



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972141 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710225972.4

(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 2/16(2006.01)

H01M 2/14(2006.01)

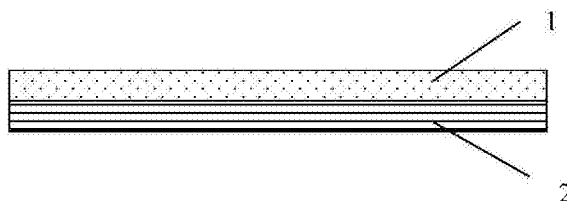
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜

(57)摘要

本发明提供一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜,包括Celgard隔膜和其表面的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层组成,所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层的厚度为 $1\sim 10\mu\text{m}$,所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与氧化石墨烯的质量比为 $1:0.2\sim 1$ 。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的T为-F基团或-OH基团,与氧化石墨烯表面的氧均为强极性基团,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 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜,包括Celgard隔膜和其表面的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层组成,所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层的厚度为 $1\sim 10\mu\text{m}$,所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与氧化石墨烯的质量比为 $1:0.2-1$ 。

2. 一种如权利要求1所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /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 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入氢氟酸中腐蚀,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体;

步骤(2)将氧化石墨和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散,形成的悬浮液,再将悬浮液加入到垫有Celgard隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤,烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /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)中氢氟酸的浓度为 $20\%-50\%$,腐蚀的时间为 $4-24$ 小时。

4. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中氧化石墨和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体的质量比为 $1:0.2-1$,超声时间为 $1-5$ 小时。

5. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中氧化石墨和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体悬浮液的浓度为 $0.1-1\text{mg/mL}$,抽滤时Celgard隔膜在滤纸的上面与悬浮液直接接触。

一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /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的制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 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。

[0004]

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜,包括商用Celgard隔膜和其表面的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层组成,所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层的厚度为1~10 μm ,所述的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与氧化石墨烯的质量比为1:0.2-1。

[0006] 本发明提供一种 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜的制备方法如下:

(1)将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入氢氟酸中腐蚀,腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理,然后将沉淀物烘干,得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体;

(2)将氧化石墨和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散,形成的悬浮液,再将悬浮液加入到垫有Celgard隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤,烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0007] 步骤(1)中氢氟酸的浓度为20%-50%,腐蚀的时间为4-24小时;

步骤(2)中氧化石墨和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体的质量比为1:0.2-1,超声时间为1-5小时,氧化石墨和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体悬浮液的浓度为0.1-1mg/mL,抽滤时Celgard隔膜在滤纸的上面与悬浮液直

接接触。

[0008] 本发明具有如下有益效果： $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上的T为-F基团或-OH基团，与氧化石墨烯表面的氧均为强极性基团，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

[0009] 图1是本发明的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜结构示意图。

[0010] 图2是本发明的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜制备流程图。

[0011] 图3是本发明的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜的循环寿命图。

[0012] 其中，1为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯层，2为Celgard隔膜。

具体实施方式

[0013] 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 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 20% 的氢氟酸中腐蚀24h，腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理，然后将沉淀物烘干，得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体；

(2) 将10g氧化石墨和2g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散，超声时间为1小时，形成浓度为0.1mg/mL悬浮液，再将悬浮液加入到垫有Celgard隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤，烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0014] 实施例2

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 50% 的氢氟酸中腐蚀4h，腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理，然后将沉淀物烘干，得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体；

(2) 将10g氧化石墨和10g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散，超声时间为5小时，形成浓度为1mg/mL悬浮液，再将悬浮液加入到垫有Celgard隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤，烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0015] 实施例3

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 30% 的氢氟酸中腐蚀20h，腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理，然后将沉淀物烘干，得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体；

(2) 将10g氧化石墨和6g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散，超声时间为3小时，形成浓度为0.5mg/mL悬浮液，再将悬浮液加入到垫有Celgard隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤，烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0016] 实施例4

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 40% 的氢氟酸中腐蚀15h，腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理，然后将沉淀物烘干，得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体；

(2) 将10g氧化石墨和4g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散，超声时间为2小时，形成浓度为0.3mg/mL悬浮液，再将悬浮液加入到垫有Celgard隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤，烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard复合隔膜。

[0017] 实施例5

(1) 将 Ti_3AlC_2 陶瓷粉末放入质量浓度为 35% 的氢氟酸中腐蚀 13h, 腐蚀后溶液加入去离子水进行离心处理, 然后将沉淀物烘干, 得到堆垛的层片状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体;

(2) 将 10g 氧化石墨和 8g $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉体加入到水中超声分散, 超声时间为 4 小时, 形成浓度为 0.7mg/mL 悬浮液, 再将悬浮液加入到垫有 Celgard 隔膜和滤纸的抽滤瓶中抽滤, 烘干后撕去滤纸及得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /氧化石墨烯/Celgard 复合隔膜。

[0018] 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 LiNO_3 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。

[0019] 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。

[0020]

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 70% 以上, 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。

[0021] 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。

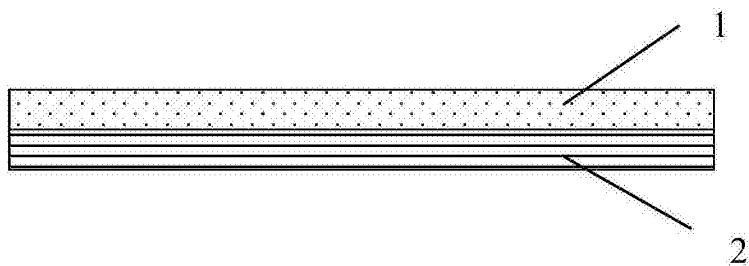


图1

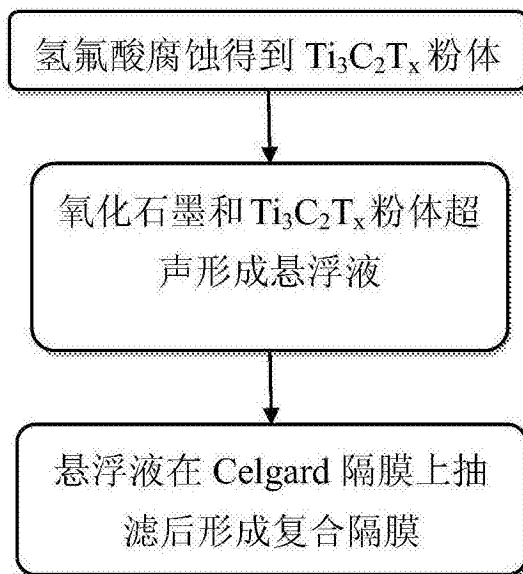


图2

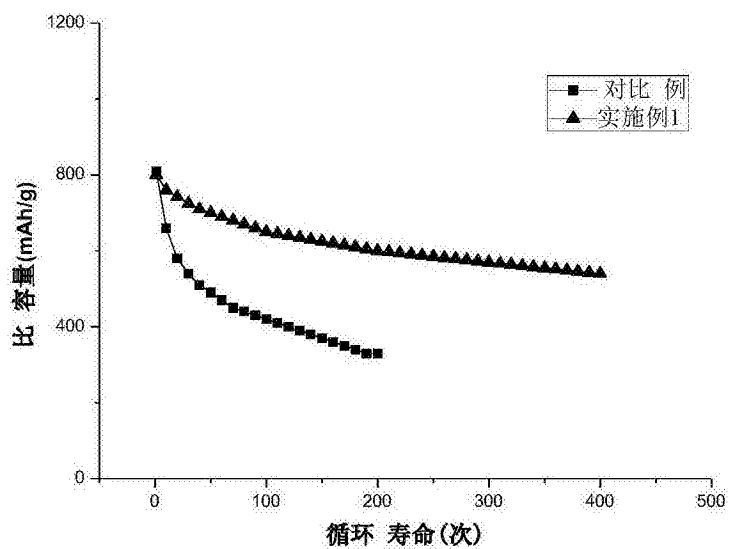


图3