

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810098039.6

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
C01B 17/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年11月25日

[11] 公开号 CN 101587951A

[22] 申请日 2008.5.23

[21] 申请号 200810098039.6

[71] 申请人 中国人民解放军 63971 部队

地址 100083 北京市海淀区北京 925 信箱

[72] 发明人 王维坤 赵春荣 余仲宝 王安邦
苑克国 杨裕生

[74] 专利代理机构 中国人民解放军防化研究院专利服务中心

代理人 刘永盛 林 英

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种用于锂 - 硫电池的新型碳硫复合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于锂 - 硫电池正极材料的新
型碳硫复合物及其制备方法, 通过以高孔容、高导
电性、高比表面的大孔炭材料为基体, 将硫以单质
的形式填充进基体的纳米及微米级孔中, 也可同时
发生硫与碳的化合反应, 制得硫在炭材料中以一种
或一种以上化学状态存在的新型碳硫复合物。以该
新型碳硫复合物作为锂硫电池的正极材料具有以下
优点: 高的孔容能容纳的硫量大, 可保证高的电容
量; 硫的粒度小能降低离子、电子的传导距离, 可
增加硫的利用率; 炭材料高比表面的吸附特性能抑
制放电中间产物的溶解和向负极的迁移, 可减小自
放电, 并避免不导电的放电产物硫化锂在炭粒外
的大量堆积, 减小内阻。因此, 此材料可以提高锂硫
电池的比能量、比功率和循环性能。

1. 一种用于锂硫电池正极材料的碳硫复合物,其特征在于该复合物以中大孔炭材料为基体,中大孔炭材料的比表面积为 $50\sim 1900\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.1\sim 3\text{cm}^3/\text{g}$,电导率为 $0.01\sim 200\text{S}/\text{cm}$;将含量为 $10\%\sim 95\%$ 的单质硫填充进基体的纳米及亚微米级孔中,同时也可以发生硫与碳的化合反应制得。

2. 根据权利要求1所述的用于锂硫电池正极材料的碳硫复合物,其特征是以新型碳硫复合物为正极材料,以金属锂、锂与其它碱金属或碱土金属的合金及 Li/Al、Li/Si、Li/Pb、Li/Sn、Li/Sb、Li/Bi、Li/Zn、Li/Cd、Li/C 为负极材料,与有机电解质组成锂硫电池;有机电解质为液态、凝胶状、固态的电解质体系或离子液体,液态电解液选用含有 PC、EC、DEC、1,3-二氧戊烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、邻二甲苯的一种或几种有机溶剂的混合物,支持电解质可以是高氯酸锂、三氟甲烷磺酸锂、六氟磷酸锂或三氟甲基磺酰亚胺锂。

3. 一种用于锂硫电池正极材料的碳硫复合物的制备方法,其特征在于该制备方法,包括含硫溶液的超声浸渍法、炭硫共热法、硫蒸气充填法、硫在孔中反应生成法:

含硫溶液的超声浸渍法:(1)将硫溶解于 CS_2 中,制成浓度为 5% 至饱和的溶液;(2)将中大孔炭材料加入硫的 CS_2 溶液中,C/S 质量比是 $1:0.2\sim 10$;(3)在 $100\sim 1000\text{W}$ 超声波的作用下,使溶解的硫能充分浸入中大孔炭的孔中;(4)过滤除去溶剂,将产物在真空下常温干燥;

炭硫共热法:(1)将中大孔炭与单质硫均匀混合,C/S 质量比是 $1:0.2\sim 20$;(2)将(1)中的混合物加热,加热可以在常压下进行,采用惰性气体如 N_2 或 Ar 保护,也可在密闭容器中如高压釜中加热。加热温度为 $100\sim 500^\circ\text{C}$,时间为 $1\text{h}\sim 10\text{h}$;

硫蒸气充填法:将单质硫加热至 $100\sim 500^\circ\text{C}$,在惰性气体如 N_2 或 Ar 的带动下使硫蒸气充填进中大孔炭中凝结,使 C/S 质量比达 $1:0.1\sim 20$;

硫在孔中反应生成法:(1)将硫代硫酸盐的浓水溶液浸渍入中大孔炭粉中;(2)将中大孔炭粉滤出,以氯化氢气体或稀酸溶液与其反应,硫在中大孔炭中沉淀;(3)将复合物过滤、洗涤至无酸根离子。

4. 根据权利要求3所述的用于锂硫电池正极材料的碳硫复合物的制备方法,其特征在于硫代硫酸盐可以是钾盐或钠盐,硫在孔中反应生成所用的稀酸可以是盐酸、硫酸、硝酸、乙酸或磷酸的稀溶液。

一种用于锂-硫电池的新型碳硫复合物

技术领域

本发明涉及一种高比能锂电池含硫正极材料及其制备方法。

背景技术

单质硫的理论比容量为 1675mAh/g，与锂组成电池的理论比能量可达到 2600Wh/kg，是一种高比能电池材料，此外，还具有廉价、低毒的优点，因此，锂硫电池体系早在上世纪 70、80 年代就受到关注。R.D. Rauh 等认为溶入电解液中的多硫化锂并未影响金属锂的稳定性，具备制成二次电池的可能性(J. Electrochem. Soc.1979,126(4):523-527)。Yamin 和 Peled 等研究了多硫化锂的电化学反应机制，认为其还原为低级硫化物的过程非常复杂，既包含多步电子得失的电化学过程，还有硫化物之间的化学转化；作为一次电池正极材料，室温下比容量可以达到 330mAh/g，60°C 下达到 430mAh/g (J. Electrochem. Soc.,1988,135(5):1045-1048; J. Power Sources, 1989,26: 267—271)。由于对锂硫电池循环性能的改善缺乏手段，研究一度处于停滞状态。

上世纪 90 年代初，出现以硫硫键的断裂和复合进行放、储能的有机硫化物的研究。此类材料以二巯基噻二唑 (DMcT) 为代表，分子结构可控，聚苯胺、聚吡咯等对其氧化还原过程有明显的催化功能。但材料的理论比容量介于 300~600mAh/g 之间，实际比容量只有 200mAh/g 左右，不适用于高比能的电池体系；这类化合物的 S-S 基团在主链中，放电时 S-S 基团断裂生成的小分子硫化物易溶解在电解液中，造成自放电及容量衰减等不良影响(J. Electrochem. Soc., 1991, 138(7),1896; J. Electrochem. Soc., 1997, 144(4), 1185)。

炭硫聚合物可以得到较高的比容量。Skotheim 等用 CS₂ 在溶剂中以金属钠还原生成聚硫化碳 (Polycarbon Sulfide) (USP 5601947, 1997)，又将乙炔和单质硫在氨基钠液氨溶液中反应生成聚乙炔共聚硫 (Polyacetylene-co-Polysulfur) (USP 6117590,2000)，首放比容量可以达到 800~1000mAh/g。这两类电极材料都是结构仍不很清楚的混合物，合成中使用大量金属钠，反应条件要求苛刻，过程较繁杂，有的包含大量小分子，有的主链中含 S-S 的结构，容易在放电时解聚溶失，造成正极解体、循环性能下降。

为解决上述问题，我们提出了“主链导电、侧链储能”的有机硫化物结构设计思路，即以

导电高分子或导电结构为主链，以提高正极材料的导电性和结构稳定性，而发生氧化还原的 S-S 基团以侧链的方式连接在主链的碳原子上，放电时骨架不发生降解，从而保证正极外型稳定和大部分硫滞留在正极区，循环性将有所增强。在此思路指导下设计并合成了多硫化碳炔、多硫代聚苯胺、多硫代聚苯撑和多硫代聚苯乙烯等一系列含硫导电高分子材料。多硫化碳炔经过 50 次循环尚有 350mAh/g 的比容量，多硫代聚苯胺的合成和性能也有显著进展。由于导电高分子结构在材料中占了较大份量，这些材料的理论比容量均不及单质硫的 40% (应用化学, 2005, 22(4): 367-371; 高等学校化学学报, 2005, 26(5): 918; 高等学校化学学报, 2005, 26(11): 2117-2121)。

基于单质硫的廉价和高比容量特性，近几年来，以单质硫为正极材料的锂硫二次电池的研究渐多，美国的 Sion Power 公司、Polyplus 公司和韩国的 Samsung 公司都在积极开发此类电池。Sion Power 公司 2003 年称，演示的样品电池能支持 HP TC1000 笔记本电脑连续工作 8h，首次放电比能量达 350Wh/kg，并宣称将于 2007 年底推出商品。制约锂硫电池商业化的主要原因是其循环性能差。大多数文章中报道的体系，经过 50 次循环后容量保持率降低到 70 % 以下 (J. Electrochem. Soc., 2004,151(12):A2067-A2073; J. Power Sources, 2005,139:269-273)。锂硫电池体系存在的主要问题是硫的绝缘性导致材料的利用率不高，且循环容量衰减严重，其原因一是在放电过程中生成的 $\text{Li}_2\text{S}_x(2 < x \leq 8)$ 溶于电解液，造成正极结构和外形发生了极大的变化，活性物经多次循环后与导电剂脱离；二是反复充放电后在导电剂颗粒表面沉积愈来愈厚的 Li_2S_2 与 Li_2S 的电绝缘层，造成导电剂颗粒之间及与集流体之间逐渐隔离，最终导致容量衰减；三是“ Li_2S_x 的穿梭效应”（正极上充电生成的 Li_2S_x 溶解并扩散至负极，与锂发生自放电反应，自放电后的产物再迁移回到正极，又被充电氧化成 Li_2S_x ）造成充放电效率低，甚至难以确定充电终点。可见，正极材料单质硫及其放电产物的绝缘性和溶解性是锂硫电池性能恶化的根源。

发明内容

针对上述问题，本发明提出一种新型碳硫复合物及其制备方法，通过以高孔容、高导电性、高比表面的中大孔炭材料为基体，将硫以单质的形式填充进基体的纳米及微米级孔中，也可同时发生硫与碳的化合反应，制得硫在炭材料中以一种或一种以上状态存在的新型碳硫复合物。以该新型碳硫复合物作为锂硫电池的正极材料具有以下优点：高孔容中的大量硫保证高电容量；小的硫粒度可降低离子、电子的传导距离，增加硫的利用率；炭材料高比表面的吸附特性抑制放电中间产物的溶解和向负极的迁移，可减小自放电，并避免不导电的放电产物硫化锂在炭粒外的大量堆积，减小内阻。因此，此材料可以提高锂硫电池的比能量、比

功率和循环性能。

作为单质硫载体的活性炭，要求具备以下性质：（1）孔容高，以承载大量的硫，保证材料具有高比容量。典型的活性炭比表面积约为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 上下，平均孔径约为 1nm ，孔容不大于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ ，即使所有孔中全部充填硫（比重以 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 计），制成的复合材料中硫含量最高也只能达到 44%（实际上不可能达到），显然不能满足高比容量的要求，必须采用高孔容的活性炭；（2）比表面积大，能够将小分子的放电产物吸附在正极区，减少因放电产物与负极直接接触而发生的自放电；（3）导电性好，以改善单质硫的电绝缘性质，提高硫的利用率。

本发明用于锂硫电池正极材料的碳硫复合物以中大孔炭材料为基体，中大孔炭材料的比表面积为 $50\sim 1900\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.1\sim 3\text{cm}^3/\text{g}$ ，电导率为 $0.01\sim 200\text{S}/\text{cm}$ ；将含量为 $10\%\sim 95\%$ 的单质硫填充进基体的纳米及亚微米级孔中，同时也可发生硫与碳的化合反应制得。

本发明锂硫电池以新型碳硫复合物为正极材料，以金属锂、锂与其它碱金属或碱土金属的合金及 Li/Al、Li/Si、Li/Pb、Li/Sn、Li/Sb、Li/Bi、Li/Zn、Li/Cd、Li/C 为负极材料，与有机电解质组成锂硫电池；有机电解质为液态、凝胶状、固态的电解质体系或离子液体，液态电解液选用含有 PC、EC、DEC、1,3-二氧戊烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、邻二甲苯的一种或几种有机溶剂的混合物，支持电解质可以是高氯酸锂、三氟甲烷磺酸锂、六氟磷酸锂或三氟甲基磺酰亚胺锂。

本发明中碳硫复合材料的制备方法包括含硫溶液的超声浸渍法、炭硫共热法、硫蒸气充填法、硫在孔中反应生成法。

1. 含硫溶液的超声浸渍法

- （1）将硫溶解于 CS_2 中，制成浓度为 5% 至饱和的溶液；
- （2）将中大孔炭材料加入硫的 CS_2 溶液中，C/S 质量比是 $1:0.2\sim 10$ ；
- （3）在 $100\sim 1000\text{W}$ 超声波的作用下，使溶解的硫能充分浸入中大孔炭的孔中；
- （4）过滤除去溶剂，将产物在真空下常温干燥。

2. 炭硫共热法

- （1）将中大孔炭与单质硫均匀混合，C/S 质量比是 $1:0.2\sim 20$ ；
- （2）将（1）中的混合物加热，加热可以在常压下进行，采用惰性气体如 N_2 或 Ar 保护，也可在密闭容器中如高压釜中加热。加热温度为 $100\sim 500^\circ\text{C}$ ，时间为 $1\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

3. 硫蒸气充填法

将单质硫加热至 $100\sim 500^\circ\text{C}$ ，在惰性气体如 N_2 或 Ar 的带动下使硫蒸气充填进中大孔炭中凝结，使 C/S 质量比达 $1:0.1\sim 20$ 。

4. 硫在孔中反应生成法

- (1) 将硫代硫酸盐的浓水溶液浸渍入中大孔炭粉中；
- (2) 将中大孔炭粉滤出，以氯化氢气体或稀酸溶液与其反应，硫在中大孔炭中沉淀；
- (3) 将复合物过滤、洗涤至无酸根离子。

硫代硫酸盐的种类可以是钾盐或钠盐，硫在孔中反应生成所用的稀酸可以是盐酸、硫酸、硝酸、乙酸或磷酸的稀溶液。

将本发明制备碳硫复合材料作为正极活性物，与锂组装成电池，检验其电化学性能。由于该复合材料具有较好的导电性，故可较其它正极材料少用导电剂；导电剂可选用导电炭黑、石墨粉等。本发明中的粘结剂可选用 PEO、PTFE、乙丙橡胶、聚偏氟乙烯或明胶。

以该新型碳硫复合物作为锂硫电池的正极材料具有以下优点：高孔容中的大量硫保证高电容量；小的硫粒度可降低离子、电子的传导距离，增加硫的利用率；炭材料高比表面的吸附特性抑制放电中间产物的溶解和向负极的迁移，可减小自放电，并避免不导电的放电产物硫化锂在炭粒外的大量堆积，减小内阻。因此，此材料可以提高锂硫电池的比能量、比功率和循环性能。

具体实施方式

实例 1

将 12.0g 升华硫加入到 150ml CS₂ 中，在 250W 超声波作用下，硫迅速溶解到 CS₂ 溶剂中。将 8.0g 大孔碳材料加入到以上 CS₂ 溶液中，继续超声波作用 1h 使溶解的硫能充分浸入大孔碳的孔中，过滤除去溶剂，用 30ml 乙醚洗涤 3 次，将产物在真空下常温干燥 10h，得硫含量为 43% 的碳硫复合物。

实例 2

分别称量中大孔炭和单质硫 1.0g 和 5.0g，球磨 2h 使其混合均匀（球磨机转速为 500 转/min），将混合材料置于管式炉中加热。在氮气保护下以 5°C/min 的速度升温至 350°C，后恒温 3h；冷却至室温得到碳硫复合材料，其中硫含量为 48%。

实例 3

分别称量中大孔炭和单质硫 1.5g 和 7.5g，将中大孔炭放在两端开口的玻璃管的一端（玻璃管长 20mm），单质硫放在玻璃管的另一端；将单质硫的一端放在管式炉中的加热部位，在氮气保护下以 5°C/min 的速度升温至 400°C，后恒温 2.5h，期间硫蒸气在氮气气流带动下直接与中大孔炭接触并进入其孔中；冷却至室温得到碳硫复合材料，其中硫含量为 75%。

实例 4

称取 15.8g Na₂S₂O₃ 溶解于 100ml 水中，加入 2g 中大孔炭粉，室温下搅拌 0.5h 后静置 0.5h

滤出。在室温下边搅拌边滴加 1M HCL 溶液 250ML 于滤出物中，滴加完过滤除去溶剂。用去离子水洗涤产物至无氯离子，之后在真空下 70℃干燥 8h 得到碳硫复合材料。复合材料的硫含量为 54%。

实例 5

将例 1 中制备的新型碳硫复合材料与粘合剂 (LA132) 以 90%:10% (重量比) 混合，加入水和正丙醇的混合溶剂 (水:正丙醇=1:4 体积比)，球磨混合均匀制成正极浆料，浆料中固体含量为 25%，然后刮涂于铝箔集流体上，室温下放置 8 小时，待溶剂挥发后再于真空条件下 50℃干燥 10 小时备用。所制得的极片涂层厚度为 40~45 μm 。以上述极片为正极，以 Li 为负极，隔膜选用 Celgard 2400 膜，电解液为 1M 的 LiClO_4 /50%的 1,3-二氧戊环+50%的二甘醇二甲醚。在手套箱中组装成电池，开路电压为 2.5V。

实例 6

将例 5 制备的电池室温下进行充放电性能测试，限制电压为 2.8V 至 1.0V，放电曲线在 2.3V、2.1V 和 1.7V 处有 3 个放电平台。当充放电电流密度为 0.4mA/cm²时，电池的首放容量达 1101.1mAh/g (以硫计算)，经 20 次循环后，留有 756mAh/g 的比容量。