



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113437358 A

(43) 申请公布日 2021.09.24

(21) 申请号 202110811715.5

(22) 申请日 2021.07.19

(71) 申请人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号

(72) 发明人 崔光磊 李文达 董杉木

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 李颖 高笑

(51) Int. Cl.

H01M 10/0563 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

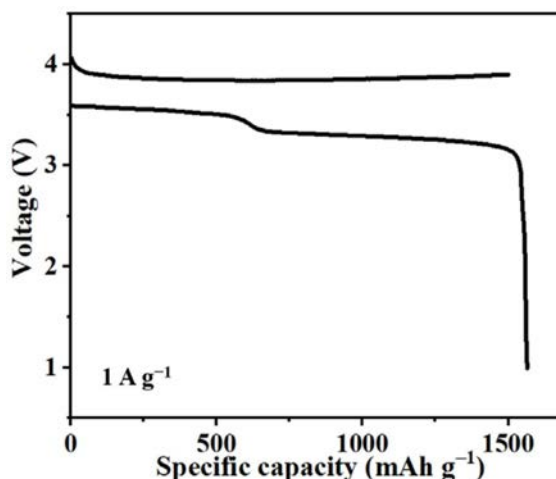
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种电解液添加剂及其在可充锂亚硫酰氯电池中的应用

(57) 摘要

本发明属于能源材料技术领域,进一步的说是锂二次电池领域,具体涉及一种电解液添加剂及其在可充锂亚硫酰氯电池中的应用。可充锂亚硫酰氯电池的电解液添加剂为碘单质和/或碘基化合物;添加剂的质量占电解液总质量的0.1%~10%。所述添加剂添加到以导电碳为正极材料锂亚硫酰氯电池用的基础电解液中。本发明添加剂的引入改变了锂盐在电解液环境,同时与活性物质亚硫酰氯发生作用,能明显提升在大电流密度下的放电平台和改善电极极化,使锂/亚硫酰氯电池取得了良好的放电电压和放电容量,显著改善了锂/亚硫酰氯电池的电位滞后现象。使用本发明提供的添加剂的电池,较未添加的对比样,其放电电压显著提升,倍率性能得到改善。



1. 一种电解液添加剂,其特征在于:可充锂亚硫酰氯电池的电解液添加剂为碘单质和/或碘基化合物;添加剂的质量占电解液总质量的0.1%~10%。

2. 按权利要求1中电解液添加剂,其特征在于:所述碘基化合物为溴化碘、氯化碘、氟化碘、碘化钾、碘化锂、碘化钠、碘化硫中的一种或几种。

3. 按权利要求1或2中电解液添加剂,其特征在于:所述锂亚硫酰氯电池的电解液为锂盐和亚硫酰氯。

4. 按权利要求3中电解液添加剂,其特征在于:所述锂盐在电解液的终浓度为0.5-3mol/L。

5. 按权利要求4中电解液添加剂,其特征在于:所述锂盐包括四氯铝酸锂、四氟硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酸锂、双氟磺酸亚胺锂、四氯镓酸锂、高氯酸锂中的一种或几种。

6. 一种权利要求1所述的应用,其特征在于:所述添加剂应用于以碳材料为正极的可充锂亚硫酰氯电池的电解液中。

7. 按权利要求6所述的应用,其特征在于:所述电解液的制备:

(1) 将所需锂盐溶解于无机溶剂中,得到均匀溶液;

(2) 将权利要求1所述添加剂溶解在上述溶液中,搅拌均匀得到所需电解液。

8. 一种可充锂亚硫酰氯电池,包括正极、负极和电解液,其特征在于:电解液中含权利要求1所述添加剂。

9. 按权利要求8所述的可充锂亚硫酰氯电池,其特征在于:所述正极材料为石墨、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种。

10. 按权利要求8所述的可充锂亚硫酰氯电池,其特征在于:所述电池中正极的集流体为不锈钢;负极材料为金属锂。

一种电解液添加剂及其在可充锂亚硫酰氯电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料技术领域,进一步的说是锂二次电池领域,具体涉及一种电解液添加剂及其在可充锂亚硫酰氯电池中的应用。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池得到广泛而深入的研究发展,因其高能量密度、长寿命、无记忆效应等优点,占据了便携式电子设备、电动汽车等主要市场,并在大规模储能市场展现极大前景。但是由于较低的能量密度及安全性,严重制约了其在电动汽车市场的发展。为此,研究开发能量密度高、安全性好和循环稳定的新型电池可以很好地迎接大规模储能和电动汽车市场发展的挑战。在二次锂离子电池发明之前,以亚硫酰氯(SOCl_2)为活性物质,金属锂为负极,导电碳为正极,开发了一次锂亚硫酰氯(Li-SOCl_2)电池,该电池体系具有能量密度高(600Wh/kg)、比功率大、保质期长(10-20年)、工作温度范围宽、放电电压稳定、安全性高等优点,广泛应用于油气生产、军事、电力计量与定向导航领域。

[0003] 在 Li-SOCl_2 电池中, SOCl_2 作为溶剂也表现为活性正极反应物。为了增加电导率并促进锂离子的传输,在 SOCl_2 中加入如 LiAlCl_4 的电解质。该体系电池是高能化学电源,在放电期间,由于产生二氧化硫,会有一定程度的压力产生。放电反应机理为: $4\text{Li}+2\text{SOCl}_2\rightarrow 4\text{LiCl}+\text{S}+\text{SO}_2\uparrow$,部分硫和二氧化硫可以溶解在过量的亚硫酰氯电解液中。而且,在贮存期间,锂负极一经与电解质接触,就与亚硫酰氯电解质反应生成 LiCl ,锂负极即受到在其上面形成的 LiCl 膜的保护。这一钝化膜有益于延长电池的贮存寿命,但在放电开始时会引起电压滞后,在高温下长期贮存后的电池,在低温环境下放电,其电压滞后现象尤其明显。

[0004] 电解液在一次锂亚硫酰氯电池中起到非常重要的作用,因此,对电解液进行改进可以显著改善锂亚硫酰氯电池存在的问题。在 Li-SOCl_2 电池中,采用四氟硼烷阴离子的替代电解质盐可以减少电压延迟问题。同时,在电解液中氯化溴的引入可以大大改变了电池的放电化学行为,也有助于去除由于 SOCl_2 还原而形成的某些硫(K.M.Abraham et al.1988J.Electrochem.Soc.135 2686)。另外, LiGaCl_4 和 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{GaCl}_3$ 在 Li-SOCl_2 溶液中用作电解质时,已显示出与 LiAlCl_4 类似的电导率和溶解度,而且容量还增加了60%。尽管如此,但开发新型电解液添加剂用于可充放电的锂亚硫酰氯电池研究几乎没有,而且,可充放电的锂亚硫酰氯电池得益于其能量密度高和宽温优势具有突出的应用前景,因此开发新型电解液添加剂用于可充放电的锂亚硫酰氯电池具有重要意义。

发明内容

[0005] 为解决现用锂亚硫酰氯电池存在的电压滞后和不可充电等问题,本发明提供一种电解液添加剂及其在可充锂亚硫酰氯电池中的应用。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种电解液添加剂,可充锂亚硫酰氯电池的电解液添加剂为碘单质和/或碘基化合物;添加剂的质量占电解液总质量的0.1%~10%,优选为0.5%-5%,更优选为0.5%-

1%。

[0008] 所述碘单质或碘基化合物的纯度 $\geq 98\%$ 。

[0009] 所述碘基化合物为溴化碘、氯化碘、氟化碘、碘化钾、碘化锂、碘化钠、碘化硫中的一种或几种。

[0010] 优选添加剂为氯化碘、碘单质、碘化钾、碘化锂、碘化钠中的一种或几种。

[0011] 所述锂亚硫酰氯电池的电解液为锂盐和亚硫酰氯。

[0012] 所述锂盐在电解液的终浓度为0.5-3mol/L,优选为1-2mol/L。

[0013] 所述锂盐为四氯铝酸锂、四氟硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酸锂、双氟磺酸亚胺锂、四氯镓酸锂、高氯酸锂中的一种或几种,优选为四氯铝酸锂、四氯镓酸锂、高氯酸锂中的一种或几种。所述锂盐的纯度 $\geq 99\%$ 。

[0014] 所述 SOCl_2 的纯度 $\geq 99.5\%$ 。

[0015] 一种所述的应用,所述添加剂应用于以碳材料为正极的可充锂亚硫酰氯电池的电解液中。

[0016] 所述电解液的制备:

[0017] (1) 将所需锂盐溶解于无机溶剂中,得到均匀溶液;

[0018] (2) 将所述添加剂溶解在上述溶液中,搅拌均匀得到所需电解液。

[0019] 所述无机溶剂为亚硫酰氯。

[0020] 一种可充锂亚硫酰氯电池,包括正极、负极和电解液,电解液中含所述添加剂。

[0021] 所述正极材料为石墨、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纤维中的一种或几种。

[0022] 所述电池中正极的集流体为不锈钢;负极材料为金属锂。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0024] 1. 本发明电解液添加剂添加至锂亚硫酰氯电池电解液中,进而提高电解液中卤素和卤素化合物的含量,可以有效改进电池的电压滞后,碘单质或碘化物的存在使得在充电过程中能够充分使放电产物充分分解。另外,添加剂在电池循环过程中不损耗,同时分解产物及时与 SO_2 等物质作用形成反应物为电池可循环提供了条件,进而也降低了充放电电压极化,获得优异的循环性能,可作为二次锂离子电池应用

[0025] 2. 本发明添加添加剂的锂亚硫酰氯电池电解液制备过程简单,制备周期短,制备设备简单且易于操作,便于大规模工业化生产。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例提供无添加剂电解液的充放电曲线图。

[0027] 图2为本发明实施例提供加入添加剂电解液的充放电曲线图。

[0028] 图3为本发明实施例提供无添加剂电解液的不同电流下充放电曲线图。

[0029] 图4为本发明实施例提供有添加剂电解液的不同电流下充放电曲线图。

[0030] 图5为本发明实施例提供无添加剂电解液对应电池的循环图。

[0031] 图6为本发明实施例提供加入添加剂电解液对应电池的循环图。

具体实施方式

[0032] 下面结合实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性

的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0033] 下述各实施例所采用的试剂均为市购产品,其中,碘单质或碘基化合物的纯度 $\geq 98\%$;锂盐的纯度 $\geq 99\%$;SOCl₂的纯度 $\geq 99.5\%$ 。

[0034] 实施例1

[0035] 对照组电池:

[0036] (1) 电解液制备:

[0037] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的SOCl₂后搅拌40h,即得电解液;

[0038] (2) 电池组装

[0039] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能(图1,图3和图5)。

[0040] 实验组电池:

[0041] (1) 电解液制备:

[0042] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的SOCl₂后搅拌40h,获得混合液,而后向混合液中添加其质量0.5%的碘单质。即得电解液;

[0043] (2) 电池组装

[0044] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能(图2,图4和图6)。

[0045] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试:

[0046] 由图1-2可以看出,添加剂的引入促进了分解产物氯气和二氧化硫反应形成硫酰氯的量,进而提升了电池的放电电压,提高了电池的能量密度。同时,添加剂引入后,电化学反应动力学由于含碘物质的催化特性得到了提升,由图3-4可以看出添加剂的引入可以改善电池的倍率性能,有利于电池高功率工作。添加剂的引入可以使得电化学背后的化学反应可以快速高效的进行,使得整个过程反应物与生成物之间保持高效的可逆进行,因此改善电池的循环稳定性,提升了电池工作寿命,进行100次循环后,循环容量保有率可达99%(图5-6)。

[0047] 实施例2

[0048] 对照组电池:

[0049] (1) 电解液制备:

[0050] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的SOCl₂后搅拌40h,即得电解液;

[0051] (2) 电池组装

[0052] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0053] 实验组电池:

[0054] (1) 电解液制备:

[0055] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的SOCl₂后搅拌40h,获得混合液,而后向混合液中添加其质量1%的碘单质。即得电解液;

[0056] (2) 电池组装

[0057] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0058] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试,实验组相对于对照组放电电压显著提升,倍率性能得到改善,其循环稳定性也可得到较大提高,进行100次循环后,循环容量保有率可达98%。

[0059] 实施例3

[0060] 对照组电池:

[0061] (1) 电解液制备:

[0062] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h,即得电解液;

[0063] (2) 电池组装

[0064] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0065] 实验组电池:

[0066] (1) 电解液制备:

[0067] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h,获得混合液,而后向混合液中添加其质量1%的碘化钾。即得电解液;

[0068] (2) 电池组装

[0069] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0070] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试,实验组相对于对照组放电电压显著提升,倍率性能得到改善,其循环稳定性也可得到较大提高,进行100次循环后,循环容量保有率可达98%。

[0071] 实施例4

[0072] 对照组电池:

[0073] (1) 电解液制备:

[0074] 将20g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h,即得电解液;

[0075] (2) 电池组装

[0076] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0077] 实验组电池:

[0078] (1) 电解液制备:

[0079] 将20g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h,获得混合液,而后向混合液中添加其质量0.1%的溴化碘。即得电解液;

[0080] (2) 电池组装

[0081] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0082] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试,实验组相对于对照组放电电压显著提升,倍率性能得到改善,其循环稳定性也可得到较大提高,进行100次循环后,循环容量保有率可达97%。

[0083] 实施例5

[0084] 对照组电池:

[0085] (1) 电解液制备:

[0086] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 即得电解液;

[0087] (2) 电池组装

[0088] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0089] 实验组电池:

[0090] (1) 电解液制备:

[0091] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 获得混合液, 而后向混合液中添加其质量5%的氯化碘。即得电解液;

[0092] (2) 电池组装

[0093] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0094] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试, 实验组相对于对照组放电电压显著提升, 倍率性能得到改善, 其循环稳定性也可得到较大提高, 进行100次循环后, 循环容量保有率可达97%。

[0095] 实施例6

[0096] 对照组电池:

[0097] (1) 电解液制备:

[0098] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 即得电解液;

[0099] (2) 电池组装

[0100] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0101] 实验组电池:

[0102] (1) 电解液制备:

[0103] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 获得混合液, 而后向混合液中添加其质量2%的氯化碘。即得电解液;

[0104] (2) 电池组装

[0105] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0106] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试, 实验组相对于对照组放电电压显著提升, 倍率性能得到改善, 其循环稳定性也可得到较大提高, 进行100次循环后, 循环容量保有率可达97%。

[0107] 实施例7

[0108] 对照组电池:

[0109] (1) 电解液制备:

[0110] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 即得电解液;

[0111] (2) 电池组装

[0112] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0113] 实验组电池：

[0114] (1) 电解液制备：

[0115] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 获得混合液, 而后向混合液中添加其质量0.5%的氯化碘和0.5%的碘化锂。即得电解液；

[0116] (2) 电池组装

[0117] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0118] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试, 实验组相对于对照组放电电压显著提升, 倍率性能得到改善, 其循环稳定性也可得到较大提高, 进行100次循环后, 循环容量保有率可达97%。

[0119] 实施例8

[0120] 对照组电池：

[0121] (1) 电解液制备：

[0122] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 即得电解液；

[0123] (2) 电池组装

[0124] 按照常规方式, 将科琴黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0125] 实验组电池：

[0126] (1) 电解液制备：

[0127] 将30g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 获得混合液, 而后向混合液中添加其质量0.5%的氯化碘和0.5%的碘化锂。即得电解液；

[0128] (2) 电池组装

[0129] 按照常规方式, 将科琴黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0130] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试, 实验组相对于对照组放电电压显著提升, 倍率性能得到改善, 其循环稳定性也可得到较大提高, 进行100次循环后, 循环容量保有率可达97%。

[0131] 实施例9

[0132] 对照组电池：

[0133] (1) 电解液制备：

[0134] 将20g四氯镓酸锂和10g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 即得电解液；

[0135] (2) 电池组装

[0136] 按照常规方式, 将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极, 金属锂片为对电极, 与上述电解液组装成电池作为对照组, 并测试其电化学性能。

[0137] 实验组电池：

[0138] (1) 电解液制备：

[0139] 将20g四氯镓酸锂和10g四氯铝酸锂加入到100mL精馏提纯的 SOCl_2 后搅拌40h, 获得混合液, 而后向混合液中添加其质量1%的碘单质。即得电解液；

[0140] (2) 电池组装

[0141] 按照常规方式,将乙炔黑材料刮涂到不锈钢箔上作为工作电极,金属锂片为对电极,与上述电解液组装成电池作为对照组,并测试其电化学性能。

[0142] 将上述获得实验组和对照组电池进行电化学性能测试,实验组相对于对照组放电电压显著提升,倍率性能得到改善,其循环稳定性也可得到较大提高,进行100次循环后,循环容量保有率可达97%。

[0143] 由上述各实施例可见,本发明添加剂的引入改变了锂盐在电解液环境,同时与活性物质亚硫酸氯发生作用,能明显提升在大电流密度下的放电平台和改善电极极化,使锂/亚硫酸氯电池取得了良好的放电电压和放电容量,显著改善了锂/亚硫酸氯电池的电压滞后现象。使用本发明提供的添加剂的电池,较未添加的对比样,其放电电压显著提升,倍率性能得到改善,其循环稳定性也可得到较大提高,进行100次循环后,循环容量保有率可达97%以上。

[0144] 以上,仅为本发明较佳的具体实施方式,但发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

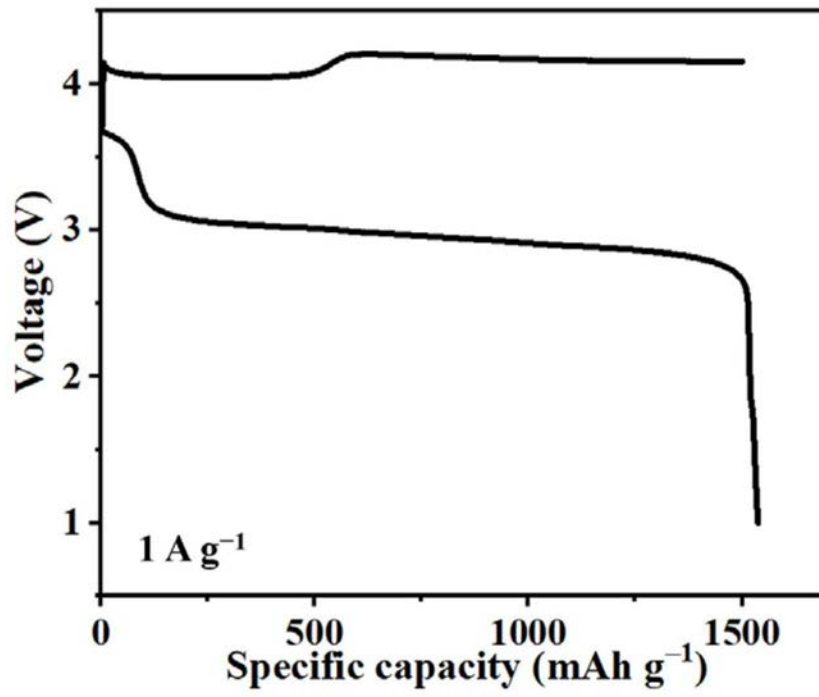


图1

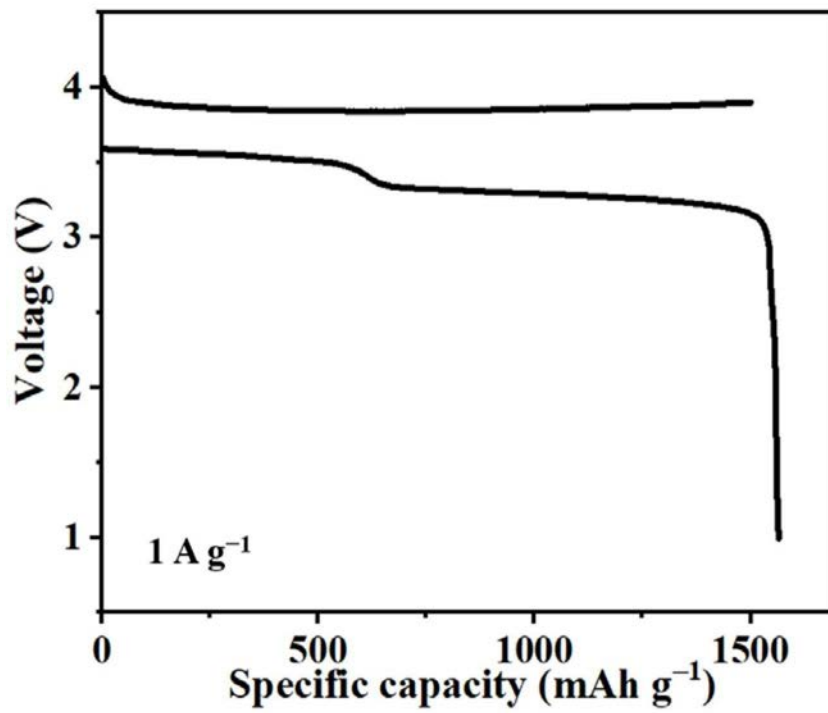


图2

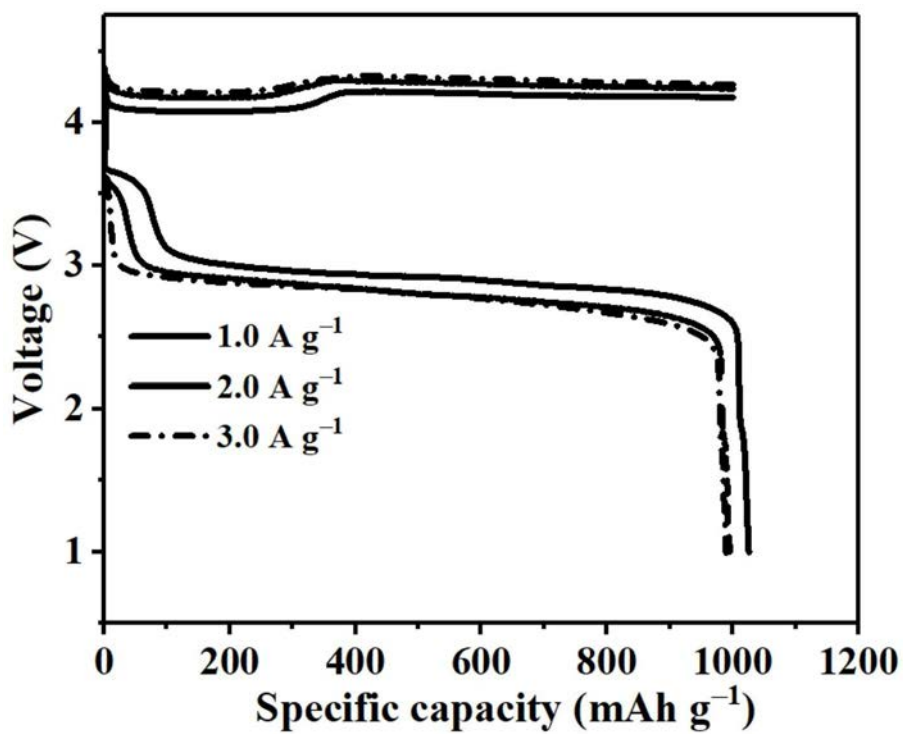


图3

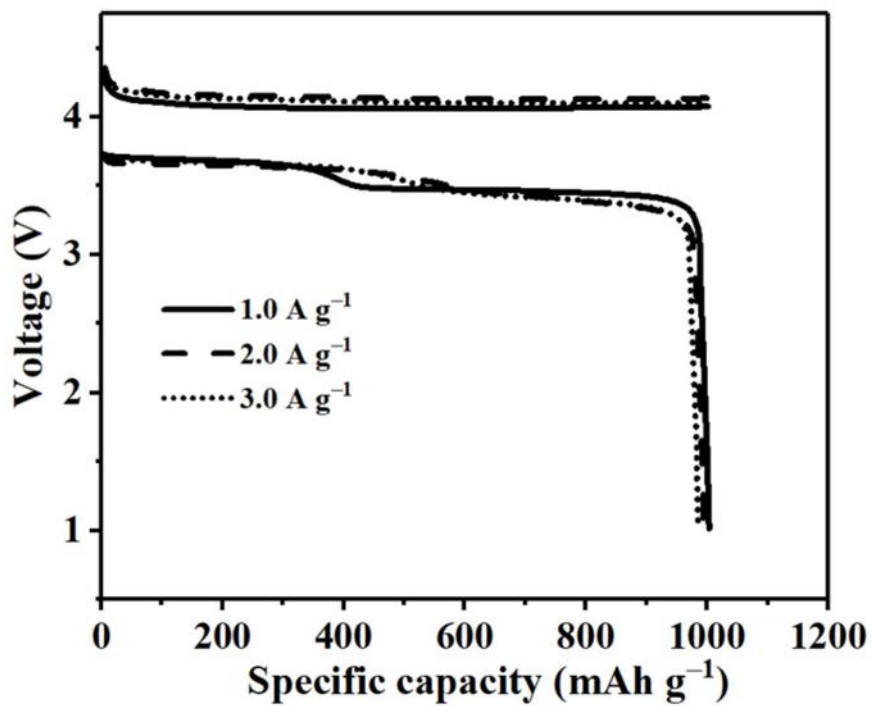


图4

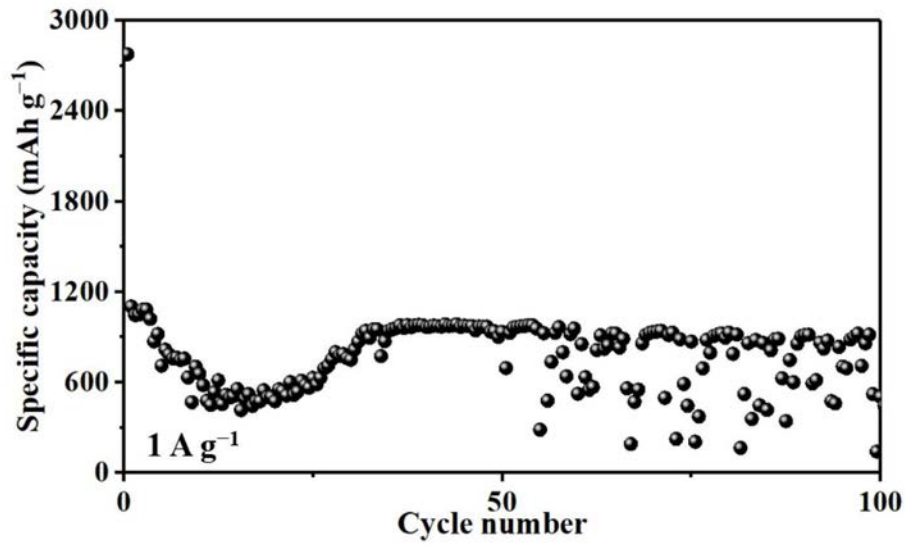


图5

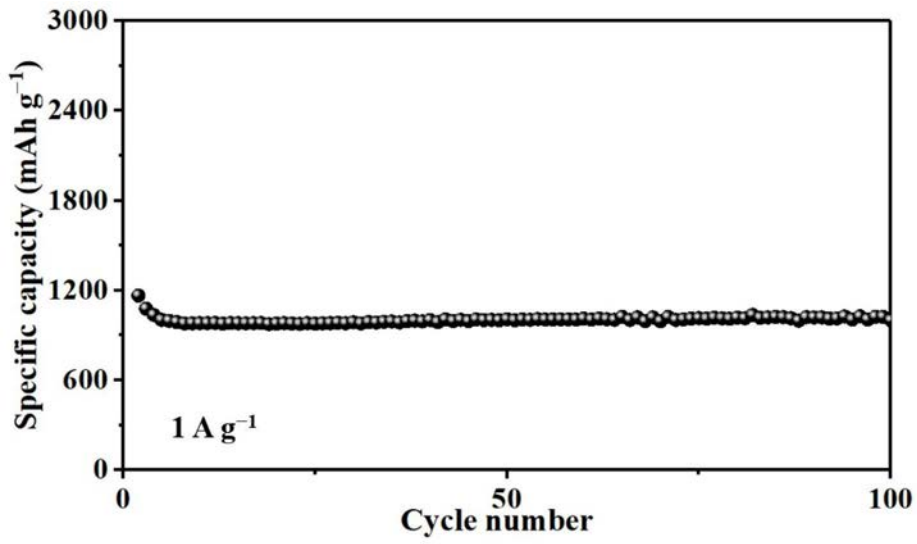


图6