



(12) 发明专利

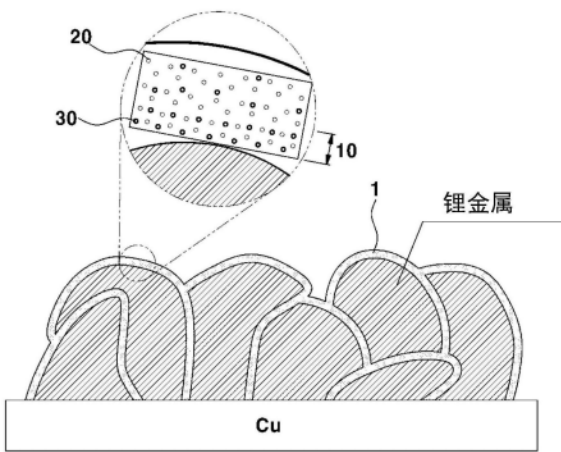
(10) 授权公告号 CN 112952195 B
(45) 授权公告日 2024. 08. 23

(21) 申请号 202010515195.9
(22) 申请日 2020.06.08
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112952195 A
(43) 申请公布日 2021.06.11
(30) 优先权数据
 10-2019-0163256 2019.12.10 KR
(73) 专利权人 现代自动车株式会社
 地址 韩国首尔
 专利权人 起亚自动车株式会社
 蔚山科学技术院
(72) 发明人 李芝容 宋种灿 李源峻 金世训
 李旼泳 崔南顺 安荣俊
(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
 专利代理师 王璇 赵赫

(51) Int.Cl.
 H01M 10/0567 (2010.01)
 H01M 10/052 (2010.01)
(56) 对比文件
 US 2016087311 A1, 2016.03.24
 Bo liao等. “Designing Low Impedance Interface Films Simultaneously on Anode and Cathode for High Energy Batteries”. 《Advanced Energy Materials》. 2018, 第08卷 (第22期), 第01页右栏第2段-第03页.
 Kim, S等. Stable electrode-electrolyte interfaces constructed by fluorine- and nitrogen-donating ionic additives for high-performance lithium metal batteries. 《Energy Storage Materials》. 2021, 第45卷第 1-13页.
 审查员 卿淼晴
 权利要求书1页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称
 形成稳定膜的锂金属电池用电解质及包括其的锂金属电池

(57) 摘要
 本公开涉及一种包括形成稳定膜的还原分解性添加剂的锂金属电池用电解质以及包括该电解质的锂金属电池。锂金属电池用电解质包括硝酸锂 (LiNO₃) 和二氟双(草酸)磷酸锂 (LiDFBP) 作为还原分解性添加剂, 从而在金属阳极表面上形成稳定的保护膜。因此, 提高了高比容量条件下能够承受锂体积膨胀的机械物理性质, 并且高电流密度条件下提高了离子电导率, 从而提高包括保护膜的锂金属电池的稳定性和性能。



1. 一种锂金属电池, 包括:

阴极;

锂金属阳极; 和

电解质, 所述电解质包括:

锂盐;

有机溶剂; 以及

还原分解性添加剂;

其中, 所述还原分解性添加剂包括硝酸锂即 LiNO_3 和二氟双(草酸)磷酸锂即 LiDFBP , 并且所述还原分解性添加剂在所述有机溶剂分解之前被还原分解以在所述锂金属阳极表面上形成保护膜,

其中, 所述还原分解性添加剂中包括的硝酸锂即 LiNO_3 与二氟双(草酸)磷酸锂即 LiDFBP 的质量比为4:1至6:1。

2. 根据权利要求1所述的锂金属电池, 其中,

基于所述锂金属电池用电解质总重量的100wt%, 所述还原分解性添加剂的含量为0.1wt%至10wt%。

3. 根据权利要求1所述的锂金属电池, 其中,

所述锂金属电池用电解质包括1.5mol/L至3mol/L浓度的所述锂盐。

4. 根据权利要求1所述的锂金属电池, 其中,

所述锂盐包括选自包括 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiCl 和 LiI 的组中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的锂金属电池, 其中,

所述有机溶剂包括选自包括二甲醚即DME、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、二甘醇、四甘醇、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚的组中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的锂金属电池, 其中,

所述保护膜包括硝酸锂即 LiNO_3 和二氟双(草酸)磷酸锂即 LiDFBP 的还原分解物。

7. 根据权利要求6所述的锂金属电池, 其中,

所述保护膜稳定所述锂金属阳极和所述锂金属电池用电解质之间的界面。

8. 根据权利要求6所述的锂金属电池, 其中,

所述还原分解物包括大量的选自包括 LiF 、 Li_3N 和 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1, 2 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 2$) 的组中的一种或多种。

9. 根据权利要求8所述的锂金属电池, 其中,

所述 LiF 主要分布在与所述锂金属电池相邻的所述保护膜的内侧。

10. 根据权利要求8所述的锂金属电池, 其中,

所述 Li_3N 均匀地分布在所述整个所述保护膜中。

11. 根据权利要求8所述的锂金属电池, 其中,

所述 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1, 2 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 2$) 分布在所述整个所述保护膜中, 并且主要分布在与所述锂金属电池相邻的所述保护膜的内侧。

形成稳定膜的锂金属电池用电解质及包括其的锂金属电池

技术领域

[0001] 本公开涉及一种包括形成稳定膜的还原分解性添加剂的锂金属电池用电解质及包括该电解质的锂金属电池。

背景技术

[0002] 随着电气、电子、通信和计算机产业的快速发展,近来对具有高性能和高安全性的二次电池的需求迅速增加。特别地,根据电气和电子产品的向轻、薄、短、小和便携式的发展趋势,作为关键部件的二次电池也被要求轻量化和小型化。此外,由于随着汽车的大量普及导致的诸如大气污染和噪音等的环境污染问题以及由于石油的枯竭而产生了对新能源市场的需求,因此开发能够解决这些问题的电动车辆的必要性增加。作为电动车辆的动力源,需要开发具有高输出和高能量密度的电池。

[0003] 响应于这样的需求,近来备受关注的下一代高性能电池之一是锂金属电池。锂金属电池是包括使用锂金属或锂合金作为阳极(anode)的电池,并且理论上具有非常高的能量容量,因此被认为是有吸引力的材料之一。

[0004] 然而,在锂金属电池的情况下,由于在锂电极表面的电流分布不均匀,导致锂仅沉积在特定部位,这可能会形成作为树枝状沉淀物的锂枝晶(dendrite)。锂枝晶穿过分离板(separator)到达阴极(cathode),这可能会导致电池短路或电池爆炸。

[0005] 此外,锂金属阳极具有非常高的反应性,使得电解质可以被还原分解以在与锂金属的界面处形成固体电解质界面膜(SEI)。形成的膜会引起各种问题,例如电流分布不均匀、离子电导率低和机械强度低。因此,存在诸如由于锂金属电池的电解液耗尽以及不均匀的锂电沉积而导致的稳定性问题等的性能劣化的问题。

[0006] 因此,需要一种能够形成稳定锂金属和电解质之间的界面的稳定膜的电解质材料。

发明内容

[0007] 因此,考虑到现有技术中出现的上述问题提出本公开,并且本公开的具体目的如下。

[0008] 本公开的目的是提供一种锂金属电池用电解质。电解质包括锂盐、有机溶剂和还原分解性添加剂。还原分解性添加剂在有机溶剂分解之前被还原分解以在锂金属阳极表面上形成保护膜。

[0009] 本公开的另一个目的是提供一种包括保护膜的锂金属电池,保护膜包括还原分解性添加剂的还原分解物。

[0010] 本公开的目的不限于上述目的。根据以下描述,本公开的目的将变得更加显而易见,并且将通过权利要求中描述的方式及其组合来实现。

[0011] 根据本公开的实施例的锂金属电池用电解质包括锂盐、有机溶剂和还原分解性添加剂。还原分解性添加剂包括硝酸锂(LiNO_3)和二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP),并且还原分

解性添加剂在有机溶剂分解之前被还原分解以在锂金属阳极表面上形成保护膜。

[0012] 基于锂金属电池用电解质总重量的100wt%，还原分解性添加剂的含量可以为0.1wt%至10wt%。

[0013] 还原分解性添加剂中包括的硝酸锂(LiNO_3)与二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)的质量比可以为4:1至6:1。

[0014] 锂金属电池用电解质可以包括1.5mol/L至3mol/L浓度的锂盐。

[0015] 锂盐可以包括选自包括 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiCl 和 LiI 的组中的一种或多种。

[0016] 有机溶剂可以包括选自包括二甲醚(DME)、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、二甘醇、四甘醇、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚的组中的一种或多种。

[0017] 根据本公开的实施例的锂金属电池包括阴极、阳极、锂金属电池用电解质以及形成在阳极表面上的保护膜。保护膜包括硝酸锂(LiNO_3)和二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)的还原分解物。

[0018] 保护膜可以稳定锂金属阳极和锂金属电池用电解质之间的界面。

[0019] 还原分解物可以包括大量的选自包括 LiF 、 Li_3N 和 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1, 2 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 2$)的组中的一种或多种。

[0020] LiF 可以主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧。

[0021] Li_3N 可以均匀地分布在整個保护膜中。

[0022] $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1, 2 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 2$)可以分布在整個保护膜中,并且主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧。

[0023] 根据本公开的锂金属电池用电解质包括硝酸锂(LiNO_3)和二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)作为还原分解性添加剂,从而在金属阳极表面上形成稳定的保护膜。因此,提高了高比容量条件下能够承受锂体积膨胀的机械物理性质,并且高电流密度条件下提高了离子电导率,从而提高包括保护膜的锂金属电池的稳定性和性能。

[0024] 本公开的效果不限于上述效果。应当理解的是,本公开的效果包括从下面的描述推断出的所有效果。

附图说明

[0025] 通过以下结合附图的详细描述,将更清楚地理解本公开的上述和其它目的、特征和优点,其中:

[0026] 图1是示出根据本公开的实施例的还原分解物分布在保护膜中的截面图;

[0027] 图2A是示出根据比较例3制备的锂金属电池的锂电沉积形态的SEM图像;

[0028] 图2B是示出根据比较例1制备的锂金属电池的锂电沉积形态的SEM图像;

[0029] 图2C是示出根据实施例1制备的锂金属电池的锂电沉积形态的SEM图像;

[0030] 图3是示出根据TOF-SIMS评估观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池的锂金属阳极表面而得到的结果的视图;

[0031] 图4是示出通过F1s附近的XPS光谱观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池的锂金属阳极表面而得到的结果的图;

[0032] 图5是示出通过N1s附近的XPS光谱观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池的锂金属阳极表面而得到的结果的图；

[0033] 图6是示出通过S 2p附近的XPS光谱观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池的锂金属阳极表面而得到的结果的图；

[0034] 图7是示出通过F1s附近的XPS光谱观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池进行七个循环后的锂金属阳极表面而得到的结果的图；

[0035] 图8是示出通过N1s附近的XPS光谱观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池进行七个循环后的锂金属阳极表面而得到的结果的图；

[0036] 图9是示出通过S 2p附近的XPS光谱观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池进行七个循环后的锂金属阳极表面而得到的结果的图；以及

[0037] 图10是示出通过P 2p附近的XPS光谱观察根据实施例1制备的锂金属电池进行七个循环后的锂金属阳极表面而获得的结果的图。

具体实施方式

[0038] 根据以下结合附图的优选实施例,将更加清楚地理解本公开的上述和其它目的、特征和优点。然而,本公开不限于本文公开的实施例,并且可以被修改成不同的形式。提供这些实施例以透彻地解释本公开并将本公开的宗旨充分传递给本领域技术人员。

[0039] 应该理解的是,当在本说明书中使用时,术语“包含”、“包括”、“具有”等指定所述特征、整数、步骤、操作、元件、组件或其组合的存在,但不排除一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、组件或其组合的存在或添加。而且,将理解的是,当诸如层、膜、区域或片的元件被称为在另一元件“上”时,它可以直接在另一元件上,或者在它们之间可以存在中间元件。类似地,当诸如层、膜、区域或片的元件被称为在另一元件“下”时,它可以直接在另一元件下,或者在它们之间可以存在中间元件。

[0040] 除非另有说明,否则本文中使用的表示成分、反应条件、聚合物组合物和混合物的量的所有数字、值和/或代表均应视为包括在获得这些数值时实质发生的影响测量的各种不确定因素等的近似值,因此在所有情况下都应理解为由术语“约”修饰。此外,当在本说明书中公开数值范围时,该范围是连续的,并且包括从所述范围的最小值至所述范围的最大值的所有值,除非另有说明。此外,当这样的范围属于整数值时,包括最小值至最大值包括的所有整数。

[0041] 锂金属电池用电解质

[0042] 在本说明书中,只要锂金属电池用电解质是能够在锂金属电池中执行原始功能并且在锂金属阳极上形成稳定膜的电解质,则不做特别限制。

[0043] 根据本公开的锂金属电池用电解质包括锂盐、有机溶剂和还原分解性添加剂。

[0044] (1) 锂盐

[0045] 只要根据本公开的实施例的锂盐是在电池中用作锂离子的供应源以使锂金属电池能够基本运行并促进锂离子在阴极和阳极之间移动的物质,则不做特别限制。

[0046] 根据本公开的锂盐可以包括可用于本公开的公知的锂盐,例如,选自包括LiFSI、LiTFSI、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₃C₂F₅)₂、LiC₄F₉SO₃、LiClO₄、LiAlO₂、LiAlCl₄、LiCl、LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(x和y是自然数)和LiI的组中的一种或多

种,并且不限于特定成分。优选地,将LiFSI作为锂盐,由于锂盐的结合能低,LiFSI易于在使用的有机溶剂中离子化(解离),不产生诸如HF的酸性化合物,并且向锂金属阳极提供氟原子,以形成诸如LiF的具有优异的机械强度的无机薄膜成分。

[0047] 锂金属电池用电解质可以包括1.5mol/L至3mol/L浓度的锂盐。当锂金属电池用电解质的锂盐浓度小于1.5mol/L时,存在不与过量锂离子进行离子-偶极相互作用的游离溶剂(free-solvent),导致锂金属阳极表面的副反应增加。因此,由于电解液的消耗,电池中所需的电解液的量不足,导致电池的电阻增加,并且由副反应产生的分解产物持续积累。因此,存在锂的利用率降低的缺点。当锂金属电池用电解质的锂盐的浓度超过3mol/L时,由于因锂离子与溶剂之间的离子-偶极相互作用的增加而产生的电解液的粘度使电池的电阻增加,导致电池输出降低。

[0048] (2) 有机溶剂

[0049] 根据本公开的实施例的有机溶剂是非极性溶剂,并且只要有机溶剂能够适当地分散锂盐和还原分解性添加剂,则不做特别限制。

[0050] 根据本公开的有机溶剂可以包括可用于本公开的公知的有机溶剂,例如,选自包括二甲醚(dimethyl ether,DME)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxyethane)、1,3-二氧戊环(1,3-dioxolane)、二甘醇(Diethylene glycol)、四甘醇(tetraethylene glycol)、二甘醇二甲醚(diethylene glycol dimethyl ether)、三甘醇二甲醚(triethylene glycol dimethyl ether)和四甘醇二甲醚(tetraethylene glycol dimethyl ether)的组中的一种或多种作为包括醚基的有机溶剂,以及选自包括碳酸一氟乙烯、碳酸二氟乙烯和碳酸氟丙烯的组中的一种或多种作为包括氟的有机溶剂。有机溶剂可以单独使用或将一种或多种混合使用。当将一种或多种混合使用的有机溶剂时,可以根据期望的电池性能适当地调节混合比例,并且有机溶剂不限于包括特定成分。优选地,有机溶剂可以是二甲醚(DME),二甲醚(DME)包括易于与锂盐解离并且对锂金属阳极也具有低反应性的醚基。

[0051] (3) 还原分解性添加剂

[0052] 根据本公开的实施例的还原分解性添加剂是在溶剂分解之前在金属基阳极中被还原分解的物质。只要还原分解性添加剂包括能够形成一种保护膜的物质,则不做特别限制。

[0053] 根据本公开的还原分解性添加剂可以是可用于本公开的公知的还原分解性添加剂,例如,选自包括硝酸锂(Lithium nitrate, LiNO_3)、二氟双(草酸)磷酸锂(Lithium difluorobis(oxalate)phosphate, LiDFBP)、碳酸氟乙烯(Fluoroethylene carbonate,FEC)和二氟(草酸)硼酸锂(Lithium difluorooxalato borate, LiDFOB)的组中的一种或多种作为具有比溶剂高的还原分解倾向性的物质,并且还原分解性添加剂不限于包括特定成分。优选地,还原分解性添加剂可以包括能够形成 Li_3N 膜的硝酸锂(LiNO_3),并且还可以包括能够形成膜的二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP),膜包括可以适应锂金属阳极的体积变化的具有优异的机械物理性质的LiF成分和能够促进锂离子移动的高极性磷光体(P)元素。

[0054] 基于锂金属电池用电解质总重量的100wt%,根据本公开的还原分解性添加剂的含量可以为0.1wt%至10wt%。当还原分解性添加剂的含量小于0.1wt%时,存在产生的保护膜成分不能覆盖锂金属阳极的整个表面的缺点。当还原分解性添加剂的含量超过10wt%时,存在保护膜的厚度形成为比所需的厚度厚从而使电阻增加的缺点。

[0055] 根据本公开的还原分解性添加剂中包括的硝酸锂 (LiNO_3) 与二氟双(草酸)磷酸锂 (LiDFBP) 的质量比可以为4:1至6:1。当质量比小于4:1时,不足以形成用于促进保护膜中锂离子移动的 Li_3N ,从而导致锂离子移动性降低的缺点。当质量比超过6:1时,存在添加剂在电解质中不溶解的问题。

[0056] 根据本公开的还原分解性添加剂中包括的硝酸盐 (LiNO_3) 和二氟双(草酸)磷酸锂 (LiDFBP) 在锂金属阳极表面上形成稳定的保护膜,提高高比容量条件下能够承受锂体积膨胀的机械物理性质,并且高电流密度条件下提高了离子电导率。

[0057] 锂金属电池

[0058] 根据本公开的实施例的锂金属电池可以包括阴极、阳极、上述的根据本公开的锂金属电池用电解质以及形成在阳极表面上的保护膜。

[0059] 根据本公开的锂金属电池不限于特定形状,并且可以具有包括根据实施例的电解液并且能够作为电池运行的任何形状,例如圆柱形或袋状。

[0060] 根据本公开的实施例的阳极可以包括锂金属和从锂合金中选择的至少一种。可以使用由锂和选自Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al和Sn中的至少一种金属形成的合金作为锂合金。

[0061] 根据本公开的锂金属的表面可以包括保护膜。保护膜可以包括电解质的分解物,优选包括电解质的还原分解性添加剂中包括的硝酸锂 (LiNO_3) 和二氟双(草酸)磷酸锂 (LiDFBP) 的还原分解物。

[0062] 根据本公开的还原分解物可以包括大量的选自包括 LiF 、 Li_3N 、 LiN_xO_y ($0.5 \leq x \leq 1$, $3 \leq y \leq 3.5$) 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1$, $2 \leq y \leq 3$, $1 \leq z \leq 2$) 的组中的一种或多种。

[0063] 图1是示出根据本公开的还原分解物分布在保护膜1内的截面图。参照图1, LiF 10可以主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧。此外, Li_3N 20可以均匀地分布在整個保护膜中。此外, $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1$, $2 \leq y \leq 3$, $1 \leq z \leq 2$) 30可以分布在整個保护膜中,并且可以主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧,从而稳定锂金属阳极和锂金属电池用电解质之间的界面。

[0064] 换言之,根据本公开的保护膜中的还原分解物中的 LiF 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1$, $2 \leq y \leq 3$, $1 \leq z \leq 2$) 可以主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧,从而提高了离子电导率并且还提高了高比容量条件下能够承受锂体积膨胀的机械物理性质。 Li_3N 可以均匀地分布在整個保护膜中,从而提高机械物理性质并且高电流密度条件下提高离子电导率。

[0065] 根据本公开的实施例的阴极可以包括集电体和形成在集电体上的阴极活性物质层。

[0066] 例如,集电体可以是铝集电体,但不限于此。

[0067] 阴极活性物质层可以包括硫元素和从含硫化合物选择的至少一种阴极活性物质、粘合剂和可选的导电材料。包括阴极活性物质的锂金属电池也称为锂硫电池。例如,可以使用选自 Li_2S_n ($n=1$)、诸如2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 (2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) 和1,3,5-三聚硫氰酸 (1,3,5-trithiocyanuic acid) 的二硫化物化合物、有机硫化合物和碳-硫聚合物 ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x=2.5$ 至50, $n=2$) 中的至少一种作为含硫化合物。

[0068] 此外,可以将阴极暴露于周围空气中来制备锂金属电池。阴极活性物质层可以包括碳和粘合剂,并且可以可选地使用催化剂。包括以上述方式设计的阴极的锂金属电池也

称为锂空气电池。

[0069] 此外,当然,阴极活性物质可以使用锂离子电池中通常使用的能够进行锂的可逆嵌入和脱嵌的化合物(锂嵌入化合物)。

[0070] 此外,粘合剂用于将阴极活性物质颗粒彼此粘附并且将阴极活性物质牢固地粘附到集电体。具体实例可以包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、包括环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙、聚酰胺酰亚胺和聚丙烯酸等,但不限于此。

[0071] 导电材料用于赋予电极导电性,并且只要该材料是在组成的电池中不会引起化学变化的电子导电材料,则可以使用任何材料。其示例可以包括天然石墨,人造石墨,炭黑,乙炔黑,科琴黑,碳纤维,诸如铜、镍、铝和银的金属粉末以及金属纤维等。此外,可以混合使用从聚亚苯基衍生的一种或多种导电材料。

[0072] 在下文中,将参考具体示例来更详细地描述本公开。以下示例仅是帮助理解本公开的示例,但是本公开的范围不限于此。

[0073] 实施例1:制备包括LiICu半电池的锂金属电池

[0074] 1) 制备电解液:制备在二甲醚(DME)溶剂中添加2M LiFSI锂盐的溶液,并且制备在上述溶液中添加5wt%的硝酸锂(LiNO_3)和1wt%的二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)的电解液。

[0075] 2) 阳极和其它部件

[0076] -阳极:100 μm 锂金属,集电体:铜箔(15pi)

[0077] -垫片:0.5T(500 μm)不锈钢盘(15pi),分离板:聚乙烯(PE)(孔隙率38%,厚度20 μm)

[0078] 随后,使用如上所述制备的集电体、阳极、垫片、电解液和聚乙烯分离板进行压缩,从而利用2016纽扣型电池(coin type cell)来制备锂金属电池。

[0079] 实施例2:制备包括LiILi对称电池的锂金属电池

[0080] 与实施例1相比,除了阳极是LiILi对称电池之外,以与实施例1相同的方式制备锂金属电池。

[0081] 比较例1

[0082] 与实施例1相比,除了不添加1wt%的二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)之外,以与实施例1相同的方式制备锂金属电池。

[0083] 比较例2

[0084] 与比较例1相比,除了阳极是LiILi对称电池之外,以与比较例1相同的方式制备锂金属电池。

[0085] 比较例3

[0086] 与实施例1相比,除了不添加5wt%的硝酸锂(LiNO_3)和1wt%的二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)之外,以与实施例1相同的方式制备锂金属电池。

[0087] 比较例4

[0088] 与比较例3相比,除了阳极是LiILi对称电池之外,以与比较例3相同的方式制备锂金属电池。

[0089] 实验例1:评估锂金属电池的电沉积/剥离效率和寿命

[0090] 根据以下标准评估根据实施例1和实施例2以及比较例1至比较例4制备的锂金属电池的电沉积/剥离效率和寿命,并且在表1中示出其结果。

[0091] [评估标准]

[0092] -评估电沉积/剥离效率:容量 (5mAh cm^{-2}), 电流密度 (0.5mA cm^{-2})

[0093] -评估寿命:容量 (5mAh cm^{-2}), 电流密度 (1mA cm^{-2} :3个循环), 电流密度 (2mA cm^{-2} :300个循环)

[0094] [表1]

	2M LiFSI DME (锂盐和有机溶剂)		
	还原分解性添加剂 X	添加 5wt%的 LiNO_3 作为还原分解性添加剂	添加 5wt%的 LiNO_3 和 1wt%的 LiDFBP 作为还原分解性添加剂
[0095] 评估 LiICu 半电池的电沉积/剥离效率	72.7% (比较例 3)	90.5% (比较例 1)	94.8% (实施例 1)
评估 LiILi 对称电池的寿命	187 个循环 (比较例 4)	113 个循环 (比较例 2)	224 个循环 (实施例 2)

[0096] 参照表1,可以确认,根据比较例3制备的锂金属电池的 LiICu 半电池的电沉积/剥离效率最低。因此,可以看出DME溶剂在锂金属阳极表面上形成了不稳定的有机膜。

[0097] 同时,可以确认,根据实施例1和比较例1制备的锂金属电池的 LiICu 半电池的电沉积/剥离效率高于根据比较例3制备的锂金属电池的 LiICu 半电池的电沉积/剥离效率。因此,可以看出减少了形成不稳定有机膜的副反应,从而提高了电沉积/剥离效率。

[0098] 此外,在评估根据实施例2、比较例2和比较例4制备的锂金属电池的寿命时,是直到电压达到100mV的过电压为止所测量的寿命。结果,可以确认,根据实施例2制备的 LiILi 对称电池的寿命大大优于比较例2和比较例4的 LiILi 对称电池的寿命。

[0099] 实验例2:评估锂金属电池的形态(morphology)

[0100] 观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池在锂电沉积过程中的形态,在图2A至图2C中示出其结果。

[0101] 参照图2A至图2C,可以确认,与比较例3相比,比较例1中锂以纤维状形式更致密地电沉积,并且与比较例1相比,实施例1中锂以纤维状形式更致密地电沉积。因此,可以看出,当添加 LiNO_3 和 LiDFBP 作为还原分解性添加剂时,局部电流密度减小,这在高电流密度的评估中是有利的。

[0102] 实验例3:根据还原分解性添加剂的使用的保护膜的结构改变

[0103] 利用3D-TOF-SIMS观察在根据实施例1、比较例1和比较例3制备的 Li/Cu 锂金属电池的锂金属电极表面上形成的膜结构,并且在图3中示出其结果。

[0104] [评估标准]

[0105] -分析飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS):

[0106] -观察以0.1C的速率在铜基板上电沉积锂金属后的锂金属表面

[0107] 参照图3,可以确认,根据比较例3制备的锂金属电池的保护膜包括由盐的分解产生的分解产物(CH_3O^- 和 SO^-),并且通过盐的分解形成的 LiF 过量地分布在整個膜中。因此,

可以确认,由于持续的电解质分解得到过量的电解质分解产物。

[0108] 此外,可以确认,根据比较例1制备的锂金属电池的保护膜中的分解产物的量通常少于比较例3的锂金属电池的保护膜中的分解产物,但其中分布了与比较例3相同类型的电解质分解产物。特别地,可以确认,由盐的分解产生的LiF存在于与锂金属电池相邻的保护膜的内侧表面中。

[0109] 另一方面,不同于比较例1和比较例3的情况,在根据实施例1制备的锂金属电池的保护膜中,由于不是电解质而是由于作为还原分解性添加剂的LiDFBP的还原分解,使得分解产物LiF的量增加,并且由电解质产生的分解产物的量减少。

[0110] 实验例4:观察锂金属电池第一次沉积后的锂金属阳极表面

[0111] 利用XPS光谱法观察根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池的锂金属阳极表面,并且在图4至图6中示出其结果。

[0112] 参照图4,作为观察F1s附近的表面的结果,可以确认,从未添加添加剂的情况(比较例3)到添加剂的类型为LiNO₃(比较例1)的情况或同时添加LiNO₃和LiDFBP的情况(实施例1),保护膜中存在的LiF的量逐渐减少。因此,可以看出,还原分解性添加剂优先形成保护膜,从而抑制电解质中包括的盐的分解。此外,在实施例1的锂金属电池的阳极表面,在约120s处出现强的LiF峰。因此,可以确认存在LiF的主导层(dominant layer)。

[0113] 参照图5,作为观察N1s附近的表面的结果,在未添加添加剂的锂金属电池(比较例3)的阳极表面上,观察到由于盐的分解峰的深度不均匀。相反,与比较例3的情况相比,在添加LiNO₃作为添加剂的锂金属电池(比较例1)的阳极表面上,观察到由于LiNO₃的分解峰的深度相对均匀。此外,与比较例3的情况相比,在添加LiNO₃和LiDFBP作为添加剂的锂金属电池(实施例1)的阳极表面上,与比较例1的情况相同,观察到由于LiNO₃的分解峰的深度相对均匀。

[0114] 参照图6,作为观察S 2p附近的表面的结果,在未添加添加剂的锂金属电池(比较例3)的阳极表面上,观察到由于盐的分解的强峰。相反,与比较例3的情况相比,在添加LiNO₃作为添加剂的锂金属电池(比较例1)的阳极表面上,观察到相对弱的盐分解峰。这与实验例3的TOF-SIMS评估的倾向类似。此外,在添加LiNO₃和LiDFBP作为添加剂的锂金属电池(实施例1)的阳极表面上,观察到最弱的盐分解峰。因此,可以确认,因为由盐的分解产生的还原分解物的量最小,所以锂金属电池(实施例1)的寿命最长。

[0115] 实验例5:观察锂金属电池七个循环后的锂金属阳极表面

[0116] 在根据实施例1、比较例1和比较例3制备的锂金属电池进行七个循环之后,利用XPS光谱法观察锂金属阳极表面,并且在图7至图10中示出其结果。

[0117] 参照图7,作为观察F1s附近的表面的结果,在未添加添加剂的锂金属电池(比较例3)的阳极表面上,观察到由盐的分解产生的强的LiF峰。相反,与比较例3的情况相比,在添加LiNO₃作为添加剂的锂金属电池(比较例1)的阳极表面上,观察到由盐分解产生的相对弱的LiF峰。因此,可以确认,由于作为还原分解性添加剂的LiNO₃,盐的分解相对受到抑制。此外,与比较例1和比较例3相比,在添加LiNO₃和LiDFBP作为添加剂的锂金属电池(实施例1)的阳极表面上,观察到最弱的LiF峰。因此,可以确认,LiF峰是由于LiDFBP的脱氟而不是由于盐的分解形成的。此外,可以观察到LiF峰强度随时间增加。因此,可以确认LiF主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧。

[0118] 换言之,作为形成在根据本公开的锂金属电池的阳极表面的还原分解物的LiF主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧。因此,提高了离子电导率,并且主要提高了锂金属阳极的高比容量条件下能够承受锂体积膨胀的机械物理性质。

[0119] 参照图8,作为观察N1s附近的的结果,在未添加添加剂的锂金属电池(比较例3)的阳极表面上,观察到由盐的分解产生的强的N-S峰和 Li_3N 峰。相反,与比较例3的情况相比,在添加 LiNO_3 作为添加剂的锂金属电池(比较例1)的阳极表面上,观察到由作为还原分解性添加剂的 LiNO_3 分解产生的弱且均匀的 Li_3N 峰。此外,与比较例3的情况相比,在添加 LiNO_3 和LiDFBP作为添加剂的锂金属电池(实施例1)的阳极表面上,与比较例1的情况相同,观察到由作为还原分解性添加剂的 LiNO_3 的分解产生的弱且均匀的 Li_3N 峰。

[0120] 换言之,作为形成在根据本公开的锂金属电池的阳极表面的还原分解物的 Li_3N 均匀地分布在整個保护膜中。因此,可以确认,提高了机械物理性质并且高电流密度条件下提高了离子电导率。

[0121] 参照图9,作为观察S 2p附近的的结果,在未添加添加剂的锂金属电池(比较例3)的阳极表面上,观察到由于盐的分解的强的峰。相反,与比较例3的情况相比,在添加 LiNO_3 作为添加剂的锂金属电池(比较例1)的阳极表面上,观察到了相对弱的盐分解峰。此外,在添加 LiNO_3 和LiDFBP作为添加剂的锂金属电池(实施例1)的阳极表面上,观察到最弱的盐分解峰。因此,可以确认,锂金属电池(实施例1)的寿命最长,这是因为在这种情况下,由盐的分解形成的还原分解物的量最小。

[0122] 参照图10,作为观察P 2p附近的的结果,与观察N1s附近的表面相同,在添加 LiNO_3 和LiDFBP作为添加剂的锂金属电池(实施例1)的阳极表面上,观察到 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1, 2 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 2$) 峰的深度相对均匀。因此,可以确认, $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 分布在整個保护膜中。此外,与观察F1s附近的表面相同,可以观察到峰强度随时间增加。因此,可以确认, $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ($0.1 \leq x \leq 1, 2 \leq y \leq 3, 1 \leq z \leq 2$) 分布在整個保护膜中,并且主要分布在与锂金属电池相邻的保护膜的内侧。

[0123] 因此,根据本公开的锂金属电池用电解质包括硝酸锂(LiNO_3)和二氟双(草酸)磷酸锂(LiDFBP)作为还原分解性添加剂,从而在金属阳极表面上形成稳定的保护膜。因此,提高了高比容量条件下能够承受锂体积膨胀的机械物理性质,并且高电流密度条件下提高了离子电导率,从而提高了包括保护膜的锂金属电池的稳定性性能。

[0124] 尽管上面讨论了许多示例性方面和实施例,但是本领域技术人员将认识到,可以对所公开的实施例的特征进一步修改、置换、添加和子组合。因此,旨在将所附权利要求书和引入的权利要求解释为包括在其真实宗旨和范围内的所有这样的修改、置换、添加和子组合。

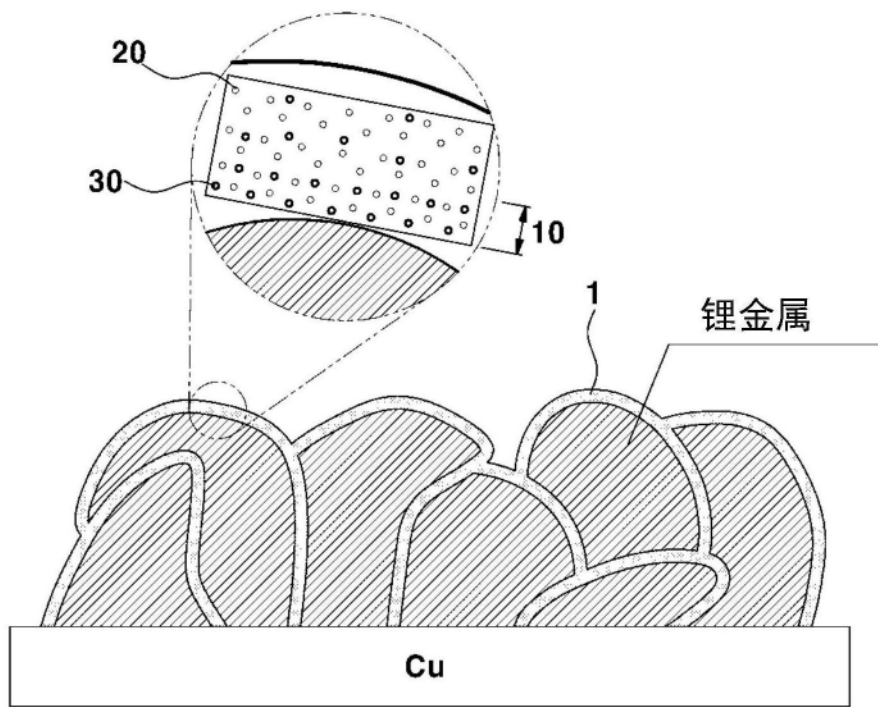


图1

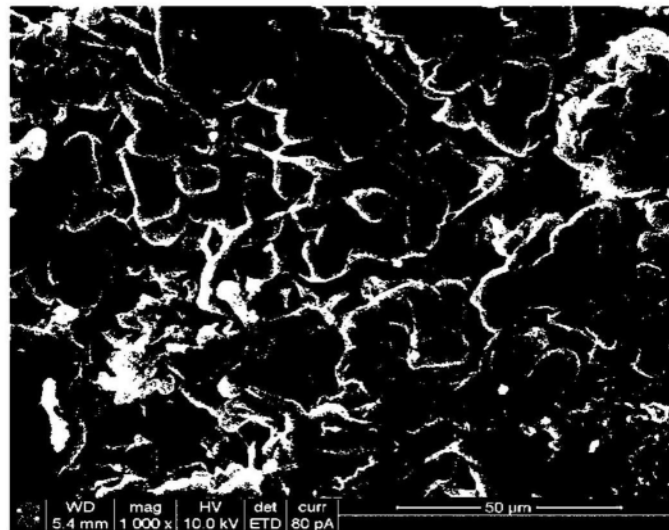


图2A



图2B

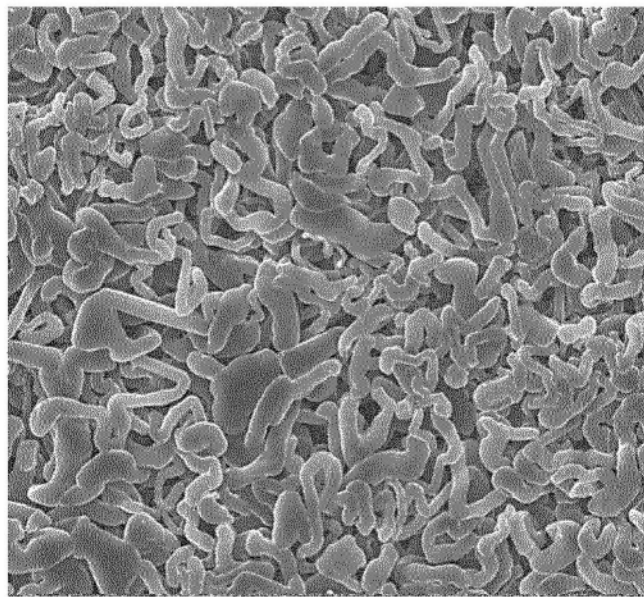


图2C

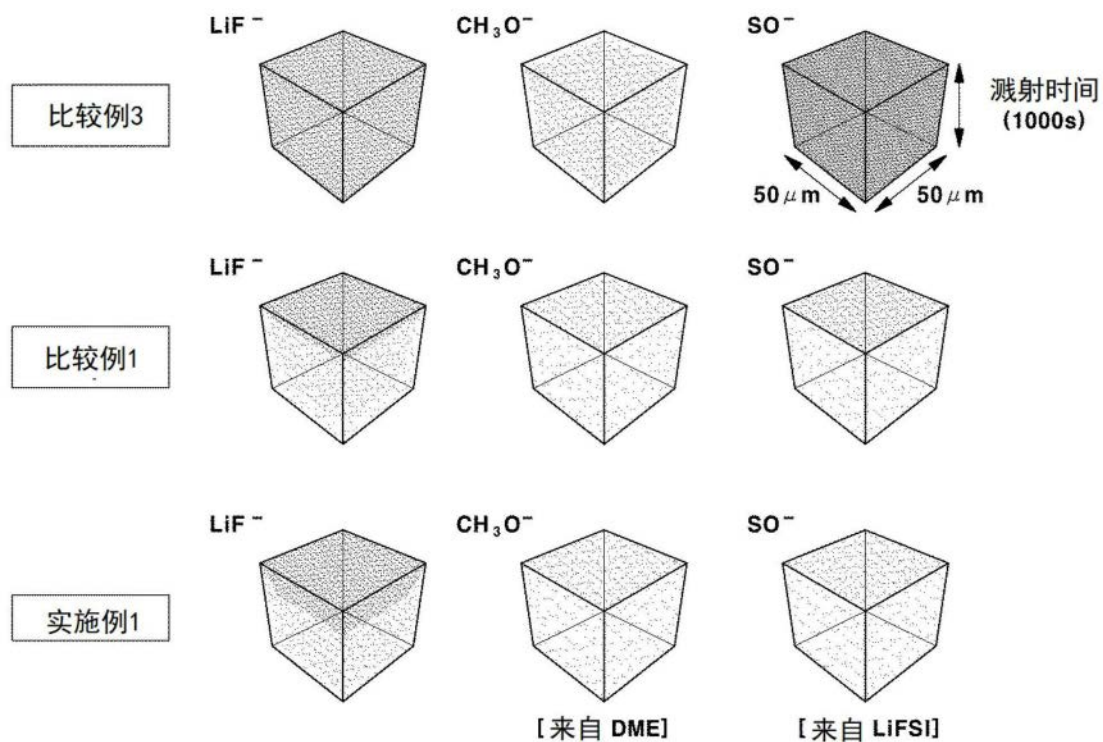


图3

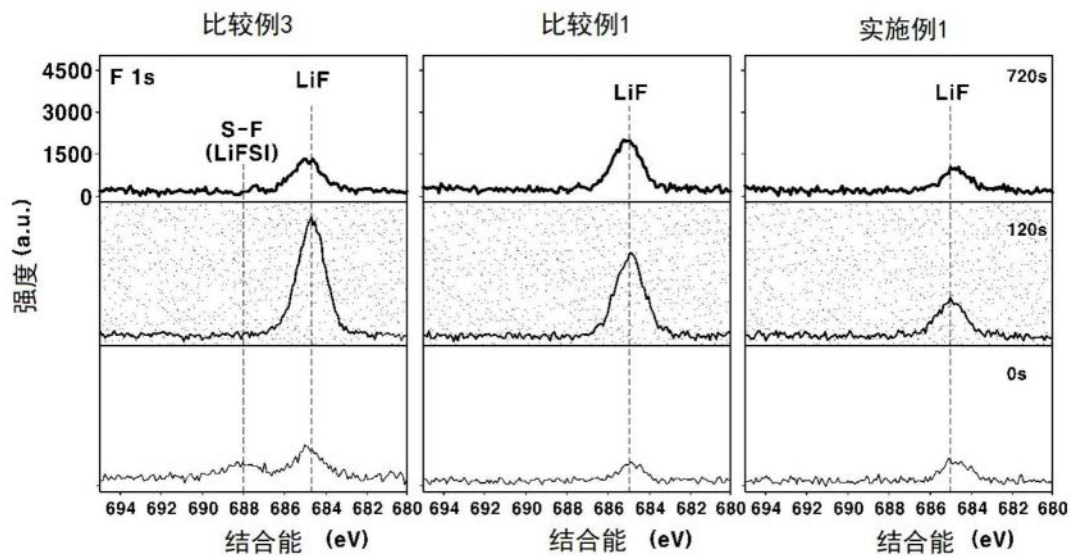


图4

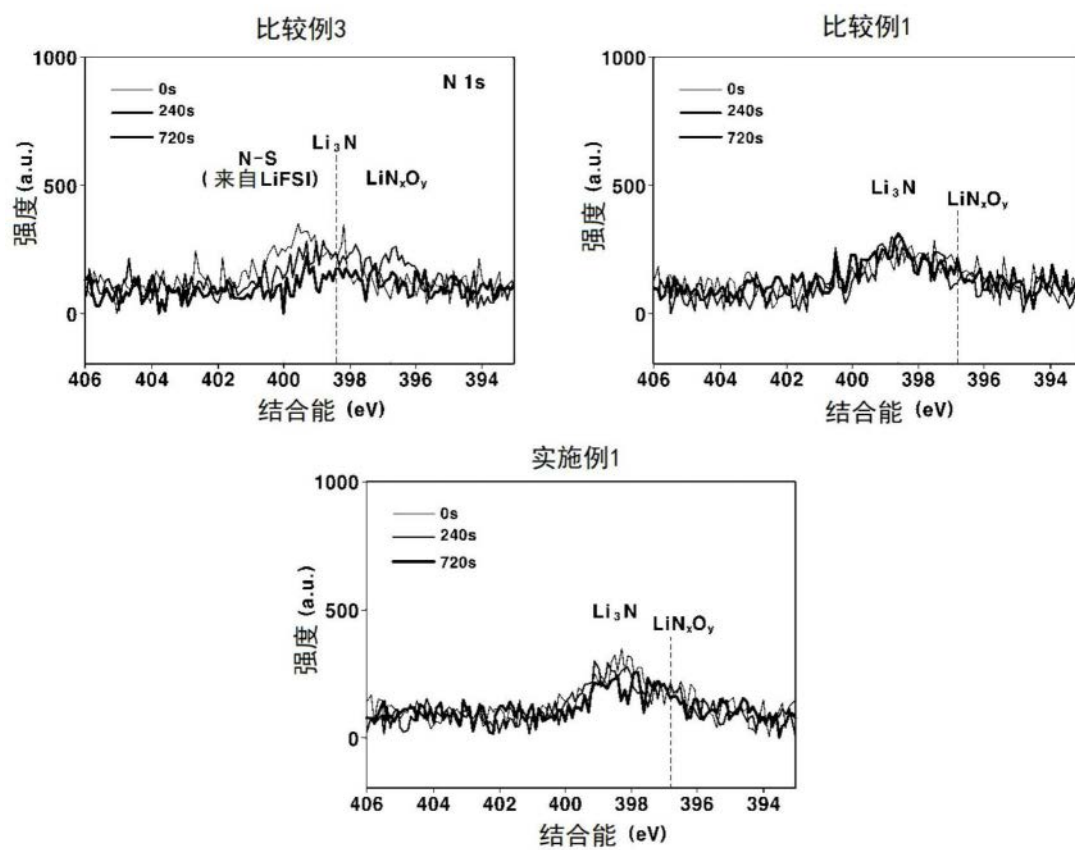


图5

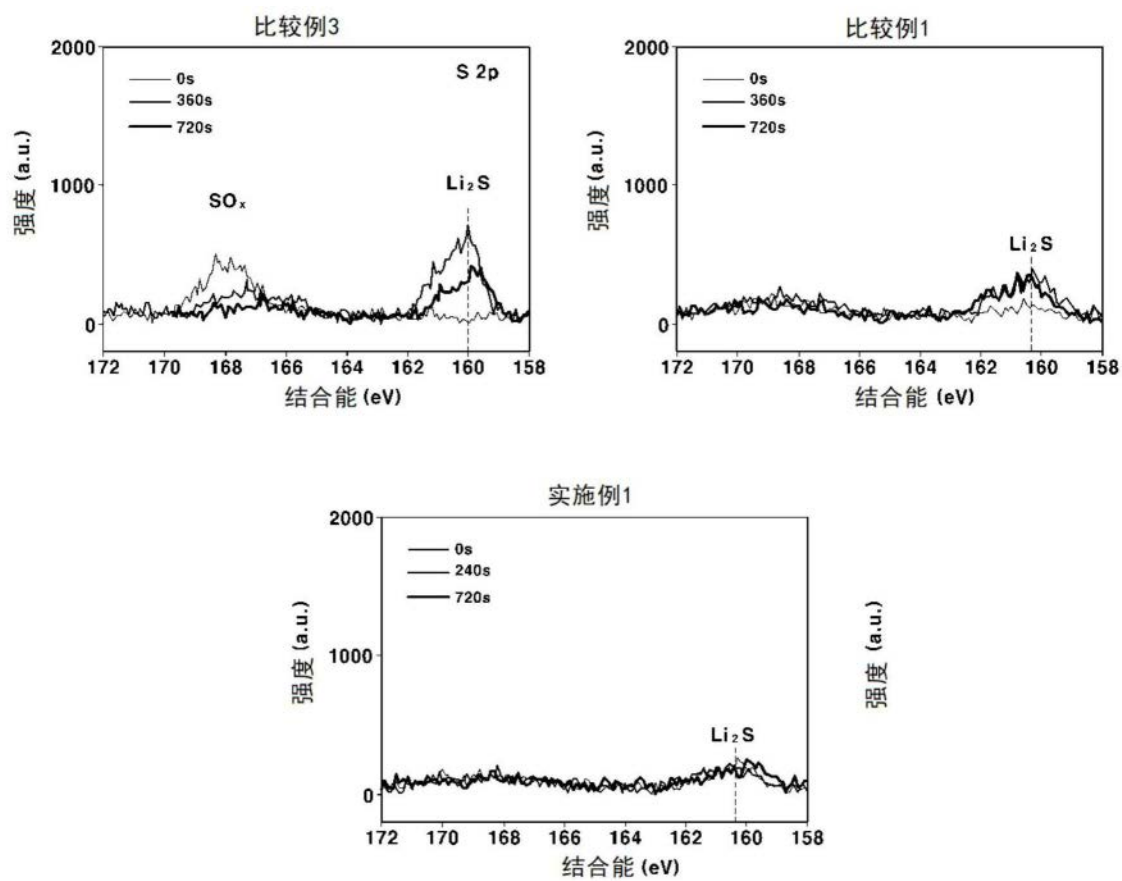


图6

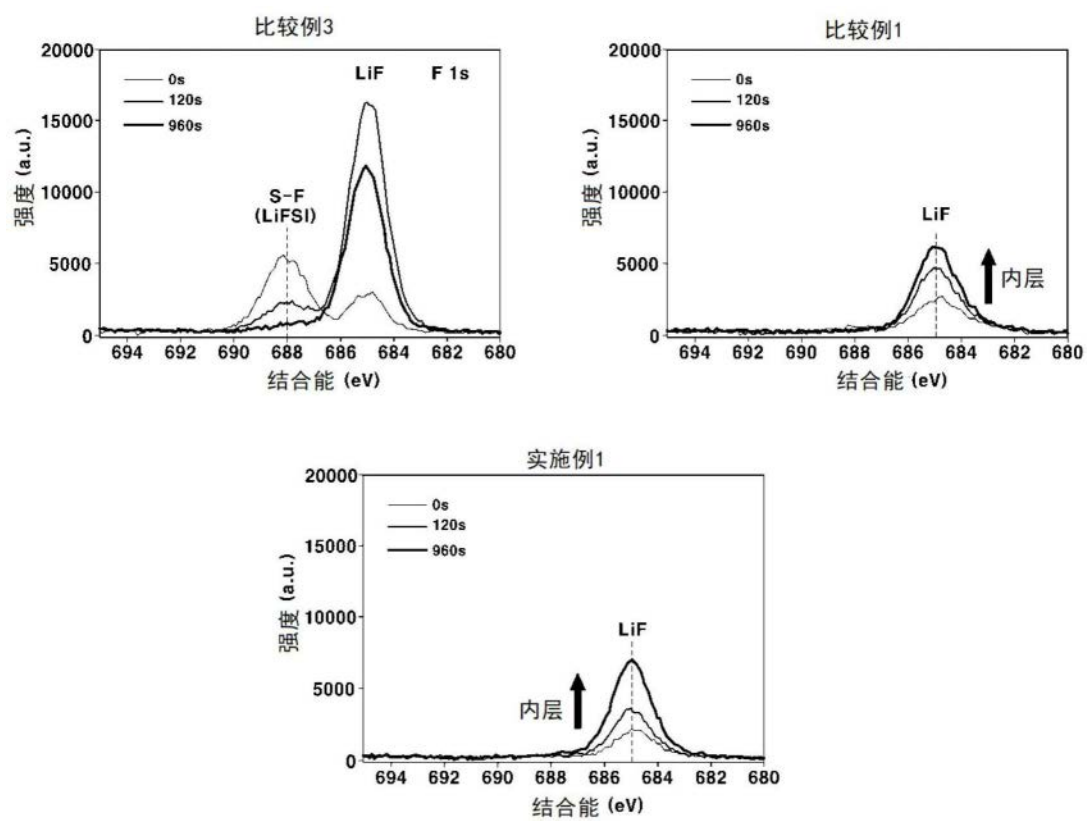


图7

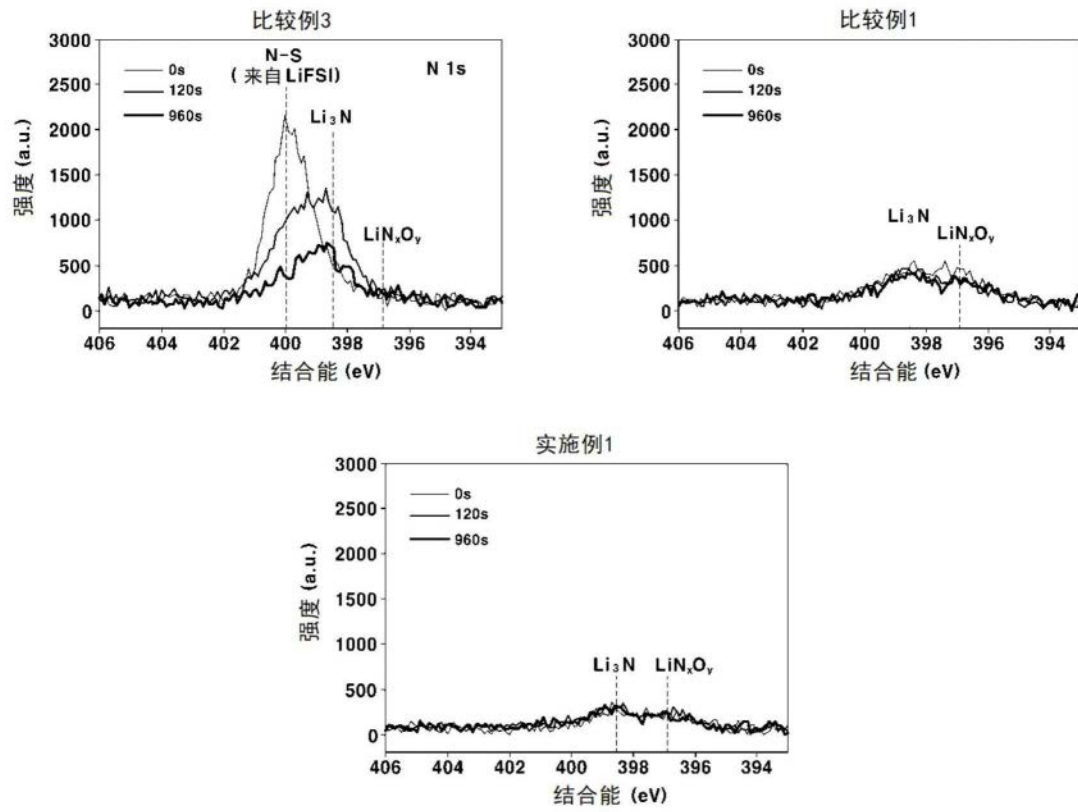


图8

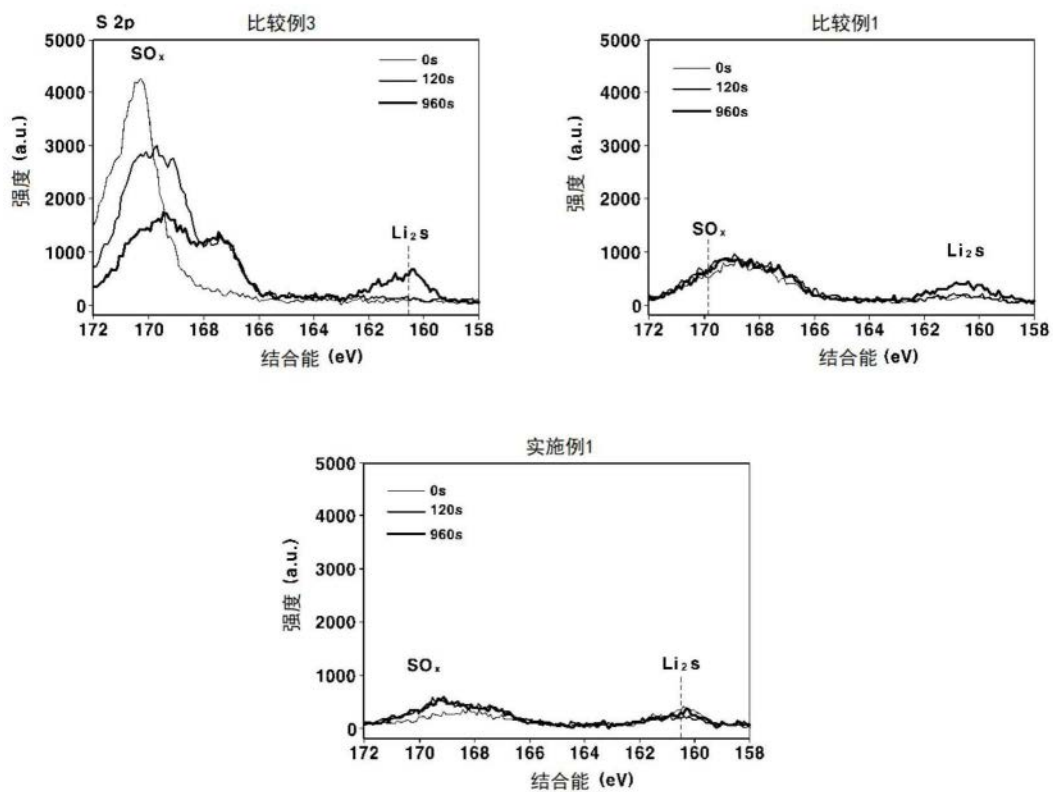


图9

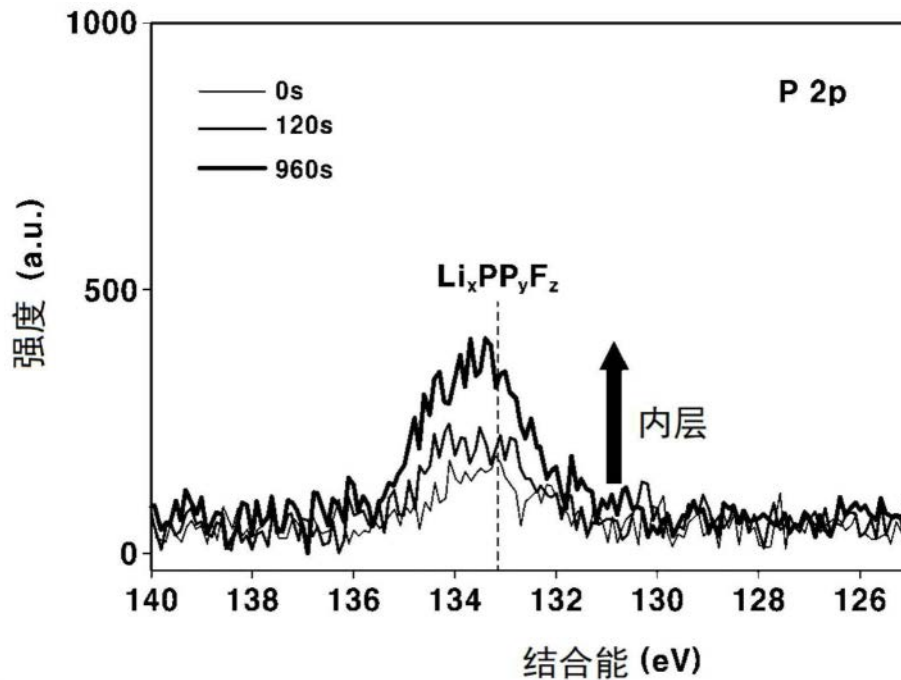


图10