



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935796 B

(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201710341319.4

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2017.05.16

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/054(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935796 A

(56)对比文件

CN 103872375 A, 2014.06.18,

CN 103872375 A, 2014.06.18,

CN 106374087 A, 2017.02.01,

CN 106450448 A, 2017.02.22,

CN 103050729 A, 2013.04.17,

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程
研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号30号信箱

审查员 焦永涵

(72)发明人 崔光磊 付林 许慧敏 张忠华
徐红霞 王晓刚

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种硫/硫化物/铜三元复合正极及其制备
和在镁-硫电池中的应用

(57)摘要

本发明属于镁电池技术领域,公开了一种硫/硫化物/铜三元复合正极的制备及其在镁-硫电池中的运用。硫/硫化物/铜三元复合正极包含升华硫、金属硫化物以及金属铜箔。同时利用该硫/硫化物/铜三元复合正极、与镁离子电解质和金属镁负极组装成镁-硫电池。该复合正极不仅能将多硫离子有效束缚在正极区域,从而抑制“穿梭效应”,而且可以凭借金属铜箔的溶解并生成非化学计量比硫化铜(Cu_xS , $0 < x \leq 2$)中间相,进而促进放电产物 MgS 的电化学转化反应,显著提高电池的充放电比容量并改善镁-硫电池的循环稳定性。

1. 一种镁硫二次电池,其特征在于:镁硫二次电池包含硫/硫化物/铜三元复合正极、镁离子电解液以及金属镁负极,所述硫/硫化物/铜三元复合正极包含升华硫、过渡金属硫化物以及金属铜箔,所述镁离子电解液为非水电解液,电解液的组成:0.05 mol/L氟化镁和0.2mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中组成的电解液。

2. 按权利要求1所述的一种镁硫二次电池,其特征在于:所述过渡金属硫化物为 Fe_2S_3 、 Ni_2S_3 、 NiS_2 、 Co_9S_8 、 Co_3S_4 、 CoS_2 、 SnS_2 、 WS_2 、 MoS_2 、 TiS_2 、 Bi_2S_3 中的一种或几种的混合。

3. 按权利要求1所述的一种镁硫二次电池,其特征在于:硫/硫化物/铜三元复合正极的制备包括以下步骤:

(1) 将过渡金属硫化物与升华硫任意比例混合,加入适量溶剂,球磨2-24 hrs得到均匀的硫/硫化物的混合物;其中溶剂为乙醇、丙酮中的一种;

(2) 依次称取硫/硫化物的混合物、导电剂和粘结剂研磨得到浆料;所述导电剂为Super-P炭黑、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种混合;所述粘结剂为羟甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)中的一种或者多种混合;所述硫/硫化物的混合物、导电剂和粘结剂的质量比1:0.2-5.0:0.2-3.0;

(3) 将浆料涂敷在金属铜箔集流体上经烘干后得到硫/硫化物/铜三元复合正极。

4. 按权利要求1所述的一种镁硫二次电池,其特征在于:所述金属镁负极为金属镁箔。

一种硫/硫化物/铜三元复合正极及其制备和在镁-硫电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于新型电池技术领域,具体涉及一种硫/硫化物/铜三元复合正极材料的制备及其在镁-硫电池中的运用。

背景技术

[0002] 电子产品的小型化、电动汽车和空间技术等领域的迅速发展,极大地推动了具有高能量密度、长循环寿命、低成本和运行安全的新一代电池技术的发展。锂离子二次电池受限于正极材料的理论容量(常用的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 理论容量分别为170 mAh/g、148 mAh/g、274 mAh/g.),密度已远不能满足时代发展的要求。其次,锂离子电池在不正当使用时,负极产生枝晶刺穿隔膜引起电池的内部短路造成安全隐患。另外,镁资源在地壳中含量(2%)丰富,是锂含量(0.0065%)的 10^4 倍,镁金属的价格也仅仅是锂金属的六十分之一。在这样的时代背景下,镁硫电池必将成为下一代二次电池研发的热点。

[0003] 镁硫电池是以硫作为正极,镁作为负极的二次电池,其理论能量密度为3200 Wh/L。作为一种新兴的二次储能电池技术,镁硫电池具有相比于传统锂离子电池更高的安全性能、更低廉的价格以及更高的体积能量密度等。镁作为负极时沉积产物形貌接近球形,不易产生枝晶,具有高安全性;镁对空气和水不敏感,适用性好。

[0004] 然而,目前限制镁-硫电池发展的最主要原因在于以下两点:1)正极活性材料硫以及放电产物 MgS 或 MgS_2 为绝缘体,其反应活性差,镁-硫电池的可逆充放电容量发挥有限(稳定容量仅仅200 mAh g^{-1});2)正极活性材料硫在充放电过程中生成多硫化物,多硫化物的穿梭效应导致镁负极的钝化,进而导致镁硫电池衰减严重。通常设计S/C复合材料能够有效解决硫和 MgS 或 MgS_2 的导电性差难题,但是C材料的加入降低了电池整体的能量密度,而且,多硫化物放电沉积形成大颗粒、强离子键作用的 MgS 或 MgS_2 在后续充电过程中仍然需要较高过电位($>1.5 \text{ V vs. Mg}$)才能提高其反应活性。此外,S/C复合材料的设计并不能抑制多硫化物的穿梭效应,这导致镁硫电池循环性能难以提升。

[0005] 基于以上难题,本专利提出通过设计硫/硫化物/铜三元复合电极结构作为镁-硫电池正极材料。该专利创新性如下:1)硫化物(MS)具有优良导电性能,可以提高硫/硫化物复合材料的电子导电性能;2)金属硫化物的加入能够有效抑制多硫化物穿梭效应;3)金属铜箔在充放电过程中溶解于电解液并与多硫化物反应生成非化学计量比硫化铜(Cu_xS , $0 < x \leq 2$)中间相,该中间相能够有效活化 MgS 或 MgS_2 进一步的充电过程以提高转化反应速率,在后续充电过程中能够明显降低电池的充电极化电位($<0.4 \text{ V vs. Mg}$);3)硫/硫化物/铜三元复合材料作为镁-硫电池正极材料还未见公开报道。

发明内容

[0006] 本发明是为了抑制镁-硫电池充放电过程中多硫化物的“穿梭效应”以及提高 MgS 在再充电过程中的相转化反应过程,采用硫/硫化物/铜三元复合材料作为正极活性材料,

以提高镁-硫电池的放电比容量以及循环稳定性。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0008] 一种硫/硫化物/铜三元复合正极,复合正极组分包含升华硫、过渡金属硫化物以及金属铜箔。

[0009] 所述过渡金属硫化物为 FeS_2 、 Ni_2S_3 、 NiS_2 、 Co_9S_8 、 Co_3S_4 、 CoS_2 、 SnS_2 、 WS_2 、 MoS_2 、 TiS_2 、 Bi_2S_3 中的一种或几种的混合。

[0010] 一种硫/硫化物/铜三元复合正极的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1)将权利要求2所述的过渡金属硫化物与升华硫任意比例混合,加入适量溶剂,球磨2-24 hrs得到均匀的硫/硫化物的混合物;其中溶剂为乙醇、丙酮中的一种;

[0012] (2)依次称取硫/硫化物的混合物、导电剂和粘结剂研磨得到浆料;所述导电剂为Super-P炭黑、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种混合;所述粘结剂为羟甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)中的一种或者多种混合;所述硫/硫化物的混合物、导电剂和粘结剂的质量比1:0.2-5.0:0.2-3.0;

[0013] (3)将浆料涂敷在金属铜箔集流体上经烘干后得到硫/硫化物/铜三元复合正极。

[0014] 一种镁硫二次电池,镁-硫二次电池包含上述硫/硫化物/铜三元复合正极材料、镁离子电解液以及金属镁负极。

[0015] 所述镁离子电解液为非水电解液,电解液组成:0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中组成的电解液。

[0016] 所述金属镁负极为金属镁箔。

[0017] 上述本发明技术方案中采用金属硫化物如 FeS_2 、 Ni_2S_3 、 NiS_2 、 Co_9S_8 、 Co_3S_4 、 CoS_2 、 SnS_2 、 WS_2 、 MoS_2 、 TiS_2 、 Bi_2S_3 等作为多硫化物吸附材料,采用升华硫作为活性材料。导电剂的加入能够提高电极材料的导电性。而本发明中的金属铜箔决定了所制备的复合电极材料具有优异电化学性能。本发明选用二元硫化物而不采用三元(四元)硫化物,目的是二元硫化物在镁-硫电池的电化学窗口内稳定不易分解。所选用材料均为商业产品,具有简单易制备的优势。

[0018] 本发明所具有的优点:

[0019] 本发明硫/硫化物/铜三元复合正极材料包含升华硫、金属硫化物以及金属铜箔组成;同时利用该复合电极材料组装的镁-硫电池包括负极、电解液和上述复合电极材料等组成部分,该复合正极材料具有比现有镁-硫电池用硫碳电极材料更好的容量保持率(>90%),更高的库伦效率(>99%),能够大大提高电池的倍率性能。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例提供的硫/二硫化锡/铜为正极的镁-硫电池的循环伏安曲线图。

[0021] 图2为本发明实施例提供的硫/二硫化锡/铜为正极的镁-硫电池的恒流充放电图。

[0022] 图3为本发明实施例提供的硫/碳/铜为正极的镁-硫电池的循环伏安曲线图。

[0023] 图4为本发明实施例提供的硫/碳/铜为正极的镁-硫电池的恒流充放电图。

具体实施方式

[0024] 本发明的一个方面旨在提供一种镁-硫电池正极,其依据原理在于:金属硫化物能与多硫化物络合,从而有效抑制穿梭效应;金属铜箔在充放电过程中溶解于电解液并与多硫化物反应生成非化学计量比硫化铜(Cu_xS , $0 < x \leq 2$)中间相,该中间相能够有效活化 MgS 或 MgS_2 进一步的充电过程以提高转化反应速率。具体而言,该正极的核心构成为二元金属硫化物、升华硫以及金属铜箔。

[0025] 以下实施例是对本发明的进一步说明,但本发明不仅仅局限于以下实施例。

[0026] 实施例 1

[0027] 通过电子天平称取1.0 g二硫化锡,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化锡复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化锡置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C, 24 h)。

[0028] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化锡复合材料、super P炭黑、聚丙烯酸(PAA)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0029] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg(图1)。该图表明该复合正极材料具有优异的嵌镁能力。对该电池进行恒流放电,电流设置为0.5 mA cm^{-2} ,放电时间为10 h。图2为恒流充放电图。

[0030] 实施例 2

[0031] 通过电子天平称取1.0g 二硫化锡置于盛有50mL 去离子水和10mL乙醇的烧杯中超声得到A。称取2.0g-8.0g升华硫粉置于盛有50mL乙二胺的烧杯中超声得到B。将A缓慢的加入B中并加入酸调节PH至中性或者弱酸性。过滤干燥得到硫/二硫化锡复合材料。优选升华硫为4.0g。

[0032] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化锡复合材料、super P炭黑、聚丙烯酸(PAA)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0033] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。该图表明该复合正极材料具有优异的嵌镁能力。对该电池进行恒流放电,电流设置为0.5 mA cm^{-2} ,放电时间为10 h。

[0034] 对比例 1

[0035] 通过电子天平称取1.0g 炭黑,再称取2.0g-8.0g升华硫粉置于盛有10mL乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8h(优选升华硫为4.0g)。挥发去掉得到硫/碳复合材料。将经过干燥处理的硫/碳置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160°C处理12-36h(优选155°C, 24h)。

[0036] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/碳复合材料、Super P炭黑、聚丙烯酸(PAA)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0037] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚为电解质组装电池,并

对该电池进行循环伏安测试(参见图3),扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。该图表明该正极材料具有优异的嵌镁能力。由图3对该电池进行恒流放电,电流设置为0.5 mA cm⁻²,放电时间为10 h。图4为恒流充放电图。

[0038] 实施例 3

[0039] 通过电子天平称取1.0 g 二硫化铁,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL 乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化铁复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化铁置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0040] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化铁复合材料、Super P 炭黑、聚丙烯酸(PAA)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0041] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

[0042] 实施例 4

[0043] 通过电子天平称取1.0 g 二硫化铁,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL 乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化铁复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化铁置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0044] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化铁复合材料、Super P 炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0045] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

[0046] 实施例 5

[0047] 通过电子天平称取1.0 g 二硫化铁,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL 乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化铁复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化铁置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0048] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化铁复合材料、Super P 炭黑、羧甲基纤维素(CMC):丁苯橡胶(SBR) (1:1 wt%)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0049] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

[0050] 实施例 6

[0051] 通过电子天平称取1.0 g 二硫化钛,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL 乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化钛复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化钛置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0052] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化钛复合材料、碳纳米管、羧甲基纤维素(CMC):丁苯橡胶(SBR)(1:1, wt%)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0053] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

[0054] 实施例 7

[0055] 通过电子天平称取1.0 g 三硫化二硼,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/三硫化二硼复合材料。将经过干燥处理的硫/三硫化二硼置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0056] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/三硫化二硼复合材料、碳纳米管、聚偏氟乙烯(PVDF)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0057] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

[0058] 实施例 8

[0059] 通过电子天平称取1.0 g 二硫化钨,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化钨复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化钨置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0060] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化钨复合材料、乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0061] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

[0062] 实施例 9

[0063] 通过电子天平称取1.0 g 二硫化钼,再称取2.0 g-8.0 g升华硫粉置于盛有10 mL乙醇的玛瑙球磨罐中球磨8 h(优选升华硫为4.0 g)。挥发去掉得到硫/二硫化钼复合材料。将经过干燥处理的硫/二硫化钼置于密闭的不锈钢内衬反应釜中150-160 °C处理12-36 h(优选155 °C,24 h)。

[0064] 以 80:10:10 的质量比分别称取硫/二硫化钼复合材料、乙炔黑、聚丙烯腈聚甲基丙烯酸甲酯(PANPMMA)通过研磨制备均匀分散的浆料,并且涂敷铜箔上烘干得到正极极片。

[0065] 在充满氩气的手套箱中,将该极片作为组装电池的正极片,镁片为负极,0.05 mol/L氟化镁和0.2 mol/L硼酸三(六氟异丙基)酯溶于乙二醇二甲醚中的混合物为电解质组装电池,并对该电池进行循环伏安测试,扫描电压范围为0.4-2.0 V vs. Mg。

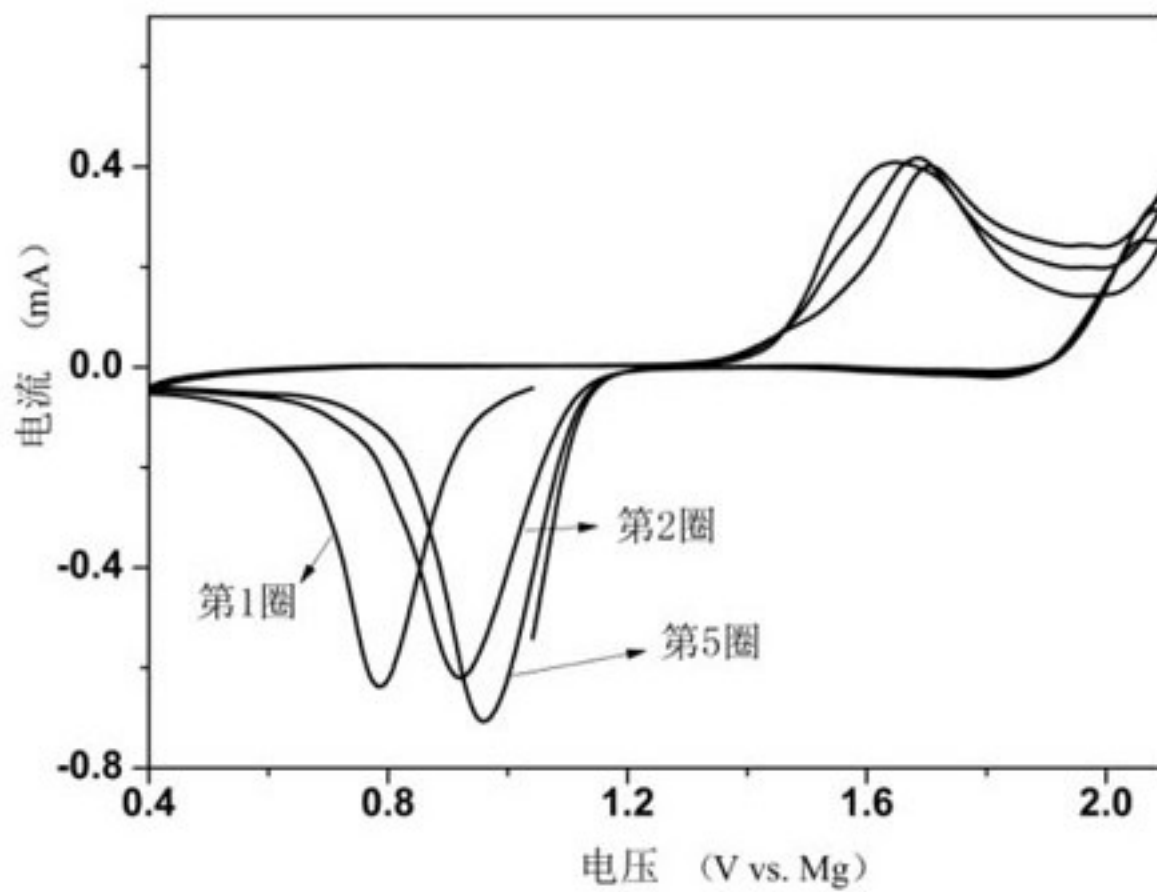


图1

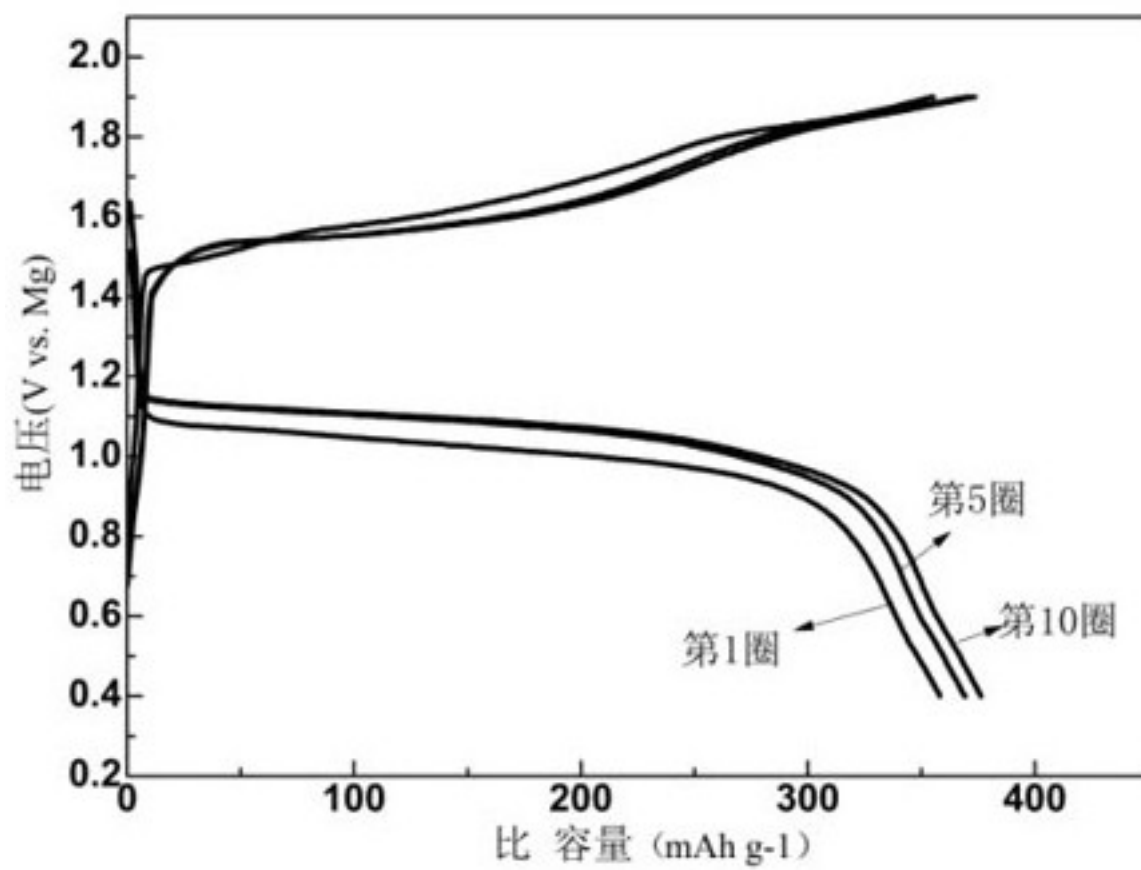


图2

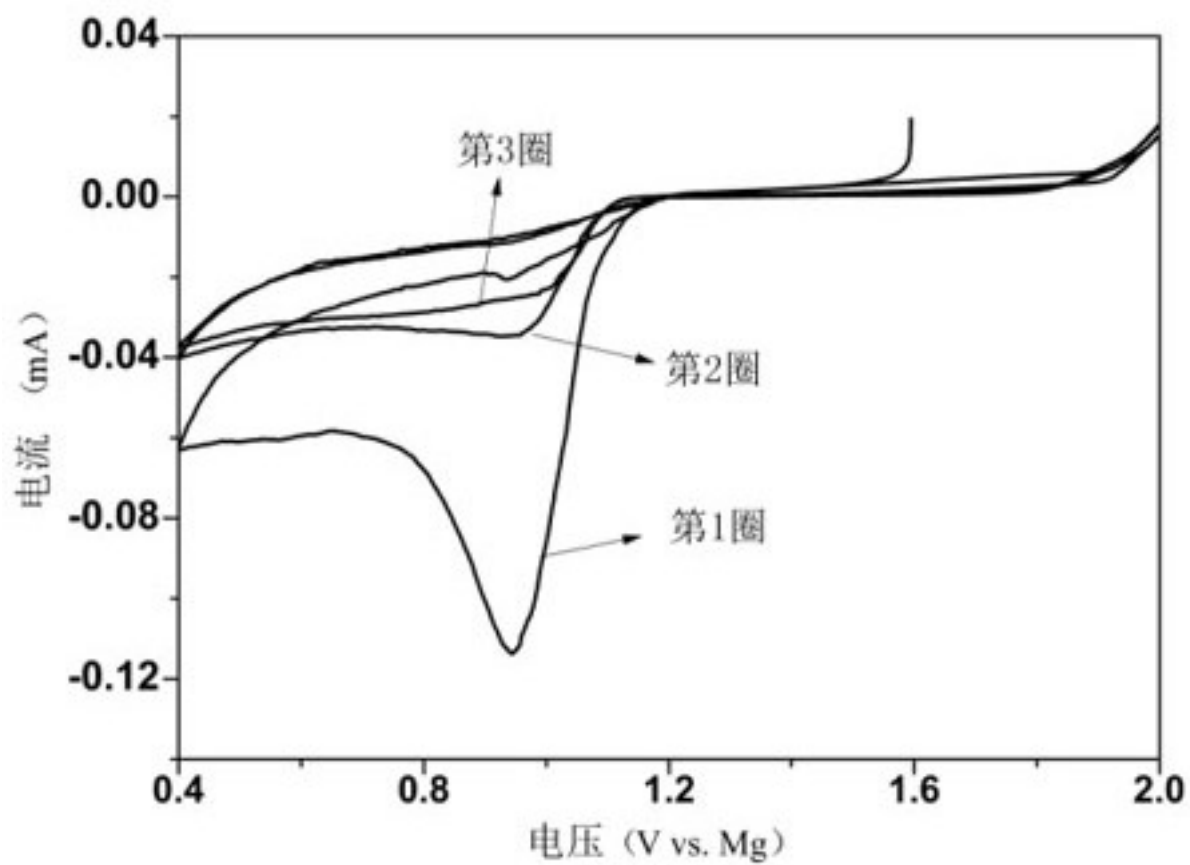


图3

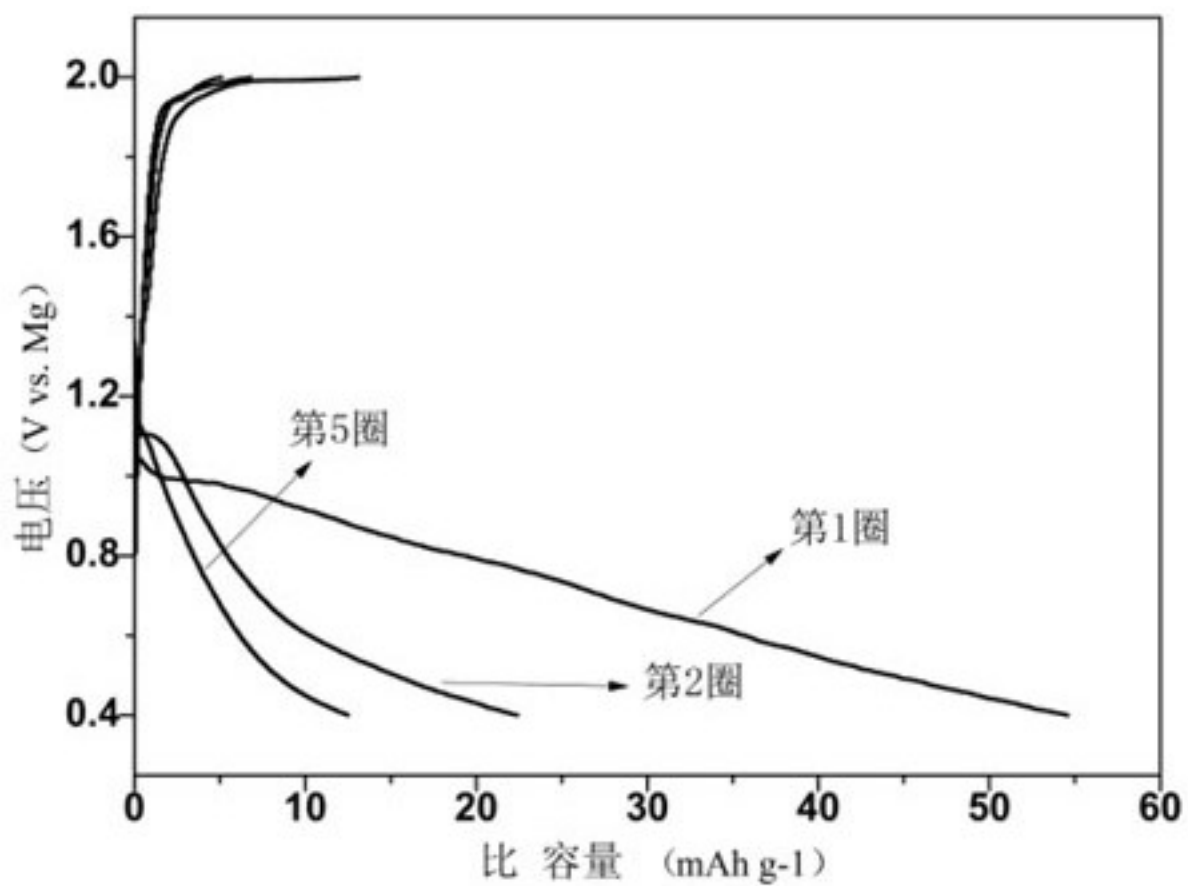


图4