



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110352517 B

(45) 授权公告日 2022.06.17

(21) 申请号 201880012717.4
 (22) 申请日 2018.02.08
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110352517 A
 (43) 申请公布日 2019.10.18
 (30) 优先权数据
 17157642.4 2017.02.23 EP
 17170165.9 2017.05.09 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.08.19
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2018/053204 2018.02.08
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/153683 DE 2018.08.30
 (73) 专利权人 伊诺里斯资产股份公司
 地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 C·沃法斯 L·津克
 C·皮艾斯索拉
 (74) 专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理
 事务所(普通合伙) 11447
 专利代理师 桑传标
 (51) Int.Cl.
 H01M 4/485 (2006.01)
 H01M 4/58 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2006.01)
 H01M 10/0563 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 102299286 A, 2011.12.28
 CN 105723546 A, 2016.06.29
 CN 106450156 A, 2017.02.22
 审查员 郭甜

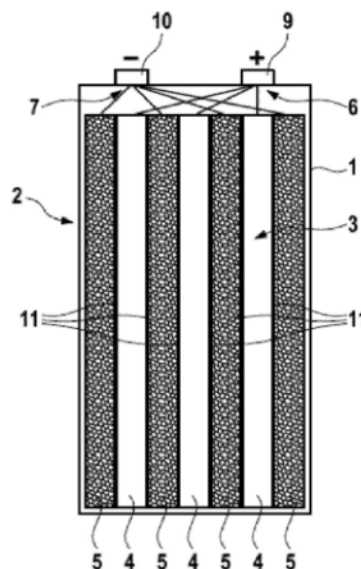
权利要求书5页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

具有隔膜的可充电电池单元

(57) 摘要

本公开涉及一种可充电电池单元(2),具有正极(4)、负极(5)、含有导电盐的电解质,以及置于正极(4)和负极(5)之间的隔膜。所述负极(5)和正极(4)均为嵌入型电极。所述电解质基于SO₂。隔膜(11)包括隔膜层(15,16),所述隔膜层是有机聚合物隔膜层。相对于每单位面积的嵌入型正极的活性物质的负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度小于0.25mm³/mg。



1. 一种可充电电池单元,包括正极(4)、负极(5)、含有导电盐的电解质以及置于所述正极(4)和所述负极(5)之间的隔膜(11),其中

-所述负极(5)为嵌入型电极,

-所述正极(4)为嵌入型电极,并且

-所述电解质是基于 SO_2 ,并且

-所述隔膜(11)包括隔膜层(15,16),所述隔膜层为有机聚合物隔膜层,并且

-所述有机聚合物隔膜层具有表面能并且所述电解质具有表面能,其中所述有机聚合物隔膜层的表面能大于或等于所述电解质的表面能,并且

-基于嵌入型正极的活性物质的单位面积负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于 $0.25\text{mm}^3/\text{mg}$ 。

2. 根据权利要求1所述的电池单元,其特征在于,基于嵌入型正极的活性物质的单位面积负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于 $0.20\text{mm}^3/\text{mg}$ 。

3. 根据权利要求2所述的电池单元,其特征在于,基于嵌入型正极的活性物质的单位面积负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于 $0.15\text{mm}^3/\text{mg}$ 。

4. 根据权利要求3所述的电池单元,其特征在于,基于嵌入型正极的活性物质的单位面积负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于 $0.10\text{mm}^3/\text{mg}$ 。

5. 根据权利要求4所述的电池单元,其特征在于,基于嵌入型正极的活性物质的单位面积负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于 $0.05\text{mm}^3/\text{mg}$ 。

6. 根据权利要求1所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

7. 根据权利要求6所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

8. 根据权利要求7所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $60\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

9. 根据权利要求8所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $80\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

10. 根据权利要求9所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

11. 根据权利要求10所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $120\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

12. 根据权利要求11所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极基于该正极面积的活性材料的负载的量为至少 $140\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

13. 根据权利要求1所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多 0.2mm 。

14. 根据权利要求1所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多 0.15mm 。

15. 根据权利要求14所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多 0.1mm 。

16. 根据权利要求15所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至

多0.09mm。

17. 根据权利要求16所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.08mm。

18. 根据权利要求17所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.07mm。

19. 根据权利要求18所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.06mm。

20. 根据权利要求19所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.05mm。

21. 根据权利要求20所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.04mm。

22. 根据权利要求21所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.03mm。

23. 根据权利要求22所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的厚度为至多0.02mm。

24. 根据权利要求1所述的电池单元,其特征在于,所述正极(4)的厚度为至少0.25mm。

25. 根据权利要求24所述的电池单元,其特征在于,所述正极(4)的厚度为至少0.3mm。

26. 根据权利要求25所述的电池单元,其特征在于,所述正极(4)的厚度为至少0.4mm。

27. 根据权利要求26所述的电池单元,其特征在于,所述正极(4)的厚度为至少0.5mm。

28. 根据权利要求27所述的电池单元,其特征在于,所述正极(4)的厚度为至少0.6mm。

29. 根据权利要求1所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层由聚烯烃、部分卤素取代至完全卤素取代的聚烯烃、聚酯、聚酰胺或聚砜制成。

30. 根据权利要求29所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层由聚烯烃制成。

31. 根据权利要求30所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层由聚丙烯制成。

32. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的表面能比所述电解质的表面能大至少5mN/m。

33. 根据权利要求32所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的表面能比所述电解质的表面能大至少10mN/m。

34. 根据权利要求33所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的表面能比所述电解质的表面能大至少15mN/m。

35. 根据权利要求34所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层的表面能比所述电解质的表面能大至少20mN/m。

36. 根据权利要求32所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层含有功能分子,所述功能分子影响所述有机聚合物隔膜层的表面能,以协调所述有机聚合物隔膜层和所述电解质的表面层的表面能。

37. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层不含任何氟化合物。

38. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物隔膜层为有机聚合物膜,其中,所述隔膜(11)包括除所述有机聚合物膜之外的至少一个其他层,其中

- 所述有机聚合物膜具有第一表面和第二表面,
- 所述其他层具有第一层表面和第二层表面,
- 所述有机聚合物膜的一个表面与所述其他层表面之一接触。

39. 根据权利要求38所述的电池单元,其特征在于,所述其他层为聚合物非织造布和/或是含有无机材料的层。

40. 根据权利要求39所述的电池单元,其特征在于,所述聚合物非织造布由聚烯烃组成。

41. 根据权利要求40所述的电池单元,其特征在于,所述聚合物非织造布由聚丙烯组成。

42. 根据权利要求41所述的电池单元,其特征在于,所述无机材料为陶瓷。

43. 根据权利要求42所述的电池单元,其特征在于,所述陶瓷由氧化铝、氧化硅或二氧化钛制成。

44. 根据权利要求38所述的电池单元,其特征在于,所述隔膜(11)是复合材料,其中,所述有机聚合物膜和所述其他层永久地彼此粘合,以使所述有机聚合物膜和所述其他层的接触面不可分离地连接。

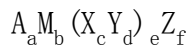
45. 根据权利要求1-31中任一项所述的电池单元,其特征在于,所述聚合物隔膜层为有机聚合物非织造布。

46. 根据权利要求45所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物非织造布包括陶瓷材料。

47. 根据权利要求46所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物非织造布含有氧化铝、氧化硅或二氧化钛。

48. 根据权利要求46所述的电池单元,其特征在于,所述有机聚合物非织造布还含有粘合剂,其中,所述陶瓷材料和所述粘合剂均作为层存在于所述有机聚合物非织造布表面和/或结合到所述聚合物非织造布的多孔层结构中。

49. 根据权利要求1-31任何一项所述的电池单元,其特征在于,所述嵌入型正极包括具有以下组成的活性材料:



其中

A为碱金属、碱土金属、元素周期表第12族金属;

M为选自过渡金属和/或非过渡金属和/或准金属中的一种或几种;

$(X_c Y_d)_e$ 为至少一个第一阴离子;

Z为至少一个第二阴离子;

其中 $a \geq 0$; $b > 0$; $c > 0$; $d \geq 0$; $e > 0$ 且 $f \geq 0$,并且

其中选择a, b, c, d, e和f以保持电中性,其中M为选自钛、钒、铌、钽、钪、钨、锰、铁、钨、钴、镍、钇、铂、铜、银、金、锌、镉、铝、铈、铪、铈、镨、镱、汞、镓、铟、锡、铅、铋、硒、镁、钙、铍、锶和钡、硼、硅、锗、砷、锑和碲中的一种或多种金属,

X为选自钛、钒、铬、砷、钼、钨、铌、锰、铝、硒、硼、氧、碳、硅、氮、氟、氯、溴、碘、磷和硫中的一种或多种元素，

Y为选自一种或多种卤素、含硫基团、含氧基团或它们的混合物，

Z为选自一种或多种卤素、含氢氧化物的基团及它们的混合物。

50. 根据权利要求49所述的电池单元，其特征在于，A为钠、钙、锌、铝或锂。

51. 根据权利要求49所述的电池单元，其特征在于，M为金属铁，其中 $(X_c Y_d)_e$ 为 PO_4 或 P_2O_7 ，并且f为0。

52. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元，其特征在于，嵌入型负极含有碳作为用于接收离子的活性材料。

53. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元，其特征在于，所述正极(4)和/或所述负极(5)具有带有三维多孔金属结构的分流元件，其中，所述多孔金属结构基本上在所述正极和/或所述负极的整个厚度上延伸。

54. 根据权利要求53所述的电池单元，其特征在于，所述分流元件是金属泡沫形式。

55. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少1.5mol SO_2 。

56. 根据权利要求55所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少2mol SO_2 。

57. 根据权利要求56所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少2.5mol SO_2 。

58. 根据权利要求57所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少3mol SO_2 。

59. 根据权利要求58所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少4mol SO_2 。

60. 根据权利要求59所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少4.5mol SO_2 。

61. 根据权利要求60所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少5mol SO_2 。

62. 根据权利要求61所述的电池单元，其特征在于，所述电解质的每摩尔导电盐含有至少6mol SO_2 。

63. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元，其特征在于，以所述电解质重量为基准，所述电解质中的 SO_2 含量为大于20重量%。

64. 根据权利要求63所述的电池单元，其特征在于，以所述电解质重量为基准，所述电解质中的 SO_2 含量为大于35重量%。

65. 根据权利要求64所述的电池单元，其特征在于，以所述电解质重量为基准，所述电解质中的 SO_2 含量为大于45重量%。

66. 根据权利要求65所述的电池单元，其特征在于，以所述电解质重量为基准，所述电解质中的 SO_2 含量为大于55重量%。

67. 根据权利要求66所述的电池单元，其特征在于，以所述电解质重量为基准，所述电解质中的 SO_2 含量为大于65重量%。

68. 根据权利要求67所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述电解质中的 SO_2 含量为大于75重量%。

69. 根据权利要求68所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述电解质中的 SO_2 含量为大于85重量%。

70. 根据权利要求69所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述电解质中的 SO_2 含量为大于90重量%。

71. 根据权利要求70所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述电解质中的 SO_2 含量为大于95重量%。

72. 根据权利要求1-31任意一项所述的电池单元,其特征在于,所述电解质含有有机溶剂,其中,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于50重量%。

73. 根据权利要求72所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于40重量%。

74. 根据权利要求73所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于30重量%。

75. 根据权利要求74所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于20重量%。

76. 根据权利要求75所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于15重量%。

77. 根据权利要求76所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于10重量%。

78. 根据权利要求77所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于5重量%。

79. 根据权利要求78所述的电池单元,其特征在于,以所述电解质重量为基准,所述有机溶剂的含量为小于1重量%。

80. 根据权利要求1-31中任何一项所述的电池单元,其特征在于,所述电解质不含有有机溶剂。

具有隔膜的可充电电池单元

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可再充电电化学电池单元,其具有正极、负极、置于正极和负极之间的隔膜、基于 SO_2 的电解质和电池单元的活性金属的导电盐。

背景技术

[0002] 可充电电池在许多技术领域中非常重要。发展目标具体包括高能量密度(单位重量和单位体积的充电容量)、高载流量(低内阻)、经多次充放电循环的长寿命、非常好的操作可靠性和尽可能低的成本。

[0003] 隔膜是所有电池单元中的重要功能元件,其目的是使电池的正极和负极电绝缘。同时,隔膜确保了对电池单元的功能至关重要的电荷传输可以通过离子传导在电极之间进行。因此,隔膜必须用电解质溶液润湿并渗透。

[0004] 在实践中,最广泛使用的具有有机电解质溶液的商用可充电电池几乎全部是锂离子电池。锂离子电池的负极由覆铜碳制成,覆铜碳充电时可以与锂离子结合。正极也由适于吸收活性金属离子的嵌入型材料制成。正极通常基于钴酸锂,钴酸锂用作由铝制成的分流元件的涂层上。两个电极都非常薄(厚度通常小于 $100\mu\text{m}$)。充电期间,活性金属离子从正极离开并且与负极结合。其逆过程发生在放电期间。电极之间的离子传输通过电解质进行,以确保所需的离子迁移率。锂离子电池含有由溶解于非极性有机溶剂或(例如基于碳酸亚乙酯的)溶剂混合物中的锂盐(例如 LiPF_6)组成的电解质。下文中也称它们为“有机锂离子电池”。

[0005] 事实上,市售的所有有机锂离子电池都具有由微孔聚烯烃材料制成的隔膜,例如由聚丙烯或聚乙烯制成的隔膜。非极性溶剂的有机锂离子电池的电解质润湿聚烯烃隔膜,该聚烯烃隔膜也是非极性的,因此确保了离子通过隔膜在电极之间传输。

[0006] 长期以来, SO_2 基锂电池电解质一直是讨论的话题。

[0007] (1) 电池手册(Handbook of Batteries), David Linden(编辑), 第2版, 麦格劳-希尔(McGraw-Hill), 1994

[0008] 具体提到了基于 SO_2 的无机电解质的高离子电导率。关于另外的电数据,该电解质也是有利的。因此, SO_2 基的电解质系统已经被研究了很长时间,并且发现其具有特殊的应用价值。然而,由于电解质的高腐蚀性,尤其限制了其进一步的商业可用性。

[0009] 不易燃是基于 SO_2 的电解质的一个优点,这与实践中通常使用的锂离子电池的有机电解质相反。锂离子电池的已知安全风险具体地是由他们的有机电解质引起。当锂离子电池着火或甚至爆炸时,电解质中的有机溶剂提供了可燃材料。

[0010] 二氧化硫是极性溶剂。为了使基于 SO_2 的无机电解质溶液润湿隔膜,使用了无机基底的隔膜。无机隔膜(例如基于玻璃纤维材料的隔膜)例如由极性材料制成,如由金属氧化物制成。因此,电解质能够很好地润湿隔膜。这确保了通过隔膜传输离子。

[0011] 对改进的可充电电池的需求很高,具体地要满足以下要求:

[0012] -非常好的电性能数据,具体为同时具有高可用电流(功率密度)的高重量和体积

能量密度；

[0013] -即使在机动车辆的恶劣环境条件下也能安全；

[0014] -寿命长,长期稳定,即,具体为多次可用的充电和放电循环；

[0015] -尽可能低的价格,即便宜的材料；

[0016] -尽可能简单的生产流程。

发明内容

[0017] 在此基础上,本发明所基于的技术问题是具有基于 SO_2 的电解质的电池单元提供隔膜,以使隔膜能够增加电池单元的能量密度并且简化电池单元设计-同时保持有利的电特性,具体为电化学电池的长期稳定性。

[0018] 该技术问题通过具有权利要求1的特征的可充电电化学电池解决。所述电池具有正极、负极、隔膜以及含有 SO_2 和电池活性金属导电盐的电解质。根据本发明,所述负极和所述正极各自为嵌入型电极。所述电解质基于 SO_2 ,并且所述隔膜包括隔膜层,所述隔膜层为有机聚合物隔膜层,根据本发明,基于嵌入型正极的活性物质的单位面积的负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于 $0.25\text{mm}^3/\text{mg}$ 。

[0019] 具有活性材料的正极的负载量以 1cm^2 面积为基准,产生基于面积的负载量的单位 mg/cm^2 。如果考虑隔膜的厚度和基于面积的负载量之间的关系,则得到以 mm^3/mg 为单位的值。因此,无论电极和隔膜的面积大小,都可以将各种系统相互比较。

[0020] 通过结合根据本发明的特性实现了电池性能的显著提高。

[0021] 为了使所述隔膜厚度与所述负载量的比值最小化,认识到,在本发明的范围内,首先,负载量必须高,且其次,聚合物隔膜必须薄。随着隔膜厚度与负载量的比率变低,能量密度的增加变得更大,即,电池中单位重量和/或单位体积的可用容量更大。

[0022] 在现有技术中,WO 2011/098233公开了一种通过使用三维集电器获得的锂离子电池,其中正极具有高达 $140\text{mg}/\text{cm}^2$ 的高负载量并结合了 SO_2 基电解质溶液,但是该文献没有说明分离膜的类型。

[0023] 美国专利9,209,458B2公开了一种具有嵌入型电极的可充电锂离子电池,该锂离子电池使用 SO_2 基电解质溶液。其报道了正极负载量高达 $180\text{mg}/\text{cm}^2$ 。这些电池具有由无机材料制成的隔膜,例如由氧化物、碳化物或硅酸盐制成的隔膜。例如也采用玻璃纤维材料。

[0024] 专利申请WO 2013/024045也公开了具有无机 SO_2 基电解质溶液的锂离子电池,该电池使用基于玻璃纤维的隔膜。玻璃纤维材料是由各种纺织纤维复合结构组成的纺织材料,例如,玻璃纤维的织物、非织造物 and 针织物。该文献介绍的电池,其中至少一个电极被玻璃纤维纺织材料的包层包覆。但是,该文献没有说明其正极上负载有活性材料。

[0025] 现有技术中,材料与电解质溶液的良好润湿性被认为是玻璃纤维隔膜和基于 SO_2 的电解质溶液结合使用的重要优点。由于隔膜的极性,使得电解质能够很好地渗入隔膜,并且使电极之间进行离子传输,这对于电池的正常运行是绝对必须的。基于无机材料的隔膜的其他优点包括相对于腐蚀性的 SO_2 基电解质以及任何导致过载的产物(例如氯化铝和硫酰氯)具有化学稳定性和机械稳定性。由于玻璃纤维隔膜的厚度可能通常更大,因此当填充电池时,电解质可以从电池上方通过隔膜到达电极。成功的电学短路测试已证明隔膜可以很好地防止电子传输。

[0026] 然而,根据普遍的共识,在上述优点的基础上,基于无机材料的隔膜(具体为由玻璃纤维材料制成的隔膜)还有许多不利因素需要考量。玻璃纤维材料制成的隔膜要求有一个最小厚度,否则玻璃纤维编织材料会变得渗透性太大,这会导致短路。此外,玻璃纤维隔膜的厚度和体积使电池所需的重量和体积增加。使得电池的重量影像密度(gravimetric image density) (Wh/kg) 以及体积能量密度(Wh/L)降低。

[0027] 纤维材料的加工很困难,因为材料在切割时可能会磨损,除非采取复杂的措施来抵消磨损。此外,形成的小颗粒对健康有害。

[0028] 短路的风险是基于纤维可能破裂或移位和/或均匀性差(例如由于织造材料中的织造错误)的事实。由于纤维断裂的风险,不可能在玻璃纤维隔膜中(例如在边缘周围)形成急弯(tight bends)。生产袋需要大量的材料并且需要额外的粘合组件进行闭合。

[0029] 尽管玻璃纤维隔膜存在许多缺点,但由于SO₂电解质及其反应产物的腐蚀性,在可充电锂离子电池的现有工艺技术中仅使用基于玻璃纤维的惰性隔膜。

[0030] 令人惊讶地发现,在本发明的范围内,如果将所述隔膜用于具有正极、负极、隔膜和含有SO₂以及电池活性金属导电盐的电解质的可充电电化学电池单元时,可以更容易地实现非常好的电性能数据,具体地是优异的长期稳定性,其中所述隔膜包括隔膜层,隔膜层为有机聚合物隔膜层,并且基于嵌入型正极的活性材料相对于面积的负载量,所述有机聚合物隔膜层的厚度为小于0.25mm³/mg。

[0031] 基于本发明之前可获得的信息,不会期望具有聚合物隔膜的Li-SO₂电池具有功能性并且甚至特别有利,因为隔膜中有许多有机聚合物,例如聚丙烯或聚乙烯,有机聚合物在具有过载产物的SO₂基电解质溶液中并不稳定。

[0032] 在现有技术中已有报道,由于腐蚀性电解质成分破坏有机聚合物隔膜从而导致短路。据说这导致电池的安全临界状态,可能导致“热失控”,并且因此破坏整个电池和外壳。因此,聚合物隔膜不用于现有技术的Li-SO₂电池中,所有可用的隔膜都是基于玻璃纤维。

[0033] 因此,假设在现有技术状态下,极性溶液(即基于SO₂的电解质溶液)对非极性固体(即有机聚合物隔膜)的润湿是不充分的。因此,聚合物既不润湿也不渗透。隔膜阻止了正极和负极之间的离子传输,即离子不可能在正极和负极之间传输。

[0034] 例如当使用厚的玻璃纤维隔膜时,由于电解质不能从上方通过隔膜到达电极,因此使用相对薄的聚合物隔膜层,这使得电池的填充变困难。电解质必须在电极内从顶部输送到底部。

[0035] 聚合物隔膜孔隙率低。通常已知的聚合物隔膜的孔隙率为约40%。与此相反,玻璃纤维隔膜的孔隙率为约50%。由于孔隙率低,使得电池单元的内阻较高。电池的载流量下降。因此,本领域技术人员认为高功率应用是不可能的。

[0036] 聚合物隔膜的厚度小,并且因此在机械上非常脆弱。具体来说,具有三维集电器的厚电极,其肋板和边缘在电极表面处(特别是在电极边缘处)与聚合物隔膜接触,这很容易损坏隔膜。隔膜的厚度在这里起到重要作用。隔膜越厚,在电池生产中越容易处理。因此,本领域技术人员会认为聚合物隔膜的厚度小是其使用的另一个障碍。

[0037] 当在正极和负极之间具有隔膜的电池堆引入并随后填充电解质然后电池随后进行循环时,就会在电极包上产生压力。薄的聚合物隔膜在电极压力下非常脆弱,因为例如与锂离子膜电极相比,具有三维集电器的厚电极的粗糙度要大的多。首先,电极的磨损渗透到

聚合物隔膜中,并且,其次,三维集电器的金属钉可刺穿隔膜,导致短路以及其所有后果。

[0038] 通过使用聚合物隔膜也使电池的组装变得困难。聚合物隔膜的静电荷和/或轧制对电极包的精确堆叠具有负面影响。由于聚合物隔膜表面光滑,电极相对于彼此产生移动。由于来自电极的水不能通过开孔隔膜向上蒸发,使电池干燥也变得更加困难。另外,聚合物隔膜在升温时收缩,这也可能会破坏正极与负极的精确电分离。

[0039] 在具有负碳电极的有机锂离子电池中,一部分可用电荷,即活性金属(=锂离子)的量,用于在对电池进行第一次充电时在负极上形成覆盖层。在此过程中,锂与有机电解质溶液反应以形成产生覆盖层的物质。

[0040] 在具有基于SO₂的电解质溶液的电池中也会形成覆盖层。如果电池中有有机成分,例如聚合物隔膜,则它们可以通过电化学或者通过电解质溶液中的成分被还原,并且然后可以与活性金属的离子形成另外的覆盖层。因此增加了覆盖层容量,降低了能量密度。

[0041] SO₂电解质的特点在于其高导电性,因此,本领域技术人员不会将这种电解质与会降低导电性的聚合物隔膜结合。

[0042] 由于没有实现用电解质溶液完全填充电池,Li-SO₂电池结合聚合物隔膜的初步实验没有产生任何可用的结果。聚合物隔膜未被润湿,并且没有足够量的电解质进入电极的孔中。因此,采取了几种不同的措施来实现电极和隔膜的润湿。

[0043] 除此之外,在电池中制造了真空并使电解质流入其中。另外的实验涉及在填充完电池之后或将填充完的电池加热到40°C至50°C之后增加电池中的压力。填充速率也是变化的,或者在填充后将电池放置一段长时间。进一步地,使用市售的具有现场应用的润湿助剂(即所谓的润湿剂)的聚合物隔膜来实现润湿。

[0044] 所测试的措施均未能使具有基于SO₂的电解质的电池组分的润湿有任何改善,电池仍然无法被完全填充。在最后一情况下,润湿剂与系统不相容。观察到无用的副反应。

[0045] 尽管现有技术中的普遍共识和发现以及预先进行的相反的调查的信息和结果,但惊讶地发现,在本发明的范围内产生了非常好的电学性能数据,尤其是对于Li-SO₂电池可以实现优异的长期稳定性。根据本发明,当使用Li-SO₂电池,其中具有高负载量的活性材料的正极与聚合物隔膜结合,聚合物隔膜与电解质相容并渗透有电解质。

[0046] 为了解决润湿性问题并确保电解质能够渗透通过隔膜,根据本发明对电池和/或聚合物隔膜进行改进。发现以下措施适合于本发明的范围:

[0047] 冷却电池

[0048] 将具有一个或多个正极、负极以及正极和负极之间的聚合物隔膜置于电池外壳中。壳体充满SO₂基电解质溶液并密封。将整个电池冷却至20°C以下。然后,将电池恢复到室温。该电池的循环特性与现有技术中具有玻璃纤维隔膜的电池相当。

[0049] 隔膜的改性

[0050] 可以将隔膜的表面能调节至SO₂基电解质溶液的表面电压。为此,可以将极性基团施加于隔膜的外表面并且也可以施加于隔膜的内表面。

[0051] 由于用等离子体处理聚合物隔膜,例如,可以在表面上形成含氧化物的表面基团。因此,隔膜的表面能下降并且电解质溶液可以润湿/渗透隔膜。

[0052] 当聚合物隔膜的表面涂覆有合适的润湿剂时,获得了类似的效果。

[0053] 在隔膜所有的改性中,必须考虑表面基团和/或添加剂与电解质溶液和电极材料

的成分的化学相容性。表面基团和添加剂也必须是电化学稳定的,并且不能在电池单元中普遍的电压下分解。

[0054] 孔结构的变化

[0055] 通过使用由非织造材料制成的聚合物隔膜,与聚合物隔膜膜层的孔结构相比,改变了隔膜的孔结构。聚合物非织造材料具有线性孔结构,这意味着许多孔以与表面成直角的方式延伸。该孔结构确保SO₂基电解质溶液润湿和渗透聚合物非织造布。电池单元可以由非织造材料制成的聚合物隔膜来操作。

[0056] 只有在进行了适当的措施并且已经实现了SO₂基电解质溶液润湿和渗透聚合物隔膜之后,根据本发明的电化学电池才能获得优异的结果。

[0057] 当使用根据本发明的可充电电池时,实现了下面提到的关于电池数据以及对电池的加工和生产的优点,以嵌入型正极上活性物质相对于其所覆盖面积的负载量为基准,有机聚合物隔膜层的厚度为小于0.25mm³/mg。这种优点特别明显,并且优选地当基于嵌入型正极上活性物质相对于其所覆盖面积的负载量为基准,有机聚合物隔膜层的基于面积的体积小于0.20mm³/mg,优选地小于0.15mm³/mg,特别地小于0.10mm³/mg,特别优选地小于0.05mm³/mg时,这种效果显著增加。优点归纳如下:

[0058] 电池数据:

[0059] • 聚合物隔膜的厚度例如为10-90μm,比无机材料基隔膜(如由厚度为120μm的玻璃纤维编织成的隔膜)薄。较薄的隔膜所需的体积较小,例如与使用玻璃纤维隔膜的电池相比,聚合物隔膜通过与具有100mg/cm²活性物质的高负载量正极组合使用,因此可以获得体积能量密度高5%至7%的电池。重量能量密度的情况与此相似,由于聚合物隔膜每单位面积的重量(例如聚合物非织造布36g/m²)较玻璃纤维隔膜(125g/m²)更轻,这具有减轻电池内重量的作用。达到更高的重量能量密度。

[0060] • 尽管有机聚合物隔膜孔结构不利和约40-50%的低孔隙率,但令人惊讶的是,其相应电池内阻却不高于具有玻璃纤维隔膜的类似电池的内阻。

[0061] • 循环稳定性良好,并且绝对可与现有的具有由玻璃纤维编织成的隔膜的电池的循环稳定性相媲美。从一个循环到下一个循环,电池的可用容量下降。循环稳定性应理解为指容量下降到初始容量的预定百分比(例如,70%)的充电和放电循环次数。实现的循环次数越多,电池寿命越长。

[0062] • 在电池单元的初始充电过程,在负极上形成覆盖层。活性金属离子被消耗以形成覆盖层,并且在进一步地操作中这些消耗的活性金属离子不能再用作电池容量。根据普遍的共识,这种覆盖层的容量应该会很低。当使用聚合物隔膜时,令人惊讶地是,根据本发明的电池单元具有与使用玻璃纤维隔膜的电池相当的覆盖层容量。

[0063] • 尽管聚合物隔膜的孔隙率通常很低,并且因此预期的内阻很高,但2A的高电流负载量是可能的且毫无问题。这意味着可以在半小时内将电池总容量释放完。因此,例如,容量为1Ah的电池可以在半小时内以2A的电流放电。

[0064] • 由于隔膜孔小,锂枝晶通过隔膜生长不太可能,并且在本发明的范围内没有检测到任何锂枝晶。

[0065] • 在电池单元的循环中,由于电池的内阻,供应或输送的一部分能量以热量的形式释放,并作为废热散发到周围环境中。然而,尽管聚合物隔膜的孔结构较差,但令人惊讶

[0089] 此外,具体地优选活性金属的磷酸铁,例如 LiFePO_4 或 LiFeP_2O_7 。

[0090] 根据本发明的电池单元的嵌入型正极以及嵌入型负极通常具有由金属制成的分流元件,并且用于使相应电极上的活性材料进行所需的电子导电连接。分流元件与相应电极的电极反应中涉及的活性材料接触。

[0091] 正极分流元件(特别优选地以及负极的分流元件)优选为三维多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式。术语“三维多孔金属结构”是指由金属制成的任何结构,其不仅在平板电极的长度和宽度上延伸,如薄金属薄层,而且也在其厚度尺寸上延伸,其中材料为多孔的使得电极的活性物质可以渗透到孔隙中。渗入的活性材料的量是负载量。分流元件和正极的活性物质构成了嵌入型正极。

[0092] 基于正极面积,具有活性材料的嵌入型正极的负载的量应该达到至少 $30\text{mg}/\text{cm}^2$,优选地至少 $40\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选地至少 $60\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选地至少 $80\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选地至少 $100\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选地至少 $120\text{mg}/\text{cm}^2$,并且特别优选地至少 $140\text{mg}/\text{cm}^2$ 。电极的最大负载量应为 $1,000\text{mg}/\text{cm}^2$,优选为 $750\text{mg}/\text{cm}^2$,并且更优选为 $500\text{mg}/\text{cm}^2$,并且甚至更优选为 $250\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0093] 同时,嵌入型正极的厚度为至少 0.25mm ,优选为至少 0.3mm ,更优选为至少 0.4mm ,更优选为至少 0.5mm ,并且特别优选为至少 0.6mm 。电极的最大厚度为 5.0mm ,优选为 3.0mm ,并且更优选为 1.0mm 。

[0094] 正电极的厚度大以及相应的活性材料负载量高是重要的优点。具体来说,基于正极面积的容量(“面积比容量”)非常高。焦磷酸锂(LFP)的理论容量为 $170\text{mAh}/\text{g}$ 。根据本发明的电池单元的测试实验中,发现在 $\text{Li}-\text{SO}_2$ 电池中达到了该理论值的非常好的近似值(大于90%)。

[0095] 正极的高负载量和相应的高面积比容量使得可以生产电极面积相对小、总容量高的电池。如果以LFP作为活性材料的正极的负载量为约 $100\text{mg}/\text{cm}^2$,那么对于 1Ah 的容量电极面积仅需 60cm^2 。因此,与具有有机电解质的锂离子电池相比,本发明所需的电极面积小3倍。这里所说的常规LFP电极的厚度为 50 至 $90\mu\text{m}$ 并且相对于面积的负载为 4 至 $6\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。因此,它们需要 170 至 250cm^2 的总电极面积以提供 1Ah 的容量。

[0096] 由于正电极面积减小,所以隔膜和负极所需的面积减小。并且,例如在具有多个电极的棱柱形电池的情况下,连接电极所需的避雷器接线片(arrester lugs)的数量较少,并且当电极的数量较少时,会大大简化壳体中的电极布线。

[0097] 活性金属

[0098] 可充电的电化学电池优选为碱金属电池,其中活性金属是碱金属。但是,活性金属也可以是碱土金属或元素周期表第12族的金属或铝。电池单元中的活性金属的离子在电池充电或放电期间在电解质内迁移到负极或正极中参与电化学过程,以直接或间接地将电子释放到外部电源电路或从外部电源电路吸收电子。活性金属优选为锂、钠、钙、锌或铝,但是特别优选锂。

[0099] 具有 SO_2 基电解质的锂电池被称为 LiSO_2 电池。在本文中,以锂作为活性金属作为实例(尽管这并不限制本发明的一般范围)。

[0100] 负极

[0101] 负极是嵌入型电极。负极由电极材料制成,在电池充电期间活性金属离子进入电极材料中,并在电池放电期间从中释放出活性金属离子。它们优选含有碳作为负极的活性

物质,特别优选含有石墨改性的碳。

[0102] 负电极的分流元件和正极的分流元件各自优选为呈三维多孔金属结构的形式,特别是金属泡沫的形式,其中多孔金属结构优选地基本上在正极和/或负极的整个厚度方向上延伸。分流元件和负电极活性物质构成了嵌入型负极。

[0103] 有机聚合物隔膜层

[0104] 有机聚合物隔膜层所基于的有机聚合物可以选自,例如由以下聚合物组成的组:

[0105] • 聚烯烃 (PP, PE) 及其高密度 (HD) 物质,例如具有弱化的聚合物支链的PEHD (HDPE),并且因此具有介于 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的高密度。

[0106] • 部分至完全卤素取代的聚烯烃(例如,部分至完全氟取代的如PVDF、ETFE、PTFE)。

[0107] • 聚酯

[0108] • 聚酰胺

[0109] • 聚砜

[0110] 聚烯烃是由烯烃(例如乙烯、丙烯、1-丁烯或异丁烯)合成的聚合物的统称,例如聚乙烯和聚丙烯。聚烯烃是饱和烃。

[0111] 部分至完全卤素取代的聚烯烃是其中氢原子部分或完全被卤素原子取代的聚烯烃。优选地氢原子部分至完全被氟取代。氟取代的聚烯烃的实例包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙烯四氟乙烯共聚物(ETFE)和聚四氟乙烯(PTFE)。

[0112] 或者也优选地,聚合物隔膜层可以不含任何氟化合物。因此,优选地不含氟。

[0113] 聚酯是在其主链中具有酯官能团 $[-\text{CO}-\text{O}-]$ 的聚合物。聚酯的实例包括聚碳酸酯(PC)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0114] 聚酰胺(缩写为PA)是沿主链具有规则重复的酰胺键的线性聚合物。

[0115] 聚砜是一类含有芳基 $-\text{SO}_2-$ 芳基亚基的高性能热塑性塑料。聚砜的实例包括聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)和聚亚苯基砜(PPSU)。

[0116] 有机聚合物隔膜层优选为聚烯烃,更优选为聚丙烯。

[0117] 有机聚合物隔膜层的厚度优选为至多 0.2mm 。但是,特别优选较小的厚度例如为至多 0.15mm ,更优选为至多 0.1mm ,更优选为至多 0.09mm ,更优选为至多 0.08mm ,更优选为至多 0.07mm ,更优选为至多 0.06mm ,更优选为至多 0.05mm ,更优选为至多 0.04mm ,更优选为至多 0.03mm ,最优选为至多 0.02mm 。

[0118] 有机聚合物层的重量和体积要求以及机械稳定性都应该是最佳的。有机聚合物隔膜层的厚度越小,隔膜的重量也就越小,隔膜的体积要求就会越小。因此电池单元的重量能量密度和体积能量密度就可能增加。同时,聚合物隔膜层应具有适合于所用电极和/或电池结构的机械稳定性。

[0119] 为了使 SO_2 基电解质润湿和渗透有机聚合物膜,两种物质的表面能必须相似。

[0120] 表面能 γ 是当产生新的液体或固体表面时破坏原有化学键所需能量的量度。表面能被定义为单位面积A上所消耗的能量E:

[0121] $\gamma = E/A$.

[0122] 表面能的SI单位是 J/m^2 ,也可以以 mN/m 给出。在液体的情况下,表面能等于表面张力,其也可以用达因/cm表示。

[0123] 有机聚合物隔膜层和电解质具有各自的表面能。聚合物隔膜层的表面能至少要等于电解质的表面能,但优选聚合物隔膜层的表面能大于电解质的表面能。更优选地,聚合物隔膜层的表面能比电解质的表面能大至少5mN/m,更优选大至少10mN/m,更优选大至少15mN/m,非常优选大至少20mN/m。

[0124] 只有当表面能相似时,才能使用SO₂基电解质溶液润湿和渗透有机聚合物隔膜。当隔膜的表面能大于电解质溶液的表面能时,润湿和渗透会更快速且更彻底。例如,不含组合物LiAlCl₄*xSO₂添加剂的电解质溶液在室温下根据SO₂的含量x具有40-45达因/cm的表面张力。因此,聚合物隔膜的表面能必须至少等于该值,或者优选地大于该值。

[0125] 聚合物隔膜层的表面能和电解质的表面能可以通过使电解质和/或聚合物隔膜层含有影响相应表面能的功能分子来调节。

[0126] 有机聚合物隔膜层可以是有机聚合物薄膜,该微孔膜可以制成非常小的厚度,如0.02mm。由于隔膜的重量和体积需求小,与具有高活性材料负载量(例如100mg/cm²的负载量)的多孔电极组合,可以实现高的重量和体积能量密度。

[0127] 另外,这些膜具有在温度升高时进入熔化范围的性质。孔在这些温度下闭合。因此不能再进行离子传输。这是所希望的,因为安全临界条件在高温下发生。由于这种所谓的“关闭”机制,电池内的电流传输被中断,因此防止了进一步的加热。

[0128] 在一种优选的实施方式中,如果聚合物隔膜层是有机聚合物膜,则隔膜包括除有机聚合物膜之外的至少一个非织造层,使得有机聚合物膜具有第一表面和第二表面,而非织造层具有第一非织造层表面和第二非织造层表面。有机聚合物膜的一个表面与非织造层的表面之一接触,非织造层优选为聚合物,更优选为聚烯烃,非常优选聚丙烯。

[0129] 因此,隔膜可以由复合材料构成,使得有机聚合物膜和非织造层永久地彼此粘合,以使得它们的接触表面不可分离地连接在一起。

[0130] 在一种优选的实施方式中,第一非织造层表面和第二非织造层表面之间的非织造层的厚度比第一和第二表面之间的有机聚合物膜的厚度大,优选地至少两倍大,特别优选地至少三倍大,特别优选地至少四倍大,非常优选地至少五倍大。

[0131] 如果聚合物隔膜层是有机聚合物膜,则另一种优选的实施方式中,隔膜除有机聚合物膜之外还包含至少一个含有无机材料的层,其中有机聚合物膜具有第一表面和第二表面,含有无机材料的层具有第一层表面和第二层表面,并且有机聚合物膜的一个表面与含有无机材料的层的一个层表面接触。

[0132] 层中含有的无机材料优选为陶瓷材料,例如氧化铝、氧化硅或二氧化钛。除无机材料外,该层还可含有粘合剂,包括无机粘合剂,例如PDVF、PTFE或THV。

[0133] 该实施方式还可以是复合材料,其中有机聚合物膜和含有无机材料的层永久地彼此粘合,使得它们的接触表面不可分离地连接。

[0134] 有机聚合物隔膜和含有无机材料的层的组合的特征在于与SO₂基电解质溶液的良好润湿性。

[0135] 有机聚合物膜,非织造层和含有无机材料层的任何组合也是可能的。因此可以形成具有多层结构的隔膜。

[0136] 有机聚合物隔膜层可以是有机聚合物非织造布。聚合物非织造布是具有线性孔结构的非织造聚合物材料。例如,可以在加工之前通过压制来减小聚合物非织造布的厚度。

[0137] 聚合物非织造布的一个优点是SO₂基电解质易于将其润湿。由于其线性孔结构,相比于聚合物的其他结构,电解质更好地渗透到非织造布中。聚合物非织造布的另一个优点是与聚合物膜相比成本更低。

[0138] 聚合物非织造布优选含有陶瓷材料,例如氧化铝、氧化硅或二氧化钛。除无机材料外,聚合物非织造布还可含有粘合剂,包括有机基粘合剂,例如PDVF、PTFE或THV。陶瓷材料和粘合剂可能都可以作为表面上的层和/或结合到聚合物非织造材料的多孔层结构中。

[0139] 在一种优选的实施方中,至少有一个电极被有机聚合物隔膜层的保护套包覆。在这种情况下,有机聚合物隔膜层的保护套的表面范围比电极的表面范围更大,所以有机聚合物隔膜层延伸出电极的边缘。电极的两侧分别覆盖两个有机聚合物隔膜层,这两个有机聚合物隔膜层通过边缘连接在电极的边缘处连接在一起。可能的边缘连接例如包括焊接、胶合或熔合。

[0140] • 电解液

[0141] 根据本发明,使用含有SO₂的电解质,优选SO₂基电解质。在本发明的范围内,该术语是指含有二氧化硫的电解质,其中二氧化硫不是作为低浓度的添加剂,但其中导电盐离子的迁移率至少部分地通过SO₂确保,该导电盐离子包含在电解质中并且负责电荷输送。SO₂是导电盐的溶剂。

[0142] 基于电池中含有的电解质总量,电解质优选含有至少20重量%的SO₂(wt%),其中也依次优选含有35重量%的SO₂、45重量%的SO₂、55重量%的SO₂和65重量%的SO₂。电解质还可以含有至多95重量%的SO₂,电解质中依次优选至多含有75重量%的SO₂、85重量%的SO₂和90重量%的SO₂。

[0143] 与导电盐的量相比,电解质含有相对高浓度的SO₂,每摩尔导电盐中含有的SO₂的最小值依次优选为1.5mol SO₂、2mol SO₂、2.5mol SO₂、3mol SO₂、4mol SO₂、4.5mol SO₂、5mol SO₂和6mol SO₂。

[0144] 以电解质的重量为基准,电解质中的导电盐的含量优选为小于70重量%,更优选为小于60重量%、小于50重量%、小于40重量%、小于30重量%、小于20重量%或小于10重量%。

[0145] 具有相对低的导电盐浓度和与之相关的高SO₂浓度的电解质在许多充电和放电循环的稳定性方面尤其有利,尽管这需要高蒸气压。

[0146] 每摩尔导电盐中SO₂浓度值优选达到至多220mol SO₂,优选地,在每种情况下每摩尔导电盐中SO₂浓度值至多200mol SO₂,更优选至多100mol SO₂,更优选至多50mol SO₂,更优选至多30mol SO₂,更优选至多25mol SO₂,特别优选地,至多20mol SO₂。在选择SO₂浓度时,还应考虑相应电解质溶液的电导率。本节中描述的SO₂浓度越低,电导率越高。

[0147] 以电解质的重量为基准,SO₂和导电盐的总量优选为大于50重量%(wt%),更优选大于60重量%、大于70重量%、大于80重量%、大于85重量%、大于90重量%、大于95重量%或大于99重量%。

[0148] 电解质优选仅含有很少或不含有有机材料,使得以电解质的重量计,电解质中(例如以一种或多种溶剂或添加剂(共溶剂)的形式存在的)有机材料的量为至多50重量%。优选为至多40重量%、至多30重量%、至多20重量%、至多15重量%、至多10重量%、至多5重量%、至多1重量%的更小的量。电解质也优选不含有有机溶剂。

[0149] 有机溶剂是易燃的,因此通常是电池的安全风险。有机溶剂含量越低,发生火灾的风险越低。

[0150] 根据另一种优选的实施方式,有机材料的闪点优选为小于200°C,另外依次优选为150°C、100°C、50°C、25°C和10°C的值。

[0151] 根据另一种优选的实施方式,电解质含有两种或更多种有机材料,其中有机材料的总体平均闪点(由重量比计算)优选为小于200°C,另外依次优选为150°C、100°C、50°C、25°C和10°C的值。

[0152] 特别优选地,电解质基本上不含有机材料,其中“基本上”应理解为指可能存在的任何有机材料的量非常低以使它们不构成安全风险。有机材料优选不是添加剂,而仅仅是污染物,例如,由正极的活性材料或其他碳质材料(例如负电极)中的过量碳导致的污染。优选地电解质含有不超过500ppm的有机材料。

[0153] 以每摩尔SO₂(二氧化硫)带有一个法拉第来计算的电池中所含的SO₂(二氧化硫)的电荷,优选地大于理论上以电化学方式存储在正极的活性金属的电荷量。

[0154] 在碱金属电池的情况下,使用的导电盐优选为四卤铝酸盐,特别优选为碱金属的四氯铝酸盐,如LiAlCl₄。其它优选的导电盐包括碱金属(特别是锂)的铝酸盐、卤化物、草酸盐、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐和镓酸盐。

附图说明

[0155] 下面参考附图来更详尽地解释本发明。本文说明和描述的细节可以单独使用或以任意组合使用,以产生本发明的优选实施方式。在图中:

[0156] 图1示出了根据本发明的电池单元的横截面图;

[0157] 图2示出了优选实施方式中电极堆(electrode stack)的一个正极和两个负极的透视图;

[0158] 图3示出了实验电池A1和B1随循环次数变化的电阻的放电容量;

[0159] 图4a示出了实验电池A2和B1随循环次数变化的电阻的放电容量;

[0160] 图4b示出了实验电池A2和B1随负极容量变化的电压;

[0161] 图5示出了实验电池A3和B1随循环次数变化的电阻的放电容量;

[0162] 图6示出了实验电池A4和B1随循环次数变化的电阻的放电容量;

[0163] 图7示出了实验电池A1-A5随循环次数变化的电阻。

具体实施方式

[0164] 表1中给出了实验电池A1至A5以及B1(参比电池)的描述细节。

[0165] 图1所示的可充电电池单元2的壳体1包围着电极阵列,该电极阵列包括多个(在此示出的情况下为三个)正极4和多个(在此示出的情况下为四个)负极5。电极通过隔膜11彼此分开。电极4、5通常通过电极端子6、7连接到电池上的相应的端子触点9、10。电池充满SO₂基电解质(图中未示出),使得电解质尽可能彻底地渗透到所有孔中,特别是电极4、5和隔膜11的孔内。电解质可以是液体或凝胶状。

[0166] 电极4、5通常设计成扁平的,即相对于面积范围它们的层厚度小。电极4、5具有由金属制成的分流元件,如常规地,其用于实现相应电极的活性材料所需的电子传导连接。分

流元件与各电极的电极反应所涉及的活性材料接触。这里示出的棱柱形电池的壳体1基本上是立方体形状,并且其中电极和图1中横截面图示出的壁垂直于图面延伸并且基本上是以直的和平面的形式延伸。然而,根据本发明的电池也可以设计为螺旋电池。

[0167] 正极4和负极5是嵌入型电极。它们由电极材料制成,并使得当电池充电时,活性金属离子结合到电极材料中,并且当电池放电时,活性金属离子从电极材料中析出。

[0168] 图2示出了两个负极5和一个正极4。每个电极具有连接线6和/或7,分别用于连接到电池的相应电连接触点9和/或10。

[0169] 在此所示的一个优选实施方式中,正极4(优选为电池中所有的正极)被有机聚合物隔膜层的保护套13(聚合物隔膜袋)所包覆。此处保护套的面积范围大于电极的面积范围,其边界14在图2中以虚线示出。在电极两侧覆盖的有机聚合物隔膜层的两个层15和16是通过边缘连接17在电极11的边缘处连接在一起。边缘连接17优选地沿聚合物隔膜袋13的四个边缘中的至少两个、更优选三个延伸,和/或沿位于其中的电极4延伸,即沿其下边缘及其侧边缘向上延伸。边缘连接优选地是不间断的,即连续的,例如,在边缘连接存在的边缘处。但是,根据应用情况,它也可能被中断。通过将覆盖在电极两侧的有机聚合物隔膜层的层15和16进行焊接或熔合可以形成边缘连接。还可以通过使用合适的固体或液体形式的粘合剂材料来形成边缘连接。

[0170] 电极4、5交替地设置在电极堆中。通常,优选的是,未被包覆的电极(优选负极)的数量比具有聚合物隔膜袋的电极(优选正极)的数量多一个。结果是电极堆的外端面由未被包覆的电极表面(优选负极)形成。

[0171] 实验

[0172] 所有实验均在由12个负极、 LiAlCl_4 作为导电盐的基于 $6 \times \text{SO}_2$ 的电解质(电池A1、A2、A4和A5)或基于 4.5SO_2 的电解质(电池A3) ($\text{LiAlCl}_4 \times 6 \text{SO}_2$, 和/或 $\text{LiAlCl}_4 \times 4.5 \text{SO}_2$)和11个正极构成的电池单元中进行,其中负极具有由碳构成的活性材料,正极具有作为活性材料的焦磷酸锂(LFP)。

[0173] 正极负载有活性材料,即具有约 $100 \text{mg}/\text{cm}^2$ 的LFP。电池的额定容量为约1,000mAh。

[0174] 电池所用隔膜的类型不同。具有有机聚合物隔膜的电池用字母A和相应的数字标记。参比电池标记为B1。

[0175] 表1:实验电池的描述

| | 实验电池 | | 参比电池 | |
|--------|------|---|------|--------------------------------|
| | A1 | 具有未经处理的 25 μm 聚丙烯膜隔膜的电池 | B1 | 具有 120 μm 编织玻璃隔膜的电池 |
| | A2 | 具有操作前冷却的 25 μm 聚丙烯膜隔膜的电池 | B1 | 具有 120 μm 编织玻璃隔膜的电池 |
| [0176] | A3 | 具有 75 μm 聚丙烯非织造布隔膜的电池 非织造布经压制 | B1 | 具有 120 μm 编织玻璃隔膜的电池 |
| | A4 | 具有 25 μm 聚丙烯膜隔膜的电池, 隔膜经等离子体处理 | B1 | 具有 120 μm 编织玻璃隔膜的电池 |
| | A5 | 具有 25 μm 聚丙烯膜隔膜的电池, 隔膜涂有表面活性剂 | | |

[0177] 进行了几个循环实验。在进行试验时, 电池在1C下充电, 对应于1A的电流, 直至最终充电电压为3.6伏, 并且充电电流下降到200mA。然后, 在相同的电流强度下放电, 直至电压达到2.5V。充电和放电之间间隔10分钟。

[0178] 得到的放电容量 Q_d 表示为额定容量 Q_N 的百分比。额定容量 Q_N 是通过从正极的理论容量 Q_{th} 减去第一次循环在负极上形成覆盖层所消耗的容量而获得的。

[0179] 在每次试验中测试了所用隔膜不同的两种类型的电池。每条曲线代表四次相同测量的平均值。

[0180] 实验1

[0181] 图3示出了实验1的结果, 其中将现有技术中含有由编织玻璃纤维(GG)制成的电池(B1)与含有由聚丙烯(PP)聚合物制成的聚合物隔膜的电池(A1)进行比较。通常的商业化PP隔膜在交付(delivered)的条件下使用。具有PP隔膜的电池在填充电解质后不进行任何进一步处理。

[0182] 如上所述, 将电池充电和放电几个循环。图3示出了两个电池的放电容量 Q_d 占额定容量 Q_N 的百分比和内部电阻 R_i , 以随循环次数#(充电/放电循环)变化的形式绘出。

[0183] 具有编织玻璃纤维隔膜的电池B1在第45次循环中, 其额定容量 Q_N 从最初约87%到了约75%。

[0184] 具有PP隔膜的电池A1仅达到额定容量 Q_N 的约60%, 并且在最终循环中降至约50%。

[0185] 具有编织玻璃纤维隔膜的电池B1的电阻在初始值为0.04欧姆之后在约0.025欧姆保持恒定。具有PP隔膜的对比电池A1具有高得多的内阻 R_i 。其数值(R_i)最初几乎高10倍, 达到0.19欧姆。在10个循环之后才开始线性过程, 从大约0.04欧姆开始, 并且在第38个循环下降到0.035欧姆, 但是, 然后不规则地再次增加到0.04欧姆。

[0186] 这些结果反映了聚合物膜隔膜与SO₂基电解质溶液的相容性差。SO₂基电解质溶液对隔膜的润湿可能是很差的,以至于甚至隔膜的渗透以及电解质对多孔负极和正极的孔隙的填充也受到抑制。结果是电池的高内阻值R_i,离子传输受到抑制,并且放电容量Q_D非常低。

[0187] 然而,在本发明的范围内,惊讶地发现聚合物隔膜的负面性能可以通过对聚合物隔膜进行适当的处理(如上所述)来克服,并且在具有SO₂基电解质的电池中,这些隔膜可以与具有高负载量活性材料的正极有利地结合使用。

[0188] 实验2

[0189] 图4a和4b示出了使用与实验1中相同的参比电池B1的另一个实验的结果。然而,与实验1相比,具有聚合物隔膜的电池A2在被电解质填充后在-25℃储存约4小时。

[0190] 图4a示出了电池A2、B1的放电容量Q_D占额定容量Q_N的百分比和内部电阻R_i随循环次数(充电/放电循环)的变化。

[0191] 两个电池A2和B1的容量曲线几乎相同。从开始时的约80%的额定容量Q_N,放电容量Q_D在第1,000个循环中下降到大约48%的水平。

[0192] 具有聚合物隔膜的电池A2具有优异的长期性能,实现1,000次循环没有异常的容量下降。

[0193] 具有编织玻璃纤维隔膜的电池B1的电阻R_i在初始值0.027欧姆之后恒定在约0.022欧姆。令人惊讶的是,具有PP隔膜的对比电池A2具有较低的内阻R_i。R_i值最初为0.024欧姆。然后,在大约0.018欧姆建立了线性(恒定)曲线。

[0194] 此处描述的锂离子电池A2的第一次充电的情况下,在其负极上形成覆盖层。锂离子被消耗以形成覆盖层,并且然后在进一步的操作中不可再作为电池A2的容量。

[0195] 图4b示出了电池单元的第一个充电周期。基于负极的理论容量Q_{th},将两个电池单元A2和B1的电压曲线U(V)以随容量Q占比(Q in%)的变化的形式绘出。锂离子在约3.2伏特开始嵌入,但首先消耗锂离子以形成覆盖层。

[0196] 在此处给出的情况中,覆盖层的容量约为负极理论容量Q_{th}的16%。具有编织玻璃纤维隔膜的电池B1与具有PP隔膜的电池A2之间没有区别。

[0197] 令人惊讶的是,根据本发明的电池单元A2具有与使用玻璃纤维隔膜的电池B1相当的覆盖层容量。本领域技术人员可以预期,当有机成分存在于电池A2中时,如具有聚合物隔膜的情况下,它们将被电化学还原并且将与锂离子形成额外的覆盖层,这将导致与现有技术相比其覆盖层容量增加。

[0198] 实验3和4

[0199] 在这些实验中测试了另外的聚合物隔膜。将具有聚合物非织造布隔膜的电池(A3,图5)和具有预先用等离子体处理过的聚合物膜隔膜的电池(A4,图6)与现有技术中具有玻璃纤维隔膜的参比电池B1进行比较。

[0200] 图5和图6示出了各个电池的放电容量Q_D占额定容量Q_N的百分比和内部电阻R_i随循环次数(充电/放电循环)的变化。

[0201] 两次测量显示具有聚合物隔膜的实验电池A3和A4具有相似的图像。放电容量Q_D与现有技术的电池B1相比更高。同时,电阻值R_i减小。这些结果产生了与现有技术相比得到改善的电池单元。

[0202] 实验5

[0203] 图7示出了前五个循环中电池A1-A5的电阻值 R_i 。为了更好的比较,将电阻值 R_i 标准化为相对于 1cm^2 的电极面积。可以清楚地看出,具有商业PP隔膜的电池A1具有比在第一循环中高出4至5倍的电阻值 R_i 。在随后的循环中,电阻 R_i 也仍然是其他电池A2-A5电阻的两倍。电池A2-A5中的隔膜以多种方式进行改性。表1总结了细节。所有测量曲线显示电阻值从第一循环中的 $0.3\text{-}0.6\text{欧姆}/\text{cm}^2$ 到附加循环中的 $0.2\text{-}0.4\text{欧姆}/\text{cm}^2$ 。

[0204] 实验6

[0205] 对于该实验,考虑 1cm^2 的正极/隔膜单元具有 $600\mu\text{m}$ 的正极的极厚度,并且考虑 $100\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 LiFePO_4 活性材料负载量。对于该单元,当使用厚度为 $120\mu\text{m}$ 的编织玻璃纤维隔膜时,使用 3.2 伏的平均放电电压计算重量能量密度和体积能量密度,并且在另一种情况下,当使用厚度为 $20\mu\text{m}$ 根据本发明的有机聚合物膜。表2总结了计算值。

[0206] 表2:能量密度

| 隔膜 | 重量能量密度 (Wh/kg) | 对具有玻璃 纤维的电池 的改性 | 体积能量密度 (Wh/L) | 对具有玻璃 纤维的电池 的改性 |
|---|-------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| [0207] 现有技术的 $120\mu\text{m}$ 编织玻 璃纤维隔膜 | 332.8 | | 761.6 | |
| $20\mu\text{m}$ 有机聚 合物膜 | 358.5 | +8% | 873.6 | +15% |

[0208] 在所讨论的情况下,使用有机聚合物膜使得电池的重量能量密度增加8%并且体积能量密度增加15%。

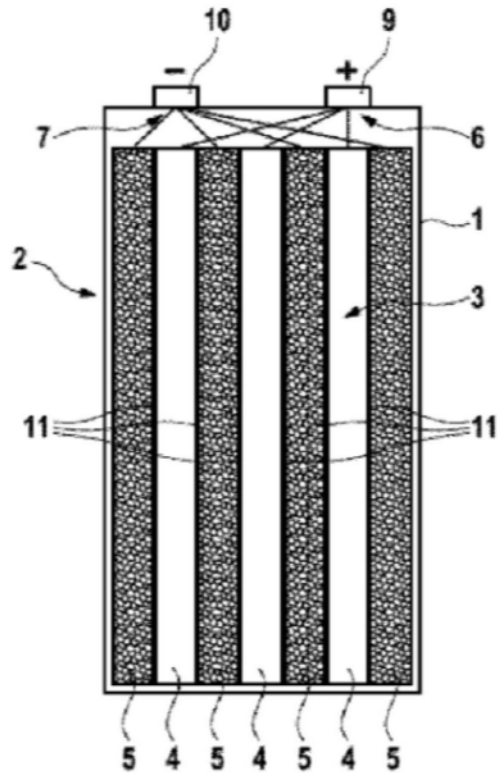


图1

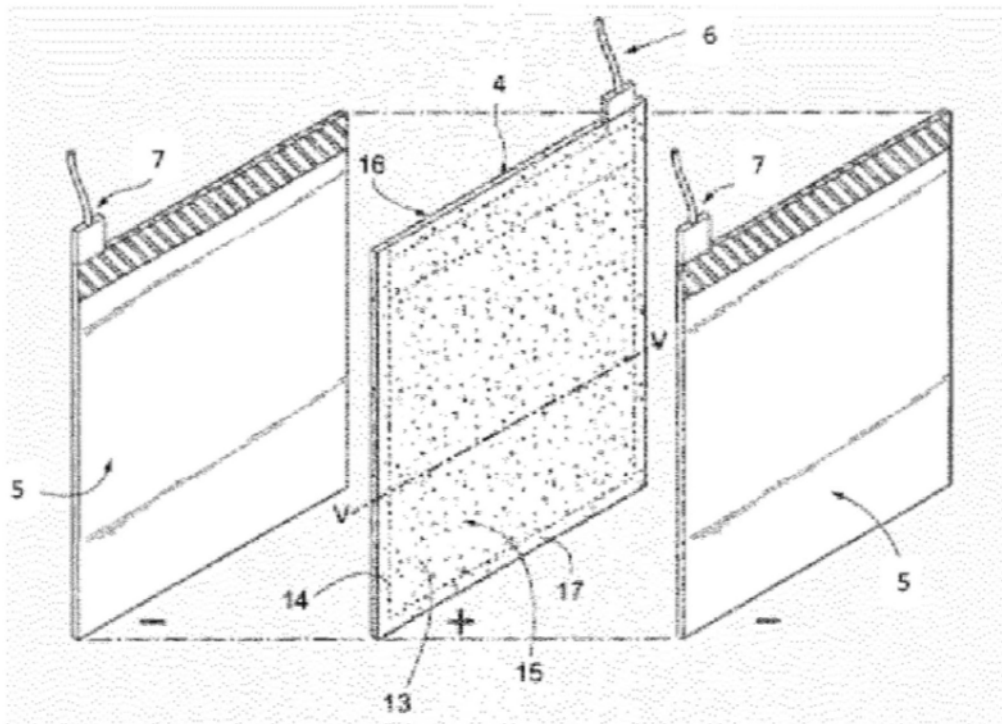


图2

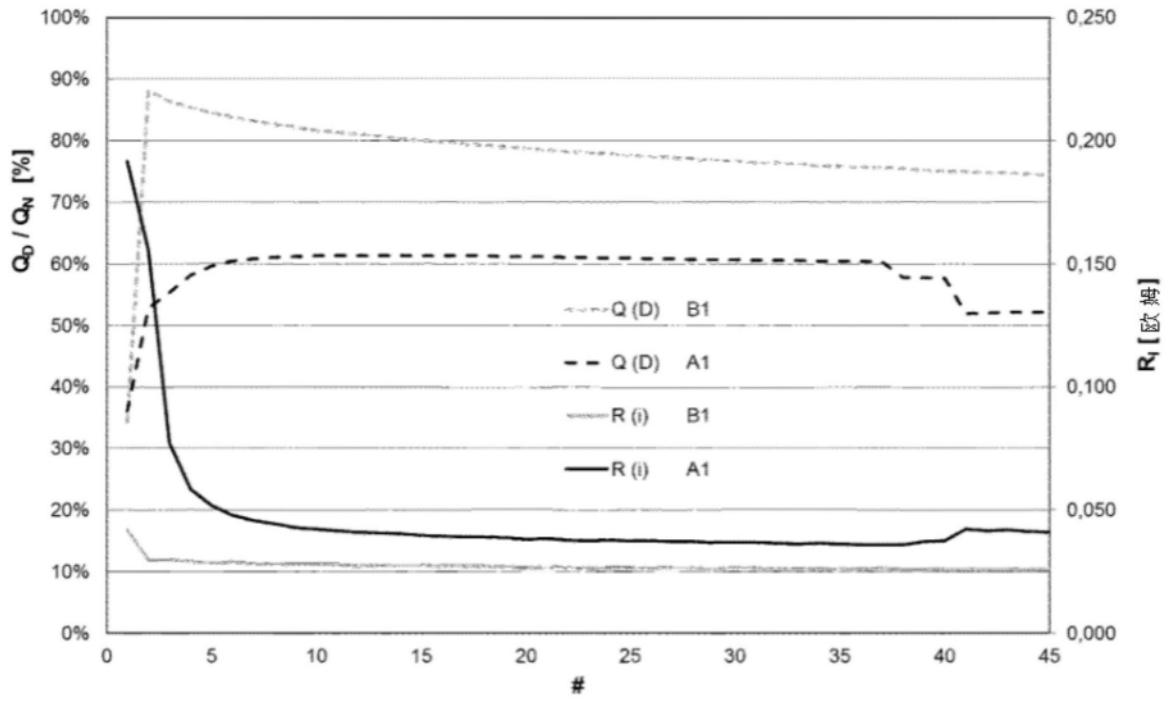


图3

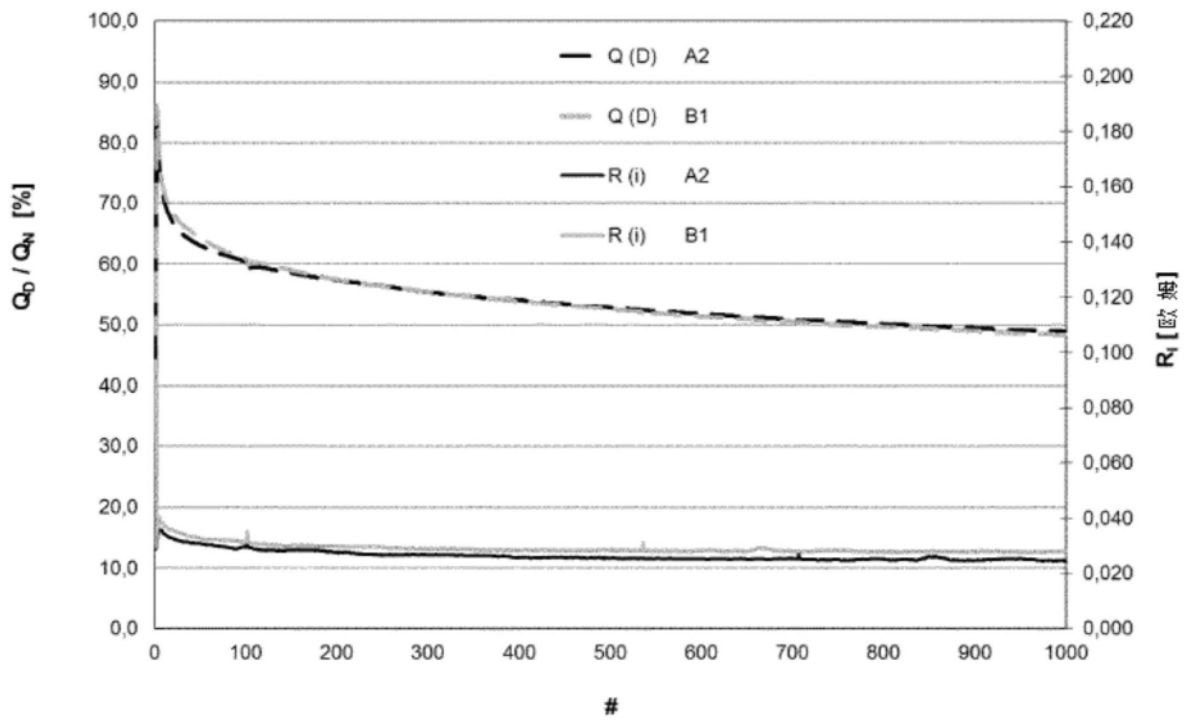


图4a

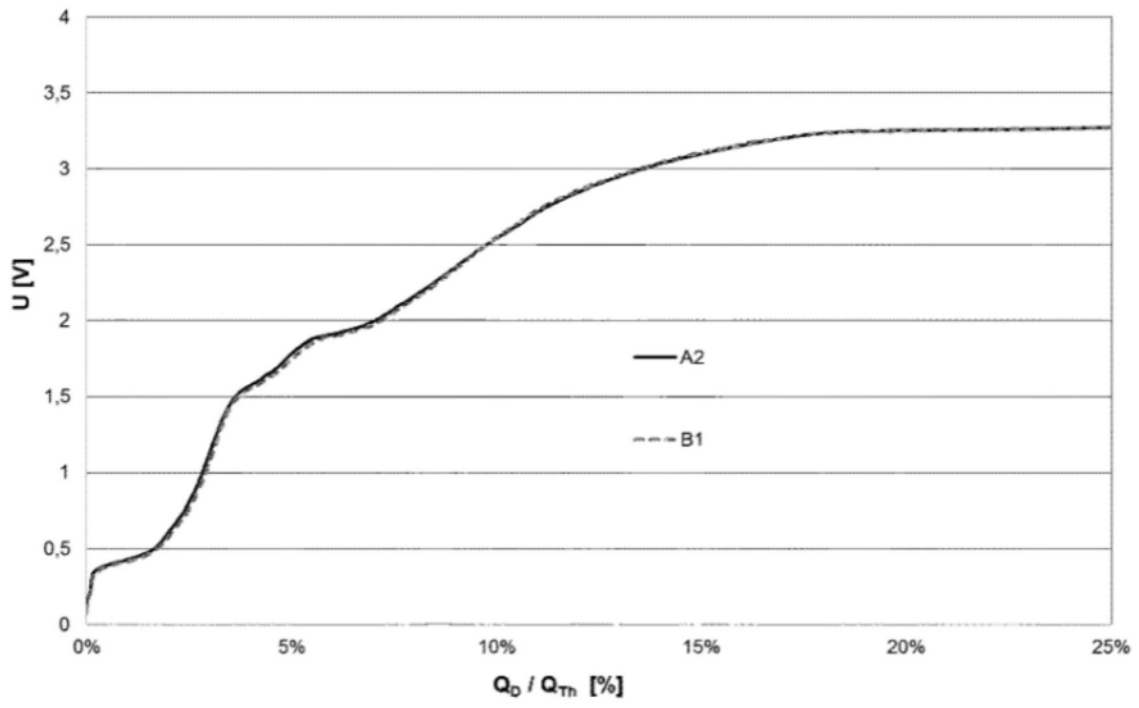


图4b

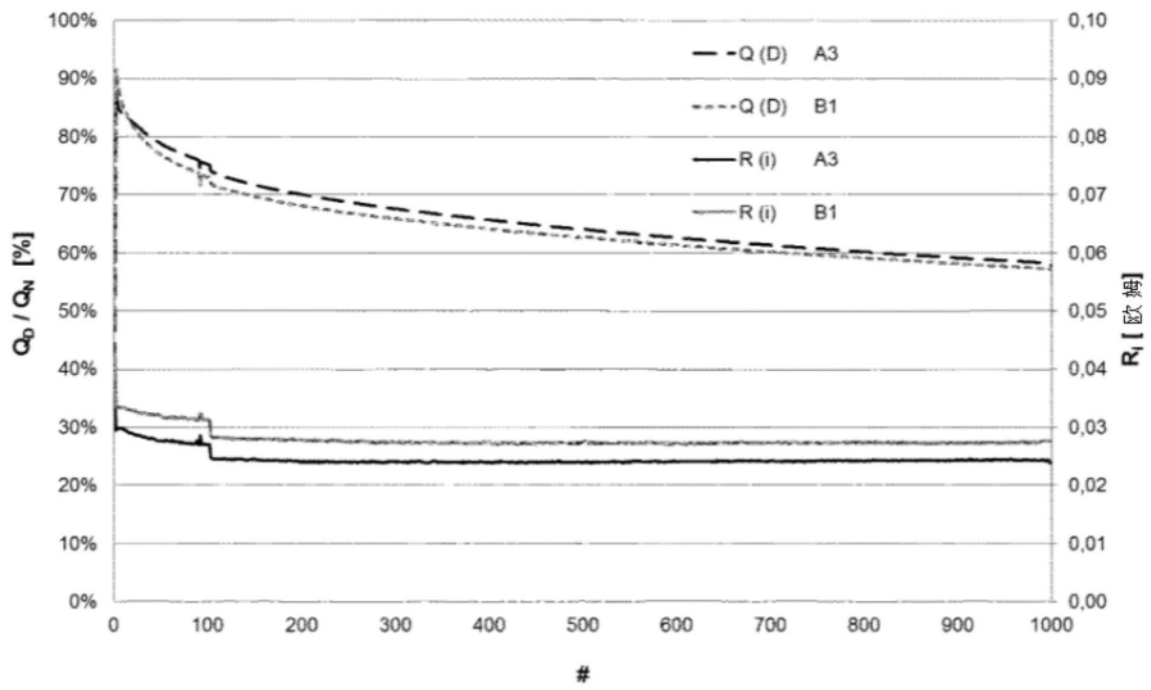


图5

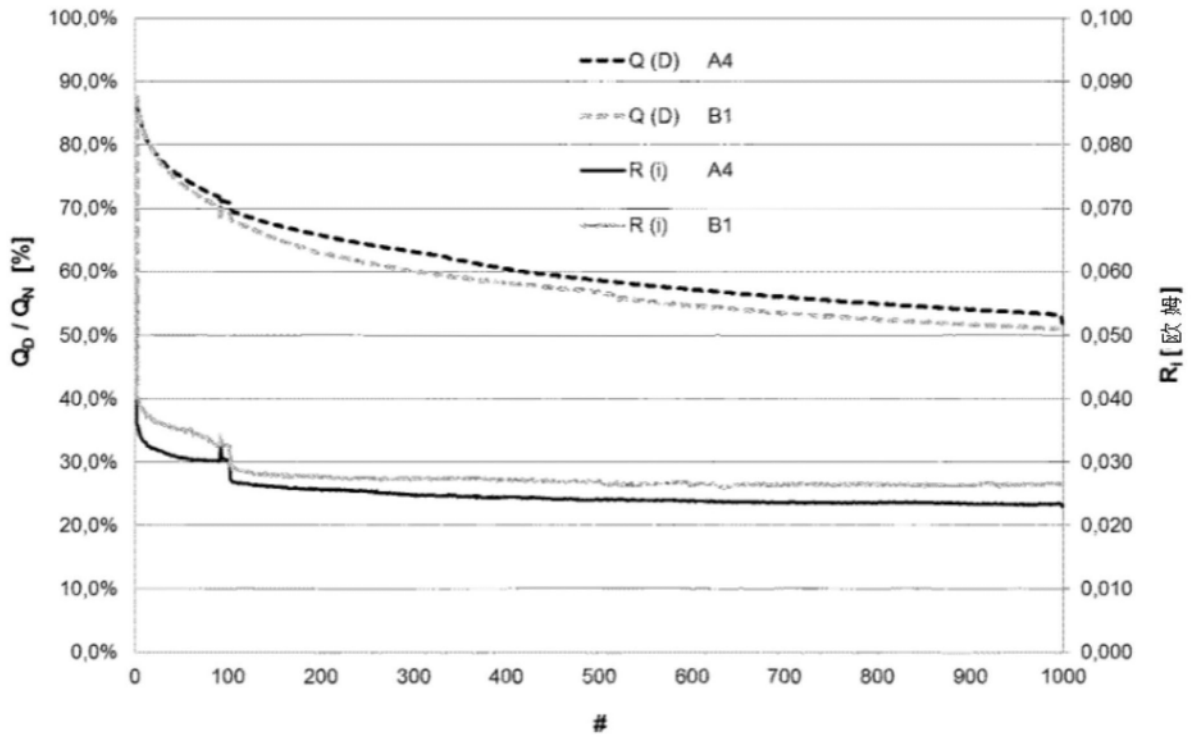


图6

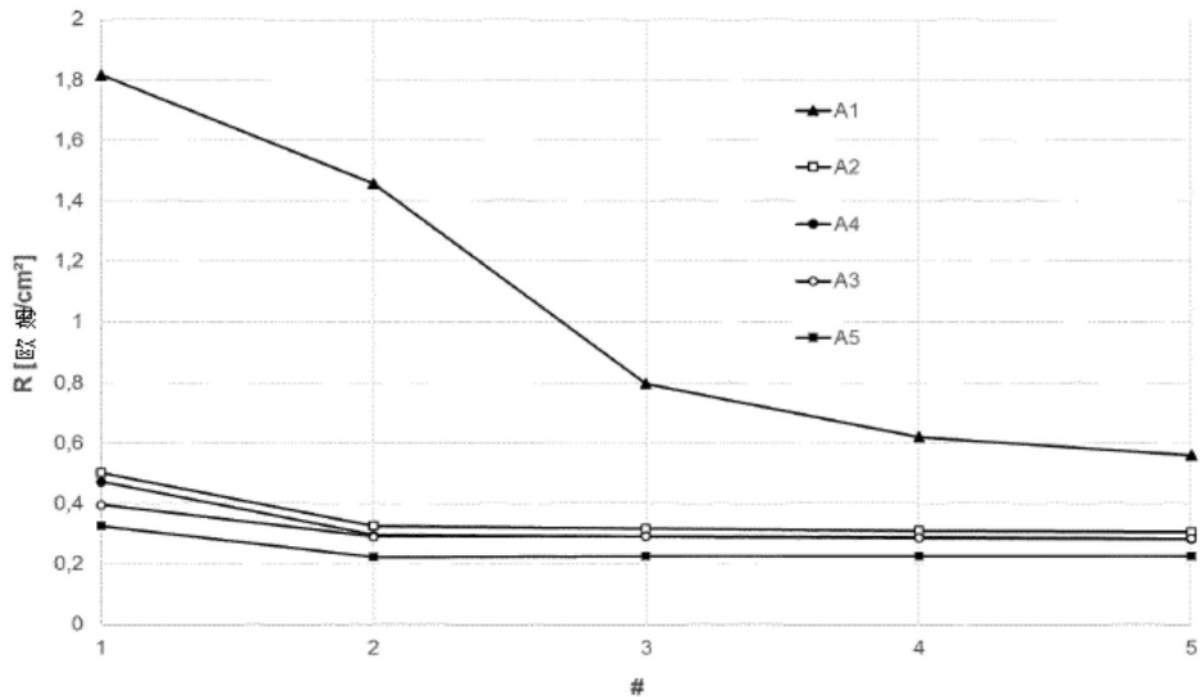


图7