



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111341979 A

(43)申请公布日 2020.06.26

(21)申请号 202010098376.6

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2014.12.03

H01M 10/26(2006.01)

(30)优先权数据

H01M 10/28(2006.01)

61/911,049 2013.12.03 US

(62)分案原申请数据

201480073351.3 2014.12.03

(71)申请人 离子材料公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 M·A·齐莫尔曼

A·B·加夫里洛夫

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉 杨仁海

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书23页 附图24页

(54)发明名称

固体离子传导性聚合物材料及其应用

(57)摘要

本发明的特征是可再充电的碱性电池,其包含阳极;阴极;以及电解质;其中至少阳极、阴极与电解质之一包括在室温和宽温度范围内具有非常高的离子扩散率和导电性的固体离子传导性聚合物材料;及其制备方法。



1. 电池,其包括:
阳极;
阴极;和
固体离子传导性聚合物材料,该固体离子传导性聚合物材料在室温下具有大于 1×10^{-4} S/cm的离子电导率,
其中所述固体离子传导性聚合物材料不导电。
2. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子传导性聚合物材料由反应物产物形成,所述反应物产物包含基础聚合物、电子受体以及包括离子源的化合物。
3. 根据权利要求1所述的电池,其还包括电解质;
其中所述电解质包含所述固体离子传导性聚合物材料。
4. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子传导性聚合物可以传导多个OH⁻离子,并且在20°C至26°C的温度范围内具有大于 10^{-11} cm²/sec的OH⁻扩散率。
5. 根据权利要求1所述的电池,其中所述阴极包含选自以下的活性材料:高铁酸盐、氧化铁、氧化亚铜、碘酸盐、氧化铜、氧化汞、氧化高钴、氧化锰、二氧化铅、氧化银、氧、羟基氧化镍、二氧化镍、过氧化银、高锰酸盐、溴酸盐、银钒、一氟化碳、二硫化铁、碘、氧化钒、硫化铜、硫、碳,以及前述至少两种的组合。
6. 根据权利要求1所述的电池,其中所述阳极包含选自以下的活性材料:锂、镁、铝、锌、铬、铁、镍、锡、铅、氢、铜、银、钡、汞、铂、金,以及前述至少两种的组合。
7. 根据权利要求1所述的电池,其中所述阳极和所述阴极至少之一包含多种活性材料颗粒;并且
其中所述固体离子传导性聚合物材料封装所述多种活性材料颗粒中的至少一种颗粒。
8. 根据权利要求2所述的电池,其中所述基础聚合物在离子源的存在下被氧化掺杂。
9. 根据权利要求2所述的电池,其中所述离子源是含有至少一个羟基基团的化合物,或者是可以转化成含有至少一个羟基基团的化合物的化合物。
10. 根据权利要求2所述的电池,其中所述离子源选自Li₂O、Na₂O、MgO、CaO、ZnO、LiOH、KOH、NaOH、CaCl₂、AlCl₃、MgCl₂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB),以及前述至少两种的组合。
11. 根据权利要求2所述的电池,其中所述基础聚合物选自液晶聚合物、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)、具有大于30%的结晶度指数的半结晶聚合物,以及前述至少两种的组合。
12. 根据权利要求2所述的电池,其中所述电子受体选自2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、四氰基乙烯(C₆N₄) (TCNE)、三氧化硫、氧气、臭氧、氯醌,以及前述至少两种的组合。

固体离子传导性聚合物材料及其应用

[0001] 本申请是2014年12月3日提交的国际申请号为PCT/US2014/068338,中国国家申请号为201480073351.3,发明名称为“固体离子传导性聚合物材料及其应用”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 发明背景

[0003] 电池在现代社会中已经变得越来越重要,给众多便携式电子装置供电,以及作为新的绿色技术中的关键部件。由于这些新技术,可以不再依赖于有助于产生副产物温室气体的当前能源,例如煤炭、石油产品和天然气。此外,在固定和移动应用中能够储存能量对于新能源的成功是至关重要的,并且很可能会大幅增加对所有尺寸的先进电池的需求。特别是对于电池的大型应用,较低的电池基本成本对于这些应用的引进和全面成功是关键的。

[0004] 然而,常规电池具有局限性。例如,锂离子与其他电池通常使用液体电解质,其对人体与环境有害,并且可能发生火灾或爆炸。液体电解质电池被气密密封在钢或其他牢固的包装材料内,这增加了包装电池的重量和体积。常规液体电解质在电极/电解质界面遭受固体界面层的积聚,其导致电池的最终失效。由于电池内的化学反应达到完成,并且由于腐蚀和枝晶形成限制再充电能力,常规锂离子电池还表现出缓慢的充电时间以及有限的再充电次数。液体电解质还限制了最大能量密度,其在约4.2伏时开始损坏,而新工业应用常常需要4.8伏以及更高的电压。常规锂离子电池要求允许离子流而阻隔电子流的液体电解质隔膜、减轻在壳体内压力的通风口以及此外的最小化潜在危险的过电流与过温度的安全电路。

[0005] 至于依赖于OH⁻离子输送而导电的碱性电池,电解质在某一点变得离子(例如,Zn/MnO₂电池放电期间的锌酸根离子)饱和,并且最终阳极耗尽水。在可再充电碱性电池中,反应在充电期间是相反的。然而,使电解质饱和的同种离子的形成可能会阻碍放电。阴极反应导致OH⁻离子的释放。然而,可溶性低价物质的形成(例如,Zn/MnO₂电池放电过程中的Mn物质)可以对活性材料的利用产生不利影响。尽管MnO₂理论上可以经历616mAh/g的理论容量的双电子还原(2-electron reduction),但在实践中,接近理论双电子放电的比容量尚未得到证实。形成不活跃相且可溶性产物向外扩散的晶体结构重排限制阴极电容。

[0006] 美国专利7,972,726描述了五价铋金属氧化物在提升碱性电池的整体放电性能中的用途。与100%MnO₂的287mAh/g以及100%的AgBiO₃的200mAh/g相比,含有10%AgBiO₃和90%的电解MnO₂的阴极被证明在10mA/g的放电速率下提供351mAh/g至0.8V截止。351mAh/g的比容量对应于MnO₂的1.13电子放电,并且代表在实际有用的放电率和电压范围内提供的最高比容量。在US 5,156,934和US 5,660,953中公开的铋改性或铅改性的MnO₂材料被宣称能够在很多周期中提供约80%的理论双电子放电容量。在文献[Y.F.Yao,N.Gupta,H.S.Wroblowa,J.Electroanal.Chem.,223(1987),107;H.S.Wroblowa,N.Gupta,J.Electroanal.Chem.,238(1987)93;D.Y.Qu,L.Bai,C.G.Castledine,B.E.Conway,J.Electroanal.Chem.,365(1994),247]中理论论述铋或铅的阳离子能够在放电过程中稳定MnO₂的晶体结构和/或允许通过涉及可溶性Mn²⁺物质的异质机制来进行双电子还原。含有

所述 Mn^{2+} 物质似乎是获得 MnO_2 高利用率以及可逆性的关键。根据US5,156,934与US 5,660,953,在高碳含量(30-70%)的阴极内,所得高度多孔结构能够吸收可溶性物质。然而,没有数据表明,利用这些阴极的完整的电池被制得,或者这可以通过使用Zn阳极而起效。

[0007] 因此,可以防止(1)离子的溶解,否则所述离子将会使电解质饱和,以及(2)低价物质的溶解和输送,的聚合物电解质将改善碱性电池的利用率和可再充电性。此外,[M.Minakshi,P.Singh,J.Solid State Electrochem,16(2012),1487]已经提出,Li插入在还原时可以稳定 MnO_2 结构,并且允许再充电能力。设计以传导 Li^+ 和 OH^- 离子的聚合物带来调整 MnO_2 放电机制以有利于质子或锂插入的可能性,其可以作为改善寿命周期的额外工具。

[0008] 此外,虽然许多先进应用的电池技术是锂离子(Li离子),但更高能量密度的增加的需求,无论是在便携式装置的体积(Wh/L)方面,还是电动车和其他大型应用的重量(Wh/kg)方面,已经显示获取远远超出Li离子电池的现有容量的技术的必要性。一种这类有前途的技术是锂/硫电池。由于较高的理论能量密度(1,672mAh/g),其比当前锂离子金属氧化物阴极活性材料约高10倍,硫基阴极是有吸引力的。此外,硫令人激动还因为它是非常丰富的、低成本的环保材料,不像许多目前的锂离子电池材料那样,例如 $LiCoO_2$ 。

[0009] 最近,已经进行了锂/硫电池的大量研究活动,在可再充电的锂/硫电池的容量和循环寿命方面取得了进步。所述活动包括对阴极、阳极、电解质和隔膜的改变,全部以降低多硫化物穿梭从而改善电池性能为目的。本研究在硫阴极的应用集中在两个主要领域:(1)利用工程材料来包围和包含硫以及可溶性锂化产物,例如参考美国专利申请2013/0065128,以及(2)使用导电性聚合物,其与硫反应以产生“硫化”复合阴极材料。“硫化的聚合物”的实例包括硫与聚丙烯腈(PAN)暴露于高温的反应产物[参见:Jeddi,K., et.al.J.Power Sources 2014,245,656-662以及Li,L.,et.al.J.Power Sources 2014,252,107-112]。在硫阴极内使用的其他导电聚合物体系包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP)[参见:Zheng,G.,et.al.Nano Lett.2013,13,1265-1270]和聚吡咯(PPY)[参见:Ma,G., et.al.J.Power Sources 2014,254,353-359]。虽然这些方法在限制多硫化物穿梭机制方面都获得了不同程度的成功,但它们都依赖于使用昂贵的材料,不适合于大规模生产。

发明内容

[0010] 本发明提供了固体离子传导性聚合物材料,其在室温下以及宽温度范围内具有非常高的离子扩散率和导电性。该固体离子聚合物材料可以被用作碱性电池的固体电解质,并且可以被用作制备碱性电池的电极的组分。该材料不限于电池应用,还可以广泛地适用于其他目的,例如碱性燃料电池、超级电容器、电致变色装置、传感器等。聚合物材料是不易燃的并且自行熄灭,这对否则可能是易燃的应用特别有吸引力。此外,该材料机械强度高,并且可以使用其本身是本领域已知的高容量的聚合物加工技术和设备来制备。

[0011] 在本发明的一个方面,固体离子传导性聚合物材料充当电解质在碱性电池内传递 OH^- 离子。碱性电池可以包括多种电池化学,包括但不限于: Zn/MnO_2 、 Zn/Ni 、 FE/Ni 、 $Zn/空气$ 、 $Ni/金属氢化物$ 、氧化银、金属/空气以及本领域公知的其他。锌/锰氧化物($Zn/MnNO_2$)化学被最广泛地用于消费类碱性电池。

[0012] 包括固体离子传导性聚合物材料的锂离子电池的固体离子聚合物电解质在2013年4月11日提交的同时待审的美国专利申请13/861,170中公开,并且与本发明被转让给同

一受让人。

[0013] 在本发明的另一个方面,固体离子传导性聚合物材料被用于形成碱性电池的阴极、电解质与阳极。电池的这三层是固体的,并且可以被共挤出,以有效地形成电池结构。单个层也可以被挤出,或者可替代地被分别挤出,或者其他形式形成并层叠在一起以形成电池结构。

[0014] 所述固体离子传导性聚合物材料包括基础聚合物、掺杂剂以及至少一种包括离子源的化合物。掺杂剂包括电子供体、电子受体或氧化剂。在具有OH⁻化学的一个实施方案中,基础聚合物可以是聚苯硫醚、聚醚醚酮(也被称为PEEK)或液晶聚合物。在该实施方案中,掺杂剂是电子受体,例如(非限制性实例):2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、TCNE、三氧化硫或氯醌。也可以使用作为电子受体的或含有能够接受电子的官能团的其他掺杂剂。包括离子源的化合物包括:含有氢氧离子的化合物或者能够化学转化成含氢氧离子的化合物的材料,其包括但不限于氢氧化物、氧化物、盐或它们的混合物,更具体地是Li₂O、Na₂O、MgO、CaO、ZnO、LiOH、KOH、NaOH、CaCl₂、AlCl₃、MgCl₂、LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)、LiBOB(双乙二酸硼酸锂)或前述两种组分的混合物。

[0015] 所述固体离子传导性聚合物材料表现出的碳¹³NMR(在500MHz检测)的化学位移峰在约172.5ppm、143.6ppm、127.7ppm以及115.3ppm。除了在约172.5ppm、143.6ppm、127.7ppm以及115.3ppm的化学位移峰之外,电子受体的类似碳¹³NMR扫描还在约195ppm以及107.6ppm显示化学位移峰。换言之,基础聚合物与电子受体之间的反应表现出消除在约195ppm以及107.6ppm的化学位移峰。此外,在主峰(以芳族碳为主)中的固体离子传导性聚合物运动的¹³C NMR光谱是从基础聚合物到固体离子传导性聚合物。固体离子传导性聚合物中的主峰的化学位移大于基础聚合物中的主峰的化学位移。

[0016] 该材料的结晶度指数至少是或大于约30%。

[0017] 包括离子源的化合物在10重量%-60重量%的范围内。

[0018] 掺杂剂摩尔比在约1-16的范围内。

[0019] 该材料在20°C-26°C之间的室温下具有至少 1×10^{-4} S/cm的离子电导率。

[0020] 该材料的拉伸强度在5-100MPa的范围内,弹性模量在0.5-3.0GPa的范围内,并且伸长率在0.5-30%的范围内。

[0021] 该材料在20°C-26°C之间的室温下具有大于 10^{-11} cm²/sec的OH⁻扩散率。

[0022] 具有OH⁻化学的电池可以是可再充电的或不可再充电的。

[0023] 在另一方面,本发明提供可再充电的碱性电池,其包括阳极;阴极以及电解质;其中至少阳极、阴极与电解质之一包括固体离子传导性聚合物材料。

[0024] 在所述电池的一个实施方案中,电池包括阳极、阴极;并且其中阳极与阴极至少之一包括固体离子传导性聚合物材料。该电池可以是可再充电的或原电池。电池还包含电解质,并且电解质可以包含固体离子传导性聚合物材料。电池可替代地或附加地还包含电解质,并且所述电解质可以是碱性的。由于固体离子传导性聚合物可以传导多个OH⁻离子,并且在20°C-26°C范围内的温度下具有大于 10^{-11} cm²/sec的OH⁻扩散率,它特别适合用于碱性电池电极。

[0025] 所述固体离子传导性聚合物材料由包含基础聚合物、电子受体以及包括离子源的化合物的反应物产物形成。所述固体离子传导性聚合物材料可以在阳极或阴极内用作电解

质。如果在电池中使用,所述电池的阴极可以包含选自以下的活性材料:高铁酸盐、氧化铁、氧化亚铜、碘酸盐、氧化铜、氧化汞、氧化高钴、氧化锰、二氧化铅、氧化银、氧、羟基氧化镍、二氧化镍、过氧化银、高锰酸盐、溴酸盐、银钒氧化物、一氟化碳、二硫化铁、碘、氧化钒、硫化铜、硫或碳以及它们的组合。所述电池的阳极可以包括选自以下的活性材料:锂、镁、铝、锌、铬、铁、镍、锡、铅、氢、铜、银、钨、汞、铂或金,以及它们的组合物,以及它们的合金材料。

[0026] 在碱性电池内,其中阴极包含二氧化锰,并且阳极包含锌。二氧化锰可采用 β - MnO_2 (软锰矿)、斜方锰矿、 γ - MnO_2 、 ϵ - MnO_2 、 λ - MnO_2 、电解二氧化锰(EMD)以及化学二氧化锰(CMD)的形式,以及前述形式的组合。此外,阳极与阴极至少之一可以包含活性材料的颗粒,并且固体离子传导性聚合物材料可以封装活性材料中的至少一种颗粒或者所有活性材料。这种阴极已经显示大于400mAh/g、450mAh/g以及500mAh/g的比容量。

[0027] 可替代地,电池在阳极或阴极内还包含导电添加剂和/或功能性添加剂。导电添加剂可以选自碳黑、天然石墨、合成石墨、石墨烯、导电聚合物、金属颗粒以及前述组分中的至少两种的组合。功能性添加剂可以选自铋、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SnO_2 、 Na_2SnO_3 以及 $ZnSO_4$ 。

[0028] 电池电极(阳极或阴极)可以是复合结构,其可以通过例如注塑、管道挤出和压缩模塑的方法而形成。在制备固体离子传导性聚合物材料的一个实施方案中,基础聚合物在离子源的存在下被氧化掺杂。离子源是含有至少一个羟基基团的化合物,或者可以转化成含有至少一个羟基基团的化合物,或者可替代地选自 $LiOH$ 、 Li_2O 或前述两种组分的混合物。基础聚合物选自液晶聚合物、聚醚醚酮(PEEK)和聚苯硫醚(PPS),或者具有大于30%的结晶度指数的半结晶聚合物,以及它们的组合。在离子源的存在下与基础聚合物发生反应的电子受体可以选自2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌、TCNE、三氧化硫或氯醌及它们的组合。该方法还可以包括加热步骤,以促进反应。电化学活性材料可以被加入到混合步骤中,倘若如此加入,还被反应过的离子传导性聚合物封装。这种具有 MnO_2 阴极、锌阳极以及碱性电解质的电池,其中碱性电池的特征在于平稳放电曲线高于1V,并且在5%-95%放电深度之间具有小于0.3V的电压降。

[0029] 所述固体离子传导性聚合物材料也可以用作隔膜(separator film),因为它是不导电的并且是离子传导性的。因此,流延的或以其他方式呈现为膜的固体离子传导性聚合物材料可以被用作位于阳极和阴极之间的隔膜。此外,固体离子传导性聚合物材料可以被涂覆到电极上而起到隔膜的作用,或者可替代地,可以将电极或电极组件与其他电池组件,例如含水电解质,隔离。固体离子传导性聚合物材料使得能够在这样的分离组件与其余电池组件之间发生离子连通,尽管所述分离组件与其余电池组件被物理分离并且在电力上分段。该材料还可以包含固体离子传导性聚合物材料的小颗粒的聚集体或流延的团聚体。这样的聚集体可以采用任何形状,但包括设计的孔隙度,同时具有设计的表面积。诸如疏水性材料的填料可以被混合在材料中,以提供所需的物理性能,例如低有效含水孔隙度。催化剂可以被加入到固体离子传导性聚合物材料,以实现催化与离子导电的组合,如金属/空气电池的空气电极所需要的那样。因此,固体离子传导性聚合物材料可以包括低的或者非常大的表面积和/或低的或非常高的孔隙度。通过本发明,可以将固体离子传导性聚合物材料设计成诸如环以及其他可模制形状的形状,具有所需的物理性质。

附图说明

- [0030] 图1示例性地显示本发明的结晶聚合物的所得结构式。
- [0031] 图2示例性地显示半结晶聚合物的动态扫描量热曲线。
- [0032] 图3示例性地显示被研究以用于本发明的配制物。
- [0033] 图4显示无定形和结晶聚合物的示意图。
- [0034] 图5示例性地显示作为典型电子受体掺杂剂用于本发明中的2,3-二氰基-5,6-二氯二氰基醌(DDQ)的化学图。
- [0035] 图6示例性地显示与液体电解质以及聚氧化乙烯锂盐化合物相比,根据本发明的离子传导性聚合物的传导性的图。
- [0036] 图7示例性地显示根据本发明的离子传导膜的机械性能。
- [0037] 图8示例性地显示根据本发明的固体电解质聚合物的传导的可能机制。
- [0038] 图9示例性地显示在根据本发明的聚合物上进行的UL94可燃性试验。
- [0039] 图10示例性地显示根据本发明的离子传导性聚合物相比锂金属的电压-电流图。
- [0040] 图11示例性地显示根据本发明的挤出的离子传导性电解质以及电极组件的图。
- [0041] 图12示例性地显示根据本发明的固态电池,其中电极和电解质被结合在一起。
- [0042] 图13示例性地显示根据本发明的最终的固态电池,其具有新的灵活的形式。
- [0043] 图14示例性地显示本发明的方法,其包括利用挤出的聚合物制备固态电池的步骤。
- [0044] 图15示例性地显示根据本发明的挤出方法。
- [0045] 图16示例性地显示根据本发明的实施方案的示意图。
- [0046] 图17示例性地显示本发明的具有三层的碱性电池。
- [0047] 图18示例性地显示标准锂离子阴极制备的方法步骤与本发明的复合聚合物-硫阴极的挤出的方法步骤的比较。
- [0048] 图19示例性地显示在本发明的固体聚合物电解质中的室温下OH⁻扩散率。
- [0049] 图20示例性地显示在本发明的固体聚合物电解质中的室温下锂扩散率。
- [0050] 图21示例性地显示在0.5mA/cm²的放电率下,根据实施例2的本发明的电池的电压随MnO₂比容量的变化。
- [0051] 图22示例性地显示在C/9速率(35mA/g)下,根据实施例3的本发明的电池的电压随MnO₂的比容量的变化。
- [0052] 图23示例性地显示MnO₂的比容量随根据实施例4的本发明的电池的循环数目的变化。
- [0053] 图24示例性地显示根据实施例5的本发明的纽扣电池的放电曲线随测试时间的变化。
- [0054] 图25示例性地显示根据实施例6的本发明的电池的电压随测试时间的变化。
- [0055] 图26示例性地显示根据实施例7的本发明的纽扣电池的放电曲线随放电容量的变化。
- [0056] 图27示例性地显示在ZnSO₄电解质中的本发明的阳极(曲线A)与对照的铝箔(曲线B)在1mV/s下的动电位扫描。铝箔被用作对电极。
- [0057] 图28表示在不同的恒流放电率下的Duracell Coppertop AA电池的比容量。

- [0058] 图29显示根据现有技术的在10mA/g速率下碱性纽扣电池的放电曲线。
- [0059] 图30示例性地显示根据比较例12的本发明的电池的电压随MnO₂比容量在35mA/g的恒定电流放电下的变化。
- [0060] 图31示例性地显示根据实施例13的本发明的电池的电压随MnO₂比容量的变化。
- [0061] 图32示例性地显示,与Duracell Coppertop电池比较,根据实施例14的本发明的电池的电压随MnO₂比容量的变化。
- [0062] 图33示例性地显示,与Duracell Coppertop电池比较,根据实施例15的本发明的电池的电压随MnO₂比容量的变化。
- [0063] 图34示例性地显示本发明的锂/离子聚合物-硫电池的第一放电电压曲线。
- [0064] 图35示例性地显示本发明的锂/离子聚合物-硫电池随循环数目变化所绘制的放电容量的曲线。
- [0065] 图36示例性地显示文献实施例的锂/硫-CMK-3与本发明的锂/离子聚合物-硫的第一放电的比较。
- [0066] 图37显示现有技术的锂/硫-聚(吡啶并吡啶)(Li/sulfur-poly(pyridinopyridine))电池的充/放电电压曲线。
- [0067] 图28显示多种固体聚合物电解质样品的导电性,所述固体聚合物电解质样品通过混合聚合物以及包含多种比例的离子源的化合物并且使用DDQ进行掺杂而制备。
- [0068] 发明详述
- [0069] 为了所有目的,2013年12月3日提交的题为Polymer Electrolyte for Alkaline Batteries and electrodes Comprising the Electrolyte的美国临时申请61/911,049在此通过引用并入本文。
- [0070] 本发明包括固体离子传导性聚合物材料,其包括基础聚合物、掺杂剂以及至少一种包括离子源的化合物。聚合物材料在包括室温的宽温度范围内具有离子传导能力。据信,在高密度原子位点发生离子“跳跃”。因此,聚合物材料可以用作供给离子的手段,并且具有显著的材料强度。
- [0071] 对于本申请的目的,术语“聚合物”是指具有结晶或半结晶结构的聚合物。在一些应用中,固体离子传导性聚合物材料可以被模塑为可以自身折叠的形状,其根据应用允许新的物理形式。相对于所期望的应用,根据所需的组合物性质而选择基础聚合物。
- [0072] 出于应用的目的,术语“掺杂剂”是指电子受体或氧化剂或电子供体。相对于所期望的应用,根据所需的组合物性质而选择掺杂剂。
- [0073] 类似地,相对于所期望的应用,根据所需的组合物性质而选择包括离子源的化合物。
- [0074] I. 锂离子(Li⁺)化学
- [0075] 一方面,本发明涉及在锂离子电池内包括固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质。
- [0076] 在这方面,基础聚合物的特征在于具有30%与100%之间,优选在50%与100%之间的结晶度值。基础聚合物的玻璃化转变温度高于80°C,优选高于120°C,并且更优选高于150°C,并且最优选高于200°C。基础聚合物的熔化温度高于250°C,优选高于280°C,并且更优选高于320°C。本发明的基础聚合物的单体单元的分子量在100-200gm/mol的范围内,并

且可以大于200gm/mol。图1显示示例性的基础聚合物的分子结构,其中基础聚合物的单体单元具有108.16g/mol的分子量。图2示例性地显示示例性的半结晶基础聚合物的动态扫描量热曲线。图3显示本发明这一方面的固体离子传导性聚合物材料的示例性配制物,其中DDQ是掺杂剂。可用于基础聚合物的典型材料包括液晶聚合物和聚苯硫醚(也被称为PPS),或结晶度指数大于30%且优选大于50%的任何半结晶聚合物。在一个实施方案中,本发明使用“结晶或半结晶聚合物”,在图4中示例性地显示,其通常具有高于30%的结晶度值,并具有高于200°C的玻璃化转变温度以及高于250°C的熔化温度。

[0077] 在这方面,掺杂剂是电子受体,例如作为非限制性实例的亦称DDQ的2,3-二氰基-5,6-二氯二氰基醌(C₈Cl₂N₂O₂)、称为TCNE的四氰基乙烯(C₆N₄)以及三氧化硫(SO₃)。优选的掺杂剂是DDQ。图5提供这种优选的掺杂剂的化学图。据信,电子受体的目的是双重的:释放用于传输移动性的离子以及在聚合物内创建极性高密度位点以允许离子传导性。电子受体可以与初始组分“预混合”并挤出且无后处理,或者可替代地,诸如汽相掺杂的掺杂过程可以被用于在制备材料之后将电子受体添加到组合物中。

[0078] 在本发明的该方面使用的包括离子源的典型化合物包括但不限于:Li₂O、LiOH、ZnO、TiO₂、Al₃O₂等。稳定形式的含有合适离子的化合物可以在制备固体聚合物电解质膜后被改性。

[0079] 其他添加剂,例如碳颗粒纳米管等,可以被添加到包括固体离子传导性材料的固体聚合物电解质,以进一步提高导电性或电流密度。

[0080] 通过消除对笨重金属气密封装和保护电路的需求,新型的固体聚合物电解质使重量更轻且架构更安全。与相同容量的液体电解质电池相比,包括固体聚合物电解质的新型固体聚合物电池可以尺寸较小、重量更轻并且能量密度更高。新型的固体聚合物电池还得益于较不复杂的制备方法、降低的成本以及降低的安全风险,因为电解质材料不易燃。新型的固体聚合物电池能够具有超过4.2伏的电池电压,并且对于较高和较低的电压是稳定的。通过挤出(以及共挤出)、模塑等技术,新型的固体聚合物电解质可以形成多种形状,从而可以为电池提供不同的形状因素。可以制成特定形状,以便适合于被供电的装置或设备不同形状的外壳。此外,新型固体聚合物电池不像液体电解质电池那样需要电解质与电极之间的隔膜。新型的固体聚合物电池的重量远远低于具有类似容量的常规结构的电池。在一些实施方案中,新型固体聚合物电池的重量可以小于常规电池重量的一半。

[0081] 在本发明的另一个方面,包括固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质采用离子聚合物膜的形式。电极材料被直接施加到离子聚合物膜的每个表面,并且箔电荷收集器或端子被施加在各电极表面。轻重量保护性聚合物盖可以被施加到端子,以使膜基结构完整。膜基结构形成薄膜电池,其是柔性的,并且可以被卷成或折叠成目标形状,以适应安装要求。

[0082] 在本发明的另一个方面,包括固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质采用离子聚合物中空单丝的形式。电极材料与电荷收集器被直接施加(共挤出)到固体离子传导性聚合物材料的每个表面,并且端子被施加到每个电极表面上。轻重量保护性聚合物盖可以被施加到端子,以使结构完整。所述结构形成电池,其是薄的、柔性的,并且可以被卷成目标形状以适应安装要求,包括非常小的应用。

[0083] 在本发明的另一个方面,包括固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质具

有所需的模塑形状。阳极和阴极电极材料可以被设置在固体聚合物电解质的各相对表面上,以形成电池单元。电端子可以被设置在每个电池单元的阳极和阴极电极,以便与其他电池单元互连,从而提供并联蓄电池,或者与利用装置连接。

[0084] 在涉及电池的本发明的多个方面,电极材料(阴极和阳极)可以与新型固体离子传导性聚合物材料的形式组合,以进一步促进两个电极之间的离子运动。这类似于在传统锂离子电池中的传统液体电解质被浸泡在各种电极材料内。

[0085] 本发明的固体离子传导性聚合物材料的膜已经被挤出,厚度在0.0003英寸以上。已经使用本领域普通技术人员公知的AC-电化学阻抗分光镜检查(EIS)的标准试验测量膜的离子表面电导率。固体离子传导性聚合物材料膜的样品被夹在不锈钢阻塞电极之间,并放置在测试夹具内。使用Biological VSP测试系统,在从800KHz-100 KHz的范围内,记录交流阻抗以确定电解质电导率。表面电导率测量的结果显示于图6中。根据本发明的固体离子传导性聚合物材料膜(Δ)的导电性与三氟甲烷磺酸PEO(\square)以及用Celgard隔膜由锂盐溶质与EC:PC组合溶剂制得的液体电解质(O)相比较。在较低温度下,根据本发明的固体离子传导性聚合物材料膜的电导率跟在液体电解质的电导率后面,并且远远超过三氟甲烷磺酸PEO。此外,与PEO电解质不同,本发明的聚合物材料电导率的温度依赖性在高于其玻璃化转变温度时没有显示急剧增加,其与链迁移性相关联,如温度激活的Vogel-Tamman-Fulcher行为所描述。因此,节段性运动作为本发明的聚合物材料中的离子传导机制的可能性不大。此外,这表明本发明的聚合物材料具有与液体电解质相似的离子传导性。

[0086] 图7显示本发明的固体离子传导性聚合物材料膜的机械性能。利用Interconnecting and Packaging Electronic Circuits IPC-TM-650 Test Methods Manual 2.4.18.3对机械性能进行了评估。在图7的拉伸强度与伸长率曲线中,“延性破坏”模式指示该材料可以是非常结实的。

[0087] 本发明的固体离子传导性聚合物材料在其聚合物的性能特征方面提供了三个主要优势:(1)它有较宽的温度范围。在实验室规模试验中,结晶聚合物在室温以及在宽温度范围内已经显示高离子传导性。(2)它不易燃。聚合物自行熄灭,通过UL-V0易燃性测试。在室温下操作的能力以及不易燃的特征表明变革性的安全性改进,其不需要昂贵的热管理系统。(3)它能够低成本批量制造。代替将聚合物喷涂到电极上,聚合物材料可以通过辊对辊方法挤出成薄膜,这是塑料制备的工业标准。膜被挤出之后,它可以用电极与集电器材料涂覆,以便“从内到外”构建电池。这使得薄的柔性的形状因素成为可能,而不需要气密封装,从而易于低成本地集成到车辆和储存应用。

[0088] 据信,本发明的固体离子传导性聚合物材料创建新的离子传导机制,其提供了较高密度的离子传输的位点,并且允许导电材料保持较高的电压,而无热失控或者诸如锂化对离子传输位点损坏的风险。这种特征使得固体离子传导性聚合物材料对于阳极材料以及较高电压阴极薄膜的应用而言是耐用的,导致电池更高的能量密度,其可以被用于运输和固定储存应用。在机械坚固、耐化学物质和防潮,且不仅在室温下且在宽温度范围内不可燃的固体离子传导性聚合物材料内维持高电压的能力允许与高性能电极的集成,而不需要现今产业所采用的昂贵的热和安全机制。

[0089] 采用包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质的电池的特征在于:与目前的市售电解质相比能量密度的改进以及具有最小电导率劣化的 -40°C 至 150

℃的性能范围。通过产生厚度为6微米的聚合物的方法,可以挤出固体聚合物电解质,这使得可以在批量规模的商业生产条件下制备薄膜形式。此外,这种挤出方法使得固体聚合物电解质的高通量低成本生产线成为可能,并且所述方法可以被集成到多种产品线,包括锂和锌电池生产。电池成本最多可以减少50%。

[0090] 此外,固体离子传导性聚合物材料并不限于在电池中使用,而是可以在包括电解质材料的任何装置或组合物中使用。例如,新型的固体离子传导性聚合物材料可以在电致变色装置、电化学传感器、超级电容器以及燃料电池中使用。图8显示在本发明的固体聚合物电解质方面的固体离子传导性聚合物材料的传导的可能机制。作为掺杂过程的结果,在聚合物中形成载流子复合物。

[0091] 使用UL94燃烧试验测试包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质的可燃性。对于评定为UL94-V0的聚合物,其必须在10秒内“自行熄灭”,并且“不滴落”。测试固体聚合物电解质的该属性,确定它用2秒钟自行熄灭,没有滴落,因此容易地通过了V0评级。图9显示结果的照片。

[0092] 除了离子传导性、阻燃性、高温行为以及良好的机械性能的性质,还优选包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质在低电位和高电位下电化学稳定。当工作电极电位随时间线性倾斜时,电化学稳定性的传统测试是循环伏安法。在该测试中,聚合物被夹在锂金属阳极和不锈钢阻塞电极之间。施加电压,并且它正向扫至高值(相对于Li 大于4伏)用于氧化稳定性,并且负向扫至低值(相对于Li 0V或更少)用于还原稳定性。测量电流输出,以确定是否在电极界面发生任何显著反应。在高的正电位下的高电流输出将意味着氧化反应的发生,表明在这些或更正的电位下阴极材料操作的不稳定性(例如许多金属氧化物)。在低电位下的高电流输出将意味着还原反应发生,这表明在这些或更负电位下阳极操作的不稳定性(例如金属Li或锂化碳)。图10显示,包括根据本发明的固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质相对于锂金属的电压与电流图。研究表明,所述固体聚合物电解质在高至约4.4伏是稳定的。这些结果表明,采用包括LCO、LMO、NMC以及类似阴极,以及低电压阴极,例如非限制性实例的磷酸铁和硫阴极,固体聚合物电解质可以是稳定的。

[0093] 包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的固体聚合物电解质能够实现以下性质:(A) 在室温下以及宽的温度范围(至少-10℃至+60℃)内的高离子传导率;(B) 不可燃性;(C) 可挤出成薄膜,其允许卷对卷加工以及新的制备方法;(D) 与金属锂以及其他活性材料的相容性。因此,本发明可以制备真正的固态电池。本发明可以制备具有下列性质的新一代电池:

[0094] -无安全问题;

[0095] -新形状因素;

[0096] -能量密度的大幅增加;以及

[0097] -在能量储存成本方面的大幅改进。

[0098] 图11、12和13显示包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的固态电池的几个元件,它们分别是:(A) 挤出的电解质;(B) 挤出的阳极和阴极;以及(C) 最终的固态电池,其允许新的形状因素与柔性。

[0099] 在其他方面,本发明提供制备包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的锂电池的方法。图14显示使用根据本发明的挤出的固体离子传导性聚合物材料制备固态锂离子电

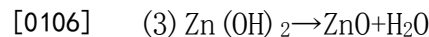
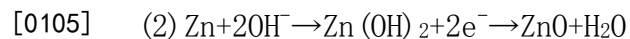
池的方法。将材料复合成丸粒,然后通过模头挤出,以便制备可变厚度的膜。电极可以用多种技术施加到膜,例如溅射或在浆体中的传统流延。

[0100] 在另一个方面,本发明提供制备包括本发明的固体离子传导性聚合物材料的离子聚合物膜的方法,其涉及将膜加热到295°C左右的温度,然后在固化塑料的冷却辊上流延膜。这种挤出方法示于图15中。所得到的膜可以非常薄,厚度在10微米或更小的范围内。图16显示根据本发明的实施方案的结构的示意图。

[0101] II、OH⁻化学

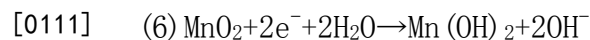
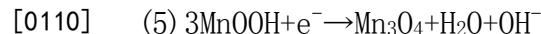
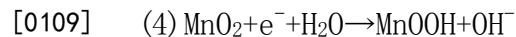
[0102] 本发明还涉及固体离子传导性聚合物材料,其被设计来传递OH⁻离子,从而使之适用于碱性电池。对于本发明的目的而言,术语“碱性电池或多种碱性电池”是指一种或多种利用碱性(含OH⁻)电解质的电池。这类电池化学包括但不限于:Zn/MnO₂、Zn/Ni、Fe/Ni、Zn/空气、Ni/金属氢化物、氧化银及其他。Zn/MnO₂化学可能是最广泛使用的,并且是消费类电池的主要选择。尽管本文中的许多实施方案涉及Zn/MnO₂化学组成,但本领域的普通技术人员将理解,相同的原理广泛适用于其他碱性体系。

[0103] 碱性电池依赖OH⁻离子的传递来导电。在大多数情况下,OH⁻离子也是电化学过程中的参与者。例如,在Zn/MnO₂电池的放电过程中,锌阳极释放2个电子并且消耗OH⁻离子:



[0107] 在电池放电的初期,反应(1)产生可溶性的锌酸根离子,其可以在隔膜和阴极中找到[Linden's Handbook of Batteries,第四版]。在某一点,电解质将变得锌酸盐饱和,并且反应产物将变成不溶性的Zn(OH)₂(2)。最终,阳极会被耗尽水,并且氢氧化锌通过式(3)脱水。在可再充电电池中,在电池的充电期间反应反转。在锌放电的初始步骤期间,可溶性锌酸根离子的形成可能阻碍再充电。

[0108] 阴极反应涉及通过质子插入机制将Mn⁴⁺还原成Mn³⁺,导致OH⁻离子释放(4)。这种单电子还原的理论MnO₂比容量是308mAh/g。慢速放电至较低的电压可能导致如式(5)所述的MnOOH进一步放电,这将导致410mAh/g的总比容量(1.33e)。在大多数现有技术的应用中,MnO₂放电被限制为单电子过程。活性材料的利用进一步受到可溶性低价锰物质的形成的不利影响。



[0112] 尽管MnO₂理论上可以根据式(6)以616mAh/g的理论比容量经历双电子还原,但在现有技术的电池的实践中,并没有被证实。形成例如Hausmanite Mn₃O₄的不活动相的晶体结构重排以及可溶性产物的外扩散是限制阴极容量的因素。

[0113] 美国专利7,972,726描述了使用五价铋金属氧化物来增强碱性电池的整体放电性能。与100%MnO₂的287mAh/g以及100%AgBiO₃的200mAh/g相比,含有10%AgBiO₃与90%的电解MnO₂的阴极被证明在10mA/g的放电速率下提供351mAh/g至0.8V截止。351mAh/g的比容量对应于MnO₂的1.13电子放电,并且代表在实际有用的放电率和电压范围内提供的最高的比容量。

[0114] 原则上,反应(4)可以是可逆的,这样可再充电的Zn/MnO₂电池是可能的。在实践中,晶体结构崩溃以及可溶性产物形成只允许浅循环。

[0115] US 5,156,934和US 5,660,953中公开的铋改性或铅改性的MnO₂材料宣称能够对于很多循环达到理论双电子放电量的约80%。在文献[Y.F.Yao,N.Gupta,H.S.Wroblowa,J.Electroanal.Chem.,223(1987),107;H.S.Wroblowa,N.Gupta,J.Electroanal.Chem.,238(1987)93;D.Y.Qu,L.Bai,C.G.Castledine,B.E.Conway,J.Electroanal.Chem.,365(1994),247]中理论上说明,铋或铅的阳离子可以在放电过程中稳定MnO₂的晶体结构和/或通过涉及可溶性Mn²⁺物质的异构机制而允许反应(6)进行。获得所述Mn²⁺物质似乎是获得高MnO₂利用率以及可逆性的关键。在根据US 5,156,934与US 5,660,953的高碳含量(30-70%)阴极中,所得高度多孔结构能够吸收水溶性物质。但是,没有数据表明,利用这些阴极的完整电池被制备或者这可以使用锌阳极来实现。

[0116] 因此,防止低价锰物质与锌酸根离子的溶解和传递的聚合物电解质对于改进MnO₂的利用率以及实现Zn/MnO₂电池的可再充电性将是非常有益的。

[0117] 除了质子插入之外,MnO₂可以经历通过锂插层的还原。已经提出,锂插入可以在还原时稳定MnO₂结构,使得可再充电性成为可能[M.Minakshi,P.Singh,J.Solid State Electrochem,16(2012),1487]。

[0118] 设计以传导Li⁺和OH⁻离子的本发明的固体离子传导性聚合物材料使得可以调节MnO₂放电机理以有利于质子或锂插入,这可以作为改善循环寿命的额外工具。

[0119] 因此,在一个方面,本发明提供包括基础聚合物、掺杂剂以及至少一种包括离子源的化合物的聚合物材料,其中聚合物材料是具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料。对于本申请的目的,术语“OH⁻离子迁移率”是指在20°C-26°C之间的室温下的大于10⁻¹¹cm²/秒的扩散率或10⁻⁴S/cm的电导率。固体离子传导性聚合物材料适合用于碱性电池。

[0120] 在不同的方面,本发明提供了包括具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料的电解质,其中电解质是用于碱性电池的固体聚合物电解质;包括所述固体聚合物电解质的一个或多个电极;和/或包括所述一个电极或多个电极的电池。

[0121] 在另一个方面,本发明提供电极,阴极和阳极包括用于碱性电池的固体聚合物电解质,其中固体聚合物电解质包括具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料。在另一个方面,本发明提供插入阴极和阳极之间的电解质,其中,电解质、阴极和阳极中的至少一个包括具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料。在另一个方面,本发明提供包括阴极层、电解质层和阳极层的碱性电池,其中所述层中的至少一个包括具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料。后一方面示例性显示在图17中。

[0122] 具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料的基础聚合物是结晶或半结晶聚合物,其典型地具有30%和100%之间、优选50%和100%之间的结晶度值。在本发明的这一方面的基础聚合物的玻璃化转变温度高于80°C,优选高于120°C,更优选高于150°C,并且最优选高于200°C。基础聚合物的熔融温度高于250°C,优选高于280°C,更优选高于280°C,并且最优选高于300°C。

[0123] 具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料的掺杂剂是电子受体或氧化剂。在本发明的该方面使用的典型掺杂剂是DDQ、TCNE、SO₃等。

[0124] 具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性聚合物材料的包括离子源的化合物包括

盐、氢氧化物、氧化物或其他含有羟基离子的材料或可转换为这种材料的材料,包括但不限于:LiOH、NaOH、KOH、Li₂O、LiNO₃等。

[0125] 具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性材料的特征在于在室温下 1×10^{-4} S/cm的最小导电率和/或大于 10^{-11} cm²/秒的室温OH⁻离子的扩散率。

[0126] 关于OH⁻化学的本发明的阴极包括MnO₂、NiOOH、AgO、空气(O₂)或类似的活性材料。MnO₂是优选的材料,并且可以是β-MnO₂(软锰矿)、斜方锰矿、γ-MnO₂、ε-MnO₂、λ-MnO₂以及其他MnO₂相或其混合物,包括但不限于EMD和CMD,的形式。

[0127] 关于OH⁻化学的本发明的阴极是通过在固体离子传导性聚合物材料形成之前,将阴极活性材料与包括基础聚合物、掺杂剂以及包括离子源的化合物的本发明的固体离子传导性聚合物材料的组分混合以形成混合物而制备的。可替代地,阴极活性材料与已形成的固体离子传导性聚合物材料混合。

[0128] 在180°C与350°C之间、优选190°C与350°C之间、更优选280°C与350°C之间并且最优选290°C与325°C之间的温度下,将该混合物模塑和/或挤出。阴极活性材料可以包括多种形式,例如,作为非限制性实例,粉末形式、颗粒形式、纤维形式和/或片材的形式。相对于阴极总重量,本发明的阴极包括在10重量%与90重量%之间,优选25重量%与90重量%之间,并且更优选50重量%与90重量%之间的量的活性材料。阴极还可以包括导电添加剂,例如炭黑组分、天然石墨组分、合成石墨组分、石墨烯组分、导电聚合物组分、金属颗粒组分和/或其他类似的导电添加剂。相对于阴极总重量,阴极可以包括0重量%与25重量%之间并且优选10重量%与15重量%之间的量的导电添加剂。关于OH⁻化学的本发明的阴极还可以包括一种或多种用于增强性能的功能性添加剂。阴极活性材料可以用本发明的固体离子传导性聚合物材料进行封装。

[0129] 关于OH⁻化学的本发明的阳极可以包括锌的活性材料,以锌粉、锌薄片、锌板等形状的形式。锌的所有这些形式可以被合金化,从而最小化锌腐蚀。

[0130] 关于OH⁻化学的本发明的阳极是通过在固体离子传导性聚合物材料形成之前,将阳极活性材料与包括基础聚合物、掺杂剂以及包括离子源的化合物的固体离子传导性聚合物材料的组分混合以形成混合物而制备的。可替代地,阳极活性材料与已形成的固体离子传导性聚合物材料混合。混合物在180°C和350°C之间的温度下被模塑和/或挤出。相对于阳极总重量,本发明的阳极包括10重量%与90重量%之间、优选25重量%与90重量%之间、更优选50重量%与90重量%之间的量的活性材料。阳极可以进一步包括导电添加剂,例如炭黑组分、天然石墨组分、合成石墨组分、石墨烯组分、导电聚合物组分、金属颗粒组分和/或其他类似的导电添加剂。相对于阳极总重量,本发明的阳极可以包括0重量%与25重量%之间、优选10重量%与15重量%之间的量的导电添加剂。关于OH⁻化学的本发明的阳极还可以包括一种或多种用于增强性能的功能性添加剂。阳极活性材料可以用本发明的固体离子传导性聚合物材料进行封装。

[0131] 在另一方面,本发明提供了Zn/MnO₂电池,其包括插入MnO₂阴极与Zn阳极之间的电解质。在这方面的电解质可以包括本发明的具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性材料,或者可以包括充满液体电解质的传统隔膜。阴极可以包括本发明的具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性材料,或者可以包括市售MnO₂阴极。在这方面的阳极可以包括本发明的具有OH⁻离子迁移率的固体离子传导性材料,或者可以包括通过其他方法制备的锌箔、锌网或锌

阳极。在本发明的Zn/MnO₂电池中,本发明的具有OH⁻离子迁移率的固体电子传导性聚合物材料包括在阴极、阳极与电解质至少之一中。

[0132] III、聚合物-MnO₂复合阴极

[0133] 本发明还涉及具有高比容量的聚合物-MnO₂复合阴极,以及包括该阴极的碱性原电池。更具体地,本发明还涉及具有接近理论双电子放电的比容量的聚合物-MnO₂复合阴极,以及包含该阴极的碱性原电池。碱性电池可以用与市售碱性电池相当的电流密度放电,而有用的容量被提供到典型的0.8V电压截止。

[0134] 在不同的方面,本发明的特征是阴极,其由与固体离子传导性聚合物材料混合的包括多个活性MnO₂颗粒的MnO₂活性材料制备,以及制备所述阴极的方法,所述固体离子传导性聚合物材料包括基础聚合物、掺杂剂以及包括离子源的化合物。在其他方面,本发明的特征是电化学电池,其包括阴极、阳极以及设置在阴极和阳极之间的隔膜,以及用于制备所述阴极的方法。阴极是由与固体离子传导性聚合物材料混合的包括多个活性MnO₂颗粒的MnO₂活性材料制备,所述固体离子传导性聚合物材料包括基础聚合物、掺杂剂以及包括离子源的化合物。阴极与本发明的电化学电池的特征在于平坦的放电曲线。

[0135] 在本发明的与聚合物-MnO₂复合阴极相关的方面,基础聚合物可以是半结晶聚合物。基础聚合物可以选自共轭聚合物或者可以很容易被氧化的聚合物。在本发明的该方面中使用的基础聚合物的非限制性实例包括PPS、PPO、PEEK、PPA等。

[0136] 在本发明的与聚合物-MnO₂复合阴极相关的方面,掺杂剂是电子受体或氧化剂。掺杂剂的非限制性实例是DDQ、又称TCNE的四氰基乙烯、SO₃、臭氧、过渡金属氧化物(包括MnO₂)或任何合适的电子受体等。

[0137] 在本发明的与聚合物-MnO₂复合阴极相关的方面,包括离子源的化合物是盐、氢氧化物、氧化物或其他含有氢氧离子的材料或可转换为这种材料的材料,包括但不限于LiOH、NaOH、KOH、Li₂O、LiNO₃等。

[0138] 在本发明的与聚合物-MnO₂复合阴极相关的方面,MnO₂活性材料可以是β-MnO₂(软锰矿)、斜方锰矿、γ-MnO₂、ε-MnO₂、λ-MnO₂以及其他MnO₂相或其混合物的形式,包括但不限于EMD与CMD。

[0139] 与聚合物-MnO₂复合阴极相关的阴极可以如此制备:混合多个活性MnO₂颗粒与包括基础聚合物、掺杂剂以及包括离子源的化合物的固体离子传导性聚合物材料,并且将该混合物加热至特定温度下达特定时间。任选地,所述加热可以在施加压力的同时进行。

[0140] 在一个实施方案中,本发明的聚合物-MnO₂复合阴极可通过在温度下压缩模塑制备。在180°C与350°C之间、优选在190°C与350°C之间,更优选在280°C和350°C之间、最优选在290°C与325°C之间的温度下,将混合物模塑和/或挤出。在其他实施方案中,任选地,在150-2,000PSI、优选150-1,000PSI、更优选150-500PSI、并且最优选150-250PSI之间的压力下进行加热。相对于复合阴极的总重量,MnO₂活性材料的量可以是5重量%与95重量%之间,优选在50重量%与90重量%之间。相对于复合阴极的总重量,复合阴极可以包括的填料的量在5重量%与50重量%、优选10重量%与50重量%、更优选20重量%与40重量%、最优选25重量%与35重量%之间。掺杂剂可以添加的量相应于基础聚合物/掺杂剂的摩尔比是2与10之间、优选2与8之间、更优选2与6之间并且最优选在3与5之间。复合阴极可以包括导电添加剂,例如炭黑组分、天然和/或合成石墨组分、石墨烯组分、导电聚合物组分、金属颗粒

组分以及另一种组分,其中,相对于复合阴极的总重量,导电组分的量在5重量%与25重量%之间、优选15重量%与25重量%之间且更优选在18重量%与22重量%之间。复合阴极中的MnO₂活性材料可以由本发明的固体离子传导性聚合物材料封装。

[0141] 在优选的实施方案中,本发明的特征是碱性电池,其包括所述聚合物-MnO₂复合阴极和锌阳极。锌阳极可以是浆料的形式,其包括锌或锌合金粉末、KOH、胶凝剂以及任选的其他添加剂。类似于复合阴极,锌阳极还可以包括导电添加剂。

[0142] 涉及本发明的聚合物-MnO₂复合物的阳极可以包括Zn、Al、Fe、金属氢化物合金或类似材料。Zn和Al是优选的材料,并且可以以纯金属或专门设计的合金的形式存在。隔膜可以在碱性电池中使用的传统的无纺布隔膜。电解质是KOH、NaOH、LiOH等在水中的溶液。碱浓度可以在4-9M之间。电解质还可以含有导电添加剂和/或功能性添加剂。

[0143] IV、聚合物-硫阴极

[0144] 此外,本发明涉及复合聚合物-硫阴极。复合聚合物-硫阴极包括硫组分和固体离子传导性聚合物材料,所述固体离子传导性聚合物材料包括基础聚合物、掺杂剂和包括离子源的化合物。在用于二次锂或锂离子硫电池中时,复合聚合物-硫阴极的特征在于具有高的比容量和高容量保持率。复合阴极的特征在于具有的比容量大于200毫安时/克,并且优选大于500毫安时/克,并且更优选大于750毫安时/克,并且最优选大于1,000毫安时/克。复合阴极的特征在于在超过500个充/放电循环,保持率是至少50%,优选至少80%。本发明的复合聚合物-硫阴极直接应用于低成本大规模生产,其因这种复合电极中使用的独特的聚合物而成为可能。在满足制备低成本电池的要求的同时,本发明的复合聚合物-硫阴极可以提供高性能。

[0145] 值得注意的是,硫阴极在放电期间还原,产生下式所示的顺序显示的按顺序低阶的多硫化物:

[0146] $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$

[0147] Li₂S₈与Li₂S₄之间的中间体多硫化物可溶于液体电解质中。因此,溶解的多硫化物颗粒能够迁移(或“穿梭”)穿过多孔隔膜,并在循环期间直接与阳极和阴极反应。多硫化物穿梭产生与锂阳极的寄生反应以及阴极的再氧化,所有这些造成容量损失。此外,该穿梭反应方面是不可逆的,导致自放电与低循环寿命,其迄今为止一直困扰着锂硫电池。

[0148] 本发明展示了复合聚合物-硫阴极,其包括硫组分和固体离子传导性聚合物材料。通过辊对辊法,可将该阴极挤出成柔性薄膜。这种薄膜允许薄的柔性的形状因素,其可以被纳入新的柔性电池设计。如下文的实施例所示,该复合聚合物-硫阴极可以包括导电添加剂,例如,廉价的炭黑组分,例如Timcal C45,其已经用于许多商业电池产品。除了示例性的炭黑组分,复合聚合物-硫阴极可以包括其他导电添加剂,例如作为非限制性实例的碳组分,其包括但不限于碳纤维、石墨烯组分、石墨组分、金属颗粒或其他金属添加剂,以及导电聚合物。

[0149] 复合聚合物-硫阴极的设计性质允许阴极被挤出成宽范围的可能厚度,这又在大型阴极生产设计的柔性方面提供了重要的优点。复合聚合物-硫阴极可以被挤出,其薄至5微米且厚度高达大于数百微米。

[0150] 制备标准锂离子阴极所必需的方法步骤与制备本发明的复合聚合物-硫阴极所必需的方法步骤相比较的启发性在于:复合聚合物-硫阴极制备的固有的低成本。图18显示标

准锂离子阴极制备所需要的方法步骤,其与本发明的挤出的复合聚合物-硫阴极简单得多的制备比较。复合聚合物-硫阴极的挤出方法容易按比例放大到大批量生产,与现有的锂离子电池相比,其提供显著优点,并且工厂设备的资本支出低得多。

[0151] 除了挤出,复合聚合物-硫阴极还可以通过注射模塑、压缩模塑或任何其他涉及热量的方法,或通过工程塑料领域技术人员已知的其他技术来形成。

[0152] 复合聚合物-硫阴极包括硫组分和固体离子传导性聚合物材料,所述固体离子传导性聚合物材料包括基础聚合物、掺杂剂和包括离子源的化合物,如上所述。

[0153] 基础聚合物包括液晶聚合物和聚苯硫醚(PPS),或者结晶度指数大于30%的任何半结晶聚合物,或其他典型的氧受体。

[0154] 掺杂剂包括激活离子传导机制的电子受体。这些电子受体可以连同其他成分被预混合,或者作为后掺杂方法以气相提供。适用的典型的电子受体掺杂剂包括但不限于:2,3-二氯-5,6-二氰-1,4-苯醌(DDQ) ($C_8Cl_2N_2O_2$)、四氰基乙烯(TCNE) (C_6N_4)以及三氧化硫(SO_3)。

[0155] 包括离子源的化合物包括但不限于: Li_2O 和 $LiOH$ 。在锂/硫测试电池中使用复合聚合物-硫阴极已经表明:复合聚合物-硫阴极对于一般在锂/硫电池中使用的锂、硫与有机电解质是稳定的。

[0156] 基础聚合物是已经显示自行熄灭并且通过UL-V0可燃性测试的不可燃聚合物。基础聚合物的不可燃性对于采用复合聚合物-硫阴极的电池而言具有安全性益处。将不可燃复合聚合物-硫阴极纳入具有不可燃电解质的电池将进一步改善电池的安全性,这是高能量密度电池的重要属性。

[0157] 硫组分可以包括硫的非还原和/或还原的形式,包括元素硫。具体地,复合聚合物-硫阴极包括硫组分,其包括硫的完全锂化的形式(Li_2S),其中 Li_2S 是固体。复合聚合物-硫阴极还可以包括碳组分。使用完全锂化的形式的硫的优点是:它向具有锂离子阳极的硫电池提供了锂源,不同于金属Li,其必须在初充电过程中被锂化。硫阴极与锂离子阳极的组合提供了防止锂枝晶形成的好处,其可以在循环锂阳极之后形成。枝晶是由在充电期间锂被不均匀电镀到锂金属阳极上引起的。这些枝晶可以通过隔膜材料生长,并且造成阴极和阳极之间的内部短路,常常导致高温和电池安全性受损。通过插层或合金化而可逆结合锂的材料减少了枝晶形成的机会,并且已经被建议用于高安全性的锂/硫电池中。复合聚合物-硫阴极可以与下列阳极材料一起使用,例如:碳基材料(石油焦、无定形碳、石墨、碳纳米管、石墨烯等)、Sn、 SnO 、 SnO_2 以及Sn类复合氧化物,包括具有诸如Co、Cu、Fe、Mn、Ni的过渡金属的复合物。此外,硅已经显示出作为锂离子阳极的可能性,其以元素形式或作为氧化物或复合材料,如对于锡所描述的。其他锂合金材料(例如:Ge、Pb、B等)也可以用于此目的。铁的氧化物,例如 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ,以及多种钒氧化物材料也已经被显示可逆地将锂纳入作为锂离子阳极材料。阳极材料可以考虑不同的形式,包括无定形和晶体,以及纳米尺寸的颗粒以及纳米管。

[0158] 复合聚合物-硫阴极可以与标准的液体电解质、标准的无纺布隔膜和/或包括固体离子传导性聚合物材料的电解质进行组合,无液体电解质。标准的有机电解质溶液的实例包括锂盐,例如双(三氟甲烷磺酰)酰亚胺锂($LiTFSI$),其溶解于1,3-二氧戊环(DOL)与1,2-二甲氧基乙烷(DME)的混合物中。添加剂,例如 $LiNO_3$,可以加入到电解质中以改善电池性能。其他锂盐可以在有机液体电解质中利用,其包括: $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、三氟甲磺酸锂

等。此外,也可以使用其他有机溶剂,例如作为几个实例的碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC),单独、作为混合物或与DOL和DME一起。标准的无纺布隔膜的实例包括聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)和PP/PE薄膜的组合。其他隔膜材料包括聚酰亚胺、PTFE、陶瓷涂层膜和玻璃垫隔膜。所有上述材料都可以与复合聚合物-硫阴极一起使用。此外,复合聚合物-硫阴极也可以在凝胶-聚合物系统中利用,其中,例如,PVDF类聚合物被有机电解质溶胀。

[0159] 据信,所述复合聚合物-硫阴极提供锂离子导电性的能力通过限制多硫化物穿梭机制而改善电池的性能,同时提供具有高电压的硫阴极。此外,这种独特的工程复合聚合物-硫阴极允许阴极商业可行性所必需的大规模,低成本的生产。

[0160] 因此,该独特的复合聚合物-硫阴极对电池具有许多潜在的益处,包括:

- [0161] • 在正常和滥用条件下的改进的安全性
- [0162] • 能够得到新电池形状因素
- [0163] • 比现有锂离子电池大幅提高能量密度
- [0164] • 防止多硫化物穿梭机制,其导致更大的充/放电可逆性
- [0165] • 大幅降低生产成本(原材料、工艺和资本设备),其导致能量储存成本的改善。

[0166] 实施例1

[0167] 固体聚合物电解质通过分别混合比例为67%:33%(以重量计)的PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物而制备,并且用气流粉碎混合。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。在中等压力(500-1,000PSI)下,在325°C/250°C下热处理混合物30分钟。冷却后,研磨所得材料并且放置到NMR夹具内。

[0168] 通过使用脉冲场梯度固态NMR技术确定自扩散系数。图19和图20中所示的结果分别表示,在固体聚合物电解质中的Li⁺和OH⁻扩散率是任何已知固体中最高的,并且在室温下比最近开发的Li₁₀GeP₂S₁₂陶瓷在高得多的温度(140°C)下的或者在90°C下最佳PEO配制物的扩散率高一个数量级。

[0169] 实施例2

[0170] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67重量%:33重量%的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Alfa Aesar的β-MnO₂ 50%、Bi₂O₃ 5%与C45碳黑15%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0171] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度约0.15mm的阴极盘。将所得到的盘冲压到直径19mm,并且用作阴极来组装测试电池,其含有市售无纺布隔膜(NKK)和Zn箔阳极。加入6M的LiOH作为电解质。

[0172] 在0.5mA/cm²的恒定电流条件下,使用Biologic VSP测试系统将电池放电。MnO₂的比容量是303mAh/g或接近理论单电子放电。图21显示在0.5mA/cm²的放电率下,根据实施例2的电池的电压随MnO₂比容量的变化。

[0173] 实施例3

[0174] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33%(按重量计)的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Alfa Aesar的β-MnO₂ 50%、Bi₂O₃

5%与C45碳黑15%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0175] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度1.6-1.8mm的阴极盘。

[0176] 所得阴极被用于组装测试电池,其含有市售无纺布隔膜(NKK)以及从市售碱性电池中提取的锌阳极浆料。使用水中的6M的KOH溶液作为电解质。

[0177] 使用Biologic VSP测试系统,在恒定电流条件下将电池放电。 MnO_2 的比容量在C/9放电率(35mA/g)下接近600mAh/g或接近理论的双电子放电。

[0178] 图22显示在C/9速率(35mA/g)下,根据实施例3的电池的电压随 MnO_2 的比容量的变化。

[0179] 实施例4

[0180] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33%(按重量计)的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Alfa Aesar的 β - MnO_2 50%、 Bi_2O_3 5%与C45碳黑15%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0181] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度约是0.15mm的阴极盘。

[0182] 将所得到的盘冲压到直径19mm,并且用作阴极来组装测试电池,其含有市售无纺布隔膜(NKK)和Zn箔阳极。加入6M的LiOH作为电解质。

[0183] 使用Biologic VSP测试系统将电池放电并充电。放电以 $0.5mA/cm^2$ 的电流进行到0.8V截止。充电以 $0.25mA/cm^2$ 进行到1.65V,然后在1.65V下保持3小时或者直到电流下降到 $0.02mA/cm^2$ 。每隔几个周期,钝化的锌阳极和隔膜被新鲜的所取代。图23显示 MnO_2 的比容量随根据实施例4的电池循环数目的变化。每一条柱代表不同的电池。只显示了具有新的锌阳极的放电。容易看出:本发明的 MnO_2 阴极是可再充电的。只显示了具有新的锌阳极的放电。

[0184] 实施例5

[0185] 组装2035纽扣电池,其使用实施例1的固体聚合物电解质、实施例2的阴极以及锌箔作为阳极。使用Biologic VSP测试系统对电池放电并充电。放电以 $0.25mA/cm^2$ 的电流进行到0.8V截止。充电以 $0.25mA/cm^2$ 进行到1.65V,然后在1.65V下保持3小时或者直到电流下降到 $0.02mA/cm^2$ 。在这种循环过程中,电池表现出可逆的行为。图24显示根据实施例5的纽扣电池的放电曲线随测试时间的变化。

[0186] 实施例6

[0187] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33%(按重量计)的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Alfa Aesar的 β - MnO_2 55%与C45碳黑15%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0188] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度约是0.15mm的阴极盘。

[0189] 使用所得的阴极、根据实施例1的电解质以及锌粉制得的阳极组装测试电池。使用Biologic VSP测试系统以 $0.5mA/cm^2$ 的电流密度将电池放电到0.8V截止。 MnO_2 的比容量是401mAh/g,或者高于理论单电子放电。图25显示根据实施例6的电池的电压随测试时间的变

化。

[0190] 实施例7

[0191] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33% (按重量计) 的比例一起加入, 并且使用气流粉碎混合。通过另外混合锌粉60%与C45碳黑10%而制备阳极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0192] 在中等压力(500-1,000PSI)下, 将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟, 得到直径1英寸且厚度约是0.15mm的阴极盘。

[0193] 组装2035纽扣电池, 其使用所得的阳极、根据实施例2的阴极以及市售NKK隔膜, 其含有饱和的LiOH作为电解质。

[0194] 制备对照纽扣电池, 其使用铝箔作为阳极、根据实施例2的阴极以及含有饱和的LiOH作为电解质的市售NKK隔膜。

[0195] 使用Biologic VSP测试系统以0.5mA/cm²的电流密度将电池放电。具有本发明的阳极的放电曲线在稍微较高的电压下显示更高的容量, 这可能是与锌阳极增大的表面积以及在阳极结构内部可溶性锌酸盐的保持相关。曲线A-具有本发明的阳极的电池。曲线B-具有铝箔阳极的电池。图26显示根据实施例7的纽扣电池的放电曲线随放电容量的变化。放电以0.25mA/cm²的电流进行至0.7V截止。曲线A-具有本发明的阳极的电池。曲线B-具有铝箔阳极的电池。

[0196] 实施例8

[0197] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33% (按重量计) 的比例一起加入, 并且使用气流粉碎混合。通过另外混合铝粉60%与C45碳黑10%而制备阳极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。在中等压力(500-1,000PSI)下, 将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟, 得到直径1英寸且厚度约是0.15mm的阴极盘。

[0198] 所得阳极在测试电池中进行测试, 测试电池含有锌反电极以及含有ZnSO₄电解质的市售隔膜。由铝箔制备的阳极作为对照进行测试。

[0199] 使用Biologic VSP测试系统, 在1mV/s的扫描速度下将阳极动电位极化。图27显示在ZnSO₄电解质中的本发明的阳极(曲线A)与对照的铝箔(曲线B)在1mV/s下的动电位扫描。与铝箔相比, 本发明的阳极表现出0.5V的腐蚀稳定性改善。

[0200] 比较例9

[0201] Duracell Coppertop AA电池以250mA放电的放电图来自数据表。通过比较公布的规格与MSDS来计算电池中的MnO₂的量, 得到8.4g-9.6g。简单转换的结果是电流密度在26mA/g与30mA/g之间。运行时数(根据数据表)与放电电流的乘积得到总容量, 通过将其除以MnO₂重量, 可以转换为比容量。图28中显示Coppertop AA电池的电压随以这样的方式计算得到的MnO₂比容量的变化。曲线A对应于当Duracell Coppertop AA电池的比容量在26mA/g的速率下恒流放电时, MnO₂的最大量(9.6g)。曲线B对应于当Duracell Coppertop AA电池的比容量在30mA/g的速率下恒流放电时, MnO₂的最小量(8.4g)。曲线C显示Duracell Coppertop AA电池在2.2mA/g的速率下恒流放电时的比容量。容易看出, 计算至0.9V截止, MnO₂的比容量在235mAh/g与270mAh/g之间。外推至0.8V截止将导致稍微较好的245与275mAh/g之间的比容量。放电曲线具有典型的倾斜形状, 其是Zn/MnO₂电池的特征。5%放电

深度与95%放电深度的电压之间差接近0.5V或者初始值的30% (5%DOD) [2.1-2.4V/Ah/g]。在极低速率的2.2mA/g (假设在电池中MnO₂的平均量), Coppertop电池的放电导致另外平台区 (plateau) 的出现 (曲线C)。总比容量是347mA/g, 相当于1.13电子放电。放电曲线仍具有典型的倾斜形状, 在5%与95%放电深度之间的电压差接近0.5V。

[0202] 比较例10

[0203] 在零售商店购买AA电池, 并使用Maccor 4300系统进行250mA的放电, 相当于中等速率测试。表10.1显示在250mA连续放电下的市售AA电池的性能。放电至0.9伏截止的总容量示于表10.1中。假设电池中的MnO₂的量与比较例9中的相同, 电池的总容量可以被转换成MnO₂的比容量。正如人们可以看到的, 在这些放电条件下的市售AA电池的放电是在200与280mAh/g之间。即使考虑到间歇放电的积极作用, 并且将电压截止延伸到0.8V, 可以合理地, 市售碱性电池在MnO₂的单电子还原的范围内工作, 由式 (1) 描述, 并且被限制于308mAh/g。

[0204] 表10.1

电池	总容量 Ah	比容量(mAh/g)	
		最小	最大
Rayovac	2.15	224	256
Rayovac	2.11	220	251
Energizer Max	1.84	191	219
Energizer Max	1.82	190	217
Duracell Coppertop	2.15	224	256
Duracell Coppertop	2.13	222	254
Duracell Quantum	2.35	244	279
Duracell Quantum	2.33	243	277

[0207] 根据US 7,972,726的比较例11

[0208] 图29显示碱性纽扣电池在10mA/g的放电率下的放电曲线, 阴极基于AgBiO₃阴极 (曲线(a))、EMD (MnO₂) 阴极 (曲线(b)) 以及1:9AgBiO₃:EMD混合物 (曲线(c)), 根据US 7,972,726重现。在这些条件下, EMD的放电图 (b) 类似于在比较例9中所述的市售碱性电池, 5%和95%DOD之间的电压差是0.5V。约290mAh/g的MnO₂的容量与单电子放电一致。用AgBiO₃:EMD混合物制备的阴极在约0.9V显示额外的平台区, 其提高MnO₂的容量。最佳的性能报道是1:9的AgBiO₃:EMD混合物, 其在0.8V截止前提供351mAh/g。这相当于MnO₂的1.13电子放电。

[0209] 实施例12

[0210] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33% (按重量计) 的比例一起加入, 并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Alfa Aesar的β-MnO₂ 50%、Bi₂O₃ 5%与C45碳黑15%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0211] 在中等压力 (500-1,000PSI) 下, 将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网 (Dexmet) 上30分钟, 得到直径1英寸且厚度1.6-1.8mm的阴极盘。

[0212] 所得阴极被用于组装测试电池, 其含有市售无纺布隔膜 (NKK) 以及从市售碱性电池中提取的锌阳极浆料。在水中的6M的KOH溶液用作电解质。

[0213] 使用Biologic VSP测试系统, 在恒定电流条件下将电池放电。图30显示在35mA/g

的恒定电流放电下,根据实施例12的电池的电压随MnO₂的比容量的变化。与传统的Zn/MnO₂电池相比,示于图30的放电图看上去显著更平坦。5%和95%DOD之间的电压差约是0.1V或小于初始值的10%。MnO₂的比容量接近于600mAh/g或理论双电子放电(616mAh/g)的97%。

[0214] 实施例13

[0215] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33%(按重量计)的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Tronox的EMD(γ -和 ϵ -MnO₂的混合物)50%、Bi₂O₃ 5%与C45碳黑15%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0216] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度1.6-1.8mm的阴极盘。

[0217] 所得阴极被用于组装测试电池,其含有市售无纺布隔膜(NKK)以及从市售碱性电池中提取的锌阳极浆料。在水中的6M的KOH溶液用作电解质。

[0218] 使用Biologic VSP测试系统,在恒定电流条件下,将电池放电。图31显示在29mA/g(曲线A)和59mA/g(曲线B)下,根据实施例13的电池的电压随MnO₂的比容量的变化。在29mA/g速率下,MnO₂的比容量接近600mAh/g,在59mA/g速率下接近560mAh/g。

[0219] 实施例14

[0220] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33%(按重量计)的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Tronox的EMD(γ -和 ϵ -MnO₂的混合物)80%与C45碳黑5%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0221] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度1.6-1.8mm的阴极盘。

[0222] 所得阴极被用于组装测试电池,其含有市售无纺布隔膜(NKK)以及从市售碱性电池中提取的锌阳极浆料。在水中的7M的KOH溶液用作电解质。

[0223] 使用Biologic VSP测试系统,在9mA/g速率的恒定电流条件下将电池放电。MnO₂的比容量是590mAh/g。图32显示在9mA/g放电率下,根据实施例14的电池的电压随MnO₂的比容量的变化(曲线A)以及在2.2mA/g下,Duracell Coppertop AA电池的电压(曲线B)。5%和95%DOD之间的电压差是0.163V或13.6%(曲线A)。2.2mA/g下的Duracell Coppertop电池的放电曲线(曲线B)被显示用于比较。

[0224] 实施例15

[0225] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33%(按重量计)的比例一起加入,并且使用气流粉碎混合。通过另外混合购自Erachem的EMD(γ -和 ϵ -MnO₂的混合物)80%与C45碳黑5%而制备阴极。DDQ掺杂剂以每4.2摩尔PPS对应1摩尔DDQ的量被加入所得的混合物。

[0226] 在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下压缩模塑到不锈钢网(Dexmet)上30分钟,得到直径1英寸且厚度1.6-1.8mm的阴极盘。

[0227] 所得阴极被用于组装测试电池,其含有市售无纺布隔膜(NKK)以及从市售碱性电池中提取的锌阳极浆料。在水中的7M的KOH溶液用作电解质。

[0228] 使用Biologic VSP测试系统,在9.5mA/g速率的恒定电流条件下将电池放电。MnO₂

的比容量是541mAh/g。图33显示5%和95%DOD之间的电压差是0.180V或14.1% (曲线A)。Duracell Coppertop电池在2.2mA/g的放电曲线 (曲线B) 被显示用于比较。

[0229] 实施例16

[0230] PPS基础聚合物与离子源化合物LiOH一水合物分别以67%:33% (按重量计) 的比例一起加入, 并且使用气流粉碎混合。混合物在低压力下在325°C/250°C下压缩模塑30分钟。由另外混合硫粉25%-50%、C45炭黑5%-15%以及LiNO₃ 0%-10%与固体离子传导性聚合物材料而制备聚合物-硫复合阴极。将材料在120°C下压缩模塑到不锈钢网 (Dexmet) 上30分钟, 得到直径15mm且厚度0.3-0.4mm的阴极盘。

[0231] 所得的阴极在2035纽扣电池硬件中被用于组装测试电池。厚度是25微米且直径是19mm的聚丙烯隔膜 (Celgard) 与直径15mm的锂箔阳极材料一起使用。溶于DOL/DME的50/50 (体积/体积) 混合物的1M的LiTFSI盐液体电解质与0.5M LiNO₃添加剂一起使用。在具有低氧和水的水平的氩气填充的手套箱中组装电池。使用Maccor 4600电池测试系统, 在恒定电流条件(1mA)下将电池放电。放电终止于1.75V的电压。

[0232] 图34显示本发明的电池中的锂/复合聚合物-硫阴极的第一放电电压曲线。第一循环的放电电压图显示在图34中。可以看出, 复合聚合物-硫阴极提供大于1,300mAh/g的高初始容量, 基于阴极中硫的量。图34中的电池还显示在约2.3V和约2.1V具有两个平台区的放电电压曲线。这表明, 所述复合聚合物-硫系统能够实现高容量, 同时产生锂/硫系统的预期的电压曲线, 其与稳定电化学耦合一致。

[0233] 实施例17

[0234] 如实施例16所述, 制备复合聚合物-硫阴极。使用锂金属阳极、聚丙烯隔膜以及在DOL/DME电解液中的具有0.5M LiNO₃添加剂的1M LiTFSI, 将这些阴极组装入纽扣电池。

[0235] 使用Maccor 4600电池测试系统, 在恒定电流条件(1mA)下将电池放电。放电终止于1.75V的电压。充电在两个步骤中完成, 第一个在低充电速率0.2mA电流下充到2.3V的最大电压, 并且第二个充电步骤在较高速率1mA电流下充到2.45V的最大电压。对于这些测试电池, 限制总电荷容量。使这些电池在室温下循环数次。

[0236] 图35显示放电容量曲线随本发明的锂/复合聚合物-硫电池的循环数目的变化。该图显示复合聚合物-硫阴极将支持可逆充/放电, 基于阴极中的硫量, 具有1,000mAh/g的高可逆容量。

[0237] 比较例18

[0238] 高度有序交织的复合电极的值得注意的实例存在于文献[Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Nature Materials 2009, 8, 500-506]中。该复合阴极利用CMK-3介孔碳, 通过在155°C下的加热处理, 硫固定在孔隙中。图36比较文献实施例的锂/硫-CMK-3与本发明的锂/复合聚合物-硫的第一放电。

[0239] 将本实施例中的复合阴极从环戊酮浆液流延到碳涂覆的铝集电体。阴极使用84重量%的CMK-3/S复合物、8重量%的Super-S碳以及8重量%的PVDF粘合剂。电解质由乙基甲基砷中的1.2M的LiPF₆组成, 并且使用锂金属作为阳极。为了比较, 如实施例16中所述的本发明的复合聚合物-硫阴极的结果绘制在同一幅图上。显而易见, 与复合硫阴极的文献实施例相比, 本发明的复合聚合物-硫阴极得到同样好的或者更好的结果。

[0240] 比较例19

[0241] 使用硫-导电性聚合物复合物作为阴极用于锂电池已经被证明。在一种情况下,将聚丙烯腈(PAN)硫化以形成导电的和化学活性阴极材料。聚合物的硫化在约300°C的相对高的温度下发生。这种材料的放电曲线的实例示于图37中,其被显示在美国专利申请2014/0045059[He, X.-M., 等人]中。图37显示见于锂/硫-聚丙烯腈(S/PAN)电池的典型的电压标志。这些电池以单个倾斜电压平台为代表,平均电压小于2.0V。与图4中观察到的本发明的电池中的锂/复合聚合物-硫阴极的电压曲线比较,可以看出,在整个放电期间,S/PAN电池显示显著较低的电压,这导致更低的能量密度,能量密度的单位为瓦特小时。因此,本发明的复合聚合物-硫阴极显示的电压行为优于硫化PAN基阴极的电压行为。

[0242] 实施例20

[0243] 通过混合分别为2:1的重量比的SRT802(液晶聚合物)聚合物与作为包括离子源的化合物的LiOH一水合物而制成固体聚合物电解质样品。DDQ用作掺杂剂。聚合物与掺杂剂的重量比是2:1。在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下热处理30分钟。使用标准AC-EIS测量样品的离子表面电导率。将样品夹在不锈钢阻塞电极之间,并放置在测试夹具内。使用Biologic VSP测试系统,在800KHz-100 Hz的范围内记录AC阻抗,以确定电解质的导电性。制备并测试了六个样品。平均电导率是 3.7×10^{-4} S/cm,标准偏差是约19%。结果如下表20.1中所示。

[0244] 表20.1

样品	电导率(S/cm)
1	3.42E-04
2	4.78E-04
3	4.09E-04
4	2.69E-04
5	3.46E-04
6	4.04E-04
平均	3.75E-04
标准偏差	7.18E-05
标准偏差%	19.2%

[0245] 实施例21

[0247] 通过混合分别为2:1的重量比的SRT900(液晶聚合物)聚合物与作为包括离子源的化合物的LiOH一水合物而制成固体聚合物电解质样品。DDQ用作掺杂剂。聚合物与掺杂剂的重量比是2:1。在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下热处理30分钟。将样品夹在不锈钢电极之间,并放置在测试夹具内。使用Biologic VSP测试系统,在800KHz-100 Hz的范围内记录AC阻抗,以确定电解质的导电性。制备并测试了六个样品。平均电导率是 1.5×10^{-3} S/cm,标准偏差是约25%。结果如下表21.1中所示。

[0248] 表21.1

样品	电导率(S/cm)
1	1.14E-03
2	1.39E-03
3	1.59E-03
[0249] 4	1.31E-03
5	1.20E-03
6	2.13E-03
平均值	1.46E-03
标准偏差	3.63E-04
标准偏差%	24.9%

[0250] 实施例22

[0251] 通过以多种比例混合聚合物与包括离子源的化合物而制备聚合物电解质样品。DDQ用作掺杂剂。聚合物与掺杂剂的摩尔比是4.2。在中等压力(500-1,000PSI)下,将混合物在325°C/250°C下热处理30分钟。将样品夹在不锈钢电极之间,并放置在测试夹具内。使用Biologic VSP测试系统,在800KHz-100 Hz的范围内记录AC阻抗,以确定电解质的导电性。

[0252] 结果示于下表中。观察到的高导电性表明:聚合物电解质可以传导多种离子,包括 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 OH^- 和 Cl^- 。

	离子源	离子源的重量%	电导率(S/cm)
	Li_2O	33%	1.9E-04
	Na_2O	33%	4.2E-05
[0253]	MgO	33%	6.3E-07
	CaCl_2	33%	6.2E-03
	MgCl_2	20%	8.0E-03
	AlCl_3	15%	2.4E-03
[0254]	NaOH	50%	1.3E-04
	KOH	50%	2.2E-04

[0255] 传导 Li^+ 之外的其他离子的能力使得聚合物电解质能够用于新应用。钠基和钾基能量储存系统被视为锂离子的替代,主要受到低成本和原料相对丰富的驱动。

[0256] 钙、镁和铝的导电性在开发多价插层系统中是重要的,可能能够将能量密度提高到超出锂离子电池的容量。也有利用这种材料来制备具有金属阳极的电源的可能性,其比锂更稳定且成本更低。

[0257] 羟基电导率对众多碱性化学至关重要,包括 Zn/MnO_2 、 Ni/Zn 、 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 、 $\text{Ni}-\text{MH}$ 、 $\text{Zn}-\text{空气}$ 、 $\text{Al}-\text{空气}$ 。传导氢氧离子的聚合物电解质也可以被用于碱性燃料电池和超级电容器中。

[0258] 虽然已经结合优选的实施方案对本发明进行了描述,但在阅读了上述说明书后,普通技术人员将能够对本文所阐述的实施方案实现多种改变、等效替换以及其他的改变。因此,由专利证书授权的保护在此仅仅受到所附权利要求书及其等价权利要求的限定的限制。

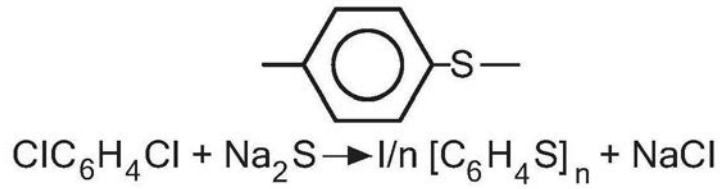
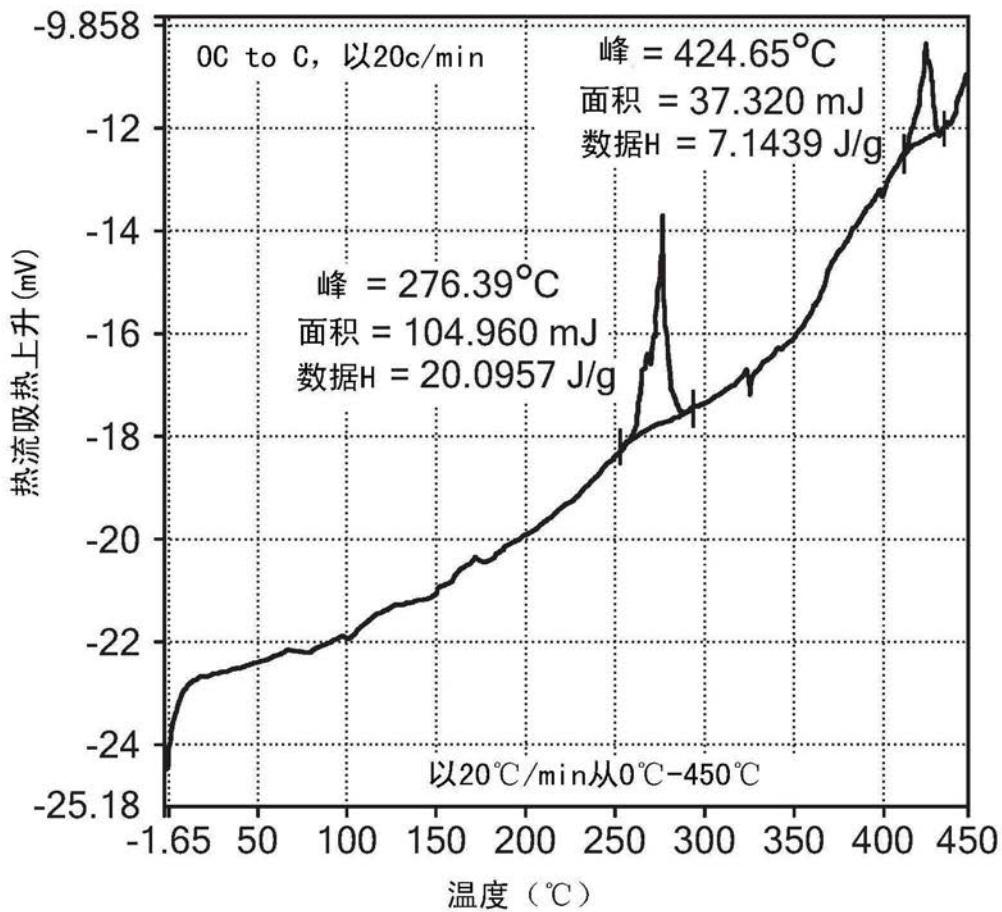
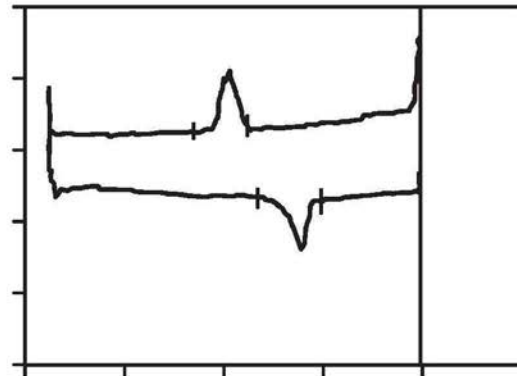


图1



半结晶聚合物的动态扫描量热曲线

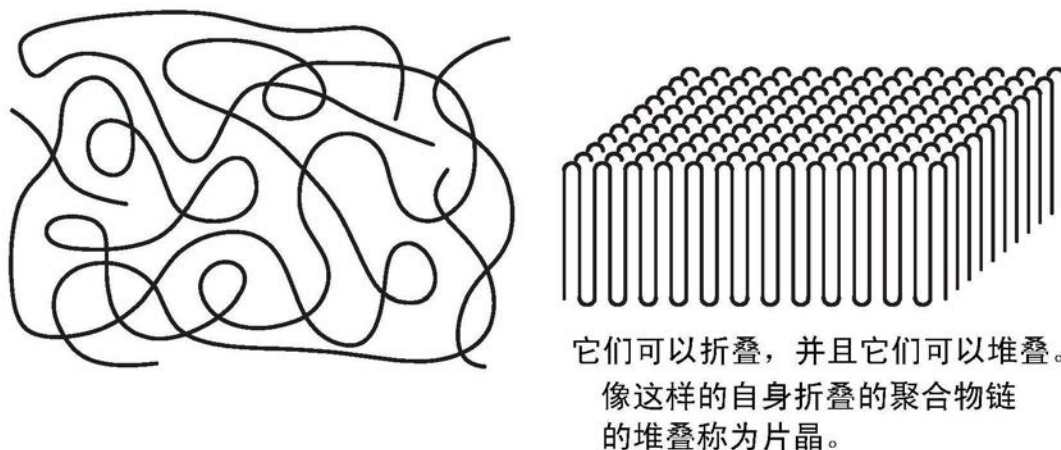
图2

化合物	A	B	C	D
基础树脂				
Phillips-Chevron Ryton QC160N PPS	80重量%	50重量%	67重量%	50重量%
离子源填料				
氧化锌, 20nm球	20重量%	50重量%		
氧化锂, 研磨至小于2微米			33重量%	50重量%

表1

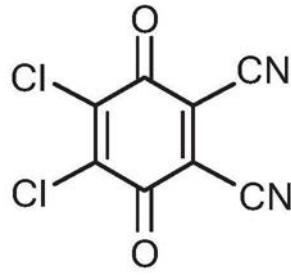
研究的示例性配制物

图3



无定形和结晶聚合物

图4



2,3-二氰基-5,6-二氯二氰基醌

图5

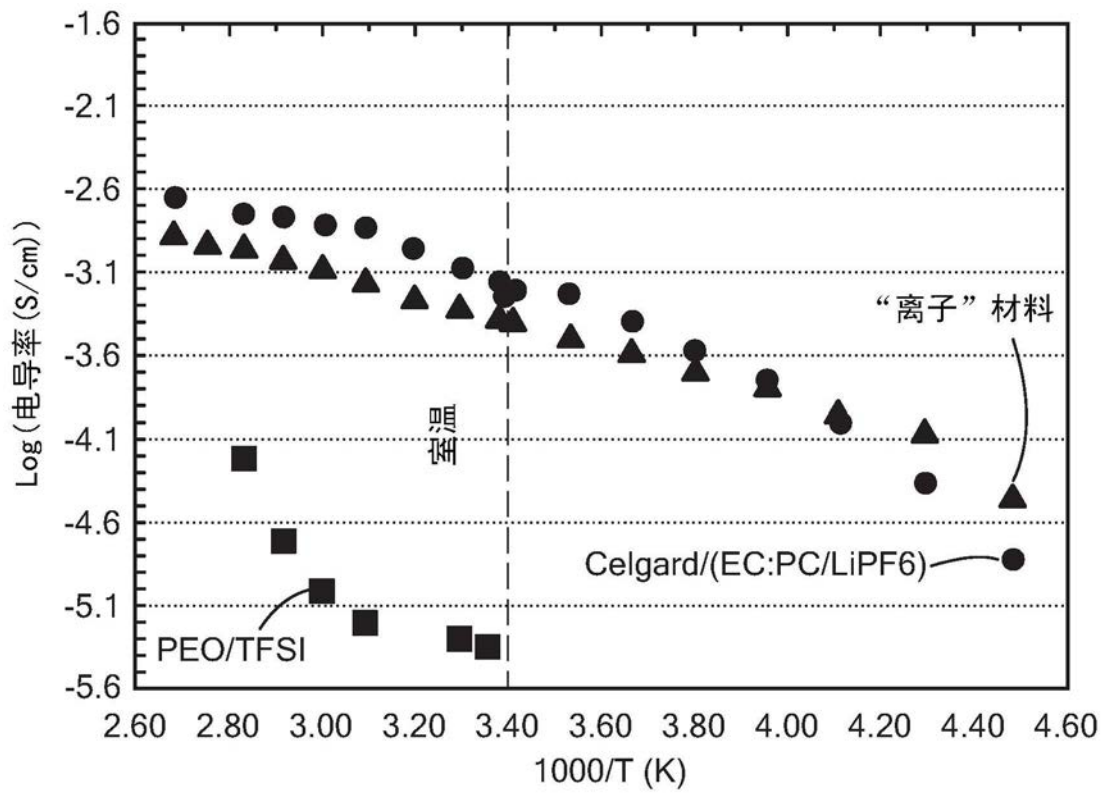


图6

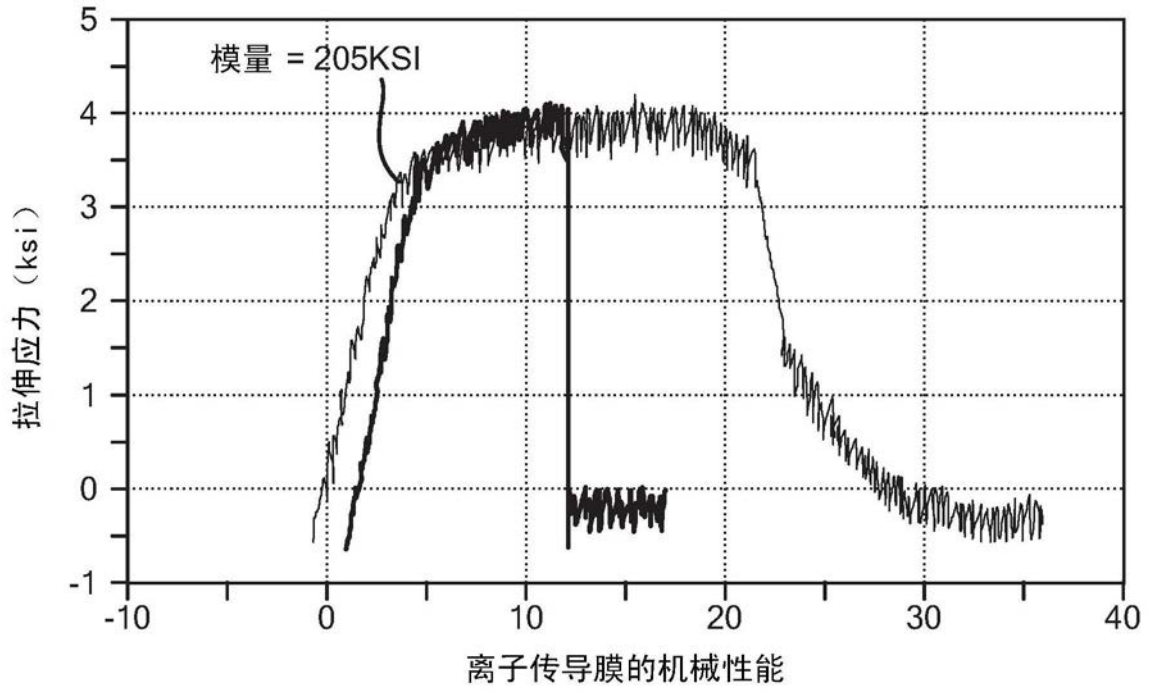


图7

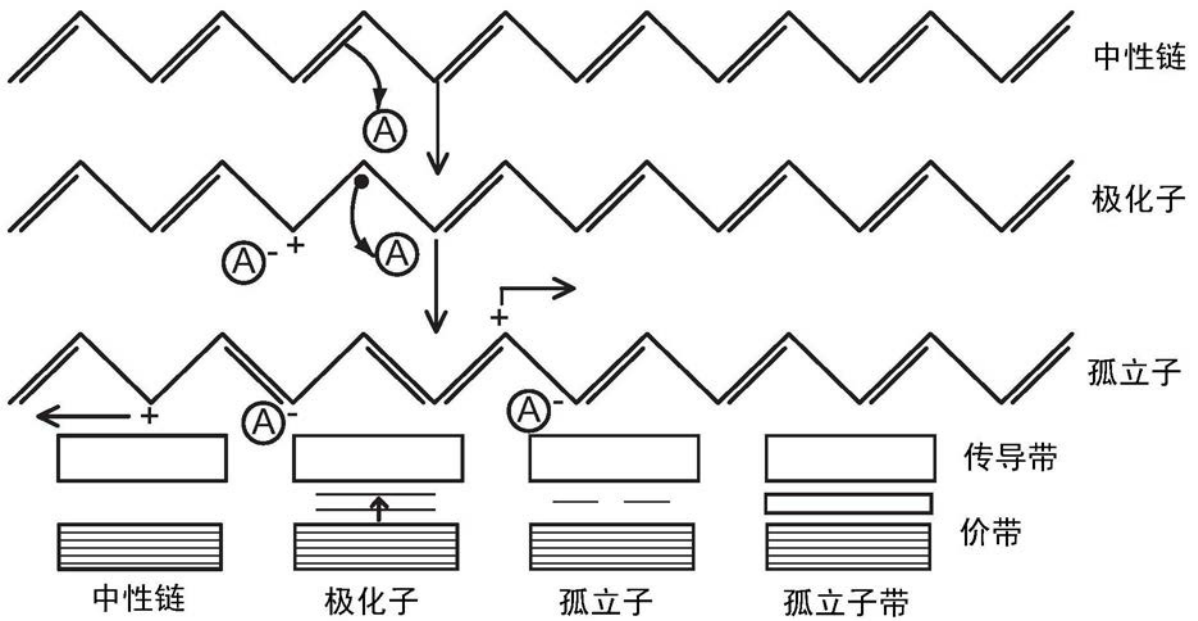
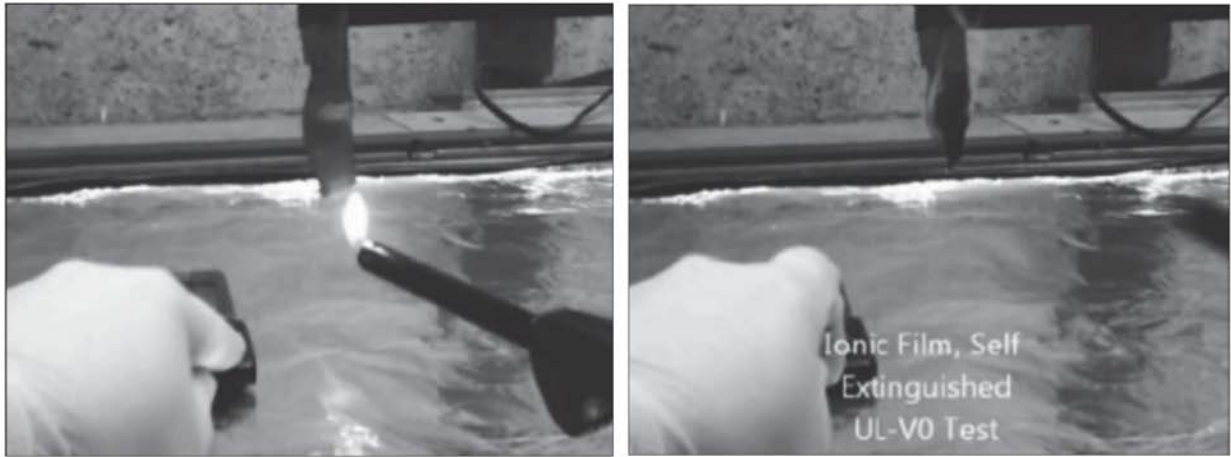


图8

离子膜通过UL-V0易燃性测试

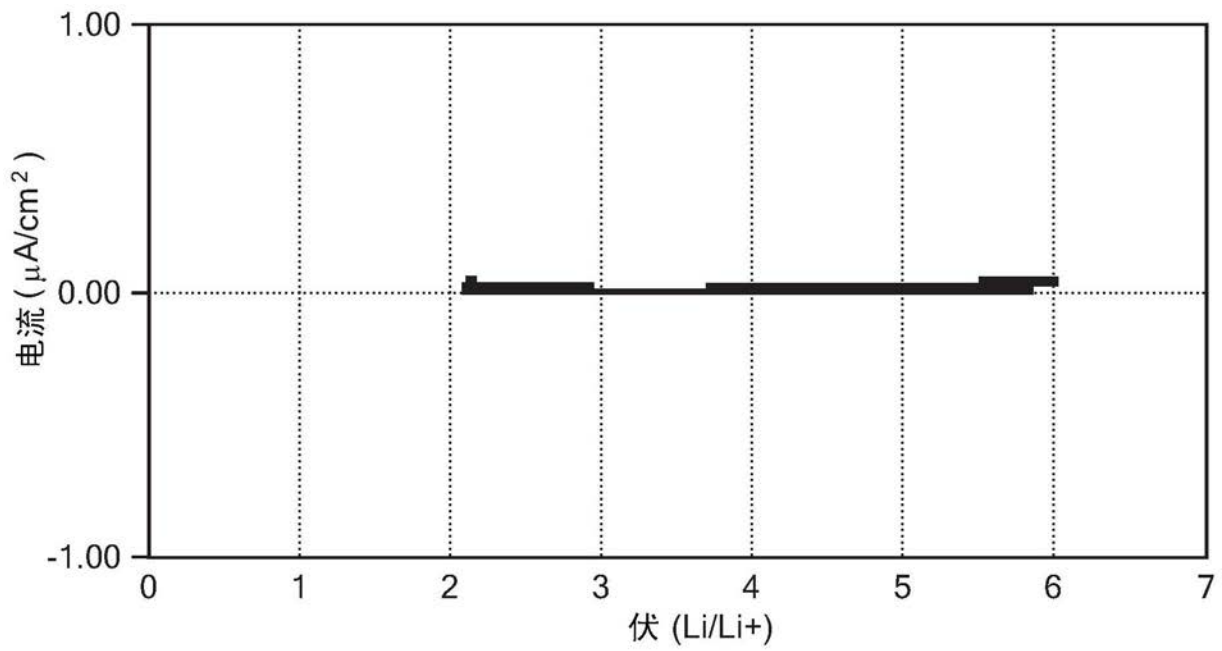


火焰作用于离子膜

火焰在2秒钟内自行熄灭

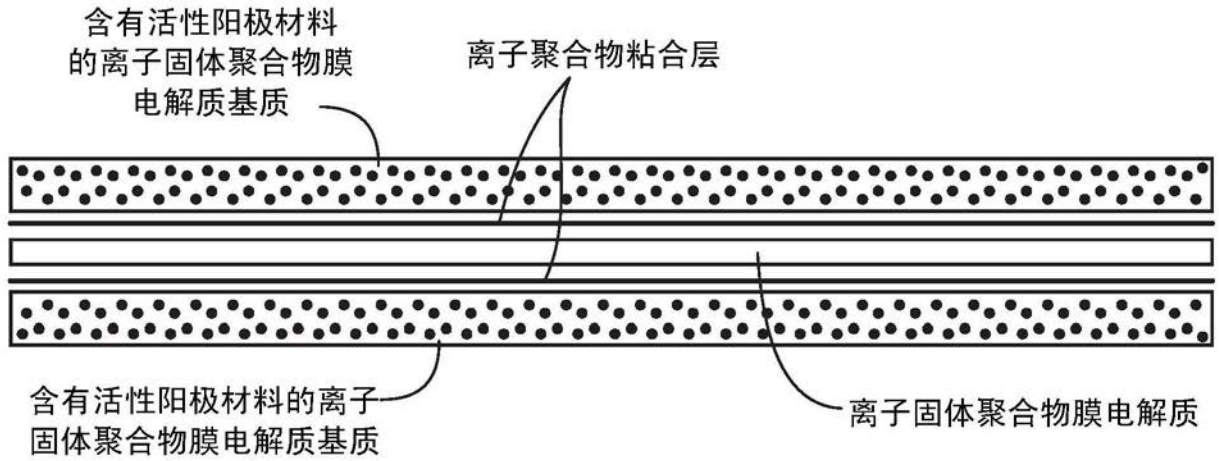
UL94易燃性测试

图9



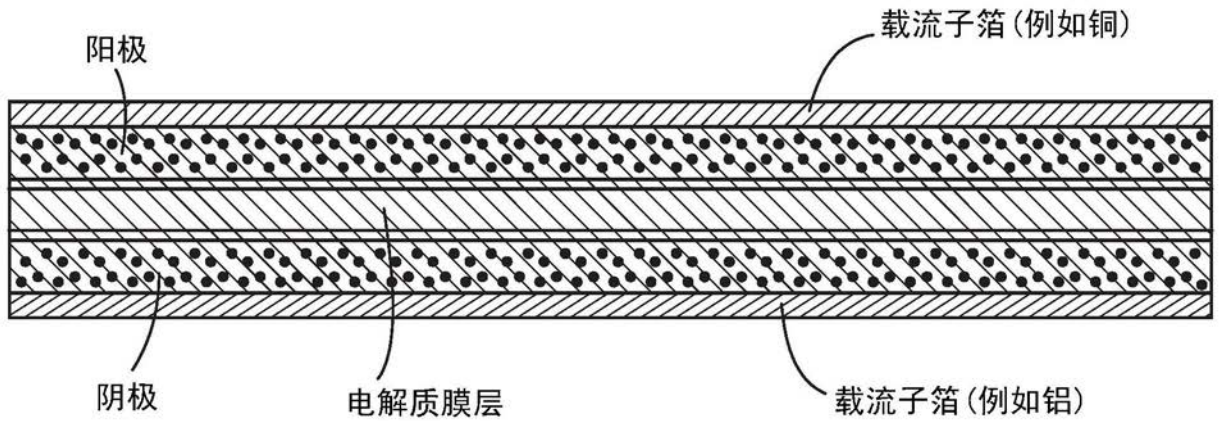
离子传导性聚合物相对于金属锂的循环伏安法

图10



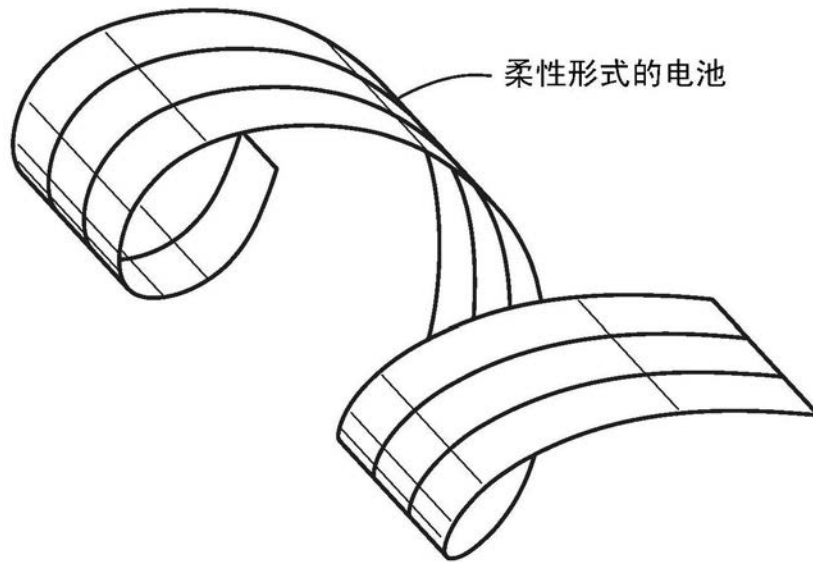
离子传导性电解质和电极组件

图11



固态电池-粘合在一起的电极和电解质

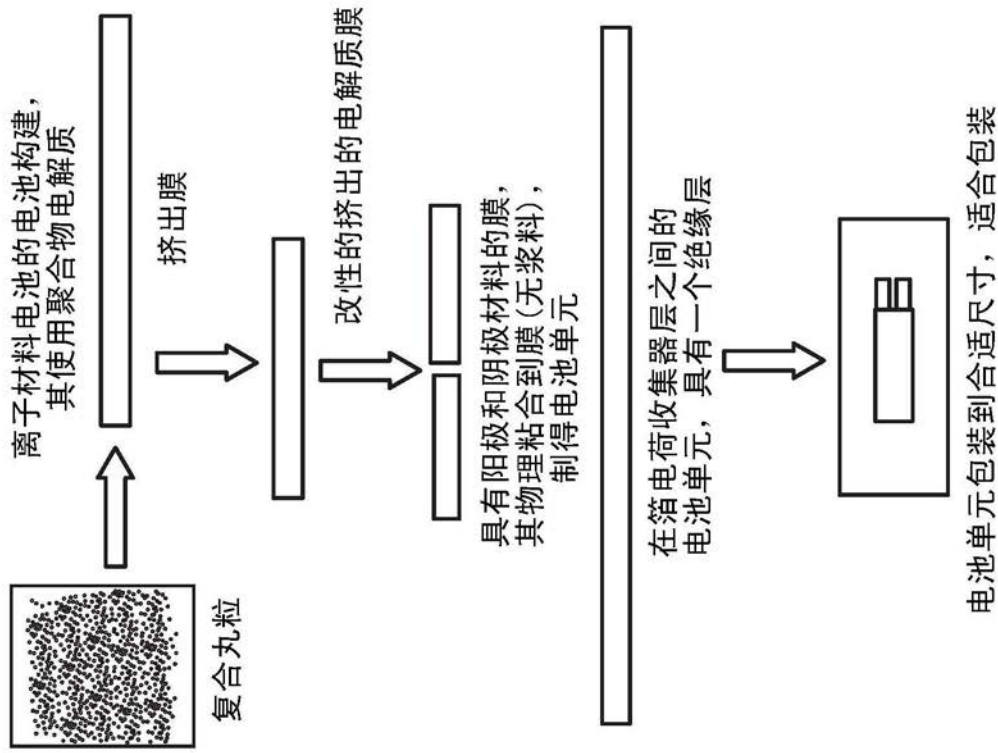
图12



柔性形式的电池

电池的柔性形式

图13



电池制造

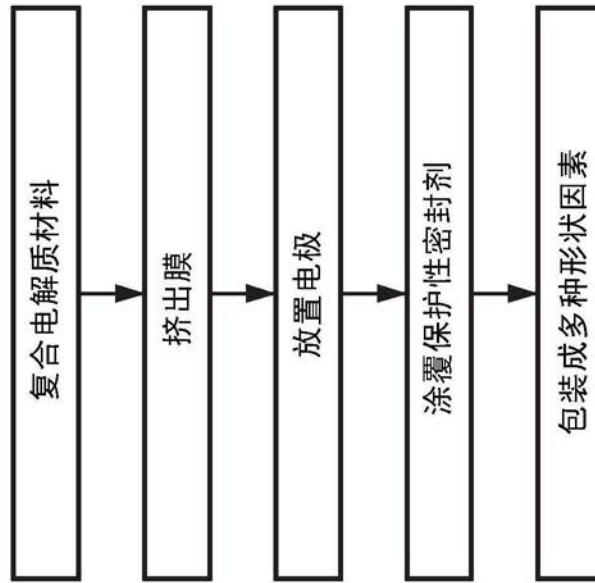
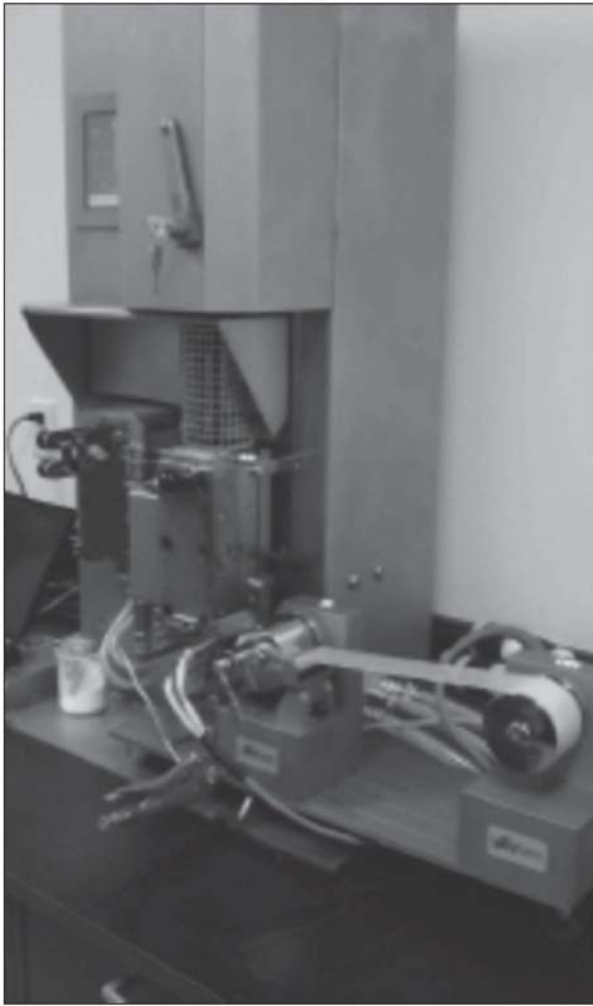


图14



已经实现低至0.0003"的膜厚度



挤出方法

图15

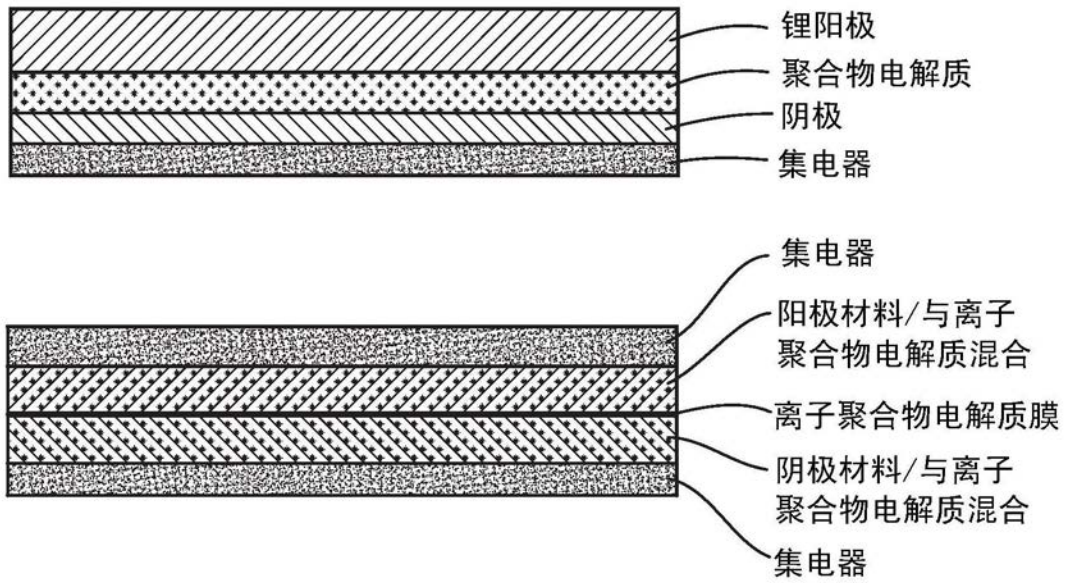


图16

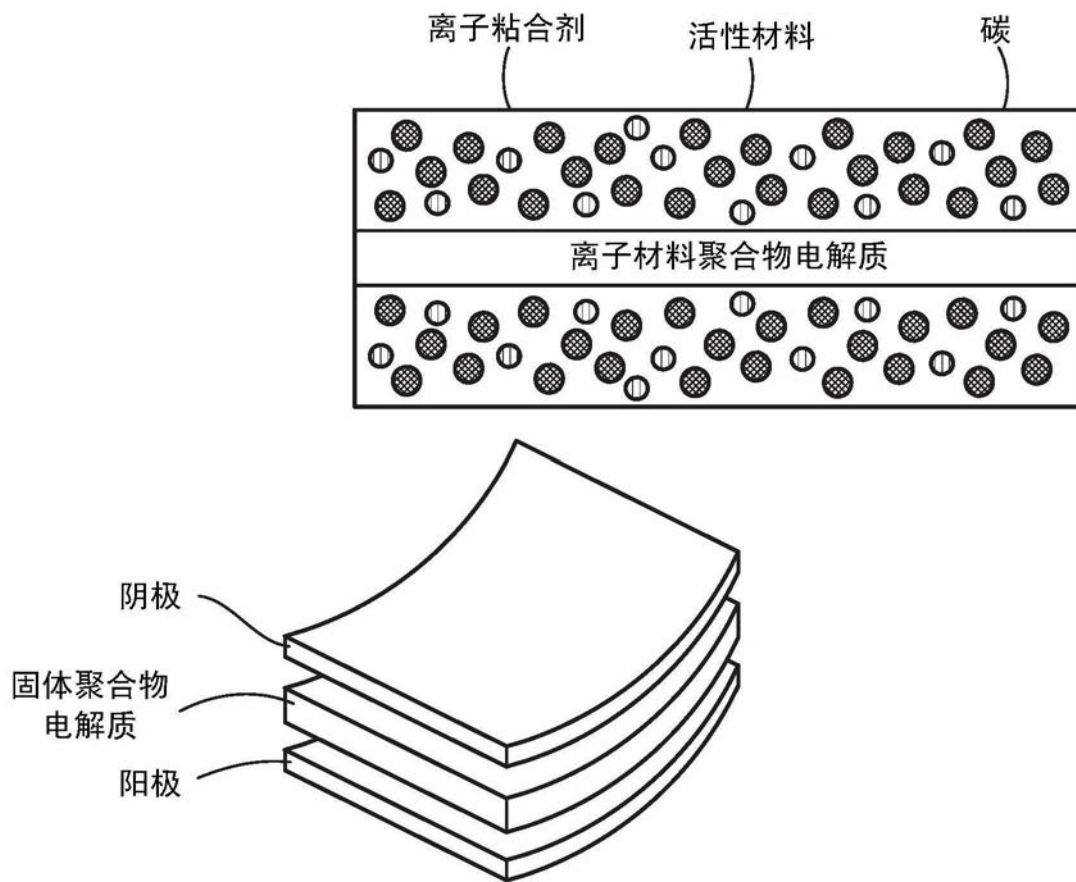


图17

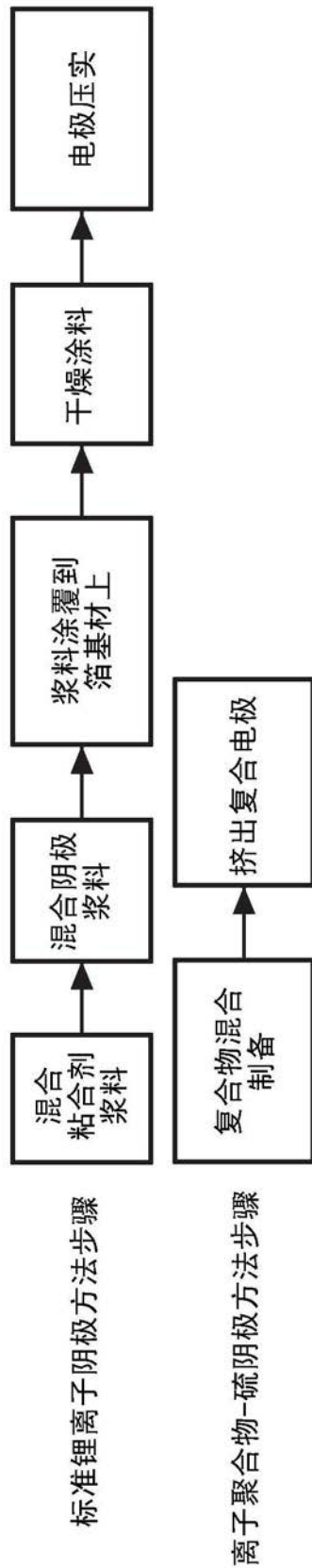


图18

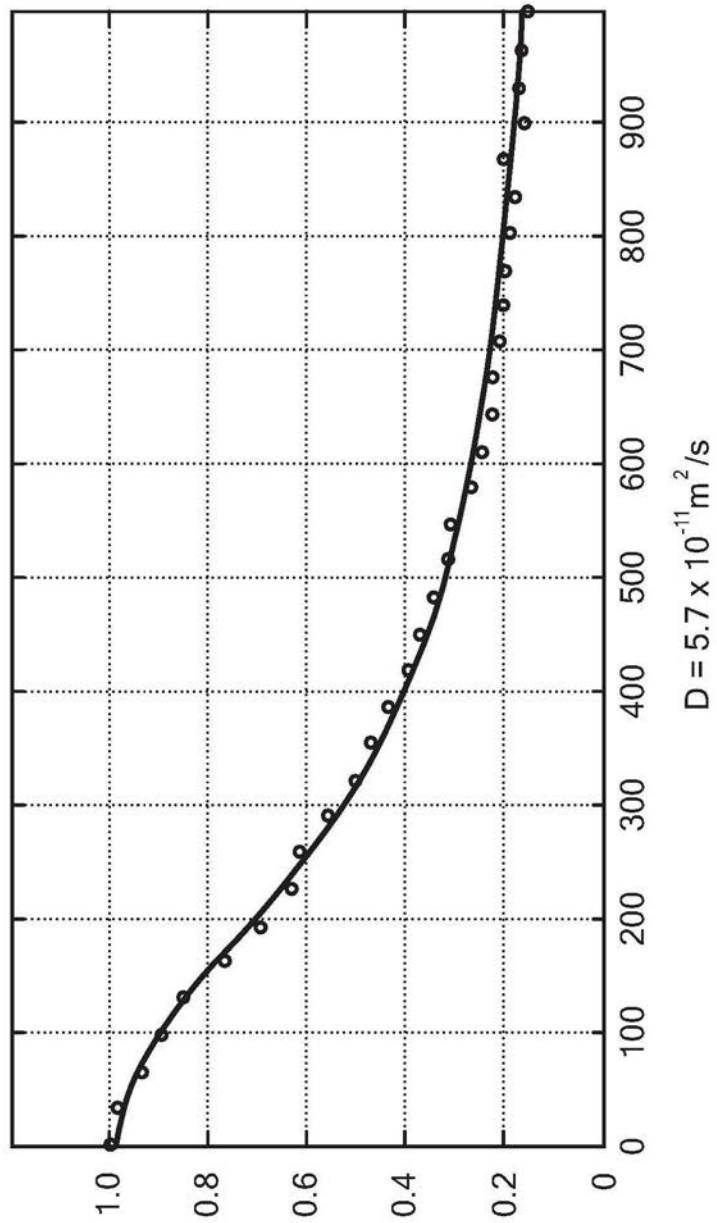


图19

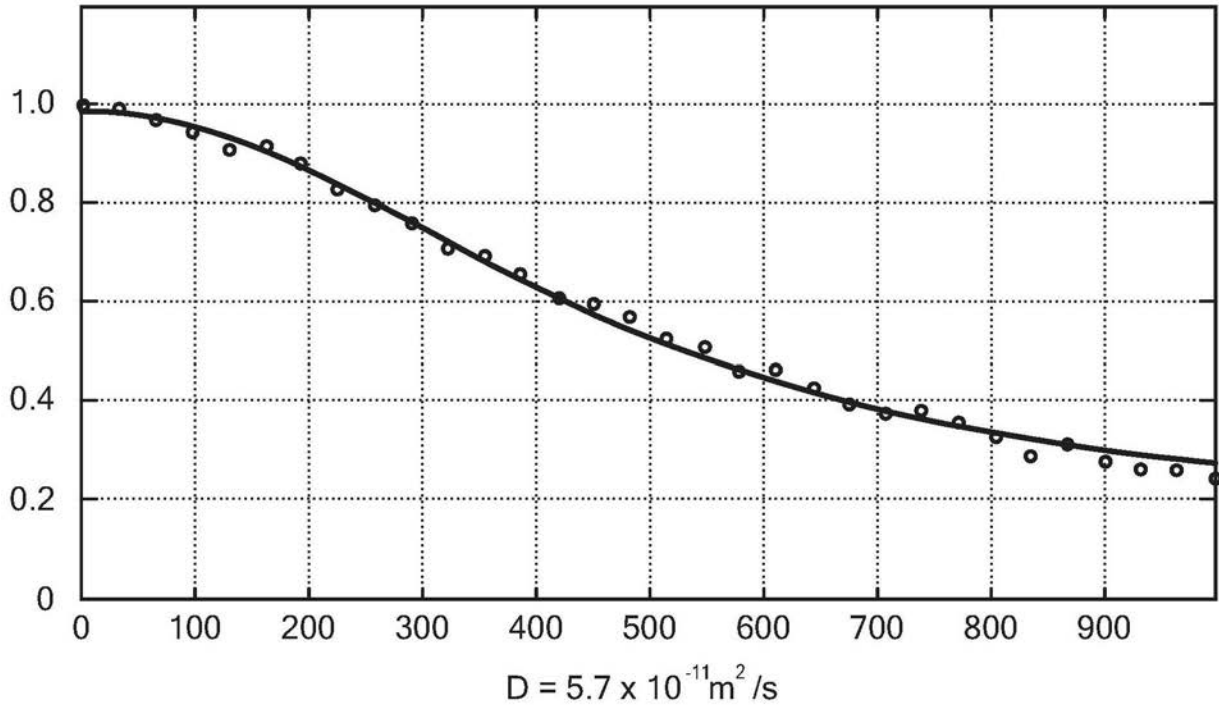


图20

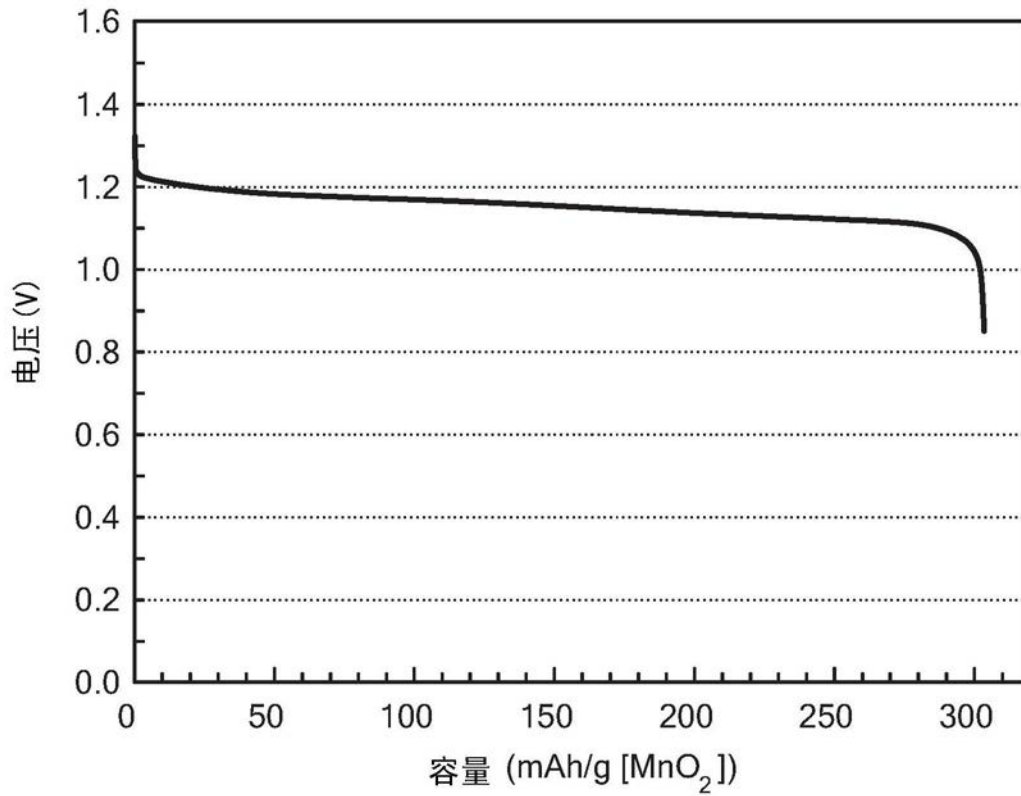


图21

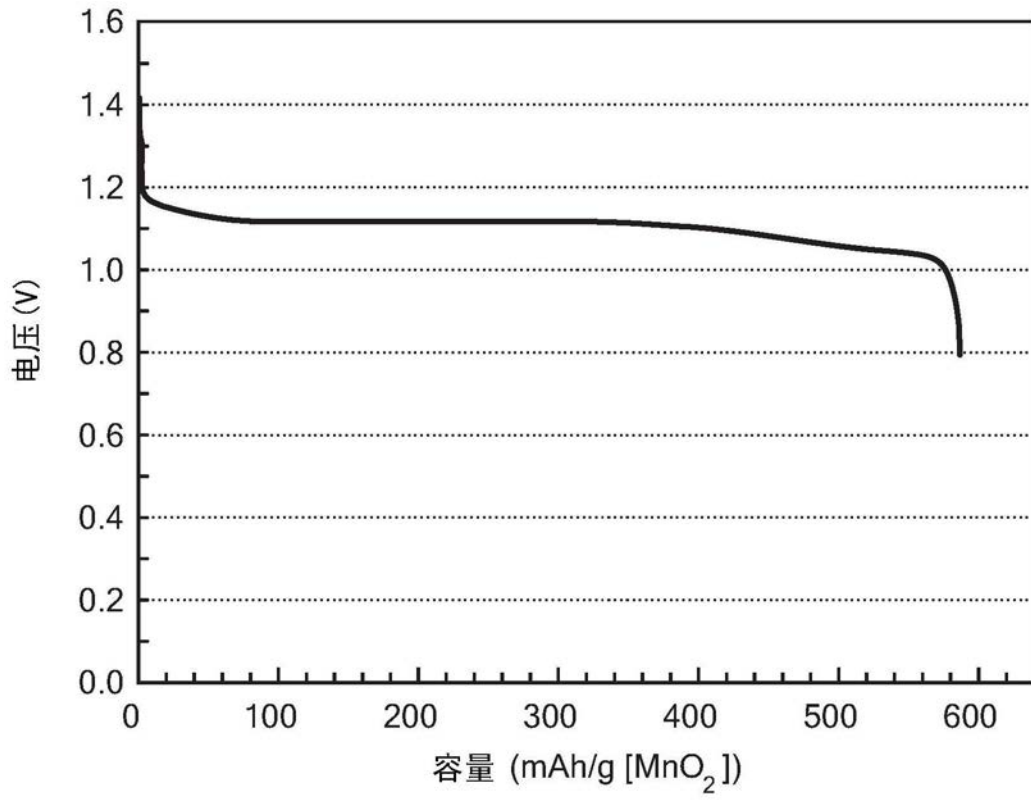


图22

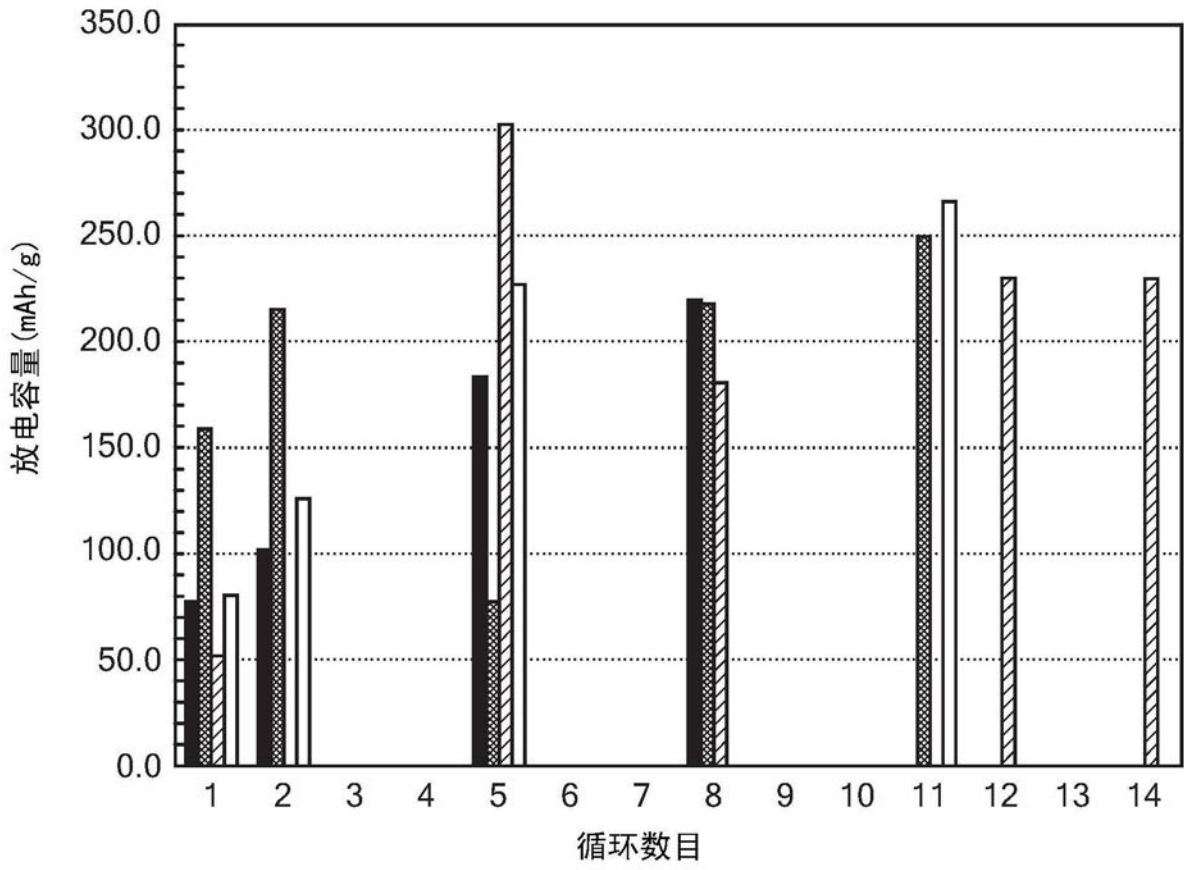


图23

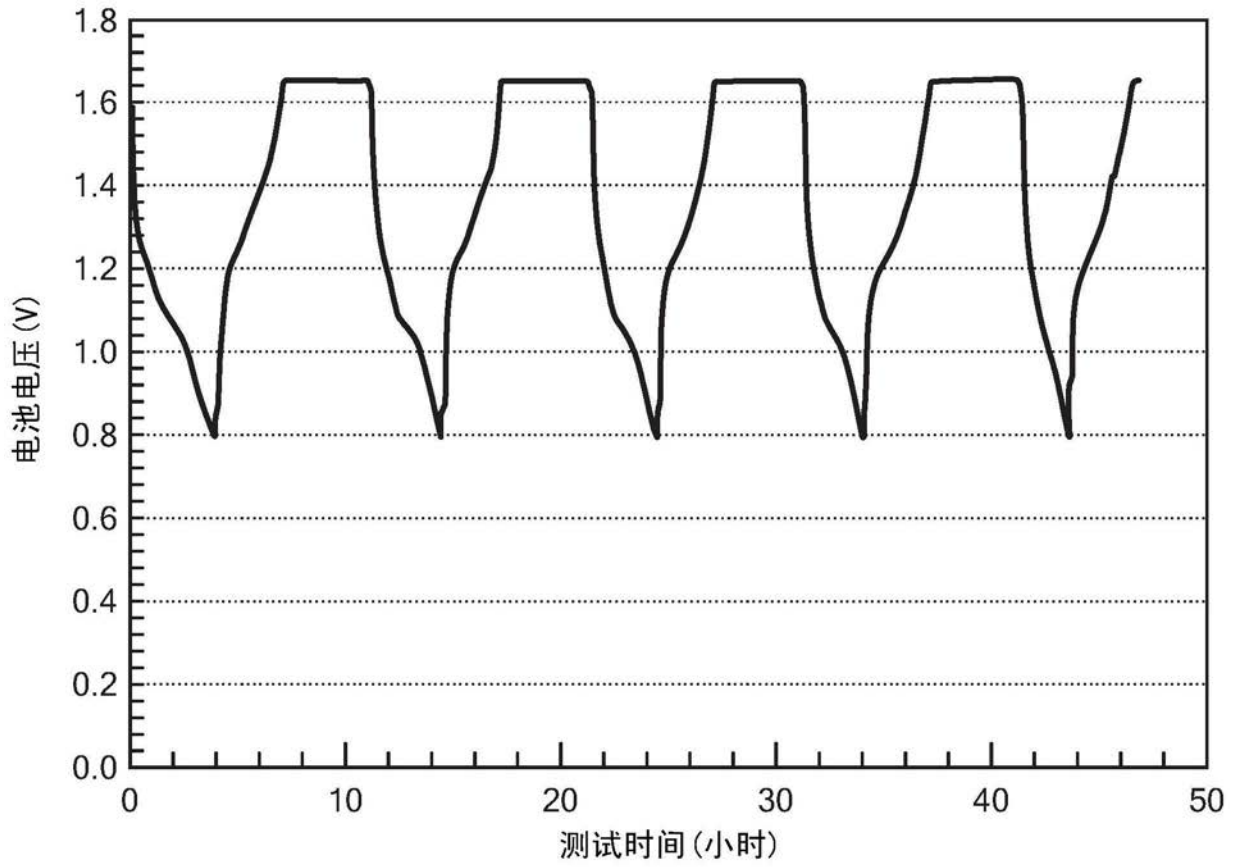


图24

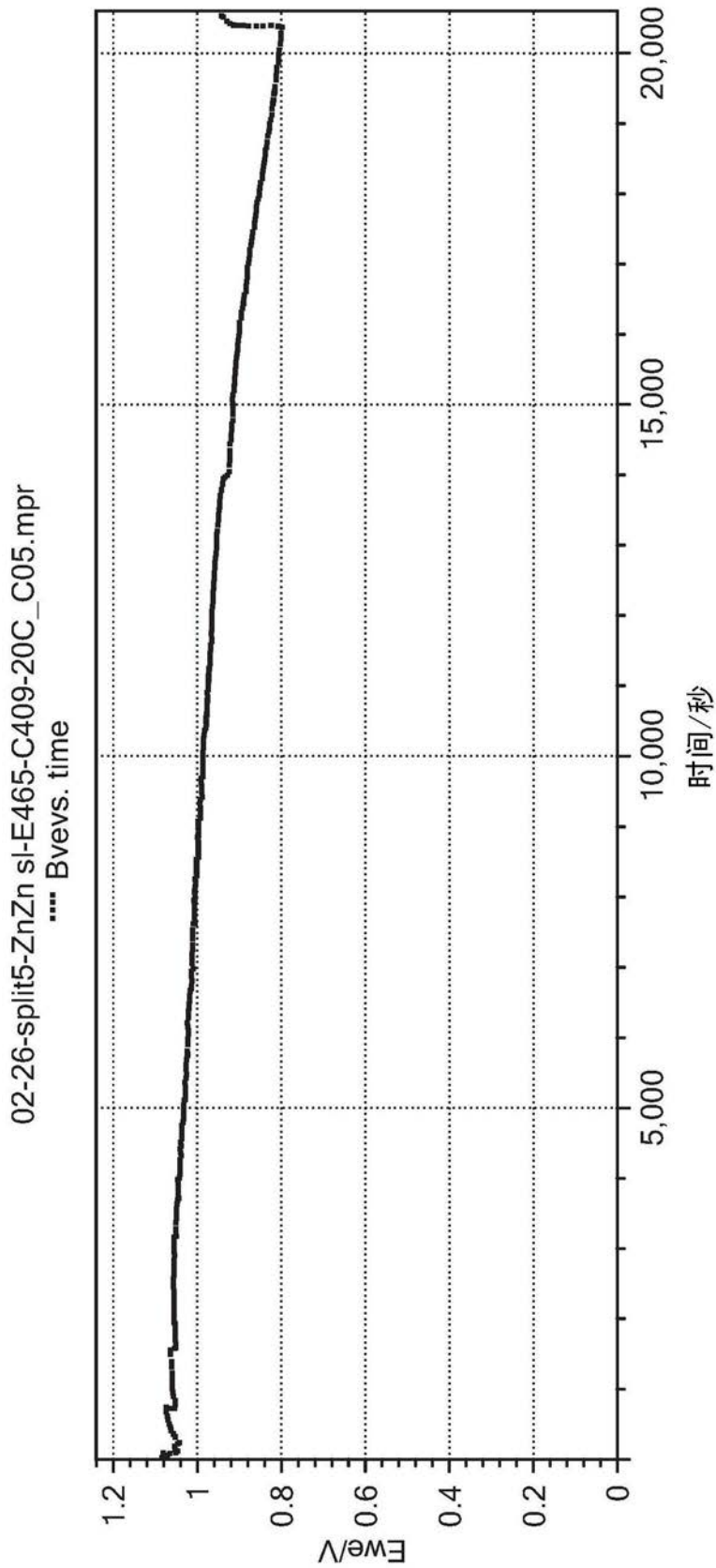


图25

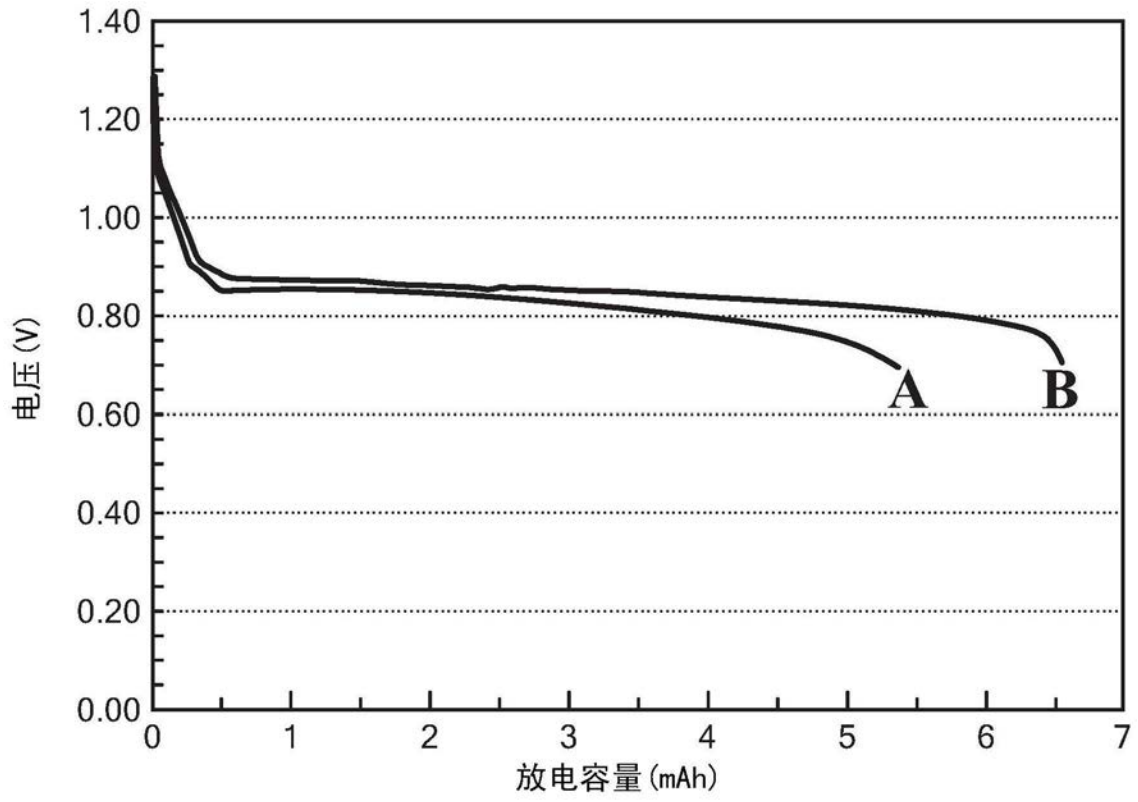


图26

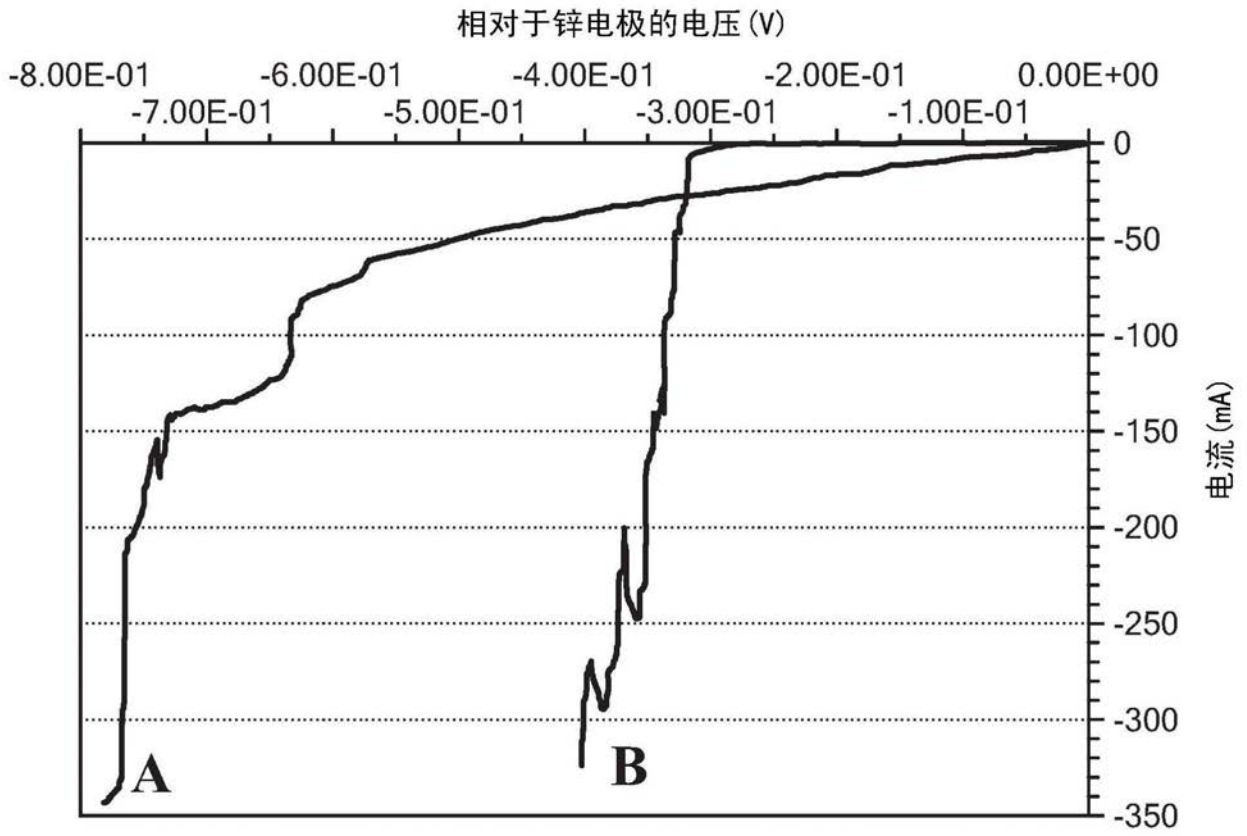


图27

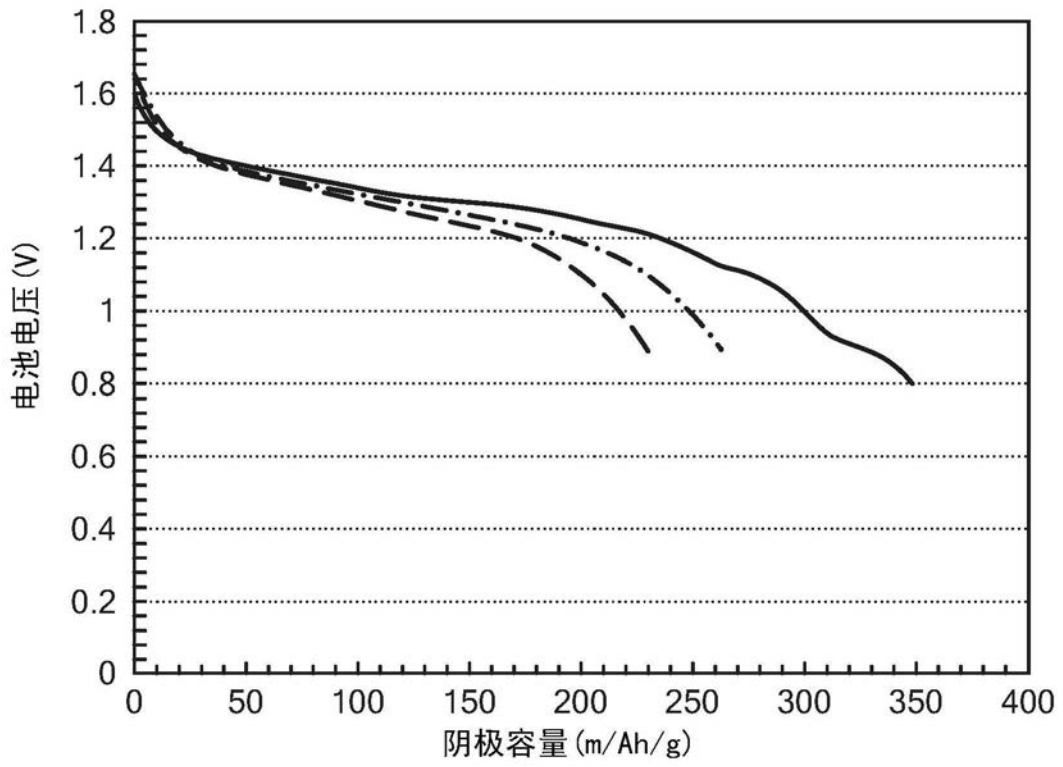


图28

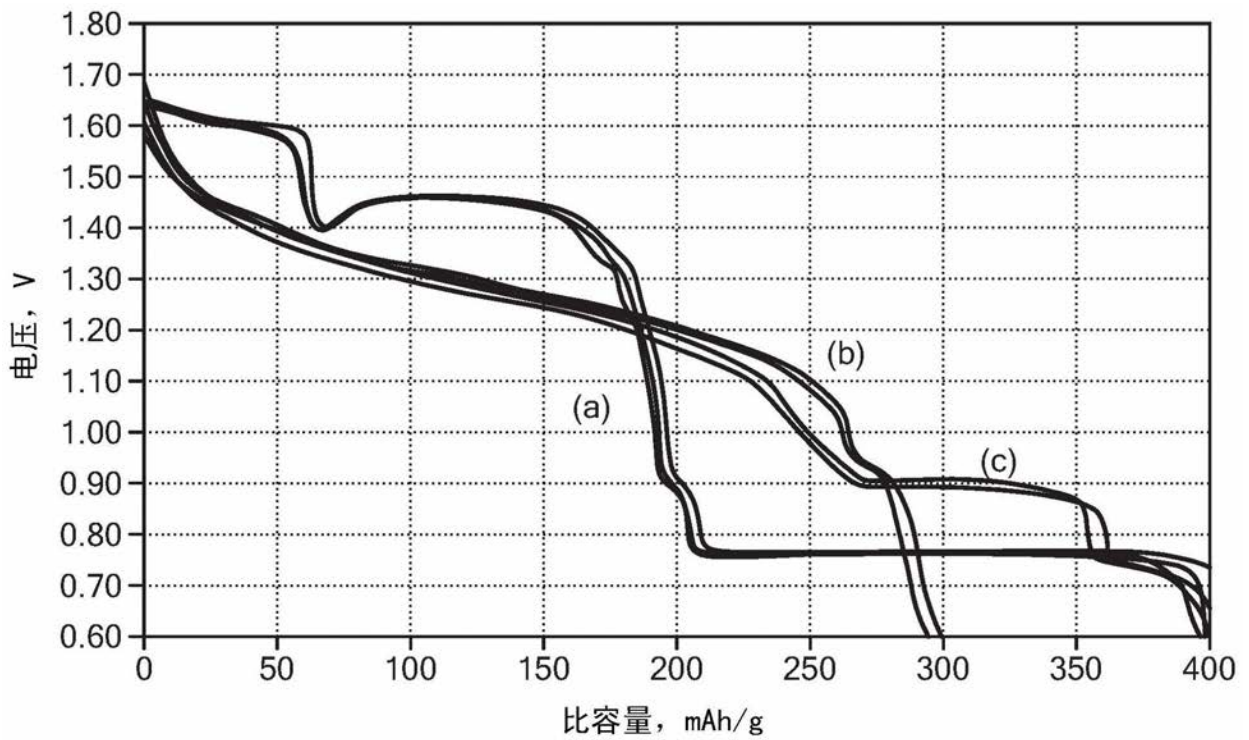


图29

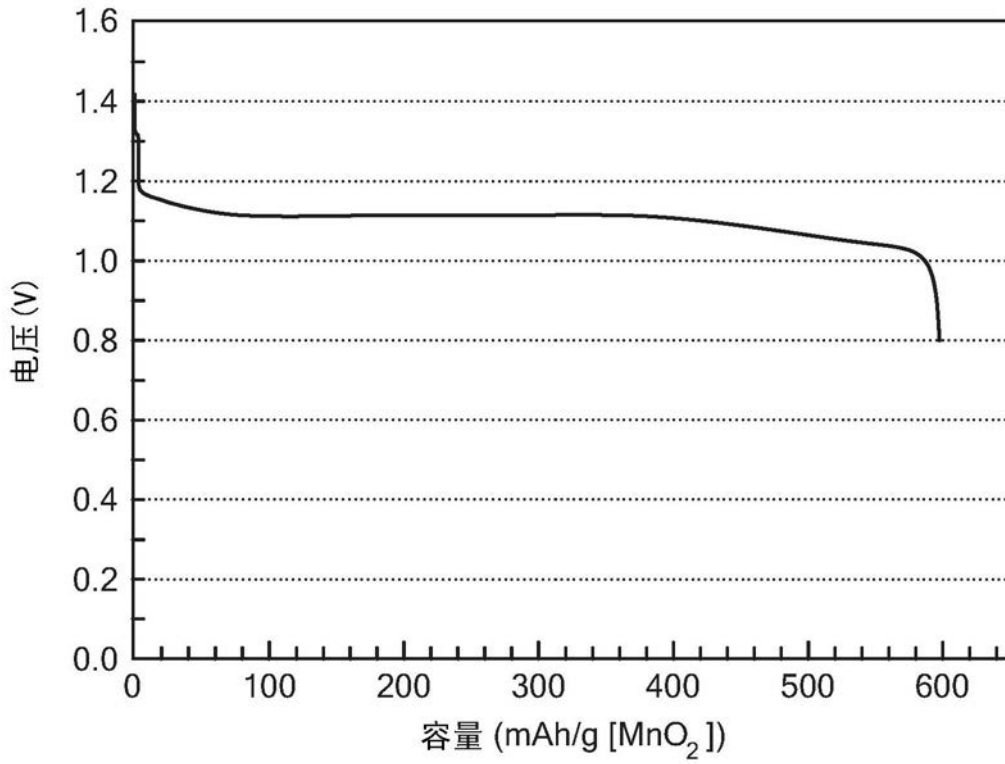


图30

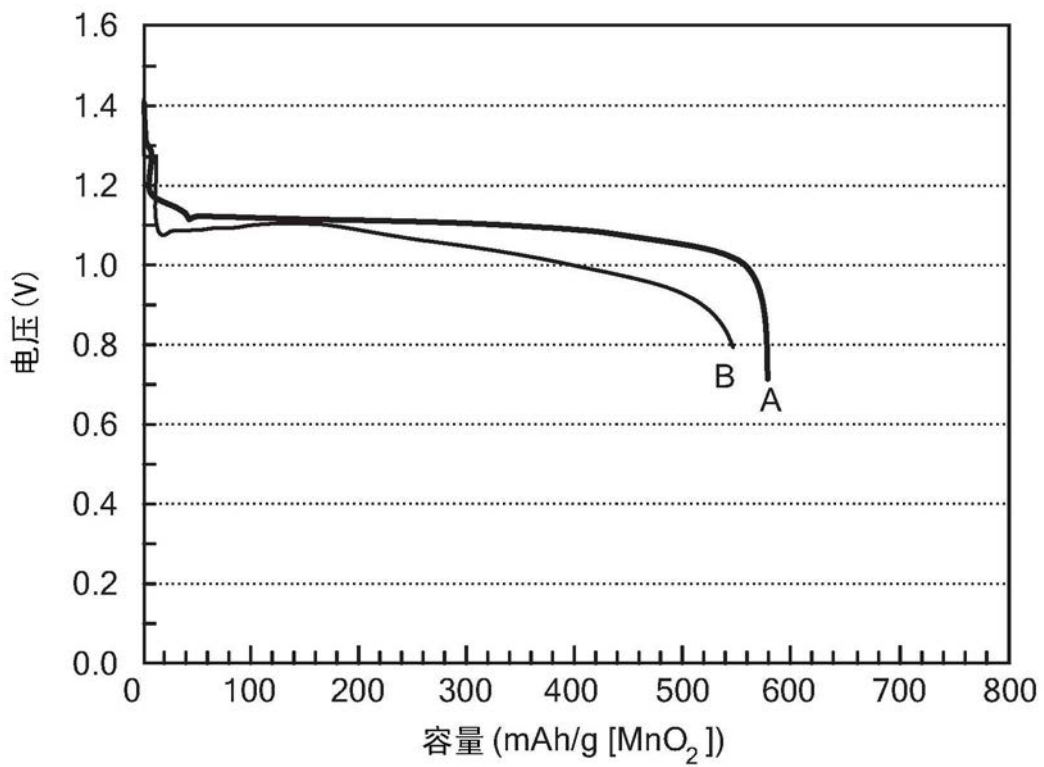


图31

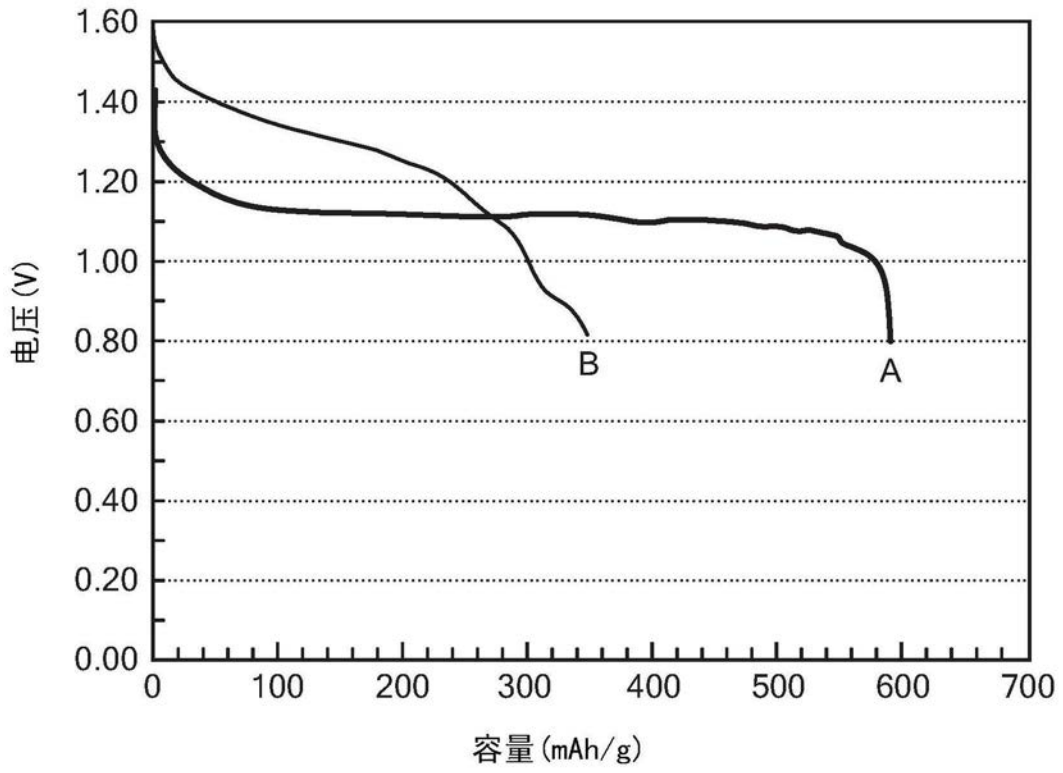


图32

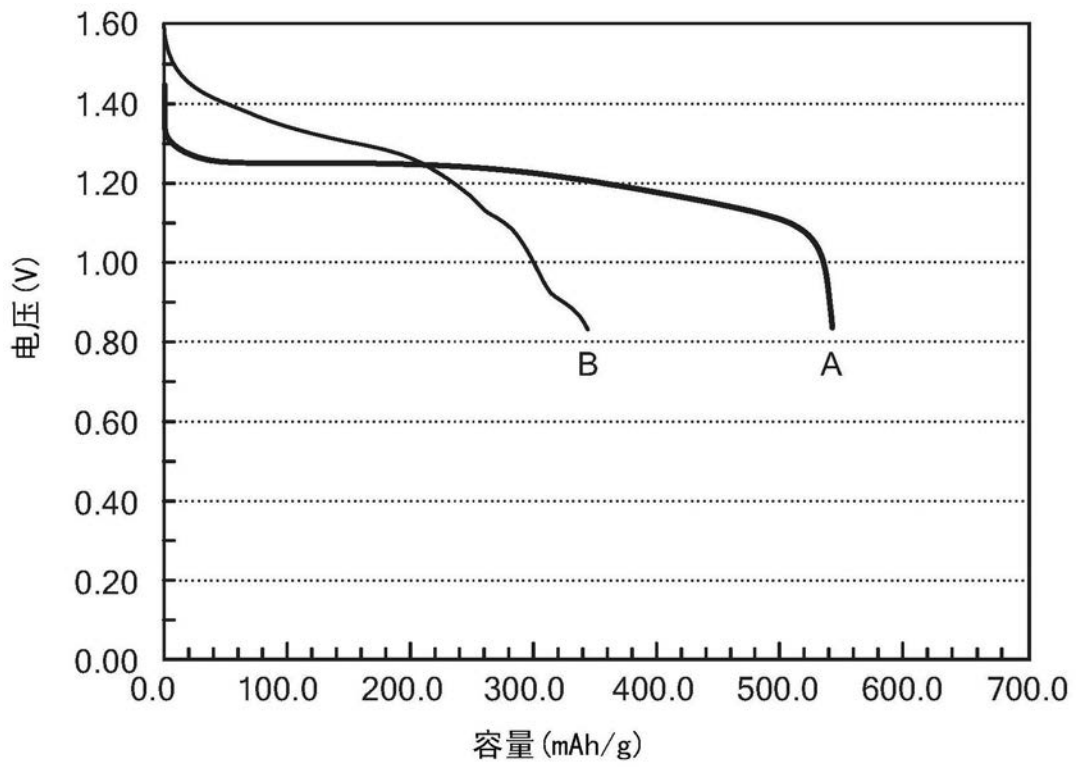


图33

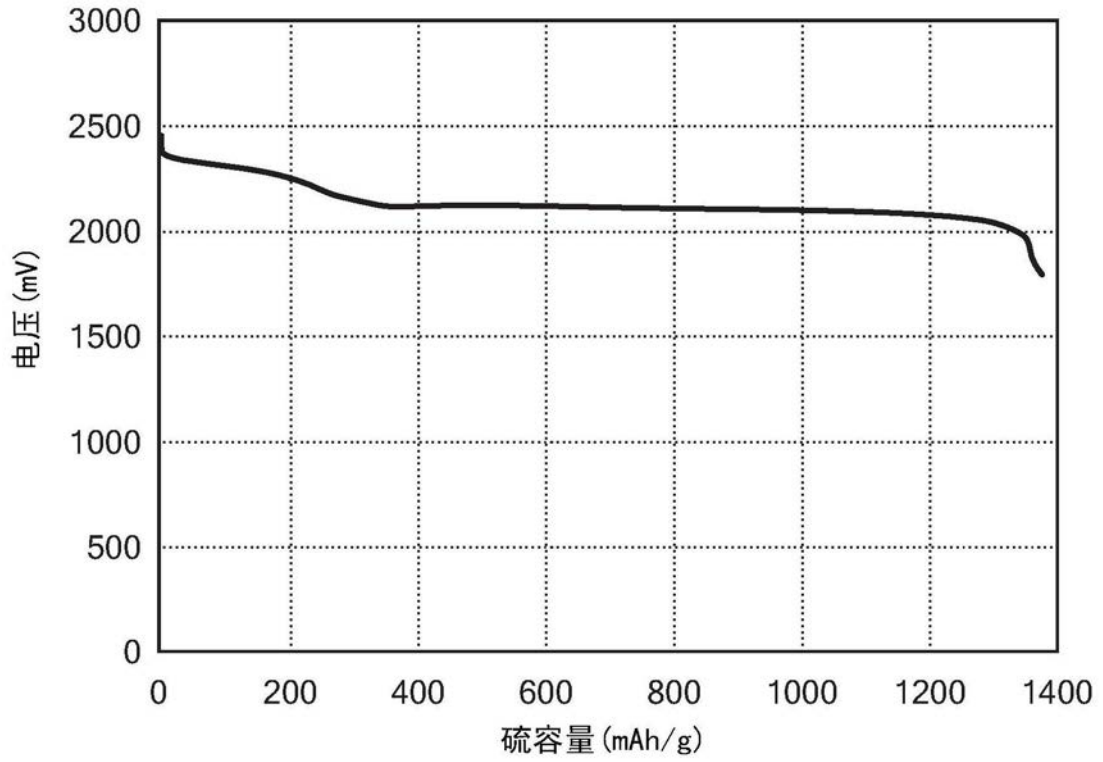


图34

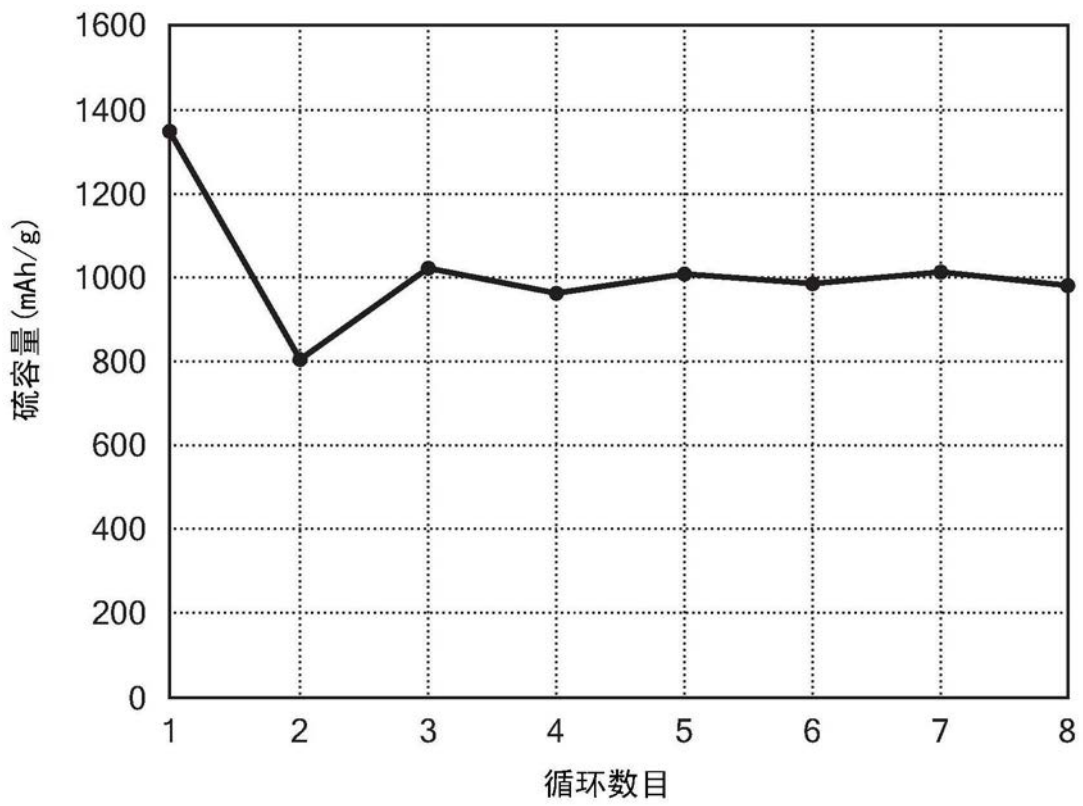


图35

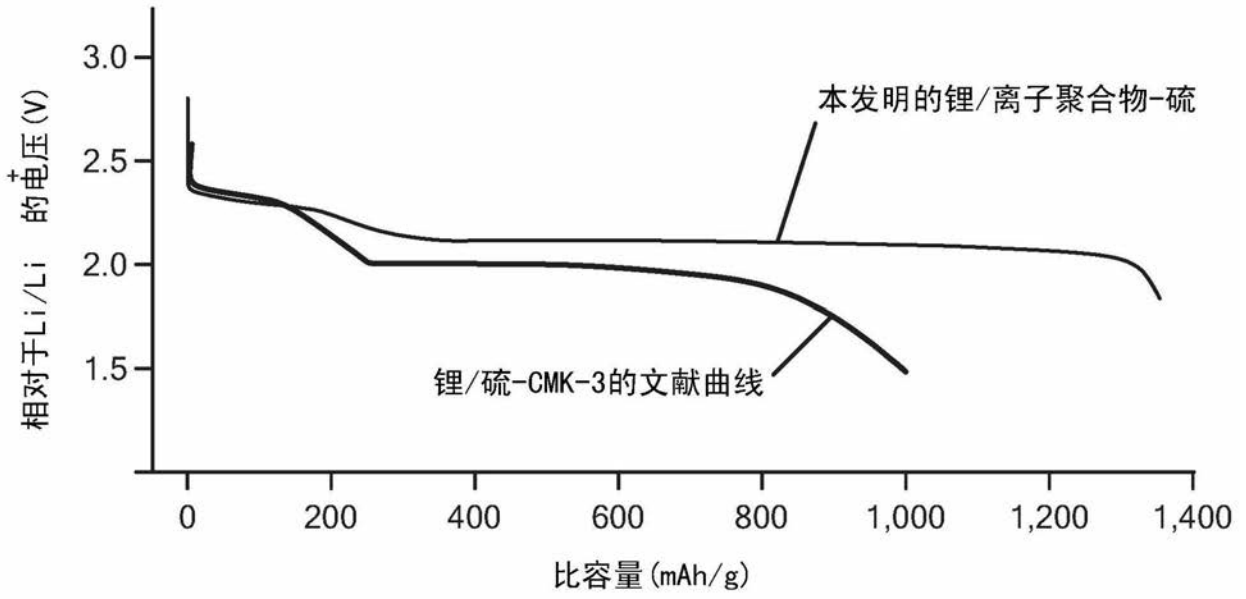


图36

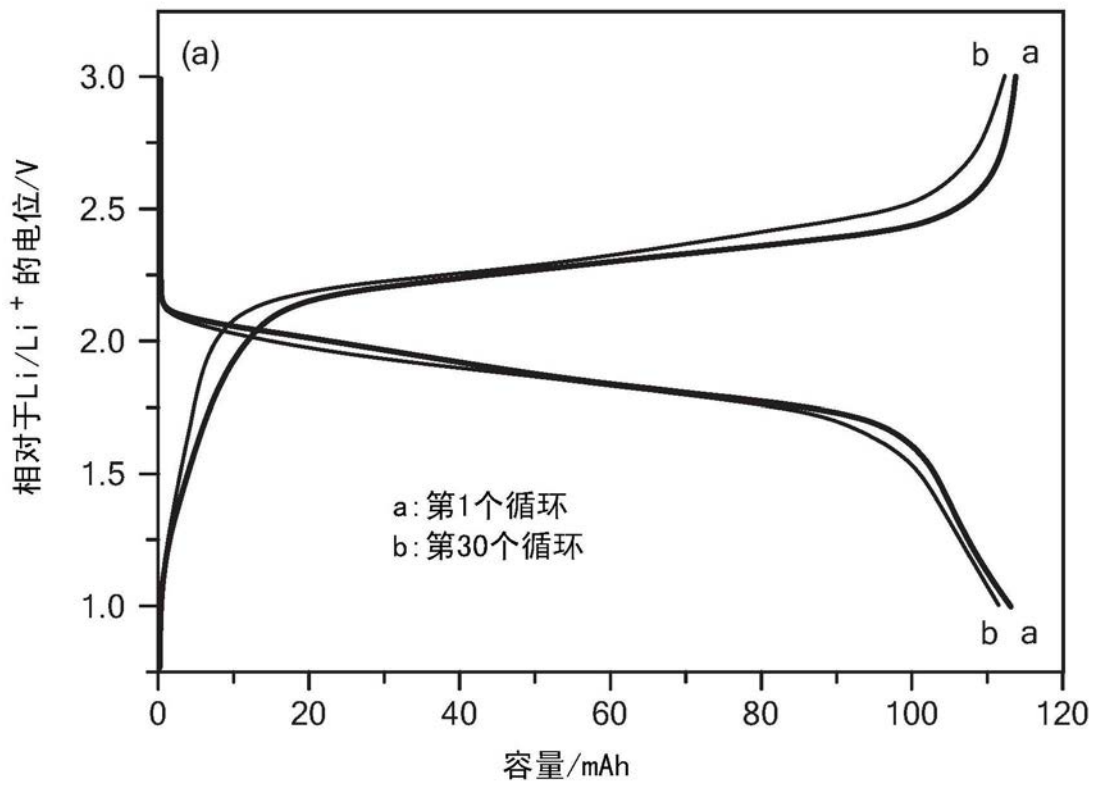


图37