



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117501498 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 02

(21) 申请号 202280042667.0

(22) 申请日 2022.06.17

(30) 优先权数据

3,122,820 2021.06.18 CA

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2022/050978 2022.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/261785 FR 2022.12.22

(71) 申请人 魁北克电力公司

地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 J-C·戴格尔 X·张 C·基姆

(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 10/056 (2006.01)

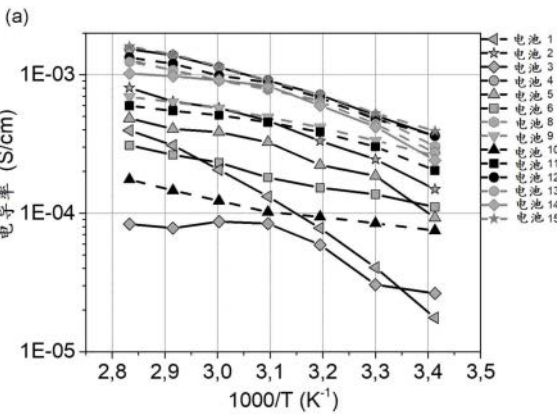
权利要求书6页 说明书17页 附图8页

(54) 发明名称

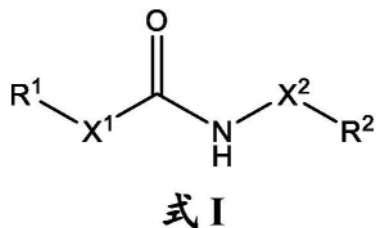
包含氟化酰胺的复合材料及其在电化学电池中的用途

(57) 摘要

本技术涉及一种复合材料,其包含无机粒子、氟化酰胺化合物和任选电解质聚合物、增塑剂和/或盐,以及涉及制备所述复合材料的方法。还描述了包含本复合材料的固体电解质和电极材料,和它们在包含它们的电化学电池和蓄能器中的用途。



1. 复合材料,其包含无机粒子、氟化化合物和任选聚合物,其中所述氟化化合物为式I:



其中:

R¹和R²在每次出现时独立地选自任选取代的直链或支链C₁₋₈烷基、任选取代的C₃₋₈环烷基、任选取代的C₆芳基、任选取代的C₃₋₈杂环烷基和任选取代的C₅₋₆杂芳基;

X¹选自O和NH或X¹不存在;

X²选自C(O)、S(O)₂和Si(R³R⁴),其中R³和R⁴在每次出现时独立地为任选取代的直链或支链C₁₋₈烷基,或X²不存在;

其中R¹、R²、R³和R⁴的至少一个是被一个或多个氟原子取代的基团。

2. 根据权利要求1的复合材料,其中X¹不存在,且X²选自C(O)、S(O)₂和Si(R³R⁴)。

3. 根据权利要求1的复合材料,其中X¹选自O和NH,且X²不存在。

4. 根据权利要求1的复合材料,其中X¹和X²不存在。

5. 根据权利要求1至4任一项的复合材料,其中R¹是被一个或多个氟原子取代的基团。

6. 根据权利要求5的复合材料,其中R¹是全氟化基团。

7. 根据权利要求1至6任一项的复合材料,其中R¹是直链或支链C₁₋₈烷基、或直链或支链C₁₋₄烷基、或C₁₋₂烷基。

8. 根据权利要求1至7任一项的复合材料,其中R²是被一个或多个氟原子取代的基团。

9. 根据权利要求8的复合材料,其中R²是全氟化基团。

10. 根据权利要求1至9任一项的复合材料,其中R²是直链或支链C₁₋₈烷基、或直链或支链C₁₋₄烷基、或C₁₋₂烷基。

11. 根据权利要求1至9任一项的复合材料,其中R²是任选取代的C₃₋₈环烷基、或任选取代的C₃₋₆环烷基、或任选取代的C₅₋₆环烷基。

12. 根据权利要求1至9任一项的复合材料,其中所述化合物选自N-甲基三氟乙酰胺(NMTFam)、N-甲基五丙酰胺(NMPPAm)、N-环戊基三氟乙酰胺(NCPTFam)、N-三氟甲基磺酰基三氟乙酰胺(NTFMSTFam)、N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺(NTMSTFam)和双三氟乙酰胺(BTFam)。

13. 根据权利要求1至12任一项的复合材料,其中所述化合物在复合材料中的浓度在1重量%至90重量%、或1重量%至70重量%、或1重量%至50重量%、或1重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或10重量%至25重量%、或15重量%至20重量%的范围内。

14. 根据权利要求1至13任一项的复合材料,其中存在所述聚合物。

15. 根据权利要求14的复合材料,其中所述聚合物是交联非质子聚合物。

16. 根据权利要求14或15的复合材料,其中所述聚合物是支化聚合物,优选为多分支类型。

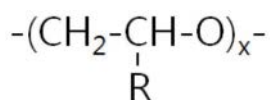
17. 根据权利要求14至16任一项的复合材料,其中所述聚合物包含选自离子导电链段聚醚、聚硫醚、聚酯、聚硫酯、聚碳酸酯、聚硫代碳酸酯、聚酰亚胺、聚磺酰亚胺、聚酰胺、聚磺

酰胺、聚磷腈,和离子非导电链段聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、或其中两种或更多种的共聚物或组合的至少一种聚合物链段。

18.根据权利要求14至17任一项的复合材料,其中所述聚合物包含至少一种聚合物链段,其包含具有至少两个不同重复单元的嵌段共聚物以降低交联聚合物的结晶度。

19.根据权利要求18的复合材料,其中所述聚合物链段包含,在交联前,含有至少一种碱金属或碱土金属离子溶剂化链段和含可交联单元的可交联链段的嵌段共聚物。

20.根据权利要求19的复合材料,其中所述碱金属或碱土金属离子溶剂化链段选自包含式II的重复单元的均聚物和共聚物:



式 II

其中,

R选自H、C₁-C₁₀烷基和-(CH₂-O-R_aR_b);

R_a是(CH₂-CH₂-O)_y;和

R_b是C₁-C₁₀烷基。

21.根据权利要求19或20的复合材料,其中所述可交联单元包含选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、氢氧化物、环氧化物、醛、羧酸、卤代苯基、卤代苄基、炔、叠氮基、胺、硫醇及其任何组合的官能团。

22.根据权利要求14至21任一项的复合材料,其中所述聚合物以1重量%至80重量%、5重量%至70重量%、或10重量%至50重量%、或20重量%至40重量%的浓度存在于所述复合材料中。

23.根据权利要求1至22任一项的复合材料,其中所述无机粒子包含无定形、陶瓷或玻璃陶瓷类型的无机化合物,例如氧化物、硫化物或氧硫化物。

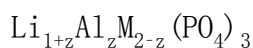
24.根据权利要求23的复合材料,其中所述无定形、陶瓷或玻璃陶瓷类型的无机化合物是氧化物。

25.根据权利要求1至23任一项的复合材料,其中所述无机粒子包含选自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、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(例如LIPON等)和其它陶瓷及其组合的陶瓷。

26.根据权利要求25的复合材料,其中所述陶瓷选自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、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、玻璃陶瓷(例如LIPON等)及其组合。

27.根据权利要求1至26任一项的复合材料,其中所述无机粒子为球形粒子、棒、针、纳米管或它们的组合之一的形式。

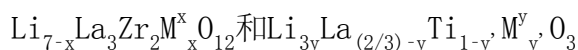
28.根据权利要求1至27任一项的复合材料,其中所述无机粒子包含选自下式的化合物的化合物:



其中M是Ti、Ge或其组合,和z使得 $0 < z < 1$ 。

29. 根据权利要求28的复合材料,其中z在0.1至0.9、或0.3至0.7、或0.2至0.4的范围内。

30. 根据权利要求1至27任一项的复合材料,其中所述无机粒子包含选自下式的化合物的化合物:



其中:

M^x 选自Al、Ga、Ta、Fe和Nb;

M^y 选自Ba、B、Al、Si和Ta;

x使得 $0 \leq x \leq 1$;

y使得 $0 < y < 0.67$;和

y' 使得 $0 \leq y' < 1$ 。

31. 根据权利要求30的复合材料,其中x在0至0.5的范围内,优选地x是0且 M^x 不存在。

32. 根据权利要求1至31任一项的复合材料,其中所述无机粒子含量在1重量%至95重量%、或5重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或5重量%至70重量%、或5重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%、或5重量%至25重量%、或5重量%至15重量%的范围内。

33. 根据权利要求1至32任一项的复合材料,其中存在所述聚合物,并且所述复合材料进一步包含增塑剂。

34. 根据权利要求33的复合材料,其中所述增塑剂选自二醇二醚类型的液体(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯、离子液体等。

35. 根据权利要求33或34的复合材料,其中所述增塑剂以0.1重量%至50重量%、或10重量%至50重量%、或20重量%至40重量%的浓度存在于所述复合材料中。

36. 根据权利要求1至35任一项的复合材料,其进一步包含盐。

37. 根据权利要求36的复合材料,其中所述盐包含碱金属或碱土金属,优选碱金属(优选Li)的阳离子,和选自阴离子六氟磷酸根(PF_6^-)、双(三氟甲磺酰)亚胺(TFSI^-)、双(氟磺酰)亚胺(FSI^-)、(氟磺酰基)三(三氟甲磺酰)亚胺($(\text{FSI})(\text{TFSI})^-$)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑酸根(TDI^-)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑酸根(DCTA^-)、双(五氟乙基磺酰)亚胺(BETI^-)、二氟磷酸根(DFP^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、双(草酸)硼酸根(BOB^-)、硝酸根(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、氟离子(F^-)、高氯酸根(ClO_4^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、三氟甲磺酸根(SO_3CF_3^-)(Tf^-)、氟烷基磷酸根 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$ (FAP^-)、四(三氟乙酰氧基)硼酸根 $[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]^-$ (TFAB^-)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸根 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]^-$ (BBB^-)、二氟(草酸)硼酸根($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$)(FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ 的阴离子(其中 $\text{R}_x = \text{C}_{2-4}$ 烷基)和它们的组合之一的阴离子,例如LiTFSI或LiFSI。

38. 固体电解质,其包含如权利要求1至37任一项中定义的复合材料的层。

39. 电化学电池,其包含负极、正极和固体电解质,其中正极、负极和电解质的至少一种包含如权利要求1至37任一项中定义的复合材料。

40. 电化学电池,其包含负极、正极和固体电解质,其中所述固体电解质如权利要求38

中所定义。

41. 电化学电池, 其包含负极、正极和固体电解质, 其中所述固体电解质如权利要求38中所定义, 且负极和正极的至少一种包含如权利要求1至37任一项中定义的复合材料。

42. 根据权利要求39至41任一项的电化学电池, 其中所述正极包含任选在集流体上的正极材料, 其中所述正极材料包含正极电化学活性材料。

43. 根据权利要求42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。

44. 根据权利要求42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, 硒或碘, 氟化铁(III), 氟化铜(II), 碘化锂, 基于碳的活性材料如石墨, 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(PTCl_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)或当彼此相容时, 两种或更多种这些材料的组合。

45. 根据权利要求42至44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的粒子形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

46. 根据权利要求42至45任一项的电化学电池, 其中所述正极材料进一步包含电子导电材料, 其例如包含炭黑(例如Ketjenblack™或Super P™)、乙炔黑(例如Shawinigan black或Denka™black)、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如气相生长碳纤维(VGCF))、碳纳米管(例如单壁(SWNT)、多壁(MWNT))或金属粉末的至少一种。

47. 根据权利要求42至46任一项的电化学电池, 其中所述正极材料进一步包含粘合剂。

48. 根据权利要求47的电化学电池, 其中所述粘合剂是如权利要求15至21中定义的聚合物, 或选自橡胶型粘合剂(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)、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)的粘合剂, 任选包含添加剂, 如CMC(羧甲基纤维素)。

49. 根据权利要求42至48任一项的电化学电池, 其中所述正极材料进一步包含盐、陶瓷或玻璃类型的无机粒子, 或其它相容的活性材料(例如硫)。

50. 根据权利要求42至48任一项的电化学电池, 其中所述正极材料进一步包含如权利要求1至37任一项中定义的复合材料。

51. 根据权利要求39至50任一项的电化学电池, 其中所述负极包含负极电化学活性材料。

52. 根据权利要求51的电化学电池, 其中所述负极电化学活性材料包含含有碱金属或碱土金属的金属膜。

53. 根据权利要求52的电化学电池, 其中所述金属膜包含含有少于1000ppm(或少于0.1质量%)的杂质的锂。

54. 根据权利要求52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、

铈、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。

55. 根据权利要求54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。

56. 根据权利要求51的电化学电池,其中所述负极电化学活性材料包含金属间化合物(例如SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂和CoSn₂)、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属磷酸盐(例如LiTi₂(PO₄)₃)、金属卤化物(例如金属氟化物)、金属硫化物、金属氧硫化物、碳(例如石墨、石墨烯、还原氧化石墨烯、硬碳、软碳、剥离石墨和无定形碳)、硅(Si)、硅-碳复合材料(Si-C)、硅氧化物(SiO_x)、硅氧化物-碳复合材料(SiO_x-C)、锡(Sn)、锡-碳复合材料(Sn-C)、锡氧化物(SnO_x)、锡氧化物-碳复合材料(SnO_x-C)和在相容时,它们的组合。

57. 根据权利要求56的电化学电池,其中所述金属氧化物选自式M^{'''}_bO_c的化合物(其中M^{'''}是Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb或其组合;且b和c是使得c:b比在2至3的范围内的数值)(例如MoO₃、MoO₂、MoS₂、V₂O₅和TiNb₂O₇)、尖晶石氧化物(例如NiCo₂O₄、ZnCo₂O₄、MnCo₂O₄、CuCo₂O₄和CoFe₂O₄)和LiM^{'''}_{'''}O(其中M^{'''}是Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb或其组合)(例如钛酸锂(如Li₄Ti₅O₁₂)或锂钼氧化物(如Li₂Mo₄O₁₃))。

58. 根据权利要求56或57的电化学电池,其中所述负极电化学活性材料为任选涂覆的粒子形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

59. 根据权利要求58的电化学电池,其中所述负极材料进一步包含电子导电材料,其例如包含炭黑(例如KetjenblackTM或Super PTM)、乙炔黑(例如Shawinigan black或DenkaTMblack)、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如气相生长碳纤维(VGCF))、碳纳米管(例如单壁(SWNT)、多壁(MWNT))或金属粉末的至少一种。

60. 根据权利要求58或59的电化学电池,其中所述负极材料进一步包含粘合剂。

61. 根据权利要求60的电化学电池,其中所述粘合剂是如权利要求15至21中定义的聚合物,或选自橡胶型粘合剂(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)、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)的粘合剂,任选包含添加剂,如CMC(羧甲基纤维素)。

62. 根据权利要求58至61任一项的电化学电池,其中所述负极材料进一步包含盐、陶瓷或玻璃类型的无机粒子,或其它相容的活性材料。

63. 根据权利要求58至62任一项的电化学电池,其中所述负极材料进一步包含权利要求1至37任一项中定义的复合材料。

64. 电化学蓄能器,其包含至少一个如权利要求39至63任一项中定义的电化学电池。

65. 根据权利要求64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。

66. 根据权利要求64或65的电化学蓄能器在移动设备,例如移动电话、照相机、平板电脑或笔记本电脑中、在机动车辆或混合动力车辆中或在可再生能源存储中的用途。

67. 制备如权利要求1至37任一项中定义的复合材料的方法,其包含混合无机粒子、氟化合物和任选聚合物的步骤。

68. 根据权利要求67的方法,所述混合步骤包含聚合物和任选交联剂。

69. 根据权利要求68的方法, 其中所述混合步骤包含交联剂, 并且所述方法进一步包含聚合物交联步骤。

包含氟化酰胺的复合材料及其在电化学电池中的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请依据适用的法律要求2021年6月18日提交的加拿大专利申请No.3,122,820的优先权,其内容全文出于所有目的经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请涉及包含有机添加剂的聚合物-陶瓷复合电解质、其制造方法以及包含其的电化学电池。

[0004] 背景

[0005] 锂离子导电聚合物电解质使得能够开发更安全和更实惠的制造方法,其容易为大尺寸全固态电池组扩大规模(例如参见美国专利No.6,903,174)。但是,低离子电导率限制其在室温下的应用,并导致与常规锂离子电池组相比相对较低的充电/放电速率。

[0006] 另一方面,固体无机电质是用于固态电池组的有前途的候选者,因为它们提供与液体电解质相当的更高锂离子电导率。此外,无机电质的独特离子导电性质使得在锂金属界面处的较低浓差极化成为可能,以便实现高速电池组充电和放电。尽管其在致密质量相中具有高离子电导率,但使用陶瓷固体电解质的完整电池由于在陶瓷粒子的晶界处和在由活性材料粒子、碳添加剂和固体电解质的混合物制成的复合电极的粒子之间的显著界面电阻而承受差的电化学性能。由于 Li^+ 离子导电必须以粒子到粒子的模式进行,电化学性能受到固体电解质粒子的不良分布以及粒子之间的空隙存在的限制。

[0007] S.Tang等人的团队最近发表了关于包含聚合物和固体电解质粒子的各种复合型电解质的综述(Adv.Energy Mater.,2021,11,2000802(第1-29页))。为了改进离子电导率,可以将各种有机溶剂(如碳酸酯)和其它增塑剂(如1-丙烯-1,3-磺内酯、甘油、四乙二醇二甲醚(TEGDME)或六氟丙烯(HFP))添加到复合材料中。但是,这些可能降低机械强度,例如,如果过量存在。这些复合电解质也可能遇到电化学不稳定性问题,特别是在电解质层与电极之一,如锂金属电极之间的界面处。实际上,根据Tang等人,尽管在复合电解质中取得了进展,但这些在离子电导率、电化学稳定性和界面相互作用方面仍然面临各种挑战。

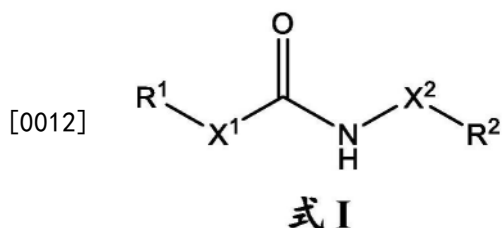
[0008] Zhu等人的团队最近也已经描述了可用于提高固体无机-有机复合电解质的离子电导率和界面相容性的某些策略(参见Energy Storage Materials,2021,36,291-308)。用于提高离子电导率的策略包括调节无机粒子含量、优化粒子尺寸和形态、使无机粒子取向、无机粒子的表面改性(例如用聚多巴胺、硅烷等)或加入添加剂,如小分子形式的增塑剂(如琥珀腈、TEGDME等)。所描述的用于改进固体复合电解质的界面相容性的策略包括对称或不对称的多层配置、聚合物(如聚己内酯)和无机粒子之间的相互作用、两种不同聚合物(如聚(环氧乙烷)(PEO)和硼化聚(乙二醇)(BPEG))与粒子的混合物等。

[0009] 因此始终需要开发具有通常与其相关的优点,同时改进至少一个上述方面的固体电解质。

[0010] 概述

[0011] 根据第一个方面,本技术涉及一种复合材料,其包含无机粒子、氟化化合物和任选

聚合物,所述氟化化合物为式I:



[0013] 其中:

[0014] R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自任选取代的直链或支链 C_{1-8} 烷基、任选取代的 C_{3-8} 环烷基、任选取代的 C_6 芳基、任选取代的 C_{3-8} 杂环烷基和任选取代的 C_{5-6} 杂芳基;

[0015] X^1 选自O和NH或 X^1 不存在;

[0016] X^2 选自 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{S}(\text{O})_2$ 和 $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$,其中 R^3 和 R^4 在每次出现时独立地为任选取代的直链或支链 C_{1-8} 烷基,或 X^2 不存在;

[0017] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是被一个或多个氟原子取代的基团。

[0018] 根据一个实施方案, X^1 不存在且 X^2 选自 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{S}(\text{O})_2$ 和 $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$,或 X^1 选自O和NH且 X^2 不存在,或 X^1 和 X^2 都不存在。

[0019] 根据另一个实施方案, R^1 是被一个或多个氟原子取代的基团,例如, R^1 可以是全氟化基团。在一个实施方案中, R^1 是直链或支链 C_{1-8} 烷基、或直链或支链 C_{1-4} 烷基、或 C_{1-2} 烷基。

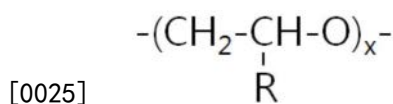
[0020] 在一些实施方案中, R^2 是被一个或多个氟原子取代的基团,例如, R^2 可以是全氟化基团。根据一个实施方案, R^2 是直链或支链 C_{1-8} 烷基、或直链或支链 C_{1-4} 烷基、或 C_{1-2} 烷基。或者, R^2 是任选取代的 C_{3-8} 环烷基、或任选取代的 C_{3-6} 环烷基、或任选取代的 C_{5-6} 环烷基(cycloalkyle group)。

[0021] 在一些实施方案中,氟化化合物选自N-甲基三氟乙酰胺(NMTFam)、N-甲基五丙酰胺(NMPPPA)、N-环戊基三氟乙酰胺(NCPTFA)、N-三氟甲基磺酰基三氟乙酰胺(NTFMSTFA)、N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺(NTMSTFA)和双三氟乙酰胺(BTFam)。

[0022] 在一个实施方案中,该化合物在复合材料中的浓度在1重量%至90重量%、或1重量%至70重量%、或1重量%至50重量%、或1重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或10重量%至25重量%、或15重量%至20重量%的范围内。

[0023] 在另一个实施方案中,存在聚合物并且可以是交联非质子聚合物和/或支化聚合物,优选为多分支类型。根据一个实施方案,该聚合物包含选自离子导电链段聚醚、聚硫醚、聚酯、聚硫酯、聚碳酸酯、聚硫代碳酸酯、聚酰亚胺、聚磺酰亚胺、聚酰胺、聚磺酰胺、聚磷腈,和离子非导电链段聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、或其中两种或更多种的共聚物或组合的至少一种聚合物链段。

[0024] 根据另一个实施方案,该聚合物包含至少一种聚合物链段,其包含具有至少两个不同重复单元的嵌段共聚物以降低交联聚合物的结晶度,例如,该聚合物链段包含,在交联前,含有至少一种碱金属或碱土金属离子溶剂化链段和含可交联单元的可交联链段的嵌段共聚物。根据一个实施方案,碱金属或碱土金属离子溶剂化链段选自包含式II的重复单元的均聚物和共聚物:



[0025]

式 II

[0026] 其中,

[0027] R选自H、C₁-C₁₀烷基和-(CH₂-O-R_aR_b);[0028] R_a是(CH₂-CH₂-O)_y;和[0029] R_b是C₁-C₁₀烷基。

[0030] 在一个实施方案中,可交联单元包含选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、氢氧化物、环氧化物、醛、羧酸、卤代苯基、卤代苄基、炔、叠氮基、胺、硫醇及其任何组合的官能团。

[0031] 在一些实施方案中,该聚合物以1重量%至80重量%、5重量%至70重量%、或10重量%至50重量%、或20重量%至40重量%的浓度存在于复合材料中。

[0032] 根据另一个实施方案,无机粒子包含无定形、陶瓷或玻璃陶瓷类型的无机化合物,例如氧化物、硫化物或氧硫化物。优选地,该无定形、陶瓷或玻璃陶瓷类型的无机化合物是氧化物。在另一个实施方案中,无机粒子包含选自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、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(例如LIPON等)和其它陶瓷及其组合的陶瓷。优选地,该陶瓷选自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、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、玻璃陶瓷(例如LIPON等)及其组合。

[0033] 根据一个实施方案,无机粒子为球形粒子、棒、针、纳米管或它们的组合之一的形式。

[0034] 根据一个实施方案,无机粒子包含选自式Li_{1+z}Al_zM_{2-z}(PO₄)₃的化合物的化合物,其中M是Ti、Ge或其组合,和0<z<1,例如,其中z可以在0.1至0.9、或0.3至0.7、或0.2至0.4的范围内。

[0035] 在另一个实施方案中,无机粒子包含选自式Li_{7-x}La₃Zr₂M^x_xO₁₂和Li_{3y}La_{(2/3)-y}Ti_{1-y}M^y_yO₃的化合物的化合物,其中M^x选自Al、Ga、Ta、Fe和Nb;M^y选自Ba、B、Al、Si和Ta;x使得0≤x≤1;y使得0<y<0.67;且y'使得0≤y'<1。例如,x可以在0至0.5的范围内,或x是0且M^x不存在。

[0036] 根据一个实施方案,无机粒子含量在1重量%至95重量%、或5重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或5重量%至70重量%、或5重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%、或5重量%至25重量%、或5重量%至15重量%的范围内。

[0037] 根据另一个实施方案,该复合材料包含聚合物和另外增塑剂。例如,增塑剂可以选自液体二醇二醚(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯、离子液体等。在一个实施方案中,增塑剂可以以0.1重量%至50重量%、或10重量%至50重量%、或20重量%至40重量%的浓度存在于复合材料中。

[0038] 根据另一个实施方案,该复合材料进一步包含盐。例如,该盐可包含碱金属或碱土

金属,优选碱金属(优选Li)的阳离子,和选自六氟磷酸根(PF_6^-)、双(三氟甲磺酰)亚胺(TFSI^-)、双(氟磺酰)亚胺(FSI^-)、(氟磺酰基)(三氟甲磺酰)亚胺($(\text{FSI})(\text{TFSI})^-$)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑酸根(TDI^-)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑酸根(DCTA^-)、双(五氟乙基磺酰)亚胺(BETI^-)、二氟磷酸根(DFP^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、双(草酸)硼酸根(BOB^-)、硝酸根(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、氟离子(F^-)、高氯酸根(ClO_4^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、三氟甲磺酸根(SO_3CF_3^-)(Tf^-)、氟烷基磷酸根 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$ (FAP^-)、四(三氟乙酰氧基)硼酸根 $[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]^-$ (TFAB^-)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸根 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]^-$ (BBB^-)、二氟(草酸)硼酸根($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$)(FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ 的阴离子(其中 $\text{R}_x=\text{C}_{2-4}$ 烷基)和它们的组合之一的阴离子,例如LiTFSI或LiFSI。

[0039] 根据第二个方面,本文涉及一种固体电解质,其包含如本文定义的复合材料的层。

[0040] 根据第三个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和固体电解质,其中正极、负极和电解质的至少一种包含如本文定义的复合材料。根据一个实施方案,所述电化学电池包含负极、正极和固体电解质,其中所述固体电解质如本文定义。根据另一个实施方案,固体电解质如本文定义,并且负极和正极的至少一种包含如本文定义的复合材料。

[0041] 根据一个实施方案,正极包含任选在集流体上的正极材料,其中所述正极材料包含正极电化学活性材料。根据另一个实施方案,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。根据再一个实施方案,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、硒或碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、基于碳的活性材料如石墨、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)或当彼此相容时,两种或更多种这些材料的组合。

[0042] 根据一个实施方案,正极电化学活性材料为任选涂覆的粒子形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

[0043] 根据另一个实施方案,正极材料进一步包含电子导电材料,其例如包含炭黑(例如Ketjenblack™或Super P™)、乙炔黑(例如Shawinigan black或Denka™black)、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如气相生长碳纤维(VGCF))、碳纳米管(例如单壁(SWNT)、多壁(MWNT))或金属粉末的至少一种。

[0044] 在一些实施方案中,正极材料进一步包含粘合剂,例如,该粘合剂是如上文定义的聚合物,或选自橡胶型粘合剂(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)、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)的粘合剂,并任选包含添加剂,如CMC(羧甲基纤维素)。根据另一些实施方案,正极材料进一步包含盐、陶瓷或玻璃类型的无机粒子或其它相容的活性材料(例如硫),和/或正极材料进一步包含本文定义的复合材料。

[0045] 在另一个实施方案中,电化学电池的负极包含负极电化学活性材料。

[0046] 根据一个实施方案,负极电化学活性材料包含含有碱金属或碱土金属的金属膜。例如,该金属膜包含含有少于1000ppm(或少于0.1质量%)的杂质的锂。或者,该金属膜包含

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、铈、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,该合金优选包含至少75重量%锂,或85重量%至99.9重量%锂。

[0047] 在另一个实施方案中,负极电化学活性材料包含金属间化合物(例如SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂和CoSn₂)、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属磷酸盐(例如LiTi₂(PO₄)₃)、金属卤化物(例如金属氟化物)、金属硫化物、金属氧硫化物、碳(例如石墨、石墨烯、还原氧化石墨烯、硬碳、软碳、剥离石墨和无定形碳)、硅(Si)、硅-碳复合材料(Si-C)、硅氧化物(SiO_x)、硅氧化物-碳复合材料(SiO_x-C)、锡(Sn)、锡-碳复合材料(Sn-C)、锡氧化物(SnO_x)、锡氧化物-碳复合材料(SnO_x-C)和在相容时,它们的组合。根据另一个实施方案,金属氧化物选自式M^{'''}_bO_c的化合物(其中M^{'''}是Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb或其组合;且b和c是使得c:b比在2至3的范围内的数值)(例如MoO₃、MoO₂、MoS₂、V₂O₅和TiNb₂O₇)、尖晶石氧化物(例如NiCo₂O₄、ZnCo₂O₄、MnCo₂O₄、CuCo₂O₄和CoFe₂O₄)和LiM^{'''}O(其中M^{'''}是Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb或其组合)(例如钛酸锂(如Li₄Ti₅O₁₂)或锂钼氧化物(如Li₂Mo₄O₁₃))。

[0048] 在一些实施方案中,负极电化学活性材料为任选涂覆的粒子形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

[0049] 在一个实施方案中,负极材料进一步包含电子导电材料,其例如包含炭黑(例如Ketjenblack™或Super P™)、乙炔黑(例如Shawinigan black或Denka™black)、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如气相生长碳纤维(VGCF))、碳纳米管(例如单壁(SWNT)、多壁(MWNT))或金属粉末的至少一种。

[0050] 在另一个实施方案中,负极材料进一步包含粘合剂,例如,该粘合剂是如上文定义的聚合物,或选自橡胶型粘合剂(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)、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)的粘合剂,并任选包含添加剂,如CMC(羧甲基纤维素)。

[0051] 根据再一个实施方案,负极材料进一步包含盐、陶瓷或玻璃类型的无机粒子或其它相容的活性材料,和/或如本文定义的复合材料。

[0052] 根据第四个方面,本技术涉及一种电化学蓄能器,其包含至少一个如本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。

[0053] 根据第五个方面,本文涉及如本文定义的电化学蓄能器在移动设备,例如移动电话、照相机、平板电脑或笔记本电脑中、在电动车辆或混合动力车辆中或在可再生能源存储中的用途。

[0054] 根据最后一个方面,本技术还涉及一种制备如本文定义的复合材料的方法,其包含混合无机粒子、氟化化合物和任选聚合物的步骤。根据一个实施方案,该混合步骤包含聚合物和任选交联剂。根据另一个实施方案,该混合步骤包含聚合物和交联剂,并且该方法进一步包含聚合物交联步骤。

[0055] 附图简述

[0056] 图1显示 (a) LATP; (b) NMTFam; (c) DAEDAm; (d) NMTFam/LATP混合物; 和 (e) DAEDAm/LATP混合物的红外光谱结果。

[0057] 图2显示 (a) ^1H NMTFam和NMTFam/LATP混合物; (b) ^6Li LATP; (c) ^6Li NMTFam/LATP混合物的固态NMR结果。

[0058] 图3显示实施例1 (d) 中制备的膜的杨氏模量。

[0059] 图4显示 (a) 电池1至6和8至15; 和 (b) 与LATP粉末比较的电池7的离子电导率结果 vs. 温度。

[0060] 图5显示在C/3至5C的电流密度下循环的电池4的电位 vs. 时间。

[0061] 图6显示在3.5V至5V的电压下进行的电池4的电化学稳定性结果。

[0062] 图7显示根据实施例3 (e) (i) 的NMC/Li电池的容量和库仑效率 vs. 循环数。

[0063] 图8显示根据实施例3 (e) (ii) 的LFP/Li电池在C/6下的恒电流充电和放电曲线 vs. 循环数。

[0064] 详述

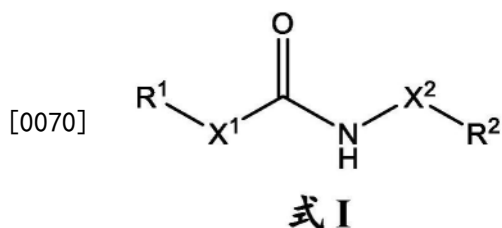
[0065] 本文使用的所有技术和科学术语和措辞具有如本技术领域的技术人员通常理解的相同定义。尽管如此, 下面提供所用的一些术语和措辞的定义。

[0066] 如本文中所用的术语“大约”是指近似、在左右和在附近。当关于数值使用术语“大约”时, 其修饰该数值, 例如在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的实验误差或数值的四舍五入。

[0067] 当在本申请中提到数值范围时, 除非另有说明, 该范围的下限和上限始终包括在该定义中。

[0068] 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。

[0069] 本文提出一种复合材料, 其包含无机粒子、氟化酰胺和任选聚合物。优选地, 该氟化酰胺是式I的化合物:



[0071] 其中:

[0072] R^1 和 R^2 在每次出现时独立地选自任选取代的直链或支链 C_{1-8} 烷基、任选取代的 C_{3-8} 环烷基、任选取代的 C_6 芳基、任选取代的 C_{3-8} 杂环烷基和任选取代的 C_{5-6} 杂芳基;

[0073] X^1 选自O和NH或 X^1 不存在;

[0074] X^2 选自 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{S}(\text{O})_2$ 和 $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$, 其中 R^3 和 R^4 在每次出现时独立地为任选取代的直链或支链 C_{1-8} 烷基, 或 X^2 不存在;

[0075] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是被一个或多个氟原子取代的基团。

[0076] 式I的化合物的一些实例包括如下化合物, 其中:

[0077] $-\text{X}^1$ 不存在, 且 X^2 选自 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{S}(\text{O})_2$ 和 $\text{Si}(\text{R}^3\text{R}^4)$;

[0078] $-X^1$ 选自O和NH,且 X^2 不存在;或

[0079] $-X^1$ 和 X^2 不存在。

[0080] 根据一些实例, R^1 是被一个或多个氟原子取代的基团,例如, R^1 可以是全氟化基团。该基团可以是直链或支链 C_{1-8} 烷基、或直链或支链 C_{1-4} 烷基、或 C_{1-2} 烷基。

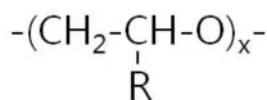
[0081] R^2 基团可以是被一个或多个氟原子取代的基团,例如全氟化基团。该基团可以是直链或支链 C_{1-8} 烷基、或直链或支链 C_{1-4} 烷基、或 C_{1-2} 烷基。或者, R^2 可以是任选取代的 C_{3-8} 环烷基、或任选取代的 C_{3-6} 环烷基、或任选取代的 C_{5-6} 环烷基(cycloalkyle group)。

[0082] 氟化化合物的非限制性实例包括化合物N-甲基三氟乙酰胺(NMTFam)、N-甲基五丙酰胺(NMPPPA)、N-环戊基三氟乙酰胺(NCPTFam)、N-三氟甲基磺酰基三氟乙酰胺(NTFMSTFam)、N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺(NTMSTFam)和双三氟乙酰胺(BTFam)。

[0083] 该化合物在复合材料中的浓度可以例如在1重量%至90重量%、或1重量%至70重量%、或1重量%至50重量%、或1重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或10重量%至25重量%、或15重量%至20重量%的范围内。

[0084] 聚合物,当存在于复合材料中时,可以包含选自离子导电链段聚醚、聚硫醚、聚酯、聚硫酯、聚碳酸酯、聚硫代碳酸酯、聚酰亚胺、聚磺酰亚胺、聚酰胺、聚磺酰胺、聚磷腈,或选自离子非导电链段聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚硅氧烷、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯或其中两种或更多种的共聚物或组合的至少一种聚合物链段。该聚合物也可以是包含两种或更多种这些链段的单元的共聚物或其中两种或更多种的组合。该共聚物可以是无规共聚物、统计共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物等。

[0085] 该聚合物优选是交联非质子聚合物和/或支化聚合物,优选为多分支类型(星形构型、梳形构型等)。例如,该聚合物包含至少一种聚合物链段,其包含具有至少两个不同重复单元的嵌段共聚物以降低交联聚合物的结晶度,例如,该聚合物链段可包含,在交联前,含有至少一种碱金属或碱土金属离子溶剂化链段和含可交联单元的可交联链段的嵌段共聚物。碱金属或碱土金属离子溶剂化链段的一个实例选自包含式II的重复单元的均聚物和共聚物:



[0086]

式 II

[0087] 其中,

[0088] R选自H、 C_1-C_{10} 烷基和 $-(\text{CH}_2-\text{O}-R_a R_b)$;

[0089] R_a 是 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y$;和

[0090] R_b 是 C_1-C_{10} 烷基。

[0091] 可交联单元的非限制性实例包含选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、氢氧化物、环氧化物、醛、羧酸、卤代苯基、卤代苄基、炔、叠氮基、胺、硫醇及其任何组合的官能团。根据另一个实例,该复合材料包含交联聚合物,其中可交联基团已经转化成其交联形式。

[0092] 复合材料中的聚合物浓度可以通常在1重量%至80重量%、5重量%至70重量%、或10重量%至50重量%、或20重量%至40重量%的范围内。

[0093] 无机粒子优选包含无定形、陶瓷或玻璃陶瓷类型的无机化合物,例如氧化物、硫化物或氧硫化物,优选氧化物。该无机化合物可以是离子导电或非离子导电的,优选离子导电的。

[0094] 无机化合物的非限制性实例包含化合物或陶瓷 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 、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,优选选自 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 、分子筛和沸石(例如铝硅酸盐、介孔二氧化硅)、玻璃陶瓷(如LIPON等)以及它们的组合。该无机化合物优选为微粒形式,该粒子可为各种形状,例如球形粒子、棒、针、纳米管或它们的组合之一的形式。

[0095] 例如,无机粒子包含选自式 $\text{Li}_{1+z}\text{Al}_z\text{M}_{2-z}(\text{PO}_4)_3$ 的化合物的化合物,其中M是Ti、Ge或其组合,和 $0 < z < 1$,例如,z可以在0.1至0.9、或0.3至0.7、或0.4至0.6、或0.2至0.5、或0.2至0.4的范围内。

[0096] 根据另一些实例,无机粒子包含选自式 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{M}^x\text{O}_{12}$ 和 $\text{Li}_{3y}\text{La}_{(2/3)-y}\text{Ti}_{1-y}\text{M}^y\text{O}_3$ 的化合物的化合物,其中 M^x 选自Al、Ga、Ta、Fe和Nb; M^y 选自Ba、B、Al、Si和Ta;x使得 $0 \leq x \leq 1$;y使得 $0 < y < 0.67$;且 y' 使得 $0 \leq y' < 1$,优选地x在0至0.5的范围内,或x是0且 M^x 不存在,优选地 y' 在0至0.5的范围内,或 y' 是0且 M^y 不存在。

[0097] 复合材料中的无机粒子含量可以在1重量%至95重量%、或5重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或5重量%至70重量%、或5重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%、或5重量%至25重量%、或5重量%至15重量%的范围内。

[0098] 根据一些实例,复合材料包含聚合物和增塑剂。增塑剂的非限制性实例包括二醇二醚类型的液体(如四乙二醇二甲醚(TEGDME))、碳酸酯、离子液体等。当存在时,增塑剂在复合材料中的浓度可以在0.1重量%至50重量%、或10重量%至50重量%、或20重量%至40重量%的范围内。

[0099] 根据一个优选实例,复合材料进一步包含锂盐,例如,包含碱金属或碱土金属,优选碱金属(优选Li)的阳离子和阴离子的盐。阴离子的非限制性实例包括六氟磷酸根(PF_6^-)、双(三氟甲磺酰)亚胺(TFSI^-)、双(氟磺酰)亚胺(FSI^-)、(氟磺酰基)(三氟甲磺酰)亚胺($(\text{FSI})(\text{TFSI})^-$)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑酸根(TDI^-)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑酸根(DCTA^-)、双(五氟乙基磺酰)亚胺(BETI^-)、二氟磷酸根(DFP^-)、四氟硼酸根(BF_4^-)、双(草酸)硼酸根(BOB^-)、硝酸根(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)、氟离子(F^-)、高氯酸根(ClO_4^-)、六氟砷酸根(AsF_6^-)、三氟甲磺酸根(SO_3CF_3^-)(Tf^-)、氟烷基磷酸根 $[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]^-$ (FAP^-)、四(三氟乙酰氧基)硼酸根 $[\text{B}(\text{OCOCF}_3)_4]^-$ (TFAB^-)、双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸根 $[\text{B}(\text{C}_6\text{O}_2)_2]^-$ (BBB^-)、二氟(草酸)硼酸根($\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$)(FOB^-)、式 $\text{BF}_2\text{O}_4\text{R}_x^-$ 的阴离子(其中 $\text{R}_x = \text{C}_{2-4}$ 烷基)和它们的组合之一的阴离子,例如LiTFSI或LiFSI。

[0100] 本复合材料根据包括至少混合无机粒子、氟化合物和任选聚合物和如本文所述的其它任选元素的步骤的方法制备。该方法的混合步骤因此可以包含聚合物和任选交联剂。在这种方法的混合步骤之后可以接着交联步骤。

[0101] 该复合材料可以并入固体电解质层或电极材料的组合物中。

[0102] 例如,电解质包含在固体层中的如本文定义的复合材料。该层可以通过以任何顺序混合无机粒子、电解质聚合物或其前体、氟化酰胺以及任选溶剂、增塑剂和/或盐,并将所述混合物涂布在载体上形成。载体可以是临时的(如不锈钢、聚丙烯等的载体)并且在与电化学电池的其余部分组装之前移除。载体也可以是已经预先制备的电极材料的表面。

[0103] 当使用聚合物前体时,处理涂布的层以使聚合物聚合或交联,例如通过热处理、辐射(如UV、微波、 γ 射线、X射线、电子束)或两者的组合,任选在引发剂存在下。当存在溶剂时,优选将该材料干燥,例如在交联或与电化学电池的其它组件组装之前。

[0104] 本复合材料在电解质、正极或负极的至少一种中,优选在电解质层中存在于电化学电池中。

[0105] 正极材料通常包含电化学活性材料并且可以是自支撑的或施加在集流体上。正极电化学活性材料尤其可以选自金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、金属氧化物和锂化金属氧化物。

[0106] 电化学活性材料的实例包括 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ (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、硒或碘、氟化铁(III)、氟化铜(II)、碘化锂、碳基活性材料如石墨、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)或当彼此相容时,两种或更多种这些材料的组合。

[0107] 正极电化学活性材料优选为任选涂覆的粒子形式(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)。

[0108] 该电极材料还可以进一步包含电子导电材料,其例如包含炭黑(例如KetjenblackTM或Super PTM)、乙炔黑(例如Shawinigan black或DenkaTMblack)、石墨、石墨烯、碳纤维或纳米纤维(例如气相生长碳纤维(VGCF))、碳纳米管(例如单壁(SWNT)、多壁(MWNT))或金属粉末的至少一种。

[0109] 该电极材料可以以与电解质层相同的方式制备,只是用于涂铺的载体可以是固体电解质层或集流体的表面。

[0110] 当正极材料不包含复合材料时,其可以包含如本文定义的电化学活性材料、粘合剂和任选如本文定义的电子导电材料和/或盐。

[0111] 电极材料粘合剂的非限制性实例包括上文关于复合材料描述的聚合物,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)、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以包括添加剂,如CMC(羧甲基纤维素)。

[0112] 其它添加剂也可能存在于正极材料中,如无机粒子如陶瓷或玻璃,或其它相容的活性材料(例如硫)。

[0113] 负极包含可以由例如包含碱金属或碱土金属的金属膜形成的负极电化学活性材料。根据一个实例,该金属膜由含有少于1000ppm(或少于0.1质量%)的杂质的锂组成。或者,该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。该合金可包含至少75重量%的锂,或85重量%至99.9重量%的锂。

[0114] 负极电化学活性材料的其它实例包括金属间化合物(例如SnSb、TiSnSb、Cu₂Sb、AlSb、FeSb₂、FeSn₂和CoSn₂)、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属磷酸盐(例如LiTi₂(PO₄)₃)、金属卤化物(例如金属氟化物)、金属硫化物、金属氧硫化物、碳(例如石墨、石墨烯、还原氧化石墨烯、硬碳、软碳、剥离石墨和无定形碳)、硅(Si)、硅-碳复合材料(Si-C)、硅氧化物(SiO_x)、硅氧化物-碳复合材料(SiO_x-C)、锡(Sn)、锡-碳复合材料(Sn-C)、锡氧化物(SnO_x)、锡氧化物-碳复合材料(SnO_x-C)和在相容时,它们的组合。例如,金属氧化物可选自式M^bO_c的化合物(其中M^b是Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb或其组合;且b和c是使得c:b比在2至3的范围内的数值)(例如MoO₃、MoO₂、MoS₂、V₂O₅和TiNb₂O₇)、尖晶石氧化物(例如NiCo₂O₄、ZnCo₂O₄、MnCo₂O₄、CuCo₂O₄和CoFe₂O₄)和LiM^bO_c(其中M^b是Ti、Mo、Mn、Ni、Co、Cu、V、Fe、Zn、Nb或其组合)(例如钛酸锂(如Li₄Ti₅O₁₂)或锂钼氧化物(如Li₂Mo₄O₁₃))。

[0115] 当负极不是金属膜形式时,其包含任选涂覆的(例如用聚合物、陶瓷、碳或其中两种或更多种的组合涂覆)负极电化学活性材料的粒子。负极材料还可以包含如对负极描述的其它组分(如电子导电材料、本复合材料、盐、粘合剂、陶瓷或玻璃类型的无机粒子、或其它相容的活性材料)。

[0116] 本文还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,电化学蓄能器是锂电池组或锂离子电池组。

[0117] 根据第五个方面,本申请的电化学蓄能器的用途旨在用于移动设备,例如移动电话、照相机、平板电脑或笔记本电脑、用于机动车辆或混合动力车辆,或用于可再生能源存储。

实施例

[0118] 以下实施例用于举例说明并且不应被解释为限制如描述的本发明的范围。

[0119] 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。

[0120] 以下实施例中使用的可交联聚合物是包含可交联单元的聚醚,如美国专利No.7,897,674中所述(下文称为“聚合物US' 674”,其是包含可交联单元的多分支类型的支化聚合物)或美国专利No.6,903,174中所述(下文称为“聚合物US' 174”,其是线性的并且包含可交联侧基)。

[0121] 实施例1-电解质的制备

[0122] (a) 聚合物电解质(对比)

[0123] 2克双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、8克聚合物US' 674和0.08克IrgacureTM在烧

瓶中在室温下混合。一旦获得均匀溶液,将该溶液涂布在薄不锈钢板上。在氮气下UV辐射3分钟后,由此获得固体聚合物电解质膜。

[0124] (b) 具有HNT和DAEDAm的复合电解质(对比)

[0125] 0.5克LiTFSI、0.77克四乙二醇二甲醚(TEGDME)、0.25克N,N'-二乙酰基乙二胺(DAEDAm)和0.24克Halloysite纳米管(HNT)在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.75克聚合物US' 674和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0126] (c) 具有HNT和NMTFAm的复合电解质

[0127] 0.5克LiTFSI、0.69克TEGDME、0.44克N-甲基三氟乙酰胺(NMTFAm)和0.26克HNT在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0128] (d) 具有LATP和NMTFAm的复合电解质

[0129] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克NMTFAm和0.26克 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0130] (e) 具有LATP和DAEDAm的复合电解质(对比)

[0131] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.25克DAEDAm和0.24克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.75克聚合物US' 674和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0132] (f) 具有NMTFAm的聚合物电解质(对比)

[0133] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME和0.25克NMTFAm在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀溶液,加入0.99克聚合物US' 674和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该溶液涂布在薄不锈钢板上。由此获得的聚合物电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0134] (g) 具有LATP和NMTFAm的陶瓷电解质

[0135] 将0.35克LATP和0.15克NMTFAm充分混合并在室温下在研钵中研磨。然后,该粉末在120psi的压力下压缩成具有16mm的直径和420 μm 的厚度的圆形丸粒。还以相同方式制备具有纯LATP粉末的对比样品。

[0136] (h) 具有LLZO和NMTFAm的复合电解质

[0137] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克NMTFAm和0.26克 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0138] (i) 具有LATP、NMTFAm和聚合物US' 174的复合电解质

[0139] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克NMTFAm和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 174和0.01克IrgacureTM。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3

分钟而固化。

[0140] (j) 具有LATP和NMPPAm的复合电解质

[0141] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克N-甲基五丙酰胺 (NMPPAm) 和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克Irgacure™。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0142] (k) 具有LATP和NCPTFam的复合电解质

[0143] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克N-环戊基三氟乙酰胺 (NCPTFam) 和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克Irgacure™。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0144] (l) 具有LATP和NTFMSTFam的复合电解质

[0145] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克N-三氟甲基磺酰基三氟乙酰胺 (NTFMSTFam) 和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克Irgacure™。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0146] (m) 具有LATP和NTMSTFam的复合电解质

[0147] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺 (NTMSTFam) 和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克Irgacure™。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0148] (n) 具有LATP和BTFam的复合电解质

[0149] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克双三氟乙酰胺 (BTFam) 和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674和0.01克Irgacure™。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0150] (o) 具有LATP和较少NMTFam的复合电解质

[0151] 0.5克LiTFSI、0.65克TEGDME、0.37克1,1'-六亚甲基双(1-甲基吡咯烷鎓)双(三氟甲磺酰)亚胺、0.11克NMTFam和0.26克LATP在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.60克聚合物US' 674和0.01克Irgacure™。在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布在薄不锈钢板上。由此得到的复合电解质膜通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。

[0152] 实施例2-物理化学性质

[0153] (a) 粒子-酰胺混合物的红外光谱学

[0154] 为了更好地理解氟化酰胺的存在的效果,进行化学分析。在Agilent-Cary 630® FTIR光谱仪上进行固态红外光谱学。通过在研钵中研磨,制备粒子-酰胺混合物,NMTFam/LATP的重量比为1.7:1,且DAEDam/LATP的重量比为1:1。LATP、NMTFam、DAEDam以及LATP/NMTFam和LATP/DAEDam混合物的红外光谱显示在图1(a)至(e)中。

[0155] 图1(d)显示,对于LATP/NMTFam混合物,在3550cm⁻¹附近出现新信号,这在图1(e)中的LATP/DAEDam的情况下不存在。这一新信号表明在氟化酰胺和LATP陶瓷之间存在相互作

用,这种相互作用在非氟化酰胺DAEDAm的情况下不存在。

[0156] (b) NMTFam/LATP混合物的NMR化学结构

[0157] 为了确认通过红外光谱学观察到的结果,在配备具有MAS(魔角旋转)的4mm三重共振探针的500MHz NMR波谱仪上进行NMTFam和NMTFam/LATP混合物的固体NMR分析,直至15kHz。该NMTFam/LATP混合物如2(a)中所述制备。NMTFam、LATP和NMTFam/LATP混合物的 ^1H 和 ^6Li NMR谱显示在图2(a)至(c)中。

[0158] 图2(a)显示,NMTFam信号比NMTFam/LATP混合物的信号宽,表明NMTFam和LATP之间的相互作用显著降低NMTFam中的分子流动性的限制。此外,对应于NMTFam NH质子的峰向更高频率的移动可能表明该混合物中更多的NH质子参与氢键合。

[0159] 图2(c)显示,与图2(b)相比在储存1天后的混合物的 ^6Li NMR谱中出现在1.2ppm处的附加信号,这表明由NMTFam和LATP之间的相互作用生成新的 Li^+ 离子。

[0160] (c) 膜的杨氏模量

[0161] 在20°C下在TA Discovery DMA850上评估实施例1(d)中制备的膜的杨氏模量。用于测量的膜尺寸为10.7mm×5.3mm×0.167mm(长度×宽度×厚度)。使用速率控制应变斜坡(Rate Control Strain Ramp)程序。图3显示实施例1(d)中制备的膜的杨氏模量的曲线图。

[0162] (d) 扩散系数

[0163] 通过 ^1H 、 ^7Li 和 ^{19}F 核的脉冲场梯度固态NMR谱法评估实施例1(d)中制备的膜的各种元素的离子扩散系数。在配备Diff50™探针和双重共振 ^7Li - ^{19}F 和 ^1H - ^{19}F RF插件的500MHz NMR波谱仪上进行NMR实验。

[0164] 在25°C和50°C下进行测量。梯度脉冲为0.6至2.0ms,且扩散时间在40至100ms的范围内,取决于核。梯度强度从100G/cm至2500G/cm以16个步骤变化。

[0165] 扩散测量伴随着使用CPMG脉冲序列的T2关系实验,回波延迟为0.06至0.6ms。每个实验收集最多64个回波。结果呈现在表1中。

[0166] 表1.通过NMR谱法测得的扩散系数

[0167]

温度	聚合物 (m^2/s)	NMTFA m ^1H (m^2/s)	NMTFA m ^{19}F (m^2/s)	TFSI $^-$ (m^2/s)	Li^+ (m^2/s)	Li in LATP (m^2/s)
50°C	$3,1 \times 10^{-13}$	$3,8 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-12}$
25°C	$5,7 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$6,6 \times 10^{-12}$	$4,7 \times 10^{-12}$	$2,9 \times 10^{-12}$

[0168] 大多数物类在样品中高度活动,这能使NMR谱的分辨率更高。

[0169] 由 ^1H 和 ^{19}F NMR测得的NMTFam的扩散系数与彼此完美匹配。

[0170] 在25和50°C下Li在LATP中的扩散系数与对其它含LATP的样品获得的值匹配。这一观察证实了锂在LATP中的扩散不依赖于LATP粒子周围的聚合物,尤其是考虑到在NMR实验过程中这些物类的均方位移为大约0.5至1 μm (远小于大约10 μm 的LATP粒度)。

[0171] 实施例3-电化学性质

[0172] (a) 电池组装(对称电池组)

[0173] 组装用于测量临界电流密度(CCD)的Li/电解质/Li类型的对称纽扣电池和用于测

量离子电导率的不锈钢/电解质/不锈钢类型的对称纽扣电池。切割聚合物电解质膜圆盘至16mm的直径(用于离子电导率测量)或14mm的直径(用于CCD测量),并压在两个电极之间。各电池的配置如下所示:

- [0174] -电池1:电极/实施例1(a)/电极
- [0175] -电池2:电极/实施例1(b)/电极
- [0176] -电池3:电极/实施例1(c)/电极
- [0177] -电池4:电极/实施例1(d)/电极
- [0178] -电池5:电极/实施例1(e)/电极
- [0179] -电池6:电极/实施例1(f)/电极
- [0180] -电池7:电极/实施例1(g)/电极
- [0181] -电池8:电极/实施例1(h)/电极
- [0182] -电池9:电极/实施例1(i)/电极
- [0183] -电池10:电极/实施例1(j)/电极
- [0184] -电池11:电极/实施例1(k)/电极
- [0185] -电池12:电极/实施例1(l)/电极
- [0186] -电池13:电极/实施例1(m)/电极
- [0187] -电池14:电极/实施例1(n)/电极
- [0188] -电池15:电极/实施例1(o)/电极
- [0189] 电极=金属锂或不锈钢
- [0190] (b) 离子电导率

[0191] 用 **Bio-logic**[®] VMP-300 系统在100mV的振幅和1MHz至200mHz的频率范围内进行电化学阻抗谱法。

[0192] 图4(a)和4(b)显示电池1至15的离子电导率结果。在50℃和25℃下的电导率结果也显示在下表2中。

[0193] 例如,可以看出,在20℃下LATP/氟化酰胺电解质中的离子电导率(NMTFAm, $3.62 \times 10^{-4} \text{S/cm}$)比LATP/非氟化酰胺(DAEDAm, $9.29 \times 10^{-5} \text{S/cm}$)和Halloysite纳米管/NMTFAm ($2.64 \times 10^{-5} \text{S/cm}$)高得多。与不含氟化酰胺的电解质相比,所有含氟化酰胺的电解质在20℃下的离子电导率通常也更高。

[0194] (c) 临界电流密度

[0195] 使用 **Bio-logic**[®] VMP-3 系统评估临界电流密度。该试验以C/24的电流密度($1\text{C} = 3.0 \text{mA/cm}^2$)开始,逐渐提高。相同的电流密度用于电池组的充电和放电。

[0196] 图5显示,电池4——具有来自实施例1(d)的LATP/NMTFAm电解质的对称Li/电解质/Li电池,在25℃下稳定直至5C($1\text{C} = 3.0 \text{mA/cm}^2$)。结果也总结在下表2中。

[0197] 表2. 电池1至15的电解质组成(重量%)和结果

[0198]

#	LiTFSI (%)	聚 合 物 ^a (%)	TEGDME (%)	添加剂 (%)	陶瓷 (%)	电导率 (x10 ⁻⁴ S/cm)		CCD 在 25℃
						在 50℃	在 25℃	
1	20	80	0	0	0	1.35	0.163	C/6
2	20	30	30	10 DAEDAm	10 HNT	4.66	1.14	C/3
3	20	26	27	17 NMTFAm	10 HNT	0.842	0.264	1C
4	20	26	27	17 NMTFAm	10 LATP	9.08	3.62	5C
5	20	30	30	10 DAEDAm	10 LATP	4.0	0.929	C/3
6	20	36	27	17	0	2.1	1.1	C/2

[0199]

				NMTFam				
7	0	0	0	30 NMTFam	70 LATP	8.1	0.32	NM^b
8	20	26	27	17 NMTFam	10 LLZO	7.8	4.01	NM^b
9	20	26	27	17 NMTFam	10 LATP	4.93	3.04	C/12
10	20	26	27	17 NMPPPA_m	10 LATP	1.02	0.801	C/2
11	20	26	27	17 NCPTFam	10 LATP	4.54	2.61	1C
12	20	26	27	17 NTFMSTFam	10 LATP	8.8	4.15	C/2
13	20	26	27	17 NTMSTFam	10 LATP	8.01	3.67	C/2
14	20	26	27	17 BTFam	10 LATP	8.3	3.3	C/2
15^c	20	24	26	5 NMTFam	10 LATP	9.78	4.13	1C

[0200] a.除电池9外使用聚合物US' 674,在电池9中使用聚合物US' 174。

[0201] b.NM: 未测量

[0202] c.电解质还包含15重量%的1,1'-六亚甲基双(1-甲基吡咯烷鎓)双(三氟甲磺酰)亚胺

[0203] (d)电化学稳定性

[0204] 为了评估实施例1(d)中制备的膜的电化学稳定性,制备具有20重量%炭黑(Ketjenblack™)的溶液。

[0205] 0.5克LiTFSI、0.77克TEGDME、0.44克NMTFam和0.26克 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)在烧瓶中在室温下充分混合。一旦获得均匀分散体,加入0.67克聚合物US' 674、0.01克偶氮二异丁腈以及0.528克炭黑在6毫升乙腈中的分散体。在用行星式离心混合器在室温下搅拌1小时后,将该分散体涂布到导电碳涂覆铝箔上。然后在真空下在40℃下蒸发溶剂,然后将该膜在氮气下置于100℃的烘箱中10分钟。将来自实施例1(a)或实施例1(d)的电解质层涂布到碳膜上。电解质层通过在氮气下UV辐射3分钟而固化。由此获得用于测量电化学稳定性的完整膜。

[0206] 为了组装纽扣电池,以16mm的直径切割膜圆盘。电解质侧用锂片覆盖。由此形成的电池被称为电池8和电池9,分别包含实施例1(a)和1(d)的膜。

[0207] 使用 **Bio-logic**[®] VMP-3 系统评估电化学稳定性。电压从 3.5V 至 5V 变化, 增加速率为每 2 小时 0.1V。

[0208] 图 6 显示包含实施例 1 (d) 中制备的膜的电池 9 和包含实施例 1 (a) 中制备的膜的电池 8 的电化学稳定性。

[0209] 总之, 可以观察到, 在基于聚合物 US'674 和 LATP (磷酸盐型氧化物陶瓷) 的复合电解质中添加 N-甲基三氟乙酰胺 (NMTFam) 可以大幅改进在 25℃ 下的离子电导率和 Li/电解质界面处的稳定性 (见图 1), 而氧化稳定性达到 4.5V。通过与其它陶瓷或酰胺相比在包含该电解质的对称电池中的离子电导率和临界电流密度 (CCD) 证实这一观察。

[0210] (e) 完整电池的组装和性能

[0211] 组装使用实施例 1 (d) 的电解质的完整电池并评估其性能。

[0212] (i) 电池 NMC811/电解质/Li

[0213] 如专利申请 PCT/CA2022/050159 中所述制备阴极, 其包括 73.2 重量% 的锂化镍锰钴氧化物 (NMC811) 活性材料, 以得到大约 8mg/cm² 的加载率。将实施例 1 (d) 的电解质分散体直接涂布在阴极上, 并通过在氮气下 UV 辐射 3 分钟而固化。电解质厚度为大约 40μm。使用厚度为 50μm 的锂金属箔作为阳极。组装 3.8cm² 纽扣电池以评估性能。

[0214] 在 Bio-Logic BCS-810 系统上用 2.75-4.2V 的电压和 C/6-1C (1C=1.2mA/cm²) 的充电-放电倍率在 45℃ 下进行性能评估。电池容量为大约 4.4mAh (1.2mAh/cm²)。

[0215] 图 7 显示电池容量和库仑效率 vs. 循环数。

[0216] (ii) 电池 LFP/电解质/Li

[0217] 如实施例 3 (e) (i) 中所述通过在 70 重量% 的浓度下用 LFP 代替 NMC811 作为活性材料制备 LiFePO₄ (LFP) 阴极, 以得到大约 12mg/cm² 的加载率。将实施例 1 (d) 的电解质分散体直接涂布在阴极上, 并通过在氮气下 UV 辐射 3 分钟而固化。电解质厚度为大约 40μm。使用厚度为 40μm 的锂金属箔作为阳极。组装 3.8cm² 纽扣电池以评估性能。

[0218] 在 Bio-Logic BCS-810 系统上用 2-3.8V 的电压和 C/6-C/6 (1C=1.2mA/cm²) 的充电-放电倍率在 45℃ 下进行性能评估。电池容量为大约 3mAh (0.8mAh/cm²)。

[0219] 图 8 显示在 C/6 的充电和放电倍率下的恒电流充电和放电曲线。

[0220] 可以对上述任一实施方案作出许多修改而不背离如预期的本发明的范围。本申请中提到的参考文献、专利或科学文献出于各种目的全文经此引用并入本文。

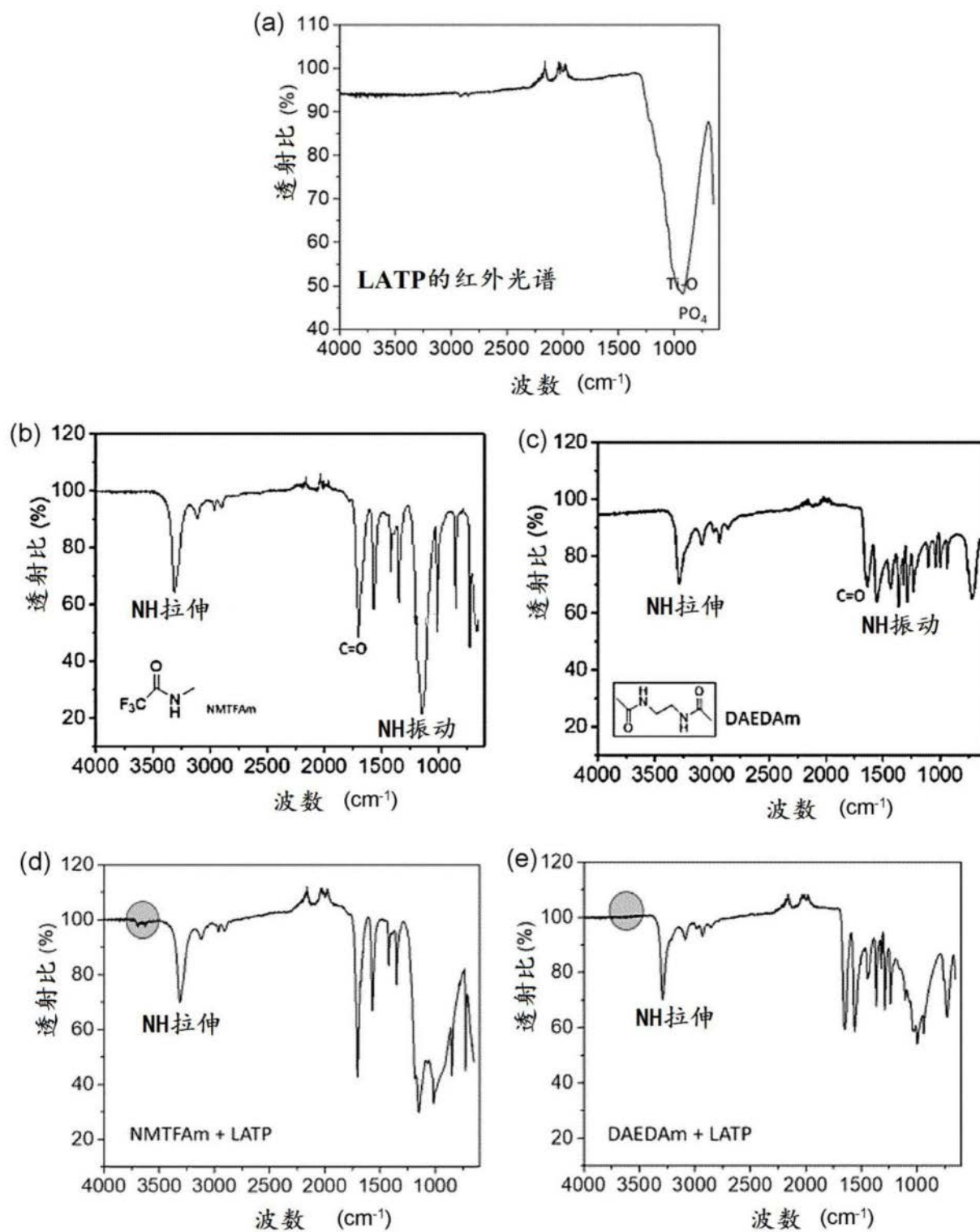


图1

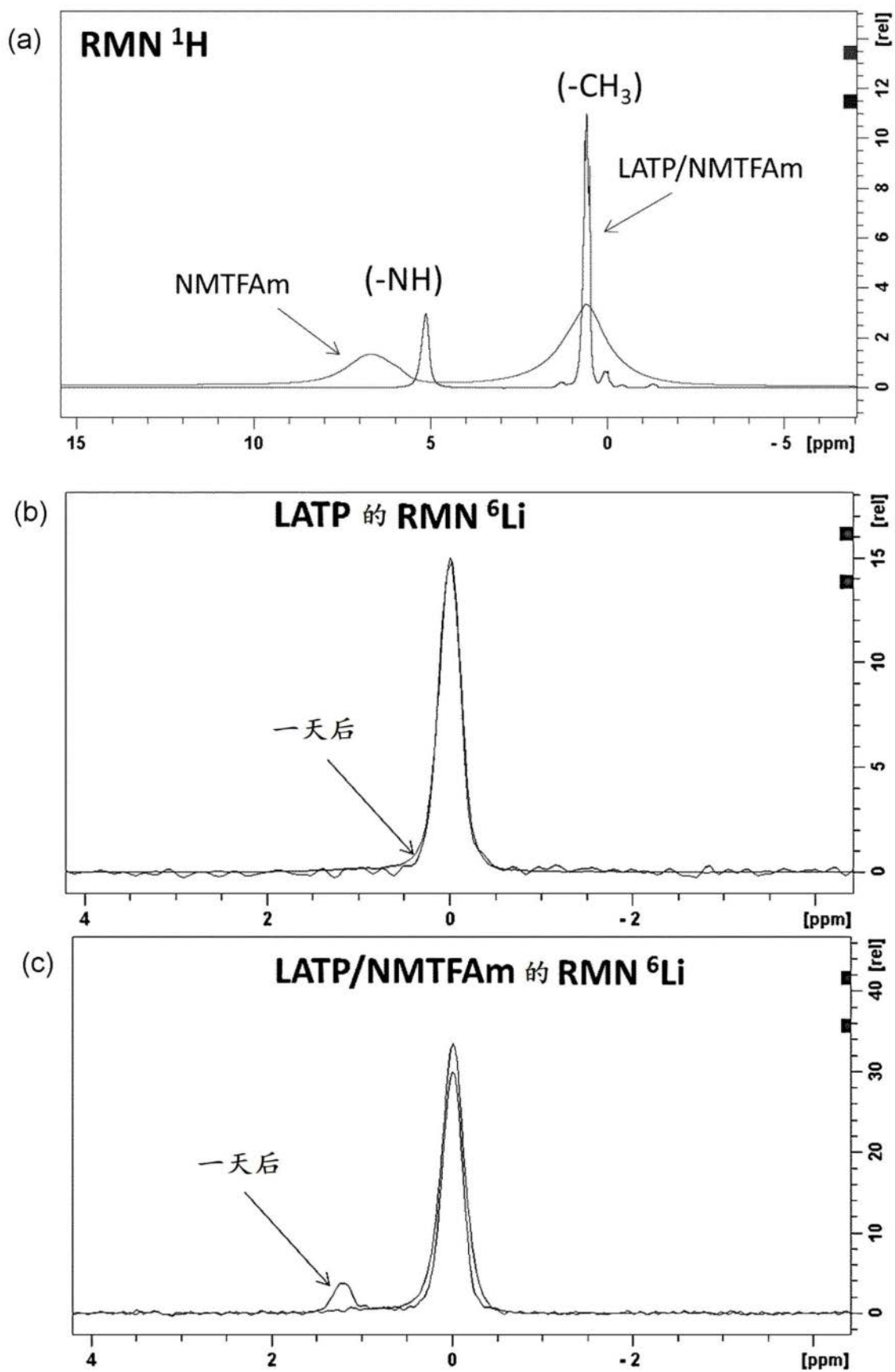


图2

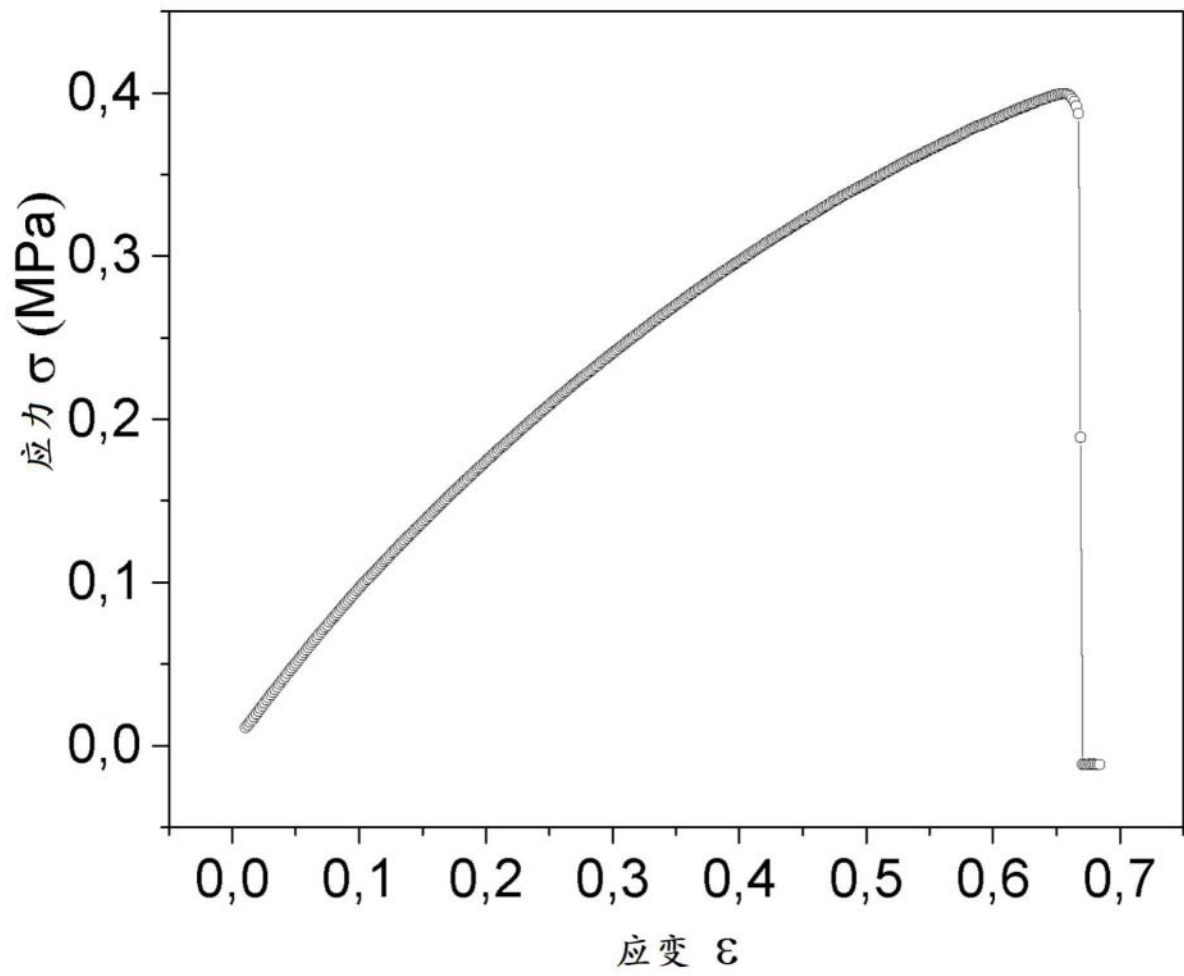


图3

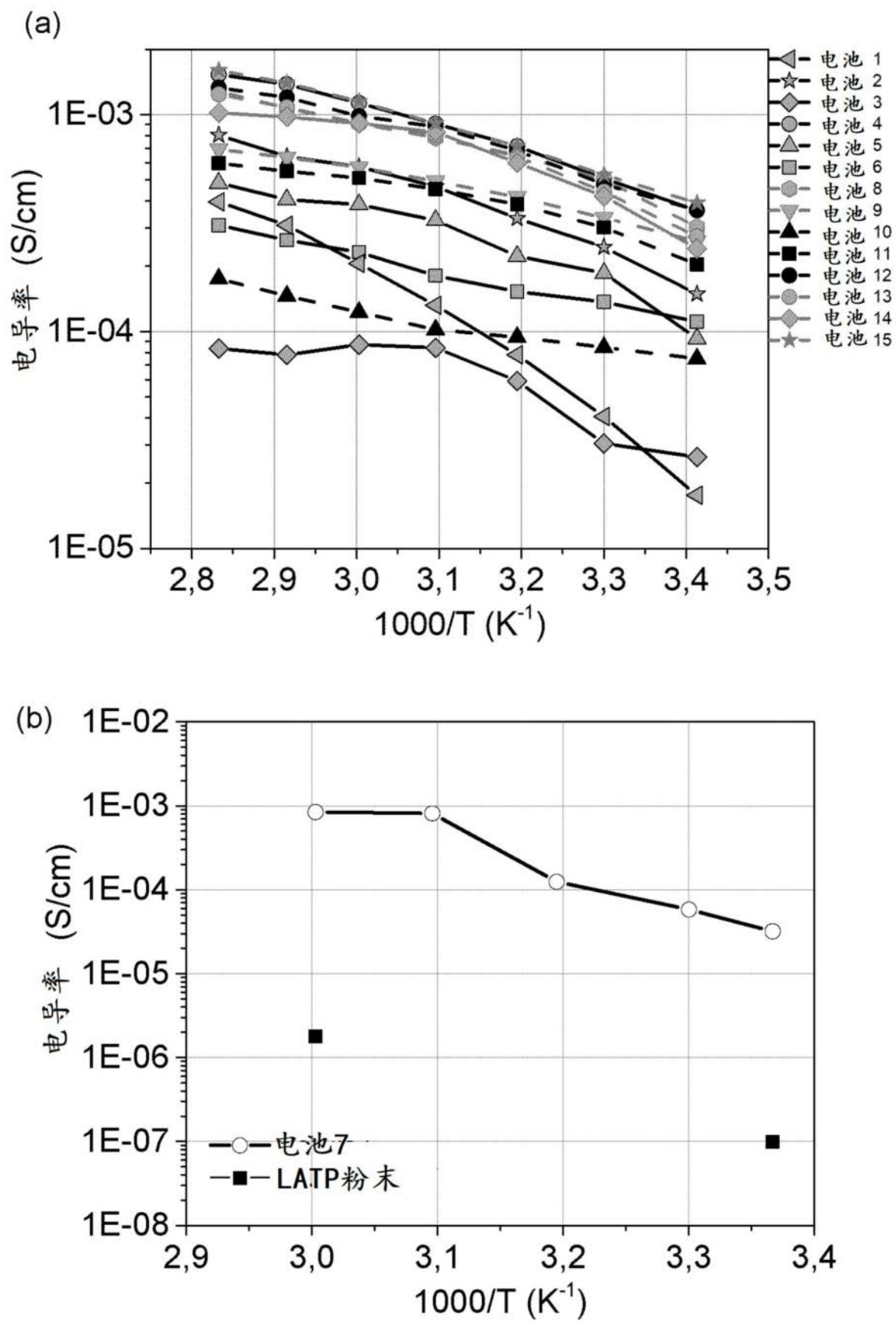


图4

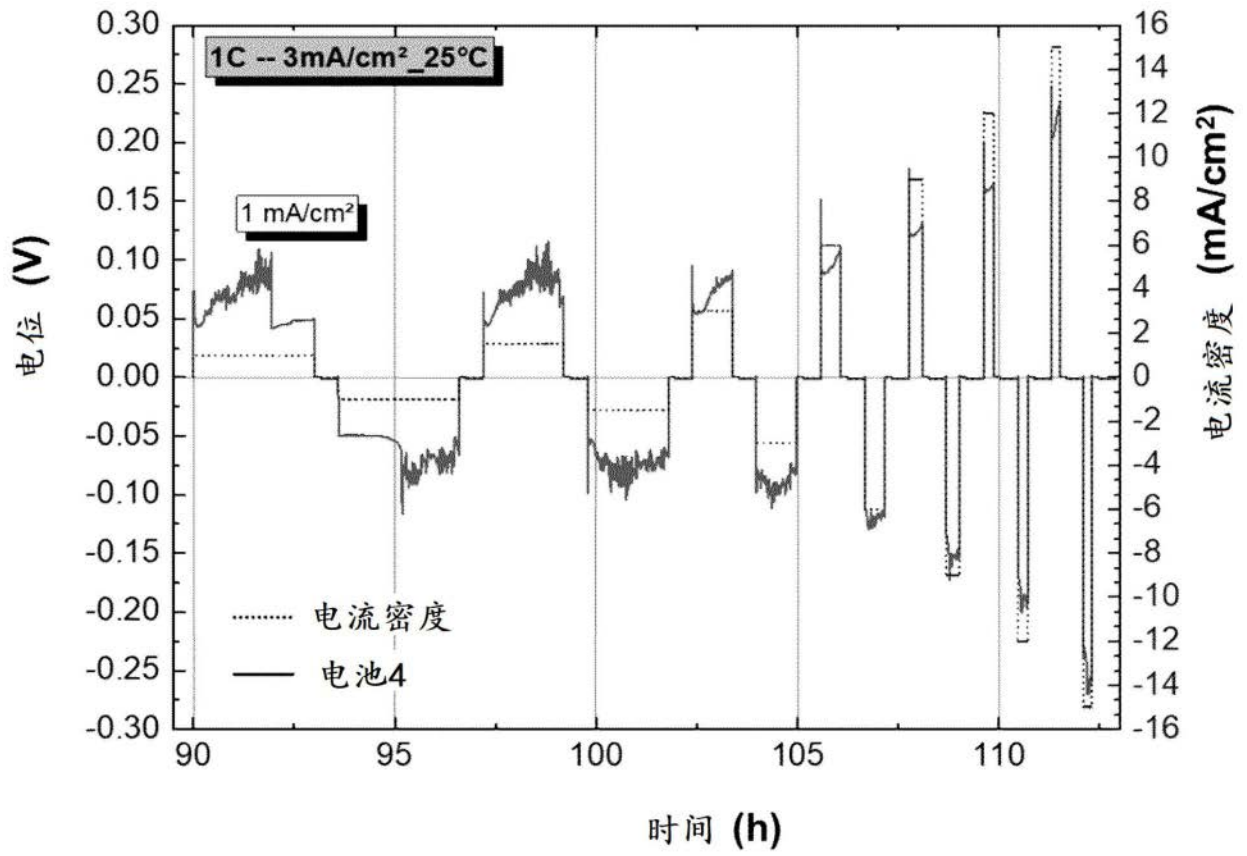


图5

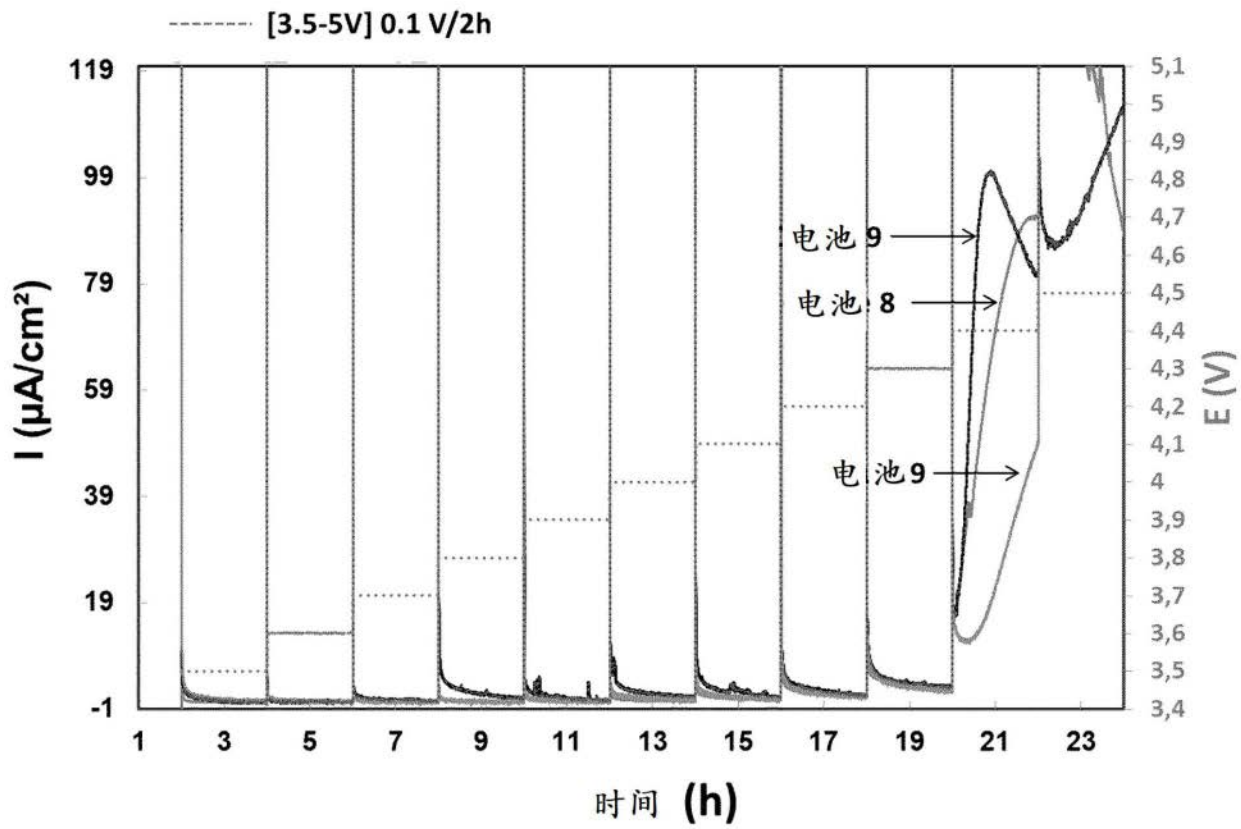


图6

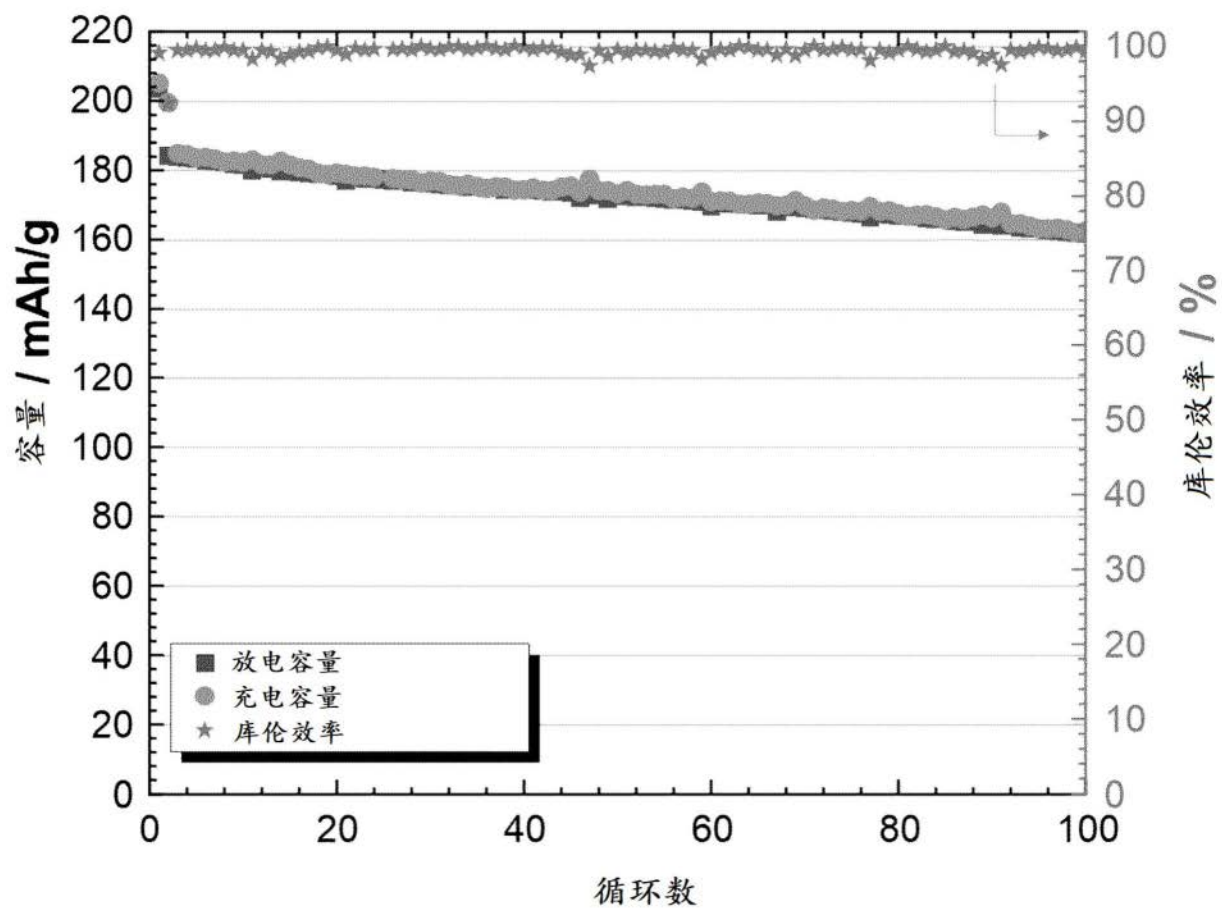


图7

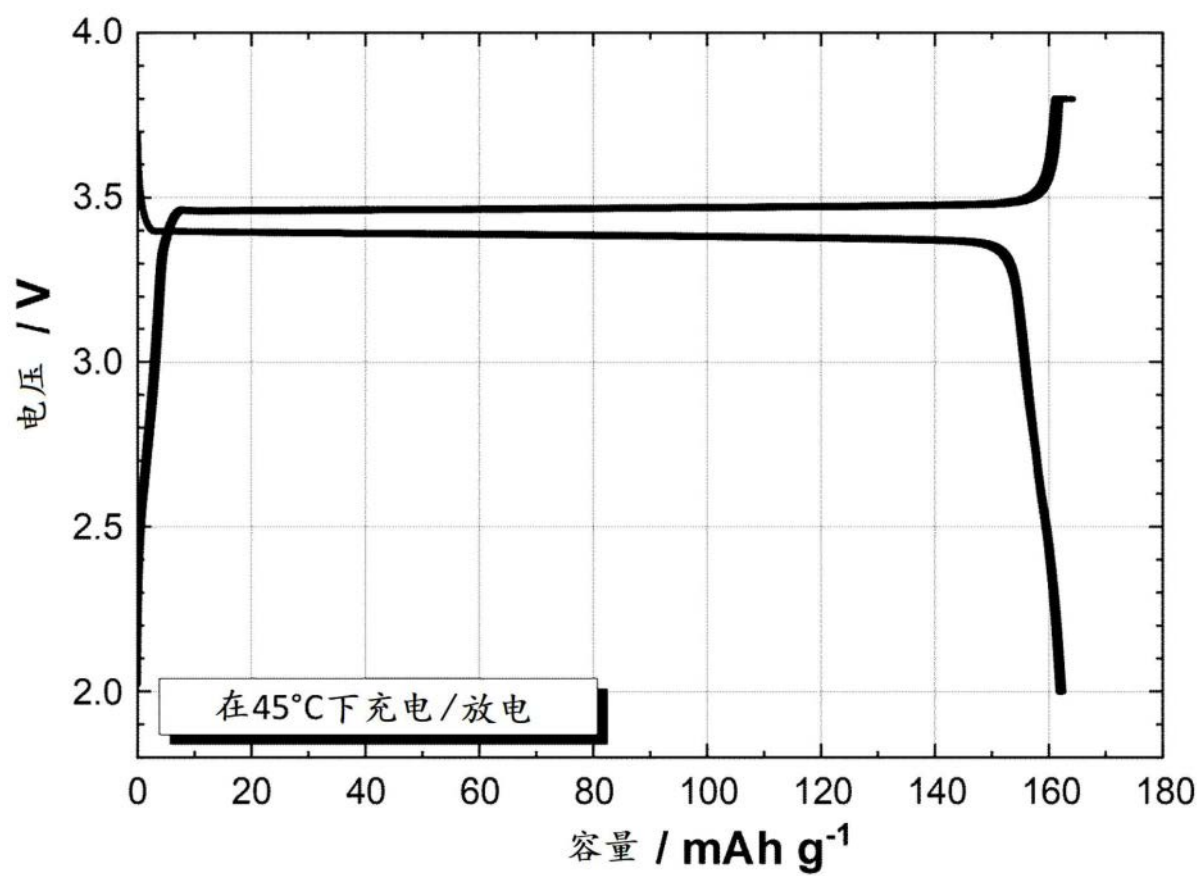


图8