



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108336397 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201810122476.0

审查员 王敏

(22)申请日 2018.02.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108336397 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(73)专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区100084信箱82

分箱清华大学专利办公室

(72)发明人 张强 张学强 闫崇 程新兵

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 邸更岩

(51)Int.Cl.

H01M 10/056(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液

(57)摘要

一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液,属于可充放的高比能二次电池技术领域。该复合电解液含有醚酯类混合溶剂、电解质和硝酸锂;其中,电解质摩尔浓度为0.5~4mol/L;硝酸锂的质量分数为醚酯复合电解液的0.01~10%。通过在含有电解质的醚酯类混合溶剂中引入硝酸锂作为添加剂的办法来制备。本发明能有效保护金属锂负极,在匹配以磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、钴酸锂为正极的锂金属电池中,能明显提高电池循环寿命,实现电池良好的高低温性能,是一种非常具有研究价值和产业化潜力的电解液。

1. 一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液, 其特征在于: 该复合电解液含有醚酯类混合溶剂、电解质和硝酸锂; 其中, 电解质摩尔浓度为 $0.5 \sim 4 \text{ mol/L}$; 硝酸锂的质量分数为醚酯复合电解液的 $2 \sim 10\%$; 酯类溶剂为氟代碳酸乙烯酯、三氟丙烯碳酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少两种; 醚类溶剂为二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚的一种或几种的混合; 醚酯类混合溶剂中醚类溶剂体积分数为 $5 \sim 80\%$; 酯类溶剂的体积分数为 $20 \sim 95\%$ 。

2. 权利要求1所述的一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液, 其特征在于: 所述电解质为六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中的一种或两种的混合。

一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂金属电池用的复合电解液,属于可充放的高比能二次电池技术领域。

背景技术

[0002] 在能源的生产和有效使用过程中,储能技术扮演着极其重要的角色,其中可充放的二次电池是最重要的储能技术之一。随着便携式消费电子的快速发展、新能源汽车的大力推广以及智能电网的建设,现有的锂离子电池已经不能满足国家和社会的需求。具有更高比能的、安全的二次电池成为全社会关注的焦点。新的突破需要从材料体系上创新;因此,科学研究人员又重新把目光聚焦在以金属锂为负极的锂金属电池领域。金属锂用作负极具有天然的优势,比如最负的电极电势(-3.040V)、极高的理论容量(3860mAh g^{-1}),这些特殊的性质使得锂金属电池的能量密度可能达到 500Whkg^{-1} ,从而满足日益增长的社会需求。

[0003] 然而,锂金属电池自20世纪50年代被提出以来,始终面临着由于锂沉积不均匀带来的安全问题,阻碍着锂金属电池的商业化。在使用液态电解液的锂金属电池中,由液态电解液还原降解生成的固态电解质界面膜对锂沉积的行为有着极其显著的影响,直接关系到电池的循环寿命和安全型。因此,研发能显著提高锂沉积均匀性和电池稳定性、安全性的锂金属电池电解液成为当下的研究热点和挑战。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液,可调控金属锂负极沉积的均匀性,抑制锂枝晶生成,提高锂金属电池在长续航过程中的寿命以及安全性。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液,其特征在于:该复合电解液含有醚酯类混合溶剂、电解质和硝酸锂;其中,电解质摩尔浓度为 $0.5\sim 4\text{mol/L}$;硝酸锂的质量分数为醚酯复合电解液的 $0.01\sim 10\%$ 。

[0007] 上述技术方案中,所述电解质为六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中的一种或两种的混合。

[0008] 优选地,所述醚酯类混合溶剂中,醚类溶剂体积分数为 $5\sim 80\%$;酯类溶剂的体积分数为 $20\sim 95\%$ 。

[0009] 优选地,所述的酯类溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和三氟丙烯碳酸酯中的一种或几种的混合溶剂。所述的醚类溶剂为乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚的一种或几种混合溶剂。

[0010] 本发明相比现有技术,具有如下优点及突出性效果:含硝酸锂的醚酯复合电解液

通过在金属锂负极表面原位形成一层稳定的固态电解质保护层,从而提高锂沉积的均匀性和稳定性,有效地抑制了锂枝晶的产生,进而增强电池的循环寿命和安全性,减少锂源和电解液的损失,在1000次循环内可提升电池库仑效率至99.9%;该醚酯复合电解液制备方法简单,与现有工艺兼容,便于大规模使用和推广;配合高压正极使用,能有效提升电池的能量密度。

具体实施方式

[0011] 本发明提供一种用于稳定锂金属电池的醚酯复合电解液,其含有醚酯类混合溶剂、电解质和硝酸锂;其中,醚酯复合电解液中电解质的摩尔浓度为0.5~4mol/L,硝酸锂的质量分数为醚酯复合电解液总质量的0.01~10%。

[0012] 该醚酯复合电解液通过在含有电解质的醚酯混合溶剂中引入硝酸锂作为添加剂的办法来制备。

[0013] 所述醚酯类混合溶剂中,醚类溶剂的体积分数介于5~80%之间,酯类溶剂的体积分数为20~95%。所述的酯类溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和三氟丙烯碳酸酯中的一种或几种的混合溶剂。醚类溶剂为乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚的一种或几种混合。

[0014] 本发明所述的电解质优选为六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂和三氟甲磺酸锂中的一种或两种,其摩尔浓度介于0.5~4mol/L之间。

[0015] 本发明所述的硝酸锂为添加剂,其质量分数占整体醚酯复合电解液的0.01~10%。

[0016] 将所配制的醚酯复合电解液应用于以金属锂或含锂的集流体做负极,以磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂或钴酸锂中为正极的全电池中,检测电池的循环稳定性。

[0017] 下面结合几个具体实例对本发明做进一步的描述,但本发明的保护范围不局限于以下的实施例,其中,wt%为质量分数。

[0018] 实施例1:配制组成为碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:二乙二醇二甲醚=4:4:2(体积比),含有1.0mol/L六氟磷酸锂和1.5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为545圈。

[0019] 实施例2:配制组成为碳酸丙烯酯:碳酸二甲酯:乙二醇二甲醚=3.5:3.5:3(体积比),含有1.0mol/L二氟草酸硼酸锂和1.0wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为670圈。

[0020] 实施例3:配制组成为氟代碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:四乙二醇二甲醚=1:5:4(体积比),含有0.5mol/L双三氟甲烷磺酰亚胺锂,0.5mol/L二草酸硼酸锂和4.0wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为325圈。

[0021] 实施例4:配制组成为三氟丙烯碳酸酯:碳酸二乙酯:二乙二醇二甲醚=2:2:6(体

积比),含有1.0mol/L双三氟甲烷磺酰亚胺锂和8wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为879圈。

[0022] 实施例5:配制组成为氟代碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:三乙二醇二甲醚=1:1:8(体积比),含有1.0mol/L六氟磷酸锂和10wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以钴酸锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为620圈。

[0023] 实施例6:配制组成为碳酸丙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸二甲酯:二乙二醇二甲醚=4:1:1:4(体积比),含有1.0mol/L六氟磷酸锂和6wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以镍钴锰酸铝为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为440圈。

[0024] 实施例7:配制组成为碳酸乙烯酯:碳酸甲乙酯:四乙二醇二甲醚=4:2:4(体积比),含有0.6mol/L二氟草酸硼酸锂,0.6mol/L双氟磺酰亚胺锂和5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以镍钴锰酸锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为310圈。

[0025] 实施例8:配制组成为氟代碳酸乙烯酯:碳酸甲乙酯:四乙二醇二甲醚=4:2:4(体积比),含有4.0mol/L双氟磺酰亚胺锂和3wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为660圈。

[0026] 实施例9:配制组成为碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:乙二醇二甲醚=5:2:3(体积比),含有1.0mol/L高氯酸锂和0.5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为520圈。

[0027] 实施例10:配制组成为氟代碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:二甘醇二甲醚=3:3:4(体积比),含有0.5mol/L六氟磷酸锂和1.5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以钴酸锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为584圈。

[0028] 实施例11:配制组成为三氟丙烯酸酯:碳酸二乙酯:四甘醇二甲醚=5:4.5:0.5(体积比),含有1.0mol/L二氟草酸硼酸锂和0.1wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,预沉积锂的铜集流体为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为110圈。

[0029] 实施例12:配制组成为氟代碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:三乙二醇二甲醚=2:6:2(体积比),含有1.0mol/L三氟甲磺酸锂和0.5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为540圈。

[0030] 实施例13:配制组成为碳酸乙烯酯:碳酸甲乙酯:三甘醇二甲醚=3:4:3(体积比),含有2.0mol/L双氟磺酰亚胺锂和0.2wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为670圈。

[0031] 实施例14:配制组成为三氟丙烯碳酸酯:碳酸二乙酯:四乙二醇二甲醚=3:5:2(体积比),含有3.0mol/L双氟磺酰亚胺锂和0.01wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为570圈。

[0032] 实施例15:配制组成为氟代碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:二乙二醇二甲醚=5:2:3(体积比),含有0.6mol/L双三氟甲烷磺酰亚胺锂,0.6mol/L双氟磺酰亚胺锂和2.5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以镍钴锰酸锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为430圈。

[0033] 实施例16:配制组成为碳酸乙烯酯:碳酸甲乙酯:三乙二醇二甲醚=6:2:2(体积比),含有0.7mol/L六氟磷酸锂,0.3mol/L双氟磺酰亚胺锂和0.5wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以磷酸铁锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为350圈。

[0034] 实施例17:配制组成为三氟丙烯碳酸酯:碳酸二乙酯:三乙二醇二甲醚=4:3:3(体积比),含有0.5mol/L高氯酸锂,0.5mol/L双氟磺酰亚胺锂和2wt%硝酸锂的电解液,并将其使用在以钴酸锂为正极,金属锂为负极的纽扣电池中进行测试,测试倍率为1C。当其比容量衰减至初始比容量的80%时,其循环寿命为350圈。