



(10) 授权公告号 CN 110429331 B

(45) 授权公告日 2022. 06. 07

(21) 申请号 201910744885.9

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2019.08.13

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105273403 A, 2016.01.27

申请公布号 CN 110429331 A

CN 103035890 A, 2013.04.10

(43) 申请公布日 2019.11.08

CN 107342437 A, 2017.11.10

(73) 专利权人 四川翔丰华新能源材料有限公司

CN 107492645 A, 2017.12.19

地址 629000 四川省遂宁市蓬溪县经济开

CN 104937755 A, 2015.09.23

发区金桥工业园

US 2015333320 A1, 2015.11.19

专利权人 福建翔丰华新能源材料有限公司

CN 104098860 A, 2014.10.15

US 2018205112 A1, 2018.07.19

(72) 发明人 赵东辉 周鹏伟 白宇 万俊伟

审查员 姜峰

(74) 专利代理机构 厦门市新华专利商标代理有

限公司 35203

专利代理师 吴成开 徐勋夫

(51) Int. Cl.

H01M 10/056 (2010.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

石墨烯复合包覆材料填充固态电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质及其制备方法,该方法包括有以下步骤:(1)将石墨用氧化剂氧化成氧化石墨,再将其通过超声剥离得到氧化石墨烯;(2)将硅氧化物与所制备的氧化石墨烯通过球磨机混合均匀;(3)再在硅氧化物和氧化石墨烯的复合材料表面包覆上多巴胺,并接枝上聚酰亚胺形成复合材料;(4)将得到的复合材料加入到聚乙烯醇和聚酰亚胺的混合体系中,通过静电纺丝得到固态电解质。本发明经多巴胺包覆的石墨烯复合材料填充的固态电解质室温离子电导率较高,高温下热稳定性较好,并且其抗拉强度较高,材料特有的柔性和安全性使其在柔性储能器件或锂电池领域具有独特的应用前景。

1. 一种氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:包括有以下步骤:

(1) 将石墨用氧化剂氧化成氧化石墨,再将其通过超声剥离得到氧化石墨烯;

(2) 将硅氧化物 SiO_x 与所制备的氧化石墨烯通过球磨机混合均匀;

(3) 将硅氧化物、氧化石墨烯(GO)加入Tris缓冲液后经超声处理、再加入盐酸和多巴胺搅拌均匀,超声分散后,在25℃下搅拌3h,再用去离子水清洗,得到聚多巴胺(PDA)包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒;用氢氟酸刻蚀聚多巴胺包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒后,用去离子水多次清洗,得到中空聚多巴胺球;

将聚酰亚胺(PI)溶于Tris溶液,加入聚多巴胺包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒以及中空聚多巴胺球搅拌,转速100-200rpm,在60℃水浴反应18h,用去离子水洗涤,离心,反复多次后,烘干得到 $\text{SiO}_x/\text{GO}/\text{PDA}/\text{PI}$;

(4) 将 $\text{SiO}_x/\text{GO}/\text{PDA}/\text{PI}$ 加入到腈乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的混合体系中,通过静电纺丝得到一种柔性的聚多巴胺/氧化石墨烯/硅氧化物复合材料填充聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的固态电解质。

2. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:所述一种柔性的聚多巴胺/氧化石墨烯/硅氧化物复合材料填充聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的固态电解质是由纳米硅氧化物、氧化石墨烯、聚多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇构成的复合材料;其中,纳米硅氧化物、氧化石墨烯、聚多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的质量比例分别为5-20%、5-10%、10-25%、10-20%和50-70%之间。

3. 根据权利要求2所述的氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:所述纳米硅氧化物、氧化石墨烯、聚多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的质量占复合材料总质量的比例分别为10%、5%、10%、15%和60%。

4. 根据权利要求2所述的氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:所述纳米硅氧化物为 SiO_x , $0 < x \leq 2$,粒度为5-100nm。

5. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:所述氧化剂为浓硫酸、高锰酸钾、磷酸或双氧水中的一种或几种,具体步骤为在冰浴中搅拌浓硫酸,保持温度低于0℃,然后加入石墨粉,搅拌均匀,再缓慢地加入高锰酸钾,搅拌1h;保持体系温度在20℃,继续搅拌0.5h,然后加入去离子水,温度升至90℃,在此温度下反应25min,之后将温度降至40℃,加入20%的双氧水,搅拌1.5h,然后加入1mol/L盐酸混合搅拌20min,再加入浓磷酸于60℃搅拌1.5h,所得产物抽滤后用去离子水反复清洗至中性,得到氧化石墨;所述超声剥离采用的频率在20-40KHz,功率为500-3000W。

6. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:所述球磨机的磨球和混合物质量比为20-60:1、球磨时间为2-10h、球磨速度为200-500rpm,其中硅氧化物、氧化石墨烯和分散剂的质量比例分别为30-60%、20-30%和5-20%。

7. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,其特征在于:所述腈乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的质量比例为15-25wt.%和75-85wt.%,混合体系溶液与去离子水搅拌后,加入十二烷基磺酸钠(SDS)共混,以电压:15KV、供液速率:0.2-0.5mL/h、接收距离15cm、接收转鼓表面线速度:2-5m/min,进行静电纺丝。

8. 一种氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质,其特征在于:由硅氧化物、氧化石墨

烯、聚多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇组成,并采用如权利要求1-7任一项所述的一种氧化石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法制成。

石墨烯复合包覆材料填充固态电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新能源材料和化学领域技术,尤其是指一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 在储能领域,如二次电池、超级电容器以及柔性储能器件等市场中,电解质作为离子传输的通道使离子在电极间进行传递,有着至关重要的作用。电解质按照所处物理状态被分为液态、准固态和固态电解质这三类。目前应用最广的主要是液态电解质,但是由于液态电解质易漏液、着火、爆炸等种种安全隐患,使得研究者开始研发取代传统液态电解质的电解质。固态电解质作为提高锂电池安全性的有效途径之一,受到研发人员的关注。然而,制备出具有常温下较高离子电导率、一定机械强度、较高温度下热稳定性能良好的固态电解质仍具有一定挑战。

[0003] 石墨烯由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料,由于其独特的结构,在电化学、力学、热学等方面彰显出良好的应用前景。特别是在电化学领域,石墨烯材料表现出的高离子电导率(约 $2.1S/cm$)使其备受研发人员的关注。但是,在聚合物基体中直接加入石墨烯材料极易出现团聚的问题,而团聚会使得复合材料性能,如离子电导率等,达不到预期的效果。

[0004] 固态电解质的导电机理是离子与高分子聚合物链上的孤对电子进行偶合,通过链段运动来实现导电。在基体中添加硅氧化物颗粒是对固态电解质有效的改良方法,能显著改善固态电解质的电导率。但是直接添加硅氧化物填料易形成硅胶团聚,不能改变聚合物链较高的结晶度和链段运动性,块状团聚物同样会阻碍离子的传输。因此需要提供一种新的固态电解质制备方法。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明针对现有技术存在之缺失,其主要目的是提供一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质及其制备方法,其利用多巴胺的自聚原理将硅氧化物和氧化石墨烯的混合物包覆,再与聚酰亚胺复合,得到的复合材料加入到腈乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的混合体系中,用以提升锂电池电导率,此固态电解质的制备工艺简单。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下之技术方案:

[0007] 一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,包括有以下步骤:

[0008] (1)将石墨用氧化剂氧化成氧化石墨,再将其通过超声剥离得到氧化石墨烯;

[0009] (2)将硅氧化物与所制备的氧化石墨烯通过球磨机混合均匀;

[0010] (3)将硅氧化物、氧化石墨烯加入Tris缓冲液后经超声处理、再加入盐酸和多巴胺搅拌均匀,超声分散后,在 $25^{\circ}C$ 下搅拌3h,再用去离子水清洗,得到聚多巴胺(PDA)包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒;用氢氟酸刻蚀多巴胺包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒后,用去离子水多次清洗,得到中空多巴胺球;

[0011] 将聚酰亚胺溶于Tris溶液,加入多巴胺包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒以及中空多巴胺球搅拌,转速100-200rpm,在60℃水浴反应18h,用去离子水洗涤,离心,反复多次后,烘干得到SiO_x/GO/PDA/PI;

[0012] (4)将SiO_x/GO/PDA/PI加入到腈乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的混合体系中,通过静电纺丝得到一种柔性的多巴胺/石墨烯/硅氧化物复合材料填充聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的固态电解质。

[0013] 作为一种优选方案,所述一种柔性的多巴胺/石墨烯/硅氧化物复合材料填充聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的固态电解质是由纳米硅氧化物、氧化石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇构成的复合材料;其中,纳米硅氧化物、氧化石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的质量比例分别为5-20%、5-10%、10-25%、10-20%和50-70%之间。

[0014] 作为一种优选方案,所述纳米硅氧化物、氧化石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的质量占复合材料总质量的比例分别为10%、5%、10%、15%和60%。

[0015] 作为一种优选方案,所述纳米硅氧化物为SiO_x 0 < x ≤ 2,粒度为5-100nm。

[0016] 作为一种优选方案,所述氧化剂为浓硫酸、高锰酸钾、磷酸或双氧水中的一种或几种,具体步骤为在冰浴中搅拌浓硫酸,保持温度低于0℃,然后加入石墨粉,搅拌均匀,再缓慢地加入高锰酸钾,搅拌1h;保持体系温度在20℃,继续搅拌0.5h,然后加入去离子水,温度升至90℃,在此温度下反应25min,之后将温度降至40℃,加入20%的双氧水,搅拌1.5h,然后加入1mol/L盐酸混合搅拌20min,再加入浓磷酸于60℃搅拌1.5h,所得产物抽滤后用去离子水反复清洗至中性,得到氧化石墨(GO);所述超声剥离采用的频率在20-40KHz,功率为500-3000W。

[0017] 作为一种优选方案,所述球磨机的磨球和混合物质量比为20-60:1、球磨时间为2-10h、球磨速度为200-500rpm,其中硅氧化物、氧化石墨烯和分散剂的质量比例分别为30-60%、20-30%和5-20%。

[0018] 作为一种优选方案,所述腈乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的质量比例为15-25wt.%和75-85wt.%,混合体系溶液与去离子水搅拌后,加入十二烷基磺酸钠(SDS)共混,以电压:15KV、供液速率:0.2-0.5mL/h、接收距离15cm、接收转鼓表面线速度:2-5m/min,进行静电纺丝。

[0019] 一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质,由硅氧化物、石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇组成,并采用前述一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法制成。

[0020] 本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果,具体而言,由上述技术方案可知:

[0021] 本发明通过将硅氧化物、氧化石墨烯和多巴胺与聚酰亚胺复合,再加入到聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的共混体系中,提升锂电池电导率;通过控制复合物中的石墨烯含量,可进一步提升固态电解质的导电性能。结果表明,本发明提供的固态电解质的电导率达到 $4.61 \times 10^{-4} \text{S/cm}$,优于先前报道的PEO/PVA固态电解质和PI/PVA固态电解质,且具有一定柔韧性,至少可用于柔性储能器件领域。

附图说明

[0022] 图1是本发明中PI/PVA-CN/ PDA/GO (5%) /SiO₂/ LiPF₆ 放大2000倍SEM图;

[0023] 图2是本发明中不同电解液和氧化石墨烯添加量的固态电解质的交流阻抗图。

具体实施方式

[0024] 本发明揭示了一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法,包括有以下步骤:

[0025] (1)将石墨用氧化剂氧化成氧化石墨,再将其通过超声剥离得到氧化石墨烯;所述氧化剂为浓硫酸、高锰酸钾、磷酸或双氧水中的一种或几种,具体步骤为在冰浴中搅拌浓硫酸,保持温度低于0℃,然后加入石墨粉,搅拌均匀,再缓慢地加入高锰酸钾,搅拌1h;保持体系温度在20℃,继续搅拌0.5h,然后加入去离子水,温度升至90℃,在此温度下反应25min,之后将温度降至40℃,加入20%的双氧水,搅拌1.5h,然后加入1mol/L盐酸混合搅拌20min,再加入浓磷酸于60℃搅拌1.5h,所得产物抽滤后用去离子水反复清洗至中性,得到氧化石墨(GO);所述超声剥离采用的频率在20-40KHz,功率为500-3000W。

[0026] (2)将硅氧化物与所制备的氧化石墨烯通过球磨机混合均匀;所述球磨机的磨球和混合物质量比为20-60:1、球磨时间为2-10h、球磨速度为200-500rpm,其中硅氧化物、氧化石墨烯和分散剂的质量比例分别为30-60%、20-30%和5-20%。

[0027] (3)再在硅氧化物和氧化石墨烯的复合材料表面包覆上多巴胺,并接枝上聚酰亚胺形成复合材料;具体是,所述硅氧化物、氧化石墨烯加入Tris缓冲液后经超声处理、再加入盐酸和多巴胺搅拌均匀,超声分散后,在25℃下搅拌3h,再用去离子水清洗,得到聚多巴胺(PDA)包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒。

[0028] (4)将得到的复合材料加入到脲乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的混合体系中,通过静电纺丝得到一种柔性的多巴胺/石墨烯/硅氧化物复合材料填充聚酰亚胺和脲乙基取代聚乙烯醇的固态电解质,所述一种柔性的多巴胺/石墨烯/硅氧化物复合材料填充聚酰亚胺和脲乙基取代聚乙烯醇的固态电解质是由纳米硅氧化物、氧化石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和脲乙基取代聚乙烯醇构成的复合材料;其中,纳米硅氧化物、氧化石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和脲乙基取代聚乙烯醇的质量比例分别为5-20%、5-10%、10-25%、10-20%和50-70%之间。所述纳米硅氧化物、氧化石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和脲乙基取代聚乙烯醇的质量占复合材料总质量的比例分别为10%、5%、10%、15%和60%。所述纳米硅氧化物为SiO_x 0 < x ≤ 2,粒度为5-100nm。本步骤中具体是用氢氟酸刻蚀多巴胺包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒后,用去离子水多次清洗,得到中空多巴胺球。将聚酰亚胺溶于Tris溶液,加入多巴胺包覆的硅氧化物和氧化石墨烯颗粒以及中空多巴胺球搅拌,转速100-200rpm,在60℃水浴反应18h,用去离子水洗涤,离心,反复多次后,烘干得到SiO_x/GO/PDA/PI。所述脲乙基取代聚乙烯醇和聚酰亚胺的质量比例为15-25wt.%和75-85wt.%,混合体系溶液与去离子水搅拌后,加入十二烷基磺酸钠(SDS)共混,以电压:15KV、供液速率:0.2-0.5mL/h、接收距离15cm、接收转鼓表面线速度:2-5m/min,进行静电纺丝。

[0029] 另外,本发明还公开了一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质,由硅氧化物、石墨烯、多巴胺、聚酰亚胺和脲乙基取代聚乙烯醇组成,并采用前述一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法制成。

[0030] 下面以多个实施例对本发明作进一步详细说明：

[0031] 实施例1：

[0032] 一种石墨烯复合包覆材料填充固态电解质的制备方法，包括有以下步骤：

[0033] (1)将鳞片石墨和高锰酸钾按质量比1-10:1混合形成混合物，加入添加1份五氧化二磷的浓硫酸中，保持溶液冷却不超过25℃，持续搅拌2-8h，之后加入双氧水溶液至所诉鳞片石墨溶液变成棕褐色，反复用去离子水和盐酸溶液清洗、抽滤氧化石墨溶液至废液成中性。

[0034] (2)将所得氧化石墨通过超声剥离成氧化石墨烯，为获得高质量氧化石墨烯采用高频低功率超声，频率为20-40KHz，功率为500-1000W，超声时间0.5-1h，得到氧化石墨烯分散液。

[0035] (3)往上述氧化石墨烯分散液中加入纳米硅氧化物，在20-30℃下分散均匀后加入多巴胺，混合均匀反应24-48h，形成一种凝胶状均质物。氧化石墨烯、纳米硅氧化物和多巴胺的质量比为5wt.%、20wt.%和25wt.%。

[0036] (4)加入氢氟酸溶液刻蚀聚多巴胺、氧化石墨烯和纳米硅氧化物包覆得到的复合物，刻蚀时间控制在15-30min，所得产物用去离子水反复清洗至中性，获得中空多巴胺球。

[0037] (5)将聚酰亚胺溶于Tris溶液，加入中空多巴胺球和PDA/GO/SiO₂，在40-60℃条件下反应8-16h，反应结束后用去离子水和无水乙醇反复清洗，烘干备用。

[0038] (6)将LiPF₆、PI、PVA、复合纳米填料混合，加入乙腈，超声处理后，搅拌混合均匀，再加入一定量PVA混合。其中LiPF₆、PI、PVA和乙腈的比例为1:4:1:4，复合纳米填料占8-10%，PI的聚合度为250-250000，PVA的聚合度为300-300000。

[0039] (7)将混合体系溶液用去离子水稀释，加入少量十二烷基磺酸钠(SDS)助纺，以电压:15KV、供液速率:0.2-0.5mL/h、接收距离15cm、接收转鼓表面线速度:2-5m/min，进行静电纺丝，得到固态电解质。

[0040] 实施例2：

[0041] 本实施例与实施例1基本相同，仅将氧化石墨烯、纳米硅氧化物和多巴胺的质量比调整为10wt.%、20wt.%和25wt.%。

[0042] 实施例3：

[0043] 本实施例与实施例1基本相同，但以LiClO₄取代LiPF₆进行实验。

[0044] 如图1所示，以SEM对复合固态电解质进行微观形貌表征，可以发现纳米填料在聚合物基底中分散均匀，存在少量团聚现象。

[0045] 如图2所示，离子电导率通过交流阻抗测试(EIS)得到，测试频率范围为1-106Hz。

[0046] 如表1所示，可以看出添加了10%GO填料的固态电解质的离子电导率并没有高于添加了5%GO填料的固态电解质的离子电导率，可能是由于过量的GO在聚合物基体中团聚所致；而添加LiPF₆的固态电解质的离子电导率最高达到 $4.61 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ ，要高于添加LiClO₄的固态电解质的离子电导率，说明LiPF₆的阴离子PF₆⁻与混合物中的聚合物发生了相互作用，促进了链段的运动。

[0047] 表1 不同电解液和氧化石墨烯添加量的固态电解质的离子电导率

[0048]	体系	本体电阻 (Ω)	电导率 (S/cm)
	PI/PVA/PDA/GO(10%)/SiO ₂ /LiPF ₆	421.138	3.87×10^{-4}
	PI/PVA/PDA/GO(5%)/SiO ₂ /LiPF ₆	411.965	4.61×10^{-4}
	PI/PVA/PDA/GO(5%)/SiO ₂ /LiClO ₄	446.372	2.39×10^{-4}

[0049] 本发明的设计重点在于：本发明通过将硅氧化物、氧化石墨烯和多巴胺与聚酰亚胺复合，再加入到聚酰亚胺和腈乙基取代聚乙烯醇的共混体系中，提升锂电池电导率；通过控制复合物中的石墨烯含量，可进一步提升固态电解质的导电性能。结果表明，本发明提供的固态电解质的电导率达到 4.61×10^{-4} S/cm，优于先前报道的PEO/PVA固态电解质和PI/PVA固态电解质，且具有一定柔韧性，至少可用于柔性储能器件领域。

[0050] 以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非对本发明的技术范围作任何限制，故凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围。

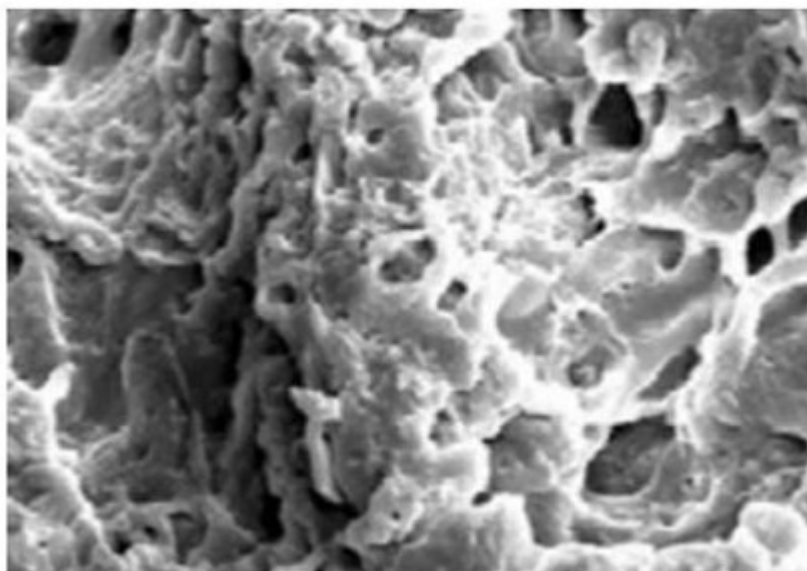


图1

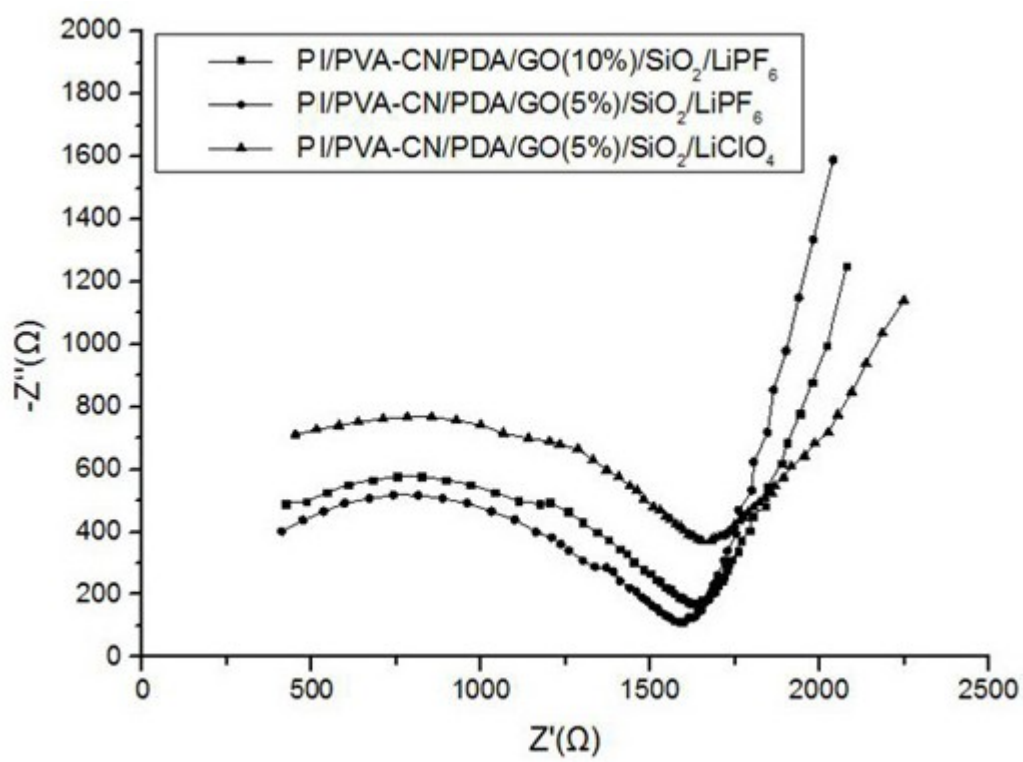


图2