



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107251287 B

(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201580065015.9

(22)申请日 2015.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107251287 A

(43)申请公布日 2017.10.13

(30)优先权数据
1461704 2014.12.01 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2015/053265 2015.11.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/087759 FR 2016.06.09

(73)专利权人 布鲁技术公司
地址 法国埃尔盖-加贝里克
专利权人 法国国家科学研究中心
南特大学

(72)发明人 马尔戈·勒屈耶 马克·德尚

若埃尔·戈比谢 菲利普·普瓦扎
多米尼克·居约马尔
伯纳德·莱斯特雷茨

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 樊晓焕 金小芳

(51)Int.Cl.
H01M 4/60(2006.01)
H01M 10/052(2010.01)
H01M 10/0565(2010.01)
H01M 10/0568(2010.01)

(56)对比文件
US 2014272603 A1,2014.09.18
CN 102792497 A,2012.11.21
US 6300009 B1,2001.10.09
JP H07320749 A,1995.12.08
CN 101237069 A,2008.08.06

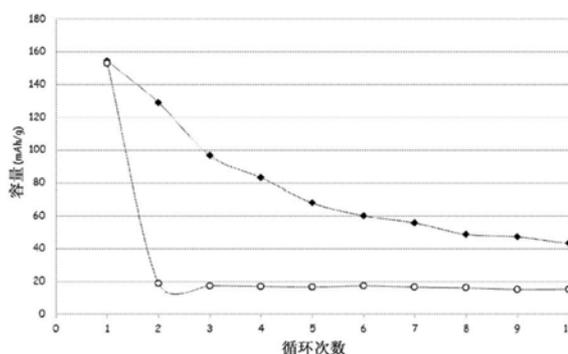
审查员 朱科

权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称
有机锂电池

(57)摘要

本发明涉及具有高能量密度和高功率密度的有机锂电池领域。特别地,本发明涉及一种有机锂电池及其制造方法,该有机锂电池包括由氧化还原有机化合物制得的正极以及含有高浓度锂盐的电解质。



1. 一种有机锂电池,其包括:

-包含锂金属或锂金属合金的负极,

-正极,所述正极包含至少一种氧化还原有机结构,至少一种聚合物粘合剂P₁和至少一种产生电子传导性的试剂,所述氧化还原有机结构包含至少两个羰基C=O官能团、两个硫酮C=S官能团或两个亚胺C=N官能团,其不同于对应于式S₈的硫物质且不同于包含至少一个S-S键的含硫有机化合物,

所述有机锂电池的特征在于,其还包含电解质,该电解质包含至少一种锂盐L₁和至少一种摩尔质量小于或等于10,000g·mol⁻¹的液体线性或环状聚醚,应当理解的是:

*当所述电解质是液体电解质时,所述液体电解质中锂盐L₁的浓度为至少1.6mol/l,所述液体电解质浸渍多孔隔离物,并且

*当所述电解质是凝胶化聚合物电解质时,其还包含至少一种聚合物粘合剂P₂,该粘合剂可溶于所述摩尔质量小于或等于10,000g·mol⁻¹的液体线性或环状聚醚,并且所述凝胶化聚合物电解质中锂盐L₁的浓度使得O/Li比为至多15,应当理解,在O/Li比中,“O”表示由摩尔质量小于或等于10,000g·mol⁻¹的液体线性或环状聚醚的醚单元所提供的氧原子数,以及如果所述聚合物粘合剂P₂含有所述醚单元,则还包含通过聚合物粘合剂P₂的醚单元所提供的氧原子数,“Li”表示由锂盐L₁提供的锂离子数。

2. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述锂盐L₁选自LiFO₃、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂LiTFSI、六氟磷酸锂LiPF₆、氟硼酸锂LiBF₄、偏硼酸锂LiBO₂,高氯酸锂LiClO₄、硝酸锂LiNO₃、双(氟磺酰基)酰亚胺锂LiFSI、双(草酸)硼酸锂LiB(C₂O₄)₂以及它们的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,相对于所述正极的总重量,所述正极包含至少50重量%的氧化还原有机结构。

4. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,相对于所述正极的总重量,所述正极包含1至30重量%的产生电子传导性的试剂。

5. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述产生电子传导性的试剂选自炭黑、碳纤维和纳米纤维、碳纳米管、石墨烯、石墨、金属颗粒和纤维、以及它们的混合物之一。

6. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,相对于所述正极的总重量,所述正极包含2至30重量%的聚合物粘合剂P₁。

7. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述聚合物粘合剂P₁选自乙烯的共聚物和均聚物;丙烯的共聚物和均聚物;环氧乙烷、甲醛、环氧丙烷、环氧氯丙烷或烯丙基缩水甘油醚的均聚物和共聚物,以及它们的混合物;卤代聚合物;聚丙烯酸酯;多元醇聚合物;导电性聚合物;阴离子型聚合物;和这些物质的混合物之一。

8. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述聚合物粘合剂P₂选自聚烯烃、包含若干醚单元的聚合物、卤代聚合物、阴离子型非导电聚合物、聚丙烯酸酯、弹性体和这些物质的混合物之一。

9. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,相对于所述凝胶化聚合物电解质的总重量,所述凝胶化聚合物电解质包含40至80重量%的聚合物粘合剂P₂。

10. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述聚合物粘合剂P₂是聚合物P_{2-A}和聚合物P_{2-B}的混合物,所述聚合物P_{2-A}能够将以高浓度存在的锂盐L₁溶解于所述凝胶化聚合物电解质,并且所述聚合物P_{2-B}能够赋予所述凝胶化聚合物电解质机械强度。

11. 根据权利要求10所述的电池,其特征在于,所述聚合物P_{2-A}是包含若干醚单元的聚合物,并且聚合物P_{2-B}是卤代聚合物。

12. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述凝胶化聚合物电解质的O/Li比为3至10。

13. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,相对于所述凝胶化聚合物电解质的总重量,所述凝胶化聚合物电解质包含1至35重量%的液体线性或环状聚醚。

14. 根据权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述液体电解质中的锂盐L₁的浓度为1.8mol/l至6mol/l。

15. 一种用于制造如权利要求1或2所述的有机锂电池的方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

A) 制备所述液体电解质或所述凝胶化聚合物电解质的步骤,

所述方法另外包括以下步骤B1或B2中的一个或另一个:

B1) 组装所述正极、所述负极和在步骤A)中制备的所述凝胶化聚合物电解质的步骤,或

B2-i) 组装所述正极、所述负极和所述多孔隔离物的步骤,以及

B2-ii) 使步骤A)中制备的液体电解质浸渍步骤B2-i)中组件的步骤。

有机锂电池

[0001] 本发明涉及有机锂电池技术领域,该有机锂电池具有高的能量密度和功率密度。特别地,本发明涉及包括基于氧化还原有机化合物的正极和包含高浓度锂盐的电解质的有机锂电池及其制造方法。

[0002] 锂电池已经成为包括便携应用的很多设备中必不可少的部件,这些便携应用特别例如为移动电话、电脑和轻量级设备;或者略重的应用,例如两轮交通工具(自行车、轻型摩托车)或四轮交通工具(电动或混合动力汽车)。人们还对锂电池进行了广泛的研究以用于固定能量存储的领域。

[0003] 锂金属电池包括至少一个负极和至少一个正极,在二者之间放置有浸渍了液体电解质或者固体聚合物电解质的隔离物,该电解质本身既提供电极的物理隔离作用又提供锂离子传输作用。负极由锂金属片或锂合金片(任选地通过集电体负载)构成;正极由负载有电极材料的集电体构成,所述电极材料包含至少一种能够可逆地嵌入锂离子的正极活性材料、任选的作为粘合剂的聚合物(例如聚(偏二氟乙烯)或PVDF)和/或任选的产生电子传导性的试剂(例如炭黑)。液体电解质例如由在选择的溶剂的溶液中的锂盐(例如LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆等)构成,以优化离子的传输和解离。常规电解质溶剂(例如碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、环丁烷、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊环等)在标准条件下,在约1-1.5mol/l的锂盐下饱和。隔离物通常由不传导电子的多孔材料构成,例如基于聚烯烃(例如聚乙烯)或基于纤维(例如玻璃纤维或木纤维)的聚合物材料。

[0004] 在电池的运行期间,锂离子通过电解质从一个电极传递到另一个电极。在电池放电期间,一定量的锂与来自电解质的正极活性材料反应,并且等量的锂从负极的活性材料引入电解质中,因此锂的浓度在电解质中保持恒定。通过外部电路由负极提供电子以补偿锂向正极中的嵌入。充电期间,发生相反的现象。

[0005] 选择锂电池的各种成分以便以尽可能低的成本生产具有高能量密度、具有良好循环稳定性并且能够安全运行的电池。

[0006] 由于历史原因,也是由于电化学性能的原因,目前商业化的技术基于实际上仅仅只使用了无机电极材料,它们主要基于过渡金属,例如Co、Mn、Ni或Fe。然而,这些无机电极材料(例如LiCoO₂、LiMnO₄、LiFePO₄、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄等)显示出许多缺点,例如电池爆炸的风险、毒性高、回收困难、成本高和/或比容量低。此外,这些无机材料通常由地质(即不可再生)来源的资源制备,并且在其工艺中是耗能的。鉴于对电池的生产量预测(锂离子电池每年数十亿台),从长远来看,没有这些无机电极材料的风险很大。此外,没有任何现有技术符合要求,而且欧洲级的新环境标准也在不断出现(参见<http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/>,官方指示2006/66/EC)。

[0007] 在这种情况下,可以预期有机锂电池的开发是具有某些潜力的,该有机锂电池包括作为正极活性材料的氧化还原有机结构(例如,氮氧化物衍生物、多芳族化合物),也就是说,能够进行一个或多个可逆的氧化/还原反应(特别是与电极交换电子,同时与锂离子结合)的有机结构。首先,这些氧化还原有机结构展示的优点包括可能从可再生资源中获

得的化学元素(特别是C、H、N、O、S),从而使该结构更加丰富。其次,在较温和的温度下,通过简单燃烧就可以很容易地销毁它们。此外,可以通过适当的官能化来调节(例如掺入靠近氧化还原中心的吸附基团)它们的电化学性质(离子和电子传导性质、氧化电势的值、比容量)。最后,氧化还原有机结构的相对密度通常约为 $1\text{g}/\text{cm}^3$;它们比无机电极材料轻,因此可以获得轻量锂电池。

[0008] 80年代开始,有机锂电池的研究工作仅是寻找新型的氧化还原有机结构,并且已经表明为了使氧化还原有机结构能够用作正极活性材料而所需的基本性能是电活性、可逆性和电解质中的实际不溶性。

[0009] 举例来说,例如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔或聚丙烯酰氧基(TEMPO)(TEMPO: 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基氧基)等的 π -共轭导电聚合物已被作为正极材料用于锂电池中。然而,这些氧化还原有机结构通常表现出大约 $100\text{mAh}/\text{g}$ 的低比容量,特别是实际上它们在氧化/还原反应期间不能使每个单体交换多于0.5个电子。

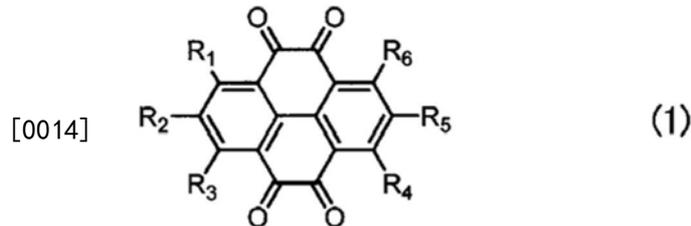
[0010] 使用醌衍生物作为正极活性材料也引起了越来越多的关注,所述醌通常以芳族核上存在的两个羰基官能团为特征。举例来说,1,4-苯醌和9,10-菲醌(其具有两个羰基官能团)分别具有约 $500\text{mAh}/\text{g}$ 和 $256\text{mAh}/\text{g}$ 的高理论比容量。此外,它们理论上可以进行双电子氧化/还原反应。特别地,JPS5686466公开了一种有机锂电池,其包括由锂金属构成的负极;包含9,10-菲醌作为活性材料的正极;在碳酸丙烯酯溶液中由 LiClO_4 组成的液体电解质;和浸渍有所述液体电解质的隔离物。电池在放电容量方面表现出良好的稳定性。然而,氧化/还原反应的可逆性不足,平均放电电压相对较低(即,约为2-2.5伏)。

[0011] 因此,为了提高有机锂电池的电化学性能,本领域已经提出了使用包含更多数量的羰基官能团(例如三个或四个羰基官能团)的醌。例如,Yao等人[Int. J. of Electrochem. Sci., 2011, 6, 2905]已经描述了一种有机锂电池,其包括由锂金属片构成的负极;由负载有电极材料的铝制集电体构成的正极,该电极材料包含作为活性材料的5,7,12,14-五十六酮(PT),作为产生电子传导性试剂的乙炔黑,作为粘合剂的聚四氟乙烯;由双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)以 $1\text{mol}/\text{l}$ 溶于 γ -丁内酯溶液而构成的液体电解质;以及由浸渍有所述液体电解质的玻璃纤维制成的隔离物。然而,这种电池的耐循环性较低,因为初始比容量为大约 $300\text{mAh}/\text{g}$,并且在10个循环后降至 $170\text{mAh}/\text{g}$ 。这种不良的循环稳定性主要与正极活性材料(PT)在液体电解质(参考 γ -丁内酯)的溶剂中的溶解度有关。这是因为大多数低摩尔质量(即摩尔质量小于 $3000\text{g}/\text{mol}$)的氧化还原有机结构可溶于液体电解质的溶剂。因此,当使用氧化还原有机结构作为电极活性材料时,集电体和所述活性材料之间的电子传导性变得不足,反应性降低。此外,可能涉及氧化/还原反应的活性材料的浓度降低,导致电池的容量下降。

[0012] 其他基于二氢吡啶-3-酮的氧化还原有机结构,例如本领域已经提出了靛蓝染料,也称为靛蓝或2-(1,3-二氢-3-氧代-2H-吡啶-2-基亚基)-1,2-二氢-3H-吡啶-3-酮。尤其是Yao等人[Chem. Letters, 2010, 39, 950]描述了一种有机锂电池,其包括由锂金属片构成的负极;由负载有电极材料的铝制集电体构成的正极,该电极材料包含作为活性材料的靛蓝,作为产生电子传导性试剂的乙炔黑,作为粘合剂的聚四氟乙烯;由六氟磷酸锂(LiPF_6)以 $1\text{mol}/\text{l}$ 溶于碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯的混合物中而构成的液体电解质;以及浸渍有所述液体电解质的隔离物。再次,约10个循环后,比容量从 $200\text{mAh}/\text{g}$ 降至 $20\text{mAh}/\text{g}$,显

示出差的循环稳定性。

[0013] 为了避免活性材料溶解在电解质中,专利申请EP 2 546 907 A1 描述了一种有机锂电池的制造,该有机锂电池包括由锂金属片构成的 负极;由负载有电极材料的铝制集电体构成的正极,该电极材料包含 对应于下式 (1) 的茈-4,5,9,10-四酮型氧化还原有机结构:



[0015] 作为产生电子传导性试剂的乙炔黑,作为粘合剂的聚四氟乙烯; 由六氟磷酸锂 (LiPF_6) 以 $1\text{mol}/1$ 溶于碳酸亚丙酯和碳酸甲乙酯的混 合物中而构成的液体电解质;以及浸渍有所述液体电解质的聚乙 烯 制成的多孔隔离物。有机锂电池的性能在耐循环性和平均放电电压方 面得到改善。然而,对应于式 (1) 的氧化还原有机结构的制备是复 杂的(即,它包含大量的步骤)且冗长的。

[0016] 因此,本发明的目的是克服上述现有技术的缺点,并提供一种 经济的有机锂电池,其采用相对便宜的、可回收利用且无毒的原材料, 并且其表现出良好的电化学性能,特别是在耐循环性方面。

[0017] 通过下文所描述的本发明来实现这些目的。

[0018] 因此,本发明的第一主题是一种有机锂电池,其包括:

[0019] -包含锂金属或锂金属合金的负极,

[0020] -正极,其任选地由集电体支撑,所述正极包含至少一种氧化 还原有机结构,至少一种聚合物粘合剂 P_1 和至少一种产生电子传导 性的试剂,所述氧化还原有机结构包含至少两个羰基 $\text{C}=\text{O}$ 官能团、两个硫酮 $\text{C}=\text{S}$ 官能团或两个亚胺 $\text{C}=\text{N}$ 官能团的,其不同于选自元素 硫 S_8 和包含至少一个 $\text{S}-\text{S}$ 键的含硫有机化合物的含硫试剂,

[0021] 所述有机锂电池的特征在于,其还包含电解质,该电解质包含 至少一种锂盐 L_1 和至少一种摩尔质量小于或等于约 $10,000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 液体线性或环状聚醚,应当理解的是:

[0022] *当电解质是液体电解质时,所述液体电解质中锂盐 L_1 的浓度 至少约为 $1.6\text{mol}/1$,液体电解质浸渍多孔隔离物,并且

[0023] *当电解质是凝胶化聚合物电解质时,其还包含至少一种可溶于 摩尔质量小于或等于约 $10,000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的液体线性或环状聚醚的聚合 物粘合剂 P_2 ,并且所述凝胶化聚合物电解质中锂盐 L_1 的浓度使得 O/Li 比至多为大约 15,应当理解,在 O/Li 比中,“O”表示由摩尔 质量小于或等于约 $10,000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的液体线性或环状聚醚的醚单元所 提供的氧原子数,以及如果所述聚合物粘合剂 P_2 含有所述醚单元, 则还包含由聚合物粘合剂 P_2 的醚单元所提供的氧原子数,并且“Li” 表示由锂盐 L_1 提供的锂离子数。

[0024] 因此,本专利申请的发明人发现,在有机锂电池的电解质中, 使用高浓度的锂盐 与分子量小于或等于 $10,000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的液体线性或 环状聚醚相结合,可以显著地提高所述 电池的 electrochemical performance,特别是在 大量循环的放电过程中的比容量的稳定性方面。这是完全令

人惊讶的,因为常规电解质中锂盐浓度的增加通常伴随着离子传导性降低、粘度增加和锂离子的迁移率降低,导致比容量下降,并且限制可以使用的电流强度。

[0025] 由于使用这种电解质,电池中正极的氧化还原有机结构的溶解和扩散受到很大限制。

[0026] 此外,本发明的有机锂电池具有能够采用各种氧化还原有机结构的优点,而不必特别通过添加新的官能团来改变其结构。

[0027] 液体线性或环状聚醚优选摩尔质量小于或等于约 $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的液体线性或环状聚醚,更优选小于或等于 $600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

[0028] 液体聚醚优选是线性的。

[0029] 本发明的电池的电解质的所述液体线性或环状聚醚可以选自:

[0030] *式 $\text{H}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_m-\text{OH}$ 的聚乙二醇,其中 m 在1至13之间,

[0031] *式 $\text{R}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_p-\text{O}-\text{R}'$ 的乙二醇醚,其中 p 在1至13之间, R 和 R' 为相同或不同的直链、支链或环状烷基,所述烷基可以包含1至20个碳原子,

[0032] *式 $\text{R}^1-[\text{CH}_2-\text{O}]_q-\text{R}^{1'}$ 的醚,其中 q 在1至13之间,并且 R^1 和 $\text{R}^{1'}$ 为相同或不同的直链、支链或环状烷基,所述烷基可以包含1至20个碳原子和任选的杂原子,

[0033] *可以包含2至20个碳原子的环醚、可以包含3至40个碳原子的环状聚醚,以及

[0034] *它们的混合物之一。

[0035] 用于本发明中电解质的聚醚对锂和氧化还原有机结构是特别稳定的,因此能够尽可能地限制副反应。

[0036] 在优选的实施方案中,液体线性或环状聚醚为式 $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3$ (即, R 和 $\text{R}'=\text{CH}_3$ 且 $p=4$)的四乙二醇二甲醚(TEGDME)或者式 $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ (即, $m=4$)的四乙二醇(TEG)。

[0037] 锂盐 L_1 可以选自氟酸锂(LiFO_3)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、氟硼酸锂(LiBF_4)、偏硼酸锂(LiBO_2)、高氯酸锂(LiClO_4)、硝酸锂(LiNO_3)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、双(草酸)硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 或 LiBOB)以及它们的混合物。

[0038] LiTFSI 是优选的锂盐 L_1 。

[0039] 显然,本发明中电池的电解质是非水性的,也就是说,因此它不包含水或水性溶剂。这是因为含水电解质与由锂金属制成的负极不相容。

[0040] 电解质优选不包含碳酸盐类型有机溶剂,该碳酸盐型有机溶剂在长期存在于锂电极时不稳定,并且通过形成锂泡沫而导致其消耗。

[0041] 根据第一可选的形式,电解质为液体电解质。然后完全浸透多孔隔离物以浸渍其孔隙。

[0042] 多孔隔离物的选择是非限制性的,其为本领域技术人员所熟知。

[0043] 多孔隔离物可以由不导电的多孔材料制成,并且通常由基于聚烯烃(例如聚乙烯)或由纤维(例如玻璃纤维或木纤维)制成的聚合物材料制成。

[0044] 根据该第一可选的形式,液体电解质中锂盐 L_1 的浓度为约1.6至 $8\text{mol}/\text{l}$,优选约1.8至 $6\text{mol}/\text{l}$,更优选为2.1至 $5\text{mol}/\text{l}$ 。

[0045] 液体电解质可以由溶于包含至少一种液体线性或环状聚醚的溶剂中的锂盐 L_1 构成。

- [0046] 液体电解质可以仅由锂盐 L_1 和液体线性或环状聚醚构成。
- [0047] 液体电解质优选是包含 4.5mol/l 的 LiTFSI 的 TEGDME 溶液。
- [0048] 根据第二可选的形式,电解质是凝胶化聚合物电解质。
- [0049] 凝胶化聚合物电解质的 $0/\text{Li}$ 比可以在约2至15的范围内,优选约3至10,更优选约4至8。
- [0050] 凝胶化聚合物电解质的聚合物粘合剂 P_2 必须可溶于液体聚醚。
- [0051] 聚合物粘合剂 P_2 可以使凝胶化聚合物电解质中高浓度存在的锂盐 L_1 溶解,并提供所述凝胶化聚合物电解质的机械强度。然后可以单独使用凝胶化聚合物电解质,也就是说不使用多孔隔离物,从而形成自支撑的干电解质膜。
- [0052] 凝胶化聚合物电解质的聚合物粘合剂 P_2 可以选自:
- [0053] *聚烯烃,例如乙烯的均聚物或共聚物或丙烯的均聚物或共聚物(例如乙烯和丙烯的共聚物);
- [0054] *包含若干醚单元的聚合物,例如聚醚、聚醚酰亚胺或聚乙烯醚;
- [0055] *卤代聚合物,如氯乙烯、偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氯乙烯、四氟乙烯或三氟氯乙烯的均聚物和共聚物,或者偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(PVDF-co-HFP);
- [0056] *阴离子类型的非导电聚合物,例如聚(苯乙烯磺酸盐)、聚(丙烯酸)、聚(谷氨酸盐)、藻酸盐、明胶或果胶;
- [0057] *聚丙烯酸酯;
- [0058] *弹性体,例如乙烯、丙烯、苯乙烯、丁二烯或氯丁二烯的均聚物或共聚物;和
- [0059] *它们的混合物之一。
- [0060] 应当理解,本发明的共聚物是指由至少两种不同单体获得的聚合物。
- [0061] 聚合物粘合剂 P_2 的摩尔质量严格大于约 $10,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,优选大于约 $50,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,更优选严格大于约 $100,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- [0062] 聚醚可呈现线形、梳状或块状结构。
- [0063] 作为聚醚的实例,可以提及环氧乙烷(例如PEO、PEO的共聚物)、甲醛、环氧丙烷、表氯醇或烯丙基缩水甘油醚等的均聚物或共聚物。
- [0064] 相对于凝胶化聚合物电解质的总重量,凝胶化聚合物电解质可以包含约40至80重量%的约聚合物粘合剂 P_2 ,优选约50至70重量%的约聚合物粘合剂 P_2 。
- [0065] 根据本发明的特别优选的实施方案,聚合物粘合剂 P_2 是聚合物 P_{2-A} 和聚合物 P_{2-B} 的混合物,所述聚合物 P_{2-A} 能够使高浓度存在的锂盐 L_1 溶解在凝胶化聚合物电解质,并且所述聚合物 P_{2-B} 可以赋予所述凝胶化聚合物电解质机械强度。
- [0066] 只要聚合物 P_{2-A} 或 P_{2-B} 中的任意一者能够溶于摩尔质量小于或等于约 $10,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的液体线性或环状聚醚中即可。
- [0067] 优选地,聚合物 P_{2-A} 和 P_{2-B} 都可溶于摩尔质量小于或等于约 $10,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的液体线性或环状聚醚中。
- [0068] 聚合物 P_{2-A} 可以是包含如上所定义的若干醚单元的聚合物。
- [0069] 聚合物 P_{2-B} 可以是如上所定义的卤代聚合物。
- [0070] 相对于凝胶化聚合物电解质的总重量,凝胶化聚合物电解质可以包含约5至30重量%的聚合物 P_{2-A} ,优选约10至25重量%的聚合物 P_{2-A} 。

[0071] 优选的聚合物P_{2-A}是环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物和环氧乙烷和环氧丁烷的共聚物。

[0072] 相对于凝胶化聚合物电解质的总重量,凝胶化聚合物电解质可以包含约20至50重量%的聚合物P_{2-B},优选约30至45重量%的聚合物P_{2-B}。

[0073] 优选的聚合物P_{2-B}是聚偏二氟乙烯(PVDF),以及偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(PVDF-co-HFP)。

[0074] 相对于凝胶化聚合物电解质的总重量,凝胶化聚合物电解质可以包含约18至50重量%的锂盐L₁,更优选约25至50重量%的锂盐L₁,还更优选约30至45重量%的约锂盐L₁。

[0075] 相对于凝胶化聚合物电解质的总重量,凝胶化聚合物电解质可以包含约1至35重量%的液体线性或环状聚醚,优选约2至30重量%的液体线性或环状聚醚,更优选约2至15重量%的液体线性或环状聚醚。

[0076] 根据本发明的电池可以在大约0和110°C之间,优选在大约20和100°C之间运行。

[0077] 在本发明的具体实施方案中,相对于所述正极的总质量,本发明的电池的正极包含至少约50重量%的氧化还原有机结构,优选至少约65重量%的氧化还原有机结构。

[0078] 在本发明中,“氧化还原有机结构”是指能够与锂发生可逆反应的电活性有机结构,即,能够通过电极交换电子并同时与锂离子结合而进行一次以上可逆的氧化/还原反应的有机结构。

[0079] 氧化还原有机结构表示本发明的有机锂电池的正极的活性材料(即,正极材料)。

[0080] 在本发明中,氧化还原有机结构不同于选自元素硫S₈的含硫试剂和包含至少一个S-S键的含硫有机化合物,它不是例如通常作为锂电池正极活性材料的那些正极活性材料。包含至少一个S-S键的含硫有机化合物可以是有机多硫化物,特别是通式R²-S-S_n-R³的那些化合物,其中R²和R³表示相同或不同的直链、支链或环状烷基链,其可以包含1至20个碳原子,n为1至50;或者具有一系列S-S键的二硫化物聚合物,其可以在有机锂电池的放电循环期间断裂并在充电循环期间重组。包含至少一个S-S键的含硫有机化合物也可以是式Li₂S_w的化合物,其中w>1,或者式(C₂S_{x1})_{y1}的碳-硫聚合物,其中x₁=2.5-50且y₁≥2。

[0081] 氧化还原有机结构可以不同于Li₂S,其对应于如上定义的式Li₂S_w化合物的放电状态。

[0082] 氧化还原有机结构包含至少两个羰基C=O官能团、两个硫酮C=S官能团或两个亚胺C=N官能团,任选地存在于至少一个芳香核上。羰基官能团是优选的。

[0083] 根据本发明的特别优选的形式,氧化还原有机结构属于以下任意一个家族:醌、蒽醌、苯醌、萘醌、氧代-吡啶、衍生自C₆O₆骨架的化合物(即,铈酸酯衍生物)、包含至少一个四环吡咯的化合物和衍生自杯[4]芳烃骨架的化合物。

[0084] 包含至少两个硫酮C=S官能团的氧化还原有机结构可以选自以下化合物的含硫等价物中,例如环己二烯二硫化酮、衍生自C₂S₂(C₆H₄)₂骨架的化合物、硫代-吡啶和C₆O_nS_{6-n}骨架的衍生物。

[0085] 相对于正极的总重量,正极可以包含约1至30重量%,优选约2至20重量%的产生电子传导性的试剂。

[0086] 适合用于本发明的产生电子传导性的试剂优选地选自炭黑、sp²碳、乙炔炭黑、碳纤维和纳米纤维、碳纳米管、石墨烯、石墨、金属颗粒和纤维、以及它们的混合物之一。

[0087] 产生电子传导性的试剂优选为炭黑。

[0088] 优选地,产生电子传导性的试剂是球形颗粒的形式(即,以珠 的形式),以促进传导,特别是在垂直于正极的方向(即,在其厚度 方向)上,从而促进电极内的电化学反应。这是因为球形的产生电子 传导性的试剂颗粒具有形成三维导电网络的倾向。

[0089] 可以提及的炭黑的实例为以下名称出售的炭黑:Ketjenblack 600JD[®], Ketjenblack700JD[®]和Timcal Ensaco350G[®]。

[0090] 根据具体实施方案,相对于正极的总重量,正极包含约2至30 重量%的聚合物粘合剂P₁,优选约5至20重量%的聚合物粘合剂P₁。

[0091] 聚合物粘合剂P₁可以选自乙烯的均聚物;丙烯的共聚物和均聚 物;环氧乙烷、甲醛、环氧丙烷、环氧氯丙烷或烯丙基缩水甘油 醚的均聚物和共聚物(例如,PEO、PEO共聚物),以及它们的混合 物;卤代聚合物,如氯乙烯、偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氯乙烯、四氟乙 烯或三氟氯乙烯的均聚物和共聚物,偏二氟乙烯与六氟丙烯的 共聚物(PVDF-co-HFP),或它们的混合物;聚丙烯酸酯,如聚甲基 丙烯酸甲酯;多元醇聚合物,如聚乙烯醇(PVA);导电 性聚合物,如聚苯 胺、聚吡咯、聚茛、聚茈、聚萸、聚萘、聚乙炔、聚(对亚苯基亚乙 烯)、聚咪 唑、聚吡啶、聚氮杂卓、聚噻吩、聚(对苯硫醚)、或它们的 混合物;阴离子型聚合物,如聚乙 烯亚胺(PEI)、翠绿亚胺盐(ES) 形式的聚苯胺、聚(N-季铵化乙烯基咪唑)、聚(丙烯酰胺- 共-二烯丙基 二甲基氯化铵)(AMAC)或它们的混合物;以及这些物质的混合物 之一。

[0092] 聚合物粘合剂P₁优选为PEO的共聚物或者偏二氟乙烯与六氟丙 烯的共聚物。

[0093] 正极可另外包含至少一种如本发明所定义的液体线性或环状聚 醚。液体线性或环状聚醚在正极中的存在能够提高其离子传导性。

[0094] 此外,相对于正极的总重量,正极可以包含约2至30重量%的 液体线性或环状聚醚,优选约8至20重量%的液体线性或环状聚醚。

[0095] 正极可额外地包含至少一种锂盐L₂。

[0096] 此外,相对于正极的总重量,正极可以包含约1至25重量%的 锂盐L₂,优选约1至 15重量%的锂盐L₂,更优选约1至10重量% 的锂盐L₂。

[0097] 锂盐L₂可以选自氟化锂(LiF)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸 锂(LiPF₆)、氟硼酸锂(LiBF₄)、偏硼酸锂(LiBO₂)、高氯酸锂(LiClO₄)、硝酸锂(LiNO₃)、双(氟 磺酰 基)酰亚胺锂(LiFSI)、双(草酸)硼酸锂(LiB(C₂O₄)₂或LiBOB) 以及它们的混合物。

[0098] LiTFSI是优选的锂盐L₂。

[0099] 相对于正极的总体积,本发明的正极可以具有小于或等于约40 体积%,优选小于 或等于约30体积%的孔隙率。因此,这能够提高 电池的能量密度。

[0100] 应当注意的是,正极的总重量包括氧化还原有机结构的重量、聚 合物粘合剂P₁的 重量、产生电子传导性的试剂的重量、任选的液体 线性或环状聚醚的重量(如果存在的 话)、以及任选的锂盐L₂的重量(如果存在的话)。

[0101] 所述正极可以这样制备:

[0102] a) 将至少一种氧化还原有机结构与至少一种产生电子传导性的 试剂、至少一种 聚合物粘合剂P₁、任选的至少一种锂盐L₂、任选的 至少一种液体线性或环状聚醚和任选的 所述聚合物粘合剂P₁的至少 一种溶剂混合,以获得电极糊,

- [0103] b) 将所述电极糊施加到至少一个载体上,
- [0104] c) 通过干燥所述电极糊,以获得负载膜形式的正极。
- [0105] 聚合物粘合剂P₁, 锂盐L₂和液体线性或环状聚醚如本发明定义。
- [0106] 可以通过挤出或通过研磨实施步骤a)。
- [0107] 挤出是非常有利的,因为其能够容易地获得低孔隙率的电极, 同时不使用太多的溶剂。它还能够免去干电极上的压延步骤,所述压延步骤可能导致电极的结构改变,损害电子渗透网络的质量。最后,压延步骤具有增加获得电极的步骤数量并且因此增加生产成本的缺点。
- [0108] 步骤a)中聚合物粘合剂P₁的溶剂能够溶解聚合物粘合剂P₁。
- [0109] 当存在所述溶剂时,其优选占混合物总重量的小于约30重量%,所述混合物包含氧化还原结构、产生电子传导性的试剂、聚合物粘合剂P₁、任选的锂盐L₂和任选的液体线性或环状聚醚。
- [0110] 在制造正极的过程中使用少量聚合物粘合剂P₁的溶剂能够产生低孔隙率的正极(即,约≤40体积%)。这种低孔隙率能够控制和优化正极中存在的氧化还原结构的量,从而获得最佳的体积能量密度。
- [0111] 步骤a)中的溶剂可以选自水、N-甲基吡咯烷酮、碳酸酯型溶剂(如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯)、丙酮、醇(如甲醇、乙醇或丙醇),以及它们的混合物。
- [0112] 溶剂优选选自水、丙酮、醇及它们的混合物。
- [0113] 可以通过层压或通过涂布实施步骤b)。
- [0114] 载体可以是集电体和/或载体膜。
- [0115] 作为集电体的实例,可以提及由覆盖有碳基层(耐腐蚀层)的铝制成的集电体。
- [0116] 作为支撑膜的实例,可以提及经硅树脂处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)类型的塑料膜。
- [0117] 在步骤c)结束时获得的正极负载膜可以具有约2至100μm,优选约10至60μm的厚度。
- [0118] 可以在足以能够除去步骤a)中溶剂的温度下实施步骤c)。
- [0119] 本发明的第二主题是一种用于制造如本发明的第一主题所定义的有机锂电池的方法,其特征在于该方法包括以下步骤:
- [0120] A) 制备本发明所定义的液体电解质或凝胶化聚合物电解质的步骤,特别是将至少一种液体线性或环状聚醚与至少一种锂盐L₁混合,
- [0121] 所述方法另外包括以下步骤B1或B2中的一个或另一个:
- [0122] B1) 组装如本发明中所定义的正极、负极和在步骤A)中制备的凝胶化聚合物电解质的步骤,或
- [0123] B2-i) 组装如本发明中所定义的正极、负极和多孔隔离物的步骤,以及
- [0124] B2-ii) 通过步骤A)中制备的液体电解质浸渍步骤B2-i)中的组件的步骤。
- [0125] 液体线性或环状聚醚、锂盐L₁和聚合物粘合剂P₂如在本发明的第一主题中的定义。
- [0126] 优选地通过在搅拌下将至少一种锂盐L₁溶解在液体线性或环状聚醚中(任选地

在约20°C至120°C的温度下)制备步骤A)的液体电解质。

[0127] 可以通过这样的方法获得步骤A)的凝胶化聚合物电解质:挤出至少一种聚合物粘合剂P₂和溶液以获得电解质糊,该溶液包含至少一种液体线性或环状聚醚和至少一种锂盐L₁,然后层压电解质糊(特别地在两个支撑膜之间)以获得凝胶化聚合物电解质膜。

[0128] 可以在约60至170°C的温度下进行挤出。

[0129] 两个支撑膜可以为经硅树脂处理的PET塑料膜。

[0130] 通过以下实施例对本发明进行说明,但是本发明不限于此。

实施例

[0131] 实施例中使用的起始原料如下所列:

[0132] -Ketjenblack600JD[®] 炭黑,AkzoNobel,

[0133] -靛蓝,2-(1,3-二氢-3-氧代-2H-吡啶-2-基亚基)-1,2-二氢-3H-吡啶-3-酮,纯度95%,Sigma Aldrich,

[0134] -PEO的共聚物(co-PEO),M_w~10⁵g.mol⁻¹,ZSN 8100, Zeospan,

[0135] -偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(PVDF-co-HFP),M_w=6.10⁵ g.mol⁻¹,Solex, Solvay,

[0136] -LiTFSI,3M,

[0137] -硅树脂处理PET膜,Mitsubishi,

[0138] -纯度99%的四乙二醇二甲醚(TEGDME),Sigma Aldrich,

[0139] -由聚丙烯制成的单层隔离物,Celgard 2500,

[0140] -N-甲基吡咯烷酮(NMP),纯度99.5%,Sigma Aldrich.

[0141] 除非另有说明,所有材料都以从供应商处获得的形式使用。

[0142] 实施例1

[0143] 电池B-1、B-2和B-3的制造

[0144] 1.1正极的制备

[0145] 在由 Brabender[®] 以商品名 Plastograph[®] EC 出售的混合器中,将 3g 的 Ketjenblack 炭黑、21g 的靛蓝、4.8g 的 co-PEO 共聚物、1.2g 的锂盐 (LiTFSI) 和 5g 的水在 80°C 下混合 20 分钟。所使用的水的量约为炭黑、靛蓝、o-PEO 共聚物和锂盐 LiTFSI 的总重量的约 16.6 重量%。

[0146] 随后将由由此获得的糊剂在 95°C 下层压在由覆盖有碳基层的铝制成的集电体上。

[0147] 将由由此获得的膜在烘箱中 110°C 下干燥 20 分钟,以获得根据本发明的膜形式的正极 E-1。

[0148] 所获得的正极 E-1 的重量组成如下表 1 所示:

[0149] 表 1

正极	炭黑 (%)	锂盐 (%)	Co-PEO (%)	靛蓝 (%)
E-1	10	4	16	70

[0151] 1.2凝胶化聚合物电解质的制备

[0152] 在50℃、磁力搅拌下将锂盐(LiTFSI)溶解在TEGDME中。然后将PEO Zeospan®的共聚物与偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(PVDF-co-HFP)加入到所获得的混合物中。如实施例1.1所描述,在130℃下,将所得的混合物在Plastograph® EC混合器中捏合40分钟。将获得的电解质浆料在125℃下层压在两个经硅树脂处理的PET的塑料膜之间。

[0153] 获得的两种凝胶化聚合物电解质的重量组成列于下表2中:

[0154] 表2

	凝胶化 聚合物电解质	TEGDME (%)	锂盐 (%)	Co-PEO (%)	PVDF-co-HFP (%)	O/Li 比
[0155]	PG-1	6	39	20	35	4
	PG-2	24.7	13.3	22	40	22

[0156] 1.3固体聚合物电解质的制备

[0157] 将锂盐(LiTFSI)、共聚物PEO Zeospan®和共聚物PVDF-co-HFP的混合物挤出,然后将获得的电解质浆料在125℃下层压在两个经硅树脂处理的PET的塑料膜之间。

[0158] 获得的固体聚合物电解质的重量组成示于下表3中:

[0159] 表3

	固体 聚合物电解质	TEGDME (%)	锂盐 (%)	Co-PEO (%)	PVDF-co-HFP (%)
[0160]	SP-1	0	12	48	40

[0161] 不是本发明并且如上制备的固体聚合物电解质包含以下浓度的锂盐,该浓度使得由co-PEO的醚单元提供的氧原子数与由锂盐提供的锂离子数的O/Li比为22。

[0162] 1.4有机锂电池的制造

[0163] 在无水气氛(露点<-40℃的空气)、环境温度下通过手动层压对以下组件进行组装从而制备三种电池B-1、B-2和B-3:

[0164] -上述实施例1.1中得到的正极E-1,

[0165] -包含厚度约为100μm的锂金属膜形式的锂金属的负极,以及

[0166] -上述实施例1.2中获得的凝胶化聚合物电解质PG-1或上述实施例1.2中获得的凝胶化聚合物电解质PG-2或上述实施例1.3中得到的固体聚合物电解质SP-1。

[0167] 电池B-1符合本发明,因为它包括如本发明中所定义的正极、负极和凝胶化聚合物电解质。

[0168] 另一方面,电池B-2和B-3不符合本发明,因为它们不包括如本发明中所定义的液体电解质或凝胶化聚合物电解质。

[0169] 图1中示出在电流强度为C/10,温度为100℃的条件下,电池B-1(具有实心圆的曲线)、电池B-2(具有实心三角形的曲线)和电池B-3(具有实心方格的曲线)的比容量(单位为mAh/g)对循环次数的函数。

[0170] 这些结果表明,使用如本发明中定义的凝胶化聚合物电解质使得可以保持与其中使用固体聚合物电解质的有机锂电池中(电池B-3)相同数量级的初始比容量。

[0171] 图2中示出在电流强度为C/10,温度为100°C的条件下,电池B-1(具有实心圆的曲线)、B-2(具有实心三角形的曲线)和B-3(具有实心方格的曲线)的相对容量(对应于n个循环的放电容量与第一个循环的放电容量之比)对循环次数的函数。

[0172] 特别地,图2表明,对于电池B-3(固体聚合物电解质),第一个循环期间的放电容量急剧下降,并且在随后的循环中不稳定,这可能与靛蓝在固体聚合物电解质中溶解并因此扩散有关。另一方面,使用如本发明所定义的凝胶化聚合物电解质能够显著提高有机锂电池的循环性。

[0173] 使用表现出如下锂盐浓度的固体聚合物电解质是不合适的,在该锂盐中,由co-PEO的醚单元提供的氧原子数与由锂盐提供的锂离子数之比O/Li大于15,这将会使电解质的粘度显著增加,由此恢复的容量以及能量密度显著降低。

[0174] 实施例2

[0175] 电池B-4和B-5的制造

[0176] 2.1正极的制备

[0177] 在由Brabender[®]以商品名Plastograph[®] EC出售的混合器中,将1.75g的Ketjenblack炭黑、24.5g的靛蓝、4.53g的TEGDME、1.42g的锂盐(LiTFSI)、2.8g的PVDF-co-HFP聚合物和5g的水在120°C下混合20分钟。所使用的NMP的量约占炭黑、靛蓝、TEGDME、锂盐LiTFSI和PVDF-co-HFP的总重量的约14重量%。

[0178] 随后将由由此获得的糊剂在80°C下层压在由覆盖有碳基层的铝制成的集电体上。

[0179] 将由由此获得的膜在烘箱中110°C下干燥20分钟,以获得根据本发明的膜形式的正极E-2。

[0180] 所获得的正极E-2的重量组成如下表4所示:

[0181] 表4

正极	炭黑 (%)	锂盐 (%)	TEGDME (%)	PVDF-co-HFP (%)	靛蓝(%)
E-2	5	4.06	12.94	8	70

[0183] 2.2两种液体电解质的制备

[0184] 在50°C、磁力搅拌下将锂盐LiTFSI溶解在TEGDME中10分钟,从而制备两种液体电解质L-1和L-2。符合本发明的液体电解质L-1显示出等于2.27mol/l的锂盐浓度。不符合本发明的液体电解质L-2的浓度为0.9mol/l。

[0185] 2.3有机锂电池的制造

[0186] 在无水气氛(露点<-40°C的空气)、环境温度下通过手动层压对以下组件进行组装从而制备两种电池B-4和B-5:

[0187] -上述实施例2.1中得到的正极E-2,

[0188] -包含厚度约为100μm的锂金属膜形式的锂金属的负极,以及

[0189] -利用上述实施例2.2中获得的液体电解质L-1浸渍的Celgard 2500隔离物,或者是利用上述实施例2.2中获得的液体电解质L-2浸渍的Celgard 2500隔离物,

[0190] 图3示出在电流强度为C/20-D/20(在20小时内充电或者放电),温度为40°C的条件下,电池B-4(具有实心黑色菱形的曲线)和电池B-5(具有实心圆的曲线)的比容量(单位

为mAh/g)对循环次数的函数。

[0191] 图3说明了根据本发明的电池B-4(具有实心黑色菱形的曲线)的放电容量的较慢下降,其证明了高含量的锂盐对于减慢活性材料在液体电解质中扩散的有效性。

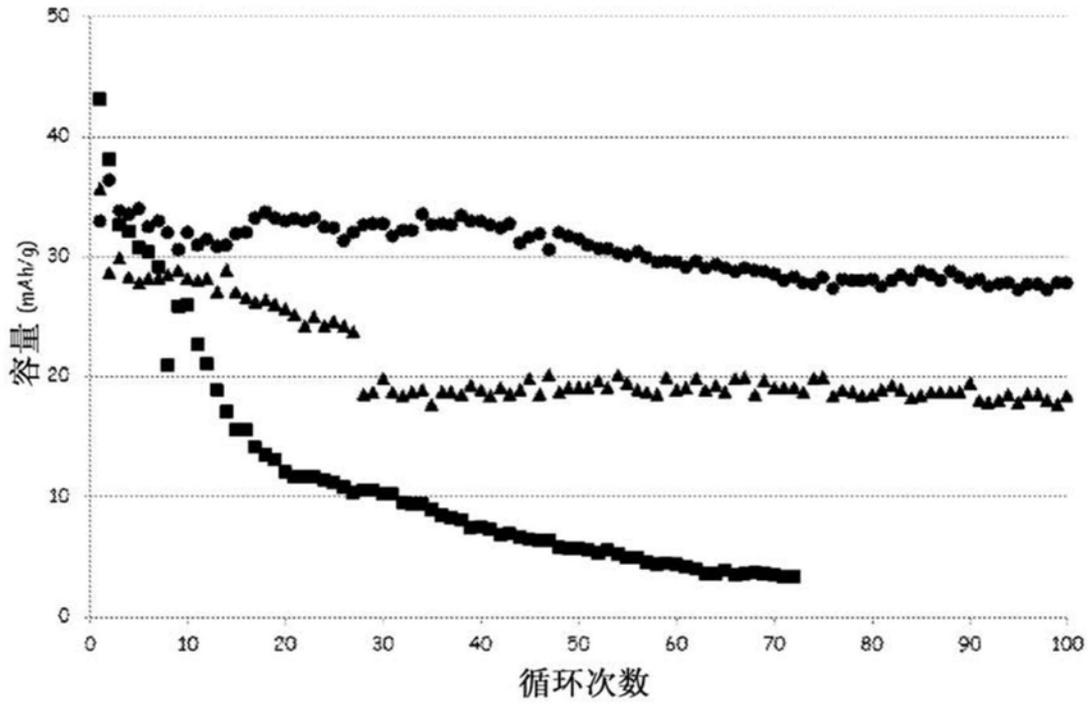


图1

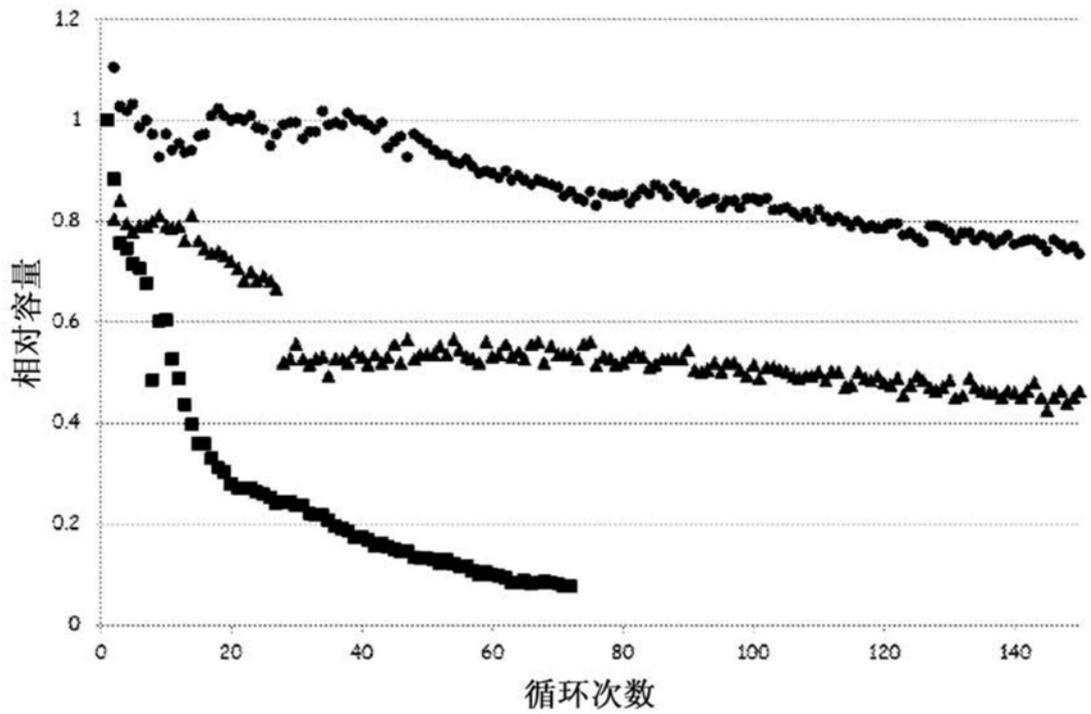


图2

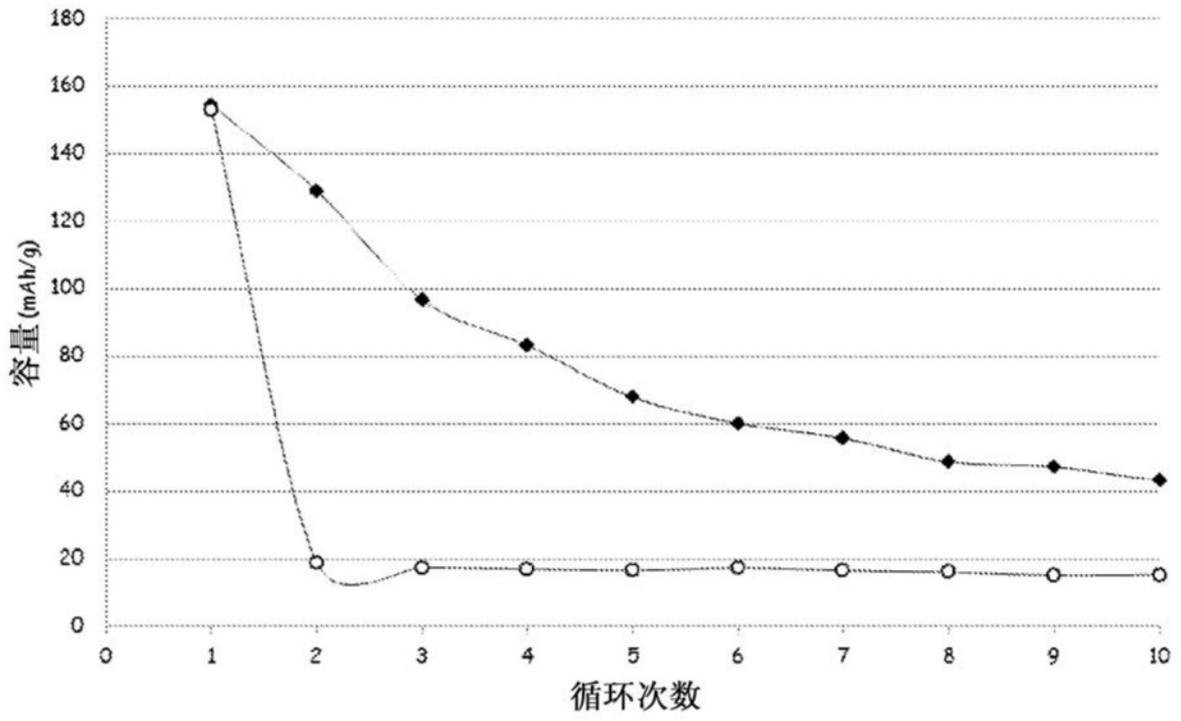


图3