



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114503333 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202180005683.8

(22) 申请日 2021.03.23

(30) 优先权数据

10-2020-0037351 2020.03.27 KR

10-2021-0036050 2021.03.19 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.04.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/003594 2021.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/194231 KO 2021.09.30

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 郑彦洵 李载佶

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 王海川 陈海涛

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

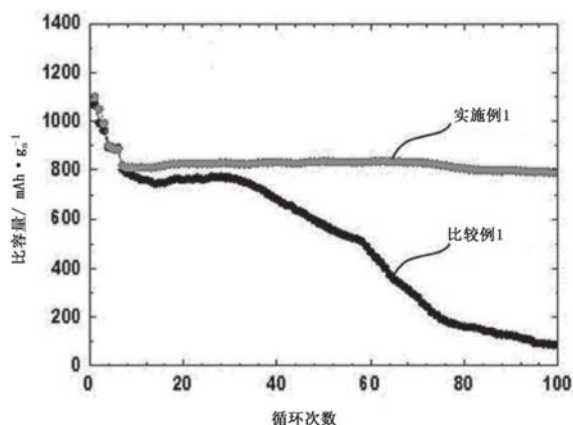
权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

锂硫电池用电解质和包含其的锂硫电池

(57) 摘要

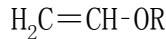
本发明涉及一种锂硫电池用电解质和包括所述电解质的锂硫电池,更特别地涉及一种包含锂盐、非水有机溶剂和添加剂的锂硫电池用电解质,其中所述添加剂包含烷基乙烯基醚化合物。本发明的锂硫电池用电解质改善了负极的效率和稳定性,由此改善了所述锂硫电池的容量和寿命特性。



1. 一种锂硫电池用电解质,所述锂硫电池用电解质包含锂盐、非水有机溶剂和添加剂,其中所述添加剂包含烷基乙烯基醚化合物。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质,其中所述烷基乙烯基醚化合物由下式1表示:

[式1]



其中R是具有1至10个碳原子的烷基。

3. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质,其中所述烷基乙烯基醚化合物包含选自以下的至少一种:甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚和己基乙烯基醚。

4. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质,其中所述烷基乙烯基醚化合物具有改善所述锂硫电池中包含的负极的效率和稳定性的效果。

5. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质,其中所述非水有机溶剂包含醚类化合物和包含一个或多个双键的杂环化合物。

6. 根据权利要求5所述的锂硫电池用电解质,其中所述醚类化合物包含直链醚化合物。

7. 根据权利要求6所述的锂硫电池用电解质,其中所述直链醚化合物包含选自以下中的至少一种:二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、三乙二醇甲基乙基醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、四乙二醇甲基乙基醚、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇二乙醚和聚乙二醇甲基乙基醚。

8. 根据权利要求5所述的锂硫电池用电解质,其中所述杂环化合物包含选自氧原子和硫原子中的至少一个杂原子。

9. 根据权利要求5所述的锂硫电池用电解质,其中所述杂环化合物包含选自以下中的至少一种:呋喃、2-甲基呋喃、3-甲基呋喃、2-乙基呋喃、2-丙基呋喃、2-丁基呋喃、2,3-二甲基呋喃、2,4-二甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、吡喃、2-甲基吡喃、3-甲基吡喃、4-甲基吡喃、苯并呋喃、2-(2-硝基乙烯基)呋喃、噻吩、2-甲基噻吩、2-乙基噻吩、2-丙基噻吩、2-丁基噻吩、2,3-二甲基噻吩、2,4-二甲基噻吩和2,5-二甲基噻吩。

10. 根据权利要求5所述的锂硫电池用电解质,其中所述非水有机溶剂包含体积比为95:5至5:95的所述醚类化合物和所述杂环化合物。

11. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质,其中所述锂盐包含选自以下中的至少一种:LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiC₄BO₈、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)₂NLi、(SO₂F)₂NLi、(CF₃SO₂)₃CLi、氯硼烷锂、具有4个以下碳原子的低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺锂。

12. 根据权利要求1所述的锂硫电池用电解质,其中,基于总共100重量%的所述锂硫电池用电解质,所述烷基乙烯基醚化合物的含量是0.1重量%至10重量%。

13. 一种锂硫电池,所述锂硫电池包括:

包含正极活性材料的正极;

包含负极活性材料的负极;和

权利要求1所述的电解质。

14. 根据权利要求13所述的锂硫电池,其中所述正极活性材料包含选自元素硫和硫化合物中的至少一种。

15. 根据权利要求13所述的锂硫电池,其中所述正极活性材料包含选自以下的至少一种:无机硫、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、二硫化物化合物、有机硫化合物和碳-硫聚合物 $(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x=2.5$ 至 50 , $n \geq 2$ 。

16. 根据权利要求13所述的锂硫电池,其中所述负极活性材料包含选自锂金属和锂合金中的至少一种。

锂硫电池用电解质和包含其的锂硫电池

技术领域

[0001] 本申请要求2020年3月27日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2020-0037351和2021年3月19日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2021-0036050的优先权,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0002] 本发明涉及锂硫电池用电解质和包括所述电解质的锂硫电池。

背景技术

[0003] 随着锂二次电池的应用范围不仅扩展到便携式电子装置,而且扩展到电动车辆(EV)和蓄电系统(ESS),对具有高容量、高能量密度和长寿命的锂二次电池的需求正在增加。

[0004] 在各种锂二次电池之中,锂硫电池是使用含有硫-硫键的硫类材料作为正极活性材料并使用锂金属、嵌入/脱嵌锂离子的碳类材料或与锂形成合金的硅或锡作为负极活性材料的电池系统。

[0005] 在锂硫电池中,存在的优点是,作为正极活性材料的主要材料的硫具有低原子量,资源非常丰富,因此易于供应和接收,并且便宜、无毒和环境友好。

[0006] 另外,锂硫电池具有1,675mAh/g的理论比容量,这是由在正极中锂离子和硫的转化反应($S_8+16Li^++16e^-\rightarrow 8Li_2S$)引起的,并且当使用锂金属作为负极时,锂硫电池展现出2,600Wh/kg的理论能量密度。由于与目前正在研究的其它电池系统(Ni-MH电池:450Wh/kg, Li-FeS电池:480Wh/kg, Li-MnO₂电池:1,000Wh/kg; Na-S电池:800Wh/kg)和锂离子电池(250Wh/kg)的理论能量密度相比,锂硫电池的理论能量密度具有非常高的值,因此在迄今为止正在开发的二次电池之中,锂硫电池作为高容量、环保和低成本的锂二次电池正引起关注。

[0007] 具体地,在锂硫电池中使用锂金属作为负极活性材料的情况下,由于理论比容量显著高达3,860mAh/g,并且标准还原电位(标准氢电极:SHE)非常低,为-3.045V,因此可以实现具有高容量和高能量密度的电池,因此作为下一代电池系统,正在进行若干研究。

[0008] 然而,由于作为负极活性材料的锂金属由于其高化学/电化学反应性而易于与电解质反应,因此在负极的表面上形成钝化层。这种钝化层导致局部区域中的电流密度的差异,从而在锂金属的表面上形成锂枝晶。另外,这样形成的锂枝晶导致电池内部短路和惰性锂(死锂),因此不仅导致增加锂二次电池的物理和化学不稳定性问题,而且导致降低电池容量和缩短循环寿命的问题。

[0009] 由于如上所述的锂金属的高度不稳定性,使用锂金属作为负极的锂硫电池尚未商业化。

[0010] 因此,正在研究各种方法,例如在锂金属表面上引入保护层或改变电解质的组成。

[0011] 例如,韩国专利公开号2016-0034183描述了通过形成作为聚合物基体的保护层可以防止电解质的损失和枝晶的产生,这种保护层可以在含有锂金属或锂合金的负极活性层上累积电解质同时保护负极。

[0012] 另外,韩国专利公开号2016-0052351公开了通过将锂枝晶吸收材料并入到形成在锂金属表面上的聚合物保护膜中,可以抑制锂枝晶的生长,从而改善锂二次电池的稳定性和寿命特性。

[0013] 另外,Jiangfeng Qian等和韩国专利公开号2013-0079126各自公开了通过提高锂盐的浓度或通过并入包含1,3,5-三噁烷、1,3-二氧戊环和氟类环状碳酸酯的非水有机溶剂,可以改善包含锂金属的电池的特性。

[0014] 这些现有技术在一定程度上抑制了电解质和锂金属之间的反应或锂枝晶的形成,但是效果不充分。另外,随着电池的充电/放电的进行,存在保护层发生劣化的问题,例如保护层的硬化或膨胀。另外,在使用含有特定组分的电解质的情况下,不仅对可应用的电池存在限制,而且可能引起电池性能劣化的问题。因此,仍然需要通过改善锂金属负极的效率和稳定性来开发具有优异的容量和寿命特性的锂硫电池。

[0015] [现有技术文献]

[0016] [专利文献]

[0017] 韩国专利公开号2016-0034183(2016年3月29日),可充电锂电池用负极和包括其的可充电锂电池(NEGATIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME);

[0018] 韩国专利公开号2016-0052351(2016年5月12日),具有安全保护层的锂二次电池用锂金属电极和包括其的锂二次电池(LITHIUM METAL ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY WITH SAFE PROTECTIVE LAYER AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME);

[0019] 韩国专利公开号2013-0079126(2013年7月10日),锂金属电池用电解质和包括其的锂金属电池(ELECTROLYTE FOR LITHIUM METAL BATTERY AND LITHIUM METAL BATTERY INCLUDING THE SAME)。

[0020] [非专利文献]

[0021] Jiangfeng Qian等,锂金属负极的高倍率和稳定循环(High rate and stable cycling of lithium metal anode),Nature Communications,2015,6,6362

发明内容

[0022] 技术问题

[0023] 作为解决上述问题的各种研究的结果,本发明的发明人已经证实,当锂硫电池用电解质包含烷基乙烯基醚化合物作为添加剂时,能够改善包含锂金属的负极的效率和稳定性,从而改善锂硫电池的容量和寿命,因此完成本发明。

[0024] 因此,本发明的一个目的在于提供一种锂硫电池用电解质,所述锂硫电池用电解质能够实现具有优异的容量和寿命特性的锂硫电池。

[0025] 另外,本发明的另一目的是提供一种含有所述电解质的锂硫电池。

[0026] 技术方案

[0027] 为了实现上述目的,本发明提供了一种锂硫电池用电解质,其包含锂盐、非水有机溶剂和添加剂,其中所述添加剂包含烷基乙烯基醚化合物。

[0028] 所述烷基乙烯基醚化合物可以由下式1表示:

[0029] [式1]

[0030] $H_2C=CH-OR$

[0031] 其中R如本说明书中所述。

[0032] 所述烷基乙烯基醚化合物可以包含选自以下的至少一种：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚和己基乙烯基醚。

[0033] 所述非水有机溶剂可以包含醚类化合物和包含一个或多个双键的杂环化合物。

[0034] 所述醚类化合物可以包括直链醚化合物。

[0035] 所述杂环化合物可以包含选自氧原子和硫原子中的至少一个杂原子。

[0036] 所述非水有机溶剂可以包含体积比为95:5至5:95的醚类化合物和杂环化合物。

[0037] 所述锂盐可以包含选自以下的至少一种：LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiC₄BO₈、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)₂NLi、(SO₂F)₂NLi、(CF₃SO₂)₃CLi、氯硼烷锂、具有4个以下碳原子的低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺锂。

[0038] 基于总共100重量%的锂硫电池用电解质，烷基乙烯基醚化合物的含量可以是0.1重量%至10重量%。

[0039] 另外，本发明提供一种含有锂硫电池用电解质的锂硫电池。

[0040] 有益效果

[0041] 由于根据本发明的锂硫电池用电解质包含烷基乙烯基醚化合物作为添加剂，因此可以改善包含锂金属的负极的效率和稳定性，并使正极的容量表现最大化，从而能够使锂硫电池具有高容量和长寿命。

附图说明

[0042] 图1是显示根据实施例1和比较例1的锂硫电池的容量和寿命特性的评估结果的图。

[0043] 图2是显示根据实施例1和比较例1的锂硫电池的充电/放电效率的评估结果的图。

[0044] 图3是显示根据实施例1和比较例1的锂硫电池的第一次循环的电压-容量的图。

[0045] 图4是显示根据实施例2和比较例1的锂硫电池的容量和寿命特性的评估结果的图。

[0046] 图5是显示根据实施例2和比较例1的锂硫电池的充电/放电效率的评估结果的图。

[0047] 图6是显示根据实施例2和比较例1的锂硫电池的第一次循环的电压-容量的图。

具体实施方式

[0048] 在下文中，将更详细地描述本发明。

[0049] 在本说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解释为限于一般术语或字典中的术语，而应基于允许本发明人适当地定义术语的概念以进行最佳解释的原则以对应于本发明的技术构思的含义和概念来解释。

[0050] 本文使用的术语仅用于描述特定实施方式目的，并非旨在限制本发明。除非上下文另外明确指出，否则单数形式“一个”、“一种”、“该”和“所述”包括复数个指称物。应当理解的是，如本说明书中使用的例如“包含”或“具有”的术语旨在指明存在所述的特征、数量、

步骤、运行、组件、部件或其组合,但并不排除一种或多种其它特征、数量、步骤、运行、组件、部件或其组合的存在或增加的可能性。

[0051] 如本文所用的术语“复合材料”是指两种以上材料合并以表现更有效的功能的同时形成物理上和化学上彼此不同的相的材料。

[0052] 如本文所用的术语“多硫化物”是包含“多硫离子(S_x^{2-} , $x=8,6,4,2$)”和“多硫化锂(Li_2S_x 或 LiS_x^- , $x=8,6,4,2$)”两者的概念。

[0053] 由于用于便携式电子装置并保持在有限市场中的锂二次电池正迅速扩展到电动车辆(EV)和能量储存系统的市场中,并且它们正变得轻量、薄、短和小,因此还存在对作为它们的运行能源的锂二次电池的更轻重量和小型化的需求。

[0054] 由于锂硫电池在几种二次电池之中展现出高的理论放电容量和理论能量密度,并且主要用作负极活性材料的锂金属具有非常小的原子量(6.94g/a.u.)和密度(0.534g/cm³),因此由于其易于小型化和重量减轻,锂硫电池作为下一代电池备受关注。

[0055] 然而,如上所述,锂金属具有高反应性,因此当电解质和锂金属接触时,由于电解质的自发分解而在锂金属的表面上形成钝化膜。这通过形成惰性锂和锂枝晶而降低了负极的效率和稳定性。另外,在使用硫类材料作为正极活性材料的锂硫电池中,在电池运行期间在正极中形成的多硫化锂(Li_2S_x , $1 \leq x \leq 8$)之中,具有高氧化值的硫的多硫化锂(Li_2S_x , 通常 $x > 4$)由于其在电解质中的溶解度高而持续溶解,并且从正极的反应区溶出,并且移动到负极。此时,从正极溶出的多硫化锂引起与锂金属的副反应,因此硫化锂附着到锂金属的表面,从而引起电极的钝化,并且由于多硫化锂的溶出而降低了硫的利用率,因此仅可以实现至多约70%的理论放电容量,并且随着循环的进行,存在容量和充电/放电效率迅速恶化的问题,从而降低了电池的寿命特性。

[0056] 为此,在现有技术中,使用例如在锂金属负极的表面上引入保护层、改变电解质的溶剂的组成或向电解质中添加添加剂的方法。然而,由于与构成电池的其它要素的相容性问题,其在电池的性能和运行稳定性方面引起严重问题,因此其对于实际应用不是优选的。

[0057] 因此,本发明提供了一种锂硫电池用电解质,其能够通过改善负极的效率和稳定性并使正极活性材料的容量最大化来实现具有改善的容量和寿命特性的锂硫电池。

[0058] 具体地,根据本发明的锂硫电池用电解质包含锂盐、非水有机溶剂和添加剂,其中所述添加剂包含烷基乙烯基醚化合物。

[0059] 在本发明中,由于添加剂是乙烯基和烷基通过氧原子结合的化合物,并且由于与锂离子的亲和性而展现出拉平效应(leveling effect),因此可以在作为负极的锂金属的表面上进行改善的剥离/镀覆工序。因此,由于负极的效率和稳定性得到改善,因此可以改善包括所述负极的锂硫电池的容量和寿命特性。本发明中使用的术语“负极效率”是指当完全充电时,在负极上重新镀覆或重新还原的锂(或其它负极活性材料)相对于在电池的先前完全放电时从负极新剥离或氧化的锂的量的百分比。与100%的任何偏差表明在电池充电/放电中已经失去效用的惰性锂。

[0060] 另外,本发明的添加剂能够以防止从正极产生的多硫化锂与锂金属反应,从而抑制作为正极活性材料的硫的损失,因此使正极活性材料的容量的表现最大化,因此能够实现具有与理论比容量相比更优容量实现率的锂硫电池。

[0061] 另外,由于本发明的添加剂不参与电池的电化学反应,而仅起到改善包含锂金属

的负极的效率和稳定性的作用,因此存在的优点是不会出现现有技术中出现的电池性能劣化的问题。

[0062] 如上所述,根据本发明的添加剂可以包含烷基乙烯基醚化合物。所述烷基乙烯基醚化合物可以由下式1表示:

[0063] [式1]

[0064] $H_2C=CH-OR$

[0065] 其中R是具有1至10个碳原子的烷基。

[0066] 所述烷基可以是直链或支链的,并且碳原子数没有特别限制,但优选是1至4。具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、正丁基、叔丁基、异丁基、戊基、己基和庚基,但不限于此。烷基中所含的一个或多个氢原子可以任选地被一个或多个取代基(例如烷基、烯基、炔基、杂环基、芳基、杂芳基、酰基、氧代、亚氨基、硫代氧代、氰基、异氰基、氨基、叠氨基、硝基、羟基、硫醇、卤素等)取代。

[0067] 烷基乙烯基醚化合物可以包含选自以下的至少一种:甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚和己基乙烯基醚。优选地,烷基乙烯基醚化合物可以是选自以下的至少一种:丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚和戊基乙烯基醚,并且更优选地,烷基乙烯基醚化合物可以是丁基乙烯基醚。

[0068] 基于总共100重量%的锂硫电池用电解质,烷基乙烯基醚化合物的含量可以是0.1重量%至10重量%。基于总共100重量%的锂硫电池用电解质,添加剂的含量的下限可以是0.1重量%以上、0.3重量%以上或0.5重量%,并且上限可以是10重量%以下、2重量%以下或1重量%以下。添加剂的含量可以通过下限和上限的组合来设定。当添加剂的含量小于上述范围时,由于其不能作用于在充电/放电期间移动的所有锂离子,导致剥离/镀膜工序的均匀性劣化,因此不能获得所需效果。相反,当添加剂的含量超过上述范围时,可能发生过高电压,从而在电池的正常运行中引起问题,因此导致电池的容量损失或寿命缩短。

[0069] 根据本发明的锂硫电池用电解质包含锂盐作为电解质盐。锂盐的类型在本发明中没有特别限制,并且锂盐可以不受限制地使用,只要其通常用于锂硫电池用电解质中即可。

[0070] 例如,锂盐可以包含选自以下的至少一种:LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiC₄BO₈、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)₂NLi、(SO₂F)₂NLi、(CF₃SO₂)₃Li、氯硼烷锂、具有4个以下碳原子的低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺锂。优选地,锂盐可以是(SO₂F)₂NLi(双(氟磺酰)亚胺锂,LiFSI)。

[0071] 锂盐的浓度可以考虑离子传导率、溶解度等来确定,并且可以例如是0.1M至4.0M,优选是0.5M至2.0M。当锂盐的浓度低于上述范围时,则难以确保适合运行电池的离子传导率。相反,当锂盐的浓度超过上述范围时,电解液的粘度增加以降低锂离子的迁移率,并且锂盐本身的分解反应会增加,导致电池性能劣化。因此,在上述范围内适当地调节浓度。

[0072] 根据本发明的锂硫电池用电解质是参与锂硫电池的化学反应的离子能够经其移动的介质,并且包含用于溶解锂盐的非水有机溶剂。

[0073] 在本发明中,非水有机溶剂包含醚类化合物和包含一个或多个双键的杂环化合物。

[0074] 所述醚类化合物在保持硫或硫类化合物的溶解性的同时确保在电池的驱动电压

范围内的电化学稳定性,并且在电池运行期间与中间产物的副反应的发生相对较少。

[0075] 所述醚类化合物可以包含选自直链醚化合物和环状醚化合物中的至少一种,并且优选可以是直链醚化合物。

[0076] 例如,所述直链醚化合物可以包含选自以下中的至少一种:二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、乙二醇乙基甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲基乙基醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、三乙二醇甲基乙基醚、四乙二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、四乙二醇甲基乙基醚、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇二乙醚和聚乙二醇甲基乙基醚。优选地,直链醚化合物可以包含选自二甲氧基乙烷、乙二醇乙基甲醚和二乙二醇二甲醚中的至少一种,并且更优选地,可以是二甲氧基乙烷。

[0077] 例如,环状醚化合物可以包含选自以下中的至少一种:1,3-二氧戊环、4,5-二甲基-二氧戊环、4,5-二乙基-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、4-乙基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、2,5-二甲氧基四氢呋喃、2-乙氧基四氢呋喃、2-甲基-1,3-二氧戊环、2-乙基-1,3-二氧戊环、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环、2-甲氧基-1,3-二氧戊环、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环、四氢吡喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯和异山梨醇二甲醚。

[0078] 杂环化合物是包含至少一个双键的杂环化合物,并且杂环包含选自氧原子和硫原子中的至少一个杂原子。杂环化合物包含氧原子或硫原子且展现出极性,从而增强与电解质中的其它组分的亲和性,并抑制电解质的副反应和分解。

[0079] 杂环化合物可以是3至15元杂环化合物,优选3至7元杂环化合物,更优选5至6元杂环化合物。

[0080] 另外,杂环化合物可以是选自以下的至少一个取代或未取代的杂环化合物:具有1至4个碳原子的烷基、具有3至8个碳原子的环烷基、具有6至10个碳原子的芳基、卤素基团、硝基(-NO₂)、胺基(-NH₂)和磺酰基(-SO₂);或杂环化合物和选自以下的至少一种的多环化合物:具有3至8个碳原子的环烷基和具有6至10个碳原子的芳基。

[0081] 例如,杂环化合物可以包含选自以下中的至少一种:呋喃、2-甲基呋喃、3-甲基呋喃、2-乙基呋喃、2-丙基呋喃、2-丁基呋喃、2,3-二甲基呋喃、2,4-二甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、吡喃、2-甲基吡喃、3-甲基吡喃、4-甲基吡喃、苯并呋喃、2-(2-硝基乙烯基)呋喃、噁吩、2-甲基噁吩、2-乙基噁吩、2-丙基噁吩、2-丁基噁吩、2,3-二甲基噁吩、2,4-二甲基噁吩和2,5-二甲基噁吩。优选地,杂环化合物可以包含选自以下的至少一种:2-甲基呋喃、3-甲基呋喃和2,5-二甲基呋喃,并且更优选可以是2-甲基呋喃。

[0082] 在本发明中,非水有机溶剂可以包含体积比为95:5至5:95,优选95:5至50:50,更优选90:10至50:50,且最优选90:10至70:30的醚类化合物和杂环化合物。在本发明中,体积比对应于在醚类溶剂中“直链醚的体积%”:“杂环化合物的体积%”的比率。当包含上述体积比的醚类化合物和杂环化合物作为非水有机溶剂时,可有效防止锂硫电池的正极活性材料的损失和离子传导率的劣化。特别地,优选以相对于非水有机溶剂的总体积为5以上的体积比包含杂环化合物。当相对于非水有机溶剂的总体积以小于5的体积比包含杂环化合物时,可能存在由于正极活性材料的溶出而加速寿命劣化的问题。

[0083] 除了上述组分以外,本发明的锂硫电池用电解质还可以包含硝酸或亚硝酸类化合

物。硝酸或亚硝酸类化合物具有在锂电极上形成稳定膜并且改善充电/放电效率的效果。

[0084] 在本发明中,硝酸或亚硝酸类化合物没有特别限制,但可以是选自以下中的至少一种:无机硝酸或亚硝酸类化合物,例如硝酸锂(LiNO_3)、硝酸钾(KNO_3)、硝酸铯(CsNO_3)、硝酸钡($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸铵(NH_4NO_3)、亚硝酸锂(LiNO_2)、亚硝酸钾(KNO_2)、亚硝酸铯(CsNO_2)、亚硝酸铵(NH_4NO_2);有机硝酸或亚硝酸类化合物,例如硝酸甲酯、硝酸二烷基咪唑鎓、硝酸胍、硝酸咪唑鎓、硝酸吡啶鎓、亚硝酸乙酯、亚硝酸丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸戊酯、亚硝酸辛酯;有机硝基化合物,例如硝基甲烷、硝基丙烷、硝基丁烷、硝基苯、二硝基苯、硝基吡啶、二硝基吡啶、硝基甲苯、二硝基甲苯及其组合,并且优选可以是硝酸锂。

[0085] 另外,本发明的电解质还可以包含其它添加剂以改善充电/放电特性、阻燃性等。添加剂的实例可以是吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环状醚、乙二胺、(缩)甘醇二甲醚类、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、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、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、丙烯磺内酯(PRS)和碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0086] 根据本发明的锂硫电池用电解质可以通过包含烷基乙烯基醚化合物作为添加剂来改善包含锂金属的负极的效率和稳定性。另外,可以有效地抑制在电解质或锂硫电池的运行期间产生的多硫化锂与锂金属之间的副反应。因此,可以改善包括本发明的电解质的锂硫电池的容量和寿命。

[0087] 此外,本发明提供一种包含如上所述的锂硫电池用电解质的锂硫电池。

[0088] 锂硫电池包括正极、负极和置于二者之间的电解质,其中所述电解质包括根据本发明的锂硫电池用电解质。

[0089] 正极可以包含正极集电器和涂覆在正极集电器的一侧或两侧上的正极活性材料层。

[0090] 正极集电器支撑正极活性材料,并且对其没有特别限制,只要其具有高电导率而不引起电池中的化学变化即可。例如,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、钨、烧碳;表面用碳、镍、银等处理过的铜或不锈钢;铝-镉合金等作为正极集电器。

[0091] 正极集电器可以通过在其表面上形成微细凹凸来增强与正极活性材料的结合力,并且可以以例如膜、片、箔、筛、网、多孔体、发泡体和无纺织的多种形式形成。

[0092] 正极活性材料层包含正极活性材料,并且还可以包含导电材料、粘合剂、添加剂等。

[0093] 正极活性材料可以包含硫,并且具体地可以包含选自元素硫(S_8)和硫化物中的至少一种。正极活性材料可以包含选自以下中的至少一种:无机硫、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、二硫化物化合物、有机硫化合物和碳-硫聚合物($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x = 2.5$ 至 50 , $n \geq 2$)。优选地,正极活性材料可以是无机硫。

[0094] 将硫与导电材料如碳材料组合使用,因为其单独不具有导电性。因此,以硫-碳复合材料的形式包含硫,并且优选地,正极活性材料可以是硫-碳复合材料。

[0095] 硫-碳复合材料中的碳是多孔碳材料,并且提供能够均匀且稳定地固定作为正极活性材料的硫的框架,并且弥补硫的低导电性以使电化学反应能够平稳地进行。

[0096] 多孔碳材料通常可以通过将各种碳材料的前体碳化来制造。多孔碳材料可以在其中包含不均匀的孔,所述孔的平均直径在 1nm 至 200nm 的范围内,并且孔隙率可以在多孔碳

材料的总体积的10%至90%的范围内。当孔的平均直径小于上述范围时,孔径仅在分子水平上,并且不可能用硫浸渍。相反,当孔的平均直径超过上述范围时,多孔碳材料的机械强度减弱,不优选应用于电极的制造工艺。

[0097] 多孔碳材料的形状是以球、棒、针、板、管或块的形式,并且可以不受限制地使用,只要其通常用于锂硫电池中即可。

[0098] 多孔碳材料可以具有多孔结构或高比表面积,并且可以是本领域中常规使用的那些中的任一种。例如,多孔碳材料可以是但不限于选自以下中的至少一种:石墨;石墨烯;炭黑,例如德科黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;碳纳米管(CNT),例如单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT);碳纤维,例如石墨纳米纤维(GNF)、碳纳米纤维(CNF)和活性炭纤维(ACF);石墨,例如天然石墨、人造石墨和膨胀石墨,以及活性炭。优选地,多孔碳材料可以是碳纳米管。

[0099] 基于100重量份的硫-碳复合材料,硫-碳复合材料可以包含60重量份至90重量份,优选65重量份至85重量份,更优选70重量份至80重量份的硫。当硫含量小于上述范围时,随着硫-碳复合材料中多孔碳材料的含量相对增加,比表面积增加,使得在正极制造期间粘合剂的含量增加。粘合剂用量的增加最终会增加正极的薄层电阻,并且充当绝缘体以阻止电子通过,由此劣化电池的性能。相反,当硫的含量超过上述范围时,不能与多孔碳材料合并的硫在它们之间聚集或再溶出到多孔碳材料的表面,因此变得难以接受电子并且不能参与电化学反应,导致电池容量的损失。

[0100] 另外,硫-碳复合材料中的硫位于上述多孔碳材料的内表面和外表面中的至少一个表面上,并且此时,可以存在于多孔碳材料的整个内表面和外表面中的小于100%、优选1%至95%、更优选60%至90%的面积中。当硫存在于在上述范围内的多孔碳材料的内表面和外表面上时,其在电子转移面积和与电解质的润湿性方面能够显示出最大的效果。具体地,由于硫在上述范围内薄且均匀地浸渍在多孔碳材料的内表面和外表面上,所以在充电/放电过程期间可以增加电子迁移的接触面积。当硫位于多孔碳材料的整个内表面和外表面的100%的面积中时,碳材料完全被硫覆盖,由此导致对电解质的润湿性差,并且与电极中所含的导电材料的接触不良,因此不能接受电子,并且不能参与电化学反应。

[0101] 在本发明中对制备硫-碳复合材料的方法没有特别限制,并且可以采用本领域中通常使用的方法。例如,可以使用简单地混合硫和多孔碳材料、然后对其进行热处理以形成复合材料的方法。

[0102] 除了上述组分以外,正极活性材料还可以包含选自过渡金属元素、IIIA族元素、IVA族元素、这些元素的硫化物以及这些元素与硫的合金中的至少一种添加剂。

[0103] 所述过渡金属元素可以包括Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au、Hg等,并且所述IIIA族元素可以包括Al、Ga、In、Tl等;并且所述IVA族元素可以包括Ge、Sn、Pb等。

[0104] 基于总共100重量%的构成正极的正极活性材料层,正极活性材料的含量可以是40重量%至95重量%,优选45重量%至90重量%,更优选60重量%至90重量%。当正极活性材料的含量小于上述范围时,正极难以充分地发生电化学反应。相反,当所述含量超过上述范围时,存在的问题是,由于稍后描述的导电材料和粘合剂的含量相对不足,正极的电阻增加并且正极的物理性质降低。

[0105] 正极活性材料层任选地还可以包含：导电材料，所述导电材料使得电子在正极（具体地，正极活性材料）内平稳移动；和粘合剂，所述粘合剂将正极活性材料良好地附着至集电器。

[0106] 导电材料是通过电连接电解质和正极活性材料而用作电子经其从集电器转移到正极活性材料的路径的材料。

[0107] 例如，作为导电材料，可以单独或组合地使用以下物质：石墨，例如天然石墨或人造石墨；炭黑，例如Super P、德科黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑；碳衍生物，例如碳纳米管和富勒烯；导电纤维，例如碳纤维和金属纤维；氟化碳；金属粉末，例如铝和镍粉；或导电聚合物，例如聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔和聚吡咯。

[0108] 基于总共100重量%的构成正极的正极活性材料层，导电材料的含量可以是1重量%至10重量%，优选4重量%至7重量%。当导电材料的含量小于上述范围时，由于电子难以在正极活性材料与集电器之间转移，从而电压和容量降低。相反，当所述含量超过上述范围时，正极活性材料的比例相对降低，使得电池的总能量（电荷）会降低。因此，期望在上述范围内确定适当含量。

[0109] 粘合剂将正极活性材料保持在正极集电器中，并且有机地连接正极活性材料以进一步增加它们之间的结合力，并且可以使用本领域已知的任何粘合剂作为所述粘合剂。

[0110] 例如，粘合剂可以是选自以下的任一种或其两种以上的混合物或共聚物：氟树脂类粘合剂，包括聚偏二氟乙烯（PVdF）或聚四氟乙烯（PTFE）；橡胶类粘合剂，包括丁苯橡胶（SBR）、丁腈橡胶和苯乙烯-异戊二烯橡胶；纤维素类粘合剂，包括羧甲基纤维素（CMC）、淀粉、羟丙基纤维素和再生纤维素；多元醇类粘合剂；聚烯烃类粘合剂，包括聚乙烯和聚丙烯；聚酰亚胺类粘合剂；聚酯类粘合剂；和硅烷类粘合剂。

[0111] 基于总共100重量%的构成正极的正极活性材料层，粘合剂的含量可以是1重量%至10重量%。当粘合剂的含量小于上述范围时，正极的物理性质可能劣化，因此正极活性材料和导电材料会脱离。当粘合剂的含量超过上述范围时，正极中活性材料和导电材料的比率相对降低，因此电池容量会降低。因此，优选在上述范围内确定粘合剂的适当量。

[0112] 在本发明中，制造正极的方法没有特别限制，并且可以使用本领域技术人员已知的方法或由其改进的各种方法。

[0113] 作为实例，可以通过制备包含上述组分的正极浆料组合物，然后将所述正极浆料组合物涂覆到正极集电器的至少一个表面上来制备正极。

[0114] 正极浆料组合物包含如上所述的正极活性材料、导电材料和粘合剂，并且除了这些外，还可以包含溶剂。

[0115] 作为溶剂，使用能够均匀地分散正极活性材料、导电材料和粘合剂的溶剂。作为这样的溶剂，水是最优选的水性溶剂。此时，水可以是蒸馏水或去离子水，但不必限于此，并且如果需要，可以使用容易与水混合的低级醇。所述低级醇的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇，并且它们可以优选与水混合使用。

[0116] 溶剂的含量可以处于使得其浓度促进涂覆的水平，并且具体含量根据涂覆方法和设备而变化。

[0117] 如果需要，正极浆料组合物可以另外包含通常用于改善其在相关技术领域中的功能的材料。例如，提及有粘度调节剂、流化剂、填料等。

[0118] 在本发明中,涂覆正极浆料组合物的方法没有特别限制,例如,可以提及例如刮刀、模铸、逗号涂覆和丝网印刷的方法。另外,在单独的基材上成型之后,可以通过压制或层压将正极浆料涂覆在正极集电器上。

[0119] 在涂覆之后,可以进行用于去除溶剂的干燥工艺。干燥工艺在能够充分去除溶剂的温度和时间水平下进行,并且条件可以根据溶剂的类型而变化,因此在本发明中没有特别限制。例如,可以提及:通过暖空气、热空气或低湿空气的干燥方法,真空干燥方法和通过照射(远)红外辐射或电子束进行辐射的干燥方法。调节干燥速度使得可以在不会由于通常的应力集中而在正极活性材料层中引起裂纹的速度范围内或在正极活性材料层不会从正极集电器剥离的速度范围内,尽可能快地去除溶剂。

[0120] 另外,在干燥之后,可以通过压制集电器来增加正极中的正极活性材料的密度。作为压制方法,提及例如模压和辊压的方法。

[0121] 正极的孔隙率,具体是通过上述组分和制造方法制造的正极活性材料层的孔隙率可以是40%至80%,优选60%至75%。当正极的孔隙率小于40%时,因为在包含正极活性材料、导电材料和粘合剂的正极浆料组合物的填充度变得过高,所以不能保持足够的电解质在正极活性材料之间展现出离子传导和/或电传导,由此导致电池的输出特性或循环特性劣化,并导致电池的过电压和放电容量降低变得严重。相反,当正极的孔隙率超过80%并且具有过高的孔隙率时,存在与集电器的物理和电连接降低导致粘合性降低和反应困难的问题,并且存在由于在增加的孔隙率下填充电解质可能降低电池的能量密度的问题。因此,在上述范围内适当地调节孔隙率。

[0122] 另外,根据本发明的正极中硫的负载量,即正极中正极活性材料层中的每单位面积的硫的质量可以是 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $15\text{mg}/\text{cm}^2$,优选是 $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0123] 负极可以包括负极集电器和涂覆在负极集电器的一个表面或两个表面上的负极活性材料层。此外,负极可以是锂金属板。

[0124] 负极集电器用于支撑负极活性材料层,并且如正极集电器中所述。

[0125] 除了负极活性材料以外,负极活性材料层还可以包含导电材料、粘合剂等。此时,导电材料和粘合剂如上所述。

[0126] 负极活性材料可以包含:能够可逆地嵌入或脱嵌锂离子(Li^+)的材料;能够与锂离子反应以可逆地形成含锂化合物的材料;锂金属或锂合金。

[0127] 能够可逆地嵌入或脱嵌锂离子(Li^+)的材料可以是例如结晶碳、无定形碳或其混合物。能够与锂离子(Li^+)反应以可逆地形成含锂化合物的材料可以是例如氧化锡、硝酸钛或硅。锂合金可以是例如锂(Li)和选自以下的金属的合金:钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)、铝(Al)和锡(Sn)。

[0128] 优选地,负极活性材料可以是锂金属,并且具体地可以是锂金属薄膜或锂金属粉末的形式。

[0129] 对形成负极活性材料的方法没有特别限制,并且可以使用本领域中常用的形成层或膜的方法。例如,可以使用例如压缩、涂覆和沉积的方法。另外,在本发明的负极中还包括如下情况,其中在集电器中不具有锂薄膜的条件下在组装电池之后通过初始充电在金属板上形成金属锂薄膜。

[0130] 电解质用于在正极和负极之间通过它们引起的电化学反应,并且如上

所述。

[0131] 根据最终产品的制造工艺和所需的物理性质,可以在锂硫电池的制造工艺中的适当步骤进行电解质的注入。即,可以在组装锂硫电池之前或在组装锂硫电池的最后阶段应用所述电解质的注入。

[0132] 在正极与负极之间可以另外包含隔膜。

[0133] 隔膜将正极和负极彼此隔开或绝缘,并使锂离子能够在正极和负极之间传输,并且可以由多孔不导电或绝缘材料制成。可以使用隔膜而没有特别限制,只要其用作常规的锂硫电池中的隔膜即可。隔膜可以是加到正极和/或负极上的独立构件,例如膜或涂层。

[0134] 作为隔膜,优选对电解质的浸渍能力优异且对电解质中的离子迁移的阻力低的隔膜。

[0135] 所述隔膜可以由多孔基材制成。可以使用任何多孔基材,只要其是通常用于锂硫电池的多孔基材即可。多孔聚合物膜可以单独使用或以层压物的形式使用。例如,可以使用由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布或聚烯烃类多孔膜,但不限于此。

[0136] 多孔基材的材料在本发明中没有特别限制,并且可以使用任何材料,只要其是锂硫电池中通常使用的多孔基材即可。例如,多孔基材可以包含选自以下的至少一种材料:聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、纤维素、尼龙、聚(对亚苯基苯并双噁唑)和聚芳酯。

[0137] 多孔基材的厚度没有特别限制,但可以是 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,优选是 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。虽然多孔基材的厚度范围不特别限于上述范围,但是当厚度比上述下限薄太多时,机械性质劣化并由此在电池使用期间隔膜可能容易损坏。

[0138] 对多孔基材中存在的孔的平均尺寸和孔隙率也没有特别限制,但可以分别是 $0.001\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 和10%至95%。

[0139] 在根据本发明的锂硫电池的情况下,除了作为通常工艺的卷绕工艺以外,还可以进行隔膜和电极的层压或堆叠和折叠工艺。

[0140] 锂硫电池的形状没有特别限制,并且可以具有各种形状,例如圆柱型、堆叠型和硬币型。

[0141] 另外,本发明提供一种包括锂硫电池作为单元电池的电池模块。

[0142] 所述电池模块可以用作需要高温稳定性、长循环特性、高容量特性等的中型和大型装置的电源。

[0143] 所述中型和大型装置的实例可以包括但不限于:由电动马达供以动力的电动工具;电动汽车,包括电动车辆(EV)、混合动力电动车辆(HEV)、插电式混合动力电动车辆(PHEV)等;电动两轮车辆,包括电动自行车(E-自行车)和电动踏板车(E-踏板车);电动高尔夫球车;和电力存储系统。

[0144] 优选实施方案

[0145] 在下文中,将描述本发明的优选实施例以便于理解本发明。然而,本领域技术人员将显而易见的是,以下实施例用于说明本发明,并且可以在本发明的范围和实质内进行多

种改变和修改。这类变化和修改在所附的权利要求书的范围内。

[0146] 实施例和比较例

[0147] [实施例1]

[0148] 将87.5重量%的作为正极活性材料的硫-碳复合材料(S:C=75:25(重量比))、5.0重量%的作为导电材料的德科黑和7.5重量%作为粘合剂的丁苯橡胶/羧甲基纤维素(SBR:CMC=70:30(重量比))混合以制备正极浆料组合物。

[0149] 将制备的正极浆料组合物涂覆在厚度为20 μm 的铝集电器上,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12小时,并且用辊压机压制以制备正极。此时,正极活性材料的负载量是3.7mAh/cm²以下,并且正极的孔隙率是70%。

[0150] 使用厚度为20 μm 的锂金属薄膜作为负极。

[0151] 将0.75M LiFSI和1.0重量%的硝酸锂溶解在由2-甲基咪唑和二甲氧基乙烷(2-甲基咪唑:DME=1:2(体积比))构成的有机溶剂中以制备溶液。随后,将丙基乙烯基醚添加到所述溶液中以制备电解质,使得基于总共100重量%的电解质,含量为1.0重量%。

[0152] 将制备的正极和负极彼此相对放置,且将厚度为16 μm 且孔隙率为45%的聚乙烯隔膜置于它们之间,并且注入70 μl 先前制备的电解质以制备锂硫电池。

[0153] [实施例2]

[0154] 以与实施例1中相同的方式制造锂硫电池,不同之处在于,用等量的丁基乙烯基醚代替丙基乙烯基醚。

[0155] [实施例3]

[0156] 以与实施例1中相同的方式制造锂硫电池,不同之处在于,在制备电解质时,将丙基乙烯基醚的含量变为5.0重量%。

[0157] [实施例4]

[0158] 以与实施例1中相同的方式制造锂硫电池,不同之处在于,在制备电解质时,将1.0重量%的丙基乙烯基醚变为5.0重量%的丁基乙烯基醚。

[0159] [实施例5]

[0160] 以与实施例1中相同的方式制造锂硫电池,不同之处在于,在制备电解质时,使用由2-甲基咪唑和二甲氧基乙烷(2-甲基咪唑:DME=1:1(体积比))组成的有机溶剂。

[0161] [比较例1]

[0162] 以与实施例1中相同的方式制造锂硫电池,不同之处在于,在制备电解质时,不使用丙基乙烯基醚。

[0163] [比较例2]

[0164] 以与实施例1中相同的方式制造锂硫电池,不同之处在于,在制备电解质时,使用由2-甲基咪唑和二甲氧基乙烷(2-甲基咪唑:DME=1:1(体积比))组成的有机溶剂,并且不使用丙基乙烯基醚。

[0165] 实验例1. 电池性能评估

[0166] 使用充电/放电测量装置(LAND CT-2001A,由武汉公司(Wuhan Company)制造)评估在实施例和比较例中制造的电池的性能。

[0167] 具体地,对于初始的2.5次循环,重复在25 $^{\circ}\text{C}$ 下在0.1C下放电至1.8V和在0.1C下充电至2.5V,然后在0.2C/0.2C下进行3次充电/放电循环,并且在0.3C/0.5C下重复多达100次

充电/放电循环以测量性能。此时获得的结果示于表1和图1至6中。

[0168] 表1:

	每单位重量正极活性材料的放电容量 (mAh/g 硫, 第 7 次)	每单位重量正极活性材料的放电容量 (mAh/g 硫, 第 50 次)	库仑效率 (%, 第 50 次)
实施例 1	819	836	101.9148
实施例 2	846	907	101.1765
实施例 3	765	646	103.5621
实施例 4	771	671	102.3510
实施例 5	783	695	104.1258
比较例 1	763	577	104.4849
比较例 2	717	543	104.4624

[0170] 如图1至6和表1中所示,可以看出,在根据实施例的电池的情况下,容量和寿命特性优于比较例。

[0171] 具体地,参考表1,可以看出,使用含有作为添加剂的烷基乙烯基醚化合物的电解质的实施例1和2的电池在第7次循环时比比较例1的容量特性分别显示高出约7%和11%,并且在第50次循环时,差值进一步增加。另外,可以看出,当电池运行期间充电电流正常时,库仑效率表示接近100%的值,并且当活性材料由于多硫化锂而损失时,充电容量变得大于放电容量,表明所述值远离100%,但是与比较例相比,根据实施例1和2的电池显示出接近100%的值,因此充电/放电循环特性也是优异的。

[0172] 另外,在实施例1和2的电池的情况下,从图3和6中证实,在放电期间过电压得到改善,且从图1和4中证实,电池的寿命得到改善,并且从图2和5中证实,随着循环的进行,充电/放电效率改善,因此可以看出,在根据本发明的电池的情况下,显示出改善的容量、寿命和充电/放电效率。

[0173] 从这些结果可知,本发明的锂硫电池可以通过包括含有烷基乙烯基醚化合物作为添加剂的电解质来改善锂硫电池的容量和寿命特性。

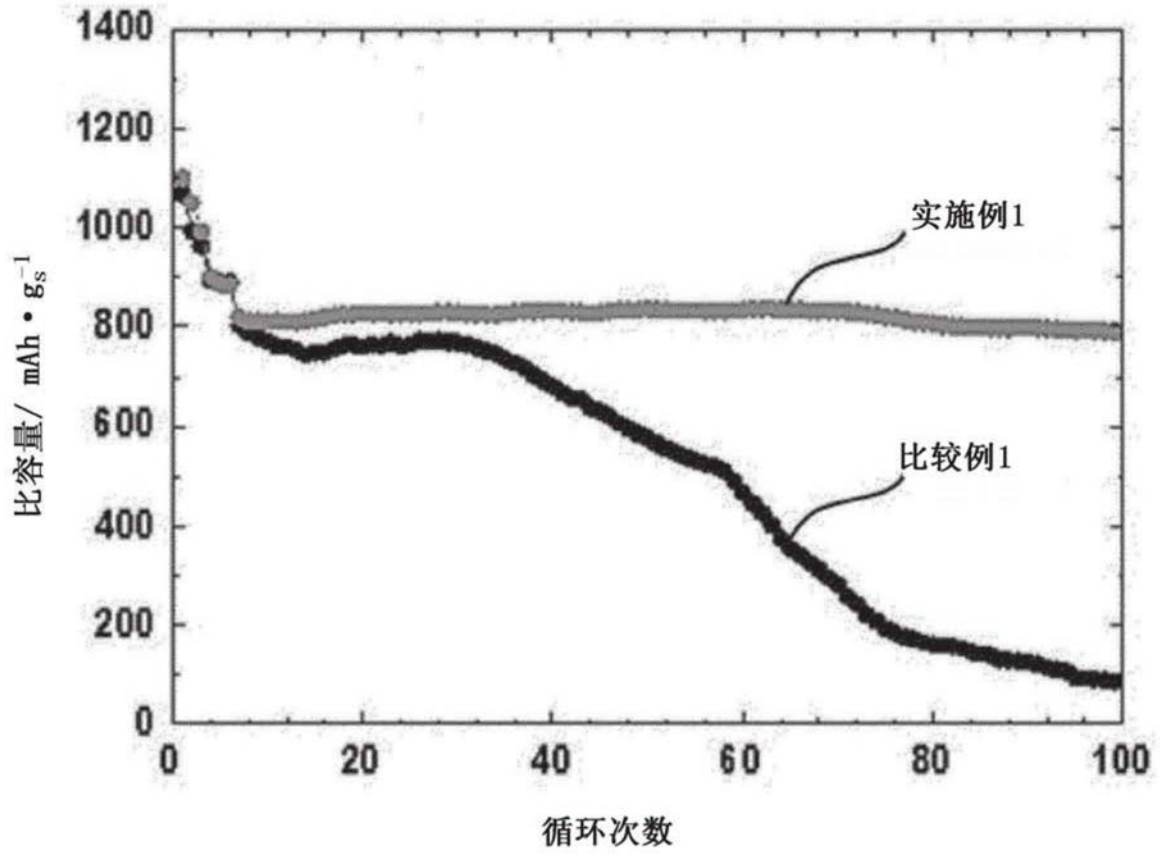


图1

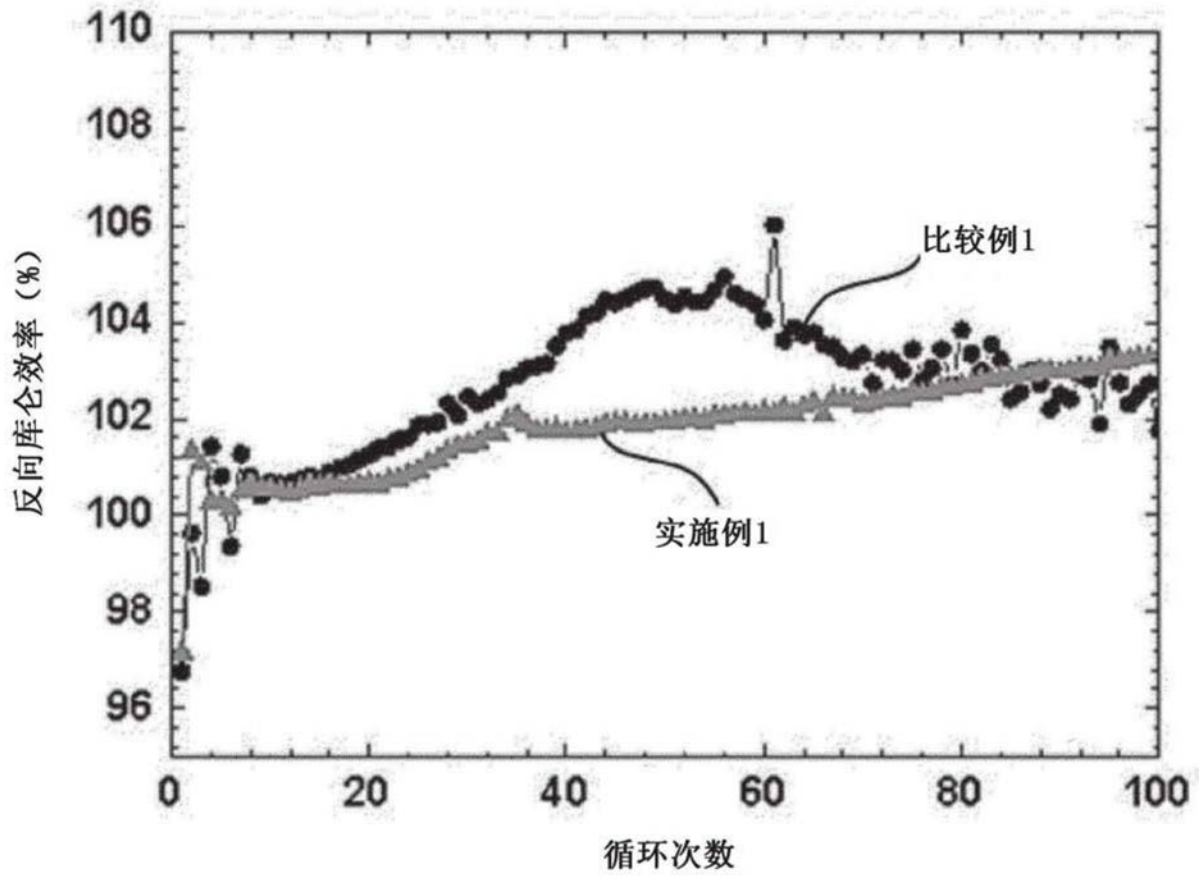


图2

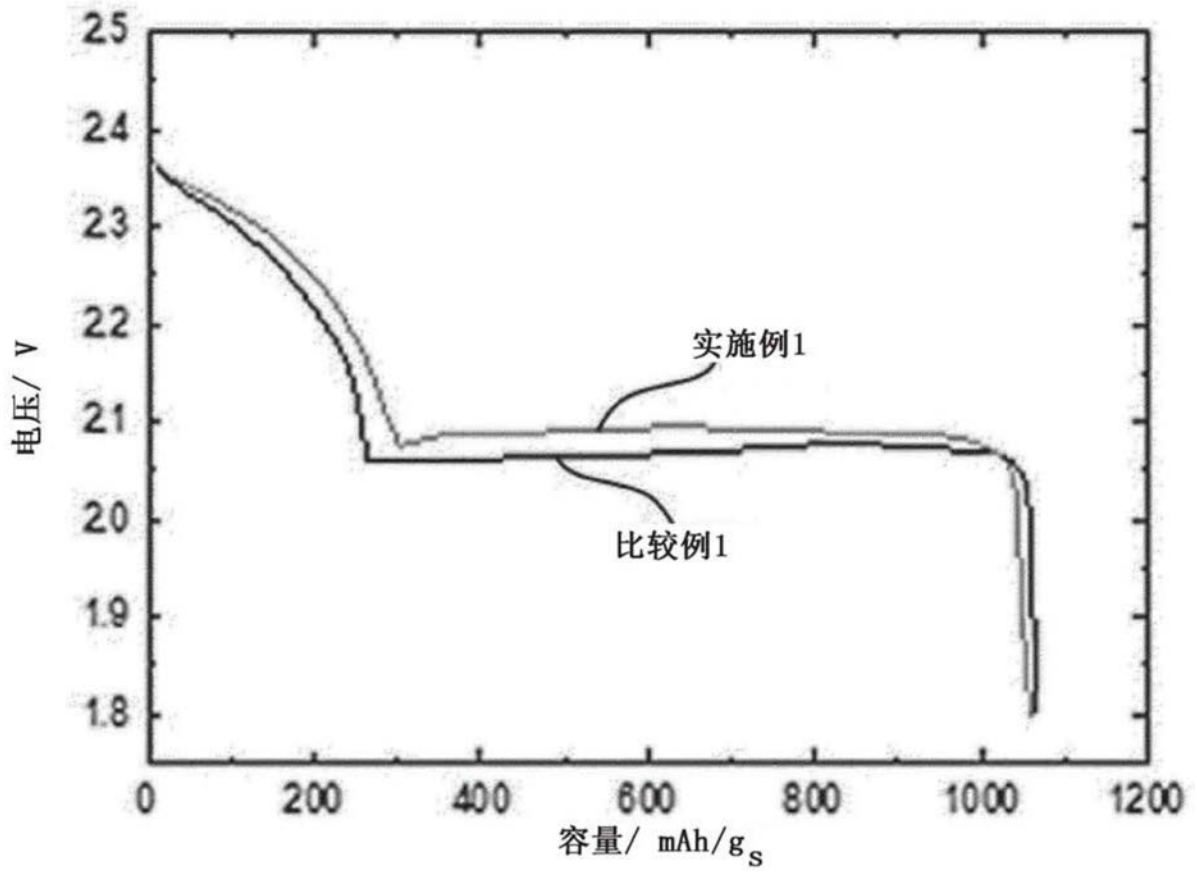


图3

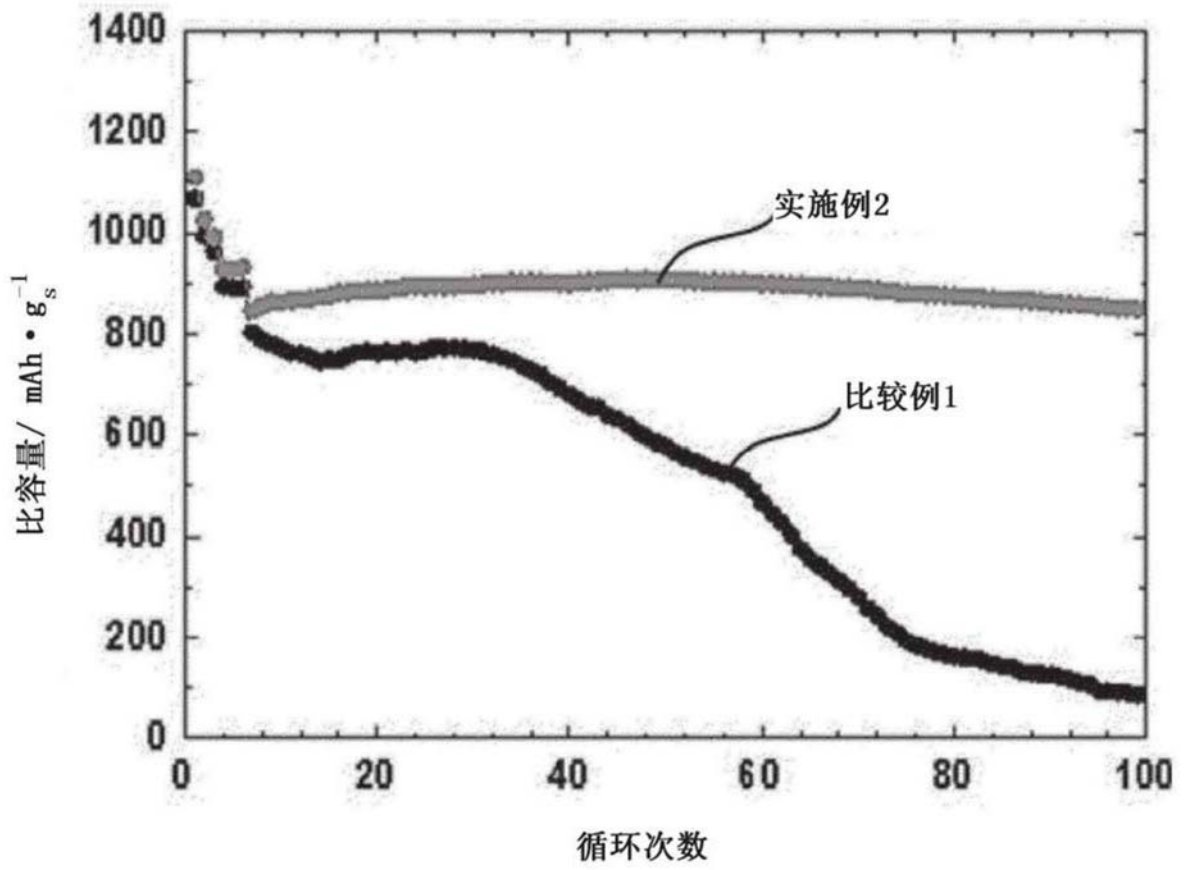


图4

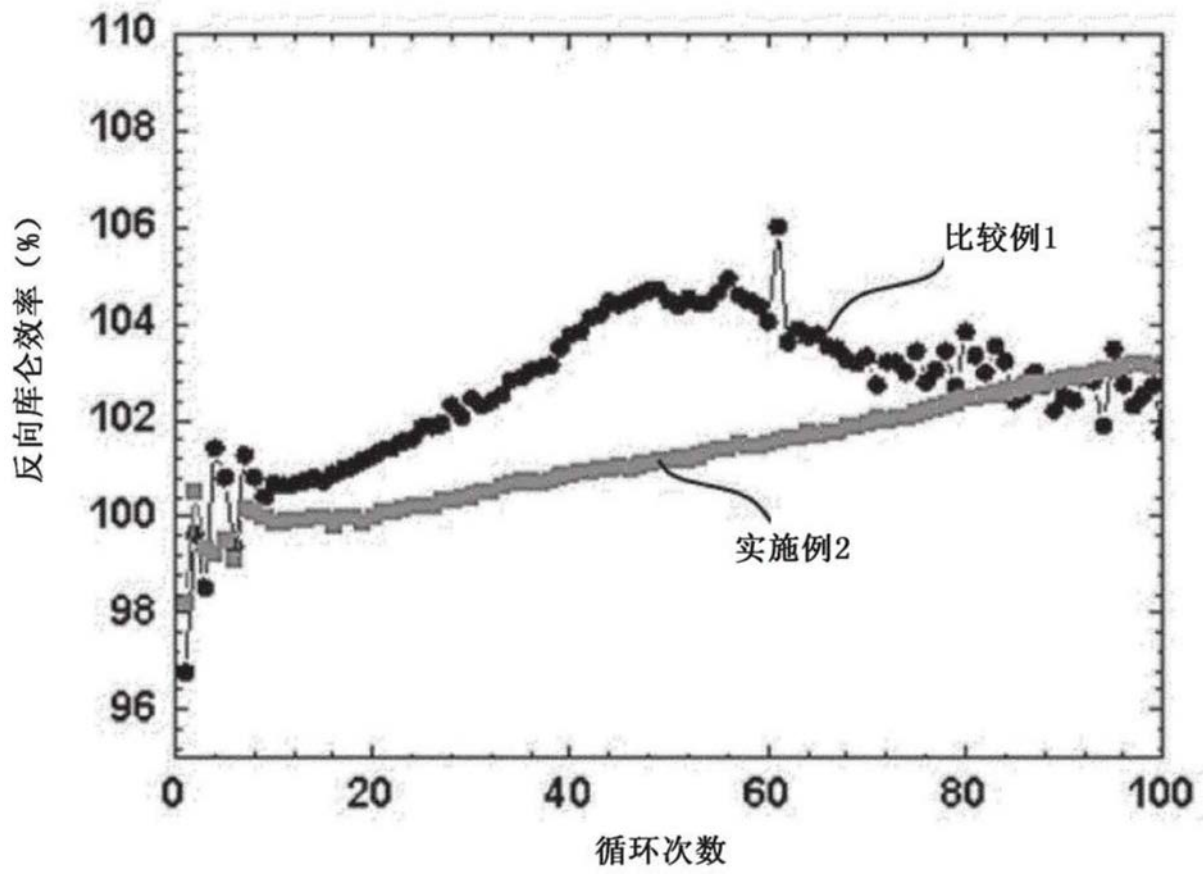


图5

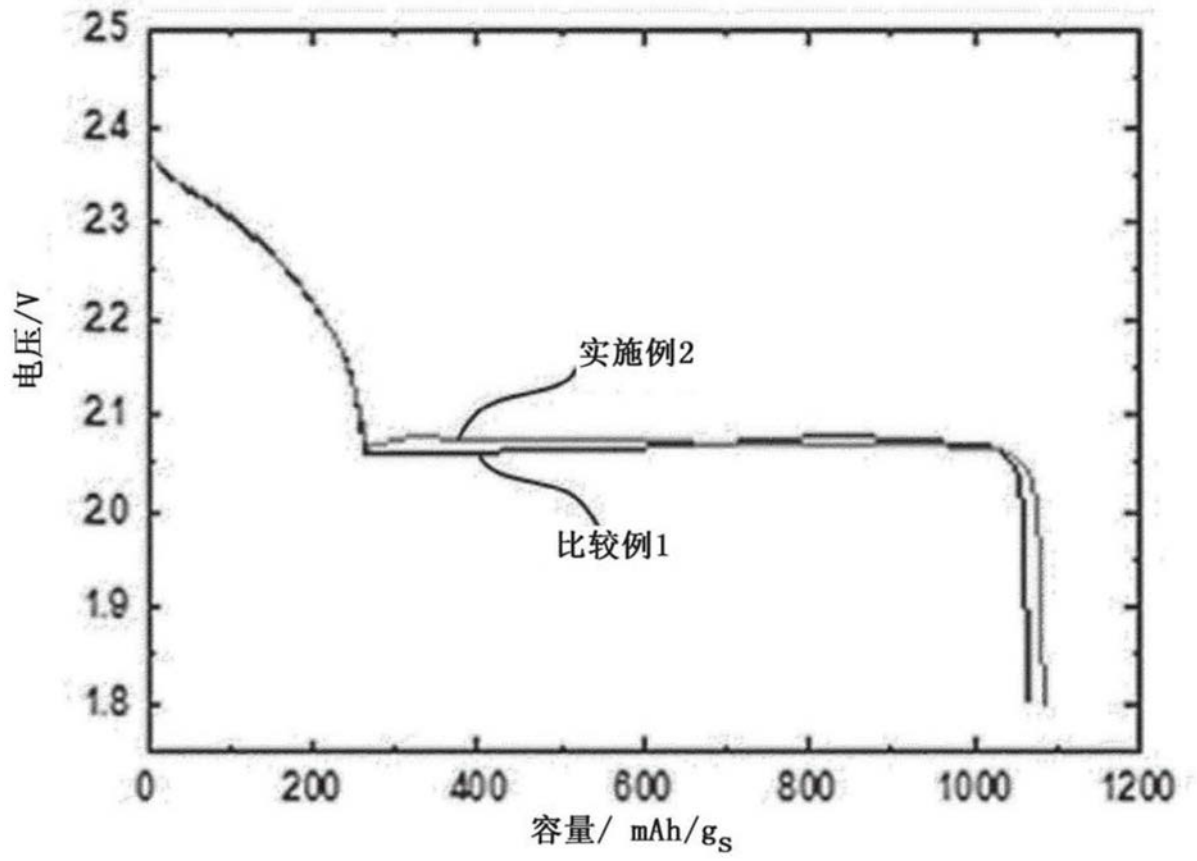


图6