



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105350054 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510829714. 8

(22) 申请日 2015. 11. 25

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 方海涛 李霏 王慧鑫 苗成成

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 牟永林

(51) Int. Cl.

C25D 13/02(2006. 01)

C25D 13/22(2006. 01)

H01M 2/14(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

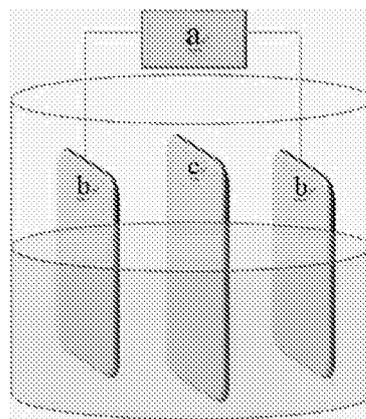
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法

(57) 摘要

一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法。本发明涉及一种对二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法。本发明的目的是要解决现有涂覆法在制备超薄纳米碳层改性隔膜时隔膜底层暴露,以及现有喷涂法在制备薄纳米碳层改性隔膜时纳米碳层表面分布不均匀的问题。本发明方法的步骤是:一、制备稳定纳米碳材料分散液;二、电泳沉积;三、压制,得到纳米碳材料表面改性隔膜。本发明的方法可控性强,可精确调控单位面积隔膜上沉积纳米碳材料的量,同时可有效避免隔膜底层暴露和纳米碳层不均匀的问题。工艺过程简单,生产成本低。



1. 一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、制备稳定纳米碳材料分散液: 将纳米碳材料超声分散于溶剂中, 得到纳米碳材料的浓度为 $0.01\text{mg/mL} \sim 40\text{mg/mL}$ 的稳定纳米碳材料分散液;

二、电泳沉积: 将步骤一得到的稳定纳米碳材料分散液作为电泳液, 然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中, 保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对放置, 且电泳正极和电泳负极之间的距离为 $0.2\text{cm} \sim 20\text{cm}$, 将二次电池隔膜置于电泳正极和电泳负极之间, 且使隔膜面与电泳正极的极面平行, 在电泳沉积电压为 $1.0\text{V} \sim 1000.0\text{V}$ 的条件下电泳沉积 $0.1\text{min} \sim 600\text{min}$, 完成电泳沉积, 取出后干燥, 得到一面沉积有纳米碳材料的隔膜; 所述的电泳正极为惰性金属片或石墨片, 所述的电泳负极为惰性金属片或石墨片;

三、压制: 将步骤二得到的一面沉积有纳米碳材料的隔膜在压制压强为 $0.1\text{MPa} \sim 500\text{MPa}$ 的条件下进行压制, 完成对二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性, 得到纳米碳材料表面改性隔膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于步骤一中所述的纳米碳材料为石墨烯、碳纳米管、活性炭、纳米孔碳、气相生长纳米碳纤维、导电炭黑、纳米石墨或碳分子筛中的一种或者其中几种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于步骤一中所述的溶剂为乙醇、异丙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、邻苯二甲酸二辛酯、四氢呋喃和二甲基甲酰胺中的一种或者其中几种的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于步骤二中所述的惰性金属片为 Ti 片、Pd 片、Au 片、Pt 片、Pb 片或不锈钢片。

5. 根据权利要求 1 所述的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于步骤二中所述的二次电池隔膜为锂离子电池隔膜、钠离子电池隔膜、镁离子电池隔膜、铝离子电池隔膜或锂硫电池隔膜。

6. 根据权利要求 1 所述的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于步骤二中电泳沉积纳米碳材料时, 当稳定纳米碳材料分散液中纳米碳材料的 Zeta 电位为正数值时, 二次电池隔膜与电泳负极之间的距离大于零。

7. 根据权利要求 1 所述的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法, 其特征在于步骤二中电泳沉积纳米碳材料时, 当稳定纳米碳材料分散液中纳米碳材料的 Zeta 电位为负数值时, 二次电池隔膜与电泳正极之间的距离大于零。

一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池领域,尤其涉及一种对二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法。

背景技术

[0002] 将表面沉积纳米碳材料的隔膜用于二次电池,即对隔膜进行纳米碳材料表面改性后用于二次电池,可以提高二次电池的充放电性能。比如,已经有科技文献报道,采用石墨烯表面改性的隔膜替代未改性隔膜用于锂离子电池和锂硫电池,不仅能够提高这两种电池的比容量,还能够提高循环性能和电池倍率性能。

[0003] 目前常采用涂覆技术和喷涂技术制备纳米碳表面改性隔膜。涂覆法首先将纳米碳材料与溶剂混合配制成浆料,然后用刮涂的方法将浆料涂覆在隔膜表面,干燥压制后得到纳米碳表面改性的隔膜。因浆料流变性质的限制,涂覆法不易实现超薄纳米碳层在隔膜表面的均匀涂覆,实际操作时容易出现隔膜底层暴露的问题。喷涂法是将纳米碳分散液以小液滴的状态喷涂在电池隔膜表面,分散液溶剂干燥后,制得纳米碳表面改性的隔膜。然而,小液滴溶剂的挥发干燥需要时间,在干燥过程中,小液滴之间会聚集为大液滴,干燥后大液滴内的纳米碳颗粒或纳米碳片相互搭接团聚。这个现象会导致在隔膜上喷涂薄纳米碳层时,出现纳米碳在隔膜表面分布不均匀的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是要解决现有涂覆法在制备超薄纳米碳层改性隔膜时隔膜底层暴露,以及现有喷涂法在制备薄纳米碳层改性隔膜时纳米碳层表面分布不均匀的问题,而提供一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法。

[0005] 本发明的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法按以下步骤进行:

[0006] 一、制备稳定纳米碳材料分散液:将纳米碳材料超声分散于溶剂中,得到纳米碳材料的浓度为 $0.01\text{mg/mL} \sim 40\text{mg/mL}$ 的稳定纳米碳材料分散液;

[0007] 二、电泳沉积:将步骤一得到的稳定纳米碳材料分散液作为电泳液,然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中,保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对放置,且电泳正极和电泳负极之间的距离为 $0.2\text{cm} \sim 20\text{cm}$,将二次电池隔膜置于电泳正极和电泳负极之间,且使隔膜面与电泳正极的极面平行,在电泳沉积电压为 $1.0\text{V} \sim 1000.0\text{V}$ 的条件下电泳沉积 $0.1\text{min} \sim 600\text{min}$,完成电泳沉积,取出后干燥,得到一面沉积有纳米碳材料的隔膜;所述的电泳正极为惰性金属片或石墨片,所述的电泳负极为惰性金属片或石墨片;

[0008] 三、压制:将步骤二得到的一面沉积有纳米碳材料的隔膜在压制压强为 $0.1\text{MPa} \sim 500\text{MPa}$ 的条件下进行压制,完成对二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性,得到纳米碳材料表面改性隔膜。

[0009] 本发明有益效果

[0010] (1) 本发明提供一种通过电泳沉积纳米碳材料实现用纳米碳材料对各种二次电池隔膜进行表面改性的方法。采用电泳技术, 实现在隔膜表面沉积纳米碳材料, 可以通过改变电泳电压、电泳时间、纳米碳分散液中纳米碳浓度和电极间距精确调控单位面积隔膜上沉积纳米碳材料的量, 具有可控性强的优点。

[0011] (2) 采用电泳技术实现纳米碳表面改性隔膜的制备, 可有效避免制备薄纳米碳层改性隔膜时隔膜底层暴露和纳米碳层不均匀的问题。

[0012] (3) 本发明的制备方法, 工艺过程简单, 生产成本低。

附图说明

[0013] 图 1 为试验一和实验二中使用的连续电泳沉积装置示意图; 其中箭头方向为隔膜前进方向, a 代表两个电泳电极;

[0014] 图 2 为试验三和实验四使用的非连续电泳沉积装置示意图; 其中 a 代表恒压电源、b 代表两个电泳电极、c 代表隔膜;

[0015] 图 3 为试验一得到的胺基化还原氧化石墨烯表面改性锂离子电池隔膜的扫描电镜照片;

[0016] 图 4 为试验一得到的胺基化还原氧化石墨烯表面改性锂离子电池隔膜的宏观数码照片;

[0017] 图 5 为试验二得到插层石墨烯表面改性锂硫电池隔膜的扫描电镜照片;

[0018] 图 6 为试验二得到插层石墨烯表面改性锂硫电池隔膜的宏观数码照片。

具体实施方式

[0019] 具体实施方式一: 本实施方式的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法按以下步骤进行:

[0020] 一、制备稳定纳米碳材料分散液: 将纳米碳材料超声分散于溶剂中, 得到纳米碳材料的浓度为 0.01mg/mL ~ 40mg/mL 的稳定纳米碳材料分散液;

[0021] 二、电泳沉积: 将步骤一得到的稳定纳米碳材料分散液作为电泳液, 然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中, 保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对放置, 且电泳正极和电泳负极之间的距离为 0.2cm ~ 20cm, 将二次电池隔膜置于电泳正极和电泳负极之间, 且使隔膜面与电泳正极的极面平行, 在电泳沉积电压为 1.0V ~ 1000.0V 的条件下电泳沉积 0.1min ~ 600min, 完成电泳沉积, 取出后干燥, 得到一面沉积有纳米碳材料的隔膜; 所述的电泳正极为惰性金属片或石墨片, 所述的电泳负极为惰性金属片或石墨片;

[0022] 三、压制: 将步骤二得到的一面沉积有纳米碳材料的隔膜在压制压强为 0.1MPa ~ 500MPa 的条件下进行压制, 完成对二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性, 得到纳米碳材料表面改性隔膜。

[0023] 具体实施方式二: 本实施方式与具体实施方式一不同的是: 步骤一中所述的纳米碳材料为石墨烯、碳纳米管、活性炭、纳米孔碳、气相生长纳米碳纤维、导电炭黑、纳米石墨和碳分子筛中的一种或者其中几种的混合物。其他步骤及参数与具体实施方式一相同。

[0024] 具体实施方式三: 本实施方式与具体实施方式一或二不同的是: 步骤一中所述的

溶剂为乙醇、异丙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、邻苯二甲酸二辛酯、四氢呋喃和二甲基甲酰胺中的一种或者其中几种的混合物。其他步骤及参数与具体实施方式一或二相同。

[0025] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：步骤二中所述的惰性金属片为 Ti 片、Pd 片、Au 片、Pt 片、Pb 片或不锈钢片。其他步骤及参数与具体实施方式一至三之一相同。

[0026] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：步骤二中所述的二次电池隔膜为锂离子电池隔膜、钠离子电池隔膜、镁离子电池隔膜、铝离子电池隔膜或锂硫电池隔膜。其他步骤及参数与具体实施方式一至四之一相同。

[0027] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：步骤二中电泳沉积纳米碳材料时，当稳定纳米碳材料分散液中纳米碳材料的 Zeta 电位为正数值时，二次电池隔膜与电泳负极的极面之间的距离大于零。其他步骤及参数与具体实施方式一至五之一相同。

[0028] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：步骤二中电泳沉积纳米碳材料时，当稳定纳米碳材料分散液中纳米碳材料的 Zeta 电位为负数值时，二次电池隔膜与电泳正极的极面之间的距离大于零。其他步骤及参数与具体实施方式一至五之一相同。

[0029] 采用以下试验来验证本发明的有益效果

[0030] 试验一、(图 1) 本试验的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法按以下步骤进行：

[0031] 一、制备稳定胺基化还原氧化石墨烯-乙醇分散液：将胺基化还原氧化石墨烯超声分散于乙醇中，超声功率为 100W，超声时间为 30min，得到胺基化还原氧化石墨烯的浓度为 1mg/mL 的稳定胺基化还原氧化石墨烯-乙醇分散液；

[0032] 二、电泳沉积：将步骤一得到的稳定胺基化还原氧化石墨烯-乙醇分散液作为电泳液，然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中，保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对放置，且电泳正极和电泳负极之间的距离为 2cm，将锂离子电池隔膜置于电泳正极和电泳负极正中间，且使隔膜面与电泳正极的极面平行，在电泳沉积电压为 20.0V 的条件下电泳沉积 10min，完成电泳沉积，取出后干燥，得到一面沉积有胺基化还原氧化石墨烯的隔膜；所述的电泳正极为 Ti 片，所述的电泳负极为 Ti 片；

[0033] 三、压制：将步骤二得到的一面沉积有胺基化还原氧化石墨烯的隔膜在压制压强 120MPa 的条件下进行压制，完成对锂离子电池隔膜表面用胺基化还原氧化石墨烯改性，得到胺基化还原氧化石墨烯表面改性隔膜。

[0034] 本试验步骤一制备稳定胺基化还原氧化石墨烯-乙醇分散液前对所述的胺基化还原氧化石墨烯进行制备，制备过程为：

[0035] ①将 0.15g Hummers 法制备的氧化石墨烯在 150mL 去离子水中超声分散，超声功率为 427W，超声时间为 1h，得到氧化石墨烯分散液 A；

[0036] ②将 1.35g 对苯二胺溶解在 150mL 二甲基甲酰胺中得到溶液 B，将步骤①得到的氧化石墨烯分散液 A 和溶液 B 混合后，在温度为 90℃ 下回流反应 24h，然后用丙酮离心清洗三次，再抽用丙酮滤清洗一次，得到完成预处理，得到胺基化还原氧化石墨烯。

[0037] 本试验的胺基化还原氧化石墨烯表面改性隔膜其单位面积隔膜上沉积胺基化还

原氧化石墨烯的量为 $0.017\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0038] 本试验采用连续电泳沉积的方式。所用连续电泳沉积装置示意图如图 1 所示,该装置主要由放卷器、步进电机驱动的收卷器、电解池、电泳电极组成。进行连续电泳前先将成卷的隔膜置于放卷器上,按照隔膜前进的方向将隔膜起始端固定在收卷器上。连续电泳时,接恒压电源给电泳电极施加电压;步进电机带动收卷器上隔膜转动,在拉力作用下,并带动放卷器协同转动。本装置集电泳沉积和放卷收卷于一体,适合连续制备超长的纳米碳材料改性隔膜。

[0039] 试验二、(图 1) 本试验的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法按以下步骤进行:

[0040] 一、制备稳定插层石墨烯-乙醇分散液:将插层石墨烯超声分散于乙醇中,超声功率为 200W,超声时间为 60min,得到插层石墨烯的浓度为 $0.2\text{mg}/\text{mL}$ 的稳定插层石墨烯-乙醇分散液;

[0041] 二、电泳沉积:将步骤一得到的稳定插层石墨烯-乙醇分散液作为电泳液,然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中,保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对放置,且电泳正极和电泳负极之间的距离为 2cm,将锂硫电池隔膜置于电泳正极和电泳负极正中间,且使隔膜面与电泳正极的极面平行,在电泳沉积电压为 200.0V 的条件下电泳沉积 20min,完成电泳沉积,取出后干燥,得到一面沉积有插层石墨烯的隔膜;所述电泳正极为 Ti 片,所述电泳负极为 Ti 片;

[0042] 三、压制:将步骤二得到的一面沉积有插层石墨烯的隔膜在压制压强 120MPa 的条件下进行压制,完成对锂硫电池隔膜表面用插层石墨烯改性,得到插层石墨烯表面改性隔膜。

[0043] 本试验步骤一制备稳定插层石墨烯-乙醇分散液前对所述的插层石墨烯进行预处理,所述的预处理过程为:

[0044] ①将 0.1g “插层-膨胀-剥离法”制备的商品化插层石墨烯加入到溶解有 1g 的木质素磺酸钠的 500mL 的水溶液中,进行超声分散,超声功率为 300W,超声时间为 1h,得到插层石墨烯的水分散液 A;

[0045] ②将步骤①得到的插层石墨烯的水分散液 A 真空抽滤,抽滤时用去离子水进行清洗,抽干后再加去离子水进行清洗,清洗 3 次,然后加入去离子水和乙醇的混合物进行抽滤,完成预处理,得到乙醇润湿的插层石墨烯粉末。

[0046] 本试验的插层石墨烯表面改性隔膜其单位面积隔膜上沉积插层石墨烯的量为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0047] 本试验采用与实验一相同的连续电泳沉积的方式。

[0048] 试验三、(图 2) 本试验的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法按以下步骤进行:

[0049] 一、制备氧化石墨烯-异丙醇分散液:将氧化石墨烯超声分散于异丙醇中,超声功率为 400W,超声时间为 60min,得到氧化石墨烯的浓度为 $10\text{mg}/\text{mL}$ 的稳定氧化石墨烯-异丙醇分散液;

[0050] 二、电泳沉积:将步骤一得到的稳定氧化石墨烯-异丙醇分散液作为电泳液,然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中,保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对

放置,且电泳正极和电泳负极之间的距离为 15cm,将锂硫电池隔膜置于电泳正极和电泳负极的之间,与电泳正极保持接触,且使隔膜面与电泳正极的极面平行,在电泳沉积电压为 800.0V 的条件下电泳沉积 2min,完成电泳沉积,取出后干燥,得到一面沉积有氧化石墨烯的隔膜;所述的电泳正极为 Pt 片,所述的电泳负极为 Pt 片;

[0051] 三、压制:将步骤二得到的一面沉积有氧化石墨烯的隔膜在压制压强 50MPa 的条件下进行压制,完成对锂硫电池隔膜表面用氧化石墨烯改性,得到氧化石墨烯表面改性隔膜。

[0052] 本试验所述的氧化石墨烯为 Hummers 法制备的氧化石墨烯。

[0053] 本试验的氧化石墨烯表面改性隔膜其单位面积隔膜上沉积氧化石墨烯的量为 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0054] 本试验采用非连续电泳沉积的方式,所用非连续电泳沉积装置示意图如图 2 所示,将隔膜置于正负电泳电极之间,纳米碳材料在电场力的作用下沉积在隔膜上。

[0055] 试验四、(图 2) 本试验的一种通过电泳沉积实现二次电池隔膜表面用纳米碳材料改性的方法按以下步骤进行:

[0056] 一、制备稳定碳纳米管-四氢呋喃分散液:将碳纳米管超声分散于四氢呋喃中,超声功率为 200W,超声时间为 60min,得到碳纳米管的浓度为 $0.02\text{mg}/\text{mL}$ 的稳定碳纳米管-四氢呋喃分散液;

[0057] 二、电泳沉积:将步骤一得到的稳定碳纳米管-四氢呋喃分散液作为电泳液,然后将电泳正极和电泳负极置于电泳液中,保证电泳正极的极面与电泳负极的极面平行相对放置,且电泳正极和电泳负极之间的距离为 0.5cm,将钠离子电池隔膜置于距离电泳正极 0.2cm 处,且使隔膜面与电泳正极的极面平行,在电泳沉积电压为 15.0V 的条件下电泳沉积 300min,完成电泳沉积,取出后干燥,得到一面沉积有碳纳米管的隔膜;所述的电泳正极为石墨片,所述的电泳负极为石墨片;

[0058] 三、压制:将步骤二得到的一面沉积有碳纳米管的隔膜在压制压强 20MPa 的条件下进行压制,完成对钠离子电池隔膜表面用碳纳米管改性,得到碳纳米管表面改性隔膜。

[0059] 本试验步骤一制备稳定碳纳米管-丙酮分散液前对所述的碳纳米管进行预处理,所述的预处理过程为:

[0060] ①将 0.01g 碳纳米管加入到溶解有 1g 的木质素磺酸钠的 500mL 水溶液中,超声分散,超声功率为 300W,超声时间为 1h,得到碳纳米管的水分散液;

[0061] ②将步骤①得到的碳纳米管的水分散液真空抽滤,抽滤时用去离子水进行清洗,抽干后再加去离子水进行清洗,清洗 3 次,然后加入去离子水和丙酮的混合物进行抽滤,完成预处理,得到丙酮润湿的碳纳米管。

[0062] 本试验的碳纳米管表面改性隔膜其单位面积隔膜上沉积碳纳米管的量为 $0.07\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0063] 本试验采用与实验三相同的非连续电泳沉积的方式。。

[0064] (一) 对试验一得到的胺基化还原氧化石墨烯表面改性锂离子电池隔膜进行微观扫描电镜观察和宏观肉眼观察,得到如图 3 所示的胺基化还原氧化石墨烯表面改性锂离子电池隔膜的扫描电镜照片和图 4 所示的宏观数码照片,可以看出隔膜表面沉积有石墨烯层。在实现隔膜表面沉积 $0.017\text{mg}/\text{cm}^2$ 低面密度薄石墨烯层的同时,石墨烯层宏观分布均

匀,没有出现宏观局部聚集和白色隔膜底层暴露的问题。

[0065] (二)对试验二得到的插层石墨烯表面改性锂硫电池隔膜进行微观扫描电镜显微观察和肉眼宏观观察,得到如图 5 所示的插层石墨烯表面改性锂硫电池隔膜的扫描电镜照片和图 6 所示宏观数码照片,可以看出隔膜表面沉积有石墨烯层,没有出现宏观局部聚集和白色隔膜底层暴露的问题。

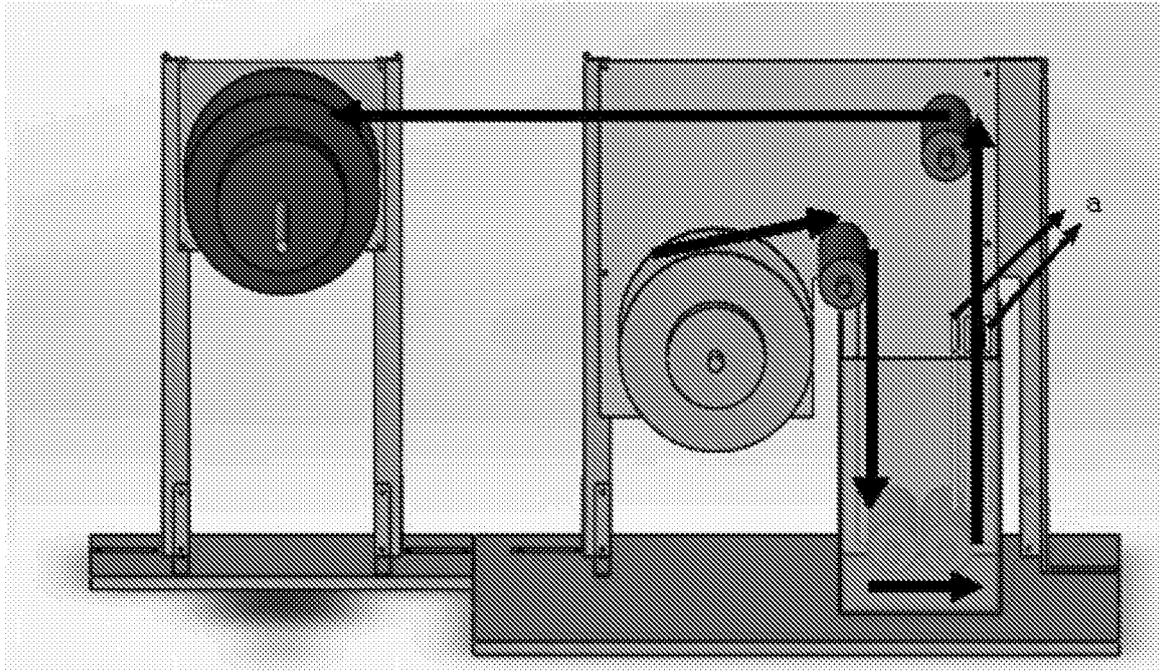


图 1

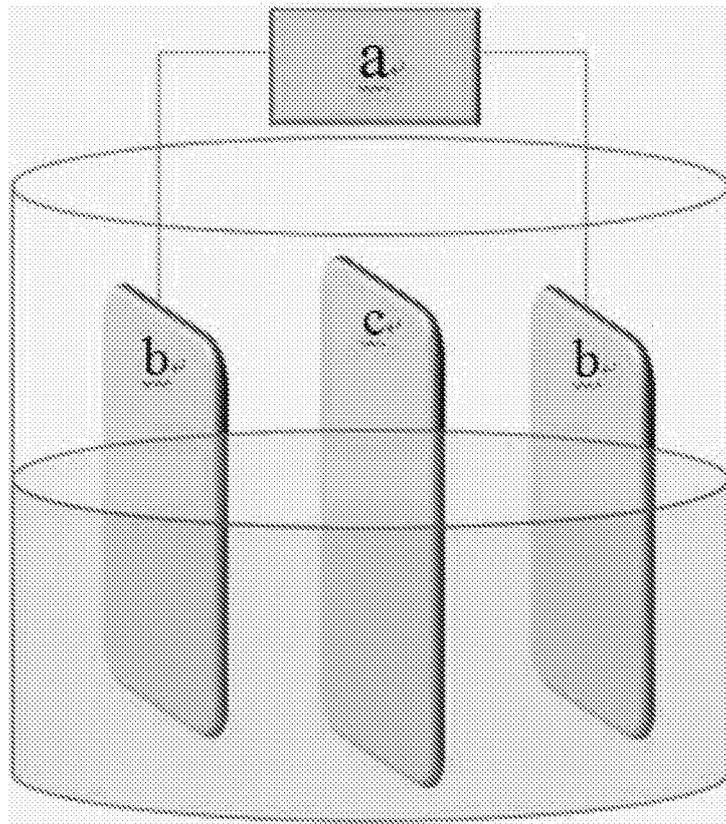


图 2

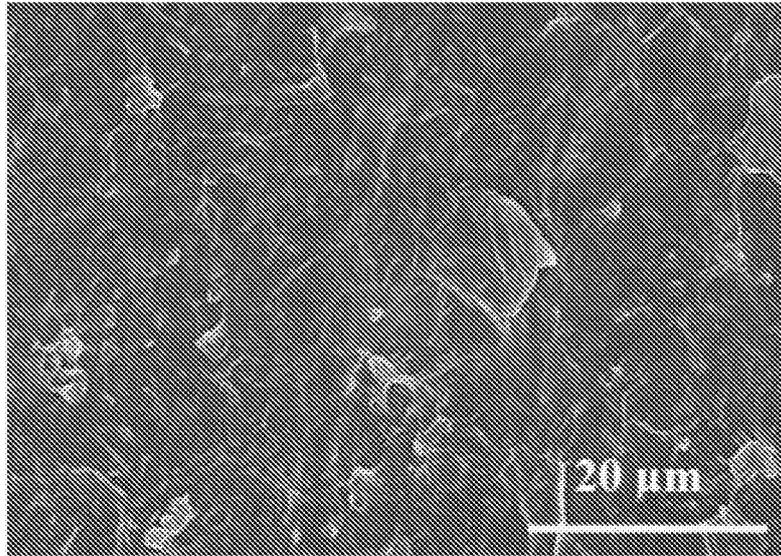


图 3

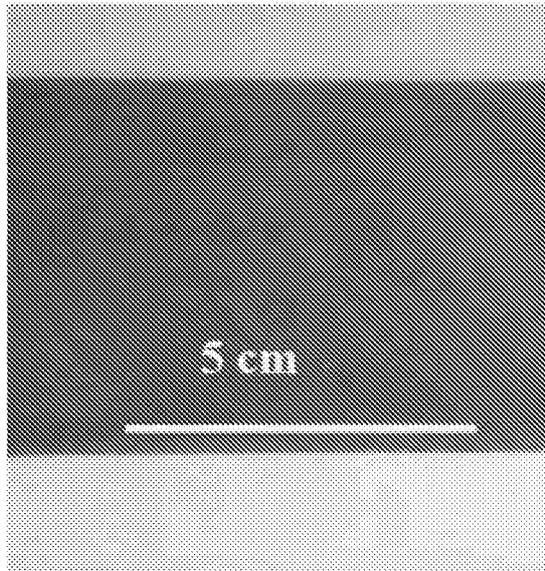


图 4

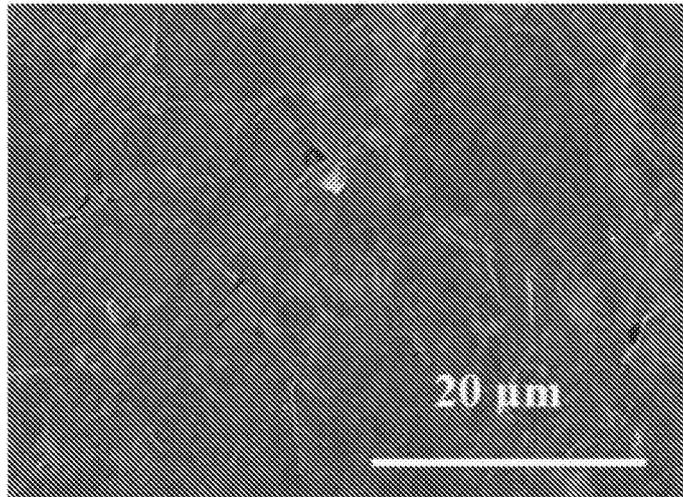


图 5

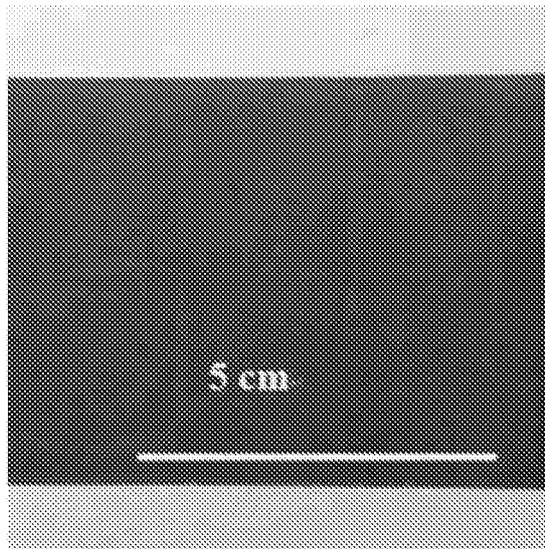


图 6