



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101453009 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 06

(21) 申请号 200710194746. 0

(22) 申请日 2007. 12. 03

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

(72) 发明人 张雄

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 王凤桐 刘国平

(56) 对比文件

US 5523179 A, 1996. 06. 04, 全文.

CN 1434525 A, 2003. 08. 06, 全文.

CN 1389948 A, 2003. 01. 08, 全文.

审查员 王兴娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

H01M 10/36 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

锂硫电池的正极及其制备方法和电池

(57) 摘要

本发明是关于一种锂硫电池的正极及其制备方法和包含该正极的电池。本发明提供的正极包括导电基体和负载于该导电基体上的正极材料,所述正极材料包括单质硫、导电剂和粘合剂,其中,所述粘合剂为多孔聚乳酸,该正极为多孔结构。该正极的制备方法包括将一种含有单质硫、导电剂和熔融状态的多孔聚乳酸的正极浆料涂敷在导电基体上,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却至多孔聚乳酸的凝固温度以下。本发明提供的正极提高了使用所述该正极的锂硫电池的电化学活性和电化学可逆性。而且,本发明提供的锂硫电池是一种无毒的环保电池。

1. 一种锂硫电池的正极,该正极包括导电基体和负载于该导电基体上的正极材料,所述正极材料包括单质硫、导电剂和粘合剂,其特征在于,所述粘合剂为多孔聚乳酸,该正极材料为多孔结构,并且该正极的制备方法包括将一种含有单质硫、导电剂和熔融状态的多孔聚乳酸的正极浆料涂敷在导电基体上,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却至多孔聚乳酸的凝固温度以下。

2. 根据权利要求 1 所述的正极,其中,该正极材料的孔隙率为 10-50%。

3. 根据权利要求 1 所述的正极,其中,以单质硫的重量作为 5 重量份,导电剂的含量为 1-4 重量份,粘合剂的含量为 2-20 重量份。

4. 一种锂硫电池的正极的制备方法,其特征在于,该方法包括将一种含有单质硫、导电剂和熔融状态的多孔聚乳酸的正极浆料涂敷在导电基体上,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却至多孔聚乳酸的凝固温度以下。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述正极浆料的制备方法包括将单质硫、导电剂和多孔聚乳酸混合,在使多孔聚乳酸熔融的温度下研磨 15-45 分钟。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,将单质硫、导电剂和多孔聚乳酸混合时还加入消泡剂,以单质硫的重量为基准,消泡剂的用量为 20-80 重量%。

7. 根据权利要求 4-6 中任意一项所述的方法,其中,单质硫、导电剂和多孔聚乳酸的重量比为 5 : 1-4 : 2-20。

8. 根据权利要求 4 或 5 所述的方法,其中,使多孔聚乳酸熔融的温度为 60-80℃,所述多孔聚乳酸的重均分子量在 400-5000 之间,孔隙率为 30% -80%。

9. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却在真空度不高于 0.05 兆帕的条件下进行。

10. 一种锂硫电池,该电池包括电极组和非水电解液,所述电极组和非水电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极和隔膜,其特征在于,所述正极为权利要求 1-3 中任意一项所述的正极。

锂硫电池的正极及其制备方法和电池

技术领域

[0001] 本发明是关于一种锂硫电池的正极及其制备方法和包含该正极的电池。

[0002] 技术背景

[0003] 硫系正极材料以其高容量、低成本、无污染等优点,成为最具有发展前途的二次锂电池正极材料。

[0004] 硫系正极材料主要有无机硫化物、有机二硫化物、聚有机二硫化物、有机多硫化物、聚硫代化物、碳-硫聚合物和单质硫。单质硫的比容量可达 1675 毫安时/克,质量比能量为 2600 瓦时/千克,是人们目前所了解的正极材料中比容量最高的。这种电池体系的开路电压在 2 伏左右,但其质量比能量和体积比能量分别达到了 450 瓦时/千克和 500 瓦时/升,能够满足 3G 型蜂窝移动电话和未来笔记本电脑对电源的要求。而且随着微机电系统或微小器件的发展,2 伏左右的电源也将成为未来化学电源发展的主流。

[0005] 锂硫电池存在的比较明显的不足之处有:活性物质利用率低;循环性能差,放电时形成的多硫化合物溶解到电解液中造成活性物质损失,容量逐渐衰减;另外,生成无序的 Li_2S_2 和 Li_2S 的部分不可逆反应也影响了电池的性能。

[0006] CN1294666C 中公布了一种制备硫电极的方法,该方法中采用包括丁二烯基共聚物的粘合剂。根据该方法提供的锂硫电池的电化学活性和电化学可逆性不高,且粘合剂具有毒性。

发明内容

[0007] 本发明的目的是克服现有技术中锂硫电池的正极电化学活性和电化学可逆性不高、粘合剂具有毒性的缺点,提供一种具有较高电化学活性和电化学可逆性的无毒的锂硫电池的正极。

[0008] 本发明提供的锂硫电池的正极,该正极包括导电基体和负载于该导电基体上的正极材料,所述正极材料包括单质硫、导电剂和粘合剂,其中,所述粘合剂为多孔聚乳酸,该正极材料为多孔结构。

[0009] 本发明提供的锂硫电池的正极的制备方法包括,将一种含有单质硫、导电剂和熔融状态的多孔聚乳酸的正极浆料涂敷在导电基体上,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却至多孔聚乳酸的凝固温度以下。

[0010] 本发明提供的锂硫电池,该电池包括电极组和非水电解液,所述电极组和非水电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极和隔膜,所述正极为本发明所提供的正极。

[0011] 本发明提供的锂硫电池的正极的制备过程中采用多孔聚乳酸做为粘合剂,并在配制正极材料浆料的同时,采用粒子滤出法造孔,使电极材料层具有多孔结构,从而提高了使用所述正极的锂硫电池的电化学活性和电化学可逆性。而且,本发明提供的锂硫电池是一种无毒的环保电池。

具体实施方式

[0012] 本发明提供的锂硫电池的正极,该正极包括导电基体和负载于该导电基体上的正极材料,所述正极材料包括单质硫、导电剂和粘合剂,其中,所述粘合剂为聚乳酸多孔粘合剂,该正极为多孔结构。

[0013] 所述正极材料多孔结构的孔隙率为 10-50%。

[0014] 所述正极导电基体没有特别限制,其种类已为本领域技术人员所公知,例如可以选自铝箔、铜箔、冲孔钢带。在本发明的具体实施方式中使用铝箔作为正极导电基体。

[0015] 所述正极材料中的导电剂没有特别限制,可以为本领域常规的正极导电剂,比如导电碳黑、乙炔黑和导电石墨中的一种或几种。以单质硫的重量为 5 重量份,所述导电剂的含量为 1-4 重量份,优选为 2-3 重量份。

[0016] 正极材料中,所述多孔聚乳酸的含量为,以单质硫的重量为 5 重量份,多孔聚乳酸的含量为 2-20 重量份,优选为 5-15 重量份。

[0017] 本发明提供的锂硫电池的正极的制备方法包括,将一种含有单质硫、导电剂和熔融状态的多孔聚乳酸的正极浆料涂敷在导电基体上,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却至多孔聚乳酸的凝固温度以下。

[0018] 所述单质硫、导电剂和粘合剂的用量比为,以单质硫的重量为 5 重量份,粘合剂的含量为 2-20 重量份、优选为 5-15 重量份,导电剂的含量为 1-4 重量份、优选为 2-3 重量份。

[0019] 所述正极浆料的制备方法包括将单质硫、导电剂和多孔聚乳酸混合,在使多孔聚乳酸熔融的温度下研磨 15-45 分钟。

[0020] 所述聚乳酸是指由乳酸共聚生成的聚合物,低分子量聚乳酸为白色半透明颗粒。优选情况下,本发明使用的聚乳酸的重均分子量在 400-5000 之间,符合上述条件的聚乳酸可以通过商购获得,如安姆根有限公司的聚乳酸。

[0021] 所述制备多孔聚乳酸的方法为常规方法,例如,将聚乳酸溶于二氯甲烷溶液中,配制成 1-10% 的聚乳酸溶液,按聚乳酸溶液重量的 2-10 倍加入 300-500 微米(过标准筛)氯化钠颗粒,在空气中放置 18-30 小时,让二氯甲烷溶剂自然挥发;放入蒸馏水中浸泡 18-30 小时以溶去氯化钠,每隔 6-10 小时换一次水,蒸馏水的用量为常规用量,优选情况下应将样品完全覆盖,溶去氯化钠;再将样品在室温下真空度不高于 0.05 兆帕的条件下干燥 18-30 小时,去除残余的二氯甲烷溶剂,最终获得多孔聚乳酸。所述真空度为实际压强。在制备多孔聚乳酸的过程中,聚乳酸的分子量不会发生变化,使多孔聚乳酸熔融的温度为 60-80℃,。

[0022] 所述乳酸多孔粘合剂具有多孔结构,多孔结构的孔隙率为 30% -80%。

[0023] 所述导电剂没有特别限制,可以为本领域常规的正极导电剂,比如乙炔黑、导电碳黑和导电石墨中的至少一种。以单质硫的重量为 5 重量份,所述导电剂的含量为 1-4 重量份,优选为 2-3 重量份。

[0024] 将单质硫、导电剂和多孔聚乳酸混合时还加入消泡剂,所述消泡剂可以为乙醇、正丁醇、乙二醇、三甘醇和丁二醇中的一种或几种,以单质硫的重量为基准,消泡剂的用量为 20-80 重量%。优选情况下,使用体积比为 5-10 : 1 的乙醇乙二醇溶液。

[0025] 优选情况下,可以在使用之前对单质硫进行预处理,对单质硫进行预处理的方法为本领域技术人员所公知,例如可以采用研磨的方法。

[0026] 优选情况下,可以在使用之前对单质硫和导电剂进行干燥,干燥的方法为常规方法,为本领域技术人员所公知,例如可以将其在 100℃、真空度为 0.01 兆帕的条件下干燥 4 小时,除去其中的水分。

[0027] 所述正极浆料的涂敷方法为本领域技术人员所公知,如使用拉浆机将浆料均匀涂敷在导电基体上。

[0028] 优选条件下,将正极浆料涂敷在导电基体上后,将涂敷上正极浆料的导电基体冷却在真空度不高于 0.05 兆帕的条件下进行。

[0029] 本发明提供的锂硫电池,该电池包括电极组和非水电解液,所述电极组和非水电解液密封在电池壳体内,所述电极组包括正极、负极和隔膜,所述正极为本发明所提供的正极。

[0030] 所述负极的组成为本领域技术人员所公知。负极中包含的负极活性物质包括能够与锂离子反应形成含锂化合物的材料,以及锂合金。优选情况下,使用金属锂片作为负极。

[0031] 所述隔膜设置于正极和负极之间,具有电绝缘性能和液体保持性能。所述隔膜可以选自锂离子电池中所用的各种隔膜,如聚烯烃微多孔膜、聚乙烯毡、玻璃纤维毡、或超细玻璃纤维纸。所述隔膜的位置、性质和种类为本领域技术人员所公知。

[0032] 所述非水电解液为电解质锂盐和非水溶剂的混合溶液,对它没有特别限定,可以使用本领域常规的非水电解液。比如电解质锂盐选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、卤化锂、氯铝酸锂及氟烷基磺酸锂中的一种或几种。有机溶剂选用链状酸酯和环状酸酯混合溶液,其中链状酸酯可以为碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸二丙酯 (DPC) 以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类中的至少一种,环状酸酯可以为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、 γ -丁内酯 (γ -BL)、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类中的至少一种。电解液的注入量一般为 1.5-4.9 克/安时,电解液的浓度一般为 0.1-2.0 摩/升。

[0033] 按照发明,锂离子电池的制备方法除了所述正极按照本发明提供的方法制备之外,其它步骤为本领域技术人员所公知。一般来说,通过隔膜层将正极和负极缠绕隔开形成电极组,将得到的电极组和电解液密封在电池壳中,即可得到本发明提供的锂离子电池。位于正极与负极之间的隔膜层的卷绕方法为本领域技术人员所公知,在此不再赘述。

[0034] 下面通过具体实施例更加详细地描述本发明。

[0035] 实施例 1

[0036] 该实施例用来说明本发明提供的正极的制备方法。

[0037] 1. 配制 10% 的聚乳酸二氯甲烷溶液,按聚乳酸溶液重量的 5 倍加入 300 微米粒径氯化钠颗粒,在空气中放置 24 小时,让二氯甲烷溶剂自然挥发;放入蒸馏水中浸泡 24 小时以溶去氯化钠,每隔 8 小时换水,溶去氯化钠的样品在室温下真空度为 0.01 兆帕的条件下干燥 24 小时,去除残余的二氯甲烷溶剂。

[0038] 测定多孔聚乳酸的孔隙率,方法为:

[0039] 测定前刷去试样表面的灰尘和细碎颗粒,置于电热干燥箱中于 70℃ 下烘干至恒重,然后取出置于干燥器中。将干燥试样在天平上准确称重,精确至 0.01 克。得到 G1。用抽真空法使试样孔隙完全被水饱和;将试样放入干净烧杯并置于真空干燥器中,抽真空至

剩余压力小于 10 毫米汞柱,保持 30 分钟,然后通过真空干燥器上口所装移液漏斗放入蒸馏水,直到试样完全淹没,再抽气至试样上无气泡出现时即可停止。将上述饱和试样放入铜丝网篮,悬挂在带溢流管的注满蒸馏水的容器中,称量饱和试样在水中的重量,精确至 0.01 克。得到 G3。从水中取出饱和试样,用饱含水的多层纱布,将试样表面过剩水分轻轻擦掉(不应吸出试样孔隙中的水),迅速称量饱和试样在空气中的重量,精确至 0.01 克。得到 G2。

[0040] 并按照下述公式计算孔隙率:

$$[0041] \quad q = (G2 - G1 / G2 - G3) \times 100$$

[0042] q 试样的显气孔率(%); $G1$ 试样的干燥重量(克)

[0043] $G2$ 饱和试样在空气中的重量(克); $G3$ 饱和试样在水中的重量(克)

[0044] 根据上述方法测得的多孔聚乳酸的孔隙率为 55%

[0045] 2. 采用研磨法预处理升华硫,将导电碳黑和升华硫在 100℃ 下真空度为 0.01 兆帕的条件下干燥 4 小时。将升华硫和导电碳黑以重量比 5 : 3 的比例研磨混合均匀。

[0046] 3. 按照升华硫、导电碳黑与多孔聚乳酸重量比为 5 : 3 : 10 的比例,在熔融状态下(75℃)研磨混合 30 分钟,并在研磨的过程中加入重量为升华硫的 0.5 倍,体积比乙醇:乙二醇为 5 : 1 的醇溶液,得到正极浆料。将浆料均匀刮涂在厚度为 20 微米的铝箔上。将覆着有正极浆料的铝箔在真空度为 0.01 兆帕、温度为 25℃ 的条件下静置 6 小时。然后将其裁成 1 厘米 × 1 厘米的正方形,得到正极 A1。

[0047] 实施例 2

[0048] 该实施例用来说明本发明提供的正极的制备方法。

[0049] 1. 配制 10% 的聚乳酸二氯甲烷溶液,按聚乳酸溶液重量的 8 倍加入 300 微米氯化钠颗粒,在空气中放置 24 小时,让二氯甲烷溶剂自然挥发;放入蒸馏水中浸泡 24 小时以溶去氯化钠,每隔 8h 换水,溶去氯化钠的样品在室温下真空度为 0.01 兆帕的条件下干燥 24 小时,去除残余的二氯甲烷溶剂。

[0050] 按照与实施例 1 相同的方法测定多孔聚乳酸的孔隙率为 65%

[0051] 2. 采用研磨法预处理升华硫,将导电碳黑和升华硫在 100℃ 下真空度为 0.01 兆帕的条件下干燥 4 小时。将升华硫和导电碳黑以重量比 2 : 1 的比例研磨混合均匀后。

[0052] 3. 按照升华硫、导电碳黑与多孔聚乳酸重量比为 5 : 3 : 5 的比例研磨混合,在熔融状态下(75℃)研磨混合 30 分钟,并在研磨的过程中加入重量为升华硫 0.5 倍,体积比 5 : 1 的乙醇乙二醇溶液,得到正极浆料。将浆料均匀刮涂在厚度为 20 微米的铝箔上。将覆着有正极浆料的铝箔在真空度为 0.01 兆帕、温度为 25℃ 的条件下静置 24 小时。然后将其裁成 1 厘米 × 1 厘米的正方形,得到正极 A2。

[0053] 实施例 3-4

[0054] 按照实施例 1 所述的孔隙率测定方法分别测定各电池正极的孔隙率,测定结果如表 1 所示;并分别制备含有实施例 1 和 2 制得的电极 A1 和 A2 的电池 A3 和 A4,测定首次充放电容量和 20 次循环后容量保持率。

[0055] 电池的制备:

[0056] 将 LiPF_6 与碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯配制成浓度为 1 摩尔 / 升的溶液,得到电解液。

[0057] 在氩气气氛保护,水分含量为 1ppm 以下的手套箱中,用上述制得的正极片,直径为 15 毫米、纯度 99.9%的金属锂片作为对电极与直径为 16 毫米的 Cellgard 隔膜纸组成电池电芯,加入 0.15 毫升电解液,制成 CR2025 型扣式电池。组装好后,移出手套箱,用电动冲压机加压密封。

[0058] 测定首次充放电容量,方法为以 1C 的电流充电至 4.2V,然后以 0.5C 电流放电至 2.7V,记录所得的电池充放电容量值。测定结果如表 1 所示。

[0059] 测定 20 次循环保持率,测定方法为以 10mA 的恒定电流对电池进行恒流充电,充电截至电压 4.2V,在电压升至 4.2V 以后进行恒压充电,截至电流 2.5mA;搁置 10 分钟,以 10mA 的电流放电至 3.0V,测定得到电池的初始放电容量。搁置 10 分钟后,重复以上步骤,作连续的充放电测试,得到电池 20 次循环后的放电电池容量,按照下式计算 20 次循环后电池的放电容量保持率。

[0060] 放电容量保持率 = 20 次循环后放电容量 / 初始放电容量 × 100%

[0061] 结果如表 1 所示。

[0062] 对比例 1

[0063] 对比例 1 用于制备根据 CN1824724A 公开的方法制备的正极。

[0064] 按照与实施例 1 相同的方式制得正极 B1,不同之处在于,浆料的制备方法为将升华硫、导电碳黑、丙烯腈-丁二烯-丙乙烯共聚物粘合剂和羟甲基纤维素以重量比为 84 : 12 : 2 : 2 的比例均匀混合在水溶液中,制得浆料。

[0065] 对比例 2

[0066] 对比例 2 按照与实施例 3、4 相同的方式制备含有由对比例 1 制得的电极 B1 的电池 B2,并按照与实施例 3、4 相同的方式测定个电池的首次充放电容量和 20 次循环后容量保持率。测定结果如表 1 所示。

[0067] 表 1

[0068]

实施例编号	电池编号	正极材料孔隙率 (%)	多孔聚乳酸孔隙率 (%)	首次充放电容量 (毫安时 / 克)	20 次循环后容量保持率 (%)
实施例 3	A3	20	55	1000	74.03
实施例 4	A4	35	75	900	74.85
对比例 2	B2	-		870	69.02

[0069] 从表 1 可以看出,含有本发明提供的正极的电池 A3、4 的首次充放电容量和 20 次循环后容量保持率高于对比例 2 中电池 B2 的首次充放电容量和 20 次循环后容量保持率。这说明本发明提高了使用所述正极的锂硫电池的电化学活性和电化学可逆性。而且,本发明使用的聚乳酸多孔粘合剂没有毒性,提供的锂硫电池是一种无毒的环保电池。