



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103138002 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201310071234. 0

第 15 行 - 第 18 页第 8 行, 第 21 页第 31 行 - 第 22 页第 12 行 .

(22) 申请日 2013. 03. 06

US 5582623 A, 1996. 12. 10, 全文 .

(73) 专利权人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

审查员 苏佳

地址 215000 江苏省苏州市工业园区独墅湖高校区若水路 398 号

(72) 发明人 吴晓东 胡园园 许晶晶

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/0563(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 1423843 A, 2003. 06. 11, 说明书第 4 页第 3-17 行, 第 8 页第 22 行 - 第 9 页第 3 行, 第 11 页

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

锂 - 硫电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂 - 硫电池及其制备方法。该锂 - 硫电池包括正极、电解液和含锂负极, 所述电解液包含溶剂及电解质, 其中, 所述正极优选采用不含硫的多孔电极, 所述电解液中还含有硫和 / 或硫化物, 所述电解质包括锂盐 ; 其制备方法包括 : 分别制备正极、电解液和含锂负极, 并将三者组装形成目标产品。本发明提供了一种简单的锂 - 硫电池体系, 避免了硫正极的复杂制备过程, 减少了工艺成本, 并且还可避免传统硫正极材料中活性物质硫的分布不均匀或者尺寸过大引起的容量难以发挥, 硫的利用率低, 电池性能不稳定等问题。

1. 一种锂 - 硫电池的制备方法, 其特征在于, 包括:
 - (1) 提供正极, 包括:
 - a. 取多孔导电材料、粘结剂和溶剂混合形成正极浆料, 并涂覆在集流体上, 经干燥后形成正极; 或者,
 - b. 取电沉积或化学沉积溶液在衬底上沉积形成合金层, 而后刻蚀除去合金层中的一种以上选定合金成分和 / 或衬底物质, 形成具有多孔结构的正极;
 - (2) 提供含锂负极, 包括:
 - a. 取电沉积溶液在导电集流体上沉积形成锂或含锂合金界面层; 或者,
 - b. 直接将锂或含锂合金裁剪成所需的形状并与电池引出电极相复合;
 - (3) 提供电解液, 包括:
 - i. 取升华硫单质溶解在二硫化碳中, 且溶解饱和;
 - ii. 取负极保护添加剂溶解于主要由体积比为 1:1 的 1,3- 二氧环戊烷和二乙二醇二甲醚形成的混合溶剂中, 且所述混合溶剂中含有 1M 的锂盐;
 - iii. 取步骤 i 所获混合物与步骤 ii 所获混合物按照 2:8-3:7 的体积比混合, 获得电解液备用;
 - (4) 取所述正极、含锂负极及电解液组合形成锂 - 硫电池。

锂 - 硫电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池,特别涉及一种锂-硫电池及其制备方法。

技术背景

[0002] 锂-硫电池以其不可比拟的高比容量和能量密度以及材料的价格低廉、存储量大等优越性受到了研发人员的重视,尤其是近几年国内外对锂-硫电池的研究相当活跃,技术突破已达到实际应用的阶段。传统的 Li/S 电池,都是将活性物质硫或硫化物固定在正极,假设正极的硫完全反应生成 Li_2S , 则可以释放的理论比容量为 1672mAh/g , 理论比能量为 2600Wh/Kg , 比目前商用的金属氧化物等正极材料高出了一个数量级的性能,堪称是最有潜力的新一代锂离子电池,为电动汽车,混合动力车、航天航空等高耗能器件提供能量,同时又可以作为廉价高效的储能电池。在科研领域,主要力量都集中在研究正极上,制备多样化的含硫正极材料,如合成纳米尺寸的硫,合成碳-硫复合物以及含硫导电聚合物等来提高硫的利用率,抑制中间产物聚硫阴离子溶解于电解液,提高充放电效率。在电池行业中,国内外一些企业已经研发出高能密度的锂-硫电池并付诸生产应用。近来国际上号召对锂-硫电池性能改进的工作不能仅仅局限于正负极材料,也应该注重整个电池体系的设计构造上的创新,如用导电碳膜作为插层的方法来设计电池结构,改善锂-硫电池循环性能,提高充放电效率。然则,纵观前述的技术都是围绕合成含硫复合正极,通过复杂的合成方法、昂贵的原料和高端的技术以期获得较好的性能,但是由于无法完全避免活性物质的损失,循环性能还是存在不足。

发明内容

[0003] 针对现有技术的不足,本发明的主要目的在于提供一种锂-硫电池,其具有结构简单化、低成本、工艺简便等特点,同时还具有较好的容量发挥性能。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种制备前述锂-硫电池的方法。

[0005] 为实现上述技术目的,本发明采用了以下技术方案:

[0006] 一种锂-硫电池,包括正极、电解液和含锂负极,所述电解液包含溶剂及电解质,其中,所述电解液中还含有硫和 / 或硫化物,所述电解质包括锂盐。

[0007] 进一步的,所述含锂负极包含金属锂或锂合金,所述锂合金包含锂与 H、Na、K、Be、Mg、Ca、Ag、B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Zn、Pb、N、P、Sb、Bi、Se 和 Te 中的任意一种或两种以上的组合。

[0008] 所述电解液中所含硫元素的浓度优选为 $0.05\text{--}10\text{mol/L}$ 。

[0009] 所述电解液中所含锂盐的总浓度优选为 $0.5\text{--}10\text{mol/L}$ 。

[0010] 作为较为优选的实施方案之一,所述电解液中还含有用以保护含锂负极的负极保护添加剂,所述负极保护添加剂可选自但不限于硝酸盐、烷氧基硅烷等。

[0011] 所述溶剂包括至少用以溶解锂盐的第一溶剂和用以提升单质硫和 / 或硫化物溶解度的第二溶剂,所述第一溶剂包括醚类溶剂,所述醚类溶剂可选自但不限于 1,3- 二氧环

戊烷或二乙二醇二甲醚等,所述第二溶剂可选用但不限于二硫化碳、苯或其衍生物、甲苯和四氢呋喃或其衍生物等。

[0012] 作为较为优选的实施方案之一,所述溶剂中第一溶剂的总体积与第二溶剂的总体积之比为 0.95 ~ 0.50 :1。

[0013] 作为较为优选的实施方案之一,所述正极包括多孔电极,所述多孔电极包括集流体和涂覆在所述集流体上的混有粘结剂的导电粉末;

[0014] 或者,所述多孔电极包括通过电沉积或微加工方法形成的多孔导电结构。

[0015] 作为较为优选的实施方案之一,所述含锂负电极包括锂或锂合金电极。

[0016] 作为较为优选的实施方案之一,该锂-硫电池的制备方法可包括:

[0017] (1) 提供正极,包括:

[0018] a. 取多孔导电材料、粘结剂和溶剂混合形成正极浆料,并涂覆在集流体上,经干燥后形成正极;或者,

[0019] b. 取电沉积或化学沉积溶液在衬底上沉积形成合金层,而后刻蚀除去合金层中的一种以上选定合金成分和/或衬底物质,形成具有多孔结构的正极;

[0020] (2) 提供含锂负极,包括:

[0021] a. 取电沉积溶液在导电集流体上沉积形成锂或含锂合金界面层;或者,

[0022] b. 直接将锂或含锂合金裁剪成所需的形状并与电池引出电极相复合;

[0023] (3) 提供电解液,包括:

[0024] i. 取升华硫单质溶解在二硫化碳中,且溶解饱和;

[0025] ii. 取负极保护添加剂溶解于主要由体积比为 1:1 的 1,3-二氧环戊烷和二乙二醇二甲醚形成的混合溶剂中,且所述混合溶剂中含有 1M 的锂盐;

[0026] iii. 取步骤 i 所获混合物与步骤 ii 所获混合物按照 2:8-3:7 的体积比混合,获得电解液备用;

[0027] (4) 取所述正极、含锂负极及电解液组合形成锂-硫电池。

[0028] 与现有技术相比,本发明的优点至少在于:通过将活性物质硫或硫化物溶解于电解液中,而使正极只是充当导电电极,省略了传统硫正极材料的复杂制备过程,工艺简单易行,对设备要求低,成本低廉,并且还可避免传统硫正极材料中活性物质硫的分布不均匀或者尺寸过大引起的容量难以发挥,硫的利用率低,电池性能不稳定等问题。

具体实施方式

[0029] 如前所述,鉴于现有技术的不足,本发明的一个方面旨在提供一种锂-硫电池,其不同于常规锂-硫电池采用硫正极的结构,而是将活性物质硫溶解于电解液中。

[0030] 进一步的讲,该锂-硫电池的构成主要是具有金属锂或锂合金为负极,导电多孔结构的电极作为正极以及具有溶解锂盐和活性物质硫单质或硫化物的电解液。

[0031] 显然可以看到,本发明提供的是一种简单的锂-硫电池体系,其可避免传统硫正极的复杂制备过程,减少了工艺成本。

[0032] 作为较佳的实施方案之一,前述正极优选采用导电的多孔电极,多孔电极可以是将导电粉末涂覆在集流体上而形成,也可以是通过电沉积或微加工的方法形成的多孔结构等,导电电极可以是常用的碳导电质(如:导电炭黑,碳管,乙炔黑等)或者是不活泼金属

等。

[0033] 显然的,前述正极可采用含硫或不含硫的电极,优选采用不含硫的电极。

[0034] 前述负极可以是金属锂,也可以是锂合金,锂合金中含有下列金属中的一种或多种 :H, Na, K, Be, Mg, Ca, Ag, B, Al, Ga, In, C, Si, Ge, Sn, Zn, Pb, N, P, Sb, Bi, Se, Te。

[0035] 作为较佳的实施方案之一,溶解在前述电解液中的活性物质可以是硫也可以是硫化物,同时前述电解液中还具有一种以上锂盐,如常用的二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂(LiTFSI),六氟磷酸锂(LiPF₆),高氯酸锂(LiCl₄)等,保证电解液具有一般锂离子电池的电导率要求(大于或等于10⁻³S/cm)。

[0036] 优选的,前述电解液中锂盐的浓度为0.5-10mol/L。

[0037] 进一步的,前述电解液中还可添加能够保护金属锂负极的添加剂,如硝酸锂,二甲基二甲氧基硅烷,四甲氧基硅烷等,以在负极锂表面形成固体电解质界面保护膜,阻止溶解在电解液里的活性物质与锂负极发生副反应。

[0038] 前述电解液的溶剂主要采用1,3-二氧环戊烷(DOL),二乙二醇二甲醚(DME)等醚类溶剂,其可溶解锂盐。

[0039] 同时,电解液中还应包含能较大溶解升华硫或硫化物的溶剂,如二硫化碳等,并且为了保证电解液的高电导率、低粘度的特征,二硫化碳的质量分数优选控制在5-60%之间。

[0040] 又及,溶解在电解液里的硫的浓度优选控制在0.05-10mol/L。

[0041] 例如,在一较佳的具体应用方案中,溶解在前述电解液中的硫或硫化物浓度可以为0.1-3mol/L,充放电电位在1.0-3.0V之间。

[0042] 作为较佳的具体应用方案之一,前述溶剂中可包含体积比大于或等于1:1:1的DOL:DME:CS₂。

[0043] 作为较佳的具体应用方案之一,前述锂-硫电池的制备方法可以包括以下步骤:

[0044] 1. 正极的制备方法:

[0045] (1) 涂覆法制备多孔电极

[0046] a、选择多孔导电材料,如微、介孔活性炭,泡沫镍颗粒等;

[0047] b、将多孔材料与粘结剂按适当比例均匀的溶解于溶剂中;

[0048] c、将b的正极浆料涂覆在正极集流体上;

[0049] d、真空烘干溶剂,储存备用。

[0050] (2) 电沉积法制备多孔电极

[0051] a、对多孔正极的衬底进行表面处理和清洗;

[0052] b、配制多孔电极材料的电沉积溶液;

[0053] c、在电极衬底上沉积合金(如Pt、Ni、Cu等金属合金)

[0054] d、将沉积在衬底上的合金中一种或多种成分利用刻蚀的方法除去。

[0055] e、对形成多孔电极再次清洗除去表面的杂质,烘干后备用。

[0056] 2. 负极的制备方法,包括:

[0057] a. 取电沉积溶液在导电集流体上沉积形成锂或含锂合金界面层;或者,

[0058] b. 直接将锂或含锂合金裁剪成所需的形状并与电池引出电极相复合;

[0059] 进一步的,还可在前述锂或含锂合金表面形成界面层保护负极,该界面层的材料主要是锂离子导通电子绝缘的物质,如:氧化物,磷酸盐,氟化物等。

[0060] 需要说明的是,负极的锂或者锂合金的可以是片状也可以是其形貌。

[0061] 3. 电解液的制备方法:

[0062] a、将适量的硫单质或硫化物溶解在溶剂中,在保证电解液的高电导率、低粘度的前提下,活性物质硫在电解液中的浓度越大越好。

[0063] b、将 0.5-1.5mol/L 的锂盐和 0.1-0.3mol/L 的负极保护添加剂溶于溶剂中,这里的溶剂可以一种或者多种混合溶剂,如 DOL、DME、或其它直链、环状醚类溶剂。

[0064] c、将 a 中的溶液缓慢滴加在 b 电解液里,保证二者溶解完全。

[0065] d、控制 a 和 b 溶液的体积比在 2:8 到 3:7 之间。

[0066] e、将制备好的含硫电解液放置于干燥室或者手套箱中储存。

[0067] 以下结合若干较佳实施例对本发明的技术方案作进一步的说明。

[0068] 实施例 1: 正极采用导电镍网,负极采用金属锂片,2mol/L 升华硫溶解在 30mL 电解液中(溶剂按体积比 DOL:DME:CS₂ = 2:2:1,锂盐浓度为 1.0mol/L 的 LiTFSI 和 0.2mol/L 的 LiNO₃),装备二电极的自制电池测试性能,测试的电流大小为 0.5mA,充放电范围在 1.5-3.0V。

[0069] 实施例 2:正极采用导电泡沫镍,其他步骤如实施例 1。

[0070] 实施例 3:正极采用导电泡沫镍,测试的电流大小为 0.6,0.7,0.8,0.9,1.0mA,其他步骤如实施例 1。

[0071] 实施例 4:改变溶剂 CS₂ 在电解液中的体积占比例 10%,20%,30%,其他步骤如实施例 1。

[0072] 实施例 5:活性物质硫的浓度分别为 0.2,0.5,1.0,1.5,2.0mol/L,其他步骤如实施例。

[0073] 实施例 6:正极采用铝箔,其他步骤可参照实施例 1-5 实施。

[0074] 需要指出是,对于本领域的普通技术人员来说,可以根据本发明技术方案和技术构思做出其它各种相应的改变和变形,而这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。