



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111384399 B

(45) 授权公告日 2023.06.02

(21) 申请号 201910504133.5
 (22) 申请日 2019.06.11
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111384399 A
 (43) 申请公布日 2020.07.07
 (30) 优先权数据
 16/234873 2018.12.28 US
 (73) 专利权人 通用汽车环球科技运作有限
 公司
 地址 美国密歇根州
 专利权人 布朗大学
 (72) 发明人 肖兴成 李滨松 H·高 郭凯
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限
 公司 72001
 专利代理师 韦欣华 杨思捷

(51) Int.Cl.
 H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 4/13 (2010.01)
 (56) 对比文件
 US 2007221265 A1,2007.09.27
 US 2007221265 A1,2007.09.27
 US 2014170465 A1,2014.06.19
 CN 1489229 A,2004.04.14
 CN 103718337 A,2014.04.09
 CN 105552316 A,2016.05.04
 US 2005118507 A1,2005.06.02
 CN 101489776 A,2009.07.22
 CN 108713267 A,2018.10.26
 US 2013323585 A1,2013.12.05

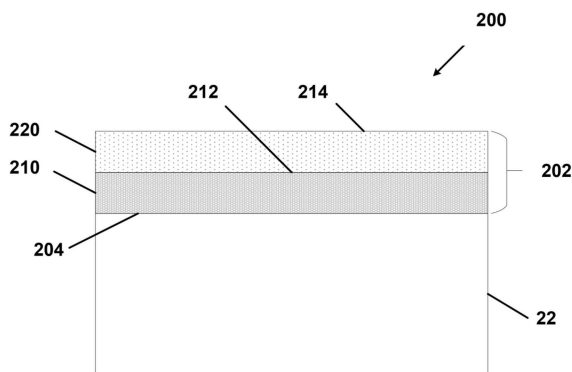
审查员 吴丹丹

权利要求书3页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称
 用于锂金属电极的保护性涂层

(57) 摘要

本发明题为“用于锂金属电极的保护性涂层。”本发明提供了用于锂金属电极的双层保护性涂层以及与其相关的形成方法。负极组件包括电活性材料层,该电活性材料层包括锂金属和保护性双层涂层。保护性双层涂层包括设置在电活性材料层的表面上的聚合物层和设置在聚合物层的暴露表面上的无机层。聚合物层具有大于或等于约0.01GPa至小于或等于约410GPa的弹性模量。无机层具有大于或等于约10GPa至小于或等于约1000GPa的弹性模量。



1. 一种负极组件,所述负极组件用于使锂循环的电化学电池,其中在结合到所述电化学电池中之前,所述负极组件包括:

电活性材料层,所述电活性材料层包含锂金属;和

保护性双层涂层,所述保护性双层涂层为离子导电的,所述涂层包括:

聚合物层,所述聚合物层设置在所述电活性材料层的表面的至少一个区域上,所述聚合物层具有大于或等于0.01 GPa至小于或等于410 GPa的弹性模量,并且所述聚合物层包括:

第一子层,所述第一子层具有大于或等于 10^{-7} mS/cm至小于或等于100 mS/cm的离子电导率,和

第二子层,所述第二子层具有大于或等于 10^{-15} mS/cm至小于或等于 10^{-7} mS/cm的离子电导率,

其中所述第一子层设置在电活性材料层附近;以及

无机层,所述无机层设置在所述聚合物层上,所述无机层具有大于或等于10 GPa至小于或等于1000 GPa的弹性模量。

2. 根据权利要求1所述的负极组件,其中所述聚合物层的所述第一子层包含选自由以下项组成的组中的一种或多种有机材料:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物以及它们的组合。

3. 根据权利要求1所述的负极组件,其中所述聚合物层的所述第一子层具有大于或等于20nm至小于或等于2 μ m的厚度。

4. 根据权利要求1所述的负极组件,其中所述聚合物层的所述第二子层包含选自由以下项组成的组中的一种或多种有机材料:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯以及它们的组合。

5. 根据权利要求1所述的负极组件,其中所述聚合物层的所述第二子层具有大于或等于2nm至小于或等于500nm的厚度。

6. 根据权利要求1所述负极组件,其中所述无机层包含选自由以下项组成的组中的一种或多种无机材料:氧化锂、氧化铝、二氧化锆、氟化锂、铝酸锂、锂镧锆氧化物、锂磷氮氧化物以及它们的组合;并且

其中所述无机层具有大于或等于1nm至小于或等于5 μ m的厚度。

7. 一种使锂离子循环的电化学电池,所述电化学电池包括:

负极,所述负极包括:

电活性材料层,所述电活性材料层限定第一暴露表面并包括锂金属,和

保护性双层,所述保护性双层涂层设置在大于或等于所述电活性材料层的第一暴露表面的90%上,其中所述保护性双层涂层包括聚合物层和设置在该聚合物层上的无机层,

其中所述聚合物层包括:

第一子层,所述第一子层具有大于或等于 10^{-7} mS/cm至小于或等于100 mS/cm的离子电导率,和

第二子层,所述第二子层具有大于或等于 10^{-15} mS/cm至小于或等于 10^{-7} mS/cm的离子电导率,

其中所述第一子层设置在电活性材料层附近，
正极，
隔板，和
电解质。

8. 根据权利要求7所述的电化学电池，其中所述聚合物层的所述第一子层包含选自由以下项组成的组中的一种或多种有机材料：全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物以及它们的组合，并且所述聚合物层的所述第一子层具有大于或等于20nm至小于或等于2 μ m的厚度。

9. 根据权利要求7所述的电化学电池，其中所述聚合物层的所述第二子层包含选自由以下项组成的组中的一种或多种有机材料：全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯以及它们的组合，并且所述聚合物层的所述第二子层具有大于或等于2nm至小于或等于500nm的厚度。

10. 根据权利要求7所述的电化学电池，其中所述聚合物层具有大于或等于0.01 GPa至小于或等于410 GPa的弹性模量，并且

其中所述无机层包括一种或多种无机材料，所述一种或多种无机材料选自由以下项组成的组：氧化锂、氧化铝、二氧化锆、氟化锂、铝酸锂、锂镧锆氧化物、锂磷氮氧化物以及它们的组合，并且所述无机层具有大于或等于10 GPa至小于或等于1000 GPa的弹性模量。

11. 根据权利要求7所述的电化学电池，其中所述电解质为固态电解质，并且所述无机层具有大于或等于1nm并且小于或等于5 μ m的厚度。

12. 根据权利要求7所述的电化学电池，其中所述无机层包括一种或多种无机材料，所述一种或多种无机材料选自由以下项组成的组：二氧化锆、氧化锂、氧化铝、二氧化锆、氟化锂、铝酸锂、锂镧锆氧化物、锂磷氮氧化物以及它们的组合，并且所述无机层具有大于或等于 10^{-15} mS/cm的离子电导率和大于或等于5nm至小于或等于500nm的厚度。

13. 一种制备用于电化学电池的负极的方法，所述方法可包括：

经由第一沉积工艺将聚合物层施加到包含锂金属的电活性材料层的暴露表面，其中所述聚合物层包括：

第一子层，所述第一子层具有大于或等于 10^{-7} mS/cm至小于或等于100 mS/cm的离子电导率，和

第二子层，所述第二子层具有大于或等于 10^{-15} mS/cm至小于或等于 10^{-7} mS/cm的离子电导率，

其中所述第一子层设置在电活性材料层附近；以及

经由第二沉积在所述聚合物层上施加无机层，以在所述电活性材料层的第一暴露表面区域上形成保护性双层涂层。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述第一沉积工艺和第二沉积工艺独立地选自由以下项组成的组：物理气相沉积方法、化学气相沉积方法、无水湿化学方法以及它们的组合，其中所述物理气相沉积方法和化学气相沉积方法在小于或等于200 $^{\circ}$ C的温度下在封闭的充满氩气的环境中进行。

15. 根据权利要求13所述的方法，其中所述无机层包括一种或多种无机材料，所述一种

或多种无机材料选自由以下项组成的组：氧化锂、氧化铝、二氧化锆、氟化锂、铝酸锂、锂镧锆氧化物、锂磷氮氧化物以及它们的组合。

16. 根据权利要求13所述的方法，其中所述聚合物层具有大于或等于0.01 GPa至小于或等于410 GPa的弹性模量，并且

所述无机层具有大于或等于10 GPa至小于或等于1000 GPa的弹性模量。

用于锂金属电极的保护性涂层

背景技术

[0001] 本节段提供与本公开相关的背景信息,其不一定是现有技术。

[0002] 本公开涉及用于锂金属电极的保护性涂层。更具体地讲,保护性涂层为双层,其包括设置在锂金属电极材料上的有机层和设置在该有机层上的无机层。本公开也涉及制备保护性涂层的方法。

[0003] 通过背景,高能量密度的电化学电池(诸如锂离子蓄电池)可用于多种消费产品和车辆,诸如混合动力电动车(HEV)和电动车(EV)。典型的锂离子蓄电池和锂硫蓄电池包括第一电极、第二电极、电解质材料和隔板。一个电极用作正极或阴极(放电时),而另一个电极用作负极或阳极(放电时)。可电连接蓄电池单元的叠堆以增加总输出。通过在负极与正极之间来回可逆地传递锂离子来操作常规的可再充电锂离子蓄电池。隔板和电解质设置在负极与正极之间。电解质适用于传导锂离子,并且可为固体(例如,固态扩散)或液体形式。锂离子在蓄电池充电期间从阴极(正极)移动到阳极(负极),并且在蓄电池放电时以相反的方向移动。

[0004] 可使用许多不同的材料来形成用于锂离子蓄电池的部件。常见的负极材料包括锂嵌入材料或合金主体材料,类似碳基材料,诸如锂-石墨嵌入化合物或锂-硅化合物、锂-锡合金和钛酸锂(LTO)(例如, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,其中 $0 \leq x \leq 3$,诸如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。负极也可由金属锂(通常称为锂金属阳极(LMA))制成,使得电化学电池被认为是锂金属蓄电池或电池。在可再充电蓄电池的负极中使用金属锂具有多种潜在的优点,包括具有最高的理论容量和最低的电化学势。因此,结合有锂金属阳极的蓄电池可具有更高的能量密度,从而可使存储容量加倍并且使蓄电池的尺寸减半,同时维持与其它锂离子蓄电池类似的循环寿命。因此,锂金属蓄电池是对于高能量存储系统最有希望的候选者中的一个。

[0005] 然而,在一些情况下,锂金属蓄电池也具有潜在的缺点。例如,锂可具有相对高水平的反应性,这可促进不利的枝状体形成。此外,包含锂金属的阳极可在连续充电和放电循环期间经历体积膨胀和收缩。此类体积变化可导致电活性材料的疲劳开裂和爆裂。因此,期望开发在商用锂离子蓄电池中成功使用锂金属作为电活性材料的材料和方法,特别是用于运输应用。具体地,期望此类材料使不期望的副反应最小化,同时也适应锂金属的体积膨胀和收缩。

发明内容

[0006] 本节段提供了本公开的一般概述,并且未全面公开本公开的全部范围或本公开的所有特征。

[0007] 在各个方面,本公开提供了用于使锂循环的电化学电池的负极组件。在结合到电化学电池中之前,负极组件包括电活性材料层和保护性双层涂层。电活性材料层可包括锂金属,并且保护性双层涂层可包括聚合物层和无机层。聚合物层可为离子导电的。聚合物层设置在电活性材料层的表面的至少一个区域上,并且无机层可设置在该聚合物层上。聚合物层可具有大于或等于约0.01GPa至小于或等于约410GPa的弹性模量,并且无机层可具有

大于或等于约10GPa至小于或等于约1000GPa的弹性模量。

[0008] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料具有大于或等于约 10^{-7} mS/cm至小于或等于约100mS/cm的离子电导率。

[0009] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料选自以下项组成的组:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙基含氟聚合物-共聚物(Nafion[®])以及它们的组合。

[0010] 在一个方面,聚合物层可具有大于或等于约20nm至小于或等于约2 μ m的厚度。

[0011] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料具有大于或等于约 10^{-15} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm的离子电导率。

[0012] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料选自以下项组成的组:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)以及它们的组合。

[0013] 在一个方面,该聚合物层可具有大于或等于约2nm至小于或等于约500nm的厚度。

[0014] 在一个方面,无机层可包括一种或多种无机材料,该一种或多种无机材料选自以下项组成的组:氧化锂(Li₂O)、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化锆(ZrO₂)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO₂)、锂镧锆氧化物(Li₇La₃Zr₂O₁₂)(LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合,并且该一种或多种无机材料可具有大于或等于约1nm至小于或等于约5 μ m的厚度。

[0015] 在一个方面,保护性双层涂层基本上由聚合物层和无机层组成。聚合物层可包含全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙基含氟聚合物-共聚物以及它们的组合,以及无机层可包含氧化锂(Li₂O)、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化锆(ZrO₂)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO₂)、锂镧锆氧化物(Li₇La₃Zr₂O₁₂)(LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。

[0016] 在多个其它方面,本公开提供了一种使锂离子循环的电化学电池。该电化学电池包括负极、正极、隔板和电解质。负极可包括电活性材料层和保护性双层。该电活性材料层限定第一暴露表面,并且保护性双层涂层可设置在大于或等于电活性材料层的第一暴露表面的约90%上。该电活性材料层可包括锂金属,并且保护性双层涂层可包括聚合物层和设置在该聚合物层上的无机层。

[0017] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料选自以下项组成的组:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙基含氟聚合物-共聚物(Nafion[®])以及它们的组合。该聚合物层可具有大于或等于约 10^{-7} mS/cm至小于或等于约100mS/cm的离子电导率和大于或等于约20nm至小于或等于约2 μ m的厚度。

[0018] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料选自以下项组成的组:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)以及它们的组合。聚合物层可具有大于或等于约 10^{-15} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm的离子电导率和大于或等于约2nm至小于或等于约500nm的厚度。

[0019] 在一个方面,聚合物层可具有大于或等于约0.01GPa至小于或等于约410GPa的弹

性模量,并且无机层可具有大于或等于约10GPa至小于或等于约1000GPa的弹性模量。无机层可包括一种或多种无机材料,该一种或多种无机材料选自由以下项组成的组:氧化锂(Li_2O)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO_2)、锂镧锆氧化物($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) (LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。

[0020] 在一个方面,电解质可为固态电解质,并且无机层可具有大于或等于约1nm并且小于或等于约5 μm 的厚度。

[0021] 在一个方面,无机层可包括一种或多种无机材料,该一种或多种无机材料选自由以下项组成的组:二氧化锆(ZrO_2)、氧化锂(Li_2O)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO_2)、锂镧锆氧化物($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) (LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。无机层可具有大于或等于约 10^{-15} mS/cm的离子电导率和大于或等于约5nm至小于或等于约500nm的厚度。

[0022] 在一个方面,保护性双层涂层基本上由聚合物层和无机层组成。聚合物层可包含全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物以及它们的组合,以及无机层可包含氧化锂(Li_2O)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO_2)、锂镧锆氧化物($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) (LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。

[0023] 在又一方面,本公开提供了一种制备用于电化学电池的负极。该方法可包括:经由第一沉积工艺将聚合物层施加到包含锂金属的活性材料层的暴露表面;以及经由第二沉积在聚合物层上施加无机层,以在活性材料层的第一暴露表面区域上形成保护性双层涂层。

[0024] 在一个方面,第一沉积工艺和第二沉积工艺可独立地选自由以下项组成的组:物理气相沉积方法、化学气相沉积方法、无水湿化学方法以及它们的组合。物理气相沉积方法和化学气相沉积方法可在在小于或等于约200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在封闭的充满氩气的环境中进行。

[0025] 在一个方面,聚合物层可包含一种或多种有机材料,该一种或多种有机材料选自由以下项组成的组:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物(Nafion[®])以及它们的组合;以及无机层可包括一种或多种无机材料,该一种或多种无机材料选自由以下项组成的组:氧化锂(Li_2O)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO_2)、锂镧锆氧化物($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) (LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。

[0026] 在一个方面,聚合物层的具有大于或等于约0.01GPa至小于或等于约410GPa的弹性模量和大于或等于约100nm至小于或等于约2 μm 的厚度。无机层可具有大于或等于约10GPa至小于或等于约1000GPa的弹性模量和大于或等于约1nm至小于或等于约5 μm 的厚度。

[0027] 根据本文提供的描述,其它的适用性领域将变得显而易见。本发明内容中的描述和具体示例仅用于说明的目的,并不旨在限制本公开的范围。

附图说明

[0028] 本文所述的附图仅用于所选实施方案而不是所有可能的实施方式的例示性目的,

并且不旨在限制本公开的范围。

[0029] 图1为示例性电化学蓄电池单元的示意图；

[0030] 图2为根据本公开的特定方面制备的负极组件的示例的示意图，该负极组件包括含锂金属的活性层和设置在其上的双层保护性涂层；

[0031] 图3为具有根据本公开的特定方面的随时间推移而制备的负极组件的示例性电化学电池的电压的图示；并且

[0032] 图4为具有根据本公开的特定方面的随时间推移而制备的负极组件的其它示例性电化学电池的电压的图示。

[0033] 在整个附图的若干视图中，对应的附图标号指示对应的部件。

具体实施方式

[0034] 本文提供了示例性实施方案，使得本公开将为彻底的，并且将向本领域技术人员充分地传达范围。本文列出了许多具体细节，诸如具体组合物、部件、设备和方法的示例，以提供对本公开的实施方案的彻底理解。对于本领域的技术人员将显而易见的是，不需要使用具体细节，示例性实施方案可以许多不同的形式体现，并且两者均不应解释为限制本公开的范围。在一些示例性实施方案中，未详细描述熟知的工艺、熟知的设备结构和熟知的技术。

[0035] 本文所用的术语仅出于描述具体示例性实施方案的目的，并不旨在进行限制。如本文所用，除非上下文另外明确指明，否则单数形式“一”、“一个”和“所述”也可旨在包括复数形式。术语“包含”、“包括”、“含有”和“具有”是包括端值在内的，并且因此指定所述特征、元件、组成、步骤、整数、操作和/或部件的存在，但不排除存在或添加一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、部件和/或它们的组。尽管开放式术语“包括”应理解为用于描述和要求本文所述的各种实施方案的非限制性术语，但是在某些方面，该术语可另选地理解为更具限制性和约束性的术语，诸如“由…组成”或“基本上由…组成”。因此，对于叙述组合物、材料、部件、元件、特征、整数、操作和/或工艺步骤的任何给定实施方案，本公开也具体包括由此类叙述组合物、材料、部件、元件、特征、整数、操作和/或工艺步骤组成或基本上由其组成的实施方案。在“由…组成”的情况下，另选实施方案排除任何附加组分、材料、部件、元件、特征、整数、操作和/或工艺步骤，而在“基本上由…组成”的情况下，从此类实施方案中排除实质上影响基本和新颖特征的任何附加组分、材料、部件、元件、特征、整数、操作和/或工艺步骤，但是不会实质上影响基本和新颖特征的任何组分、材料、部件、元件、特征、整数、操作和/或工艺步骤都可包括在该实施方案中。

[0036] 除非明确标识性能顺序，否则本文描述的任何方法步骤、工艺和操作不应被解释为必须要求它们以所讨论或说明的具体顺序执行。也应当理解，除非另外指明，否则可采用附加的或另选的步骤。

[0037] 当部件、元件或层被称为“在…上”、“接合至”、“连接至”或“耦接至”另一元件或层时，该“部件”、“元件”或“层”可直接在另一部件、元件或层上、接合至、连接至或耦接至到另一部件、元件或层，或者可存在居间元件或居间层。相比之下，当一个元件被称为“直接在…上”、“直接接合至”、“直接连接至”或“直接耦接至”另一元件或层时，可不存在居间元件或居间层。用于描述元件之间的关系的其它词语应当以类似的方式解释（例如，“在…之

间”与“直接在...之间”、“相邻”与“直接相邻”等)。如本文所用,术语“和/或”包括一个或多个相关联的所列项目的任何和所有组合。

[0038] 尽管本文可使用术语第一、第二、第三等来描述各种步骤、元件、部件、区域、层和/或节段,但是除非另外指明,否则这些步骤、元件、部件、区域、层和/或分段不应受到这些术语的限制。这些术语可仅用于将一个步骤、元件、部件、区域、层或分段与另一个步骤、元件、部件、区域、层或分段区分开。除非上下文另外明确指明,否则本文使用的术语诸如“第一”、“第二”和其它数字术语不暗示序列或顺序。因此,在不脱离示例性实施方案的教导内容的情况下,下文所讨论的第一步骤、元件、部件、区域、层或分段可被称为第二步骤、元件、部件、区域、层或分段。

[0039] 本文可使用空间或时间相对术语,诸如“之前”、“之后”、“内部”、“外部”、“在...下”、“下方”、“下部”、“上方”、“上部”等来便于描述,以描述一个元件或特征与另外一个或多个元件或一个或多个特征的关系,如图所示。除了图中所描绘的取向之外,空间或时间相对术语可旨在涵盖使用或操作中的设备或系统的不同取向。

[0040] 在整个公开内容中,数值表示近似量度或范围限制,以涵盖相对于具有约所述值的给定值和实施方案以及具有精确所述值的给定值和实施方案的微小偏差。除了在具体实施方式末尾提供的工作示例之外,本说明书(包括所附权利要求书)中的参数的所有数值(例如,数量或条件)均应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰,无论“约”是否实际出现在数值之前。“关于”指明所述数值允许一些轻微的不精确(在一定程度上接近该值;近似或合理地接近该值;几乎)。如果在本领域中没有以这种普通含义理解由“约”提供的不精确性,则如本文所用,“约”指明可由测量和使用此类参数的普通方法产生的至少变化。例如,“约”可包括小于或等于5%、任选地小于或等于4%、任选地小于或等于3%、任选地小于或等于2%、任选地小于或等于1%、任选地小于或等于0.5%、以及在某些方面任选地小于或等于0.1%的变化。

[0041] 此外,范围的公开包括在整个范围内(包括针对范围给出的端值和子范围)公开所有值和进一步划分的范围。

[0042] 现在将参考附图更全面地描述示例性实施方案。

[0043] 本公开的技术涉及改进的电化学电池,特别是锂离子蓄电池。在各种情况下,此类电池用于汽车运输应用中。然而,本公开的技术可用于多种其它应用中。

[0044] 如上所述,结合有锂金属阳极的蓄电池可具有更高的能量密度,从而可使存储容量加倍并且使蓄电池的尺寸减半,同时维持与其它锂离子蓄电池类似的循环寿命。因此,锂金属蓄电池是对于高能量存储系统最有希望的候选者中的一个。然而,在一些情况下,锂金属蓄电池也具有潜在的缺点。例如,锂金属可具有相对高水平的反应性,这可导致界面不稳定性和不期望的副反应。例如,在包含锂金属阳极的电化学电池的制造和/或操作期间,锂金属与锂金属可暴露的各种物质之间可发生副反应。此类副反应可促进不利的枝状体形成。此外,包含锂金属的阳极可在连续充电和放电循环期间经历体积膨胀和收缩。此类体积变化可导致电活性材料的疲劳开裂和爆裂,这反过来可致使锂金属电活性材料与蓄电池单元的其余部分之间的电接触的损失,从而导致较差的容量保留和过早的蓄电池失效。

[0045] 因此,期望开发在商用锂离子蓄电池中成功使用锂金属作为电活性材料的材料和方法,特别是用于运输应用。具体地,期望此类材料使不期望的副反应最小化,同时也适应

锂金属的体积膨胀和收缩。更具体地讲,本公开设想了用于使锂循环的电化学电池的负极,其在结合到电化学电池中之前包括电活性材料层,该电活性材料层包含锂金属和保护性双层涂层。保护性双层涂层包括设置在电活性材料层的表面上的聚合物层和设置在聚合物层的暴露表面上的无机层。

[0046] 图1中示出了使锂离子循环的电化学电池(也称为蓄电池)的示例性和示意图。蓄电池20包括负极22、正极24和设置在两个电极22、24之间的隔板26(例如,微孔聚合物隔板)。隔板26包括电解质30,该电解质也可存在于负极22和正极24中。负极集电器32可定位在负极22处或负极22附近,并且正极集电器34可定位在正极24处或正极24附近。负极集电器32和正极集电器34分别将自由电子收集到外部电路40以及从外部电路40移动自由电子。可中断的外部电路40和负载设备42连接负极22(通过其集电器32)和正极24(通过其集电器34)。

[0047] 蓄电池20可通过在外部电路40闭合时(以连接负极22和正极24)而发生的可逆电化学反应在放电期间生成电流,并且负极22包含比正极相对更大量的锂。正极24与负极22之间的化学势差将由负极22处的嵌入锂氧化产生的电子通过外部电路40朝向正极24驱动。也将在负极处产生的锂离子通过包含在隔板30中的电解质溶液26朝向正极24同时转移。电子流动穿过外部电路40,并且锂离子横跨包含电解质溶液30的隔板26迁移,以在正极24处形成嵌入的锂。穿过外部电路40的电流可被利用并引导通过负载设备42,直至负极22中的插入的锂耗尽并且蓄电池20的容量减小。

[0048] 可通过将外部电源连接至锂离子蓄电池20以逆转蓄电池放电期间发生的电化学反应,可在任何时间对蓄电池20进行充电或再通电。外部电能源与蓄电池20的连接迫使在负极22处插入的锂的非自发氧化,以产生电子和锂离子。通过外部电路24朝向正极40回流的电子和由电解质溶液30携带横跨隔板26朝向正极24回流的锂离子在正极24处重聚,并且用插入的锂补充电子和锂离子以在下次蓄电池放电事件期间使用。因此,完全放电事件之后进行完全充电事件被认为是一种循环,其中锂离子在正极24与负极22之间循环。可用于对蓄电池20充电的外部电源可根据蓄电池20的尺寸、构造和特定最终用途而变化。一些值得注意的示例性外部电源包括但不限于通过壁式插座连接到AC电网的AC-DC转换器和机动车辆交流发电机。

[0049] 在许多锂离子蓄电池构型中,负极集电器32、负极22、隔板26、正极24和正极集电器34中的每个被制备为相对薄的层(例如,厚度从几微米到几分之一毫米或更小)并且以电并联布置的方式组装成层,以提供合适的电能和电源组。另外,隔板26通过夹在负极22与正极24之间而充当电绝缘体工作,以防止物理接触,并且从而防止短路的发生。除了两个电极22、电极24之间提供物理屏障之外,隔板26的作用类似于在锂离子循环期间在开孔网络中包含电解质溶液的海绵,以促进蓄电池20的运行。

[0050] 此外,蓄电池20可包括虽然这里未示出但本领域的技术人员仍知道的多种其它部件。例如,蓄电池20可包括壳体、垫圈、端盖、插片、蓄电池端子以及可位于蓄电池20内的任何其它常规部件或材料,包括在负极22、正极24和/或隔板26之间或周围的任何其它常规部件或材料。如上所述,蓄电池20的尺寸和形状可根据其设计的特定应用而变化。例如,蓄电池供电的车辆和手持式消费电子设备是蓄电池20最可能被设计成不同尺寸、容量和功率输出规格的两个示例。蓄电池20也可与其它类似的锂离子电池或蓄电池串联或并联连接,以

在负载设备42需要时产生较大的电压输出、能量和功率。

[0051] 因此,蓄电池20可向作为外部电路42的一部分的负载设备40产生电流。当蓄电池42放电时,负载设备40可通过流过外部电路20的电流供电。虽然电动负载设备42可为任何数量的已知电动设备,但是一些具体示例包括用于电气化车辆的电动马达、膝上型计算机、平板计算机、蜂窝电话和无绳电动工具或器具。负载设备42也可为用于存储电能的目的而对蓄电池20充电的发电装置。

[0052] 再次参考图1正极24可由锂基活性材料形成,该锂基活性材料在用作蓄电池20的正极端子的同时可充分经历锂插入和去插入或合金化和脱锂。可用于形成正极24的一类示例性常见已知材料为层状锂过渡金属氧化物。例如,在某些方面,正极24可包括具有尖晶石结构的一种或多种材料,诸如锂锰氧化物($\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$,其中 $0.1 \leq x \leq 1$)、锂锰镍氧化物($\text{LiMn}_{(2-x)}\text{Ni}_x\text{O}_4$,其中 $0 \leq x \leq 0.5$) (例如, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$);具有层状结构的一种或多种材料,诸如锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂镍锰钴氧化物($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$,其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 以及 $x+y+z=1$) (例如, $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)或锂镍钴金属氧化物($\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$,其中 $0 < x < 0.2$ 、 $y < 0.2$ 并且M可为Al、Mg、Ti等);或具有橄榄石结构的锂铁聚阴离子氧化物,诸如磷酸铁锂(LiFePO_4)、锂锰-磷酸铁($\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$,其中 $0 < x < 0.3$)或氟化铁锂($\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$)。

[0053] 在某些变型中,正活性材料可与提供导电路径的导电材料和/或改善电极结构完整性的至少一种聚合物粘合剂材料混合。例如,活性材料和导电材料可用此类粘结剂浆液浇铸,此类粘合剂诸如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯丙烯二烯单体(EPDM)橡胶或羧甲基纤维素(CMC)、丁腈橡胶的(NBR)、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸锂(LiPAA)、聚丙烯酸钠(NaPAA)、藻酸钠、藻酸锂。导电材料可包括碳基材料、镍粉或其它金属微粒或导电聚合物。碳基材料可包括,例如石墨微粒、乙炔黑(诸如KETCHENTM黑或DENKATM黑)、碳纤维和碳纳米管、石墨烯等。导电聚合物的示例包括聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。在某些方面,可使用导电材料的混合物。正极集电器34可由铝(Al)或本领域的技术人员已知的任何其它合适的导电材料形成。

[0054] 在各个方面,多孔隔板26在某些情况下可包括包含聚烯烃的微孔聚合物隔板。聚烯烃可为均聚物(衍生自单一单体组分)或杂聚物(衍生自多于一种的单体组分),其可为直链或支链的。如果杂聚物衍生自两种单体组分,则聚烯烃可呈现任何共聚物链排列,包括嵌段共聚物或无规共聚物的那些。类似地,如果聚烯烃为衍生自多于两种的单体组分的杂聚物,则其同样可为嵌段共聚物或无规共聚物。在某些方面,聚烯烃可为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或PE和PP的共混物或PE和/或PP的多层结构化多孔膜。可商购获得的聚烯烃多孔膜包括可从Celgard LLC获得的CELGARD[®]2500(单层聚丙烯分离器)和CELGARD[®]2320(三层聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔板)。

[0055] 当隔板26为微孔聚合物隔板时,其可为单层或多层层压体并且可由干法或湿法制成。例如,在某些情况下,单层聚烯烃可形成整个隔板26。在其它方面,隔板26可为纤维膜,该纤维膜具有在相对表面之间延伸的丰富的孔,并且可具有例如小于毫米的平均厚度。然而,作为另一示例,可组装多个类似的或相异的聚烯烃的离散层以形成微孔聚合物隔板26。此外,多孔隔板26可与陶瓷材料混合,或者多孔隔板26的表面可涂覆陶瓷材料。例如,陶瓷涂层可包括氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)或它们的组合。设想了各种常规可用的聚合物和用于形成隔板26的商业产品,以及可用于制备此类微孔聚合物隔板26的

许多制造方法。

[0056] 在各个方面,负极22包括电活性材料,该电活性材料可为能够用作锂离子蓄电池的负极端子的锂主体材料。在各个方面,电活性材料包括锂,并且可为由锂金属或锂合金形成的膜或层。例如,在某些变型中,负极22可为由锂金属或锂合金形成的层,该层具有大于或等于约98重量%至99重量%的锂金属或锂合金。

[0057] 在某些变型中,负极22可任选地包括导电材料以及一种或多种聚合物粘合剂材料,以在结构上将锂材料保持在一起。例如,负极22可包括约50-100%的电活性材料和任选地小于或等于约30%的导电材料以及余量的粘合剂。负极22可包括活性材料,该活性材料包括与粘合剂材料混杂的锂金属微粒,该粘合剂材料选自以下项组成的组:聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙烯丙烯二烯单体(EPDM)橡胶、羧甲氧基纤维素(CMC)、丁腈橡胶(NBR)、聚丙烯酸锂(LiPAA)、聚丙烯酸钠(NaPAA)、藻酸钠、藻酸锂以及它们的组合。合适的附加导电材料可包括碳基材料或导电聚合物。作为示例,碳基材料可包括KETCHEN™黑、KETCHEN™黑、乙炔黑、炭黑等的微粒。导电聚合物的示例包括聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔、聚吡咯等。在某些方面,可使用导电材料的混合物。

[0058] 如上所述,在各个方面,正极24、负极22和隔板26可各自包括其孔内的电解质溶液或系统30,该电解质溶液或系统30能够在负极22与正极24之间传导锂离子。在某些方面,电解质30可为非水液体电解质溶液,其包含溶解在有机溶剂中的一种或多种锂盐或有机溶剂的混合物。在锂离子蓄电池20中可采用多种非质子非水液体电解质溶液。

[0059] 例如,可溶解在有机溶剂中以形成非水液体电解质溶液的锂盐的非限制性列表包括:六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、四氯铝酸锂(LiAlCl_4)、碘化锂(LiI)、溴化锂(LiBr)、硫氰酸锂(LiSCN)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、四苯基硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、双(草酸根)合硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) (LiBOB)、二氟草酸硼酸锂($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$) (LiSFI)以及它们的组合。

[0060] 这些和其它类似的锂盐可溶解在各种非质子有机溶剂中,包括但不限于各种碳酸烷基酯,诸如环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC))、直链碳酸酯(例如,碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC))、脂肪族羧酸酯(例如,甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯)、 γ -内酯(例如, γ -丁内酯、 γ -戊内酯)、链结构醚(例如,1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷)、环醚(例如,四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃)、1,3-二氧戊环、硫化物(例如,环丁砜)以及它们的组合。

[0061] 在各个其它方面,用于锂金属蓄电池的电解质系统可为全固体系统和固体液体系统中的一者。全固体系统包括设置在正极与负极之间的固态电解质(SSE),该固态电解质(SSE)包含锂金属。在此类情况下,固态电解质既用作电解质又用作隔板,能够转移锂离子,同时机械分离并在不同极性的电极之间提供电绝缘。固态电解质可由陶瓷材料(例如,基于氧化物的陶瓷或硫化物或氧硫化物玻璃或玻璃-陶瓷)或聚合物材料形成。

[0062] 固液系统包括设置在正极与负极之间的电解质系统。结合固体液体电解质系统的电化学电池可称为“混合蓄电池”。电解质系统通常包括液体电解质组分和聚合物组分(例如,“聚合物保护层”)。液体电解质组分和聚合物组分可为不同的层,或者它们可任选地共

混。当组分作为不同的层存在时，液体电解质可设置为邻近正极和聚合物组分且在正极与聚合物组分之间，该组分可包括一个或多个层。聚合物组分可设置在液体电解质与负极之间。当组分共混时，所得电解质体系可具有共混的凝胶或复合结构。

[0063] 如图2中所示，在各个方面，可将人造固体电解质中间相(SEI)或保护性涂层202设置在电活性材料层或负极22的一个或多个暴露表面上，例如在面向正极24的负极22的表面204上，以形成负极组件200。因此，保护性涂层202可设置在电活性材料膜或层22上并且与其直接接触，其中电活性材料层22包含锂金属或锂合金。例如，保护涂层202可设置在电活性材料层22的表面的至少一个区域上并且与其直接接触。

[0064] 保护性涂层202可为双层保护涂层，其包括设置在负极22的第一表面204上的第一层210和设置在第一层210的暴露表面212上的第二层220。第一层210的暴露表面212与负极22的第一表面204相对。在各个方面，第一层210为有机聚合物层，其具有大于或等于约0.01GPa至小于或等于约4GPa的第一弹性模量，并且第二层220为无机层，其具有大于或等于约4GPa至小于或等于约1100GPa的第二弹性模量。

[0065] 第一层210包含一种或多种聚合物，该一种或多种聚合物与含锂金属的电活性材料相容并且可与含锂金属的电活性材料直接接触。例如，第一层210可包括选自以下项组成的组中的一种或多种有机材料：全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物(Nafion[®])以及它们的组合。

[0066] 在某些情况下，第一层210可包括具有离子交换能力的一种或多种有机材料。在此类情况下，第一层210具有较大或较高的离子电导率。例如，第一层210可具有大于或等于约 10^{-7} mS/cm至小于或等于约100mS/cm的离子电导率。在此类情况下，第一层210可包括选自以下项组成的组中的一种或多种有机材料：全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙烯基含氟聚合物-共聚物(Nafion[®])以及它们的组合。在此类情况下，第一层210也具有大于或等于约20nm至小于或等于约2 μ m的厚度。

[0067] 在某些其它情况下，第一层210可包括一种或多种有机材料，该一种或多种有机材料具有相对减小的离子电导率和交换水平。在此类情况下，第一层210具有较小或较低的离子电导率。例如，第一层210可具有大于或等于约 10^{-15} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm的离子电导率，并且在某些方面，任选地大于或等于约 10^{-10} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm。在此类情况下，可包括选自以下项组成的组中的一种或多种有机材料：全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙烯基醚)-四氟乙烯共聚物、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)以及它们的组合。在此类情况下，第一层210也具有大于或等于约2nm至小于或等于500nm的厚度。

[0068] 因此，包含具有第一离子电导率水平(例如，离子电导率大于或等于约 10^{-7} mS/cm至小于或等于约100mS/cm)的一种或多种有机材料的第一层210的厚度大于包含具有低于第一水平的第二离子电导率水平(例如，离子电导率大于或等于约 10^{-15} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm)的一种或多种有机材料的第一层210的厚度。

[0069] 在一个变型中，第一层210可基本上由选自以下项组成的组中的一种或多种聚

合物材料组成:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙基含氟聚合物-共聚物(Nafion[®])以及它们的组合,并且该一种或多种聚合物材料具有大于或等于约 10^{-7} mS/cm至小于或等于约100mS/cm的离子电导率。

[0070] 在一个变型中,第一层210可基本上由选自由以下项组成的组中的一种或多种有机材料组成:全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)以及它们的组合,并且该一种或多种有机材料具有大于或等于约 10^{-15} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm的离子电导率。

[0071] 在其它情况下,第一层210可为双层(未示出)其包括第一子层和第二子层,该第一子层具有大于或等于约 10^{-7} mS/cm至小于或等于约100mS/cm的离子电导率,以及该第二子层具有大于或等于约 10^{-15} mS/cm至小于或等于约 10^{-7} mS/cm的离子电导率。在此类情况下,具有较高离子电导率的第一子层设置在负极22的表面204附近。

[0072] 第二层220包括选自由以下项组成的组中的一种或多种无机材料:氧化锂(Li₂O)、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化锆(ZrO₂)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO₂)、锂镧锆氧化物(Li₇La₃Zr₂O₁₂)(LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。无机层220可具有大于或等于约1nm至小于或等于约5 μ m的厚度,并且在某些方面,可任选地大于或等于约5nm至小于或等于约500nm。在某些情况下,无机层220可具有大于或等于约 10^{-10} mS/cm的离子电导率。

[0073] 例如,在某些变型中,保护性双层涂层基本上由聚合物层的210和无机层220组成,其中聚合层210包含全氟(2-(2-磺酰基乙氧基)丙基乙基醚)-四氟乙烯共聚物、聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、磺化四氟乙基含氟聚合物-共聚物以及它们的组合,以及无机层220包含氧化锂(Li₂O)、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化锆(ZrO₂)、氟化锂(LiF)、铝酸锂(LiAlO₂)、锂镧锆氧化物(Li₇La₃Zr₂O₁₂)(LLZO)、锂磷氮氧化物(LIPON)以及它们的组合。

[0074] 在各个方面,形成负极组件200包括通过将第一层210施加到负极22的暴露表面204并且将第二层220施加到第一层210的暴露表面212上来形成保护性涂层202。以此方式,第一层和第二层210、220有意地以给定的厚度设置在负极22上。例如,第一层和第二层210、220可不是自成形的。

[0075] 可使用第一沉积工艺将第一层210施加在负极22的暴露表面204上,并且可使用第二沉积工艺将第二层220施加在第一层210的暴露表面212上。第一沉积工艺和第二沉积工艺独立地选自由以下项组成的组中:物理气相沉积方法、化学气相沉积方法、非水湿化学方法以及它们的组合。物理气相沉积方法和化学气相沉积方法在小于或等于约200 $^{\circ}$ C的温度下在封闭的充满氩气的环境中发生。在某些情况下,取决于第一层210和第二层220的厚度和电导率,例如,如果第一层210和第二层220不阻止电子到达液体电解质-则可在第二层220的与第一层210的第二表面212相对的表面214上被动地形成(例如,自形成层)第三层(未示出)。第三层包含也形成第一层210的有机聚合物材料。

[0076] 双层保护涂层能够对含锂金属的电活性材料进行良好的机械保护,并使电活性材料层与无机层之间具有强效界面粘附。有机聚合物层可用作适应电活性层的体积变化的缓冲层,而无机层可抑制电解质分解和枝状体生长。例如,图3和图4通过绘制来自可比电化学电池的电压(V)作为时间(h)的函数来检查可比的电化学电池。

[0077] 更具体地,图3比较了五个电化学电池330、332、334、336和338。x轴320表示以小时为单位的时间,且y轴310表示电压。电化学电池330包括包含锂金属电活性层的负极。电化学电池332包括负极和有机层,该负极包括锂金属电活性膜或层,并且该有机层包含聚丙烯酸(PAA),该聚丙烯酸(PAA)设置在与正极相对的锂膜的第一表面上。电化学电池332的有机层具有大于或等于约10nm至小于或等于约1 μ m的厚度。电化学电池334包括负极和无机层,该负极包括锂金属电活性膜或层,并且该无机层包含二氧化锆(ZrO_2)且具有约50nm(500ALD循环)的厚度,该二氧化锆(ZrO_2)设置在与正极相对的锂膜的第一表面上。电化学电池336包括:负极,该负极包括锂金属电活性膜或层;无机层,该无机层包含二氧化锆(ZrO_2)且具有约500nm的厚度,该二氧化锆(ZrO_2)设置在与正极相对的锂膜的第一表面上;以及有机层,该有机层包含聚丙烯酸(PAA),该聚丙烯酸(PAA)设置在与正极相对的无机层的暴露表面上。电化学电池338包括:负极,该负极包括锂金属电活性膜或层;有机层,该有机层包含聚丙烯酸(PAA),该聚丙烯酸(PAA)设置在与正极相对的锂膜的第一表面上;以及无机层,该无机层包含二氧化锆(ZrO_2)且具有约500nm的厚度,该二氧化锆(ZrO_2)设置在与正极相对的有机层的暴露表面上。

[0078] 如图3所示,与电化学电池330、电化学电池332、电化学电池334和电化学电池336相比,根据本公开的某些方面制备的包括锂金属电活性层和无机层以及设置在其间的有机层的电化学电池338具有改善的长期性能。更具体地,与电化学电池336相比,电化学电池338具有约20%且任选地约30%的改善的长期性能。与电化学电池334相比,电化学电池338具有约40%且任选地约50%的改善的长期性能。与电化学电池330和电化学电池332相比,电化学电池338具有约80%且任选地约90%的改善的长期性能。

[0079] 以这种方式,与具有设置在负极上的无机层和随后在无机层上形成有机层的电化学电池336相比,根据本发明的某些方面制备的电化学电池338具有约20%且任选地约30%的改善的长期性能;与仅具有设置在锂膜上的无机层的电化学电池334相比,电化学电池338具有约40%且任选地约50%的改善的长期性能;与仅具有设置在锂膜上的有机层的电化学电池332相比,电化学电池338具有约80%且任选地约90%的改善的长期性能;以及与仅包含锂膜的电化学电池330相比,电化学电池338具有约80%且任选地约90%的改善的长期性能。

[0080] 图4比较了四个电化学电池430、432、434和436。x轴420示出以小时为单位的时间,且y轴410表示电压。电化学电池430包括负极和有机层,该负极包括具有约250 μ m的锂金属电活性膜或层,并且该有机层包含设置在与正极相对的锂膜的第一表面上的聚酰亚胺(PI)。电化学电池430的有机层具有约100nm的厚度。电化学电池432包括负极和无机层,该负极包括具有约50nm的厚度的锂金属电活性膜层,该无机层包含设置在与正极相对的锂膜的第一表面上的二氧化锆(ZrO_2)。电化学电池434包括负极,该负极包括具有约250 μ m厚度的锂金属电活性膜或层。电化学电池436包括:负极,该负极包括具有约250nm的厚度的锂金属电活性膜或层;有机层,该有机层包含聚酰亚胺(PI),并且厚度约为100nm,设置在锂膜的和与正极相对的第一表面上;以及无机层,该无机层包含二氧化锆(ZrO_2),该二氧化锆(ZrO_2)设置在与正极相对的具有约50nm的厚度的有机层的暴露表面上。

[0081] 如图4所示,与电化学电池430、电化学电池432和电化学电池434相比,根据本公开的某些方面制备的包括锂金属电活性层和无机层以及设置在其间的有机层的电化学电池

436具有改善的长期性能。更具体地,与电化学电池434相比,电化学电池436具有约30%且任选地约40%的改善的长期性能。与电化学电池434相比,电化学电池430具有约40%并且在某些情况下约50%的降低的长期性能。与电化学电池434相比,电化学电池432具有约20%并且在某些情况下约30%的降低的长期性能。

[0082] 以这种方式,与仅包含锂膜的电化学电池434相比,根据本公开的某些方面制备的电化学电池436具有约30%且任选地约40%的改善的长期性能;与仅具有无机层的电化学电池432相比,电化学电池436具有约50%且任选地为约70%的改善的长期性能;与仅具有有机层的电化学电池430相比,电化学电池436具有约70%且任选地约90%的改善的长期性能。

[0083] 出于说明和描述的目的提供了对实施方案的前述描述。其并非旨在为穷举性的或限制本公开。具体实施方案的单个元件或特征通常不限于该具体实施方案,而是在适用的情况下可互换并且可用于所选的实施方案,即使未具体示出或描述。同样也可在许多方面有所不同。此类变型不应被视为偏离本公开,并且所有此类修改旨在包括在本公开的范围

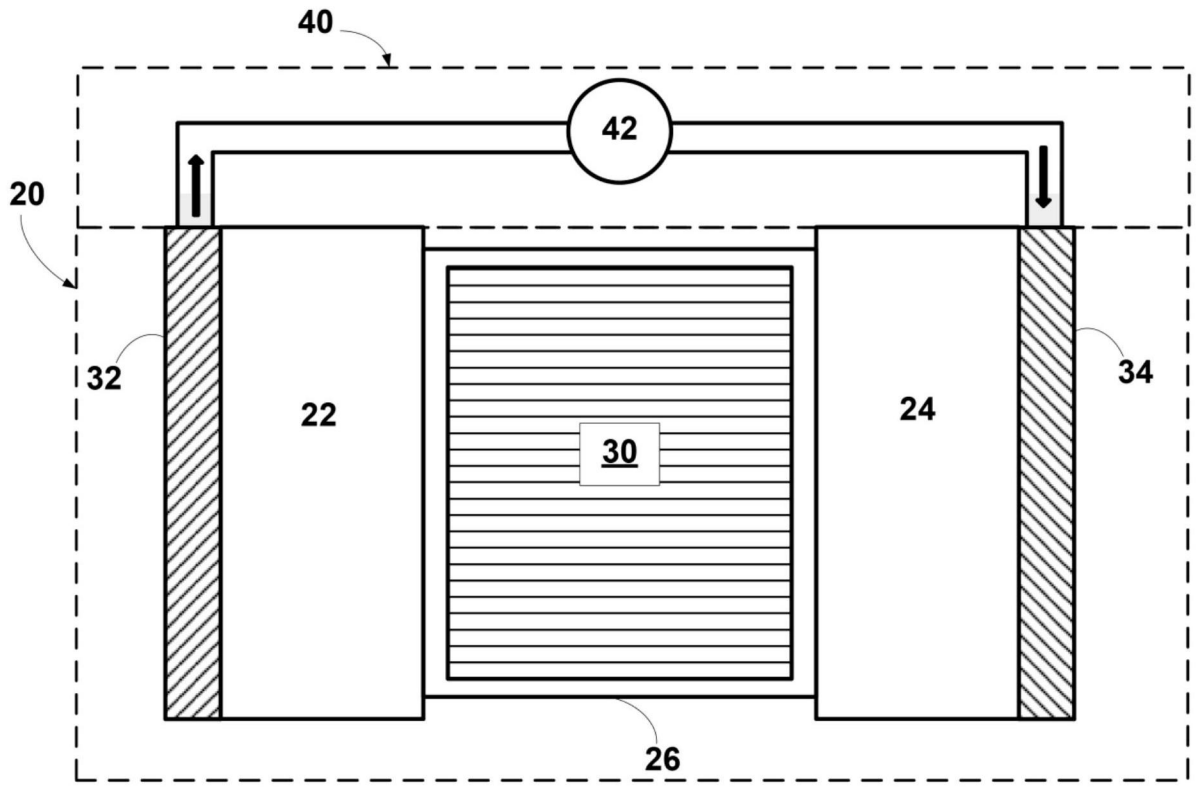


图1

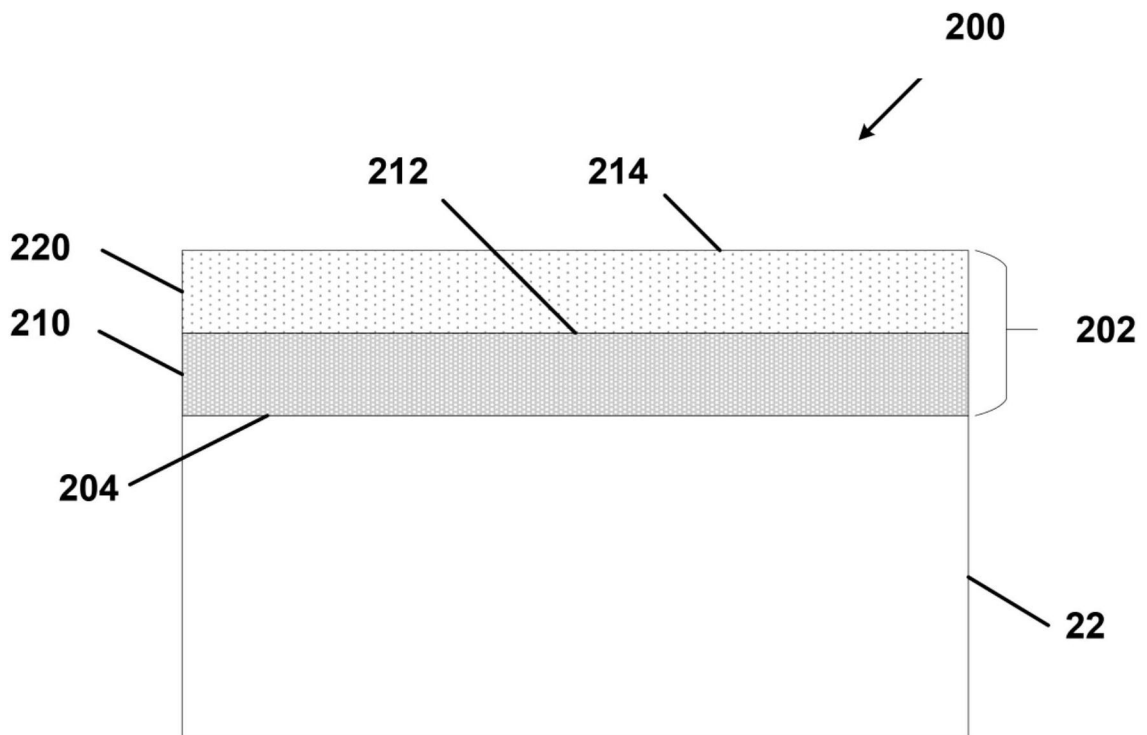


图2

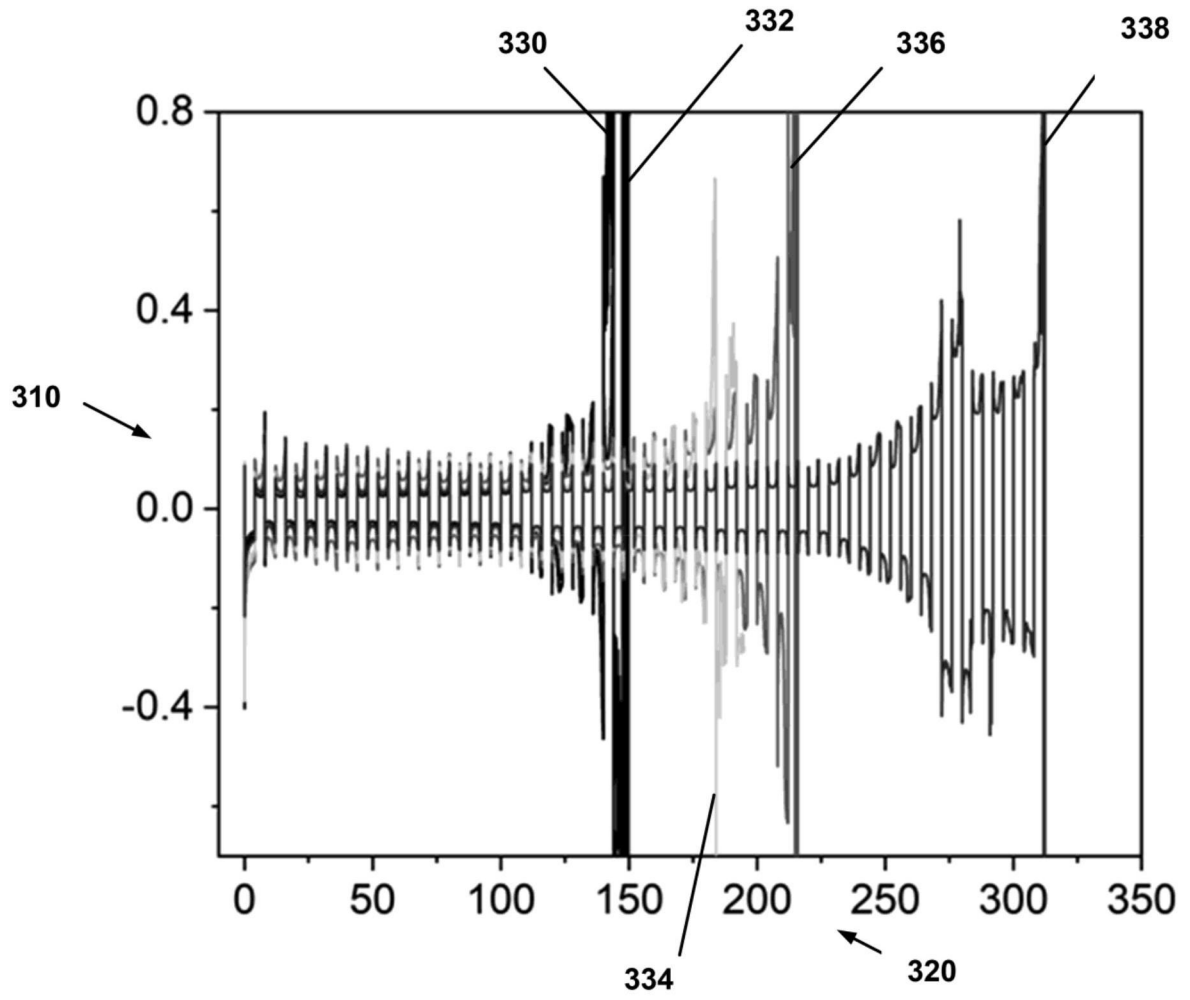


图3

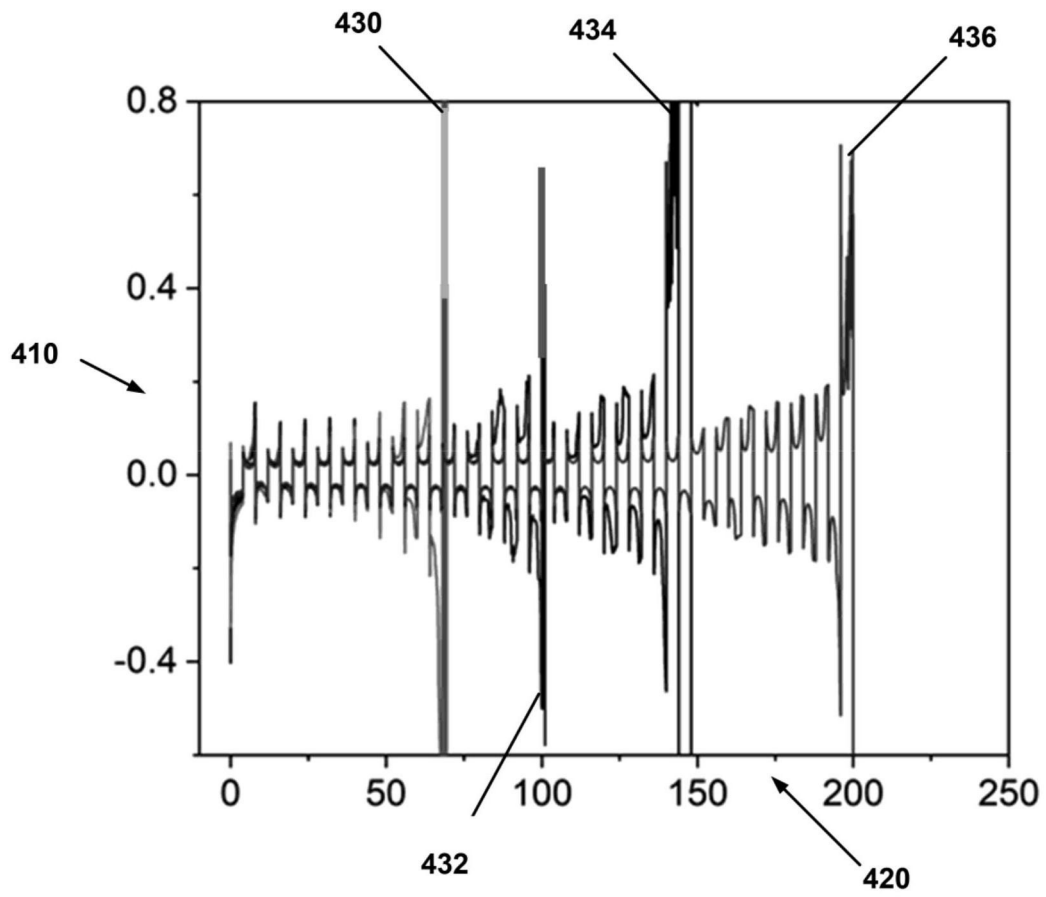


图4