

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

专利号 ZL 200610018830.2

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100423356C

[22] 申请日 2006.4.20

[21] 申请号 200610018830.2

[73] 专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 袁利霞 艾新平 杨汉西 曹余良

[56] 参考文献

JP9-139233A 1997.5.27

CN1495957A 2004.5.12

JP2002-231305A 2002.8.16

EP1202374A 2002.5.2

CN1487620A 2004.4.7

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司

代理人 朱必武

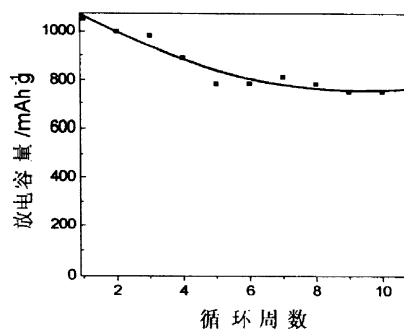
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锂-硫电池电解液及其可充锂-硫电池

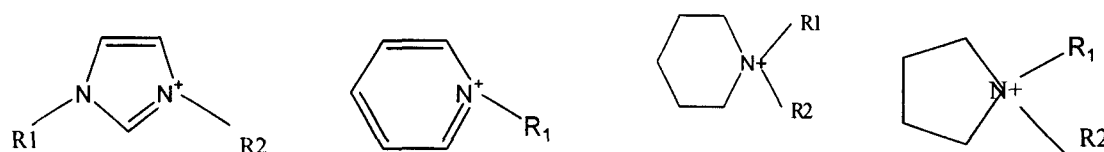
[57] 摘要

锂-硫电池电解液及其可充锂-硫电池，此电解液是以一种或一种以上的季胺盐类离子液体为溶剂，以抑制电极反应的中间产物多硫化物在电解液中的溶解性，从而提高 Li-S 电池的容量特性和循环寿命。采用这种电解液的 Li-S 电池不仅可逆性容量大，循环性能好，且具有优良的安全性能，具有良好的应用前景。



1、锂-硫电池电解液，其特征在于：该电解液以离子液体溶剂和电解质锂盐构成，电解质盐的浓度为 0.2-3.0 Mol/L；

所述溶剂的阳离子是季铵离子，包括下述中的一种或一种以上：N-烷基吡啶阳离子、N, N-二烷基咪唑阳离子、N, N-二烷基哌啶离子和 N, N-二烷基四氢吡咯离子，结构式如下所示：



N, N-二烷基咪唑离 子 N-烷基吡啶离 子 N, N-二烷基哌 啶离子 N, N-二烷基四氢吡 咯离子

其中 R1, R2 = C_nH_{2n+1}, n = 0-10

所述溶剂的阴离子是 BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、C(CF₃SO₂)₃⁻、CF₃COO⁻、C₃F₇COO⁻、C₄F₉SO₃⁻、N(C₂F₅SO₂)₂⁻、PO₄⁻、NO₃⁻中的一种或一种以上；

电解质锂盐为选自六氟磷酸锂 (LiPF₆)、四氟硼酸锂 (LiBF₄)、六氟砷酸锂 (LiAsF₆)、高氯酸锂 (LiClO₄)、三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiCF₃SO₃)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiN(CF₃SO₂)₂) 和三氟磺酰锂 (LiCF₃SO₃) 中的至少一种。

2、根据权利要求 1 的锂-硫电池电解液，其特征在于：其离子液体溶剂通过季铵化和离子交换两步反应制得。

3、可充锂-硫电池，其组成包括：正极、负极、电解液和隔膜，其特征在于：

(1) 采用如权利要求 1 或 2 所述的电解液；

(2) 正极的组成包括：正极活性材料、导电材料和粘接剂，其中正极活性材料包含选自下列硫基材料中的至少一种：硫元素；Li₂S_n，式中 n ≥ 1 有机硫化物；及碳硫聚合物 (C₂S_x)_N，式中 X=2.5 至 50，N ≥ 2；

(3) 负极：其组成包括负极活性材料、导电材料和粘接剂；所述负极活性物质选自下列材料中的一种或者一种以上：锂金属、含锂的合金、炭材料、过渡金属氧化物、锡合金、硅合金、以及其它能够可逆地嵌入锂离子的化合物和可以在锂表面与锂离子进行可逆氧化还原作用的化合物。

锂-硫电池电解液及其可充锂-硫电池

技术领域

本发明涉及一种使用离子液体类电解液的锂-硫电池。具体地涉及以一种或一种以上的离子液体为溶剂的锂硫电池电解液和包含这种电解液的锂硫电池，属于电化学和化学电源产品的技术领域。

背景技术

随着可移动电子设备的迅速发展，增加了对二次电池的需求。近年来，为了顺应密集型、薄型、小型、和轻型可移动电子设备和电动汽车的发展趋势，更增加了对高能量密度和高安全性能的二次电池的需要。

在满足上述要求的电池中，锂硫电池在能量密度方面是最有利的，用作正极活性物质的硫(S_8)的能量密度是 1680mAh/g, 远远高于现行的 $LiCoO_2$ 和 $LiMnO_2$ 材料。还同时具有价格便宜，对环境友好的优点。然而，锂硫二次电池的发展却存在很多问题。

制约锂硫电池发展的原因主要有两点：其一，S, Li_2S 不导电，制备电池时需要加入大量的导电材料从而导致电池容量的降低；其二，S 的电极反应是一个多步反应，其中间产物 ($Li_2S_n, n = 2-8$) 可溶解于传统的液态电解质，造成活性物质的损失，因此活性物质的利用率较低，电池循环性能较差。

为了改善 Li-S 电池的循环寿命，美国专利 US5961672、US5523179、5814420 和 6030720 公开了含有 1M $LiSO_3CF_3$ 且混合比为 50/20/10/20 的 1, 3-二氧杂环乙烷/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷混合的电解液，在一定程度上改善了 Li-S 电池的循环寿命，但中间产物 ($Li_2S_n, n = 2-8$) 的溶解流失问题仍然没有得到解决。

发明内容

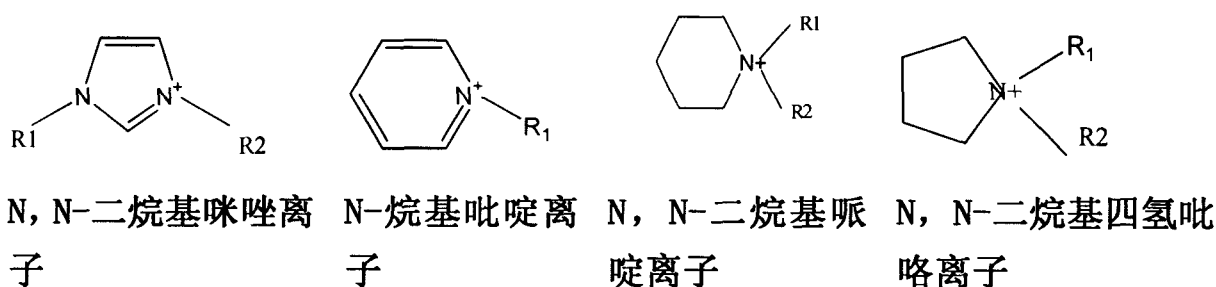
本发明的目的在于提供一种高性能的锂-硫电池电解液及其可充锂-硫电池，此电解液是以一种或一种以上的季胺盐类离子液体为溶剂，以抑制电极反应的中间产物多硫化物在电解液中的溶解性，从而提高 Li-S 电池的

容量特性和循环寿命。采用这种电解液的 Li-S 电池不仅可逆性容量大，循环性能好，且具有优良的安全性能，具有良好的应用前景。

本发明的技术方案是：一种锂-硫电池电解液，其特征在于：该电解液以离子液体溶剂和电解质锂盐构成，电解质盐的浓度为 0.2-3.0 Mol/L；

所述溶剂的阳离子是季铵离子，包括下述中的一种或一种以上：N-烷基吡啶阳离子、N, N-二烷基咪唑阳离子、N, N-二烷基哌啶离子和 N, N-二烷基四氢吡咯离子（结构式如表一所示）；

表一



其中 R1, R2 = C_nH_{2n+1}, n = 0-10

所述溶剂的阴离子包括 BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、C(CF₃SO₂)₃⁻、CF₃COO⁻、C₃F₇COO⁻、C₄F₉SO₃⁻、N(C₂F₅SO₂)₂⁻、PO₄⁻、NO₃⁻中的一种或一种以上；

电解质锂盐为选自六氟磷酸锂 (LiPF₆)、四氟硼酸锂 (LiBF₄)、六氟砷酸锂 (LiAsF₆)、高氯酸锂 (LiClO₄)、三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiCF₃SO₃)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiN(CF₃SO₂)₂) 和三氟磺酰锂 (LiCF₃SO₃) 中的至少一种。

本发明的可充锂-硫电池，其组成包括：正极、负极、电解液和隔膜，其特征在于：

- 1) 采用如上所述的电解液；
- 2) 正极的组成包括：正极活性材料、导电材料和粘接剂，其中正极活性材料包含选自下列硫基材料中的至少一种：硫元素；Li₂S_n，式中 n ≥ 1 有机硫化合物；及碳硫聚合物 (C₂S_x)_n，式中 X=2.5 至 50, N ≥ 2；
- 3) 负极：其组成包括负极活性材料、导电材料和粘接剂；所述负极活

性物质选自下列材料中的一种或者一种以上：锂金属、含锂的合金、炭材料、过渡金属氧化物、锡合金、硅合金、以及其它能够可逆地嵌入锂离子的化合物和可以在锂表面与锂离子进行可逆氧化还原作用的化合物。

与已有的技术相比，本发明的 Li-S 电池电解液是以一种或一种以上的季铵盐类离子液体为溶剂，以抑制电极反应的中间产物多硫化物在电解液中的溶解性，解决了活性物质的溶解流失问题，从而提高 Li-S 电池的容量特性和循环寿命。采用这种电解液的 Li-S 电池不仅可逆性容量大，循环性能好，且具有优良的安全性能，具有良好的应用前景。

本发明的 Li-S 电池具有两个突出的优点：

1) 采用 S 系正极材料，具有比容量大、循环寿命长、价格便宜，与环境友好等优点。

S 具有优良的耐过充性，离子液体电解液没有蒸气压，不燃烧，极大的增强了电池的安全性能。

附图说明

图 1，是本发明实施例 1 的电池第 1 周的放电曲线图

图 2，是本发明实施例 1 的电池循环性能图。

具体实施方式

本发明的电解液采用一种或一种以上的离子液体为溶剂；

其中离子液体阳离子是季铵离子，包括 N-烷基吡啶阳离子、N, N-二烷基咪唑阳离子、N, N-二烷基哌啶离子和 N, N-二烷基四氢吡咯离子，和选自如下的阴离子： BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、及 PO_4^- 、 NO_3^- 中的一种或一种以上。电解质盐为选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiCF_3SO_3)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 和三氟磺酰锂 (LiCF_3SO_3) 中的至少一种。

其中离子液体溶剂可由两种方法制得：

第一种方法：两步法。

第一步，以 $(\text{EMIM})\text{BF}_4$ (EMIM 表示 N-乙基-N' 甲基咪唑离子) 为例第一步为季铵化，用甲基咪唑 (MIM) 制得含卤素的咪唑盐，反应如下： $(\text{MIM}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{EMIM}) \text{Br}$

第二步为离子交换，将卤素离子交换为所需要的负离子得到离子液体。

反应如下： $(EMIM)Br + AgBF_4 \rightarrow AgBr \downarrow + ((EMIM))BF_4 \downarrow$

第二种方法：一步法。

A、中和法：即叔胺与酸反应生成离子液体。以 $(EIM)BF_4$ （EIM表示N-乙基咪唑离子）为例，反应如下： $EIM + HBF_4 \rightarrow (EIM)BF_4$ 。

B、叔胺与酯反应生成离子液体。以 $(EMIM)OTF$ （EMIM表示N-乙基，N'-甲基咪唑离子，OTF表示 $C_2H_5CF_3SO_3$ ）为例，反应如下： $EOTF + HBF_4 \rightarrow (EMIM)OTF$ 。

比较上述两种方法，一步法反应较为简单，操作方便，但由于反应过程中使用的有机溶剂在生成的离子液体中的溶解度相当大，导致产物提纯困难。另外，由于反应物本身的化学性质所限，大部分的离子液体不可用一步法合成。而两步法操作虽相对复杂一点，但产物提纯容易，这是因为第一步季铵化反应生成的盐通过重结晶，真空干燥即可与有机溶剂分离，可得到高纯度的季铵盐；而第二步离子化反应一般采用水做溶剂，生成的离子液体与水分层，分离容易。而就适用范围来说，两步法较一步法要广的多，几乎所有的离子液体均可通过两步法合成。

2) 正极，其组成包括：正极活性材料、导电材料和粘接剂，其中正极活性材料包含选自下列硫基材料中的至少一种：硫元素； Li_2S_n ，式中 $n \geq 1$ 有机硫化物；及碳硫聚合物 $(C_2S_x)_n$ ，式中 $x=2.5$ 至 50 ， $n \geq 2$ 。

其中导电剂为石墨、乙炔黑或者他们的混合物。

其中粘接剂为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或其混合物。

3) 负极：其组成包括负极活性材料、导电材料和粘接剂。

所述负极活性物质选自锂金属、含锂的合金、炭材料、过渡金属氧化物、锡合金、硅合金、以及其它能够可逆地嵌入锂离子的化合物和可以在锂表面与锂离子进行可逆氧化还原作用的化合物；

其中导电剂为石墨、乙炔黑或者他们的混合物。

其中粘接剂为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶或其混合物。

4) 隔膜：为聚丙烯微孔膜。

实施例一：

以 $(EMIM)BF_4$ （EMIM表示N-乙基-N'甲基咪唑离子）为例：第一步为

季铵化, 用甲基咪唑 (MIM) 制得含卤素的咪唑盐, 反应如下: $MIM + C_2H_5Br \longrightarrow (EMIM) Br$ 。具体操作: 将 35.0ml (0.63mol) 的 N-甲基咪唑真空蒸馏通过 KOH 进入 250ml 圆底烧瓶, 90ml (0.69mol) 的溴乙烷真空蒸馏通过 P_2O_5 加入, 反应混合物在氮气气氛下回流 2h, 放一夜冷却, 得白色固体溶于 50ml

热乙腈中, 在氮气气氛下过滤, 100ml 乙酸乙酯加入滤液, 冷却到 $-13^\circ C$, 过滤得沉淀, 在 20ml 乙腈中结晶、过滤, 在真空中干燥 36h 得 (EMIM)Br 69.3g (产率 57.6%)。

第二步为离子交换, 将卤素离子交换为所需要的负离子得到离子液体。反应如下: $(EMIM) Br + AgBF_4 \longrightarrow AgBr \downarrow + (EMIN) BF_4$ 。

具体操作: 42.0g (0.18mol) Ag_2O 与 66.78g HBF_4 的 48% 水溶液 (0.2mol) 在 300ml 水中, 搅拌至 Ag_2O 全部溶解, 变为清亮溶液。将第一步制得的 (EMIM)Br 溶解在水里并加入上述溶液中, 搅拌 2h, 过滤除去 AgBr 沉淀, 滤液经旋转蒸发浓缩, 所得清亮无色液体在 $60^\circ C$ 下真空干燥一夜, 得产品 (EMIN) BF_4 60.8g (85%)。

然后按 1M 的浓度配制 LiTFSI 溶液, 即得锂硫电池电解液。以 S-活性碳复合材料为正极, 金属锂为负极, 以聚丙烯微孔膜为隔膜制成电池, 按 50mA/g 恒流放电至 1.5V, 同样大小电流恒流充电至 3.0V, 测得可逆容量约为 800mAh/g。循环二十周后可逆容量为初始容量的 85%。

实施例二:

以 (EMIM)TFSI (其中 EMIM 表示 N-乙基-N' 甲基咪唑离子, TFSI 表示 $N(CF_3SO_2)_2^-$) 为例: 第一步为季铵化, 用甲基咪唑制得含卤素的咪唑盐, 反应如下: $(MIM) + C_2H_5Br \longrightarrow (EMIM) Br$ 。

具体操作: 将 35.0ml (0.63mol) 的 N-甲基咪唑真空蒸馏通过 KOH 进入 250ML 圆底烧瓶, 90ml (0.69mol) 的溴乙烷真空蒸馏通过 P_2O_5 加入, 反应混合物在氮气气氛下回流 2h, 放一夜冷却, 得白色固体溶于 50ml 热乙腈中, 在氮气气氛下过滤, 100ml 乙酸乙酯加入滤液, 冷却到 $-13^\circ C$, 过滤得沉淀, 在 20ml 乙腈中结晶、过滤, 在真空中干燥 36h 得 (EMIM)Br 69.3g (产率 57.6%)。

第二步为离子交换, 将卤素离子交换为所需要的负离子得到离子液体。反应如下: $(EMIM) Br + LiTFSI \longrightarrow LiBr \downarrow + (EMIN) TFSI$ 。

具体操作: 将 51.66g (0.18mol) LiTFSI 溶解于 10ML 水中, 搅拌至

LiTFSI 全部溶解，变为清亮溶液。将第一步制得的 (EMIM)Br 溶解在水里并加入上述溶液中，搅拌 2h，过滤除 LiBr 沉淀，滤液经旋转蒸发浓缩，所得清亮无色液体在 60℃ 下真空干燥一夜，得产品 (EMIM)F, 60.8g (85%)。

然后按 1M 的浓度配制 LiPF₆ 溶液，即锂硫电池电解液。以 PAN-S 复合材料为正极，金属锂为负极，以聚丙烯微孔膜为隔膜制成电池，按 50mA/g 恒流放电至 1.5V，同样大小电流恒流充电至 3.0V，测得可逆容量约为 750mAh/g。循环二十周后可逆容量为初始容量的 88%。

实施例三

以 (PP13)TFSI (PP13 表示 N-甲基-N-丙基哌啶离子，TFSI 表示 N(CF₃SO₂)₂) 为例：第一步为季铵化，用 N-甲基哌啶制得含卤素的哌啶盐，反应如下：N 甲基哌啶 + C₃H₇Br → PP13Br

具体操作：将 19.8g (0.2mol) N-甲基哌啶溶解于 30ml 乙腈中，将溶液倒入 250ml 三口烧瓶中，40℃，Ar 气氛下搅拌，然后缓缓滴入溴丙烷 24.6g (0.2mol)，反应 6h 后，将反应液加入到盛有 150ml 乙酸乙酯的烧杯中，有大量白色沉淀析出，过滤得沉淀，在 20ml 乙腈中重结晶、过滤，在真空中干燥 36h 得 (PP13)Br 18g (产率 81%)。

第二步为离子交换，将卤素离子交换为所需要的负离子得到离子液体。反应如下：PP13Br + LiTFSI → LiBr ↓ + PP13TFSI。

具体操作：将 46.5g (0.16mol) LiTFSI 溶解于 10ml 水中，搅拌至 LiTFSI 全部溶解，变为清亮溶液。将第一步制得的 PP13Br 溶解在水里并加入上述溶液中，搅拌 2h，反应物分层，分液取下层无色油状液体，60℃ 下真空干燥一夜，得产品 PP13TFSI 30.5g (45%)。

然后按 1M 的浓度配制 LiTFSI 溶液，即锂硫电池电解液。以 S-活性 C 复合材料为正极，金属锂为负极，以聚丙烯微孔膜为隔膜制成电池，按 50mA/g 恒流放电至 1.5V，同样大小电流恒流充电至 3.0V，测得可逆容量约为 1000mAh/g。循环二十周后可逆容量为初始容量的 85%。

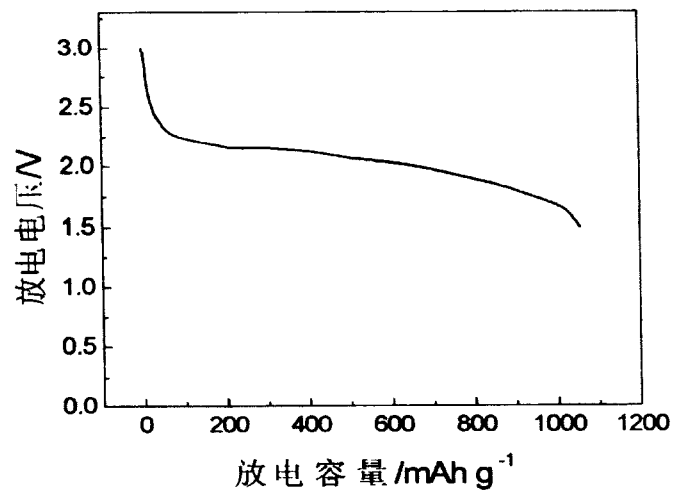


图 1

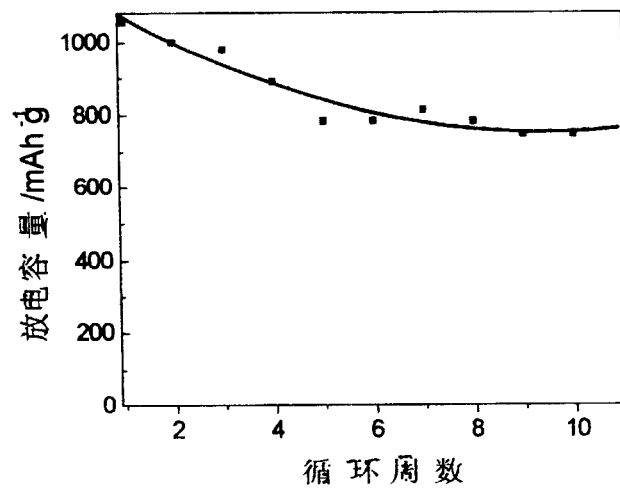


图 2