



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114597334 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 07

(21) 申请号 202111484306.5

H01M 4/66 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.07

H01M 10/052 (2010.01)

(30) 优先权数据

20306510.7 2020.12.07 EP

(71) 申请人 帅福得电池有限公司

地址 法国勒瓦卢瓦-佩雷

(72) 发明人 克里斯蒂安·乔迪

科斯扬特·克利夫内克

亚当·华生

(74) 专利代理机构 北京中博世达专利商标代理

有限公司 11274

专利代理师 张凯

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

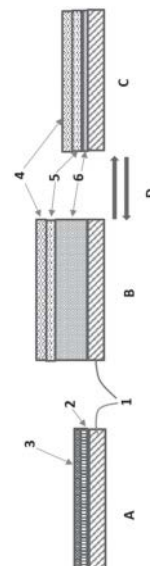
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

抗枝晶负电极、以及含有抗枝晶负电极的电
化学电池单体

(57) 摘要

本发明涉及抗枝晶负电极、以及含有抗枝晶
负电极的电化学电池单体。公开了一种负电极，
该负电极包括多个涂覆层以防止枝晶形成，还公
开了用于制造所述电极的方法以及包含该电极
的电化学电池单体和电池。



1. 一种电化学电池单体的负电极,所述负电极包括:

集流器,

在所述集流器的表面上的数(n)个连续的涂覆层,所述连续的涂覆层从所述集流器的表面以此顺序被编号为(i),i介于1与n之间,其中,层(1)为相对于所述集流器最近的层、并且层(n)为相对于所述集流器最远的层;

其中,n为整数,等于或大于2,并且等于或小于4,

其中,所述层(n)具有外部面和相反侧上的内部面,

其特征在于,n个涂覆层中的每一个相同地或不同地包括一种或多种金属、和/或金属合金、和/或准金属、和/或准金属合金,以及

其中,所述层(n)的所述内部面与直接位于所述层(n)的下方的(n-1)层接触。

2. 根据权利要求1所述的负电极,所述负电极最初是不含锂的,因为所述负电极在其第一次循环之前不包括锂。

3. 根据权利要求1或2所述的负电极,所述负电极在第一次循环之后以下述形式存储锂:

-以在所述涂覆层中的至少一个内的锂化金属合金的形式、和/或

-以在所述集流器与最近的层(1)之间涂覆的单质锂层的形式。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的负电极,其中,各层包括选自以下的一种或多种金属、和/或合金、和/或准金属、和/或准金属合金:Mg、Al、Zn、Cd、Ti、Cr、Mn、Co、Fe、Ag、Au、In、Sn、Pb、Bi、Sb、Si、B、及它们的合金。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的负电极,其中,所述n层被布置成使得层(i+1)具有比直接在所述层(i+1)的下方的层(i)更高的锂化电位。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的负电极,其中,各层具有的厚度介于0.05 μm 与20 μm 之间,优选在0.2 μm 与10 μm 之间。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的负电极,其中,n为2。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的负电极,其中,所述层(n)包括选自铋、镧、铈、和/或它们的合金的一种或多种金属。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的负电极,其中,离所述集流器最近的层(1)包括选自锌、镁、和/或它们的合金的一种或多种金属。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的负电极,其中,所述层(n)的外部面具有增加的表面积。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的负电极,其中,所述集流器由选自由铜、镍、碳、不锈钢、以及它们的合金组成的组的材料或合金组成,呈箔状物、网状物、编织或非编织的形状。

12. 一种制造根据权利要求1至11中任一项所述的负电极的方法,所述方法包括:

-在所述集流器上涂覆最近的层(1),以及

-连续地涂覆各接下来的涂覆层(i)直到层(n)被涂覆,

并且其中,各涂覆步骤为相同的或不同的。

13. 一种电化学电池单体,所述电化学电池单体包括:

-正电极;

- 根据权利要求1至11中任一项所述的负电极;以及
- 固态电解质层,所述固态电解质层作为在所述正电极与所述负电极之间的分隔物。

14.根据权利要求13所述的电化学电池单体,所述电化学电池单体是具有硫化物类电解质的固态电池单体。

15.一种电化学模组,所述电化学模组包括至少两个根据权利要求13或14所述的电池单体,各电池单体与一个或多个电池单体电连接。

16.一种电池,所述电池包括至少2个彼此连接的根据权利要求14或15所述的电化学电池单体,或者一个或多个根据权利要求15所述的模组。

抗枝晶负电极、以及含有抗枝晶负电极的电化学电池单体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年12月7日提交欧洲专利局的、申请号为EP20306510.7的欧洲专利申请的优先权和权益,其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0003] 本发明涉及能量储存领域,且特别地涉及电池(例如,锂电池)领域。

背景技术

[0004] 如今,锂离子电池由于其提供了突出的能量和体积密度而被广泛地使用;它们是便携式电子设备、或电动和混合动力交通工具、储能系统(energy storage systems, ESS)的首选解决方案。

[0005] 锂离子电池涉及在正电极与负电极之间的锂离子可逆交换,该正电极和该负电极由分隔物(separator)来分隔,并且两个电极都嵌入/脱嵌锂离子。在锂金属电池中,负电极包含单质锂(elemental lithium),该单质锂在充电期间沉积在负电极上,并且在放电期间溶解。

[0006] 固态电池(Solid-state battery, SSB)是近年来发展起来的、并且为锂离子电池提供了广阔的前景。它需要新型材料和方法。特别地,它们的组装需要施加用于致密化和消除所有空隙并降低界面电阻的高压(>500MPa)和高温(60-100°C)。由于锂金属的柔软性、塑性变形和锂形状的改变,组装期间使用含有金属锂的负电极通常是不可能的。这使得它难以获得需要的水平密度,并且因此降低了电化学性能。

[0007] 进一步地,已经对锂离子电池的阳极材料进行了广泛的研究。与碳电极相比,许多金属和合金具有优点,例如高重量和体积容量、良好的电导性、以及因此的高电流密度。然而,金属和合金通常在锂化期间增加体积,与碳的6%的膨胀相比,这些金属和合金具有高达100-300%的膨胀。在充电和放电期间的这些不断的膨胀和收缩引起材料的粉碎和非常低的循环性。进一步地,在锂金属电池中,锂沉积的质量是至关重要的,因为不均匀的涂层可能会导致枝晶(dendrite)的形成和生长,并且会影响特别是与电极的体积变化相关联的力学性能。

[0008] 更进一步地,US 2020/0176810公开了一种不含阳极的固态电池,该固态电池包括沿着固态电解质层的抗枝晶功能层,以及沿着抗枝晶功能层和集流器的支架层。功能层可以包括金属,而支架层由有机金属、金属氧化物或金属-无机框架组成。可以在集流器与支架层之间嵌入可选的第二抗枝晶层。支架层嵌入在两个抗枝晶层之间。然而,支架层具有较低的锂运输能力并且降低了2个抗枝晶层之间的协同作用,这导致了较低的周期寿命和较低的充电性。

[0009] Lee等人在Nature Energy 5, 299-308 (2020)中公开了一种全固态锂金属电池,该全固态锂金属电池包括具有调节锂沉积的单个Ag-C纳米复合层的负电极。然而,该系统在充电期间(为了防止枝晶形成,循环在60°C并且具有固定的C/10充电率下进行)存在工作温

度高、充电速率(C-rate)低的缺点。枝晶的形成对温度和电流密度非常敏感。它通常在60℃和对应于超过10小时的充电的、非常低的电流密度 $<C/10$ 下得到抑制。在室温下,枝晶在充电期间迅速出现,这导致电池单体(cell)部分地或完全地短路,电池单体迅速失去充电能力,并且需要额外的保护以防止枝晶形成。

[0010] 因此,提供可以抑制枝晶形成的改进负电极是期望的。此外,电化学电池单体应该约束固态电解质的还原分解,允许高压组装,并且提供高能量密度。

发明内容

[0011] 因此,本发明提供了一种电化学电池单体的负电极,该负电极包括:

[0012] 集流器(current collector),

[0013] 在集流器的表面上的数(n)个连续的涂覆层,连续的涂覆层从集流器表面以此顺序被编号为(i),i介于1与n之间,其中,层(1)为相对于集流器最近的层、并且层(n)为相对于集流器最远的层;

[0014] 其中,n为整数,等于或大于2,并且等于或小于4,

[0015] 其中,层(n)具有外部面和相反侧上的内部面,

[0016] 其特征在于,n个涂覆层中的每一个相同地或不同地包括一种或多种金属、和/或金属合金、和/或准金属、和/或准金属合金,以及

[0017] 其中,层(n)的内部面与直接位于该层(n)的下方的(n-1)层接触。

[0018] 术语“负电极”指定当蓄电池放电时电极起阳极(anode)的作用,并且当蓄电池充电时电极起阴极(cathode)的作用,阳极被定义为发生电化学氧化反应(电子的发射)的电极,而阴极为还原的位置。

[0019] 通常,术语负电极指的是电子从其离开的电极,并且阳离子(Li^+)在放电时从该电极释放。

[0020] 本发明的负电极可以被指定为锂离子电极和锂金属电极的组合。最初,在第一次充电期间, Li^+ 离子生成锂金属合金,并且之后电镀单质锂金属,就像在锂金属电池中一样。

[0021] 下面描述的以下实施方式旨在单独考虑或以它们的任何组合来考虑:

[0022] 根据本发明,负电极最初不包括金属锂,但在第一次充电后包括锂:

[0023] -以在涂覆层中的至少一个内的锂化金属合金的形式、和/或

[0024] -以在集流器与最近的层(1)之间镀覆的单质锂层的形式。

[0025] 这些层因此在第一次循环期间发生改变,因为它们被锂化:它们的构成金属或准金属与锂形成合金。

[0026] 所述合金通常富含锂,因为它们包括最大量的锂,例如 $Li_{4.4}Sn$ (990mAh/g的Sn和2100mAh/cm³)或 Li_3Mg (3350mAh/g的Mg和1770mAh/cm³)并且具有最大锂离子扩散系数(由不同方法制备的Li-Zn合金电极中的扩散可能在 10^{-7} 到 $10^{-9}cm^2s^{-1}$ 变化)。

[0027] 这些合金大多在进一步循环期间被保持,而金属锂层在充电期间形成、并且在放电期间消耗。

[0028] 因此,在第一次循环之后,层还包括锂合金。

[0029] 本发明的负电极还可以进一步包括镀覆在集流器与层(1)之间的金属锂层。

[0030] 这些锂金属合金层是电子和锂传导的,致密且坚固,足以抑制枝晶形成。

[0031] 根据一实施方式,通过应用或采用Suzuki等人在Electrochemistry 74(4),303-308,2006中描述的方法,n个层中的每一个的初始组成使得它可以产生具有最高 Li^+ 离子扩散系数(通常在 10^{-6} (LiAg 合金)与 $10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 之间)的合金。

[0032] 根据一实施方式,n个层中的每一个、或构成n个层中的每一个的材料具有确定的锂化电位(potential of lithiation)。通常,这些层根据它们各自的锂化电位的值以特定顺序布置。

[0033] 锂化电位被定义为与锂形成合金的亲合力。它以伏特(volt)表示,并且可以通过测量还原发生的电位来进行电化学地测量。这通过构成各层的材料的亲锂性(lithiophilicity)来说明,(即)它对锂的亲合力以及由此它与锂形成合金的能力。

[0034] 特别地,这些层被布置成使得存在来自集流器的锂化电位的正梯度。换句话说,层(i+1)具有比其正下方的层(i)更高的锂化电位,这意味着具有较低锂化电位的材料定位成更靠近集流器,而具有较高锂化电位的材料定位成更远离集流器。

[0035] 根据一实施方式,金属、和/或合金、和/或准金属、和/或准金属合金可以选自包括Mg、Al、Zn、Cd、Ti、Cr、Mn、Co、Fe、Ag、Au、In、Sn、Pb、Bi、Sb、Si、B、以及它们的合金的组。

[0036] 具有较高锂化电位的金属包括铋(与Li相比为0.85V)、铟(0.62V)、铈(0.95V)及类似物。

[0037] 因此,根据实施方式,层(n)(即,离集流器最远的层)包括一种或多种选自铋、铟、铈、或它们的合金的金属。

[0038] 具有较低锂化电位的金属包括锌(0.157V)、镁(0.03V)及类似物。

[0039] 因此,根据实施方式,离集流器最近的层(1)包括锌、镁、和/或它们的合金。

[0040] 不受理论束缚,人们认为根据上述锂化电位梯度布置的多个金属层与它们的性质(Li^+ 离子的高扩散系数)一起允许 Li^+ 离子在充电期间通过层有效扩散朝向集流器,以便均匀地沉积金属锂层,该金属锂层被沉积在这些层与集流器之间。

[0041] 层结构和/或这些层的布置可能具有多种作用和含义:

[0042] 主要地,它们降低了锂的成核能。它们传导锂,因为它们允许 Li^+ 离子从电解质层转移。此外,它们还可以通过允许局部电池的形成来允许锂沉积均质化:实际上,在充电期间,在电极的厚度中产生电位差;这种电位差于是可以通过在最正电位区中氧化金属锂和在最负电位区中还原 Li^+ 来允许对电极厚度的电化学再平衡(electrochemical rebalancing)。

[0043] 因此,根据本发明的负电极结构允许在极大地限制了负电极的体积变化的情况下,单质(即)金属锂均匀地沉积在集流器上。

[0044] 它还可以实现最大的能量密度,因为锂提供了最大的重量和体积容量,因为这些层具有小的厚度(厚度通常介于 $0.05\mu\text{m}$ 与 $20\mu\text{m}$ 之间,优选在 $0.2\mu\text{m}$ 与 $10\mu\text{m}$ 之间)、以及轻重量,负载通常介于 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 与 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间。

[0045] 通常,许多活性正电极材料在第一次循环期间表现出5-30%的不可逆容量损失。在碳基电极(carbon-based electrodes)中,这种锂被储存在负电极中,并且部分地消耗以用于产生固体电解质界面(solid electrolyte interface,SEI)层。

[0046] 相比之下,根据本发明,在初始充电之后的这种过量的锂被主要储存在锂金属合金中。在层与集流器之间沉积的锂容量等于或小于来自阴极的不可逆容量损失。这就创造

了条件,一旦在初始充电期间锂化和膨胀时,这些层就不会失去锂并且保持处于这些层的膨胀状态。因此,本发明阳极的循环能力取决于锂剥离(stripping)和沉积的效率,并且不取决于层的膨胀和/或收缩。在某些情况下,如果来自正电极的过量锂的量不足,则可以在组装之前额外地对正电极或负电极进行预锂化。

[0047] 在第一次充电期间进行初始锂化之后,这些层包括相应的锂合金。这些锂合金层抑制了固体电解质的还原分解,该固体电解质与新鲜锂接触时不是热力学稳定的。因此,含锂合金的层抑制了枝晶的形成,提高了循环锂的效率,并且防止了与电解质的反应。

[0048] 根据进一步的实施方式,负电极在其组装期间不包括金属锂;因此,它可以在高压条件下被压制。因此,负电极在其组装之后、在其初始阶段(即,在其第一次循环之前)不包括金属锂。

[0049] 术语“集流器”理解为是指由导电材料制成的元件(例如,垫状物、板状物、箔状物、片状物、网状物、纸状物(tissue)或其他),该元件连接至正电极或负电极,并确保在电极与电池的端子之间的电子流动的传导。

[0050] 通常,集流器由选自铜、镍、碳、不锈钢、以及它们的合金组成的组的材料或合金组成。主要地,负集流器由具有高的电子传导性的材料组成,这些材料不易形成锂合金,但是可以作为镀覆锂的支承件使用。集流器优选为二维传导支承件,例如基于诸如铜、镍、钢、碳不锈钢和/或它们的合金的材料的实心带或穿孔带。所述负电极集流器可以呈箔状物或网状物、编织或非编织的形式。它通常以铜箔状物的形式。

[0051] 根据一实施方式,负电极包括至少两个层($n=2$)直至4个层,通常为涂覆在集流器上的2个层。

[0052] 根据一实施方式,层(n)的外表面具有增加的表面积以用于降低层(n)与固态电解质之间的界面电阻并且降低实际电流密度。

[0053] 通常,增加的表面积限定了无光泽的、粗糙的和/或蚀刻的表面。增加的表面积通常可以通过合适的处理(比如蚀刻)来实现,该蚀刻例如聚焦离子束蚀刻、等离子体表面蚀刻、或在(n)层的涂覆之后和电化学电池单体的组装之前的其他蚀刻技术。

[0054] 根据进一步的目的,本发明涉及一种制造根据本发明的负电极的方法,其中所述方法包括:

[0055] -在集流器上涂覆最近的层(1),

[0056] -连续地涂覆各接下来的涂覆层(i)直到层(n)被涂覆,

[0057] 并且其中,各涂覆步骤相同或不同。

[0058] 本文种使用的术语“涂覆(coating)”或“被涂覆(coated)”指的是层的任何种类的沉积。这种涂覆可以通过通常选自涂覆、镀覆、溅射、电镀、无电沉积、热喷涂覆、冷气动态喷涂、物理或化学沉积、机械附着的技术来实现和执行。

[0059] 替代地,也可以通过以下方式实现

[0060] -化学沉积:溶胶-凝胶、离心涂覆或旋转涂覆、气相沉积、原子层沉积(atomic layer deposition)ALD、分子层沉积(molecular layer deposition)MLD;以及

[0061] -物理气相沉积(physical vapor deposition,PVD):真空蒸发、溅射、脉冲激光沉积、电流体动力学沉积。

[0062] 特别地,集流器的顶部上的层可以通过电镀、无电沉积、热喷涂覆、冷气动态喷涂

和浆料涂覆,以良好的效率和生产率来沉积。

[0063] 根据进一步的目的,本发明还涉及一种电化学电池单体,该电化学电池单体包括:

[0064] -正电极;

[0065] -根据本发明的负电极;以及

[0066] -固体类电解质(solid-based electrolyte)层,该固体类电解质层作为正电极与负电极之间的分隔物。

[0067] “电化学元件”是指由正电极/电解质/负电极组件组成的基础电化学电池单体,允许由化学反应提供的电能以电流的形式储存和返回。

[0068] 通常,这种电化学元件包括负电极层、正电极层和电解质层。

[0069] 在本发明的上下文中,正电极可以是任何已知类型。

[0070] 术语正电极是指电子进入的并且阳离子(Li^+)在放电时到达的电极。

[0071] 正电极通常由用作集流器使用的导电介质组成,该集流器涂覆有包括正电极活性材料颗粒、固态电解质颗粒和导电添加剂的混合物。这种导电添加剂可以选自微米级钢纤维、碳纤维、石墨、碳纳米或微粉末、碳纳米管、以及甚至电子传导聚合物。它通常分布在电极中,以便在所有活性材料颗粒与集流器之间形成电子渗透框架。通常,正电极还可以包括粘合剂。

[0072] 粘合剂可以用于改善活性材料颗粒之间的内聚力并且改善对集流器的粘附。粘合剂可以选自:聚偏二氟乙烯(PVDF)及其共聚物;聚四氟乙烯(PTFE)及其共聚物;聚丙烯腈(PAN);聚(甲基)-ou(丁基)甲基丙烯酸酯(poly(methyl)-ou(butyl) methacrylate);聚氯乙烯(PVC);聚(乙烯醇缩甲醛);聚酯;有序聚醚酰胺;聚丙烯酸;甲基丙烯酸;丙烯酰胺;衣康酸;磺酸;弹性体,例如苯乙烯-丁二烯(SBR)、丁二烯-丙烯腈(NBR)、氢化丁二烯-丙烯腈(HNBR)或它们的混合物;以及,纤维素衍生物。

[0073] 正电极的活性材料没有特别限制。它可以选自以下组、或其混合物:

[0074] -式 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO_2) 的化合物(a),其中M、M'、M''和M'''从由B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、W和Mo组成的组中选择,提供的M或M'或M''或M'''中的至少一种选自Mn、Co、Ni和Fe;M、M'、M''和M'''彼此不同;并且, $0.8 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.5$; $0 \leq z \leq 0.5$; $0 \leq w \leq 0.2$,并且 $x+y+z+w < 2.1$;

[0075] -式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO) 的化合物(b),其中M'和M''从由B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb和Mo组成的组中选择;M'和M''彼此不同, $1 \leq x \leq 1.4$; $0 \leq y \leq 0.6$; $0 \leq z \leq 0.2$;

[0076] -式 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (LFMP) 的化合物(c),其中M从由B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb和Mo组成的组中选择;并且 $0.8 \leq x \leq 1.2$; $0 \leq y \leq 0.6$;

[0077] -式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP) 的化合物(d),其中M'和M''彼此不同并且从由B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb和Mo组成的组中选择,其中 $0.8 \leq x \leq 1.2$; $0 \leq y \leq 0.6$; $0 \leq z \leq 0.2$;

[0078] -式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的化合物(e); $(1-x)\text{LiMO}_2$,其中M是选自Ni、Co和Mn的元素,并且 $x \leq 1$;

[0079] -立方结构的式 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2-y}\text{F}_y$ 的化合物(f),其中M代表选自由Na、K、Mg、Ca、B、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Sn、Sb、Ta、W、Bi、La、Pr、Eu、Nd和Sm构成的组的元素,其中 $0 \leq x \leq 0.5$ 并且 $0 \leq y \leq 1$;

[0080] -LiVPO₄F (LVPF) 类型的化合物(g)。

[0081] 优选地,阴极的活性材料粉末可以涂覆有薄(5-10nm)的保护层,该保护层在高电位下稳定并且防止与活性材料接触的硫化物的分解以及界面电阻的增长。保护层的材料的实施例可以包括但不限于例如LiNbO₃、Li₂ZrO₃、Li₄Ti₅O₁₂、Li₃BO₃、Li₄SiO₄、Li₅TaO₅、LiAlO₂、LiTaO₃、Li₃PO₄。

[0082] 正电极层的集流器通常由具有碳薄层的铝制成。

[0083] 电解质可以是固体或可以不是固体,优选是固体。固体电解质可以包括无机固态电解质,例如硫化物类的和氧化物类的聚合物固体电解质或它们的组合。

[0084] 根据一实施方式,固态电解质是硫化物类型的。作为固体电解质成分,可以提及的特别是由单独的硫化物化合物或作为与其他成分(例如,聚合物或凝胶)的混合物制成。因此可以提及的由部分或完全结晶的硫化物以及无定形的硫化物制成。这些材料的实施例可以选自A Li₂S-B P₂S₅(其中0<A<1和0<B<1,且A+B=1)的组成的硫化物及其衍生物(例如,掺杂LiI、LiBr、LiCl、……);硫银锗矿(argyrodite)结构的硫化物;或具有类似于LGPS化合物(Li₁₀GeP₂S₁₂)的晶体结构,及其衍生物。电解质材料还可以包括氧硫化物、氧化物(石榴石、磷酸盐、反钙钛矿等)、氢化物、聚合物、凝胶或传导Li⁺离子的离子液体。

[0085] 硫化物电解质组合物的实施例特别地在以下文件中进行描述:Park, K.H.、Bai, Q.、Kim, D.H.、Oh, D.Y.、Zhu, Y.、Mo, Y.、以及Jung, Y.S. (2018); Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries[全固态电池用的硫化物固体电解质的设计策略、实用考虑和新的溶解工艺]; Advanced Energy Materials, 1800035。

[0086] 更典型地,所述硫化物电解质可以选自:

[0087] -所有相的[(Li₂S)_y(Li₂O)_t(P₂S₅)_{1-y-t}]_(1-z)(LiX)_z, 其中X代表卤素元素; 0<y<1; 0<z<1; 0<t<1;

[0088] -硫银锗矿,例如Li₆PS₅X(其中X=Cl、Br、I)或Li₇P₃S₁₁;

[0089] -具有与化合物Li₁₀GeP₂S₁₂等效的晶体结构的硫化物电解质;

[0090] -Li₃PS₄;

[0091] -可以包括Li₂S-P₂S₅、LiI-Li₃PO₄-P₂S₅、Li₂S/SiS₂、LiI-Li₂S-SiS₂、LiI-Li₂S-P₂S₅、LiI-Li₂O-Li₂S-P₂S₅、LiI-Li₂S-P₂O₅、以及其他不同的掺杂化合物。

[0092] 根据实施方式,固体电解质在室温下具有大于10⁻³S/cm、优选大于10⁻²S/cm的Li⁺离子传导率,迁移数接近1.0,并且在宽电压范围(wide voltage diapason)内具有稳定性。

[0093] 根据实施方式,电化学电池单体是固态电池单体,特别是具有硫化物类的电解质(sulfide-based electrolyte)。

[0094] 在全固态元件中,电解质化合物可以包括在固态电解质层中,但也可以部分地包括在电极内。

[0095] 通常,根据本发明的电化学元件是“无锂(lithium free)”型电池。应理解的是,术语“无锂”定义了以下事实:在电池的组装期间最初不含锂金属,但是锂以金属形式沉积,并且然后在电池运行期间以可控和可逆的方式原位消耗。通常,锂在充电期间沉积在负电极内并且在放电期间消耗。

[0096] 根据另一目的,本发明还涉及一种电化学模组,该电化学模组包括至少两个根据

本发明的元件的堆叠,各元件与一个或多个其他元件电连接。

[0097] 因此,术语“模组”在此指定多个电化学元件的组件,所述组件可能是串联的和/或并联的。

[0098] 根据又一目的,本发明涉及一种电池,该电池包括至少2个彼此连接的本发明的电化学电池单体,或一个或多个本发明的模组。

[0099] “电池”或蓄电池是指根据本发明的数个电池单体的组装。

附图说明

[0100] 图1示出了本发明的无锂负电极的实施例,具有该无锂负电极的初始结构(A),以及在循环(D)期间第一次充电(B)和放电(C)之后的变化。

[0101] 图2为具有沉积层的无锂负电极的扫描电子和光学图像。

[0102] 图3展示了具有各种无锂负电极(电流密度 $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$)的固态电池的初始充电。

[0103] 图3展示了在充电期间以高电流密度(容量 $2.7\text{mAh}/\text{cm}^2$)连续循环期间,具有基于Zn层+Bi层的无锂负电极的固态电池单体。

[0104] 图4展示了随着充电的电流密度增加的充电-放电曲线。

[0105] 图5展示了在充电和放电期间随着电流密度增加的循环期间,具有基于3个金属层Zn/Sn/Bi的无锂负电极的固态电池单体。

[0106] 图6展示了具有无锂负电极的固态电池,负载/容量在循环期间随着电流密度的增加而增加了 $4.3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

具体实施方式

[0107] 提供以下实施例用于说明目的,并不代表本发明所涵盖的所有可能性。

[0108] 实施例1:Zn/Bi

[0109] 无锂负电极的组装如下:

[0110] 将相对于金属锂具有0.157V的锂化电位的Zn层通过电镀直接沉积在Cu集流器上,然后将相对于金属锂具有0.82V的锂化电位的Bi层通过纳米颗粒的浆料涂覆沉积在Zn层的顶部,这些纳米颗粒具有的尺寸为从30nm高达100nm,优选为50nm。

[0111] 其初始结构及其在循环过程中的变化在图1中展示。

[0112] 在图1中,(A)描绘了其初始结构,(B)描绘了第一次充电后的结构,以及(C)描绘了放电后的结构,其中(B)和(C)在接下来的循环(D)期间可逆地实现。

[0113] 如图1的(A)中展示的,处于初始阶段的代表性负电极包括呈铜箔状物形式的集流器(1),该集流器涂覆有图2描绘的层1,该层通常可以包括Zn。在该层的顶部上进一步涂覆第二层2(图3描绘),该层通常可以由Bi制成。

[0114] 在第一次充电期间,初始Bi/Li合金在低于0.82V的电位下形成,在Bi完全锂化后,电位下降到Zn开始锂化的程度。然后将锂镀覆至集流器。

[0115] 在第一次循环(B)之后,金属锂以金属层6的形式沉积在集流器上,而第一层和第二层被锂化并且包括锂合金,所述合金由它们各自构成的金属形成。因此,第一层2锂化为合金层5,并且第二层3成为经锂化的合金层(4)。

[0116] 在放电(C)之后,金属锂层6基本上被消耗,并且如果所有金属锂被消耗,则第一层

5和第二层6)本上没有变化或变得部分锂化。

[0117] (B)和(C)中描绘的结构在每次循环后可逆地获得。

[0118] 在图2的A上,明显的是集流器(铜箔状物)1被涂覆有沉积层7。在图2的B上,绘制出了初始铜箔状物的表面和涂覆有沉积层的箔状物的表面(分别为E和F)。

[0119] 各沉积层的厚度约为 $1\mu\text{m}$,并且足以产生防止锂枝晶形成和防止与电解质反应的合金层。

[0120] 实施例2:2个层Zn/Bi、与一个Zn层且无附加层的比较

[0121] 电化学电池单体由具有不同配置以及如上图1描绘的层2和层3组成的负电极制备,该电化学电池单体具有NMC正电极(镍锰钴氧化物,Nickel Manganese Cobalt oxide),具有硫化物电解质和硫化物固态电解质作为分隔物。

[0122] 阴极复合粉末包括:质量比为70:25:5的正电极活性物质($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$)、硫化物类固体电解质、以及传导材料。

[0123] 具有陶瓷衬里和直径15mm的压制模具被用于电化学电池单体组装。最初将70-100mg的硫化物类固体电解质粉末均匀地分布在模具内、并且轻轻压制以形成致密的颗粒体。之后,阴极复合粉末以对应于所需容量(从 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 高达 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$)的量添加至一侧上。在固体电解质颗粒体的相对侧添加负电极盘。

[0124] 最后,通过在 $4.6\text{--}5\text{吨}/\text{cm}^2$ 和 $60\text{--}100^\circ\text{C}$ 的温度下温压5分钟来将电化学电池单体压实。压制模具固定在夹具中,并且在 20°C 下、以低电流密度($200\mu\text{A}/\text{cm}^2$)在第一次循环时开始电化学测试。

[0125] 从图3的A中可以明显看出,在以相对较低的电流密度($200\mu\text{A}/\text{cm}^2$)进行的第一次充电期间,当电池电位由于局部短路开始降低到相对于锂为3.6V时,在约2小时(总充电时间的10%)或约 $8\text{mAh}/\text{g}$ 后,作为集流器而没有任何附加层的铜箔状物几乎立即产生枝晶。

[0126] 在铜箔状物(图3的B)的顶部上涂覆一个Zn层可以改善电荷/充电,但是不能解决问题。枝晶仅在8小时或 $85\text{mAh}/\text{g}$ 的初始充电后出现。

[0127] 在Zn层的顶部上添加另一个层(Bi)产生实施例中描述的系统,该系统完全解决了枝晶形成问题(图3的C):在第一次充电期间,出现了Bi平台的特性,并且电池可以充电而不会形成枝晶,并且充放电容量完全对应于活性材料的量及其理论容量,没有任何枝晶形成的迹象。

[0128] 进一步证明,本发明的负电极使进一步增加充电过程中的电流密度成为可能,如图4所示的充电-放电曲线,其中充电的电流密度分别增加至: $370\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (图4的A); $568\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (图4的B);和 $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$ (图4的C)。图4证明了,所提出的2个层的配置不仅可以防止在低电流密度下形成枝晶,而且还可以增加电流密度并减少充电时间。

[0129] 实施例3:3个层Zn/Sn/Bi和2个层Zn+Sn合金/Bi

[0130] 根据两个实施例制备的负电极:将3个层(以此顺序分别为连续的Zn、Sn和Bi的层)或2个层(以此顺序分别为连续的Zn-Sn合金和Bi的层)涂覆在集流器上。在这种情况下,合金层可以通过标准的Eastwood Electroplating Tin-Zinc系统获得。

[0131] 这两个系统类似地保护阳极免于枝晶形成。

[0132] 实施例4:Zn+Sn合金/Pb/Bi

[0133] 还制备了具有负电极的电池单体,这些负电极具有三个层(Zn+Sn合金/Pb/Bi)NMC

类阴极和硫化物固态电解质。图5和图6中所展示的结果表明,对于具有高负载($4.3\text{mAh}/\text{cm}^2$)和在充电/放电循环期间在电极之间转移的锂量更大的电池,可以在充电时实现 $3.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的高电流密度而不会形成枝晶。

[0134] 结果总结在下表中:

[0135]		I 充电电流密度 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	电池单体容量 Q, mAh/cm^2	Q 充电短路 mAh/cm^2	在短路之前 循环的#	备注
	Cu	200	3.2	0.44	0	在初始充电 期间短路
	Cu/Zn	200	3.2	2.9	0	
	Cu/Bi	200	3.1	-	5-8	在 CV 充电 期间短路
	Cu/Zn/Bi	200	3.1	-	$>300^*$	没有短路
	Cu/Zn/Bi	1, 100	4.3	-	$>300^*$	没有短路
	Cu/Zn/Sn/Bi 和 Cu/Zn+Sn 合金 /Bi	2, 000	4.3		$>300^*$	没有短路
	Cu/Zn+Sn 合金 /Pb/Bi	3, 200	4.5	-	$>300^*$	没有短路

[0136] *可循环性受到阴极材料的限制

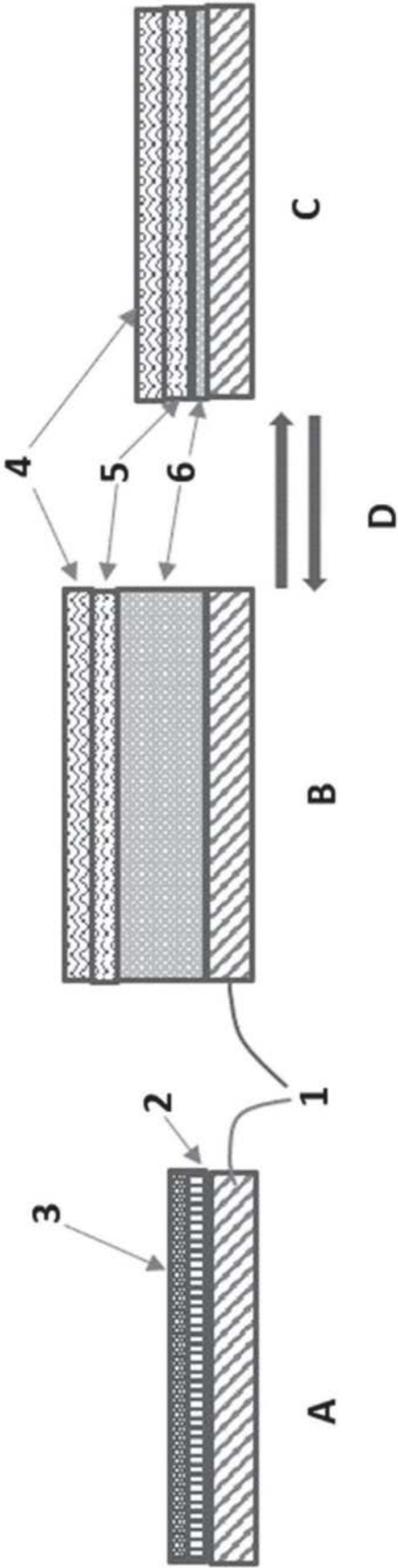


图1

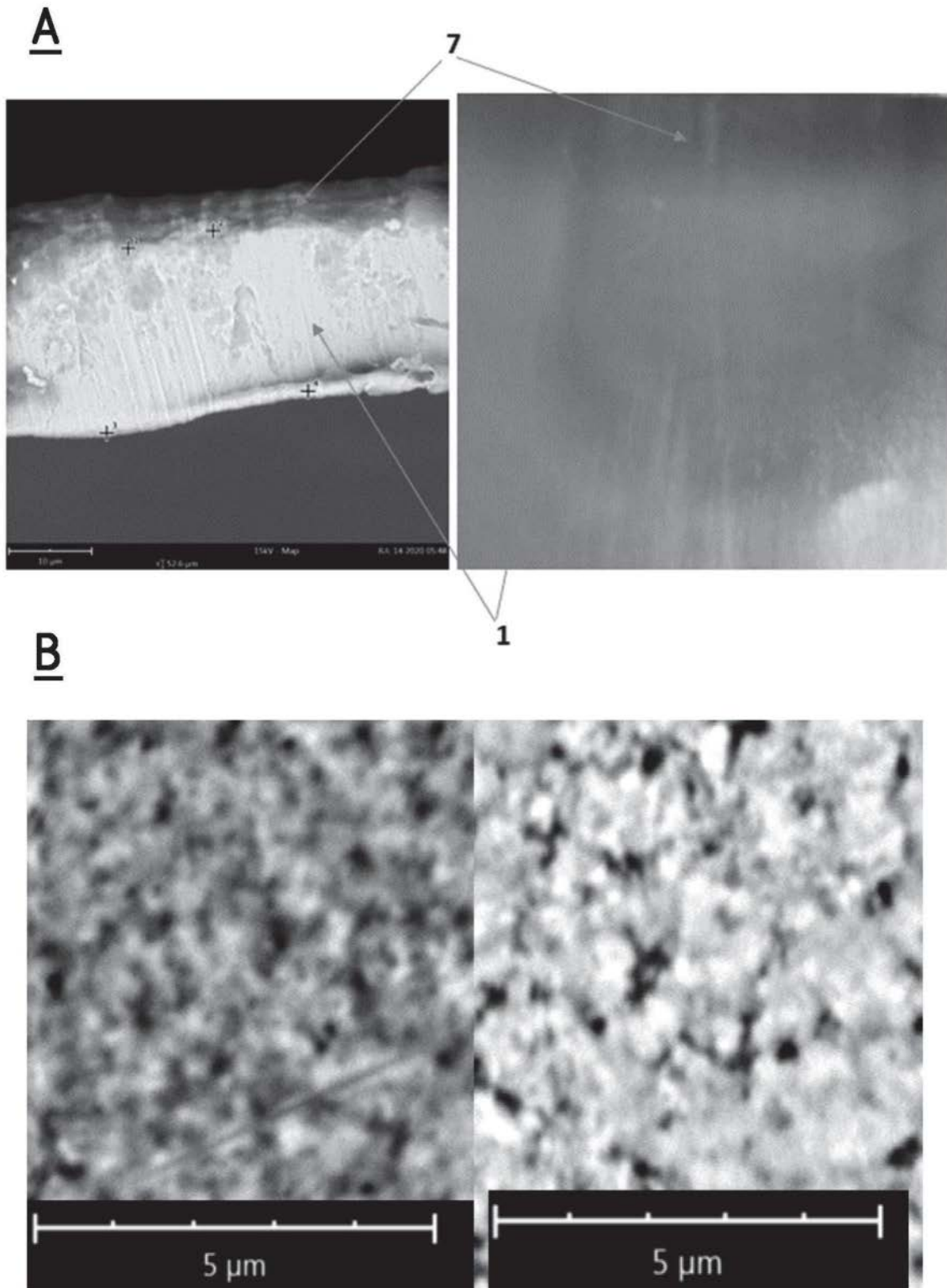


图2

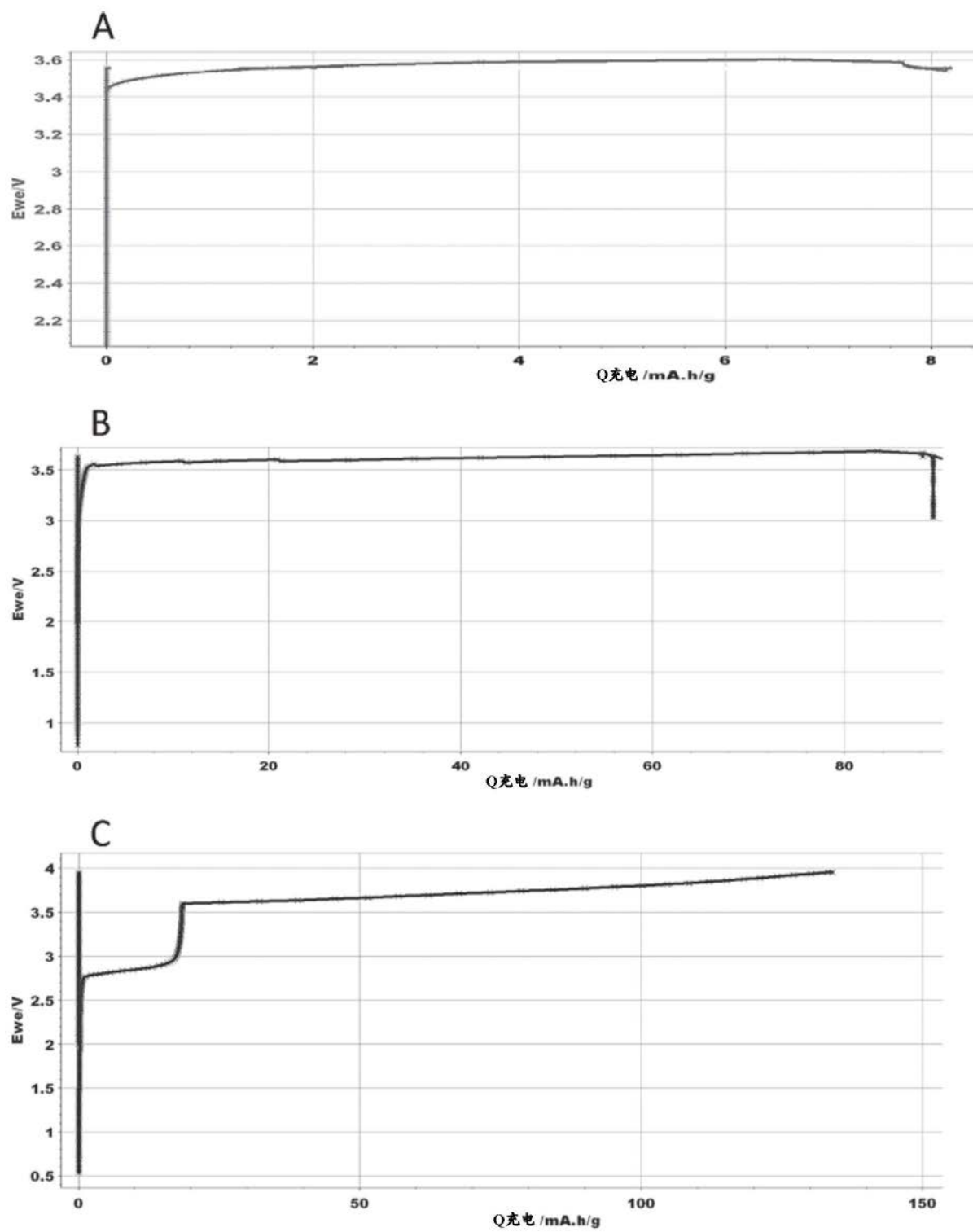


图3

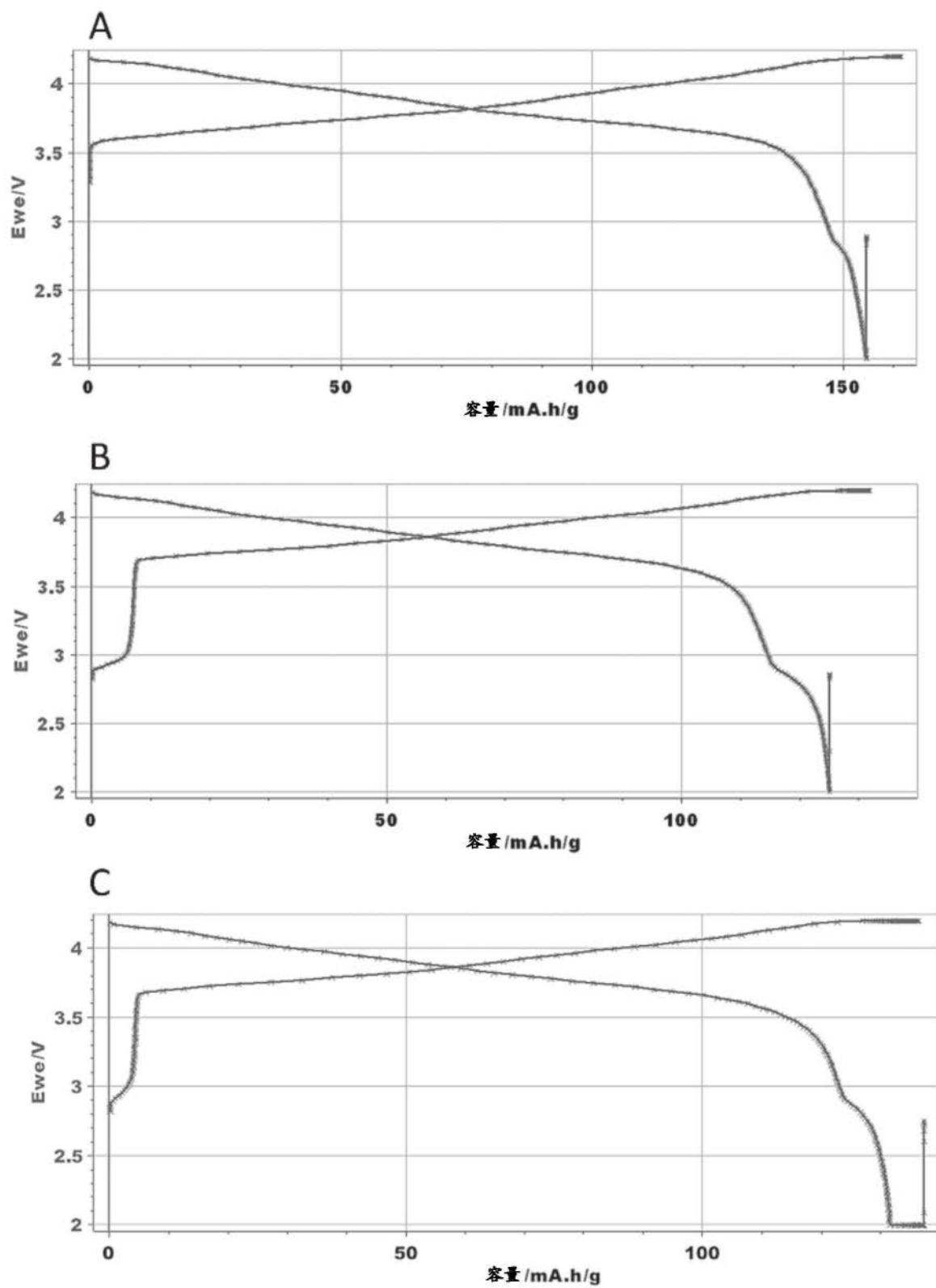


图4

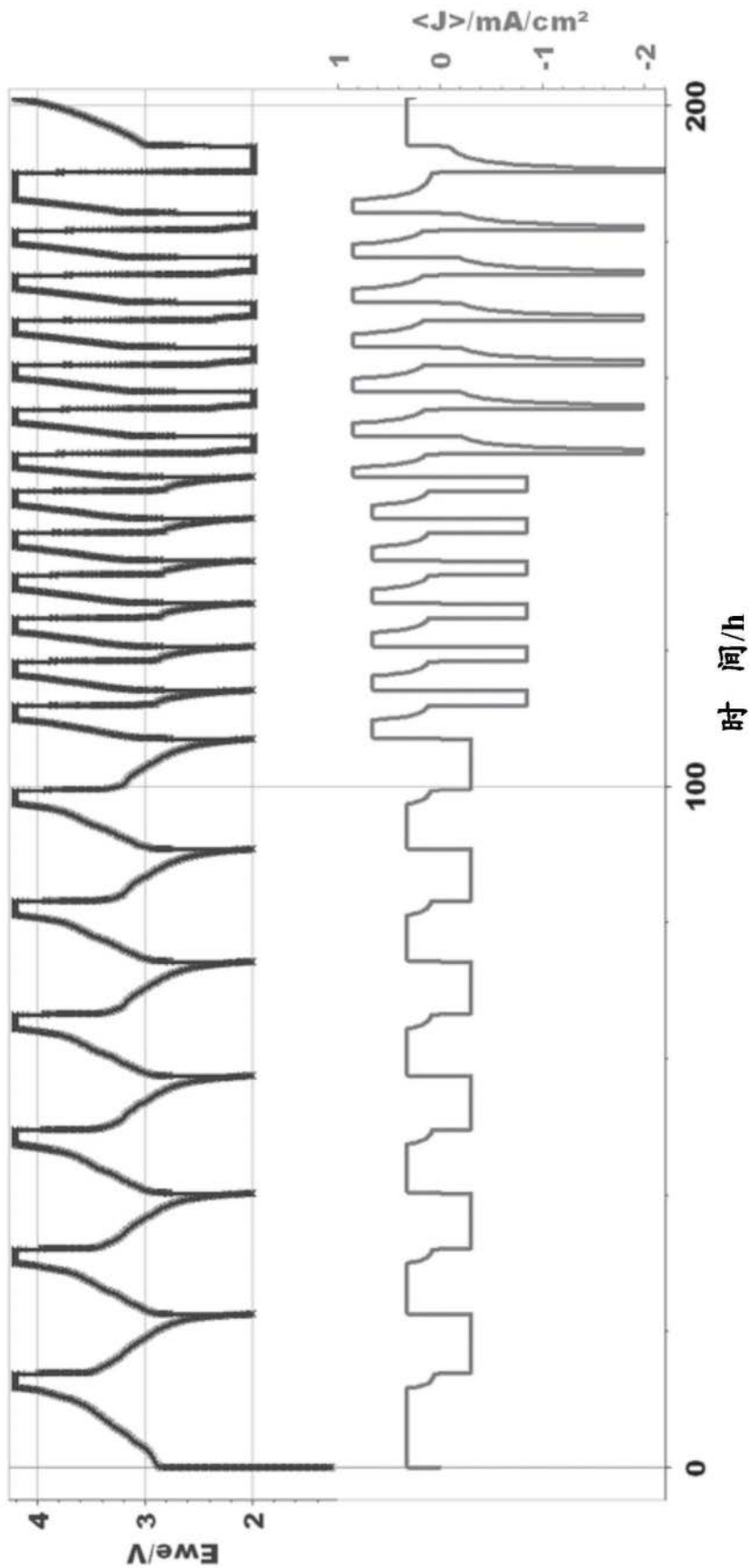


图5

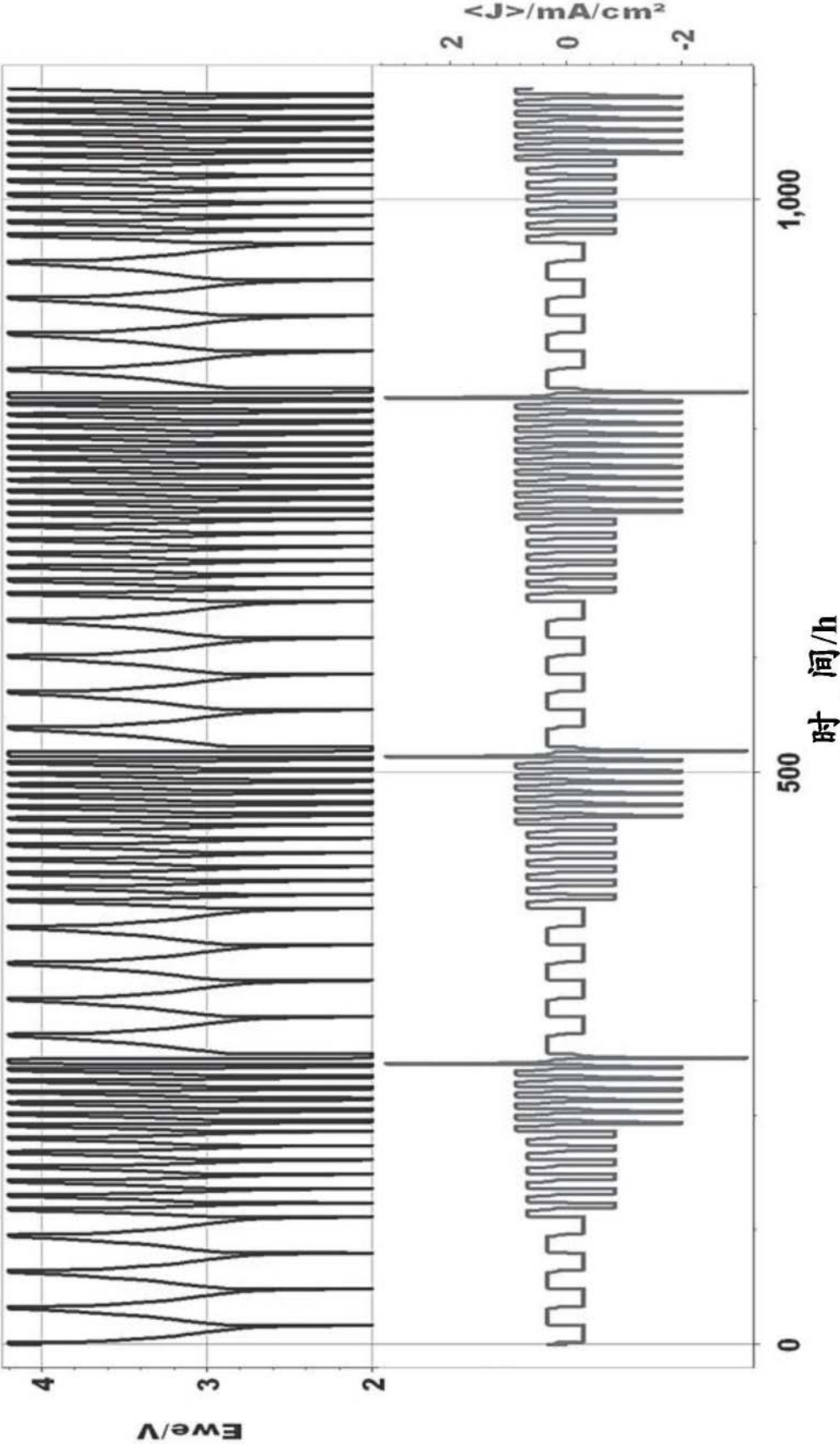


图6