



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107851840 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 23

(21) 申请号 201680032297.7
 (22) 申请日 2016.06.01
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107851840 A
 (43) 申请公布日 2018.03.27
 (30) 优先权数据
 14/727,834 2015.06.01 US
 62/312,227 2016.03.23 US
 15/167,453 2016.05.27 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.12.01
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2016/035353 2016.06.01
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/196688 EN 2016.12.08
 (73) 专利权人 气动覆层科技有限责任公司
 地址 美国科罗拉多州
 (72) 发明人 法比奥·阿尔巴诺

凯文·达尔伯格 埃里克·安德森
 苏巴什·达尔
 斯里尼瓦桑·文卡特桑
 詹姆斯·特里尔 大卫·M·金
 保罗·R·利克蒂

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
 专利代理师 薛琦

(51) Int. Cl.
H01M 10/0562 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)
H01M 6/22 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)

(56) 对比文件
 US 2012077082 A1, 2012.03.29
 CN 104241614 A, 2014.12.24
 US 2008057386 A1, 2008.03.06
 US 2015140442 A1, 2015.05.21
 US 2012077082 A1, 2012.03.29

审查员 邱臣

权利要求书1页 说明书37页 附图18页

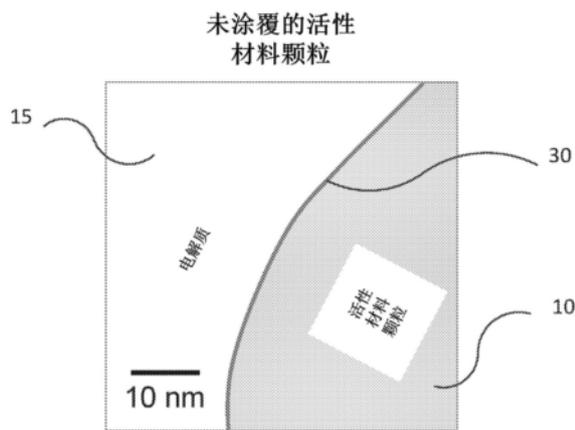
(54) 发明名称

用于固态电解质的纳米工程涂层

(57) 摘要

本发明公开一用于阳极活性材料、阴极活性材料和固态电解质的纳米工程涂层以及应用该涂层的方法,纳米工程涂层用于降低腐蚀和增强电池循环寿命。还公开了一包括一具有一涂覆有厚度为100nm或以下的保护涂层的固体电解质颗粒的固体电解质层的固态电池。该保护涂层由原子层沉积 (ALD) 或分子层沉积 (MLD) 获得。进一步公开了一用于固态电池的固体电解质,包括一涂覆有一第一固体电解质涂层的多孔支架。所述固体电解质涂层厚度为60 μm或以下,负重为至少20wt% (或优选至少40wt%或至少50wt%)。进一步公开了一用于固态电池的阴极复合物层。

CN 107851840 B



1. 一种固态电池,包括:
 - 一包含阳极活性材料颗粒和固态电解质材料颗粒的阳极层;
 - 一包含阴极活性材料颗粒和固态电解质材料颗粒的阴极层;
 - 一包含配置在所述阳极层和所述阴极层之间提供离子转移的固态电解质材料颗粒;和通过ALD或MLD沉积在所述阳极层、所述阴极层和/或所述电解质层内的一个或多个固态电解质材料颗粒的表面上一个涂层材料层;
所述涂层材料层包含以下一种或多种:
 - (i) 金属氧化物;
 - (ii) 金属卤化物;
 - (iii) 金属氧氟化物;
 - (iv) 金属磷酸盐;
 - (v) 金属硫酸盐;
 - (vi) 非金属氧化物;
 - (vii) 金属有机配合物;和
 - (viii) 有机配合物;并且所述的层是机械稳定的。
2. 如权利要求1所述的电池,其中,所述涂层材料层包含选自以下的一种或多种材料:碱金属、过渡金属、镧、硼、硅、锡、锆、镓、铝、钛、铌、氮和铟。
3. 如权利要求1所述的电池,其中沉积在固态电解质上的涂层材料层是通过原子层沉积或分子层沉积方式沉积,且引起界面处电解质的受控相互作用或分解,产生一机械稳定的纳米工程涂层,其厚度小于或小于等于2,500nm、或2nm至2,000nm、或10nm或7.5nm、或0.1nm至15nm、或5nm至15nm,并且其中所述固态电池具有第一循环放电容量,相比于通过在包含环境O₂含量的环境下并入没有涂层的相应SSE颗粒获得的相应固态电池,其高出20%。
4. 如权利要求1所述的电池,其中,所述阳极包括涂覆有厚度为100nm或更小的与沉积在所述阳极层内的固态电解质材料颗粒的表面上相同涂层材料的锂金属颗粒。
5. 如权利要求3所述的电池,其中,所述固态电解质材料上的所述涂层材料层将在环境空气中所述固态电解质材料表面处的自然氧化物的生长控制为不超过5nm的厚度,和/或在暴露于环境空气24小时之后,保持固体电解质颗粒的氧含量不超过5%,并在暴露于环境空气1小时后保持至少10⁻⁶Scm⁻¹的离子电导率。

用于固态电解质的纳米工程涂层

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本PCT申请要求2016年6月1日提交的美国申请15/170,374的优先权,美国申请15/170,374要求2016年5月27日提交的美国申请15/167,453的优先权并且是其部分继续申请,美国申请15/167,453要求2015年6月1日提交的美国专利申请14/727,834的优先权并且是其部分继续申请。本申请还要求了2016年3月23日提交的美国临时申请62/312,227的优先权。每件上述申请的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明发明的实施方案总体上涉及电化学电池。具体地,本发明发明的实施方案涉及在其某些组成材料上具有纳米工程涂层的电池。更具体地,本发明发明的实施方案涉及用于阳极活性材料、阴极活性材料和固态电解质的纳米工程涂层,以及包含这些涂层的电池的制造方法。

背景技术

[0004] 现代电池经受各种可能降低性能的现象。这种降低可能影响电阻、电荷存储离子的数量、电极中的离子存储位点的数量、电极中的离子存储位点的性质、电解质的量,最终影响电池的容量、功率和电压。电阻的成分可以是层间气体形成袋(即分层)、电解质中电荷存储离子盐的缺乏、电解质成分量的减少(即干化)、电极机械降解、阴极固态电解质界面(SEI)或表面相变,以及阳极SEI。

[0005] 液体电解质电池可以通过在集电器上施加活性材料的浆料来形成两个极性相反的电极而制备获得。电池的隔板和电解质布置在两个极性相反的电极之间,形成三明治结构。阴极可以通过用活性材料涂覆铝集电器而形成。阳极可以通过用活性材料涂覆铜集电器而形成。典型地,在将浆料施加到集电器上以形成电极之前,不涂覆活性材料颗粒。变化可以包括单极、双极和伪双极几何结构。

[0006] 固态电解质电池可以通过依次建立多层材料制成。例如,可以沉积集电器层,然后沉积阴极层,再沉积固态电解质层,再沉积阳极层,再沉积第二集电器层,最后密封电池组件。同样的,在沉积各层之前,通常不涂覆活性材料。本领域没有建议或教导活性材料和固态电解质的涂层。相反,本领域普通技术人员力求减小内部电阻,理解涂覆活性材料或固态电解质倾向于增加电阻并且会被认为是适得其反的。

[0007] 与液体电解质电池一样,变化可以包括单极、双极和伪双极几何结构。

[0008] 在液体电解质或固体电解质配置中,各种副反应可能增加材料的电阻。例如,当材料暴露于空气或氧气时,它们可氧化,产生较高电阻的区域。这些较高电阻的区域可通过材料迁移,提高电阻并减小电池的容量和循环寿命。

[0009] 在正电极中,由于这些氧化反应的结果,可以形成扩散极化势垒。类似地,在电解质中,可以形成扩散极化势垒。在负极中,可以形成固体电解质界面(SEI)层。为了在本发明发明中易于参考,“扩散极化势垒”、“浓差极化层”、“固体电解质界面层”,被称为“固体电

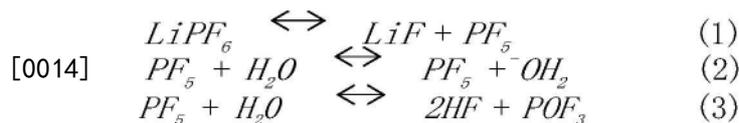
质界面”或“SEI”层。

[0010] 由于电极表面的电化学反应,即在阴极处的氧化和在阳极的还原,而形成SEI层。电解质通过提供各种化学物质,主要是氢、碳和氟等化学物质,参与并促进这些副反应。这可导致氧气、二氧化碳、氟化氢、锰、锂离子、氢氧化锂、锂-二氢氧化物和羧酸锂以及其它不希望的锂物质等反应产物的演变。各种电化学可能受到这些副反应的影响,包括锂离子、钠离子、镁离子、锂-硫、钛酸锂、固态锂和包含其它电化学的固态电池。这些副反应导致了SEI层在循环期间随时间增厚。这些副反应可导致在循环寿命期间电阻增长、容量衰减、功率衰减以及电压衰减。

[0011] 这些氧化反应已知三种机理。首先,在电解质的液体中发生各种反应。电解质制剂中通常使用各种盐和添加剂。每一种都能够分解并提供可有助于SEI层形成和生长的物质。例如,电解质可包括六氟化锂(LiPF₆)。

[0012] 特别地,将LiPF₆还原成强路易斯酸PF₅,与电解质的碳酸乙烯酯(EC)溶剂进行开环反应并在Li⁺离子存在下污染阳极活性材料表面。它同样使得在电极表面形成不溶性有机和无机锂物质(良好的SEI层)。良好的SEI层是Li⁺离子导体,但是是电流的绝缘体。坚固的SEI层防止了在负电极上进一步的电解质溶剂还原。然而,SEI层中的亚稳态物种ROCO₂Li在高温下或在催化化合物(如Ni₂⁺或Mn₂⁺离子)存在下可分解为更稳定的化合物Li₂CO₃和LiF。这些副反应产物是多孔的,并使负活性材料表面暴露于更多的电解质分解反应,促进电极表面上各层的形成。这些层导致锂离子在电极/电解质界面处的损耗/消耗,并且是不可逆容量和功率衰减的主要原因之一。

[0013] 典型的液体电解质配方含有碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸二甲酯(DMC)溶剂。EC是高度反应性的,并且易在阳极表面进行一次电子还原反应。与其它溶剂分子相比,EC分子由于其高介电常数和极性而优选反应(溶剂化反应)。电解质在Li⁺插入到负极活性材料颗粒中时开始分解。电子从电极转移到电解质盐(典型地为LiPF₆)以引发如式1所示的自催化过程,产生路易斯酸和氟化锂。路易斯酸PF₅进一步与在电解质中的杂质水或醇反应产生HF和POF₃(式2和式3):



[0015] 电解质的各种其它组分可以通过与活性物质相互作用而经历类似的过程,并产生更多的氟化合物和CO₂。在高电荷状态(高电压)或在电池电极的制造中使用较高电压材料,如富镍化合物时,分解反应在电化学上更为有利。

[0016] 第二,反应可以在活性材料的表面上发生。活性材料的表面可以是富镍的或富含其它过渡金属,镍可以提供催化活性,引发、激发、助长或促进各种副反应。在活性材料表面的副反应可以包括在阴极处的氧化、在阳极处的还原和相变反应,相变反应在表面开始并通过活性材料块体进行。例如,阴极活性材料可以包括镍-锰-钴-氧化物(NMC)。NMC可以在表面进行相变形成镍-氧化物或尖晶石形式的锂锰氧化物。这可导致CO₂、MN₂⁺、HF和各种氧化物质的演变。这些可以在阳极表面上形成SEI。

[0017] 此外,在活性材料的阴极表面上剩余改性晶体结构中有较少的空间可用在晶格中容纳锂离子。这减少了容量。这些相也可以具有比原始结构更低的嵌入电压,导致电压衰

减。这些二次相越多,用于存储锂离子和电压衰减的容量的减小量越大。这些变化是不可逆的。因此,在对电池进行循环时,这些副反应的容量损失不能恢复。

[0018] 第三,NMC到尖晶石的批量转化也降低了容量和电压。这些反应可以在表面开始并通过块体材料进行。这些尖晶石转化反应不依赖于电解质分解或氧化还原反应。相反,尖晶石是更稳定的晶体形式,具有较低的能量状态并且其形成在热力学上有利。

[0019] 由于活性材料和/或电极上的钝化层随时间而累积而变得更厚使厚度增加,这些SEI反应可以增加电阻。浓度梯度可以在SEI中形成。电解质的某些离子物质可能被耗尽。其它元素(包括锰)可在反应的阳极侧降解,减缓锂扩散,提高离子转移电阻。

[0020] 一些过去的努力通过原子分层沉积(ALD)将材料层施加到电池的阳极或阴极来提高活性材料的电导率。参见,例如,Amine等人,美国专利9,005,816《一种用于锂空气电池的多孔碳涂层》,其全文以引用的方式并入本文中。Amine沉积碳以增强导电性。

[0021] 该方法的一个缺点是,上述副反应的阴极和/或阳极表面的化学途径保持不变。Amine的涂层没有工程化。相反,形成了热力学有利的任何材料。活性材料为非高度导电的陶瓷氧化物。Amine沉积碳不是阻止副反应,而是提升电导率。沉积导电材料可以增强电荷速率,但不能阻止这些副反应。特别是考虑到Amine的涂层是导电且多孔的,上述副反应机理可继续运行。

[0022] 除了与上述讨论的现有技术相关联的问题之外,本发明发明的目的在于解决以下问题中的一个或多个:由于在电极/电解质界面处发生二次副反应而导致的SEI层的生长和降解;由于在活性材料或电极上的钝化层厚度随时间增加而引起的接触电阻;由于良好的表面能状况而产生的相转变;由于较高的锂扩散势垒而降低的倍率性能;阴极/阳极溶解过程;不期望的离子穿梭反应导致的自放电。

[0023] 例如,在锂离子电池的情况下,本发明发明可解决的问题包括:二元金属氧化物结构的表面形成,其向内传播,引起容量、电压衰减和电阻生长。本发明发明可解决的问题包括:在高电压(例如,电荷的顶部)下的电解质氧化,其耗尽电解质(由此耗尽Li离子),并产生HF,导致过渡金属溶解。过渡金属溶解改变了阴极表面的结构,从而提高了Li的传输电阻。过渡金属离子和电解质氧化产物均传送至阳极,导致自放电和过量的SEI形成,进一步消耗电解质。过渡金属沉积也增加了SEI的Li的传输电阻。电解质氧化还产生了使电极脱层的气体。本发明发明可解决的问题还包括:Ni离析到表面,导致了引起电压、容量和功率衰减的几个过程,包括:较高的Li扩散势垒(差倍率性能和循环性能),在具有电解质氧化以及阴极/电解质界面劣化等各种问题的高电压下电解质与Ni⁴⁺的反应,和减少的Ni-Mn相互作用导致的Mn³⁺还原(其可导致尖晶石的形成)。本发明发明所提出的问题的还包括:尖晶石相和岩石盐相成核并从表面增长(电压衰减)。尖晶石相还具有比层状结构更低的容量(容量衰减)。

[0024] 人们已经开发了各种方法来解决上述引起容量、电压和功率衰减降解机制。然而,这些方法不能直接解决基本机制,因此最多只能部分有效。这些方法包括使用新的阴极材料或掺杂剂、新的合成(例如水热辅助)、化学活化、预锂化、粒度分布优化、阴极结构化(如均匀金属阳离子分布、核壳或梯度金属分布以及初级和次级粒子的优化)和电解质优化。通过上述方法在高能量电池的循环寿命方面的改进是不常见的。然而,诸如从层状到尖晶石晶体结构转变的阴极结构的基本降解机理,还没有被证明是完全可以避免的。例如,电解质

添加剂,特别是包括碳酸亚乙烯酯(VC)的协同添加剂组合已经显示出降低电解质氧化和容量衰减的速率。然而,这些过程仍然发生,并且最大的改进因素经常表现为小于50%。

[0025] 所有传统方法的共同缺点在于它们不改变阴极和阳极表面(所有降解机制开始的位点)存在的化学途径。例如,对电解质组合物和阴极组合物的变化可以改变在表面发生的过程的速率,但它们不会移除电解质与阴极之间的接触位点。需要一种能阻止不期望的化学途径的新电池设计。

[0026] 采用无机固态电解质(SSEs)的全固态二次电池与常规液体电解质的电池相比具有显著的安全优势,使其成为下一代储能的理想选择。全固态二次电池的安全特性在于电池内部在电化学和结构上起作用的SSE,减少或消除了对易燃液体电解质的需求。人们致力于开发具有合适的电化学特性(如高离子电导率、高电压下的化学稳定性以及作为阴极与阳极之间的隔板的结构作用)的新型SSE。然而,在本发明之前,全固态二次电池由于其性能缺陷而在商业上不可行,其性能缺陷如SSE材料相对于液体电解质的低电导率和常规电极材料化学稳定性的缺乏,而且在常规的二次电池处理系统中不能处理这些材料,且在没有水分和氧气的受控环境之外不能制造固态电池。

发明内容

[0027] 本发明提供了一种阻止不期望的化学途径的新型电池设计,其阳极和阴极涂层可以直接解决降解机制。涂层的一些例子包括表面金属阳离子掺杂、金属氧化物或碳溶胶-凝胶涂层、溅射涂层和金属氧化物原子层沉积(ALD)涂层。其中,ALD涂层由于其薄(增量原子层)且完整(无未涂覆的表面)而提供了令人印象深刻的结果,并且它不去除电活性材料。相反,表面掺杂阳离子取代Mn阳离子通过去除Mn插层中心来降低容量。溶胶-凝胶涂层具有不均匀的涂层厚度和程度,其中较厚的区域具有较高的电阻,且未涂覆的区域经历降解。然而,ALD涂覆的阳极和/或阴极通常没有电池中的容量、电压或功率衰减。因为颗粒上的适当ALD涂层没有未涂覆的表面,可完全阻断电解质氧化\阴极阳离子溶出和SEI前体穿梭。此外,由于二元金属氧化物和尖晶石相成核和生长从表面开始,通过ALD涂层完成阴极表面的完全覆盖去除了所有成核位点,从而防止阴极重组。不幸的是,已知ALD涂层引入了其它众所周知的局限性,如较低倍率性能和功率、有限的可扩展性和高成本。而且,大部分涂层工作集中于NMC上,通过ALD所施加的刚性金属氧化物涂层很快被破坏,使得Si阳极失效。本发明引入了ALD涂层的新型变体,其提供ALD涂层的特征优势,可以克服上述限制中的一个或多个。利用所公开的技术,表面涂层改进的高能量、长寿命电池可以应用于本发明高容量电动汽车(EV)中。

[0028] 虽然本发明并不局限于下面的理论,但是本发明人认为,改变界面以降低电荷转移电阻、电子电阻、离子转移电阻和浓差极化电阻可以减小反之将增加电阻的上述成分。本发明人认为,抑制不需要的化学途径并减轻副反应是可取的。通过改变活性材料表面的性能并调整 and 适应其组成以减少接触转移或浓差极化电阻,可以提高高能量密度材料的循环寿命,并降低功率衰减和电阻增长。

[0029] 本发明发明的实施方案在阳极活性材料、阴极活性材料或固态电解质上沉积涂层。该涂层优选地为薄的、连续的、保形的,并且在电池重复循环期间机械稳定,所述涂层可以是导电的或不导电的。

[0030] 在各种实施方案中,阴极、阳极或固态电解质材料涂覆纳米工程涂层,涂覆方式优选原子层沉积、分子层沉积、化学气相沉积、物理气相沉积、真空沉积、电子束沉积、激光沉积、等离子沉积、射频溅射、溶胶-凝胶微乳液连续离子层沉积、水相沉积、机械融合、固态扩散或掺杂中的一种或多种。纳米工程涂层材料可在制造电池之前或形成步骤施加到成品电池上之后沉积在阴极活性材料、阳极活性材料或固态电解质上。纳米工程涂层材料可以是选自下列各项中的任何一个或多个稳定离子导电材料:(i) 金属氧化物,(ii) 金属卤化物,(iii) 金属氧卤化物,(iv) 金属磷酸盐,(v) 金属硫酸盐,(vi) 非金属氧化物,(vii) 橄榄石,(viii) 钠超离子导体结构,(ix) 钙钛矿结构,(x) 尖晶石结构,(xi) 多金属离子结构,(xii) 金属有机结构或配合物,(xiii) 多金属有机结构或配合物,(xiv) 具有周期性质的结构,(xv) 具有随机分布的官能团,(xvi) 具有周期性分布的官能团,(xvii) 嵌段共聚物,(xviii) 具有复配微结构的官能团,(xix) 功能分级材料,(xx) 2D周期性微结构,(xxi) 3D周期性微结构、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属碳氧化物、非金属有机结构或配合物。合适的金属可以选自但不限于下列:碱金属、过渡金属、镧、硼、硅、碳、锡、锆、镓、铝、铟。合适的涂层可包含一种或多种上述材料。

[0031] 本发明发明的实施方案包括使用这些技术中的一种或多种在阴极活性材料、阳极活性材料或固态电解质上沉积纳米工程涂层的方法。在一个实施方案中,在将阴极材料颗粒混入浆料前,先将涂层沉积其上,形成活性材料,再将其施加到集电器上以形成电极。涂层优选机械稳定的、薄的、保形的、连续的、非多孔的和离子导电的。可以使用一以这种方式涂覆的阴极活性材料、一阳极和一液体电解质来制造电池。

[0032] 在某些实施方案中,电池包括:阳极、阴极以及被配置在阳极和阴极之间提供离子转移的液体或固态电解质;在固态电解质上或在阳极或阴极活性材料上沉积微观和/或纳米级涂层,而不管是否使用固态或液体电解质。

[0033] 本发明发明的某些实施方案提供了用于在电池中抑制不需要的副反应的纳米工程涂层。例如,通过在活性材料和/或固态电解质上涂覆原子或分子涂层,可以防止从活性材料到通常在电极表面和电极孔内部形成的钝化层的电子转移。因此,能够防止不需要的副反应。此外,原子或分子涂层可以限制或消除电阻增长、容量衰减以及电池在循环期间经历随时间的降解。另外,本发明发明的实施方案可抑制因电极的副反应或活性材料的固态反应而产生的不需要的结构变化,例如,相变。本发明发明中实施方案的电池可产生增加的容量和增加的循环寿命。

[0034] 本发明发明的某些实施方案提供了与现有设计相比更便宜的纳米工程涂覆技术。这些技术可能相对较快并且需要较不严格的制造环境,例如,可在真空中或在真空外在不同温度下施加涂层。

[0035] 本发明发明的某些实施方案的另一优势是减小了电池电阻且增加了循环寿命。本发明发明的某些实施方案具有更高的容量和更大的材料选择灵活性。本发明发明的某些实施方案在涂层应用中提供了增加的均匀性和可控性。

[0036] 本发明发明的其它优势包括:采用本发明发明的ALD涂层,提高了电池的容量和循环寿命。所公开的涂层可使电池更加安全。ALD涂层还能够实现高容量、高电压,使具有大的体积变化问题的材料以及以前无法使用的材料成为可能。ALD涂层也增加了表面电导率,并且使SEI层更具功能性,因为ALD涂层是以某种方式工程化的,而不是在随机过程中进行处

理。

[0037] 此外,这里公开了两种用于生产基底适用于传统液体基电解液储能生产设施的足够稳定的SSE基底料的方法。

[0038] 第一种方法是用于施加到包含SSE颗粒的粉末上的包封涂层的气相沉积工艺,其提供合适的永久性、半永久性、牺牲性或临时性的阻挡氧气进入的屏障,或其它永久性或半永久性的有益于成品层或系统中相邻的涂覆或未涂覆颗粒的界面。然后可以将所述包封的SSE颗粒在传统的制造设备中浇铸、打印或涂覆成膜((例如,通过浆液或其它常规方法,或通过3-D打印等更先进的方法)到成品电极上,并进一步设计任何半永久性或临时性屏障的功能(例如,在组成、厚度或其它物化属性方面),足以防止材料和膜、层或涂层暴露于与基底明显不同的特定环境中时在特定时间尺度上的降解。包含在非惰性环境中产生的初始包封材料的器件保持与在惰性环境中使用当前固态技术所产生的类似器件基本类似的性能。

[0039] 第二种方法是利用常规柔性多孔隔板或网作为模板生产SSE材料的气相沉积工艺,其创建了包括可利用用于集成原始隔板的常规装置制造工艺来集成的系统的柔性SSE。合适的固态电解质组合物的原子层沉积(ALD)化学反应和步骤或序列可以沉积到固定或移动的微孔基底上,例如刚性、半刚性或柔性的隔板、膜、泡沫、凝胶(例如气凝胶或干凝胶等)。例如,可以使用锂源(例如烷基锂、六甲基二硅基氨基锂或叔丁醇锂)、硫源(例如 H_2S)和磷源(例如 H_3P_3)与其它有益的粘附助剂/促进剂或步骤(例如等离子辐照)来制备已知SSE组合物,如 $Li_2S_{(1-x)}P_2S_5$,其中x是摩尔比,范围为约10到约90。类似地,包含 $Li_xGe_yP_zS_4$ (其中x,y,z为摩尔浓度且范围为 $2.3 < x < 4$, $0 < y < 1$, 且 $0 < z < 1$)的固态电解质层也可以使用上述前体的正确辐照顺序以及锆源(例如乙醇锆)的交错辐照容易地制备。可以使用ALD技术类似地将LLTO和LiPON应用到这种基底上。此外,分子层沉积(MLD)可以在基底上生产与ALD具有相同精度的混合无机/有机涂层,也可以用于先进的SSE-并入隔板。混合聚合的/LiPON涂层使用双官能有机链分子如乙二胺、乙醇胺或类似物作为氮源来应用,在可变形/柔性基底(如适用于电池、燃料电池或电解器的隔板,或用于涉及反应或分离的各种化学过程的膜)上制造具有高离子电导率的柔性和/或可压缩MLD涂层。类似地,含锂聚合物或ALD涂层也可以表现出比不含锂的涂层更高的离子电导率。本发明的一个实施方案的优势是应用于所制造的柔性SSE-并入隔板的后续包封工艺,其在整个系统中将类似的包覆涂层施加到暴露的SSE表面上。类似于第一种方法,包括在非惰性环境中生产的初始包封的SSE-并入隔板的装置保持与在惰性环境中使用当前固态技术所生产的类似装置基本相似的性能。目前,颗粒、浆料和隔板可以被认为用于电池制造操作的“准备就绪”的原料的一部分,其可以在保持准备就绪状态的同时进行表面改性。

[0040] 所有固态储能装置,可以使用SSE-并入隔板的不同组合物,并且可以使用特定的组合物或负载(相对于隔板模板),而其他可适用于基于混合液-固体电解质的储能装置(例如,通过引入常规液体电解质如 $LiPF_6$ 或一种或多种离子液体,如W02015/030407和美国专利申请14/421,055所述的那些,其全文以引用的方式并入)。在每种情况下的一些例子中,可将不同的包封涂料组合物施加到面向阴极和面向阳极界面上的SSE材料,或在给定涂层中进一步梯度化,以进一步促进系统兼容性。在其中涂覆SSE颗粒的方法中,可以将包括阴极稳定的SSE包封涂层(例如 Al_2O_3 或 TiO_2 , $LiAlO_x$ 或 $LiTiO_x$, $LiAlPO_4$ 或 $LiTiPO_4$ 或 $LiAl_xTi_yPO_4$ 或LTP, LiPON)的第一层浇铸到制造的阴极上形成第一SSE层,可以在所述第一SSE层和制

造的阳极之间插入包括阳极稳定的SSE包封涂层(例如LiPON或有利的MLD涂层)的第二层。在基于隔板的方法中,可以将阴极稳定的包封涂层使用一种气相沉积工艺施加到所述SSE并入-隔板的面向阴极的一侧,且可以将阳极稳定的包封涂层施加到(同时或依次)所述SSE并入-隔板面向阳极的一侧。

[0041] 本发明的许多实施方案的一个方面涉及由保护涂层涂覆的固态电解质(SSE)颗粒群,其中,所述保护涂层的厚度为100nm或以下,通过原子层沉积(ALD)或分子层沉积(MLD)获得。

[0042] 在一些实施方案中,SSE颗粒包括:硫化物基、磷化物基或磷酸盐基锂导电化合物,离子导电聚合物,锂或钠超离子导体,和/或离子导电氧化物或氧氟化物,和/或石榴石,和/或LiPON,和/或Li-NaSiCON,和/或钙钛矿,和/或NASICON结构电解质(如LATP),Na β 氧化铝,LLZO。在一些实施方案中,SSE颗粒包括:硫化物基、磷化物基或磷酸盐基锂导电体系(例如Li₂S-P₂S₅、Li₂S-GeS₂-P₂S₅、Li₃P、LATP(磷酸铝钛锂)和LiPON,含有和不含有掺杂剂如Sn、Ta、Zr、La、Ge、Ba、Bi、Nb等),离子导电聚合物(例如基于聚环氧乙烷或硫醇化材料),LiSiCON和NaSiCON型材料,和离子导电氧化物和氧氟化物(例如钛酸镧锂、钽酸镧锂或锆酸镧锂,锂化和非锂化的铋或铌的氧化物和氟氧化物等),锂化和非锂化的钛酸钡以及具有高介电强度的其它公知材料及其组合物和衍生物。在一些实施方案中,SSE颗粒包括磷硫化锂或磷硫化锂锡。

[0043] 可以采用不同的方法制备SSE,如球磨、溶胶-凝胶、等离子喷雾等。

[0044] 在一些实施方案中,SSE颗粒包含一材料,其离子电导率至少约10⁻⁵Scm⁻¹,或至少约10⁻⁴cm⁻¹,或至少约10⁻³Scm⁻¹,或至少约10⁻²Scm⁻¹,或约10⁻⁵Scm⁻¹至约10⁻¹cm⁻¹,或约10⁻⁴Scm⁻¹至约10⁻²cm⁻¹。

[0045] 在一些实施方案中,SSE颗粒的平均直径约60 μ m或更小,或约1nm至约30 μ m,或约2nm至约20 μ m,或约5nm至约10 μ m,或约10nm至约1 μ m,或约10-500nm,或约10-100nm。

[0046] 在一些实施方案中,保护涂层的厚度为约100nm或更小,或约0.1-50nm,或约0.2-25nm,或约0.5-20nm,或约1-10nm。

[0047] 在一些实施方案中,SSE颗粒包含表面积约0.01m²/g至约200m²/g,或约0.01m²/g至约1m²/g,或约1m²/g至约10m²/g,或约10m²/g至约100m²/g,或约100m²/g至约200m²/g。

[0048] 在一些实施方案中,使用喷雾热解工艺合成SSE颗粒,例如等离子喷雾或具有还原火焰的火焰喷雾。

[0049] 在一些实施方案中,保护涂层包括金属氧化物、金属氮化物、金属氮氧化物、金属碳化物、金属碳氧化物、金属碳氮化物、金属磷酸盐、金属硫化物、金属氟化物、金属氧氟化物、金属卤氧化物、非金属氧化物、非金属氮化物、非金属碳氮化物、非金属氟化物、非金属有机结构或配合物或非金属氧氟化物。在一些实施方案中,保护涂层包括氧化铝或二氧化钛。

[0050] 在一些实施方案中,所述保护涂层包括一材料,其离子电导率为约10⁻⁵Scm⁻¹或更小,或约10⁻⁶cm⁻¹或更小,或约10⁻⁷Scm⁻¹或更小,或约10⁻⁸Scm⁻¹或更小。

[0051] 在一些实施方案中,在暴露于环境空气中1分钟后,SSE颗粒能够保持至少约80wt%、或至少约90wt%、或至少约95wt%、或至少约98wt%、或至少约99wt%的所述包封的电解质材料。在一些实施方案中,在暴露于环境空气中2分钟后,SSE颗粒能够保持至少约

80wt%、或至少约90wt%、或至少约95wt%、或至少约98wt%、或至少约99wt%的所述包封的电解质材料。在一些实施方案中,在暴露于环境空气中5分钟后,SSE颗粒能够保持至少约80wt%、或至少约90wt%、或至少约95wt%、或至少约98wt%、或至少约99wt%的所述包封的电解质材料。在一些实施方案中,在暴露于环境空气中10分钟后,SSE颗粒能够保持至少约80wt%、至少约90wt%、或至少约95wt%、或至少约98wt%、或至少约99wt%的所述包封的电解质材料。在一些实施方案中,在暴露于环境空气中30分钟后,SSE颗粒能够保持至少约80wt%、至少约90wt%、或至少约95wt%、或至少约98wt%、或至少约99wt%的所述包封的电解质材料。在一些实施方案中,在暴露于环境空气中60分钟后,SSE颗粒能够保持至少约80wt%、至少约90wt%、或至少约95wt%、或至少约98wt%、或至少约99wt%的所述包封的电解质材料。

[0052] 在一些实施方案中,可以使用涂覆或包封的SSE颗粒用于压制或铸造任何尺寸或形状或构成因素的电池。

[0053] 本发明的许多实施方案的另一方面涉及一包含固体电解质层的固态电池,所述固体电解质层包括本文所述的SSE颗粒。

[0054] 在一些实施例中,固态电池进一步包括一与固体电解质层接触(共享或独立)的阴极复合层。

[0055] 在一些实施方案中,阴极复合层包括一混合有导电添加剂和SSE的阴极活性材料(导电添加剂也可以是ALD涂覆的)。

[0056] 在一些实施方案中,阴极活性材料包括锂金属氧化物、锂金属磷酸盐、硫、硫化物(如硫化锂、金属硫化物或金属硫化锂)、氟化物(如金属氟化物(如氟化铁)、金属氧氟化物、锂金属氟化物或锂金属氧氟化物),或上述化合物的钠变体。

[0057] 在一些实施方案中,阴极活性材料包括一涂覆有厚度为约100nm或更小、或约0.1-50nm、或约0.2-25nm、或约0.5-20nm、或约1-10nm的保护涂层的阴极颗粒。

[0058] 在一些实施方案中,所述阴极复合层中的阴极活性材料的保护涂层和所述固态电解质层中的SSE颗粒的保护涂层包括相同的材料。

[0059] 在一些实施方案中,所述阴极复合层中的导电添加剂包括如碳黑、碳纳米管、石墨烯、乙炔黑、石墨以及它们的任意包覆形式的导电碳基底料。

[0060] 在一些实施方案中,所述导电添加剂包括一涂覆有厚度为约100nm或更小、或约0.1-50nm、或约0.2-25nm、或约0.5-20nm、或约1-10nm的保护涂层的颗粒。

[0061] 在一些实施方案中,所述阴极复合层中的导电添加剂的保护涂层和所述固态电解质层中的SSE颗粒的保护涂层包括相同的材料。

[0062] 在一些实施方案中,所述固态电池没有阳极层或阳极复合层。

[0063] 在一些实施方案中,所述固态电池进一步包括与所述固体电解质层接触的锂金属阳极层。

[0064] 在一些实施方案中,所述固态电池进一步包括与所述固体电解质层接触的阳极复合层。

[0065] 在一些实施方案中,所述阳极复合层包括一混有导电添加剂和SSE的阳极活性材料。

[0066] 在一些实施方案中,所述阳极活性材料包括碳基底料(例如石墨等)、硅、锡、铝、

锆、所有锂变体(例如,预锂化硅等)、金属合金、氧化物(例如,LT0、MoO₃、SiO等),及其混合物和组合物。

[0067] 在一些实施方案中,所述阳极活性材料包括一涂覆有厚度为约100nm或更小、或约0.1-50nm、或约0.2-25nm、或约0.5-20nm、或约1-10nm的保护涂层的阳极颗粒。

[0068] 在一些实施方案中,所述阳极复合层中的阳极颗粒的保护涂层和所述固态电解质层中的SSE颗粒的保护涂层包括相同的材料。

[0069] 在一些实施方案中,所述阳极复合层中的导电添加剂包括如炭黑、碳纳米管、石墨烯、石墨和碳气凝胶的导电碳基底料。

[0070] 在一些实施方案中,所述导电添加剂包括一涂覆有厚度为约100nm或更小、或约0.1-50nm、或约0.2-25nm、或约0.5-20nm、或约1-10nm的保护涂层的颗粒。

[0071] 在一些实施方案中,所述阳极复合层中的导电添加剂的保护涂层和所述固态电解质层中的SSE颗粒的保护涂层包括相同的材料。

[0072] 在一些实施方案中,所述阴极复合层和固体电解质层占固态电池的至少约40wt%、或至少约50wt%、或至少约60wt%、或至少约70wt%、或至少约75wt%、或至少约80wt%、或至少约85wt%、或至少约90wt%、或至少约95wt%,基于阴极集电器、阴极复合层、固体电解质层、隔板层(如果有)、阳极层或阳极复合层(如果有)和阳极集电器的总重量。在一些实施方案中,隔板层和阳极层或阳极复合层占固态电池约15wt%或更小、或约10wt%或更小、或约5wt%或更小、或约3wt%或更小、或约2wt%或更小、或约1wt%或更小,基于阴极集电器、阴极复合层、固体电解质层、隔板层(如果有)、阳极层或阳极复合层(如果有)、阳极集电器的总重量。

[0073] 在一些实施方案中,固态电池具有一第一循环放电容量,相对于固体电解质层中SSE颗粒未涂覆保护涂层的相应固态电池,其高出至少约20%、或至少约50%、或至少约100%、或至少约200%、或至少约500%,其中,本发明的固态电池和相应固态电池都在相同的制造环境(例如,包括环境O₂含量的非惰性环境)。在一些实施方案中,固态电池允许在所述材料的理论容量的约20%-500%、或约20%-50%、或约50%-100%、或约100%-200%、或约200%-500%下持续循环。在一些实施方案中,SSE的保护涂层防止了“自然氧化物”在环境空气中生长至厚度大于约5nm。在一些实施方案中,在暴露于环境空气约24小时后,SSE的保护涂层保持氧含量不大于约5%。在一些实施方案中,在暴露于环境空气中1小时后,涂覆有保护涂层的固体电解质颗粒适于保持至少10⁻⁶Scm⁻¹、或至少10⁻⁵Scm⁻¹、或至少10⁻⁴Scm⁻¹的离子电导率。

[0074] 在一些实施方案中,所述固态电池是锂离子电池。在一些实施方案中,所述固态电池是钠离子电池。在一些实施方案中,所述固态电池是锂电池。

[0075] 本发明的许多实施方案的另一方面涉及包含由SSE涂层涂覆的多孔支架的固体电解质层,所述SSE涂层的厚度为60μm或更小。

[0076] 在一些实施方案中,所述多孔支架是多孔隔板。在一些实施方案中,多孔隔板的尺寸为至少约1cm²、或至少约10cm²、或至少约100cm²、或至少约1000cm²。

[0077] 在一些实施方案中,SSE涂层包括硫化物基、磷化物基或磷酸盐基锂导电化合物,离子导电聚合物,锂或钠超离子导体或离子导电氧化物和氧氟化物。在一些实施方案中,SSE涂层包括硫化物基、磷化物基或磷酸盐基锂导电体系(例如Li₂S-P₂S₅、Li₂S-GeS₂-P₂S₅、

Li₃P、LATP(磷酸铝钛锂)和LiPON,含有和不含掺杂剂,如Sn、Ta、Zr、La、Ge、Ba、Bi、Nb等),离子导电聚合物(例如基于聚环氧乙烷或硫醇盐材料),LiSCON和NaSICON型材料,和离子导电氧化物和氧氟化物(如钛酸镧锂、钽酸镧锂或锆酸镧锂、锂化和非锂化的铋或铌的氧化物和氧氟化物等),锂化的和非锂化的钛酸钡,以及具有高介电强度的其它公知材料及其组合物和衍生物和/或石榴石,和或LiPON,或Li-NaSICON,和/或钙钛矿,和/或NASICON结构电解质(如LATP),Naβ氧化铝,LLZO。在一些实施方案中,SSE涂层包括磷硫化锂或磷硫化锡锂。

[0078] 在一些实施例中,SSE涂层的厚度为约60μm或更小,或约1nm至约30μm,或约2nm至约20μm,或约5nm至约10μm,或约10nm至约1μm,或约10-500nm,或约10-100nm,或降至约0.1nm。

[0079] 在一些实施方式中,多孔支架进一步由保护涂层涂覆,其厚度为约100nm或更小的,或约0.1-50nm,或约0.2-25nm,或约0.5-20nm,或约1-10nm。在一些实施方案中,所述多孔支架包括(导电)SSE内涂层和沉积在SSE内涂层上的(非导电)钝化/保护外涂层。在一些实施方案中,所述多孔支架包括(非导电)钝化/保护内涂层和沉积在钝化/保护内涂层上(导电)SSE外涂层。在一些实施方案中,所述多孔支架包括(导电)SSE涂层和(非导电)钝化/保护涂层组成的交替的、交错的和/或多层的结构。

[0080] 在一些实施例中,所述保护涂层包括金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物或金属碳氮化物。在一些实施方案中,所述保护涂层包括氧化铝或二氧化钛。在一些实施方案中,锂基活性材料可以包括氧化铝和二氧化钛的混合物,或基于氧化铝和二氧化钛的多层保护涂层。

[0081] 在一些实施方案中,通过ALD获得保护涂层和SSE涂层中的一种或两种。在一些实施方案中,通过MLD获得保护涂层和SSE涂层中的一种或两种。

[0082] 本发明的许多实施方案的另一方面涉及用于固态电池的阴极复合层,包括混有固体电解质材料的阴极活性材料,其中所述阴极活性材料包括由第一保护涂层涂覆的若干阴极颗粒,并且其中所述固体电解质材料包括各自被第二保护涂层涂覆的若干SSE颗粒。在一些实施方案中,第一保护涂层和第二保护涂层是不同的。例如,SSE粒子可以涂覆有用于提高电导率的TiN和用于保护导电涂层的Al₂O₃,所述阴极颗粒可以仅涂覆有LiPON,其可以起到导电和保护的目的。可以是多层多层,例如Al₂O₃,然后TiN,然后Al₂O₃,然后为TiN,用于任何组合。

[0083] 在一些实施方案中,第一保护涂层和第二保护涂层各自独立地包括金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属碳氮化物。在一些实施例中,第一保护涂层和第二保护涂层是不同的。例如,SSE粒子可以涂覆有用于提高电导率的TiN和用于保护导电涂层的Al₂O₃,所述阴极颗粒可以仅涂覆有LiPON,其可以起到导电和保护的目的。所述涂层可以包括多种材料,例如Al₂O₃,然后TiN,然后Al₂O₃,然后TiN,用于任何组合。

[0084] 在一些实施方案中,第一保护涂层和第二保护涂层的厚度各自独立地为约100nm或更小,或约0.1-50nm,或约0.2-25nm,或约0.5-20nm,或约1-10nm。

[0085] 在一些实施方案中,所述阴极复合层进一步包括混有阴极活性材料和固体电解质材料的导电添加剂。在一些实施方案中,所述阴极活性材料:所述固体电解质材料:所述导电添加剂的比例为约5:30:3到约80:10:10,或1:30:3到约95:3:2,或如果采用SSE ALD涂覆的阴极活性材料则高达97:3:0。

[0086] 在一些实施方案中,通过ALD获得第一保护层和第二保护层中的一个或两个。在一些实施方案中,通过MLD获得第一保护层和第二保护层中的一个或两个。

[0087] 本发明的许多实施方案的另一方面涉及一种包括所述阴极复合层的固态电池。在一些实施方案中,所述固态电池进一步包括阴极集电器、阳极集电器、可选的锂金属阳极层或阳极复合层、可选的隔板和可选的固体电解质层。

[0088] 在一些实施方案中,所述阴极复合层包含固态电池的至少约50wt%,或至少约60wt%,或至少约70wt%,或至少约80wt%,或至少约90wt%,基于阴极复合层、阴极集电器、阳极集电器、可选的锂金属阳极层或阳极复合层、可选的隔板和可选的固体电解质层的总重量。

[0089] 本发明的许多实施方案的另一个方面涉及一种用于改善SSE颗粒的环境稳定性的方法,通过ALD或MLD在SSE粒子上沉积保护层,其中所述保护层的厚度为约100nm或更小,或约0.1-50nm,或约0.2-25nm,或约0.5-20nm,或约1-10nm。

[0090] 在一些实施方案中,所述保护层由约1-100个ALD循环、或约2-50ALD循环、或约4-20ALD循环获得。

[0091] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括将涂覆有保护层的SSE颗粒并入固态电池中,其中所述固态电池具有一第一循环放电容量,相比于通过在相同环境下(例如,包含环境O₂含量的非惰性环境)并入没有保护层的相应SSE颗粒获得的相应固态电池,其高出至少约20%、或至少约50%、或至少约100%、或至少约200%、或至少约500%。

[0092] 本发明的许多实施方案的另一个方面涉及一种用于固态电池的固体电解质层的制备方法,包括:通过ALD或MLD在多孔支架上沉积第一、SSE涂层,其中,所述固体电解质层的厚度为约60μm或更小,或约1nm至约30μm,或约2nm至约20μm,或约5nm至约10μm,或约10nm至约1μm,或约10-500nm,或约10-100nm。

[0093] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括通过ALD或MLD在多孔支架上沉积第二保护层,其中所述保护层的厚度为约100nm或更小,或约0.1-50nm,或约0.2-25nm,或约0.5-20nm,或约1-10nm。

[0094] 在一些实施方案中,所述保护层由约1-100个ALD循环、或约2-50个ALD循环,或约4-20各ALD循环获得。

[0095] 在一些实施方案中,所述方法进一步包括将固体电解质层并入固态电池中,其中所述固态电池具有一第一循环放电容量,相比于通过在相同的环境下(例如,包含环境O₂含量的非惰性环境)并入没有保护层的相应固体电解质层获得的相应固态电池,其高出至少约20%的,或至少约50%,或至少约100%,或至少约200%或至少约500%。

[0096] 本发明的许多实施方案的另一个方面涉及在ALD涂覆之前或之后或在一系列重复步骤中独立地或与ALD涂覆一致的SSE的热处理。SSE可以在例如约200-300°C、或约300-400°C、或约400-500°C、或约500-600°C、或大于600°C下进行热处理。在一些实施方案中,首先对SSE颗粒进行热处理,然后通过ALD涂覆保护层。在一些实施方案中,SSE颗粒首先通过ALD涂覆保护层,然后进行热处理。在一些实施例中,SSE颗粒首先通过ALD涂覆第一层,然后进行热处理,然后通过ALD涂覆第二层。

[0097] 本发明的许多实施例的另一个方面涉及ALD涂覆硫到碳上得到Li-S固态电池,和/或ALD涂覆硫到SSE上得到混合SSE-S电解质-电极。在一些实施例中,SSE颗粒首先涂覆硫,

然后涂覆导电材料。在一些实施方案中，SSE颗粒首先涂覆硫，然后涂覆导电材料，然后涂覆SSE层或三合一复合阴极材料。

[0098] 本发明的许多实施方案的另一个方面，涉及使用包封的SSE粉末制造的ALD启用的极端温度固态电池

[0099] 在本发明的许多实施方案的另一个方面，可以将SSE一体式隔板烧掉以适合高温使用。随后可以将MLD涂层烧掉以形成多孔结构。

[0100] 本发明的许多实施方案的另一个方面，涉及一在硅阳极的阳极侧上包含一个或多个MLD涂层的涂覆隔板。

[0101] 在本发明的许多实施方案的另一个方面，隔板基底基底包括具有天然阻燃性能的多孔聚合物或包括添加阻燃材料如硼酸锌或羟基氧化铝(其可以是 Al_2O_3 的低温ALD天然副产物)，在使用含有液体的电解质体系时作为关闭或淬灭热失控的方式。

[0102] 本发明发明的其它优点将部分地在下面的描述中阐述，并且部分将从描述中变得显而易见，或者可以通过本发明发明的实践而得知。本发明发明的优点将通过所附权利要求中特别指出的要素和组合来实现和获得。应该理解的是，以上的一般性描述和下面的详细描述仅是示例性和说明性的，而不是对所要求保护的本发明的限制。

[0103] 引入并构成本说明书的一部分的附图，示出了本发明的一个或多个示例性实施方案，并与说明书一起用于举例说明本发明的原理。

[0104] 以下详细描述附图。只要可能，在附图和以下描述中可以使用相同的附图标记来表示相同或相似的部件。阐述细节以帮助理解本文所述的实施方案。在一些情况下，可以在没有这些细节的情况下实现实施方案。在其他实施方案中，可能不会详细描述公知的技术和/或部件，以免使说明书复杂化。虽然在此描述了几个示例性实施方案和特征，但是在不背离所要求保护的本发明的精神和范围的情况下，可以进行修改、改编和其他执行。以下详细描述并不限制本发明。相反，本发明的适当范围由所附权利要求限定。

附图说明

[0105] 图1为未涂覆的活性材料颗粒示意图。

[0106] 图2为涂覆的活性材料颗粒示意图。

[0107] 图3为本发明的某些实施方案的电池的某些组件的示意图。

[0108] 图4A和图4B描绘了循环前后的未涂覆颗粒，图4A描绘了循环前的未涂覆颗粒。图4B描绘了循环后的未涂覆颗粒。对图像的比较反映了在寿命结束时未涂覆材料的表面被腐蚀和凹陷，并且晶格相对于纳米工程涂覆材料被破坏。

[0109] 图5A和图5B描绘了图4A和图4B所示图像的更高放大率图像，显示了在未涂覆图像中表面增加的腐蚀(图4A)以及晶格的破坏(图4B)。

[0110] 图6A和图6B是通过傅立叶变换表示倒易晶格，描绘了基体材料中不需要的变化。图6A描绘了循环前的粒子。黄色箭头表示倒易晶格，描绘了晶格中原子的实际位置。图6B描绘了循环后相同材料的颗粒，显示原子的位置已经改变。

[0111] 图7A和图7B是使用未涂覆的活性材料或固态电解质的锂离子电池的循环次数对放电容量的曲线图。图7A是非梯度HV NMC阴极和石墨阳极在4.2V和2.7V之间的1C/1C速率下循环的循环次数对放电容量的曲线图。标A线条反映出未涂覆的活性材料在200次循环内

容量降至80%。图7B描绘了梯度阴极和Si-阳极(B)以及混合阴极(C)的循环次数对放电容量,描述了150次循环内两者的容量下降到80%。

[0112] 图7C描绘了在C/3的循环倍率和4.35V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的全电池NMC811-石墨囊电池的测试结果循环倍率。

[0113] 图8A描绘了在1C的循环倍率和4.35V-3V的电压窗口下具有和不具ALD涂覆的 Al_2O_3 的全电池NMC811-石墨囊电池的测试结果循环倍率。

[0114] 图8B描绘了在1C的循环倍率和4.35V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的全电池NMC811-石墨囊电池的测试结果循环倍率。

[0115] 图9A描绘了在1C的循环倍率和4.4V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 或 TiO_2 的全电池NCA-石墨囊电池的测试结果循环倍率。

[0116] 图9B描绘了在1C的循环倍率和4.4V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 或 TiO_2 的全电池NCA-石墨囊电池的测试结果循环倍率。

[0117] 图9C描绘了全电池(NCA/石墨)相对于 Al_2O_3 或 TiO_2 涂覆的NCA颗粒在4.4V-3V不同放电速率下的容量。

[0118] 图10A描绘了半电池(NMC 811/锂)相对于由 Al_2O_3 和LiPON涂覆的NMC颗粒制成的电极对本发明的实施方案中的Li在4.8V-3V不同放电速率下的容量。

[0119] 图10B描绘了半电池(LMR-NMC/锂)相对于由LiPON涂覆的NMC颗粒制成的电极对本发明的实施方案中的Li在4.8V-3V不同放电速率下的容量。

[0120] 图10C描绘了具有和不具有ALD涂层的NMC 811的粘度对剪切速率。

[0121] 图11为混合动力电动车辆传动系的示意图。

[0122] 图12为混合动力电动车辆传动系的另一实施方案的示意图。本发明发明实施方案的电池可适用于各种类型的电动车辆,包括但不限于混合动力电动车辆、插入式混合动力电动车辆、增程式电动车辆或轻度/微混合动力电动车辆。

[0123] 图13描绘了本发明发明某些实施方案的电池的固定动力应用。

[0124] 图14为使用原子层沉积来制造本发明实施方案的涂层的工艺示意图。

[0125] 图15为使用化学气相沉积来制造本发明实施方案的涂层的工艺示意图。

[0126] 图16为使用电子束沉积来制造本发明实施方案的涂层的工艺示意图。

[0127] 图17为使用真空沉积来制造本发明实施方案的涂层的工艺示意图。

[0128] 图18示出了相对于其它技术的原子层沉积。

[0129] 图19示出了ALD涂覆的全固态锂离子电池的示意图。

[0130] 图20显示:(A)本发明的一个不包括阳极的实施方案的示意图;和(B)本发明另一个包括锂金属阳极的实施方案的示意图。

[0131] 图21显示:(A)微孔栅、隔板、膜、织物、平面泡沫或其它半刚性透气支架的示意图;(B)应用于(A)的支架的第一ALD涂层的示意图,其中所述第一ALD涂层表示具有足够离子电导率而电导率可忽略不计的固态电解质涂层,而第一ALD涂层也可用于降低(A)的支架的孔径;和(C)应用于(B)的第一ALD涂覆支架的第二ALD涂层的示意图,其中第二ALD涂层代表环境屏障涂层,其不会使离子电导率降低超过两倍,也不相对于(B)增加电导率,而第二ALD涂层也可用于降低(B)的支架的孔径。

[0132] 图22示出ALD涂覆的SSE颗粒的离子电导率,其中, $Al_2O_3 < 4nm$ 和 $TiO_2 < 10nm$ 均不降

低基底的离子电导率,也不增加基底的电导率。

[0133] 图23描绘了施加于SSE颗粒的ALD涂层的变化厚度的环境屏障性能,其中随着厚度的增加,观察到增加的性能益处。屏障涂层防止H₂O进入和防止H₂S从硫化物基SSE基底流出。

[0134] 图24示出了选择的NCA基电化学电池的放电容量,其显示了涂覆的SE和涂覆的NCA的巨大循环益处。图标表示SE的类型、NCA的类型和所用的上截止电压,例如,“P/P4.5”表示由原始SE和原始NCA制成的上截止电压为4.5V的电池,而“8A/7A4.2”表示由8个循环的Al₂O₃涂覆的SE和7个循环的Al₂O₃涂覆的NCA制成的上截止电压为4.2V的电池。

[0135] 图25示出了对于所有样品都表现出上升效率的最佳性能电池的库仑效率。图标表示SE的类型、NCA的类型和所用的上截止电压,例如,“8A/7A4.2”表示由8个循环的Al₂O₃涂覆的SE和7个循环的Al₂O₃涂覆的NCA制成的上截止电压为4.2V电池。

具体实施方式

[0136] 本发明发明的实施方案包括应用于电池的阴极活性材料、阳极活性材料或固态电解质材料的纳米工程涂层。本发明发明的实施方案的纳米工程涂层可以抑制不期望的化学途径和副反应。本发明发明的实施方案的纳米工程涂层可以通过不同的方法来应用,可以包括不同的材料,并且可以包括不同的材料的性质,其代表性实例在本发明发明中呈现。

[0137] 图1示意性地描绘了10纳米(10nm)级的未涂覆的活性材料颗粒10。活性材料颗粒10的表面30未涂覆纳米工程涂层。在没有任何涂层的情况下,活性材料颗粒10的表面30与电解质15直接接触。

[0138] 图2示意性地描绘了10纳米(10nm)级的涂覆的活性材料颗粒。涂层20,如纳米工程ALD涂层20,被涂覆在活性材料颗粒10的表面30上。在一个实施方案中,如图2所示,涂层20的厚度为10nm左右。在其它实施方案中,涂层20的厚度可以是其它值,该值的范围为2nm-2000nm,2nm-20nm,5nm-20nm等。纳米工程ALD涂层20可应用于阴极或阳极中使用的活性材料颗粒10上。图2所示的纳米工程涂层可以形成薄的、均匀的、连续的、机械稳定的涂层,其与活性材料颗粒的表面30一致。在一些可选实施方案中,涂层可以是非均匀的。应理解,当使用固体电解质时,涂层也可以涂覆到固体电解质上。

[0139] 在本发明发明的实施方案中,阴极或阳极活性材料颗粒10的表面涂覆有纳米工程ALD涂层20。涂覆的阴极或阳极活性材料颗粒10接着混合形成浆料。将浆料施加到集电器上,形成电极(例如,阴极或阳极)。

[0140] 图3是本发明发明实施方案的电池100的示意性表示。电池100可以是锂离子电池,或任何其它电池,例如铅酸电池镍-金属氢化物或其它基于电化学的电池。电池100可包括分别具有正端120和负端130的壳体110。

[0141] 壳体110内设置有一系列阳极140和阴极150。阳极140可以包括石墨。在一些实施方案中,阳极140可具有不同的材料组成。类似地,阴极150可包括镍-锰-钴(NMC)。在一些实施方案中,阴极150可具有不同的材料组成。

[0142] 如图3所示,正极和负极对形成为阳极140和阴极150,并组装到电池100。电池100包括夹在阳极140和阴极150对之间的隔板和电解质160,形成电化学电池。根据需要,单独电化学电池可以通过串联或并联的母线连接,以建立电压或容量,并设置在具有正端120和负端130的壳体110中。电池100可以使用液体或固态电解质。例如,在图3所示的实施方案

中,电池100使用固态电解质160,固态电解质160设置在阳极140和阴极150之间,以允许阳极130和阴极140之间的离子转移。如图3所示,电解质160可以包括陶瓷固态电解质材料。在其它实施方案中,电解质160可包括支持阳极140和阴极150之间的离子转移的其它合适的电解质材料。

[0143] 图4A和图4B描绘了在循环之前和之后的未涂覆的阴极活性材料颗粒10。如图4A所示,循环之前的阴极颗粒10的表面相对光滑且连续。图4B描绘了在循环之后的未涂覆颗粒10,显示了导致点蚀和不规则表面轮廓的显著腐蚀。图5A和图5B示出了如图4A和图4B中所示的颗粒10的较高放大视图,作为循环的结果,在未涂覆的颗粒10腐蚀后,显示出更不规则的表面。

[0144] 图6A和图6B描绘了未涂覆的颗粒10中原子的位错。具体地,图6A和图6B表示了倒易晶格。通过透射电子显微镜(TEM)图像数据的傅立叶变换来计算倒易晶格以描绘未涂覆颗粒10中的各个原子的位置。图6A描绘了循环之前未涂覆颗粒10中原子的位置。图6B描绘了循环之后未涂覆颗粒10中原子的位置。比较循环之前和之后的原子位置揭示了未涂覆粒子的原子结构中的不期望的变化,图6A中的箭头表示倒易晶格,描述晶格中原子的实际位置。图6B描绘了循环之后相同材料的颗粒,显示原子的位置发生了变化。

[0145] 图7A和图7B说明了未涂覆颗粒的循环寿命的限制。未涂覆的颗粒典型地达到200至400个循环,并且通常限于少于400个循环。

[0146] 图7C示出了在C/3的循环倍率和4.35V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的全电池NMC 811-石墨囊电池的测试结果。水平轴示出了循环次数,垂直轴示出了以安培小时(Ah)为单位的C/3放电容量。所用的活性阴极材料为锂镍锰钴氧化物(NMC),例如, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811)。实线(a)表示未改性NMC 811(即不具有ALD涂层的NMC 811)的结果,虚线(b)表示ALD涂覆的 Al_2O_3 的NMC 811的结果。如图7C所示,0.3C循环寿命趋势表明,使用 Al_2O_3 -ALD涂层提高了循环寿命。例如,在给定的放电容量(例如,2.0Ah)下,未改性的NMC 811的循环寿命约为675,而用ALD涂覆有 Al_2O_3 的NMC811的循环寿命约为900,循环寿命增加归因于电池阴极颗粒上的 Al_2O_3 涂层。

[0147] 图8A示出了在1C的循环倍率和4.35V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的全电池NMC 811-石墨囊电池的测试结果。水平轴示出了循环次数,垂直轴示出了以安培小时(Ah)为单位的1C放电容量在。所用的活性阴极材料为锂镍锰钴氧化物(NMC),例如, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811)。实线(a)显示了未改性NMC 811(即不具有ALD涂层的NMC 811)的结果,虚线(b)显示了用 Al_2O_3 涂覆的NMC 811的结果。如图8A所示,1C循环寿命趋势表明,使用 Al_2O_3 涂层提高了循环寿命。例如,在给定的放电容量(例如,1.8Ah)下,未改性NMC 811的循环寿命为约525,而用 Al_2O_3 涂覆NMC 811的循环寿命约为725,循环寿命增加归因于电池阴极颗粒上的 Al_2O_3 涂层。

[0148] 图8B示出了在1C的循环倍率和4.35V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的全电池NMC 811-石墨囊电池的测试结果。水平轴示出了循环次数,垂直轴示出了由电化学阻抗谱(EIS)测量的阻抗电荷转移分量。线(a)和(b)示出了NMC 811新电极和囊电池(与获得循环寿命试验结果所用的囊电池相同)中循环的电极的由EIS测量的阻抗电荷转移分量。具体地,线(a)示出了没有改性的NMC 811(即不具有ALD涂层的NMC 811)的阻抗电荷转移分量,线(b)示出了涂覆 Al_2O_3 的NMC 811ALD的阻抗电荷转移分量。如图8B所示,使用

Al_2O_3 进行ALD涂覆,降低了阻抗电荷转移分量。例如,在循环次数为400处,阻抗电荷转移分量在线(a)上为约22.50hm(不具有ALD涂层),在线(b)上约7.50hm(具有ALD涂层)。1C/-1C循环寿命趋势显示ALD涂层可以降低电池的阻抗。

[0149] 图9A示出了在1C的循环倍率和4.4V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 或 TiO_2 的全电池NCA-石墨囊电池的测试结果。水平轴示出了循环次数,垂直轴示出了以安培小时(Ah)为单位的1C放电容量。所用的活性阴极材料为锂镍钴铝氧化物(NCA),例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)。实线(a)表示未改性的NCA(即NCA不具有ALD涂层)的结果,虚线(b)表示具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的NCA的结果,以及点线(c)示出了具有ALD涂覆的 TiO_2 的NCA的结果。如图9A所示,1C循环寿命趋势表明,使用 Al_2O_3 涂层或 TiO_2 涂层提高了循环寿命。例如,在给定的放电容量(例如,1.4Ah)下,未改性NCA的循环寿命约为190,而具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的NCA的循环寿命为约250,具有ALD涂覆的 TiO_2 的NCA的循环寿命约为300,循环寿命增加归因于电池阴极颗粒上的 Al_2O_3 或 TiO_2 涂层。

[0150] 图9B示出了在1C的循环倍率和4.4V-3V的电压窗口下具有和不具有ALD涂覆的 Al_2O_3 或 TiO_2 的全电池NCA-石墨囊电池的测试结果。所用的活性阴极材料为锂镍钴铝氧化物(NCA),例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)。水平轴表示循环次数,垂直轴以Ohm为单位示出了阻抗电荷转移分量。实线(a)表示具有未改性NCA(即不具有ALD涂层的NCA)的囊电池的阻抗电荷转移分量,虚线(b)示出了具有ALD涂覆的 Al_2O_3 的NCA的囊电池的阻抗电荷转移分量。点线示出了具有ALD涂覆的 TiO_2 的NCA的囊电池的阻抗电荷转移分量。如图9B所示,线(b)和(c)在与线(a)相比时显示出减小的阻抗。换句话说,ALD涂层(具有 Al_2O_3 和 TiO_2)都降低了电池的阻抗。

[0151] 图9C描绘了全电池(NCA/石墨)相对于 Al_2O_3 或 TiO_2 涂覆的NCA颗粒在不同放电倍率4.4V-3V下的容量。水平轴显示出放电倍率C,垂直轴示出了放电容量,单位Ah。实线(a)示出了具有未改性NCA(即不具有ALD涂层的NCA)的囊电池的放电倍率容量结果。虚线示出了具有ALD涂覆 Al_2O_3 的NCA的囊电池放电倍率容量的结果。点线(c)示出了具有ALD涂覆 TiO_2 的NCA的囊电池的放电率容量结果。图9C显示在1C倍率下 Al_2O_3 涂覆的颗粒电池(虚线(b))比未涂覆的颗粒电池(实线(a))容量高19%。图9C还示出在1C倍率下 TiO_2 涂覆的颗粒电池(点线(c))比未涂覆的颗粒电池(实线(a))容量高11%。容量增加归因于在电池中的阴极颗粒上的 Al_2O_3 和 TiO_2 涂层。

[0152] 根据图9C所示的线(a)-(c)计算Peukert系数。不具有ALD涂层的NCA的Peukert系数是1.15,ALD涂覆 Al_2O_3 的NCA的是1.04,ALD涂覆 TiO_2 的NCA的是1.03。如图9C所示,ALD涂层(具有 Al_2O_3 和 TiO_2)在较高放电倍率C时有助于容量保持。例如,在1C放电倍率下,具有ALD涂层的NCA(线(b)和(c))与不具有涂层的NCA(线(a))相比,都显示出更高的放电容量。

[0153] 图10A描绘了半电池(NMC 811/锂)相对于由 Al_2O_3 和LiPON涂覆的NMC颗粒制备的电极在不同放电倍率4.8V-3V下对本发明实施方案的锂的容量。实线(a)示出了具有未改性NMC 811(即没有ALD涂层的NMC 811)的半电池的放电倍率(或特定的)容量结果。虚线(b)示出了用 Al_2O_3 涂覆的NMC 811的半电池的放电倍率容量结果。虚线(c)示出了用ALD涂覆LiPON的NMC 811的半电池的放电倍率容量结果。图10A显示 Al_2O_3 涂覆的颗粒电极(线(b))比未涂覆的颗粒电极(实线(a))在几乎全部放电倍率C下具有更高的容量。 Al_2O_3 涂覆颗粒在C/5倍率下具有相同的容量,在C/3倍率下具有高8%的容量,在1C倍率下具有高50%的容量,在5C

倍率下具有高1000%的容量。图10A还表明, LiPON涂覆的颗粒电极(线(c))在所有的倍率C下比未涂覆颗粒的电极(实线(a))具有更高的容量。在C/5倍率下, LiPON涂覆颗粒的电极具有高6%的容量, 在C/3倍率下具有高17%的容量, 在1C倍率下具有高65%的容量, 在5C倍率下具有高1000%的容量。所述容量增加归因于所述电池中的所述阴极颗粒上的LiPON涂层。

[0154] 根据图10A所示的线(a)-(c)计算Peukert系数。不具有ALD涂层的NCA的Peukert系数是1.44, ALD涂覆 Al_2O_3 的NCA的是1.08, ALD涂覆LiPON的NCA的是1.06。

[0155] 图10B描绘了半电池(LMR-NMC/锂)相对于由LiPON涂覆的NMC颗粒制备的电极在不同放电倍率4.8V-3V下对本发明实施方案的锂的容量。图10B示出了LiPON涂覆的颗粒电极(线(b))比未涂覆颗粒电极(线(a))在所有倍率C下具有更高的容量。在C/5倍率下, LiPON涂覆颗粒具有高5%的容量, 在C/3倍率下具有高28%的容量, 在1C倍率下具有高234%的容量, 在5C倍率下具有高3700%的容量。所述容量增加归因于所述电池中的阴极颗粒上的LiPON涂层。

[0156] 图10C描绘了具有和不具有ALD涂层的NMC 811的粘度对剪切速率。水平轴显示剪切速率, 垂直轴显示粘度。线(a)显示未改性NMC 811(即不具有ALD涂层的NMC 811)的粘度对剪切速率。线(b)显示了用 Al_2O_3 涂覆的NMC 811的粘度对剪切速率。未改性NMC 811的等效浆料的较高粘度, 以及在增加和减小的剪切速率之间的较大的滞后, 是凝胶化的指标。换句话说, 使用ALD涂层可以减少或防止电池中的凝胶化。

[0157] 本发明发明的实施方案优选地包括薄涂层。纳米工程涂层20可施加的厚度为2到2,000nm。在一个实施方案中, 纳米工程涂层20可以沉积的厚度在2-10nm、2-20nm、5-15nm、10-20nm、20-5nm等之间。

[0158] 在本发明的某些实施方案中, 涂层20的厚度也基本均匀。然而, 纳米工程涂层的所有应用可能并不都要求均匀性。在一些实施方案中, 涂层可以是非均匀的。如本文所述, 薄涂层20的厚度在目标厚度的10%以内。在本发明的一个实施方案中, 薄涂层20的厚度在目标厚度的约5%以内。而且, 在另一实施方案中, 薄涂层厚度在目标厚度的约1%以内。本发明发明的某些技术(例如原子层沉积), 能够容易地提供对涂层20的厚度的这种程度的控制, 从而提供均匀的薄涂层。

[0159] 在一些实施方案中, 纳米工程涂层20的厚度可以变化, 使得涂层不均匀。例如, 涂层20厚度变化大于涂层20目标厚度的约10%的可以认为不均匀。但是, 厚度变化大于10%的涂层被认为是在本发明实施方案的非均匀涂层的范围内。

[0160] 如本发明所述, 涂层20可在形成活性材料的浆料之前施加到活性材料(例如阴极和阳极)颗粒10上。优选地, 在形成浆料并涂抹以形成电极之前, 将涂层20施加到活性材料的颗粒10上。类似地, 涂层20可施加到固态电解质。在各种实施方案中, 涂层20布置在电极活性材料(例如阴极和/或阳极)和电解质, 无论液体电解质还是固态电解质, 以抑制副反应并保持电化学电池的容量。

[0161] 在本发明发明的实施方案中, 纳米工程涂层20附在活性材料颗粒10或固态电解质160的表面。涂层20优选保持与活性材料或固态电解质表面、填充颗粒间和颗粒内孔结构间隙的连续接触。在这种结构中, 纳米工程涂层20作为锂扩散屏障。

[0162] 在某些实施方案中, 纳米工程涂层20可以基本阻断或防止从活性材料到SEI的电子转移。在替代的实施方案中, 其可以是导电的。纳米工程涂层20形成人工SEI。在本发明发

明的实施方案中,涂层20通过使得电解质160不经历不利副反应(例如氧化和还原反应)同时允许活性材料和电解质之间的离子转移的方式限制电解质和活性材料(例如阴极和/或阳极)之间的电传导。在某些实施方案中,纳米工程涂层20是导电的,并且优选地具有比活性材料更高的电导率。在其它实施方案中,纳米工程涂层20是电绝缘的,并且可以具有比活性材料更低的电导率。涂层20可以施加到颗粒或电极上,并且可以由离子固体或液体或共价键合材料(如聚合物、陶瓷、半导体或准金属材料)制成。

[0163] 图14是在活性材料(阴极和/或阳极)或固态电解质上形成涂层的多步骤应用工艺的示意图。如图14所示,将纳米工程涂层20施加到颗粒10或固态电解质160的表面30上。涂层20被配制并施加,使得其在表面30上形成离散的连续涂层。涂层可以与表面30无反应性,或者可以以可预测的方式与表面30反应,以在表面30上形成纳米工程涂层。优选地,涂层20是机械稳定的、薄的、均匀的、连续的、非多孔的。稍后讨论图14中所示的过程的详细描述。

[0164] 在本发明的某些实施方案中,纳米工程涂层20可包括惰性材料。本发明人认为涂覆的活性材料颗粒的几种配方是可行的。涂层可应用于活性材料前体粉末,包括:(i)金属氧化物;(ii)金属卤化物;(iii)金属氧氟化物;金属磷酸盐;(v)金属硫酸盐;(vi)非金属氧化物;(vii)橄榄石;(viii)NaSiCON结构;(ix)钙钛矿结构;(x)尖晶石结构;(xi)多金属离子结构;(xii)金属有机结构或配合物;(xiii)多金属有机结构或配合物;(xiv)具有周期性性质的结构;(xv)随机分布的官能团;(xvi)周期性分布的官能团;(xvii)具有复配微结构的官能团;(xviii)2D周期性布置;以及(ixx)3D周期性布置。可形成合适的金属磷酸盐的金属包括:碱金属,过渡金属,镧,硼,硅,碳,锡,锆,镓,铝,铟。

[0165] 合适涂层的选择(至少部分地)取决于涂层20和其施加到的表面30的材料。不是上述涂层材料中的每一个都将相对于在每个潜在活性材料或固态电解质材料上的未涂覆表面提供增强的性能。具体地,优选地选择涂层材料使得其形成机械稳定的涂层20,其在抑制不期望的副反应的同时提供离子转移。可以以涂层20不与表面30反应而以不可预测的方式对下面的表面材料进行改性的方式选择合适的涂层材料。可以以涂层20为非多孔性并抑止直接暴露于活性材料的电解质的方式选择合适的涂层材料。

[0166] 本领域的普通技术人员应当理解,涂层20和表面30的不期望的组合可以通过已知的称为“Humpel-Rothery”规则(H-R)的标准来识别。这些规则识别溶质和溶剂在固态中反应从而产生固体溶液的热力学标准。H-R规则可以帮助识别涂层20和表面30之间的不期望的反应。这些规则包括四个标准。当满足标准时,可以发生涂层和底层活性材料之间的不期望的和不受控的反应。然而,即使满足所有四个标准,涂层20和基底30的特定组合也可以是可行的,即作为本发明发明的涂层机械稳定和有效。除了H-R规则之外,可能需要其它热力学标准以引发涂层20和表面30之间的反应。四个H-R规则是准则。进行副反应不需要满足所有四个规则,而且,即使只有一部分规则得到满足,副反应也可能发生。尽管如此,这些规则可用于识别涂层20和表面30材料的合适组合。

[0167] 首先,溶质和溶剂原子的原子半径必须相差不大于15%。该关系由式4定义。

$$[0168] \quad \% \quad \text{相差} \quad = \left(\frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}}{r_{\text{solvent}}} \right) \times 100\% \leq 15\% \quad (4)$$

[0169] 其次,溶剂和溶质的晶体结构必须匹配。

[0170] 第三,当溶剂和溶质具有相同的化合价时,发生完全溶解。金属在较高化合价的金

属中的溶解程度比在较低化合价更大。

[0171] 第四,溶质和溶剂应具有相似的电负性。如果电负性的差异太大,金属倾向于形成金属间化合物而不是固溶体。

[0172] 一般地,当选择涂层材料时,H-R规则可用于帮助识别形成机械稳定、薄的、均匀且连续层的涂层,所述涂层不会溶解在下面的活性材料中。因此,活性材料和涂层的热力学上越不相似,涂层可能越稳定。

[0173] 在某些实施方案中,纳米工程涂层20的材料组成满足一个或多个电池性能特性。在某些实施方案中,纳米工程涂层20可以是电绝缘的。在其他实施方案中,它可能不是。纳米工程涂层20可支持与电解质表面30或阴极或阳极活性材料表面30的较强化学结合,以防止表面30较大或较小程度的变形或降解。不期望的结构变形或降解可包括裂纹、金属分布的变化、不可逆的体积变化以及晶体相变化。在另一个实施方案中,纳米工程涂层可以基本上防止表面开裂。

[0174] 实施例1

[0175] 本发明的实施方案是在NMC 811上使用氧化铝涂层制备的。活性材料NMC 811粉末通过原子层沉积处理,在NMC 811的活性材料颗粒上沉积 Al_2O_3 涂层。原子层沉积通常在从室温至超过 300°C 的温度范围内以及在足以确保令人满意的涂层同时提供良好的产量的沉积速率下进行。在足以在NMC活性材料颗粒上沉积10nm Al_2O_3 涂层的条件下,通过ALD工艺涂覆NMC 811粉末。然后使用涂覆的颗粒形成活性材料浆料,该浆料施加到集电器以形成电极。然后将电极制成电池,并相对于未涂覆的活性材料进行测试。

[0176] 所述涂覆材料的全电池循环寿命在如图7C所示C/3循环倍率下提升33%,在如图8A所示1C循环倍率下提升38%。如图10A所示,在较高电压下测试,所述涂覆材料还表现出半电池倍率容量性能的改善。如图10A所示,当充电到4.8V对锂电压时, Al_2O_3 涂覆颗粒与未涂覆的材料相比在C/3倍率下具有高8%的容量,在1C倍率下具有高50%的容量,在5C倍率下具有高1,000%的容量。

[0177] 使用X射线光电子能谱分析在1C/-1C下具有改性和未改性的NMC 811阴极的囊电池中循环的石墨阳极表面的SEI,从具有3个不同阴极、未涂覆的NMC 811、涂覆有 Al_2O_3 的NMC 811、涂覆有 TiO_2 的NMC 811的囊电池中分析阳极样品。深度分析结果表明,未涂覆的NMC 811循环的石墨的SEI的表面1nm富集磷,而 Al_2O_3 和 TiO_2 涂覆的NMC 811循环的石墨样品磷含量随深度变化。结果也表明Mn存在于未涂覆的NMC 811循环的石墨的SEI中,但用 Al_2O_3 和 TiO_2 涂覆的NMC811循环的石墨样品没有检测到Mn。

[0178] 实施例2

[0179] 本发明的实施方案是在NCA上使用氧化铝涂层制备的。活性材料NCA粉末通过原子层沉积处理,在NCA的活性材料颗粒上沉积 Al_2O_3 涂层。原子层沉积通常在从室温至超过 300°C 的温度范围内和在足以确保令人满意的涂层同时提供良好的产量的沉积速率下进行。在足以在NCA 活性材料颗粒上沉积10nm的 Al_2O_3 涂层的条件下,将NCA粉末通过ALD工艺进行涂覆。然后使用涂覆的颗粒形成用于活性材料浆料,该浆料施加到集电器以形成电极。然后将电极制成电池,并相对于未涂覆的活性材料进行测试。

[0180] 如图9A所示,所述涂覆材料的全电池循环寿命在1C循环倍率下提升31%。如图9C所示,所述涂覆材料的容量在1C循环倍率下提升19%。

[0181] 实施例3

[0182] 本发明的实施方案是在NCA上使用二氧化钛涂层制备的。活性材料NCA粉体通过原子层沉积处理,在NCA的活性材料颗粒上沉积TiO₂涂层。原子层沉积通常在从室温至超过300℃的温度范围内和在足以确保令人满意的涂层同时提供良好的产量的沉积速率下进行。在足以在NCA活性材料颗粒上沉积10nm的TiO₂涂层的条件下,将NCA粉末通过ALD工艺进行涂覆。然后使用涂覆的颗粒形成用于活性材料浆料,该浆料施加到集电器以形成电极。然后将电极制成电池并相对于未涂覆的活性材料进行测试。

[0183] 如图9A所示,所述涂覆材料的全电池循环寿命在1C循环倍率下提升57%。如图9C所示,所述涂覆材料在1C循环倍率下提升11%。

[0184] 实施例4

[0185] 本发明的实施方案是在NMC811上使用LiPON涂层制备的。活性材料NMC811粉末通过原子层沉积处理,在NMC811的活性材料颗粒上沉积LiPON涂层。原子层沉积通常在从室温至超过300℃的温度范围内和在足以确保令人满意的涂层同时提供良好的产量的沉积速率下进行。在足以在NMC811活性材料颗粒上沉积10nm的LiPON涂层的条件下,将NMC811粉末通过ALD工艺进行涂覆。然后使用涂覆的颗粒形成用于活性材料浆料,该浆料施加到集电器以形成电极。然后将电极制成电池,并相对于未涂覆的活性材料进行测试。

[0186] 在更高的电压下测试时,所述涂覆材料显示了在半电池倍率容量的提升。在如图10A所示,当充电到4.8V对锂电压时,与未涂覆材料相比,LiPON涂覆颗粒电极在C/5倍率下具有高6%的容量,在C/3倍率具有高17%的容量,在1C倍率具有高65%的容量,在5C倍率具有高1,000%的容量。

[0187] 实施例5

[0188] 本发明的实施方案是在LMR-NMC上使用LiPON涂层制备的。活性材料LMR-NMC粉末通过原子层沉积处理,在LMR-NMC的活性材料颗粒上沉积LiPON涂层。原子层沉积通常在从室温至超过300℃的温度范围内和在足以确保令人满意的涂层同时提供良好的产量的沉积速率下进行。在足以在LMR-NMC活性材料颗粒上沉积10nm的LiPON涂层的条件下,将LMR-NMC粉末通过ALD工艺进行涂覆。然后使用涂覆的颗粒形成用于活性材料浆料,该浆料施加到集电器以形成电极。然后将电极制成电池,并相对于未涂覆的活性材料进行测试。

[0189] 在更高的电压下测试时,所述涂覆材料显示了在半电池倍率容量的提升。在如图10B所示,当充电到4.8V对锂电压时,与未涂覆材料相比,LiPON涂覆颗粒电极在C/5倍率下具有高5%的容量,在C/3倍率下具有高28%的容量,在1C倍率下具有高234%的容量,在5C倍率下具有高3,700%的容量。

[0190] 在某些实施方案中,纳米工程涂层20可以基本上防止阴极金属溶解、氧化、再分布。图4A描绘了在循环之前未涂覆的活性材料。如图4A所示,表面无孔、紧凑、均匀。图4B描绘了经历阴极金属溶解、氧化和再分布之后的图4A的阴极材料。表面看起来多孔、粗糙、不均匀。

[0191] 在一些实施方案中,纳米工程涂层20可减轻相变。例如,如图4B和图5B所示,在未涂覆材料中,活性材料的循环导致层状-NMC到尖晶石-NMC的相变。该尖晶石形式具有较低的容量。该转变在图6A和6B中显示为倒易晶格点位置的变化。在本发明发明的涂覆材料中,将Al₂O₃氧化铝涂层以约10nm的厚度施加到阴极活性材料颗粒上。在涂覆的活性材料循环

时,在SEM图像的峰中没有看到变化。循环后没有观察到晶格和表面的降解。

[0192] 在一些实施方案中,纳米工程涂层20可增强阴极中的锂离子电导率和锂离子溶剂化。图8B和9B描绘了具有ALD涂层的循环性能,其表现出比未涂覆的活性材料更低的阻抗电荷转移分量。这是由于锂离子电导率在循环中剩余较高。

[0193] 在一些实施方案中,纳米工程涂层20可以基于其尺寸成为其它原子和/或分子的过滤通道。在一些实施方案中,定制纳米工程涂层20的材料组合物以支持离子和分子扩散中的尺寸选择性。例如,涂层20可允许锂离子自由扩散,但较大的阳离子(例如阴极金属)和分子(例如电解质物质)被阻挡。

[0194] 在一些实施方案中,纳米工程涂层20包括弹性或无定形的材料。示例性涂层20包括铝阳离子和甘油复合物、铝阳离子和葡萄糖复合物。在一些实施例中,涂层20即使在膨胀下也保持与活性材料表面的共形接触。在某些实施方案中,涂层20可以辅助其施加到的表面30回到原始形状或构型。

[0195] 在一些实施方案中,纳米工程涂层20包括使得插层离子从电解质160扩散到涂层20中具有比扩散到活性材料未涂覆表面30更低的能量屏障的材料。这些可以包括诸如锂镍钴铝氧化物的氧化铝涂层。在一些实施方案中,纳米工程涂层20可促进自由插层离子穿过从涂层到活性材料的界面,从而与活性材料表面30结合。

[0196] 在一些实施方式中,纳米工程涂层20包括与活性材料在表面30上经受固态反应以形成新的、机械稳定的结构的材料。示例性材料包括锂-镍-钴-铝氧化物的二氧化钛涂层。

[0197] 在一些实施方式中,电解质160可以是化学稳定的,并且涂层20可以包括钛酸锂上的氧化铝或二氧化钛涂层20。

[0198] 可在纳米工程涂层20中使用的材料的非穷举列表可以包括: Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 AlF_3 、 LiPON 、 Li_xFePO_4 、 B_2O_3 、 $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{10}\text{Ge}_2\text{S}_{12}$ 、 LaCoO_3 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Alucone 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 P_2S_5 、嵌段共聚物、沸石。

[0199] 本领域的普通技术人员将意识到,上述任何纳米工程涂层20的示例性材料组合物可单独使用或与另一个组合使用,或与另一种或多种材料形成复合纳米工程涂层20。

[0200] 本发明实施方案的电池可用于动力电力或静止电力设备。图11和图12是具有本发明示例性实施方案的电池100的机动车辆1100的示意图。如图11所示,车辆1100可以是混合动力机动车辆。内燃机(ICE)200与电动机发电机300相连接。电动牵引马达500配置为向车轮600提供能量。在一些实施方案中,牵引马达500可通过功率逆变器400从电池100或电动机发电机300接收电力。在一些实施例中,电动机发电机300可位于轮毂中并直接与牵引马达500相连接。在一些实施方案中,电动机发电机300可以直接或间接地连接到配置为向车轮600提供动力的变速器。在一些实施方案中,再生制动结合在车辆1100中,使得电动机发电机300也接收来自车轮600的电力。如图12所示,混合动力机动车辆1100可以包括其他部件,如配置用于控制电池100的高压电源电路700。高压电源电路700可以设置在电池100和逆变器400之间。混合动力机动车辆1100可以包括发电机800和功率分离装置900。功率分离装置900可配置为将来自内燃机200的电力分成两部分。电力的一部分可用于驱动车轮600,电力的另一部分可用于驱动发电机800以利用来自内燃机200的电力来发电,由发电机800产生的电力可存储在电池100中。

[0201] 如图11和图12所示,本发明发明的实施方案可用于电池100中。如图11和图12所

示,电池100可以是锂离子电池组。在其它实施方案中,电池100可以是其它电化学物质或多种电化学物质。参见Dhar等人的美国专利公开号2013/0244063《用于电动和混合动力电动车辆的混合动力电池系统》和Dasgupta等人的美国专利公开号2008/0111508《用于具有可变功率速率负载的能量存储装置》,两件专利公开的全部内容在此以引用的方式并入本文中。车辆1100可以是混合动力电动车辆或全电动车辆。

[0202] 图13描绘了由电池100供电的静止电力设备1000。设施1200可以是包括办公室、商业、工业、住宅建筑的任何类型的建筑物。在示例性实施方案中,储能架1300包括电池100。电池100可以是镍镉、镍-金属氢化物(NiMH)、镍锌、锌-空气、铅酸或其它电化学物质或多种电化学物质。储能架1300,如图所示13,可以连接到配电箱1350。可将用于设施1200的电力系统可连接到配电箱1350并由其供电。示例性的电力系统可包括电源插座、照明、加热、通风、空调系统。

[0203] 本发明发明的实施方案的纳米工程涂层20可以多种方式施加。图14、15、16和17示意性地示出了几种可选的施加方法。图14示出了使用原子层沉积(ALD)涂覆阴极活性材料、阳极活性材料或固态电解质材料表面的方法。如图14所示,所述方法包括以下步骤:(i)将表面30暴露于与表面30反应的前体蒸汽(A)中;(ii)表面30和前体蒸汽(A)之间的反应在表面30上产生第一层前体分子;(iii)改性表面30暴露于第二前体蒸汽(B);(iv)表面30和前体蒸汽(A)和(B)之间的反应产生第二层,所述第二层结合到第一层,并包含化合物 A_xB_y 、 A_x 或 B_y 。

[0204] 在本发明发明中,原子层沉积和分子层沉积是同义且可互换使用的。

[0205] 在一些实施方案中,通过分子层沉积施加纳米工程化涂层20(例如,具有有机骨架如铝甘油酯的涂层)。表面30可通过多种技术中的任何一种暴露于前体蒸汽(A)和(B)中,包括但不限于:将所述蒸汽加入到具有所述电解质的室中;搅拌材料以释放前体蒸汽(A)和/或(B);和/或搅拌电解质表面以产生前体蒸汽(A)和/或(B)。

[0206] 在某些实施方案中,原子层沉积优选地在流化床系统中进行。替代地或附加地,表面30可以保持静止并且前体蒸汽(A)和(B)可以被允许扩散到颗粒10的表面30之间的孔隙中。在一些实施方案中,表面30可以被激活,例如,用催化剂加热或处理以改善电解质表面和前体蒸汽之间的接触。原子层沉积通常在从室温至超过300°C的温度范围内和在足以确保令人满意的涂层同时提供良好的产量的沉积速率下进行。在其它实施方案中,原子层沉积可以在更高或更低的温度下进行,例如,低于室温(或70°F)或在300°C以上的温度。例如,原子层沉积对于聚合物颗粒可以在25°C至100°C的温度下进行,对于金属/合金颗粒可以在100°C至400°C的温度下进行。

[0207] 在另一实施方案中,除了前体A和/或B之外,表面30也可以暴露于前体蒸汽。例如,催化剂可以通过原子层沉积施加到表面30上。在其他实施方案中,催化剂可以通过另一沉积技术来施加,所述沉积技术包括但不限于本文所述的各种沉积技术。示例性的催化剂前体包括但不限于一种或多种金属纳米粒子,例如Au、Pd、Ni、Mn、Cu、Co、Fe、Pt、Ag、Ir、Rh或Ru或金属的组合。其它催化剂可以包括,例如PdO、NiO、Ni₂O₃、MnO、MnO₂、CuO、Cu₂O、FeO、Fe₃O₄、SnO₂。

[0208] 在另一实施方案中,原子层沉积可包括Reynold等人在美国专利8,955,761《锂离子电池及其制造方法》中公开的任何一种步骤,其全文以引用的方式并入本文中。在其它实

实施方案中,原子层沉积可以包括在表面30上沉积纳米工程化涂层20之前流化前体蒸汽(A)和/或(B)的步骤。Kelder等人的美国专利8,993,051《包覆特别是电池电极材料颗粒的颗粒的方法、使用这种方法获得的颗粒及包括该颗粒的电池》全文以引用的方式并入本文中,如同在此完全阐述一样。在其它替代的实施方案中,可以在固态中施加任何前体(例如A或B)。

[0209] 在另一实施方案中,重复引入第一和第二前体蒸汽(例如图14的A,B)的循环可将第二单层材料添加到表面30上。前体蒸汽可以在气相之前、期间或之后混合。

[0210] 用于原子层沉积的示例性优选涂层材料包括金属氧化物、自组装2D结构、过渡金属和铝。

[0211] 图15描绘了通过化学气相沉积将涂层20施加到表面30的方法。在该实施方案中,将化学气相沉积施加到表面30的晶片上。晶片暴露于挥发性前体50中且在表面30上发生反应或分解,从而在表面30上沉积纳米工程涂层20。图15描绘了可同时应用于单一电解质或多电解质的热壁热化学气相沉积操作。加热元件放置在腔室60的顶部和底部。加热激发前体50或使其与表面30接触。在其他实施方案中,纳米工程涂层20可以通过其它化学气相沉积技术(例如等离子辅助化学气相沉积)来施加。

[0212] 图16描绘了通过电子束沉积将涂层20施加到表面30的方法。将表面30和添加剂55置于真空室70中。添加剂55用电子束80进行轰击。添加剂55的原子被转换成气相并在表面30上沉淀。电子束80由附接到电源90的装置88分布。

[0213] 图17描绘了通过使用真空沉积(VD)在表面30上施加涂层20的方法。将纳米工程涂层20施加在高温真空室210中。将储存在贮存器230中的添加剂220供给到高温真空室210,其中添加剂220在表面30上蒸发和冷凝。阀240控制添加剂220流入室210中的流动,泵250控制室210中的真空压力。

[0214] 上述施加纳米工程涂层20的示例性方法中的任何一种均可单独使用,或与另一种方法相结合,将纳米工程涂层20施加到表面30。而表面30的一部分可涂覆有一定材料组合物的纳米工程涂层20,表面30的另一部分可涂覆有相同或不同材料组成的纳米工程涂层20。

[0215] 纳米工程涂层20在电解质表面的施加不限于本文所示或讨论的实施方案。在一些实施方案中,纳米工程涂层20可应用于电解质表面的图案化形成,提供具有高离子电导率的交替区域和高弹性或机械强度区域。用于一些实施方案的纳米工程涂层20的示例性材料选择包括POSS(多面体低聚倍半硅氧烷)结构、嵌段共聚物结构、在能量场或最小能量状态(例如玻璃自由能最低)下自组装的2D和3D结构。NEC可以随机地或周期性地分布在这些实施方案中。

[0216] 其它施加技术也可用于施加除本文所示或讨论的那些之外的纳米工程涂层。例如,在其它实施方案中,纳米工程涂层施加工艺可以包括激光沉积、等离子体沉积、射频溅射(例如具有LiPON涂层)、溶胶-凝胶(例如具有金属氧化物、自组装2D结构、过渡金属或铝涂层)、微乳液、连续离子层沉积、水沉积、机械融合、固态扩散、掺杂或其它反应。

[0217] 本发明的实施方案可以在包括固态电池的任何类型的电池中执行。电池可以具有不同的电化学物质,例如锌-汞氧化物、锌-铜氧化物,含氯化铵或氯化锌电解质的锌-锰氧化物、含碱性电解质的锌-锰氧化物、镉-汞氧化物、银-锌、银-镉、锂-碳、铅-酸、镍-镉、镍-锌、镍-铁、NiMH、锂化学物质(如锂-钴氧化物、磷酸铁锂、锂NMC)、燃料电池或银-金属氢

化物电池。应该强调的是,本发明发明的实施方案不限于这里具体描述的电池类型;本发明发明的实施方案可用于任何电池类型。

[0218] 例如,上述公开的纳米工程涂层20可应用于铅酸(铅-酸)电池。在典型的铅酸电池中,电极上的反应产生的是硫酸铅。充电中,硫酸铅在正极上转化为 PbO_2 ,在负极上转化为海绵状铅金属。

[0219] 所述的 PbO_2 和铅为良好的半导体,而硫酸铅为非导体。类似地,在负极侧, $PbSO_4$ 为非导体。产品充电时,Pb是良好的金属导体。当电极放电时,阳极上的 PbO_2 和阴极上的Pb转化为硫酸铅,电阻大大增加。由于可实现的功率依赖于电阻,所以电阻的任何增加都是不期望的。该问题在负极中通过添加导电添加剂而被部分地解决,所述导电添加剂在绝缘硫酸铅形成时保持低电阻。例如,可以将高表面积导电碳可添加到阳极混合物中。该添加完成了两个重要活动。利用巨大的表面积增加,有效的工作电流密度保持较低,从而使阴极电极极化最小化。此外,阴极混合物中碳的存在改善了在充电或放电期间混合物的有效电导率。碳的类型的选择很重要,须使添加剂不影响氢过电位。如果影响,则存在不期望的放气问题。作为推论,如果使用了正确的碳,则它可以推迟氢转变并使得气体转变最小化。在铅酸电池的负极工作电势下,碳被阴极保护,因此不会被腐蚀或消失。这在铅酸电池的功能方面具有很大的重要性。

[0220] 此外,硫酸铅和二氧化铅和铅金属的体积有有限的变化。由于硫酸铅的形成而增加的体积是铅酸电池的主要问题。体积改变在电极上产生应力,并促进电极的生长。由于硫酸铅仅微溶于酸介质中,所以生长变得有些持久。在每次充放电循环中,将硫酸铅向二氧化铅和铅金属的转化被认为可逆的。由于效率问题,随着电池老化,转化过程变得越来越不可逆。该生长不能通过正常的电池操作而逆转。

[0221] 硫酸铅生长的另一结果是电极电阻的增加。集电器和活性材料之间的粘附由于硫酸铅的存在而减弱。内应力折弯了网格/活性材料界面,导致潜在的分层。随着基底与活性材料之间的粘附变弱,电解液进入裂缝并开始侵蚀基底,导致硫酸铅生长。一旦发生这种情况,电阻就继续增加。

[0222] 随着汽车行业的需求越来越大,低成本电池需求增加,寻找其它减小模块/电池电阻的方法至关重要。阳极的电阻似乎解决问题的必然选择。除了阳极侧,在阴极侧的电极采用类似的技术不能很好地工作。这主要是由于阳极工作的电势。此外,在约60-70%的电荷输入之后,阳极化学的热力学指示出伴随活性物质充电的氧气放出。在该阳极电势下和伴随初生氧气的转变,当碳将被氧化时,添加碳以降低电阻不起作用。任何其它提高阳极电导率的添加剂可能由于电势以及强烈的酸性环境而失效。

[0223] 解决这些问题的一种方法是使用原子层沉积技术来涂覆碳颗粒,使得颗粒赋予混合物导电性而不会在其面对的阳极电势处被氧化或分解。

[0224] 与所公开的实施方案一致,活性材料可被设计成根据其在电池组内的位置和几何形状来促进它们的功能。可以构建在电极中的功能包括:针对电极功能(例如较慢/较快的反应速率)定制的化学组分、根据地球引力场具有梯度的电极重量、允许在电极堆的中心和角落处以不同反应速率进行补偿的电极孔隙梯度。

[0225] 此外,由于自动行业对更强大、低成本电池的需求增加,亟须寻找方法以使硫酸铅保持尽可能低的生长,从而实现高功率容量。从成本的角度看,目前铅酸电池系统是启停技

术应用的最可行的选择。

[0226] 电极生长、活性材料的腐蚀、基底的腐蚀、添加剂的腐蚀等，也存在于其它可再充电电池系统和某些燃料电池中。在这些系统中使用的许多活性材料经受了体积变化，或被所暴露的环境侵蚀，或被反应的产品所腐蚀。例如，用于镍金属氢化物电池的金属氢化物电极或用于镍锌或锌空气电池的锌电极，或Ni-Fe电池中所用的铁电极都发生了腐蚀以及渐变不可逆的体积变化。氢化物电极的爆裂、氢化物合金中钴和铝的腐蚀以及基底与活性材料之间结合的断裂是存在于镍金属氢化物电池中的几种失效机理。类似地，“形状变化”和不可逆生长导致了镍锌和锌空气电池的失效。铁电极的腐蚀、铁电极浸出的污染物导致的正电极析气和中毒是Ni-Fe电池中值得关注的问题。所有镍基正极也会发生体积变化和后续的软短路和活性物质脱落。在所有这些系统中，在正电极中引入碳添加剂也很难提高电导率并减少腐蚀，因为碳在这些正电极的工作电势下被氧化。基于碱性或酸性聚合物电解质的燃料电池也具有类似的氧化问题。在这些情况下，碳用于增强导电性，增加表面积，并提供分配反应物气体的手段。在碱性燃料电池的情况下，即使在阴极，碳也不是需要的。尽管在阴极电势碳被认为是稳定的，氧还原产生了过氧化物离子，与碳添加剂及其基底反应，破坏了它们的稳定性。

[0227] 与所公开的实施方案一致，ALD/MLD技术可用于使用保持基本电流产生反应完整且同时包含形成、生长和腐蚀的材料（例如，纳米工程涂层材料）来涂覆正极和负极活性材料。由ALD和MLD生产的膜非常薄并且具有足够量的纳米孔，以保持反应进行同时保护活性材料。例如，原子层沉积技术可用于涂覆碳颗粒，使得颗粒将赋予所述混合物导电性，而不会在它们面对的阳极电位处被氧化或分解。

[0228] 与所公开的实施方案一致，活性材料可以涂覆有保护层以促进其功能，同时保持活性材料的生长可能性。已经证明ALD/MLD涂层能够有效地防止/延迟锂电池中的SEI层形成而不影响性能。ALD/MLD涂层也可应用于其它电池，包括大多数商用可充电电池系统，例如铅酸电池和镍氢电池。

[0229] 对铅酸电池（或其他电池）进行涂覆，选择合适的前体，有效地将ALD涂层涂覆在电池系统（例如铅酸电池系统）的正极和负极活性材料上。

[0230] 与所公开的实施方案一致，可以用不同的涂层来构建电极，使用不会过度增加电极材料的成本而保持功能的新技术。

[0231] 本发明人面临着用保护层减少活性材料的过度生长并评价其在电池内部的实际情况下的有效性的计划。为了解决上述问题，公开的实施方案将纳米工程涂层应用于活性材料基本上减少了负极活性材料的整体电阻并导致向所述负极活性材料中大量添加导电添加剂。这有助于实现更高的比功率值。所公开的实施方案的优点可包括电极电阻较低、热量均匀和化学反应速率均匀/排气过程整体分布和实现较高比功率值。还可以提高循环寿命。

[0232] 在一些现有的电池中，涂层可以施加到负电极上。对于正电极，已经使用纳米碳添加剂和单壁和多壁纳米碳添加剂。然而，这些添加剂昂贵，并且其寿命有待提高。与所公开的实施方案一致，可以在铅酸电池（和其它电池）的活性材料中以及添加剂中施加低成本的保护性涂层。

[0233] 与所公开的实施方案一致，在铅酸电池中，可使用原子层沉积（ALD）在碳颗粒上沉

积抗氧化涂层。ALD涂层是开发用于在各种用途的表面上提供涂层的最新技术之一。该技术可用于涂覆电池(例如,铅酸电池、锂离子电池和任何其他合适的电池)活性材料,实现了电池性能和循环寿命的显著改善。这些涂层还可以在热失控情况中提供一定程度的保护。这一技术更显著的是涂层仅在0.1微米以下,通常在纳米尺度下。

[0234] 所公开的实施方案的一些优点包括降低正极活性材料(PAM)和负极活性材料(NAM)的电阻,降低模块的整体电阻,提高了比功率,提高了循环寿命。

[0235] 图18示出了相对于其它技术的原子层沉积。如图18所示,原子层沉积和分子层沉积使用尺寸范围为约0.05微米至约500微米的颗粒,并且可以产生厚度范围为约0.001微米至约0.1微米的膜。化学气相沉积技术可使用尺寸范围为约1微米至约80微米的颗粒,并且可以产生厚度范围为约0.1微米至约10微米的膜。其它技术,例如锅包衣法、鼓式涂布机、流化床包衣、喷雾干燥、溶剂蒸发、凝聚可使用尺寸范围为约80微米至约10000微米的颗粒,并且可以产生厚度范围为约5微米至约10000微米的膜。在图18中所示的范围仅是示意性的和说明性的,而不是精确的比例。

[0236] ALD是一种具有亚纳米控制涂层厚度的气相沉积技术。通过重复沉积工艺,可以根据需要构建较厚的涂层。这些涂层对诸如氢、锂、铅酸等离子的传输是可渗透的,但不允许较大的离子。这对防止不需要的副反应发生很重要。所公开的实施方案可包括用ALD涂层涂覆碳颗粒并使用ALD涂覆的碳颗粒作为正极活性材料(PAM)混合物的添加剂。碳的添加将改善混合物的总电导率,由于涂层,电极电势和氧气转化导致的碳的氧化将不再发生。PAM/溶液界面将仅有电极表面上的ALD涂层,腐蚀将不再发生。

[0237] 与所公开的实施方案一致,ALD/MLD涂层可以以离散的簇或连续的膜的形式涂覆,取决于是否需要接近溶液中的其他离子。簇之间的开放区域的控制可以由簇的大小来控制。换言之,涂层在活性材料上起纳米过滤器的作用,但仍能到达反应位点。在PAM氧分子上的碳颗粒上的ALD涂层比簇孔大得多的情况下,碳基底将不会被氧化,而其它电化学反应仍将被允许进行。

[0238] 本发明人对ALD涂层进行了试验。测试结果表明,使用ALD涂层,电池具有增强的循环寿命和降低的电阻。此外,在具有ALD涂层的电池中,抑制了相变,并且阻碍或抑制了胶凝或凝胶化。当在混合物中存在过量的水和热量时,在电池中发生凝胶化。混合物变成不流动的凝胶。凝胶可以堵塞电池制造设备内部管道。堵塞的管道需要清理或更换。通过对电池涂覆活性材料和/或固态电解质,可以抑制凝胶化问题。图10C中所示的测试结果表明ALD涂层可以防止或减少凝胶化。

[0239] 本发明发明的一个方面涉及从NMC颗粒表面去除LiOH物质。本发明发明的另一方面还涉及控制颗粒表面和粘合剂添加剂(如PVDF或PTFE)之间的相互作用。本发明发明进一步的一个方面涉及控制表面酸度或碱度或pH。本发明发明进一步包括一方面涉及特定溶剂(如水或NMP),或特定粘合剂添加剂(如PVDF或PTFE)。所公开的ALD涂层对于Ni含量大于Ni、Mn、Co、Al和其它过渡金属总含量50%的材料尤其重要。

[0240] 本发明发明的一个方面以某种顺序、某种组合涉及一用于控制水吸附吸水或吸附或减少吸附或吸附的层,一针对活性材料结构稳定性的层,一提供用于掺杂其它层的原子的层,一提供用于掺杂所述活性材料的原子的层,和/或一用于减少电解质氧化或控制电解质分解和SEI形成的层。

[0241] 本发明发明的一个方面涉及在针穿、短路、压碎、高压、过充电等情况下增强的电池热稳定性。通过涂覆阳极、阴极、固态电解质、其某些组合或全部,可提高电池热稳定性;本发明发明适用于支持各种电力系统的电池,例如,机动车辆、储能设施、电网存储和稳定、可再生能源、便携式电子装置、医疗装置等等。本发明发明中使用的“机动车辆”包括但不限于完全或部分供电的车辆。本发明的实施方案改进了比功率性能,为铅酸电池(涂覆有纳米工程涂层)用于机动车辆、混合动力电动汽车或插接式混合电动汽车提供了路径。

[0242] 表面涂层和高通量气相沉积方法有助于以高效率 and 低成本为全固态二次电池生产包含稳定基底的定制组合物。气相沉积技术的实例可包括化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、原子层沉积(ALD)、分子层沉积(MLD)、气相外延(VPE),原子层化学气相沉积(ALCVD)、离子注入或类似的技术。在这些的每一个中,通过将移动粉末或基底暴露于反应前体而形成涂层,所述反应前体在气相(例如在CVD的情况下)或在基底表面(例如在ALD和MLD中)中发生反应。这些过程可通过并入等离子体、脉冲或非脉冲激光、RF能量以及电弧或类似的放电技术来增强,以进一步使涂层/封装过程与基底相容。

[0243] 固态电解质(SSE)层可以使用不同组成的SSE基底来生产,这些SSE基底最初具有足够的离子电导率(在 10^{-4} - 10^{-2} Scm $^{-1}$ 的量级)以潜在地允许包含这些材料的固态二次电池呈现出具有与液体电解质组成的系统性能相当的初始性质。硫化物基、磷化物基或磷酸盐基锂导电体系(例如Li₂S-P₂S₅、Li₂S-GeS₂-P₂S₅、Li₃P、LATP(磷酸铝钛锂)和LiPON,含有和不含掺杂剂,如Sn、Ta、Zr、La、Ge、Ba、Bi、Nb等),离子导电聚合物(例如基于聚环氧乙烷或硫醇盐材料),LiSCON和NaSICON型材料,和/或石榴石,和/或LiPON,Li-NaSICON,和/或钙钛矿,和/或NaSICON结构电解质(如LATP),Na β 氧化铝,LLZO,乃至离子导电氧化物和氧氟化物(如钛酸镧锂、钽酸镧锂或锆酸镧锂、锂化和非锂化的铋或铌的氧化物和氧氟化物等),锂化的和非锂化的钛酸钡以及具有高介电强度的其它公知材料、类似材料及其组合物和衍生物,都可以适用于本发明中的SSE基底。这些系统在美国专利9,903,707和美国申请13/424,017中描述,其全部内容在此引入作为参考。这些材料也可以在电极制造之前与阳极和阴极材料结合(使用常规混合或各种研磨技术)或以其它方式用作固态、液体电解质或混合固液电解质电池的所有组件的导电添加剂。

[0244] 上述材料或组合物的子集也可以使用气相沉积技术(例如掺杂的和未掺杂的LiPON、LLTO、LATP、BTO、Bi₂O₃、LiNbO₃和其他)如CVD、PVD以及最不常见的ALD来沉积,其是引入固体电解质材料作为电极和电解质(液体、固体、混合液体-固体或半固体玻璃状或聚合物)界面之间的相容性涂层的优点的途径。此类涂层和材料的示例在美国专利申请13/651,043和美国专利申请8,735,003中描述,其全部内容在此引入作为参考。在如ALD和MLD的气相沉积工艺中,颗粒以顺序的方式与两种或多种不同的反应物接触,所述反应物接触步骤可以优先为自限制性的或非自限制性的、自终止性的或非自终止性的,或在设计为促进或防止其限制或非限制性的条件下操作。此外,任何两个顺序的自限制反应可以在不同的温度下最有效地发生,这将需要在循环步骤之间加热或冷却任何合适的反应器,以便容纳每个步骤并由此捕获该效率值。为了最终使用气相沉积技术以最低成本制造涂层和涂覆材料,人们通常认为,提供一种保持对气相沉积前体控制的基底基底传输方式的高产量系统,将提供每单位生产材料的最低成本。相对于最多为待涂覆的每个基底提供再循环装置并采用基于时间的处理步骤的间歇系统的“时间性”技术,此类系统被越来越多地称为“空

间性”技术。与时间性ALD工艺相比,空间性ALD是采用完全不同的顺序的一种技术。适用于颗粒上的空间性ALD和用于移动片材、箔、膜或网的辊对辊系统的示例性处理方法和装置,在美国专利申请13/169,452、11/446,077和12/993,562以及美国专利7,413,982中描述,其全部内容在此引入作为参考

[0245] 为了使固态储能系统与基于商用液体电解质的储能系统相比具有成本竞争力,这种材料在普通设备中的可制造性和可加工性是所期望的。因此,重要的是允许在如干燥室之类的简单湿控环境中进行子部件和/或装置的制造,而不是在如手套箱之类的氧湿控制环境。在湿敏和/或氧敏基底上的封装涂层可以提供用于这种制造性的手段,可使所述材料在传统的加工设备中“准备就绪”。美国专利申请14/471,421中描述了一种利用ALD来稳定预制SSE层和预制电极之间的界面的方法,这是美国申请13/424,017中描述的与SSE材料对接的阴极粉末的ALD涂覆方法的替换方法。然而,这些教导都没有达到在形成这样的块体SSE层之前能够安全或可靠地处理SSE颗粒材料或者能够混合那些材料的目的,那些材料旨在与电极层中的电活性粉末均匀地共存或共混。应用于美国申请14/471,421的ALD屏障优先抛光以确保电解质层与电极层之间的直接接触,这些ALD过程似乎主要为在这些界面处填充空隙空间的目的,而不是作为一个用于保护界面的物化屏障膜直接彼此接触。此外,本发明提供了相对于美国专利申请13/424,017的教导的出乎意料的结果,其中,将10个 Al_2O_3 ALD循环应用于所述电活化阴极颗粒的界面开始在固态电池中引起性能降低。相反,使用本发明净界面,包括总数为超过10有时20-40的ALD循环总数的仍然能够相对于原始电极和SSE粉体和它们的界面提供提高的性能改进。作为示例,图24示出了如何在NCA和LPS SSE粉体的界面在4.2V和4.V顶部电荷处~15次ALD循环相对于在相同电池配置中的相同电压的原始材料,表现出近似10倍的容量增加。根据生长速率和ALD条件,该界面层的厚度可以为7.5nm以上。这也不同于美国专利8,993,051的教导,其中显示了>2nm使用液体电解质的常规锂离子电池的 Al_2O_3 ALD膜开始降低性能。

[0246] 包封或钝化的SSE材料适用于在锂离子电池制造中使用基于浆料的涂覆传统方法,将降低制造固态电池的成本和复杂性。直到现在为止,没有开发或证明可以提供这种密封涂层离子传导SSE材料这样的稳定性,以使其适用于常规干室中的工艺,甚至作为在其它领域中用作基于硫化物的基质材料上的阻隔膜的涂层。作为例子,美国专利7,833,437教导了如何使用ALD方法来包覆ZnS基电致发光磷光体材料以使它们不渗透氧和水分,但需要几十纳米的涂层,倾向于太厚且不导电,使得所述涂层厚度不适合用在SSE材料上。

[0247] 使用固态合成技术(例如在合适的条件下以适当的化学计量对 Li_2S_2 、 P_2S_5 和 GeS_2 前体粉末进行热处理)制备的许多常规SSE材料倾向于在直径为10-250 μm 的尺寸范围内,采用进一步的后处理技术(例如球磨和其他常见方法)减少SSE材料的尺寸,有时从0.5-20 μm ,有时最大直径减小到5 μm 。然而,SSE粒子可通过自下而上的合成方法而制得更小,例如,通过对美国专利7,211,236中描述的旨在生产无氧材料如硫化物的火焰喷涂工艺的改进,或优选地通过一种至少部分地结合了美国专利7,081,267中所述的等离子喷涂工艺的方法,或类似的工艺;本发明的包封工艺可以直接在使用美国专利13/169,452中描述的装置生产此类SSE颗粒后直接在线进行。更一般地,根据本发明包封的颗粒可以是使用已知的离子导电颗粒制造工艺产生的任何类型。本发明的封装方法可以作为集成制造方法的一部分来执行,该集成制造工艺包括直接或间接地通过本发明的涂覆方法产生颗粒的制造步骤。最终,

由于封装的SSE材料通常被用作插入在阳极和阴极之间的块体SSE层的一部分,以及作为电活化材料粘合剂、导电添加剂或其它材料的均质共混物的形式,应理解,本文所述的包封的SSE材料,当在块体电解质层中、紧邻阳极或阴极层但不在界面处的电解质层部分中、与电解质和每个电极接触的实际界面中、与电活性粉末混合的SSE材料中、与电极及其相应的集电器接合的一层SSE材料中、或其中封装的SSE将向所生产的装置提供价值的任何其他有用位置中使用时,可以具有不同的涂层组成或厚度。举例来说,当使用具有或不具有ALD涂层、平均直径为 $5\mu\text{m}$ 、具有相对窄的尺寸分布的阴极颗粒,例如可能在一个专为高能量密度而设计的电池中找到,与使用等离子喷涂方法衍生的ALD包封的 100nm SSE粉末配对的该材料的均匀混合物可以提供比包封的 $5\mu\text{m}$ SSE粉末更好的均匀分布和间隙空间积聚。在其它情况下,可能需要火焰或等离子喷涂衍生的 $50\text{-}500\text{nm}$ 电活性颗粒,例如为高功率应用而设计的电池,并且当与 $20\text{-}30\mu\text{m}$ 包封的SSE粉末配对时,均化这些颗粒可能大体上更容易。

[0248] 最佳ALD厚度和每种包封物质的组成在不同的情况下被确定为实质上不同。一种适用于这种均质的方法和设备是在美国专利7,658,340和美国专利申请13/651,977中描述的流化床反应器,进一步利用振动搅拌或微喷射结合以加速均质化,见美国专利8,439,283。所示的热处理在美国专利申请13/424,017教导对于SSE基底材料和ALD涂覆的阴极颗粒是有利的,能够也应用于这些干燥均质化步骤。SSE材料和ALD涂覆的电活化材料可以在惰性或还原气氛中进行热处理,在 $200^{\circ}\text{C}\text{-}600^{\circ}\text{C}$,优选 $300^{\circ}\text{C}\text{-}550^{\circ}\text{C}$,持续一段时间,例如1-24小时,以获得所需的性质(典型的均匀度、电导率、界面组合物、涂层/基底物质的扩散形成固体、玻璃状固体或其它伪-固溶体、材料的硫化、微晶尺寸的改性,或其它被理解为有利于固态电池性能的现象。

[0249] 包覆与阴极粉末共同定位的SSE粉末的所述ALD涂层可得益于 TiO_2 、 TiN 、 Ti_3N_4 、氮氧化物、 TiC 等中发现的 Ti^{3+} 或 Ti^{4+} 基ALD涂层,以及硫的协同结合,形成硫化钛或磷化钛相。类似地,由于锆在固态电池中存在阴极材料时的潜在的稳定性可较高,含 GeO_2 的ALD涂层对于阴极材料是特别有利。几乎整个周期表可以使用ALD沉积,这些是可以认为许多阳离子中的两种在SSE材料中是有用的,不限制任何其它合适材料的适用性。

[0250] 本发明的一个特征依赖于在SSE颗粒或SSE表面的沉积受控量的材料的能力,其中所述涂层材料的典型电导率已知不足以用作电解质材料,例如具有电导率小于 $1 \times 10^{-6}\text{Scm}^{-1}$ 的那些。这是从增加厚度的ALD涂层所提供的典型增加的保护性益处而得到的,并且类似的,厚度的增加,所述基底在其预期作用中使用性的典型降低。本发明还进一步使得SSE材料在层中可以是溶剂可浇注的,通过利用具有不同涂层性质的涂覆的SSE材料,对多个层的组成进行定制,从而当这些多个层在观察到集合体(例如空气保护层,用于浇铸的牺牲层,以及用于改善电池性能和多倍的界面层)时产生梯度。类似地,如果材料是使用喷雾干燥法,等离子喷涂工艺等直接沉积在移动基底上的气相,下游沉积的材料可以具有不同于在上游沉积的组合物或性质的集合。

[0251] 在这种初步颗粒制造步骤中制备的任何颗粒都可以使用方便的连续流动工艺在颗粒生产过程中直接生产,可通过计量阀(旋转气锁或累死我)输送到称重配料系统中),然后进入本发明所述的过程中。

[0252] 分子层沉积(MLD)工艺以类似的方式进行,可用于涂覆有机或无机-有机杂化涂层。MLD方法的例子描述于,例如,美国专利8,124,179中,其全部内容在此引入作为参考。

[0253] ALD和MLD技术允许在每个反应周期中沉积约0.1至5埃的涂层,从而提供了一种对涂层厚度进行极细控制的方法。通过重复反应顺序以顺序沉积涂覆材料的附加层直至达到所需涂层厚度,可以制备更厚的涂层。

[0254] 在气相沉积过程中的反应条件如ALD和MLD主要用于满足三个标准。第一标准是试剂在反应条件下是气态的。因此,选择温度和压力条件使得当反应前体与各反应步骤中的粉末接触时反应物挥发。第二标准是反应条件中的一种,特别是温度,选择反应前体和颗粒表面以商业合理的速率发生期望的反应。第三标准是从化学观点和从物理观点来看基底是热稳定的。除了在所述过程的早期阶段,与所述反应前体中的一种在表面官能团上有可能的反应外,基底在工艺温度下不应降解或反应。类似地,基底在工艺温度下不应熔化或软化,从而保持基底的物理几何形状,特别是孔隙结构。反应通常在约270-1000K,优选在290-450K的温度下进行。

[0255] 在反应前体的连续加料之间,颗粒可以经受足以除去反应产物和未反应的试剂的条件。例如,在每次反应步骤后,通过使颗粒经受高真空来完成,如约 10^{-5} 托或更高。实现的另一种方法,更容易适用于工业应用,在反应步骤之间用惰性吹扫气体吹扫粒子。当颗粒从一个反应器输送到下一个反应器时,可以进行惰性气体的吹扫。在真空下或不在真空下,致密和稀疏相的技术,已知适合于各种工业上相关的颗粒的气动输送,这些颗粒将通过本文所述的功能化过程进行良好处理。

[0256] 起始粉体可以是在沉积反应条件下化学和热稳定的任何材料。通过“化学”稳定,意味着粉末颗粒在沉积过程中不发生任何不期望的化学反应,而不是在一些情况下与所施加的涂层结合。通过“热”稳定,意味着该粉体在沉积反应的条件不熔化,升华,挥发,降解或改变其物理状态。

[0257] 所施加的涂层可以薄至约1埃(对应于约1个ALD循环),厚度为100nm或以上。优选的厚度范围为2埃至约25nm。

[0258] 全固态锂离子电池(1913)和ALD涂覆全固态锂离子电池(1915)如图19所示。全固态锂离子电池(1913)包括阳极复合层(1901),阳极复合层包括阳极活性材料(1905),导电添加剂(1906),以及与阳极集电器(1904)接触的固体电解质(1907)。类似地,阴极复合层(1903)包括阴极活性材料(1908),导电添加剂(1906)的组合和与阴极集电器(1909)接触的固体电解质(1907)。两层,阳极复合层(1901),阴极复合层(1903),由固体电解质层(1902)隔开,该固体电解质层可以完全由固体电解质(1907)组成。固体电解质(1907)可由一种固体电解质材料或多种材料组成,例如,作为固体电解质材料的ALD涂层涂覆到不同的固体电解质材料上,或两层固体电解质材料,或涂覆的电解质(例如,涂覆有陶瓷,电解质,导电材料),或固体电解质材料的组合(例如,两种不同的固体电解质-一种与阳极接触,一种与阴极接触,每一种都可选地在其上具有不同的ALD涂层)。

[0259] 如图19所示,全固态锂离子电池(1913)通过原子层沉积(1914)工艺可转变为ALD涂覆全固态锂离子电池(1915),其中使用原子层沉积来包覆阳极活性材料的颗粒(1905),导电添加剂(1906),固体电解质(1907),和/或阴极活性材料(1908)。在一些实施方案中,阳极活性材料(1905)具有阳极ALD涂层(1910),导电添加剂(1906)具有导电添加剂ALD涂层,固体电解质(1907)具有固体电解质ALD涂层,阴极活性材料(1908)具有阴极ALD涂层(1910)。在一些实施方案中,阳极活性材料(1905),导电添加剂(1906),固体电解质(1907)

和阴极活性材料(1908)具有相同的涂层,其中阳极ALD涂层(1910),导电添加剂ALD涂层,固体电解质ALD涂层(1911)和阴极ALD涂层(1912)是由ALD施加的相同材料(但可以是不同的层/厚度)。在另一个实施方案中,阳极ALD涂层(1910),导电添加剂ALD涂层,固体电解质ALD涂层(1911),阴极ALD涂层(1912)为不同的涂层(不同厚度)。

[0260] 阳极活性材料(1905)的比例:导电添加剂(1906):固体电解质(1907)和阴极活性材料(1908):导电添加剂(1906):固体电解质(1907)可以根据电池的期望性能而广泛地进行。类似于常规液体电解质电池的电极,固态电极可以是由活性材料(AM),导电添加剂(CA),电解质制成的复合材料。活性材料,例如用于阴极的 LiCoO_2 和/或用于阳极的石墨,在充电和放电过程中存储锂移动通过电池。导电添加剂,通常是碳材料如乙炔黑或碳纳米管,作用为确保通过电极到集电器的电子传输快速的手段。电极内需要电解质,以确保离子作为整体快速进出电极。然而,固态电池不同于液体电解质电池,固态电池利用固体电解质作为隔板和电解质,其简化了与液体电解质电池相比需要电极之间的聚合物基隔板的系统。此外,由于所述固体电解质起到所述隔板的作用,所以固体电解质与电极紧密接触起到了离子传导的不中断的路径。此外,由于固体电解质对电极的物理分离,任一电极处的反应不会间接引起另一电极处的问题,例如利用含有Mn的阴极材料的电池,发现通过液体电解质的间接接触在石墨基阳极处引起寄生损耗。

[0261] 固态电池的另一重要益处是构建无阳极复合或块体锂金属箔作为阳极形成“无锂”锂电池。在无锂电池中,电池被构造成使得在第一充电周期期间,在固体电解质和薄膜集电器之间电镀金属锂。虽然该设计遵循能够高能量密度的锂金属电池的概念。当不存在过量的Li时,这种电池更安全,如果收缩时会导致危险的状况。该设计导致在阴极中高负载活性材料产生了能量密度的显著改善,对集电器和隔板进行事实上消除,并具有较高的封装效率。

[0262] 从一开始设计电池,为了保持最高可能的能量密度,必须确保活性材料的最高相对重量。理想地,电池仅包括100%活性材料的阴极和100%活性材料的阳极。然而,由于活性材料典型地设计成用于锂存储而不是离子/电子传导,期望产生具有导电添加剂和固体电解质的复合电极,以通过较快的电子/离子传导来确保目标性能指标。而导电体添加剂和固体电解质的过量比例可用于提高具有较快电子/离子传输的粉末密度,从而可以减小电极内的活性材料的相对比例,从而降低了电池的最高能量密度。

[0263] 活性材料:固体电解质:导电添加剂的比例可以广泛,优选为约5:30:3到约80:10:10,或约1:30:3到约95:3:2,用于阳极和阴极复合材料,如果采用ALD涂覆的SSE阴极活性材料,或高达97:3:0。在一种情况下,可具有具有锂阳极的锂电池。在另一种情况下,可具有无锂电池,其中初始循环沉积锂以供以后循环。在一些实施方案中,原始活性材料粉末和/或涂覆的活性材料的粉末用于带有制备用于固体电解质材料的前体的浆料,通过浆料喷雾热解系统运行。换句话说,可以产生复合材料,然后施加最终的保护涂层,而不是混合成品颗粒。

[0264] 在本文所述的电池的一些实施方案中,复合阴极可包括高电压锂锰镍氧化物尖晶石(例如 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO))在平均电压为4.7V在3.5-5.0V之间循环时具有 147Ahkg^{-1} 的最大容量,基于LMNO的锂电池的最大能量密度为 690Whkg^{-1} 。在一些实施方案中,所述复合阴极进一步包括硫基(例如, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (LSPS)),其离子电导率高达 10^{-2}Scm^{-1} ,以及导电添加

剂(例如, SuperC65),其在液体电解质电池中与LMNO表现出良好的结果。LMNO具有 4.45gcm^{-3} 的理论密度,从所述理论密度,可以从先前类似材料的演示中获得估计可实现的 3.4gcm^{-3} 的球团密度。假设完全填充LSPS在球团中的剩余孔隙具有密度 2.25gcm^{-3} ,可以得到LMNO和LSPS的重量比87:13。对于固态复合电池,理论能量密度的82%可以实现如下:

$$[0265] \quad 0.87 \times 0.99 \times 0.95 \div 1.09 = 82\%$$

[0266] 其中0.95是来自袋电池中经常实现的填充效率,0.99是来自CA的1wt%,以及1.09是来自相对于电池阴极、电解质和阳极层的总厚度为 $110\mu\text{m}$ 的 $9\mu\text{m}$ LSPS电解质。结果,将固态锂电池的能量密度预测为为 565Whkg^{-1} 来自:

$$[0267] \quad 690\text{Whkg}^{-1} \times 82\% = 565\text{Whkg}^{-1}$$

[0268] 由于LMNO在高倍率下保持其 147Ah kg^{-1} 高容量,利用名义上的循环倍率2C/2C进行充放电,将全固态锂离子电池的最小功率密度计算为 1kW kg^{-1} :

$$[0269] \quad 565\text{Wh kg}^{-1} \times 2\text{C h}^{-1} = 1130\text{W kg}^{-1}$$

[0270] 表1示出了所提出的全固态锂离子电池的一个实例和现有技术的锂离子电池的一个实例之间的比较。现有技术的锂离子电池含有多种非活性材料,如多孔聚合物隔板,金属箔集电器以及不利于储能的包装和安全装置。这些非活性组件占电池单元总重量的37%(见表1)。此外,每个电极含有高达12.5%的聚合物粘合剂,这使得最高可实现的能量密度甚至更低。本文所述的固态复合电池将允许使用薄膜形式的电解质和集电器,消除大部分的非活性重量。此外,由于固体结构进一步实现了本文所述全固态状态的可实现的能量密度,所述固态复合电极设计和高填充效率允许的电极中的活性材料的高载量。

[0271] 表1:对所提出的全固态电池和Argonne国家实验室描述的现有技术的电池进行比较。

电池组件	重量百分比(%)	
	液体 SOA	全固态复合电池
复合阴极	41	90
复合阳极	16	<1
[0272] 隔板	2	0
电解质	18	<5
铝电流集流器	2	<0.2
铜电流集流器	4	<0.2
包括安全的其他组件	17	5
总重量	100	100

[0273] 提供以下实施例以说明适用于制备本发明的组合物的涂层工艺。这些实施例不旨在限制本发明的范围。除非另有说明,所有份数和百分数均以重量计。

[0274] 工作实例

[0275] 实施例1-材料处理

[0276] 材料的ALD涂层:10g原始SE(LPS, NEI公司)样品在Ar气氛下装入标准不锈钢流化床反应器中,连接到气动涂层PCR反应器进行ALD。用于概念的目的,使用流化床系统代替高通量系统来ALD涂覆少量的SE粉末。将样品置于最小流化条件下,其中将 100seem 的 N_2 用于整个ALD工艺。ALD在 150°C 进行,以防止SE在ALD过程中进行任何额外的热处理和反应性。由于SE和用于 Al_2O_3 的前驱物TMA/ H_2O 和 TiO_2 的前驱物 $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 的潜在反应性,使用定时时间

表来分别施加Al₂O₃和TiO₂的4,8和20层。对于Al₂O₃涂层,将TMA施加15分钟,H₂O为7.5分钟,在这之间施加真空吹扫步骤10分钟。对TiO₂涂层,将TiCl₄施加10分钟,H₂O₂为20分钟,在这之间施加真空吹扫步骤15分钟

[0277] 电极样品1的ALD涂覆:1.5kg锂镍锰氧化物(LMNO)粉末(SP-10,NEI公司)经PCT高通量反应器进行处理,生产出250g 2、4和8循环Al₂O₃涂覆材料样品批料。在该高通量过程中,三甲基铝(TMA)用作前体A以及去离子水(H₂O)用作第二前体(前体B)。每种前体依次使用所述PCT专利的半连续反应器系统施加,根据使用颗粒的比表面积和待处理的量来确定的合适的量。类似地,使用四氯化钛(TiCl₄)作为前体A过氧化氢(H₂O₂)作为前体B生成2、4和8循环TiO₂ ALD涂覆的LMNO样品。所有样品在真空烘箱中在120°C干燥之前,在空气中进行处理,然后移入氩气填充的手套箱中进行后续处理。

[0278] 电极材料2的ALD涂覆:1kg原始锂镍钴铝氧化物(NCA)粉体(NCA-7150,Toda America)经PCT高通量反应器进行处理,生产出250g 2、4、6、7循环Al₂O₃涂覆材料样品。类似地,使用四氯化钛(TiCl₄)作为前体A和过氧化氢(H₂O₂)作为前体B生产2、4和8循环TiO₂ ALD涂覆的NCA样品。所有样品在真空烘箱中在120°C干燥之前,在空气中进行处理,然后移入氩气填充的手套箱中进行后续处理。

[0279] 实施例2-材料表征

[0280] SE材料的电导率:将200mg SE粉末以8吨冷压形成电解质丸粒,采用聚四氟乙烯(PTFE)冲模(Φ=0.5)以及用于造粒的钛金属棒和用于工作和反电极的集电器。然后将锂箔(MTI,0.25mm厚)连接到电解质的两侧,并固定电池结构。电化学阻抗分析(EIS)使用Solartron1280阻抗分析仪,频率范围为1MHz到2Hz,AC幅度为10mV。在充满Ar气的手套箱中进行所有的按压和测试操作。

[0281] SE材料的循环伏安法:将200mg SE粉体8吨冷压形成电解质丸粒,采用聚四氟乙烯(PTFE)冲模(Φ=0.5)以及用于造粒的钛金属棒和用于工作和反电极的集电器。然后将锂箔(MTI,0.25mm厚)连接到电解质一侧,循环伏安测试在Solartron1280进行,使用截止电压-0.5V和0.5V以扫描速率为1mV/s进行5个周期。在Ar气填充的手套箱中进行所有按压和测试操作。

[0282] SE材料的空气/水分稳定性:将1g SE装入Ar-填充的手套箱中的小流化床反应器中,并与带有残气分析仪(RGA)的PCR反应器相连(Vision 2000-P,MKS仪器)。在测试之前小心地从系统中移除所有的大气条件,以使进入反应器中的任何非预期的空气/水分最小化。一旦满足足够的真空条件,将反应器置于真空下5分钟以除去Ar气。在吹扫之后,通过以流速相当于5托的压力睁开施加干燥的压缩空气而蒸发的H₂O以变化的压力施加,将反应器暴露于空气/水分中。

[0283] 电化学电池制造和测试:复合阴极是以LMNO粉末或NCA粉末作为活性材料(AM),用于快速锂离子传导的固体电解质(SE),以及作为导电添加剂的乙炔黑(MTI)混合而成的,为电子传导AM:SE:CA分别以1:30:3的重量比。使用研钵和研杵将SE和CA充分混合,然后混合在AM中。将100mg SE粉体0.2吨冷压形成电解质丸粒,采用聚四氟乙烯(PTFE)冲模(Φ=0.5)以及用于造粒的钛金属棒和用于工作和反电极的集电器。然后将5mg复合阴极材料层均匀分布在SE层一侧,两层电池用冷压(8吨)造粒1min。Li箔(MTI,0.25mm厚)连接到电解质的相对侧,并手压。在LMNO施加2.5-4.5V和2.5-5.0V的截止电压下进行静电充放电循环,在

NCA施加的2.5-4.2V和2.5-4.5V进行静电充放电循环,以查看ALD涂层所赋予的稳定性不同。对第一的十次循环以C/20的电流进行循环,然后在剩余循环中对C/10进行循环。在充满Ar的手套箱中进行所有的按压和测试操作。

[0284] 实施例3-结果

[0285] 对SE进行ALD处理以使其具有更多的空气/耐湿性以及观察任何电化学效应。使用 Al_2O_3 和 TiO_2 作为施加到SE的涂层化学物质,三种不同水平的涂层确定为4个循环(2nm)、8个循环(4nm)、20个周期(10nm),每个ALD涂层的1个循环大致相当于固体电解质颗粒形成约0.1-1.0nm厚的壳体。对于这些初始试验,使用TMA和 H_2O 作为前体,因为它们是由于对任何基底粉末施加ALD的最普遍接受的前体。初始考虑为使用TMA和异丙醇(IPA)作为前体以避免 H_2O 暴露于粉末,但为了在商业规模生产这些涂层的利益,应对大多数可行的生产量的候选物进行研究。为了 TiO_2 涂层采用 TiCl_4 和 H_2O_2 。由于电解质的一般敏感性,其与SE发生负面反应具有强烈的可能性,初始考虑以避免使用 H_2O_2 。类似于 H_2O 作为第二前体施用于 Al_2O_3 的调整,决定使用最好的理解和最小复杂的方法进行概念验证。

[0286] 在图22(A)中示出了这些ALD涂覆样品的电导率的观察。 Al_2O_3 的较低数量的循环表现出电导率的增加。然而,较高数量循环的 Al_2O_3 涂覆样品表现出电导率的降低。这是可能的,因为当用陶瓷涂覆时,较高数量循环的ALD将增加电阻,但是较低数量的循环,由于由 Al_2O_3 获得了保护,以及其中由于薄壳体很薄而不会产生过大的阻抗,会导致材料性质的改善。有趣的是,发现 TiO_2 涂覆的SE样品意料不到的结果-较高数量的ALD循环也表现出对于 TiO_2 包覆的SE的电导率的显著增加。具体地,与原始电解质相比,对于20个循环的 TiO_2 样品,观察到电导率的几乎增加了两个数量级,如图22(B)所示。

[0287] 研究了ALD在同时提高电池性能的同时降低了SE对空气和水分的敏感性的能力。将SE稳定在空气中使得能够在不需要惰性环境的情况下对其进行处理和使用,提供了实际商业化路径,使得它们能够嵌入到现有电池制造设备中。图23示出了暴露于空气和水分时的原始和涂覆的SE反应。观察到 Al_2O_3 涂覆的SE产生了有显著降低的 H_2S 气体浓度。观察到强烈的相关性,其中增加在SE上沉积 Al_2O_3 循环导致两倍提升:降低了 H_2S 气体输出的总浓度以及延迟的反应时间。这些数据是能够通过SE上使用ALD而获得的积极益处的优异指示。

[0288] 高容量NCA用于通过ALD涂层实现全固态电池的异常益处。为了概念验证,仅示出了7个循环的 Al_2O_3 涂覆的NCA。然而,如图24和25所示,测试7个循环的 Al_2O_3 涂覆的具有可利用涂覆的SE的面板NCA,显示了来自ALD的巨大益处。在此,观察到用原始SE和原始NCA制成的电池不能很好地发挥作用,仅实现4.2V和4.5V截止电压的第一循环放电容量小于5mAhg。然而,在引入 Al_2O_3 涂覆的SE后,实现了循环行为的显著改善。多个有益效果可以从电化学循环中提取出,例如更高的可实现的可逆放电容量和高压循环。例如,当比较图24中P/7A4.2,4A/7A4.2和8A/7/A4.2的曲线时,观测到5mAh g到57mAhg到100mAhg的各自第一循环放电容量的改进时。类似地,当比较4A/7A4.2和4A/7A4.5曲线和8A/7A4.2和8A/7A4.5曲线时,我们观察到不仅由于较高的截止电压而导致容量的增加,而且具有较高截止电压的持续容量,表明SE和NCA上的 Al_2O_3 涂层允许稳定的较高电压循环。如果可以通过材料上的 Al_2O_3 涂层来维持高电压,则该系统可实现的总能量密度急剧增加。

[0289] 本文所用的单数术语“一个”,包括多个对象,除非上下文另有明确指示。因此,例如,参考的化合物可以包括多个化合物,除非上下文另外明确指示

[0290] 如本文中所使用的,术语“基本上”,“基本上”,“约”,用来描述和解释小的变化。当与事件或环境结合使用时,所述术语可以指事件或环境更精确的发生的情况,以及事件或情况在接近近似的发生的情况。例如,所述术语可指小于或等于 $\pm 10\%$,如小于或等于 $\pm 5\%$, $\leq \pm 4\%$, $\leq \pm 3\%$, $\leq \pm 2\%$, $\leq \pm 1\%$, $\leq \pm 0.5\%$, $\leq \pm 0.1\%$, $\leq \pm 0.05\%$ 。

[0291] 此外,本文中有时以范围格式呈现量、比率和其它数值。应该理解,为了方便和简洁,使用这样的范围格式,并且应当被灵活理解为包括明确指定为范围限制的数值,只要每个数值和子范围明确指明,而且还包括所有包含在该范围内的数字值或子范围。例如,所述范围内的比率为约1至200。应理解为包括明确陈述的约1至约200的限制,但也可以包括如约2约3和约4和子范围,如约10至约50,约20至约100等。

[0292] 本发明的优选实施方案总体上涉及电化学电池,其包括:实施例一:一种用于阴极活性材料的离子导电涂层,阳极活性材料,或用于电池中的固态电解质。所述涂层包括布置在所述阴极活性材料,所述阳极活性材料,或电池的固态电解质的表面上的涂层材料层;所述涂层材料层包括金属,多金属或非金属中的一种或多种:(i) 氧化物,碳酸盐,碳化物或碳氧化物,氮化物或氧氮化物,或氮氧化碳;(ii) 卤化物,卤化氧,卤化碳或硝基卤化物;(iv) 磷酸盐,硝基磷酸盐或碳磷酸盐,(v) 硫酸盐,硝基硫酸盐,碳硫酸盐或或硫化物。

[0293] 上述阴离子组合描述可以表示0.1%-99.5%的每种组合的阴离子,或1%-95%,5%-15%,35%-65%,或约50%,例如,多金属氮氧化物可以表示为氮-铌-氧化钛,其中,氧气与氮的比例为0.1:99.9,5:95,35:65或50:50;金属硝基磷酸盐可包括LiPON,AlPON或BPON。非金属氧化物可以包括磷氧化物。多金属氧化物可以包括锂-镧-钛-氧化物或锂-镧-锆-氧化物,后者可用Li-O,La-O,Zr-O交替层沉积。聚金属磷酸盐,锂-铝-钛-磷酸盐,可采用 $TiPO_4$, Al_2O_3 和 Li_2O 或 $LiPO_4$, TiO_2 , $AlPO_4$ 或 Li_2O , $TiPO_4$ 和 $AlPO_4$ 以任何顺序,比率或优选组合的交替层沉积。

[0294] 层或涂覆材料层可以优选地类似于或不同于任何阴极活性材料,阳极活性材料或固态电解质材料,并将涂覆材料的各层沉积其上,并且可以在电化学电池的制造和形成之前被涂覆,或在电化学电池自身的任何形成步骤之后原位产生。

[0295] 每层涂覆材料层可以进一步描述为具有的结构包括(vi) 无定形;(vii) 橄榄石;(viii) NaSICON或LiSICON;(ix) 钙钛矿;(x) 尖晶石;(xi) 多金属离子结构,和/或(xii) 具有优先周期性或非周期性性质的结构。优选实施方案的涂覆层结合一种或多种涂层材料(i)-(v),具有一个或多个(vi)-(xii)描述的结构,所述结构还可以具有:(xiii) 随机分布的官能团,(xiv) 周期性分布的官能团,(xv) 多变结构的官能团,并且可以包括(xvi) 2D周期性布置,或(xvii) 3D周期性布置;然而,在所有优选实施方案中,涂层材料层在基底材料和涂层之间的界面处是机械稳定的,与所述组合物,结构,在电化学电池的制造之前,在电化学电池的形成步骤期间或整个电化学电池的使用寿命期间被化学改变的功能化或布置无关。

[0296] 实施方案1的涂层,其中,所述涂层材料层进一步选自以下的金属中的一种或多种:碱金属,过渡金属,镧;硼,硅,碳,锡,锆,镓,铝,钛,铟。实施方案1的涂层,其中所述涂层材料层具有厚度小于或等于约2,500nm,或约2nm至约2,000nm,或约10nm,或约5nm至15nm的厚度。实施方案1的涂层,其中,所述涂层材料层在表面均匀或不均匀,与所述表面一致,和/或在任何基底的表面上优先连续或不连续随机地或周期性地。

[0297] 在一些实施方案中,可以使用电子显微镜来测量厚度,均匀性,连续性和/或保形

性,并且可以优选地具有名义值最多40%的偏差,最常见的是20%,有时10%或更低,在实施方案1中,另外的意想不到观察到的特征和益处是,一些或所有的涂层包括上述涂覆在阴极、阳极和固态电解质材料上的上述(i)-(xvi)的一种或多种,能够形成即使不均匀,不连续和/或不一致的层,其中最小为40%的变化,最常见的是80%变化,通常甚至达到100%变化,但最大可达400%变化。关于频率,标准偏差,再现性和/或随机误差,本文所述的变化观察通常在至少95%的时间保持真实。

[0298] 实施方案1的涂层,其中所述涂层材料层进一步包括一个或多个:铝,锂,磷,硼的配合物,钛或锡阳离子与具有羟基,胺,甲硅烷基或硫醇官能团的有机物质,通常由甘油,葡萄糖,蔗糖,乙醇胺或二胺获得。实施方案1的涂层,其中,所述涂层材料层进一步包括氧化铝,二氧化钛,氮-铋-钛氧化物,或LiPON,并且涂覆在锂-镍-锰-钴-氧化物(NMC)表面上,锂-镍-钴-铝-氧化物(NCA)表面上,或富集或缺乏的锂,锰,钴,铝,镍或氧的NMC或NCA表面,其中术语“富含”或“缺乏”通常可以表示为偏离化学计量0.1%-50%,有时0.5%-45%,时常5%-40%,最常见为10%-15%,20%-25%,或35%-40%。

[0299] 实施方案1的涂层,其中涂层材料层被涂覆在包含一个或多个含石墨,钛酸锂,硅,硅合金,锂,锡,钼表面的材料上,或可进一步沉积在碳基导电添加剂,聚合物粘合剂材料上,与涂覆的阴极活性材料并排使用的集电器,阳极活性材料,或电化学电池的固态电解质材料。

[0300] 当使用来自实施方案1的材料制造电池时,沉积在阳极活性材料或阴极活性材料表面的材料层可以提供较长寿命的电池,具有多个电荷放电周期的较高容量,减少了组成成分的降解,增加放电速率能力,增加安全性,增加热失控发生的温度,并且允许在自然或非自然现象或发生期间更安全的较高电压操作。

[0301] 包括实施方案1中的一种或多种沉积材料层的电池可以显示比没有所述沉积材料层或层的电池低0.1,或1.1或更低或两者的Peukert系数。实施方案1的电池,其中,沉积在阳极活性材料或所述阴极活性材料表面上的材料层允许所述电池在4.05V或更高,有时4.10V或更高,有时4.20V或更高的电压下通过钉子渗透测试,实施方案1的电池相对于在构成的电活性材料的表面上没有个或多个沉积层材料的电池,还可以表现出较高的热失控,热失控温度至少为25°C,最常见的是35°C以上,通常为50°C以上。

[0302] 在一些实施方案中,在混合经涂覆的阴极活性材料或阳极活性材料中的至少一种以形成用于电池的电极浇注的活性材料浆料之前,将材料层涂覆在阴极活性材料或阳极活性材料中的至少一种。电池在规模上至少2Ah,通常至少15Ah,通常至少30Ah,有时40Ah或更大,并且其中在电池制造过程中材料层减轻胶凝现象和发生。在该实施方案中,活性材料浆料粘度总是小于10Pa·s剪切速率范围为 $2s^{-1}$ 至 $10s^{-1}$ 剪切速率。使用未涂覆材料的浆料粘度在 $5s^{-1}$ 的剪切速率下可高于10Pa·s,或高于5Pa·s,剪切速率为 $20s^{-1}$ 或更高,而使用具有沉积层涂层材料的活性材料的浆料粘度显示至少降低10%,最常见的是降低20%,在给定的剪切速率下,粘度通常降低30%,有时粘度降低40%。如通过增加的测量粘度与降低的剪切速率之间的差异所测量的,在给定的剪切速率下,滞后行为至少降低10%,最常见降低20%,通常降低30%,有时降低40%。

[0303] 在某些实施方案中,可以使用具有特定组合物,结构,功能,厚度或顺序的两个或两个以上不同的涂层材料增强对电池的性能改进,然而当组合或包覆为多层时,多功能涂

层,所述多层涂层中的各层均设置在所述多层涂层中预定的组合和预定的顺序,以提供与彼此相比较的相似或不同的特性或功能,使得所述总涂层比由任何单个不同涂层形成的涂层具有更多或更大的性能。

[0304] 在某些实施方案中,材料层在涂层原子和表面氧之间形成强键。在某些实施方案中,材料层被涂覆在至少一个阳极或阴极活性材料中的上以供使用具有大于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ BET的活性材料和小于 $5\mu\text{m}$ 粒度的活性材料。在一些实施方案中,材料层被涂覆在至少一个阳极或阴极活性材料以形成电极,所述电极在涂覆的活性材料之外不含添加剂,和/或使用具有较少或不含电解质添加剂的电解质。

[0305] 在一些实施方案中,材料层被涂覆在至少一个阳极或阴极活性材料上用于至少控制表面酸度,碱度和pH中的至少一种,其中具有所述涂层材料所述活性材料基底比没有涂层材料层的活性材料基底的pH至少高0.1以上或低于。表面和组合物的其它方面和pH的控制在于电池制造中具有实际的扩展,因为由包含涂层材料层的活性材料流延的电极可变得更有利于液相,UV,微波或电子束浆料的制备和电极浇注,固化和/或干燥。

[0306] 包括涂层材料层的材料可以减少所需的能量输入或时间来处理,固化,干燥或以其它方式在制造过程中完成步骤的至少5%,最经常至少10%,通常至少为15%,有时至少为20%。此外,其中所述材料层被涂覆在所述阳极或阴极活性材料中的至少一个上,以提供无环境湿度控制的电极和电池制造。

[0307] 在一些实施方案中,材料层被涂覆在用于具有简化或消除的形成步骤的电池生产的阳极或阴极活性材料中的至少一个上。在一些实施方案中,相对于而不需要所述材料层的电池生产,形成时间或能源消耗或这两者减少了至少10%。在其它实施方案中,材料层被涂覆在至少一个用于提高电极与电解质的可湿性的阳极或阴极活性材料上,改变接触角至少 2° 、最经常为 5° 、有时为 10° 或更大。

[0308] 在一些实施例中,材料层在涂层原子和表面氧之间形成强键。如本文中所包含的,材料层可以涂覆在用于活性材料的阳极或阴极活性材料中的至少一个上,所述活性材料的BET大于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$,且所述活性材料的粒径小于 $5\mu\text{m}$,可用于进一步减少至少1%的气体产出,最经常为5%、有时为10%、甚至25%以上。

[0309] 此外,本文所揭示的各种实施方案的元素或组成可与其它实施方式的其它元件或组成一起使用。

[0310] 说明书和实施例仅被认为是示例性的,本发明的真正范围和精神由下述权利要求表示。

未涂覆的活性材料颗粒

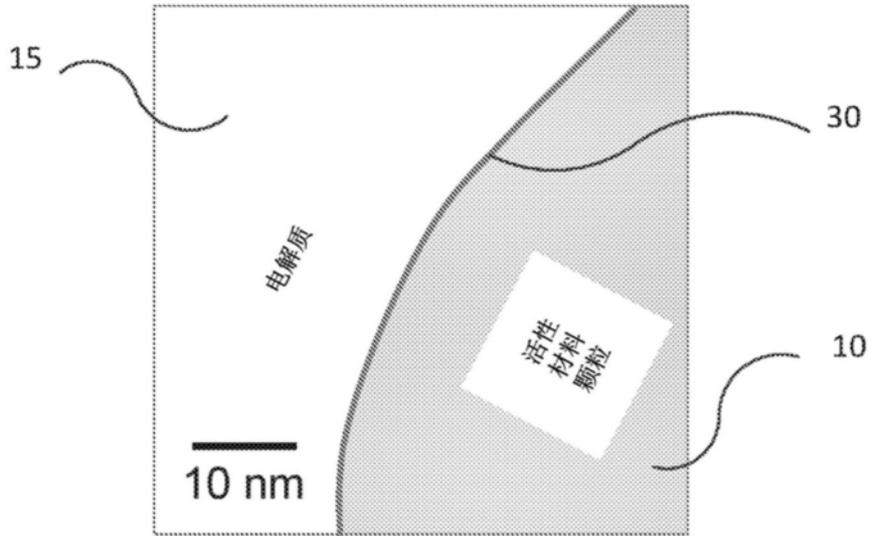


图1

涂覆的活性材料颗粒

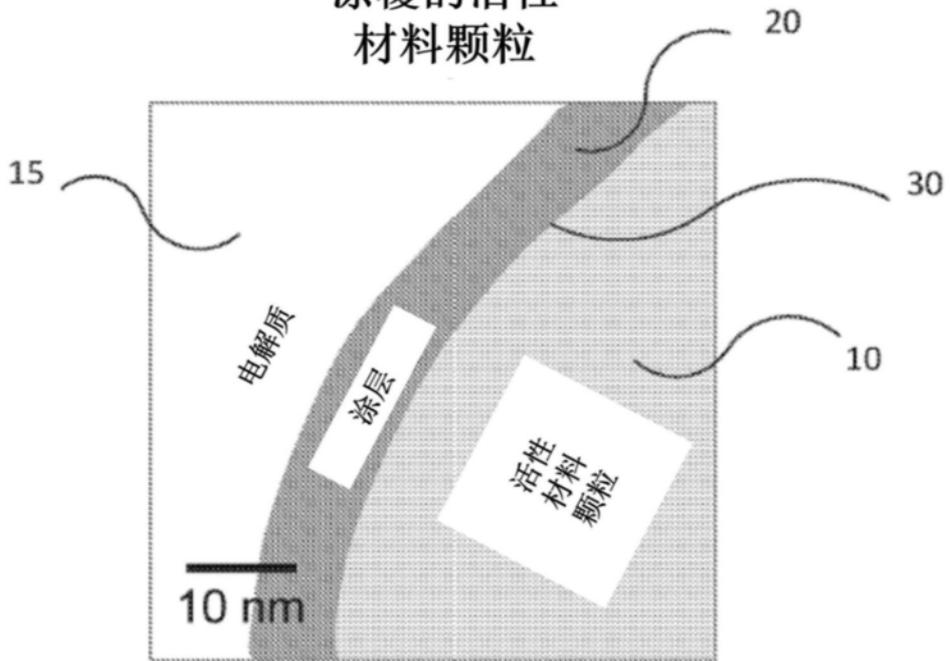


图2

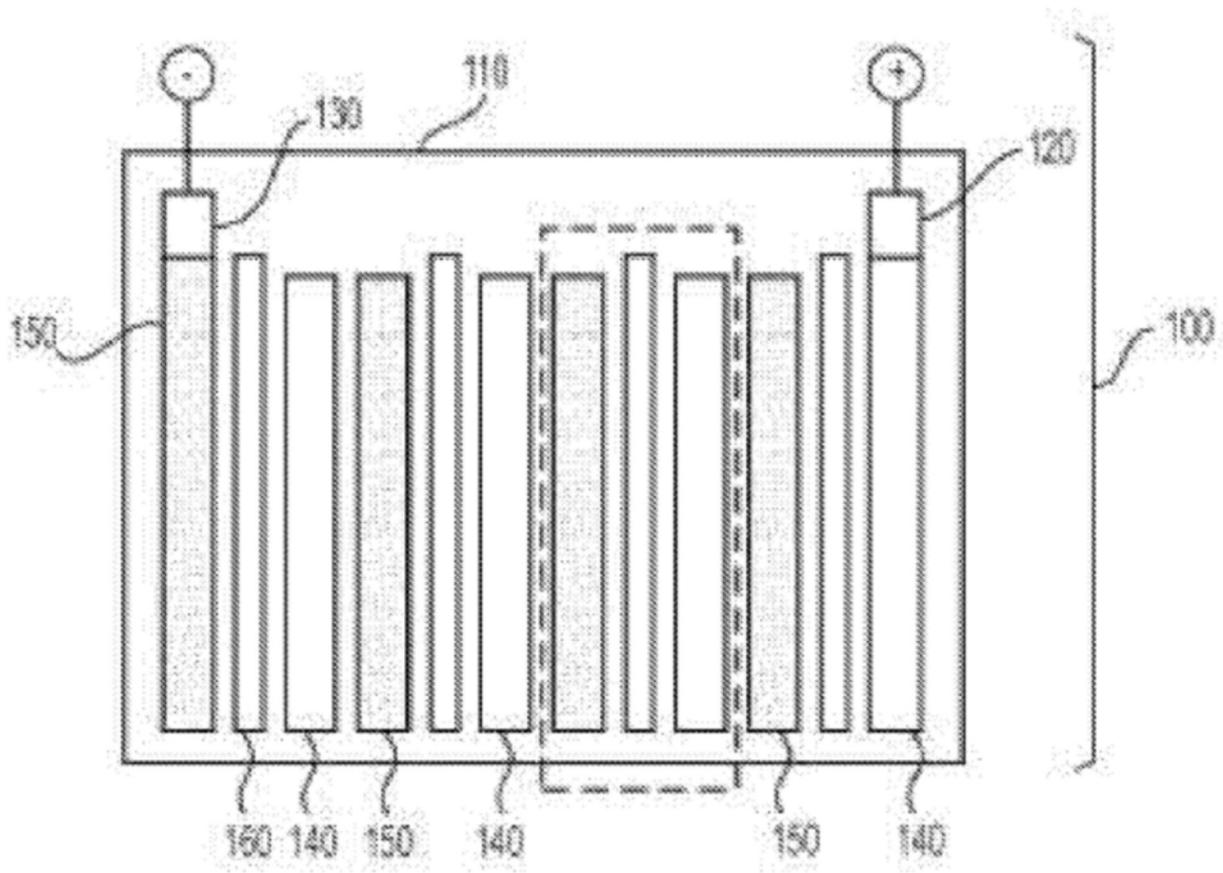


图3

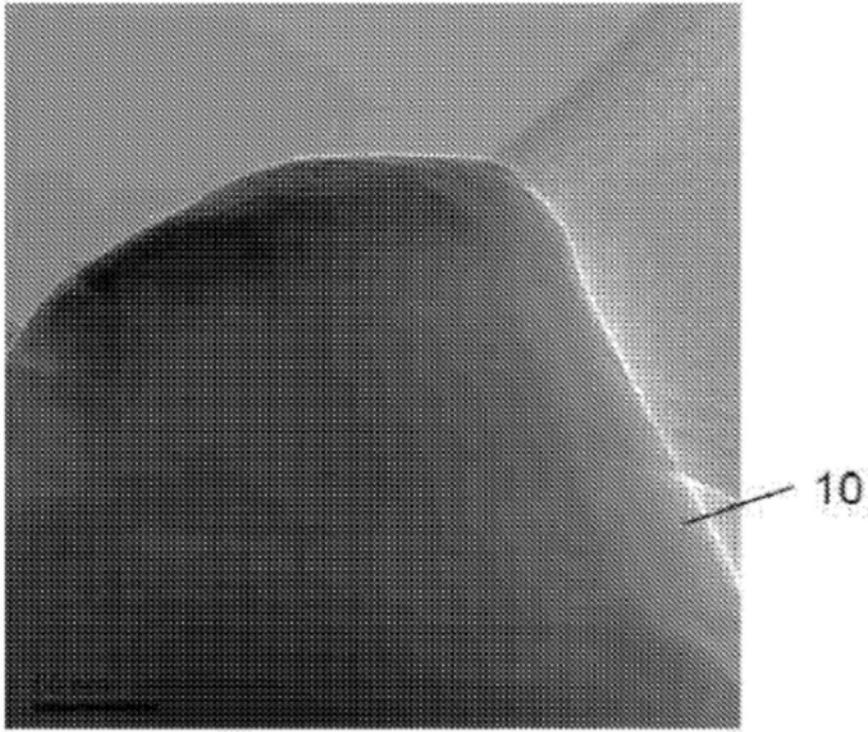


图4A

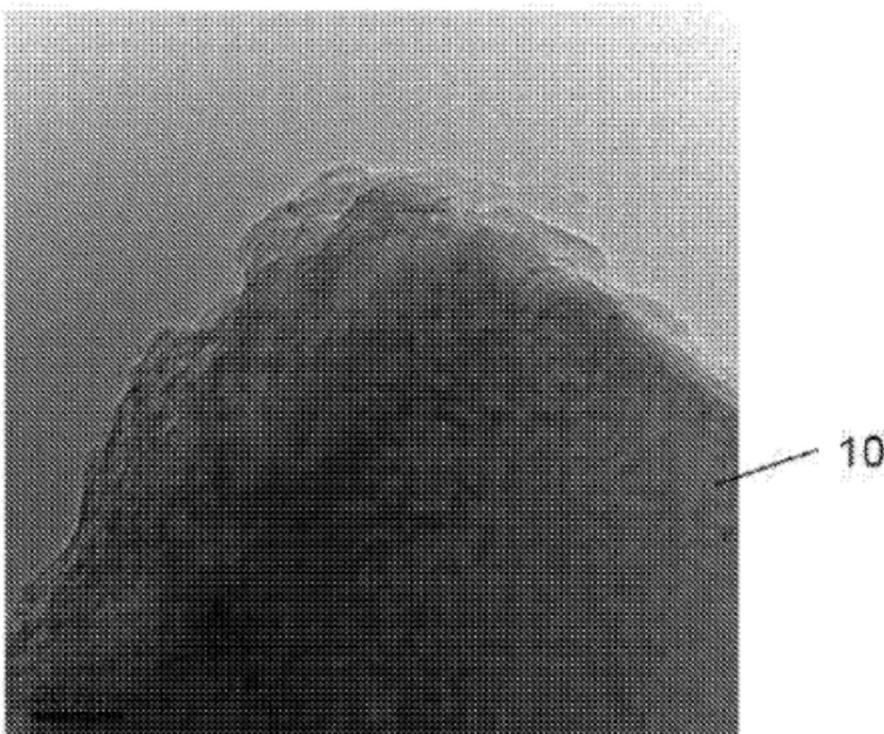


图4B

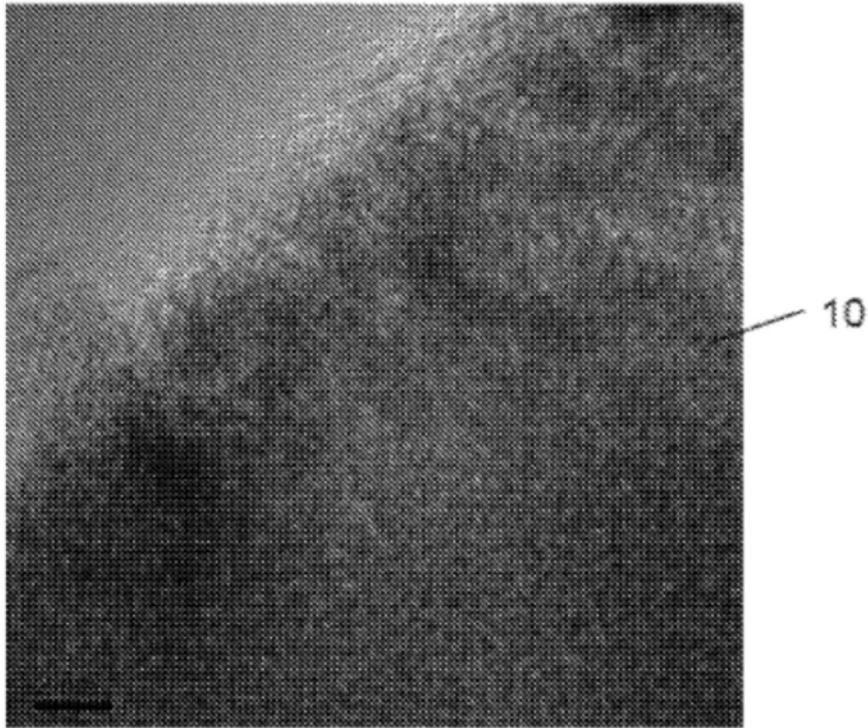


图5A

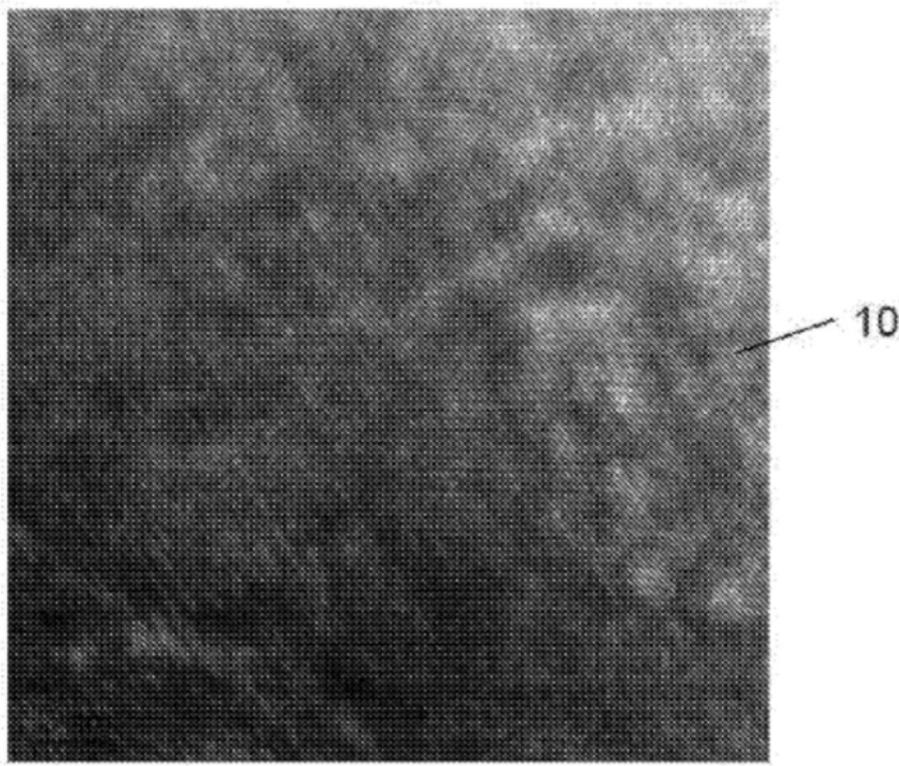


图5B

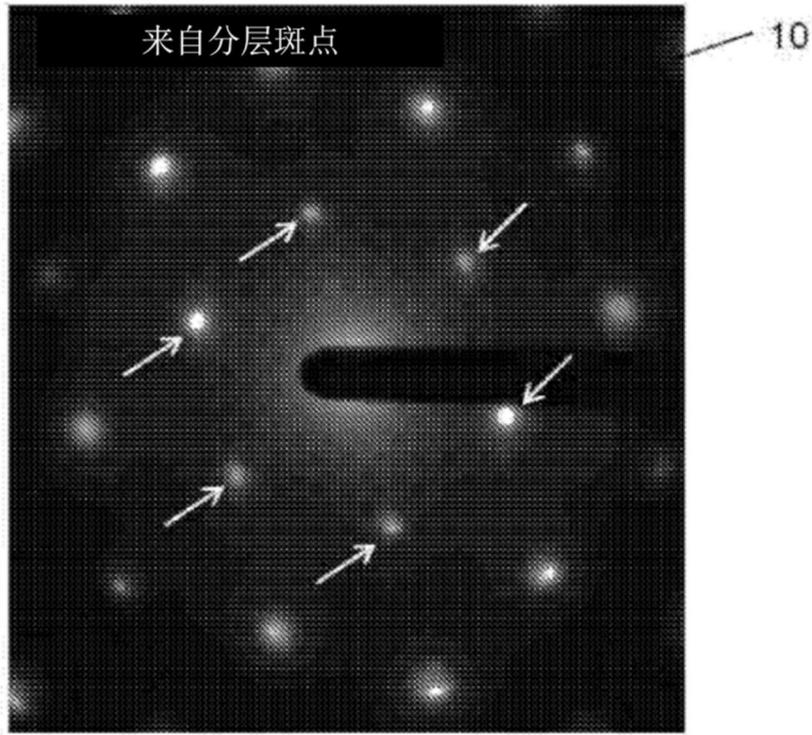


图6A

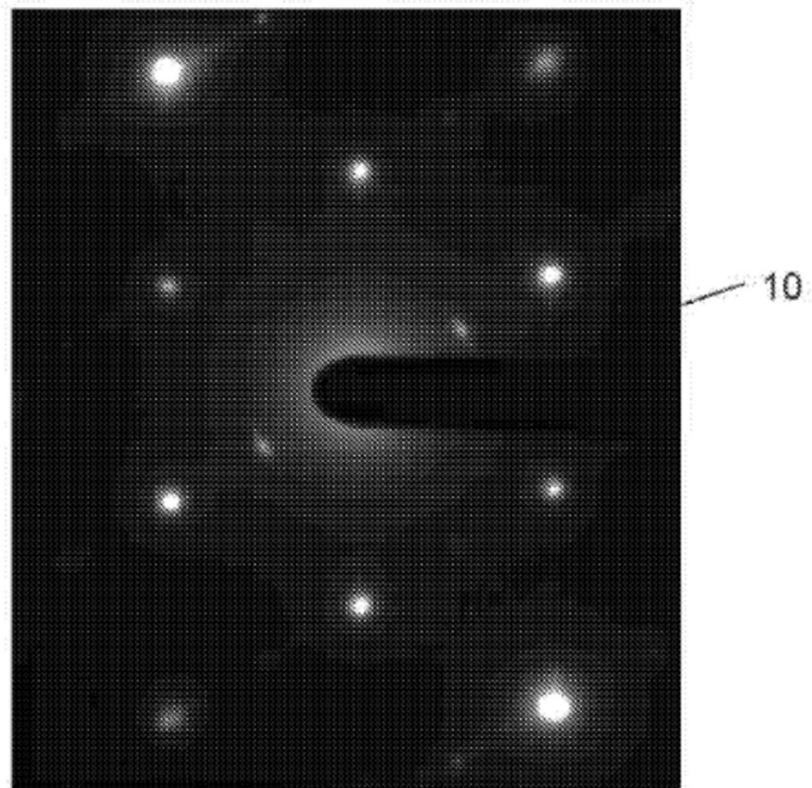


图6B

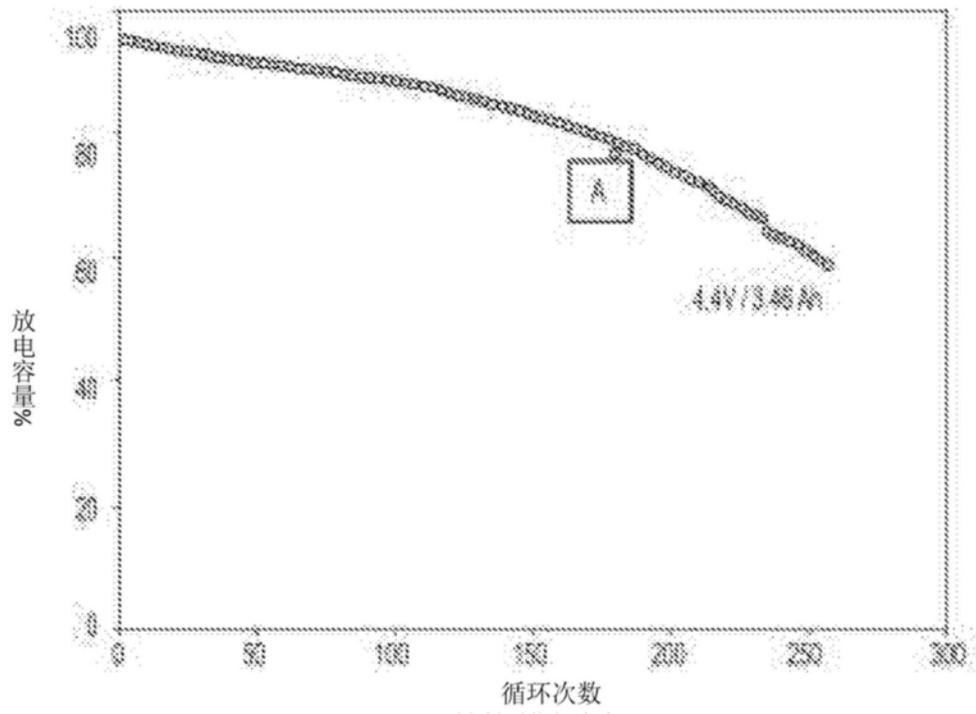


图7A

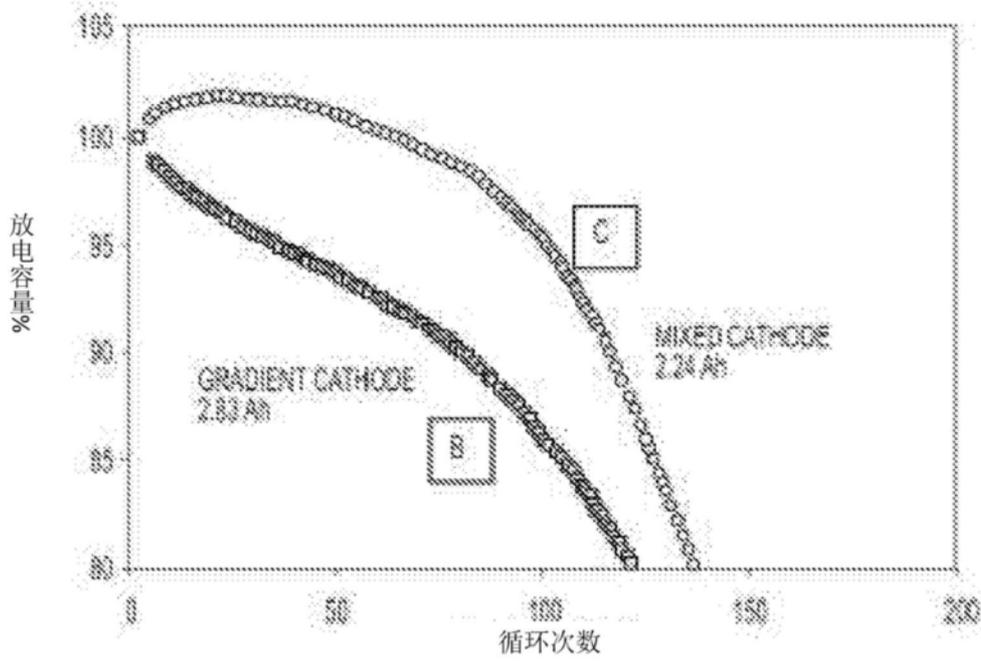


图7B

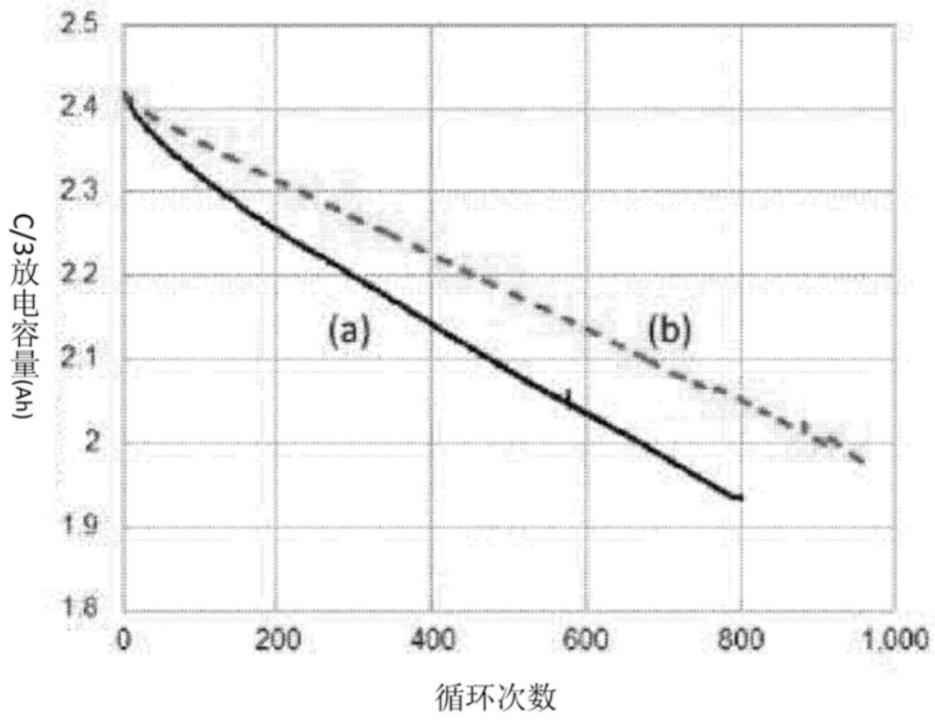


图7C

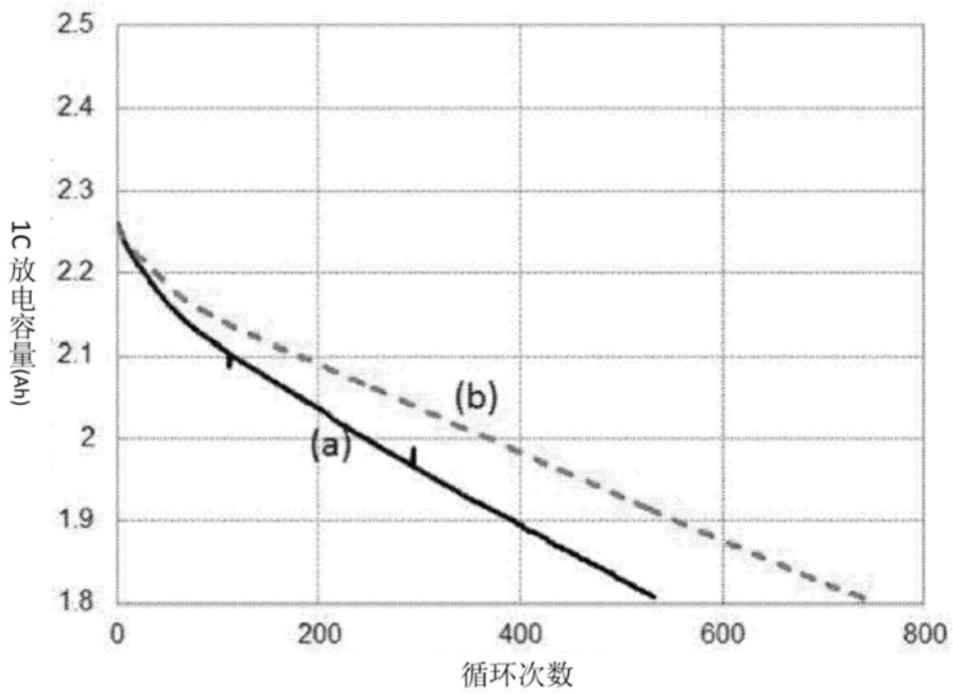


图8A

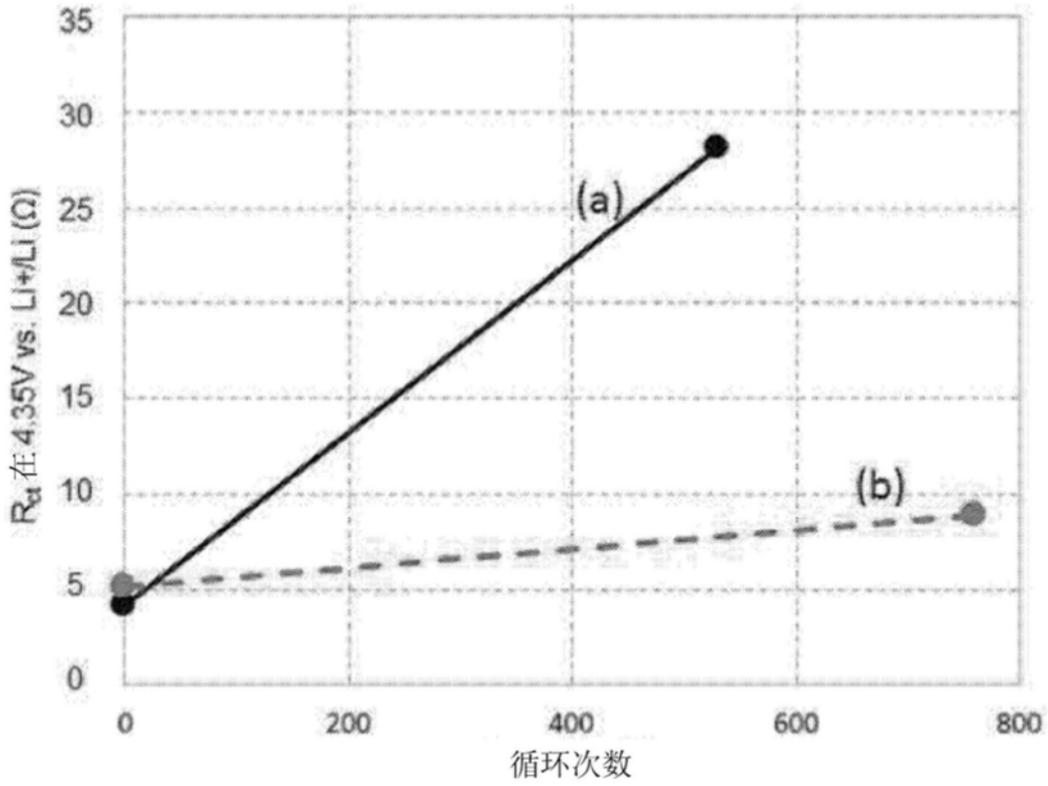


图8B

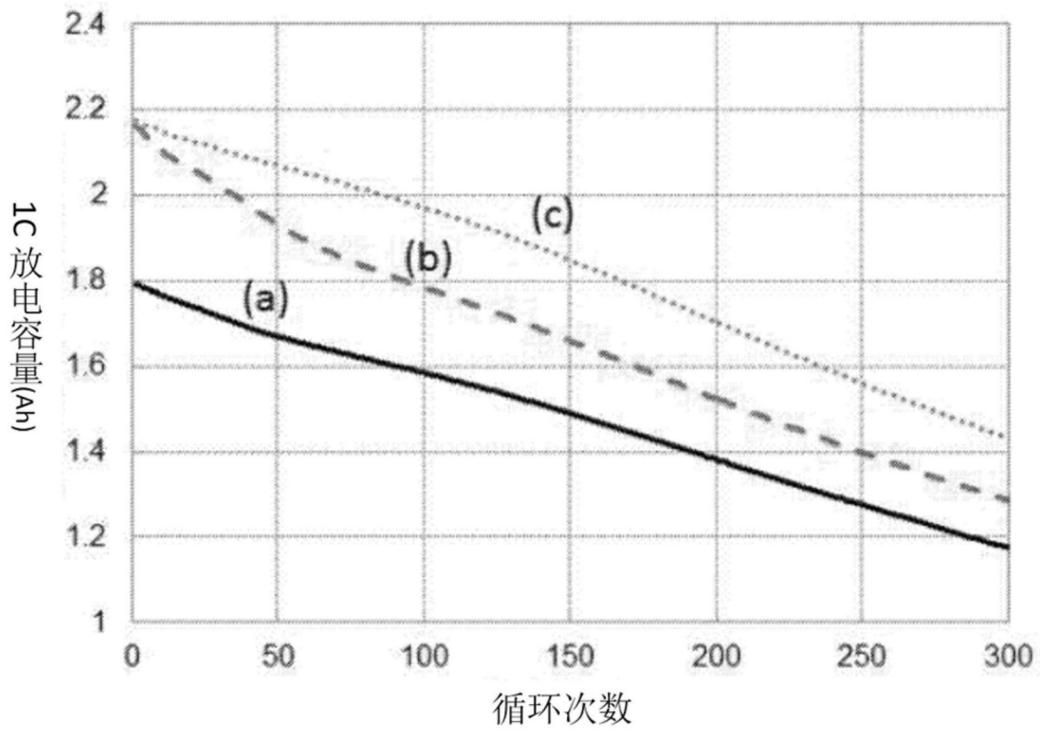


图9A

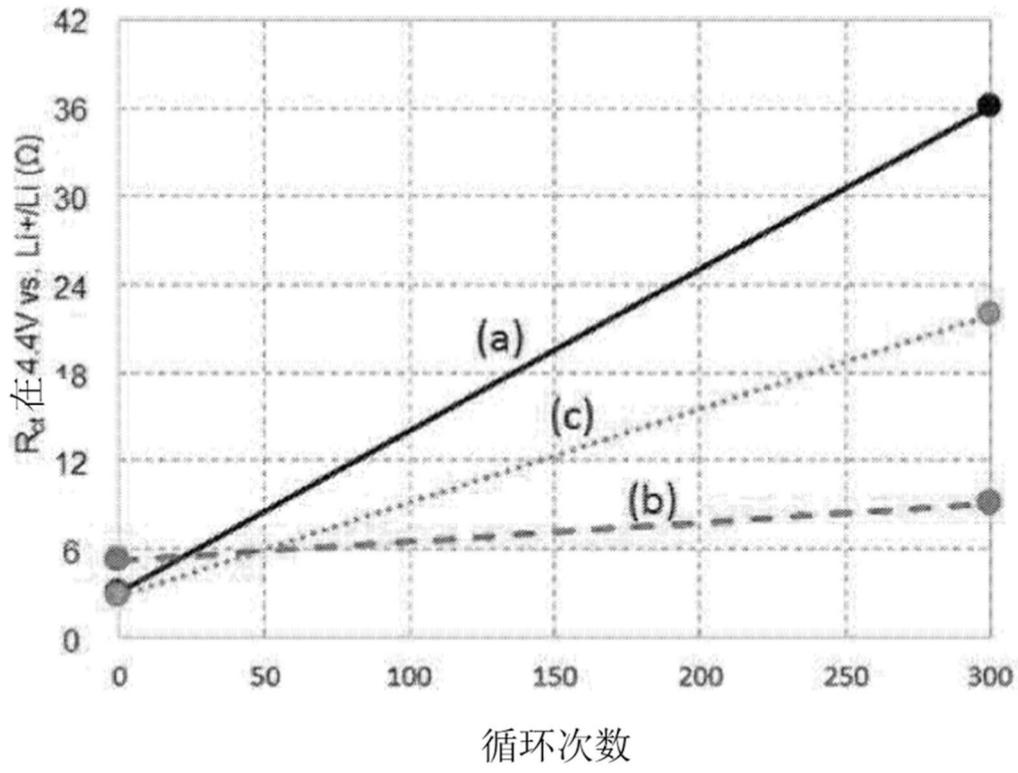


图9B

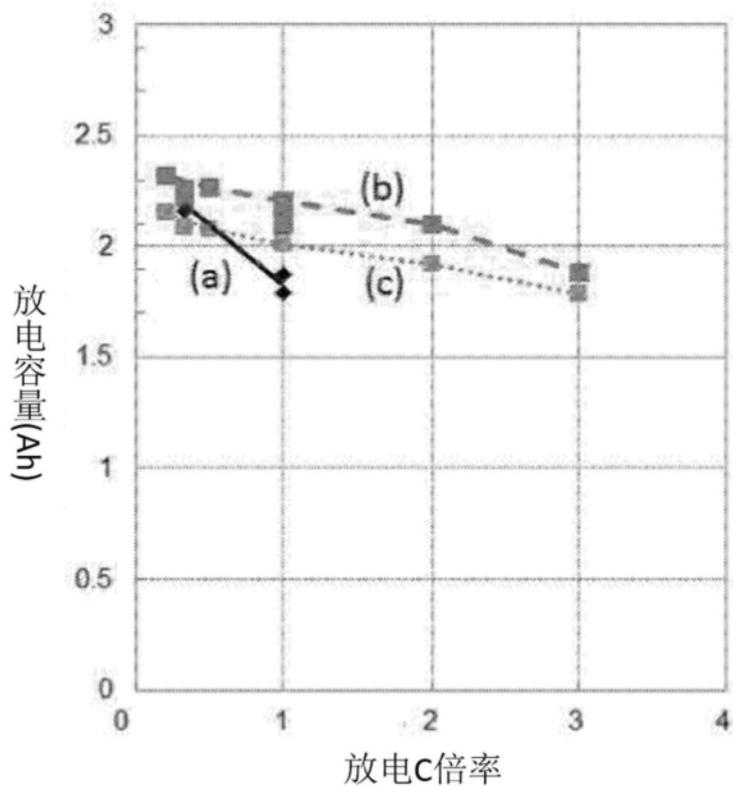


图9C

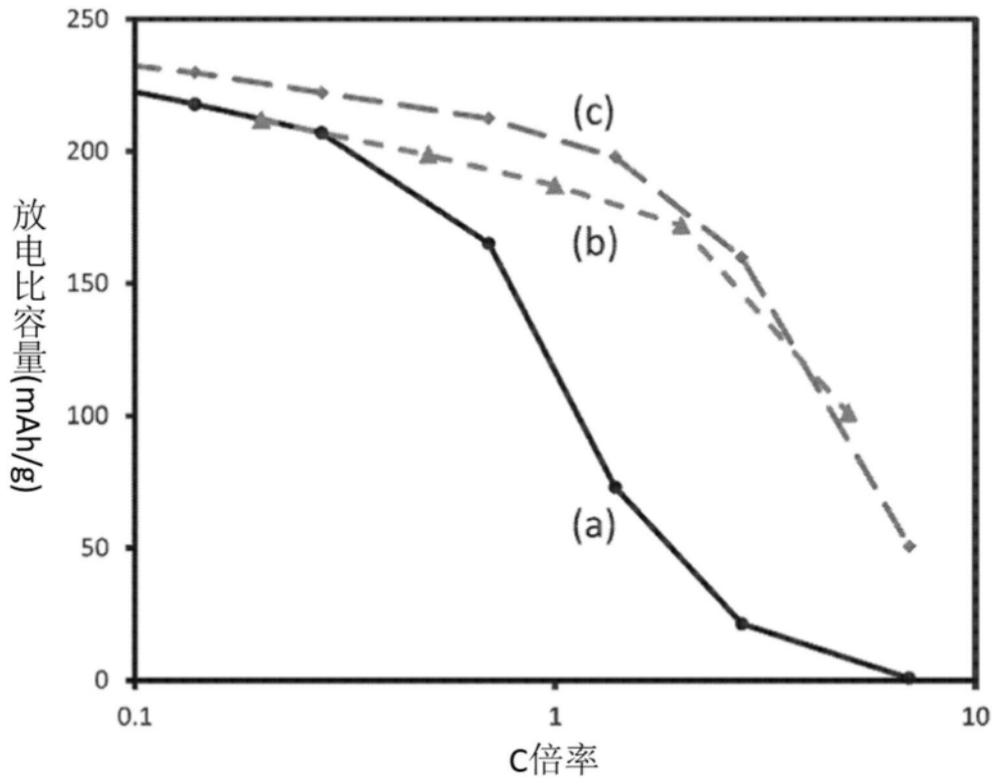


图10A

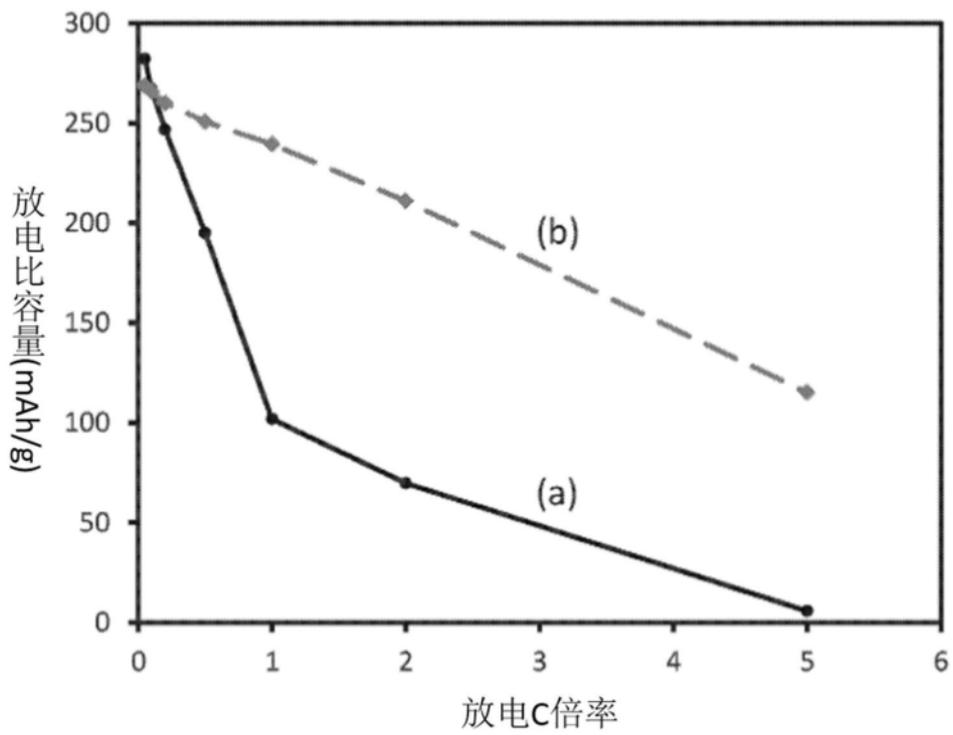


图10B

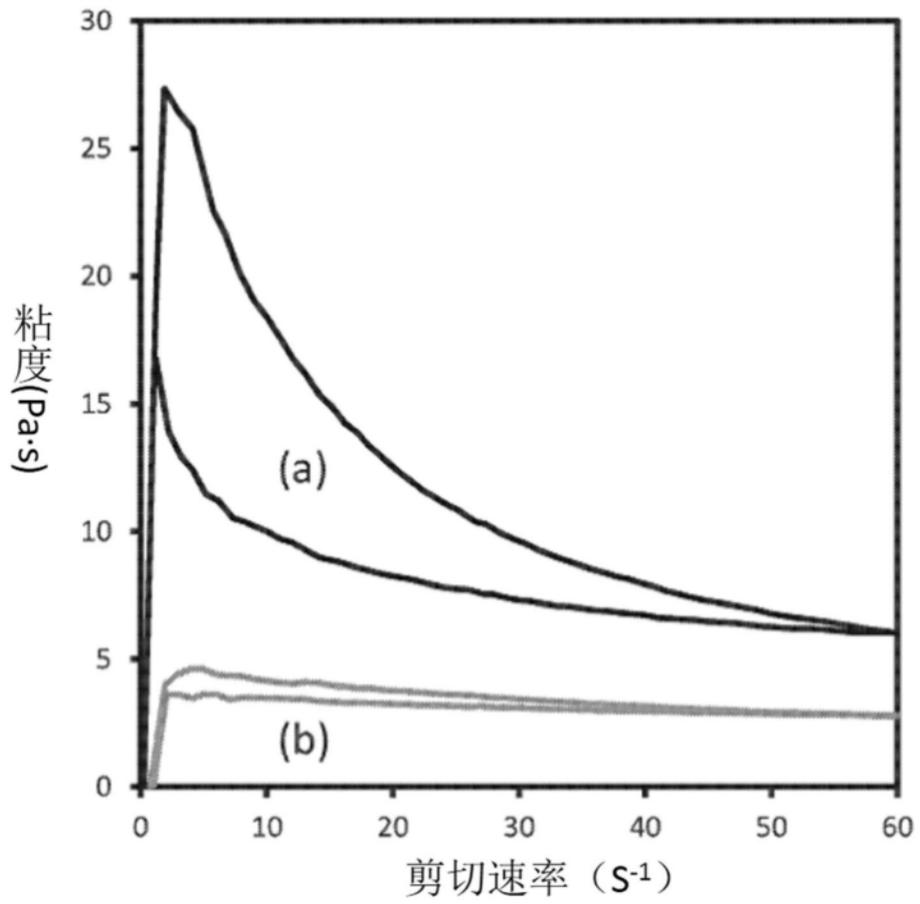


图10C

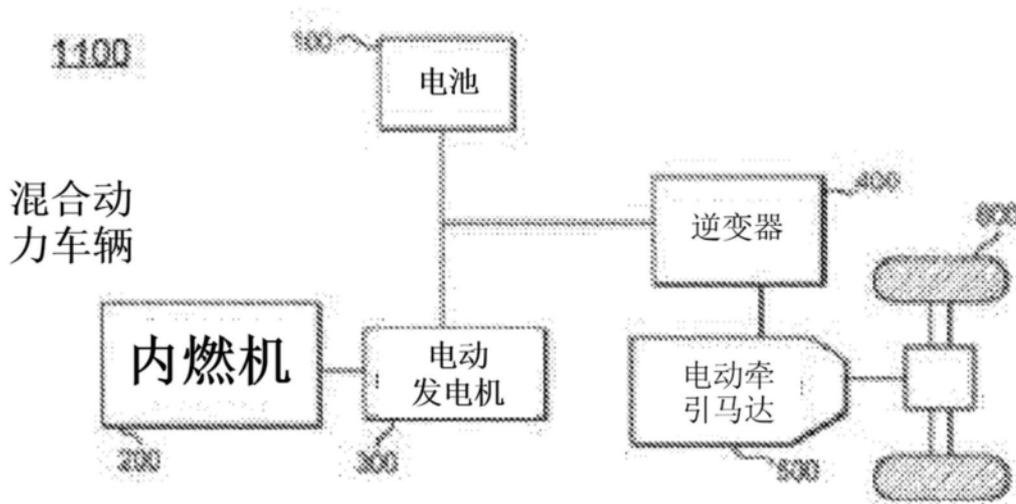


图11

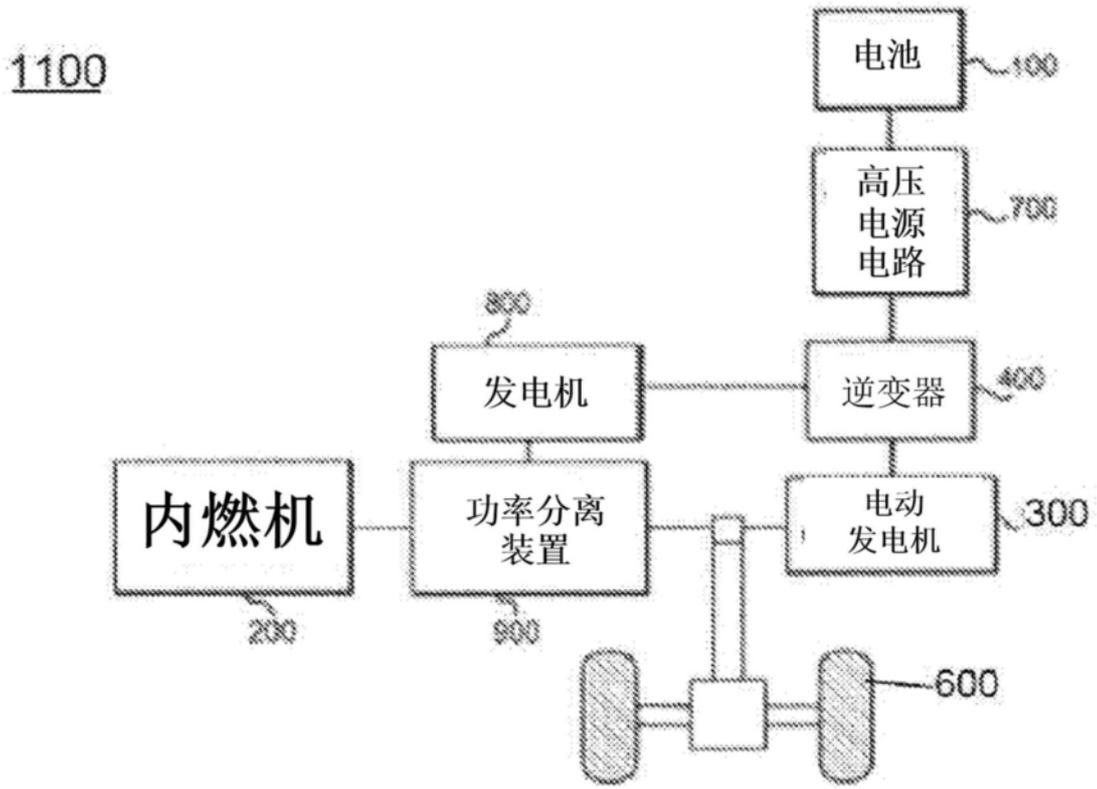


图12

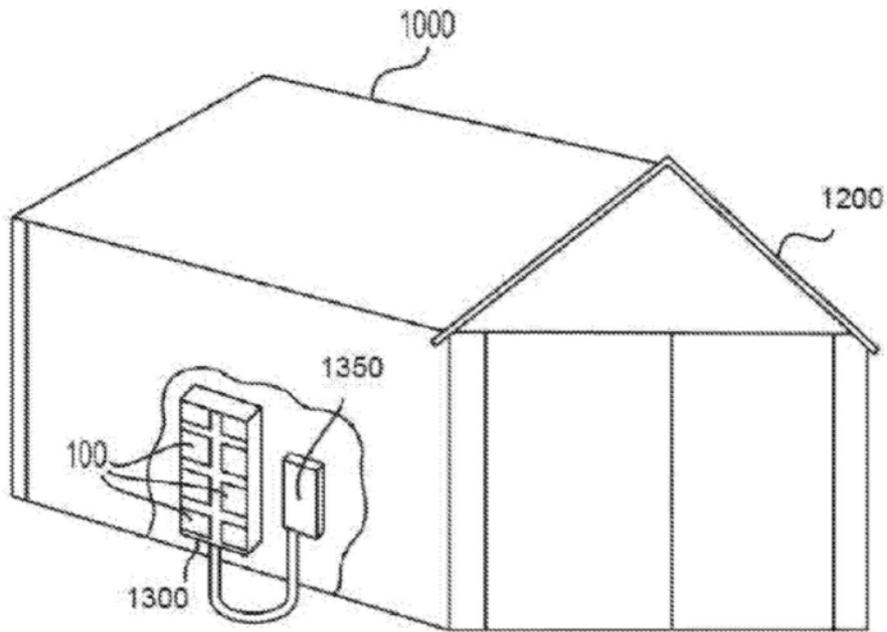


图13

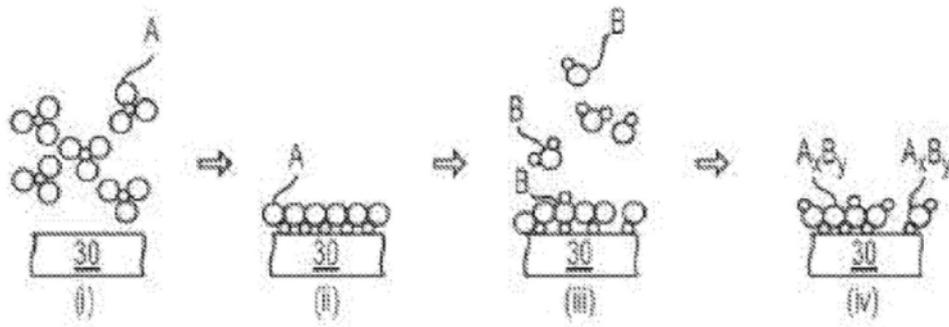


图14

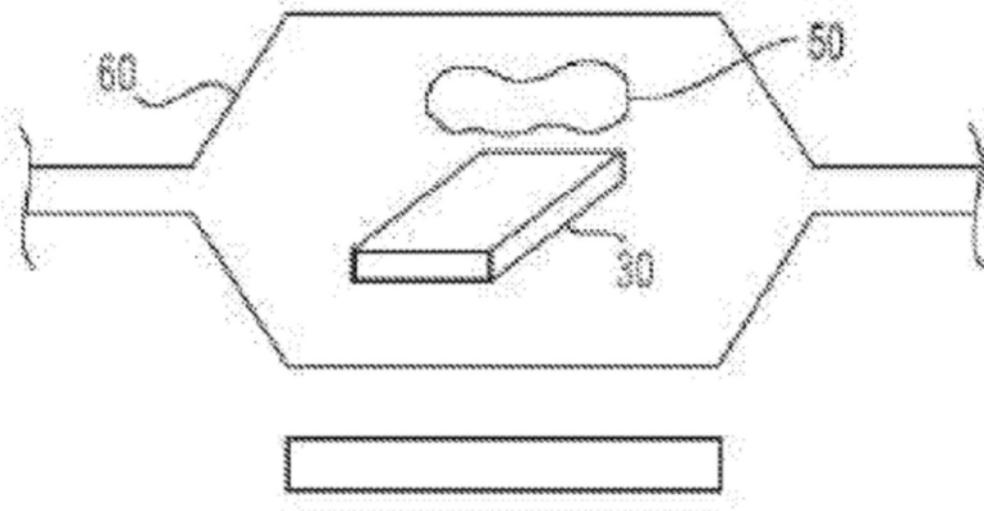


图15

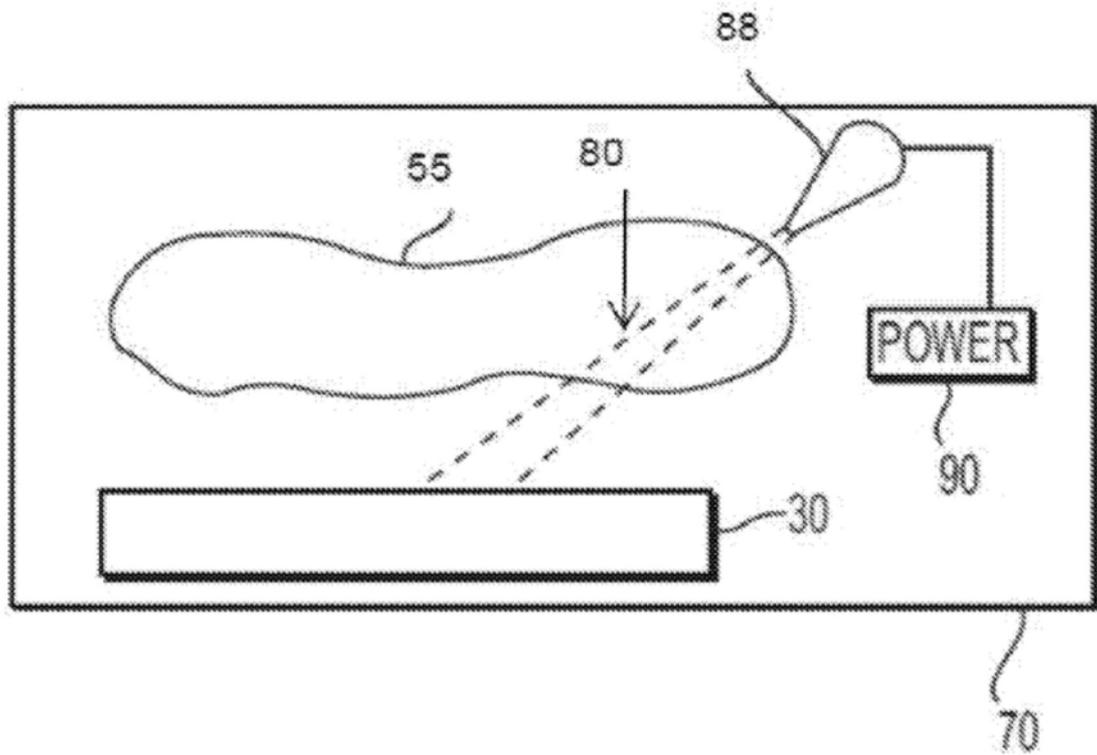


图16

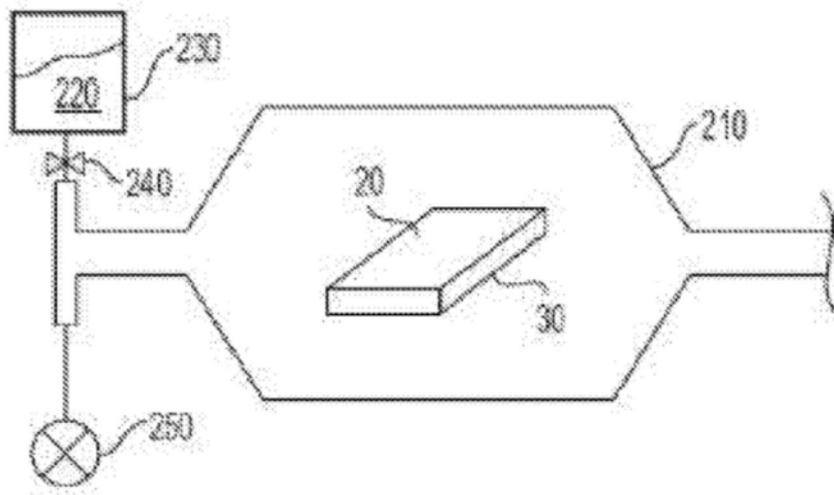


图17

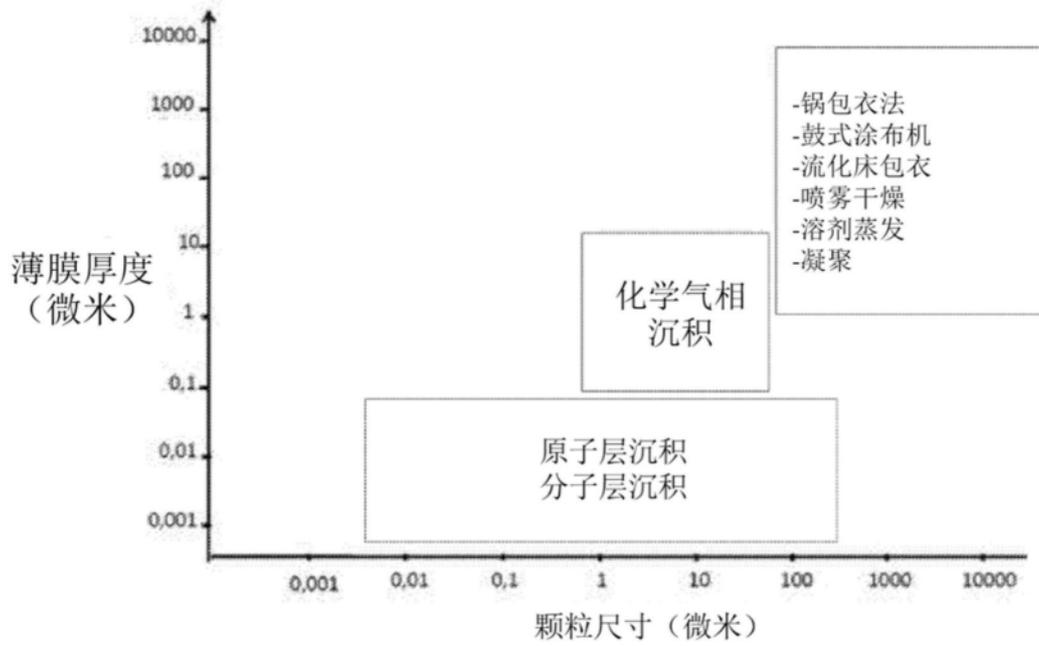


图18

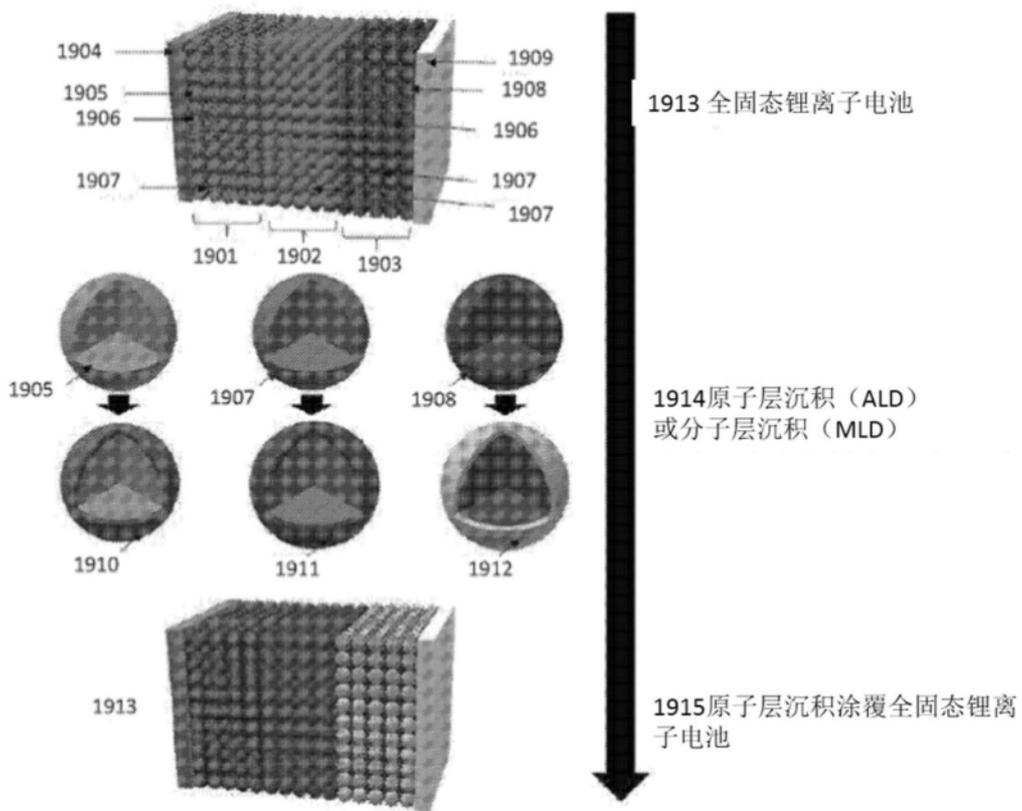


图19

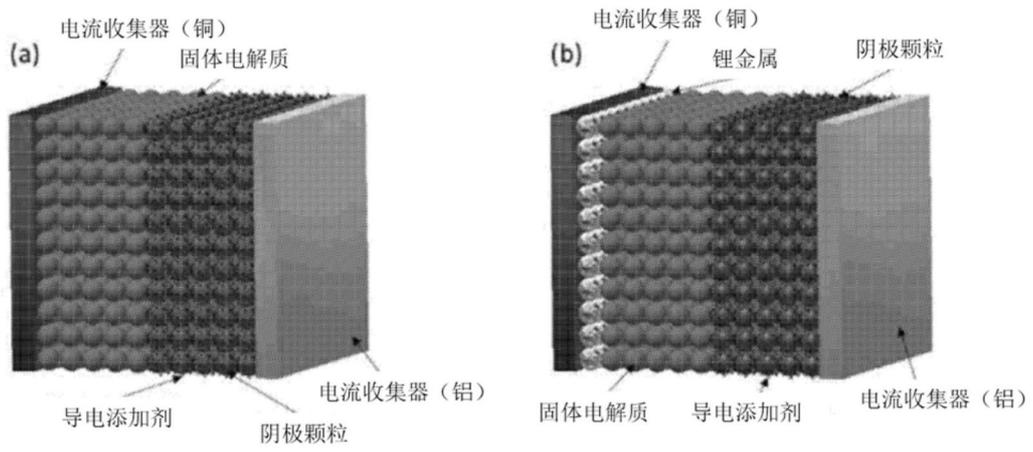


图20

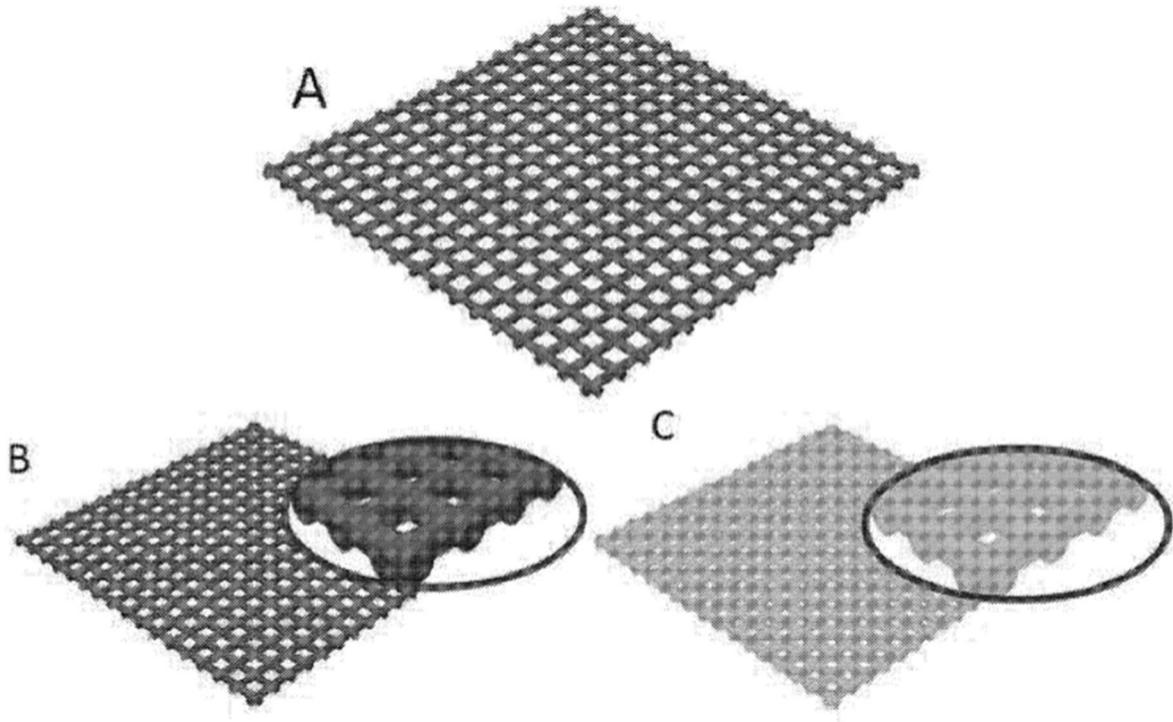
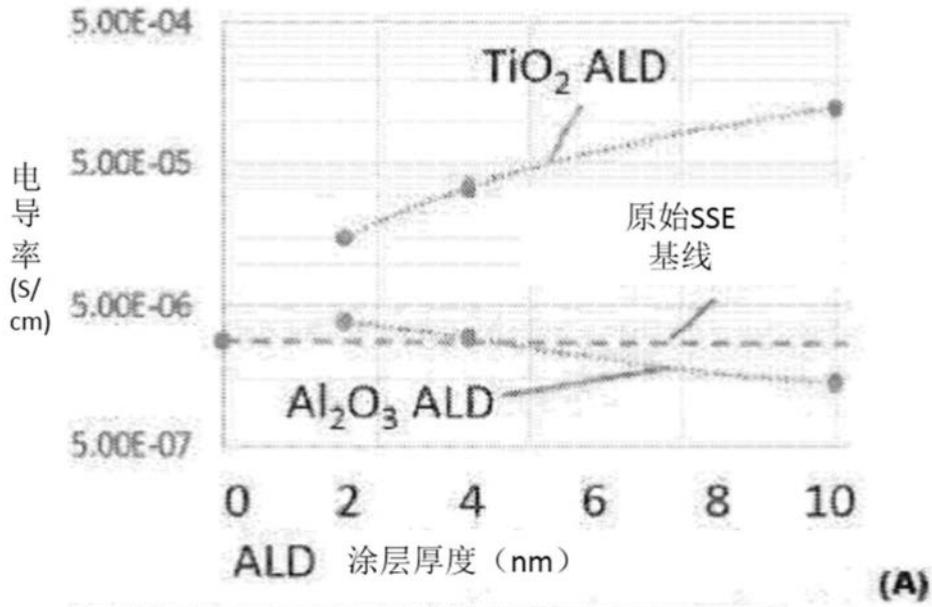


图21



样品	电导率 (S/cm)
原始SSE	2.9×10^{-6}
2 nm Al_2O_3	4.0×10^{-6}
4 nm Al_2O_3	2.9×10^{-6}
10 nm Al_2O_3	1.4×10^{-6}
2 nm TiO_2	1.5×10^{-5}
4 nm TiO_2	3.5×10^{-5}
10 nm TiO_2	1.2×10^{-4}

(B)

图22

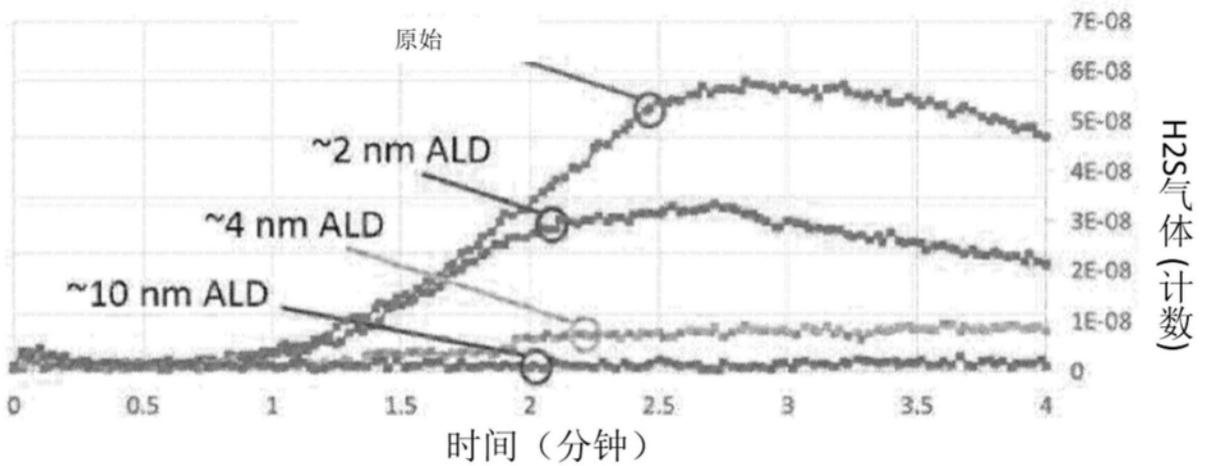


图23

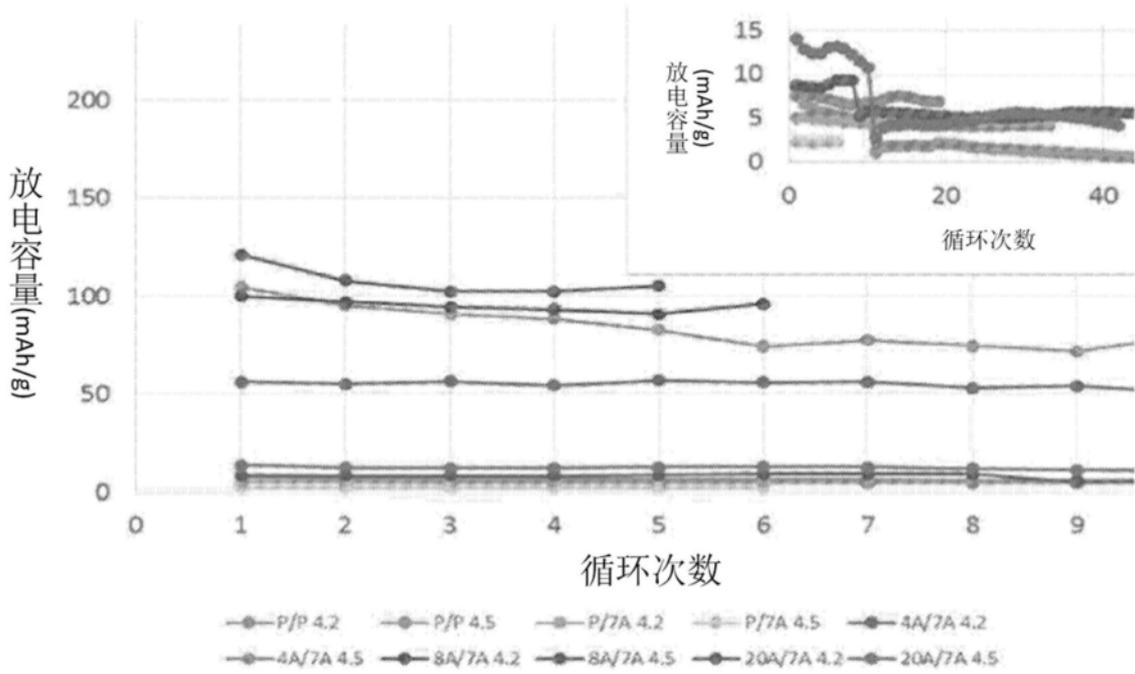


图24

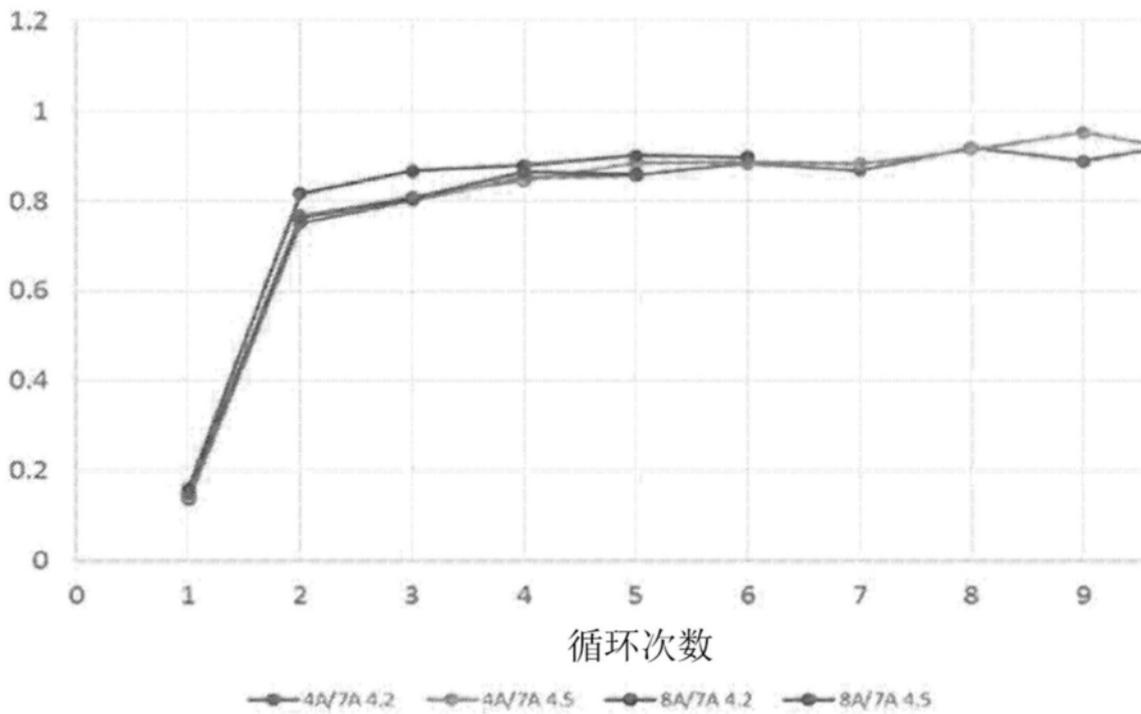


图25