

学校编码: 10384
学号: 20620141151433

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂硫电池功能隔膜的研究

The Study on Special Separator for Lithium-Sulfur battery

李 超

指导教师姓名: 赵金保 教授

企业导师姓名: 肖亚洲 教授级高工

企业导师单位: 中航锂电

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2017年5月

论文答辩时间: 2017年5月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2017年05月

锂离子电池功能隔膜的研究

李超

指导教师

赵金保
教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

锂硫电池的硫正极因具有高达 1675 mAh g^{-1} 的理论比容量, 以及硫资源的丰富, 无毒, 且廉价等诸多优点, 近年来受到了广泛的关注, 成为当前的研究热点。然而锂硫电池的实用化还面临着三大挑战: 1、活性物质 S 既是电子绝缘体, 又是离子的不良导体, 会降低活性物质利用率和不利于高倍率的实现; 2、活性物质 S 到终产物 Li_2S 和 Li_2S_2 较大的体积膨胀, 会造成正极结构的破坏, 影响电池的循环性能; 3、锂硫电池中最严重影响其实用化进程的因素是放电中间产物多硫化锂能够溶于电解液, 并能穿过隔膜到达负极与锂反应, 产生过充现象, 造成容量的不可逆衰减, 即锂硫电池的穿梭效应。本论文基于对隔膜进行改性, 来抑制穿梭效应, 从而提高锂硫电池的循环性能, 共分为三部分:

1、首先, 我们利用 LiF 涂覆改性隔膜, 通过 LiF 涂层与 DME 的相互作用, 形成半透明的溶胶态, 增加了 LiF 涂层在电解液的黏度, 阻碍多硫离子的自由迁移。在锂硫电池中, 对多硫离子的穿梭效应有了很明显的抑制作用。同时 LiF 表面较低的锂离子扩散位垒有利于在阻碍多硫离子穿梭的同时, 不会对锂离子的迁移造成大的影响。通过 FTIR、TG 和 DTG, 以及 LSV 等测试, 我们证实了 LiF 与电解液存在一定的相互作用。LSV 测试表明, LiF 涂覆隔膜具有 $1 \sim 5 \text{ V}$ 较宽的电化学窗口。将 LiF 涂覆隔膜用于锂硫电池中, 电池表现出了良好的电化学性能, 以 0.2 C 的倍率循环 200 圈后, 基于第三圈放电比容量, 容量保持率达 69.3%。在不使用 LiNO_3 作为添加剂的情况下, 电池循环 200 圈, 几乎每圈库伦效率都高于 93%。

2、同时我们制备了 C/3MPMTS 涂覆隔膜, 利用 3MPMTS 能够使易溶的长链多硫离子生成难溶的短链多硫离子的特性, 将从正极片中溶出的长链多硫离子在涂层转变为难溶的短链多硫离子, 同时涂层中含有导电碳能够充当第二集流体, 将涂层中的难溶的多硫离子加以利用, 提高了活性物质的利用率, 第二集流体的存在, 也很大程度上减小了电池的电荷转移阻抗, 不仅提高了电池的循环稳定性, 同时提高了倍率性能。而且在电解液中不添加 LiNO_3 的情况下, 使用 C/3MPMTS 涂覆隔膜的电池循环 100 圈, 几乎每圈库伦效率都在 95% 以上。

3、最后我们采用聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP) 与 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (3MPMTS) 混合制备出 PVDF-HFP/3MPMTS 膜, 通过原位水解、氧化、锂化的过程, 3MPMTS 上的主链甲氧基硅烷水解为 SiO_2 , 而巯基氧化成为磺酸基- SO_3H , 进一步锂化为- SO_3Li , 成功制备出了 PFSS 聚合物电解质膜。进行了相关的表征, 并应用于锂离子电池当中, 并应用于锂硫电池中希望依靠膜上带负电的磺酸基起到静电排斥作用来阻碍多硫离子穿梭的目的从而提升锂硫电池的性能。电子扫描显微镜 (SEM) 测试表明通过原位水解过程得到了 SiO_2 球在其中均匀分布的聚合物膜, 傅利变换红外光谱 (FT-IR) 测试表明经过氧化之后该聚合物膜中含有丰富的磺酸基。测定结果, 使用 EC/PC 增塑后, 得到 PFSS 凝胶态聚合物电解质 (PFSSGPE) 其电导率达到了 $8.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 使用该凝胶态聚合物单离子导体聚合物膜的 LiFePO_4 电池, 得到了较稳定的循环性能, 充分说明了膜中磺酸基团的丰富性。通过直接单独使用普通隔膜、PFSS/普通隔膜、PFSS 涂覆隔膜的电池的循环性能证明仅仅依靠负电基团的排斥作用, 而没有孔径的筛分作用难以阻碍多硫离子的迁移。

关键词: 锂硫电池; 穿梭效应; 隔膜; 涂覆; LiF; 3-巯基丙基三甲氧基硅烷

Abstract

Sulfur cathode in lithium-sulfur battery has been widespread concern and become a hot research in recent years, because of its high specific capacity of up to mAh g^{-1} , and sulfur resources' abundance, non-toxic, and cheapness and many other advantages in the Earth. However, the practical use of lithium-sulfur battery is still faced with three major challenges: 1. active material S is an electronic insulator, but also a bad conductor for ions, reducing the utilization of active substances and is not conducive to the realization of high rate discharge/charge; 2. The large volume expansion from S to Li_2S , will cause the damage of the cathode structure, affecting the battery cycle performance; 3. The most serious problem which application of lithium-sulfur battery facing is that intermediate products polysulfides (PS) during discharging can be dissolved in the electrolyte, and reach the anode reacting with lithium through separator, resulting in the capacity of the irreversible, that is, "shuttle phenomenon". This thesis is based on the modification of the separator, to improve the cycle performance of lithium-sulfur battery:

Firstly, we used LiF to modify commercial separator. through the LiF coating and DME interaction, LiF in liquid electrolyte became translucent sol state, increasing the viscosity of electrolyte in the LiF coating layer hindering the free migration of polysulfide ions. At the same time, the lower LiF surface has a great effect on the migration of lithium ions during the process of blocking the polysulfide ionization. In the lithium-sulfur battery, the polysulfide ion shuttle effect had a significant inhibition. Through FTIR, TG and DTG, and LSV, we confirmed the interaction between LiF and electrolyte. The LSV test showed that the LiF coated separator had a stable electrochemical window up to 5 V, and the LiF-coated separator was used in lithium-sulfur battery to exhibit good electrochemical performance after 200 cycles at 0.2 C: based on the third cycle discharge specific capacity, capacity retention rate of 69.3%. Without LiNO_3 as an additive, almost Coulomb efficiency of above 93% for every cycle was gained on cell after 200 cycles.

Subsequently, we prepared the C/3MPMTS coated separator by using the characteristics of 3MPMTS that it could make soluble long chain polysulfide ions dissolved from the cathode electrode turn into insoluble short-chain polysulfide ion in the coating layer. While the conductive carbon in the coating could act as the role of the

upper current collector, insoluble polysulfide ions in the coating layer to be used to improve the utilization of active substances. The existence of the upper current collector reduced charge transfer impedance of battery to a large extent, which not only improved the battery cycling stability, but also the rate performance.

Finally, we prepared PVDF-HFP/3MPMTS membrane by mixing PVDF-HFP with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (3MPMTS). The PVDF-HFP / 3MPMTS membrane was processed by in situ hydrolysis, oxidation and lithiation. (PMPF-HFP/SiO₂-SO₃Li (PFSS)) polymer electrolyte membrane was successfully prepared via hydrolyzing the main chain methoxysilane to SiO₂ in the 3MPMTS, and the mercapto-group was oxidized to sulfonic acid (-SO₃H) and further was lithiated into -SO₃Li. Electron scanning microscopy (SEM) showed that SiO₂ were uniformly distributed by in-situ hydrolysis in the polymer membrane. The FT-IR spectra showed that the polymer membrane was rich in sulfonated acid. The results showed that the ionic conductivity of PFSS gel polymer electrolyte was $8.6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. LiFePO₄/Li cell with PFSS gel polymer electrolyte have a relatively stable cycle performance. All these fully demonstrate the richness of sulfonic acid groups in the films. Severe overcharging phenomena was observed in Li-S cell with PFSS gel polymer electrolyte. by comparing cycling performance of cell with PFSS/pristine separator assembled with that of cell with pristine separator, conclusion was gained that without pore sieving effect, electrostatic repulsion can barely make for blocking PS.

Keywords: Lithium-sulfur battery; Shuttle effect; Separator; Coating; Lithium Fluoride; 3-mercaptopropyltrimethoxysilane

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪论	1
1.1 化学电源概述	1
1.1.1 锂离子电池概述.....	2
1.2 锂硫电池	6
1.2.1 锂硫概述.....	6
1.2.2 锂硫电池基本原理.....	9
1.2.3 碳硫正极材料.....	10
1.2.4 锂硫电池负极.....	12
1.2.5 锂硫电池电解质.....	14
1.2.6 锂硫电池夹层和隔膜.....	15
1.3 研究目的与内容	17
参考文献	18
第二章 仪器和实验方法	24
2.1 主要化学试剂与材料	24
2.2 制备与测试仪器	24
参考文献	30
第三章 氟化锂涂覆隔膜用于锂硫电池的研究	31
3.1 引言	31
3.2 实验部分	32
3.2.1 LiF 改性隔膜的制备.....	32
3.2.2 电化学性能测试.....	33
3.2.3 仪器与表征.....	33
3.3 结果与讨论	34
3.3.1 基本物理参数表征.....	34
3.3.2 电化学性能表征.....	37
3.4 本章小节	47

参考文献	49
第四章 3-巯丙基三甲氧基硅烷与乙炔黑复合改性隔膜用于锂硫电池中研究	51
4.1 引言	51
4.2 实验方法	52
4.2.1 隔膜的制备.....	52
4.2.2 仪器与测试.....	52
4.3 结果与讨论	52
4.3.1 基本物理参数的表征.....	52
4.3.2 电化学性能测试.....	55
4.4 本章小结	60
参考文献	61
第五章 PVDF-HFP/3MPMTS 聚合物电解质对锂硫电池性能的研究	63
5.1 引言	63
5.2 实验方法	65
5.2.1 电解质膜 PFSS 的制备.....	65
5.2.2 PFSS 涂覆隔膜的制备.....	66
5.2.2 仪器与表征.....	66
5.3 结果与讨论	67
5.3.1 PFSS 电解质的研究.....	67
5.3.2 PFSS 涂覆隔膜的研究.....	73
5.4 本章小结	75
参考文献	76
第六章 结论与展望	78
攻读硕士期间所获成果.....	81
致谢	81

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview for chemical power	1
1.1.1 Overview for lithium-ion battery	2
1.2 Lithium-sulfur battery	6
1.2.1 Overview for lithium-sulfur battery	6
1.2.2 The basic principle of lithium-sulfur battery	9
1.2.3 S-C cathode material	10
1.2.4 Anode in lithium-sulfur battery	12
1.2.5 Electrolyte in lithium-sulfur battery	14
1.2.6 Interlayer and separator in lithium-sulfur battery	15
1.3 The research purpose and main content of the thesis	17
Reference	18
Chapter 2 Instruments and experimental methods	24
2.1 Major chemical reagents and materials	24
2.2 Preparation method and testing equipment	24
Reference	30
Chapter 3 Study on LiF-coated separator for lithium-sulfur battery	31
3.1 Introduction	31
3.2 Experimental method	32
3.2.1 Preparation method of LiF-coated separator	32
3.2.2 Electrochemical measurement	33
3.2.3 Instruments and characteristics	33
3.3 Results and discussion	34
3.3.1 Basic physical parameter characterization	34
3.3.2 Characterization of electrochemical properties	37
3.4 summary	47
Reference	49

Chapter 4 Study on (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane/acetylene black Coated Separator for Lithium-sulfur Batteries	51
4.1 Introduction	51
4.2 Experimental method	52
4.2.1 Preparation of modified separator	52
4.2.2 Instruments and characteristics	52
4.3 Results and discussion	52
4.3.1 Basic physical parameter characterization	52
4.3.2 Characterization of electrochemical properties	55
4.4 summary	60
References	61
Chapter 5 Study on the Performance of PVDF-HFP/3MPMTS Polymer Electrolyte for Lithium - sulfur Battery	63
5.1 Introduction	63
5.2 Experimental method	65
5.2.1 Preparation of PFSS polymer electrolyte	65
5.2.2 Preparation of PFSS-coated separator	66
5.2.2 Instrumentation and characterization method	66
5.3 Results and discussions	67
5.3.1 Study on PFSS polymer electrolyte	67
5.3.2 Study on PFSS-coated separator	73
5.4 Summary	75
Reference	76
Chapter 6 Conclusion and prospect	80
Achievements during the study of Master	81
acknowledge	81

第一章 绪论

1.1 化学电源概述

经过二十世纪的信息革命，现在的社会和经济正在迅速发展，对资源的消耗也迅速增加，特别是能源资源。因此，近年来，对能源如石油、煤、天然气等化石能源的需求量也迅速增加。然而，地球上的化石能源是经过亿万年的复杂化学和物理变化才形成的，储量有限，随着对能源需求的激增，这些石油能源面临着枯竭的危险，造成能源危机。同时这些化石能源的利用过程中会产生大量污染，对环境造成很大的破坏，严重威胁到人类社会的可持续发展。因此，新能源的应用成为了新世纪的热点，以风能、太阳能、水能、核能为代表的清洁能源逐渐为人们重视，同时由于这些清洁能源不能像传统化石能源那样具有易储存、小型集中化等特点，因此能源的存储成为了必不可少的部分。特别随着社会对电能的依赖越来越强，电池——化学电源，一种可以直接把化学能转化为电能的装置，作为能源储存和清洁用能的典型代表，无疑成为了人们关注的焦点。特别近几年，手机、笔记本电脑、平板电脑等可移动电子设备的普及。手机是电子快速增长的一个例子，世界 70 亿中的 60 亿人口可以拥有一部手机，占据全球人口的 85% 以上^[1]。新能源汽车的蓬勃发展，加之人们对生活质量不断提高的要求，人们对电池的要求越来越趋向高比能、高功率的方向发展。

一般电池由以下五部分组成：正极、负极、电解质、隔膜和壳体。早在 1800 年，意大利物理学家 Alessandro Antonio Volta 就成功研制出了世界上第一个实用的电池——伏特电池，标志着化学电源的诞生^[2-3]。之后，在 1859 年法国科学家 Plante G. 首次提出了二次铅酸电池概念^[4]，随后铅酸电池迅速成为全球电池的主导^[4]，至目前，铅酸电池依然是用于内燃机点火以及电动机车的主要电源。但由于铅酸电池的高比重，它的发展受到了限制。1899 年，瑞典科学家 Jungner W 首次提出镍镉电池的概念，镍镉电池在以后的近百年时间里一直作为便携式电器的主要供能电源，直到 1990 年镍氢电池及锂离子电池的出现，直到现在，仍然有一定数量的电子产品使用镍镉电池作为供能电源^[5]。

锂离子电池由于其具有低自放电率、长存储寿命、和高比能量等诸多优点^[6]，因此自从 1992 年由索尼公司推出的 LiCoO_2/C 电池商业化以来，迅速占领了全球电池市场，很快地被应用到了消费类电子和交通动力等生活中的方方面面。

1.1.1 锂离子电池概述

锂是相对原子质量最小的金属元素（相对原子质量 $M = 6.94$ ，密度 $\rho = 0.53 \text{ g cm}^{-3}$ ），同时也是电极电位最低的一种元素（对标准氢电极的电极电势为 -3.04 V ）。对于高电极电势位的物质与金属锂配对，才能得到较高的电势差。而对锂电池的研究起点可以追溯到 1912 年，那时美国化学家 Gilbert N. Lewis 就已经开始了对锂电池的研究工作^[7-8]。1970 年，锂一次电池真正商业化。自 1970 年以来，具有工作电压高、质量比容量高和比能量高的锂一次电池迅速被应用到手表、计算器、数码相机等电子设备上。锂一次电池商业化后，人们对锂电池的研究开始集中于对锂电池的充电过程，由于锂电池以锂金属为负极，层状氧化物为正极，在充电过程中会产生锂枝晶，锂枝晶的生长能够刺破起分隔正负作用的隔膜，致使电池发生内部短路，发生起火爆炸的危险。二十世纪七十年代，法国科学家 M. Armand 先后对此提出了两种解决方案^[9-11]：（1）液态电解质由不与锂反应的聚合物固体电解质代替，制成全固态金属二次电池；（2）金属锂被在很低的电压下就能发生锂离子嵌入/脱出的材料代替，从而发展成为正负极都采用锂离子嵌入/脱出材料的电池。1990 年日本 SONY 公司和加拿大 Moli Energy 公司先后研制成以碳插层为负极、 LiCoO_2 为正极材料的锂离子电池，并于 1992 年实现了商品化生产^[12-13]。

1.1.1.1 锂离子电池工作原理

锂离子电池是采用两种在不同电位下能够可逆地嵌入和脱出锂离子的物质分别作为正负极的二次电池。机理如图 1.1，充电时， Li^+ 从正极材料中脱出经过电解液嵌入到负极材料当中，然后正极由于处于贫锂态而显现高电位，而负极由于处于富锂态而表现出低电位，因而电池电位随着充电过程而上升。在 Li^+ 脱出与嵌入的同时，正负极分别发生氧化和还原反应。放电过程则反之，以 LiMO_2/C

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库