(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108028430 B
(45)授权公告日 2021.09.14

(21)申请号 201780003228.8
(22)申请日 2017.01.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108028430 A
(43)申请公布日 2018.05.11
(30)优先权数据
10-2016-0013248 2016.02.03 KR
10-2017-0008309 2017.01.17 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2017/000627 2017.01.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/135597 KO 2017.08.10

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔
(72)发明人 朴寅台 洪性源 宋祈锡 玉裕和 梁斗景 李昌勋
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 王海川 穆德骏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2006.01)
H01M 10/0568(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
(56)对比文件
WO 2015166636 A1,2015.11.05
审查员 姜峰

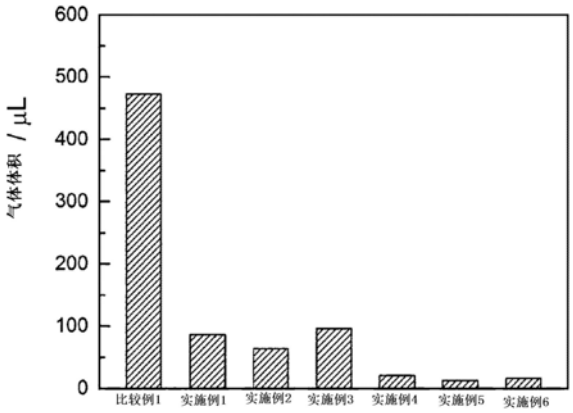
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

锂硫电池用电解液和包含该电解液的锂硫电池

(57)摘要

本发明涉及锂硫电池用电解液和包含所述电解液的锂硫电池。本发明的锂硫电池用电解液显示优异的稳定性,并且可以通过抑制锂硫电池运行期间的气体产生来改善膨胀现象。



CN 108028430 B

1.一种锂硫电池用电解液,其由以下组分构成:

锂盐;

非水溶剂;和

任选的在分子中具有N-O键的添加剂,

其中所述锂盐是选自由LiCl、LiBr、LiI、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiCF_3CO_2$、LiC_4BO_8、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)_2NLi$、$(SO_2F)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_3CLi$、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺锂及其组合构成的组中的一种,

其中所述非水溶剂包含在环状结构中包含一个氧的环状醚;以及

由下面的化学式1表示的线性醚:

[化学式1]

$R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$

在化学式1中,

R为C1至C6烷基或C6至C12芳基,并且

x为1或2,

其中所述环状醚与所述线性醚的体积比为30:70至70:30。

2.根据权利要求1所述的锂硫电池用电解液,其中,

所述环状醚为未取代的或被C1-C4的烷基或烷氧基取代的五元环状醚至七元环状醚。

3.根据权利要求1所述的锂硫电池用电解液,其中,

所述环状醚为未取代的或被C1-C4的烷基或烷氧基取代的四氢呋喃或四氢吡喃。

4.根据权利要求1所述的锂硫电池用电解液,其中,

所述R为甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基。

5.根据权利要求1所述的锂硫电池用电解液,其中,

以0.1M至4.0M的浓度包含所述锂盐。

6.根据权利要求1所述的锂硫电池用电解液,其中,

所述添加剂为选自由硝酸锂、硝酸钾、硝酸铯、硝酸钡、硝酸铵、亚硝酸锂、亚硝酸钾、亚硝酸铯、亚硝酸铵、硝酸甲酯、硝酸二烷基咪唑鎓盐、硝酸胍、硝酸咪唑鎓盐、硝酸吡啶鎓盐、亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯、亚硝酸辛酯、硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基吡啶、二硝基吡啶、硝基甲苯、二硝基甲苯、吡啶N-氧化物、烷基吡啶N-氧化物和四甲基哌啶氧自由基构成的组中的一种或多种。

7.根据权利要求1所述的锂硫电池用电解液,其中,

基于100重量%的所述电解液,所述添加剂的含量为0.01重量%至10重量%。

8.一种锂硫电池,其包含:

正极;

负极;

置于所述正极与所述负极之间的隔膜;和

电解液,

其中所述电解液为权利要求1至7中任一项所述的电解液。

锂硫电池用电解液和包含该电解液的锂硫电池

技术领域

[0001] 本申请要求于2016年2月3日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2016-0013248号和于2017年1月17日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2017-0008309号的优先权和权益，并通过引用的方式将其全部内容并入本文中。

[0002] 本发明涉及锂硫电池用电解液和包含该电解液的锂硫电池。

背景技术

[0003] 近来，随着便携式电子设备、电动车辆和大容量电力存储系统的发展，出现了对大容量电池的需求。锂硫电池为使用具有硫-硫键(S-S键)的硫系物质作为正极活性物质并使用锂金属作为负极活性物质的二次电池，且作为正极活性物质的主要材料的硫具有资源非常丰富、无毒和原子量低的优点。

[0004] 另外，锂硫电池的理论放电容量为1672mAh/g-硫，理论能量密度为2600Wh/kg，与目前研究的其它电池系统的理论能量密度(Ni-MH电池：450Wh/kg，Li-FeS电池：480Wh/kg，Li-MnO_2电池：1000Wh/kg，Na-S电池：800Wh/kg)相比非常高，因此锂硫电池作为具有高能量密度特性的电池而备受关注。

[0005] 然而，由于硫的利用率低因而不能确保像理论容量那样的足够容量，以及由于锂金属电极的枝晶形成而造成的电池短路问题，锂硫电池至今尚未商业化。鉴于上述情况，为了解决这些问题，已经开发了硫浸渗量增加的正极材料、能够提高硫利用率的电解液等。

[0006] 作为锂硫电池的电解液溶剂，目前最常使用1,3-二氧戊环(DOL)和1,2-二甲氧基乙烷(DME)的混合溶剂。使用所述溶剂的电解液在硫利用率方面具有优异的性质。然而，根据本发明的发明人的试验结果，观察到在使用所述电解液的电池运行的同时在内部产生气体并且电池膨胀的膨胀现象。这样的膨胀现象引起电解液损耗和电池变形，并且还引起活性物质从电极脱离而导致电池性能下降的问题。

[0007] 由电池内部产生气体引起的这样的膨胀现象的原因和发生机理尚未确定，因此也没有对策。

[0008] [现有技术文献]

[0009] 美国专利第6218054号，Dioxolane and dimethoxyethane electrolyte solvent system(二氧戊环和二甲氧基乙烷电解质溶剂体系)

发明内容

[0010] 【技术问题】

[0011] 鉴于以上所述，本发明的发明人研究了锂硫电池的电解液溶剂组成，结果完成了本发明。

[0012] 因此，本发明的一个方面提供显著减少电池运行期间的气体产生量的锂硫电池用电解液。

[0013] 本发明的另一方面提供包含所述电解液的锂硫电池。

[0014] 【技术方案】

[0015] 根据本发明的一个方面，提供锂硫电池用电解液，其包含锂盐和非水溶剂，其中所述非水溶剂包含在分子结构中包含一个氧的环状醚；以及由下面的化学式1表示的线性醚：

[0016] [化学式1]

[0017] $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$

[0018] (在化学式1中，R和x与说明书中所说明的相同。)

[0019] 在此，所述环状醚可以为未取代的或被C1-C4的烷基或烷氧基取代的五元环状醚至七元环状醚，并且优选可以为未取代的或被C1-C4的烷基或烷氧基取代的四氢呋喃或四氢吡喃。

[0020] 在此，化学式1中的R可以为甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基。

[0021] 在此，所述环状醚与所述线性醚的体积比可以为5:95至95:5，并优选为30:70至70:30。

[0022] 在此，所述锂盐可以为选自由LiCl、LiBr、LiI、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、LiC_4BO_8、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)_2NLi$、$(SO_2F)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_3CLi$、氯硼烷锂(chloroborane lithium)、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺锂及其组合构成的组中的一种。

[0023] 本发明的电解液可以还包含在分子中具有N-O键的添加剂。

[0024] 在此，所述添加剂可以为选自由硝酸锂、硝酸钾、硝酸铯、硝酸钡、硝酸铵、亚硝酸锂、亚硝酸钾、亚硝酸铯、亚硝酸铵、硝酸甲酯、硝酸二烷基咪唑鎓盐、硝酸胍、硝酸咪唑鎓盐、硝酸吡啶鎓盐、亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯、亚硝酸辛酯、硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基吡啶、二硝基吡啶、硝基甲苯、二硝基甲苯、吡啶N-氧化物、烷基吡啶N-氧化物和四甲基哌啶氧自由基构成的组中的一种或多种。

[0025] 在此，基于100重量％的电解液，可以包含0.01重量％至10重量％的所述添加剂。

[0026] 根据本发明的另一个方面，提供包含所述电解液的锂硫电池。

[0027] 【有益效果】

[0028] 本发明的锂硫电池用电解液具有优异的稳定性并且在电池运行期间具有明显少的气体产生量。结果，可以改善电池的膨胀现象。

附图说明

[0029] 图1为显示实验例1的气体产生量的图。

[0030] 图2为实验例2的电池寿命特性的比较图。

具体实施方式

[0031] 以下，将参考附图详细说明本发明的实施方式以使得本领域技术人员可以容易地实施本发明。然而，本发明可以用各种不同的形式实施，并且不限于在此说明的实施例。

[0032] 锂硫电池用电解液

[0033] 为了改善锂硫电池运行期间由产生的气体例如氢气所引起的膨胀现象，本发明提供锂硫电池用电解液，其包含在分子结构中包含1个氧的环状醚和由下面化学式1表示的线性醚作为电解液溶剂。

[0034] [化学式1]

[0035] $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$

[0036] (在化学式1中,R为C1至C6烷基或C6至C12芳基,并且x为1或2。)

[0037] 作为锂硫电池的电解液溶剂,目前最广泛使用的溶剂为1,3-二氧戊环(DOL)和1,2-二甲氧基乙烷(DME)的混合溶剂。使用DOL和DME的混合溶剂提高了硫利用率,并且在电池容量方面获得了优异的结果。

[0038] 当用于小型电池时,使用所述混合溶剂的电解液通常在电池容量、电池寿命和电池效率方面显示优异的性能,然而当用于大型电池例如大面积袋型电池时,在电池运行期间在电池内产生大量的气体例如氢气、甲烷和乙烯,并且观察到造成电池膨胀的膨胀现象。

[0039] 鉴于上述问题完成了本发明,并且本发明的电解液通过包含特定含量比的所述环状醚溶剂和所述线性醚溶剂而显示改善的稳定性,并且当用于锂硫电池时,在电池运行期间显著减少气体例如氢气的产生。如下文的实验例所示,本发明的电解液在用于锂硫电池时,电池运行后测量的电池内的气体产生量为300μL以下,且优选100μL以下。在此,所述值越小意味着气体产生量越少,并且这样的气体产生减少是几乎没有电池膨胀的膨胀现象的值,以及即使当发生膨胀现象时也不显著影响电池稳定性的值。换句话说,当与本领域中使用的不同电解液(参考比较例1)中约500μL的气体产生相比时,在使用本发明提供的电解液时,气体产生量显著低,因此,可以提高电池稳定性,并且可以克服由膨胀现象引起的电池性能下降和由电池变形引起的品质下降的问题。

[0040] 本说明书中提到的C1至C6烷基的例子可以包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或它们的异构体。在此,所述异构体包括具有相同碳原子数但具有不同碳键合关系的结构异构体和具有键的几何位置差异的立体异构体。

[0041] 另外,本说明书中提到的C6至C12芳基的例子可以包括未被取代或被C1至C6烷基取代的苯基或萘基。

[0042] 在分子结构中包含一个氧的环状醚为未取代的或被烷基取代的五元以上的环状醚,并且优选为未取代的或被C1-C4的烷基或烷氧基取代的五元环状醚至七元环状醚,并且更优选为未取代的或被C1-C4的烷基或烷氧基取代的四氢呋喃或四氢吡喃。其非限制性例子可以包括四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、2,3-二甲基四氢呋喃、2,4-二甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、2-甲氧基四氢呋喃、3-甲氧基四氢呋喃、2-乙氧基四氢呋喃、3-乙氧基四氢呋喃、四氢吡喃、2-甲基四氢吡喃、3-甲基四氢吡喃、4-甲基四氢吡喃等。所述环状醚具有低粘度并且因此具有良好的离子迁移率,并且还具有高氧化还原稳定性,因此即使在电池长时间运行时仍显示高稳定性。

[0043] 另外,所述线性醚为乙二醇类衍生物,并具有以乙二醇或二乙二醇作为基础骨架并且通过醚键将乙基与其一侧端部连接的结构。优选地,R为甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基。所述线性醚被认为通过具有至少一个乙氧基而有助于电池运行期间的电解液稳定性。

[0044] 所述环状醚与所述线性醚的体积比为5:95至95:5,并且优选为30:70至70:30。当体积比超出上述范围时,由于在电池运行期间抑制气体产生的效果不明显,因此可能无法获得目标效果,因此将体积比适当地控制在上述范围内。

[0045] 本发明的电解液包含添加到电解液中以增加离子电导率的锂盐。所述锂盐在本发明中没有特别限制,并且可以不受限制地使用锂二次电池中常用的锂盐。具体而言,所述锂

盐可以为选自由LiCl、LiBr、LiI、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、LiC_4BO_8、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$(C_2F_5SO_2)_2NLi$、$(SO_2F)_2NLi$、$(CF_3SO_2)_3CLi$、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺锂及其组合构成的组中的一种，并且优选为$(CF_3SO_2)_2NLi$。

[0046] 锂盐的浓度可以考虑离子电导率等来确定，并且优选为0.1M至4.0M，或0.5M至2.0M。当锂盐浓度低于上述范围时，难以确保适合于电池运行的离子电导率，而当浓度大于上述范围时，由于电解液的粘度增加，锂离子迁移性可能降低，并且由于锂盐自身的分解反应增加，电池性能可能下降，因此，将所述浓度适当地控制在上述范围内。

[0047] 本发明的锂硫电池用非水电解液还可以包含在分子中具有N-O键的添加剂。所述添加剂在锂电极上形成稳定的膜和大幅提高充放电效率方面是有效的。这样的添加剂可以为硝酸类化合物或亚硝酸类化合物、硝基化合物等。作为一个例子，可以使用选自由硝酸锂、硝酸钾、硝酸铯、硝酸钡、硝酸铵、亚硝酸锂、亚硝酸钾、亚硝酸铯、亚硝酸铵、硝酸甲酯、硝酸二烷基咪唑鎓盐、硝酸胍、硝酸咪唑鎓盐、硝酸吡啶鎓盐、亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯、亚硝酸辛酯、硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基吡啶、二硝基吡啶、硝基甲苯、二硝基甲苯、吡啶N-氧化物、烷基吡啶N-氧化物和四甲基哌啶氧自由基构成的组中的一种或多种。根据本发明的一个例子，可以使用硝酸锂($LiNO_3$)。

[0048] 在100重量％的总电解液组成中，所述添加剂的使用范围为0.01重量％至10重量％，优选为0.1重量％至5重量％。当含量小于上述范围时，可能不能确保上述效果，而当含量大于上述范围时，可能由于膜而导致电阻增加，因此，将含量适当地控制在上述范围内。

[0049] 如上所述，本发明的锂硫电池用电解液使用环状醚和线性醚的混合溶剂作为确保电解液稳定性的溶剂，由此，可以抑制充放电期间的电池中的气体产生且不降低电池性能，并且可以改善膨胀现象。

[0050] 制备本发明的电解液的方法在本发明中没有特别限制，并且可以使用本领域已知的常规方法。

[0051] 锂硫电池

[0052] 本发明的锂硫电池包含正极、负极、置于其间的隔膜和电解液，并且使用本发明的锂硫电池用非水电解液作为电解液。

[0053] 本发明的锂硫电池在运行期间显著减少气体例如氢气的产生，并且可以改善因活性物质从电极脱离引起的电池性能下降和由电池变形引起的品质下降的问题。

[0054] 所述锂硫电池的正极、负极和隔膜的构造在本发明中没有特别限制，并且可以遵循本领域已知的构造。

[0055] 正极

[0056] 本发明的正极包含形成在正极集电器上的正极活性物质。

[0057] 作为正极集电器，在本领域中能够用作集电器的那些全都可以使用，具体地，可以优选使用具有优异导电性的泡沫铝、泡沫镍等。

[0058] 所述正极活性物质可以包含单质硫(S8)、硫系化合物或其混合物。所述硫系化合物具体可以为Li_2Sn(n≥1)、有机硫化合物、碳-硫聚合物($(C_2S_x)_n$:x＝2.5至50，n≥2)等。这些可以作为与导体的复合材料进行使用。

[0059] 所述导体可以是多孔的。因此，作为导体，可以不受限制地使用具有多孔性和导电性的那些，例如，可以使用具有多孔性的碳类材料。作为这样的碳类材料，可以使用炭黑、石墨、石墨烯、活性炭、碳纤维等。另外，也可以使用金属纤维例如金属网；金属粉末例如铜、银、镍和铝；或有机导电材料例如聚苯撑衍生物等。所述导电材料可以单独地或作为混合物进行使用。

[0060] 正极还可以包含用于粘结正极活性材料和导体并将其粘结在集电器上的粘结剂。粘结剂可以包括热塑性树脂或热固性树脂。例如，可以单独使用或作为混合物使用：聚乙烯、聚环氧乙烷、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物等，然而，粘结剂不限于此，并且可以使用能够用作本领域中的粘结剂的全部粘结剂。

[0061] 这样的正极可以使用常规方法制备，具体地，可以通过将通过在有机溶剂中混合正极活性材料、导体和粘结剂制备的用于形成正极活性材料层的组合物涂布在集电器上并且干燥所得物且选择性地将在集电器上的所得物压缩成型以提高电极密度来进行制备。在此，作为有机溶剂，优选使用能够均匀地分散正极活性材料、粘结剂和导体并容易挥发的有机溶剂。具体地，可以包括乙腈、甲醇、乙醇、四氢呋喃、水、异丙醇等。

[0062] 负极

[0063] 本发明的负极包含形成在负极集电器上的负极活性材料。

[0064] 负极集电器可以具体地选自由铜、不锈钢、钛、银、钯、镍、其合金及其组合构成的组。不锈钢可以用碳、镍、钛或银进行表面处理，并且可以使用铝-镉合金作为上述合金。除此之外，还可以使用焙烧碳、用导体进行了表面处理的非导电聚合物、导电聚合物等。

[0065] 作为负极活性材料，可以使用能够可逆地嵌入或脱嵌锂离子(Li^+)的材料、能够通过与锂离子反应而可逆地形成含锂化合物的材料、锂金属或锂合金。能够可逆地嵌入或脱嵌锂离子(Li^+)的材料的实例可以包括结晶碳、无定形碳或其混合物。能够通过与锂离子(Li^+)反应可逆地形成含锂化合物的材料的实例可以包括锡氧化物、硝酸钛或硅。锂合金的实例可以包括锂(Li)与选自由钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)、铝(Al)和锡(Sn)构成的组中的金属的合金。

[0066] 负极还可以包含用于粘结负极活性材料和导体并将其粘结在集电器上的粘结剂，具体地，该粘结剂与上述正极的粘结剂相同。

[0067] 此外，负极可以为锂金属或锂合金。作为非限制性实例，负极可以为锂金属的薄膜，或者可以为锂与选自由Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al和Sn构成的组中的一种或多种金属的合金。

[0068] 隔膜

[0069] 常规隔膜可以置于正极与负极之间。隔膜是具有物理隔开电极的功能的物理隔膜，且可以使用常用作隔膜的那些物理隔膜而不受特别限制，特别地，优选具有优异的电解质保湿能力同时对电解质溶液的离子迁移具有低阻力的隔膜。

[0070] 此外，隔膜使得锂离子能够在正极与负极之间转移，同时使正极和负极彼此隔开

或绝缘。这样的隔膜可以由多孔且不导电或绝缘的材料形成。隔膜可以是诸如膜的独立构件，或者加到正极和/或负极上的涂层。

[0071] 具体地，多孔聚合物膜，例如用诸如乙烯均聚物、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的聚烯烃类聚合物制备的多孔聚合物膜可以单独使用或者作为层压体使用，或者可以使用常规多孔无纺布，例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，然而，隔膜不限于此。

[0072] 包含在锂硫电池中的正极、负极和隔膜各自可以使用常规成分和制备方法来制备，锂硫电池的外观可以包括使用罐的圆筒型、方型、袋型、硬币型等，但不特别地限制于此。

[0073] 在下文中，提供了优选的实施例以说明本发明，然而，以下实施例仅用于说明目的，并且对于本领域的技术人员显而易见的是，可以在本发明的范围和技术构思内进行各种改变和修改，并且这样的改变和修改也属于所附权利要求。

[0074] [实施例]

[0075] 实施例1至6和比较例1

[0076] (1)电解液的制备

[0077] 以下表1的组成制备实施例1至6和比较例1的非水电解液。在此使用的溶剂如下(v/v表示体积比)。

[0078] THF:四氢呋喃

[0079] THP:四氢吡喃

[0080] EGEME:乙二醇乙甲醚

[0081] EGDEE:乙二醇二乙醚

[0082] DOL:1,3-二氧戊环

[0083] DME:1,2-二甲氧基乙烷

[0084] [表1]

[0085]

	溶剂	锂盐	添加剂
实施例 1	THF:EGEME (1:1，v/v)	LiTFSI (1.0 M)	$LiNO_3$ (1 重量%)
实施例 2	THF:EGEME (7:3，v/v)		
实施例 3	THF:EGEME (3:7，v/v)		
实施例 4	THF:EGDEE (1:1，v/v)		
实施例 5	THP:EGDEE (1:1，v/v)		
实施例 6	THP:EGDEE (1:1，v/v)	$LiPF_6$ (1.0 M)	
比较例 1	DOL:DME (1:1，v/v)	LiTFSI (1.0 M)	

[0086] (2)锂硫电池的制造

[0087] 将65重量%的硫、25重量%的炭黑和10重量%的聚环氧乙烷与乙腈混合以制备正极活性物质。将正极活性物质涂布在铝集电器上，干燥所得物以制备尺寸为30×50mm^{2}且负载量为5mAh/cm^{2}的正极。另外，使用厚度为150μm的锂金属作为负极。

[0088] 将制备的正极和负极彼此面对地放置，并将聚乙烯隔膜置于其间，向其注入(1)的各电解液。

[0089] 实验例1:锂硫电池的制造以及对充放电后的气体产生量的分析

[0090] 将所述实施例和比较例的各锂硫电池在25℃下以0.1C的倍率进行5次充放电，然后测量电池内部的气体产生量。结果示于下表2和图1中。

[0091] 如下表2所示，实施例1至6产生的气体为12.7μL至86.5μL，确认这与比较例1的473μL相比显著降低。

[0092] [表2]

[0093]

	溶剂	锂盐	添加剂	气体产生量(μL)
实施例 1	THF:EGEME (1:1，v/v)	LiTFSI (1.0 M)	$LiNO_3$ (1 重量%)	86.5
实施例 2	THF:EGEME (7:3，v/v)			63.6
实施例 3	THF:EGEME (3:7，v/v)			96.4
实施例 4	THF:EGDEE (1:1，v/v)			21.1
实施例 5	THP:EGDEE (1:1，v/v)			12.7
实施例 6	THP:EGDEE (1:1，v/v)	$LiPF_6$ (1.0 M)		15.9
比较例 1	DOL:DME (1:1，v/v)	LiTFSI (1.0 M)		473

[0094] 实验例2：电池寿命特性的评价

[0095] 对于实施例1、4、5和比较例1的各电池，在下列条件下在进行充放电的同时测量电池的容量保持率，结果示于图2中。

[0096] 充电：C倍率为0.1C，电压为2.8V，CC/CV(在0.1C下的5％电流截止(current cut))

[0097] 放电：C倍率为0.1C，电压为1.5V，CC

[0098] 如图2所示，与比较例1相比，实施例1、4和5显示容量保持率得到了显著改善。从试验结果确认，本发明的电解液的气体产生量显著降低并且可以防止电池膨胀现象，并且可以提高锂硫电池的寿命特性。

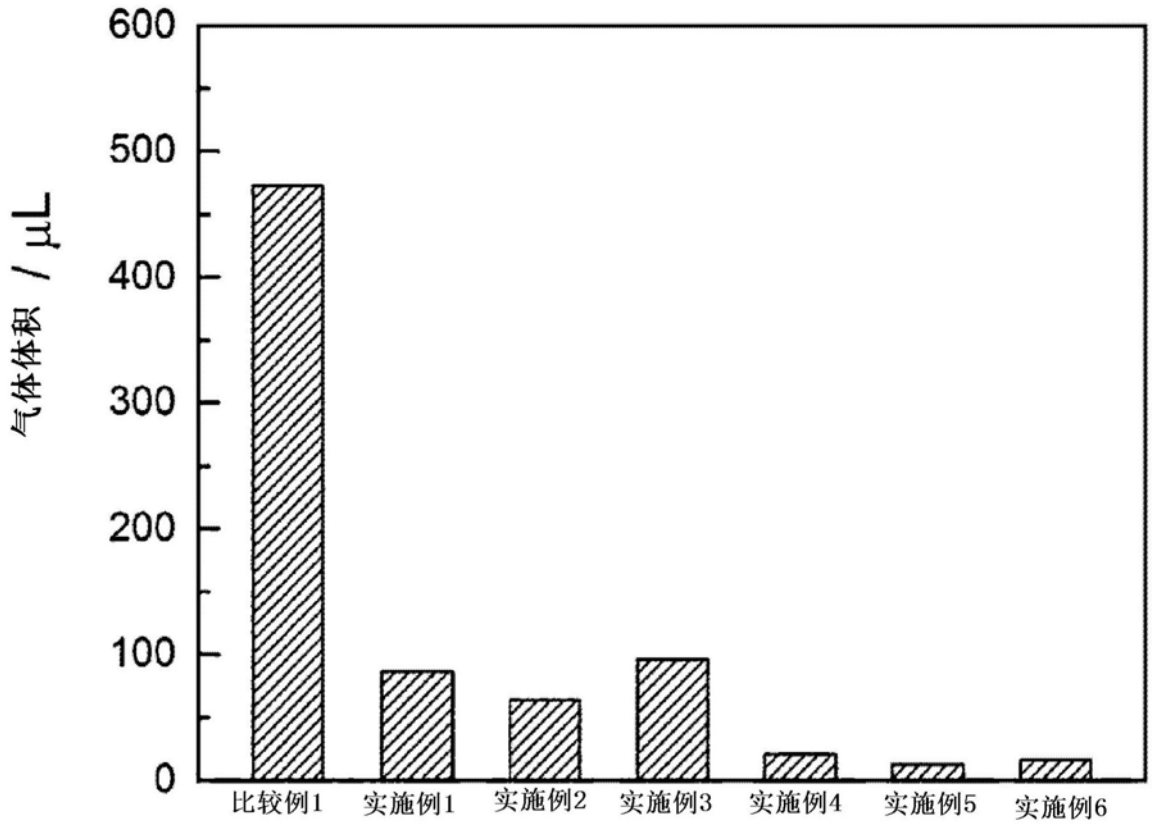

600
500
400
300
200
100
0
气体体积 / μL
比较例1
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
实施例5
实施例6

图1

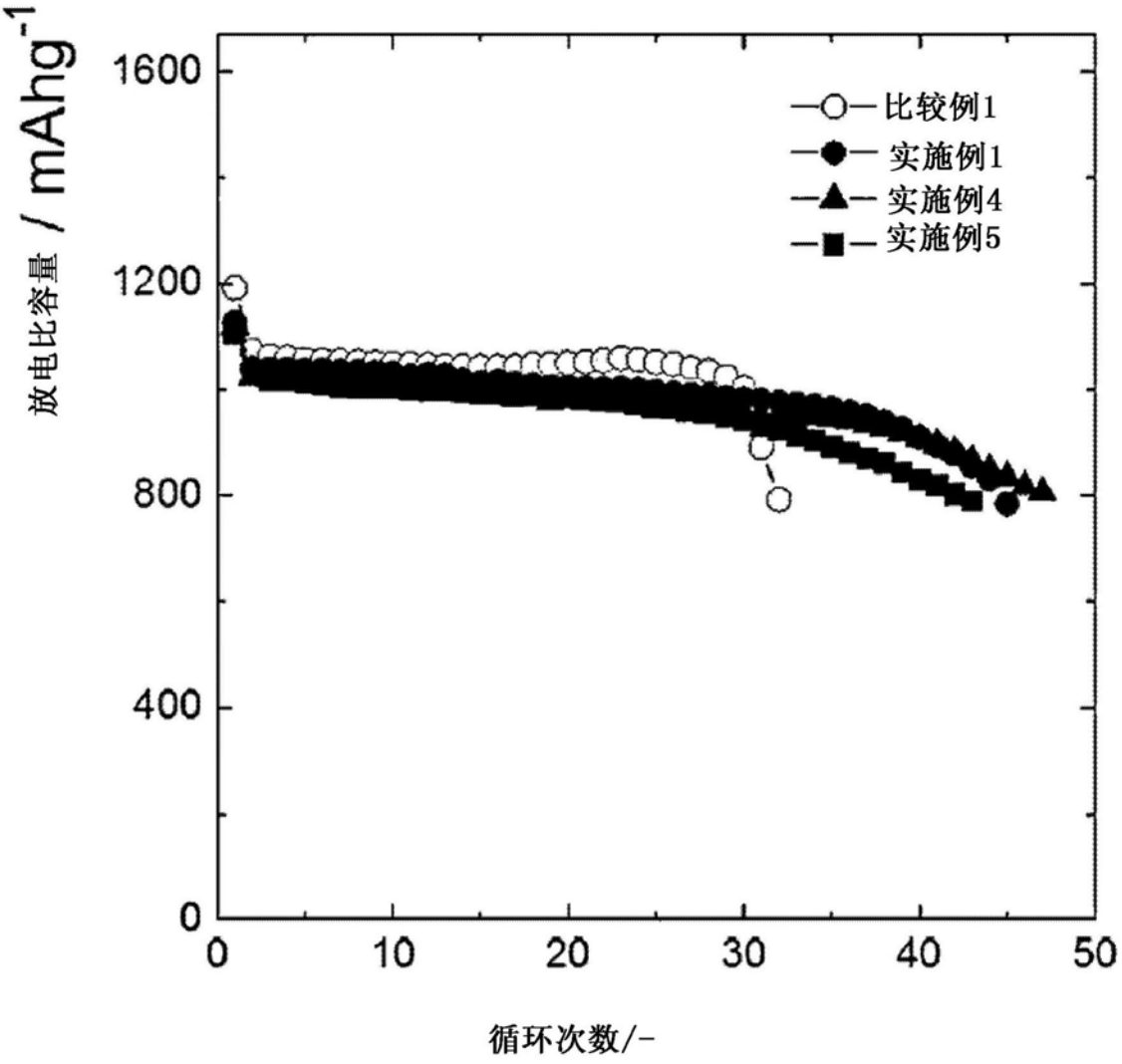

放电比容量 / mAhg-1
1600
1200
800
400
0
0
10
20
30
40
50
循环次数/-
比较例1
实施例1
实施例4
实施例5

图2