



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111682147 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 18

(21) 申请号 202010366485.1

H01M 50/403 (2021.01)

(22) 申请日 2020.04.30

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111682147 A

(56) 对比文件

CN 104852005 A, 2015.08.19

US 2016/0336619 A1, 2016.11.17

JP 特开2011-204587 A, 2011.10.13

JP 特开2015-170394 A, 2015.09.28

CN 110078053 A, 2019.08.02

Songyan Bai et al..《A long-life lithium-sulphur battery by integrating zinc-organic framework based separator》.《Journal of Materials Chemistry A》.2016, 第43卷(第2016,4期),第16812-16817页.

(43) 申请公布日 2020.09.18

(73) 专利权人 华南师范大学

地址 510006 广东省广州市番禺区外环路378号华南师范大学

审查员 续绍聘

(72) 发明人 洪旭佳 宋春雷 林佳娜 蔡跃鹏

(74) 专利代理机构 广州专理知识产权代理事务所(普通合伙) 44493

专利代理师 王允辉

(51) Int. Cl.

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/411 (2021.01)

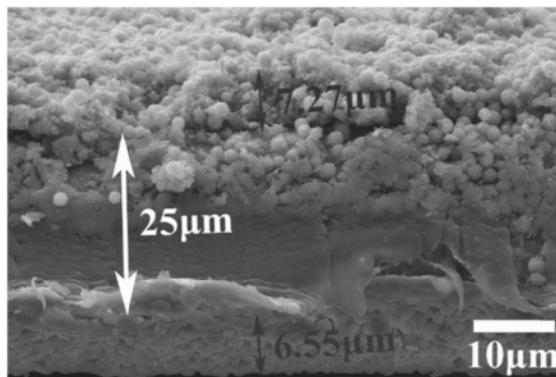
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于电池隔膜材料的技术领域,具体涉及一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜及其制备方法。所述双涂层隔膜包括隔膜以及涂覆于隔膜两侧的涂层材料,所述涂层材料包括Zn-MOF材料以及ZnNC碳材料;所述制备方法包括如下步骤:制备Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料,将Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料分别调成浆料涂覆于电池隔膜两侧,即得双涂层隔膜,双涂层隔膜同时具有对锂负极的保护作用以及对多硫化锂穿梭的抑制作用,将其应用于锂硫电池,通过电化学检测其具有较为优异的电化学循环稳定性。



1. 一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:制备Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料,将Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料分别调成浆料涂覆于电池隔膜两侧,即得双涂层隔膜;

所述Zn-MOF粉体材料的制备包括如下步骤:将腺嘌呤溶解得到溶液A,将4,4-联苯二羧酸溶解得到溶液B,将乙酸锌和聚乙烯吡咯烷酮溶解得到溶液C,之后将溶液A、溶液B以及溶液C混合,加入混合有机溶剂进行搅拌反应,离心、洗涤、干燥即得到Zn-MOF粉体材料;

所述溶液A、溶液B以及溶液C的混合体积比例为1:1:(1~4);

所述ZnNC碳材料的制备包括如下步骤:将Zn-MOF粉体材料在高温惰性气体氛围下进行煅烧,即得到ZnNC碳材料;

所述Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料分别调成浆料的操作包括将Zn-MOF粉体材料与粘结剂、N-甲基吡咯烷酮混合调成浆料1,ZnNC碳材料与和粘结剂、N-甲基吡咯烷酮混合调成浆料2,将浆料1、浆料2分别涂覆于隔膜的两侧,即得到的双涂层隔膜。

2. 由权利要求1所述的双涂层隔膜的制备方法,其特征在于,所述混合有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、无水甲醇以及水的混合。

3. 由权利要求1所述的双涂层隔膜的制备方法,其特征在于,所述粘结剂包括PVDF粘结剂。

## 一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池隔膜材料的技术领域,具体涉及一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂-硫电池是一种以单质硫或含硫材料为正极、金属锂或储锂材料为负极的一种二次电池。锂-硫电池充放电过程涉及多步复杂的电化学反应,活性物质经历了固相-液相-固相的复杂相转变过程,产生的一些棘手问题严重制约了锂-硫电池的实际应用,主要包括:正极活性物质硫及产物硫化锂导电性差、体积膨胀、多硫离子穿梭效应带来的容量快速衰减、锂枝晶及粉化带来的安全性差的问题,针对这些关键问题,人们在正极、负极、隔膜以及电解液等锂电池关键材料方面提出了多种解决方案,但锂枝晶与多硫化锂穿梭效应依然困扰着高性能锂硫电池的研发。

[0003] 锂-硫电池以金属锂作负极,由于表面不均匀的锂离子沉淀使其易生长枝晶,造成金属锂的粉化、死锂,最终刺穿隔膜导致电池出现短路、起火等安全事故,另外,电池中采用普通商用隔膜无法实现锂枝晶有效均匀的沉积,从而导致锂枝晶快速戳破隔膜,导致电池短路。

[0004] 显然,锂负极安全问题的成功解决是锂-硫电池走向实际应用的前提和保障。为了保护锂负极,通常在电解液中加入无机盐或有机小分子等添加剂使其表面形成稳定的SEI膜,也可在锂负极或面向锂负极的隔膜上原位/非原位形成一层能够诱导锂离子流均匀沉积的功能性涂层。如崔屹课题组将氮化铜前驱体胶体溶液涂覆在锂表面,随着脱嵌锂过程的进行,通过原位反应可生成快速传导锂离子、富含 $\text{Li}_3\text{N}$ 的人造界面。该人造SEI膜将锂-铜电池在电流密度 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、碳酸酯电解质体系中的循环效率提升至97.4%,也促使与之相匹配的钛酸锂电池寿命增加近40%。郭玉国等利用聚磷酸处理锂金属在其表面形成 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 基膜,充当锂金属和电解质间的物理屏障,阻止它们接触反应,降低了金属锂的腐蚀消耗。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 高的离子电导率、低的表面能以及均匀的电流分布,有效地诱导了锂离子流的均匀沉积,抑制枝晶锂的形成。南京大学刘杰等利用鸡蛋壳中生物膜作为功能层涂覆在隔膜上,由于生物膜对正负电荷的吸引,面向锂负极时,可使锂离子在其表面均匀沉积分布,较好地抑制锂枝晶的生长。

[0005] 反应中产生的多硫化锂必须经过隔膜才能穿梭到负极,这意味着隔膜改性也是一种抑制多硫化锂穿梭的有效方式。由于制备工艺简单、结构稳定,涂层重量又轻,普通隔膜上涂覆一层功能性涂层对电池整体能量密度影响较小,是一种抑制多硫离子穿梭的有效方法。

[0006] 通过上面的文献调研,可以了解到,在普通隔膜上涂覆功能性涂层不仅能有效抑制锂-硫电池中锂负极的枝晶问题,也可较好消除多硫化锂的穿梭效应。然而到目前为止,文献或发明中报道的往往只是顾及其中问题之一,能够兼具解决这两个瓶颈问题的多功能隔膜涂层的构建依然鲜有报道。

## 发明内容

[0007] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜及其制备方法,所述双涂层隔膜对锂负极有保护作用,对多硫化锂穿梭有抑制作用。

[0008] 本发明的技术内容如下:

[0009] 本发明提供了一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜,所述双涂层隔膜包括隔膜以及涂覆于隔膜两侧的涂层材料,所述涂层材料包括Zn-MOF材料以及ZnNC碳材料;

[0010] 本发明还提供了一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜的制备方法,包括如下步骤:制备Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料,将Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料分别调成浆料涂覆于电池隔膜两侧,即得双涂层隔膜,也称Janus隔膜;

[0011] 所述Zn-MOF粉体材料的制备包括如下步骤:将腺嘌呤溶解得到溶液A,将4,4-联苯二羧酸溶解得到溶液B,将乙酸锌和聚乙烯吡咯烷酮溶解得到溶液C,之后将溶液A、溶液B以及溶液C混合,加入混合有机溶剂进行搅拌反应,离心、洗涤、干燥即得到Zn-MOF粉体材料;

[0012] 所述混合有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇以及水的混合;

[0013] 所述溶液A、溶液B以及溶液C的混合比例为1:1:(1~4);

[0014] 所述ZnNC碳材料的制备包括如下步骤:将Zn-MOF粉体材料在高温惰性气体氛围下进行煅烧,即得到ZnNC碳材料;

[0015] 所述Zn-MOF粉体材料以及ZnNC碳材料分别调成浆料的操作包括将Zn-MOF粉体材料与粘结剂、N-甲基吡咯烷酮混合调成浆料1,ZnNC碳材料与和粘结剂、N-甲基吡咯烷酮混合调成浆料2,并分别涂覆于隔膜的两侧,所得到的双涂层隔膜即为Janus隔膜,所述粘结剂包括PVDF粘结剂。

[0016] 本发明的有益效果如下:

[0017] 本发明的双涂层隔膜同时具有对锂负极的保护作用以及对多硫化锂穿梭的抑制作用,普通隔膜无法实现锂枝晶有效均匀的沉淀,易导致锂枝晶快速戳破隔膜,导致电池短路,而采用本发明合成的Zn-MOF以及ZnNC涂层材料能够在高电流密度下具有稳定的循环,能够较好地抑制锂枝晶,从而保护锂负极;

[0018] 所制得的双涂层隔膜应用于锂硫电池,通过电化学检测其具有较为优异的电化学循环稳定性。

## 附图说明

[0019] 图1为Zn-MOF粉体材料的扫描电镜图;

[0020] 图2为Zn-MOF粉体材料的粉末衍射图;

[0021] 图3为ZnNC碳材料的扫描电镜图;

[0022] 图4为ZnNC碳材料的粉末衍射图;

[0023] 图5为Janus隔膜的截面电镜图;

[0024] 图6为涂覆了Zn-MOF的隔膜修饰的锂锂对称电池在电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,容量为 $2\text{mAh}/\text{cm}^2$ 下的长循环性能图;

[0025] 图7为不同隔膜组装的锂硫电池在电流密度为 $2\text{C}$ 下的循环性能对比图。

## 具体实施方式

[0026] 以下通过具体的实施案例以及附图说明对本发明作进一步详细的描述,应理解这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的保护范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定。

[0027] 若无特殊说明,本发明的所有原料和试剂均为常规市场的原料、试剂。

### [0028] 实施例1

[0029] 一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜的制备:

[0030] 1) 制备Zn-MOF粉体材料:将1mmol腺嘌呤、1mmol 4,4-联苯二羧酸(两者以1:1的摩尔比)分别溶解在20mLDMF中超声溶解,得到溶液A、溶液B备用,将1mmol乙酸锌与1g聚乙烯吡咯烷酮溶解在20 mL DMF中超声溶解得到溶液C备用,将溶液A、溶液B和溶液C以体积比为1:1:1的比例混合,加入体积比为5:4:1活化好的分散在DMF、甲醇以及去离子水,在室温下搅拌12h;

[0031] 反应停止后,在8000r/min下,离心5min,得到白色粉末,其依次用DMF、MeOH洗涤后,在烘箱中干燥后得到Zn-MOF粉体材料,如图1所示为Zn-MOF粉体材料的扫描电镜图,可见其形成了均匀的蜂巢球状,图2为Zn-MOF粉体材料的粉末衍射图,可见其完全匹配;

[0032] 2) 制备ZnNC碳材料:将步骤1)制得的Zn-MOF粉体材料在氮气氛围下的管式炉里煅烧,800℃煅烧2h,升温速度为5℃/min,煅烧结束得到产物ZnNC碳材料,如图3所示为ZnNC碳材料的扫描电镜图,形成了均匀的蜂巢球状,图4为ZnNC碳材料的粉末衍射图,可见其为无定型的碳材料,可见其完全匹配;

[0033] 3) 制备双涂层隔膜:将步骤1)的Zn-MOF粉体材料、PVDF粘结剂按照6:1的比例,利用N-甲基吡咯烷酮溶液将其分散调成浆料1,将步骤2)的ZnNC碳材料、PVDF粘结剂按照6:1的比例,利用N-甲基吡咯烷酮溶液将其分散调成浆料2;

[0034] 取普通商用Celgard隔膜,在浆料1涂覆在隔膜的一侧,在60℃的真空干燥箱中干燥24h,再将浆料2涂覆在隔膜的另一侧,在60℃的真空干燥箱中干燥24h,在利用切片将其切成直径为19mm的圆片大小,即得到双涂层隔膜-Janus隔膜,如图5所示为Janus隔膜的截面电镜图,其中Zn-MOF涂层为7.27μm厚,而ZnNC涂层为6.55μm,中间为厚度为25μm的Celgard。

### [0035] 实施例2

[0036] 一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜的制备:

[0037] 1) 制备Zn-MOF粉体材料:将1mmol 腺嘌呤、1mmol 4,4-联苯二羧酸分别溶解在20mLDMF中超声溶解备用,将1mmol乙酸锌与1g聚乙烯吡咯烷酮溶解在20mL的DMF中超声溶解备用,将以上三种DMF溶解液以体积比为1:1:2的比例混合,加入体积比为5:4:1活化好的分散在DMF、甲醇以及去离子水,在室温下搅拌18h;

[0038] 反应停止后,在8000r/min下,离心5min,得到白色粉末,其依次用DMF、MeOH洗涤后,在烘箱中干燥后得到Zn-MOF粉体材料;

[0039] 2) 制备ZnNC碳材料:将步骤1)制得的Zn-MOF粉体材料在氮气氛围下的管式炉里煅烧,800℃煅烧4h,升温速度为5℃/min,煅烧结束得到产物ZnNC碳材料;

[0040] 3) 制备双涂层隔膜:将步骤1)的Zn-MOF粉体材料、PVDF粘结剂按照6:1的比例,利用N-甲基吡咯烷酮溶液将其分散调成浆料1,将步骤2)的ZnNC碳材料、PVDF粘结剂按照6:1

的比例,利用N-甲基吡咯烷酮溶液将其分散调成浆料2;

[0041] 取普通商用Celgard隔膜,在浆料1涂覆在隔膜的一侧,在60°C的真空干燥箱中干燥24h,再将浆料2涂覆在隔膜的另一侧,在60°C的真空干燥箱中干燥24h,在利用切片机将其切成直径为19mm的圆片大小,即得到双涂层隔膜-Janus隔膜。

[0042] 实施例3

[0043] 一种同时抑制锂枝晶和穿梭效应的双涂层隔膜的制备:

[0044] 1) 制备Zn-MOF粉体材料:将1 mmol腺嘌呤、1 mmol 4,4-联苯二羧酸分别溶解20 mL的DMF中超声溶解备用,将1 mmol乙酸锌与1g聚乙烯吡咯烷酮溶解在20 mL DMF中超声溶解备用,将以上三种DMF溶解液以体积比为1:1:4的比例混合,加入体积比为5:4:1活化好的分散在DMF、甲醇以及去离子水,在室温下搅拌24h;

[0045] 反应停止后,在8000 r/min下,离心5 min,得到白色粉末,其依次用DMF、MeOH洗涤后,在烘箱中干燥后得到Zn-MOF粉体材料;

[0046] 2) 制备ZnNC碳材料:将步骤1)制得的Zn-MOF粉体材料在氮气氛围下的管式炉里煅烧,800°C煅烧6h,升温速度为5°C/min,煅烧结束得到产物ZnNC碳材料;

[0047] 3) 制备双涂层隔膜:将步骤1)的Zn-MOF粉体材料、PVDF粘结剂按照6:1的比例,利用N-甲基吡咯烷酮溶液将其分散调成浆料1,将步骤2)的ZnNC碳材料、PVDF粘结剂按照6:1的比例,利用N-甲基吡咯烷酮溶液将其分散调成浆料2;

[0048] 取普通商用Celgard隔膜,在浆料1涂覆在隔膜的一侧,在60°C的真空干燥箱中干燥24h,再将浆料2涂覆在隔膜的另一侧,在60°C的真空干燥箱中干燥24h,在利用切片机将其切成直径为19mm的圆片大小,即得到双涂层隔膜-Janus隔膜。

[0049] 涂层隔膜应用于电池的电化学性能测试:

[0050] 1. 将Zn-MOF涂层隔膜用于锂锂对称电池的电化学性能测试:

[0051] 在手套箱中,以锂片分别作为正极和负极、以Celgard或者涂覆了实施例1制备的Zn-MOF材料的Celgard为隔膜、以1.0 M LiTFSI DOL/DME (v:v,1:1)为电解液,组装成锂锂对称电池,将制得的锂锂电池运用于电化学测试系统测试数据;

[0052] 如图6所示,其为涂覆了Zn-MOF隔膜的锂锂对称电池在电流密度为1 mA/cm<sup>2</sup>的长循环性能图,显示了其可以在1 mA/cm<sup>2</sup>,2 mAh/cm<sup>2</sup>的条件下依然可以稳定的循环2000h,极化稳定在89mV以下,说明Zn-MOF涂层能够较好地抑制锂枝晶,从而保护锂负极,相比之下,没有涂覆实施例1制备的Zn-MOF材料的商用隔膜无法实现锂枝晶有效均匀的沉积,在循环了不到400h的时候,极化电压以及达到将近300mV。说明采用Zn-MOF涂层能够有效实现锂负极的均匀沉积,从而抑制锂枝晶的生长。

[0053] 2. 将本发明的双涂层隔膜-Janus隔膜用于锂硫电池的电化学性能测试:

[0054] 将S和科琴黑按照1:4的比例在155°C反应釜中反应24小时制备成C/S复合物,将C/S复合物、Super-P、LA132粘结剂按照8:1:1的比例利用正丙醇溶液分散制备成浆料,将其涂覆在铝箔上,在60°C的真空干燥箱中干燥24h;

[0055] 利用切片机将其切成直径为12mm的电极圆片,利用不同厚度的刮刀分别制备成硫载量为5mg/cm<sup>2</sup>的极片。在手套箱中,以所制备的极片为正极、锂片为对负极、Celgard或者涂覆了双涂层材料的Janus隔膜为隔膜、1.0 M LiTFSI DOL/DME (v:v,1:1)为电解液,组装成CR-2302扣式电池,其中Zn-MOF涂覆层面向锂负极,ZnNC涂覆层面向硫正极极,将所制得

的锂硫电池运用于电化学测试系统测试数据；

[0056] 如图7为采用不同涂层隔膜组装的锂硫电池在电流密度为2C下的循环性能对比图,可见具有双涂层的Janus隔膜的性能远远比没有涂覆的Celgard隔膜、或者只涂覆了Zn-MOF或ZnNC其中一种涂层的要好得多。Janus隔膜组装的锂硫电池即使在2C的电流密度下,依然具有较好的循环稳定性,可以稳定循环到1000圈。说明本发明研发的Janus隔膜能够同时有效地抑制锂枝晶和穿梭效应。

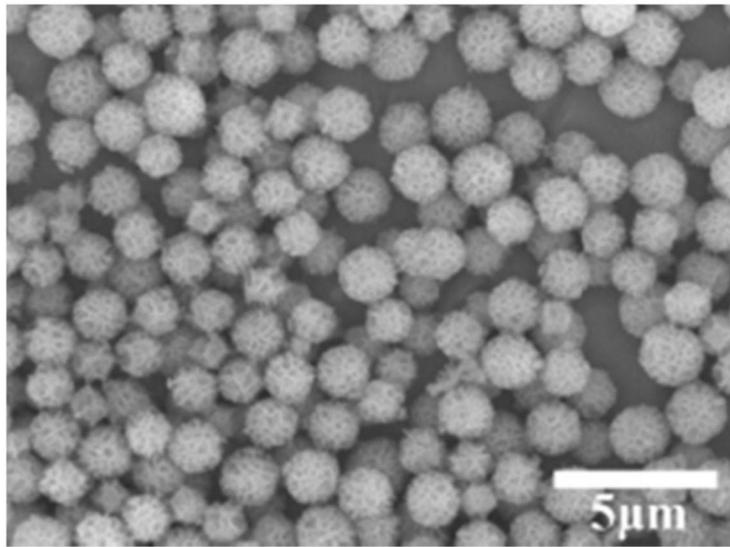


图1

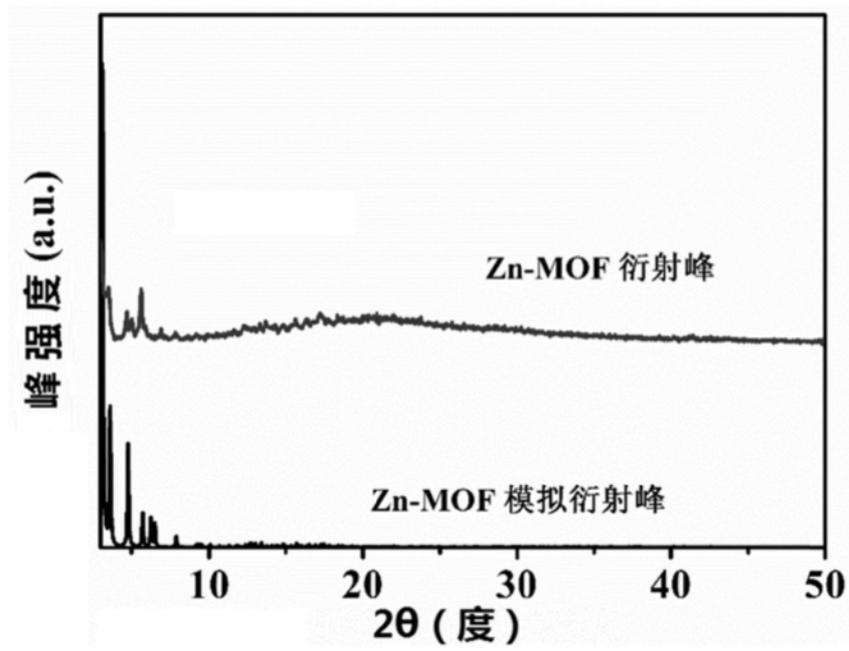


图2

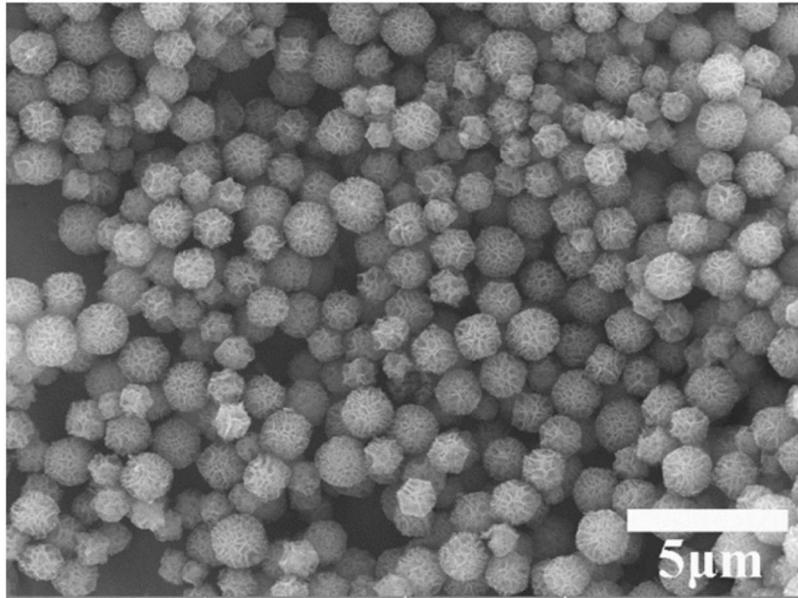


图3

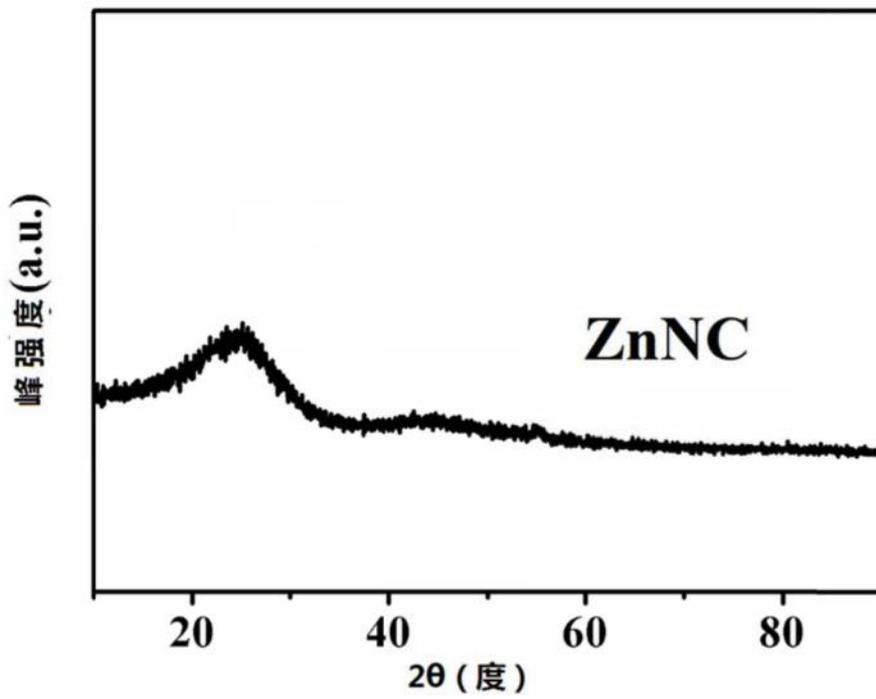


图4

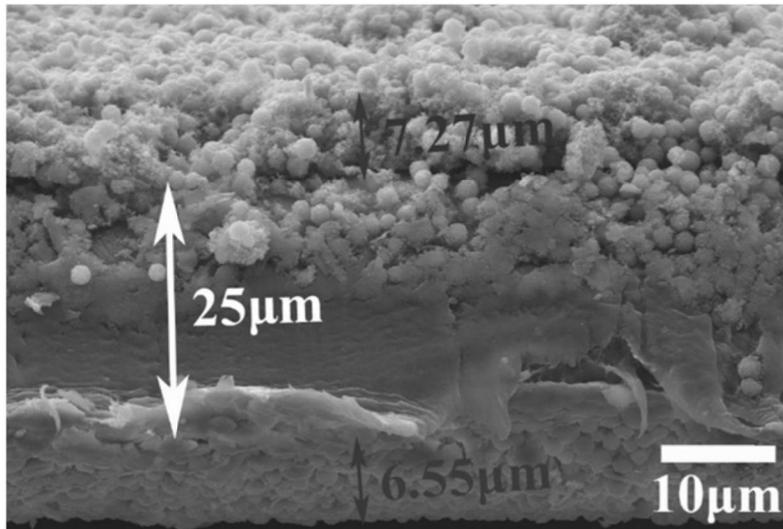


图5

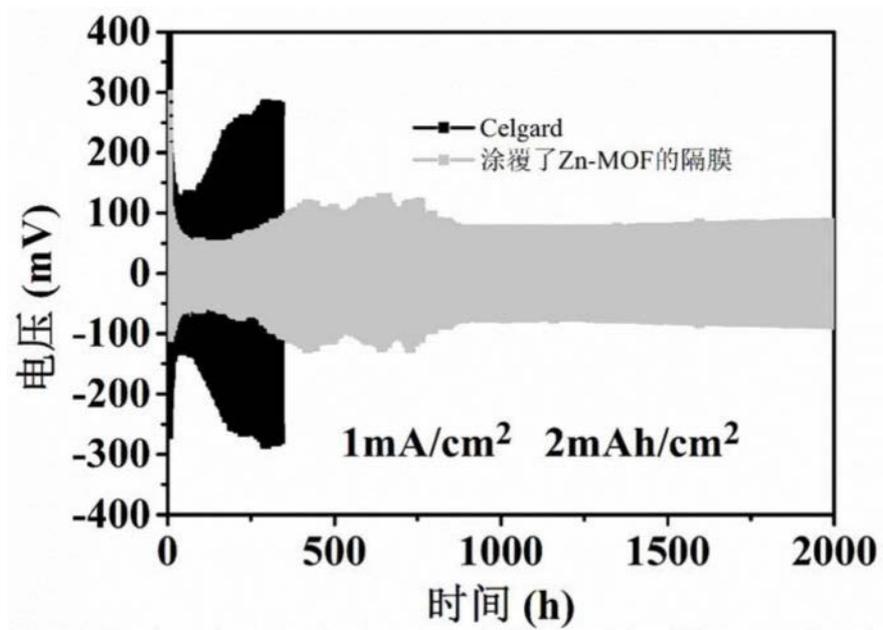


图6

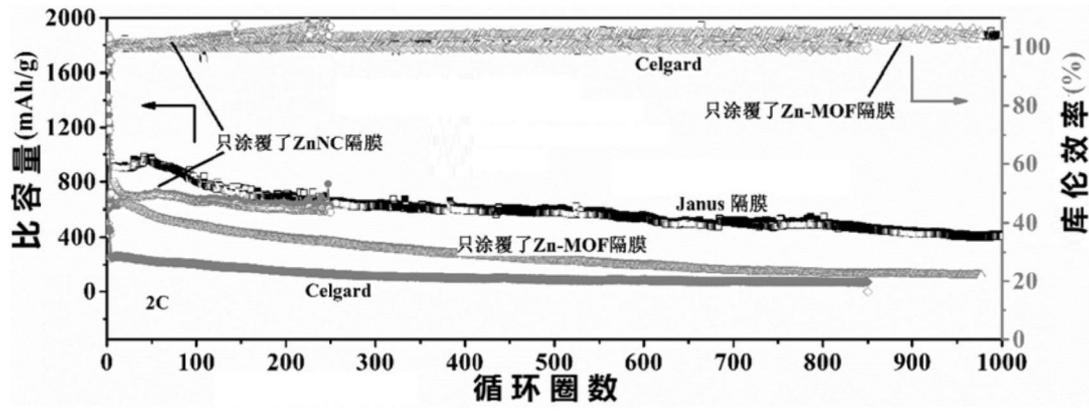


图7