



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110023275 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 29

(21) 申请号 201780074924.8

(22) 申请日 2017.12.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110023275 A

(43) 申请公布日 2019.07.16

(30) 优先权数据
15/367,379 2016.12.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/064185 2017.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/102667 EN 2018.06.07

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 G·S·史密斯 L·王
G·C·福特曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 乐洪咏 沙永生

(51) Int.Cl.
C07C 39/06 (2006.01)
C07C 39/373 (2006.01)
C07C 321/24 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2003514356 A, 2003.04.15
CN 1595712 A, 2005.03.16
JP 2005108724 A, 2005.04.21
CN 1159253 A, 1997.09.10
CN 104221196 A, 2014.12.17

审查员 郝文哲

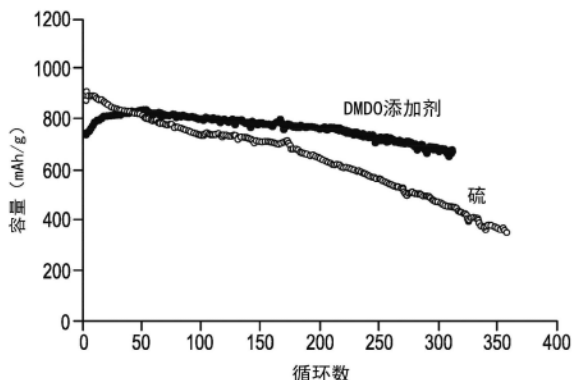
权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

基于有机硫物质的电池

(57) 摘要

利用一种或多种有机硫物质制备金属-硫电池,如锂-硫电池,所述有机硫物质例如有机多硫化物和有机多硫醇盐,其作为液体或凝胶电解质溶液的一部分,作为阴极的一部分,作为阳极的一部分(或用于处理阳极),和/或作为提供中间隔膜元件的官能化的多孔聚合物的一部分。



1. 一种电池, 包含:

a) 包含用于提供离子的阳极活性材料的阳极, 所述阳极活性材料包含钠、包含锂或者包含钠和锂中至少一种与至少一种其他金属的合金或复合物;

b) 包含阴极活性材料的阴极, 所述阴极活性材料包含单质硫、包含单质硒或者包含其混合物; 以及

c) 设置在阳极与阴极之间的中间隔膜元件, 其作用是隔离与阳极和阴极接触的液体或凝胶电解质溶液, 在电池充放电循环中, 金属离子及其平衡离子穿过中间隔膜元件在阳极与阴极之间移动;

其中该液体或凝胶电解质溶液包含非水极性非质子溶剂或聚合物和导电盐, 并且满足以下条件:

阳极另外包含至少一种有机硫物质或者已用至少一种有机硫物质处理过;

其中有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键, n为0或者大于或等于1的整数,

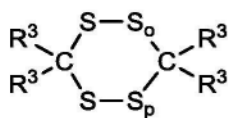
其中该有机硫物质是具有化学式R¹-S-S_n-R²的有机多硫化物, 其中R¹和R²独立地代表C₁-C₂₀有机部分, 该有机部分是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且任选地包含一个或多个官能团, 该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属, 且n是1或更大的整数; 或者该有机硫物质是具有化学式R¹-S-M的有机硫醇盐或具有化学式R¹-S-S_n-M的有机多硫醇盐, 其中R¹是C₁-C₂₀有机部分, 该有机部分是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且任选地包含一个或多个官能团, 该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属, M为锂、钠、钾、镁、季铵或季磷, 且n是1或更大的整数。

2. 根据权利要求1所述的电池, 其中该有机硫物质选自由有机多硫化物、有机硫醇盐和有机多硫醇盐及其混合物组成的组。

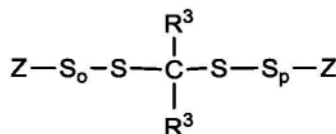
3. 根据权利要求1所述的电池, 其中该有机硫物质含有选自下组的一种或多种含硫官能团, 该组由以下各项组成: 二硫缩醛、二硫缩酮、三硫代原碳酸酯、硫代磺酸根[-S(O)₂-S-]、硫代亚磺酸根[-S(O)-S-]、硫代羧酸根[-C(O)-S-]、二硫代羧酸根[-C(S)-S-]、硫代磷酸酯、硫代膦酸酯、一硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯和三硫代碳酸酯。

4. 根据权利要求1所述的电池, 其中该有机硫物质选自由芳香族多硫化物、聚醚-多硫化物、多硫化物-酸式盐及其混合物组成的组。

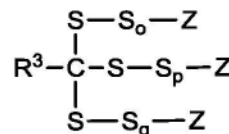
5. 根据权利要求1所述的电池, 其中该有机硫物质是具有化学式(I) 或(II) 的二硫缩醛或二硫缩酮, 或具有化学式(III) 的三硫代原羧酸酯:



I



II

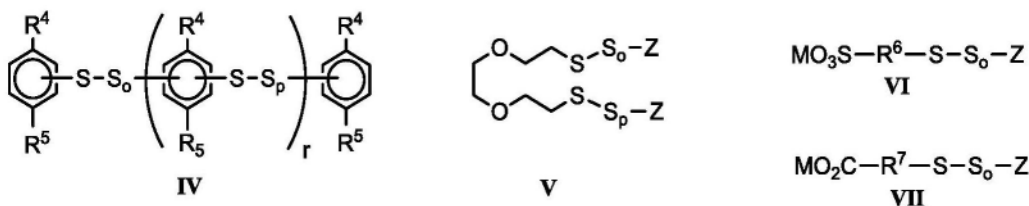


III

其中每个R³独立地是H或C₁-C₂₀有机部分, 该C₁-C₂₀有机部分是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且任选地包含一个或多个官能团, 该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属, o、p和q各自独立地为1或更大的整数, 且每个Z独立地是:C₁-C₂₀有机部分、Li、Na、K、Mg、季铵或季磷, 该有机部分是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且任选地包含一个或

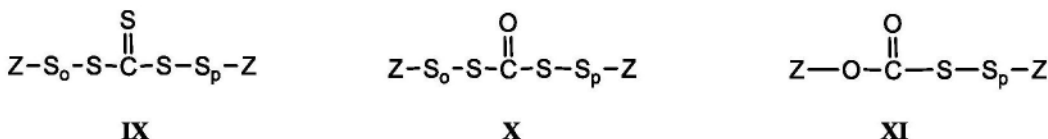
多个官能团,该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属。

6. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机硫物质是具有化学式(IV)的芳族多硫化物、具有化学式(V)的聚醚-多硫化物、具有化学式(VI)的多硫化物-酸式盐或具有化学式(VII)的多硫化物-酸式盐:



其中在化学式(IV)中, R^4 独立地是叔丁基或叔戊基, R^5 独立地是OH、OLi或ONa, r 是0或更大,并且芳环在一个或多个位置任选被除氢以外的取代基取代;在化学式(VI)中, R^6 是二价有机部分;在化学式(VII)中, R^7 是二价有机部分,每个Z独立地是 C_1 - C_{20} 有机部分、Li、Na或季铵,每个M独立地是Li、Na、K、Mg、季铵或季磷,且 o 和 p 各自独立地为1或更大的整数。

7. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机硫物质是含有具有化学式(IX)的三硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物,含有具有化学式(X)的二硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物,或含有具有化学式(XI)的一硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物:



其中Z是 C_1 - C_{20} 有机部分、Na、Li、季铵或季磷,且 o 和 p 各自独立地为1或更大的整数。

8. 根据权利要求1所述的电池,其中该液体或凝胶电解质溶液另外包含具有化学式 $\text{M}-\text{S}-\text{S}_n-\text{M}$ 的双金属多硫醇盐物质,其中每个M独立地为Li、Na、K、Mg、季铵或季磷,且 n 是1或更大的整数。

9. 根据权利要求1所述的电池,其中该阴极另外包括至少一种导电添加剂和/或至少一种粘合剂。

10. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机硫物质侧接在该官能化的多孔聚合物的主链上。

11. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机硫物质交联到官能化的多孔聚合物的主链中或构成官能化的多孔聚合物的主链的一部分。

12. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机部分含有至少两个碳原子。

13. 根据权利要求1所述的电池,其中该中间多孔隔膜将电池分隔以提供与该阳极相关的阳极电解质液部分和与该阴极相关的阴极电解质液部分,并且其中该有机硫物质存在于该阳极电解质液部分和该阴极电解质液部分中的至少一个中。

14. 根据权利要求1所述的电池,其中该非水极性非质子溶剂或聚合物包含选自醚、羰基、酯、碳酸酯、氨基、酰氨基、硫基 $[-\text{S}-]$ 、亚磺酰基 $[-\text{S}(\text{O})-]$ 或磺酰基 $[-\text{SO}_2-]$ 的一个或多个官能团。

15. 根据权利要求1所述的电池,其中该导电盐对应于化学式MX,其中M为Li、Na或季铵,并且X是 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 CF_3SO_3 、 CH_3SO_3 、 ClO_4 、 PF_6 、 NO_3 、 AsF_6 或卤素。

16. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机部分是低聚物有机部分或聚合物有机部分,并且该有机硫物质包含侧接到该低聚物或聚合物有机部分的主链上的至少一个-S-S-键。

17. 根据权利要求1所述的电池,其中该有机部分是低聚物有机部分或聚合物有机部分,并且该有机硫物质包含结合到该低聚物或聚合物有机部分的主链中的至少一个-S-S-键。

18. 一种包含阳极活性材料的阳极,该阳极活性材料包含用于提供离子的钠、锂、钾或镁,或者钠、锂、钾和镁中的至少一种与至少一种其他金属的合金或复合物,其中所述阳极另外包含至少一种有机硫物质或者已用至少一种有机硫物质处理过,所述有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。

基于有机硫物质的电池

发明领域

[0001] 本发明涉及以下电池,这些电池具有基于钠、锂、钾、镁或其混合物或者钠、锂、钾和/或镁与一种或多种其他金属的合金或复合物的阳极,以及基于单质硫、硒或者硫属单质混合物的阴极,该阳极和阴极被隔膜元件分隔,导电盐在非水极性非质子溶剂或聚合物中的液体或凝胶电解质溶液与电极接触。

[0002] 发明背景

[0003] 电化学电池是用于存储和提供电能的主要手段。由于电子、运输和电网存储应用对能源的需求不断增加,在未来对具有更强蓄电和传递能力的电池的需求将继续长久保持。

[0004] 由于与其他类型的电池相比,锂离子电池重量轻且能量存储能力强,自20世纪90年代初以来,锂离子电池已被广泛用于便携式电子应用。然而,目前的锂离子电池技术并不能满足大型应用(如电网存储或行驶距离可与内燃机汽车竞争的电动汽车)的高功率和能源需求。因此,科技界继续付出巨大努力,探寻具有更高能量密度和容量的电池。

[0005] 钠-硫和锂-硫电化学电池提供甚至比锂离子电池更高的理论能量容量,并且因此继续作为“下一代”电池系统而引起关注。相比于锂离子电池提供的小于300mAh/g的理论容量,单质硫到单体硫化物(S^2)的电化学转变提供1675mAh/g的理论容量。

[0006] 已经开发和推出作为商用系统的钠-硫电池。遗憾的是,钠-硫电池通常需要高温(300°C以上)才能发挥作用,因此只适合用于大型固定应用。

[0007] 锂-硫电化学电池(最初在20世纪50年代后期和60年代提出)现在正在开发作为商业电池系统。这些电池提供的理论比能量密度超过2500Wh/kg (2800Wh/L),而锂离子电池的理论比能量密度为624Wh/g。Li-S电池所表现出的比能量密度是在250-350Wh/kg的范围内(相比锂离子电池的100Wh/g),较低的数值是在充放电过程中这些系统的电化学过程的特定特征的结果。考虑到锂离子电池的实际比能通常是理论值的25-35%,Li-S系统的最佳实际比能为约780Wh/g(理论值的30%)。[V.S.Kolosnitsyn,E.Karaseva,美国专利申请2008/0100624 A1]

[0008] 锂-硫化学特性提供了阻碍这些电化学电池发展的大量技术挑战,特别是不良的放电-充电循环性能。然而,由于锂-硫电池固有的低重量、低成本和高容量,对于改善锂-硫系统的性能存在极大的兴趣,在过去20年中世界各地许多研究人员进行了大量的工作来解决这些问题。[C.Liang等,Handbook of Battery Materials 2nd Ed.[电池材料手册第2版],第14章,第811-840页(2011);V.S.Kolosnitsyn等,J.Power Sources[能源学报]2011,196,1478-82;以及其中的参考文献。]

[0009] 锂-硫系统的电池设计通常包括:

[0010] • 一个阳极,其组成为锂金属、锂合金或含有锂的复合材料。

[0011] • 在阳极和阴极之间的非反应性但多孔的隔膜(通常是聚丙烯或 α -氧化铝)。此隔膜的存在导致分隔的阳极电解质液隔室和阴极电解质液隔室。

[0012] • 并入粘合剂(常为聚偏二氟乙烯)和导电增强材料(通常是石墨、中孔石墨、多壁

碳纳米管、石墨烯)中的多孔含硫阴极。

[0013] • 由极性非质子溶剂和一种或多种锂盐 $[(CF_3SO_2)_2N^-]$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^-]组成的电解质。在这些电池中所用的溶剂包括碱性(阳离子络合)非质子极性溶剂,如环丁砜、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、四甲基脲、N-甲基吡咯烷酮、四乙基磺酰胺、四氢呋喃、甲基-THF、1,3-二氧戊环、二甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚。低极性溶剂是不适合的,因为其导电性差,溶剂化 Li^+ 物质的能力差,而质子溶剂与Li金属发生反应。在锂-硫电池的固态形式中,该液体溶剂被聚合材料如聚环氧乙烷所取代。

[0014] • 通用的集电器和适当的外壳材料。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明所提供了在金属-硫电池,特别是锂-硫电池中使用的有机多硫化物、有机硫醇盐和有机多硫醇盐的组合物和应用。该有机多硫化物、有机硫醇盐和有机多硫醇盐物质(下文中有时称作“有机硫物质”)用于改善此电化学电池在反复充放电循环过程中的性能。

[0017] 本发明因此涉及化学能源,该化学能源包括具有一个或多个正极(阴极),一个或多个负极(阳极)和一种电解质介质的单体电池(cell)或电池(battery),其中进行的化学反应涉及硫或多硫化物物质的还原以及反应性金属物质的氧化。负极包括反应性金属,如锂、钠、钾、镁或这些金属与其他材料的合金/复合材料。在一些实施方式中,负极还包含至少一种有机硫物质且/或已用至少一种有机硫物质处理过。正极包括单质硫和/或硒,并且在本发明的某些实施方式中包含有机硫物质(如有机多硫化物物质和/或金属有机多硫化物盐)和容纳这些物质的基质。在某些实施方式中,电解质基质包含有机溶剂或聚合物、无机或有机多硫化物物质、活性金属的离子形式的载体和旨在优化电化学性能的其他组分的混合物。

[0018] 具体而言,本发明涉及有机硫化物和有机多硫化物及其锂(或钠、钾、镁、季铵或季鏻)有机硫醇盐或有机多硫醇盐类似物作为在阴极和电解质基质中的组分的用途。所述有机硫物质与硫和阴离子型的单硫化物或多硫化物物质化学结合,形成有机多硫醇盐物质,这些物质对正极材料和阴极电解质液相的非极性硫组分具有增加的亲和性。有机硫物质也能与存在于负极中的一种或多种反应性金属反应,在负极表面上形成有机硫物质的金属盐,这种金属盐有助于提高含有这种经有机硫物质处理的负极的电化学电池的性能。无意受限于理论,据信有机硫物质与阳极的反应性金属化学结合,防止 LiS_2 在阳极上积累,这种积累是溶解的 Li_2S_n ($n \geq 1$) 物质之间反应的结果,而溶解的 Li_2S_n ($n \geq 1$) 物质常常存在于金属硫电池所用的电解质溶液中。因此,有机硫物质的存在或者用有机硫物质对阳极的处理可有助于防止在能够传导金属阳离子的阳极表面上形成保护层,从而防止硫原子或阴离子从阴极平移流动到阳极。电解质中的金属多硫化物物质变得饱和,使得阴极的硫损失更少,电池容量更高,电池的总循环寿命增加。

[0019] 本发明的一个方面提供了一种电池,该电池包含:

[0020] a) 包含用于提供离子的阳极活性材料的阳极,所述阳极活性材料包含钠、锂、钾、镁,或者钠、锂、钾和镁中的至少一种与至少一种其他金属的合金或复合物;

[0021] b) 包含阴极活性材料的阴极,所述阴极活性材料包含单质硫、单质硒或硫属单质的混合物;以及

[0022] c) 设置在阳极与阴极之间的中间隔膜元件,其作用是隔离与阳极和阴极接触的液体或凝胶电解质溶液,在电池充放电循环中,金属离子及其平衡离子穿过中间隔膜元件在阳极与阴极之间移动;

[0023] 其中液体或凝胶电解质溶液包含非水极性非质子溶剂或聚合物和导电盐,并且满足条件(i),(ii),(iii)和(iv)中的至少一个条件:

[0024] (i) 该液体或凝胶电解质溶液中的至少一种另外包括至少一种有机硫物质;

[0025] (ii) 阴极另外包含至少一种有机硫物质;

[0026] (iii) 中间隔膜元件包含含有至少一种有机硫物质的官能化多孔聚合物;

[0027] (iv) 阳极另外包含至少一种有机硫物质或者已用至少一种有机硫物质处理过;

[0028] 其中有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,n为0或者大于或等于1的整数。

[0029] 在一个实施方式中,条件(i)、(ii)、(iii)和(iv)中只有一个得到满足。在另一个实施方式中,所有四个条件都得到满足。在又一实施方式中,只有两个或三个条件得到满足,例如(i)和(ii),(i)和(iii),(ii)和(iii),(i)、(ii)和(iii),(ii)、(iii)和(iv),(i)、(iii)和(iv),或者(i)、(ii)和(iv)。

[0030] 另一方面,本发明提供了一种电解质,其包含至少一种非水极性非质子溶剂或聚合物、至少一种导电盐和至少一种有机硫物质,该有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。

[0031] 本发明的又一方面提供了一种阴极,其包含a) 单质硫、单质硒或者硫属单质的混合物,b) 至少一种导电添加剂,以及c) 至少一种有机硫物质,所述有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。

[0032] 本发明的再一方面提供了一种包含阳极活性材料的阳极,该阳极活性材料包含用于提供离子的钠、锂、钾、镁或者钠、锂、钾和镁中的至少一种与至少一种其他金属的合金或复合物,其中所述阳极另外包含至少一种有机硫物质或者已用至少一种有机硫物质处理过,所述有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。这种处理导致电池寿命增长,降低了后续循环中的容量衰减。

[0033] 举例而言,有机硫物质可以选自由有机多硫化物、有机硫醇盐(当n=0时,对应于例如通式R-S-M,其中R是有机部分,M是阳离子如Li、Na、K、Mg、季铵或季磷)和/或有机多硫醇金属盐组成的组。在本发明的某些实施方式中,该有机硫物质含有选自下组的一种或多种含硫官能团,该组由以下各项组成:二硫缩醛、二硫缩酮、三硫代原碳酸酯、硫代磺酸根[-S(O)₂-S-]、硫代亚磺酸根[-S(O)-S-]、硫代羧酸根[-C(O)-S-]、二硫代羧酸根[-C(S)-S-]、硫代磷酸酯、硫代膦酸酯、一硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯和三硫代碳酸酯。在其他实施方式中,该有机硫物质可选自由芳香族多硫化物、聚醚-多硫化物、多硫化物-酸式盐及其混合物组成的组。

[0034] 附图简述

[0035] 图1示出了将正C₁₂H₂₅SLi加入到阴极的锂-硫电池重复充电/放电循环3次至63次的放电特征曲线。

[0036] 图2示出了用经过和未经过3,6-二氧杂辛烷-1,8-二硫醇二锂盐(LiS-C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₂H₄-SLi)处理的阳极制备的电池的循环性能对比。

[0037] 发明详述

[0038] 已被加工成在电池中使用的结构的电活性材料被称为电极。在电池(作为一种化学电能源)中使用的一对电极中,在具有较高电化学电势的一侧的电极被称为正极或阴极,而在具有较低电化学电势的一侧的电极被称为负极或阳极。如本文所用,采用传统的电池命名法,其中术语“阴极”或“正极”和“阳极”或“负极”是指在电池放电提供电能的过程中电极的电化学功能。在循环的充电部分的过程中,电极的实际电化学功能与在放电过程中发生的刚好相反,但各电极的名称与放电时的名称保持相同。

[0039] 电化学单体电池通常串联组合,这样的单体电池的集合被称为电池。基于单体电池中进行的化学反应,原电池被设计为单次放电来为外部装置提供电力。二次电池可利用来自外部源的电能再充电,从而通过多个放电和充电循环供使用更长的时间。

[0040] 在阴极或正极使用的电化学活性材料在下文中被称为阴极活性材料。在阳极或负极使用的电化学活性材料在下文中被称为阳极活性材料。具有电化学活性并且包含电化学活性材料和任选的导电添加剂和粘结剂以及其他任选的添加剂的多组分组合物在下文中被称为电极组合物。包含具有处于氧化态的阴极活性材料的阴极和具有处于还原态的阳极活性材料的阳极的电池被称为是处于已充电状态。相应地,包含具有处于还原态的阴极活性材料的阴极和具有处于氧化态的阳极活性材料的阳极的电池被称为是处于已放电状态。

[0041] 无意受限于理论,以下内容是本发明的某些可能的优点或特征。有机硫物质可分配到富硫阴极电解质液相。双阴离子硫化物或多硫化物(例如, Li_2S_x , $x=1, 2, 3\cdots$)与有机多硫化物、有机硫醇盐或有机多硫醇盐(例如, $\text{R-S}_x\text{-R}'$ 或 $\text{R-S}_x\text{-Li}$, R 和 R' = 有机部分 $x=0$ 或者等于或大于1的整数)之间的化学交换反应,以及多硫化物和多硫醇盐常见的硫挤出/重新插入的化学反应,有利于最大限度地减少阴极电解质液中的双阴离子多硫化物的量,且有利于阴极的硫和含硫物质的再沉积。双阴离子多硫化物的净去除会降低电解质溶液的粘度,从而最大限度地减少高粘度对电解质导电率的有害影响。有机硫物质还可以增加阴极电解质液相和阳极电解质液相中的不溶性低级硫化锂物质(特别是 Li_2S 和 Li_2S_2)的溶解,并因此将其清除,从而最大限度地减少反复充电/放电循环时活性锂物质的损失。有机硫物质的性能可通过选择有机官能团而“调整”。例如,短链烷基或具有较强极性官能团的烷基将更多地分配到阳极电解质液相,而长链或较弱极性类似物将更多地分配到阴极电解质液相。调整长/非极性和短/极性链的有机物质的相对比例将提供一种控制将含硫物质分配到阴极/阴极电解质液的手段。此外,由于在阳极电解质液中存在一定量的多硫化物或多硫醇盐作为控制在充电过程中在阳极上的锂枝晶生长的一种手段是有利的,选择适当的有机部分和它们的相对比例将提供对枝晶生长的更好控制。

[0042] 在本发明中使用的有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个 $-\text{S-S}_n-$ 键,其中 n 为0或者大于或等于1的整数。在一个实施方式中,该有机硫物质的每个分子中包含两个有机部分(其可以是相同或彼此不同的),其是由 $-\text{S-S}_n-$ (多硫化物)键链接的(其中 n 是1或更大的整数)。该 $-\text{S-S}_n-$ 键可形成更大连接基团的一部分,如 $-\text{Y}^1\text{-C}(\text{Y}^2\text{Y}^3)\text{-S-S}_n-$ 键或 $-\text{Y}^1\text{-C}(=\text{Y}^4)\text{-S-S}_n-$ 键,其中 Y^1 是O或S, Y^2 和 Y^3 是独立的有机部分或 $-\text{S-S}_o\text{-Z}$,其中 o 是1或更大,并且 Z 是有机部分或选自Li、Na、K、Mg、季铵或季磷的物质,并且 Y^4 是O或S。在另一个实施方式中,有机硫物质包含一价有机部分和选自Na、Li、K、Mg、季铵以及季磷的物质,该物质是由 $-\text{S-S}_n-$ 键链接的(例如,包括 $-\text{Y}^1\text{-C}(\text{Y}^2\text{Y}^3)\text{-S-S}_n-$ 键或 $-\text{Y}^1\text{-C}(=\text{Y}^4)\text{-S-S}_n-$ 键, n 为0或者大于或等于1

的整数)。在又一实施方式中, $-S-S_n-$ 键可在有机部分的任一侧上出现。例如, 有机部分可以是二价的, 任选地取代的芳香族部分 $C(R^3)_2$ (每个 R^3 独立地为 H 或有机部分如 C_1-C_{20} 有机部分), 羰基 ($C=O$) 或硫代羰基 ($C=S$)。

[0043] 举例而言, 有机硫物质可选自有机多硫化物、有机硫醇盐、有机多硫醇盐, 包括具有含硫官能团的那些, 所述含硫官能团如二硫缩醛、二硫缩酮、三硫代原碳酸酯、芳香族多硫化物、聚醚-多硫化物、多硫化物-酸式盐、硫代磺酸根 $[-S(O)_2-S-]$ 、硫代亚磺酸根 $[-S(O)-S-]$ 、硫代羧酸根 $[-C(O)-S-]$ 、二硫代羧酸根 $[-RC(S)-S-]$ 、硫代磷酸酯或硫代膦酸酯官能团、一硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯或三硫代碳酸酯官能团; 含有这些或类似官能团的有机-金属多硫化物; 以及它们的混合物。

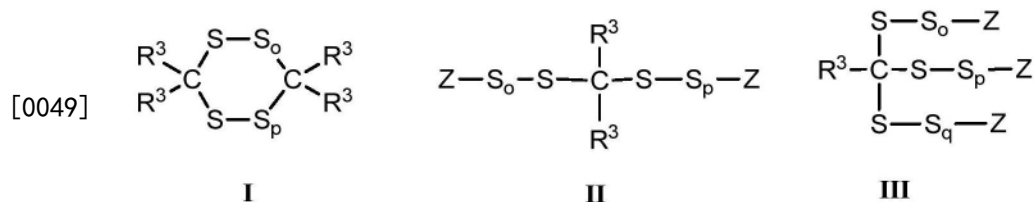
[0044] 举例而言, 合适的有机部分包括一价、二价和多价有机部分, 其可以包含支化、直链和/或环状烃基。如本文所用, 术语“有机部分”包括这样的部分, 其除了包括碳和氢外, 可包括一个或多个杂原子, 如氧、氮、硫、卤素、磷、硒、硅、金属如锡等。一个或多个杂原子可在有机部分以官能团的形式存在。因此, 烃基和官能化的烃基基团在本发明的上下文之内被认为是有机部分。在一个实施方式中, 该有机部分是 C_1-C_{20} 有机部分。在另一个实施方式中, 该有机部分包含两个或更多个碳原子。因此, 该有机部分可以是 C_2-C_{20} 有机部分。

[0045] 有机硫物质在性质上可以是单体、低聚物或聚合物。例如, $-S-S_n-$ 官能团可以侧接在低聚物或聚合物物质的主链上, 该低聚物或聚合物物质的主链中含有两个或更多个单体的重复单元。该 $-S-S_n-$ 官能团可结合到此低聚物或聚合物的主链中, 使得该低聚物或聚合物主链中含有多个 $-S-S_n-$ 键。

[0046] 举例而言, 有机硫物质可以是具有化学式 $R^1-S-S_n-R^2$ 的有机多硫化物或多种有机多硫化物的混合物, 其中 R^1 和 R^2 独立地代表 C_1-C_{20} 有机部分, 且 n 是 1 或更大的整数。该 C_1-C_{20} 有机部分可以是一价的支化、直链或环状烃基。 R^1 和 R^2 可以各自独立地是 C_9-C_{14} 烃基, 其中 $n=1$ (提供了二硫化物, 如叔十二烷基二硫化物)。在另一个实施方式中, R^1 和 R^2 各自独立地是 C_9-C_{14} 烃基, 其中 $n=2-5$ (提供了多硫化物)。这类化合物的例子包括 TPS-32 和 TPS-20, 由阿科玛出售。在另一个实施方式中, R^1 和 R^2 独立地是 C_7-C_{11} 烃基, 其中 $n=2-5$ 。由阿科玛公司出售的 TPS-37LS 是此类型的合适的多硫化物的一个例子。另一种类型的合适的多硫化物是多硫化物或多种多硫化物的混合物, 其中 R^1 和 R^2 都是叔丁基且 $n=2-5$ 。这类有机硫化合物的例子包括 TPS-44 和 TPS-54, 由阿科玛出售。

[0047] 有机硫物质也可以是具有化学式 R^1-S-S_n-M 的有机多硫醇盐, 其中 R^1 是 C_1-C_{20} 有机部分, M 为锂、钠、钾、镁、季铵或季磷, 且 n 是 1 或更大的整数; 或者可以是具有化学式 R^2-S-M 的有机硫醇盐, 其中 R^2 是 C_1-C_{20} 有机部分, M 为锂、钠、钾、镁、季铵或季磷。

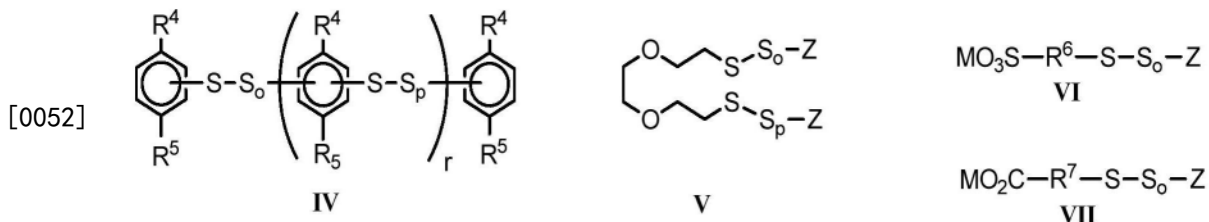
[0048] 在另一个实施方式中, 有机硫物质可以是二硫缩醛或二硫缩酮, 如对应于化学式 (I) 和 (II) 的那些, 或具有化学式 (III) 的三硫代原羧酸酯:



[0050] 其中每个 R^3 独立地是 H 或 C_1-C_{20} 有机部分, o 、 p 和 q 各自独立地为 1 或更大的整数, 并

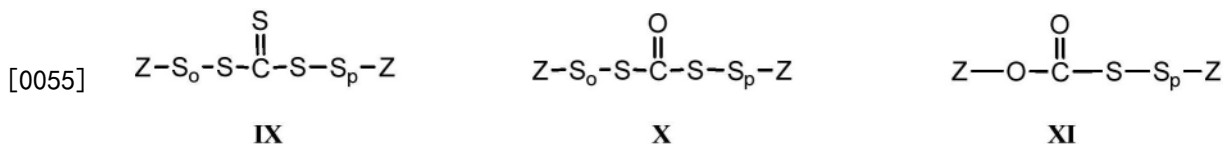
且每个Z独立地是C₁-C₂₀有机部分、Li、Na、K、Mg、季铵或季磷。这类有机硫物质的例子包括1,2,4,5-四噻烷(化学式I, R³=H, o=p=1)、四甲基-1,2,4,5-四噻烷(化学式I, R³=CH₃, o=p=1) 以及其低聚或聚合物物质。

[0051] 本发明的另一个实施方式利用有机硫物质,其是具有化学式(IV)的芳香族多硫化物,具有化学式(V)的聚醚-多硫化物,具有化学式(VI)的多硫化物-酸式盐,或具有化学式(VII)的多硫化物-酸式盐:



[0053] 其中在化学式(IV)中, R⁴独立地是叔丁基或叔戊基, R⁵独立地是OH、OLi或ONa, r是0或更大(例如0-10), 并且芳环在一个或多个其他位置任选被除氢以外的取代基取代; 在化学式(VI)中, R⁶是二价有机部分; 在化学式(VII)中, R⁷是二价有机部分, 每个Z独立地是C₁-C₂₀有机部分、Li、Na、K、Mg、季铵或季磷, 每个M独立地是Li、Na、K、Mg、季铵或季磷, 且o和p各自独立地为1或更大的整数。这类有机硫物质的例子包括由阿科玛以商标名称Vultac[®]销售的芳香族多硫化物(化学式IV, R⁴=叔丁基或叔戊基, R⁵=OH); 以及从巯基酸类如巯基乙酸、巯基丙酸、巯基乙磺酸、巯基丙磺酸, 或从含烯烃酸类如乙烯基磺酸或2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸衍生的对应于化学式VI和VII的多硫化物酸式盐。

[0054] 在又一实施方式中, 有机硫物质是含有具有化学式(IX)的三硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物, 含有具有化学式(X)的二硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物, 或含有具有化学式(XI)的一硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物:



[0056] 其中Z是C₁-C₂₀有机部分、Na、Li、K、Mg、季铵或季磷, 且o和p各自独立地为1或更大的整数。

[0057] 液体或凝胶电解质溶液可另外包含具有化学式M-S-S_n-M的双金属多硫醇盐物质, 其中每个M独立地为Li、Na、K、Mg、季铵或季磷, 且n是1或更大的整数。因此, 这样的物质不包含任何有机部分, 不同于上述的有机硫物质。

[0058] 中间隔膜元件可以用作电化学单体电池内的隔室之间的分隔件。一个隔室可包含与阴极接触的电解质溶液(在此隔室中的电解质溶液可被称为阴极电解质液)。另一个隔室可包含与阳极接触的电解质溶液(在此隔室中的电解质溶液可被称为阳极电解质液)。阳极电解质液和阴极电解质液可以是彼此相同或不同的。阳极电解质液和阴极电解质液中的一者或两者可包含一种或多种根据本发明的有机硫物质。中间隔膜元件可按一定方式设置在隔室之间, 以便允许离子从阳极电解质液通过该中间隔膜元件进入阴极电解质液, 反之亦然, 这取决于电化学单体电池是处在充电操作模式还是放电操作模式中。

[0059] 在本发明的另一个实施方式中, 该中间隔膜元件包含一种多孔聚合物。该多孔聚

合物可包含例如聚丙烯、聚乙烯或含氟聚合物。该多孔聚合物可使用本文所描述类型的有机硫物质官能化。该有机硫物质可以侧接在多孔聚合物的主链上,可存在于单个聚合物链的主链之间的交联部分中和/或可结合到该多孔主链的主链中。因此,多孔聚合物的主链可包含一个或多个-S-S_n-键和/或-S-S_n-键可以侧接在聚合物主链上。此-S-S_n-键也可存在于交联部分中。

[0060] 在根据本发明的电化学单体电池中使用的合适的溶剂包括任何已知的或通常用于锂-硫电池的碱性(阳离子络合)非质子极性溶剂,如环丁砜、二甲亚砜、二甲基乙酰胺、四甲基脒、N-甲基吡咯烷酮、四乙基磺酰胺;醚类,如四氢呋喃、甲基-THF、1,3-二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)、二甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚以及它们的混合物;碳酸酯类,如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯等;以及酯类,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯和 γ -丁内酯。电解质可包含这些溶剂中的单一溶剂或这些溶剂的混合物。也可以使用电池技术领域中的任何极性非质子聚合物。该电解质溶液可以包括聚合物材料,且可以是凝胶的形式。用于该电解质溶液的合适的聚合物可以包括,例如,聚环氧乙烷,聚醚砜,聚乙烯醇,或聚酰亚胺。该电解质溶液可以是凝胶的形式,其可以是包含液体和粘合剂组分的三维网络。该液体可以是被夹带在聚合物(如交联聚合物)中的单体溶剂。

[0061] 在结合有非水极性非质子溶剂和/或聚合物的电解质溶液中存在一种或多种导电盐类。电池技术领域中的众所周知的导电盐类包括,例如,(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃SO₃⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、硝酸盐、卤素等的锂盐。也可以使用钠和其他碱金属的盐及其混合物。

[0062] 该阳极活性材料可以包括碱金属(如锂、钠、钾)和/或镁或另一种活性材料或组合物。特别优选的阳极活性材料包括金属锂,锂合金,金属钠,钠合金,碱金属或其合金,金属粉末,锂与铝、镁、硅和/或锡的合金,碱金属-碳和碱金属-石墨插层物,能够可逆地用碱金属离子氧化和还原的化合物,以及它们的混合物。在电池内也可以以一层薄膜或任选由陶瓷材料隔开的多层薄膜的形式含有金属或金属合金(例如金属锂)。举例而言,合适的陶瓷材料包括二氧化硅、氧化铝或含锂玻璃材料,如磷酸锂、铝酸锂、硅酸锂、锂磷氧氮化物、氧化锂钽、铝硅酸锂、氧化锂钛、硅硫化锂,锆硫化锂、铝硫化锂、硼硫化锂、磷硫化锂和它们的混合物。

[0063] 阳极可具有任何合适的形式,如箔类型、复合类型或其他类型的集电器。

[0064] 在本发明的一个实施方式中,阳极用至少一种有机硫物质处理。这种处理可通过使阳极表面与前述至少一种有机硫物质接触来进行。举例而言,在这种接触步骤中,有机硫物质可具有溶液形式。任何适用于有机硫物质的溶剂或溶剂组合可用来形成这种溶液。例如,溶剂可以是前面所述的任何非质子极性溶剂。在一个实施方式中,在组装电化学单体电池之前,用有机硫物质处理阳极,例如将有机硫物质的溶液喷涂到阳极上,或者将阳极浸入有机硫物质的溶液。在另一个实施方式中,将有机硫物质作为一个组分结合到用于电化学单体电池的电解质溶液中,其中在组装电化学单体电池时,包含有机硫物质的电解质溶液与阳极接触。

[0065] 在另一个实施方式中,除了选自锂、钠、钾和镁的至少一种反应性金属外,阳极还包含至少一种有机硫物质。例如,至少一种有机硫物质可沉积在阳极表面。

[0066] 阴极包括单质硫、单质硒或硫属单质的混合物。在一个实施方式中,该阴极另外包

含一种或多种本文之前详细描述的那些有机硫物质。该阴极可另外和/或替代地包含粘合剂和/或导电添加剂。合适的粘合剂包括聚合物,例如,聚乙烯醇,聚丙烯腈,聚偏二氟乙烯(PVDF),聚氟乙烯,聚四氟乙烯(PTFE),四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,偏二氟乙烯和四氟乙烯的共聚物,乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM),聚氯乙烯(PVC)。举例而言,导电添加剂可以是导电碳,如石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米管、碳黑或烟灰(例如,灯灰或炉灰)。该阴极可以存在于电池或电化学单体电池中,其结合有集电器,如在电池或电化学单体电池技术领域任何已知的集电器。例如,该阴极可以涂覆在金属集电器的表面上。

[0067] 本发明的各个方面包括:

[0068] 1. 一种电池,包含:

[0069] a) 包含用于提供离子的阳极活性材料的阳极,所述阳极活性材料包含钠、包含锂或者包含钠和锂中至少一种与至少一种其他金属的合金或复合物;

[0070] b) 包含阴极活性材料的阴极,所述阴极活性材料包含单质硫、单质硒或硫属单质的混合物;以及

[0071] c) 设置在阳极与阴极之间的中间隔膜元件,其作用是隔离与阳极和阴极接触的液体或凝胶电解质溶液,在电池充放电循环中,金属离子及其平衡离子穿过中间隔膜元件在阳极与阴极之间移动;

[0072] 其中该液体或凝胶电解质溶液包含非水极性非质子溶剂或聚合物和导电盐,并且满足条件(i), (ii), (iii) 和(iv)中的至少一个条件:

[0073] (i) 该液体或凝胶电解质溶液中的至少一种另外包括至少一种有机硫物质;

[0074] (ii) 阴极另外包含至少一种有机硫物质;

[0075] (iii) 中间隔膜元件包含含有至少一种有机硫物质的官能化多孔聚合物;

[0076] (iv) 阳极另外包含至少一种有机硫物质或者已用至少一种有机硫物质处理过;

[0077] 其中有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,n为0或者大于或等于1的整数。

[0078] 2. 根据方面1所述的电池,其中该有机硫物质选自由有机多硫化物、有机硫醇盐和有机多硫醇盐及其混合物组成的组。

[0079] 3. 根据方面1和2中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质含有选自下组的一种或多种含硫官能团,该组由以下各项组成:二硫缩醛、二硫缩酮、三硫代原碳酸酯、硫代磺酸根[-S(O)₂-S-]、硫代亚磺酸根[-S(O)-S-]、硫代羧酸根[-C(O)-S-]、二硫代羧酸根[-C(S)-S-]、硫代磷酸酯、硫代膦酸酯、一硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯和三硫代碳酸酯。

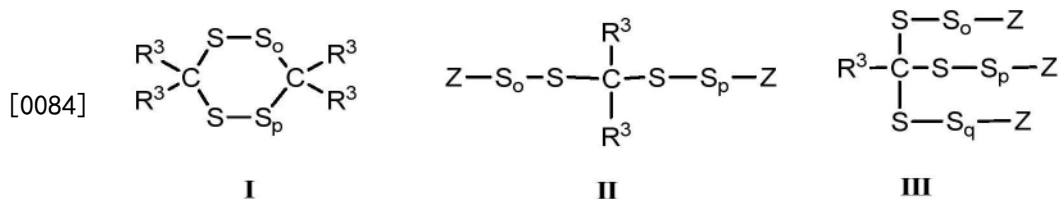
[0080] 4. 根据方面1-3中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质选自由芳香族多硫化物、聚醚-多硫化物、多硫化物-酸式盐及其混合物组成的组。

[0081] 5. 根据方面1-5中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质是具有化学式R¹-S-S_n-R²的有机多硫化物,其中R¹和R²独立地代表C₁-C₂₀有机部分,该有机部分可以是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且可任选地包含一个或多个官能团,该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属,且n是1或更大的整数。

[0082] 6. 根据方面1-5中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质是具有化学式R¹-S-M的有机硫醇盐或具有化学式R¹-S-S_n-M的有机多硫醇盐,其中R¹是C₁-C₂₀有机部分,该有机部

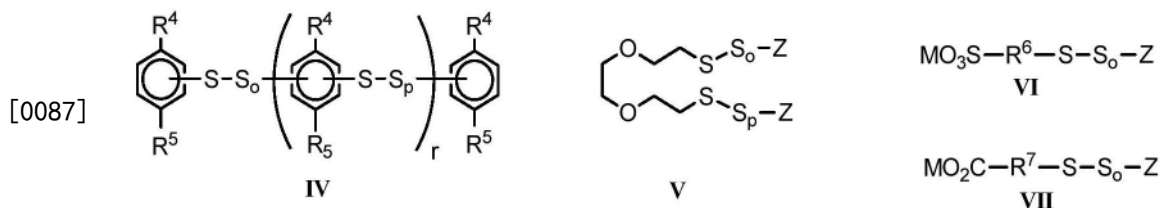
分可以是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且可任选地包含一个或多个官能团,该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属,M为锂、钠、钾、镁、季铵或季磷,且n是1或更大的整数。

[0083] 7. 根据方面1-6中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质是具有化学式(I)或(II)的二硫缩醛或二硫缩酮,或具有化学式(III)的三硫代原羧酸酯:



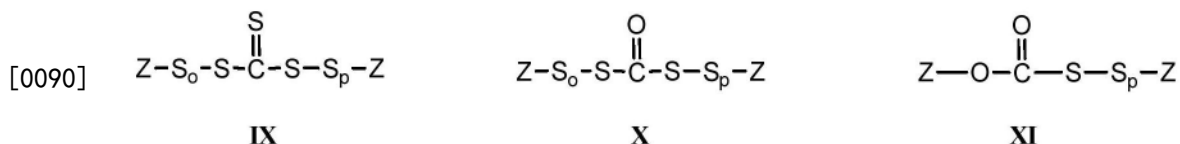
[0085] 其中每个R³独立地是H或C₁-C₂₀有机部分,该C₁-C₂₀有机部分可以是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且可任选地包含一个或多个官能团,该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属,o、p和q各自独立地为1或更大的整数,且每个Z独立地是:C₁-C₂₀有机部分、Li、Na、K、Mg、季铵或季磷,该有机部分可以是直链、支化或环状脂肪族或芳香族的并且可任选地包含一个或多个官能团,该官能团含有N、O、P、S、Se、Si、Sn、卤素和/或金属。

[0086] 8. 根据方面1-7中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质是具有化学式(IV)的芳族多硫化物、具有化学式(V)的聚醚-多硫化物、具有化学式(VI)的多硫化物-酸式盐或具有化学式(VII)的多硫化物-酸式盐:



[0088] 其中在化学式(IV)中,R⁴独立地是叔丁基或叔戊基,R⁵独立地是OH、OLi或ONa,r是0或更大,并且芳环在一个或多个位置任选被除氢以外的取代基取代;在化学式(VI)中,R⁶是二价有机部分;在化学式(VII)中,R⁷是二价有机部分,每个Z独立地是C₁-C₂₀有机部分、Li、Na或季铵,每个M独立地是Li、Na、K、Mg、季铵或季磷,且o和p各自独立地为1或更大的整数。

[0089] 9. 根据方面1-8中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质是含有具有化学式(IX)的三硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物,含有具有化学式(X)的二硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物,或含有具有化学式(XI)的一硫代碳酸酯官能团的有机多硫化物或有机-金属多硫化物:



[0091] 其中Z是C₁-C₂₀有机部分、Na、Li、季铵或季磷,且o和p各自独立地为1或更大的整数。

[0092] 10. 根据方面1-9中任意一项所述的电池,其中该液体或凝胶电解质溶液另外包含具有化学式M-S-S_n-M的双金属多硫醇盐物质,其中每个M独立地为Li、Na、K、Mg、季铵或季磷,且n是1或更大的整数。

[0093] 11. 根据方面1-10中任意一项所述的电池,其中该阴极另外包括至少一种导电添加剂和/或至少一种粘合剂。

[0094] 12. 根据方面1-11中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质侧接在该官能化的多孔聚合物的主链上。

[0095] 13. 根据方面1-12中任意一项所述的电池,其中该有机硫物质交联到官能化的多孔聚合物的主链中或构成官能化的多孔聚合物的主链的一部分。

[0096] 14. 根据方面1-13中任意一项所述的电池,其中该有机部分含有至少两个碳原子。

[0097] 15. 根据方面1-14中任意一项所述的电池,其中该中间多孔隔膜将电池分隔以提供与该阳极相关的阳极电解质液部分和与该阴极相关的阴极电解质液部分,并且其中该有机硫物质存在于该阳极电解质液部分和该阴极电解质液部分中的至少一个中。

[0098] 16. 根据方面1-15中任意一项所述的电池,其中该非水极性非质子溶剂或聚合物包含选自醚、羰基、酯、碳酸酯、氨基、酰氨基、硫基[-S-]、亚磺酰基[-S(O)-]或磺酰基[-SO₂-]的一个或多个官能团。

[0099] 17. 根据方面1-16中任意一项所述的电池,其中该导电盐对应于化学式MX,其中M为Li、Na或季铵,并且X是(CF₃SO₂)₂N、CF₃SO₃、CH₃SO₃、ClO₄、PF₆、NO₃、AsF₆或卤素。

[0100] 18. 根据方面1-17中任意一项所述的电池,其中该有机部分是低聚物有机部分或聚合物有机部分,并且该有机硫物质包含侧接到该低聚物或聚合物有机部分的主链上的至少一个-S-S-键。

[0101] 19. 根据方面1-18中任意一项所述的电池,其中该有机部分是低聚物有机部分或聚合物有机部分,并且该有机硫物质包含结合到该低聚物或聚合物有机部分的主链中的至少一个-S-S-键。

[0102] 20. 一种电解质,包含至少一种非水极性非质子溶剂或聚合物、至少一种导电盐和至少一种有机硫物质,该有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。

[0103] 21. 一种阴极,包含a) 单质硫、单质硒或者硫属单质的混合物,b) 至少一种导电添加剂,以及c) 至少一种有机硫物质,所述有机硫物质包含至少一个有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。

[0104] 22. 根据方面21所述的阴极,所述阴极与集电器组合。

[0105] 23. 根据方面21和22中任意一项所述的阴极,其中该至少一种导电添加剂包括石墨、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯、碳黑和烟灰中的至少一种。

[0106] 24. 根据方面21-23中任意一项所述的阴极,其另外包含至少一种粘合剂。

[0107] 25. 一种包含阳极活性材料的阳极,该阳极活性材料包含用于提供离子的钠、锂、钾或镁,或者钠、锂、钾或镁与至少一种其他金属的合金或复合物,其中所述阳极另外包含至少一种有机硫物质或者已用至少一种有机硫物质处理过,所述有机硫物质包含至少一种有机部分和至少一个-S-S_n-键,其中n为0或者大于或等于1的整数。

[0108] 在本说明书中,已经以能够清楚、简明地撰写说明书的方式描述了各种实施方式,但应理解的是,其本意是各种实施方式可以在不背离本发明的情况下进行各种分合。例如,应理解的是,本文所述的所有优选特征都适用于本文所述发明的各个方面。

[0109] 在一些实施方式中,本文所述的发明可解释为排除对组合物或方法的基本新颖特

性无实质影响的任何要素或方法步骤。此外,在一些实施方式中,本发明可解释为排除本文未指明的任何要素或方法步骤。

实施例

[0110] 阴极制造,电池制备,以及电池测试

[0111] 实施例1

[0112] 包含70wt%的升华单质硫粉末、20wt%的聚环氧乙烷(PEO,分子量 4×10^6)、10wt%的炭黑[Super P[®]导电,阿尔法爱莎(Alfa Aesar)]的正极通过以下步骤制备:

[0113] 在行星式磨机中,这些组分的混合物在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中进行机械研磨。加入乙腈来稀释混合物。将所得悬浮液用自动薄膜涂布机[马西斯(Mathis)]涂覆到铝箔(76 μm 厚)上。在真空烘箱中,该涂层在50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥18小时。得到的涂层含有3.10 mg/cm^2 的阴极混合物。

[0114] 实施例2

[0115] 含有正十二烷基硫醇锂(10wt%的硫)的正极按照实施例1中所描述的步骤制备。得到的涂层含有3.4 mg 硫/ cm^2 。

[0116] 实施例3

[0117] 来自实施例2的正极在PTFE世伟洛克(Swagelok)单体电池中使用,该PTFE世伟洛克单体电池具有不锈钢(CR2032)制成的两个不锈钢棒或纽扣电池组件。该电池单元在充氩气手套箱[布劳恩(MBraun)]中组装如下:将阴极放置在底罐上,接着放置隔膜。然后将电解质溶液加入到隔膜。将锂电极放置在该隔膜上。在锂电极的顶部放置间隔件和弹簧。电池芯用不锈钢棒或用卷边机密封。

[0118] 实施例4

[0119] 按实施例3中所描述的过程,在0.1 mA 的电流下对电池单元进行充放电循环测试,该电池单元的组成为来自实施例2的阴极(直径7/16"),20 μL 的0.5 M LiTFSI溶于四乙二醇二甲醚(TEGDME):1,3-二氧戊环(DOL)=1:1的溶液,隔膜,以及锂电极(厚度0.38 mm ,直径7/16")。该测试使用盖默瑞(Gamry)电位计(盖默瑞仪器公司)在室温下进行测试,截止电压为1.5 V 和3.2 V 。放电循环曲线在图1中示出。

[0120] 烷基硫醇锂的合成

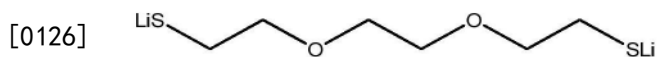
[0121] 实施例5-使用己基锂合成正十二烷基硫醇锂

[0122] 在-30 $^{\circ}\text{C}$ 下,向正十二烷基硫醇(9.98 g ,1当量)的己烷(100 mL)溶液中逐滴加入正己基锂(33wt%的己烷溶液,1.1当量)来保持混合物的温度低于-20 $^{\circ}\text{C}$ 。在减压下除去溶剂,以一定量的产率得到白色固体。

[0123] 实施例6-用氢氧化锂合成正十二烷基硫醇锂

[0124] 将正十二烷基硫醇(2.0 g ,1当量)和氢氧化锂一水合物(0.41 g ,1当量)的混合物的乙腈(8 mL)溶液加热到75 $^{\circ}\text{C}$,并在75 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌16小时。冷却至室温后,将反应混合物过滤。将滤饼用乙腈冲洗,在真空烘箱中,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜。得到正十二烷基硫醇锂白色固体,产率93.5%(1.93 g)。

[0125] 实施例7-使用己基锂合成正十二烷基硫醇锂



[0127] 按实施例6中所描述的过程,以一定量的产率从二硫醇合成3,6-二氧杂辛烷-1,8-二硫醇二锂盐,为白色固体。

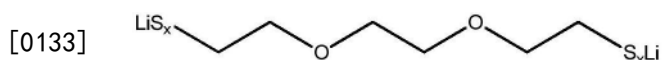
[0128] 烷基多硫醇锂的合成

[0129] 实施例8-用氢氧化锂合成正十二烷基多硫醇锂



[0131] 向正十二烷基硫醇 (2.00g, 1当量) 溶于1,3-二氧戊环 (25ml) 的氮脱气的溶液中加入氢氧化锂一水合物 (0.41g, 1当量) 和硫 (1.27g, 4当量)。在氮气下室温搅拌该混合物30分钟,得到正十二烷基多硫醇锂溶于1,3-二氧戊环的深红色溶液。硫醇向正十二烷基多硫醇锂的完全转化由¹³C-NMR和LCMS证实。

[0132] 实施例9-使用氢氧化锂和硫合成3,6-二氧杂辛烷-1,8-多硫醇锂



[0134] 按实施例8中所描述的过程,3,6-二氧杂辛烷-1,8-多硫醇锂溶于1,3-二氧戊环的深红色溶液是来自3,6-二氧杂辛烷-1,8-二硫醇 (0.72g, 1当量)、氢氧化锂一水合物 (0.33g, 2当量) 以及硫 (1.02g, 8当量) 在1,3-二氧戊环 (10mL) 中的反应。

[0135] 实施例10-从烷基硫醇锂合成正十二烷基多硫醇锂

[0136] 向正十二烷基硫醇锂 (0.21g, 1当量) 溶于1,3-二氧戊环 (5mL) 的氮脱气的浆体中加入硫 (0.13g, 4当量)。在氮气下室温搅拌该混合物16小时。通过过滤除去不溶性固体。通过LCMS测定,深红色滤液中含有63%的正十二烷基多硫醇锂和37%的双(正十二烷基)多硫化物混合物。

[0137] 实施例11-用锂金属和硫合成正十二烷基多硫醇锂

[0138] 向正十二烷基硫醇 (2.23g, 1当量) 溶于1,3-二氧戊环 (25mL) 的氮脱气的溶液中加入硫 (1.41g, 4当量) 和锂 (76.5mg)。将该混合物加热到60°C,并在氮气下60°C下搅拌1小时。得到正十二烷基多硫醇锂溶于1,3-二氧戊环的深红色溶液。正十二烷基硫醇的完全转化由¹³C-NMR证实。

[0139] 实施例12-用锂金属和硫合成3,6-二氧杂辛烷-1,8-多硫醇锂

[0140] 按实施例11中所描述的过程,由3,6-二氧杂辛烷-1,8-二硫醇 (1.97g, 1当量)、锂金属 (0.15g, 2当量) 以及硫 (2.77g, 8当量) 在1,3-二氧戊环 (11mL) 中反应,得到3,6-二氧杂辛烷-1,8-多硫醇锂溶于1,3-二氧戊环的深红色溶液。起始二硫醇的完全转化由¹³C-NMR证实。

[0141] 实施例13-通过添加正十二烷基多硫醇锂溶解Li₂S

[0142] 为测定硫化锂在含有正十二烷基多硫醇锂的电解质溶液中的溶解度,按如下步骤制备硫化锂的饱和溶液:

[0143] 按实施例10中所描述的过程制备0.4M的正十二烷基多硫醇锂溶于1,3-二氧戊环的溶液。然后用四乙二醇二甲醚将该溶液稀释至0.2M,然后将其以1:1=v/v加入到1M的LiTFSI溶于1:1的四乙二醇二甲醚:1,3-二氧戊环的溶液中。向所得的溶液加入硫化锂,直至获得饱和混合物。然后将混合物过滤并且用ICP-MS[安捷伦 (Agilent) 7700x ICP-MS]分析滤液的溶解锂。硫化锂的溶解度基于锂的水平进行计算。在0.5M的LiTFSI和0.1M的正十

二烷基多硫醇锂溶于1:1的四乙二醇二甲醚:1,3-二氧戊环的溶液中,测定硫化锂的溶解度为0.33wt%。相比之下,在没有正十二烷基多硫醇锂的情况下,硫化锂在0.5M的LiTFSI中的溶解度仅为0.13wt%。这清楚表明,当存在本发明的有机硫时,Li₂S在电池的电解质基质中的溶解度得到改善。

[0144] 实施例14-制备含有用有机硫物质处理过的阳极的电池

[0145] 此实施例说明电池单元的制备,该电池单元的阳极已经按照本发明的一个方面接触了含有有机硫物质的电解质溶液。将单质硫与导电碳和聚乙烯(作为粘合剂)按75:20:5的质量比(硫:碳:聚乙烯)组合,用氯仿球磨成浆体。然后将浆体刮涂到用碳涂覆的铝箔上,空气干燥,得到约0.5mg/cm²的硫负载量。然后,在充氩气手套箱中,将所得阴极与聚丙烯隔膜和锂箔阳极一起组装成CR2032纽扣电池。所用电解质溶液各含处于1,3-二氧戊环和1,2-二甲氧基乙烷的1:1v/v混合物中的0.38M二(三氟甲烷)磺酰胺和0.38M硝酸锂。一种电解质溶液(按照本发明)另含100mM 3,6-二氧杂辛烷-1,8-二硫醇二锂盐(LiS-C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₂H₄-SLi)(因而锂箔阳极与3,6-二氧杂辛烷-1,8-二硫醇二锂盐接触),而另一种电解质溶液(对照)不含任何有机硫物质。在1.7-2.6V的电池测试中进行电池循环。在相对于活性硫C/2下40。所观察到的结果示于图2。

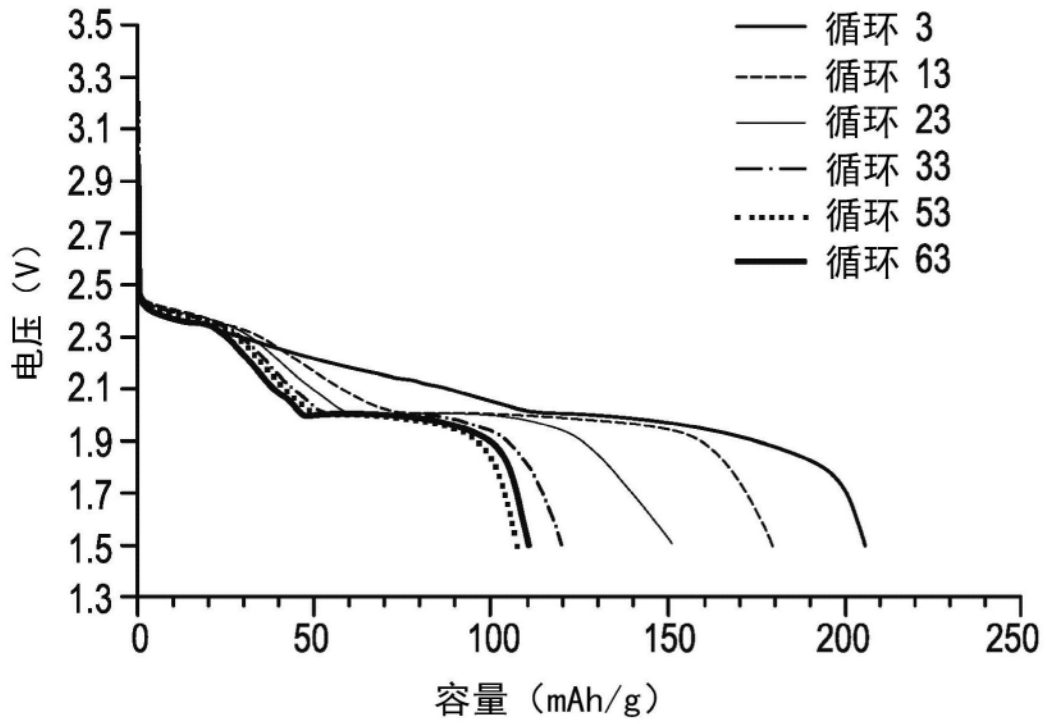


图1

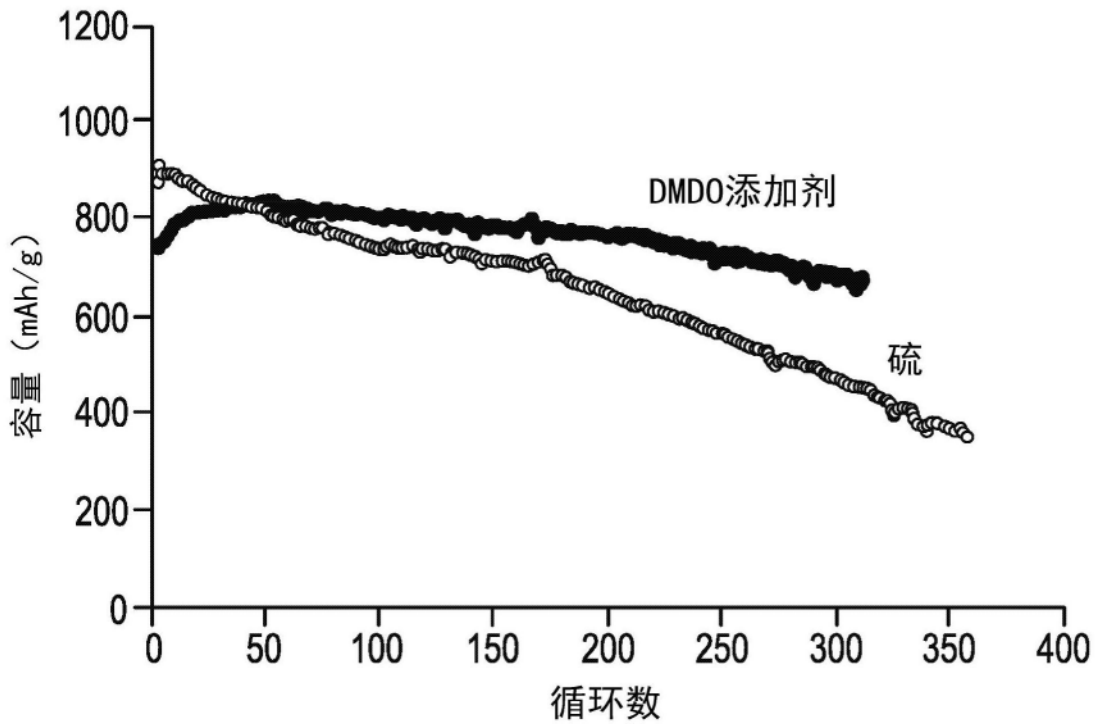


图2