



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106910939 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201710219216.0

TW 201332197 A,2013.08.01,

(22)申请日 2017.04.06

US 2008160404 A1,2008.07.03,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106910939 A

P. Periasamy et al. "Studies on PVdF-based gel polymer electrolytes".《Journal of Power Sources》.2000,第88卷(第2期),全文.

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 哈尔滨理工大学

审查员 楚林正

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路52号

(72)发明人 李丽波 王福日 杨雪莹

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

(56)对比文件

CN 103427113 A,2013.12.04,

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法

(57)摘要

一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法。它涉及提高锂离子电池中聚合物电解质薄膜的电导率的制备方法。本发明主要解决常温下固态聚合物电解质薄膜电导率偏低,以至无法满足使用需要的问题。本发明制备方法如下:将0.5g的PVDF溶解于3.5mL N,N-甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,搅拌12小时,称取EDTA 0.85g分散在1mL DMF溶剂内,搅拌12小时,将两者混合后再搅拌12小时,再称取PVP 0.01g分散在1m LDMF溶剂3小时,与混有PVDF和EDTA的溶液继续混合,向混合物中加入0.25g的双三氟甲磺酰亚胺基锂,继续搅拌6小时,直至聚合物稳定均匀,而后,将搅拌好的聚合物电解质,浇铸在干净玻璃板上,将玻璃板放置于真空干燥箱内,加热温度110℃,加热时长1小时后成膜。本发明应用于锂电池领域。

1. 一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法,其特征在于以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的高电导率固体聚合物电解质,是按照以下步骤进行的:

步骤一:将PVDF,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),乙二胺四乙酸(EDTA)置于干燥箱中处理;

步骤二:将0.5g的PVDF溶解于3.5mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,搅拌12小时,称取EDTA 0.85g分散在1mL DMF溶剂内,搅拌12小时,将两者混合后再搅拌12小时;

步骤三:称取PVP 0.01g分散在1mL DMF溶剂3小时,与步骤二所得的混有PVDF和EDTA的溶液继续混合;

步骤四:向混合物中加入0.25g的双三氟甲磺酰亚胺基锂,继续搅拌6小时,直至聚合物稳定均匀;

步骤五:将透明胶带以平行线的方式粘附在干净的玻璃板上,通过胶带的层数控制厚度,而后将搅拌好的聚合物电解质,浇铸在胶带中间,用医用手术刀片,沿着胶带的轨迹刮涂;

步骤六:将玻璃板放置于真空干燥箱内,加热温度110℃,加热时长1小时后成膜,取出。

2. 根据权利要求1所述一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法,其特征在于,PVDF,EDTA,PVP原料在使用前置于真空干燥箱中充分干燥处理2小时。

一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高电导率的锂电池聚合物电解质的制备方法,具体涉及一种聚合物共混改性提高电导率的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池诞生于20世纪末,其重量轻、容量密度高、寿命长、抗震、耐冲撞和体积小等优点,是其他储能装置所无法代替的。

[0003] 电解质对离子的传导性,主要是在浓度梯度、化学势梯度、电场梯度等的驱动下。而对于锂离子电池中的电解质薄膜而言,其离子的导电机理则主要是通过聚合物链段上的官能团,这些官能团能与锂盐发生相互作用,使锂盐解离。通常来讲,锂盐中的锂离子,会与阴离子基团相互作用,通过这种不断的相互作用,锂离子会被聚合物的链段不停的吸引,从而使得锂离子在链段上“蠕动”,在薄膜中发生空间位移。

[0004] 结晶区,是结晶态的高分子聚合物规则排列的区域,而这种规整的排列,恰恰对于锂离子的传递造成了阻碍。降低聚合物结晶度,使链段中含有与锂离子作用的基团或杂原子,是提高聚合物电解质电导率的有效途径之一。然而,新一代的聚合物电解质薄膜,由于其室温下电导率偏低,无法满足使用需要。因此,如何提高聚合物电解质薄膜在室温下的电导率,是当下一个亟待解决的问题。

[0005] 本发明包含以下有益效果:

[0006] 本实施方式在称量瓶中进行,避免了空气杂质对电解质的污染。

[0007] 本发明选择的聚偏氟乙烯(PVDF)是一种半结晶型聚合物,由于C-F键长短,键能强(486kJ/mol),故PVDF又能有良好的机械性能,和热稳定性,是导电聚合物的良好基体材料。而PVDF中却由于存在着氢键,致使其结晶性高且难以被破坏。

[0008] 本发明选择了具有给电子基团效应的PVP,EDTA作为添加剂,添加剂中的羟基,羰基等基团,容易与PVDF形成分子间的氢键,同时,小分子添加剂,会起到一定的刚性作用,阻碍PVDF的内部链接,有效破坏PVDF内部规整的结构。添加剂中的羟基,羰基等给电子基团,也能与锂盐中的锂离子发生路易斯酸碱效应,促进了锂离子的解离与传递效果,从而有效的提高聚合物薄膜的电导率。

发明内容

[0009] 本发明的目的是为了解决室温下固体聚合物电解质电导率偏低的问题,本发明以PVDF为基体,PVP,EDTA作为添加剂,利用单因素试验,有效获得一种提高锂离子电池中聚合物电解质薄膜的电导率的方法。

[0010] 一种以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的高电导率固体聚合物电解质的制备方法,其特征在于它是按照以下步骤进行的:

[0011] 步骤一:将PVDF,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),乙二胺四乙酸(EDTA)置于干燥箱中处理。

[0012] 步骤二:将0.5g的PVDF溶解于3.5mL N,N-甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,搅拌12小时,

称取EDTA 0.85g分散在1mL DMF溶剂内,搅拌12小时,将两者混合后再搅拌12小时。

[0013] 步骤三:称取PVP 0.01g分散在1mL DMF溶剂3小时,与混有PVDF和EDTA的溶液继续混合。

[0014] 步骤四:向混合物中加入0.25g的双三氟甲磺酰亚胺基锂,继续搅拌6小时,直至聚合物稳定均匀。

[0015] 步骤五:将透明胶带以平行线的方式粘附在干净的玻璃板上,通过胶带的层数控制厚度,而后将搅拌好的聚合物电解质,浇铸在胶带中间,用医用手术刀片,沿着胶带的轨迹轻轻刮涂。

[0016] 步骤六:将玻璃板放置于真空干燥箱内,加热温度110℃,加热时长1小时后成膜,取出。

附图说明

[0017] 图1是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质的900倍扫描电镜图;

[0018] 图2是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质的2000倍扫描电镜图;

[0019] 图3是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质的阻抗图;

[0020] 图4是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质中PVP的结构示意图;

[0021] 图5是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质中EDTA的结构示意图。

具体实施方式

[0022] 具体实施方式一:一种以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的高电导率固体聚合物电解质的制备方法,其特征在于它是按照以下步骤进行的:

[0023] 步骤一:将PVDF,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),乙二胺四乙酸(EDTA)置于干燥箱中处理。

[0024] 步骤二:将0.5g的PVDF溶解于3.5mL N,N-甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,搅拌12小时,称取EDTA 0.85g分散在1mL DMF溶剂内,搅拌12小时,将两者混合后再搅拌12小时。

[0025] 步骤三:称取PVP 0.01g分散在1mL DMF溶剂3小时,与混有PVDF和EDTA的溶液继续混合。

[0026] 步骤四:向混合物中加入0.25g的双三氟甲磺酰亚胺基锂,继续搅拌6小时,直至聚合物稳定均匀。

[0027] 步骤五:将透明胶带以平行线的方式粘附在干净的玻璃板上,通过胶带的层数控制厚度,而后将搅拌好的聚合物电解质,浇铸在胶带中间,用医用手术刀片,沿着胶带的轨迹轻轻刮涂。

[0028] 步骤六:将玻璃板放置于真空干燥箱内,加热温度110℃,加热时长1小时后成膜,取出。

[0029] 图1是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质的900倍扫描电镜图。从图1可以观测到,聚合物电解质的表面较为致密均匀,表面有许多小孔,可供离子穿

梭。

[0030] 图2是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质的2000倍扫描电镜图。从图2可以观测到,随着放大倍数的增大,表面结构越发清晰,呈现鱼鳞状,孔径较大,完全可以达到离子迁移的标准。

[0031] 图3是本发明的具体实施方式一中PVDF/PVP/EDTA聚合物电解质的阻抗图。从图3可以观测到,聚合物电解质的电阻较小,电导率经由计算,可达 $3.549 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0032] 具体实施方式二:本实施方式是对具体实施方式一以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的固体聚合物电解质的方法的进一步说明,所述步骤二为:将0.5g的PVDF溶解于3.5mL N,N-甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,搅拌12小时,称取EDTA 0.85g分散在1mLDMF溶剂内,搅拌12小时,将两者混合后再搅拌12小时。

[0033] 具体实施方式三:本实施方式是对具体实施方式一以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的固体聚合物电解质的方法的进一步说明,所述步骤三为:称取PVP 0.01g分散在1mL DMF溶剂3小时,与混有PVDF和EDTA的溶液继续混合。

[0034] 具体实施方式四:本实施方式是对具体实施方式一以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的固体聚合物电解质的方法的进一步说明,所述步骤四为:向混合物中加入0.25g的双三氟甲磺酰亚胺基锂,继续搅拌6小时,直至聚合物稳定均匀。

[0035] 具体实施方式五:本实施方式是对具体实施方式一以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的固体聚合物电解质的方法的进一步说明,所述步骤五为:步骤五:将透明胶带以平行线的方式粘附在干净的玻璃板上,通过胶带的层数控制厚度,而后将搅拌好的聚合物电解质,浇铸在胶带中间,用医用手术刀片,沿着胶带的轨迹轻轻刮涂。

[0036] 具体实施方式六:本实施方式是对具体实施方式一以聚偏氟乙烯(PVDF)为基体的固体聚合物电解质的方法的进一步说明,所述步骤六为:将玻璃板放置于真空干燥箱内,加热温度 110°C ,加热时长1小时后成膜,取出。

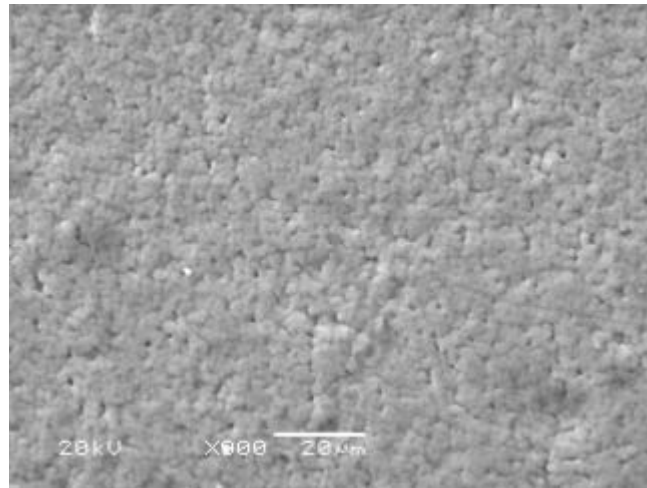


图1

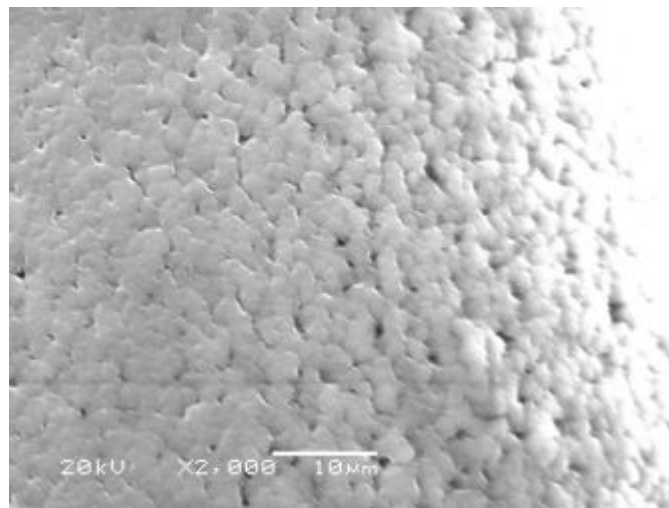


图2

1

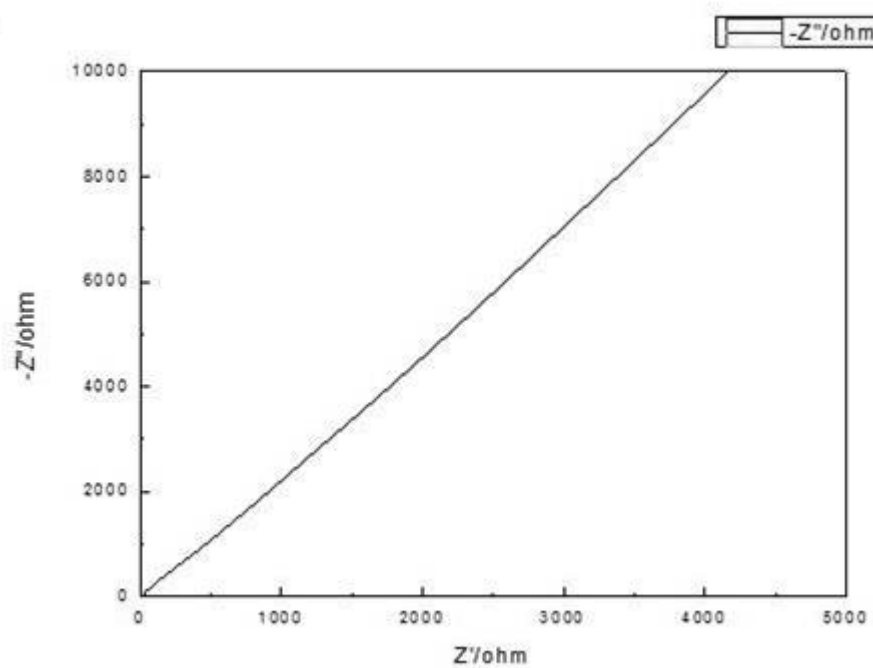


图3

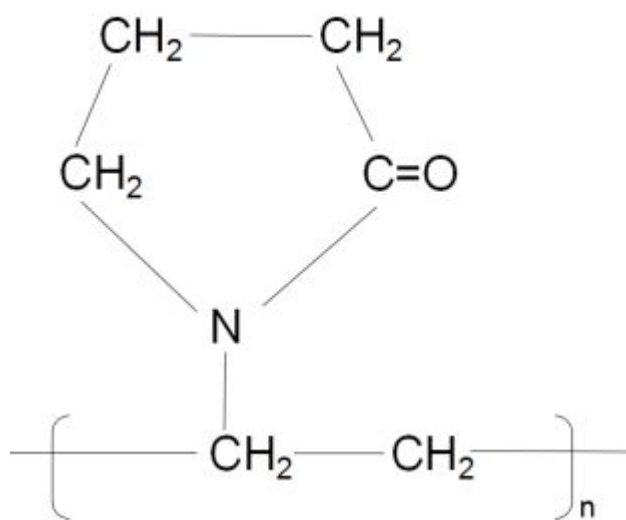


图4

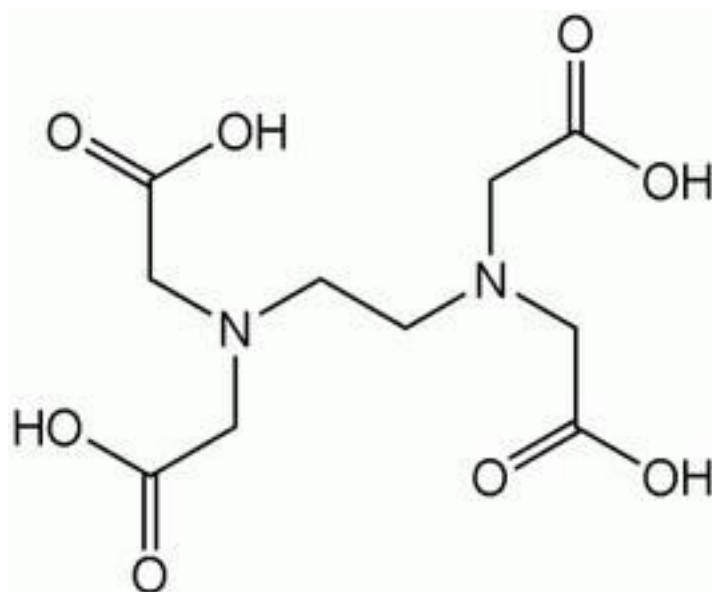


图5