



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 107431237 A

(43)申请公布日 2017. 12. 01

(21)申请号 201580062295.8

(22)申请日 2015.11.25

(30)优先权数据

62/086,084 2014.12.01 US

62/086,016 2014.12.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/062696 2015.11.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/089698 EN 2016.06.09

(71)申请人 美国电化学动力公司

地址 美国宾西法尼亚州

(72)发明人 王朝阳 纪岩 许天韧

(74)专利代理机构 天津市三利专利商标代理有限公司 12107

代理人 闫俊芬

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2010.01)

H01M 10/615(2014.01)

H01M 10/635(2014.01)

H01M 10/637(2014.01)

H01M 10/6571(2014.01)

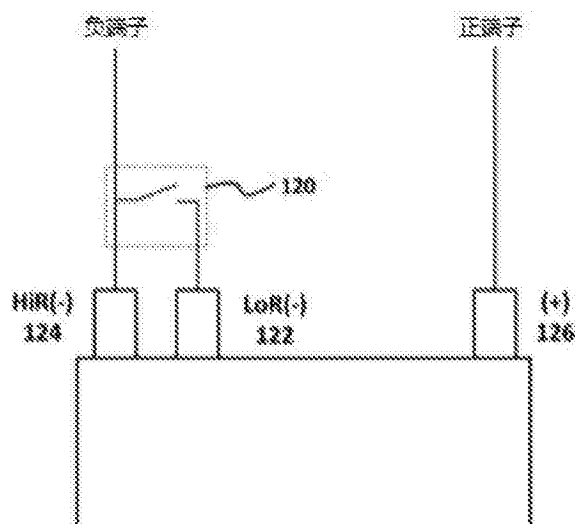
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

全固态锂电池

(57)摘要

提供了包括固态电池材料并且根据温度调节其内阻的全固态锂电池。所述全固态锂电池可以包括：固态电解质；至少两个极柱，用于在第一温度(T_1)和第二温度(T_2)之间的全固态锂电池的温度范围内以一级内部电阻(R_1)操作所述全固态锂电池；至少一个高电阻极柱，用于在 T_1 或 T_2 之外的第二级内部电阻(R_2)操作所述全固态锂电池；以及开关，当所述全固态锂电池的温度超出 T_1 或 T_2 之外时，激活 R_2 。所述全固态锂电池可以被配置为包括埋入在全固态锂电池的单元内并且电连接到至少一个高电阻极柱的至少一个电阻器片。



1. 一种全固态锂电池,包括:
固态电解质;
至少两个极柱,用于在第一温度 (T_1) 和第二温度 (T_2) 之间的全固态锂电池的温度范围内以一级内部电阻 (R_1) 操作所述全固态锂电池;
至少一个高电阻极柱,用于在 T_1 或 T_2 之外的第二级内部电阻 (R_2) 操作所述全固态锂电池;
以及开关,当所述全固态锂电池的温度超出 T_1 或 T_2 之外时,可激活 R_2 。
2. 根据权利要求1所述的全固态锂电池,其中, T_1 为包括端点的20℃至60℃之间的值,并且 T_2 为包括端点的80℃至120℃之间的值。
3. 根据权利要求1所述的全固态锂电池,其中至少一个高电阻极柱极耳电连接到所述嵌入电池单元内的电阻器片上。
4. 根据权利要求1至3所述的全固态锂电池,其中,所述至少一个电阻器片由石墨、高度有序的热解石墨 (HOPG)、不锈钢、镍、铬、镍铬合金、铜、铝、钛或其组合。
5. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中所述至少一个电阻器片具有1微米至150微米的厚度。
6. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,所述全固态锂电池包括电极和所述固态电解质的叠层,其中所述至少一个电阻器片被夹在所述叠层内。
7. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中所述至少一个电阻器片被配置为具有至少两个极耳,其中一个极耳电连接到所述至少两个极柱中的一个,用于在 R_1 处操作所述全固态锂电池,而另一个极耳电连接到所述至少一个高电阻极柱。
8. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中所述至少一个电阻器片具有等于0.1至5的数值除以所述全固态锂电池的容量 (安-时 (Ah)) 的以欧姆为单位的电阻。
9. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中所述至少一个电阻器片是平面的,具有大的表面积并且与所述全固态锂电池的单元中的部件直接接触。
10. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中所述至少一个高电阻极柱是附加的负极柱。
11. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中所述至少一个高电阻极柱是附加的正极柱。
12. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中,所述开关由温度控制器驱动并且被配置为在用于在 R_1 操作所述全固态锂电池的极柱和用于在 R_2 操作所述全固态锂电池的极柱之间切换。
13. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中,所述开关是自激活的,用于在 R_1 操作所述全固态锂电池的极柱和用于在 R_2 操作所述全固态锂电池的极柱之间切换。
14. 根据权利要求13所述的全固态锂电池,其中,所述自激活开关是从以下各项中选择的开关:在 T_1 或 T_2 或两者经历相变和相当大的体积变化的相变材料、双金属开关或其体积在温度 T_1 或 T_2 或两者都膨胀的固态材料。
15. 根据权利要求3所述的全固态锂电池,其中,所述开关由机电继电器和温度控制器,或具有温度传感器的固态继电器,具有温度传感器的动力MOSFET或具有温度传感器的大电流开关组成。

16. 根据权利要求3所述的全固态锂电池, 其中所述全固态锂电池具有软包、圆柱形、方形或角形形式。

17. 一种蓄电池系统, 包括根据权利要求1至16中任一项所述的全固态锂电池, 以及控制器, 所述控制器能够在 R_1 操作所述蓄电池和在 R_2 操作所述蓄电池之间进行切换。

18. 根据权利要求17所述的蓄电池系统, 还包括用于确定 T_1 和/或 T_2 的温度传感器。

19. 根据权利要求17所述的蓄电池系统, 其中, 所述至少一个高电阻极柱电连接到埋在该所述蓄电池的单元内的至少一个电阻器片, 并且所述系统还包括辅助蓄电池以为所述至少一个电阻器片供电。

20. 根据权利要求17所述的蓄电池系统, 其中所述系统包括多个电化学存储单元, 所述多个电化学存储单元被布置在多于一个的单元子组中, 其中每个单元子组具有一个或多个电阻器片并且每个单元子组具有一个或多个开关, 所述开关能够引导电流通过所述一个或多个电阻器片以形成高电阻状态, 或者能够使电流绕过所述一个或多个电阻器片以形成低电阻状态。

21. 一种全固态锂电池的操作方法, 所述电池至少有两个电阻水平, 所述方法包括: 在第一温度 T_1 和第二温度 T_2 以一级内部电阻值 R_1 操作所述蓄电池; 并且通过激活所述开关在第一温度 T_1 或第二温度 T_2 外以第二级内部电阻值 R_2 操作蓄电池。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中当所述蓄电池温度低于 T_1 或高于 T_2 时, 所述开关是断开的, 以在 R_2 操作所述蓄电池。

23. 根据权利要求21所述的方法, 其中当蓄电池温度在 T_1 和 T_2 之间以在 R_1 处操作蓄电池时, 所述开关闭合。

24. 一种全固态锂电池的操作方法, 所述电池至少有两个电阻水平, 所述方法包括: 在第一温度 T_1 和第二温度 T_2 以一级内部电阻值 R_1 操作所述蓄电池; 并且通过激活所述开关在第一温度 T_1 或第二温度 T_2 外以二级内部电阻值 R_2 操作蓄电池, 其中在 R_2 操作所述电池包括施加恒定电压恒定电流 (CVCC) 程序以加热所述电池。

25. 根据权利要求24所述的方法, 其中将所述恒定电压设置在0.2和1V之间, 并且将所述电流限制设置在1C和10C之间。

26. 一种全固态锂电池, 包括:

至少一个单元, 具有至少一个阴极电极、至少一个阳极电极和至少一个固态电解质; 以及

所述全固态锂电池内的至少一个电阻器片; 其中所述电阻器片具有至少两个极耳, 其中一个极耳电连接到所述全固态锂电池的低电阻极柱, 所述另一个极耳电连接到所述全固态锂电池的高电阻极柱。

27. 根据权利要求26所述的全固态锂电池, 其中所述阳极包括锂金属。

28. 根据权利要求26所述的全固态锂电池, 其中所述阴极包括硫或硫-碳复合材料。

29. 根据权利要求26所述的全固态锂电池, 其中所述至少一个电阻器片直接接触所述至少一个阴极电极或至少一个阳极电极。

30. 根据权利要求26至29中任一项所述的全固态锂电池, 其中所述电池还包括并联或串联电连接的多个所述至少一个单元。

全固态锂电池

相关专利申请的交叉引用

[0001] 本申请要求2014年12月1日提交的美国临时申请No. 62/086,084和62/086,016的权益。

技术领域

[0002] 本发明涉及可充电电池,更具体地说,涉及由固态电极材料和固态电解质组成的能够从环境温度快速升温至电池最佳工作温度的可充电电池。这种电池具备更高的能量密度、功率密度、安全性和/或热管理特征,并且可用于消费品电子、车辆和电网储能。

背景技术

[0003] 全固态锂电池(ASLB)使用固态电解质如固态聚合物、无机锂离子导体或单离子导体,锂金属作为阳极,这些电池比使用液态电解质的锂离子电池表现出更高的能量密度。此外,固态电解质是不易燃的并且阻止锂金属的枝晶生长,从而提供大为改善的安全性。

[0004] 然而,全固态锂电池通常在室温下受电解质的低离子导电率限制。因此,全固态锂电池在室温下产生低功率至无功率输出,需要高温(例如60–80℃)以有效地工作。在某些情况下,全固态锂电池可能必须在更高的温度下运行以提高其动力学和传递性能,以便同时产生高功率和高能量密度,并且便于由电池和环境之间的大温差驱动的散热。

[0005] 美国专利申请公开号US2014/0342194公开了具有多个内电阻的可充电电池。该出版物公开了当电池的内部温度低于最佳温度时,可以将电池配置为在更高的电阻状态操作,从而加热电池并提高电池性能。

[0006] 然而,即使在低环境温度下工作,仍然需要快速有效地提高全固态锂电池的工作温度。此外,优选在电化学界面处升高反应温度以使全固态锂电池产生电力。

发明内容

[0007] 本公开涉及能够快速且有效地提高电池温度的全固态锂电池,例如将温度从环境条件升高到最佳工作温度范围。本发明的一个优点是设计为使其内部电阻根据电池温度而变的全固态锂电池。这种机制可能导致在环境温度下运行的ASLB中的内部温度迅速升高。在本公开的某些方面,可变内阻的ASLB包括嵌入常规ASLB的电极-电解质片的堆叠或卷内的一个或多个电阻片,并且具有用于操作电池的三个极柱:正极柱、负极柱和高电阻极柱,例如高电阻负极柱。

[0008] 这些和其它优点至少部分地由全固态锂电池满足,所述全固态锂电池包括:固态电解质;至少两个极柱,例如,至少一个负极柱和至少一个正极柱,用于在第一温度(T_1)和第二温度(T_2)之间的全固态锂电池的温度范围内以一级内部电阻(R_1)操作所述全固态锂电池;至少一个高电阻极柱,用于在 T_1 或 T_2 之外的第二级内部电阻(R_2)操作所述全固态锂电池;以及开关,当所述全固态锂电池的温度超出 T_1 或 T_2 之外时,启动 R_2 。可充电电池可以具有更多的电阻水平,例如与第三温度(T_3)或第三温度范围(T_3, T_4)相关联的第三电阻水平(R_3)

等等。

[0009] 本公开的实施方案包括其中 R_2/R_1 的值在2至500之间并包括两个端点,例如当 R_2 的值在 T_1 以下约 2°C 下测定且 R_1 在 T_1 测定时, R_2/R_1 的值在2至100或2至50之间并包括两个端点。另外或替代的实施例包括其中 R_2/R_1 的值在2至500之间并包括两个端点,例如当 R_2 的值在 T_2 以上约 2°C 下测定且 R_1 在 T_2 测定时, R_2/R_1 的值在2至100或2至50之间并包括两个端点。

[0010] 在本公开的某些方面,全固态锂电池包括电连接到电池的单元内的至少一个电阻器片的至少一个高电阻极柱。也就是说,电阻器片可以与诸如阳极电极或阴极电极的内部组件相邻或直接接触。例如,全固态锂电池可以包括夹在常规ASLB的电极电解质片的堆叠或卷内的一个或多个电阻器片。在一些实施例中,所述至少一个电阻器片是平坦的,具有大的表面积并与单体电池的部件直接接触。本公开的全固态锂电池可以具有用于操作电池的三个极柱,并且可以具有包括一个或多个电阻器片的多个电化学单元。极柱允许电池在低电阻 R_1 或高电阻 R_2 下运行。三极柱可以包括一个正极和两个负极柱或两个正极柱和一个负极柱中的一个。前一种配置是优选的。两个相同极性的极柱可以通过热敏启动或由温度控制器驱动的开关进一步连接,使得电池在用于在 R_1 操作电池的极柱和用于在 R_2 操作电池的极柱之间切换,这取决于电池温度。

[0011] 这种电池的实施例包括其中至少一个电阻器片被配置为具有至少两个极耳,其中一个极耳电连接到电池中的其它电极接头以形成低电阻极柱,并且至少一个电阻器片的另一个极耳电连接到至少一个高电阻极柱。三极柱配置允许电池在低电阻 R_1 或高电阻 R_2 下操作。两个负极柱可以通过热敏启动或由温度控制器驱动的开关进一步连接,使得电池在用于在 R_1 处于在第一温度(T_1)和第二温度(T_2)之间的温度范围内操作电池的极柱和用于在 R_2 处于温度在 T_1 或 T_2 之外时操作电池的极柱之间切换。

[0012] 有利地,这种电池可以在一个温度范围内的一个内阻水平下操作,并且在其它温度或范围内的其他内阻水平下操作。各种内阻之间的差异,例如 R_1 和 R_2 ,可以是2到50或更高的因子。内阻突然变化的温度临界值,即 T_1 和 T_2 ,分别为 40°C 和 90°C 。

[0013] 在不同内阻之间的切换可以在低温下产生快速的内部加热和/或在高温下提高ASLB的安全性。例如,当环境温度低于 T_1 时,电池将工作在其高内阻 R_2 ,这可以产生巨大的内部热量,以将电池快速预热至最佳温度,例如 60 至 80°C 。根据本公开的ASLB中的内部加热是均匀的和有能量效率的。在电池温度达到最佳工作温度即 T_1 和 T_2 之后,电池切换到低电阻 R_1 进行操作,从而表现出高功率和高性能。在极端高温条件下,例如在电池温度上升到超过 T_2 的异常高值的滥用或故障事件,例如内部短路的情况下,电池的内阻可以急剧增加到 R_2 ,从而大大抑制短路电流和内发热。低的短路电流和低的内部发热率共同保证了电池在高温下的安全性。

[0014] 本公开的另一方面包括全固态锂电池或系统,其包括布置在多于一个单元的子组中(例如在模组中)的多个电化学存储单元。每个单元子组具有一个或多个电阻器片,并且每个单元子组可以具有一个或多个开关,其可以引导电流通过一个或多个电阻器片以形成高电阻状态,或者可以引导电流绕过一个或多个电阻器片以形成低电阻状态。操作这样的电池或系统允许一个子组由来自其自身的单元的电流和/或来自其它单元子组的电流加热,从而将激活的子组的温度从环境温度快速提高到最佳的工作水平。然后可以通过在最佳温度工作的子组和/或其他单元子组启动其他子组。

[0015] 本公开的另一方面包括一种电池系统,其包括根据前述特征和/或实施例中的任一个的全固态锂电池单独或组合。该系统还可以包括一个控制器,可以在 R_1 操作电池和在 R_2 操作电池之间进行切换。在一些实施例中,系统可以包括用于确定 T_1 和 T_2 的温度的温度传感器。在其他实施例中,该系统包括辅助电池,用于为本公开的ASLB供电,以将ASLB的温度从环境温度升高到最佳工作水平。

[0016] 本发明的其他的优点对于本领域技术人员将从以下详细描述中变得显而易见,其中仅通过说明实施本发明的最佳方式来示出并描述本发明的优选实施例。如将认识到的,本发明能够具有其他和不同的实施例,并且在不脱离本发明的情况下,能够在各种明显方面修改其几个细节。因此,附图和描述在本质上被认为是说明性的,而不是限制性的。

附图说明

[0017] 参考附图,其中具有相同附图标记的元件总体上表示相似的元件,其中:

[0018] 图1A是示出具有嵌入在电极-固态电解质组件的堆叠内的电阻器片和所产生的三个极柱的ASLB的结构示意图。阴极极耳可焊接在一起以形成一个正极柱(+);阳极极耳可以与电阻器片的两个极耳中的一个焊接在一起以形成一个低电阻负极柱LoR(-);电阻器片的另一个极耳可用作一个高电阻负极柱HiR(-)。

[0019] 图1B示出了具有三个极柱以及控制LoR(-)和HiR(-)的有效状态的开关并且因此控制电池的内阻的ASLB。

[0020] 图2A、2B和2C示出了根据本公开的实施例的可变内阻的全固态锂电池的三个特征电阻曲线。

[0021] 图3A示出了具有四个极柱的ASLB单元的实例,例如电池的正极柱和负极柱以及电阻器片的两个独立极柱。

[0022] 图3B示出了在多个ASLB单元和电阻器片之间具有串联连接和控制系统的电阻器级别的开关1的电池系统的实例。

[0023] 图4示出了具有辅助电池的ASLB系统的实例。当环境温度太低以致无法自身激活时,具有较好低温性能的二次电池(如具有液态电解质的锂离子电池)可以用于为嵌入在ASLB中的电阻器片供电,并加热ASLB。

[0024] 图5示出了ASLB系统的级联激活的实例。当环境温度太低而无法激活并为整个ASLB组供电时,该组可以分为若干个子组。单元的一个子组中的电阻器片可以由从单元的子组和单元的其他子组产生的电流激活并供电。

[0025] 图6示出了根据本公开的ASLB和常规ASLB之间的性能比较。

具体实施方式

[0026] 本发明涉及可以根据温度调制其内阻的全固态锂电池(ASLB)。如本文所使用的,术语全固态锂电池(ASLB)是指使用包括固态电解质的所有固态材料的可充电锂离子电池。ASLB的内阻或可变内阻ASLB是指设计为具有多于一个内部电阻水平的ASLB,其可以随电池温度而显著变化。

[0027] 优选地,ASLB可以包括在第一温度(T_1)和第二温度(T_2)之间的电池温度范围内的一级内部电阻(R_1)和在 T_1 或 T_2 之外的第二内部电阻(R_2)。优选地, R_2 的值例如以阶梯函数突

然地改变,或者急剧变化,例如电阻连续但快速的变化,低于约 T_1 和/或高于 T_2 。例如, T_1 以下约 2°C 的 R_2 的值至少为 T_1 的 R_1 值的两倍或 T_2 以上约 2°C 的 R_2 值至少为 T_2 的 R_1 值的两倍。有利地, T_1 以下约 2°C 的 R_2 的值至少为 T_1 的 R_1 值的两至五倍或 T_2 以上约 2°C 的 R_2 值至少为 T_2 的 R_1 值的两至五倍。本公开的实施方案包括其中 R_2/R_1 的值在2至500之间并包括两个端点,例如当 R_2 的值在 T_1 以下约 2°C 下测定且 R_1 在 T_1 测定时, R_2/R_1 的值在2至100或2至50之间并包括两个端点。另外或替代的实施例包括其中 R_2/R_1 的值在2至500之间并包括两个端点,例如当 R_2 的值在 T_2 以上约 2°C 下测定且 R_1 在 T_2 测定时, R_2/R_1 的值在2至100或2至50之间并包括两个端点。有利地,本发明电池的内阻调制有利地是可逆的,即内部电阻可以在 T_1 和 T_2 之间从 R_2 切换回 R_1 。

[0028] 有利地,在某些实施例中,本公开的ASLB可以在最小修改的情况下容易地配置使用常规部件。通常,本公开的全固态锂电池构造包括涂覆在集电器上的阳极电极,涂覆在另一集电器上的阴极电极和固态电解质。ASLB可以是例如软包、圆柱形、方形或角形的形式。这种电池可用于运输、航空航天、军事和固定储能应用。ASLB可以有利地配置常规的材料和组分。

[0029] 例如,常规的ASLB包括正极、负极、固态电解质、正极集电器、负极集电器以及诸如铝塑膜或金属壳的电池外壳。涂覆在集电箔(例如Al箔)上的正极以及涂覆在另一集电箔(例如Cu箔)上的负极可以在两者之间叠片或卷绕固态电解质层。负极可以由例如锂金属箔或包含锂粉末的组合物形式的锂金属或基本上全部的锂金属制成。正极可以含有阴极活性物质。

[0030] 固态电解质可以是聚合物,或无机材料,或两者的混合。聚合物电解质通常含有具有导电率的聚合物、锂离子源、某些含量的机械稳定基质和某些含量的增塑剂。锂导电聚合物的实例包括:聚(环氧乙烷)、聚(丙烯腈)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、聚(偏二氯乙烯)、聚(3-己基噻吩)和上述聚合物的混合物或共聚物。

[0031] 聚合物电解质的不同组分也可以被改造为以共聚物形式存在。例如,电解质的锂导电聚合物组分和机械稳定剂组分可以存在于单一共聚物中。例如,在包括聚(环氧乙烷)-聚(乙烯)共聚物(PE-PEO)的聚合物电解质中,聚(环氧乙烷)(PEO)是导电组分,而聚(乙烯)(PE)是机械稳定组分。对于聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基氧化物)-聚(环氧乙烷)共聚物(PXE-PEO),PEO是导电组分,而PXE是机械稳定组分。在另一个实例中,导电组分、机械稳定组分和锂盐也可以以共聚物形式存在。例如,聚(苯乙烯三氟甲烷-磺酰亚胺锂)-聚(环氧乙烷)-聚(苯乙烯三氟甲磺酸-锂磺酰亚胺)(P(STFSILi)-PEO-P(STFSILi))的BAB三嵌段共聚物包括所有三种组分。BAB三嵌段含有作为导电组分的PEO和作为锂离子源和机械稳定基质的P(STFSILi)。

[0032] 无机固态电解质可以是结晶状态,或玻璃状态,或两者的混合。通常,无机电解质是含锂离子的氧化物或硫化物。这些电解质的实例包括:NASICON电解质如 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、石榴石电解质如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、LISICON电解质如 Li_4SiO_4 、钙钛矿电解质如 $(\text{LiLa})\text{TiO}_3$ 、硫化物如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。

[0033] 正极和负极可以包括活性材料、前述固态电解质、粘合剂和导电剂(如果需要的话)。正极活性物质包括钴酸锂、磷酸铁锂、锂锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、富锂层状氧化物、富镍层状氧化物或其混合物、硫等。阳极活性材料可以包括锂金属箔、锂金属粉末、石墨、

硅、硅合金、锂合金如钛酸锂及其混合物。普通粘合剂包括PVDF (聚偏二氟乙烯) 和苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 和羧甲基纤维素 (CMC) 的钠盐。导电剂通常为碳基, 例如炭黑, 碳纤维, 并与活性材料混合以增加电极导电性。

[0034] 本公开的电池包括上述ASLB的常规组分, 另外还包括用于调节电池内阻的组分。

[0035] 在图1A所示的实施例中, 本公开的可变电阻ASLB包括具有埋在阴极电极、固态电解质、阳极电极组件 (104a、106a、108a和108b、106b、104b) 的堆叠中的一个或多个电阻器片 (102) 的堆叠 (100)。在该实施例中, 电阻器片102具有两个极耳 (114和116), 并且每个阴极电极和阳极电极具有一个极耳 (例如, 110a和112a)。这种电极-电解质堆叠可以以绕卷或其他形式组装。

[0036] 这种电池的另外的实施例包括其中至少一个电阻器片的一个极耳电连接到负电极极耳以形成低电阻负极柱, 并且至少一个电阻器片的另一个极耳形成高电阻负极柱。例如, 具有图1A所示的电阻器片的电极-电解质堆叠可以组装形成三端电池。阴极极耳 (110a和110b) 可以焊接在一起以形成一个正极柱 (+); 阳极极耳 (112a和112b) 可以与电阻器片 (102) 的两个极耳 (114) 中的一个焊接在一起以形成一个低电阻负极柱LoR (-); 电阻器片 (102) 的另一个极耳 (116) 可用作一个高电阻负极柱HiR (-)。

[0037] 这种可充电电池可以包括切换电池的电阻水平的开关, 如图1所示。例如, 当电池的温度在 T_1 和 T_2 之间时, 开关120可以接合电池的低电阻极柱, 即LoR (-) 122和 (+) 126) 以使电池工作, 并且当电池温度在 T_1 或 T_2 之外时, 可以接合高电阻极柱, 即, HiR (-) 124和 (+) 126。

[0038] 在操作中, 当电池温度在正常工作范围内, 被定义为在第一温度 T_1 和第二温度 T_2 之间时, 开关闭合, 然后电池电流绕过电阻器片, 因为电流优选流过低电阻电路。在这种情况下, 电池在极柱 (+) 和LoR (-) 之间工作, 表现出低内阻。当电池温度超出 T_1 和 T_2 的正常范围时, 开关打开, 使极柱 (+) 和HiR (-) 工作。这迫使电池电流流过电阻器片, 因此表现出高内阻。

[0039] 本公开的开关可以包括由热敏器件启动的开关, 例如在冷冻时膨胀并推开开关的乙二醇-水液态胶囊, 在 T_1 或 T_2 或两者经历相变和相当大的体积变化的相变材料, 或双金属开关, 或者其体积例如在 T_1 或 T_2 或两者膨胀的固态材料。

[0040] 本公开的开关可以由机电继电器和温度控制器, 或具有温度传感器的固态继电器, 具有温度传感器的动力MOSFET或具有温度传感器的大电流开关组成。或者, 连接LoR (-) 和HiR (-) 极柱的开关可以由电池管理系统中具有电路和单元温度传感器的控制器来执行。

[0041] 如本文所使用的, 电阻器片是相对于电池的未改性集电箔具有相似或较低导电率的材料, 但是当在电池操作期间被激活时, 导致电池的内部电阻显著增加。电阻器片优选具有等于0.1至5的数值除以电池的容量 (以安时 (Ah) 为单位) 的电阻 (以欧姆为单位), 例如, 约0.5至2除以电池的容量 (安时)。例如, 用于20Ah电池的电阻器片优选为约0.005欧姆 (0.1除以20) 至约0.25欧姆 (5除以20), 例如, 约0.025欧姆 (0.5除以20) 至约0.1欧姆 (2除以20) 之间。

[0042] 本公开的电阻器片可以是任何足够导电的材料, 当电阻器片暴露于电池电解质并且在可充电电池的电化学电压窗口内是稳定的。这种电阻器片可以由例如石墨、高阶热解石墨 (HOPG)、不锈钢、镍、铬、镍铬合金、铜、铝、钛或其组合制成。

[0043] 在某些实施例中, 本公开的电阻器片优选具有平面的大表面积, 使得其可以与相

邻的电池组件具有良好的热接触。本公开的电阻器片可以具有在约1微米至约150微米之间的厚度,优选范围为约5至约60微米。具有大电阻、高导热性和小热容量的电阻器片对于本公开的某些实施例是有用的。

[0044] 在一方面,本公开的ASLB可以导致在第一温度(T_1)和第二温度(T_2)之间的电池温度范围内的一级内部电阻(R_1)和在 T_1 或 T_2 之外的第二级内部电阻(R_2)。图2A和图2B中示意性地示出了具有两个电阻水平的这种可充电电池的内阻与温度关系的实例。

[0045] 优选地,当低于约 T_1 和/或高于 T_2 , R_2 的值例如以阶梯函数(图2B)突然地改变,或者急剧变化,例如电阻连续但快速的变化(图2A)。例如, T_1 以下约2°C的 R_2 的值至少为 T_1 的 R_1 值的两倍或 T_2 以上约2°C的 R_2 值至少为 T_2 的 R_1 值的两倍。有利地, T_1 以下约2°C的 R_2 的值至少为 T_1 的 R_1 值的两至五倍或 T_2 以上约2°C的 R_2 值至少为 T_2 的 R_1 值的两至五倍。本公开的实施方案包括其中 R_2/R_1 的值在2至500之间并包括两个端点,例如当 R_2 的值在 T_1 以下约2°C下测定且 R_1 在 T_1 测定时, R_2/R_1 的值在2至100或2至50之间并包括两个端点。另外或替代的实施例包括其中 R_2/R_1 的值在2至500之间并包括两个端点,例如当 R_2 的值在 T_2 以上约2°C下测定且 R_1 在 T_2 测定时, R_2/R_1 的值在2至100或2至50之间并包括两个端点。有利地,电池的内阻调节是可逆的,即内阻可以在 T_1 和 T_2 之间从 R_2 切换回 R_1 。

[0046] 电池的内阻调节有利地是可逆的,即当温度在 T_1 和 T_2 之间时,内部电阻可以从 R_2 切换回 R_1 。在本公开的一个方面, T_1 可以在约20–60°C(例如40°C)之间并包括两个端点,并且 T_2 可以在约80–120°C(例如90°C)之间并包括两个端点。在 T_1 和 T_2 之间的最佳工作范围之外,电池的内部电阻跳到较高的电阻水平(R_2)。

[0047] 如本文所使用的,电池的温度可以是电池的内部温度或表面温度。本实施例的ASLB可以被配置成当电池的内部温度低于最佳温度(例如,低于 T_1)时以高内阻水平操作,从而加热电池并提高电池性能。也就是说,当从环境开始的电池温度低于其最佳工作温度时,电池的内阻变高几倍。因此,内部加热变得更加强烈(因为电池的发热量与其内部电阻成比例),这导致电池的快速预热。这样可以在低环境温度下工作时快速提高电池的功率和能量输出。

[0048] 通过内阻调节将电池从环境温度快速升温至最佳工作温度的过程在本文称为激活。在低于 T_1 的温度下,电池最初处于高电阻状态。激活过程可以包括通过将恒定电压设置为例如0.1至1V并且将电流限制设定在1C至10C的范围内的恒定电压恒定电流(CVCC)程序来对电池进行放电。该激活过程导致在电池内产生显著的内部热量,在非常短的时间段内提高电池温度,例如,15秒。

[0049] 当电池温度达到最佳范围时,本公开的ASLB切换到低电阻模式,能够输出高功率和能量。该激活过程通常需要少于30秒,并且消耗小于电池容量的3%。这种高能效的激活以使电池准备好用于高性能是本发明的主要优点。

[0050] 本公开的ASLB还可以被配置为一旦电池的内部温度超过正常工作范围的高端,例如,高于 T_2 ,如高于约85–120°C之间的。超过正常工作范围的温度取决于几个因素,包括电池类型。这种较高的内部温度可能在滥用或故障事件或电池过度充电期间发生。当电池的温度超过 T_2 时,本公开的ASLB可以切换到高内阻模式,从而导致充电电压过高,以便在电池进入热失控过程之前由外部充电系统的早期检测和关闭。

[0051] 在短路情况下,例如,较高的内阻将以较慢和受控的速率释放电池能量,从而减慢

电芯温度升高的速度并防止发生热失控。这种在高温下的高内阻特性赋予了电池固有的安全特征。

[0052] 在本公开的另一方面,当电池达到第三温度(T_3)时,ASLB可以包括第三级内部电阻(R_3),如图2C所示。优选地, R_3 的值突然或者急剧地在 T_3 以上变化,例如,在 T_3 以上约2℃的 R_3 值至少是 T_3 的 R_2 值两倍,至少5、10、20倍或更高。在本公开的一个方面, T_3 是具有在约100℃和约130℃之间的值的温度。这种电池为电池提供双重防御机制,并提高电池在高温下的安全性。

[0053] 图3A示意性地示出了本公开的全固态锂电池的实施例。如图所示,ASLB300包括一个单元(306)。单元可以包括阴极电极、阳极电极和固态电解质(为了说明方便,未示出)。在本实施例中,ASLB具有四个极柱。ASLB包括正极柱(302)和负极柱(304)以及用于电阻器片308的两个极柱(310和312)。尽管图3A中的电池构造被图示为具有单个电阻器片的单个单元,本公开的ASLB可以具有多于一个单元和/或多于一个电阻器片。另外,一个或多个电阻器片可以位于一对单元之间和/或位于每个或一些单元附近的其它位置附近。

[0054] 本公开的另一方面包括具有多个电芯的全固态锂电池系统,每个单元具有正极柱和负极柱。单元可以彼此相邻并且以并联或串联布置或其组合彼此电连接。该系统还包括彼此电连接的多个电阻器片。多个电阻器片可以夹在多个电化学存储单元中的相邻单元之间和/或多个电化学存储单元的一个或多个单元内。该系统还可以包括电连接到多个电化学存储单元并电连接到多个电阻器片的至少一个第一开关。这种开关可以通过以一种状态(低电阻状态)电连接多个电化学存储单元来形成低电阻电路,并且开关可以通过以另一种状态(高电阻状态)经过多个电阻器片电连接多个电化学存储单元来形成高电阻电路。

[0055] 例如,图3B示意性地示出了全固态锂电池系统(301),其具有串联电连接的负极柱(332)、正极柱(330)、开关(320)和多个单元(306a至306i)和电阻器片(308a至308i)。如图所示,第一单元(306a)的正极柱(302a)与正极柱332电连接上。第一单元(306a)的负极柱(304a)与另一个单元(306i)的正极柱(302i)电连接上。每个电池可以包括阴极电极、阳极电极和固态电解质(为了说明方便,未示出)。此外,电池组可以包括任何数量的单元,例如约3至约200个,并且串联连接在第一单元和最后单元之间的任何数量的电阻器片。电阻器片(312a至310i)的极柱也串联电连接。开关320经由电阻器极耳310a和312i与电阻器片(308a至308i)并联电连接。开关320也电连接到负极柱332。

[0056] 图3B的ASLB系统组可以以与图1B所述相同的方式操作。也就是说,ASLB被配置为具有两个电阻电平 R_1 和 R_2 。当电池温度太低以达到最佳操作(例如低于 T_1)时,开关断开(即处于打开状态),并且电池组以高电阻工作。当电池温度达到最佳范围时,例如 T_1 以上,开关导通(即处于闭合状态),电池组以低电阻工作。

[0057] 本公开的另一方面包括一种电池系统,该电池系统包括本公开的ASLB和用于操作ASLB的电阻器片的第二辅助电池。图4示出了这种电池系统的实施例。在本实施例中,电池系统包括辅助电池(440)和用于将电池电连接到本公开的ASLB的电阻器片的开关(420)。在该实施例中,ASLB包括与图3B所述的部件,以便于参考。如图所示。如图4所示,系统包括负极柱(432)、正极柱(430)、开关(420)以及本公开的ASLB的实施例的部件,例如多个单元(306a至306i)和电阻器片(308a至308i)和开关320。

[0058] 本公开的电池系统允许当温度太低以至于ASLB无法对其自身供电时电阻器片的

操作。例如,当ASLB的环境温度太低而无法输出合适的电力时,辅助电池具有更好的低温性能,例如具有液态电解质的锂离子电池,可用于对电阻器片以及ASLB进行供电和加热。

[0059] 例如,当ASLB温度低于低至ASLB无法通过内阻调节(T_0) (其中 $T_0 < T_1$) 对其自身供电的温度时,ASLB电池设置为开路,例如,开关320设置为开路。与辅助电池440串联连接的开关420通过控制器导通。以这种方式,ASLB内部的电阻器片连接到可在 T_0 以下操作的第二辅助电池,并加热ASLB。一旦ASLB温度达到 T_0 ,则开关2闭合,ASLB本身的内阻调节如上所述充分发挥作用。

[0060] 本公开的另一种配置包括具有多个单元和多个电阻器片的ASLB系统。多个电化学存储单元可以分成子组,并且每个单元子组可以在不同时间处于高或低电阻状态,即级联激活。例如,多个电化学存储单元可以被布置在多于一个的单元子组(即,在一个单元组或模组中),其中每个单元子组具有一个或多个电阻器片,并且每个单元子组具有一个或多个开关,其可以引导电流通过一个或多个电阻器片以形成高电阻状态,或者可以引导电流绕过一个或多个电阻器片以形成低电阻状态。利用这种布置,可以为每个单元子组确定温度,并且每个单元子组中的一个或多个开关可以在高电阻状态或低电阻状态中基于特定单元子组的温度来操作。在每个单元子组可以在不同的时间处于高电阻状态或低电阻状态,即级联激活下进行,而不是几乎在同一时间操作所有的组。模组的级联激活可以与辅助电池组合使用,并且可以对单元进行放电或充电。

[0061] 图5示意性地示出了具有多个单元和多个电阻器片的ASLB系统的实施例。单元可以分成几个单元子组,也可以称为单元的模组或组。在该实施例中,单元被分成子组A、B,直至子组I。子组A包括可串联电连接的多个电池(由506a表示)和可串联电连接的多个电阻器片(由508a表示)和至少一个开关(520a),其可以通过电连接多个单元来绕过电阻器片(低电阻状态)形成低电阻电路,并且可以通过多个电阻器片(高电阻状态)电连接多个单元而形成高电阻电路。子组B还包括多个单元(506b)、多个电阻器片(508b)和至少一个开关(520b)。图5的ASLB系统可以包括单元和电阻器片的附加子组,直到最后一个子组为子组I,其中还包括多个单元(506i)、多个电阻器片(508i)和至少一个开关(520i)。

[0062] 第一子组(子组A)的负极柱(504b)电连接到负极柱(532),用于将电池连接到负载并且最后一个子组(子组I)的正极柱(502i)电连接到用于将电池连接到负载的正极柱(530)。通过将正极柱从一个子组电连接到另一个子组的负极柱(即,电连接极柱502a至504b等),每个子组串联电连接。

[0063] 图5的每个子组可以如图3B所示布置。也就是说,图5中的每个子组可以具有多个单元和电阻器片以及开关,其中每个单元具有串联电连接的正极和负极,并且每个单元子组具有串联连接在第一单元和最后单元之间的一个或多个电阻器片。每个单元可以包括阴极电极、阳极电极和固态电解质。每个子组可以包括任何数量的单元,例如约3至约200个,并且串联连接在第一单元和最后单元之间的任何数量的电阻器片。

[0064] 图5的ASLB系统可以操作,使得所有的单元子组同时处于高电阻状态或低电阻状态,或者不同的子组可以在不同时间在高电阻状态下被激活。例如,当其他子组中的开关设置为闭合状态(低电阻状态)时,可以通过将其开关设置为闭合(即处于打开状态)(高电阻状态)来激活一个单元子组。在这些情况下,激活的子组的电流和来自未激活的子组的电流为激活的子组的一个或多个电阻器片供电以升高其温度。然后可以激活其他子组。关于图5

所示,可以通过仅激活一个模组来实现级联激活,例如子组A,其可以通过将开关520a转到打开状态并将开关520b和520i转到闭合状态来完成。这样,只有子组A中的电阻器片被加热,因此子组A被激活。该实施例的ASLB系统还可以包括用于在低温下为电阻器片供电的辅助电池。

[0065] 本公开的电池结构可以应用于各种阴极材料、阳极材料和固态电解质材料。这种电池可用于运输、航空航天、军事和固定储能应用。

实例

[0066] 以下实施例旨在进一步说明本发明的某些优选实施方案,并且本质上不是限制性的。本领域技术人员将认识到或能够使用不超过常规实验来确定本文所述的具体物质和程序的许多等同形式。

[0067] 针对性能设计了三个可变内阻的22Ah的ASLB。电池的性能是由为固体电解质电池定制的AuToLion软件计算的。(AuToLion软件可从EC POWER,LLC(341N Science Park Rd, State College,PA 16803)获得)。每个ASLB可以包括软包单元壳体和其中叠片的电极-电解质组件。电极-电解质组件被设计为:多个正极元件,每个正极元件均包含铝集电器和涂覆在集电器两侧的正电极;多个负极元件,每个负极元件均包括两面涂覆的铜集电器和负极;以及分离相邻的正极元件和负极元件的电解质材料。

[0068] 在所有正极的设计配方中选择了富镍NCM材料(220mAh/g)。对于该设计,选择了80/6/14(wt%)NCM/碳/固态电解质的组分。选择锂粉(LiP)制成所有负极。选择40/10/50(wt%)LiP/碳/固态电解质的组分进行设计。选择固态电解质薄膜(5 μ m)作为复合正极和负极之间的隔膜,正负极厚度分别为约83 μ m和38 μ m。

[0069] 对三种固态电解质进行了研究。这些电解质的组成选择为:(a) 18:1的固态聚合物电解质、聚(环氧乙烷):双-(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺(PEO:LITFSI);(b) 无机石榴石型固态电解质,Li₆La₂BaTa₂O₁₂;(c) 单离子导体,阴离子嵌段共聚物电解质(A-BCE),即P(STFSiLi)-PEO-P(STFSiLi),具有17重量%的P(STFSiLi)。用这些电解质中的每一种设计的ASLB分别标记为ASLB(a)、ASLB(b)和ASLB(c)。

[0070] 选择ASLB的负极集电器(电极-电解质组件中间的一个)中的一个以具有这样一种结构,其中电阻器片被一对单面涂覆的铜箔(未涂覆的箔表面与电阻器片接触)夹层。所选择的电阻器片是通过其表面上的电绝缘涂层的镍箔,用于防腐蚀。镍箔的厚度在20 μ m和50 μ m之间,并被设计成特定的蛇形形状以提供所需的电阻。ASLB(a)和ASLB(b)包括具有27m Ω 电阻的电阻器片,ASLB(c)包括具有14m Ω 电阻的电阻器片。每个电阻器片具有两个极耳,其中一个极耳电连接到负极集电器的极耳,而另一个形成ASLB的HiR(-)极柱。

[0071] LoR(-)和HiR(-)极柱之间的开关由一个由控制器驱动的机电继电器执行,该控制器测量电池表面温度。继电器设置为在T₁温度下切换。对于所有三个ASLB,环境温度为25 $^{\circ}$ C,对于ASLB(a)和ASLB(b),T₁设置为50 $^{\circ}$ C,而对于ASLB(c),T₀设置为55 $^{\circ}$ C,T₁设置为80 $^{\circ}$ C。这是因为固态电解质(c)在低于55 $^{\circ}$ C下几乎不提供任何导电率。

[0072] 使用上述三种类型的固态电解质但没有电阻器片(即,常规ASLB)的三个控制电池也被设计用于比较。控制电池的重量是大约180g,内置电阻器片的可变内阻ASLB的重量约为185g。两者占据同一体积的约0.093L。

[0073] 欧姆调制ASLB(a)和基准电池从25 $^{\circ}$ C模拟的一小时放电曲线如图6所示。在本公开

的ASLB(a)的情况下,电池放电始于高电阻极柱在0.4V下保持20秒的短暂的激活时段。激活期间的电流从约2C变化到4.5C。在此期间,嵌入电池内的电阻器片快速加热,并迅速加热电池内部。当电池表面温度达到约50℃时,电池切换到低内阻,激活完成,然后电池经历1C(22A)放电,直到达到截止电压(2.8V)。ASLB(a)的放电曲线与基准电池的放电曲线相反,显示出更好的电压、容量和能量输出。尽管在激活期间消耗了1.7%的电池容量,ASLB(a)能够提供几乎全部容量(22Ah),而基准电池只有4.5Ah的可放电容量,也就是放电容量增加了四倍。可以在高电压NCM阴极中加入表面涂层或添加剂,以改善其与基于PEO的电解质的相互稳定性。

[0074] 进行ASLB(b)和ASLB(c)及各自的基准电池的类似1C放电过程。本公开的所有ASLB能够在20秒内激活,电池容量消耗小于2%。ASLB(a)、ASLB(b)、ASLB(c)及其相应的基准电池的1小时放电能量、重量和体积能量密度如表1所示。

表1:

基准电池和可变内阻ASLB的可放电能量比较

	放电能量(Wh)	比能量 (Wh/kg)	能量密度 (Wh/L)
基 准 (a)			
25° C	11.8	64	127
ASLB(a)			
25° C	74.5	403	801
基 准 (b)			
25° C	16.7	90	179
ASLB(b)			
25° C	68.6	371	738
基 准 (c)			
55° C	3.5	19	38
ASLB(c)			
55° C	45.6	246	490

[0075] 如表1所示,ASLB(a)和ASLB(b)可以从室温开始提供约400Wh/kg比能量和800Wh/L能量密度,与基准电池相比,其提高了530%和312%。ASLB(c)的改善更为显著,从19Wh/kg至246Wh/kg(即大于12倍的改善)。

[0076] 在本公开中仅示出并描述了本发明的优选实施例及其多功能性的实例。应当理解,本发明能够在各种其他组合和环境使用,并且能够在本文所表达的本发明构思的范围内进行改变或修改。因此,例如,本领域技术人员将认识到或能够使用不超过常规实验来确定本文所述的具体物质、程序和布置的许多等同形式。这种等同物被认为在本发明的范围内,并且由所附权利要求书覆盖。

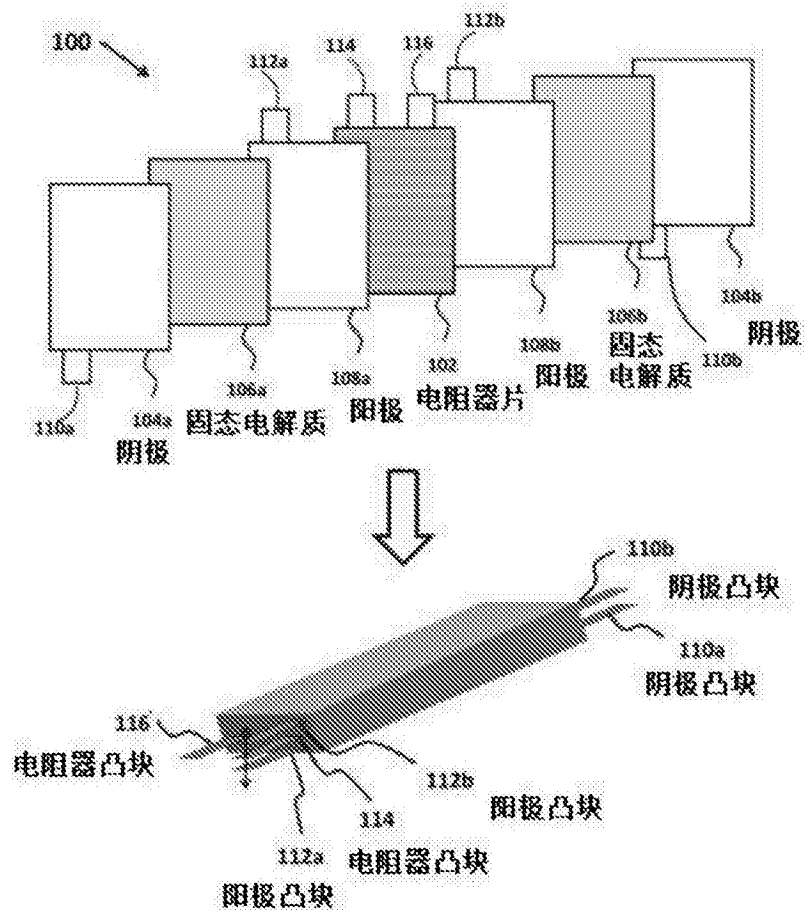


图1A

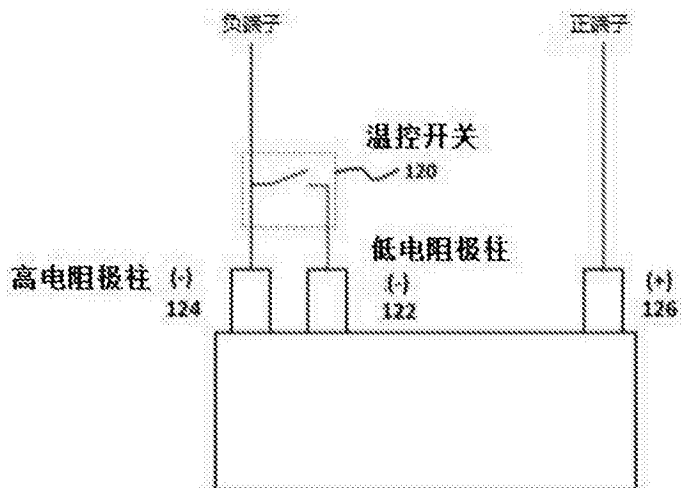


图1B

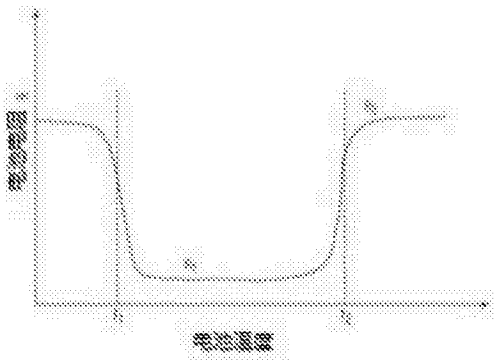


图2A

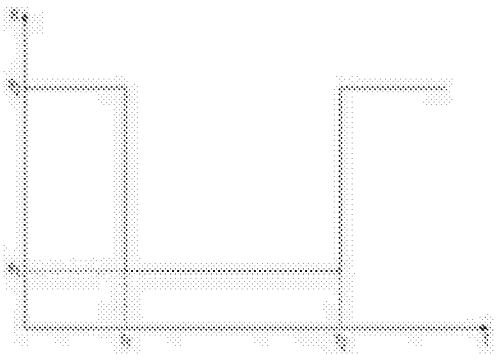


图2B

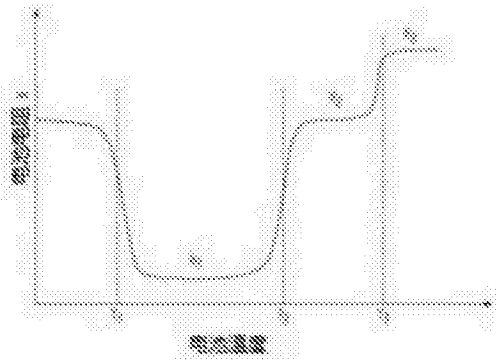


图2C

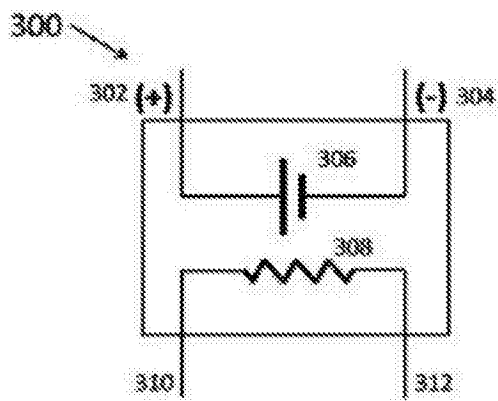


图3A

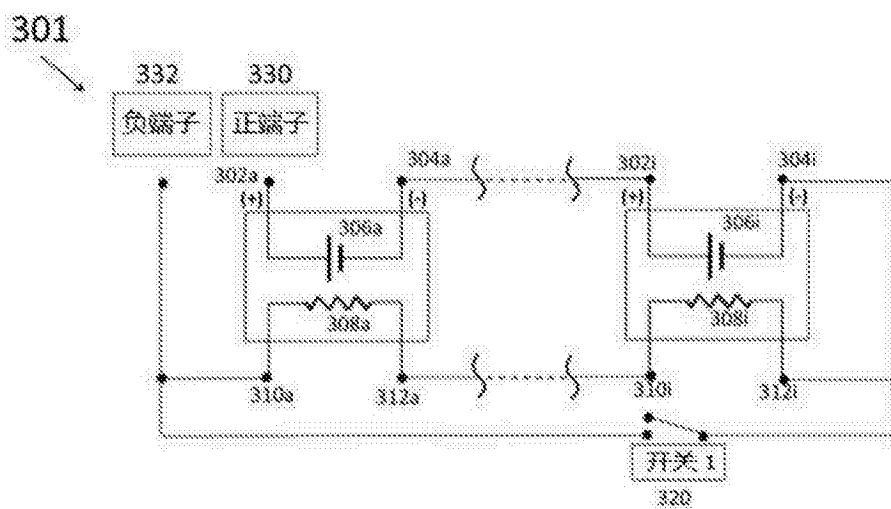


图3B

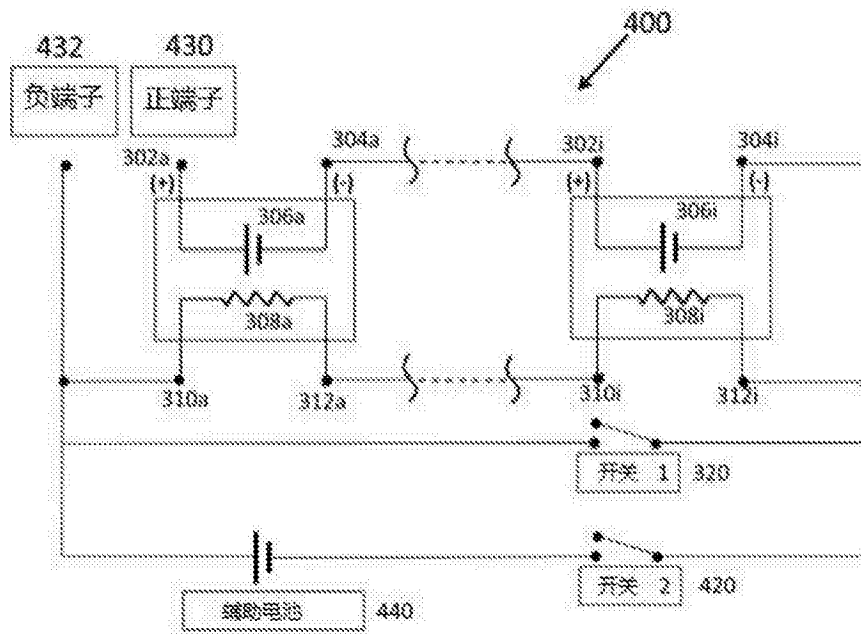


图4

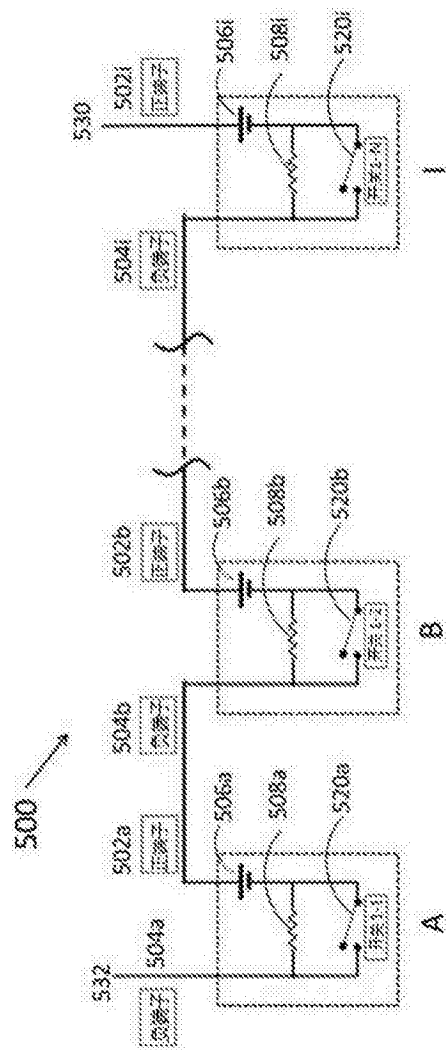


图5

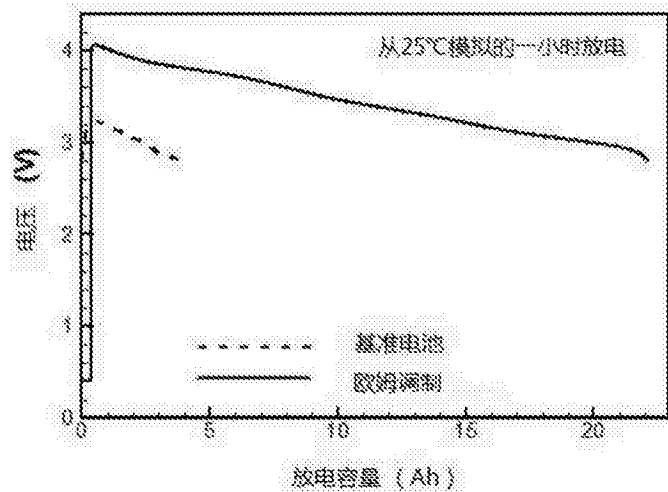


图6