



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101542782 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200780032528.5

(22) 申请日 2007.05.24

(30) 优先权数据

11/457,525 2006.07.14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/012613 2007.05.24

(87) PCT申请的公布数据

W02008/008130 EN 2008.01.17

(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国肯塔基

专利权人 加利福尼亚大学董事会

(72) 发明人 K·斯达 J·毛杜恩 F·马齐奥尼

F·伍德德尔 B·杜恩 K·L·斯塔姆

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6911280 B1, 2005.06.28, 全文.

CN 1465114 A, 2003.12.31, 全文.

US 6537698 B2, 2003.03.25, 全文.

US 2004/0126653 A1, 2004.07.01, 全文.

审查员 蒲俊红

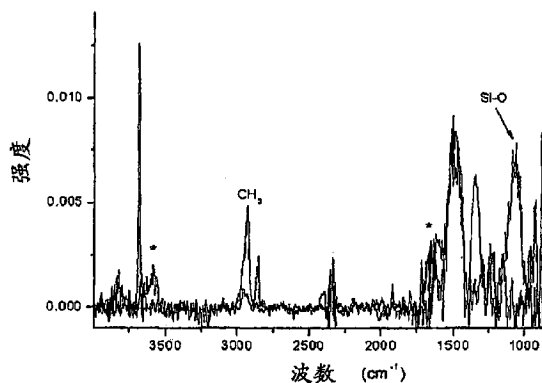
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

金属表面的化学保护

(57) 摘要

电化学单元,其包括具有金属材料的阳极,所述金属材料具有含氧层。该电化学单元还包括阴极和电解质。所述阳极包括通过使 D 或 P 区前体与所述含氧层反应形成的化学键合的保护层。



1. 用于电化学单元的阳极,该阳极包含:

具有形成于其上的含氧层的金属材料;

形成于金属材料上的化学键合的保护层,该化学键合的保护层包括 D 或 P 区前体与所述含氧层的反应产物,其中所述 D 或 P 区前体包含具有式 AR^1R^2X 的化合物,其中 A 选自磷或硼, X 是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基, R^2 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基,

或者所述 D 或 P 区前体包含具有式 $AR^1R^2R^3R^4X$ 的化合物,其中 A 是磷, X 是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^2 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^3 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、包含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^4 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、包含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧,

或者所述 D 或 P 区前体包含具有式 $SiR^1R^2R^3X$ 的化合物,其中 X 是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自氢、卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基, R^2 选自氢、卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基, R^3 选自氢、卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基。

2. 权利要求 1 的阳极,其中所述金属材料选自碱金属和碱土金属。

3. 权利要求 1 的阳极,其中所述金属材料包含锂。

4. 权利要求 1 的阳极,其中所述卤素选自氯、溴、氟和碘。

5. 权利要求 1 的阳极,其中所述烷基、烷氧基和芳基是氟化或部分氟化的。

6. 权利要求 1 的阳极,其中所述烷基是官能化的。

7. 权利要求 1 的阳极,其中所述烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、1-甲基环戊基、1-甲基环己基和 1-甲基-4-异丙基环己基。

8. 权利要求 1 的阳极,其中所述芳基选自:苯基,在对位、间位或邻位具有烷基取代基的苯基,和多环芳族化合物。

9. 电化学单元,其包含:

包括金属材料的阳极,所述金属材料具有形成于其上的含氧层;

阴极;

电解质;

所述阳极包括形成于金属材料上的化学键合的保护层,所述化学键合的保护层包括 D 或 P 区前体与所述含氧层的反应产物,其中所述 D 或 P 区前体包含具有式 AR^1R^2X 的化合物,其中 A 选自磷或硼, X 是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基, R^2 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基,

或者所述 D 或 P 区前体包含具有式 $AR^1R^2R^3R^4X$ 的化合物,其中 A 是磷, X 是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^2 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^3 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^4 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧,

基、或氧， R^3 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧， R^4 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧，

或者所述 D 或 P 区前体包含具有式 $SiR^1R^2R^3X$ 的化合物，其中 X 是卤素或含卤素化合物，且 R^1 选自氢、卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基， R^2 选自氢、卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基， R^3 选自氢、卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基。

金属表面的化学保护

相关申请

[0001] 本申请要求 2006 年 7 月 14 日提交的美国专利申请 No. 11/457, 525 的优先权, 通过引用将其内容并入本文。

发明领域

[0002] 本发明涉及金属表面的化学保护。

背景技术

[0003] 含有金属阳极、阴极以及固体电解质或含溶剂的电解质的电化学单元 (cell) 在本领域中是已知的。这样的蓄电池在反复充电 / 放电循环方面具有限制, 并且在重复循环时它们的充电和放电容量与它们的初始充电和放电容量相比可能下降。另外, 固体蓄电池的初始容量通常比所需要的小。因此在本领域中存在对改进的蓄电池的需要, 所述改进的蓄电池具有高的初始容量并且在重复充电和放电循环时维持该容量。

[0004] 与电化学单元有关的另一个问题是在反复充电和放电循环时产生枝晶。在将电化学单元进行充电时可能在阳极上形成枝晶。枝晶可在反复循环时生长并且导致蓄电池性能降低或短路, 从而不允许蓄电池充电和放电。因此在本领域中需要具有改善的循环寿命并且限制枝晶形成的蓄电池和电极。

发明概述

[0005] 电化学单元包括具有金属材料的阳极, 所述金属材料具有含氧层。该电化学单元还包括阴极和电解质。所述阳极包括化学键合的保护层, 通过使 D 或 P 区 (block) 前体与所述含氧层反应形成该保护层。

附图简述

[0006] 图 1 是在施加保护层之前和之后, 金属锂的波长与强度之间关系的红外光谱图;

[0007] 图 2 是具有保护层的金属锂的差示扫描量热图;

[0008] 图 3 是用于阻抗测试的实验装置的图示;

[0009] 图 4 是形成保护层的三甲基氯硅烷前体与对照材料的阻抗图;

[0010] 图 5 是形成保护层的氯二异丙基膦前体与对照材料的阻抗图;

[0011] 图 6 是形成保护层的氯二乙基膦前体与对照材料的阻抗图;

[0012] 图 7 是形成保护层的溴二甲基硼烷 (dromodimethylborane) 前体与对照材料的阻抗图;

[0013] 图 8 是形成保护层的三甲基氯硅烷、氯二异丙基膦、氯二乙基膦、溴二甲基硼烷前体与对照材料的电阻图。

优选实施方案的详细描述

[0014] 本文中使用的术语电化学单元是指具有阳极、阴极和置于其二者之间的离子传导性电解质的装置。电化学单元可以是蓄电池、电容器或其它这样的装置。蓄电池可以具有一次或二次化学性质。蓄电池可以具有固体电解质或液体电解质。本文使用的术语阳极是指在放电循环期间发生氧化的电极。

[0015] 公开了具有包括金属材料的阳极的电化学单元,所述金属材料具有含氧层。阳极金属材料可以是如周期表中所示的碱金属或碱土金属。金属材料的非限制性例子包括:锂、铝、钠和镁。在本发明的优选方面中所述金属材料是锂。

[0016] 含氧层可以通过将金属材料暴露于气氛中形成或者可通过其它方式在金属材料上形成。电化学单元还包括阴极,该阴极可由任何合适的材料形成。电解质置于阳极和阴极之间并且可以是任何合适形式的,包括固体电解质、液体电解质以及是用熔剂和盐进行溶胀的聚合物基质的凝胶聚合物电解质。固体电解质可以是聚合物型的层、无机层或者它们二者的混合物。聚合物电解质的例子包括 PEO 基聚合物和 PEG 基聚合物。无机电解质可以由硫化物玻璃、磷化物玻璃、氧化物玻璃及其混合物构成。液体电解质的例子包括具有溶解的金属离子盐的碳酸酯溶剂例如碳酸乙烯酯 / 碳酸二乙酯 (EC/DEC) 中 1M 的 LiPF_6 。

[0017] 电化学单元的阳极包括通过使 D 或 P 区前体与含氧层反应在其上形成的化学键合保护层。术语 D 或 P 区前体包括具有周期表的 D 或 P 区中元素的化合物。列举几例,D 或 P 区元素的例子包括磷、硼、硅、钛、钼、钽、钒。D 或 P 区前体可以是有机金属化合物。有机金属化合物的例子包括:具有键合于其上的有机取代基的金属间化合物、合金和金属。在本发明的优选方面,D 或 P 区前体可以包括硅、硼或磷。D 或 P 区前体与金属材料的含氧层反应形成保护层。

[0018] 在一个实施方案中,D 或 P 区前体可以是具有式 $\text{AR}^1\text{R}^2\text{X}$ 的化合物,其中 A 选自磷或硼,X 是卤素或含卤素化合物,以及 R^1 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基, R^2 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基或具有 1-20 个碳的芳基。

[0019] 卤素可以是氯、溴、氟和碘。烷基、烷氧基和芳基可以是氟化或部分氟化的。

[0020] 烷基可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、异辛基、叔辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、1-甲基环戊基、1-甲基环己基、1-甲基环己基和 1-甲基-4-异丙基环己基,然而本发明可以使用未列出的其它烷基。烷基还可以是官能化的。列举几例,合适的官能团包括:醚、硫醚、亚砷。

[0021] 芳基可以是苯基,在对位、间位或邻位具有烷基取代基的苯基,和多环芳族化合物 (polyaromatic compound)。适宜的多环芳族化合物的例子包括萘衍生物。

[0022] 在本发明的另一个实施方案中,D 或 P 区前体可以是具有式 $\text{AR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{X}$ 的化合物,其中 A 是磷,X 是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^2 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^3 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧, R^4 选自卤素、具有 1-20 个碳的烷基、含 1-20 个碳的烷氧基、具有 1-20 个碳的芳基、或氧。

[0023] 在化合物包括双键氧或其它双键取代基的情形中,R 基的数目总共可以小于 4。

[0024] 如同前文所述的实施方案,卤素、烷基、烷氧基和芳基的描述是相同的,从而不再重复。

[0025] 在本发明的另一个实施方案中,D或P区前体可以是具有式 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}$ 的化合物,其中X是卤素或含卤素化合物,且 R^1 选自氢、卤素、具有1-20个碳的烷基、包含1-20个碳的烷氧基或具有1-20个碳的芳基, R^2 选自氢、卤素、具有1-20个碳的烷基、含1-20个碳的烷氧基或具有1-20个碳的芳基, R^3 选自氢、卤素、具有1-20个碳的烷基、包含1-20个碳的烷氧基或具有1-20个碳的芳基。

[0026] 如同前文所述的实施方案,卤素、烷基、烷氧基和芳基的描述是相同的,从而不再重复。

[0027] 实施例

[0028] 在实施例部分所详述的实验中,将金属锂条带暴露于各种前体化合物。在室温下,将锂条带放置在处于惰性气氛中且含有前体化合物的密封烧瓶中。将该条带暴露于前体持续合适的时间段,以便前体与锂上的金属含氧层反应形成保护层。进行多种分析程序,包括:对各样品进行阻抗测试,红外光谱测试和差示扫描量热测试。

[0029] 实施例 1

[0030] 如图1中所示,使用红外光谱法对未经处理的金属锂样品和根据上述程序用三甲基氯硅烷处理240秒的样品进行分析。对于未经处理的样品,对应于氢氧化锂键的峰显示处在 3600cm^{-1} 范围。对于经处理的样品未显示出该峰,所述经处理的样品包括在 1100cm^{-1} 范围处的对应于硅氧键的峰。这种关系表明前体化合物已与含氧金属反应形成硅氧键。

[0031] 实施例 2

[0032] 如图2中所示,使用差示扫描量热法对未经处理的金属锂样品和根据上述程序用三甲基氯硅烷处理的样品进行分析。将样品放置在铝盘中,使氮气围绕样品流动。重复地将样品加热到高于熔点并冷却到低于熔点,以确定锂是否受到保护不受环境影响。未经处理的锂样品与铝盘反应且没有显示出纯金属锂所典型具有的熔化和凝固。如图2中所示,经处理的样品在锂熔点下或非常接近锂熔点下表现出非常明显的锂熔化和凝固(在熔点下的轻微过热或过冷量与加热速率相关)。窄峰表明与未受到保护的样品相比,金属锂受到保护且没有与其环境反应。

[0033] 实施例 3

[0034] 对各种经处理的锂样品和作为对照的未经处理的锂进行阻抗测试。所使用的实验装置如图3中所示。使用上述程序形成各种样品。在该实验装备中测试锂样品,将样品放置在正电极位置。在图4-7中显示了各种样品的阻抗图。图4显示了用形成保护层的三甲基氯硅烷前体处理的样品的阻抗图。图5是形成保护层的氯二异丙基膦前体的阻抗图。图6是形成保护层的氯二乙基膦前体的阻抗图。图7是形成保护层的二溴二甲基硼烷前体的阻抗图。在这些图中可看出,经处理的样品均具有比对照样品斜率更小的阻抗曲线。这种行为表明了相比未经处理样品的改善性能。使用阻抗值来计算各种样品的电阻,在图8中显示了各种样品的所述电阻。在该图中可看出,所有经处理的样品的电阻均比未经处理的对照物小。前体材料的各种元素和R基对样品的电阻具有影响。氯二异丙基膦样品显示出经处理的样品中的最低电阻。期望电阻较低金属材料用作电化学单元中的阳极。

[0035] 以说明性方式对本发明进行了描述。应当理解,所使用的术语旨在进行描述而非

进行限制。根据上述教导,许多本发明的改变和变体都是可能的。因此,在所附权利要求的范围内,可以按不同于具体描述的方式来实施本发明。

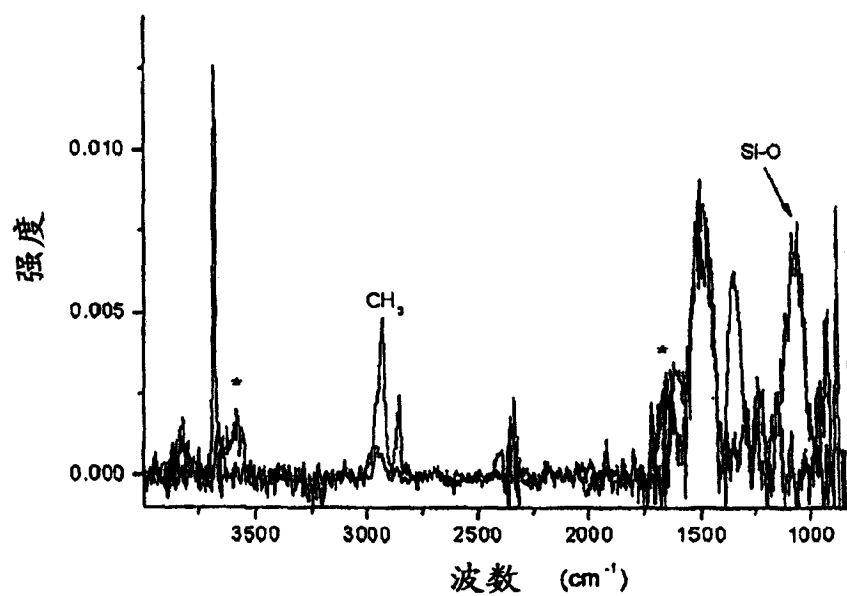


图 1

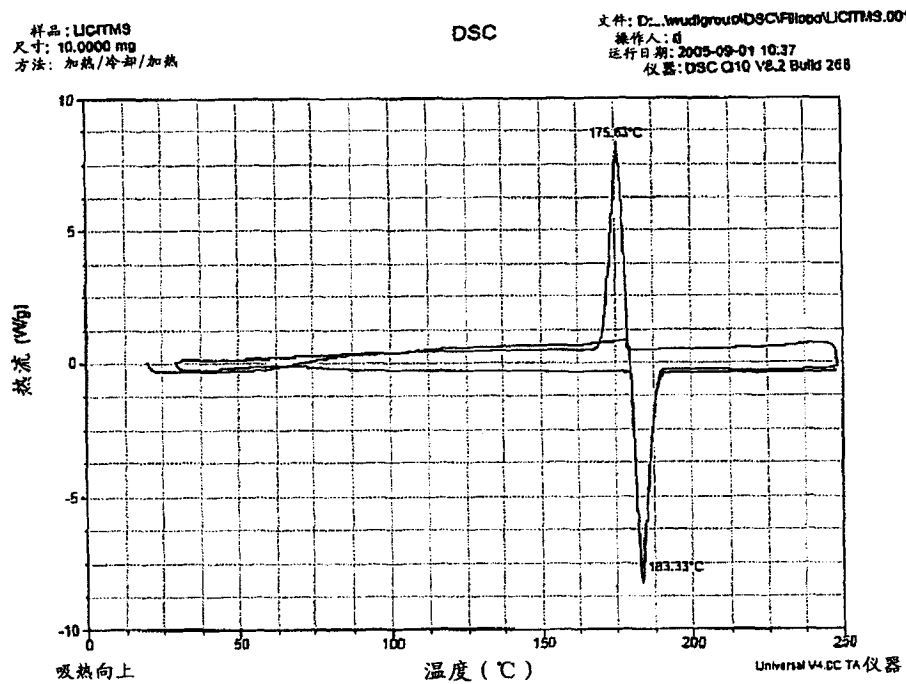


图 2

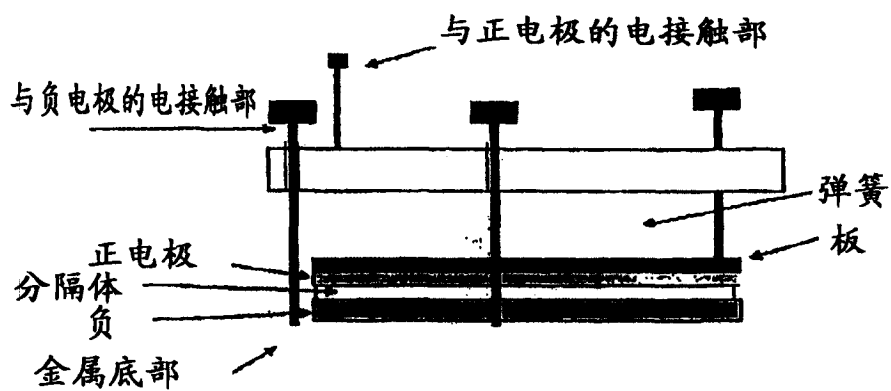


图 3

对照和三甲基氯硅烷

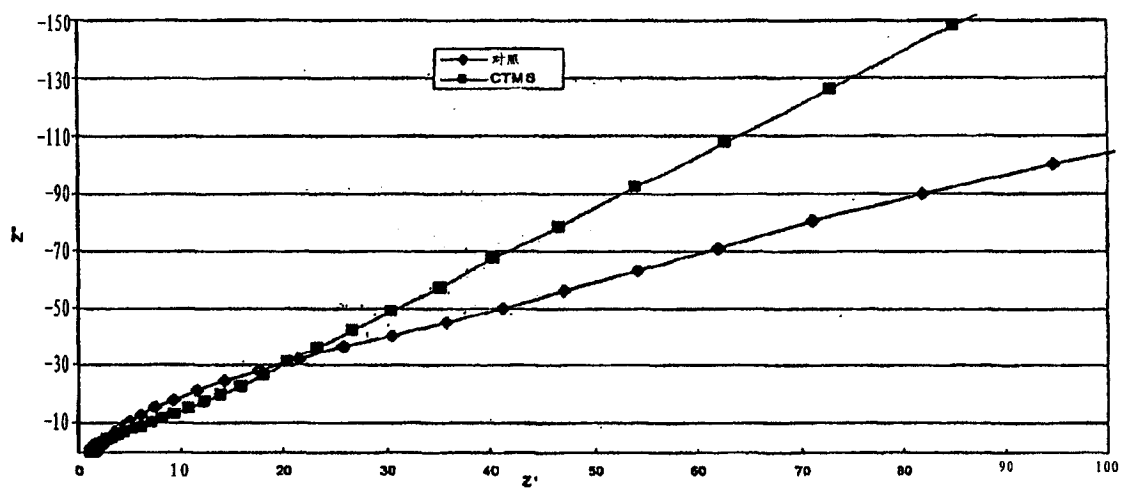


图 4

对照和氯二异丙基膦

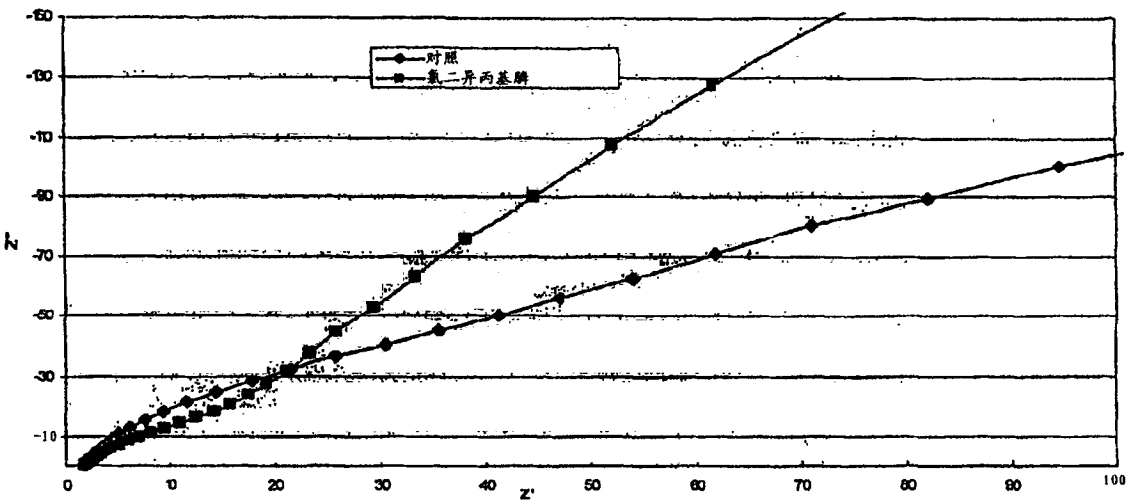


图 5

对照和氯二乙基膦

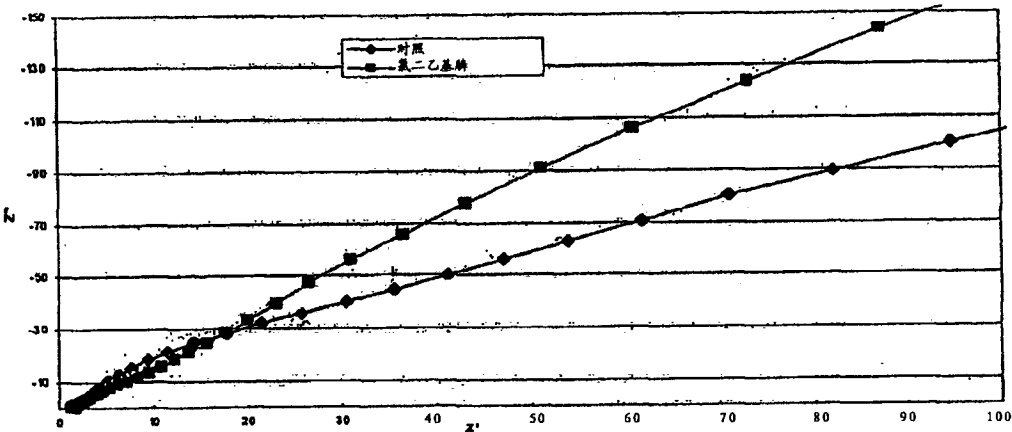


图 6

对照和溴二甲基硼烷

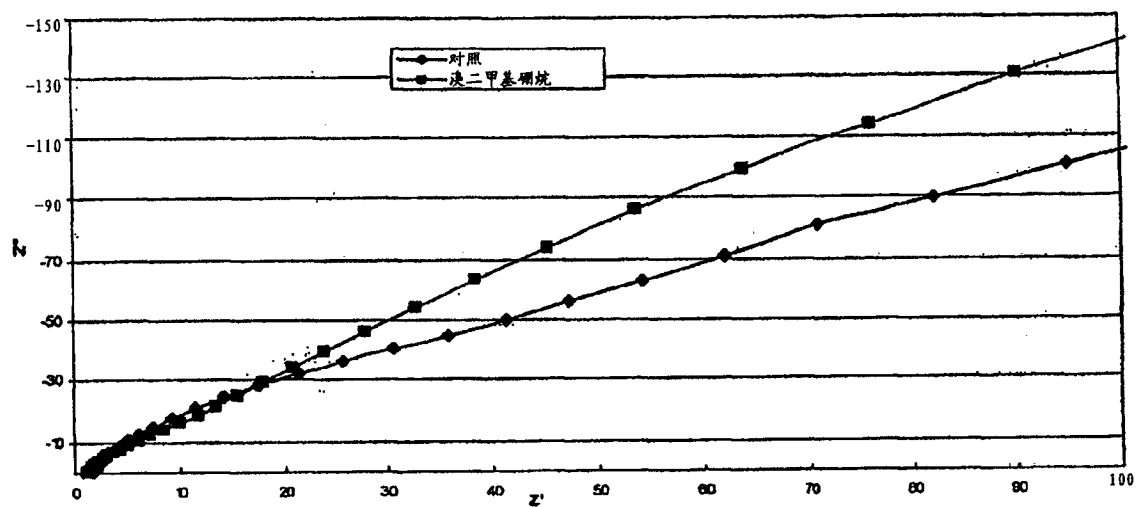


图 7

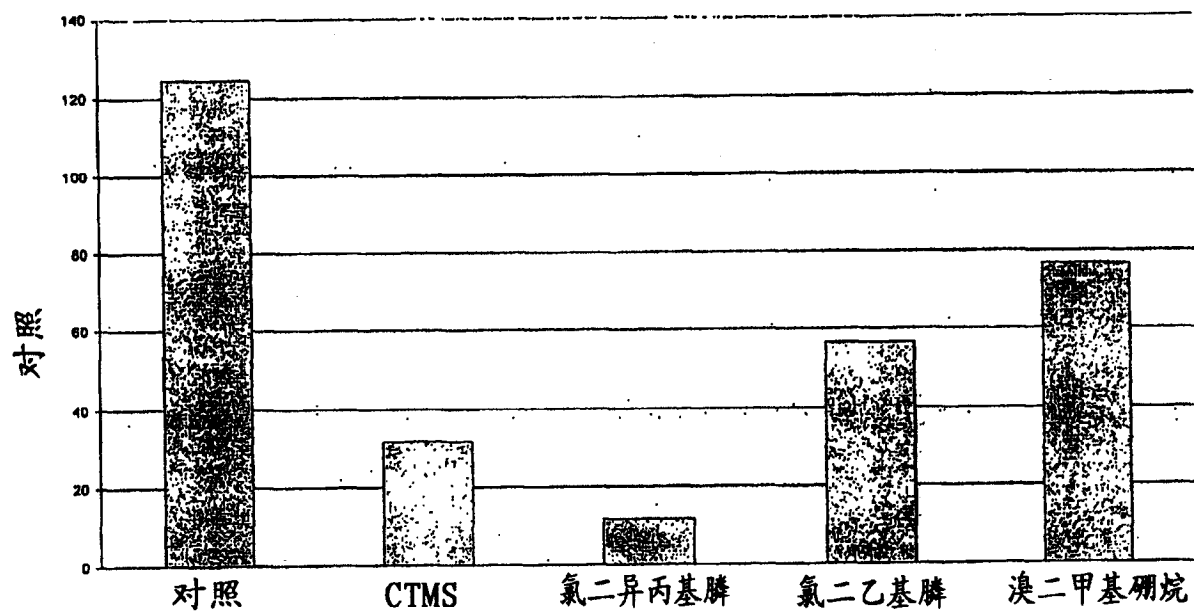


图 8