



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105409051 A

(43) 申请公布日 2016.03.16

(21) 申请号 201480034089.1

代理人 肖威 刘金辉

(22) 申请日 2014.05.27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 10/38(2006.01)

13172768.7 2013.06.19 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/061752 2014.05.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/203100 EN 2014.12.24

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H·佐默 J·雷纳彻 J·雅内克

S·贝伦茨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

用于可再充电电化学电池的碱金属离子传导性分隔体组件

(57) 摘要

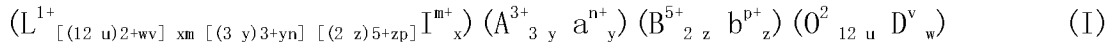
本发明涉及一种碱金属离子传导性分隔体组件,其包括多孔膜(A)和置于多孔膜(A)的一个主要表面上的碱金属离子传导膜(B),其中碱金属离子传导膜(B)包含通式(I)的无机材料: $(L^{1+}_{[t(2u)2+vw]}x_m [(3y)3+yn] [(2z)5+zp] I^{n+}_x) (A^{3+}_3 y a^{n+}_y) (B^{5+}_2 z b^{p+}_z) (O^{2-}_{12} u D^v_w)$ (I)。本发明进一步涉及一种制备该碱金属离子传导性分隔体组件的方法和一种包括该碱金属离子传导性分隔体组件的可再充电电化学电池。

1. 一种碱金属离子传导性分隔体组件,其包括:

(A) 多孔膜 (A),其包含至少一种无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料,其具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔,和

(B) 置于多孔膜 (A) 的一个主要表面上的碱金属离子传导膜 (B),

其中多孔膜 (A) 的通孔被碱金属离子传导膜 (B) 密封,其中碱金属离子传导膜 (B) 包含通式 (I) 的无机材料:



其中变量各自定义如下:

L 为碱金属,

I 为 Mg、Al 或 Ga,

A 为镧系元素,

a 为碱金属、碱土金属或镧系元素,

B 为 Nb 或 Ta,

b 为 Nb、Ta、Zr、Hf、Ce、Y、W、Mo、Sb、Te、Bi、Sn、Ti 或 Pr,

D 为 F(氟)、S(硫)、N(氮)或 C(碳),

m 对 Mg 为 2,或者对 Al 或 Ga 为 3,

n 对碱金属为 1,对碱土金属为 2,或者对镧系元素为 2、3 或 4,

p 取决于金属 b 的氧化态为 2、3、4、5 或 6,

v 对 F(氟)为 1,对 S(硫)为 2,对 N(氮)为 3,或者对 C(碳)为 4,

w 为 0-12,

u 为 0-12,

x 为 0-0.75,

y 为 0-3,

z 为 0-2。

2. 根据权利要求 1 的碱金属离子传导性分隔体组件,其中多孔膜 (A) 的无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料选自陶瓷、烧结的陶瓷、玻璃-陶瓷和玻璃。

3. 根据权利要求 1 或 2 的碱金属离子传导性分隔体组件,其中多孔膜 (A) 具有 5-500  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的碱金属离子传导性分隔体组件,其中碱金属离子传导膜 (B) 具有 0.01-40  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的碱金属离子传导性分隔体组件,其中所属碱金属离子传导性分隔体组件是有机溶剂不透性的。

6. 一种制备根据权利要求 1-5 中任一项的碱金属离子传导性分隔体组件的方法,包括如下工艺步骤:

(a) 将碱金属离子传导性的材料的层或者在热或化学处理后变成碱金属离子传导性的材料的层沉积在多孔膜 (A) 的一个主要表面上,其中多孔膜 (A) 包含无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料且具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔,和

(b) 任选在 100-1500 $^{\circ}\text{C}$  的温度下煅烧具有在工艺步骤 (a) 中形成的沉积层的多孔膜。

7. 一种可再充电电化学电池,其包括:

- (a) 至少一个阴极 (a),
- (b) 至少一个阳极 (b),
- (c) 至少一种电解质组合物 (c), 其包含:
  - (c1) 至少一种非质子有机溶剂 (c1), 和
  - (c2) 至少一种碱金属盐 (c2), 和
- (d) 至少一个根据权利要求 1-5 中任一项的碱金属离子传导性分隔体组件。

8. 根据权利要求 7 的可再充电电化学电池, 其中至少一个阴极 (a) 包含含电活性硫属元素的材料。

9. 根据权利要求 7 或 8 的可再充电电化学电池, 其中至少一个阳极 (b) 包含碱金属。

10. 根据权利要求 7-9 中任一项的可再充电电化学电池, 其中非质子有机溶剂 (c1) 选自聚合物、环状或非环状醚、非环状或环状缩醛以及环状或非环状有机碳酸酯。

11. 根据权利要求 7-10 中任一项的可再充电电化学电池, 其中碱金属盐 (c2) 为锂盐或钠盐。

12. 根据权利要求 7-11 中任一项的可再充电电化学电池, 其中所述碱金属离子传导性分隔体组件包括一个具有从膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔的、多孔的、无机、非碱金属离子传导性膜 (A), 其中在多孔的、无机、非碱金属离子传导性膜 (A) 的一个主要表面上设置有碱金属离子传导膜 (B), 且多孔膜 (A) 填充有电解质组合物 (c)。

13. 碱金属离子电池组, 其包括至少一个根据权利要求 7-12 中任一项的可再充电电化学电池。

14. 一种装置, 其包括至少一个根据权利要求 7-12 中任一项的可再充电电化学电池。

## 用于可再充电电化学电池的碱金属离子传导性分隔体组件

[0001] 本发明涉及一种碱金属离子传导性分隔体组件,其包括多孔膜(A)和置于多孔膜(A)的一个主要表面上的碱金属离子传导膜(B),其中碱金属离子传导膜(B)包含通式(I)的无机材料: $(L^{1+})_{[(12u)2+vw]xm[(3y)3+yn][(2z)5+zp]}I^{m+}_x(A^{3+}_3y a^{n+}_y)(B^{5+}_2zb^{p+}_z)(O^{2-}_{12u}D^v_w)$ (I)。本发明进一步涉及一种制备该碱金属离子传导性分隔体组件的方法和一种包括该碱金属离子传导性分隔体组件的可再充电电化学电池。

[0002] 二次电池组、蓄电池或“可再充电电池组”仅仅是可在需要时在产生和使用后可储存电能的一些实施方案。由于显著更好的功率密度,近期已由水基二次电池组转向开发其中电池中的电荷传输通过锂离子实现的那些电池组。

[0003] 然而,具有碳阳极和基于金属氧化物的阴极的常规锂离子蓄电池的能量密度受到限制。锂-硫电池和碱金属-氧电池开启了就能量密度而言的新视野。在锂-硫电池中,硫在硫阴极中经由多硫化物离子还原成 $S^2$ ,其在电池充电时再次氧化,从而形成硫-硫键。在碱金属-氧电池中,碱金属如锂或钠在非水电解质中被大气氧化,从而形成氧化物、过氧化物或超氧化物(superoxide),即形成 $Li_2O$ 或 $Li_2O_2$ ,而在充电期间,所述氧化物、过氧化物或超氧化物氧化成氧。

[0004] 在电化学电池中,带正电荷和带负电荷的电极组合物被不导电的层(称为分隔体)彼此机械隔开,以避免内部放电。由于其微孔结构,许多常用的分隔体如聚合物膜或无纺布不仅能传输正离子电荷如锂离子(作为在电化学电池操作期间连续取出电流的基本前提),而且使得多硫化物离子或可还原的荷电氧物种从阴极不希望地迁移至金属阳极。为了避免这些寄生过程,已讨论了替代的分隔体。已提出并研究了使用固态锂电解质如固态Li<sup>+</sup>离子导体作为电化学电池中的分隔体。该类分隔体必须满足的基本要求是对这两种活性电极组合物的化学和电化学稳定性、抗枝晶生长性和高电池温度、对流动性电极组分和液体电解质组分的不透性,和即使在室温和更低下的高离子传导性。

[0005] W02005/085138和W02009/003695描述了数种具有石榴石结构的离子导体。

[0006] Abstract#316,223rd.ECS Meeting 2013描述了 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 薄膜在铝氧化物基材上沉积期间的铝迁移。

[0007] US8,323,817描述了一种伽伐尼电池,其包含不透水的碱金属离子传导性陶瓷膜作为分隔体。

[0008] US2012/0270112描述了一种复合固体电解质,其包含作为无机活性金属离子导体的连续基体的整料型固体电解质基体组分和用于消除固体电解质中的通孔孔隙率的过滤组分。

[0009] W02012/013603描述了一种无机电解质膜,其中所述膜是由电绝缘金属或准金属氧化物制成的且具有末端开放的通孔或通道的多孔膜,且其中电解质被局限在所述膜的孔中。

[0010] 由文献已知的包含碱金属离子传导性材料的分隔体就该分隔体所需的一种或多种性质而言仍存在不足,例如低厚度、低单位面积的重量、在电池组加工或操作期间就金属枝晶生长而言的良好机械稳定性、良好耐热性、良好离子传导性和对无机溶剂的完全不

透性。已知分隔体的一些缺点最终导致包含它们的电化学电池的寿命缩短或者性能受限。此外,分隔体原则上必须对阴极材料、阳极材料和电解质不仅机械稳定,而且化学稳定。在锂-硫电池领域中,希望还防止特别地由于多硫化物离子从阴极迁移至阳极而导致的锂-硫电池过早电池衰亡的分隔体。

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种用于长寿命电化学电池,尤其是锂-硫电池或碱金属-氧电池的廉价分隔体,其具有相对于已知分隔体的一种或多种性质而言的优点,特别是显示出足够的离子导电性、高热稳定性和良好机械性能的分隔体。

[0012] 该目的由一种碱金属离子导电性分隔体组件实现,其包括:

[0013] (A) 多孔膜 (A),其包含至少一种无机、电绝缘的和非碱金属离子导电性材料,其具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔,和

[0014] (B) 置于多孔膜 (A) 的一个主要表面上的碱金属离子传导膜 (B),

[0015] 其中多孔膜 (A) 的通孔被碱金属离子传导膜 (B) 密封,其中碱金属离子传导膜 (B) 包含通式 (I) 的无机材料:

[0016]  $(L^{1+}_{[(12\ u)2+vw]} x_m [(3\ y)3+yn] [(2\ z)5+zp] I^{m+}_x) (A^{3+}_3 y a^{n+}_y) (B^{5+}_2 z b^{p+}_z) (O^2_{12\ u} D^v_w)$

[0017] (I)

[0018] 其中变量各自定义如下:

[0019] L 为碱金属,例如 Li、Na 或 K,优选为 Li,

[0020] I 为 Mg、Al 或 Ga,优选为 Al,

[0021] A 为镧系元素,优选为 La,

[0022] a 为碱金属、碱土金属或镧系元素,优选为 Ba,

[0023] B 为 Nb 或 Ta,优选为 Ta,

[0024] b 为 Nb、Ta、Zr、Hf、Ce、Y、W、Mo、Sb、Te、Bi、Sn、Ti 或 Pr,优选为 Zr,

[0025] D 为 F(氟)、S(硫)、N(氮)或 C(碳),

[0026] m 对 Mg 为 2,或者对 Al 或 Ga 为 3,

[0027] n 对碱金属为 1,对碱土金属为 2,或者对镧系元素为 2、3 或 4,

[0028] p 取决于金属 b 的氧化态为 2、3、4、5 或 6,

[0029] v 对 F(氟)为 1,对 S(硫)为 2,对 N(氮)为 3,或者对 C(碳)为 4,

[0030] w 为 0-12,优选为 0-6,特别是 0-3,

[0031] u 为 0-12,优选为 0 至  $wv/2$ ,特别是  $wv/2$ ,

[0032] x 为 0-0.75,优选为 0.25-0.35,特别是 0.29,

[0033] y 为 0-3,优选为 0-1,

[0034] z 为 0-2,优选为 0.5-1.75。

[0035] 镧系元素的实例为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。

[0036] 本发明的碱金属离子导电性分隔体组件包含至少两个层,其意指上文所述的至少一个多孔膜 (A) 和至少一个碱金属离子传导膜 (B)。本发明碱金属离子导电性分隔体组件的厚度可在宽范围内变化。优选地,本发明碱金属离子导电性分隔体组件具有 1-1000  $\mu\text{m}$ ,优选 5-500  $\mu\text{m}$ ,特别是 5-100  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

[0037] 本发明碱金属离子导电性分隔体组件优选包含一个多孔膜 (A),其在一面上被一个或多个,优选被一个碱金属离子传导膜 (B) 密封。

[0038] 包含至少一种无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料的多孔膜 (A) 具有从膜 (A) 的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔。多孔膜 (A) 本身是电绝缘的。优选地, 多孔膜 (A) 包含一种无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料。

[0039] 就本发明而言, 措辞“电绝缘的”意指材料在 25°C 下的电导率小于  $10^{-8}$  S/cm。

[0040] 所述无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料可选自本领域技术人员已知的宽范围的合适材料。优选的材料选自陶瓷、烧结的陶瓷、玻璃-陶瓷和玻璃, 优选陶瓷。优选的陶瓷选自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiC}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 优选  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ , 特别优选  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 特别是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0041] 在本发明的一个实施方案中, 所述碱金属离子传导性分隔体组件的特征在于多孔膜 (A) 的无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料选自陶瓷、烧结的陶瓷、玻璃-陶瓷和玻璃, 优选陶瓷, 特别是阳极氧化的铝 (阳极化的铝氧化物 (AAO),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。

[0042] 由阳极氧化的铝 (AAO) 形成受控孔隙率的膜是本领域技术人员所已知的。

[0043] 多孔膜 (A) 的厚度可在宽范围内变化。优选地, 多孔膜 (A) 具有 1-1000  $\mu\text{m}$ , 优选 5-500  $\mu\text{m}$ , 特别是 5-100  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

[0044] 在本发明的一个实施方案中, 所述碱金属离子传导性分隔体组件的特征在于多孔膜 (A) 具有 5-500  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

[0045] 多孔膜 (A) 通孔的平均直径可在宽范围内变化。优选地, 通孔的平均直径为 0.01-100  $\mu\text{m}$ , 优选 0.02-10  $\mu\text{m}$ , 特别是 0.04-0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0046] 多孔膜 (A) 的孔隙率可在宽范围内变化。优选地, 多孔膜 (A) 的孔隙率为 10-90 体积%, 更优选为 15-75 体积%, 特别是 20-60 体积%, 基于所述膜的总体积。

[0047] 置于多孔膜 (A) 的一个主要表面上以密封多孔膜 (A) 的通孔的碱金属离子传导膜 (B) 包含上文所述的通式 (I) 的无机材料。

[0048] 特别优选通式 (I) 的无机材料, 其中: L 为 Li, I 为 Al, A 为 La, a 为 Ba, B 为 Ta, b 为 Zr, m 为 3, n 为 2, p 为 4, x 为 0-0.75, y 为 0-3, z 为 0-2, w 为 0 且 u 为 0。

[0049] 优选化合物的实例例如为  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{5.755}\text{Al}_{0.29}\text{La}_3\text{Ta}_{0.375}\text{Zr}_{1.625}\text{O}_{12}$  或  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$ 。

[0050] 通式 (I) 无机材料的制备是本领域技术人员所已知的, 例如描述在 W02005/085138 或 W02009/003695 中。

[0051] 碱金属离子传导膜 (B) 的厚度可在宽范围内变化。优选地, 碱金属离子传导膜 (B) 具有 0.01-1000  $\mu\text{m}$ , 优选 0.01-40  $\mu\text{m}$ , 特别是 0.05-4  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

[0052] 在本发明的一个实施方案中, 所述碱金属离子传导性分隔体组件的特征在于碱金属离子传导膜 (B) 具有 0.01-40  $\mu\text{m}$ , 优选 0.05-4  $\mu\text{m}$  的平均厚度。

[0053] 优选地, 碱金属离子传导膜 (B) 包含至少 80 重量%, 优选至少 90 重量%, 特别是 95-100 重量%的至少一种, 优选一种或两种, 特别是一种通式 (I) 的无机材料。

[0054] 多孔膜 (A) 和碱金属离子传导膜 (B) 的厚度以及多孔膜 (A) 的通孔的平均直径可根据扫描电子显微镜 (SEM, 横截面分析) 或透射电子显微镜 (TEM) 测量确定。

[0055] 尽管多孔膜 (A) 本身是有机溶剂可透的, 然而碱金属离子传导膜 (B) 是有机溶剂不透性的。因此, 所述碱金属离子传导性分隔体组件也是有机溶剂不透性的。

[0056] 在本发明的一个实施方案中, 所述碱金属离子传导性分隔体组件的特征在于该碱

金属离子传导性分隔体组件是有机溶剂不透性的。

[0057] 此外,本发明提供了一种制备碱金属离子传导性分隔体组件的方法,所述组件包含:

[0058] (A) 多孔膜 (A),其包含至少一种无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料,其具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔,和

[0059] (B) 置于多孔膜 (A) 的一个主要表面上的碱金属离子传导膜 (B),

[0060] 其中多孔膜 (A) 的通孔被碱金属离子传导膜 (B) 密封,其中碱金属离子传导膜 (B) 包含通式 (I) 的无机材料:

[0061]  $(L^{1+}_{[(12\ u)2+vw]} x_m [(3\ y)3+yn] [(2\ z)5+zp] I^{m+}_x) (A^{3+}_3 y a^{n+}_y) (B^{5+}_2 z b^{p+}_z) (O^2_{12\ u} D^v_w)$

[0062] (I)

[0063] 其中变量各自定义如下:

[0064] L 为碱金属,例如 Li、Na 或 K,优选为 Li,

[0065] I 为 Mg、Al 或 Ga,优选为 Al,

[0066] A 为镧系元素,优选为 La,

[0067] a 为碱金属、碱土金属或镧系元素,优选为 Ba,

[0068] B 为 Nb 或 Ta,优选为 Ta,

[0069] b 为 Nb、Ta、Zr、Hf、Ce、Y、W、Mo、Sb、Te、Bi、Sn、Ti 或 Pr,优选为 Zr,

[0070] D 为 F(氟)、S(硫)、N(氮)或 C(碳),

[0071] m 对 Mg 为 2,或者对 Al 或 Ga 为 3,

[0072] n 对碱金属为 1,对碱土金属为 2,或者对镧系元素为 2、3 或 4,

[0073] p 取决于金属 b 的氧化态为 2、3、4、5 或 6,

[0074] v 对 F(氟)为 1,对 S(硫)为 2,对 N(氮)为 3,或者对 C(碳)为 4,

[0075] w 为 0-12,优选为 0-6,特别是 0-3,

[0076] u 为 0-12,优选为 0 至  $wv/2$ ,特别是  $wv/2$ ,

[0077] x 为 0-0.75,优选为 0.25-0.35,特别是 0.29,

[0078] y 为 0-3,优选为 0-1,

[0079] z 为 0-2,优选为 0.5-1.75;

[0080] 包括如下工艺步骤:

[0081] (a) 将碱金属离子传导性材料的层或者在热或化学处理,优选热处理之后变成碱金属离子传导性的材料的层沉积在多孔膜 (A) 的一个主要表面上,其中多孔膜 (A) 包含无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料且具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔,和

[0082] (b) 任选在 100-1500°C 的温度下,优选在 500-900°C 的温度下煅烧具有在工艺步骤 (a) 中形成的沉积层的多孔膜。

[0083] 在本发明的方法中,碱金属离子传导性分隔体组件及其组分的描述和优选实施方案,特别是作为第一组分的多孔膜 (A) 和作为第二组分的碱金属离子传导膜 (B) 的描述对应于上文对本发明碱金属离子传导性分隔体组件的这些组分的描述。

[0084] 在工艺步骤 (a) 中,将碱金属离子传导性的材料的层或者在热或化学处理,优选热处理之后变成碱金属离子传导性的材料的层沉积在多孔膜 (A) 的一个主要表面上,所述

多孔膜 (A) 包含无机、电绝缘的和非碱金属离子传导性材料且具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔。

[0085] 碱金属离子传导性的材料的层或者在热或化学处理, 优选热处理之后变成碱金属离子传导性的材料的层优选包含至少一种上文所述的通式 (I) 的无机材料:  $(L^{1+})_{[(12u)2+w]xm} [(3y)3+yn] [(2z)5+zp] I^{m+}_x (A^{3+}_3 y a^{n+}_y) (B^{5+}_2 z b^{p+}_z) (O^{2-}_{12u} D^v_w)$  (I)。式 (I) 的变量和指数的描述和优选实施方案对应于式 (I) 无机材料的上文描述。还可一起或者彼此相继地在膜 (A) 的一个表面上沉积两种或更多种不同的通式 (I) 的无机材料。优选地, 所述材料层包含至少 80 重量%, 优选至少 90 重量%, 特别是 95-100 重量%的至少一种, 优选一种或两种, 特别是一种通式 (I) 的无机材料。

[0086] 本领域技术人员知晓用于将无机材料以膜形式沉积在无机靶表面上的不同方法。优选的沉积方法为脉冲激光沉积 (PLD)、物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、溅射技术或 (喷射) 铸造方法 (喷射 / 浸涂 / 溶胶 - 凝胶)。特别优选的沉积方法是脉冲激光沉积 (PLD)。

[0087] 在本发明的一个实施方案中, 本发明方法的特征在于在工艺步骤 (a) 中, 通过激光脉冲沉积 (PLD) 将碱金属离子传导性的材料或者在热或化学处理, 优选热处理之后变成碱金属离子传导性的材料沉积在多孔膜 (A) 的表面上。

[0088] 碱金属离子传导性的材料或者在热或化学处理, 优选热处理之后变成碱金属离子传导性的材料的沉积层形成膜, 所述膜是碱金属离子传导性的或者在热或化学处理, 特别是热处理之后变成碱金属离子传导性的, 且在多孔膜 (A) 的一个主要表面上密封所述膜 (A) 的通孔。

[0089] 在任选的工艺步骤 (b) 中, 将具有在工艺步骤 (a) 中形成的沉积层的多孔膜在 100-1500°C 的温度下, 优选在 500-900°C 的温度下煅烧。煅烧步骤可消除由沉积方法所导致材料层中的非均一性, 且可将沉积材料由非碱金属离子传导形式转化成碱金属离子传导形式。非均一性可能与厚度的差异或者层的平坦性或者层的化学或结构组成有关。煅烧步骤还可例如转化沉积材料的晶体结构。

[0090] 或者, 可对在工艺步骤 (a) 中形成的沉积层进行化学处理以改性沉积材料。可能的沉积层化学处理方法包括气相反应 (例如  $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $N_yO_x$ 、 $H_2S$ 、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $H_2$ 、 $F_2$ 、 $HF$ 、 $Cl_2$ 、 $HCl$  以及具有确定分压的两种或更多种前述气体的组合), 与熔融化学化合物或熔融元素反应 (例如  $(Li/Na)OH$ 、 $(Li/Na)_2O$ 、 $(Li/Na)NO_3$  或  $Li/Na$ ), 与蒸发的化学化合物或元素反应 (例如  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $Li$  或  $Na$ )、与水或有机 / 离子液体溶解的含碱金属离子的化合物 (例如  $(Li/Na)OH$ 、 $(Li/Na)_2O$ 、 $(Li/Na)NO_3$ 、 $(Li/Na)(B/Al)H_4$ ) 和 / 或不含碱金属离子的化合物 (例如  $H_2O_2$ 、 $N_2H_4$ 、 $NH_3$ 、 $HNO_3/HNO_2$ 、 $H_2S$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_2SO_3$ ) 反应, 等离子体处理 (例如  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$  或  $Ar/He$  以及具有确定压力的两种或更多种前述等离子体的组合) 以及沉积层与多孔膜 (A) 的固 - 固反应、两个或更多个形成 (B) 的沉积材料层的固 - 固反应, 或者除式 (I) 中所述组成以外的额外沉积层与 (B) 材料的固 - 固反应, 从而改变 (B) 的化学组成和物理 - 化学性质。

[0091] 在工艺步骤 (a) 中沉积且可能的话进一步化学或热处理的层形成本发明碱金属离子传导性分隔体组件的碱金属离子传导膜 (B)。

[0092] 本发明的碱金属离子传导性分隔体组件特别适于作为电化学电池, 特别是可再充电电化学电池中的分隔体或者作为分隔体的构成部分。



[0093] 就本发明而言,术语电化学电池或电池组涵盖任何类型的电池组、电容器和蓄电池(二次电池组),特别是碱金属电池或电池组,例如锂、锂离子、锂-硫、碱金属-氧和碱土金属电池组和蓄电池,包括呈高能量或高功率系统的形式,还有电解质电容器和双层电容器(其以名称 Supercap、Goldcap、BoostCap 或 Ultracap 已知)。

[0094] 本发明进一步提供了一种可再充电电化学电池,其包括至少一个上文所述的碱金属离子传导性分隔体组件。

[0095] 本发明的碱金属离子传导性分隔体组件优选适用于基于碱金属离子传输的电化学电池,特别是锂金属、锂-硫、碱金属-氧和锂离子电池或电池组,尤其是锂离子二次电池或二次电池组。本发明的碱金属离子传导性分隔体组件特别适用于选自锂-硫电池和碱金属-氧电池的可再充电电化学电池。

[0096] 本发明进一步提供了一种可再充电电化学电池,其包括:

[0097] (a) 至少一个阴极(a),

[0098] (b) 至少一个阳极,其优选包含至少一种碱金属,

[0099] (c) 至少一种电解质组合物,其包含:

[0100] (c1) 至少一种非质子有机溶剂(c1),和

[0101] (c2) 至少一种碱金属盐(c2),和

[0102] (d) 至少一个上文所述的碱金属离子传导性分隔体组件。

[0103] 就合适的阴极材料、合适的阳极材料、合适的电解质和可能的设置而言,参考相关的现有技术,例如合适的专论和参考文献:例如 Wakihara 等(编者):Lithium ion Batteries, 第1版,Wiley VCH, Weinheim,1998;David Linden:Handbook of Batteries(McGraw-Hill Handbooks), 第3版,Mcgraw-Hill Professional, New York 2008;J. O. Besenhard:Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH,1998。

[0104] 就本发明而言,在放电期间产生净正电荷的电极称为阴极。

[0105] 本发明的可再充电电化学电池包括至少一个阴极(a)。可能的阴极特别为其中阴极材料包含锂-过渡金属氧化物如锂-钴氧化物、锂-镍氧化物、锂-钴镍氧化物、锂-锰氧化物(尖晶石)、锂-镍钴铝氧化物、锂-镍钴锰氧化物或锂-钒氧化物,硫化锂或多硫化锂如  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$  或  $\text{Li}_2\text{S}_3$ , 或者锂-过渡金属磷酸盐如锂-磷酸铁作为电活性成分的阴极。包含碘、氧、硫等作为电活性成分的阴极材料也是合适的。然而,如果将包含硫或含多硫化物桥键的聚合物的材料用作阴极材料,则必须确保阳极在该电化学电池可放电之前带有  $\text{Li}^0$ ,且可再次充电。为此,可将锂直接沉积(例如气相沉积,优选溅射、热气相沉积或脉冲激光沉积,特别是热气相沉积)在碱金属离子传导膜(B)的开放表面上,其中膜(B)的相对表面被设置在多孔膜(A)上。可透氧化性气体,特别是分子氧  $\text{O}_2$  的气体扩散电极是已知的,且用作碱金属-氧电池的阴极。优选将所述碱金属离子传导性分隔体组件用于本发明的可再充电电化学电池中,其中至少一个阴极(a)包含含电活性硫属元素的材料,优选含氧或硫的材料,特别是元素硫。

[0106] 在本发明的一个实施方案中,本发明可再充电电化学电池的特征在于至少一个阴极(a)包含含电活性硫属元素的材料,优选含氧或硫的材料,特别是元素硫。

[0107] 阴极(a)可包含一种或其他成分。例如,阴极(a)可包含呈导电性多晶型的碳,例如选自石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯或者至少两种前述物质的混合物。

[0108] 此外,阴极(a)可包含一种或多种粘合剂,例如一种或多种有机聚合物。合适的粘合剂可选自例如 W02011/161598 第 6 页第 28 行至第 8 页第 15 行中所述的那些粘合剂,其中所述粘合剂被称为聚合物(C)或粘合剂(C)。

[0109] 特别适于阴极(a)的粘合剂尤其为聚乙烯醇和卤化(共)聚合物,例如聚氯乙烯或聚偏氯乙烯,尤其是氟化的(共)聚合物如聚氟乙烯,尤其是聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯。

[0110] 此外,阴极(a)可具有本身为常规的其他成分,例如输出导体,其可设置成金属丝、金属格栅、金属网、膨胀金属、金属板或金属箔的形式。合适的金属箔尤其为铝箔。

[0111] 在本发明的一个实施方案中,阴极(a)具有 25-200  $\mu\text{m}$ ,优选 30-100  $\mu\text{m}$  的厚度,基于不含输出导体的厚度。

[0112] 除本发明碱金属离子传导性分隔体组件和阴极(a)之外,本发明的可再充电电化学电池进一步包括至少一个阳极(b)。

[0113] 就本发明而言,在放电期间产生净负电荷的电极称为阳极。

[0114] 在本发明的实施方案中,阳极(b)可选自由碳构成的阳极,包含 Sn 或 Si 的阳极,包含式  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  钛酸锂的阳极(其中 x 为 >0 至 3 的数值),和包含碱金属,优选锂或钠,特别是锂的阳极。由碳构成的阳极可例如选自硬碳、软质炭黑、石墨烯、石墨,特别是石墨,插层石墨以及两种或更多种上述碳的混合物。包含 Sn 或 Si 的阳极可例如选自纳米颗粒状 Si 或 Sn 粉末、Si 或 Sn 纤维、碳-Si 或碳-Sn 复合物以及 Si-金属或 Sn-金属合金。碱金属,优选为锂或钠,特别是锂可以以纯碱金属的形式或者以碱金属与至少另一种金属的合金形式或者以碱金属碳插层复合物的形式存在。所述碱金属离子传导性分隔体组件优选用于本发明的可再充电电化学电池中,其中至少一个阳极(b)包含碱金属,优选锂或钠,特别是锂。

[0115] 在本发明的一个实施方案中,本发明可再充电电化学电池的特征在于至少一个阳极(b)包含碱金属,优选锂或钠,特别是锂。如上所述,可例如通过气相沉积或类似的技术,特别是热气相沉积或脉冲激光沉积,优选热气相沉积将锂直接沉积在所述分隔体组件的碱金属离子传导膜(B)的开放表面上。

[0116] 除电活性成分之外,阳极(b)还可包含其他成分,例如:

[0117] - 导电或电活性成分,例如炭黑,石墨、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管或导电聚合物;

[0118] - 粘合剂,例如聚氧化乙烯(PEO)、纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯、全氟烷基-乙烯基醚共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-一氯三氟乙烯共聚物、乙烯-氯氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物(引入或不引入锂/钠离子)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(引入或不引入锂/钠离子)、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物(引入或不引入锂/钠离子)、聚酰亚胺和聚异丁烯。

[0119] 此外,阳极(b)可具有本身为常规的其他成分,例如输出导体,其可设置成金属丝、金属格栅、金属网、膨胀金属、金属箔或金属板的形式。合适的金属箔尤其为铜箔。

[0120] 在本发明的一个实施方案中,阳极(b)具有 15-200  $\mu\text{m}$ ,优选 30-100  $\mu\text{m}$  的厚度,基

于不含输出导体的厚度。

[0121] 除本发明碱金属离子传导性分隔体组件、阴极 (a) 和阳极 (b) 之外,本发明的可再充电电化学电池进一步包含至少一种电解质组合物 (c),其包含:

[0122] (c1) 至少一种非质子有机溶剂 (c1),和

[0123] (c2) 至少一种碱金属盐 (c2)。

[0124] 可能的非质子有机溶剂 (c1) 在室温下可为液态或固态,且优选在室温下为液态。溶剂 (c1) 优选选自聚合物、环状或非环状醚、环状或非环状缩醛、环状或非环状有机碳酸酯和离子液体。

[0125] 在本发明的一个实施方案中,本发明可再充电电化学电池的特征在于非质子有机溶剂 (c1) 选自聚合物、环状或非环状醚、环状或非环状缩醛和环状或非环状有机碳酸酯。

[0126] 合适的聚合物的实例尤其为聚亚烷基二醇,优选聚  $C_1-C_4$  亚烷基二醇,尤其为聚乙二醇。聚乙二醇可包含至多 20 摩尔% 一种或多种呈共聚形式的  $C_1-C_4$  亚烷基二醇。聚亚烷基二醇优选为甲基或乙基双重封端的聚亚烷基二醇。

[0127] 合适的聚亚烷基二醇,尤其是合适的聚乙二醇的分子量  $M_w$  可为至少 400g/mol。

[0128] 合适的聚亚烷基二醇,尤其是合适的聚乙二醇的分子量  $M_w$  可至多为 5000000g/mol,优选至多 2000000g/mol。

[0129] 合适的非环状醚的实例例如为二异丙基醚、二正丁基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷,优选为 1,2-二甲氧基乙烷。

[0130] 合适的环状醚的实例为四氢呋喃和 1,4-二噁烷。

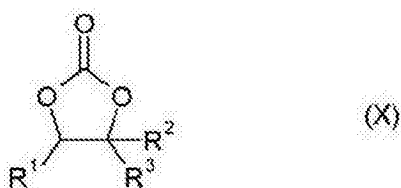
[0131] 合适的非环状缩醛的实例例如为二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷和 1,1-二乙氧基乙烷。

[0132] 合适的环状缩醛的实例为 1,3-二噁烷,尤其为 1,3-二氧戊环。

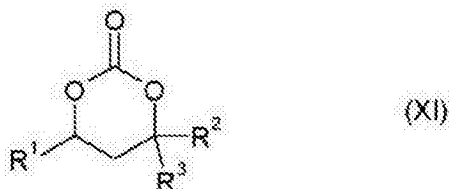
[0133] 合适的非环状有机碳酸酯的实例为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。

[0134] 合适的环状有机碳酸酯的实例为通式 (X) 和 (XI) 的化合物:

[0135]



[0136]

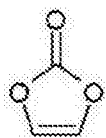


[0137] 其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  可相同或不同且各自选自氢和  $C_1-C_4$  烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,其中  $R^2$  和  $R^3$  优选不同时为叔丁基。

[0138] 在特别优选的实施方案中, $R^1$  为甲基且  $R^2$  和  $R^3$  各自为氢,或者  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自为氢。

[0139] 另一种优选的环状有机碳酸酯为式 (XII) 的碳酸亚乙烯酯：

[0140]



(XII)

[0141] 优选使用呈所谓无水状态的溶剂,即具有可例如通过卡尔·费歇尔滴定测得为 1ppm 至 0.1 重量%的水含量。

[0142] 用作导电盐的可能碱金属盐 (c2) 必须可溶于非质子有机溶剂 (c1) 中。优选的碱金属盐 (c2) 为锂盐或钠盐,特别是锂盐。

[0143] 在本发明的一个实施方案中,本发明可再充电电化学电池的特征在于,其中碱金属盐 (c2) 为锂盐或钠盐,优选为锂盐。

[0144] 合适的碱金属盐尤其为锂盐。合适的锂盐实例为  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ , 亚氨基锂如  $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$  (其中 n 为 1-20 的整数),  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ , 和通式  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$  的盐,其中 m 定义如下:

[0145] 当 X 选自氧和硫时,  $m = 1$ ,

[0146] 当 X 选自氮和磷时,  $m = 2$ , 和

[0147] 当 X 选自碳和硅时,  $m = 3$ 。

[0148] 优选的碱金属盐选自  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ , 特别优选为  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

[0149] 在与密封性碱金属离子传导膜 (B) 相对的主要面上是开放的多孔膜 (A) 的通孔可填充有合适的阴极材料、合适的阳极材料或合适的电解质。优选地,多孔膜 (A) 的孔填充有上文所述的电解质组合物 (c)。

[0150] 在本发明的一个实施方案中,本发明可再充电电化学电池的特征在于所述碱金属离子传导性分隔体组件包括一个多孔的、无机、非碱金属离子传导性的且具有从该膜的一个主要表面延伸至相对的主要表面的通孔的膜 (A), 其中在多孔的、无机、非碱金属离子传导性膜 (A) 的一个主要表面上设置有碱金属离子传导膜 (B), 且多孔膜 (A) 填充有电解质组合物 (c)。

[0151] 本发明的可再充电电化学电池进一步包括外罩,其可为任何形状的,例如为立方形的或者为圆柱体形状的。在另一实施方案中,本发明的可再充电电化学电池具有棱柱体形状。在一个变型中,所用的外罩是作为袋加工的金属-塑料复合膜。

[0152] 本发明的可再充电电化学电池可组装成可再充电电池组,优选可再充电碱金属离子电池组如锂离子电池组、锂-硫电池组、锂-空气电池组或钠-空气电池组,特别是锂-硫电池组中。

[0153] 因此,本发明还进一步提供了上文所述的本发明可再充电电化学电池在可再充电电池组,尤其是可再充电锂-硫电池组中的用途。

[0154] 本发明进一步提供了一种碱金属离子电池组,其包括至少一个上文所述的可再充电电化学电池。本发明的可再充电电化学电池可彼此组合在本发明的碱金属离子电池组中,例如串联连接或并联连接。优选串联连接。

[0155] 本发明的可再充电电化学电池的特征在于特别高的容量、即使在反复充电后也具

有的高性能,和大大延迟的电池衰亡。本发明的可再充电电化学电池非常适用于机动车辆、由电动机操作的自行车(例如pedelec)、飞行器、船和艇或者静态储能中。该类用途构成了本发明主题的另一部分。

[0156] 本发明进一步提供了上文所述的本发明可再充电电化学电池在机动车辆、由电动机操作的自行车、飞行器、船和艇或静态储能中的用途。

[0157] 本发明可再充电电化学电池在装置中的应用给出了如下优点:在再次充电前的延长的运行时间和在延长的运行时间内较小的容量损失。如果意欲用具有较低能量密度的电化学电池获得相等的运行时间,则必须接受更高的电化学电池重量。

[0158] 因此,本发明进一步提供了本发明可再充电电化学电池在装置中,尤其是在移动装置中的用途。移动装置的实例为交通工具,例如汽车、自行车、飞行器,或水上交通工具如船或艇。移动装置的其他实例为便携式的那些,例如计算机,尤其是笔记本电脑、电话或电动工具,例如来自建筑领域,尤其是电钻、电池组驱动的螺丝起子或电池组驱动的敲钉器(tacker)。

[0159] 本发明进一步提供了一种装置,其包括至少一个上文所述的可再充电电化学电池。

[0160] 通过下文实施例阐述本发明,但不限制本发明。

[0161] 以百分比表示的数字各自基于重量%,除非另有明确说明。

[0162] 作为脉冲激光沉积(PLD)的靶材料的 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 通过固态反应根据 J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa 和 J. Akimoto, Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182, 2046 制备。

[0163] I. 通过在阳极化铝氧化物(AAO)膜上沉积 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 膜而制备碱金属离子传导性分隔体组件

[0164] 在多孔 AAO 顶部上沉积锂离子传导性石榴石型材料通过脉冲激光沉积(PLD)进行。PLD(Surface GmbH&Co. KG, Frankfurt am Main, 德国)与氩气填充的手套箱(M. Braun GmbH, Garching, 德国)直接相连以避免空气接触试样。使用 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 作为靶。使用直径为13mm、平均孔尺寸为100nm且厚度为60 $\mu\text{m}$ 的AAO盘(Anopore™无机膜(Anodisc™), Whatman plc, Maidstone, Kent, UK)作为基材。使用波长为248nm的KrF准分子激光器(Compex 201F, Coherent Inc., Santa Clara, CA, USA)来沉积石榴石型薄膜。在烧蚀前,将PLD室抽真空至 $1 \times 10^{-5}$ 毫巴。沉积工艺在 $5 \times 10^{-2}$ 毫巴(更高和更低的压力值也是可能的,例如在 $2 \times 10^{-2}$ 毫巴氧气气氛下沉积也是可能的)纯氧气氛中进行。靶和基材之间的距离设定为45mm。发现可调节至40–85mm的该参数(距离)对沉积材料的晶体结构具有很小的影响至无影响,然而对沉积速率和膜形貌具有较大的影响。基材通过具有12mm孔的掩膜与金属基材保持架相连,且通过IR激光加热器将基材保持架加热至840 $^{\circ}\text{C}$ 。然而,该温度是在基材保持架的背侧用高温计测得的温度,不是基材表面的温度。据信基材的表面温度为500–800 $^{\circ}\text{C}$ 。加热器的类型、IR激光器或者任何其他类型的热源是不重要的。将激光能量密度调节至2–4 $\text{J}/\text{cm}^2$ 。将激光频率调节至10Hz,其中激光频率对沉积速率具有影响。薄膜具有0.5–3 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0165] I. 1 碱金属离子传导性分隔体组件 SA. 1

[0166] SA. 1 如实施例 I. 所述使用下列参数制备:

- [0167] 基材:AAO 盘,获自 Whatman ;直径 :13mm ;孔尺寸 :100nm ;厚度 :60  $\mu\text{m}$
- [0168] 靶 :化学组成 : $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (ICP-OES, 对 Ba、La 和 Ta 为 EDS) 电导率 : $6-7 \times 10^7 \text{S/cm}$  (电化学阻抗谱)
- [0169] SA. 1 :碱金属离子传导膜 (B) 的厚度 :1  $\mu\text{m}$  (SEM, 横截面)
- [0170] 碱金属离子传导膜 (B) 的直径 :12mm (由掩膜确定)
- [0171] 形貌 :致密的且视觉上均匀的 (SEM, 顶视图) 薄膜
- [0172] 孔隙率 :视觉上 (SEM, 横截面和顶视图) 无开孔
- [0173] 晶体结构 :立方石榴石型相 (XRD, 优选取向)
- [0174] 图 1 显示了 SA. 1 (AAO 上的 LBLTO) 的 SEM 横截面
- [0175] I. 2 碱金属离子传导性分隔体组件 SA. 2
- [0176] 重复实验 I., 不同之处在于使用  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  作为靶以代替  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ , 从而制备碱金属离子传导性分隔体组件 SA. 2。  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$  根据 J. Power Sources 2012, 236-244 制备。
- [0177] 基材 :AAO 盘,获自 Whatman ;直径 :13mm ;孔尺寸 :100nm ;厚度 :60  $\mu\text{m}$
- [0178] 靶 :化学组成 : $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$
- [0179] II. 碱金属离子传导性分隔体组件的电化学测试
- [0180] 阴极 (a)
- [0181] 为了制备阴极 (a), 将硫、导电性碳添加剂 (比例为 1:1 的 Printex XE2 (Orion) 和 Super C65 (TIMCAL™) 和聚乙烯醇 (Aldrich) 以 60:35:5 的质量比在水中混合, 从而形成淤浆。然后用刮刀将所述淤浆涂覆至铝箔 (20  $\mu\text{m}$ ) 上并在真空下在 40°C 下干燥 16 小时。
- [0182] 阳极 (b)
- [0183] 锂箔 (China Lithium Ltd., 600  $\mu\text{m}$ , 8mm)
- [0184] 电解质 (c)
- [0185] 电解质为 12 重量% 双(三氟甲烷磺酰基)亚氨基锂 (Aldrich, 99.95%)、44 重量% 1,2-二甲氧基乙烷 (DME) (Alfa Aesar, 99+%) 和 44 重量% 1,3-二氧戊环 (DOL) (Acros, 99.8%) 的溶液。电解质溶剂通过在氩气气氛下由钠钾合金蒸馏而纯化。
- [0186] II. 1 制备本发明的电化学电池 EC. 1 并测试
- [0187] 在氩气填充的手套箱中使用电极直径为 8mm 的硫阴极 (a)、根据 I. 1 制备的碱金属离子传导性分隔体组件 SA. 1 ((A) 和 (B) 的直径分别为 13mm 和 12mm) 和作为负电极 (阳极 (b)) 的锂箔 (China Lithium Ltd., 600  $\mu\text{m}$ , 8mm) 组装纽扣型电池。此外, 将玻璃纤维分隔体 (GF/A, Whatman) 置于阳极 (b) 和 Li 离子传导膜 (B) 之间。将阴极电极 (a) 组装在 Li 离子传导膜 (B) 的相对一面上且直接置于多孔膜 (A) 上。用电解质 (c) 浸泡玻璃纤维分隔体 (C) 和正电极 (a)。
- [0188] 电池的充-放电循环在对第一次循环为 0.036mA (对应于所用阴极电极的 C/50 倍率) 下进行, 其中放电截止电压为 1.7V, 充电截止电压为 2.5V。对随后的循环, 使用 0.36mA 的放电电流和 0.22mA 的充电电流。这对应于该电池的 C/5 放电倍率和 C/8 充电倍率。电化学实验在受控且恒定的环境条件下进行。
- [0189] 图 2 显示了电化学电池 EC. 1 的不同层的示意性结构。
- [0190] 图 2 中的符号意指 :

[0191] (A) 多孔膜 (A)

[0192] (B) Li 离子传导膜 (B)

[0193] (C) 玻璃纤维分隔体 (C)

[0194] (D) 阳极 (b)

[0195] (E) 阴极 (a)

[0196] 图 3 显示了 Li/S 电池 EC. 1 的电压图。作图的是具有 0.036mA 施加的充电和放电电流的第一循环,和具有 0.36mA 放电电流和 0.22mA 充电电流的第二循环。

[0197] 图 4 显示了 Li/S 电池 EC. 1 的电化学性能。

[0198] II. 2 制备本发明的电化学电池 EC. 2

[0199] 在氩气填充的手套箱中使用电极直径为 8mm 的硫阴极 (a)、根据 I. 1 制备的碱金属离子传导性分隔体组件 SA. 1 ((A) 和 (B) 的直径分别为 13mm 和 12mm) 组装纽扣型电池,其中通过热气相沉积将锂层 (F) 直接沉积在分隔体组件 SA. 1 的 Li 离子传导膜 (B) 上。用电解质浸泡正电极 (硫阴极 (a)), 而锂沉积的 (F) 膜 (A)+(B) 的隔间不含电解质。

[0200] 图 5 显示了电化学电池 EC. 2 的不同层的示意性结构。

[0201] 图 5 中的符号意指:

[0202] (A) 多孔膜 (A)

[0203] (B) Li 离子传导膜 (B)

[0204] (F) 阳极 (b)

[0205] (E) 阴极 (a)

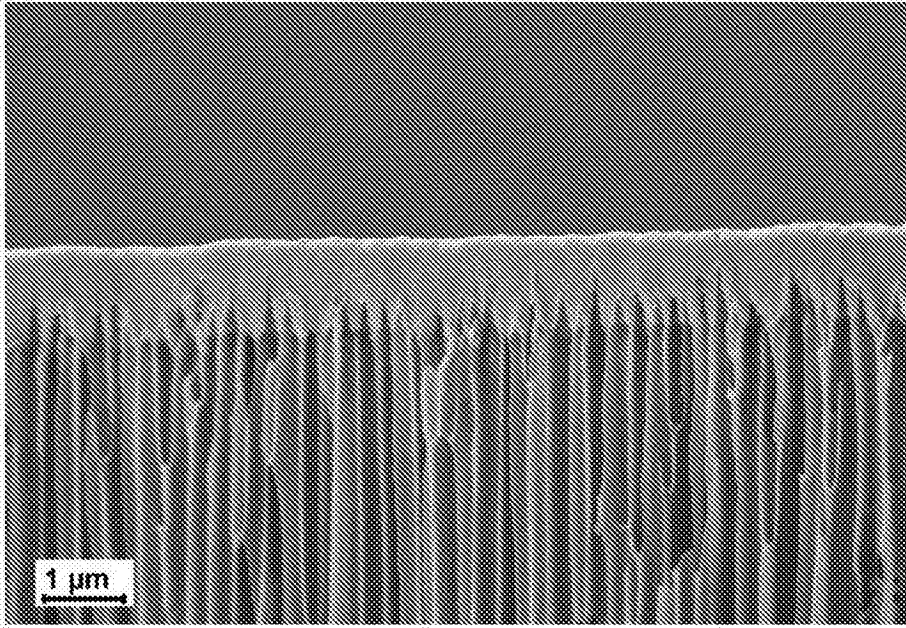


图 1

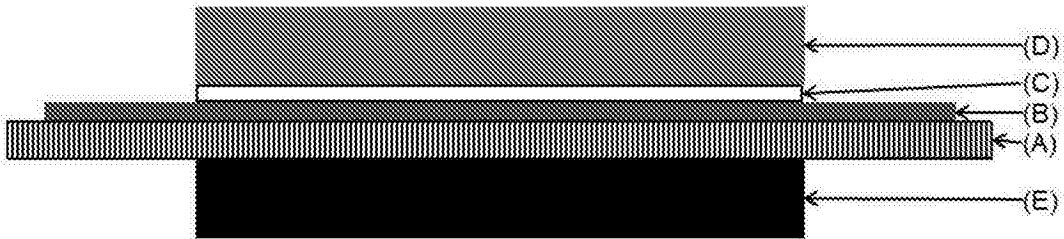


图 2



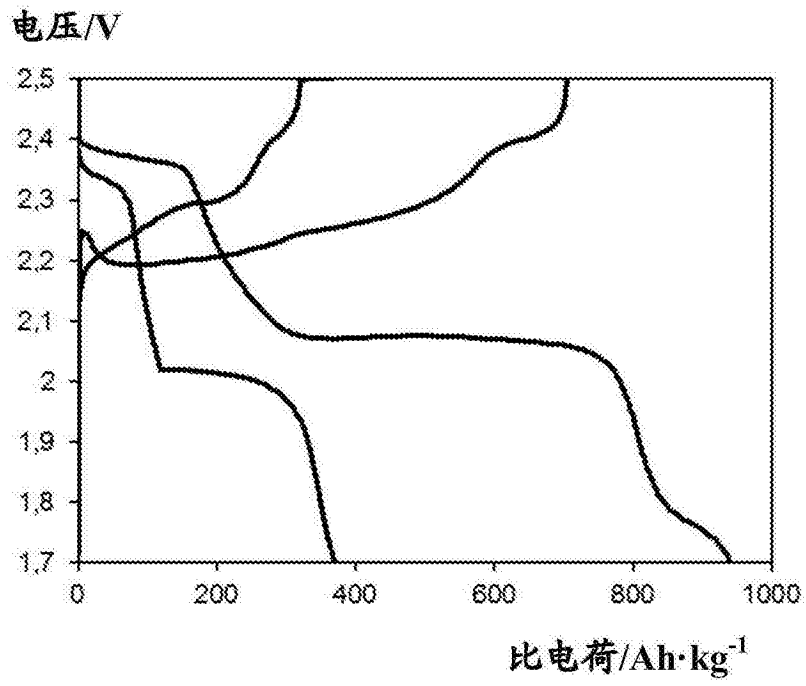


图 3

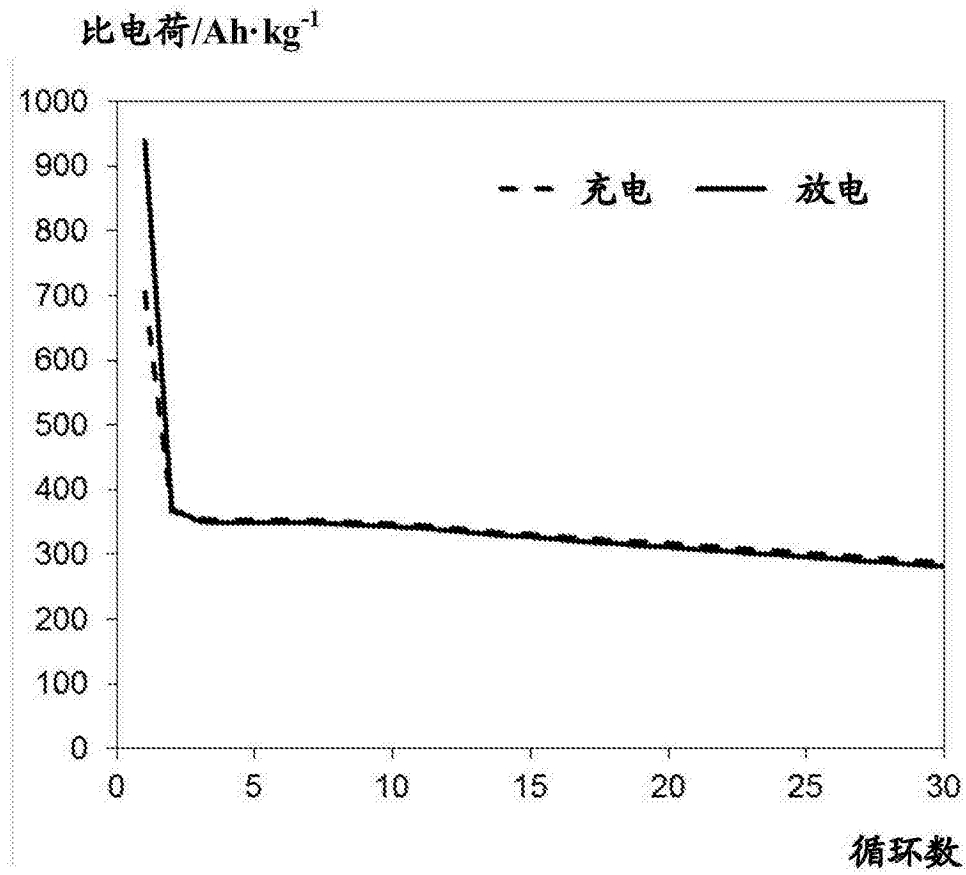


图 4

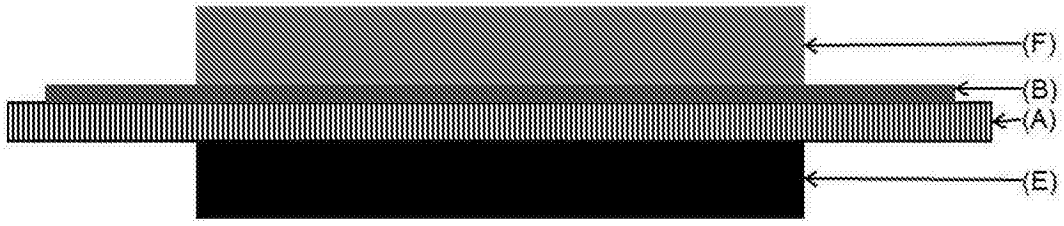


图 5