



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106935907 B

(45) 授权公告日 2021.01.26

(21) 申请号 201610867748.0

(22) 申请日 2016.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106935907 A

(43) 申请公布日 2017.07.07

(30) 优先权数据  
10-2015-0138618 2015.10.01 KR(73) 专利权人 三星电子株式会社  
地址 韩国京畿道  
专利权人 三星SDI株式会社(72) 发明人 金柱植 金炫锡 S.柳 朴晶远  
姜孝郎 朴芴慧 张元硕(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 金拟聚

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

WO 2014133466 A1, 2014.09.04

CN 1759497 A, 2006.04.12

WO 2014133466 A1, 2014.09.04

CN 104364957 A, 2015.02.18

CN 104160544 A, 2014.11.19

审查员 邱臣

权利要求书5页 说明书24页 附图7页

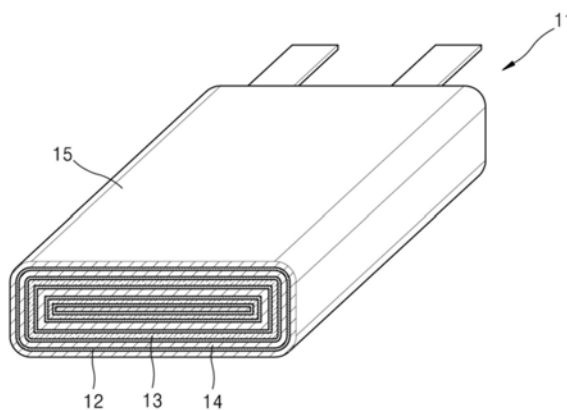
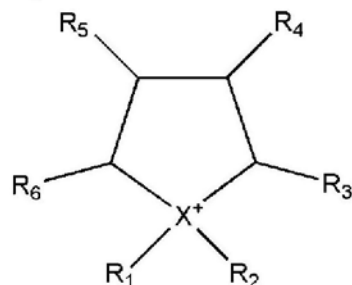
(54) 发明名称

锂金属电池

(57) 摘要

锂金属电池包括: 锂金属负极; 正极; 以及设置在所述锂金属负极和所述正极之间的液体电解质, 其中所述液体电解质包括: 包含由式1表示的阳离子和阴离子的离子液体、和有机溶剂, 其中在式1中, X和R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>如本说明书中所定义。

式 1



1. 锂金属电池,包括:

锂金属负极;

正极;以及

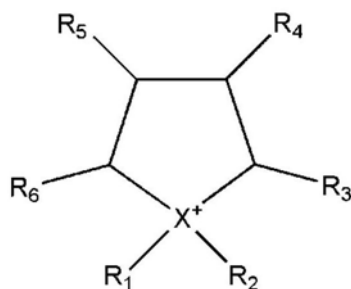
设置在所述锂金属负极和所述正极之间的液体电解质,

其中所述液体电解质包括

包含由式1表示的阳离子和阴离子的离子液体,和

有机溶剂:

式1



其中在式1中,

X为N、P、或As;

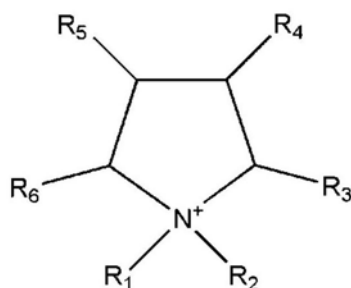
R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基,其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>的至少一个包括4个或更多个碳原子;和

R<sub>3</sub>-R<sub>6</sub>各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C2-C30烷氧基烷基、取代或未取代的C6-C30芳氧基、取代或未取代的C7-C30芳氧基烷基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C2-C30杂芳基、取代或未取代的C2-C30杂芳氧基、取代或未取代的C3-C30杂芳烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、取代或未取代的C4-C30碳环氧基、取代或未取代的C5-C30碳环氧基烷基、取代或未取代的C2-C30杂环基团、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30杂环氧基、或者取代或未取代的C3-C30杂环氧基烷基,

其中所述离子液体的所述阳离子的量为从大于0重量份到约3重量份,基于100重量份的所述有机溶剂。

2. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述阳离子为由式2表示的吡咯烷𬝓阳离子:

式2



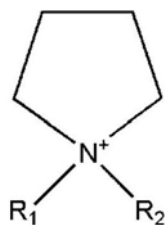
其中在式2中,

$R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 的至少一个包括4个或更多个碳原子;和

$R_3$ - $R_6$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C2-C30烷氧基烷基、取代或未取代的C6-C30芳氧基、取代或未取代的C7-C30芳氧基烷基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C2-C30杂芳基、取代或未取代的C2-C30杂芳氧基、取代或未取代的C3-C30杂芳烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、取代或未取代的C4-C30碳环氧基、取代或未取代的C5-C30碳环氧基烷基、取代或未取代的C2-C30杂环基团、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30杂环氧基、或者取代或未取代的C3-C30杂环氧基烷基。

3. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述阳离子为由式2a表示的吡咯烷𬝓阳离子:

式2a



其中在式2a中,

$R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 的至少一个包括4个或更多个碳原子。

4. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中 $R_1$ - $R_6$ 的至少一个氢原子被如下代替:卤素原子、被卤素原子取代的C1-C30烷基、C1-C30烷氧基、C2-C30烷氧基烷基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胂基、腈基、羧酸基团或其盐、磺酰基、氨磺酰基、磺酸基团或其盐、磷酸基团或其盐、C1-C30烷基、C2-C30烯基、C2-C30炔基、C1-C30杂烷基、C6-C30芳基、C7-C30芳烷基、C2-C30杂芳基、C3-C30杂芳烷基、C2-C30杂芳氧基、C3-C30杂芳氧基烷基、C3-C30杂芳烷氧基、C4-C30碳环基团、C5-C30碳环烷基、C4-C30碳环氧基、C5-C30碳环氧基烷基、C2-C30杂环基团、C3-C30杂环烷基、C2-C30杂环氧基、或C3-C30杂环氧基烷基。

5. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述阳离子包括选自如下的至少一种:N-丁基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-戊基吡咯烷𬝓、N-己基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-庚基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-辛基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-壬基吡咯烷𬝓、N-癸基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-十一烷基吡咯烷𬝓、N-十二烷基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-十三烷基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-十四烷基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-十五烷基吡咯烷𬝓、N-十六烷基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-十七烷基-N-甲基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-十八烷基吡咯烷𬝓、N-甲基-N-十九烷

基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-二十烷基-N-甲基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-乙基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-丙基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N,N-二丁基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-戊基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-己基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-庚基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-辛基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、N-丁基-N-壬基吡咯烷<sup>𪔐</sup>、和N-丁基-N-癸基吡咯烷<sup>𪔐</sup>。

6. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述离子液体的所述阳离子的量为从大于0重量份到约2重量份,基于100重量份的所述有机溶剂。

7. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述阴离子为选自如下的至少一种:  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHFCF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、和  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

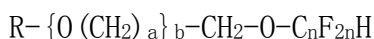
8. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述有机溶剂包括醚溶剂。

9. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述有机溶剂包括:

在其中锂离子被溶剂化的醚溶剂,和

由式3表示的氟取代的醚溶剂:

式3



其中在式3中,

R具有式 $\text{C}_m\text{F}_{2m}\text{H}$ 或 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ,

n为2或更大的整数,

m为1或更大的整数,

a为1或2的整数,和

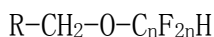
b为0或1。

10. 如权利要求9所述的锂金属电池,其中由式3表示的氟取代的醚溶剂的量大于所述在其中锂离子被溶剂化的醚溶剂的量。

11. 如权利要求10所述的锂金属电池,其中所述在其中锂离子被溶剂化的醚溶剂的量在约15体积%-约45体积%的范围内,和由式3表示的氟取代的醚溶剂的量在约55体积%-约85体积%的量范围内。

12. 如权利要求9所述的锂金属电池,其中所述氟取代的醚溶剂为由式4表示的化合物:

式4



其中在式4中,R为 $\text{C}_m\text{F}_{2m}\text{H}$ 或 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ,

n为2-5的整数,和

m为1-5的整数。

13. 如权利要求9所述的锂金属电池,其中由式3表示的氟取代的醚溶剂为选自如下的至少一种:  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、和  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 。

14. 如权利要求9所述的锂金属电池,其中所述在其中锂离子被溶剂化的醚溶剂为二醇醚溶剂。

15. 如权利要求9所述的锂金属电池,其中所述在其中锂离子被溶剂化的醚溶剂为选自如下的至少一种:乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丁二醇二甲基醚、丁二醇二乙基醚、一缩二乙二醇二甲基醚、二缩三乙二醇二甲基醚、三缩四乙二醇二甲基醚、一缩二乙二醇二乙基醚、二缩三乙二醇二乙基醚、三缩四乙二醇二乙基醚、一缩二丙二醇二甲基醚、二缩三丙二醇二甲基醚、三缩四丙二醇二甲基醚、一缩二丙二醇二乙基醚、二缩三丙二醇二乙基醚、三缩四丙二醇二乙基醚、一缩二丁二醇二甲基醚、二缩三丁二醇二甲基醚、三缩四丁二醇二甲基醚、一缩二丁二醇二乙基醚、二缩三丁二醇二乙基醚、三缩四丁二醇二乙基醚、聚(乙二醇)二月桂酸酯、聚(乙二醇)单丙烯酸酯、和聚(乙二醇)二丙烯酸酯。

16. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述有机溶剂进一步包括选自如下的至少一种:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸乙甲酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙基酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、一缩二乙二醇二甲基醚、二缩三乙二醇二甲基醚、三缩四乙二醇二甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、丁二腈、二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、己二腈、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚、苄腈、乙腈、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、 $\gamma$ -丁内酯、二氧戊环、4-甲基二氧戊环、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二氧六环、环丁砜、二氯乙烷、氯苯、和硝基苯。

17. 如权利要求1所述的锂金属电池,其中所述电解质进一步包括选自如下的至少一种锂盐:LiSCN、LiN(CN)<sub>2</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C、LiSbF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Li(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiCl、LiF、LiBr、LiI、二氟(草酸)硼酸锂、和双(草酸)硼酸锂。

18. 如权利要求17所述的锂金属电池,其中所述锂盐的量在约0.1摩尔/升-约7摩尔/升的范围内。

19. 如权利要求1所述的锂金属电池,进一步包括设置在所述锂金属负极的表面上的锂沉积层。

20. 如权利要求19所述的锂金属电池,其中根据方程1计算的锂沉积层的沉积密度为30%或更大:

方程1

$$\rho_d = \frac{d_{th}}{d_{re}} \times 100$$

其中

$\rho_d$ 为所述锂沉积层的相对于锂理论密度的沉积密度,

$d_{th}$ 为所述锂沉积层的理论厚度,

$d_{re}$ 为所述锂沉积层的实际厚度,和

$d_{th}$ 是根据方程2计算的:

方程2

$$d_{th} = \frac{C_d}{C_{th}} \times \frac{1}{\rho_{th} A}$$

其中

$C_{th}$ 为锂金属的理论容量,其为3,860毫安时/克,

$\rho_{th}$ 为锂金属的理论密度,其为0.53克/立方厘米,

A为以平方厘米表示的沉积面积,和

$C_d$ 为以毫安时表示的沉积容量。

## 锂金属电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年10月1日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2015-0138618的优先权和权益、以及由其产生的全部权益，其内容全部引入本文中作为参考。

### 技术领域

[0003] 本公开内容涉及包括负极的锂金属电池。

### 背景技术

[0004] 锂二次电池是在通常的二次电池之中具有最高的能量密度的高性能二次电池，且因而可用于多种领域例如电动车中。

[0005] 锂二次电池的负极的实例可为锂电极。锂电极具有高的每单位重量的电容量，且因而包括锂电极的电池也可具有高的容量。然而，包括锂电极作为负极的锂二次电池或锂金属电池常规地使用具有低粘度的液体电解质例如碳酸酯电解质或醚电解质。此外，所述液体电解质在锂金属界面上形成多孔锂沉积层，并且在充电/放电过程期间由于所述电解质高的反应性，可发生所述电解质和锂金属之间的副反应。形成于锂金属表面上的高度多孔的锂沉积层降低在电池的充电期间的能量密度并且可降低锂金属电池的寿命。因而，仍然存在对于具有改善的单元电池性能的锂电池的需要。

### 发明内容

[0006] 提供锂金属电池，其通过增加锂负极表面上的锂沉积层的密度而具有改善的能量密度和改善的寿命特性。

[0007] 额外的方面将部分地在随后的描述中阐明，且部分地，将由所述描述明晰，或者可通过所呈现的示例性实施方式的实践获悉。

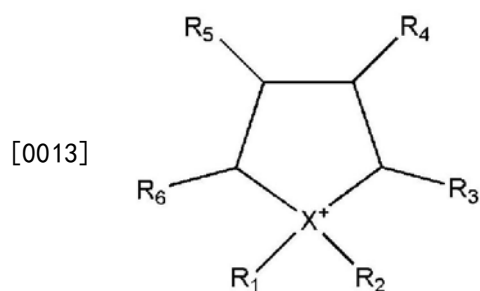
[0008] 根据示例性实施方式的方面，锂金属电池包括：

[0009] 锂金属负极；

[0010] 正极；以及

[0011] 设置在所述锂金属负极和所述正极之间的液体电解质，其中所述液体电解质包括：包含由式1表示的阳离子和阴离子的离子液体、和有机溶剂：

[0012] 式1



[0014] 其中在式1中，

[0015] X为N、P、或As；

[0016]  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基，其中 $R_1$ 和 $R_2$ 的至少一个具有4个或更多个碳原子；和

[0017]  $R_3$ - $R_6$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C2-C30烷氧基烷基、取代或未取代的C6-C30芳氧基、取代或未取代的C7-C30芳氧基烷基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C2-C30杂芳基、取代或未取代的C2-C30杂芳氧基、取代或未取代的C3-C30杂芳烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、取代或未取代的C4-C30碳环氧基、取代或未取代的C5-C30碳环氧基烷基、取代或未取代的C2-C30杂环基团、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30杂环氧基、或者取代或未取代的C3-C30杂环氧基烷基。

[0018] 还公开了制造锂金属电池的方法，所述方法包括：

[0019] 提供其上设置有正极活性材料的正极；

[0020] 提供锂金属负极；

[0021] 将隔板设置在所述正极和所述锂金属负极之间；

[0022] 将所述正极、隔板、和负极设置在电池壳中；和

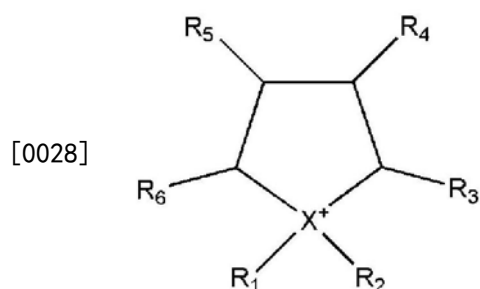
[0023] 将液体电解质添加到电池壳，使得它接触所述正极、所述锂金属负极、和隔板以制造所述锂金属电池，

[0024] 其中所述液体电解质包括

[0025] 包含由式1表示的阳离子和阴离子的离子液体，和

[0026] 有机溶剂；

[0027] 式1



[0029] 其中在式1中，

[0030] X为N、P、或As；

[0031]  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基，其中 $R_1$ 和 $R_2$ 的至少一个包括4个或更多个碳原子；和

[0032]  $R_3$ - $R_6$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C2-C30烷氧基烷基、取代或未取代的C6-C30芳氧基、取代或未取代的C7-C30芳氧基烷基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C2-

C30杂芳基、取代或未取代的C2-C30杂芳氧基、取代或未取代的C3-C30杂芳烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、取代或未取代的C4-C30碳环氧基、取代或未取代的C5-C30碳环氧基烷基、取代或未取代的C2-C30杂环基团、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30杂环氧基、或者取代或未取代的C3-C30杂环氧基烷基。

## 附图说明

[0033] 由结合附图考虑的示例性实施方式的下列描述,这些和/或其它方面将变得明晰和更容易理解,其中:

[0034] 图1为根据示例性实施方式的锂金属电池的示意图;

[0035] 图2为相对强度(任意单位, a.u.)对保留时间(分钟, min)的图,其显示对制备实施例2以及制备对比例1和5的液体电解质进行的凝胶渗透色谱法(GPC)分析的结果;

[0036] 图3为使用在制备对比例1中制备的液体电解质的测试单元电池的锂沉积层的横截面图的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0037] 图4为使用在制备实施例2中制备的液体电解质的测试单元电池的锂沉积层的横截面图的SEM图像;

[0038] 图5A和5B为在对比例1中制备的沉积层的SEM图像;

[0039] 图6A和6B为在实施例2中制备的沉积层的SEM图像;

[0040] 图7为容量(毫安时/克, mAh/g)对循环数(次数)的图,其说明在实施例1和2以及对比例1、2、3和5中制备的锂金属电池的每次循环的放电特性的变化;

[0041] 图8为虚部阻抗 $-Z''$ (欧姆平方厘米,  $\Omega \text{ cm}^2$ )对实部阻抗 $Z'$ (欧姆平方厘米,  $\Omega \text{ cm}^2$ )的图,其显示在对比例1中制备的锂金属电池的阻抗分析的结果;

[0042] 图9为虚部阻抗 $-Z''$ (欧姆平方厘米,  $\Omega \text{ cm}^2$ )对实部阻抗 $Z'$ (欧姆平方厘米,  $\Omega \text{ cm}^2$ )的图,其显示在实施例2中制备的锂金属电池的阻抗分析的结果;

[0043] 图10为容量(毫安时/克, mAh/g)对循环数(次数)的图,其说明在对比例1和7以及实施例2和3中制备的锂金属电池的每次循环的放电容量的变化;和

[0044] 图11为虚部阻抗 $-Z''$ (欧姆平方厘米,  $\Omega \text{ cm}^2$ )对实部阻抗 $Z'$ (欧姆平方厘米,  $\Omega \text{ cm}^2$ )的图,其显示在对比例1和7以及实施例2中制备的锂金属电池的阻抗分析的结果。

## 具体实施方式

[0045] 现在将对锂金属电池的示例性实施方式详细地进行介绍,其实例说明于附图中,其中相同的附图标记始终指的是相同的元件。在这点上,本示例性实施方式可具有不同的形式且不应被解释为限于本文中阐明的描述。因此,下面仅通过参考附图描述示例性实施方式以说明本公开内容的方面。如本文中使用的,术语“和/或”包括相关列举项目的一个或多个的任何和全部组合。表述例如“的至少一个(种)”当在要素列表之前或之后时,修饰整个要素列表且不修饰所述列表的单独要素。

[0046] 在本文中参照作为理想化实施方式的示意图的横截面图描述示例性实施方式。这样,将预计到作为例如制造技术和/或公差的结果的与图的形状的偏差。因而,本文中描述的实施方式不应解释为限于如本文中所示的区域的具体形状,而是包括由例如制造所导致

的形状方面的偏差。例如,图示或描述为平坦的区域可具有粗糙的和/或非线性的特征。而且,所图示的尖锐的角可为圆化的。因而,图中所示的区域在本质上是示意性的,并且它们的形状不意图图示区域的精确形状且不意图限制本权利要求的范围。

[0047] 将理解,尽管术语第一、第二、第三等可在本文中用于描述各种元件、组分、区域、层和/或部分,但这些元件、组分、区域、层和/或部分不应受这些术语限制。这些术语仅用于将一个元件、组分、区域、层或部分区别于另外的元件、组分、区域、层或部分。因而,在不背离本实施方式的教导的情况下,下面讨论的第一元件、组分、区域、层或部分可称为第二元件、组分、区域、层或部分。

[0048] 本文中使用的术语仅为了描述具体实施方式的目的且不意图为限制性的。如本文中使用的,单数形式“一个(种)(a,an)”和“所述(该)(the)”也意图包括复数形式,除非上下文清楚地另外指明。

[0049] 术语“或”意味着“和/或”。如本文中使用的,术语例如“包括”、“包含”、“具有”等意图表示在本说明书中公开的特征、区域、整体、步骤、操作、组分、和/或元件的存在,且不意图排除如下可能性:一个或多个其它特征或元件可存在,或者可添加一个或多个其它特征或元件。

[0050] 还将理解,当一个元件例如层、区域或部件被称为“在”另外的层或元件“上”时,其可直接在所述另外的层或元件上,或者还可存在中间层、区域、或部件。相反,当一个元件被称为“直接在”另外的元件“上”时,则不存在中间元件。

[0051] 在附图中,为了便于描述,元件的尺寸被放大或缩小。为了更好的理解或便于描述,附图中显示的各元件的尺寸或厚度被任意地图示,且因而本公开内容不限于此。

[0052] 除非另外定义,在本文中所使用的所有术语(包括技术和科学术语)的含义与本总的发明构思所属领域的普通技术人员通常理解的相同。将进一步理解,术语,例如在常用字典中定义的那些,应被解释为其含义与它们在相关领域和本公开内容的背景中的含义一致,并且将不以理想化或过度形式的意义进行解释,除非在本文中清楚地如此定义。

[0053] 如本文中使用的“约”或“大约”包括所陈述的值并且意味着在如由本领域普通技术人员考虑到所讨论的测量和与具体量的测量有关的误差(即,测量系统的限制)而确定的对于具体值的可接受的偏差范围内。例如,“约”可意味着相对于所陈述的值在一种或多种偏差范围内,或者在 $\pm 30\%$ 、 $20\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 范围内。

[0054] 在下文中,参照附图,将详细地描述根据示例性实施方式的用于二次电池的电解质、制备所述电解质的方法、和包括所述电解质的二次电池。然而,这些仅用于说明性目的且不意图限制本公开内容的范围。

[0055] 根据示例性实施方式,锂金属电池包括:

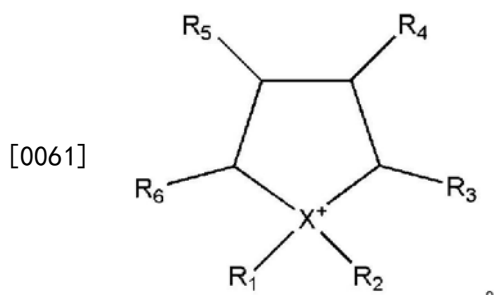
[0056] 锂金属负极;

[0057] 正极;以及

[0058] 设置在锂金属负极和正极之间的液体电解质,

[0059] 其中液体电解质包括离子液体和有机溶剂,和其中离子液体包括由式1表示的阳离子和阴离子:

[0060] 式1



[0062] 在式1中,

[0063] X为N、P、或As,

[0064] R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基,其中R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>的至少一个包括4个或更多个碳原子;和

[0065] R<sub>3</sub>-R<sub>6</sub>各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C2-C30烷氧基烷基、取代或未取代的C6-C30芳氧基、取代或未取代的C7-C30芳氧基烷基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C2-C30杂芳基、取代或未取代的C2-C30杂芳氧基、取代或未取代的C3-C30杂芳烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、取代或未取代的C4-C30碳环氧基、取代或未取代的C5-C30碳环氧基烷基、取代或未取代的C2-C30杂环基团、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30杂环氧基、或者取代或未取代的C3-C30杂环氧基烷基。

[0066] 通常,当将常规的离子液体添加到液体电解质时,离子液体可作为单一电解质单独地使用或者作为以约30体积百分比(体积%)或更大的量与液相的碳酸酯电解质溶液的混合物使用以增加阻燃性。

[0067] 而且,常规的离子液体根据阳离子链结构对锂金属负极中的锂沉积层的密度的影响尚未被验证。此外,当使用常规的离子液体时,在高的电压或高的电流密度下,在锂金属负极界面处可发生电化学安全性问题。这可导致锂金属电池的能量密度和性能的恶化,并且由于在锂金属负极一侧的厚度膨胀,单元电池可不是稳定的。

[0068] 相反,根据实施方式的锂金属电池在液体电解质中包括具有如式1中所示的吡咯烷鎓阳离子的离子液体,所述吡咯烷鎓阳离子具有取代基,所述取代基具有包括4个或更多个碳原子的非极性链结构。这样的离子液体增加锂金属负极表面上的锂沉积层的密度,且因而在充电过程期间锂金属电池的能量密度可增加。在这点上,单元电池在充电/放电过程期间的总的厚度变化可最小化,且因而锂金属电池的稳定性与寿命特性可改善。

[0069] 当离子液体的阳离子的非极性链结构的取代基具有4个或更多个碳原子的长度时,锂离子在液体电解质中的溶剂化体积可增加。锂离子的溶剂化体积的增加可通过增加在锂金属负极表面上的锂沉积的成核和生长均匀性改善锂沉积层的沉积密度,而不是降低界面反应动力学。

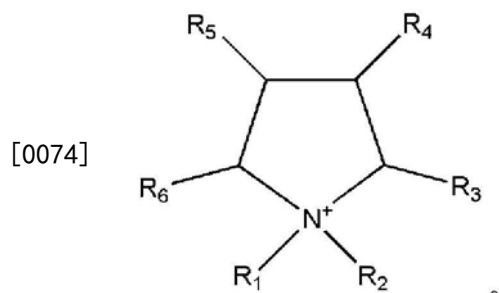
[0070] 此外,具有由式1表示的吡咯烷鎓阳离子的离子液体在充电/放电过程期间在锂金属负极界面处形成稳定的锂沉积层,且因而锂金属电池的电化学稳定性和界面稳定性可改

善。

[0071] 如本文中使用的,术语“吡咯烷𬵿阳离子”表示涉及吡咯烷𬵿结构或其衍生物的式1的阳离子,且其不严格地限于吡咯烷𬵿化合物的特定阳离子。因而,如式1中所示的在实施方式中使用的离子液体可包括具有任何包含VA族元素例如N、P、或As的吡咯烷𬵿结构的阳离子。

[0072] 在一些实施方式中,所述阳离子可为由式2表示的吡咯烷𬵿阳离子:

[0073] 式2

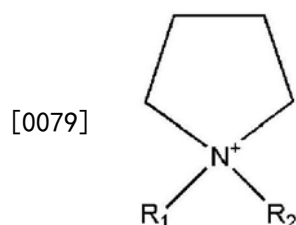


[0075] 在式2中,  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 的至少一个具有4个或更多个碳原子;和

[0076]  $R_3$ - $R_6$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C1-C30烷氧基、取代或未取代的C2-C30烷氧基烷基、取代或未取代的C6-C30芳氧基、取代或未取代的C7-C30芳氧基烷基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C2-C30杂芳基、取代或未取代的C2-C30杂芳氧基、取代或未取代的C3-C30杂芳烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、取代或未取代的C4-C30碳环氧基、取代或未取代的C5-C30碳环氧基烷基、取代或未取代的C2-C30杂环基团、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30杂环氧基、或者取代或未取代的C3-C30杂环氧基烷基。

[0077] 例如,所述阳离子可为由式2a表示的吡咯烷𬵿阳离子:

[0078] 式2a



[0080] 在式2a中,

[0081]  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C4-C30碳环基团、取代或未取代的C5-C30碳环烷基、或者取代或未取代的C2-C30烯基,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 的至少一个具有4个或更多个碳原子。

[0082] 在式1、2、和2a中, $R_1$ - $R_6$ 的至少一个氢原子可被如下代替:卤素原子、被卤素原子取

代的C1-C30烷基、C1-C30烷氧基、C2-C30烷氧基烷基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胍基、脞基、羧酸基团或其盐、磺酰基、氨磺酰基、磺酸基团或其盐、磷酸基团或其盐、C1-C30烷基、C2-C30烯基、C2-C30炔基、C1-C30杂烷基、C6-C30芳基、C7-C30芳烷基、C2-C30杂芳基、C3-C30杂芳烷基、C2-C30杂芳氧基、C3-C30杂芳氧基烷基、C3-C30杂芳烷基氧基、C4-C30碳环基团、C5-C30碳环烷基、C4-C30碳环氧基、C5-C30碳环氧基烷基、C2-C30杂环基团、C3-C30杂环烷基、C2-C30杂环氧基、或C3-C30杂环氧基烷基。

[0083] 例如， $R_1-R_6$ 的所述至少一个氢原子可被氟(-F)原子代替。

[0084] 例如，所述阳离子可包括选自如下的至少一种：N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓、N-甲基-N-戊基吡咯烷鎓、N-己基-N-甲基吡咯烷鎓、N-庚基-N-甲基吡咯烷鎓、N-甲基-N-辛基吡咯烷鎓、N-甲基-N-壬基吡咯烷鎓、N-癸基-N-甲基吡咯烷鎓、N-甲基-N-十一烷基吡咯烷鎓、N-十二烷基-N-甲基吡咯烷鎓、N-甲基-N-十三烷基吡咯烷鎓、N-甲基-N-十四烷基吡咯烷鎓、N-甲基-N-十五烷基吡咯烷鎓、N-十六烷基-N-甲基吡咯烷鎓、N-十七烷基-N-甲基吡咯烷鎓、N-甲基-N-十八烷基吡咯烷鎓、N-甲基-N-十九烷基吡咯烷鎓、N-二十烷基-N-甲基吡咯烷鎓、N-丁基-N-乙基吡咯烷鎓、N-丁基-N-丙基吡咯烷鎓、N,N-二丁基吡咯烷鎓、N-丁基-N-戊基吡咯烷鎓、N-丁基-N-己基吡咯烷鎓、N-丁基-N-庚基吡咯烷鎓、N-丁基-N-辛基吡咯烷鎓、N-丁基-N-壬基吡咯烷鎓、和N-丁基-N-癸基吡咯烷鎓。

[0085] 在一些实施方式中，所述阳离子的量可在基于100重量份的有机溶剂的大于约0重量份到约3重量份的范围内。例如，所述阳离子的量可在基于100重量份的有机溶剂的大于约0重量份-约2重量份、或基于100重量份的有机溶剂的大于约0重量份-约1重量份的范围内。尽管不希望受理论束缚，但认为当所述阳离子的量在这些范围内时，锂沉积层的密度增加，且锂金属电池的寿命特性可改善。当所述阳离子的量大于3重量份时，沉积密度降低，这可通过本说明书的实施例中的描述证实。

[0086] 离子液体的阴离子没有特别限制，且可使用本领域中可用作对于离子液体的阳离子的抗衡离子的任何合适的阴离子。阴离子的实例可包括选自如下的至少一种： $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHFCF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{PO}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0087] 在一些实施方式中，有机溶剂可包括醚溶剂。醚溶剂可具有优异的沉积和解吸效率。

[0088] 在一些实施方式中，所述有机溶剂可包括：i) 在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂和ii) 由下式3表示的氟取代的醚溶剂：

[0089] 式3

[0090]  $\text{R}-\{\text{O}(\text{CH}_2)_a\}_b-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$

[0091] 在式3中，

[0092] R为 $\text{C}_m\text{F}_{2m}\text{H}$ 或 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ，

[0093] n为2或更大的整数，

[0094] m为1或更大的整数，

[0095] a为1或2的整数,和

[0096] b为0或1。

[0097] 在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂具有使得其能够溶解锂盐至高浓度的溶解性特性,并且在电解质中形成离子传导活化域。通过使用这样的醚溶剂,电解质的抗氧化性可改善,且采用所述电解质的锂金属电池的高倍率充电/放电特性也可改善。

[0098] 氟化醚溶剂在电解质中形成离子传导失活域,其中锂盐具有非常低的溶解性或者几乎不具有溶解性。如果电解质包含氟化醚溶剂,则电解质的总粘度可降低,且可有效地防止在电解质的界面中的离子传导活化域的氧化。此外,氟化醚溶剂可通过阻断电解质与活性氧的反应以如下方式起到赋予阻燃性的作用:对于引燃是相对敏感的(vulnerable)高溶解能力的醚溶剂对于暴露于高温可变得稳定化。

[0099] 氟取代的醚溶剂可在分子中除 $-C_nF_{2n}H$ 基团之外还包括 $-CH_2-O-$ 单元,其中 $-CH_2-O-$ 单元可具有拥有未共享电子对的氧,且所述氧可与锂形成配位键。在这样的情况中,更加促进锂的扩散,且电解质的离子传导性可改善。与具有 $-CH_2-O-$ 单元的式3的化合物相比,具有在 $-C_nF_{2n}H$ 基团旁边的 $-CF_2-O-$ 单元代替 $-CH_2-O-$ 单元的氟化醚溶剂可使锂的扩散是困难的,这归因于其中氧的未共享电子对彼此相邻的电子接受性 $CF_2$ 基团。

[0100] 在一些实施方式中,由式3表示的氟取代的醚溶剂的量可大于在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂的量。如果由式3表示的氟取代的醚溶剂的量小于在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂的量或与其相同,则获得具有合适的高电压稳定性和阻燃性的电解质可为困难的,或者获得合适的离子传导性可为困难的,这归因于电解质的显著高的粘度。

[0101] 基于高溶解能力的醚溶剂和氟取代的醚溶剂的总体积,可以约15体积%-约45体积%、例如约20体积%-约40%、或约25体积%-约35体积%的量包含在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂。尽管不希望受理论束缚,但理解,当高溶解能力的醚溶剂在以上的量范围内时,电解质可具有优异的离子传导性。

[0102] 基于高溶解能力的醚溶剂和氟取代的醚溶剂的总体积,可以约55体积%-约85体积%、例如约60体积%-约85%、或约65体积%-约85体积%的量包含氟取代的醚溶剂。尽管不希望受理论束缚,但理解,当氟取代的醚溶剂在以上的量范围内时,电解质容易制备,且电解质可具有优异的离子传导性而不使锂金属电池的抗氧化性或阻燃性恶化、或者电解质的粘度值没有变得太高。

[0103] 当使用在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂和由式3表示的氟取代的醚溶剂时,锂盐的量增加,这根据在充电过程期间产生的浓度梯度最小化导致离子传导性(高倍率)特性改善。因而,溶剂分子接触锂金属负极的机会减少,由此减少由电解质和固体电解质界面(SEI)层的还原产物形成的副产物层。因此,根据实施方式的锂金属电池中的锂盐的含量可在约0.1摩尔浓度(M)-约7M、约0.5摩尔浓度(M)-约5M、或约1摩尔浓度(M)-约3M的范围内,且在充电过程期间溶剂的量可减少,这可防止在锂金属负极表面上的SEI层的形成。

[0104] 由式3表示的氟取代的醚溶剂影响电解质的阻燃性和抗氧化性。将氟取代的醚溶剂添加在电解质中,使得在负极表面上形成多孔薄膜形的SEI以导致抑制电解质的另外的还原反应,防止在与锂负极的界面中的电解质的氧化,改善电解质的阻燃性,和将电解质的

粘度降低至约5厘泊(cP)或更低,即使在高的锂盐浓度值下亦然。式3的氟取代的醚溶剂使在正极侧的电解质的氧化最小化,降低电解质的粘度,有效地赋予电解质以阻燃性,和大大影响电解质粘度。当使用根据实施方式的电解质时,电池的阻燃性和安全性例如高电压安全性改善,且电池具有高能量密度特性而不在锂负极和电解质之间的界面上形成电解质的分解产物。

[0105] 此外,在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂可溶解高浓度锂盐。高溶解能力的醚溶剂可能以约0.1M-约7M、例如约0.2M-约7M、或约0.5M-约5M的量溶解锂盐。特别提及可以约0.1M-约7M的量溶解LiPF<sub>6</sub>的醚。

[0106] 因此,使用包括高溶解能力的醚溶剂的电解质的锂金属电池具有通过溶解高浓度锂盐而获得的改善的离子传导性以及改善的抗氧化性和高倍率充电/放电特性。

[0107] 由于由式3表示的氟取代的醚溶剂具有吸电子基团,因此它强烈地抗氧化。因此,由式3表示的氟取代的醚溶剂可防止在充电期间在高电压下可从正极侧发生的电解质的氧化。

[0108] 结果,由式3表示的氟取代的醚溶剂可在负极表面上形成SEI层,且由式3表示的氟取代的醚溶剂具有改善的稳定性和且因此改善的在高的电压值下的寿命特性、高倍率充电/放电特性,且锂金属电池的安全性可改善。

[0109] 在式3中,R为-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、或CF<sub>3</sub>,且C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>H为-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、或-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H。

[0110] 氟取代的醚溶剂可为由下式4表示的化合物:

[0111] 式4

[0112] R-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>H.

[0113] 在式4中,

[0114] R为C<sub>m</sub>F<sub>2m</sub>H或C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>,

[0115] n为2-5的整数,和

[0116] m为1-5的整数。

[0117] 由式3表示的氟取代的醚溶剂可为选自如下的至少一种:HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、和HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H。由于这样的氟取代的醚溶剂具有低的极性,因此杂质可溶解和可污染包含氟取代的醚溶剂的电解质的可能性是低的。

[0118] 由于电解质中使用的氟取代的醚溶剂具有约80℃或更大的高闪点,因此电解质具有改善的阻燃性,且电池的高温稳定性可改善。此外,氟取代的醚溶剂在极性方面是低的且具有其中氟取代的官能团键合至-CH<sub>2</sub>-O-部分的结构。因此,这样的氟取代的醚溶剂与在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂例如二甲基醚(DME)非常良好地混合。

[0119] 例如,在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂可为二醇醚溶剂。

[0120] 在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂可为选自如下的至少一种:乙二醇二甲基醚(1,2-二甲氧基乙烷)、乙二醇二乙基醚(1,2-二乙氧基乙烷)、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丁二醇二甲基醚、丁二醇二乙基醚、一缩二乙二醇二甲基醚、二缩三乙二醇二甲基醚、三缩四乙二醇二甲基醚、一缩二乙二醇二乙基醚、二缩三乙二醇二乙基醚、三缩

四乙二醇二乙基醚、一缩二丙二醇二甲基醚、二缩三丙二醇二甲基醚、三缩四丙二醇二甲基醚、一缩二丙二醇二乙基醚、二缩三丙二醇二乙基醚、三缩四丙二醇二乙基醚、一缩二丁二醇二甲基醚、二缩三丁二醇二甲基醚、三缩四丁二醇二甲基醚、一缩二丁二醇二乙基醚、二缩三丁二醇二乙基醚、三缩四丁二醇二乙基醚、聚(乙二醇)二月桂酸酯(PEGDL)、聚(乙二醇)单丙烯酸酯(PEGMA)、和聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)。

[0121] 电解质可具有在25℃下约5厘泊(cP)或更小、例如约4cP或更小、约3cP或更小、约2cP或更小、或约1cP或更小、例如约0.1cP-约5cP、或约0.5cP-约4cP范围内的粘度。当电解质的粘度在以上范围内时,离子在电解质内自由地移动,且电解质的离子传导性是合适的。

[0122] 在一些实施方式中,液体电解质可进一步包括锂盐。

[0123] 可使用本领域中用于制备电解质的任何合适的锂盐。锂盐的实例可包括选自如下的至少一种:LiSCN、LiN(CN)<sub>2</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C、LiSbF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Li(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiCl、LiF、LiBr、LiI、二氟(草酸)硼酸锂(LiFOB)、和双(草酸)硼酸锂(LiBOB)。

[0124] 根据实施方式的锂盐为含氟的磺酰基化合物。含氟的磺酰基化合物的实例可包括选自如下的至少一种:LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(LiFSI)、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(LiTFSI)、LiN(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)、LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、和LiC(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>。

[0125] 基于液体电解质,锂盐的量可在约0.1M-约7M、例如约1M-约7M、或约3M-约5M的范围内。尽管不希望受理论束缚,但理解,当锂盐的量在以上范围内时,锂金属电池的寿命特性改善而没有电解质的内阻的增加。

[0126] 液体电解质的粘度可为在25℃下约5cP或更小、例如约2.5cP-约4cP。尽管不希望受理论束缚,但理解,当电解质的粘度在以上范围内时,电解质的离子传导性和抗氧化性质是优异的,且包括电解质的锂金属电池可具有高电压和改善的稳定性。

[0127] 电解质在25℃下的离子传导性为约1毫西门子/厘米(mS/cm)或更大,或者例如在约1mS/cm-约10mS/cm、或约1mS/cm-约5mS/cm的范围内。

[0128] 根据实施方式的液体电解质可另外包括选自如下的至少一种:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸乙甲酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙基酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、一缩二乙二醇二甲基醚、二缩三乙二醇二甲基醚、三缩四乙二醇二甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、丁二腈、二甲基砜、乙基甲基砜、二乙基砜、己二腈、1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙基醚、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚、苄腈、乙腈、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、γ-丁内酯、二氧戊环、4-甲基二氧戊环、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二氧六环、环丁砜、二氯乙烷、氯苯、和硝基苯。

[0129] 为了改善液体电解质的充电/放电特性、阻燃性和其它性质的目的,可向其添加吡啶、磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n-甘醇二甲醚、六甲基磷酰胺、硝基苯衍生物、硫、奎宁亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等。在一些情况中,所述电解质可另外包括含卤素的溶剂例如四氯化碳和三氟乙烯以赋予液体电解质以不燃性。

[0130] 根据实施方式的锂金属电池中的液体电解质可包括:i)作为在其中锂离子被溶剂化的高溶解能力的醚溶剂的DME、ii)作为氟取代的醚溶剂的TTE(HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)或OTE

(HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)、和iii)作为锂盐的LiFSI或LiTFSI。这里,i) DME和ii) TTE或OTE可按体积以约40:60 (1:1.5) 到20:80 (1:4) 的比率混合。以范围约1M-约6M、例如约1M-约5M、约1M-约4M、或约1M-约3M的量包含锂盐LiFSI或LiTFSI。

[0131] 电解质中的有机溶剂可进一步包括低沸点溶剂。低沸点溶剂为在大气压力下具有约200℃或更低、例如约180℃或更低、或约150℃或更低的沸点范围的溶剂。

[0132] 例如,有机溶剂可包括碳酸二烷基酯、环状碳酸酯、线型或环状酯、线型或环状酰胺、脂族腈、线型或环状醚、和其任意衍生物。

[0133] 尽管有机溶剂的实例包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸亚丁酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、乙腈、丁二腈、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、γ-戊内酯、γ-丁内酯、和四氢呋喃,所述有机溶剂不限于此,且可使用任何合适的低沸点有机溶剂。

[0134] 锂金属电池可包括形成于锂金属负极表面上的锂沉积层,且通过添加具有由式1表示的吡咯烷鎓阳离子的离子液体,锂沉积层的密度可增加。

[0135] 在一些实施方式中,如方程1中所定义地计算的锂沉积层的沉积密度可为30%或更大。

[0136] 方程1

$$[0137] \quad \rho_d = \frac{d_{th}}{d_{re}} \times 100$$

[0138] 在方程1中,

[0139]  $\rho_d$ 为锂沉积层的相对于锂理论密度的沉积密度(百分数,%),

[0140]  $d_{th}$ 为锂沉积层的理论厚度,

[0141]  $d_{re}$ 为锂沉积层的实际厚度,和

[0142]  $d_{th}$ 是根据方程2计算的:

[0143] 方程2

$$[0144] \quad d_{th} = \frac{C_d}{C_{th}} \times \frac{1}{\rho_{th} A}。$$

[0145] 在方程2中,

[0146]  $C_{th}$ 为锂金属的理论容量,其为3,860毫安时/克(mAh/g),

[0147]  $\rho_{th}$ 为锂金属的理论密度,其为0.53克/立方厘米(g/cc),

[0148]  $A$ 为沉积面积(平方厘米,cm<sup>2</sup>),和

[0149]  $C_d$ 为沉积容量(毫安时,mAh)。

[0150] 锂金属电池的类型没有特别限制且可包括锂一次电池以及锂二次电池例如锂离子电池、锂离子聚合物电池、或锂硫电池。

[0151] 锂金属负极可为锂薄膜或锂合金电极。

[0152] 锂合金可包括与锂可合金化的金属/准金属。与锂可合金化的金属/准金属的实例可包括选自如下的至少一种:Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y'合金(Y'为选自如下的至少一种:碱金属、碱土金属、13-16族元素、过渡金属、和稀土元素,其中Y'不是Si)、Sn-Y''合金(Y''

为选自如下的至少一种：碱金属、碱土金属、13-16族元素、过渡金属、和稀土元素，其中Y'不是Sn)。元素Y'和Y''的实例可包括选自如下的至少一种：Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、和Po。

[0153] 锂金属电池在约4.35V或更大、例如约4.4V-约4.5V的高电压范围具有改善的稳定性。

[0154] 根据实施方式的锂金属电池可在约3V-约4.4V的0.5C的充电/放电条件下进行充电和放电过程20-30次循环之后，在锂负极的表面上形成具有果冻豆(jelly bean)状形态的锂沉积层至约10微米( $\mu\text{m}$ )-约30 $\mu\text{m}$ 、例如约20 $\mu\text{m}$ -约30 $\mu\text{m}$ 、或约20 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0155] 例如，锂金属电池可通过下列方法制造。

[0156] 首先，制备正极。

[0157] 例如，制备其中混合正极活性材料、导电剂、粘合剂、和溶剂的正极活性材料组合物。将正极活性材料组合物直接涂覆在金属集流体上以制造正极板。替代地，在将正极活性材料组合物涂延到单独的载体上之后，将从所述载体层离的膜层叠在金属集流体上以制造正极板。正极不限于以上列举的形式，且正极可以除上述形式之外的另外的形式形成。

[0158] 可没有限制地使用本领域中已知的任何合适的锂复合氧化物材料作为正极活性材料。

[0159] 正极活性材料的实例可包括选自如下的至少一种：锂与选自钴、锰、和镍的至少一种金属的复合氧化物。例如，正极活性材料可为由选自如下的至少一个表示的化合物： $\text{Li}_a\text{Al}_{1-b}\text{B}'_b\text{D}'_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0 \leq b \leq 0.5$ )； $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{2-c}\text{D}'_c$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ，和 $0 \leq c \leq 0.05$ )； $\text{LiE}_{2-b}\text{B}'_b\text{O}_{4-c}\text{D}'_c$  (其中 $0 \leq b \leq 0.5$ 和 $0 \leq c \leq 0.05$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{D}'_a$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a \leq 2$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_a$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{D}'_a$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a \leq 2$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_a$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ ，和 $0.001 \leq d \leq 0.1$ )； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ ， $0 \leq d \leq 0.5$ ，和 $0.001 \leq e \leq 0.1$ )； $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ )； $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ )； $\text{LiMnG}_b\text{O}_2$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ )； $\text{LiMn}_2\text{G}_b\text{O}_4$  (其中 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ )； $\text{QO}_2$ ； $\text{QS}_2$ ； $\text{LiQS}_2$ ； $\text{V}_2\text{O}_5$ ； $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ； $\text{LiI}'\text{O}_2$ ； $\text{LiNiVO}_4$ ； $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$  (其中 $0 \leq f \leq 2$ )； $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (其中 $0 \leq f \leq 2$ )；和 $\text{LiFePO}_4$ 。

[0160] 在上式中，A为选自如下的至少一种：Ni、Co、和Mn；B'为选自如下的至少一种：Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、和稀土元素；D'为选自如下的至少一种：O、F、S、和P；E为选自如下的至少一种：Co和Mn；F'为选自如下的至少一种：F、S、和P；G为选自如下的至少一种：Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、和V；Q为选自如下的至少一种：Ti、Mo、和Mn；I'为选自如下的至少一种：Cr、V、Fe、Sc、和Y；和J为选自如下的至少一种：V、Cr、Mn、Co、Ni、和Cu。

[0161] 例如，正极活性材料可为 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$  (其中x为1或2)、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  (其中 $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (其中 $0 \leq x \leq 0.5$ 和 $0 \leq y \leq 0.5$ )、或 $\text{LiFePO}_4$ 。

[0162] 可使用在其表面上具有包覆层的所述化合物、或者所述化合物和具有包覆层的化合物的混合物。所述包覆层可包括包覆元素化合物例如包覆元素的氧化物和氢氧化物、包覆元素的羟基氧化物、包覆元素的碳酸氧盐、和包覆元素的羟基碳酸盐。形成包覆层的化合物可为无定形的或结晶的。包覆层中包括的包覆元素的实例可包括选自如下的至少一种：Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、和Zr。如果包覆层形成过程可通过在化合物中使用这样的元素通过没有不利地影响正极活性材料的物理性质的方法例如喷涂方法、浸渍方法进行，则可使用任何合适的包覆方法。由于包覆方法的细节可由本领域技术人员在没有过度实验的情况下确定，因此在这里省略它的进一步详细的描述。

[0163] 为了获得高密度锂金属电池，使用高密度正极是有利的。当制造高密度正极时，使用LiCoO<sub>2</sub>。

[0164] 导电剂的实例可包括选自如下的至少一种：炭黑、石墨例如天然石墨或人造石墨、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米管、金属粉末、金属纤维或金属管（其包括铜、镍、铝、或银）；和导电聚合物例如聚亚苯基衍生物。然而，所述导电剂不限于这些实例，且导电剂的实例可包括本领域中任何合适的用于导电剂的材料。

[0165] 粘合剂的实例可包括选自如下的至少一种：偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、聚乙烯、聚酯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯（PTFE）、羧甲基纤维素/丁苯橡胶（CMC/SBR）共聚物、和基于丁苯橡胶的聚合物。然而，粘合剂不限于这些实例，且粘合剂的实例可包括本领域中用作粘合剂的任何合适的材料。

[0166] 溶剂的实例可包括选自如下的至少一种：N-甲基吡咯烷酮（NMP）、丙酮、和水。然而，溶剂不限于这些实例，且可使用任何合适的溶剂。

[0167] 以锂金属电池中通常使用的量包含正极活性材料、导电剂、粘合剂和溶剂。取决于锂金属电池的用途和组成，如果需要，可省略导电剂、粘合剂和溶剂的至少一种。

[0168] 接着，制备锂金属薄膜或锂合金薄膜作为锂金属负极。

[0169] 接着，制备介于正极和锂金属负极之间的隔板。

[0170] 可使用具有高的离子渗透性和机械强度的介电薄膜作为隔板。隔板可具有约0.01 μm-约10 μm的孔径，且可具有约5 μm-约20 μm的厚度。隔板的实例可包括由烯烃聚合物例如选自聚丙烯和聚乙烯的至少一种或玻璃纤维形成的片、无纺布、和其它产品。当使用固体聚合物电解质作为电解质时，固体聚合物电解质也可用作隔板。

[0171] 隔板的实例可包括：包括选自聚乙烯、聚丙烯、和聚偏氟乙烯的至少一种的两个或多个层的多层；和混合多层例如聚乙烯/聚丙烯双层隔板、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔板、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔板。

[0172] 使用根据实施方式的电解质作为锂金属电池中的电解质。

[0173] 根据一个实施方式的锂金属电池可另外包括选自液体电解质、固体电解质、凝胶电解质、和聚合物离子液体的至少一种。

[0174] 根据另外的实施方式的锂金属电池可另外包括选自液体电解质、固体电解质、凝胶电解质和聚合物离子液体的至少一种和隔板。

[0175] 液体电解质另外包括选自有机溶剂、离子液体、和锂盐的至少一种。

[0176] 可使用在锂金属电池中用作有机溶剂的任何合适的材料作为所述有机溶剂。有机溶剂的非限制性实例可包括碳酸酯化合物、二醇醚化合物、二氧戊环化合物等。

[0177] 碳酸酯溶剂的实例可包括选自如下的至少一种：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸二乙酯、和碳酸乙甲酯。

[0178] 二醇醚溶剂的实例可包括选自如下的至少一种：聚(乙二醇)二甲基醚(PEGDME, 聚甘醇二甲醚)、三缩四(乙二醇)二甲基醚(TEGDME, 四甘醇二甲醚)、二缩三(乙二醇)二甲基醚(三甘醇二甲醚)、聚(乙二醇)二月桂酸酯(PEGDL)、聚(乙二醇)单丙烯酸酯(PEGMA)、和聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA)。

[0179] 二氧戊环化合物的实例可包括选自如下的至少一种：1,3-二氧戊环、4,5-二乙基-1,3-二氧戊环、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、和4-乙基-1,3-二氧戊环。

[0180] 有机溶剂的实例可包括2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、 $\gamma$ 丁内酯等。

[0181] 凝胶电解质为凝胶状的电解质,且凝胶电解质可包括本领域中公知的任何凝胶电解质材料。

[0182] 例如,凝胶电解质可包含聚合物和聚合物离子液体。

[0183] 例如,所述聚合物可为固体接枝(嵌段)共聚物电解质。

[0184] 固体电解质可为有机固体电解质或无机固体电解质。

[0185] 有机固体电解质的实例可包括选自如下的至少一种：聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、和包含离子离解性基团的聚合物。

[0186] 无机固体电解质的实例可包括选自如下的至少一种： $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiPON}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2 \cdot \text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $(\text{Na}, \text{Li})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  (其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  (其中 $0.1 \leq x \leq 0.9$ )、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Na}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Na}_5\text{MSi}_4\text{O}_{12}$  (其中M为稀土元素例如Nd、Gd、和Dy)、 $\text{Li}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{NbP}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{M}, \text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (其中 $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ , 且M为Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、或Yb)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Q}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (其中 $0 < x \leq 0.4$ ,  $0 < y \leq 0.6$ , 且Q为Al或Ga)、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M为Nb或Ta)、和 $\text{Li}_{7+x}\text{A}_x\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (其中 $0 < x < 3$ 且A为Zn)。

[0187] 聚合物离子液体可为例如离子液体单体的聚合产物、或聚合物化合物。聚合物离子液体在有机溶剂中是高度可溶解的,且因而当进一步添加时可进一步改善电解质的离子传导性。

[0188] 当通过使上述离子液体单体聚合而获得聚合物离子液体时,制备聚合物离子液体,使得通过在使聚合反应完成的产物经历清洁和干燥过程之后的阴离子置换反应,其具有能够赋予对于有机溶剂的溶解性的适当的阴离子。

[0189] 根据一个示例性实施方式的聚合物离子液体可包括包含如下的重复单元:

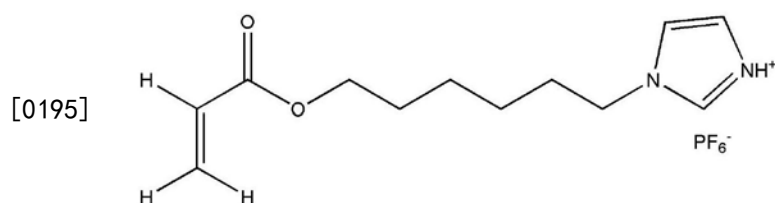
[0190] i) 选自如下的至少一种阳离子:基于铵的阳离子、基于吡咯烷<sup>+</sup>的阳离子、基于吡啶<sup>+</sup>的阳离子、基于嘧啶<sup>+</sup>的阳离子、基于咪唑<sup>+</sup>的阳离子、基于哌啶<sup>+</sup>的阳离子、基于吡唑<sup>+</sup>的阳离子、基于噁唑<sup>+</sup>的阳离子、基于哒嗪<sup>+</sup>的阳离子、基于<sup>+</sup>磷的阳离子、基于<sup>+</sup>硫的阳离子、和基于三唑<sup>+</sup>的阳离子,

[0191] ii) 选自如下的至少一种阴离子： $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SF}_5\text{CHFCF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、和  $(\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O})_2\text{P}\text{O}^-$ 。

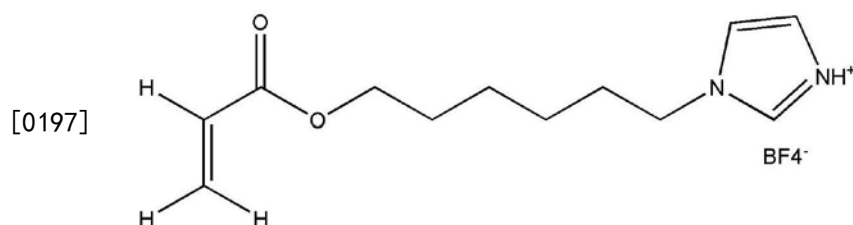
[0192] 根据另外的实施方式的聚合物离子液体可通过使离子液体单体聚合而制备。所述离子液体单体可包括阴离子和选自如下的至少一种阳离子：基于铵的阳离子、基于吡咯烷的阳离子、基于吡啶的阳离子、基于咪唑的阳离子、基于咪唑的阳离子、基于嘧啶的阳离子、基于吡唑的阳离子、基于噁唑的阳离子、基于哒嗪的阳离子、基于磷的阳离子、基于铈的阳离子、和基于三唑的阳离子，其具有能够聚合的官能团例如乙烯基基团、烯丙基基团、丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团等。

[0193] 离子液体单体可包括例如选自如下的至少一种：溴化1-乙烯基-3-乙基咪唑、由下式5表示的化合物、和由下式6表示的化合物：

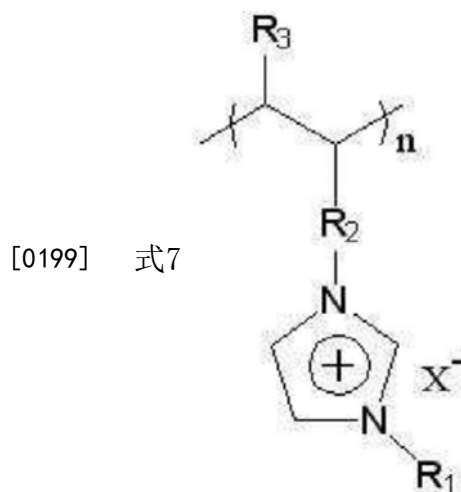
[0194] 式5



[0196] 式6



[0198] 上述聚合物离子液体可为例如由下式7表示的化合物或由下式8表示的化合物：



[0200] 其中在式7中，

[0201]  $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_3$ 各自独立地为氢、取代或未取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ 烯基、

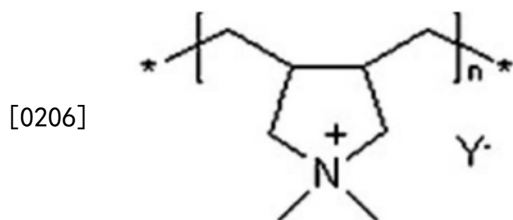
取代或未取代的C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>杂芳基、或者取代或未取代的C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>碳环基团，

[0202] R<sub>2</sub>为单键、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>亚烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>亚芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>亚杂芳基、或C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>二价碳环基团，

[0203] X-表示离子液体的阴离子，和

[0204] n可为500-2,800；和

[0205] 式8



[0207] 在式8中，

[0208] Y-与式7中的X<sup>-</sup>相同，

[0209] n可为500-2,800，和

[0210] Y-为双(三氟甲烷磺酰)亚胺(TFSI)、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、或CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>。

[0211] 聚合物离子液体的实例可包括选自聚(1-乙基-3-烷基咪唑鎓)阳离子、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑鎓)阳离子、和(聚(1-(甲基丙烯酰氧基)-3-烷基咪唑鎓)阳离子的至少一种阳离子以及选自CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COO<sup>-</sup>、和(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>CO)N<sup>-</sup>的至少一种阴离子。

[0212] 由式7表示的化合物的实例可包括聚(双(三氟甲烷磺酰)亚胺二烯丙基二甲基铵)。

[0213] 根据另外的实施方式的聚合物离子液体的实例可包括低分子量聚合物、热稳定的离子液体、和锂盐。低分子量聚合物可具有亚乙基氧链。低分子量聚合物可为甘醇二甲醚。这里，甘醇二甲醚的实例可包括聚乙二醇二甲醚(聚甘醇二甲醚)、三缩四乙二醇二甲醚(四甘醇二甲醚)、和二缩三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲醚)。

[0214] 低分子量聚合物可具有约75-约2,000、例如约150-约1,000、或约250-约500的重均分子量。

[0215] 如图1中所示，锂金属电池11包括正极13、锂负极12、和隔板14。将正极13、负极12和隔板14卷绕或折叠，之后将它们容纳到电池壳15中。随后，将根据实施方式的电解质注入电池壳15中，并且通过帽组件密封包含电解质的电池壳15以完成锂金属电池11。电池壳的实例可包括圆柱形电池壳、矩形电池壳、薄膜型电池壳。例如，锂金属电池可为大的薄膜型电池。锂金属电池可为锂离子电池。

[0216] 锂金属电池可用在电动车(EV)中，因为锂金属电池在寿命特性和高倍率特性方面是优异的。例如，锂金属电池可用在混合动力车例如插电式混合动力电动车(PHEV)等中。此外，锂金属电池可用在其中需要储存大量电力的领域中。例如，锂金属电池可用在电动自行车、电动工具中。

[0217] 为了解释本说明书的目的，在式中使用的取代基的定义适用如下。

[0218] 如本文中使用的，术语“烷基”指的是完全饱和的支化或未支化的(或者直链或线型的)烃基。“烷基”基团的实例可包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、

正戊基、异戊基、新戊基、正己基、3-甲基己基、2,2-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、和正庚基。

[0219] “烷基”基团的至少一个氢原子可被如下代替：卤素原子、被卤素原子取代的C1-C20烷基（例如， $\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}$ 、或 $\text{CCl}_3$ ）、C1-C20烷氧基、C2-C20烷氧基烷基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胼基、脞基、羧酸基团或其盐、磺酰基、氨磺酰基、磺酸基团或其盐、磷酸基团或其盐、C1-C20烷基、C2-C20烯基、C2-C20炔基、C1-C20杂烷基、C6-C20芳基、C7-C20芳烷基、C6-C20杂芳基、C6-C20杂芳烷基、C6-C20杂芳氧基、和C6-C20杂芳氧基烷基。

[0220] 如本文中使用的，术语“卤素原子”包括氟、溴、氯、和碘。

[0221] 如本文中使用的，术语“被卤素原子取代的C1-C20烷基”指的是其中至少一个氢原子被卤素基团代替的C1-C20烷基，且被卤素原子取代的C1-C20烷基的实例可包括单卤代烷基、二卤代烷基、或多卤代烷基，包括全卤代烷基。

[0222] 单卤代烷基指的是具有一个碘、溴、氯、或氟的烷基，且二卤代烷基或多卤代烷基指的是具有至少两个彼此相同或不同的卤素原子的烷基。

[0223] 如本文中使用的，术语“烷氧基”指的是烷基-O-，且所述烷基与以上定义的相同。烷氧基的实例可包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、2-丙氧基、丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、和己氧基。烷氧基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“烷氧基”包括取代的烷氧基部分。

[0224] 如本文中使用的，术语“烷氧基烷基”指的是被以上描述的烷氧基取代的烷基。烷氧基烷基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“烷氧基烷基”包括取代的烷氧基烷基部分。

[0225] 如本文中使用的，术语“烯基”指的是具有至少一个碳-碳双键的支化或未支化的烃基。烯基的实例可包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、异丙烯基、和异丁烯基。烯基的至少一个氢可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“烯基”包括取代的烯基部分。

[0226] 如本文中使用的，术语“炔基”指的是具有一个碳-碳三键的支化或未支化的烃基。炔基的实例可包括乙炔基、丁炔基、异丁炔基、和异丙炔基。

[0227] 炔基的至少一个氢可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“炔基”包括取代的炔基部分。

[0228] 如本文中使用的，术语“芳基”单独或组合使用且指的是包括至少一个环的芳族烃基。

[0229] 术语“芳基”涉及其中芳族环稠合到至少一个环烷基环的基团。

[0230] 芳基的实例可包括苯基、萘基、和四氢萘基。

[0231] 此外，芳基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“芳基”包括取代的芳基部分。

[0232] 如本文中使用的，术语“芳烷基”指的是被芳基取代的烷基。芳烷基的实例包括苄基或苄基- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -。芳烷基的至少一个氢可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“芳烷基”包括取代的芳烷基部分。

[0233] 如本文中使用的，术语“芳氧基”指的是-O-芳基，且芳氧基的实例包括苯氧基。芳氧基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上，术语“芳

氧基”包括取代的芳氧基部分。

[0234] 如本文中使用的,术语“杂芳基”指的是包括选自N、O、P、或S的至少一个杂原子且包括碳作为剩余的环原子的单环或双环芳族有机基团。杂芳基例如可包括1-5个杂原子、或5-10个环成员,其中S或N可被氧化至多种氧化态。

[0235] 杂芳基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“杂芳基”包括取代的杂芳基部分。

[0236] 如本文中使用的,术语“杂芳烷基”指的是被杂芳基取代的烷基。杂芳烷基的至少一个氢可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“杂芳烷基”包括取代的杂芳烷基部分。

[0237] 如本文中使用的,术语“杂芳氧基”指的是-O-杂芳基部分。杂芳氧基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“杂芳氧基”包括取代的杂芳氧基部分。

[0238] 如本文中使用的,术语“杂芳氧基烷基”指的是被杂芳氧基取代的烷基。杂芳氧基烷基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“杂芳氧基烷基”包括取代的杂芳氧基烷基部分。

[0239] 如本文中使用的,术语“碳环”指的是完全或部分饱和或不饱和的非芳族单环、双环、或三环烃基。

[0240] 单环烃基的实例可包括环戊基、环戊烯基、环己基、和环己烯基;且双环烃基的实例可包括冰片基、十氢萘基、双环[2.1.1]己基、双环[2.2.1]庚基、双环[2.2.1]庚烯基、或双环[2.2.2]辛基。

[0241] 三环烃基的实例可包括金刚烷基。

[0242] 碳环基团的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“碳环”包括取代的碳环部分。

[0243] 如本文中使用的,术语“碳环烷基”指的是被上述碳环基团取代的烷基。碳环烷基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。

[0244] 如本文中使用的,术语“碳环氧基”指的是-O-碳环部分。碳环氧基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“碳环氧基”包括取代的碳环氧基部分。

[0245] 如本文中使用的,术语“碳环氧基烷基”指的是被以上描述的碳环氧基取代的烷基。碳环氧基烷基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“碳环氧基烷基”包括取代的碳环氧基烷基部分。

[0246] 如本文中使用的,术语“杂环”指的是包括杂原子例如氮、硫、磷、或氧的5至10元环基团,且杂环基团的实例可包括吡啶基。杂环基团的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。

[0247] 如本文中使用的,术语“杂环烷基”指的是被上述杂环基团取代的烷基。杂环烷基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。

[0248] 如本文中使用的,术语“杂环氧基”指的是-O-杂环基团,且杂环氧基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。

[0249] 如本文中使用的,术语“杂环氧基烷基”指的是被以上描述的杂环氧基取代的烷

基。杂环氧基烷基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。在这点上,术语“杂环氧基烷基”包括取代的杂环氧基烷基部分。

[0250] 如本文中使用的,术语“磺酰基”指的是 $R-SO_2-$ 、其中R为氢、烷基、芳基、杂芳基、芳烷基、杂芳烷基、烷氧基、芳氧基、环烷基、或杂环基团。

[0251] 如本文中使用的,术语“氨磺酰基”指的是 $H_2NS(O_2)-$ 、烷基-NHS( $O_2$ )-、(烷基) $_2NS(O_2)-$ 、芳基-NHS( $O_2$ )-、烷基-(芳基)-NS( $O_2$ )-、(芳基) $_2NS(O_2)-$ 、杂芳基-NHS( $O_2$ )-、(芳烷基)-NHS( $O_2$ )-、或(杂芳烷基)-NHS( $O_2$ )-。

[0252] 氨磺酰基的至少一个氢原子可被与以上关于烷基描述的相同的取代基代替。

[0253] 如本文中使用的,术语“氨基”指的是共价键合到至少一个碳或杂原子的氮原子。氨基包括例如 $-NH_2$ 和取代的部分。此外,氨基包括其中氮原子键合到至少一个另外的烷基的“烷基氨基”、或其中氮键合到一个或两个独立地选择的芳基的“芳基氨基”和“二芳基氨基”。

[0254] 亚烷基、亚芳基、和亚杂芳基分别表示得自烷基、芳基、和杂芳基的二价基团。

[0255] 当包含规定数量的碳原子的基团被前面的段落中列举的任意基团取代时,所得“取代的”基团中的碳原子的数量定义为原始的(未取代的)基团中包含的碳原子和取代基中包含的碳原子(如果有的话)之和。例如,当术语“取代的C1-C30烷基”指的是被C6-C30芳基取代的C1-C30烷基时,所得芳基取代的烷基中的碳原子的总数为C7-C60。

[0256] C倍率是单元电池的放电速率,且通过将单元电池的总容量除以总放电时间而获得,例如,具有1.6安-时的放电容量的电池的C倍率将为1.6安。

[0257] 在下文中,通过下面的实施例和制备对比例更详细地描述根据本公开内容的示例性实施方式的电解质和锂金属电池。然而,这样的实施方式仅为了说明的目的而提供,并且本公开内容的范围不应以任何方式限于此。此外,应理解,本公开内容不限于以上描述,因为本公开内容的其它各种变型对于具有和本公开内容有关的相关领域中的普通知识的人员可为明晰的。

[0258] 实施例

[0259] 制备实施例1:液体电解质的制备

[0260] 将作为锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)与20:80的体积比的乙二醇二甲基醚(1,2-二甲氧基乙烷)(DME)和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)混合以制备1摩尔浓度(M)的锂盐溶液,且因而通过向其添加基于100重量份的有机溶剂的0.5重量份双(氟磺酰)亚胺N-丁基-N-甲基吡咯烷𬝓(Pyr14FSI)作为用于改善沉积密度的添加剂而制备液体电解质。Pyr14FSI中的仅阳离子(Pyr14)的量为0.22重量份。

[0261] 制备实施例2:液体电解质的制备

[0262] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加0.5重量份双(三氟甲烷磺酰)亚胺N-丁基-N-甲基吡咯烷𬝓(Pyr14TFSI)作为离子液体之外。Pyr14TFSI中的仅阳离子(Pyr14)的量为0.17重量份。

[0263] 制备实施例3:液体电解质的制备

[0264] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加5重量份双(三氟甲烷磺酰)亚胺N-丁基-N-甲基吡咯烷𬝓(Pyr14TFSI)作为离子液体之外。Pyr14TFSI中的仅阳离子(Pyr14)的量为1.68重量份。

[0265] 制备对比例1:液体电解质的制备

[0266] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了不添加离子液体之外。

[0267] 制备对比例2:液体电解质的制备

[0268] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加0.5重量份双(三氟甲磺酰)亚胺1-乙基-3-甲基咪唑鎓(EMITFSI)作为离子液体之外。

[0269] 制备对比例3:液体电解质的制备

[0270] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加0.5重量份双(氟磺酰)亚胺N-丙基-N-甲基吡啶鎓(PPFSI)作为离子液体之外。

[0271] 制备对比例4:液体电解质的制备

[0272] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加0.5重量份双(氟磺酰)亚胺N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓(Pyr13FSI)作为离子液体之外。

[0273] 制备对比例5:液体电解质的制备

[0274] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加0.5重量份双(三氟甲烷磺酰)亚胺N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓(Pyr13TFSI)作为离子液体之外。

[0275] 制备对比例6:液体电解质的制备

[0276] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加0.5重量份双(三氟甲烷磺酰)亚胺N-甲氧基乙基-N-甲基吡咯烷鎓(PYR<sub>1201</sub>TFSI)作为离子液体之外。

[0277] 制备对比例7:液体电解质的制备

[0278] 以与制备实施例1中相同的方式制备液体电解质,除了添加10重量份双(三氟甲烷磺酰)亚胺N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓(Pyr14TFSI)作为离子液体之外。Pyr14TFSI中的仅阳离子(Pyr14)的量为3.37重量份。

[0279] 评价实施例1:凝胶渗透色谱法(GPC)分析

[0280] 对在制备实施例2以及制备对比例1和5中制备的液体电解质进行凝胶渗透色谱法(GPC)。GPC分析设备为Waters APC Acquity,且用于分析的系统为Acquity APC XT45x 3ea (4.6x 150毫米(mm), 45A),且通过THF的洗脱液在254纳米(nm)的UV处检测色谱。

[0281] 对在制备实施例2以及制备对比例1和5中制备的液体电解质进行的GPC分析的结果示于图2中。如图2中所示,包括吡咯烷鎓离子液体的液体电解质具有减少的对于洗脱周期的时间,且这涉及在吡咯烷鎓离子液体的存在下锂的溶剂化体积的增加。此外,这表明,当链的长度增加时,锂的溶剂化体积也增加。

[0282] 评价实施例2:沉积密度测量

[0283] 如下制备用于测量由在制备实施例1-3和制备对比例1-7中制备的液体电解质形成的锂沉积层的沉积密度的测试单元电池。

[0284] 通过如下制备锂-铜双电极单元电池:将聚乙烯/聚丙烯隔板设置在锂金属电极(具有约20微米( $\mu\text{m}$ )的厚度)和铜金属电极(具有约15 $\mu\text{m}$ 的厚度)之间,并且添加在制备实施例1-3和制备对比例1-7中制备的液体电解质的每一种。

[0285] 通过使用恒定电流方法在Cu电极表面上沉积Li离子,并且测量锂沉积层的密度。在恒定电流条件下,以微米度量沉积层的厚度,并且在Cu电极上以0.43毫安/平方厘米( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )的电流密度沉积Li 1小时和以4.3 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度沉积Li 1小时之后,进行SEM图像

横截面图分析。

[0286] 当使用在制备对比例1和制备实施例2中制备的电解质时的锂沉积层的横截面图的SEM图像分别示于图3和4中。

[0287] 如图3和4中所示,当添加吡咯烷𬝓离子液体时,形成薄的且致密的沉积层。

[0288] 此外,通过使用以微米度量的沉积层的厚度以及沉积层的厚度的比率和理论密度计算沉积密度。通过以下方程1计算沉积层的沉积密度(%)。通过以下方程1计算的沉积密度的结果示于表1中。

[0289] 方程1

[0290] 
$$\rho_d = \frac{d_{th}}{d_{re}} \times 100$$

[0291] 其中,

[0292]  $\rho_d$ 为锂沉积层的相对于锂理论密度的沉积密度(百分数,%),

[0293]  $d_{th}$ 为锂沉积层的理论厚度,

[0294]  $d_{re}$ 为锂沉积层的实际厚度,和

[0295]  $d_{th}$ 是根据方程2计算的:

[0296] 方程2

[0297] 
$$d_{th} = \frac{C_d}{C_{th}} \times \frac{1}{\rho_{th} A}$$

[0298] 其中,

[0299]  $C_{th}$ 为锂金属的理论容量,其为3,860毫安时/克(mAh/g),

[0300]  $\rho_{th}$ 为锂金属的理论密度,其为0.53克/立方厘米(g/cc),

[0301]  $A$ 为沉积面积(平方厘米,cm<sup>2</sup>),和

[0302]  $C_d$ 为沉积容量(毫安时,mAh)。

[0303] 表1

[0304]

| 液体电解质   | 沉积厚度(μm) | 沉积层密度(g/cc) | 相对于锂理论密度的沉积密度(%) |
|---------|----------|-------------|------------------|
| 制备实施例 1 | 38.5     | 0.180       | 34.0%            |
| 制备实施例 2 | 37       | 0.187       | 35.4%            |

[0305]

|         |    |       |       |
|---------|----|-------|-------|
| 制备实施例 3 | 40 | 0.173 | 32.7% |
| 制备对比例 1 | 48 | 0.144 | 27.3% |
| 制备对比例 2 | 45 | 0.144 | 29.1% |
| 制备对比例 3 | 50 | 0.144 | 26.2% |
| 制备对比例 4 | 59 | 0.118 | 22.2% |
| 制备对比例 5 | 49 | 0.147 | 26.7% |
| 制备对比例 6 | 60 | 0.180 | 21.8% |
| 制备对比例 7 | 38 | 0.182 | 34.4% |

[0306] 如表1中所示,与当添加具有咪唑<sup>+</sup>或吡啶<sup>+</sup>阳离子的离子液体时的情况相比,当添加具有吡咯烷<sup>+</sup>阳离子的离子液体时,沉积密度相对增加。此外,证实,不管阴离子的类型(FSI、TFSI),当使用作为具有4个碳原子的吡咯烷<sup>+</sup>阳离子的Pyr14时,已观察到改善的沉积密度。

[0307] 实施例1:锂金属电池的制备

[0308] 将LiCoO<sub>2</sub>、导电剂(Super-P;Timcal Ltd.)、聚偏氟乙烯(PVdF)、和N-甲基吡咯烷酮混合以制备正极组合物。正极组合物中的LiCoO<sub>2</sub>、导电剂、和PVdF的混合重量比为97:1.5:1.5。

[0309] 将正极组合物涂覆在铝箔(具有约15 $\mu$ m的厚度)的顶部上并在25℃下干燥,并且将所得物在真空中在110℃下干燥以制备正极。

[0310] 将聚乙烯/聚丙烯隔板设置在由此获得的正极和锂金属负极(具有约20 $\mu$ m的厚度)之间以制备锂金属电池(硬币单元电池),并且向其添加在制备实施例1中制备的液体电解质。

[0311] 实施例2和3:锂金属电池的制备

[0312] 以与实施例1中相同的方式制备锂金属电池,除了使用制备实施例2和3的液体电解质代替制备实施例1的液体电解质之外。

[0313] 对比例1-7:锂金属电池的制备

[0314] 以与实施例1中相同的方式制备锂金属电池,除了使用制备对比例1-7的液体电解质代替制备实施例1的液体电解质之外。

[0315] 评价实施例3:沉积密度测量

[0316] 将锂以0.43mA/cm<sup>2</sup>沉积在对比例1和实施例2中制备的锂金属负极上11小时,测量其沉积密度值,并且结果示于表2中。通过以上方程1计算沉积密度。

[0317] 表2

[0318]

|      |      |
|------|------|
|      | 沉积密度 |
| 对比例1 | 29%  |
| 实施例2 | 34%  |

[0319] 此外,对比例1的沉积层的SEM图像示于图5A和5B中;且实施例2的沉积层示于图6A

和6B中。

[0320] 如表2、图5A和5B、以及图6A和6B中所示,当添加Pyr14TFSI离子液体时,像在使用Cu电极的测试单元电池的情况中一样,在实际运行条件下,可证实,沉积密度改善。此外,如SEM图像的 surface 分析所显示的,当锂沉积层的孔隙率降低时,观察到紧密性。

[0321] 评价实施例4:充电/放电特性

[0322] 将实施例1和2以及对比例1、2、3和5的锂金属电池在如下条件下充电/放电,并且测量每次循环的充电/放电特性的变化。结果示于图7中。

[0323] 在约25℃下以约0.1C倍率的电流进行所述锂金属电池的恒定电流充电过程,直至电压达到约4.30伏(V)(相对于Li),然后以恒定电压模式在保持约4.30V的电压的同时使通过恒定电流充电过程的锂金属电池在约0.05C倍率的电流处截止。随后,在放电期间将截止的锂金属电池至约0.1C倍率的恒定电流放电,直至电压达到约2.8V(相对于Li)(化学转化步骤中的第一次循环)。再进行这样的充电和放电过程两次循环以完成化学转化步骤。

[0324] 在化学转化步骤之后,将所述锂金属电池在大约室温(25℃)下在约3.0V到约4.4V的电压范围内以i)约0.5C倍率或ii)1C倍率的恒定电流充电,然后以通过约0.72mA的电流的约0.2C倍率的恒定电流对通过恒定电流充电过程的锂金属电池进行放电,直至电压达到约3.0V的截止电压。

[0325] 再进行充电和放电过程99次循环以完成总共100次循环。

[0326] 如图7中所示,可证实,当添加吡咯烷鎓离子液体时,电池的寿命稳定性改善。

[0327] 评价实施例5:阻抗测量

[0328] 通过使用阻抗分析仪(Solartron 1260A阻抗/增益相位分析仪)使用2探针方法在25℃下测量在对比例1以及实施例1和2中制备的锂金属电池的电阻。振幅为±10毫伏(mV),且频率范围为约0.1赫兹(Hz)-约1兆赫兹(MHz)。

[0329] 将在对比例1以及实施例1和2中制备的锂金属电池以与评价实施例4中描述的相同的方式充电和放电,并且奈奎斯特图的在第一次循环和第100次循环之后的阻抗测量结果示于图8和9中。图8和9中所示的电极的界面电阻由半圆的位置和大小确定。半圆的左边的x截距和右边的x截距之间的差表示电极的界面电阻。

[0330] 如图8和9中所示,可证实,当添加吡咯烷鎓离子液体时,随着循环次数增加,界面电阻降低。在这点上,可知通过吡咯烷鎓离子液体的添加,界面稳定性增加。

[0331] 评价实施例6:根据离子液体的添加量的特性分析

[0332] (1) 充电/放电特性评价

[0333] 将对比例1和7以及实施例2和3的锂金属电池以与评价实施例4中描述的相同的方式充电和放电,并且每次循环的放电容量的变化示于图10中。

[0334] 此外,评价锂金属电池的初始容量和在第50次循环时的容量保持率的结果示于表3中。容量保持率可通过以下方程3计算。

[0335] 方程3

[0336] 容量保持率(%) = (在第50次循环时的放电容量/在第1次循环时的放电容量) × 100

[0337] 表3

[0338]

|      | 初始容量 (mAh) | 在第50次循环时的容量保持率 |
|------|------------|----------------|
| 对比例1 | 132.4      | 96%            |
| 实施例2 | 127.7      | 99.5%          |
| 实施例3 | 132.4      | 95%            |
| 对比例7 | 117        | 87%            |

[0339] 如图10和表3中所示,当Pyr14TFSI增加至10重量百分比(重量%)时,可看出,在第30次循环之后,寿命迅速降低。因而,用于改善沉积密度的添加剂需要保持在3重量份或更低的量。

[0340] (2) 阻抗评价

[0341] 将对比例1和7以及实施例2的锂金属电池充电和放电50次循环,并且以与评价实施例5中描述的相同的方式测量其阻抗。结果示于图11中。

[0342] 如图11中所示,当Pyr14TFSI增加至10重量%时,可看出,表面电阻增加,且因而界面稳定性降低。

[0343] 如上所述,根据以上实施方式的一个或多个的锂金属电池包括用于改善沉积密度的离子液体,其通过增加在锂金属负极表面处的锂沉积层的密度而增加在充电期间的能量密度,且因而在充电/放电期间液体电解质的副反应被最小化,使得电池的寿命特性可改善。

[0344] 应理解,本文中描述的示例性实施方式应仅在描述的意义上考虑且不用于限制的目的。各示例性实施方式中的特征或方面的描述应典型地被认为可用于其它示例性实施方式中的其它类似特征或方面。

[0345] 尽管已经参照附图描述了一个或多个示例性实施方式,但是本领域普通技术人员将理解,在不背离如由所附权利要求所限定的本公开内容的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节方面的多种变化。

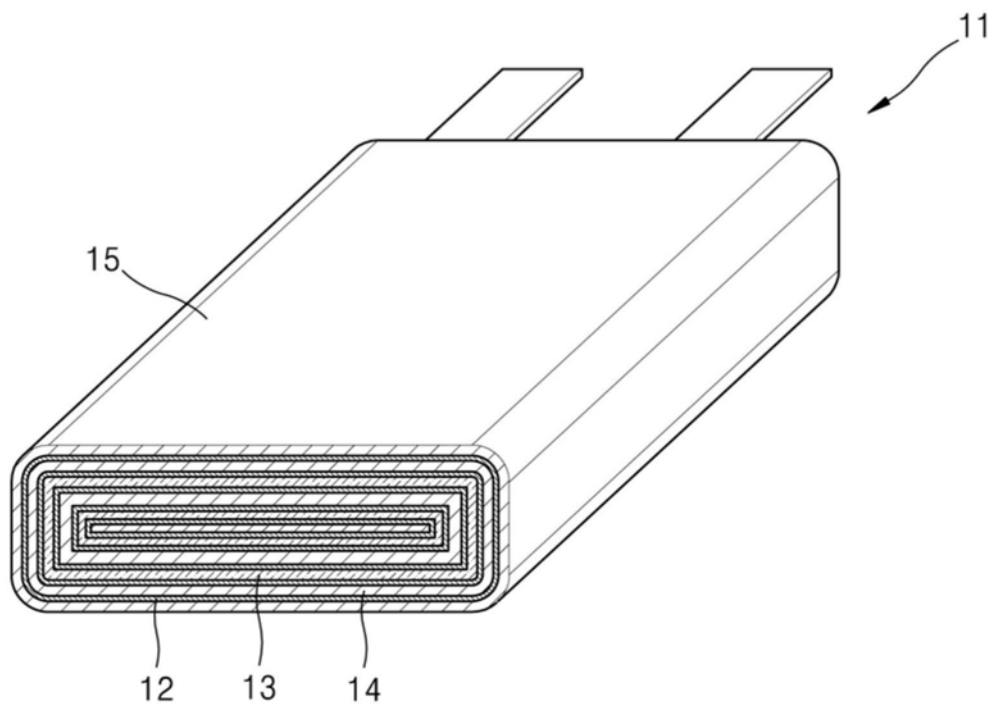


图1

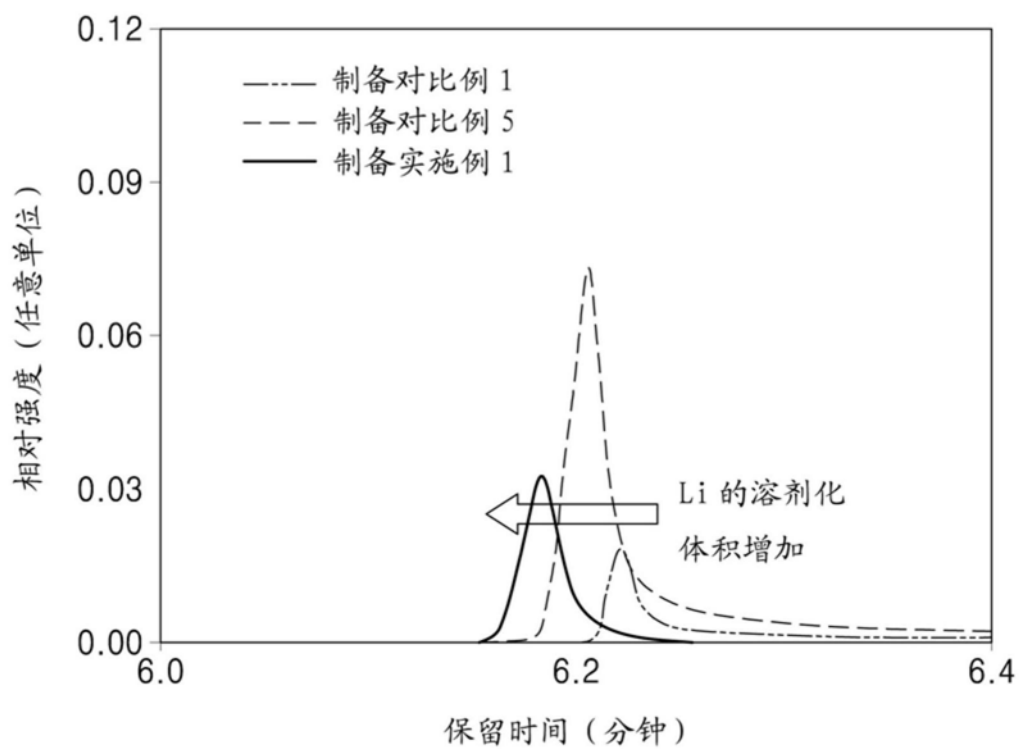


图2

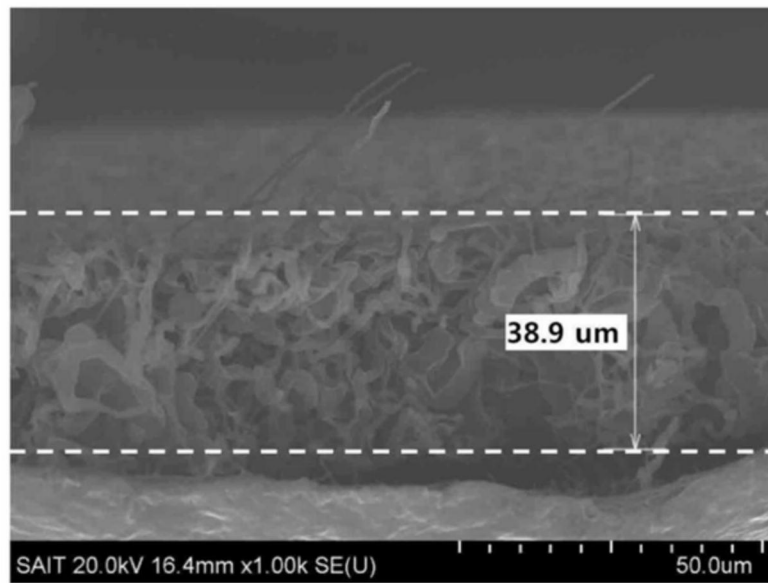


图3

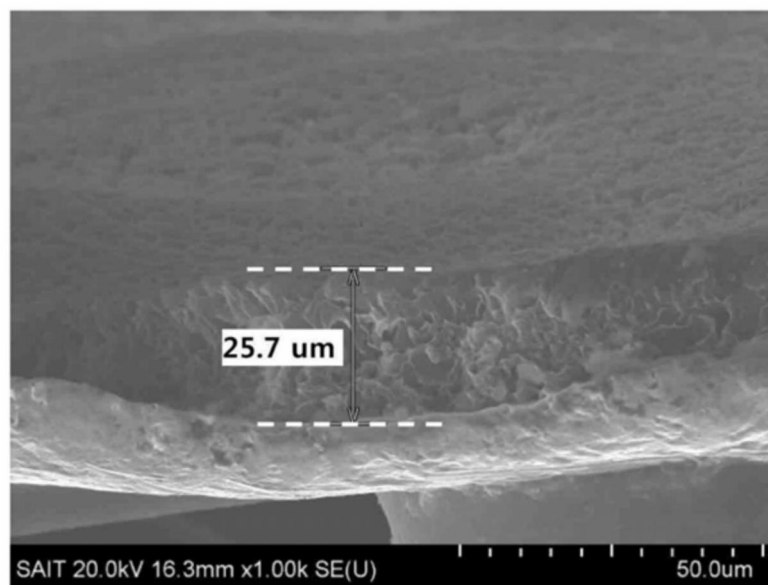


图4

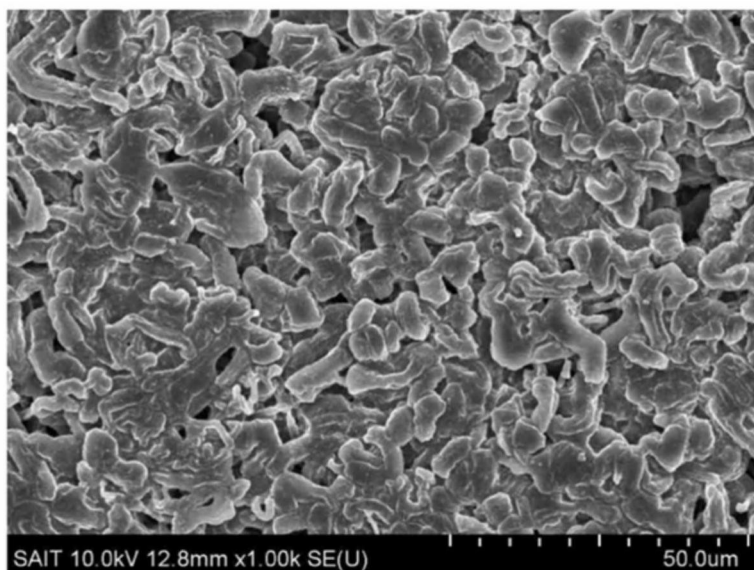


图5A

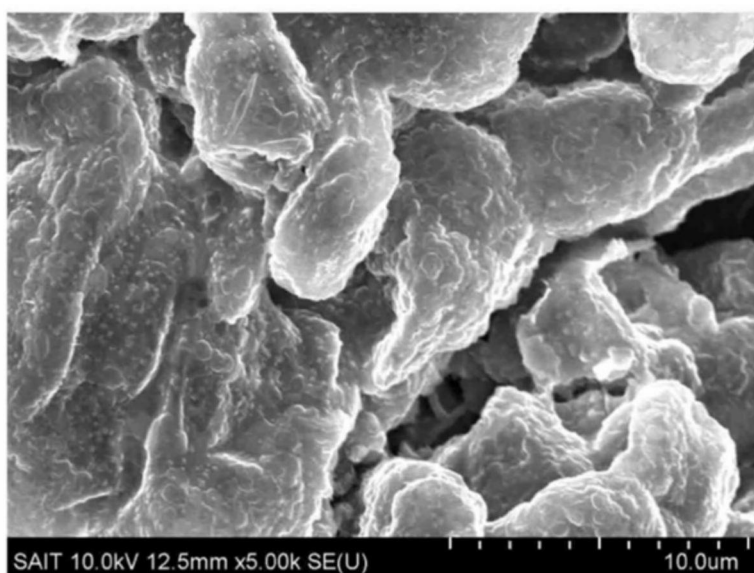


图5B

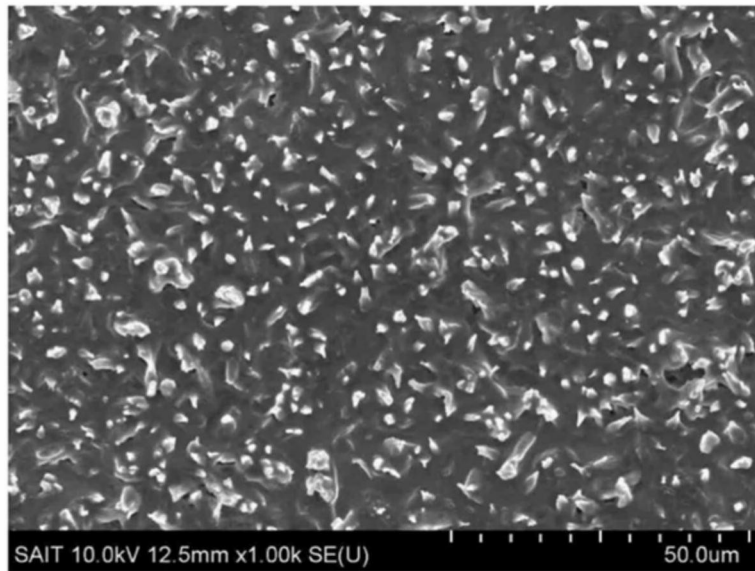


图6A

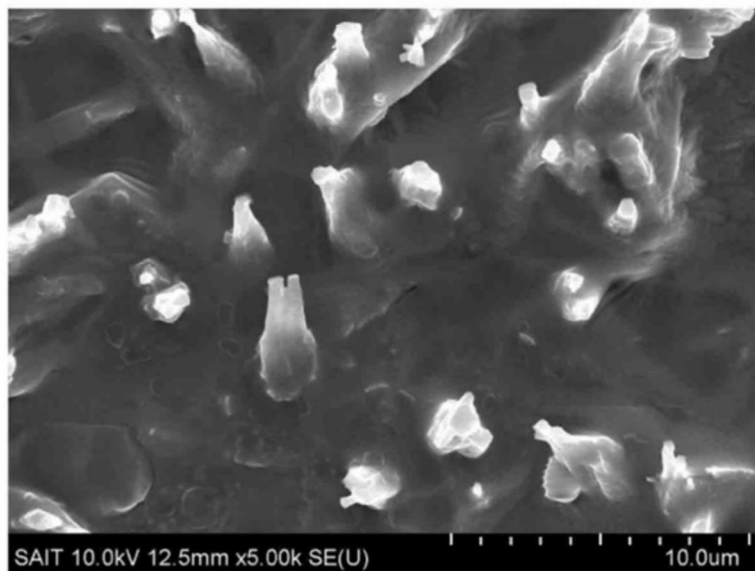


图6B

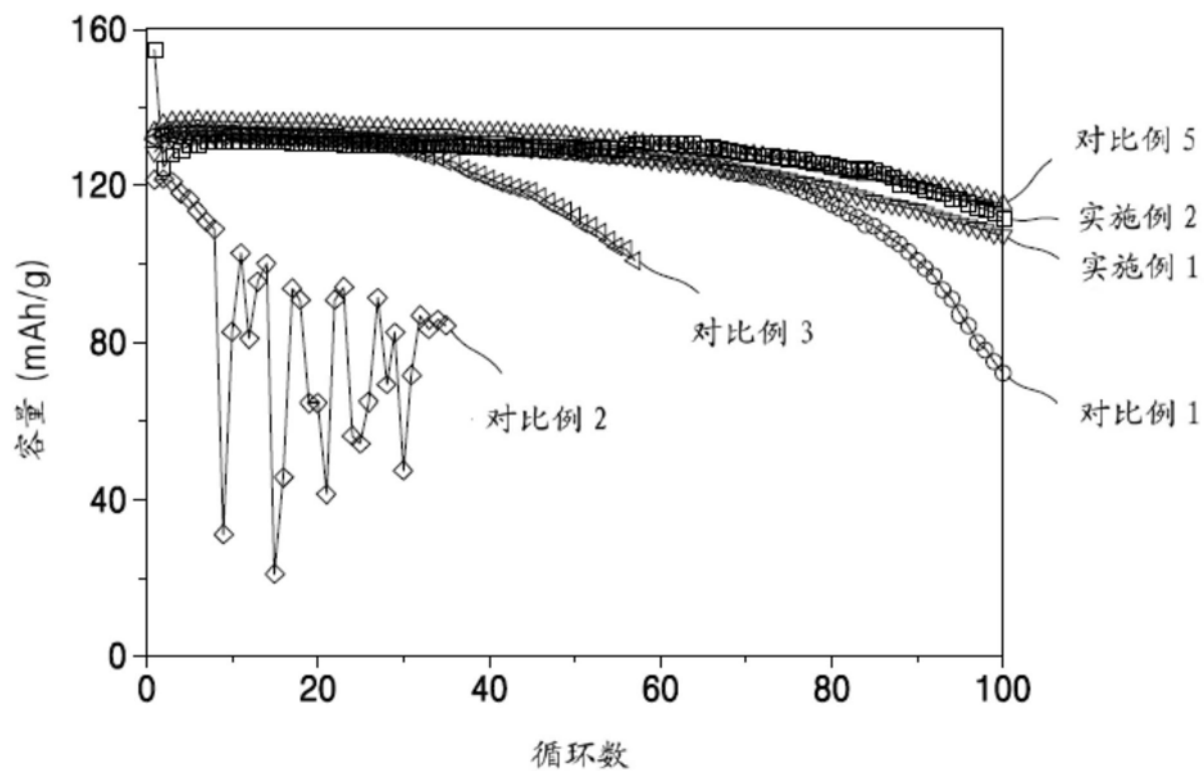


图7

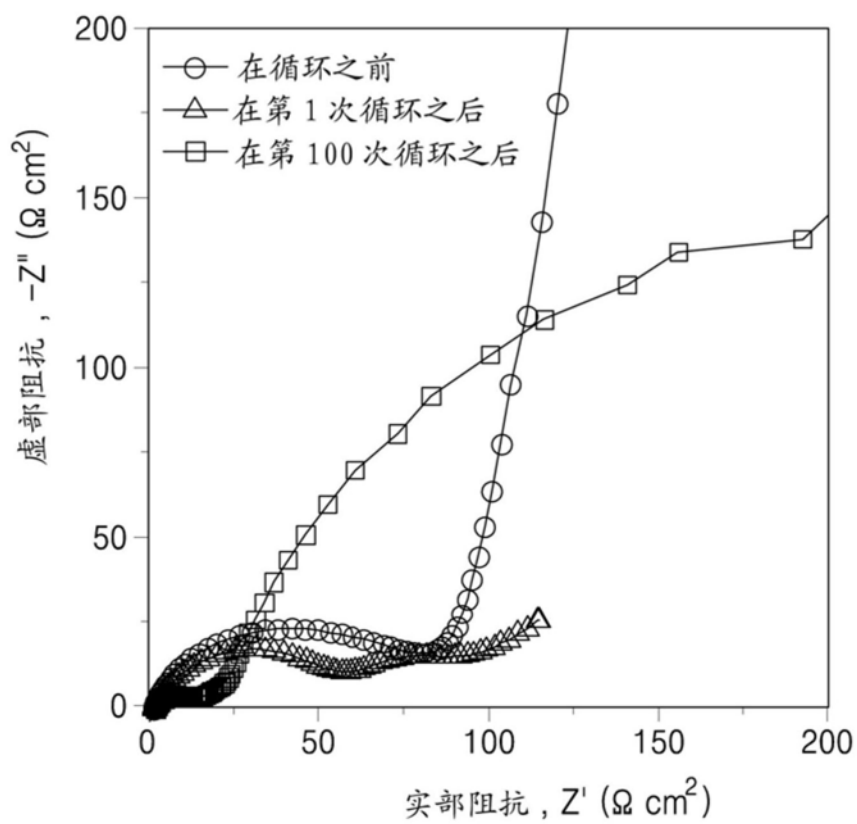


图8

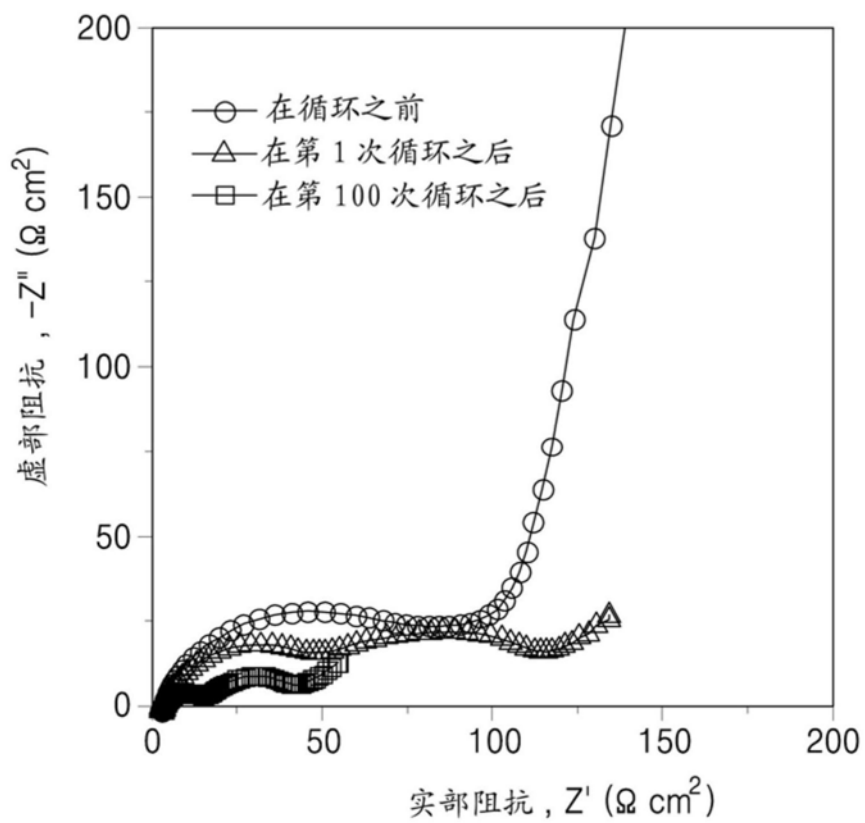


图9

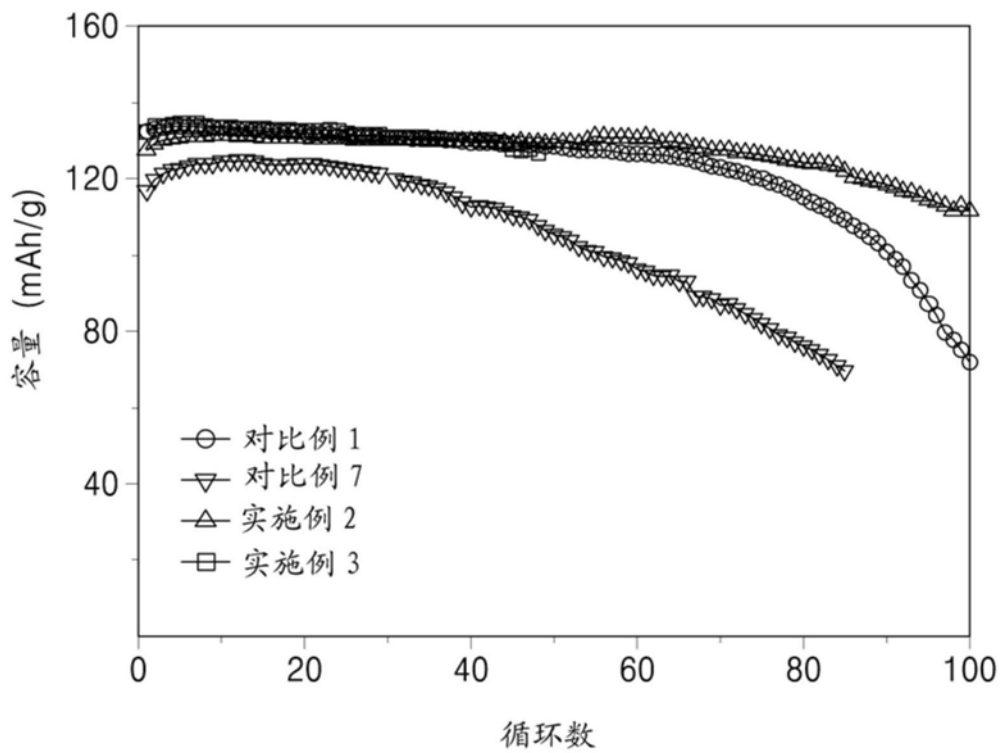


图10

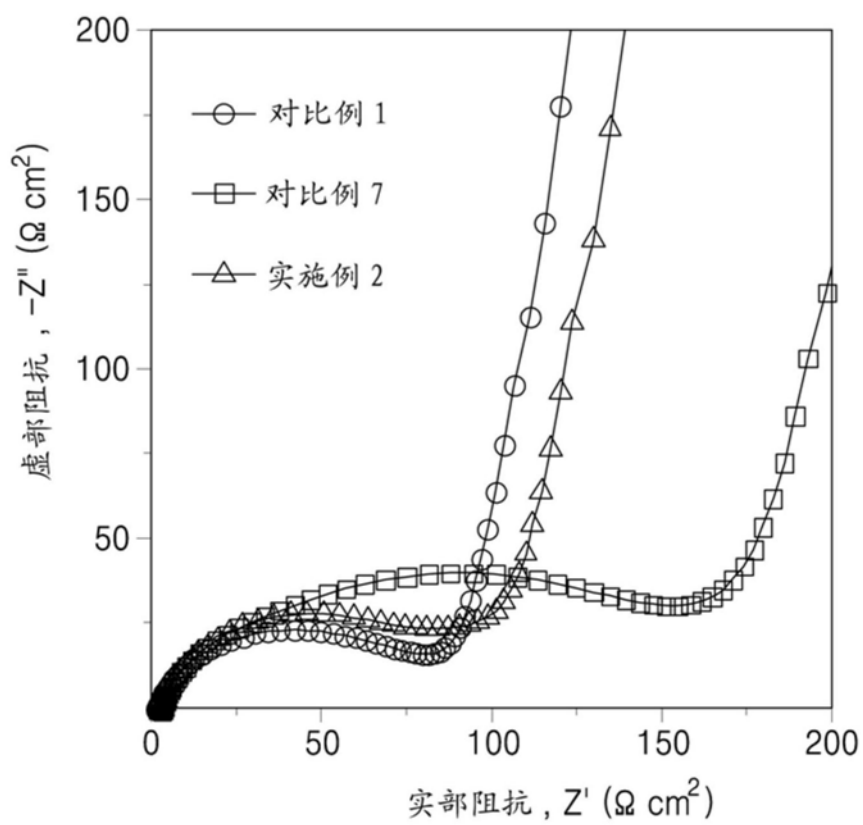


图11