

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410048846.9

[51] Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312791C

[22] 申请日 1998.12.9

[21] 申请号 200410048846.9

分案原申请号 98813727.5

[30] 优先权

[32] 1997.12.19 [33] US [31] 08/994, 708

[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 A·戈科文科 T·A·斯科泰姆

许哲生 L·I·博古斯拉韦斯基

邓中一 S·P·穆克赫吉

[56] 参考文献

WO96/41387A1 1996.12.19

DE19650766A1 1997.6.12

WO97/44840A1 1997.11.27

审查员 艾 娟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

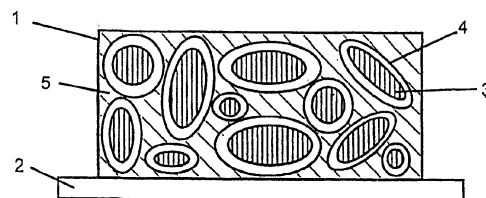
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 4 页

[54] 发明名称

一种固态复合阴极以及使用这种阴极的二次
电池

[57] 摘要

本发明涉及一种用于电流产生电池中的固态复合阴极,所述的固态复合阴极包括(a)含硫电活性阴极材料,该材料的氧化态含有结构式 $-S_m-$ 的多硫化物部分,其中 m 是3-10的整数,和(b)对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料。本发明还涉及包括这种固态复合阴极的电流产生电池,以及制造这种固态复合阴极和电流产生电池的方法。



1. 一种用于产生电流的电池中的阴极，所述的阴极包括

(a) 元素硫；

(b) 一种非电活性非纤维颗粒材料，所述非纤维颗粒材料能吸附至少 40 % 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂，所述非纤维颗粒材料与所述八硫化锂的重量比为 6.2:1，并且所述非纤维颗粒材料选自碳、二氧化硅、氧化铝和过渡金属硫属化物。

2. 如权利要求 1 所述的阴极，其特征在于所述非纤维颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附为至少 60 %。

3. 如权利要求 1 所述的阴极，其特征在于所述非纤维颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附为至少 87 %。

4. 如权利要求 1 所述的阴极，其特征在于所述阴极还包括导电填料，所述导电填料包括一种或多种选自导电碳、石墨、活性碳纤维、金属片、金属粉、导电聚合物以及导电金属硫属化物的材料；

所述导电填料当其以与所述八硫化锂的重量比为 6.2:1 的量存在时，其对以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的物理吸附小于 40 %。

5. 如权利要求 1 所述的阴极，其特征在于所述阴极还包括粘结剂。

6. 如权利要求 1 所述的阴极，其特征在于所述阴极包括 50—85 重量 % 的元素硫和以所述阴极中含硫阴极活性材料的重量计为 5—100 重量 % 的非电活性颗粒材料，所述阴极还包括小于 15 重量 % 的粘结剂。

7. 一种产生电流的电池，它包括：

(a) 包括锂的阳极；

(b) 固态阴极，它包括：

(i) 元素硫；和

(ii) 一种非电活性非纤维颗粒材料，所述非纤维颗粒材料能吸附至少 40 % 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂，所述非纤维颗粒材料与所述八硫化锂的重量比为 6.2:1，并且所述非纤维颗粒材料选

自碳、二氧化硅、氧化铝和过渡金属硫属化物；以及

(c) 位于所述阳极和所述阴极之间的电解质。

8. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述非纤维颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附为至少 60%。

9. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述非纤维颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附为至少 87%。

10. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述固态阴极还包括导电填料，所述导电填料包括一种或多种选自导电碳、石墨、活性碳纤维、金属片、金属粉、导电聚合物以及导电金属硫属化物的材料；

所述导电填料当其以与所述八硫化锂的重量比为 6.2:1 的量存在时，其对以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的物理吸附小于 40%。

11. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述阴极还包括粘结剂。

12. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述阳极包括一种或多种阳极活性材料，其选自锂金属、锂-铝合金、锂-锡合金、嵌了锂的碳以及嵌了锂的石墨。

13. 如权利要求 7 所述的电池，其特征在于所述电解质包括一种或多种选自液体电解质、胶体聚合物电解质和固态聚合物电解质的材料。

一种固态复合阴极以及使用这种阴极的二次电池

本发明专利申请是国际申请号为 PCT/US98/26126，国际申请日为 1998 年 12 月 9 日，进入中国国家阶段的国家申请号为 98813727.5，名称为“一种固态复合阴极以及使用这种阴极的二次电池”的发明专利申请的分案申请。

相关申请

本申请要求于 1997 年 12 月 19 日提交的美国专利申请 08/994708 作为优先权，该申请的全部内容结合入本文供参考。

技术领域

本发明涉及阴极和充电式电流产生电池领域。更具体地，本发明涉及固体阴极，该阴极包括（a）氧化态的含硫电活性材料，该材料含有结构式 $-S_m-$ 的多硫化物部分，其中 m 是 3—10 的整数，和（b）对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料。当将其结合入电流产生的电极中时，该强吸附性颗粒材料降低或者阻止含硫电活性材料从阴极扩散到电解质和其他电池组分中。本发明还涉及包括这种复合阴极的电流产生电池，以及制造这种固态复合阴极和电流产生电池的方法。

背景技术

在本申请中，各种公开物、专利和公开的专利申请通过引证来表示。在本申请中参考的公开物、专利和公开的专利申请所公开的内容结合入本文供参考，以更全面地描述本发明所涉及的现有技术状态。

随着便携电子设备的发展，对安全、长寿命、高容量可充电电池的需求日益增加。在这种情况下，现在正快速开发高能量密度的锂二次电池，在很多应用场合该电池已基本上取代了常规的铅酸电池、镍镉电池和镍合金氢化物电池。近些年，人们对高能密度锂二次电池的高能量密度阴极活性材料和作为阳极活性材料的碱金属的开发具有浓厚的兴趣，以满足需要。

锂和硫分别是可充电或者二次电池的阳极和阴极的非常希望的电化学活性材料，因为对于任何已知的材料的组合，以重量（2500Wh/kg）或者体积（2800Wh/l）基准，它们提供几乎最高的能量密度。为了获得高能密度，锂可以以纯金属、合金或者嵌入形式存在，硫可以以元素硫或者以高硫含硫（优选大于 50wt%）的有机或者无机物质存在。

下面，含有任何形式的元素锂的阳极称作含锂阳极。含有任何形式的元素硫的阴极称作含硫阴极。

已经公开了多种包括含碱金属阳极和含硫阴极的电池体系。包括由固体电解质隔离的熔融碱金属阳极和熔融硫阴极的高温电池的例子公开在美国专利 US3993503、4237200 和 4683179 中。对于操作，这些储存电池必须加热到高于约 320℃ 的温度。目前感兴趣的是包括碱金属阳极和含元素硫的阴极的电池，这种电池可在显著低的温度操作，特别是具有在室温操作的固体阴极的电池。在室温操作的可充电锂硫电池公开在能源杂志(1989, 26, 269 - 271, Peled 等人)中，其中的含硫阴极包括载有元素硫的多孔碳。没有说明多孔碳的性质，但是由这些阴极构成的电池只具有最多 50 次循环。容量和循环的下降是由于阴极活性物质的损失所造成的。

授予 Kegelmann 的美国专利 US3639174 公开了含有元素硫和颗粒导电体的固态复合阴极。授予 Armand 等人的 US4303748 公开了与锂或者其他阳极一起使用的、含有与元素硫、过渡金属盐或者其他阴极活性材料结合的离子传导体的固态复合阴极，例如其中活性硫或者其他阴极活性材料以及具有导电性的惰性化合物如石墨粉末是直径为 1 - 500 微米的颗粒。包括元素硫、导电材料和离子传导材料的在 - 40℃ - 145℃ 温度操作的阴极的例子公开在授予 Chu 的 US5523179、5532077、和 5686201 中。授予 Griffin 等人的 US5552244 和 5506072 公开了一种金属 - 硫电池，该电池使用含有硫细粉和包围在导电电极周围的石墨并且由多孔隔膜覆盖的阴极。在该阴极结构中，使用至少 10wt% 石墨以获得足够的导电性。除了提供导电性之外，没有说明石墨具有其他作用。

尽管已知如上所述的多种使用含有元素硫的固体阴极的体系，由于硫活性材料从含硫阴极中扩散到电解质和阳极部件中，可充电碱金属硫电池体系在获得良好的电化学效率和容量、循环寿命以及安全性方面存在问题。特别是包括含硫阴极和含锂阳极的电池更是如此。授予 Lauck 的 US3907591 和 Yamin 等人的文章能源杂志 1983, 9, 281 - 287 中公开了在锂/硫电池放电过程中还原元素硫以在电解质中以高浓度溶解锂多硫化物。甚至部分还原溶解于电解质中的以阴极形式多硫化物如八硫化锂的固体硫。在电池中，这些溶解的多硫化物从阴极扩散到周围的电解质中，并且可与锂阳极反应导致其快速损耗。这降低电池的容量。

为了降低与包括元素硫的碱金属电池中产生可溶解的多硫化物相关的问题，已经开发了使用由含硫材料组成的阴极的电池，其中硫是化学地结合于有机或者碳聚合物主链上，或者结合于低分子量有机化合物上。一种这类电活性含硫材料是有机硫材料。这里，术语“有机硫材料”意指含有机硫化合物的材料，所述的有机硫化合物只具有一个或者两个碳-硫键或硫-硫键形成二硫化物键(-S-S-)。

授予 Dejonghe 等人的 US4833048 和 4917974 公开了含有结构式 $(R(S)_y)_n$ 的有机硫的液体含硫阴极，其中 $y = 1 - 6$ ，R 是一个或者多个不同的具有 1 - 20 碳原子的脂族或芳族有机基团，n 是大于 1。授予 Visco 等人的 US5162175 公开了在固态复合阴极中使用 1 - 20wt% 的导电颗粒如碳黑，所述的阴极含有具有二硫化物电活性基团的有机硫材料。这些有机硫材料一旦形成二硫化物键和破断二硫化物键则进行聚合（二聚物）和解聚（二硫化物裂解）。在电池放电过程中发生的解聚导致低分子量聚合物和单体，即可溶解的阴离子有机硫化物，该有机硫化物可溶于电解质中并造成自放电、降低容量，并且最终使电池失效，因此严重降低有机硫材料在二次电池中作为阴极活性材料的利用率。尽管可溶解放电产物通常是可溶解有机硫化物而不是与元素硫形成的无机多硫化物，但是对电化学效率和循环寿命的影响是类似的。另外，该有机硫材料通常含有小于 50wt% 的硫，从而具有比元素硫更低的能量密度或者理论比容量。

授予 Oyana 等人的 US5324599 公开了含具有二硫化物基团的化合物和导电聚合物或者导电聚合物的有机二硫化物衍生物的组合的固态复合阴极。在一种变化中，由二硫化物化合物和导电聚合物在固态复合阴极层中形成配合物，从而二硫化物不易从复合阴极中泄漏出来而进入可充电电池的电解质中。

类似的解决有机硫材料溶解问题的方法是授予 Visco 等人的 US5516598 中公开的固态复合阴极，该阴极包括具有一个或者多个金属-硫键的金属/有机硫充电转移材料，其中在正极或者阴极充电和放电过程中金属的氧化态变化。该金属离子给阴极提供高导电率，尽管这可显著降低阴极的单位重量聚合的有机硫材料的能量密度和容量。没有说明可阻止在电池充电或者放电过程中形成的可溶性还原的硫化物或者硫醇盐阴离子物质的迁移。

其他类电活性含硫材料包括碳-硫聚合物材料,例如公开在授予 Skotheim 的 US5529860、5601947 和 5609702 以及待批美国专利申请 08/602323 中。这些文献还公开了与碳-硫聚合物材料一起使用导电碳和石墨、导电聚合物以及金属纤维、粉末和片作为导电填料。这里,术语“碳-硫聚合物材料”指包括具有碳-硫单键和具有硫-硫键的碳-硫聚合物的材料,所述的硫-硫键包括三硫化物($-S-S-S-$)、四硫化物($-S-S-S-S-$)或者更高多硫化物键。该碳-硫聚合物材料包括以氧化态的结构式 $-S_m-$ 的多硫化物部分,其中 m 是 3 或者更大的整数。

已经公开了一些用于抑制或者阻止可溶解多硫化物从阴极中迁移或者扩散到电解质中的方法。授予 Dey 等人的 US3806369 公开了在阳极和电解质/隔膜层之间的离子交换膜以抑制多硫化物或者其他阴离子从阴极扩散至电解质。不使用阻挡层,可溶解多硫化物或者其他阴离子在阴极上形成不溶性膜,并且缩短了电池的循环寿命。授予 Nole 等人的 US3532543 公开了试图使用铜卤化物盐以限制在含有元素硫的固体阴极中形成多硫化物。美国专利申请 08/859996 (题目“新复合阴极、包括新复合阴极的电化学电池以及它们的制造方法”,共同受让人)中公开了在含硫阴极中加入电活性过渡金属硫属化物以包围或者围绕含硫材料,从而阻止可溶性多硫化物和硫化物从阴极迁移至电解质中。

例如在上述文献中公开的阻挡层可有效地防止可溶性阴极还原产物,如无机多硫化物的过度扩散至电解质中,因此,相对于在电解质中存在过量的无机多硫化物和其他可溶性阴极还原产物的情况来说,改进了循环寿命和安全性。但是,这些阻挡层具有缺点。除了增加成本和所述的物料占据非阴极活性体积之外,阻挡层可有效地阻断所希望的可溶性或者不溶性阴离子物质迁移至电解质中。另外,阻挡层可能是部分有效的,从而在电解质中可缓慢地产生可溶性阴极还原产物。尽管在电池的早期循环中可接受低浓度的初始多硫化物,在电池的后期充电-放电循环中,可溶性多硫化物或者其他阴离子的浓度会变得过高或者过量,因此缩短了循环寿命并降低了电池安全性。

日本专利公开 JP-09-147868A (1997 年 6 月 6 日)公开了使用活性炭纤维以吸附二次电池的阴极中的电活性含硫材料,并且提供高

放电电流的循环寿命。这些活性碳纤维的特征是高微孔结构,具有 1000 m^2/g 以上的比表面积,可将大量含硫材料如 30-50wt% 吸附到孔中。这些活性碳纤维还具有大于 1 微米的直径,通常为 2-6 微米。

尽管对于制造高能密度可放电电池已经提出了多种方案,所述的电池的固体阴极中包括元素硫、有机硫或者碳-硫聚合物,仍然需求除了和电池设计以防止从电池的阴极层中扩散出过量的硫化物或者多硫化物,以改进阴极活性材料的电化学利用率和电池效率,以及提供具有多次循环的高速率和容量的安全的可充电电池。

发明概要

本发明的一方面涉及一种用于电流产生电池的固态复合阴极,包括 (a) 含硫电活性阴极材料,该材料的氧化态含有结构式 $-\text{S}_m-$ 的多硫化物部分,其中 m 是 3-10 的整数,和 (b) 对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料,其中所述的颗粒材料的吸附性特征是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂,所述的颗粒材料与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

在一个实施方案中,所述颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附性为至少 60%。在一个实施方案中,所述颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附性为至少 87%。在一个实施方案中,所述颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附性为至少 93%。在一个实施方案中,所述颗粒材料对所述溶液中八硫化锂的吸附性为至少 97%。

在一个实施方案中,对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料选自: 碳、二氧化硅、氧化铝、过渡金属硫属化物和金属。在一个实施方案中,对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括碳。在一个实施方案中,对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括二氧化硅。在一个实施方案中,对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括氧化铝。在一个优选实施方案中,所述的氧化铝包括假勃姆石。在一个实施方案中,对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括过渡金属硫属化物。一个优选实施方案中,所述的硫属化物包括非电活性的氧化钒。在一个最优选实施方案中,所述的硫属化物包括晶体氧化钒的气凝胶。在一个实施方案中,对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括金属。

本发明的固态复合阴极包括含硫电活性材料，该材料的氧化态含有式-S_m-的多硫化物部分，其中 m 是 3-10 的整数。在一个实施方案中，m 是 3-8 的整数。在一个实施方案中，m 是 3-6 的整数。在一个实施方案中，多硫化物键包括-S-S-S-（即三硫化物）。在一个实施方案中，多硫化物键包括-S-S-S-S-（即四硫化物）。在一个实施方案中，多硫化物键包括-S-S-S-S-S-（即五硫化物）。在一个实施方案中，多硫化物键包括-S-S-S-S-S-S-（即六硫化物）。在一个实施方案中，多硫化物键包括-S-S-S-S-S-S-S-（即七硫化物）。在一个实施方案中，多硫化物键包括-S-S-S-S-S-S-S-S-（即八硫化物）。

在一个实施方案中，本发明的包括电活性含硫材料的固态复合阴极包括元素硫。在一个实施方案中，本发明的包括电活性含硫材料的固态复合阴极包括碳-硫聚合物。

在一个实施方案中，本发明的固态复合阴极还包括对可溶性多硫化物没有强吸附性的导电填料。合适的导电填料的例子包括但不限于碳、石墨、活性碳纤维、金属片、金属粉、金属纤维、导电聚合物、以及导电的金属硫属化物。

在一个实施方案中，本发明的固态复合阴极还包括粘结剂。

在一个实施方案中，本发明的固态复合阴极还包括电解质。

在一个实施方案中，本发明的固态复合阴极还包括对可溶性多硫化物没有强吸附性的非电活性金属氧化物，其中的金属氧化物选自二氧化硅、氧化铝、硅酸盐、和氧化钛。

本发明的另一方面涉及电流产生电池，该电池包括阳极、本发明的固态复合阴极、以及位于阳极和复合阴极之间的电解质。

用于本发明的电池中阳极的合适的阳极活性材料包括但不限于锂金属、锂-铝合金、锂-锡合金、嵌了锂的碳、以及嵌了锂的石墨。

用于本发明电池的合适的电解质包括但不限于液体电解质、胶体聚合物电解质、和固态聚合物电解质。

在一个优选实施方案中，该电解质包括一种或者多种离子电解质盐和一种或者多种聚合物，所述的聚合物选自聚醚、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、含磷氮链聚合物、聚丙烯腈、聚硅氧烷、上述聚合物的衍生物、上述聚合物的共聚物、以及上述聚合物的混合物。

在一个优选实施方案中，本发明的电池的电解质包括一种或者多

种离子电解质盐和一种或者多种电解质溶剂,所述的溶剂选自 N-甲基乙酰胺、乙腈、环丁砜、砜、碳酸酯、N-烷基吡咯烷酮、二氧戊环、甘醇二甲醚、和硅氧烷。

本发明的另一方面涉及制造所述固态复合阴极的方法。

本发明的再一方面涉及制造使用本发明固态复合阴极的电流产生电池的方法。

本领域的技术人员应理解,本发明的实施方案的特征和发明方面适合于其它实施方案和发明方面。

附图的简要说明

图 1 示出了在结合阴极结构的集电器上的复合阴极,其中含硫电活性阴极材料被薄涂层包裹,所述的涂层包括对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料。该薄涂层作为多硫化物的阻挡层材料。这些“芯-壳”阴极材料在复合阴极中任意地通过使用含导电填料的粘结剂粘结在一起。

图 2 示出了在集电器上的复合阴极结构,其中具有可溶性多硫化物强吸附性的非电活性颗粒材料以界面层的形式存留在含硫电活性阴极材料的边界上。该复合阴极可表示为具有分散在基质中的含硫电活性阴极材料的复合体,所述的基质包括具有可溶性多硫化物强吸附性的非电活性颗粒材料,该基质的成分可任意地包括粘结剂和导电填料。

图 3 示出了在集电器上的固态复合阴极设计,其中含硫电活性阴极材料涂覆有或者浸涂有包括具有可溶性多硫化物强吸附性的非电活性颗粒材料的涂层。

图 4 示出了实施例 2 的包括本发明含元素硫阴极的 AA 电池的体积容量(mAh/cm^3 阴极涂层)与循环次数的关系,所述的阴极包括颗粒碳(从 Degussa 公司 Arkon, OH, 购得的商品名为 PRINTEX XE-2 的碳)和作为粘结剂的聚环氧乙烷(PEO)。

图 5 示出了实施例 3 的 AA 锂二次电池的电池比容量与高至 100 次循环的关系,所述的电池具有包括碳-硫聚合物和颗粒碳以及二氧化硅颜料的固态复合阴极。

发明详述

本发明的一方面涉及一种用于电流产生电池的固态复合阴极,包括(a)含硫电活性阴极材料,该材料的氧化态含有结构式 $-\text{Sm}-$ 的多硫

化物部分，其中 m 是 3-10 的整数，和 (b) 对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料，其中所述的颗粒材料的吸附性特征是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂，所述的颗粒材料与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。本发明的固态复合阴极特别优选用于电解质电池、可充电电池、油料电池等，所述的电池包括有机电活性含硫阴极和需要高能密度。

非电活性颗粒材料

本文所述的术语“颗粒”指非纤维形状和结构的材料。该颗粒形状和结构可具有规则形状如球形，或者可具有非规则形状，但是不是针状、纤维或者长丝形状或结构。

本文所述的术语“电活性”指材料的电化学性能，即该材料参与电流产生电池充电和放电的电化学反应。术语“非电活性”指材料不参与电流产生电池充电和放电的电化学反应的电化学性能。

本文所述的术语“吸附性”指分子或者被吸附的物质从液相粘附到固体表面上的倾向。这种倾向是在液相中的不同分子之间竞争的基于平衡的选择性，取决于它们对固体表面的相对亲和力，对于在表面上的物理吸附而不是化学吸附，在 Kirk-Othmer 化工百科全书（第 4 版，1 卷，第 493-528 页，John Wiley & Sons 出版，纽约，Howe-Grant 编辑）中有说明。当固体是微孔时，该物理吸附包括在固体表面和在固体微孔体内的被吸附物质的数量。术语“吸附”指进行吸附作用的过程。

非电活性材料阻止电活性材料从电流产生电池中的固态阴极扩散的相对能力可通过确定其效率而评估，所述的效率是当可溶解物质溶解于合适的溶剂中时非电活性材料物理吸附电活性材料可溶解物质的效率。例如，当固态阴极中的电活性材料是含硫材料时，典型的可溶解物质是无机多硫化物如八硫化锂，并且典型的合适的溶剂是醚如四乙二醇二甲醚或者四甘醇二甲醚。在实施本发明中，一种表征非电活性颗粒材料效率的方法是在所希望的温度通常为室温下，在电活性材料（溶解于溶剂中）之溶解物质的溶液中加入已知数量的非电活性颗粒材料，使该非电活性材料吸附溶解的物质直至达到平衡，从溶液中分离非电活性材料，测量由非电活性材料吸附的溶解物质的量和仍溶解于溶剂中的量。

由非电活性颗粒材料吸附的溶解物质的百分数越大，非电活性颗粒材料对溶剂的或者可溶解的物质的吸附性越强，并且该非电活性颗粒材料阻止这些可溶解电活性材料从阴极扩散至电流产生电池中的电解质或者其它部件的效率越高。

对于本发明的包括电活性含硫材料的固态复合阴极来说，合适的非电活性颗粒材料是对可溶性多硫化物具有强吸附性的那些非电活性颗粒材料。为了将本发明的非电活性颗粒材料与那些对可溶性多硫化物不具有强吸附性并且因而不属于本发明范围的非电活性颗粒材料区分，使用吸附性试验步骤以表征对可溶性多硫化物的相对吸附强度或者亲和力。为了表征非电活性颗粒材料有效地阻止含硫阴极的多硫化物和相关阴离子还原反应产物的扩散（从阴极扩散至电流产生电池中的其它部件）之效率，通过使用八硫化锂（作为多硫化物被吸附物质的代表）的物理吸附试验，评估非电活性颗粒材料对这些阴离子还原反应产物的吸附亲和力。非电活性颗粒材料对八硫化锂的吸附越强，非电活性颗粒材料阻止八硫化锂和相关阴离子还原反应产物扩散出以及迁移出该固态复合阴极的效率就越高。

例如，在使用含硫阴极的试验中广泛报道的导电性碳颗粒材料是 SAB-50（一种从 Chevron 公司, Baytown, TX 购得的导电性碳颜料，商品名为 Shawingan Acetylene Black）。将 0.5 克 SAB-50 碳与 10 毫升 0.03M Li_2S_8 （八硫化锂）的四甘醇二甲醚溶液混合，进行物理吸附试验，表明只有 14% 的对八硫化锂的吸附性。86% 的八硫化锂存留在四甘醇二甲醚溶液中。类似地，用于含硫阴极中的其它导电性碳颗粒材料是 VULCAN XE72R（商品名，从 Cabot 公司, Billerica, MA 购得）。通过相同的物理吸附试验，XE72R 碳仅吸附 31% 的八硫化锂。通过使用相同的物理吸附试验进行对比，表明本发明的 3 种碳颗粒材料（PRINTEX XE；BLACK PEARL 2000，商品名，从 Cabot 公司, Billerica, MA 购得；和 FW200，从 Degussa 公司 Arkon, OH，购得的碳的商品名）对八硫化锂的吸附性分别为 50%、65% 和 95%。

本发明的固态复合阴极的非电活性颗粒材料包括对可溶性多硫化物具有强吸附性的那些非电活性颗粒材料，其中所述的颗粒材料的强吸附性的特征是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂，所述的颗粒材料与所述八硫化锂的重量比为

6.2: 1. 在一个实施方案中, 所述的颗粒材料对所述溶液中的八硫化锂的吸附性为至少 60%。在一个实施方案中, 所述的颗粒材料对所述溶液中的八硫化锂的吸附性为至少 87%。在一个实施方案中, 所述的颗粒材料对所述溶液中的八硫化锂的吸附性为至少 93%。在一个实施方案中, 所述的颗粒材料对所述溶液中的八硫化锂的吸附性为至少 97%。

在一个实施方案中, 对本发明固态复合阴极的可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料选自碳、二氧化硅、氧化铝、过渡金属硫化物和金属, 其中所述的颗粒材料的强吸附性的特征是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂, 所述的颗粒材料与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

在一个实施方案中, 对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括碳。本发明中的合适的碳颗粒是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的碳与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于碳气溶胶 (例如从 GenCorp Aerojet, Sacramento, CA 或者 Ocellus, Inc., San Carlos, CA 购得的)、PRINTEX XE-2、BLACK PEARL 2000 和 FW200。优选的本发明的碳颗粒是吸附至少 60% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的碳与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 BLACK PEARL 2000 和 FW200。特别优选的本发明的碳颗粒是吸附至少 87% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的碳与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 FW200。更特别优选的本发明的碳颗粒是吸附至少 93% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的碳与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 FW200。最优选的本发明的碳颗粒是吸附至少 97% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的碳与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

对本发明固态复合阴极中的可溶性多硫化物不具有强吸附性的碳颗粒是那些吸附少于 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的碳颗粒, 所述的碳与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 SAB-50、PRINTEX L (从 Degussa 公

司 Arkon, OH, 购得的碳的商品名)、PRINTEX L6 (从 Degussa 公司 Arkon, OH, 购得的碳的商品名)、Monarch 700 (从 Cabot 公司, Billerica, MA 购得的碳的商品名) 和 XE72R.

在一个实施方案中, 对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括二氧化硅. 本发明中的合适的二氧化硅颗粒是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的二氧化硅与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于二氧化硅气溶胶 (例如从 GenCorp Aerojet, Sacramento, CA 购得的)、CAROSIL M5、AEROSIL 380 和 CAROSIL 530 (从 Cabot, Tuscola, IL 购得的二氧化硅的商品名). 优选的本发明的二氧化硅颗粒是吸附至少 60% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的二氧化硅与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 AEROSIL 380 和 CAROSIL 530. 特别优选的本发明的二氧化硅颗粒是吸附至少 87% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的二氧化硅与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 CAROSIL 530. 更特别优选的本发明的二氧化硅颗粒是吸附至少 93% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的二氧化硅与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 CAROSIL 530. 最优选的本发明的二氧化硅颗粒是吸附至少 97% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的二氧化硅与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1.

对本发明固态复合阴极中的可溶性多硫化物不具有强吸附性的二氧化硅颗粒是那些吸附少于 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的二氧化硅颗粒, 所述的二氧化硅与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于 CAROSIL TS720 (从 Cabot, Tuscola, IL 购得的二氧化硅的商品名) 和 CAROSIL L90 (从 Cabot, Tuscola, IL 购得的二氧化硅的商品名).

在一个实施方案中, 对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括氧化铝. 本发明中的合适的氧化铝颗粒是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的氧化铝与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不

限于假勃姆石。

术语“假勃姆石”指具有化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的水合氧化铝，其中 x 的范围为 1.0-1.5。与术语“假勃姆石”同义的术语包括“勃姆石”、“ AlOOH ”、和“水合氧化铝”。本文中以“假勃姆石”所指的材料是不同于其它氧化铝的材料，其它的氧化铝例如无水氧化铝（ Al_2O_3 ，如 α -氧化铝和 γ -氧化铝）以及其中 x 小于 1.0 或者大于 1.5 的化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的水合氧化铝。

优选的本发明的氧化铝颗粒是吸附至少 60% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些，所述的氧化铝与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1，并且包括但不限于假勃姆石。特别优选的本发明的氧化铝颗粒是吸附至少 87% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些，所述的氧化铝与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1，并且包括但不限于假勃姆石。更特别优选的本发明的氧化铝颗粒是吸附至少 93%、最优选至少 97% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些，所述的氧化铝与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

对本发明固态复合阴极中的可溶性多硫化物不具有强吸附性的氧化铝颗粒，是那些吸附少于 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的氧化铝颗粒，所述的氧化铝与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

在一个实施方案中，对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括非电活性过渡金属硫属化物。本文的术语“非电活性过渡金属硫属化物”意指如下非电活性材料，其中过渡金属选自 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Mo, Ta, W, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Ru, Rh, Pd, Hf, Re, Os 和 Ir 中的至少一个，并且硫属化物是选自 O、S、和 Se 中的至少一个。本发明中的合适的过渡金属硫属化物颗粒是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些，所述的过渡金属硫属化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1，并且包括但不限于晶体氧化钽气溶胶。优选的本发明的过渡金属硫属化物颗粒是吸附至少 60% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些，所述的过渡金属硫属化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1，并且包括但不限于晶体氧化钽气溶胶。特别优选的

本发明的过渡金属硫属化物颗粒是吸附至少 87% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的过渡金属硫属化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于晶体氧化钒气溶胶。更特别优选的本发明的过渡金属硫属化物颗粒是吸附至少 93% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的过渡金属硫属化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于晶体氧化钒气溶胶。最优选的本发明的过渡金属硫属化物颗粒是吸附至少 97% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的过渡金属硫属化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于晶体氧化钒气溶胶。

对本发明固态复合阴极中的可溶性多硫化物不具有强吸附性的过渡金属硫属化物颗粒是那些吸附少于 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的过渡金属硫属化物颗粒, 所述的过渡金属硫属化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

在一个实施方案中, 对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料包括金属。包括金属的该颗粒材料可以是基本上纯的金属或金属的合金。任选地, 沉积在其它材料表面上的金属如沉积在碳上的钨, 本发明中的合适的金属颗粒是吸附至少 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的金属与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1, 并且包括但不限于钨、铜、镍、银、铁、钴、锰、铬、铂和金。优选的本发明的金属颗粒是吸附至少 60%、特别优选吸附至少 87% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的金属与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。更特别优选的本发明的金属颗粒是吸附至少 93%、最优选吸附至少 97% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些, 所述的金属与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

对本发明固态复合阴极中的可溶性多硫化物不具有强吸附性的金属颗粒是那些吸附少于 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的过渡金属硫属化物颗粒, 所述的过渡金属与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1。

含硫电活性阴极材料

本发明的一方面涉及一种用于电流产生电池的固态复合阴极, 包

括(a)含硫电活性阴极材料,该材料的氧化态含有结构式 $-S_m-$ 的多硫化物部分,其中 m 是3-10的整数,和(b)对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料。

本文中的术语“含硫阴极材料”意指包括任何形式元素硫的阴极活性材料,其中电化学活性包括硫-硫共价键的破裂或者形成。

本发明实施中所用的含硫电活性阴极材料的性质可在宽范围内变化。在本领域中,元素硫和含硫材料的电活性性质是已知的,并且包括在电池放电或者阴极还原循环过程中可逆形成锂化的(lithiated)或者锂离子硫化物。

在一个实施方案中,含硫电活性阴极材料包括元素硫。

在一个实施方案中,含硫电活性阴极材料是有机的,即包括硫原子和碳原子的。

在一个实施方案中,含硫电活性阴极材料是聚合物。在一个实施方案中,该聚合物含硫电活性阴极材料包括碳-硫聚合物,并且多硫化物部分($-S_m-$)是通过一个或者两个在侧基上的封端硫原子而共价键合到所述碳-硫聚合物材料的聚合物主链上的。在一个实施方案中;该聚合物含硫电活性阴极材料包括碳-硫聚合物,并且多硫化物部分($-S_m-$)通过所述的多硫化物部分的封端硫原子而结合入所述碳-硫聚合物材料的聚合物主链上。

聚合物含硫电活性阴极材料的例子包括但不限于包括一个或者多个结构式为 $(CS_x)_n$ 和 $(C_2S_x)_n$ 的碳-硫化合物的那些。结构式 $-(CS_x)_n-$ (结构式I)(其中 x 的范围为1.2-2.3, n 是等于或者大于2的整数)的组成公开在US5441831(授予Okamoto等人)中。其它的例子包括其中的 x 范围为大于2.3-约50, n 是等于或者大于2的整数的那些,如在US5601947和5690702(授予Skotheim等人)中公开的。

其它聚合物含硫电活性阴极材料的例子是结构式 $-(C_2S_x)_n-$ (结构式II)(其中 z 的范围为大于1-约100, n 是等于或者大于2的整数)的那些,如在US5529860和待批美国专利申请08/602323(授予Skotheim等人)中公开的。

优选的结构式I和II但是其氧化态的材料包括结构式 $-S_m-$ 的多硫化物部分,其中 m 是等于或者大于3的整数,或者更优选为其中 m 是3-10的整数。在一个实施方案中, m 是3-8的整数。在一个实施方

案中, m 是 3-6 的整数。在一个实施方案中, m 是 6-10 的整数。在一个实施方案中, 多硫化物键包括 $-S-S-S-$ (即三硫化物)。在一个实施方案中, 多硫化物键包括 $-S-S-S-S-$ (即四硫化物)。在一个实施方案中, 多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-$ (即五硫化物)。在一个实施方案中, 多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-S-$ (即六硫化物)。在一个实施方案中, 多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-S-S-$ (即七硫化物)。在一个实施方案中, 多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-S-S-S-$ (即八硫化物)。

聚合物电活性含硫材料的主链可以含有 $-S_m-$ 主链键以及共价键合的 $-S_m-$ 侧基。由于在这些材料中存在多个键合的硫原子, $-S_m-$, 其中 m 是等于或者大于 3 的整数, 它们比相应的只含有二硫化物键 $-S-S-$ 的材料具有显著高的能量密度或者比容量。

其他优选的聚合物电活性含硫材料是包括碳环重复基团的那些, 如公开在题目为“用于电化学电池的电活性、储能、高交联、含多硫化物有机聚合物”的美国专利 US6201100 中。

本发明的聚合物电活性含硫材料通常具有含约 50wt% - 98wt% 硫的基本成分。优选的聚合物电活性含硫材料具有大于 75wt% 的硫。特别优选的聚合物电活性含硫材料具有大于 86wt% 的硫, 而最优选的是具有大于 90wt% 硫的聚合物活性含硫材料。

对于固态复合阴极中的碳-硫聚合物材料, 在放电过程中形成多硫化物。术语“多硫化物”意指具有两个或者多个 S^- 基团的含硫材料。在还原或者放电过程中, 有机硫材料的二硫化物形成多硫化物 (RS^- , 其中 R 是两个或者多个 S^- 连接于其上的有机硫部分)。由于碳-硫聚合物材料含有大量 ($-S_m-$) 基团 (其中 m 是 3-10 的整数), 在还原或者放电过程中, 它们形成有机多硫化物 ($R'S_x^-$), 其中 x 是 2 或者更大, R' 是多硫化物基团连接于其上的碳-硫部分。由于这些多硫化物连接于聚合物的主链上, 所以它们通常是不可溶的, 但是一旦连续放电, 它们被还原形成一些可溶的有机多硫化物和结构式为 (S_x^{2-}) 的无机多硫化物, 其中 x 是 2 或者更大。

尽管碳-硫聚合物材料作为阴极活性材料具有较有机-硫材料改进的性能, 这是因为可溶性硫化物数量较少以及高很多的比容量 (由于多种多硫化物键和较高的重量百分含量的硫 (超过 50%, 并且通常为 85wt% 的硫)), 但是在碳-硫聚合物材料的电化学循环过程中,

通常仍会形成一些可溶性有机多硫化物和无机多硫化物。本发明的非电活性颗粒材料具有对可溶性多硫化物的强吸附性，并且阻止从固态复合阴极中扩散出来，因此增强了其在充电过程中的可获得性，以产生碳-硫聚合物材料并且改进可逆容量和自放电性能。

固态复合阴极

本发明的一方面涉及一种用于电流产生电池的固态复合阴极，该固态复合阴极包括(a)含硫电活性阴极材料，该材料的氧化态含有结构式 $-S_m-$ 的多硫化物部分，其中 m 是 3-10 的整数，和(b)对可溶解的多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料。

在一个实施方案中，该固态复合阴极是由一种混合物制成的，该混合物包括含硫电活性阴极材料和对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料，该混合物是沉积在基底上的。任意地，该混合物可含有导电添加剂、聚合物粘结剂、电解质和其他添加剂以进一步改进电池的电化学循环性和容量。

在一个实施方案中，本发明的固态复合阴极还包括非电活性氧化物，该氧化物是加入到阴极涂层中，以在填充过程和电池循环过程中进一步改进通向电解质的通路。这在增加能量密度和容量方面是特别有益的，这可获得高于仅含有电活性含硫材料（如元素硫和碳-硫聚合物材料）和对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料的阴极的能量密度和容量。这些非电活性氧化物的例子包括吸附少于 40 % 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的二氧化硅、氧化铝、硅酸盐和氧化钛（所述的氧化物与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1），并且包括但不限于 CABOSIL TS720 和 CABOSIL L90。

该固态复合阴极中的各个组分的相对含量可在很宽范围内变化，所述的组分包括电活性含硫材料、对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性材料、以及任意的组分例如导电添加剂、聚合物粘结剂、电解质、非电活性金属氧化物和其他添加剂。通常这些相对含量通过试验确定和选择，以使电流产生电池中的电活性阴极材料的含量、阴极的储能容量、和固态复合阴极的电化学性能最佳化。通常，用于本发明固态复合阴极中的电活性含硫材料的含量为约 50-96wt%。优选的固态复合阴极含有 60-96wt% 的含硫材料。特别优选的是含有大于 80wt% 的含硫材料。

固态复合阴极中含硫阴极活性材料和对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料之间的相对含量可以在很宽范围内变化，只要存在足够的强吸附性颗粒材料，以有效地提供对可溶性多硫化物的吸附性，从而有效地利用和循环含硫阴极活性材料，与在电池中添装阴极活性材料的体积密度需要相一致。通常，用于该固态复合阴极中的强吸附性非电活性颗粒材料的含量为约 5wt% - 约 100wt%，基于阴极涂层中的含硫阴极活性材料的重量。优选的固态复合阴极是含有 5wt% - 50wt% 强吸附性非电活性颗粒材料的那些，基于含硫阴极活性材料的重量。最优选的固态复合阴极含有 10wt% - 25wt% 强吸附性非电活性颗粒材料，基于含硫阴极活性材料的重量。

本发明的固态复合阴极还可含有一种或者多种选自导电添加剂、聚合物粘结剂、电解质和其他添加剂的材料，通常用于改进制造过程或者简化制造过程以及改进其电学和电化学性质。

可用的导电添加剂是那些能够给固态复合阴极中的多数电活性材料提供电子联通性的导电材料。可用的导电添加剂的例子包括但不限于导电性碳（如碳黑）、石墨、金属片、金属粉和导电性聚合物。当这些可用的导电添加剂是颗粒材料时，本发明中的可用的颗粒导电添加剂是能够吸附少于 40% 的以 0.03M 八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液形式存在的八硫化锂的那些，所述的导电添加剂与所述八硫化锂的重量比为 6.2: 1，并且包括但不限于 SAB-50、PRINTEX L、PRINTEX L6、M700 和 XE72R。

在本发明的固态复合阴极中的可用的其他导电添加剂是非活化的超细碳纤维，如公开在本申请人的题目为“具有超细碳纤维和电活性硫化合物的电化学电池”的待批美国专利 US6194099 中。

聚合物粘结剂材料的选择可有很大的变化，只要它相对于固态复合阴极活性材料是惰性的。可用的粘结剂是那些可易于加工电池电极复合体的并且在电极制造领域的技术人员公知的那些。可用的粘结剂的例子包括但不限于有机聚合物如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-丙烯-二烯（EPDM）橡胶、聚环氧乙烷（PEO）、可紫外线固化的丙烯酸酯、可紫外线固化的甲基丙烯酸酯以及可热固化的二乙烯基醚。其他可用的粘结剂的例子是具有季铵盐基团的阳离子聚合物，如公开

在本申请人的题目为“具有阳离子聚合物和电活性硫化合物的电化学电池”的待批美国专利申请US6110619中。

可用的电解质的例子包括但不限于能够储存并且传输离子的液体、固体、或者类固体材料，只要该电解质材料相对于阳极和复合阴极材料是电化学稳定的和化学稳定的、易于在阳极和阴极之间传输离子、以及非导电性的以防止在阳极和阴极之间短路。

在希望加入聚合物和导电添加剂的情况下，粘结剂和导电添加剂的含量可在很宽的范围内变化，并且该含量取决于所希望的性能。通常，当使用粘结剂和导电添加剂时，粘结剂的含量可在很大范围内变化，多数通常小于 15wt%，基于固态复合阴极的重量。优选的含量小于 10wt%。所用导电添加剂含量可在很大范围内变化，多数通常小于 15wt%，基于固态复合阴极的重量。优选的含量小于 12wt%。当本发明的强吸附性非电活性颗粒材料是导电性材料如 PRINTEX XE-2 碳颗粒，并且含在固态复合阴极中时，导电添加剂电极含量可以是 0 或者较其通常的含量显著降低。

本发明的固态复合阴极还可含有集电器。用于本发明的合适的集电器是固体电活性含硫阴极领域公知的那些。合适的集电器的例子包括但不限于由金属如镍、钛、铝、锡和不锈钢制成的金属膜、箔/网、和扩展的金属栅格，以及具有含金属如铝、不锈钢、镍、钛和锡的导电层的塑料膜。这种金属的集电器可任意地具有涂覆于金属层上的含导电碳或石墨的涂层。

制造复合阴极的方法

本发明的一个方面是涉及制造固态复合阴极的方法。

一种方法是使用物理搅拌下列组份的混合物：含硫电活性阴极材料、对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料、和任选的聚合物粘结剂、导电添加剂、电解质、非电活性金属氧化物和其它添加剂，这些混合物或者为干的固体，或者为溶剂或溶剂混合物中的浆料。将该混合物制成所需尺寸的固体阴极结构，例如用浇注、刀片涂覆、辊涂、浸涂、挤出涂覆、压延以及其它本领域中公知的方法。

可以通过使用任何不同方法实现各种组份的混合，只要可获得所希望的各组份的溶解或者分散。合适的混合方法包括但不限于机械搅拌、研磨、超声波搅拌、球磨、砂磨以及冲击研磨。

该配制的分散体可通过任何已知的涂覆方法涂覆于基底上并且用常规方法干燥。合适的手工涂覆方法包括但不限于使用涂覆棒和间隙涂覆棒。合适的机械涂覆方法包括但不限于使用辊涂、凹版涂覆、狭槽挤出涂覆、幕帘涂覆和滴珠涂覆。可以通过任何已知的方法从混合物中去除部分或者全部液体。用于从混合物中去除液体的方法包括但不限于热空气对流、加热、红外线辐射、气体流动、真空、减压、提取以及如果方便的话简单地用空气干燥。

该固态复合阴极一旦形成，可任选地压延以提供具有所需厚度、孔隙率、和电活性材料体密度的固态复合阴极。

因此，在一个技术方案中，本发明涉及一种制备固态复合阴极的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 将含硫电活性阴极材料和对可溶性多硫化物具有强吸附性的非电活性颗粒材料分散于或者悬浮于液体介质中；

(b) 将步骤(a)形成的混合物浇注在基底上或者将步骤(a)形成的混合物置于注模中；以及

(c) 从步骤(b)的混合物中去除部分或者全部液体，以形成所需形状的固体或者胶状复合阴极。

适合用于本发明方法中的液体的例子包括但不限于水液、非水性液体、以及它们的混合物。优选的液体是非水性液体如甲醇、乙醇、异丙醇、1-丙醇、丁醇、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、丙酮、甲苯、二甲苯、乙腈、庚烷和环己烷。

任选地，聚合物粘结剂、导电添加剂、电解质、非电活性金属氧化物、或者气体添加剂，可在该方法的一个或者多个步骤中加入到该混合物中，通常是在包括溶解、分散或者混合的步骤中加入。这种添加剂通常有利于粘附、聚集、集电、以及离子传输。

制造本发明的固态复合阴极的其它方法是将固态复合阴极结合在一起，所述的固态复合阴极是由颗粒状含硫材料（直径通常小于25微米）组成，所述的颗粒状含硫材料单独地涂覆有含本发明非电活性颗粒材料的包裹层。由这种“芯-壳”构型材料制成的固态复合阴极示于图1中。图中，与集电器2接触的固态复合阴极层1包括复合阴极的颗粒。每个复合阴极颗粒包括含硫阴极活性材料的芯3与阻挡层4，阻挡层4包括本发明的非电活性颗粒材料。任选地，这种固态复合阴

极可含有填料 5, 所述的填料 5 包括导电材料、粘结剂、以及其它本文所述的添加剂。

图 2 示出了与集电器 2 接触的固态复合阴极结构 1, 其中固态复合阴极是通过包括下述步骤的方法制备的: 将含硫阴极材料 6 分散于液体介质中, 所述的介质还含有本发明的非电活性颗粒材料以及任选的粘结剂、导电材料、和本文所述的其它添加剂, 并且涂覆和干燥该介质, 以形成分散于相 7 中的含硫阴极材料 6 的混合物, 所述的相 7 包括非电活性颗粒材料和任选的其它添加剂。相 7 阻止可溶性多硫化物从固态复合阴极迁移至电流产生电池中的电解质或者其它层或部件中。

制造本发明的固态复合阴极的其它方法是包括含硫阴极材料的涂层由结合薄膜包裹或者浸涂, 所述的结合薄膜包括本发明的非电活性颗粒材料, 如图 3 所示。图中, 与集电器 2 接触的含硫阴极结构 8 由包括非电活性颗粒材料的涂层 9 有效地包裹。结构 8 和涂层 9 可任选包括粘结剂、导电材料和本发明的其它添加剂。

其它用于本发明的方法涉及通过溶胶-凝胶方法制造固态复合阴极, 其中含硫阴极活性材料、以及任选的导电填料和粘结剂悬浮于或者分散于液体介质中, 其中的液体介质含本发明的非电活性颗粒材料的胶质的溶胶, 例如勃姆石溶胶或者晶体氧化钒溶胶。在涂层的干燥过程中, 从该溶胶由无机聚合反应形成溶胶-凝胶或者凝胶, 这产生通常具有亚微孔的内联、刚性网络。

这些溶胶-凝胶方法可用于提供至少两种不同构型的固态复合阴极。一种构型是颗粒状含硫阴极活性材料由含本发明的非电活性颗粒溶胶-凝胶材料的涂层包裹。另一种构型是一种复合结构, 其中含硫阴极活性材料嵌入在含本发明的非电活性颗粒溶胶-凝胶材料的连续网络中。

可充电电池及其制造方法

本发明的一个方面涉及电流产生电池, 该电池包括:

- (a) 阳极;
- (b) 本文所述的固态复合阴极, 以及
- (c) 位于所述阳极和所述阴极之间的电解质。

本发明的另一方面涉及制备电流产生电池的方法, 该方法包括下

列步骤:

- (a) 提供阳极;
- (b) 提供本文所述的固态复合阴极, 以及
- (b) 在所述阳极和所述阴极之间封装电解质。

在一个实施方案中, 该电流产生电池是二次(可充电)电流产生电池。

用于本发明的合适的阳极活性材料包括但不限于一种或者多种金属或金属合金, 或者一种或者多种金属和一种或者多种合金的混合物, 其中所述的金属选自周期表中的 IA 和 IIA 族金属。合适的阳极活性材料包括但不限于嵌入在导电聚合物中的碱金属如锂掺杂的聚乙炔、聚苯乙烯、聚吡咯、等, 以及嵌入石墨和碳中的碱金属。包括锂的阳极活性材料特别适用于本发明的电池的阳极。优选的阳极材料是锂、锂-铝合金、锂-锡合金、嵌入锂的碳、以及嵌入锂的石墨。

用于本发明电池中的电解质起储存和传输离子作用, 特别是在固体电解质的情况下, 这些材料起到位于阳极和阴极之间的隔膜材料的附加作用。任何能够储存和传输离子的液体、固体、或者类固体材料均可使用, 只要该材料相对于阳极和阴极是电化学和化学惰性的、该材料有利于离子在阳极和阴极之间传输、以及该材料是非导电性的, 以防止在阳极和阴极之间造成短路。

用于本发明的合适的电解质的例子, 包括但不限于有机电解质, 该有机电解质含有一种或者多种选自下列的电解质: 液体电解质、凝胶聚合物电解质、和固体聚合物电解质。

可用的液体电解质溶剂的例子, 包括但不限于 N-甲基乙酰胺、乙腈、碳酸酯、砜、环丁砜、甘醇二甲醚、硅氧烷、二氧戊环、N-烷基吡咯烷酮、上述物质的取代形式、以及它们的混合物。

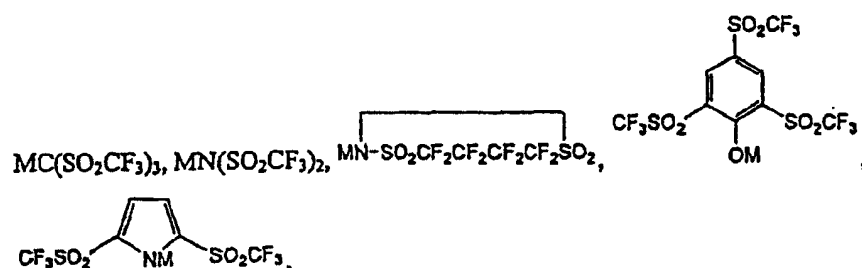
这些液体电解质溶剂自身可用作凝胶聚合物电解质的凝胶(增塑)形成剂。其它有用的凝胶聚合物电解质的例子包括但不限于含有选自下列聚合物的聚合物, 并且向这些聚合物加入合适的电解质盐, 所述的聚合物选自聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚醚、磺化的聚酰亚胺、过氧化膜(Nafion™ 树脂)、二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇-双-(丙烯酸甲酯)、聚乙二醇-双-(甲基丙烯酸甲酯)、上述聚合物的衍生物、上述聚合物的共聚物、上述聚合

物的交联的和网络结构、以及上述聚合物的混合物。

有用的固体聚合物电解质的例子包括但不限于含有选自下列聚合物的聚合物，并且向这些聚合物加入合适的电解质盐，所述的聚合物选自聚醚、聚环氧乙烷（PEO）、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、含磷氮键聚合物、聚丙烯腈（PAN）、聚硅氧烷、上述聚合物的衍生物、上述聚合物的共聚物、上述聚合物的交联的和网络结构、以及上述聚合物的混合物。离子传导固体聚合物电解质可起到阳极和阴极之间的隔膜材料的附加作用。

除了在有机电解质领域公知的溶剂、凝胶剂、和离子传导聚合物之外，该有机电解质还包括一种或者多种本领域公知的离子电解质盐，以增加离子传导性。

用于本发明的离子电解质盐包括但不限于 MClO_4 、 MAF_6 、 MSO_3CF_3 、 MSO_3CH_3 、 MBF_4 、 $\text{MB}(\text{Ph})_4$ 、 MPF_6 、 $\text{MC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{MN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、



等等，其中 M 是 Li 或者 Na。其它的用于本发明的离子电解质盐公开在 US5538812（授予 Lee 等人）中。优选的离子电解质盐是 LiSO_3CF_3 （锂 triflate）和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ （锂酰亚胺）。

实施例

在下面的实施例中说明本发明的几个实施方案，这些实施例仅用于说明的目的而不限制本发明。

实施例 1

下述的步骤通常用于确定各种非电活性颗粒材料对可溶性多硫化锂溶化物如八硫化锂（ Li_8S_8 ）的相对吸附强度。将待评估的非电活性颗粒材料在真空下于 80°C 干燥 18 小时。将 0.5 克非电活性颗粒材料加入到于充入氢气的手套箱中的 25°C 10 毫升 30mM (0.03M) 八硫化锂的

无水四甘醇二甲醚溶液中。将该分散体搅拌 18 小时。然后转移到密封的离心管中，并且在氩气下以 4000rpm 的速度离心处理 30 分钟。通过 0.45 微米针管过滤器过滤清液层，并且通过使用于 450 纳米的吸收谱带分析对八硫化锂的吸收光谱。然后使用校准曲线计算存留在溶剂中的八硫化锂的浓度，所述的校准曲线是使用标准的八硫化锂的四甘醇二甲醚溶液而制成的。根据八硫化锂从溶液中的损失量而计算出由非电活性颗粒材料吸收的八硫化锂的量。表 1 列出了各种碳、二氧化硅、和其它颗粒材料对八硫化锂的吸收强度。

表 1
各种碳、二氧化硅、和其它颗粒材料对八硫化锂的吸收强度

试样	表面积 ^f m ² /g	最终 Li ₂ S ₈ 浓度 mM	Li ₂ S ₈ 的吸 附量 mg/g	提取的量 %	吸 附 的 Li ₂ S ₈ 量%
FW200 ^a	460	1.73	152.8	15.3	94.2
Cabosil M5 ^b	100	12.88	92.7	9.3	57.1
Cabosil 530 ^b	200	2.06	151	15.1	93.1
碳 Printex XE-2 ^a	1000	15.1	80.6	8.1	49.7
碳 Aerogel ^c	250	15.2	79.8	8	49.3
碳 BP 2000 ^b	1500	10.64	105	10.5	64.5
Aerosil 380 ^a	380	8.6	115.8	11.6	71.3
假勃姆石 ^d	15g	3.17	145.1	14.5	89.4
Cabosil L90 ^b	90	19.8	55.1	5.5	34.0
碳 Printex L ^a	150	24.2	31.1	3	19.3
碳 SAB-50 ^a	84	25.72	23.2	2.3	14.3
晶体氧化钒 Aerogel ^h	25	0.33	160.5	16.1	98.9

^aDegussa

i ^bCabot Corporation

^cGenCorp Aerojet

^dCatalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd, 东京, 日本; Cataloid AS-3
以 7 wt% 的于水中的并且在室内干燥成假勃姆石胶态勃姆石溶胶

^eChevron

^f由制造商提供

^g测量的

^h由乙酰丙酮酸钒制备并且于 140℃ 热处理后不为电活性。

实施例 2

按照下列方式制造和评估于 AA 电池中的含有元素硫和颗粒碳材料的固态复合阴极。通过常规方法, 使用乙腈作溶剂, 制备含 85wt% 元素硫、10wt% PRINTEX XE2、和 5wt% 聚环氧乙烷 (PEO) 凝胶剂 (5,000,000 分子量, 从 Polysciences Inc., Warrington, PA 购得) 的阴极浆料配制体。使用间隙涂覆棒通过手工涂覆将该浆料浇注于作为集电器的铝箔基底上, 并且在实验室通风橱中通过抽出空气而在涂层上形成气流来将涂层干燥, 所述的铝箔基底的两面涂覆有 18 微米厚的导电碳 (产品号 60303, 从 Rexam Graphics 公司购得, South Hadley, MA)。对基底的另一面重复改涂覆和干燥工艺。总复合阴极厚度是 12 微米, 涂覆的电活性硫的量为 $1.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 。阴极中的元素硫的体密度约为 $1050\text{mg}/\text{cm}^3$ 。然后将该固体复合阴极卷绕在 AA 电池中, 所述的电池具有 50 微米锂箔阳极和 25 微米 E25 SETELA (聚烯烃隔膜的商品名, 从 Tonen 化学公司购得, 日本, 东京, 也可从 Mobil 化学公司薄膜部购得, Pittsford, NY) 隔膜并且填充有液体电解质 (具有 1.0M 锂 triflate 盐 (从 3M 公司购得, St. Paul, MN) 的体积比为 50% 1,3-二氧戊环、35% 二甘醇二甲醚、10% 二甲氧基乙烷和 5% 邻二甲苯)。

以 100mA 的电流进行第一次充电-放电循环。随后进行的循环的充电电流为 275mA, 放电电流为 200mA。图 4 示出了该 AA 电池的阴极涂层的以 mA/cm^3 为单位的体积容量。在第一次循环之后, 体积容量仍非常高 (大于 $500\text{mA}/\text{cm}^3$) 并且稳定至超过 60 次循环。两种类似的 AA 电池 (不同之处为或者用 10% SAB-50 碳或者用 10% VULCAN XE72R 碳代替 10wt% PRINTEX XE2) 的结果表明, 这两种电池在第二次放电-充电循环时的体积容量, 比具有 10wt% PRINTEX XE2 碳的电池的体积容量低 10% 以上, 并且在 60 次循环时其体积容量损失 15% 以上。

实施例 3

用碳-硫聚合物（由待批的题目为“用于电化学电池中的电活性、储能、高交联的含多硫化物的有机聚合物”的美国专利申请中实施例 2 所述的方法制备，该专利为 US6201100）复合阴极。首先将该聚合物预研磨以分散任何形式的聚合物颗粒凝块（颗粒平均尺寸为小于 10 微米）。在包括陶瓷棒的球磨缸中用下述配制体制备阴极浆料，所述的配制体为在水和正丙醇（80: 20 的体积比）混合溶剂中的 70wt% 碳-硫聚合物、10wt% 导电碳颜料（PRINTEX XE2）、5% 非活化的 PYROGRAF-III 碳毫微纤维（碳毫微纤维的商品名，从 Applied Sciences, Inc. 公司购得，Cedarvill, OH）、5wt% 二氧化硅颜料（AEROSIL 380）、和 10wt% 聚环氧乙烷（分子量为 5,000,000 的 PEO，从 Polysciences Inc., Warrington, PA 购得）。该浆料的固体含量为 12wt%。将该混合物球磨 20 小时。将该混合物浇注（使用间隙涂覆棒手工涂覆）在作为集电器的涂覆有 17.5 微米厚导电碳的铝箔（产品号 60303, Rexam Graphics）两面上。该涂层于室温干燥过夜，然后在真空下于 60℃ 干燥 1 小时。所获得的干阴极涂层在该集电器的每一面上的厚度约为 20-25 微米，碳-硫聚合物的密度或者附着量为 0.63-0.97mg/cm²。碳-硫聚合物在固态复合阴极中的体积密度为 319-385mg/cm³。

用这些阴极和 75 微米锂箔阳极以及 25 微米 E25 SETELA 隔膜制造卷绕的 AA 尺寸电池。该电池填充有液体电解质（具有 1.0M 锂 triflate 盐的体积比为 50% 1,3-二氧戊环、20% 二甘醇二甲醚、20% 环丁砜、和 20% 二甲氧基乙烷）。电池分别以 C/3（0.2mA/cm²）和 C/2（0.33mA/cm²）的充电和放电速率进行循环。于 25℃ 的电池性能数据（图 5）表明碳-硫聚合物阴极具有优异的容量和良好的稳定性，其第一个 10 次循环的比容量约为 1000mAh/g，而 100 次循环时为 700mAh/g。该电池具有低速率的由循环造成的容量损失，每次循环的损失值约为 0.29%。

用 10% SAB-50 代替 10wt% PRINTEX XE-2 的类似 AA 电池的结果表明，100 次循环时碳-硫聚合物的比容量，比具有 10wt% PRINTEX XE-2 的电池的比容量低 30% 以上。

用 5% CABOSIL L90 代替 5wt% AEROSIL 380 的类似的具有 10wt%

PRINTEX XE-2 的 AA 电池的结果表明,100 次循环时碳-硫聚合物的比容量比具有 10wt% PRINTEX XE-2 和 5wt% AEROSIL 380 的电池的比容量低 15% 以上。

尽管参照具体实施方案详述了本发明,但是对于本领域的技术人员来说,在不脱离本发明的精神和范围的条件下作出各种变化和改变是显然的。

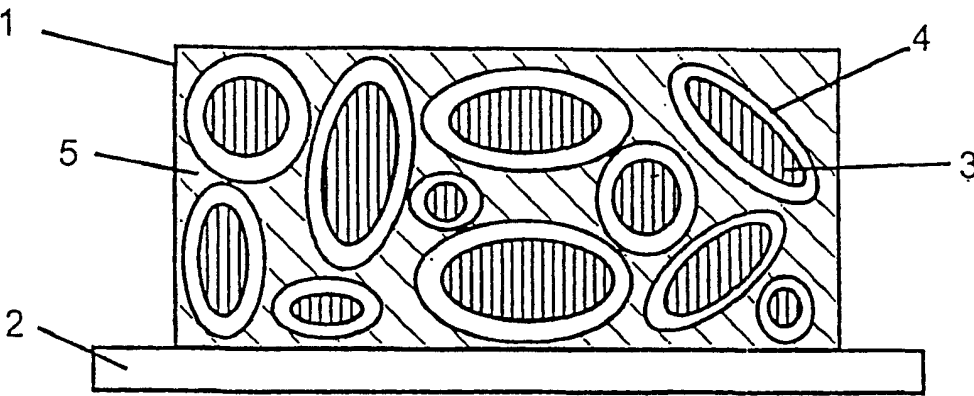


图 1

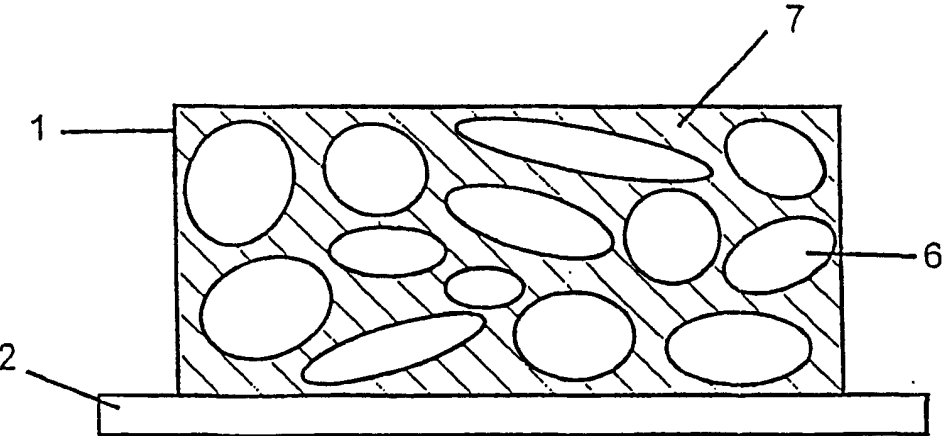


图 2

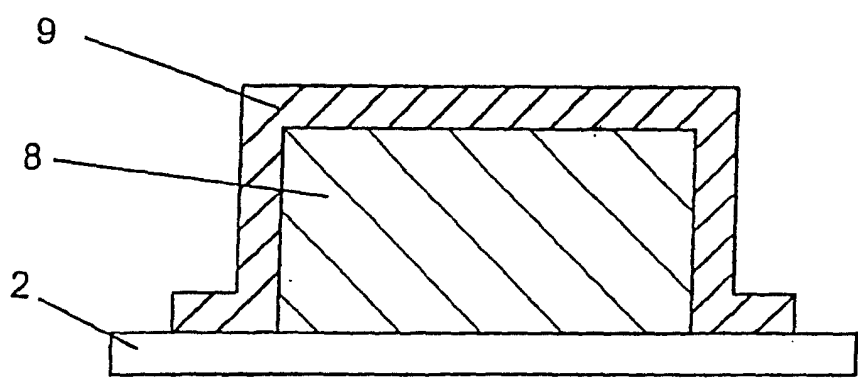


图 3

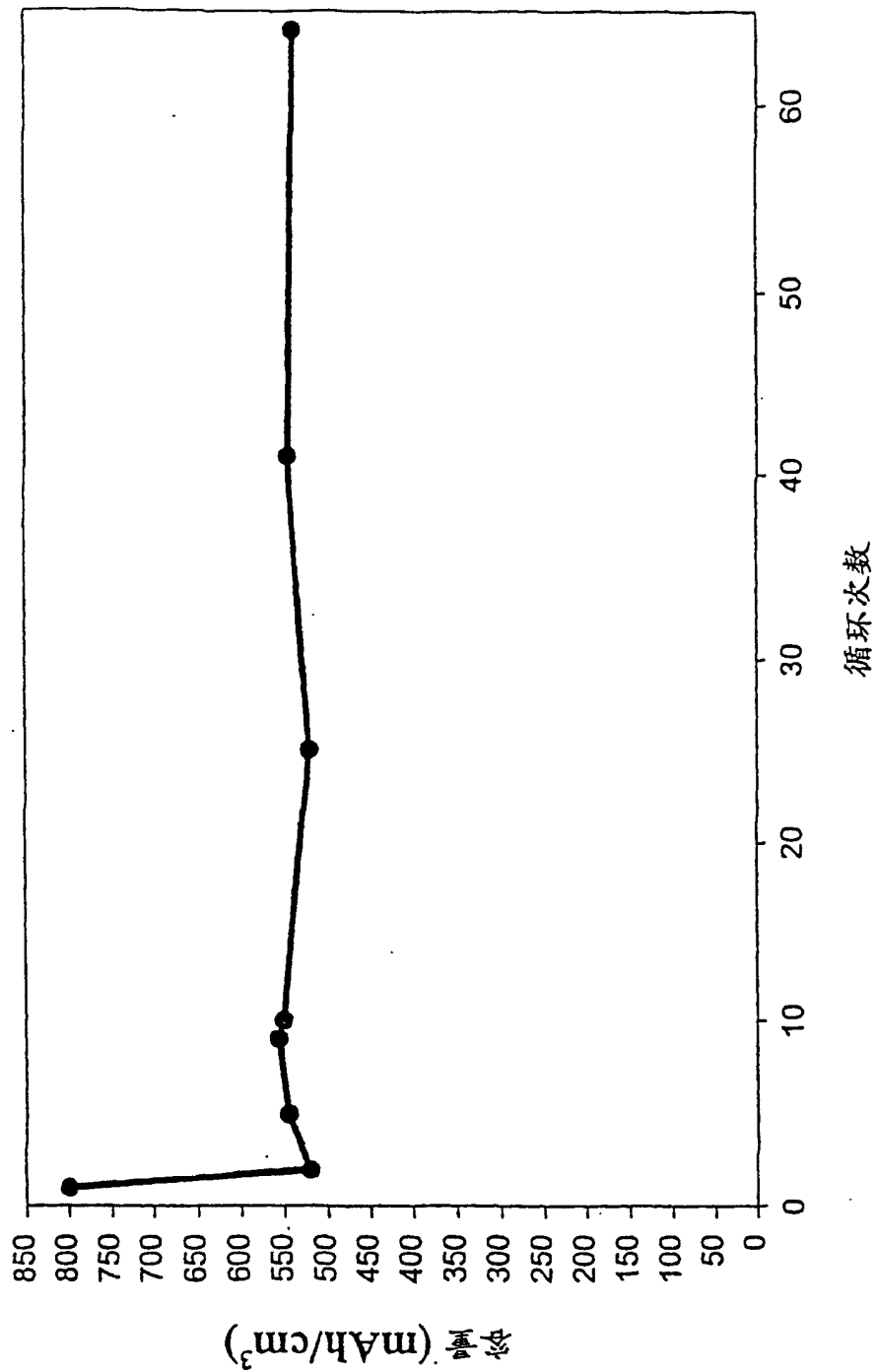


图 4

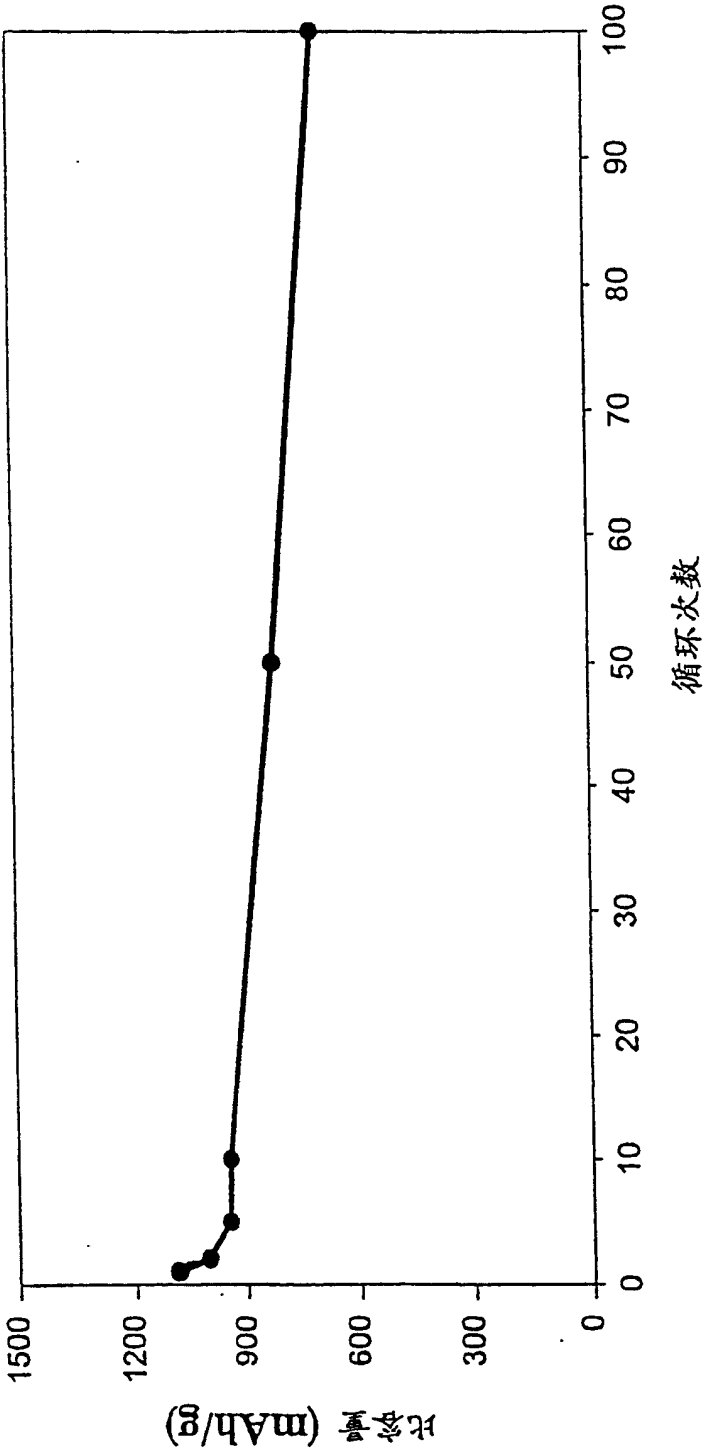


图 5