



(10) 授权公告号 CN 111052478 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 26

(21) 申请号 201880054078.8

(22) 申请日 2018.10.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111052478 A

(43) 申请公布日 2020.04.21

(30) 优先权数据
10-2017-0148072 2017.11.08 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/013087 2018.10.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/093709 KO 2019.05.16

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔
专利权人 蔚山科学技术院

(72) 发明人 朴恩囧 李相英 赵成珠 张民哲
梁斗景 郑普遯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 王海川 陈海涛

(51) Int.Cl.
H01M 10/056 (2006.01)
H01M 4/1395 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101601150 A, 2009.12.09
CN 1412882 A, 2003.04.23
CN 105576287 A, 2016.05.11
US 2002102466 A1, 2002.08.01
JP 2016524803 A, 2016.08.18
CN 107078344 A, 2017.08.18
CN 103972467 A, 2014.08.06
CN 105489815 A, 2016.04.13
CN 1612377 A, 2005.05.04

审查员 杨其迪

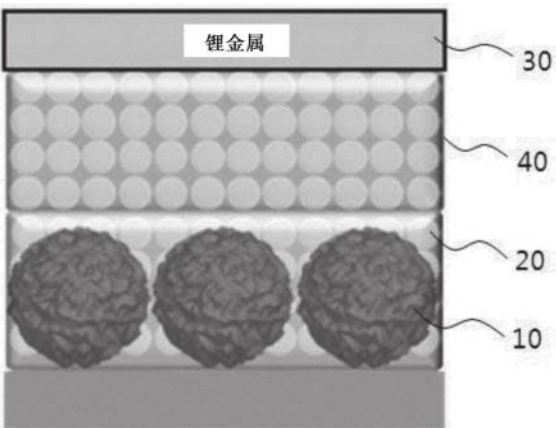
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

锂硫电池用电解质复合物、包含其的电化学
装置及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂硫电池用电解质复合物,其可以通过将不同的固态电解质分别应用于电化学装置的正极和负极来改善电池容量和寿命特性,并且可以通过使固态电解质和电极一体化来降低电解质与电极之间的界面电阻;包含其的电化学装置;及其制备方法。所述锂硫电池用电解质复合物包含两种相分离的固态电解质,其中位于正极侧的第一电解质和位于负极侧的第二电解质形成层状结构。



1. 一种锂硫电池用电解质复合物,其包含两种相分离的固态电解质,其中位于正极侧的第一电解质和位于负极侧的第二电解质形成层状结构,其中所述第一电解质包含介电常数为30以上的有机溶剂、锂盐、可交联单体和无机粒子,

其中所述第二电解质包含介电常数为20以下的有机溶剂、锂盐、可交联单体和无机粒子,

其中所述第一电解质中的所述可交联单体为选自由聚乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种,

其中所述第一电解质中包含的可交联单体和所述第二电解质中包含的可交联单体相同。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述介电常数为30以上的有机溶剂选自由砜类有机溶剂、腈类有机溶剂、碳酸酯类有机溶剂和 γ -丁内酯构成的组。

3. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述第一电解质中的所述锂盐为选自由双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂、六氟锑酸锂、二氟甲烷磺酸锂、铝酸锂、四氯铝酸锂、氯化锂、碘化锂、双(草酸)硼酸锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述第一电解质中的所述无机粒子为选自由氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、钛酸钡(BaTiO_3)、氧化锂(Li_2O)、氟化锂(LiF)、氢氧化锂(LiOH)、氮化锂(Li_3N)、氧化钡(BaO)、氧化钠(Na_2O)、碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、铝酸锂(LiAlO_2)、钛酸锶(SrTiO_3)、氧化锡(SnO_2)、氧化铈(CeO_2)、氧化镁(MgO)、氧化镍(NiO)、氧化钙(CaO)、氧化锌(ZnO)、二氧化锆(ZrO_2)、碳化硅(SiC)、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述第一电解质的厚度为100 μm 以下。

6. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述介电常数为20以下的有机溶剂为醚类有机溶剂。

7. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述第二电解质中的所述锂盐为选自由双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂、六氟锑酸锂、二氟甲烷磺酸锂、铝酸锂、四氯铝酸锂、氯化锂、碘化锂、双(草酸)硼酸锂、三氟甲烷磺酰亚胺锂、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物,其中所述第二电解质中的所述无机粒子为选自由氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、钛酸钡(BaTiO_3)、氧化锂(Li_2O)、氟化锂(LiF)、氢氧化锂(LiOH)、氮化锂(Li_3N)、氧化钡(BaO)、氧化钠(Na_2O)、碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、铝酸锂(LiAlO_2)、钛酸锶(SrTiO_3)、氧化锡(SnO_2)、氧化铈(CeO_2)、氧化镁(MgO)、氧化镍(NiO)、氧化钙(CaO)、氧化锌(ZnO)、二氧化锆(ZrO_2)、碳化硅(SiC)、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质复合物, 其中所述第二电解质的厚度为100 μm 以下。

10. 根据权利要求6所述的锂硫电池用电解质复合物, 其中所述醚类有机溶剂选自: 四甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、四氢呋喃和二氧化戊环。

11. 一种包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置, 其包含:

根据权利要求1所述的电解质复合物; 和

面对所述电解质复合物的电极。

12. 根据权利要求11所述的包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置, 其中通过使所述电解质复合物和所述电极一体化来减小所述电解质复合物与所述电极之间的界面电阻。

13. 一种用于制备权利要求11所述的包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置的方法, 所述方法包含以下步骤:

(a) 将锂盐溶解在介电常数为30以上的有机溶剂中以制备第一电解质溶液, 然后向所述第一电解质溶液中依次加入可交联单体和无机粒子, 接着将其搅拌并分散以制备第一电解液糊料;

(b) 将锂盐溶解在介电常数为20以下的有机溶剂中以制备第二电解质溶液, 然后向所述第二电解质溶液中依次加入可交联单体和无机粒子, 接着将其搅拌并分散以制备第二电解液糊料;

(c) 在正极表面上涂布所述第一电解液糊料, 接着使其聚合以形成呈固相的第一电解质;

(d) 在由此形成的所述第一电解质的表面上涂布所述第二电解液糊料, 接着使其聚合以形成呈固相的第二电解质; 以及

(e) 将负极附着到所述第二电解质上。

锂硫电池用电解质复合物、包含其的电化学装置及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请要求于2017年11月08日提交的韩国专利申请第10-2017-0148072号的优先权的权益,并且相应韩国专利申请的文献中公开的所有内容都作为本说明书的一部分包含在内。

[0002] 本发明涉及适用于电化学装置的电解质复合物。更具体地,本发明涉及锂硫电池用电解质复合物,其可以通过将不同的固态电解质分别应用于电化学装置的正极和负极来改善电池容量和寿命特性,并且可以通过使固态电解质和电极一体化来降低电解质与电极之间的界面电阻;包含其的电化学装置;以及所述电化学装置的制备方法。

背景技术

[0003] 随着人们对储能技术的兴趣不断增长,储能技术的应用领域已扩展到手机、平板电脑、笔记本电脑和便携式摄像机,甚至是机动车辆(EV)和混合动力机动车辆(HEV),因此,对电化学装置的研究开发正在逐步增加。在这一方面,电化学装置引起了最大的关注,并且其中,对能够充放电的二次电池如锂硫电池的开发已经成为特别关注的焦点。近年来,为了提高电池的容量密度和比能量,已经进行了广泛的研究和开发以设计新的电极和电池。

[0004] 在这样的电化学装置中,锂硫二次电池具有高能量密度,因此,作为能够代替锂离子电池的下一代二次电池受到关注。然而,在锂硫二次电池中,用作正极材料的硫(硫, S_8)的特征在于通过液态中间多硫化物(例如: Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4)转化为固态多硫化物(例如: Li_2S_2 、 Li_2S)。结果,存在如下问题:液态多硫化物从正极的表面溶出,移动至隔膜和负极,然后在隔膜和负极的表面上还原为固态 Li_2S 。

[0005] 也就是说,为了实现具有高容量和长寿命的锂硫二次电池,需要使多硫化物容易溶出的电解质。然而,在这种情况下,溶出的液态多硫化物移动到负极和隔膜,并被还原为固态多硫化物,从而最终使负极失活并阻挡在隔膜表面上形成的孔。因此,存在电池容量和寿命降低的严重问题。因此,在现有技术中,为了实现具有高容量和长寿命的锂硫二次电池,正在研究开发能够使多硫化物容易溶出但防止多硫化物向负极和隔膜迁移的电解质。

发明内容

[0006] 【技术问题】

[0007] 因此,本发明的一个方面提供锂硫电池用电解质复合物,其可以通过将不同的固态电解质分别应用于电化学装置的正极和负极来改善电池容量和寿命特性;包含其的电化学装置;以及所述电化学装置的制备方法。

[0008] 本发明的另一方面提供锂硫电池用电解质复合物,其可以通过使固态电解质和电极一体化来降低电解质与电极之间的界面电阻;包含其的电化学装置;以及所述电化学装置的制备方法。

[0009] 【技术方案】

[0010] 为了实现上述目的,本发明提供一种锂硫电池用电解质复合物,其包含两种相分离的固态电解质,其中位于正极侧的第一电解质和位于负极侧的第二电解质形成层状结构。

[0011] 此外,本发明提供一种包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置,其包含前述的电解质复合物和面对所述电解质复合物的电极。

[0012] 此外,本发明提供一种用于制备包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置的方法,所述方法包含以下步骤:(a)将锂盐溶解在介电常数为30以上的有机溶剂中以制备第一电解质溶液,然后向所述第一电解质溶液中依次加入可交联单体和无机粒子,接着将其搅拌并分散以制备第一电解液糊料;(b)将锂盐溶解在介电常数为20以下的有机溶剂中以制备第二电解质溶液,然后向所述第二电解质溶液中依次加入可交联单体和无机粒子,接着将其搅拌并分散以制备第二电解液糊料;(c)在正极表面上涂布所述第一电解液糊料,接着使其聚合以形成呈固相的第一电解质;(d)在由此形成的所述第一电解质的表面上涂布所述第二电解液糊料,接着使其聚合以形成呈固相的第二电解质;以及(e)将负极附着到所述第二电解质上。

[0013] **【有益效果】**

[0014] 根据本发明的锂硫电池用电解质复合物、包含其的电化学装置以及所述电化学装置的制备方法具有以下优点:通过将不同的固态电解质分别应用于电化学装置的正极和负极来改善电池容量和寿命特性,且还通过使固态电解质和电极一体化来降低电解质与电极之间的界面电阻。

附图说明

[0015] 图1是包含根据本发明实施例的电解质复合物的锂硫电池的侧视横截面的示意图。

[0016] 图2是根据本发明的一个实施例的用于制造电解质复合物的方法的示意图。

[0017] 图3是通过扫描电子显微镜(SEM)观察的根据本发明的一个实施例的使电解质复合物和电极一体化的照片(A),以及通过扫描电子显微镜观察的根据比较例的简单层压的电解质复合物的照片(B)。

[0018] 图4是比较根据本发明的一个实施例和比较例的锂硫电池的容量和寿命特性的图。

[0019] 图5是示出根据本发明的一个实施例和比较例的锂硫电池的正极的表面电阻值的图。

[0020] 图6是示出根据本发明的一个实施例和比较例的锂硫电池的负极的表面的XPS分析结果的图。

[0021] 图7是比较根据本发明的一个实施例和一个比较例的锂硫电池的离子电导率的图。

具体实施方式

[0022] 在下文中,将参考附图详细描述本发明。

[0023] 图1是包含根据本发明实施例的电解质复合物的锂硫电池的侧视横截面的示意

图。如图1所示,根据本发明的锂硫电池用电解质复合物包含两种相分离的固态电解质,其中位于正极10侧的第一电解质20和位于负极30侧的第二电解质40形成层状结构。

[0024] 上述锂硫电池用电解质复合物,在从硫正极溶出的液态多硫化物(Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 等)移动到隔膜和负极后,阻止在隔膜和负极表面上还原为固态多硫化物(Li_2S_2 、 Li_2S 等)。因此,防止了负极的失活和隔膜表面上的孔堵塞,从而提高电池容量和寿命特性。此外,所述锂硫电池用电解质复合物是固相,其中具有高离子传导性的凝胶型的有机电解质和无机粒子均匀地复合。通过顺利的离子移动和同时无机粒子复合化,对更有效地抑制固态多硫化物的迁移是有利的。

[0025] 第一电解质20被涂布在正极(材料)的表面上。在作为正极的硫粒子的表面上涂布第一电解质可促进多硫化物的溶出并且可以使电池容量最大化。第一电解质20包含介电常数为30以上的有机溶剂、锂盐、可交联单体和无机粒子。

[0026] 介电常数为30以上的有机溶剂和锂盐是用于使电池容量最大化的成分。作为有机溶剂,优选使用砜类有机溶剂如乙基甲基砜和环丁砜,腈类有机溶剂如乙腈,碳酸酯类有机溶剂如碳酸亚丙酯,和 γ -丁内酯,并且最优选使用介电常数为95的乙基甲基砜。另一方面,在锂硫电池中,多硫化物的溶出程度由有机溶剂的介电常数决定。因此,有机溶剂的介电常数可以为30以上,优选介电常数为30至200。

[0027] 有机溶剂的含量可以根据有机溶剂的类型或其它成分而变化,因此,不容易指定含量。例如,基于第一电解质的总重量,所述含量可以为20重量%至90重量%。在这种情况下,基于第一电解质的总重量,如果有机溶剂的含量小于20重量%,则可能存在离子传导可能不顺利的问题,并且如果该含量超过90重量%,则可能存在无法保持固态的问题。

[0028] 锂盐可以不加任何特别限制地使用,只要其含有锂金属、并且在有机溶剂中离解且以离子形式移动即可。锂盐例如可以为选自由双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)、二氟甲烷磺酸锂($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$)、铝酸锂(LiAlO_2)、四氯铝酸锂(LiAlCl_4)、氯化锂(LiCl)、碘化锂(LiI)、双(草酸)硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、三氟甲烷磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中 x 和 y 是自然数)、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

[0029] 锂盐的含量可以根据锂盐的类型或其它成分而变化,因此,不容易指定含量。例如,基于第一电解质的总重量,所述含量可以为1重量%至30重量%。在这种情况下,基于第一电解质的总重量,如果锂盐的含量小于1重量%,则可能存在离子传导可能不顺利的问题,并且如果所述含量超过30重量%,则可能存在锂盐不溶解的问题。

[0030] 可交联单体用于通过光聚合或热聚合使正极和电解质交联以形成聚合物基质,并且其例如可以为选自由三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

[0031] 基于第一电解质的总重量,可交联单体的含量可以为1重量%至40重量%,优选为5重量%至20重量%。如果基于第一电解质的总重量,可交联单体的含量小于1重量%,则可能存在第一电解质由于交联不足和流动而不能保持固态的问题,并且如果所述含量超过40重量%,则随着电解质复合物中聚合物的比例增加,离子电导率显著降低,因此可能难以进

行顺利的离子传导。

[0032] 无机粒子是均匀分散在电解质复合物中并且用于确保机械强度以在没有支撑的情况下保持膜状态的成分(自立式),并且例如可以为选自氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、钛酸钡(BaTiO_3)、氧化锂(Li_2O)、氟化锂(LiF)、氢氧化锂(LiOH)、氮化锂(Li_3N)、氧化钡(BaO)、氧化钠(Na_2O)、碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、铝酸锂(LiAlO_2)、钛酸锶(SrTiO_3)、氧化锡(SnO_2)、氧化铈(CeO_2)、氧化镁(MgO)、氧化镍(NiO)、氧化钙(CaO)、氧化锌(ZnO)、二氧化锆(ZrO_2)、碳化硅(SiC)、它们的衍生物及它们的混合物构成的组中的至少一种。

[0033] 无机粒子的平均粒度没有特别限制,但可以优选为1000nm以下,如果无机粒子的平均粒度过大,则粒子可能不能均匀地分散在有机电解质中。另一方面,由于最终制造的电解质包含有机溶剂,并且作为固体的无机粒子的类型可以根据无机材料的类型和尺寸而变化,因此难以指定无机粒子的含量。然而,例如,基于100重量份的第一电解质,可以以30重量份至90重量份的量包含无机粒子。

[0034] 另一方面,第一电解质20例如可以被涂布到各硫粒子的表面,或者仅被涂布到硫粒子的聚集体的表面。因此,第一电解质20的涂布位置没有任何特别限制,只要其允许从正极溶出多硫化物即可。此外,

[0035] 第一电解质20的厚度与离子传输性能密切相关。因此,厚度可以根据正极粒子的尺寸或期望的电池容量而变化,并且厚度优选为100 μm 以下(即,越薄越好)。

[0036] 然后,第二电解质40被置于第一电解质20与负极30之间。换句话说,第二电解质40被涂布在负极30的表面(面对正极)上并且对应于第一电解质20进行定位。由于与第一电解质20的介电常数差,可以防止多硫化物从硫正极迁移到达负极或隔膜,从而改善电池容量和寿命特性。

[0037] 第二电解质40包含介电常数为20以下的有机溶剂、锂盐、可交联单体和无机粒子。介电常数为20以下的有机溶剂是用于防止多硫化物迁移的成分。其例如可以为醚类有机溶剂,例如诸如四甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和二甘醇二甲醚的(缩)甘醇二甲醚类有机溶剂,四氢呋喃和二氧戊环,最优选使用介电常数为7.7的四甘醇二甲醚。另一方面,第二电解质40可以被涂布至100 μm 以下的厚度,并且如果厚度大于100 μm ,则由于其成为离子传输路径的电阻元件而可能难以将离子顺利地供应至电极。

[0038] 另外,第二电解质40中所含的锂盐、可交联单体和无机粒子各自的定义、类型和含量的描述基于第一电解质20中所含的锂盐、可交联单体和无机粒子的描述(然而,第二电解质中所含的可交联单体是为了通过利用光聚合使负极和电解质交联而形成聚合物基质)。

[0039] 接下来,将描述根据本发明的包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置。所述包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置包含上述锂硫电池用电解质复合物和面对所述电解质复合物的电极。根据需要,可以将电解质复合物和电极一体化,并且在这种情况下,可以进一步降低电解质复合物与电极之间的界面电阻。

[0040] 然后,将描述用于制备根据本发明的包含锂硫电池用电解质复合物的电化学装置的方法。图2是根据本发明的一个实施例的用于制造电解质复合物的方法的示意图。参考图1和图2,用于制造电化学装置、优选锂硫电池的方法包含以下步骤:(a)将锂盐溶解在介电常数为30以上的有机溶剂中以制备第一电解质溶液,然后向所述第一电解质溶液中依次加

入可交联单体和无机粒子,接着将其搅拌并分散以制备第一电解液糊料;(b)将锂盐溶解在介电常数为20以下的有机溶剂中以制备第二电解质溶液,然后向所述第二电解质溶液中依次加入可交联单体和无机粒子,接着将其搅拌并分散以制备第二电解液糊料;(c)在正极表面上涂布所述第一电解液糊料,接着使其聚合以形成呈固相的第一电解质;(d)在由此形成的所述第一电解质的表面上涂布第二电解液糊料,接着使其聚合以形成呈固相的第二电解质;以及(e)将负极附着到所述第二电解质上。

[0041] 在步骤(a)中,对有机溶剂和锂盐的含量没有特别限制,并且基于100重量份的包含有机溶剂和锂盐的第一电解质溶液,可交联单体的含量可以为1重量份至50重量份,优选为5重量份至30重量份。无机粒子的含量可以根据无机粒子的类型和尺寸而变化,且没有特别限制,但是当使用粒度为300nm的氧化铝时,基于100重量份的有机溶剂、锂盐和可交联单体的总含量,无机粒子的含量可以为100重量份至200重量份。

[0042] 此外,在步骤(a)中,将可交联单体供应至电解质溶液的方法没有特别限制,只要电解质溶液和可交联单体可以良好地混合即可,但是所述方法可以在室温下进行5分钟至30分钟。后续的供应和分散无机粒子的方法没有特别限制,只要无机粒子可以良好地分散即可,但是所述方法可以通过球磨、涡旋或行星式混合方法进行2分钟至30分钟。

[0043] 在步骤(b)中,对介电常数为20以下的有机溶剂(如(缩)甘醇二甲醚类有机溶剂)和锂盐(如双酰亚胺锂)的含量没有特别限制,并且基于100重量份的包含有机溶剂和锂盐的第二电解质溶液,可交联单体的含量为1重量份至50重量份,优选为5重量份至30重量份。无机粒子的含量可以根据无机粒子的类型和尺寸而变化,且没有特别限制,但是当使用粒度为300nm的氧化铝时,基于100重量份的有机溶剂、锂盐和可交联单体的总含量,无机粒子的含量可以为100重量份至200重量份。

[0044] 此外,在步骤(b)中,将可交联单体供应至电解质溶液的方法没有特别限制,只要电解质溶液和可交联单体可以良好地混合即可,但是所述方法可以在室温下进行5分钟至30分钟。后续的供应和分散无机粒子的方法没有特别限制,只要无机粒子可以良好地分散即可,但是所述方法可以通过球磨、涡旋或行星式混合方法进行2分钟至30分钟。

[0045] 另外,步骤(a)和(b)中使用的各种化合物的定义和类型的描述基于锂硫电池用电解质复合物的部分中所述的内容。另一方面,在上述制造方法中,描述了首先制备第一电解液糊料,然后制备第二电解液糊料。然而,这是为了便于描述,并且对顺序没有特别限制。

[0046] 在步骤(c)和(d)中,涂布第一电解液糊料和第二电解液糊料的方法没有特别限制,只要其为能够均匀涂布的方法即可,但是例如其可以为刮刀法。此外,第一电解液糊料和第二电解液糊料的涂布量可以根据锂硫电池的容量而变化且无限制,并且优选以100 μ m以下的厚度涂布所述糊料。

[0047] 另一方面,第一电解液糊料例如可以被涂布到各个硫粒子的表面,或者仅被涂布到硫粒子的聚集体的表面。因此,第一电解液糊料的涂布位置没有任何特别限制,只要其允许从正极溶出多硫化物即可。另外,步骤(c)和(d)中的聚合(反应)是用于固化涂布的第一电解液糊料和第二电解液糊料的工序,并且可以通过照射10秒至600秒的常规的光聚合光源例如UV、卤素和LED来进行。此外,聚合例如可以为光聚合(光交联)和热聚合(热交联),但是不特别地限于此。另一方面,为了顺利地进行离子传导,第一电解质的厚度可以为100 μ m以下。

[0048] 另一方面,本发明还可以提供包含电化学装置(锂硫电池)作为单元电池的电池模块和包含所述电池模块的电池组。所述电池模块或电池组可以用作以下至少一种中至大型装置的电源:电动工具;电动汽车,例如电动车辆(EV)、混合动力电动车辆和插电式混合动力电动车辆(PHEV);和电力存储系统。

[0049] 在下文中,将添加对于应用于包含根据本发明的电解质复合物的电化学装置(锂硫电池)的正极、负极和隔膜的描述。

[0050] 正极

[0051] 将对本发明中使用的正极进行描述。在制备包含正极活性材料、导电材料和粘结剂的正极组合物之后,将所述组合物在预定的溶剂(分散介质)中稀释以制备浆料,然后将所述浆料直接涂布在正极集电器上并干燥以形成正极层。或者,通过在将浆料在单独的载体上流延之后、将从载体剥离而获得的膜层压在正极集电器上而制备正极层。另外,可以使用本领域技术人员众所周知的方法以各种方式制备正极。

[0052] 导电材料作为电子从正极集电器移动到正极活性材料的路径,从而提供电子传导性,并将电解质与正极活性材料电连接。因此,导电材料还作为电解质中的锂离子(Li^+)迁移到硫并同时与硫反应的路径。因此,如果导电材料的量不足或者其作用不适当发挥,则电极中硫的非反应部分增加,且最终容量降低。此外,高倍率放电特性和充电/放电循环寿命受到不利影响,因此必须添加适当的导电材料。优选地,基于正极组合物的总重量,可以在0.01重量%至30重量%的范围内适当地添加导电材料的含量。

[0053] 导电材料没有特别限制,只要其具有导电性且不引起电池中的化学变化即可。例如,其可以为石墨;炭黑类,例如Denka炭黑(Denka black)、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;氟化碳;金属粉末,例如铝粉末和镍粉末;导电晶须,例如锌氧化物和钛酸钾;导电金属氧化物,例如钛氧化物;以及导电材料,例如聚亚苯基衍生物。市售导电材料的具体实例包含各种乙炔黑产品(可从Chevron Chemical公司获得)或Denka炭黑(可从Denka Singapore Private Limited获得),可从Gulf Oil公司获得的产品,科琴黑,EC系列产品(可从Armac公司获得),Vulcan XC-72(可从Cabot公司获得)和Super P(可从Timcal公司获得)。

[0054] 粘结剂用于为正极活性材料提供对集电器的粘附性。粘结剂必须良好地溶解在溶剂中,必须良好地在正极活性材料与导电材料之间构建导电网络,并且还必须能充分地被电解液浸渗。粘结剂可以是本领域已知的任何粘结剂。具体来说,粘结剂可以是选自由含氟树脂类粘结剂,例如聚偏二氟乙烯(PVdF)和聚四氟乙烯(PTFE);橡胶类粘结剂,例如丁苯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯橡胶;纤维素类粘结剂,例如羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素和再生纤维素;多元醇类粘结剂;聚烯烃类粘结剂,例如聚乙烯和聚丙烯;聚酰亚胺类粘结剂;聚酯类粘结剂;和硅烷类粘结剂构成的组中的至少一种;或其混合物或共聚物,但不限于此。

[0055] 基于正极组合物的总重量,粘结剂的含量可以为0.5重量%至30重量%,但不限于此。如果粘结剂树脂的含量小于0.5重量%,则正极的物理性能可能劣化,并且正极活性材料和导电材料可能分离,并且如果含量超过30重量%,则正极中的活性材料对导电材料的比率可能会相对降低,并且电池容量可能会降低,并且其可能会作为电阻元件,从而使效率劣化。

[0056] 包含正极活性材料、导电材料和粘结剂的正极组合物可以在预定溶剂中稀释,并使用本领域已知的常规方法涂布在正极集电器上。首先,准备正极集电器。正极集电器通常具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。可以使用任何正极集电器,只要其不会引起电池中的任何化学变化并且具有高导电性即可。例如,使用不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳,或者表面经碳、镍、钛或银处理的铝或不锈钢。集电器可以具有微细的表面凹凸以增加正极活性材料的粘附性,并且可以具有各种形状,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体或无纺布。

[0057] 接着,将包含正极活性材料、导电材料和粘结剂的正极组合物涂布在正极集电器上。将包含正极活性材料、导电材料和粘结剂的正极组合物在预定溶剂中混合以制备浆料。此时,溶剂应该易于干燥并且可以良好地溶解粘结剂,但是最优选将正极活性材料和导电材料保持在分散状态而不溶解。当溶剂溶解正极活性材料时,由于浆料中硫的比重高($D=2.07$),因此硫沉没在浆料中,然后在涂布期间将硫驱至集电器。因此,存在在导电网络方面存在问题的趋势,从而导致电池工作方面的问题。溶剂(分散介质)可以是水或有机溶剂,并且有机溶剂可以是选自由二甲基甲酰胺、异丙醇、乙腈、甲醇、乙醇和四氢呋喃构成的组中的至少一种。

[0058] 接下来,对涂布浆料形式的正极组合物的方法没有特别限制。例如,可以通过以下方法涂布浆料:刮刀涂布、浸涂、凹版印刷涂布、缝形模头涂布、旋涂、逗号涂布、棒涂、逆转辊涂布、丝网印刷涂布、帽式涂布等。在这样的涂布工序后的正极组合物中,通过干燥工序实现溶剂(分散介质)的蒸发、涂膜的致密化以及涂膜与集电器之间的粘附。此时,干燥根据常规方法进行,且没有特别限制。

[0059] 负极

[0060] 负极可以是能够吸附或放出锂离子的任何材料,例如其可以为金属材料如锂金属和锂合金,以及碳质材料如低结晶碳和高结晶碳。低结晶碳的实例可以包含软碳和硬碳,并且高结晶碳的实例可以包含天然石墨、初生石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青和高温煅烧碳如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。另外,含硅的合金或氧化物如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 也是众所周知的负极。

[0061] 此时,负极可以包含粘结剂,并且其可以为各种粘结剂聚合物,例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯和丁苯橡胶(SBR)。

[0062] 所述负极可以还选择性地包含用于负载包含负极活性材料和粘结剂的负极活性层的负极集电器。具体来说,所述负极集电器可以选自由铜、不锈钢、钛、银、钯、镍、其合金及其组合构成的组。不锈钢的表面可以用碳、镍、钛或银进行处理,并且合金可以是铝-镉合金。另外,可以使用煅烧碳、表面经导电材料处理过的非导电聚合物、或导电聚合物。

[0063] 粘结剂在活性材料的糊料形成、活性材料之间的相互粘附、活性材料与集电器的粘附方面起作用,且起到对活性材料的膨胀和收缩的缓冲作用等作用。具体来说,粘结剂与上文关于正极粘结剂所述的相同。此外,负极可以是锂金属或锂合金。作为非限制性实例,负极可以是锂金属的薄膜,或者锂与选自由Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al和Sn构成的组中的至少一种金属的合金。

[0064] 隔膜

[0065] 可以将常规隔膜置于正极与负极之间。隔膜是具有物理分隔电极的作用的物理隔

膜。可以不加限制地使用任何隔膜,只要其用作常规隔膜即可,并且特别地,其优选具有对电解质的离子移动的低阻力和优异的电解质保湿能力。此外,隔膜在将正极和负极彼此隔离或绝缘的同时允许锂离子在正极与负极之间传输。这样的隔膜可以由多孔且不导电或绝缘的材料制成。隔膜可以是独立的构件如膜,或者是添加到正极和负极中的至少一个的涂层。具体来说,其可以由聚烯烃类聚合物以单层或层压形式制成的多孔聚合物膜,所述聚烯烃类聚合物例如为乙烯均聚物、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。或者,所述隔膜可以是常用的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布,但不限于此。

[0066] 在下文中,将参考以下优选实施例更详细地描述本发明。但是,这些实施例仅出于说明目的而提供。本领域技术人员将理解,在不脱离本发明的范围和主旨的情况下,可以进行各种修改、添加和替换。因此,显而易见的是,所述修改、添加和替换均在本发明的范围内。

[0067] [实施例1]电解质复合物的制备

[0068] 将1摩尔双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在介电常数为95的乙基甲基砒中,以制备第一电解质溶液。向其中供应三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯(可交联单体),并在室温下搅拌20分钟。然后,向其中供应平均粒度为300nm的氧化铝(无机粒子),并通过球磨(THINKY SUPER MIXER,ARE-310,日本THINKY公司)10分钟进行分散以制备第一电解液糊料。此时,第一电解质溶液:可交联单体的重量比为85:15,并且(第一电解质溶液+可交联单体):无机粒子的重量比为1:1.5。

[0069] 接下来,将介电常数为7.7的四甘醇二甲醚和双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)以1:1的摩尔比混合,然后将双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在所得溶剂中以制备第二电解质溶液。向其中供应三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯(可交联单体),并在室温下搅拌20分钟。然后,向其中供应平均粒度为300nm的氧化铝(无机粒子)并通过球磨10分钟进行分散以制备第二电解液糊料。此时,第二电解质溶液:可交联单体的重量比为85:15,并且(第二电解质溶液+可交联单体):无机粒子的重量比为1:1.5。

[0070] 然后,在所准备的硫正极上涂布第一电解液糊料之后,向其照射UV光30秒以形成50 μ m厚的膜型第一电解质。然后,在将第二电解液糊料涂布在第一电解质上之后,向其照射UV光30秒以形成50 μ m厚的膜型第二电解质。由此,制备了具有层状结构的固相电解质复合物。

[0071] [实施例2]电解质复合物的制备

[0072] 将5摩尔双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在介电常数为64.97的碳酸亚丙酯中以制备第一电解质溶液。向其中供应三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯(可交联单体),并在室温下搅拌20分钟。然后,向其中供应平均粒度为300nm的氧化铝(无机粒子),并通过球磨(THINKY SUPER MIXER,ARE-310,日本THINKY公司)10分钟进行分散以制备第一电解液糊料。此时,第一电解质溶液:可交联单体的重量比为85:15,并且(第一电解质溶液+可交联单体):无机粒子的重量比为1:1.5。

[0073] 接下来,将介电常数为7.0的二氧戊环与双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)以1:1的摩尔比混合,然后将双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在所得溶剂中以制备第二电解质溶液。向其中供应三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯(可交联单体),并在室温下搅

拌20分钟。然后,向其中供应平均粒度为300nm的氧化铝(无机粒子)并通过球磨10分钟进行分散以制备第二电解液糊料。此时,第二电解质溶液:可交联单体的重量比为85:15,并且(第二电解质溶液+可交联单体):无机粒子的重量比为1:1.5。

[0074] 然后,在所准备的硫正极上涂布第一电解液糊料之后,向其照射UV光30秒以形成50 μ m厚的膜型第一电解质。然后,在将第二电解液糊料涂布在第一电解质上之后,向其照射UV光30秒以形成50 μ m厚的膜型第二电解质。由此,制备了具有层状结构的固相电解质复合物。

[0075] [比较例1]具有单层结构的电解质的制备

[0076] 在通过将1摩尔双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在乙基甲基砒中来制备电解质溶液之后,将所述溶液供应到硫正极与锂负极之间,然后向其照射UV光30秒以制备具有单层结构的电解质。

[0077] [比较例2]具有单层结构的电解质的制备

[0078] 在将四甘醇二甲醚和双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)以1:1的摩尔比混合之后,将双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI)溶解在所得溶剂中以制备电解质溶液。然后,将溶液供应到硫正极与锂负极之间,然后向其照射UV光30秒以制备具有单层结构的电解质。

[0079] [比较例3]层压有单层结构的电解质复合物的制备

[0080] 在分别根据比较例1和比较例2制备具有单层结构的电解质之后,将两种电解质简单地重叠以制备电解质复合物。

[0081] [实施例1和2、比较例1和3]锂硫电池的制备

[0082] 将锂金属(负极)附着到实施例1和2中制备的电解质复合物中的第二电解质上,并在第一电解质与第二电解质之间安装隔膜以制备包含电解质复合物的纽扣形锂硫电池(纽扣电池)。此外,在比较例1至3中制备的各种电解质上安装隔膜,以制备纽扣形锂硫电池(纽扣电池)。另一方面,图3是通过扫描电子显微镜(SEM)观察的根据本发明的一个实施例的使电解质复合物和电极一体化的照片(A),以及通过扫描电子显微镜观察的根据比较例的简单层压的电解质复合物的照片(B)。图3(A)对应于实施例1并且图3(B)对应于比较例3。

[0083] [试验例1]锂硫电池容量和寿命特性的评价

[0084] 在将充电/放电电流倍率设定为0.2C/0.2C之后,观察实施例1、比较例1和2中制备的锂硫电池的充放电特性。图4是比较根据本发明的一个实施例和比较例的锂硫电池的容量和寿命特性的图。在使用含砒类有机溶剂的电解质的比较例1的情况下,如图4中所示,确认了由于硫溶出特性优异,因此可以实现高的电池容量,但是多硫化物的传输(穿梭现象)会导致锂负极表面的失活和隔膜孔结构的堵塞,因此循环寿命特性变得非常短。此外,在使用包含(缩)甘醇二甲醚类有机溶剂的电解质的比较例2的情况下,发现由于硫溶出特性差,电池容量低,但是由于防止了多硫化物的传输,因此循环特性优异。

[0085] 相反,在使用电解质复合物的实施例1的情况下,与比较例1和2不同,由于在硫正极上形成的第一电解质促进多硫化物的溶出并且在锂负极上形成的第二电解质防止多硫化物的溶出和迁移,因此可以同时实现电池的高容量和优异的循环寿命特性。另一方面,在实施例2中制备的电池也显示出与实施例1相似的结果。

[0086] [试验例2]锂硫电池的正极和负极的表面评价

[0087] 如试验例1中所述,在将充电/放电电流倍率设定为0.2C/0.2C之后,观察实施例1、

比较例1和2中制备的锂硫电池的充放电特性,然后观察硫正极的表面电阻和存在于锂负极表面上的多硫化物的量。图5是示出根据本发明的一个实施例和比较例的锂硫电池的正极的表面电阻值的图,并且图6是示出根据本发明的一个实施例和比较例的锂硫电池的负极表面的XPS分析结果的图。

[0088] 首先,作为分析各个电池200次循环的充电/放电寿命特性并且然后通过阻抗分析硫正极的表面的结果,如图5所示,确认了实施例1的表面电阻与比较例1和2相比较小,这是由于防止了多硫化物的传输(穿梭现象)。此外,作为分析各个电池200次循环的充电/放电寿命特性并且然后通过XPS分析锂负极的表面的结果,如图6所示,由于防止了多硫化物的传输,因此在实施例1的负极表面上未观察到固相多硫化物(Li_2S_2 、 Li_2S)。根据上述结果,可以发现,通过使用根据本发明的锂硫电池用电解质复合物,电池容量和寿命特性得到显著改善。另一方面,在实施例2中制备的电池也显示出与实施例1相似的结果。

[0089] [试验例3] 锂硫电池的离子电导率的评价

[0090] 图7是比较根据本发明的一个实施例(实施例1)和比较例(比较例3)的锂硫电池的离子电导率的图。作为测试实施例1和比较例3中制备的锂硫电池的离子电导率的结果,如图7所示,确认了实施例1的离子电导率优于比较例3的离子电导率。这是因为在实施例1的电解质复合物中,第二电解质被直接涂布在第一电解质上,而在比较例3中,具有单层的电解质被简单地层压。因此,可以发现,在比较例3的情况下,由于电解质之间形成的间隙,两种电解质之间的界面电阻大,但是在没有形成间隙或使间隙最小化的实施例1的情况下,由于两种电解质之间的界面电阻小,因此离子电导率优异。

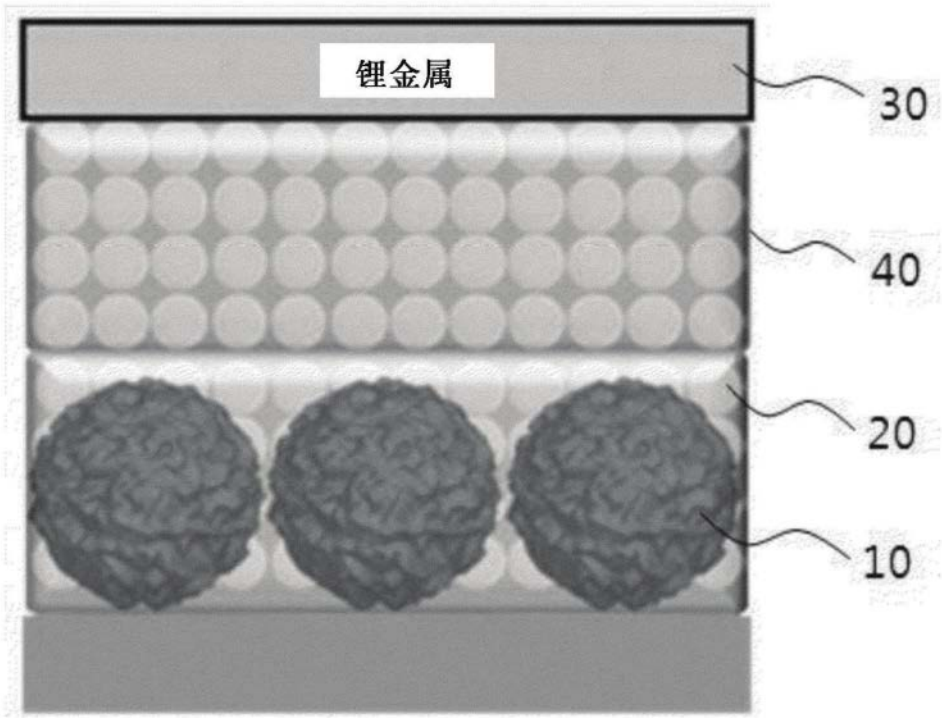


图1



图2

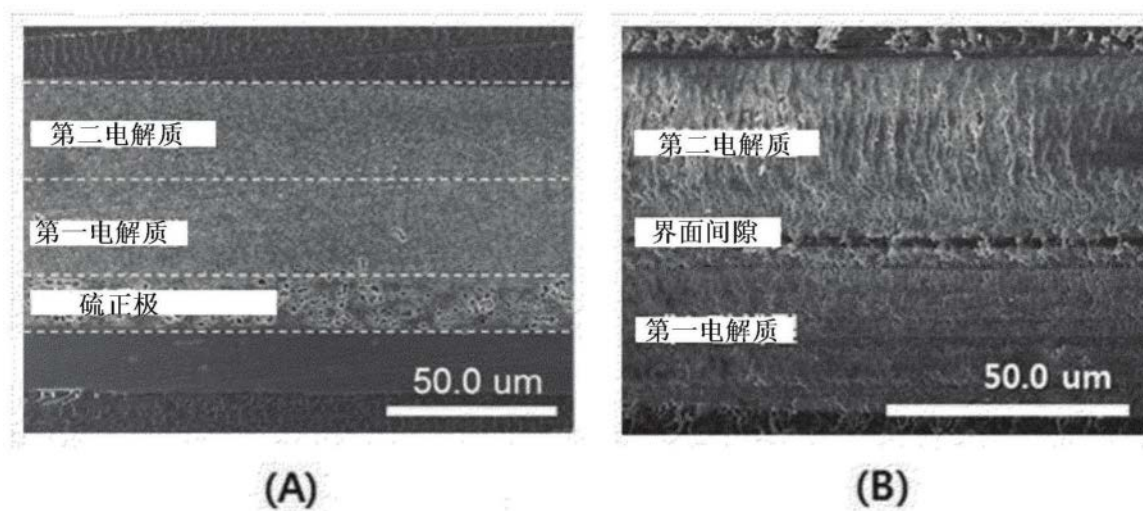


图3

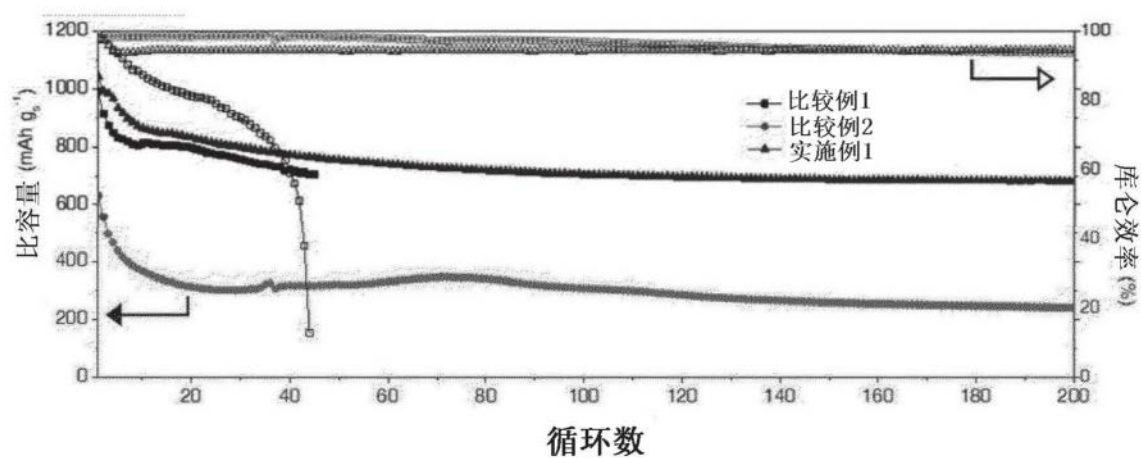


图4

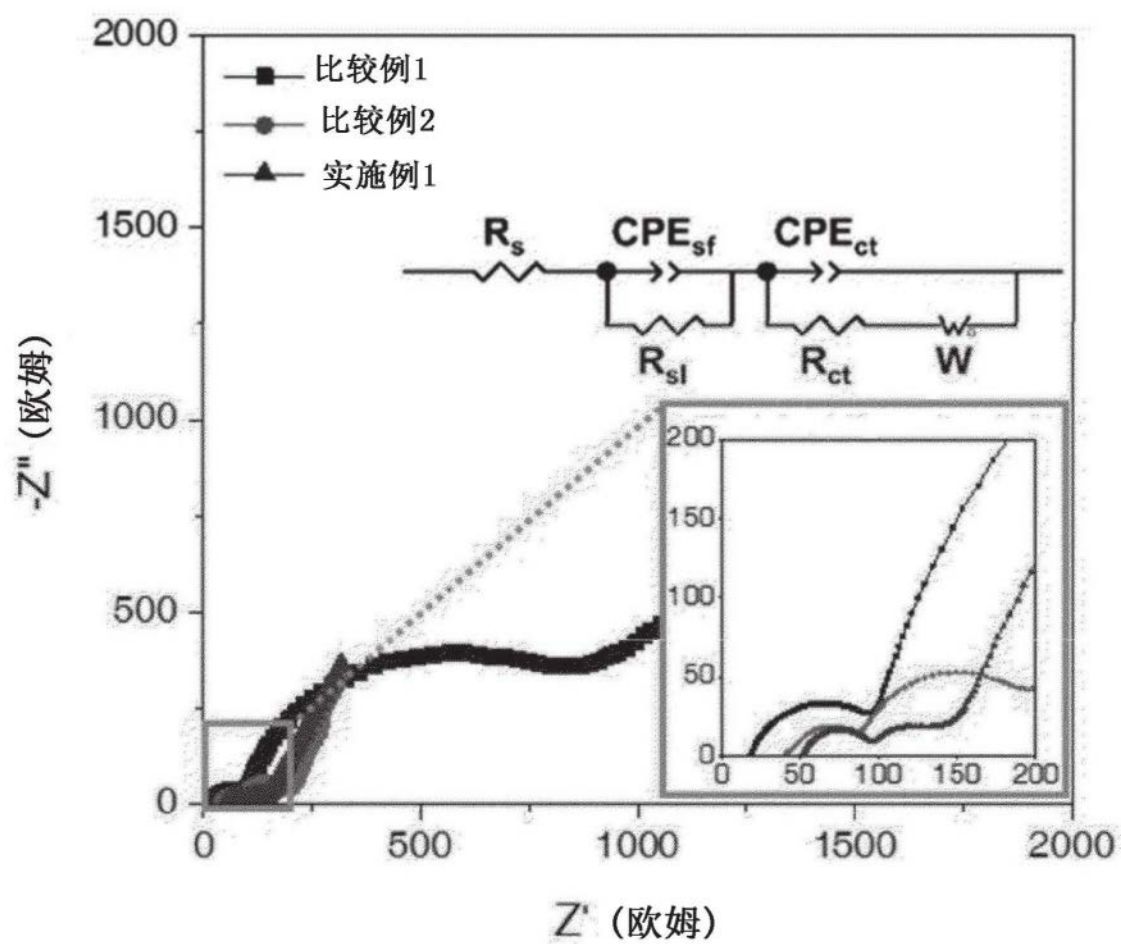


图5

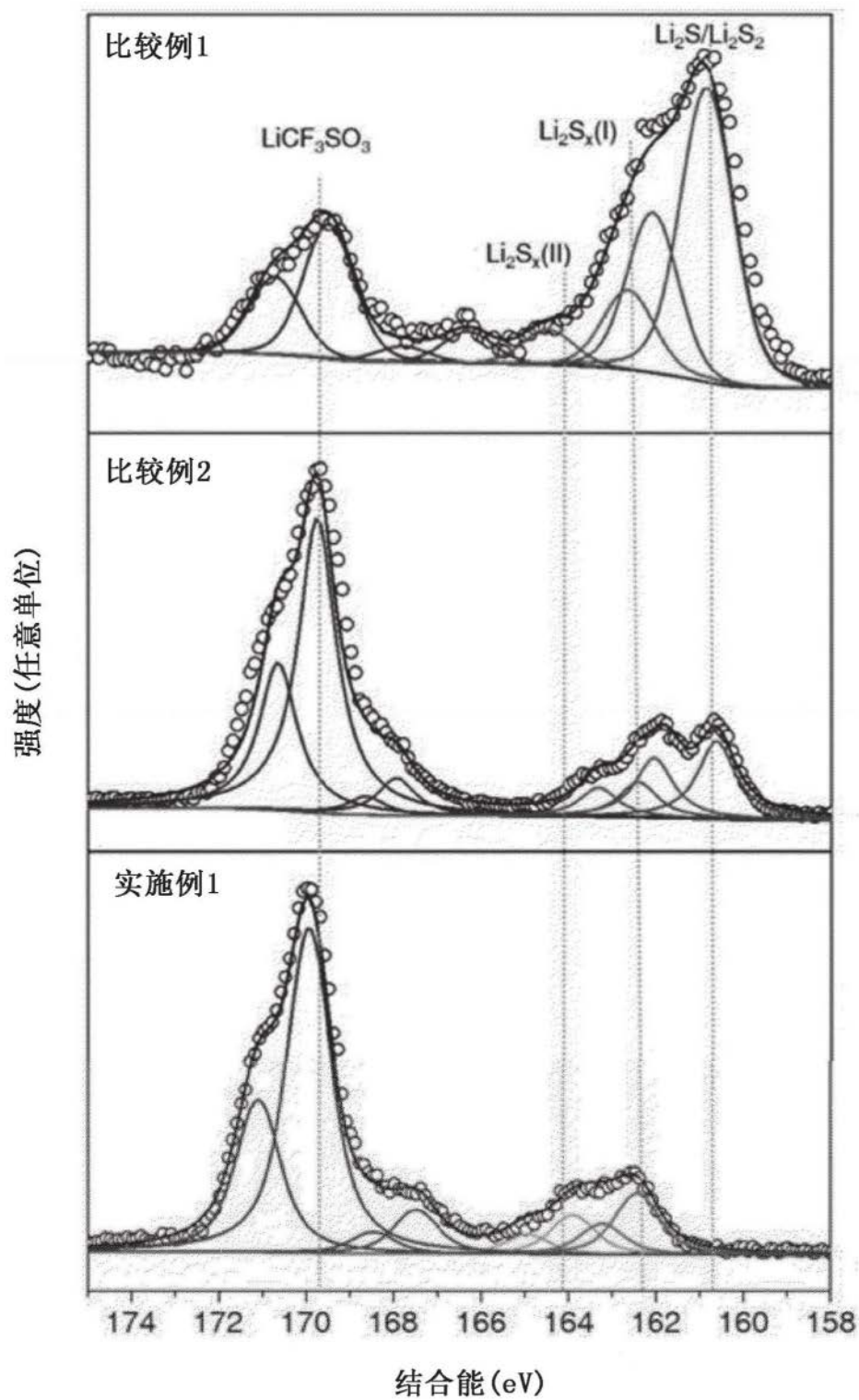


图6

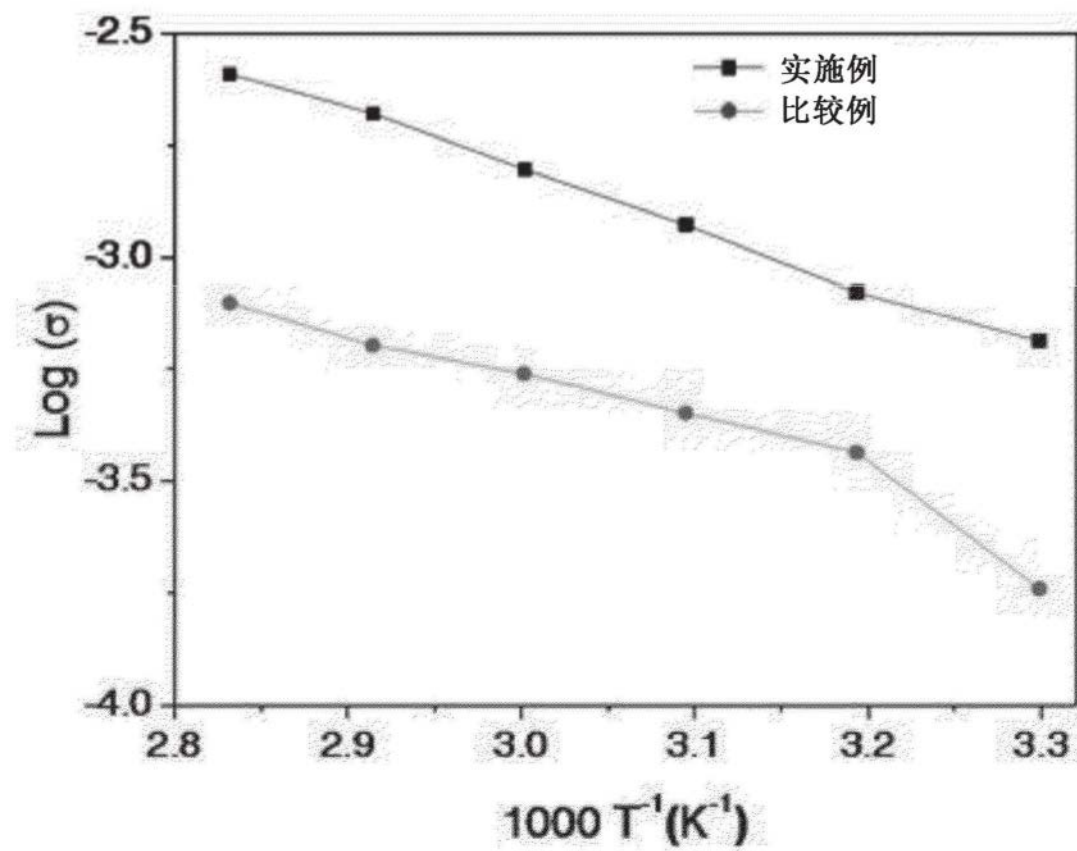


图7