



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352573 B

(45) 授权公告日 2021.12.03

(21) 申请号 201680066483.2

I · P · 科瓦廖夫 T · 维斯

(22) 申请日 2016.11.11

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 李颖 林柏楠

申请公布号 CN 108352573 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

H01M 10/0567 (2006.01)

62/254,818 2015.11.13 US

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.14

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 104995782 A, 2015.10.21

PCT/US2016/061538 2016.11.11

CN 104269575 A, 2015.01.07

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 104269575 A, 2015.01.07

W02017/083655 EN 2017.05.18

CN 104541388 A, 2015.04.22

(73) 专利权人 锡安能量公司

JP 2006179325 A, 2006.07.06

地址 美国亚利桑那州

JP H0636797 A, 1994.02.10

US 2015200422 A1, 2015.07.16

(72) 发明人 Y · V · 米哈伊利克

审查员 刘上贤

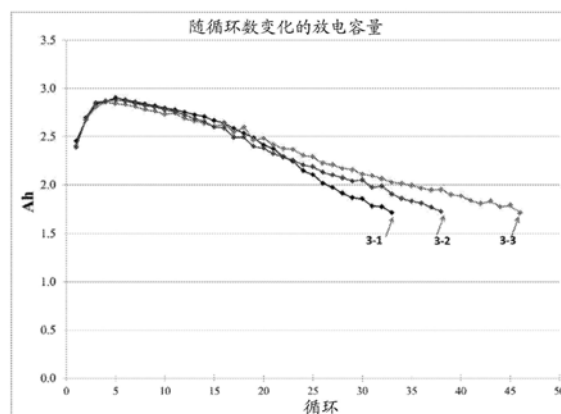
权利要求书6页 说明书25页 附图6页

### (54) 发明名称

用于电化学电池的添加剂

### (57) 摘要

总体上提供了在电化学电池中包括添加剂的制品和方法。如本文所述,此类电化学电池可包含阳极、阴极、电解质和任选隔片。在一些实施方案中,阳极、阴极、电解质和/或任选隔片的至少一种可包含添加剂和/或添加剂前体。例如,在一些情况下,电化学电池包含电解质和可用电解质溶解和/或存在于电解质中的添加剂和/或添加剂前体。在一些实施方案中,添加剂前体包含二硫键。在某些实施方案中,添加剂是二硫化碳盐。在一些情况下,电解质可包含硝酸盐。



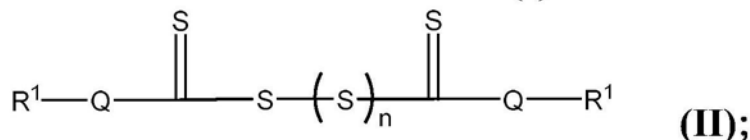
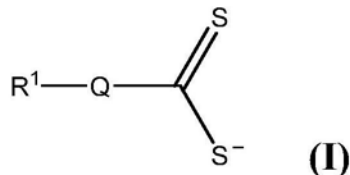
1. 一种电化学电池,其包含:

第一电极,其包含锂金属;

第二电极,其是嵌锂阴极;

位于第一电极和第二电极之间的电解质;

具有式 (I) 中结构的添加剂和/或具有式 (II) 中结构的添加剂前体:



其中:

Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>;

n是1-6;且

各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相同或不同,是连接或未连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;和取代或未取代的杂芳基,

其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为大于或等于0.5重量%的总量存在于电解质中。

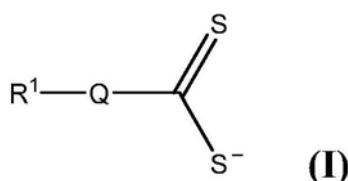
2. 一种电化学电池,其包含:

第一电极,其包含锂金属;

第二电极,其是嵌锂阴极;

位于第一电极和第二电极之间的电解质;

具有式 (I) 中结构的添加剂:



其中:

Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sub>2</sub><sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>;

n是1-6;

各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相同或不同,是连接或未连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;和取代或未取代的杂芳基;且

所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为大于或等于0.5重量%且小于或等于20重量%的总量存在于电化学电池中,或所述添加剂和

任何添加剂前体以基于第一和第二电极各自的重量为小于或等于4重量%的总量存在于电化学电池中。

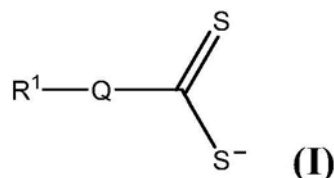
3. 一种电化学电池,其包含:

含第一活性电极物类的第一电极,其中第一活性电极物类包含锂金属;

含第二活性电极物类的第二电极,其中第二电极是嵌锂阴极;

位于第一电极和第二电极之间的电解质;

具有式(I)中结构的添加剂:



其中:

Q每次出现时独立地选自Se、O、S、 $\text{PR}^2$ 、 $\text{NR}^2$ 、 $\text{CR}_2$ 和 $\text{SiR}_2$ ;

n是1-6;

各 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 相同或不同,是连接或未连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;和取代或未取代的杂芳基;且

其中所述添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类,

其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为大于或等于0.5重量%的总量存在于电解质中。

4. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述取代或未取代的环状是取代或未取代的芳基。

5. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体是聚阴离子。

6. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂是盐。

7. 如权利要求5中的电化学电池,其中所述添加剂是盐。

8. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂包含阳离子。

9. 如权利要求7中的电化学电池,其中所述添加剂包含阳离子。

10. 如权利要求8中的电化学电池,其中所述阳离子选自 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、取代或未取代的铵、胍鎓和咪唑鎓。

11. 如权利要求9中的电化学电池,其中所述阳离子选自 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、取代或未取代的铵、胍鎓和咪唑鎓。

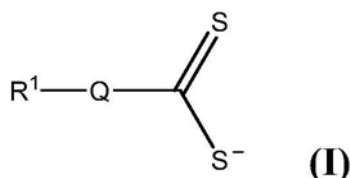
12. 如权利要求1-3、7和9-11任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体包含黄原酸酯基团。

13. 如权利要求8中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体包含黄原酸酯基团。

14. 如权利要求1-3、7、9-11和13任一项中的电化学电池,其中各 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_2\text{H}_5$ 。

15. 如权利要求12中的电化学电池,其中各 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_2\text{H}_5$ 。

16. 如权利要求1-3、7、9-11、13和15任一项中的电化学电池,其中各 $R^2$ 是 $C_2H_5$ 。
17. 如权利要求14中的电化学电池,其中各 $R^2$ 是 $C_2H_5$ 。
18. 如权利要求1-3、7、9-11、13、15和17任一项中的电化学电池,其中至少一个Q是氧。
19. 如权利要求14中的电化学电池,其中至少一个Q是氧。
20. 如权利要求1-3、7、9-11、13、15和17任一项中的电化学电池,其中至少一个Q是硫。
21. 如权利要求14中的电化学电池,其中至少一个Q是硫。
22. 如权利要求1、7、9-11、13、15、17、19和21任一项中的电化学电池,其中 $n=1$ 。
23. 如权利要求1-3、7、9-11、13、15、17、19和21任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体的至少一部分是固体形式。
24. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中将所述添加剂和/或添加剂前体的至少一部分溶解在电解质中。
25. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体至少部分可溶于电解质。
26. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中将所述添加剂和/或添加剂前体布置在第一电极上和/或内。
27. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中将所述添加剂和/或添加剂前体布置在第二电极上和/或内。
28. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体存在于电解质中。
29. 如权利要求1或3中的电化学电池,其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为0.5重量%至20重量%的总量存在于电解质中。
30. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于第一和第二电极各自的重量为0.5重量%至10重量%的总量存在于电解质中。
31. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中将所述添加剂和/或添加剂前体布置在位于第一电极和第二电极之间的隔片上和/或内。
32. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述添加剂和/或添加剂前体存在于位于第一电极和第二电极之间的储层中。
33. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述电解质包含硝酸盐。
34. 如权利要求33中的电化学电池,其中所述硝酸盐选自 $LiNO_3$ 、硝酸胍和硝酸吡啶。
35. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述电解质包含碳酸酯、六氟磷酸盐、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、磺酰亚胺、砜和/或含硝酸根的化合物中的一种或多种。
36. 如权利要求35中的电化学电池,其中所述砜是环丁砜。
37. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述电化学电池包括第一活性电极物类,其中第一活性电极物类包含锂。
38. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中所述电化学电池包括第二活性电极物类,其中第二活性电极物类包含硫。
39. 如权利要求1-3任一项中的电化学电池,其中第二电极是插层电极。
40. 一种组装电化学电池的方法,其包括:  
将具有式(I)中结构的添加剂引入包含含锂金属的电极和嵌锂阴极的电化学电池:



其中:

Q每次出现时独立地选自Se、O、S、NR<sup>2</sup>、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>;

n是1-6;

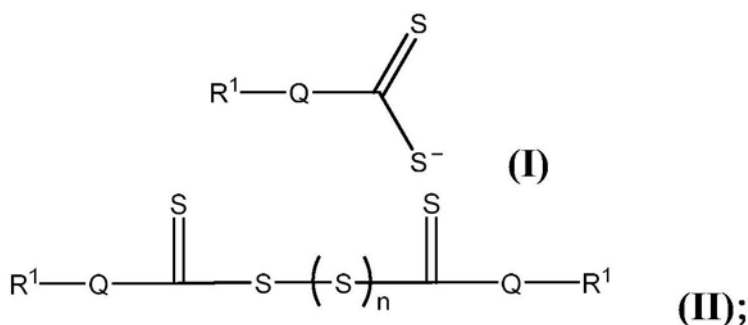
各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相同或不同,是连接或未连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;和取代或未取代的杂芳基;

其中所述电极包含不同于所述添加剂和任何添加剂前体的活性电极物类,且

其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为大于或等于0.5重量%的总量存在于电解质中。

41. 一种组装电化学电池的方法,其包括:

将具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体引入电化学电池或电化学电池的组件:



其中:

Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>;

n是1-6;且

各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相同或不同,是连接或未连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;和取代或未取代的杂芳基,

其中电化学电池包含含锂金属的电极和/或其中电化学电池的组件包含含锂金属的电极和/或配置成并入包含锂金属的电化学电池中;

其中电化学电池包含嵌锂阴极和/或其中电化学电池的组件包含嵌锂阴极和/或配置成并入包含嵌锂阴极的电化学电池中,

其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为大于或等于0.5重量%的总量存在于电解质中。

42. 如权利要求40或41中的方法,其中引入包括将具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体添加到电解质中。

43. 如权利要求40或41中的方法,其中引入包括将涂层施加到电极表面的至少一部分上,所述涂层包含具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体。

44. 如权利要求40或41中的方法,其中所述电化学电池包含含第一活性电极物类的第一电极和含第二活性电极物类的第二电极,其中第一和第二活性电极物类不同于所述添加剂和所述添加剂前体。

45. 如权利要求43中的方法,其包括干燥所述涂层以使所述添加剂或添加剂前体为固体形式。

46. 如权利要求40或41中的方法,其中所述添加剂和/或添加剂前体是聚阴离子。

47. 如权利要求40或41中的方法,其中所述添加剂是盐。

48. 如权利要求40或41中的方法,其中所述添加剂包含阳离子。

49. 如权利要求48中的方法,其中所述阳离子选自 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、取代或未取代的铵、胍鎓和咪唑鎓。

50. 如权利要求40、41和49任一项中的方法,其中所述添加剂和/或添加剂前体包含黄原酸酯基团。

51. 如权利要求42中的方法,其中所述添加剂和/或添加剂前体包含黄原酸酯基团。

52. 如权利要求40、41、49和51任一项中的方法,其中各 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_2\text{H}_5$ 。

53. 如权利要求50中的方法,其中各 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_2\text{H}_5$ 。

54. 如权利要求40、41、49、51和53任一项中的方法,其中各 $\text{R}^2$ 是 $\text{C}_2\text{H}_5$ 。

55. 如权利要求40、41、49、51和53任一项中的方法,其中至少一个Q是氧。

56. 如权利要求40、41、49、51和53任一项中的方法,其中至少一个Q是硫。

57. 如权利要求41、49、51和53任一项中的方法,其中 $n=1$ 。

58. 如权利要求40、41、49、51和53任一项中的方法,其中所述添加剂和/或添加剂前体的至少一部分是固体形式。

59. 如权利要求42中的方法,其中将所述添加剂和/或添加剂前体的至少一部分溶解在电解质中。

60. 如权利要求42中的方法,其中所述添加剂和/或添加剂前体至少部分可溶于电解质。

61. 如权利要求42中的方法,其中所述添加剂和/或添加剂前体存在于电解质中。

62. 如权利要求42中的方法,其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为0.5重量%至20重量%的总量存在于电解质中。

63. 如权利要求42中的方法,其中所述添加剂和任何添加剂前体以基于第一和第二电极各自的重量为0.5重量%至10重量%的总量存在于电解质中。

64. 如权利要求42中的方法,其中所述电解质包含硝酸盐。

65. 如权利要求64中的方法,其中所述硝酸盐选自 $\text{LiNO}_3$ 、硝酸胍和硝酸吡啶。

66. 如权利要求42中的方法,其中所述电解质包含碳酸酯、六氟磷酸盐、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、磺酰亚胺、砜和/或含硝酸根的化合物中的一种或多种。

67. 如权利要求66中的方法,其中所述砜是环丁砜。

68. 如权利要求40或41中的方法,其中所述电化学电池包括第一活性电极物类,其中第一活性电极物类包含锂。

69. 如权利要求40或41中的方法,其中所述电化学电池包括第二活性电极物类,其中第二活性电极物类包含硫。

70. 如权利要求40或41中的方法,其中所述取代或未取代的环状是取代或未取代的芳基。

## 用于电化学电池的添加剂

[0001] 领域

[0002] 总体上提供涉及包括添加剂的电化学电池的制品和方法。

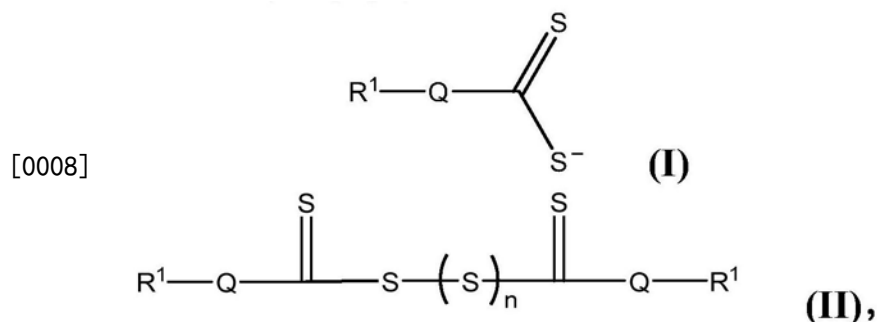
[0003] 背景

[0004] 开发具有含锂阳极的高能量密度电池近年来受到相当大的关注。在这样的电池中,阴极活性材料还原和氧化电化学过程通常涉及锂离子。特别地,阴极活性材料可能电化学嵌入锂离子和/或在充电-放电过程中产生可溶和不可溶的锂化合物。具有这样的金属锂电极的可充电电池通常表现出有限的循环寿命。因此,用于提高循环寿命和/或提供其它改进的制品和方法是有益的。

[0005] 概述

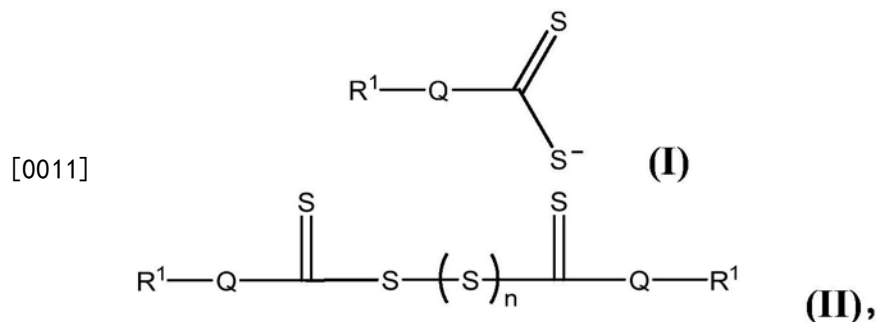
[0006] 总体上提供了在电化学电池中包括添加剂的制品和方法。本文中公开的主题在一些情况下涉及相关产品、对特定问题的替代性解决方案和/或一种或多种系统和/或制品的许多不同的用途。

[0007] 一方面,提供了电化学电池。在一些实施方案中,电化学电池包含第一电极、第二电极、位于第一电极和第二电极之间的电解质、具有式 (I) 中结构的添加剂和/或具有式 (II) 中结构的添加剂前体:



[0009] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>,n是1-6,且各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢,氧,硫,卤素,氮,磷,取代或未取代、支化或未支化的脂族,取代或未取代的环状,取代或未取代、支化或未支化的无环,取代或未取代、支化或未支化的杂脂族,取代或未取代、支化或未支化的酰基,取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。

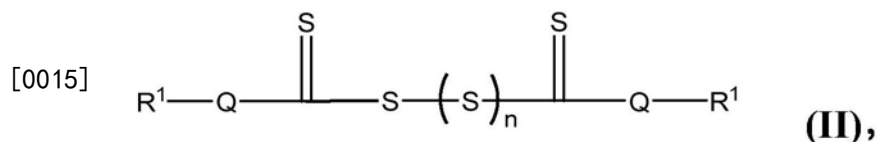
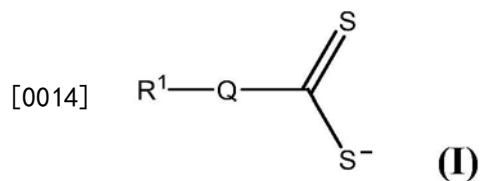
[0010] 在一些实施方案中,所述电化学电池包含第一电极、第二电极、位于第一电极和第二电极之间的电解质、具有式 (I) 中结构的添加剂和/或具有式 (II) 中结构的添加剂前体:





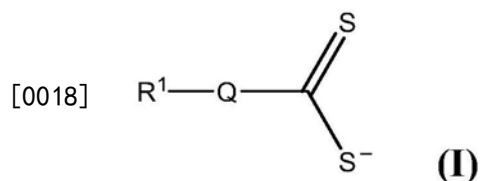
[0012] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>, n是1-6, 各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同, 任选是连接的, 独立地选自氢, 氧, 硫, 卤素, 氮, 磷, 取代或未取代、支化或未支化的脂族, 取代或未取代的环状, 取代或未取代、支化或未支化的无环, 取代或未取代、支化或未支化的杂脂族, 取代或未取代、支化或未支化的酰基, 取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基, 且所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为小于或等于大约20重量%的总量存在于电化学电池中, 或所述添加剂和任何添加剂前体以基于第一和第二电极各自的重量为小于或等于大约4重量%的总量存在于电化学电池中。

[0013] 在一些实施方案中, 电化学电池包含含第一活性电极物类的第一电极、含第二活性电极物类的第二电极、位于第一电极和第二电极之间的电解质、具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体:



[0016] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>, n是1-6, 各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同, 任选是连接的, 独立地选自氢, 氧, 硫, 卤素, 氮, 磷, 取代或未取代、支化或未支化的脂族, 取代或未取代的环状, 取代或未取代、支化或未支化的无环, 取代或未取代、支化或未支化的杂脂族, 取代或未取代、支化或未支化的酰基, 取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基, 且其中所述添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类。

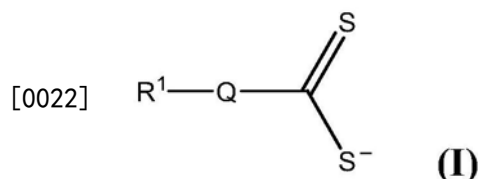
[0017] 在一些实施方案中, 电化学电池包含含第一活性电极物类的第一电极、含第二活性电极物类的第二电极、位于第一电极和第二电极之间的电解质、二草酸硼酸锂和具有式(I)中结构的添加剂:



[0019] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>, 各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同, 任选是连接的, 独立地选自氢, 氧, 硫, 卤素, 氮, 磷, 取代或未取代、支化或未支化的脂族, 取代或未取代的环状, 取代或未取代、支化或未支化的无环, 取代或未取代、支化或未支化的杂脂族, 取代或未取代、支化或未支化的酰基, 取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基, 且其中所述添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类。

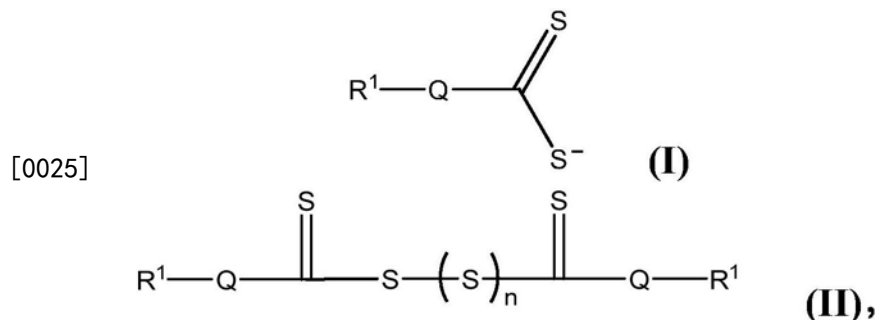
[0020] 在一些实施方案中, 电化学电池包含含第一活性电极物类的第一电极、含第二活性电极物类的第二电极、位于第一电极和第二电极之间的电解质、二草酸硼酸锂和下列一种或多种: 乙基黄原酸盐、二硫代氨基甲酸盐和异丙基黄原酸盐。

[0021] 在一些实施方案中,电化学电池包含含第一活性电极物类的第一电极、含第二活性电极物类的第二电极、位于第一电极和第二电极之间的电解质、二草酸硼酸锂和具有式(I)中结构的添加剂:



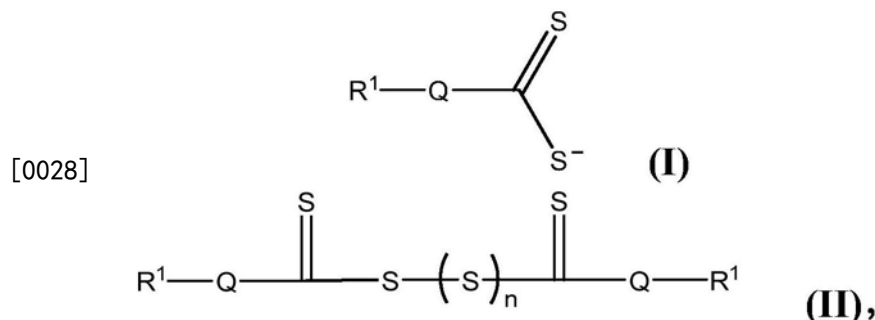
[0023] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>,各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢,氧,硫,卤素,氮,磷,取代或未取代、支化或未支化的脂族,取代或未取代的环状,取代或未取代、支化或未支化的无环,取代或未取代、支化或未支化的杂脂族,取代或未取代、支化或未支化的酰基,取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,且其中所述添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类。第二电极是插层电极(例如嵌锂电极),其任选包含下列一种或多种:Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>CoPO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>MnPO<sub>4</sub>和Li<sub>x</sub>NiPO<sub>4</sub>,其中(0<x≤1),和LiNi<sub>x</sub>MnyCo<sub>z</sub>O<sub>2</sub>,其中(x+y+z=1)。

[0024] 在另一方面中,提供了方法。在一些实施方案中,该方法包括将具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体引入电化学电池:



[0026] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、NR<sup>2</sup>、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>,n是1-6,各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢、氧、硫、卤素、氮、磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族,取代或未取代的环状,取代或未取代、支化或未支化的无环,取代或未取代、支化或未支化的杂脂族,取代或未取代、支化或未支化的酰基,取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,且其中所述电极包含不同于所述添加剂和任何添加剂前体的活性电极物类。

[0027] 在一些实施方案中,所述方法包括将具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体引入电化学电池或电化学电池的组件:



[0029] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、 $PR^2$ 、 $CR^2_2$ 和 $SiR^2_2$ , n是1-6, 且各 $R^1$ 和 $R^2$ 可以相同或不同, 任选是连接的, 独立地选自氢, 氧, 硫, 卤素, 氮, 磷, 取代或未取代、支化或未支化的脂族, 取代或未取代的环状, 取代或未取代、支化或未支化的无环, 取代或未取代、支化或未支化的杂脂族, 取代或未取代、支化或未支化的酰基, 取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基。

[0030] 在涉及上文和此处所述的方法的某些实施方案中, 引入步骤包括将具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体添加到电解质中。在涉及上文和此处所述的方法的某些实施方案中, 引入步骤包括将涂层施加到电极表面的至少一部分上, 所述涂层包含具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体。

[0031] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述电化学电池包含第一活性电极物类的第一电极和含第二活性电极物类的第二电极, 其中第一和第二活性电极物类不同于所述添加剂和所述添加剂前体。

[0032] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和/或添加剂前体是聚阴离子和/或盐。

[0033] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂包含选自 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Ca^{+2}$ 、 $Mg^{+2}$ , 取代或未取代的铵、胍鎓和咪唑鎓的阳离子。

[0034] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和/或添加剂前体包含黄原酸酯基团(xanthate group)。

[0035] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 各 $R^1$ 是 $C_2H_5$ 和/或各 $R^2$ 是 $C_2H_5$ 。

[0036] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, Q是氧或硫。

[0037] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中,  $n=1$ 。

[0038] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和/或添加剂前体的至少一部分是固体形式。

[0039] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 将所述添加剂和/或添加剂前体的至少一部分溶解在电解质中。

[0040] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和/或添加剂前体至少部分可溶于电解质。

[0041] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 将所述添加剂和/或添加剂前体布置在第一电极和/或第二电极上和/或内。

[0042] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和/或添加剂前体存在于电解质中。

[0043] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和任何添加剂前体以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为大约0.5重量%至大约20重量%的总量存在于电解质中。

[0044] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 所述添加剂和任何添加剂前体以基于第一和第二电极各自的重量为大约0.5重量%至大约10重量%的总量存在于电解质中。

[0045] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中, 将所述添加

剂和/或添加剂前体布置在位于第一电极和第二电极之间的隔片上和/或内。

[0046] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中,所述添加剂和/或添加剂前体存在于位于第一电极和第二电极之间的储层中。

[0047] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中,所述电解质包含选自 $\text{LiNO}_3$ 、硝酸胍和硝酸吡啶的硝酸盐。

[0048] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中,所述电解质包含碳酸酯、六氟磷酸盐、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、磺酰亚胺、砒、环丁砒、碳酸的酯和/或含硝酸根的化合物(nitrate containing compound)中的一种或多种。

[0049] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中,第一活性电极物类包含锂和/或第二活性电极物类包含硫。

[0050] 在涉及上文和此处所述的电化学电池和/或方法的某些实施方案中,第二电极是插层电极。

[0051] 本发明的其它优点和新颖特征可在联系附图考虑时从本发明的各种非限制性实施方案的下列详述中看出。在本说明书和经此引用并入的文献包括冲突和/或不一致的公开内容的情况下,以本说明书为准。如果经此引用并入的两个或更多个文献包括互相冲突和/或不一致的公开内容,以有效日期较晚的文献为准。

[0052] 附图简述

[0053] 参照示意性而无意按比例绘制的附图举例描述本发明的非限制性实施方案。在附图中,各相同或接近相同的所示组件通常由单一数字表示。为清楚起见,并非在每个附图中都标出每个组件,在不必图解就能使本领域普通技术人员理解本发明的情况下,也没有显示本发明的各实施方案的每个组件。在附图中:

[0054] 图1A-1F是根据一些实施方案的包含添加剂和/或添加剂前体的制品的示意图;且

[0055] 图2-5显示根据一些实施方案的包含添加剂的电化学电池的循环行为的曲线图。

[0056] 详述

[0057] 总体上提供了涉及包括添加剂的电化学电池的制品和方法。在一些实施方案中,电化学电池可包括第一电极、第二电极、电解质和任选隔片。在一些实施方案中,第一电极、第二电极、电解质和/或任选隔片的至少一种可包括并入其中的添加剂和/或添加剂前体。例如,在一些情况下,电解质包括添加剂,如二硫化碳盐和/或可溶于电解质内并可在电化学电池的循环中形成添加剂的添加剂前体。

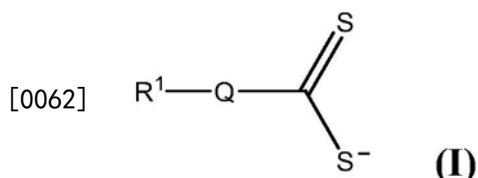
[0058] 有利地,包含本文所述一种或多种添加剂和/或添加剂前体的电化学电池可提供优于不包括这样的添加剂或添加剂前体的电化学电池的一个或多个优点,包括但不限于,提高循环寿命、提供改进的锂形态、提高锂的压实和/或降低在电化学电池的充电/放电过程中的锂消耗。

[0059] 所公开的添加剂和添加剂前体可并入各种电化学电池中。在一些情况下,电化学电池可以是锂基电化学电池,如锂-硫电化学电池、锂离子电化学电池、锂金属-锂离子电化学电池、嵌锂金属氧化物电化学电池、嵌锂金属磷酸盐电化学电池。

[0060] 添加剂和/或添加剂前体可以以如下文更详细描述的任何合适的形式包括在电化学电池中。在一些实施方案中,添加剂和/或添加剂前体在一些情况下可作为并入阴极、阳极和/或任选隔片内的固体(例如盐,作为粒子)或在特定实施方案中作为阴极、阳极和/或

任选隔片上的固体层加入。在一些这样的实施方案中,固体添加剂和/或添加剂前体可溶或部分可溶于电解质。在一些情况下,在电化学电池循环时,添加剂或添加剂前体可保留在最初包含(例如在制造电化学电池时)该添加剂或添加剂前体的组件中。在另一些情况下,至少一部分添加剂或添加剂前体可能从最初包含该添加剂或添加剂前体的组件中浸出并迁移到电解质中。在另一些实施方案中,添加剂或添加剂前体可以在制造电化学电池时包括在电解质中(例如以可溶或部分可溶形式)。此类配置的组合也是可能的。

[0061] 在一些实施方案中,添加剂包含式(I)中结构:



[0063] 其中Q选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>,且各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;卤(halide);氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;取代或未取代的芳基;和取代或未取代的杂芳基。

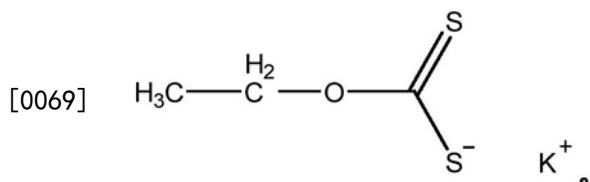
[0064] 在某些实施方案中,Q独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>,且各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;卤(halide);氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;取代或未取代的芳基;和取代或未取代的杂芳基。

[0065] 在某些实施方案中,Q独立地选自Se、O、S、NR<sup>2</sup>、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>。在一个特定实施方案中,Q是硫。在另一实施方案中,Q是NR<sup>2</sup>。在一些实施方案中,添加剂是包含式(I)中结构以使Q是氧的黄原酸盐。在某些实施方案中,添加剂是包含式(I)中结构以使Q是氮的二硫代氨基甲酸盐。

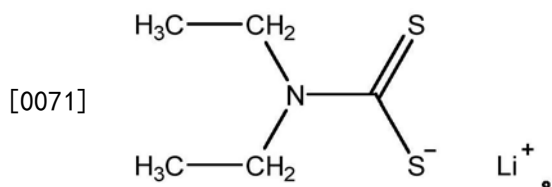
[0066] 在一个示例性实施方案中,添加剂包含式(I)中结构,其中Q是氧且R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。在另一示例性实施方案中,添加剂包含式(I)中结构,其中Q是硫且R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。在再一示例性实施方案中,添加剂包含式(I)中结构,其中Q是NR<sup>2</sup>,且R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自是C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

[0067] 在某些实施方案中,包含式(I)中结构的添加剂进一步包含阳离子。在某些实施方案中,阳离子选自Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Ca<sup>+2</sup>、Mg<sup>+2</sup>,取代或未取代的铵和有机阳离子,如胍鎓或咪唑鎓。在一些情况下,添加剂可以是聚阴离子。

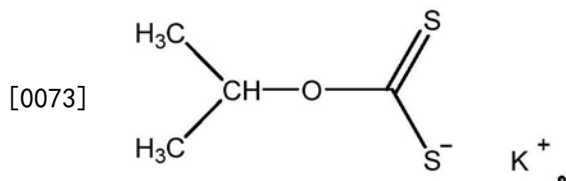
[0068] 在一个示例性实施方案中,添加剂是具有如下结构的乙基黄原酸钾:



[0070] 在另一示例性实施方案中,添加剂是具有如下结构的二乙基二硫代氨基甲酸锂:



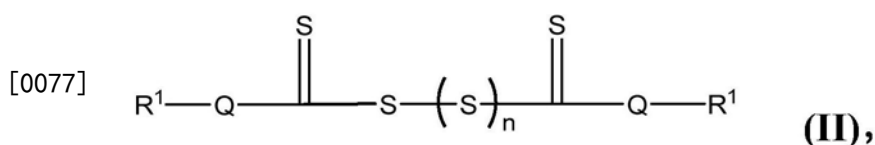
[0072] 在再一示例性实施方案中,添加剂是具有如下结构的异丙基黄原酸钾:



[0074] 基于本说明书的教导,本领域技术人员会理解,另外的结构和阳离子也是可以的。

[0075] 如本文所述,在一些实施方案中,添加剂衍生自添加剂前体。在某些实施方案中,电化学电池包含添加剂前体,例如添加剂前体在并入电化学电池后氧化成如本文所述的添加剂。例如,在一些实施方案中,添加剂可以在电化学电池的充电/放电过程中由添加剂前体形成。例如,在一些情况下,可以将添加剂前体添加到电化学电池中(例如在电解质中、作为第一或第二电极的一部分、作为电池中的层的一部分),其中至少一部分添加剂前体形成如本文所述的添加剂。

[0076] 在一些实施方案中,添加剂前体包含式(II)中结构:



[0078] 其中各Q独立地选自Se、O、S、PR<sup>2</sup>、NR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>,且各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢;氧;硫;卤素;卤(halide);氮;磷;取代或未取代、支化或未支化的脂族;取代或未取代的环状;取代或未取代、支化或未支化的无环;取代或未取代、支化或未支化的杂脂族;取代或未取代、支化或未支化的酰基;取代或未取代的芳基;和取代或未取代的杂芳基。在某些实施方案中,Q每次出现时独立地选自Se、O、S、NR<sup>2</sup>、PR<sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>和SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>。

[0079] 在一些情况下,各Q可以相同或不同和选自氧、硫和NR<sup>2</sup>。在一个特定实施方案中,各Q相同并且是硫。在另一实施方案中,各Q相同并且是NR<sup>2</sup>。在一些实施方案中,各Q相同并且是氧。

[0080] 在一个示例性实施方案中,添加剂前体包含式(II)中结构,其中各Q相同并且是氧且R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。在另一示例性实施方案中,添加剂前体包含式(II)中结构,其中各Q相同并且是硫且R<sup>1</sup>是C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。在再一示例性实施方案中,添加剂前体包含式(II)中结构,其中各Q相同并且是NR<sup>2</sup>,其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自是C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

[0081] 在一些实施方案中,n是1(因此该添加剂前体包含二硫桥)。在某些实施方案中,n是2-6(因此该添加剂前体包含多硫化物)。在一些情况下,n是1、2、3、4、5、6或其组合(例如1-3、2-4、3-5、4-6、1-4或1-6)。

[0082] 在某些实施方案中,添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类(例如在存在两个包括不同活性电极物类的电极的实施方案中)。例如,在一些实施方案中,将具有式(I)中结构的添加剂和/或具有式(II)中结构的添加剂前体添加到具有(例如包括

包含锂金属的第一活性电极物类的) 第一电极和 (例如包括包含硫的第二活性电极物类的) 第二电极的电化学电池中。在另一些实施方案中, 可以使用其它电活性物类, 这些物类不与添加剂和/或添加剂前体相同, 或不是它们的衍生物。下面更详细描述活性电极物类 (例如阳极活性电极物类、阴极活性电极物类)。下面也更详细描述添加剂和添加剂前体的添加。

[0083] 添加剂和添加剂前体可以任何合适的量存在于电化学电池中。添加剂和添加剂前体可以在一些情况下以基于电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量为小于或等于大约20重量%的量存在于电化学电池中。例如, 在一些实施方案中, 电化学电池中存在的添加剂和添加剂前体的总重量为电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量的小于或等于大约20重量%、小于或等于大约18重量%、小于或等于大约15重量%、小于或等于大约12重量%、小于或等于大约10重量%、小于或等于大约8重量%、小于或等于大约6重量%、小于或等于大约5重量%、小于或等于大约4重量%、小于或等于大约3重量%、小于或等于大约2重量%、或小于或等于大约1重量%。在某些实施方案中, 电化学电池中存在的添加剂和添加剂前体的总重量为电解质和添加剂和/或添加剂前体的总重量的大于大约0.5重量%、大于大约1重量%、大于大约2重量%、小于或等于大约3重量%、大于大约4重量%、大于大约6重量%、大于大约8重量%、大于大约10重量%或大于大约15重量%。上文提到的范围的组合也是可以的 (例如大约0.5重量%至大约20重量%、大约1重量%至大约8重量%、大约4重量%至大约10重量%、大约6重量%至大约15重量%、大约8重量%至大约20重量%)。其它范围也是可以的。在一些实施方案中, 在电化学电池初次使用之前或初次放电之前测量添加剂和添加剂前体的重量%。测定电解质内的添加剂和添加剂前体的重量百分比的方法是本领域内已知的并可包括, 在一些实施方案中, 在将添加剂和/或添加剂前体添加到电解质中之前称重添加剂和添加剂前体和电解质。在另一些实施方案中, 在电池的循环寿命过程中的时间点测量重量%。在一些这样的实施方案中, 可以停止电化学电池的循环并可以使用例如气相色谱法-质谱法测定电解质的重量%。也可以使用其它方法, 如NMR、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和元素分析。

[0084] 添加剂和添加剂前体的量可以对照第一或第二电极的一种或多种的重量测量。在一些实施方案中, 添加剂和添加剂前体可以基于第一和第二电极各自的重量为小于或等于大约10重量%的量存在于电化学电池中。例如, 在一些实施方案中, 电化学电池中存在的添加剂和添加剂前体的总重量为第一和第二电极各自的重量的小于或等于大约10重量%、小于或等于大约8重量%、小于或等于大约6重量%、小于或等于大约4重量%、小于或等于大约2重量%、或小于或等于大约1重量%。在某些实施方案中, 电化学电池中存在的添加剂和添加剂前体的总重量为第一和第二电极各自的重量的大于大约0.5重量%、大于大约1重量%、大于大约2重量%、大于大约4重量%、大于大约6重量%或大于大约8重量%。上文提到的范围的组合也是可以的 (例如大约0.5重量%至大约10重量%、大约1重量%至大约4重量%、大约2重量%至大约6重量%、大约4重量%至大约8重量%、大约6重量%至大约10重量%)。其它范围也是可以的。在一些实施方案中, 在电化学电池初次使用之前或初次放电之前测量添加剂和添加剂前体的重量%。测定电化学电池的层 (例如电极、隔片) 内的添加剂和添加剂前体的重量百分比的方法是本领域内已知的并可包括, 在一些实施方案中, 在将添加剂和/或添加剂前体添加到该层之前称重添加剂和添加剂前体和该层。在另一些实施方案中, 在电池的循环寿命过程中的任何时间点测量重量%。在一些这样的实施方案

中,可以停止电化学电池的循环并可以使用例如气相色谱法-质谱法测定电解质的重量%。也可以使用其它方法,如NMR、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和元素分析。

[0085] 尽管本文所述的许多实施方案涉及锂-硫和/或锂离子电化学电池,要理解的是,本文所述的添加剂和/或添加剂前体可用于任何合适的电化学电池,如类似的碱金属/硫电化学电池(包括碱金属阳极)。如上文所述和如本文中更详细描述,在一些实施方案中,添加剂和/或添加剂前体层作为与电极相邻的层并入电化学电池中。在一些情况下、可以通过提供电极、包含添加剂和/或添加剂前体的添加剂层和电解质层制造电化学电池。

[0086] 现在转向附图,图1A显示可并入电化学电池中的制品的一个实例。制品10包括包含电活性材料(例如锂金属)的电极20(例如阳极或阴极)和与该电极相邻的电解质40。电极可包括电活性材料(例如阳极活性电极材料、阴极活性电极材料)。电解质可充当离子的储存和传送介质。电解质可具有如本文中更详细描述的任何合适的配置,如液体电解质、固体电解质或凝胶聚合物电解质。在一些实施方案中,添加剂和/或添加剂前体可以至少部分可溶于电解质。

[0087] 在一些实施方案中,可以在电化学电池形成之前或过程中将(例如包含式(I)中结构的)添加剂和/或(例如包含式(II)中结构的)添加剂前体添加到电解质中以使至少一部分(或所有)添加剂和/或添加剂前体溶解在电解质内。在某些实施方案中,在电化学电池形成之后(例如在循环过程中)将添加剂和/或添加剂前体添加到电解质中。例如,添加剂和/或添加剂前体可能最初是电化学电池的不同组件的一部分(例如作为阳极、阴极和/或隔片的一部分),如在电化学电池形成时。在一些情况下,此时在电解质中可存在极低量或不存在添加剂和/或添加剂前体。在一定时间量之后和/或在电化学电池使用时(例如初次使用或初次放电、后续使用),所有或部分添加剂和/或添加剂前体可能迁移到电解质中。

[0088] 在某些实施方案中,至少一部分(或所有)添加剂和/或添加剂前体在电化学电池寿命中的至少一个时间点(例如在电化学电池的初次使用或初次放电之前)可以以固体形式(例如作为一个或多个粒子或作为一个或多个固体结构)位于电化学电池中。在一些这样的实施方案中,固体添加剂和/或添加剂前体可有利地充当添加剂的储备以使该添加剂和/或添加剂前体随时间经过溶解在电解质中(例如在电化学电池的充电/放电过程中)。例如,如图1B中图示,制品11包括含电活性材料的电极20、与电极20相邻的电解质40和含添加剂和/或添加剂前体的储层30。在一些情况下,固体添加剂和/或添加剂前体为固体粒子形式。例如,在一些实施方案中,电化学电池包含许多添加剂固体粒子和/或许多添加剂前体固体粒子(例如在电解质中、在电极中、在层中和/或在隔片中)。

[0089] 如果存在添加剂和/或添加剂前体的粒子,粒子可具有任何合适的尺寸。在一些实施方案中,许多添加剂和/或添加剂前体固体粒子的平均最大截面尺寸可以例如小于或等于100微米、小于或等于大约50微米、小于或等于大约25微米、小于或等于大约10微米、小于或等于大约5微米、小于或等于大约2微米、小于或等于大约1微米、小于或等于大约800纳米、小于或等于大约500纳米、或小于或等于大约200纳米。在一些实施方案中,所述许多粒子的平均最大截面尺寸可以大于或等于大约100纳米、大于或等于大约200纳米、大于或等于大约500纳米、大于或等于大约800纳米、大于或等于大约1微米、大于或等于大约2微米、大于或等于大约5微米、大于或等于大约10微米、大于或等于大约25微米、或大于或等于大约50微米。上文提到的范围的组合也是可以的(例如小于大约100微米和大于大约100纳米



的最大截面尺寸)。

[0090] 可以例如通过用扫描电子显微镜 (SEM) 将粒子成像而测定所述许多粒子的平均最大截面尺寸。可以根据所述许多粒子的总尺寸以大约10X至大约100,000X的放大率获取图像。本领域技术人员能够选择用于样品成像的适当放大率。可以通过获取图像中的各粒子的最长截面尺寸和将最长截面尺寸平均化 (例如将50个粒子的最长截面尺寸平均化) 而测定所述许多粒子的平均最大截面尺寸。

[0091] 在一些实施方案中,添加剂和/或添加剂前体为固体形式并作为层沉积在电化学电池中的一个或多个层上或与电化学电池中的一个或多个层相邻。参照图1C,在一些实施方案中,制品12包含电极20、与电极20相邻的电解质40和布置在电极活性表面20' 的至少一部分上或邻近的添加剂层32。如该图中图示,添加剂层可直接接触电解质,或可存在一个或多个中间层 (未显示)。在一些实施方案中,添加剂层可与阳极相邻。在一些实施方案中,添加剂层可与阴极相邻。添加剂层可包括例如添加剂和/或添加剂前体和任何合适的任选组分 (例如填料、聚合物、金属、陶瓷、多孔二氧化硅溶胶-凝胶)。在一些实施方案中,添加剂层中包括的组分包含聚合粘合剂。合适的聚合粘合剂的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚乙烯和聚偏二氟乙烯。在某些实施方案中,所述组分 (例如包含聚合粘合剂的组分) 可以是可用电解质溶解的和/或可基本溶解在电解质中。在一些情况下,所述任选组分可在电解质存在下溶胀。

[0092] 在某些实施方案中,电化学电池包含隔片且添加剂层可沉积在隔片表面的至少一部分上,或隔片内。例如,如图1D中图示,制品13包含电极20、与电极相邻的电解质40和与电解质相邻的隔片50。在一些实施方案中,该制品包含添加剂层32,其在隔片表面50' 布置在隔片50的至少一部分上。添加剂层可有利地充当储备以使添加剂和/或添加剂前体随时间溶解在电解质中 (例如在电化学电池的充电/放电过程中)。

[0093] 在一些情况下,电化学电池包含第一电极 (例如阳极)、第二电极 (例如阴极) 和布置在第一和第二电极之间的电解质。例如,如图1E中图示,制品14包含第一电极20、第二电极22和布置在第一和第二电极之间的电解质40。在一些实施方案中,添加剂和/或添加剂前体可以如本文所述作为固体添加剂层存在于第一电极和/或第二电极上。在一些实施方案中,添加剂和/或添加剂前体可并入电极和/或隔片中。例如,可以在形成电极之前将添加剂和/或添加剂前体添加 (例如以固体形式) 到包含电活性材料的浆料中。在一些这样的实施方案中,包含添加剂和/或添加剂前体的电极可充当储备以使添加剂和/或添加剂前体在与电极接触时和/或在电化学电池的使用中溶解在电解质中。

[0094] 被提到“布置……上”、“布置在……之间”、在另外的层“上”或与另外的层“相邻”的层是指其可以直接布置在所述层上、布置在所述层之间、在所述层上或与所述层相邻,或也可存在中间层。例如,与阳极或阴极相邻的本文所述的添加剂层可以直接与阳极或阴极相邻 (例如可直接物理接触),或可在阳极和添加剂层之间安置中间层 (例如另一保护层)。“直接与另一层相邻”、“直接在另一层上”或“与另一层接触”是指不存在中间层。还应该理解,当一层被提到“布置……上”、“布置在……之间”、在另外的层“上”或与另外的层“相邻”时,其可能被整个层或层的一部分覆盖、在整个层或层的一部分上或与整个层或层的一部分相邻。

[0095] 应该认识到,图1A-1F是示例性图示并且并非该图中显示的所有组件都需要存在,

或可能存在该图中未显示的附加组件。例如,添加剂层32可以直接布置在一个或多个电极上,或在一些实施方案中可以布置在与电极接触的保护层上。在一个示例性实施方案中,如图1F中所示,添加剂层32可以直接布置在与电极20直接接触的保护层60上。其它配置也是可以的。下面更详细描述保护层。

[0096] 在一些情况下,添加剂前体可以例如在电化学电池形成之前、在电化学电池初次使用或初次放电之前或在电化学电池使用过程中,以上述量添加(例如作为固体、作为薄膜、溶解在溶液中)到电解质、电极、隔片和/或电化学电池中的任何其它层中。在一些这样的实施方案中,(例如具有式(II)中结构的)添加剂前体可与电解质反应和/或溶解以使电化学电池中存在的至少一部分添加剂前体形成(例如具有式(I)中结构的)添加剂。在一些情况下,可以如本文所述向电化学电池或电化学电池的组件提供包含添加剂和添加剂前体的混合物。添加剂和添加剂前体的比率可以为例如至少大约1:1000、至少大约1:500、至少大约1:200、至少大约1:100、至少大约1:50、至少大约1:20、至少大约1:10、至少大约1:5、至少大约1:2、至少大约1:1、至少大约2:1、至少大约5:1、至少大约10:1、至少大约20:1、至少大约50:1、至少大约100:1、至少大约200:1或至少大约500:1。在某些实施方案中,添加剂和添加剂前体的比率可以小于或等于大约1000:1、小于或等于大约500:1、小于或等于大约200:1、小于或等于大约100:1、小于或等于大约50:1、小于或等于大约20:1、小于或等于大约10:1、小于或等于大约5:1、小于或等于大约2:1、小于或等于大约1:1、小于或等于大约1:2、小于或等于大约1:5、小于或等于大约1:10、小于或等于大约1:20、小于或等于大约1:50、小于或等于大约1:100、小于或等于大约1:200、或小于或等于大约1:500。上文提到的范围的组合也是可以的(例如至少大约1:1000和小于或等于大约1000:1)。其它范围也是可以的。在某些实施方案中,可以向电化学电池或电池的组件提供包含添加剂并且基本不含添加剂前体的混合物。在一些实施方案中,可以向电化学电池或电池的组件提供包含添加剂前体并且基本不含添加剂的混合物。测定添加剂和添加剂前体的比率的方法是本领域内已知的并可包括,在一些实施方案中,在混合添加剂和/或添加剂前体之前称重添加剂和添加剂前体。在另一些实施方案中,在电池的循环寿命过程中的时间点测量该比率。在一些这样的实施方案中,可以停止电化学电池的循环并通过使用气相色谱法-质谱法测量添加剂的重量%和添加剂前体的重量%而测定该比率。如本文所述的其它方法也是可以的。

[0097] 可以使用任何合适的方法在电化学电池的一个或多个层(例如阳极、阴极、隔片、保护层)上沉积添加剂和/或添加剂前体。用于在电化学电池的层上沉积添加剂和/或添加剂前体的合适的方法的非限制性实例包括真空溅射、热蒸发、溶液涂布、湿喷涂、干喷涂、气溶胶沉积、真空沉积、粒子静电沉积、溶剂蒸发等。在一个示例性实施方案中,可以将添加剂和/或添加剂前体与溶剂(和/或其它材料,如填料、聚合物、金属、陶瓷)混合并涂布在电化学电池的层(如电极)上。在一些这样的实施方案中可以将该涂层干燥,以使添加剂和/或添加剂前体为固体形式,由此形成添加剂层。

[0098] 如果存在添加剂层,其可具有任何合适的厚度。在一些实施方案中,本文所述的添加剂层(例如包含添加剂和/或添加剂前体)可具有至少大约10纳米、至少大约20纳米、至少大约50纳米、至少大约100纳米、至少大约200纳米、至少大约500纳米、至少大约1微米、至少大约5微米、至少大约10微米、至少大约15微米、至少大约20微米、至少大约25微米、至少大约30微米、至少大约40微米、至少大约50微米、至少大约70微米、至少大约100微米、至少大

约200微米、至少大约500微米或至少大约1毫米的厚度。在一些实施方案中,添加剂层的厚度小于或等于大约1毫米、小于或等于大约500微米、小于或等于大约200微米、小于或等于大约100微米、小于或等于大约70微米、小于或等于大约50微米、小于或等于大约40微米、小于或等于大约30微米、小于或等于大约20微米、小于或等于大约10微米、小于或等于大约5微米、小于或等于大约1微米、小于或等于大约500纳米、小于或等于大约200纳米、小于或等于大约100纳米、小于或等于大约50纳米、或小于或等于大约20纳米。其它值也是可以的。上述范围的组合也是可以的。

[0099] 可以通过例如使用drop gauge或扫描电子显微术 (SEM) 测定添加剂层的平均厚度。简言之,添加剂层可以在形成后沿截面成像(例如通过切开添加剂层)并可通过SEM获取图像。可以通过在沿截面的几个不同位置(例如至少5个位置)获取样品厚度的平均值测定平均厚度。本领域技术人员能够选择用于样品成像的适当放大率。

[0100] 如本文所述,电化学电池或用于电化学电池中的制品可包括含活性电极物类的电极。在一些实施方案中,本文所述的第一电极包含第一活性电极物类。在一些情况下,第一层可以是阳极(例如电化学电池的阳极)。在一些实施方案中,在阳极上沉积包含添加剂和/或添加剂前体的添加剂层。在某些实施方案中,将添加剂和/或添加剂前体并入电极中(例如通过在形成阳极之前与活性电极材料混合)。

[0101] 适合用作本文所述电化学电池中的阳极活性电极物类的活性电极材料包括,但不限于,锂金属,如锂箔和沉积到导电基底上的锂,和锂合金(例如锂-铝合金和锂-锡合金)。锂可作为一个膜或几个膜被包含,所述膜任选被保护性材料,如陶瓷材料或本文所述的离子导电材料隔开。合适的陶瓷材料包括二氧化硅、氧化铝或含锂的玻璃材料,如磷酸锂、铝酸锂、硅酸锂、锂磷氧氮化物、氧化锂钽、铝硫化锂、氧化锂钛、硅硫化锂、锆硫化锂、铝硫化锂、硼硫化锂和磷硫化锂,和上述两种或更多种的组合。用于本文所述的实施方案的合适的锂合金可包括锂和铝、镁、硅、铟和/或锡的合金。尽管这些材料在一些实施方案中可能是优选的,但也考虑其它电池化学。在一些实施方案中,阳极可包含一种或多种粘合剂材料(例如聚合物等)。

[0102] 在一些实施方案中,阳极的厚度可以在例如大约2至200微米范围内。例如,阳极可具有小于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微米的厚度。在某些实施方案中,阳极可具有大于或等于大约2微米、大于或等于大约5微米、大于或等于大约10微米、大于或等于大约25微米、大于或等于大约50微米、大于或等于大约100微米、或大于或等于大约150微米的厚度。上文提到的范围的组合也是可以的(例如大约2微米至大约200微米、大约2微米至大约100微米、大约5微米至大约50微米、大约5微米至大约25微米、大约10微米至大约25微米)。其它范围也是可以的。厚度的选择可取决于电池设计参数,如所需锂的过量、循环寿命和阴极的厚度。

[0103] 在一些实施方案中,本文所述的电极可以是阴极(例如电化学电池的阴极)。例如,在一些实施方案中,在阴极上沉积包含添加剂和/或添加剂前体的添加剂层。在某些实施方案中,将添加剂和/或添加剂前体并入阴极中(例如通过在形成阴极之前与阴极活性电极材料混合)。

[0104] 适合用作本文所述电化学电池的阴极中的阴极活性电极物类的活性电极材料可包括,但不限于,电活性过渡金属硫族化物、电活性导电聚合物、硫、碳和/或其组合。本文

所用的术语“硫族化物”属于含有一个或多个元素氧、硫和硒的化合物。合适的过渡金属硫族化物的实例包括,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,过渡金属硫族化物选自镍、锰、钴和钒的电活性氧化物和铁的电活性硫化物。在某些实施方案中,阴极可包括元素硫、硫化物和/或多硫化物作为电活性物类。在另一些实施方案中,可以使用插层电极(例如嵌锂阴极)。可嵌入电活性材料的离子(例如碱金属离子)的合适材料的非限制性实例包括氧化物、硫化钛和硫化铁。另外的实例包括 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{NiPO}_4$ ,其中( $0 < x \leq 1$ ),和 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,其中( $x+y+z=1$ )。

[0105] 在一个实施方案中,阴极包括下列材料中的一种或多种:二氧化锰、碘、铬酸银、氧化银和五氧化二钒、氧化铜、氧磷酸铜、硫化铅、硫化铜、硫化铁、铋酸铅、三氧化二铋、二氧化钴、氯化铜、二氧化锰和碳。在另一实施方案中,阴极活性层包含电活性导电聚合物。合适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(polyphenylenes)、聚噻吩和聚乙炔的电活性和电子导电聚合物。导电聚合物的实例包括聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

[0106] 在一些实施方案中,用作本文所述的电化学电池中的阴极活性材料的活性电极材料包括电活性含硫材料(例如锂-硫电化学电池)。本文所用的“电活性含硫材料”涉及包含任何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硫结构部分的氧化或还原。如本领域中已知的那样,可用于实施本发明的电活性含硫材料的性质可广泛变化。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和含硫聚合物的混合物。因此,合适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,其可以是或不是聚合的。合适的有机材料包括还包含杂原子的那些、导电聚合物链段、复合物和导电聚合物。

[0107] 在某些实施方案中,含硫材料(例如氧化形式)包含选自共价Sm结构部分、离子Sm结构部分和离子 $\text{Sm}_m^-$ 结构部分的多硫结构部分Sm,其中m是等于或大于3的整数。在一些实施方案中,含硫聚合物的多硫结构部分Sm的m是等于或大于6的整数或等于或大于8的整数。在一些情况下,含硫材料可以是含硫聚合物。在一些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物骨架链且多硫结构部分Sm作为侧基通过其一个或两个末端硫原子共价键合到聚合物骨架链上。在某些实施方案中,含硫聚合物具有聚合物骨架链且多硫结构部分Sm通过该多硫结构部分的末端硫原子的共价键合并入聚合物骨架链中。

[0108] 在一些实施方案中,电活性含硫材料包含多于50重量%的硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含多于75重量%的硫(例如多于90重量%的硫)。

[0109] 如本领域技术人员已知,本文所述的电活性含硫材料的性质可广泛变化。在一些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫。在某些实施方案中,电活性含硫材料包含元素硫和含硫聚合物的混合物。

[0110] 在某些实施方案中,如本文所述的电化学电池包含一个或多个含硫作为阴极活性电极物类的阴极。在一些这样的实施方案中,阴极包括元素硫作为阴极活性电极物类。在一些实施方案中,选择添加剂以使添加剂不同于阳极活性电极物类并且不同于阴极活性电极物类。在某些实施方案中,选择添加剂前体以使添加剂前体不同于阳极活性电极物类并且

不同于阴极活性电极物类。

[0111] 在一些实施方案中,阴极包含如本文中更详细描述硝酸盐或其它N—O化合物。

[0112] 再参照图1F,可以将添加剂层(例如添加剂层32)直接布置在与电极(电极20)直接接触的保护层(保护层60)上或经由中间层布置在保护层上。在一些实施方案中,保护层是离子导电层。

[0113] 在一些实施方案中,保护层或离子导电层是陶瓷层、玻璃层或玻璃-陶瓷层,例如可传导锂离子的离子导电陶瓷/玻璃。合适的玻璃和/或陶瓷包括但不限于如本领域中已知的以含有“改性剂”部分和“网络”部分为特征的那些。改性剂可包括在该玻璃或陶瓷中可传导的金属离子的金属氧化物。网络部分可包括金属硫族化物,例如金属氧化物或硫化物。对于含锂金属和其它锂的电极,离子导电层可被锂化或含锂以允许锂离子穿过其中。离子导电层可包括包含如氮化锂、硅酸锂、硼酸锂、铝酸锂、磷酸锂、锂磷氧氮化物、硅硫化锂、锗硫化锂、氧化锂(例如 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{LiO}_2$ 、 $\text{LiRO}_2$ ,其中R是稀土金属)、氧化锂镧、氧化锂钛、硼硫化锂、铝硫化锂和磷硫化锂及其组合之类的材料的层。离子导电材料的选择取决于许多因素,包括但不限于该电池中所用的电解质、添加剂(和/或添加剂前体)和阴极的性质。

[0114] 在一组实施方案中,离子导电层是非电活性金属层。非电活性金属层可包含金属合金层,例如尤其在使用锂阳极的情况下的锂化金属层。金属合金层的锂含量可以在大约0.5重量%至大约20重量%范围内,取决于例如金属的特定选择、所需锂离子电导率和该金属合金层的所需挠性。适用于该离子导电材料的金属包括但不限于Al、Zn、Mg、Ag、Pb、Cd、Bi、Ga、In、Ge、Sb、As和Sn。在离子导电材料中有时也可使用金属的组合,如上列金属的组合。

[0115] 离子导电材料层的厚度可以在大约1纳米至大约10微米的范围内变化。例如,离子导电材料层的厚度可以在1-10纳米厚之间、10-100纳米厚之间、100-1000纳米厚之间、1-5微米厚之间或5-10微米厚之间。在一些实施方案中,离子导电材料层的厚度可以例如小于或等于10微米、小于或等于5微米、小于或等于1000纳米、小于或等于500纳米、小于或等于250纳米、小于或等于100纳米、小于或等于50纳米、小于或等于25纳米、或小于或等于10纳米。在某些实施方案中,离子导电层可具有大于或等于10纳米、大于或等于25纳米、大于或等于50纳米、大于或等于100纳米、大于或等于250纳米、大于或等于500纳米、大于或等于1000纳米、或大于或等于1500纳米的厚度。上文提到的范围的组合也是可以的(例如大于或等于10纳米和小于或等于500纳米的厚度)。其它厚度也是可以的。在一些情况下,离子导电层具有与聚合物层相同的厚度。

[0116] 离子导电层可通过任何合适的方法沉积,如溅射、电子束蒸发、真空热蒸发、激光消融、化学气相沉积(CVD)、热蒸发、等离子体增强的化学真空沉积(PECVD)、激光增强的化学气相沉积和喷射气相沉积。所用技术可取决于沉积的材料类型、层厚度等。

[0117] 在一些实施方案中,离子导电材料是非聚合的。在某些实施方案中,离子导电材料部分或完全被定义为高度传导锂离子(或其它离子)并在最低限度上传导电子的层。换言之,离子导电材料可以是被选择为允许某些离子,如锂离子穿过该层但阻止电子穿过该层的材料。在一些实施方案中,离子导电材料形成只允许单一离子物类穿过该层的层(即该层可以是单离子导电层)。在另一些实施方案中,离子导电材料可以是基本传导电子的。

[0118] 在一些实施方案中,保护层是包含聚合材料的聚合物层。用于电化学电池的合适

的聚合物层可以例如高度传导锂并在最低限度上传导电子。这样的聚合物可包括例如离子导电聚合物、磺化聚合物和炔聚合物。聚合物的选择取决于许多因素,包括该电池中所用的电解质、添加剂和阴极的性质。合适的离子导电聚合物包括例如已知可用于锂电化学电池的固体聚合物电解质和凝胶聚合物电解质的离子导电聚合物,例如聚环氧乙烷。合适的磺化聚合物包括例如磺化硅氧烷聚合物、磺化聚苯乙烯-乙烯-丁烯聚合物,和磺化聚苯乙烯聚合物。合适的炔聚合物包括例如乙烯-丙烯聚合物、聚苯乙烯聚合物等。

[0119] 聚合物层还可包括由单体,如丙烯酸烷基酯、二醇丙烯酸酯、聚二醇丙烯酸酯、聚二醇乙烯基醚、聚二醇二乙烯基醚的聚合形成的交联聚合物材料和属于共同受让人的授予Ying等人的美国专利No. 6,183,901中描述的用于隔片层的保护性涂层的那些。例如,一种这样的交联聚合物材料是聚二乙烯基聚(乙二醇)。交联聚合物材料可进一步包含盐,例如锂盐以增强离子电导率。在一个实施方案中,聚合物层包含交联聚合物。

[0120] 适用于聚合物层中的其它种类的聚合物包括但不限于聚胺(例如聚(乙烯亚胺)和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如聚酰胺(Nylon)、聚( $\epsilon$ -己内酰胺)(Nylon 6)、聚(己二酰己二胺)(Nylon 66))、聚酰亚胺(例如聚酰亚胺、聚腈和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯醚)(Kapton));乙烯基聚合物(例如聚丙烯酰胺、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(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(2-乙烯基吡啶)、乙烯基聚合物、聚氯三氟乙烯和聚(氰基丙烯酸异己酯));聚缩醛;聚烯烃(例如聚(丁烯-1)、聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯);聚酯(例如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯);聚醚(聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)、聚(四氢呋喃)(PTMO));亚乙烯基聚合物(例如聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氯乙烯)和聚(偏二氟乙烯));聚芳酰胺(例如聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二甲酰)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰));聚杂芳族化合物(例如聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并双噁唑(PBO)和聚苯并双噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如聚吡咯);聚氨酯;酚类聚合物(例如酚-甲醛);聚炔(例如聚乙炔);聚二烯(例如1,2-聚丁二烯、顺式或反式-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如聚(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(例如聚磷腈、聚磷酸酯、聚硅烷、聚硅氮烷)。这些聚合物的机械和电子性质(例如电导率、电阻率)是已知的。因此,本领域普通技术人员可例如基于它们的机械和/或电子性质(例如离子和/或电子电导率)选择适用于锂电池的聚合物,和/或可基于与本文中的描述结合的本领域中的知识将此类聚合物改性成离子导电的(例如单离子传导的)和/或电子导电的。例如,上列聚合物材料可进一步包含盐,例如锂盐(例如LiSCN、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(Ph)<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)以增强离子电导率。

[0121] 可以通过例如调节聚合物共混物的组分的量、调节交联度(如果有交联的话)等选择或配制聚合材料以具有合适的物理/机械特性。

[0122] 如本文所述,在一些实施方案中,电化学电池包括隔片。隔片通常包含聚合材料(例如在暴露在电解质时溶胀或不溶胀的聚合材料)。在一些实施方案中,隔片位于电解质和电极(例如阳极、阴极)之间。

[0123] 在一些实施方案中,将包含添加剂和/或添加剂前体的添加剂层沉积在隔片上。在

某些实施方案中,将添加剂和/或添加剂前体并入隔片中。

[0124] 隔片可以配置为抑制(例如防止)第一电极与第二电极之间的物理接触,所述接触可能造成电化学电池的短路。隔片可以配置为基本非电子导电的,这可以抑制隔片造成电化学电池短路的程度。在某些实施方案中,所有或部分隔片可以由体积电子电阻率为至少大约 $10^4$ 、至少大约 $10^5$ 、至少大约 $10^{10}$ 、至少大约 $10^{15}$ 或至少大约 $10^{20}$ 欧姆-米的材料形成。体积电子电阻率可以在室温(例如 $25^{\circ}\text{C}$ )下测量。

[0125] 在一些实施方案中,隔片可以是离子导电的,而在另一些实施方案中,隔片是基本非离子导电的。在一些实施方案中,隔片的平均离子电导率为至少大约 $10^{-7}\text{S/cm}$ 、至少大约 $10^{-6}\text{S/cm}$ 、至少大约 $10^{-5}\text{S/cm}$ 、至少大约 $10^{-4}\text{S/cm}$ 、至少大约 $10^{-2}\text{S/cm}$ 、至少大约 $10^{-1}\text{S/cm}$ 。在某些实施方案中,隔片的平均离子电导率可以小于或等于大约 $1\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-1}\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-2}\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-3}\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-4}\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-5}\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-6}\text{S/cm}$ 、小于或等于大约 $10^{-7}\text{S/cm}$ 、或小于或等于大约 $10^{-8}\text{S/cm}$ 。上文提到的范围的组合也是可以的(例如至少大约 $10^{-8}\text{S/cm}$ 和小于或等于大约 $10^{-1}\text{S/cm}$ 的平均离子电导率)。其它离子电导率也是可以的。可以在室温(例如 $25^{\circ}\text{C}$ )下测量电导率。

[0126] 在一些实施方案中,可以通过在两个铜滚筒之间在最多3吨/平方厘米的压力下压制隔片来测定隔片的平均离子电导率。在某些实施方案中,可以使用在 $1\text{kHz}$ 下运行的电导桥(即阻抗测量电路)在 $500\text{kg/cm}^2$ 增量下测量平均离子电导率(即平均电阻率的倒数)。在一些这样的实施方案中,提高压力直至在样品中不再观察到平均离子电导率的变化。

[0127] 在一些实施方案中,隔片可以是固体。隔片可以是多孔的以允许电解质溶剂穿过其中。在一些情况下,隔片基本不包括溶剂(如在凝胶中),除可能穿过或留在隔片孔隙中的溶剂外。在另一些实施方案中,隔片可以为凝胶形式。

[0128] 隔片可以由各种材料制成。隔片在一些情况下可以是聚合物的,或在另一些情况下由无机材料(例如玻璃纤维滤纸)形成。合适的隔片材料的实例包括,但不限于,聚烯烃(例如聚乙烯、聚(丁烯-1)、聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯)、聚胺(例如聚(乙烯亚胺)和聚丙烯亚胺(PPI));聚酰胺(例如聚酰胺(Nylon)、聚( $\epsilon$ -己内酰胺)(Nylon 6)、聚(己二酰己二胺)(Nylon 66))、聚酰亚胺(例如聚酰亚胺、聚腈和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯醚)(Kapton®)(NOMEX®)(KEVLAR®));聚醚醚酮(PEEK);乙烯基聚合物(例如聚丙烯酰胺、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(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(2-乙烯基吡啶)、乙烯基聚合物、聚氯三氟乙烯和聚(氰基丙烯酸异己酯));聚缩醛;聚酯(例如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯);聚醚(聚(环氧乙烷)(PEO)、聚(环氧丙烷)(PPO)、聚(四氢呋喃)(PTMO));亚乙烯基聚合物(例如聚异丁烯、聚(甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚(偏二氯乙烯)和聚(偏二氟乙烯));聚芳酰胺(例如聚(亚氨基-1,3-亚苯基亚氨基间苯二甲酰)和聚(亚氨基-1,4-亚苯基亚氨基对苯二甲酰));聚杂芳族化合物(例如聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并双噁唑(PBO)和聚苯并双噻唑(PBT));聚杂环化合物(例如聚吡咯);聚氨酯;酚类聚合物(例如酚-甲醛);聚炔(例如聚乙炔);聚二烯(例如1,2-聚丁二烯、顺式或反式-1,4-聚丁二烯);聚硅氧烷(例如聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(二乙基硅氧烷)(PDPS)、聚二苯基硅氧烷(PDPS)和聚甲基苯

基硅氧烷(PMPS)) ; 和无机聚合物(例如聚磷腈、聚磷酸酯、聚硅烷、聚硅氮烷)。在一些实施方案中, 聚合物可选自聚(正戊烯-2)、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺(例如聚酰胺(Nylon)、聚(ε-己内酰胺)(Nylon 6)、聚(己二酰己二胺)(Nylon 66))、聚酰亚胺(例如聚腈和聚(均苯四甲酰亚胺-1,4-二苯醚)(**Kapton®**)(**NOMEX®**)(**KEVLAR®**))、聚醚醚酮(PEEK)及其组合。

[0129] 这些聚合物的机械和电子性质(例如电导率、电阻率)是已知的。因此, 本领域普通技术人员可基于它们的机械和/或电子性质(例如离子和/或电子电导率/电阻率)选择合适的材料, 和/或可基于与本文中的描述结合的本领域中的知识将此类聚合物改性成离子导电的(例如单离子传导的)。例如, 如果需要, 上文和此处所列的聚合物材料可进一步包含盐, 例如锂盐(例如LiSCN、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(Ph)<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)以增强离子电导率。

[0130] 隔片可以是多孔的。在一些实施方案中, 隔片孔径可以例如小于5微米。在某些实施方案中, 隔片孔径可以为50纳米至5微米、50纳米至500纳米、100纳米至300纳米、300纳米至1微米、500纳米至5微米。在一些实施方案中, 孔径可以小于或等于5微米、小于或等于1微米、小于或等于500纳米、小于或等于300纳米、小于或等于100纳米或小于或等于50纳米。在一些实施方案中, 孔径可以大于50纳米、大于100纳米、大于300纳米、大于500纳米或大于1微米。其它值也是可以的。上述范围的组合也是可以的(例如小于300纳米和大于100纳米的孔径)。在某些实施方案中, 隔片可以基本无孔。

[0131] 如本文所述, 在某些实施方案中, 电化学电池包含电解质。用于电化学电池或电池组电池的电解质可充当用于储存和传送离子的介质, 在固体电解质和凝胶电解质的具体情况下, 这些材料可另外充当阳极和阴极之间的隔片。可以使用能够储存和传送离子的任何合适的液体、固体或凝胶材料, 只要该材料促进离子(例如锂离子)在阳极和阴极之间的传送。电解质是非电子导电的以防止阳极和阴极之间的短路。在一些实施方案中, 电解质可包含非固体电解质。

[0132] 在一些实施方案中, 添加剂和/或添加剂前体至少部分可溶于电解质。在某些实施方案中, 添加剂和/或添加剂前体基本可溶于电解质。在一些实施方案中, 添加剂和/或添加剂前体具有至少大约1% (w/w)、至少大约2% (w/w)、至少大约5% (w/w)、至少大约10% (w/w) 或至少大约15% (w/w) 的在电解质中的溶解度。在某些实施方案中, 添加剂和/或添加剂前体具有小于或等于大约20% (w/w)、小于或等于大约15% (w/w)、小于或等于大约10% (w/w)、小于或等于大约5% (w/w)、或小于或等于大约2% (w/w) 的在电解质中的溶解度。上文提到的范围的组合也是可以的(例如至少大约1% (w/w) 和小于或等于大约20% (w/w))。其它范围也是可以的。本文所用的溶解度在25℃和1atm下测量。在一些实施方案中, 电解质为具有特定厚度的层形式。电解质层可具有例如至少1微米、至少5微米、至少10微米、至少15微米、至少20微米、至少25微米、至少30微米、至少40微米、至少50微米、至少70微米、至少100微米、至少200微米、至少500微米或至少1毫米的厚度。在一些实施方案中, 电解质层的厚度小于或等于1毫米、小于或等于500微米、小于或等于200微米、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40微米、小于或等于30微米、小于或等于20微米、小于或等于10微米、或小于或等于50微米。其它值也是可以的。上述范围的组合也是可以的。



[0133] 在一些实施方案中,电解质包括非水电解质。合适的非水电解质可包括有机电解质,如液体电解质、凝胶聚合物电解质和固体聚合物电解质。这些电解质可任选包括一种或多种如本文所述的离子电解质盐(例如以提供或增强离子电导性)。可用的非水液体电解质溶剂的实例包括,但不限于,非水有机溶剂,例如N-甲基乙酰胺、乙腈、缩醛、缩酮、酯(例如碳酸的酯)、碳酸酯(例如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯)、砜、亚硫酸盐、环丁砜、suflonimides(例如双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐)、脂族醚、无环醚、环醚、乙二醇二甲醚、聚醚、磷酸盐(例如六氟磷酸盐)、硅氧烷、二氧戊环、N-烷基吡咯烷酮、含硝酸根的化合物、上述物质的取代形式及其共混物。可用的无环醚的实例包括,但不限于,二乙醚、二丙醚、二丁醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷和1,3-二甲氧基丙烷。可用的环醚的实例包括,但不限于,四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二氧杂环己烷、1,3-二氧戊环和三氧杂环己烷。可用的聚醚的实例包括,但不限于,二乙二醇二甲醚(diglyme)、三乙二醇二甲醚(triglyme)、四乙二醇二甲醚(tetraglyme)、更高级的glymes、乙二醇二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、三乙二醇二乙基醚、二丙二醇二甲醚和丁二醇醚。可用的砜的实例包括,但不限于,环丁砜、3-甲基环丁砜和3-环丁烯砜。上述这些的氟化衍生物也可用作液体电解质溶剂。

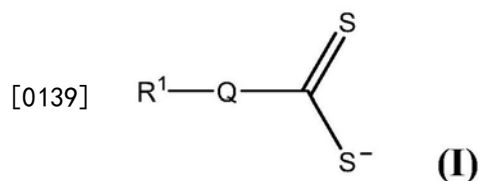
[0134] 在一些情况下,也可以使用本文所述的溶剂的混合物。例如,在一些实施方案中,溶剂混合物选自1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环和二乙二醇二甲醚、1,3-二氧戊环和三乙二醇二甲醚、和1,3-二氧戊环和环丁砜。混合物中这两种溶剂的重量比在一些情况下可以为大约5重量%:95重量%至95重量%:5重量%。

[0135] 合适的凝胶聚合物电解质的非限制性实例包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚、磺化聚酰亚胺、全氟化膜(NAFION树脂)、聚二乙基聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、上述的衍生物、上述的共聚物、上述的交联和网络结构和上述的共混物。

[0136] 合适的固体聚合物电解质的非限制性实例包括聚醚、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚酰亚胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚硅氧烷、上述的衍生物、上述的共聚物、上述的交联和网络结构和上述的共混物。

[0137] 在一些实施方案中,非水电解质包含至少一种锂盐。例如,在一些情况下,所述至少一种锂盐选自 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、二草酸硼酸锂、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ ,其中n是1至20的整数,和 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ ,其中n是1至20的整数,当X选自氧或硫时m是1,当X选自氮或磷时m是2,且当X选自碳或硅时m是3。

[0138] 在一些实施方案中,在电化学电池或电化学电池的组件中可存在添加剂和锂盐在电解质中的特定组合。例如,在一些实施方案中,电化学电池或电化学电池的组件可包含二草酸硼酸锂和含有式(I)中结构的添加剂二者:

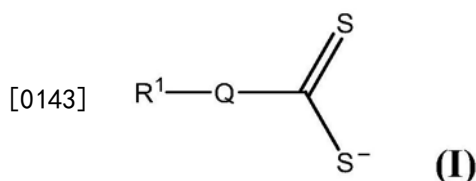


[0140] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、 $\text{PR}^2$ 、 $\text{NR}^2$ 、 $\text{CR}_2^2$ 和 $\text{SiR}_2^2$ ,各 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢,氧,硫,卤素,氮,磷,取代或未取代、支化或未支化的脂

族,取代或未取代的环状,取代或未取代、支化或未支化的无环,取代或未取代、支化或未支化的杂脂族,取代或未取代、支化或未支化的酰基,取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,且其中所述添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类。在一些实施方案中,包含式(I)中结构的添加剂和二草酸硼酸锂可存在于电解质中。

[0141] 在一些实施方案中,电化学电池可包含二草酸硼酸锂和下列一种或多种:如本文所述的乙基黄原酸盐、二硫代氨基甲酸盐和异丙基黄原酸盐。在一些实施方案中,这些组分可存在于电解质中。电化学电池还可包括如本文所述的第一和第二电极。

[0142] 在一些实施方案中,二草酸硼酸锂与包含式(I)中结构的添加剂的组合可存在于电化学电池中,其中该电化学电池包含如本文所述的第一电极(例如含锂电极)和第二电极。第二电极可以是插层电极(例如嵌锂电极),如 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnPO}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{NiPO}_4$ ,其中( $0 < x \leq 1$ ),和 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,其中( $x+y+z=1$ )。式(I)表示为:



[0144] 其中Q每次出现时独立地选自Se、O、S、 $\text{PR}^2$ 、 $\text{NR}^2$ 、 $\text{CR}_2^2$ 和 $\text{SiR}_2^2$ ,各 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可以相同或不同,任选是连接的,独立地选自氢,氧,硫,卤素,氮,磷,取代或未取代、支化或未支化的脂族,取代或未取代的环状,取代或未取代、支化或未支化的无环,取代或未取代、支化或未支化的杂脂族,取代或未取代、支化或未支化的酰基,取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂芳基,且其中所述添加剂和任何添加剂前体不同于第一和第二活性电极物类。在一些实施方案中,包含式(I)中结构的添加剂和二草酸硼酸锂可存在于电解质中。

[0145] 在一些实施方案中,电解质、阴极、添加剂和/或包括添加剂的组件(例如层)包含硝酸盐或其它N—O化合物。NO化合物的实例包括但不限于如无机硝酸盐、有机硝酸盐、无机亚硝酸盐、有机亚硝酸盐、有机硝基化合物、具有带负电荷、中性和带正电荷的 $\text{NO}_x$ 基团的化合物和其它有机N—O化合物之类的类别。可用的无机硝酸盐的实例包括但不限于硝酸锂、硝酸钾、硝酸铯、硝酸钡和硝酸铵。可用的有机硝酸盐的实例包括但不限于硝酸二烷基咪唑鎓、硝酸胍和硝酸吡啶。可用的无机亚硝酸盐的实例包括但不限于亚硝酸锂、亚硝酸钾、亚硝酸铯和亚硝酸铵。可用的有机亚硝酸盐的实例包括但不限于亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯和亚硝酸辛酯。可用的有机硝基化合物的实例包括但不限于硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯、硝基吡啶和二硝基吡啶。可用的其它有机N—O化合物的实例包括但不限于吡啶N-氧化物、烷基吡啶N-氧化物和四甲基哌啶N-氧(TEMPO)。这些和其它添加剂更详细描述在名称为“Electrolytes for lithium sulfur cells”的美国专利No.7,553,590中,其全文经此引用并入本文。包含本文所述的添加剂和/或添加剂前体和硝酸盐的电化学电池在一些情况下与不含添加剂或添加剂前体的电化学电池相比可提高电化学电池的寿命周期。

[0146] 在一些实施方案中,硝酸盐或其它N—O化合物以至少大约0.01重量%、至少大约0.05重量%、至少大约0.1重量%、至少大约0.5重量%、至少大约1重量%、至少大约2重量%、至少大约5重量%、至少大约10重量%或至少大约15重量%的量存在于电解质、阴极、

添加剂和/或包括添加剂的组件(例如层)中,分别基于总电解质重量、总阴极重量、总添加剂重量和/或包括添加剂的组件(例如层)的总重量。在某些实施方案中,硝酸盐或其它N—O化合物以小于或等于大约20重量%、小于或等于大约15重量%、小于或等于大约10重量%、小于或等于大约5重量%、小于或等于大约2重量%、小于或等于大约1重量%、小于或等于大约0.5重量%、小于或等于大约0.1重量%、或小于或等于大约0.05重量%的量存在于电解质中、阴极、添加剂和/或包括添加剂的组件(例如层)中,分别基于总电解质重量、总阴极重量、总添加剂重量和/或包括添加剂的组件(例如层)的总重量。上文提到的范围的组合也是可以的(例如至少大约0.01重量%和小于或等于大约20重量%)。其它范围也是可以的。

[0147] 在一些实施方案中,本文所述的电化学电池包含至少一个集流体。集流体的材料在一些情况下可选自金属(例如铜、镍、铝、钝化金属和其它适当的金属)、金属化聚合物、导电聚合物、包含分散在其中的导电粒子的聚合物和其它适当的材料。在某些实施方案中,使用物理气相沉积、化学气相沉积、电化学沉积、溅射、刮刀涂布、闪蒸或任何其它适用于所选材料的沉积技术将集流体沉积到电极层上。在一些情况下,可以单独形成集流体并粘合到电极结构上。但是,应该认识到,在一些实施方案中可不需要与电活性层分开的集流体。

[0148] 为方便起见,在此列出说明书、实施例和所附权利要求书中使用的某些术语。下面更详细描述具体官能团和化学术语的定义。对本发明而言,根据元素周期表,CAS版本,Handbook of Chemistry and Physics,75th ed.,封面内页确定化学元素,并如其中所述一般性定义具体官能团。另外,有机化学的一般原理以及具体的官能结构部分和反应性描述在Organic Chemistry,Thomas Sorrell,University Science Books,Sausalito:1999中。

[0149] 本文所用的术语“脂族”包括饱和和不饱和、非芳族、直链(即未支化)、支化、无环和环状(即碳环)烃,其任选被一个或多个官能团取代。本领域普通技术人员会认识到,“脂族”在本文中意在包括但不限于烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基和环炔基部分。因此,本文所用的术语“烷基”包括直链、支化和环状烷基。类似惯例适用于其它通用术语,如“烯基”、“炔基”等。此外,本文所用的术语“烷基”、“烯基”、“炔基”等包括取代和未取代基团。在某些实施方案中,如本文所用,“脂族”用于指示具有1-20个碳原子的那些脂族基团(环状、无环、取代、未取代、支化或未支化)。脂族基团取代基包括但不限于本文所述的任何取代基,其导致形成稳定结构部分(例如脂族、烷基、烯基、炔基、杂脂族、杂环、芳基、杂芳基、酰基、氧代、亚氨基、硫氧基(thiooxo)、氰基、异氰基、氨基、叠氮基、硝基、羟基、硫醇、卤基、脂族氨基、杂脂族氨基、烷基氨基、杂烷基氨基、芳基氨基、杂芳基氨基、烷基芳基、芳基烷基、脂族氧基、杂脂族氧基、烷氧基、杂烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、脂族硫氧基、杂脂族硫氧基、烷基硫氧基、杂烷基硫氧基、芳基硫氧基、杂芳基硫氧基、酰氧基等,它们各自可被进一步取代或不被进一步取代)。

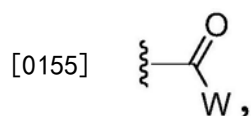
[0150] 术语“烷基”是指饱和脂族基团的残基,包括直链烷基、支化链烷基、环烷基(脂环族)基团、烷基取代的环烷基和环烷基取代的烷基。烷基可任选如下文更充分描述被取代。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。“杂烷基”是其中至少一个原子是杂原子(例如氧、硫、氮、磷等)且剩余原子是碳原子的烷基。杂烷基的实例包括但不限于烷氧基、聚(乙二醇)-、烷基取代的氨基、四氢呋喃基、哌啶基、吗啉基等。

[0151] 术语“烯基”和“炔基”是指类似于上述烷基但分别含有至少一个双键或三键的不饱和脂族基团。“杂烯基”和“杂炔基”是指其中一个或多个原子是杂原子(例如氧、氮、硫等)的如本文所述的烯基和炔基。

[0152] 术语“芳基”是指具有单个环(例如苯基)、多个环(例如联苯基)或多个稠环(其中至少一个是芳族的)(例如1,2,3,4-四氢萘基、萘基、蒽基或菲基)的芳族碳环基团,都任选被取代。“杂芳基”是其中芳环中的至少一个环原子是杂原子且剩余环原子是碳原子的芳基。杂芳基的实例包括呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、N-低碳烷基吡咯基、吡啶基N氧化物、嘧啶基、吡嗪基、咪唑基、吡唑基等,都任选被取代。

[0153] 术语“胺”和“氨基”是指未取代和取代的胺,例如可由通式: $N(R')(R'')(R''')$ 表示的部分,其中 $R'$ 、 $R''$ 和 $R'''$ 各自独立地代表价态规则允许的基团。

[0154] 术语“酰基”、“羧基”或“羰基”是本领域中公认的并可包括如可由下列通式表示的结构部分:



[0156] 其中W是H、OH、O-烷基、O-烯基或其盐。如果W是O-烷基,该式代表“酯”。如果W是OH,该式代表“羧酸”。一般而言,如果上式的氧原子被硫替代,该式代表“硫羰基”。如果W是S-烷基,该式代表“硫醇酯”。如果W是SH,该式代表“硫羧酸”。另一方面,如果W是烷基,上式代表“酮”基团。如果W是氢,上式代表“醛”基团。

[0157] 本文所用的术语“杂芳族”或“杂芳基”是指包含碳原子环成员和一个或多个杂原子环成员(例如氧、硫或氮)的单环或多环杂芳族环(或其基团)。通常,杂芳族环具有5至大约14个环成员,其中至少1个环成员是选自氧、硫和氮的杂原子。在另一实施方案中,杂芳族环是5或6元环并可含有1至大约4个杂原子。在另一实施方案中,杂芳族环系具有7至14个环成员并可含有1至大约7个杂原子。代表性的杂芳基包括吡啶基、呋喃基、噻吩基、吡咯基、噁唑基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、噻唑基、异噻唑基、吡唑基、异噻唑基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、三唑基、吡啶基、噻二唑基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、吡唑基、苯并噁唑基、苯并呋喃基、苯并噻唑基、吡啶基、咪唑并吡啶基、异噻唑基、四唑基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、苯并噁二唑基、咪唑基、吡唑基、四氢吡唑基、氮杂吡唑基、咪唑并吡啶基、quinazolinyl、嘌呤基、吡咯并[2,3]嘧啶基、吡唑并[3,4]嘧啶基、苯并(b)噻吩基等。这些杂芳基可任选被一个或多个取代基取代。

[0158] 术语“取代”被认为包括所有允许的有机化合物取代基,“允许”在本领域普通技术人员已知的价态化学规则的背景下。在一些情况下,“取代”通常是指氢被如本文所述取代基替代。但是,如本文所用的“取代”不包括替代和/或更换用于识别分子的关键官能团,例如以致“取代的”官能团通过取代变成不同的官能团。例如,在这一定义中,“取代的苯基”必须仍包含苯基部分并且不能通过取代改性以致变成例如杂芳基,如吡啶。在宽范围内,允许的取代基包括有机化合物的无环和环状、支化和未支化、碳环和杂环、芳族和非芳族取代基。示例性取代基包括例如本文描述的那些。允许的取代基可以是一个或多个并且可以对适当的有机化合物而言相同或不同。对本发明而言,杂原子,如氮可具有氢取代基和/或满足杂原子的价态的任何允许的本文所述的有机化合物的取代基。本发明无意以任何方式受

有机化合物的允许的取代基限制。

[0159] 取代基的实例包括但不限于烷基、芳基、芳烷基、环烷基、杂环烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、全卤烷氧基、芳烷氧基、杂芳基、杂芳氧基、杂芳基烷基、杂芳烷氧基、叠氮基、氨基、卤素、烷硫基、氧代、酰基、酰基烷基、羧基酯、羧基、羧酰氨基、硝基、酰氧基、氨基烷基、烷基氨基芳基、烷基芳基、烷基氨基烷基、烷氧基芳基、芳基氨基、芳烷基氨基、烷基磺酰基、羧酰氨基烷基芳基、羧酰氨基芳基、羟基烷基、卤烷基、烷基氨基烷基羧基、氨基羧酰氨基烷基、烷氧基烷基、全卤烷基、芳基烷氧基烷基等。

[0160] 下列实施例意在例示本发明的某些实施方案，但没有例示本发明的完整范围。

## 实施例

[0161] 在下列实施例中，将添加剂引入电解质中并导致具有锂金属阳极/磷酸铁锂阴极的电化学电池(实施例1-2)和在Beta-2设计中的Li-S电池(实施例3)和具有锂金属阳极/镍钴锰阴极的电化学电池(实施例4)的循环寿命提高。添加剂的重量百分比基于电解质的重量计并列在下文中。将添加剂引入两种类型的电解质中：

[0162] 1. EC/DMC LiPF<sub>6</sub> (实施例1-2)

[0163] 2. DME/DOL+LiTFSI+LiNO<sub>3</sub> (实施例3)

[0164] 电池在正常倍率(C/5放电和C/8充电)下和在加速试验条件:1C倍率放电和C/3倍率充电下循环。

[0165] 实施例1

[0166] 用获自Enertech (Korea)的磷酸铁锂阴极组装电化学电池。使用具有8.8um厚度的真空沉积Li阳极和Celgard 2325隔片。阴极总活性面积为99.441cm<sup>2</sup>。在电池中装入0.5毫升的三种电解质：

[0167] 电解质1-1:碳酸亚乙酯44.1重量%；碳酸二甲酯44.1重量%；LiPF<sub>6</sub>11.8重量%。(对比电解质)

[0168] 电解质1-2:98.5重量%的电解质1-1和1.5重量%的乙基黄原酸钾(添加剂)

[0169] 电解质1-3:98重量%的电解质1-1和2重量%的二乙基二硫代氨基甲酸锂(添加剂)

[0170] 添加剂的重量百分比基于电解质和添加剂的总重量计。

[0171] 将各电池密封在由Showa Denko包装材料制成的袋中。在垂直于电极表面施加10kg/cm<sup>2</sup>的各向异性压力的同时进行电池电测试。电池在第一个循环中在17mA的电流下充电至4.2V的电压并在27mA的电流下放电至2.5V的电压。所有电池提供135-137mAh的第一循环放电容量。在后续循环下，将充电电流提高到45mA并将放电电流提高到137mA。将电池循环寿命评估为放电容量降至低于100mAh的时间点并显示在图2中。具体而言，下面列出三种电解质提供的循环寿命：

[0172] 电解质1-1:46个循环(对比电解质)

[0173] 电解质1-2:323个循环

[0174] 电解质1-3:272个循环

[0175] 这一实施例表明将包含黄原酸盐或二硫代氨基甲酸盐的添加剂添加到电化学电池的电解质中可以显著提高电化学电池的循环寿命。

### [0176] 实施例2

[0177] 用获自Enertech (Korea) 的镍钴锰 (NCM) 阴极组装电池。使用具有11 $\mu\text{m}$ 厚度的真空沉积Li阳极和Celgard 2325隔片。阴极总活性面积为99.441 $\text{cm}^2$ 。在电池中装入0.55毫升的四种电解质：

[0178] 电解质2-1:碳酸亚乙酯44.1重量%、碳酸二甲酯44.1重量%、LiPF<sub>6</sub>11.8w%。(对比电解质)

[0179] 电解质2-2:98重量%的电解质2-1和2重量%的乙基黄原酸钾(添加剂)

[0180] 电解质2-3:98重量%的电解质2-1和2重量%的异丙基黄原酸钾(添加剂)

[0181] 电解质2-4:98重量%的电解质2-1和2重量%的二乙基二硫代氨基甲酸锂(添加剂)

[0182] 添加剂的重量百分比基于电解质和添加剂的总重量计。

[0183] 将各电池密封在由Showa Denko包装材料制成的袋中。在垂直于电极表面施加10 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 的各向异性压力的同时进行电池电测试。电池在第一个循环中在20mA的电流下充电至4.35V的电压并在34mA的电流下放电至3.2V的电压。所有电池提供187-190mAh的第一循环放电容量。在后续循环下,将充电电流提高到57mA并将放电电流提高到170mA。将电池循环寿命评估为放电容量降至低于150mAh的时间点。

[0184] 下面列出四种电解质提供的循环寿命并显示在图3中:

[0185] 电解质2-1:33个循环(对比电解质)

[0186] 电解质2-2:41个循环

[0187] 电解质2-3:104个循环

[0188] 电解质2-4:110个循环

[0189] 这一实施例表明将包含黄原酸盐或二硫代氨基甲酸盐的添加剂添加到电化学电池的电解质中可以显著提高电化学电池的循环寿命。

### [0190] 实施例3

[0191] 用在Sion Power涂布的硫阴极组装如本文所述的Beta-2电池。阴极制剂包括S-75重量%、炭黑-24重量%、PV0H粘合剂1重量%。硫涂布载量为1.87 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。电池包括具有50 $\mu\text{m}$ 厚度的Li箔阳极和具有9 $\mu\text{m}$ 厚度的Tonen隔片。阴极总活性面积为1289 $\text{cm}^2$ 。在不同电池中装入7克三种电解质之一:

[0192] 电解质3-1:1,3-二氧戊环43.3重量%、1,2-二甲氧基乙烷43.3重量%、LiTFSI 8w%、LiNO<sub>3</sub> 4重量%、硝酸胍1重量%、硝酸吡啶0.4重量%。(对比电解质)

[0193] 电解质3-2:98重量%的电解质3-1和2重量%的乙基黄原酸钾。

[0194] 电解质3-3:98重量%的电解质3-1和2重量%的异丙基黄原酸钾。

[0195] 将各电池密封在由Showa Denko包装材料制成的袋中。电池在0.5A的电流下放电至1.7V的电压并在0.315A的电流下充电至2.5V的电压。所有电池提供2.85-2.87Ah的第五循环放电容量。将电池循环寿命评估为放电容量降至低于1.75Ah的时间点。

[0196] 下面列出三种电解质提供的循环寿命并显示在图4中:

[0197] 电解质3-1:33个循环(对比电解质)

[0198] 电解质3-2:40个循环

[0199] 电解质3-3:46个循环

[0200] 这一实施例显示对于具有硫阴极的锂电池,包括本文所述的添加剂的电化学电池的寿命周期改进。

[0201] 实施例4

[0202] 这一实施例例示与 $\text{LiNO}_3$ 结合的添加剂的寿命周期改进。

[0203] 用获自Enertech (Korea) 的镍钴锰 (NCM) 阴极组装电池。使用具有8 $\mu\text{m}$ 厚度的真空沉积Li阳极和Celgard 2325隔片。阴极总活性面积为99.441 $\text{cm}^2$ 。组装四种电池:

[0204] 电池1: NCM阴极、8 $\mu\text{m}$  Li阳极和0.55毫升电解质4-1 (碳酸亚乙酯44.1重量%、碳酸二甲酯44.1重量%、 $\text{LiPF}_6$  11.8重量%)。

[0205] 电池2: NCM阴极、8 $\mu\text{m}$  Li阳极和0.55毫升电解质4-2 (98重量%的电解质4-1和2重量%的乙基黄原酸钾)。

[0206] 电池3: 用 $\text{LiNO}_3$ 在甲醇中的溶液处理然后在130 $^\circ\text{C}$ 下干燥的NCM阴极。干阴极中的 $\text{LiNO}_3$ 量为0.1 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将阴极与8微米厚的Li阳极和0.55毫升电解质4-1组合。

[0207] 电池4: 将来自3的含 $\text{LiNO}_3$ 的阴极与8 $\mu\text{m}$  Li阳极和0.55毫升电解质4-2 (98重量%电解质4-1和2重量%乙基黄原酸钾) 组合。

[0208] 将各电池密封在由Showa Denko包装材料制成的袋中。在垂直于电极表面施加10 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 的各向异性压力的同时进行电池电测试。电池在前25个循环中在20mA的电流下充电至4.20V的电压并在34mA的电流下放电至3.2V的电压。在25个循环后,将充电电压提高到4.35V。所有电池提供183-188mAh的放电容量。将电池循环寿命评估为放电容量降至低于140mAh的时间点。下面列出各电池的循环寿命并显示在图5中:

[0209] 电池1: 52个循环

[0210] 电池2: 77个循环

[0211] 电池3: 91个循环

[0212] 电池4: 250个循环

[0213] 这一实施例显示对于具有镍钴锰阴极的锂电池,包括本文所述的添加剂的电化学电池的寿命周期改进。

[0214] 尽管在本文中已经描述和例示了本发明的若干实施方案,但本领域普通技术人员容易想出用于实施本文所述的功能和/或获得本文所述的结果和/或一个或多个优点的各种其它方式和/或结构,此类变动和/或修改各自被认为在本发明的范围内。更通常,本领域技术人员容易认识到,本文所述的所有参数、尺寸、材料和配置意为示例性的,并且实际参数、尺寸、材料和/或配置取决于采用本发明的教导的具体用途。本领域技术人员会认识到或能够仅使用常规实验法确定本文所述的本发明的具体实施方案的许多等同物。因此,要理解的是,前述实施方案仅作为实例给出,并在所附权利要求及其等同物的范围内,可以不像具体描述和要求保护的那样实施本发明。本发明涉及本文所述的各个特征、系统、制品、材料、套装和/或方法。此外,如果这些特征、系统、制品、材料、套装和/或方法互相不冲突,则两个或更多个这样的特征、系统、制品、材料、套装和/或方法的任何组合也包括在本发明的范围内。

[0215] 如本文定义和使用的定义应被理解为优于字典定义、经此引用并入的文献中的定义和/或定义术语的普通含义。

[0216] 除非明确作出相反的指示,本说明书和权利要求书中所用的不定冠词“一”应被理

解为是指“至少一个”。

[0217] 本说明书和权利要求书中所用的术语“和/或”应被理解是指如此连接的要素的“任一或两者”，即在一些情况下联合存在并在另一些情况下析取存在的要素。用“和/或”列举的多个要素应以相同方式解释，即由此连接“一个或多个”要素。除通过“和/或”项具体指明的要素外可任选存在其它要素，无论与具体指明的那些要素相关还是不相关。因此，作为非限制性实例，当与开放性词语，如“包含”联用时，提到“A和/或B”可以在一个实施方案中是指仅A（任选包括B以外的要素）；在另一实施方案中是指仅B（任选包括A以外的要素）；在再一实施方案中是指A和B（任选包括其它要素），等等。

[0218] 本说明书和权利要求书中所用的“或”应被理解为具有与如上定义的“和/或”相同的含义。例如，当分隔名单中的项时，“或”或“和/或”应被解释为包括性的，即包括许多或一连串要素中的至少一个以及包括多于一个，并任选包括其它未列举的项。只有明确作出相反指示的术语，如“仅一个”或“恰好一个”或在权利要求书中使用时，“由……组成”是指包括许多或一连串要素中的恰好一个要素。通常，当前面带有排他性术语，如“任一”、“之一”、“仅一个”或“恰好一个”时，本文所用的术语“或”只应被解释为表示排他性的备选项（即“这个或那个但非两者”）。权利要求书中所用的“基本由……组成”应具有如专利法领域中所用的其普通含义。

[0219] 关于一个或多个要素的名单，本说明书和权利要求书中所用的术语“至少一个”应被理解是指选自该要素名单中的任何一个或多个要素的至少一个要素，但不一定包括该要素名单内具体列举的各个和每个要素的至少一个，且不排除该要素名单中的要素的任何组合。这一定义也允许任选存在除该术语“至少一个”指向的要素名单内具体指明的要素以外的要素，无论与具体指明的那些要素相关还是不相关。因此，作为非限制性实例，“A和B的至少一个”（或同等地，“A或B的至少一个”，或同等地，“A和/或B的至少一个”）可以在一个实施方案中是指至少一个，任选包括多于一个A且不存在B（任选包括B以外的要素）；在另一实施方案中是指至少一个，任选包括多于一个B且不存在A（任选包括A以外的要素）；在再一实施方案中是指至少一个，任选包括多于一个A和至少一个，任选包括多于一个B（任选包括其它要素）；等等。

[0220] 还应该理解，除非明确作出相反的指示，在包括多于一个步骤或操作的本文中要求保护的任何方法中，该方法的步骤或操作的顺序不一定限于列举该方法的步骤或操作的顺序。

[0221] 在权利要求书以及在上述说明书中，所有连接词，如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“拥有”、“composed of”等被理解为是开放性的，即是指包括但不限于。如United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section 2111.03中所述，只有连接词“由……组成”和“基本由……组成”应该分别是封闭或半封闭的连接词。



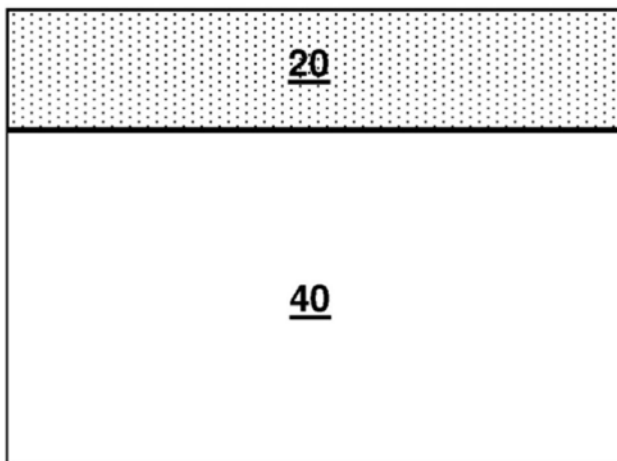
10 

图1A

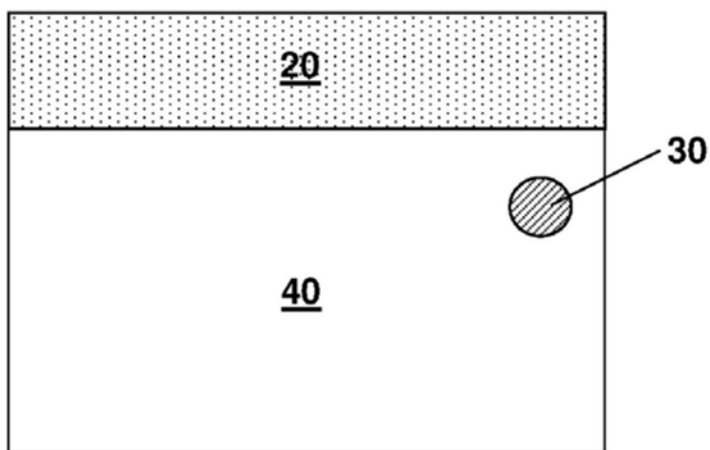
11 

图1B

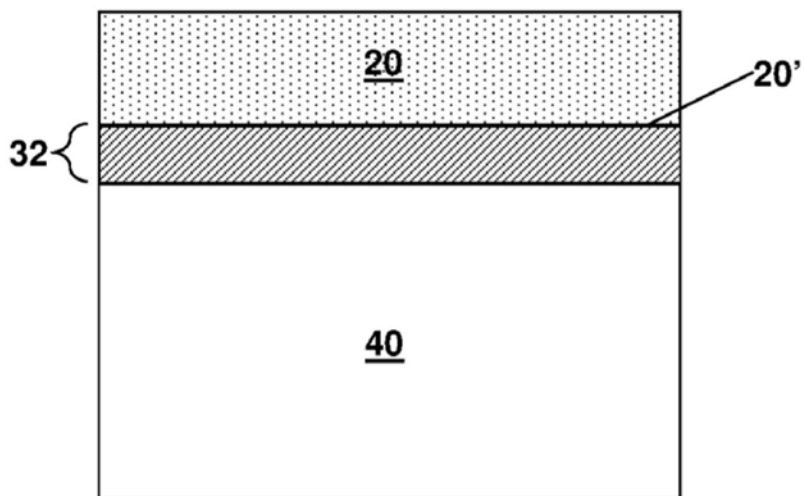
12 

图1C

13 →

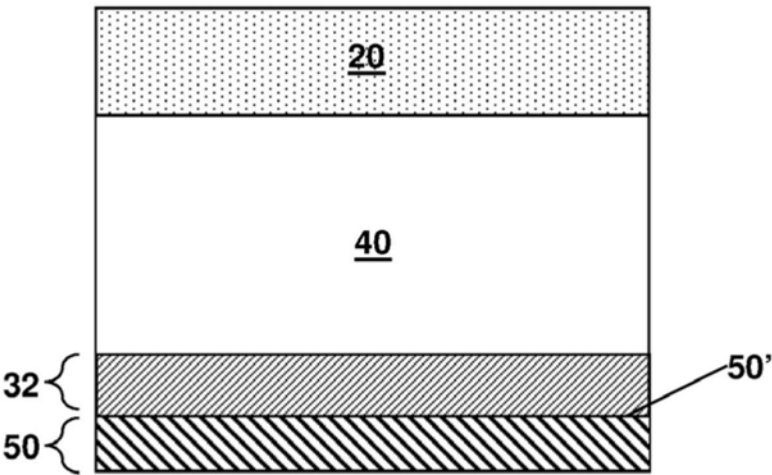


图1D

14 →

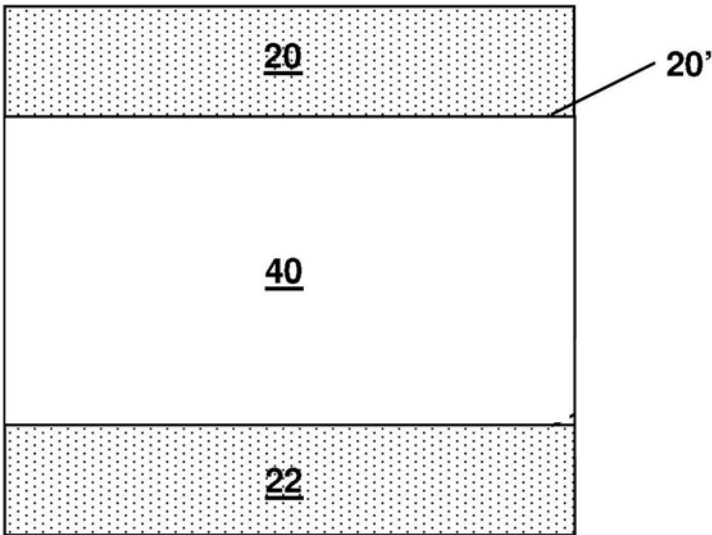


图1E

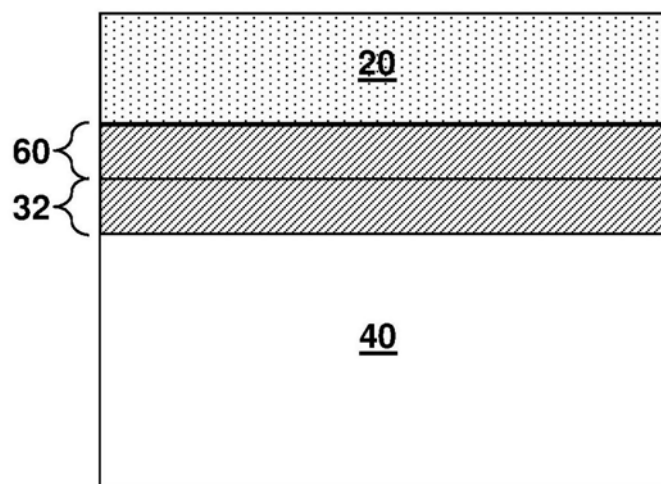


图1F

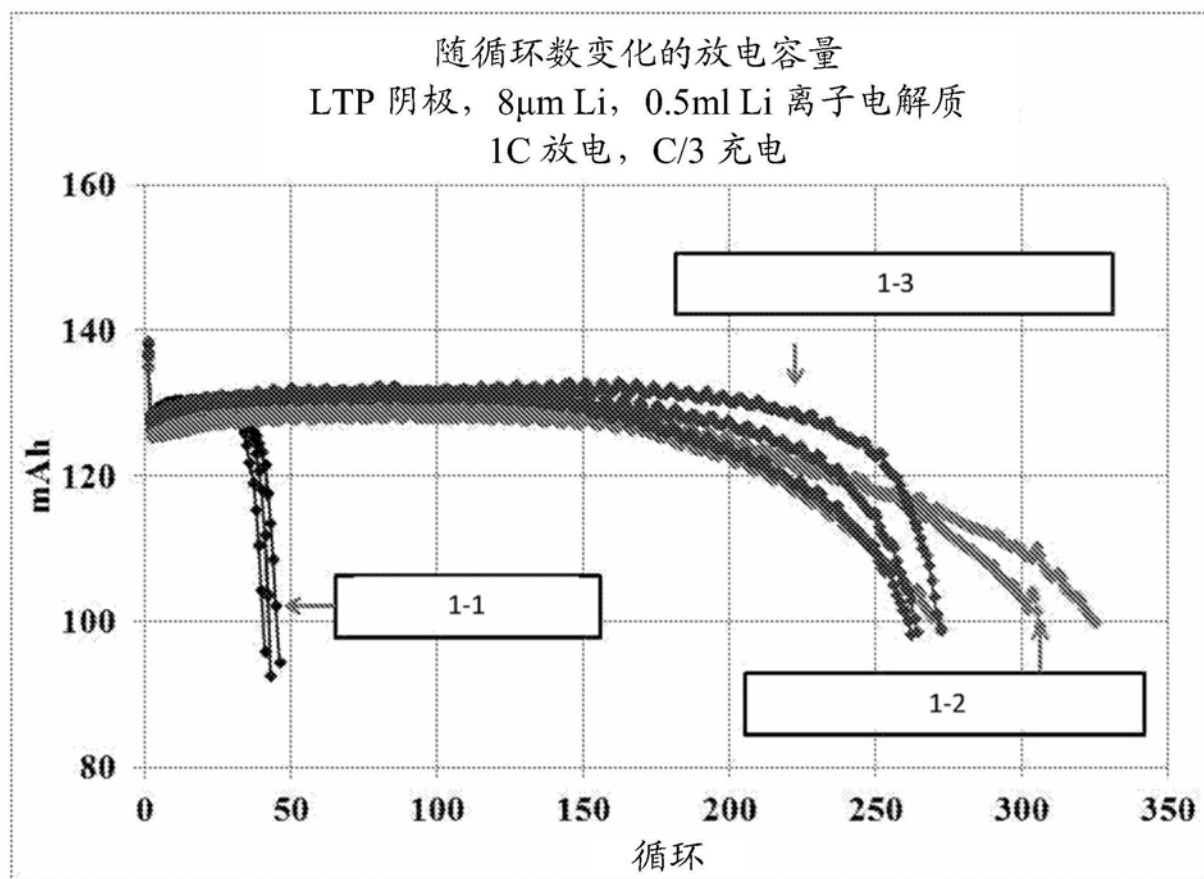


图2

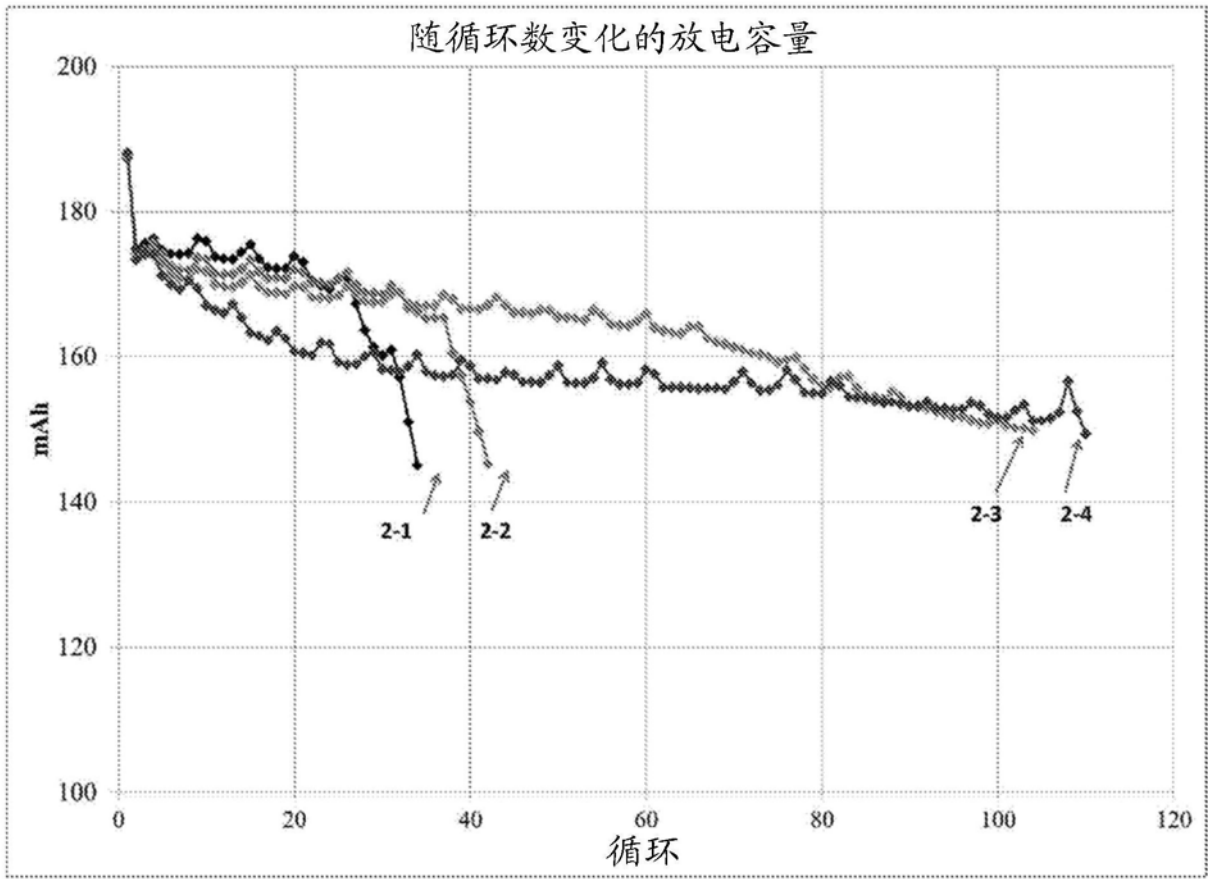


图3

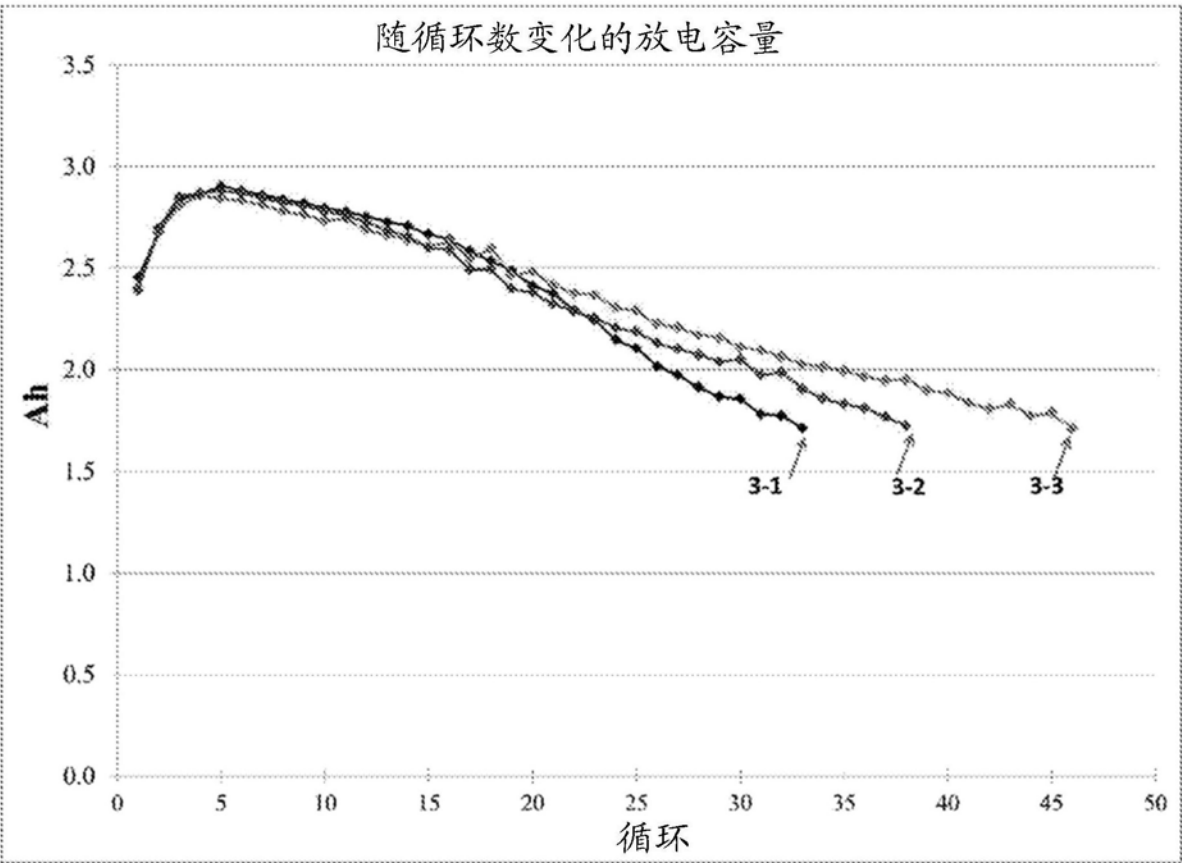


图4

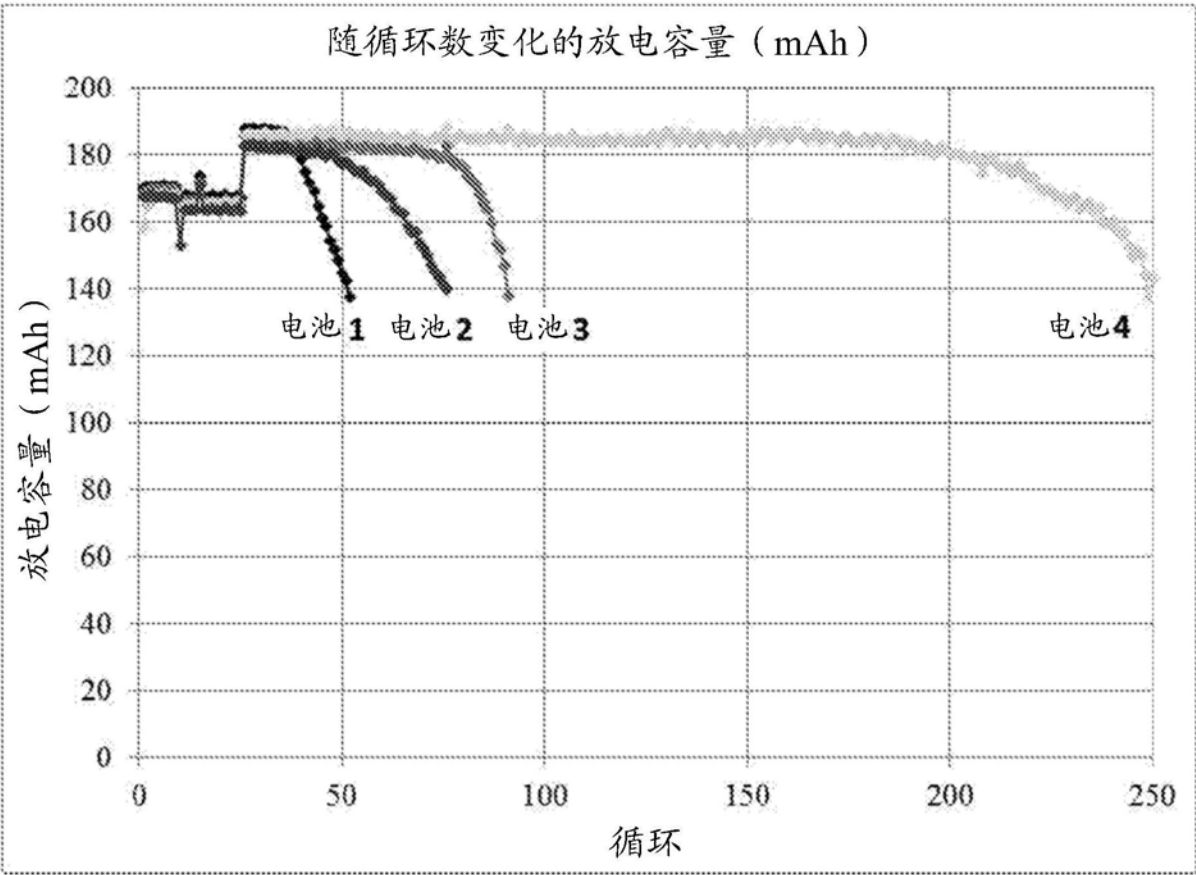


图5