



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104638219 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201510071757. 4

(22) 申请日 2015. 02. 11

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 张治安 甘永青 陈巍 赖延清  
李劼

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 刘擎天

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 2/14(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂硒电池用复合隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂硒电池用复合隔膜及其制备方法。本发明涉及的复合隔膜是由涂层材料涂覆于原始隔膜基体而得,涂层材料由二氧化钛/多孔碳复合材料、导电剂及粘结剂组成,其中二氧化钛/多孔碳复合材料是由钛基金属有机框架作为前驱体高温碳化而得。本发明涉及的复合隔膜可以有效抑制锂硒电池充放电过程中产生的多硒根离子在硒正极与锂负极之间的穿梭效应,进而显著改善锂硒电池的循环性能和倍率性能。且本发明的制备方法操作简单,成本低,具有很强的应用潜力与商业价值,易于在工业上实施和大批量生产。

1. 一种锂硒电池用复合隔膜,其特征在于,所述的复合隔膜是将涂层材料涂覆于隔膜基体上得到,所述的涂层材料由二氧化钛/多孔碳复合材料、导电剂、粘结剂组成,所述二氧化钛/多孔碳复合材料由前驱体钛基金属有机骨架通过 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 高温碳化得到,其中二氧化钛颗粒均匀分散的嵌入多孔碳骨架中,所述的前驱体钛基金属有机骨架是由含钛金属盐与有机配体经溶剂热反应制备而得。

2. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述的前驱体钛基金属有机骨架由含钛金属盐与有机配体在 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行溶剂热反应后,在 $50^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下烘干, $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后得到。

3. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,含钛金属盐与有机配体的摩尔比为 $1:4\sim 2:3$ 。

4. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述的二氧化钛/多孔碳复合材料的粒径大小为 $200\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ,比表面积为 $500\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ ;二氧化钛为锐钛矿型晶相。

5. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述的隔膜基体厚度为 $16\sim 40\mu\text{m}$ ,所述的涂层材料厚度为 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述的含钛金属盐为钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、四氯化钛、硫酸钛中的一种或几种;所述的有机配体为对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸、萘二甲酸、吡啶-2,3-二甲酸、吡啶-3,4-二甲酸、吡啶-2,6-二甲酸、咪唑-2,4-二甲酸、咪唑-4,5-二甲酸、2-甲基咪唑-4,5-二甲酸、吡啶-3,4-二甲酸、1-甲基吡咯-3,4-二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、间苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,3-丙烷三甲酸中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述导电剂为导电炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔黑、炭气凝胶、石墨烯中的一种或几种;所述粘结剂为海藻酸钠、明胶、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述二氧化钛/多孔碳复合材料与导电剂质量比为 $8:1\sim 4:1$ ,导电剂与粘结剂质量比为 $4:1\sim 1:1$ 。

9. 根据权利要求1所述的复合隔膜,其特征在于,所述的隔膜基体为聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜中的任意一种。

10. 权利要求1-9任一项所述复合隔膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将含钛金属盐与有机配体按照摩尔比为 $1:4\sim 2:3$ 加入有机溶剂中,加热 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,并在该温度下进行溶剂热反应 $10\sim 48\text{h}$ ,反应结束后以 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率冷却至室温,离心过滤,用乙醇、去离子水交替洗涤,在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下烘干后,于 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 $24\sim 72\text{h}$ ,得到前驱体钛基金属有机骨架;

(2) 将步骤(1)中制备的前驱体钛基金属有机骨架在惰性气氛保护下,以 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,加热至 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,反应 $5\sim 10\text{h}$ ,反应结束后自然冷却至室温,得到二氧化钛/多孔碳复合材料;

(3) 按照步骤(2)中制备的二氧化钛/多孔碳复合材料与导电剂质量比为 $8:1\sim 4:1$ ,导电剂与粘结剂质量比为 $4:1\sim 1:1$ 混合均匀,加入去离子水中,获得分散均匀的涂层材料浆料,将该浆料涂覆于原始隔膜基体,然后通过真空干燥 $12\sim 24\text{h}$ 得到复合隔膜。

## 一种锂硒电池用复合隔膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂硒电池体系领域,具体涉及一种锂硒电池用复合隔膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂硒电池是一种具有高能量密度的锂离子二次电池体系,目前学术界和工业界正在共同努力研发该电池体系。锂硒电池是指采用单质硒或含硒化合物为正极,金属锂为负极,通过硒与锂之间的化学反应实现化学能和电能间相互转换的一类金属锂二次电池。

[0003] 作为与硫同主族的硒,因其在电化学反应过程中的两电子反应、高的锂化电位和高密度,具有很高的理论体积比容量,因此,硒的导电性及电化活性远远高于硫,且其在充放电过程中活性物质利用率高,循环性能稳定。然而,锂硒电池在实际应用中仍然存在“穿梭效应”的问题。具体的,锂硒电池在充放电过程中会产生多硒根离子,而多硒根离子易溶于有机电解液中,其在锂负极及硒正极间来回穿梭,并会与金属锂及硒发生副反应生成导电性差的沉淀物 ( $\text{Li}_2\text{Se}$  和  $\text{Li}_2\text{Se}_2$ ),使得硒的利用率降低,容量迅速衰减。多硒根离子的穿梭效应阻碍了锂硒电池的实际化应用。

[0004] 在研究论文(J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 4505.) 中公开了制备碳纳米管/硒复合材料作为锂电池正极材料,使用该复合材料的锂硒电池在较低放电电流密度下能够表现出优良的电化学性能,但是该材料的使用会降低硒正极中硒的含量,且该论文中,制备硒/碳复合材料的工艺复杂,且该材料虽然能在一定程度上提高活性物质硒的利用率,但其未能从根本上解决锂硒电池的“穿梭效应”问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种能有效阻碍多硒化物在锂负极及硒正极间来回穿梭,显著提高锂硒电池的循环性能及倍率性能的复合隔膜。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种制备方法简单、可大规模生产、具备很高的实用性的上述复合隔膜的制备方法。

[0007] 一种锂硒电池用复合隔膜,所述的复合隔膜是将涂层材料涂覆于隔膜基体上得到,所述的涂层材料由二氧化钛/多孔碳复合材料、导电剂、粘结剂组成,所述二氧化钛/多孔碳复合材料由前驱体钛基金属有机骨架通过  $500 \sim 900^\circ\text{C}$  高温碳化得到,其中二氧化钛颗粒均匀分散的嵌入多孔碳骨架中,所述的前驱体钛基金属有机骨架是由含钛金属盐与有机配体经溶剂热反应制备而得。

[0008] 所述的锂硒电池用复合隔膜中,所述的前驱体钛基金属有机骨架是由含钛金属盐与有机配体在  $120 \sim 200^\circ\text{C}$  的温度下进行溶剂热反应后,在  $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  下烘干、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$  真空干燥后得到。

[0009] 所述含钛金属盐与有机配体的摩尔比为  $1:4 \sim 2:3$ 。

[0010] 所述二氧化钛/多孔碳复合材料的粒径大小为  $200\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ ,比表面积为  $500 \sim$

2000m<sup>2</sup>/g;二氧化钛为锐钛矿型晶相。

[0011] 所述的隔膜基体厚度为 16 ~ 40 μm,所述的涂层材料厚度为 5 ~ 20 μm。

[0012] 所述的含钛金属盐为钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、四氯化钛、硫酸钛中的一种或几种;所述的有机配体为对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸、萘二甲酸、吡啶-2,3-二甲酸、吡啶-3,4-二甲酸、吡啶-2,6-二甲酸、咪唑-2,4-二甲酸、咪唑-4,5-二甲酸、2-甲基咪唑-4,5-二甲酸、吡唑-3,4-二甲酸、1-甲基吡咯-3,4-二甲酸、2-氨基对苯二甲酸、间苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,2,3-丙烷三甲酸中的一种或几种。

[0013] 所述导电剂为导电炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔黑、炭气凝胶、石墨烯中的一种或几种;所述粘结剂为海藻酸钠、明胶、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠中的一种或几种。

[0014] 所述二氧化钛/多孔碳复合材料与导电剂的质量比为 8:1 ~ 4:1,导电剂与粘结剂的质量比为 4:1 ~ 1:1。

[0015] 所述的隔膜基体为聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜中的任意一种。

[0016] 上述复合隔膜的制备方法,包括如下步骤:

[0017] (1) 将含钛金属盐与有机配体按照摩尔比为 1:4 ~ 2:3 加入有机溶剂中,加热 120 ~ 200℃,并在该温度下进行溶剂热反应 10 ~ 48h,反应结束后以 1 ~ 5℃/min 的降温速率冷却至室温,离心过滤,用乙醇、去离子水交替洗涤,在 50 ~ 80℃下烘干后,于 150 ~ 200℃下真空干燥 24 ~ 72h,得到前驱体钛基金属有机骨架;

[0018] (2) 将步骤 (1) 中制备的前驱体钛基金属有机骨架在惰性气氛保护下,以 1 ~ 5℃/min 的升温速率加热至 500 ~ 900℃,反应 5 ~ 10h,反应结束后自然冷却至室温,得到二氧化钛/多孔碳复合材料;

[0019] (3) 按照步骤 (2) 中制备的二氧化钛/多孔碳复合材料与导电剂质量比为 8:1 ~ 4:1,导电剂与粘结剂质量比为 4:1 ~ 1:1 混合均匀,加入去离子水中,获得分散均匀的涂层材料浆料,将该浆料涂覆(如刮涂法或喷涂法)于原始隔膜基体,然后通过真空干燥得到复合隔膜。

[0020] 本发明所述的步骤 (2) 中离心过滤的转速优选为以 8000 ~ 10000r min<sup>-1</sup>转速。

[0021] 本发明所述的步骤 (3) 中采用高速机械搅拌的方法,以 20000 ~ 25000r min<sup>-1</sup>的转速进行搅拌分散,搅拌分散时间为 0.5 ~ 2h,由此获得分散均匀的涂层材料浆料。

[0022] 本发明所述的步骤 (3) 中 55 ~ 65℃下真空干燥 12 ~ 24h。

[0023] 本发明的有益效果

[0024] 本发明首次提出并成功地制备得到将二氧化钛/多孔碳复合材料涂覆于隔膜基体进行改性的复合隔膜。二氧化钛/多孔碳复合材料是由前驱体钛基金属有机骨架高温碳化得到的二氧化钛与多孔碳原位复合的功能材料,其结构为二氧化钛颗粒均匀分散于多孔碳骨架中,通过二氧化钛/多孔碳复合材料涂覆隔膜基体得到的复合隔膜能有效改善电解液对隔膜的润湿性,提高电解液的承载量,进而减小锂硒电池的内部传输阻抗,降低电池的可逆极化,显著提高电池的放电容量及大倍率放电性能。

[0025] 本发明制备的二氧化钛/多孔碳复合材料由钛基金属有机骨架高温碳化而得,高比表面积的二氧化钛/多孔碳复合材料不仅具有高的电子导电性、具备优良的导锂性能,且能有效吸附多硫化物。因此,本发明制备的锂硒电池用复合隔膜首次采用钛基金属有机

骨架衍生二氧化钛 / 多孔碳复合材料作为涂层材料, 二氧化钛 / 多孔碳复合材料同时具备导电、导锂性能, 能有效吸附多硒化物, 能将多硒化物限制在硒正极一侧, 抑制多硒根离子在锂负极及硒正极间来回穿梭, 同时消除了锂负极表面因不溶性硒化锂的沉积而形成的表面钝性, 从而大大提高活性物质硒的利用率及电池的库伦效率, 显著改善锂硒电池的循环性能及倍率性能。

[0026] 采用本发明制备的复合隔膜组装的锂硒扣式电池, 室温下在 0.5C (337.5mA/g) 恒流放电时, 充放电循环 100 圈后, 仍能保持在 285mAh/g 以上, 循环性能得到明显提升。室温下, 锂硒电池倍率性能也有显著提升, 在 1C 的放电密度下, 保持 350mAh/g 的比容量; 在 2C 的放电密度下, 仍能保持 300mAh/g 的比容量。

[0027] 本发明的制备方法操作简单, 成本低, 具有很强的应用潜力与商业价值, 易于在工业上实施和大批量生产。

### 附图说明

[0028] 图 1 为实施例 1 得到的材料 XRD 图, 其中, 图 1(a) 为钛基金属有机骨架的 XRD 图, 图 1(b) 为二氧化钛 / 多孔碳复合材料的 XRD 图。

[0029] 图 2(a) 和图 2(b) 为实施例 1 的复合隔膜在不同放大倍数下的微观形貌图, 从图中可以看出, 所制备的复合隔膜中, 涂层材料与原始隔膜基体紧密结合。

[0030] 图 3 为包含实施例 1 制备得到的复合隔膜的锂硒电池和使用原始隔膜基体制备得到的锂硒电池在 0.5C 倍率下的循环性能的对比图, 从图中可以看出, 实施例 1 的锂硒电池的循环稳定性更好。

[0031] 图 4 为包含实施例 1 制备得到的复合隔膜的锂硒电池和使用原始隔膜基体制备得到的锂硒电池的倍率性能的对比图, 从图中可以看出, 实施例 1 的锂硒电池的倍率性能更好。

### 具体实施方式

[0032] 下面结合实施例, 对本发明做进一步详细说明, 但不限制为发明的保护范围。

[0033] 实施例 1

[0034] 1) 钛基金属有机骨架的制备:

[0035] 钛酸四丁酯与对苯二甲酸按 1:4 比例 (物质的量比) 加入甲醇与二甲基甲酰胺体积比为 1:9 的混合溶剂中, 其中钛盐在有机溶剂中浓度为  $0.075\text{mol L}^{-1}$ , 混合均匀后转移至聚四氟乙烯高压反应釜中, 升温至  $150^{\circ}\text{C}$  并在该温度下保温 20h 进行溶剂热反应, 反应结束后以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率进行冷却至室温, 以 10000r/min 转速进行离心过滤, 用甲醇、去离子水交替洗涤 3 次, 在  $60^{\circ}\text{C}$  温度下烘干后, 转移至  $180^{\circ}\text{C}$  真空干燥箱进行活化 72h, 由此得到钛基金属有机骨架;

[0036] 2) 二氧化钛 / 多孔碳复合材料的制备:

[0037] 将步骤 (1) 中制备的前驱体钛基金属有机骨架移至管式炉中, 在氩气气氛保护下, 以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率, 由室温加热至  $600^{\circ}\text{C}$ , 并在此温度下保温 5h, 反应结束后自然冷却至室温, 由此得到二氧化钛与多孔碳骨架材料复合材料;

[0038] 3) 复合隔膜制备、电池组装与测试:

[0039] 将步骤(2)中制备的二氧化钛/多孔碳复合材料与导电碳黑、海藻酸钠按8:1:1的比例加入适量去离子水中,采用高速机械搅拌的方法,以25000r/min的转速进行搅拌分散,搅拌分散时间为0.5h,由此获得分散均匀的涂层材料浆料,采用刮涂法将该浆料涂覆于原始隔膜基体,于60℃下真空干燥24h得到本发明所述复合隔膜。以硒碳复合材料为活性材料制备硒正极,以锂片为负极,采用本实施例制得的复合隔膜与常规隔膜,在充满氩气的手套箱中分别组装成CR2025扣式电池。在0.5C(1C=675mA/g)的电流密度下,测试电池的循环性能;在0.2C、0.5C、1C、2C、5C等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,采用本实例制得的隔膜的电池在0.5C的电流密度下,循环100圈后,仍能保持306.9mAh/g的比容量;在1C的放电密度下,保持350mAh/g的比容量;在2C的放电密度下,仍能保持300mAh/g的比容量。

[0040] 图1表明:本实施例中所制备的钛基金属有机骨架为MIL-125(Ti),碳化后得到的二氧化钛晶型为锐钛矿型。

[0041] 图2表明:本实施例所制备的涂层材料与原始隔膜基体紧密结合,原始隔膜厚度为~20μm,涂层材料厚度为~7μm。

[0042] 图3表明:采用复合隔膜的锂硒电池室温下在0.5C的电流密度下恒流放电,循环100圈后,放电比容量为306.9mAh/g,库伦效率保持为96%以上,而采用常规隔膜的锂硒电池循环100圈后,放电比容量为110.8mAh/g,且库伦效率仅为90%左右。因此采用该复合隔膜,能显著提高锂硒电池库伦效率,明显改善电池的容量性能与循环性能。

[0043] 图4表明:在1C的放电密度下,保持350mAh/g的比容量,在2C的放电密度下,仍能保持300mAh/g的比容量,在5C的电流密度下,保持250~300mAh/g的比容量,电流密度回到0.5C后,比容量回升到280~300mAh/g的比容量并保持稳定。从图中可以看出,采用复合隔膜组装的锂硒电池,其倍率性能明显高于采用常规隔膜的锂硒电池。

[0044] 实施例2

[0045] 1) 钛基金属有机骨架的制备:

[0046] 钛酸四丁酯与2-氨基对苯二甲酸按1:2比例(物质的量比)加入乙醇与二甲基甲酰胺体积比为1:9的混合溶剂中,其中钛盐在有机溶剂中浓度为0.1mol L<sup>-1</sup>,混合均匀后转移至聚四氟乙烯高压反应釜中,升温至150℃并在该温度下保温20h进行溶剂热反应,反应结束后以1℃/min的降温速率进行冷却至室温,以8000r/min转速进行离心过滤,用甲醇、去离子水交替洗涤3次,在60℃温度下烘干后,转移至200℃真空干燥箱进行活化36h,由此得到钛基金属有机骨架;

[0047] 2) 二氧化钛/多孔碳复合材料的制备:

[0048] 将步骤(1)中制备的前驱体钛基金属有机骨架移至管式炉中,在氩气气氛保护下,以1℃/min的升温速率,由室温加热至550℃,并在此温度下保温10h,反应结束后自然冷却至室温,由此得到二氧化钛与多孔碳骨架材料复合材料;

[0049] 3) 复合隔膜制备、电池组装与测试:

[0050] 将步骤(2)中制备的二氧化钛/多孔碳复合材料与碳纳米管、海藻酸钠按8:1:1的比例加入适量去离子水中,采用高速机械搅拌的方法,以22000r/min的转速进行搅拌分散,搅拌分散时间为1h,由此获得分散均匀的涂层材料浆料,采用刮涂法将该浆料涂覆于原始隔膜基体,于60℃下真空干燥24h得到本发明所述复合隔膜。以硒碳复合材料为活性材

料制备硒正极,以锂片为负极,采用本实施例制得的复合隔膜与常规隔膜,在充满氩气的手套箱中分别组装成 CR2025 扣式电池。在 0.5C(1C = 675mA/g) 的电流密度下,测试电池的循环性能;在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,采用本实施例制得的隔膜的电池在 0.5C 的电流密度下,循环 100 圈后,仍能保持 320mAh/g 的比容量;在 1C 的放电密度下,保持 360mAh/g 的比容量;在 2C 的放电密度下,仍能保持 305mAh/g 的比容量。

[0051] 实施例 3

[0052] 1) 钛基金属有机骨架的制备:

[0053] 钛酸四丁酯与间苯三甲酸按 2:3 比例(物质的量比)加入 N-甲酰基酰胺溶剂中,其中钛盐在有机溶剂中浓度为  $0.15\text{mol L}^{-1}$ ,混合均匀后转移至聚四氟乙烯高压反应釜中,升温至  $160^{\circ}\text{C}$  并在该温度下保温 18h 进行溶剂热反应,反应结束后以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率进行冷却至室温,以 10000r/min 转速进行离心过滤,用甲醇、去离子水交替洗涤 3 次,在  $60^{\circ}\text{C}$  温度下烘干后,转移至  $200^{\circ}\text{C}$  真空干燥箱进行活化 72h,由此得到钛基金属有机骨架;

[0054] 2) 二氧化钛/多孔碳复合材料的制备:

[0055] 将步骤(1)中制备的前驱体钛基金属有机骨架移至管式炉中,在氩气气氛保护下,以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率,由室温加热至  $600^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度下保温 8h,反应结束后自然冷却至室温,由此得到二氧化钛与多孔碳骨架材料复合材料;

[0056] 3) 复合隔膜制备、电池组装与测试:

[0057] 将步骤(2)中制备的二氧化钛/多孔碳复合材料与石墨烯、聚四氟乙烯按 8:1:1 的比例加入适量去离子水中,采用高速机械搅拌的方法,以 22000r/min 的转速进行搅拌分散,搅拌分散时间为 1h,由此获得分散均匀的涂层材料浆料,采用刮涂法将该浆料涂覆于原始隔膜基体,于  $60^{\circ}\text{C}$  下真空干燥 24h 得到本发明所述复合隔膜。以硒碳复合材料为活性材料制备硒正极,以锂片为负极,采用本实施例制得的复合隔膜与常规隔膜,在充满氩气的手套箱中分别组装成 CR2025 扣式电池。在 0.5C(1C = 675mA/g) 的电流密度下,测试电池的循环性能;在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,采用本实施例制得的隔膜的电池在 0.5C 的电流密度下,循环 100 圈后,仍能保持 298mAh/g 的比容量;在 1C 的放电密度下,保持 308mAh/g 的比容量;在 2C 的放电密度下,仍能保持 296mAh/g 的比容量。

[0058] 实施例 4

[0059] 1) 钛基金属有机骨架的制备:

[0060] 钛酸四异丙酯与对苯二甲酸按 1:4 比例(物质的量比)加入甲醇与 N-甲酰基酰胺体积比为 2:8 的混合溶剂中,其中钛盐在有机溶剂中浓度为  $0.08\text{mol L}^{-1}$ ,混合均匀后转移至聚四氟乙烯高压反应釜中,升温至  $150^{\circ}\text{C}$  并在该温度下保温 24h 进行溶剂热反应,反应结束后以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率进行冷却至室温,以 10000r/min 转速进行离心过滤,用甲醇、去离子水交替洗涤 3 次,在  $60^{\circ}\text{C}$  温度下烘干后,转移至  $200^{\circ}\text{C}$  真空干燥箱进行活化 72h,由此得到钛基金属有机骨架;

[0061] 2) 二氧化钛/多孔碳复合材料的制备:

[0062] 将步骤(1)中制备的前驱体钛基金属有机骨架移至管式炉中,在氩气气氛保护下,以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率,由室温加热至  $500^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度下保温 10h,反应结束后自然

冷却至室温,由此得到二氧化钛与多孔碳骨架材料复合材料;

[0063] 3) 复合隔膜制备、电池组装与测试:

[0064] 将步骤(2)中制备的二氧化钛/多孔碳复合材料与导电炭黑、羧甲基纤维素钠按8:1:1的比例加入适量去离子水中,采用高速机械搅拌的方法,以25000r/min的转速进行搅拌分散,搅拌分散时间为0.8h,由此获得分散均匀的涂层材料浆料,采用喷涂法将该浆料涂覆于原始隔膜基体,于60°C下真空干燥24h得到本发明所述复合隔膜。以硒碳复合材料为活性材料制备硒正极,以锂片为负极,采用本实施例制得的复合隔膜与常规隔膜,在充满氩气的手套箱中分别组装成CR2025扣式电池。在0.5C(1C=675mA/g)的电流密度下,测试电池的循环性能;在0.2C、0.5C、1C、2C、5C等不同的电流密度下测试电池的倍率性能。测试结果表明,采用本实例制得的隔膜的电池在0.5C的电流密度下,循环100圈后,仍能保持280mAh/g的比容量;在1C的放电密度下,保持300mAh/g的比容量;在2C的放电密度下,仍能保持286mAh/g的比容量。



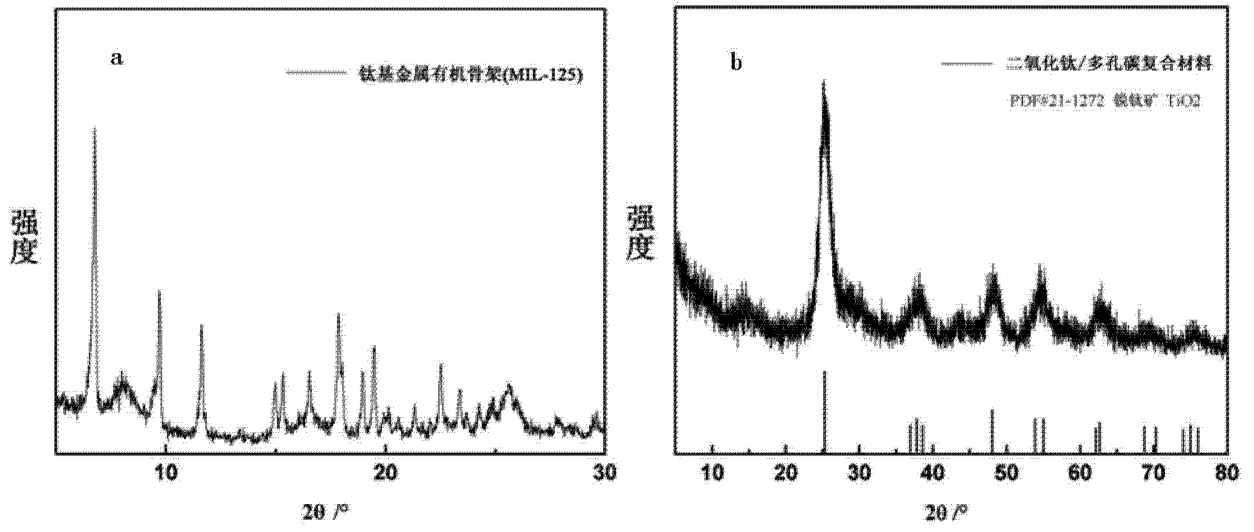


图 1

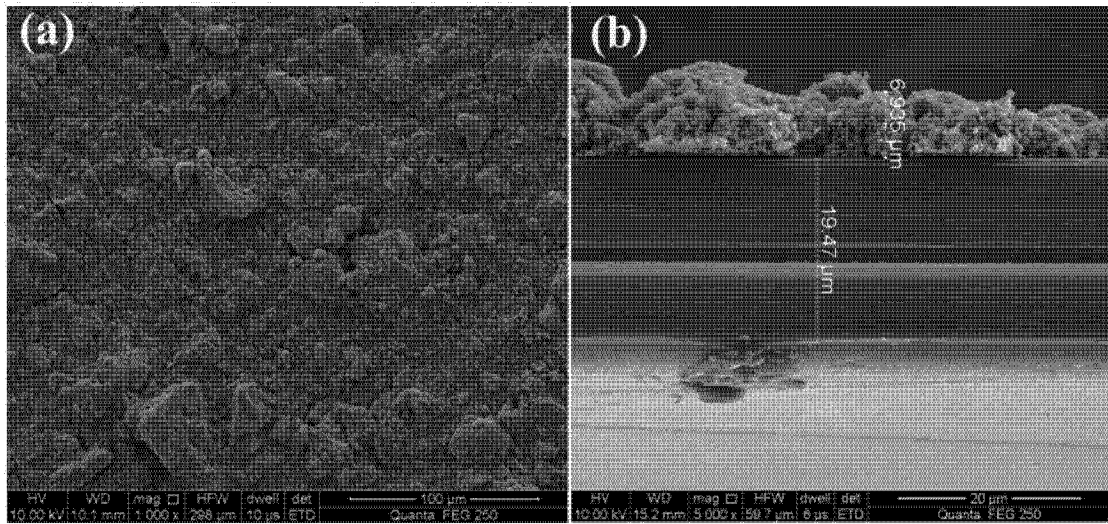


图 2

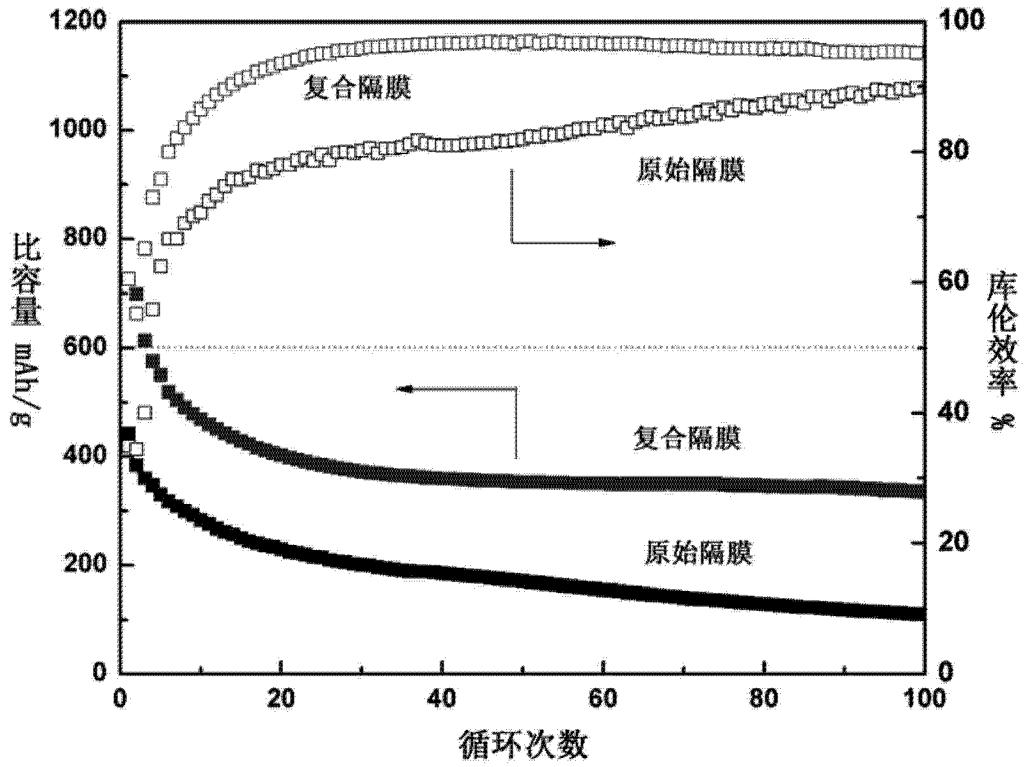


图 3

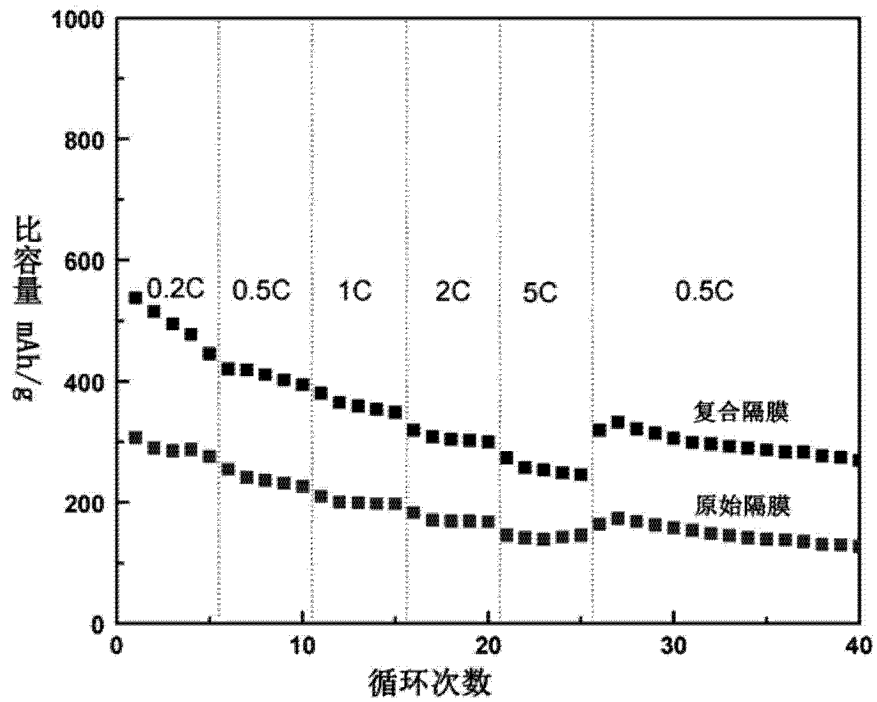


图 4