



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111149246 B

(45) 授权公告日 2023.08.11

(21) 申请号 201880054263.7

(22) 申请日 2018.08.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111149246 A

(43) 申请公布日 2020.05.12

(30) 优先权数据
102017214817.9 2017.08.24 DE
102018201984.3 2018.02.08 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/072703 2018.08.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/038348 DE 2019.02.28

(73) 专利权人 弗劳恩霍夫应用研究促进协会
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 I·巴登哈根 M·索托
J·施文策尔 K·科什克
M·布塞

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 郭毅

(51) Int.Cl.
H01M 10/0525 (2006.01)
H01M 10/056 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101719427 A, 2010.06.02
CN 106128763 A, 2016.11.16
JP 2002352853 A, 2002.12.06
US 2016028075 A1, 2016.01.28
CN 106099178 A, 2016.11.09
JP W02012133581 A1, 2014.07.28
US 2011096466 A1, 2011.04.28
CN 103390506 A, 2013.11.13
JP 2005044538 A, 2005.02.17
CN 101859649 A, 2010.10.13
JP S51115692 A, 1976.10.12
WO 2015043564 A1, 2015.04.02

审查员 刘玲

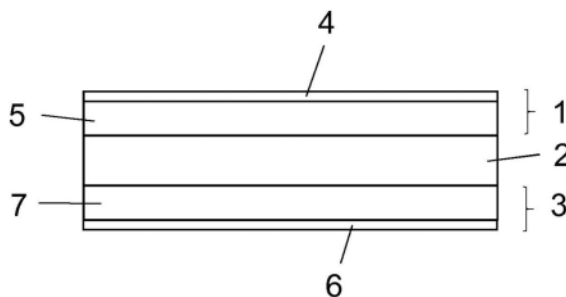
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

基于由2-蒽酮或2-金刚烷酮组成的离子导电的基质的固体电池

(57) 摘要

本发明涉及一种固体电池,特别是锂离子固体电池,由一个或多个电池单元组成,其具有离子导电的固体基质(2)作为固体电解质,所述固体基质设置在两个电极(1,3)之间。所提出的固体电池的特征在于,所述固体基质(2)由2-蒽酮或2-金刚烷酮或由两者与一种或多种另外物质的混合物形成。通过应用2-蒽酮或2-金刚烷酮,固体电解质在宽的温度范围中是机械稳定的且具有好的离子导电率。



1. 一种固体电池,所述固体电池由一个或多个电池单元组成,所述一个或多个电池单元具有离子导电的固体基质用于形成固体电解质(2),所述固体基质布置在两个电极(1,3)之间,其特征在于,所述固体基质由2-萘酮或2-金刚烷酮或由2-萘酮或2-金刚烷酮与一种或多种另外的物质的混合物形成,所述另外的物质包括金属盐,及所述另外的物质与2-萘酮或2-金刚烷酮或与由2-萘酮和2-金刚烷酮的混合物不形成熔合物。

2. 根据权利要求1所述的固体电池,其特征在于,所述电极(1,3)中的至少一个是至少由活性材料、2-萘酮和集流器(4,6)组成的复合电极。

3. 根据权利要求1或2所述的固体电池,其特征在于,所述两个电极(1,3)是包含所述2-萘酮的复合电极。

4. 根据权利要求2所述的固体电池,其特征在于,在一个或多个所述复合电极中包含10vol.%与20vol.%之间的份额的2-萘酮。

5. 根据权利要求1所述的固体电池,其特征在于,所述电极(1,3)中的至少一个是至少由活性材料、2-金刚烷酮和集流器(4,6)组成的复合电极。

6. 根据权利要求1或5中任一项所述的固体电池,其特征在于,所述两个电极(1,3)是包含2-金刚烷酮的复合电极。

7. 根据权利要求5所述的固体电池,其特征在于,在一个或多个所述复合电极中包含10vol.%与20vol.%之间的份额的2-金刚烷酮。

8. 根据权利要求2或5所述的固体电池,其特征在于,一个或多个所述复合电极具有用于改善导电率的添加物。

9. 根据权利要求1所述的固体电池,其特征在于,所述固体电池是锂离子固体电池。

10. 一种2-萘酮或2-金刚烷酮的应用,其用作固体基质以形成固体电池的固体电解质,其中,所述固体基质由2-萘酮或2-金刚烷酮或由2-萘酮或2-金刚烷酮与一种或多种另外的物质的混合物形成,所述另外的物质包括金属盐,及所述另外的物质与2-萘酮或2-金刚烷酮或与由2-萘酮和2-金刚烷酮的混合物不形成熔合物。

基于由2-苄酮或2-金刚烷酮组成的离子导电的基质的固体 电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体电池、特别是锂离子固体电池，其由一个或多个电池单元组成，其具有离子导电（ionenleitfähig）的固体基质（Festkörpermatrix）用于形成固体电解质，该固体基质布置在两个电极之间。

背景技术

[0002] 可再充电的固体锂离子电池视为最新一代的蓄能器。该可再充电的固体锂离子电池相比于具有液态或凝胶状的电解质的商业上的锂离子电池关于其安全性、能量密度和长期稳定性方面具有优点。对于固体锂离子电池的研发决定性的，除了适合的用于制造电池的工艺技术的研发之外还有提供适合的具有高的锂离子导电率和尽可能大的可用的电压窗口的固体电解质。固体电解质是固体的锂导体且在结构上以非常不同的形式出现。作为材料，固体电解质一般作为聚合物或带有结晶结构或无定形结构的陶瓷存在且同时用作在电极之间固体的分离器。因为固体电解质是不易燃的，所以固体电池的特征在于提高的固有运行安全性。不利的是在固体电解质中的小的离子可运动性，其对于固体电池的研发是基本的要求。对于固体电解质所使用的固体基质应在宽的温度范围上具有可接受的离子导电率且保留足够的机械稳定性。

[0003] 作为基于聚合物的固体电解质，迄今考虑不同系统。聚环氧乙烷（PEO）是用于在锂离子电池中作为聚合物电解质的最好的研究的聚合物。聚环氧乙烷具有一些特征，这些特征使得对于用作传导锂离子的聚合物电解质令人感兴趣，特别是络合锂盐的能力，特别是在无定形状态下相对高的锂离子导电率和在熔点范围以下良好的形状稳定性。自然不利的是，在熔点范围以上形状稳定性的损失和在室温下基于结晶趋势的小的离子导电率。为了避免这些缺点，遵循不同的方案。如此例如通过与其他聚合物的混合（英语Blending）、通过共聚合作用、通过交联或通过利用固体添加剂（例如纳米颗粒）提高在提高的温度下的形状稳定性。此外将尝试：在低温下通过降低玻璃临界温度提高导电率，例如通过塑化剂、共聚合作用或通过引入填充剂。

[0004] 也研究塑性晶体用作固体电池中的固体电解质。塑性晶体是由分子组成的晶体化合物。术语“塑性”涉及与典型的晶体固体不同的机械变形能力，因为其获得经常蜡状的压痕（Eindruck）。基于塑性晶体的电解质的特征在于高的热稳定性和良好的离子导电率。在此，在科学文献中尤其描述二元腈（Dinitrile）的类型。通过极化的氮-碳化合物可以使锂离子良好地稳定，由此能实现高的导电盐浓度。但是相互作用不是如此强，使得在其迁移率的方面太强烈地限制锂离子。因此考虑聚合物和丁二腈（SN）的大量组合。材料具有附加的固体-固体阶段过渡，其中，在分子晶格中获得旋转自由度。该特征能够实现：对于固体使盐溶解且在导电盐的情况下也将这些导电盐解离。特别是最后一点对于获得高的离子导电率是决定性的且仅仅基于SN的高介电常数而实现。这基于端部的腈基的高偶极矩。具有SN的小的机械强度和相对低的熔点温度，该SN即使高的离子导电率但是在纯形状上不适合作为用

于固体电池的电解质。

发明内容

[0005] 本发明的任务在于,提供带有作为固体电解质的固体基质的固体电池、特别是锂离子固体电池,其中,固体基质在大的温度范围上是机械稳定的且同时能够实现对于固体电池的运行足够的离子导电率。

[0006] 该任务利用根据权利要求1的固体电池解决。固体电池的有利的设计方案是从属权利要求的内容或可以由如下说明以及实施例得知。

[0007] 所提出的固体电池以已知的方式由一个或多个电池单元组成,其具有离子导电的固体基质用于形成固体电解质,该固体基质嵌入或布置在两个电极之间,所述电极具有相应的活性材料。所提出的固体电池的特征在于,固体基质或者由2-茛酮($C_{10}H_{16}O$)或由2-金刚烷酮($C_{10}H_{14}O$)或由2-茛酮或2-金刚烷酮与一种或多种另外的物质(与所述物质不形成熔合物)的混合物形成。这些另外的物质可以是例如导电盐、填料或其他添加剂,然而不是另外的塑性晶体,例如SN。

[0008] 对于固体基质所选择的2-茛酮和2-金刚烷酮是塑性晶体,其相比于上述SN具有更好的热机械特征。2-茛酮自然存在且可以大规模制造。2-金刚烷酮可以从金刚烷获得,金刚烷包含在石油中。随着 $179^{\circ}C$ (2-茛酮)和 $270^{\circ}C$ (2-金刚烷酮)的熔点,两种化合物相比于SN提供热方面稳定得多的系统。偶极矩在两种化合物中由酮基产生且对于2-茛酮大约是如在SN的情况下3.1倍大,而对于2-金刚烷酮大约是如在SN的情况下3.4倍大。相应地,导体盐解离在两种化合物中是可能的,并且因此离子导电的混合物的形成同样可能。蜡状(塑性)特性附加地能够实现各种成型方法,例如压制(Pressen)、辊压(Walzen)等,其能够实现制造紧密的自支撑(freistehend)的电解质或电极(阴极、阳极)。

[0009] 在一个优选的设计方案中,因此固体电池的电极中的至少一个、优选两个电极构造为由活性材料、2-茛酮或2-金刚烷酮和集流器或导流器(Stromableiter)以及必要时另外的组成部分组成的复合电极。这些组成部分可以是用于改善导电率的添加物,例如导电炭黑或粘合剂。在此,复合电极可以由与现有技术的相应电池相同的组成部分组成,其中,仅仅还混合2-茛酮和导电盐或2-金刚烷酮和导电盐,从而其(2-茛酮或2-金刚烷酮)在完成的电极中以如下体积份额存在:该体积份额位于在5%与25%之间、特别优选地在10%与20%之间的范围中。电极通过机械加工、例如通过辊压或压制进一步被压实(kompaktieren),以便除去电极的不期望的多孔性。通过2-茛酮或2-金刚烷酮的成分及其塑性特征能实现完全的压实,从而所完成的电极不再具有多孔性。

[0010] 固体电池可以在最简单的情况下由仅仅一个电池单元形成。然而,通常固体电池以已知的方式具有多个电池单元,其相互堆叠且彼此并联或串联地电连接。在此,所提出的固体电池与现有技术的已知的固体电池没有区别。

[0011] 通过应用相比于迄今用作固体电解质已知的材料具有改善的热机械特征的塑性晶体可以制造如下固体电池,特别是固体锂离子电池,其在 $-20^{\circ}C$ 至 $60^{\circ}C$ 的对于电池应用相关的温度范围内是稳定(固体)的。附加地,该固体电池在该温度范围中可以良好地离子导电。例如基于PEO的固体电池在该温度范围中具有差得多的离子导电率,且因此必须在高温下运行,这降低电池的效率以及电池的固有安全性,该问题在使用2-茛酮或2-金刚烷酮作

为固体基质的情况下不出现。另一重要优点在于,对于所提出的具有2-蒾酮或2-金刚烷酮而不是陶瓷和聚合物作为固体基质的固体电池的制造可能性。特别是制造紧密的具有高的活性材料成分的电极——这对于获得高的能量密度是必要的——是大的挑战。2-蒾酮或2-金刚烷酮的塑性可变形性能够实现:在这些电极的制造时或通过其进一步处理(例如通过辊压)避免电极中的多孔性。

[0012] 由2-蒾酮或2-金刚烷酮与金属盐、特别是锂盐的混合可以制造用于固体电池或固体锂离子电池的不同成分。由活性材料、导电炭黑、粘合剂以及能导电的2-蒾酮或2-金刚烷酮组成的复合电极可以通过经典的粉浆法(Slurry-Verfahren)制造。基于塑性结晶,这些复合电极可以通过随后的压延在没有多孔性的情况下实现。总体上,2-蒾酮和2-金刚烷酮能够在室温下制造有功能能力的固体电池,其可以利用经典生产线实现。

附图说明

[0013] 以下根据一个实施例结合附图再次进一步阐明所提出的固体电池。附图示出:

[0014] 图1示出所提出的固体电池的电池单元的结构示意图;

[0015] 图2示出测量由2-蒾酮和2-金刚烷酮与锂盐(LiTFSI、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂)组成的混合物的动态的差式量热法(Differenzkalorimetrie);

[0016] 图3示出根据温度来测量由2-蒾酮和2-金刚烷酮与锂盐(LiTFSI、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂)组成的混合物的离子导电率。

具体实施方式

[0017] 图1在此极其示意地示出所提出的固体电池的电池单元的示例性结构。电池单元在此以已知方式由阴极1和阳极3构成,在其间嵌入有固体电解质2。在这里的固体电池中,固体电解质2由2-蒾酮或2-金刚烷酮构成的固体基质组成,在其中嵌入有锂盐(例如LiTFSI、LiBETI、LiAsF₆、LiBF₄、LiFSI、LiTfO、LiClO₄、LiPF₆或LiBOB)。为了制造,将2-蒾酮或2-金刚烷酮与锂盐在溶剂(例如丙酮或四氢呋喃(THF))中悬浮和混合,其中,紧接着又除去后者。

[0018] 阳极3例如可以作为复合电极由层7——该层由阳极活性材料例如石墨或LT0、碳和聚合粘合剂构成,优选地为其混合2-蒾酮或2-金刚烷酮和导电盐——以及由铜制成的集流器6形成。阴极1例如可以通过由活性材料(例如LFP、LCO、LMO、NMC或NCA)和碳组成的层——优选地同样为其混合2-蒾酮或2-金刚烷酮与导电盐——以及由铝制成的集流器4形成。

[0019] 在下文中描述所提出的固体电池的两个示例性成分。

[0020] 示例1:

[0021] 为了制造复合阴极,在丙酮中制造由83.0wt%的LiFePO₄、6.0wt%的碳(Super C65)、6.0wt%的粘合剂(PVDF)、4.5wt%的2-蒾酮和1.5wt%的LiTFSI制成的膏(Paste),将其涂覆到铝箔上,烘干且压延。用于复合电极的膏由丙酮中的82.0wt%的石墨、6.0wt%的碳(Super C65)、6.0wt%的粘合剂(PVDF)、4.5wt%的2-蒾酮和1.5wt%的LiTFSI组成。将该膏涂覆到铜箔上且同样进行烘干和压延。电解质通过单轴的压制制造。为此,将75wt%的2-蒾酮与25wt%的LiTFSI在丙酮中混合、烘干且压制成100μm的厚度。

[0022] 示例2:

[0023] 为了制造复合阴极,在THF中制造由83.0wt%的 LiFePO_4 、6.0wt%的碳(Super C65)、6.0wt%的粘合剂(PTFE)、4.5wt%的2-金刚烷酮和1.5wt%的LiTFSI制成的膏,将其涂覆到铝箔上,烘干且压延。用于复合阳极的膏由THF中的82.0wt%的石墨、6.0wt%的碳(Super C65)、6.0wt%的粘合剂(PTFE)、4.5wt%的2-茛酮和1.5wt%的LiTFSI组成。将该膏涂覆到铜箔上且同样进行烘干和压延。电解质通过单轴的压制制造。为此,将75wt%的2-茛酮与25wt%的LiTFSI在THF中混合、烘干且压制成100 μm 的厚度。

[0024] 图2和3对于由2-茛酮和2-金刚烷酮与LiTFSI的混合物分别示出测量动态差式量热法(图2)和根据温度测量离子导电率(图3)。由这些测量显然的是,两个混合物在对于电池应用相关的-20 $^{\circ}\text{C}$ 至60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围中是热稳定的并且具有良好的离子导电率。

[0025] 附图标记列表:

[0026] 1 阴极

[0027] 2 固体电解质

[0028] 3 阳极

[0029] 4 阴极的集流器

[0030] 5 阴极的复合层

[0031] 6 阳极的集流器

[0032] 7 阳极的复合层

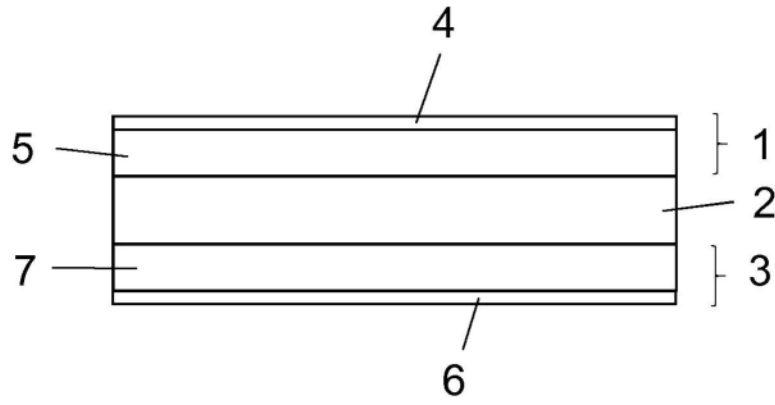


图1

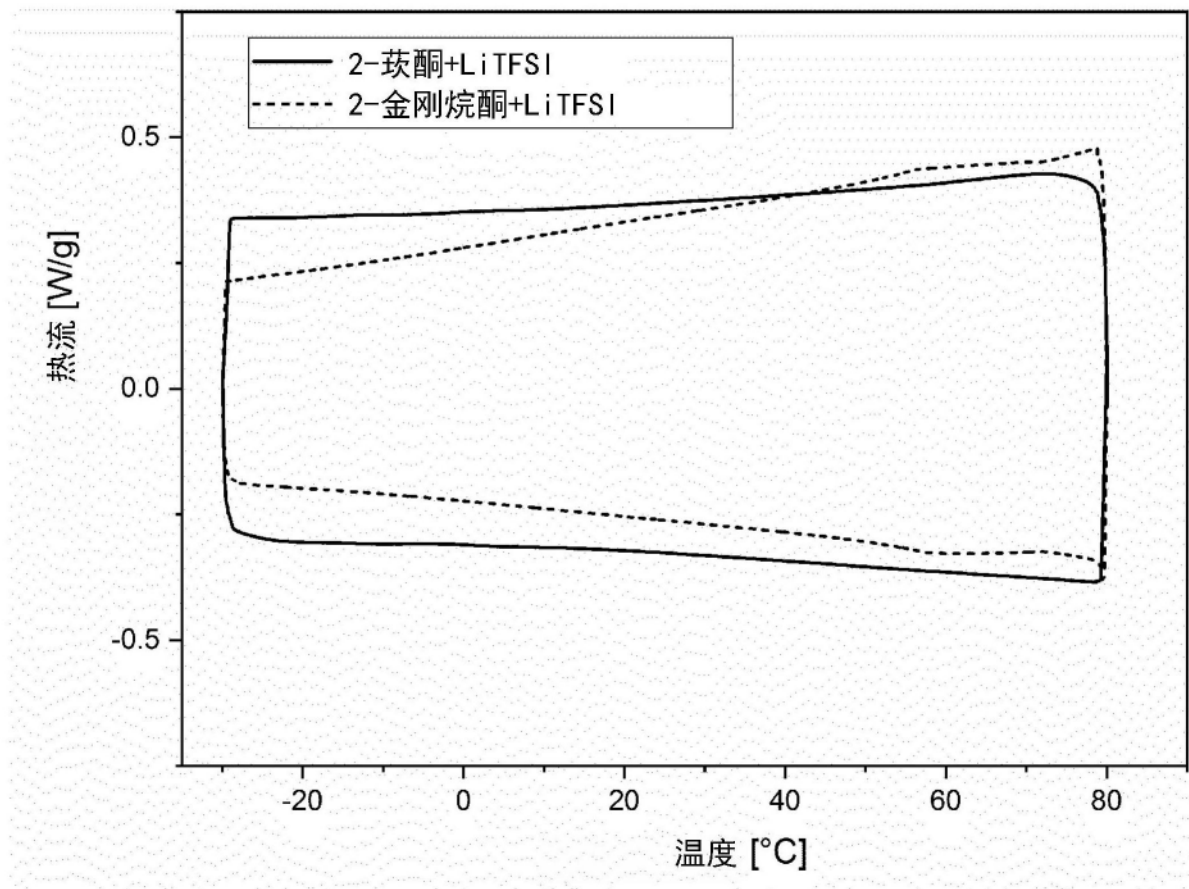


图2

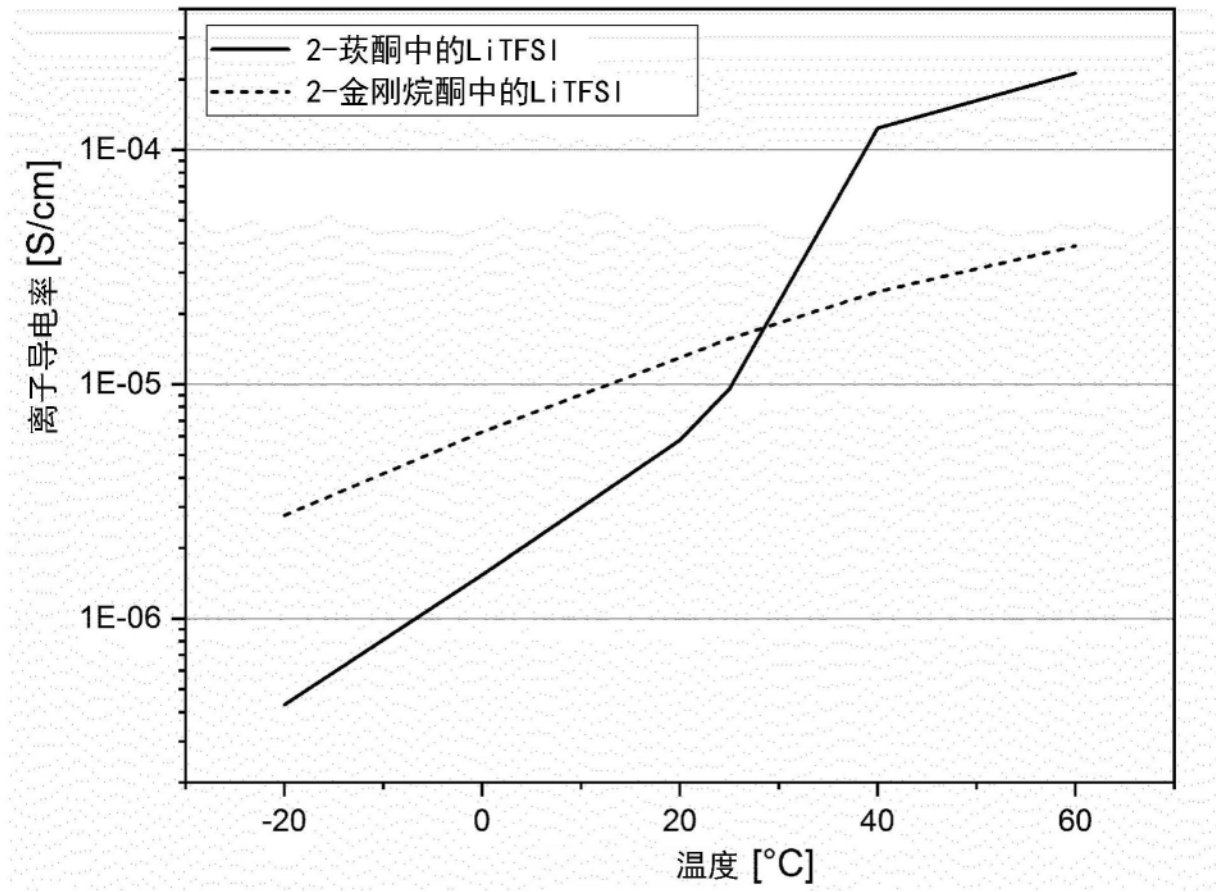


图3