



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115602997 A

(43) 申请公布日 2023.01.13

(21) 申请号 202211250838.7

(22) 申请日 2022.10.13

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区西平道5340号

(72) 发明人 杜晓航 文晨旭

(74) 专利代理机构 重庆市信立达专利代理事务

所(普通合伙) 50230

专利代理师 任苇

(51) Int. Cl.

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 10/052 (2010.01)

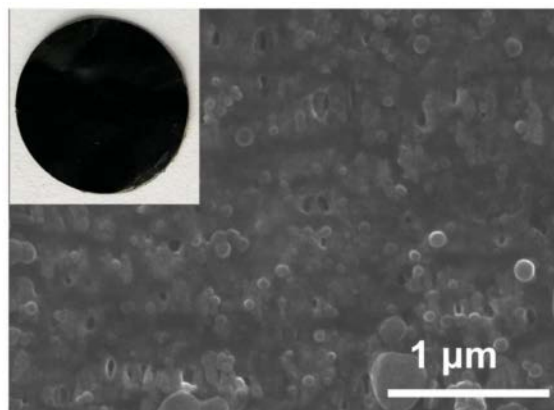
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜、制备方法、应用及含有该隔膜的锂硫电池

(57) 摘要

本发明属于锂硫电池技术领域,公开了一种Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜,包括基层和涂覆于基层表面的修饰层;基层为聚丙烯PP隔膜,修饰层为Co₃O₄-PVA-PPy复合功能材料;该隔膜的制备方法包括S1、制备Co₃O₄粉末:采用热分解的方法制备Co₃O₄粉末;S2、合成Co₃O₄-PVA-吡咯悬浮液:PVA在去离子水中混合后加入Co₃O₄粉末,然后加入吡咯;S3、制备Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜:将Co₃O₄-PVA-吡咯悬浮液滴到隔膜上均匀旋涂,通过原位氧化聚合制备得到Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜;还公开了该隔膜在锂硫电池中的应用。本发明制备隔膜的工艺流程简单,获得的隔膜具有高浸润性、高导电性和热稳定性,同时具有催化LiPS氧化还原转化抑制其“穿梭效应”的作用;含有该隔膜的锂硫电池具有优异的循环稳定性和高的放电比容量。



1. 一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜,其特征在于:所述隔膜包括基底层和涂覆于基底表面的修饰层;所述基底层为PP隔膜,所述修饰层为 Co_3O_4 -PVA-PPy复合功能材料。

2. 根据权利要求1所述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1、制备 Co_3O_4 粉末:

采用热分解的方法制备 Co_3O_4 粉末,将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末放入管式炉中,在空气中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 550°C ,保温2h,得到 Co_3O_4 粉末;

S2、合成 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液:

先将PVA溶解在去离子水中,然后在 90°C 的油浴锅中搅拌0.5h,直到溶液充分混合;随后,在PVA溶液中加入S1中制备得到的 Co_3O_4 粉末,在室温下剧烈搅拌1h;然后向混合溶液中加入吡咯,得到 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液;

S3、制备 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜:

将S2中得到的 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液滴到PP隔膜上,然后用旋涂机以 $1000\text{r}/\text{min}$ 的转速将悬浮液均匀旋涂在PP隔膜上;通过吡咯的原位氧化聚合制备得到 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜。

3. 根据权利要求2所述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的制备方法,其特征在于:在S3中,通过 Co_3O_4 -PVA-吡咯-PP中吡咯的原位氧化聚合制备 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的具体方法为:将涂覆完 Co_3O_4 -PVA-吡咯的PP隔膜浸入 FeCl_3 溶液3min,移出膜,然后用去离子水洗涤两次,再用无水乙醇漂洗一次,风干得到 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜;最后,将 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜在 25°C 的条件下干燥12h。

4. 根据权利要求2所述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的制备方法,其特征在于:在S3中,制备得到的所述 Co_3O_4 -PVA-PPy修饰层的厚度约为 $1\mu\text{m}$, Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的直径为 1.9cm 。

5. 根据权利要求1所述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜在锂硫电池中的应用。

6. 含有如权利要求1所述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池,其特征在于:所述锂硫电池的正极为碳纳米管-硫复合材料,所述锂硫电池的负极为锂箔,所述锂硫电池的隔膜为 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜,所述锂硫电池的电解液为含有 1.0M LiTFSI 体积比为1:1的DOL+DME溶液。

7. 含有如权利要求6所述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池,其特征在于:所述锂硫电池的正极为CNT-S复合材料,其制备的方法为:将硫粉和碳纳米管以7:3的重量比混合后,在搅拌状态下加入 CS_2 溶液,然后将样品密封在反应釜中,在 155°C 下加热12个小时,再在 60°C 下的真空环境中干燥12h得到。

Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜、制备方法、应用及含有该隔膜的锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池技术领域,具体为一种Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜、制备方法及应用,还涉及一种含有Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着化石能源的不断枯竭以及节能环保的理念深入人心,锂硫电池作为一种先进的储能技术越来越受到人们的重视。锂硫电池的理论比能量可达到2600Wh/kg,远大于现有的锂离子电池,同时,其硫正极还具有价格低廉,环境友好等特性。但是,锂硫电池在充放电过程中会产生多硫化物溶于电解液,并且在正极和负极之间反复扩散,即产生“穿梭效应”。“穿梭效应”会导致锂硫电池放电比容量下降,循环性能差。故通过抑制多硫化物的“穿梭效应”,可以有效的提高锂硫电池的电池性能。研究发现,在隔膜上修饰具有化学吸附/催化转化多硫化锂能力的物质,可以显著限制锂硫电池的穿梭效应,提高正极硫的利用率。同时,隔膜良好的电解液浸润性、导电率及热稳定性也对锂硫电池的电化学性能及安全性能具有重要影响。

[0003] 目前,本领域技术人员在隔膜中引入多孔碳材料、过渡金属氧化物、氮化物、硫化物等物质来捕获并转化电解液中的锂硫化合物,以改善电池容量和长循环性能。但其通常浸润性、导电率及热稳定性难以同时得到满足;而且,现有隔膜的制备工艺复杂、成本较高。

发明内容

[0004] 本发明意在提供一种Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜、制备方法及应用,以解决现有的锂硫电池隔膜多硫化锂吸附/催化转化性能差,浸润性、导电率、热稳定性难以同时满足,制备工艺复杂、成本较高的问题。还提供了一种含有Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池,该电池的隔膜具有高浸润性和热稳定性能,同时具有较低的电化学阻抗和较高的离子电导率,可以提高多硫化锂氧化还原活性,使得该电池具有优异的循环稳定性和高的放电比容量。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 一种Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜,所述隔膜包括基底层和涂覆于基底表面的修饰层;所述基底层为PP隔膜,所述修饰层为Co₃O₄-PVA-PPy复合功能材料。

[0007] 上述的一种Co₃O₄-PVA-PPy-PP隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0008] S1、制备Co₃O₄粉末:

[0009] 采用热分解的方法制备Co₃O₄粉末,将Co(NO₃)₂·6H₂O粉末放入管式炉中,在空气中以3°C/min的加热速率加热到550°C,保温2h,得到Co₃O₄粉末;

[0010] S2、合成Co₃O₄-PVA-吡咯悬浮液:

[0011] 先将PVA溶解在去离子水中,然后在90°C的油浴锅中搅拌0.5h,直到溶液充分混合;随后,在PVA溶液中加入S1中制备得到的Co₃O₄粉末,在室温下剧烈搅拌1h;然后向混合溶液中加入吡咯,得到Co₃O₄-PVA-吡咯悬浮液;

[0012] S3、制备 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜：

[0013] 将S2中得到的 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液滴到PP隔膜上，然后用旋涂机以1000r-min的转速将悬浮液均匀旋涂在PP隔膜上；通过吡咯的原位氧化聚合制备得到 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜。

[0014] 进一步地，在S3中，通过 Co_3O_4 -PVA-吡咯-PP中吡咯的原位氧化聚合制备 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的具体方法为：将涂覆完 Co_3O_4 -PVA-吡咯的PP隔膜浸入 FeCl_3 溶液3min，移出膜，然后用去离子水洗涤两次，再用无水乙醇漂洗一次，风干得到 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜；最后，将 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜在25℃的条件下干燥12h。

[0015] 进一步地，在S3中，制备得到的所述 Co_3O_4 -PVA-PPy修饰层的厚度约为1 μm ， Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的直径为1.9cm。

[0016] 上述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜在锂硫电池中的应用。

[0017] 含有上述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池，所述锂硫电池的正极为碳纳米管-硫复合材料，所述锂硫电池的负极为锂箔，所述锂硫电池的隔膜为 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜，所述锂硫电池的电解液为含有1.0M LiTFSI体积比为1:1的DOL+DME溶液。

[0018] 进一步地，所述锂硫电池的正极为CNT-S复合材料，其制备的方法为：将硫粉和碳纳米管以7:3的重量比混合后，在搅拌状态下加入 CS_2 溶液，然后将样品密封在反应釜中，在155℃下加热12个小时，再在60℃下的真空环境中干燥12h得到。

[0019] 技术方案的有益效果是：

[0020] 1、本发明制备 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的工艺流程简单，无需其他粘接剂、分散剂、增稠剂等助剂，原材料资源丰富、便宜、易得，成本低廉；

[0021] 2、本发明获得的 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜具有良好电解液浸润性和热稳定性能，同时具有较低的电化学阻抗和较高的离子电导率，可以提高多硫化锂氧化还原活性，抑制多硫化锂的“穿梭效应”；

[0022] 3、本发明提供的含有 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池由于其隔膜具有抑制多硫化锂“穿梭效应”、良好的电解液浸润性和热稳定性能，避免了电池的自我放电及两极短路等安全问题，而且还使得电池具有优异的循环稳定性和高的放电比容量。

附图说明

[0023] 图1为本发明一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的扫描电镜图和照片图；

[0024] 图2为本发明一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的制备方法S1中得到的 Co_3O_4 纳米颗粒XRD图；

[0025] 图3为本发明一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜 Co_3O_4 -PVA-PPy涂层的红外谱图；

[0026] 图4为本发明一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜与纯PP隔膜的热稳定性对比图；

[0027] 图5为本发明一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜与纯PP隔膜的接触角测试对比图；

[0028] 图6为本发明一种含有 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池与对比样的电化学阻抗图谱；

[0029] 图7为本发明一种含有 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池与对比样在0.2C下的循环性能；

[0030] 图8为本发明一种含有 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池在1C和2C下的长时间循

环稳定性。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施方式对本发明作进一步的详细说明：

[0032] 如图1至图5所示，一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜，隔膜包括基层和涂覆于基底表面的修饰层；基层为PP隔膜，修饰层为 Co_3O_4 -PVA-PPy复合功能材料。

[0033] 一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的制备方法，包括以下步骤：

[0034] S1、制备 Co_3O_4 粉末：

[0035] 采用热分解的方法制备 Co_3O_4 粉末，将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入管式炉中，在空气中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 550°C ，保温2h，得到 Co_3O_4 粉末；

[0036] S2、合成 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液：

[0037] 先将PVA溶解在去离子水中，然后在 90°C 的油浴锅中搅拌0.5h，直到溶液充分混合；随后，在PVA溶液中加入S1中制备得到的 Co_3O_4 粉末，在室温下剧烈搅拌1h；然后向混合溶液中加入吡咯，得到 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液；

[0038] S3、制备 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜：

[0039] 将S2中得到的 Co_3O_4 -PVA-吡咯悬浮液滴到PP隔膜上，然后用旋涂机以 $1000\text{r}/\text{min}$ 的转速将悬浮液均匀旋涂在PP隔膜上；通过 Co_3O_4 -PVA-吡咯-PP中吡咯的原位氧化聚合制备得到 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜，具体方法为：将刚涂覆好 Co_3O_4 -PVA-吡咯的隔膜浸入 FeCl_3 溶液3min，移出膜，然后用去离子水洗涤两次，再用无水乙醇漂洗一次，风干得到 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜；最后，将 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜在 25°C 的条件下干燥12h，得到的 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的厚度和直径分别为 $1\mu\text{m}$ 和 1.9cm 。

[0040] 上述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜在锂硫电池中的应用。

[0041] 含有上述的一种 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池，锂硫电池的正极为碳纳米管-硫复合材料，锂硫电池的负极为锂箔，锂硫电池的隔膜为 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜，锂硫电池的电解液为含有 1.0M LiTFSI 体积比为1:1的DOL+DME溶液；其中，CNT-S复合材料的制备方法为：硫粉和碳纳米管以7:3的重量比混合后，在搅拌状态下加入 CS_2 溶液，然后将样品密封在反应釜中，在 155°C 下加热12个小时，再在真空环境中 60°C 下干燥12h得到。

[0042] 对上述含有 Co_3O_4 -PVA-PPy-PP隔膜的锂硫电池作电化学性能测试：

[0043] 如图6至图8所示，电化学试验是在一个充满氩气（氧气和水的含量低于 0.1ppm ）的手套箱中进行的。于手套箱中进行2032型硬币型半电池组装，在新威CT2001A系统上 $1.7\sim 2.8\text{V}$ 的电压窗口内、以不同的C-速率（ $1\text{C}=1672\text{mAh g}^{-1}$ ）进行电化学充电-放电测试。利用科斯特电化学工作站（BT2000）进行了CV和电化学阻抗光谱（EIS）测试，其中EIS的测试频率范围为 0.01 到 10^5Hz 。所有的电化学实验都是在室温（ 25°C ）下进行的。锂硫电池的比容量根据硫的质量计算。对于每个电池，对于典型的电极（ $2.0\sim 2.2\text{mg cm}^{-2}$ ），电解液/硫（E/S）的使用比例控制在 $10\mu\text{L}/\text{mg}$ 左右。电解液是含有 1.0M LiTFSI 的DME和DOL（ $v:v=1:1$ ）混合溶液。所有对称和非对称电池的电解液添加量均为 $10\mu\text{L}$ 。

[0044] 以上所述的仅是本发明的实施例，方案中公知的具体技术方案或特性等常识在此未作过多描述。应当指出，对于本领域的技术人员来说，在不脱离本发明技术方案的前提下，还可以作出若干变形和改进，这些也应该视为本发明的保护范围，这些都不会影响本发

明实施的效果和专利的实用性。本申请要求的保护范围应当以其权利要求的内容为准,说明书中的具体实施方式等记载可以用于解释权利要求的内容。

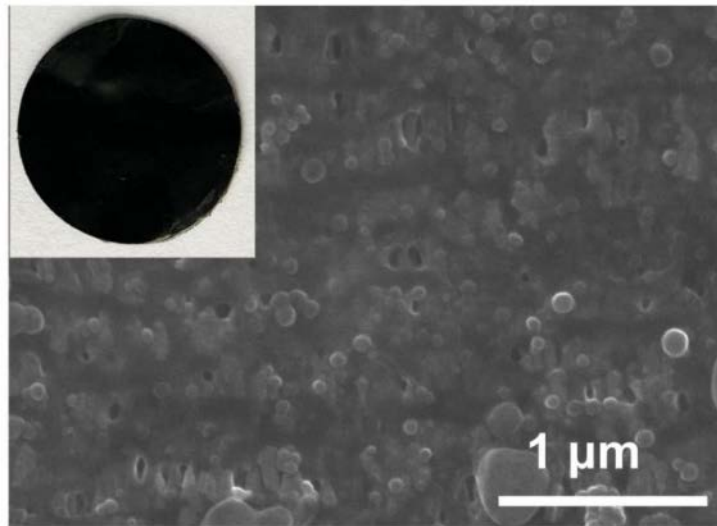


图1

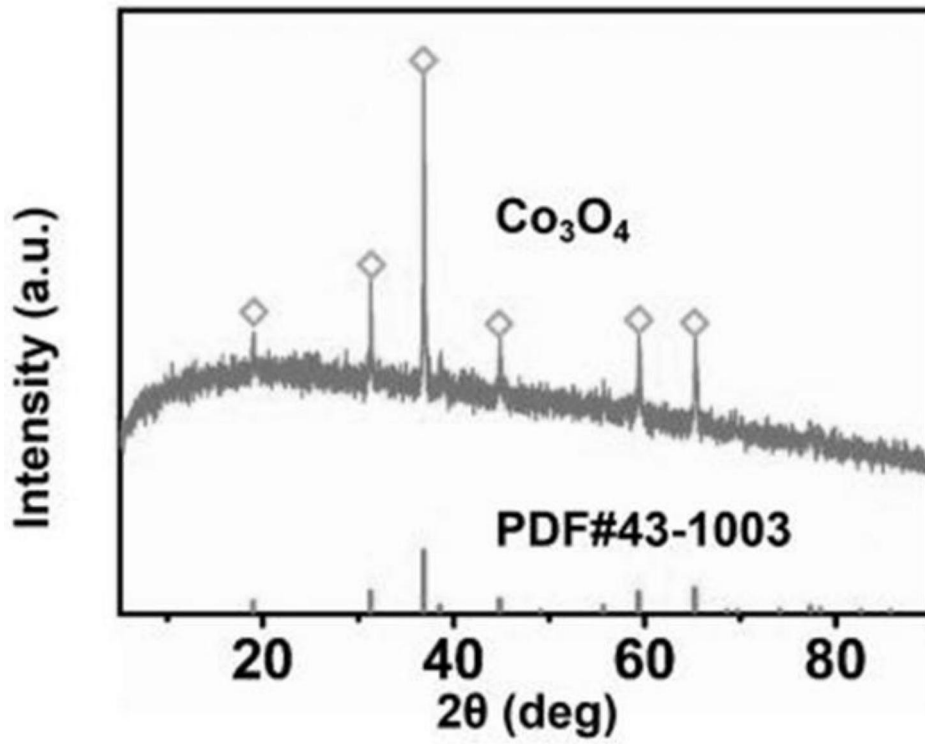


图2

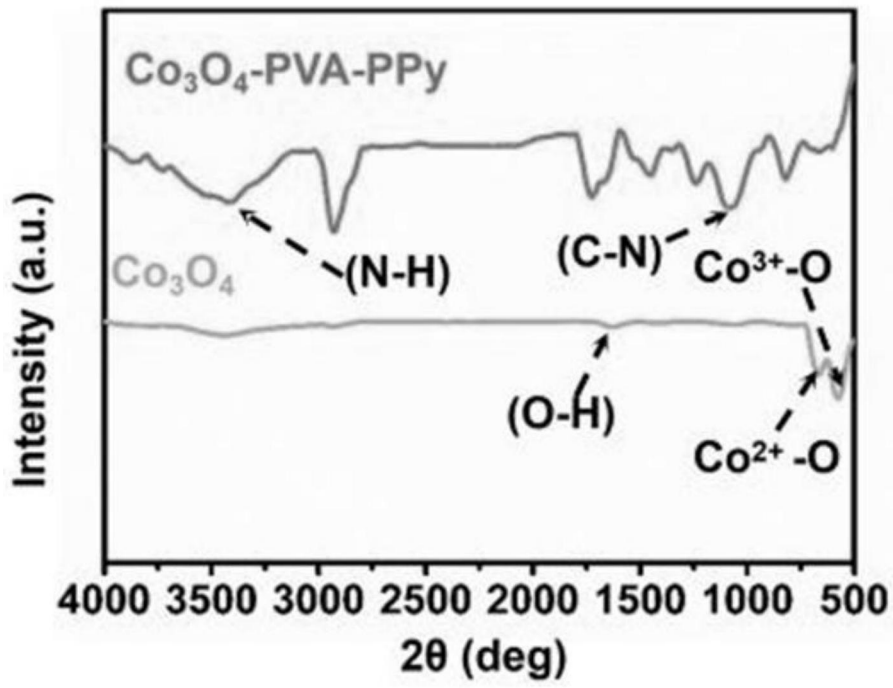


图3

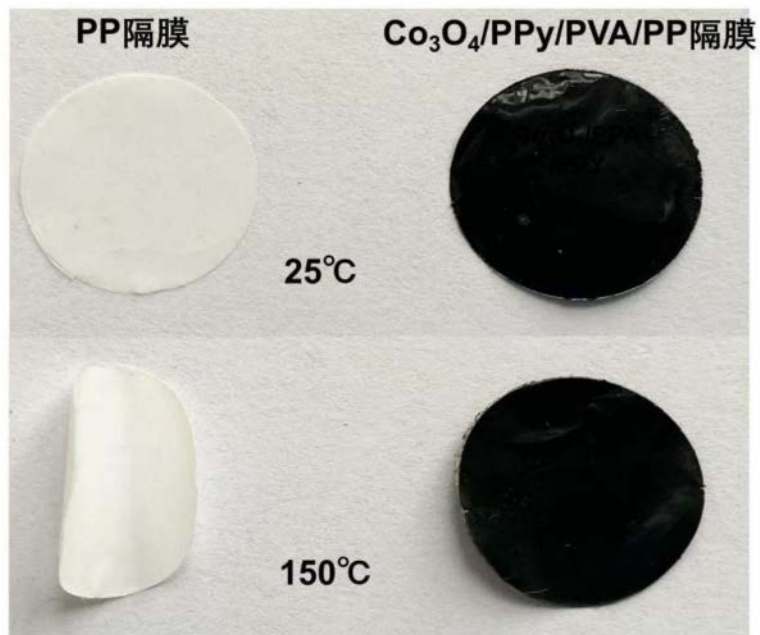


图4

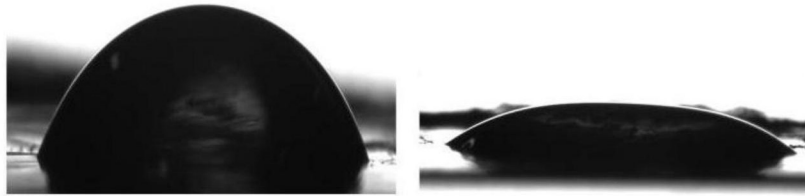


图5

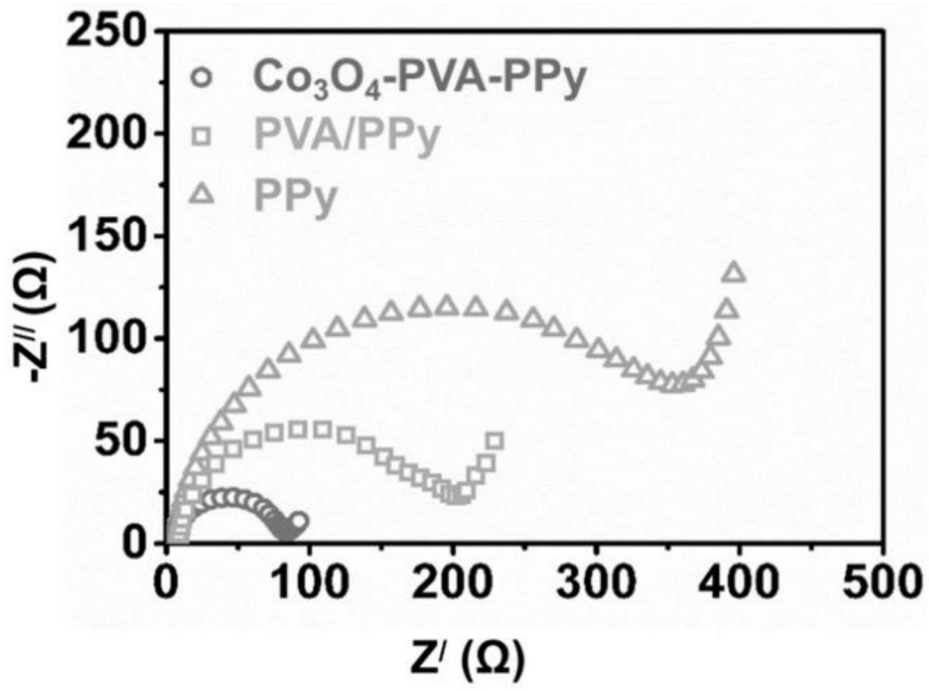


图6

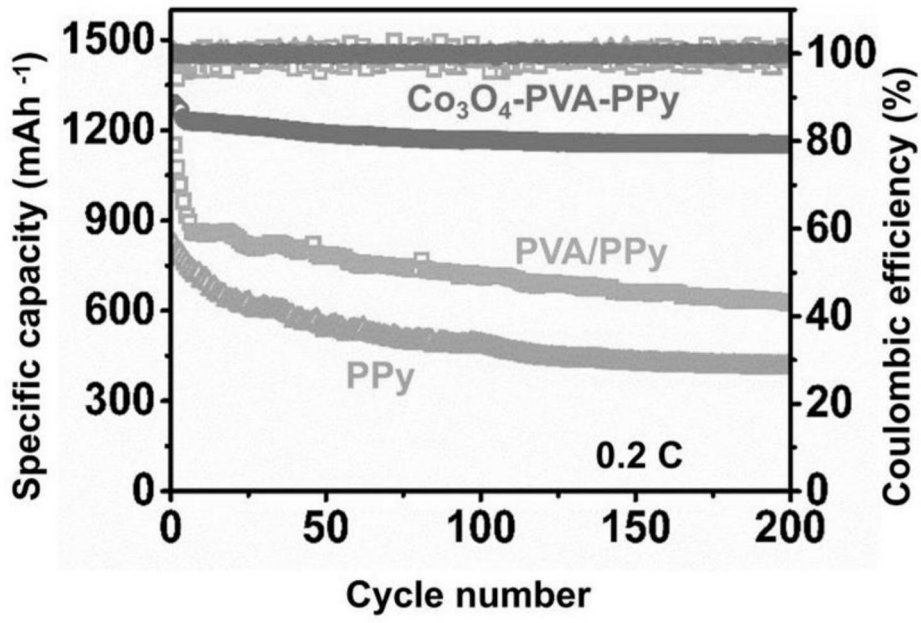


图7

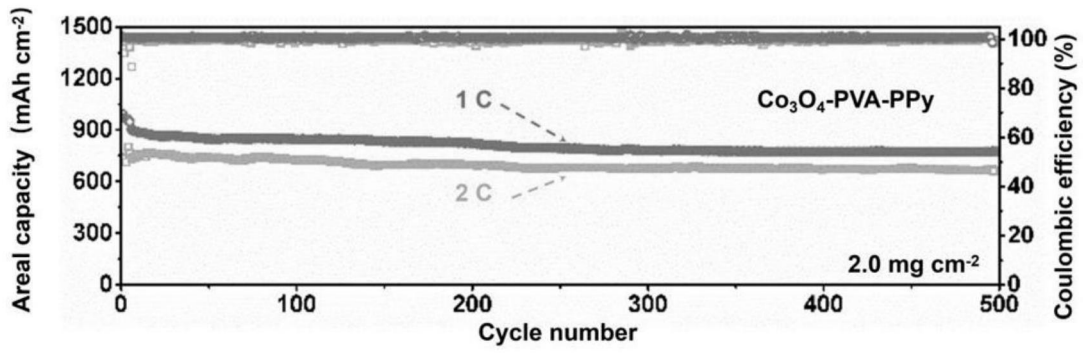


图8