



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102945966 A

(43) 申请公布日 2013.02.27

(21) 申请号 201210526096.6

(22) 申请日 2012.12.07

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 温兆银 马国强 靳俊 崔言明
张敬超 吴相伟 吴梅芬 彭鹏

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 彭茜茜

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一类含有催化型添加剂的锂硫电池正极复合体系

(57) 摘要

本发明提供一种硫电极的正极添加剂,其中所述添加剂为高比表面积无机纳米材料,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm。本发明还提供含有正极添加剂的正极以及电池。本发明提供了一种提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的正极添加剂以及所获得的电极和电池。

1. 一种硫电极的正极添加剂,其中所述添加剂为高比表面积无机纳米材料,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm。

2. 如权利要求 1 所述的正极添加剂,其中高比表面积无机纳米材料选自:具有催化性能的第四周期 IVA 族至 VIIIA 族过渡金属氧化物或其掺杂物、或是 IIIB 主族固体氧化物、或是 IVB 主族固体氧化物、或是单质 Pt;或是选自前述无机纳米材料的一种或多种的复合物。

3. 如权利要求 1 所述的正极添加剂,其中高比表面积无机纳米材料选自:所述具有催化性能的高比表面积无机纳米材料选自 Co_3O_4 、 Sb-SnO_2 、 Ti_4O_7 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 VO_2 、 FeO 、 CuCo_2O_4 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 或其组合;或是选自前述无机纳米材料的一种或多种的复合物。

4. 一种锂硫电池的正极,其中,所述正极含有有效量的如权利要求 1 所述的硫电极的正极添加剂,以正极的总重量计算。

5. 如权利要求 4 所述的正极,其特征在于,所述正极含有有效量的正极活性物质、有效量的导电剂、和粘结剂。

6. 如权利要求 5 所述的正极,其特征在于,所述活性物质为单质硫。

7. 一种如权利要求 5 所述的正极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将所需的活性物质、无机纳米添加剂、导电剂加入到溶剂中,通过处理得到均匀的分散液;

所述分散液经水浴加热蒸干,得到均匀分散的固体粉末材料。

8. 一种锂硫电池,所述锂硫电池包括:负极,电解液:

其特征在于,所述锂硫电池还包括:

如权利要求 4 所述的正极。

9. 如权利要求 8 所述的锂硫电池,其特征在于,所述锂硫电池的性能电池经 60 周循环之后,放电比容量达 348mAh/g 至 650mAh/g;

更优选地,电池循环前电池电阻,60 周后电池阻抗的变化小于 50%,而电池库伦效率随着循环的进行增加,最终达 85%以上。

10. 一种高比表面积无机纳米材料的用途,其中,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm,其用于锂硫电池、常温钠硫电池、常温钾硫电池、镁硫电池;或是用于及硫化物含量测试。

一类含有催化型添加剂的锂硫电池正极复合体系

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有添加剂的硫正极极片及其组成的锂硫电池,属于电化学技术领域。

背景技术

[0002] 目前,电化学储能及转换装置在生活中应用越来越普遍,如手机、电脑、电动车、及其它便携式电子产品及电化学储能等。其中锂电池由于具有高的比能量收到广泛关注,已经在小型便携式电子设备中占据绝大部分市场。而随着经济社会的发展,人们对高比能量、高使用寿命、高安全性、低成本的下一代锂电池提出了迫切期望。

[0003] 在所有锂电池中,硫系材料为正极的锂硫电池以其独特的优势吸引了众多的研究目光。单质硫理论比容量为 1675mAh/g,理论比能量为 2600Wh/Kg,是目前商用过渡金属氧化物正极容量的十倍,为目前可实用化正极材料中比容量最高的一种锂电池正极材料。不仅如此,锂硫电池 2.1V 的高放电平台可以满足市场上的多种需求。并且,硫电极的无污染、价格低廉、自然界含量丰富、过充保护机制等优点使其成为很有发展前景的正极材料。

[0004] 虽然硫电极具有诸多优点,但是经过数十年的发展仍旧没有达到常温商业应用水平。电池中存在的硫及电池反应中生成的多硫化物的电导性差,造成的电极反应可逆性差、倍率性能差;电池反应过程中生成的多硫化物会在电解液中溶解,并且电解液中移动至负极与金属锂直接发生反应,这一现象称为穿梭效应,穿梭效应造成电池容量衰减、库伦效率低。因此,如何提高正极材料电导率及抑制穿梭效应成为当前锂硫电池研究的重点。

[0005] 现阶段研究工作者侧重于采用不同结构的碳材料或导电聚合物对硫电极进行修饰,如介孔碳、碳纳米管、石墨烯,聚合物纳米管等,其主要目标是把单质硫限制在碳材料或导电聚合物所形成的特殊结构中,一方面可以增强电极的导电性,另外一方面则会限制反应中生成多硫化物的溶解,进而防止穿梭效应的产生。该种研究方法取得一定成果,但是其主要缺点是特殊结构碳材料或导电聚合物制备工艺复杂,不利于大规模生产和商业化应用,并且由于体积效应的存在,电池的循环性能需要进一步改善。

[0006] Young-Jin 采用溅射的方法在硫颗粒的表面包覆碳层,复合材料首次放电比容量 1178mAh/g,但是,电池循环 50 周之后放电比容量容量不足原来的一半,仅仅为 500mAh/g,其原因就在于电池循环过程中体积效应引起结构的破坏(Y. J. Choi, Y. D. Chuang, C. Y. Baek, K. W. Kim, J. H. Ahn. Journal of Power Sources(能源杂志), 184:548-552)。

[0007] J. Wang 等在硫颗粒表面聚合一层聚吡咯,形成聚吡咯与硫的核壳结构,复合材料电极首次放电比容量达 1280mAh/g,但是电池循环 20 周之后放电比容量仅仅剩余 600mAh/g,容量保持率不足 50%(J. Wang, J. Chen, K. konstantinov, L. Zhao, S. H. Ng, G. X. Wang, Z. P. Guo, H. K. Liu. Electrochimica Acta(电化学学报), 51:4634-4638)。

[0008] 综上所述,本领域缺乏一种提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的技术方案。

发明内容

- [0009] 本发明的第一目的在于获得提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的正极添加剂。
- [0010] 本发明的第二目的在于获得提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的正极。
- [0011] 本发明的第三目的在于获得提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的正极的制备方法。
- [0012] 本发明的第四目的在于获得提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的电池。
- [0013] 本发明的第五目的在于获得高比表面积的无机纳米材料用于提高正极材料电导率及抑制穿梭效应的用途。
- [0014] 在本发明的第一方面,提供了一种硫电极的正极添加剂,其中所述添加剂为高比表面积的无机纳米材料,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm。
- [0015] 在本发明中,优选的“高比表面积”在 $20 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间,以 BET 法测定;更优选 $50 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。
- [0016] 在本发明的一个具体实施方式中,其中高比表面积的无机纳米材料选自:具有催化性能的第四周期 IVA 族至 VIIIA 族过渡金属氧化物或其掺杂物、或是 IIIB 主族固体氧化物、或是 IVB 主族固体氧化物、或是单质 Pt;或是选自前述无机纳米材料的一种或多种的复合物。
- [0017] 在本发明的一个具体实施方式中,其中高比表面积的无机纳米材料选自:所述具有催化性能的高比表面积的无机纳米材料选自 Co_3O_4 、 Sb-SnO_2 、 Ti_4O_7 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 VO_2 、 FeO 、 CuCo_2O_4 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 或其组合;或是选自前述无机纳米材料的一种或多种的复合物。
- [0018] 在一个具体实施方式中,在一个具体实施方式中,所述 Sb-SnO_2 (Sb 掺杂的 SnO_2) 为 $\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{2.05}$ 。
- [0019] 本发明的第二方面提供一种锂硫电池的正极,其中,所述正极含有有效量的本发明所述的硫电极的正极添加剂,以正极的总重量计算;
- [0020] 在一个具体实施方式中,所述正极含有不低于 2% 的正极添加剂,优选含有 4%~20% 的正极添加剂,更优选 10~15%。
- [0021] 在本发明的一个具体实施方式中,所述正极含有有效量的正极活性物质、有效量的导电剂、和粘结剂。
- [0022] 在一个具体实施方式中,所述正极添加剂、正极活性物质、导电剂、和粘结剂的总重量占所述正极的 95~100%。
- [0023] 所述正极还可以含有惰性物质,例如吸附剂、锂离子导体,只要不对电池的性能产生影响即可。
- [0024] 在本发明的一个具体实施方式中,所述活性物质含有不低于 25%~60wt% 的硫,以所述活性物质的总重量计算。
- [0025] 所述的导电剂是各种碳材料,也可以是各种具有高导电性的高分子材料,如聚吡咯,聚苯胺,聚丙烯腈,聚噻吩,聚乙炔等。
- [0026] 所述的粘结剂可以是 PVDF (聚偏氟乙烯)、CMC+SBR (羧甲基纤维素+丁苯橡胶)、PTFE (聚四氟乙烯)、环糊精、明胶、PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 等。
- [0027] 电极材料的混合方法包括机械搅拌法、超声振动法及球磨混合法。
- [0028] 在本发明的一个具体实施方式中,所述活性物质为单质硫。

- [0029] 通常,单质硫可以是商业化或是通过各种方法制备得到的硫磺。
- [0030] 本发明的第三方面提供一种本发明所述的正极的制备方法,其包括如下步骤:
- [0031] 将所需的活性物质、无机纳米添加剂、导电剂加入到溶剂中,通过处理得到均匀的分散液;
- [0032] 所述分散液经水浴加热蒸干,得到均匀分散的固体粉末材料。
- [0033] 在一个优选实施方式中,所述溶剂选自:水、乙醇、丙酮、丁酮、二硫化碳、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、NMP。
- [0034] 制备正极时,将适量电极物质溶剂中,经搅拌均匀后形成浆料涂布于铝箔等集流体电极上,经烘干、碾压剪裁得到锂硫电池正极极片。优选的,所述正极浆料的固含量为 0.01g/L-0.1g/ml。
- [0035] 本发明的第四方面提供一种锂硫电池,所述锂硫电池包括:负极,电解液:
- [0036] 所述锂硫电池还包括:
- [0037] 如本发明所述的正极。
- [0038] 在本发明的一个具体实施方式中,所述锂硫电池的性能电池经 60 周循环之后,放电比容量达 348mAh/g 至 650mAh/g;
- [0039] 更优选地,电池循环前电池电阻,60 周后电池阻抗的变化小于 50%,而电池库伦效率随着循环的进行增加,最终达 85%以上。
- [0040] 测试方法和条件:Autolab 电化学测试系统, Land CT2001A, 150uA 对电池进行恒流充放电(室温)。
- [0041] 本发明的第五方面提供一种高比表面积的无机纳米材料的用途,其中,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm,其用于锂硫电池、常温钠硫电池、常温钾硫电池、镁硫电池;或是用于及硫化物含量测试。

附图说明

- [0042] 表 1 是添加各种无机纳米添加剂前后电池放电比容量汇总。
- [0043] 图 1 是 Co_3O_4 添加剂在硫颗粒表面的吸附图。
- [0044] 图 2 是添加 Co_3O_4 前后电池的 CV 曲线。
- [0045] 图 3 是添加 Co_3O_4 前后电池库伦效率的变化。
- [0046] 图 4 不同含量的 Ti_4O_7 添加剂添加前后电池电阻的变化。
- [0047] 图 5 是 $\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{2.05}$ 添加前后电池放电曲线的变化。
- [0048] 图 6 是添加 CeO_2 前后电池的循环性能。
- [0049] 图 7Pt 添加前后电池库伦效率的变化。
- [0050] 图 8Pt 添加前后电池的充放电曲线。

具体实施方式

[0051] 本发明涉及一类含有催化型添加剂的锂硫电池正极复合体系及锂硫电池。本发明所述复合体系以高比表面积的无机纳米催化材料作为添加剂。此类无机纳米添加剂可以催化锂硫电池中电化学反应,降低反应活化能,提高充放电效率;无机纳米添加剂吸附在硫的表面,促进活性物质硫在电极中均匀分布,降低电池电阻,同时添加剂能吸附电池充放电过

程中形成的多硫化物,抑制多硫化物在电解液中的溶解,阻止其迁移到负极与锂发生反应。同时,由于无机纳米添加剂的添加在一定程度上提高了电极极片孔含量,增强了电解液对电极极片的润湿性,使电池放电比容量和循环性能得到改善。在此基础上完成了本发明。

[0052] 本发明的技术构思如下:

[0053] 纳米金属氧化物比表面积大,容易制备,并且如氧化锰、氧化铁等氧化物对锂电池反应有催化作用,本研究表明,具有不同催化机理的纳米无机纳米材料对锂硫电池硫极反应有明显的催化作用,降低电池反应活化能,提高电池库伦效率和放电比容量。同时,无机纳米添加剂会吸附在硫的表面,抑制硫的团聚,促进其均匀分布,进而提高电极电导率;无机纳米添加剂对电池反应中产生的多硫化物有吸附作用,促进其均匀分布,抑制其溶解在电解液中移动到负极与锂片发生腐蚀,进而避免产生不可逆的容量衰减;某些无机纳米添加剂对锂硫电池反应有明显的催化作用,进而提高电池放电电压,提高电池反应可逆性,因此会提高电池库伦效率。总之,无机纳米添加剂特别是纳米金属氧化物以其独特的性质,作为锂硫电池添加剂,会整体提高锂硫电池的性能。

[0054] 本发明中,术语“含有”或“包括”表示各种成分可一起应用于本发明的混合物或组合物中。因此,术语“主要由...组成”和“由...组成”包含在术语“含有”或“包括”中。

[0055] 以下对本发明的各个方面进行详述:

[0056] 硫电极的正极添加剂

[0057] 本发明提供一种硫电极的正极添加剂,其中所述添加剂为高比表面积的无机纳米材料,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm。

[0058] 在本发明中,优选的“高比表面积”在 $20 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 之间,以 BET 法测定;更优选 $50 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0059] 发明人发现,当所用高比表面积的无机纳米添加剂对硫极反应有催化作用,且颗粒大小为 2-800nm 的时候,可极大提高正极材料电导率及抑制穿梭效应。

[0060] 催化型无机纳米添加剂的存在,会对电化学反应有催化作用,降低反应活化能,反应可逆性增加,提高电池库伦效率和放电比容量,提高电池循环性能。无机纳米添加剂的存在,不仅可以起到吸附、催化、孔容等作用,而且其本身也具有电化学活性,与硫结合,可以起到双增强的作用,大幅度提高锂电池性能。

[0061] 在本发明的一个具体实施方式中,其中高比表面积的无机纳米材料选自具有催化性能的第四周期 IVA 族至 VIIIA 族过渡金属氧化物及其掺杂物,IIIB、IVB 主族固体氧化物及单质 Pt 或是选自前述无机纳米材料的一种或多种的复合物。

[0062] 在本发明的一个具体实施方式中,其中高比表面积的无机纳米材料选自:所述具有催化性能的高比表面积的无机纳米材料选自 Co_3O_4 、 Sb-SnO_2 、 Ti_4O_7 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 VO_2 、 FeO 、 CuCo_2O_4 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 或其组合;或是选自前述无机纳米材料的一种或多种的复合物。

[0063] 在一个具体实施方式中,在一个具体实施方式中,所述 Sb-SnO_2 (Sb 掺杂的 SnO_2) 为 $\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{2.05}$ 。

[0064] 正极及其制备方法

[0065] 本发明还提供一种锂硫电池的正极,其中,所述正极含有有效量的本发明所述的硫电极的正极添加剂,以正极的总重量计算。

[0066] 在本发明的一个具体实施方式中,所述正极含有有效量的正极活性物质、有效量的导电剂、和粘结剂。

[0067] 所述“有效量”是本领域的常规术语,对于本领域技术人员是已知的或可以按照实验确定。

[0068] 在一个具体实施方式中,所述正极含有不低于 2%的正极添加剂,优选含有 4%~20%的正极添加剂,更优选 10~15%。

[0069] 在一个具体实施方式中,所述正极添加剂、正极活性物质、导电剂、和粘结剂的总重量占所述正极的 95~100%。

[0070] 所述正极还可以含有吸附剂、锂离子导体,只要不对电池的性能产生影响即可。

[0071] 在本发明的一个具体实施方式中,所述活性物质含有不低于 25%~60wt%的硫,以所述活性物质的总重量计算。

[0072] 在本发明的一个具体实施方式中,所述活性物质为单质硫。

[0073] 通常,单质硫可以是商业化或是通过各种方法制备得到的硫磺。

[0074] 所述的导电剂是各种碳材料,也可以是各种具有高导电性的高分子材料,如聚吡咯,聚苯胺,聚丙烯腈,聚噻吩,聚乙炔等。

[0075] 所述的粘结剂可以是 PVDF(聚偏氟乙烯)、CMC+SBR(羧甲基纤维素+丁苯橡胶)、PTFE(聚四氟乙烯)、环糊精、明胶、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)等。

[0076] 电极材料的混合方法包括机械搅拌法、超声振动法及球磨混合法。

[0077] 本发明还提供一种所述的正极的制备方法,其包括如下步骤:

[0078] 将所需的活性物质、无机纳米添加剂、导电剂加入到溶剂中,通过处理得到均匀的分散液;

[0079] 所述分散液经水浴加热蒸干,得到均匀分散的固体粉末材料。

[0080] 在一个优选实施方式中,所述溶剂选自:水、乙醇、丙酮、丁酮、二硫化碳、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、NMP。

[0081] 制备正极时,将适量电极物质溶剂中,经搅拌均匀后形成浆料涂布于铝箔等集流体电极上,经烘干、碾压剪裁得到锂硫电池正极极片。优选的,所述正极浆料的固含量为 0.01g/L-0.1g/ml。

[0082] 锂硫电池

[0083] 本发明的第四方面提供一种锂硫电池,所述锂硫电池包括:负极,电解液:

[0084] 所述锂硫电池还包括:

[0085] 如本发明所述的正极。

[0086] 发明人发现,当采用本发明的电极时,所述电池的循环性能、库伦效率、交流阻抗、循环伏安曲线、充放电曲线循环性能、库伦效率、交流阻抗、循环伏安曲线、充放电曲线均具有改善。

[0087] 所述的负极可以是本领域常规的用于锂硫电池的负极,例如包括但不限于:双三氟甲基磺酸亚酰胺锂(LITFSI)的 1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME)溶液,六氟磷酸锂(LiPF₆)的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸丙烯酯(PC)/碳酸二甲酯(DMC)溶液。

[0088] 所述的电解液也可以是本领域常规的用于锂硫电池的电解液,例如包括但不限于:金属锂、锂硅合金、锂锡合金。

[0089] 在本发明的一个具体实施方式中,所述锂硫电池的性能电池经 60 周循环之后,放电比容量达 348mAh/g 至 650mAh/g;

[0090] 更优选地,电池循环前电池电阻,60 周后电池阻抗的变化小于 50%,而电池库伦效率随着循环的进行增加,最终达 85%以上。

[0091] 测试方法和条件:Autolab 电化学测试系统, Land CT2001A,150uA 对电池进行恒流充放电(室温)。

[0092] 用途

[0093] 一种高比表面积的无机纳米材料的用途,其中,所述纳米颗粒的大小为 2-800nm,其在锂硫电池、常温钠硫电池、常温钾硫电池、镁硫电池及硫化物含量测试中的应用。

[0094] 优选实施方式

[0095] 本发明设计了具有催化活性的无机纳米化合物作为硫正极添加剂,无机纳米添加剂对锂硫电池反应具有催化作用,降低反应活化能,提高电池反应可逆性,因此可以提高电池库伦效率,提高电池放电比容量和电池循环性能。同时,添加剂可以吸附在硫及电池反应中生成的多硫化物,可以提高硫的分散性、抑制穿梭效应;氧化物添加剂可以增加电极比表面积和孔容,提高电极与电解液的接触,进而降低电池电阻;总之,氧化物添加剂可以明显提高电池性能,延长电池使用寿命。

[0096] 通过具有催化活性的纳米添加剂的传统的锂硫电池存在的硫的利用率低,穿梭效应严重,循环性能差等缺点,在本发明中得到显著改善。

[0097] 本发明同时涉及一种正极物质混合方法,其包含如下步骤:

[0098] a) 将适量的活性物质、无机纳米添加剂、导电剂加入到一定溶剂中,通过超声处理得到均匀的分散液。

[0099] b) 分散液经水浴加热蒸干,得到均匀分散的正极固体粉末材料。

[0100] 优选的,步骤 a) 中,所用的溶剂选自水、乙醇、丙酮、丁酮、二硫化碳、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、NMP。

[0101] 优选的,步骤 a) 中,分散液的固含量为 0.01-1g/L。

[0102] 所述的无机纳米添加剂为具有高比表面积的无机纳米材料:具有催化性能的第四周期 IVA 族至 VIIIA 族过渡金属氧化物及其掺杂物, IIIB、IVB 主族固体氧化物及单质 Pt 单一材料及其复合物。

[0103] 具有高比表面积的催化型无机纳米添加剂,其本身对吸附质的吸附主要基于范德华力等物理吸附作用,显微结构表面,无机纳米材料会吸附到硫颗粒表面防止硫的团聚,促进其均匀分布,提高电极材料与电解液的接触,进而提高电池放电比容量。

[0104] 催化型无机纳米添加剂对反应中生成的多硫化物具有较强的吸附作用,可抑制其在电解液中的溶解,进而避免多硫化物移动到负极发生腐蚀造成活性物质的损耗,提高电池循环性能和库伦效率。

[0105] 催化型无机纳米添加剂的存在,会对电化学反应有催化作用,降低反应活化能,反应可逆性增加,提高电池库伦效率和放电比容量,提高电池循环性能。无机纳米添加剂的存在,不仅可以起到吸附、催化、孔容等作用,而且其本身也具有电化学活性,与硫结合,可以起到双增强的作用,大幅度提高锂电池性能。

[0106] 催化型无机纳米添加剂的存在,增加电极比表面积,提高材料孔容,增加电极与电

解液的润湿性,增加反应面积,进而提高活性物质利用率和电池放电比容量。

[0107] 本发明所述的吸附剂均匀分布在正极极片材料之中。

[0108] 本发明所用无机纳米添加剂的颗粒大小为 2-800nm。

[0109] 本发明所用催化型无机纳米添加剂的含量为电极极片质量的 5%以上。

[0110] 如无具体说明,本发明的各种原料均可以通过市售得到;或根据本领域的常规方法制备得到。除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0111] 本发明的其他方面由于本文的公开内容,对本领域的技术人员而言是显而易见的。

[0112] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照国家标准测定。若没有相应的国家标准,则按照通用的国际标准、常规条件、或按照制造厂商所建议的条件进行。除非另外说明,否则所有的份数为重量份,所有的百分比为重量百分比,所述的聚合物分子量为数均分子量。

[0113] 除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0114] 实施例 1

[0115] 将 150nm 左右的 Co_3O_4 作为添加剂,采用超声混合法加入到锂硫电池正极中,得到如图 1 所示的显微结构, Co_3O_4 吸附在 S 的表面。添加剂含量为 10%,正极活性物质为硫,含量 25%,乙炔黑为导电剂,含量分别为 45%,以 20%的聚偏四氟乙烯溶液(溶剂为 N-甲基吡咯烷酮)为粘结剂制备正极浆料,然后将浆料均匀涂布在铝箔上,经烘干,得到电极膜。

[0116] 将得到的电极膜切成直径为 14mm 的圆片,以金属锂为负极,Celgard 膜作为隔膜,电解液为 1M LiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂)DOL(1,3-二氧戊环)/TEGDME(1/1, v/v)。整个电池的组装均在手套箱中完成。

[0117] 添加 Co_3O_4 前后电池的 CV 曲线如图 2 所示,由图中可以看出,添加过 Co_3O_4 之后,电池还原峰正移,并且两个还原峰之间的电位差变小,因此表明 Co_3O_4 对锂硫电池电化学反应有催化作用。恒流充放电测试结果显示该电池首次放电比容量高达 1803mAh/g,60 周之后的比容量为 644.6mAh/g,电池首次放电比容量已经高于硫的理论比容量,这其中一部分应当归结为 Co_3O_4 的活性, Co_3O_4 放电区间为 1.3V 以下。为避免干扰,将电池放电区间设置为 1.3-3V。得到电池首次放电容量为 1229mAh/g,60 周之后的放电容量为 531mAh/g。图 3 显示了添加四氧化三钴前后电池库伦效率的变化,如图所示,相对于对比电池而言,添加四氧化三钴之后,电池的库伦效率经历了一个先减小后增加的过程,最终电池的库伦效率为 100%左右,高于未添加的电池库伦效率。

[0118] 对比实例 1

[0119] 参考实例 1,活性物质 S、导电剂、粘结剂的质量比为 25%:55%:20%,电解液为 1M LiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂)DOL(1,3-二氧戊环)/TEGDME(1/1, v/v)。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0120] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 717.3mAh/g, 60 周的放电比容量为 273.4mAh/g。

[0121] 对比实例 2

[0122] 参考实例 7, 活性物质 S、导电剂、粘结剂的质量比为 48.67% : 31.33% : 20%, 电解液为 1MLiTFSI (双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOX/TEGDME/P₁₄TFSI (2/2/1, v/v/v), 采用 GF/A 膜作为隔膜。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0123] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 713mAh/g, 60 周的放电比容量为 366mAh/g。

[0124] 对比实例 3

[0125] 活性物质 S、乙炔黑和 CMK8 (一种介孔碳) 为导电剂、CMC+SBR、添加剂的质量比为 50.4% : 35.6% : 10% : 4%。电解液为 1MLiTFSI (双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL/DME (乙二醇二甲醚) /P₁₄TFSI (2/2/1, v/v/v), 以 GF/A 膜为隔膜。电极片制作方法是首先将 S 和 CMK8 混合均匀并在高温下密封处理, 是的硫熔化并且渗透大介孔碳 CMK8 的介孔中, 之后讲 S+CMK8、乙炔黑、CMC+SBR、球磨混合均匀, 涂覆在铝箔上, 并切成直径为 14mm 的原片作为正极片待用, 电池装备方法与实例 1 相同。

[0126] 充放电测试表明, 电池首次放电比容量为 713mAh/g, 60 周之后的放电比容量为 488mAh/g。

[0127] 实例 2

[0128] 以 500nm 左右的 Ti₄O₇ 作为添加剂, 活性物质 S、导电剂、粘结剂、添加剂的质量比为 25% : 45% : 20% : 10%, 电解液为 1MLiTFSI (双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL (1,3- 二氧戊环) /TEGDME (1/1, v/v)。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0129] 将得到的电极膜切成直接为 14mm 的圆片, 以金属锂为负极, GF-A 纤维玻璃纤维膜作为隔膜, 电解液为 1MLiTFSI DOL/TEGDME (1/1, v/v)。整个电池的组装均在手套箱中完成。

[0130] 恒流充放电测试结果显示该电池首次放电比容量高达 965mAh/g, 60 周之后的比容量为 348mAh/g, 远远高于对比电极。

[0131] 实例 3

[0132] 以 500nm 左右的 Ti₄O₇ 作为添加剂, 活性物质 S、导电剂、粘结剂、添加剂的质量比为 25% : 40% : 20% : 15%, 电解液为 1M LiTFSI (双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL (1,3- 二氧戊环) /TEGDME (1/1, v/v)。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0133] 恒流充放电测试结果显示该电池首次放电比容量高达 1093mAh/g, 60 周之后的比容量为 381mAh/g, 远远高于对比电极。结合实例 4, 发现无机纳米添加剂添加剂量增加, 电池性能变好, 证明无机纳米添加剂的存在对锂硫电池性能有改善作用。图 4 是添加不同含量的 Ti₄O₇ 前后电池电阻的变化。如图 4 所示, Ti₄O₇ 添加之后, 电池电阻明显降低, 并且随着添加量的增加, 电池电阻降低更多。Ti₄O₇ 电导率比乙炔黑的低, 因此证明 Ti₄O₇ 的加入对电池电导性的改善是由于无机纳米添加剂的存在可以促进 S 与乙炔黑的均匀分布, 抑制硫的团聚, 减小了电子扩散自由程, 进而电池电阻减小。

[0134] 实例 4

[0135] 以 10nm 左右的 Sn_{0.9}Sb_{0.1}O_{2.05} 纳米颗粒作为添加剂。活性物质 S、导电剂、粘结剂、添加剂的质量比为 25% : 40% : 20% : 10%, 电解液为 1MLiTFSI (双三氟甲基磺酸亚酰胺锂)

DOL(1, 3- 二氧戊环)/TEGDME(1/1, v/v)。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0136] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 1007. 1mAh/g, 150 周的放电比容量为 183. 9mAh/g, 分别高于对比电池的 717. 3mAh/g 和 139. 8mAh/g。并且电池放电曲线如图 5 所示, Sb-SnO₂ 的添加, 明显提高了电池的放电平台, 因此, 表明 Sn_{0.9}Sb_{0.1}O_{2.05} 对锂硫电池的氧化还原反应有催化作用。

[0137] 实例 5

[0138] 以 10nm 左右的 CeO₂ 纳米晶作为添加剂。活性物质 S、导电剂、粘结剂、添加剂的质量比为 25%:45%:20%:10%, 电解液为 1M LiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL(1, 3-二氧戊环)/TEGDME(1/1, v/v)。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0139] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 974. 5mAh/g, 60 周的放电比容量为 643. 2mAh/g, 分别高于对比电池的 717. 3mAh/g 和 273. 4mAh/g, 因此 CeO₂ 纳米晶的存在对电池性能有明显的改善。添加 CeO₂ 前后电池的循环性能如图 6 所示, 可知添加 CeO₂ 之后, 电池循环性能得到明显改善, 电池放电比容量明显提高, 并且电池 60 周容量保持率提高到 66%, 远高于没有添加的电池的 60 周容量保持率 38%。

[0140] 实例 6

[0141] 以 150 纳米左右的 SiO₂ 球形颗粒作为添加剂。活性物质 S、导电剂、粘结剂、添加剂的质量比为 25%:45%:20%:10%, 电解液为 1M LiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL(1, 3-二氧戊环)/TEGDME(1/1, v/v)。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0142] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 1056. 5mAh/g, 60 周的放电比容量为 446. 3mAh/g, 分别高于对比电池的 717. 3mAh/g 和 273. 4mAh/g, 因此 SiO₂ 球形颗粒的存在对电池性能有明显的改善。

[0143] 实例 7

[0144] 以 10nm 左右的 CeO₂ 纳米晶作为添加剂。活性物质 S、导电剂、CMC+SBR(作为粘结剂)、添加剂的质量比为 48. 67%:21. 33%:20%:10%, 电解液为 1MLiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL(1, 3-二氧戊环)/DME(乙二醇二甲醚)、P₁₄TFSI(2/2/1, v/v/v), 以 GF/A 膜为隔膜。电极片制作方法和电池装备方法与实施例 1 相同。

[0145] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 974. 5mAh/g, 60 周的放电比容量为 643. 2mAh/g, 分别高于对比电池的 713Ah/g 和 366mAh/g, 因此 CeO₂ 纳米晶的存在对电池性能有明显的改善。

[0146] 实施例 8

[0147] 以小于 10nm 的 Pt 纳米晶作为添加剂。活性物质 S、导电剂(乙炔黑+CMK8)、CMC+SBR、添加剂的质量比为 50. 4%:35. 6%:10%:4%。电解液为 1MLiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂) DOL(1, 3-二氧戊环)/DME(乙二醇二甲醚)/P₁₄TFSI(2/2/1, v/v/v), 以 GF/A 膜为隔膜。电极片制作方法和电池装备方法与对比实例 3 相同。

[0148] 充放电测试表明, 电池的首次放电比容量为 1561mAh/g, 60 周之后的放电比容量为 582mAh/g, 分别高于对比电池的 713mAh/g 和 488mAh/g。图 7、图 8 分别显示了 Pt 添加前后电池的放电曲线及电池库伦效率的变化, 由图可知, Pt 的添加改变了电池的放电曲线,

使得电池放电电压提高,电池库伦效率大幅度增加至 100%左右。因此,Pt 的存在可催化电池反应,有效提高电池性能。

[0149] 表 1

[0150]

编号	电极材料	首次放电比容量 (mAh/g)	二次放电比容量 (mAh/g)	60 周放电比容量 (mAh/g)	150 周放电比容量 (mAh/g)
对比例 1	S25%+AB+PVDF	717.3	621.1	273.4	139.8
实例 1	S25%+10%Co ₃ O ₄ (1V)+AB+PVDF	1803.2	1543.7	644.6	319.2
	S25%+10%Co ₃ O ₄ (1.3V)+AB+PVDF	1229.7	1061.5	531.4	204.4
实例 2	S25%+10%Ti ₄ O ₇ +AB+PVDF	965	813	348	-
实例 3	S25%+15%Ti ₄ O ₇ +AB+PVDF	1093.7	890.8	381.5	205.9
实例 4	S25%+10%Sn _{0.9} Sb _{0.1} O ₂ +AB+PVDF	1007.1	880.8	305.6	183.9
实例 5	S25%+10%CeO ₂ +AB+PVDF	974.5	916.5	643.2	259.4
实例 6	S25%+10%SiO ₂ +AB+PVDF	1056.5	910.4	446.3	-
对比例 2	S48.67%+AB+PVDF	713	705	366	-
实例 7	S48.67%+10%CeO ₂ +AB+PVDF	1018	876	548	-
对比例 3	S50.4%+导电剂 39.6%+粘结剂 10%	713	707	488	-
实例 8	S50.4%+导电剂 35.6%+粘结剂 10%+Pt4%	1561	1344	582	-

[0151] 讨论：

[0152] 从表 1 中所列的数据及各图结果上看,具有催化性能的无机纳米添加剂的加入可以明显提高电池的放电比容量和循环性能,提高电池库伦效率和电极电导率,进而提高电池性能。

[0153] 以上所述仅为本发明较佳实施例,并非用于限定发明的实质技术内容范围,本发明的实质技术内容广义地定义于申请的权利要求范围内,任何其他人完成的实体或方法,若是与申请的权利要求范围所定义的完全相同,也或是一种等效的变更,均将被视为涵盖于该权利要求的范围之中。

[0154] 在发明所提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读本发明的上述内容之后,本领域技术人员对本发明

所作的各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

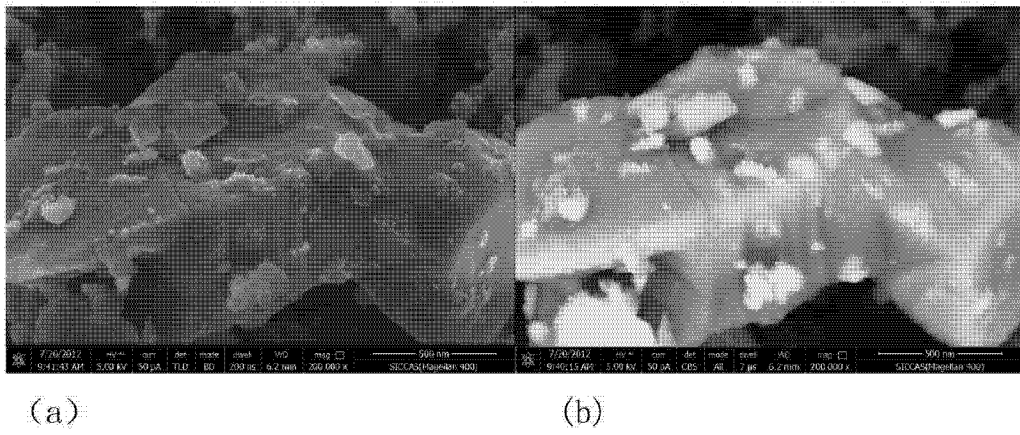


图 1

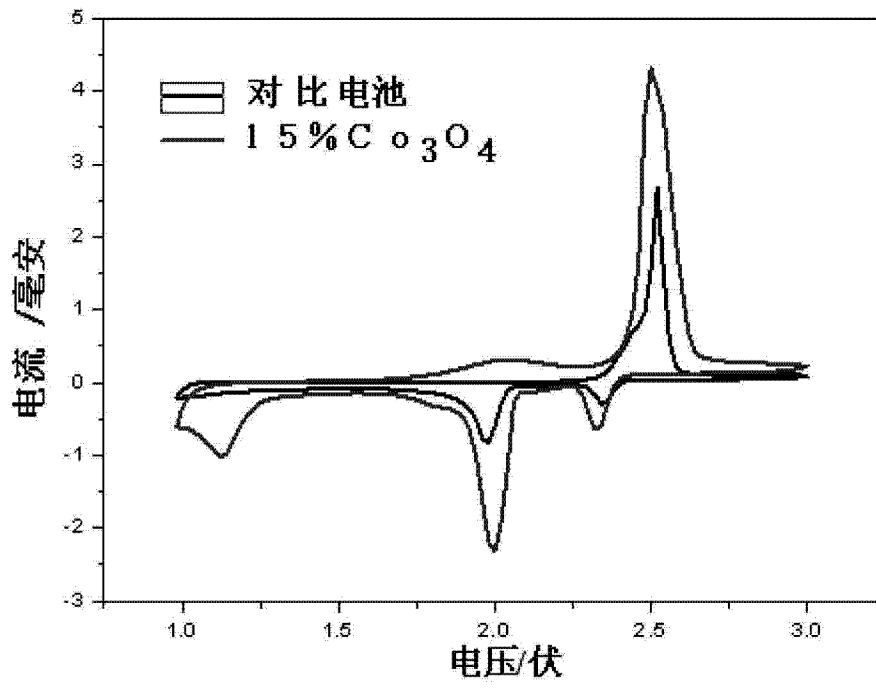


图 2

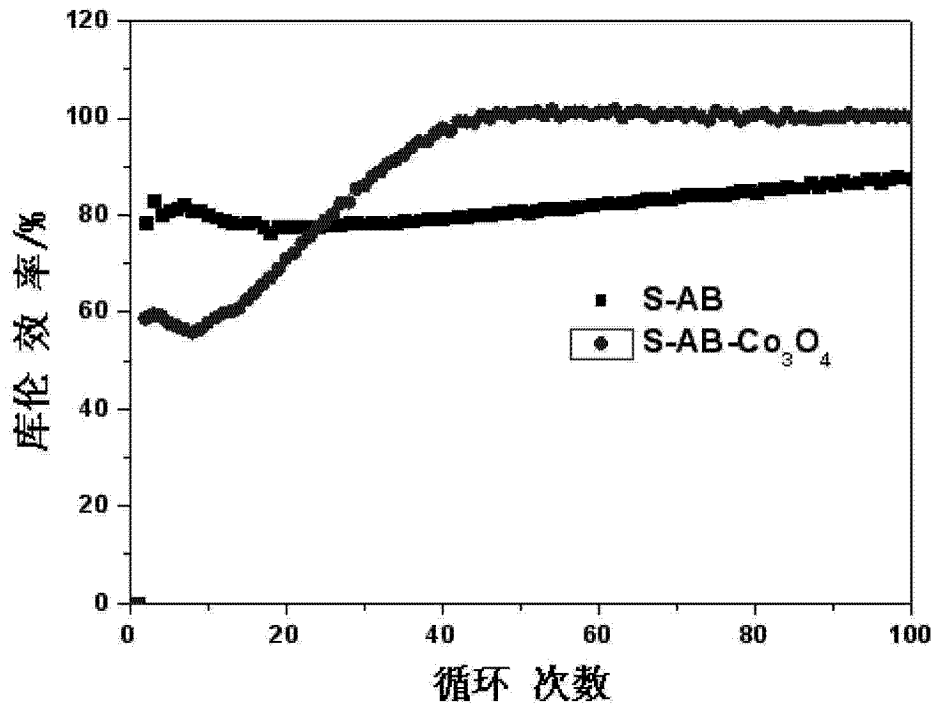


图 3

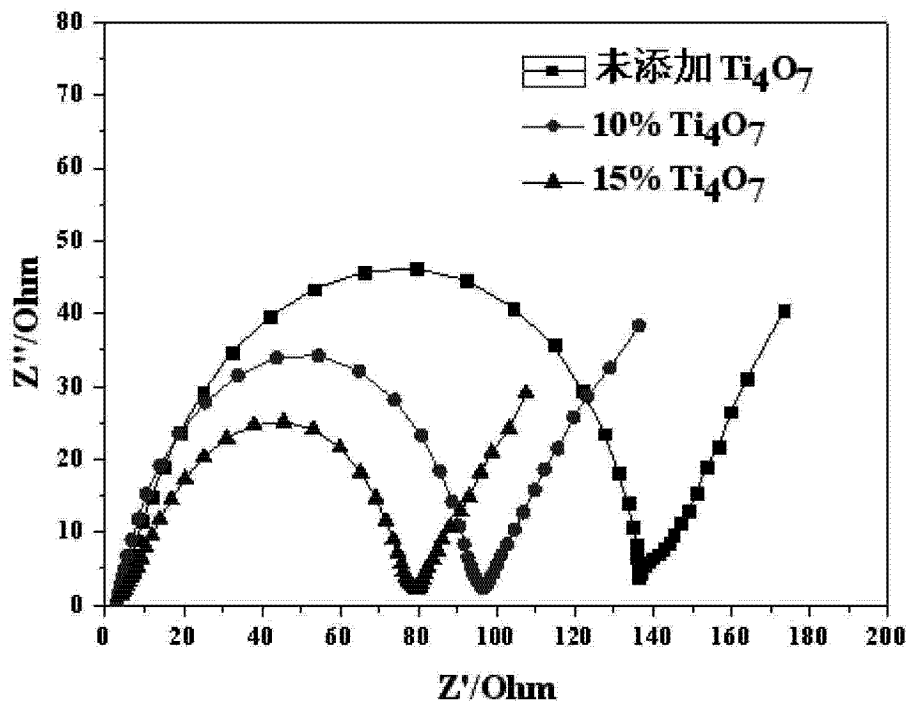


图 4

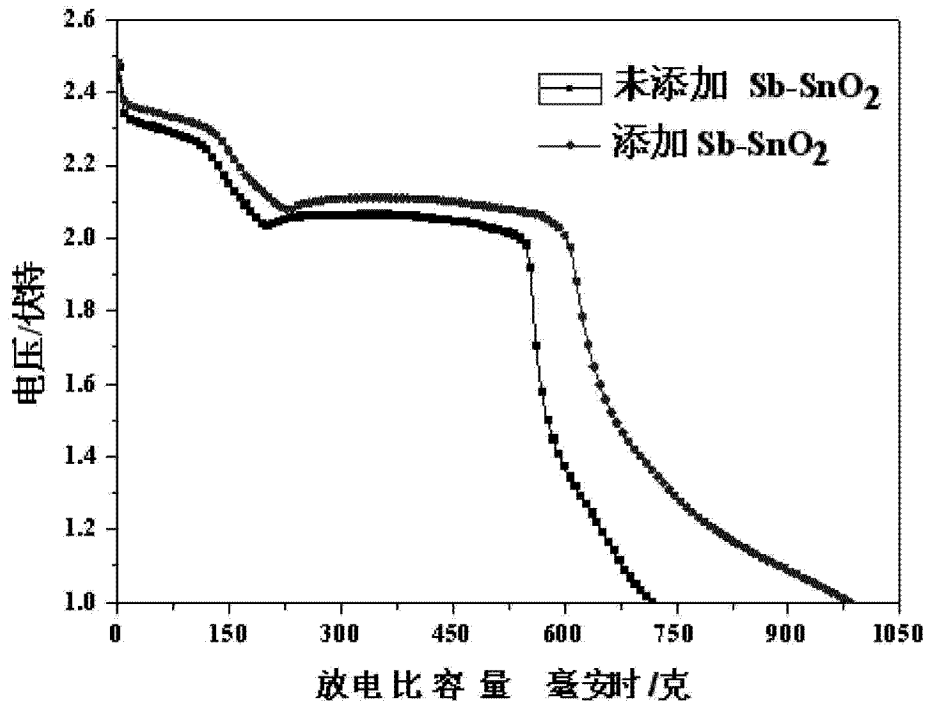


图 5

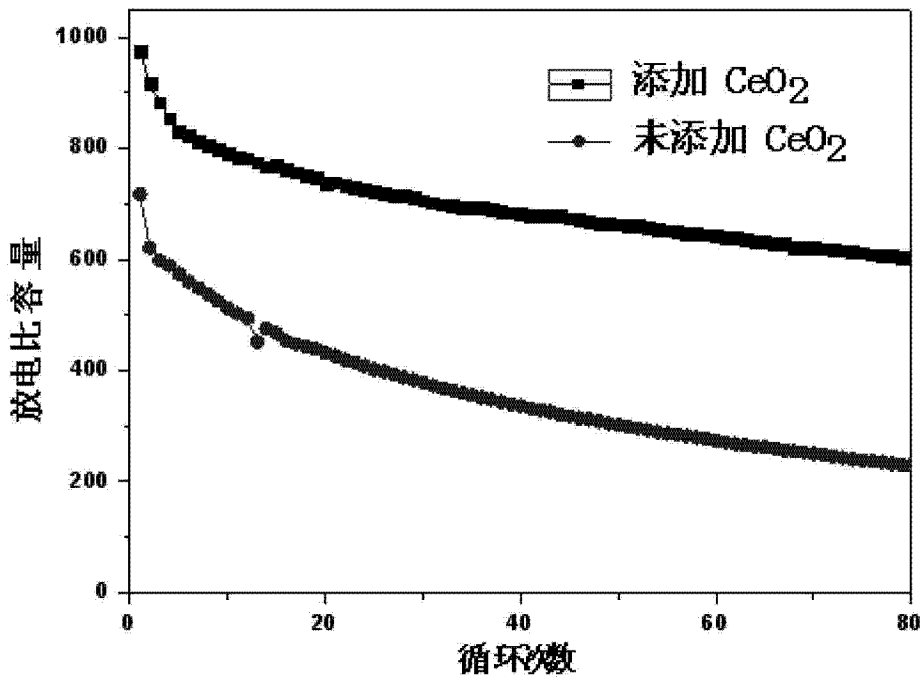


图 6

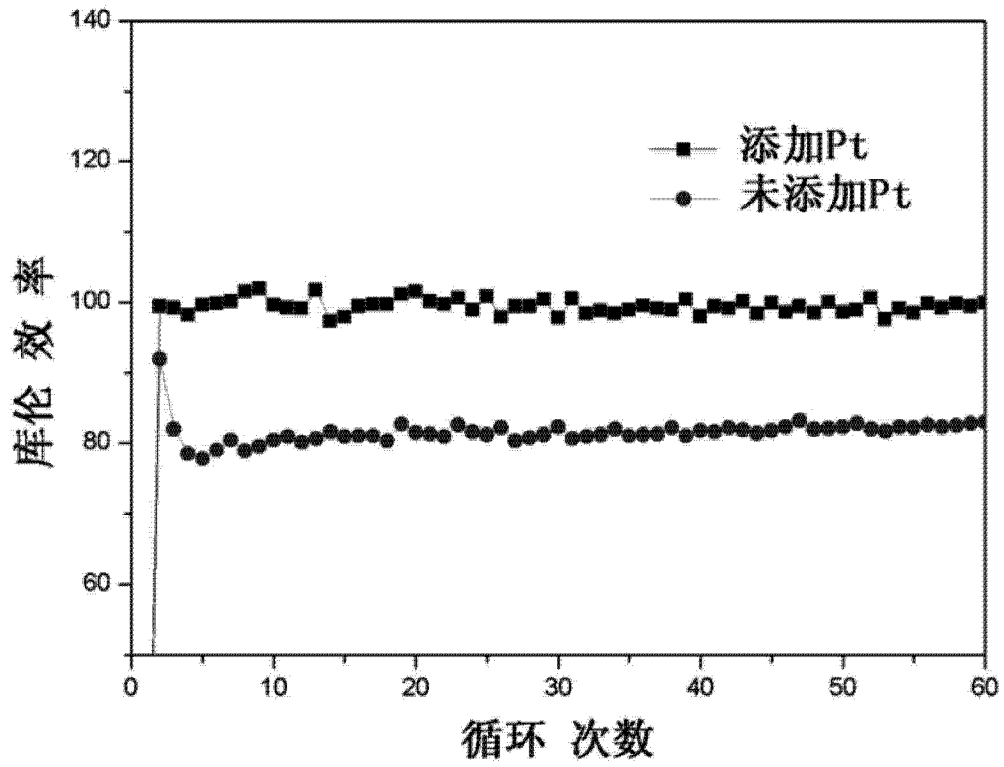


图 7

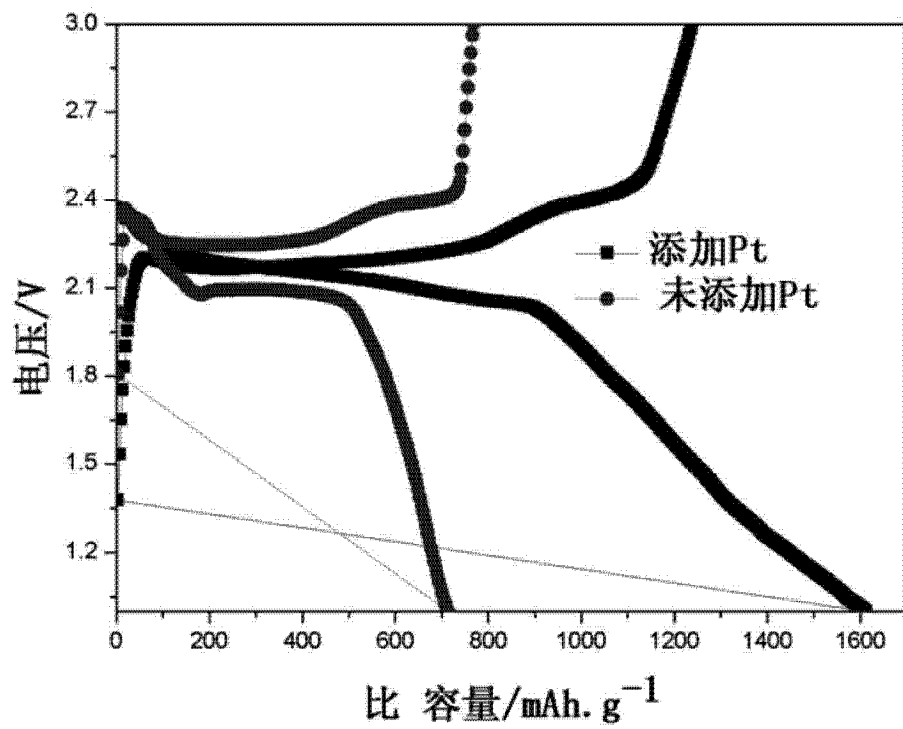


图 8