



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109167090 A

(43)申请公布日 2019.01.08

(21)申请号 201810989376.8

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2018.08.28

(71)申请人 长沙矿冶研究院有限责任公司

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区麓山南路966号

(72)发明人 何特特 涂飞跃 鞠博伟 王艳华

覃事彪 景茂祥 杨华 陈浩
华松 沈湘黔

(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

代理人 魏龙霞

(51)Int.Cl.

H01M 8/1018(2016.01)

H01M 8/1069(2016.01)

H01M 8/1086(2016.01)

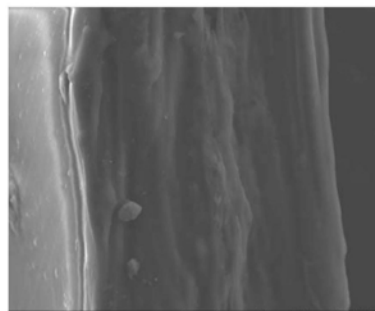
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种聚合物基固态电解质的成膜方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚合物基固态电解质的成膜方法,包括以下步骤:(1)将锂盐、聚合物加入到极性溶剂中,搅拌均匀形成粘度为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的均匀浆料;(2)在刚性基板上刮涂或喷涂所述浆料形成一层湿膜,然后在湿膜表面覆盖多孔骨架材料;(3)将所述浆料均匀涂覆到多孔骨架材料上形成一层湿膜,烘干,形成聚合物基固态电解质膜。本发明的成膜方法中通过两次涂膜,聚合物浆料能很好的吸附在多孔骨架材料的内部和表面,达到充分浸润的效果,有利于气泡的排出,干燥后,形成两面光滑、结构均匀、内部无缺陷的聚合物固态电解质膜,从而保证了聚合物基固态电解质的离子电导率和拉伸强度。



1. 一种聚合物基固态电解质的成膜方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将锂盐、聚合物加入到极性溶剂中,搅拌均匀形成粘度为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的均匀浆料;

(2) 在刚性基板上刮涂或喷涂所述浆料形成一层湿膜,然后在湿膜表面覆盖多孔骨架材料;

(3) 将所述浆料均匀涂覆到多孔骨架材料上形成一层湿膜,烘干,形成聚合物基固态电解质膜。

2. 如权利要求1所述的成膜方法,其特征在于,所述多孔骨架材料的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,孔径分布在 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

3. 如权利要求1所述的成膜方法,其特征在于,所述多孔骨架材料为纤维素无纺布、PET无纺布、玻璃纤维布、聚酰亚胺无纺布中的一种或几种。

4. 如权利要求1所述的成膜方法,其特征在于,所述步骤(2)中,湿膜厚度为 $50\sim 150\mu\text{m}$;所述步骤(3)中,湿膜厚度为 $100\sim 300\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求1所述的成膜方法,其特征在于,所述刚性基板为玻璃板、不锈钢板、聚四氟乙烯板中的一种或几种。

6. 如权利要求1~5任一项所述的成膜方法,其特征在于,所述锂盐占聚合物的质量分数为 $2\%\sim 40\%$ 。

7. 如权利要求1~5任一项所述的成膜方法,其特征在于,所述步骤(2)中,烘干的方式为先在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 鼓风烘干 $8\sim 14$ 小时,再在 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 下真空烘干 $12\sim 14$ 小时。

8. 如权利要求1~5任一项所述的成膜方法,其特征在于,所述锂盐为高氯酸锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂的一种或者几种。

9. 如权利要求1~5任一项所述的成膜方法,其特征在于,所述聚合物为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚(三亚甲基碳酸酯)体、聚(碳酸丙烯酯)体、聚(碳酸乙酯)、聚(碳酸亚乙酯)、聚甲基丙烯酸酯中的一种或几种;所述极性溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、氯苯、氯仿、乙腈、丁二腈、甲苯、甲醇、无水乙醇的一种或几种。

一种聚合物基固态电解质的成膜方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池制备技术领域,尤其涉及一种聚合物基固态电解质成膜工艺。

背景技术

[0002] 固态电池是当下锂电技术中最炙手可热的技术路线之一,而影响固态电池产业化发展的难点之一在于固态电解质膜的产业化工艺。目前,聚合物电解质膜的制备技术仍然主要采用浇筑、流延等液相法进行,此种方法必须要有基材作为液态浆料的支撑层。在传统的基板采用一次成膜法制备聚合物膜,因为基板侧的液-固张力两相不能完全润湿而产生的孔隙,或者在溶剂挥发过程中底层产生的气泡不能排出等原因,使基板侧聚合物膜具有较差的表面光洁度;尤其是在聚合物加入无机填料成膜时,这种情况会进一步恶化。

[0003] 引入多孔骨架可以极大地提高聚物质膜的机械强度,同时有利于膜干燥过程中气泡的排出,并改善聚合物的相关性能,这种“刚柔并济”的思路越来越多地被实验室工艺和产业工艺所关注。然而,多孔骨架的厚度、孔径大小、对浆料的润湿性差异等特点,使得基于多孔骨架聚合物膜的成膜质量存在一定问题,如:聚合物膜骨架露出、结构均一性差、致密度不高、填料分布不均匀等问题。如何改变工艺以适应骨架成膜的需要是必然要关注的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服上述技术中存在的不足和缺陷,提供一种基于多孔骨架的聚合物基固态电解质成膜方法,通过控制聚合物浆料的粘度和多孔骨架的厚度与孔隙,并在基板上二次成膜,实现浆料在骨架中的充分浸润(骨架成膜工艺的核心是保证浆料对多孔骨架的充分浸润),获得表面光滑、结构均匀致密的固态电解质膜。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种聚合物基固态电解质的成膜方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将锂盐、聚合物加入到极性溶剂中,搅拌均匀形成粘度为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的均匀浆料;较高且合适的粘度有利于填料在浆料中较好地分散,在保证在浆料中加入其他填料时,填料可以在搅拌或者超声过程中均匀地分散在浆料中,并且在后期的干燥过程中,填料的沉降不会很严重;同时,粘度不能过高,否则在基板侧浆料中的气泡在涂膜和干燥过程中难以排出,影响成膜质量;

[0008] (2) 在刚性基板上刮涂或喷涂所述浆料形成一层湿膜,然后在湿膜表面覆盖多孔骨架材料;

[0009] (3) 将所述浆料均匀涂覆到多孔骨架材料上形成一层湿膜,烘干,形成聚合物基固态电解质膜。

[0010] 上述的成膜方法,优选的,所述多孔骨架材料的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,孔径分布在 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0011] 上述的成膜方法,优选的,所述多孔骨架材料为纤维素无纺布、PET无纺布、玻璃纤维布、聚酰亚胺无纺布中的一种或几种。

[0012] 上述的成膜方法,优选的,所述步骤(2)中,湿膜厚度为50~150um;所述步骤(3)中,湿膜厚度为100~300um。控制湿膜的厚度可以保证在膜在彻底干燥后,骨架不会因为表面聚合物的不足而露出,从而影响膜的电化学性能,也不会致使膜在干燥后过厚。

[0013] 上述的成膜方法,优选的,所述刚性基板为玻璃板、不锈钢板、聚四氟乙烯板中的一种或几种。

[0014] 上述的成膜方法,优选的,所述锂盐占聚合物的质量分数为2%~40%。

[0015] 上述的成膜方法,优选的,所述步骤(2)中,烘干的方式为先在60~80℃鼓风烘干8~14小时,再在90~110℃下真空烘干12~14小时。采用鼓风和真空相结合的方式进行干燥,既可以保证膜的平整性,不会起泡,又能保证膜的干燥效率,能够充分被干燥。

[0016] 上述的成膜方法,优选的,所述锂盐为高氯酸锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、六氟砷酸锂、四氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂的一种或者几种。

[0017] 上述的成膜方法,优选的,所述聚合物为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚(三亚甲基碳酸酯)体、聚(碳酸丙烯酯)体、聚(碳酸乙烯酯)、聚(碳酸亚乙烯酯)、聚甲基丙烯酸酯中的一种或几种;所述极性溶剂为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、氯苯、氯仿、乙腈、丁二腈、甲苯、甲醇、无水乙醇的一种或几种。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0019] (1) 本发明的成膜方法中通过两次涂膜,聚合物浆料能很好的吸附在多孔骨架材料的内部和表面,达到充分浸润的效果,有利于气泡的排出,干燥后,形成两面光滑、结构均匀、内部无缺陷的聚合物固态电解质膜,从而保证了聚合物基固态电解质的离子电导率和拉伸强度。

[0020] (2) 本发明的成膜方法制成的固体电解质膜成分均一性好,两面均十分光洁,内部无孔隙,且厚度较为均匀,电化学性能稳定。

[0021] (3) 本发明的成膜方法,便于产业化的连续生产,生产效率高,特别适合多相复合电解质膜。

[0022] 综上,本发明的成膜方法,其采用的两次成膜工艺相比于传统的成膜方法,润湿性更好,结构更均匀;同时本发明的成膜方法简单,容易制备超薄、大面积的电解质膜。

附图说明

[0023] 图1为本发明实施例1的聚合物基固态电解质聚合物膜表面的SEM照片。

[0024] 图2为本发明实施例1的聚合物基固态电解质聚合物膜截面的SEM照片。

[0025] 图3为本发明实施例1的聚合物基固态电解质的LSV曲线。

[0026] 图4为本发明实施例1的聚合物基固态电解质的离子电导率测试曲线。

具体实施方式

[0027] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本文发明做更全

面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0028] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0029] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0030] 实施例1:

[0031] 一种本发明的聚合物基固态电解质的成膜方法,包括以下步骤:

[0032] (1) 将0.5g高氯酸锂加入到10gDMF中,搅拌2小时使锂盐充分溶解;

[0033] (2) 将3g聚甲基乙撑碳酸酯加入到步骤(1)后的混合溶液中,搅拌6小时,通过添加DMF调整粘度至10Pa·s,得到混合均匀的聚合物浆料;

[0034] (3) 将浆料在玻璃基板上刮涂一层50um湿膜,接着在湿膜表面覆盖纤维素无纺布;

[0035] (4) 采用刮涂的方法将步骤(2)得到的聚合物浆料均匀涂覆在厚度为30um、孔径分布在0.5um~1um的纤维素无纺布的表面,厚度200um,然后置于60℃烘箱中干燥12h,再移入100℃真空箱中继续干燥12h,得到聚合物基固态电解质膜。

[0036] 本实施例制备得到的聚合物基固态电解质膜的截面和表面的SEM分别如图1和图2所示,观察聚合物膜表面及内部的缺陷情况:聚合物膜的两表面光洁,内部密实,无微孔。

[0037] 将本实施例的聚合物固态电解质膜和传统方法涂覆的固态电解质膜进行电化学窗口(图3)和室温离子电导率测试(图4),测试方法分别为:(1)在手套箱中用2025电池壳组装“不锈钢/聚合物膜/锂”结构的LSV测试电池进行电化学窗口测试,扫速为0.5mV/s,电压范围为开路电压—6V。(2)在手套箱中用2025电池壳组装“不锈钢/聚合物膜/不锈钢”结构的阻塞电池进行阻抗测试,频率范围为1MHz—1Hz;膜的阻抗值为半圆与横轴的右交点。由图可知,本发明的成膜方法形成的聚合物基固态电解质的拉伸强度和电导率上具有明显的优势。

[0038] 实施例2:

[0039] 一种本发明的聚合物基固态电解质的成膜方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 将0.8g双(三氟甲基磺酰)亚胺锂加入到10g乙腈中,搅拌2小时使锂盐充分溶解;

[0041] (2) 将5g聚环氧乙烷加入到步骤(1)后的混合溶液中,剧烈搅拌24小时,添加少量乙腈调整粘度至30Pa·s,得到混合均匀的聚合物浆料;

[0042] (3) 将浆料在不锈钢基板上喷涂一层120um湿膜,接着在湿膜表面覆盖PET无纺布;

[0043] (4) 采用喷涂的方法将步骤(2)得到的聚合物浆料均匀涂覆在厚度为10um、孔径分布在25~40um的PET无纺布的表面,厚度控制在150um,然后置于80℃烘箱中干燥12h,得到聚环氧乙烷聚合物膜,再移入100℃真空箱中继续干燥12h,得到聚合物基固态电解质膜。

[0044] 实施例3:

[0045] 一种本发明的聚合物基固态电解质的成膜方法,包括以下步骤:

[0046] (1) 将0.25g二氟草酸硼酸锂加入到10g四氢呋喃中,搅拌2小时使锂盐充分溶解;

[0047] (2) 将4g聚碳酸乙烯酯加入到步骤(1)后的混合溶液中,搅拌6小时,添加四氢呋喃调整粘度至20Pa·s,得到混合均匀的聚合物浆料;

[0048] (3) 将浆料在聚四氟乙烯基板上刮涂一层150 μm 湿膜,接着在湿膜表面覆盖玻璃纤维布;

[0049] (4) 采用刮涂的方法将步骤(2)得到的聚合物浆料均匀涂覆在厚度为250 μm 、孔径分布在5 μm ~10 μm 的玻璃纤维布的表面,厚度控制在300 μm ,然后置于60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥12h,再将初步干燥后的聚合物膜移入100 $^{\circ}\text{C}$ 真空箱中继续干燥12h,得到聚合物基固态电解质膜。

[0050] 实施例4:

[0051] 一种本发明的聚合物基固态电解质的成膜方法,包括以下步骤:

[0052] (1) 将0.6g双草酸硼酸锂加入到8g二甲基亚砷中,搅拌2小时使锂盐充分溶解;

[0053] (2) 将6.5g聚偏氟乙烯加入到步骤(1)后的混合溶液中,剧烈搅拌24小时,添加二甲基亚砷调整粘度至50Pa \cdot s,得到混合均匀的聚合物浆料;

[0054] (3) 将浆料在聚四氟乙烯基板上喷涂一层150 μm 湿膜,接着在湿膜表面覆盖聚酰亚胺无纺布;

[0055] (4) 采用喷涂的方法将步骤(2)得到的聚合物浆料均匀涂覆在厚度为100 μm 、孔径分布在0.5 μm ~3 μm 的聚酰亚胺无纺布的表面,厚度控制在100 μm ,然后置于80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥12h,将初步干燥后的聚合物膜移入100 $^{\circ}\text{C}$ 真空箱中继续干燥12h,得到聚合物基固态电解质膜。

[0056] 相对于实施例1、2、3、4,分别采用传统一次涂覆方法设计对比例1、2、3、4,具体材料与相对应的实施例相同,区别在于:工艺过程中第(3)步骤省略掉首先在基板上涂覆一层湿膜的步骤,而是直接将多孔骨架铺在基板上,将电解质浆料涂覆于其上,其他过程相同。

[0057] 测试上述各实施例和对比例中的聚合物基固态电解质膜的厚度、拉伸强度、电化学窗口和电导率,结果如表1所示。由表1可知,由本发明的技术方案制备的聚合物基固态电解质的拉伸强度和离子电导率明显提高。

[0058] 表1

[0059]

	厚度 (μm)	电化学窗口 (V)	离子电导率 ($\times 10^{-4}\text{S/cm}$)	拉伸强度 (MPa)
实施例 1	50 \pm 3	4.5	3	26
对比例 1	41 \pm 3	4.5	0.2	8
实施例 2	30 \pm 1	3.9	0.4	40
对比例 2	25 \pm 1	3.8	0.09	12
实施例 3	310 \pm 10	4.0	0.9	34
对比例 3	278 \pm 6	4.0	0.23	14
实施例 4	155 \pm 8	4.5	0.1	28
对比例 4	125 \pm 5	4.3	0.06	9

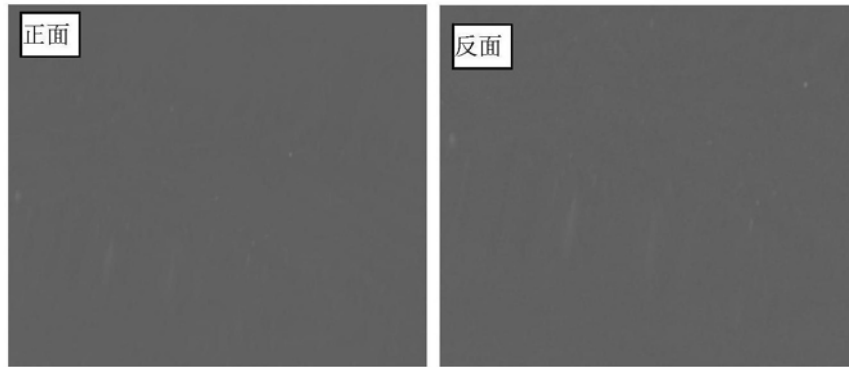


图1

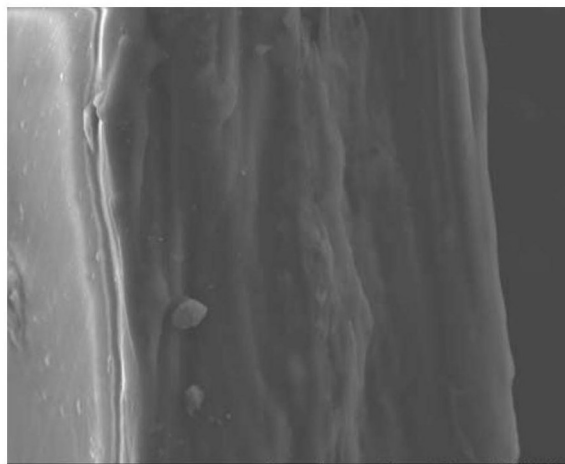


图2

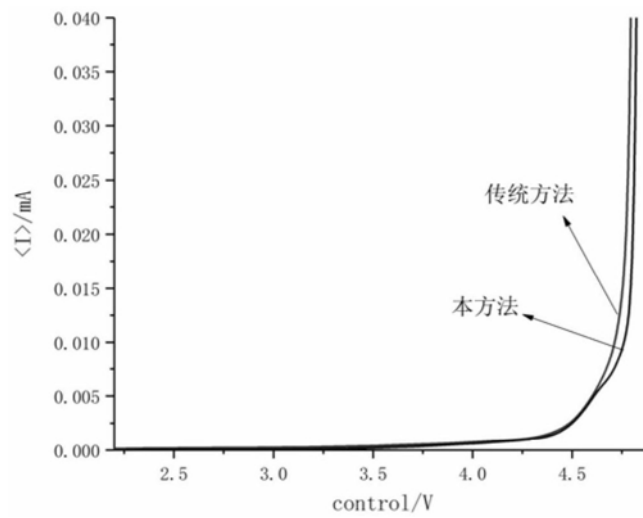


图3

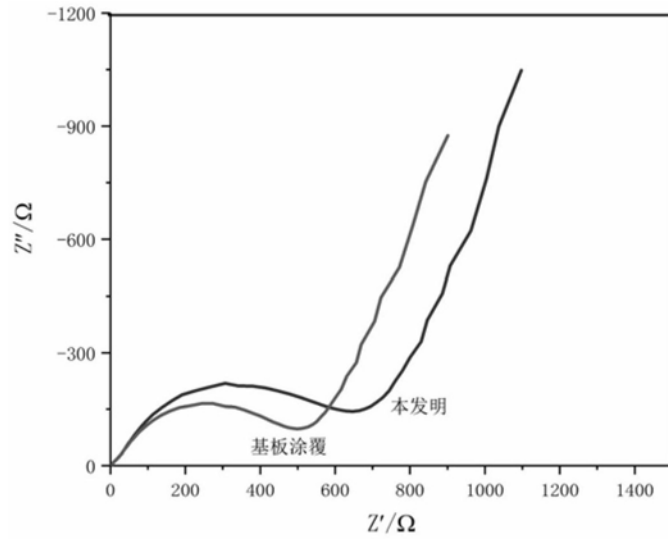


图4