



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103579633 B

(45) 授权公告日 2016.02.17

(21) 申请号 201210281927.8

(22) 申请日 2012.08.09

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清
华-富士康纳米科技研究中心 401 室
专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

related electrochemistry of sulfur -
poly(acrylonitrile) composite cathode
materials for rechargeable lithium
batteries. 《chemistry of materials》.2011,

审查员 林娟

(72) 发明人 何向明 王莉 李建军 高剑

(51) Int. Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 4/137(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56) 对比文件

US 2011/0165466 A1, 2011.07.07,

US 2006/0234123 A1, 2006.10.19,

TW 201213366 A1, 2012.04.01, 全文.

CN 100502097 C, 2009.06.17, 全文.

US 2009/0305135 A1, 2009.10.10, 全文.

US 2009/0311604 A1, 2009.12.17, 全文.

Jean Fanous, et al.. Structure -

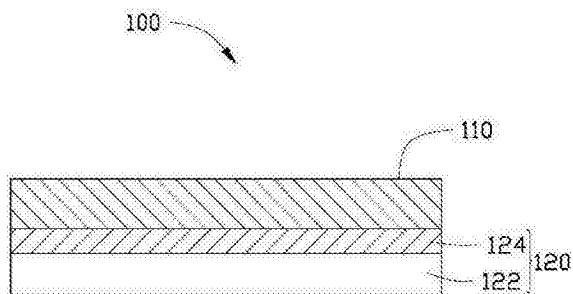
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

正极及锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供一种锂离子电池正极,其包括正极集流体以及正极材料层,该正极材料层设置在该正极集流体至少一表面,该正极材料层包括正极活性材料,该正极活性材料包括硫化聚并吡啶,该硫化聚并吡啶包括聚并吡啶基体及分散在该聚并吡啶基体中的硫,该正极集流体包括聚合物基底及覆盖于该聚合物基底靠近该正极材料层的表面的石墨烯层。本发明还提供一种锂离子电池。



1. 一种锂离子电池正极,其包括:

正极集流体;以及

正极材料层,该正极材料层设置在该正极集流体至少一表面,该正极材料层包括正极活性材料,

其特征在于,该正极活性材料包括硫化聚并吡啶,该硫化聚并吡啶包括聚并吡啶基体及分散在该聚并吡啶基体中的硫,该正极集流体包括聚合物基底及覆盖于该聚合物基底靠近该正极材料层的表面的石墨烯层,该正极活性材料层、石墨烯层及聚合物基底为叠加的三层结构。

2. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该石墨烯层为一个连续的石墨烯片或相互搭接多个石墨烯片。

3. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该石墨烯层仅由石墨烯组成。

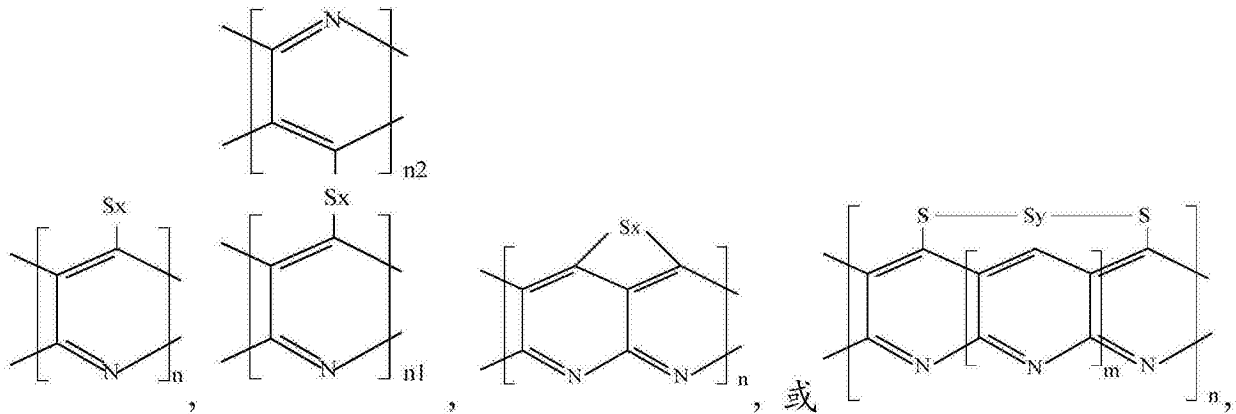
4. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该石墨烯层的厚度为 0.8 纳米至 5 微米。

5. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该聚合物基底的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚苯乙烯及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物中的至少一种。

6. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该正极集流体进一步包括一用于与外部电路电连接的极耳,该极耳与该石墨烯层直接接触从而实现电连接。

7. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该硫为多硫基团 S_x , 其中 x 为 1 至 8 之间的整数,该多硫基团与该聚并吡啶基体通过共价键结合。

8. 如权利要求 7 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该硫化聚并吡啶包括一结构单元,该结构单元的结构式为:



其中, n 、 $n1$ 及 $n2$ 均为大于 1 的整数, m 及 y 均为大于 0 的整数。

9. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该硫为单质硫。

10. 如权利要求 9 所述的锂离子电池正极,其特征在于,该单质硫为分散的单质硫粒子,该每个单质硫粒子为一个硫分子 S_8 或硫原子簇 S_x , 其中 x 为 1 至 7 之间整数,该单质硫粒子均匀分散在该聚并吡啶基体中。

11. 如权利要求 1 所述的锂离子电池正极,其特征在于,在该硫化聚并吡啶中硫的质量百分含量小于或等于 42%。

12. 一种锂离子电池,包括如权利要求 1-11 中任意一项所述的锂离子电池正极。

13. 如权利要求 12 所述的锂离子电池,其特征在于,该锂离子电池的恒流充放电的放电截止电压相对锂为 0V。

14. 如权利要求 12 所述的锂离子电池,其特征在于,该锂离子电池进一步包括负极以及电解质,该正极与负极间隔设置,该电解质设置在该正极与负极之间,该负极包括负极集流体及负极材料层,该负极材料层设置在该负极集流体至少一表面。

15. 如权利要求 14 所述的锂离子电池,其特征在于,该电解质为固体电极质膜,该固体电解质膜与该正极及负极层叠设置,并设置在该正极材料层及该负极材料层之间。

正极及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极及锂离子电池,尤其涉及一种含硫正极及应用该含硫正极的锂离子电池。

背景技术

[0002] 聚丙烯腈(PAN)是由交替碳原子上带有氰基的饱和碳骨架构成的高聚物,其自身并无导电性,但研究发现若将聚丙烯腈粉末与硫粉混合并加热可使聚丙烯腈热解并与硫复合,制备出具有化学活性的可导电的含硫复合材料。该含硫复合材料可作为锂离子电池的正极活性材料,且具有较高的首次放电比容量。请参阅硫化聚丙烯腈锂离子电池的制备,任建国等,《电池》,Vol138, No12, p73-74(2008)。

[0003] 然而,虽然该含硫复合材料作为正极活性材料时具有较高的首次放电比容量,但随着充放电循环的不断进行,充放电容量也随之不断降低,使电池的容量保持率大幅降低,导致电池的循环性能较差。上述文章中揭露的锂离子电池的首次放电容量为906.4 mAh,20次循环后衰减到740.0 mAh,容量保持率为81.7%。

发明内容

[0004] 有鉴于此,确有必要提供一种含硫锂离子电池正极及应用该正极的锂离子电池,使用该正极的锂离子电池具有较高容量保持率。

[0005] 一种锂离子电池正极,其包括正极集流体以及正极材料层,该正极材料层设置在该正极集流体至少一表面,该正极材料层包括正极活性材料,该正极活性材料包括硫化聚并吡啶,该硫化聚并吡啶包括聚并吡啶基体及分散在该聚并吡啶基体中的硫,该正极集流体包括聚合物基底及覆盖于该聚合物基底靠近该正极材料层的表面的石墨烯层。

[0006] 一种锂离子电池,包括上述锂离子电池正极。

[0007] 该锂离子电池正极以硫化聚并吡啶作为正极活性材料,并采用具有石墨烯层的聚合物基底作为正极集流体,该硫化聚并吡啶与该正极集流体具有较好的配合性能,相对于以金属,如铝箔作为正极集流体的锂离子电池具有更好的容量保持率,以及更为优越的安全性。

附图说明

[0008] 图1为本发明实施例锂离子电池正极的侧视示意图。

[0009] 图2为本发明实施例硫化聚并吡啶、单质硫及聚并吡啶的拉曼光谱比较图。

[0010] 图3为本发明另一实施例锂离子电池正极的爆破示意图。

[0011] 图4为本发明实施例锂离子电池的结构示意图。

[0012] 图5为本发明实施例锂离子电池在0V-3V区间的充放电电压曲线图。

[0013] 图6为本发明实施例锂离子电池在1V-3V区间的充放电电压曲线图。

[0014] 图7为本发明实施例锂离子电池充放电循环测试曲线图。

[0015] 图 8 为本发明实施例锂离子电池放置 30 天后与未经放置时的放电电压曲线图。

[0016] 图 9 为本发明实施例锂离子电池自放电 0-30 天的容量保持率曲线图。

[0017] 主要元件符号说明

[0018]

锂离子电池	10
锂离子电池正极	100
正极材料层	110
正极集流体	120
聚合物基底	122
石墨烯层	124
极耳	126
锂离子电池负极	200
负极材料层	210
负极集流体	220
电解质	300
隔膜	400
壳体	500

[0019] 如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

具体实施方式

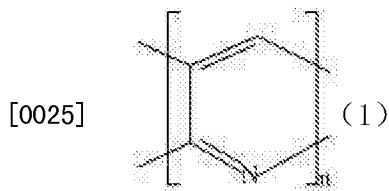
[0020] 以下将结合附图详细说明本发明实施例的正极及应用该正极的锂离子电池。

[0021] 请参阅图 1, 本发明提供一种锂离子电池正极 100, 其包括正极集流体 120 及正极材料层 110。该正极集流体 120 用于承载该正极材料层 110 并传导电流。该正极材料层 110 设置在该正极集流体 120 至少一表面。该正极材料层 110 包括正极活性材料, 并进一步可选择的包括导电剂以及粘结剂。该导电剂以及粘结剂可以与所述正极活性材料均匀混合。该正极活性材料包括硫化聚并吡啶, 该硫化聚并吡啶包括聚并吡啶 (poly(pyridinopyridine), PPY) 基体及分散在该聚并吡啶基体中的硫。该正极集流体 120 包括一聚合物基底 122 及覆盖于该聚合物基底 122 至少一表面的石墨烯层 124。具体地, 该石墨烯层 124 设置在该聚合物基底 122 靠近该正极材料层 110 的表面, 该正极材料层 110 设置在该石墨烯层 124 表面。

[0022] 下面分别对该锂离子电池正极 100 中的正极活性材料及正极集流体进行说明。

[0023] (一) 正极材料层

[0024] 该正极材料层 110 的正极活性材料包括硫化聚并吡啶, 该硫化聚并吡啶中的聚并吡啶基体的材料包括如下的式(1)所述的结构单元。

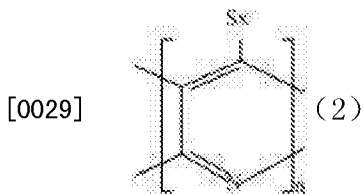


[0026] 其中, n 为大于 1 的整数。该聚并吡啶基体为使聚丙烯腈发生环化反应得到。

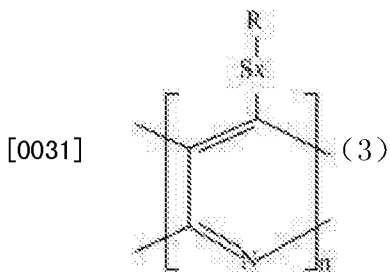
[0027] 所述分散在该聚并吡啶基体中的硫可以以掺杂结构的形式掺杂在聚并吡啶基体中。也就是说, 所述硫是与所述聚并吡啶基体通过共价键结合的多硫基团 S_x 。该多硫基团 S_x

中 x 为 1 至 8 中的整数, 优选为 2 至 8 中的整数, 更为优选为 4。当该多硫基团含有多个硫时 (即 $x > 1$) 时, 该多个硫一对一连接形成链状结构, 例如, 当 $x=4$ 时, 该多硫基团为 $-S-S-S-S-$, 当 $x=8$ 时, 该多硫基团为 $-S-S-S-S-S-S-S-S-$ 。所述分散在该聚并吡啶基体中的硫在该硫化聚并吡啶中的质量百分含量优选为小于或等于 41%。

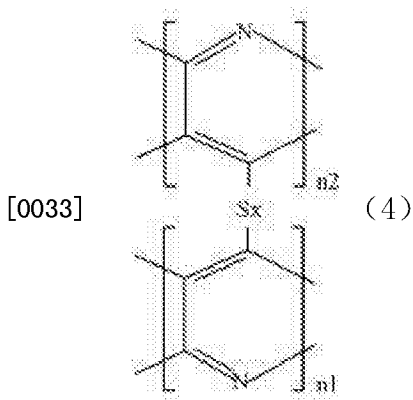
[0028] 该多硫基团 S_x 优选是掺杂在该聚并吡啶基体的结构单元 (1) 中, 具体与该结构单元中的碳相连。例如, 该硫化聚并吡啶可包括一结构单元, 该结构单元的结构式如下式 (2) 所示。该硫化聚并吡啶的分子量可以大于或等于 188。

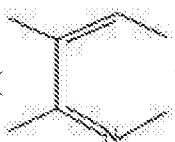


[0030] 进一步地, 该多硫基团 S_x 还可以与其他功能团 R 相连, 如结构式 (3) 所示。



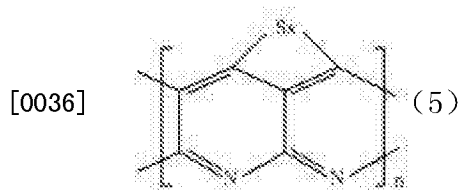
[0032] 在式 (3) 中, R 无特别限制, 可以根据需要进行选择, 如羧基、羟基或芳香基等。另外, R 还可以是式 (2) 或式 (1) 的结构单元。例如, 该硫化聚并吡啶可包括一如式 (4) 所示的结构单元, 该结构单元由两个式 (1) 中的结构单元通过多硫基团 S_x 相连。其中, n_1 及 n_2 均为大于 1 的整数, 且 n_1 与 n_2 可以相等或不相等。



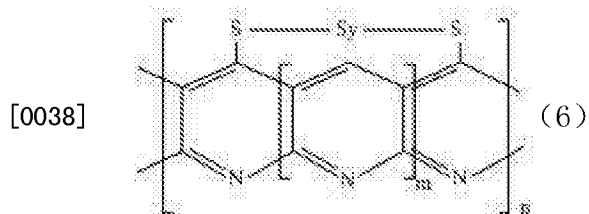
[0034] 在式 (4) 中, 不同的并吡啶单元 () 可以属于不同聚并吡啶结构单元

(1)。另外, 该两个并吡啶单元也可以属于同一聚并吡啶结构单元 (1), 当该两个并吡啶单元属于同一聚并吡啶结构单元 (1) 时, 该两个并吡啶单元可以相邻或间隔。

[0035] 具体地, 当该两个吡啶单元相邻时, 该硫化聚吡啶可包括如式(5)所示的结构单元。



[0037] 当该两个吡啶单元间隔时, 该硫化聚吡啶可包括如式(6)所示的结构单元。



[0039] 其中, S_y 也为链状的多硫基团, m 及 y 均为大于 0 的整数。优选地, $m \leq y \leq 6$ 。

[0040] 所述分散在该聚吡啶基体中的硫还可以以单质硫的形式与如式(1)所示的该聚吡啶基体复合。优选地, 该单质硫为分散的粒子。该每个单质硫粒子可以为一个硫分子 S_8 , 然而优选以硫原子簇形式存在, 即每个单质硫粒子为 S_x , 其中 x 为 1 至 7 之间整数。大量该单质硫粒子均匀分散在该聚吡啶基体中, 由于每个单质硫粒子可以仅为一个硫分子或硫原子簇, 且多个硫粒子均匀分散, 该大量硫粒子可以看作弥散于该聚吡啶基体中。

[0041] 该硫化聚吡啶中可以仅包括所述多硫基团 S_x 或单质硫, 也可以同时包括该多硫基团 S_x 及单质硫。无论硫为掺杂的多硫基团还是单质硫, n 、 n_1 及 n_2 的值越大, 则对应的硫化聚吡啶聚中吡啶单元越多, 环状结构相互连接形成的链状结构越长, 导电性越好。

[0042] 下面介绍该硫化聚吡啶的一种制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0043] S1, 将单质硫与聚丙烯腈混合, 形成一混合物;

[0044] S2, 在真空或保护气氛中 250℃ 至 500℃ 温度范围加热该混合物, 得到一含硫复合材料; 以及

[0045] S3, 将该含硫复合材料在液相介质中与单质硫的还原剂反应, 从而部分去除该含硫复合材料中的硫, 得到硫化聚吡啶。

[0046] 在该步骤 S1 中, 该单质硫及聚丙烯腈为固固混合, 均可以为粉末或颗粒状, 该两种粉末或颗粒可通过搅拌的方式均匀混合。所述聚丙烯腈的分子量不限, 优选为 1000-100000。单质硫与聚丙烯腈的加入量没有特定要求, 一般地, 该单质硫与聚丙烯腈的质量比可以为 1:2 至 10:1。

[0047] 在该步骤 S2 中, 该在真空或保护气氛中的加热步骤一方面可以使该聚丙烯腈发生环化反应, 形成该聚吡啶基体, 另一方面使单质硫被加热至气态, 从而均匀分散至聚吡啶基体表面。在所述含硫复合材料中, 硫主要以所述多硫基团 S_x 的形式与所述聚吡啶基体通过共价键连接, 另外一部分硫以单质硫颗粒的形式均匀分布于该聚吡啶基体中, 与该聚吡啶基体形成复合。该单质硫颗粒的质量较大(大于 S_8 的分子量), 与该聚吡啶基体的结合方式可以是结合力较弱的分子间作用力, 如范德华力结合。该保护气氛可以为惰性气体及氮气中的至少一种。

[0048] 进一步地, 该步骤 S2 可以在密闭环境中进行, 从而使硫不会因加热而气化流失,

且由于单质硫的气化,该密闭环境在加热时的压强大于 1 个大气压,从而促进硫在反应产物中的均匀分散。

[0049] 该步骤 S2 的温度范围优选为 320℃ 至 400℃,在该温度范围,该聚丙烯腈的环化可以充分的进行,形成多个连续的环状结构,使式(1)的结构单元中 n 大于或等于 10。该加热温度更为优选为 350℃。该步骤 S2 的加热时间可以根据混合物的量加以确定,如 1 至 10 小时。

[0050] 例如,在一实施例中,该混合物在密封高压釜中加热至 350℃ 并保温 2 小时,得到含硫复合材料,经过测试,在该含硫复合材料中硫的质量百分含量为 47%。

[0051] 在该步骤 S3 中,该还原剂具有较强的还原性,能与单质硫发生化学反应,将单质硫还原为低价态(-2 价)的硫化物,如硫化氢或可溶性的硫盐,该可溶性的硫盐可以为硫化钠、硫化钾或硫化锂等。例如,该还原剂可以为硼氢化钾或水合肼,该低价态的硫可以为硫化氢。

[0052] 该液相介质能够溶解该还原剂,可以举例为水或乙醇。该含硫复合材料在该液相介质中不溶且不发生反应,从而使该含硫复合材料与该还原剂形成固液混合。

[0053] 由于该含硫复合材料中的硫以两种方式存在,即一部分以多硫基团 S_x 的形式与该聚并吡啶基体通过共价键连接,另一部分以颗粒较大的单质硫的形式与该聚并吡啶基体形成复合,通过该还原剂与该含硫复合材料进行化学反应,可以将该颗粒较大的单质硫部分或全部从该含硫复合材料中去除,仅留小分子量的多硫基团 S_x 与聚并吡啶基体结合形成硫化聚并吡啶。

[0054] 请参阅图 2,硫化聚并吡啶的拉曼光谱与单质硫及单独热解聚丙烯腈得到的聚并吡啶的拉曼光谱进行对比。图 2 中,曲线 a 为氩气中热解聚丙烯腈,曲线 b 为空气中热解聚丙烯腈,曲线 c 为硫化聚并吡啶,曲线 d 为单质硫。可以看到在硫化聚并吡啶中,与聚并吡啶的 1582cm^{-1} 及 1375cm^{-1} 处的两个峰对应的两个峰向低波数移动,且出现 387cm^{-1} 及 928cm^{-1} 峰,均证明多硫基团通过共价键与该聚并吡啶基体结合,即相对于聚并吡啶的两个对应 C-C 键的吸收峰(G-band 及 D-band),硫化聚并吡啶的相对应得两个吸收峰向低波数移动,证明硫与聚并吡啶之间通过共价键 C-S 连接。

[0055] 在该步骤 S3 中,该还原剂的加入量优选为相对于硫过量,从而使该颗粒较大的单质硫能够完全被还原去除。可以理解,该还原剂仅能将颗粒较大的单质硫去除,而由于该多硫基团 S_x 较小且与该聚并吡啶基体通过共价键结合,是以掺杂的方式掺杂在该聚并吡啶基体中形成硫化聚并吡啶分子,因此,该还原剂并不会从该硫化聚并吡啶中去除该多硫基团 S_x 。

[0056] 在一实施例中,经过测试,该含硫量为 47% 的含硫复合材料在步骤 S3 去除单质硫后,得到的硫化聚并吡啶含硫量的质量百分含量小于或等于 42%。

[0057] 具体地,该步骤 S3 可包括以下步骤:

[0058] S31,将该含硫复合材料放入一盛有该液相介质的容器中;

[0059] S32,通过机械搅拌或超声振荡将该含硫复合材料在该液相介质中进行均匀分散;

[0060] S33,向该容器中加入该还原剂,并继续机械搅拌或超声振荡,使该还原剂溶解于该液相介质中并与该含硫复合材料进行反应;以及

[0061] S34,将得到的硫化聚并吡啶从该液相介质中分离提纯。

[0062] 进一步地,可在该步骤 S33 中加热该液相介质,从而促进该化学反应的进行,该加热温度可以为 90℃至 150℃。

[0063] 进一步地,在所述 S3 步骤后,还可进一步包括步骤 S4:将所述硫化聚并吡啶中的多硫基团 S_x 电化学还原成单质硫。

[0064] 该电化学还原的电位可以为 1.75V 至 1.7V (对 Li^+/Li)。具体地,可将该硫化聚并吡啶放置于电化学反应装置(如原电池)中作为负极,在 1.75V 至 1.7V (对 Li^+/Li) 进行放电反应。本实施例中,对电极为金属锂,电流密度为 20mA/g,放电截止电压为 0V。由于在多硫基团 S_x 中, x 为 1 至 8 中的整数,且多硫基团 S_x 通过共价键与聚并吡啶基体的不同碳原子连接,因此,通过该还原步骤 S4 得到的单质硫为分散的单质硫粒子,该单质硫为一个硫分子 S_8 或硫原子簇,即每个单质硫粒子为 S_x , 其中 x 为 1 至 7 之间整数。该步骤 S4 为不可逆步骤,即无法通过电化学氧化将单质硫粒子再与聚并吡啶基体的碳原子通过共价键连接。该步骤 S4 形成了单质硫与聚并吡啶基体的复合材料,然而此时该单质硫为单个硫分子或硫原子团簇,从而使单质硫均匀弥散在该聚并吡啶基体中,从而可以进一步提高该硫化聚并吡啶的电化学稳定性。

[0065] 该正极材料层 110 可以进一步包括导电剂以及粘结剂。该导电剂可以为碳素材料,如碳黑、导电聚合物、乙炔黑、碳纤维、碳纳米管及石墨中的一种或多种。该粘结剂可以是聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚偏(二)氟乙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、氟类橡胶、三元乙丙橡胶及丁苯橡胶 (SBR) 中的一种或多种。

[0066] (二) 正极集流体

[0067] 该正极集流体 120 中的该聚合物基底 122 可为连续膜状结构或多孔网状结构。该聚合物基底 122 用于承载所述石墨烯层 124 及所述正极材料层 110。所述聚合物基底 122 的厚度可优选 1 微米~200 微米。该聚合物基底 122 的材料优选为具有较小密度且不易被电解液腐蚀的聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯醇 (PVA)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS) 或丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚合物 (ABS) 等。相对于金属集流体,该聚合物基底 122 具有较好的耐用性及耐弯折性,且具有较小的重量。因此该聚合物基底 122 可以减小该锂离子电池正极 100 及应用该正极的锂离子电池的重量,并提高该锂离子电池的能量密度。在一实施例中,当采用该正极 100 的锂离子电池的容量为 10Ah 时,能量密度可以超过 420Wh/kg。

[0068] 该正极集流体 120 中的该石墨烯层 124 可为一连续的膜状结构且连续地覆盖于该聚合物基底 122 的至少一表面。该石墨烯层 124 一侧与该聚合物基底 122 的表面直接接触,另一侧与正极材料层 110 直接接触。

[0069] 该石墨烯层 124 与该聚合物基底 122 可通过压力压合,从而使二者之间仅通过分子间作用力紧密结合,或者可通过粘结剂将二者紧密粘结。进一步地,该石墨烯层 124 也可覆盖于所述聚合物基底 122 的垂直于厚度方向的两个相对表面。

[0070] 该石墨烯层 124 为一个连续的石墨烯片或多个石墨烯片。该每个石墨烯片可包括 1~10 层层叠的石墨烯,该石墨烯是由多个碳原子通过 sp^2 键杂化构成的二维平面结构。当该石墨烯层 124 包括多个石墨烯片时,该多个石墨烯片可以相互搭接,形成面积较大的石墨烯层 124,和 / 或相互叠加形成厚度较厚的石墨烯层 124,该多个石墨烯片之间通过范德

华力相结合。该整个石墨烯层 124 的厚度可为 0.8 纳米至 5 微米。该石墨烯层 124 的厚度优选为 0.8 纳米至 1 微米,更优选为单层石墨烯的厚度,即 0.8 纳米左右。该石墨烯层 124 可为一完整的单层石墨烯覆盖在所述聚合物基底 122 的表面。石墨烯为由多个碳原子通过 sp^2 键杂化构成的单层的二维平面结构,具有很好的导电性,电子在石墨烯中的运动速度达到了光速的 $1/300$,远远超过了电子在一般导体中的运动速度,且石墨烯自身具有很大的比表面,能与聚合物基底 122 及正极材料层 110 通过分子间作用力很好地结合,从而可提高整个正极集流体 120 的导电性及电化学稳定性。

[0071] 该石墨烯层 124 可通过溶液涂覆法或石墨烯转移法设置于该聚合物基底 122 表面。

[0072] 在溶液涂覆法中,石墨烯粉体通过磁力搅拌、机械搅拌或超声分散的方式分散于一挥发性有机溶剂或水中以形成一石墨烯分散液。该石墨烯分散液通过刮涂、刷涂、喷涂、静电涂覆(electrostatic coating)、粘辊(roll coating)、丝网印刷或浸渍提拉法涂覆于聚合物基底 122 表面,并干燥得到具有石墨烯层 124 的聚合物基底 122。通过所述溶液涂覆法可在所述聚合物基底 122 的表面上形成由多个石墨烯片相互搭接形成的大面积的石墨烯层 124 或者无序堆叠的具有较大厚度的石墨烯层 124。

[0073] 在石墨烯转移法中,一个连续完整的石墨烯片通过化学气相沉积法生长在硅基底表面,将该聚合物基底 122 覆盖该生长在硅基底表面的石墨烯片之上并压合后,由于该石墨烯片与该聚合物基底 122 之间可以具有更强的结合力,在将该聚合物基底 122 从硅基底上揭下时,可以同时将该石墨烯片从该硅基底揭下,从而使该石墨烯片转移至该聚合物基底 122 表面。另外,也可以在覆盖聚合物基底 122 之后通过溶液刻蚀硅基底的方法将该硅基底去除,从而使该石墨烯片转移至该聚合物基底 122 表面。

[0074] 请参阅图 3,所述正极集流体 12 可进一步包括一用于与外部电路电连接的极耳 126,该极耳 126 与所述石墨烯层 124 直接接触从而实现电连接。该极耳 126 为片状结构,材料可以为导电性较好的金属材料,如铜箔、金箔或铝箔。该极耳 126 可以固定于该聚合物基底 122,一端覆盖于该石墨烯层 124,另一端突出于该石墨烯层 124 和聚合物基底 122。

[0075] 请参阅图 4,本发明提供一种锂离子电池 10,该锂离子电池 10 包括所述正极 100,并进一步包括负极 200,以及电解质 300。该正极 100 与负极 200 间隔设置,该电解质 300 设置在该正极 100 与负极 200 之间。

[0076] 该负极 200 可包括负极集流体 220 及负极材料层 210,该负极集流体 220 用于承载该负极材料层 210 并传导电流,形状可以为箔片或网状。该负极集流体 220 的材料可以选自铜、镍或不锈钢。该负极材料层 210 设置在该负极集流体 220 至少一表面。该负极材料层 210 包括负极活性材料,进一步可选择的包括导电剂以及粘结剂。导电剂以及粘结剂可以与所述负极活性材料均匀混合。

[0077] 该正极材料层 110 与该负极材料层 210 相对设置并与该电解质 300 接触。该电解质 300 可以为固体电极质膜或非水电解液。该固体电极质膜与该正极 100 及负极 200 层叠设置,并设置在该正极材料层 110 及该负极材料层 210 之间。当该电解质 300 为非水电解液时,该正极 100 与该负极 200 均设置在该电解液中,并且该锂离子电池 10 可进一步包括一隔膜 400 设置在该正极材料层 110 及该负极材料层 210 之间。

[0078] 该非水电解液包括溶剂及溶于溶剂的锂盐溶质,该溶剂可选自环状碳酸酯、链状

碳酸酯、环状醚类、链状醚类、腈类及酰胺类中的一种或多种,如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙醚、乙腈、丙腈、苯甲醚、丁酸酯、戊二腈、己二腈、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷及乙腈及二甲基甲酰胺中的一种或多种。该锂盐溶质可选自氯化锂(LiCl)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、甲磺酸锂(LiCH₃SO₃)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)及双草酸硼酸锂(LiBOB)中的一种或多种。该固体电解质膜的材料可选自LiI、LiN₃或聚氧乙烯或聚丙烯腈等聚合物基体与上述非水电解液的锂盐溶质的混合。该隔膜为多孔膜,材料可以列举为聚烯烃类材料(如聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE))或无机材料(如多孔陶瓷)。

[0079] 该正极材料层 110 与该负极材料层 210 可以采用相同的导电剂及粘结剂。

[0080] 可以理解,上述负极 200、电解质 300 及隔膜 400 的材料不限于所列举的种类,可以分别选用本领域的其它常规材料。

[0081] 另外,该锂离子电池 10 可进一步包括一外壳 500,该正极 100,负极 200、隔膜 400 及电解质 300 容置并密封于该外壳 500 中。

[0082] 可以理解,该正极 100 及负极 200 中,该正极集流体 120 及负极集流体 220 的两个相对的表面均可相应设置正极材料层 110 及负极材料层 210,该锂离子电池 10 可以包括多层交替重叠并相互间隔的上述正极 100 及负极 200。另外,该重叠并间隔设置的正极 100 及负极 200 可整体卷绕的设置在一壳体 500 中。

[0083] 该锂离子电池 10 的正极 100 以硫化聚并吡啶作为正极活性材料,并采用具有石墨烯层 124 的聚合物基底 122 作为正极集流体 120,该硫化聚并吡啶与该正极集流体 120 具有较好的配合性能,相对于以金属,如铝箔作为正极集流体的锂离子电池具有更好的容量保持率,以及更为优越的安全性。

[0084] 实施例

[0085] 正极集流体中聚合物基底为PET膜,厚度为12微米。石墨烯粉体被分散在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中制成质量百分含量为0.25%的石墨烯浆料,该石墨烯浆料通过刮涂的方法涂覆在PET膜表面,并在80℃烘干8小时,制备得到正极集流体。硫化聚并吡啶中硫的质量百分含量约为42%。硫化聚并吡啶与作为导电剂的乙炔黑、作为粘结剂的PVDF及作为溶剂的DMF混合,硫化聚并吡啶与乙炔黑、PVDF的质量比约为7:2:1,得到正极浆料。将该正极浆料通过刮涂的方法涂覆在该正极集流体具有石墨烯层的表面,并在120℃烘干24小时,得到正极。负极采用金属锂,电解液为1 mol/L LiPF₆,溶剂为体积比1:1的EC和DEC的混合溶剂,在手套箱中组装锂离子电池。

[0086] 电池测试

[0087] 请参阅图5,将该实施例的锂离子电池在室温下进行恒流充放电,放电截止电压为0V,充放电电压区间为0V至3V区间,从充放电电压曲线可以看到,该硫化聚并吡啶在较低的0.1V至0.25V区间具有充放电电压平台,该锂离子电池在该充放电电压下具有可逆的充放电容量。然而在该区间进行充电时,采用金属铝作为集流体稳定性较差,从而不仅影响电池的充放电性能,还会带来安全性的问题。而采用表面具有石墨烯层的聚合物基底作为正极集流体,可以使该正极集流体在该电压区间较为稳定,从而使该锂离子电池在0V至3V区间可以具有较为稳定的充放电循环性能,并且使该锂离子电池具有更好的安全性。

[0088] 在 30℃ 恒温箱中测试该实施例的锂离子电池的充放电循环性能。锂离子电池在化成阶段的电流为 2mA，循环次数为 3 次，之后采用 5.0mA 的电流进行恒流充放电，充电截止电压为 3.0V，放电截止电压为 1.0V。请参阅图 6 及图 7，图 6 示出上述实施例的锂离子电池的第 1 次及第 30 次充放电电压曲线，图 7 为上述实施例的锂离子电池充放电 30 次的容量曲线。可以看出，该实施例的锂离子电池充电电压平台为 2.24V，放电电压平台为 1.95V，两者电压差小于 0.3V，首次放电容量为 114.3mAh，且 30 次循环后的放电容量仍然大于 110mAh，库仑效率达到 96.8%，每次循环的平均容量衰减率小于 0.11%。

[0089] 将上述实施例的锂离子电池进行自放电性能测试，先将锂离子电池恒流充电至 3.0V，并放置 1-30 天后进行恒流放电。请参阅图 8 及图 9，图 8 为上述实施例的锂离子电池在放置 30 天后与未经放置的放电曲线比较，图 9 为上述实施例的锂离子电池分别在放置 5、10、15、20、25 及 30 天后的容量保持率（放置 n 天后的放电容量：未经放置的放电容量）。可以看出，虽然锂离子电池的放电容量随放置时间的增加而减小，然而在放置 30 天后，该实施例的锂离子电池的自放电率仅有 0.8%。

[0090] 对比例

[0091] 该对比例的锂离子电池与上述实施例的锂离子电池相同，区别仅在将金属铝作为正极集流体。将该对比例的锂离子电池进行恒流充放电循环测试及自放电性能测试，条件与上述实施例的测试条件相同。

[0092] 上述对比例的锂离子电池进行 30 次恒流充放电循环，每次循环的平均容量衰减率为 0.32%。将该对比例的锂离子电池进行自放电性能测试，在放置 30 天后自放电率已经达到 17%。表明采用石墨烯层覆盖聚合物基底的正极集流体与硫化聚并吡啶配合性能更好，具有更好的库仑效率及较小的容量衰减率，且电池自放电率更低。

[0093] 另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其它变化，当然，这些依据本发明精神所做的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

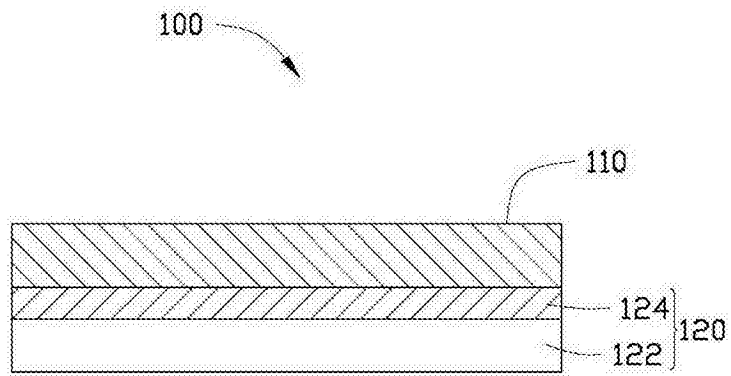


图 1

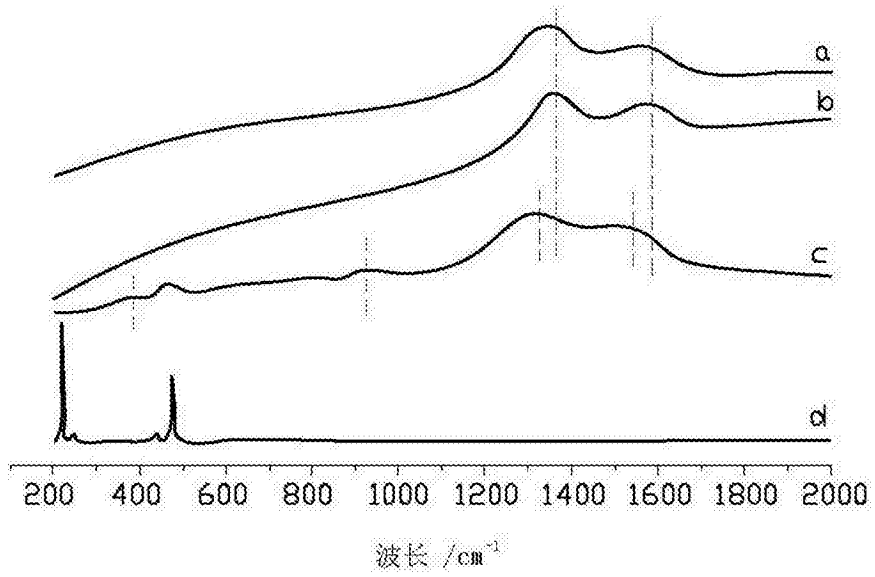


图 2

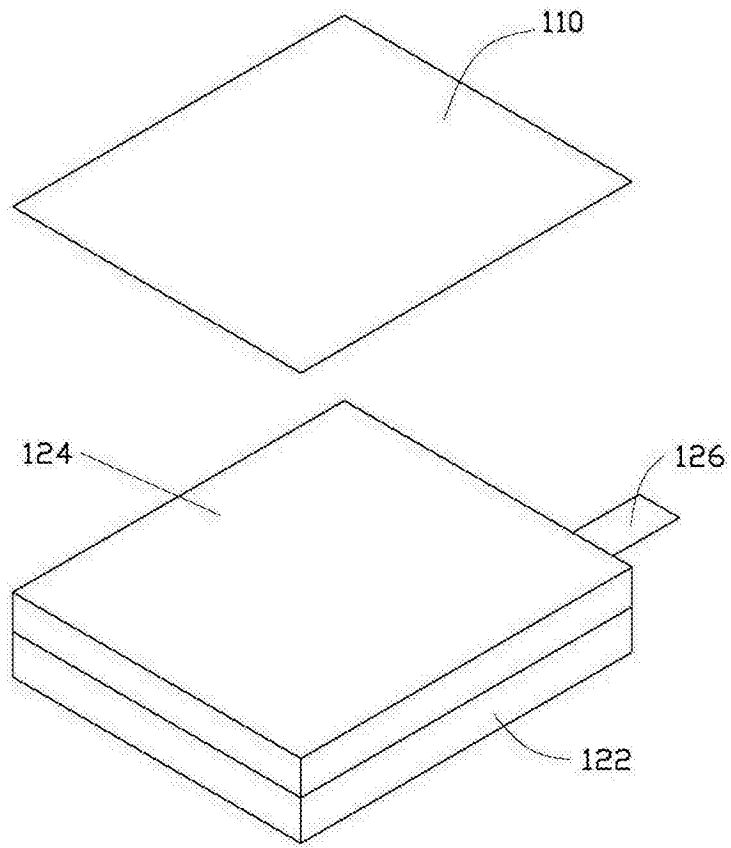


图 3

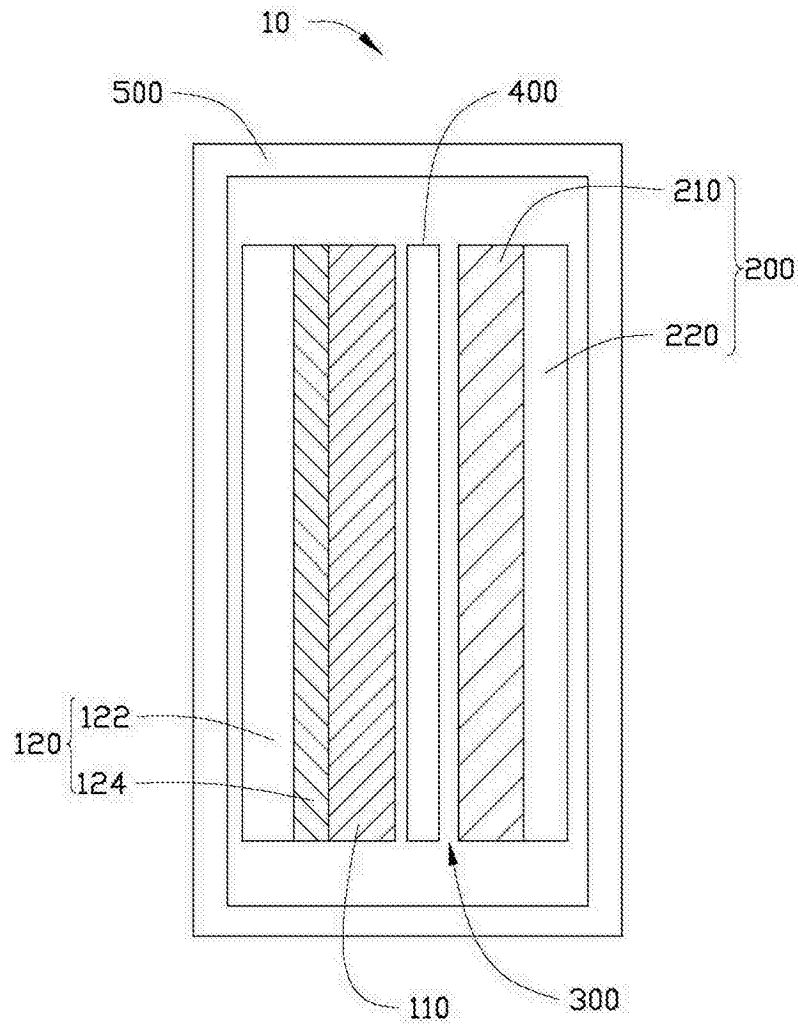


图 4

电压/V (相对锂)

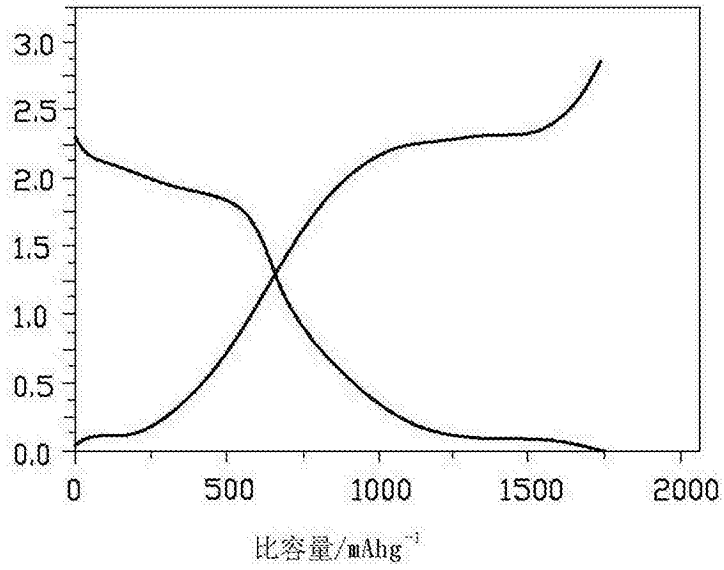


图 5

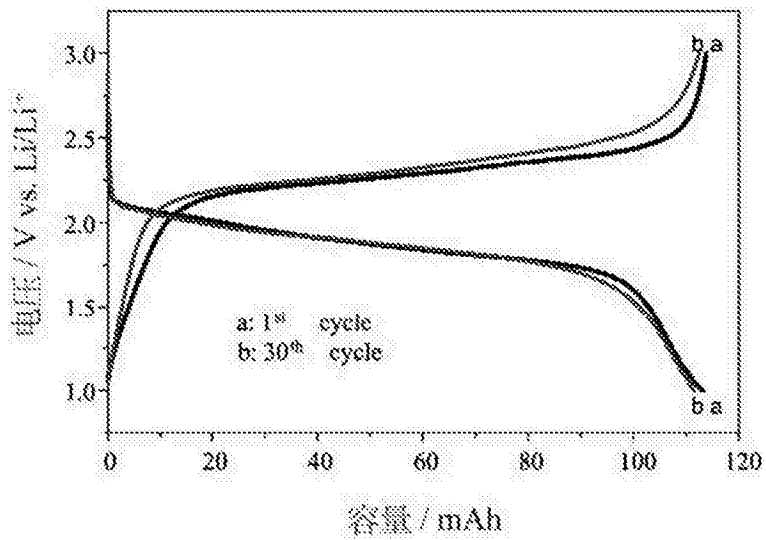


图 6

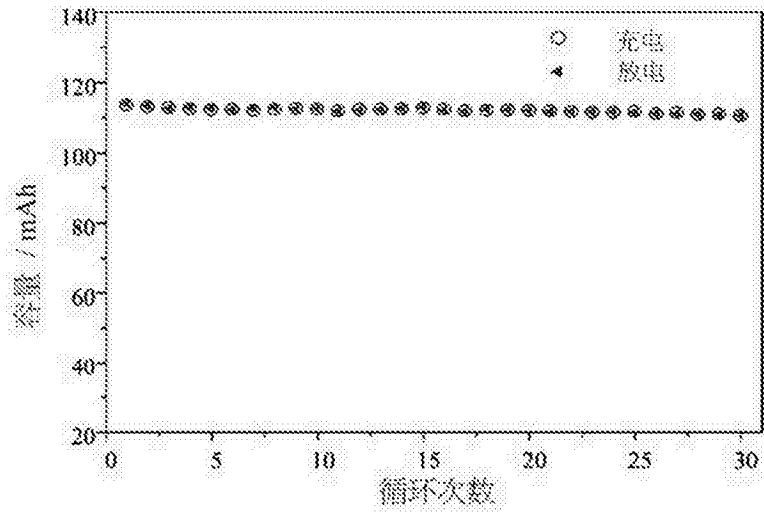


图 7

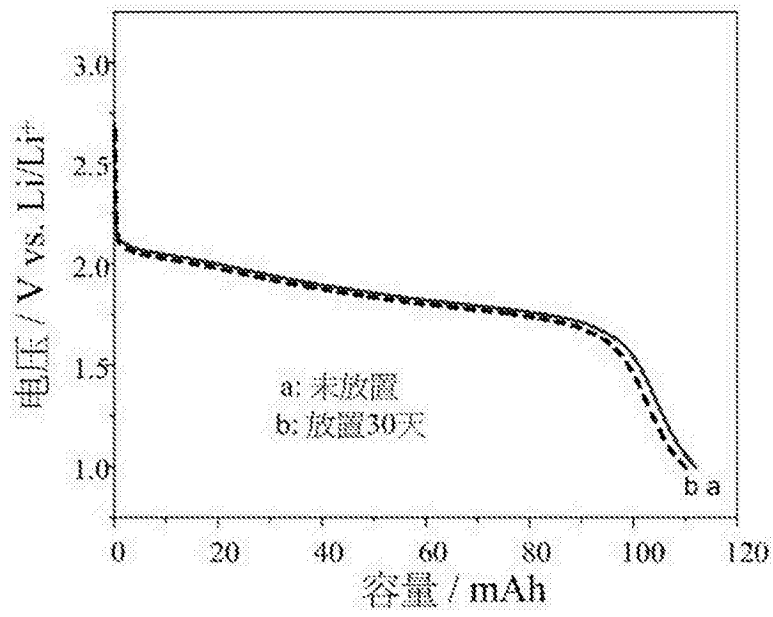


图 8

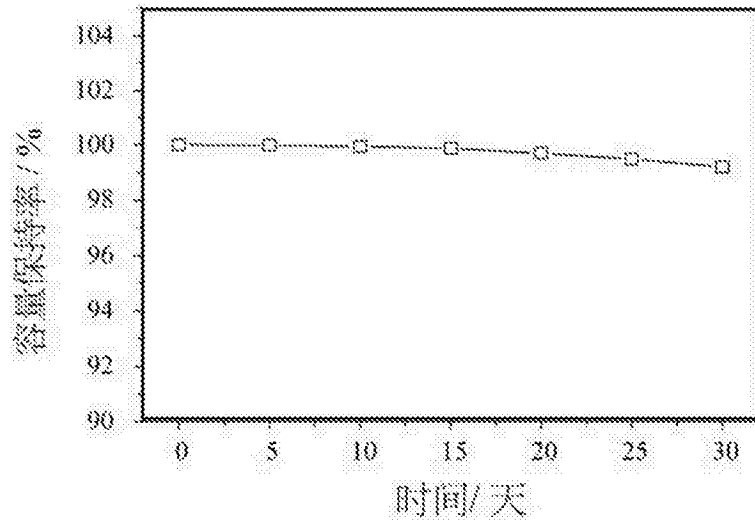


图 9