



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115377606 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202211012444.8

D01F 8/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.23

D01F 8/18 (2006.01)

(71) 申请人 北京化工大学

D04H 1/4382 (2012.01)

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

D04H 1/728 (2012.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(72) 发明人 黄雅钦 谷明

(74) 专利代理机构 深圳云海专利代理事务所
(特殊普通合伙) 44846

专利代理师 郭劲

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/414 (2021.01)

H01M 50/429 (2021.01)

H01M 50/44 (2021.01)

H01M 50/489 (2021.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜及其制备方法和应用,在聚丙烯腈溶液中超声分散壳聚糖,形成分散均匀的悬浊液;利用静电纺丝技术将上述所得悬浊液纺在铝箔表面,形成静电纺丝纳米纤维膜,之后在室温下静置令溶剂挥发完;加热,使得聚丙烯腈转化为预氧化聚丙烯腈,即得。本发明同时解决了在电池循环过程中锂枝晶的产生及多硫化物穿梭的问题,制备的壳聚糖/聚丙烯腈隔膜具有优异的循环稳定性及库伦效率。

1. 一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在聚丙烯腈溶液中超声分散壳聚糖粉末,形成分散均匀的悬浊液;

(2) 利用静电纺丝技术将上述悬浊液纺在铝箔表面,形成静电纺丝纳米纤维膜,之后在室温下静置令溶剂挥发完,形成壳聚糖/聚丙烯腈纤维膜;

(3) 将壳聚糖/聚丙烯腈纤维膜进行加热处理,使得聚丙烯腈转化为预氧化聚丙烯腈;

(4) 干燥后即得到所述的壳聚糖/聚丙烯腈隔膜。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,将聚丙烯腈(PAN)溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中得到分散均匀的溶液,再将壳聚糖超声分散1-12h于上述溶液,室温条件下恒温磁力搅拌6-24h,得到分散均匀的悬浊液。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,壳聚糖和聚丙烯腈的质量比为1:1-1:5,使得最终聚丙烯腈的质量浓度为8.33wt%-12wt%;壳聚糖/聚丙烯腈溶液质量浓度为10-20wt%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,利用静电纺丝技术制得含有壳聚糖的聚丙烯腈纤维膜,并使其附着在铝箔表面,膜厚度为0.05-0.10mm。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的加热处理为在马弗炉中120-350℃条件下进行预氧化处理,升温速率为1-5℃/min,在120-350℃下的保温时间为1-5小时,保温后自然降温至20-50℃,使得聚丙烯腈纳米纤维转化为部分氧化的PAN(oxy-PAN)。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法制备得到的多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜。

7. 根据权利要求6所述的多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜在制备多功能锂硫电池中的应用。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,将所述的隔膜与两片金属锂片负极组装成纽扣电池,或是,将所述的隔膜与金属锂片负极、硫正极片组装成纽扣电池。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述的硫正极片的制备方法为:将升华硫、导电炭黑和明胶溶液以质量比63:30:7进行机械混合,明胶质量浓度为1-5%,得到粘性浆料,将其涂覆在用酒精清洁后的铝箔之上,铝箔在40-80℃的烘箱中干燥6-24h后取出,用压片机将铝箔切成直径为10-15mm的圆片。

10. 根据权利要求8-9中任一项所述的应用,其特征在于,所使用的电池电解液的溶剂为DOL/DME=1:1(体积比),包含1M LiTFSI和0.4M LiNO₃作为溶质;所组装的纽扣电池静置时间为8-12小时;其中,锂对电池在电流密度为1mA/cm²条件下沉积/剥离,锂硫电池在倍率为0.5C条件下进行充放电循环测试。

一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池隔膜技术领域,具体涉及一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 能源是人类赖以生存的基础,是推动人类世界发展的最基本驱动力。由经济发展带来的能源短缺以及环境污染等问题变得日益严峻。新型的可再生能源,诸如水能、太阳能等的利用,电动汽车等的逐步市场化,各种便携式设备的快速发展,均需要高效实用的能量储运体系,但是对于新型的“绿色”储能器件,在关切其“绿色”的同时,能够决定其是否适合工业化应用的关键是其是否具有高功率密度、高能量密度等重要指标。新型的电源体系,特别是二次电池是目前重要的“绿色”储能装置。

[0003] 已经市场化的锂离子电池的能量密度已经接近它的理论能量密度,不能很好地满足一些新兴移动设备对电能高能量密度的需求。锂硫电池是一种前景十分光明的储能系统,理论比能量可以达到2600 Wh/kg,其原材料获取成本低廉、环境友好,因而锂硫电池具有巨大的发展空间。但锂硫电池在实际应用过程中存在一些严重的问题——一方面体现在多硫化物的“穿梭效应”,即在充放电反应过程中,硫会还原成为可溶性长链多硫化锂($\text{Li}_2\text{S}_m, 4 \leq m \leq 8$),生成的 Li_2S_m 会溶于电解液中并随之发生迁移,形成穿梭。在穿梭过程中, Li_2S_m 会进一步歧化生成绝缘的 Li_2S_2 和 Li_2S ,造成活性物质损失,导致电池容量衰减;另一方面表现为锂枝晶的产生及生长,锂枝晶生长到一定的程度会与负极分离进入电解液形成“死锂”,从而降低负极金属利用率,锂枝晶的产生和发展严重妨碍了电池的长循环稳定性及电池的安全性等。因此,现在急需开发一种稳定安全的高性能锂硫电池隔膜以促进锂电池行业的高效发展。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术中存在的上述问题,更好地满足社会发展对于稳定安全的二次可充放锂电池的需求,本发明提供一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜及其制备方法和应用,同时解决了在电池循环过程中锂枝晶的产生及多硫化物穿梭的问题,具有优异的循环稳定性及库伦效率。

[0005] 为了实现发明目的,本发明采用如下技术方案:一种多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 在聚丙烯腈溶液中超声分散壳聚糖粉末,形成分散均匀的悬浊液;
- (2) 利用静电纺丝技术将上述悬浊液纺在铝箔表面,形成静电纺丝纳米纤维膜,之后在室温下静置令溶剂挥发完,形成壳聚糖/聚丙烯腈纤维膜;
- (3) 将壳聚糖/聚丙烯腈纤维膜进行加热处理,使得聚丙烯腈转化为预氧化聚丙烯腈;

(4)干燥后即得到所需锂硫电池隔膜。

[0006] 在本发明的优选的实施方式中,步骤(1)中,将聚丙烯腈(PAN)溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中得到分散均匀的溶液,再将壳聚糖超声分散1-12h于上述溶液,室温条件下恒温磁力搅拌6-24h,得到分散均匀的悬浊液。

[0007] 在本发明的优选的实施方式中,步骤(1)中,壳聚糖和聚丙烯腈的质量比为1:1-1:5,使得最终聚丙烯腈的质量浓度为8.33wt%-12wt%。

[0008] 在本发明的优选的实施方式中,步骤(1)中,壳聚糖/聚丙烯腈溶液质量浓度为10-20wt%。

[0009] 在本发明的优选的实施方式中,步骤(2)中,利用静电纺丝技术制得包含有壳聚糖的聚丙烯腈纤维膜,并使其附着在铝箔表面,膜厚度为0.05-0.10mm。

[0010] 在本发明的优选的实施方式中,步骤(3)中,所述的加热处理为在马弗炉中120-350℃条件下进行预氧化处理,升温速率为1-5℃/min,在120-350℃下的保温时间为1-5小时,保温后自然降温至20-50℃,使得聚丙烯腈纳米纤维转化为部分氧化的PAN(oxy-PAN)。

[0011] 本发明还保护上述制备方法制备得到的多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜。

[0012] 本发明还保护所述的多功能锂硫电池用高性能壳聚糖/聚丙烯腈隔膜用于制备多功能锂硫电池。

[0013] 在本发明的优选的实施方式中,将所述的隔膜与两片金属锂片负极组装成纽扣电池,或是,将所述的隔膜与金属锂片负极、硫正极片组装成纽扣电池。

[0014] 在本发明的优选的实施方式中,所述的硫正极片的制备方法为:将高纯升华硫、导电炭黑和明胶溶液以质量比63:30:7进行机械混合,明胶质量浓度为1-5%,得到粘性浆料,将其涂覆在用酒精清洁后的铝箔之上,铝箔在40-80℃的烘箱中干燥6-24h后取出,用压片机将铝箔切成直径为10-15mm的圆片。

[0015] 在本发明的优选的实施方式中,所使用的电池电解液的溶剂为DOL/DME=1:1(体积比),包含1M LiTFSI和0.4M LiNO₃作为溶质。

[0016] 在本发明的优选的实施方式中,所组装的纽扣电池静置时间为8-12小时;其中,锂对电池在电流密度为1mA/cm²条件下沉积/剥离,锂硫电池在倍率为0.5C条件下进行充放电循环测试。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

本发明所使用的主要材料壳聚糖为天然生物高分子,具有很好的吸附性、离子选择性和生物可降解性等理化性能。壳聚糖丰富的极性官能团与预氧化聚丙烯腈含氧官能团的协同作用,加之静电纺丝膜的三维立体结构可以高效捕获多硫化物,调节锂的沉积/剥离行为,有效避免在电池循环过程中锂枝晶的生长,抑制穿梭效应,提高锂硫电池的长循环稳定性和安全性。

附图说明

[0018] 下面结合附图做进一步说明:

图1为本发明的实施例1中制备的隔膜所组成的锂对电池与普通隔膜所组成的锂对电池的循环性能对比图;

图2为本发明的实施例1中制备的隔膜所组成的锂硫电池与普通隔膜所组成的锂硫电池的放电比容量对比图；

图3为本发明的实施例1中制备的隔膜所组成的锂硫电池与普通隔膜所组成的锂硫电池的库伦效率对比图。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明所包含范围不限于此,对本发明所做的任何形式上的变通或改变都应在本发明的保护范围内。

[0020] 实施例中所用电池隔膜为普通商业隔膜—Celgard 2325。

[0021] 实施例1

(1) 制备稳定安全的隔膜

准确称取1.2g聚丙烯腈(PAN)溶解于8.5g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,准确称取0.3g壳聚糖(CS)将其分散在上述溶液中,超声2h,30℃恒温下搅拌12h,之后利用静电纺丝机将其在铝箔上纺成纳米纤维膜(膜厚度为0.06mm),步骤(2)中利用静电纺丝技术具体参数为:采用22号针头,接收距离18cm,纺丝电压16KV,推进速度0.1mm/min,温度30℃,湿度50%,将其室温下静置12小时。

[0022] 将上述制备所得的纳米纤维膜在马弗炉中进行预氧化加热工艺处理,加热过程的温度区间为室温至230℃,升温速率为2℃/min,在230℃下的保温时间为2小时,保温后自然降温至30℃将材料取出并利用裁片机将其裁成直径为19mm的小圆片。

[0023] (2) 制备锂对电池与锂硫电池

将上述隔膜与两片普通金属锂片负极在手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,电解液为DOL/DME=1:1(体积比)+1M LiTFSI+0.4M LiNO₃,将组装好的电池静置10小时。同样地,取普通隔膜与两片锂金属片组装成锂对电池作为对照。

[0024] 将上述隔膜与普通金属锂片负极、硫正极片在手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,电解液为DOL/DME=1:1(体积比)+1M LiTFSI+0.4M LiNO₃,将组装好的电池静置10小时。同样地,取普通隔膜与锂金属片、硫正极组装成锂硫电池作为对照。

[0025] (3) 锂对电池的电化学性能测试

在充放电设备上对锂对电池进行循环性能测试,测试条件为:充放电流密度1.0mA/cm²,充放电量1.0mAh/cm²。如图1所示即为二者循环性能测试结果。由图中数据可见,利用本发明所制备隔膜组装的锂对电池具有更小的极化电压以及更长更稳定的循环周期,说明本发明所提供的隔膜制备方法及所得隔膜是行之有效的。

[0026] (4) 锂硫电池的电化学性能测试

在充放电设备上对锂硫电池进行循环性能测试,测试条件为0.5C。如图2所示即为二者循环性能测试结果。由图中数据可见,利用本发明所制备隔膜组装的锂硫电池具有更高的放电比容量以及更稳定的循环效率,说明本发明所提供的隔膜制备方法及所得的隔膜是可行的。

[0027] 实施例2

(1) 制备稳定安全的隔膜

准确称取1.0g聚丙烯腈(PAN)溶解于8.0g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,准确

称取1.0g壳聚糖(CS)将其分散在上述溶液中,超声1h,30℃恒温下搅拌6h,之后利用静电纺丝机将其在铝箔上纺成纳米纤维膜(膜厚度为0.10mm),步骤(2)中利用静电纺丝技术具体参数为:采用22号针头,接收距离18cm,纺丝电压16KV,推进速度0.1mm/min,温度30℃,湿度50%,将其室温下静置12小时。

[0028] 将上述制备所得的纳米纤维膜在马弗炉中进行预氧化加热工艺处理,加热过程的温度区间为室温至350℃,升温速率为5℃/min,在350℃下的保温时间为1小时,保温后自然降温至50℃将材料取出并利用裁片机将其裁成直径为19mm的小圆片。

[0029] (2)制备锂对电池与锂硫电池

将上述隔膜与两片普通金属锂片负极在手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,电解液为DOL/DME=1:1(体积比)+1M LiTFSI+0.4M LiNO₃,将组装好的电池静置8小时。同样地,取普通隔膜与两片锂金属片组装成锂对电池作为对照。

[0030] 将上述隔膜与普通金属锂片负极、硫正极片在手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,电解液为DOL/DME=1:1(体积比)+1M LiTFSI+0.4M LiNO₃,将组装好的电池静置8小时。同样地,取普通隔膜与锂金属片、硫正极组装成锂硫电池作为对照。

[0031] (3)锂对电池的电化学性能测试

在充放电设备上对锂对电池进行循环性能测试,测试条件为:充放电电流密度1.0mA/cm²,充放电容量1.0mAh/cm²。利用本发明所制备隔膜组装的锂对电池具有更小的极化电压以及更长更稳定的循环周期。

[0032] (4)锂硫电池的电化学性能测试

在充放电设备上对锂硫电池进行循环性能测试,测试条件为0.5C。利用本发明所制备隔膜组装的锂硫电池具有更高的放电比容量以及更稳定的循环效率。

[0033] 实施例3

(1)制备稳定安全的隔膜

准确称取0.833g聚丙烯腈(PAN)溶解于9.0g N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,准确称取0.167g壳聚糖(CS)将其分散在上述溶液中,超声12h,30℃恒温下搅拌24h,之后利用静电纺丝机将其在铝箔上纺成纳米纤维膜(膜厚度为0.05mm),步骤(2)中利用静电纺丝技术具体参数为:采用22号针头,接收距离18cm,纺丝电压16KV,推进速度0.1mm/min,温度30℃,湿度50%,将其室温下静置12小时。

[0034] 将上述制备所得的纳米纤维膜在马弗炉中进行预氧化加热工艺处理,加热过程的温度区间为室温至120℃,升温速率为1℃/min,在120℃下的保温时间为5小时,保温后自然降温至20℃将材料取出并利用裁片机将其裁成直径为19mm的小圆片。

[0035] (2)制备锂对电池与锂硫电池

将上述隔膜与两片普通金属锂片负极在手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,电解液为DOL/DME=1:1(体积比)+1M LiTFSI+0.4M LiNO₃,将组装好的电池静置12小时。同样地,取普通隔膜与两片锂金属片组装成锂对电池作为对照。

[0036] 将上述隔膜与普通金属锂片负极、硫正极片在手套箱中组装成CR2025型纽扣电池,电解液为DOL/DME=1:1(体积比)+1M LiTFSI+0.4M LiNO₃,将组装好的电池静置12小时。同样地,取普通隔膜与锂金属片、硫正极组装成锂硫电池作为对照。

[0037] (3)锂对电池的电化学性能测试

在充放电设备上对锂对电池进行循环性能测试,测试条件为:充放电流密度 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$,充放电量 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。利用本发明所制备隔膜组装的锂对电池具有更小的极化电压以及更长更稳定的循环周期。

[0038] (4) 锂硫电池的电化学性能测试

在充放电设备上对锂硫电池进行循环性能测试,测试条件为 0.5C 。利用本发明所制备隔膜组装的锂硫电池具有更高的放电比容量以及更稳定的循环效率。

[0039] 本领域技术人员将会认识到,在不偏离本发明的保护范围的前提下,可以对上述实施方式进行各种修改、变化和组合,并且认为这种修改、变化和组合是在独创性思想的范围之内。

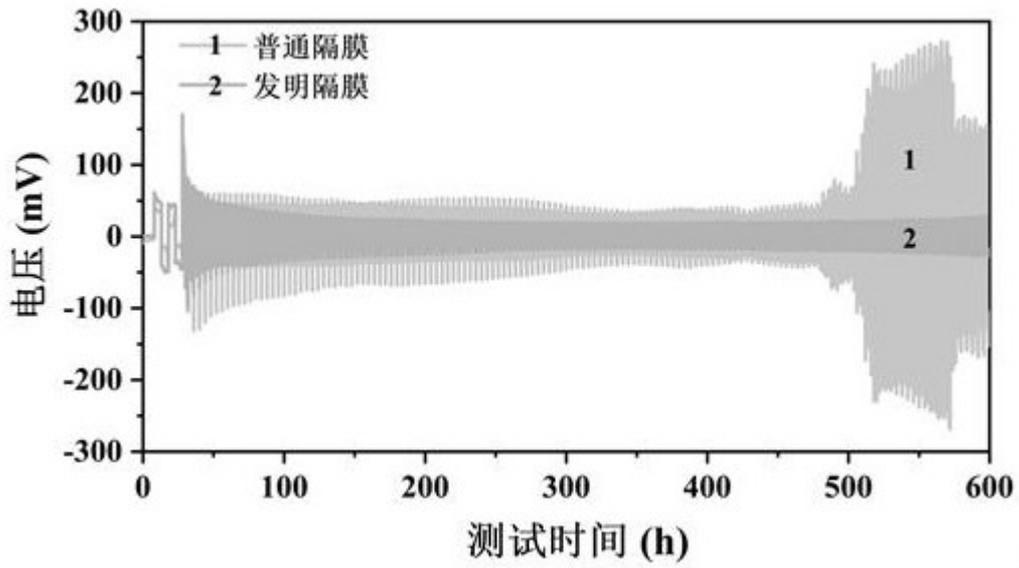


图1

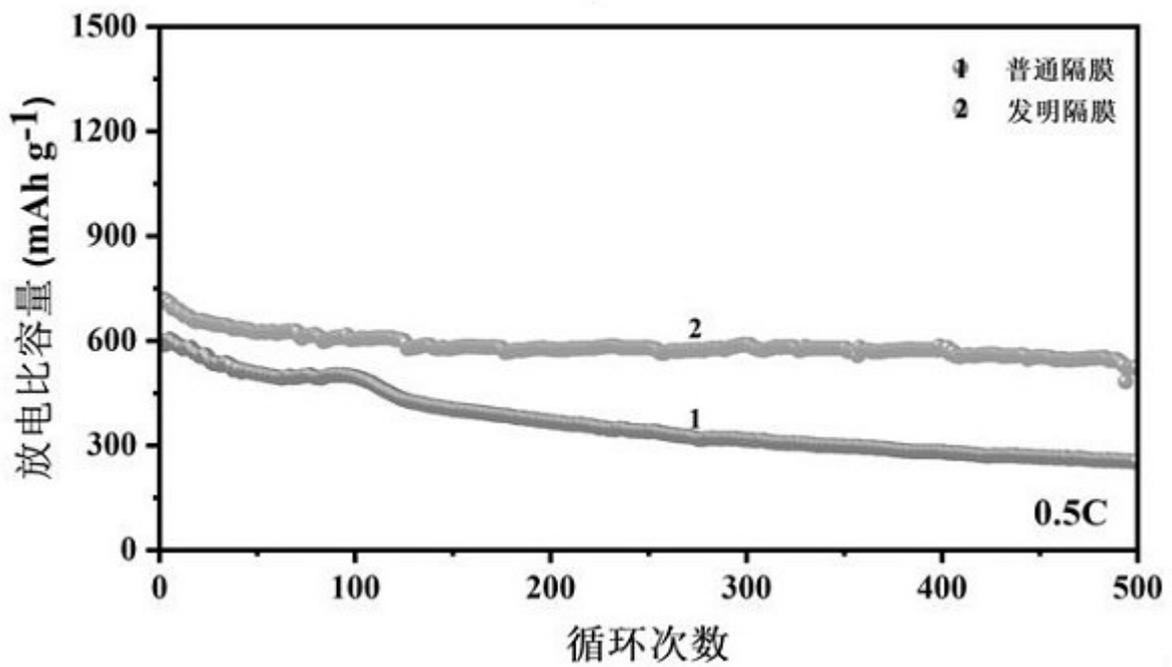


图2

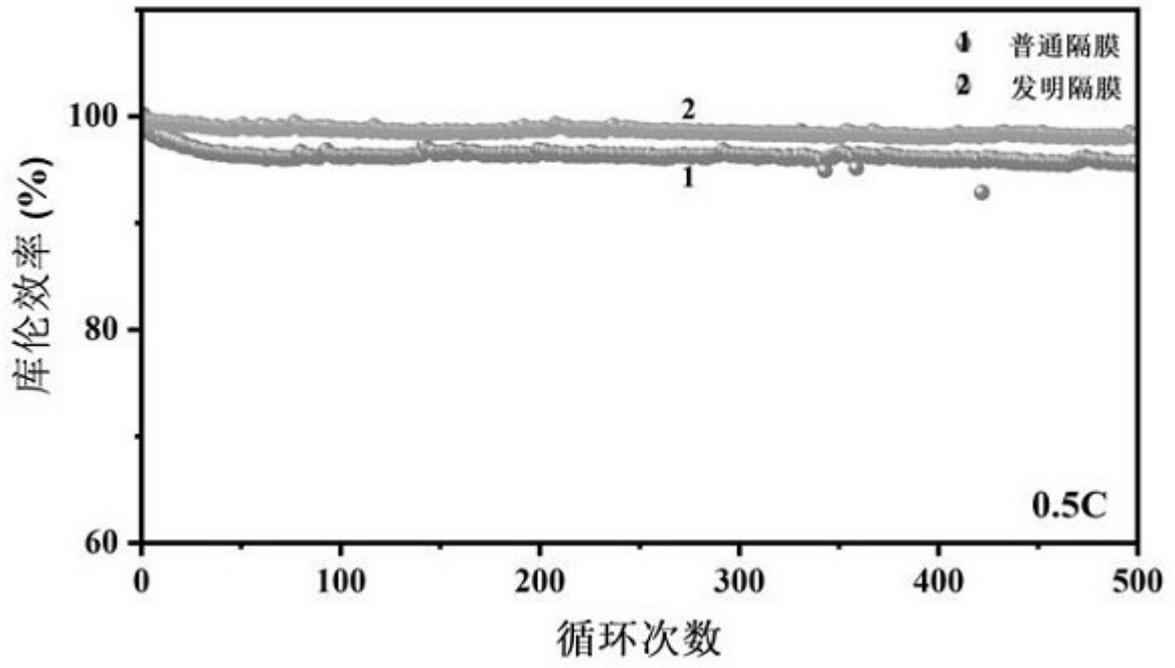


图3