

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 11 月 14 日 (14.11.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/214035 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 4/1395** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/094687

(22) 国际申请日: 2018 年 7 月 5 日 (05.07.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810442544.1 2018 年 5 月 10 日 (10.05.2018) CN

(71) 申请人: 清华大学(TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 张强(ZHANG, Qiang); 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。 闫崇(YAN, Chong); 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。 黄佳琦(HUANG, Jiaqi); 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。 程新兵(CHENG, Xinbing); 中国北京市 100084 信箱 82 分箱清华大学专利办公室, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 北京鸿元知识产权代理有限公司(GRANDER IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区 光华路 7 号汉威大厦东区 18A6, Beijing 100004 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: LITHIUM METAL BATTERY ELECTROLYTE

(54) 发明名称: 一种锂金属电池的电解液

(57) Abstract: Provided is a lithium metal battery electrolyte, containing an organic solvent, a lithium salt and an additive, wherein the organic solvent is an ester, ether, or ether-ester blend, the lithium salt dissolves in the organic solvent, and the additive is composed of lithium nitrate and a metal halide. The use of the electrolyte containing the additive in a lithium metal battery can form a stable ion-electron mixed interface layer on a surface of a lithium negative electrode, which prevents, to the maximum degree, the electrolyte from coming into direct contact with a metal lithium, reduces the growth of lithium dendritic crystals and the irreversible loss of a lithium source, and achieves the quick migration on the interface layer and the uniform deposition on an electrode of lithium ions; and the electrolyte containing the additive can significantly improve the coulomb efficiency of the metal lithium and the service life of a total battery, and has a bright application prospect.

(57) 摘要: 本发明提供一种锂金属电池的电解液, 包含有机溶剂、锂盐和添加剂, 所述有机溶剂为酯类、醚类或醚酯共混液, 所述锂盐溶于所述有机溶剂, 所述添加剂由硝酸锂和金属卤化物组成。将含有该添加剂的电解液用于锂金属电池, 能在锂负极表面形成稳定的离子-电子混合界面层, 最大限度避免电解液和金属锂的直接接触, 减少锂枝晶生长和锂源的不可逆损失, 实现锂离子在界面层的快速迁移和在电极上的均匀沉积, 含有该添加剂的电解液能够明显提高金属锂的库伦效率及全电池的使用寿命, 具有良好的应用前景。

WO 2019/214035 A1

一种锂金属电池的电解液

技术领域

本发明涉及一种锂金属电池的电解液，属于锂金属电池技术领域。

背景技术

在高比能电池需求的新时代下，金属锂因其较低的电极电势（-3.04 V vs 标准氢电极）和超高的理论比容量（3860 mAh g⁻¹）成为一种极具潜力的负极材料。金属锂在实用化的过程中面临着亟须解决的技术问题；首先，金属锂与电解液的热力学不稳定性容易导致金属锂表面形成不稳定的固液界面层；其次，随着充放电的进行，不稳定的固液界面会诱发锂离子的不均匀沉积，导致锂枝晶和死锂的产生；锂枝晶的存在可能刺穿电池隔膜，使得正负极发生接触和短路，具有爆炸隐患；死锂层的存在导致电池的极化增大和库伦效率的下降。

因此，针对如何解决金属锂枝晶和如何提高金属锂电极的库伦效率，研究人员提出了多种解决策略：增大电极的比表面积来降低局部电流密度（专利号：CN105845891A）；通过锂硼合金的硬度和骨架来控制金属锂的外延生长（Small, 2014, 10, 4257）；引入二氧化硅化学成分来调控锂离子的均匀沉积（Adv. Mater. 2016, 28, 2888）；通过电解液配方的筛选来在金属锂的表面形成稳定的固液界面层（专利号：CN105870502A）；近期，有研究人员发现，能够和金属锂发生合金行为的金属或者非金属单质能够诱导锂离子的定向反应（Nature Energy, 2016, 1, 16010），从而控制金属锂的生长。

发明内容

本发明的目的是提供一种锂金属电池的电解液，通过配制含有添加剂的电解液，使其能在锂负极表面形成稳定的离子-电子混合界面层，最大限度地避免电解液与金属锂的直接接触，减少锂枝晶生长和锂源的不可逆损失，实现锂离子在界面层的快速迁移和在电极上的均匀沉积，从而进一步提高金属锂的库伦效率及全电池的使用寿命。

本发明的技术方案如下：

一种锂金属电池的电解液，包含有机溶剂、锂盐和添加剂，所述有机溶剂为酯类、醚类或醚酯共混液，所述锂盐溶于所述有机溶剂，所述添加剂由硝酸锂和金属卤化物组成。

优选地，所述电解液中锂盐的摩尔浓度为 1.0~ 5.0 mol/L；基于电解液总质量，所述添加剂中硝酸锂的质量分数为 0.001wt.% ~10.0wt.%，所述金属卤化物的质量分数为 0.001wt.% ~

10.0wt.%。

上述技术方案中，优选地，所述金属卤化物为氟化银、氟化铜、碘化铜、碘化银、氟化铁、氯化锌、氯化铁和氯化镍中的一种或几种的混合。

上述技术方案中，优选地，所述酯类有机溶剂为碳酸乙烯酯或碳酸二乙酯；醚类有机溶剂为四乙二醇二甲醚和乙二醇二甲醚中的一种或两种；所述锂盐为六氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂中的一种或几种。

本发明相比现有技术，具有如下优点及突出性效果：①区别于传统的人工固液界面层，该添加剂的体系下能够在金属锂的表面形成离子-电子混合界面层，该离子-电子混合界面层的形成加速了锂离子在界面处的迁移速率；②离子-电子混合界面层的存在，能够均匀的调控金属锂的形核，使得锂负极表面无枝晶生成；③离子-电子混合界面层的存在，能够利用纳米界面层的储锂功能构建金属锂的缓冲层，减小因扩散控制带来的不均匀沉积；④添加剂的造价低廉，在电解液中用量低，对于使用环境没有特殊要求。

具体实施方式

本发明提供一种锂金属电池的电解液，其配制方法是将金属卤化物与硝酸锂组成的添加剂加入到溶有锂盐的酯类、醚类或醚酯共混液的有机溶剂中。所述电解液中锂盐的摩尔浓度为 1.0~ 5.0 mol/L；基于电解液总质量，所述添加剂中硝酸锂的质量分数为 0.001wt.% ~10.0wt.%，金属卤化物的质量分数为 0.001wt.% ~ 10.0wt.%。

所述添加剂中的金属卤化物优选采用氟化银、氟化铜、氟化铁、氟化镍、氯化锌、氯化铁、碘化铜和碘化银中的一种或几种混合；电解液中的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、四乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚中的一种或几种。电解液的可溶性锂盐为六氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂中的一种或几种，含有该添加剂的电解液适用于以金属锂作为负极的全电池类型。

从以下实施例可进一步理解本发明，但本发明不仅仅局限于以下实施例。

实施例 1：配制占电解液总质量 1.0wt.% 硝酸锂和占电解液总质量 0.001wt.% 氟化银的乙二醇二甲醚溶液，锂盐为双三氟磺酰亚胺锂，摩尔浓度为 1.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极，硫作为正极的全电池测试，经过测试发现，电池的库伦效率可以达到 99.0 %，循环寿命可以达到 500 圈。

实施例 2：配制占电解液总质量 0.01wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 1wt. %氟化铜的碳酸乙烯酯溶液，锂盐为六氟磷酸锂，摩尔浓度为 1.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极，磷酸铁锂为正极的全电池测试，经过测试发现，电池的库伦效率可以达到 99.9 %，循

环寿命可以达到 2000 圈。

实施例 3: 配制占电解液总质量 5.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 3.0wt. % 碘化铜的碳酸乙烯酯溶液, 锂盐为六氟磷酸锂, 摩尔浓度为 2.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 镍钴锰三元材料为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 99.8 %, 循环寿命可以达到 1000 圈。

实施例 4: 配制占电解液总质量 2.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 5.0wt. % 碘化银的四乙二醇二甲醚溶液, 锂盐为双氟磺酰亚胺锂, 摩尔浓度为 5.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 磷酸铁锂为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 99.9 %, 循环寿命可以达到 800 圈。

实施例 5: 配制占电解液总质量 5.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 0.01wt. % 氟化铁的乙二醇二甲醚溶液, 锂盐为双三氟磺酰亚胺锂, 摩尔浓度为 2.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 硫作为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 98.0 %, 循环寿命可以达到 600 圈。

实施例 6: 配制占电解液总质量 0.5wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 0.05wt. % 氯化锌的碳酸二乙酯溶液, 锂盐为六氟磷酸锂, 摩尔浓度为 2.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 镍钴锰三元材料为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 99.9 %, 循环寿命可以达到 1200 圈。

实施例 7: 配制占电解液总质量 10.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 5.0wt. % 氟化镍的碳酸乙烯酯溶液, 锂盐为六氟磷酸锂, 摩尔浓度为 1.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 磷酸铁锂为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 99.2 %, 循环寿命可以达到 400 圈。

实施例 8: 配制占电解液总质量 2.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 1.0wt. % 氯化铁的碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯溶液 (体积比 1: 1), 锂盐为六氟磷酸锂, 摩尔浓度为 1.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 锰酸锂为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 99.2 %, 循环寿命可以达到 400 圈。

实施例 9: 配制占电解液总质量 5.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 0.5wt. % 氟化银的四乙二醇二甲醚和碳酸乙烯酯溶液 (体积比为 1: 1), 锂盐为六氟磷酸锂, 摩尔浓度为 3.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极, 钴酸锂为正极的全电池测试, 经过测试发现, 电池的库伦效率可以达到 99.9 %, 循环寿命可以达到 1400 圈。

实施例 10: 配制占电解液总质量 5.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 3.0wt. % 氟化铜的乙二醇二甲醚溶液, 锂盐为双三氟磺酰亚胺锂, 摩尔浓度为 5.0 mol/L。将该电解液用于以金

属锂片作为负极,硫作为正极的全电池测试,经过测试发现,电池的库伦效率可以达到 99.7 %,循环寿命可以达到 1000 圈。

实施例 11: 配制占电解液总质量 5.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 7.0wt. % 氟化铁的乙二醇二甲醚溶液,锂盐为双氟磺酰亚胺锂,摩尔浓度为 4.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极,磷酸铁锂为正极的全电池测试,经过测试发现,电池的库伦效率可以达到 99.9 %,循环寿命可以达到 1500 圈。

实施例 12: 配制占电解液总质量 2.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 5.0wt.% 氟化镍的碳酸乙烯酯溶液,锂盐为六氟磷酸锂,摩尔浓度为 2.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极,镍钴锰三元材料为正极的全电池测试,经过测试发现,电池的库伦效率可以达到 99.9 %,循环寿命可以达到 1000 圈。

实施例 13: 配制占电解液总质量 1.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 2.0wt.% 氯化锌的碳酸二乙酯溶液,锂盐为六氟磷酸锂,摩尔浓度为 1.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极,锰酸锂为正极的全电池测试,经过测试发现,电池的库伦效率可以达到 99.3 %,循环寿命可以达到 500 圈。

实施例 14: 配制占电解液总质量 2.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 5.0wt.% 氯化铁的碳酸乙烯酯溶液,锂盐为六氟磷酸锂,摩尔浓度为 3.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极,钴酸锂为正极的全电池测试,经过测试发现,电池的库伦效率可以达到 99.9 %,循环寿命可以达到 1500 圈。

实施例 15: 配制占电解液总质量 1.0wt. % 硝酸锂和占电解液总质量 3.0wt.% 碘化铜的四乙二醇二甲醚溶液,锂盐为双氟磺酰亚胺锂,摩尔浓度为 4.0 mol/L。将该电解液用于以金属锂片作为负极,硫作为正极的全电池测试,经过测试发现,电池的库伦效率可以达到 99.7 %,循环寿命可以达到 1500 圈。

权 利 要 求 书

1.一种锂金属电池的电解液，其特征在于，包含有机溶剂、锂盐和添加剂，所述有机溶剂为酯类、醚类或醚酯共混液，所述锂盐溶于所述有机溶剂，所述添加剂由硝酸锂和金属卤化物组成。

2.根据权利要求1所述的锂金属电池的电解液，其特征在于，所述电解液中锂盐的摩尔浓度为 1.0 mol/L ~ 5.0 mol/L；基于电解液总质量，所述添加剂中硝酸锂的质量分数为 0.001wt.% ~ 10.0wt.%，所述金属卤化物的质量分数为 0.001wt.% ~ 10.0wt.%。

3.根据权利要求1或2所述的锂金属电池的电解液，其特征在于，所述金属卤化物为氟化银、氟化铜、碘化铜、碘化银、氟化铁、氯化锌、氯化铁和氟化镍中的一种或几种的混合。

4.根据权利要求1或2所述的锂金属电池的电解液，其特征在于，所述酯类有机溶剂为碳酸乙烯酯或碳酸二乙酯；醚类有机溶剂为四乙二醇二甲醚和乙二醇二甲醚中的一种或两种。

5.根据权利要求1或2所述的锂金属电池的电解液，其特征在于，所述锂盐为六氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂中的一种或几种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/094687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; ISI: 硝酸锂, 卤化, 氟化, 氯化, 金属, 负极, 阳极, 枝晶, 醚, 酯, 溶剂, 添加剂, 张强, 黄佳琦, 程新兵, 清华大学, LiNO₃, lithium nitrite, halide, chloride, fluoride, metal+, anode, negative, ether, solvent, additive**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107093705 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 25 August 2017 (2017-08-25) abstract, claims 1-3, and description, paragraph [0016]	1-5
A	CN 105870502 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 17 August 2016 (2016-08-17) entire document	1-5
A	EP 2688126 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 22 January 2014 (2014-01-22) entire document	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2018

Date of mailing of the international search report

17 December 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/094687

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107093705	A	25 August 2017	None			
CN	105870502	A	17 August 2016	None			
EP	2688126	A1	22 January 2014	US	2014023936	A1	23 January 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/094687

A. 主题的分类

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI;ISI; 硝酸锂, 卤化, 氟化, 氯化, 金属, 负极, 阳极, 枝晶, 醚, 酯, 溶剂, 添加剂, 张强, 黄佳琦, 程新兵, 清华大学, LiNO₃, lithium nitrite, halide, chloride, fluoride, metal+, anode, negative, ether, solvent, additive

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 107093705 A (清华大学) 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25) 摘要, 权利要求1-3, 说明书第[0016]段	1-5
A	CN 105870502 A (清华大学) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-5
A	EP 2688126 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-5

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 10月 11日

国际检索报告邮寄日期

2018年 12月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

司莉敏

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-512)88995695

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/094687

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107093705	A	2017年 8月 25日	无			
CN	105870502	A	2016年 8月 17日	无			
EP	2688126	A1	2014年 1月 22日	US	2014023936	A1	2014年 1月 23日