

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/CN2019/090624
International filing date:	11 June 2019 (11.06.2019)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: CN
	Number: 201811419042.3
	Filing date: 26 November 2018 (26.11.2018)
Date of receipt at the International Bureau:	31 July 2019 (31.07.2019)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申 请 号： 201811419042.3

申 请 类 型： 发明专利

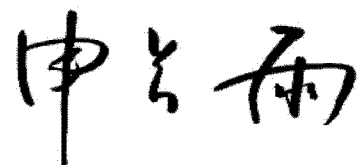
发 明 创 造 名 称： 固态聚合物电解质制备方法及其固态二次电池

申 请 日： 2018.11.26

申 请 人： 中南大学

发明人或设计人： 韦伟峰、马骋、陈敏健

局长
申长雨

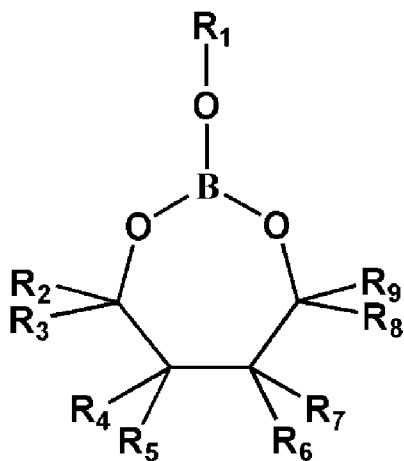


2019年07月23日

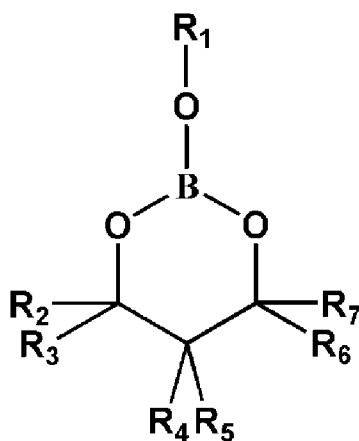
权利要求书

1、一种固态聚合物电解质的制备方法，其特征在于：包括以下步骤，

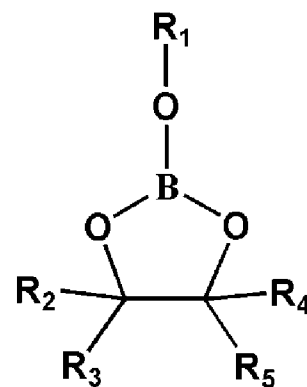
(I) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，将烯类硼单体、烯类碳酸酯单体、金属盐和自由基引发剂化合物混合，得到前驱体溶液；所述的金属盐选自碱金属盐、钙盐、镁盐、锌盐或铝盐中一种或多种；所述烯类硼单体为具有式 1~式 6 之一的结构且至少含有一个乙烯基，分子量在 2000g/mol 以下的有机化合物，



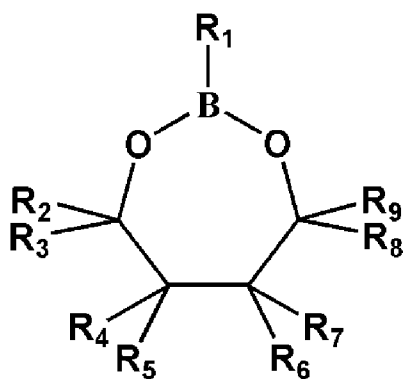
式 1



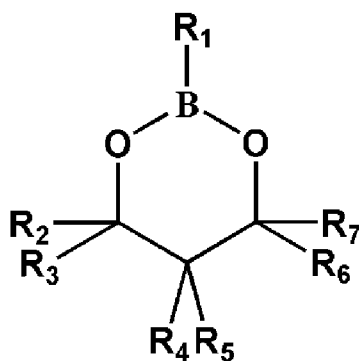
式 2



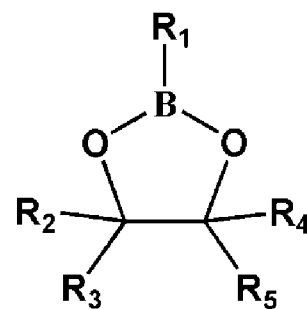
式 3



式 4



式 5



式 6

其中，R1~R9 为氢原子、苯环、烷基链或含有苯环基团、醚氧基团、酯类基团、氰类基团、硼氧基团或硅氧基团或/和磷氧基团的烷基链段中的一种或多种；

(II) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境中将第 I 步制得的前驱体溶液覆于多孔支撑材料或用于二次电池的金属负极材料的表面，以微波、光、热或通电方式聚合反应一定时间得到固态聚合物电解质。

2、如权利要求 1 所述的固态聚合物电解质的制备方法，其特征在于：所述烯类碳酸酯单体为碳酸亚乙烯酯，碳酸乙烯亚乙酯，碳酸丙烯乙酯、烯丙基甲基碳酸酯、碳酸烯丙基苯酯、顺式-3-己烯醇碳酸甲酯、烯丙基琥珀酰亚胺基碳酸酯、叔丁基 4-乙烯基苯基碳酸酯、烯丙基叔丁基过氧碳酸酯、焦碳酸二烯丙基酯、烯丙基二甘醇二碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯中的一种或多种。

3、如权利要求 1 或 2 所述的固态聚合物电解质的制备方法，其特征在于：所述自由基引发剂化合物的质量与烯类单体质量和烯类碳酸酯单体质量之和的比例为 0.05~1 wt%。

4、一种固态二次电池，包括正极、固态电解质和负极，其特征在于：所述固态电解质为权利要求 1~3 之一所述的方法制备得到的固态聚合物电解质。

说明书

固态聚合物电解质制备方法及其固态二次电池

技术领域

本发明涉及一种二次电池电解质的制备方法及其二次电池，特别涉及一种固态聚合物电解质制备方法及其固态二次电池。

背景技术

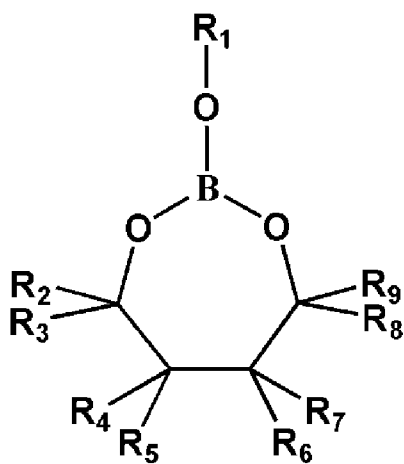
作为新型二次电池的重要组成部分，电解质不仅控制着电池内部离子传输动力学过程，而且从根本上决定着电池的工作机制，影响电池的比能量、倍率充放电性能、循环寿命、安全性能及生产成本等。传统的有机液态电解质易挥发、易燃、易爆，是二次电池安全性能差的根本原因。无机固体电解质的本征脆性大，与电极材料间的异质界面难以控制，表现为高的界面阻抗，无法应对二次电池的复杂应用环境。而全固态聚合物电解质质量轻、易成膜、粘弹性好，在提高电池能量密度、拓宽工作温度区间、延长使用寿命、提高安全性能及多功能结构和形状设计灵活性等方面也都有很大的优势，但其室温离子电导率尚较低 ($<10^{-4}$ S/cm)，电解质/电极异质界面稳定性较差，导致电极材料循环利用率下降。

发明内容

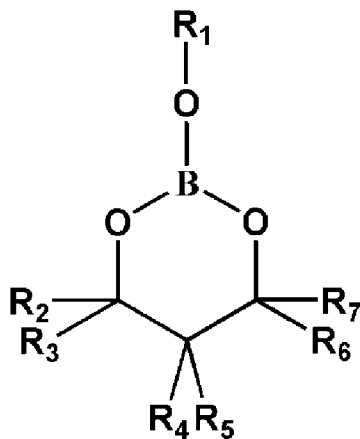
本发明旨在提供一种室温离子传导能力有较大改善的固态聚合物电解质制备方法及其采用该聚合物电解质的固态二次电池及其制备方法。本发明通过以下方案实现。

一种固态聚合物电解质的制备方法，包括以下步骤：

(I) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，将烯类硼单体、烯类碳酸酯单体、金属盐和自由基引发剂化合物混合得到前驱体溶液；所述的金属盐选自碱金属盐、钙盐、镁盐、锌盐或铝盐中一种或多种；所述烯类硼单体为具有式 1~式 6 之一的结构且至少含有一个乙烯基，分子量在 2000g/mol 以下的有机化合物，

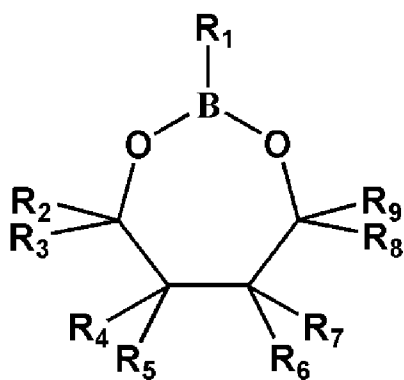


式 1

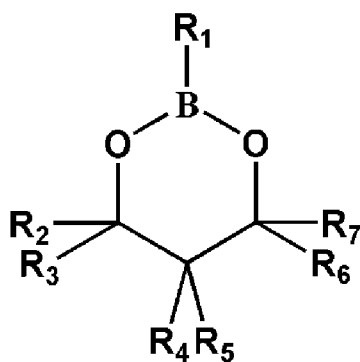


式 2

式 3



式 4



式 5

式 6

其中，R1~R9 为氢原子、苯环、烷基链或含有苯环基团、醚氧基团、酯类基团、

氰类基团、硼氧基团或硅氧基团或/和磷氧基团的烷基链段中的一种或多种；

(II) 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，将第 I 步制得的前驱体溶液覆于多孔支撑材料或用于二次电池的金属负极的表面，以微波、光、热或通电方式聚合反应一定时间得到固态聚合物电解质。多孔支撑材料可采用现有聚合物固态电解质所使用的材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟乙烯)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、芳纶和纤维素中单一或多种成分组成的多孔膜以及无机陶瓷颗粒对上述聚合物基体表面改性的多孔复合膜。

所述烯类碳酸酯单体为碳酸亚乙烯酯，碳酸乙炔亚乙酯，碳酸丙烯乙酯、烯丙基甲基碳酸酯、碳酸烯丙基苯酯、顺式-3-己烯醇碳酸甲酯、烯丙基琥珀酰亚胺基碳酸酯、叔丁基 4-乙炔基苯基碳酸酯、烯丙基叔丁基过氧碳酸酯、焦碳酸二烯丙基酯、烯丙基二甘醇二碳酸酯、双(2-甲基烯丙基)碳酸酯中的一种或多种。

所述自由基引发剂化合物的质量与烯类单体质量和烯类碳酸酯单体质量之和的比例为 0.05~1 wt%。

一种固态二次电池，包括正极、固态电解质和负极，其中正极、负极均采用现有二次电池的正极和负极，例如，正极采用磷酸铁锂活性材料、负极采用金属锂片，而固态电解质则采用通过上述方法制备得到的固态聚合物电解质。在制备固态电池时，有以下三种方式：

1. 在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，在壳体内依此放入正极、多孔支撑材料、负极后，向内腔中注入上述前驱体溶液，封装后再以微波、光、热或通电方式聚合反应一定时间。

2. 采有上述固态电池解质方法制备得到在多孔支撑材料原位聚合的固态电解质，之后在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，直接用正极、上述固态电解质、负极装配成电池。

3. 采有上述固态电池解质方法制备得到在可用于二次电池的金属负极表面原位聚合的固态电解质，之后在具有保护气氛且水含量和氧含量均小于 1ppm 的环境下，直接用正极和上述形成了固态电解质膜的金属负极直接装配成电池。

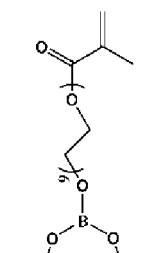
与现有固态聚合物电解质相比，采用本发明制备得到的固态聚合物电解质含有多种能与离子发生络合作用的有机基团，有利于提升金属盐的离解率和离子分布均匀性，具有较高的离子电导率和高离子迁移数，可有效降低二次电池中浓差极化。基于此类固态电解质的固态二次电池表现出优异的循环稳定性，得益于采用的原位聚合法保证了聚合物电解质与电极材料的紧密结合，实现了较好的电解质/电极异质界面稳定性和相容性。

具体实施方式

实施例 1

一种聚合物固态电解质的制备方法，采用以下步骤：

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中，将 0.4g 碳酸亚



乙烯酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物及 0.1g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂混合后，再加入 0.0025mg 的偶氮二异丁腈作为引发剂，制得前驱体溶液；

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中, 将第 I 步制得的前驱体溶液注入多孔纤维素膜, 并选取两个不锈钢片为阻塞电极装配成扣式电池, 之后将电池置于 60°C 下加热 24h 进行原位聚合。采用电化学工作站对上述装配的不锈钢片对称电池进行阻抗谱测试, 测得锂离子电导率为 9.11×10^{-4} S/cm。采用碳酸亚乙烯酯而不含烯类含硼单体的原位聚合物固态电解质装配的电池作为对比其电导率仅为 8.99×10^{-4} S/cm。

实施例 2

选用金属锂片为电极, 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 1 的第 I 步制得的前驱体溶液注入多孔纤维素膜中封口装配成锂金属对称电池, 并置于 60°C 下加热 24h 使前驱体原位聚合反应形成固态电解质。采用电化学工作站对上述锂金属对称电池进行稳态电流极化测试以及极化前后阻抗谱测试, 测得锂离子迁移数为 0.68。作为对比, 只采用碳酸亚乙烯酯而不含烯类含硼单体的原位聚合物固态电解质装配的锂金属对称电池进行了测试, 其锂离子迁移数仅 0.43。

实施例 3

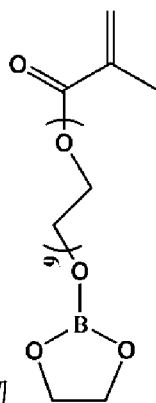
选用磷酸铁锂的正极, 金属锂片为负极, 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 1 的第 I 步制得的前驱体溶液注入多孔纤维素膜中封口, 装配成磷酸铁锂/锂金属电池, 并置于 60°C 下加热 24h 使前驱体原位聚合反应得到固态磷酸铁锂/锂金属电池。作为对比, 采用有机电解液装配液态磷酸铁锂/锂金属电池, 将上述装配的两种磷酸铁锂/锂金属电池在 1C 倍率下进行恒电流充放测试, 测试电压区间为 2.5-4V, 测得固态磷酸铁锂/锂金属电池初始放电

比容量为 141.2 mAh/g, 能够稳定循环 600 圈, 而装配液态磷酸铁锂/锂金属电池初始放电容量虽然达到 146 mAh/g, 但在循环 350 圈后就发生了短路。

实施例 4

一种聚合物固态电解质的制备方法, 采用以下步骤:

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将 0.4g 碳酸乙烯亚



乙酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物 及 0.049g 高氯酸钠和 0.0015mg 引发剂偶氮二异丁腈混合, 制得前驱体溶液;

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中, 将第 I 步制得的前驱体溶液注入无机陶瓷颗粒表面改性的聚丙烯膜, 并选取两个不锈钢片为阻塞电极装配成不锈钢片对称的扣式电池, 之后将电池置于 80°C 下加热 12h 进行原位聚合。采用电化学工作站对上述装配的不锈钢片对称电池进行阻抗谱测试, 测得钠离子电导率为 1.82×10^{-4} S/cm。

实施例 5

选用金属钠片为电极, 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 4 的第 I 步制得的前驱体溶液注入无机陶瓷颗粒表面改性的聚丙烯中, 并装配成金属钠对称电池。之后将电池置于 80°C 下加热 12h 进行原位聚合。采用电化学工作站对上述金属钠对称电池进行稳态电流极化测试以及极化前后

阻抗谱测试，测得钠离子迁移数为 0.56。

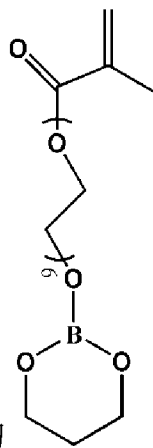
实施例 6

选用磷酸钒钠为正极，金属钠片为负极，在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将实施例 4 的第 I 步制得的前驱体溶液注入无机陶瓷颗粒表面改性的聚丙烯膜中，并封口装配成磷酸钒钠/钠金属电池，并置于 80℃ 下加热 12h 使前驱体原位聚合反应得到固态磷酸钒钠/钠金属电池。将装配的电池在 1 C 倍率下进行恒电流充放测试，测试电压区间为 2.5-4V，测得初始放电比容量为 98.6 mAh/g。

实施例 7

一种聚合物固态电解质的制备方法，采用以下步骤：

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将 0.4g 碳酸丙烯



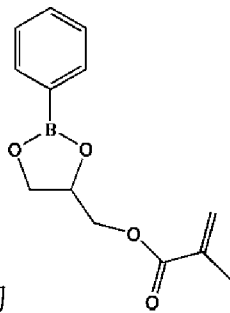
乙酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物 及 0.078g 高氯酸镁混合后加入 0.0025mg 的偶氮二异丁腈作为引发剂，制得前驱体溶液；

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中，将第 I 步制得的前驱体溶液覆于经无机陶瓷颗粒表面改性的聚乙烯膜，置于 80℃ 下加热 12h 进行原位聚合，可得到固态聚合物电解质。

实施例 8

一种聚合物固态电解质的制备方法，采用以下步骤：

(I) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中将 0.4g 烯丙基甲



基碳酸酯和 0.1g 烯类含硼单体化合物及 0.22g 双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锌，混合后加入 0.005g 的偶氮二异丁腈作为引发剂，制得前驱体溶液；

(II) 在氩气保护且水含量和氧含量均小于 1ppm 的手套箱中，将第 I 步制得的前驱体溶液覆于聚偏氟乙烯，选取两个不锈钢片为阻塞电极装配成不锈钢片对称的扣式电池，之后将电池置于 80℃ 下加热 12h 进行原位聚合，制得固态聚合物电池。