



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935905 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710115137.5

(22)申请日 2017.03.01

(71)申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

(72)发明人 彭慧胜 孙雪梅 潘剑 李厚朴

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 12/08(2006.01)

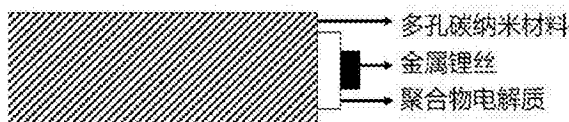
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种高温稳定的纤维状锂空气电池及其制备方法

(57)摘要

本发明属于新能源技术领域,具体为一种高温稳定的纤维状锂空气电池及其制备方法。传统的锂空气电池由于有机电解液易燃、易爆、易挥发的性质限制,在实际使用过程中往往难以承受较高的温度,并且电解液的液体状态往往也存在着泄漏污染的风险,从而限制了其作为柔性纤维状可穿戴能源器件的应用。而离子液体具有较低的蒸气压,较宽的电化学窗口和优越的稳定性,从而具有极佳的应用前景。本发明基于离子液体与高分子骨架材料,制备了能耐高温的固态聚合物电解质,并与取向碳纳米管薄膜和锂金属结合构建了高温稳定的纤维状锂空气电池。该电池能够在高达140℃的温度下稳定工作,并且在10 A g⁻¹的大电流下循环充放达380圈以上,在耐高温织物领域具有较大的应用前景。



1. 一种高温稳定的纤维状锂空气电池,其特征在于,具体组成如下:

(1) 以置于电池内层的细长金属锂丝作为负极;

(2) 以置于纤维状锂空气电池同轴结构中部的离子液体复合高分子材料,作为耐高温固态聚合物电解质;

(3) 以置于电池外层的多孔碳纳米材料作为正极;

其中,所述的耐高温固态聚合物电解质由(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液和锂盐以及离子液体的乙腈溶液混合固化得到,所述的耐高温固态聚合物电解质中,以(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物作为骨架材料,锂盐和离子液体嵌入其中。

2. 根据权利要求1所述的高温稳定的纤维状锂空气电池,其特征在于,所述的细长金属锂丝表面光洁,未被氧化,直径在0.1-3 mm。

3. 根据权利要求1所述的高温稳定的纤维状锂空气电池,其特征在于,所述的细长金属锂丝被插入导电金属集流体引出电极。

4. 根据权利要求1所述的高温稳定的纤维状锂空气电池,其特征在于,所述(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液中,(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物与N-甲基吡咯烷酮溶液的质量比为(3~6):(7~4);锂盐、离子液体、乙腈的质量比为:(2~3):(3~5):(3~4)。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的高温稳定的纤维状锂空气电池,其特征在于,所述锂盐为双三氟甲磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、双(三氟甲烷磺酰基)咪唑锂、三氟甲磺酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂等中的一种,或其中几种混合;所述离子液体为1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸、三甲基正己基铵二(三氟甲基磺酰)亚胺、N-甲基-N-丙基吡咯二(三氟甲基磺酰)亚胺、1-丁基-4-甲基吡啶二(三氟甲基磺酰)亚胺等中的一种,或其中几种混合。

6. 根据权利要求1、2、3或4所述的高温稳定的纤维状锂空气电池,其特征在于,所述的多孔碳纳米材料为取向或无规的碳纳米管材料,或石墨烯材料。

7. 一种如权利要求1-6之一所述的高温稳定的纤维状锂空气电池的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 将导电金属集流体插入光亮未被氧化的细长金属锂丝内引出电极;

(2) 将(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的颗粒与N-甲基吡咯烷酮按比例混合搅拌均匀,得到高分子溶液;

(3) 将锂盐、离子液体与乙腈按比例混合搅拌均匀,得到混合盐溶液;

(4) 将步骤(2)和步骤(3)所得到的高分子溶液与混合盐溶液按比例混合搅拌均匀,得到电解液凝胶;

(5) 将步骤(4)所得到的电解液凝胶蘸涂在步骤(1)所得到的金属锂丝负极上并固化;

(6) 在步骤(5)所得到的包裹了固态电解质的锂丝负极上缠裹上多孔碳纳米材料并用导电金属丝或碳纳米纤维引出电极,即得到所述的高温稳定的纤维状锂空气电池。

一种高温稳定的纤维状锂空气电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源技术领域,具体涉及一种高温稳定的纤维状锂空气电池及制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,新型可穿戴的能源器件大量涌现,其中锂空气电池由于其巨大的能量密度得到了广泛的关注[1,2],从而推动了相关的研究,以进一步提高它们的电化学性能。而除此之外,一个重要的问题是锂空气电池在极端环境下的性能表现。比如高温环境下,通常使用的有机电解液由于其易燃、易爆、易挥发的特点而潜在安全风险,并且电化学窗口不够宽,而液态电解液也存在着在使用过程中漏液的风险,这些都限制了锂空气电池的发展[3,4],所以一种能够在高温环境下稳定工作的锂空气电池具有显著的重要性。

[0003] 目前已经报道的高温稳定的锂空气电池已经实现了电池耐受温度相对于室温的初步提升,并且具有较好的稳定性[5,6]。但是多数的策略是采用无机固体的电解质,该种电解质制备复杂,条件苛刻,并且电解质大多脆性,柔韧性不足[5];另外一种策略是采用了混合熔融盐作为电解质,该种电解质的缺点则体现在温度必须高达熔融盐熔点以上才能正常工作,从而无法在普通室温环境下正常工作[6]。而离子液体作为一种新型的绿色溶剂,具有较低的蒸气压,较宽的电化学窗口和优越的稳定性,从而具有极佳的应用前景。针对上述情况,我们采用了离子液体复合高分子材料,设计了一种可以在高温环境下稳定工作的纤维状锂空气电池。该种锂空气电池可以在高达140℃的温度下稳定工作,并且在10 A g⁻¹的大电流下循环充放380圈以上。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种可以在高温下稳定工作的纤维状锂空气电池及其制备方法。

[0005] 本发明提供的高温稳定的纤维状锂空气电池,具体组成如下:

- (1)以置于电池内层的细长金属锂丝作为负极;
- (2)以置于纤维状锂空气电池同轴结构中部的离子液体复合高分子材料,作为耐高温固态聚合物电解质;
- (3)以置于电池外层的多孔碳纳米材料作为正极。

[0006] 本发明中,所述的细长金属锂丝表面光洁,未被氧化,直径在0.1-3 mm。

[0007] 本发明中,所述的金属锂丝被插入导电金属集流体(材质可为铜,镍,铝,不锈钢等)引出电极。

[0008] 本发明中,所述的耐高温固态聚合物电解质由(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液和锂盐以及离子液体的乙腈溶液混合固化得到。即所述的耐高温固态聚合物电解质中,以(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物作为骨架材料,锂盐和离子液体嵌入其中。

[0009] 本发明中,所述(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液中的质量比为:(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物:N-甲基吡咯烷酮溶液=(3~6):(7~4);而锂盐:离子液体:乙腈=(2~3):(3~5):(3~4)(质量比)。

[0010] 本发明中,所述锂盐为双三氟甲磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、双(三氟甲烷磺酰基)咪唑锂、三氟甲磺酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂等中的一种,或其中几种混合;离子液体为1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸、三甲基正己基铵二(三氟甲基磺酰)亚胺、N-甲基-N-丙基吡咯二(三氟甲基磺酰)亚胺、1-丁基-4-甲基吡啶二(三氟甲基磺酰)亚胺等中的一种,或其中几种混合。

[0011] 本发明中,所述的多孔碳纳米材料为取向或无规的碳纳米管材料,石墨烯材料等。

[0012] 本发明提供的上述高温稳定的纤维状锂空气电池的制备方法,具体步骤如下:

- (1)将导电金属集流体插入光亮未被氧化的细长金属锂丝内引出电极;
- (2)将(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的颗粒与N-甲基吡咯烷酮按一定比例混合搅拌均匀,得到高分子溶液;
- (3)将锂盐、离子液体与乙腈按一定比例混合搅拌均匀,得到混合盐溶液;
- (4)将步骤(2)和步骤(3)所得到的高分子溶液与混合盐溶液按一定比例混合搅拌均匀,得到电解液凝胶;
- (5)将步骤(4)所得到的电解液凝胶蘸涂在步骤(1)所得到的金属锂丝负极上并固化;
- (6)在步骤(5)所得到的包裹了固态电解质的锂丝负极上缠裹上多孔碳纳米材料并用导电金属丝或碳纳米纤维引出电极,即得到所述的高温稳定的纤维状锂空气电池。

[0013] 传统的锂空气电池由于有机电解液易燃、易爆、易挥发的性质限制,在实际使用过程中往往难以承受较高的温度,并且电解液的液体状态往往也存在着泄漏污染的风险,从而限制了其作为柔性纤维状可穿戴能源器件的应用。而离子液体具有较低的蒸气压,较宽的电化学窗口和优越的稳定性,从而具有极佳的应用前景。本发明基于离子液体与高分子骨架材料,制备了能耐高温的固态聚合物电解质,并与取向碳纳米管薄膜和锂金属结合构建了高温稳定的纤维状锂空气电池。该电池能够在高达140 °C的温度下稳定工作,并且在10 A g⁻¹的大电流下循环充放达380圈以上。在可穿戴领域,尤其是高温可穿戴电子器件领域具有较大的应用前景。

附图说明

[0014] 图1为高温稳定的纤维状锂空气电池的结构平面示意图。

[0015] 图2为高温稳定的纤维状锂空气电池在变化高低温条件下的充放电平台电压变化图。

[0016] 图3为高温稳定的纤维状锂空气电池在140 °C的温度和10 A g⁻¹的电流密度下的循环性能。

具体实施方式

[0017] 以下结合具体实施案例,示例性的说明及帮助进一步理解本发明,但实施案例具体细节仅是为了说明本发明,并不代表本发明构思下全部的技术方案,因此不应理解为对本发明总的技术方案的限定,一些在技术人员看来,不偏离本发明构思的非实质性增加和

改动,例如以具有相同或相似技术效果的技术特征简单改换或替换,均属于本发明保护范围。

[0018] 实施例1

(1) 金属锂丝负极制备:取表面光洁,未被氧化的直径在1 mm的金属锂丝一段,再取一截铜丝,部分插入金属锂丝内,引出电极;

(2) 高分子溶液制备:将(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的颗粒与N-甲基吡咯烷酮按照质量比3:7混合后,于60℃下搅拌10 h,完全溶解后得到无色澄清透明粘稠液体,即为(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液;

(3) 锂盐和离子液体的溶液制备:将锂盐双三氟甲磺酰亚胺锂和离子液体1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺与乙腈溶液按质量比2:3:3混合,超声溶解均匀后得到无色澄清透明液体,即为双三氟甲磺酰亚胺锂和1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺的乙腈溶液;

(4) 耐高温离子液体高分子复合电解液制备:将步骤(2)中所制备的(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液与步骤(3)中所制备的双三氟甲磺酰亚胺锂和1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺的乙腈溶液按质量比3:7混合后,搅拌超声均匀,真空脱除气泡3 min,即得到离子液体高分子复合电解液;

(5) 多孔碳纳米材料制备:首先在硅基板上通过电子束蒸发工艺沉积催化剂层,结构为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 。其中, Al_2O_3 厚度为3 nm,Fe厚度为0.5 nm, Al_2O_3 位于硅片和Fe的中间,作为缓冲层,Fe作为催化剂。之后采用化学气相沉积法,用乙烯做碳源,以氢气为还原气,以氩气为载气,在有催化剂的硅基板上合成取向碳纳米管阵列。其中乙烯流量为80sccm,氩气流量为300sccm,氢气流量为20 sccm,生长温度为720℃,生长时间为10 min。从取向碳纳米管阵列可以直接拉膜获得单一取向的碳纳米管单层膜,通过控制层与层之间的角度以及层数获得一定厚度和排列的取向碳纳米管膜,将碳纳米管薄膜进行加捻即可得到取向碳纳米管纤维;

(6) 高温稳定的纤维状锂空气电池制备:将步骤(1)中所制备的金属锂丝电极蘸涂步骤(4)中所制备得到的离子液体高分子复合电解液,在室温下固化3 h得到离子液体高分子复合电解质,之后再步骤(5)中所制备的碳纳米管薄膜缠绕在电解质表面,层数为10层,缠绕角度为30度。之后再用一根取向碳纳米管纤维引出电极,即得到了高温稳定的纤维状锂空气电池。

[0019] 实施例2

(1) 金属锂丝负极制备:取表面光洁,未被氧化的直径在2 mm的金属锂丝一段,再取一截铝丝,部分插入金属锂丝内,引出电极;

(2) 高分子溶液制备:将(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的颗粒与N-甲基吡咯烷酮按照质量比4:6混合后,于70℃下搅拌10 h,完全溶解后得到无色澄清透明粘稠液体,即为(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液;

(3) 锂盐和离子液体的溶液制备:将锂盐双三氟甲磺酰亚胺锂和离子液体1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺与乙腈溶液按质量比2.5:4:3.5混合,超声溶解均匀后得到无色澄清透明液体,即为双三氟甲磺酰亚胺锂和1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺的乙腈溶液;

(4) 耐高温离子液体高分子复合电解液制备: 将步骤(2)中所制备的(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物的N-甲基吡咯烷酮溶液与步骤(3)中所制备的双三氟甲磺酰亚胺锂和1-正丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)酰亚胺的乙腈溶液按质量比4:6混合后, 搅拌超声均匀, 真空脱除气泡3 min, 即得到离子液体高分子复合电解液;

(5) 多孔碳纳米材料制备: 首先在硅基板上通过电子束蒸发工艺沉积催化剂层, 结构为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 。其中, Al_2O_3 厚度为10 nm, Fe厚度为1 nm, Al_2O_3 位于硅片和Fe的中间, 作为缓冲层, Fe作为催化剂。之后采用化学气相沉积法, 用乙烯做碳源, 以氢气为还原气, 以氩气为载气, 在有催化剂的硅基板上合成取向碳纳米管阵列。其中乙烯流量为100 sccm, 氩气流量为500 sccm, 氢气流量为40 sccm, 生长温度为760 °C, 生长时间为10 min。从取向碳纳米管阵列可以直接拉膜获得单一取向的碳纳米管单层膜, 通过控制层与层之间的角度以及层数获得一定厚度和排列的取向碳纳米管膜, 将碳纳米管薄膜进行加捻即可得到取向碳纳米管纤维;

(6) 高温稳定的纤维状锂空气电池制备: 将步骤(1)中所制备的金属锂丝电极蘸涂步骤(4)中所制备得到的离子液体高分子复合电解液, 在室温下固化3 h得到离子液体高分子复合电解质, 之后再将步骤(5)中所制备的碳纳米管薄膜缠绕在电解质表面, 层数为20层, 缠绕角度为45度。之后再用一根铜丝引出电极, 即得到了高温稳定的纤维状锂空气电池。

[0020] 参考文献

[1] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, *Science* 2012, 337, 563.

[2] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* 2012, 11, 19.

[3] B. D. Adams, R. Black, Z. Williams, R. Fernandes, M. Cuisinier, E. J. Berg, P. Novak, G. K. Murphy, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1400867.

[4] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources* 1995, 54, 228.

[5] H. Kitaura, H. Zhou, *Sci. Rep.* 2015, 5, 13271.

[6] V. Giordani, D. Tozier, H. Tan, C. M. Burke, B. M. Gallant, J. Uddin, J. R. Greer, B. D. McCloskey, G. V. Chase, D. Addison, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2656.

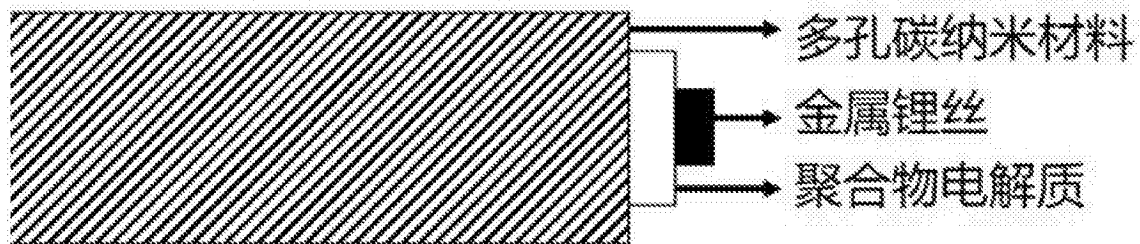


图1

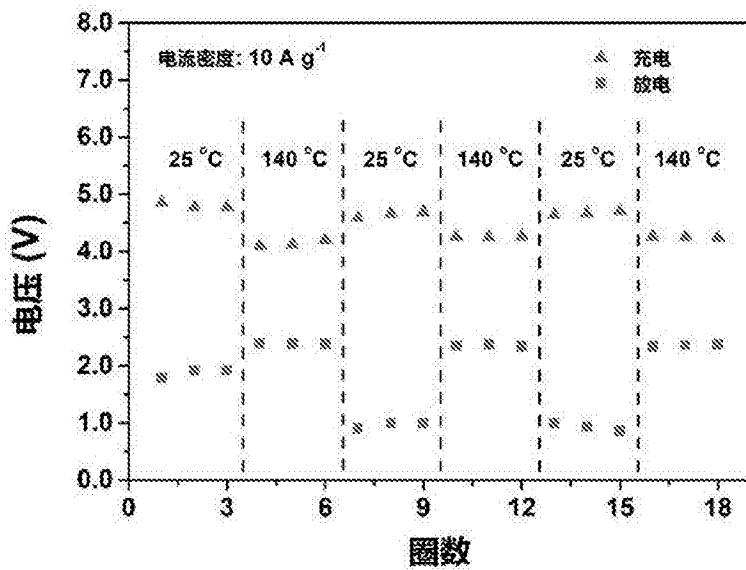


图2

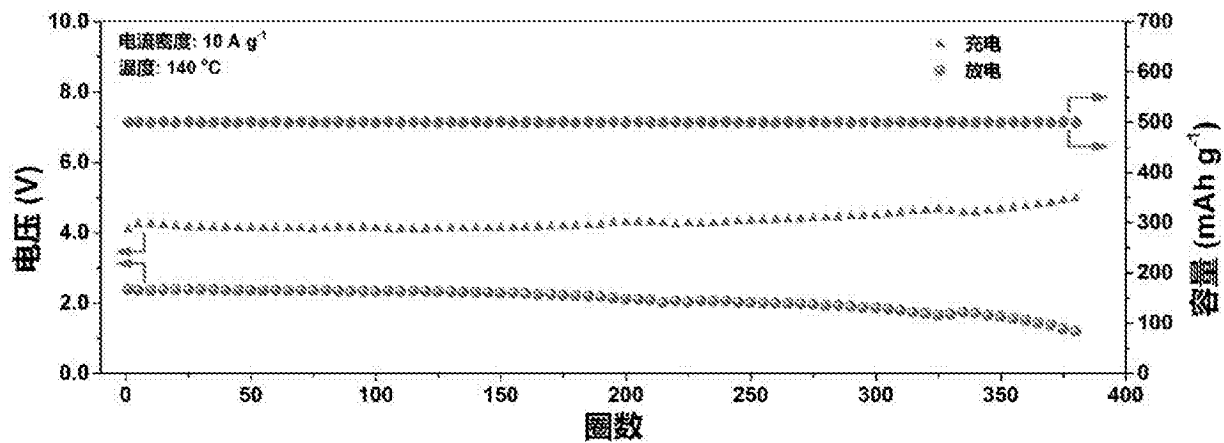


图3