



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114678515 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(21) 申请号 202210382931.7

(22) 申请日 2022.04.12

(71) 申请人 珠海中科先进技术研究院有限公司

地址 519060 广东省珠海市香洲区唐家湾
镇龙园智慧park5栋

申请人 珠海市担杆镇资产经营中心

(72) 发明人 陈正件 徐林

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901

专利代理师 袁善民

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

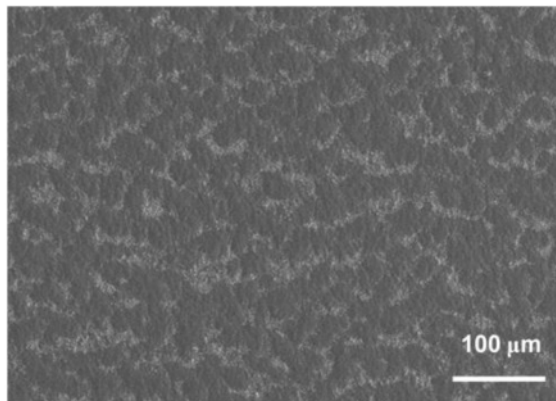
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种多孔聚合物涂层铜电极及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔聚合物涂层铜电极及其制备方法和应用,涉及电极材料技术领域。该多孔聚合物涂层铜电极包括聚合物涂层和铜基底;采用的聚合物为聚苯乙烯-b-聚乙二醇、聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶。本发明通过简单的嵌段共聚物自组装的方法,制备了具有孔径可控且分布均匀的多孔聚合物涂层,成功实现了锂的连续均匀沉积,抑制了锂枝晶的生长,提高了锂离子电池的循环寿命。



1. 一种多孔聚合物涂层铜电极,其特征在于,包括聚合物涂层和铜基底;所述聚合物涂层成分为聚苯乙烯-b-聚乙二醇、聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶。

2. 根据权利要求1所述的多孔聚合物涂层铜电极,其特征在于,所述聚苯乙烯-b-聚乙二醇中,聚苯乙烯嵌段与聚乙二醇嵌段比例为1:10-10:1;所述聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯中,聚苯乙烯嵌段与聚甲基丙烯酸甲酯嵌段比例为1:10-10:1;所述聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶中,聚苯乙烯嵌段与聚-4-乙烯基吡啶嵌段比例为1:10-10:1。

3. 根据权利要求1所述的多孔聚合物涂层铜电极,其特征在于,所述聚合物涂层的厚度为80-300nm。

4. 如权利要求1-3任一项所述的多孔聚合物涂层铜电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将聚合物溶解于有机溶剂中得到聚合物溶液,将得到的聚合物溶液涂敷于金属铜表面,得到多孔聚合物涂层铜电极。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括甲苯、氯仿、丙酮、环己烷或乙酸。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物溶液涂敷完毕后,还包括清洗的步骤。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,清洗所用清洗剂为水或乙酸。

8. 如权利要求1-3任一项所述的多孔聚合物涂层铜电极在锂离子电池中的应用。

一种多孔聚合物涂层铜电极及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料技术领域,特别是涉及一种多孔聚合物涂层铜电极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂金属电池在电镀/剥离过程中,活泼锂与电解液的无限副反应、枝晶生长、无限增长的体积效应等问题导致电池容量迅速衰减,电池循环寿命降低。通过在电极/电解质界面人工设计SEI膜是解决锂金属电池问题最直接的调控方法,来达到改善电池性能的目的。锂负极的“无宿主”性质使其在循环过程中产生巨大的体积变化,也是导致锂金属电池性能差的一个主要原因。

[0003] 因此,通过设计“宿主”来做为锂沉积的载体成为有效的方法。先前方法报道具有微纳米聚合物SEI膜/隔膜/固体电解质的方法可以有效提高锂金属电池稳定性。以此可知,纳米级多孔通道可以作为锂沉积的优先载体,引导锂离子在孔内传输。但先前方法存在过程复杂且孔径难以有效调控的缺陷,同时,难以实现工业化生产。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种多孔聚合物涂层铜电极及其制备方法和应用,以解决上述现有技术存在的问题,保证锂金属电池的性能,提高循环寿命。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0006] 本发明提供一种多孔聚合物涂层铜电极,包括聚合物涂层和铜基底;所述聚合物涂层成分为聚苯乙烯-b-聚乙二醇、聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶;

[0007] 进一步地,所述聚合物涂层成分的亲水嵌段与疏水嵌段比例为1-10:1-10;具体的:所述聚苯乙烯-b-聚乙二醇中,聚苯乙烯嵌段与聚乙二醇嵌段比例为1:10-10:1;所述聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯中,聚苯乙烯嵌段与聚甲基丙烯酸甲酯嵌段比例为1:10-10:1;所述聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶中,聚苯乙烯嵌段与聚-4-乙烯基吡啶嵌段比例为1:10-10:1。

[0008] 进一步地,所述聚合物涂层的厚度为80-300nm。

[0009] 本发明还提供上述多孔聚合物涂层铜电极的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 将所述聚合物溶解于有机溶剂中,将得到的聚合物溶液涂敷于金属铜表面,得到所述多孔聚合物涂层铜电极。

[0011] 进一步地,所述有机溶剂包括甲苯、氯仿、丙酮、环己烷或乙酸。

[0012] 进一步地,所述聚合物溶液涂敷完毕后,还包括清洗去除亲水嵌段的步骤。

[0013] 进一步地,清洗所用清洗剂为水或乙酸。

[0014] 本发明还提供上述多孔聚合物涂层铜电极在锂离子电池中的应用。

[0015] 本发明公开了以下技术效果:

[0016] 本发明通过简单的嵌段共聚物自组装的方法,两嵌段在溶剂挥发过程中发生相分离,再利用选择性溶剂清洗一富集相,形成多孔结构,制备了具有孔径可控且分布均匀的多孔聚合物涂层,成功实现了锂的连续均匀的沉积,抑制了锂枝晶的生长,提高了锂金属电池的循环寿命。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1为本发明实施例1制备得到的聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体形貌图;

[0019] 图2为本发明实施例1、实施例4与对比例1制备得到的聚合物涂层集流体的库伦效率图;

[0020] 图3为不同电极的锂沉积形貌图;其中:A为对比例1的纯铜电极锂沉积形貌图,B为实施例1的多孔聚合物涂层电极锂沉积形貌图。

具体实施方式

[0021] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

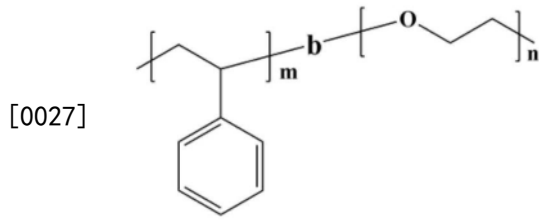
[0022] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0023] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本文所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

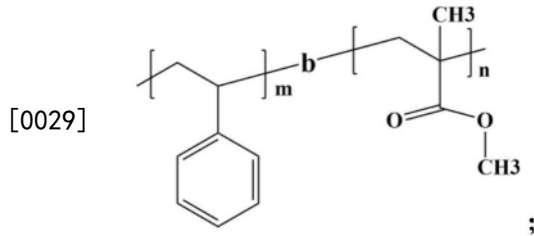
[0024] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0025] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

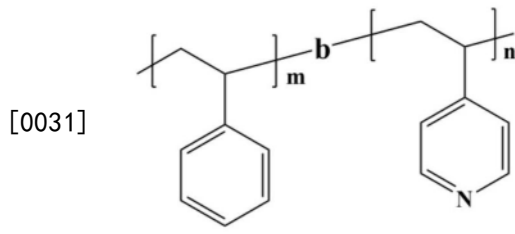
[0026] 本发明中,聚苯乙烯-b-聚乙二醇的结构如下:



[0028] 聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯的结构如下：



[0030] 聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶的结构如下：



[0032] 实施例1

[0033] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=10:1的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于环己烷中配置8mg/mL聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。

[0034] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度80nm,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度80nm)。

[0035] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能,具体如下:

[0036] 在充满氩气且水、氧值均小于0.1ppm的手套箱中,使用直径为14mm,厚度为1mm的锂片、直径18mm的隔膜(Celgard 2325)和1mol/L的双三氟甲基磺酰亚胺锂、含有2wt%硝酸锂的1,3-二氧戊环/乙二醇二甲醚(v/v=1:1)的电解液,进行型号为CR2025的扣式电池的组装。具有聚合物涂层集流体的直径为16mm。组装顺序依次为负极壳、弹片、垫片、锂片、夹层、隔膜、多孔聚合物涂层铜电极、正极壳,用电动封装机将电池密封。组装半电池时,锂片为工作电极,多孔聚合物涂层铜电极为对电极。

[0037] 在1mA/cm²的电流密度和容量1mAh/cm²条件下,稳定循环175圈。

[0038] 本发明实施例1制备得到的聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体形貌图如图1所示。

[0039] 实施例2

[0040] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=1:10的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于环己烷中配置8mg/mL聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。

[0041] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度80nm,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度80nm)。

- [0042] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。
- [0043] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环200圈。
- [0044] 实施例3
- [0045] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=1:1的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于氯仿中配置 $8\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。
- [0046] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度 80nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度 80nm)。
- [0047] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。
- [0048] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环135圈。
- [0049] 实施例4
- [0050] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=10:1的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于氯仿中配置 $8\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。
- [0051] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度 80nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度 80nm)。
- [0052] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。
- [0053] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环130圈。
- [0054] 实施例5
- [0055] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=1:1的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于环己烷中配置 $8\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。
- [0056] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度 80nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度 80nm)。
- [0057] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。
- [0058] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环180圈。
- [0059] 实施例6
- [0060] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=1:10的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于氯仿中配置 $8\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。
- [0061] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度 80nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度 80nm)。
- [0062] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。
- [0063] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环125圈。
- [0064] 实施例7
- [0065] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=1:10的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于环己烷中配置 $16\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。
- [0066] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度 120nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌

段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度120nm)。

[0067] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。

[0068] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环180圈。

[0069] 实施例8

[0070] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚乙二醇嵌段=1:10的聚苯乙烯-b-聚乙二醇于环己烷中配置 $25\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液。

[0071] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚乙二醇溶液来制备聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层,聚合物涂层的厚度 300nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚乙二醇嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚乙二醇涂层集流体(涂层厚度 300nm)。

[0072] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。

[0073] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环150圈。

[0074] 实施例9

[0075] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚甲基丙烯酸甲酯嵌段=1:1的聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯于环己烷中配置 $8\text{mg}/\text{mL}$ 聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯溶液。

[0076] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯溶液来制备聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯涂层,聚合物涂层的厚度 80nm ,然后在乙酸中清洗30分钟去除聚甲基丙烯酸甲酯嵌段,得到具有聚苯乙烯-b-聚甲基丙烯酸甲酯涂层集流体(涂层厚度 80nm)。

[0077] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。

[0078] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环165圈。

[0079] 实施例10

[0080] 步骤1:溶解聚苯乙烯嵌段:聚-4-乙烯基吡啶嵌段=1:1的聚聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶于氯仿中配置 $8\text{mg}/\text{mL}$ 聚聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶溶液。

[0081] 步骤2:利用匀胶机在铜电极上旋涂聚聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶溶液来制备聚聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶涂层,聚合物涂层的厚度 80nm ,然后在去离子水中清洗30分钟去除聚-4-乙烯基吡啶嵌段,得到具有聚聚苯乙烯-b-聚-4-乙烯基吡啶涂层集流体(涂层厚度 80nm)。

[0082] 步骤3:组装扣式电池并测试电池循环性能。扣式电池组装步骤同实施例1。

[0083] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环160圈。

[0084] 对比例1

[0085] 以铜电极(裸铜)为集流体组装扣式电池,测试电池循环性能,扣式电池组装步骤同实施例1。

[0086] 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和容量 $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 条件下,稳定循环60圈。

[0087] 图2为本发明实施例1、实施例4与对比例1制备得到的聚合物涂层集流体的库伦效率图。由图2可以看出嵌段聚合物的结构对电池循环稳定性影响非常明显,没有多孔结构形成的涂层只是稍改善电池的循环稳定性,然而形成多孔结构后大大改善了电池的循环稳定性。由此可见,本发明提出了一种制备高循环稳定性电池电极涂层的方法。

[0088] 图3为不同电极的锂沉积形貌图;其中:A为对比例1的纯铜电极锂沉积形貌图,B为实施例1的多孔聚合物涂层电极锂沉积形貌图。可以看出,本发明利用多孔聚合物涂层成功

实现了锂的连续均匀沉积。

[0089] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

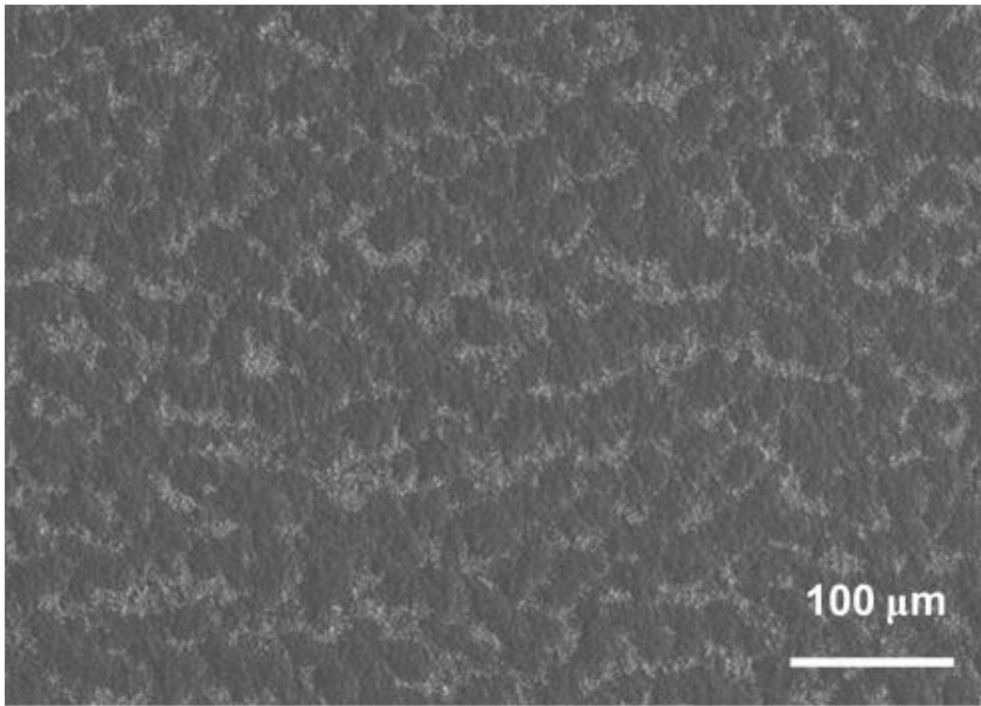


图1

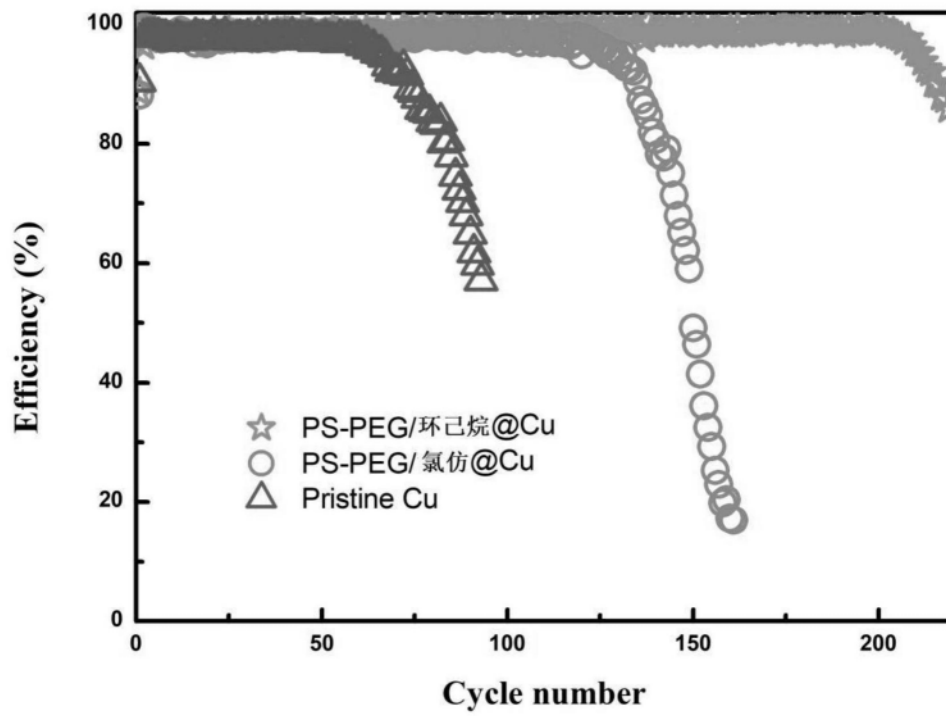


图2



图3