



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111653729 A

(43)申请公布日 2020.09.11

(21)申请号 202010430628.0

H01M 10/052(2010.01)

(22)申请日 2020.05.20

(71)申请人 佛山科学技术学院

地址 528000 广东省佛山市禅城区江湾一路18号

申请人 平山科技有限公司

(72)发明人 赵红

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 朱继超

(51)Int.Cl.

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/13(2010.01)

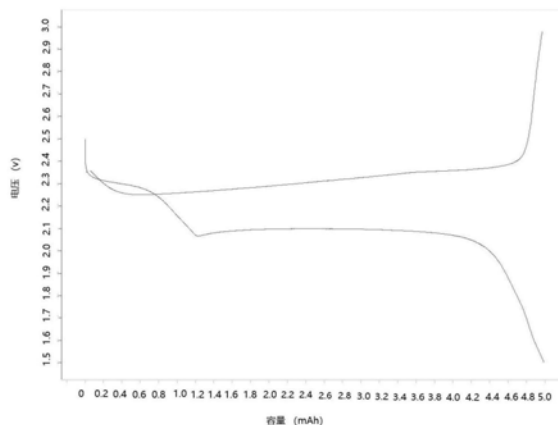
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种锂硫电池复合正极及其制备方法

(57)摘要

本发明属于锂硫电池技术领域,公开了本发明提供了一种锂硫电池复合正极的制备方法,以碳纳米管和石墨烯为载体,采用液相化学反应法将单质硫沉积在载体上,制得硫正极底层材料,再将导电聚合物、金属有机框架化合物与导电炭黑混合,配置成浆料后涂覆在硫正极底层材料的表面。其中,以碳纳米管和石墨烯作为载体,可有效缓冲单质硫在充放电过程中的体积变化,导电聚合物与金属有机框架化合物的复合涂层能够有效“捕捉”欲发生“穿梭效应”的多硫化物,使多硫化物不离开正极的导电体系,从而减少正极容量的损失,并减轻因为发生“穿梭效应”而导致的致电池循环性能变差及锂片出现“锂坑”及负极锂片的粉化现象。



1. 一种锂硫电池复合正极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - a. 取石墨烯和碳纳米管,分散于酸性溶液中,加入表面活性剂,搅拌,得混合物料;
 - b. 取 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_3 溶于水,经混合,得混合溶液;
 - c. 将步骤b的混合溶液加入步骤a的混合物料中,搅拌,过滤,除去滤液,烘干,得硫复合物;
 - d. 向步骤c的硫复合物中加入油性粘合剂和导电炭黑,搅拌,配置成第一复合浆料,涂覆在铝箔上,烘干,得硫正极底层材料;
 - e. 取水性粘合剂分散于水中,搅拌,加入由导电聚合物、金属有机框架化合物和导电炭黑组成的混合物,配置成第二复合浆料;
 - f. 将第二复合浆料涂覆在步骤d所得的硫正极底层材料的表面,烘干,得所述锂硫电池复合正极。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤b中所述 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和所述 Na_2SO_3 的摩尔比为2:1。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述油性粘合剂包括PVDF,所述油性粘合剂与所述硫复合物的质量比为1: (5-50),优选为1:9。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述烘干的温度均为40-60℃。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述导电聚合物选自PANI、PPY、PPV或PEDOT/PSS中的一种,优选为PEDOT/PSS。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金属有机框架化合物选自UiO-66、UiO-67、MOF-5、MOF-199或HKUST-1中的一种,优选为HKUST-1。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤e中所述导电聚合物、所述金属有机框架化合物和所述导电炭黑的质量比为10: (1-100) : (0.1-20),优选为10:70:20。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述水性粘合剂选自La132和/或PTFE,优选为La132,步骤e中所述水性粘合剂与所述水的质量比为1: (9-19)。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第二复合浆料的粘度为2000-10000mPa · s。
10. 一种锂硫电池复合正极,其特征在于,是由权利要求1-9任一项所述的制备方法制得。

一种锂硫电池复合正极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂硫电池技术领域,具体涉及一种锂硫电池复合正极及其制备方法。

背景技术

[0002] 单质硫在地球中储量丰富,具有价格低廉、环境友好等特点。利用硫作为复合正极的锂硫电池,其材料理论比容量和电池理论比能量较高,分别达到1675mAh/g和2600Wh/kg,远远高于商业上广泛应用的钴酸锂电池的容量(<150mAh/g)。并且硫是一种对环境友好的元素,对环境基本没有污染,是一种非常有前景的锂电池。然而,锂硫电池目前还存在许多问题,其中“穿梭效应”是主要的问题之一。“穿梭效应”是指锂硫电池正极的多硫化物溶解在电解液中,并穿过隔膜,向负极扩散,与负极的金属锂直接发生反应。“穿梭效应”造成了正极活性物质的不可逆损失,以及因多硫化物反应而在负极锂片上留下诸多“锂坑”,最终导致锂硫电池电池寿命的衰减和电池性能的恶化。人们已经采取各种方法去改善上述问题,最普遍的策略是在正极用高比表面积的具有孔结构的碳载体(如多孔碳,石墨烯、碳纳米管等)对多硫化物进行物理吸附和禁锢,或运用具有化学活性位点的多孔材料,如金属有机框架材料(MOF)作为载体,在实现对多硫化物的物理禁锢的同时,进一步实现化学吸附。但采用多孔碳材料作为活性物质时,往往因为其所占的比重过大而使得硫负载量不高,从而导致锂硫电池的能量密度过低。另一种方法是使用一个额外的碳中间层来阻隔吸附多硫化物。然而,实验证明,硫正极与隔膜之间增加碳中间层的方式,虽然可以吸附一定量的多硫化物,并提供多硫化物继续反应的机会,从而减少正极容量损失,但是实验所用的碳中间层,往往采用抽滤的方法制备所得,制得的中间层很厚且机械性能不好,合成方法又非常繁琐,难以大规模制备和应用。

发明内容

[0003] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种锂硫电池复合正极及其制备方法,首先,以少量的碳纳米管/石墨烯等为载体制备锂硫电池正极的底层,再以导电聚合物/金属有机材料为涂覆层。通过这样的复合式正极设计,既能使底层的碳材料有效缓冲单质硫在充放电过程中的体积变化,又能保证涂覆层的导电聚合物/金属有机框架化合物有效“捕捉”欲发生“穿梭效应”的多硫化物。从而,有效减少正极容量急速降低所引起的锂硫电池循环性能变差及锂片出现“锂坑”所引起的负极锂片粉化等问题。

[0004] 为了克服上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0005] 一种锂硫电池复合正极的制备方法,包括以下步骤:

[0006] a.取石墨烯和碳纳米管,分散于酸性溶液中,加入表面活性剂,搅拌,得混合物料;

[0007] b.取 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_3 溶于水,经混合,得混合溶液;

[0008] c.将步骤b的混合溶液加入步骤a的混合物料中,搅拌,过滤,除去滤液,烘干,得硫复合物;

[0009] d.向步骤c的硫复合物中加入油性粘合剂和导电炭黑,搅拌,配置成第一复合浆料,涂覆在铝箔上,烘干,得硫正极底层材料;

[0010] e.取水性粘合剂分散于水中,搅拌,加入由导电聚合物、金属有机框架化合物和导电炭黑组成的混合物,配置成第二复合浆料;

[0011] f.将第二复合浆料涂覆在步骤d所得的硫正极底层材料的表面,烘干,得所述锂硫电池复合正极。

[0012] 其中,所述锂硫电池复合正极分为两层结构,内层为含硫的活性物质层,该层材料为硫正极底层材料,起到发挥电池容量的作用;外层为不含硫的非活性物质层,该层材料为第二复合浆料,内层和外层的结构使得复合正极能有效捕捉多硫化物,减少多硫化物的“穿梭效应”,从而提高导电能力,并使得在锂流电池的使用过程中,其中的复合正极的体积变化得到有效缓冲。

[0013] 所述表面活性剂选自十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基二甲基氯化铵(1631)、十八烷基三甲基氯化铵(1831)、阳离子瓜尔胶(C-14S)、阳离子泛醇、阳离子硅油、十二烷基二甲基氧化胺(OB-2)等中的一种。

[0014] 作为上述方案的进一步改进,步骤b中所述 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和所述 Na_2SO_3 的摩尔比为2:1。

[0015] 作为上述方案的进一步改进,所述油性粘合剂包括PVDF,所述油性粘合剂与所述硫复合物的质量比为1:(5-50),优选为1:9。其中,PVDF的中文名称为聚偏氟乙烯。

[0016] 作为上述方案的进一步改进,所述烘干的温度为40-60℃。

[0017] 作为上述方案的进一步改进,所述导电聚合物选自PANI、PPY、PPV或PEDOT/PSS中的一种,优选为PEDOT/PSS。其中,PPV的中文名称为聚对苯撑乙烯,PPY的中文名称为聚吡咯,PANI的中文名称为聚苯胺,PEDOT/PSS的中文名称为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸。

[0018] 作为上述方案的进一步改进,所述金属有机框架化合物选自UiO-66、UiO-67、MOF-5、MOF-199或HKUST-1中的一种,优选为HKUST-1。UiO-66是一种金属有机框架材料,其化学式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_{32}\text{Zr}_6$,UiO-67是一种金属有机框架材料,其化学式为 $\text{C}_{84}\text{H}_{52}\text{O}_{32}\text{Zr}_6$,HKUST-1的中文名称为1,3,5-均苯三羧酸铜。

[0019] 作为上述方案的进一步改进,步骤e中所述导电聚合物、所述金属有机框架化合物和所述导电炭黑的质量比为10:(1-100):(0.1-20),优选为10:70:20。

[0020] 作为上述方案的进一步改进,所述水性粘合剂包括La132和/或PTFE,优选为La132,步骤e中所述水性粘合剂与水的质量比为1:(9-19)。

[0021] 作为上述方案的进一步改进,所述第二复合浆料的粘度为2000-10000mPa·s。

[0022] 一种锂硫电池复合正极,由上任一项所述的制备方法制得。

[0023] 本发明的有益效果是:本发明提供了一种锂硫电池复合正极的制备方法,以碳纳米管和石墨烯作为载体,将 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_3 与混合物料中的酸性溶液反应制得单质硫,采用液相化学反应法单质硫沉积在载体上,并得到硫正极底层材料,再将导电聚合物、金属有机框架化合物与导电炭黑混合,配置成浆料后涂覆在硫正极底层材料的表面,得到复合正极。其中,以碳纳米管和石墨烯作为载体,可有效缓冲单质硫在充放电过程中的体积变化,导电聚合物与金属有机框架化合物的涂覆层又能够有效“捕捉”欲发生“穿梭效应”的多

硫化物,使得多硫化物不离开正极的导电体系,从而减少正极容量的损失,并减轻因为发生“穿梭效应”而导致的致电池循环性能变差及锂片出现“锂坑”及负极锂片的粉化现象。本发明制备的复合正极可以发挥高达500mAh/g的克容量,可用在3C电子产品,尤其适合于对于电池能量密度要求较高的电动汽车及无人机上。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例1制得的锂硫电池复合正极1制得的锂硫电池的充放电平台图;

[0025] 图2是本发明实施例1制得的锂硫电池复合正极1制得的锂硫电池的循环曲线。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明进行具体描述,以便于所属技术领域的人员对本发明的理解。有必要在此特别指出的是,实施例只是用于对本发明做进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,所属领域技术熟练人员,根据上述发明内容对本发明所作出的非本质性的改进和调整,应仍属于本发明的保护范围。同时,下述所提及的原料未详细说明的,均为市售产品;未详细提及的工艺步骤或提取方法均为本领域技术人员所知晓的工艺步骤或提取方法。

[0027] 实施例1

[0028] 一种锂硫电池复合正极的制备方法,包括以下步骤:

[0029] a.取1.0g石墨烯和1.3g碳纳米管,经混合后分散于40ml浓度为98%的浓硫酸中,加入5mgSDS和200ml水,搅拌0.5-5h,得到混合物料;

[0030] b.取200ml含48gNa₂S·9H₂O的溶液与200ml含12.6gNa₂SO₃,进行混合和反应,得到混合溶液;

[0031] c.将步骤b的混合溶液滴加至步骤a的混合物料中,搅拌0.5h,过滤,经3次洗涤,在40℃下烘干6h,得硫复合物;

[0032] d.取0.8g硫复合物,加入含0.1gPVDF的DMF溶液和0.1g导电炭黑,搅拌,配置成第一复合浆料,涂覆在铝箔上,于40℃下烘干6h,得硫正极底层材料;

[0033] e.取含60wt%的La132水溶液0.018g,搅拌0.5h,加入由0.04gPEDOT/PSS、0.04gHKUST-1和0.02g导电炭黑组成的混合物,配置成第二复合浆料,第二复合浆料的粘度为2035mPa.s;

[0034] f.将第二复合浆料涂覆在步骤d所得的硫正极底层材料的表面,在真空条件下于60℃烘干6h,得锂硫电池复合正极1。

[0035] 实施例2

[0036] 一种锂硫电池复合正极的制备方法,包括以下步骤:

[0037] a.取1.0g石墨烯和1.3g碳纳米管,经混合后分散于40ml浓度为98%的浓硫酸中,加入5mgSDS和200ml水,搅拌0.5-5h,得到混合物料;

[0038] b.取200ml含48gNa₂S·9H₂O的溶液与200ml含12.6gNa₂SO₃,进行混合和反应,得到混合溶液;

[0039] c.将步骤b的混合溶液滴加至步骤a的混合物料中,搅拌2h,过滤,经3次洗涤,在60

℃下烘干12h,得硫复合物;

[0040] d.取0.8g硫复合物,加入含0.2gPVDF的DMF溶液和0.1g导电炭黑,搅拌,配置成第一复合浆料,涂覆在铝箔上,于60℃下烘干12h,得硫正极底层材料;

[0041] e.取含60wt%的La132水溶液0.18g,搅拌2h,加入由0.05gPEDOT/PSS、0.03gHKUST-1和0.01g导电炭黑组成的混合物,配置成第二复合浆料,第二复合浆料的粘度为9895mPa.s;

[0042] f.将第二复合浆料涂覆在步骤d所得的硫正极底层材料的表面,在真空条件下于60℃烘干24h,得锂硫电池复合正极2。

[0043] 实施例3

[0044] 一种锂硫电池复合正极的制备方法,包括以下步骤:

[0045] a.取1.0g石墨烯和1.3g碳纳米管,经混合后分散于40ml浓度为98%的浓硫酸中,加入5mgSDS和200ml水,搅拌0.5-5h,得到混合物料;

[0046] b.取200ml含48gNa₂S·9H₂O的溶液与200ml含12.6gNa₂SO₃,进行混合和反应,得到混合溶液;

[0047] c.将步骤b的混合溶液滴加至步骤a的混合物料中,搅拌1h,过滤,经3次洗涤,在50℃下烘干9h,得硫复合物;

[0048] d.取0.8g硫复合物,加入含0.12gPVDF的DMF溶液和0.1g导电炭黑,搅拌,配置成第一复合浆料,涂覆在铝箔上,于50℃下烘干6-12h,得硫正极底层材料;

[0049] e.取含60wt%的La132水溶液0.18g,搅拌1h,加入由0.01gPEDOT/PSS、0.07gHKUST-1和0.01g导电炭黑组成的混合物,配置成第二复合浆料,第二复合浆料的粘度为6587mPa.s;

[0050] f.将第二复合浆料涂覆在步骤d所得的硫正极底层材料的表面,在真空条件下于50℃烘干15h,得锂硫电池复合正极3。

[0051] 实施例4容量测试

[0052] 锂硫电池的装配,具体为:将锂硫电池复合正极1与锂片加以隔膜和电解液装成锂硫电池,其中,隔膜采用锂离子电池的Celgard-2400隔膜;电解液选用1M的双锂(三氟甲烷磺酰亚胺)亚胺和0.1M的硝酸锂,溶解于1,3-二恶烷和1,2-二甲氧基乙烷的共溶剂中(v/v=1:1)所得。

[0053] 将该锂硫电池进行容量测试,得到该电池的充放电平台图,如图2所示,可以看出,该电池的正极有两个电压平台,第一个平台的中位点位接近2.3v,第二个平台的中位点位在2.1v,且此锂硫电池在第二个平台释放的容量为第一个平台释放的容量的3倍。

[0054] 实施例5循环性能检测

[0055] 锂硫电池的装配,具体为:将锂硫电池复合正极1与锂片加以隔膜和电解液装成锂硫电池,其中,隔膜采用锂离子电池的Celgard-2400隔膜;电解液选用1M的双锂(三氟甲烷磺酰亚胺)亚胺和0.1M的硝酸锂,溶解于1,3-二恶烷和1,2-二甲氧基乙烷的共溶剂中(v/v=1:1)所得。

[0056] 将该锂硫电池进行循环性能检测,得到图2,如图2所示,可以看出,该锂硫电池的比容量高于550mAh/g,且80次循环后,容量未出现衰减。

[0057] 对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下还

可以做出若干简单推演或替换,而不必经过创造性的劳动。因此,本领域技术人员根据本发明的揭示,对本发明做出的简单改进都应该在本发明的保护范围之内。上述实施例为本发明的优选实施例,凡与本发明类似的工艺及所作的等效变化,均应属于本发明的保护范畴。

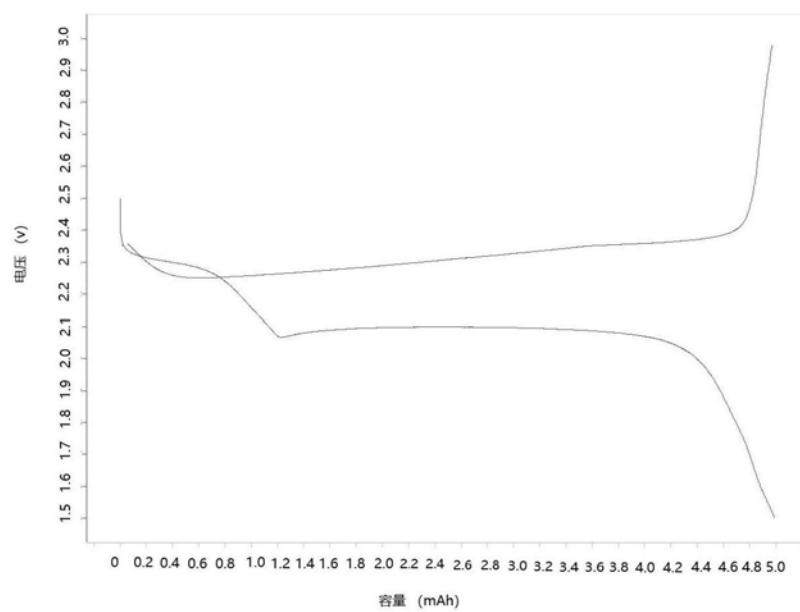


图1

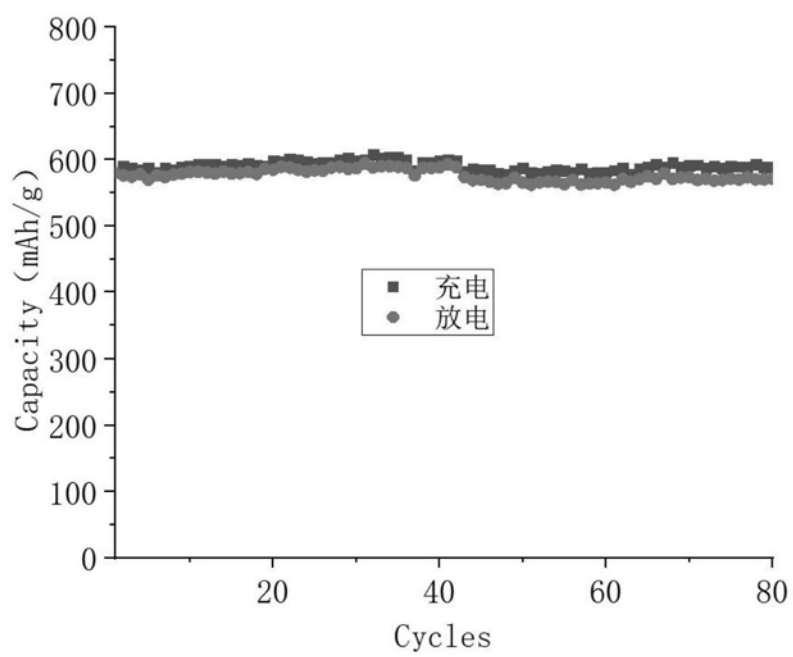


图2