



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113788907 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 202111030918.7
 (22) 申请日 2021.09.03
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113788907 A
 (43) 申请公布日 2021.12.14
 (73) 专利权人 天津中电新能源研究院有限公司
 地址 300384 天津市滨海新区华苑产业区
 (环17外) 海泰华科五路6号17幢七层
 专利权人 钱塘科技创新中心
 (72) 发明人 郑涛 刘婧 韩越 王磊 桑林
 刘兴江
 (74) 专利代理机构 天津诺德知识产权代理事务
 所(特殊普通合伙) 12213
 专利代理师 朱卉

(51) Int.Cl.
 C08F 218/00 (2006.01)
 C08F 220/32 (2006.01)
 C08F 222/20 (2006.01)
 C09D 131/00 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2010.01)
 H01M 10/0562 (2010.01)
 H01M 10/0565 (2010.01)
 H01M 10/0585 (2010.01)

(56) 对比文件
 CN 110105502 A, 2019.08.09
 US 2002114997 A1, 2002.08.22
 US 2018171063 A1, 2018.06.21
 CN 109119573 A, 2019.01.01
 审查员 祝鹏

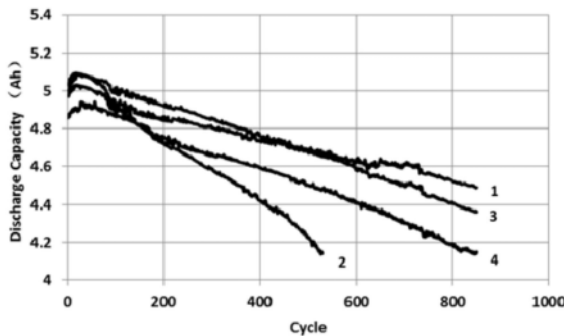
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

3D网络准固态电解质、准固态锂离子电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供3D网络准固态电解质、准固态锂离子电池及其制备方法,包括:交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂;其中,所述锂盐的质量百分比30-60%,所述交联剂的质量百分比为0.1-1%,所述聚合单体的质量百分比为10-50%,所述浸润剂的质量百分比为10-50%,所述引发剂的质量百分比为0.01-0.1%。本发明的有益效果是准固态电池在一定程度上能够保证界面润湿,提高电池的安全性,并且准固态具有较高离子电导率,能够提高电池的电化学性能;3D网络准固态电解质具有较高的离子电导率,粘弹性较好,制备的固态锂离子电池具有较高的安全性,并且生产工艺易于实现。



1. 一种准固态锂离子电池,其特征在于,包括由正极活性材料制备得到的正极片、隔膜、由负极活性材料制备得到的负极片以及3D网络准固态电解质;

3D网络准固态电解质包括:交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂;其中,所述锂盐的质量百分比为30-60%,所述交联剂的质量百分比为0.1-1%,所述聚合单体的质量百分比为10-50%,所述浸润剂的质量百分比为10-50%,所述引发剂的质量百分比为0.01-0.1%;

其中,所述交联剂为多双键官能团单体,为聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚醚多丙烯酸酯中的一种或几种;

所述聚合单体为同时带有双键及环氧键的化合物,为丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸环氧丙酯,3,4-环氧己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或几种;

所述引发剂为双键引发剂,具体为过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、偶氮二异丁腈中的一种;所述浸润剂选择碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸酯和己二腈中的一种或几种;

所述正极片、隔膜、所述负极片使用叠片工艺进行叠加制备干电芯,再将所述准固态电解质注入所述干电芯中,所述准固态电解质采用先注液后进行原位聚合的工艺制备,先将交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂混合均匀后注入正极片与负极片之间,静置18-30h,再在温度为45-70℃的环境下原位聚合12-36h,得到准固态电池。

2. 根据权利要求1所述的准固态锂离子电池,其特征在于:所述锂盐选择六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂中的一种或几种,起到单体环氧开环原位聚合的作用。

3. 根据权利要求1所述的准固态锂离子电池,其特征在于:所述正极活性材料包括NCA、NCM523、NCM622、NCM811、LiFePO₄、富锂锰基、硫中的一种;

所述负极活性材料为石墨、氧化亚硅、锂金属、锂铝合金、锂硅合金、锂硼合金中的一种或几种;

所述隔膜选择涂覆或嵌入氧化物电解质的聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜、聚四氟乙烯隔膜、无纺布隔膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜中的一种。

4. 根据权利要求3所述的准固态锂离子电池,其特征在于:所述氧化物电解质选择LATP、LAGP、LLZO中的一种。

3D网络准固态电解质、准固态锂离子电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于固态电池技术领域,尤其是涉及3D网络准固态电解质、准固态锂离子电池制备方法。

背景技术

[0002] 随着新能源产业的迅猛发展,锂离子电池的能量密度也得到了很大的提高,随之而来的安全问题也困扰着锂离子电池的发展。现在的锂离子电池都是采用液态体系的电解液,在使用过程中易发生漏液、燃烧等危险,严重影响使用安全。

[0003] 采用固态电解质替代传统锂离子电池中的有机电解液开发的固态电池可以很好地缓解电池的安全问题,并且可以突破能量密度的“玻璃天花板”。但是固态电解质与极片的界面接触较差,极片内部颗粒间无有效的锂离子传导基元,严重影响锂离子的界面传输,并且大部分固态电解质体系在常温下离子电导率偏低,降低了固态电池的使用区间。

发明内容

[0004] 本发明要解决的问题是提供3D网络准固态电解质、准固态锂离子电池及其制备方法,利用双原位制备的3D网络有效的解决目前高能量密度安全性能差,固态电解质与极片的界面接触较差,极片内部颗粒间无有效的锂离子传导基元,严重影响锂离子的界面传输,并且大部分固态电解质体系在常温下离子电导率偏低,降低了固态电池的使用区间的问题。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种3D网络准固态电解质,其特征在于,包括:交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂;其中,所述锂盐的质量百分比为30-60%,所述交联剂的质量百分比为0.1-1%,所述聚合单体的质量百分比为10-50%,所述浸润剂的质量百分比为10-50%,所述引发剂的质量百分比为0.01-0.1%。

[0006] 优选地,所述交联剂为多双键官能团单体,优选为聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三羟基甲基丙烷三丙烯酸酯、聚醚多丙烯酸酯中的一种或几种;所述共聚单体为同时带有双键及环氧键的化合物,优选为丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸环氧丙酯,3,4-环氧己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或几种。

[0007] 优选地,所述锂盐选择六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂中的一种或几种,起到单体环氧开环原位聚合的作用。

[0008] 优选地,所述引发剂为双键引发剂,优选为氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、偶氮二异丁腈中的一种;

[0009] 所述浸润剂选择碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸酯、己二腈以及小分子量的聚合物等中的一种或几种。

[0010] 一种制备如权利要求1所述的3D网络准固态电解质的方法,其特征在于:将所述交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂,依次进行混合,混合均匀后得到混合液,将所述混合液在一定温度下进行原位聚合,得到准固态电解质。

[0011] 优选地,将所述交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂,依次进行混合的步骤中,混合时间为3-5h,得到所述混合液,再将所述混合液在温度为45-70℃的环境下原位聚合12-36h,得到所述准固态电解质。

[0012] 一种包括如权利要求1所述的3D网络准固态电解质的准固态锂离子电池中,其特征在于:所述准固态锂离子电池包括由正极活性材料制备得到的正极片、隔膜、由负极活性材料制备得到的负极片以及所述准固态电解质。

[0013] 优选地,所述正极活性材料包括但不限于NCA、NCM523、NCM622、NCM811、 Cr_xO_y 、 LiFePO_4 、富锂锰基、硫中的一种;

[0014] 所述负极活性材料为石墨、氧化亚硅、锂金属、锂铝合金、锂硅合金、锂硼合金中的一种或几种;

[0015] 所述隔膜选择涂覆或嵌入氧化物电解质的聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜、聚四氟乙烯隔膜、无纺布隔膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜中的一种。

[0016] 优选地,所述氧化物电解质选择LATP、LAGP、LLZO中的一种。

[0017] 一种制备如权利要求7所述的准固态锂离子电池的方法,其特征在于:所述正极片、隔膜、所述负极片使用叠片工艺进行叠加制备干电芯,再将所述准固态电解质注入所述干电芯中,其中,所述准固态电解质采用先注液后进行原位聚合的工艺制备。

[0018] 采用上述技术方案,准固态电池是液态锂离子电池向固态电池转过度过程中的中间形态,在一定程度上能够保证界面润湿,提高电池的安全性,并且准固态具有较高离子电导率,能够提高电池的电化学性能。

[0019] 利用两类同步原位聚合方法制备3D网络准固态电解质和准固态锂离子电池,此方法制备的3D网络准固态电解质具有较高的离子电导率,粘弹性较好,制备的固态锂离子电池具有较高的安全性,并且生产工艺易于实现。

附图说明

[0020] 图1是本发明实施例一种准固态锂离子电池的0.33C倍率下的循环曲线

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明:

[0022] 一种3D网络准固态电解质,其特征在于,包括:交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂;其中,锂盐的质量百分比30-60%,交联剂的质量百分比为0.1-1%,聚合单体的质量百分比为10-50%,浸润剂的质量百分比为10-50%,引发剂的质量百分比为0.01-0.1%。其中,

[0023] 交联剂为多双键官能团单体,优选为聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三羟基甲基丙烷三丙烯酸酯、聚醚多丙烯酸酯中的一种或几种。

[0024] 共聚单体为同时带有双键及环氧键的化合物,优选为丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙

烯酸四氢呋喃酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸环氧丙酯, 3,4-环氧己基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或几种。

[0025] 锂盐选择六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂中的一种或几种,并且锂盐起着上述单体环氧开环原位聚合作用。

[0026] 引发剂为双键引发剂,优选为氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、偶氮二异丁腈中的一种。

[0027] 浸润剂选择碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸酯、己二腈以及小分子量的聚合物等中的一种或几种。

[0028] 一种制备3D网络准固态电解质的方法:将交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂,依次进行混合,混合均匀后得到混合液,将混合液在一定温度下进行原位聚合,得到准固态电解质。

[0029] 将交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂,依次进行混合的步骤中,混合时间为3-5h,得到所述混合液,再将混合液在温度为45-70℃的环境下原位聚合12-36h,得到准固态电解质。

[0030] 一种包括3D网络准固态电解质的准固态锂离子电池中:准固态锂离子电池包括由正极活性材料制备得到的正极片、隔膜、由负极活性材料制备得到的负极片以及准固态电解质。

[0031] 正极活性材料包括但不限于NCA、NCM523、NCM622、NCM811、 Cr_xO_y 、 LiFePO_4 、富锂锰基、硫中的一种;

[0032] 负极活性材料为石墨、氧化亚硅、锂金属、锂铝合金、锂硅合金、锂硼合金中的一种或几种;

[0033] 隔膜选择涂覆或嵌入氧化物电解质的聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜、聚四氟乙烯隔膜、无纺布隔膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜中的一种。

[0034] 氧化物电解质选择LATP、LAGP、LLZO中的一种。

[0035] 一种制备准固态锂离子电池的方法:正极片、隔膜、负极片使用叠片工艺进行叠加制备干电芯,再将准固态电解质注入正干电芯中,其中,准固态电解质采用先注液后进行原位聚合的工艺制备,即先将交联剂、聚合单体、锂盐、浸润剂以及引发剂混合均匀后注入正极片与负极片之间,静置18-30h,再在温度为45-70℃的环境下原位聚合12-36h,得到准固态电池。

[0036] 下面列举几个具体实施例:

[0037] 实施例1

[0038] 将碳纳米管、石墨烯加入到PVDF的NMP溶液中,混合均匀,然后加入正极活性物质NCM811的质量浓度为97.4%,将以上各种材料搅拌2-8h,使其充分混合制备浆料。将所述浆料涂覆至10 μm 后的铝箔两侧,于85℃下鼓风干燥20h,然后通过冲片工艺制备正极片。

[0039] 将碳纳米管、炭黑加入到CMC的水溶液中,混合均匀,然后加入负极活性物质石墨和氧化亚硅,石墨与氧化亚硅的质量浓度为95%,将以上各种材料搅拌4h,使其充分混合,然后加入剩余的CMC搅拌1h,调节黏度,然后加入SBR,混合均匀。将所述的浆料涂覆到6 μm 的铜箔两侧,烘干,然后通过冲片工艺制备负极片。

[0040] 制备3D网络准固态电解质1:称取0.75g六氟磷酸锂、0.25g双氟磺酰亚胺锂、双0.05g季戊四醇四丙烯酸酯和0.0016g偶氮二异丁腈加入到0.2g的丙烯酸四氢呋喃酯和0.7g碳酸乙烯酯与氟代碳酸乙烯酯的混合溶液中,搅拌4h,然后涂覆在涂覆有LLZO电解质聚酰亚胺隔膜上,60度加热24h,制备3D网络准固态电解质1,然后并采用交流阻抗测3D网络准固态电解质1阻抗,根据电导率公式计算的3D网络准固态电解质的离子电导率,离子电导率为 $5.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0041] 将正极片、隔膜、负极片采用叠片制备工艺制备准固态电池,把3D网络准固态电解质1注入干电芯中,静止24h,60℃固化24h,得到准固态电池。

[0042] 实施例2

[0043] 正极片与负极片的制备与实施例1一致,在此不再赘述。

[0044] 制备3D网络准固态电解质2:称取0.75g六氟磷酸锂、0.25g双氟磺酰亚胺锂、双0.05g季戊四醇四丙烯酸酯和0.0016g偶氮二异丁腈加入到0.2g的甲基丙烯酸缩水甘油酯和0.7g碳酸乙烯酯与氟代碳酸乙烯酯的混合溶液中,搅拌4h,然后涂覆在涂覆有LLZO电解质聚酰亚胺隔膜上,60度加热24h,制备3D网络准固态电解质2,然后并采用交流阻抗测3D网络准固态电解质2阻抗,根据电导率公式计算的3D网络准固态电解质的离子电导率,离子电导率为 $6.3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0045] 将正极片、隔膜、负极片采用叠片制备工艺制备准固态电池,把3D网络准固态电解质2注入干电芯中,静止24h,60℃固化24h,得到准固态电池。

[0046] 实施例3

[0047] 正极片与负极片的制备与实施例1一致,在此不再赘述。

[0048] 制备3D网络准固态电解质3:称取0.75g六氟磷酸锂、0.25g双氟磺酰亚胺锂、双0.05g季戊四醇四丙烯酸酯和0.0016g偶氮二异丁腈加入到0.4g的丙烯酸四氢呋喃酯和0.7g碳酸乙烯酯与氟代碳酸乙烯酯的混合溶液中,搅拌4h,然后涂覆在涂覆有LLZO电解质聚酰亚胺隔膜上,60度加热24h,制备3D网络准固态电解质3,然后并采用交流阻抗测3D网络准固态电解质3阻抗,根据电导率公式计算的3D网络准固态电解质3的离子电导率,离子电导率为 $4.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0049] 将正极片、隔膜、负极片采用叠片制备工艺制备准固态电池,把3D网络准固态电解质3注入干电芯中,静止24h,60℃固化24h,得到准固态电池。

[0050] 实施例4

[0051] 正极片与负极片的制备与实施例1一致,在此不再赘述。

[0052] 制备3D网络准固态电解质4:称取0.5g六氟磷酸锂、0.15g双氟磺酰亚胺锂、0.15g双三氟甲磺酰亚胺锂、0.05g季戊四醇四丙烯酸酯和0.0016g偶氮二异丁腈加入到0.2g的丙烯酸四氢呋喃酯和0.7g碳酸乙烯酯与氟代碳酸乙烯酯的混合溶液中,搅拌4h,然后涂覆在涂覆有LLZO电解质聚酰亚胺隔膜上,60度加热24h,制备3D网络准固态电解质4,然后并采用交流阻抗测3D网络准固态电解质4阻抗,根据电导率公式计算的3D网络准固态电解质4的离子电导率,离子电导率为 $6.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0053] 将正极片、隔膜、负极片采用叠片制备工艺制备准固态电池,把3D网络准固态电解质4注入干电芯中,静止24h,60℃固化24h,得到准固态电池。

[0054] 如图1一种准固态锂离子电池的0.33C倍率下的循环曲线所示,采用本技术方案制

备的准固态锂离子电池常温下循环性能较好,并且同时具备较高的安全性,生产工艺也是易于实现的,适合大批量进行生产。

[0055] 以上对本发明的实施例进行了详细说明,但所述内容仅为本发明的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明的实施范围。凡依本发明申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明的专利涵盖范围之内。

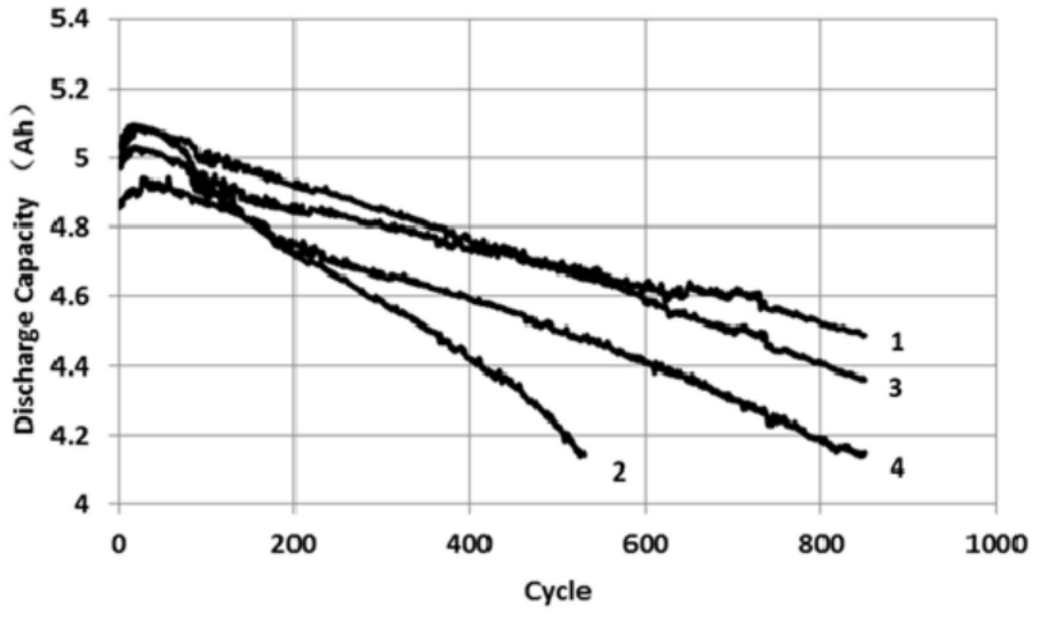


图1