

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

H01M 4/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96118933.9

[43]公开日 1998年7月1日

[11] 公开号 CN 1186349A

[22]申请日 96.12.26

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 于雷 王献红 李季
景遐斌 王佛松

权利要求书 1 页 说明书 4.0 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新型全固态锂电池正极材料的制备

[57]摘要

本发明属于全固态锂二次电池的正极材料制备方法

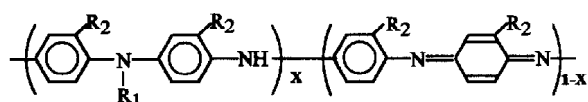
本发明用聚苯胺衍生物与有机硫化物复合，具有比聚苯胺更好的与有机硫化物的相容性，而达到更接近分子水平的相互作用，使用部分氟取代的聚苯胺，具有比聚苯胺更强的碱性，对有机硫化物有更好的催化作用，可以获得比使用聚苯胺催化比能量更高的正极。在 N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂中，制成聚苯胺衍生物与有机硫化物的复合溶液，加入导电碳黑，涂或刷于集流体：铜、铝、铂或不锈钢表面，得到高比能的锂二次电池正极。本方法操作简单，在高比能锂电池领域有良好的应用前景。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种新型全固态锂二次电池正极材料的制备方法, 选择聚苯胺衍生物与有机硫化物复合, 溶液共混与物理混合的方法联合使用, 从而改善催化剂与有机硫化物的相容性, 聚苯胺衍生物与有机硫化物比聚苯胺与有机硫化物更接近分子水平的复合, 从而达到更好的催化效果, 具体结构如下:

聚苯胺的衍生物:



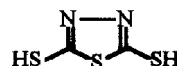
$$\text{R}_1 = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad (n=1\sim 12) \text{ 或 } -\text{H}$$

$$\text{R}_2 = -\text{H}, -\text{Cl}, -\text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \text{ 或 } -\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad (n=1\sim 12)$$

$$x = 0\sim 1$$

有机硫化物:

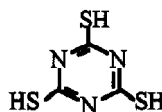
(1) 二巯基噻二唑



(2) 2,2'-二巯基乙醚



(3) 三聚硫氰酸



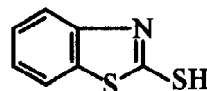
(4) 1,2-乙二硫醇



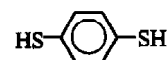
(5) 2,2'-二巯基乙硫醚



(6) 2-巯基苯并噻唑



(7) 对苯二硫酚



将聚苯胺衍生物与有机硫化物, 摩尔比为1/0.5~1.2, 在电磁搅拌下溶于有机溶剂中, 有机溶剂包括四氢呋喃、碳酸丙烯酯、N-甲基吡咯烷酮, 加入0~15w%的导电炭黑后, 继续搅拌4~12h, 随后将混合物用超声波振荡2~12h, 再将混合物用胶体磨或在加入玻璃珠的振荡器中处理1~6h, 将所得混合物用印刷或浇铸的方法均匀涂于集流体表面, 集流体包括铜、铝、铂或不锈钢, 在空气中挥发出全部溶剂, 再在真空中干燥12~48h.

说明书

新型全固态锂电池正极材料的制备

本发明属于全固态锂二次电池正极材料的制备方法。

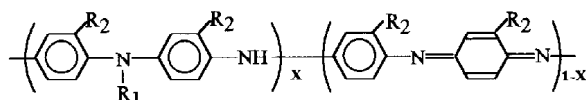
随着人们对世界能源问题的高度重视，社会对价格低廉、高比能、可循环充放电的化学电源的需求越来越迫切，尤其是汽车工业的高速发展，对可用于电动汽车的化学电源起到了巨大的推动作用，1989年，美国的S. J. Visco等人在《电化学会志》“A Novel Class of Organosulfur Electrode for Energy Storage” (J. Electrochem. Soc. 136 (661) 1989)和“Novel Solid Redox Polymerization Electrode” (J. Electrochem. Soc. 138 (1891) 1991)等文章中报道了用有机硫化物作为锂电池的正极材料，得到了各国学者和工业界的高度重视。有机硫化物具有高的能量密度 (>900wh/kg)，可以在常温~150°C的范围使用。实验室组装的锂/固体电解质/二巯基噻二唑电池在100°C能量密度达到140Wh/kg。在电池充放电过程中，有机硫化物的氧化还原反应相对于聚合和解聚过程，也就是S-S键的生成和断裂过程。

尽管有机硫化物具有高的储能密度，但是它在常温下的氧化还原反应非常缓慢，这成为阻碍这种材料使用的重要因素。1995年日本的N. Oyama等人在《自然》“Dimercapton-Polyaniline Composite Electrodes for Lithium Batteries with High Energy Density” (Nature, 373 (598) 1995)等文章中报道了用聚苯胺与有机硫化物复合作为正极材料，使有机硫化物的氧化还原反应速率和可逆性得到了显著的提高，能量密度达到185Ah/kg，在室温下以0.1mA/cm²的电流密度可以循环充放电83圈而容量没有显著变化。聚苯胺在其中起到了电化学的催化作用，并且聚苯胺本身也作为可储能的正极活性物质之一。

本发明的目的是提供一种全固态锂二次电池正极材料的制备方法，即选择聚苯胺衍生物与有机硫化物复合，溶液共混与物理混合的方法联合使用，从而改善催化剂与有机硫化物的相容性，聚苯胺衍生物与有机硫化物比聚苯胺与有机硫化物更接近分子水平的复合，从而达到更好的催化效果。

本发明用聚苯胺衍生物作为电化学催化剂和正极活性物质与有机硫化物复合，具体结构如下：

1). 聚苯胺的衍生物：



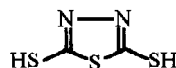
其中：R₁ = - C_nH_{2n+1} (n=1~12) 或 - H

R₂ = - H, - Cl, - OC_nH_{2n+1} 或 - C_nH_{2n+1} (n=1~12)

$$x = 0 \sim 1$$

2). 有机硫化物:

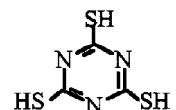
(1). 2,5-二巯基噻二唑



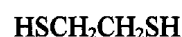
(2). 2,2'-二巯基乙醚



(3). 三聚硫氰酸



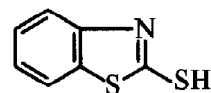
(4). 1,2-乙二硫醇



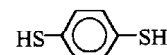
(5). 2,2'-二巯基乙硫醚



(6). 2-巯基苯并噻唑



(7). 对苯二硫酚



将聚苯胺衍生物与有机硫化物，摩尔比为1/0.5~1.2，在电磁搅拌下溶于有机溶剂中，有机溶剂包括四氢呋喃、碳酸丙烯酯和N-甲基吡咯烷酮，加入0~15w%的导电碳黑后，继续搅拌4~12h，随后将混合物用超声波振荡2~12h，再将混合物用胶体磨或在加入玻璃珠的振荡器中处理1~6h，将所得混合物用印刷或浇铸的方法均匀涂于集流体表面，集流体包括铜、铝、铂或不锈钢，在空气中挥发出全部溶剂，再在真空中干燥12~48h，得到正极(2~20mg/cm²)具有良好的氧化还原特性和高储能密度。

本发明方法简单，可以在不需要复杂工业设备和操作手段的情况下，制备出聚苯胺衍生物和有机硫化物的复合正极；使用聚苯胺衍生物，可以比聚苯胺更好的与有机硫化物相互复合，而达到近分子水平的相互作用；使用部分氮取代的聚苯胺衍生物，具有比聚苯胺更强的碱性，对有机硫化物有更好的催化作用，可以获得比使用聚苯胺催化比能量更高的正极；可以用浇铸、印刷和喷涂等方法，并且通过选择不同的浓度，可得到各种厚度的正极材料。

本发明提供的实施例如下：

实施例1:

N-甲基聚苯胺(x=0.79) 0.3g, 2,5-二巯基噻二唑0.37g, 摩尔比为1/0.84, 在搅拌的情况下依次加入5ml N-甲基吡咯烷酮中，制成混合溶液，加入0.06g(9.0w%)导电碳黑，搅拌12h。将上述混合物再经过超声振荡4h，再用胶体磨处理1h，涂于铜箔集流体表面，在空气中用红外烘干，并且真空干燥48h。在循环伏安曲线中，氧化峰电流和还原峰电流较大，氧化峰和还原峰间距30mV, 体现出良好的可逆性和高的电化学活性，按

氧化峰或还原峰面积计算, N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 与2,5-二巯基噻二唑复合物的比容量是N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 的5倍, 而用聚苯胺作催化剂, 聚苯胺与2,5-二巯基噻二唑复合物的比容量是聚苯胺的1.9倍。

实施例2:

N-甲基聚苯胺 ($x=0.36$) 0.3g, 2,5-二巯基噻二唑 0.39g, 摩尔比为 1/0.84, 在搅拌情况下依次加入5ml N-甲基吡咯烷酮中, 制成混合溶液, 加入0.06g (8.7w%) 导电碳黑, 处理过程与实施例1相同。在循环伏安曲线中, 氧化峰和还原峰间距40mv, 体现出良好的可逆性和高的电化活性, 按氧化峰或还原峰面积计算, 复合物比容量是N-甲基聚苯胺 ($x=0.36$) 的4.6倍。

实施例3:

N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 0.3g, 三聚硫氰酸0.44g, 摩尔比为 1/0.84, 在搅拌的情况下依次加入5ml N-甲基吡咯烷酮中, 制成混合溶液, 加入0.07g (9.5w%) 导电碳黑, 处理过程与实施例1相同。在循环伏安曲线中, 氧化峰和还原峰间距200mv, 体现出良好的可逆性和高的电化活性, 按氧化峰或还原峰面积计算, 复合物比容量是N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 的3.2倍。

实施例4:

N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 0.3g, 聚2,2'-二巯基乙醚 0.37g, 摩尔比为 1/0.92, 导电碳黑0.06g (8.9w%), 加入5ml N-甲基吡咯烷酮中, 在研钵中研磨1h以至均匀, 超声振荡处理12h, 再用胶体磨处理6h, 涂于铂电极表面。空气中红外烘干, 在真空中干燥48h, 在循环伏安曲线中, 氧化峰和还原峰间距240mv, 体现出良好的可逆性, 按氧化峰或还原峰面积计算, 复合物比容量是N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 的1.8倍。

实施例5:

N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 0.3g, 对苯二硫酚0.38g, 摩尔比为 1/0.90, 导电碳黑0.07g (10w%), 加入5ml四氢呋喃中, 混合物加入装有玻璃珠的瓶中振荡6h, 再用超声振荡处理4h, 涂于铂电极表面。空气中常温挥发去四氢呋喃, 真空中干燥24h, 在循环伏安曲线中, 体现出良好的可逆性和高的电化活性, 按氧化峰或还原峰面积计算, 复合物比容量是N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 的2.5倍。

实施例6:

N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 0.3g, 2,2'-二巯基乙硫醚0.37g, 摩尔比为 1/0.84, 导电碳黑比例与实施例1相同, 加入5ml碳酸丙烯酯中, 在研钵中仔细研磨1h, 再加入玻璃珠在摇摆振荡器上振荡2h, 超声振荡处理4h, 涂于铂电极上, 空气中常温挥发除去碳酸丙烯酯, 真空中干燥24h, 在循环伏安曲线中, 体现出良好的可逆性和高的电化活性, 按氧化峰或还原峰面积计算, 复合物比容量是N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$) 的3.3倍。

实施例7:

N-甲基聚苯胺 ($x=0.79$)、2-巯基苯并噻唑、导电碳黑比例与实施例1相同, 加入5ml碳酸丙烯酯中, 处理过程与实施例6相同, 在循环伏安曲线中, 体现出良好的可逆性

和高的电化学活性，按氧化峰或还原峰面积计算，复合物比容量是N-甲基聚苯胺(x=0.79)的2倍。

实施例8:

N-丁基聚苯胺(x=0.70) 0.3g、1,2-乙二硫醇0.2g，摩尔比为1/0.92、0.05g(10w%)导电碳黑加入2ml N-甲基吡咯烷酮中，在研钵中仔细研磨1h，上述混合物经超声振荡8h，涂于铂电极表面。空气中红外烘干，在真空中干燥48h，在循环伏安曲线中，氧化峰和还原峰间距40mv，体现出良好的可逆性，按氧化峰或还原峰面积计算，复合物比容量是N-丁基聚苯胺(x=0.79)的1.8倍。

实施例9:

邻甲基聚苯胺0.3g、2,5-二巯基噻二唑0.38g，摩尔比为1/0.90、0.08g(11.8w%)导电碳黑加入2ml N-甲基吡咯烷酮中，处理过程与实施例8相同，在循环伏安曲线中，氧化峰和还原峰间距200mv，体现出良好的可逆性，按氧化峰或还原峰面积计算，复合物比容量是邻甲基聚苯胺的1.5倍。

实施例10:

邻甲氧基聚苯胺0.3g、三聚硫氰酸0.28g，摩尔比为1/0.70、0.07(12w%)导电碳黑加入2ml N-甲基吡咯烷酮中，处理过程与实施例8相同，在循环伏安曲线中，氧化峰和还原峰间距200mv，体现出良好的可逆性，按氧化峰或还原峰面积计算，复合物比容量是邻甲氧基聚苯胺的1.2倍。

实施例11:

N-甲基聚苯胺(x=0.79) 0.3g、2,5-二巯基噻二唑0.48g，摩尔比为1/1.1，加入5ml N-甲基吡咯烷酮中，处理过程与实施例1相同，在循环伏安曲线中，氧化峰和还原峰间距40mv，体现出良好的可逆性和高的电化学活性，按氧化峰或还原峰面积计算，复合物比容量是N-甲基聚苯胺(x=0.79)的2.3倍。