



(10) 授权公告号 CN 117199708 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202311450696.3

(22) 申请日 2023.11.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117199708 A

(43) 申请公布日 2023.12.08

(73) 专利权人 济南中瑞泰新材料科技有限公司

地址 250000 山东省济南市长清区济南创

新谷合新2025六区1号楼601室

(72) 发明人 周舟 翟清玮

(74) 专利代理机构 北京久远信知识产权代理有

限公司 16061

专利代理师 范冬冬

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 106981606 A, 2017.07.25

RU 0002800109 C1, 2023.07.18

Kishen Rafiz等. Electrode-supported
high-tortuosity zeolite separator
enabling fast-charging and dendrite-free
lithium-ion/metal batteries.

《Electrochimica Acta》. 2023, 第1-11页.

审查员 程源源

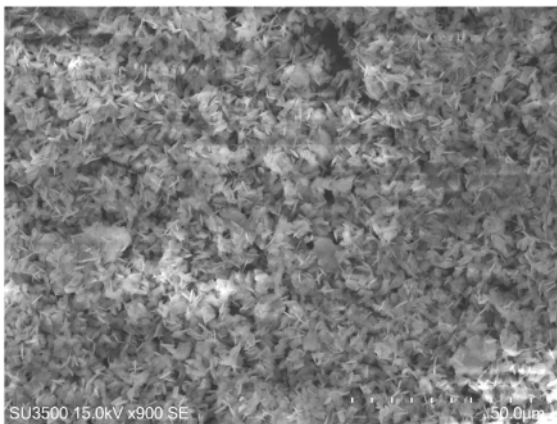
权利要求书1页 说明书7页 附图8页

(54) 发明名称

用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层及其制备方法和应用, 首先制备厚度小、比表面积高、微孔丰富的二维沸石薄片, 再和聚合物形成二维沸石浆料, 涂覆在基膜表面, 经真空干燥, 得到二维沸石隔膜; 所述二维沸石薄片具有厚度小和纵横比大, 利于其形成的二维沸石涂层在沿厚度方向有着更短的传质路径、高效的传质过程和高离子通量, 解决传统沸石的离子“易进难出”问题, 实现较低的过电位和更长的循环寿命, 其高比表面积利于吸收电解液组分, 暴露活性位点; 其亚纳米级的孔径有效起到限域作用, 限制阴离子和过渡金属离子移动, 避免过渡金属离子穿梭; 其丰富的孔道起到清除水和HF的作用, 减少正极副反应与过渡金属离子溶解。



1. 一种用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将四丙基氢氧化铵水溶液、部分水和硅酸四乙酯混合后,进行凝胶化,得到混合体;
所述凝胶化的温度为 100°C ,所述凝胶化的时间为 $11 \sim 13\text{h}$;
将所述混合体与氟化铵和剩余水混合后,进行结晶,得到固体;
所述结晶的温度为 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$,所述结晶的时间为 $55 \sim 65\text{h}$;
将所述固体进行煅烧,得到二维沸石;
所述煅烧的温度为 $500 \sim 580^{\circ}\text{C}$,所述煅烧的时间为 $5 \sim 7\text{h}$;
所述四丙基氢氧化铵水溶液、硅酸四乙酯和氟化铵的质量比为 $(100 \sim 500) : (500 \sim 900) : (60 \sim 200)$;
 - (2) 将所述步骤(1)得到的二维沸石与聚合物、有机溶剂混合,得到二维沸石浆料;
所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮;
将所述二维沸石浆料涂覆在基膜表面,然后进行真空干燥,实现在基膜表面形成二维沸石涂层,并得到二维沸石涂层隔膜;
所述基膜为锂金属电池/锂离子电池用隔膜。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中四丙基氢氧化铵水溶液的浓度为 $10\text{wt.}\% \sim 50\text{wt.}\%$ 。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中聚合物为聚偏二氟乙烯、聚丙烯酸酯、锂化聚丙烯酸中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中二维沸石与聚合物的质量比为 $(0.1 \sim 10) : 1$ 。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中真空干燥的温度为 $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$,所述真空干燥的时间为 $0.5 \sim 48\text{h}$ 。
6. 权利要求1~5任一项所述制备方法制备得到的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层。
7. 权利要求6所述的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层在锂金属电池和/或锂离子电池中的应用。

用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及涂层材料技术领域,尤其涉及用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池 (LIBs) 自从问世以来,因其较强的能量存储能力和转换能力,已经发展成了生产生活中重要的电化学器件。并且锂金属电池 (LMBs) 将负极替换为锂金属,其中锂金属因具有极高的理论比容量 (3860 mAh g⁻¹) 和较低的电化学电位而被认为是下一代关键储能材料。对于锂离子电池和锂金属电池而言,隔膜起到分隔正负极和吸收电解液的重要作用,是重要组成之一。

[0003] 在锂电池的商业化进程中,现有技术中涌现了被广泛使用的聚乙烯 (PE) 单层膜、聚丙烯 (PP) 单层膜,以及 PP/PE/PP 三层复合膜等多种隔膜产品。然而,现有技术中隔膜不具备选择透过性,由三元锂正极 (如 NCM811 等) 溶出的过渡金属离子等可溶性物质会透过隔膜,在负极侧析出,从而导致性能恶化。此外,理想的锂金属/锂离子电池的隔膜,应当具有较高的锂离子迁移数、较高且均匀的离子通量,以尽可能地实现均匀的锂沉积,避免锂枝晶的生长;同时,隔膜应当具有良好的抗热变形能力以提供足够的机械性能,保障锂电池在极端条件下的安全性。基于此,已有学者通过在隔膜上构建不同的功能涂层或合成新型聚合物隔膜或使用固态电解质等方法来解决或避免上述问题,然而,过渡金属离子溶出与穿梭导致的性能恶化、不平衡且较低的锂离子通量等问题仍未得到解决。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层及其制备方法和应用,利用本发明提供的方法,在基膜表面形成较薄的二维沸石涂层,利用所述用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层中二维沸石特有的结构,抑制过渡金属离子的溶出和穿梭,并显著提高锂离子通量。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将四丙基氢氧化铵水溶液、部分水和硅酸四乙酯混合后,进行凝胶化,得到混合体;

[0008] 将所述混合体与氟化铵和剩余水混合后,进行结晶,得到固体;

[0009] 将所述固体进行煅烧,得到二维沸石;

[0010] (2) 将所述步骤 (1) 得到的二维沸石与聚合物、有机溶剂混合,得到二维沸石浆料;

[0011] 将所述二维沸石浆料涂覆在基膜表面,然后进行真空干燥,实现在基膜表面形成二维沸石涂层,并得到二维沸石涂层隔膜。

[0012] 优选地,所述步骤 (1) 中凝胶化的温度为 50~200℃,所述凝胶化的时间为 2~48h。

- [0013] 优选地,所述步骤(1)中四丙基氢氧化铵水溶液的浓度为10 wt.%~50 wt.%。
- [0014] 优选地,所述步骤(1)中结晶的温度为50~200℃,所述结晶的时间为5~150h。
- [0015] 优选地,所述步骤(1)中煅烧的温度为30~900℃,所述煅烧的时间为0.1~24h。
- [0016] 优选地,所述步骤(2)中聚合物为聚偏二氟乙烯、聚丙烯酸酯、锂化聚丙烯酸中的一种或多种。
- [0017] 优选地,所述步骤(2)中二维沸石与聚合物的质量比为(0.1~10):1。
- [0018] 优选地,所述步骤(2)中真空干燥的温度为30~100℃,所述真空干燥的时间为0.5~48h。
- [0019] 本发明还提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层。
- [0020] 本发明还提供了上述技术方案所述所述的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层在锂金属电池和/或锂离子电池中的应用。
- [0021] 本发明提供了一种用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的制备方法,通过湿化学法制备得到厚度小、比表面积高、微孔丰富的二维沸石薄片,再将其和聚合物混合形成二维沸石浆料,涂覆在基膜表面,经真空干燥,得到用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层;与传统沸石片相比,本申请制备的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石薄片具有厚度更小和纵横比更大,利于其形成的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层在沿厚度方向有着更短的传质路径,更高效的传质过程和更高的离子通量;在传统的块体沸石中,由于沸石内部较长且多的孔道和多层次的分布,易导致传质过程反而变得缓慢,存在离子“易进难出”的问题,而本发明制备的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石由于厚度方向上更短的传质路径,可以有效解决上述问题,提供更高更均匀的锂离子通量,可在对称电池中实现较低过电位和更长的循环寿命;本发明制备的二维沸石具有的较高的比表面积有利于吸收更多的电解液组分,并为溶剂化的锂离子提供较多的可迁移路径,暴露较多的活性位点;本发明制备的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石结构中亚纳米级的孔径可以有效地起到限域作用,使得能够进入所述孔径中的仅是含第一溶剂鞘的强配位溶剂分子的溶剂化锂离子,并将较大的PF₆⁻阴离子和过渡金属离子排除在外,限制阴离子和过渡金属离子移动,提高选择性;本发明制备的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石中丰富的孔道可以在电池中有效地起到清除水的作用,从而抑制电解液与NCM811正极的副反应(尤其是高温高压下),同时能吸收副反应产生的HF,以避免HF进一步与正极反应而造成的过渡金属离子溶解和穿梭,延长电池的循环寿命。

附图说明

- [0022] 图1为本发明实施例1制备的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石和文献中二维沸石的XRD图,其中,图1中的(a)为实施例1合成的二维沸石(SIL-1)的XRD谱图,图1中的(b)为文献中二维沸石的XRD谱图;
- [0023] 图2为本发明实施例1制备的SIL-1的SEM图;
- [0024] 图3为本发明实施例1制备的SIL-1的N₂吸脱附曲线图;
- [0025] 图4为本发明实施例1制备的SIL-1的H-K微孔分析曲线图;
- [0026] 图5为本发明实施例2制备的SPPS的顶面SEM图;
- [0027] 图6为本发明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的Li||隔膜

|Li对称电池的电压-时间曲线图,其中图6中的(a)为实施例2制备的二维沸石涂层,图6中的(b)为2325型隔膜;

[0028] 图7为本发明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li全电池(负极:50um Li)在充放电倍率为0.5C下的性能图;

[0029] 图8为本发明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li全电池(负极:50um Li)在充放电倍率为1C下的性能图;

[0030] 图9为本发明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li全电池(负极:450um Li)在充放电截止电压为3~4.3V下的性能图;

[0031] 图10为本发明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li全电池(负极:450um Li)在不同充放电截止电压为2.7~4.6V下的性能图。

具体实施方式

[0032] 本发明提供了一种用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0033] (1)将四丙基氢氧化铵水溶液、部分水和硅酸四乙酯混合后,进行凝胶化,得到混合体;

[0034] 将所述混合体与氟化铵和剩余水混合后,进行结晶,得到固体;

[0035] 将所述固体进行煅烧,得到二维沸石;

[0036] (2)将所述步骤(1)得到的二维沸石与聚合物、有机溶剂混合,得到二维沸石浆料;

[0037] 将所述二维沸石浆料涂覆在基膜表面,然后进行真空干燥,实现在基膜表面形成二维沸石涂层,并得到二维沸石涂层隔膜。

[0038] 在本发明中,若无特殊说明,所采用的原料均为本领域常规市售产品。

[0039] 本发明将四丙基氢氧化铵水溶液、部分水和硅酸四乙酯混合后,进行凝胶化,得到混合体。

[0040] 在本发明中,所述凝胶化的温度优选为50~200℃,更优选为90~110℃,进一步优选为100℃。在本发明中,所述凝胶化的时间优选为2~48h,更选为10~14h,进一步优选为11~13h。本发明控制凝胶化的温度和时间在上述范围,利于后续成功制备得到用于修饰锂电池隔膜的二维沸石,避免后续制备的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石出现90°孪晶形貌。在本发明中,所述四丙基氢氧化铵水溶液的浓度优选为10 wt.%~50 wt.%,更优选为20 wt.%~30 wt.%,进一步优选为25 wt.%。

[0041] 得到混合体后,本发明将所述混合体与氟化铵和剩余水混合后,进行结晶,得到固体。

[0042] 在本发明中,所述四丙基氢氧化铵水溶液、硅酸四乙酯和氟化铵的质量比优选为(100~500):(500~900):(60~200),更优选为(200~400):(600~820):(80~130),进一步优选为(250~350):(650~800):(90~150)。本发明控制四丙基氢氧化铵水溶液、硅酸四乙酯和氟化铵的质量比在上述范围,以调控结晶过程中晶体的生长,利于获得结晶度高、纵横比高、尺寸小的孔结构丰富的二维沸石晶片。

[0043] 在本发明中,所述结晶的温度优选为50~200℃,更优选为80~120℃,进一步优选为

90~110℃。在本发明中,所述结晶的时间优选为5~150h,更优选为50~70h,进一步优选为55~65h。本发明控制结晶的温度和时间在上述范围,得到结晶度高和产率高的二维沸石晶片。

[0044] 结晶完成后,本发明将所述结晶的产物依次进行真空过滤、去离子水洗涤和干燥,得到固体。

[0045] 在本发明中,所述固体的组成优选为由摩尔比为(0.08~0.12):1:(0.5~1.0):30的TPAOH、SiO₂、NH₄F和H₂O组成。

[0046] 本发明对真空过滤的方式没有特殊的限制,实现固液分离即可。本发明对所述去离子水洗涤的次数没有特殊的限制,实现洗涤液的pH为7~8即可。在本发明中,所述干燥的温度优选为55~65℃。本发明对干燥的时间没有特殊的限制,实现除去残留试剂即可。

[0047] 得到固体后,本发明将所述固体进行煅烧,得到二维沸石;

[0048] 在本发明中,所述煅烧的温度优选为300~900℃,更优选为450~650℃,进一步优选为500~580℃。在本发明中,所述煅烧的时间优选为0.1~24h,更优选为4~8h,进一步为5~7h。

[0049] 得到二维沸石后,本发明将所述二维沸石与聚偏二氟乙烯、有机溶剂混合,得到二维沸石浆料。

[0050] 在本发明中,所述聚合物优选为聚偏二氟乙烯、聚丙烯酸酯、锂化聚丙烯酸中的一种或多种。

[0051] 在本发明中,所述二维沸石与聚合物的质量比优选为(0.1~10):1,更优选为(3~8):1,进一步优选为(4~7):1。

[0052] 在本发明中,所述有机溶剂优选为N-甲基吡咯烷酮。在本发明中,所述二维沸石的质量和有机溶剂的体积之比为(100~250)mg:1mL。

[0053] 得到二维沸石浆料后,本发明将所述二维沸石浆料涂覆在基膜表面,然后进行真空干燥,实现在基膜表面形成二维沸石涂层,并得到二维沸石涂层隔膜。

[0054] 在本发明中,将所述二维沸石浆料涂覆在基膜表面,然后进行真空干燥的方式优选为使用刮刀将所述二维沸石浆料均匀地涂覆在基膜的一侧表面,然后进行真空干燥,之后对所述基膜另一侧重复相同操作,以实现双面涂覆,实现在基膜两侧表面均形成二维沸石涂层。

[0055] 在本发明中,所述基膜为锂金属电池和/或锂离子电池用隔膜,更优选为PE膜、PP膜或PP/PE/PP复合膜。

[0056] 在本发明中,所述二维沸石涂层的厚度优选通过调节刮刀高度进行调节。

[0057] 在本发明中,所述真空干燥的温度优选为30~100℃,更优选为40~60℃;所述真空干燥的时间优选为0.5~48h,更优选为8~14h。本发明控制真空干燥的温度和时间在上述范围,实现完全除去有机溶剂。

[0058] 在本发明中,所述用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的厚度优选为1~3μm。本发明控制用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的厚度在上述范围,以有利于缩短传质路径,降低整体阻抗,较轻的负载有利于提高电池的能量密度。

[0059] 本发明提供的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的制备方法操作简单,反应条件温和,适宜规模化生产。

[0060] 本发明还提供了上述技术方案所述制备方法制备得到的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层。

[0061] 本发明还提供了上述技术方案所述的用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层在锂金属电池和/或锂离子电池中的应用。

[0062] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0063] 实施例1

[0064] 用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层的制备方法,步骤为:

[0065] (1) 在室温下,向玻璃反应釜中加入部分水(H_2O , 875g)和TPAOH水溶液(301.5g, 25 wt.%)并搅拌混合均匀,随后向其中加入TEOS (779.5g),再在100°C、搅拌下进行凝胶化12h,得到混合体;

[0066] 向所述混合体加入 NH_4F (111g)和 H_2O (900g),在100°C、搅拌下进行结晶60h,结晶完成后,将所述结晶的产物进行真空过滤收集固体产物,并用去离子水洗涤至滤液pH为7~8,之后在烘箱中60°C过夜干燥得到固体;

[0067] 所述固体的组成为由摩尔比为(0.08~0.12):1:(0.5~1.0):30的TPAOH、 SiO_2 、 NH_4F 和 H_2O 组成;

[0068] 将所述固态置于箱式炉中,在550°C下进行煅烧6h,得到二维沸石,命名为SIL-1;

[0069] 所述四丙基氢氧化铵TPAOH水溶液、TEOS硅酸四乙酯和氟化铵的质量比为301.5:779.5:111;

[0070] (2) 将所述步骤(1)得到的SIL-1与聚偏二氟乙烯PVDF按照5:1的质量比在NMP中充分混合均匀,得到二维沸石浆料;

[0071] 所述二维沸石的质量和NMP有机溶剂的体积之比为150mg:1mL;

[0072] 使用刮刀将所述二维沸石浆料均匀地涂覆在PE隔膜(12 μm , 科路得)的一侧表面,涂层厚度可以通过调整刮刀高度来调节,然后在真空烘箱中于50°C过夜干燥以除去NMP,完成一侧涂覆后,之后对所述PE隔膜另一侧重复相同操作,以实现双面涂覆,实现在基膜两侧表面均形成二维沸石涂层,得到二维沸石涂层隔膜,命名为SPES,所述用SPES表面的二维沸石涂层的厚度为2 μm 。

[0073] 采用X射线衍射仪检测得到实施例1制备的二维沸石的XRD谱图,并将其与文献中二维沸石XRD谱图对比,得到实施例1制备的二维沸石和文献中二维沸石的XRD图如图1所示,其中,图1中的(a)为实施例1合成的二维沸石(SIL-1)的XRD谱图,图1中的(b)为文献中二维沸石的XRD谱图。由图1可知,实施例1合成的二维沸石的XRD谱图大体与文献相近,表明二维沸石被实施例1成功合成,且其物相组成为单相,不含其他杂质和复合相。

[0074] 采用扫描电子显微镜观察实施例1制备的二维沸石(SIL-1),得到实施例1制备的SIL-1的SEM图如图2所示。由图2可知,实施例1成功合成了二维沸石薄片,其厚度约为80~100 nm,长度约为2~3 μm ,纵横比约为25;相比于传统的块状沸石,实施例1制备的二维沸石具有的更小的厚度和更大的纵横比,也就意味着其在沿厚度方向有着更短的传质路径,更高效的传质过程和更高的离子通量;在传统的块体沸石中,由于沸石内部较长且多的孔道和多层次的分布,易导致传质过程反而变得缓慢,存在离子“易进难出”的问题,而实施例1制备的二维沸石由于厚度方向上更短的传质路径,可以有效解决该问题。

[0075] 采用氮气吸脱附测试检测得到实施例1制备的SIL-1的 N_2 吸脱附曲线图如图3所示,得到实施例1制备的SIL-1的H-K微孔分析曲线图如图4所示。由图3和图4可知,结合SIL-1的氮气吸脱附曲线和微孔分析中可知,实施例1制备的SIL-1的比表面积约为 $380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,微孔孔径约为 0.38 nm ,较高的比表面积有利于吸收更多的电解液组分,并为溶剂化的锂离子提供较多的可迁移路径,暴露较多的活性位点;并且,其具有的亚纳米级的孔径可以有效地起到限域作用,使得能够进入其中的仅是含第一溶剂鞘的强配位溶剂分子的溶剂化锂离子,并将较大的 PF_6^- 阴离子和过渡金属离子排除在外,限制阴离子和过渡金属离子移动;此外,所述二维沸石中丰富的孔道可以在电池中有效地起到清除水的作用,从而抑制电解液与NCM811正极的副反应(尤其是高温高压下),同时,吸收副反应产生的HF,以避免HF进一步与正极反应而造成的过渡金属离子溶解和穿梭。

[0076] 实施例2

[0077] 按照实施例1的方法,制备用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层,与实施例1的不同是基膜为PP/PE/PP复合膜(即2325型隔膜),得到二维沸石涂层隔膜,命名为SPPS。

[0078] 为确认涂覆层是否完整覆盖,采用扫描电子显微镜对SPPS的表面形貌进行了观察,得到实施例2制备的SPPS的顶面SEM图如图5所示。由图5可知,实施例2中用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层致密且连续,完整地覆盖了SPPS表面。

[0079] 电学性能测试

[0080] 纽扣电池的组装过程为:将实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和PP/PE/PP复合膜(即2325型隔膜)切成直径为 19mm 的圆片作为隔膜,然后分别安装CR2032纽扣电池(NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li))在电池测试系统(中国,新威)上,在室温下以及 $3\sim 4.3 \text{ V}$ 和 $2.7\sim 4.6\text{V}$ 的两种电位范围内,通过全电池研究了实施例2所制备二维沸石涂层隔膜的电池性能(可循环性和倍率能力);其中NCM811正极由NCM811、Super P和PVDF以 $8:1:1$ 的质量比组成,其中活性物质的两种载量为约 $1.9\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $8.85\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$;工作电解液为LB-266;所有电池组装都在一个充满氩气的手套箱中进行。

[0081] 按照上述相同的方法,利用实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和PP/PE/PP复合膜(即2325型隔膜)作为隔膜,分别组装了Li|隔膜|Li对称电池(2032型纽扣电池),不同的是工作电解液为LS-009,研究了锂金属电极的循环稳定性。

[0082] 为评估用于修饰锂电池隔膜的二维沸石涂层对锂沉积/剥离的影响,对分别由实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜组装的Li|隔膜|Li对称电池进行检测,检测Li|隔膜|Li对称电池($50\mu\text{m Li}$) 在电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,面容量为 $1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下的电压-时间曲线,得到实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的Li|隔膜|Li对称电池的电压-时间曲线图如图6所示,其中图6中的(a)为实施例2制备的二维沸石涂层隔膜,图6中的(b)为2325型隔膜。在对称电池体系中,过电位与循环寿命是重要的评估标准。由图6可知,与2325型隔膜相比,含有二维沸石涂层的SPPS在同样的循环条件下体现出了更小的过电位与极化角,表明SPPS具有更高的锂离子通量和循环性能,说明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜,提供更高更均匀的锂离子通量,可在对称电池中实现较低过电位和更长的循环寿命。

[0083] 检测得到实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li全电池(负极: $50\mu\text{m Li}$) 在不同充放电倍率下的性能图如图7和图8所

示,其中图7中充放电倍率为0.5C,图8中充放电倍率为1C。由图7和图8可知,在高载量和高倍率的苛刻条件下,二维沸石涂层隔膜SPPS的性能体现出了明显的优越性,0.5C下循环100圈容量保持率为69.5%,远优于原始的2325型隔膜(32.5%);在1C的高倍率下,SPPS的1C首圈比容量为 $140.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,约为2325型隔膜($62.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的2.2倍,90圈的容量保持率为81.0%,远高于对比样的48.8%,表明,SPPS了减少正极的副反应,并抑制过渡金属离子穿梭,实现更长循环寿命。

[0084] 为了体现出高电压对全电池恶化的影响,进一步评估SPPS在苛刻条件下的性能,并排除负极的锂源不足等木桶效应,使用锂片为负极,低载量正极组装了不同截止电压范围的全电池,检测得到实施例2制备的二维沸石涂层隔膜和2325型隔膜分别组装的NCM811/隔膜/Li (NCM811||Li全电池(负极:450um Li)在不同充放电截止电压下的性能图如图9和图10所示,其中,图9中充放电截止电压为3~4.3V,图10中充放电截止电压为2.7~4.6V。由9和图10图可知,在1C的倍率条件下,无论何种截止电压范围,SPPS的放电比容量均明显高于2325型隔膜,并体现出了相对较高的容量保持率;其中,当充电截止电压为4.6V时,SPPS循环90圈时体现出了90.7%的高容量保持率,明显高于对比样2325型隔膜的81.9%;当正极为镍锰酸锂等三元正极时,通常存在过渡金属离子溶出、穿梭等问题(这也是对比样2325型隔膜在高倍率下容量较低、循环寿命短的主要原因之一),由上述检测结果可知,实施例2制备的二维沸石涂层隔膜能解决上述问题,因而在各种测试条件下都体现出了明显比2325型隔膜更为优异的电学性能。

[0085] 综上所述,与2325型隔膜相比,本发明实施例2制备的SPPS在同样的循环条件下体现出了更小的过电位与极化角,具有更高的锂离子通量和循环性能;在高载量和高倍率的苛刻条件下,二维沸石涂层隔膜SPPS的性能体现出了明显的优越性,0.5C下循环100圈容量保持率为69.5%,远优于原始的2325型隔膜(32.5%);在1C的高倍率下,SPPS的1C首圈比容量为 $140.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,约为2325型隔膜($62.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的2.2倍,90圈的容量保持率为81.0%,远高于对比样的48.8%,表明,SPPS了减少正极的副反应,并抑制过渡金属离子穿梭,实现更长循环寿命;在1C的倍率条件下,无论何种截止电压范围,SPPS的放电比容量均明显高于2325型隔膜,并体现出了相对较高的容量保持率;其中,当充电截止电压为4.6V时,SPPS循环90圈时体现出了90.7%的高容量保持率,明显高于对比样2325型隔的81.9%;表明实施例2制备的二维沸石涂层隔膜可以解决过渡金属离子溶出、穿梭等问题,表现出更优异的电学性能。

[0086] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

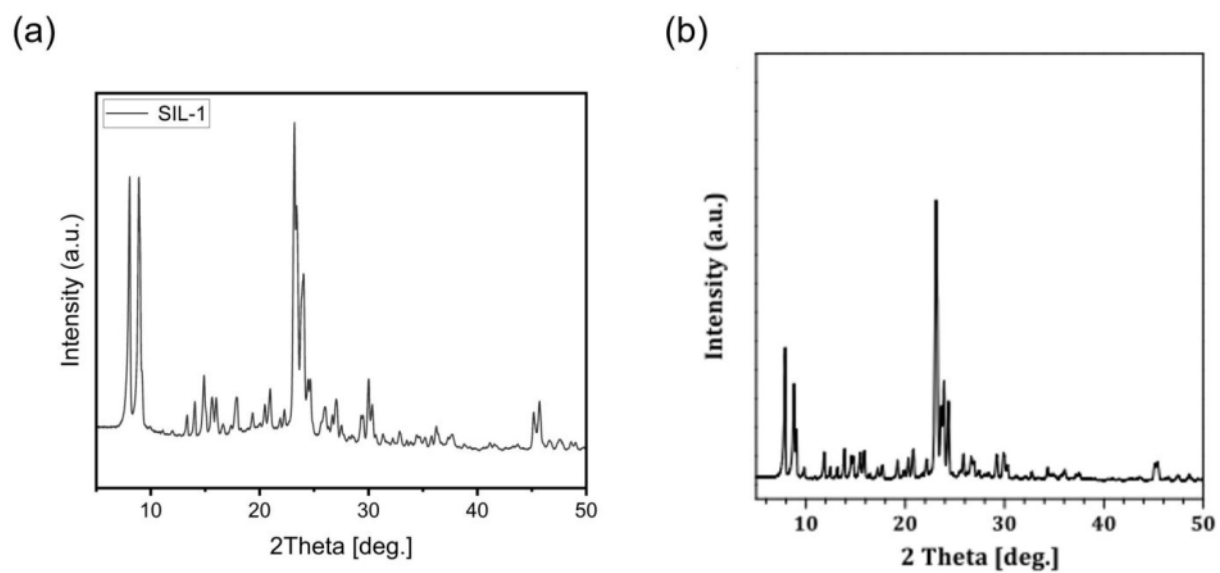


图 1

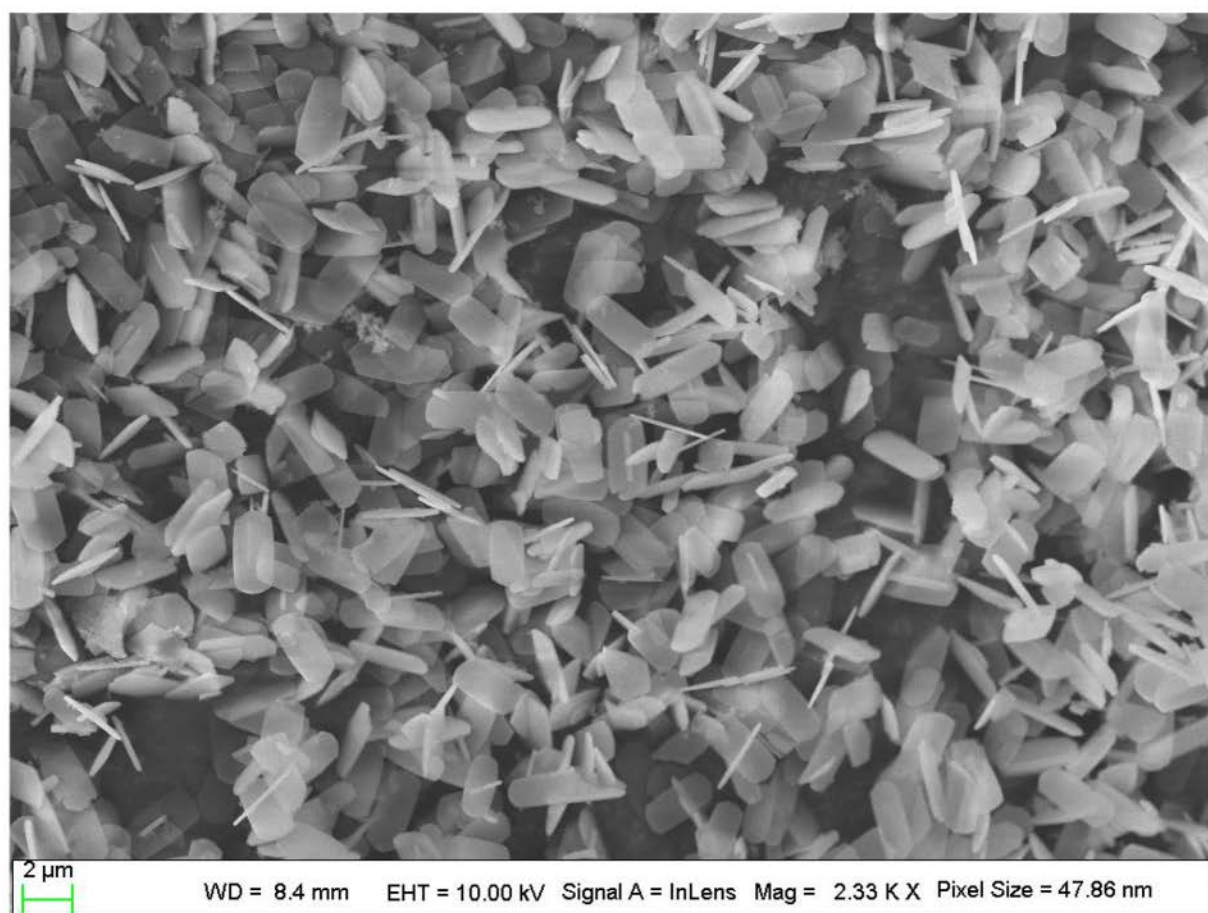


图 2

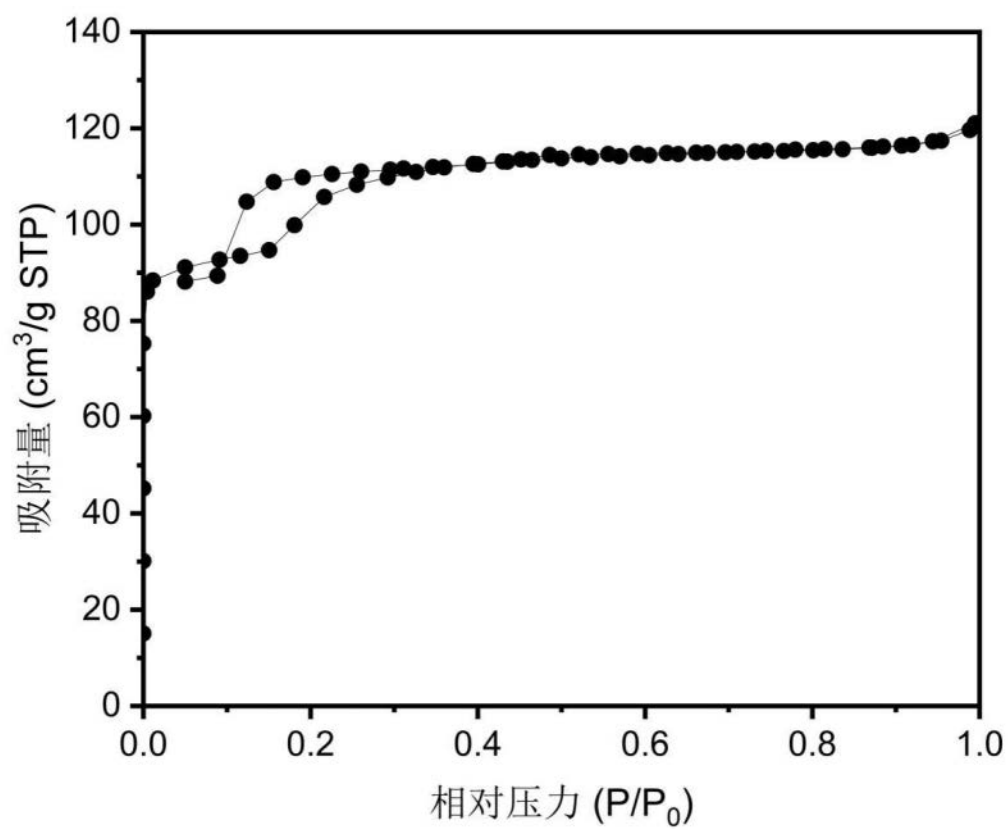


图 3

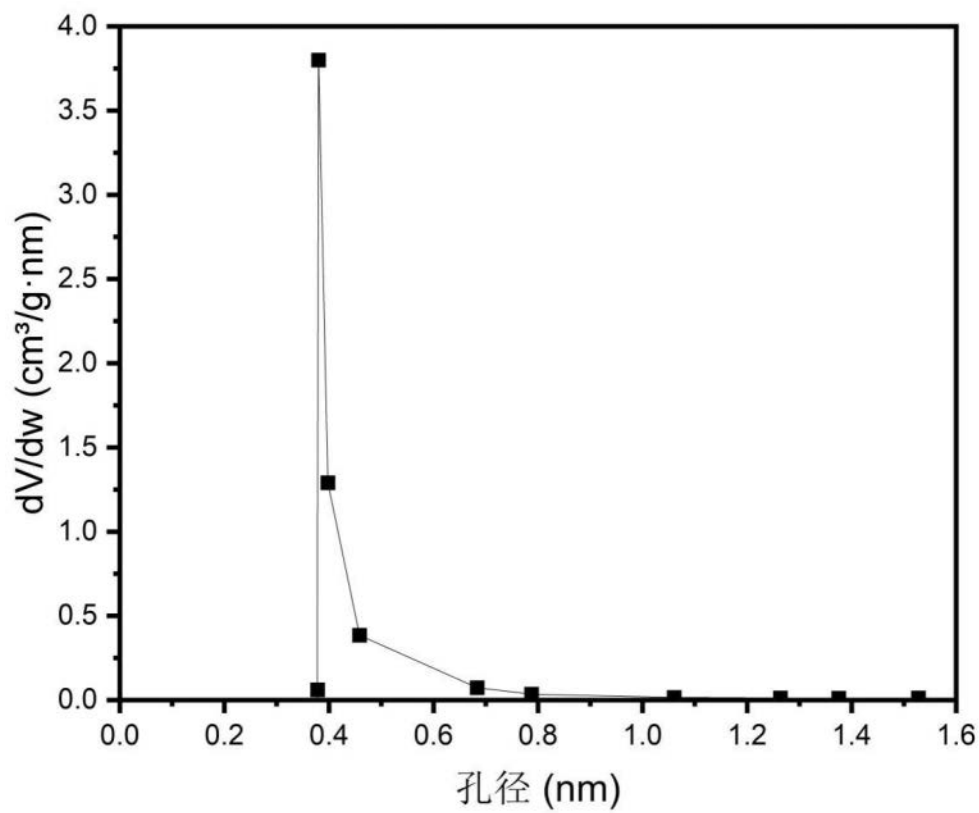


图 4

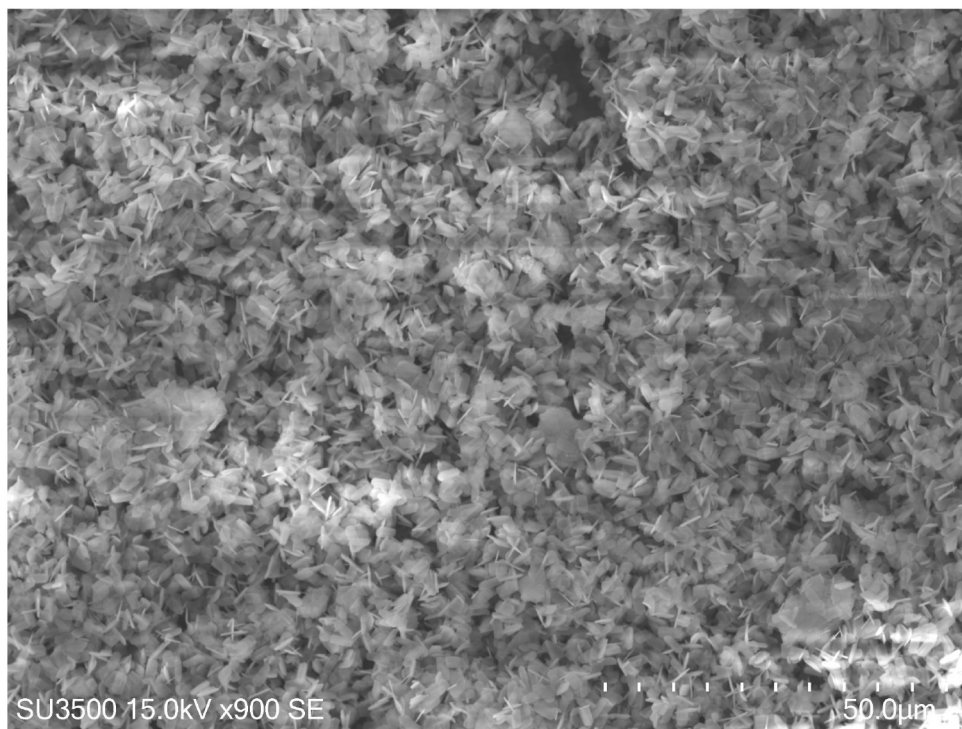


图 5

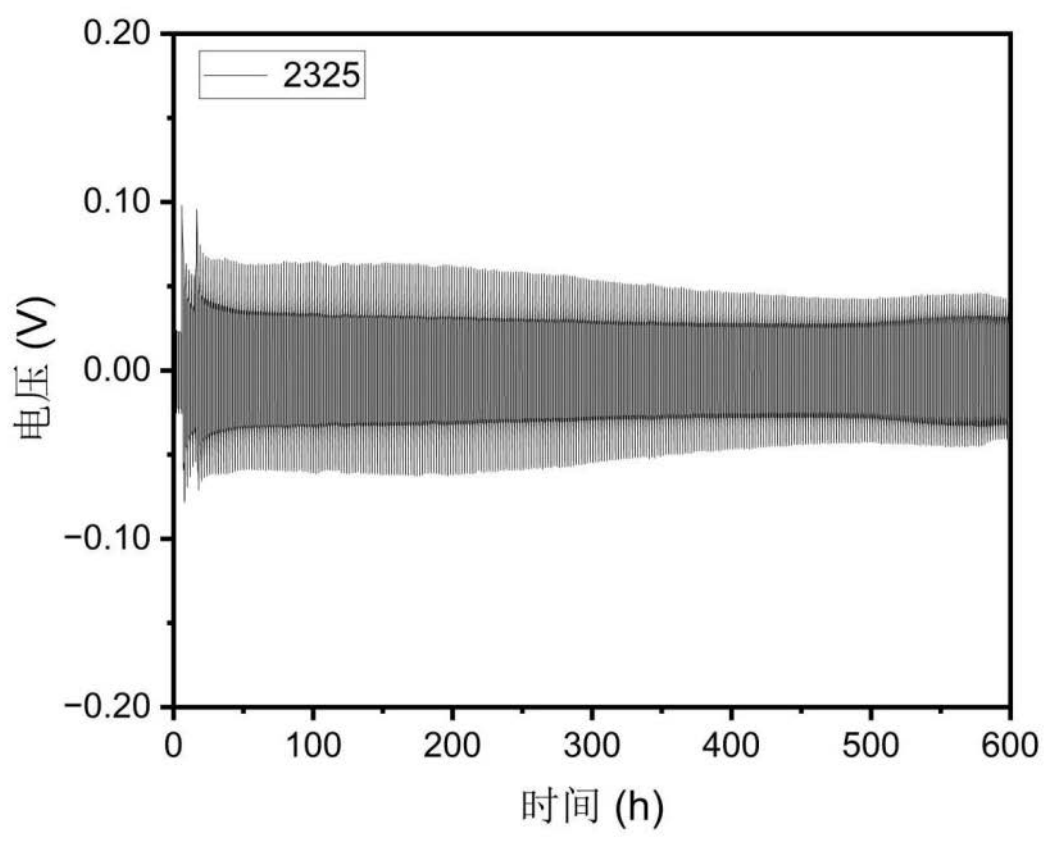
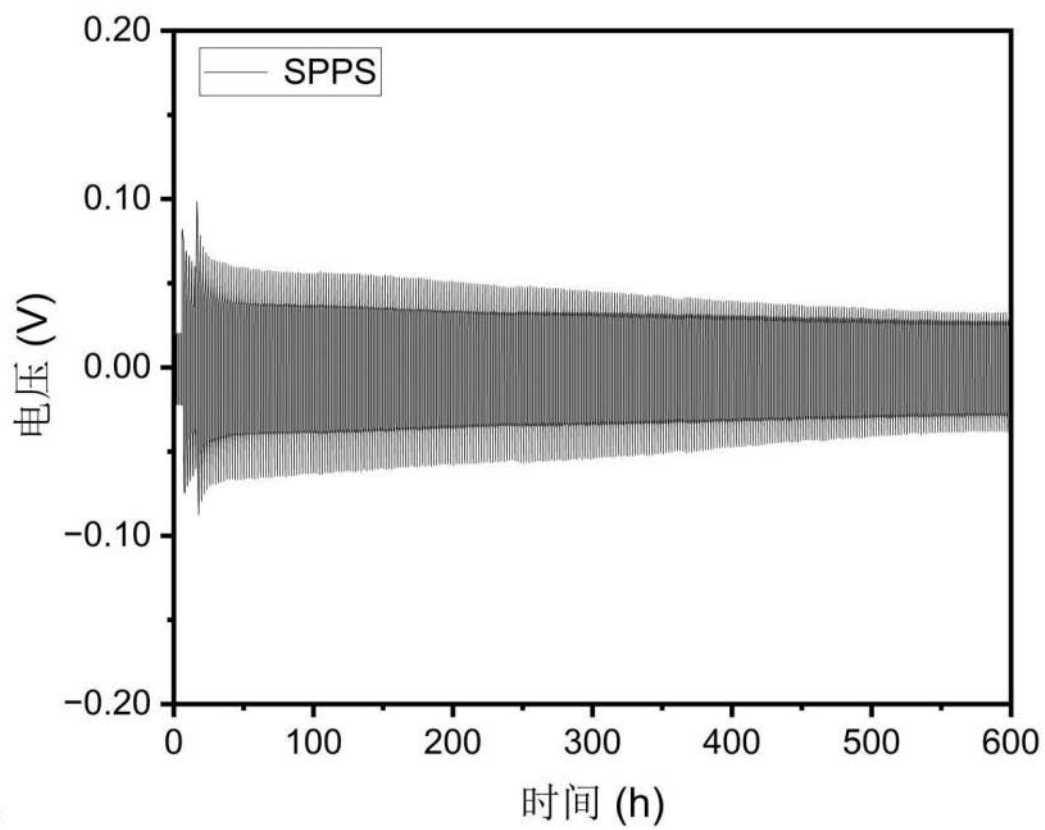


图 6

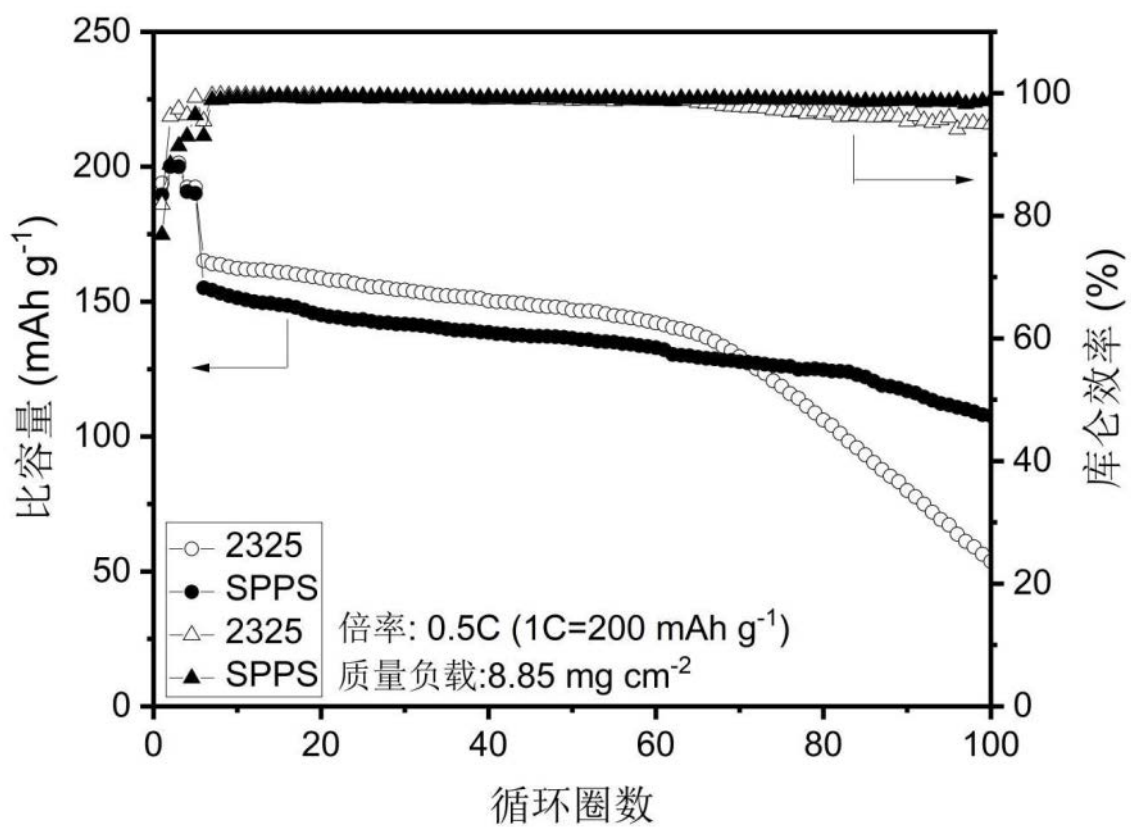


图 7

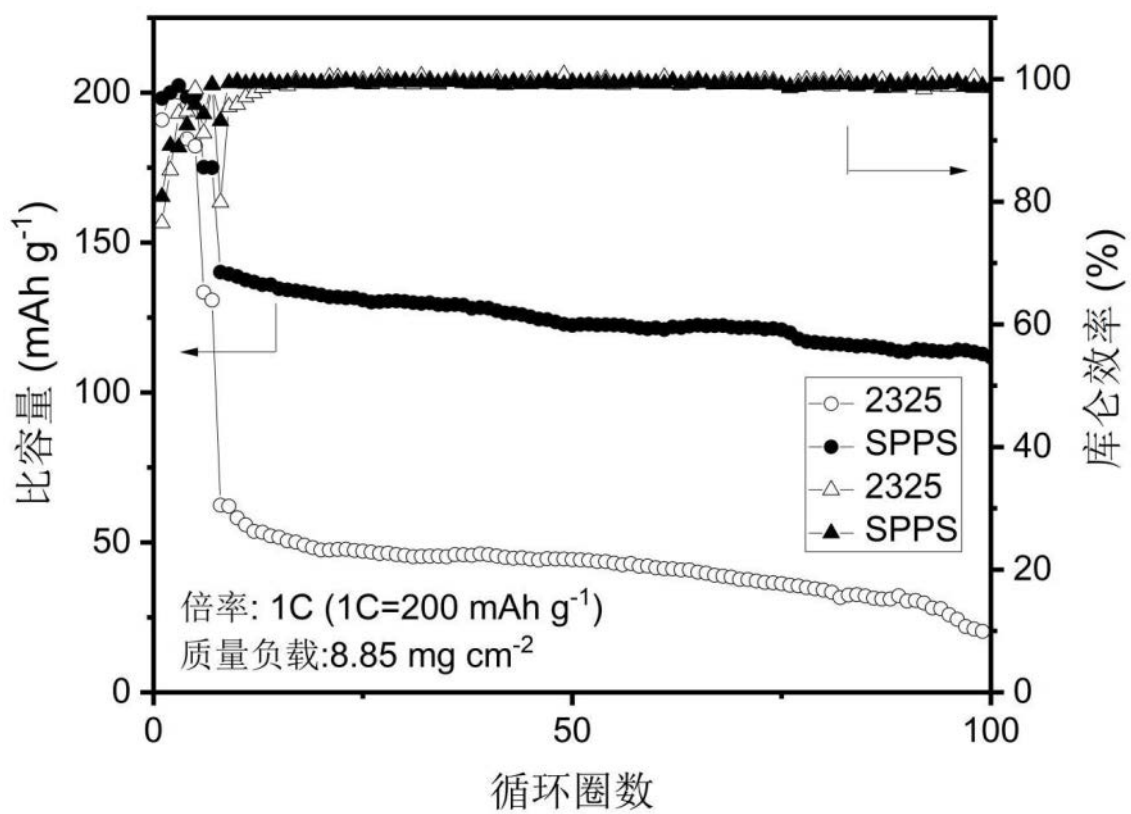


图 8

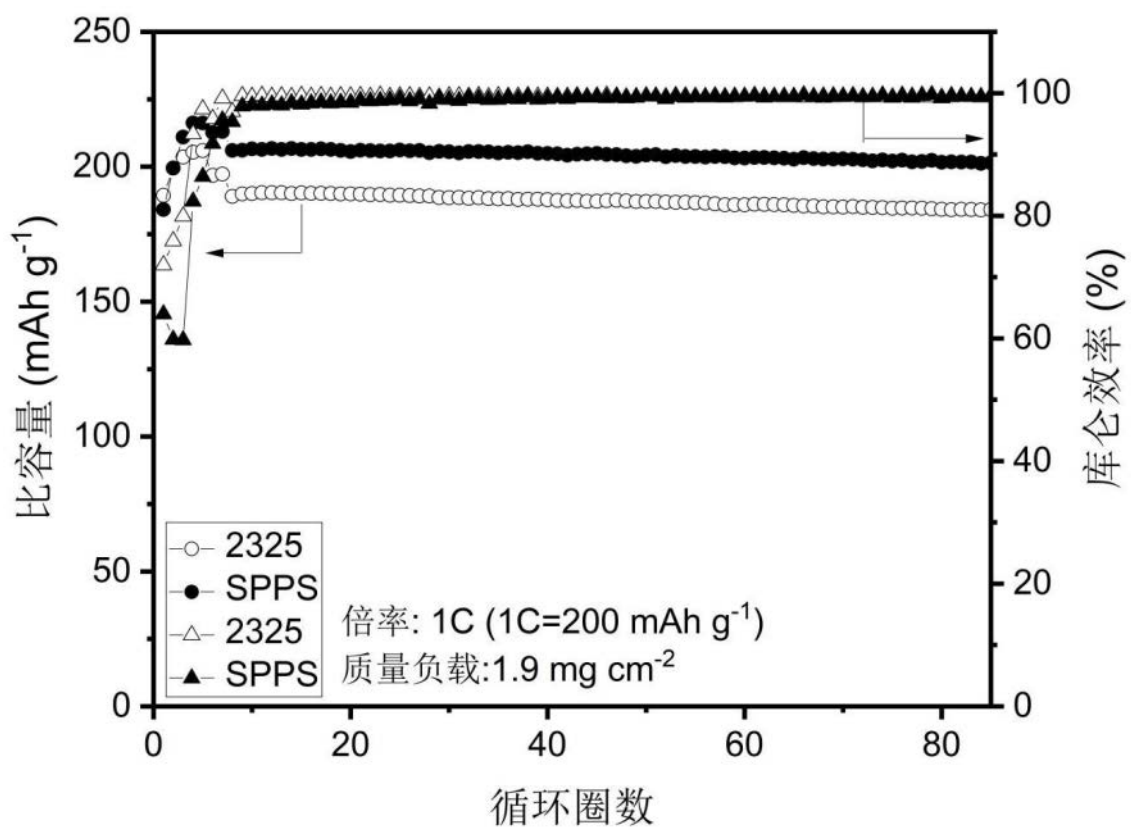


图 9

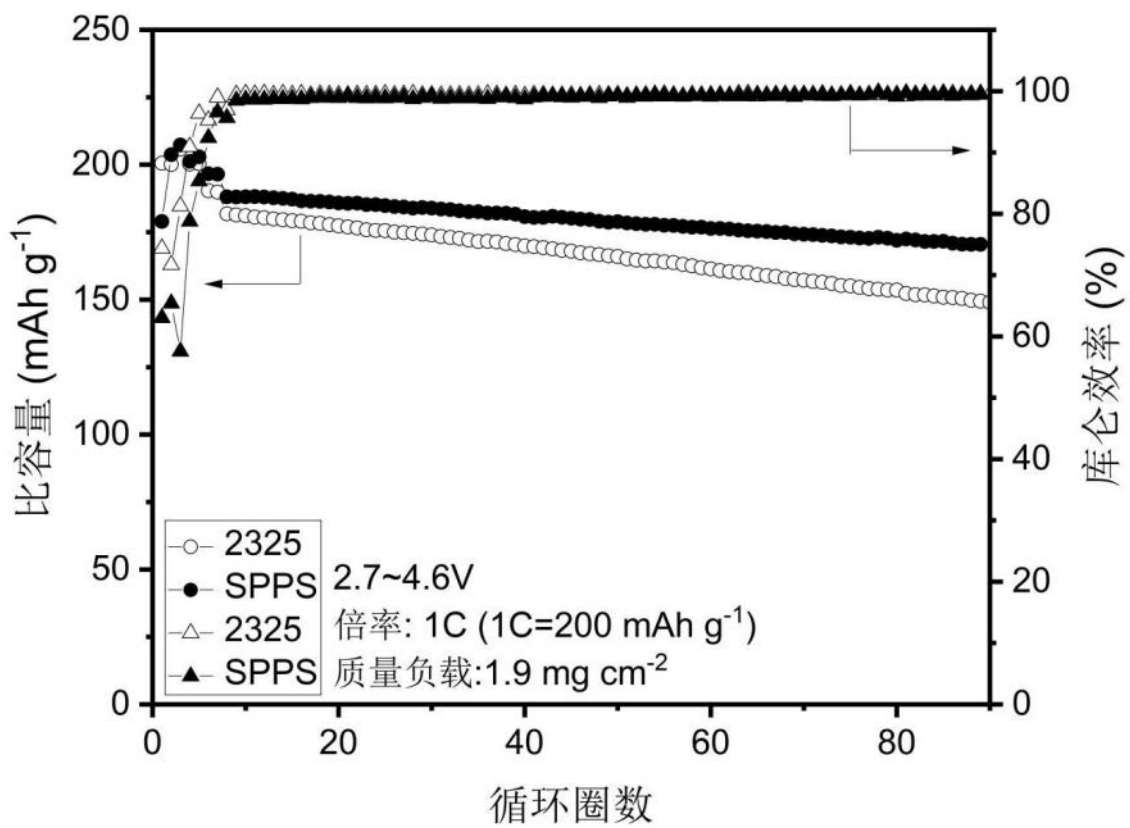


图 10