



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107078272 B

(45) 授权公告日 2022.01.18

(21) 申请号 201580057476.1

(22) 申请日 2015.10.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107078272 A

(43) 申请公布日 2017.08.18

(30) 优先权数据
62/067,598 2014.10.23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/056563 2015.10.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/064949 EN 2016.04.28

(73) 专利权人 赛昂能源有限公司
地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 伊戈尔·P·科瓦列夫
韦罗妮卡·G·瓦伊纳
大卫·L·科莱曼
尤里·V·米哈利克
克里斯蒂娜·邦特

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(51) Int.Cl.
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

审查员 胡菁菁

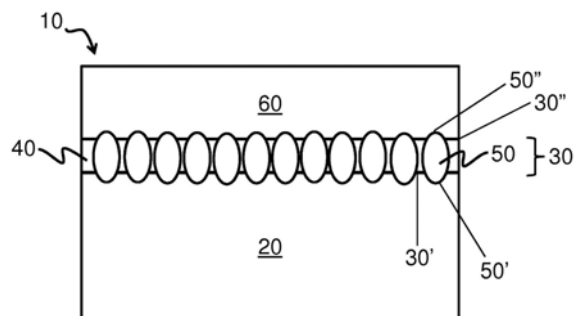
权利要求书5页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

用于电化学电池的离子传导复合材料

(57) 摘要

提供了包括用于保护电化学电池中的电极的复合层的制品和方法。在一些实施方案中,所述复合层包含聚合物材料和多个颗粒。



1. 一种电化学电池, 包含:

液体电解质, 以及

电极, 所述电极包含:

包含电活性材料的电活性层, 所述电活性材料包含碱金属和/或碱土金属; 以及

与所述电活性层相邻的复合层, 所述复合层包含聚合物材料和嵌入所述聚合物材料内的多个颗粒, 其中所述多个颗粒的孔隙率小于2体积%, 并且最大截面尺寸大于所述复合层内的所述聚合物材料的平均厚度, 其中所述多个颗粒的离子传导率为至少 10^{-5} S/cm, 其中对于所述多个颗粒的至少一部分, 每个颗粒包含在所述复合层的第一表面处与所述电活性层直接接触的第一部分, 以及在所述复合层的第二表面处暴露出来的第二部分, 其中所述多个颗粒的至少一部分至少部分地嵌入所述电活性层内, 并且其中所述复合层对所述电活性材料的离子具有传导性。

2. 一种电化学电池, 包含:

液体电解质, 以及

电极, 所述电极包含:

包含电活性材料的电活性层, 所述电活性材料包含碱金属和/或碱土金属;

复合层, 所述复合层具有第一表面和第二表面, 所述第一表面与所述电活性层相邻, 所述复合层包含聚合物材料; 以及

嵌入所述复合层的所述聚合物材料内的多个颗粒, 其中所述多个颗粒的孔隙率小于2体积%并且离子传导率为至少 10^{-5} S/cm, 其中对于所述多个颗粒的至少一部分, 每个颗粒包含在所述复合层的所述第一表面处与所述电活性层直接接触的第一部分, 以及在所述复合层的所述第二表面处暴露出来的第二部分, 其中所述多个颗粒的至少一部分至少部分地嵌入所述电活性层内, 以及

其中所述复合层对于所述电活性材料的离子具有传导性。

3. 一种充电或放电之前的电化学电池, 包含:

液体电解质, 以及

电极, 所述电极包含:

包含电活性材料的电活性层, 所述电活性材料包含碱金属和/或碱土金属, 其中所述电活性层的表面的峰谷粗糙度(R_z) 小于或等于1微米; 以及

与所述电活性层相邻的复合层, 所述复合层包含聚合物材料和嵌入所述聚合物材料内的多个颗粒, 其中所述多个颗粒的孔隙率小于2体积%并且离子传导率为至少 10^{-5} S/cm, 其中对于所述多个颗粒的至少一部分, 每个颗粒包含在所述复合层的第一表面处与所述电活性层直接接触的第一部分, 以及在所述复合层的第二表面处暴露出来的第二部分, 以及其中所述多个颗粒的至少一部分至少部分地嵌入所述电活性层内。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的电化学电池, 其中所述电活性材料包含锂。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池, 其中所述电活性材料的表面粗糙度为至少1微米。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池, 其中所述聚合物材料包含离子传导聚合物。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池, 其中所述聚合物材料包含非离子传

导聚合物。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料不会溶胀超过所述聚合物材料的初始体积的10%。

9. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料在与所述电活性材料接触时是化学稳定的。

10. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料与所述电活性材料形成反应产物,其中所述反应产物不干扰包括所述聚合物材料的层的功能。

11. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料在与所述多个颗粒、所述液体电解质和/或多硫化物接触时是化学稳定的。

12. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料能够在低于25℃的温度下粘性流动。

13. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料的电子传导率小于 10^{-10} S/cm。

14. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述聚合物材料在所述液体电解质中的离子传导率小于 10^{-8} S/cm。

15. 根据权利要求2-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒的最长截面尺寸大于所述聚合物材料的厚度。

16. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒的最小截面尺寸为至少500nm。

17. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒的最长截面尺寸小于100微米。

18. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒包含无机材料。

19. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒包含选自以下的材料:铝氧化物;硅氧化物;锂氧化物; $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$,其中M为Sn、Ge或Si;石榴石型离子传导陶瓷;或其混合物。

20. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒包含陶瓷。

21. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒的电子传导率小于 10^{-10} S/cm。

22. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒是有组织的。

23. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒是无组织的。

24. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒是无孔的。

25. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒包含与所述多个颗粒的表面结合的交联聚合物。

26. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述多个颗粒在与所述电活性材料、所述聚合物材料、所述液体电解质和/或多硫化物接触时是化学稳定的。

27. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述复合层中被所述多个颗粒占据的体积大于或等于全部复合层体积的10体积%。

28. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述复合层的总离子传导率为至少 10^{-10} S/cm。

29. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述复合层的总离子传导率为至少 10^{-8} S/cm。

30. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述复合层的总离子传导率为至少 10^{-5} S/cm。

31. 根据权利要求1-3中任一项所述的电化学电池,其中所述电化学电池是锂-硫电化学电池。

32. 一种制造电化学电池的方法,包括:

通过包括以下步骤的方法来制造电极:

用聚合物材料涂覆包含电活性材料的电活性层的表面;其中所述电活性材料包含碱金属和/或碱土金属,

将离子传导率为至少 10^{-5} S/cm的多个颗粒放置到所述聚合物材料的表面的至少一部分上;

将外部压力施加到所述多个颗粒以使所述多个颗粒的至少一部分嵌入所述聚合物材料中,从而形成复合层,

其中对于所述多个颗粒的至少一部分,每个颗粒包含在所述复合层的第一表面处与所述电活性层直接接触的第一部分,以及在所述复合层的第二表面处暴露出来的第二部分,以及

其中所述复合层对于所述电活性材料的离子具有传导性,以及

将所述电极与液体电解质结合。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中所述外部压力大于 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

34. 根据权利要求32或33所述的方法,其中施加所述外部压力使所述多个颗粒的至少一部分嵌入所述电活性材料内。

35. 根据权利要求32所述的方法,还包括固化所述聚合物材料。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中固化所述聚合物材料包括将所述聚合物材料暴露于UV光。

37. 根据权利要求35或36所述的方法,其中固化所述聚合物材料包括将所述聚合物材料暴露于至少 50°C 的温度。

38. 根据权利要求32或33中任一项所述的方法,其中所述电活性材料包含锂。

39. 根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述电活性材料的表面粗糙度为至少1微米。

40. 根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包含离子传导聚合物。

41. 根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包含非离子传导聚合物。

42. 根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料不会溶胀超过所述聚合物材料的初始体积的10%。

43. 根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料在与所述电活性材料接触时是化学稳定的。

44. 根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料与所述电活性材料

形成反应产物,其中所述反应产物不干扰包括所述聚合物材料的层的功能。

45.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料在与所述多个颗粒、所述液体电解质和/或多硫化物接触时是化学稳定的。

46.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料能够在低于25℃的温度下粘性流动。

47.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料的电子传导率小于 10^{-10}S/cm 。

48.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料在所述液体电解质中的离子传导率小于 10^{-8}S/cm 。

49.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒的最长截面尺寸大于所述聚合物材料的厚度。

50.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒的最小截面尺寸为至少500nm。

51.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒的最长截面尺寸小于100微米。

52.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒包含无机材料。

53.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒包含选自以下的材料:铝氧化物;硅氧化物;锂氧化物; $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$,其中M为Sn、Ge或Si;石榴石型离子传导陶瓷;或其混合物。

54.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒包含陶瓷。

55.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒的电子传导率小于 10^{-10}S/cm 。

56.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒是有组织的。

57.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒是无组织的。

58.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒是无孔的。

59.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒包含与所述多个颗粒的表面结合交联聚合物。

60.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒在与所述电活性材料、所述聚合物材料、所述液体电解质和/或多硫化物接触时是化学稳定的。

61.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述复合层中被所述多个颗粒占据的体积大于或等于全部复合层体积的10体积%。

62.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述复合层的总离子传导率为至少 10^{-10}S/cm 。

63.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述复合层的总离子传导率为至少 10^{-8}S/cm 。

64.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述复合层的总离子传导率为至少 10^{-5}S/cm 。

65.根据权利要求32-33中任一项所述的方法,其中所述多个颗粒的至少一部分至少部分地嵌入所述电活性层内。

66. 一种电化学电池, 包含:

液体电解质, 以及

电极, 所述电极包含:

包含电活性材料的电活性层, 所述电活性材料包含碱金属和/或碱土金属;

具有第一表面和第二表面的复合层, 所述第一表面与所述电活性层相邻, 所述复合层包含聚合物材料; 和

嵌入所述复合层的所述聚合物材料内的多个颗粒, 其中所述多个颗粒的孔隙率小于2体积%并且离子传导率为至少 10^{-5} S/cm, 其中对于所述多个颗粒的至少一部分, 每个颗粒包含在所述复合层的所述第一表面处与所述电活性层直接接触, 并至少部分地嵌入所述电活性层内的第一部分, 以及在所述复合层的所述第二表面处暴露出来的第二部分, 并且

其中所述复合层对所述电活性材料的离子具有传导性。

67. 根据权利要求1-3和66中任一项所述的电化学电池, 其中一个或更多个颗粒的至少1体积%嵌入所述电活性层内。

68. 根据权利要求32所述的方法, 其中一个或更多个颗粒的至少1体积%嵌入所述电活性层内。

用于电化学电池的离子传导复合材料

技术领域

[0001] 提供了包括用于保护电化学电池中的电极的复合层的制品和方法。

背景技术

[0002] 降低基于锂(或其他碱金属或碱土金属)的电池的循环寿命的因素之一是由于电极中存在的金属锂与电解质反应而在电池循环期间消耗电解质。为了使该反应最小化或基本上防止该反应并因此增加电池的循环寿命,期望将金属锂与电解质隔开。这通常涉及使用涂覆在金属锂表面上的锂离子传导材料层。该材料允许锂离子扩散到金属锂表面以及从金属锂表面扩散,同时阻止电解质以基本上防止该反应。虽然已制造了某些保护结构,但是对于锂和其他碱金属电极的保护结构的改进将是有益的并且将应用于涉及使用这种电池和电极的多个不同领域。

发明内容

[0003] 提供了包括用于保护电化学电池中的电极的复合层的制品和方法。在一些情况下,本发明的主题涉及相关产品、具体问题的替代解决方案和/或一个或更多个系统和/或制品的多种不同的用途。

[0004] 在一组实施方案中,提供了一系列用于电化学电池的电极。在一个实施方案中,电极包含电活性层和与电活性层相邻的复合层,该电活性层包含电活性材料。复合层包含聚合物材料和嵌入聚合物材料内的多个颗粒,其中多个颗粒的最大截面尺寸大于复合层内聚合物材料的平均厚度。多个颗粒中的至少一部分与电活性层直接接触。复合层对于电活性材料的离子具有传导性。

[0005] 在另一个实施方案中,用于电化学电池的电极包含电活性层和复合层,该电活性层包含电活性材料,该复合层具有第一表面和第二表面,第一表面与电活性层相邻,复合层包含聚合物材料。多个颗粒嵌入复合层的聚合物材料内,其中多个颗粒的至少一部分在复合层的第一表面处与电活性层直接接触。多个颗粒中的至少一部分在复合层的第二表面处暴露出来。复合层对电活性材料的离子具有传导性。

[0006] 在另一个实施方案中,提供了用于在充电或放电之前的电化学电池的电极。电极包含电活性层,该电活性层包含电活性材料,其中电活性层的表面的峰谷粗糙度(Rz)小于或等于约1微米。电极还包括与电活性层相邻的复合层,复合层包含聚合物材料和嵌入聚合物材料内的多个颗粒。

[0007] 在一组实施方案中,提供了一系列方法。在一个实施方案中,制造电极的方法包含用聚合物材料涂覆包含电活性材料的电活性层的表面,以及将多个颗粒放置到聚合物材料的表面的至少一部分上。该方法包括将外部压力施加到多个颗粒以使多个颗粒的至少一部分嵌入聚合物材料中,从而形成复合层。多个颗粒中的至少一部分与电活性层直接接触。复合层对电活性材料的离子具有传导性。

[0008] 当结合附图考虑时,本发明的其他优点和新特征将由以下本发明的多个非限制性

实施方案的详细描述而变得显而易见。在本说明书和通过引用并入的文件包括冲突和/或不一致的公开内容的情况下,以本说明书为准。如果通过引用并入的两个或更多个文件相对于彼此包括冲突和/或不一致的公开内容,则以生效日期靠后的文件为准。

附图说明

[0009] 将参照附图通过示例的方式来描述本发明的非限制性实施方案,附图为示意性的并且不旨在按比例绘制。在附图中,所示出的每个相同或几乎相同的组件通常由单一附图标记表示。为了清楚起见,在不需要举例说明来使本领域普通技术人员理解本发明的情况下,没有在每幅图中标注出每个组件,也没有示出本发明各实施方案的每个组件。在附图中:

[0010] 图1A是根据一组实施方案的沉积在下面的电活性材料层上的保护层的示意图;

[0011] 图1B是根据一组实施方案的沉积在下面的电活性材料层上的保护层的另一示意图;

[0012] 图2A至2B是根据一组实施方案的用于制造电极结构的方法的示意图;

[0013] 图3A示出了根据一组实施方案的保护层的平铺视图SEM图像;

[0014] 图3B示出了根据一组实施方案的保护层的截面视图SEM图像。

具体实施方式

[0015] 提供了包括用于保护电化学电池中的电极的复合层的制品和方法。在一些实施方案中,复合层包含聚合物材料(例如,聚合物层)和嵌入聚合物材料内的多个颗粒。所公开的复合层可以并入到电化学电池(例如,锂-硫电化学电池)中作为例如用于电化学电池中的电极和/或任何其他合适的构件的保护层。在某些实施方案中,提供了用于制成电极结构的电极结构和/或方法,所述电极结构包括包含锂金属或锂金属合金的阳极以及本文所述的包含聚合物材料和多个颗粒的复合层。

[0016] 可充电的锂-硫(Li/S)电池被认为是非常有前景的用于长行驶里程(>300km)纯电动汽车(PEV)和插电式电动汽车(PHEV)的替代电源,因为目前的基于插层材料的锂离子电池(LIB)仅可以潜在地提供高达 200Wh kg^{-1} 的能量密度。这种新型的电池系统提供了高得多的能量密度并且相对便宜。假设硫(S_8)完全电化学转化为硫化锂(Li_2S),理论能量密度值可以达到 2500Wh kg^{-1} ,实际值为 500Wh kg^{-1} 至 600Wh kg^{-1} 。因此,Li/S电池已被研究用于移动和便携式应用,尤其是高能量应用。

[0017] 目前,快速容量衰减和低硫利用率是使用Li/S作为可充电系统的主要障碍。只有理论容量 1672mAhg^{-1} 的约50%或约 800mAhg^{-1} 可以使用。一个原因可能是“多硫化物穿梭(polysulfide shuttle)”机制。元素硫分子在第一次放电过程中接受电子,并逐渐从更高阶的多硫化物转化为更低阶的多硫化物。具有少于三个硫原子的更低阶的多硫化物(Li_2S_3)不溶于电解质,因此阻碍了不溶且不导电的 Li_2S_2 后续的还原步骤。因此,在高于C/10的比率下观察到低放电效率。此外,在充电循环期间,多硫化物不转化为元素硫。更高阶的多硫化物不断地扩散到阳极,在阳极中其被元素锂在寄生反应中逐渐还原为更低阶的多硫化物,而不是在最终步骤中被氧化成硫。然后,可溶的更低阶的多硫化物扩散回阴极,由此建立“多硫化物穿梭”。不溶的更低阶的多硫化物从电解质中析出并可在阳极侧累积。总之,该机

理降低了充电效率并且导致了阳极和阴极的腐蚀。因此, Li/S电池遭受容量衰减和循环寿命不足。典型的现有技术的Li/S电池系统可以达到50至80个周期的寿命。

[0018] 将如本文所述的复合层并入到电化学电池中可以例如防止或减少多硫化物(例如, 发现于包含多硫化物的电解质中)和阳极(例如, 包含锂如金属锂的阳极)的电活性材料之间发生化学反应。使用如本文所述的复合层可以提供超过某些常规保护层的多个优点, 包括增加电化学电池中硫的利用率、减少或消除穿梭影响、和/或减少或消除电解质耗尽。在一些情况下, 如本文中更详细描述地包含多个颗粒的复合层(例如, 复合结构)可以选择性地传导锂离子而不传导多硫化物阴离子, 从而充当电解质(例如, 液体电解质)的屏障(例如, 保护结构)。如本文所述的复合层可以提供超过某些常规保护层的额外的优点, 包括增加的柔性、机械稳定性、化学稳定性和/或离子传导率, 例如, 在锂阳极和电解质之间的离子传导率。例如, 某些现有的保护层(例如, 包括某些基于陶瓷的离子传导层), 例如薄的均匀膜形式的某些保护层, 可能非常薄, 脆, 容易在处理或使用过程中破裂, 和/或含有缺陷, 其结果是不具有足以防止电解质和/或多硫化物扩散和/或与阳极(例如, 包含锂的阳极)的电活性材料反应的屏障特性。相比之下, 如本文所述的包含至少部分地嵌入聚合物材料内的多个颗粒的复合层可以具有增加的柔性(例如, 由于聚合物材料的机械特性引起), 导致了与某些现有的薄的均匀薄膜形式的保护层相比更好的屏障特性。此外, 由于复合层内的颗粒可具有相对高的离子传导率, 所以所述复合层的离子传导率可与现有保护层的离子传导率相当。

[0019] 所公开的复合层可以并入到电化学电池中, 例如可以多次充电和放电的一次电池/原电池或二次电池/蓄电池。在一些实施方案中, 本文所述的材料、系统和方法可以与锂电池(例如, 锂-硫电池)结合使用。本文所述电化学电池可以用于多种应用, 例如制造或操作汽车、计算机、个人数字助理、移动电话、手表、摄录像机、数码相机、温度计、计算器、笔记本电脑BIOS、通信设备或远程车锁。应当理解, 虽然本文的大部分描述涉及锂硫电池, 但是本文所述的复合层可以应用于其他基于锂的电池, 包括基于其他碱金属的电池。

[0020] 现在转到附图, 以下更详细地描述本公开内容的多种实施方案。应当理解, 尽管附图中描述的某些层直接设置在彼此之上, 但是在某些实施方案中其他中间层也可存在于所描述的层之间。因此, 如本文所使用的, 当层被称为“设置在另一层上”、“沉积在另一层上”或“在另一层上”时, 其可以直接设置到层上、沉积到层上或在层上, 或者也可以存在中间层。相反地, “直接设置在另一层上”, “与另一层接触”, “直接沉积在另一层上”或“直接在另一层上”的层表示不存在中间层。

[0021] 图1A描述了电极结构10的一个实施方案。电极结构包括电活性层20和沉积在电活性层上的复合层30。如本文所述, 复合层30可用作保护层以保护电活性层(例如, 免于与电解质或电解质内的物质反应)。在一些情况下复合层30可包含聚合物材料40(例如, 聚合物层)和多个颗粒50。在一些实施方案中, 多个颗粒嵌入聚合物材料中。如该例示性实施方案所示出的, 复合层30具有可与电活性层相邻的第一表面30'。在一些情况下, 多个颗粒可以在第一表面30'处接触电活性层的至少一部分和/或嵌入电活性层的至少一部分中。在某些实施方案中, 多个颗粒的一部分可在复合层的第一表面30'处暴露出来(例如, 不与聚合物材料40接触或未嵌入聚合物材料40中)。例如, 在一些实施方案中, 多个颗粒的暴露表面50'不接触聚合物材料40或不嵌入在聚合物材料40中。另外地或替代地, 在某些实施方案中, 多

个颗粒的一部分可在复合层第二表面30”处暴露出来(例如,不与聚合物材料40接触或未嵌入聚合物材料40中)。例如,在一些实施方案中,多个颗粒的暴露表面50”不接触聚合物材料40或不嵌入聚合物材料40中。

[0022] 在一些实施方案中,颗粒可以是离子传导的(例如,对锂离子基本上是传导的),以允许离子穿过复合层的传输。尽管复合层的聚合物材料也可以是离子传导的,但在其他实施方案中,聚合物材料(例如,聚合物层)基本上是非离子传导的(例如,对锂离子基本不传导)。有利地,例如在电解质存在下,与离子传导聚合物相比,使用非离子传导的聚合物材料用于复合层可导致聚合物材料的溶胀减小,这可以增强复合层的屏障性能。

[0023] 在一些实施方案中,电极结构10包含一个或更多个附加层,但是应当理解,这些附加层是任选的,并且不需要存在于每个实施方案中。例如,在某些实施方案中,电极结构10包含与复合层30相邻的电解质层60(例如,在第二表面30”处)。在一些这样的实施方案中,一部分颗粒可以与电解质层接触和/或嵌入电解质层中。例如,在一些情况下,颗粒50的暴露表面50”可以与电解质层60接触。

[0024] 在某些实施方案中,电极结构10包括一个或更多个聚合物层。例如,聚合物材料可以是单层或多层的形式。在一些情况下,多层结构可以包括两个或更多个聚合物层,其中聚合物层中的至少两个是不同的。在另一些情况下,多层结构可以包括两个或更多个聚合物层,其中聚合物层中的至少两个或各聚合物层是相同的。其他构造也是可能的。

[0025] 如本文所述,复合层可以包含多个颗粒和聚合物材料(例如,聚合物层)。在某些实施方案中,颗粒至少部分地嵌入聚合物材料(例如,聚合物层)内。如图1A例示性示出的,在一些情况下,多个颗粒50可以延伸穿过复合层的整个厚度。例如,在一些情况下,多个颗粒的一部分的平均最大截面尺寸可大于聚合物材料(例如,聚合物层)的平均厚度。在某些实施方案中,多个颗粒的一部分的平均最大截面尺寸可小于聚合物材料(例如,聚合物层)的平均厚度。例如,如图1B例示,多个颗粒50的平均最大截面尺寸(例如,长度)小于聚合物材料(例如,聚合物层)40的平均厚度。也就是说,在一些实施方案中,多个颗粒的至少一部分可延伸穿过复合层的整个平均厚度(图1A),或者仅延伸穿过复合层的平均厚度的部分(图1B)。

[0026] 在一些实施方案中,平均最大截面尺寸大于复合材料的聚合物材料(例如,聚合物层)的平均厚度的颗粒可促进离子在复合层任一侧上的两种材料之间(例如,在电活性材料与电解质材料之间)直接转移,因为颗粒可以与这些材料中的每一种直接接触。在其中颗粒的最大截面尺寸小于或等于聚合物层的平均厚度的实施方案中,颗粒可以彼此直接接触以允许穿过层的离子转移。例如,在某些实施方案中,颗粒的第一部分(例如,平均最大截面尺寸小于聚合物材料的平均厚度)可接触颗粒的第二部分,使得存在两个或更多个彼此接触的颗粒(例如,两个颗粒、三个颗粒、四个颗粒、五个颗粒),形成穿过复合层厚度的离子传导路径,例如在电活性材料和与复合层相邻的表面(例如,电解质层)之间的离子传导路径。

[0027] 在一些实施方案中,多个颗粒(例如,在复合层内)的平均最大截面尺寸可为例如小于或等于100微米、小于或等于约50微米、小于或等于约25微米、小于或等于约10微米、小于或等于约5微米、小于或等于约2微米、小于或等于约1微米、或者小于或等于约800nm。在一些实施方案中,多个颗粒的平均最大截面尺寸可大于或等于约500nm、大于或等于约800nm、大于或等于约1微米、大于或等于约2微米、大于或等于约5微米、大于或等于约10微

米、大于或等于约25微米、或者大于或等于约50微米。上述范围的组合也是可能的(例如,最大截面尺寸小于约100微米且大于约50微米)。

[0028] 多个颗粒的平均最大截面尺寸可以例如通过用扫描电子显微镜(SEM)对颗粒进行成像来确定。根据多个颗粒的总体尺寸,可以以约10X至约100,000X的放大倍率获取图像。本领域技术人员能够选择适当的放大倍率用于对样品进行成像。多个颗粒的平均最大截面尺寸可以通过取每个颗粒的最长的截面尺寸并对最长截面尺寸进行平均(例如,对10个颗粒的最长截面尺寸进行平均)来确定。在某些实施方案中,多个颗粒(例如,在复合层内)的平均最小截面尺寸可为至少约500nm。例如,在一些实施方案中,多个颗粒的平均最小截面尺寸可为至少约500nm、至少约800nm、至少约1微米、至少约2微米、至少约4微米、至少约6微米、或至少约8微米。在某些实施方案中,多个颗粒的平均最小截面尺寸可小于或等于约10微米、小于或等于约8微米、小于或等于约6微米、小于或等于约4微米、小于或等于约2微米、小于或等于约1微米、或者小于或等于约800nm。上述范围的组合也是可能的(例如,平均最小截面尺寸小于约2微米且大于约500nm)。

[0029] 在一些实施方案中,多个颗粒的平均最大截面尺寸与平均最小截面尺寸的纵横比可为例如1至200。在某些实施方案中,多个颗粒的平均最大截面尺寸与平均最小截面尺寸的纵横比可为至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少15、至少30、至少50、至少75、至少100或至少150。在一些实施方案中,多个颗粒的平均最大截面尺寸与平均最小截面尺寸的纵横比可小于或等于200、小于或等于150、小于或等于100、小于或等于75、小于或等于50、小于或等于30、小于或等于15、小于或等于10、小于或等于5、小于或等于3、或者小于或等于2。上述范围的组合也是可能的。其他纵横比也是可能的。

[0030] 在一些实施方案中,多个颗粒的一部分与电活性层直接接触。也就是说,在一些情况下,多个颗粒的一部分或者多个颗粒中每一个的一部分表面与电活性层接触。这种构造可以允许离子(例如,金属或锂离子)直接从颗粒传输至电活性材料。在一些情况下,多个颗粒的至少一部分嵌入电活性层内。例如,在一些情况下,至少约0.1体积%的一个或多个颗粒嵌入电活性层内。在一些实施方案中,至少约1体积%、至少约5体积%、或至少约10体积%、或至少20体积%的一个或多个颗粒嵌入电活性层内。在某些实施方案中,小于或等于约50体积%、小于或等于约30体积%、或者小于或等于约10体积%的一个或多个颗粒嵌入电活性层内。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.1体积%至约20体积%)。其他范围也是可能的。用于确定层内颗粒的体积百分比的方法是本领域已知的,并且在一些实施方案中可以包括切开复合层并用例如扫描电子显微镜进行成像。

[0031] 在一些实施方案中,至少一些颗粒与颗粒表面的至少一部分上的聚合物材料接触。在某些实施方案中,至少一些颗粒基本上被聚合物材料包围(例如,嵌入聚合物材料内)。

[0032] 在某些实施方案中,颗粒的部分(例如,不与复合层的任何聚合物材料接触的部分)可以在复合层的第一侧和/或第二侧暴露出来。例如,再次参照图1A,包括多个颗粒50和聚合物材料40的复合层30可以具有与电活性层20接触的第一表面30'和与第一表面30'相反且不与电活性层20接触的第二表面30"。如该例示性实施方案中所示,颗粒50的暴露表面50"在第二表面30"处和与电活性层20接触和/或嵌入电活性层20内的表面50'处暴露出来。

[0033] 在某些实施方案中,复合层的第二表面与电化学电池的附加层(例如,任选的电解

质层60)接触。在一些这样的实施方案中,多个颗粒中每一个的至少一部分包含在复合层的第二表面处暴露出来的部分。在某些实施方案中,多个颗粒中每一个的至少一部分包含与相对于电活性层的层(例如,电解质层)接触的部分。在一些实施方案中,多个颗粒中的至少一些颗粒包括在复合层的第一表面处与电活性层直接接触的第一部分以及在复合层的第二表面处暴露出来的第二部分(对于每个颗粒而言)。颗粒的第二部分可以与电解质材料(例如,电解质层)直接接触。

[0034] 在其中一部分颗粒在复合层的表面(例如,第一和/或第二表面)处暴露出来或与附加材料(例如,电解质)接触的实施方案中,任何合适量体积的颗粒可暴露出来。在一些情况下,一个或更多个颗粒的至少约0.1体积%可以在复合层的表面(例如,第一和/或第二表面)处暴露出来。在一些实施方案中,在复合层的表面(例如第一和/或第二表面)处,一个或更多个颗粒的至少约1体积%、至少约5体积%、或至少约10体积%或至少20体积%暴露出来或与附加材料(例如,电解质)接触。在某些实施方案中,在复合层的表面(例如第一和/或第二表面)处,一个或更多个颗粒的小于或等于约50体积%、小于或等于约30体积%、或者小于或等于约10体积%暴露出来或与附加材料(例如,电解质)接触。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.1体积%至约20体积%)。其他范围也是可能的。用于确定层内颗粒的体积百分比的方法是本领域已知的,并且在一些实施方案中可以包括切开复合层并且用例如扫描电子显微镜或扫描隧道显微镜进行成像。

[0035] 复合层内的颗粒可以在该层内具有任何合适的构造。在某些实施方案中,多个颗粒的至少一部分在复合层内可以是有组织的。例如,颗粒的至少一部分(例如,至少10%、至少30%、至少50%、和70%)可以是基本上对准的(例如,沿着最长截面尺寸的长度形成的轴在两个或更多个颗粒之间相差不大于约10%)。在一些实施方案中,多个颗粒的一部分基本上正交于与复合层相邻的电活性层的表面对准。在某些实施方案中,多个颗粒中的至少一部分(例如,至少10%、至少30%、至少50%、和70%)在复合层内可以是基本上无组织的。用于确定层内颗粒的对准的方法是本领域已知的,并且在一些实施方案中可以包括切开复合层并用扫描电子显微镜进行成像。另外,如本文所述,一个或多个颗粒可以与复合层内的一个或更多个附加颗粒直接接触。在一些实施方案中,基本上所有的颗粒与复合层中的至少一种其他颗粒直接接触。在一些情况下,可以选择颗粒的构造和/或布置,以通过阻止这种材料渗入复合层中并允许期望离子(例如,锂离子)的转移来使复合层充当对电解质和/或电解质中的物质(例如,多硫化物物质)的保护层。

[0036] 本文所述的复合层的颗粒可以由多种类型的材料形成。在某些实施方案中,可以选择形成颗粒的材料以允许离子(例如电化学活性离子,如锂离子)穿过材料,但是基本上阻止电子穿过材料。“基本上阻止”在本文中意指在该实施方案中,材料允许锂离子通量大于电子通过的至少十倍。颗粒可以包含例如离子传导材料(例如,以促进在复合层任一侧上的材料之间转移离子。有利的是,这样的颗粒可能能够传导特定阳离子(例如,锂阳离子)而不传导某些阴离子(例如,多硫化物阴离子),和/或可能能够充当对电活性层的电解质和/或多硫化物物质的屏障。

[0037] 在一些实施方案中,颗粒包含无机材料和/或由无机材料形成。在某些实施方案中,无机材料包括陶瓷材料(例如,玻璃、玻璃-陶瓷材料)。合适的陶瓷材料的非限制性实例包括铝、硅、锌、锡、钒、锆、镁、铟及其合金的氧化物(例如,铝氧化物、硅氧化物、锂氧化物)、

氮化物和/或氧氮化物; $\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (例如, 其中 $\text{M}=\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$); 石榴石; 结晶或玻璃硫化物; 磷酸盐; 钙钛矿; 反钙钛矿; 其他离子传导无机材料; 及其混合物。

[0038] 在一些实施方案中, 复合层的颗粒可以包含包括以下中的一种或更多种的材料: 氮化锂、硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、氧氮化磷锂、锂硅硫化物、锂锆硫化物、锂氧化物 (例如, Li_2O 、 LiO 、 LiO_2 、 LiRO_2 , 其中 R 为稀土金属)、锂镧氧化物、锂钛氧化物、锂硼硫化物、锂铝硫化物、锂磷硫化物、氧硫化物 (例如氧硫化锂) 及其组合。在一些实施方案中, 多个颗粒可以包含 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 CeO_2 和/或 Al_2TiO_5 。材料 (例如, 陶瓷) 的选择将取决于多个因素, 包括但不限于用于电池中的阳极和阴极以及电解质的特性。

[0039] 在一些实施方案中, 可以选择复合层的颗粒以具有期望的离子传导率。例如, 在某些实施方案中, 颗粒可以对电活性材料 (例如, 锂) 的离子具有传导性。在一些情况下, 颗粒的平均离子传导率 (例如, 锂离子传导率) 可为至少约 10^{-5}S/cm 。在某些实施方案中, 复合层中的颗粒的平均离子传导率 (例如, 金属离子, 如锂离子传导率) 为至少约 10^{-5}S/cm 、至少约 10^{-4}S/cm 、至少约 10^{-3}S/cm 、至少约 10^{-2}S/cm 、至少约 10^{-1}S/cm 。在一些实施方案中, 颗粒的平均离子传导率小于约 10^{-1}S/cm 、小于约 10^{-2}S/cm 、小于约 10^{-3}S/cm 、或小于约 10^{-4}S/cm 。上述范围的组合也是可能的 (例如, 离子传导率为约 10^{-5}S/cm 至约 10^{-4}S/cm)。其他离子传导率也是可能的。传导率可以在室温 (例如, 25 摄氏度) 下测量。

[0040] 在一些实施方案中, 颗粒的平均离子传导率可以在将颗粒并入到复合层中之前测定。平均离子传导率可以通过在高达 $3\text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力下在两个铜柱之间压制颗粒来测量。在某些实施方案中, 平均离子传导率 (即, 平均电阻率的倒数) 可以使用在 1kHz 下操作的传导桥 (即, 阻抗测量电路) 以 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 的增量测量。在一些这样的实施方案中, 增加压力直到样品中不再观察到平均离子传导率的变化。

[0041] 在某些实施方案中, 复合层的颗粒的电子传导率可小于约 10^{-10}S/cm 。例如, 在一些实施方案中, 颗粒的电子传导率小于或等于约 10^{-11}S/cm 、小于或等于约 10^{-12}S/cm 、小于或等于约 10^{-13}S/cm 、小于或等于约 10^{-14}S/cm 、小于或等于约 10^{-15}S/cm 、小于或等于约 10^{-17}S/cm 、或者小于或等于约 10^{-19}S/cm 。电子传导率的其他值和范围也是可能的。

[0042] 在某些实施方案中, 复合层的颗粒基本上是无孔的。例如, 在一些实施方案中, 颗粒不具有任何实质的“死空间”, 其中不期望的物质如空气可以被捕获在颗粒内, 因为捕获这些物质可以降低颗粒的离子传导率。在一些情况下, 颗粒的平均孔隙率可小于约 10 体积%、小于约 5 体积%、小于约 2 体积%、小于约 1 体积% 或小于约 0.1 体积%。在一些实施方案中, 颗粒的平均孔隙率可为约 0.01 体积% 至约 0.1 体积%、或约 0.1 体积% 至约 2 体积%。

[0043] 例如, 可使用水银孔隙计测量平均孔隙率。简而言之, 可通过测量迫使液体 (例如, 水银) 进入孔隙中所需的外部压力 (例如, 抵抗液体与孔隙之间的表面张力的相反力) 来确定平均孔隙率。本领域技术人员将能够基于所选择的颗粒选择合适范围的外部压力。

[0044] 颗粒包含与电化学电池的一个或更多个层接触时化学稳定的材料可能是有利的。通常, 如果形成颗粒的材料不与可能直接接触颗粒的一种或更多种材料的组分发生化学反应 (例如, 形成副产物), 则颗粒为化学稳定的。例如, 在某些实施方案中, 颗粒在与电活性材料接触时, 在与聚合物材料接触时, 在与电解质材料接触时和/或在与多硫化物接触时是化学稳定的。

[0045] 如本文所述, 复合层可以包含多个颗粒和聚合物材料 (例如, 颗粒至少部分地嵌入

聚合物层中)。在某些实施方案中,复合层中被颗粒占据的体积为全部复合层体积的大于或等于约1体积%。在一些实施方案中,复合层中被颗粒占据的体积为复合层全部体积的大于或等于约5体积%、15体积%、大于或等于约20体积%、大于或等于约30体积%、大于或等于约50体积%、大于或等于约70体积%、大于或等于约80体积%、或大于或等于约90体积%。在一些实施方案中,复合层中被颗粒占据的体积为复合层全部体积的小于约95体积%、小于约90体积%、小于约80体积%、小于约70体积%、小于约50体积%、小于约30体积%、小于约20体积%、或小于约15体积%。上述范围的组合也是可能的(例如,约10体积%至约95体积%、约50体积%至约95体积%、约80体积%至约95体积%)。其他范围也是可能的。

[0046] 在一些实施方案中,复合层中颗粒的重量百分比大于或等于复合层的全部组合物的约5重量%。在某些实施方案中,复合层中颗粒的重量百分比为复合层的全部组合物的的大于或等于约10重量%、大于或等于约20重量%、大于或等于约30重量%、大于或等于约50重量%、大于或等于约70重量%、大于或等于约80重量%、或大于或等于约90重量%。在一些实施方案中,复合层中颗粒的重量百分比为复合层的全部组合物的小于约95重量%、小于约90重量%、小于约80重量%、小于约70重量%、小于约50重量%、小于约30重量%、小于约20重量%、或小于约10重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约5重量%至约95重量%、约50重量%至约95重量%、约80重量%至约95重量%)。其他范围也是可能的。用于确定层中的颗粒的重量百分比的方法是本领域已知的,并且在一些实施方案中可以包括在形成复合层之前对颗粒和聚合物进行称重。

[0047] 如本文所述,复合层可以包含聚合物材料。聚合物材料可以是聚合物层的形式。聚合物层可以基本上不均匀;例如,层可以包括至少部分地嵌入聚合物层中的颗粒,使得聚合物材料在层中不均匀分布。

[0048] 复合层中可以包含任何合适的聚合物材料。在一些实施方案中,聚合物材料可以基本上由一种或更多种聚合物材料组成。在一些实施方案中,聚合物材料可以是单体、共聚物的混合物、嵌段共聚物或者互穿网络或半互穿网络中的两种或更多种聚合物的组合。在替代实施方案中,聚合物材料可以包含填料和/或固体添加剂。填料和/或固体添加剂可以增加聚合物的强度、柔韧性和/或改善的粘合性。在一些实施方案中,聚合物可以包含增塑剂或其他添加剂,包括固态相变材料。添加增塑剂可提高聚合物的柔韧性并改善触变特性。添加固态相变材料可导致添加在升高的温度下熔化的材料,从而充当吸热器(heat sink)并防止热逃逸。

[0049] 在一些实施方案中,聚合物材料可以选择为柔性的。可进行纳米硬度研究以测量蠕变和/或硬度,从而评估聚合物材料的柔韧性和/或脆性。在某些情况下,聚合物材料可以选择为在高于100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃或400℃是热稳定的。可通过差示扫描量热法(DSC)评估热稳定性。可在升高的温度下表现出热稳定性的聚合物材料的非限制性实例包括聚硅氧烷、聚氰脲酸酯和聚异氰脲酸酯。

[0050] 在某些情况下,聚合物材料可以选择为对电解质溶液和/或对于Li多硫化物侵蚀基本上为惰性的。确定聚合物材料在电解质溶液中的稳定性的方法包括使聚合物材料的小样品暴露于电解质溶剂蒸气或暴露于电解质溶剂本身。可在电解质溶液中稳定的聚合物材料的实例包括但不限于聚氨酯和聚硅氧烷。可在聚合物材料上进行以检查多种特征的附加测试包括傅里叶变换红外光谱(FTIR)以证实聚合物材料为固化的或交联的,扫描电子显微

术与能量色散X射线光谱(SEM-EDS)以确定聚合物材料是否具有裂纹。这样的测试和另外的测试也可用于确定复合层是否包含离散层、互穿网络或半互穿网络。轮廓测量可用于评估聚合物材料的表面有多粗糙。

[0051] 可适用于复合层的其他种类的聚合物材料包括但不限于:聚胺(例如,聚(乙烯亚胺)和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如,聚酰胺(尼龙)、聚(ϵ -己内酰胺)(尼龙6)、聚(六亚甲基己二酰二胺)(尼龙66))、聚酰亚胺(例如,聚酰亚胺、聚腈和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯醚)(卡普顿(Kapton))) ;乙烯基聚合物(例如,聚丙烯酰胺、聚(丙烯酸酯),聚(甲基丙烯酸酯)、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚(甲基氰基丙烯酸酯)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(2-乙烯基吡啶)、乙烯基聚合物、聚氯三氟乙烯和聚(异己基氰基丙烯酸酯));聚缩醛;聚烯烃(例如,聚(丁烯-1)、聚(正戊烯-2)、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯);聚酯(例如,聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯)、聚醚(聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)、聚(四氢呋喃)(PTMO))、亚乙烯基聚合物(例如,聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氯乙烯)和聚(偏二氟乙烯));聚芳酰胺(例如,聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二酰基)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二酰基));聚杂芳族化合物(例如,聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并二噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如,聚吡咯);聚氨基酯;酚聚合物(例如,苯酚-甲醛);聚炔烃(例如,聚乙炔);聚二烯烃(例如,1,2-聚丁二烯、顺式或反式-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如,聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDPS)、聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚(甲基苯基硅氧烷)(PMPS));以及无机聚合物(例如,聚磷腈、聚磷酸酯、聚硅烷、聚硅氮烷)。在一些实施方案中,聚合物材料可以选自聚乙烯醇、聚异丁烯、环氧类、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯及其组合。这些聚合物的机械和电子特性(例如,传导性、电阻率)是已知的。

[0052] 因此,本领域普通技术人员可以基于它们的机械和/或电子特性(例如,离子和/或电子传导性)来选择合适的聚合物材料,和/或可以基于本领域的知识结合本文描述将这样的聚合物材料改性为离子传导的(例如,针对单一离子传导)和/或电子不传导的。如本文所述,在一些实施方案中,聚合物材料基本上为非离子传导的。然而,在其中期望聚合物材料为离子传导的另一些实施方案中,上述和本文所列的聚合物材料还可以包含盐,例如,锂盐(例如, LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 LiSO_3CH_3 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{Ph})_4$ 、 LiPF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$),以增强离子传导性。可以将盐以例如0摩尔%至50摩尔%的范围添加到材料中。在某些实施方案中,盐的量为所述材料的至少5摩尔%、至少10摩尔%、至少20摩尔%、至少30摩尔%、至少40摩尔%或至少50摩尔%。在某些实施方案中,另外的盐为所述材料的小于或等于50摩尔%、小于或等于40摩尔%、小于或等于30摩尔%、小于或等于20摩尔%、或小于或等于10摩尔%。上述范围的组合也是可能的。其他摩尔%值也是可能的。

[0053] 在一些实施方案中,复合层的聚合物材料的平均离子传导率为至少约 10^{-8}S/cm 、 10^{-7}S/cm 、至少约 10^{-6}S/cm 、至少约 10^{-5}S/cm 、至少约 10^{-4}S/cm 、至少约 10^{-2}S/cm 、至少约 10^{-1}S/cm 。在某些实施方案中,聚合物材料的平均离子传导率可以小于或等于约 1S/cm 、小于或等于约 10^{-1}S/cm 、小于或等于约 10^{-2}S/cm 、小于或等于约 10^{-3}S/cm 、小于或等于约 10^{-4}S/cm 、小于或等于约 10^{-5}S/cm 、小于或等于约 10^{-6}S/cm 、小于或等于约 10^{-7}S/cm 。上述范围的组合也是可

能的(例如,电解质中的平均离子传导率为至少约 10^{-8} S/cm且小于或等于约 10^{-1} S/cm)。传导率可以在室温(例如,25摄氏度)下测量。

[0054] 在一些实施方案中,聚合物材料可以为基本上非离子传导和基本上非导电的。例如,可使用诸如本文所述的那些的非导电材料(例如,电绝缘材料)。在另一些实施方案中,聚合物材料可以为离子传导但基本上非导电的。这样的聚合物材料的实例包括掺杂有锂盐的非导电材料(例如,电绝缘材料),例如丙烯酸酯、聚环氧乙烷、硅氧烷和聚氯乙烯。

[0055] 在一些实施方案中,复合材料中包含的聚合物材料在待用于包含这样的复合层的电化学电池中的电解质溶剂中基本上不可溶胀。例如,当与待用于包含这样的复合层的电化学电池中的电解质溶剂(包括存在的任何盐或添加剂)接触至少24小时时,聚合物材料可经历小于10%、小于8%、小于6%、小于4%、小于2%或小于1%的体积变化。这样的聚合物的简单筛选测试可通过如下进行:将聚合物片置于电解质溶剂(包括存在的任何盐或添加剂)中并测量聚合物片在24小时的时间段之前和之后的重量或体积变化,并确定相对于放置在溶剂中之前的体积的体积变化百分比。

[0056] 在一些实施方案中,可能有利的是,聚合物材料包含在与电化学电池的一个或更多个层(例如,电解质层)接触时化学稳定的材料或由这样的材料形成。例如,如果聚合物材料不与电化学电池的与聚合物材料直接接触的一个或更多个另外的层的组分发生化学反应(例如,形成副产物),则聚合物材料为化学稳定的。例如,在某些实施方案中,聚合物材料在与电活性材料接触时,在与电解质材料接触时和/或在与多硫化物接触时为化学稳定的。在某些实施方案中,聚合物材料可以与电化学电池的电极的组分(例如,电活性材料、电解质材料(例如,电解质中的物质)和/或多硫化物)形成反应产物;然而,在这样的实施方案中,反应产物不干扰包括聚合物材料的层的功能(例如,所述层保持离子传导)。

[0057] 在某些实施方案中,聚合物材料可以为基本上非交联的。然而,在另一些实施方案中,聚合物材料为交联的。在一些这样的实施方案中,聚合物材料可以与多个颗粒的一部分交联。例如,在一些实施方案中,多个颗粒的一部分可以涂覆有交联聚合物(例如,与多个颗粒的一部分的表面结合)。交联可通过例如将交联剂添加到聚合物中并进行交联反应来实现,例如,通过热或光化学固化,例如,通过用诸如紫外/可见辐射照射、通过 γ 辐射、电子束(电子束,e-beam)或通过加热(热交联)。交联剂的实例可以包括选自具有两个或更多个碳-碳双键的分子的交联剂,例如,具有两个或多个乙烯基的交联剂。特别有用的交联剂选自:二醇(例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、四丙二醇)的二(甲基)丙烯酸酯、环戊二烯二聚体、1,3-二乙烯基苯和1,4-二乙烯基苯。一些合适的交联剂在分子中可以包含两个或更多个环氧基团,例如,双酚F、双酚A、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、甘油丙氧基化物三缩水甘油醚等。

[0058] 如上所述,在一些实施方案中,复合层的多个颗粒可以具有大于聚合物材料的平均厚度(例如,如并入颗粒前测量的聚合物材料的平均厚度,如以下更详细地描述)的最大平均截面尺寸。在某些实施方案中,聚合物材料的平均厚度(例如,在并入颗粒之前)可以大于多个颗粒的平均最大截面尺寸。例如,在一些实施方案中,本文所述的聚合物材料(例如,聚合物层)的厚度可以为至少约500nm、至少约1微米、至少约5微米、至少约10微米、至少约15微米、至少约20微米、至少约25微米、至少约30微米、至少约40微米、至少约50微米、至少约70微米、至少约100微米、至少约200微米、至少约500微米、或至少约1mm。在一些实施方案

中,聚合物材料(例如,聚合物层)的厚度小于或等于约1mm、小于或等于约500微米、小于或等于约200微米、小于或等于约100微米、小于或等于约70微米、小于或等于约50微米、小于或等于约40微米、小于或等于约30微米、小于或等于约20微米、小于或等于约10微米、或小于或等于约5微米。其他值也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0059] 可通过例如使用滴落测量仪或扫描电子显微镜(SEM)来测定聚合物材料的平均厚度。简而言之,可以使聚合物材料沿着截面(例如,通过切割聚合物材料)成像,并且可以通过SEM获得图像。可以通过对样品在沿着截面的几个不同位置(例如,至少5个位置)处的厚度取平均值来确定平均厚度。本领域技术人员将能够选择合适的放大倍率用于使样品成像。

[0060] 在一些实施方案中,包含多个颗粒和聚合物层的复合层可以具有任何合适的厚度。在一些实施方案中,本文所述的复合层的平均厚度可以为至少约500nm、至少约1微米、至少约5微米、至少约10微米、至少约15微米、至少约20微米、至少约25微米、至少约30微米、至少约40微米、至少约50微米、至少约70微米、至少约100微米、至少约200微米、至少约500微米、或至少约1mm。在一些实施方案中,复合层的平均厚度小于或等于约1mm、小于或等于约500微米、小于或等于约200微米、小于或等于约100微米、小于或等于约70微米、小于或等于约50微米、小于或等于约40微米、小于或等于约30微米、小于或等于约20微米、小于或等于约10微米、或小于或等于约5微米。其他范围也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0061] 如上所述,可例如使用滴落测量仪或扫描电子显微镜(SEM)来确定复合层的平均厚度。

[0062] 在某些实施方案中,复合层的总离子传导率(例如,锂离子传导率)为至少约 10^{-10} S/cm、 10^{-9} S/cm、 10^{-8} S/cm、 10^{-7} S/cm、至少约 10^{-6} S/cm、至少约 10^{-5} S/cm、至少约 10^{-4} S/cm、至少约 10^{-2} S/cm、或至少约 10^{-1} S/cm。在某些实施方案中,复合层的平均离子传导率(例如,锂离子传导率)可以小于或等于约 10^{-1} S/cm、小于或等于约 10^{-2} S/cm、小于或等于约 10^{-3} S/cm、小于或等于约 10^{-4} S/cm、小于或等于约 10^{-5} S/cm、小于或等于约 10^{-6} S/cm、小于或等于约 10^{-7} S/cm、小于或等于约 10^{-8} S/cm、或小于或等于约 10^{-9} S/cm。上述范围的组合也是可能的(例如,至少约 10^{-10} S/cm且小于或等于约 10^{-1} S/cm的平均离子传导率)。可以在不存在电解质和/或溶剂的情况(即,对于干燥的复合层)下例如使用以1kHz运行的传导桥(即,阻抗测量电路)在室温(例如,25摄氏度)下测量传导率(例如,干传导率)。

[0063] 在一些实施方案中,如本文所述的复合层(例如,包含聚合物和多个颗粒)的平均峰谷粗糙度(R_z)可小于或等于约2 μ m、小于或等于约1.5 μ m、小于或等于约1 μ m、小于或等于约0.9 μ m、小于或等于约0.8 μ m、小于或等于约0.7 μ m、小于或等于约0.6 μ m、小于或等于约0.5 μ m,或任何其他合适的粗糙度。在一些实施方案中,复合层的 R_z 大于或等于约50nm、大于或等于约0.1 μ m、大于或等于约0.2 μ m、大于或等于约0.4 μ m、大于或等于约0.6 μ m、大于或等于约0.8 μ m、大于或等于约1 μ m,或任何其他合适的粗糙度。上述范围的组合是可能的(例如,大于或等于约0.1 μ m且小于或等于约1 μ m的 R_z)。其他范围也是可能的。

[0064] 可以例如通过用非接触式3D光学显微镜(例如,光学廓线仪)使表面成像来计算平均峰谷粗糙度(R_z)。简而言之,取决于整体表面粗糙度,可以以约5X至约110X的放大倍率(例如,约50微米 $\times$ 50微米至约1.2mm $\times$ 1.2mm的区域)获取图像。本领域技术人员将能够选择合适的放大倍率用于使样品成像。可通过对样品上几个不同位置(例如,在样品上5个不

同区域处获取的图像)处的给定样品尺寸的最高峰和最低谷之间的平均高度差取平均值(例如,对样品的成像区域中的5个最高峰和5个最低谷之间的高度差取平均值)来确定平均峰谷粗糙度。

[0065] 在其中复合层包括包含非离子传导聚合物材料和多个离子传导颗粒的聚合物层的实施方案中,复合层的离子传导率可主要由颗粒的离子传导率确定。例如,复合层的平均离子传导率可以等于或小于多个颗粒的离子传导率。

[0066] 在某些实施方案中,本文所述的复合结构可以包含两个或更多个层(例如,包含多个颗粒的两个或更多个聚合物层)。例如,在一些实施方案中,复合结构可以包含含有第一聚合物材料的第一聚合物层和与第一聚合物层相邻的含有第二聚合物材料的第二聚合物层。第一和第二聚合物层(例如,包含第一聚合物材料和第二聚合物材料)中的至少一个可以包含多个颗粒,例如,至少部分地嵌入层中。在一些实施方案中,第一和第二聚合物层(例如,聚合物材料)两者都包括多个颗粒,例如,至少部分地嵌入层中。在某些实施方案中,第一聚合物材料与第二聚合物材料不同(例如,包括不同类型的聚合物材料、不同的交联量)。在另一些实施方案中,第一和第二聚合物材料相同,但是其中可以具有不同量或类型的组分(例如,颗粒)。在一些实施方案中,复合结构的一个或更多个层可以包含由第一材料形成的颗粒和由第二材料形成的颗粒,其中第一和第二材料不同。在一些实施方案中,多个颗粒可以包含两种或更多种材料的混合物。

[0067] 如本文所述,确定复合层(例如,包含多个颗粒和聚合物材料)与用作特定电化学系统的保护层(例如,仅由聚合物材料形成的保护层、仅由离子传导材料形成的保护层或其组合)的其他材料相比是否具有有利的性质可以是期望的。因此,可使用简单的筛选测试来帮助选择候选材料。一个简单的筛选测试包括将复合层(例如,包含聚合物层和多个颗粒)置于在电化学电池中,例如,作为电池中的保护层。然后可以使电化学电池经历多次放电/充电循环,并观察电化学电池与对照系统相比是否发生抑制性或其他破坏性行为。如果与对照系统相比在电池的循环期间观察到抑制性或其他破坏性行为,则表明组装的电化学电池中的复合层的水解或其他可能的降解机制。使用相同的电化学电池,也可以使用本领域普通技术人员已知的方法来评估复合层的传导性和离子传导性。可以将测量值进行比较以选择候选材料,并且测量值可用于与对照中的基础材料进行比较。

[0068] 在一些实施方案中,在待用于电化学电池(包含存在的任何盐或添加剂)中的特定电解质或溶剂的存在下测试复合层的溶胀可能是期望的。简单的筛选测试可以涉及例如被称重然后被置于待用于电化学电池中的溶剂或电解质中任何合适的时间(例如,24小时)的复合层片。复合层在添加溶剂或电解质之前和之后的重量(或体积)百分比差可以确定复合层在电解质或溶剂存在下的溶胀量。

[0069] 另一个简单的筛选测试涉及确定复合层对多硫化物的稳定性(即,完整性)。简而言之,可以使复合层暴露于多硫化物溶液/混合物任何合适的时间(例如,72小时),并且可以通过计算复合层在暴露之前和之后的重量差来确定复合层在暴露于多硫化物溶液之后的重量损失百分比。例如,在一些实施方案中,复合层在暴露于多硫化物溶液之后的重量损失百分比可以小于或等于约15重量%、小于或等于约10重量%、小于或等于约5重量%、小于或等于约2重量%、小于或等于约1重量%、或小于或等于约0.5重量%。在某些实施方案中,复合层在暴露于多硫化物溶液之后的重量损失百分比可以大于约0.1重量%、大于约

0.5重量%、大于约1重量%、大于约2重量%、大于约5重量%、或大于约10重量%。上述范围的组合也是可能的(例如,约0.1重量%至约5重量%)。

[0070] 上述筛选测试也可以进行调整并用于确定复合层(例如,聚合物材料/聚合物层和/或多个颗粒)的各个组分的性质。

[0071] 现在提供用于形成包含聚合物材料(例如,聚合物层)和多个颗粒的复合层的方法。在一些实施方案中,方法可以包括形成与电活性材料(例如,包含锂的阳极、包含硫的阴极)或其他合适的基材相邻或在其一部分上的复合层。

[0072] 在一个示例性方法中,并且参照图2A,形成复合材料可以包括提供电活性层120作为用于形成复合层的基材。电活性层可以涂覆有聚合物层形式的聚合物材料150。如本文所述,颗粒140可以以任何合适的构造位于聚合物材料的表面150”上。现在参照图2B,在一些情况下,可以向位于聚合物层表面上的颗粒施加外部压力(如箭头所示)。施加外部压力(例如,垂直于电活性层的表面)可以使颗粒至少部分地嵌入聚合物层中。在某些实施方案中,向颗粒施加足够的外部压力(例如,垂直于电活性层的表面)使得颗粒与电活性层直接接触。在一些实施方案中,施加外部压力(例如,垂直于电活性层的表面)使得颗粒至少部分地嵌入电活性层中(图2B)。

[0073] 施加外部压力的方法是本领域技术人员已知的。例如,施加外部压力的方法可以包括将构件(例如,电活性层、聚合物层和/或颗粒)布置在两个不锈钢板之间并用液压机压缩板(例如,使用垂直于电活性层的表面的压力/力)。

[0074] 所施加的外部压力(例如,垂直于电活性层的表面)可以大于或等于约5kg/cm²、大于或等于约10kg/cm²、大于或等于约20kg/cm²、大于或等于约35kg/cm²、大于或等于约50kg/cm²、大于或等于约75kg/cm²、大于或等于约90kg/cm²、或大于或等于约100kg/cm²。在某些实施方案中,施加的外部压力可以小于约150kg/cm²、小于约100kg/cm²、小于约90kg/cm²、小于约75kg/cm²、小于约50kg/cm²、小于约35kg/cm²、小于约20kg/cm²、或小于约10kg/cm²。上述范围的组合也是可能的(例如,约10kg/cm²至约50kg/cm²、约20kg/cm²至约35kg/cm²、约50kg/cm²至约100kg/cm²、约100kg/cm²至约150kg/cm²)。其他外部压力值也是可能的。

[0075] 在包含形成复合层的一些实施方案中,聚合物材料可以在室温(例如,在约25℃)下具有期望的流动性质。例如,一些这样的实施方案,聚合物材料可以能够在一定温度下粘性流动。在一些实施方案中,方法还包含固化聚合物材料。在某些实施方案中,固化聚合物材料包含使聚合物材料暴露于紫外光。另外或替代地,固化聚合物材料可以包含使聚合物材料暴露于至少约50℃的温度、至少约60℃的温度、至少约70℃的温度、至少约90℃的温度、至少约100℃的温度、或至少约120℃。在一些实施方案中,固化聚合物材料可以使聚合物材料和/或多个颗粒的一部分(例如,包含与多个颗粒的一部分的表面附接的可交联材料)交联。

[0076] 尽管本文所述的许多实施方案涉及锂/硫电化学电池,但是应当理解,可以使用任何类似的碱金属/硫电化学电池(包括碱金属阳极)。如上所述以及如本文更详细所述,在一些实施方案中,将复合层作为电极的保护层并入到锂-硫电化学电池中。在一些实施方案中,包含至少一种电极结构的电化学电池可以包含本文公开的复合层。在一些情况下,可以通过提供电极结构、一个或更多个复合层和电解质层来制造电化学电池。电极结构可以包括电活性层(例如,阳极或阴极)和一个或更多个复合层。如上所述,复合层可以对电活性材

料离子具有高度传导性,并且可以保护下面的电活性材料表面免于与电解质中的组分反应。在一些实施方案中,复合层可以与阳极相邻。在一些实施方案中,复合层可以与阴极相邻。

[0077] 电化学电池或用于电化学电池的制品可以包括阴极电活性材料层。在本文所述的电化学电池的阴极中用作阴极活性材料的合适电活性材料可以包括但不限于电活性过渡金属硫属化物、电活性传导聚合物、硫、碳和/或其组合。如本文所使用的术语“硫属化物”涉及包含氧、硫和硒元素中的一种或更多种的化合物。合适的过渡金属硫属化物的实例包括但不限于选自Mn、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os和Ir的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物。在一个实施方案中,过渡金属硫属化物选自镍、锰、钴和钒的电活性氧化物和铁的电活性硫化物。在一个实施方案中,阴极包含以下材料中的一种或更多种:二氧化锰、碘、铬酸银、氧化银和五氧化二钒、氧化铜、氧磷酸铜、硫化铅、硫化铜、硫化铁、铋酸铅、三氧化铋、二氧化钴、氯化铜、二氧化锰和碳。在另一个实施方案中,阴极活性层包含电活性传导聚合物。合适的电活性传导聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚亚苯基、聚噻吩和聚乙炔的电活性和电子传导聚合物。传导聚合物的实例包括聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

[0078] 在一些实施方案中,在本文所述的电化学电池中用作阴极活性材料的电活性材料包括电活性含硫材料。本文所使用的“电活性含硫材料”涉及包含任何形式的硫元素的阴极活性材料,其中电化学活性涉及硫原子或部分的氧化或还原。可用于本发明实践中的电活性含硫材料的性质可以如本领域已知的那样广泛地变化。例如,在一个实施方案中,所述电活性含硫材料包含元素硫。在另一个实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。因此,合适的电活性含硫材料可以包括但不限于元素硫和包含硫原子和碳原子的有机材料(其可以是或可以不是聚合的)。合适的有机材料包括还包含杂原子、传导聚合物链段、复合材料和传导聚合物的那些材料。

[0079] 在某些实施方案中,含硫材料(例如,以氧化形式)包含多硫化物部分 S_m ,所述多硫化物部分 S_m 选自共价 S_m 部分、离子 S_m 部分和离子 S_m^{2-} 部分,其中 m 是等于或大于3的整数。在一些实施方案中,含硫聚合物的多硫化物部分 S_m 的 m 是等于或大于6的整数或等于或大于8的整数。在一些情况下,含硫材料可以是含硫聚合物。在一些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物主链,并且多硫化物部分 S_m 通过一个或两个其端基硫原子作为侧基与聚合物主链共价结合。在某些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物主链,并且多硫化物部分 S_m 通过多硫化物部分的端基硫原子的共价结合并入到聚合物主链中。

[0080] 在一些实施方案中,电活性含硫材料包含大于50重量%的硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含大于75重量%的硫(例如,大于90重量%的硫)。

[0081] 如本领域技术人员将知,本文所述的电活性含硫材料的性质可以广泛变化。在一些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。

[0082] 在某些实施方案中,如本文所述的电化学电池包含一种或更多种包含硫作为阴极活性物质的阴极。在一些这样的实施方案中,阴极包括元素硫作为阴极活性物质。

[0083] 在本文所述的电化学电池中用作阳极活性材料的合适电活性材料包括但不限于锂金属如锂箔和沉积到传导基材上的锂,以及锂合金(例如,锂铝合金和锂锡合金)。锂可作

为一个膜或多个膜被包含在内,任选地由本文所述的保护材料如陶瓷材料或离子传导材料隔离。合适的陶瓷材料包括二氧化硅、氧化铝或含锂的玻璃质材料,例如磷酸锂、铝酸锂、硅酸锂、氧氮化磷锂、锂钽氧化物、锂铝硫化物、锂钛氧化物、锂硅硫化物、锂锆硫化物、锂铝硫化物、锂硼硫化物和锂磷硫化物,及前述物质中的两种或更多种的组合。用于本文所述实施方案中的合适的锂合金可包括锂和铝、镁、硅、钢和/或锡的合金。尽管在一些实施方案中这些材料可以是优选的,但也可考虑其他电池化学性质。在一些实施方案中,阳极可以包含一种或更多种粘合剂材料(例如,聚合物等)。

[0084] 如本文所述的一个或更多个电活性层(例如,包含电活性材料)的平均峰谷粗糙度(R_z)可以小于或等于约 $2\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $1.5\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $1\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.9\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.8\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.7\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.6\mu\text{m}$ 、小于或等于约 $0.5\mu\text{m}$,或任何其他合适的粗糙度。在一些实施方案中,一个或更多个电活性层(例如,包含电活性材料)的 R_z 大于或等于约 50nm 、大于或等于约 $0.1\mu\text{m}$ 、大于或等于约 $0.2\mu\text{m}$ 、大于或等于约 $0.4\mu\text{m}$ 、大于或等于约 $0.6\mu\text{m}$ 、大于或等于约 $0.8\mu\text{m}$ 、大于或等于约 $1\mu\text{m}$,或任何其他合适的粗糙度。上述范围的组合是可能的(例如,大于或等于约 $0.1\mu\text{m}$ 且小于或等于约 $1\mu\text{m}$ 的 R_z)。其他范围也是可能的。在一些实施方案中,在电化学电池的充电/放电之前确定一个或更多个电活性层的平均峰谷粗糙度。如上所述,可以例如通过用非接触式3D光学显微镜(例如,光学廓线仪)使表面成像来确定一个或更多个电活性层的平均峰谷粗糙度(R_z)。

[0085] 在某些实施方案中,电化学电池包含电解质。用于电化学电池或电池单元中的电解质可用作储存和传输离子的介质,并且在固体电解质和凝胶电解质的特殊情况下,这些材料还可以用作阳极与阴极之间的隔离件。可以使用能够储存和传输离子的任何合适的液体、固体或凝胶材料,只要该材料促进离子(例如,锂离子)在阳极与阴极之间传输即可。电解质为非电子传导的以防止阳极与阴极之间的短路。在一些实施方案中,电解质可以包括非固体电解质。

[0086] 在一些实施方案中,电解质是具有特定厚度的层的形式。电解质层的厚度可以为例如至少1微米、至少5微米、至少10微米、至少15微米、至少20微米、至少25微米、至少30微米、至少40微米、至少50微米、至少70微米、至少100微米、至少200微米、至少500微米、或至少1mm。在一些实施方案中,电解质层的厚度小于或等于1mm、小于或等于500微米、小于或等于200微米、小于或等于100微米、小于或等于70微米、小于或等于50微米、小于或等于40微米、小于或等于30微米、小于或等于20微米、小于或等于10微米、或小于或等于50微米。其他值也是可能的。上述范围的组合也是可能的。

[0087] 在一些实施方案中,电解质包括非水性电解质。合适的非水性电解质可以包括有机电解质,例如液体电解质、凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质。这些电解质可任选地包括如本文所述的一种或更多种离子电解质盐(例如,以提供或增强离子传导性)。有用的非水性液体电解质溶剂的实例包括但不限于非水性有机溶剂,例如N-甲基乙酰胺、乙腈、缩醛、缩酮、酯、碳酸酯、砜、亚硫酸酯、环丁砜、脂族醚、无环醚、环醚、甘醇二甲醚、聚醚、磷酸酯、硅氧烷、二氧戊环、N-烷基吡咯烷酮、前述物质的取代形式及其共混物。可以使用的无环醚的实例包括但不限于二乙醚、二丙醚、二丁醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷和1,3-二甲氧基丙烷。可以使用的环醚的实例包括但不限于四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环和三氧杂环己

烷。可以使用的聚醚的实例包括但不限于二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)、四乙二醇二甲醚(四甘醇二甲醚)、更高级的甘醇二甲醚、乙二醇二乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、二丙二醇二甲醚和丁二醇醚。可以使用的砜的实例包括但不限于环丁砜、3-甲基环丁砜和3-环丁烯砜。上述物质的氟化衍生物也可以用作液体电解质溶剂。

[0088] 在一些情况下,也可以使用本文所述溶剂的混合物。例如,在一些实施方案中,溶剂混合物选自1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环和二乙二醇二甲醚、1,3-二氧戊环和三乙二醇二甲醚以及1,3-二氧戊环和环丁砜。在一些情况下,两种溶剂在混合物中的重量比可以为约5重量%:95重量%至95重量%:5重量%。

[0089] 合适的凝胶聚合物电解质的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化膜(NAFION树脂)、聚二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网络结构以及前述物质的共混物。

[0090] 合适的固体聚合物电解质的非限制性实例包括聚醚、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷、前述物质的衍生物、前述物质的共聚物、前述物质的交联和网络结构以及前述物质的共混物。

[0091] 在一些实施方案中,非水性电解质包含至少一种锂盐。例如,在一些情况下,至少一种锂盐选自 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、二草酸硼酸锂(lithium bis-oxalatoborate)、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ (其中n是1至20的整数)以及 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ (其中n是1至20的整数,当X选自氧或硫时,m为1;当X选自氮或磷时,m为2;以及当X选自碳或硅时,m为3)。

[0092] 在一些实施方案中,本文所述的电极结构包括至少一个集电器。在一些情况下,集电器的材料可以选自金属(例如,铜、镍、铝、钝化金属和其他合适的金属);金属化聚合物;电子传导聚合物;包含分散在其中的传导颗粒的聚合物;以及其他合适的材料。在某些实施方案中,使用物理气相沉积、化学气相沉积、电化学沉积、溅射、刮刀涂覆、闪蒸或用于所选择的材料的任何其他合适的沉积技术,将集电器沉积到电极层上。在一些情况下,集电器可以单独地形成并与电极结构结合。然而,应当理解,在一些实施方案中,可以不需要与电活性层分离的集电器。

[0093] 以下实施例旨在举例说明本发明的某些实施方案,但不例示本发明的全部范围。

[0094] 实施例1

[0095] 本实施例描述了包含聚合物材料和多个颗粒的复合层的一般制造方案,其用于形成实施例2和3中的复合层。复合层可用于保护电极免受液体电解质或电解质中的物质的影响。

[0096] 首先,用包含交联化合物和任选的引发剂的软聚合物(例如,聚丁二烯、聚异戊二烯或其共聚物)的溶液涂覆Li箔或真空沉积的锂(VDL)层。所使用的聚合物为非离子传导的。聚合物层是单层或具有多层结构。将Li传导陶瓷颗粒单层施加到聚合物的表面上。所述陶瓷颗粒的平均最大截面尺寸为聚合物层的起始厚度的至少两倍。通过将颗粒和聚合物层置于两个不锈钢板之间并用液压机压缩,在与聚合物层表面正交的方向上对颗粒施加压力(大于 $10\text{kg}/\text{cm}^2$)。压力导致陶瓷颗粒嵌入聚合物层中并渗入Li金属层部分中,使得颗粒与

锂金属直接物理接触。同时,至少一些陶瓷颗粒在侧面被聚合物材料包围/嵌入。然后对聚合物层进行热处理以使聚合物材料交联,使其在电解质中不溶且不溶胀。

[0097] 使至少一部分颗粒在与锂金属层相反的复合层的一侧上暴露出来,使得颗粒与电解质直接接触。复合层的这种构造允许将待传输的Li离子从电解质传导至锂金属层或从锂金属层传导至电解质而不允许在放电/充电过程中电解质溶剂与Li金属直接接触。

[0098] 可以使用具有足够离子传导率的不同类型的离子传导陶瓷材料。如上所述制备的阳极可用于Li-S电池中或用于具有或不具有隔离件的如Li-金属氧化物(金属锂Li离子阴极)的其他电化学系统中。其也可用于锂离子电池中作为阳极保护层。

[0099] 实施例2

[0100] 该实施例描述了如实施例1中概述的复合层的制造。

[0101] 用刮刀涂覆技术将甲苯中的5重量%聚异丁烯 (Oppanol B150, BASF产品) 溶液涂覆到VDL层上,并在室温下干燥3小时。聚合物涂层的厚度为10 μ m。将Li₁₀SnP₂S₁₂陶瓷粉末(粒径为39微米至75微米)分散在聚合物层上,直至在聚合物层上形成陶瓷粉末单层。对样品施加35kg/cm²的外部压力1分钟。SEM分析表明,陶瓷颗粒通过聚合物层渗入Li金属(图3A至3B)。所得复合层为柔性的,并且如果弯曲,则未观察到裂纹(例如,使用SEM)。阻抗测量显示 6.4×10^{-8} S/cm的离子传导率。

[0102] 实施例3

[0103] 该实施例描述了如实施例1中概述的复合层的制造。

[0104] 使用刮刀涂覆技术将含有聚丁二烯(5重量%)、三羟甲基丙烷巯基丙酸酯(对聚合物为3重量%)和光引发剂(Lucirin TPO-L, BASF产品,对聚合物为1重量%)的甲苯溶液涂覆到VDL层上,并在室温下干燥3小时。聚合物涂层的厚度为10 μ m。将Li₁₀SnP₂S₁₂陶瓷粉末(粒径为39微米至75微米)分散在聚合物层上。对样品施加35kg/cm²的外部压力1分钟。所得复合材料在紫外光(网速度5英尺/分钟)下通过以固化聚合物。复合材料为柔性的,并且如果弯曲,则未观察到裂缝。阻抗测量显示 4.9×10^{-10} S/cm的干离子传导率。

[0105] 尽管本文已经描述和举例说明了本发明的几个实施方案,但是本领域的普通技术人员将容易预见到用于执行本文所述的功能和/或获得本文所述的结果和/或一个或更多个优点的各种其他手段和/或结构,并且每个这样的变化和/或修改都视为在本发明的范围内。更一般地,本领域技术人员将容易认识到,本文所述的所有参数、尺寸、材料和构造旨在是示例性的,并且实际的参数、尺寸、材料和/或构造将依赖于对本发明的教导进行应用的一个或多个具体应用。本领域技术人员将认识或者能够确定仅使用常规实验即可获得本文所述的本发明具体实施方案的多个等效方案。因此,应理解,仅通过示例的方式呈现了前述的实施方案,并且在所附权利要求及其等效范围内,可以用具体描述和要求保护的方式之外的方式实施本发明。本发明涉及本文所述的各单独特征、系统、制品、材料、套件和/或方法。此外,如果两种或更多种这样的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法并非互不一致,则这样的特征、体系、制品、材料、套件和/或方法的任意组合包括在本发明的范围内。

[0106] 如所定义和本文使用的所有定义应理解为优先于字典定义、通过引用并入的文献中的定义和/或所定义的术语的一般含义。

[0107] 除非有相反指示,否则如在说明书和权利要求中使用的不定冠词“一个/一种”应理解为意指“至少一个/一种”。

[0108] 如在说明书和权利要求中使用的短语“和/或”，应理解为意指这样联合的要素的“任一个或两个”，即在一些情况下共同存在而在其他情况下分开存在的要素。用“和/或”列出的多个要素应以相同的方式来解释，即，这样联合的要素的“一个或更多个”。除了由措词“和/或”具体标识的要素之外的其他要素可无论与具体标识的那些要素相关还是无关都可以可选地存在。因此，作为非限制性实例，“A和/或B”这个引用当与开放式语言如“包含/包括”一起使用时，在一个实施方案中可仅指A（任选地包括除B之外的要素）；在另一个实施方案中仅指B（任选地包括除A之外的要素）；在又一个实施方案中是指A和B两者（任选地包括其他要素）；等等。

[0109] 如在说明书和权利要求中所使用的，“或”应理解为具有与以上所定义的“和/或”相同的含义。例如，当分离列表中的项目时，“或”或“和/或”应理解为包括，即包括多个要素或要素列表中的至少一个，但也包括其中的多于一个，并且任选地包括另外的未列举项目。只有明确指出相反的术语，例如“……中的仅一个”或“……中的恰好一个”，或者当在权利要求中使用时的“由……组成”，是指包括多个要素或要素列表中的恰好一个要素。一般来说，如本文使用的术语“或”当在前面有排他性术语如“任一个”、“……中的一个”、“……中的仅一个”、“……中的恰好一个”时应当仅解释为排他性的选择（即，“一个或另一个但不是两者”），“基本上由……组成”当用于权利要求时应当具有如在专利法领域中使用的普通含义。

[0110] 如在本文说明书和权利要求中所使用的，短语“至少一个”在提及一个或更多个要素的列表时应理解为意指从要素列表中的任一个或更多个要素中选择的至少一个要素，但并不一定包括要素列表中具体列举的每个要素中的至少一个，也不排除要素列表中要素的任何组合。该定义还允许除了在短语“至少一个”所提及的要素列表中具体标识的要素之外的要素，无论与具体标识的那些要素相关还是无关，都可以任选地存在。因此，作为非限制性实例，“A和B中的至少一个”（或者等效地“A或B中的至少一个”，或者等效地“A和/或B中的至少一个”）在一个实施方案中可指至少一个任选地包括多于一个的A而不包括B（并且任选地包括除B之外的要素）；在另一实施方案中可指至少一个任选地包括多于一个的B而不包括A（并且任选地包括除A之外的要素）；在又一个实施方案中可指至少一个任选地包括多于一个的A以及至少一个任选地包括多于一个的B（并且任选地包括其他要素）；等等。

[0111] 还应当理解，除非另有明确的相反指示，在本文要求保护的包括多于一个步骤或动作的任何方法中，方法的步骤或动作的顺序不必限于所叙述的方法的步骤或动作的顺序。

[0112] 在权利要求书中以及上述说明书中，所有的过渡短语如“包含”、“包括”、“携有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“持有”、“构成”等都应理解为开放式的，即，意指包括但不限于。只有过渡短语“由……组成”和“基本上由……组成”才应该分别是封闭式或半封闭式的过渡短语，如在美国专利局专利审查程序指南(United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures)第2111.03节中所阐明的。

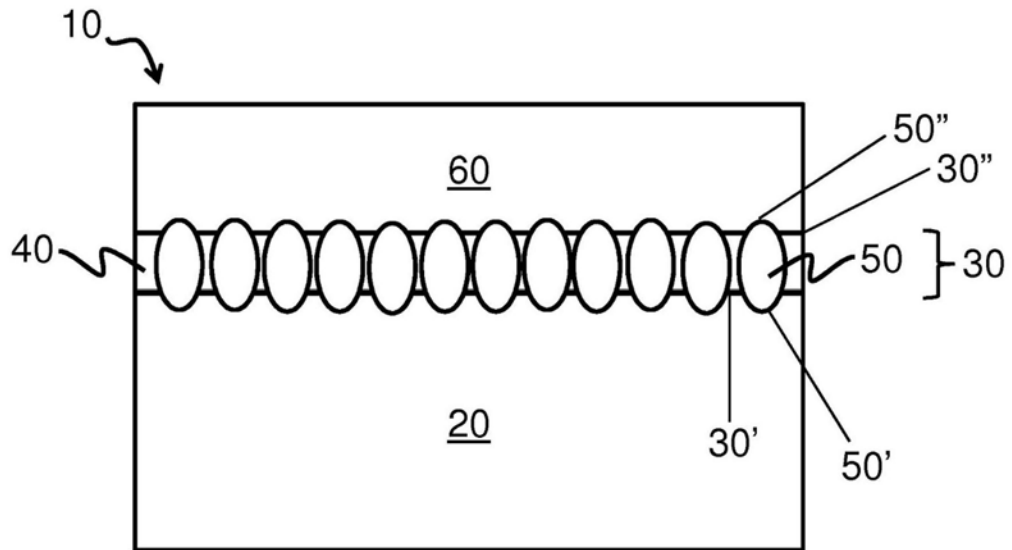


图1A

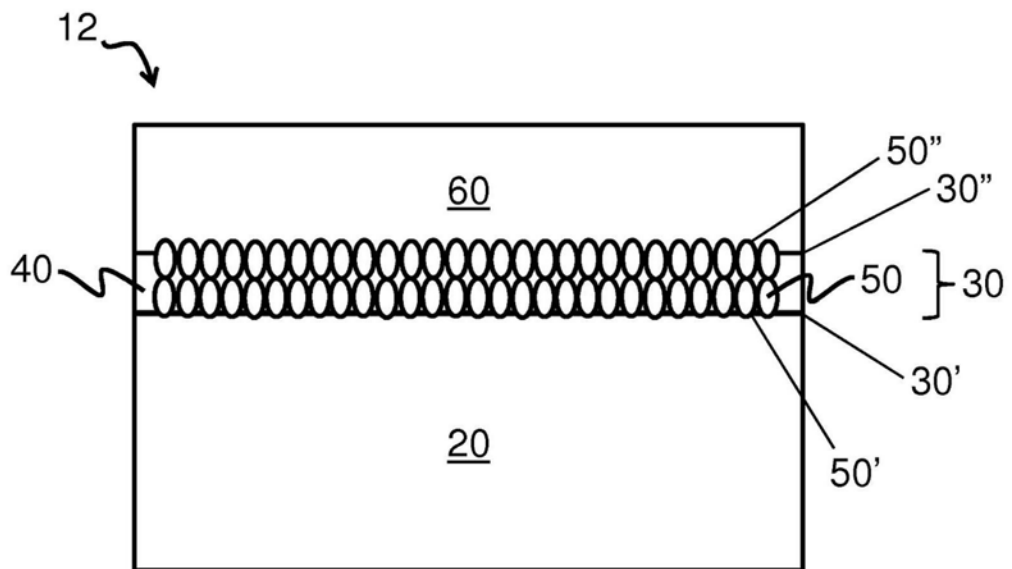


图1B

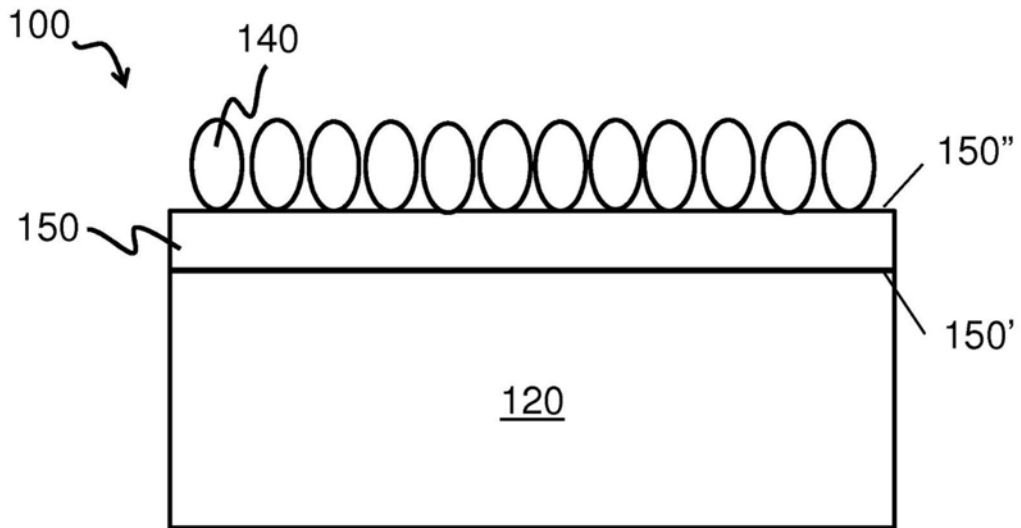


图2A

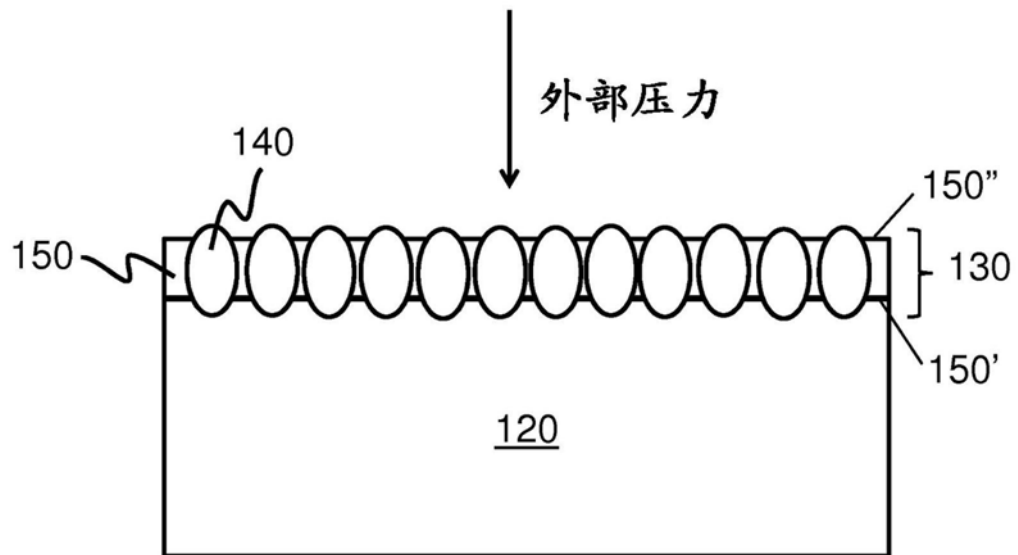


图2B

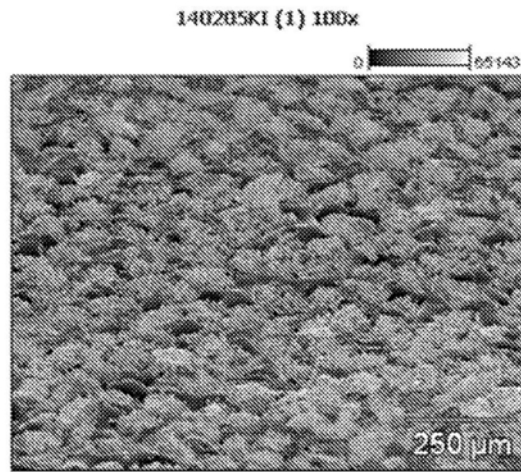


图3A

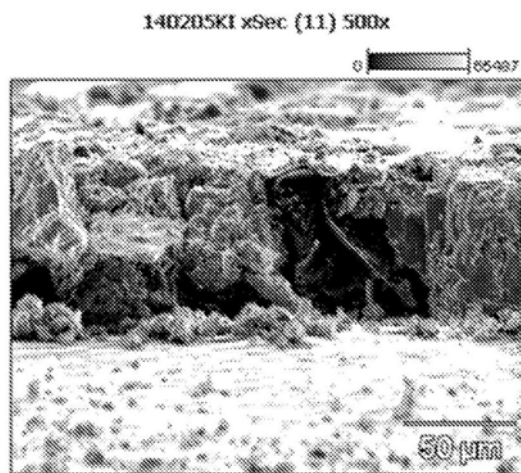


图3B