



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935771 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710225961.6

(22)申请日 2017.04.08

(71)申请人 深圳市佩成科技有限责任公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南头街
道南山大道3128号中山苑5-602

(72)发明人 钟玲珑

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

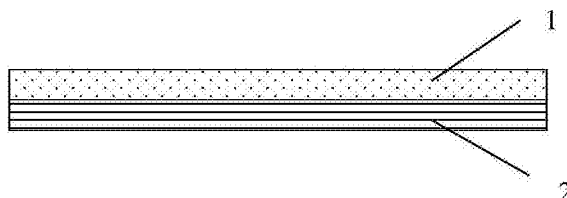
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜

(57)摘要

本发明提供一种聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜,包括商用Celgard隔膜和其表面的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层组成,所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层的厚度为1~10 μm ,所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层中聚丙烯腈与氟化氧化石墨烯的质量比为0.2~1:1,所述的氟化氧化石墨烯中氧的质量分数为1%~20%,所述的氟化氧化石墨烯中氟的质量分数为1%~20%。聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层中的聚丙烯腈上的腈基,与氟化氧化石墨烯表面的氧、氟均为强极性基团,能对充放电过程中形成的多硫化物形成强烈的化学吸附,能有效的阻止多硫化物穿过隔膜到达负极,减少飞梭效应的发生,提高锂硫电池的寿命。



1. 一种聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜,包括商用Celgard隔膜和其表面的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层组成,所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层的厚度为1~10 μ m,所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层中聚丙烯腈与氟化氧化石墨烯的质量比为0.2-1:1,所述的氟化氧化石墨烯中氧的质量分数为1%-20%,所述的氟化氧化石墨烯中氟的质量分数为1%-20%。

2. 一种如权利要求1所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下几个步骤:

步骤(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热反应,反应气氛为氮气和氟气的混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

步骤(2)将氟化氧化石墨加入有机溶剂中,超声分散,形成悬浮液;

步骤(3)将商用聚丙烯腈粉末加入到有机溶剂中,溶胀24小时后,加热搅拌反应,得到聚丙烯腈溶液;

步骤(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中加热反应的温度为50-200 $^{\circ}$ C,反应时间10-60分钟,反应气氛为氮气和氟气的混合气体,其中氟气所占的体积比为5%-10%。

4. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中氟化氧化石墨与有机溶剂的质量比为1:10-100,有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮,二甲基亚砜,N,N-二甲基甲酰胺,乙醇中的一种或几种,超声时间0.5-5小时。

5. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中聚丙烯腈粉末与有机溶剂的质量比为1:10-100,聚丙烯腈粉末与氟化氧化石墨烯的质量比为0.2-1:1,有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮,二甲基亚砜,N,N-二甲基甲酰胺,乙醇中的一种或几种,加热反应温度为50-80 $^{\circ}$ C,加热搅拌反应时间0.5-5小时。

6. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(4)中机械搅拌反应时间1-5小时,静电纺丝条件为:温度为20~50 $^{\circ}$ C,纺丝电压为8-22kV,流速为0.01-10mL/h,纺丝接收距离为8~16cm,针头来回走速20-50cm/min,纺丝时间12-48h。

一种聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜

技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池领域,特别涉及一种锂硫电池隔膜。

背景技术

[0002] 锂硫电池是以金属锂为负极,单质硫为正极的电池体系。锂硫电池的具有两个放电平台(约为2.4 V 和2.1 V),但其电化学反应机理比较复杂。锂硫电池具有比能量高(2600 Wh/kg)、比容量高(1675 mAh/g)、成本低等优点,被认为是很有发展前景的新一代电池。但是目前其存在着活性物质利用率低、循环寿命低和安全性差等问题,这严重制约着锂硫电池的发展。造成上述问题的主要原因有以下几个方面:(1)单质硫是电子和离子绝缘体,室温电导率低($5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),由于没有离子态的硫存在,因而作为正极材料活化困难;(2)在电极反应过程中产生的高聚态多硫化锂 Li_2S_n ($8 > n \geq 4$) 易溶于电解液中,在正负极之间形成浓度差,在浓度梯度的作用下迁移到负极,高聚态多硫化锂被金属锂还原成低聚态多硫化锂。随着以上反应的进行,低聚态多硫化锂在负极聚集,最终在两电极之间形成浓度差,又迁移到正极被氧化成高聚态多硫化锂。这种现象被称为飞梭效应,降低了硫活性物质的利用率。同时不溶性的 Li_2S 和 Li_2S_2 沉积在锂负极表面,更进一步恶化了锂硫电池的性能;(3)反应最终产物 Li_2S 同样是电子绝缘体,会沉积在硫电极上,而锂离子在固态硫化锂中迁移速度慢,使电化学反应动力学速度变慢;(4)硫和最终产物 Li_2S 的密度不同,当硫被锂化后体积膨胀大约79%,易导致 Li_2S 的粉化,引起锂硫电池的安全问题。上述不足制约着锂硫电池的发展,这也是目前锂硫电池研究需要解决的重点问题。

[0003]

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜,包括商用Celgard隔膜和其表面的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层组成,所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层的厚度为1~10 μm ,所述的聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层中聚丙烯腈与氟化氧化石墨烯的质量比为0.2-1:1,所述的氟化氧化石墨烯中氧的质量分数为1%-20%,所述的氟化氧化石墨烯中氟的质量分数为1%-20%。

[0005] 本发明提供一种聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜的制备方法如下:

(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热反应,反应气氛为氮气和氟气的混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

(2)将氟化氧化石墨加入有机溶剂中,超声分散,形成悬浮液;

(3)将商用聚丙烯腈粉末加入到有机溶剂中,溶胀24小时后,加热搅拌反应,得到聚丙烯腈溶液;

(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0006] 步骤(1)中加热反应的温度为50-200℃,反应时间10-60分钟,反应气氛为氮气和氟气的混合气体,其中氟气所占的体积比为5%-10%;

步骤(2)中氟化氧化石墨与有机溶剂的质量比为1:10-100,有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮,二甲基亚砜,N,N-二甲基甲酰胺,乙醇中的一种或几种,超声时间0.5-5小时;

步骤(3)中聚丙烯腈粉末与有机溶剂的质量比为1:10-100,聚丙烯腈粉末与氟化氧化石墨烯的质量比为0.2-1:1,有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮,二甲基亚砜,N,N-二甲基甲酰胺,乙醇中的一种或几种,加热反应温度为50-80℃,加热搅拌反应时间0.5-5小时;

步骤(4)中机械搅拌反应时间1-5小时,静电纺丝条件为:温度为20~50℃,纺丝电压为8-22kV,流速为0.01-10mL/h,纺丝接收距离为8~16cm,针头来回走速20-50cm/min,纺丝时间12-48h。

[0007] 本发明具有如下有益效果:聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层中的聚丙烯腈上的腈基,与氟化氧化石墨烯表面的氧、氟均为强极性基团,能对充放电过程中形成的多硫化物形成强烈的化学吸附,能有效的阻止多硫化物穿过隔膜到达负极,减少飞梭效应的发生,提高锂硫电池的寿命。

附图说明

[0008] 图1是本发明的复合隔膜结构示意图。

[0009] 图2是本发明的复合隔膜制备流程图。

[0010] 图3是本发明的复合隔膜的循环寿命图。

[0011] 其中,1为聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯层,2为Celgard隔膜。

具体实施方式

[0012] 下面结合附图,对本发明的较优的实施例作进一步的详细说明:

实施例1

(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热到50℃反应60分钟,反应气氛为含5%的氟气的氮氟混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

(2)将10g氟化氧化石墨加入100g N-甲基吡咯烷酮中,超声分散5小时,形成悬浮液;

(3)将2g商用聚丙烯腈粉末加入到20g N-甲基吡咯烷酮中,溶胀24小时后,加热到50℃,搅拌反应5小时,得到聚丙烯腈溶液;

(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应1小时,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0013] 实施例2

(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热到200℃反应10分钟,反应气氛为含10%的氟气的氮氟混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

(2)将10g氟化氧化石墨加入1000g 二甲基亚砜中,超声分散0.5小时,形成悬浮液;

(3)将10g商用聚丙烯腈粉末加入到1000g 二甲基亚砜中,溶胀24小时后,加热到50℃,搅拌反应0.5小时,得到聚丙烯腈溶液;

(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应5小时,得到聚丙烯腈/氟化氧化

石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0014] 实施例3

(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热到100℃反应30分钟,反应气氛为含7%的氟气的氮氟混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

(2)将10g氟化氧化石墨加入500g N,N-二甲基甲酰胺中,超声分散3小时,形成悬浮液;

(3)将5g商用聚丙烯腈粉末加入到250g N,N-二甲基甲酰胺中,溶胀24小时后,加热到65℃,搅拌反应2.5小时,得到聚丙烯腈溶液;

(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应3小时,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0015] 实施例4

(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热到150℃反应40分钟,反应气氛为含6%的氟气的氮氟混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

(2)将10g氟化氧化石墨加入800g 乙醇中,超声分散4小时,形成悬浮液;

(3)将8g商用聚丙烯腈粉末加入到250g 乙醇中,溶胀24小时后,加热到70℃,搅拌反应25小时,得到聚丙烯腈溶液;

(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应2小时,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0016] 实施例5

(1)将氧化石墨放入马弗炉内加热到120℃反应50分钟,反应气氛为含8%的氟气的氮氟混合气体,反应完成后自然冷却,得到氟化氧化石墨;

(2)将10g氟化氧化石墨加入600g N-甲基吡咯烷酮中,超声分散2小时,形成悬浮液;

(3)将4g商用聚丙烯腈粉末加入到300g N-甲基吡咯烷酮中,溶胀24小时后,加热到60℃,搅拌反应4小时,得到聚丙烯腈溶液;

(4)将悬浮液缓慢加入聚丙烯腈溶液中,机械搅拌反应4小时,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨纺丝原液,在Celgard隔膜上进行静电纺丝,得到聚丙烯腈/氟化氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0017] 锂硫电池的制备及性能测试:将硫单质材料、乙炔黑和PVDF 按质量比70:20:10在NMP中混合,涂覆在铝箔上为电极膜,金属锂片为对电极,实施例1制备的复合隔膜做为隔膜,1mol/L的LiTFSI/DOL-DME (体积比1:1)为电解液,1mol/L的LiNO₃为添加剂,在充满Ar手套箱内组装成扣式电池,采用Land电池测试系统进行恒流充放电测试。充放电电压范围为1-3V,电流密度为0.5C。

[0018] 对比例采用Celgard隔膜为锂硫电池隔膜,其他的条件与上述相同。

[0019]

图3是本发明实施例1制备的复合隔膜组装成锂硫电池的循环寿命图。从图中可以看出本发明制备的复合隔膜进行400次充放电后容量仍保有初始容量的71%,而对比例采用Celgard隔膜组装成锂硫电池,进行200次循环后容量进为初始容量的40%,说明该复合隔膜

能有效抑制飞梭效应,提高硫电池的寿命。

[0020] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。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,都应当视为属于本发明的保护范围。

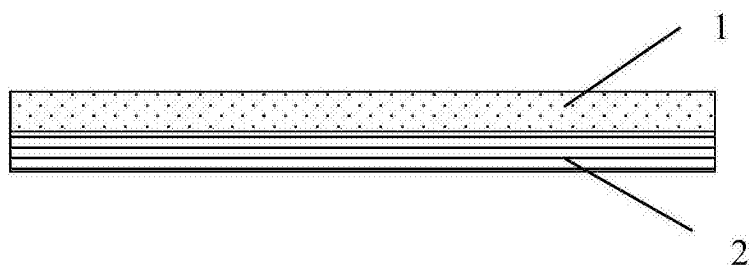


图1

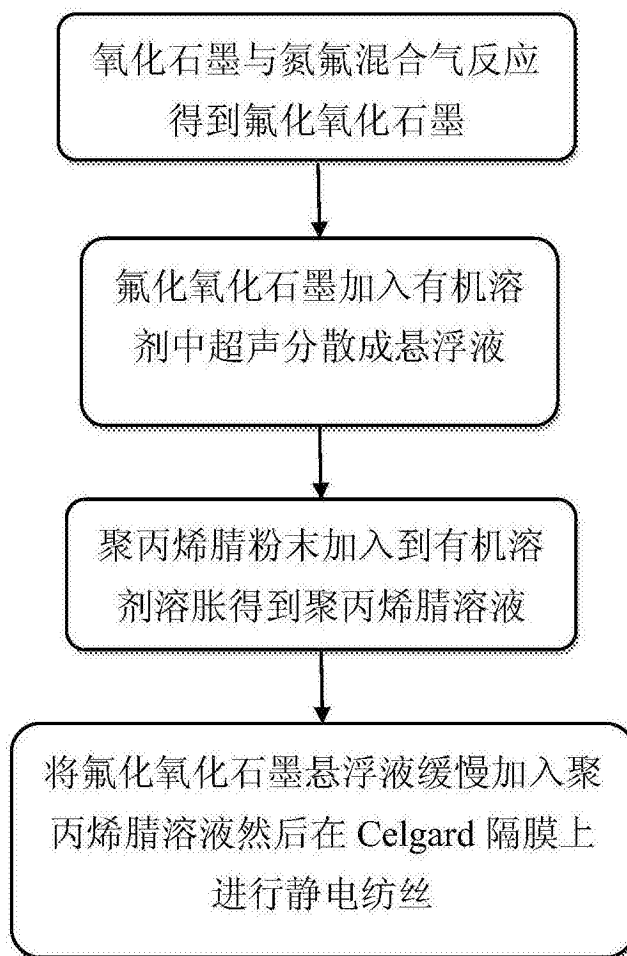


图2

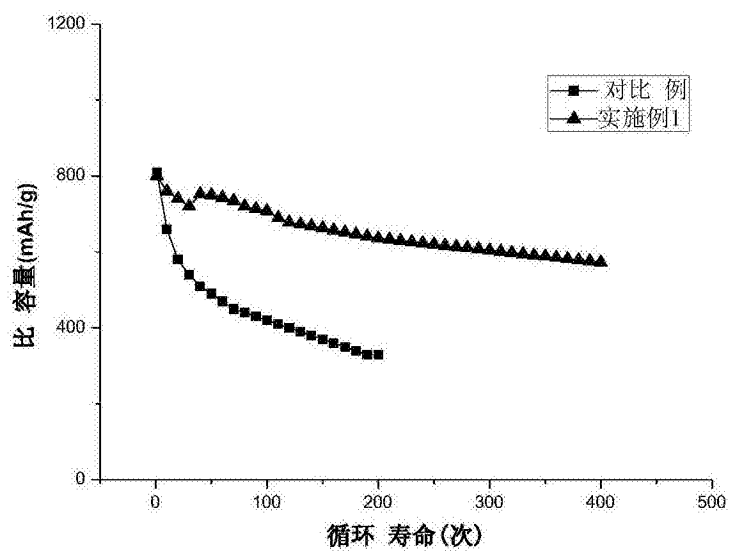


图3