

项目编号: 202110698115

西安交通大学

大学生创新训练项目
结题报告书

项目名称: 一种柔性自修复聚合物电解质的设计及其在
锂离子电池中的应用

起止年月: 2021 年 03 月 至 2022 年 03 月

负 责 人: 张子轩

手机: 13793957589 Email: zzx140439@stu.xjtu.edu.cn

项目成员: 王家慧、邱珮茜

指导教师: 李明涛

批准经费: 10000 已用金额: 10000

填报日期: 2022 年 5 月 18 日

报告题目：一种柔性自修复聚合物电解质的设计及其在锂离子电池中的应用

学生姓名：张子轩、王家慧、邱珮茜

指导教师：李明涛

摘要

中文摘要：目前应用于新能源汽车的锂离子电池存在着易漏液，危险性较大；电池电压不高，能量密度较低；寿命较短等缺陷。本项目基于甲基丙烯酸与 DMAPS 的聚合反应，设计并制备了一种具有自修复功能的柔性固态锂离子电池电解质，并在此基础上设计了一种超薄新概念纸电池。通过对基体的交联、改性，使制得的电池避免重金属泄露和电解质损伤，提高了电池使用寿命和能量密度，达到节能减排目的，对推动我国新能源事业发展有积极作用。

英文摘要：At present, lithium-ion batteries used in new energy vehicles have defects such as easy leakage and greater danger; battery voltage is not high, energy density is low; and short life. Based on the polymerization reaction between methacrylic acid and DMAPS, this project designed and prepared a flexible solid-state lithium-ion battery electrolyte with self-healing function, and designed an ultra-thin new concept paper battery on this basis. Through the crosslinking and modification of the matrix, the prepared battery avoids heavy metal leakage and electrolyte damage, improves the battery service life and energy density, achieves the purpose of energy saving and emission reduction, and has a positive effect on promoting the development of China's new energy industry.

关键词：自修复 柔性 锂离子电池 PDMS

目 录

1 绪论	7
1.1 研究背景及意义	7
1.1.1 研究背景	7
1.1.2 本项目实施的目的与意义	7
2 设计方案	8
2.1 电解质设计	8
2.1.1 基体	8
2.1.2 自修复功能实现	8
2.1.3 扣式电池组装及设计	9
2.2 电池设计	9
2.2.1 多孔柔性集流体	9
2.2.2 聚酰亚胺封装材料	10
2.2.3 PDMS 密封	10
3 理论设计计算	10
3.1 理论参数计算	10
3.1.1 电池容量	10
3.1.2 能量密度	11
3.1.3 电池电动势	11
3.1.4 电池功率和比功率	11
3.2 实验设计计算	11
4 工作原理及性能分析	12
4.1 自修复机理见前文	12
4.2 电池充放电机理	12
4.3 性能分析	13
4.3.1 容量	13
4.3.2 库伦效率	13
4.3.3 电导率	13
4.3.4 充放电能力	13
4.3.5 CV 曲线	14
5 结论与展望	14
5.1 凝胶柔性电解质	14

5.2 自修复功能	14
5.3 节能效应	14
参考文献.....	15
致 谢.....	1

1 绪论

本项目意在研发一种柔性自修复聚合物电解质，通过刚性骨架加柔性导电材料的结构，搭建出一种具有多层对称或非对称结构的电解质体系，从中获得具有更加优良物理化学及电化学性质的电解质薄膜。其次，本项目根据这种柔性自修复聚合物电解质，结合 PDMS 及柔性聚亚酰胺封装技术，设计了一种柔性超薄概念锂离子电池，避免了重金属泄露和电解质损伤，提高了电池的寿命和能量密度，达到节能减排目的。该产品还可以作为各种柔性设备的供电装置。

1.1 研究背景及意义

1.1.1 研究背景

随着当今世界化石燃料资源愈发紧张以及“双碳”目标的提出。新型储能系统、新能源电池以及新能源汽车等作为新能源技术的研究重点，打破了以石油、煤炭为主体的传统能源观念，为世界各国及高校所聚焦。我国为了推动科技创新、布局未来产业、加强生态环保、实现可持续发展推出了**创新驱动战略、环境保护及可持续发展战略**等。因此将新能源电池作为我们的研究重点。

新能源汽车是各国必争的科技战略高地，而新能源电池则是取代传统的化石燃料，作为新能源汽车的动力系统，采用电能或者清洁能源来提供动力。而这这就要求电池要具有较快的充放电速度、较为安全和稳定的性能以及较大的容量、电压和能量密度。于是**锂离子电池**作为新能源电池的代表就脱颖而出，成为人们研究的重点。

与此同时，柔性可穿戴设备越来越受到了学术界和工业界的关注。此类设备已经在多个领域发挥了不可替代的作用，如生物监测器、柔性显示屏、智能服装等，因器件本身对形变性的要求较高，所以要求与之适配的电源要具有重量轻、体积小、可任意形变的特点。^[1]而通的锂离子电池由于负极为活泼的金属锂，在放电循环过程中会由于体积效应会导致结构性粉碎，同时锂枝晶的产生和生长最终会刺穿隔膜导致电池短路，且在可穿戴设备中多次弯曲形变易发生物理破坏，缩短了使用寿命，造成了热失控等安全问题，因此将自修复聚合物材料应用于锂离子电池领域已成为新兴领域的研究方向之一。

1.1.2 本项目实施的目的与意义

本项目聚焦于一种**柔性自修复聚合物电解质**的设计与应用，其应具有**安全性高、耐热性强、机械强度高**等特点。可以解决锂负极的**锂枝晶生长问题**（锂枝晶会破坏 SEI 膜、降低库伦效率甚至造成短路）、**电池漏液问题**以及聚合物会在某些外界环境下产生**裂纹与破损**等问题。期望可以**提高电池的导电率、能量密度以及寿命长度，从而降低使用低成本**，为新型电子产品的开发提供重要的能源支持，促进当今电池和产业的发展。^[2]

而此电解质的柔性自修复功能也可能可以用于**柔性可穿戴设备的研发与设计**，实现电子设备和人体进行有效接触与贴合。此种材料也可能可以应用于对于心率血压等

身体指标的监测仪器中，促进医疗产业的进步与发展。能够带来良好的经济效益与社会效益。

2 设计方案

2.1 电解质设计

2.1.1 基体

三种技术路线：（反应条件 70℃，6 小时）

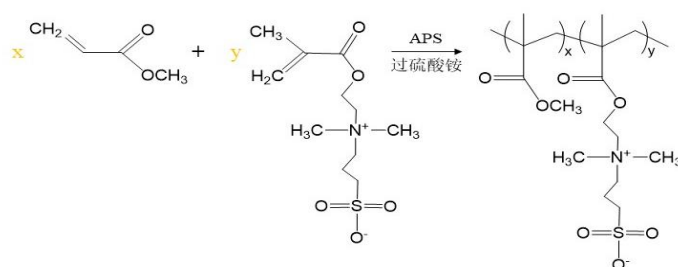


图 2.1.1.a 甲基丙烯酸聚合反应

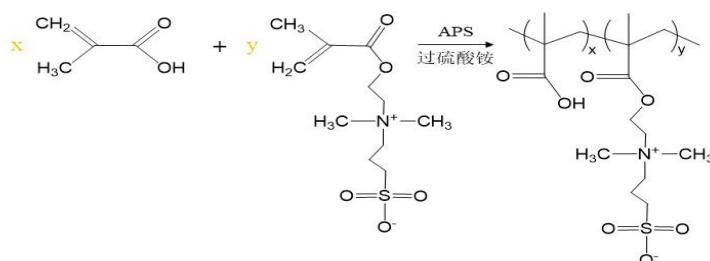


图 2.1.1.b 甲基丙烯酸甲酯聚合反应

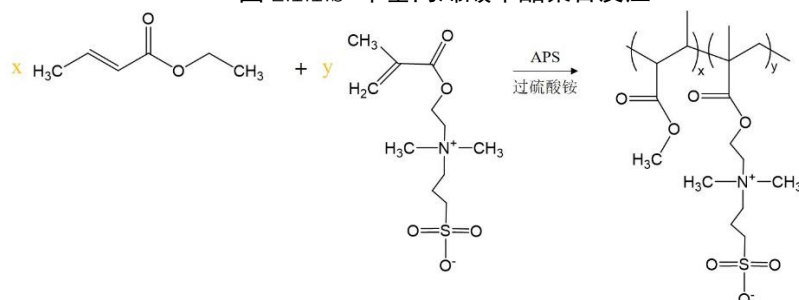


图 2.1.1.c 丁烯酸甲酯聚合反应

此外，在基体中我们独创性地加入了**醚氧基单元**，这使制得的电解质具有良好的离子电导率、快速自愈的性能以及机械强度好等优点。

2.1.2 自修复功能实现

由于电解质材料较为脆弱，在电池收到震荡或者挤压时，电解质薄膜可能会受到伤害，因此，具有自修复功能的电解质薄膜的制备在电池应用中就显得尤为重要。本项目采用的本征式修复法是一种利用基体本身存在的内部本身具有的可逆化学键发生可逆化学反应或者大分子扩散实现自修复，包括动态共价键和动态非共价键。我们在本次项目中，我们拟采用**硼酸盐离子与集体中的四个羟基官能团**，交联形成具有自愈功

能的水凝胶电解质。我们利用了如下可逆反应：

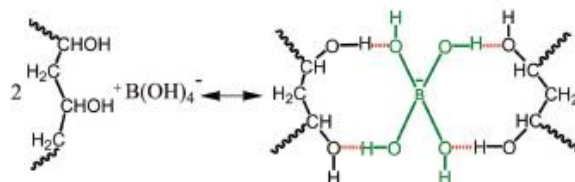


图 2.1.2.a 硼化物交联自修复原理

2.1.3 扣式电池组装及设计

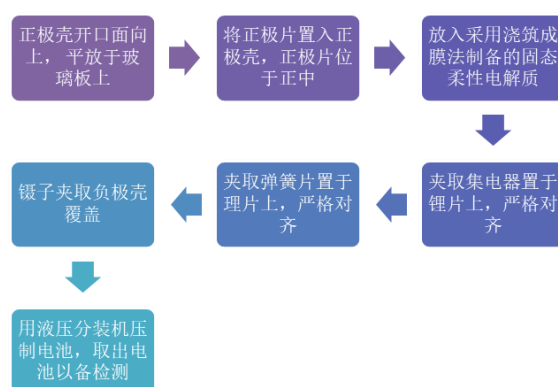


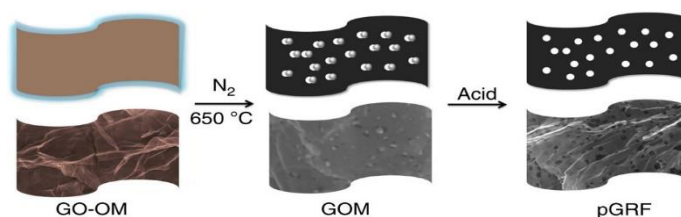
图 2.1.3.a 扣式电池组装流程

2.2 电池设计

2.2.1 多孔柔性集流体

多孔结构可变形的电池组件是柔性器件设计发展的重要方向之一，如多孔集流体、多孔电极等。我们拟采用多孔石墨烯作为正极集流体。由于石墨烯大的比表面积，优良的导电、导热性能和低的热膨胀系数而被认为是理想的材料。石墨烯可通过一定的方法制备成多孔石墨烯薄膜，由于石墨烯的比表面积较大，其密度较低，则石墨烯纸的质量较轻，同时其高的机械性能和高电导率也能满足集流体应用的基本性能指标，因此基于石墨烯所制备的石墨烯纸可充当集流体使用，并可降低集流体的质量，满足柔性特征。

图 2.2.1.a 碳热还原反应刻蚀形成多孔石墨烯^[3]



2.2.2 聚酰亚胺封装材料

芳香二酸酐和芳香二胺缩合可得到聚酰亚胺，第一步生成前置体聚酰胺酸，第二步发生亚胺化或环化脱水反应，从而转化为聚酰亚胺材料。

聚酰亚胺具有优良的导电性和机械性能，较高的热稳定性、抗氧化性和化学稳定性，很好的耐溶剂性、尺寸稳定性和加工流动性，可用于制备高性能塑料制品，是航空航天、电子、核动力、通信及汽车等尖端技术领域中很有发展前景的主要材料。

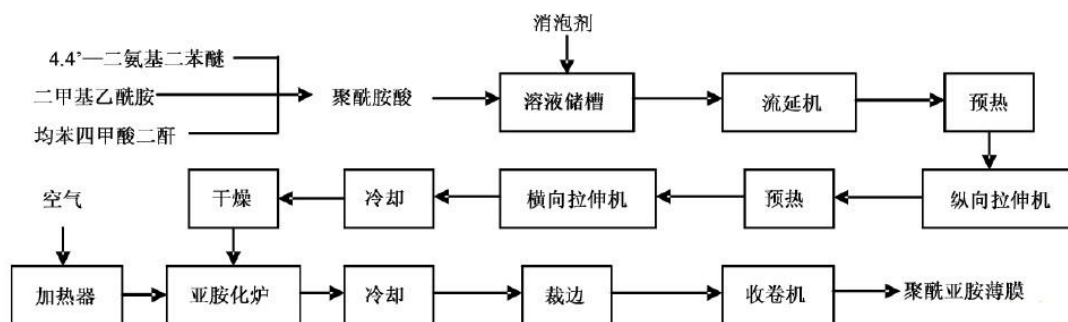


图 2.2.2.a 流延拉伸法工艺

2.2.3 PDMS 密封

PDMS（聚二甲基硅氧烷），是一种新型的高分子聚合物材料，具有良好的化学惰性。PDMS 由预聚体（base）和固化剂（curing agent）两种液态组分组成，使用时将两者以 10:1 混合均匀，并在一定的温度下加热固化形成弹性、透明的胶块。PDMS 可以形成毫米量级的密封厚膜，由于 PDMS 具有良好的化学惰性，这使得制备得到的电池能够长时间经受潮湿的环境。

将裁剪好的锂离子电池正极和负极之间加入电解质膜并对齐，在外侧包覆聚酰亚胺薄膜，使用 PDMS 封装。在一定压力下静置，直至 PDMS 完全固化

3 理论设计计算

3.1 理论参数计算

3.1.1 电池容量

由法拉第定律，

$$C_0 = \frac{nF}{M} = \frac{26.8n}{M}$$

C_0 是理论容量， n 是得失电子数， M 是电极活性物质的摩尔质量。

1mol 正极材料 Li^+ 完全脱嵌时转移的能量为 96500C，进行单位转换：

$$96500C = \frac{96500}{3600} Ah = 26.806Ah$$

以 1g 的 $Li(NiCoMn)_{0.33}O_2$ （NCM111）为例，

$$M=95.8858 \text{ g/mol}$$

$$C_0 \approx 279.499mAh$$

3.1.2 能量密度

为了比较不同电池的性能，引入比容量的概念，比容量是单位质量或单位体积的电池所给出的容量。

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (Ah/kg)$$

$$C_v = \frac{C}{V} \quad (Ah/m^3)$$

3.1.3 电池电动势

在等温等压条件下，体系吉布斯自由能变等于对外所做的最大非体积功，如果非体积功只有电功，则

$$\Delta G = -nFE$$

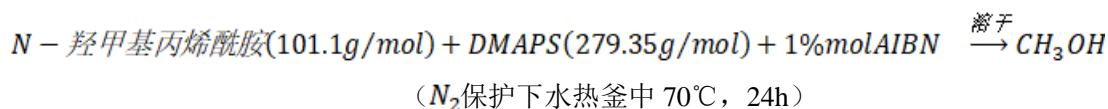
3.1.4 电池功率和比功率

电池理论功率 P_0 为：

$$P_0 = \frac{W_0}{t} = \frac{C_0 E}{t} = \frac{ItE}{t} = IE$$

表示电池容量或能量时，需要给出电流大小，一般用倍率(C)表示，倍率指在规定时间内放出额定容量所输出的电流值，数值上等于额定容量倍数。如 5C 放电，表示放电电流为额定容量的 5 倍，如果电池容量为 2 Ah，放电电流就为 10 A^[4]。

3.2 实验设计计算



A 组

n (N-羟甲基丙烯酰胺) : n (DMAPS) = 8 : 2

B 组

m (N-羟甲基丙烯酰胺) : m (DMAPS) = 8 : 2

C 组

m (N-羟甲基丙烯酰胺) : m (甲基丙烯酸甲酯 (100.12g/mol)) : m (DMAPS) = 5:4:1

D 组

m (N-羟甲基丙烯酰胺) : m (甲基丙烯酸甲酯) : m (DMAPS) = 6:3:1

3.2.5 各反应药品质量计算

质	N-羟甲基	甲基丙烯	DMAPS	1%molAIBN
---	-------	------	-------	-----------

量/g 组别	丙烯酰胺	酸甲酯		
A	1.18		0.82	0.025
B	1.6		0.40	0.028
C	1.0	0.8	0.20	0.030
D	1.2	0.6	0.20	0.030

4 工作原理及性能分析

4.1 自修复机理

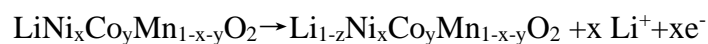
见前文

4.2 电池充放电机理

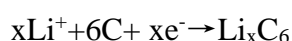


充电时:

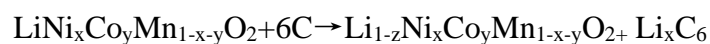
正极反应:



负极反应:



总反应:

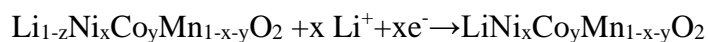


放电时

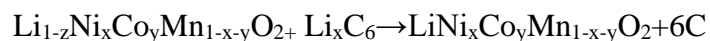
正极反应:



负极反应:



总反应:



在我们的产品中,我们采用三元锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 作为正极材料,其充放电原理与传统的锂离子电池类似,但其体积更小,拥有高容量、优异的倍率性能,显著的循环

稳定性，具有较高的充/放电可逆性及容量保持率等优点，故用在本产品中，提高本产品的性能。

4.3 性能分析

4.3.1 容量

电池容量的单位是毫安时每克(英文简称 mAh/g)，工业上叫做克容量。物 mAh 具体物理意义为:以 1mA 的电流持续稳定一小时，电路中流过的电量。分析证明，本电池容量普遍高于市面其他电池。

4.3.2 库伦效率

库伦效率 (coulombic efficiency)，也叫放电效率，是指电池放电容量与同循环过程中充电容量之比，即放电容量与充电容量之百分比。

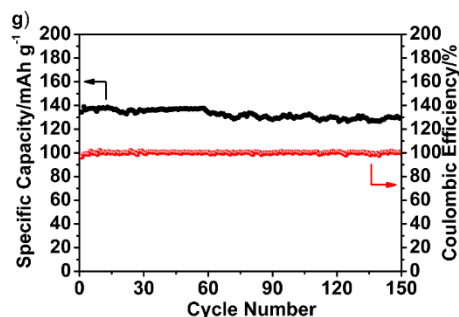


图 4.3.2.a 库伦效率及容量曲线

4.3.3 电导率

电导率 (conductivity) 是用来描述物质中电荷流动难易程度的参数。

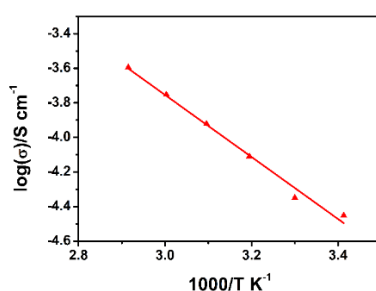


图 4.3.3.a 电导率曲线

4.3.4 充放电能力

充放电曲线表示电池充放电电流等参数与电池电压关系或与电极电势关系的曲线。

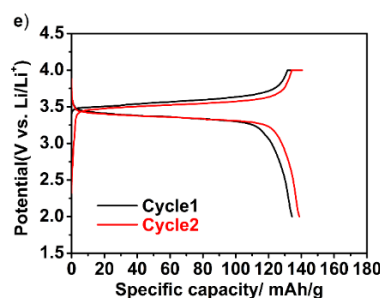


图 4.3.4.a 充放电曲线

4.3.5 CV 曲线

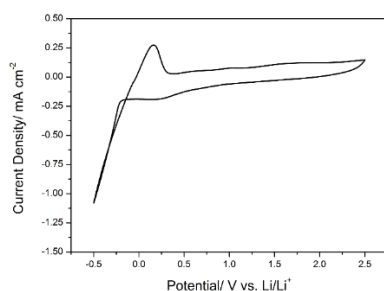


图 4.3.3.a CV 曲线

5 结论与展望

结论与展望：

经过一年以来的努力，产品基本实现了达到了以下三点：

5.1 凝胶柔性电解质

我们采用甲基丙烯酸与 DMAPS 聚合的生成物为骨架，凝胶型电解质为内里，采用“刚柔并济的三明治结构”使电解质拥有优良的弹性和塑韧性，能够承受较大弯曲和扭转变形，在缓冲电极体积变化、避免电解液泄漏。

5.2 自修复功能

我们采用本征式修复法，采用硼酸盐离子与基体中的四个羟基官能团，交联形成具有自愈功能的水凝胶电解质，若在电解质上用小刀刻出划痕，电解质能够快速恢复，应用于锂离子电池，解决了外力作用下电解质薄膜易破裂受损的问题，并有望应用于柔性可穿戴设备。

5.3 节能效应

本项目的新型聚合物电解质具有质量轻、体积小、工艺简单等优点，易于制备加工和规模化生产，降低生产成本，同时因其自修复功能和高能量密度，寿命和循环次数大幅提高，电池体积可以大幅减小，在某种意义上减少电池产量，从而降低制造排

放和原料消耗。

目前已获得柔性自修复电解质材料并加以封装，但还存在一些缺点，在未来，本产品将会不断完善，最终将应用到可穿戴设备、新能源电池等产品中，为我国实现“双碳目标”做出贡献。

参考文献

- [1] 王一博, 赵九蓬. 3D 打印柔性可穿戴锂离子电池[J]. 《材料工程》, 2018, 第 3 期 : P13-21 页
- [2] 任怀正. 柔性锌离子电池水凝胶电解质的制备及其改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020
- [3] 张丹丹. 几种新型杂化多孔材料的制备及其吸附性能初探[D]. 北京: 中国科学院国家纳米科学中心, 2009.
- [4] 吴海平. 聚酰亚胺柔性锂离子电池材料的制备和性能研究[D]. 中国科学院大学, 2015.

致 谢

回顾大创这段时光，我们觉得受益匪浅，我们的学习水平、实验能力以及写作水平都得到了很大的提高。感谢这一年来，李明涛老师对我们的教导和训练，师兄吴振迪对我们的指点和照顾，以及课题组里的每一位学长学姐的帮助。没有他们，就没有我们今天大创的成果。愿他们身体健康，前程似锦

