



(51) МПК
H01M 6/16 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01M 6/16 (2019.02); *H01M 4/06* (2019.02); *H01M 4/60* (2019.02); *H01M 10/052* (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018128295, 09.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 09.04.2013

Дата регистрации:
 08.10.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 13.04.2012 US 61/623,723

Номер и дата приоритета первоначальной заявки,
 из которой данная заявка выделена:
 2014144995 13.04.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2019 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 08.10.2019 Бюл. № 28

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

СМИТ Гэри С. (US),
 ВАН Лицзюнь (US)

(73) Патентообладатель(и):
 АРКЕМА ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 4833048 A1, 23.05.1989. RU
 2583453 C2, 10.05.2016. US 7977491 B2,
 12.07.2011. US 20110165462 A1, 07.07.2011.

(54) БАТАРЕЯ НА ОСНОВЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Предложен катод, содержащий а) элементарную серу, элементарный селен или смесь элементарных халькогенов; б) по меньшей мере одну электропроводящую добавку с) и по меньшей мере одно сераорганическое соединение, имеющее по меньшей мере одну органическую группу и по меньшей мере одну -S-Sn- связь, где n является целым числом от 2 до 5, и указанное сераорганическое соединение содержит одну или несколько функциональных групп, выбранных из группы, состоящей из дитиоацетала, дитиокетала, тритио-ортокарбоксилата, ароматического полисульфида, органо-полисульфида, содержащего тритиокарбонатную

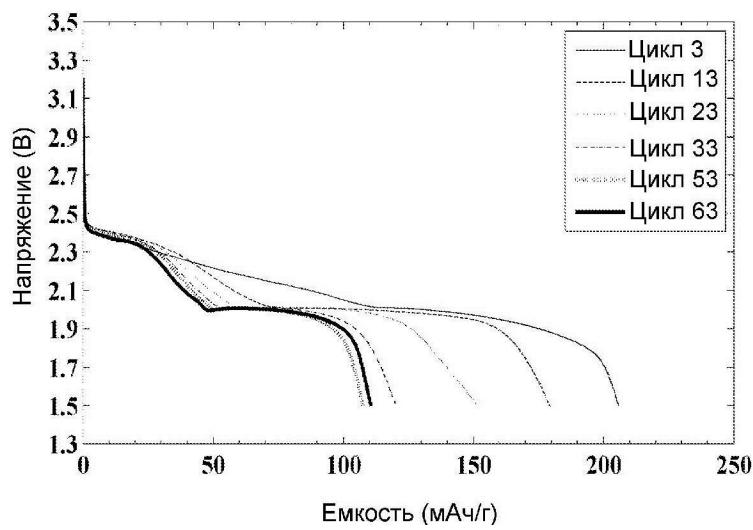
функциональную группу, и органометаллического полисульфида, содержащего тритиокарбонатную функциональную группу. Технический результат - составы и применение органических полисульфидов и органических политиолатов для использования в металл-серных батареях, в частности литий-серных батареях, предоставляются настоящим изобретением, где соединения органического полисульфида и органополитиолата действуют для улучшения производительности таких электрохимических элементов во время повторных циклов разрядки. 2 з.п. ф-лы, 13 пр., 1 ил.

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2



R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU

(11)

2 702 337⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
H01M 6/16 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

H01M 6/16 (2019.02); *H01M 4/06* (2019.02); *H01M 4/60* (2019.02); *H01M 10/052* (2019.02)

(21)(22) Application: 2018128295, 09.04.2013

(24) Effective date for property rights:
09.04.2013

Registration date:
08.10.2019

Priority:

(30) Convention priority:
13.04.2012 US 61/623,723

Number and date of priority of the initial application,
from which the given application is allocated:
2014144995 13.04.2012

(43) Application published: 20.03.2019 Bull. № 8

(45) Date of publication: 08.10.2019 Bull. № 28

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij
Partnery"

(72) Inventor(s):

SMITH, Gary S. (US),
WANG, Lijun (US)

(73) Proprietor(s):

ARKEMA INC. (US)

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2

(54) BATTERY BASED ON ORGANOSULPHUR COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: disclosed is a cathode comprising
a) elementary sulfur, elementary selenium or a mixture
of elementary chalcogens; b) at least one
electroconductive additive c) and at least one
organosulphur compound having at least one organic
group and at least one -S-Sn bond, where n is integer
from 2 to 5, and said organosulphur compound contains
one or more functional groups selected from a group
consisting of dithioacetal, dithiocetal, trithio-
orthocarboxylate, aromatic polysulphide, organo-

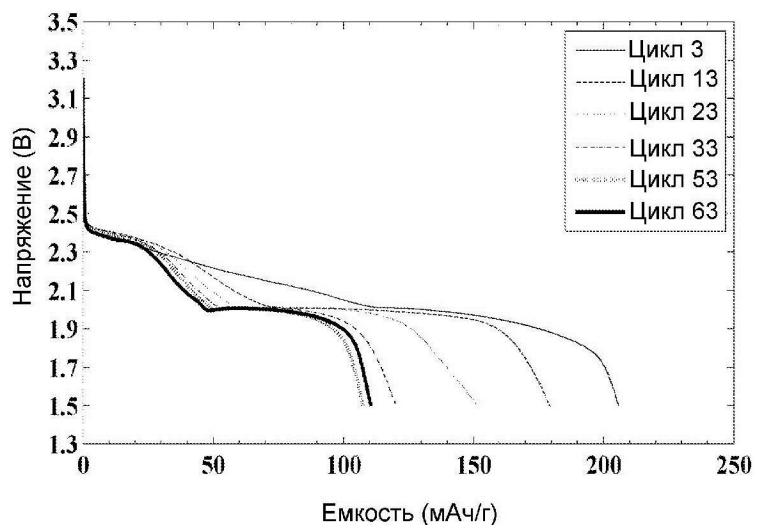
polysulphide containing a trithiocarbonate functional
group, and an organometallic polysulphide containing
a trithiocarbonate functional group.

EFFECT: compositions and use of organic
polysulphides and organic polythiolates for use in metal-
sulfur batteries, particularly lithium-sulfur batteries, are
provided by the present invention, where compounds
of organic polysulphide and organopolythiolate are used
to improve efficiency of such electrochemical cells
during repeated cycles of discharge.

3 cl, 13 ex, 1 dwg

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2

R U 2 7 0 2 3 3 7 C 2



ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к батареям, имеющим анод на основе натрия, лития или их смеси, или сплава или композиции натрия и/или лития с одним или несколькими другими металлами, и катод на основе элементарной серы, селена или смеси элементарных халькогенов, при этом анод и катод разделяются разделительным элементом с раствором жидкого или гелеобразного электролита проводящей соли в безводном полярном беспротонном растворителе или полимере, соприкасающимся с электродами.

Предпосылки создания изобретения

Электрохимические батареи являются основными средствами для хранения и 10 производства электрической энергии. Вследствие растущих потребностей в энергии для электронных, транспортных и энергосберегающих приложений в будущем будет существовать необходимость в батареях с еще большим запасом мощности и производительностью.

Вследствие их малого веса и высокой энергоемкости по сравнению с другими типами 15 батарей, начиная с ранних 1990-х литий-ионные батареи широко использовались для переносных электронных приложений. Однако текущая технология литий-ионных батарей не соответствует высоким потребностям мощности и энергии для больших приложений, таких как энергосберегающие или электротранспортные средства с дальностью пробега, сопоставимой с транспортными средствами с двигателями 20 внутреннего сгорания. Таким образом, большие успехи в научно-технических сообществах продолжают выявлять батареи с более высокой плотностью энергии и энергоемкостью.

Натрий-серные и литий-серные электрохимические элементы предлагают еще большую теоретическую энергоемкость, чем литий-ионные элементы и, следовательно, 25 продолжают вызывать интерес в качестве систем батарей «следующего поколения».

Электрохимическое преобразование элементарной серы в мономерный сульфид (S^{2-}) предлагает теоретическую емкость в 1675 мАч/г по сравнению с менее чем 300 мАч/г для литий-ионных элементов.

Натрий-серные батареи были разработаны и выпущены в качестве коммерческих 30 систем. К сожалению, для работы натрий-серный элемент, как правило, требует высоких температур (свыше 300°C) и, следовательно, подходит только для больших стационарных приложений.

Литий-серные электрохимические элементы, изначально представленные в конце 1950-х и 1960-х, только сейчас были разработаны в качестве коммерческих систем 35 батарей. Эти элементы предлагают теоретические плотности удельной энергии свыше 2500 Втч/кг (2800 Втч/л) по сравнению с 624 Втч/г для литий-ионных.

Продемонстрированные плотности удельной энергии для литий-серных элементов находятся в диапазоне 250-350 Втч/кг по сравнению с 100 Втч/г для литий-ионных 40 элементов, при этом меньшие значения являлись результатом специфических особенностей электрохимических процессов для этих систем во время зарядки и разрядки. Поскольку действительные удельные энергии литиевых батарей, как правило, составляют 25-35% от теоретического значения, то оптимальная действительная удельная энергия для литий-серной системы будет составлять приблизительно 780 Втч/г (30% от теоретической). [V.S. Kolosnitsyn, E. Karaseva, заявка на Патент США № 2008/45 0100624 A1].

Литий-серный химический состав предлагает ряд технических трудностей, которые препятствовали разработке этих электрохимических элементов, в частности, слабую циклируемость разрядки-зарядки. Однако вследствие небольшого веса, низкой

стоимости, высокой энергоемкости, свойственных для литий-серного элемента, существует огромный интерес в улучшении производительности литий-серной системы, и в последние 20 лет многими исследователями по всему миру была выполнена огромная работа для решения этих проблем. [C. Liang, *et al.* in *Handbook of Battery Materials 2nd Ed.*, Chapter 14, pp. 811-840 (2011); V.S. Kolosnitsyn, *et al.*, *J.Power Sources* 2011, 196, 1478-82; и находящиеся там ссылки.]

Конструкция элемента для литий-серной системы, как правило, включает:

Анод, состоящий из металлического лития, литиевого сплава или композиционных материалов, содержащих литий.

Инертный, но пористый разделитель между анодом и катодом (зачастую на основе полипропилена или оксида алюминия). Наличие этого разделителя приводит к разделению отсеков анолита и католита.

Пористый, содержащий серу катод, который объединяет связующее вещество (зачастую на основе поливинилиденфторида) и материал с улучшенной проводимостью (зачастую на основе графита, мезопористого графита, многослойной углеродной нанотрубки, графена).

Электролит, состоящий из полярного беспротонного растворителя и одной или нескольких проводящих литиевых солей $[(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , галогенов и т.д.]. Растворители, используемые в этих элементах, включают базовые (образующие с катионом комплекс) беспротонные полярные растворители, такие как сульфолан, диметилсульфоксид, диметилацетамид, тетраметилмочевина, N-метилпирролидинон, тетраэтил сульфамид, тетрагидрофуран, метил-ТГФ, 1,3-диоксолан, диглим и тетраглим. Слабополярные растворители не подходят вследствие слабой проводимости и низкой пригодности для сольватации соединений Li^+ , а протонные растворители могут вступать в реакцию с металлическим литием. В твердотельных вариантах литий-серного элемента жидкие растворители заменяются полимерными материалами, такими как полиэтиленоксид.

Токосъемники и соответствующие материалы оболочки.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Составы и применения органических полисульфидов и органических политиолатов для использования в металл-серных батареях, в частности, литий-серных батареях, предоставляются настоящим изобретением. Соединения органического полисульфида и органополитиолата действуются для улучшения производительности таких электрохимических элементов во время повторных циклов разрядки и зарядки.

Таким образом, настояще изобретение относится к химическим источникам энергии, включающим элемент или батарею с одним или несколькими положительными электродами (катодами), одним или несколькими отрицательными электродами (анодами) и электролитной средой, где действующий химический состав включает восстановление соединений серы или полисульфида и окисление реактивных металлических соединений. Отрицательный электрод включает реактивный металл, такой как литий, натрий, калий или сплавы/композиции этих металлов с другими материалами. Положительный электрод включает серу, соединения органического полисульфида и/или соли металлического органического полисульфида и матрицы, содержащие эти соединения. Электролитные матрицы включают смеси органического раствора или полимеров, соединения неорганического или органического полисульфида, несущие для ионной формы активного металла, и другие компоненты, направленные на оптимизацию электрохимической производительности.

Точнее говоря, настоящее изобретение относится к использованию органических полисульфидов и их литиевых (или натриевых, четвертично-аммониевых или четвертично-фосфониевых) органотиолатных или органополитиолатных аналогов в качестве компонентов в катоде и электролитных матрицах. Вышеупомянутые

5 сераорганические соединения химически объединяются с серными и анионными моно- или полисульфидными соединениями для формирования органополитиолатных соединений, которые имеют повышенное сходство с неполярными серными компонентами положительного катода и католитной фазы.

Один аспект изобретения раскрывает батарею, которая включает:

10 анод, включающий анодный активный материал, включающий натрий, литий или сплав или композицию по меньшей мере одного натрия или лития с по меньшей мере одним другим металлом для обеспечения ионов;

катод, включающий катодный активный материал, включающий элементарную серу, элементарный селен или смесь элементарных халькогенов; и

15 промежуточный разделительный элемент, размещенный между анодом и катодом, задействованный для разделения растворов жидкого или гелеобразного электролита, соприкасающихся с анодом и катодом, через которые ионы металла и их противоионы перемещаются между анодом и катодом во время циклов зарядки и разрядки батареи;

где растворы жидкого или гелеобразного электролита включают безводный полярный

20 беспротонный растворитель или полимер и проводящую соль и выполняется по меньшей мере одно из условий (i), (ii) или (iii):

по меньшей мере один из растворов жидкого или гелеобразного электролита дополнительно включает по меньшей мере одно сераорганическое соединение;

25 катод дополнительно состоит из по меньшей мере одного сераорганического соединения;

промежуточный разделительный элемент включает функционализированный пористый полимер, содержащий по меньшей мере одно сераорганическое соединение;

где сераорганическое соединение включает по меньшей мере один органический фрагмент и по меньшей мере одну $-S-S_n-$ связь, где n является целым числом, равным

30 1 или больше.

В одном варианте осуществления выполняется только одно из условий (i), (ii) или (iii). В другом варианте осуществления выполняются все три условия. В еще одном варианте осуществления выполняется только два условия, например, (i) и (ii), (i) и (iii) или (ii) и (iii).

35 В другом аспекте изобретение раскрывает электролит, включающий по меньшей мере один безводный полярный беспротонный растворитель или полимер, по меньшей мере одну проводящую соль и по меньшей мере одно сераорганическое соединение, состоящее из по меньшей мере одного органического фрагмента и по меньшей мере одной $-S-S_n-$ связи, где n является целым числом, равным 1 или больше.

40 Другой аспект изобретения раскрывает катод, включающий а) элементарную серу, элементарный селен или смесь элементарных халькогенов; б) по меньшей мере одну электропроводящую добавку, в) и по меньшей мере одно сераорганическое соединение, включающее по меньшей мере одну $-S-S_n-$ связь, где n является целым числом, равным 1 или больше.

45 Сераорганическое соединение, например, может быть выбрано из группы, состоящей из органических полисульфидов и/или металлических органических политиолатов. В некоторых вариантах осуществления изобретения сераорганическое соединение

содержит одну или несколько серосодержащих функциональных групп, выбранных из группы, состоящей из дитиоацетала, дитиокетала, тритиоортокарбоната, тиосульфоната [-S(O)₂-S-], тиосульфината [-S(O)-S-], тиокарбоксилата [-C(O)-S-], дитиокарбоксилата [-C(S)-S-], тиофосфата, тиофосфоната, монотиокарбоната, дитиокарбоната и тритиокарбоната. В других вариантах осуществления сераорганическое соединение может быть выбрано из группы, состоящей из ароматических полисульфидов, полиэфир-полисульфидов, полисульфид-кислой соли и их смесей.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

На фиг.1 показаны профили разрядки литий-серной батареи с добавленным к катоду н-C₁₂H₂₅SLi для повторных 3-63 циклов зарядки/разрядки.

Подробное описание изобретения

Электроактивный материал, который был собран в структуру для использования в батарее, называется электродом. Из пары электродов, использованных в батарее, которая служит в качестве химического источника электрической энергии, электрод на стороне, имеющей более высокий электрохимический потенциал, называется положительным электродом или катодом, тогда как электрод на стороне, имеющей более низкий электрохимический потенциал, называется отрицательным электродом или анодом. Как используется в данной заявке, используется традиционная терминология для батарей, где термины «катод» или «положительный электрод» и «анод» или «отрицательный электрод» относятся к электрохимическим функциям электродов во время разрядки элемента для предоставления электрической энергии. Во время заряжающей части цикла реальные электрохимические функции электрода являются противоположными тем, что возникают во время разрядки, но обозначение соответствующих электродов остается таким же, как и для разрядки.

Электрохимические элементы обычно объединяются в последовательности, совокупность таких элементов называется батареей. На основе действующего химического состава элементов первичные батареи предназначались для одноразовой разрядки для предоставления питания внешнему устройству. Вторичные батареи были перезаряжаемыми, используя электрическую энергию из внешнего источника, и, таким образом, предлагали расширенное использование в течение множества циклов разрядки и зарядки.

Электрохимически активный материал, используемый в катоде или положительном электроде, далее в данной заявке называется катодным активным материалом.

Электрохимически активный материал, используемый в аноде или отрицательном электроде, далее в данной заявке называется анодным активным материалом.

Многокомпонентные составы, обрабатывающие электрохимическую активность и включающие электрохимически активный материал и дополнительную электропроводящую добавку и связующее вещество, а также другие дополнительные добавки, далее в данной заявке называются электродными составами. Батарея, включающая катод с катодным активным материалом в окисленном состоянии и анод с анодным активным материалом в восстановленном состоянии, находится в заряженном состоянии. Соответственно батарея, включающая катод с катодным активным материалом в восстановленном состоянии и анод с анодным активным материалом в окисленном состоянии, находится в разряженном состоянии.

Не желая быть связанными теорией, далее следуют некоторые возможные преимущества или особенности настоящего изобретения. Сераорганическое соединение может разделять богатую на серу католитную фазу. Реакции химического обмена между дианионными сульфидами или полисульфидами (например, Li₂S_x, x 1, 2, 3...) и

органополисульфидами или органополиолатами (например, $R-S_x-R'$ или $R-S_x-Li$, R и R' = органические фрагменты) наряду с химическими составами вытеснения/повторного введения серы, свойственными для полисульфидов и политиолатов, способствуют минимизации количества дианионных полисульфидов в католите и способствуют 5 повторному осаждению серы и серосодержащих соединений на катоде. Конечное удаление дианионных полисульфидов снизит вязкость электролита и, таким образом, минимизирует вредные воздействия высокой вязкости на проводимость электролита. Сераорганические соединения могут также увеличить растворение и, таким образом, очистить нерастворимые низкоуровневые соединения сульфида лития (в частности Li_2S 10 и Li_2S_2) в католитной и анолитной фазах, таким образом, минимизируя потерю реактивных соединений лития при повторных циклах зарядки/разрядки.

Производительность сераорганических соединений может быть «настроена» путем 15 выбора органической функциональной группы. Например, короткоцепочечный алкил или алкильные группы с более полярной функциональной группой будут сильнее разделяться в анолитной фазе, тогда как длинноцепочечные или менее полярные аналоги будут сильнее разделяться в католитной фазе. Установка соответствующих соотношений длинноцепочечных/неполярных и короткоцепочечных/полярных органических 20 соединений обеспечит средства управления разделением серосодержащих соединений на катод/католит. Более того, поскольку наличие некоторого количества полисульфида или политиолата в анолите является преимущественным в качестве средства управления ростом литиевого дендрита на аноде во время зарядки, то выбор соответствующих органических фрагментов и их соответствующих соотношений обеспечит лучшее управление ростом дендрита.

Сераорганические соединения, используемые в настоящем изобретении, включают 25 по меньшей мере один органический фрагмент и по меньшей мере одну $-S-S_n-$ связь, где n является целым числом, равным 1 или больше. В одном варианте осуществления сераорганическое соединение включает два органических фрагмента на молекулу (которые могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга), которые соединяются 30 $-S-S_n-$ (полисульфидной) связью (где n является целым числом, равным 1 или больше). $-S-S_n-$ связь может формировать часть большей связующей группы, такой как $-Y^1-C(Y^2Y^3)-S-S_n-$ связь или $Y^1-C(=Y^4)-S-S_n-$ связь, где Y^1 является O или S, Y^2 и Y^3 35 независимо являются органическим фрагментом или $-S-S_o-Z$, где o равняется 1 или больше, и Z является органическим фрагментом или соединением, выбранным из Li, Na, четвертичного аммония или четвертичного фосфония, и Y^4 является O или S. В 40 другом варианте осуществления сераорганическое соединение содержит моновалентный органический фрагмент и соединение, выбранное из Na, Li, четвертичного аммония или четвертичного фосфония, которые связываются $-S-S_n-$ связью (включая, например, $-Y^1-C(Y^2Y^3)-S-S_n-$ связь или $-Y^1-C(=Y^4)-S-S_n-$ связь). В еще одном варианте 45 осуществления $-S-S_n-$ связь может возникать на обеих сторонах органического фрагмента. Например, органический фрагмент может являться двухвалентным, в качестве дополнения замещенным ароматическим фрагментом, $C(R^3)_2$ (где каждая R^3 независимо является H или органическим фрагментом, таким как органический фрагмент C_1-C_{20}), карбонилом ($C=O$) или тиокарбонилом ($C=S$).

Сераорганическое соединение может быть, например, выбрано из группы, состоящей

из органических полисульфидов, органических политиолатов, включая серосодержащие функциональные группы, такие как дитиоацеталь, дитиокеталь, тритиоортокарбонат, ароматический полисульфид, полиэфир-полисульфид, полисульфид-кислая соль, тиосульфонат $[-S(O)_2-S-]$, тиосульфинат $[-S(O)-S-]$, тиокарбоксилат $[-C(O)-S-]$,

⁵ дитиокарбоксилат $[-RC(S)-S-]$, тиофосфат или тиофосфонатная функциональная группа или моно-, ди- или тритиокарбонатная функциональная группа: органометаллические полисульфиды, содержащие эти или подобные функциональные группы; и их смеси.

Подходящие органические фрагменты включают, например, моно-, ди- и поливалентные органические фрагменты, которые могут включать разветвленные, линейные и/или циклические гидрокарбильные группы. Как используется в данной заявке, термин «органический фрагмент» включает фрагмент, который может в дополнение к углероду и водороду включать один или несколько гетероатомов, таких как кислород, азот, сера, галоген, фосфор, селен, кремний, металл, такой как олово и тому подобное. Гетероатом (гетероатомы) может присутствовать в органической доле в форме функциональной группы. Таким образом, гидрокарбиль, а также функционализированные гидрокарбильные группы, рассматриваемые в контексте настоящего изобретения, являются органическими фрагментами. В одном варианте осуществления органический фрагмент является органическим фрагментом C_1-C_{20} . В другом варианте осуществления органический фрагмент содержит два или более атомов углерода. Органический фрагмент, таким образом, может являться органическим фрагментом C_2-C_{20} .

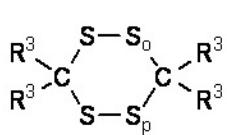
Сераорганическое соединение по своему характеру может являться мономерным, олигомерным или полимерным. Например, $-S-S_n-$ функциональная группа может представлять собой боковую цепь главной цепи олигомерного или полимерного соединения, содержащего две или более повторяющихся единицы мономера в своей главной цепи. $-S-S_n-$ функциональная группа может быть заключена в главную цепь такого олигомера или полимера, так что главная цепь олигомера или полимера содержит ряд $-S-S_n-$ связей.

Сераорганическое соединение может, например, являться органическим полисульфидом или смесью органических полисульфидов по формуле: $R^1-S-S_n-R^2$, где R^1 и R^2 независимо представляют органический фрагмент C_1-C_{20} , и n является целым числом, равным 1 или больше. Органический фрагмент C_1-C_{20} может являться моновалентной разветвленной, линейной или циклической гидрокарбильной группой. R^1 и R^2 могут независимо являться гидрокарбильной группой C_9-C_{14} , где $n=1$ (что соответствует такому третичному дисульфиду, как додецил дисульфид). В другом варианте осуществления R^1 и R^2 независимо являются гидрокарбильными группами C_9-C_{14} , где $n=2-5$ (что соответствует дисульфиду). Примеры таких структур включают TPS-32 и TPS-20, продаваемые компанией Arkema. В другом варианте осуществления R^1 и R^2 независимо являются гидрокарбильными группами C_7-C_{11} , где $n=2-5$. TPS-37LS, продаваемый компанией Arkema, является примером подходящего полисульфида данного типа. Другим типом подходящего полисульфида является полисульфид или смесь полисульфидов, где R^1 и R^2 являются трибутилом и $n=2-5$. Примеры таких сераорганических структур включают TPS-44 и TPS-54, продаваемые компанией Arkema.

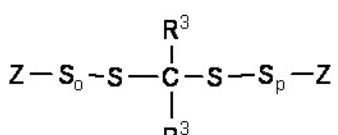
Сераорганическое соединение может также являться органическим политиолатом

по формуле: R^1-S-S_n-M , где R^1 является органическим фрагментом C_1-C_{20} , M является литием, натрием, четвертичным аммонием или четвертичным фосфонием, а n является целым числом, равным 1 или больше.

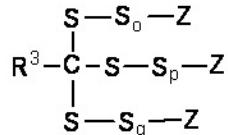
5 В другом варианте осуществления сераорганическое соединение может являться дитиоцеталем или дитиокеталем, такими, которые соответствуют формулам (I) и (II), или тритиоортокарбоксилатом по формуле (III):



I



II

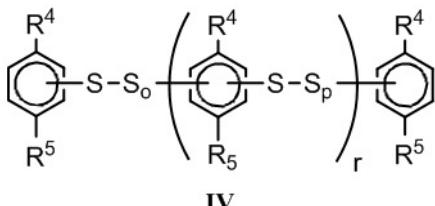


III

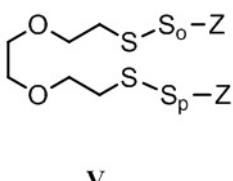
где каждая R^3 независимо является H или органическим фрагментом C_1-C_{20} , а o , p и

15 q независимо являются целым числом, равным 1 или больше, и каждая Z независимо является органическим фрагментом C_1-C_{20} , Li , Na , четвертичным аммонием или четвертичным фосфонием. Примеры такого сераорганического соединения включают 1,2,4,5-тетратиан (формула I: $R^3=H$, $o=p=1$), тетраметил-1,2,4,5-тетратиан (формула I: $R^3=CH_3$, $o=p=1$) и его олиго- или полимерное соединение.

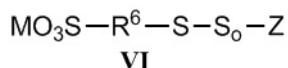
20 Другой вариант осуществления изобретения использует сераорганическое соединение, которое является ароматическим полисульфидом по формуле (IV), полиэфир-полисульфидом по формуле (V), полисульфид-кислой солью по формуле (VI) или полисульфид-кислой солью по формуле (VII):



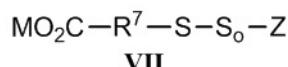
IV



V



VI



VII

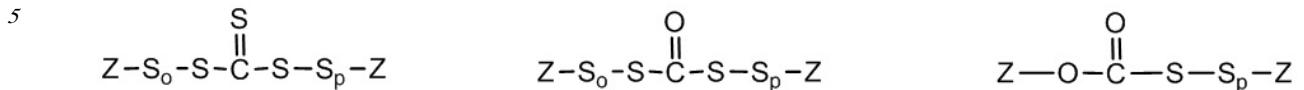
30 где R^4 независимо является трибутилом или триамилом, R^5 независимо является OH , OLi или ONa , а r равняется 0 или больше (например, 0-10) в формуле (IV), где ароматические кольца в качестве дополнения подставляются в одну или несколько

35 других позиций с заменителями, отличными от водорода, R^6 независимо является двухвалентным органическим фрагментом в формуле (VI), R^7 является двухвалентным органическим фрагментом в формуле (VII), при этом каждая Z независимо является органическим фрагментом C_1-C_{20} , Li , Na , четвертичным аммонием или четвертичным фосфонием, а o и p независимо равняются целому числу, равному 1 или больше. Примеры

40 таких сераорганических соединений включают ароматические полисульфиды, продаваемые компанией Arkema под торговой маркой Vultac[®] (формула IV, R^4 =трибутил или триамил, $R^5=OH$); и полисульфид-кислые соли, соответствующие формулам VI и VII, получаются из меркаптокислоты, такой как меркаптоуксусная кислота, меркаптопропионовая кислота, меркаптоэтансульфокислота, 45 меркаптопропансульфокислота, или из олефинсодержащих кислот, таких как винилсульфокислота или 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота.

В еще одном варианте осуществления сераорганическое соединение является органо- или органометаллическим полисульфидом, содержащим тритиокарбонатную

функциональную группу по формуле (IX), органо- или органометаллическим полисульфидом, содержащим дитиокарбонатную функциональную группу по формуле (X), или органо- или органометаллическим полисульфидом, содержащим монотиокарбонатную функциональную группу по формуле (XI):

**IX****X****XI**

где Z является органическим фрагментом $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, Na , Li , четвертичным аммонием ¹⁰ или четвертичным фосфонием, а o и p независимо равняются целому числу, равному 1 или больше.

Раствор жидкого или гелеобразного электролита может дополнительно состоять из диметаллического политиолатного соединения по формуле $\text{M}-\text{S}-\text{S}_n-\text{M}$, где каждая M ¹⁵ независимо является Li , Na , четвертичным аммонием или четвертичным фосфонием, а n является целым числом, равным 1 или больше. Такое соединение, таким образом, не содержит никакого органического фрагмента в отличие от вышеописанного сераорганического соединения.

Промежуточный разделительный элемент может выполнять функцию разделителя ²⁰ между отсеками в электрохимическом элементе. Один отсек может включать электролит, соприкасающийся с катодом (электролит в таком отсеке может называться католитом). Другой отсек может включать электролит, соприкасающийся с анодом (электролит в таком отсеке может называться анолитом). Анолит и католит могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга. Анолит и/или католит может содержать одно или ²⁵ несколько сераорганических соединений в соответствии с настоящим изобретением. Промежуточный разделительный элемент может быть размещен между такими отсеками таким образом, чтобы позволить ионам анолита проходить через промежуточный разделительный элемент внутрь католита или, наоборот, в зависимости от того, в каком режиме работает электрохимический элемент, в режиме зарядки или разрядки.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения промежуточный ³⁰ разделительный элемент состоит из пористого полимера. Пористый полимер может, например, состоять из полипропилена, полиэтилена или фторированного полимера. Пористый полимер может быть замещен сераорганическим соединением описанного в данной заявке типа. Сераорганическое соединение может представлять собой боковую цепь главной цепи пористого полимера и может присутствовать в поперечных связях ³⁵ между главными цепями отдельных полимерных цепей и/или может быть включено в главную цепь пористой главной цепи. Таким образом, главная цепь пористого полимера может содержать одну или несколько $-\text{S}-\text{S}_n-$ связей, и/или $-\text{S}-\text{S}_n-$ связи могут представлять собой боковую цепь главной цепи. Такие $-\text{S}-\text{S}_n-$ связи могут также ⁴⁰ присутствовать в поперечных связях.

Подходящие растворители, используемые в электрохимических элементах в ⁴⁵ соответствии с изобретением, включают любые базовые (образующие с катионом комплекс) беспротонные полярные растворители, известные или используемые обычно для литий-серных батарей, такие как сульфолан, диметилсульфоксид, диметилацетамид, тетраметилмочевина, N-метилпирролидинон, тетраэтил сульфамид; простые эфиры, такие как тетрагидрофуран, метил-ТГФ, 1,3-диоксолан, диглил и тетраглил, и их смеси; карбонаты, такие как этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, метилпропиленкарбонат, этилпропиленкарбонат и

тому подобные; а также сложные эфиры, такие как метилацетат, этилацетат, пропилацетат и гамма-бутиrolактон. Электролит может включать один такой растворитель или смесь таких растворителей. Любые полярные беспротонные полимеры, известные в области изготовления батарей, могут быть использованы. Электролит

5 может включать полимерный материал и может принимать форму геля. Подходящие для использования в электролите полимеры могут включать, например, полиэтиленоксид, полиэфирсульфон, поливиниловый спирт или полимид. Электролит может иметь форму геля, который может являться пространственной сеткой, состоящей из жидкости и связующего компонента. Жидкость может являться мономерным

10 растворителем, который помещается внутрь полимера, такого как сшитый полимер.

Одна или несколько проводящих солей присутствуют в электролите в сочетании с безводным полярным беспротонным растворителем и/или полимером. Проводящие соли хорошо известны в области изготовления батарей и включают, например, литиевые соли $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , галоген и тому подобное. Натрий

15 и другие щелочные металлические соли и их смеси могут быть также использованы.

Анодный активный материал может включать щелочной металл, такой как литий или натрий, или другой активный материал или состав. Особенно предпочтительные анодные активные материалы включают металлический литий, сплавы лития, металлический натрий, сплавы натрия, щелочные металлы или их сплавы, металлический

20 порошок, сплавы лития и алюминия, магний, кремний и/или олово, интеркаляты щелочного металлического углерода и щелочного металлического графита, структуры, способные на двухстороннее окисление и восстановление, со щелочным металлическим ионом и их смеси. Металл или металлический сплав (например, металлический литий) может содержаться в батарее в виде одного слоя или в виде нескольких слоев, которые

25 в качестве дополнения разделяются керамическим материалом. Подходящие керамические материалы включают, например, диоксид кремния, оксид алюминия, литийсодержащие стеклянные материалы, такие как фосфаты лития, алюминаты лития, силикаты лития, фосфор-оксинитриды лития, оксид тантала лития, алюмосиликаты лития, оксиды титана лития, силикосульфиды лития, германосульфиды лития, 30 алюминосульфиды лития, боросульфиды лития, фосфосульфиды лития и их смеси.

Катод включает элементарную серу, элементарный селен или смесь элементарных халькогенов. В одном варианте осуществления катод дополнительно состоит из одного или нескольких сераорганических соединений в соответствии с ранее представленным

35 подробным описанием. Катод может дополнительно и/или в качестве альтернативы состоять из связующего вещества и/или электропроводящей добавки. Подходящие связующие вещества включают полимеры, такие как поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, поливинилиденфторид (PVDF), поливинилфторид, политетрафторэтилен (PTFE), сополимеры из тетрафторэтилена и гексафторпропилена, сополимеры из винилиденфторида и тетрафторэтилена, каучук (EPDM) на основе

40 сополимера этилена, пропилена и диенового мономера, и поливинилхлорид (PVC). Электропроводящая добавка может, например, являться углеродом в электропроводящей форме, таким как графит, графен, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, технический углерод или сажа (например, ламповая или печная сажа).

45 Катод может присутствовать в батарее или электрохимическом элементе в сочетании с токосъемником, таким как любой из токосъемников, известных в области изготовления батарей или электрохимических элементов. Например, катод может быть нанесен на поверхность металлического токосъемника.

ПРИМЕРЫ

Производство катода, изготовление батареи и тестирование батареи

Пример 1

5 Положительный электрод, включающий 70 вес.% сублимированного элементарного серного порошка, 20 вес.% полиэтиленоксида (PEO, MW 4×10^6), 10 вес.% технического углерода (Super P[®]Conductive, Alfa Aesar), был произведен с использованием следующей процедуры:

10 Смесь этих компонентов в *N*-метил-2-пирролидоне (NMP) была механически измельчена на планетарно-фрезерном станке. Ацетонитрил был добавлен для разбавления смеси. Конечная суспензия была нанесена на алюминиевую фольгу (76 мкм толщиной) посредством автоматического дражировочного котла (Mathis). Оболочка была высушена при температуре 50°C в вакууме в течение 18 часов. Конечная оболочка содержала 3,10 мг/см² катодной смеси.

Пример 2

15 Положительный катод, содержащий н-додецил меркаптид лития (10 вес.% серы), был изготовлен после процедуры, описанной в примере 1. Конечная оболочка содержала 3,4 мг/см² серы.

Пример 3

20 Положительный катод из примера 2 был использован в элементе PTFE Swaglok с двумя нержавеющими стальными стержнями или в плоском круглом аккумуляторе в сборе, сделанном из нержавеющей стали (CR2032). Элемент батареи был собран в перчаточном ящике (MBraun), заполненном аргоном, следующим образом: катодный электрод был помещен на нижней части корпуса, за которым следует разделитель.

25 Затем электролит был добавлен к разделителю. Литиевый электрод был помещен на разделителе. Прокладка и пружина были помещены на верхнюю часть литиевого электрода. Ядро батареи было запечатано нержавеющими стальными стержнями или посредством гофрировального станка.

Пример 4

30 После процедуры, описанной в примере 3, элемент батареи, состоящий из катода из примера 2 (диаметр 7/16"), 20 мкл раствора 0,5 M LiTFSI в диметиловом эфире (TEGDME) тетраэтиленгликоля: 1,3-диоксолан (DOL)=1:1, разделителя и литиевого электрода (толщиной 0,38 мм, диаметром 7/16"), был протестирован на циклирование зарядки-разрядки при токе в 0,1 мА. Тестирование было выполнено с использованием 35 потенциометра Gamry (Gamry Instruments) для отсечки напряжения в 1,5 В и 3,2 В при комнатной температуре. Профиль цикла разрядки иллюстрируется на фиг.1.

Синтезы алкилмеркаптидов лития

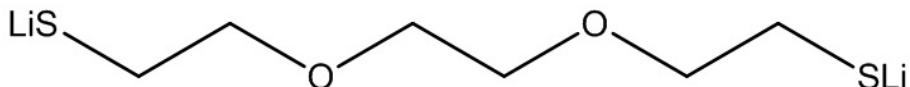
Пример 5 – Синтез н-додецил меркаптида лития с гексиллитием

40 В н-додецил меркаптид (9,98 г, уравнение 1) в гексане (100 мл) при температуре -30°C был капля за каплей добавлен н-гексиллитий (33 вес.% в гексане, уравнение 1.1) для поддержания температуры смеси ниже -20°C. Растворитель был удален при пониженном давлении для получения белого твердого вещества при количественном выходе.

Пример 6 - Синтез н-додецил меркаптида лития с гидроксидом лития

45 Смесь н-додецил меркаптида (2,0 г, уравнение 1) и моногидрата (0,41 г, уравнение 1) гидроксида лития в ацетонитриле (8 мл) была нагрета до 75°C и размешивалась при температуре 75°C в течение 16 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционная смесь была отфильтрована. Осадок на фильтре был промыт ацетонитрилом и высушен при температуре 50°C в вакууме в течение всей ночи. н-додецил меркаптид лития был получен в виде белого твердого вещества с 93,5% выходом (1,93 г).

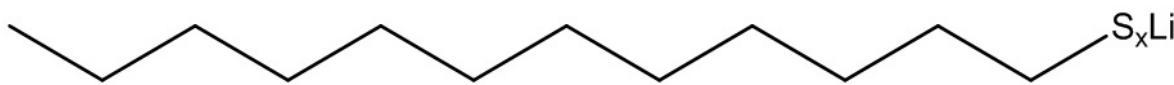
Пример 7 – Синтез н-додецил меркаптида лития с гексиллитием



После процедуры, описанной в примере 6, 3,6-диоксаоктан-1,8-дитиол дилитиевая соль была синтезирована из димеркаптана в виде белого твердого вещества в количественном выходе.

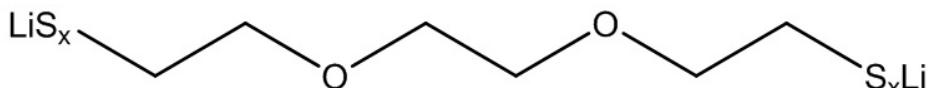
Синтезы алкилполитиолатов лития

Пример 8 - Синтез н-додецилполитиолата лития с гидроксидом лития



В азотный дегазированный раствор н-додецилмеркаптана (2,00 г, уравнение 1) в 1,3-диоксолане (25 мл) были добавлены моногидрат (0,41 г, 1 уравнение) гидроксида лития и сера (1,27 г, уравнение 4). Смесь размешивалась под воздействием азота при комнатной температуре в течение 30 минут. н-додецилполитиолат лития в 1,3-диоксолане был получен в виде темно-красного раствора. Полное преобразование меркаптана в н-додецилполитиолат лития было подтверждено посредством ^{13}C -NMR и LCMS.

Пример 9 - Синтез 3,6-диоксаоктан-1,8-политиолата лития с гидроксидом лития и серой



После процедуры, описанной в примере 8, темно-красный раствор 3,6-диоксаоктан-1,8-политиолата лития в 1,3-диоксолане из реакции 3,6-диоксаоктан-1,8-дитиола (0,72 г, уравнение 1), моногидрата (0,33 г, уравнение 2) гидроксида лития и серы (1,02 г, уравнение 8) в 1,3-диоксолане (10 мл).

Пример 10 - Синтез н-додецилполитиолата лития из алкилмеркаптида лития

В азотную дегазированную гидросмесь н-додецилмеркаптида (0,21 г, уравнение 1) лития в 1,3-диоксолане (5 мл) была добавлена сера (0,13 г, уравнение 4). Смесь размешивалась под воздействием азота при комнатной температуре в течение 16 часов. Нерастворимые твердые вещества были удалены посредством фильтрации. Темно-красный фильтрат содержал 63% н-додецилполитиолатов лития и 37% смеси бис(н-додецил)полисульфидов, как было определено посредством LCMS.

Пример 11 – Синтез н-додецилполитиолата лития с металлическим литием и серой

В азотный дегазированный раствор н-додецилмеркаптана (2,23 г, уравнение 1) в 1,3-диоксолане (25 мл) были добавлены сера (1,41 г, уравнение 4) и литий (76,5 мг). Смесь была нагрета до 60°C и размешивалась под воздействием азота при температуре 60°C в течение 1 часа. н-додецилполитиолат лития в 1,3-диоксолане был получен в виде темно-красного раствора. Полное преобразование н-додецилмеркаптана было подтверждено посредством ^{13}C -NMR.

Пример 12 - Синтез 3,6-диоксаоктан-1,8-политиолата лития с металлическим литием и серой

После процедуры, описанной в примере 11, темно-красный раствор 3,6-диоксаоктан-1,8-политиолата лития в 1,3-диоксолане был получен из реакции 3,6-диоксаоктан-1,8-дитиола (1,97 г, уравнение 1), металлического лития (0,15 г, уравнение 2) и серы (2,77 г, уравнение 8) в 1,3-диоксолане (11 мл). Полное преобразование начального димеркаптана было подтверждено посредством ^{13}C -NMR.

Пример 13 - Растворение Li_2S посредством добавления н-додецилполитиолата лития

Для определения растворимости сульфида лития в электролите с н-

додецилполитиолатом лития насыщенный раствор сульфида лития был изготовлен

следующим образом: раствор концентрации 0,4 М н-додецилполитиолата лития в 1,3-

диоксолане был изготовлен после процедур, описанных в примере 10. Затем раствор

был разбавлен диметиловым эфиром тетраэтиленгликоля до 0,2 М, а затем добавлен

в раствор LiTFSI с концентрацией 1 М при соотношении 1:1 (с диметиловым эфиром

тетраэтиленгликоля: 1,3-диоксолан) в соотношении 1:1= объем/объем. До получения

насыщенной смеси в конечный раствор был добавлен сульфид лития. Затем смесь была

вычислена на основе уровня лития. В растворе LiTFSI с концентрацией 0,5 М с

концентрацией н-додецилполитиолата лития 0,1 М при соотношении 1:1 (с диметиловым

эфиром тетраэтиленгликоля: 1,3-диоксолан) растворимость сульфида лития была

определенена в виде 0,33 вес.%. Для сравнения, без н-додецилполитиолата лития

растворимость сульфида лития в растворе LiTFSI с концентрацией 0,5 М составляла

лишь 0,13 вес.%. Это наглядно демонстрирует улучшенную растворимость Li_2S в

электролитной матрице батареи при наличии сераорганического соединения по

настоящему изобретению.

(57) Формула изобретения

1. Катод, содержащий а) элементарную серу, элементарный селен или смесь

элементарных халькогенов; б) по меньшей мере одну электропроводящую добавку, с)

и по меньшей мере одно сераорганическое соединение, имеющего по меньшей мере

одну органическую группу и по меньшей мере одну $-\text{S}-\text{Sn}-$ связь, где n является целым

числом, от 2 до 5, и указанное сераорганическое соединение содержит одну или

несколько функциональных групп, выбранных из группы, состоящей из дитиоацетала,

дитиокетала, тритио-ортокарбоксилата, ароматического полисульфида, органо-

полисульфида, содержащего тритиокарбонатную функциональную группу, и

органометаллического полисульфида, содержащего тритиокарбонатную

функциональную группу.

2. Катод по п.1, где по меньшей мере один улучшающий электропроводимость агент

включает графит, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен,

технический углерод или сажу.

3. Катод по п.1, дополнительно содержащий по меньшей мере одно связующее.

