



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107732293 B

(45)授权公告日 2019.07.05

(21)申请号 201710881439.3

(22)申请日 2017.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107732293 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(73)专利权人 河南师范大学  
地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东  
路46号

专利权人 新乡电池研究院有限公司

(72)发明人 岳红云 王秋娴 李静娴 董红玉  
尹艳红 杨书廷

(74)专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代  
理事务所(普通合伙) 41139  
代理人 路宽

(51)Int.Cl.

H01M 10/056(2010.01)

H01M 10/0564(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

审查员 祁少杰

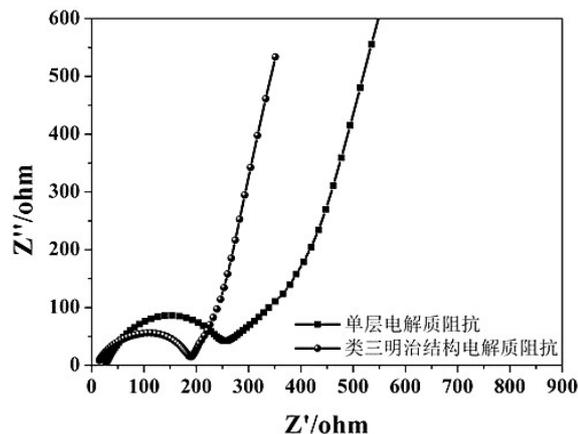
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

## (54)发明名称

类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备方法及其在固态锂离子电池中的应用

## (57)摘要

本发明公开了一种类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备方法及其在固态锂离子电池中的应用,属于固态锂离子电池技术领域。本发明的技术方案要点为:取质量比为2~6:1的聚合物和碱金属盐溶于乙腈中,搅拌混合均匀得到溶液A;取一半溶液A并向其中加入增塑剂,充分搅拌混合均匀得到溶液B;在支撑膜两面分别涂覆溶液A和溶液B,然后置于真空干燥箱中干燥12~24h制得类三明治结构固态聚合物电解质膜。本发明还公开了使用该类三明治结构固态聚合物电解质膜的固态锂离子电池的制备方法。本发明制备的类三明治结构固态聚合物电解质膜具有较高的离子电导率、较好的机械强度和低的界面阻抗及良好的界面稳定性,有效地提高了固态锂离子电池的循环稳定性。



1. 一种使用类三明治结构固态聚合物电解质膜的固态锂离子电池的制备方法,其特征具体步骤为:将类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液B的一面紧贴于正极片上,用于降低正极活性层与固态聚合物电解质之间的接触内阻以提高锂离子电导率,再将负极片放在类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液A上,用于增加电极与固态聚合物电解质之间的接触性以提高固态电池的循环稳定性,在氩气手套箱中装配成固态锂离子电池;

所述类三明治结构固态聚合物电解质膜是通过在支撑膜两侧分别涂覆溶液A和溶液B制得的,其中溶液A中包含有聚合物和碱金属盐,溶液B中包含有聚合物、碱金属盐和增塑剂,所述支撑膜为聚丙烯膜或无纺布纤维膜,所述聚合物为聚氧化乙烯、聚碳酸丙烯酯、聚碳酸亚乙酯、聚碳酸亚乙烯酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯-六氟丙烯或聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种,所述碱金属盐为 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 或 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ 中的一种或多种,所述增塑剂为丁二腈、邻苯二甲酸二乙酯、碳酸乙烯酯或聚乙二醇二甲醚中的一种或多种;

所述类三明治结构固态聚合物电解质膜的具体制备过程为:

(1) 取质量比为2~6:1的聚合物和碱金属盐溶于乙腈中,搅拌混合均匀得到溶液A;

(2) 取一半溶液A并向其中加入增塑剂,充分搅拌混合均匀得到溶液B;

(3) 在支撑膜两面分别涂覆溶液A和溶液B,然后置于真空干燥箱中干燥12~24h制得类三明治结构固态聚合物电解质膜。

2. 根据权利要求1 所述的使用类三明治结构固态聚合物电解质膜的固态锂离子电池的制备方法,其特征在于:所述正极片中的正极活性材料为镍钴锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂或锰酸锂。

3. 根据权利要求1 所述的使用类三明治结构固态聚合物电解质膜的固态锂离子电池的制备方法,其特征在于:所述负极片中的负极材料为钛酸锂、石墨、金属锂或锂合金。

## 类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备方法及其在固态锂离子电池中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于固态锂离子电池技术领域,具体涉及一种类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备方法及其在固态锂离子电池中的应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长、自放电率低等众多优点被人们广泛地应用于诸多领域尤其是各种便携式电子产品中。随着社会的发展和进步,锂离子电池也成为纯电动动力汽车和混合动力汽车动力源的最佳候选者之一。然而,当前商用的锂离子电池多采用易泄露、易挥发、易爆炸的有机电解液,大大降低了锂离子电池的安全性能和能量密度。因此采用固态电解质代替传统的液态电解质可以有效地解决上述问题。固态电解质分为无机固态电解质和有机固态聚合物电解质。无机固态电解质强度好,但是无弹性、不易加工,这会导致电解质与电极之间界面阻抗大的问题,难以进行商业化应用。而有机固态聚合物电解质不仅具有一定的电导率,而且还具有高分子聚合物的特性,为锂离子电池向固态化、安全化、超薄化等方向提供了可用材料。同时,有机聚合物电解质也会大大促进可穿戴电子产品的发展。

[0003] 目前,固态聚合物电解质面临的主要问题是室温离子电导率低、界面阻抗大、机械强度不高。聚碳酸酯类化合物具有良好的室温离子电导率、界面相容性和化学稳定性,但是机械性能不佳。将金属盐溶于聚合物后,再与支撑膜进行复合,得到的固态聚合物电解质膜同时具备良好的离子电导率和力学性能,极大的减小了界面阻抗,这为固态电池的应用提供了一个新的动力。

### 发明内容

[0004] 本发明的主要目的是解决现有固态聚合物电解质面临的低电导率、高界面阻抗和较差的机械性能等问题而提供了一种类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备方法及其在固态锂离子电池中的应用。

[0005] 本发明为实现上述目的采用如下技术方案,类三明治结构固态聚合物电解质膜,其特征在于是通过在支撑膜两侧分别涂覆溶液A和溶液B制得的,其中溶液A中包含有聚合物和碱金属盐,溶液B中包含有聚合物、碱金属盐和增塑剂,所述支撑膜为聚丙烯膜或无纺布纤维膜,所述聚合物为聚氧化乙烯(PEO)、聚碳酸丙烯酯(PPC)、聚碳酸亚乙酯(PEC)、聚碳酸亚乙烯酯(PVC)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的一种或多种,所述碱金属盐为 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI)、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)或 $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ (LiDFOB)中的一种或多种,所述增塑剂为丁二腈(SN)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、碳酸乙烯酯(EC)或聚乙二醇二甲醚(PEGDME)中的一种或多种。

[0006] 类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备方法,其特征在于具体步骤为:

- [0007] (1)取质量比为2~6:1的聚合物和碱金属盐溶于乙腈中,搅拌混合均匀得到溶液A;
- [0008] (2)取一半溶液A并向其中加入增塑剂,充分搅拌混合均匀得到溶液B;
- [0009] (3)在支撑膜两面分别涂覆溶液A和溶液B,然后置于真空干燥箱中干燥12~24h制得类三明治结构固态聚合物电解质膜。
- [0010] 一种使用类三明治结构固态聚合物电解质膜的固态锂离子电池的制备方法,其特征在于具体步骤为:将所制备的类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液B的一面紧贴于正极片上,再将负极片放在类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液A上,在氩气手套箱中装配成固态锂离子电池。
- [0011] 进一步优选,所述正极片中的正极活性材料为镍钴锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂或锰酸锂。
- [0012] 进一步优选,所述负极片中的负极材料为钛酸锂、石墨、金属锂或锂合金。
- [0013] 本发明提供的固态锂离子电池的制备方法中,其固态聚合物电解质膜采用类三明治结构,涂覆溶液A一面的固态聚合物电解质膜能够很好地增加电极与固态聚合物电解质之间的接触性,从而提高固态电池的循环稳定性。涂覆溶液B一面的固态聚合物电解质膜含有增塑剂,可以降低正极活性层与固态聚合物电解质之间的接触内阻,提高锂离子电导率。支撑膜可以增加固体聚合物电解质的机械性能。

#### 附图说明

- [0014] 图1是实施例1与对比例1制得的固态锂离子电池室温下的阻抗图;
- [0015] 图2是实施例1与对比例1制得的固态锂离子电池的循环性能图。

#### 具体实施方式

- [0016] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。
- [0017] 实施例1
- [0018] 正极片的制备:
- [0019] 按照80:10:10的质量百分比将正极活性材料磷酸铁锂、导电剂乙炔黑和粘结剂PPC加入到适量无水乙腈中,搅拌混合均匀配制成浆料并涂覆在铝箔上,然后将其放入40℃烘箱中干燥30min,随后在80℃真空箱中干燥24h即得到磷酸铁锂正极片。
- [0020] 类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备:
- [0021] 取PPC 1g和碱金属盐LiTFSI 0.5g溶于适量乙腈中,搅拌混合均匀得到溶液A;取一半溶液A并向其中加入0.2g增塑剂SN,充分搅拌混合均匀得到溶液B;在聚丙烯膜两面分别涂覆溶液A和溶液B,放入真空干燥箱中干燥12h后得到类似三明治结构固态聚合物电解质膜。
- [0022] 固态锂离子电池的制备:
- [0023] 将所制备的类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液B的一面紧贴于磷酸铁锂正极片上,再将金属锂片放在类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液A上,在氩气手套箱中装配成固态锂离子电池。

[0024] 图1给出了本实施例制得的固态锂离子电池室温下的阻抗图,测试采用辰华CHI760B型电化学工作站。

[0025] 图2给出了本实施例制得的固态锂离子电池的循环性能图。由图可知,通过该方法制备的固态锂离子电池用类三明治结构固态聚合物电解质膜,表现出优异的电化学性能。

[0026] 实施例2

[0027] 正极片的制备:

[0028] 按照70:10:20的质量百分比将正极活性材料镍钴锰、导电剂乙炔黑和粘结剂PEO加入到适量无水乙腈中,搅拌混合均匀配制成浆料并涂覆在铝箔上,然后将其放入40℃烘箱中干燥30min,随后在80℃真空箱中干燥24h即得到镍钴锰酸锂正极片。

[0029] 类三明治结构固态聚合物电解质膜的制备:

[0030] 取PEO 1g和碱金属盐LiTFSI 0.17g溶于适量乙腈中,搅拌混合均匀得到溶液A;取一半溶液A并向其中加入0.6g增塑剂SN,充分搅拌混合均匀得到溶液B;在无纺织纤维膜两面分别涂覆溶液A和溶液B,放入真空干燥箱中干燥12h后得到类似三明治结构固态聚合物电解质膜。

[0031] 固态锂离子电池的制备:

[0032] 将所制备的类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液B的一面紧贴于镍钴锰酸锂正极片上,再将金属锂片放在类三明治结构固态聚合物电解质膜涂覆溶液A上,在氩气手套箱中装配成固态锂离子电池。

[0033] 对比例1

[0034] 该对比例与实施例1不同之处在于:在聚丙烯膜两面均涂覆溶液B形成单层固体聚合物电解质膜代替类三明治结构固态聚合物电解质膜。

[0035] 图1给出了本对比例制得的固态锂离子电池室温下的阻抗图,测试采用辰华CHI760B型电化学工作站。

[0036] 图2给出了本对比例制得的固态锂离子电池的循环性能图。

[0037] 本发明制备的类三明治结构固态电解质膜与正极片能够很好地接触,极大地减小了界面阻抗,应用在固态锂离子电池中表现出优异的电化学性能。

[0038] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

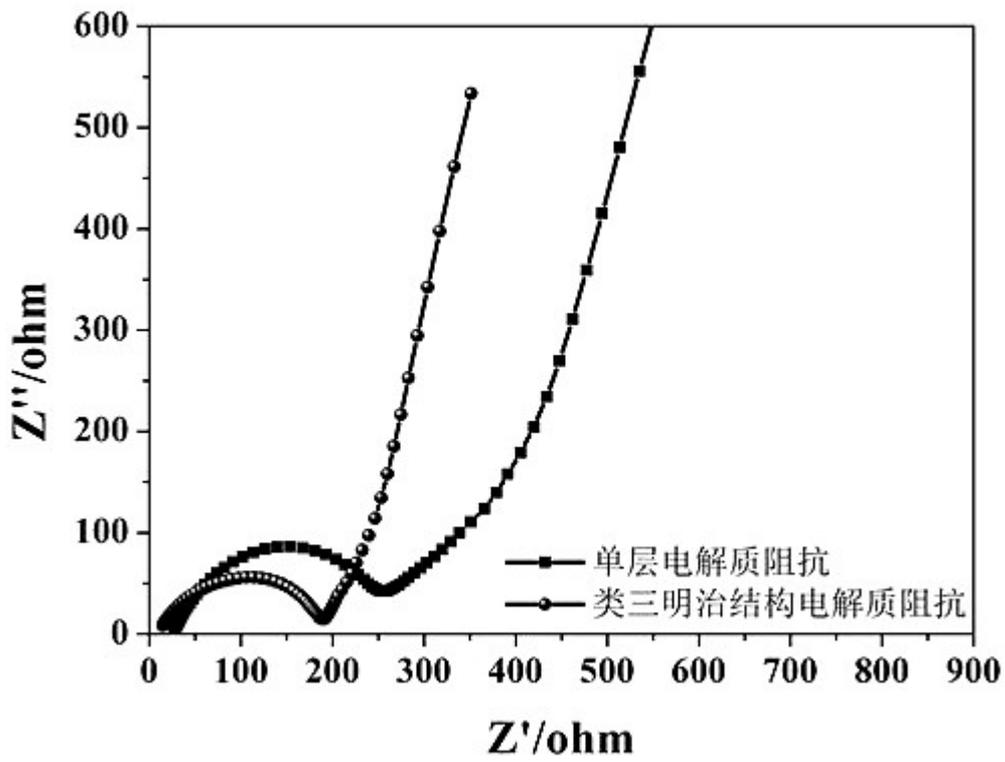


图1

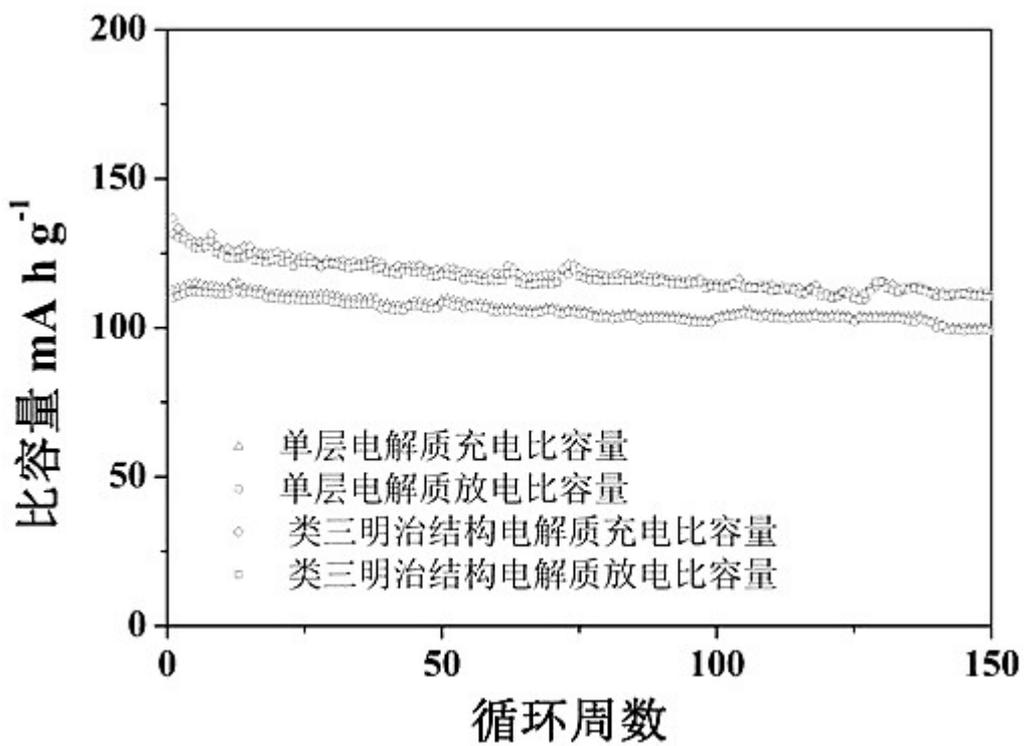


图2