



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104409727 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201410237596. 7

H01M 4/48(2010. 01)

(22) 申请日 2014. 05. 31

(71) 申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇大学城学园路 2 号福州大学新区

(72) 发明人 杨尊先 郭太良 严文焕 胡海龙
徐胜 吕军

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2010. 01)

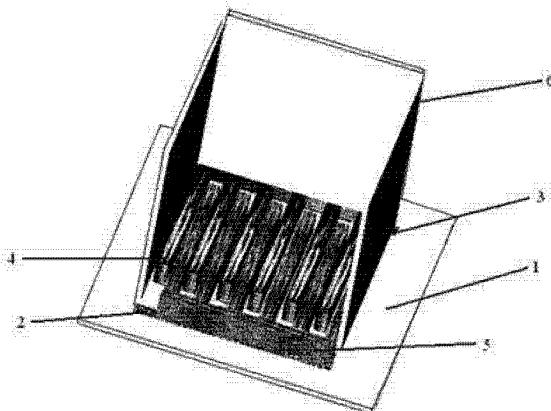
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法，以磷酸铁锂、氧化锰为原料制备出打印墨水，再利用 3D 打印技术，采用微型注射打印头制备出以磷酸铁锂为阴极材料，以氧化锰为阳极材料的阴阳极叉指型结构，然后在氩气保护下热处理后得到以多孔磷酸铁锂为阴极材料，以多孔氧化锰为阳极材料的叉指型锂离子电池结构，再将其转移到手套箱内进行封装，最终得到阴阳极交叉的锂离子电池。本发明制备方法新颖，工艺简单，精确可控，所制备的材料具有大的比表面积，使得电池的比容量和能量密度相比以往的平面型锂离子电池有很大提高；另外，阴阳极材料的多孔型结构提高了锂离子的扩散速度，同时使得锂离子电池具有较高的离子及电子导率。



1. 一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 利用 3D 打印技术, 制备出以多孔磷酸铁锂为阴极材料、以多孔氧化锰为阳极材料的叉指型多孔电极结构, 最后再通过封装制备出叉指型多孔电极锂离子电池。

2. 根据权利要求 1 所述的一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 所述的制备方法包括以下步骤:

(1) 称取 1-5g 磷酸铁锂超声溶入 80-100ml 去离子水和 10-30ml 乙二醇中; 称取 1-5g 氧化锰超声溶入第一混合溶液中;

(2) 将上述两种溶液分别球磨 12-18h 后, 转移到离心机中, 3500-4500rmp 下处理 1-5min 后过滤去除大颗粒物质, 随后再将滤液转移到离心机中 3000-4000rmp 下离心处理 1-3h 后过滤;

(3) 将上述过滤后所得的两种物质分别分散到第二混合溶液中, 强力搅拌 1-3h;

(4) 取规格为 20×10mm 的玻璃片作为基片, 利用掩膜板遮盖蒸发镀膜技术在玻璃基片表面制备得到图形化金电极, 分别作为电池阴极和阳极集流器;

(5) 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构, 一并打印出相应的电极引线;

(6) 将打印好叉指型电极结构置于管式炉中进行热处理;

(7) 利用聚甲基丙烯酸甲酯塑料板及聚二甲基硅氧烷密封胶沿着玻璃基片将同轴电极材料四周围起后, 转移到手套箱内, 在氩气保护下滴入电解液, 待完全浸润后再用聚甲基丙烯酸甲酯塑料板及聚二甲基硅氧烷密封胶将其上方盖住并密封, 即可得到阴阳极交叉排列的锂离子电池。

3. 根据权利要求 2 所述的一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 所述的第一混合溶液为 1-3g 聚甲基丙烯酸甲酯、80-120ml 去离子水和 30-50ml 乙二醇的混合溶液。

4. 根据权利要求 2 所述的一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 所述的第二混合溶液为丙三醇、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素和去离子水, 其质量分数分别为 50-65%、15-20%、1-5% 和 20-30%。

5. 根据权利要求 2 所述的一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 所述的电池阴极和阳极集流器, 其位置位于玻璃基片两端, 其长度为 1-2mm, 宽度为 10mm。

6. 根据权利要求 2 所述的一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构, 一并打印出相应的电极引线, 打印速度为 250um/s, 其中打印电极材料和电极引线的具体步骤为: 从阳极集流器区域开始打印, 按照镀膜后形成的叉指型图案先打印一层阳极氧化锰材料, 然后再按照相同步骤从阴极集流区打印一层阴极磷酸铁锂材料; 按此规律依次打印, 直至打印结束。

7. 根据权利要求 2 所述的一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 所述的热处理温度为 100-200℃, 时间为 1-3h。

一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源纳米材料领域, 具体涉及一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法。

背景技术

[0002] 随着传统能源的日益枯竭, 作为新能源代表的锂离子电池逐渐成为了当代社会的研究热点, 并且在便携式电子设备中占据了主导地位, 而电极材料作为锂离子电池的核心, 在锂离子电池充放电过程中起着至关重要的作用。然而, 以平面电极为主的锂离子电池的在制备工艺中设备要求高、工艺复杂; 并且传统的平面型锂离子电池的循环性能和能量密度有限。并且, 随着科学技术的进步和人们对高能量密度电池要求的逐渐提升, 以传统平面电极为基础的锂离子电池难以满足便携式电子产品对于体积小、质量轻、高能量密度、高充放电速率电源的需求。

[0003] 近年来, 3D 打印技术作为一种新兴的材料与器件制备工艺技术, 因其在电子、军事、医学、航空领域的潜在应用, 而备受关注。目前, 3D 打印技术已渗透到新能源领域, 主要包括新型 3D 打印太阳能电池和 3D 打印锂离子电池。然而, 现有的 3D 打印锂离子电池由于打印出的电极线条过粗, 锂离子嵌脱困难、循环性能、倍率特性及其比容量都不容乐观, 亟待解决。

[0004]

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足和缺陷, 本发明提供了一种基于 3D 打印技术制备具有三维多孔结构、大比表面积、阴阳极结构呈叉指型的锂离子电池的方法, 本发明基于 3D 打印技术制备出以多孔磷酸铁锂为阴极材料, 以多孔氧化锰为阳极材料的叉指型多孔电极结构, 该制备方法工艺简单精确、可控制性高, 所制备的电极材料具有三维多孔结构、比表面积大等特点, 从而提高材料的离子电导率和离子电导率, 在锂二次电池电极的制备领域有巨大的应用潜力。

[0006] 为实现上述目的, 本发明采用如下技术方案:

一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 其特征在于: 利用 3D 打印技术, 制备出以多孔磷酸铁锂为阴极材料、以多孔氧化锰为阳极材料的叉指型多孔电极结构, 最后再通过封装制备出叉指型多孔电极锂离子电池。

[0007] 其中, 所述的制备方法包括以下步骤:

(1) 称取 1-5g 磷酸铁锂超声溶入 80-100ml 去离子水和 10-30ml 乙二醇中; 称取 1-5g 氧化锰超声溶入第一混合溶液中;

(2) 将上述两种溶液分别球磨 12-18h 后, 转移到离心机中, 3500-4500rpm 下处理 1-5min 后过滤去除大颗粒物质, 随后再将滤液转移到离心机中 3000-4000rpm 下离心处理 1-3h 后过滤;

(3) 将上述过滤后所得的两种物质分别分散到第二混合溶液中, 强力搅拌 1-3h。

[0008] (4) 取规格为 20×10mm 的玻璃片作为基片, 利用掩膜板遮盖蒸发镀膜技术在玻璃基片表面制备得到图形化金电极, 分别作为电池阴极和阳极集流器;

(5) 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构, 一并打印出相应的电极引线;

(6) 将打印好叉指型电极结构置于管式炉中进行热处理;

(7) 利用聚甲基丙烯酸甲酯塑料板及聚二甲基硅氧烷密封胶沿着玻璃基片将同轴电极材料四周围起后, 转移到手套箱内, 在氩气保护下滴入电解液, 待完全浸润后再用聚甲基丙烯酸甲酯塑料板及聚二甲基硅氧烷密封胶将其上方盖住并密封, 即可得到阴阳极交叉排列的锂离子电池。

[0009] 所述的第一混合溶液为 1-3g 聚甲基丙烯酸甲酯、80-120ml 去离子水和 30-50ml 乙二醇的混合溶液。

[0010] 所述的第二混合溶液为丙三醇、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素和去离子水, 其质量分数分别为 50-65%、15-20%、1-5% 和 20-30%。

[0011] 所述的电池阴极和阳极集流器, 其位置位于玻璃基片两端, 其长度为 1-2mm, 宽度为 10mm。

[0012] 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构, 一并打印出相应的电极引线, 打印速度为 250μm/s, 其中打印电极材料和电极引线的具体步骤为: 从阳极集流器区域开始打印, 按照镀膜后形成的叉指型图案先打印一层阳极氧化锰材料, 然后再按照相同样步从阴极集流区打印一层阴极磷酸铁锂材料; 按此规律依次打印, 直至打印结束。

[0013] 所述的热处理温度为 100-200℃, 时间为 1-3h。

[0014] 本发明的有益效果在于: 与现有技术相比, 该发明以采用 3D 打印技术, 制备出以多孔磷酸铁锂为阴极材料, 以多孔氧化锰为阳极材料的多孔叉指电极, 该制备方法具有工艺简单精确、可控制性高的优点。所制备的电极材料具有特殊三维叉指型多孔结构、比表面积大等特点, 可以有效提高材料的离子电导率和离子电导率, 进而提高其锂存储性能, 是高性能锂离子电池制备工艺的发展必然趋势。

[0015]

附图说明

[0016] 图 1 为表面镀金后的玻璃基片结构示意图

图 2 为 3D 打印制备的阳极材料结构示意图

图 3 为 3D 打印制备的阴阳极材料叉指结构示意图

图 4 为封装后的阴阳极叉指型锂离子电池结构示意图。

具体实施方式

[0017] 本发明旨在提供一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极的方法, 现结合附图以及具体的实施方式来说明

一种基于 3D 打印技术制备锂离子电池多孔电极方法的具体步骤为:

实施例 1

(1) 称取 2g 磷酸铁锂超声溶入 80ml 去离子水和 10ml 乙二醇中；称取 2g 氧化锰超声溶入第一混合溶液 g PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、80ml 去离子水和 30ml 乙二醇的混合溶液中；

(2) 将上述两种种溶液转移到球磨机中分别球磨 12h 后，再转移到离心机中，3500rmp 下处理 2min 后过滤去除大颗粒物质，随后再将滤液转移到离心机中 3000rmp 下离心处理 1h 后过滤；

(3) 将上述过滤后所得的磷酸铁锂、氧化锰分别分散到丙三醇、HPC、HEC 和去离子水组成的混合溶液中强力搅拌 1h，其中所用的丙三醇、HPC、HEC 和去离子水的质量分数分别为 50–65%、15–20%、1–5% 和 20–30%；

(4) 取规格为 20×10mm 的玻璃片作为基片，利用掩膜板遮盖蒸发镀膜技术在玻璃基片表面制备得到图形化金电极，分别作为电池阴极和阳极集流器；

(5) 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构，一并打印出相应的电极引线；打印速度为 250um/s 从阳极集流器区域开始打印，按照镀膜后形成的叉指型图案先打印一层阳极氧化锰材料，然后再按照相同样步骤从阴极集流区打印一层阴极磷酸铁锂材料；按此规律依次打印，直至打印结束，图 1 为表面镀金后的玻璃基片结构示意图，图 2 为 3D 打印制备的阳极材料结构示意图；其中 1 代表玻璃基片，2 代表阴极集流器，3 代表阳极集流器；

(6) 将打印好叉指电极结构置于管式炉中进行热处理 100℃，时间为 3h；

(7) 利用 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)塑料板及 PDMS(聚二甲基硅氧烷)密封胶沿着玻璃基片将同轴电极材料四周围起后，转移到手套箱内，在氩气保护下滴入电解液 (EC:DEC=1:1)，待完全浸润后再用 PMMA 塑料板及 PDMS 密封胶将其上方盖住并密封，即可得到阴阳极交叉排列的锂离子电池，图 3 为 3D 打印制备的阴阳极材料叉指结构示意图，图 4 为封装后的阴阳极叉指型锂离子电池结构示意图；4 代表阳极，5 代表阴极，6 代表 PMMA 塑料板。

[0018] 实施例 2

(1) 称取 3g 磷酸铁锂超声溶入 90ml 去离子水和 20ml 乙二醇中；称取 3g 氧化锰超声溶入第二混合溶液 g PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、100ml 去离子水和 40ml 乙二醇的混合溶液中；

(2) 将上述两种种溶液转移到球磨机中分别球磨 16h 后，再转移到离心机中，4000rmp 下处理 3min 后过滤去除大颗粒物质，随后再将滤液转移到离心机中 3500rmp 下离心处理 2h 后过滤；

(3) 将上述过滤后所得的磷酸铁锂、氧化锰分别分散到丙三醇、HPC、HEC 和去离子水组成的混合溶液中强力搅拌 2h，其中所用的丙三醇、HPC、HEC 和去离子水的质量分数分别为 50–65%、15–20%、1–5% 和 20–30%；

(4) 取规格为 20×10mm 的玻璃片作为基片，利用掩膜板遮盖蒸发镀膜技术在玻璃基片表面制备得到图形化金电极，分别作为电池阴极和阳极集流器；

(5) 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构，一并打印出相应的电极引线；打印速度为 250um/s 从阳极集流器区域开始打印，按照镀膜后形成的叉指型图案先打印一层阳极氧化锰材料，然

后再按照相同步骤从阴极集流区打印一层阴极磷酸铁锂材料；按此规律依次打印，直至打印结束，图 2 为 3D 打印制备的阳极材料结构示意图；其中 1 代表玻璃基片，2 代表阴极集流器，3 代表阳极集流器；

(6) 将打印好叉指型电极结构置于管式炉中进行热处理 150℃，时间为 2h；

(7) 利用 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）塑料板及 PDMS（聚二甲基硅氧烷）密封胶沿着玻璃基片将同轴电极材料四周围起后，转移到手套箱内，在氩气保护下滴入电解液 (EC:DEC=1 : 1.5)，待完全浸润后再用 PMMA 塑料板及 PDMS 密封胶将其上方盖住并密封，即可得到阴阳极交叉排列的锂离子电池，图 3 为 3D 打印制备的阴阳极材料叉指结构示意图，图 4 为封装后的阴阳极叉指型锂离子电池结构示意图；4 代表阳极，5 代表阴极，6 代表 PMMA 塑料板。

[0019] 实施例 3

(1) 称取 4g 磷酸铁锂超声溶入 100ml 去离子水和 30ml 乙二醇中；称取 4g 氧化锰超声溶入混合溶液 3g PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、120ml 去离子水和 500ml 乙二醇的混合溶液中；

(2) 将上述两种种溶液转移到球磨机中分别球磨 18h 后，再转移到离心机中，4000rmp 下处理 4min 后过滤去除大颗粒物质，随后再将滤液转移到离心机中 4000rmp 下离心处理 3h 后过滤；

(3) 将上述过滤后所得的磷酸铁锂、氧化锰分别分散到丙三醇、HPC、HEC 和去离子水组成的混合溶液中强力搅拌 3h，其中所用的丙三醇、HPC、HEC 和去离子水的质量分数分别为 50–65%、15–20%、1–5% 和 20–30%；

(4) 取规格为 20×10mm 的玻璃片作为基片，利用掩膜板遮盖蒸发镀膜技术在玻璃基片表面制备得到图形化金电极，分别作为电池阴极和阳极集流器；

(5) 利用具有微型注射打印头的 3D 打印机在基片表面打印以氧化锰为阳极材料、以磷酸铁锂阳极材料的叉指型电极结构，一并打印出相应的电极引线；打印速度为 250um/s 从阳极集流器区域开始打印，按照镀膜后形成的叉指型图案先打印一层阳极氧化锰材料，然后再按照相同步骤从阴极集流区打印一层阴极磷酸铁锂材料；按此规律依次打印，直至打印结束，图 2 为 3D 打印制备的阳极材料结构示意图；其中 1 代表玻璃基片，2 代表阴极集流器，3 代表阳极集流器。

[0020] (6) 将打印好叉指型电极结构置于管式炉中进行热处理 300℃，时间为 1h；

(7) 利用 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）塑料板及 PDMS（聚二甲基硅氧烷）密封胶沿着玻璃基片将同轴电极材料四周围起后，转移到手套箱内，在氩气保护下滴入电解液 (EC:DEC=2 : 1)，待完全浸润后再用 PMMA 塑料板及 PDMS 密封胶将其上方盖住并密封，即可得到阴阳极交叉排列的锂离子电池，图 3 为 3D 打印制备的阴阳极材料叉指结构示意图，图 4 为封装后的阴阳极叉指型锂离子电池结构示意图；4 代表阳极，5 代表阴极，6 代表 PMMA 塑料板。

[0021] 以上所述仅为本发明的较佳实施例，凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰，皆应属本发明的涵盖范围。

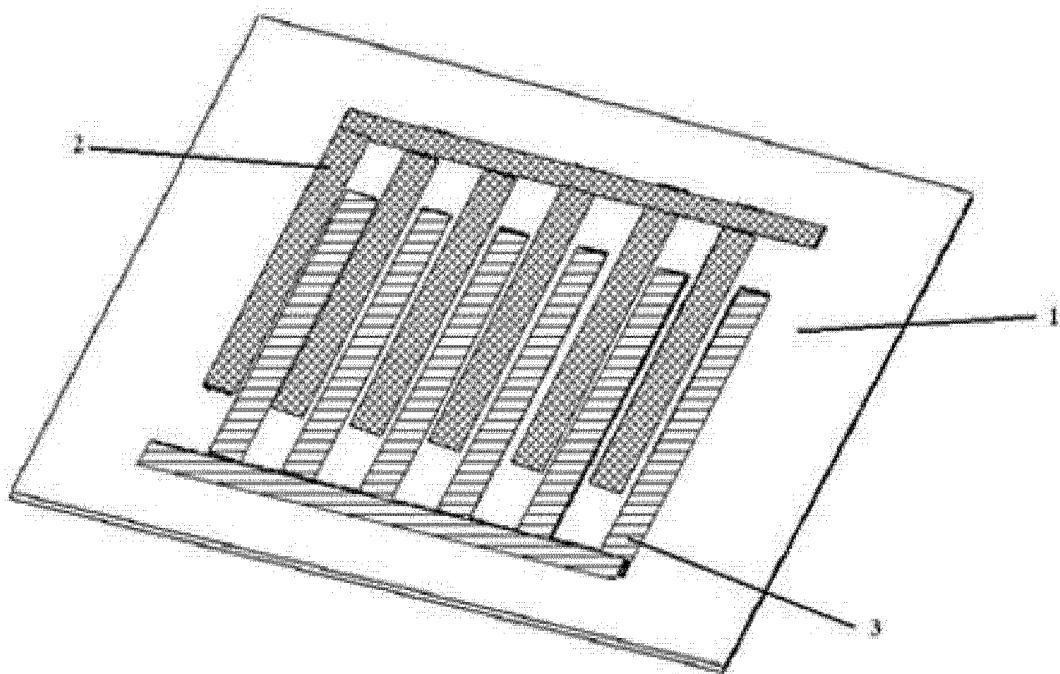


图 1

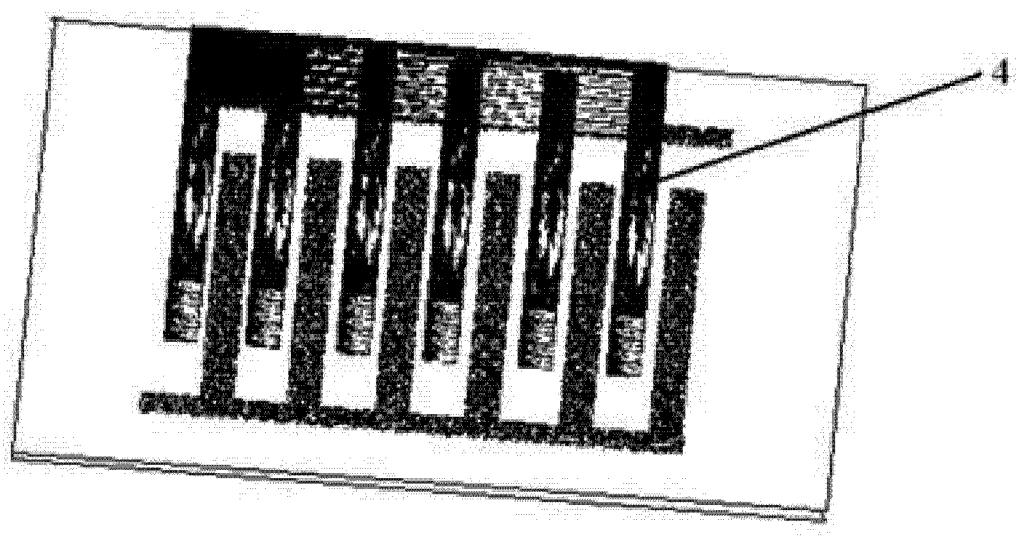


图 2

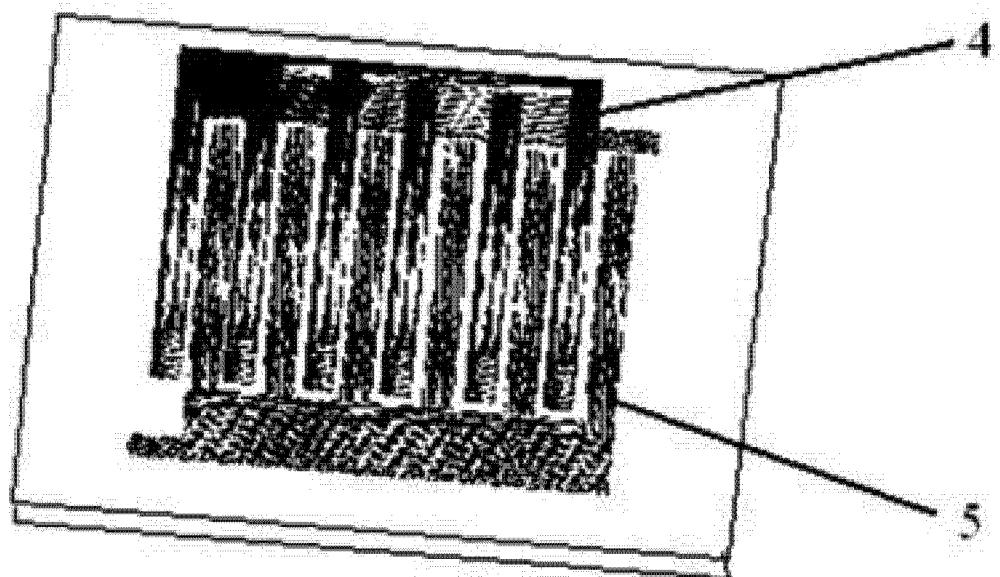


图 3

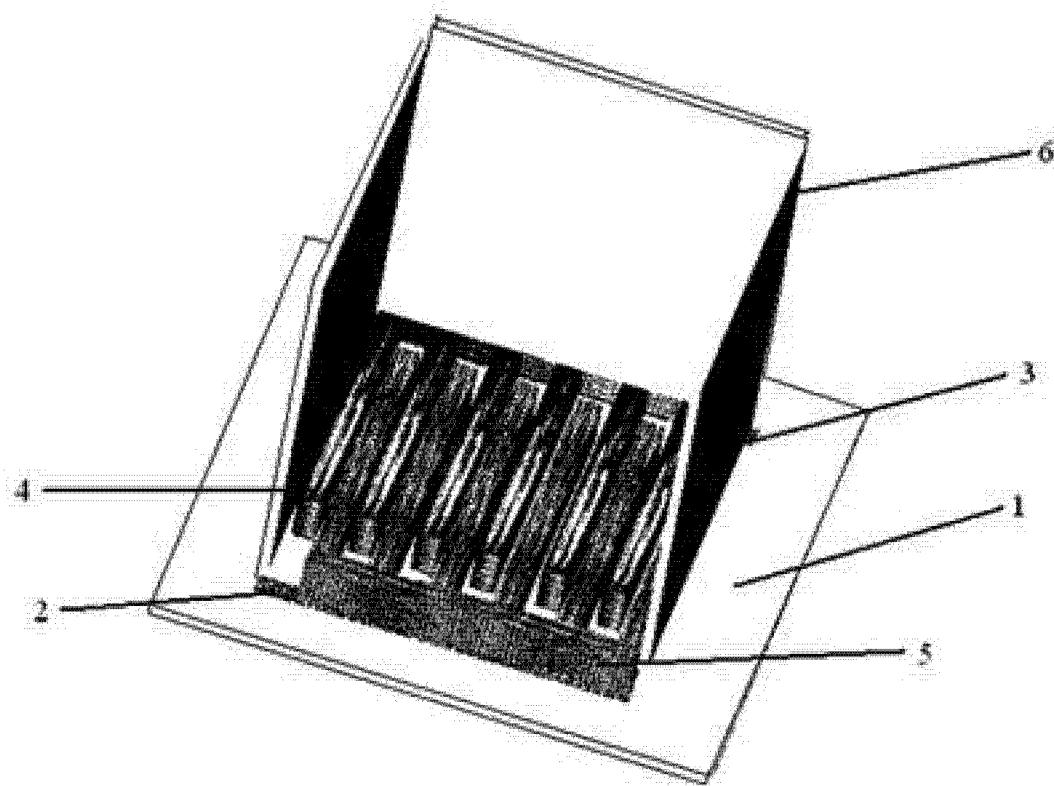


图 4