



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109346767 A

(43)申请公布日 2019.02.15

(21)申请号 201811292552.9

(22)申请日 2018.11.01

(71)申请人 苏州大学

地址 215131 江苏省苏州市相城区济学路8号

(72)发明人 晏成林 周金秋 钱涛

(74)专利代理机构 南京禾易知识产权代理有限公司 32320

代理人 仇波

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

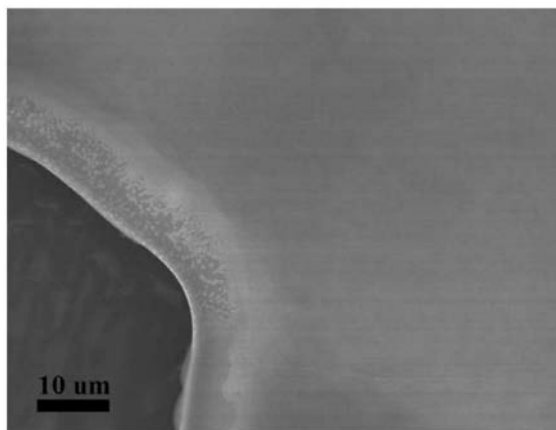
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种固态聚合物电解质及其在锂金属电池中的应用

(57)摘要

本发明涉及一种固态聚合物电解质及其在锂金属电池中的应用,它包括聚合物基体以及形成在所述聚合物基体中的锂离子导体,所述聚合物基体为选自聚醚、聚碳酸酯、聚硫酸酯中的一种或多种。通过在特定种类的聚合物基体中负载锂离子导体而获得固态电解质,不仅具有优异的枝晶生长抑制、安全性和可靠性提高的优点,还表现出易加工性、高柔韧性、轻重量和高离子电导率、低界面电阻的优点,适用于在锂金属电池中的大规模应用。



1. 一种固态聚合物电解质,它包括聚合物基体以及形成在所述聚合物基体中的锂离子导体,其特征在于:所述聚合物基体为选自聚醚、聚碳酸酯、聚硫酸酯中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的固态聚合物电解质,其特征在于:所述聚合物基体由液态单体在催化剂或引发剂的作用下进行聚合反应获得,所述液态单体为选自1,3-二氧戊环、四氢呋喃、丁氧环、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、碳酸二烯丙酯、烯丙基甲基碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯和乙烯基亚硫酸乙烯酯中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的固态聚合物电解质,其特征在于:它是将锂离子导体溶解在液态单体中,再进行聚合反应获得。

4. 根据权利要求1所述的固态聚合物电解质,其特征在于:所述锂离子导体为选自双三氟甲基磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂和三氟甲基磺酸锂中的一种或多种的组合。

5. 根据权利要求2所述的固态聚合物电解质,其特征在于:所述催化剂为强质子酸、固体酸、贵金属盐和路易斯酸中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述的固态聚合物电解质,其特征在于:所述引发剂为选自偶氮类引发剂、有机过氧类引发剂和无机过氧类引发剂中的一种或几种。

7. 根据权利要求3所述的固态聚合物电解质,其特征在于:所述锂离子导体的含量为1~2mol/L。

8. 权利要求1至7中任一所述固态聚合物电解质在锂金属电池中的应用,其特征在于:将所述固态聚合物电解质与阳极、阴极进行组装形成电池,所述阳极为锂金属,所述阴极为选自磷酸铁锂、三元材料、镍锰酸锂和硫碳材料中的一种或多种。

9. 根据权利要求8所述固态聚合物电解质在锂金属电池中的应用,其特征在于:所述电池为扣式电池,所述固态聚合物电解质是以隔膜形式进行组装,或者以液态注入后进行原位聚合。

10. 根据权利要求8所述固态聚合物电解质在锂金属电池中的应用,其特征在于:所述阴极还包含导电添加剂和粘结剂。

一种固态聚合物电解质及其在锂金属电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂电池领域,涉及一种电解质,具体涉及一种固态聚合物电解质及其在锂金属电池中的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有高能量密度、循环寿命长等优点被广泛应用于电子电源,已占据市场主导地位。当锂离子电池受到诸如超快速充电、放电或过度充电等滥用条件时,电池的高比能量密度通常会引起能量响应,产生巨大的热量,因此使用非水液体电解质的常规锂离子电池的安全风险仍然是一个重要的挑战和未解决的障碍,尤其是在大尺寸和高能量密度应用系统中。这是因为经过反复充放电后,锂金属不均匀沉积引起的锂阳极上生长锂枝晶会桥接电极间空间,导致电池内部短路。在挥发性电解质中,由这些短路产生的一系列放热反应可能导致过热和热失控,然后进一步增加内部电池温度和压力,产生灾难性的火灾或爆炸危险;而且热失效的可能性显著随着电池尺寸的增加而增加,不利于锂离子电池组商业化。

[0003] 为了抑制发热的起因枝晶生长,固体聚合物电解质,无疑被认为是一种理想的解决方案。与液体电解质相比,它具有优异的枝晶生长抑制、安全性和可靠性提高的优点;与无机陶瓷电解质相比,其还表现出易加工性、高柔韧性、轻重量和低界面电阻的优点,使它们适用于在锂离子电池中的大规模应用。通常情况下,固体聚合物电解质的聚合物基体应具有高介电常数,以便分离足够的锂盐作为锂离子导体。

发明内容

[0004] 本发明目的是为了克服现有技术的不足而提供一种具有室温高离子电导率并能抑制锂枝晶生长的固态聚合物电解质。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种固态聚合物电解质,它包括聚合物基体以及形成在所述聚合物基体中的锂离子导体,所述聚合物基体为选自聚醚、聚碳酸酯、聚硫酸酯中的一种或多种。

[0006] 优化地,所述聚合物基体由液态单体在催化剂或引发剂的作用下进行聚合反应获得,所述液态单体为选自1,3-二氧戊环、四氢呋喃、丁氧环、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、碳酸二烯丙酯、烯丙基甲基碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯和乙烯基亚硫酸乙烯酯中的一种或几种。具体地,所述催化剂为强质子酸、固体酸、贵金属盐和路易斯酸中的一种或几种;所述引发剂为选自偶氮类引发剂、有机过氧类引发剂和无机过氧类引发剂中的一种或几种。

[0007] 优化地,它是将锂离子导体溶解在液态单体中,再进行聚合反应获得;具体地,锂离子导体在液态单体中的含量为1~2mol/L。

[0008] 优化地,所述锂离子导体为选自双三氟甲基磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂和三氟甲基磺酸锂中的一种或多种的组合。

[0009] 本发明的又一目的在于提供一种上述固态聚合物电解质在锂金属电池中的应用,将所述固态聚合物电解质与阳极、阴极进行组装形成电池,所述阳极为锂金属,所述阴极为选自磷酸铁锂、三元材料、镍锰酸锂和硫碳材料中的一种或多种。

[0010] 优化地,所述电池为扣式电池,所述固态聚合物电解质是以隔膜形式进行组装,或者以液态注入后进行原位聚合。

[0011] 优化地,所述阴极还包含导电添加剂和粘结剂。

[0012] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:本发明固态聚合物电解质,通过在特定种类的聚合物基体中负载锂离子导体而获得固态电解质,不仅具有优异的枝晶生长抑制、安全性和可靠性提高的优点,还表现出易加工性、高柔韧性、轻重量和高离子电导率、低界面电阻的优点,适用于在锂金属电池中的大规模应用;它可以利用原位聚合方式获得,从而实现固态电解质和阴极/阳极之间的良好接触和亲和性;将其用于锂金属二次电池,能大幅提高其循环性能和安全性能。

附图说明

[0013] 图1为实施例1制得的聚合物电解质在锂片上原位聚合的扫描电子显微镜图像;

[0014] 图2为实施例1制得的聚合物固态电解质的离子电导率图;

[0015] 图3为实施例1原位聚合物电解质组装锂对称电池循环极化曲线;

[0016] 图4为实施例1制备的原位聚合的聚合物电解质应用于磷酸铁锂//锂金属二次电池的循环性能图;

[0017] 图5为实施例1制备的原位聚合的聚合物电解质应用于锂硫电池的循环性能图;

[0018] 图6为实施例14制得的聚合物电解质在锂片上原位聚合的扫描电子显微镜图像;

[0019] 图7为实施例14制得的聚合物固态电解质的离子电导率图;

[0020] 图8为实施例14原位聚合物电解质组装锂对称电池循环极化曲线;

[0021] 图9为实施例14制备的原位聚合的聚合物电解质应用于磷酸铁锂//锂金属二次电池的循环性能图。

具体实施方式

[0022] 本发明固态聚合物电解质,它包括聚合物基体以及形成在所述聚合物基体中的锂离子导体,所述聚合物基体为选自聚醚、聚碳酸酯、聚硫酸酯中的一种或多种。通过在特定种类的聚合物基体中负载锂离子导体而获得固态电解质,不仅具有优异的枝晶生长抑制、安全性和可靠性提高的优点,还表现出易加工性、高柔韧性、轻重量和高离子电导率、低界面电阻的优点,适用于在锂金属电池中的大规模应用;它可以利用原位聚合方式获得,从而实现固态电解质和阴极/阳极之间的良好接触和亲和性;将其用于锂金属二次电池,能大幅提高其循环性能和安全性能。

[0023] 上述聚合物基体通常由液态单体在催化剂或引发剂的作用下进行聚合反应获得(可以先将锂离子导体溶于液态单体中形成均匀的混合溶液,随后使混合溶液在催化剂或引发剂的作用下发生聚合反应获得),所述液态单体优选为选自1,3-二氧戊环、四氢呋喃、丁氧环、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙氧亚乙酯、碳酸二烯丙酯、烯丙基甲基碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯和乙烯基亚硫酸乙酯中的一种或几种。所述锂离子导体为选自双三氟甲基

磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂和三氟甲基磺酸锂中的一种或多种的组合。所述催化剂为强质子酸、固体酸、贵金属盐和路易斯酸中的一种或几种。所述引发剂为选自偶氮类引发剂、有机过氧类引发剂和无机过氧类引发剂中的一种或几种。当将锂离子导体溶于液态单体中形成均匀的混合溶液时,可以使得混合溶液中锂离子导体的浓度为1~2mol/L。

[0024] 上述固态聚合物电解质在锂金属电池中的应用,是将所述固态聚合物电解质与阳极、阴极进行组装形成电池,所述阳极为锂金属,所述阴极为选自磷酸铁锂、三元材料、镍锰酸锂和硫碳材料中的一种或多种。上述电池通常为扣式电池,所述固态聚合物电解质是以隔膜形式进行组装,或者以液态注入后进行原位聚合组装。所述阴极通常还包含导电添加剂和粘结剂;导电添加剂通常选自炭黑、天然石墨、合成石墨、石墨烯和金属颗粒等中的一种或多种;粘结剂则选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和羧甲基纤维素等中的一种或多种。

[0025] 下面将结合实施例对本发明进行进一步说明。

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,具体如下:

[0028] 在充满氩气的手套箱中,将双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)以1mol/L的浓度溶解在1,3-二氧戊环(即液态单体)中形成均匀溶液,然后加入1wt%的催化剂路易斯酸BF₃(其质量分数是以均匀溶液的质量作为基准)混合均匀形成聚合前驱体溶液,进行原位电池组装得扣式电池;

[0029] 具体组装方法为:

[0030] 将LiFePO₄材料、乙炔黑、PVDF按质量比8:1:1的比例均匀分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制成浆料,刮涂在铝箔上,干燥后切成直径为12mm的圆片作为电池正极极片(极片的活性物质含量约为8.0mg/cm²);或者将商业硫粉和碳纳米管以质量比6:4研磨均匀,然后封装在玻璃瓶中在155℃加热24小时制得硫碳材料;将硫碳材料、PVDF按质量比9:1的比例分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中分散均匀制成浆料,涂在铝箔上,然后在60℃加热24小时至烘干,作为电池正极极片(硫负载量约为1.2mg/cm²)。以金属锂片为电池负极极片。组装扣式电池时,放好负极和隔膜,将前驱体溶液注入扣式电池中,放入正极,最后形成扣式电池,具体性能和参数见图1至图5。图1是实施例1制得的聚合物电解质在锂片上原位聚合的扫描电子显微镜图像,表明具有连续结构的聚合物电解质通过组装电池中的原位聚合牢固地附着到阳极锂片上,因此降低了来自电极和电解质之间的界面电阻,有利于锂离子电池的电化学稳定性。图2为实施例1制得的聚合物固态电解质的离子电导率图,表现了该固态电解质的高离子电导率。图3为实施例1原位聚合物电解质组装锂对称电池循环极化曲线,从图中可以看出,该对称电池可以长时间的保持很小的极化电势。图4是实施例1制备的原位聚合的聚合物电解质应用于磷酸铁锂//锂金属二次电池的循环性能图,图5为实施例1制备的原位聚合的聚合物电解质应用于锂硫电池的循环性能图,可以看出本发明聚合物固态电解质可以维持磷酸铁锂//锂金属电池以及锂硫电池的稳定循环。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:双三氟甲基磺酰亚胺锂的浓度为1.5mol/L。

[0033] 实施例3

[0034] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:双三氟甲基磺酰亚胺锂的浓度为2mol/L。

[0035] 实施例4

[0036] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:催化剂的质量浓度为2%。

[0037] 实施例5

[0038] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:催化剂的质量浓度为5%。

[0039] 实施例6

[0040] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:使用的催化剂为强质子酸氟磺酸。

[0041] 实施例7

[0042] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:使用的催化剂为贵金属盐AgSbF₆。

[0043] 实施例8

[0044] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:使用的锂离子导体为高氯酸锂。

[0045] 实施例9

[0046] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:使用的锂离子导体为二草酸硼酸锂。

[0047] 实施例10

[0048] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:使用的锂离子导体为二氟草酸硼酸锂。

[0049] 实施例11

[0050] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:使用的锂离子导体为三氟甲基磺酸锂。

[0051] 实施例12

[0052] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:液态单体使用四氢呋喃。

[0053] 实施例13

[0054] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:液态单体使用丁氧环。

[0055] 实施例14

[0056] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:液态单体使用碳酸二烯丙酯,引发剂为偶氮二异丁腈(最终电池的具体性能和参数见图6至图9)。图6是实施例14制得的聚合物电解质在锂片上原位聚合的扫描电子显微镜图像,表明具有该聚合物电解质同样可以通过组装电池中的原位聚合牢固地附着到阳极锂片上。图7为实施例14制得的聚合物固态电解质的离子电导率图,表现了该固态电解质的高离子电导率。图8为实施例14原位聚合物电解质组装锂对称电池循环极化曲线,从中可以看

出,该对称电池在锂沉积/剥离过程中几乎没有随着时间/周期产生电压波动,这归因于固态聚合物电介质和锂金属表面之间稳定的界面。而且,即使在100小时的长期极化之后也没有可观察到的短路发生。图9是实施例14制备的原位聚合的聚合物电解质应用于磷酸铁锂//锂金属二次电池的循环性能图,可以看出本发明聚合物固态电解质可以维持磷酸铁锂//锂金属电池的长期稳定循环。

[0057] 实施例15

[0058] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:引发剂的质量浓度为2%。

[0059] 实施例16

[0060] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:催化剂的质量浓度为5%。

[0061] 实施例17

[0062] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:液态单体使用乙烯基亚硫酸乙烯酯。

[0063] 实施例18

[0064] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:液态单体使用双(2-甲基烯丙基)碳酸酯。

[0065] 实施例19

[0066] 本实施例提供一种固态聚合物电解质及其应用,它与实施例1中的基本一致,不同的是:液态单体使用烯丙基甲基碳酸酯。

[0067] 表1基于实施例1~13固态聚合物电解质的磷酸铁锂//锂金属电池电化学性能测试性能表

[0068]

	起始容量	循环圈数	循环保持率
实施例 1	133	50	100%
实施例 2	142	50	95%
实施例 3	139	50	93%
实施例 4	125	50	94%
实施例 5	120	50	85%
实施例 6	90	50	50%
实施例 7	110	50	65%
实施例 8	130	50	85%
实施例 9	70	50	61%
实施例 10	68	50	57%
实施例 11	125	50	97%

[0069]

实施例 12	110	50	80%
实施例 13	90	50	65%

[0070] 表2基于实施例1~13固态聚合物电解质的锂硫电池电化学性能测试性能表

[0071]

	起始容量	循环圈数	循环保持率
实施例1	850	100	75%
实施例2	860	100	72%
实施例3	865	100	73%
实施例4	800	100	70%
实施例5	730	100	65%
实施例6	500	100	50%
实施例7	600	100	61%
实施例8	810	100	70%
实施例9	450	100	40%
实施例10	400	100	38%
实施例11	830	100	68%
实施例12	730	100	67%
实施例13	640	100	65%

[0072] 表3基于实施例14~19固态聚合物电解质的磷酸铁锂//锂金属电池电化学性能测试性能表

[0073]

	起始容量	循环圈数	循环保持率
实施例14	149	50	100%
实施例15	142	50	93%
实施例16	139	50	88%
实施例17	110	50	85%
实施例18	127	50	87%
实施例19	129	50	77%

[0074] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

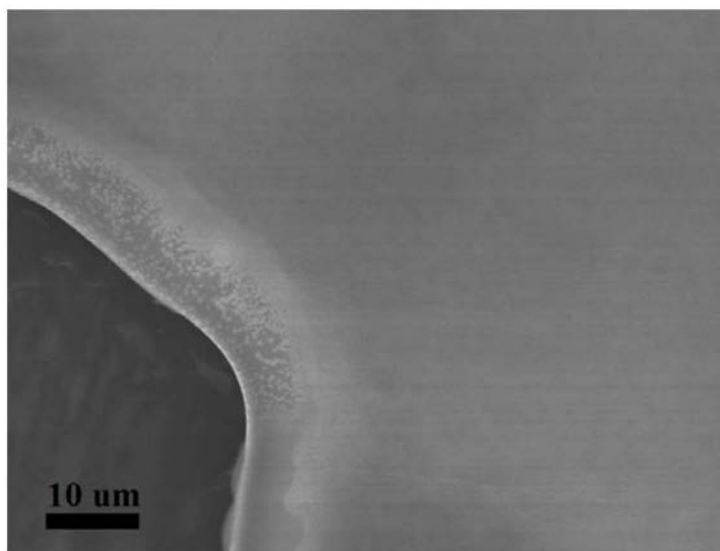


图1

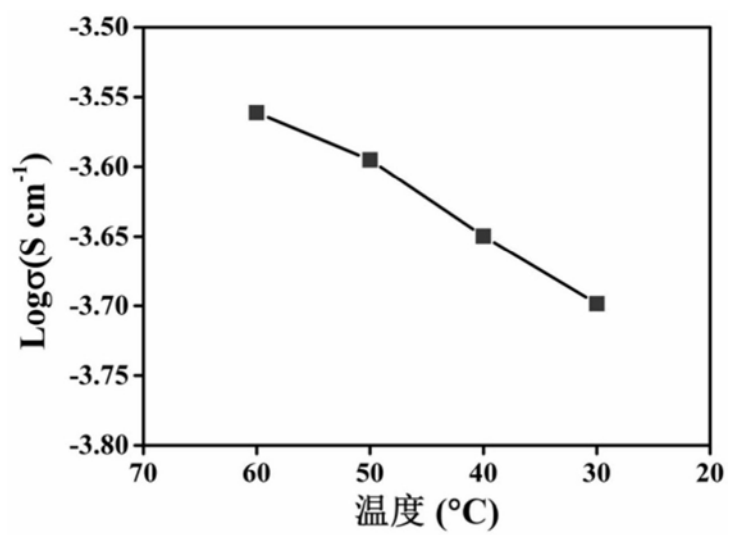


图2

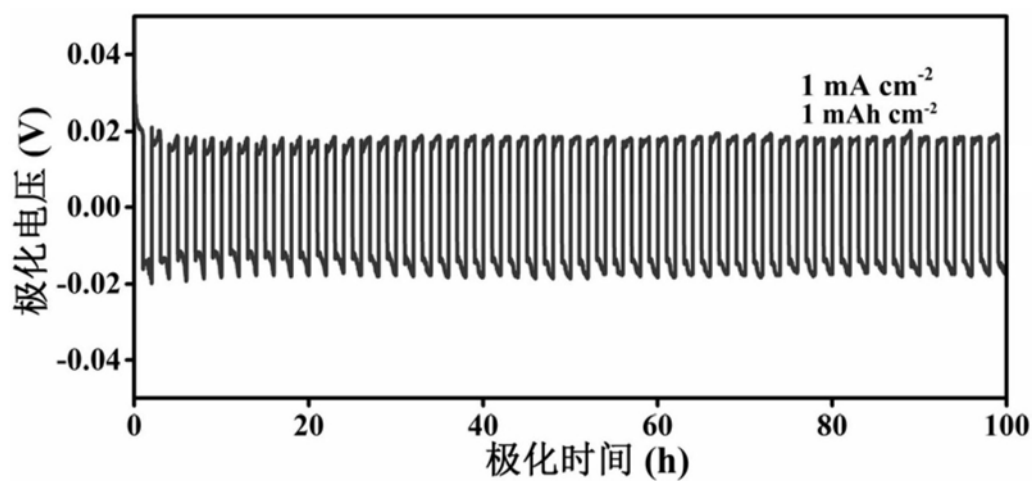


图3

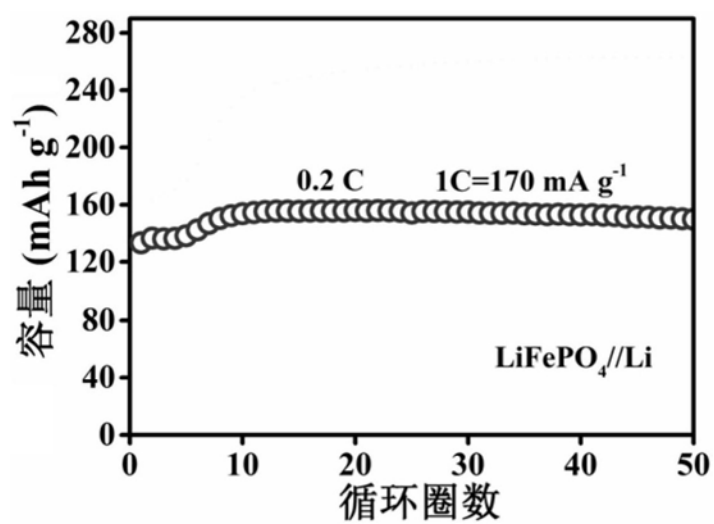


图4

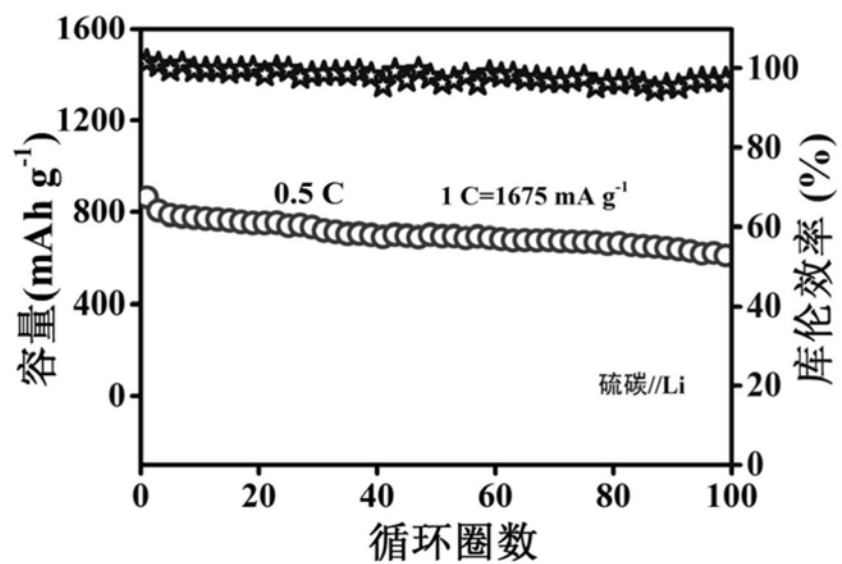


图5

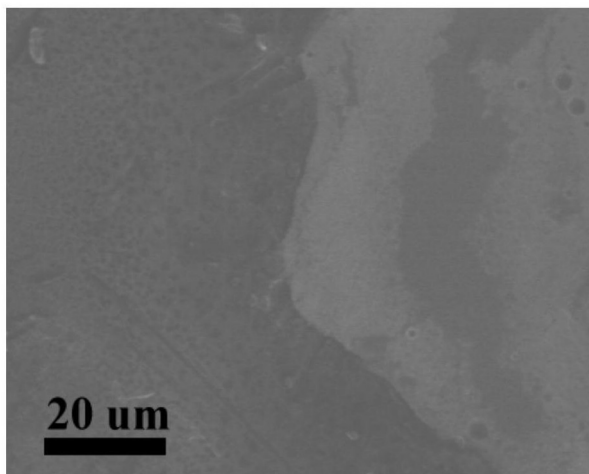


图6

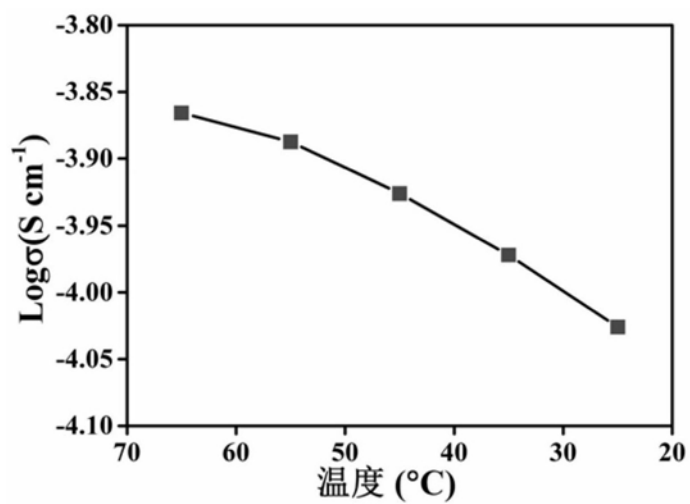


图7

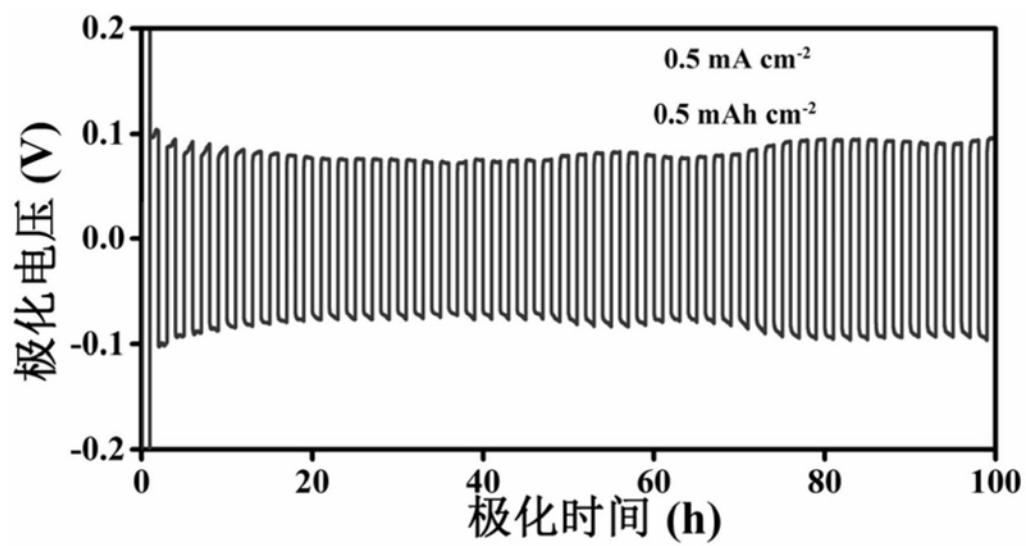


图8

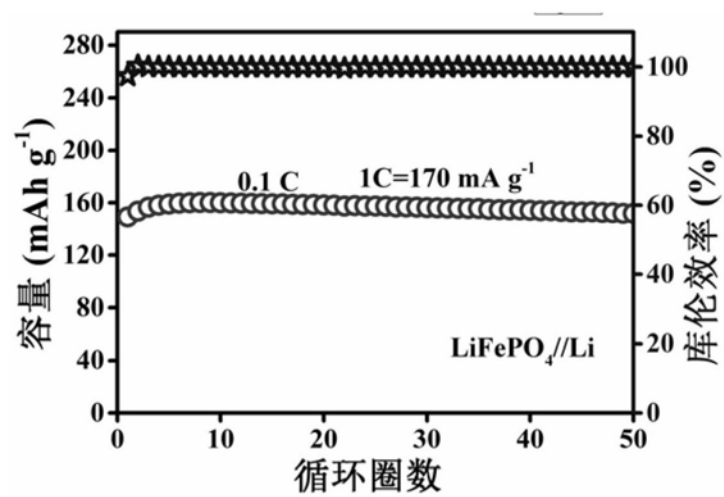


图9