



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104852084 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201510160097. 7

(22) 申请日 2015. 04. 07

(71) 申请人 长江大学

地址 434023 湖北省荆州市南环路 1 号

(72) 发明人 肖围 缪畅 高林 颜学敏 梅平
洪泽勇

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013

代理人 熊成香

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565(2010. 01)

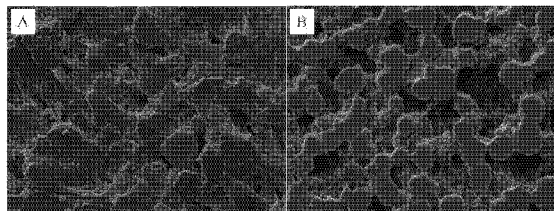
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,其特征在于包括如下步骤:(1)、将聚合物基体、造孔剂和无机添加剂在搅拌条件下加入到有机溶剂中,形成均匀透明溶液后,减压静置除去气泡后涂布,即制得初生膜;(2)、将所制得的初生膜置于已分散好的电解质溶液中,控制电泳沉积电压、电泳沉积电流和电泳沉积时间,60℃真空干燥后即制得电泳沉积聚合物电解质膜;(3)、将所制得的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于液态电解液中活化,即制得目标产物聚合物电解质。本发明制备的锂离子电池用聚合物电解质,可有效提高体系的室温离子电导率和膜层的机械性能,具有电化学性能优异、循环性能稳定,制备工艺简单易行的特点。



1. 一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)、将聚合物基体、造孔剂和无机添加剂在搅拌条件下加入到有机溶剂中,形成均匀透明溶液后,减压静置除去气泡后涂布,即制得初生膜;

(2)、将所制得的初生膜置于已分散好的电解质溶液中,控制电泳沉积电压、电泳沉积电流和电泳沉积时间,60℃真空干燥后即制得电泳沉积聚合物电解质膜;

(3)、将所制得的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于液态电解液中活化,即制得目标产物聚合物电解质;

在步骤(1)中,反应物质量比为:聚合物基体:造孔剂:无机添加剂:有机溶剂=80~200:5~10:0.8~2:400~1000;反应温度为20~100℃,反应时间为2~12小时;

所述的聚合物基体为聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚酰亚胺、磺化聚砜和羟基纤维素中的一种或二种以上的任意混合物;

所述的造孔剂为碳酸氢铵、尿素、聚乙二醇中的一种或二种以上的任意混合物;

所述的无机添加剂为二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈金属氧化物中的一种或二种以上的任意混合物;

所述的有机溶剂为丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、氯仿中的一种或二种以上的任意混合物;

在步骤(2)中,所述的电解质溶液为氧化石墨烯、酸化的碳纳米管稀溶液中的一种或二种以上的任意混合物;

在步骤(3)中,所述液态电解液为LiPF₆-EC/DMC/EMC、LiTFSI-PC/DMC、LiBF₄-EMIBF₄中的一种或二种以上的任意混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,其特征在于所述的电泳沉积电压为6~20V;所述的电泳沉积电流为10~100mA;所述的电泳沉积时间为2~60min;所述的电解质浓度为0.5~5mg/mL。

3. 根据权利要求2所述的一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,其特征在于所述的活化时间为5~25min。

一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,属锂离子电池材料及其制备方法技术领域。

背景技术：

[0002] 聚合物电解质在锂离子电池体系中主要起两方面的作用,一是作为隔膜分离电池的正负极,以防止出现短路的情况,二是为电池体系提供通道供锂离子来回迁移。显然要满足上述两个条件,必须使得所制备的电解质同时具备较强的机械性能和室温离子电导率,此外还要具有与电池材料较好的界面相容性。针对目前的研究现状而言,往往聚焦在解决某一特性问题上,而抑制了聚合物电解质的实用发展。由于其含有微量或者不含液态电解液,使得聚合物电解质成为目前解决电池安全性能研究的热点,因此对其研究刻不容缓。

[0003] 为了较好的克服聚合物电解质存在的问题,对其采用掺杂和改性等手段来满足使用条件,进而提高电解质的实用性。可见设计发明出一种既能满足离子电导率和电化学稳定窗口需求,也能满足实用安全生产要求的聚合物电解质膜制备工艺对整个锂离子电池行业的发展有着重大的意义。

发明内容：

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,采用溶液流延成膜—倒相—电泳沉积联合的方法制备锂离子电池用聚合物电解质,可有效提高体系的室温离子电导率和膜层的机械性能,具有电化学性能优异、循环性能稳定,制备工艺简单易行的特点。

[0005] 本发明是通过如下技术方案来实现上述目的的。

[0006] 本发明提供的一种锂离子电池聚合物电解质的制备方法,包括如下步骤：

[0007] (1)、将聚合物基体、造孔剂和无机添加剂在搅拌条件下加入到有机溶剂中,形成均匀透明溶液后,减压静置除去气泡后涂布,即制得初生膜；

[0008] (2)、将所制得的初生膜置于已分散好的电解质溶液中,控制电泳沉积电压、电泳沉积电流和电泳沉积时间,60℃真空干燥后即制得电泳沉积聚合物电解质膜；

[0009] (3)、将所制得的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于液态电解液中活化,即制得目标产物聚合物电解质；

[0010] 在步骤(1)中,反应物质量比为:聚合物基体:造孔剂:无机添加剂:有机溶剂=80~200:5~10:0.8~2:400~1000;反应温度为20~100℃,反应时间为2~12小时；

[0011] 所述的聚合物基体为聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚酰亚胺、磺化聚砜和羟基纤维素中的一种或二种以上的任意混合物；

[0012] 所述的造孔剂为碳酸氢铵、尿素、聚乙二醇中的一种或二种以上的任意混合物；

[0013] 所述的无机添加剂为二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈金属氧化物中的一种或二种

以上的任意混合物；

[0014] 所述的有机溶剂为丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、氯仿中的一种或二种以上的任意混合物；

[0015] 在步骤(2)中,所述的电解质溶液为氧化石墨烯、酸化的碳纳米管稀溶液中的一种或二种以上的任意混合物；；

[0016] 所述的电泳沉积电压为 6 ~ 20V；

[0017] 所述的电泳沉积电流为 10 ~ 100mA；

[0018] 所述的电泳沉积时间为 2 ~ 60min；

[0019] 所述的电解质浓度为 0.5 ~ 5mg/mL；

[0020] 在步骤(3)中,所述液态电解液为 LiPF_6 -EC/DMC/EMC、LiTFSI-PC/DMC、 LiBF_4 -EMIBF₄中的一种或二种以上的任意混合物；

[0021] 所述的活化时间为 5 ~ 25min。

[0022] 本发明与现有的技术相比具有如下有益效果：

[0023] 本发明采用溶液流延成膜-倒相-电泳沉积联合的方法制备了锂离子电池用聚合物电解质。首先采用流延成膜-倒相法制备了聚合物初生膜,随后将其浸入合适电解质溶液中,通过调控电泳沉积工艺的参数,制备聚合物电解质膜。采用溶液电泳沉积技术沉积膜,可以在初生膜表面沉积一层适合离子传导的微孔膜层,有效提高体系的室温离子电导率和膜层的机械性能。通过本发明制备的聚合物电解质室温离子电导率高达 3.4mS/cm,其拉伸强度增加到 20Mpa,与钴酸锂正极和石墨负极组装成的扣式电池均具有很好的相容性和循环稳定性。

附图说明：

[0024] 图 1 为实施例 1 中 2 号试样的 SEM 图,其中 (A) 为光滑面, (B) 为粗糙面。

[0025] 图 2 为实施例 2 中 2 号试样的比容量-效率循环曲线图。

[0026] 图 3 为实施例 3 中 3 号试样的不同倍率下充放电曲线图。

具体实施方式：

[0027] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

[0028] 实施例 1：

[0029] 将适量的聚丙烯酸甲酯、尿素和纳米二氧化钛等按照 10:1:1 的质量比在搅拌的情况下加入到 200 份的 N,N-二甲基甲酰胺溶液中,待其形成均匀透明溶液(溶胶),减压静置除去气泡后涂布,一段时间后即得到初生膜。将得到的初生膜置于 2mg/mL 的氧化石墨烯稀溶液中,控制一定的电泳电压(6、9、12、18V),在电流为 40mA 进行电泳沉积操作约 15min,电泳完成后用去离子水洗净膜层表面,60℃真空干燥一段时间即得电泳沉积聚合物电解质膜。将采用电泳沉积法制备的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于含 LiPF_6 的有机液态电解液中活化 15min 即得目标产物聚合物电解质。

[0030] 将所得的聚合物电解质组装成 SS/PE/SS 模拟电池和 Li/ LiPF_6 /LiCoO₂扣式电池,分别采用交流阻抗法和倍率充放电操作来考察其室温离子电导率和电化学稳定性能,其结果如表 1 所示。

[0031] 表 1 :实例 1 的实验条件和结果

[0032]

编 号	电泳电 压 (V)	室温离子电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	机械拉伸强度 (MPa)	首次放电比容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$			
				0.1 C	0.2 C	0.5 C	1.0 C
1	6	3.1	15	153	148	142	135
2	9	3.4	20	154	148	143	138
3	12	3.2	17	153	148	142	135
4	18	2.8	11	151	145	139	132

[0033] 实施例 2 :

[0034] 将适量的聚丙烯酸甲酯、尿素和纳米二氧化钛等按照 10:1:1 的质量比在搅拌的情况下加入到 200 份的 N, N- 二甲基甲酰胺溶液中, 待其形成均匀透明溶液 (溶胶), 减压静置除去气泡后涂布, 一段时间后即得到初生膜。将得到的初生膜置于 2mg/mL 的氧化石墨稀溶液中, 控制一定的电泳电流 (10、40、80、100mA), 在电压为 9V 进行电泳沉积操作约 15min, 电泳完成后用去离子水洗净膜层表面, 60℃ 真空干燥一段时间即得电泳沉积聚合物电解质膜。将采用电泳沉积法制备的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于含 LiPF_6 的有机液态电解液中活化 15min 即得目标产物聚合物电解质。

[0035] 将所得的聚合物电解质组装成 SS/PE/SS 模拟电池和 Li/ LiPF_6 /LiCoO₂ 扣式电池, 分别采用交流阻抗法和倍率充放电操作来考察其室温离子电导率和电化学稳定性能, 其结果如表 2 所示。

[0036] 表 2 :实例 2 的实验条件和结果

[0037]

编 号	电泳电流 (mA)	室温离子电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	机械拉伸强度 (MPa)	首次放电比容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$			
				0.1 C	0.2 C	0.5 C	1.0 C
1	10	1.7	16	148	140	135	126
2	40	3.4	20	154	148	143	138
3	80	3.1	14	153	148	141	133
4	100	2.4	8.9	150	143	138	130

[0038] 实施例 3 :

[0039] 将适量的聚丙烯酸甲酯、尿素和纳米二氧化钛等按照 10:1:1 的质量比在搅拌的情况下加入到 200 份的 N, N- 二甲基甲酰胺溶液中, 待其形成均匀透明溶液 (溶胶), 减压静置除去气泡后涂布, 一段时间后即得到初生膜。将得到的初生膜置于 2mg/mL 的氧化石墨稀溶液中, 在电泳电压为 9V, 电流为 40mA 的条件下进行电泳沉积操作不同时间 (5、10、15 和 25min), 电泳完成后用去离子水洗净膜层表面, 60℃ 真空干燥一段时间即得电泳沉积聚合物电解质膜。将采用电泳沉积法制备的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于含 LiPF_6 的

有机液态电解液中活化 15min 即得目标产物聚合物电解质。

[0040] 将所得的聚合物电解质组装成 SS/PE/SS 模拟电池和 Li/LiPF₆/C 扣式电池, 分别采用交流阻抗法和倍率充放电操作来考察其室温离子电导率和电化学稳定性能, 其结果如表 3 所示。

[0041] 表 3: 实例 3 的实验条件和结果

[0042]

编号	电泳时间 (min)	室温离子电导率 (mS·cm ⁻¹)	机械拉伸强度 (MPa)	首次充电比容量/mAh·g ⁻¹			
				0.1 C	0.5 C	1.0 C	2.0 C
1	5	2.0	10	330	310	289	249
2	10	2.9	16	338	319	299	254
3	15	3.4	20	340	321	302	262
4	25	3.4	18	340	321	300	258

[0043] 实施例 4:

[0044] 将适量的聚丙烯酸甲酯、尿素和纳米二氧化钛等按照 10:1:1 的质量比在搅拌的情况下加入到 200 份的 N,N'-二甲基甲酰胺溶液中, 待其形成均匀透明溶液 (溶胶), 减压静置除去气泡后涂布, 一段时间后即得到初生膜。将得到的初生膜置于不同浓度 (0.5、1.0、2.0、4.0mg/mL) 的氧化石墨烯稀溶液中, 在电泳电压为 9V, 电流为 40mA 的条件下进行电泳沉积操作 15min, 电泳沉积完成后用去离子水洗净膜层表面, 60℃ 真空干燥一段时间即得电泳聚合物电解质膜。将采用电泳沉积法制备的聚合物电解质膜在真空手套箱中置于含 LiPF₆ 的有机液态电解液中活化 15min 即得目标产物聚合物电解质。

[0045] 将所得的聚合物电解质的表观状态及其组装成 SS/PE/SS 模拟电池, 采用交流阻抗法来考察其室温离子电导率, 其结果如表 4 所示。

[0046] 表 4: 实例 4 的实验条件和结果

[0047]

编号	电解质浓度 (mg/mL)	膜层表观状态	室温离子电导率	机械拉伸强度
			(mS·cm ⁻¹)	(MPa)
1	0.5	易碎	--	9.8
2	1.0	成膜均匀	2.8	12
3	2.0	成膜均匀	3.4	20
4	4.0	卷皱	--	23

[0048] 注: “--” 表示由于条件不允许, 未做该测试

[0049] 实施例 5:

[0050] 本实施例与实施例 1 不同的是所使用的电解质溶液为酸化的碳纳米管稀溶液, 其他的实施条件与实施例 1 相同。

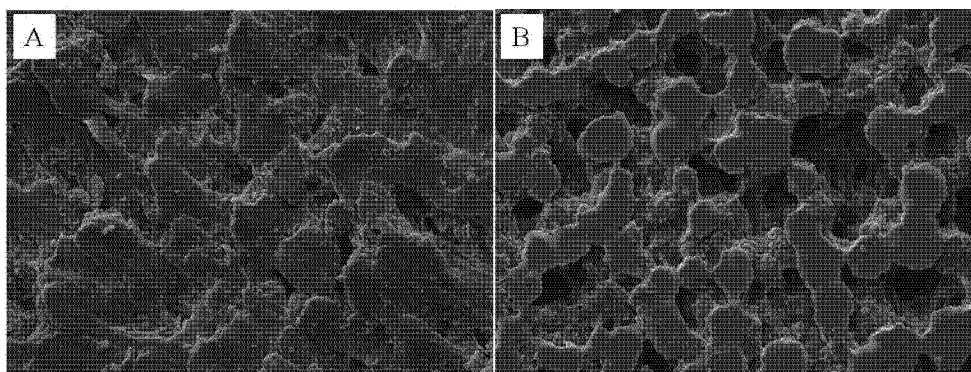


图 1

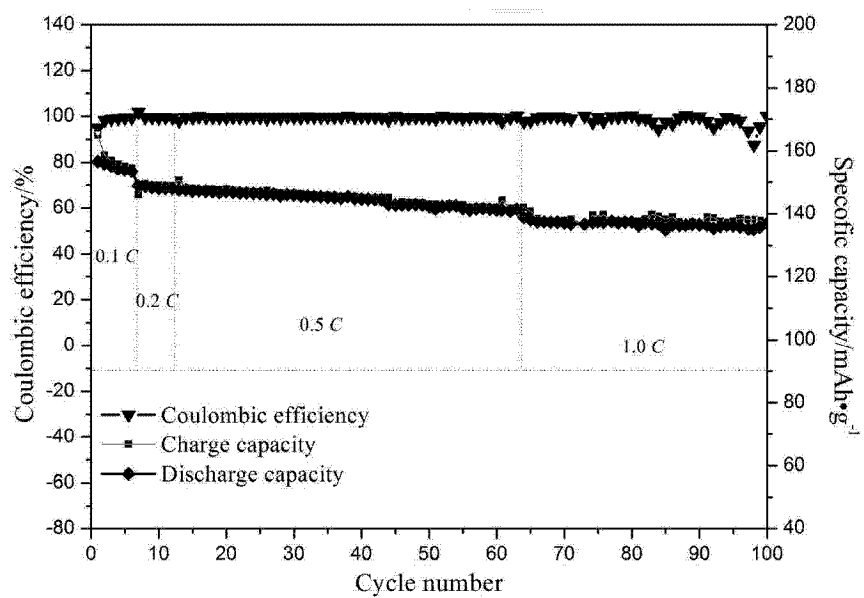


图 2

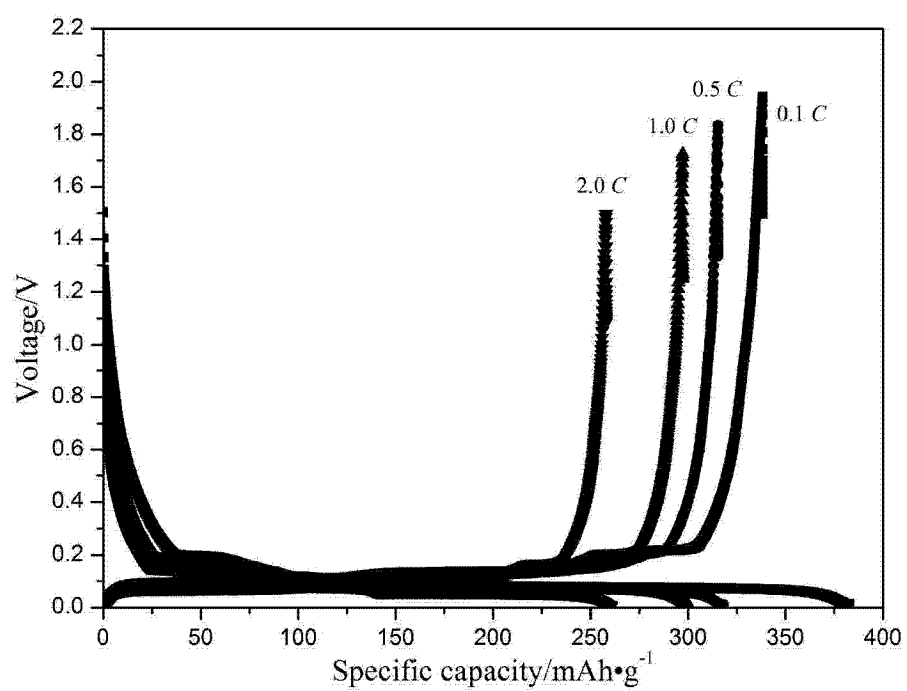


图 3