

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040496**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.10

(21) Номер заявки
202191834

(22) Дата подачи заявки
2020.01.14

(51) Int. Cl. **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

(54) ЛИТИЙ-СЕРНАЯ (LIS) БАТАРЕЯ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ С НИЗКОЙ СОЛЬВАТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

(31) 62/793,474

(32) 2019.01.17

(33) US

(43) 2021.11.30

(86) PCT/EP2020/050821

(87) WO 2020/148285 2020.07.23

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
CE SA (CH)

(72) Изобретатель:
Вестергор Франсен Миккель, Ким
Дэвид (US), Альтюс Хольгер, Гертель
Пол, Абендрот Томас, Дёрфлер
Сузанны, Шумм Бенджамин, Каскель
Штефан, Веллер Христине (DE)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(56) CHENGCURTISZAVADILGEWIRTHSHAO
GALLAGHER: "Sparingly Solvating Electrolytes
for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries",
ACS Energy Letters, 2016, XP002797695, Retrieved
from the Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/
abs/10.1021/a csenergylett.6b00194 cited in the
application the whole document

WO-A1-2018224374

HYUNG SUN KIM ET AL.: "The
cycling performances of lithium-sulfur batteries
in TEGDME/DOL containing LiNO₃ additive",
IONICS, vol. 19, no. 12, 30 December 2013
(2013-12-30), pages 1795-1802, XP055448062, DE
ISSN: 0947-7047, DOI: 10.1007/s11581-013-0943-9
the whole document

WEIKUN WANG ET AL.: "The
electrochemical performance of lithium-sulfur
batteries with LiClO₄ DOL/DME electrolyte",
JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY,
KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 40,
no. 2, 1 September 2009 (2009-09-01), pages 321-325,
XP019769854, ISSN: 1572-8838 the whole document

(57) Литий-серная батарея с электролитом с низкой сольватирующей способностью, присутствующим в количестве менее 2 мкл на 1 мг серы. Электролит содержит диоксолан и гексилметилловый эфир, а также соль Li, например LiTFSi. Электролит свободен от нитрата лития LiNO₃.

B1

040496

**040496
B1**

Область техники

Изобретение относится к литий-серной (LiS) батарее с электролитом с низкой сольватирующей способностью.

Уровень техники

В литий-серных (LiS) батарейных ячейках, содержащих жидкость, обычно используют электролиты, в которых большая часть электрохимически активной серы, особенно полисульфидов, растворена в электролите.

Примеры раскрыты в US 7354680, переуступленном Sion Power, в частности, раскрыты электролиты, содержащие ациклический простой эфир, например 1,3-диоксолан (DOL, $C_3H_5O_2$), и циклический простой эфир, например диметоксиэтан (DME), а также соли лития, например $LiN(CF_3SO_2)_2$ (литиевая соль бис(трифторметан)сульфонимида), которую также называют LiTFSI. Кроме того, электролит содержит нитрат лития $LiNO_3$ в качестве добавки, которая обычно, как считают, предотвращает быстрое снижение производительности батареи из-за миграции полисульфидов. Однако образование газов является одной из проблем этой технологии.

Альтернативные подходы включают электролиты с низкой сольватирующей способностью, в которых электрохимически активная сера растворена лишь умеренно. В уровне техники для батарейных электролитов используют термин "низкосольватирующий" вместе с термином "умеренно сольватирующий", т.е. эти электролиты растворяют только небольшое количество доступных полисульфидов.

Поскольку нет необходимости в большом объеме для растворения полисульфидов, можно использовать меньшие количества электролита, что, в свою очередь, снижает общий вес ячейки и, следовательно, имеется потенциал для соответствующего увеличения удельной энергии.

Эту тему обсуждают в статье "Sparingly Solvating Electrolytes for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries", опубликованной Cheng, Curtiss, Za-vadil, Gewirth, Shao и Gallagher в 2016 г. в журнале ACS Energy Letters, который доступен в сети Интернет по адресу: <http://pubs.acs.org/journal/aelccp>. В этой статье сообщают, что для того, чтобы конкурировать с литий-ионной технологией в отношении удельной энергии, необходимо около 1 мл электролита на 1 г серы, но достижение такого низкого количества считается сложной задачей.

Еще одно обсуждение можно найти в статье "Directing the Lithium-Sulfur Reaction Pathway via Sparingly Solvating Electrolytes for High Energy Density Batteries", опубликованной Lee, Pang, Ha, Cheng, Sang-Don Han, Zavadi, Gallagher, Nazar, и Balasubramanian в 2017 г. в журнале ACS Central Science, который доступен в сети Интернет по адресу: <http://pubs.acs.org/journal/acscii>.

Примеры электролитов с умеренной сольватирующей способностью раскрыты в китайских патентных заявках CN 107681197 A, CN 108054350 A, CN 108281633 A и CN 108091835 A. Другие примеры раскрыты в WO 2018/004110 на корейском языке, особенно смесь циклического простого эфира, например DOL, и простого гликолевого эфира для такого электролита, который также содержит соль лития.

Другие примеры электролитов с умеренной сольватирующей способностью раскрыты в заявке на патент Германии DE 102017209790.6, переуступленной Fraunhofer, а также в соответствующей международной заявке на патент WO 2018/224374. В этих публикациях предпочтительный электролит содержит простой гексилметилловый эфир (HME) и 1,2-диметоксиэтан в объемном отношении 80:20. Другие примеры электролитов с HME и дополнительным простым эфиром не раскрыты в WO 2018/224374 конкретно.

Как следует из вышеизложенного, в целом были предложены электролиты с умеренной сольватирующей способностью и было признано, что возможность использования их в малых количествах является преимуществом. Однако практического технического решения пока не предложено. В частности, до сих пор не найдено удовлетворительного технического решения для электрохимических ячеек с содержанием электролита всего 2 мл электролита/1 г или даже меньше.

Описание/сущность изобретения

Следовательно, цель изобретения состоит в усовершенствовании в данной области техники. В частности, целью является создание LiS-батареи с высокой удельной энергией. Еще одной целью является создание электрохимической ячейки с малым количеством электролита с умеренной сольватирующей способностью, в частности с количеством электролита, составляющем менее 2 мл/г.

Этих целей достигают с помощью литий-серной (LiS) батарейной ячейки, как более подробно будет объяснено ниже. В частности, было продемонстрировано, что конструкция литий-серной (LiS) батареи возможна с объемами электролита менее 2 мл/г серы. Экспериментально электрохимические ячейки с высокой удельной энергией более 400 Вт·ч/кг были получены с объемами электролитов всего 1,6 мл/г. Здесь относительные объемы электролита даны в мл электролита на грамм серы (мл/г), что эквивалентно единицам мкл/мг.

Термин "умеренно сольватирующий" используют для электролитов, предназначенных для растворения только небольшой доли доступных полисульфидов во время заряда и разряда батареи. Например, доля составляет менее 5%, возможно менее 2%.

Электрохимическая ячейка содержит: отрицательный литиевый электрод; положительный серный электрод, причем серный электрод включает электропроводящую пористую углеродную матрицу, в по-

рах которой содержится сера; токоприемник, примыкающий к серному электроду; сепаратор, расположенный между литиевым электродом и серным электродом; электролит, расположенный между электродами для переноса ионов Li между электродами.

Хорошие результаты были получены с электролитом, который содержит неполярный ациклический нефторированный простой эфир, в частности гексилметилловый эфир, $C_7H_{16}O$ (HME), и полярный простой эфир, в частности 1,3-диоксолан $C_3H_6O_2$ (DOL).

Возможно, эта смесь может быть представлена в объемном отношении HME:DOL, находящемся в диапазоне от 2:1 до 1:2, возможно, диапазон является открытым диапазоном, так что конечные точки могут не быть включены в диапазон. Например, диапазон составляет от 1,5:1 до 1:1,5, возможно около 1:1, например, от 1:1,2 до 1,2:1.

Было замечено, что вышеуказанное отношение HME:DOL далеко от отношения HME:1,2-диметоксизтан, равного 80:20, описанного в вышеупомянутой заявке WO 2018/224374. Также в WO 2018/224374 указано, что предпочтительное отношение концентраций неполярного простого эфира и полярных апротонных органических растворителей составляет более 2:1, даже более предпочтительно более 3:1, в частности, находится в диапазоне от 3:1 до 9:1. Из WO 2018/224374 следует, что количество HME должно быть, по существу, больше, даже в несколько раз больше, чем объем полярных апротонных органических растворителей. Напротив, это не является необходимым в настоящем изобретении, где в экспериментах использовали равные количества, а также возможно использование меньшего количества HME, чем количество DOL.

Преимущественно в изобретении также содержится литиевая соль, например $LiN(CF_3SO_2)_2$ (литиевая соль бис(трифторметан)сульфонимида), которую также называют LiTFSI, преимущественно в молярной концентрации в диапазоне от 1 до 4M. В экспериментах использовали концентрацию 1,5M.

Такой электролит является низкосольватирующим электролитом. Например, электролит предназначен для растворения только доли доступных полисульфидов во время заряда и разряда батареи, причем эта доля составляет менее 5% или даже менее 2%.

Было экспериментально подтверждено, что с таким электролитом для электрохимической ячейки требуется менее 2 мл электролита на 1 г серы для достижения высокой удельной энергии, выраженной в Вт·ч/кг.

В частности, было экспериментально подтверждено, что удельная энергия этой электрохимической ячейки превышает 400 Вт·ч/кг в течение по меньшей мере 5 циклов и превышает 350 Вт·ч/кг в течение по меньшей мере 20 циклов, когда ее заряжают и разряжают при скорости заряда 0,1C.

Массовая плотность положительного серного электрода преимущественно составляет выше $0,55 \text{ г/см}^3$, например выше $0,6 \text{ г/см}^3$. Высокая массовая плотность означает, что поры имеют относительно малый размер. В некоторых воплощениях пористая углеродная матрица включает поры с определенным объемом пор, при этом по меньшей мере 50% объема пор определяется порами, имеющими средний диаметр менее 0,1 мкм. Небольшие поры являются преимущественными, так как объем электролита внутри катода сведен к минимуму. Кроме того, сводится к минимуму устойчивость материала катода к разрушению под давлением. Последнее обстоятельство является важным аспектом, если на электрохимическую ячейку оказывают давление, например, в стопке ячеек.

При малых объемах пор возможна высокая массовая плотность катода. В экспериментах была достигнута массовая плотность катода более $0,6 \text{ г/см}^3$.

Объем пор катода находится преимущественно в диапазоне от 0,25 до 0,45 мл/г, например в диапазоне от 0,3 до 0,4 мл/г. В некоторых воплощениях объем пор катода составляет 0,35 мл/г.

Возможно батарея сконструирована и предназначена для приложения силы к электрохимической ячейке, возможно к стопке ячеек, в направлении, перпендикулярном активным поверхностям электродов во время заряда батареи, причем сила находится в диапазоне от 10 до 50 Н/см². В экспериментах успешно прилагали силу, равную 37 Н/см².

В некоторых воплощениях токоприемник представляет собой перфорированный металлический лист с перфорациями, общая площадь которых составляет более 50%, более 70% или даже более 80% площади одной стороны металлического листа. В экспериментах использовали токоприемники с площадью перфорации, составляющей около 80% от площади листа.

Опционально положительный электрод глухо соединяют с токоприемником, при этом образуя листовую блок электрод/токоприемник.

Опционально из электрохимических ячеек конструируют батарею, содержащую множество таких электрохимических ячеек, расположенных в виде стопки, где две соседние ячейки совместно используют один токоприемник, так что токоприемник находится между указанным серным электродом и другим идентичным серным электродом соседней ячейки.

Для получения эффективной перезаряжаемой батареи несколько вышеуказанных электрохимических ячеек укладывают в стопку, например, по 10, 20, 30 или 40 слоев из вышеуказанных многослойных комбинаций анода, сепаратора, токоприемника и катода.

Экспериментально было обнаружено, что преимуществом является приложение давления на стопку

в направлении, перпендикулярном стопке, например, в диапазоне от 10 до 50 Н/см², возможно в диапазоне от 20 до 50 Н/см². В экспериментах успешно прилагали силу, равную 37 Н/см².

Обычно стопки предоставляют в виде пакетов ячеек (pouch cells).

Подходящим материалом для сепаратора является полиэтиленовая (ПЭ) или полипропиленовая (ПП) пленка, которая имеет сквозную перфорацию для прохождения электролита через перфорационные отверстия. Такие пленки производит компания Celgard®, см. www.Celgard.com.

В некоторых практических воплощениях стопок сепаратор включает покрытие из пористой серосодержащей пористой углеродной матрицы для обеспечения комбинации катода и сепаратора, при этом каждые две из таких комбинаций содержат между собой один токоприемник так, что катодные стороны этих двух комбинаций обращены к токоприемнику и прикреплены к нему. Опционально комбинации также прикрепляют друг к другу через перфорацию токоприемника.

В альтернативных воплощениях углерод катода и серосодержащий материал являются электропроводящими, например, за счет наличия интегрированных электропроводящих наночастиц в катодном материале. Одна из возможностей состоит в получении катода горячим прессованием углеродных нанотрубок (CNT) и частиц серы с образованием композита, опционально содержащего сажу. В этом случае катод проводит ток к электрическому соединителю, находящемуся на краю серного катода, и, таким образом, можно не использовать металлический токоприемник. Например, средний диаметр CNT находится в диапазоне от 5 до 10 нм.

В частности, как известно, отсутствуют требования к использованию нитрата лития LiNO₃ в качестве добавки для электрохимической ячейки, несмотря на ее высокие характеристики при его использовании.

Электролит обычно является жидким. В качестве альтернативы он может быть предоставлен в виде геля или твердого вещества.

Аспекты.

Далее некоторые аспекты по изобретению будут объяснены во взаимосвязи.

Аспект 1. Батарея, содержащая электрохимическую ячейку, содержащую отрицательный литиевый электрод; положительный серный электрод, причем серный электрод содержит электропроводящую пористую углеродную матрицу, в порах которой содержится сера; токоприемник, примыкающий к серному электроду; сепаратор, расположенный между литиевым электродом и серным электродом; электролит, расположенный между этими электродами для переноса ионов Li между электродами. Например, электролит является низкосольватирующим. Опционально он предназначен для растворения только доли доступных полисульфидов во время заряда и разряда батареи, причем эта доля составляет менее 5%.

Аспект 2. Батарея в соответствии с аспектом 1, в которой электролит между электродами представлен в количестве менее 2 мкл на 1 мг серы.

Аспект 3. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, в которой электролит содержит неполярный, ациклический нефторированный простой эфир и полярный простой эфир, а также соль Li.

Аспект 4. Батарея в соответствии с аспектом 3, в которой электролит содержит неполярный, ациклический нефторированный простой эфир и полярный простой эфир в отношении от 2:1 до 1:2, а также соль Li с молярной концентрацией от 1 до 4М.

Аспект 5. Батарея в соответствии с аспектом 3 или 4, в которой полярный простой эфир представляет собой 1,3-диоксолан (DOL), а неполярный простой эфир представляет собой гексилметиловый эфир (HME).

Аспект 6. Батарея в соответствии с аспектом 5, в которой соль Li представляет собой литиевую соль бис(трифторметан)сульфонимида (LiTFSI).

Аспект 7. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, в которой удельная энергия электрохимической ячейки составляет выше 400 Вт·ч/кг в течение по меньшей мере 5 циклов и выше 350 Вт·ч/кг в течение по меньшей мере 20 циклов при заряде и разряде со скоростью заряда 0,1С.

Аспект 8. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, в которой массовая плотность положительного электрода превышает 0,5 г/см³.

Аспект 9. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, в которой пористая углеродная матрица содержит поры, при этом по меньшей мере 50% объема пор определяется порами, имеющими средний диаметр менее 0,1 мкм.

Аспект 10. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, сконструированная и выполненная с возможностью приложения силы к электрохимической ячейке в направлении, перпендикулярном активным поверхностям электродов во время заряда батареи, при этом сила находится в диапазоне от 10 до 50 Н/см².

Аспект 11. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, в которой токоприемник представляет собой перфорированный металлический лист с перфорациями, общая площадь которых составляет более 50% площади одной стороны металлического листа; при этом положительный электрод глухо соединен с токоприемником, образуя листовой блок электрод/токоприемник.

Аспект 12. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, содержащая множество электрохимических ячеек, расположенных в виде стопки, где две соседних ячейки совместно используют упомянутый токоприемник, так что упомянутый токоприемник находится между упомянутым серным электродом и еще одним идентичным серным электродом соседней ячейки.

Аспект 13. Батарея в соответствии с аспектом 12, в которой сепаратор включает покрытие из пористой серосодержащей пористой углеродной матрицы для обеспечения комбинации катода и сепаратора, при этом каждые две из таких комбинаций содержат между собой один токоприемник так, что катодные стороны этих двух комбинаций обращены к токоприемнику и прикреплены к нему, и при этом комбинации прикреплены друг к другу через перфорацию токоприемника.

Аспект 14. Батарея в соответствии с любым из предшествующих аспектов, в которой стопка находится под давлением силы в диапазоне от 20 до 50 Н/см².

Краткое описание чертежей

Изобретение будет объяснено более подробно со ссылкой на чертежи, где на фиг. 1 показана принципиальная схема электрохимической ячейки; на фиг. 2 - схема электрохимических ячеек в стопках, используемых для экспериментов; на фиг. 3 - токоприемник, который перфорирован для образования сетки; на фиг. 4 - экспериментальные значения удельной энергии при отношении электролита к сере, составляющем от 2 до 2,5 мл электролита на 1 г серы; на фиг. 5 - экспериментальные значения удельной энергии при 1,6 мл/г.

Подробное описание изобретения

Электрохимическая ячейка содержит отрицательный литиевый электрод; положительный серный электрод, причем серный электрод содержит электропроводящую пористую углеродную матрицу, в порах которой содержится сера; токоприемник, примыкающий к серному электроду; сепаратор, расположенный между литиевым электродом и серным электродом; электролит, расположенный между сепаратором и каждым из электродов для переноса ионов Li между электродами.

Компоненты, которые использовали в экспериментах, более подробно будут описаны ниже, при этом количество электролита между электродами составляет менее 2 мкл на 1 мг серы.

Электрохимическая ячейка для батареи свободна от нитрата лития LiNO₃.

В экспериментах использовали анод, сделанный из металлической фольги лития (Li) толщиной 50 мкм. Размер конкретной ячейки составлял 71 мм × 46 мм.

Медную фольгу толщиной 10 мкм и размером 7×20 мм использовали в качестве контакта для электрического соединения с литиевым анодом. Для крепления медь прижимали к Li фольге. Однако в качестве альтернативы электрический контакт может быть осуществлен непосредственно с металлической поверхностью Li, например, с помощью никелевого контакта, приваренного или иным образом прикрепленного к Li фольге.

Серный катод, сепаратор и токоприемник были выполнены в виде слоистой структуры, которая показана на фиг. 1 в виде принципиальной схемы. Токоприемник образует центральный слой многослойной структуры в стопке электрохимических ячеек.

Катодный серный материал поддерживает сепараторная пленка. Двойной слой катод/сепаратор предусмотрен на противоположных сторонах токоприемника, и он находится между слоями литиевого анода.

В экспериментах для лучшего разделения использовали конструкцию двойного сепаратора, как показано на фиг. 2.

Токоприемник представлял собой толстую перфорированную алюминиевую фольгу толщиной 12 мкм. Масса фольги была уменьшена за счет использования токоприемника в виде сетки, см. фиг. 3, со сквозными отверстиями, распределенными по всей алюминиевой фольге. Отверстия составляли около 80% площади токоприемника, и только 20% площади составлял алюминиевый материал.

Токоприемник содержал углеродное грунтовочное покрытие, толщина которого составляла порядка микрометра.

Была обеспечена пористая полиэтиленовая сепараторная пленка толщиной 5 мкм. Размер пор находился в диапазоне 20-200 нм.

Серный электрод содержит электропроводящую пористую углеродную матрицу, в порах которой содержится сера. Пористые частицы сажи (Printex™) были пропитаны серой в отношении по массе 1:2. Пропитывание осуществляли путем получения смеси частиц сажи и частиц серы микрометрового размера и нагревания композита до 155°C в течение 30 мин в сухих условиях с последующим охлаждением. В результате этого сера равномерно распределялась внутри пор. Затем композит измельчали до образования частиц композита углерод/сера, имеющих размер в диапазоне нескольких микрометров.

Полученные частицы суспендировали в воде и добавляли связующее. Связующее состояло из равных массовых количеств карбоксиметилцеллюлозы (СМС) и стирол-бутадиенового каучука (SBR). Помимо воды водная суспензия содержала 60% серы, 30% сажи, в которую были введены 60% серы, и 10% связующего СМС/SBR. Относительные количества выражены по массе.

Поры преимущественно имеют небольшой размер. Например, по меньшей мере 50% объема пор определяется порами, имеющими средний диаметр менее 0,1 мкм. При таком небольшом объеме пор была достигнута массовая плотность катода около 0,65 г/см³. В эксперименте объем пор катода составлял 0,35 мл/г. Это означает, что внутри полостей катода содержится лишь незначительное количество электролита. Оставшийся электролит расположен между электродами.

В качестве альтернативы, чтобы увеличить электрическую проводимость катода, в него добавляют углеродные нанотрубки (CNT), например многослойные углеродные нанотрубки MWCNT. Массовый процент предпочтительно находится в диапазоне 5-20%, например составляет 10%. На соответствующее количество уменьшают процент сажи или как сажи, так и части связующего. Например, массовое отношение сера:сажа:углеродные нанотрубки:связующее составляет 60:25:10:5.

Водную суспензию со связующим наносили ракельным ножом на сепаратор, причем сепаратор служит опорой для катодного материала. Экспериментально было обнаружено, что подходящая толщина слоя находится в диапазоне 2-10 мкм. В эксперименте, который, в частности, описан здесь, толщина составляла 5 мкм.

Сепаратор с покрытием был прикреплен к обеим сторонам токоприемника, как показано на фиг. 2. Экспериментально был обнаружен подходящий практический способ складывания сепаратора с покрытием вокруг токоприемника и прижатия его к токоприемнику для соединения. Экспериментально было обнаружено, что углеродное грунтовочное покрытие токоприемника улучшает адгезию катода к токоприемнику.

Электролит частично заполняет поры катодной матрицы и заполняет пространство между электродами для переноса ионов Li между электродами. Что касается серы, то электролит относится к типу электролита с умеренной сольватирующей способностью или без таковой. Для эксперимента электролит представлял собой 1,5M раствор LiTFSI в смеси гексилметилового эфира (HME) и 1,3-диоксолана (DOL) в объемном отношении 9:1.

Первоначально эксперименты проводили при различных температурах с относительными количествами электролита, составляющими 2 мкл/мг (= 2 мл/г), а также 2,2, 2,5 и 2 мкл/мг, как показано на фиг. 4.

Авторы изобретения, получив неожиданно стабильные характеристики в диапазоне 2-2,5 мл/г, проводили дополнительные эксперименты при отношении 1,6 мл/г.

На фиг. 5 показаны экспериментальные значения удельной энергии, полученные для одиночной электрохимической ячейки при 30°C в стопке ячеек, причем ячейка имеет описанные выше характеристики, без массы упаковочного материала, включенного в массу отдельной ячейки. Оказывается, что удельная энергия составляет выше 400 Вт·ч/кг через 7 циклов после начального цикла. В течение 20 циклов удельная энергия была выше 350 Вт·ч/кг и оставалась выше 300 Вт·ч/кг в течение более 30 циклов при заряде и разряде со скоростью заряда 0,1C, что составляет 1/10 емкости разрядки в час, так что полная разрядка занимает 10 ч. Разряд производили до достижения критерия напряжения разрядки 1,5 В.

Ниже в таблице приведен массовый состав для такой ячейки, с отношением электролит:сера 1,6 мл/г.

Компонент	Масса [г]	% масс.
Сера	0,54	18,9
Сажа+связующее	0,36	12,6
Электролит	0,93	32,5
Алюминий	0,13	4,5
Медь	0,08	2,8
Литий	0,52	18,2
Сепаратор	0,30	10,5
Всего	2,86	100%

Для получения эффективной перезаряжаемой батареи несколько вышеупомянутых электрохимических ячеек должны быть уложены стопкой, например, в виде 10, 20, 30 или 40 слоев многослойных комбинаций вышеуказанного типа анод, сепаратор, токоприемник и катод.

Экспериментально было установлено, что преимущественное давление на стопку составляет, например, от 20 до 50 Н/см². В экспериментах применяли давление 37 Н/см².

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Батарея, содержащая электрохимическую ячейку, содержащую отрицательный литиевый электрод; положительный серный электрод, причем серный электрод содержит электропроводящую пористую углеродную матрицу, в порах которой содержится сера; токоприемник, примыкающий к серному электроду;

сепаратор, расположенный между литиевым электродом и серным электродом;
 электролит, расположенный между электродами для переноса ионов Li между электродами;
 где электролит содержит гексилметиловый эфир (HME), 1,3-диоксолан (DOL) и литиевую соль, причем электролит между электродами присутствует в количестве менее 2 мкл на 1 мг серы.

2. Батарея по п. 1, в которой отношение между HME и DOL находится в диапазоне от 2:1 до 1:2.

3. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой Li соль представляет собой литиевую соль бис(трифторметан)сульфонимида (LiTFSI).

4. Батарея по п. 3, в которой литиевая соль в электролите имеет молярную концентрацию в диапазоне от 1 до 4М.

5. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой электролит выполнен с возможностью растворения только доли доступных полисульфидов во время заряда и разряда батареи, причем эта доля составляет менее 5%.

6. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой удельная энергия электрохимической ячейки составляет выше 400 Вт·ч/кг в течение по меньшей мере 5 циклов и выше 350 Вт·ч/кг в течение по меньшей мере 20 циклов при заряде и разряде со скоростью заряда 0,1С.

7. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой массовая плотность положительного электрода превышает 0,55 г/см³.

8. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой пористая углеродная матрица содержит поры с определенным объемом пор, при этом по меньшей мере 50% объема пор определяется порами, имеющими средний диаметр менее 0,1 мкм.

9. Батарея по любому из предшествующих пунктов, сконструированная и выполненная с возможностью приложения силы к электрохимической ячейке в направлении, перпендикулярном активным поверхностям электродов во время заряда батареи, при этом сила находится в диапазоне от 10 до 50 Н/см².

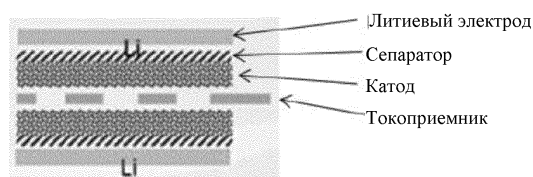
10. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой токоприемник представляет собой перфорированный металлический лист с перфорациями, при этом общая площадь перфораций составляет более 50% площади одной стороны металлического листа; при этом положительный электрод прочно соединен с токоприемником, образуя листовой блок электрод/токоприемник.

11. Батарея по п. 10, содержащая множество электрохимических ячеек, расположенных в виде стопки, где две соседние ячейки совместно используют упомянутый токоприемник, так что упомянутый токоприемник находится между упомянутым серным электродом и еще одним идентичным серным электродом соседней ячейки.

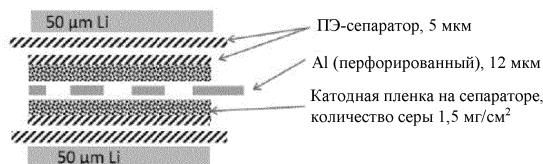
12. Батарея по п. 11, в которой сепаратор содержит покрытие из пористой серосодержащей пористой углеродной матрицы для обеспечения комбинации катода и сепаратора, при этом каждые две из таких комбинаций содержат между собой один токоприемник так, что катодные стороны этих двух комбинаций обращены к токоприемнику и прикреплены к нему, и при этом комбинации прикреплены друг к другу через перфорацию токоприемника.

13. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой стопки находятся под давлением силы в диапазоне от 10 до 50 Н/см².

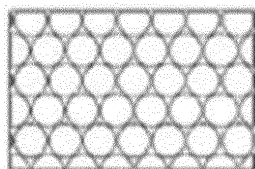
14. Батарея по любому из предшествующих пунктов, в которой электролит свободен от нитрата лития (LiNO₃).



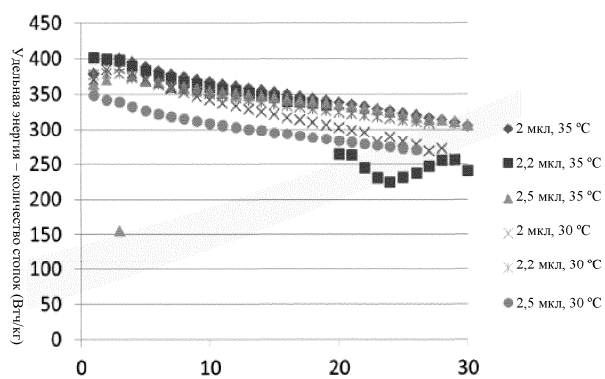
Фиг. 1



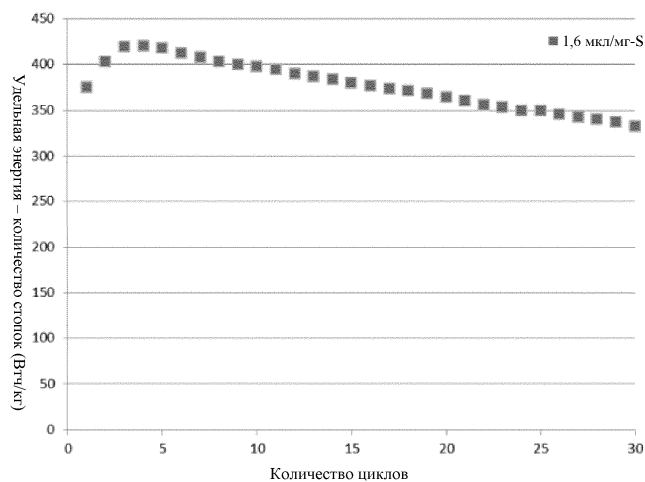
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

