



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105280953 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510629022. 9

(22) 申请日 2015. 07. 21

(30) 优先权数据

62/027020 2014. 07. 21 US

14/803632 2015. 07. 20 US

(71) 申请人 通用汽车环球科技运作有限责任公司

地址 美国密执安州

(72) 发明人 F·戴 M·蔡 Q·肖 L·杨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 韦欣华 徐厚才

(51) Int. Cl.

H01M 10/0566(2010. 01)

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

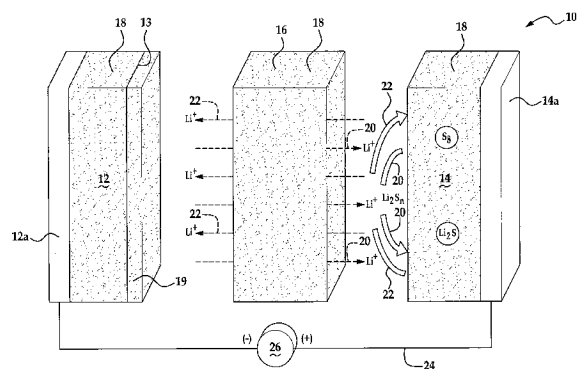
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

电解液以及包含所述电解液的硫基或硒基电池

(57) 摘要

本发明公开了“电解液以及包含所述电解液的硫基或硒基电池”。一种电解液的一个实例包含溶剂、锂盐、氟化醚和添加剂。该添加剂选自RS_xR', 其中x为3-18, 以及R-(S_nSe_m)-R, 其中2 < n < 8且2 < m < 8。R和R'各自独立地选自具有1个碳至6个碳的直链烷基或具有1个碳至6个碳的支链烷基。该电解液可适用于硫基电池或硒基电池。



1. 一种电解液, 包含:

溶剂;

锂盐;

氟化醚; 和

添加剂, 其选自 RS_xR' , 其中 x 为 3-18, 以及 $R-(S_nSe_m)-R$, 其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$, 并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

2. 如权利要求 1 限定的电解液, 其中所述溶剂选自 1,3- 二氧戊环、二甲氧基乙烷、和 1,3- 二氧戊环与二甲氧基乙烷的混合物。

3. 如权利要求 1 限定的电解液, 其中所述氟化醚选自双(2,2,2- 三氟乙基)醚 ($F_3C-CH_2-O-CH_2-CF_3$) 和丙基-1,1,2,2- 四氟乙基醚 ($H_7C_3-O-CF_2-CHF_2$)。

4. 如权利要求 1 限定的电解液, 其中所述锂盐选自 $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI 或双(三氟甲基磺酰基) 亚胺锂)、 $LiNO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (LiBOB)、 $LiBF_2(C_2O_4)$ (LiODFB)、 $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ (LiFAP)、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiAlCl_4$ 、 LiI 、 $LiBr$ 、 $LiSCN$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)$ (LiFOP) 及其组合。

5. 如权利要求 1 限定的电解液, 其中所述添加剂是 RS_xR' , 并且其中将 RS_xR' 直接加入到电解液中, 且所述 RS_xR' 不是 $RSSR'$ 的中间体。

6. 一种硫基电池, 包含:

负极;

正极, 其包含硫基活性材料;

隔膜, 其位于所述负极和正极之间; 以及

电解液, 其浸没每一个所述正极、负极和隔膜, 其中所述电解液包含:

溶剂;

锂盐;

氟化醚; 和

添加剂, 其选自 RS_xR' , 其中 x 为 3-18, 以及 $R-(S_nSe_m)-R$, 其中 $2 < n < 8$ 和 $2 < m < 8$, 并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

7. 如权利要求 6 限定的硫基电池, 其中:

所述负极包含硅基活性材料; 或者

所述负极包含锂基活性材料。

8. 如权利要求 6 限定的硫基电池, 其中:

所述溶剂选自 1,3- 二氧戊环、二甲氧基乙烷、和 1,3- 二氧戊环与二甲氧基乙烷的混合物;

所述氟化醚选自双(2,2,2- 三氟乙基)醚 ($F_3C-CH_2-O-CH_2-CF_3$) 和丙基-1,1,2,2- 四氟乙基醚 ($H_7C_3-O-CF_2-CHF_2$); 以及

所述锂盐选自 $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI 或双(三氟甲基磺酰基) 亚胺锂)、 $LiNO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (LiBOB)、 $LiBF_2(C_2O_4)$ (LiODFB)、 $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ (LiFAP)、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiAlCl_4$ 、 LiI 、 $LiBr$ 、 $LiSCN$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)$ (LiFOP) 及其组合。

9. 如权利要求 6 限定的硫基电池, 其中所述电解液中的添加剂是 RS_xR' , 并且其中将

RS_xR' 直接加入到所述电解液中,且所述 RS_xR' 不是 $RSSR'$ 的中间体。

10. 一种硒基电池,包含:

负极;

正极,其包含硒基活性材料;

隔膜,其位于所述负极和正极之间;以及

电解液,其浸没每一个所述正极、负极和隔膜,其中所述电解液包含:

溶剂;

锂盐;

氟化醚;和

添加剂,其选自 RS_xR' ,其中 x 为 3-18,以及 $R-(S_nSe_m)-R$,其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$,并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

电解液以及包含所述电解液的硫基或硒基电池

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求于 2014 年 7 月 21 日提交的美国临时专利申请序列号 62/027,020 的权益,将其通过引用以其全文并入本文。

技术领域

本发明涉及锂电池领域。更具体地,本发明涉及硫基或硒基电池。

背景技术

[0002] 二次锂电池或可充式锂电池常用于许多固定或便携设备中,例如在消费电子产品、汽车和航天航空工业中遇到的那些。由于包括相对高的能量密度、与其它种类的可充式电池相比通常不出现任何记忆效应、相对低的内阻、以及不使用时的低自放电在内的多种原因,锂类电池已经得到普及。在其整个使用寿命期间锂电池能够经历重复的功率循环,这使其成为有吸引力和可靠的功率源。

发明内容

[0003] 一种电解液的一个实例包含溶剂、锂盐、氟化醚和添加剂。该添加剂选自 RS_xR' , 其中 x 为 3-18, 以及 $R-(S_nSe_m)-R$, 其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$ 。R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链烷基或具有 1 个碳至 6 个碳的支链烷基。该电解液可适用于硫基电池或硒基电池。

[0004] 本发明公开了以下方案。

1. 一种电解液,包含:

溶剂;

锂盐;

氟化醚;和

添加剂,其选自 RS_xR' , 其中 x 为 3-18, 以及 $R-(S_nSe_m)-R$, 其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$, 并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

2. 如方案 1 限定的电解液,其中所述溶剂选自 1,3- 二氧戊环、二甲氧基乙烷、和 1,3- 二氧戊环与二甲氧基乙烷的混合物。

3. 如方案 1 限定的电解液,其中所述氟化醚选自双(2,2,2- 三氟乙基)醚 ($F_3C-CH_2-O-CH_2-CF_3$) 和丙基-1,1,2,2- 四氟乙基醚 ($H_7C_3-O-CF_2-CHF_2$)。

4. 如方案 1 限定的电解液,其中所述锂盐选自 $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI 或双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂)、 $LiNO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (LiBOB)、 $LiBF_2(C_2O_4)$ (LiODFB)、 $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ (LiFAP)、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiAlCl_4$ 、 LiI 、 $LiBr$ 、 $LiSCN$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)$ (LiFOP) 及其组合。

5. 如方案 1 限定的电解液,其中所述添加剂是 RS_xR' , 并且其中将 RS_xR' 直接加入到所述电解液中,且所述 RS_xR' 不是 $RSSR'$ 的中间体。

6. 一种硫基电池,包含:

负极;

正极,其包含硫基活性材料;

隔膜,其位于所述负极和正极之间;以及

电解液,其浸没每一个所述正极、负极和隔膜,其中所述电解液包含:

溶剂;

锂盐;

氟化醚;和

添加剂,其选自 RS_xR' , 其中 x 为 3-18, 以及 $R-(S_nSe_m)-R$, 其中 $2 < n < 8$ 和 $2 < m < 8$, 并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

7. 如方案 6 限定的硫基电池,其中所述负极包含硅基活性材料。

8. 如方案 6 限定的硫基电池,其中所述负极包含锂基活性材料。

9. 如方案 6 限定的硫基电池,其中:

所述溶剂选自 1,3- 二氧戊环、二甲氧基乙烷、和 1,3- 二氧戊环与二甲氧基乙烷的混合物;

所述氟化醚选自双(2,2,2- 三氟乙基)醚 ($F_3C-CH_2-O-CH_2-CF_3$) 和丙基-1,1,2,2- 四氟乙基醚 ($H_7C_3-O-CF_2-CHF_2$); 以及

所述锂盐选自 $LiN(CF_3SO_2)_2$ (LiTFSI 或双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂)、 $LiNO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (LiBOB)、 $LiBF_2(C_2O_4)$ (LiODFB)、 $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ (LiFAP)、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiAlCl_4$ 、 LiI 、 $LiBr$ 、 $LiSCN$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_4(C_2O_4)$ (LiFOP) 及其组合。

10. 如方案 6 限定的硫基电池,其中所述电解液中的添加剂是 RS_xR' , 并且其中将 RS_xR' 直接加入到所述电解液中,且所述 RS_xR' 不是 $RSSR'$ 的中间体。

11. 一种硒基电池,包含:

负极;

正极,其包含硒基活性材料;

隔膜,其位于所述负极和正极之间;以及

电解液,其浸没每一个所述正极、负极和隔膜,其中所述电解液包含:

溶剂;

锂盐;

氟化醚;和

添加剂,其选自 RS_xR' , 其中 x 为 3-18, 以及 $R-(S_nSe_m)-R$, 其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$, 并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

12. 如方案 11 限定的硒基电池,其中所述负极包含活性材料,所述活性材料选自石墨、锂基活性材料和硅基活性材料。

13. 如方案 11 限定的硒基电池,其中:

所述溶剂选自 1,3- 二氧戊环、二甲氧基乙烷、和 1,3- 二氧戊环与二甲氧基乙烷的混合物;

所述氟化醚选自双(2,2,2- 三氟乙基)醚 ($F_3C-CH_2-O-CH_2-CF_3$) 和丙基-1,1,2,2- 四氟

乙基醚 ($\text{H}_7\text{C}_3\text{-O-CF}_2\text{-CHF}_2$) ; 以及

所述锂盐选自 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI 或双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂)、 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiODFB)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 LiSO_3CF_3 、 LiAlCl_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiSCN 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiFOP) 及其组合。

14. 如方案 11 限定的硒基电池, 其中所述电解液中的添加剂是 $\text{RS}_x\text{R}'$, 并且其中将 $\text{RS}_x\text{R}'$ 直接加入到所述电解液中, 且所述 $\text{RS}_x\text{R}'$ 不是 RSSR' 的中间体。

附图说明

[0005] 通过参照下面的详细说明和附图, 本公开的实例的特征将会变得显而易见, 其中相似的附图标记对应于相似的、尽管也许不相同的组件。为简洁起见, 具有之前描述过的功能的附图标记或特征在它们出现在其它附图时可能或可能不再进行说明。

[0006] 图 1 是显示了充放电状态的硫基电池的一个实施例的示意性透视图, 该电池包含根据本公开的一个实施例的电解液;

[0007] 图 2A 是硒基电池的一个实施例的示意图, 该硒基电池包含根据本公开的一个实施例的电解液。

[0008] 图 2B 图解了 Se 和 Li_2Se 的化学结构;

[0009] 图 3A 是图解含有在本文中公开的电解液的一个实施例的袋装电池型锂-硫电池 (pouch cell lithium-sulfur battery) 的一个实施例的第一次循环的电压曲线 (电压 (标记为“V”的 Y-轴) 对容量 (mAh/g (标记为“C”的 X-轴))) 的图;

[0010] 图 3B 是图解含有在本文中公开的电解液的一个实施例的袋装电池型锂-硫电池的该实施例的归一化比容量 (mAh/g, 标记为“ C_N ”的 Y-轴) 对循环次数 (标记为“#”的 X-轴) 的图;

[0011] 图 4 是图解对于含有在本文中公开的电解液的一个实施例的扣式电池型锂-硫电池 (coin cell lithium-sulfur battery) 的一个实施例以及对于包含对比电解液的对比扣式电池型锂-硫电池的总容量 (mAh, 标记为“ C_T ”的 Y-轴) 对循环次数 (标记为“#”的 X-轴) 的图;

[0012] 图 5A 是图解对于含有在本文中公开的电解液的一个实施例的硅-硫电池的一个实施例的第一次循环的电压曲线 (电压 (标记为“V”的 Y-轴) 对容量 (mAh/g, 标记为“C”的 X-轴)) 的图;

[0013] 图 5B 是图解对于含有在本文中公开的电解液的一个实施例的硅-硫电池的一个实施例的归一化比容量 (mAh/g, 标记为“ C_N ”的左侧 Y-轴) 对循环次数 (标记为“#”的 X-轴) 以及库伦效率 (% , 标记为“%”的右侧 Y-轴) 对循环次数 (标记为“#”的 X-轴) 的图; 和

[0014] 图 6 是图解对于含有在本文中公开的电解液的另一个实施例的硒硫电池的一个实施例的电压 (标记为“V”的 Y-轴) 对容量 (mAh, 标记为“C”的 X-轴) 的图。

具体实施方式

[0015] 锂电池通常通过在负极 (有时称为阳极) 和正极 (有时称为阴极) 之间可逆地传

递锂离子来运行。该负极和正极位于浸有适于传导锂离子的电解液的多孔聚合物隔膜的相对面。每个电极还与各自的集流体连通,它们通过可中断的外电路连接以允许电流在负极和正极之间通过。在一些锂电池中,正极是硫基的,且与锂负极(例如, Li-S 电池)或硅负极(例如, Si-S 电池)成对。在其它锂电池中,正极是硒基的,且与石墨负极、锂负极或硅负极成对。可期望将硫或硒用作正极的活性材料,部分是由于它们具有高理论容量(例如,对于硫约为 1672mAh/g,并且对于硒约为 678mAh/g)。

[0016] 然而,硫正极和硒正极可能经历不期望的穿梭效应并且也可能导致电池的自放电。

[0017] 穿梭是电池充电过程中锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体分别从硫基正极或硒基正极的迁移或扩散。在正极产生的锂-多硫化物中间体 (LiS_x , 其中 x 为 $2 < x < 8$) 或锂-多硒化物中间体 (Li_2Se_x , 其中 x 为 $2 < x < 8$) 通常可溶于电池电解液中,并能够迁移到负极,在这里它们以寄生方式与负极发生反应以产生低级锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体。这些锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体可扩散回正极并重新产生高级形式的锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体。由此,在电池中发生了穿梭效应。穿梭效应可导致负极处的活性锂的寄生损失,这阻止了可逆电极运行并降低了锂-硫或锂-硒电池的使用寿命。而且,这些锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体阴离子由于它们的富电子特性是强路易斯碱,从而会攻击具有(一个或多个)吸电子基团(例如,羰基)的化学物质。

[0018] 自放电可能是由穿梭效应导致的一个结果。在内部化学反应发生在电池中时,即使当正极与负极之间没有连接,自放电还是会发生。这些反应可能发生在(一种或多种)电极活性材料和电极之间。这些反应可以降低电池的存储电荷。

[0019] 在本文中公开的电解液的一个实例包含氟化醚以及选自 $\text{RS}_x\text{R}'$ (x 为 3-18) 以及 $\text{R}-(\text{S}_n\text{Se}_m)-\text{R}$ ($2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$) 的添加剂,其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链烷基或具有 1 个碳至 6 个碳的支链烷基。包含该电解液的电池显示出提高的容量和稳定性,并且还减少了自放电。

[0020] 更具体地,通过在负极表面上或者在(用预锂化电解液)预锂化期间已经在负极上形成的另一 SEI 层的表面上形成稳定的 SEI 层,电解液中的氟化醚抑制自放电。该(一个或多个)SEI 层防止负极活性材料(例如,锂、硅或石墨)与残余的电解液接触,从而减少或防止不期望的内部化学反应的发生,并由此减少或防止自放电。而且,“稳定的”是指所形成的(一个或多个)SEI 层在暴露于锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体时相对难以分解。因此,在暴露于锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体时,采用在本文中公开的电解液(单独或在预锂化工序期间与另一种预锂化电解液一起)所形成的(一个或多个)稳定的 SEI 层保持完整,从而只消耗少量的电解液并作为阻挡层以阻止锂-多硫化物或锂-多硒化物中间体到达负极。这降低了穿梭的不利影响。

[0021] 总体而言,使用在本文中公开的电解液可以有助于提高电池循环寿命和稳定性,并且改善了电池性能。

[0022] 在本文中公开的实例中,该电解液包含溶剂、锂盐、氟化醚、以及选自 $\text{RS}_x\text{R}'$, 其中 x 为 3-18, 以及 $\text{R}-(\text{S}_n\text{Se}_m)-\text{R}$, 其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$ 的添加剂,并且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。

[0023] 该溶剂可以是 1,3- 二氧戊环 (DOL)、二甲氧基乙烷 (DME)、或 1,3- 二氧戊环与二

甲氧基乙烷的混合物。在本文中公开的一些实例中,该溶剂的体积 / 体积比 (DOL/DME) 为 10/0 至 0/10。在一个实例中,DOL 对 DME 的体积 / 体积比为 1/1。

[0024] 该电解液包含溶解到所选的(一种或多种)溶剂中的任何锂盐。例如,该锂盐可以是 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI 或双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂)、 LiAlCl_4 、 LiI 、 LiBr 、 LiSCN 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiFOP)、 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiODFB)、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ (LiFSI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 LiSO_3CF_3 及其组合。在一个实例中,该电解液包含 LiTFSI 和 LiNO_3 的组合。电解液中锂盐的浓度范围为约 0.1M 至约 2M。

[0025] 该氟化醚可以是双(2,2,2-三氟乙基)醚 ($\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$) 和 / 或丙基-1,1,2,2-四氟乙基醚 ($\text{H}_7\text{C}_3-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$)。电解液中氟化醚的浓度范围为约 0.1M 至约 1M。

[0026] 如上所述,添加剂可以是 $\text{RS}_x\text{R}'$ 或 $\text{R}-(\text{S}_n\text{Se}_m)-\text{R}$ 。要理解的是,这些添加剂中的任何一种都可以用于在本文中公开的任何电池中。该添加剂呈液体形式并且可混溶于(以任何比例)在本文中公开的溶剂中。电解液中添加剂的量为相对于溶液的总容积百分比约 1 体积%至约 50 体积%。如果所包含的量大于 50 体积%,锂盐可能不会溶解。电解液中添加剂的浓度范围为约 0.2M 至约 1M。

[0027] $\text{RS}_x\text{R}'$ 是至少一种有机三硫醚化合物,其中 x 为 3 至 18 且其中 R 和 R' 各自独立地选自具有 1 个碳至 6 个碳的直链或支链烷基。 R 和 R' 可以相同或不同。 R 和 / 或 R' 的实例包括甲基、乙基、异丙基等。将该化合物直接加入到电解液中,且其不是由电池中发生的反应产生的中间体。如本文中的实施例部分中所述,将有机三硫醚添加剂添加到用于硒基电池的电解液中相比于不含有机三硫醚的相似电解液提供了约 20% 的容量增加。该容量超过了硒的理论容量。

[0028] $\text{R}-(\text{S}_n\text{Se}_m)-\text{R}$ 是有机-多-硫-硒,其中 $2 < n < 8$ 且 $2 < m < 8$,并且其中 R 是具有 1 个碳至 6 个碳的直链烷基或具有 1 个碳至 6 个碳的支链烷基。 R 的实例包括甲基、乙基、异丙基等。将该化合物直接加入电解液中。据信将有机-多-硫-硒添加剂添加到用于硫基电池的电解液中相比于不含有机-多-硫-硒的相似电解液也会提供约 20% 的容量增加。在性能上的这一显著增加是预料不到的,部分是因为对于锂基电池,在容量上的如此大幅增加是未曾报道过的,并且硫和硒是具有不同性质的不同元素。

[0029] 可以通过在(一种或多种)溶剂中混合锂盐、氟化醚和添加剂直到这些组分溶解来制备在本文中公开的电解液。可以搅拌该混合物。

[0030] 要理解的是在本文中公开的电解液可用于硫基电池,其实例以附图标记 10 显示在图 1 中。该硫基电池 10 包括负极 12、正极 14 和位于该负极 12 和正极 14 之间的多孔聚合物隔膜 16。

[0031] 该负极 12 可包含粘合剂材料、导电填料和活性材料。在一个实例中,负极 12 的制造包括以一定的比例将活性材料、粘合剂材料和导电填料分散于有机溶剂或水中。可以混合该分散体以获得均匀溶液。然后可将该溶液刮涂(或者以其它方式沉积)到负极侧(例如,铜)集流体(例如,图 1 中的 12a)上并干燥。

[0032] 所得到的负极 12 可包含按总重量计最多 90% (即,90 重量%) 的活性材料。在一个实例中,该活性材料以约 40 重量%至约 90 重量%的量存在。该负极 12 可包含 0 重量%至约 30 重量%的导电填料。另外,负极 12 可包含 0 重量%至约 20 重量%的粘合剂材

料。在一个实例中,负极 12 包含约 70 重量%的活性材料、约 15 重量%的导电填料和约 15 重量%的粘合剂材料。在另一个实例中,负极 12 包含约 85 重量%的活性材料、约 10 重量%的导电填料和约 5 重量%的粘合剂材料。

[0033] 该粘合剂材料可用于将活性材料结构性地结合在一起。粘合剂材料的实例可由聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚环氧乙烷 (PEO)、乙烯丙烯二烯单体 (EPDM) 橡胶、羧甲基纤维素 (CMC)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、苯乙烯-丁二烯橡胶羧甲基纤维素 (SBR-CMC)、聚丙烯酸 (PAA)、交联聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、聚酰亚胺或任何其它合适的粘合剂材料中的至少一种来制备。其它合适的粘合剂包括聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠或其它水溶性粘合剂。

[0034] 该导电填料可以是导电碳材料。所述导电碳材料可以是高表面积碳,例如乙炔黑,或其它碳材料(例如, Super P)。包含该导电填料以确保活性材料和负极侧集流体 12a 之间的电子传导。

[0035] 在这个实例中,负极 12 的活性材料可以是锂或硅。锂基活性材料的一个实例为钛酸锂。也可以采用锂箔,并且这一负极 12 可以不包含粘合剂或导电填料。

[0036] 硅基负极 12 包含任意硅基锂主体材料(即,活性材料),其能够充分进行与充当负极端子 12a 的铜的锂合金化和去合金化。硅活性材料的实例包括晶体硅、非晶硅、氧化硅 (SiO_x)、硅合金(例如, Si-Sn) 等。该硅活性材料可以呈纳米尺寸至微米尺寸的粉末、颗粒等形式。

[0037] 包含硅作为活性材料的负极 12 可以使用锂-硅半电池法进行预锂化。更具体地,采用硅基负极 12 组装该 Li-Si 半电池,将其浸入预锂化电解液中,该电解液包含溶解在二甲氧基乙烷 (DME) 和氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 的溶剂混合物中的锂盐。

[0038] 作为在预锂化电解液中的实例,该锂盐可以是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiODFB)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP)、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、或之前在本文中提及的任何其它锂盐。在一个实例中,预锂化电解液中的锂盐是 1M LiPF_6 。

[0039] 如上所述,在预锂化电解液中,该锂盐溶解在二甲氧基乙烷 (DME) 和氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 的溶剂混合物中。该溶剂的体积/体积比 (DME/FEC) 为 10/1 至 1/10。在一个实例中,DME 对 FEC 的体积/体积比为 3/1。已经发现,采用 FEC 作为助溶剂在预锂化工序期间在硅基(或上述石墨基)负极 12 的(一个或多个)暴露表面 13 上形成期望的 SEI 层 19。该 FEC 是活性的且在预锂化期间易分解形成 SEI 层 19。

[0040] 对该半电池施加电压 (voltage potential),这使得电解液中的 FEC 分解。分解产物沉积在硅基负极 12 的(一个或多个)暴露表面 13 上以形成 SEI 层 19 的一个实例。分解产物可以是 LiF 、 Li_2CO_3 、 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 、F- 取代的亚乙基二碳酸锂 (F-replaced Lithium Ethylene Di Carbonate, F-LEDC)、不饱和聚烯烃等。将该电压施加足以形成 SEI 层 19 的时间。在一个实例中,当采用较高电流时,暴露时间可以更短。相似地,当采用较低电流时,暴露时间可以更长。SEI 层 19 可具有约 10nm 或以下的厚度。

[0041] 在另一个实例中,通过使具有位于其间的前述电解液的锂-硅短路来预锂化硅基负极 12。这可以在约 1 小时至约 24 小时的时间段范围内实现。

[0042] 在预锂化期间,锂离子从锂金属溶出(或退镀)并通过与电解液(其能够传导锂离子)的电铸反应来与硅合金化。锂离子能与硅基活性材料合金化,从而锂化硅基负极 12。

[0043] 当预锂化完成时,可冲洗具有形成在其上的 SEI 层 19 的锂化硅基负极 12 以去除任何残余的电解液,然后可将其用在硅-硫电池 10 中。

[0044] 要理解的是,负极 12 可以不经预锂化(例如,当锂用作活性材料时)。在这个实例中,使用在本文中公开的电解液可以使该 SEI 层 19 形成在负极 12 的表面 13 上。在该实例中,在放电过程中,与预锂化电解液中的 FEC 相似,导致电解液中的氟化醚分解。

[0045] 锂-硫或硅-硫电池 10 中的正极 14 包括之前提及的粘合剂材料的任何实例、之前提及的导电填料的任何实例、以及硫基活性材料。在这个实例中,包含导电填料以确保硫基活性材料与正极侧集流体 14a(例如,铝)之间的电子传导。

[0046] 要理解的是,可以使用能够充分进行锂与充当电池 10 的正极端子的铝的合金化和去合金化的任何硫基活性材料。硫基活性材料的一个实例包括硫-碳复合材料,具有 1 : 9 至 9 : 1 的碳 / 硫比。

[0047] 可以用与负极 12 类似的方式制备正极 14,且所得到的电极 14 可包含按总重量计最多 90% (即,90 重量%) 的硫基活性材料。在一个实例中,正极 14 包含约 80 重量% 的硫基活性材料、约 10 重量% 的导电碳材料、以及约 10 重量% 的粘合剂材料。

[0048] 该硫基电池 10 还包含多孔聚合物隔膜 16。该多孔聚合物隔膜 16 可以例如由聚烯烃形成。该聚烯烃可以是均聚物(衍生自单种单体成分)或杂聚物(衍生自多于一种单体成分),并且可以是直链或支链的。如果采用衍生自两种单体成分的杂聚物,则该聚烯烃可以设为任意共聚物链排布,包括嵌段共聚物或无规共聚物的那些。如果聚烯烃是衍生自多于两种单体成分的杂聚物,则同样如此。作为实例,聚烯烃可以是聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、PE 和 PP 的共混物、或 PE 和 / 或 PP 的多层结构多孔膜。商业可得的多孔隔膜 16 包括单层聚丙烯膜,例如来自 Celgard, LLC(Charlotte, NC) 的 CELGARD 2400 和 CELGARD 2500。要理解的是,多孔隔膜 16 可以经过涂覆或处理,或者不涂覆或不处理。例如,该多孔隔膜 16 可以或可以不经过涂覆或包括任意在其上的表面活性剂处理。

[0049] 在其它实例中,多孔隔膜 16 可以由选自以下的另一种聚合物形成:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚酰胺(Nylon)、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺-酰亚胺、聚醚、聚甲醛(例如,缩醛)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚环烷酸亚乙酯(polyethylenenaphthenate)、聚丁烯、聚烯烃共聚物、丙烯腈-丁二烯苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚硅氧烷聚合物(例如,聚二甲基硅氧烷(PDMS))、聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并噁唑(PBO)、聚亚苯基类化合物(polyphenylenes)(例如,PARMAX™(Mississippi Polymer Technologies, Inc., Bay Saint Louis, Mississippi))、聚芳醚酮、聚全氟环丁烷、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯共聚物和三元共聚物、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、液晶聚合物(例如,VECTRAN™(Hoechst AG, Germany) 和 ZENITE® (DuPont, Wilmington, DE))、聚芳酰胺、聚苯醚、和 / 或其组合。据信可用于多孔隔膜 16 的液晶聚合物的另一种实例是聚(p-羟基苯甲酸)。在又一个实例中,多孔隔膜 16 可选自聚烯烃(例如 PE 和 / 或 PP) 与一种或多种上文列出的其它聚合物的组合。

[0050] 多孔隔膜 16 可以由干法或湿法制造的单层或多层(例如,双层、三层等)层叠体。例如,聚烯烃和 / 或其它列出的聚合物的单层可构成整个多孔隔膜 16。作为另一个实例,相似或不相似的聚烯烃和 / 或聚合物的多个离散层可组装成该多孔隔膜 16。在一个实

例中,可以将一种或多种聚合物的离散层涂覆在聚烯烃的离散层之上以形成多孔隔膜 16。在一些情况中,该多孔隔膜 16 可包括(一个或多个)纤维层以赋予适当的结构特性和多孔特性。

[0051] 多孔隔膜 16 充当电绝缘体(防止发生短路)、机械支撑件以及阻挡以防止两个电极 12、14 之间的物理接触。多孔隔膜 16 还确保锂离子(标记为 Li^+) 穿过填充其孔的电解液 18。

[0052] 而且,多孔隔膜 16 可具有小于 1 微米的平均孔径。该多孔隔膜 16 的厚度可为约 10 微米至约 50 微米。

[0053] 如图 1 所示,每一个负极 12、正极 14 和多孔隔膜 16 都浸入电池电解液 18 中。在本文中公开的实例中,电池电解液 18 是之前说明的电解液(其不与在本文中公开的预锂化电解液混淆)。

[0054] 电池 10 的集流体 12a 和 14a 分别置于与负极 12 和正极 14 接触以收集和移动自由电子至外电路 24 或自外电路 24 收集和移动自由电子。

[0055] 硫基电池 10 也可以支持可操作地连接到外电路 24 的加载设备 26。电池 10 放电时,该加载设备 26 从经过外电路 24 的电流接收电能输入。虽然加载设备 26 可以是任何数量的已知电动设备,但一些具体的功耗加载设备的实例包括用于混合动力车辆或全电动车辆的电动马达、笔记本电脑、移动电话和无线电动工具。然而,该加载设备 26 还可以是出于储能目的而将硫基电池 10 充电的发电装置。例如,风车和太阳能电池板进行可变和/或间歇发电的趋势通常导致存储过剩能量以备后续使用的需求。

[0056] 硫基电池 10 可以包括广泛的其它组件,虽然在此没有进行描述,但对于本领域技术人员是已知的。例如,硫基电池 10 可以包括外壳、衬垫、端子、极耳、以及任何其它期望的组件或材料,它们可以位于正极 14 和负极 12 之间或周围以用于性能相关的或其它实际的目的。而且,硫基电池 10 的尺寸和外形、以及其主要组件的设计和化学组成,可依赖于所设计的具体应用而变化。例如,电池供电汽车和手持消费电子设备是其中硫基电池 10 最有可能被设计成不同尺寸、容量和功率输出规格的两个实例。如果加载设备 26 如此需要的话,该硫基电池还可以与其它类似的硫基电池串联和/或并联连接以产生更大的电压输出和电流(如果并联布置)或电压(如果串联布置)。

[0057] 硫基电池 10 可以在电池放电期间产生有用的电流(由图 1 中的附图标记 20 显示)。在放电期间,电池 10 中的化学过程包括锂(Li^+) 从负极 12 的表面溶出并且锂阳离子结合到正极 14 中的多硫化碱金属盐(即, Li_2S_n) 中。因此,在电池 10 放电时,多硫化物中间体在正极 14 表面上按顺序形成(硫被还原)。正极 14 和负极 12 之间的化学势差(从约 1.5 至 3.0V 不等,取决于电极 12、14 的精确化学组成)驱使由负极 12 处的锂溶出所产生的电子朝向正极 14 通过外电路 24。可以利用所产生的通过外电路 24 的电流并直接通过加载设备 26,直到负极 12 中的锂耗尽以及锂-硫电池 10 的容量减小为止,或直到负极 12 中锂的含量降到可工作的水平之下为止,或者直到电能需求停止为止。

[0058] 通过将外部电源施加到该硫基电池 10 以逆转电池放电期间发生的电化学反应,该硫基电池 10 可以在任何时间充电或重新上电(re-powered)。在充电期间(图 1 中的附图标记 22 所示),会发生锂镀覆或合金化至负极 12 并且硫在正极 14 内形成。外部电源连接到硫基电池 10 迫使锂在正极 14 处以其它方式发生非自发的氧化以产生电子和锂离子。

经外电路 24 流回到负极 12 的电子和由电解液 18 携带穿过隔膜 16 回到负极 12 的锂离子 (Li^+) 在负极 12 处再结合并用锂补充其在下一次电池放电循环 20 中的消耗。可用于对硫基电池 10 充电的外部电源可依据硫基电池 10 的尺寸、构造和具体最终用途而变化。一些合适的外部电源包括插入到 AC 壁装插座的电池充电器以及机动车交流发电机。

[0059] 要理解的是,在本文中公开的电解液可用于硒基电池,其实例以附图标记 30 显示在图 2A 中。该硒基电池 30 包括负极 12'、正极 14'、和位于负极 12' 与正极 14' 之间的多孔聚合物隔膜 16。

[0060] 在这个实例中,负极 12' 可包含粘合剂材料、导电填料和活性材料。可以使用在本文中说明的用于负极 12 的方法来制造负极 12'。所得到的负极 12' 可包含按总重量计最多 90% (即,90 重量%) 的活性材料以及按总重量计各自最多 20% (即,20 重量%) 的导电填料和粘合剂材料。在一个实例中,负极 12' 包含约 70 重量%的活性材料、约 15 重量%的导电填料、以及约 15 重量%的粘合剂材料。

[0061] 用于负极 12 的粘合剂材料和导电填料的任何实例可用于负极 12'。

[0062] 在这个实例中,负极 12' 的活性材料可以是石墨、锂或硅。可用于制造负极活性材料的石墨的商业形式可以例如从 Timcal Graphite & Carbon (Bodio, Switzerland)、Lonza Group (Basel, Switzerland)、或 Superior Graphite (Chicago, IL) 获得。要理解的是,之前说明的锂基活性材料或硅基活性材料的任何实例可用于负极 12'。

[0063] 采用锂-硅半电池法将包含石墨或硅作为活性材料的该负极 12' 预锂化。更具体地,采用硅基或石墨基负极 12' 组装该 Li-Si 半电池,将其浸入之前说明的预锂化电解液中。采用之前说明的合适的电压来实现该预锂化。预锂化导致在负极 12' 的表面 13' 上形成 SEI 层 19 的实例 (图 2A 中未示出)。还可以通过使具有之前说明的位于其间的电解液的锂-硅或锂-石墨短路来实现预锂化。

[0064] 要理解的是,负极 12' 可以不进行预锂化 (例如,当锂用作活性材料时)。在这个实例 (虽然图 2A 中未示出) 中,要理解的是,采用在本文中公开的电解液可以使该 SEI 层 19 的另一个实例在负极 12' 的表面 13' 上形成。在这个实例中,在放电过程期间,如前所述,与预锂化电解液中的 FEC 相似,电解液中的氟化醚分解。在本文中公开的实例中,无论负极 12 或 12' 之前是否已经过暴露从而预锂化,电池放电期间都可能发生氟化醚的分解。

[0065] 硒基电池 30 中的正极 14' 由硒-碳复合材料形成。在一个实例中,Se 与 C 的重量比为 1 : 9 至 9 : 1。正极 14' 也可以包含粘合剂材料,例如 PVDF,和 / 或导电填料。可以采用任何之前列出的导电填料和粘合剂材料。在一个实例中,正极 14' 包含各自最多约 20 重量%的粘合剂材料和导电填料。

[0066] 如图 2A 中所示,在电解液 18 中,放电期间,电池 30 中的化学过程包括锂 (Li^+) 从负极 12' 的表面溶出并且锂阳离子结合到正极 14' 中的多硒化碱金属盐 (即, Li_2Se_x)。图 2B 图解了锂阳离子 (Li^+) 如何结合到多硒化碱金属盐中。结果是,当电池 30 放电时,多硒化物中间体在正极 14' 的表面上形成。正极 14' 和负极 12' 之间的化学势差 (从约 1.5 至 3.0V 不等,取决于电极 12'、14' 的精确化学组成) 驱使由负极 12' 处的锂溶出产生的电子朝向正极 14' 通过外电路 24。可以利用所产生的通过外电路 24 的电流并直接通过加载设备 26,直到负极 12' 中的锂耗尽以及硒基电池 30 的容量减小为止,或直到负极 12' 中锂的含量降到可工作的水平之下为止,或者直到电能需求停止为止。

[0067] 如图 2A 中所示, 硒基电池 30 还包括多孔聚合物隔膜 16。可以采用之前说明的多孔聚合物隔膜 16 的任何实例。

[0068] 要理解的是, 将每一个负极 12'、正极 14'、和多孔隔膜 16 浸入电池电解液 18 中。在本文中公开的实例中, 电池电解液 18 是之前说明的电解液。

[0069] 此外, 要理解的是, 硒基电池 30 还包括分别置于与负极 12' 和正极 14' 接触的集流体 12' a 和 14' a 以收集和移动自由电子至外电路 24 或自外电路 24 收集和移动自由电子。

[0070] 通过将外部电源施加到该硒基电池 30 以逆转在电池放电时发生的电化学反应, 硒基电池 30 可在任何时间充电或重新上电。在充电期间 (图 2A 中未示出), 会发生锂电镀或合金化至负极 12' 并且硒在正极 14' 内形成。外部电源连接到硒基电池 30 迫使锂在正极 14' 处以其它方式发生非自发的氧化以产生电子和锂离子。经外电路 24 流回至负极 12' 的电子和由电解液 18 携带穿过隔膜 16 回到负极 12' 的锂离子 (Li^+) 在负极 12' 处再结合并用锂补充其在下一次电池放电循环中的消耗。可用于对硒基电池 30 充电的外部电源可依据硒基电池 30 的尺寸、构造和具体的最终用途而变化。一些合适的外部电源包括插入到 AC 壁装插座的电池充电器以及机动车交流发电机。

[0071] 尽管未示出, 但硒基电池 30 还可包括本领域技术人员已知的任何其它组件。

[0072] 为了进一步说明本公开内容, 在本文中给出多个实施例。要理解的是, 这些实施例以示例性的目的提供而不应解释为限制本公开内容的范围。

实施例 1

[0073] 在 DOL/DME 1 : 1 (体积) 的混合物中采用 0.4M LiTFSI 和 0.4M LiNO_3 以及 2.7M R-S₃-R (R = 甲基) 来制备电解液。

[0074] 将该电解液引入到包括锂基负极、硫基正极和隔膜的实施例袋装电池中。该锂阳极由锂箔构成。该硫阴极由 80% 的单质硫、10% 的导电碳材料以及 10% 的粘合剂构成。聚丙烯 (PP2500) 用作隔膜。

[0075] 通过在室温下以 0.1C 的速率在 1.6V 至 2.8V 之间循环来测试该实施例袋装电池的恒流循环性能。

[0076] 图 3A 图解了锂 - 硫电池的第一次循环的电压曲线 (电压 (V) 对容量 (mAh/g))。放电期间的电压曲线显示为“1”且充电期间的电压曲线显示为“1'”。图 3B 图解了锂 - 硫电池的第四个四十次循环的归一化比容量。归一化比容量 (mAh/g) 显示在 Y-轴 (标记为“C_N”) 上并且循环次数显示在 X-轴 (标记为“#”) 上。如图所示, 在整个第一个五次循环内, 容量大于 1750mAh/g, 并且对于剩下的循环, 容量等于或接近 1500mAh/g。

实施例 2

[0077] 在这个实施例中采用与实施例 1 相同的电解液。在这个实施例中, 还采用对比电解液, 其包含在 DOL/DME 1 : 1 (体积) 混合物中的 0.4M LiTFSI 和 0.6M LiNO_3 。

[0078] 将该电解液引入到包括锂基负极、硫基正极和隔膜的实施例扣式电池中。该锂阳极由锂箔构成。该硫阴极由 80% 的单质硫、10% 的导电碳材料、以及 10% 的粘合剂构成。聚丙烯 (PP2500) 用作隔膜。对比扣式电池使用相同的锂阳极、硫阴极、隔膜以及所述对比电解液来制造。

[0079] 通过在室温下以 0.1C 的速率在 1.6V 至 2.8V 之间循环来测试该实施例扣式电池和对比扣式电池的恒流循环性能。

[0080] 该实施例扣式电池和对比扣式电池的循环性能显示在图 4 中。具体而言,总容量 (mAh) 显示在 Y- 轴 (标记为“ C_T ”) 上且循环次数显示在 X- 轴 (标记为“#”) 上。在这个图中,“2”表示实施例扣式电池在放电期间的结果,“2’”表示实施例扣式电池在充电期间的结果,“3”表示对比扣式电池在充电期间的结果,“3’”表示对比扣式电池在放电期间的结果。如图所示,实施例扣式电池的充放电结果重叠。这部分是由于高的库伦效率。当库伦效率高时,充放电曲线几乎没有区别。整体来看,相比于包含对比电解液的对比扣式电池而言,包含在本文中公开的电解液的实施例扣式电池显示出更稳定的性能以及显著提高的容量 (约 20%)。据信,添加剂 (R-S_n-R) 和氟化醚的组合有助于形成更稳定的 SEI,并且还有助于使硫从硫电极溶出,这能够使硫得到更高效的使用。

实施例 3

[0081] 在这个实施例中使用了与实施例 1 相同的电解液。

[0082] 将电解液引入到实施例全硅-硫电池中。该实施例全硅-硫电池包括硅基负极、硫基正极和隔膜。该硅阳极由 60% 的单质硅、20% 的导电碳材料、以及 20% 的粘合剂构成。该硫阴极由 80% 的单质硫、10% 的导电碳材料、以及 10% 的粘合剂构成。聚丙烯 (PP2500) 用作隔膜。

[0083] 通过在室温下以 0.1C 的速率在 1.2V 至 2.6V 之间循环来测试该实施例全硅-硫电池的恒流循环性能。

[0084] 图 5A 图解了硅-硫电池的第一次循环的电压曲线 (电压对容量 (mAh/g))。放电期间的电压曲线显示为“5”且充电期间的电压曲线显示为“5’”。图 5B 图解了硅-硫电池的第四个四十次循环的归一化比容量。归一化比容量 (mAh/g) 显示在左侧 Y- 轴 (标记为“ C_N ”) 上并且循环次数显示在 X- 轴 (标记为“#”) 上。图 5B 还图解了硅-硫电池的第四个四十次循环的库伦效率。库伦效率 (%) 显示在右侧 Y- 轴 (标记为“%”) 上,并且如前所述,循环次数显示在 X- 轴上。容量和库伦效率结果很好地处于硅-硫电池的理想范围内,由此说明了在本文中公开的电解液可用于硅-硫电池中。

实施例 4

[0085] 制备另一种电解液,其包含 DOL/DME (1 : 1 体积) 中的 1M LiTFSI,与 15 体积% R-S₃-R,其中 R 是甲基。制备对比电解液,其包含 DOL/DME (1 : 1 体积) 中的 1M LiTFSI。

[0086] 将所述电解液和对比电解液分别引入到实施例锂-硒电池和对比锂-硒电池中。实施例锂-硒电池和对比锂-硒电池各自包括锂基负极、硒基正极和隔膜。该锂阳极是锂箔。该硒阴极由 80% 的硒/碳复合材料、10% 的导电碳材料、以及 10% 的粘合剂构成。硒/碳复合材料中 70 重量% 是硒。聚丙烯 (PP2500) 用作隔膜。

[0087] 通过在室温下以 0.1C 的速率在 1.0V 至 3.0V 之间循环来测试该实施例锂-硒电池和对比锂-硒电池的恒流循环性能。

[0088] 图 6 图解了锂-硒电池的第一次循环的电压曲线 (电压对容量 (mAh))。放电期间的电压曲线对于实施例锂-硒电池为“6”且对于对比锂-硒电池为“6’”。具有实施例电解液的电池提供了 20% 的容量增加,这实际上超过了硒的理论容量 (其为 678mAh/g,显示为图 6 中的 Tc)。

[0089] 应该理解的是,在本文中公开的范围包括所规定范围和所规定范围内的任意值或子范围。例如,约 0.1M 至约 2M 的范围应理解为不仅包括约 0.1M 至约 2M 的明确列举的限

值,还包括独立的值,例如 0.2M、0.5M、1.9M 等,以及子范围,例如 0.25M 至约 0.8M;约 0.3M 至约 1.7M 等。而且,当使用“约”来描述一个值时,这意味着包括自规定值的少量变化(最多 $\pm 10\%$)。

[0090] 说明书全文中对“一个实施例”、“另一个实施例”、“一种实施例”等的引述表示与该实施例相关描述的具体要素(例如,特征、结构和/或特性)包括在本文中描述的至少一个实施例中,并且可以存在或可以不存在于其它实施例中。另外,要理解的是,对于任何实施例所描述的要素可以以任何合适的方式结合到各种实施例中,除非上下文另有明确指示。

[0091] 在描述和要求保护在本文中公开的实施例中,单数形式“一”、“一个/种”以及“该”包括复数形式,除非上下文另有明确指示。

[0092] 当若干实施例已经过详细说明时,要理解的是,可以修改所公开的实施例。因此,要认为前述说明书是非限制性的。

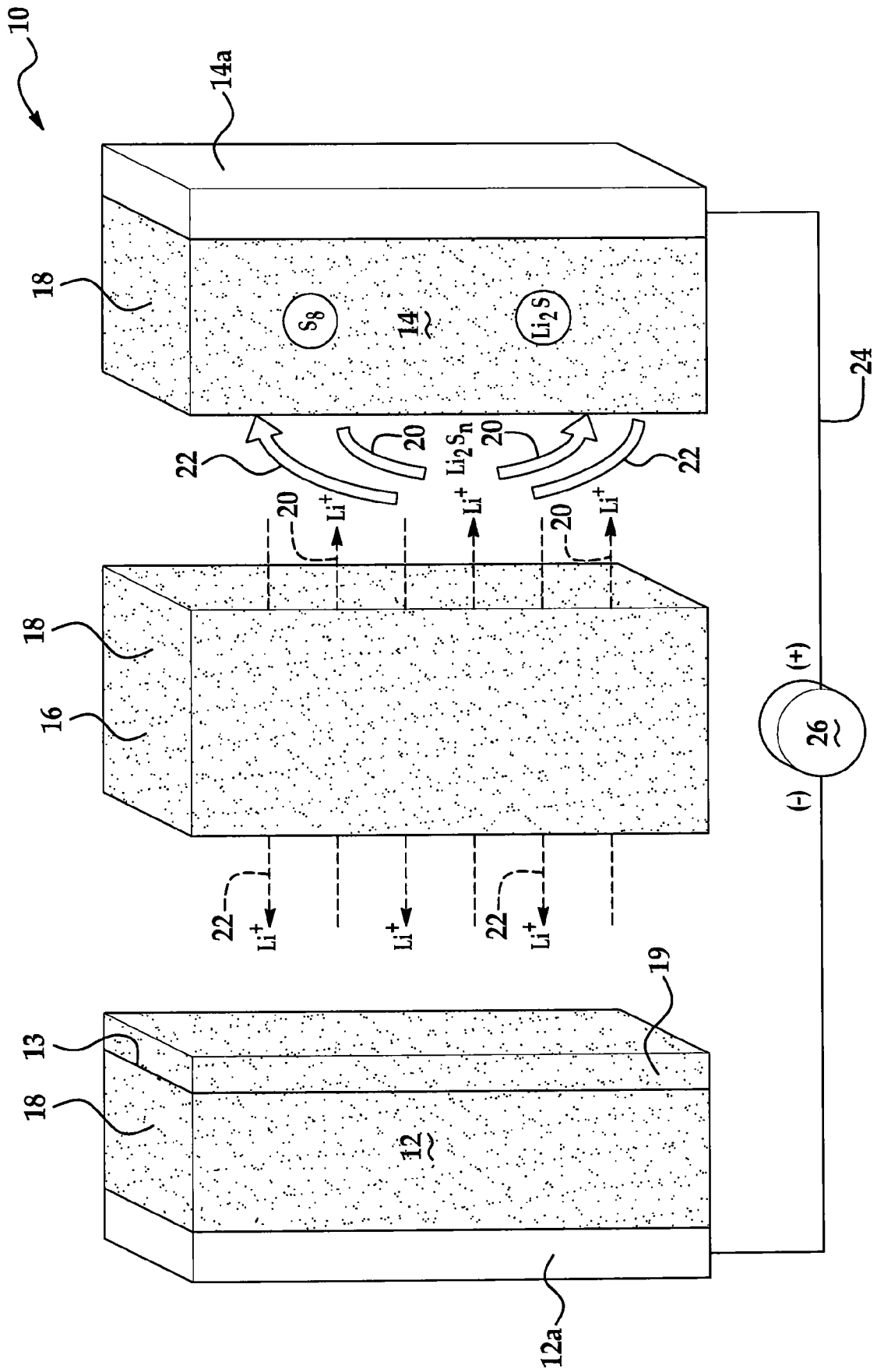


图 1

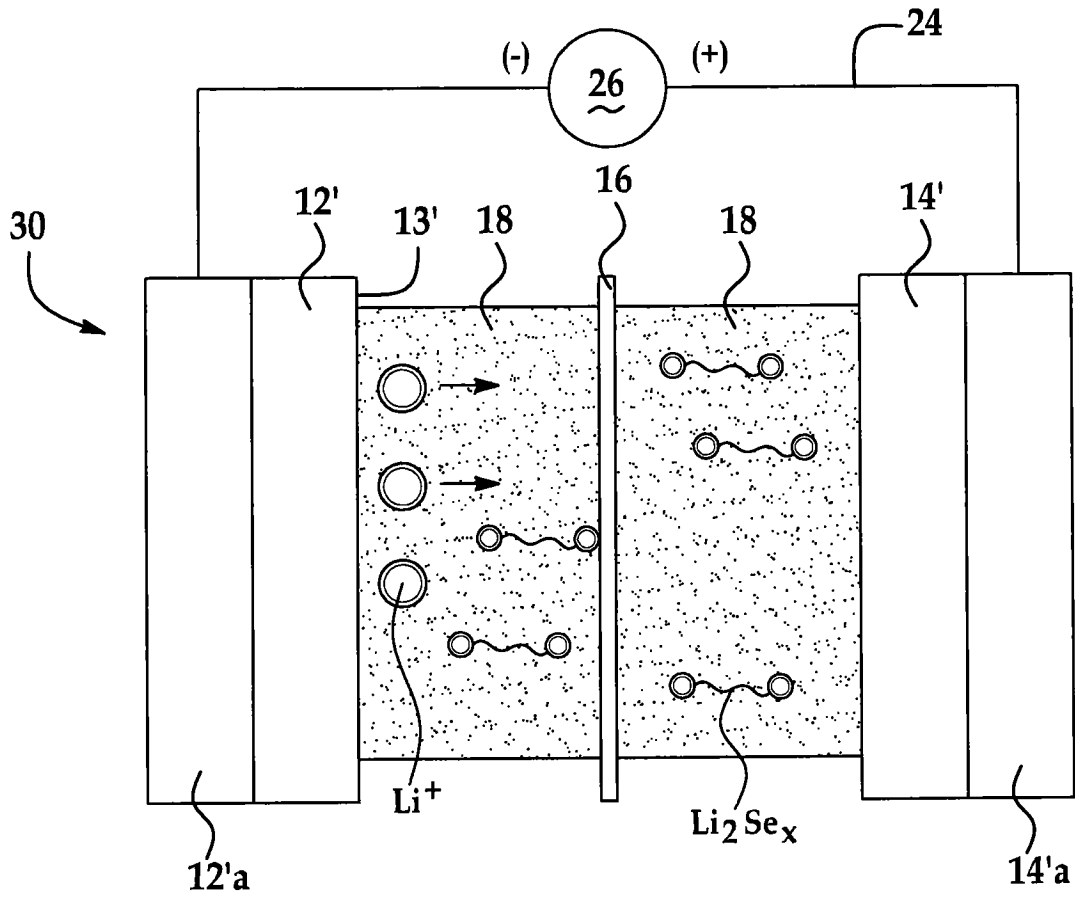


图 2A

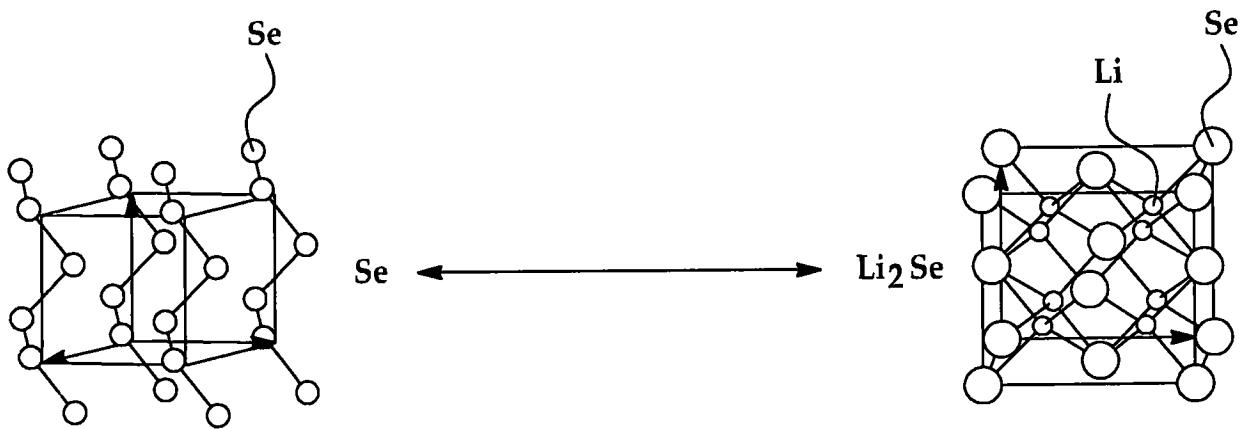


图 2B

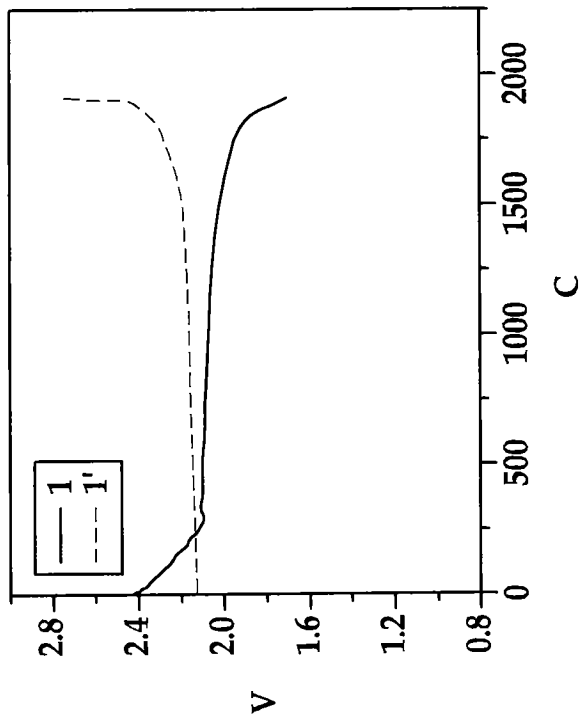


图 3A

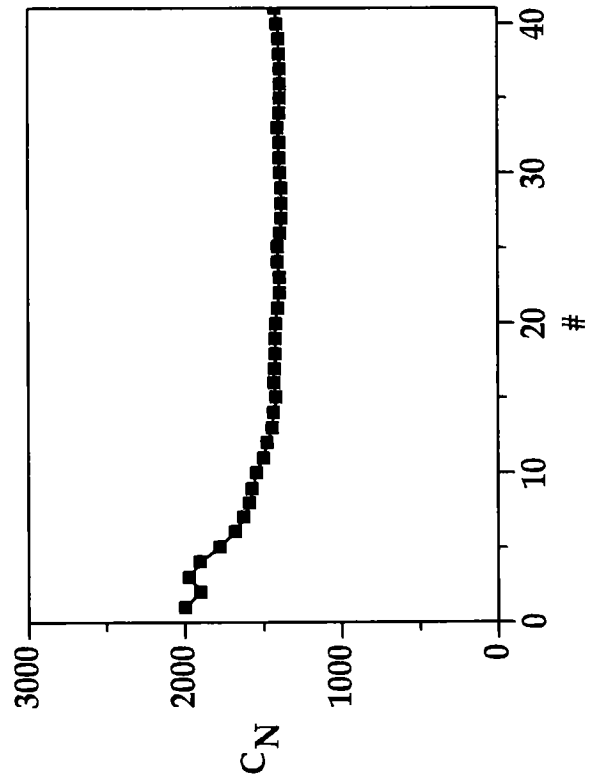


图 3B

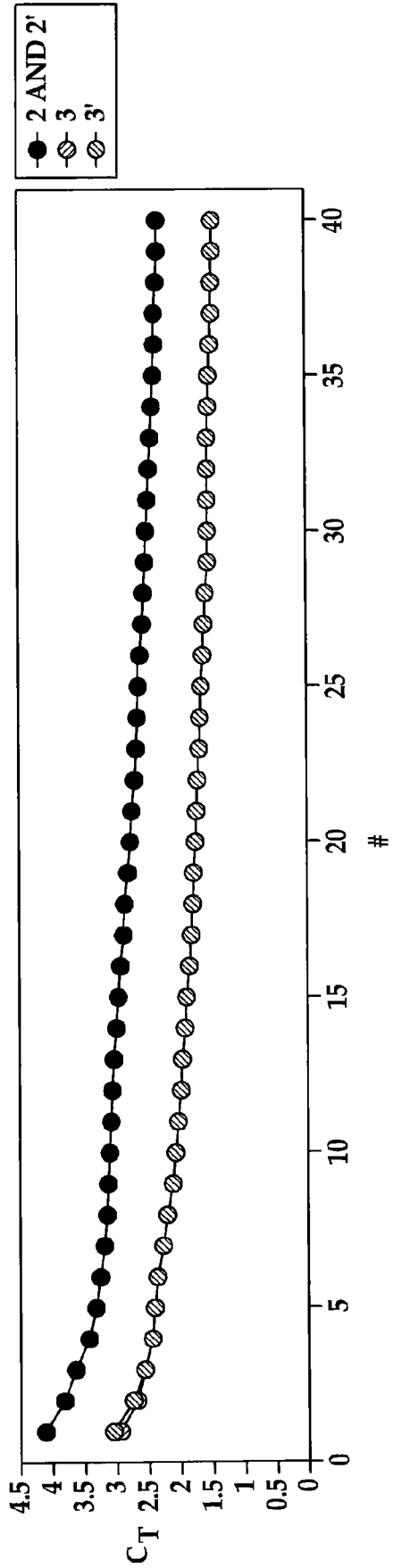


图 4

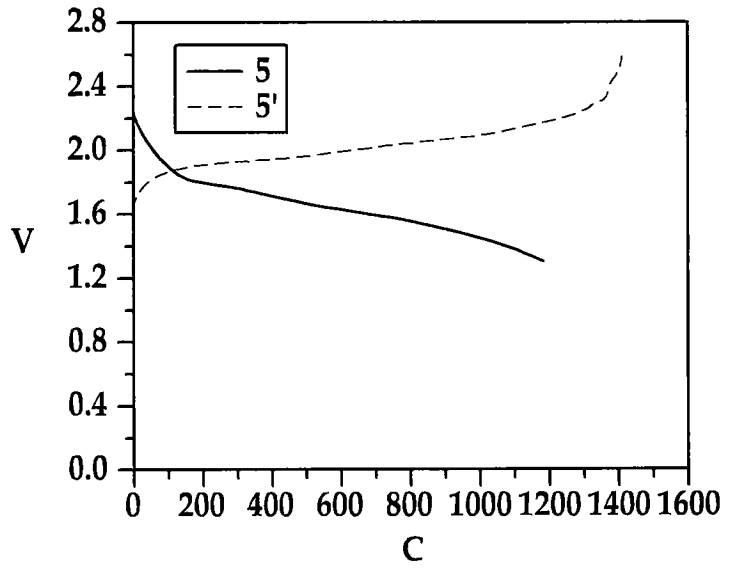


图 5A

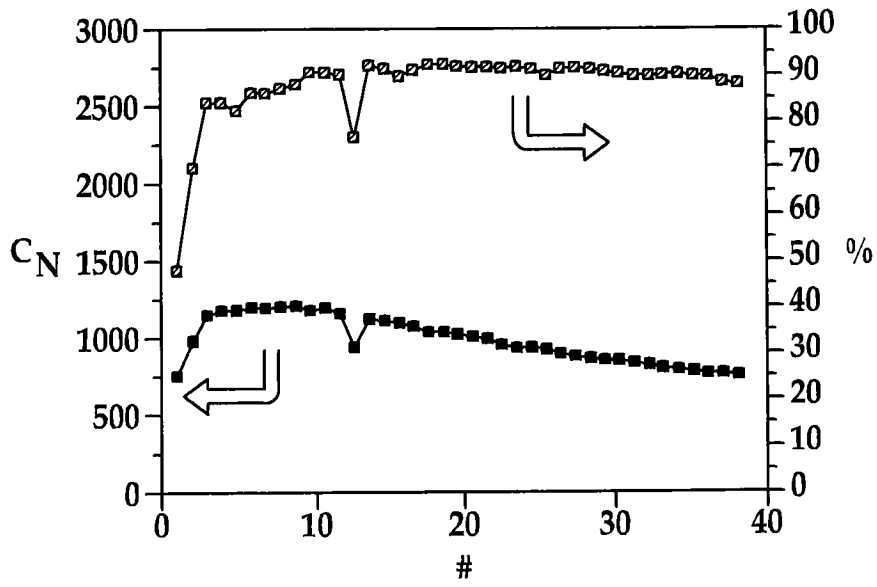


图 5B

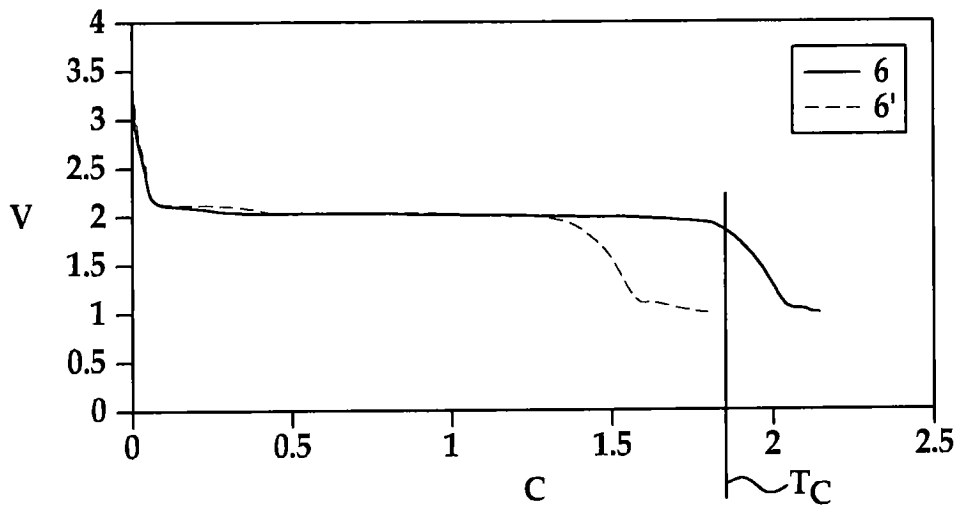


图 6