



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106876783 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201510909038.5

H01M 4/13(2010.01)

(22)申请日 2015.12.10

H01M 4/136(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/137(2010.01)

申请公布号 CN 106876783 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

(56)对比文件

CN 1467870 A, 2004.01.14, 全文.

CN 1426125 A, 2003.06.25, 全文.

CN 104795592 A, 2015.07.22, 全文.

CN 103531840 A, 2014.01.22, 全文.

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 陈剑 高静 陶韬 刘颖佳

金朝庆等.《锂硫电池电解质研究进展》.《化学学报》.2014,第72卷第11-20页.

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

审查员 胡晓英

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

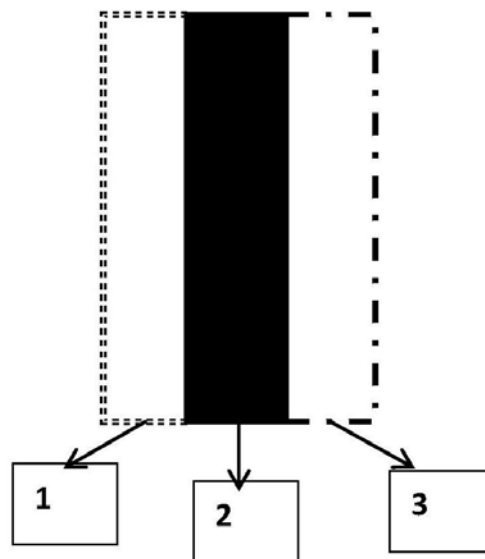
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种全固态锂硫电池

(57)摘要

本发明公开了一种全固态锂硫电池,包括硫正极、锂或锂合金负极及锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜;固体电解质隔膜位于硫正极和锂或锂合金负极之间;硫正极包括含硫活性物质、导电剂和锂化的磺酸聚合物;硫正极、锂化的磺酸聚合物固体电解质、锂或锂合金负极依次叠合组装成电池。锂化的磺酸聚合物固体电解质的室温离子电导率为 $>10^{-5}\text{S/cm}$,无需络合锂盐,制备方法简单,并且,锂化的磺酸聚合物固体电解质的室温离子电导率优于一般的无机-有机复合固体电解质。采用聚合物乳液制备硫正极极片,在电极内部构筑高效的“硫/碳/固体电解质”界面,提高硫电极的活性,获得性能优良的电池;并且可以使用现有的极片涂布工艺和设备,有利于规模化生产。



1. 一种全固态锂硫电池,其特征在于:全固态锂硫电池包括硫正极、锂或锂合金负极以及锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜;固体电解质隔膜位于硫正极和锂或锂合金负极之间;硫正极包括含硫活性物质、导电剂和锂化的磺酸聚合物;硫正极、锂化的磺酸聚合物固体电解质、锂或锂合金负极依次叠合组装成电池;

所述的硫正极中的单质硫或硫化物与导电剂的质量比为1:9~19:1;

所述的硫正极中的单质硫或硫化物与锂化的磺酸聚合物的质量比为1:9~9:1;

所述的硫正极的制备方法是将锂化的磺酸聚合物乳液与单质硫或硫化物、导电剂和溶剂混合后利用搅拌或球磨的方式混匀,制成浆料,浆料的固含量为5%~50%,然后采用丝网印刷或喷涂或涂布的方式将浆料涂覆在正极集流体的一侧或两侧表面或涂覆在锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜的一侧表面;

所述的锂化的磺酸聚合物乳液为所述的锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜在20~100℃条件下溶于溶剂制成的,锂化的磺酸聚合物的质量浓度为1%~50%。

2. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:上述涂布为转移涂布。

3. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:所述的锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜的具体制备过程为:将磺酸聚合物固体电解质膜放入浓度为0.1~2 mol/L的LiOH溶液中,在20~100℃浸泡0.5~96小时,然后用LiOH溶液的溶剂洗涤3~10次,除去膜表面的LiOH,然后在65~120℃下鼓风烘干1~6小时,后再在40~100℃下真空干燥0.5~48小时,得到锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜;

所述的磺酸聚合物固体电解质膜是全氟磺酸-聚四氟乙烯膜、聚三氟苯乙烯磺酸膜、聚二氟苯乙烯磺酸膜、聚芳醚酮磺酸膜、聚酰亚胺磺酸膜、磺化聚砜膜中的一种或二种以上;

所述LiOH溶液的溶剂是水、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、四氢呋喃、乙腈、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯中的一种或二种以上。

4. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:所述单质硫或硫化物为硫正极的活性物质;

所述的单质硫是正交硫、单斜硫、斜方硫、弹性硫、聚合硫中的一种或二种以上;

所述的硫化物是无机金属硫化物或无机金属的硫硒化合物或无机金属的硫碲化合物或硫碲固溶体 S_xSe_{1-x} , $0 < x < 1$ 或硫碲固溶体 S_xTe_{1-x} , $0 < x < 1$ 或有机硫化物中的一种或二种以上的混合物;

其中所述的无机金属硫化物的阳离子是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cu^{+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 W^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Li^{+} 中的一种或二种以上;

其中所述的无机金属的硫硒化合物是 $M(S_xSe_{1-x})_2$, 其中 $0 < x < 1$, $M=Ge, Mo, Co, Sn, Ta$ 中的一种或二种以上、 $MY(S_xSe_{1-x})_2$, 其中 $0 < x < 1$, $M=Cu, Ag, Li, Tl$; $Y=Ga, Al, Sb, In, Zn$ 中的一种或二种以上、 $Cu_2Zn(S_xSe_{1-x})_4$, $0 < x < 1$ 、 $Cu_2FeSn(S_xSe_{1-x})_4$, $0 < x < 1$ 、 $CuInP_2(S_xSe_{1-x})_6$, $0 < x < 1$ 、 $Cu_2(Zn_yFe_{1-y})Sn(S_xSe_{1-x})_4$, 其中 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 中的一种或二种以上;

其中所述的无机金属的硫碲化合物是 $Pb_{1-y}(S_xTe_{1-x})_y$, 其中 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 、 $CuIn(S_xTe_{1-x})$, $0 < x < 1$ 、 $Ag_9FeTe_2S_4$ 或 $Ag_{16}FeBiTe_3S_8$ 或 Ag_6TeS_2 或 $Ag_8SnTe_2S_4$ 中的一种或二种以上;

其中所述的有机硫化物是硫醇、硫酚、硫醚、二巯基硫化物、多硫化物、硫化聚合物中的一种或二种以上;

其中所述的硫化聚合物是硫化聚丙烯腈、硫化聚吡咯、硫化聚噻吩、硫化聚对苯、硫化

聚苯基乙炔、硫化聚苯胺、硫化聚苯硫醚中的一种或二种以上。

5. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:所述的导电剂是乙炔黑、BLACK PEARLS 2000、科琴碳黑、Super-P、碳纳米管、碳纳米纤维、活性炭、石墨烯中的一种或二种以上。

6. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:

其中所述的磺酸聚合物乳液和浆料所使用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二苯醚、六甲基亚磷酰三胺、六乙基亚磷酰三胺中的一种或二种以上;

所述的正极集流体为铝箔或铜箔或涂碳铝箔或泡沫镍或泡沫铜。

7. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:其中所述的锂合金是锂与Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、In、Sb、Bi、Fe、Se、Ag、Au、Zn、Cd、Hg中的一种或二种以上金属的合金,合金中锂的质量含量为10%-95%。

8. 根据权利要求1所述的全固态锂硫电池,其特征为:其中所述的锂或锂合金负极与上述固体电解质隔膜之间无保护层或设有保护层,保护层由锂磷氧氮、锂硅磷氧氮、磷酸锂、锂钒硅氧、碳酸锂、氮化锂、硼氢化锂、钛酸锂、无定形碳中的一种或二种以上组成。

9. 根据权利要求8所述的全固态锂硫电池,其特征为:锂或锂合金负极与上述固体电解质隔膜之间的保护层的制备方法为:以锂片或锂合金片或锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜为基底,利用磁控溅射沉积或脉冲激光沉积或真空热蒸发技术或静电喷雾沉积或刮涂或溶胶凝胶法中的一种或二种以上在基底一侧表面沉积保护层制备而成。

10. 根据权利要求 7 所述的全固态锂硫电池,其特征为:涂覆在正极集流体一侧或两侧表面的硫正极与锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜通过热压方式粘附成一体;硫正极与锂化的磺酸聚合物固体电解质的热压处理温度为80-240℃,压力为0.5-5MPa。

一种全固态锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用锂化的磺酸聚合物固体电解质及其制备方法、全固态锂硫电池。

背景技术

[0002] 锂硫电池因能量密度高、成本低廉等优点成为下一代新的二次电池体系。但目前研究报道的锂硫电池大多采用沸点较低的有机电解液,尚存在一些亟待解决的技术问题。

1. 硫正极的放电中间产物多硫化物溶于电解液,一方面造成飞梭效应,降低库伦效率;另一方面多硫化物穿过隔膜扩散到负极,腐蚀金属锂。2. 使用有机电解液的电池中,由于锂离子的不均匀沉积,金属锂负极易生成枝晶,一方面产生死锂影响电池的循环性能;另一方面枝晶刺穿隔膜引发电池短路。3. 有机电解液沸点较低,在滥用情况下,如过充、过放、外力针刺电池,将会导致电池发生燃烧和爆炸等危险事故。

[0003] 针对上述问题,解决途径之一是用能传导锂离子的固体电解质来替代有机电解液,即设计制备全固态锂硫电池。目前已有报道的全固态锂硫电池用固体电解质主要包括无机固体电解质和聚合物电解质两种。无机固体电解质又分为氧化物固体电解质和硫化物固体电解质。目前研究报道的氧化物无机固体电解质的离子电导率较低,硫化物固体电解质虽然离子电导率较高(最高为 12mS/cm),但对空气敏感,材料制备和电池组装困难。并且,无机固体电解质脆性较大,不易成型,与正负极的界面阻抗较大;利用无机固体电解质制备的全固态电池不易做成各种形状,无法满足现代社会对电池的各种要求。聚合物电解质分为干态和凝胶聚合物电解质两种。干态聚合物电解质室温离子电导率较低(10^{-9}S/cm),尚未有实际应用的可能性。凝胶聚合物电解质通常是由聚合物络合锂盐所构成的,室温离子电导率达到 10^{-3}S/cm ,具有实际应用的可能性。目前研究报道的凝胶聚合物电解质大部分由高分子络合锂盐、浸润溶剂构成的,还是存在活性物质的溶解以及金属锂枝晶的生成问题。CN200910043325.7公开了一种采用以PEO接枝有机二卤化物主链为基体,络合锂盐后制备的聚合物固体电解质的全固态锂硫电池,PEO链上的醚氧基团可以与锂离子络合,通过聚合物主链的来回摆动达到传输锂离子的功能;CN201110445406.7公开了一种采用有机-无机复合聚合物电解质的全固态锂硫电池,复合电解质包括PEO、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和锂盐,在90度时,固体电解质的离子电导率为 10^{-3}S/cm ,硫正极首次放电比容量为 $\sim 1500\text{mAh/g}$;JP2011060649-A公开了一种采用硫化物玻璃或玻璃陶瓷固体电解质的全固态锂硫电池,硫化物固体电解质熔合到电极材料的表面表现出较高的离子电导,并且不与电极活性材料反应,防止界面电阻的增加;W02013024537-A1公开了一种锂离子导体 $\text{Li}_{3+3/4x}\text{B}_x\text{P}_{1-3/4x}\text{S}_4$ ($0.155 \leq x \leq 1.3$),含有 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$,并且一部分P原子被B原子取代,减小了电池内阻,提高输出特性。

[0004] 已有报道的锂硫电池或锂硫液流电池均存在下述的一种或多种缺陷:有机-无机复合固体电解质室温离子电导率低;硫化物固体电解质遇水极不稳定,易分解,制备困难;与正负极的界面接触阻抗较大;无机固体电解质质脆易碎,不易成型;制备步骤繁琐,不适合大规模生产。

[0005] 针对上述问题,本发明采用锂化的磺酸聚合物固体电解质设计并制备了一种全固态锂硫电池。锂化的磺酸聚合物膜室温离子电导率可以大于 10^{-5}S/cm ,可以满足锂硫电池的要求。所用的锂化磺酸聚合物固体电解质具有锂离子传导功能,无需络合锂盐。正极为活性物质硫或含硫化合物、导电添加剂和锂化的磺酸聚合物固体电解质混合研磨均匀后涂覆在集流体上制成的。其中,导电添加剂起到传导电子的作用,锂化的磺酸聚合物起传导锂离子的作用。负极为金属锂、锂合金。为避免金属锂的强还原性,提高电池的循环性能,在负极和聚合物固体电解质隔膜之间可以增加隔离层。正极、锂化的磺酸聚合物固体电解质之间通过热压的方式粘附成一体,正极、锂化的磺酸聚合物固体电解质、负极通过机械压紧方式组装成电池。本发明设计的全固态锂硫电池可应用于规模储能、电动汽车、电动摩托车、电动自行车、便携式电子设备、电动工具、不间断电源、可穿戴设备等领域。

[0006] 采用锂化的磺酸聚合物固体电解质的全固态锂硫电池还未见报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于设计一种采用锂化的磺酸聚合物固体电解质的全固态锂硫电池,实现一种高能量密度、高安全性、长寿命、低成本的全固态锂硫二次电池。

[0008] 本发明的特征在于:锂化的磺酸聚合物膜室温离子电导率可以大于 10^{-5}S/cm ,可以满足锂硫电池的要求。所用的锂化磺酸聚合物固体电解质具有锂离子传导功能,无需络合锂盐。正极为活性物质硫或含硫化合物、导电添加剂和锂化的磺酸聚合物固体电解质混合研磨均匀后涂覆在集流体上制成的。其中,导电添加剂起到传导电子的作用,锂化的磺酸聚合物起传导锂离子的作用。负极为金属锂、锂合金。为避免金属锂的强还原性,提高电池的循环性能,在负极和聚合物固体电解质隔膜之间可以增加隔离层。正极、锂化的磺酸聚合物固体电解质之间通过热压的方式粘附成一体,正极、锂化的磺酸聚合物固体电解质、负极通过机械压紧方式组装成电池。本发明设计的全固态锂硫电池可应用于规模储能、电动汽车、电动摩托车、电动自行车、便携式电子设备、电动工具、不间断电源、可穿戴设备等领域。

[0009] 所述的锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜的具体制备过程为:将磺酸聚合物电解质膜放入浓度为 $0.1\sim 2\text{mol/L}$ 的 LiOH 溶液中,在 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 浸泡 $0.5\sim 96$ 小时,然后用 LiOH 溶液的溶剂洗涤 $3\sim 10$ 次,除去膜表面的 LiOH ,然后在 $65\sim 120^\circ\text{C}$ 鼓风烘干 $1\sim 6$ 小时,后再在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 真空干燥 $0.5\sim 48$ 小时,得到锂化的磺酸聚合物膜;

[0010] 所述的磺酸聚合物固体电解质膜可以是全氟磺酸-聚四氟乙烯膜、聚三氟苯乙烯磺酸膜、聚二氟苯乙烯磺酸膜、聚芳醚酮磺酸膜、聚酰亚胺磺酸膜、磺化聚砜膜中的一种或二种以上;

[0011] 所述 LiOH 溶液的溶剂可以是水、甲醇、乙醇、二甲基亚砷、四氢呋喃、乙腈、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯中的一种或二种以上。

[0012] 所述的硫正极的活性物质可以是单质硫或硫化物;

[0013] 所述的单质硫可以是正交硫、单斜硫、斜方硫、弹性硫、聚合硫中的一种或二种以上;

[0014] 所述的硫化物可以是无机金属硫化物或无机金属的硫硒化合物或无机金属的碲化合物或硫碲固溶体 $\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0< x< 1$) 或硫碲固溶体 $\text{S}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0< x< 1$) 或有机硫化物或硫化聚合物中的一种或二种以上的混合物;

[0015] 其中所述的无机金属硫化物的阳离子可以是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cu^{+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 W^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Li^{+} 中的一种或二种以上；

[0016] 其中所述的无机金属的硫硒化合物可以是 $\text{M}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Mo}, \text{Co}, \text{Sn}, \text{Ta}$ 中的一种或二种以上) ($0 < x < 1$)、 $\text{MY}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Li}, \text{Tl}$ ； $\text{Y}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Sb}, \text{In}, \text{Zn}$ 中的一种或二种以上) ($0 < x < 1$)、 $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 < x < 1$)、 $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$)中的一种或二种以上；

[0017] 其中所述的无机金属的硫碲化合物可以是 $\text{Pb}_{1-y}(\text{S}_x\text{Te}_{1-x})_y$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$)、 $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Te}_{1-x})$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Ag}_9\text{FeTe}_2\text{S}_4$ 或 $\text{Ag}_{16}\text{FeBiTe}_3\text{S}_8$ 或 Ag_6TeS_2 或 $\text{Ag}_8\text{SnTe}_2\text{S}_4$ 中的一种或二种以上；

[0018] 其中所述的有机硫化物可以是硫醇、硫酚、硫醚、二巯基硫化物、多硫化物、硫化聚合物中的一种或二种以上；

[0019] 其中所述的硫化聚合物可以是硫化聚丙烯腈、硫化聚吡咯、硫化聚噻吩、硫化聚对苯、硫化聚苯基乙炔、硫化聚苯胺、硫化聚苯硫醚中的一种或二种以上。

[0020] 所述的导电剂可以是乙炔黑、BALCK PEARLS 2000、科琴碳黑、Super-P、碳纳米管、碳纳米纤维、活性炭、石墨烯中的一种或二种以上；

[0021] 所述的硫正极的制备方法是将锂化的磺酸聚合物乳液与硫或硫化物、导电剂和溶剂混合后利用搅拌或球磨的方式混匀，制成浆料，浆料的固含量为5%~50%，然后采用丝网印刷或喷涂或涂布或转移涂布的方式将浆料涂覆在正极集流体的一侧或两侧表面或涂覆在锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜的一侧表面；

[0022] 所述的锂化的磺酸聚合物乳液为锂化的磺酸聚合物固体电解质膜在20~100℃条件下溶于溶剂制成的，锂化的磺酸聚合物的质量浓度为1%~50%；

[0023] 其中所述的磺酸聚合物乳液和浆料所使用的溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二苯醚、六甲基亚磷酰三胺、六乙基亚磷酰三胺中的一种或二种以上；

[0024] 所述的正极集流体为铝箔或铜箔或涂碳铝箔或泡沫镍或泡沫铜。

[0025] 所述的硫正极中的硫或硫化物与导电剂的质量比为1:9~19:1；

[0026] 所述的硫正极中的硫或硫化物与锂化的磺酸聚合物的质量比为1:9~9:1。

[0027] 其中所述的锂合金可以是锂与Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Pt、Ag、Au、Zn、Cd、Hg中的一种或二种以上金属的合金，合金中锂的质量含量为10%~95%。

[0028] 其中所述的锂或锂合金负极与固体电解质隔膜之间无保护层或可以设有保护层，保护层可以由锂磷氧氮、锂硅磷氧氮、磷酸锂、锂钒硅氧、碳酸锂、氮化锂、硼氢化锂、钛酸锂、无定形碳中的一种或二种以上组成。

[0029] 锂负极与固体电解质隔膜之间的隔层的制备方法为：以锂带或锂合金带或锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜为基底，利用磁控溅射沉积或脉冲激光沉积或真空热蒸发技术或静电喷雾沉积或刮涂或溶胶凝胶法中的一种或二种以上在基底一侧表面沉积保护层制备而成。

[0030] 涂覆在正极集流体一侧表面的硫正极与锂化的磺酸聚合物固体电解质隔膜通过热压方式粘附成一体；硫正极与锂化的磺酸聚合物固体电解质的热压处理温度为80~240℃，压力为0.5~5MPa。

[0031] 组装电池的方式为机械压紧；外包装为铝塑膜软包装或铝壳或钢壳中的一种；外

形为纽扣形或圆柱形或方形。

[0032] 全固态锂硫电池可应用于规模储能、电动汽车、电动摩托车、电动自行车、便携式电子设备、电动工具、不间断电源、可穿戴设备等领域。

[0033] 本发明的优异之处在于：

[0034] 1、与采用有机电解液的锂硫电池相比较，采用锂化的磺酸聚合物电解质全固态锂硫电池没有多硫化物的溶解所导致的穿梭效应，避免了金属锂负极的腐蚀，提高了电池的库仑效率和循环寿命；且没有电解液易燃和泄露所带来的安全隐患，提高了电池的安全性。不必封装液体，可以采用卷对卷方式大面积制造，提高生产效率。

[0035] 2、与采用无机固体电解质的全固态锂硫电池相比较，磺酸聚合物电解质比重较轻（ $\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ ），易获得较高比能量的全固态锂硫电池。采用聚合物乳液制备硫正极极片，可以在电极内部构筑高效的“硫（活性物质）/碳（电极）/固体电解质”界面，提高硫电极的活性，获得性能优良的电池；并且可以使用现有的极片涂布工艺和设备，有利于规模化生产。此外，磺酸聚合物电解质易成膜、粘弹性好，与正负极的相容性好，界面接触阻抗小，电池易装配；弹性模量高，易加工成各种形状，满足多种场合使用对电池外形的要求。

[0036] 3、与无机-有机复合固体电解质比较，锂化的磺酸聚合物固体电解质本身可以传导锂离子，不需要络合锂盐，制备方法简单。克服了使用某些遇水遇氧不稳定的锂盐，如LiTFSi等，需要苛刻的电极制备环境的缺点。并且，锂化的磺酸聚合物固体电解质室温离子电导率为 $>10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ ，优于无机-有机复合固体电解质在室温时一般低于 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 的离子电导率。

附图说明

[0037] 图1为采用锂化的磺酸聚合物固体电解质的全固态锂硫电池的结构示意图。1为表面保护的金属锂，2为锂化的磺酸聚合物膜，3为全固态锂硫电池正极。

[0038] 图2为采用锂化的磺酸聚合物固体电解质的全固态锂硫电池的充放电曲线，所述全固态锂硫电池是实施例1的正负极材料制造的。

[0039] 图3为采用锂化的磺酸聚合物固体电解质的全固态锂硫电池的循环稳定性曲线，所述全固态锂硫电池是实施例1的正负极材料制造的。

具体实施方式

[0040] 以下实施例仅为更进一步说明本发明，在不违反本发明的主旨下，本发明应不限于以下实施例具体明示的内容。

[0041] 实施例1

[0042] 将全氟磺酸-聚四氟乙烯膜在1M LiOH水溶液中于80℃浸泡12小时，然后用溶剂洗涤3~10次，除去膜表面的LiOH，然后在100度鼓风烘干2小时后再在60度真空干燥48小时，得到锂化的全氟磺酸-聚四氟乙烯膜。以NMP为溶剂，在80℃下制得质量分数为5%的锂化的全氟磺酸-聚四氟乙烯聚合物乳液。将正极活性物质硫化聚丙烯腈、乙炔黑、锂化的全氟磺酸-聚四氟乙烯聚合物按质量比6:2:2称重，以NMP为溶剂进行混合研磨均匀后涂覆在铝箔上，于55℃真空烘箱中烘干过夜，得硫正极。将锂化的全氟磺酸-聚四氟乙烯膜与硫正极在120℃、0.5MPa压力下热压3min，得到一体化的正极和固体电解质膜。将一侧表面带有氮化

锂保护层的金属锂片、一体化的正极和固体电解质膜按图1方式组装成电池后封装于纽扣电池壳中,以 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度对电池进行恒流放电,充放电电压范围为1-3V。以硫的质量计算电池的比容量为1200mAh/g,80此循环后容量保持率为62%。

[0043] 实施例2

[0044] 将聚三氟苯乙烯磺酸膜在2M LiOH的DMSO溶液中于100℃浸泡12小时,然后用溶剂洗涤3~10次,除去膜表面的LiOH,然后在100度鼓风烘干6小时,后再在100度真空干燥48小时,得到锂化的聚三氟苯乙烯磺酸膜。以DMF为溶剂,在60℃下制得质量分数为10%的锂化的聚三氟苯乙烯磺酸聚合物乳液。将正极活性物质硫化铁、Super-P、锂化的聚三氟苯乙烯磺酸聚合物按质量比5:1:4称重,以DMF为溶剂进行混合研磨均匀后涂覆在涂碳铝箔上,于55℃真空烘箱中烘干过夜,得硫正极。将锂化的聚三氟苯乙烯磺酸膜与硫正极在110℃、1MPa压力下热压3min,得到一体化的正极和固体电解质。将一侧表面带有硼氢化锂保护层的金属锂、一体化的正极和固体电解质按图1方式组装成电池后封装于纽扣电池壳中,以 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度对电池进行恒流放电,充放电电压范围为1-3V。以硫化铁的质量计算电池的比容量为800mAh/g。

[0045] 实施例3

[0046] 将聚二氟苯乙烯磺酸膜在1M LiOH乙醇和水(体积比1:1)的混合溶液中于80℃浸泡12小时,然后用溶剂洗涤3~10次,除去膜表面的LiOH,然后在80度鼓风烘干6小时,后再在40度真空干燥48小时,得到锂化的聚二氟苯乙烯磺酸膜。以DMAc为溶剂,在90℃下制得质量分数为4%的锂化的聚二氟苯乙烯磺酸聚合物乳液。将正极活性物质升华硫硒固溶体、科琴碳黑、锂化的聚二氟苯乙烯磺酸聚合物按质量比4:3:3称重,以DMAc为溶剂进行混合研磨均匀后涂覆在铜箔上,于55℃真空烘箱中烘干过夜。将锂化的聚二氟苯乙烯磺酸膜与硫正极在100℃、2MPa压力下热压3min,得到一体化的正极和固体电解质。将一侧表面带有碳酸锂保护层的金属锂、一体化的正极和固体电解质按图1方式组装成电池后封装于纽扣电池壳中,以 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度对电池进行恒流放电,充放电电压范围为1.5-3V。以硫硒固溶体的质量计算电池的比容量为600mAh/g。

[0047] 实施例4

[0048] 将聚芳醚酮磺酸膜在1M LiOH的乙腈溶液中于78℃浸泡12小时,然后用溶剂洗涤3~10次,除去膜表面的LiOH,然后在80度鼓风烘干2小时,后再在50度真空干燥48小时,得到锂化的聚二氟苯乙烯磺酸膜。以二苯醚为溶剂,在100℃下制得质量分数为4%的锂化的聚芳醚酮磺酸聚合物乳液。将正极活性物质硫碲化银、碳纳米管、锂化的聚芳醚酮磺酸聚合物固体电解质按质量比4:3:3称重,以二苯醚为溶剂进行混合研磨均匀后涂覆在泡沫铜上,于55℃真空烘箱中烘干过夜,得硫正极。将锂化的聚芳醚酮磺酸膜与硫正极在115℃、1MPa压力下热压3min,得到一体化的正极和固体电解质。将金属锂、锂一体化的正极和固体电解质按图1方式组装成电池后封装于纽扣电池壳中,以 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度对电池进行恒流放电,充放电电压范围为1.5-3V。以硫碲化银的质量计算电池的比容量为600mAh/g。

[0049] 实施例5

[0050] 将聚酰亚胺磺酸膜在1M LiOH的二甲基碳酸酯溶液中于80℃浸泡48小时,然后用溶剂洗涤3~10次,除去膜表面的LiOH,然后在80度鼓风烘干6小时,后再在60度真空干燥48小时,得到锂化的聚酰亚胺磺酸膜。以六甲基亚磷酰三胺为溶剂,在50℃下制得质量分数为

10%的锂化的聚酰亚胺磺酸聚合物乳液。将正极活性物质 $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 、碳纳米管、锂化的聚酰亚胺磺酸聚合物固体电解质按质量比4:3:3称重,以六甲基亚磷酰三胺为溶剂进行混合研磨均匀后涂覆在泡沫镍上,于55℃真空烘箱中烘干过夜,得硫正极。将锂化的聚酰亚胺磺酸膜与硫正极在240℃、1MPa压力下热压3min,得到一体化的正极和固体电解质。将锂铝合金、一体化的正极和固体电解质按图1方式组装成电池后封装于纽扣电池壳中,以 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度对电池进行恒流放电,充放电电压范围为1.5-3V。以 $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 的质量计算电池的比容量为450mAh/g。

[0051] 实施例6

[0052] 将磺化聚砜膜在1M LiOH的二乙基碳酸酯溶液中于80℃浸泡12小时,然后用溶剂洗涤3~10次,除去膜表面的LiOH,然后在80度鼓风烘干6小时,后再在40度真空干燥48小时,得到锂化的磺化聚砜膜。以六乙基亚磷酰三胺为溶剂,在75℃下制得质量分数为2%的锂化的磺化聚砜聚合物乳液。将正极活性物质硫醚、碳纳米管、锂化的磺化聚砜聚合物固体电解质按质量比4:3:3称重,以六乙基亚磷酰三胺为溶剂进行混合研磨均匀后涂覆在涂碳铝箔上,于55℃真空烘箱中烘干过夜,得硫正极。将锂化的磺化聚砜膜与硫正极在120℃、1MPa压力下热压3min,得到一体化的正极和固体电解质。将锂硅合金、一体化的正极和固体电解质按图1方式组装成电池后封装于纽扣电池壳中,以 $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度对电池进行恒流放电,充放电电压范围为1.5-3V。以硫醚的质量计算电池的比容量为800mAh/g。

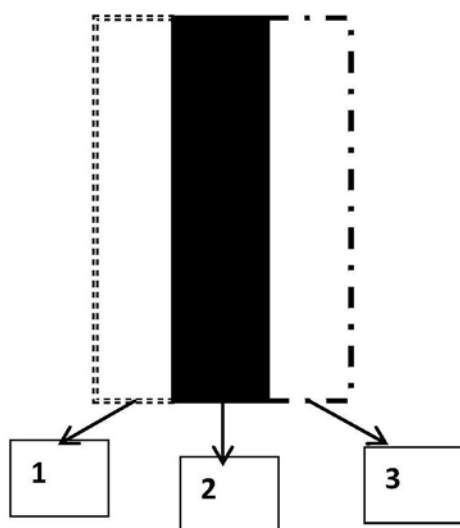


图1

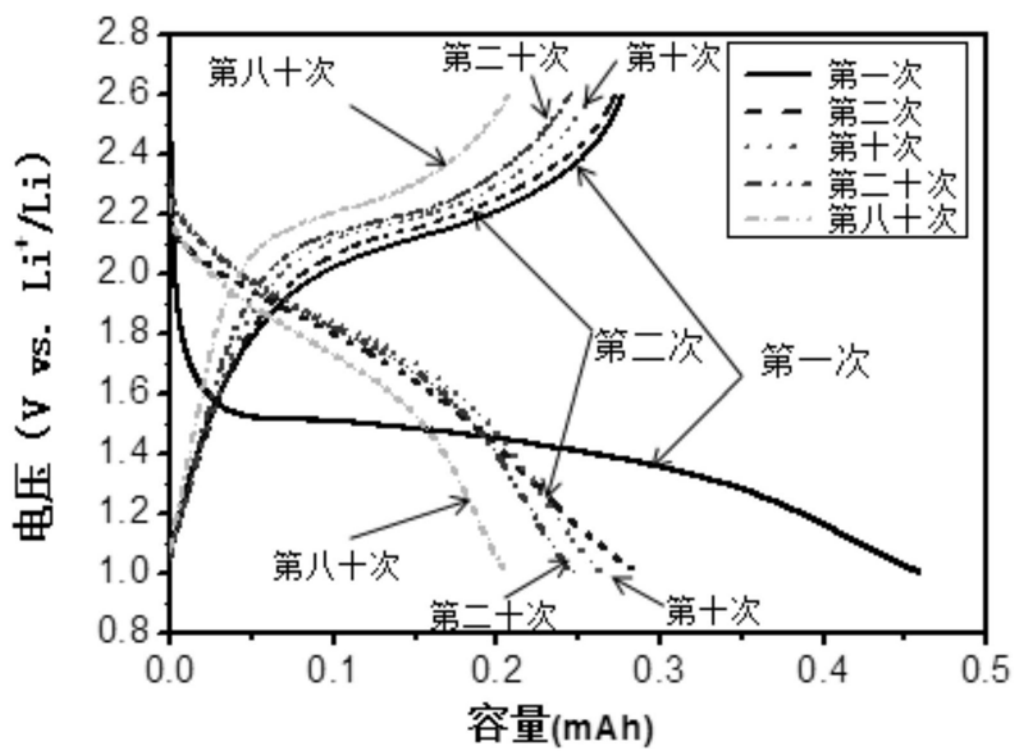


图2

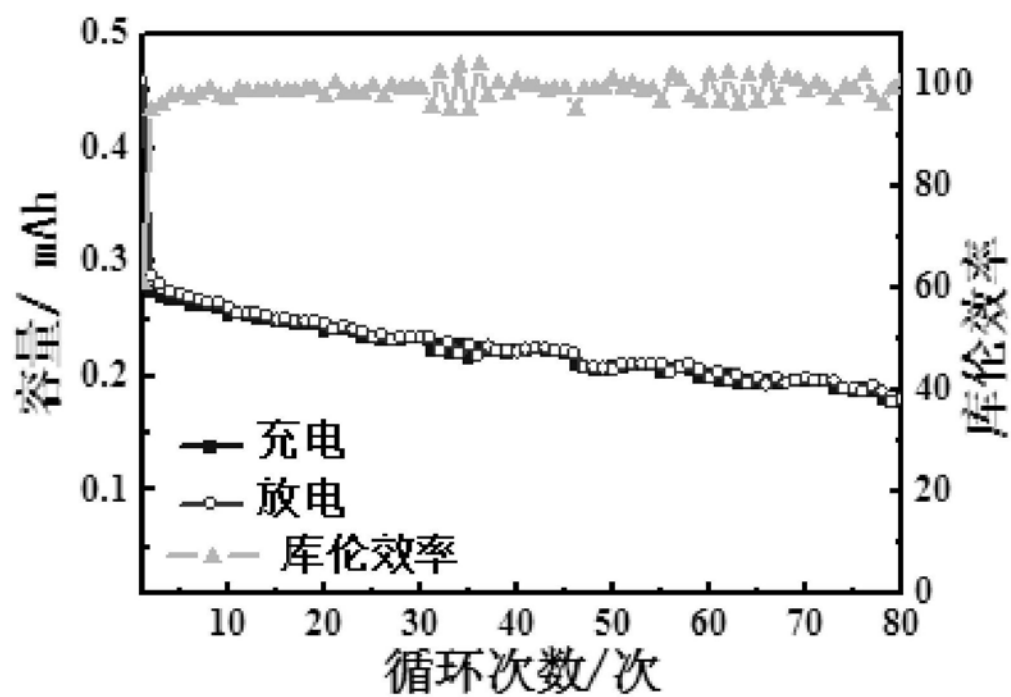


图3