



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108258317 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201810021831.5

(22) 申请日 2018.01.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108258317 A

(43) 申请公布日 2018.07.06

(73) 专利权人 江苏国泰超威新材料有限公司

地址 215634 江苏省苏州市张家港市扬子
江国际化学工业园长江北路9号(国泰
超威)

(72) 发明人 任齐都 王传水 熊鲲 王冰桐
施苏萍

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 孙仿卫 周敏

(51) Int.Cl.

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

KR 20040023881 A, 2004.03.20

US 2014272603 A1, 2014.09.18

审查员 曹鹏

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种锂硫电池

(57) 摘要

本发明提供了一种锂硫电池,包括正极、负极和电解液,所述的正极包括含硫的材料,所述的负极包括含锂的材料,所述的电解液包括锂盐和有机溶剂,所述的锂盐包括式I所示的氟代磷酸锂,式I: LiPR_xF_y ,其中,R为氧或草酸根,x和y均为整数, $1 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 4$,且 $x+y \leq 5$ 。本发明通过采用式I所示的氟代磷酸锂,其与有机溶剂等的配合,能够有效改善锂硫电池电极表面的SEI膜性能,从而能够大大提高锂硫电池的容量百分率和温度特性,有利于锂电池的循环寿命和储存寿命的提高。

1. 一种锂硫电池,包括正极、负极和电解液,其特征在于:所述的正极包括含硫的材料,所述的负极包括含锂的材料,所述的电解液包括锂盐和有机溶剂,所述的锂盐包括式I所示的氟代磷酸锂,式I: LiPR_xF_y ,其中,R为氧或草酸根,x和y均为整数, $1 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 4$,且 $x+y \leq 5$;所述的式I所示的氟代磷酸锂为 LiPO_2F_2 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{F}_4$ 中的一种或几种;所述的式I所示的氟代磷酸锂在所述的电解液中的浓度为 $0.01 \sim 1\text{mol/L}$;所述的锂盐还包括其他锂盐,所述的其他锂盐为选自 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiBr 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiC}_2\text{O}_4\text{BC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 中的一种或几种;所述的其他锂盐在所述的电解液中的浓度为 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$;所述的有机溶剂为醚类有机溶剂,所述的醚类有机溶剂为选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷和二甘醇二甲醚中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池,其特征在于:所述的电解液还包括功能添加剂,所述的功能添加剂为选自硝酸锂、联苯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、氟代碳酸乙炔酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、亚硫酸乙炔酯、硫酸乙炔酯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯和丁二腈中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的锂硫电池,其特征在于:所述的功能添加剂的投料质量为所述的电解液总质量的 $0.001\% \sim 5\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂硫电池,其特征在于:所述的含硫的材料为单质硫、硫碳复合材料、有机含硫材料中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的锂硫电池,其特征在于:所述的含锂的材料为金属锂、经表面处理的金属锂、含锂的合金材料中的一种或几种。

一种锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明属于化学材料技术领域,涉及一种锂硫电池。

背景技术

[0002] 锂硫电池是近年来倍受关注和投入较多研究的高容量二次绿色化学电源,其初步表现出的良好电化学性能展示了在未来纯电动车中应用的潜力。

[0003] 以单质硫为正极活性成分、含锂盐的有机非水溶液体系为电解质、金属锂为负极的锂硫二次电池具有很多优势。按照最终还原反应产物 Li_2S 计算,单质硫的理论比容量是 1675mAh/g ,金属锂具有理论比容量 3860mAh/g , Li/S 氧化还原对的理论能量密度高达 2600Wh/kg ,在高比能电池方面具有相当诱人的应用前景。

[0004] 但是单质硫作为电池材料有其固有的缺点,即还原产物 Li_xS ($x \leq 2$) 易溶于电解液中,并扩散到负极 Li 上与之反应。不仅会造成自放电;而且会在 Li 电极表面沉积一层绝缘物,使电池性能恶化,尤其是容量衰减快。再者,单质硫或硫化物为电子绝缘体,很大程度上影响了电池的性能。另外,锂金属负极的可靠性问题尚未根本解决,因此到目前为止,锂硫电池仍未得到规模化应用。

[0005] 为了改善含硫正极的性能,研究者从各个角度出发进行了努力。经过多年的研究和实践,目前应用于锂硫电池的常用电解液为 $1\text{M LiFSI}(\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2)/\text{DME}$ (1,2-二甲氧乙烷)+ DOL (1,3-二氧环戊烷)加 LiNO_3 添加剂。在该电解液中,金属锂负极容易产生锂枝晶,锂循环效率也大多低于 98% ,且单质硫复合正极存在多硫离子的穿梭反应,在碳酸酯类电解液中,锂负极的锂枝晶析出和低循环效率使电池的循环寿命受到很大影响。

[0006] 因此,开发具有制备工艺简单、成膜性能优异、防止锂枝晶析出的电解液,尤其是在低温和高温下能稳定使用的电解液对于锂硫电池的性能提升、安全性和循环寿命的提高都具有十分重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种能大大提高锂硫电池的容量百分率和温度特性,有利于提高锂电池的循环寿命和储存寿命的锂硫电池。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种锂硫电池,包括正极、负极和电解液,所述的正极包括含硫的材料,所述的负极包括含锂的材料,所述的电解液包括锂盐和有机溶剂,所述的锂盐包括式I所示的氟代磷酸锂,式I: LiPR_xF_y ,其中,R为氧或草酸根, x 和 y 均为整数, $1 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 4$,且 $x+y \leq 5$ 。

[0010] 优选地,所述的式I所示的氟代磷酸锂为 LiPO_2F_2 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_4\text{F}_4$ 中的一种或几种。

[0011] 优选地,所述的式I所示的氟代磷酸锂在所述的电解液中的浓度为 $0.001 \sim 2\text{mol/L}$,进一步优选为 $0.01 \sim 1\text{mol/L}$ 。

[0012] 优选地,所述的锂盐还包括其他锂盐,所述的其他锂盐为选自 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiBr 、

LiI、LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiSO₃CF₃、LiC₂O₄BC₂O₄、LiF₂BC₂O₄、LiN(CF₃SO₂)₂中的一种或几种。

[0013] 进一步优选地,所述的其他锂盐在所述的电解液中的浓度为0.001~2mol/L,更优选为0.1~1mol/L。

[0014] 优选地,所述的电解液还包括功能添加剂,所述的功能添加剂为选自硝酸锂、联苯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、亚硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯和丁二氰中的一种或几种。

[0015] 进一步优选地,所述的功能添加剂的投料质量为所述的电解液总质量的0.001%~5%。

[0016] 优选地,所述的有机溶剂为醚类有机溶剂和/或碳酸酯类有机溶剂,所述的醚类有机溶剂为选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷和二甘醇二甲醚中的一种或几种;所述的碳酸酯类有机溶剂为环状碳酸酯类化合物和/或链状碳酸酯类化合物;所述的环状碳酸酯类化合物为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ-丁内酯、碳酸亚丁酯中的一种或几种;所述的链状碳酸酯类化合物为选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯、碳数为3~8的直链或支链脂肪单醇与碳酸合成的碳酸酯衍生物中的一种或几种。

[0017] 进一步优选地,所述的有机溶剂为体积比为1:0.5~2.0的DME(1,2-二甲氧乙烷)和DOL(1,3-二氧环戊烷)的混合溶剂。

[0018] 优选地,所述的含硫的材料为单质硫、硫碳复合材料、有机含硫材料中的一种或几种。

[0019] 优选地,所述的含锂的材料为金属锂、经表面处理的金属锂、含锂的合金材料中的一种或几种。

[0020] 由于以上技术方案的实施,本发明与现有技术相比具有如下优点:

[0021] 本发明通过采用式I所示的氟代磷酸锂,其与有机溶剂等的配合,能够有效改善锂硫电池电极表面的SEI膜性能,从而能够大大提高锂硫电池的容量百分率和温度特性,有利于锂电池的循环寿命和储存寿命的提高。

具体实施方式

[0022] 下面的实施例为用来说明本发明的几个具体实施方式,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0023] 锂硫电池的制备:硫正极的制备:将55wt.%的升华硫、35wt.%的Super-P导电炭黑和10wt.%的聚偏氟乙烯(PVDF)在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中分散,搅拌12小时至浆料混合均匀,涂覆于碳层涂布的铝集流体上,60℃干燥12小时后正极活性硫含量为1.5mg/cm²;负极是厚度为50μm的锂片。将上述组件以正极/隔膜/负极的层状结构组装在一起,并添加电解液后密封。静置12h后,以0.2C,1.5~2.8V之间进行电池充放电,考察电池100次循环后的容量保持率,60℃存储15天后,以0.2C充放电测试电池的容量保持率和容量恢复率。

[0024] 本发明以表格的形式列举了1~14种含氟代磷酸锂电解液的成份组成、以及以各

电解液制备的锂硫电池常温循环100次后的容量保持率、高温储存后的容量保持率及容量恢复率的测试数据,详见表1:

[0025] 表1

[0026]

序号	组分 A	组分 B	组分 C	组分 D	电 池 容 量 保 持 率(%)	60℃存储后	
	含 氟 代 磷 酸 锂 (电解液中 的摩尔浓度, mol/L)	其 他 锂 盐 (电解 液 中 的 摩 尔 浓 度 , mol/L)	溶 剂 (体 积 比)	其 他 添 加 剂 (电 解 液 中 的 质 量 分 数,%)		电 池 容 量 保 持 率(%)	电 池 容 量 恢 复 率(%)
实 施 例 1	LiPO ₂ F ₂ (0.1M)	LiTFSI (1.0M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	87	73	78

[0027]

实施例 2	LiP(C ₂ O ₄) ₂ F ₂ (0.2M)	LiTFSI (1.0M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	85	71	74
实施例 3	LiP(C ₂ O ₄)F ₄ (0.5M)	LiTFSI (1.0M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	82	70	75
实施例 4	LiPO ₂ F ₂ (1.0M)	LiTFSI (0.2M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	85	75	79
实施例 5	LiP(C ₂ O ₄) ₂ F ₂ (1.0M)	LiTFSI (0.1M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	80	71	73
实施例 6	LiP(C ₂ O ₄)F ₄ (1.0M)	LiTFSI (0.2M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	81	71	75
实施例 7	LiPO ₂ F ₂ (1.0M)	0	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	84	75	77
实施例 8	LiP(C ₂ O ₄) ₂ F ₂ (1.0M)	0	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	79	68	73
实施例 9	LiP(C ₂ O ₄)F ₄ (1.0M)	0	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	80	71	74
实施例 10	LiPO ₂ F ₂ (1.0M)	LiFSI (0.2M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	88	77	81
实施例 11	LiP(C ₂ O ₄) ₂ F ₂ (1.0M)	LiFSI (0.1M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	82	72	76
实施例 12	LiP(C ₂ O ₄)F ₄ (1.0M)	LiFSI (0.2M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	83	74	78
实施例 13	LiPO ₂ F ₂ (1.0M)	LiFSI (0.2M)	DME/DOL (1:1)	0	81	70	75
实施例 14	LiPO ₂ F ₂ (1.0M)	0	DME/DOL (1:1)	0	80	69	74

[0028]

对比例 1	0	LiTFSI (1.0M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	72	65	69
对比例 2	0	LiFSI (1.0M)	DME/DOL (1:1)	LiNO ₃ (1%)	74	67	69
对比例 3	0	LiTFSI (1.0M)	DME/DOL (1:1)	0	67	62	64

[0029] 注：表1中的LiTFSI为 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ；LiFSI为 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ；DME为1,2-二甲氧乙烷；DOL为1,3-二氧环戊烷。

[0030] 通过上述实施例，尤其是与对比例比较后可知：本发明提供的锂硫电池电解液应用于锂硫电池后，使电池性能得到明显改善，这主要是基于含氟磷酸锂在此电解液体系中具有较好的溶解性和稳定性，能够在硫正极表面形成稳定的SEI膜，有利于电池的循环寿命及高温性能的提高。

[0031] 本发明包括但不限于以上实施例，本领域熟练技术人员可在本发明权利要求内变换得到更多实施例。