



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103268934 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 201310181941.5

(22) 申请日 2013.05.16

(73) 专利权人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery”. 《Chemistry of Materials》.2009, 第21卷(第19期), 第4724-4730页.

审查员 肖琪

(72) 发明人 吴锋 陈君政 陈人杰 赵腾 李丽 陈实

(74) 专利代理机构 北京理工大学专利中心 11120

代理人 杨志兵 李爱英

(51) Int. Cl.

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

(56) 对比文件

CN 102881914 A, 2013.01.16, 说明书第1页第[0002]段至第6页第[0071]段.

CN 102138237 A, 2011.07.27, 全文.

Chengdu Liang 等. “Hierarchically

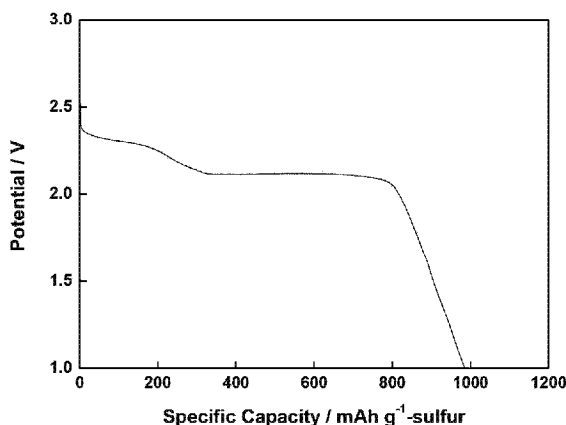
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂硫电池正极的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂硫电池正极的制备方法,属于化学储能电池领域。所述方法为通过电化学刻蚀法在集流体表面形成纳米多孔道结构,然后将硫导电聚合物或单质硫沉积或者复合在集流体纳米多孔道结构的表面或内部,得到所述锂硫电池正极。所述方法制备的锂硫电池正极的正极活性材料含量远高于传统涂覆式正极。避免了引入多余的导电剂和粘接剂,也无需混料涂布等传统电极加工所需的工艺工序。在一定程度上解决了单质硫导电性能差、放电产物溶解流失的问题,从而提高了电池的容量特性和循环寿命。



1. 一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述方法为通过电化学刻蚀法在集流体表面形成纳米多孔道结构,然后将硫导电聚合物或单质硫沉积在集流体纳米多孔道结构的表面或内部,得到所述锂硫电池正极;所述电化学刻蚀法为:电化学刻蚀铝箔,刻蚀条件为在直流电作用下,以石墨棒为阴极,铝箔为阳极,电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液,电流密度为 $400\text{--}800\text{mA}/\text{cm}^2$,刻蚀温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$,刻蚀时间为 $10\sim 30\text{min}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述集流体为铝箔。

3. 根据权利要求 2 所述的一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述方法的具体步骤如下:

步骤一、电化学刻蚀铝箔,刻蚀条件为在直流电作用下,以石墨棒为阴极,铝箔为阳极,电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液,电流密度为 $400\text{--}800\text{mA}/\text{cm}^2$,刻蚀温度为 $50\sim 80^\circ\text{C}$,刻蚀时间为 $10\sim 30\text{min}$;

步骤二、通过热处理、溶液交换或化学合成方法,将单质硫或硫导电聚合物沉积到铝箔刻蚀后的多孔道结构中;

步骤三、将步骤二得到的沉积有硫或硫导电聚合物的铝箔先用无水甲醇再用水冲洗,干燥后得到所述锂硫电池正极。

4. 根据权利要求 3 所述的一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述步骤二的溶液交换方法沉积单质硫,是将电化学刻蚀得到的铝箔在含硫 10wt% 的 CS_2 溶液中浸泡 $2\sim 5\text{min}$,取出后室温下静置。

5. 根据权利要求 3 所述的一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述步骤二的热处理方法沉积单质硫,是在电化学刻蚀得到的铝箔的表面平铺单质硫, 155°C 下静置 24h,最后用 CS_2 洗掉多余单质硫。

6. 根据权利要求 3 所述的一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述步骤二的化学合成方法沉积单质硫,是将电化学刻蚀得到的铝箔置于 1M 溶质为 Na_2S 和 S 的水溶液中,其中 Na_2S 与 S 的质量比为 1:1;然后加入 1M 的硫酸或 2M 的甲酸溶液反应 2h, Na_2S 和 S 的水溶液的体积与硫酸或甲酸溶液的体积相等。

7. 根据权利要求 3 所述的一种锂硫电池正极的制备方法,其特征在于:所述步骤二的化学合成方法沉积硫导电聚合物,是将电化学刻蚀得到的铝箔置于 100ml 含有 0.1mol/L 噻吩单体和 10g 硫的 CCl_4 中,然后加入 FeCl_3 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 反应 12h,其中 FeCl_3 与噻吩的质量比为 4:1。

8. 一种二次锂电池,其特征在于:所述二次锂电池包括正极、负极、电解质和隔膜,其中正极为权利要求 1~3 任一项所述方法制备得到的锂硫电池正极,负极为金属锂或含锂金属合金,电解质为有机液态、离子液体、固态或凝聚态的电解质。

一种锂硫电池正极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供了一种锂硫电池正极的制备方法,属于化学储能电池领域。

背景技术

[0002] 金属锂硫二次电池被认为是最有发展潜力的新型多电子反应的二次电池体系。单质硫与锂反应的理论比容量为 1675mAh/g,质量比能量达 2600Wh/kg(金属锂与硫完全反应后生成 Li_2S),远远高于现行的传统锂离子二次电池材料如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 和 LiFePO_4 等。同时硫又具有来源丰富、价格便宜、环境友好、电池体系安全性较好等优点。然而,仍然有许多问题制约了锂硫电池的发展与广泛应用。

[0003] 首先,单质硫在室温下是电子和离子的绝缘体 ($5 \times 10^{-30}\text{S/cm}$, 25°C),在室温下不具备基本电学活性;其次硫还原生成 Li_2S 的过程是一个多步反应,其中间产物多硫化锂易溶于有机液态电解液,多硫化锂的大量溶解会导致一部分的活性物质流失,还会导致电解液粘度的增大及离子导电性的降低。而且部分溶解了的多硫化锂扩散至负极还会与锂发生自放电反应,进一步恶化电池的性能。从而导致硫正极活性物质利用率低,电池循环寿命缩短。

[0004] 同时为了改善锂硫电池的循环寿命,一系列以乙二醇二甲醚、1,3-二氧五环、四氢呋喃、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等有机溶剂以及它们的混合溶剂的电解液有效延长了电池寿命,这类溶剂在一定程度上能抑制单质硫放电产物的溶解从而改善电池的循环性能。随着聚合物和凝胶电解质的发展,采用纯固态的电解质并结合特殊的电池设计技术,可以较大程度的抑制放电产物的溶解,但是单质硫电极本身导电性等问题始终未得以解决。

[0005] 传统锂硫电池中的正极制备生产中,由于单质硫的绝缘性和放电产物的溶解流失,需要掺入大量的导电剂、粘结剂,同时为解决材料的循环寿命问题,多数合成的锂硫电池中含有类吸附剂的成分用于吸附中间放电产物的流失,从而大幅度降低了电池的整体容量和比能量。直接生长或沉积正极材料制备正极的方法被广泛应用于生产新一代的高比能电池中,如 Wang 等采用电化学原位聚合法在集流体表面直接聚合导电聚吡咯,再将其应用于锂离子电池中,取得了很好的电化学性能和电池比能量。

发明内容

[0006] 为解决锂硫电池电极的导电性差和放电产物溶解问题,本发明的目的在于提供一种新型的锂硫电池正极的制备方法,在提升电池整体性能的同时,也简化了电极的制备工艺。

[0007] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种锂硫电池正极的制备方法,所述方法为通过电化学刻蚀法在集流体表面形成纳米多孔道结构,然后将硫导电聚合物或单质硫沉积或者复合在集流体纳米多孔道结构的表面或内部,得到所述锂硫电池正极。

[0009] 优选所述集流体为铝箔。

[0010] 优选所述方法的具体步骤如下：

[0011] 步骤一、电化学刻蚀铝箔，刻蚀条件为在直流电作用下，以石墨棒为阴极，铝箔为阳极，电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液，电流密度为 400-800mA/cm²，刻蚀温度为 50 ~ 80℃，刻蚀时间为 10 ~ 30min。刻蚀后在铝箔表面形成具有高密度的纳米多孔直线道结构；

[0012] 步骤二、通过热处理、溶液交换或化学合成方法，将单质硫或硫导电聚合物沉积到铝箔刻蚀后的多孔道结构中；

[0013] 步骤三、将步骤二得到的沉积有硫或硫导电聚合物的铝箔先用无水甲醇再用水冲洗，干燥后得到所述锂硫电池正极。

[0014] 为了检测本发明制备得到的锂硫电池正极的电化学性能，本发明将该正极组装制备得到二次锂电池，所述二次锂电池包括正极活性材料、负极、电解质和隔膜，其中：正极活性材料为本发明所述锂硫电池正极的制备方法得到的锂硫电池正极，负极为金属锂或含锂金属合金，如 Li、Li-Sn、Li-Si 或 Li-Al 合金；电解质为有机液态、离子液体、固态或凝聚态的电解质。

[0015] 将上述制备的二次锂电池在室温下以 100mA/g 的电流密度充放电，正极活性材料放电比容量为 500-1500mAh/g，平均放电电压为 2.1V (vs. Li/Li+)，活性物质的利用率在 60-90% 之间，电池在循环 50 周后还保持较高的比容量，表现出了良好的循环稳定性，所制备的二次锂电池能量密度高于 300Wh/kg。

[0016] 有益效果

[0017] 1. 本发明提供了一种锂硫电池正极的制备方法，所述方法通过控制不同的电流密度或者溶液环境，利用电化学刻蚀法在集流体表面生成可控、均一的纳米多孔道结构模板，所述纳米多孔道结构模板具有比表面积高、结构稳定的优点，可以很好的吸附或者沉积硫或硫导电聚合物，并可以有效阻止后续的循环充放电过程中的含硫正极材料团聚、流失等问题。

[0018] 2. 所述方法制备的锂硫电池正极的正极活性材料含量远高于传统涂覆式正极。避免了引入多余的导电剂和粘接剂，也无需混料涂布等传统电极加工所需的工艺工序。在一定程度上解决了单质硫导电性能差、放电产物溶解流失的问题，从而提高了电池的容量特性和循环寿命。且该制备方法简单，成本低廉，材料的纳米结构与特征得到了有效的保护。同时所采用的材料价格便宜，与环境友好，制成的电池耐过充能力强，电池的安全性能好，因而具有良好的应用前景。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明所述锂硫电池正极制备方法的原理示意图。

[0020] 图 2 为实施例 5 中制备的二次锂电池的首次放电曲线图，其中横坐标为比容量，纵坐标为电压。

具体实施方式

[0021] 实施例 1 ~ 5 中，制备得到的二次锂电池的负极为锂片，电解质的溶质为 1mol/L 双三氟甲基磺酸酰亚胺锂 (LiTFSI) 和 0.4mol/L 硝酸锂 (LiNO₃)，溶剂为乙二醇二甲醚

(DME) 和 1,3- 二氧戊环 (DOL), 体积比为 1:1。隔膜为聚丙烯微孔膜, 所述隔膜的型号为 Celgard2325, 电池壳为 CR2025 钮扣电池。

[0022] 实施例 1

[0023] 一种锂硫电池正极的制备方法, 具体步骤如下:

[0024] 步骤一、电化学刻蚀铝箔, 刻蚀条件为在直流电作用下, 以石墨棒为阴极, 铝箔为阳极, 电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液, 电流密度为 $700\text{mA}/\text{cm}^2$, 刻蚀温度为 75°C , 刻蚀时间为 10min。在阴极和阳极之间接入电流表, 通过电流值 / 铝箔面积求出电流密度, 可通过更换电源和裁剪铝箔改变电流密度值。刻蚀后在铝箔表面形成具有高密度的纳米多孔直线道结构。

[0025] 步骤二、将电化学刻蚀得到的铝箔在含硫 10wt% 的 CS_2 溶液中浸泡 2 ~ 5min 后取出, 室温下在通风橱内静置 24h, 自然挥发除去溶液中的 CS_2 。

[0026] 步骤三、将步骤二得到的沉积硫的铝箔用大量无水甲醇冲洗, 反复多次至甲醇澄清; 然后用大量去离子水冲洗, 反复多次至洗涤液呈中性; 50°C 干燥 12h, 得到含硫量为 48% 的锂硫电池正极。

[0027] 图 1 为本发明所述锂硫电池正极制备方法的原理示意图。通过电化学刻蚀法在铝箔表面形成纳米多孔道结构, 然后将硫导电聚合物或单质硫沉积或者复合在集流体纳米多孔道结构的表面和内部, 得到所述锂硫电池正极。

[0028] 采用此正极的二次锂电池的开路电压为 2.93V, 在室温下以 $100\text{mA}/\text{g}$ 的电流密度进行充放电, 材料的首次放电比容量为 $789.2\text{mAh}/\text{g}$ 。在放电曲线上出现了 2 个明显的放电平台, 分别在 2.30V 和 2.07V 左右。50 次循环后放电比容量还保持在 $608.2\text{mAh}/\text{g}$, 显示出了良好的循环稳定性。

[0029] 实施例 2

[0030] 一种锂硫电池正极的制备方法, 具体步骤如下:

[0031] 步骤一、电化学刻蚀铝箔, 刻蚀条件为在直流电作用下, 以石墨棒为阴极, 铝箔为阳极, 电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液, 电流密度为 $500\text{mA}/\text{cm}^2$, 刻蚀温度为 80°C , 刻蚀时间为 10min。在阴极和阳极之间接入电流表, 通过电流值 / 铝箔面积求出电流密度, 可通过更换电源和裁剪铝箔改变电流密度值。刻蚀后在铝箔表面形成具有高密度的纳米多孔直线道结构。

[0032] 步骤二、在电化学刻蚀得到的铝箔的表面平铺单质硫, 155°C 下静置 24h, 最后用 CS_2 洗掉多余单质硫。

[0033] 步骤三、将步骤二得到的沉积硫的铝箔用大量无水甲醇冲洗, 反复多次至甲醇澄清; 然后用大量去离子水冲洗, 反复多次至洗涤液呈中性; 50°C 干燥 12h, 得到含硫量为 34% 的锂硫电池正极。

[0034] 采用此正极的二次锂电池的开路电压为 2.99V, 在室温下以 $100\text{mA}/\text{g}$ 的电流密度进行充放电, 材料的首次放电比容量为 $823.1\text{mAh}/\text{g}$, 50 次循环后放电比容量还保持在 $634.1\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0035] 实施例 3

[0036] 一种锂硫电池正极的制备方法, 具体步骤如下:

[0037] 步骤一、电化学刻蚀铝箔, 刻蚀条件为在直流电作用下, 以石墨棒为阴极, 铝箔为

阳极,电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液,电流密度为 $800\text{mA}/\text{cm}^2$,刻蚀温度为 65°C ,刻蚀时间为 20min。在阴极和阳极之间接入电流表,通过电流值 / 铝箔面积求出电流密度,可通过更换电源和裁剪铝箔改变电流密度值。刻蚀后在铝箔表面形成具有高密度的纳米多孔直线道结构。

[0038] 步骤二、将电化学刻蚀得到的铝箔置于 1M100ml 溶质为 Na_2S 和 S 的水溶液中,其中 Na_2S 与 S 的质量比为 1:1。然后加入 1M100ml 的硫酸反应 2h,使生成的纳米硫颗粒吸附并沉积在铝箔纳米多孔道结构的表面和内部。

[0039] 步骤三、将步骤二得到的沉积硫的铝箔用大量无水甲醇冲洗,反复多次至甲醇澄清;然后用大量去离子水冲洗,反复多次至洗涤液呈中性; 50°C 干燥 12h,得到含硫量为 56% 的锂硫电池正极。

[0040] 采用此正极的二次锂电池的首次放电的比容量达到 $1034\text{mAh}/\text{g}$,放电表现出 2 个平台,分别在 2.35V 和 2.05V 附近,30 次循环后放电容量保持在 $591.3\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0041] 实施例 4

[0042] 一种锂硫电池正极的制备方法,具体步骤如下:

[0043] 步骤一、电化学刻蚀铝箔,刻蚀条件为在直流电作用下,以石墨棒为阴极,铝箔为阳极,电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液,电流密度为 $600\text{mA}/\text{cm}^2$,刻蚀温度为 75°C ,刻蚀时间为 10min。在阴极和阳极之间接入电流表,通过电流值 / 铝箔面积求出电流密度,可通过更换电源和裁剪铝箔改变电流密度值。刻蚀后在铝箔表面形成具有高密度的纳米多孔直线道结构。

[0044] 步骤二、将电化学刻蚀得到的铝箔置于 1M100ml 溶质为 Na_2S 和 S 的水溶液中,其中 Na_2S 与 S 的质量比为 1:1。然后加入 2M100ml 的甲酸反应 2h,使生成的纳米硫颗粒吸附并沉积在铝箔纳米多孔道结构的表面和内部。

[0045] 步骤三、将步骤二得到的沉积硫的铝箔用大量无水甲醇冲洗,反复多次至甲醇澄清;然后用大量去离子水冲洗,反复多次至洗涤液呈中性; 50°C 干燥 12h,得到含硫量为 56% 的锂硫电池正极。

[0046] 采用此正极的二次锂电池的首次放电的比容量达到 $1243\text{mAh}/\text{g}$,放电表现出 2 个平台,分别在 2.35V 和 2.05V 附近,50 次循环后放电容量保持在 $798.1\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0047] 实施例 5

[0048] 一种锂硫电池正极的制备方法,具体步骤如下:

[0049] 步骤一、电化学刻蚀铝箔,刻蚀条件为在直流电作用下,以石墨棒为阴极,铝箔为阳极,电解液为含有 10wt% 盐酸和 3wt% 氯化铝的水溶液,电流密度为 $400\text{mA}/\text{cm}^2$,刻蚀温度为 75°C ,刻蚀时间为 30min。在阴极和阳极之间接入电流表,通过电流值 / 铝箔面积求出电流密度,可通过更换电源和裁剪铝箔改变电流密度值。刻蚀后在铝箔表面形成具有高密度的纳米多孔直线道结构。

[0050] 步骤二、将电化学刻蚀得到的铝箔置于 100ml 含有 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 噻吩单体和 10g 硫的 CCl_4 溶液中,然后加入 FeCl_3 作为氧化剂原位聚合噻吩(其中 FeCl_3 与噻吩的质量比为 4:1), $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 反应 12h,得到沉积硫导电聚合物的铝箔。

[0051] 步骤三、将步骤二得到的沉积硫导电聚合物的铝箔用大量无水甲醇冲洗,反复多次至甲醇澄清;然后用大量去离子水冲洗,反复多次至洗涤液呈中性; 50°C 干燥 12h,得到

含硫量为 70% 的聚噻吩硫复合锂硫电池正极。

[0052] 采用此正极的二次锂电池的首次放电的比容量达到 985.2mAh/g, 放电表现出 2 个平台, 分别在 2.35V 和 2.05V 附近, 50 次循环后放电容量保持在 652.3mAh/g。

[0053] 本发明包括但不限于以上实施例, 凡是在本发明精神的原则之下进行的任何等同替换或局部改进, 都将视为在本发明的保护范围之内。

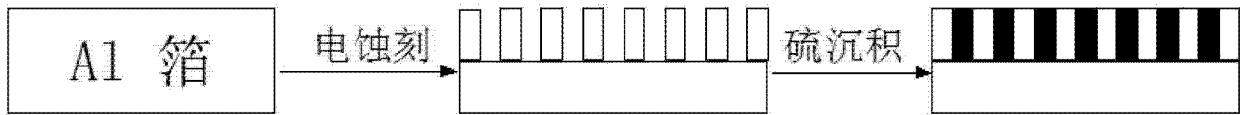


图 1

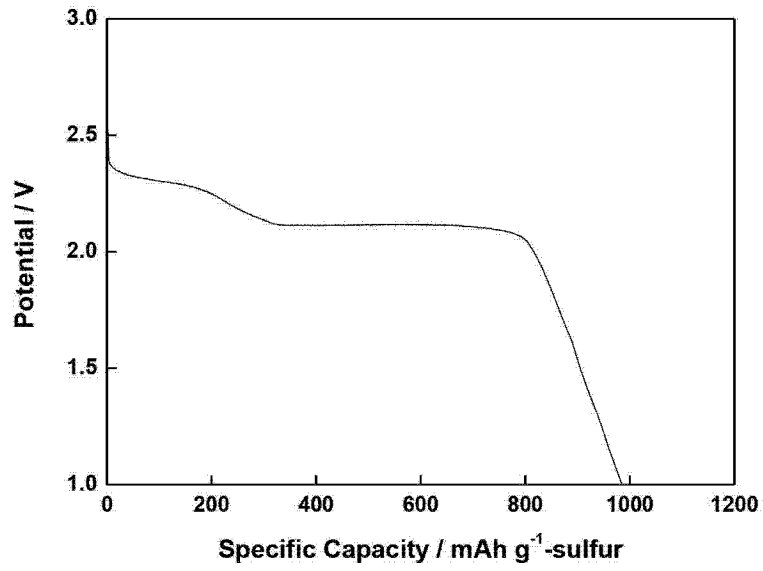


图 2