



(21)申请号 201711385078.X

(22)申请日 2017.12.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108242563 A

(43)申请公布日 2018.07.03

(73)专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程
研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号30号信箱

(72)发明人 崔光磊 张焕瑞 柴敬超 王鹏
马君 张建军

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/056(2010.01)

H01M 10/052(2010.01)

(56)对比文件

CN 105591154 A,2016.05.18,

CN 103208651 A,2013.07.17,

Jie Li等.Tuning Thin-Film Electrolyte
for Lithium Battery by Grafting Cyclic
Carbonate and Combed Poly(ethylene oxide)
on Polysiloxane.《CHEMSUSCHEM》.2014,第7卷

审查员 刘上贤

权利要求书2页 说明书10页 附图6页

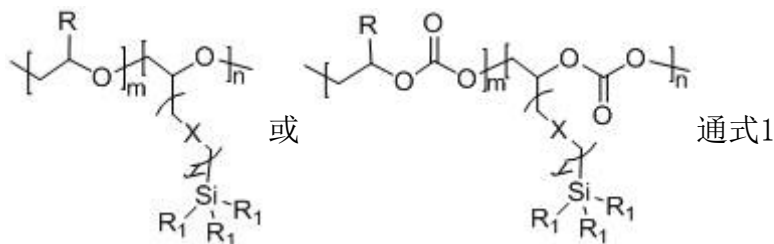
(54)发明名称

耐高电压的固态锂电池聚合物电解质及其
制备和应用

(57)摘要

本发明涉及一种耐高电压的烷基硅烷基聚
合物电解质、制备方法及其在锂电池中的应用。
该电解质包括烷基硅烷基聚合物、锂盐、多孔支
撑材料以及添加剂。实验表明所述的烷基硅烷基
聚合物电解质材料成膜性好,机械强度为0.5
MPa-300 MPa;其电化学窗口大于4.3 V,与高电
压正极材料具有很好的相容性;室温离子电导率
为 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ - $10^{-3} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$,其组装的电池
具有优异的长循环性能。本发明涉及的烷基硅烷
基聚合物可以作为耐高电压的电解质材料。本发
明也提供了上述聚合物电解质的制备方法及其
组装的全固态锂电池的电化学性能。

1. 一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质, 其特征在于烷基硅烷基锂电池聚合物电解质包括烷基硅烷基聚合物、锂盐、多孔支撑材料以及添加剂; 所述烷基硅烷基聚合物结构如通式1所示:



其中, m 的取值是 0-50000, n 的取值是 100-50000, y 的取值是 0-6;

R 取自卤素, H , 氰基, 三氟甲基, 18 碳以下的烷基, 18 碳以下的烷氧基, 18 碳以下的烷硫基或 18 碳以下的烷氧硅氧基; X 取自 O , S , CH_2 , NH , NCH_3 或 NCH_2CH_3 ; R_1 为氰基, 18 碳以下的烷基, 18 碳以下的芳基或 18 碳以下的烷基硅甲基。

2. 根据权利要求 1 所述的一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质, 其特征在于: 该烷基硅烷基锂电池聚合物电解质电化学窗口大于 4.3 V, 能耐高电压, 机械强度为 0.5 MPa -300MPa, 室温离子电导率为 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ - $10^{-3} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质, 其特征在于: 烷基硅烷基聚合物在聚合物电解质中的质量分数为 45%~70%; 锂盐在聚合物电解质中的质量分数为 10%~30%; 添加剂在聚合物电解质中的质量分数为 0%~15%; 多孔支撑材料在聚合物电解质中的质量分数为 5 %~30%。

4. 权利要求 1 所述的一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质的制备方法, 其特征在于: 采用溶剂挥发法, 将烷基硅烷基聚合物中加入锂盐和添加剂混合搅拌至完全溶解后刮到多孔支撑材料上, 60~80℃ 下烘干后制备电解质膜。

5. 根据权利要求 4 所述的一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质的制备方法, 其特征在于: 所述溶剂为乙腈、二甲基亚砜、环丁砜、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、1,4-二氧六环、四氢呋喃、三氯甲烷、乙酸乙酯、 N -甲基吡咯烷酮、 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺中的一种或几种; 所述的锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂中的一种或者几种; 所述添加剂为有机小分子或无机纳米粒子的一种或几种; 所述的有机小分子为丁二腈或己二腈的一种或这两种的混合物; 所述的无机纳米粒子为二氧化硅, 二氧化锆, 二氧化钛, 三氧化二铝的一种或几种; 所述多孔支撑材料为纤维素无纺膜、海藻纤维无纺膜、芳纶无纺膜、聚芳砜酰胺无纺膜、聚丙烯无纺膜、玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚酰亚胺无纺膜中的一种。

6. 权利要求 1 所述的一种耐高压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质的应用, 其特征在于: 其应用领域为全固态锂电池。

7. 根据权利要求 6 所述的一种耐高压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质的应用, 其特征在于: 所述的全固态锂电池包括正极, 负极, 介于正负极之间的电解质; 所述的正极的活性材料为钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍锰酸锂、富锂锰基正极材料、锂离子电池三元材料、硫、硫复合物、硫酸铁锂、锂离子氟磷酸盐、锂钒氟磷酸盐、锂铁氟磷酸盐、锂锰氧化物、

导电聚合物中的一种或几种；所述负极的活性材料为金属锂、金属锂合金、石墨、硬碳、二硫化钼、碳硅复合材料、碳锆复合材料、碳锡复合材料、氧化锑、锑碳复合材料、锡锑复合材料、锂钛氧化物、锂金属氮化物中的一种或几种。

耐高电压的固态锂电池聚合物电解质及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及固态聚合物电解质,具体的说是一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质,制备方法及其在全固态锂电池中的应用。

背景技术

[0002] 锂电池由于能量密度高,成本低,循环寿命长等优点,一直是科研工作者和企业家的关注焦点。目前,锂电池已经广泛应用在人们的日常生活中,如移动设备、笔记本电脑、电动及混合动力汽车、智能电网等的供电电源。

[0003] 同时,锂电池的发展也面临巨大的挑战:一是,目前商业化锂电池安全性不足。众所周知,商业化的锂电池使用的电解质主要有两种:一种是液态电解液,另一种是凝胶电解质。上述两种电解质拥有较高的离子电导率,能够有效地浸润电极,并能够在电极表面形成稳定的固态电解质膜。然而,液态电解液与凝胶电解质都含有大量易燃、易挥发的有机溶剂,使锂电池存在一定的安全隐患,当电池不规范使用或者电池内部发生短路时,热量聚集会引起电解液的挥发,在正极材料释放氧气的作用下发生燃烧,进而引起整个电池的燃烧,甚至爆炸。因为固态电解质不含有机溶剂,能够极大地提高锂电池的安全性能,成为解决锂电池安全性的有效途径之一。并且,聚合物固态电解质在玻璃化转变温度以上具有较高的电导率,且具有良好的柔韧性及拉伸剪切性能,易于制备成柔性可弯折电池,具备大规模工业化应用的可能;二是,人们对锂电池的比容量提出了更高的要求。目前文献报道的大部分聚氧化乙烯基聚合物锂电池的工作电压主要在4.0 V以下,这是因为采用的聚氧化乙烯在高电压下会发生氧化分解,故电池只能在较低电压下运行,导致锂电池比容量较低。因此,发展具有耐高电压的聚合物电解质是提高全固态聚合物锂电池比容量的重要措施之一。同时,文献报道的全固态聚合物电解质也存在室温离子电导率低,成膜性不足以及机械强度不高等问题,影响了其商业化应用。

[0004] 例如,CN201410683144.1发明公开了一种聚环氧乙烷基固态聚合物电解质。然而,该电解质具有较低的室温离子电导率,较窄的电化学窗口,以及欠佳的机械性能;CN103840198A发明公开了一种由聚合物,离子液体,锂盐等组成的全固态锂电池聚合物电解质及其制备方法。该聚合物电解质解决了电解液泄漏以及电极材料易受腐蚀等问题,同时具有电化学窗口宽和与负极材料相容性好的优点。然而,该聚合物电解质成膜性和机械性能不佳,需要额外成膜添加剂,限制了其商业化应用;CN105826603A发明提供了一种聚碳酸亚乙烯酯基锂电池聚合物电解质及其制备和应用。该固态聚合物电解质制备采用原位聚合的方法,降低了生产成本,同时具有较高的室温离子电导率和较宽的电化学窗口。基于该电解质的钴酸锂/锂片全电池展现了优异的倍率性能和长循环性能。然而,该电解质成膜性和机械性能略有不足。

[0005] 综上,虽然全固态聚合物电解质具有优越的自身优势和巨大的应用前景,但是目前报道的全固态聚合物电解质大多难以兼具耐高电压,离子电导率高,成膜性好以及机械强度高的要求,难以商业化应用。因此,开发具有耐高电压性能,成膜性好和机械强度高的

固态聚合物电解质具有重要的应用前景和市场需求。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质,制备方法及其在全固态锂电池中的应用。

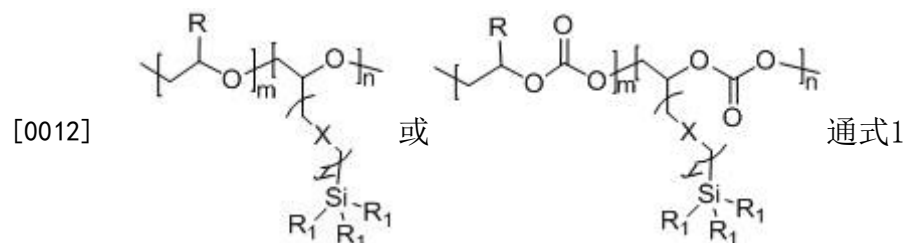
[0007] 为实现上述目的本发明采用的技术方案为:

[0008] 本发明提供一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质,烷基硅烷基锂电池聚合物电解质包括烷基硅烷基聚合物、锂盐、多孔支撑材料以及添加剂。

[0009] 所述烷基硅烷基锂电池聚合物电解质电化学窗口大于4.3 V,能耐高电压,机械强度为0.5 MPa -300MPa,室温离子电导率为 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ - $10^{-3} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ 。

[0010] 所述烷基硅烷基聚合物在聚合物电解质中的质量分数为45%~70%;锂盐在聚合物电解质中的质量分数为10%~30%;添加剂在聚合物电解质中的质量分数为0%~15%;多孔支撑材料在聚合物电解质中的质量分数为5 %~30%。

[0011] 所述烷基硅烷基聚合物结构如通式1所示:



[0013] 其中,m的取值是0-50000,n的取值是100-50000,y的取值是0-6;

[0014] R取自卤素,H,氰基,三氟甲基,18碳以下的烷基,18碳以下的烷氧基,18碳以下的烷硫基或18碳以下的烷氧硅氧基;X取自O,S,CH₂,NH,NMe或NEt;R₁为氰基,18碳以下的烷基,18碳以下的芳基或18碳以下的烷基硅甲基。

[0015] 本发明还提供一种耐高电压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质的制备方法,采用溶剂挥发法,将烷基硅烷基聚合物、锂盐和添加剂加入溶剂中混合搅拌至完全溶解后刮到多孔支撑材料上,60~80℃下烘干后制备电解质膜,主要步骤如下:

[0016] 1)将烷基硅烷基聚合物与锂盐、添加剂先溶解于溶剂中混合搅拌至完全溶解,得到粘稠均一的溶液;

[0017] 2)取上述溶液在支撑材料上用刮刀刮出一定厚度的电解质膜,然后置烘箱中干燥;

[0018] 3)将烘干的电解质膜经冲膜机冲成合适的尺寸。

[0019] 所述溶剂为乙腈、二甲基亚砜、环丁砜、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、1,4-二氧六环、四氢呋喃、三氯甲烷、乙酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺中的一种或几种。

[0020] 所述的锂盐为六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、双草酸硼酸锂(LiB₂O₄)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、三氟甲磺酸锂(CF₃SO₃Li)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)中的一种或者几种;

[0021] 所述添加剂为有机小分子或无机纳米粒子的一种或几种;所述的有机小分子为丁二腈或己二腈的一种或两种的混合物;所述的无机纳米粒子为二氧化硅,二氧化锆,二氧化

钛,三氧化二铝的一种或几种。

[0022] 所述多孔支撑材料为纤维素无纺膜、海藻纤维无纺膜;芳纶无纺膜;聚芳砜酰胺无纺膜;聚丙烯无纺膜;玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚酰亚胺无纺膜中的一种;

[0023] 优选的技术方案为:

[0024] 烷基硅烷基聚合物为聚烷基硅烷基碳酸亚乙酯或聚烷基硅烷基氧化乙烯;烷基硅烷基聚合物在聚合物电解质中的质量分数为55 %-65 %;

[0025] 溶剂为*N,N*-二甲基甲酰胺或二甲基亚砷;

[0026] 锂盐为高氯酸锂或双氟甲烷磺酰亚胺锂;锂盐在聚合物电解质中的质量分数为15%-25 %;

[0027] 添加剂为丁二腈或二氧化硅;添加剂在聚合物电解质中的质量分数为5%-10%;

[0028] 多孔支撑材料为纤维素无纺膜或聚酰亚胺无纺膜;多孔支撑材料在聚合物电解质中的质量分数为10 %-25 %。

[0029] 一种耐高压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质在全固态锂电池领域中的应用。

[0030] 所述的全固态锂电池包括正极,负极,介于正负极之间的电解质;所述的正极活性材料为钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、镍锰酸锂、富锂锰基、三元材料、硫、硫复合物、硫酸铁锂、锂离子氟磷酸盐、锂钒氟磷酸盐、锂铁氟磷酸盐、锂锰氧化物、导电聚合物中的一种或几种;所述负极的活性材料为金属锂、金属锂合金、石墨、硬碳、二硫化钼、钛酸锂、碳硅复合材料、碳锆复合材料、碳锡复合材料、氧化锑、锑碳复合材料、锡锑复合材料、锂钛氧化物、锂金属氮化物中的一种或几种。

[0031] 本发明所具有的优点:

[0032] 本发明制备的耐高压的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质,具有以下优点:

[0033] 1.成膜性好,拉伸性好,机械强度为0.5 MPa -300 MPa;

[0034] 2.其电化学窗口大于4.3 V,与高电压正极材料具有很好的相容性,能耐高电压;

[0035] 3.室温离子电导率为 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ - $10^{-3} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$,其组装的电池具有优异的长循环性能;

[0036] 4.没有使用易燃易爆的有机溶剂,极大地提高了电池的安全性能。

[0037] 本发明技术方案简单,成本低廉,易于制备,适合规模化生产。可应用到全固态锂电池(包括锂-硫电池)、高电压锂电池以及其他二次高能锂电池中。

附图说明

[0038] 图1 实施例1聚合物电解质的室温LSV曲线。

[0039] 图2实施例1聚合物电解质的交流阻抗谱图。

[0040] 图3 实施例3的聚合物电解质组装的622型三元材料/锂全电池室温时1 C下的50圈时充放电曲线。

[0041] 图4 实施例4的聚合物电解质碳硅材料/锂金属半电池的长循环性能。

[0042] 图5 实施例5的聚合物电解质的LNM0 /石墨全电池的长循环性能。

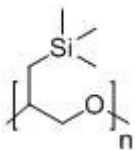
[0043] 图6实施例5的聚合物电解质的LNM0 /石墨全电池倍率性能。

[0044] 图7实施例9的聚合物电解质的室温LSV曲线。

[0045] 图8实施例9的聚合物电解质组装的锂电池在室温时0.2 C下的长循环性能。

具体实施方式

[0046] 实施例1

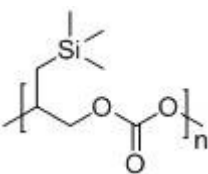
[0047] 在手套箱中,惰性气氛下,配置  (P1)/LiTFSI的DMSO溶液,聚合物约占溶

液质量分数的15%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在玻璃纤维无纺膜上,置60 °C烘箱中干燥12 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥12 h,然后放于手套箱中待用。表1为由实施例1所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0048] 表1

组分	聚合 物	锂盐	添 加 剂	支撑材 料	机械 强度 (MPa)	正极 活性 材料	负极 活性 材料	室温离子 电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始 分解 电压 (V)
	P1	LiTFSI	-	玻璃纤 维	0.5	磷酸 铁锂	石墨	32.1	4.6
质量 分数	50%	20%	-	30%					

[0050] 实施例2

[0051] 在手套箱中,惰性气氛下,配置  (P2)/ LiDFOB的DMF溶液,聚合物约

占溶液质量分数的15%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在海藻纤维无纺膜上,置70 °C烘箱中干燥10 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥10 h,然后放于手套箱中待用。表2为由实施例2所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

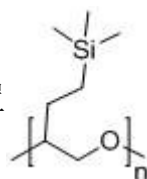
[0052] 表2

[0053]

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始分解电压 (V)
	P2	LiDFOB	二氧化硅	海藻纤维	54	磷酸锰铁锂	硬碳	1.0	4.8
质量分数	60%	15%	15%	10%					

[0054] 实施例3

[0055] 在手套箱中, 惰性气氛下, 配置



(P3) / LiDFOB的DMSO溶液, 聚合物约占

溶液质量分数的15%。该溶液经充分搅拌, 得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在玻璃纤维上, 置80 °C烘箱中干燥12 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥12 h, 然后放于手套箱中待用。表3为由实施例3所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

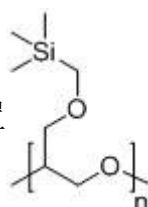
[0056] 表3

[0057]

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始分解电压 (V)
	P3	LiDFOB	-	纤维素	41	磷酸锰铁锂	石墨	68.5	4.7
质量分数	65%	30%	-	5%					

[0058] 实施例4

[0059] 在手套箱中, 惰性气氛下, 配置



(P4) / LiBOB的N-甲基吡咯烷酮溶液, 聚

合物约占溶液质量分数的20%。该溶液经充分搅拌, 得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在纤维素无纺膜上, 置80 °C烘箱中干燥12 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥24 h, 然后放于手套箱中待用。表4为由实施例4所述聚合物电解质膜组成的全固态锂

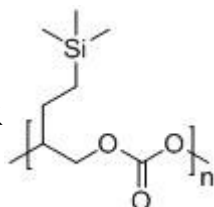
电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0060] 表4

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始分解电压 (V)
[0061]	P4	LiBOB	丁二腈	纤维素	36	62 2 型三元材料	碳硅复合材料 (Si 含量 0.5 mg/cm^2)	19.0	4.5
质量分数	70%	10%	15%	5%					

[0062] 实施例5

[0063] 在手套箱中, 惰性气氛下, 配置



(P5) / LiDFOB的DMSO溶液, 聚合物

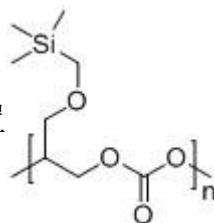
约占溶液质量分数的20%。该溶液经充分搅拌, 得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在纤维素无纺膜上, 置60 °C烘箱中干燥24 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥12 h, 然后放于手套箱中待用。表5为由实施例5所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0064] 表5

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始分解电压 (V)
[0065]	P5	LiDFOB	己二腈	纤维素	46	镍锰酸锂	石墨	21.7	4.9
质量分数	60%	20%	15%	5%					

[0066] 实施例6

[0067] 在手套箱中, 惰性气氛下, 配置



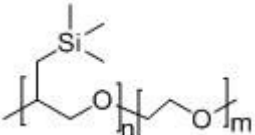
(P6) / LiPF₆的N,N-二甲基乙酰胺

溶液,聚合物约占溶液质量分数的10%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在聚丙烯无纺膜上,置60 °C烘箱中干燥24 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥10 h,然后放于手套箱中待用。表6为由实施例6所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0068] 表6

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} S/cm$)	起始分解电压 (V)
	P6	LiPF ₆	二氧化锆	聚丙烯	84	磷酸锰铁锂	碳锲复合材料	7.8	5.0
质量分数	45%	25%	15%	15%					

[0070] 实施例7

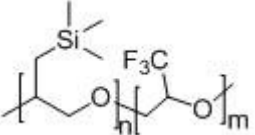
[0071] 在手套箱中,惰性气氛下,配置  (P7) / LiClO₄的DMSO溶液,聚合

物约占溶液质量分数的15%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在芳纶无纺膜上,置60 °C烘箱中干燥12 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥24 h,然后放于手套箱中待用。表7为由实施例7所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0072] 表7

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} S/cm$)	起始分解电压 (V)
	P7	LiClO ₄	-	芳纶	300	三元材料	石墨	61.5	5.1
质量分数	65%	15%	-	20%					

[0074] 实施例8

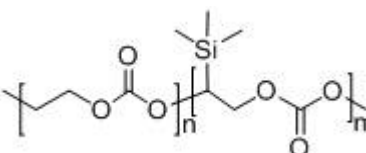
[0075] 在手套箱中,惰性气氛下,配置  (P8) / LiTFSI的DMSO溶液,聚合

物约占溶液质量分数的15%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在玻璃纤维上,置60 °C烘箱中干燥24h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥24 h,然后放于手套箱中待用。表8为由实施例8所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0076] 表8

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始分解电压 (V)
	P8	LiTFSI	-	玻璃纤维	71	磷酸铁锂	石墨	45.4	4.9
质量分数	60%	10%	-	30%					

[0078] 实施例9

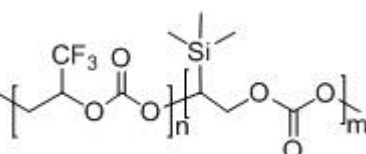
[0079] 在手套箱中,惰性气氛下,配置  (P9) / LiDFOB的DMSO

溶液,聚合物约占溶液质量分数的10%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶液均匀刮在聚丙烯无纺膜上,置80 °C烘箱中干燥24 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥12 h,然后放于手套箱中待用。表9为由实施例9所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0080] 表9

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} \text{S/cm}$)	起始分解电压 (V)
	P9	LiDFOB	丁二腈	聚丙烯	112	镍锰酸锂	石墨	82.7	5.1
质量分数	60%	15%	15%	10%					

[0082] 实施例10

[0083] 在手套箱中,惰性气氛下,配置  (P10) / LiBOB的DMF溶

液,聚合物约占溶液质量分数的15%。该溶液经充分搅拌,得澄清透明的粘稠液体。将上述溶

液均匀刮在聚酰亚胺无纺膜上,置60 °C烘箱中干燥10 h成膜。该电解质膜经冲片后置真空烘箱中干燥24 h,然后放于手套箱中待用。表10为由实施例10所述聚合物电解质膜组成的全固态锂电池及聚合物电解质膜的性能参数。

[0084] 表10

[0085]

组分	聚合物	锂盐	添加剂	支撑材料	机械强度 (MPa)	正极活性材料	负极活性材料	室温离子电导率 ($\times 10^{-5} S/cm$)	起始分解电压 (V)
	P10	LiBOB	二氧化硅	纤维素	29	磷酸锰铁锂	石墨	101.3	5.2
质量分数	65%	15%	5	15%					

[0086] 对电解质性能进行表征:

[0087] 膜厚度:采用螺旋测微器(精度0.01毫米)测试聚合物电解质膜厚度,任意取样品上的5个点,并取平均值。

[0088] 离子电导率:构筑不锈钢/电解质/不锈钢结构的阻塞电极,使用电化学工作站测量其阻抗,采用公式: $\sigma = L/sR_b$ 计算离子电导率,其中, σ 为电解质离子电导率,L为电解质的厚度,s为电解质的面积, R_b 为电解质室温下的阻抗。

[0089] 电化学窗口:构筑不锈钢/电解质/锂片结构的电极,通过电化学工作站进行线性扫描伏安法测量,起始电位为2.5 V,最高电位为6.0 V,扫描速度为1 mV/s。

[0090] 测试电池性能包括以下步骤:

[0091] (1) 正极片的制备

[0092] A 将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于N-甲基吡咯烷酮中,浓度为0.1 mol/L。

[0093] B 将PVDF、正极活性材料、导电炭黑以10:80:10的质量比混合后,研磨至少1小时。

[0094] C 将上步所得的浆料均匀地刮在铝箔上,厚度为100-120 mm,先在60 °C烘箱中干燥,再于120 °C真空烘箱中干燥,辊压,冲片,称重后继续在120 °C真空烘箱中烘干,放于手套箱中备用。

[0095] (2) 负极片的制备

[0096] A 将PVDF溶于N-甲基吡咯烷酮中,浓度为0.1 mol/L。

[0097] B 将PVDF、负极活性材料、导电炭黑以10:80:10的质量比混合后,研磨至少1小时。

[0098] C 将上步所得的浆料均匀地刮在铜箔上,厚度为100-120 mm,先在60 °C烘箱中干燥,再于120 °C真空烘箱中干燥,辊压,冲片,称重后继续在120 °C真空烘箱中烘干,放于手套箱中备用。

[0099] (3) 电池组装

[0100] 将相应的半电池或电池结构置于电池壳中,封口得到电池。

[0101] (4) 电池电性能测试

[0102] 用LAND电池充放仪测试二次锂电池的充放电曲线和长循环性能。

[0103] 图1展示了实施例1的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质具有0-4.6 V的电化学窗口。

[0104] 图2展示了实施例1的烷基硅烷基锂电池聚合物电解质离子电导率可达 $3.2 \times 10^{-4} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ 。

[0105] 图3展示了实施例3的聚合物电解质组装的622型三元材料/锂金属全电池室温时1 C下的第50圈充放电曲线,说明该聚合物电解质循环50圈后仍然具有较高的放电比容量。

[0106] 由图4可见:实施例4的固态电解质组装的碳硅负极/锂金属半电池循环性能优异,说明该固态电解质具有优异的电化学稳定性。

[0107] 由图5可见:采用实施例5的固态电解质组装的锂金属电池的长循环性能比较稳定。循环50圈后电池的放电比容量依然能够保持 127 mAhg^{-1} ,库伦效率接近100%。

[0108] 由图6可见:实施例5的聚合物电解质的LNM0/石墨全电池倍率性能优异,6C下放电比容量依然可达 80 mAhg^{-1} 。

[0109] 由图7可见:实施例9的聚合物电解质的室温LSV曲线显示其起始氧化分解电压为5.1 V。

[0110] 由图8可见:实施例9的聚合物电解质组装的锂电池在室温时0.2 C下具有优异的长循环性能,循环100圈后放电比容量依然可达 115 mAhg^{-1} 。

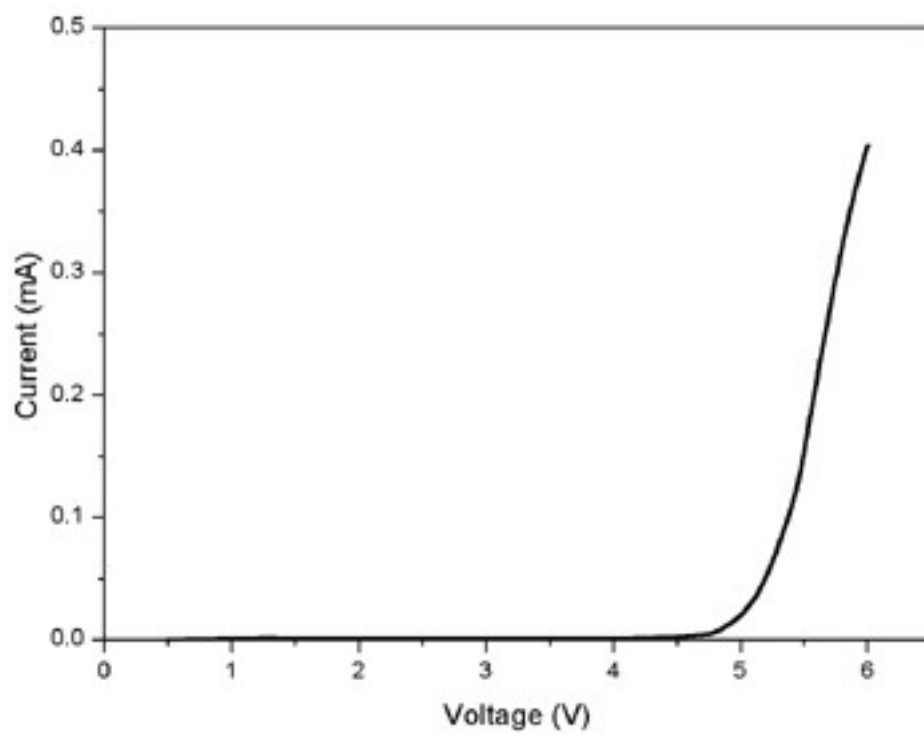


图1

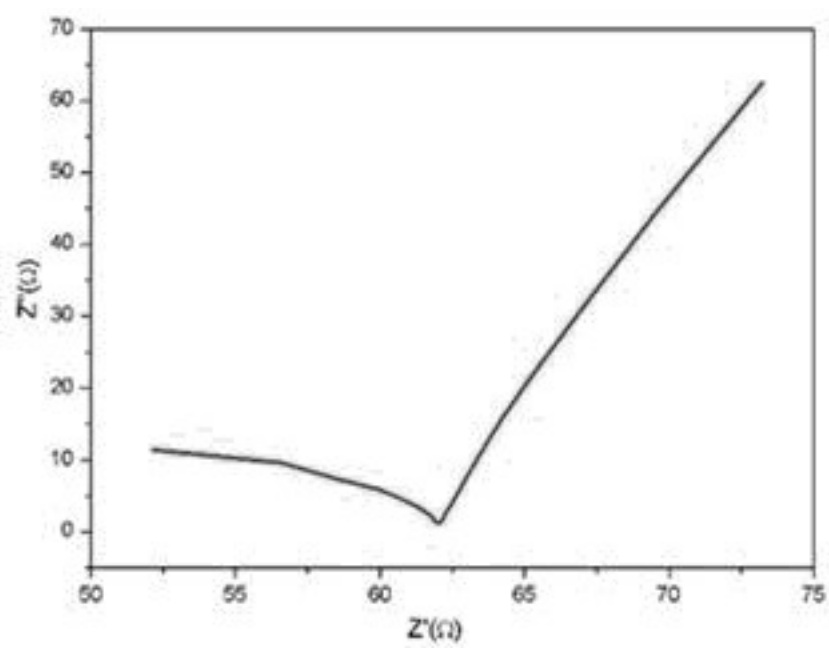


图2

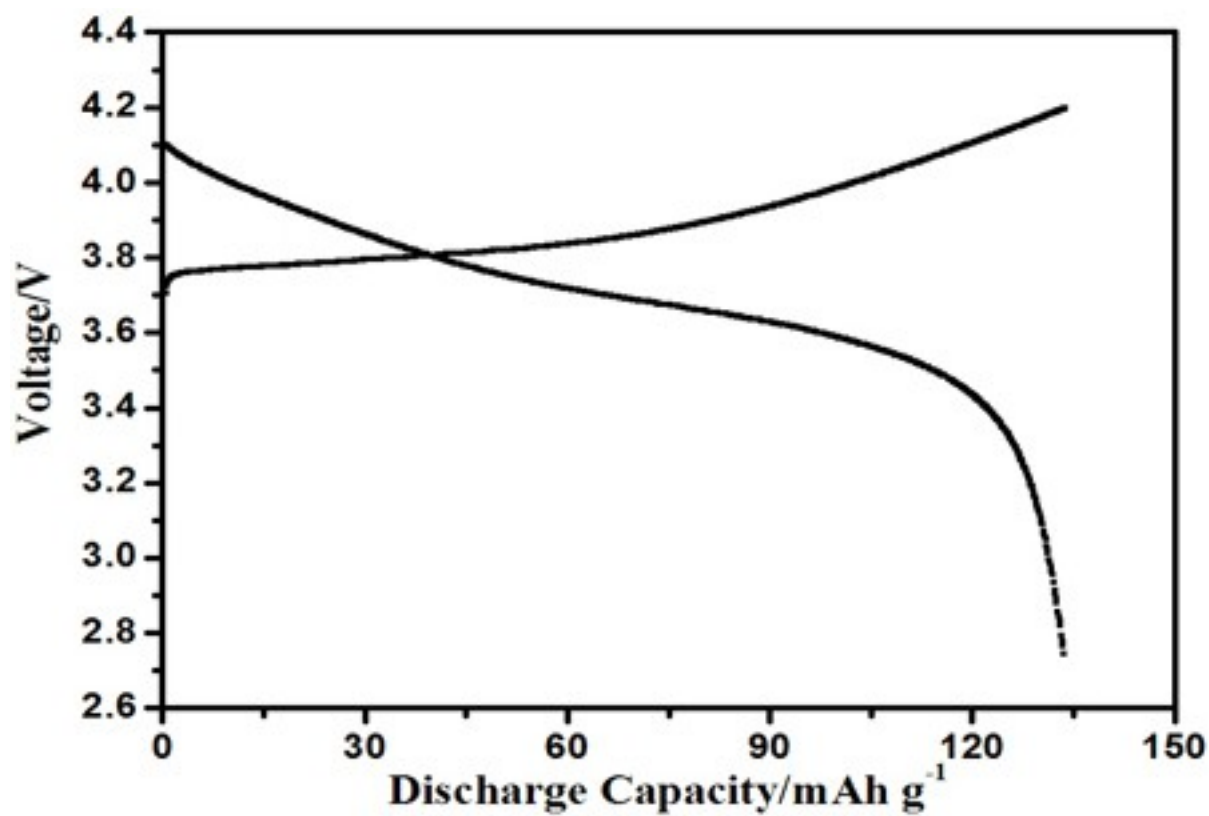


图3

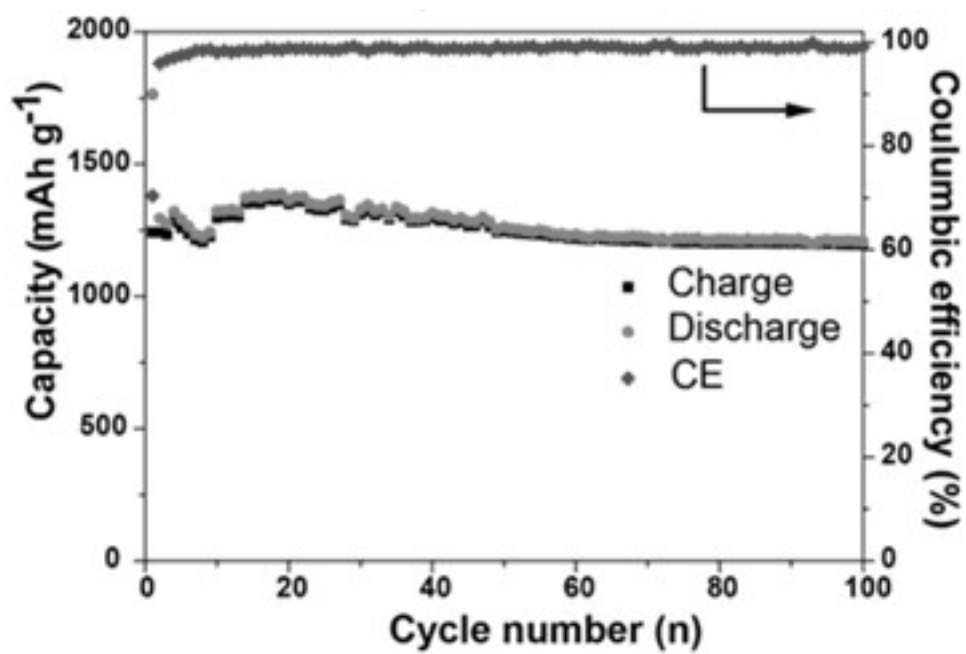


图4

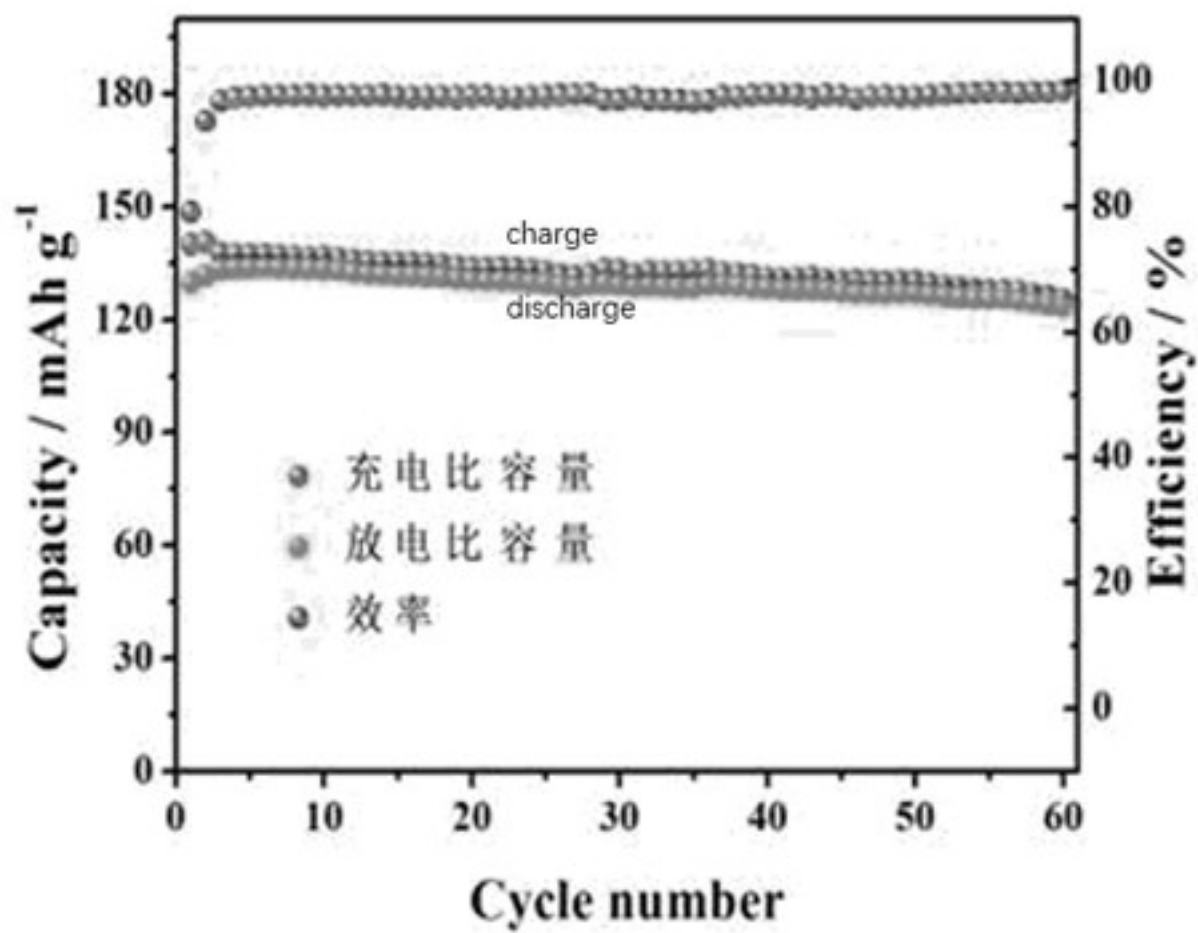


图5

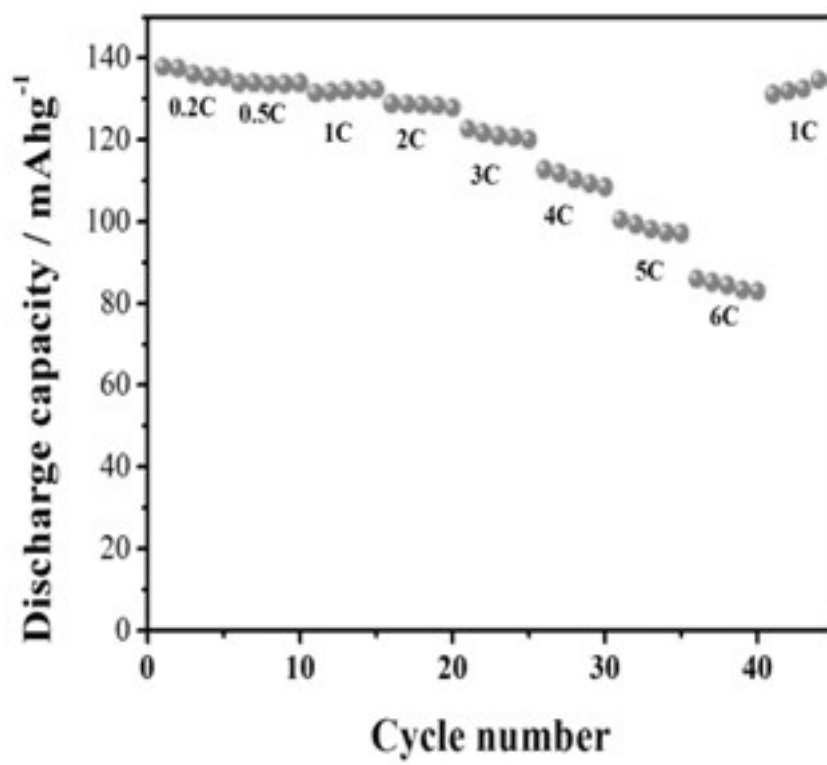


图6

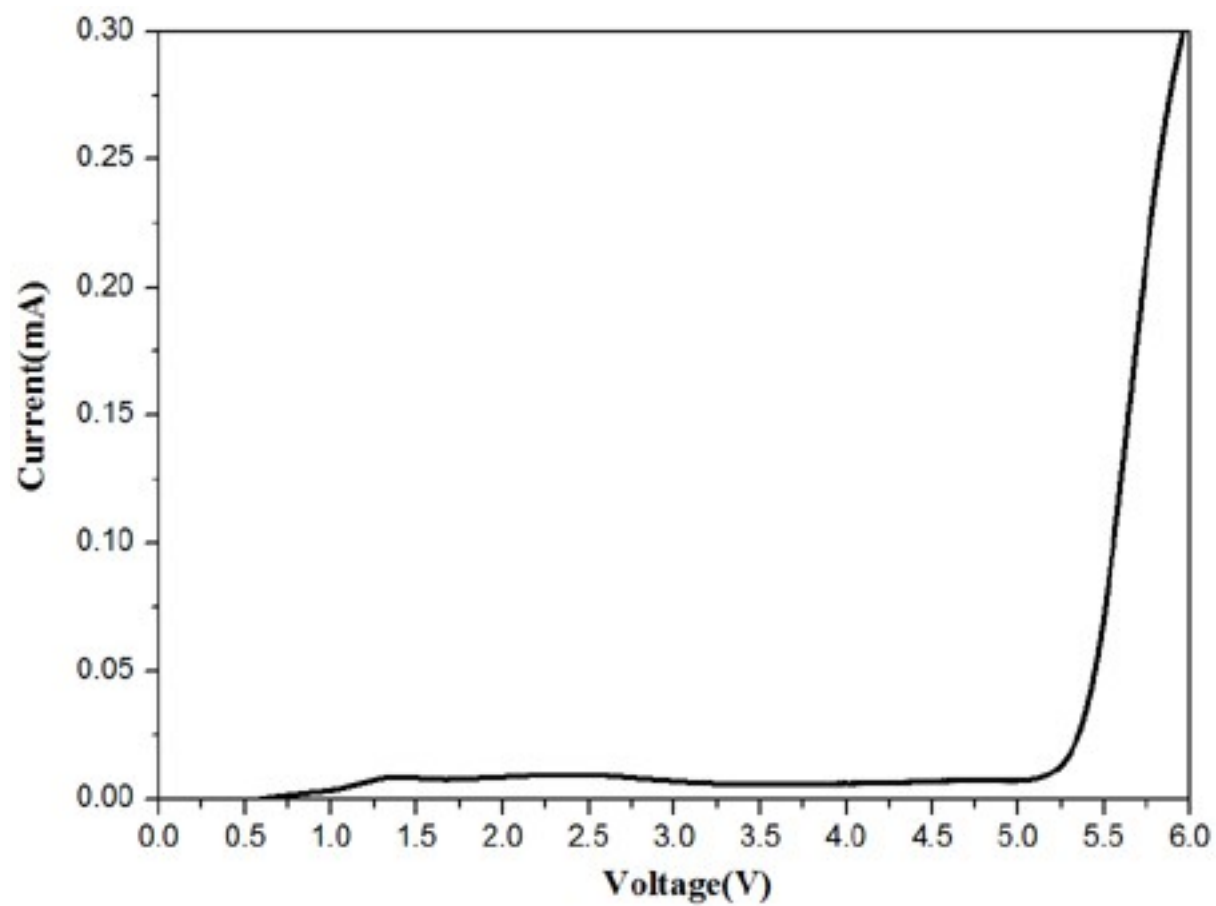


图7

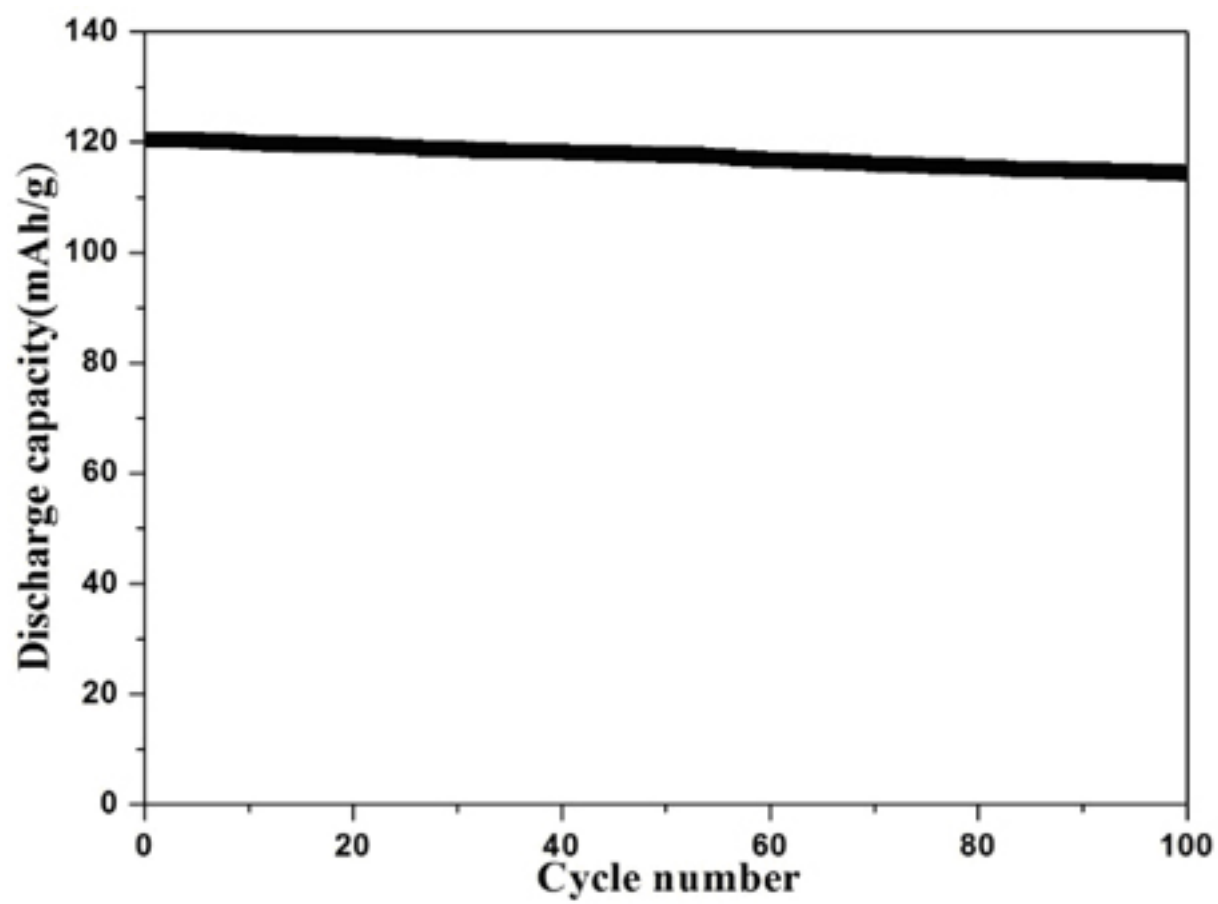


图8