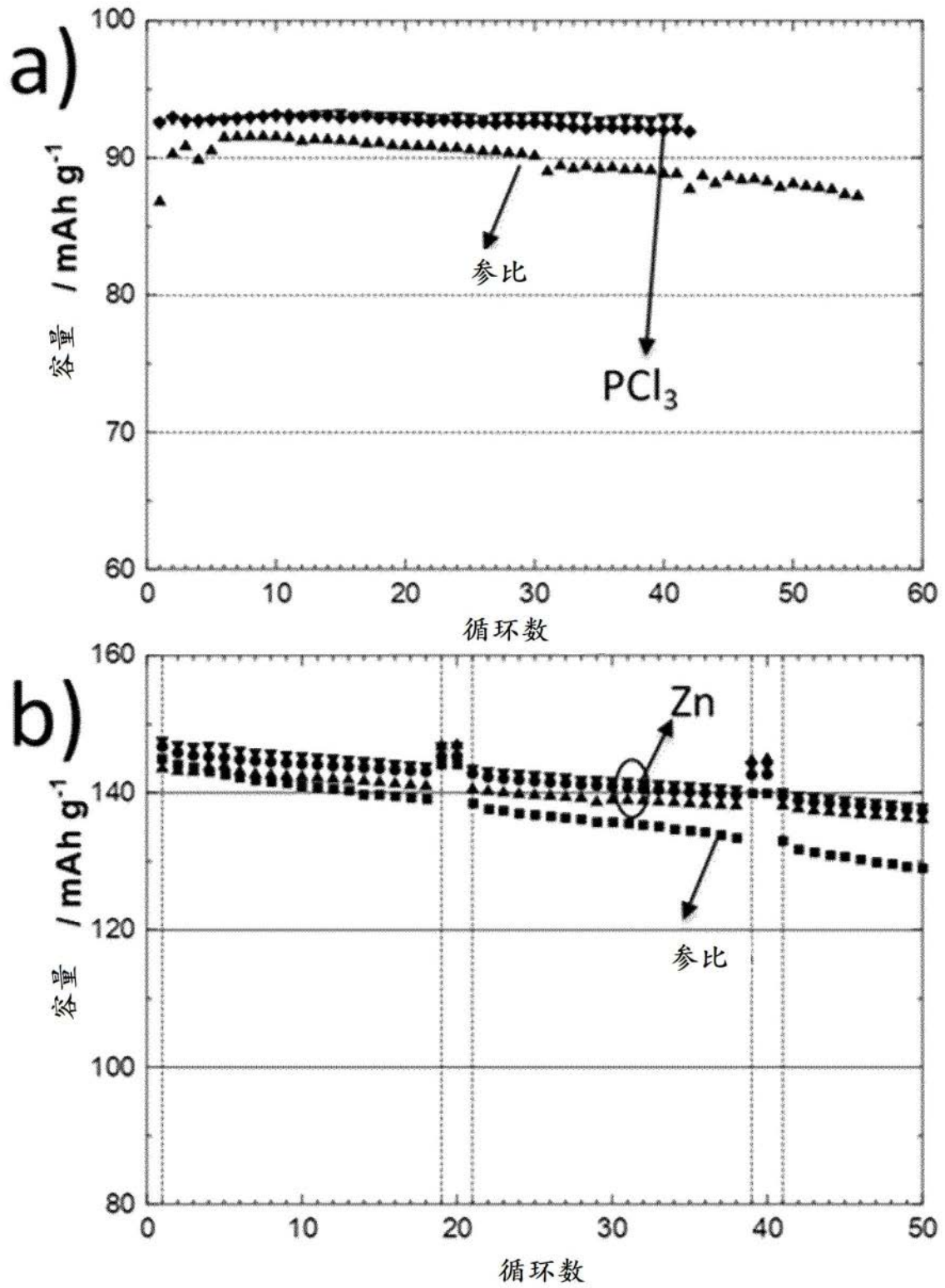


图18

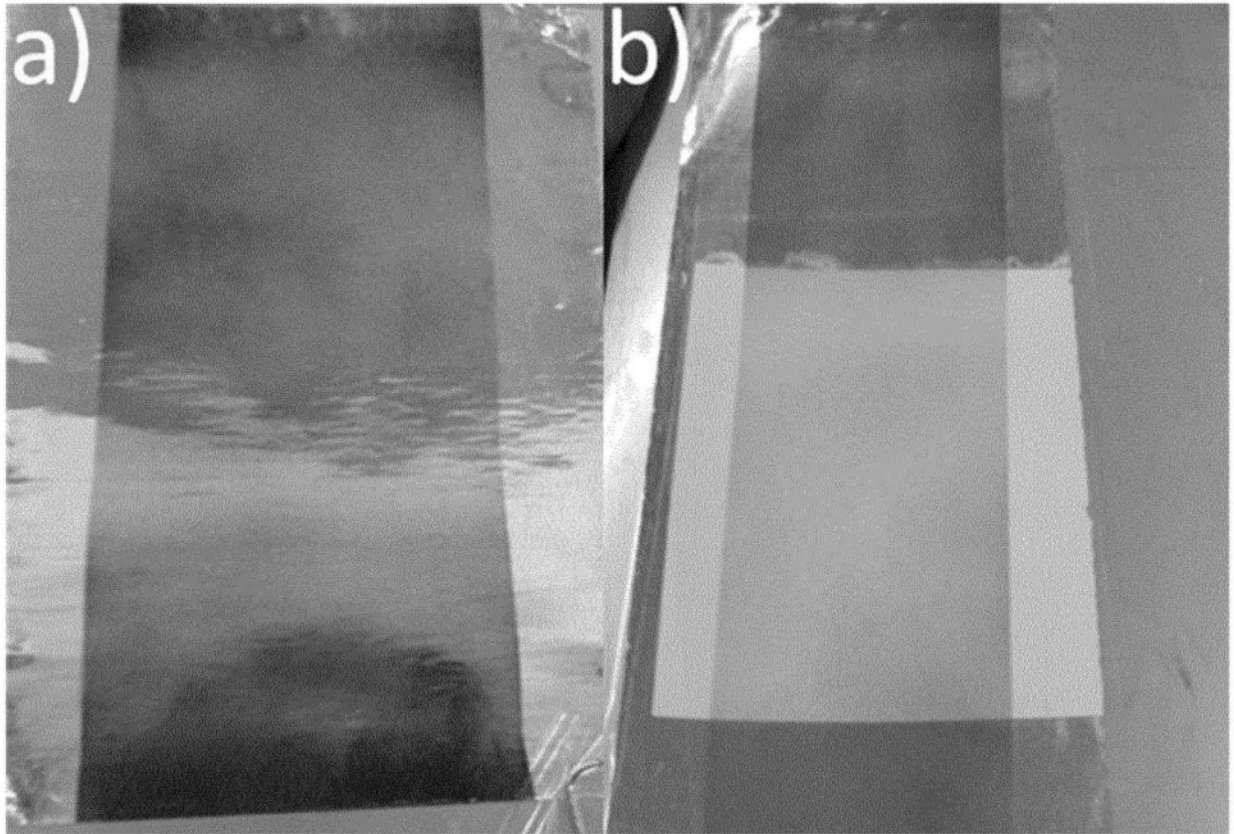


图19