



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102208645 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201110115424. 9

US 2002/0106561 A1, 2002. 08. 08,

(22) 申请日 2011. 05. 05

李丹丹等. 锂二次电池正极含硫复合材料的
研究. 《电池工业》. 2007, 第 12 卷 (第 5 期),

(73) 专利权人 中国东方电气集团有限公司

地址 610036 四川省成都市金牛区蜀汉路
333 号

审查员 张钰

(72) 发明人 谢皎 胡蕴成 王荣贵 王睿

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所 (普通
合伙) 51211

代理人 方强

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010. 01)

H01M 4/1397 (2010. 01)

H01M 4/136 (2010. 01)

H01M 10/052 (2010. 01)

(56) 对比文件

CN 1336696 A, 2002. 02. 20,

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

锂硫电池正极复合材料与正极及锂硫电池

(57) 摘要

本发明公开了锂硫电池领域的一种碳包覆硫基正极复合材料,包括硫基正极材料和无定型碳,无定型碳均匀致密地包覆在硫基正极材料表面,所述硫基正极材料颗粒为 10 纳米~10 微米,所述无定型碳层厚度为 1~5 纳米;还公开了正极,包括集流体和负载在集流体上的正极材料,所述正极材料包括正极活性物质、正极粘结剂、导电组分,其中,正极活性物质为上述碳包覆硫基正极材料;再采用该正极制备相应的锂硫电池;本发明将无定型碳包覆硫基正极活性材料表面上,可显著提高正极材料的导电性,采用该正极的锂硫电池比容量较高,循环性好;本发明的制备工艺简单,适宜于大规模工业化生产。

1. 碳包覆硫基正极复合材料,其特征在于包括:硫基正极材料和无定型碳,无定型碳均匀致密地包覆在硫基正极材料表面,所述硫基正极材料颗粒为 10 纳米~10 微米,无定型碳形成的层的厚度为 1~5 纳米;所述硫基正极材料为有机硫化物,采用聚乙炔硫化物 $[(CH)_xS_m]$ 、聚碳硫化合物及其衍生物 $[(CS)_n]$ 、聚二硫代二苯胺(PDATA)中的一种或多种的任意比例。

2. 制备权利要求 1 所述的碳包覆硫基正极复合材料的制备过程,其特征在于:将质量比为 1:15~10:15 的有机碳源和硫基正极材料均匀混合后,置于密闭的反应容器中,在流动惰性气体的保护下,在高温 200~450℃下热处理 1~6 小时以后,得到碳包覆硫基正极复合材料;

所述有机碳源为蔗糖、葡萄糖、抗坏血酸和尿素中的一种或多种。

3. 根据权利要求 2 所述的制备过程,其特征在于:所述有机碳源和硫基正极材料的质量比为,3:15~8:15。

4. 根据权利要求 2 所述的制备过程,其特征在于:热处理温度为,300~400℃。

5. 根据权利要求 2 所述的制备过程,其特征在于:热处理时间为,2~3 小时。

6. 采用权利要求 1 的碳包覆硫基正极复合材料制备得到的正极,包括集流体和负载在集流体上的正极材料,其特征在于:所述负载在集流体上的正极材料为包括正极活性物质、正极粘结剂、导电组分,以各组分形成的组合物的总重量为基准,所述正极活性物质的含量为 60~85%,所述正极粘结剂的含量为 0.5~10%,所述导电组分的含量为 5~20%;

其中,所述正极活性物质为碳包覆硫基正极复合材料,所述碳包覆硫基正极复合材料包括硫基正极材料和无定型碳,无定型碳均匀致密地包覆在硫基正极材料表面,所述硫基正极材料颗粒为 10 纳米~10 微米,所述无定型碳层厚度为 1~5 纳米。

7. 根据权利要求 6 所述的正极,其特征在于:以各组分形成的组合物的总重量为基准,所述正极活性物质的含量为 70~80%;所述正极粘结剂的含量为 3~8%;所述导电组分的含量为 10~15%。

8. 制备权利要求 6 所述的正极的制备方法,其特征在于:先将正极粘结剂溶于溶剂中,再将导电组分加入到溶剂中充分搅拌形成均匀的悬浮液,然后再加入正极活性物质搅拌直至形成稳定的悬浮液。

9. 采用权利要求 6 所述的正极制备的锂硫电池,包括电池壳、极芯和电解液,所述极芯和电解液密封容纳在电池壳内,所述极芯包括正极、负极和位于正极与负极之间的隔膜,其特征在于:所述正极包括集流体和负载在集流体上的正极材料,所述正极材料为包括正极活性物质、正极粘结剂、导电组分,以各组分形成的组合物的总重量为基准,所述正极活性物质的含量为 60~85%,所述正极粘结剂的含量为 0.5~10%,所述导电组分的含量为 5~20%;

其中,所述正极活性物质为碳包覆硫基正极复合材料,所述碳包覆硫基正极复合材料包括硫基正极材料和无定型碳,无定型碳均匀致密地包覆在硫基正极材料表面,所述硫基正极材料颗粒为 10 纳米~10 微米,所述无定型碳层厚度为 1~5 纳米。

锂硫电池正极复合材料与正极及锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池领域的新材料及其制备方法,特别涉及一种碳包覆硫基正极复合材料、正极和包括该正极的锂硫电池。

背景技术

[0002] 与其它化学电源相比,锂离子二次电池具有许多优异的性能,如能量密度高、循环寿命长、开路电压高、无记忆效应、安全无污染等,经过近二十年的飞速发展,已广泛的应用在移动电话、笔记本电脑、数码相机等领域。目前锂离子电池已成为电池发展的主要趋势,但随着移动式设备进一步的向小型化、薄型化方向的发展,对电池的能量密度提出更高的要求,而限制锂电池比容量提高的瓶颈是正极材料的比容量较低,如 LiCoO_2 的理论比容量 274mAh/g,实际为 130 mAh/g、 LiMn_2O_4 理论比容量为 140 mAh/g,实际仅为 120mAh/g。

[0003] 单质硫能与锂反应生产硫化锂(Li_2S),比容量为 1675 mAh/g,具有较高的能量密度。并且采用单质硫做正极还有如下的优势:①价格便宜,仅为 1500-2500 元/吨;②资源丰富;③环境友好,安全无毒;④比功率高,为目前锂电池的三倍;⑤放电平台不受温度影响,高、低温下操作性能良好,尤其低温;⑥固有的过充保护(氧化还原机理)。因此,单质硫被看成是高能量锂电池的最理想正极材料,但是,研究发现单质硫作为正极材料也存在很多缺陷,比如:单质硫是良好的绝缘体,电导率仅为 $5 \times 10^{-30}\text{S/cm}$,需添加大量的导电剂,大大的降低了材料的能量密度;另外反应产物小分子硫化物易溶于电解质中,将导致电池循环性能恶化。

[0004] 为了改善单质硫的缺点,许多研究者把注意力转向了有机硫化物。但有机硫化物仍然存在反应产物溶于电解液中以及电导率低的问题。因此,如何改善材料的导电性,并解决充放电中间产物的溶解问题,提高电池的循环性能,是硫基正极材料的研究重点。一种解决办法是将硫活性物质嵌入多孔导体中,参见公开日为 2002 年 06 月 19 日,专利申请号为 01143369.8 的中国专利文献;另一种解决方法是将硫活性物质和高导电性的碳材料制备称复合材料,参见公开日为 2010 年 06 月 02 日,专利申请号为 200910241977.1 的中国专利文献。二者不仅工艺复杂,而且活性硫依然和电解液直接接触,不能完全避免反应物溶解于电解液,因此,电池的循环性能较差,100 次循环后容量剩余不到 50%。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术中硫基正极材料导电性差,反应物易溶于电解液中的缺陷,提供一种导电性高、反应物不溶于电解液的碳包覆硫基正极复合材料与制备方法,以及比容量高、循环性能好的锂硫电池。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 碳包覆硫基正极复合材料,其特征在于包括:硫基正极材料和无定型碳,无定型碳均匀致密地包覆在硫基正极材料表面,所述硫基正极材料颗粒为 10 纳米~10 微米,所述无定型碳层厚度为 1~5 纳米。

[0008] 所述硫基正极材料为本领域所共知的任何硫基正极材料,优选有机硫化物,最优选聚乙炔硫化物 $[(CH)_xS_m]$ 、聚碳硫化合物及其衍生物 $[(CS)_n]$ 、聚二硫代二苯胺(PDATA)和硫化聚丙烯腈中的一种或多种的任意比例。

[0009] 所述无定型碳是通过有机碳源高温裂解形成,其制备过程是:将质量比为1:15~10:15的有机碳源和硫基正极材料均匀混合后,置于密闭的反应容器中,在流动惰性气体的保护下,在高温200~450℃下热处理数1~6小时以后,得到碳包覆硫基正极材料。

[0010] 所述有机碳源为本领域所共知的任何有机碳,优选蔗糖、葡萄糖、抗坏血酸和尿素中的一种或多种。

[0011] 所述有机碳源和硫基正极材料的质量比优选为,3:15~8:15。

[0012] 所述惰性气体为本领域共知的任何惰性气体,包括氩气、氮气。

[0013] 所述热处理温度优选为,300~400℃。

[0014] 所述热处理时间优选为,2~3小时。

[0015] 正极,包括集流体和负载在集流体上的正极材料,其特征在于:所述正极材料为包括正极活性物质、正极粘结剂、导电组分,其中,所述正极活性物质为上述碳包覆硫基正极复合材料。

[0016] 所述正极材料组合物的正极活性物质、正极粘结剂、导电组分的含量为本领域中它们相应的常规含量,作为一种优选的实施方法,以各组分形成的组合物的总重量为基准,所述正极活性物质的含量可以为60~85%,优选70~80%;所述正极粘结剂的可以为0.5~10%,优选3~8%;所述导电组分的含量可以为5~20%,优选10~15%。

[0017] 所述正极粘结剂可以为常规电池正极所用粘结剂,优选聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PEO)、聚四氟乙烯(PTFE)和丁苯橡胶(SBR)中的一种或几种。

[0018] 所述导电组分可以为乙炔黑、石墨、碳纤维和碳纳米管中的一种或多种。

[0019] 所述正极集流体为本领域技术人员所共知的正极集流体,例如可以选自铝箔、铜箔或各种冲孔钢带。

[0020] 所述正极的制备方法可以采用本领域常用的各种方法,例如用溶剂将上述正极材料组合物的正极活性材料、正极粘结剂、导电组分制备成正极材料浆料,溶剂的加入量可根据所要制备的正极浆料拉浆涂布的粘度和可操作性的要求进行灵活调整,然后将得到的正极浆料涂覆在正极集流体上,干燥压片,再裁片成得到正极。在用溶剂将上述正极材料组合物的正极活性物质、正极粘结剂和导电组分制备成正极浆料时,尽管加料的顺序没有特别的要求,但作为一种优选的实施方法,先将正极粘结剂溶于溶剂中,再将导电组分加入到溶剂中充分搅拌形成均匀的悬浮液,然后再加入正极活性材料搅拌直至形成稳定的悬浮液。所述干燥稳定可以为80~150℃,干燥时间可以为2~8小时。所述压延的方法和条件为本领域技术所惯用的方法和参数。

[0021] 所述溶剂可以是本领域惯用的各种溶剂,如可以为氮甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺(DEF)、二甲基亚砷(DMSO)、四氢呋喃(THF)和醇类中的一种或几种。溶剂的用量为所述正极材料组合物能够涂覆到所述导电基体即可。

[0022] 本发明还提供了一种锂硫电池,该锂硫电池包括电池壳、极芯和电解液,所述极芯和电解液密封容纳在电池壳内,所述极芯包括正极、负极和位于正极与负极之间的隔膜,其

中,所述正极为本发明提供的正极。

[0023] 所述隔膜层可以选自本领域技术人员共知的锂离子电池所用的各种隔膜层,例如,聚丙烯微多孔膜(PP)、聚乙烯微多孔膜(PE)、玻璃纤维毡或PP/PE/PP。作为一种优选的实施方法,所述隔膜为PP/PE/PP。

[0024] 所述的负极为锂箔或合金锂,也可以包括在锂金属表面上的无机保护层、有机保护层或混合层;无机保护层包括Mg、Al、B、C、Sn、Pb、Si、硅酸锂、氮化锂(LiN)、硼酸锂、磷酸锂、硅硫化锂、硼硫化锂或磷硫化锂;有机保护层包括导电性单体、低聚物或聚合物,该聚合物选自聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩;混合层是指同时含有无机保护层和有机保护层。

[0025] 所述电解液含有锂盐和非水溶剂,所述锂盐可以为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟甲基磺酸锂、全氟丁基磺酸锂、铝酸锂、氯铝酸锂、氟代磺酰亚胺锂、氯化锂和碘化锂中的一种或多种;所述非水溶剂可以为 γ -丁内酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、酸酐、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、环丁砜、二甲亚砜、亚硫酸二甲酯以及其它含氟、含硫或不饱和键的环状有机酯中的一种或几种;所述锂盐在电解液中的浓度可以为0.3~4摩尔/升,优选为0.5~2摩尔/升。

[0026] 本发明的有益效果如下:

[0027] 本发明将无定型碳包覆硫基正极活性材料表面上,可显著的提高正极材料的导电性,采用该正极的锂硫电池比容量较高,循环性好;本发明的制备工艺简单,适宜于大规模工业化生产。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 碳包覆硫基正极复合材料:将蔗糖和聚二硫代二苯胺(PDATA)以质量比3:15均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,350℃下热处理2.5小时,得到该复合材料。

[0030] 正极组合物:首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌2.5小时形成粘结剂溶液;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌1.5小时形成导电剂悬浮液;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌0.5小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌2小时。以上搅拌的转速均为2600转/分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:氮甲基吡咯烷酮=85:10:5:110。

[0031] 正极:将上述制备的正极组合物在16微米的铝箔上双面敷料;在80℃下烘烤3.5h、碾压、切片;所得正极的能量密度为1.0mAh/cm²。

[0032] 锂硫电池:用130微米的锂箔做负极,20微米的PE多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃的1,3-二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(体积比50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0033] 对比制备:

[0034] 正极材料:采用未实行碳包覆的聚二硫代二苯胺(PDATA)。

[0035] 正极组合物:按照上述方法制备正极组合物。

[0036] 正极:按照上述方法制备正极。

[0037] 锂硫电池 :按照上述方法制备锂硫电池。

[0038] 实施例 2

[0039] 碳包覆硫基正极复合材料 :将葡萄糖和聚二硫代二苯胺(PDATA)以质量比 3 :15 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,350℃下热处理 2.5 小时,得到该复合材料。

[0040] 正极组合物 :首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液 ;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液 ;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转 / 分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料 :乙炔黑 :聚偏二氟乙烯 :氮甲基吡咯烷酮 =60 :20 :10 :110。

[0041] 正极 :将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0042] 锂硫电池 :用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环 / 二甘醇二甲醚 / 环丁砜 / 二甲氧基乙烷 (体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0043] 对比制备 :

[0044] 正极材料 :采用未实行碳包覆的聚二硫代二苯胺(PDATA)。

[0045] 正极组合物 :按照上述方法制备正极组合物。

[0046] 正极 :按照上述方法制备正极。

[0047] 锂硫电池 :按照上述方法制备锂硫电池。

[0048] 实施例 3

[0049] 碳包覆硫基正极复合材料 :将葡萄糖和聚碳硫化合物(CH)_xS_m 以质量比 1 :15 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,200℃下热处理 6 小时,得到该复合材料。

[0050] 正极组合物 :首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液 ;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液 ;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转 / 分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料 :乙炔黑 :聚偏二氟乙烯 :氮甲基吡咯烷酮 =75 :10 :10 :110。

[0051] 正极 :将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 120℃下烘烤 1.5h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm₂。

[0052] 锂硫电池 :用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环 / 二甘醇二甲醚 / 环丁砜 / 二甲氧基乙烷 (体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0053] 对比制备 :

[0054] 正极材料 :采用未实行碳包覆的聚碳硫化合物(CH)_xS_m。

[0055] 正极组合物 :按照上述方法制备正极组合物。

[0056] 正极:按照上述方法制备正极。

[0057] 锂硫电池:按照上述方法制备锂硫电池。

[0058] 实施例 4

[0059] 碳包覆硫基正极复合材料:将葡萄糖和硫化聚丙烯腈以质量比 8:15 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,450℃下热处理 1 小时,得到该复合材料。

[0060] 正极组合物:首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转/分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:氮甲基吡咯烷酮=85:10:5:110。

[0061] 正极:将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0062] 锂硫电池:用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0063] 对比制备:

[0064] 正极材料:采用未实行碳包覆的硫化聚丙烯腈。

[0065] 正极组合物:按照上述方法制备正极组合物。

[0066] 正极:按照上述方法制备正极。

[0067] 锂硫电池:按照上述方法制备锂硫电池。

[0068] 实施例 5

[0069] 碳包覆硫基正极复合材料:将蔗糖和聚二硫代二苯胺(PDATA)以质量比 10:15 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,300℃下热处理 3 小时,得到该复合材料。

[0070] 正极组合物:首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转/分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:氮甲基吡咯烷酮=85:10:5:110。

[0071] 正极:将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 150℃下烘烤 1h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0072] 锂硫电池:用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0073] 对比制备:

[0074] 正极材料:采用未实行碳包覆的聚二硫代二苯胺(PDATA)。

[0075] 正极组合物:按照上述方法制备正极组合物。

[0076] 正极 :按照上述方法制备正极。

[0077] 锂硫电池 :按照上述方法制备锂硫电池。

[0078] 实施例 6

[0079] 碳包覆硫基正极复合材料 :将葡萄糖和聚二硫代二苯胺(PDATA)以质量比 1 :5 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,400℃下热处理 2.5 小时,得到该复合材料。

[0080] 正极组合物 :首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液 ;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液 ;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转 / 分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料 :乙炔黑 :聚偏二氟乙烯 :氮甲基吡咯烷酮 =85 :10 :5 :110。

[0081] 正极 :将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0082] 锂硫电池 :用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环 / 二甘醇二甲醚 / 环丁砜 / 二甲氧基乙烷 (体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0083] 对比制备 :

[0084] 正极材料 :采用未实行碳包覆的聚二硫代二苯胺(PDATA)。

[0085] 正极组合物 :按照上述方法制备正极组合物。

[0086] 正极 :按照上述方法制备正极。

[0087] 锂硫电池 :按照上述方法制备锂硫电池。

[0088] 实施例 7

[0089] 碳包覆硫基正极复合材料 :将葡萄糖和聚碳硫化合物(CH)_xS_m以质量比 2 :5 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,300℃下热处理 2.5 小时,得到该复合材料。

[0090] 正极组合物 :首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液 ;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液 ;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转 / 分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料 :乙炔黑 :聚偏二氟乙烯 :氮甲基吡咯烷酮 =85 :10 :5 :110。

[0091] 正极 :将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0092] 锂硫电池 :用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环 / 二甘醇二甲醚 / 环丁砜 / 二甲氧基乙烷 (体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0093] 对比制备 :

[0094] 正极材料 :采用未实行碳包覆的聚碳硫化合物(CH)_xS_m。

[0095] 正极组合物:按照上述方法制备正极组合物。

[0096] 正极:按照上述方法制备正极。

[0097] 锂硫电池:按照上述方法制备锂硫电池。

[0098] 实施例 8

[0099] 碳包覆硫基正极复合材料:将葡萄糖和硫化聚丙烯腈以质量比 2:5 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,350℃下热处理 2.5 小时,得到该复合材料。

[0100] 正极组合物:首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转/分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:氮甲基吡咯烷酮=85:10:5:110。

[0101] 正极:将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0102] 锂硫电池:用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0103] 对比制备:

[0104] 正极材料:采用未实行碳包覆的硫化聚丙烯腈。

[0105] 正极组合物:按照上述方法制备正极组合物。

[0106] 正极:按照上述方法制备正极。

[0107] 锂硫电池:按照上述方法制备锂硫电池。

[0108] 实施例 9

[0109] 碳包覆硫基正极复合材料:将葡萄糖和硫化聚丙烯腈以质量比 3:7 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,250℃下热处理 2 小时,得到该复合材料。

[0110] 正极组合物:首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中,高速搅拌 2 小时形成粘结剂溶液;再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液;最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转/分钟。所述各组分的质量比为,碳包覆硫基正极复合材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯:氮甲基吡咯烷酮=80:17:2:110。

[0111] 正极:将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0112] 锂硫电池:用 130 微米的锂箔做负极,20 微米的 PE 多孔膜为隔膜,1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环/二甘醇二甲醚/环丁砜/二甲氧基乙烷(体积比 50/20/10/20)溶液作为电解液,在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0113] 实施例 10

[0114] 碳包覆硫基正极复合材料:将葡萄糖和硫化聚丙烯腈以质量比 4:6 均匀混合后置于密闭的石英管内,在流动的氩气气氛中,420℃下热处理 2 小时,得到该复合材料。

[0115] 正极组合物：首先将聚偏二氟乙烯加入到氮甲基吡咯烷酮中，高速搅拌 2.5 小时形成粘结剂溶液；再将乙炔黑加入到氮甲基吡咯烷酮中高速搅拌 1.5 小时形成导电剂悬浮液；最后将所制备的碳包覆硫基正极复合材料加入到导电剂悬浮液中高速搅拌 0.5 小时后加入第一步制备的粘结剂溶液后再高速搅拌 2 小时。以上搅拌的转速均为 2600 转/分钟。所述各组分的质量比为，碳包覆硫基正极复合材料：乙炔黑：聚偏二氟乙烯：氮甲基吡咯烷酮=65：20：4：110。

[0116] 正极：将上述制备的正极组合物在 16 微米的铝箔上双面敷料。在 90℃ 下烘烤 3h、碾压、切片。所得正极的能量密度为 1.0mAh/cm²。

[0117] 锂硫电池：用 130 微米的锂箔做负极，20 微米的 PE 多孔膜为隔膜，1M LiSO₃CF₃ 的 1,3- 二氧戊环 / 二甘醇二甲醚 / 环丁砜 / 二甲氧基乙烷 (体积比 50/20/10/20) 溶液作为电解液，在湿度受控的手套箱中制备扣式电池。

[0118] 实施例 9 和 10 为新增加的，请审阅一下数值是否合理。

[0119] 离子电导率的测试：室温下，将实施例 1—8 和对比制备 1—8 制得的正极组合物涂覆在 PET 膜上，厚度为 150 微米，干燥后剪成 3mm×3mm 的薄片，在四探针仪上测试离子电导率，如表 1 所示。

[0120] 电化学性能测试

[0121] 室温下，将实施例 1—8 和对比制备 1—8 制得的锂硫电池以 0.2mAh/cm² 充电，上限电压 2.8V；以 0.5 mAh/cm² 放电，下限电压 1.5V，一次充放电过程为一个循环，记录第一次放电容量，并计算比容量。在 50、100 个循环以后，测定电池的容量，并计算容量剩余率。如表 1 所示。

[0122] 表 1

[0123]

	离子电导率(S/cm ²)	比容量(mAh)	50 次循环后容量剩余率(%)	100 次循环后容量剩余率(%)
实施例 1	5.0×10^{-18}	824	88	72
对比制备 1	4.2×10^{-9}	532	70	55
实施例 2	7.0×10^{-18}	857	85	74
对比制备 2	3.0×10^{-9}	435	65	52
实施例 3	6.8×10^{-18}	890	83	80
对比制备 3	4.0×10^{-9}	511	59	49
实施例 4	7.5×10^{-18}	914	90	82
对比制备 4	3.0×10^{-9}	589	54	40
实施例 5	5.4×10^{-18}	876	86	74
对比制备 5	3.8×10^{-9}	498	61	48
实施例 6	5.6×10^{-18}	885	80	70
对比制备 6	8.0×10^{-9}	435	55	38
实施例 7	6.0×10^{-18}	798	81	68
对比制备 7	5.9×10^{-9}	389	62	42
实施例 8	7.5×10^{-18}	852	79	68
对比制备 8	3.6×10^{-9}	473	52	42

[0124] 从实施例 1—8 和对比制备 1—8 可以看出，包覆碳后的硫正极材料的离子电导率大大的提高，达到 10⁻⁹ 数量级；另外电池的循环性能也明显优于未包覆碳的硫基正极材料所制备的锂硫电池。