



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102368561 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 16

(21) 申请号 201110321799. 0

(22) 申请日 2011. 10. 20

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2 号

(72) 发明人 郭玉国 颜洋 殷雅侠 辛森  
万立骏

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

H01M 10/052 (2010. 01)

H01M 10/056 (2010. 01)

H01M 4/133 (2010. 01)

H01M 4/1393 (2010. 01)

(56) 对比文件

Huang et al.. Carbon-coated silicon nanowire array films for high-performance lithium-ion battery anodes. 《Applied Physics Letters》. 2009, 第 95 卷 133119-133119-3.

Letters》. 2009, 第 95 卷 133119-133119-3.

Roberta et al. Germanium - single-wall carbon nanotube anodes for lithium ion batteries. 《Journal of Materials Research》. 2011, 第 25 卷 1441-1446.

A. Magasinski, et al.. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. 《Nature Materials》. 2010, 第 9 卷 353-358.

Gaelle et al. Nanostructured Sn - C Composite as an Advanced Anode Material in High - Performance Lithium - Ion Batteries. 《Advanced Materials》. 2007, 第 19 卷 2336-2340.

审查员 韩建华

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种可充放电锂硫电池

(57) 摘要

本发明公开了一种可充放电锂硫电池体系。该体系以预锂化的碳族复合物作为锂硫电池的负极活性物质,以硫碳复合物作为锂硫电池的正极活性物质,避免了金属锂作为负极时所带来的枝晶问题,提高了其安全性能。同时,以含有离子液体的电解质溶液作为锂硫电池的离子导体,解决了使用传统的易燃、易挥发的有机电解液所带来的安全隐患。最终制备得到的锂硫全电池不仅具有高的安全性,还同时有高的能量密度。另外,本体系还是一种无需充电直接使用的全电池体系,不同于传统的全电池,的开路电压为 0,所以可以直接使用。

1. 一种可充放电锂硫电池,按照如下方法制备:

(1) 将硅碳微纳复合物涂制在铜箔上得到电极,以  $1\text{M LiPF}_6\text{-DOL/DME}$  为电解液,金属锂为对电极制备半电池,通过放电过程,制备预锂化的硅碳微纳复合物负极材料;

(2) 将上述制得的预锂化的硅碳微纳复合物作为负极;硫-碳纳米管复合物作为正极;硫-碳纳米管复合物中硫与碳纳米管的质量份数比为 2:3;该复合材料是通过以下方法制备的:以氧化铝为模板,聚丙烯腈为碳源,制备碳纳米管,将硫在  $155^\circ\text{C}$  的条件下填充至上述碳纳米管中即得;以 N-甲基-N-烯丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐作为溶剂和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  为含锂电解质盐构成电解液,且  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的摩尔浓度为  $0.5\text{mol/L}$ ;由上述电极材料与电解液构成锂硫全电池。

## 一种可充放电锂硫电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可充放电锂硫电池。

### 背景技术

[0002] 随着科技的不断进步,各种电子产品的快速发展,要求所用的电源具有质量轻、体积小、容量大等特点,而目前已商品化的二次电池受正极材料容量的限制,其比能量难以继续提高。由于锂硫电池的理论比容量为  $1672\text{mAhg}^{-1}$ ,比能量可以达到  $2600\text{Wh kg}^{-1}$ ,并且原料单质硫具有来源丰富、价格便宜等优点,被认为是下一代最具有研究和应用潜力的二次电池体系,引起了众多研究工作者的关注。但是,单质硫在室温下是典型的电子和离子绝缘体 ( $5 \times 10^{-30}\text{S/cm } 25^\circ\text{C}$ ),且在充电过程中硫还原生成  $\text{Li}_2\text{S}$  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,这些问题都导致电极活性物质利用率低和电池循环性能差。因此,目前大部分研究都集中于改善正极材料的导电性及与电解液的相容性等方面。然而,传统的锂硫电池在使用中存在严重的安全隐患:(1) 由于使用金属锂为负极,在反复充放电的过程中易在锂片表面产生的大量锂枝晶,会穿透多孔性的隔膜而发生电池内部的短路,存在严重的安全性问题;(2) 目前锂硫电池使用的电解质为传统的有机电解质(例如: $\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC}$ ,  $\text{LiTFSI-DOL-DME}$  等液态电解质),这些电解液存在易燃、易挥发的问题,使得采用传统有机电解质的锂硫电池存在明显的安全隐患。因此,通过设计新型的电池结构、选择安全性好的电解液来构筑高安全性的锂硫电池体系是非常有意义的工作。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种高安全性可充放电锂硫电池。

[0004] 本发明提供的一种可充放电锂硫电池,包括硫正极材料、锂负极材料和电解液;所述电解液由离子液体和含锂电解质盐组成。

[0005] 上述的锂硫电池中,所述离子液体可为 N-乙基-N-丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐(P24TFSI)、N-乙基-N-丁基哌啶双三氟甲基磺酰亚胺盐(PP24TFSI)、N-甲基-N-烯丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐(P1A3TFSI)、N-甲基-N-丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐(P13TFSI)、N-甲基-N-丁基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐(P14TFSI)、N-甲基-N-烯丙基哌啶双三氟甲基磺酰亚胺盐(PP1A3TFSI)、N-甲基-N-丙基哌啶双三氟甲基磺酰亚胺盐(PP13TFSI)、N,N-二甲基-N-乙基-N-丙基双三氟甲基磺酰亚胺盐(N1123TFSI)、三甲基丁基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐(N1114TFSI)、N,N-二甲基-N-乙基-N-丁基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐(N1124TFSI)、N,N-二甲基-N-丙基-N-丁基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐(N1134TFSI)、三甲基己基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐(N1116TFSI)、N-乙基-N-丙基吡咯烷双氟磺酰亚胺盐(P24FSI)、N-乙基-N-丁基哌啶双氟磺酰亚胺盐(PP24FSI)、N-甲基-N-烯丙基吡咯烷双氟磺酰亚胺盐(P1A3FSI)、N-甲基-N-丙基吡咯烷双氟磺酰亚胺盐(P13FSI)、N-甲基-N-丁基吡咯烷双氟磺酰亚胺盐(P14FSI)、N-甲基-N-烯丙基哌啶双氟磺酰亚胺盐(PP1A3FSI)、N-甲基-N-丙基哌啶双氟磺酰亚胺盐(PP13FSI)、三甲基胍甲基胺双三氟

甲基磺酰亚胺盐 (CTMATFSI)、四丁基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐 (N2222TFSI)、N, N, N- 三甲基 -N- 甲氧基乙基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐 (N111102TFSI)、N, N- 二乙基 -N- 甲基 -N- 甲氧基乙基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐 (N221102TFSI)、N, N- 二甲基 -N, N- 二乙氧基乙基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐 (N11(202)<sub>2</sub>TFSI) 和 N, N, N- 三丁基 -N- 乙氧基乙基胺双三氟甲基磺酰亚胺盐 (N444202TFSI) 中的一种或几种 ;所述含锂电解质盐可为  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  和  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$  中的一种或几种。

[0006] 上述的锂硫电池中,所述电解液中,所述含锂电解质盐的摩尔浓度可为 0.2mol/L ~ 1.2mol/L,具体可为 0.5mol/L ~ 1mol/L、0.5mol/L 或 1mol/L。

[0007] 上述的锂硫电池中,所述硫正极材料可为硫 - 碳纳米管复合物、硫 - 碳中空微球复合物和硫 - 纳米介孔碳复合物中的一种或几种 ;所述正极材料中,两种组分的质量份数比可为 (1 ~ 10) : (1 ~ 10),具体可为 (1 ~ 5) : (1 ~ 5)、1 : 1、2 : 3、3 : 4、5 : 4 或 3 : 2。

[0008] 上述的锂硫电池中,所述锂负极材料可为预锂化的碳族化合物,所述碳族化合物可为石墨类负极材料、硅及硅基复合材料、锆及锆基复合材料和锡及锡基复合材料中的一种或几种。

[0009] 上述的锂硫电池中,所述石墨类负极材料可为人造石墨、天然石墨和中间相碳微球 (MCMB) 中的一种或几种 ;所述硅基复合材料可为硅纳米线、硅纳米球、硅碳微纳复合物和硅纳米线 @ 碳复合物中的一种或几种 ;所述锆基复合材料为锆纳米球、锆纳米线、锆碳微纳复合物和锆 - 石墨烯复合物中的一种或几种 ;所述锡基复合材料为锡碳复合物、氧化亚锡和氧化锡中的一种或几种。

[0010] 上述的锂硫电池中,所述预锂化的碳族化合物可按照包括如下步骤的方法制备 :将所述碳族化合物涂制的电极片与金属锂组装成半电池,进行放电过程即得所述预锂化的碳族化合物。

[0011] 上述的锂硫电池中,所述预锂化的碳族化合物还可按照包括如下步骤的方法制备 :将所述碳族化合物与正丁基锂进行反应即得所述预锂化的碳族化合物。

[0012] 本发明还提供了一种能量存储元件,该能量储存元件包括上述的锂硫电池。

[0013] 本发明还提供了一种便携式电子设备,该电子设备包括上述的能量存储元件。

[0014] 与现有技术相比,本发明提供的可充放电锂硫全电池具有高安全性、高能量密度的特点 :一方面,预锂化的碳族化合物为该锂硫全电池提供了足够的锂源,并且解决了锂枝晶产生所带来的短路等安全问题 ;另一方面,离子液体作为电解液可以有效避免因目前使用的易燃、易挥发的有机电解液所带来的安全隐患 ;同时,本发明所提供的锂硫电池,当选用高容量的预锂化的碳族化合物作为负极材料时,因负极材料同样具有较高的比容量,使得制备的新型锂硫电池具有更高的能量密度 ;另外,本发明提供的无需充电直接使用的全电池体系,完全不同于传统的二次全电池 (必须先充电才能使用) ;综上所述,本发明提供的电池体系具有高安全性、高能量密度、使用方便的特点,对于锂离子电池行业的发展具有非常重要的意义。

## 附图说明

[0015] 图 1 为实施例 1 中硅碳微纳复合物预锂化过程得到的恒流放电曲线。

[0016] 图 2 为实施例 1 中制备的锂硫全电池的恒流充放电曲线。

[0017] 图 3 为实施例 1 中制备的锂硫全电池的循环性能曲线。

### 具体实施方式

[0018] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0019] 本发明下述实施例中的预锂化过程及电池性能测试体系均采用 Swagelok 电池系统进行测试;将以下实施例中的活性物质(即各个实施例制备的全电池)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)和导电添加剂炭黑或乙炔黑以质量比 80 : 10 : 10 混合配成浆料,均匀地涂敷到铜箔或铝箔集流体上得到工作电极,玻璃纤维膜(英国 Whatman 公司)作为隔膜,电解液由离子液体和含锂电解质盐组成,在手套箱中装配得到 Swagelok 型电池。

[0020] 将上述装配的电池在 Arbin BT2000 充放电测试仪上进行充放电测试,测试的充放电区间为 0.6-2.4V。

[0021] 实施例 1、锂硫全电池的制备

[0022] (1) 将硅碳微纳复合物涂制在铜箔上得到电极,以  $1\text{MLiPF}_6\text{-DOL/DME}$  为电解液,金属锂为对电极制备半电池,通过放电过程,制备预锂化的硅碳微纳复合物负极材料;

[0023] (2) 将上述制得的预锂化的硅碳微纳复合物作为负极,硫-碳纳米管复合物(其中,硫与碳纳米管的质量份数比为 2 : 3;该复合材料是通过以下方法制备的:以氧化铝为模板,聚丙烯腈为碳源,制备碳纳米管,将硫在  $155^\circ\text{C}$  的条件下填充至上述碳纳米管中即得),以 N-甲基-N-烯丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐(P1A3TFSI)作为溶剂和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  为含锂电解质盐构成电解液,且  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的摩尔浓度为  $0.5\text{mol/L}$ ;由上述电极材料与电解液构成锂硫全电池。

[0024] 图 1 为硅碳微纳复合物预锂化过程得到的放电曲线,从图中可以看出放电容量达到  $3365\text{mAhg}^{-1}$ ,说明该合金材料可以为全电池提供充足的锂源。

[0025] 图 2 为本实施例制备的锂硫全电池的充放电曲线,首圈放电容量高达  $1457\text{mAhg}^{-1}$ ,且开路电压 2.5V,不用充电可直接使用。

[0026] 图 3 为本实施例制备的锂硫全电池的循环性能,循环 50 圈后容量仍可以保持  $670\text{mAhg}^{-1}$ ,该全电池有很好的循环性能。

[0027] 实施例 2、锂硫全电池的制备

[0028] (1) 将锆碳微纳复合物涂制在铜箔上得到电极,以  $1\text{MLiPF}_6\text{-DOL/DME}$  为电解液,金属锂为对电极制备半电池,通过放电过程,制备预锂化的锆碳微纳复合物负极材料;

[0029] (2) 将上述制得的预锂化的锆碳微纳复合物作为负极,硫-碳中空微球复合物(其中,硫与碳中空微球的质量份数比为 3 : 4;该复合材料是通过以下方法制备的:以葡萄糖为碳源制备碳中空微球,于  $800^\circ\text{C}$  处理后,将硫在  $155^\circ\text{C}$  的条件下填充至上述碳中空微球中即得),以 N-甲基-N-丙基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐(P13TFSI)作为溶剂和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  为含锂电解质盐构成电解液,且  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的摩尔浓度为  $0.5\text{mol/L}$ ;由上述电极材料与电解液构成锂硫全电池。

[0030] 本实施例制备的全电池的测试结果列于表 1 中。

[0031] 实施例 3、锂硫全电池的制备

[0032] (1) 将硅纳米线 @ 碳复合物涂制在铜箔上得到电极,以  $1\text{MLiPF}_6\text{-DOL/DME}$  为电解液,金属锂为对电极制备半电池,通过放电过程,制备预锂化的硅纳米线 @ 碳复合物负极材料;

[0033] (2) 将上述制得的预锂化的硅纳米线 @ 碳复合物作为负极,硫 - 碳纳米管复合物 (其中,硫与碳纳米管的质量份数比为 1 : 1;该复合材料是通过以下方法制备的:以氧化铝为模板,聚丙烯腈为碳源,制备碳纳米管,将硫在  $155^\circ\text{C}$  的条件下填充至上述碳纳米管中即得),以 N-甲基 -N-丁基吡咯烷双三氟甲基磺酰亚胺盐 (P14TFSI) 作为溶剂和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  为含锂电解质盐构成电解液,且  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的摩尔浓度为  $1\text{mol/L}$ ;由上述电极材料与电解液构成锂硫全电池。

[0034] 本实施例制备的全电池的测试结果列于表 1 中。

[0035] 实施例 4、锂硫全电池的制备

[0036] (1) 将中间相碳微球 (MCMB) 涂制在铜箔上得到电极,以  $1\text{MLiPF}_6\text{-DOL/DME}$  为电解液,金属锂为对电极制备半电池,通过放电过程,制备预锂化的中间相碳微球负极材料;

[0037] (2) 将上述制得的预锂化的中间相碳微球作为负极,硫 - 碳中空微球复合物 (其中,硫与碳中空微球的质量份数比为 5 : 4;该复合材料是通过以下方法制备的:以葡萄糖为碳源制备碳中空微球,于  $800^\circ\text{C}$  处理后,将硫在  $155^\circ\text{C}$  的条件下填充至上述碳中空微中即得),以 N-甲基 -N-丙基哌啶双三氟甲基磺酰亚胺盐 (PP13TFSI) 作为溶剂和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  为含锂电解质盐构成电解液,且  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的摩尔浓度为  $1\text{mol/L}$ ;由上述电极材料与电解液构成锂硫全电池。

[0038] 本实施例制备的全电池的测试结果列于表 1 中。

[0039] 实施例 5、锂硫全电池的制备

[0040] (1) 将锡碳复合物涂制在铜箔上得到电极,以  $1\text{MLiPF}_6\text{-DOL/DME}$  为电解液,金属锂为对电极制备半电池,通过放电过程,制备预锂化的锡碳复合物负极材料;

[0041] (2) 将上述制得的预锂化的锡碳复合物作为负极,硫 - 纳米介孔碳复合物 (其中,硫与纳米介孔碳的质量份数比为 6 : 4;该复合材料是通过以下方法制备的:以 SBA-15 为模板, P123 为碳源制备得到有序排列的纳米介孔碳材料,将硫在  $155^\circ\text{C}$  的条件下填充至上述纳米介孔碳中即得),以 N-甲基 -N-丁基哌啶双三氟甲基磺酰亚胺盐 (PP14TFSI) 作为溶剂和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  为含锂电解质盐构成电解液,且  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的摩尔浓度为  $1\text{mol/L}$ ;由上述电极材料与电解液构成锂硫全电池。

[0042] 本实施例制备的全电池的测试结果列于表 1 中。

[0043] 表 1、实施例 1-5 制备的锂硫电池的测试结果

[0044]

实例	负极活性物质	离子液体	锂盐浓度 (mol/L)	放电比容量 (mAh/g)	开路电压 (V)
1	硅碳微纳复合物	P1A3TFSI	0.5	670	2.50
2	锆碳微纳复合物	P13TFSI	0.5	600	2.46
3	硅纳米线@碳复合物	P14TFSI	0.8	650	2.50
4	中间相碳微球	PP13TFSI	1.0	360	2.30
5	锡碳复合物	PP14TFSI	1.0	500	2.40

[0045] 从表 1 的结果可以看出,本发明提供的高安全锂硫电池体系,在使用硅、锆、锡类的高容量负极材料时,整个电池的容量均可达到 500mAh/g 以上,不仅提供了高安全性的锂硫电池体系,而且提供了高能量密度的电池体系。

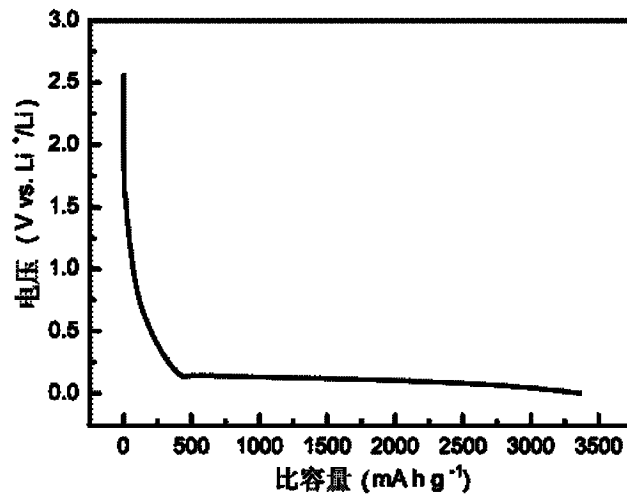


图 1

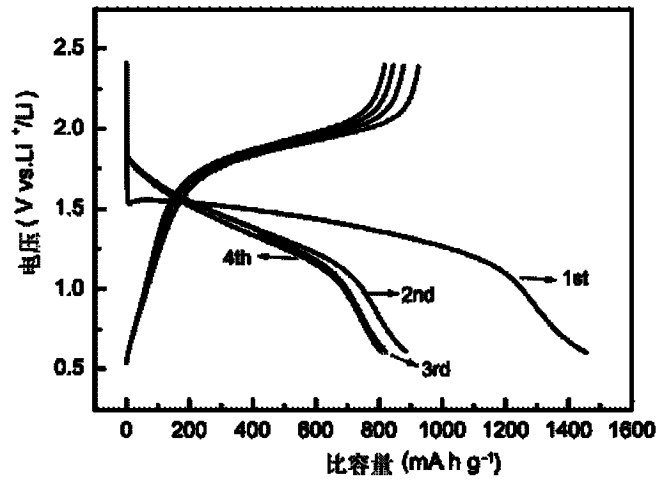


图 2



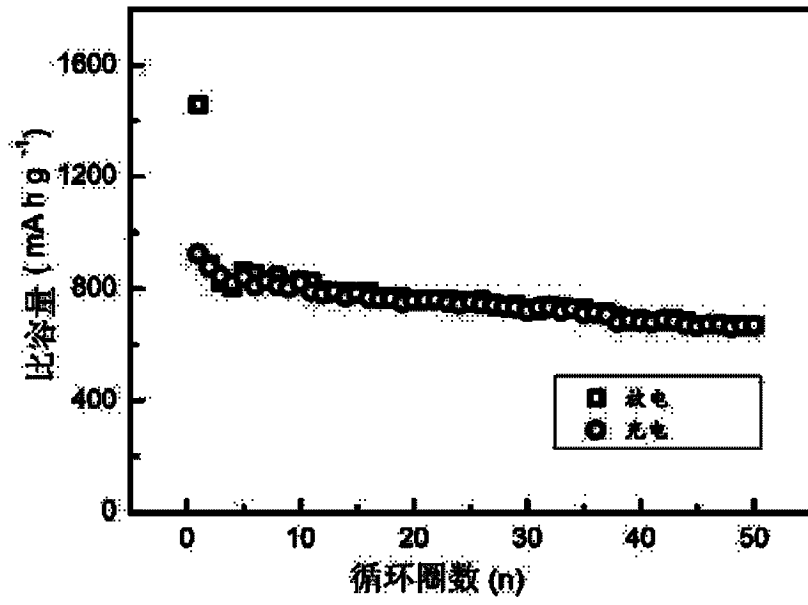


图 3