



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104993167 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201510299053.2

H01M 4/1395(2010.01)

(22)申请日 2015.06.03

H01M 10/058(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 曹鹏

申请公布号 CN 104993167 A

(43)申请公布日 2015.10.21

(73)专利权人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 李洲鹏 汪倩倩 刘宾虹

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 周世骏

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2010.01)

H01M 4/134(2010.01)

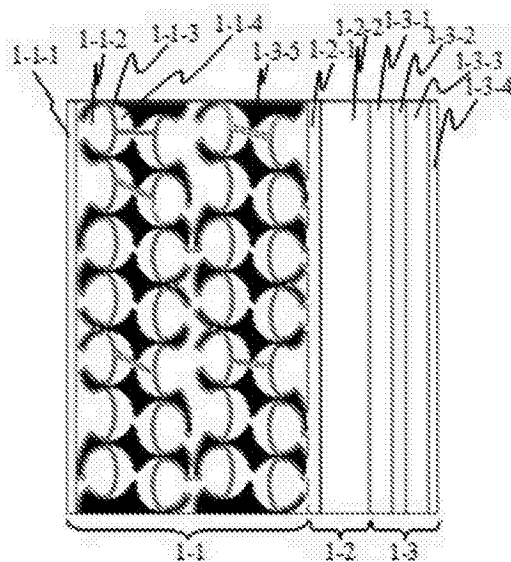
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种吡咯表面处理的锂电极及其锂硫电池

(57)摘要

本发明涉及电池领域,旨在提供一种吡咯表面处理的锂电极及其锂硫电池。该锂硫电池正极的电极材料侧间以隔膜与负极的表面处理层相对;隔膜是改性无孔聚丙烯隔膜,隔膜一侧具有由PVP改性Li+型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层;正极使用PVP改性Li+型Nafion树脂粘结剂制备。本发明使用PVP改性Li+型Nafion树脂粘结剂和吡咯表面处理金属锂负极的锂硫电池,降低了锂硫电池的容量衰退对电解液添加量的敏感性,达到提高锂硫电池充放电循环寿命和高倍率充放电性能的同时,也利于锂硫电池工业化生产时的品质管理。避免了在电池装配过程中由于电解液添加量的误差导致的电池性能波动,提升锂硫电池性能的一致性,有利于大规模生产的品质管理。电极材料成本低廉,制备工艺简单易行,具有广阔的产业化前景。



1. 一种锂硫电池,包括正极、负极和隔膜,正极的电极材料侧间以隔膜与负极的表面处理层相对;其特征在于,该锂硫电池的负极是以吡咯表面处理的锂电极,具体通过下述方法制备获得:

(1) 取0.5~5摩尔的吡咯溶于1升四氢呋喃中,得到吡咯THF溶液;

(2) 在氩气氛保护下,以10Kg/cm²的压力将金属锂片压到圆形铜膜上,得到直径为18mm、厚0.2mm的负极基材;

(3) 取0.1mL吡咯THF溶液涂敷到负极基材的金属锂侧,反应0.5~5小时后,60℃干燥去除THF,得到表面形成吡咯锂的锂电极;

所述隔膜是改性无孔聚丙烯隔膜,隔膜一侧具有由PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层;

所述正极通过下述方式制备获得:取1.4g正极材料,与乙炔黑、粘结剂按质量比70:20:20混合,调制成糊状;取0.1mL涂敷到直径为18mm的圆形铝膜上并阴干,在100Kg/cm²的压力下压制成型得到正极;所述粘结剂为PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂;

所述正极材料通过下述方式制备获得:将单质硫与大孔碳材料按质量比为7:3机械混合均匀,置于316不锈钢材质的反应器内;然后将反应器抽真空后加热至80℃,反应5~10小时后完成硫的担载,再将反应产物冷却至10~30℃,即制得正极材料;

所述PVP改性Li⁺型Nafion树脂的制备方法为:向溶有Li⁺型Nafion树脂的N-甲基吡咯烷酮中加入PVP,Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.3~1.2;25℃下搅拌1小时后,在60℃下真空干燥12小时,得到PVP改性Li⁺型Nafion树脂;

所述PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂的制备方法为:向溶有Li⁺型Nafion树脂的N-甲基吡咯烷酮中加入PVP,Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.3~1.2;25℃下搅拌1小时后,即得到PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池,其特征在于,所述大孔碳材料的制备方法为:

按质量比1:1称取粒径为15~40nm的亲水性纳米CaCO₃和葡萄糖各10g,加入至100ml去离子水中,超声振动混合30分钟使葡萄糖溶解并与纳米CaCO₃分散均匀;加热使水蒸发,然后在160℃下固化6小时;将固化产物在氩气氛保护下升温至900℃,恒温碳化2小时;碳化产物依次用5wt%浓度的硝酸、去离子水洗涤,再120℃下恒温干燥4小时后,得到大孔碳材料。

3. 根据权利要求1所述的锂硫电池,其特征在于,所述改性无孔聚丙烯隔膜的制备方法为:60℃下,取0.07g的PVP改性Li⁺型Nafion树脂溶于2g的N-甲基吡咯烷酮中,加入0.07g乙炔黑搅拌均匀;取0.5mL混匀物滴到直径为19mm的市贩的微孔聚丙烯隔膜上,60℃下真空干燥12小时后得到改性无孔聚丙烯隔膜。

4. 权利要求1所述锂硫电池的装配方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 取0.5mL粘结剂滴到所述锂电极的吡咯处理面上,在60℃下真空干燥12小时后形成含PVP改性Li⁺型Nafion树脂和吡咯化锂层的负极;

(2) 在正极的电极材料面滴加0.5mL粘结剂并干燥后,与所述改性无孔聚丙烯隔膜的导电层面相对放置,再将上述负极置于其上,其吡咯处理面侧与改性无孔聚丙烯隔膜的无导电层相对;在130℃下以50Kg/cm²的压力压制成型,得到一体化的锂硫电池膜电极;

(3) 将一体化的锂硫电池膜电极浸泡于电解液中1小时后,以滤纸吸去多余电解液;所述电解液以Li(CF₃SO₂)₂N为溶质,二氧戊环和乙二醇甲醚的混合物为溶剂,二氧戊环和乙二

醇甲醚的体积比为1:1,每升电解液中含一摩尔 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$;

(4) 在负极的铜膜侧垫上直径为17mm、厚1mm、空隙率为98%的圆形泡沫镍片后,加密封圈和电池盖之后密封,得到扣式锂硫电池。

一种吡咯表面处理的锂电极及其锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明是关于电池领域,涉及一种使用表面处理金属锂负极,改性锂离子传导高分子材料作为粘结剂的锂硫电池,特别涉及金属锂通过吡咯的四氢呋喃溶液表面处理,在金属锂表面形成吡咯锂的金属锂为负极,进而在锂硫电池充电过程中,负极表面形成聚吡咯锂保护层的锂硫电池。有效防止了锂硫电池充放电过程中产生的聚硫离子与金属锂反应,提高锂硫电池循环寿命。

背景技术

[0002] 锂硫电池是锂离子电池的一种,以硫元素作为电池的正极材料,具有重量轻、容量大、无记忆效应等优点。锂硫电池的比能量远高于商业上广泛应用的锂离子电池。并且,硫是一种环境友好元素,对环境基本没有污染。锂硫电池是一种非常有前景的锂离子电池。

[0003] 锂硫电池以金属锂为负极材料,采用液体电解质,放电时负极反应为锂失去电子变为锂离子,正极反应为硫与锂离子及电子反应生成硫化物,正极和负极反应的电势差即为锂硫电池所提供的放电电压。在外加电压作用下,锂硫电池的正极和负极反应逆向进行,即为充电过程。根据单位质量的单质硫完全变为 S^{2-} 所能提供的电量可得出硫的理论放电质量比容量为 1675mAh g^{-1} ,单质锂的理论放电质量比容量为 3860mAh g^{-1} 。硫与锂完全反应生成硫化锂(Li_2S)时,相应锂硫电池的理论放电质量比能量为 2600Whkg^{-1} 。微孔隔膜将硫正极和金属锂负极隔开形成传统的锂硫电池。

[0004] 硫电极的充电和放电反应较复杂,其放电过程主要包括两个步骤,分别对应两个放电平台:(1)对应 S_8 的环状结构变为 S_n^{2-} ($3 \leq n \leq 7$)离子的链状结构,并与 Li^+ 结合生成聚硫化锂(Li_2S_n),该反应在放电曲线上对应 $2.4 \sim 2.1\text{V}$ 附近的放电平台;(2)对应 S_n^{2-} 离子的链状结构变为 S^{2-} 和 S_2^{2-} 并与 Li^+ 结合生成 Li_2S_2 和 Li_2S ,该反应对应放电曲线中 $2.1 \sim 1.8\text{V}$ 附近较长的放电平台,该平台是锂硫电池的主要放电区域。当放电时位于 $2.5 \sim 2.05\text{V}$ 电位区间对应单质硫还原生成可溶的多硫化物及多硫化物的进一步还原,位于 $2.05 \sim 1.5\text{V}$ 电位区间对应可溶的多硫化物还原生成硫化锂固态膜,它覆盖在导电碳基体表面。充电时,硫电极中 Li_2S 和 Li_2S_2 被氧化 S_8 和 S_m^{2-} ($6 \leq m \leq 7$),并不能完全氧化成 S_8 ,该充电反应在充电曲线中对应 $2.5 \sim 2.4\text{V}$ 附近的充电平台。目前锂硫电池最大的问题是:在充放电过程中形成溶于电解液的聚硫化锂,溶解的聚硫化锂与负极金属锂反应,引起容量损失,导致锂硫电池容量快速衰退,表现出极差的循环寿命。传统锂硫电池中添加电解液的量对锂硫电池的容量和循环寿命影响很大。添加的电解液越多,溶解的聚硫离子也越多,发生迁移的聚硫离子也越多,导致电池容量衰退速度加快。但是,电池中添加的电解液量太少,直接导致锂离子传导性能的降低。不但高倍率放电性能较差,电池的内阻也会增大,也将影响电极中硫的利用率,导致电池容量的降低。对锂电极进行表面处理,在锂表面形成保护层,可有效避免金属锂与电解液直接接触,从而避免金属锂与聚硫离子反应,可以降低锂硫电池的容量衰退对电解液添加量的敏感性,达到提高锂硫电池充放电循环寿命的同时,也利于锂硫电池工业化生产时的品质管理,避免在电池装配过程中由于电解液添加量的误差导致的电池性能波动,提升

锂硫电池性能的一致性。

[0005] 吡咯含有一个氮杂原子的五元杂环化合物,分子式 C_4H_5N ,无色液体。沸点 $130\sim 131^\circ C$,相对密度 $0.9691(20/4^\circ C)$ 。微溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。吡咯易氧化形成聚吡咯,与金属锂反应释放氢气形成吡咯锂。吡咯氮邻位上的氢活性较高,易于电化学或化学氧化而形成聚吡咯。而聚吡咯则是一种导电高分子,化学性质稳定,不溶于酸、碱、以及有机溶剂。聚吡咯不仅能够导电,也能够传导阳离子,因此,聚吡咯是一种良好的锂离子和电子导体。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是,克服现有技术中的不足,提供一种吡咯表面处理的锂电极及其锂硫电池,该电池是在金属锂负极表面原位形成具备聚吡咯锂表面防护层的锂硫电池。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明的解决方案是:

[0008] 提供一种吡咯表面处理的锂电极,是通过下述方法制备获得:

[0009] (1)取 $0.5\sim 5$ 摩尔的吡咯溶于1升四氢呋喃(THF)中,得到吡咯THF溶液;

[0010] (2)在氩气氛保护下,以 $10Kg/cm^2$ 的压力将金属锂片压到圆形铜膜上,得到直径为18mm、厚0.2mm的负极基材;

[0011] (3)取0.1mL吡咯THF溶液涂敷到负极基材的金属锂侧,反应 $0.5\sim 5$ 小时后, $60^\circ C$ 干燥去除THF,得到表面形成吡咯锂的锂电极。

[0012] 本发明进一步提供了以前述锂电极为负极的锂硫电池,还包括正极和隔膜,正极的电极材料侧间以隔膜与负极的表面处理层相对;

[0013] 所述隔膜是改性无孔聚丙烯隔膜,隔膜一侧具有由PVP改性 Li^+ 型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层;

[0014] 所述正极通过下述方式制备获得:取1.4g正极材料,与乙炔黑(市售产品)、粘结剂按质量比 $70:20:20$ 混合,调制成糊状;取0.1mL涂敷到直径为18mm的圆形铝膜上并阴干,在 $100Kg/cm^2$ 的压力下压制成型得到正极;所述粘结剂为PVP改性 Li^+ 型Nafion树脂粘结剂;

[0015] 所述正极材料通过下述方式制备获得:将单质硫与大孔碳材料按质量比为 $7:3$ 机械混合均匀,置于316不锈钢材质的反应器内;然后将反应器抽真空后加热至 $80^\circ C$,反应 $5\sim 10$ 小时后完成硫的担载,再将反应产物冷却至 $10\sim 30^\circ C$,即制得正极材料。

[0016] 本发明中,所述大孔碳材料的制备方法为:

[0017] 按质量比 $1:1$ 称取粒径为 $15\sim 40nm$ 的亲水性纳米 $CaCO_3$ (市贩,如芮城华纳纳米材料有限公司的产品)和葡萄糖各10g,加入至100ml去离子水中,超声振动混合30分钟使葡萄糖溶解并与纳米 $CaCO_3$ 分散均匀;加热使水蒸发,然后在 $160^\circ C$ 下固化6小时;将固化产物在氮气气氛保护下升温至 $900^\circ C$,恒温碳化2小时;碳化产物依次用 $5wt\%$ 浓度的硝酸、去离子水洗涤,再 $120^\circ C$ 下恒温干燥4小时后,得到大孔碳材料。

[0018] 本发明中,所述改性无孔聚丙烯隔膜的制备方法为: $60^\circ C$ 下,取0.07g的PVP改性 Li^+ 型Nafion树脂溶于2g的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,加入0.07g乙炔黑搅拌均匀;取0.5mL混合物滴到直径为19mm的市贩的微孔聚丙烯隔膜(市贩)上, $60^\circ C$ 下真空干燥12小时后得到改性无孔聚丙烯隔膜。由于乙炔黑难以进入市贩微孔聚丙烯隔膜的微孔,只有PVP改性 Li^+ 型

Nafion树脂进入市贩微孔聚丙烯隔膜的微孔,得到改性聚丙烯层。在改性聚丙烯隔膜一侧形成了由PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层。

[0019] 本发明中,所述PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂的制备方法为:向溶有Li⁺型Nafion树脂的N-甲基吡咯烷酮中加入PVP,Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.3~1.2;25℃下搅拌1小时后,即得到PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂。

[0020] 本发明中,将PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂在60℃下真空干燥12小时,即得到所述PVP改性Li⁺型Nafion树脂。

[0021] 本发明还提供了前述锂硫电池的装配方法,包括以下步骤:

[0022] (1)取0.5mL粘结剂滴到所述锂电极的吡咯处理面上,在60℃下真空干燥12小时后形成含PVP改性Li⁺型Nafion树脂和吡咯化锂层的负极;

[0023] (2)在正极的电极材料面滴加0.5mL粘结剂并干燥后,与所述改性无孔聚丙烯隔膜的导电层面相对放置,再将上述负极置于其上,其吡咯处理面侧与改性无孔聚丙烯隔膜的无导电层相对;在130℃下以50Kg/cm²的压力压制成型,得到一体化的锂硫电池膜电极;

[0024] (3)将一体化的锂硫电池膜电极浸泡于电解液中1小时后,以滤纸吸去多余电解液;所述电解液以Li[CF₃SO₂]₂N(LiTFSI)为溶质,二氧戊环(C₃H₆O₂)和乙二醇甲醚(C₄H₁₀O₂)的混合物为溶剂,二氧戊环和乙二醇甲醚的体积比为1:1,每升电解液中含一摩尔(263g)Li[CF₃SO₂]₂N;

[0025] (4)在负极的铜膜侧垫上直径为17mm、厚1mm、空隙率为98%的圆形泡沫镍片后,加密封圈和电池盖之后密封,得到扣式锂硫电池。

[0026] 本发明实现原理描述:

[0027] 使用PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂制备正极时,电极干燥后在大孔碳内孔的硫表面及大孔碳粒子表面覆盖一层PVP改性Li⁺型Nafion树脂。锂硫电池电芯制备的热压过程中,正极中的PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂与改性隔膜中的PVP改性Li⁺型Nafion树脂连接成一体,并与负极的吡咯锂层相结合。由于吡咯锂的吡咯环和PVP的吡咯环有很好的亲和性,使得负极/隔膜/正极形成结构稳定的一体化膜电极。锂离子通过粘结剂和隔膜中的Li⁺型Nafion树脂以及负极处理层中的吡咯锂进行传导。装配电池将一体化膜电极浸泡于电解液时,PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂中的PVP吸收电解液。在首次放电过程中,负极的吡咯锂层发生聚合形成聚吡咯锂,PVP吸附聚硫离子,建立聚硫离子浓度梯度。由于Li⁺型Nafion树脂和聚吡咯锂具有离子传导选择性,即允许锂离子通过,但阻碍聚硫离子通过,因此在PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂形成的覆盖层中,锂离子可以导通,但不允许聚硫离子。通过金属锂表面吡咯处理,使用改性隔膜和改性粘结剂,提供锂离子的传输通道同时却阻止了聚硫离子迁移。因而提高了锂离子在电极中的传导能力,并同时防止了金属锂与聚硫离子的反应。

[0028] 本发明中,电池中不存在游离电解液,极大地抑制了聚硫离子穿梭效应的发生,有效地提高了锂硫电池的循环稳定性。结合PVP改性Li⁺型Nafion树脂对聚硫离子穿梭的抑制和聚吡咯锂对金属锂的保护作用,使得本发明的锂硫电池的速度容量和性能稳定性有了极大的提高。

[0029] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0030] 本发明使用PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂和吡咯表面处理金属锂负极的锂硫

电池,降低了锂硫电池的容量衰退对电解液添加量的敏感性,达到提高锂硫电池充放电循环寿命和高倍率充放电性能的同时,也利于锂硫电池工业化生产时的品质管理。避免了在电池装配过程中由于电解液添加量的误差导致的电池性能波动,提升锂硫电池性能的一致性,有利于大规模生产的品质管理。电极材料成本低廉,制备工艺简单易行,具有广阔的产业化前景。

附图说明

[0031] 图1为使用PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂制备正极后,与吡咯表面处理金属锂负极热压成型后的锂硫电池膜电极结构示意图。

[0032] 图2为实施例十二中扣式电池与传统锂硫电池的充放电循环性能比较,充放电电流为0.2C。

[0033] 图3为实施例十二中扣式电池与传统锂硫电池的高倍率充放电性能比较,充放电电流从0.2C增加到5C。

[0034] 图中的附图标记为:1-1为正极,1-1-1为铝膜,1-1-2为大孔碳内微孔,1-1-3为PVP改性Li⁺型Nafion树脂,1-1-4为载硫后大孔碳内孔中的硫,1-1-5为大孔碳;1-2为PVP改性Li⁺型Nafion树脂处理的改性无孔聚丙烯隔膜,1-2-1为PVP改性Li⁺型Li⁺型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层,1-2-2为微孔聚丙烯充填了PVP改性Li⁺型Nafion树脂的复合材料,1-3为负极,1-3-1为PVP改性Li⁺型Nafion树脂,1-3-2为吡咯锂,1-3-3为金属锂,1-3-4为铜膜。2-1为传统锂硫电池的充放电循环稳定性,2-2为本发明的新型锂硫电池的充放电循环稳定性。3-1为传统锂硫电池的充放电循环稳定性,3-2为本发明的新型锂硫电池的充放电循环稳定性。

具体实施方式

[0035] 下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步详细描述:

[0036] 实施例一:吡咯的四氢呋喃溶液调制

[0037] 取0.5摩尔的吡咯溶于1升四氢呋喃(THF)中,搅拌均匀得到吡咯THF溶液。

[0038] 实施例二:大孔碳制备

[0039] 按质量比1:1称取芮城华纳纳米材料有限公司生产的,粒径为15~40nm的亲水性纳米CaCO₃和葡萄糖各10g,加入至100ml去离子水中,超声振动混合30分钟使葡萄糖溶解并与纳米CaCO₃分散均匀;加热使水蒸发,然后在160℃下固化6小时;将固化产物在氮气氛围保护下升温至900℃,恒温碳化2小时;碳化产物依次用5wt%浓度的硝酸、去离子水洗涤,再120℃下恒温干燥4小时后,得到大孔碳材料。

[0040] 实施例三:正极材料制备

[0041] 将单质硫与实施例二中得到的大孔碳按质量比为7:3机械混合均匀,置于316不锈钢材质的反应器内,然后将反应器抽真空后加热至80℃,反应5小时后完成硫的担载,再将反应产物冷却至25℃,即制得正极材料。

[0042] 实施例四:Li⁺-Nafion树脂的制备

[0043] 取10g LiNO₃加入至100ml Nafion(20wt%,产自杜邦公司)中,搅拌30分钟后,离心分离掉过剩的LiNO₃,得到Li⁺-Nafion溶液。真空干燥后得到Li⁺型Nafion树脂。

[0044] 实施例五:PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂的制备

[0045] 1g Li⁺型Nafion树脂溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP) 10g,加入1.2g PVP;Nafion树脂和PVP的质量比为1:1.2,25℃搅拌1小时后得到PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂。当PVP的加入量依次减少0.3g,则分别得到Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.9,1:0.6,1:0.3的PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂。

[0046] 实施例六:PVP改性Li⁺型Nafion树脂的制备

[0047] 溶有1g Li⁺型Nafion树脂的N-甲基吡咯烷酮(NMP) 10g,加入0.3g PVP;Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.3,25℃搅拌1小时后得到PVP改性Li⁺型Nafion树脂溶液,将其60℃下真空干燥12小时,得到PVP改性Li⁺型Nafion树脂。当PVP的加入量依次增加0.3g,则分别得到Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.6,1:0.9,1:1.2的PVP改性Li⁺型Nafion树脂。

[0048] 实施例七:正极制备

[0049] 将单质硫与实施例二中得到的大孔碳按质量比为7:3机械混合均匀,置于316不锈钢材质的反应器内,然后将反应器抽真空后加热至80℃,反应8小时后完成硫的担载,再将反应产物冷却至10℃,即制得正极材料。

[0050] 取上述1.4g正极材料,与乙炔黑(市售产品)和PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂按质量比70:20:20混合;调制成糊状;取0.1mL涂敷到直径为18mm的圆形铝膜上并阴干,在100Kg/cm²的压力下压制成型得到正极。其中,乙炔黑为市售宁夏贝利特化工有限公司生产的产品,PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂中的Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.9。

[0051] 实施例七:负极表面处理

[0052] 取2.5摩尔的吡咯溶于1升四氢呋喃(THF)中,得到吡咯THF溶液。

[0053] 在氩气氛保护下,在10Kg/cm²的压力下将金属锂片压到圆形铜膜上,得到直径为18mm、厚0.2mm的负极;取上述吡咯THF溶液0.1mL涂敷到锂负极的金属锂侧,反应2小时后,60℃干燥去除THF得到表面形成吡咯锂的负极。

[0054] 实施例八:负极制备

[0055] 取5摩尔的吡咯溶于1升四氢呋喃(THF)中,得到吡咯THF溶液。

[0056] 在氩气氛保护下,在10Kg/cm²的压力下将金属锂片压到圆形铜膜上,得到直径为18mm、厚0.2mm的负极;取吡咯THF溶液0.1mL涂敷到锂负极的金属锂侧,反应0.5小时后,60℃干燥去除THF得到表面形成吡咯锂的负极。

[0057] 取0.5mL粘结剂滴到直径为18mm的上述负极的吡咯处理面上,60℃下真空干燥12小时后形成含PVP改性Li⁺型Nafion树脂和吡咯化锂层的负极;所述粘结剂为实施例五中得到的PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂(Nafion树脂和PVP的质量比为1:1.2)。

[0058] 实施例九:微孔聚丙烯隔膜改性

[0059] 60℃下,取0.07g的PVP改性Li⁺型Nafion树脂溶于2g的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,加入0.07g乙炔黑搅拌均匀;取0.5mL混匀物滴到直径为19mm的市贩的微孔聚丙烯隔膜(市贩)上,60℃下真空干燥12小时后得到改性无孔聚丙烯隔膜。由于乙炔黑难以进入市贩微孔聚丙烯隔膜的微孔,只有PVP改性Li⁺型Nafion树脂进入市贩微孔聚丙烯隔膜的微孔,得到改性聚丙烯层。在改性聚丙烯隔膜一侧形成了由PVP改性Li⁺型Li⁺型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层。所述PVP改性Li⁺型Nafion树脂为实施例六中得到的Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.3的PVP改性Li⁺型Nafion树脂。

[0060] 实施例十：传统锂硫电池的制备

[0061] 将单质硫与实施例二中得到的大孔碳按质量比为7:3机械混合均匀，置于316不锈钢材质的反应器内，然后将反应器抽真空后加热至80℃，反应10小时后完成硫的担载，再将反应产物冷却至30℃，即制得正极材料。

[0062] 取上述正极材料1.4g正极材料，与乙炔黑（市售产品）和PVDF按质量比70:20:20研磨均匀后取2g加入作为分散剂的N-甲基吡咯烷酮（NMP:2g），然后调制成糊状后取0.1ml涂敷到直径为18mm的铝膜上并阴干；在100Kg/cm²的压力下压制成型，即得到传统正极。将正极的置于市贩扣式电池外壳中，正极的电极基材铝膜与电池外壳接触；将微孔聚丙烯隔膜置于正极之上；将直径为18mm、厚0.2mm的锂金属片置于隔膜之上；垫上直径为17mm、厚1mm、空隙率为98%的泡沫镍片后，加入电解液0.5mL，加密封圈和电池盖后密封，得到传统锂硫电池。

[0063] 实施例十一：锂硫电池膜电极制备

[0064] 将实施例七中得到的正极电极材料面与实施例九中得到的改性隔膜的PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层面相对放置，再将实施例八中得到的负极置于其上，表面覆盖了吡咯化锂和粘结剂的负极的处理层侧与改性隔膜的无乙炔黑导电层相对，130℃下在50Kg/cm²的压力下压制成型，得到一体化的锂硫电池膜电极。

[0065] 实施例十二：锂硫电池装配

[0066] 取5摩尔的吡咯溶于1升四氢呋喃（THF）中，得到吡咯THF溶液；

[0067] 在氩气氛保护下，在10Kg/cm²的压力下将金属锂片压到铜膜上，得到直径为18mm、厚0.2mm的负极；取上述吡咯THF溶液0.1mL涂敷到锂负极的金属锂侧，反应0.5小时后，60℃干燥去除THF得到表面形成吡咯锂的负极；

[0068] 取实施例三中的正极材料1.4g正极材料，与乙炔黑（市售产品）和实施例五中的PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结剂（Nafion树脂和PVP的质量比为1:0.6）按质量比70:20:20混合；调制成糊状；取0.1mL涂敷到直径为18mm的铝膜上并阴干，在100Kg/cm²的压力下压制成型得到正极；

[0069] 将上述正极电极材料面与实施例九中得到的改性隔膜的PVP改性Li⁺型Nafion树脂粘结乙炔黑的导电层面相对放置，再将上述负极置于其上，表面覆盖了吡咯化锂和粘结剂的负极的处理层侧与改性隔膜的无乙炔黑导电层相对，130℃下在50Kg/cm²的压力下压制成型，得到一体化的锂硫电池膜电极。

[0070] 将一体化的膜电极浸泡于电解液中1小时，所述电解液以Li [CF₃SO₂)₂N] (LiTFSI)为溶质，二氧戊环（C₃H₆O₂）和乙二醇甲醚（C₄H₁₀O₂）的混合物为溶剂，二氧戊环和乙二醇甲醚的体积比为1:1，一升电解液中含一摩尔（263g）Li [CF₃SO₂)₂N]；

[0071] 利用滤纸吸去多余电解液后在锂金属片未处理侧上垫上直径为17mm、厚1mm、空隙率为98%的泡沫镍片后，加密封圈和电池盖后密封，得到金属锂表面形成吡咯锂的金属锂为负极，PVP改性Li⁺型Nafion树脂为粘结剂得到的大孔碳载硫正极，改性微孔聚丙烯膜为隔膜的新型锂硫电池。图2为该新型电池的放电循环性能。与使用PVDF粘结剂，使用微孔聚丙烯隔膜的传统锂硫电池相比，新型锂硫电池的放电循环性能显著提高。图3为该新型电池的高倍率放电循环性能。与使用PVDF粘结剂，使用微孔聚丙烯隔膜的传统锂硫电池相比，新型锂硫电池的高倍率放电性能显著提高。

[0072] 最后,需要注意的是,以上列举的仅是本发明的具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有很多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容中直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

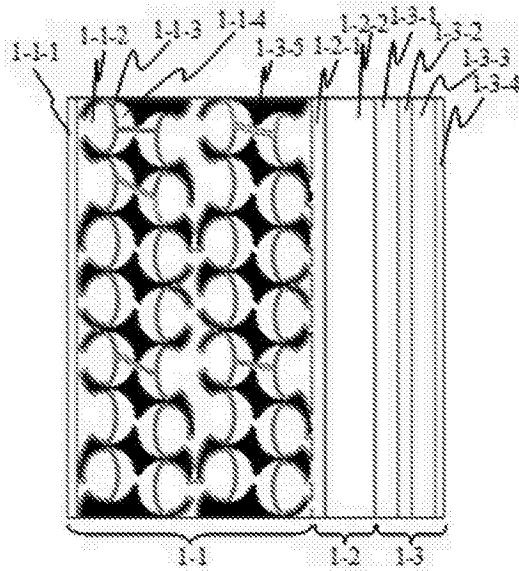


图1

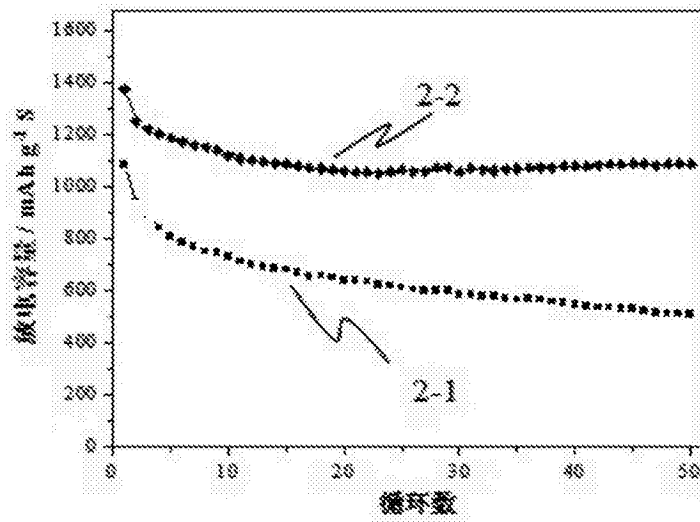


图2

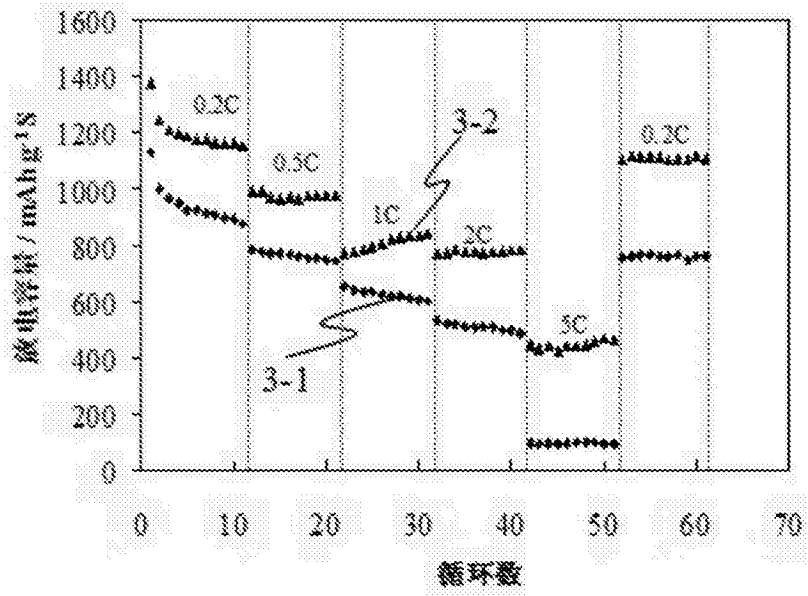


图3