



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111403663 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 202010209341.5

H01M 50/403 (2021.01)

(22) 申请日 2020.03.23

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111403663 A

(43) 申请公布日 2020.07.10

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路193号

(72) 发明人 刘家琴 吴玉程 张琪 吴迪

崔接武 胡颖

(74) 专利代理机构 合肥辉达知识产权代理事务

所(普通合伙) 34165

专利代理师 汪守勇

(51) Int. Cl.

H01M 50/431 (2021.01)

H01M 50/457 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 107785523 A, 2018.03.09

CN 110048124 A, 2019.07.23

US 2018/0190959 A1, 2018.07.05

WO 2019/157695 A1, 2019.08.22

JP 特开2016-72150 A, 2016.05.09

Xiao et al.. "CeO₂-webbed carbon nanotubes as a high efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries". 《Energy Storage Materials》. 2017, (第10 (2018) 期), 第216-222页.

审查员 续绍聘

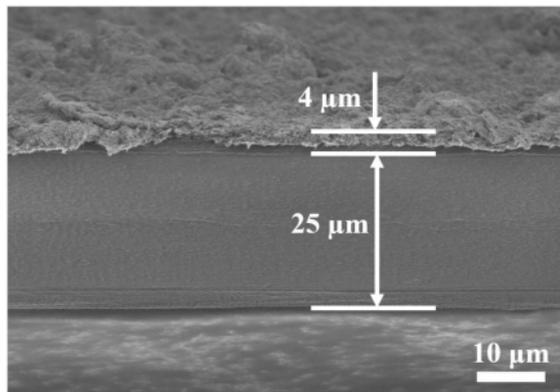
权利要求书2页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

一种锂硫电池改性隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于新能源材料与器件技术领域, 尤其涉及一种锂硫电池改性隔膜, 包括隔膜基体和铺设在隔膜基体一侧表面的改性层, 改性层包括至少两层CNTs层以及至少两层CeO_{2-x}/C层, CNTs层和CeO_{2-x}/C层交替铺设在隔膜基体的一侧表面且CNTs层与隔膜基体接触。以间苯三甲酸和硝酸铈为原料制备得到铈基金属有机框架材料Ce-MOF, 再将其在氩气气氛中进行煅烧得到富含氧空位的CeO_{2-x}/C材料, 然后将活化CNTs和CeO_{2-x}/C材料逐层交替抽滤在商用电池隔膜基体的一侧表面, 获得用于锂硫电池的改性隔膜。该改性隔膜能够有效抑制锂硫电池穿梭效应, 大幅提升电池的比容量、库伦效率和循环寿命, 适用于规模化生产。



1. 一种锂硫电池改性隔膜,其特征在于:包括隔膜基体和铺设在隔膜基体一侧表面的改性层,所述的隔膜基体为普通商用电池隔膜基体,所述的改性层包括至少两层CNTs层以及至少两层 CeO_{2-x}/C 层,所述CNTs层和 CeO_{2-x}/C 层交替铺设在所述隔膜基体的一侧表面且CNTs层与隔膜基体接触, CeO_{2-x}/C 层中 CeO_2 以非化学计量比的状态存在,其中 $0.1 < x < 0.3$;

所述锂硫电池改性隔膜的制备方法步骤如下:

(1) 将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 水溶液加入至 $C_9H_6O_6$ 水溶液中反应制备得到Ce-MOF;所配制的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 与 $C_9H_6O_6$ 的摩尔比为1:1~1:4,反应温度为75~85 °C,反应时间为20~120 s,将反应产物分别用水和乙醇反复清洗,60~80 °C空气干燥4~6 h后得到Ce-MOF;

(2) 将Ce-MOF在氩气气氛中进行煅烧,制备得到富含氧空位的 CeO_{2-x}/C 材料;

(3) 将CNTs在浓 HNO_3 中回流活化,制备得到活化CNTs;

(4) 将 CeO_{2-x}/C 和活化CNTs分别超声分散于乙醇中得到分散液,然后将两种分散液逐层交替抽滤在普通商用电池隔膜基体一侧的表面,真空干燥后最终获得用于锂硫电池的改性隔膜。

2. 根据权利要求1所述的锂硫电池改性隔膜,其特征在于:所述的普通商用电池隔膜基体为聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚乙烯/聚丙烯复合多孔膜中的一种,或者为聚酰亚胺隔膜、聚对苯二甲酸乙二酯基无纺布隔膜中的一种;所述的CNTs层中的CNTs为普通商用多壁碳纳米管经过强酸活化处理后的活化CNTs。

3. 根据权利要求1所述的锂硫电池改性隔膜,其特征在于:所述 CeO_{2-x}/C 层和CNTs层的数量相同,均为2~4层。

4. 根据权利要求1所述的锂硫电池改性隔膜,其特征在于,所述隔膜基体表面的改性层的面积载量为 $0.18 \sim 0.36 \text{ mg/cm}^2$,厚度为4~8微米。

5. 一种如权利要求1~4任一项所述锂硫电池改性隔膜的制备方法,其特征在于,步骤如下:

(1) 将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 水溶液加入至 $C_9H_6O_6$ 水溶液中反应制备得到Ce-MOF;所配制的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 与 $C_9H_6O_6$ 的摩尔比为1:1~1:4,反应温度为75~85 °C,反应时间为20~120 s,将反应产物分别用水和乙醇反复清洗,60~80 °C空气干燥4~6 h后得到Ce-MOF;

(2) 将Ce-MOF在氩气气氛中进行煅烧,制备得到富含氧空位的 CeO_{2-x}/C 材料;

(3) 将CNTs在浓 HNO_3 中回流活化,制备得到活化CNTs;

(4) 将 CeO_{2-x}/C 和活化CNTs分别超声分散于乙醇中得到分散液,然后将两种分散液逐层交替抽滤在普通商用电池隔膜基体一侧的表面,真空干燥后最终获得用于锂硫电池的改性隔膜。

6. 根据权利要求5所述的锂硫电池改性隔膜的制备方法,其特征在于,步骤(2)中煅烧温度为900~1100 °C,煅烧时间为1.5~2 h,升温速率为3~5 °C/min。

7. 根据权利要求5所述的锂硫电池改性隔膜的制备方法,其特征在于,步骤(3)中浓 HNO_3 浓度为65~70%,回流活化温度为110~120 °C,回流活化时间为3~4 h。

8. 根据权利要求5所述的锂硫电池改性隔膜的制备方法,其特征在于,步骤(4)中在普通商用电池隔膜基体表面先抽滤活化CNTs分散液,再抽滤 CeO_{2-x}/C 分散液,交替重复上述抽滤步骤,使得活化CNTs层和 CeO_{2-x}/C 层的层数均为2~4层。

9. 根据权利要求5或8所述的锂硫电池改性隔膜的制备方法,其特征在于,步骤(4)中抽

滤在普通商用电池隔膜基体上的活化CNTs和 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 的质量比为1~3:1,真空干燥的温度为50~60 °C。

一种锂硫电池改性隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料与器件技术领域,尤其涉及一种锂硫电池改性隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 开发清洁新能源及发展高效储能技术是解决当前人类社会发展所面临的能源和环境问题的必然选择。现有储能电池体系中,锂离子电池(LIBs)以能量密度高、循环性能好受到广泛关注,并已在各类储能示范工程中广泛应用,然而其能量密度已接近理论极限,不能满足日益增长的电池能量需求,因此亟需开发新一代能量密度高、循环寿命长、安全性能好的电池体系。

[0003] 锂硫电池(LSBs)是一种以硫为正极活性物质,金属锂为负极的新型二次电池,拥有高达 1675mAh g^{-1} 和 2600Wh kg^{-1} 理论比容量和比能量,并且硫储量丰富、价格低廉、环境友好。近年来,锂硫电池已成为电化学储能领域研究热点并被认为是极具开发潜力和应用前景新一代电池技术。

[0004] 然而,硫和放电终产物导电性差,可溶性多硫化物溶解穿梭以及充放电电极体积膨胀等造成了活性物质利用率低、容量迅速衰减、电极结构破坏等问题,严重阻碍了锂硫电池的发展。为解决以上问题,研究人员从硫正极、锂负极、电解液、隔膜等方面开展研究,取得了诸多有意义的研究进展。

[0005] 隔膜是锂硫电池的重要组成部分之一,承担着隔绝电子导通离子的作用,其性能优劣会直接影响电池的整体性能。目前,锂硫电池隔膜通常为聚丙烯、聚乙烯(PP/PE)等非极性薄膜,这种隔膜无法阻止溶解在电解液中的多硫化物在正负极之间的穿梭。

[0006] 最近,研究者提出在传统隔膜上添加改性层来阻止多硫化物在两极之间穿梭。中国专利CN201610779324.9公开了一种锂硫电池隔膜以及锂硫电池,该种锂硫电池隔膜包括隔膜基底以及功能层,所述功能层覆盖在所述隔膜基底表面,所述功能层包括至少两层碳纳米管层以及至少两层氧化石墨烯复合层,该至少两层碳纳米管层和至少两层氧化石墨烯复合层相互层叠交替设置,所述氧化石墨烯复合层包括多个氧化石墨烯片以及多个二氧化锰纳米颗粒,所述多个氧化石墨烯片相互搭接,所述多个二氧化锰纳米颗粒均匀的吸附在所述氧化石墨烯片上,该发明进一步提供一种包括上述锂硫电池隔膜的锂硫电池。

[0007] 然而,目前研究和开发的复合隔膜大多基于物理和/或化学吸附的原理来限制充放电过程中的多硫离子穿梭,对于电池整体性能提升的效果有限。因此,研发一种性能优异的复合隔膜来高效抑制多硫化物穿梭效应,提高锂硫电池电化学性能是十分必要的。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于:提供一种锂硫电池改性隔膜及其制备方法,该改性隔膜能够有效抑制锂硫电池穿梭效应,大幅提升电池的比容量、库伦效率和循环寿命,适用于规模化生产。

[0009] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0010] 一种锂硫电池改性隔膜,包括隔膜基体和铺设在隔膜基体一侧表面的改性层,所述的隔膜基体为普通商用电池隔膜基体,所述的改性层包括至少两层CNTs层以及至少两层 CeO_{2-x}/C 层,所述CNTs层和 CeO_{2-x}/C 层交替铺设在所述隔膜基体的一侧表面且CNTs层与隔膜基体接触, CeO_{2-x}/C 层中 CeO_2 以非化学计量比的状态存在,其中 $0.1 < x < 0.3$ 。

[0011] 作为本发明的优选技术方案,锂硫电池改性隔膜中:

[0012] 所述的普通商用电池隔膜基体为聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚乙烯/聚丙烯复合多孔膜中的一种,或者为聚酰亚胺隔膜、聚对苯二甲酸乙二酯基无纺布隔膜中的一种;所述的CNTs层中的CNTs为普通商用多壁碳纳米管经过强酸活化处理后的活化CNTs。

[0013] 所述 CeO_{2-x}/C 层和CNTs层的数量相同,均为2~4层。

[0014] 所述隔膜基体表面的改性层的面积载量为 $0.18 \sim 0.36 \text{ mg/cm}^2$,厚度为4~8微米。

[0015] 一种锂硫电池改性隔膜的制备方法,步骤如下:

[0016] (1) 将 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 水溶液加入至 $C_9H_6O_6$ 水溶液中反应制备得到Ce-MOF;

[0017] (2) 将Ce-MOF在氩气气氛中进行煅烧,制备得到富含氧空位的 CeO_{2-x}/C 材料;

[0018] (3) 将CNTs在浓 HNO_3 中回流活化,制备得到活化CNTs;

[0019] (4) 将 CeO_{2-x}/C 和活化CNTs分别超声分散于乙醇中得到分散液,然后将两种分散液逐层交替抽滤在普通商用电池隔膜基体一侧的表面,真空干燥后最终获得用于锂硫电池的改性隔膜。

[0020] 作为本发明的优选技术方案,锂硫电池改性隔膜的制备方法中:

[0021] 步骤(1)中所配制的 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 与 $C_9H_6O_6$ 的摩尔比为1:1~1:4,反应温度为 $75 \sim 85^\circ\text{C}$,反应时间为20~120s,将反应产物分别用水和乙醇反复清洗, $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 空气干燥4~6h后得到Ce-MOF。

[0022] 步骤(2)中煅烧温度为 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$,煅烧时间为1.5~2h,升温速率为 $3 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0023] 步骤(3)中浓 HNO_3 浓度为65~70%,回流活化温度为 $110 \sim 120^\circ\text{C}$,回流活化时间为3~4h。

[0024] 步骤(4)中在普通商用电池隔膜基体表面先抽滤活化CNTs分散液,再抽滤 CeO_{2-x}/C 分散液,交替重复上述抽滤步骤,使得活化CNTs层和 CeO_{2-x}/C 层的层数均为2~4层。

[0025] 步骤(4)中抽滤在普通商用电池隔膜基体上的活化CNTs和 CeO_{2-x}/C 的质量比为1~3:1,真空干燥的温度为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果表现在:

[0027] 本发明所提供的锂硫电池改性隔膜是以普通商用电池隔膜为基体,在其一侧表面交替铺设Ce-MOF衍生且富含氧空位的 CeO_{2-x}/C 材料层和活化CNTs层作为复合改性层。利用所制备的 CeO_{2-x}/C 材料中富含氧空位的 CeO_{2-x} 对锂硫电池中可溶性多硫化物的强化学吸附作用实现其对多硫化物的有效拦截,再利用其催化活性促进多硫化物高效转化,能够有效抑制多硫化物在正极和负极之间穿梭。同时,Ce-MOF衍生的 CeO_{2-x}/C 材料中的C可以提供良好的电子通路。此外,相互交叠的碳纳米管所组成的网路结构具有质轻、优异的导电性和机械性能等优点,不仅对多硫化锂具有物理阻挡作用,同时也能够提供良好的电子通路。因此,该锂硫电池改性隔膜在保证锂硫电池电化学反应活性和锂离子顺利穿过的同时,能够

有效解决锂硫电池穿梭效应问题,提高电池的比容量、库伦效率和循环寿命,同时改性层整体质量较轻,不会影响锂硫电池整体能量密度。

附图说明

- [0028] 图1为本发明提供的锂硫电池改性隔膜的结构示意图。
- [0029] 图2为普通商用多孔聚丙烯(PP)膜(Celgard 2500)的表面SEM形貌图。
- [0030] 图3为实施例1中步骤(2)制备的由Ce-MOF衍生的富含氧空位的 CeO_{2-x}/C 材料的SEM形貌。
- [0031] 图4为实施例1中步骤(3)制备的活化CNTs的SEM形貌。
- [0032] 图5为平整地覆盖在隔膜基体之上的CNTs层的表面SEM形貌图。
- [0033] 图6为平整地覆盖在CNTs层之上的 CeO_{2-x}/C 层的表面SEM形貌图。
- [0034] 图7为实施例1中锂硫电池改性隔膜的截面SEM形貌。
- [0035] 图8为实施例1和对比例1中锂硫电池在0.5C倍率下的恒流充放电循环测试结果。
- [0036] 图9为实施例1中锂硫电池在不同循环次数下的充放电电压特性曲线。
- [0037] 图10为实施例1和对比例1中锂硫电池在不同倍率下的循环充放电测试结果。
- [0038] 图11为实施例1和对比例1中锂硫电池在1C倍率下长循环充放电测试结果。

具体实施方式

[0039] 以下将结合附图及具体实施例对本技术方案实施例作进一步的详细说明。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例提供一种锂硫电池改性隔膜,请参阅图1,该改性隔膜包括两部分:隔膜基体和铺设在隔膜基体一侧表面的改性层。隔膜基体为普通商用电池隔膜基体,改性层包括至少两层CNTs层以及至少两层 CeO_{2-x}/C 层,CNTs层和 CeO_{2-x}/C 层交替铺设在隔膜基体的一侧表面且CNTs层与隔膜基体接触。

[0042] 隔膜基体具有平面结构和大量贯通的孔洞,可以为聚丙烯(PP)多孔膜、聚乙烯(PE)多孔膜、聚乙烯/聚丙烯复合多孔膜、聚酰亚胺隔膜、聚对苯二甲酸乙二酯基无纺布隔膜中的一种。本实施例中,隔膜基体为商用多孔聚丙烯(PP)膜(Celgard 2500),请参阅图2,孔径为0.1~1微米。

[0043] 本实施例中, CeO_{2-x}/C 层和CNTs层的层数为2层,因为当层数较少时(比如层数仅为1),改性层无法有效阻止多硫化物穿梭,从而活性硫快速流失,电池容量迅速衰减,电池整体性能降低;而当层数太多时,整体改性层的厚度太大,从而导致锂硫电池的整体能量密度减小。

[0044] 本实施例提供一种锂硫电池改性隔膜的制备方法,包括以下几个步骤:

[0045] (1)将硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)水溶液加入至均苯三甲酸($C_9H_6O_6$)水溶液中并在一定温度条件下反应,制备得到铈基金属有机框架材料(Ce-MOF)。

[0046] (2)将上述Ce-MOF在氩气氛中进行煅烧,制备得到富含氧空位的 CeO_{2-x}/C 材料。

[0047] (3)将CNTs在浓 HNO_3 中回流活化,制备得到活化CNTs。

[0048] (4)将 CeO_{2-x}/C 和活化CNTs分别超声分散于乙醇中得到分散液,然后将两种分散液逐层交替抽滤在普通商用电池隔膜基体一侧的表面,真空干燥后最终获得用于锂硫电池的

改性隔膜。

[0049] 其中,步骤(1)中所配制的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液浓度为40mM,所配制的 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 水溶液浓度为40mM,即 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 的摩尔比为1:1,将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢倒入 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 溶液中并在80℃反应30s,将反应产物分别用水和乙醇反复清洗,60℃空气干燥4h后得到Ce-MOF。

[0050] 步骤(2)中将Ce-MOF置于氩气中进行煅烧,制备得到富含氧空位的 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 材料,煅烧温度为1000℃,煅烧时间为1.5h,升温速率为3℃/min。

[0051] 步骤(3)中将CNTs在68% (质量分数)的浓 HNO_3 中回流活化制备得到活化CNTs,回流活化温度为120℃,回流活化时间为3h。

[0052] 步骤(4)中在商用电池PP隔膜(Celgard2500)基体表面先抽滤活化CNTs分散液,再抽滤 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 分散液,交替重复上述抽滤步骤,使得隔膜基体表面的CNTs层和 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 层均为2层,CNTs和 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 的质量比为2:1,真空干燥温度为50℃,表面改性层的面积载量为 $0.18\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0053] 请参阅图3,制备的Ce-MOF衍生的 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 材料形貌为细长棒状,棒长为2~4微米,直径为100~200纳米, $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 材料中富含的氧空位缺陷赋予了 CeO_{2-x} 显著增强的电子传导性和较强的多硫化物吸附性,同时, $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 材料中的C可以提供良好的电子通路。另外, $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 材料拥有较大的比表面积,因而具有更多暴露的活性表面来发挥其吸附和催化多硫化物的作用。请参阅图4,制备的活化CNTs的直径为5~10纳米,长度为1~4微米。同时,请参阅图5和图6,CNTs层平整地覆盖在隔膜基体之上, $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 层平整地覆盖在CNTs层之上。请参阅图7,该图为本实施例中改性隔膜的截面SEM形貌图,可以看出,普通商用PP隔膜基体厚度为25微米,改性层中CNTs层和 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 层均为2层时,改性层的厚度为4微米。

[0054] 以本实施例1制备的改性隔膜和碳/硫复合正极、锂金属负极、1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME)基二(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)电解液组装锂硫电池并测试其电化学性能,具体步骤如下:

[0055] (1) 碳/硫复合正极制备:以单质硫作为正极活性物质,以导电炭黑Super P作为活性硫载体,按质量比7:3分别称取升华硫和Super P,研磨混合均匀,155℃加热12h使二者熔融混合,制备得到硫/碳复合正极材料;将硫碳复合正极材料与导电剂科琴黑,粘结剂PVDF和适量溶剂NMP研磨混合得到浆料,其中硫/碳复合正极材料、导电剂和粘结剂的质量比为8:1:1,将研磨后的浆料刮涂在铝箔集流体上,60℃真空干燥24h得到正极片,制备得到的硫正极的活性硫面积载量为 $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0056] (2) 电池组装:在氩气气氛的真空手套箱中以金属锂片负极,硫/碳复合正极,1M LiTFSI/DOL+DME (DOL和DME体积比为1:1,添加2wt.% LiNO_3) 电解液以及以本实施例制备的改性隔膜组装2032扣式电池。

[0057] (3) 性能测试:将组装好的电池进行充放电测试,电压窗口为1.7~2.8V。

[0058] 对比例1

[0059] 为了比较说明本发明所提供的锂硫电池改性隔膜能够显著抑制穿梭效应,提升电化学性能,本对比例1中锂硫电池与实施例1中锂硫电池基本相同,不同之处仅在于以普通Celgard 2500隔膜组装电池并进行充放电测试。

[0060] 请参阅图8,实施例1中以所制备的改性隔膜组装的锂硫电池在0.5C下进行恒流充

放电,初始放电容量高达1221mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到965mAh/g,容量保持率79.0%;与之对比的是,对比例1中以普通商用Celgard 2500隔膜组装的电池在0.5C下初始放电容量为918mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到501mAh/g,容量保持率仅为54.6%。说明相较于对比例1中的锂硫电池,实施例1中使用改性隔膜的锂硫电池容量和循环稳定性得到显著提高,说明穿梭效应得到有效抑制。

[0061] 请参阅图9,该图为实施例1中锂硫电池在0.5C下循环充放电1圈(1st),50圈(50th),100圈(100th)和200圈(200th)的充放电电压特性曲线,所有充放电曲线都包含2.35V和2.10V的两个放电平台和一个充电平台,循环200圈后容量保持率为79.0%,说明实施例1中锂硫电池改性隔膜较好地抑制了反复充放电过程中多硫化物穿梭效应,避免了正极侧活性硫的损失,极大地改善了锂硫电池的循环稳定性。

[0062] 请参阅图10,该图为实施例1中的锂硫电池倍率性能测试结果,分别以0.2C,0.5C,1C,2C,3C和5C进行充放电,锂硫电池在低倍率0.2C时放电容量为1387mAh/g,在高倍率5C时的放电容量仍然高达657mAh/g。与之对比的是,对比例1中以普通商用Celgard 2500隔膜组装的锂硫电池在低倍率0.2C时放电容量为1031mAh/g,在高倍率5C时的放电容量仅为317mAh/g,说明对比例1中锂硫电池的倍率性能明显低于实施例1中的使用改性隔膜组装的锂硫电池。

[0063] 请参阅图11,当实施例1中的锂硫电池以1C的恒流充放电循环500圈时,电池首圈放电容量为1028mAh/g,长循环500圈后放电容量仍然可以达到710mAh/g,容量保持率为69.1%,库仑效率保持在98.7%以上。说明实施例1中的锂硫电池在较高倍率1C下循环充放电稳定性也十分良好。与之对比的是,对比例1中的锂硫电池在相同的测试条件下,容量明显衰减迅速,循环500圈后放电容量由816mAh/g降低至387mAh/g,容量保持率仅为47.4%,说明其循环稳定性较差。

[0064] 以上表明实施例1中使用改性隔膜的锂硫电池容量、循环性能、倍率性能、库仑效率等电化学性能均明显优于对比例1中使用商用Celgard 2500电池隔膜组装的电池。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是步骤(1)中所配制的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液浓度为20mM,所配制的 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 水溶液浓度为60mM,即 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 的摩尔比为1:3,将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液缓慢倒入 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ 溶液中并在75℃反应60s,将反应产物分别用水和乙醇反复清洗,70℃空气干燥6h,其他实施条件均保持不变。

[0067] 与实施例1相比,以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率和循环稳定性等电化学性能与实施例1大致相同:0.5C下初始放电容量为1231mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到976mAh/g,容量保持率79.3%;1C循环充放电的首圈放电容量为1037mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量仍然可以达到714mAh/g,容量保持率为68.9%;此外,倍率性能也十分良好。

[0068] 实施例3

[0069] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是步骤(2)中将Ce-MOF置于氩气中煅烧,制备得到富含氧空位的 $\text{CeO}_{2-x}/\text{C}$ 材料时的煅烧温度为1050℃,煅烧时间为2h,升温速率为5℃/min。其他实施条件均保持不变。

[0070] 与实施例1相比,以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率和循环

稳定性等电化学性能与实施例1大致相同:0.5C下初始放电容量为1245mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到969mAh/g,容量保持率77.8%;1C循环充放电的首圈放电容量为1048mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量仍然可以达到694mAh/g,容量保持率为66.2%;此外,倍率性能也十分良好。

[0071] 实施例4

[0072] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是步骤(3)中将CNTs在68%(质量分数)的浓HNO₃中回流活化制备得到活化CNTs的回流活化温度为110℃,回流活化时间为4h,其他实施条件均保持不变。

[0073] 与实施例1相比,以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率和循环稳定性等电化学性能与实施例1大致相同:0.5C下初始放电容量为1198mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到943mAh/g,容量保持率78.7%;1C循环充放电的首圈放电容量为1021mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量仍然可以达到659mAh/g,容量保持率为64.5%;此外,倍率性能也十分良好。

[0074] 实施例5

[0075] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是没有进行步骤(3),其他实施条件均保持不变。

[0076] 与实施例1相比,以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率和循环稳定性等电化学性能与实施例1相比均有所降低:0.5C下初始放电容量为1153mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到834mAh/g,容量保持率72.3%;1C循环充放电的首圈放电容量为995mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量为614mAh/g,容量保持率为61.7%;此外,倍率性能也相应降低。

[0077] 实施例6

[0078] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是步骤(4)中在商用电池PP隔膜(Celgard2500)基体表面交替抽滤的CNTs层和CeO_{2-x}/C层均为4层,CNTs和CeO_{2-x}/C的质量比为2:1,真空干燥温度为50℃,其他实施条件均保持不变。

[0079] 与实施例1相比,本实施例制备的中改性隔膜表面改性层的面积载量为0.36mg/cm²,厚度为8微米。以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率和循环稳定性等电化学性能与比实施例1相比均有所降低:0.5C下初始放电容量为1146mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到832mAh/g,容量保持率72.6%;1C循环充放电的首圈放电容量为1027mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量为577mAh/g,容量保持率为56.2%;此外,倍率性能也有所降低。

[0080] 实施例7

[0081] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是步骤(4)中在商用电池PP隔膜(Celgard2500)基体表面交替抽滤的CNTs层和CeO_{2-x}/C层仅为1层,CNTs和CeO_{2-x}/C的质量比为2:1,真空干燥温度为50℃,其他实施条件均保持不变。

[0082] 与实施例1相比,以本实施例制备的改性隔膜表面改性层的面积载量为0.09mg/cm²,厚度为2微米。以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率和循环稳定性等电化学性能与比实施例1相比均明显降低:0.5C下初始放电容量为1033mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到686mAh/g,容量保持率66.4%;1C循环充放电的首圈放电容量为

1020mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量衰减到503mAh/g,容量保持率仅为49.3%;此外,倍率性能也明显降低。

[0083] 实施例8

[0084] 本实施例的制备方法同实施例1,不同的是步骤(4)中在商用电池PP隔膜(Celgard2500)基体表面交替抽滤的CNTs层和 CeO_{2-x}/C 层均为2层,但是CNTs和 CeO_{2-x}/C 质量比为1:1,真空干燥温度为50°C,其他实施条件均保持不变。

[0085] 与实施例1相比,以本实施例制备的改性隔膜表面改性层的面积载量仍为0.18mg/cm²,厚度基本不变。以本实施例制备的改性隔膜所组装的锂硫电池容量、倍率性能和循环稳定性等电化学性能比实施例1有所降低:0.5C下初始放电容量为1125mAh/g,200次循环充放电后比容量下降到778mAh/g,容量保持率69.2%;1C循环充放电的首圈放电容量为1031mAh/g,长循环500圈后电池的放电容量为556mAh/g,容量保持率仅为53.9%;此外,倍率性能也相应降低。

[0086] 以上内容仅仅是对本发明的构思所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明的构思或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。



图1

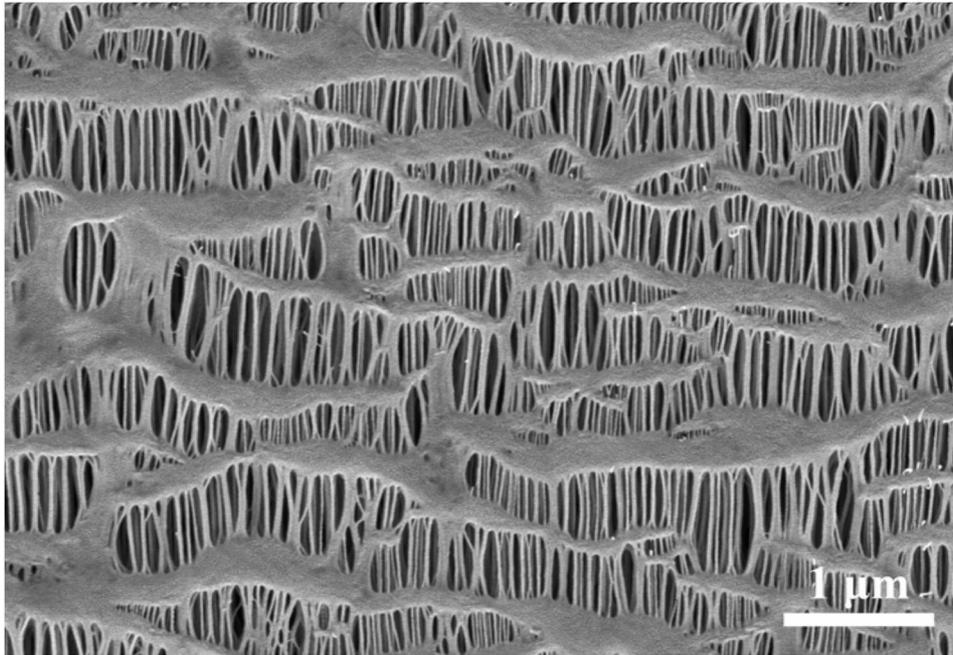


图2

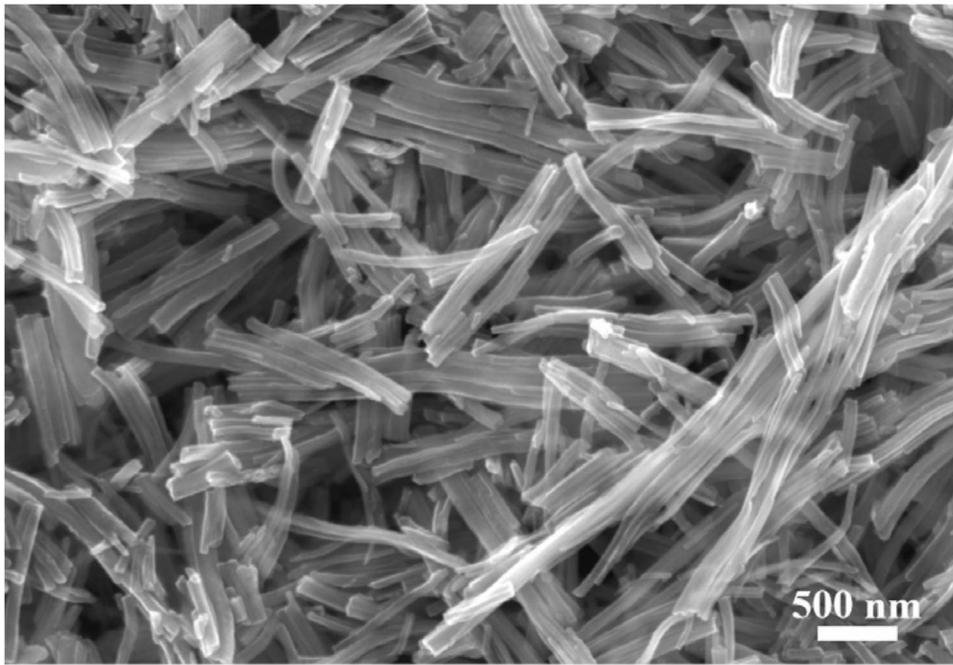


图3

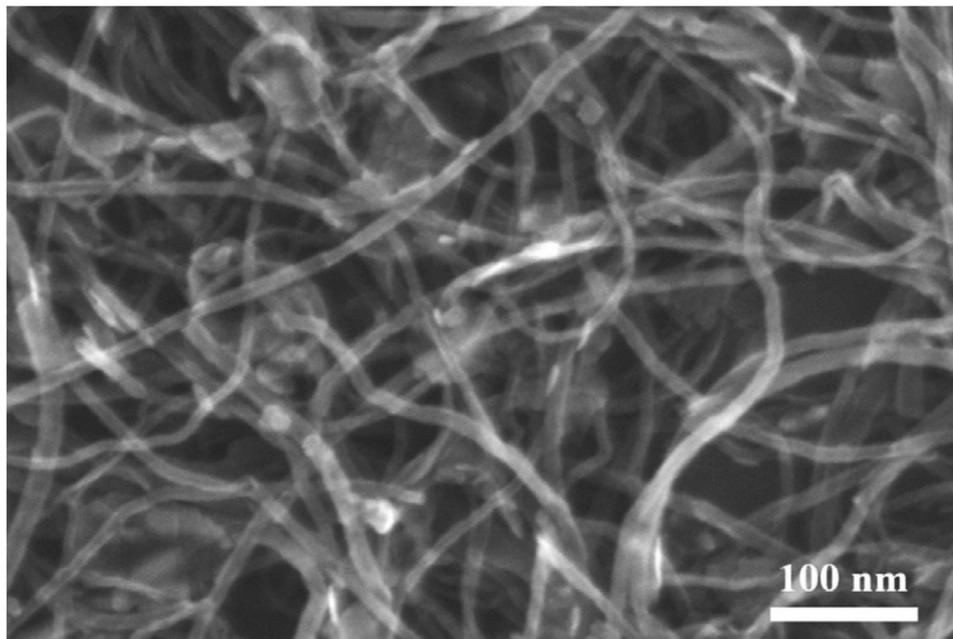


图4

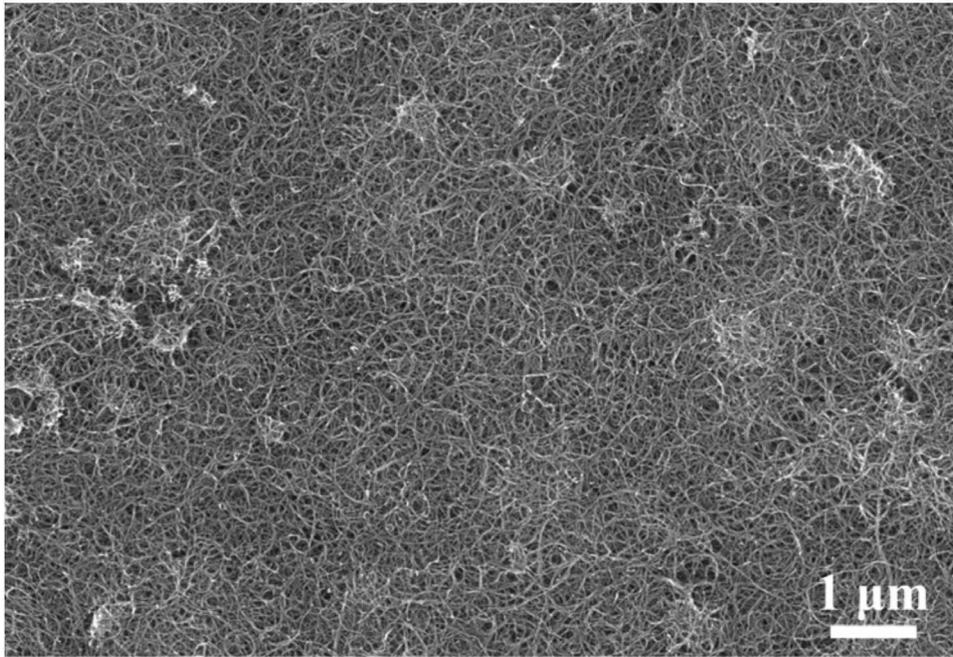


图5

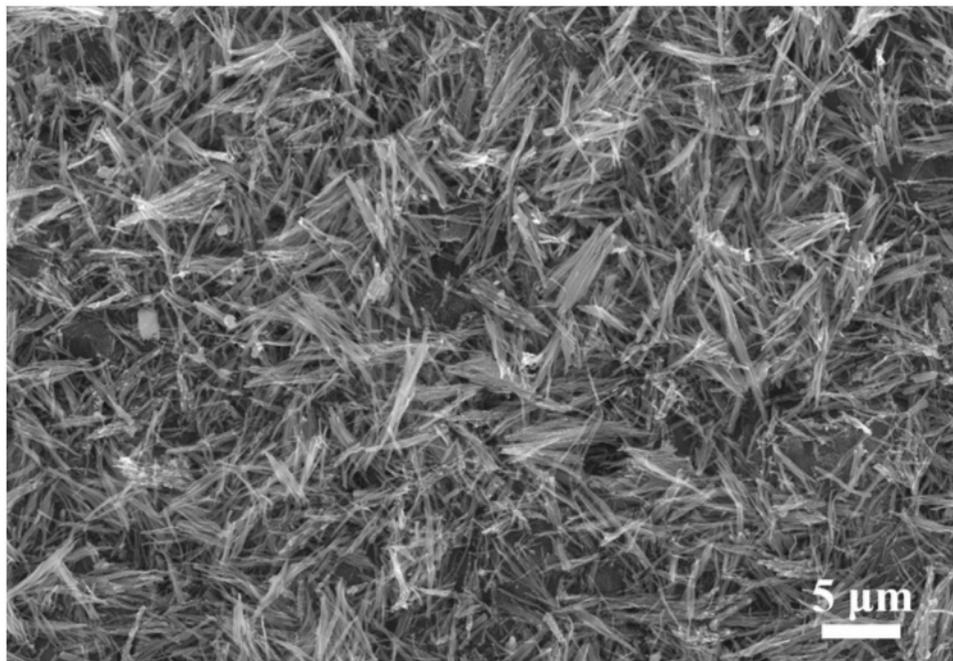


图6

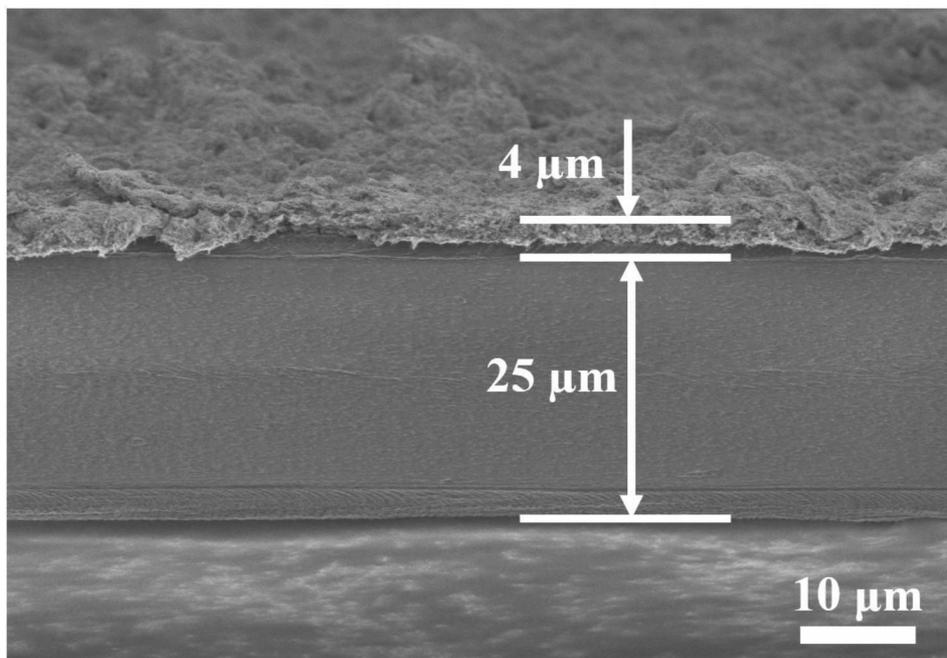


图7

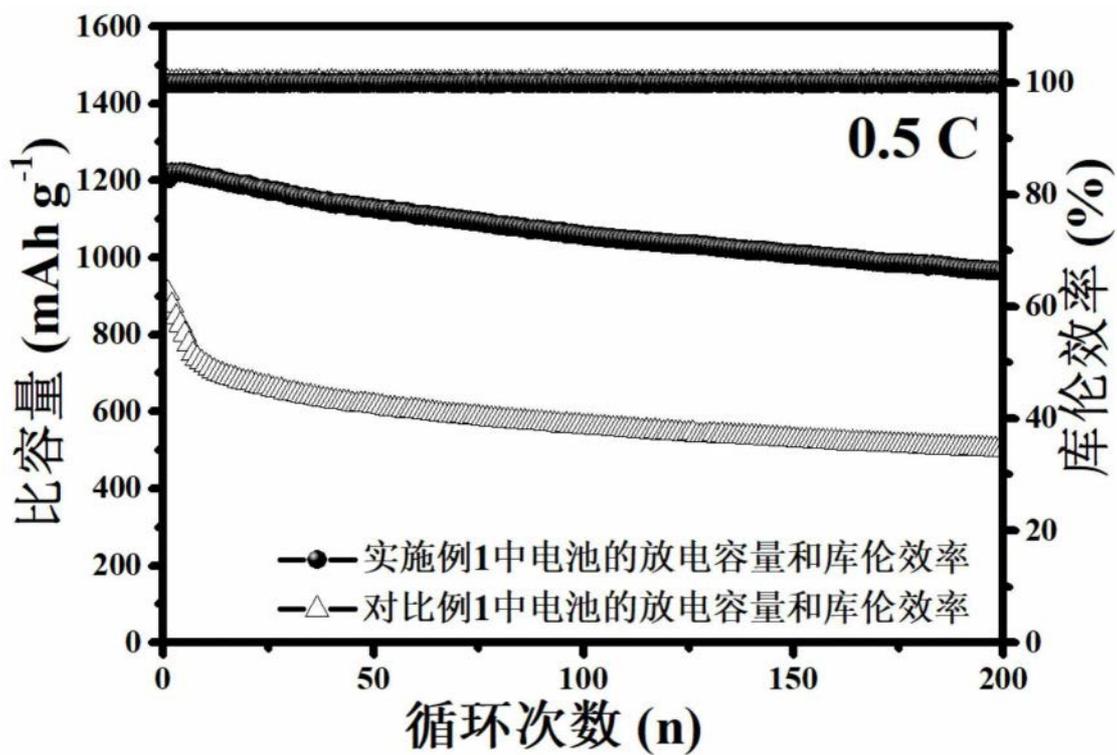


图8

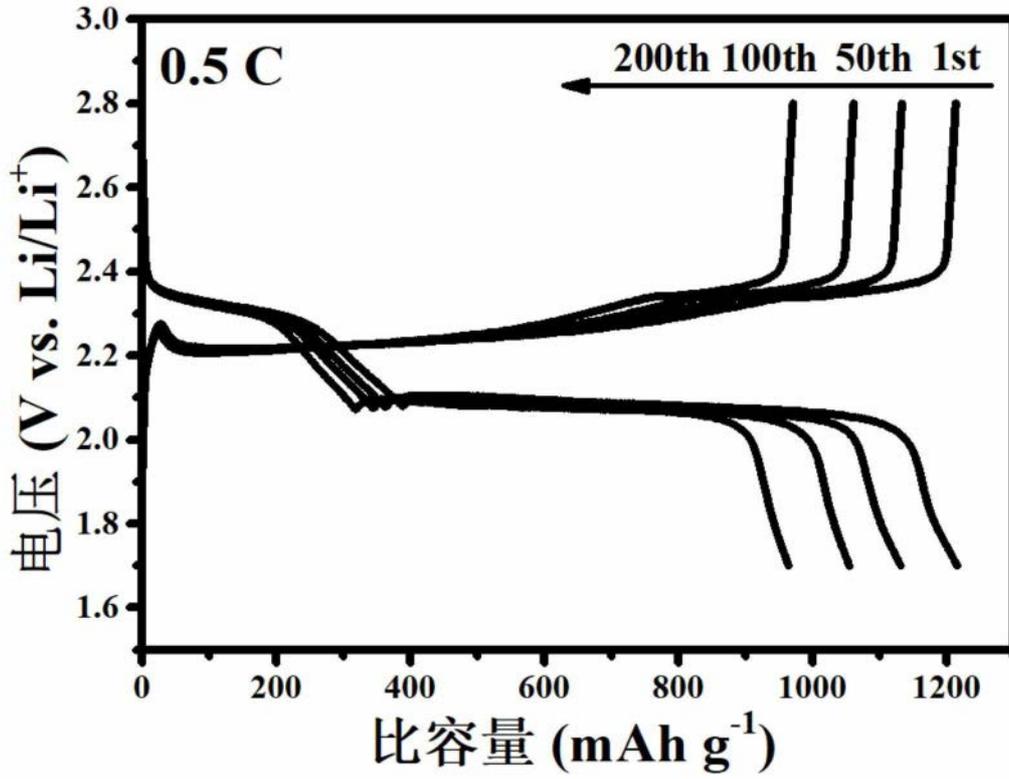


图9

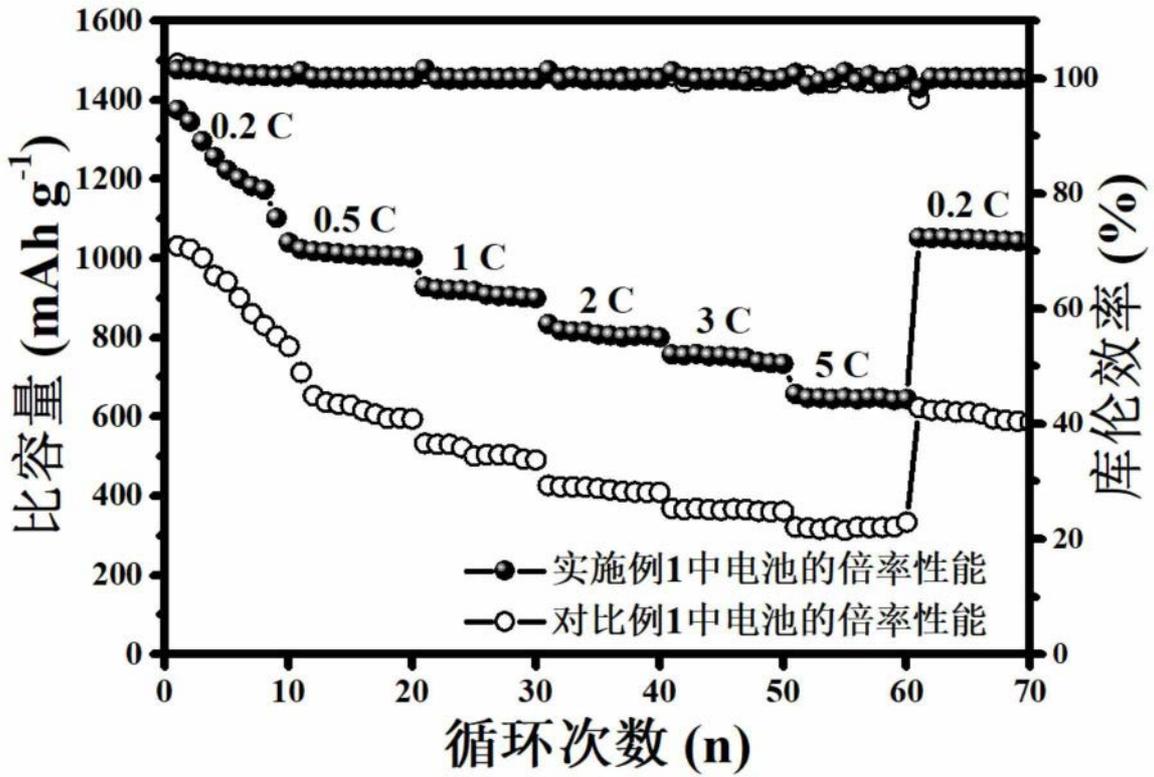


图10

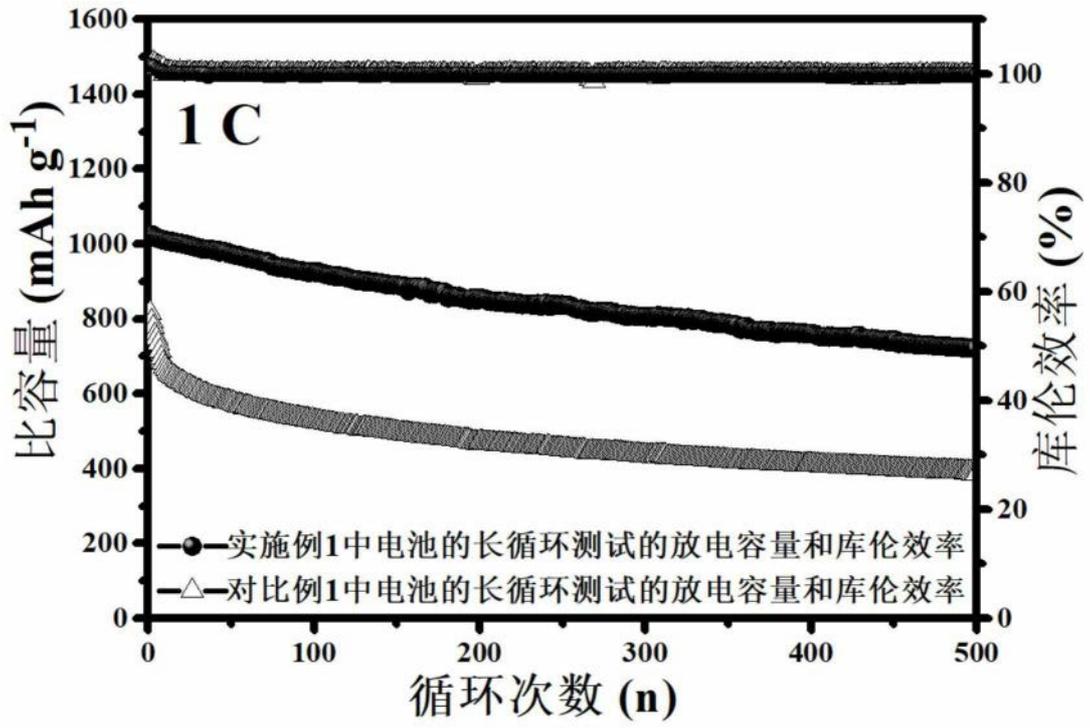


图11