



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105118957 B

(45)授权公告日 2018.01.19

(21)申请号 201510395361.5

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2015.07.04

H01M 4/139(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 105118957 A

H01M 10/058(2010.01)

(43)申请公布日 2015.12.02

(56)对比文件

(73)专利权人 广东烛光新能源科技有限公司

CN 203631665 U,2014.06.04,

地址 523000 广东省东莞市松山湖高新技术

WO 2015/023154 A1,2015.02.19,

术产业开发区创新科技园11号楼2楼

US 2004/0091776 A1,2004.05.13,

201D、201E、205室

CN 102142554 A,2011.08.03,

审查员 何璧

(72)发明人 杨玉洁

(74)专利代理机构 广东莞信律师事务所 44332

代理人 吴炳贤

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种锂硫电池电极、含有该电极的锂硫电池及其制备方法

(57)摘要

本发明属于锂硫电池领域,尤其涉及一种锂硫电池电极:由集流体与涂敷层组成,所述涂敷层具有n层结构,由集流体一侧向涂敷层表面分别为第1层、第2层……第n层,n为整数且 $n \geq 2$;第i层涂层厚度为 h_i ,涂层中硫基复合物的含量为 $a_i\%$,且 $0\% \leq a_i\% \leq 99.5\%$, $h_i \geq 1 \mu m$;第i层涂层中硫基复合物对锂硫化物的束缚能力为 α_i ,且 $\alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \dots \leq \alpha_i \leq \dots \leq \alpha_n$ 。由于本发明中,电极表层所使用的硫基复合物基体对锂硫化物的束缚能力强,能够最大化对底层锂硫化物的束缚能力,使得制备的锂硫电池具有更好的循环性能。

1. 一种锂硫电池电极,由集流体与涂敷层组成,其特征在于:
所述涂敷层具有n层结构,由集流体一侧向涂敷层表面分别为第1层、第2层……第n层, n为整数且 $n \geq 2$;
第i层涂层厚度为 h_i ,涂层中硫基复合物的含量为 $a_i\%$,且 $0\% \leq a_i\% \leq 99.5\%$, $h_i \geq 1\mu\text{m}$;
第i层涂层中硫基复合物的基材对锂硫化物的束缚能力为 α_i ,且 $\alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \dots \alpha_i \leq \dots \leq \alpha_n$ 。
2. 一种权利要求1所述的锂硫电池电极,其特征在于: $5\% \leq a_i\% \leq 98\%$, $400\mu\text{m} \geq h_i \geq 2\mu\text{m}$ 。
3. 一种权利要求1所述的锂硫电池电极,其特征在于:所述硫基复合物包括硫和基体,所述硫为单质硫或/和硫化物;硫的负载量为 $b\%$,且 $5\% \leq b\% \leq 98\%$ 。
4. 一种权利要求3所述的锂硫电池电极,其特征在于:所述基体包括碳材料、导电聚合物、多孔金属材料中的至少一种。
5. 一种权利要求4所述的锂硫电池电极,其特征在于:所述硫基复合物中的碳材料包括活性碳、导电碳黑、超级导电碳、碳纳米管、科琴黑、石墨烯中的至少一种;所述导电聚合物包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔中的至少一种;所述多孔金属材料包括多孔铝、多孔镍、泡沫镍中至少一种。
6. 一种权利要求1所述的锂硫电池电极,其特征在于:所述涂敷层中还含有导电组分、粘接组分,以及除硫之外的其他正极活性物质。
7. 一种权利要求6所述的锂硫电池电极,其特征在于:所述涂敷层中含有的其他正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂铁氧化物、锂钒氧化物、多元复合化合物和聚阴离子正极材料中的至少一种。
8. 一种权利要求1所述的锂硫电池电极的制备方法,其特征在于,主要包括如下步骤:
步骤1,浆料配置:选择基材对锂硫化物的束缚能力为 α_i 的硫基复合物为活性物质,配置得到n种浆料待用,其中,且 $\alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \dots \alpha_i \leq \dots \leq \alpha_n$,其中, $1 \leq i \leq n$;
步骤2,涂敷:将 a_1 、 a_2 …… a_n 浆料,依次涂敷在集流体,形成由集流体一侧向涂敷层表面分别由以 a_1 浆料、 a_2 浆料…… a_n 浆料制备得到的n层涂层结构,即得到多层锂硫电池电极。
9. 一种含有权利要求1所述的锂硫电池电极的锂硫电池的制备方法,其特征在于,主要包括如下步骤:将权利要求1所述电极与对电极、隔离膜组装得到裸电芯,之后入壳/入袋、化成、整形得到成品锂硫电池。
10. 一种权利要求9所述的锂硫电池的制备方法,其特征在于,所述对电极为富锂电极或贫锂电极;且当对电极为贫锂电极时,需要采用补锂技术对电极进行补锂。

一种锂硫电池电极、含有该电极的锂硫电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂硫电池领域,尤其涉及一种锂硫电池电极、含有该电极的锂硫电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从1991年,碳材料创造性的运用于锂离子电池领域,并带来该领域革命性的变化,即高效而安全的进行多次充放电后,其便被广泛的运用于移动电话、摄像机、笔记本电脑以及其他便携式电器上。与传统的铅酸、Ni-Cd、MH-Ni电池相比,锂离子电池具有更高的比体积能量密度、比重能量密度、更好的环境友好性、更小的自放电以及更长的循环寿命等,是二十一世纪理想的移动电器电源、电动汽车电源以及储电站用储电器。

[0003] 然而随着生活品味的提高,人们对移动用电器提出了更轻、更薄、更小、更持久、价格更低的新需求,相应的便对这些设备的供电器件提出了新的要求;能量密度更高、价格便宜;这其中供电器件(电池)能量密度与用户体验息息相关,备受广大消费者的关注,而现阶段提高电池能量密度的方法主要集中在开发新的正/负极材料,开发新型的正极材料对电池能量密度提升效果尤为显著。

[0004] 目前商品化的正极材料主要是层状或尖晶石结构的锂过渡金属氧化物(如钴酸锂、锰酸锂)和橄榄石结构的磷酸铁锂等。钴酸锂(LiCoO_2)的理论容量相对较大(275mAh/g),但实际放电容量仅 160mAh/g 左右,且其价格高,有一定毒性,而且该正极材料在过充时易发生放热分解反应,不仅使电池容量明显下降,同时对电池安全也造成威胁。锰酸锂(LiMn_2O_4)的理论容量为 148mAh/g ,实际容量低于 130mAh/g ,且其压实密度不高,能量密度低,稳定性差,在充放电过程中容易引起晶格变形,导致循环效率偏低。磷酸铁锂(LiFePO_4)的理论容量为 172mAh/g ,但该正极材料压实密度低,制备出来的电芯能量密度相应较小。上述常用锂离子电池正极材料容量普遍不高,同时也均存在一些问题,不能满足电池开发需求。

[0005] 单质硫的理论比容量为 1675mAh/g ,远远高于目前商业使用的正极材料的理论比容量,成为当前电池发展的主要趋势。但是在充放电过程中,单质硫会转化为多硫化物,而多硫化物会溶于液体有机电解液中,导致在循环过程中活性物质的损失,更为严重的是,溶解的硫化物将在负极析出形成枝晶,具有极大的刺穿隔离膜的风险,从而导致电池的安全性极差。

[0006] 针对锂硫电池正极在充放电过程中形成的锂硫化物溶解问题,确有必要开发一种新的锂硫电池电极,用以解决锂硫电池正极放电后形成的锂硫化物溶解扩散问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供的一种锂硫电池电极:由集流体与涂敷层组成,所述涂敷层具有n层结构,由集流体一侧向涂敷层表面分别为第1层、第2层……第n层,n为整数且 $n \geq 2$;第i层涂层厚度为 h_i ,涂层中硫基复合物的含量为 $a_i\%$,且

$0\% \leq a_i\% \leq 99.5\%$, $h_i \geq 1\mu\text{m}$; 第*i*层涂层中硫基复合物对锂硫化物的束缚能力为 a_i , 且 $a_1 \leq a_2 \leq \dots \leq a_i \leq \dots \leq a_n$ 。由于该锂硫电池电极具有多层结构, 表层涂层对底层涂层具有保护作用: 可以限制底层涂层中嵌锂后形成的锂硫化合物的向电极表面、甚至电池的负极扩散; 而本发明中, 电极表层所使用的硫基复合物基体对锂硫化合物的束缚能力强, 能够最大化对底层锂硫化物的束缚能力, 使得制备的锂硫电池具有更好的循环性能。

[0008] 为了实现上述目的, 本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种锂硫电池电极, 由集流体与涂敷层组成, 所述涂敷层具有*n*层结构, 由集流体一侧向涂敷层表面分别为第1层、第2层……第*n*层, *n*为整数且 $n \geq 2$; 第*i*层涂层厚度为 h_i , 涂层中硫基复合物的含量为 $a_i\%$, 且 $0\% \leq a_i\% \leq 99.5\%$, $h_i \geq 1\mu\text{m}$; 第*i*层涂层中硫基复合物对锂硫化物的束缚能力为 a_i , 且 $a_1 \leq a_2 \leq \dots \leq a_i \leq \dots \leq a_n$ 。

[0010] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, $5\% \leq a_i\% \leq 98\%$, $400\mu\text{m} \geq h_i \geq 2\mu\text{m}$;

[0011] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, 所述硫基复合物包括硫和基体, 所述硫为单质硫或/和硫化物; 硫的负载量为 $b\%$, 且 $5\% \leq b\% \leq 98\%$ 。

[0012] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, 所述基体包括碳材料、导电聚合物、多孔金属材料中的至少一种。

[0013] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, 所述硫基复合物中的碳材料包括活性碳、导电碳黑、超级导电碳、碳纳米管、科琴黑、石墨烯中的至少一种; 所述导电聚合物(就是聚合物中含有 π 键的一类物质)包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔中的至少一种; 所述多孔金属材料包括多孔铝、多孔镍、泡沫镍中至少一种。

[0014] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, 所述涂敷层中还含有导电组分、粘接组分, 以及除硫之外的其他正极活性物质。

[0015] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, 所述涂敷层中含有的其他正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂铁氧化物、锂钒氧化物、三元或多元复合化合物和聚阴离子正极材料中的至少一种。

[0016] 本发明还包括一种锂硫电池电极的制备方法, 主要包括如下步骤:

[0017] 步骤1, 浆料配置: 选择基材对锂硫化物的束缚能力为 a_i ($1 \leq i \leq n$) 的硫基复合物为活性物质, 配置得到*n*种浆料待用, 其中, 且 $a_1 \leq a_2 \leq \dots \leq a_i \leq \dots \leq a_n$;

[0018] 步骤2, 涂敷: 将 a_1 、 a_2 …… a_n 浆料, 依次涂敷在集流体, 形成由集流体一侧向涂敷层表面分别由以 a_1 浆料、 a_2 浆料…… a_n 浆料制备得到的*n*层涂层结构, 即得到多层锂硫电池电极。

[0019] 本发明还包括一种含有上述锂硫电池电极的锂硫电池的制备方法, 主要包括如下步骤: 将上述电极与对电极、隔离膜组装得到裸电芯, 之后入壳/入袋、化成、整形得到成品锂硫电池。

[0020] 作为本发明锂硫电池的制备方法的一种改进, 其特征在于, 所述对电极为富锂电极或贫锂电极; 且当对电极为贫锂电极时, 需要采用补锂技术对电极进行补锂; 所述补锂技术包括接触式补锂、预充电补锂; 所述接触式补锂是指将富锂物质直接复合于电极表面进行富锂; 所述预充电补锂是指富锂物质与电极之间离子导通、电子绝缘后进行充电富锂。

[0021] 与现有技术相比, 本发明的有益效果在于:

[0022] 首先, 本发明的锂硫电池正极涂层为多层结构, 表层涂层对底层涂层具有保护作

用:可以限制底层涂层中嵌锂后形成的锂硫化合物的向电极表面、甚至电池的负极扩散。

[0023] 其次,本发明中,电极表层所使用的硫基复合物基体对锂硫化合物的束缚能力强,能够最大化对底层锂硫化合物的束缚能力,使得制备的锂硫电池具有更好的循环性能。

[0024] 第三,本发明可以不降低表层涂层中硫基化合物中硫的含量,使得硫基化合物中硫含量尽量提高,从而使得硫基化合物具有更高的比容量,因此制备得到的锂硫电池具有更高的能量密度。

[0025] 第四,一般而言,硫基化合物中基体对锂硫化合物的束缚作用越强,基体就具有越复杂的结构(比表面积更多、结构更特殊等等),相对应的价格就越高;而本发明中,底层涂层使用了对锂硫化合物束缚能力相对较弱的硫基化合物,因此其价格也更低,制备出来的锂硫电池也相应的具有更低的价格。

[0026] 最后,本发明制备锂硫电池电极的方法,简单可行,便于工业化大批量生产。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施方式对本发明及其有益效果进行详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0028] 首先,选择比表面积分别为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 的三种活性碳、碳纳米管、科琴黑、石墨烯、聚苯胺、多孔铝做为硫化物基体材料。

[0029] 比较例1,

[0030] 正极片制备:将硫-活性碳(比表面积为 $1500\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料,之后涂覆在铝箔上,冷压后得到单面涂层厚度为 $60\mu\text{m}$ 的正极片待用。

[0031] 成品电芯制备:将制备得到的正极片、金属锂带以及隔离膜卷绕得到裸电芯,使用铝塑膜为包装袋进行入袋封装,之后烘干、注液、静置、化成、整形、除气后,最终得到成型后的电芯。

[0032] 比较例2,

[0033] 与比较例1不同之处在于:

[0034] 正极片制备:将硫-活性碳(比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。

[0035] 其余与比较例1相同,不再赘述。

[0036] 比较例3,

[0037] 与比较例1不同之处在于:

[0038] 正极片制备:将硫-活性碳(比表面积为 $3000\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。

[0039] 其余与比较例1相同,不再赘述。

[0040] 比较例4,

[0041] 与比较例1不同之处在于:

[0042] 正极片制备:将硫-碳纳米管复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。

[0043] 其余与比较例1相同,不再赘述。

- [0044] 比较例5，
- [0045] 与比较例1不同之处在于：
- [0046] 正极片制备：将硫-科琴黑复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。
- [0047] 其余与比较例1相同，不再赘述。
- [0048] 比较例6，
- [0049] 与比较例1不同之处在于：
- [0050] 正极片制备：将硫-石墨烯复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。
- [0051] 其余与比较例1相同，不再赘述。
- [0052] 比较例7，
- [0053] 与比较例1不同之处在于：
- [0054] 正极片制备：将硫-聚苯胺复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。
- [0055] 其余与比较例1相同，不再赘述。
- [0056] 比较例8，
- [0057] 与比较例1不同之处在于：
- [0058] 正极片制备：将硫-多孔铝复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P及溶剂混合配置得到浆料。
- [0059] 其余与比较例1相同，不再赘述。
- [0060] 实施例1，
- [0061] 第一涂敷层正极片制备：将硫-活性炭(比表面积为 $1500\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂，充分搅拌后得到浆料1，之后涂覆在铝箔上，冷压后得到单面涂层厚度为 $30\mu\text{m}$ 的正极片待用。
- [0062] 两层涂敷结构的正极片制备：将硫-活性炭(比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂，充分搅拌后得到浆料2，之后涂覆在上述第一层涂敷层的表面，冷压后得到第二层涂敷层厚度为 $30\mu\text{m}$ 的两层正极片待用。
- [0063] 成品电芯制备：将制备得到的两层涂敷结构的正极片、金属锂带以及隔离膜卷绕得到裸电芯，使用铝塑膜为包装袋进行入袋封装，之后烘干、注液、静置、化成、整形、除气后，最终得到成型后的电芯。
- [0064] 实施例2，
- [0065] 第一涂敷层正极片制备：将硫-活性炭(比表面积为 $1500\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂，充分搅拌后得到浆料1，之后涂覆在铝箔上，冷压后得到单面涂层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的正极片待用。
- [0066] 第二层涂敷结构的正极片制备：将硫-活性炭(比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂，充分搅拌后得到浆料2，之后涂覆在上述第一层涂敷层的表面，冷压后得到第二层涂敷层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的两层正极片待用。

[0067] 第三涂敷层正极片制备:将硫-活性炭(比表面积为 $3000\text{m}^2/\text{g}$)复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料3,之后涂覆在第二层涂敷层的表面上,冷压后得到第三层涂敷层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的三层正极片待用。

[0068] 成品电芯制备:采用金属锂片直接接触补锂的方式,在上述两层结构正极片表面均匀布置一层锂带,之后进行辊压,从而实现对上述得到的四层涂层正极片进行富锂,之后于烘干后的负极片(活性物质为石墨)以及隔离膜卷绕得到裸电芯,使用铝塑膜为包装袋进行入袋封装,之后注液、静置、化成、整形、除气后,最终得到成型后的电芯。

[0069] 实施例3,

[0070] 第一涂敷层正极片制备:将硫-碳纳米管复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料1,之后涂覆在铝箔上,冷压后得到单面涂层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的正极片待用;

[0071] 第二涂敷层正极片制备:将硫-科琴黑复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料2,之后涂覆在上述第一层涂敷层的表面,冷压后得到第二层涂敷层厚度为 $40\mu\text{m}$ 的两层正极片待用。

[0072] 实施例4,

[0073] 第一涂敷层正极片制备:将硫-多孔铝复合物(硫的负载量为40%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料1,之后涂覆在铝箔上,冷压后得到单面涂层厚度为 $20\mu\text{m}$ 的正极片待用;

[0074] 第二涂敷层正极片制备:将硫-聚苯胺复合物(硫的负载量为60%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料2,之后涂覆在上述第一层涂敷层的表面,冷压后得到第二层涂敷层厚度为 $10\mu\text{m}$ 的两层正极片待用。

[0075] 第三涂敷层正极片制备:将硫-石墨烯复合物(硫的负载量为75%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料3,之后涂覆在上述第二层涂敷层的表面,冷压后得到第三层涂敷层厚度为 $30\mu\text{m}$ 的三层正极片待用。

[0076] 实施例5,

[0077] 第一层涂层结构的正极片制备:将纳米硫、石墨烯复合,得到纳米硫-石墨烯复合物(质量比例为98:2),之后与PVDF(质量比例为99.5:0.5)及溶剂搅拌均匀,涂敷在铝箔上,,冷压后得到单面涂层厚度为 $1\mu\text{m}$ 的正极片待用;

[0078] 两层涂敷结构的正极片制备:将纳米硫、石墨烯复合,得到纳米硫-石墨烯复合物(质量比例为90:10),之后与PVDF(质量比例为98:2)及溶剂搅拌均匀,涂敷在铝箔上,,冷压后得到单面涂层厚度为 $2\mu\text{m}$ 的正极片待用;

[0079] 三层涂敷结构的正极片制备:将硫-导电碳复合物(硫的负载量为50%)与PVDF、Supper-P(以上三种物质的质量比例为90:4:6)及溶剂,充分搅拌后得到浆料3,之后涂覆在上述第二层涂敷层的表面,冷压后得到第三层涂敷层厚度为 $97\mu\text{m}$ 的三层正极片待用。

[0080] 成品电芯制备:采用金属锂粉直接接触补锂的方式,在上述两层结构正极片表面均匀布置一层锂粉,之后进行辊压,从而实现对上述得到的两层涂层正极片进行富锂,之后于烘干后的负极片(活性物质为石墨)以及隔离膜卷绕得到裸电芯,使用铝塑膜为包装袋进行入袋封装,之后注液、静置、化成、整形、除气后,最终得到成型后的电芯。

[0081] 实施例6,

[0082] 第一涂敷层正极片制备:将硫-科琴黑复合物(硫的负载量为5%)与粘接剂、导电剂(以上三种物质的质量比例为94:3:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料1,之后涂覆在铝箔上,冷压后得到单面涂层厚度为400 μm 的正极片待用;

[0083] 两层涂敷结构的正极片制备:将磷酸铁锂、粘接剂、导电剂(以上四种物质的质量比例为95:2:3)及溶剂,充分搅拌后得到浆料2,之后涂覆在上述第一层涂敷层的表面,冷压后得到第二层涂敷层厚度为10 μm 的两层正极片待用。

[0084] μm 成品电芯制备:采用金属锂粉直接接触补锂的方式,在上述三层结构正极片表面均匀布置一层锂粉,之后进行辊压,从而实现对上述得到的两层涂层正极片进行富锂,之后于烘干后的负极片(活性物质为石墨-硅复合物)以及隔离膜卷绕得到裸电芯,使用铝塑膜为包装袋进行入袋封装,之后注液、静置、化成、整形、除气后,最终得到成型后的电芯。

[0085] 本发明进行如下测试:

[0086] 容量测试:在35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中按如下流程对比较例1-比较例8及实施例1-实施例5的电芯进行容量测试:静置3min;0.5C恒流充电至3.8V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D0;静置3min之后完成容量测试,所得结果见表1。

[0087] 在35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中按如下流程对实施例6的电芯进行容量测试:静置3min;0.5C恒流充电至4.2V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D0;静置3min之后完成容量测试,所得结果见表1。

[0088] 循环测试:在35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中按如下流程对比较例1-比较例8及实施例1-实施例5的电芯进行循环测试:静置3min;0.5C恒流充电至3.8V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D0;静置3min之后进行第二次充电:0.5C恒流充电至3.8V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D1;之后再循环298次得到D299;此时,电芯容量保持率= $D299/D0$,所得结果见表1。

[0089] 在35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中按如下流程对实施例6的电芯进行循环测试:静置3min;0.5C恒流充电至4.2V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D0;静置3min之后进行第二次充电:0.5C恒流充电至4.2V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D1;之后再循环298次得到D299;此时,电芯容量保持率= $D299/D0$,所得结果见表1。

[0090] 自放电测试:在RT环境中按如下流程将各实施例和比较例做完循环测试的电芯进行自放电测试:静置3min;0.5C恒流充电至3.0V,恒压充电至0.05C;静置72h后测试开路电压V1,之后再静置72h测试开路电压V2,电芯的自放电速率= $(V1-V2)/72$ (mV/h),所得结果见表1。

[0091] 表1,比较例&各实施例中电芯的性能表

[0092]

	基材物质	活性物质 硫负载量	电极硫含量	涂层厚度	电芯容量 D.0.4 Ah	300cycle 容量保持率	循环后电芯 自放电速率
比较例1	活性炭(1500)	75%	70.5%	60um	1891	51%	0.81
比较例2	活性炭(2000)	75%	70.5%	60um	1902	66%	0.21
比较例3	活性炭(3000)	75%	70.5%	60um	1911	81%	0.09
比较例4	碳纳米管	75%	70.5%	60um	1892	53%	0.76
比较例5	科琴黑	75%	70.5%	60um	1899	61%	0.44
比较例6	石墨烯	75%	70.5%	60um	1901	62%	0.42
比较例7	聚苯胺	75%	70.5%	60um	1881	45%	0.93
比较例8	多孔铝	75%	70.5%	60um	1880	45%	0.92
实施例1	第一层活性炭(1500)	75%	70.5%	30um	1903	65%	0.22
	第二层活性炭(2000)	75%	70.5%	30um			
实施例2	第一层活性炭(1500)	75%	70.5%	20um	1911	81%	0.09
	第二层活性炭(2000)	75%	70.5%	20um			
	第三层活性炭(3000)	75%	70.5%	20um			
实施例3	第一层碳纳米管	75%	70.5%	20um	1899	62%	0.23
	第二层科琴黑	75%	70.5%	40um			
实施例4	第一层多孔铝	40%	37.6%	20um	1900	62%	0.44
	第二层聚苯胺	60%	56.4%	10um			
	第三层石墨烯	75%	70.5%	3um			
实施例5	第一层石墨烯	98%	97.5%	1um	1904	86%	0.07
	第二层石墨烯	90%	88.2%	2um			
	第三层导电碳	50%	45.0%	97um			
实施例6	第一层科琴黑	5%	4.7%	400um	1349	92%	0.02
	第二层	0%	0.0%	10um			

[0093] 由表1可得,对比各比较例,发现即使负载相同比例(75%)的硫,不同的基材制备的硫化物,运用到锂硫电池中,循环性能及循环后自放电速率差距非常明显,而首次充放电容量也会有微弱差别,这主要是由于不同结构、成分的基材,其对嵌锂后形成的锂硫化物的束缚作用不同;一般而言,结果越复杂、成分中含有的与锂硫化物作用的官能团越多,其对锂硫化物的束缚作用越强,因此固定锂硫化物的效果越好,相应的制备出来的锂硫电池就具有更好的循环性能。同时,由于基材对锂硫化物具有较强的束缚作用,因此锂硫化物扩散至负极的比例将极大的降低,在负极上生长的枝晶就会越少,刺穿隔离膜的概率就会降低,最终改善循环后电池的自放电性能。同时,由各比较例可以得到,通过组装成电池,测试电池的循环性能、循环后自放点速度可以间接得到各基材对锂硫化物束缚作用的强弱。就本发明比较例中列举的物质而言,其对锂硫化物束缚能力由强到弱的顺序为:活性炭(3000)>活性炭(2000)>石墨烯~科琴黑>碳纳米管~活性炭(1500)>聚苯胺~多孔铝。

[0094] 对比比较例1~3与实施例1、2可得,采用多层结构的涂层时,锂硫电池的循环性能及循环后的自放电性能,主要由表层涂层决定,这主要是表层涂层中使用的、对锂硫化物束缚能力较强的基材同时能够束缚底层图层中形成的锂硫化物向表层扩散,从而达到改善电池性能的目的。

[0095] 对比各比较例与实施例里3-6可得,本发明具有普适性,对于不同的基材据具有相似的效果。

[0096] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。