



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112448024 B

(45) 授权公告日 2022.02.11

(21) 申请号 201910823532.8

H01M 4/134 (2010.01)

(22) 申请日 2019.09.02

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112448024 A

审查员 蒋奉君

(43) 申请公布日 2021.03.05

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 洪波 赖延清 高春晖 向前
张治安 张凯

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 盛武生 魏娟

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

锂金属电池的人造固体电解质界面膜、复合集流体、锂金属负极及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂金属电池材料领域,具体公开了一种锂金属电池人造固体电解质界面膜,其化学式为 $(\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)})_2\text{S}_3$,其中,x的取值范围为 $0 < x < 1$ 。本发明还提供了所述的SEI膜材料的化学浴制备方法以及在锂金属电池中的应用。本发明提供了一种全新化学物,且发现该化合物作为SEI膜成分,能够显著改善锂金属电池的初始容量以及循环稳定性。

1. 一种锂金属电池人造固体电解质界面膜, 其特征在于, 其化学式为 $(\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)})_2\text{S}_3$, 其中, x 的取值范围为 $0 < x < 1$ 。

2. 如权利要求1所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜, 其特征在于, x 为 $0.1 \sim 0.75$ 。

3. 一种权利要求1~2任一项所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的制备方法, 其特征在于, 将集流体固定在反应容器内, 向反应容器内加入包含镓源、铟源、硫源、络合剂的原料溶液并在 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 下反应得到;

原料溶液中镓、铟的摩尔比为所述的化学式计量比;

所述的硫源不低于理论反应摩尔量。

4. 如权利要求3所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的制备方法, 其特征在于, 所述的镓源为氯化镓、硫酸镓、氢氧化镓、硝酸镓中的至少一种;

所述的铟源为氯化铟、硫酸铟、氢氧化铟、硝酸铟中的至少一种;

所述的原料溶液中, 铟的摩尔浓度为 $0.001 \sim 2 \text{ mol/L}$;

硫源为硫脲、尿素、硫酸铵、硫酸中的至少一种;

硫源为理论反应量的 $1 \sim 10$ 倍。

5. 如权利要求3所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的制备方法, 其特征在于, 原料溶液中硫源的浓度为 $0.1 \sim 10 \text{ mol/L}$ 。

6. 如权利要求3所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的制备方法, 其特征在于, 所述的络合剂为氨水、草酸、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸、丙酸、苹果酸、乳酸、乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺四乙酸、胍、葡萄糖酸钠中的至少一种;

镓源、铟源、硫源的总摩尔量与络合剂的摩尔比为 $0.1 \sim 10$ 。

7. 如权利要求3所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的制备方法, 其特征在于, 原料溶液中络合剂的浓度为 $0.1 \sim 10 \text{ mol/L}$ 。

8. 一种锂金属电池复合集流体, 其特征在于, 包括集流体以及复合在集流体表面的权利要求1~2任一项所述的人造固体电解质界面膜, 或者权利要求3~7任一项制备方法制得的人造固体电解质界面膜。

9. 如权利要求8所述的锂金属电池复合集流体, 其特征在于, 所述的集流体为3D金属集流体或者碳材料;

所述的3D金属集流体为铜、镍、钛、铁、铬中的至少一种金属的3D泡沫材料;

所述的碳材料为碳纸、碳布、碳纳米管、碳纤维中的至少一种。

10. 一种权利要求8~9任一项所述的锂金属电池复合集流体的制备方法, 其特征在于, 利用权利要求3~7任一项制备方法, 在集流体的表面形成所述的人造固体电解质界面膜。

11. 一种锂金属负极, 其特征在于, 包括权利要求8或9所述的锂金属电池复合集流体或者权利要求10所述的制备方法制得的锂金属电池复合集流体, 还包括复合在所述的复合集流体中的锂金属单质。

12. 一种锂金属电池, 其特征在于, 以权利要求11所述的锂金属负极为负极;

所述的锂金属电池锂硫电池、锂空电池、锂三元电池、锂硒电池、锂碲电池、锂碘电池、锂二氧化碳电池或锂氮电池。

锂金属电池的人造固体电解质界面膜、复合集流体、锂金属负极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池负极材料技术领域，具体涉及锂金属电池负极材料。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池正负极材料、隔膜和电解液等领域的技术突破，锂离子电池的比能量和比功率逐渐增加，目前石墨负极已经接近理论能量密度，很难再有较大提升。因而寻找更高能量密度的新型锂电池负极材料变得愈发重要，金属锂具有高能量密度、低电势等优点，是锂电池中的“圣杯级”负极材料，但是金属锂负极在充放电过程中存在的枝晶问题及不稳定的SEI膜是目前金属锂负极面临的最大问题。

[0003] 锂枝晶是一类不规则锂沉积物的总称，枝晶的生长对锂电池的影响非常大。首先，枝晶有可能刺穿隔膜导致正负极材料接触、电池短路，这种短路常伴随着电池热量失控，引发电解液着火和电池的爆炸；其次，枝晶形貌的锂具有更大的比表面积，意味着需要形成更多的SEI膜，SEI膜的形成需要不可逆的消耗有机电解液和金属锂，导致负极库伦效率的降低；锂枝晶在溶解过程中，由于根部先得到电子，因而会优先溶解，造成枝晶脱出负极，这部分枝晶被SEI膜包裹，形成不可再次利用的死锂，死锂不仅严重阻碍锂离子和电子的传输，也会带来严重的极化和较低的库伦效率；最后，枝晶是一种多孔形貌，堆积密度较低，需要占据更大的体积，这样的结构在锂沉积/溶解过程中会有显著的体积效应，对金属锂的安全运转有着致命影响。同时，锂负极表面的SEI膜机械强度较差，在金属锂长循环过程中易出现破裂，破裂后锂负极和电解液接触重新生成SEI膜，SEI膜的重复破裂的生成导致活性锂和电解液的损失。因而，对于金属锂负极，对枝晶的抑制和人造SEI膜都是改善锂负极性能的有效措施。

[0004] 目前，各类人造SEI膜，如 Li_3PO_4 (Y.G.Guo, Advanced Materials, 2016, 28, 1853-1858.)、 ZnO (Y.Cui, Nature Communications, 2016, 7)、 LiPON (Z.Peng, Advanced Materials, 2017, 29, 1701568-1701573)、 Li_4SiO_4 (J.K.Lee, ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10, 8692-8701.)等，采用的方法有直接涂覆法、磁控溅射法、热蒸发法、原子层沉积法等，这些方法存在的问题就是在平面基底上镀层的质量较好，但是在三维集流体上却无法实现镀层的均匀性，材料的性能还有待提升。

发明内容

[0005] 为改善现有原位SEI膜机械性能差、锂负极库伦效率较低等问题，本发明公开了一种锂金属电池人造固体电解质界面膜（人造SEI膜），旨在提高金属锂负极的循环性能和安全性。

[0006] 本发明第二目的在于，提供了一种所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的化学浴制备方法。

[0007] 本发明第三目的在于，提供了一种包含所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜

的锂金属电池复合集流体。

[0008] 本发明第四目的在于,提供了一种锂金属电池复合集流体的制备方法。

[0009] 本发明第五目的在于,提供了一种锂金属负极。

[0010] 本发明第六目的在于,提供了一种包含锂金属负极的锂金属电池。

[0011] 锂金属电池不同于锂离子电池,其作用机制存在本质不同,例如,金属锂电池阳极在电池中的作用机制是金属锂的沉积和溶解,其基本反应式为:充电: $\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$;放电: $\text{Li} - \text{e} = \text{Li}^+$;而常规的锂离子电池的阳极发生的是锂离子在石墨阳极中的嵌入和脱出。锂金属电池和锂离子电池的作用机理的不同,其对材料的要求也存在本质的不同。为解决锂金属电池循环过程容易导致的锂金属溶解沉积过程的问题,改善容量和循环性能,本发明提供了以下方法,具体为:

[0012] 一种人造固体电解质界面膜,其化学式为 $(\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)})_2\text{S}_3$,其中,x的取值范围为 $0 < x < 1$ 。

[0013] 本发明提供了一种全新化学物,且发现该化合物作为SEI膜成分,能够显著改善锂金属电池的初始容量以及循环稳定性。

[0014] 研究发现,所述的Ga、In晶格互掺所产生的协同作用是保证所述SEI膜材料在锂金属电池中良好电学性能的关键。研究进一步发现,控制x的量,有助于进一步改善材料的性能。

[0015] 作为优选,x为0.1~0.75。

[0016] 本发明还提供了一种所述的锂金属电池人造固体电解质界面膜的制备方法,将包含镓源、铟源、硫源、络合剂的原料溶液在30-90下反应得到;

[0017] 原料溶液中镓、铟的摩尔比为所述的化学式计量比;

[0018] 所述的硫源不低于理论反应摩尔量。

[0019] 本发明提供了一种化学溶液法制得所述的SEI膜材料的方法。制备得到的薄膜形貌平整,可以均匀覆盖在三维集流体上,且该方法简单、廉价,易于实现大面积产业化

[0020] 作为优选,所述的镓源为氯化镓、硫酸镓、氢氧化镓、硝酸镓中的至少一种。

[0021] 作为优选,所述的铟源为氯化铟、硫酸铟、氢氧化铟、硝酸铟中的至少一种。

[0022] 镓源、铟源按所述的化学式计量比配料。

[0023] 作为优选,所述的原料溶液中,铟的摩尔浓度为0.001-2mol/L。

[0024] 作为优选,硫源为硫脲、尿素、硫酸铵、硫酸中的至少一种;

[0025] 作为优选,硫源为理论反应量的1~10倍。

[0026] 优选地,原料溶液中硫源的浓度为0.1-10mol/L。

[0027] 作为优选,所述的络合剂为氨水、草酸、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸、丙酸、苹果酸、乳酸、乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺四乙酸、胍、葡萄糖酸钠中的至少一种。

[0028] 作为优选,镓源、铟源、硫源的总摩尔量与络合剂的摩尔比为0.1-10。

[0029] 优选地,原料溶液中络合剂的浓度为0.1-10mol/L。

[0030] 本发明所述的化学浴制备方法,可以在敞口容器中进行,也可在密闭容器中进行。

[0031] 所述的各原料可以通过各自的溶液形式混合获得所述的原料溶液,也可将各固体物料混合后用水分散,得到所述的原料溶液。

[0032] 作为优选,反应的温度为30-90℃;进一步优选为60~80℃。

[0033] 作为优选,反应时间为1-100min;优选为30~90min。

[0034] 本发明还提供了一种锂金属电池复合集流体,包括集流体以及复合在集流体表面的人造固体电解质界面膜。

[0035] 本发明所述的集流体优选为非平面集流体。

[0036] 作为优选,所述的集流体为3D金属集流体或者碳材料。

[0037] 进一步优选,所述的3D金属集流体为铜、镍、钛、铁、铬中的至少一种金属的3D泡沫材料;例如为泡沫铜、泡沫镍、泡沫钛、泡沫铁或泡沫铬。所述的3D金属集流体的孔隙率、孔径等可根据锂金属电池领域惯用习惯进行调整。

[0038] 作为优选,所述的碳材料为碳纸、碳布、碳纳米管、碳纤维中的至少一种。

[0039] 本发明还提供了所述的锂金属电池复合集流体的制备方法,在集流体的表面形成所述的人造固体电解质界面膜。

[0040] 本发明所述的锂金属电池复合集流体的制备方法,可将包含集流体、镓源、铟源、硫源、络合剂的原料溶液在30-90℃下反应得到;原料溶液中镓、铟的摩尔比为所述的化学式计量比;所述的硫源不低于理论反应摩尔量。在集流体上形成所述的SEI膜的各条件参考所述的SEI膜的制备方法。

[0041] 本发明还提供了所述的锂金属电池复合集流体的应用方法,将其用于制备锂金属电池的锂金属负极。

[0042] 例如,想所述的锂金属电池复合集流体中填充锂金属单质,即得所述的锂金属负极。填充锂金属的方法可采用现有方法,例如熔融填充或者电化学沉积。

[0043] 本发明还提供了一种锂金属负极,包括所述的锂金属电池复合集流体,还包括复合在所述的复合集流体中的锂金属单质。

[0044] 本发明还提供了一种锂金属电池,其以所述的锂金属负极为负极。

[0045] 所述的锂金属电池锂硫电池、锂空电池、锂氧电池、锂三元电池、锂硒电池、锂碲电池、锂碘电池、锂二氧化碳电池或锂氮电池。

[0046] 有益效果

[0047] 1、本发明提供了一种全新的适用于锂金属电池的SEI膜材料,且发现全新化合物中的镓、铟晶格互掺方法可以有效改善锂金属电池的初始容量和循环性能。

[0048] 2、本发明提供了一种通过化学浴方法合成所述的SEI膜材料的方法,该方法操作简单,且制得的材料在锂金属电池中具有优异的电学性能。

[0049] 3、本发明还提供了原位复合所述的SEI膜材料的复合集流体以及填充锂后的锂金属负极。基于所述的SEI的作用,可以有效改善锂金属电池的性能。

具体实施方式

[0050] 以下实施例旨在对本发明内容做进一步详细说明;而本发明权利要求的保护范围不受实施例限制。

[0051] 实施例1

[0052] 泡沫铜@ $(\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49})_2\text{S}_3$ 材料的制得:

[0053] 将泡沫铜固定于反应器中,水浴锅加热至90℃,依次加入110mL去离子水、10mL氯化镓(0.1M)溶液、0.1M氯化铟(In按所述的化学式计量)溶液、14.5mL硫脲(1M)溶液、25.5mL

氨水 (25%) 溶液, 反应时间为12分钟, 得到的泡沫铜在60℃的烘箱中保存24小时, 制备得到的薄膜为 $(\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49})_2\text{S}_3$ 。测试该材料的电化学性能, 具体为: 通过熔融法将锂沉积入泡沫铜@ $(\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49})_2\text{S}_3$ 材料中, 得到金属锂负极, 切成极片后, 以载硫量56%的硫碳复合材料为正极, 1M LiTFSI in DOL/DME (体积比1:1) with 1%LiNO₃为电解液、玻璃纤维作为隔膜, 组装扣式锂硫电池, 在0.5C下测试循环性能。电池性能如表1所示。

[0054] 对比例1

[0055] 通过熔融法将锂沉积入泡沫铜中, 得到金属锂负极, 切成极片后, 以载硫量56%的硫碳复合材料为正极, 1M LiTFSI in DOL/DME (体积比1:1) with 1%LiNO₃为电解液、玻璃纤维作为隔膜, 组装扣式锂硫电池, 在0.5C下测试循环性能。电池性能如表1所示。

[0056] 表1

	样品	初始比容量	循环 100 圈比容量	容量保持率	100 圈平均库伦效率
[0057]	实施例 1	1168mAh/g	874mAh/g	74.83%	99.4%
	对比例 1	1057mAh/g	685mAh/g	64.81%	97.5%

[0058] 通过表1可知, 在3D集流体表面形成所述的SEI膜, 能够改善初始比容量、循环容量以及循环保持率。

[0059] 实施例2

[0060] 泡沫铜镍@ $(\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.85})_2\text{S}_3$ 材料的制得:

[0061] 将泡沫镍固定于反应器中, 水浴锅加热至80℃, 依次加入100mL去离子水、10mL硫酸镓 (0.5M) 溶液、1.5M氯化铟 (In按所述的化学式计量) 溶液、20mL尿素 (1M) 溶液、20mL草酸 (9M) 溶液, 反应时间为20分钟, 得到的泡沫镍在60℃的烘箱中保存24小时, 制备得到的薄膜为 $(\text{Ga}_{0.15}\text{In}_{0.85})_2\text{S}_3$ 。测试该材料的电化学性能, 具体为: 向该材料中填充锂单质, 随后切成极片后, 通过电化学方法沉积50mAh/cm²的金属锂, 作为负极, 以空气为正极, 以玻璃纤维为隔膜, 以1M LiTFSI in DMSO为电解液组装扣式2032锂空气电池, 将制备好的电池置于25℃的恒温室中静置12小时候, 在蓝电测试系统进行充放电测试, 在0.5mA/cm²电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表2所示。

[0062] 对比例2

[0063] 通过电化学方法在泡沫镍上沉积50mAh/cm²的金属锂, 作为负极, 以空气为正极, 以玻璃纤维为隔膜, 以1M LiTFSI in DMSO为电解液组装扣式2032锂空气电池, 将制备好的电池置于25℃的恒温室中静置12小时候, 在蓝电测试系统进行充放电测试, 在0.5mA/cm²电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表2所示。

[0064] 表2

	样品	首圈放电容量	过电位	比容量降到 1000mAh/g 的圈数
[0065]	实施例 2	6048mAh/g	0.71V	168
	对比例 2	4051mAh/g	1.04V	87

[0066] 通过表2可知, 在3D集流体表面形成所述的SEI膜, 能够改善初始比容量、循环容量

以及循环保持率。

[0067] 实施例3

[0068] 泡沫钛@ $(\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8})_2\text{S}_3$ 材料的制得:

[0069] 将泡沫钛固定于反应器中,水浴锅加热至 70°C ,依次加入105mL去离子水、20mL氢氧化镓(0.05M)溶液、硝酸铟溶液(0.5M,In按所述的化学式计量)、10mL硫脲(8M)溶液、15mL柠檬酸(8M)溶液,反应时间为30分钟,得到的泡沫钛在 60°C 的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 $(\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8})_2\text{S}_3$ 。测试该材料的电化学性能,具体为:通过熔融法将锂沉积入泡沫钛@ $(\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.8})_2\text{S}_3$ 材料中,得到金属锂负极,切成极片后,以载硫量64%的硫碳复合材料为正极,1M LiTFSI in DOL/DME(体积比1:1)with 2% LiNO_3 为电解液、玻璃纤维作为隔膜,组装扣式锂硫电池,将制备好的电池置于 25°C 的恒温室中静置12小时,在蓝电测试系统进行充放电测试,在1C下测试循环性能。电池性能如表3所示。

[0070] 对比例3

[0071] 制得泡沫钛@ In_2S_3 材料的制得:

[0072] 将泡沫钛固定于反应器中,水浴锅加热至 70°C ,依次加入110mL去离子水、15mL硝酸铟(0.5M)溶液、10mL硫脲(8M)溶液、15mL柠檬酸(8M)溶液,反应时间为30分钟,得到的泡沫钛在 60°C 的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 In_2S_3 。测试该材料的电化学性能,具体为:通过熔融法将锂沉积入泡沫铜@ In_2S_3 中,得到金属锂负极,切成极片后,以载硫量64%的硫碳复合材料为正极,1M LiTFSI in DOL/DME(体积比1:1)with 2% LiNO_3 为电解液、玻璃纤维作为隔膜,组装扣式锂硫电池,将制备好的电池置于 25°C 的恒温室中静置12小时,在蓝电测试系统进行充放电测试,在1C下测试循环性能。电池性能如表3所示。

[0073] 对比例4

[0074] 制得泡沫钛@ Ga_2S_3 材料的制得:

[0075] 将泡沫钛固定于反应器中,水浴锅加热至 70°C ,依次加入115mL去离子水、20mL氢氧化镓(0.05M)溶液、10mL硫脲(8M)溶液、15mL柠檬酸(8M)溶液,反应时间为30分钟,得到的泡沫钛在 60°C 的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 Ga_2S_3 。测试该材料的电化学性能,具体为:通过熔融法将锂沉积入泡沫铜@ Ga_2S_3 中,得到金属锂负极,切成极片后,以载硫量64%的硫碳复合材料为正极,1M LiTFSI in DOL/DME(体积比1:1)with 2% LiNO_3 为电解液、玻璃纤维作为隔膜,组装扣式锂硫电池,将制备好的电池置于 25°C 的恒温室中静置12小时,在蓝电测试系统进行充放电测试,在1C下测试循环性能。电池性能如表3所示。

[0076] 表3

[0077]	样品	初始比容量	循环 100 圈比容量	容量保持率	100 圈平均库伦效率
	实施例 3	1185 mAh/g	895 mAh/g	75.53%	99.5%
	对比例 3	1086 mAh/g	746 mAh/g	68.69%	99%
	对比例 4	1084 mAh/g	781 mAh/g	72.04%	98.9%

[0078] 通过实施例3与对比例3-4可以看出,Ga/In晶格互掺,能够产生协同作用,可以显著提升初始比容量、循环容量以及循环稳定性。

[0079] 实施例4

[0080] 泡沫铁@ $(\text{Ga}_{0.28}\text{In}_{0.72})_2\text{S}_3$ 的制备:

[0081] 将泡沫铁固定于反应器中,水浴锅加热至 65°C ,依次加入90mL去离子水、5mL硝酸镓(1M)溶液、硝酸铟溶液(0.5M,In按所述的化学式计量)、14mL硫脲(2.5M)溶液、21mL柠檬酸钠(7M)溶液,反应时间为40分钟,得到的泡沫铁在 60°C 的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 $(\text{Ga}_{0.28}\text{In}_{0.72})_2\text{S}_3$ 。

[0082] 测试该材料的电化学性能,具体为:通过电化学方法在泡沫铁@ $(\text{Ga}_{0.28}\text{In}_{0.72})_2\text{S}_3$ 上沉积 $40\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的金属锂,作为负极,以氧气为正极,以聚丙烯为隔膜,以1M LiTFSI in DOL/DME为电解液组装扣式2025锂氧气电池,将制备好的电池置于 25°C 的恒温室中静止12小时,在蓝电测试系统进行充放电测试,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表4所示。

[0083] 对比例5

[0084] 将泡沫铁固定于反应器中,水浴锅加热至 65°C ,依次加入95mL去离子水、20mL硝酸铟(0.5M)溶液、14mL硫脲(2.5M)溶液、21mL柠檬酸钠(7M)溶液,反应时间为40分钟,得到的泡沫铁在 60°C 的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 In_2S_3 。测试该材料的电化学性能,具体为:通过电化学方法在泡沫铁@ In_2S_3 上沉积 $40\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的金属锂,作为负极,以氧气为正极,以聚丙烯为隔膜,以1M LiTFSI in DOL/DME为电解液组装扣式2025锂氧气电池,将制备好的电池置于 25°C 的恒温室中静止12小时,在蓝电测试系统进行充放电测试,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表4所示。

[0085] 对比例6

[0086] 将泡沫铁固定于反应器中,水浴锅加热至 65°C ,依次加入90mL去离子水、5mL硝酸锌(1M)溶液、20mL硝酸铟(0.5M)溶液、14mL硫脲(2.5M)溶液、21mL柠檬酸钠(7M)溶液,反应时间为40分钟,得到的泡沫铁在 60°C 的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 $\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{ZnS}$ 。测定该材料的电化学性能,具体为:通过电化学方法在泡沫铁@ $\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{ZnS}$ 上沉积 $40\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的金属锂,作为负极,以氧气为正极,以聚丙烯为隔膜,以1M LiTFSI in DOL/DME为电解液组装扣式2025锂氧气电池,将制备好的电池置于 25°C 的恒温室中静止12小时,在蓝电测试系统进行充放电测试,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表4所示。

[0087] 表4

[0088]	样品	首圈放电容量	过电位	比容量降到 $1000\text{mAh}/\text{g}$ 时的圈数
	实施例 4	6108 mAh/g	0.64V	175
	对比例 5	5468 mAh/g	1.04V	135
	对比例 6	5289 mAh/g	0.98V	142

[0089] 通过实施例4和对比例5-6,可以看出,金属镓和铟具有意料不到的协同作用。

[0090] 实施例5

[0091] 泡沫铬@ $(\text{Ga}_{0.37}\text{In}_{0.63})_2\text{S}_3$ 的制备:

[0092] 将泡沫铬固定于反应器中,水浴锅加热至 60°C ,依次加入100mL去离子水、10mL硝酸镓(1.5M)溶液、0.3M氢氧化铟(In按所述的化学式计量)溶液、14mL硫脲(5.5M)溶液、26mL

乙酸 (6M) 溶液, 反应时间为50分钟, 得到的泡沫铬在60℃的烘箱中保存24小时, 制备得到的薄膜为 $(\text{Ga}_{0.37}\text{In}_{0.63})_2\text{S}_3$ 。

[0093] 测试该材料的电化学性能, 具体为: 通过熔融法将锂沉积入泡沫铬@ $(\text{Ga}_{0.37}\text{In}_{0.63})_2\text{S}_3$ 中, 得到金属锂负极, 切成极片后, 以载硫量70%的硫碳复合材料为正极, 1M LiTFSI in DOL/DME (体积比1:1) with 0.2M LiNO_3 为电解液、聚丙烯作为隔膜, 组装扣式锂硫电池, 将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时, 在蓝电测试系统进行充放电测试, 在1C下测试循环性能。电池性能如表5所示。

[0094] 对比例7

[0095] 将泡沫铬固定于反应器中, 水浴锅加热至60℃, 依次加入102mL去离子水、8mL硝酸镓 (1.5M) 溶液、14mL硫脲 (5.5M) 溶液、26mL乙酸 (6M) 溶液, 反应时间为50分钟, 得到的泡沫铬在60℃的烘箱中保存24小时, 制备得到的薄膜为 Ga_2S_3 。测试该材料的电化学性能, 具体为: 通过熔融法将锂沉积入泡沫铬@ Ga_2S_3 中, 得到金属锂负极, 切成极片后, 以载硫量70%的硫碳复合材料为正极, 1M LiTFSI in DOL/DME (体积比1:1) with 0.2M LiNO_3 为电解液、聚丙烯作为隔膜, 组装扣式锂硫电池, 将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时, 在蓝电测试系统进行充放电测试, 在1C下测试循环性能。电池性能如表5所示。

[0096] 对比例8

[0097] 将泡沫铬固定于反应器中, 水浴锅加热至60℃, 依次加入90mL去离子水、8mL硝酸镓 (1.5M) 溶液、12mL氯化亚锡 (0.3M) 溶液、14mL硫脲 (5.5M) 溶液、26mL乙酸 (6M) 溶液, 反应时间为50分钟, 得到的泡沫铬在60℃的烘箱中保存24小时, 制备得到的薄膜为 $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{SnS}$ 。测试该材料的电化学性能, 具体为: 通过熔融法将锂沉积入泡沫铬@ $\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot \text{SnS}$ 中, 得到金属锂负极, 切成极片后, 以载硫量70%的硫碳复合材料为正极, 1M LiTFSI in DOL/DME (体积比1:1) with 0.2M LiNO_3 为电解液、聚丙烯作为隔膜, 组装扣式锂硫电池, 将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时, 在蓝电测试系统进行充放电测试, 在1C下测试循环性能。电池性能如表5所示。

[0098] 表5

[0099]	样品	初始比容量	循环 100 圈比容量	容量保持率	100 圈平均库伦效率
	实施例 5	1190 mAh/g	904 mAh/g	75.97%	99.4%
	对比例 7	1104 mAh/g	798 mAh/g	72.28%	98.9%
	对比例 8	1112 mAh/g	807 mAh/g	72.57%	99%

[0100] 通过实施例5和对比例7-8可以看出, 金属镓和铟出人意料地具有协同作用。

[0101] 实施例6

[0102] 碳纸@ $(\text{Ga}_{0.46}\text{In}_{0.54})_2\text{S}_3$ 的制备:

[0103] 将碳纸固定于反应器中, 水浴锅加热至55℃, 依次加入100mL去离子水、15mL氯化镓 (0.6M) 溶液、0.6M硝酸铟溶液 (In按所述的化学式计量)、16mL尿素 (0.5M) 溶液、20mL丙酸 (5M) 溶液, 反应时间为60分钟, 得到的碳纸在60℃的烘箱中保存24小时, 制备得到的薄膜为 $(\text{Ga}_{0.46}\text{In}_{0.54})_2\text{S}_3$ 。

[0104] 测试该材料的电化学性能, 具体为: 通过电化学方法在碳纸@ $(\text{Ga}_{0.46}\text{In}_{0.54})_2\text{S}_3$ 上沉

积80mAh/cm²的金属锂,作为负极,以载硫量56%的硫碳复合材料为正极,以聚乙烯为隔膜,以1M LiTFSI in DOL/DME with 1LiNO₃为电解液,组装扣式2025锂硫电池,将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时候,在蓝电测试系统进行充放电测试,在0.2C下测试循环性能。电池性能如表6所示。

[0105] 实施例7

[0106] 碳布@ (Ga_{0.52}In_{0.48})₂S₃的制备:

[0107] 将碳布固定于反应器中,水浴锅加热至50℃,依次加入80mL去离子水、12mL氯化镓(0.8M)溶液、0.9M氯化铟溶液(In按所述的化学式计量)、15mL硫酸铵(1.6M)溶液、20mL胍(4M)溶液,反应时间为70分钟,得到的碳布在60℃的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 (Ga_{0.52}In_{0.48})₂S₃。

[0108] 测试该材料的电化学性能,具体为:通过熔融法将锂沉积入碳布@ (Ga_{0.52}In_{0.48})₂S₃中,得到金属锂负极,切成极片后,以载硫量70%的硫碳复合材料为正极,1M LiTFSI in DOL/DME (体积比1:1) with 2%LiNO₃为电解液、玻璃纤维作为隔膜,组装扣式锂硫电池,将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时候,在蓝电测试系统进行充放电测试,在0.1C下测试循环性能。电池性能如表6所示。

[0109] 表6

	样品	初始比容量	循环 100 圈比容量	容量保持率	100 圈平均库伦效率
[0110]	实施例 6	1154 mAh/g	859 mAh/g	74.44%	99.3%
	实施例 7	1187 mAh/g	941 mAh/g	79.27%	99.5%

[0111] 实施例8

[0112] 碳纳米管@ (Ga_{0.68}In_{0.32})₂S₃的制备:

[0113] 将碳纳米管(直径50nm、长度20μm)固定于反应器中,水浴锅加热至40℃,依次加入90mL去离子水、12mL硫酸镓(0.6M)溶液、0.4M氯化铟溶液(In按所述的化学式计量)、18mL硫酸(0.5M)溶液、22mL乳酸(3M)溶液,反应时间为80分钟,得到的碳纳米管在60℃的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 (Ga_{0.68}In_{0.32})₂S₃。

[0114] 测试该材料的电化学性能,具体为:通过电化学方法在碳纳米管@ (Ga_{0.68}In_{0.32})₂S₃上沉积50mAh/cm²的金属锂,作为负极,以氧气为正极,以聚丙烯为隔膜,以1M LiTFSI in DOL/DME为电解液组装扣式2025锂氧气电池,将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时候,在蓝电测试系统进行充放电测试,在1mA/cm²电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表7所示。

[0115] 实施例9

[0116] 碳纤维纸@ (Ga_{0.73}In_{0.27})₂S₃的制备:

[0117] 将碳纤维纸固定于反应器中,水浴锅加热至65℃,依次加入94mL去离子水、18mL氢氧化镓(0.4M)溶液、氢氧化铟(0.5M, In按所述的化学式计量)溶液、10mL硫酸铵(4M)溶液、20mL乙醇胺(2M)溶液,反应时间为90分钟,得到的碳纤维在60℃的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为 (Ga_{0.73}In_{0.27})₂S₃。

[0118] 测试该材料的电化学性能,具体为:通过熔融法将锂沉积入碳纤维纸@ (Ga_{0.73}In_{0.27})₂S₃中,得到金属锂负极,切成极片后,以氧气为正极,1M LiTFSI in DOL/DME

(体积比1:1)为电解液、玻璃纤维作为隔膜,组装2032扣式锂硫电池,将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时候,在蓝电测试系统进行充放电测试,在0.4mA/cm²电流密度、沉积60min条件下测试循环性能。电池性能如表7所示。

[0119] 实施例10

[0120] 石墨烯纸@ (Ga_{0.81}In_{0.19})₂S₃的制备:

[0121] 将石墨烯纸固定于反应器中,水浴锅加热至55℃,依次加入85mL去离子水、14mL氯化镓(1.4M)溶液、硫酸铟(0.6M,In按所述的化学式计量)溶液、5mL硫酸(5M)溶液、30mL三乙醇胺(1M)溶液,反应时间为35分钟,得到的碳纤维在60℃的烘箱中保存24小时,制备得到的薄膜为(Ga_{0.81}In_{0.19})₂S₃。

[0122] 测试该材料的电化学性能,具体为:通过电化学方法在石墨烯纸@ (Ga_{0.81}In_{0.19})₂S₃的上沉积60mAh/cm²的金属锂,作为负极,以空气为正极,以聚乙烯为隔膜,以1M LiTFSI in DOL/DME为电解液组装扣式2025锂氧气电池,将制备好的电池置于25℃的恒温室中静止12小时候,在蓝电测试系统进行充放电测试,在2mA/cm²电流密度、沉积30min条件下测试循环性能。电池性能如表7所示。

[0123] 表7

[0124]	样品	首圈放电容量	过电位	比容量降到 1000mAh/g 的圈数
	实施例 8	6047	0.72V	165
	实施例 9	6125	0.64V	249
	实施例 10	6035	0.74V	152

[0125] 综上,在3D集流体表面形成所述的SEI膜,能够改善初始比容量、循环容量以及循环保持率。