



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405543 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201080016126. 8

H01G 9/04(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 02

G23C 22/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/396, 223 2009. 03. 02 US

(56) 对比文件

US 2007/0082268 A1, 2007. 04. 12, 权利要求 1-24, 实施例.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 11

US 2008/0069944 A1, 2008. 03. 20, 权利要求 1-28, 实施例.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/025828 2010. 03. 02

US 5314765 A, 1994. 05. 24, 全文.

US 6025094 A, 2000. 02. 15, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/101856 EN 2010. 09. 10

US 6911280 B1, 2005. 06. 28, 全文.

审查员 付花荣

(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 B·杜恩 M·N·理查德

K·L·斯戴姆 E·曼克 F·伍德尔

G·尤米达

(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 李跃龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/00(2006. 01)

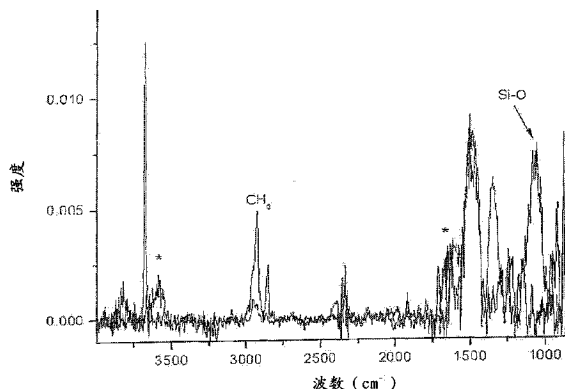
权利要求书2页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

金属表面的化学保护

(57) 摘要

一种电化学单元包含有具有含氧层的金属材料阳极。该电化学单元还包含阴极和电解质。该阳极包含通过使 D 或 P 区前体与含氧层反应而形成的保护层。



1. 用于电化学单元的阳极, 包含:

具有含氧层的金属材料;

D 或 P 区前体; 和

另外的含氧物质, 其中氧层, D 或 P 区前体和另外的含氧物质反应形成保护层, 其中保护层不化学键合于金属材料,

其中另外的含氧物质选自氧、水蒸汽和其它含氧的化合物,

其中 D 或 P 区前体包含具有以下式的化学化合物: AR^1R^2X , 其中 A 选自磷或硼, X 是卤素或包含卤素的化合物, 并且 R^1 选自卤素、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,

或者 D 或 P 区前体包含具有以下式的化学化合物: $AR^1R^2R^3R^4X$, 其中 A 为磷, X 为卤素或包含卤素的化合物, 并且 R^1 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^2 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^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 D 或 P 区前体包含具有以下式的化学化合物: $SiR^1R^2R^3X$, 其中 X 为卤素或包含卤素的化合物, 并且 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、包含 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。

2. 权利要求 1 的阳极, 其中金属材料选自碱金属和碱土金属。

3. 权利要求 1 的阳极, 其中金属材料包含锂。

4. 权利要求 1 的阳极, 其中卤素选自氯、溴、氟和碘。

5. 权利要求 1 的阳极, 其中烷基、烷氧基和芳基为氟化的。

6. 权利要求 1 的阳极, 其中烷基、烷氧基和芳基为部分氟化的。

7. 权利要求 1 的阳极, 其中烷基是官能化的。

8. 权利要求 1 的阳极, 其中烷基选自甲基、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、1-甲基环己基和 1-甲基-4-异丙基环己基。

9. 权利要求 1 的阳极, 其中芳基选自苯基, 在对、间或邻位上具有烷基取代基的苯基和多环芳族化合物。

10. 一种电化学单元, 包含:

包括具有含氧层的金属材料的阳极;

阴极;

电解质;

阳极包括通过使含氧层, D 或 P 区前体和另外的含氧层反应形成的化学键合的保护层, 其中保护层不化学键合于金属材料,

其中另外的含氧物质选自氧、水蒸汽和其它含氧的化合物,

其中 D 或 P 区前体包含具有以下式的化学化合物： AR^1R^2X ，其中 A 选自磷或硼，X 是卤素或包含卤素的化合物，并且 R^1 选自卤素、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，

或者 D 或 P 区前体包含具有以下式的化学化合物： $AR^1R^2R^3R^4X$ ，其中 A 为磷，X 为卤素或包含卤素的化合物，并且 R^1 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^2 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^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 D 或 P 区前体包含以下式的化学化合物： $SiR^1R^2R^3X$ ，其中 X 为卤素或包含卤素的化合物，并且 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、包含 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。

金属表面的化学保护

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2009 年 3 月 2 号提交的美国专利申请 12/396, 223 的优先权, 通过引用将其并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及金属表面的化学保护。

背景技术

[0004] 现有技术已知包含金属阳极、阴极和固体或包含溶剂的电解质的电化学单元 (cell)。这样的蓄电池在重复充电 / 放电循环中具有限制, 并且当与它们的初始充电和放电容量相比时, 在它们的充电和放电容量方面可有所降低。此外, 固体蓄电池的初始容量经常低于所需要的。因此, 现有技术中存在对具有高初始容量并在重复的充电和放电循环中维持这样的容量的改良蓄电池的需求。

[0005] 与电化学单元相关的另一个问题是在重复充电和放电循环中枝晶的产生。当电化学单元充电时, 枝晶可在阳极上形成。枝晶可在重复的循环中生长并且导致蓄电池下降的性能或不允许蓄电池充电和放电的短路。因此, 现有技术中存在对具有改善的循环寿命并限制枝晶形成的蓄电池和电极的需求。

发明内容

[0006] 电化学单元包含具有金属材料的阳极, 该金属材料具有含氧层。该电化学单元还包含阴极和电解质。该阳极包含通过使 D 或 P 区前体与含氧层反应而形成在金属材料上的保护层。

附图说明

[0007] 图 1 是在施加保护层之前和之后锂金属的波长与强度的 IR 光谱曲线 ;

[0008] 图 2 是具有保护层的锂金属的差示扫描量热曲线 ;

[0009] 图 3 用于阻抗测试的实验装置的图表 ;

[0010] 图 4 形成保护层的三甲基氯硅烷前体和参照材料的阻抗曲线 ;

[0011] 图 5 形成保护层的氯二异丙基磷前体和参照材料的阻抗曲线 ;

[0012] 图 6 形成保护层的氯二乙基磷前体和参照材料的阻抗曲线 ;

[0013] 图 7 形成保护层的溴二甲基硼烷 (dromodimethylborane) 前体和参照材料的阻抗曲线 ;

[0014] 图 8 是形成保护层的三甲基氯硅烷、氯二异丙基磷、氯二乙基磷和溴二甲基硼烷和参照材料的阻抗曲线 ;

[0015] 图 9 是形成保护层的四乙基原硅酸酯前体和参照材料的阻抗曲线 ;

[0016] 图 10 是显示在金属表面上沉积的厚层的横截面 SEM 数据 ;

[0017] 图 11 用于实施例 4 的实验装置的描述。

具体实施方式

[0018] 在本文中使用的术语电化学单元意指具有阳极、阴极和插入两者之间的离子导电电解质的装置。该电化学单元可为蓄电池、电容器或其它这样的装置。蓄电池可具有一次或二次化学性质。蓄电池可具有固体电解质或液体电解质。在本文中使用的术语阳极意指在放电循环期间氧化的电极。

[0019] 公开了具有包含金属材料的阳极的电化学单元,该金属材料具有含氧层。阳极材料可为如元素周期表所指出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。在本发明的一个优选方面,金属材料为锂。

[0020] 含氧层可通过将金属材料暴露于气氛中形成或可以以其它方式形成于金属材料上。电化学单元还包含阴极,其可由任何合适的材料形成。电解质置入在阳极和阴极之间,并且其可为任何合适的形式,包括固体电解质液体电解质和凝胶聚合物电解质,该凝胶聚合物电解质是用溶剂和盐溶胀的聚合物基体。固体电解质可为聚合物类型、无机层或这两者的混合物。聚合物电解质的例子包括 PEO 基和 PEG 基的聚合物。无机电解质可由硫化物玻璃、磷化物玻璃、氧化物玻璃及其混合物组成。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,例如在乙烯碳 / 碳酸乙酯 (EC/DEC) 中的 1M LiPF₆。

[0021] 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而形成于其上的化学键合的保护层。术语 D 或 P 区前体包括具有在元素周期表的 D 或 P 区中的元素的化合物。D 或 P 区元素的例子包括磷、硼、硅、钛、钼、钽、钒等。D 或 P 区前体可为有机金属化合物。有机金属化合物的例子包括:金属间化合物、具有键合于其上的有机取代基的合金和金属。在本发明的一个优选方面, D 或 P 区前体可包括硅、硼或磷。D 或 P 区前体与金属材料的含氧层反应以形成保护层。

[0022] 在一个实施方案中, D 或 P 区前体可以是具有以下式的化学化合物: AR¹R²X, 其中 A 选自磷或硼, X 是卤素或包含卤素的化合物, 并且 R¹ 选自卤素、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。R² 选自卤素、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。

[0023] 卤素可包括氯、溴、氟和碘。烷基、烷氧基和芳基可为氟化或部分氟化的。

[0024] 烷基可为甲基、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, 尽管本发明也可使用没有列出的其它烷基。还可使烷基官能化。合适的官能团包括: 醚、硫醚、亚砷等。

[0025] 芳基可为苯基, 在对、间或邻位上具有烷基取代基的苯基和多环芳族化合物 (polyaromatic compound)。合适的多环芳族化合物的例子包括萘的衍生物。

[0026] 在本发明的另一个实施方案中, D 或 P 区前体可以是具有以下式的化学化合物: AR¹R²R³R⁴X, 其中 A 为磷, X 为卤素或包含卤素的化合物, 并且 R¹ 选自卤素、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、或氧, R² 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, R³ 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 个碳原子的芳基、或氧, R⁴ 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 个碳原子的芳基、或氧。

[0027] 在化合物包含双键氧或其它双键取代基的情况下，R 基的数目总数可少于 4。

[0028] 如同前面描述的实施方案，卤素、烷基、烷氧基和芳基相同并且不再重复。

[0029] 在本发明的另一个实施方案中，D 或 P 区前体可以是具有以下式的化学化合物： $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}$ ，其中 X 为卤素或包含卤素的化合物，并且 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、包含 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 个碳原子的芳基。

[0030] 如同前面描述的实施方案，卤素、烷基、烷氧基和芳基相同并且不再重复。

[0031] 在另一个方面，化学保护层可不键合于如上所述的金属材料。在该申请中，电化学单元的阳极还由通过使 D 或 P 区前体与含氧层反应而在其上形成保护层所覆盖。D 或 P 区前体可包括如上所述的相同类型的材料，包括：具有以下式的化合物： $\text{AR}^1\text{R}^2\text{X}$ ，其中 A 选自磷或硼，X 是卤素或包含卤素的化合物，并且 R^1 选自卤素、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；具有以下式的化合物： $\text{AR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{X}$ ，其中 A 为磷，X 为卤素或包含卤素的化合物，并且 R^1 选自卤素、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、或氧， R^2 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^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；以及具有以下式的化学化合物： $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}$ ，其中 X 为卤素或包含卤素的化合物，并且 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、包含 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 个碳原子的芳基。

[0032] 除了上述确定的化合物之外，另外的含氧物质还可包含于 D 或 P 区前体，并且反应形成化学保护层。合适的含氧物质可包括：氧、水蒸汽和其它含氧的化合物。

[0033] 在化学保护层不键合于金属材料的表面的实施方案中，D 或 P 区前体与金属材料的含氧层和 / 或与任何另外的含氧物质反应以引发 D 或 P 区前体的分解、水解、聚合或其它反应，从而形成不键合于金属材料表面的层。

[0034] 实施例

[0035] 在实施例部分详细描述实验中，将锂金属条带暴露于各种前体化合物。在室温下于包含前体化合物的惰性气氛中，将锂条带放置在密封烧瓶中。使条带暴露于前体合适周期的时间，用于前体与在锂上的金属含氧层反应以形成保护层。对各种样品进行各种分析程序：阻抗测试、IR 光谱测试和差示扫描量热测试。

[0036] 实施例 1

[0037] 如图 1 所示，采用 IR 光谱分析锂金属的未处理样品和根据上述的步骤用三甲基氯硅烷处理 240 秒的样品。对于未处理样品，对应氢氧化锂键的峰显示于 3600cm^{-1} 范围内。对于处理过的样品没有显示该峰，该样品包括对应硅氧键在 1100cm^{-1} 范围内的峰。该关系说明前体化合物已经与含氧金属反应以形成硅氧键。

[0038] 实施例 2

[0039] 如图 2 所示,采用差示扫描量热分析锂金属的未处理样品和根据上述的步骤用三甲基氯硅烷处理的样品。将样品放置在铝盘中,使氮气围绕样品流动。将样品重复地加热到高于熔点并且冷却到低于熔点,以确定锂是否受到保护免于环境影响。未处理的锂样品与铝盘反应并且没有显示代表纯锂金属的熔化和凝固。未处理的样品,如图 2 所示,在锂的熔点或非常接近锂的熔点处展现了非常清晰的熔化和凝固(在熔点处微量的过热或过冷取决于加热速率)。窄峰说明锂金属得到保护并且与未保护的样品相比没有与环境反应。

[0040] 实施例 3

[0041] 对各种处理过的锂样品和作为参照的未处理的锂进行阻抗测试。使用的实验装置显示于图 3 中。使用如上所述的步骤形成各种样品。在正电极位置放置有样品的实验装置中测试锂样品。不同样品的阻抗曲线显示于图 4-7 中。图 4 显示了用三甲基氯硅烷前体处理形成保护层的样品的阻抗曲线。图 5 显示了对于形成保护层的氯二异丙基磷前体的阻抗曲线。图 6 显示了对于形成保护层的氯二乙基磷前体的阻抗曲线。图 7 显示了对于形成保护层的二溴二甲基硼烷(dibromodimethylborane)前体的阻抗曲线。如从附图中可看出,处理过的样品均具有斜率小于参照样品的阻抗曲线。该行为显示了相对于未处理样品的改善的性能。使用阻抗值来计算各种样品的阻抗,对于各种样品的阻抗显示于图 8 中。如从附图中可看出,所有处理过的样品的阻抗小于未处理的参照物。前体材料的各种元素和 R 基对样品的阻抗具有影响。氯二异丙基磷样品显示了处理的样品的最低阻抗。对于用作电化学单元中的阳极,需要较低阻抗的金属材料。

[0042] 实施例 4

[0043] 分析了锂金属的未处理样品和根据上述的步骤用四乙基原硅酸酯处理的样品。对锂的处理过和作为参照的未处理的锂进行阻抗测试。使用的实验装置显示于图 11 中。使用阻抗曲线来计算样品的阻抗,其显示于图 9 中。如从附图中可看出,所有处理过的样品的阻抗小于未处理的参照物。对于用作电化学单元中的阳极,需要较低阻抗的金属材料。

[0044] 参考图 10,显示了处理过的样品的横截面的 SEM 显微照片。如从显微照片中可看出,化学保护层为厚层,如层的厚度所证明的那样,该厚层没有化学键合于金属表面。

[0045] 已经以说明性方式描述了本发明。将理解所使用的术语意欲为描述词语的本义而不是限制。在考虑到以上的教导下本发明的许多修改或改变是可能的。因此,在所附的权利要求的范围内,可在如特别描述之外实践本发明。

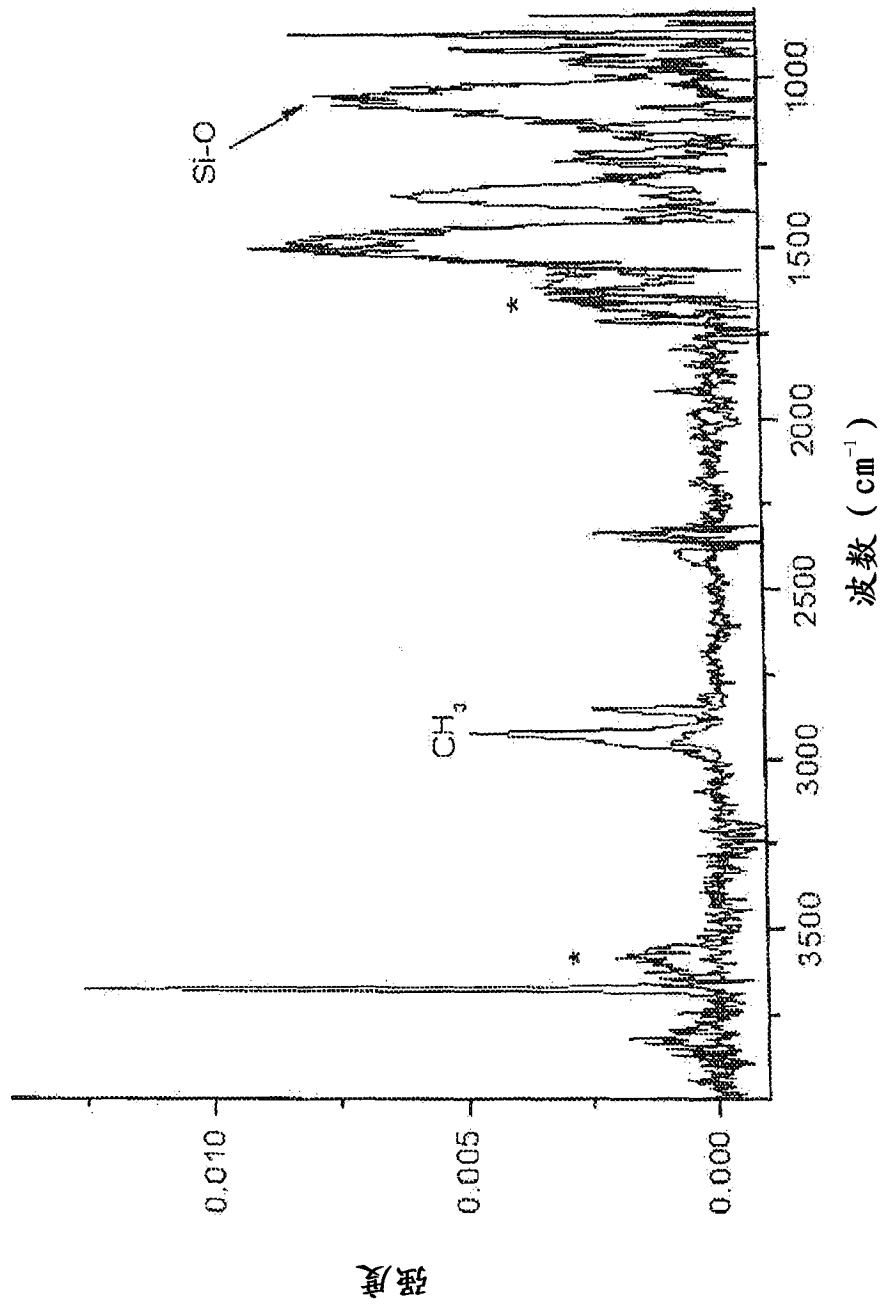


图 1

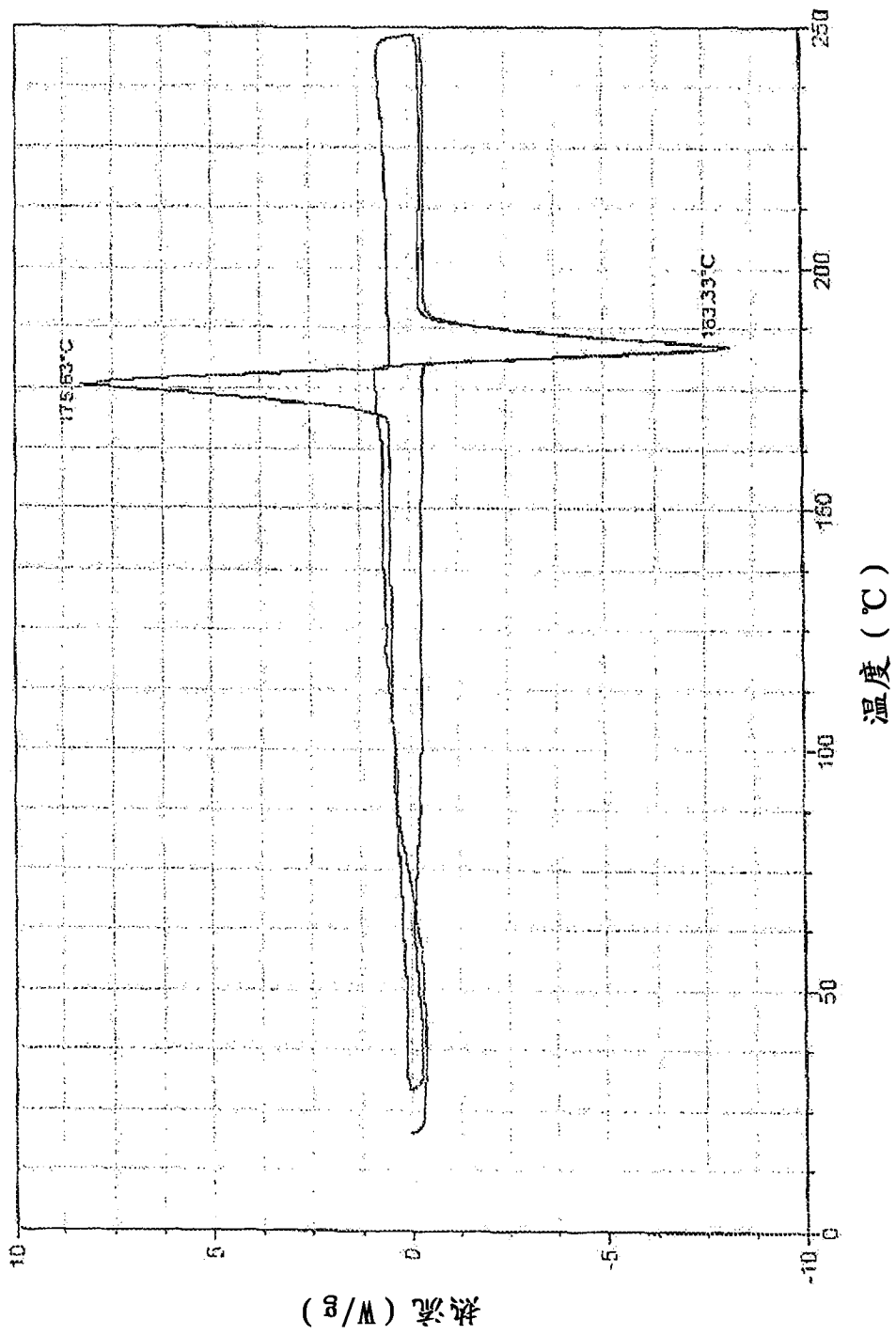


图 2

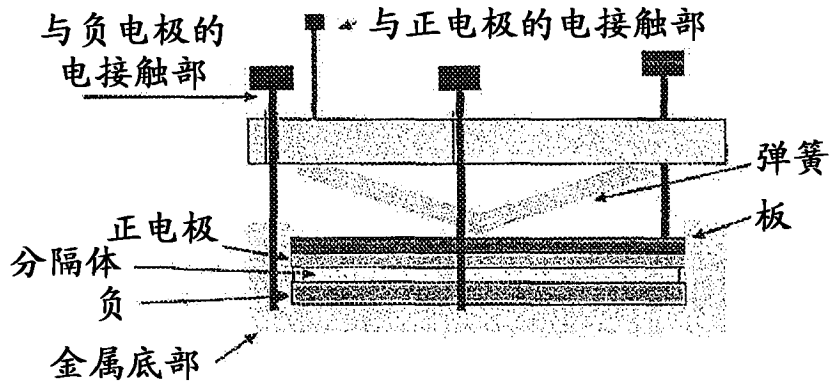


图 3

参照物和三甲基氯硅烷

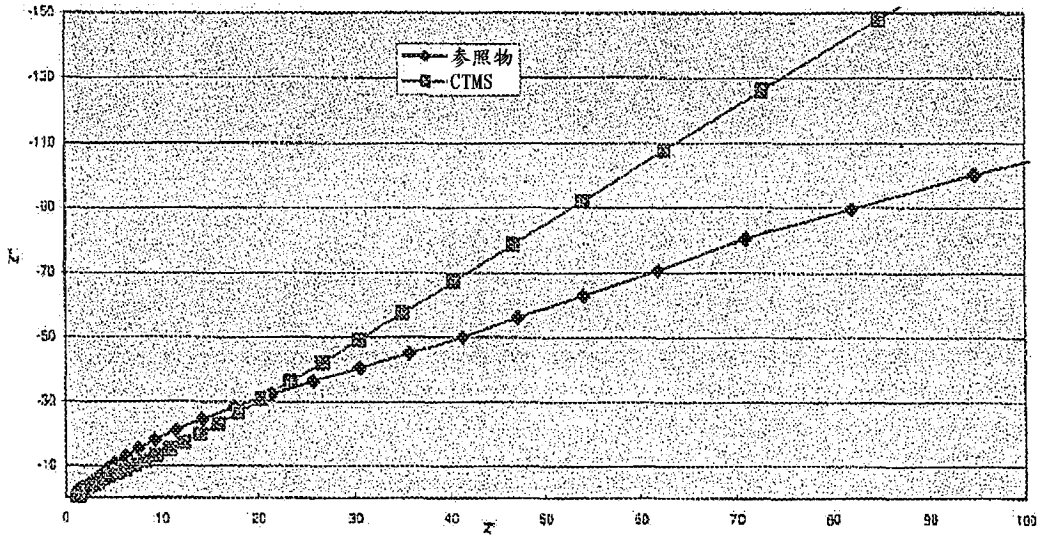


图 4

参照物和氯二异丙基膦

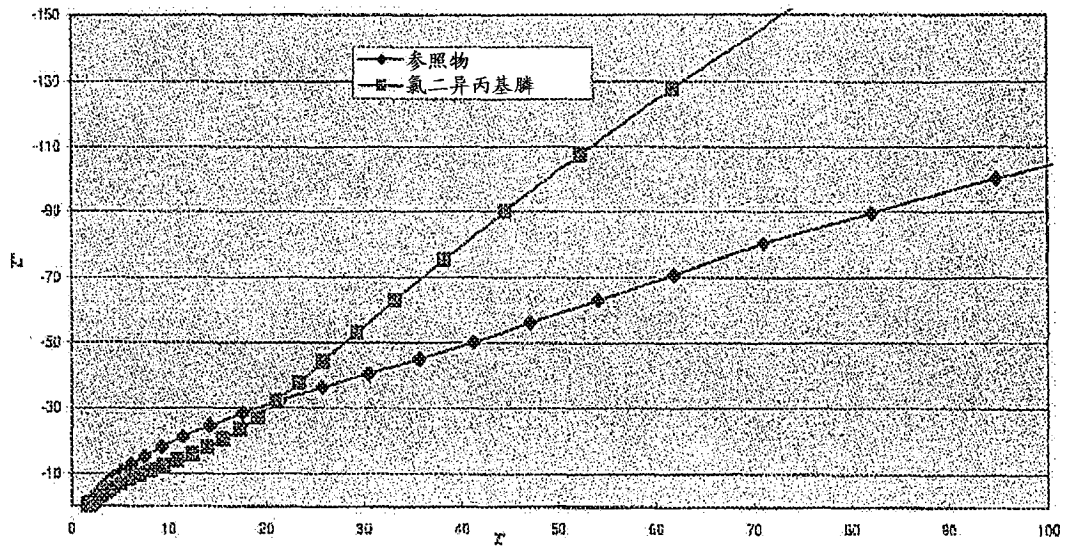


图 5

参照物和氯二乙基膦

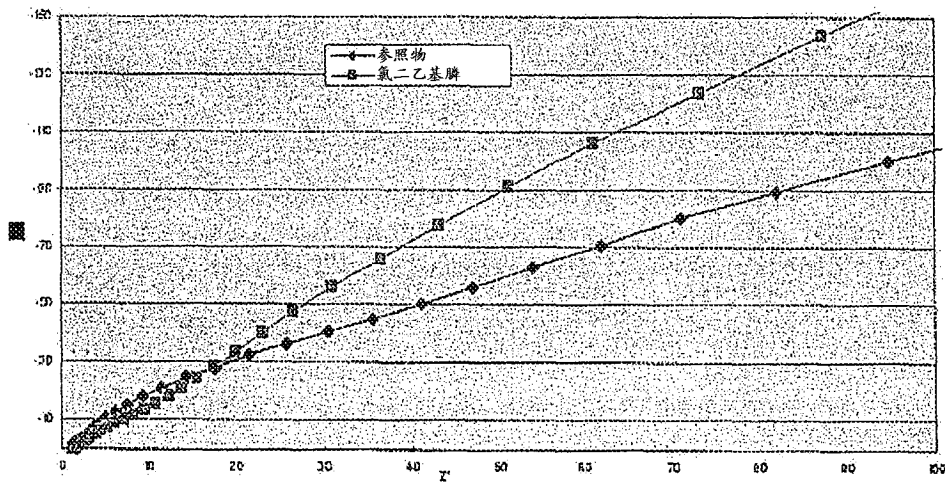


图 6

参照物和溴二甲基砷烷

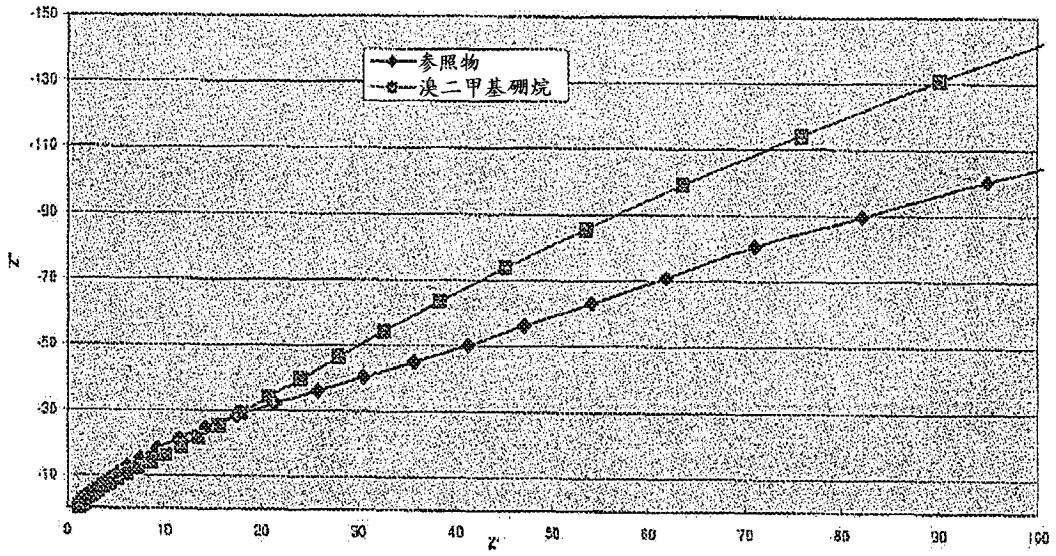


图 7

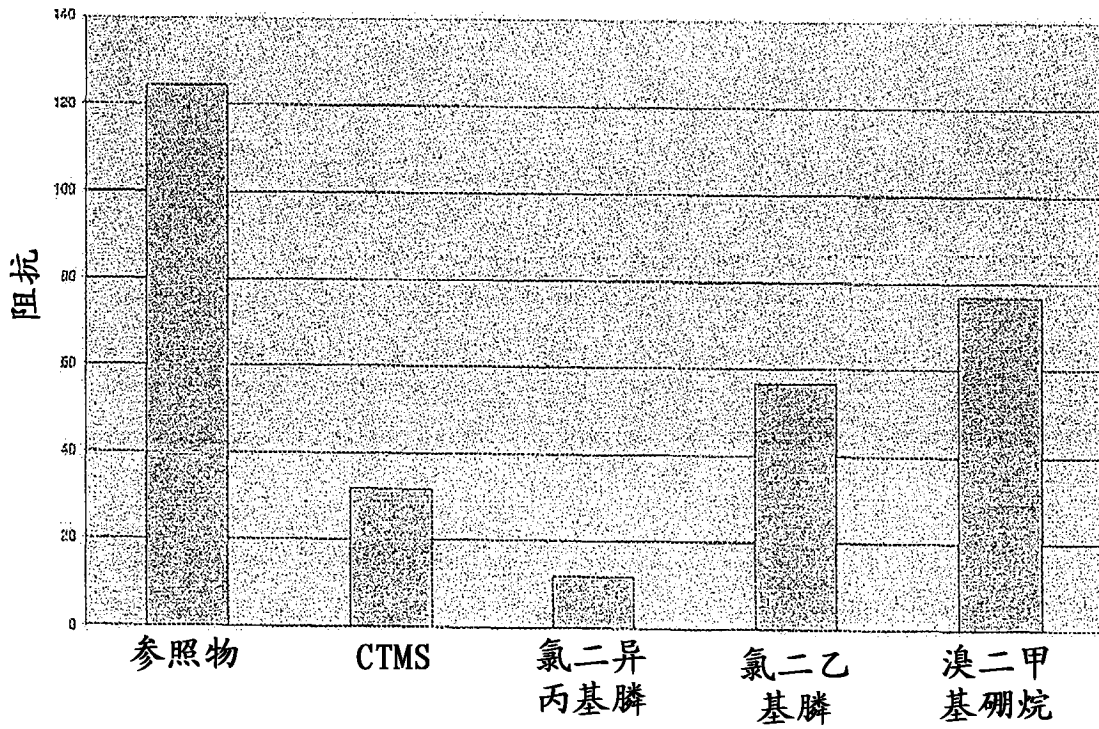


图 8

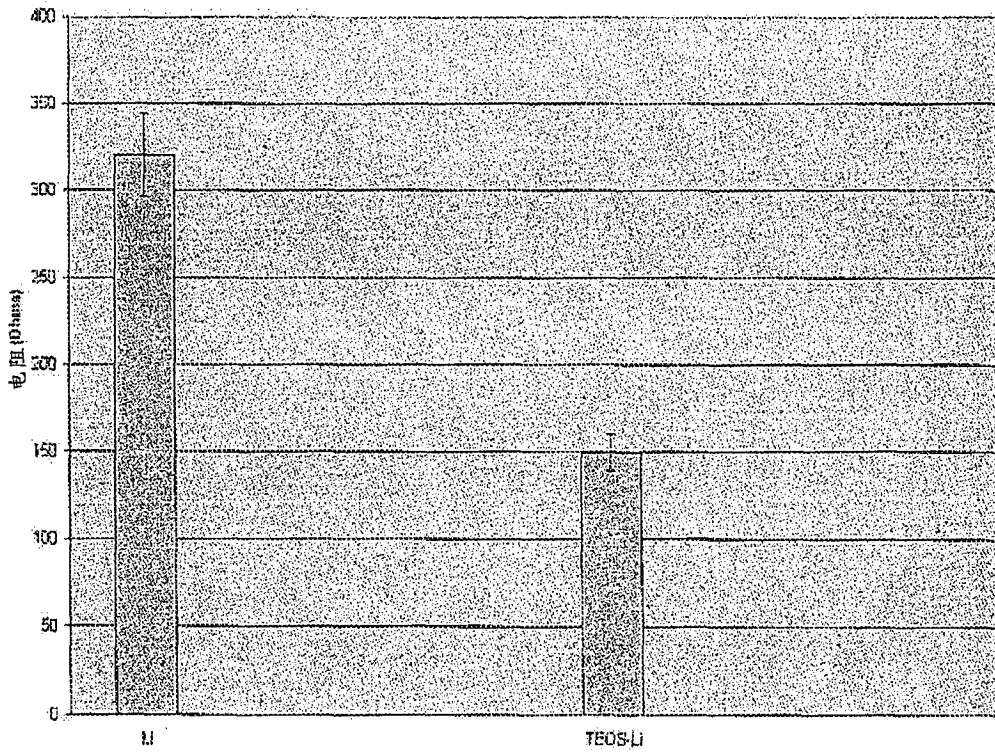


图 9

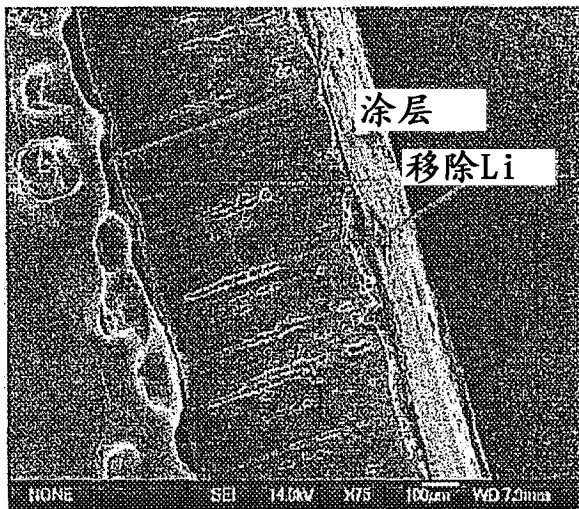


图 10

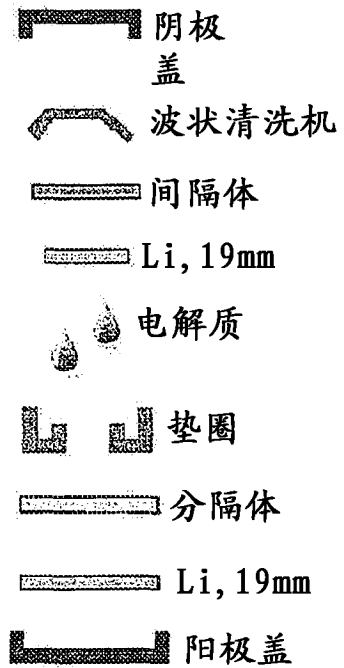


图 11