



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104993096 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201510274573. 8

(22) 申请日 2015. 05. 26

(71) 申请人 广东烛光新能源科技有限公司

地址 523000 广东省东莞市松山湖高新技术  
产业开发区创新科技园 11 号楼 2 楼  
201D、201E、205 室

(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 4/139*(2010. 01)

*H01M 10/058*(2010. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种锂硫电池电极及含有该电极的锂硫电池的制备方法

(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  $n \geq 2$ ; 每层涂层中硫含量分别为  $a_1\%$ ,  $a_2\%$ …… $a_n\%$ , 且  $a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_n$ 。由于越靠近电极表层, 硫含量越低, 嵌锂后形成的锂硫化物含量相应越低, 非硫组份物质对硫化物的固定作用将越强, 因此锂硫化物移动到负极一侧去的难度越大, 从而解决达到解决锂硫化物溶解于电解液中并扩散到负极一侧的问题。

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  $n \geq 2$ ;每层涂层中硫含量分别为  $a_1\%$ ,  $a_2\%$ .....  $a_n\%$ ,且  $a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_n$ ;所述涂敷层中第 i 层的厚度为  $h_i$ ,且  $h_i \geq 1 \mu\text{m}$ 。

2. 一种权利要求 1 所述的锂硫电池电极,其特征在于: $99.5\% \geq a_1\% > a_2\% > \dots > a_n\% \geq 0\%$ ;  $400 \mu\text{m} \geq h_i \geq 2 \mu\text{m}$ 。

3. 一种权利要求 1 所述的锂硫电池电极,其特征在于:所述涂敷层中硫为单质硫或 / 和硫化物。

4. 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。

5. 一种权利要求 4 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、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。

6. 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:按照硫元素含量在浆料中的固含量比例分别为  $a_1\%$ 、 $a_2\%$ .....  $a_n\%$ ,配置得到  $a_1$ 、 $a_2$ .....  $a_n$  共 n 种浆料待用;

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。

7. 一种权利要求 6 所述的锂硫电池电极的制备方法,其特征在于,步骤 1 配置的浆料中,硫在浆料的固含量中的质量百分比的关系为: $99.5\% \geq a_1\% > a_2\% > \dots > a_n\% \geq 0\%$ 。

8. 一种权利要求 6 所述的锂硫电池电极的制备方法,其特征在于,步骤 2 所述的涂敷过程,为将  $a_1$ 、 $a_2$ .....  $a_n$  共 n 种浆料依次涂敷在集流体上或为将  $a_1$ 、 $a_2$ .....  $a_n$  共 n 种浆料同时涂敷在集流体上。

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为或贫锂电极为;且当对电极为贫锂电极为时,需要采用补锂技术对电极进行补锂。

## 一种锂硫电池电极及含有该电极的锂硫电池的制备方法

### 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、比重量能量密度、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( $\text{LiCoO}_2$ )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( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )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( $\text{LiFePO}_4$ )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必容量,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  $n \geq 2$ ;每层涂层中硫含量分别为  $a_1\%$ ,  $a_2\%$ …… $a_n\%$ ,且

$a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_n$ 。由于越靠近电极表层,硫含量越低,嵌锂后形成的锂硫化物含量相应越低,非硫组份物质对硫化物的固定作用将越强,因此锂硫化物移动到负极一侧去的难度越大,从而解决达到解决锂硫化物溶解于电解液中并扩散到负极一侧的问题。

[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  $n \geq 2$ ;每层涂层中硫含量分别为  $a_1\%$ ,  $a_2\%$ …… $a_n\%$ ,且  $a_1 \geq a_2 \geq \dots \geq a_n$ ;所述涂敷层中第  $i$  层的厚度为  $h_i$ ,则  $h_i \geq 1 \mu\text{m}$ ,且最表层涂敷层中,形成的多孔涂层的孔直径(或等效直径)不超过  $10 \mu\text{m}$ 。

[0010] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进, $99.5\% \geq a_1\% > a_2\% > \dots > a_n\% \geq 0\%$ ;  $400 \mu\text{m} \geq h_i \geq 2 \mu\text{m}$ ,且最表层涂敷层中,形成的多孔涂层的孔直径(或等效直径)不超过  $4 \mu\text{m}$ 。

[0011] 作为本发明锂硫电池电极的一种改进,所述涂敷层中硫为单质硫或 / 和硫化物。

[0012] 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(如导电炭黑、超级导电碳、科琴黑、碳纳米管、石墨烯等)、粘接组分(如 PVDF、SBR、CMC 等),以及除硫之外的其他正极活性物质;且上述组分在电极的各层涂层中的质量比例为  $0.5\% - 100\%$ 。

[0013] 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(如  $\text{LiMnPO}_4$ 、聚阴离子型正硅酸盐等)中的至少一种。

[0014] 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:

[0015] 步骤 1,浆料配置:按照硫元素含量在浆料中的固含量比例分别为  $a_1\%$ 、 $a_2\%$ …… $a_n\%$ ,配置得到  $a_1$ 、 $a_2$ …… $a_n$  共  $n$  种浆料待用;

[0016] 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。

[0017] 作为本发明锂硫电池电极的制备方法的一种改进,步骤 1 配置的浆料中,硫在浆料的固含量中的质量百分比的关系为: $99.5\% \geq a_1\% > a_2\% > \dots > a_n\% \geq 0\%$ 。

[0018] 作为本发明锂硫电池电极的制备方法的一种改进,步骤 2 所述的涂敷过程,为将  $a_1$ 、 $a_2$ …… $a_n$  共  $n$  种浆料依次涂敷在集流体上(即先涂敷  $a_1$  浆料,烘干后再在该层涂层表面涂敷  $a_2$  浆料,之后烘干再进行涂敷直至完成  $n$  种浆料的涂敷)或为将  $a_1$ 、 $a_2$ …… $a_n$  共  $n$  种浆料同时涂敷在集流体上(即先涂敷  $a_1$  浆料,之后再在  $a_1$  浆料表面涂敷  $a_2$  浆料直至完成  $n$  种浆料的涂敷,之后再烘干)。

[0019] 一种含有上述的锂硫电池电极的锂硫电池的制备方法,主要包括如下步骤:将上述锂硫电池电极与对电极、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] 本发明还提供了一种上述的锂硫电池的制备方法,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。

[0021] 本发明还提供了一种上述方法制备的锂硫电池。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0023] 首先,本发明的锂硫电池正极涂层为多层结构,且底层涂层中硫含量高,可以使得

整个电极总体硫含量比例高,从而充分发挥硫正极材料容量高的特性;而表层涂层中硫含量低,其可以起到阻隔硫化物扩散的目的,解决硫化物扩散至负极表面析出刺穿隔离膜问题。

[0024] 其次,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

[0025] 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。

[0026] 比较例 1,

[0027] 正极片制备:将硫-活性炭复合物(硫的负载量为 75%)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,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。

[0028] 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。

[0029] 实施例 1,

[0030] 第一涂敷层正极片制备:将硫-活性炭复合物(硫的负载量为 90%)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 30  $\mu\text{m}$  的正极片待用。

[0031] 两层涂敷结构的正极片制备:将硫-活性炭复合物(硫的负载量为 75%)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 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(此时,可以控制硫-碳复合物的粒径,控制第二层涂敷层中孔结构中的最大孔径为 4  $\mu\text{m}$ )。

[0032] 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。

[0033] 实施例 2,

[0034] 第一涂敷层正极片制备:将纳米硫颗粒、石墨烯以及粘接剂(质量比例为 99.5:0.3:0.2)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 20  $\mu\text{m}$  的正极片待用。

[0035] 两层涂敷结构的正极片制备:将硫-石墨烯复合物(硫的负载量为 95%)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 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。

[0036] 三层涂敷结构的正极片制备:将硫-石墨烯复合物(硫的负载量为 60%)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 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 20  $\mu\text{m}$  的三层正极片待用。

[0037] 四层涂敷结构的正极片制备:将纳米磷酸铁锂与粘接剂、导电剂(以上三种物质的质量比例为 94:2:4)及溶剂,充分搅拌后得到浆料 4,之后涂覆在上述第三层涂敷层的表面,冷压后得到第四层涂敷层厚度为 10  $\mu\text{m}$  的四层正极片待用。

[0038] 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。

[0039] 实施例 3，

[0040] 第一涂敷层正极片制备：将硫-科琴黑复合物（硫的负载量为 90%）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  $\mu\text{m}$  的正极片待用；

[0041] 两层涂敷结构的正极片制备：将纳米磷酸铁锂、硫-导电碳复合物（硫的负载量为 50%）与粘接剂、导电剂（以上四种物质的质量比例为 50:44:2:4）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 2  $\mu\text{m}$  的两层正极片待用。

[0042] 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。

[0043] 实施例 4，

[0044] 第一涂敷层正极片制备：将硫-科琴黑复合物（硫的负载量为 90%）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 35  $\mu\text{m}$  的正极片待用；

[0045] 两层涂敷结构的正极片制备：将钴酸锂、硫-导电碳复合物（硫的负载量为 50%）与粘接剂、导电剂（以上四种物质的质量比例为 50:44:2:4）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。

[0046] 三层涂敷结构的正极片制备：将纳米磷酸铁锂与粘接剂、导电剂（以上三种物质的质量比例为 94:2:4）及溶剂，充分搅拌后得到浆料 4，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 1  $\mu\text{m}$  的三层正极片待用。

[0047] 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。

[0048] 对本发明进行如下测试：

[0049] 容量测试：在 35 $^{\circ}\text{C}$  环境中按如下流程对比较例及实施例 1- 实施例 3 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。

[0050] 在 35 $^{\circ}\text{C}$  环境中按如下流程对实施例 4 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。

[0051] 循环测试：在 35 $^{\circ}\text{C}$  环境中按如下流程对比较例及实施例 1- 实施例 3 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。

[0052] 在 35℃环境中按如下流程对实施例 4 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。

[0053] 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。

[0054] 表 1,比较例和各实施例中电芯的性能表

[0055]

		活性物质 硫负载量	电极硫含量	涂层厚度	电芯容量 D0/mAh	300cycle 容量保持率	循环后电芯 自放电速率
比较例		75%	70.5%	60um	2109	64%	0.81
实施例1	第一层	90%	84.6%	30um	2312	65%	0.79
	第二层	75%	70.5%	30um			
实施例2	第一层	-	99.5%	20um	2794	83%	0.03
	第二层	95%	89.3%	20um			
	第三层	60%	56.4%	20um			
	第四层	0%	0%	10um			
实施例3	第一层	90%	84.6%	400um	3291	78%	0.09
	第二层	50%	22.0%	2um			
实施例4	第一层	90%	84.6%	35um	2486	81%	0.05
	第二层	50%	22.0%	30um			
	第三层	0%	0%	1um			

[0056] 由表 1 可得,本发明多层结构的锂硫电池正极片,可以有效的提高电池正极片中活性物质硫的总含量,从而提高电池容量;同时,表层中硫含量更低,因此其稳定性更好,还能阻隔底层锂硫化合物的扩散,从而改善电池的循环性能及自放电性能。

[0057] 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。