



(21) 申请号 202310297378.1

(22) 申请日 2023.03.24

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310000 浙江省杭州市江干区杭州经  
济开发区白杨街道

(72) 发明人 叶方敏 王智欣 刘爱萍 程琳

(74) 专利代理机构 杭州敦和专利代理事务所  
(普通合伙) 33296

专利代理师 韩立霞

(51) Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C08G 81/02 (2006.01)

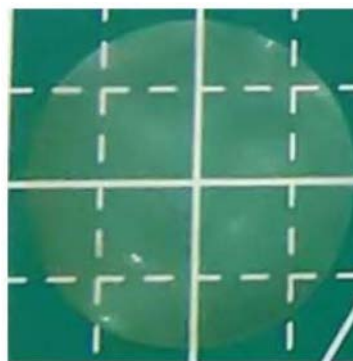
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质及其制备方法,属于锂电池技术领域。该方法采用聚乙烯亚胺(PEI)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)制备接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质PN-g-PHE。基于PEI中丰富的氨基基团,能与PVDF-HFP在常温下发生交联形成三维交联网络结构,以此来调节Li<sup>+</sup>的迁移和稳定金属锂与电解质的界面,从而实现了高性能的固态LMBs。本发明公开的接枝固态聚合物电解质的最大抗拉强度提升至6.73MPa,在60℃下,离子电导率为 $2.14 \times 10^{-4}$ S/cm和Li<sup>+</sup>迁移数达到0.55,电化学稳定窗口提高到了4.52V。Li/Li对称电池能够稳定循环超1000h以上,此外Li/LFP全电池以及倍率性能显著,在0.2C下循环300圈,其容量保持率高达97%,库仑效率接近99%。



1. 一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的制备方法,其主分有以下原料:聚偏二乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、锂盐、含伯氨基团的聚乙烯亚胺(PEI)、溶剂,制备步骤如下:

步骤一:将聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和锂盐加入溶剂中溶解,在水浴60℃下搅拌3h后溶解得到均匀透明的PVDF-HFP溶液;

步骤二:将含伯氨基团的聚乙烯亚胺(PEI)溶于溶剂中得到PEI的混合溶液;

步骤三:按PEI的混合溶液中加入到步骤一制备的均匀透明的PVDF-HFP溶液中,同时将温度设为20-30℃,调整转速使其缓慢搅拌,得到的深棕色或者棕黄色粘稠液体;

步骤四:将步骤三得到的深棕色或者棕黄色粘稠液体,将其倾倒在洁净的玻璃板上,用刮刀将溶液刮涂在玻璃板上。然后将玻璃板转移到在60℃真空烘箱中干燥24h,最终得到PN-g-PHE聚合物电解质膜。

2. 根据权利要求1所述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质PN-g-PHE的制备方法,其特征在于,所述步骤一中PVDF-HFP分子量为100万,PVDF-HFP溶液浓度为15%或者20%。

3. 根据权利要求1所述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质PN-g-PHE的制备方法,其特征在于,所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiTFSI、LiFSI、LiBOB、LiDFOB和LiNO<sub>3</sub>中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质PN-g-PHE的制备方法,其特征在于,所述步骤一中溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙腈、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的制备方法,其特征在于,所述步骤二PEI中分子量为2500~20000。

6. 根据权利要求1所述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的制备方法,其特征在于,所述步骤二所用的含伯氨基团的聚乙烯亚胺包括聚烯丙基胺、聚乙烯基胺、乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物、聚(亚乙基亚胺)中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的固态聚合物电解质的制备方法,其特征在于,所述步骤三中的加入PEI的混合溶液中PEI的质量占PVDF-HFP质量的5%~20%。

8. 一种锂金属电池,其特征在于,包括正极、负极和电解质;所述电解质采用权利要求1~7任意一项所述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质。

9. 根据权利要求8所述的锂金属电池,其特征在于,所述电解质厚度约为30-40μm。

## 一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着新能源汽车和柔性可穿戴电子产品的广泛普及,对存储系统能量密度的要求日益提高。可充电锂离子电池(LIBs)已广泛应用于各个领域,并在很大程度上改变了现代生活方式。但基于液态电解质的石墨阳极遇到容量瓶颈(372mAh/g),无法进一步提高。作为候选材料,锂金属阳极具有较高的理论比容量(3860mAh/g),比石墨高10倍,极低的电化学电位(-3.04V vs标准氢电极)。然而,在目前的液态金属锂电池中,广泛使用的液态有机电解质具有较高的可燃性和锂枝晶生长带来的严重安全隐患,阻碍了液态金属锂电池的实际应用。因此,迫切需要开发一种与之匹配的电解质来构建高安全性、高性能的LMBs。

[0003] 近年来,固体聚合物电解质(SPEs)具有低可燃性、低电解质泄漏、安全、高柔韧性和电极与电解质之间的高稳定性等突出优势,被认为能够从源头上解决现有锂离子电池的安全性能问题的一条有效途径,备受科研界和产业界的关注。固体聚合物电解质(SPEs)主要通过锂盐和聚合物基固体基质的作用在没有其他有机液体的情况下形成的。相比于液体电解质,固体电解质在抑制锂枝晶的形成/生长、不易燃和较宽的电化学稳定窗口显示出的巨大潜力。此外,无机固体聚合物电解质由于室温下离子电导率较高且热稳定性较好,受到科研工作者追捧,但由于刚性问题及固固界面之间阻抗大,一直限制了商业化的广泛应用。SPEs与无机固体电解质相比具有良好的成膜性、界面相容性、易于加工等优点。更重要的是,由于一方面聚合物结构设计的灵活,另一方面各种锂盐和功能材料的填充,这为SPEs设计带来众多的选择。但由于热稳定性差并且缺乏高的机械强度,通常很难满足市场对于高安全高性能的需求。更不幸的是,由于锂离子无序传输的动力学缓慢和强溶剂化,聚合物电解质通常表现出低的锂离子电导率和迁移数。低离子电导率会极大地限制电池的倍率性能,从而难以实现电池的快速充放电。Li<sup>+</sup>迁移数低通常会导致锂离子不均匀沉积,最终缩短了电池循环寿命。

[0004] 为了提高锂离子电池的能量密度,并且要求电池可以实现稳定的长循环。因此,迫切需要开发一种具有能够具有稳定电解质与电极间的界面、良好离子电导率、锂离子迁移数以及优异的机械性能的电解质材料。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在提供一种能够具有稳定电解质与电极间的界面、良好离子电导率、锂离子迁移数以及优异的机械性能的固态聚合物电解质及其制备方法和锂离子电池。

[0006] 为了实现上述发明的目的,本发明提供一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质,由包括以下组分的原料经交联反应得到:聚偏二氟乙烯-六氟丙烯、锂盐、含伯氨基团的聚乙烯亚胺、溶剂,制备过程包括以下步骤:

[0007] 步骤一:将聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和锂盐加入溶剂中溶解,在水浴60℃下搅拌3h后溶解得到均匀透明的PVDF-HFP溶液;

[0008] 步骤二:将含伯氨基团的聚乙烯亚胺(PEI)溶于溶剂中得到PEI的混合溶液;

[0009] 步骤三:按PEI的混合溶液中加入到步骤一制备的均匀透明的PVDF-HFP溶液中,同时将温度设为20-30℃,调整转速使其缓慢搅拌,得到的深棕色或者棕黄色粘稠液体;

[0010] 步骤四:将步骤三得到的深棕色或者棕黄色粘稠液体,将其倾倒在洁净的玻璃板上,用刮刀将溶液刮涂在玻璃板上。然后将玻璃板转移到在60℃真空烘箱中干燥24h,最终得到PN-g-PHE聚合物电解质膜。

[0011] 优选的,所述步骤一中锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiTFSI、LiFSI、LiBOB、LiDFOB和LiNO<sub>3</sub>中的一种或多种。

[0012] 优选的,所述步骤一中PVDF-HFP分子量为100万,PVDF-HFP溶液浓度为15%或者20%。

[0013] 优选的,所述步骤二中PEI中分子量为2500~20000。

[0014] 优选的,所述的溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、乙腈、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯的至少一种;

[0015] 优选的,所述步骤二中所用的含伯氨基团的聚乙烯亚胺包括聚烯丙基胺、聚乙烯基胺、乙烯基胺-乙烯基甲酰胺共聚物、聚(亚乙基亚胺)等与PVDF-HFP发生交联的伯氨聚合物。

[0016] 优选的,所述步骤三中的加入PEI的混合溶液中PEI的质量占PVDF-HFP质量的5%~20%。

[0017] 本发明提供了上述技术方案所述制备方法制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质。

[0018] 一种锂金属电池,包括正极、负极和上述的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质;

[0019] 优选的,所述的电解质厚度约为30-40μm。

[0020] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池的电解质为上述技术方案所述制备方法制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质或上述技术方案所述接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质。

[0021] 本发明产生的有益效果是:

[0022] (1) 本发明相比于液态电解质,接枝固态聚合物电解质能够避免易燃有机电解液泄露和锂枝晶生长刺穿隔膜短路引发安全隐患,组装的电池能够在60℃下稳定运行。

[0023] (2) 本发明的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质PN-g-PH与固态聚合物电解质PHE(PVDF-HFP@LiTFSI)相比,PN-g-PHE的最大抗拉提升至6.73MPa,离子电导率提升至 $2.14 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 和Li<sup>+</sup>迁移数达到0.55,拓宽了电化学稳定窗口4.52V。

[0024] (3) 组装的Li/Li对称电池在60℃时,在0.1mA/cm<sup>2</sup>、0.2mA/cm<sup>2</sup>电流密度下循环寿命依旧高达1000h以上,进一步提高电流密度到0.5mA/cm<sup>2</sup>时仍能稳定循环脱/嵌锂超300h,尤其是临界电流密度可达到1mA/cm<sup>2</sup>。此外Li/LFP全电池以及倍率性能显著,在0.2C下,循环300圈,其容量保持率高达97%,库仑效率接近99%。

## 附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现

有技术描述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申请的实施例,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,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0026] 图1为实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质PN-g-PHE图。

[0027] 图2为实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的SEM图。

[0028] 图3为测试实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的电化学窗口,从图3中可以看出,实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的氧化电位提升至4.52V。

[0029] 图4为测试实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质在60℃下的Li/Li对称电池的I-t曲线及测试前后阻抗图,从图4中可以看出,室温下实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的锂离子迁移数高达0.55。

[0030] 图5测试实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质在60℃下的Li/Li对称电池恒电流充放电时间-电压曲线,从图5中可以看出,在0.2mA/cm<sup>2</sup>,0.1mAh/cm<sup>2</sup>条件下,对称电池的稳脱/嵌锂时间超过1000h,且过电势小于30mV。

[0031] 图6测试实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的阻抗图,结果如图6所示,从图6中可以看出,实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质在60℃下的电导率为 $2.74 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

[0032] 图7测试为实施例2在60℃下LFP/PN-g-PHE/Li电池在0.2C的长循环性能。

## 具体实施方式

[0033] 下面结合本申请的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述,基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本领域是申请保护的范围。

[0034] 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发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

### [0035] 实施例1

[0036] 一种接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质的制备方法,其特征在于,其主分有以下原料:聚偏二乙烯-六氟丙烯-锂盐,含伯氨基团的聚乙烯亚胺、溶剂,制备过程包括以下步骤:

[0037] 步骤一:将聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)加入N,N-二甲基甲酰胺溶解,在水浴60℃下搅拌3h后溶解得到均匀透明PVDF-HFP溶液;

[0038] 步骤二:将聚乙烯亚胺(PEI)溶于N,N-二甲基甲酰胺中得到PEI的混合溶液;

[0039] 步骤三:按PEI的DMF混合溶液中加入到将步骤一制备的PVDF-HFP混合溶液,同时将温度设为25℃,调整转速使其缓慢搅拌,得到的深棕色或者棕黄色粘稠液体;

[0040] 步骤四:将步骤三得到的深棕色或者棕黄色粘稠液体,将其倾倒在洁净的玻璃板上,用一定厚度的刮刀将溶液刮涂在玻璃板上。然后将玻璃板转移到在60℃真空烘箱中干燥24h,最终得到PN-g-PHE聚合物电解质膜。

### [0041] 实施例2

[0042] 以实施例1制备的接枝-NH<sub>2</sub>固态聚合物电解质为电解质组装扣式电池,正极活性材料为磷酸铁锂、集流体为铝箔、导电剂为乙炔黑、粘结剂为聚偏氟乙烯;负极为金属锂。对所得扣式电池进行长循环测试,结果如图7所示,从图7可以看出,在0.2C倍率下,PN-g-PHE

电池初次放电比容量约为162mAh/g,125次循环后比容量约为160mAh/g,容量保持率为98.7%,300次循环后仍高达157mAh/g,库仑效率(CE)接近99%,其容量保持率高达97%,具有良好的可逆性和长周期循环稳定性。

[0043] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

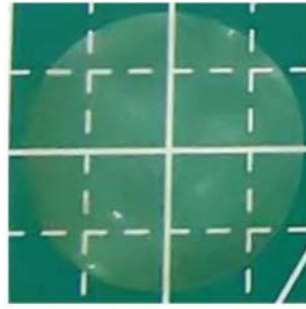


图1

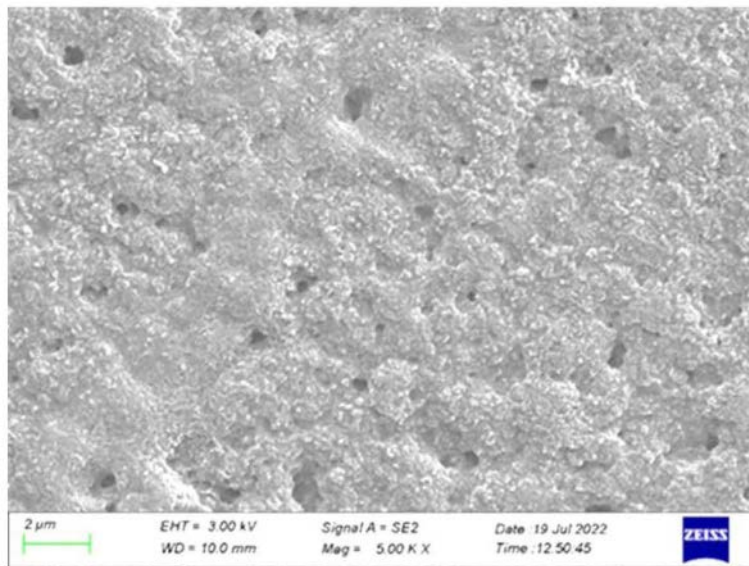


图2

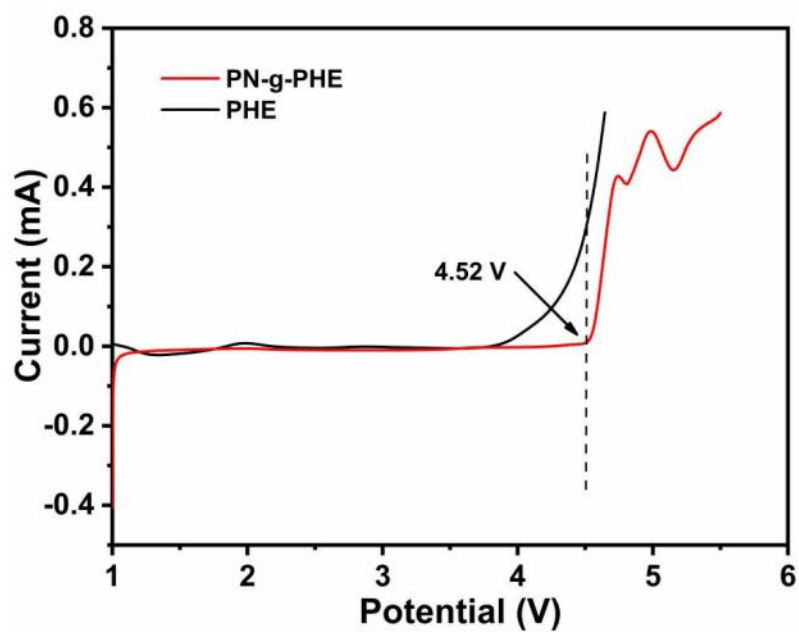


图3

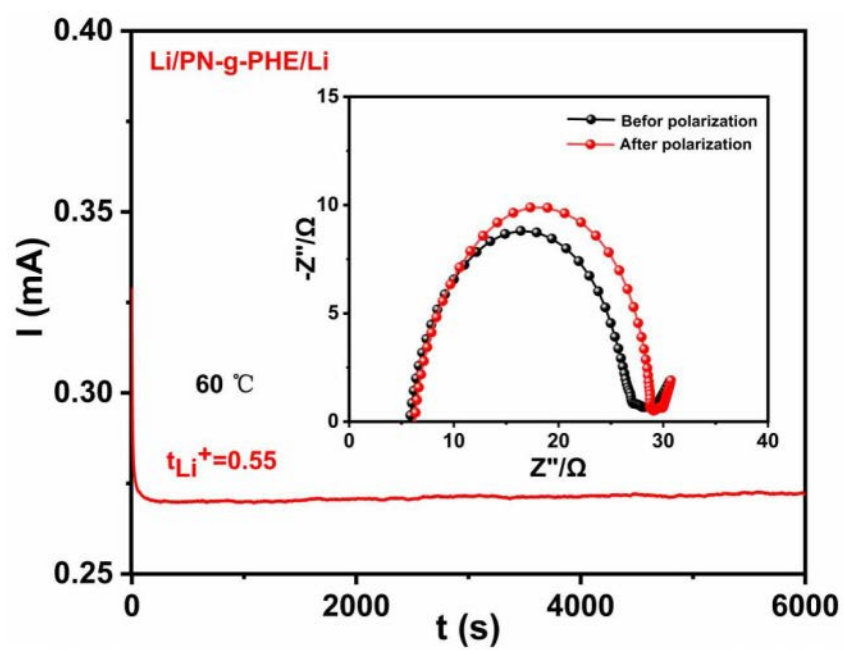


图4



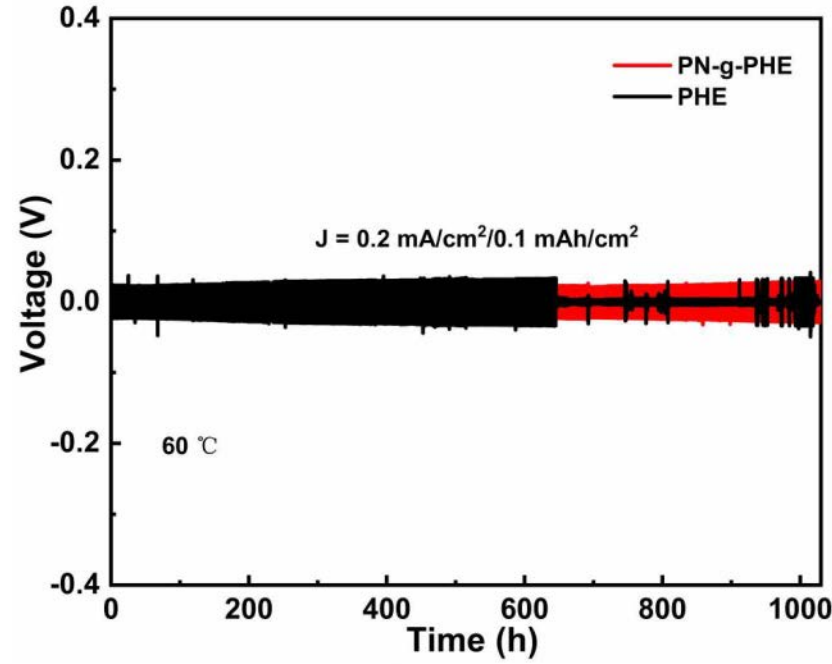


图5

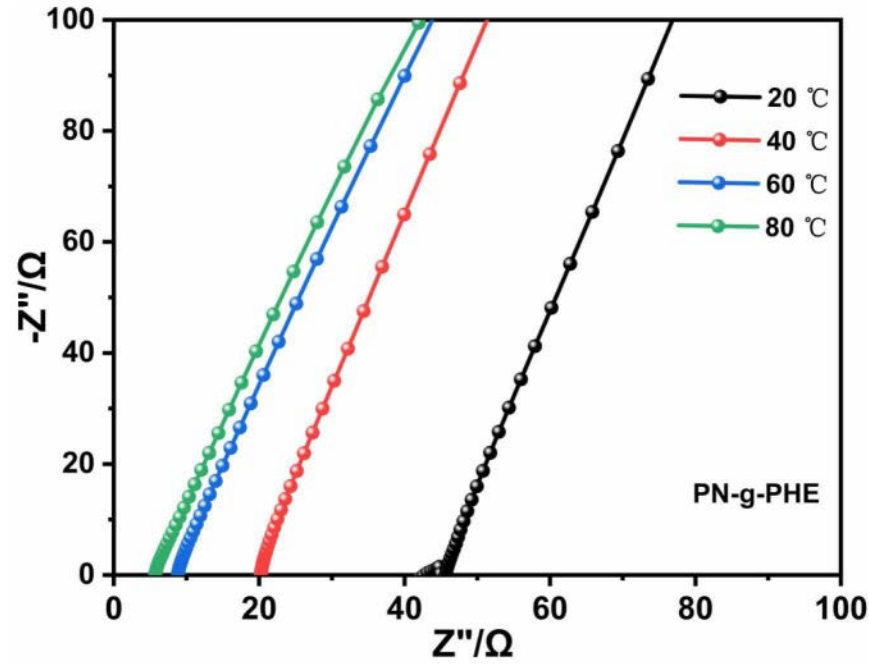


图6

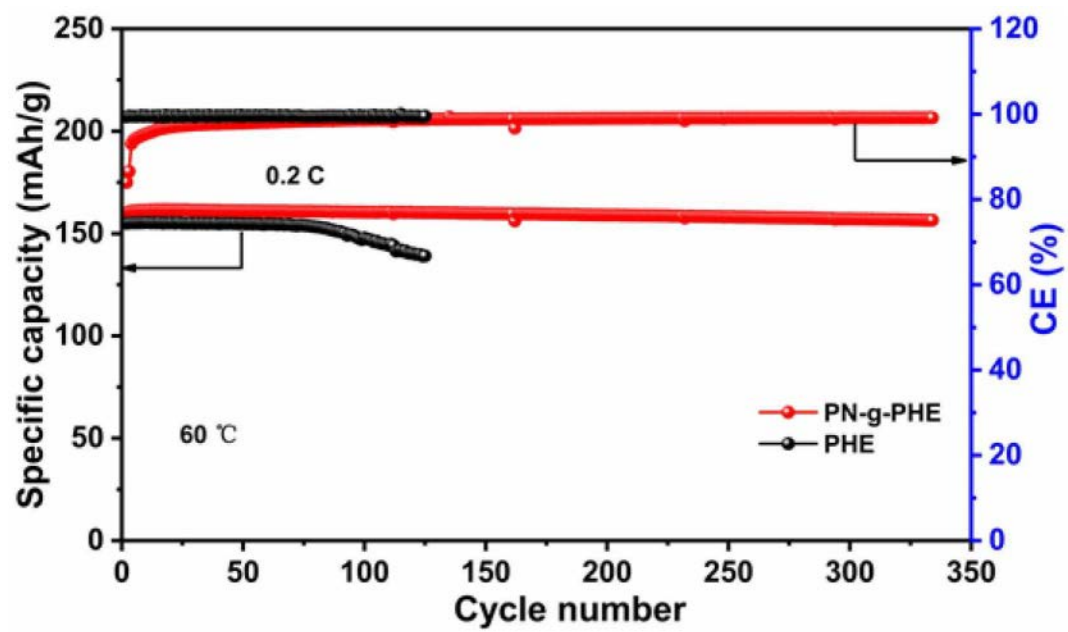


图7