



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103618094 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201310638320. 5

US 2010/0327221 A1, 2010. 12. 30,

(22) 申请日 2013. 12. 02

CN 103280601 A, 2013. 09. 04,

CN 102956923 A, 2013. 03. 06,

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区余杭塘路
866 号

审查员 何璧

(72) 发明人 李洲鹏 蔡文龙 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 4/96(2006. 01)

H01M 4/88(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0311473 A1, 2008. 12. 18,

US 2010/0159333 A1, 2010. 06. 24,

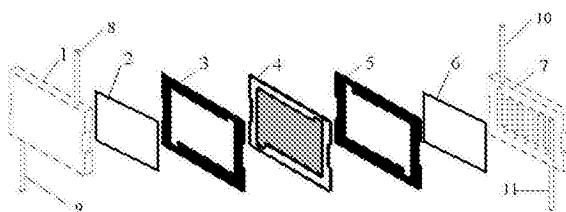
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种大容量锂硫液流电池及其电极的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及电池领域,旨在提供一种大容量锂硫液流电池及其电极的制备方法。该种大功率锂硫液流电极的制备方法,包括以下步骤:制备具有碳包覆层的泡沫镍,制备作为锂硫液流电池负极的泡沫镍,制备作为锂硫液流电池正极的泡沫镍;该种大容量锂硫液流电池包括依次连接的刻有流路的正极板、正极、隔膜、负极和刻有流路的负极板,以及正极液和负极液。本发明利用高比容量的Al为负极活物质,S为正极活物质,以碳包覆泡沫镍为负极,硫化镍包覆泡沫镍为正极,为锂硫液流电池提供了高活性、高强度、低流阻的电极,极大提高了锂硫液流电池的能量密度和功率密度。活性物质以及电极材料的成本低廉,制备工艺简单、易行,具有广阔的应用前景。



1. 一种大功率锂硫液流电极的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

步骤A:取碳源材料并加热至 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 至液态,再将泡沫镍浸入液态的碳源材料中,然后在泡沫镍两端串联上变阻箱和电源,通电即进行自加热,变阻箱用于通过控制电流大小,进而控制泡沫镍的温度;当泡沫镍温度达到碳源材料的碳化温度,碳源材料在泡沫镍的内表面发生碳化形成碳包覆层;所述碳源材料是分子量小于或等于10000的聚合物、高级脂肪醇或者高级脂肪酸;

步骤B:将步骤A中制得的具有碳包覆层的泡沫镍置于马弗炉中,在惰性气体保护下,在 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $5 \sim 10$ 小时,在泡沫镍的镍界面处形成 Ni_3C ,制得的泡沫镍即作为锂硫液流电池的负极;

步骤C:将胶体硫溶于水中形成胶体溶液,然后将胶体溶液涂布于泡沫镍,使Ni和S的质量比为 $100 \sim 1000:1$,阴干后置于真空石英管内加热至 900°C ,反应6小时后,泡沫镍包覆有硫化镍,制得的泡沫镍即作为锂硫液流电池的正极。

2. 根据权利要求1所述的一种大功率锂硫液流电极的制备方法,其特征在于,步骤A中,分子量小于或等于10000的聚合物采用分子量不大于10000的聚乙二醇或者聚丙烯酸,高级脂肪醇采用十八醇 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$,高级脂肪酸采用硬脂酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种大功率锂硫液流电极的制备方法,其特征在于,所述步骤A中形成的泡沫镍碳包覆层的厚度为 $0.1 \sim 1$ 微米。

4. 根据权利要求1所述的一种大功率锂硫液流电极的制备方法,其特征在于,所述步骤B中的惰性气体采用氩气或者氮气。

5. 基于权利要求1所制得的锂硫液流电极制备的大容量锂硫液流电池,其特征在于,所述大容量锂硫液流电池包括依次连接的刻有流路的正极板、正极、隔膜、负极和刻有流路的负极板,以及正极液和负极液;所述隔膜为微孔聚丙烯薄膜,用于隔开正极和负极,正极采用步骤C中制得的正极,负极采用步骤B中制得的负极;正极板上设有正极液体导入管和正极液体导出管,正极液通过正极液体导入管、正极板上的流路和正极液体导出管进行流动,并渗入正极发生电化学反应;负极板上设有负极液体导入管和负极液体导出管,负极液通过负极液体导入管、负极板上的流路和负极液体导出管进行流动,并渗入负极发生电化学反应;

正极液是指电解液中混有硫化锂粉末形成的悬浊液,负极液是指电解液中混有铝粉形成的悬浊液;电解液的溶质是 LiPF_6 ,电解液的溶剂是碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯和二硫化碳的混和物;其中 LiPF_6 的浓度为1摩尔/升,碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、二硫化碳的体积比为 $1:1:1:1$,且这里的二硫化碳能替换成四氯化碳或者环己烷。

6. 根据权利要求5所述的一种大容量锂硫液流电池,其特征在于,所述大容量锂硫液流电池中,正极和隔膜之间还设有正极密封圈,隔膜和负极之间还设有负极密封圈,正极密封圈和负极密封圈都是氟橡胶制成的密封圈。

7. 根据权利要求5所述的一种大容量锂硫液流电池,其特征在于,所述正极液中的硫化锂粉末为 $1 \sim 50$ 微米。

8. 根据权利要求5所述的一种大容量锂硫液流电池,其特征在于,所述负极液中的铝粉为 $1 \sim 50$ 微米。

9. 基于权利要求5所述的大容量锂硫液流电池的控制方法,其特征在于,对大容量

锂硫液流电池进行充电时,首先正极侧在硫化镍的催化作用下,硫化锂发生电化学氧化形成 S_8 : $8Li_2S = 16Li^+ + S_8 + 16e^-$, S_8 溶于电解液, Li^+ 则穿过隔膜到达负极,在负极的碳层形成 LiC_6 : $C_6 + Li^+ + e^- = LiC_6$,然后 Li^+ 在负极上 LiC_6 的催化作用下发生电化学还原反应形成 AlLi 合金粉末: $Al + Li^+ + e^- = AlLi$, AlLi 进一步充电得到 Li_9Al_4 : $4AlLi + 5Li^+ + 5e^- = Li_9Al_4$;对大容量锂硫液流电池进行放电时,在正极和负极分别发生上述反应的逆反应,实现发电,其电池反应为: $16Li_9Al_4 + 9S_8 = 64Al + 72Li_2S$ 。

一种大容量锂硫液流电池及其电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明是关于电池领域,特别涉及一种大容量锂硫液流电池及其电极的制备方法。

背景技术

[0002] 硫不溶于水但溶于非极性溶剂如二硫化碳、四氯化碳、环己烷等,晶体的硫可以组成一个由八个原子组成的环: S_8 。 S_8 得到电子后可形成聚硫离子如 S_8^{2-} 、 S_6^{2-} 、 S_4^{2-} ,这些聚硫离子可以溶解在有机溶剂中如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、二甲氧基乙烷(DME)、1,3-二氧戊环(DOL)等。

[0003] 液流电池是一种储能电池,最具有代表性的是全钒液流电池。由电解质溶液,碳素材料电极,双极板和离子交换膜等部件构成。通过流体输送设备使电解液在电堆与储槽之间循环流动,在充电/放电过程中完成不同价态的钒离子相互转化与电能的储存与释放。电极反应为:正极: $VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$, $E^0 = 1.00V$; 负极: $V^{3+} + e = V^{2+}$, $E^0 = -0.26V$; 电池总反应 $VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ = VO^{2+} + V^{3+} + H_2O$, $E^0 = 1.26V$ 。

[0004] 全钒液流电池具有以下特点:1、规模大:全钒液流电池的输出功率和储能容量彼此独立。通过改变储槽中电解液数量,能够满足大规模蓄电储能需求;通过调整电池堆中单电池的串连数量和电极面积,能够满足额定放电功率要求。2、寿命长:电池正负极反应均在液相中完成,充电/放电过程仅仅改变溶液中钒离子状态,没有外界离子参与电化学反应。电极只起转移电子作用,本身不参与电化学反应,理论上可以进行无限次任意程度的充放电循环,极大延长电池的使用寿命。3、成本低:在电池关键材料制备方面,如质子交换膜、导电双极板等电池关键材料。通过实现国产化进行大规模、低成本生产。全钒液流电池避免使用贵金属催化剂,成本远远低于燃料电池等化学电源,适合于几十千瓦~数兆瓦规模场合使用。4、效率高:由于正负半电池电解液中的活性物质分别储存在不同的储槽中,完全避免电解液保存过程的自放电消耗,经过优化的电池系统充放电能量效率高达80%。

[0005] 传统锂离子液流电池主要由电池反应器、正极悬浮液存储罐、负极悬浮液存储罐、液泵及密封管道等组成,正极悬浮液存储罐盛放正极活性材料颗粒、导电剂和电解液的混合物,负极悬浮液存储罐盛放负极活性材料颗粒、导电剂和电解液的混合物。电池反应器是锂离子液流电池的核心,其结构主要包括:正极集流体、正极反应腔、多孔隔膜、负极反应腔、负极集流体和外壳。锂离子液流电池工作时使用液泵对悬浮液进行循环,悬浮液在液泵或其他动力推动下通过密封管道在悬浮液存储罐和电池反应器之间连续流动或间歇流动,流速可根据悬浮液浓度和环境温度进行调节。

[0006] 通常正极反应腔与负极反应腔之间有电子不导电的多孔隔膜,将正极悬浮液中的正极活性材料颗粒和负极悬浮液中的负极活性材料颗粒相互隔开,避免正负极活性材料颗粒直接接触导致电池内部的短路。正极反应腔内的正极悬浮液和负极反应腔内的负极悬浮液可以通过多孔隔膜中的电解液进行锂离子交换传输。当电池放电时,负极反应腔中的负极活性材料颗粒内部的锂离子脱嵌而出,进入电解液,并通过多孔隔膜到达正极反应腔,嵌

入到正极活性材料颗粒内部；与此同时，负极反应腔中的负极活性材料颗粒内部的电子流入负极集流体，并通过负极集流体的负极极耳流入电池的外部回路，完成做功后通过正极极耳流入正极集流体，最后嵌入正极反应腔中的正极活性材料颗粒内部。电池充电的过程与之相反。传统的负极活性材料为石墨粉，正极活性材料为钴酸锂《电工电能新技术，第 31 卷第 3 期》。

[0007] CN102324550 提出了一种半液流锂硫电池的设计制备方法，其特征在于：所述的半液流锂硫电池是以锂的微粒或 Si 基材料、钛酸锂及 Sn 基材料和电解液的混合液为阴极，以单质硫、单质硫复合物、硫化化合物、无机硫、有机硫等的微粒和电解液的混合液为阳极。

[0008] 传统钠硫电池钠为金属液态，存在主要问题：1、工作温度高；2、不适于间歇工作，高低温的不断切换易造成电堆的泄漏，材料疲劳损坏；3、相对液流电池规模不能太大。而全钒液流电池的工作电压低，能量密度低。传统锂离子液流电池采用石墨作为活性物质，但石墨的嵌锂容量只能达到 372mAhg^{-1} ，能量密度也比较低。而 CN102324550 提出的半液流锂硫电池，不使用集电极，而是在金属箱体或金属管中形成阴极和阳极，因此反应面积较小，难以提供大电流和大功率输出。

发明内容

[0009] 本发明的主要目的在于克服现有技术中的不足，提供一种常温工作，且大容量、大功率、高效率、长寿命、无污染的低成本锂硫液流电池及其电极的制备方法。为解决上述技术问题，本发明的解决方案是：

[0010] 提供一种大功率锂硫液流电极的制备方法，具体包括以下步骤：

[0011] 步骤 A：取碳源材料并加热至 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 至液态，再将泡沫镍浸入液态的碳源材料中，然后在泡沫镍两端串联上变阻箱和电源，通电即进行自加热（其原理和效果等同于电热丝加热），变阻箱用于通过控制电流大小，进而控制泡沫镍的温度；当泡沫镍温度达到碳源材料的碳化温度，碳源材料在泡沫镍的内表面发生碳化形成碳包覆层；所述碳源材料是分子量小于或等于 10000 的聚合物（如分子量小于或等于 10000 的聚乙二醇、聚丙烯酸）、高级脂肪醇（C6 ~ C26 的一元醇）或者高级脂肪酸（C6 ~ C26 的一元羧酸）；

[0012] 步骤 B：将步骤 A 中制得的具有碳包覆层的泡沫镍置于马弗炉中，在惰性气体保护下，在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下煅烧 5 ~ 10 小时，在泡沫镍的镍界面处形成 Ni_3C ，制得的泡沫镍即作为锂硫液流电池的负极；

[0013] 步骤 C：将胶体硫溶于水中形成胶体溶液，然后将胶体溶液涂布于泡沫镍，使 Ni 和 S 的质量比为 $100 \sim 1000 : 1$ ，阴干后置于真空石英管内加热至 900°C ，反应 6 小时后，泡沫镍包覆有硫化镍，制得的泡沫镍即作为锂硫液流电池的正极。

[0014] 作为进一步的改进，步骤 A 中，分子量小于或等于 10000 的聚合物采用分子量小于或等于 10000 的聚乙二醇、聚丙烯酸，高级脂肪醇采用十八醇 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ ，高级脂肪酸采用硬脂酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 。

[0015] 作为进一步的改进，所述步骤 A 中形成的泡沫镍碳包覆层的厚度为 $0.1 \sim 1$ 微米。

[0016] 作为进一步的改进，所述步骤 B 中的惰性气体采用氩气或者氮气。

[0017] 提供基于所制得的锂硫液流电极制备的大容量锂硫液流电池，所述大容量锂硫液流电池包括依次连接的刻有流路的正极板、正极、隔膜、负极和刻有流路的负极板，以及正

极液和负极液；所述隔膜为微孔聚丙烯薄膜，用于隔开正极和负极，正极采用步骤 C 中制得的正极，负极采用步骤 B 中制得的负极；正极板上设有正极液体导入管和正极液体导出管，正极液通过正极液体导入管、正极板上的流路和正极液体导出管进行流动，并渗入正极发生电化学反应；负极板上设有负极液体导入管和负极液体导出管，负极液通过负极液体导入管、负极板上的流路和负极液体导出管进行流动，并渗入负极发生电化学反应；

[0018] 正极液是指电解液中混有硫化锂粉末形成的悬浊液，负极液是指电解液中混有铝粉形成的悬浊液；电解液的溶质是 LiPF_6 ，电解液的溶剂是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)和二硫化碳的混和物；其中 LiPF_6 的浓度为 1 摩尔 / 升，碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、二硫化碳的体积比为 1 : 1 : 1 : 1，且这里的二硫化碳能替换成四氯化碳或者环己烷。

[0019] 作为进一步的改进，所述大容量锂硫液流电池中，正极和隔膜之间还设有正极密封圈，隔膜和负极之间还设有负极密封圈，正极密封圈和负极密封圈都是氟橡胶制成的密封圈。

[0020] 作为进一步的改进，所述正极液中的硫化锂粉末为 1 ~ 50 微米。

[0021] 作为进一步的改进，所述负极液中的铝粉为 1 ~ 50 微米。

[0022] 提供基于所述的大容量锂硫液流电池的控制方法，对大容量锂硫液流电池进行充电时，首先正极侧在硫化镍的催化作用下，硫化锂发生电化学氧化形成 S_8 ： $8\text{Li}_2\text{S}=16\text{Li}^++\text{S}_8+16\text{e}$ ， S_8 溶于电解液， Li^+ 则穿过隔膜到达负极，在负极的碳层形成 LiC_6 ： $\text{C}_6+\text{Li}^++\text{e}=\text{LiC}_6$ ，然后 Li^+ 在负极上 LiC_6 的催化作用下发生电化学还原反应形成 AlLi 合金粉末： $\text{Al}+\text{Li}^++\text{e}=\text{AlLi}$ ，AlLi 进一步充电得到 Li_9Al_4 ： $4\text{AlLi}+5\text{Li}^++5\text{e}=\text{Li}_9\text{Al}_4$ ；对大容量锂硫液流电池进行放电时，在正极和负极分别发生上述反应的逆反应，实现发电，其电池反应为： $16\text{Li}_9\text{Al}_4+9\text{S}_8=64\text{Al}+72\text{Li}_2\text{S}$ 。

[0023] 与现有技术相比，本发明的有益效果是：

[0024] 本发明利用高比容量的 Al 为负极活物质，S 为正极活物质，以碳包覆泡沫镍为负极，硫化镍包覆泡沫镍为正极，为锂硫液流电池提供了高活性、高强度、低流阻的电极，极大提高了锂硫液流电池的能量密度和功率密度，可广泛用于风力发电、太阳能发电、潮汐发电等大型非稳态发电电站，起到电力调节的作用，也可应用于稳态发电电站，平衡用电的峰谷电，提高发电效率，降低发电成本。活性物质来源丰富，成本低廉，无污染，易制备。电极材料成本低廉，制备工艺简单、易行，有利于大规模生产，可有效降低液流电池成本，具有广阔的应用前景。

附图说明

[0025] 图 1 为本发明一种大容量锂硫液流电池的组装图。

[0026] 图 2 为实施例中电池的充放电性能图。

[0027] 图中的附图标记为：1 正极板；2 正极；3 正极密封圈；4 隔膜；5 负极密封圈；6 负极；7 负极板；8 正极液体导入管；9 正极液体导出管；10 负极液体导入管；11 负极液体导出管；12 充电曲线；13 放电曲线。

具体实施方式

[0028] 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：

[0029] 一种大功率锂硫液流电极的制备方法，具体包括以下步骤：

[0030] 步骤A：取碳源材料并加热至 100 ~ 150℃ 至液态，再将泡沫镍浸入液态的碳源材料中，然后在泡沫镍两端串联上变阻箱和电源，通电即进行自加热，其原理和效果等同于电热丝加热，变阻箱用于通过控制电流大小，进而控制泡沫镍的温度。当泡沫镍温度达到碳源材料的碳化温度，碳源材料在泡沫镍的内表面发生碳化形成 0.1 ~ 1 微米厚的碳包覆层。所述碳源材料为分子量小于或等于 10000 的聚合物（分子量小于或等于 10000 的聚乙二醇、聚丙烯酸）、高级脂肪醇（C6 ~ C26 的一元醇）和高级脂肪酸（C6 ~ C26 的一元羧酸），分子量小于或等于 10000 的聚合物采用聚乙二醇、聚丙烯酸，高级脂肪醇采用，高级脂肪酸采用。

[0031] 步骤B：将步骤A中制得的具有碳包覆层的泡沫镍置于马弗炉中，在氩气或者氮气保护下，在 800 ~ 1000℃ 下煅烧 5 ~ 10 小时，在泡沫镍的镍界面处形成 Ni₃C，制得的泡沫镍即作为锂硫液流电池的负极。

[0032] 步骤C：将胶体硫溶于水中形成胶体溶液，然后将胶体溶液涂布于泡沫镍，使 Ni 和 S 的质量比为 100 ~ 1000 : 1，阴干后置于真空石英管内加热至 900℃，反应 6 小时后，泡沫镍包覆有硫化镍，制得的泡沫镍即作为锂硫液流电池的正极。

[0033] 如图 1 所示，利用制得的锂硫液流电极制备的大容量锂硫液流电池，包括依次连接的刻有流路的正极板 1、正极 2、正极密封圈 3、隔膜 4、负极密封圈 5、负极 6 和刻有流路的负极板 7，以及正极液和负极液。所述隔膜 4 为微孔聚丙烯薄膜，用于隔开正极 2 和负极 6，正极 2 采用步骤 C 中制得的正极，负极 6 采用步骤 B 中制得的负极。正极板 1 上设有正极液体导入管 8 和正极液体导出管 9，正极液通过正极液体导入管 8、正极板 1 上的流路和正极液体导出管 9 进行流动，并渗入正极 2 发生电化学反应。负极板 7 上设有负极液体导入管 10 和负极液体导出管 11，负极液通过负极液体导入管 10、负极板 7 上的流路和负极液体导出管 11 进行流动，并渗入负极 6 发生电化学反应。

[0034] 正极液是指电解液中混有 1 ~ 50 微米的硫化锂粉末形成的悬浊液，负极液是指电解液中混有 1 ~ 50 微米的铝粉形成的悬浊液，大容量锂硫液流电池的容量就取决于正极液中硫化锂以及负极液中铝的含量。电解液的溶质是 LiPF₆，电解液的溶剂是碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二甲酯（DMC）和二硫化碳的混和物；其中 LiPF₆ 的浓度为 1 摩尔 / 升，碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、二硫化碳的体积比为 1 : 1 : 1 : 1，且这里的二硫化碳能替换成四氯化碳或者环己烷。

[0035] 对上述大容量锂硫液流电池进行充电时，首先正极侧在硫化镍的催化作用下，硫化锂发生电化学氧化形成 S₈: 8Li₂S = 16Li⁺ + S₈ + 16e⁻, S₈ 溶于电解液，Li⁺ 则穿过隔膜到达负极，在负极的碳层形成 LiC₆: C₆ + Li⁺ + e⁻ = LiC₆, 然后 Li⁺ 在负极上 LiC₆ 的催化作用下发生电化学还原反应形成 AlLi 合金粉末: Al + Li⁺ + e⁻ = AlLi, AlLi 进一步充电得到 Li₉Al₄: 4AlLi + 5Li⁺ + 5e⁻ = Li₉Al₄; 对大容量锂硫液流电池进行放电时，在正极和负极分别发生上述反应的逆反应，实现发电，其电池反应为: 16Li₉Al₄ + 9S₈ = 64Al + 72Li₂S。

[0036] Li₉Al₄ 具有很高的理论比容量，高达 2234mAh g⁻¹，硫的比容量高达也 1675mAh g⁻¹，远远高于商业上广泛应用的钴酸锂电池的容量，一般小于 150mAhg⁻¹，因此，由 S 和 Al 分别作为正极 2 和负极 6 的活物质可得到高比容量的锂硫液流电池

[0037] 下面的实施例可以使本专业的专业技术人员更全面地理解本发明，但不以任何方

式限制本发明。

[0038] 利用硫溶于乙醇，微溶于水的特点，先将硫溶于乙醇，再将硫的乙醇溶液滴入水中，边滴边搅拌，可以得到硫溶胶，干燥后得到胶体硫。一般纯度较高，主要用于医药上。泡沫镍所用基体材料为多孔的开孔泡沫塑料，采用化学镀镍、真空镀镍和浸导电胶（钯溶胶，亚微米级石墨乳等）三种方法均可制备导电层，经预镀镍便可在通用的硫酸盐镀镍电解液中电镀厚镍，后经灼烧、还原、退火工序便可得到性能优良的三维网状泡沫镍材料，是制造镉-镍电池和氢-镍电池的最佳电极材料之一。胶体硫和泡沫镍都有市售。

[0039] 实施例一：电加热碳化

[0040] 将分子量为 10000 的聚乙二醇加热至 100℃ 进行熔化，将空隙率为 95% 的泡沫镍浸入其中，泡沫镍两端接上 220V 电源通电加热，电流密度控制在 $0.1 \sim 1 \text{ A cm}^2$ ，控制泡沫镍的温度为 250 ~ 350℃ 进行碳化形成碳包覆层。碳化初期可使用较大电流密度，当泡沫镍的温度超过 350℃，可降低电流密度，使碳化温度调整到 250 ~ 350℃ 范围之内。

[0041] 当碳源材料换作分子量为 400 的聚乙二醇时，由于其室温下就为液态，无需加热就可进行通电碳化。同样，对于 C_6 的脂肪醇如 2-己醇 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ，和脂肪酸如正己酸 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ ，室温下也为液态，无需加热就可进行通电碳化。而对于二十六酸或二十六酸，比如蜡酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$ ，就需要加热到 100℃ 进行熔化后，才能通电碳化。

[0042] 实施例二：负极制备

[0043] 将分子量为 5000 的聚丙烯酸加热至 120℃ 进行熔化，将空隙率为 95% 的泡沫镍浸入其中，泡沫镍两端接上 220V 电源通电加热，电流密度控制在 $0.1 \sim 1 \text{ A cm}^2$ ，控制泡沫镍的温度为 250 ~ 350℃ 进行碳化形成碳包覆层。碳化初期可使用较大电流密度，当泡沫镍的温度超过 350℃，可降低电流密度，使碳化温度调整到 250 ~ 350℃ 范围之内，当碳层达到 0.1 微米厚时取出，置于马弗炉中在氮气保护下，800℃ 下煅烧 10 小时，使碳层与镍界面处形成 Ni_3C ，增加碳层与泡沫镍之间的结合力，得到锂硫液流电池的负极。

[0044] 实施例三：正极制备

[0045] 将胶体硫溶于水中形成胶体溶液涂布于空隙率为 95% 的泡沫镍，Ni 和 S 的质量比为 100 : 1，阴干后置于真空石英管内加热至 900℃，反应 6 小时得到硫化镍包覆泡沫镍，作为锂硫液流电池的正极。

[0046] 实施例四：锂硫液流电池构成

[0047] 将十八醇，即 C_{18} 高级醇 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ ，加热至 150℃ 进行熔化，将空隙率为 95% 的泡沫镍浸入其中，泡沫镍两端接上 220V 电源通电加热，电流密度控制在 $0.1 \sim 1 \text{ A cm}^2$ ，控制泡沫镍的温度为 250 ~ 350℃ 进行碳化形成碳包覆层。碳化初期可使用较大电流密度，当泡沫镍的温度超过 350℃，可降低电流密度，使碳化温度调整到 250 ~ 350℃ 范围之内，当碳层达到 0.5 微米厚时取出，置于马弗炉中在氩气保护下，900℃ 下煅烧 8 小时，得到负极。

[0048] 将胶体硫溶于水中形成胶体溶液涂布于空隙率为 95% 的泡沫镍，Ni 和 S 的质量比为 500 : 1，阴干后置于真空石英管内加热至 900℃，反应 6 小时得到硫化镍包覆泡沫镍，作为正极。

[0049] 正极 2 和负极 6 用微孔聚丙烯薄膜隔开，将刻有流路的正极板 1、正极 2、隔膜 4、负极 6、刻有流路的负极板 7 组合成电池，如图 1 所示。电解液以 LiPF_6 为溶质， LiPF_6 的浓度为 1 摩尔 / 升，碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、二硫化碳 (或四氯化

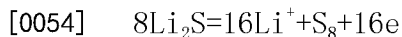
碳、环己烷)的混和物为溶剂,碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯与二硫化碳(或四氯化碳、环己烷)的体积比为 1 : 1 : 1 : 1。

[0050] 实施例五:锂硫液流电池发电

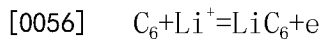
[0051] 将硬脂酸,即 C_{18} 高级脂肪酸 $C_{17}H_{35}COOH$, 加热至 $150^{\circ}C$ 进行熔化,将空隙率为 95% 的泡沫镍浸入其中,泡沫镍两端接上 220V 电源通电加热,电流密度控制在 $0.1 \sim 1A \text{ cm}^2$, 控制泡沫镍的温度为 $250 \sim 350^{\circ}C$ 进行碳化形成碳包覆层。碳化初期可使用较大电流密度,当泡沫镍的温度超过 $350^{\circ}C$,可降低电流密度,使碳化温度调整到 $250 \sim 350^{\circ}C$ 范围之内,当碳层达到 1 微米厚时取出,置于马弗炉中在氩气保护下, $1000^{\circ}C$ 下煅烧 5 小时,得到负极。

[0052] 将胶体硫溶于水形成胶体溶液涂布于空隙率为 95% 的泡沫镍, Ni 和 S 的质量比为 1000 : 1, 阴干后置于真空石英管内加热至 $900^{\circ}C$, 反应 6 小时得到硫化镍包覆泡沫镍, 作为正极。

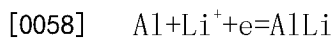
[0053] 正极 2 和负极 6 用微孔聚丙烯薄膜隔开, 将刻有流路的正极板 1、正极 2、隔膜 4、负极 6、刻有流路的负极板 7 组合成电池。电解液以 $LiPF_6$ 为溶质, 碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、四氯化碳的混和物为溶剂, $LiPF_6$ 的浓度为 1 摩尔 / 升, 碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯与四氯化碳的体积比为 1 : 1 : 1 : 1。将 1 ~ 50 微米的硫化锂粉末 150 克混入 500 毫升的电解液形成悬浊液作为正极液, 将 1 ~ 50 微米的铝粉 150 克混入 500 毫升的电解液形成悬浊液作为负极液。将正极液和负极液分别用蠕动泵通过正极板 1 和负极板 7 上的正极液和负极液导入管送入正极 2 和负极 6。充电时, 在正极侧, 在硫化镍的催化作用下, 硫化锂发生电化学氧化形成 S_8 :



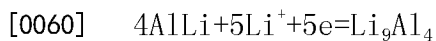
[0055] S_8 溶于电解液, Li^+ 则穿过隔膜 4 到达负极 6, 在负极 6 的碳层形成 LiC_6 :



[0057] 然后 Li^+ 在负极 6 上 LiC_6 的催化作用下发生电化学还原反应形成 AlLi 合金粉末:



[0059] AlLi 进一步充电得到 Li_9Al_4 :



[0061] 锂硫液流电池放电时, 在正极 2 和负极 6 分别发生上述反应的逆反应。电池的充放电性能如图 2 所示。电池容量由加入的正极活物质和负极活物质的量所决定。

[0062] 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。

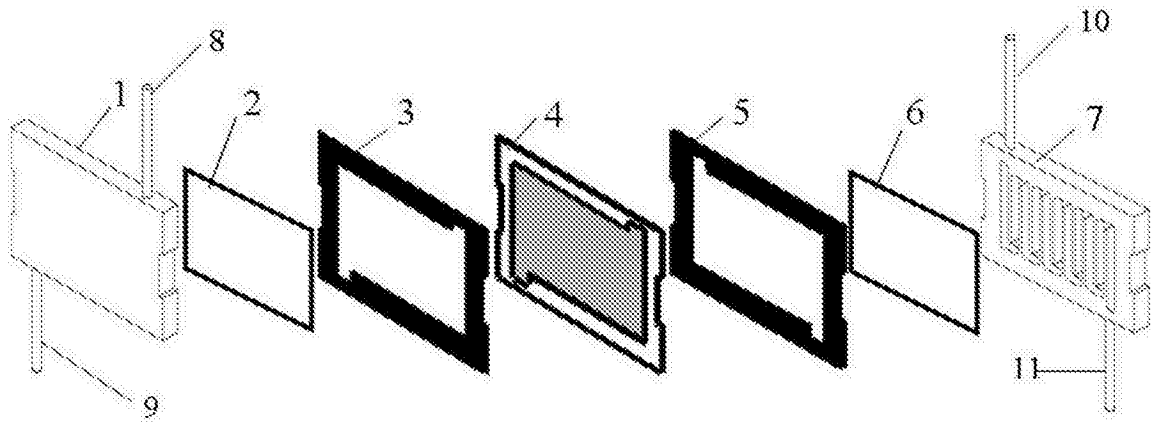


图 1

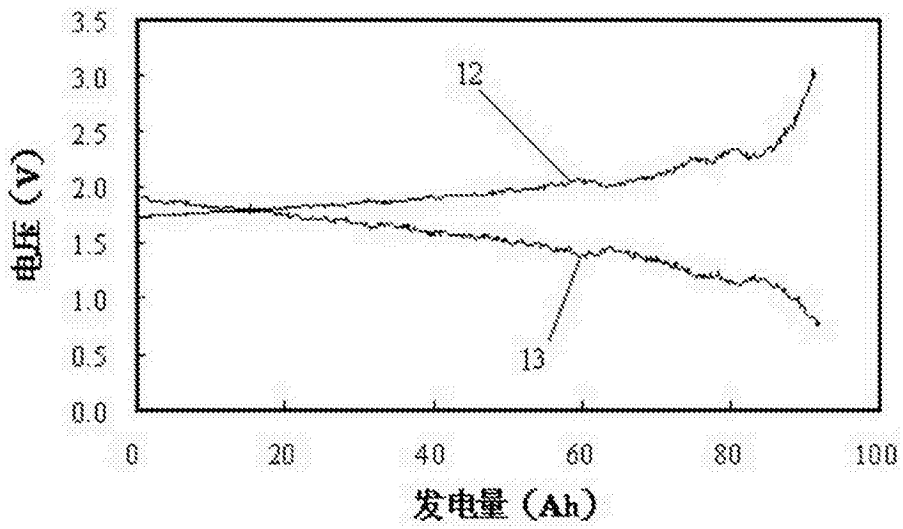


图 2