



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101601150 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 18

(21) 申请号 200780050874. 6

(22) 申请日 2007. 12. 04

(30) 优先权数据

60/872, 939 2006. 12. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 08. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/024805 2007. 12. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/070059 EN 2008. 08. 14

(73) 专利权人 赛昂能源有限公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 尤里·V·米哈利克

卡蒂耶·伯吉斯 伊戈尔·科瓦列夫

查里克莱亚·斯科尔迪利斯-凯利

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 张耀宏

(51) Int. Cl.

H01M 2/16 (2006. 01)

H01M 4/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5961672 A, 1999. 10. 05, 说明书第2栏第38-67行, 第3栏第45-50行, 第8栏第16-23行, 附图1.

EP 1178555 A2, 2002. 02. 06, 第31段, 实施例1-7.

US 5648187 A, 1997. 07. 15, 全文.

审查员 丁匡正

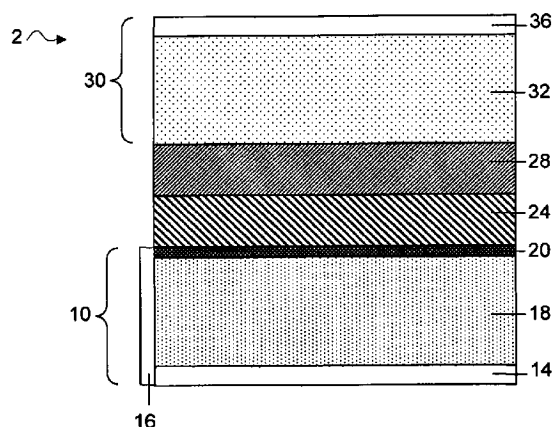
权利要求书3页 说明书21页 附图4页

(54) 发明名称

电解质的分离

(57) 摘要

本发明提供涉及锂电池内电解质组合物的分离的方法和制品。本文中所述锂电池可包括含有锂作为活性阳极物质的阳极和含有硫作为活性阴极物质的阴极。用于所述锂电池的适宜电解质可包括非均相电解质, 所述非均相电解质包含分隔向阳极并有利于阳极的第一电解质溶剂(如二氧杂环戊烷(DOL))(在本文中称为“阳极侧电解质溶剂”)和分隔向阴极并有利于阴极的第二电解质溶剂(如1,2-二甲氧基乙烷(DME))(在本文中称为“阴极侧电解质溶剂”)。通过在电池的运行过程中分离所述电解质溶剂, 使得所述阳极侧电解质溶剂不均衡地存在于阳极处, 而所述阴极侧电解质溶剂不均衡地存在于阴极处, 从而电池可从两种电解质溶剂的理想特性(如阳极侧电解质溶剂的相对低的锂反应性和阴极侧电解质溶剂的相对高的多硫化物溶解度)中受益。



1. 一种锂电池,包括:

包含锂作为活性阳极物质的阳极;

包含由阴极集电器支承的活性阴极物质的阴极;和

在所述阳极与所述阴极集电器之间的非均相电解质,所述非均相电解质包含第一电解质溶剂和第二电解质溶剂,所述第一电解质溶剂包含 1,3- 二氧杂环戊烷,所述第二电解质溶剂包含二甲氧基乙烷,其中,在使用中,所述第一电解质溶剂以相对于所述第二电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阳极处,所述第二电解质溶剂以相对于所述第一电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阴极处,其中所述第二电解质溶剂包含至少一种与所述阳极发生不利反应的物质。

2. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述阳极包含锂金属作为活性阳极物质。

3. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述阳极包含锂合金作为活性阳极物质。

4. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述阳极包含锂插层化合物作为活性阳极物质。

5. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述第二电解质溶剂基本不与所述阳极接触。

6. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述第一和 / 或第二电解质溶剂包含锂盐。

7. 如权利要求 1 所述的锂电池,还包括与所述阳极接触的聚合物凝胶层,所述聚合物凝胶层不均衡地含有所述第一电解质溶剂;和

所述第二电解质溶剂不均衡地存在于所述聚合物凝胶层与所述阴极集电器之间的区域中,

其中所述阴极包含硫作为阴极活性物质,和

所述第二电解质溶剂含有多硫化物物质的程度高于所述第一电解质溶剂。

8. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述第一电解质溶剂基本不含多硫化物物质。

9. 如权利要求 1 所述的锂电池,还包括设置在所述阳极和所述阴极之间的隔离层。

10. 如权利要求 9 所述的锂电池,其中所述隔离层不均衡地含有所述第二电解质溶剂。

11. 如权利要求 7 所述的锂电池,其中所述聚合物凝胶层与所述锂接触。

12. 如权利要求 7 所述的锂电池,包括与所述聚合物凝胶层接触的阳极保护层。

13. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述第二电解质溶剂与所述第一电解质溶剂之间的多硫化物溶解度的比率高于 2 : 1。

14. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述第一电解质溶剂的每工作循环的重量 % Li 损耗对所述第二电解质溶剂的每工作循环的重量 % Li 损耗的比率低于 0.2 : 1。

15. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述第一和第二电解质溶剂不混溶。

16. 如权利要求 15 所述的锂电池,其中所述第一和第二电解质溶剂在第一次放电开始之前是混溶的,但是在第一次放电开始之后是不混溶的。

17. 如权利要求 1 所述的锂电池,包括:

不均衡地存在于所述阳极处的所述第一电解质溶剂;

与所述阴极接触的聚合物材料;和

不均衡地存在于包含所述聚合物材料和 / 或所述阴极的区域中的所述第二电解质溶剂,

其中所述阴极包含硫作为阴极活性物质。

18. 如权利要求 17 所述的锂电池,其中所述聚合物材料形成为所述阴极上的层。

19. 如权利要求 17 所述的锂电池,其中所述聚合物材料分散在所述阴极中。
20. 如权利要求 17 所述的锂电池,还包括设置在所述阳极和所述阴极之间的隔离层。
21. 如权利要求 1 所述的锂电池,还包括与所述阳极或阴极接触的聚合物层。
22. 如权利要求 21 所述的锂电池,其中与所述阳极或阴极接触的所述聚合物层包含非均相不溶性填料。
23. 如权利要求 22 所述的锂电池,其中所述填料包括金属氧化物、羟基氧化物、硫化物、氮化物或其组合。
24. 如权利要求 22 所述的锂电池,其中所述填料包括 Al_2O_3 、 AlOOH 、 SiO_2 、 AlN 、 BN 或 Li_3N 。
25. 如权利要求 22 所述的锂电池,其中与所述阳极接触的所述聚合物层包含顺序涂覆的多于一个的聚合物层。
26. 一种形成锂电池的方法,包括:
 - 提供包含锂作为活性阳极物质的阳极;
 - 在所述阳极上沉积包含聚合物和第一电解质溶剂的混合物;
 - 将阴极设置为使所述混合物位于所述阳极和所述阴极之间;
 - 使所述阴极暴露于第二电解质溶剂;和
 - 使至少部分的所述第一和第二电解质溶剂在所述电池内分离,使得所述第一电解质溶剂以相对于所述第二电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阳极处,所述第二电解质溶剂以相对于所述第一电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阴极处,其中所述第一电解质溶剂包含 1,3- 二氧杂环戊烷,所述第二电解质溶剂包含二甲氧基乙烷。
27. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述阳极包含锂金属作为活性阳极物质。
28. 如权利要求 26 所述的方法,其中沉积所述混合物包括:在所述阳极上沉积单体与所述第一电解质溶剂的混合物和然后聚合所述单体以形成所述聚合物。
29. 如权利要求 26 所述的方法,其中沉积所述混合物包括:在所述阳极上沉积所述聚合物与所述第一电解质溶剂的混合物。
30. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述混合物为凝胶的形式。
31. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述混合物沉积在所述阳极的活性材料层上。
32. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述混合物沉积在所述阳极的保护层上。
33. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述混合物包含锂盐。
34. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述第一电解质溶剂的每工作循环的重量% Li 损耗对所述第二电解质溶剂的每工作循环的重量% Li 损耗的比率低于 0.2 : 1。
35. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述第二电解质溶剂与所述第一电解质溶剂之间的多硫化物溶解度的比率高 于 2 : 1。
36. 一种操作锂电池的方法,包括:
 - 操作包括含有锂作为活性阳极物质的阳极、阴极和至少包含第一和第二电解质溶剂的电解质的锂电池;和
 - 分隔开至少部分的所述第一和第二电解质溶剂,以使所述第一电解质溶剂以相对于所述第二电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阳极处,而所述第二电

解质溶剂以相对于所述第一电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阴极处,其中所述第二电解质溶剂包含至少一种与所述阳极发生不利反应的物质,其中所述第一电解质溶剂包含 1,3- 二氧杂环戊烷,所述第二电解质溶剂包含二甲氧基乙烷。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其中所述阳极包含锂金属作为活性阳极物质。

38. 如权利要求 36 所述的方法,其中所述锂电池还包含与所述阳极接触的聚合物层,其中所述聚合物层以比所述第二电解质溶剂更大的程度与所述第一电解质溶剂优先结合。

39. 如权利要求 38 所述的方法,其中与所述阳极接触的所述聚合物层包含非均相不溶性填料。

40. 如权利要求 39 所述的方法,其中所述填料包括金属氧化物、羟基氧化物、硫化物、氮化物或其组合。

41. 如权利要求 39 所述的方法,其中所述填料包括 Al_2O_3 、 AlOOH 、 SiO_2 、 AlN 、 BN 或 Li_3N 。

42. 如权利要求 39 所述的方法,其中与所述阳极接触的所述聚合物层包含顺序涂覆的多于一个的聚合物层。

43. 一种形成锂电池的方法,包括:

提供包含锂作为活性阳极物质的阳极;

在所述阳极上沉积聚合物层;

使所述聚合物层暴露于第一电解质溶剂,其中所述第一电解质溶剂包含 1,3- 二氧杂环戊烷;

邻近所述阳极设置阴极,使得所述聚合物层位于所述阳极和所述阴极之间;

使所述阴极暴露于第二电解质溶剂,其中所述第二电解质溶剂包含二甲氧基乙烷;和

使至少部分的所述第一和第二电解质溶剂在所述电池内分离,使得所述第一电解质溶剂以相对于所述第二电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阳极处,所述第二电解质溶剂以相对于所述第一电解质溶剂至少 2 : 1 的摩尔或重量比不均衡地存在于所述阴极处。

44. 如权利要求 1 所述的锂电池,其中所述电解质包括硝酸锂。

45. 如权利要求 7 所述的锂电池,其中所述聚合物凝胶层包括硝酸锂。

46. 如权利要求 12 所述的锂电池,其中所述阳极保护层包括允许锂离子通过的单一离子传导层。

47. 如权利要求 46 所述的锂电池,其中所述单一离子传导层包括陶瓷。

48. 如权利要求 1 所述的锂电池,其包括与所述阳极接触的聚合物层,所述聚合物层的厚度为 5-10 微米。

49. 如权利要求 1 所述的锂电池,其包括与所述阳极接触的聚合物层,所述聚合物层的厚度为 10-30 微米。

电解质的分离

技术领域

[0001] 本发明一般性涉及锂电池,更具体涉及锂电池内电解质组合物的分离。

背景技术

[0002] 近年来,对于具有含锂阳极的高能量密度电池的开发存在极大的兴趣。这种类型的典型可充电电池包括以锂金属作为活性阳极物质或以锂插层化合物 (intercalation compound) 作为活性阳极物质的阳极。许多这种电池包括含有硫作为活性阴极物质的阴极。

[0003] 在对这类可充电电池充电时,阳极处锂离子被还原成锂金属,同时在阴极处硫化锂物质被氧化形成硫。该过程中生成的硫与限定部分阴极的其他硫结合。锂离子被释放进入连接阴极与阳极的电解质中。放电时,阳极处锂金属被氧化成锂离子,该锂离子被释放进电解质中,同时在阴极处锂离子和硫参与还原反应而形成硫化锂物质。

[0004] 这种类型的电池在重量和能量密度方面特别吸引人,尤其是含锂金属作为活性阳极物质的那些电池。锂金属阳极或主要包含锂金属的阳极提供了构建重量较轻并且其能量密度比诸如锂离子、镍金属氢化物或镍-镉电池等电池更高的电池的机会。这些特征对于因重量轻而具备高价值的便携式电子装置如蜂窝式电话和膝上型计算机所用的电池来说是高度期望的。

[0005] 如上所述,多硫化锂物质(在本文中也称“多硫化物”)对于这类电池的化学过程起作用。放电时,在硫阴极处的还原反应过程中形成多硫化锂物质,其中涉及来自电解质的锂离子。正如所熟知的,这种类型的电池中可能存在穿梭机制,其中涉及硫化锂从含更多硫的高价物质向含较少硫的低价物质如 Li_2S 的氧化和还原。

[0006] 在一些这种类型的可充电锂电池中,对于阳极和阴极使用单一电解质并不是最优的,例如可获得高硫阴极性能但以锂阳极的循环能力和稳定性为代价。例如,为获得更好的硫阴极性能、倍率性能 (rate capability) 和硫利用率,可选择能够溶解高浓度多硫化物的适宜电解质。但是,除了电解质中溶解的多硫化物以外,这样的电解质可能导致锂阳极腐蚀。另一方面,当使用对锂阳极的反应性较低的电解质时,多硫化物在这类电解质中的溶解度可能相当低。这可能导致不溶的多硫化物(即“板岩 (slate)”)在阴极处积聚,这可能导致器件性能劣化和/或器件寿命缩短。因此需要涉及对阳极和阴极均有利的电解质的方法和器件。

发明内容

[0007] 本发明提供涉及包括锂电池在内的电化学装置中的电解质组合物分离的方法和制品。

[0008] 在一个实施方案中,提供一种锂电池。所述锂电池包括含有锂(例如,锂金属、锂插层化合物或锂合金)作为活性阳极物质的阳极、包含由阴极集电器支承的活性阴极物质的阴极、和在阳极与阴极集电器之间的非均相电解质。该非均相电解质包含第一电解质溶剂和第二电解质溶剂,其中,在使用中,第一电解质溶剂不均衡地存在于阳极处,第二电

质溶剂不均衡地存在于阴极处,其中第二电解质溶剂包含至少一种与阳极发生不利反应的物质。

[0009] 在另一实施方案中,提供一种形成锂电池的方法。所述方法包括提供包含锂(例如,锂金属、锂插层化合物或锂合金)作为活性阳极物质的阳极、在阳极上沉积包含聚合物和第一电解质溶剂的混合物、阴极设置为使所述混合物位于阳极和阴极之间、使阴极暴露于第二电解质溶剂、和使至少部分的第一和第二电解质溶剂在所述电池内分隔开。

[0010] 在另一实施方案中,提供一种操作锂电池的方法。所述方法包括操作锂电池使之包括含有锂(例如,锂金属、锂插层化合物或锂合金)作为活性阳极物质的阳极、阴极和包含至少第一和第二电解质溶剂的电解质,并将至少部分的第一和第二电解质溶剂分隔开以使第一电解质溶剂不均衡地存在于阳极处,而第二电解质溶剂不均衡地存在于阴极处,其中第二电解质溶剂包含至少一种与阳极发生不利反应的物质。

[0011] 在另一实施方案中,提供一种形成锂电池的方法。所述方法包括提供包含锂(例如,锂金属、锂插层化合物或锂合金)作为活性阳极物质的阳极和在阳极上沉积聚合物层。聚合物层可暴露于第一电解质溶剂。阴极可邻近阳极设置,以使聚合物层位于阳极和阴极之间。然后,可使阴极暴露于第二电解质溶剂。至少部分的第一和第二电解质溶剂可在所述电池内分隔开。

[0012] 通过以下结合附图对本发明的各种非限制性实施方案的详细描述,本发明的其他优点和新特征将变得显而易见。在本说明书和通过引用并入的文件包含彼此矛盾和/或不一致的公开内容的情况下,以本说明书为准。如果通过引用并入的两篇或更多篇文件包含彼此矛盾和/或不一致的公开内容,则以生效日较晚的文件为准。

附图说明

[0013] 下面参照附图以实施例的方式对本发明的非限制性实施方案加以描述,附图仅为示意性的而非按比例绘制的。在附图中,所示各个相同或几乎相同的部件通常由一个附图标记表示。为清楚起见,不是每一部件均标示在每一附图中,也并未示出对本领域技术人员理解本发明而言不是必要的本发明的各实施方案的每一部件。在附图中:

[0014] 图1示出了根据本发明的一个实施方案的电池的示意图,所述电池可让两种液体电解质溶剂分隔开并且其包含隔离层(separator)和与阳极结合的聚合物层;

[0015] 图2示出了根据本发明的一个实施方案的电池的示意图,所述电池可让两种液体电解质溶剂分隔开并且其包含与阳极结合的聚合物层;

[0016] 图3示出了根据本发明的一个实施方案的电池的示意图,所述电池可让两种液体电解质溶剂分隔开并且其包含与阳极结合的聚合物层和与阴极结合的聚合物层;

[0017] 图4示出了根据本发明的一个实施方案的电池的示意图,所述电池可让两种液体电解质溶剂分隔开并且其包含隔离层;

[0018] 图5示出了根据本发明的一个实施方案的阴极的示意图,所述阴极包含与其结合的聚合物层;

[0019] 图6示出了根据本发明的一个实施方案的阴极的示意图,所述阴极包含分散在阴极活性材料层内的聚合物材料;

[0020] 图7示出了根据本发明的一个实施方案的曲线图,该曲线图比较了具有其中分散

有或没有聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的硫阴极的锂电池在充电后静止电压对循环的关系；

[0021] 图 8 示出了根据本发明的一个实施方案的曲线图，该曲线图比较了具有其中分散有或没有聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的硫阴极的锂电池在放电后静止电压对循环的关系；和

[0022] 图 9 示出了根据本发明的一个实施方案的曲线图，该曲线图比较了具有分隔开的溶剂的电化学电池与没有分隔开的溶剂的电化学电池的性能。

具体实施方式

[0023] 本发明提供涉及包括锂电池在内的电化学装置中的电解质组合物的分离的方法和制品。这种分离可为多种目的（包括防止某些固体沉积在这类装置的电极上或内），使特定物质与部分电池隔离或至少减少该部分暴露于所述物质的水平。

[0024] 根据本发明，电解质组合物的分离可以多种方式进行。在一组技术中，将聚合物（其可为凝胶）布置在装置中期望驻留对聚合物具有相对高的亲合力的特定电解质溶剂的位置处。在另一组技术中，将两种不同的聚合物布置在装置中期望设置分别对其中一种聚合物具有相对更高的亲合力的两种不同电解质溶剂的特定位置处。可用多于两种的聚合物构建类似的布置。可使用相对不混溶的电解质溶剂并相对于彼此及装置的其他部件布置，以通过利用特定物质可能在一种溶剂中比另一种溶剂中的溶解度更高的事实来控制装置的至少一个部件在所述物质中的暴露。以上概述的技术或其他技术或其任意组合可用于本发明的一般分离方法。

[0025] 本文中所述的锂电池可包括含有锂（例如，锂金属、锂插层化合物或锂合金）作为活性阳极物质的阳极和含有硫作为活性阴极物质的阴极。对于锂电池而言适宜的电解质可包括非均相电解质，所述非均相电解质包含分隔朝向阳极并有利于阳极的第一电解质溶剂（如二氧杂环戊烷（DOL））（在本文中称为“阳极侧电解质溶剂”）和分隔朝向阴极并有利于阴极的第二电解质溶剂（如 1,2-二甲氧基乙烷（DME））（在本文中称为“阴极侧电解质溶剂”）。在一些实施方案中，与阴极侧电解质溶剂相比，阳极侧电解质溶剂对锂金属具有较低的反应性并可能较不易溶解多硫化物（如 Li_2S_x ，其中 $x > 2$ ）。阴极侧电解质溶剂可能对于多硫化物具有相对高的溶解度，但可能对锂金属更具反应性。通过在电池的操作过程中分离电解质溶剂，使得阳极侧电解质溶剂不均衡地存在于阳极处而阴极侧电解质溶剂不均衡地存在于阴极处，电池可从这二种电解质溶剂的期望特性（如阳极侧电解质溶剂的相对低的锂反应性和阴极侧电解质溶剂的相对高的多硫化物溶解度）中受益。具体而言，阳极消耗可减少，阴极处不溶多硫化物的积聚（即“板岩”，低级多硫化物如 Li_2S_x ，其中 $x < 3$ ，例如 Li_2S_2 和 Li_2S ）可减少，结果，电池的循环寿命可延长。此外，本文中所述的电池可具有高比能量（如高于 400Wh/kg）、改进的安全性和 / 或可在宽温度范围内（如 -70°C 到 $+75^\circ\text{C}$ ）运行。电池中特定位置处一种物质或溶剂相对于另一种物质或溶剂的不均衡存在意味着第一物质或溶剂以至少 2 : 1 的摩尔或重量比或甚至 5 : 1、10 : 1、50 : 1 或 100 : 1 或更高比例存在于该位置处（如电池电极的表面处）。

[0026] 在本文所述的大多数实施方案中，描述了锂可充电电池（包括锂阳极）。但在，本文中描述锂电池的任何地方均应理解为可使用任何类似的碱金属电池（碱金属阳极），这

将在下文中更详细地描述。此外,本文中描述含硫作为活性阴极物质的阴极的任何地方均应理解为可使用任何适宜的阴极活性物质。此外,虽然本文中主要公开的是可充电电池,但非可充电(原)电池也可从本发明中受益。

[0027] 本文中所用的“非均相电解质”为包含至少两种不同的液体溶剂(本文中常称为第一和第二电解质溶剂,或阳极侧和阴极侧电解质溶剂)的电解质。所述两种不同的液体溶剂可彼此混溶或不混溶,但在本发明的许多方面,电解质体系包括一种或多种不混溶(或可在电池内变得不混溶)的溶剂,其不混溶的程度为它们将在很大程度上分离且至少一种溶剂可与电池的至少一个部件隔离。非均相电解质可为液体、凝胶或其组合的形式。非均相电解质的具体实例在下文中提供。

[0028] 由于本文中描述的某些实施方案涉及具有可在电池的运行过程中分隔开的至少两种电解质溶剂的非均相电解质,故本发明的一个目的是防止或减少自发溶剂混合即生成两种不混溶液体的乳液的可能性。如将在下文更详细描述的,在一些实施方案中,这可通过形成例如不均等地驻留在电极处的聚合物凝胶电解质、玻璃态聚合物或较高粘度液体从而在电极(如阳极)处“固定”至少一种电解质溶剂来实现。

[0029] 图1示出了根据本发明的一个实施方案的锂电池的实例,该锂电池可允许或引起非均相电解质的分离/分隔。在图1所示的实施方案中,电池2包括包含活性阳极材料层18(如锂金属)的阳极10。在本文的某些情况下,阳极被称为“基于阳极的材料”、“阳极活性材料”等,阳极连同任何保护结构共同被称为“阳极”。所有这样的描述均应理解为构成本发明的一部分。活性阳极材料层18可由基底14支承,基底14可充当阳极集电器。此外和/或作为替代方案,可存在边缘集电器16。在一些情况下,活性阳极材料层是自支承的(如以锂箔的形式)而不需要基底14。保护层20可由活性阳极材料支承。在一些实施方案中,保护层20可为单一离子传导层,即允许某些离子(如 Li^+)从中通过而使否则可能损坏阳极的其他组分通行受阻的聚合物、陶瓷或金属层。作为替代方案,保护层可为临时性的保护层,即其例如在电池的电化学循环过程中和/或电池的电化学循环之前,可能能够与锂金属形成合金或能够扩散进、溶解进锂金属中和/或与锂金属共混。在其他实施方案中,阳极可包括单一离子传导层和保护层二者,或在其他实施方案中,阳极可不包括其中的任意其一。在图1的示意性实施方案中,电池在阳极处还包含聚合物层24。聚合物层在某些情况下可呈聚合物凝胶或玻璃态聚合物的形式。聚合物层可对非均相电解质的一种电解质溶剂具有亲合力,使得在电池的运行过程中,一种电解质溶剂不均等地驻留在阳极处,而另一种电解质溶剂基本被排斥在聚合物层外并且不均等地存在于阴极处。图1中还示出了隔离层28,其可允许离子在阳极和阴极间输运。阴极30可包含布置在基底36上的活性阴极材料32(例如硫),基底36可充当阴极集电器。

[0030] 如本文中所描述的,在一些实施方案中,电池中单一电解质的使用对于阳极和阴极来说均不是最优的。例如,含溶剂二氧杂环戊烷的电解质通常具有相对低的锂反应性并具有良好的锂离子传导性,但与某些溶剂如1,2-二甲氧基乙烷相比则具有相对低的多硫化物溶解度。因此,含二氧杂环戊烷作为电解质溶剂的电池可能在阴极处积聚有不溶的多硫化物,这可导致阴极性能劣化。另一方面,其他电解质溶剂如1,2-二甲氧基乙烷具有相对高的多硫化物溶解度但对锂金属更具反应性,并因此可能导致阳极腐蚀和/或不良的锂形态。因此,在一些实施方案中,本文中描述的电池包含非均相电解质,所述非均相电解质

包含至少第一电解质溶剂和第二电解质溶剂,其中具有更有利于阳极的特性的第一电解质溶剂在电池的运行过程中不均衡地存在于阳极处,而具有更有利于阴极的特性的第二电解质溶剂不均衡地存在于阴极处。例如,在一个实施方案中,第一电解质溶剂基本存在于聚合物层 24 中(如第一电解质溶剂与聚合物一起可形成凝胶聚合物电解质)。因为第一电解质溶剂存在于更靠近阳极的地方,故其通常选择为具有一种或多种特征例如低的锂反应性(例如,能够实现高的锂循环能力)、合理的锂离子传导性和与第二电解质溶剂相比相对低的多硫化物溶解度(由于多硫化物可与锂反应)。第二电解质溶剂可不均衡地存在于阴极处,并且例如可基本驻留在隔离层 28 中和/或阴极活性材料层 32 中。在某些情况下,第二电解质溶剂基本不与阳极接触。第二电解质溶剂可具有更有利于阴极性能的特征,如高的多硫化物溶解度、高的倍率性能、高的硫利用率和高的锂离子传导性,并可具有宽的液态温度范围。在某些情况下,第二电解质溶剂比第一电解质溶剂具有更高的锂反应性。因此在电池的运行过程中可能期望使第二电解质溶剂存在于阴极处(即远离阳极),从而有效降低其在阳极处的浓度和反应性。

[0031] 有利的是,从阳极分离液体多硫化物可对安全性有重要影响。以下因素可有助于提高安全性。第一,电池在高温下放气和干燥可使得在锂阳极表面上几乎没有或没有元素硫的沉淀,这种沉淀可能导致零星的“热点”。第二,阳极侧溶剂可包含可能不完全蒸发的更高沸点的溶剂;这样可得到更好的总热分布和耗散。阴极侧仍可利用具有低沸点和/或低粘度的溶剂,这对阴极倍率性能有利。第三,如果阳极侧电解质被至少部分固定在阳极处(以凝胶形式),则可获得甚至更低的溶剂蒸发速率。第四,改进的锂表面形态可总体降低锂表面反应性。更好的锂形态意味着因形态发展而更长的阳极循环寿命、更低的溶剂反应性(更低的溶剂损耗)和更低的电池溶胀。

[0032] 通过在电池中引入非均相电解质并在使用过程中使第一和第二溶剂分隔向相应的电极,因而可以使用否则因其对一种电极的负面影响而不利的溶剂。此外,与本文中所述电池一起使用的非均相电解质可具有宽范围的不同电解质溶剂组合。

[0033] 如上所述,非均相电解质的第一电解质溶剂可通过驻留在聚合物层 24 中而不均衡地存在于阳极处。因此,聚合物层的材料组合物可选择为使所述聚合物对第一电解质溶剂比对第二电解质溶剂具有相对更高的亲合力(聚合物在第一电解质溶剂中具有高溶解度)。例如,在一些实施方案中,聚合物层通过混合单体、第一电解质溶剂和任选其他组分(如交联剂、锂盐等)并将该混合物置于阳极上而制备为凝胶的形式。所述单体可通过各种方法聚合(如使用自由基引发剂、紫外辐照、电子束或催化剂(如酸、碱或过渡金属催化剂))以形成凝胶电解质。聚合可在将混合物置于阳极上之前或之后发生。在组装电池的其他部件后,可使电池充填第二电解质溶剂。第二电解质溶剂可被排斥在聚合物层外(例如由于聚合物与聚合物层中已经存在的第一电解质溶剂的高亲合力和/或由于第一与第二电解质溶剂之间的不混溶性),并且第二电解质溶剂可充满隔离层和/或阴极内的空间(例如孔)。在一些实施方案中,阴极可在电池组装前进行干燥以促进该过程。此外和/或作为替代方案,阴极可包含对第二电解质溶剂具有高亲合力的聚合物。

[0034] 在另一实施方案中,聚合物层形成在阳极处并在电池组装前进行干燥。然后,可使电池充满包含第一和第二电解质溶剂的非均相电解质。如果聚合物层选择为使其对第一电解质溶剂具有较高的亲合力(和/或隔离层和/或阴极可对第二电解质溶剂具有较高的亲

合力), 则一旦非均相电解质被引入电池中, 至少部分第一和第二电解质溶剂就可分隔开。在又一实施方案中, 第一和第二电解质溶剂的分隔可在电池的第一次放电开始后发生。例如, 随着电池运行过程中热的生成, 聚合物层与第一电解质溶剂之间的亲合力可提高(和/或在隔离层和/或阴极与第二电解质溶剂之间的亲合力可提高)。因此在电池的运行过程中电解质溶剂可发生更高分隔。此外, 在较低温度下, 所述效果可以是不可逆的, 以使第一电解质溶剂被截留在聚合物层内, 而第二电解质溶剂被截留在隔离层和/或阴极的孔内。在某些情况下, 电池的部件(如聚合物层)可在使用前经预处理(如用热)以影响所需的聚合物/电解质溶剂相互作用的程度。分隔电解质溶剂的其他方法也是可能的, 这将在下文中更详细地描述。

[0035] 在另一实施方案中, 聚合物层沉积在阳极处并且阳极(包括聚合物层)暴露于第一电解质溶剂。该暴露可使第一电解质溶剂被吸收在聚合物中。电池可通过邻近阳极布置阴极以使聚合物层位于阳极和阴极之间而形成。然后可使阴极暴露于第二电解质溶剂, 例如使得至少部分第二电解质溶剂被吸收在阴极中。在其他实施方案中, 阴极可在阳极和阴极组装之前暴露于第二电解质溶剂。任选地, 阴极可包含比第一电解质溶剂更优先吸收第二电解质溶剂的聚合物层。在一些实施方案中, 例如通过选择用来形成阳极和/或阴极的适宜聚合物和/或材料, 至少部分的第一和第二电解质溶剂可在电池内分离。例如, 较高比例的第一电解质溶剂可驻留在阳极处, 而较高比例的第二电解质溶剂可驻留在阴极处。

[0036] 应理解, 不是图 1 中所示的所有特征均需存在于本发明的所有实施方案中, 并且所示的要素可以其他方式布置。此外, 其他实施方案中可存在其他特征。其他实施方案在其他附图中示出和/或在下文中描述。

[0037] 图 2 示出了锂电池的另一实施例, 该锂电池可引起非均相电解质的分离。如图 2 中所示的实施方案所示, 电池 4 在阳极处包含聚合物层 24。在这样的实施方案中, 聚合物层可充当阳极和阴极间的隔离层。第二电解质溶剂可通过填充阴极内的空间而不均衡地存在于阴极处。此外和/或作为替代方案, 聚合物层 24 可在阳极侧附近具有与阴极侧相比不同的组成, 阳极侧对第一溶剂具有较高的亲合力而阴极侧对第二溶剂具有较高的亲合力。

[0038] 在一些实施方案中, 本文中描述的电池包含多于一个的对特定电解质溶剂具有亲合力的聚合物层。例如, 如图 3 中所示的实施方案所示, 电池 6 包含驻留在阳极处的第一聚合物层 24 和驻留在阴极处的第二聚合物层 40。第一聚合物层可对有利于阳极的第一电解质溶剂具有高亲合力, 而第二聚合物层可对有利于阴极的第二电解质溶剂具有高亲合力。

[0039] 如图 4 中所示的实施方案所示, 电池 8 在阳极或阴极处不含聚合物层。隔离层 28 可在阳极侧附近包含与隔离层的阴极侧相比不同的组成, 阳极侧对第一溶剂具有较高的亲合力而阴极侧对第二溶剂具有较高的亲合力。此外和/或作为替代方案, 第二电解质溶剂可通过例如将阴极制造为使其含有对第二电解质溶剂具有高亲合力的组分而不均衡地存在于阴极处, 这将在下文中进一步描述。

[0040] 在本文描述的一些实施方案中, 电池可填充包含第一和第二电解质溶剂的非均相电解质, 并且电解质溶剂的分隔可例如由于多硫化物在电解质溶剂中不同的溶解度而在电池的第一次放电开始后发生。例如, 随着电池运行过程中更多多硫化物的生成, 多硫化物在更有利的第二电解质溶剂中的溶解可使其变得与第一电解质溶剂不混溶。因此, 在一些实施方案中, 第一和第二电解质溶剂可以在电池的第一次放电开始之前是混溶的, 但之后不

混溶。可通过例如本文所述的实施方案如使阳极处具有优先与第一电解质溶剂结合的聚合物层和 / 或使阴极处具有优先与第二电解质溶剂结合的聚合物层而使含有溶解的多硫化物的第二电解质溶剂不均衡地存在于阴极处。在其他实施方案中,第一和第二电解质溶剂在电池的第一次放电开始前是混溶的,但由于电池运行过程中电解质溶剂的加热使得电解质溶剂变得不混溶。在又一实施方案中,第一和第二电解质溶剂在电池的第一次放电开始之前和之后都是不混溶的。例如,第一和第二电解质溶剂可在室温下以及电池的运行过程中固有地不混溶。有利的是,在一些实施方案中,在电池循环过程中发生的电极体积改变的过程中,两种不混溶的液体电解质溶剂(一种不均衡地存在于阳极处而另一种不均衡地存在于阴极处)不会像固体膜可能的那样对电池造成额外的机械应力。

[0041] 应理解,本文所述的电池不限于图 1-4 中所示的构造;例如,在一些实施方案中,电池可包含多于一个的对第一和第二电解质溶剂具有不同亲合力的隔离层。在其他实施方案中,图 1-4 中所示的电池可与具有图 5-6 中所示结构的阴极组合。

[0042] 如上所述,将非均相电解质分隔为使得具有有利于阳极的特征(如低的锂反应性、良好的锂离子传导性和相对低的多硫化物溶解度)的第一电解质溶剂不均衡地存在于阳极处而具有有利于阴极的特征(如相对高的多硫化物溶解度、能够实现高的倍率性能和高的硫利用率)的第二电解质溶剂不均衡地存在于阴极处可对这两个电极均有利。特别地,通过使第二电解质溶剂(其可具有相对高的多硫化物溶解度)而不是第一电解质溶剂不均衡地保持在阴极处,可减少或消除在阴极处形成和 / 或积聚不希望的固体(如“板岩”)。这在较高的硫利用率和较高的能量密度下特别重要,在这些情况下,这样的积聚可能更成问题。因此,在一些实施方案中,通过引入与阴极接触的聚合物材料来进一步减少不希望的固体的积聚,如图 5-6 中所示。

[0043] 图 5 示出了包含由基底 16 支承的阴极活性材料层 54 的阴极 50,基底 16 可充当阴极集电器。阴极活性材料层可支承对更有利于阴极性能的第二电解质溶剂具有高亲合力的聚合物层 58。聚合物层 58 可对可能不利于阴极性能的第一电解质溶剂具有低亲合力(例如其可排斥第一电解质溶剂)。例如,在一个实施方案中,电池包括含有第一电解质溶剂(如 DOL)和第二电解质溶剂(如 DME)的非均相电解质,聚合物层 58 包含聚偏二氟乙烯(例如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物,如 $\text{PVdF-HFP} \{-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\}_x-\{\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\}_y$)。这样的聚合物层可对 DOL 具有低亲合力,但可溶解在过量的 DME 中(例如有限量的 DME 可增塑该聚合物)。因此,在阴极处这类聚合物的引入可分隔基于 DOL/DME 的非均相电解质,从而在有利的地方(例如阴极处)优先“结合”DME 并且有效地降低其在阳极处的浓度和反应性。在较高温度下,这种效应可更明显;也就是说,更多的 DME 可分隔在阴极中。但在较低温度下,这种效应可能不可逆,并且截留的 DME 可能不被排斥在聚合物外。因此可产生热稳定的结构。此外,聚合物层可经预处理(如用热)以影响所需的聚合物 / 电解质溶剂相互作用的程度。

[0044] 聚合物层 58 可通过适宜的方法布置在阴极处。在一个实施方案中,可将粉末形式的聚合物涂覆在阴极上并可配制成为例如溶解的面层或成为不可溶的粉末(例如用 < 5% 的可溶粘合剂)。

[0045] 在一些实施方案中,这样的聚合物可如图 6 中所示那样分散在阴极内。在图 6 中所示的实施方案中,阴极 60 包括由基底 16 支承的阴极活性材料层 64,基底 16 可充当阴极集电器。阴极活性材料层可包含例如引入其中的粉末形式的聚合物材料。在某些情况下,

所述聚合物材料是层 64 中的不可溶组分。例如,所述聚合物材料可不溶于用来溶解阴极活性材料的溶剂中。所述聚合物可获得或改性为具有适宜的粒径并通过引入阴极浆料中而分散在整个阴极内。在阴极活性材料层中引入不可溶聚合物的一个优点在于,所述聚合物可保持为不覆盖、吸附和 / 或阻塞活性碳位点的离散颗粒。但在其他情况下,所述聚合物材料可溶解或部分溶解为层 64 中的阴极粘合剂。

[0046] 在本文中描述的实施方案中,称为“被 支承”或“支承”其他层的层(如结构、区域或部分)分别指其基本垂直地位于所述层上方或下方。当层“被 支承”、“在 上方”、“在 上”、“在 之上”或“上覆”另一部分时,其可直接在所述层上或也可存在中间层(如结构、区域或部分)。同样,当层在另一层的“下方”或“下面”时,其可直接在所述层的下方或也可存在中间层(如结构、区域或部分)。“直接被 支承”、“直接在 上”或“接触”另一层的层是指不存在中间层。也应理解,当层被称为“在 上方”、“在 上”、“在 之上”、“上覆”、“接触”、“在 下方”或被另一层“支承”时,其可涵盖整个层或所述层的部分。

[0047] 如本发明中若干实施方案所描述的,电池可在阳极处含有对第一电解质溶剂具有高亲合力的聚合物材料(例如以层的形式)和 / 或在阴极处含有对第二电解质溶剂具有高亲合力的聚合物材料。聚合物的类型可基于例如聚合物材料在特定电解质溶剂中的相对溶解性程度、聚合物的力学性质、电解质溶剂的选择、聚合物对阳极或阴极的反应性、多硫化物的化学稳定性、多硫化物在聚合物中的溶解性程度(例如阴极处聚合物的相对高的多硫化物溶解度;阳极处聚合物的相对低的多硫化物溶解度)等来选择。通常,对溶剂具有高亲合力的聚合物材料也可溶于该溶剂中,并因此将在该溶剂的存在下溶胀。相应地,本领域技术人员可通过例如溶胀测量来确定聚合物在两种特定溶剂中的相对溶解性程度。例如,可将同一聚合物材料浸没在过量的第一溶剂和过量的第二溶剂中(其中溶剂置于不同的容器中),在达到溶胀平衡后,在特定溶剂中溶胀最多的聚合物材料对该溶剂具有更高的溶解度,并且因此具有更高的亲合力。

[0048] 相对溶解度也可通过比较溶解度参数 δ ($\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) 确定,溶解度参数 δ 基于材料的内聚能密度 c (cal/cm^3)。通常,对于许多类型的材料来说,具有相似溶解度参数的材料比溶解度参数非常不同的两种材料更加彼此可溶。例如,二氧杂环戊烷的溶解度参数 $\delta = 11.3\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,而 1,2-二甲氧基乙烷的溶解度参数 $\delta = 8.8\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ 。如果使用聚合物如 PVdF(例如在阴极处),则由于 PVdF 的溶解度参数 $\delta = 6.6\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$,因此 PVdF 对 1,2-二甲氧基乙烷比对二氧杂环戊烷可能具有更高的亲合力;因此,二氧杂环戊烷可能被排斥在结合有 PVdF 的阴极外。

[0049] 因此,在一些实施方案中,电解质溶剂和 / 或聚合物可选择为使第一电解质溶剂具有溶解度参数 δ_1 、第二电解质溶剂具有溶解度参数 δ_2 、与阳极接触的聚合物材料具有溶解度参数 δ_3 ,且 $|\delta_1 - \delta_3| < |\delta_2 - \delta_3|$ 。换言之,第一电解质溶剂可通过比第二溶剂更高程度地优先与聚合物材料结合而主要存在于阳极处。同样,要为对第二电解质溶剂比对第一电解质溶剂具有更高亲合力的阴极选择适宜的聚合物(具有溶解度参数 δ_4)的话,可选择溶剂使得 $|\delta_1 - \delta_4| > |\delta_2 - \delta_4|$ 。在一些实施方案中,电解质溶剂和 / 或聚合物可选择为使 $||\delta_1 - \delta_3| - |\delta_2 - \delta_3||$ 或 $||\delta_1 - \delta_4| - |\delta_2 - \delta_4||$ 大于或等于 1、大于或等于 2、大于或等于 4、大于或等于 6、或大于或等于 $8\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ 。许多溶剂和聚合物的溶解度参数是

已知的(参见例如 Mark, J. E.; Eisenberg, A.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L., Physical Properties of Polymers; American Chemical Society: Washington DC, 1984 and Du, Y.; Xue, Y.; Frisch, H. L. Physical Properties of Polymers Handbook; AIP Press: Woodbury, NY, 1996) 或可由本领域技术人员测定。此外,可使用相图来评价电解质溶剂的相对溶解度。

[0050] 聚合物材料也可通过例如调节聚合物共混物的组分的量、调节交联(如有的话)程度等而选择或配制为具有适宜的物理/力学特性。本领域技术人员可容易地选择或配制这种聚合物材料。

[0051] 可适用于聚合物层中的聚合物类型包括但不限于:聚胺(如聚(乙烯亚胺)和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(如聚酰胺(尼龙)、聚(ϵ -己内酰胺)(尼龙6)、聚(己二酰己二胺)(尼龙66));聚酰亚胺类(如聚酰亚胺、聚腈和聚(均苯四酸亚胺-1,4-二苯醚)(Kapton));乙烯基聚合物(如聚丙烯酰胺、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(N-乙烯基吡咯烷酮)、聚(氰基丙烯酸甲酯)、聚(氰基丙烯酸乙酯)、聚(氰基丙烯酸丁酯)、聚(氰基丙烯酸异丁酯)、聚(醋酸乙烯酯)、聚(乙醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(2-乙烯基吡啶)、聚氯三氟乙烯、聚(氰基丙烯酸异己酯)、聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸乙酯);聚缩醛;聚烯烃(如聚(丁烯-1)、聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯);聚酯(如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯);聚醚(聚(氧化乙烯)(PEO)、聚(氧化丙烯)(PPO)、聚(四亚甲基醚)(PTMO));聚芳酰胺(如聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二酰)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二酰));聚杂芳族化合物(如聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并二噁唑(PBO)和聚苯并二噻唑(PBT));聚杂环化合物(如聚吡咯);聚氨酯;酚类聚合物(如酚醛树脂);聚炔(如聚乙炔);聚二烯(如1,2-聚丁二烯、顺或反式-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDES)、聚(二苯基硅氧烷)(PDPS)和聚甲基苯基硅氧烷(PMPS));和无机聚合物(如聚磷腈、聚磷酸酯、聚硅烷、聚硅氮烷)。这些聚合物的力学和电子学性质(如传导率、电阻)是已知的。因此,本领域技术人员可例如基于其力学和/或电子学性质(如离子和/或电子传导率)来选择用于锂电池的适宜聚合物,和/或可基于本领域知识并结合本文中的描述来将这类聚合物改性为离子传导性的(如对单一离子有传导性的)和/或排斥某些溶剂的。例如,上面列出的聚合物材料还可包含盐,例如锂盐如 LiSCN、LiBr、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiSO₃CH₃、LiBF₄、LiB(Ph)₄、LiPF₆、LiC(SO₂CF₃)₃ 和 LiN(SO₂CF₃)₂,以增强离子传导率。

[0052] 如上所述,具体类型的聚合物(或单体)可至少部分根据聚合物将在电池中的位置如在阳极处还是在阴极处来选择。在一些实施方案中,适用于位于阳极处的层的单体包括但不限于具有有限的多硫化锂溶解度并具有通式 CH₂=CH-R 的不饱和化合物,其中,R 可为烷基、芳基、取代芳基(烷基、芳基、烷氧基、羰基、羧基、烷氧羰基、氨基、酰胺基、硫基或其组合)、杂芳基(硫、氧、氮、磷或其组合)、羰基、羧基、烷氧羰基、氨基、酰胺基、硫基或其组合。在一些实施方案中,这类单体不含酯基和/或卤素基团。聚合可通过任意适宜的方法如使用自由基引发剂、热、UV、电子束、或酸、碱或过渡金属催化剂来引发。如果需要,单体也可用任意适宜交联剂如氮丙啶、二乙烯基苯、二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、二乙烯基醚和具有两个或更多个双键或三键的其他分子来交联。

[0053] 在本文描述的含有一个或多个与阳极或阴极接触的聚合物层的实施方案中,所述聚合物层可任选包含填料。填料可分散在聚合物内、可作为层加到聚合物上、和/或可填充聚合物中的任何孔。填料可包括例如金属、聚合物或陶瓷。在一个实施方案中,填料为非均相不溶材料。在一些实施方案中,填料可包括金属氧化物、羟基氧化物、硫化物、氮化物或其组合。例如,填料可包括 Al_2O_3 、 AlOOH 、 SiO_2 、 AlN 、 BN 和 Li_3N 中的一种或多种。

[0054] 在一些实施方案中,单个聚合物层与电池的阳极或阴极接触;但在其他实施方案中,阳极或阴极可结合有多于一个的聚合物层。例如,与阳极(或阴极)接触的聚合物层可由顺序涂覆的多于一个的聚合物层形成。聚合物的顺序可包括例如第一聚合物和第二聚合物,所述第一和第二聚合物相同或不同。也可使用附加聚合物如第四、第五或第六聚合物层。各个聚合物层可任选包含一种或多种填料。

[0055] 聚合物层的厚度可例如在约 0.1 微米到约 100 微米的范围内变化。聚合物层的厚度可取决于例如其位置是否邻近阳极或阴极、电池中是否还存在隔离层和/或电池中聚合物层的数量。例如,聚合物层的厚度可介于 0.1-1 微米厚之间、介于 1-5 微米厚之间、介于 5-10 微米厚之间、介于 10-30 微米厚之间、或介于 30-50 微米厚之间、介于 50-70 微米厚之间、或介于 50-100 微米厚之间。在一些实施方案中,聚合物层的厚度可不大于例如 50 微米厚、不大于 25 微米厚、不大于 10 微米厚、不大于 5 微米厚、不大于 2.5 微米厚、不大于 1 微米厚、不大于 0.5 微米厚、或不大于 0.1 微米厚。

[0056] 本文中描述的聚合物层可通过本领域中所熟知的多种方法中的任意方法沉积,并且可根据需要利用本领域中所熟知的技术进行干燥。在一些实施方案中,聚合物层通过向电极表面上沉积单体与溶剂(如电解质溶剂)的混合物形成,所述混合物任选包含其他组分如交联剂、锂盐等。然后,所述混合物可聚合和/或交联以形成聚合物凝胶。在其他实施方案中,所述混合物可在沉积到电极表面上之前进行聚合和/或交联。在表面上沉积聚合物的适宜手涂技术包括但不限于:使用涂棒或缝隙涂条。适宜的机涂方法包括但不限于:使用辊涂、凹版涂覆、狭缝挤出涂覆、帘幕涂覆和珠粒涂覆。聚合物层也可旋涂到表面上。也可采用网式涂覆。如果希望从聚合物/混合物中除去一些或所有溶剂,这可通过本领域中熟知的多种方法中的任意方法完成。从混合物中除去溶剂的适宜方法的实例包括但不限于:热空气对流、热、红外辐射、流动气体、真空、减压、萃取和简单地空气干燥。

[0057] 在包含一种或多种分散在层内的聚合物(如分散在阴极的不溶聚合物颗粒)的某些实施方案中,所述聚合物可具有任意适宜的粒径。所述聚合物颗粒的平均直径可例如小于或等于 100 微米、小于或等于 70 微米、小于或等于 50 微米、小于或等于 30 微米、小于或等于 15 微米、小于或等于 10 微米、或小于或等于 5 微米。当然,可使用一定的聚合物粒径范围。例如,在一个实施方案中,聚合物颗粒的粒径可为 $d_{10} = 5$ 、 $d_{50} = 12$ 和 $d_{97} = 55$ 微米,这是指 10% 的颗粒小于 5 微米、50% 的颗粒小于 12 微米、仅 3% 的颗粒测得大于 55 微米。

[0058] 干燥和/或交联可在一定的温度范围下进行。适宜的温度为高于液体介质挥发的温度、通常高于沸点、并且高于合适的基团与交联剂间的交联反应以可接受的速率发生的温度。适宜的温度也低于导电载体例如金属化塑料膜可能变形或损坏的温度。在一些实施方案中,干燥和交联步骤在约 60-170 摄氏度的温度下进行。

[0059] 电池中所用电解质可起到离子贮存和输运的介质的作用,在凝胶电解质的特殊情

况下,这些材料还可起到阳极与阴极间的隔离层的作用。正如所提到的,在一组实施方案中使用了非均相电解质。任何能够贮存和输运离子(如锂电池的锂离子)的液体或凝胶材料均可使用,包括液体的组合、液体与聚合物的组合等,只要材料能有利于锂离子在阳极和阴极间的输运即可。电解质可为非电子传导性的以防止阳极和阴极间的短路。

[0060] 如上所述,在一些实施方案中,电解质至少包括有利于阳极的第一电解质溶剂和有利于阴极的第二电解质溶剂。所述第一和第二电解质溶剂可选择为使其可被分隔开,例如第一电解质溶剂可不均衡地存在于阳极处而第二电解质溶剂可不均衡地存在于阴极处(例如在电池运行过程中)和/或基于本文中所述的其他因素。有用的液体电解质溶剂的实例包括但不限于:非水有机溶剂如N-甲基乙酰胺、乙腈、乙缩醛、酮缩醇、酯、碳酸酯、砜、亚硫酸盐、环丁砜、脂族醚、环醚、甘醇二甲醚、聚醚、磷酸酯、硅氧烷、二氧杂环戊烷、N-烷基吡咯烷酮、前述物质的取代形式及其共混物。前述物质的氟化衍生物也可用作液体电解质溶剂。

[0061] 在一些实施方案中,可有利于阳极(如具有相对低的锂反应性、良好的锂离子导电性和/或相对低的多硫化物溶解度)的具体液体电解质溶剂包括但不限于:1,1-二甲氧基乙烷(1,1-DME)、1,1-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二丁醚、茴香醚或甲氧基苯、藜芦醚或1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、叔丁氧基乙氧基乙烷、2,5-二甲氧基四氢呋喃、环戊酮乙二缩酮及其组合。可有利于阴极(如具有相对高的多硫化物溶解度和/或可实现高倍率性能和/或高硫利用率)的具体液体电解质溶剂包括但不限于:二甲氧基乙烷(DME,1,2-二甲氧基乙烷)或甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、多甘醇二甲醚、环丁砜、1,3-二氧杂环戊烷(DOL)、四氢呋喃(THF)、乙腈及其组合。

[0062] 在一些实施方案中,第一和第二溶剂(如分别是阳极侧和阴极侧电解质溶剂)至少部分根据其对阳极活性材料的反应性来选择。例如,在含锂作为阳极活性材料的电池中,阳极侧电解质溶剂可具有相对低的锂反应性。例如,阳极侧电解质溶剂的锂反应性可以为每个工作循环(从0-100并返回0%电荷状态(SOC)的充电和放电序列)中低于或等于3重量%的Li、低于或等于2重量%的Li、低于或等于1重量%的Li、或低于或等于0.5重量%的Li反应。例如,含二氧杂环戊烷作为电解质的锂电池可产生每工作循环0.6重量%Li的损耗。阴极侧电解质溶剂在那些情况向下可具有相对高的锂反应性。例如,含二甲氧基乙烷作为电解质的锂电池可产生每工作循环3.5重量%Li的损耗。在一些实施方案中,非均相电解质可包含阳极侧电解质溶剂和阴极侧电解质溶剂,使得阳极侧电解质溶剂的每工作循环的重量%Li损耗对阴极侧电解质溶剂的每工作循环的重量%Li损耗的比率低于1:1、低于0.7:1、低于0.5:1、低于0.2:1、低于0.1:1、或低于0.05:1。例如,对于二氧杂环戊烷和二甲氧基乙烷来说,该比率为 $0.6/3.5 = 0.17$ 。本领域普通技术人员可通过例如剩余锂测量来测定每工作循环反应的重量%Li。

[0063] 在某些实施方案中,第一和第二溶剂至少部分根据其溶解多硫化物的能力来选择。由于溶剂可选择为使阴极侧电解质溶剂比阳极侧电解质溶剂溶解更高量的多硫化物,故可使用相应溶剂中多硫化物溶解度之间的比率来确定适宜的溶剂。例如,阴极侧电解质溶剂的多硫化物溶解度对阳极侧电解质溶剂的多硫化物溶解度的比率可高于1:1、高于2:1、高于3:1、高于5:1、高于7:1、或高于10:1。具有相对低的多硫化物溶解度

并可用作阳极侧电解质溶剂（即有利于阳极）的一种具体溶剂为 1,3- 二氧杂环戊烷，其在室温下可溶解至多约 0.6M 的 Li_2S_8 。具有相对高的多硫化物溶解度并可用作阴极侧电解质溶剂（即有利于阴极）的一种溶剂为二甲氧基乙烷，其在室温下可溶解至多约 1.7-1.9M 的 Li_2S_8 （40-45% 重量，即 40-45 重量%）。这可转化为非常高的 S 浓度（ $[\text{S}]_{\text{有效}} \sim 12\text{M}-14\text{M}$ ）。二甲氧基乙烷与 1,3- 二氧杂环戊烷之间的多硫化物溶解度的比率为约 2.8 : 1 到 3.2 : 1。因此，在一些实施方案中，二氧杂环戊烷和二甲氧基乙烷可用作本文中所述非均相电解质中的第一和第二电解质溶剂。在一些情况下，阴极侧电解质溶剂在室温下的多硫化物溶解度例如高于 20 重量%、高于 40 重量%、或高于 60 重量%。多硫化物溶解度可由本领域技术人员通过例如进行简单的筛选试验如在已知量的溶剂中溶解已知量的多硫化物直至达到饱和并测定溶解的重量%来测定。例如，本发明人已观察到各种溶剂中多硫化物溶解度的如下趋势（从多硫化物溶解度从高到低排列）：1,2-DME（1,2- 二甲氧基乙烷）> THF > 二甘醇二甲醚 > 三甘醇二甲醚 > 四甘醇二甲醚 > 乙腈 > 环丁砜 > 1- 甲氧基 -2- 乙氧基乙烷（MEE）> 1,3- 二氧杂环戊烷 > 1,2- 二乙氧基乙烷 > 二乙氧基甲烷 > 二丁醚。

[0064] 在其他实施方案中，第一和第二溶剂至少部分根据其彼此间的不混溶性来选择。在一些情况下，不混溶性可在溶剂内溶解的特定溶质的存在下测定。可能更有利于阳极且在室温下与 42 重量%的 Li_2S_8 在 1,2- 二甲氧基乙烷中的溶液不混溶的溶剂的实例包括但不限于：1,1- 二甲氧基乙烷、1,1- 二乙氧基乙烷、二乙氧基甲烷、二丁醚、2,5- 二甲氧基四氢呋喃、环戊酮乙二缩酮和叔丁氧基乙氧基乙烷。应理解，可使用其他溶剂作为阳极侧和阴极侧电解质溶剂，本发明在这方面不受限制。

[0065] 本领域技术人员无需过度的实验即可进行适宜的第一和第二电解质溶剂的确定，同时提供具有在装置中有效发挥作用的能力且不造成抑制或其他破坏性行为的电解质。如本文中所述，溶剂可基于一种或多种特性如其溶解性质（如溶解度参数）、与阳极和 / 或阴极的反应性、溶解特定物质（如多硫化物）的能力、与电解质的其他部分（如聚合物层）的相容性、离子传导性、在特定温度范围内的稳定性等来选择。在一些情况下，本领域技术人员可通过简单的筛选试验来选择适宜的溶剂。一个简单的筛选试验可包括在电池部件存在下向电解质的其他组分中加入溶剂、对电池进行放 / 充电、和观察与对照系统相比是否发生抑制或其他破坏性行为。本领域技术人员可进行其他简单试验。

[0066] 液体电解质溶剂也可用作凝胶聚合物电解质的增塑剂，凝胶聚合物电解质是包含一种或多种形成半固体网络的聚合物的电解质。有用的凝胶聚合物电解质材料的实例包括但不限于上文关于聚合物层的适宜聚合物材料所提到的材料以及如聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚膦腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化膜（NAFION 树脂）、聚二乙烯基聚乙二醇、聚二丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、交联的 1- 甲氧基 -2-(4- 乙烯基苯基) 甲氧基乙烷、其衍生物、其共聚物、其交联和网络结构、其共混物及任选一种或多种增塑剂的材料。在一些实施方案中，凝胶聚合物电解质包含 10-20%、20-40%、60-70%、70-80%、80-90% 或 90-95% 体积的非均相电解质。

[0067] 在一些实施方案中，可使用一种或多种固体聚合物来形成电解质的一部分。有用的固体聚合物电解质的实例包括但不限于：包含一种或多种选自聚醚、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚酰亚胺、聚膦腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷的聚合物、前述聚合物的衍生物、前述聚合物的共聚物、前述聚合物的交联和网络结构和前述聚合物的共混物的那些电解质。

[0068] 除电解质溶剂、胶凝剂和如本领域中熟知的形成电解质的聚合物外,电解质还可包含一种或多种如本领域中也熟知的离子电解质盐以提高离子传导性。

[0069] 用于本发明的电解质中的离子电解质盐的实例包括但不限于 LiSCN、LiBr、LiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiSO₃CF₃、LiSO₃CH₃、LiBF₄、LiB(Ph)₄、LiPF₆、LiC(SO₂CF₃)₃ 和 LiN(SO₂CF₃)₂。可能有用的其他电解质盐包括多硫化锂 (Li₂S_x) 和有机离子多硫化物的锂盐 (LiS_xR)_n (其中 x 为 1-20 的整数, n 为 1-3 的整数, R 为有机基团) 及 Lee 等的美国专利 5,538,812 中公开的那些离子电解质盐。

[0070] 电解质也可含一种或多种添加剂如有机硝基化合物;无机和有机硝酸盐和亚硝酸盐(如 LiNO₃);和带负电、电中性及带正电的 NO_x 基团的化合物。可稳定锂/电解质反应性、提高多硫化物溶解速率和/或提高硫利用率的这些及其他添加剂在标题为“Methods of charging lithiumsulfur cells”的美国专利申请 2005/0156575 中有更详细的描述,该专利申请通过全文引用并入本文中。

[0071] 电解质可具有一定的传导率范围。例如,非均相电解质(或其组分)的传导率可介于 10⁻⁴S/cm 到 10⁻³S/cm 之间。其他传导率也是可能的。

[0072] 在一些实施方案中,电化学电池还可包含插入阴极和阳极之间的隔离层。隔离层可为固体非导电或绝缘材料,其使阳极和阴极彼此分离或绝缘以防止短路,且其允许离子在阳极和阴极间的输运。

[0073] 隔离层的孔可部分或基本充满液体电解质溶剂。隔离层可提供为多孔的自立式膜,其在电池的制造过程中插入阳极和阴极之间。作为替代方案,多孔隔离层层可直接应用于一个电极的表面上,例如,如 Carlson 等的 PCT 公报 W0 99/33125 和 Bagley 等的美国专利 5,194,341 中所述。

[0074] 本领域中已知多种隔离层材料。适宜的固体多孔隔离层材料的实例包括但不限于:聚烯烃(如聚乙烯和聚丙烯)、聚四氟乙烯 (PTFE)、玻璃纤维滤纸、陶瓷材料及其组合。适用于本发明中的隔离层和隔离层材料的其他实例为包含微孔干凝胶层例如微孔拟勃姆石层的那些材料,其可或提供为自立式膜或通过在一个电极上直接涂覆而提供,如 Carlson 等的共同受让的美国专利 6,153,337 和 6,306,545 中所述,该专利通过全文引用并入本文中。除其电解质功能外,固体电解质和凝胶电解质也可起到隔离层的作用。

[0075] 在本文中所述和所示的各组件中或所有组件中可使用多种材料和设置。应理解,当结合一个实施方案或附图描述特定的部件或设置时,所述部件或设置可与任何其他部件和设置结合或不结合使用。这类结构的一个实例是位置邻近阳极的保护层。例如,在图 1 中所示的实施方案中示出了保护层 20,并且聚合物层 24 由所述保护层支承。但在其他实施方案中,保护层可不存在,聚合物层可直接由活性阳极材料层 18 支承。在另外的实施方案中,保护层的位置可能邻近阴极。在将层描述为邻近或紧邻电极的所有情况下,可使用但非必须使用中间分离层。

[0076] 保护层可为单一离子传导层,即可允许特定离子(如 Li⁺)通过而阻碍否则可能损坏电极的其他组分通过的聚合物、陶瓷或金属层。在一些情况下,保护层改善基础电极材料(如锂)与电极上沉积的层的相容性。保护层也可作为临时性的保护层。“临时性的”保护层是在装置构造后的一定时间后,例如在装置使用一段时间后,不再存在或不再可识别的保护层。例如,设置在锂上的薄铜层在特定的一段时间和/或装置使用后,会扩散与锂形成合

金直至阳极主要为锂（含痕量铜），但临时性的保护层不再存在或不再可识别。换言之，保护层可在例如电池的电化学循环过程中和 / 或电池的电化学循环前，能够与锂金属形成合金或能扩散进、溶解进锂金属中和 / 或与锂金属共混。临时性的保护层可充当阻挡层以在沉积其他层的过程中例如在阳极上沉积聚合物层的过程中保护锂表面。此外，临时性的保护层可允许在电池的组装过程中，锂膜从一个加工站到下一加工站的运输而在锂表面上不发生不希望的反应，或可允许在阳极上的层的溶剂涂覆。

[0077] 临时性保护材料层的厚度选择为在例如后续处理以沉积其他阳极或电池层的过程中，为包含锂的层提供必要的保护。在一些实施方案中需要在提供所需保护程度的同时保持层的厚度尽可能地薄，以不给电池增加过量的非活性材料，增加过量的非活性材料会增加电池的重量并降低其能量密度。在一个实施方案中，临时性保护层的厚度为 5-500 纳米，例如 20-200 纳米、50-200 纳米、或 100-150 纳米。

[0078] 可用作临时性保护材料层的适宜材料包括金属，如铜、镁、铝、银、金、铅、镉、铋、铟、镓、锗、锌、锡和铂。

[0079] 在一些情况下，保护层可包含等离子体处理层如阳极或阴极上的 CO_2 、 O_2 、 N_2 和氩气诱导层。在一些实施方案中，等离子体处理层可允许几乎整个阳极表面区域参与载流过程。换言之，等离子体处理层可允许均匀的电流密度通过表面并减少表面上点蚀的量。在一些情况下，这些处理通常单独使循环寿命增长 15% - 35%，原因是放电过程中有更多的 Li 可用。等离子体表面处理可通过产生形态基本均匀的表面而使更多的 Li 参与循环。这些及其他结构在 Affinito 等于 2006 年 4 月 6 日提交的题为“Electrode Protection in both Aqueous and Non-Aqueous Electrochemical Cells, including Rechargeable Lithium Batteries”的美国专利申请 11/400,025 中有更详细的描述，该专利申请通过全文引用并入本文中。

[0080] 保护层可通过本领域中所熟知的多种方法中的任意方法如物理或化学气相沉积法、挤出和电镀来沉积。适宜的物理或化学气相沉积法的实例包括但不限于：热蒸发（包括但不限于电阻、感应、辐射和电子束加热）、溅射（包括但不限于二极管、DC 磁控管、RF、RF 磁控管、脉冲、双磁控管、AC、MF 和反应溅射）、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、激光增强化学气相沉积、离子镀、阴极电弧、喷射气相沉积和激光烧蚀。

[0081] 本发明可应用于范围广泛的电池，包括例如含碱金属作为活性阳极物质（或其合金）及含硫作为活性阴极物质的那些电池。虽然主要描述了以锂作为活性阳极物质，但应理解，在本文中描述锂作为活性阳极物质的任何地方均可使用任意适宜的碱金属。本领域技术人员会理解这一点并能为这样的应用选择碱金属。

[0082] 在一个实施方案中，阳极包含活性阳极材料如锂金属，其可用作阳极活性材料。锂金属可为例如已沉积到基底上的薄锂膜锂或金属箔的形式，这将在下面描述。

[0083] 在另一实施方案中，含锂阳极为锂合金例如锂 - 锡合金或锂铝合金的形式。可用于锂（或另外的碱金属）合金中的化合物的其他非限制性实例包括来自元素周期表第 1-17 族（例如第 2、10、11、12、13、14 和 / 或 15 族）的元素。来自元素周期表第 2 族的适宜元素可包括铍、镁、钙、锶、钡和镭。来自第 10 族的适宜元素可包括例如镍、钯或铂。来自第 11 族的适宜元素可包括例如铜、银或金。来自第 12 族的适宜元素可包括例如锌、镉或汞。可用于本文中所述阳极中的第 13 族元素可包括例如硼、铝、镓、铟或铊。可使用的第 14 族元

素包括例如碳、硅、锗、锡或铅。可使用的第 15 族元素包括例如氮、磷或铋。也可使用上面提及的元素的组合。此外,在一些情况下,可使用可与锂形成合金且在与锂形成合金前呈气体形式(例如 N_2 、 O_2 和 CO_2) 的 N、O、C 或其他非金属。这些及其他合金在 2007 年 6 月 22 日提交的题为“Lithium Alloy/Sulfur Batteries”的美国专利申请序号 11/821,576 中有更详细的描述,该专利申请通过全文引用并入本文中。

[0084] 此外,还应理解本发明可应用于包含锂插层化合物(如锂插层的碳和石墨)作为活性阳极物质的电池中。这两种阳极类型均是本领域所熟知的。锂插层化合物的实例在 Angell 等的题为“Non-aqueous electrolyte solvents for secondary cells”的美国专利 6,245,465 中有描述。

[0085] 阳极的厚度可在例如约 2 到 200 微米范围内变化。例如,阳极的厚度可小于 200 微米、小于 100 微米、小于 50 微米、小于 25 微米、小于 10 微米、或小于 5 微米。厚度的选择可取决于电池设计参数如所需的过量锂量、循环寿命和阴极电极的厚度。在一个实施方案中,阳极活性层的厚度在约 2 到 100 微米范围内。在另一实施方案中,阳极的厚度在约 5 到 50 微米范围内。在另一实施方案中,阳极的厚度在约 5 到 25 微米范围内。在又一实施方案中,阳极的厚度在约 10 到 25 微米范围内。

[0086] 向基底上沉积负电极材料(例如碱金属阳极如锂)的方法可包括诸如热蒸发、溅射、喷射气相沉积和激光烧蚀等方法。作为替代方案,当阳极包含锂箔或锂箔与基底时,其可通过本领域内熟知的层合工艺层合在一起而形成阳极层。

[0087] 用于本发明的电池的阴极中的适宜阴极活性材料包括但不限于电活性过渡金属硫化物、电活性导电聚合物和电活性含硫材料及其组合。本文中用到的术语“硫化物”指含氧、硫和硒中的一种或多种元素的化合物。适宜的过渡金属硫化物的实例包括但不限于选自 Mn、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os 和 Ir 的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物。在一个实施方案中,所述过渡金属硫化物选自镍、锰、钴和钒的电活性氧化物及铁的电活性硫化物。在一个实施方案中,阴极活性层包含电活性导电聚合物。适宜的电活性导电聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚苯、聚噻吩和聚乙炔的电活性和电子传导性聚合物。优选的导电聚合物为聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

[0088] 在一些实施方案中,用作本文所述电化学电池中的阴极活性材料的电活性材料包括电活性含硫材料。本文中用到的“电活性含硫材料”是指包含任意形式的元素硫的阴极活性材料,其中电化学活性涉及硫原子或部分的氧化或还原。可用于本发明的实施中的电活性含硫材料的性质可广泛变化,这是本领域所熟知的。例如,在一个实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在另一实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫与含硫聚合物的混合物。因此,适宜的电活性含硫材料可包括但不限于元素硫和包含硫原子和碳原子的有机材料,其可以是或可以不是聚合物。适宜的有机材料包括还包含杂原子、导电聚合物链段、复合材料和导电聚合物的那些材料。

[0089] 在一个实施方案中,电活性含硫材料包含大于 50% 重量的硫。在另一实施方案中,电活性含硫材料包含大于 75% 重量的硫。在又一实施方案中,电活性含硫材料包含大于 90% 重量的硫。

[0090] 可用于本发明的实施中的电活性含硫材料的性质可广泛变化,这是本领域所熟知

的。在一个实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在另一实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫与含硫聚合物的混合物。

[0091] 含硫聚合物的实例包括以下文件中所述的那些含硫聚合物:Skotheim 等的美国专利 5,601,947 和 5,690,702;Skotheim 等的美国专利 5,529,860 和 6,117,590;2001 年 3 月 13 日授予 Gorkovenko 等的共同受让的美国专利申请 08/995,122(现为美国专利 6,201,100)和 PCT 公报 WO 99/33130。其他适宜的包含多硫键的电活性含硫材料描述在以下文件中:Skotheirn 等的美国专利 5,441,831;Perichaud 等的美国专利 4,664,991 和 Naoi 等的美国专利 5,723,230、5,783,330、5,792,575 和 5,882,819 中。电活性含硫材料的其他实例包括包含二硫基的那些,如以下文件中所述:Armand 等的美国专利 4,739,018;De Jonghe 等的美国专利 4,833,048 和 4,917,974;Visco 等的美国专利 5,162,175 和 5,516,598;及 Oyama 等的美国专利 5,324,599。

[0092] 本发明的阴极活性层可包含约 20 到 100%重量的电活性阴极材料。在一个实施方案中,阴极活性层中的电活性含硫材料的量优选在阴极活性层的 20%到 90%重量范围内。

[0093] 阴极还可包含一种或多种导电填料以提供增强的电子传导性。导电填料可提高材料的电子传导性并可包括例如导电碳如碳黑(例如 VulcanXC72R 碳黑、Printex XE2 或 Akzo Nobel Ketjen EC-600JD)、石墨纤维、石墨纤丝、石墨粉(如 Fluka#50870)、活性碳纤维、碳布、非活性碳纳米纤维。导电填料的其他非限制性实例包括涂覆有金属的玻璃颗粒、金属颗粒、金属纤维、纳米颗粒、纳米管、纳米线、金属片、金属粉、金属纤维、金属网。在一些实施方案中,导电填料可包括导电聚合物。适宜的电活性导电聚合物的实例包括但不限于选自聚吡咯、聚苯胺、聚苯、聚噻吩和聚乙炔的电活性和电子传导性聚合物。本领域技术人员熟知的其他导电材料也可用作导电填料。如果存在的话,底涂层中导电填料的量可在例如底涂层的 20-80%重量范围内(例如,如在底涂层已被干燥和/或固化后所测得的)。

[0094] 如上所述,阴极也可包含粘合剂。粘合剂材料的选择可广泛变化,只要其相对于阴极中的其他材料而言是惰性的即可。在一些情况下,粘合剂也可基于其使特定电解质溶剂成为溶剂化物(例如在电池运行过程中使得电解质溶剂不均衡地存在于阴极处)的能力来选择。有用的粘合剂是可使电池电极复合材料容易加工并且为电极制造领域的技术人员所熟知的那些材料,通常为聚合物。有用的粘合剂的实例包括聚四氟乙烯(Teflon)、聚偏二氟乙烯(PVF₂、PVdF、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP))、乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶、聚氧化乙烯(PEO)、可 UV 固化的丙烯酸酯、可 UV 固化的甲基丙烯酸酯、和可热固化的二乙烯基醚等。如果存在的话,粘合剂的量可在底涂层的 20-80%重量范围内。

[0095] 正电极层可通过本领域熟知的方法制备。例如,一种适宜的方法包括以下步骤:(a) 在液体介质中分散或悬浮如本文所述的电活性含硫材料;(b) 任选向步骤(a)的混合物中加入导电填料和/或粘合剂;(c) 混合步骤(b)所得到的组合物以分散电活性含硫材料;(d) 将步骤(c)所得到的组合物涂延到适宜的基底上;和(e)从步骤(d)所得到的组合物中除去一些或所有溶剂以得到阴极活性层。

[0096] 在一些实施方案中,本文中描述的电池包含一种或多种基底,所述基底可用作在其上沉积电活性材料的载体。所述基底也可为在电池制造过程中薄锂膜阳极的操作提供稳定性。此外,在导电基底情况下,基底也可起到集电器的作用,集电器可用来高效地收集整个阳极中生成的电流和为了解到外部电路的电触点的附着提供有效表面。本领域中已知范

围广泛的导电载体。适宜的导电载体包括但不限于金属箔（如铝箔）、聚合物膜、金属化聚合物膜（如铝化塑料膜，例如铝化聚酯膜）、导电聚合物膜、具有导电涂层的聚合物膜、具有导电金属涂层的导电聚合物膜和其中分散有导电颗粒的聚合物膜。在本发明的一些实施方案中，导电载体可包含导电金属如铝、铜和镍。其他导电载体可包括例如网状金属、金属网、金属格栅、网状金属格栅、金属丝、织造碳布、织造碳网、非织造碳网和碳毡。但应理解，在一些实施方案中，阳极和 / 或阴极不需要基底。例如，如果活性阳极材料层是自支承的（如为锂箔的形式），则可不存在用于活性阳极材料的基底。

[0097] 本公开内容所附的附图仅是示意图，示出基本平面的电池布置。应理解，任何电池布置均可采用本发明的原理以任何布局构造。例如，参照图 1，阳极活性材料层 10 可覆盖在与所示出的部件 20 和 24 的一侧相反并具有与部件 20 和 24 相似或相同的部件的一侧上。这种布置中，产生基本镜像的结构，其中镜面穿过电极。例如在“卷形”电池结构中就将是这样情况，其中阳极活性材料层 10 通过结构 24、26 和 30 包围在每一侧上（或布置成本文中其他附图所示出的交替布置的层状结构）。在卷形布置中或包含多个交替的阳极和阴极功能的层的其他布置中，结构涉及阳极、电解质、阴极、电解质、阳极等，其中各个电极可包含如本公开内容的任意部分中所述的聚合物层。当然，在这类组件的外边界处将存在“终端”阳极或阴极。互连这类层状或卷形结构的电路是本领域内熟知的。

[0098] 下面的实施例意在示出本发明的某些实施方案，而不应理解为限制性的，也并非举例说明本发明的全部范围。

[0099] 实施例 1

[0100] 含锂阳极的电池用的凝胶聚合物电解质的合成

[0101] 凝胶聚合物电解质通过混合 8.9g 电解质（二甲氧基乙烷（40%）、二氧杂环戊烷（40%）、双-（三氟甲基磺酰）亚胺锂（16%）、硝酸锂（4%））、1g 1-甲氧基-2-（4-乙烯基苯基）甲氧基乙烷单体、0.1g 二乙烯基苯交联剂和 0.01g AIBN 形成。混合物在 50℃ 下加热 39 小时获得透明的凝胶聚合物电解质。该电解质的离子电导率为 5.2mS。

[0102] 实施例 2

[0103] 含锂阳极的电池用的凝胶聚合物电解质的合成

[0104] 用实施例 1 中所述的方法形成凝胶聚合物电解质，不同的是混合物在 100℃ 下加热 6 小时。该电解质的离子电导率为 5.1mS。

[0105] 实施例 3

[0106] 具有低 / 零的多硫化物溶解度的电解质的电池

[0107] 形成 65 重量%二乙氧基甲烷（DEM）、33 重量%亚胺锂盐和 2 重量% LiNO_3 的混合物。将上述电解质（7.6g）加到标准设计的电池（阴极含 73 重量%的硫、16 重量%的碳 XE2、6 重量%的碳 Ketjenblack 和 5 重量%的聚乙烯；锂金属阳极和隔离层）中。通过在 50mA 下充电至 2.5V 并在 50mA 下放电至 1.7V 使电池运行。10 次循环后，拆开第一组电池。Li 阳极的 ESM 图像表明有非常致密的金属锂沉积物。此外，第一组电池没有溶胀。让第二组电池在 +50℃ 下循环 140 小时。第二组电池未见气体产生。

[0108] 该实施例表明，与具有相对高的多硫化物溶解度的电解质的电池（通过对比例 3 中所述的方法形成）相比，具有低 / 零的多硫化物溶解度的电解质的电池具有改善的阳极循环能力和较低的气体发生性。

[0109] 对比例 3

[0110] 具有高的多硫化物溶解度的电解质的电化学电池

[0111] 形成与实施例 3 中所述类似的电池,不同的是不使用相对低的多硫化物溶解度的电解质。相反,使用含 DME/DOL(1 : 1,重量比)、16 重量%亚胺锂和 4 重量%硝酸锂的电解质来填充电池。

[0112] 电池用实施例 3 中所述的方法运行。4 次循环后,电池从 11mm 溶胀到 17.5mm 并停止循环。拆开电池,发现 Li 阳极上有许多粉末状沉积物。此外,在 +50℃ 下循环的电池在第一次循环后生成了气体。

[0113] 实施例 4

[0114] 阴极中含 5 重量%聚偏二氟乙烯的电化学电池

[0115] 该实施例示出一种制造含聚偏二氟乙烯的阴极的方法,所述聚偏二氟乙烯结合进阴极本体中。

[0116] 通过用 5 重量%的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP,化学式 $\{-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\}_x-\{\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\}$ (Kynar 2801)) 代替基准阴极配方中 5 重量%的聚乙烯粉来制作阴极。阴极配方为 73 重量%的硫、16 重量%的 XE2 (Degussa 生产的非常高表面积的黑级别)、6 重量%的 Ketjenblack (Akzo Nobel 生产的高表面积碳黑级别) 和 5 重量%的 Kynar (PET/Al 基底上,为 1.58mg S/cm²)。PET/Al 基底由 6 μm 的 PET 形成,其用作载体,并在在一侧涂覆 **500Å** 的铝;在载体的另一侧涂覆有 3 μm 厚的 Rexam 生产的基于碳/EAA 的底层涂料,该底层涂料用来粘合阴极活性材料。用 2 密耳的锂作为阳极制造棱柱形电池。电池中填充 7.6g 基于 DOL/DME 的电解质 (45.4 重量% DOL、45.4 重量% DME、4 重量% LiTFSI、3.8 重量% LiNO₃、1 重量%硝酸胍和 0.4 重量%硝酸吡啶)。

[0117] 如图 7 和 8 中所示,与对比例 4 中的那些相比,该电池在充电结束和放电结束时分别表现出更低的松弛和开路电压。这表明该电池的极化程度比阴极中不含聚偏二氟乙烯的那些要低,意味着阴极中含聚偏二氟乙烯的电池中生成较少的不溶性多硫化物或阳极与电解质(或电解质内的物质)反应的程度较低。

[0118] 对比例 4

[0119] 阴极中含 5 重量%聚乙烯的电化学电池

[0120] 用其中分散有 5 重量%聚乙烯的基准阴极制造对照电池。阴极的配方为 73 重量%硫、16 重量% XE2、6 重量% Ketjenblack 和 5 重量% Kynar (标准 Rexam/Al/PET 基底上,1.58mg S/cm²)。两种碳黑粉末先在 50%速度下球磨(无介质)20 分钟。硫和 PE 与异丙醇(IPA)合并并在高速(350rpm)下在研磨机中研磨 15 分钟。将速度减至 100rpm,然后加入碳,继续研磨 5 分钟以分散粉末并得到悬浮液。研磨机然后在 300rpm 下排料,5 分钟排完。然后用狭缝模具将悬浮液涂布到 Rexam/Al/PET 基底上。浆料在设置为 200-350° F 的 10ft 红外对流组合加热炉中干燥。

[0121] 实施例 5

[0122] 阴极中含 10 重量%聚偏二氟乙烯的电化学电池

[0123] 该实施例示出含结合进阴极本体中的聚偏二氟乙烯的另一电池的制造。

[0124] 用实施例 4 中所述的方法制造阴极,不同的是使用 10 重量%的 Kynar 2801。阴极的配方为 68 重量%硫、16 重量% XE2、6 重量% Ketjenblack 和 10 重量% Kynar。用 2 密

耳的锂作为阳极制造棱柱形电池。电池中填充 7.6g 基于 DOL/DME 的电解质 (45.4 重量% DOL、45.4 重量% DME、4 重量% LiTFSI、3.8 重量% LiNO₃、1 重量% 硝酸胍和 0.4 重量% 硝酸吡啶)。

[0125] 如图 7 和 8 中所示,与实施例 4 中的电池 (含 5% 重量的 Kynar) 相比,该电池在充电结束和放电结束时表现出更低的松弛和开路电压,这表明该电池的极化程度甚至比实施例 4 以及对比例 4 和 5 中的电池还要低。

[0126] 对比例 5

[0127] 阴极中含 10 重量% 聚乙烯的电化学电池

[0128] 用其中分散有 10 重量% 聚乙烯的基准阴极制造对照电池。阴极的配方为 68 重量% 硫、16 重量% XE2、6 重量% Ketjen 和 10 重量% 聚乙烯。

[0129] 实施例 6

[0130] 通过在阳极上沉积聚合物层并在加入阴极之前使聚合物层暴露于第一电解质溶剂而形成的电化学电池

[0131] 该实施例示出通过在阳极上沉积聚合物层并然后在加入阴极和第二电解质溶剂之前使阳极 (包括聚合物层) 暴露于第一电解质溶剂而制造电化学电池。

[0132] 通过在涂覆有 1000 埃厚铬镍铁合金层 (Inconel layer) 的 PET 基底上真空沉积锂层来制造 50 μm 厚的 Li 阳极,所述 PET 基底用作集电器。锂层厚度为 25 μm 。用以下程序为 Li 阳极涂覆聚合物。

[0133] 配制材料混合物并利用 Mayer Rod 技术涂覆到 Li 阳极上以形成聚合物层。所述混合物含 73% 的缩水甘油基异丁基醚单体、25% 的双酚 -F 交联剂、2% 的六氟磷酸二苯基碘鎓盐光引发剂以及用作填料和增稠剂的 3.5% 的 SiO₂ (TS-720) 和 5% 的聚 (乙基乙烯基醚) 并加到顶部。然后将所涂覆的阳极暴露于 UV 光以固化涂层混合物。固化得到厚 25 μm 的聚合物膜。

[0134] 将含聚合物层的阳极暴露于二丁基醚 (例如,第一电解质),暴露时间 2 小时。2 小时后,聚合物膜被二丁基醚溶剂溶胀;也就是说,聚合物膜吸收了溶剂。聚合物中含 ~ 40 重量% 的溶剂。

[0135] 为制备阴极,将分散在异丙醇中的 73 重量% 元素硫、16 重量% 第一导电碳颜料 **PRINTEX®** XE-2、6 重量% 第二导电颜料 CarbonKetjen **Black®** 和 5 重量% 聚乙烯粉末的混合物涂覆到具有含碳底涂层的 12 微米厚 Al 箔基底的一侧上。在所涂覆的阴极活性层干燥后,测得膜的厚度为约 50 微米。硫表面负载量为 1.58mg/cm²。

[0136] 用上述阳极和阴极组装 Li-S 电化学电池。组装前在阳极和阴极之间设置多孔的 16 μm Tonen 隔离层。电极的活性表面积为 16.6cm²。向阴极和多孔隔离层中填充 84 重量% 的 1,2-二甲氧基乙烷和 16 重量% 的双 (三氟甲烷磺酰亚胺) 锂盐 (例如,第二电解质溶剂)。第二电解质溶剂的总量为 0.2g。

[0137] 为该特定的电化学电池选择这种第一和第二电解质溶剂是因为二丁基醚不溶解多硫化物且不与 1,2-二甲氧基乙烷中的多硫化物溶液混溶。因此,此第一和第二电解质预期将在该电化学电池中分隔开。

[0138] 使该电化学电池在 6.6mA 电流下放电至 1.7V,然后在 4.1mA 电流下充电至 2.7V。

[0139] 图 9 是示出与对比例 6 中所述对照电池相比较的该电化学电池的性能的曲线图。

该电化学电池在充电结束时表现出电压趋平（线 82）而不是电压激增（如电解质不分隔开的对照电池），这表明多硫化物的穿梭强。具有强穿梭的电化学电池通常表现为不能完全充电。相比之下，含有多硫化物溶解度低的溶剂的电化学电池表现出电压控制的充电和当电池充电完全时电压的激增（线 80），这意味着多硫化物的穿梭被抑制（例如甚至在没有硝酸盐时）。多硫化物穿梭的减少是包含多硫化物溶解度低的溶剂的双相体系的重要且期待的功能。观察到电压控制的充电（穿梭抑制）是双溶剂方法原理的重要证据。

[0140] 因此，这些数据表明双溶剂方法起到有效的阳极保护层的作用。

[0141] 对比例 6

[0142] 作为对比例，形成与实施例 6 中所述相同的电化学电池，不同的是 Li 阳极不用在二丁基醚溶剂中溶胀的聚合物涂覆。该电化学电池中填充单一溶剂：84 重量%的 1,2-二甲氧基乙烷和 16 重量%的双（三氟甲烷磺酰亚胺）锂盐（例如，第二电解质溶剂）。在这样的电化学电池中，预期没有溶剂的分隔。

[0143] 使该电化学电池在 6.6mA 电流下放电至 1.7V，然后在 4.1mA 电流下充电至 2.7V。

[0144] 虽然本文中描述和示出了本发明的若干实施方案，但本领域技术人员将易于想到多种实现本文中所述功能和 / 或获得本文中所述结果和 / 或一种或多种本文中所述优点的其他措施和 / 或结构，各个这类变化方案和 / 或改变均被视为在本发明的范围之内。更一般地说，本领域技术人员将易于理解本文中所描述的所有参数、尺寸、材料和 / 或构造是示例性的，实际的参数、尺寸、材料和 / 或构造将取决于使用本发明的教导的具体应用。本领域技术人员会认识到或能用常规实验方法确定本文所述本发明的具体实施方案的许多等价物。因此，应理解前述实施方案仅是以实例的方式给出的，在附随的权利要求书及其等价物的范围内，本发明可以采取除了具体描述和要求保护的方式之外的方式实施。本发明旨在提供本文中所述的各个特征、系统、制品、材料、成套元件和 / 或方法。此外，两种或多种这类特征、系统、制品、材料、成套元件和 / 或方法的组合也包括在本发明的范围之内，如果这类特征、系统、制品、材料、成套元件和 / 或方法互不矛盾的话。

[0145] 本文中定义和使用的定义应理解为优先于字典的定义、通过引用并入文件中的定义、和 / 或所定义术语的通常含义。

[0146] 除非有明确的相反指示，否则本说明书和权利要求书中没有限定数量词应理解为指“至少一个”。

[0147] 本说明书和权利要求书中用到的表述“和 / 或”应理解为指所连结的要素之“任一或二者”，即要素有时连在一起出现、有时分开出现。用“和 / 或”罗列的多个要素应以相同的方式理解，即这样连结起来的要素之“一者或多者”。除“和 / 或”从句明确指出的要素外，其他要素也可任选存在，无论与那些明确指出的要素相关还是不相关。因此，作为非限制性的实例，当与开放式语言如“包含”一起使用时，“A 和 / 或 B”的提及在一个实施方案中可仅指 A（任选包括 B 之外的要素）；在另一个实施方案中可仅指 B（任选包括 A 之外的要素）；而在另一个实施方案中可指 A 和 B（任选包括其他要素）；等等。

[0148] 本说明书和权利要求书中用到的“或”应理解为具有与上面定义的“和 / 或”相同的含义。例如，在列表中分开列举项目时，“或”或“和 / 或”应理解为包括性的，即包括许多要素或要素列表中的至少一个但也包括一个以上，并任选包括另外的未列出的项目。只有明确指出相反的术语例如“仅一个”或“正好一个”或当在权利要求书中使用“由……组

成”时将指包括许多要素或要素列表中的正好一个要素。一般而言,当前面有排他性的术语如“任一”、“其中之一”、“仅其中之一”或“正好其中之一”时,本文中用到的术语“或”应仅理解为指排他的或者(即“一个或另一个而非二者”)。权利要求书中用到的“基本由……组成”应具有专利法领域中所用的其通常含义。

[0149] 本说明书和权利要求书中关于一个或多个要素的列表所用到的表述“至少一个”应理解为指选自要素列表中任何一个或多个要素中的至少一个要素,但不一定包括要素列表内明确列出的至少每一个要素,也不排除要素列表中要素的任何组合。在该定义下,除要素列表内由表述“至少一个”所明确指出的要素外的要素也可任选存在,而无论其与那些明确指出的要素相关还是不相关。因此,作为非限制性的实例,“A 和 B 中的至少一个”(或等价于“A 或 B 中的至少一个”或等价于“A 和 / 或 B 中的至少一个”在一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上 A 而无 B 存在(并任选包括 B 之外的要素);在另一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上 B 而无 A 存在(并任选包括 A 之外的要素);而在另一个实施方案中可指至少一个、任选包括一个以上 A 和至少一个、任选包括一个以上 B(并任选包括其他要素);等。

[0150] 还应理解,除非有明确相反的指示,否则本文中要求保护的涉及一个以上步骤或行动的任何方法中,方法的步骤或行动顺序不一定限于所给的方法的步骤或行动顺序。

[0151] 在权利要求书和以上说明书中,所有过渡性表述如“包含”、“包括”、“具有”、“有”、“含有”、“涉及”、“持有”、“包括”等均应理解为开放式的,即指包括但不限于。仅过渡表述“由……组成”和“基本由……组成”分别对应于封闭或半封闭式的过渡表述,如美国专利局专利审查程序手册第 2111.03 部分中所规定的。

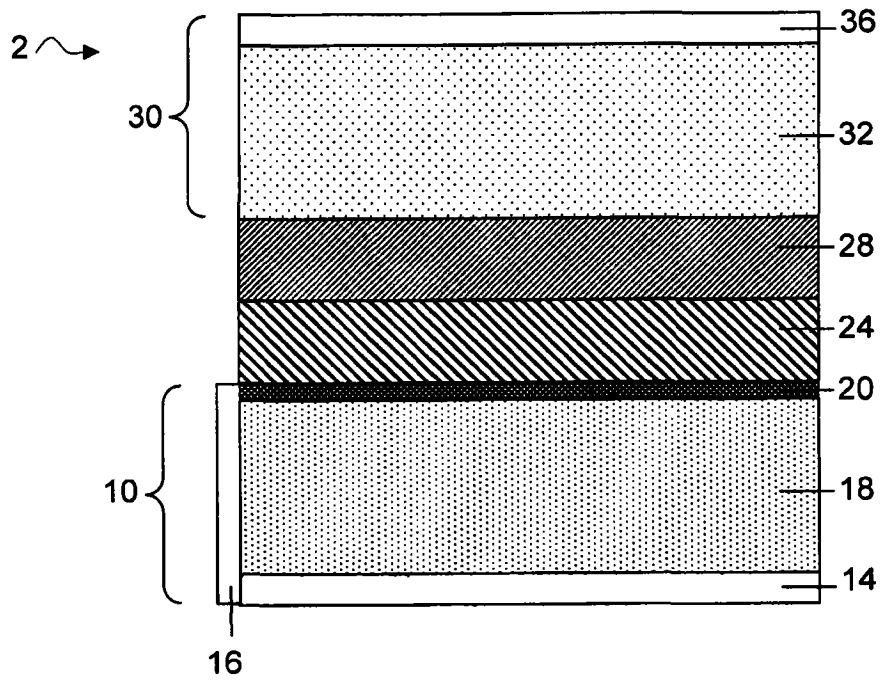


图 1

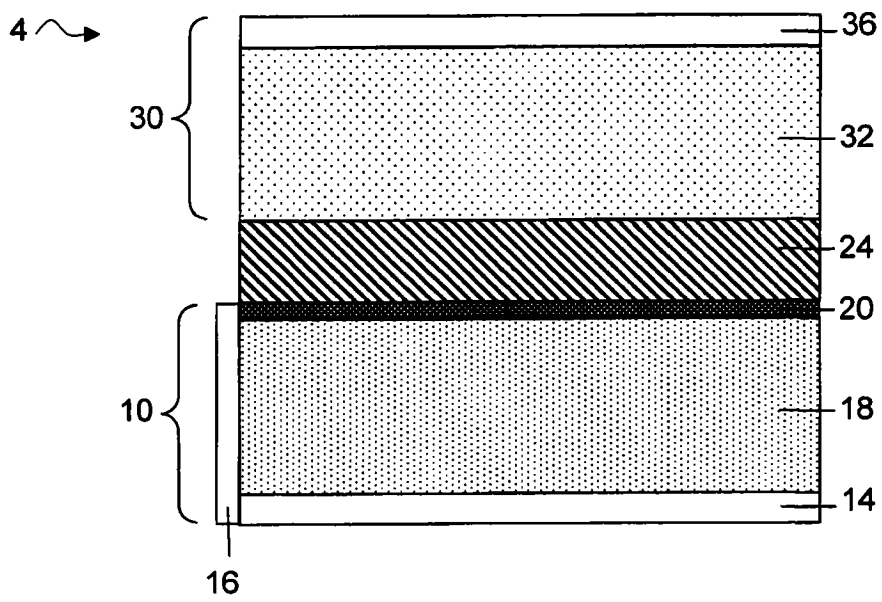


图 2

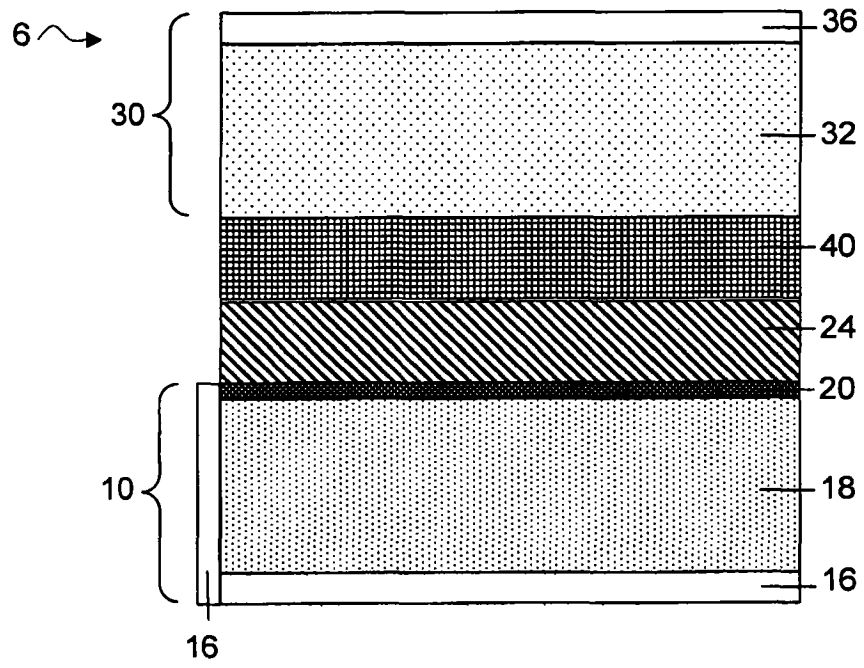


图 3

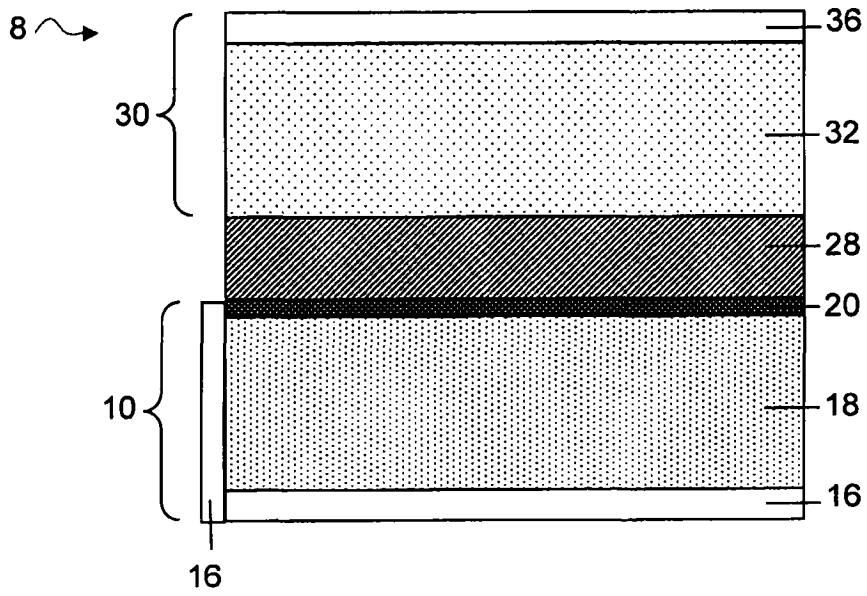


图 4

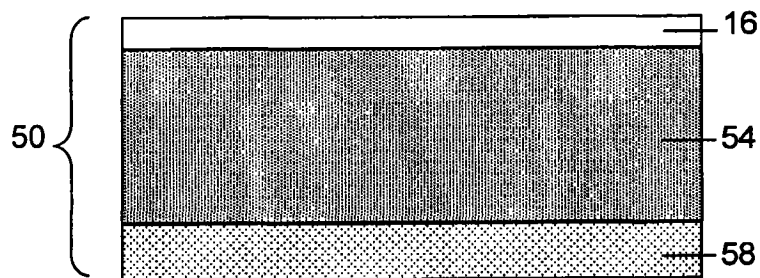


图 5

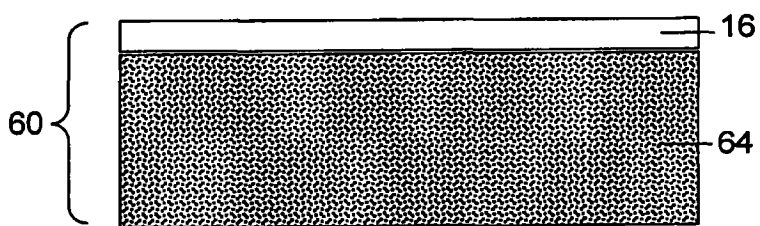


图 6

充电后静止电压对循环的关系

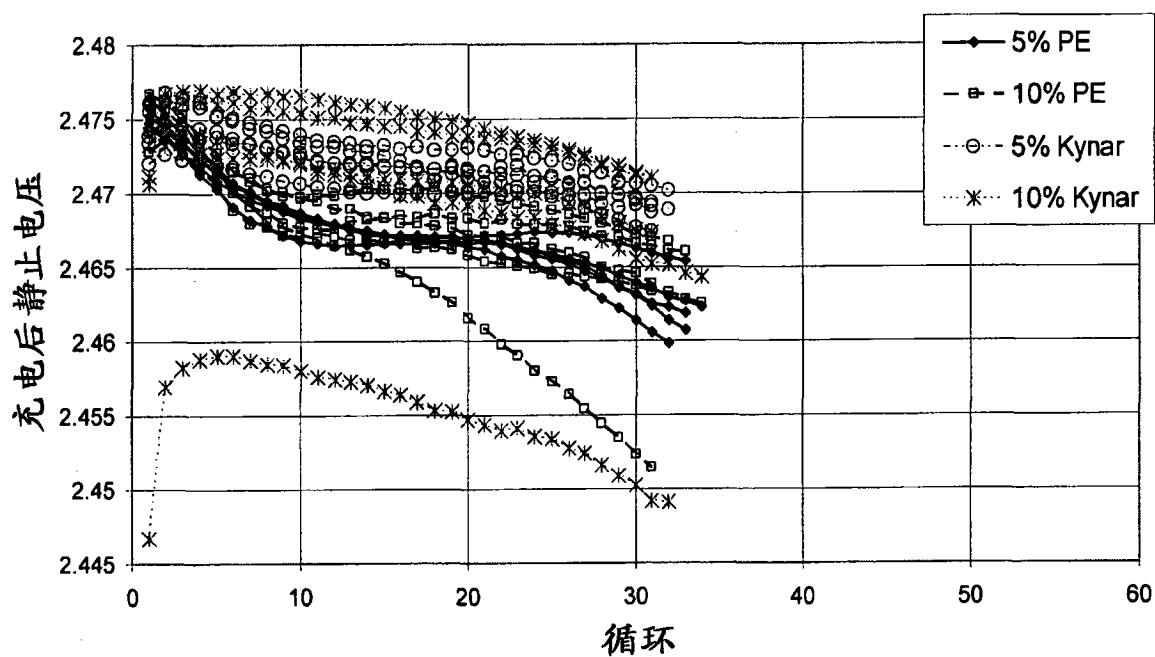


图 7

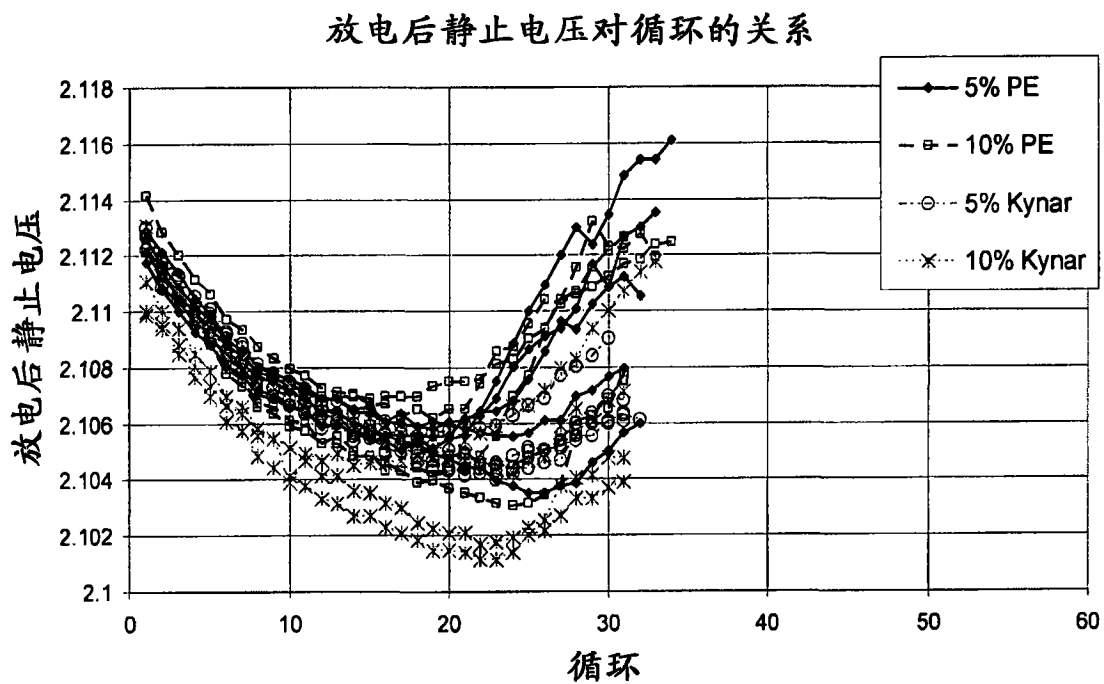


图 8

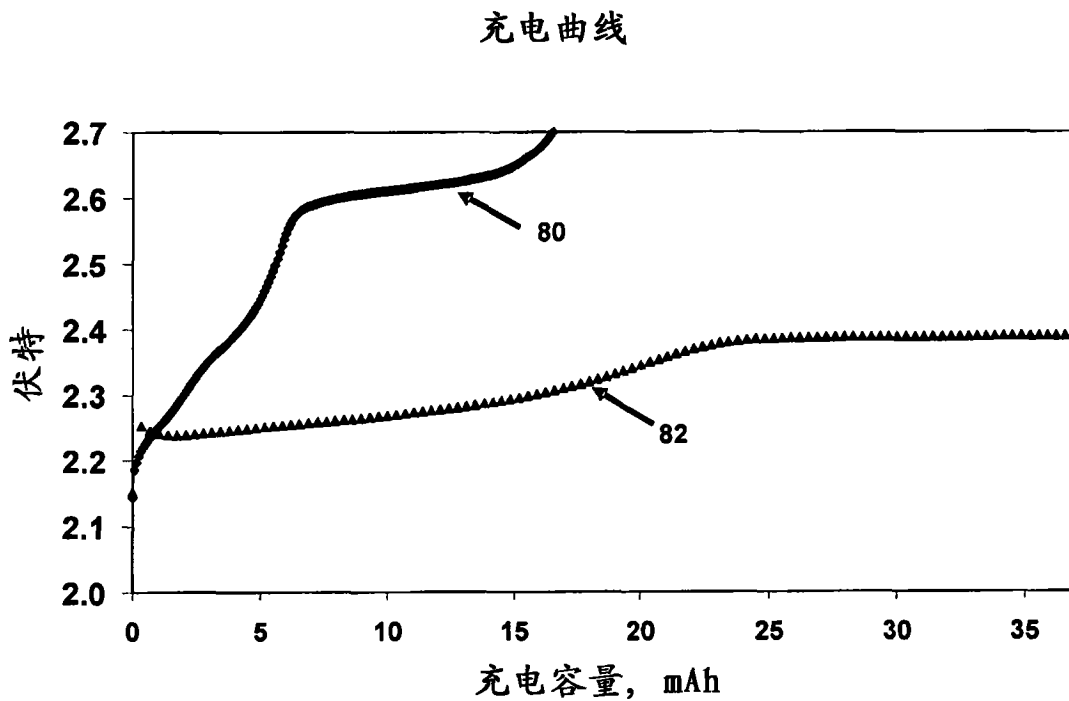


图 9