



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935906 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710299256.0

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司

地址 215634 江苏省苏州市张家港市扬子
江国际化学工业园南海路9号(国泰华
荣)

(72)发明人 张鹏 方剑慧 林艳 赵世勇
郑军伟

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 汪青 周敏

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

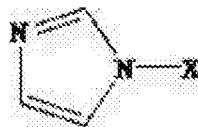
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种功能型聚合物电解质及其在锂离子电
池中的应用

(57)摘要

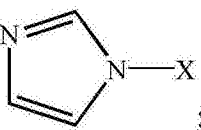
本发明涉及一种功能型聚合物电解质,包括
电解质基体和碳酸丙烯酯基电解液(PC基电解
液),所述的电解质基体包括聚合物基体,所述的
电解质基体还包括分散在所述的聚合物基体中
的功能化陶瓷粉体,所述的功能化陶瓷粉体由陶
瓷粉体的表面接枝有能够使石墨在碳酸丙烯酯
基电解液中形成SEI膜的成膜添加剂功能团形
成,所述的成膜添加剂功能团的结构通式为:



其中,X为含有不饱和键的官能

团。本发明通过采用功能化陶瓷粉体,使得石墨
在PC基电解液中形成SEI膜,并且PC是电解液溶
剂中主要或唯一溶剂,使得电解液体系的熔点大
幅度降低,因而,采用本发明的功能型聚合物电
解质组装的锂离子电池具有较好的低温性能。

1. 一种功能型聚合物电解质,包括电解质基体和碳酸丙烯酯基电解液,所述的电解质基体包括聚合物基体,其特征在于:所述的电解质基体还包括分散在所述的聚合物基体中的功能化陶瓷粉体,所述的功能化陶瓷粉体由陶瓷粉体的表面接枝有能够使石墨在碳酸丙烯酯基电解液中形成SEI膜的成膜添加剂功能团形成,所述的成膜添加剂功能团的结构通

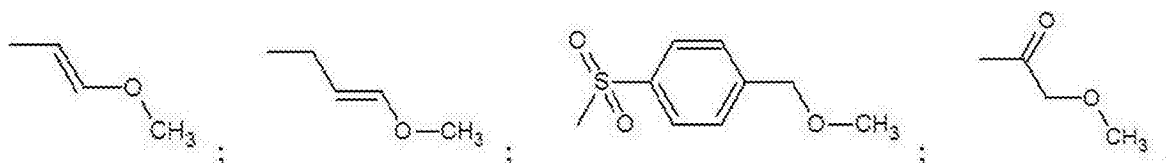
式为:  其中,X为含有不饱和键的官能团。

2. 根据权利要求1所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的X的碳原子数在2~10之间。

3. 根据权利要求1所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的不饱和键为碳碳双键、碳碳三键、碳氧双键、碳氮三键、氮氮双键、硫氧双键中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的官能团为烯基、亚烯基、炔基、醛基、酯基、酮基、氰基、偶氮化合物、苯基及苯基取代物、磺酰基中的一种或多种。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的X为选自如下结构式中的一种或多种,



6. 根据权利要求1所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的陶瓷粉体为选自二氧化硅、三氧化二铝、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌中的一种或多种。

7. 根据权利要求1或6所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的陶瓷粉体的粒径为5纳米~50微米。

8. 根据权利要求1所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的聚合物基体为选自聚氧化乙烯、丙烯腈、聚丙烯腈、偶氮二异丁腈、丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、氯化聚乙烯、聚偏氟乙烯以及以上基体的共混或共聚体系。

9. 根据权利要求1所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的电解质基体经所述的聚合物基体和所述的功能化陶瓷粉体溶解或分散在溶剂中形成溶液,然后将所述的溶液涂布后挥发所述的溶剂得到所述的电解质基体,其中,所述的溶剂为能够溶解所述的聚合物基体的极性溶剂。

10. 根据权利要求1或9所述的功能型聚合物电解质,其特征在于:所述的功能化陶瓷粉体相对于所述的聚合物基体的质量分数为1wt.%~50wt.%。

11. 一种如权利要求1至10中任一项所述的功能型聚合物电解质在锂离子电池中的应用。

12. 根据权利要求11所述的应用,其特征在于:所述的锂离子电池采用石墨负极。

一种功能型聚合物电解质及其在锂离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,具体涉及一种功能型聚合物电解质及其在锂离子电池中的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种能量密度高、输出电压高、无记忆效应、环境友好的绿色化学电源,具有很好的经济效益、社会效益和战略意义,已被广泛应用于移动通讯、数码产品等各个领域。锂离子二次电池一般采用嵌锂化合物作为正、负极材料,有机溶剂溶解锂盐的非水电解质作为电解液。在这种液体电解质体系中,有机溶剂多采用易燃的碳酸酯,在长期的充放电过程中存在漏液和不安全等因素,成为制约锂离子二次电池发展的一个关键问题。目前,解决这一问题的主要方法是采用聚合物电解质代替液体电解质。

[0003] 聚合物电解质按照形态分可以分为纯固态聚合物电解质和凝胶聚合物电解质,区别在于前者不含液体增塑剂而后者含有一定量的液体增塑剂。一般的纯固态聚合物电解质的离子电导率往往达不到应用的要求,如果加入增塑剂形成凝胶聚合物电解质,其机械性能又不能满足。目前,一类向聚合物体系加入无机氧化物粒子如二氧化钛、二氧化硅等形成的复合聚合物电解质成为研究的热点。有机无机复合聚合物电解质主要是在聚合物基体中添加无机填料,填料通过与聚合物链段形成以填料为中心的物理交联网络体系,增强聚合物分散应力的能力,提高聚合物电解质的机械性能及热稳定性。

[0004] 目前,用于活化聚合物电解质形成凝胶聚合物膜所使用的电解液溶剂几乎全部是以碳酸乙烯酯(EC)为主要组分所组成的混和溶剂。碳酸乙烯酯的最大优势在于能够在高度石墨化碳材料表面形成致密稳定的固体电解质界面膜(SEI膜),由于所形成的钝化膜较为致密,可以有效的防止碳酸乙烯酯的进一步分解及共嵌,从而保证碳负极材料正常的电化学性能。但是EC本身的熔点较高(约36℃),尽管可以通过加入DEC、DMC等共溶剂降低电解液的熔点,但是通常其最低使用温度也仅仅为-20℃,这很大程度的限制了锂离子电池在低温条件下的性能。目前随着军事、极地科考以及航空航天等高新技术领域的迅猛发展,对锂离子电池的低温使用范围和性能提出了很高的要求,因此锂离子电池的低温性能是必须解决的迫切问题之一,电解液的主要组成对锂离子电池性能的扩展格外重要。其中以碳酸丙烯酯(PC)为溶剂的电解液体系为解决该问题提供了一种可行的途径。

[0005] PC的熔点比EC低得多,约为-49℃,具有优良的低温性能,而且其电导率更高,价格也便宜,因此被认为是最合适的用于低温电解液的溶剂。但是以PC为主要溶剂组分的电解液与高度石墨化的碳电极材料的相容性差,充放电效率低,其主要原因是PC在石墨电极的表面发生分解,不能形成致密、有效的SEI膜,在放电曲线上呈现对应于溶剂化 Li^+ 共嵌的0.7-0.8V(相对于 Li/Li^+)左右的平台,最终导致石墨电极的剥离,发生粉化,致使石墨电极可逆容量明显下降甚至是循环性能的完全丧失,因此一般认为PC电解液不适合用于石墨化材料作为负极的锂离子电池中。

[0006] 成膜添加剂是其在石墨等负极材料表面优先还原,形成SEI膜的一类电解液添加

剂。通过在PC基电解液中加入成膜添加剂,可以使石墨化碳材料在PC基电解液中具有良好的电化学性能,从而起到改善锂离子电池低温性能,扩展锂离子电池使用范围的作用。目前,研究使用的成膜添加剂主要有:以 CO_2 、 SO_2 为代表的气体、以 LiCO_3 为代表的固体及以碳酸亚乙烯酯(VC)、苯并咪唑、亚硫酸乙烯酯、氰基呋喃等为代表的液体添加剂。但是,固体和气体添加剂存在溶解度低的问题,因此限制了其作用的发挥。而液体添加剂则往往存在稳定性和毒性方面的问题,这些问题限制了石墨电极在PC基电解液中的,从而最终限制了锂离子电池在低温条件下的应用。

[0007] 需要指出的是,一般所采用的陶瓷粉体主要是无机氧化物,其表面存在大量羟基等官能团,可以通过接枝反应与具有电化学功能的物质进行偶联,从而实现功能的复合。基于此,本发明提出首先在陶瓷粉体表面接枝具有使石墨在PC基电解液中形成SEI膜的成膜添加剂功能团,并将这种经接枝的陶瓷粉体分散在聚合物电解质的基体中形成功能型聚合物电解质。

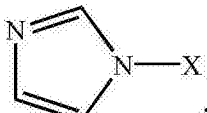
发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是提供一种适用于石墨负极的锂离子电池的功能型聚合物电解质。

[0009] 本发明所要解决的另一技术问题是提供一种上述功能型聚合物电解质在锂离子电池中的应用。

[0010] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0011] 本发明的一个目的是提供一种功能型聚合物电解质,包括电解质基体和碳酸丙烯酯基电解液(PC基电解液),所述的电解质基体包括聚合物基体,所述的电解质基体还包括分散在所述的聚合物基体中的功能化陶瓷粉体,所述的功能化陶瓷粉体由陶瓷粉体的表面接枝有能够使石墨在碳酸丙烯酯基电解液中形成SEI膜的成膜添加剂功能团形成,所述的

成膜添加剂功能团的结构通式为:  其中,X为含有不饱和键的官能团。

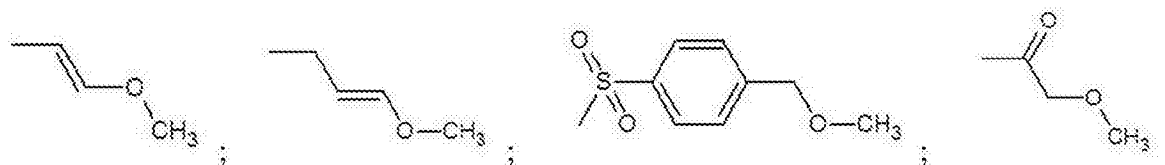
[0012] 优选地,所述的X的碳原子数在2~10之间。

[0013] 优选地,所述的不饱和键为碳碳双键、碳碳三键、碳氧双键、碳氮三键、氮氮双键、硫氧双键中的一种或多种。

[0014] 优选地,所述的官能团为烯基、亚烯基、炔基、醛基、酯基、酮基、氰基、偶氮化合物、苯基及苯基取代物、磺酰基中的一种或多种。

[0015] 进一步优选地,所述的X为选自如下结构式中的一种或多种,

[0016]



[0017] 优选地,所述的陶瓷粉体为选自二氧化硅、三氧化二铝、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌中的一种或多种。

[0018] 优选地,所述的陶瓷粉体的粒径为5纳米~50微米。出于分散的均匀性和应用的有效性,所述的陶瓷粉体的粒径进一步优选为50纳米~10微米

[0019] 本发明中,功能化陶瓷粉体可以是一种或多种化合物的组合,上述化合物可以经所述的成膜添加剂功能团中的一种或多种接枝改性而成。

[0020] 优选地,所述的聚合物基体为选自聚氧化乙烯、丙烯腈、聚丙烯腈、偶氮二异丁腈、丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、氯化聚乙烯、聚偏氟乙烯以及以上基体的共混或共聚体系。

[0021] 优选地,所述的电解质基体经所述的聚合物基体和所述的功能化陶瓷粉体溶解或分散在溶剂中形成溶液,然后将所述的溶液涂布后挥发所述的溶剂得到所述的电解质基体,其中,所述的溶剂为能够溶解所述的聚合物基体的极性溶剂。

[0022] 根据一个实施方式,所述的溶剂为1-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、正丁醇、乙腈等极性溶剂中的一种或多种的组合。

[0023] 根据一个实施方式,所述的聚合物基体在所述的溶液中的质量分数为5wt.%-30wt.%,优选为10wt.%-20wt.%。

[0024] 优选地,所述的功能化陶瓷粉体相对于所述的聚合物基体的质量分数为1wt.%-50wt.%。

[0025] 本发明中,所述的功能型聚合物电解质通过凝胶电解质的常规方法制备得到,例如,将电解质基体浸入PC基电解液制得。

[0026] 本发明中,所述的PC基电解液是指以PC为唯一或主要溶剂组成的电解液体系,即可以是以纯PC作为溶剂的电解液,也可以是PC与EC、DEC、DMC、EMC等溶剂的二元或多元混合溶剂,其中PC在溶剂中的质量分数为50%-99.5%,即成为溶剂的主要成分,其目的是在于降低整个电解质体系的熔点,降低电解液的使用温度。电解液中溶解的锂盐为目前商业化电解液体系中常用的电解质盐,包括六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、双草酸硼酸锂(LiBC₄O₈,LiBOB)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、三氟甲基磺酸锂(LiCF₃SO₃)、四乙基四氟硼酸铵((C₂H₅)₄NBF₄)、二(三氟甲基磺酸酯)亚胺锂(LiN(CF₃SO₂)₂)、甲基三乙基四氟硼酸铵(CH₃(C₂H₅)₃NBF₄)等。

[0027] 本发明的另一个目的是提供一种所述的功能型聚合物电解质在锂离子电池中的应用。

[0028] 具体地,所述的锂离子电池采用石墨负极。

[0029] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0030] 本发明通过采用功能化陶瓷粉体,使得石墨在PC基电解液中形成SEI膜,并且PC是电解液溶剂中主要或唯一溶剂,使得电解液体系的熔点大幅度降低,因而,采用本发明的功能型聚合物电解质组装的锂离子电池具有较好的低温性能。

附图说明

[0031] 图1是石墨电极在采用实施例1、对比例所得的聚合物电解质中的循环性能曲线。

[0032] 图2是石墨电极在采用实施例1所得的功能型聚合物电解质中循环20次后的扫描电镜照片。

[0033] 图3是石墨电极在采用实施例1所得的功能型聚合物电解质中循环20次后的FT-IR

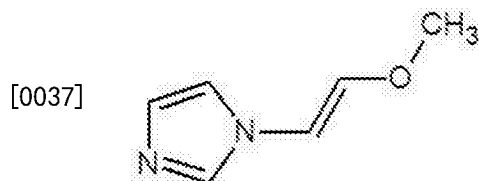
谱图。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0035] 实施例1

[0036] 功能型陶瓷粉体的制备:取0.5克具有亲水表面、粒径为5-8nm的纳米TiO₂,分散到100毫升甲苯中,超声分散30分钟后,在机械搅拌条件下,缓慢加入2毫升甲氧基乙烯基咪唑(结构式如下)后,升温到80℃,继续反应6小时,所得的白色乳液经离心分离,得到的白色固体用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次,在60℃真空条件下烘干,即为功能型纳米TiO₂。



[0038] 功能型聚合物电解质的制备:将0.1克功能型纳米TiO₂加入到9克浓度为10wt.%的聚偏氟乙烯的N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌1小时后,将聚合物溶液涂布到玻璃板上,挥发溶剂。将聚合物固体膜浸入电解液(1mol/l LiPF₆,溶剂为纯PC)10分钟后,得到功能型聚合物电解质。

[0039] 石墨电极的制备:将一定量的中间相炭微球石墨负极材料(CMS)、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照一定比例研磨混匀后,加入一定量的N-甲基吡咯烷酮(NMP),得到均匀的浆料,涂覆在铜箔上在120℃真空条件下烘12小时,碾压后得到负极极片。

[0040] 锂离子电池循环性能测试:采用不锈钢圆柱形模拟电池,以石墨电极作为研究电极,以金属锂作为对电极,以制得的功能型聚合物电解质作为隔膜和电解液,将电池模具,隔膜干燥后,在手套箱中组装成模拟电池。充放电的电压区间为0.001-2V(相对于Li/Li⁺),充放电速率为0.2C。所得循环性能曲线如图1(▲)所示。首次放电容量为208.2mAh/g,20次循环后,放电容量为194.6mAh/g,容量保持率为93.5%。说明石墨电极在功能型聚合物电解质中具有较好的循环性能。

[0041] 微观形貌和FT-IR测试:在手套箱内拆开模拟电池,将循环20次的石墨负极材料从铜箔上剥离下来,用电池级的DMC溶剂淋洗几次,在真空条件下将DMC完全挥发后,分别迅速放入扫描电镜样品室和红外光谱仪中进行微观形貌测试和FT-IR测试。从图2中可以看到球状的CMS表面已经被一层致密的表面膜所覆盖,这一层表面膜是由功能陶瓷粉体表面修饰的添加剂在CMS表面分解形成的SEI膜,它能够有效的抑制PC溶剂分子的分解和共嵌,使石墨材料能够在PC基电解液中具有正常的电化学性能。FT-IR测试结果(图3)则对添加剂分解形成的SEI膜中烷基锂和碳酸锂的红外吸收峰进行了归属,确认了石墨电极表面SEI的形成。

[0042] 实施例2

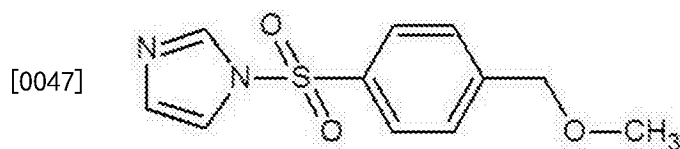
[0043] 取0.5克粒径为50nm的Al₂O₃,分散到100毫升苯中,超声分散1小时,在机械搅拌条件下,加入0.5毫升甲氧基N-烯丙基咪唑(结构式如下),升温至120℃,在回流条件下反应2个小时,所得的白色乳液离心分离,得到的固体用去离子水和无水乙醇分别清洗三次后在60℃真空条件下烘干至恒重,即为功能型Al₂O₃。将所得的功能型Al₂O₃分散到含有1克聚偏

氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、1毫升正丁醇和6毫升丙酮的溶液中,将溶液在密闭条件下搅拌均匀,在洁净玻璃板上迅速流延成膜,在空气中成膜后,置于真空烘箱中彻底除去溶剂,所得的聚合物膜即可作为复合聚合物电解质的基体。本实施例为通过相反转法在含有改性纳米填料的聚合物体系中构造微孔结构,构造微孔结构的方法还包括溶剂抽提法、电纺法等。



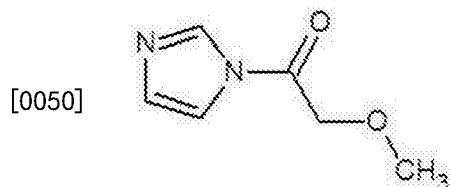
[0045] 实施例3

[0046] 取0.5克粒径为10nm的TiO₂分散到100毫升苯中,在超声条件下加入0.1克甲氧基对甲基苯磺酰咪唑(结构式如下图),并在室温及超声条件下反应1个小时,所得的白色乳液经离心分离后用无水乙醇清洗3次,在80℃真空条件下烘至恒重。所得的白色固体即为功能型TiO₂。取0.1克上述功能型TiO₂分散到8克质量分数为5%的聚丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物(P(AN-MMA))的乙腈溶液中,搅拌2个小时,将所得的均匀粘稠溶液涂布在洁净玻璃板上,流延成膜,在60℃条件下挥发溶剂后所得的聚合物膜即可作为有机无机聚合物电解质的基体。



[0048] 实施例4

[0049] 取1克由醇盐水解制得的粒径为20nm的纳米SiO₂,分散到100毫升甲苯中,超声分散30分钟后,在机械搅拌条件下,加入0.2毫升甲氧基乙酰咪唑(结构式如下图)后,升温到80℃,继续反应12小时,所得的白色乳液离心分离,得到的白色固体用去离子水 and 无水乙醇分别洗涤三次,在60℃真空条件下烘干至恒重,即为功能型SiO₂。取1克上述改性纳米SiO₂、9克丙烯腈(AN)、0.09克偶氮二异丁腈(AIBN)和30毫升N,N-二甲基甲酰胺(DMF)分散到装有机械搅拌装置、氮气保护装置和回流冷凝管的100毫升三颈烧瓶中,超声分散2小时后,通氮气0.5小时后升温至60℃,搅拌24小时,所得的粘稠溶液涂布在洁净的聚四氟乙烯板上,流延成膜后在60℃条件下挥发溶剂,所得的聚合物膜即可作为聚合物电解质的基体。本实施例为在改性纳米填料表面进行原位聚合制备复合聚合物电解质。聚合体系还可以是两种或多种单体的共聚体系。



[0051] 对比例

[0052] 取0.5克具有亲水表面、粒径为5-8nm的纳米TiO₂加入到9克浓度为10wt.%的聚偏氟乙烯的N,N-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌1小时后,将聚合物溶液涂布到玻璃板上,挥发溶剂。将聚合物固体膜浸入电解液(1mol/l LiPF₆,溶剂为纯PC)10分钟后,得到无功能化的聚合物电解质。

[0053] 以其作为电解质对CMS石墨电极的循环性能进行研究。石墨电极的制备及锂离子电池循环性能的测试如实施例1。循环性能曲线如图1(●)所示,由于PC电解液在首次放电过程中在石墨电极的表面发生分解,不能形成致密、有效的SEI膜,发生溶剂化 Li^+ 的不断共嵌,最终导致石墨电极的剥离,发生粉化,从而不能石墨电极正常的进行充放电,其后续放电容量几乎为0。

[0054] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

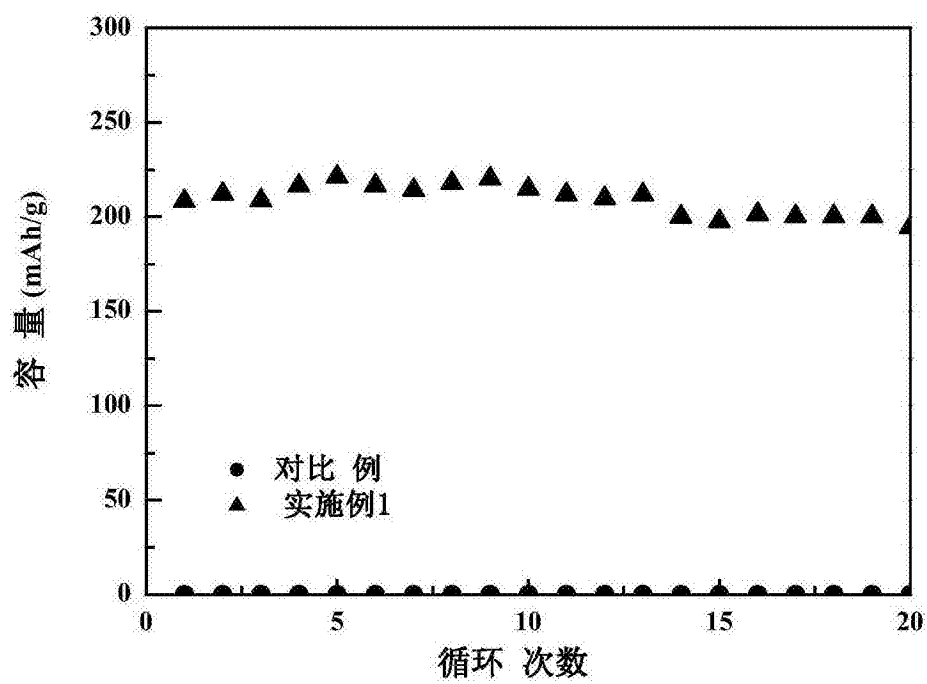


图1

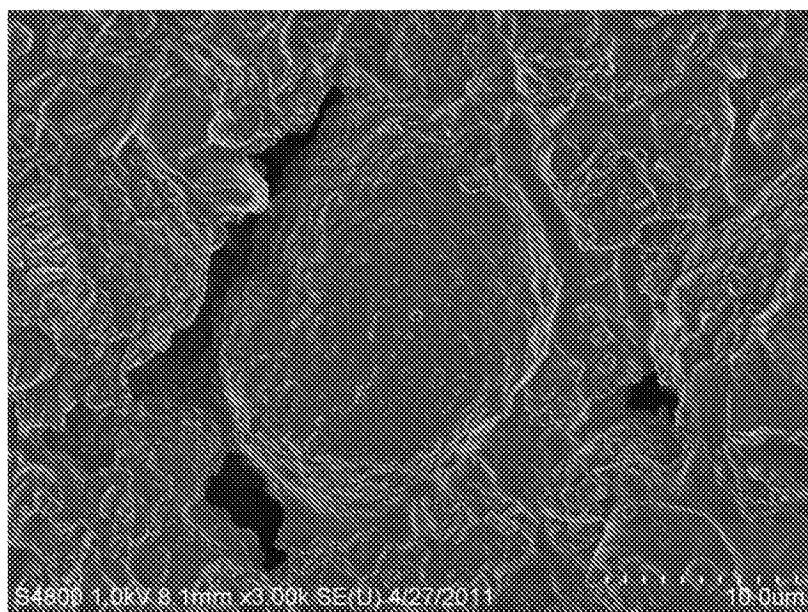


图2

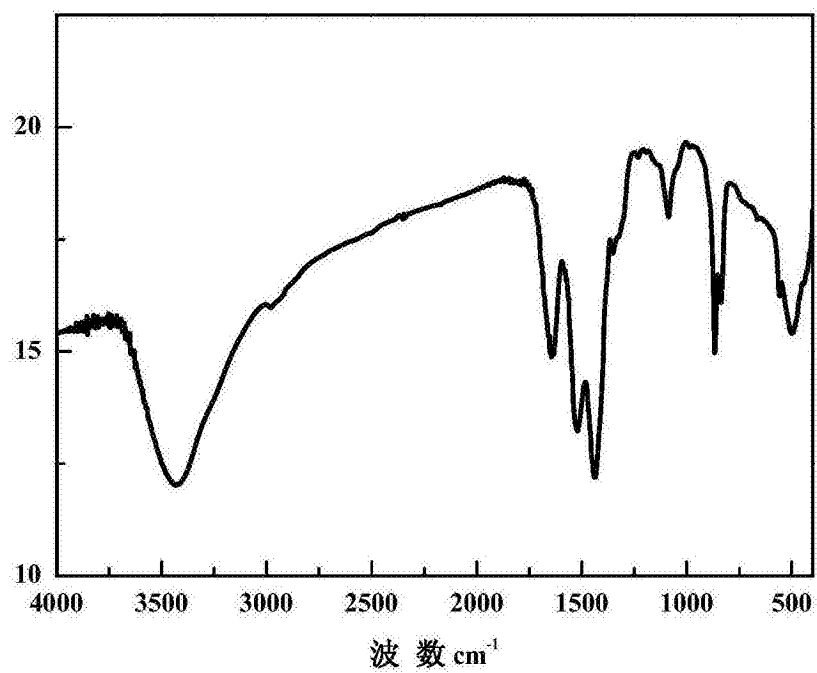


图3