



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106960982 A

(43)申请公布日 2017. 07. 18

(21)申请号 201710388187.0

(22)申请日 2017.05.27

(71)申请人 晁流

地址 300041 天津市和平区营口道贵都大厦2号楼1505号

(72)发明人 晁流 潘青海 陈娟

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 张真真 张志军

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/056(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

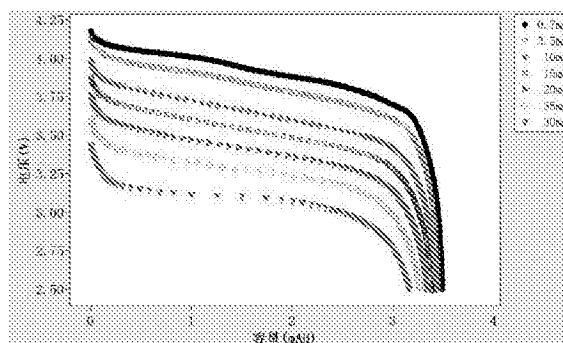
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种多层复合电解质锂电池的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层。该电解质具有较高的电导率,在室温下能够大于 10^{-4}S/cm ,且弹性模量大于 0.1GPa ;该多层电解质结构同时具有高弹性模量及低弹性模量电解质,高弹性模量电解质能够阻挡锂枝晶,而低弹性模量电解质能够保持固态电解质与电池正负极充分接触,降低界面阻抗,在循环过程中抑制电池内阻的增大,提高电池的循环寿命及比容量。同时,该电池应用锂金属负极提高电池的比容量;通过多层电解质结构,令电极和电解质之间能够获得极好的接触,提高电池的充放电能力。



1. 一种多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;具体步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将正极活性材料涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将锂盐溶解于有机溶剂中、或将锂盐与环氧树脂混合均匀得到低弹性模量电解质;

(4) 将高分子聚合物与锂盐混合,加热至300-350℃保持0.5-12h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为300-350℃下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将电子受体溶于二氧六环中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在60-200℃下密闭加热1-30h,得到高弹性模量电解质层;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封,在60-80℃下加热0.5-12h,得到锂电池。

2. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中的正极活性材料是镍钴锰三元材料、镍钴铝三元材料、锰酸锂、钛酸锂、磷、硫、多硫化锂或磷酸铁锂。

3. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)和步骤(4)中锂盐为LiOH、LiTFSI、LiFSI、LiFNFSI、LiClO₄或LiPF₆。

4. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的有机溶剂为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯或碳酸二甲酯中的任意两种组合。

5. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中高分子聚合物为聚苯硫醚或聚苯醚,电子受体为四氯苯醌、二氯二氰苯醌、四氰乙烯、四氰基对二次甲基苯醌或氧分子。

6. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中高分子聚合物、锂盐与电子受体的质量比是10:(2-8):(1-10)。

7. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)将锂盐溶解于有机溶剂中得到的低弹性模量电解质为液态电解质,锂盐的浓度为0.5-1.5mol/L;向液态电解质中加入丙烯酸酯、含氟聚合物或环氧树脂得到凝胶电解质,加入丙烯酸酯、含氟聚合物或环氧树脂的质量为液态电解质质量的1-30%。

8. 根据权利要求1所述的多层复合电解质锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的锂盐和环氧树脂按照锂离子与氧原子的摩尔比为1:(4-20),将锂盐与环氧树脂混合均匀得到低弹性模量电解质。

一种多层复合电解质锂电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池制备领域,具体涉及一种多层复合电解质锂电池的制备方法。

背景技术

[0002] 目前随着移动设备的发展,电动车辆的普及,对电池储能续航能力需求也越来越高。目前综合性能优异的锂离子电池作为移动设备及电动车的主要动力来源,该锂电池体系主要由含锂金属氧化物正极,聚合物隔膜,碳酸酯或醚类电解液,石墨或石墨掺杂硅材料负极构成。而正极采用锂金属氧化物,负极采用石墨的体系已经接近材料质量比能量的理论极限,约为250至300Wh/kg。而掺杂硅的负极,由于硅在锂电池充放电过程中,体积会发生巨大变化,导致电池负极粉末化容量衰减甚至引发爆炸。

[0003] 更换电极材料,特别是负极由石墨或者掺杂硅的石墨材料更换为锂金属单质(具有3800mAh/g容量,标准电极电势-3.04V)或锂合金可以极大地提升锂离子电池的比容量。然而,在传统电解液隔膜二次锂电池中,直接应用负极进行充放电会不可避免地生成锂枝晶,从而带来容量的迅速衰减及内短路的风险。因而应用具有一定刚性(高弹性模量)的固态电解质能够有效的阻碍锂枝晶的产生以及避免内短路的风险。

[0004] 但是,由于这种固态电解质极高的弹性模量,会与正负极之间产生较高的界面阻抗,降低锂离子的迁移能力,增加电池内阻,降低电池高倍率下的容量。而且随着电池循环,正负极的体积发生变化,正负极与电解质发生脱离,会进一步增加电池的内阻。

发明内容

[0005] 本发明针对上述问题,通过多层电解质复合,降低界面阻抗,保持充放电循环过程中正负极与电解质的持续接触,保持电池的内阻不会发生大幅度变化,从而获得高比容量,同时保持电池的安全性与循环寿命等性能。

[0006] 实现本发明的技术方案是:一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;具体步骤如下:

- (1)将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;
- (2)将正极活性材料涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;
- (3)将锂盐溶解于有机溶剂中、或将锂盐与环氧树脂混合均匀得到低弹性模量电解质;
- (4)将高分子聚合物与锂盐混合,加热至300-350℃保持0.5-12h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为300-350℃下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将电子受体溶于二氧六环中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在60-200℃下密闭加热1-30h,得到高弹性模量电解质层;
- (5)将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步

骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层Ⅱ,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层Ⅰ、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层Ⅱ、负极片层,层叠后密封,在60-80℃下加热0.5-12h,得到锂电池。

[0007] 所述步骤(2)中的正极活性材料是镍钴锰三元材料、镍钴铝三元材料、锰酸锂、钛酸锂、磷、硫、多硫化锂或磷酸铁锂。

[0008] 所述步骤(3)和步骤(4)中锂盐为LiOH、LiTFSI、LiFSI、LiFNFSI或LiClO₄。

[0009] 所述步骤(3)中的有机溶剂为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯或碳酸二甲酯中的任意两种组合。

[0010] 所述步骤(4)中高分子聚合物为聚苯硫醚或聚苯醚,电子受体为四氯苯醌、二氯二氰苯醌、四氰乙烯、四氰基对二次甲基苯醌或氧分子。

[0011] 所述步骤(4)中高分子聚合物、锂盐与电子受体的质量比是10:(2-8):(1-10)。

[0012] 所述步骤(3)将锂盐溶解于有机溶剂中得到的低弹性模量电解质为液态电解质,锂盐的浓度为0.5-1.5mol/L;向液态电解质中加入丙烯酸酯、含氟聚合物或环氧树脂得到凝胶电解质,加入丙烯酸酯、含氟聚合物或环氧树脂的质量为液态电解质质量的1-30%。

[0013] 所述步骤(3)中的锂盐和环氧树脂按照锂离子与氧原子的摩尔比为1:(4-20),将锂盐与环氧树脂混合均匀得到低弹性模量电解质。

[0014] 本发明的有益效果是:本发明制备了具有多层电解质结构的锂离子电池,该电解质具有较高的电导率,在室温下能够大于 10^{-4} S/cm,且弹性模量大于0.1GPa;该多层电解质结构同时具有高弹性模量及低弹性模量电解质,高弹性模量电解质能够阻挡锂枝晶,而低弹性模量电解质能够保持固态电解质与电池正负极充分接触,降低界面阻抗,在循环过程中抑制电池内阻的增大,提高电池的循环寿命及比容量。同时,该电池应用锂金属负极提高电池的比容量;固态电解质与电极之间很可能不能紧密贴合造成界面阻抗,增加电池的内阻,降低电池的容量,通过多层电解质结构,令电极和电解质之间能够获得极好的接触,提高电池的充放电能力。同时,随着电池的循环,电极的体积也会发生变化,导致电极与固态电解质的分离,引发容量下降,应用多层电解质,弹性模量小的电解质能够随着电极体积变化而变化,始终保持电极与电解质的紧密接触。由此方案构成的锂电池具有比容量高,安全性佳,循环寿命好的特点。

附图说明

[0015] 图1是实施例1中锂电池不同倍率下放电容量曲线。

[0016] 图2是实施例1中锂电池循环寿命示意图。

具体实施方式

[0017] 实施例1

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层Ⅰ、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层Ⅱ、负极片层;制备步骤如下:

- (1)将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;
- (2)将锰酸锂涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiPF_6 溶解于碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的混合溶剂中,混合均匀得到低弹性模量电解质(液态电解质), LiPF_6 的浓度为 1mol/L ;

(4) 将聚苯硫醚与 LiTFSI 混合,加热至 300°C 保持 12h ,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为 300°C 下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将四氯苯醌溶于二氧六环中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在 60°C 下密闭加热 30h ,得到高弹性模量电解质层;聚苯硫醚、 LiTFSI 与四氯苯醌的质量比是 $10:2:1$;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封, 60°C 下加热 12h ,得到锂电池。

[0018] 从图1可以看出电池在室温高倍率下可以保持非常好的容量,有着与液态电解质锂电池近似的高倍率性能,远远高于目前报导的使用单层固态电解质的锂电池在室温高倍率下的放电容量。

[0019] 图2可以看出,在应用锂金属负极的情况下,多层复合固态电解质的循环寿命要比普通的隔膜液态电解质锂电池长很多,且在几百次循环后没有出现内短路等安全问题。体现出了在锂金属电池上多层固态电解质的优势。

[0020] 实施例2

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将锰酸锂涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiTFSI 溶解于碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中,混合均匀得到低弹性模量电解质(液态电解质), LiTFSI 的浓度为 0.7mol/L ;

(4) 将聚苯醚与 LiTFSI 混合,加热至 310°C 保持 10h ,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为 310°C 下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将二氯二氰苯醌溶于二氧六环中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在 80°C 下密闭加热 25h ,得到高弹性模量电解质层;聚苯醚、 LiTFSI 与二氯二氰苯醌的质量比是 $10:3:2$;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封, 65°C 下加热 10h ,得到锂电池。

[0021] 实施例3

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片

层;制备步骤如下:

- (1)将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;
- (2)将钛酸锂涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;
- (3)将LiFSI溶解于碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的混合溶剂中,混合均匀得到低弹性模量电解质(液态电解质),LiFSI的浓度为1.0mol/L;
- (4)将聚苯硫醚与LiFSI混合,加热至320℃保持8h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为320℃下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将四氰乙烯溶于二氧六环溶剂中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在120℃下密闭加热22h,得到高弹性模量电解质;聚苯硫醚、LiFSI与四氰乙烯的质量比是10:4:4;
- (5)将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封,在70℃下加热8h,得到锂电池。

[0022] 实施例4

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

- (1)将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;
- (2)将磷涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;
- (3)将LiFNFSI溶解于碳酸二乙酯和碳酸二甲酯的混合溶剂中,混合均匀液态电解质,LiFNFSI的浓度为1.2mol/L,向液态电解质中加入环氧树脂(双酚A型环氧树脂),环氧树脂的加入量为液态电解质质量的15%,得到低弹性模量电解质;
- (4)将聚苯醚与LiFNFSI混合,加热至330℃保持6h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为330℃下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将四氰基对二次甲基苯醌溶于二氧六环中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在150℃下密闭加热15h,得到高弹性模量电解质层;聚苯醚、LiFNFSI与四氰基对二次甲基苯醌的质量比是10:5:5;
- (5)将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封,75℃下加热5h,得到锂电池。

[0023] 实施例5

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将多硫化锂涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiClO_4 溶解于碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯的混合溶剂中, LiClO_4 的浓度为 0.7mol/L ,得到液态电解质,向液态电解质中加入丙烯酸酯(乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯),混合均匀得到低弹性模量电解质(凝胶电解质),丙烯酸酯(乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯)的加入量为液态电解质质量的1%;

(4) 将聚苯硫醚与 LiOH 混合,加热至 340°C 保持4h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为 340°C 下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将氧分子溶于二氧六环溶剂中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在 170°C 下密闭加热10h,得到高弹性模量电解质层;聚苯硫醚、 LiOH 与氧分子的质量比是10:6:7;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封, 80°C 下加热0.5h,得到锂电池。

[0024] 实施例6

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将磷酸铁锂涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiClO_4 溶解于碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中, LiClO_4 的浓度为 1.5mol/L ,得到液态电解质,向液态电解质中加入含氟聚合物,混合均匀得到低弹性模量电解质(凝胶电解质),含氟聚合物的加入量为液态电解质质量的30%;

(4) 将聚苯醚与 LiOH 混合,加热至 350°C 保持0.5h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为 350°C 下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将四氰乙烯溶于二氧六环溶剂中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在 150°C 下密闭加热15h,得到高弹性模量电解质;聚苯醚、 LiOH 与四氰乙烯的质量比是10:8:10;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封, 70°C 下加热12h,得到锂电池。

[0025] 实施例7

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将镍钴锰三元材料(NCM622)涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiClO_4 和环氧树脂混合均匀得到低弹性模量电解质,锂盐中的锂离子与环氧树脂中的氧原子的摩尔比为1:4;

(4) 将聚苯硫醚与 LiOH 混合,加热至 320°C 保持8h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为 300°C 下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将四氯苯醌溶于二氧六环中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在 150°C 下密闭加热15h,得到高弹性模量电解质层;聚苯硫醚、 LiOH 与四氯苯醌的质量比是10:7:5;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封, 70°C 下加热8h,得到锂电池。

[0026] 实施例8

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将镍钴铝三元材料(NCA)涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiClO_4 和环氧树脂(聚乙二醇二缩水甘油醚)混合均匀得到低弹性模量电解质,锂盐中的锂离子与环氧树脂中的氧原子的摩尔比为1:10;

(4) 将聚苯醚与 LiOH 混合,加热至 320°C 保持10h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为 330°C 下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将二氯二氰苯醌溶于二氧六环溶剂中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在 180°C 下密闭加热20h,得到高弹性模量电解质层;聚苯醚、 LiOH 与二氯二氰苯醌的质量比是10:3:8;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封, 75°C 下加热10h,得到锂电池。

[0027] 实施例9

本实施例提出了一种多层复合电解质锂电池的制备方法,所述锂电池从上到下依次包括正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层;制备步骤如下:

(1) 将锂金属通过电镀或者辊压的方式贴合于铜箔上,形成电池的负极片层;

(2) 将镍钴铝三元材料(NCA)涂覆于铝箔上,形成电池的正极片层;

(3) 将 LiTFSI 和环氧树脂(聚丙二醇二缩水甘油醚)混合均匀得到低弹性模量电解质,

锂盐中的锂离子与环氧树脂中的氧原子的摩尔比为1:20;

(4) 将聚苯醚与LiTFSI混合,加热至320℃保持10h,冷却至室温后将混合物打碎成颗粒,利用挤出机在温度为330℃下将颗粒挤出成卷状薄膜,冷却至室温;将二氯二氰苯醌溶于二氧六环溶剂中得到浸渍液,之后将得到的卷状薄膜放入浸渍液中,在180℃下密闭加热20h,得到高弹性模量电解质层;聚苯醚、LiTFSI与二氯二氰苯醌的质量比是10:3:8;

(5) 将步骤(1)得到的负极片层、步骤(2)得到的正极片层和步骤(4)得到的高弹性模量电解质层进行层叠,之后向负极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层I,向正极片层和高弹性模量电解质层之间注入步骤(3)得到的低弹性模量电解质、形成低弹性模量电解质层II,层叠后从上到下依次为正极片层、低弹性模量电解质层I、高弹性模量电解质层、低弹性模量电解质层II、负极片层,层叠后密封,75℃下加热10h,得到锂电池。

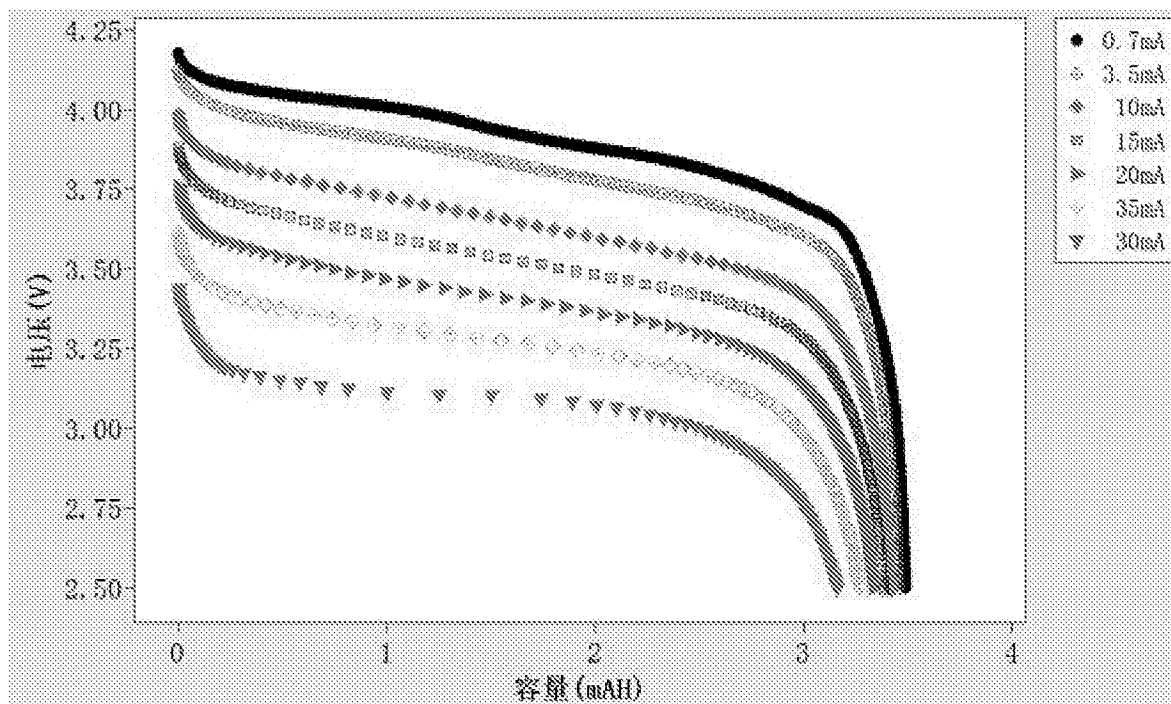


图1

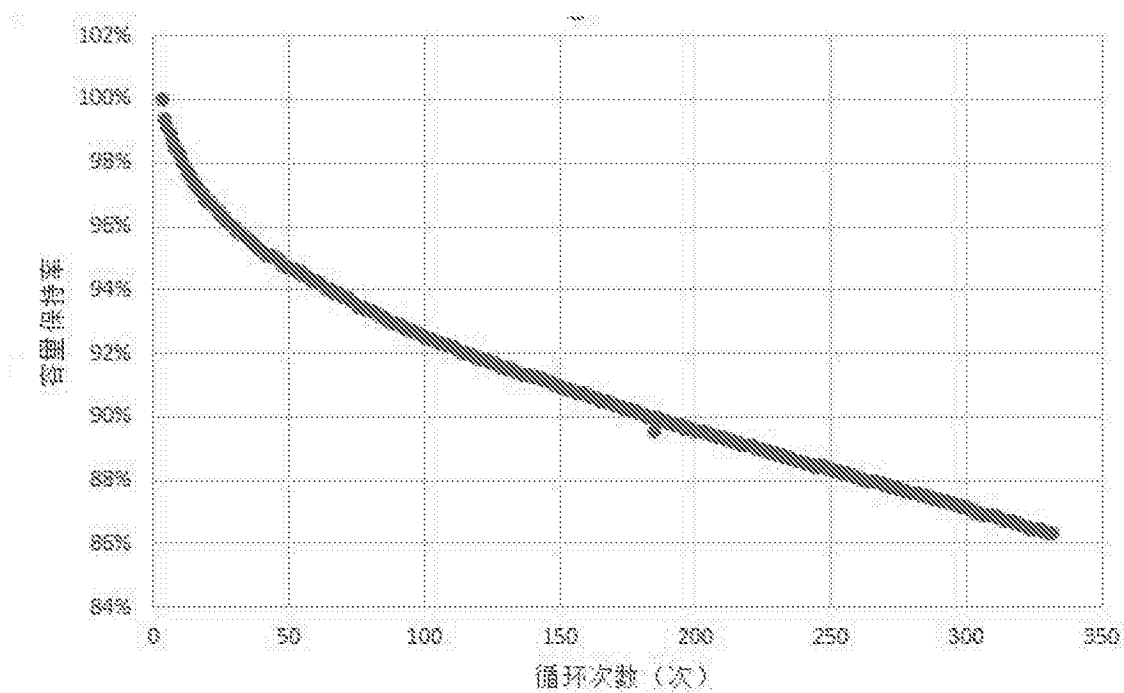


图2