



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112803003 B

(45) 授权公告日 2021.08.17

(21) 申请号 202110101249.1

CN 108417893 A, 2018.08.17

(22) 申请日 2021.01.26

CN 110611084 A, 2019.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 106920930 A, 2017.07.04

申请公布号 CN 112803003 A

CN 111640939 A, 2020.09.08

(43) 申请公布日 2021.05.14

(73) 专利权人 浙江大学

王莉慧. 硒掺杂的硫化聚丙烯腈在高比能锂硫_室温钠硫电池中的应用.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技一辑》.2020,

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

Ruopian Fang et al. Covalent fixing of sulfur in metal-sulfur batteries.《Energy & Environmental Science》.2020,

(72) 发明人 陆盈盈 沈泽宇

Shuya Wei et al. Metal -Sulfur Battery

(74) 专利代理机构 杭州知闲专利代理事务所
(特殊普通合伙) 33315

Cathodes Based on PAN -Sulfur Composites.《JACS》.2015,

代理人 朱滕琪

Wei-Jing Chen et al. Electrolyte

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

Regulation towards Stable Lithium-Metal Anodes in Lithium-Sulfur Batteries with Sulfurized Polyacrylonitrile Cathodes.

H01M 4/38 (2006.01)

《Angew. Chem.》.2019,

H01M 4/60 (2006.01)

Li Wang et al. Charge/discharge

H01M 10/0566 (2010.01)

characteristics of sulfurized

H01M 10/052 (2010.01)

polyacrylonitrile composite with

H01M 10/42 (2006.01)

different sulfur content in carbonate

(56) 对比文件

CN 110416597 A, 2019.11.05

based electrolyte for lithium batteries.《Electrochimica Acta》.2012,

WO 2011148357 A1, 2011.12.01

CN 104350072 A, 2015.02.11

审查员 焦玉娜

WO 2012150062 A1, 2012.11.08

权利要求书1页 说明书6页 附图5页

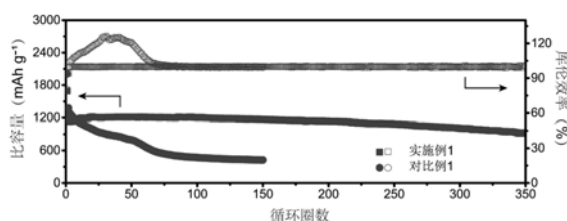
(54) 发明名称

一种具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池

保证硫转化过程中的固相反应机制,降低了“穿梭效应”,大大减少了对硫正极活性物质的损耗以及锂金属负极的腐蚀。最终组装的锂硫二次电池具有优异的循环稳定性与高库伦效率。

(57) 摘要

本发明公开了一种具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述电解液包括锂盐、醚类化合物和含有环状C=O结构的化合物;所述正极的活性物质通式为 $S_xSe_yTe_z$ @聚丙烯腈, $x+y+z=1$, $0.6 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$ 。本发明公开的锂硫二次电池,以 $S_xSe_yTe_z$ @聚丙烯腈为正极活性材料,并开发了新型的与之适配的含醚类电解液,



1. 一种具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,其特征在于,所述电解液包括锂盐、醚类化合物和含有环状C=O结构的化合物;

所述正极的活性物质通式为 $S_xSe_yTe_z$ @聚丙烯腈, $x+y+z=1$, $0.6 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$;

所述醚类化合物选自1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,其特征在于,所述锂盐选自双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、硝酸锂中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,其特征在于,所述含有环状C=O结构的化合物选自碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,其特征在于:

所述含有环状C=O结构的化合物占所述醚类化合物与所述含有环状C=O结构的化合物总质量的5~20%;

所述电解液中,锂盐的总浓度为1~5mol/L。

5. 根据权利要求1所述的具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,其特征在于,所述负极选自锂金属、锂合金、含有锂金属的复合材料中的一种或多种。

6. 根据权利要求1~5任一权利要求所述的具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,其特征在于:

所述醚类化合物选自1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚中的一种或两种;

所述含有环状C=O结构的化合物选自碳酸乙烯酯;

所述含有环状C=O结构的化合物占所述醚类化合物与所述含有环状C=O结构的化合物总质量的15~20%;

所述电解液中,锂盐的总浓度为1mol/L。

7. 根据权利要求6所述的具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,其特征在于:

所述含有环状C=O结构的化合物占所述醚类化合物与所述含有环状C=O结构的化合物总质量的15%。

一种具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及高比能二次电池的技术领域,尤其涉及一种具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池。

背景技术

[0002] 锂硫电池理论比容量为2600Wh/kg,被认为是极具发展前景的下一代高能锂电池系统,有望解决新能源汽车“里程焦虑”等问题。传统锂硫电池中硫的二电子转化过程历经“固-液-固”反应途径,由于单质硫本征电子绝缘,动力学特征缓慢,因此通常需引入导电基底(如碳)构成复合正极。此外,亲核的多硫化锂中间产物与亲电子的碳酸酯之间不可避免地会发生化学反应,因此常规复合硫正极与酯类电解液不相容,商业化锂硫电池电解液常采用醚类电解液。然而,基于溶解沉积机制的传统锂硫电池面临着严重的“穿梭效应”,造成硫正极活性物质的损耗以及锂金属负极的腐蚀。此外,其氧化还原动力学特性依赖于溶解的多硫化锂 Li_2S_x ($x=4\sim 8$),导致高的电解液用量需求并降低正极极片压实可能性。因此,目前实验室研究通常使用过剩锂金属负极和富余电解液以维持锂硫电池循环性能,但锂硫电池高能量密度及低成本优势被淹没,甚至远低于现存锂离子电池技术,严重阻碍锂硫电池商业化进程。

[0003] 工业化测试条件对实用锂硫全电池的参数设计提出更为严苛的要求,即高硫负载量、贫电解液和有限锂金属负极。实际体系下锂硫全电池的关键科学问题被重新定义,不稳定的锂金属沉积所带来的锂金属负极粉化以及受限制的氧化还原动力学所造成的电压滞后共同导致锂硫全电池容量快速衰退(Zhao et.al., A perspective toward practical lithium-sulfur batteries, ACS Cent.Sci.2020,6,7,1095)。为了解决上述新型问题,研究人员通过引入物理吸附、化学吸附以及催化效应成功构筑各种新颖硫载体,然而,上述主要针对界面强化的策略抑制穿梭效应能力有限,采用共价键结合硫的体相修饰有望从根本上解决多硫化锂的溶出问题。

[0004] 采用固相反应机制的 $\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ @聚丙烯腈($x+y+z=1$)被认为是极具发展前景的高循环稳定性、高库伦效率的锂硫电池正极材料。固固转化机制避免多硫化锂的产生,能够实现接近100%的正极库伦效率,同时减小正负极电极反应耦合作用,抑制自放电现象,大大提高电池循环稳定性以及安全性(Fang et.al., Covalent fixing of sulfur in metal-sulfur batteries, Energy Environ.Sci.2020,13,432)。此外,原子硫氧化还原反应消除对多硫化锂的依赖,为贫电解液体系下稳定循环创造可能。然而,研究证明 $\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ @聚丙烯腈($x+y+z=1$)与锂金属负极电解液体系不匹配,其在醚类电解液中仍会产生可溶的多硫化锂,破坏固相反应机制,造成正极容量严重衰减(Wei et.al., Metal-sulfur battery cathodes based on PAN-sulfur composites, J.Am.Chem.Soc.2015,137,12143)。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明公开了一种锂硫二次电池,以 $\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ @

聚丙烯腈 ($x+y+z=1$) 为正极活性材料,并开发了新型的与之适配的含醚类电解液,保证硫转化过程中的固相反应机制,降低了“穿梭效应”,大大减少了对硫正极活性物质的损耗以及锂金属负极的腐蚀。最终组装的锂硫二次电池具有优异的循环稳定性与高库伦效率。

[0006] 具体技术方案如下:

[0007] 一种具有高循环稳定性与高库伦效率的锂硫二次电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述电解液包括锂盐、醚类化合物和含有环状C=O结构的化合物;

[0008] 所述正极的活性物质通式为 $S_xSe_yTe_z@$ 聚丙烯腈, $x+y+z=1$, $0.6 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$ 。

[0009] 本发明公开了一种锂硫二次电池,以新型的 $S_xSe_yTe_z@$ 聚丙烯腈为正极活性物质,通过在通用的醚类电解液(醚类化合物+锂盐)中加入含有环状C=O结构的化合物组成新型的电解液。经试验意外发现,含有环状C=O结构的化合物加入后,将 $S_xSe_yTe_z@$ 聚丙烯腈/醚类电解液体系原有的溶解沉积机制转换为固相反应机制,降低了“穿梭效应”,大大减少了对硫正极活性物质的损耗以及锂金属负极的腐蚀,同时避免锂硫电池过充现象,因而提高硫正极活性物质利用率及锂硫电池容量保持率。

[0010] 本方法中,对于所述锂盐没有特殊要求,选择本领域的常规种类即可,如双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、硝酸锂中的一种或多种。

[0011] 优选的:

[0012] 所述醚类化合物选自1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚中的一种或多种;进一步优选为1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚中的一种或两种。

[0013] 优选的:

[0014] 所述含有环状C=O结构的化合物选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或多种。

[0015] 上述中的双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂同时还可以作为锂盐使用,若采用两者中的至少之一为锂盐时,可以不再另外加入含有环状C=O结构的化合物,也可以选择加入其它种类的含有环状C=O结构的化合物与其复配使用。

[0016] 进一步优选自碳酸乙烯酯,经试验发现,所述含有环状C=O结构的化合物选自EC时,相对于其它种类的含有环状C=O结构的化合物,其制备的电解液最终组装而成的电池具有更高的首圈库伦效率。

[0017] 优选的:

[0018] 所述含有环状C=O结构的化合物占所述醚类化合物与所述含有环状C=O结构的化合物总质量的5~20%;进一步优选为15~20%,经试验发现,以该百分含量范围的含有环状C=O结构的化合物制备的电解液组装而成的电池对正极材料更稳定,具有更高的放电比容量;再进一步优选为15%,经试验发现,以该百分含量的含有环状C=O结构的化合物制备的电解液组装而成的电池同时对正、负极材料更稳定,不仅具有更高的放电比容量同时具有更高的锂库伦效率。

[0019] 所述电解液中,锂盐的总浓度为1~5mol/L;进一步优选为1mol/L。

[0020] 本发明中:

- [0021] 正极包括正极集流体以及复合在正极集流体表面的正极材料。
- [0022] 所述正极集流体没有特殊要求,可选自本领域常用材料,如涂碳铝箔、铝箔等等。
- [0023] 所述正极材料由包括正极活性组分、导电剂、粘结剂和溶剂组成的浆料固化得到。导电剂、粘结剂和溶剂均采用本领域常见的种类,并无特殊要求。本发明中采用的正极活性组分为 $S_xSe_yTe_z$ @聚丙烯腈,进一步优选为硫化聚丙烯腈。
- [0024] 负极选自锂金属、锂合金、含有锂金属的复合材料中的一种或多种。
- [0025] 所述锂合金包括锂钢合金、锂硅合金等等常见的种类。
- [0026] 所述含有锂金属的复合材料包括锂铜复合带、锂碳复合带等常见的种类。
- [0027] 隔膜没有特殊要求,可选自本领域常用材料,如聚丙烯微孔膜等等。
- [0028] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:
- [0029] 本发明提供的电解液中含有环状 $C=O$ 结构的化合物可以基于一种全新的 $S_xSe_yTe_z$ @聚丙烯腈正极界面保护机制来有效确保 $S_xSe_yTe_z$ @聚丙烯腈正极固相反应机制的进行,抑制多硫化物的溶出,避免锂硫电池过充现象,提高硫正极活性物质利用率及锂硫电池容量保持率。
- [0030] 本发明提供的电解液可优化锂负极表面的固态电解质界面膜,提高其锂离子传导率及机械应力容忍度,调控锂离子沉积行为,增大沉积颗粒尺寸,缓解体积效应,提高锂金属负极的库伦效率。
- [0031] 本发明提供的电解液可应用于高负载量硫正极、贫电解液、有限锂金属负极体系,是一种非常具有研究价值和产业化潜力的基于固相反应机制的锂硫二次电池电解液。

附图说明

- [0032] 图1为分别以实施例1和对比例1提供的电解液组装的锂硫扣式电池的放电比容量曲线;
- [0033] 图2为分别以实施例1和对比例1提供的电解液组装的锂硫扣式电池的充放电电压曲线和循环伏安曲线;
- [0034] 图3为分别以实施例1和对比例1提供的电解液组装的锂硫扣式电池循环50次后的正极浸出液的紫外可见吸收光谱;
- [0035] 图4为分别以实施例1~4提供的电解液组装的锂硫扣式电池的放电比容量曲线;
- [0036] 图5为分别以实施例1~4提供的电解液组装的锂铜扣式电池的库伦效率-循环次数曲线;
- [0037] 图6为分别以实施例5和对比例2提供的电解液组装的锂硫扣式电池的放电比容量曲线和充放电电压曲线;
- [0038] 图7为分别以实施例6和对比例3提供的电解液组装的锂硫扣式电池的放电比容量曲线和充放电电压曲线;
- [0039] 图8为以实施例7提供的电解液组装的锂硫扣式电池的放电比容量曲线和充放电电压曲线;
- [0040] 图9为以实施例8提供的电解液组装的锂硫扣式电池的放电比容量曲线和充放电电压曲线。

具体实施方式

[0041] 为进一步阐明本发明的目的、技术方案和优点,以下结合具体实施例,对本发明作进一步的详细说明,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0042] 实施例1

[0043] 锂盐选取双氟磺酰亚胺锂,醚类化合物选取乙二醇二甲醚,含有环状C=O结构的化合物选取碳酸乙烯酯。其中,双氟磺酰亚胺锂的浓度为1mol/L,碳酸乙烯酯占乙二醇二甲醚与碳酸乙烯酯总质量的15wt%。

[0044] 使用上述电解液和金属锂负极片、硫化聚丙烯腈正极片、Celgard2400隔膜组装锂硫电池,具体操作如下:

[0045] 将硫化聚丙烯腈,碳纳米管和聚偏氟乙烯按照8:1:1的质量比在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀,得到浓度为30%的浆料;

[0046] 将浆料均匀涂布于涂碳铝箔上,60℃下烘干12h后,裁剪成直径为11mm的圆片用于扣式电池或形状为43mm×56mm的极片用于软包电池。

[0047] 以充放电倍率为0.5C条件下对本实施例组装的电池进行循环性能测试,放电比容量曲线如图1所示。图1中还给出下述的对比例1组装的电池性能进行对比。观察图1可以发现,不含碳酸乙烯酯的锂硫电池比容量衰减迅速,50圈循环后比容量仅为初始比容量的50%,且正极库伦效率异常,大于100%,出现明显过充现象。而添加碳酸乙烯酯的锂硫电池能够稳定循环超过350圈,平均正极库伦效率高达99.5%。

[0048] 对比例1

[0049] 电池的组装与实施例1类似,区别仅在于电解液中未加入含有环状C=O结构的化合物。

[0050] 分别以实施例1与对比例1提供的电解液组装的锂硫扣式电池的充放电电压-比容量曲线及循环伏安曲线如图2所示。不含碳酸乙烯酯的锂硫电池呈现三放电平台,对应循环伏安曲线中三个还原峰,其中2.3V与2V对应传统锂硫电池电极反应,说明醚类电解液体系中,硫化聚丙烯腈部分活性物质遵循固液固反应路径,且电解液中多硫化锂中间产物不断积累,导致溶解沉积机制占比不断增大,造成活性物质持续损失。而添加碳酸乙烯酯的锂硫电池始终维持一平台充放电曲线,循环伏安曲线基本重合,说明碳酸乙烯酯能够转变硫化聚丙烯腈在醚类电解液体系中的反应机制,保证其固相转化机制稳定进行,从而实现高循环稳定性与高库伦效率。

[0051] 分别以实施例1与对比例1提供的电解液组装的锂硫扣式电池经循环50次后的正极浸出液的紫外可见吸收光谱如图3所示。不含碳酸乙烯酯的锂硫电池循环后的正极浸出液呈黄褐色,可以明显检测到 S_6^{2-} 与 S_4^{2-} 的存在。而添加碳酸乙烯酯的锂硫电池循环后的正极浸出液仍保持无色透明,基本探测不到多硫离子的信号。进一步验证了醚类电解液体系中,碳酸乙烯酯的加入能够抑制多硫化锂的溶出,转变活性物质氧化还原反应机制。

[0052] 实施例2~4

[0053] 电池的组装与实施例1类似,区别仅在于电解液中碳酸乙烯酯的质量分数为5%、10%、20%。

[0054] 以充放电倍率为0.5C条件下对实施例1~4提供的电解液分别组装的电池进行循环性能测试,充放电电压曲线如图4所示,图中,碳酸乙烯酯的质量分数为5%记为EC05,碳

酸乙烯酯的质量分数为10%记为EC10,碳酸乙烯酯的质量分数为15%记为EC15,碳酸乙烯酯的质量分数为20%记为EC20(下同)。各实施例组装的电池充放电电压曲线均呈现单平台特征,说明碳酸乙烯酯对于转变硫化聚丙烯腈反应机制的有效性。然而,碳酸乙烯酯质量分数为5%时,极化较大,放电比容量偏低。随着质量分数的增大至15%,放电比容量不断升高。继续增大质量分数至20%,放电比容量基本稳定。

[0055] 使用上述电解液和金属锂负极片、铜正极片、Celgard2400隔膜组装锂铜电池,以电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$,面容量为 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下进行锂库伦效率测试,库伦效率-循环次数曲线如图5所示。随着碳酸乙烯酯质量分数的增大,锂库伦效率略有降低。质量分数增至15%时,锂库伦效率降低幅度不明显,基本相近。继续增大质量分数,锂库伦效率降低幅度增大。

[0056] 综上所述,碳酸乙烯酯的质量分数直接影响正负极电化学性能,优选碳酸乙烯酯的质量分数为15%。

[0057] 实施例5

[0058] 电池的组装与实施例1类似,区别仅在于电解液中锂盐选取双三氟甲烷磺酰亚胺锂。

[0059] 对比例2

[0060] 电池的组装与实施例5类似,区别仅在于电解液中未加入含有环状C=O结构的化合物。

[0061] 以充放电倍率为0.5C条件下对实施例5提供的电解液组装的电池进行循环性能测试,放电比容量曲线和充放电电压曲线如图6所示。图6中还给出对比例2组装的电池性能进行对比。碳酸乙烯酯对调控硫化聚丙烯腈转化机制与实施例1有相似的作用结果,说明其对于含有不同锂盐的醚类电解液体系具有一定的普适性。

[0062] 实施例6

[0063] 电池的组装与实施例1类似,区别仅在于电解液中锂盐选取双三氟甲烷磺酰亚胺锂,醚类化合物选取1,3-二氧戊环与乙二醇二甲醚的混合液。其中,双三氟甲烷磺酰亚胺锂的浓度为 1mol L^{-1} ,1,3-二氧戊环与乙二醇二甲醚的体积比为1:1,碳酸乙烯酯仍然占醚类化合物与碳酸乙烯酯总质量的15wt%。

[0064] 对比例3

[0065] 电池的组装与实施例6类似,区别仅在于电解液中未加入含有环状C=O结构的化合物。

[0066] 以充放电倍率为0.5C条件下对实施例6提供的电解液组装的电池进行循环性能测试,放电比容量曲线和充放电电压曲线如图7所示。图7中还给出对比例3组装的电池性能进行对比。碳酸乙烯酯对调控硫化聚丙烯腈转化机制与实施例1有相似的作用结果,说明其对于含有不同醚类化合物的醚类电解液体系具有一定的普适性。

[0067] 实施例7

[0068] 电池的组装与实施例1类似,区别仅在于电解液中含有环状C=O结构的化合物选取氟代碳酸乙烯酯。其中,氟代碳酸乙烯酯的质量分数为15%。

[0069] 以充放电倍率为0.5C条件下对本实施例提供的电解液组装的电池进行循环性能测试,放电比容量曲线和充放电电压曲线如图8所示。氟代碳酸乙烯酯对调控硫化聚丙烯腈转化机制与实施例1有相似的作用结果。然而,添加氟代碳酸乙烯酯的锂硫电池首圈库伦效

率(70%)低于添加碳酸乙烯酯的锂硫电池(80%),即添加氟代碳酸乙烯酯的锂硫电池首圈不可逆容量更大,消耗更多的锂金属负极。

[0070] 实施例8

[0071] 电池的组装与实施例1类似,区别仅在于电解液中锂盐选取二氟草酸硼酸锂,醚类化合物选取乙二醇二甲醚,二氟草酸硼酸锂同时作为含有环状C=O结构的化合物。其中,二氟草酸硼酸锂的浓度为1mol/L,经计算,二氟草酸硼酸锂占乙二醇二甲醚与二氟草酸硼酸锂总质量的14.2wt%。

[0072] 以充放电倍率为0.5C条件下对本实施例提供的电解液组装的电池进行循环性能测试,放电比容量曲线和充放电电压曲线如图9所示。二氟草酸硼酸锂对调控硫化聚丙烯腈转化机制与实施例1有相似的作用结果。然而,添加二氟草酸硼酸锂的锂硫电池首圈库伦效率(60%)低于添加碳酸乙烯酯的锂硫电池(80%),且容量保持率低于添加碳酸乙烯酯的锂硫电池。

[0073] 综上所述,含有环状C=O结构的化合物能够有效调控醚类电解液体系中硫化聚丙烯腈的氧化还原机制,优选碳酸乙烯酯。

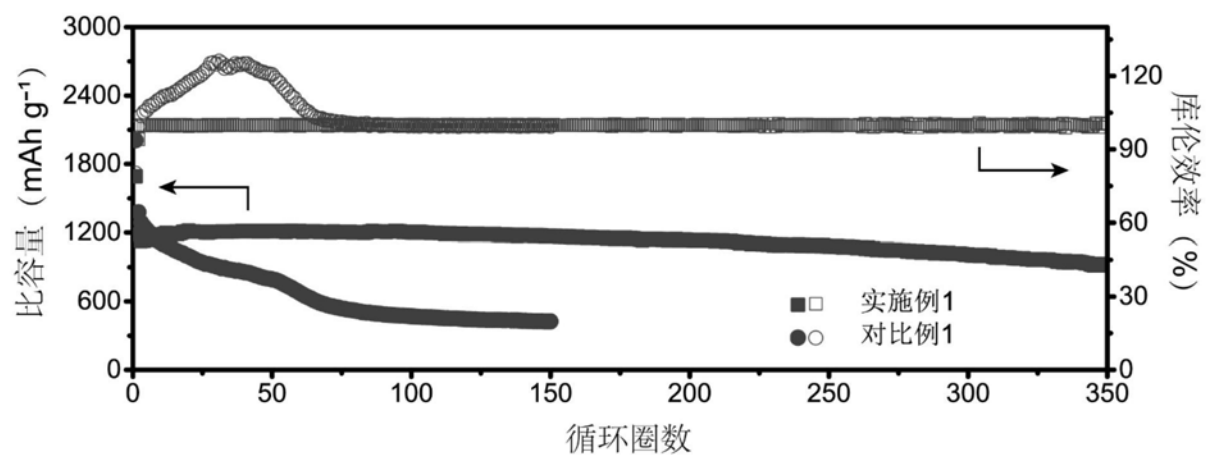


图1

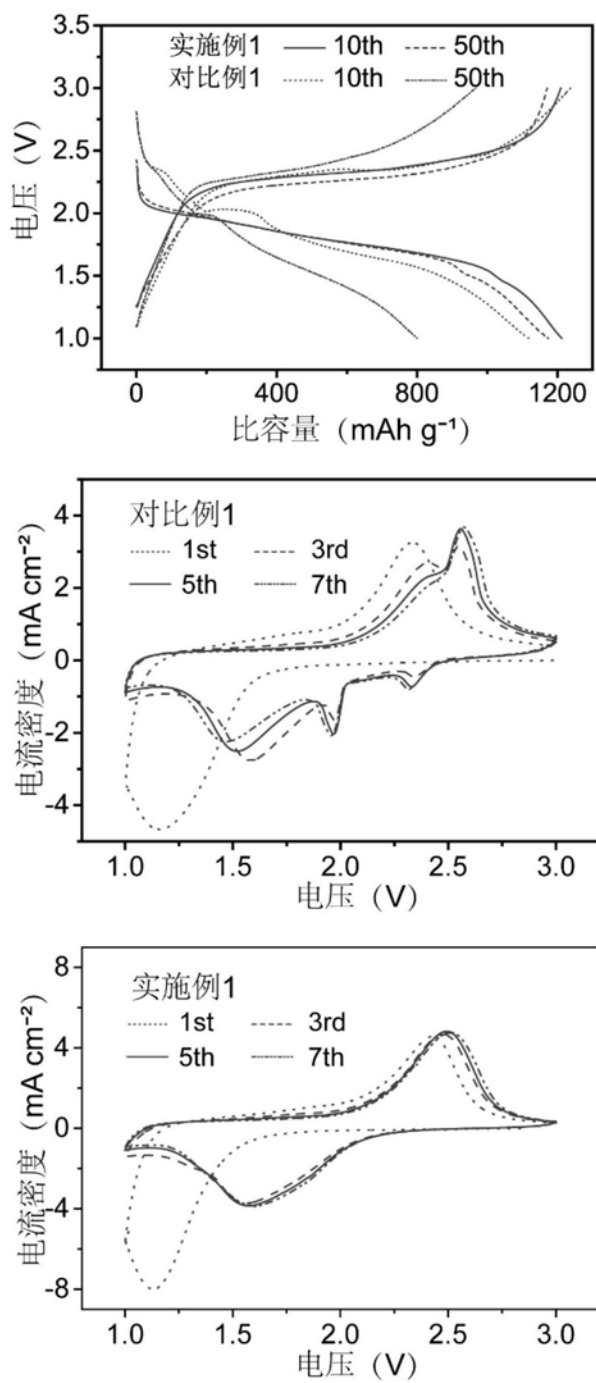


图2

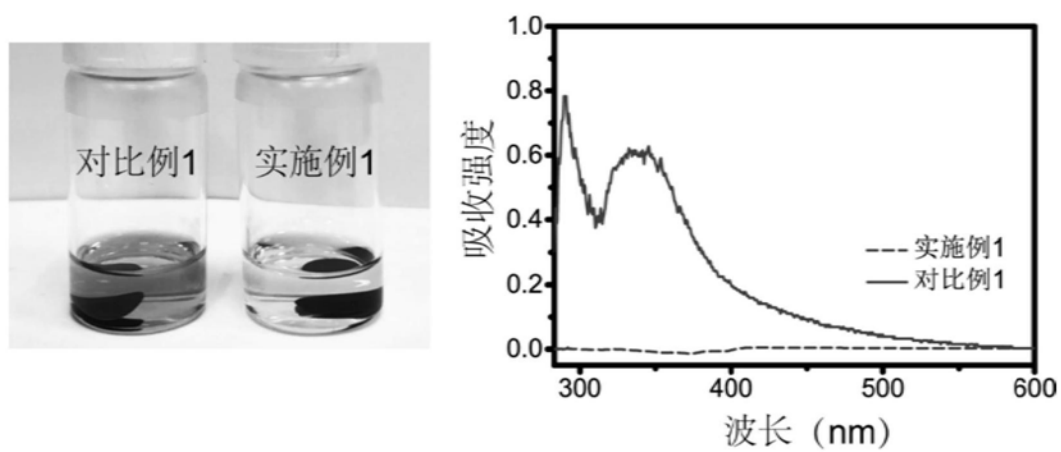


图3

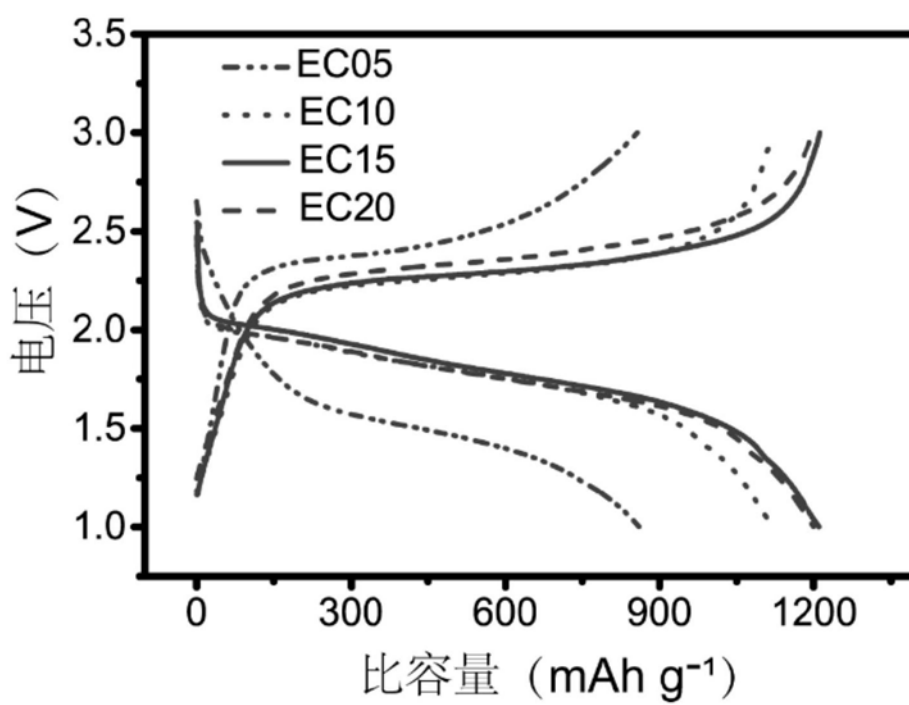


图4

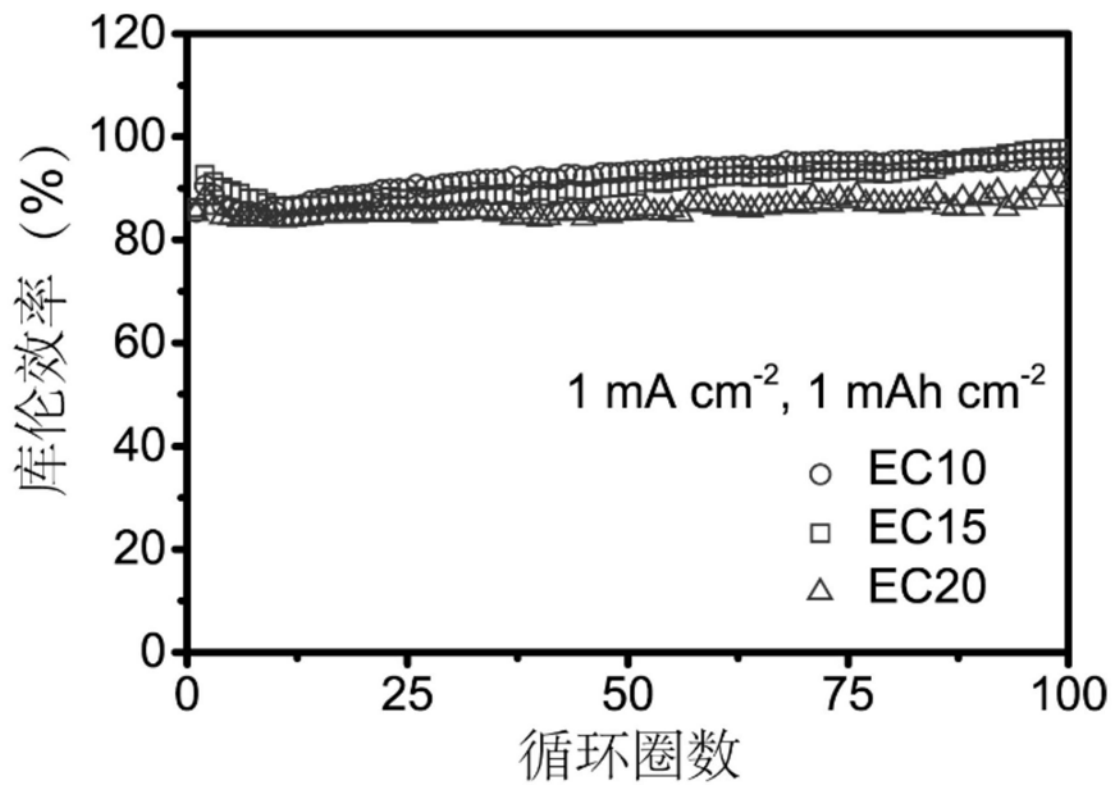


图5

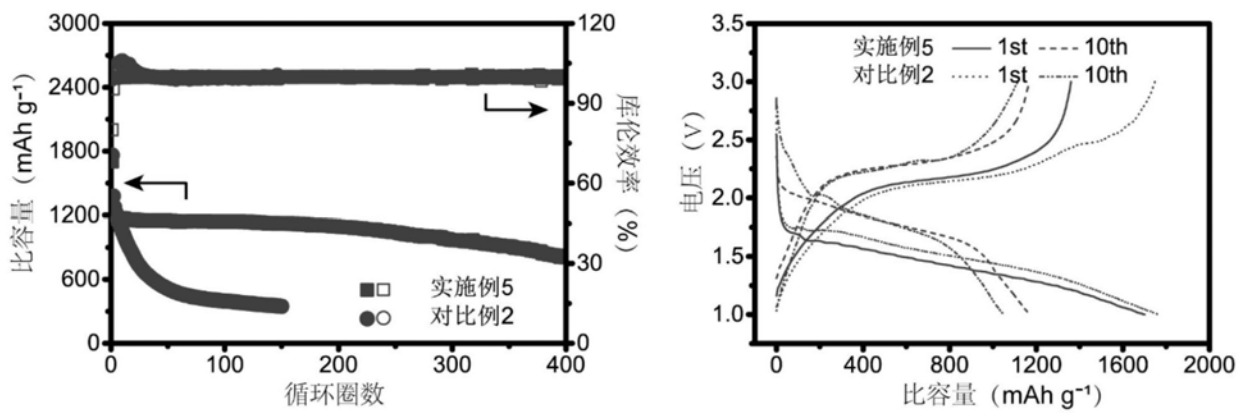


图6

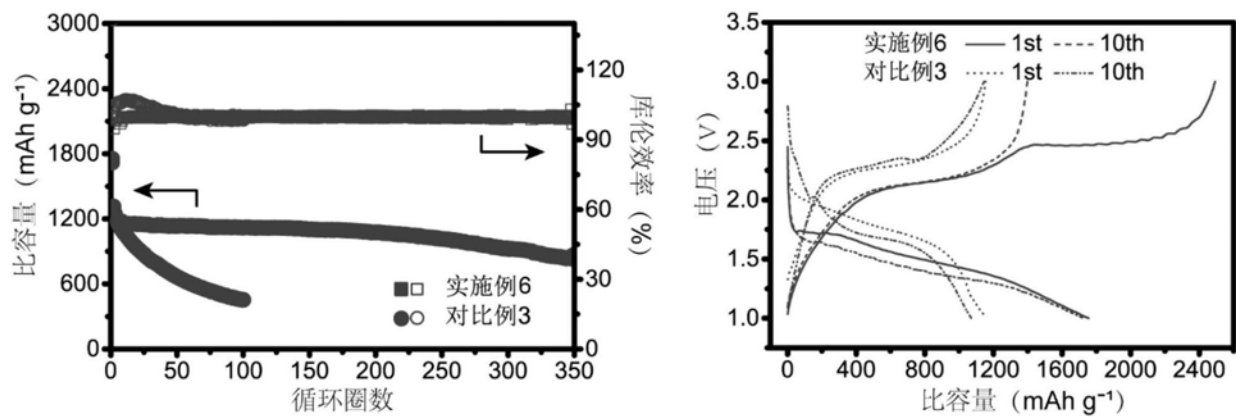


图7

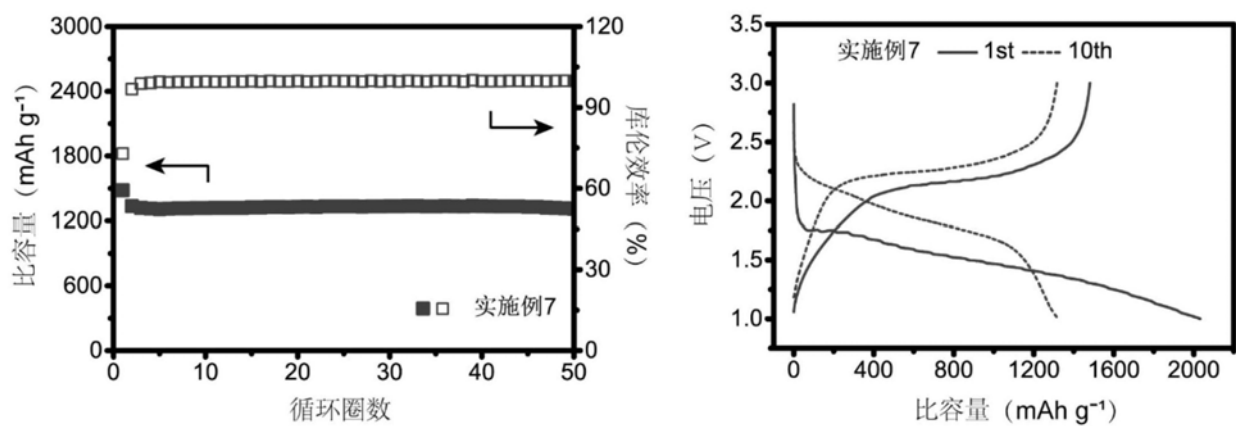


图8

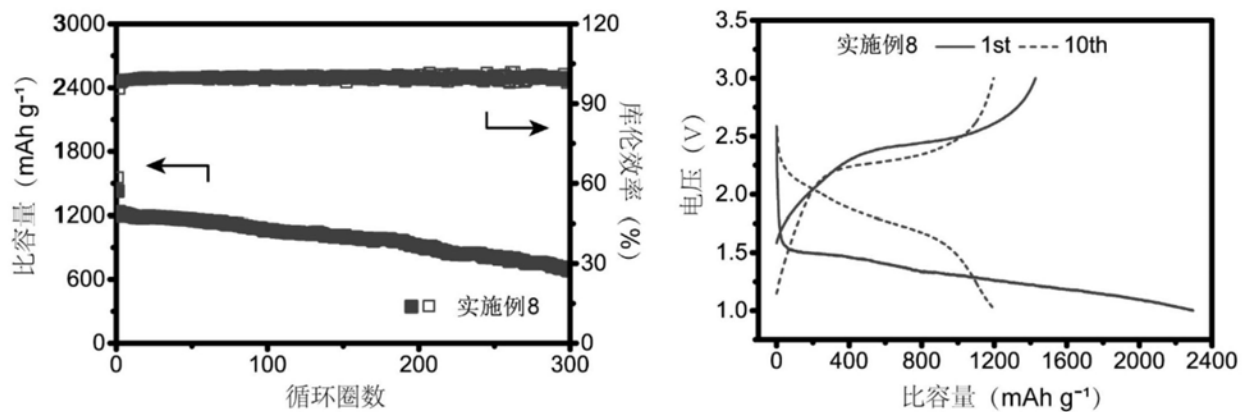


图9