



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107078343 B

(45)授权公告日 2019.11.19

(21)申请号 201580059497.7

(51)Int.CI.

(22)申请日 2015.10.19

H01M 10/052(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/058(2010.01)

申请公布号 CN 107078343 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2017.08.18

KR 101338131 B1, 2013.12.06,

(30)优先权数据

KR 101338131 B1, 2013.12.06,

10-2014-0147907 2014.10.29 KR
10-2015-0115013 2015.08.14 KR

US 2014217992 A1, 2014.08.07,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 2014217992 A1, 2014.08.07,

2017.05.02

CN 102891274 A, 2013.01.23,

(86)PCT国际申请的申请数据

Qiwei Tang.Nafion coated

PCT/KR2015/010998 2015.10.19

sulfurecarbon electrode for high

(87)PCT国际申请的公布数据

performance lithiumesulfur batteries.

W02016/068534 K0 2016.05.06

『Journal of Power Sources』.2013, 第246卷

(73)专利权人 株式会社LG 化学

253-259.

地址 韩国首尔

Qiwei Tang.Nafion coated

(72)发明人 朴昶勋 张民哲 梁斗景 孙炳国

sulfurecarbon electrode for high

崔净勋 金泽京 宋明勋

performance lithiumesulfur batteries.

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

『Journal of Power Sources』.2013, 第246卷

责任公司 11219

253-259.

代理人 陈海涛 穆德骏

审查员 孟珍

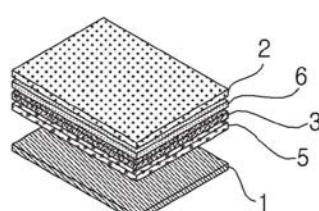
(54)发明名称

权利要求书1页 说明书11页 附图4页

锂硫电池

100

(57)摘要



本发明涉及一种锂硫电池,所述电池包含:彼此对向布置的正极和负极;置于所述正极与所述负极之间的隔膜;和电解质,并且还包含如下膜中的至少一种以上的膜:位于所述正极与所述隔膜之间并具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜;和位于所述负极与所述隔膜之间的金属氧化物膜,因此使电极活性材料损失降低,通过阻断多硫化锂向所述负极的扩散而获得改善的寿命特性,且除此之外,通过抑制所述负极中的枝晶生长而获得提高的安全性。

1. 一种锂硫电池, 所述锂硫电池包含:

彼此对向布置的正极和负极;

置于所述正极与所述负极之间的隔膜; 和

电解质,

所述锂硫电池还包含如下膜中的一种以上的膜:

位于所述正极与所述隔膜之间并具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜; 和

位于所述负极与所述隔膜之间的金属氧化物膜,

其中所述具有磺酸基的锂离子传导性聚合物膜由选自如下聚合物中的一种以上的聚合物形成: 聚(全氟磺酸)、磺化四氟乙烯与氟乙烯基醚的共聚物、磺化聚亚芳基醚、磺化聚亚芳基醚醚酮、磺化聚亚芳基醚醚砜、磺化聚唑、磺化聚乙烯醇、磺化聚苯醚、磺化聚苯硫醚、磺化聚砜、磺化聚碳酸酯、磺化聚苯乙烯、磺化聚酰亚胺、磺化聚酰胺、磺化聚喹喔啉、磺化(磷酸化)聚磷腈、磺化聚苯并咪唑及它们的共聚物,

其中所述金属氧化物膜由选自如下物质中的金属氧化物形成: 胶体二氧化硅、无定形二氧化硅、胶体氧化铝、无定形氧化铝、氧化锡、氧化钛、氧化钒、氧化锆、氧化铁、钛酸铁、钛酸钡及它们的混合物,

其中所述电解质包含过饱和的多硫化锂。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池, 其中所述具有磺酸基的锂离子传导性聚合物具有 1×10^{-4} S/cm以上的锂离子电导率。

3. 根据权利要求1所述的锂硫电池, 其中所述具有磺酸基的锂离子传导性聚合物膜的厚度为0.1μm~10μm。

4. 根据权利要求1所述的锂硫电池, 其中所述金属氧化物膜的厚度为0.1μm~10μm。

5. 根据权利要求1所述的锂硫电池, 其中所述正极包含由元素硫、硫系化合物及它们的混合物形成的正极活性材料。

6. 根据权利要求1所述的锂硫电池, 其中所述正极包含涂布有碳类导电剂的炭纸, 并且包含多硫化锂的电解质浸渍到所述炭纸中。

7. 根据权利要求1所述的锂硫电池, 其中所述正极包含炭纸和位于所述炭纸上并包含碳类导电剂的导电剂层, 并且所述炭纸和所述导电剂层包含多硫化锂。

锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池,其中使电极活性材料损失降低,通过阻断多硫化锂向负极的扩散而获得改善的寿命特性,且除此之外,通过抑制负极中的枝晶生长而获得提高的安全性。

背景技术

[0002] 随着便携式电子设备的发展,对于轻且容量高的电池的需求增加,作为能够满足这样的要求的二次电池,已经积极地开发了使用硫系材料作为正极活性材料的锂-硫电池。

[0003] 锂-硫电池是使用具有硫-硫键的硫系化合物作为正极活性材料、并且使用诸如锂的碱金属或能够嵌入和脱嵌诸如锂离子的金属离子的碳基材料作为负极活性材料的二次电池,并且使用在还原反应(放电)期间在硫-硫(S-S)键断裂时使硫(S)的氧化数减少并在氧化反应(充电)期间在硫(S)的氧化数增加时再次形成硫-硫(S-S)键的氧化还原反应来储存和产生电能。

[0004] 具体地,锂硫电池中的锂和硫的氧化还原反应可以表示为如下反应式。

[0005] $2\text{Li} + \text{S}_8 \text{ (固体)} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 \text{ (溶液)}$

[0006] $2\text{Li} + \text{Li}_2\text{S}_8 \text{ (溶液)} \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4 \text{ (溶液)}$

[0007] $2\text{Li} + \text{Li}_2\text{S}_4 \text{ (溶液)} \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_2 \text{ (溶液)}$

[0008] $2\text{Li} + \text{Li}_2\text{S}_2 \text{ (溶液)} \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{S} \text{ (固体沉淀)}$

[0009] 当参考反应式时,可以看出,在锂和硫的氧化还原反应期间产生新的反应产物多硫化锂。由于一部分多硫化物的不可逆反应性质,导致能够用于实际的锂硫电池的硫的反应容量为非常低的约840mAh/g,约为理论容量的一半。结果,使用硫作为正极活性材料的锂硫电池具有电池容量低的问题。

[0010] 此外,作为负极的锂金属具有轻且具有优异的能量密度的优点,但是问题在于,由于高反应性而导致循环寿命特性下降。鉴于这样的问题,近来已经对形成能够保护锂金属表面的保护层进行了研究。作为这样的保护层,包含无机保护层和聚合物保护层,且其中代表性地研究了锂离子导电剂锂磷氧氮(LiPON)。然而,LiPON保护层在氮气气氛下使用溅射法形成,并且当要在锂金属表面上直接形成时,氮气与锂金属反应,导致在锂金属表面上形成作为副产物的具有非常差粘合强度的黑色多孔锂复合化合物的问题。此外,当形成聚合物保护层时,在形成保护层时所用的有机溶剂与锂金属之间有时会发生反应。

[0011] 因此,在锂硫电池中需要开发通过增加电化学氧化-还原反应来提高容量的材料。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 韩国专利10-0385357号(2003.05.14注册)

发明内容

[0015] 技术问题

[0016] 本发明涉及提供锂硫电池，其中使电极活性材料损失降低，通过阻断多硫化锂向负极的扩散而获得改善的寿命特性，且除此之外，通过抑制负极中的枝晶生长而获得提高的安全性。

[0017] 技术方案

[0018] 本发明的一个实施方案提供锂硫电池，所述锂硫电池包含：彼此对向布置的正极和负极；置于正极与负极之间的隔膜；和电解质，并且还包含如下膜中的至少一种以上的膜：位于正极与隔膜之间并具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜；和位于负极与隔膜之间的金属氧化物膜。

[0019] 在锂硫电池中，具有磺酸基的锂离子传导性聚合物膜可以包含选自如下聚合物中的一种以上的聚合物：聚(全氟磺酸)、聚(全氟羧酸)、磺化四氟乙烯与氟乙烯基醚的共聚物、磺化聚亚芳基醚(sulfonated poly arylene ether)、磺化聚亚芳基醚醚酮、磺化聚亚芳基醚醚砜、磺化聚乙醇、磺化聚苯醚、磺化聚苯硫醚、磺化聚砜、磺化聚碳酸酯、磺化聚苯乙烯、磺化聚酰亚胺、磺化聚酰胺、磺化聚喹喔啉、磺化(磷酸化)聚磷腈、磺化聚苯并咪唑及它们的共聚物。

[0020] 具有磺酸基的锂离子传导性聚合物可以具有 1×10^{-4} S/cm以上的锂离子电导率。

[0021] 具有磺酸基的锂离子传导性聚合物膜的厚度可以为0.1μm～10μm。

[0022] 金属氧化物膜可以包含选自如下物质中的金属氧化物：胶体二氧化硅、无定形二氧化硅、经表面处理的二氧化硅、胶体氧化铝、无定形氧化铝、氧化锡、氧化钛、硫化钛、氧化钒、氧化锆、氧化铁、硫化铁、钛酸铁、钛酸钡及它们的混合物。

[0023] 金属氧化物膜的厚度可以为0.1μm～10μm。

[0024] 电解质可以包含过饱和的多硫化锂。

[0025] 正极可以包含由元素硫(elemental sulfur)、硫系化合物及它们的混合物形成的正极活性材料。

[0026] 正极可以包含涂布有碳类导电剂的炭纸，并且包含多硫化锂的电解质可以浸渍到炭纸中。

[0027] 正极可以包含炭纸和位于炭纸上并包含碳类导电剂的导电剂层，并且炭纸和导电剂层可以包含多硫化锂。

[0028] 本发明的实施方案的其他详情包含在下面提供的详细说明中。

[0029] 有益效果

[0030] 在根据本发明的锂硫电池中，使电极活性材料损失降低，通过阻断多硫化锂向负极的扩散而获得改善的寿命特性，且除此之外，通过抑制负极中的枝晶生长而获得提高的安全性。

附图说明

[0031] 图1是根据本发明一个实施方案的锂硫电池的分解透视图。

[0032] 图2是根据本发明另一个实施方案的锂硫电池的分解透视图。

[0033] 图3是显示根据本发明一个实施方案的关于各种Li₂S₆浓度的电池的循环特性的

图。

- [0034] 图4是将图3标准化的图。
- [0035] 图5是显示本发明试验例4中关于各种Li₂S_n链的电压特性研究试验的过程的概要图。
- [0036] 图6是显示根据本发明试验例4的电池电位随电池容量特性变化的图。
- [0037] 图7是显示根据本发明试验例4的电池的放电容量特性随循环次数变化的图。

具体实施方式

[0038] 下文中,将参考附图对本发明的实施方案进行详细说明,使得本领域技术人员可以容易地实施本发明。然而,本发明可以以各种不同的形式来实施,并且不限于本文中说明的实施方案。

[0039] 本发明中使用的术语用于简单地说明具体实施方案,并不意在限制本发明。单数表达式包括复数表达式,除非上下文具有明显不同的含义。在本发明中,诸如“包含”或“具有”的术语旨在表示说明书中说明的特征、数量、步骤、操作、构成、部件或其组合的存在,并且需要理解,不预先排除一种以上的其他特征、数字、步骤、操作、构成、部件或其组合的存在或添加。

[0040] 当制造本发明中的锂硫电池时,在正极与隔膜之间形成具有磺酸端基的锂离子传导性聚合物膜,以阻断多硫化锂向负极的扩散,结果,电池的寿命特性得以改善,或者在锂与隔膜之间形成金属氧化物膜以抑制负极中的枝晶生长并由此提高电池的安全性,且除此之外,通过使用多硫化锂过饱和的电解质防止电极活性材料的损失。

[0041] 换句话说,根据本发明一个实施方案的锂硫电池包含:彼此对向布置的正极和负极;置于正极与负极之间的隔膜;和电解质,并且还包含如下膜中的至少一种以上的膜:位于正极与隔膜之间并具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜;和位于负极与隔膜之间的金属氧化物膜。

[0042] 图1是示意性显示根据本发明一个实施方案的锂硫电池的结构的模拟图。图1仅仅是说明本发明的一个实例,并且本发明不限于此。

[0043] 下文中,当参考图1时,根据本发明一个实施方案的锂硫电池包含:彼此对向布置的正极(1)和负极(2);置于正极与负极之间的隔膜(3);和电解质,并且选择性地还包含分别在正极(1)与隔膜(3)之间、和负极(2)与隔膜(3)之间的具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜(5)和金属氧化物膜(6)中的至少一种以上的膜。

[0044] 在锂硫电池(100)中,具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜(5)包含在聚合物链的端部的磺酸基(-SO₃H),且位于正极(1)与隔膜(3)之间以阻止多硫化锂向负极(2)的扩散,并且提高电池的寿命特性。

[0045] 具体而言,具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜(5)可以为:磺化氟烃类聚合物如聚(全氟磺酸)、聚(全氟羧酸)、或含磺酸基的四氟乙烯与氟乙烯基醚的共聚物;或磺化非氟烃类聚合物如磺化聚亚芳基醚(PAE)、磺化聚亚芳基醚酮(PAEEK)、磺化聚亚芳基醚醚砜(PAEEES)、磺化聚唑、磺化聚乙烯醇(PVA)、磺化聚苯醚、磺化聚苯硫醚、磺化聚砜、磺化聚碳酸酯、磺化聚苯乙烯、磺化聚酰亚胺、磺化聚酰胺、磺化聚喹喔啉、磺化(磷酸化)聚磷腈或磺化聚苯并咪唑,且除此之外,也可以为包含所述聚合物的嵌段共聚物、多嵌段共聚

物或接枝共聚物。可以作为单独的一种或两种以上的混合物包含所述锂离子传导性聚合物。

[0046] 此外,具有磺酸基($-SO_3H$)的锂离子传导性聚合物的重均分子量可以优选为90000g/mol~1000000g/mol。当锂离子传导性聚合物的重均分子量小于90000g/mol或大于1000000g/mol时,使用锂离子传导性聚合物所获得的改进效果可能微不足道。

[0047] 此外,具有磺酸基的锂离子传导性聚合物的锂离子电导率优选为 $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上。当锂离子电导率小于 $1 \times 10^{-4} S/cm$ 时,锂离子迁移不顺利,且由形成锂离子传导性聚合物膜而获得的改善效果可能微不足道。

[0048] 此外,具有磺酸基的锂离子传导性聚合物膜(5)的厚度可以优选为 $0.1\mu m \sim 10\mu m$ 。当厚度小于 $0.1\mu m$ 时,难以完全阻断活性材料与有机溶剂之间的接触。不优选厚度大于 $10\mu m$,因为锂离子电导率低,导致高的过电压,并且因此电池性能下降。更优选地,厚度为 $0.5\mu m \sim 5\mu m$ 。

[0049] 同时,金属氧化物膜(6)位于负极(2)与隔膜(3)之间,并通过抑制负极(2)中枝晶的生长而起到提高电池安全性的作用。

[0050] 具体地,金属氧化物膜(6)可以包含选自如下物质中的金属氧化物:胶体二氧化硅、无定形二氧化硅、经表面处理的二氧化硅、胶体氧化铝、无定形氧化铝、氧化锡、氧化钛、硫化钛(TiS_2)、氧化钒、氧化锆(ZrO_2)、氧化铁、硫化铁(FeS)、钛酸铁($FeTiO_3$)、钛酸钡($BaTiO_3$)及它们的混合物。

[0051] 金属氧化物膜(6)的厚度可以优选为 $0.1\mu m \sim 10\mu m$ 。当厚度小于 $0.1\mu m$ 或大于 $10\mu m$ 时,由形成金属氧化物膜(6)而获得的改进效果可能微不足道。

[0052] 同时,在锂硫电池(100)中,作为一个实例,正极(1)可以包含正极集电器和位于正极集电器上且包含正极活性材料及选择性地导电剂和粘合剂的正极活性材料层。

[0053] 作为正极集电器,优选使用导电性优异的发泡铝、发泡镍等。

[0054] 此外,正极活性材料层可以包含元素硫(S8)、硫系化合物或其混合物作为正极活性材料。硫系化合物可以具体为 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有机硫化合物、碳-硫聚合物($(C_2S_x)_{n:x} = 2.5 \sim 50, n \geq 2$)等。

[0055] 正极活性材料层还可以与正极活性材料一起包含用于使电子在正极(1)中顺利迁移的导电剂、以及用于增加正极活性材料之间或正极活性材料与集电器之间的粘合强度的粘合剂。

[0056] 导电剂可以为:碳基材料如炭黑、乙炔黑和科琴黑;或导电聚合物如聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔和聚吡咯,且相对于正极活性材料层的总重量,可以优选以5重量%~20重量%的量包含所述导电剂。当导电剂含量小于5重量%时,由使用导电剂获得的提高导电性的效果微不足道,且当含量大于20重量%时,正极活性材料含量相对降低,造成容量特性下降的担忧。

[0057] 作为粘合剂,可以使用聚(乙酸乙烯酯)、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、烷基化聚环氧乙烷、交联聚环氧乙烷、聚乙烯醚、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯与聚偏二氟乙烯(商品名:Kynar)的共聚物、聚(丙烯酸乙酯)、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡啶、聚苯乙烯及其衍生物、共混物和共聚物等。相对于正极活性材料层的总重量,可以优选以5重量%~20重量%的量包含所述粘合剂。当粘合剂含量小于5

重量%时,由使用粘合剂获得的改善正极活性材料之间或正极活性材料与集电器之间的粘合强度的效果微不足道,并且当含量大于20重量%时,正极活性材料含量相对降低,造成容量特性下降的担忧。

[0058] 这样的正极(1)可以使用常规方法制备,且具体地可以通过将用于形成正极活性材料层的组合物涂布在集电器上,然后干燥并选择性地轧制制得物来制备,所述组合物通过将正极活性材料、导电剂和粘合剂在有机溶剂中进行混合而制备。

[0059] 在此,作为有机溶剂,优选使用能够均匀分散正极活性材料、粘合剂和导电剂,且易于蒸发的溶剂。其具体实例可以包含乙腈、甲醇、乙醇、四氢呋喃、水、异丙醇等。

[0060] 作为正极(1)的另一个实例,正极(1)包含:正极集电器;以及位于正极集电器上并且包含导电剂以及选择性地粘合剂的导电层,并且所述正极集电器和所述导电层包含多硫化锂作为液态正极活性材料。

[0061] 具体地,可以通过如下制备正极(1):通过在正极集电器上涂布导电剂和选择性的粘合剂的混合物制备正极材料,并使用其制备电极组件,并且向其添加包含过饱和多硫化锂的电解质。在这种情况下,可以在正极材料的孔之间插入多硫化锂的同时发挥正极的作用。

[0062] 在此,正极集电器和导电剂与上述相同,且正极集电器优选为炭纸,且导电剂优选为诸如炭黑的碳类导电剂。

[0063] 图2是示意性显示包含具有这样的构成的正极(10)的锂硫电池(200)的结构的模拟图。图2仅仅是说明本发明的一个实例,并且本发明不限于此。

[0064] 在下文中,在参考图2时,根据本发明另一个实施方案的锂硫电池(200)包含彼此对向布置的正极(10)和负极(20)、置于正极(10)与负极(20)之间的隔膜(30)、和电解质,并且还包含位于正极(10)与隔膜(30)之间并具有磺酸基($-SO_3H$)的锂离子传导性聚合物膜(50)和位于负极(20)与隔膜(30)之间的金属氧化物膜(60)。在此,正极(10)包含作为正极集电器的炭纸(11)和位于炭纸(11)上并且包含诸如炭黑的碳类导电剂的导电剂(12),且多硫化锂(13)作为液态正极活性材料包含在炭纸(11)和导电剂(12)中。

[0065] 如上所述,通过使用通过将包含多硫化锂的电解质浸渍到涂布有诸如炭黑的导电剂(12)的炭纸(11)中而制备的正极(10)代替使用如普通锂硫电池中的硫电极作为正极(10),简单且容易地制备正极(10),没有电极构成比例的影响,并且由于均匀的活性材料组合物的制备而可以降低最终制造的锂硫电池(200)的偏差。

[0066] 同时,在锂硫电池(200)中,负极(20)可以包含选自如下材料中的材料作为负极活性材料:能够可逆地嵌入或脱嵌锂离子的材料;通过与锂离子、锂金属和锂合金反应而能够可逆地形成含锂化合物的材料。

[0067] 作为能够可逆地嵌入或脱嵌锂离子的材料,可以使用作为碳材料而通常用于锂硫电池中的任意碳基负极活性材料,且其具体实例可以包含结晶碳、无定形碳或一起使用这些碳的材料。此外,能够通过与锂离子反应而可逆地形成含锂化合物的材料的典型实例可以包含氧化锡(SnO_2)、硝酸钛、硅(Si)等,但不限于此。锂金属的合金可以具体地为锂与如下金属的合金:Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga或Cd。

[0068] 负极(20)可以与负极活性材料一起选择性地还包含粘合剂。

[0069] 粘合剂起到粘合负极活性材料、将活性材料彼此粘合、粘合活性材料和集电器、并

且具有缓冲活性材料的膨胀和收缩的效果等的作用。具体地,粘合剂与上述相同。

[0070] 此外,负极(20)可以还包含用于支撑包含负极活性材料和粘合剂的负极活性层的负极集电器。

[0071] 负极集电器可以具体选自:铜、铝、不锈钢、钛、银、钯、镍、其合金及其组合。不锈钢可以用碳、镍、钛或银进行表面处理,且可以将铝-镉合金用作所述合金。除此之外,也可以使用焙烧碳、表面用导电剂处理过的非导电聚合物、导电聚合物等。

[0072] 此外,负极(30)可以为锂金属箔。

[0073] 通常,在锂硫电池(200)的充放电期间,用作正极活性材料的硫可以被转化为非活性材料并附着在锂负极表面上。这样的非活性硫是处于经历了各种电化学或化学反应并且不能再参与正极的电化学反应的状态的硫。然而,在锂负极表面上形成的非活性硫可以起到锂负极的保护层的作用。结果,锂金属和在该锂金属上形成的非活性硫如硫化锂也可以用作负极(30)。

[0074] 此外,在锂硫电池(200)中,隔膜(30)为具有将电极物理隔开的功能的物理隔膜,且可以使用通常用作锂硫电池中的隔膜的那些隔膜而没有特别限制,且特别地,具有优异的电解质保湿能力并同时对电解质的离子迁移具有低阻力的隔膜是优选的。具体地,可以单独或作为其层压体使用如下膜:多孔聚合物膜如用聚烯烃类聚合物如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物制备的多孔聚合物膜,或可以使用普通的多孔无纺布如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的无纺布,但是隔膜不限于此。

[0075] 在锂硫电池(200)中,电解质可以包含过饱和的多硫化锂。在此,过饱和是指其中溶解在溶剂中的溶质的浓度超过平衡状态的值的状态。

[0076] 当多硫化锂不溶解在电解质中时,来自正极的硫单质在放电期间变成多硫化物并溶解在电解质中,这导致由正极活性材料的减少引起的电池容量降低的问题。然而,在事先将多硫化锂溶解在过饱和状态的电解质中时,溶解在电解质中的多硫化锂(Li_2S_x)($1 \leq x \leq 8$)以多硫化物离子(S_x^{2-})如 S_8^{2-} 、 S_6^{2-} 、 S_4^{2-} 、 S_2^{2-} 和 S^{2-} 的形式均匀地分散在电解质中。结果,抑制了溶解的多硫化物离子从电极的扩散,减少了活性材料损失,并且通过在电极附近的参与放电反应的多硫化物离子,可以提高充放电效率和循环性能。此外,由于固液反应而获得动力学协同作用,且因此与固体表面的情况相比,表现出高的反应活性。

[0077] 通过在电解质中添加并混合锂硫化合物如 Li_2S 和元素硫,可以制备多硫化锂。

[0078] 电解质还包含非水有机溶剂和锂盐。

[0079] 具体地,非水有机溶剂可以为极性溶剂如芳基化合物、双环醚、非环状碳酸酯、亚砜化合物、内酯化合物、酮化合物、酯化合物、硫酸酯化合物和亚硫酸酯化合物。

[0080] 更具体地,非水有机溶剂的实例可以包含1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二氧戊环(DOL)、1,4-二噁烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、碳酸丁乙酯、丙酸乙酯(EP)、甲苯、二甲苯、二甲醚(DME)、二乙醚、三乙二醇单甲醚(TEGME)、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、 γ -丁内酯(GBL)、乙腈、丙腈、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、N-甲基吡咯烷酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、乙酸酯、丁酸酯、丙酸酯、二

甲基甲酰胺、环丁砜(SL)、甲基环丁砜、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、硫酸二甲酯、乙二醇二乙酸酯、亚硫酸二甲酯、乙二醇亚硫酸酯等。

[0081] 其中,可以更优选三乙二醇单甲醚/二氧戊环/二甲醚的混合溶剂。

[0082] 使用的锂盐可以没有特别限制,只要它是能够提供用于锂硫电池中的锂离子的化合物即可。锂盐的具体实例可以包含LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂(双(全氟乙基磺酰)亚胺锂,BETI)、LiN(CF₃SO₂)₂(双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂,LiTFSI)、LiN(C_aF_{2a+1}SO₂)(C_bF_{2b+1}SO₂)(然而,a和b为自然数,且优选1≤a≤20且1≤b≤20)、聚[4,4'--(六氟异亚丙基)二苯氧基]磺酰亚胺锂(LiPHFIPSI)、LiCl、LiI、LiB(C₂O₄)₂等,且其中,含有磺酰基的酰亚胺锂化合物如LiTFSI、BETI或LiPHFIPSI可以是更优选的。

[0083] 此外,在电解质中优选以0.6M~2M的浓度包含锂盐。当锂盐浓度小于0.6M时,电解质的导电性降低,导致电解质性能下降,且当浓度大于2M时,电解质的粘度升高,导致降低锂离子迁移率的问题。

[0084] 除了电解质成分之外,电解质还可以包含通常可以用于电解质的添加剂(下文中称作“其他添加剂”)以用于提高电池寿命特性、抑制电池容量降低、提高电池放电容量等。

[0085] 如上所述,在根据本发明的锂硫电池(100、200)中,使电极活性材料损失降低,通过阻断多硫化锂向负极的扩散而获得改善的寿命特性,且除此之外,通过抑制负极中的枝晶生长而获得提高的安全性,因此,锂硫电池可以用于:需要高充电速率的便携式装置如移动电话、笔记本电脑、数码相机和便携式摄像机;电动车辆如混合动力车辆(HEV)和插电式混合动力车辆(PHEV)的领域以及中型至大型储能系统。

[0086] 优选实施方式

[0087] 下文中,将参考实例对本发明进行详细说明,以便在本发明所属的技术领域中具有公知常识的技术人员将容易地实现本发明。然而,本发明可以以各种其他形式实现,并且本发明的范围不限于在此所述的实例。

[0088] [试验例1:测定过饱和多硫化锂的效果]

[0089] 制备了具有锂金属(块状Li:150μm)作为正极和锂箔-铜箔(Li箔(40μm)-Cu箔(20μm))作为负极的对称电池,并通过改变多硫化锂的含量的同时将其添加到电解质中且确定对称电池的利用效率的增加,间接地测定过饱和多硫化锂的效果。

[0090] (参考例1)

[0091] 作为对称电池中的电解质,使用通过将具有1M浓度的双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)和具有0.1M浓度的LiNO₃溶解在由三乙二醇单甲醚(TEGDME)/二氧戊环(DOL)/二甲醚(DME)(混合体积比=1/1/1)形成的有机溶剂中而制备的电解质。

[0092] (参考例2)

[0093] 在参考例1的电解质中,还添加浓度为0.05M的Li₂S₆。

[0094] (参考例3)

[0095] 在参考例1的电解质中,还添加浓度为0.5M的Li₂S₆。

[0096] 对于参考例1~3中制备的对称电池,将以0.1C的C倍率和DOD10%从正极(块状Li:150μm)向负极(Li箔(40μm)-Cu箔(20μm))放电且然后进行充电的循环重复15次,并通过在最大充电下减去铜箔上的Li含量来确定容量。利用测定的Li含量,确定了负极侧的残留Li

量和剩余容量。使用这些值,通过以下计算式1计算电池的利用效率,并将结果示于下表1中。

[0097] [计算式1]

$$[0098] X = \left[\frac{q_c - (q_1 - q_r) / N}{q_c} \right]$$

[0099] $-q_c$:进行的Li含量 (progressing Li content) (DOD 10%:1.32mA)

[0100] $-q_1$:Cu箔上的Li含量 (40 μm :13.2mA)

[0101] $-q_r$:循环后通过完全剥离而测定的Li含量 (测定值)

[0102] $-N$:15次

[0103] 此外,将在参考例2和3中制备的对称电池中Li₂S和S的含量随Li₂S₆浓度的变化示于下表2中。

[0104] [表1]

	电解质	循环效率	偏差
[0105]	参考例 1 TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)	85.38%	1.06%
	参考例 2 TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)+Li ₂ S ₆ (0.05 M)	88.1%	0.98%
	参考例 3 TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)+Li ₂ S ₆ (0.5 M)	92.12%	0.04%

[0106] [表2]

	Li ₂ S ₆ 浓度	每 1 ml 电解质的含量 (mg)
[0108]	Li ₂ S	S
	参考例 2 0.05 M	2.2973
	参考例 3 0.5 M	22.973

[0109] 当参考表1和表2时,可以确定,随着添加的多硫化锂的量的增加,Li₂S和S的含量增加且电池的利用效率增加。因此,能够看出,当电解质包含过饱和的多硫化锂时,预期进一步提高电池效率。

[0110] [实施例1:电池的制造]

[0111] 使用球磨机将硫(平均粒径:5 μm)与导电剂和粘合剂在乙腈中混合,以制备用于形成正极活性材料层的组合物。在此,使用炭黑作为导电剂,并使用聚环氧乙烷(分子量为5000000g/mol)作为粘合剂,并将它们混合,使得硫:导电剂:粘合剂的重量比为60:20:20。将制备的用于形成正极活性材料层的组合物涂布在铝集电器上且然后对制得物进行干燥以制备正极(正极的能量密度:1.0mAh/cm²)。

[0112] 在正极的活性材料层上形成聚(全氟磺酸)的锂离子传导性聚合物膜(厚度:0.5 μm ,离子电导率:1×10⁻⁴S/cm)。

[0113] 另外,在厚度为150 μm 的锂金属的负极上形成包含胶体二氧化硅的金属氧化物膜(厚度:0.5 μm)。

[0114] 将制备的正极和负极以锂离子传导性聚合物膜与金属氧化物膜彼此对向的方式放置,然后在其间插入多孔聚乙烯隔膜以制备电极组件,并且在将该电极组件放置在壳体内之后,将包含多硫化锂的电解质注入到壳体中以制造锂硫电池。在此,通过将二硫化锂(Li_2S)和元素硫添加到通过将具有1M浓度的双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在由三乙二醇单甲醚(TEGDME)/二氧戊环(DOL)/二甲醚(DME)(混合体积比=1/1/1)形成的有机溶剂中而制备的电解质中,然后使用磁力搅拌器在90℃下将制得物反应48小时,并在电解质中合成多硫化锂(Li_2S_n),制备了包含多硫化锂的电解质。

[0115] [实施例2:电池的制造]

[0116] 除了未在负极上形成金属氧化物膜之外,以与实施例1相同的方式制造了锂硫电池。

[0117] [实施例3:电池的制造]

[0118] 除了未在正极上形成锂离子传导性聚合物膜之外,以与实施例1相同的方式制造了锂硫电池。

[0119] [实施例4:电池的制造]

[0120] 通过在炭纸(厚度:142 μm ,纤维直径:7 μm ~7.5 μm)上浸涂炭黑制备了正极材料(孔隙率82%)。在正极材料上形成聚(全氟磺酸)的锂离子传导性聚合物膜(厚度:0.5 μm ,离子电导率: $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$)。

[0121] 另外,在厚度为150 μm 的锂金属的负极上形成包含胶体二氧化硅的金属氧化物膜(厚度:0.5 μm)。

[0122] 将制备的正极和负极以锂离子传导性聚合物膜与金属氧化物膜彼此对向的方式放置,且然后在其间插入多孔聚乙烯隔膜以制备电极组件,并且将该电极组件放置在壳体内。将包含多硫化锂的电解质注入到壳体中以制造锂硫电池。在此,通过将二硫化锂(Li_2S)和元素硫添加到通过将具有1M浓度的双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在由三乙二醇单甲醚(TEGDME)/二氧戊环(DOL)/二甲醚(DME)(混合体积比=1/1/1)形成的有机溶剂中而制备的电解质中,然后使用磁力搅拌器在90℃下将制得物反应48小时,并在电解质中合成多硫化锂(Li_2S_n),制备了包含多硫化锂的电解质。

[0123] [比较例1:电池的制造]

[0124] 使用球磨机将硫(平均粒径:5 μm)与导电剂和粘合剂在乙腈中混合,以制备用于形成正极活性材料层的组合物。在此,使用炭黑作为导电剂,并使用聚环氧乙烷(分子量为5000000g/mol)作为粘合剂,并将它们混合,使得硫:导电剂:粘合剂的重量比为60:20:20。将制备的用于形成正极活性材料层的组合物涂布在铝集电器上且然后对制得物进行干燥,以制备正极(正极的能量密度:1.0mAh/cm²)。

[0125] 此外,使用厚度为150 μm 的锂金属作为负极。

[0126] 将多孔聚乙烯隔膜置于制备的正极与负极之间以制备电极组件,并且在将电极组件放置在壳体内之后,将电解质注入到壳体中以制造锂硫电池。在此,作为电解质,使用通过将浓度为1M的双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在由三乙二醇单甲醚(TEGDME)/二氧戊环(DOL)/二甲醚(DME)(混合体积比=1/1/1)形成的有机溶剂中而制备的电解质。

[0127] [试验例2:正极的观察]

[0128] 使用扫描电子显微镜观察实施例4中制备的正极。将结果示于作为本发明的原始

申请的韩国专利申请2015-0115013号(申请日:2015年8月14日)的图3中。

[0129] 如韩国专利申请2005-0115013号的图3中所示,确认炭黑分散存在于炭纸上,且炭纸与炭黑中的孔之间的空隙填充有多硫化锂。

[0130] [试验例3:关于电解质的各种Li₂S₆浓度的循环特性测定]

[0131] 关于电解质的各种Li₂S₆浓度对根据实施例1的锂硫电池的循环特性进行了测定并示于图3和图4中,并且由其计算了容量保持率并示于下表3中(在50个循环下)。

[0132] [表3]

[0133]	电解质	容量保持率
		(在 50℃ 下)
比较例 1	TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)	51.78%
实施例 1: Li ₂ S ₆ (0.1 M)	TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)+Li ₂ S ₆ (0.1 M)	66.07%
实施例 1: Li ₂ S ₆ (0.2 M)	TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)+Li ₂ S ₆ (0.2 M)	73.37%
实施例 1: Li ₂ S ₆ (0.5 M)	TEGDME/DOL/DME (1:1:1)+LiTFSI (1 M)+LiNO ₃ (0.1 M)+Li ₂ S ₆ (0.5 M)	75.96%

[0135] 当参考图3和图4以及表3时,可以确定,实施例1的放电容量特性和容量保持率通常是有利的,且随着电解质的Li₂S₆浓度的增加,放电容量特性和容量保持率提高。

[0136] [试验例4:关于各种Li₂S_n链的电压特性]

[0137] 在具有低硫电极影响的正极电解质体系中进行了测试,以研究各种Li₂S_n链的电压特性。将测试过程示于图5和表4中。

[0138] 当参考图5时,如实施例4中使用通过在炭纸(厚度:142μm,纤维直径:7μm~7.5μm)上浸涂炭黑而制备的正极材料(GDL),将厚度为150μm的锂金属用作负极,并且在将正极与负极彼此对向着放置之后,在其间插入多孔聚乙烯隔膜以制备试验电池。之后,在正极材料上滴加40μl多硫化物(Li₂S_n)正极电解质,并测定各种Li₂S_n链的电压特性。在此,将40μl多硫化物正极电解质中的多硫化物的种类和硫含量(mg)示于下表4中。

[0139] [表4]

	引入的 S (mg)
[0140] Li ₂ S ₆ (0.2 M)	0.688
Li ₂ S ₈ (0.2 M)	0.917
Li ₂ S ₆ (0.5 M)	1.72
[0141] Li ₂ S ₈ (0.5 M)	2.29
参比(Li/S)	0.986

[0142] *JNT-E:厚度:142μm,孔隙率82%

[0143] 关于正极电解质体系中各种浓度的多硫化锂的电池电位随容量特性的变化示于图6中,并且关于正极电解质体系中各个浓度的多硫化锂的放电容量特性随循环次数的变化示于图7中。

[0144] 当参考图6和图7时,可以确定,随着电解质的多硫化锂浓度的增加,保持高的容量特性和电池电位。

[0145] 通过试验例3和4得出,当电解质包含过饱和的多硫化锂时,抑制了溶解的多硫化物离子从电极的扩散,减少了活性材料损失,并且通过电极附近的多硫化物离子参与放电反应,充放电效率和循环性能得到提高。此外,由于固-液反应而获得动力学协同作用,且因此与固体表面的情况相比,表现出高的反应活性。

[0146] 前文中,已经对本发明的优选实施方案进行了详细说明,然而,本发明的权利的范围不限于此,并且本领域技术人员使用所附权利要求中限定的基本概念而完成的各种修改和改进也属于本发明的权利的范围。

[0147] 标号说明

[0148] 1、10:正极

[0149] 2、20:负极

[0150] 3、30:隔膜

[0151] 5、50:具有磺酸基的锂离子传导性聚合物膜

[0152] 6、60:金属氧化物膜

[0153] 11:炭纸

[0154] 12:导电剂

[0155] 13:多硫化锂溶液

[0156] 100、200:锂硫电池

[0157] 工业实用性

[0158] 本发明涉及锂硫电池,并且所述电池包含:彼此对向布置的正极和负极;置于正极与负极之间的隔膜;和电解质,并且还包含如下膜中的至少一种以上的膜:位于正极与隔膜之间并具有磺酸基(-SO₃H)的锂离子传导性聚合物膜;和位于负极与隔膜之间的金属氧化物膜,因此使电极活性材料损失降低,通过阻断多硫化锂向负极的扩散而得到改善的寿命特性,且除此之外,通过抑制负极中的枝晶生长获得提高的安全性。

100

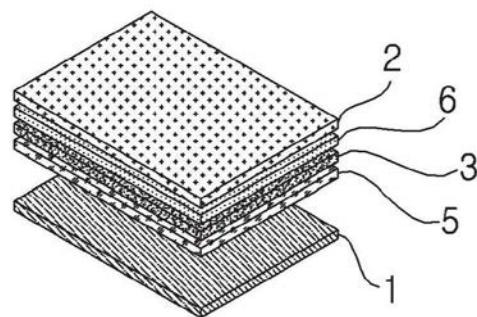


图1

200

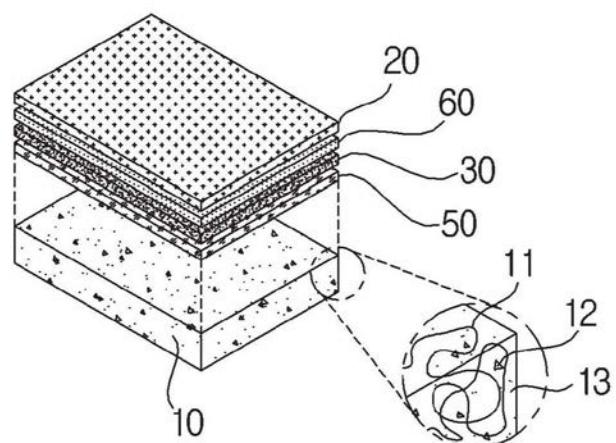


图2

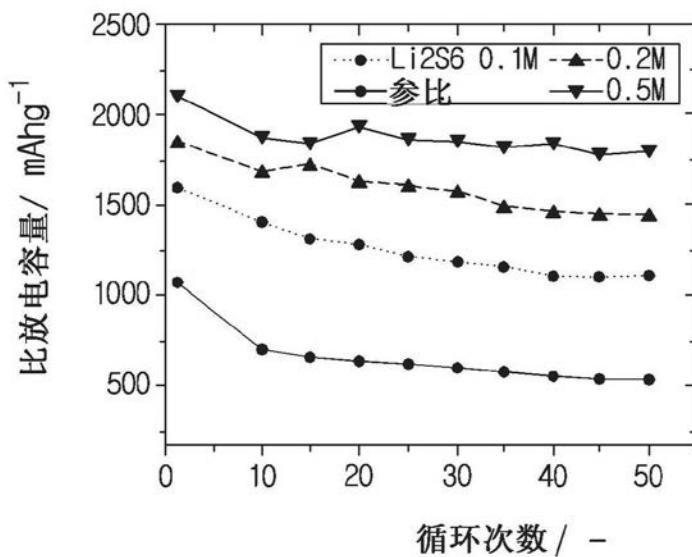


图3

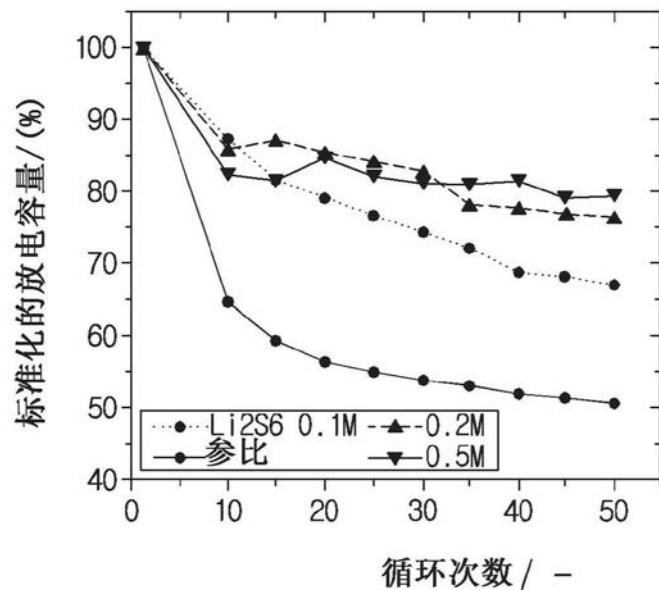


图4

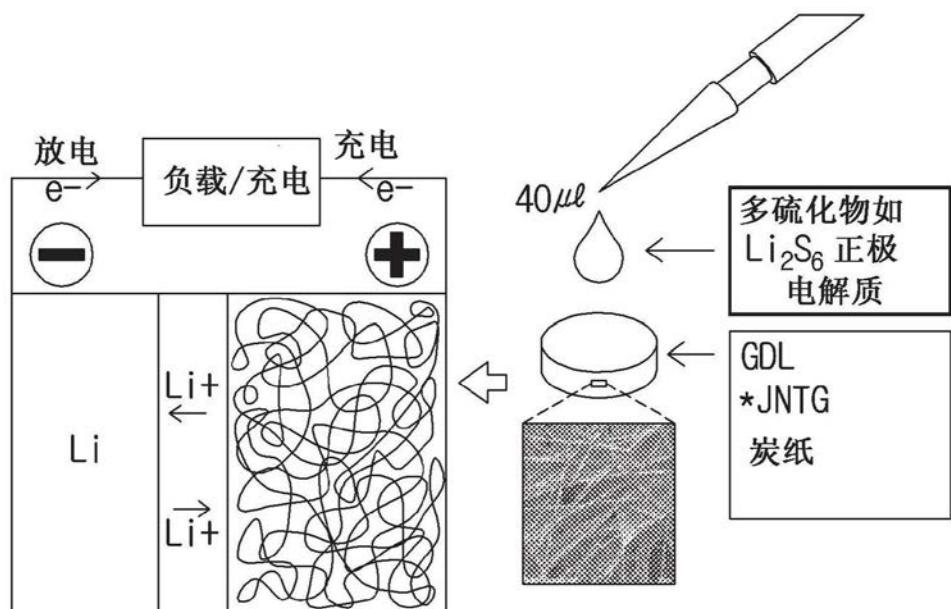


图5

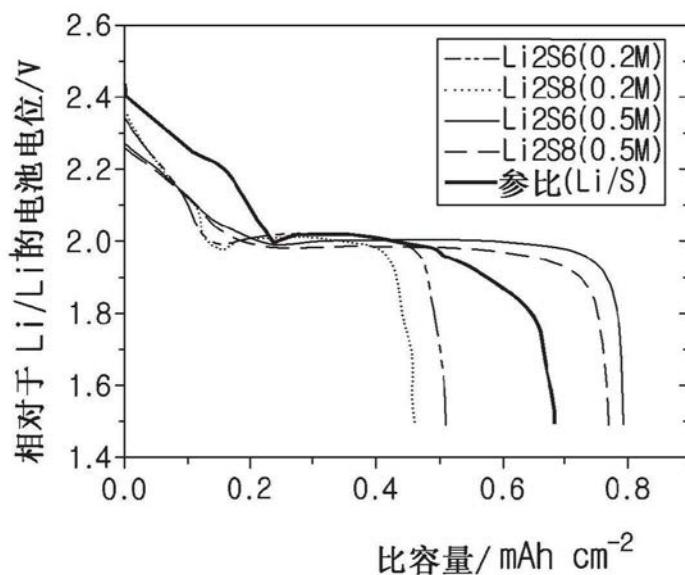


图6

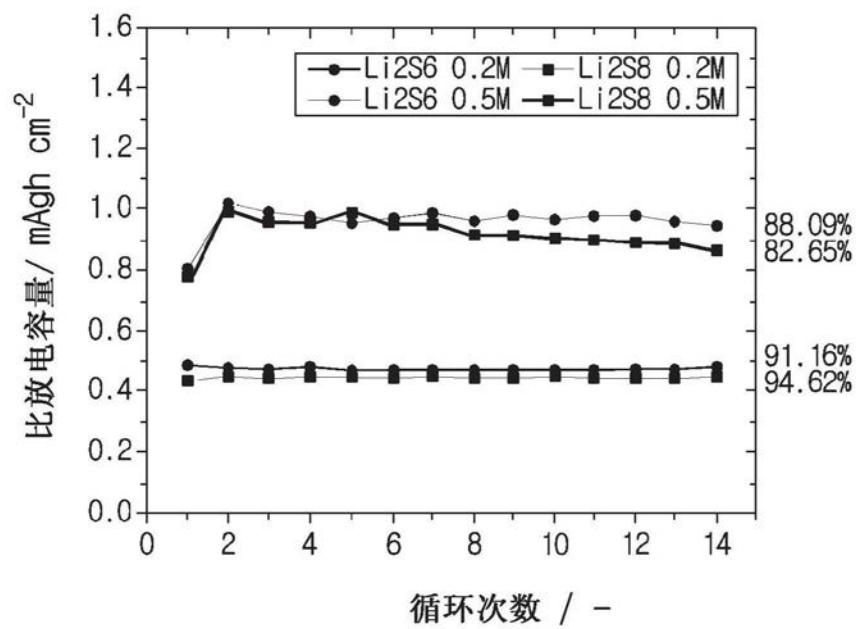


图7