

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 7 月 4 日 (04.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/139656 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/056 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/128237

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 31 日 (31.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310005768.7 2023年1月1日 (01.01.2023) CN

(71) 申请人: 北京工业大学 (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园100号, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: 尉海军 (YU, Haijun); 中国北京市朝阳区平乐园 100 号, Beijing 100124 (CN)。吴玲巧 (WU, Lingqiao); 中国北京市朝阳区平乐园 100号, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国北京市朝阳区

区百子湾西里 403 号楼 10 层 1011 室, Beijing 100124 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: PREPARATION AND USE OF POLYMER-BASED COMPOSITE SOLID-STATE ELECTROLYTE HAVING HIGH IONIC CONDUCTIVITY

(54) 发明名称: 一种高离子电导率聚合物基复合固态电解质的制备及应用

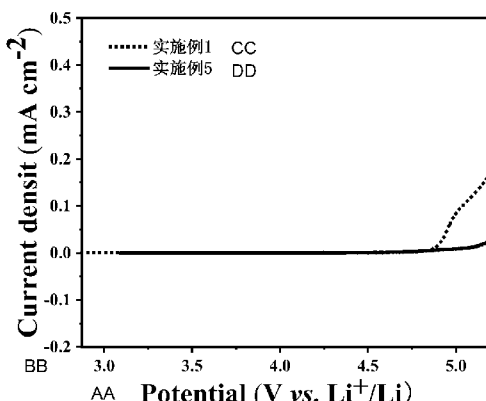


图 1

AA Potential (V vs. Li⁺/Li)
BB Current density (mA cm⁻²)
CC, DD Implementation example

(57) Abstract: Preparation and the use of a polymer-based composite solid-state electrolyte having a high ionic conductivity, belonging to the technical field of lithium ion battery electrolytes. The present invention uses a carbonate-based polymer, a conductive lithium salt, a porous support material, a functionalized silane coupling agent and an inorganic ion conductor material for composite preparation of an organic-inorganic composite solid-state electrolyte. The polycarbonate-based polymer electrolyte has a high ionic conductivity, a wide electrochemical window, and a high ionic transference number. The functionalized silane coupling agent can form chemical bonds and interactions with the polymer and the inorganic material to have a bridge effect between the polymer and the inorganic filler, so as to improve the ionic conductivity of the polymer electrolyte, expand the electrochemical window of the polymer electrolyte, and improve the interfacial contact between the solid-state electrolyte and the positive and negative electrodes, thus enhancing the charge-discharge performance of the lithium ion battery. The present application is suitable for the lithium ion solid-state batteries having high-voltage positive electrode materials.



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种高离子电导率聚合物基复合固态电解质的制备及应用, 属于锂离子电池电解质技术领域。本发明选用碳酸酯基聚合物、导电锂盐、多孔支撑材料、功能化硅烷偶联剂和无机离子导体材料复合制备有机无机复合固态电解质。聚碳酸酯基聚合物电解质具有高的离子电导率、宽的电化学窗口和高的离子迁移数; 功能化的硅烷偶联剂能与聚合物及无机材料之间形成化学键和相互作用, 起到聚合物和无机填料之间的桥梁作用, 从而提高聚合物电解质的离子电导率和拓宽它的电化学窗口, 改善固态电解质与正负极的界面接触, 从而提高锂离子电池的充放电性能。适用于高电压正极材料的锂离子固态电池。

一种高离子电导率聚合物基复合固态电解质的制备及应用

技术领域

本发明涉及锂离子电池固态电解质,特别是一种在聚合物和无机材料之间构筑桥梁的复合固态电解质的制备方法及应用,属于锂离子电池电解质技术领域。

背景技术

锂离子电池,因其具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等诸多优点,在 3C 消费电子、电动汽车和储能领域得到广泛的应用。目前,商业化锂离子电池大都采用常规有机液态电解液,存在易挥发、易燃、易爆等巨大的安全问题,严重阻碍了锂离子电池的更广泛应用。因此,采用固态电解质代替传统的有机电解液是解决上述锂离子电池安全问题的有效途径之一。同时,固态电解质还具有高的离子电导率、宽的电化学窗口、宽的工作温度、可任意剪裁或变化等优点。

目前的固体电解质主要包括无机固态电解质,聚合物固态电解质,以及有机无机复合电解质。无机固态电解质具有机械强度较高、室温离子电导率高等优点;但也面临着巨大的问题,如,电解质材料的密度大,材料刚性大,界面相容性差,与电极界面阻抗大等。有机聚合物电解质因与锂金属相容性好、制备工艺简单、柔韧性好和形状尺寸可调等优点,但其离子电导率较低。所以使用单一的无机固态电解质或聚合物电解质难以满足目前锂电池的实际需求。

聚合物基有机无机复合电解质结合有机材料与无机材料优势,在离子电导率、电化学窗口、机械强度等方面都有很大的提高,解决了单一组分无法解决的问题。CN 111435757 B 专利公布了一种复合聚合物电解质及其制备方法和锂离子电池,所述无机导电材料在所述复合聚合物电解质中,沿厚度方向的质量分布呈递减或递增变化,能够通过改善各界面的锂离子浓度差,从而在一定程度上提高锂离子传输,然而其离子电导率和电化学窗口仍然无法匹配高电压正极材料。CN 110380114 B 提供了一种有机无机复合固态电解质及其制备方法和应用,所述方法能够改善无机导体材料的团聚问题,从而提高离子电导率和抑制锂枝晶等。但是该专利中一方面离子电导率不够高,另一方面使用的醚类聚合物,难以匹配高电压正极材料的使用。

因此,针对现有技术存在的问题,需要提供一种新的有机无机复合固态电解质膜,制备方法简单,且保证高离子电导率的情况下,能够耐高电压的能力。

发明内容

本发明的目的在于提供一种聚碳酸酯基有机无机复合固态电解质的制备方法及其在锂离子电池领域的应用。本发明提供的聚合物基复合固态电解质中，功能化偶联剂与无机和有机材料之间形成化学键，使得无机固体电解质和聚合物之间使用偶联剂进行连接，使其离子电导率和电化学窗口得到提高，与高电压正极材料匹配表现出优异的循环稳定性。

为达到此发明目的，本发明的技术方案为：

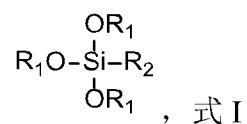
本发明提供了一种高离子电导率聚合物基复合固态电解质，原料包括如下组分：碳酸酯基聚合物、无机离子导体、引发剂或催化剂、锂盐和硅烷偶联剂；

碳酸酯基聚合物占混合物的质量分数为 10-96%，功能化硅烷偶联剂占混合物的质量分数为 1-50%、导电锂盐占混合物的质量分数为 1-50%，无机离子导体占混合物的质量分数为 1-50%，引发剂或催化剂质量分数占混合物的质量分数为 1-10%。

所述碳酸酯基聚合物选自聚碳酸酯、聚碳酸乙烯酯，聚碳酸亚乙烯酯，聚烯丙基甲基碳酸酯，聚碳酸亚乙烯酯，聚氟代碳酸乙烯酯等聚合物中的一种或几种。碳酸酯基中 C=O 双键可与硅烷偶联剂上的活泼 H 形成化学相互作用。

所述无机锂离子导体材料为无机固态锂离子电解质，且该材料含有羟基、羧基或巯基中一种或至少两种的组合。

所述硅烷偶联剂具有如式 I 所示结构：



其中 R₁ 选自甲基，乙基，丙基其中的任意一种；R₂ 选自胺丙基，胺乙基，巯基或脲基中的任意一种。

所选导电锂盐为以下中的一种或几种：六氟磷酸锂（LiPF₆）、高氯酸锂（LiClO₄）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI）、双（三氟甲烷磺酰）甲基锂 [LiC(SO₂CF₃)₃]。

所述引发剂或催化剂为以下中的一种：偶氮二异丁腈（AIBN）、偶氮二异庚腈（ABVN）、双（乙酰丙酮酸）二丁基锡、二月桂酸酯二丁基锡、偶氮二异丁酸二甲酯（AIBME）、过氧化苯甲酰（BPO）、铂金水（Pt）。

所述一种高离子电导率有机无机复合固态电解质的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

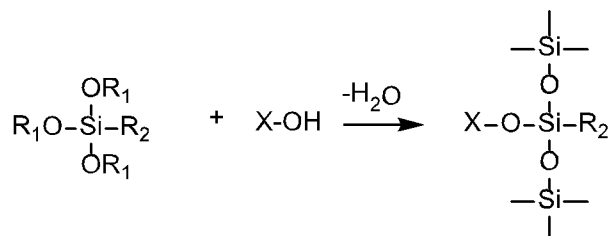
(1) 取无机离子导体材料、功能化硅烷偶联剂、有机溶剂原料搅拌混合均匀，在 30-80℃ 下加热水解（试剂及空气中的微量水即可），12-24 小时，然后在 80-120℃ 真空干燥箱去除溶剂，制备硅烷化的无机离子导体材料；

(2) 将步骤 (1) 得到的硅烷化无机离子导体材料、碳酸酯基聚合物、导电锂盐、有机溶剂均匀搅拌；加入引发剂或催化剂搅拌均匀，形成电解质混合液；将上述电解质混合液涂覆到或浸入含有多孔支撑材料的聚四氟乙烯模具中，在 60-120℃ 下加热固化 4-12 小时成膜；

上述步骤 (1) (2) 中所选有机溶剂为以下中的一种或几种：N-甲基吡咯烷酮(NMP)、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸乙二酯、碳酸甲乙酯、γ-丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、乙腈、1,2-二甲氧乙烷、四乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲亚砜。

所述多孔支撑材料为纤维素无纺布、聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布、玻璃纤维无纺布、聚四氟乙烯无纺布中的一种或几种。优选的支撑材料可以改善聚合物基复合电解质的机械性能。

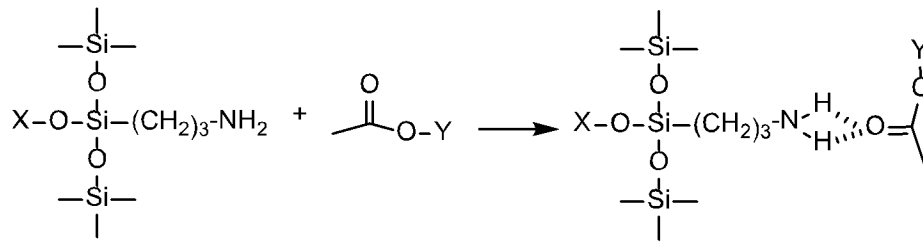
以带有羟基（X-OH）的无机离子导体为例，R₂ 选自胺丙基，胺乙基，巯基或脲基中的任意一种，上述化学键形成过程如下：



偶联剂作为无机物和有机物之间的桥梁用于提供额外的离子传输通道，降低有机无机之间的界面电阻；利用分子间的相互作用及稳定的化学键提升聚合物基复合电解质的电化学稳定性，分子间的相互作用包括正空位作用，偶极-偶极相互作用，以及氢键相互作用等。

以碳酸酯基聚合物（Y-C(=O)-O-）及 R₂ 基团为氨丙基为例，上述分子间化

学作用形成过程如下：



本发明提供了所述的高离子电导率聚合物基复合固态电解质在锂离子电池中的应用。

一种包含上述高离子电导率聚合物基复合固态电解质的固态锂离子电池，其特征在于：包括正极、负极和置于正极和负极之间兼具隔膜和电解液功能的上述复合固态电解质。

锂离子电池正极活性材料为钴酸锂 (LiCoO₂)、镍酸锂 (LiNiO₂)、锂离子氟磷酸锂、锂锰氧化物、锰酸锂、镍锰酸锂、富锂材料 (LLOs)、磷酸锰铁锂、镍钴铝酸锂 (NCA)、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂 (LiFeO₄)、磷酸钒锂 (Li₃V₂(PO₄)₃) 中的一种或几种；负极活性材料为金属锂、金属锂合金、石墨、硬碳、锂金属氮化物、氧化锑、碳锆复合材料、碳硅复合材料、钛酸锂、锂钛氧化物中一种或几种。

锂离子电池正极制备包括以下步骤：将占质量分数为 50-90%的正极活性材料，占质量分数为 5-30%的导电剂乙炔黑研磨混合；加入占质量分数为 1-15%的聚偏氟乙烯(PVDF)、1-15%电解质混合液和 1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 研磨混合，1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 用于调节粘度；涂敷在铝箔表面，烘干；金属锂、金属锂合金可以直接作为相应的负极，其他负极制备包括以下步骤：将质量分数为 45-80%的负极活性材料，质量分数为 5-30%的导电剂乙炔黑研磨混合；加入质量分数为 5-25%聚偏氟乙烯(PVDF)、1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 研磨混合，1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 用于调节粘度；涂敷在铜箔表面，烘干。

上述电解质混合液优选为上述高离子电导率有机无机复合固态电解质制备过程中形成的电解质混合液。

锂离子电池组装包括扣式电池和软包电池。

偶联剂与无机离子导体材料之间形成化学键，偶联剂与碳酸酯基聚合物之间形成分子间相互作用，降低有机无机之间的界面电阻，偶联剂作为无机物和有机

物之间的桥梁用于提供额外的离子传输通道；分子间相互作用包括形成化学键、氢键相互作用，偶极-偶极相互作用，以及正空位作用等分子间相互作用的一种或几种。无机材料与偶联剂之间形成稳定的化学键，改善了聚合物和无机导体材料之间较大界面阻抗的问题，提供了额外的离子通道，使离子电导率得到了很大的提高(室温离子电导率为 $3.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)，并且具有更宽的电化学稳定窗口(5.3 V/ vs. Li^+/Li)。

本发明的创新性和实用性在于：

1. 采用聚碳酸酯基聚合物，具有较高离子电导率，复合固态电解质的具有优异的离子传输能力和热稳定性能。
2. 本发明采用两步法能够有效的实现聚合物链与无机材料之间的桥梁构建，降低聚合物相和无机相之间的界面电阻，改善界面相容性，提高整体的离子电导率；另外偶联剂与无机离子导体之间形成稳定的化学键、与聚合物链的 C=O 形成分子间相互作用，能够提高离子迁移数和电化学窗口，显著改善电解质与电极界面的相容性，从而提高充放电性能。
3. 本发明提供的聚合物基有机无机复合固态电解质其离子电导率可高达 $3.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ，锂离子迁移数在 0.64 以上，电化学窗口高达 5.3 V 以上。其组装的固态锂电池在高电压下表现出高达 98% 的库伦效率和优异的循环稳定性。

附图说明

图 1 为高离子电导率聚合物基复合固态电解质制备实施例 1 和 5 中的 LSV 图。

图 2 为高离子电导率聚合物基复合固态锂离子电池制备实施例 5 中锂离子电池的 CV 曲线。

图 3 为基于实施例 5 中电解质及富锂为正极材料组装固态锂离子电池的充放电曲线。

具体实施方式

以下通过具体实施例来说明本发明，提供实施例是为了更好地理解本发明，绝不是限制本发明的范围。

电解质的制备：

实施例 1

将 50 mg 表面含羟基的锂镧锆钽氧无机离子导体 (LLZTO) 与 150 mg 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 加入到 2 mL 乙腈中搅拌得到混合溶液 **A1**, 超声 30 min 之后, 在 60℃ 搅拌 24 h; 然后转移到 80℃ 的真空干燥箱去除溶剂, 得到 APTES@LLZTO 白色粉末 **1**; 然后 1 g 将碳酸乙烯亚乙酯、0.3 g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 混合搅拌得到溶液 **A2**, 将上述 APTES@LLZTO 粉末 **1** (2 wt %) 与 **A2** 溶液及 **A2** 溶液质量 1% 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 混合, 室温超声 30 min 之后搅拌 4 h, 得到电解质混合液。在聚四氟乙烯模具上, 以 Whatman 玻璃纤维膜为多孔支撑骨架, 将搅拌均匀的电解质混合液刮涂到 Whatman 膜的两面; 真空干燥箱 80℃ 下加热 10 小时固化成有机无机复合电解质膜, 平均厚度为 ~140 μm 。

实施例 2

将 200 mg 表面含羟基的锂镧锆钽氧无机离子导体 (LLZTO) 与 200 mg 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 加入到 4 mL 乙腈中搅拌得到混合溶液 **B1**, 超声 30 min 之后, 在 60℃ 搅拌 24 h; 然后转移到 80℃ 的真空干燥箱去除溶剂, 得到 APTES@LLZTO 白色粉末 **2**; 然后 1 g 将碳酸乙烯亚乙酯、0.3 g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 混合搅拌得到溶液 **B2**, 将上述 APTES@LLZTO 粉末 **2** (4 wt %) 与 **B2** 溶液及 **B2** 溶液质量 1% 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 混合, 室温超声 30 min 之后搅拌 4 h, 得到电解质混合液。在聚四氟乙烯模具上, 以 Whatman 玻璃纤维膜为多孔支撑骨架, 将搅拌均匀的电解质混合液刮涂到 Whatman 膜的两面; 真空干燥箱 80℃ 下加热 10 小时固化成有机无机复合电解质膜, 平均厚度为 ~143 μm 。

实施例 3

将 100 mg 表面含羟基的锂镧钽氧无机离子导体 (LLTO) 与 100 mg 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 加入到 2 mL 乙腈中搅拌得到混合溶液 **C1**, 超声 30 min 之后, 在 60℃ 搅拌 24 h; 然后转移到 80℃ 的真空干燥箱去除溶剂, 得到 APTES@LLTO 白色粉末 **3**; 然后 1 g 将碳酸乙烯亚乙酯、0.3 g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiClO₄) 混合搅拌得到溶液 **C2**, 将上述 APTES@LLTO 粉末 **3** (2 wt %) 与 **C2** 溶液及 **C2** 溶液质量 1% 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 混合, 室温超声 30 min

之后搅拌 4 h, 得到电解质混合液。在聚四氟乙烯模具上, 以 Whatman 玻璃纤维膜为多孔支撑骨架, 将搅拌均匀的电解质混合液刮涂到 Whatman 膜的两面; 真空干燥箱 80℃ 下加热 10 小时固化成有机无机复合电解质膜, 平均厚度为~142 μm。

实施例 4

将 100 mg 表面含羟基的锂镧锆钽氧无机离子导体 (LLZTO) 与 200 mg 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 加入到 2 mL 乙腈中搅拌得到混合溶液 **D1**, 超声 30 min 之后, 在 60℃ 搅拌 24 h; 然后转移到 80℃ 的真空干燥箱去除溶剂, 得到 APTES@LLZTO 白色粉末 **4**; 然后 1 g 将碳酸乙烯亚乙酯、0.3 g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 混合搅拌得到溶液 **D2**, 将上述 APTES@LLZTO 粉末 (2 wt %) 与 **D2** 溶液及 **D2** 溶液质量 1% 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 混合, 室温超声 30 min 之后搅拌 4 h, 得到电解质混合液。在聚四氟乙烯模具上, 以 Whatman 玻璃纤维膜为多孔支撑骨架, 将搅拌均匀的电解质混合液刮涂到 Whatman 膜的两面; 真空干燥箱 80℃ 下加热 10 小时固化成有机无机复合电解质膜, 平均厚度为~141 μm。

实施例 5

将 100 mg 表面含羟基的锂镧锆钽氧无机离子导体 (LLZTO) 与 100 mg 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 加入到 2 mL 乙腈中搅拌得到混合溶液 **E1**, 超声 30 min 之后, 在 60℃ 搅拌 24 h; 然后转移到 80℃ 的真空干燥箱去除溶剂, 得到 APTES@LLZTO 白色粉末 **5**; 然后 1 g 将碳酸乙烯亚乙酯、0.3 g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 混合搅拌得到溶液 **E2**, 将上述 APTES@LLZTO 粉末 **5** (8 wt %) 与 **E2** 溶液及 **E2** 溶液质量 1% 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 混合, 室温超声 30 min 之后搅拌 4 h, 得到电解质混合液。在聚四氟乙烯模具上, 以 Whatman 玻璃纤维膜为多孔支撑骨架, 将搅拌均匀的电解质混合液刮涂到 Whatman 膜的两面; 真空干燥箱 80℃ 下加热 10 小时固化成有机无机复合电解质膜, 平均厚度为~146 μm。

实施例 6

将 100 mg 表面含羟基的锂镧锆钽氧无机离子导体 (LLZTO) 与 50 mg 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 加入到 2 mL 乙腈中搅拌得到混合溶液 **F1**, 超声 30 min 之后, 在 60℃ 搅拌 24 h; 然后转移到 80℃ 的真空干燥箱去除溶剂, 得到 APTES@LLZTO 白色粉末 **6**; 然后 1 g 将碳酸乙烯亚乙酯、0.3 g 双三氟甲烷磺

酰亚胺锂(LiTFSI)混合搅拌得到溶液 **F2**,将上述 APTES@LLZTO 粉末 6(4 wt %)与 **F2** 溶液及 **F2** 溶液质量 1%的偶氮二异丁腈 (AIBN) 混合, 室温超声 30 min 之后搅拌 4 h, 得到电解质混合液。在聚四氟乙烯模具上, 以 Whatman 玻璃纤维膜为多孔支撑骨架, 将搅拌均匀的电解质混合液刮涂到 Whatman 膜的两面; 真空干燥箱 80℃下加热 10 小时固化成有机无机复合电解质膜, 平均厚度为~143 μm。

电解质厚度: 采用千分尺(精度 0.01 毫米)测量嵌段聚合物电解质的厚度, 任意取膜上 3 个点测量, 求平均值。

离子电导率: 采用两个不锈钢垫片夹住聚合物电解质, 组装 R2032 的扣式电池测量阻抗, 根据公式 $\sigma = \frac{L}{SR}$, 其中, L 为聚合物电解质的厚度, S 为不锈钢垫片面积, R 为测量得到的阻抗值。

电化学窗口: 采用不锈钢和锂片夹住聚合物电解质, 组装 2032 的扣式电池, 进行线性伏安扫描 (LSV) 测量, 起始电压 2.8 V, 最高电位 5.5 V, 扫描速度为 1mV/S。

实施例 7

将 240 mg 的富锂锰基层状氧化物正极和 45 mg 的导电剂乙炔黑均匀研磨 40 min; 加入 15mg 粘结剂聚偏氟乙烯、15 mg 电解质混合液(实施例 5)和 150 μL 1-甲基-2 吡咯烷酮均匀研磨 40 min; 涂敷在铝箔表面, 在真空条件下 80℃烘干 8h; 将极片裁成 R=12 mm 的圆片, 采用上述实施例 5 有机无机复合电解质为电解质, 金属锂作为负极组装固态锂离子电池。

实施例 8

将 240 mg 的钴酸锂氧化物正极和 45 mg 的导电剂乙炔黑均匀研磨 40min; 加入 15 mg 粘结剂聚偏氟乙烯、15 mg 电解质混合液(实施例 5)和 150 μL 1-甲基-2 吡咯烷酮均匀研磨 40 min; 涂敷在铝箔表面, 在真空条件下 80 ℃烘干 8 h; 将极片裁成 R=12 mm 的圆片, 采用上述实施例 5 有机无机复合电解质为电解质, 金属锂作为负极组装固态锂离子电池。

表一

实施例	离子电导率 (S/cm, 25°C)	电化学窗口 (vs. Li ⁺ /Li)
1	1.9×10 ⁻³	4.8

2	2.6×10^{-3}	5.1
3	2.3×10^{-3}	4.8
4	2.0×10^{-3}	4.8
5	3.1×10^{-3}	5.0
6	1.95×10^{-3}	5.3

权利要求书

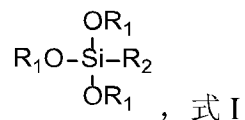
1、一种高离子电导率聚合物基复合固态电解质，其特征在于，原料包括如下组分：碳酸酯基聚合物、无机离子导体、引发剂或催化剂、锂盐和硅烷偶联剂；

碳酸酯基聚合物占混合物的质量分数为 10-96%，功能化硅烷偶联剂占混合物的质量分数为 1-50%、导电锂盐占混合物的质量分数为 1-50%，无机离子导体占混合物的质量分数为 1-50%，引发剂或催化剂质量分数占混合物的质量分数为 1-10%。

所述碳酸酯基聚合物选自聚碳酸酯、聚碳酸乙烯酯，聚碳酸亚乙酯，聚烯丙基甲基碳酸酯，聚碳酸亚乙烯酯，聚氟代碳酸乙烯酯等聚合物中的一种或几种；碳酸酯基中 C=O 双键可与硅烷偶联剂上的活泼 H 形成化学相互作用；

所述无机锂离子导体材料为无机固态锂离子电解质，且该材料含有羟基、羧基或巯基中一种或至少两种的组合；

所述硅烷偶联剂具有如式 I 所示结构：



其中 R₁ 选自甲基，乙基，丙基其中的任意一种；R₂ 选自胺丙基，胺乙基，巯基或脲基中的任意一种。

2、按照权利要求 1 所述的一种高离子电导率聚合物基复合固态电解质，其特征在于，所选导电锂盐为以下中的一种或几种：六氟磷酸锂（LiPF₆）、高氯酸锂（LiClO₄）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI）、双（三氟甲烷磺酰）甲基锂 [LiC(SO₂CF₃)₃]

所述引发剂或催化剂为以下中的一种：偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈(ABVN)、双（乙酰丙酮酸）二丁基锡、二月桂酸酯二丁基锡、偶氮二异丁酸二甲酯(AIBME)、过氧化苯甲酰(BPO)、铂金水（Pt）。

3、权利要求 1 所述的一种高离子电导率有机无机复合固态电解质的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（1）取无机离子导体材料、功能化硅烷偶联剂、有机溶剂原料搅拌混合均匀，在 30-80℃ 下加热水解 12-24 小时，试剂及空气中的微量水即可，然后在 80-120℃ 真空干燥箱去除溶剂，制备硅烷化的无机离子导体材料；

（2）将步骤（1）得到的硅烷化无机离子导体材料、碳酸酯基聚合物、导电

锂盐、有机溶剂均匀搅拌；加入引发剂或催化剂搅拌均匀，形成电解质混合液；将上述电解质混合液涂覆到或浸入含有多孔支撑材料的聚四氟乙烯模具中，在 60-120℃ 下加热固化 4-12 小时成膜。

4、按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，上述步骤（1）（2）中所选有机溶剂为以下中的一种或几种：N-甲基吡咯烷酮(NMP)、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸乙二酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、乙腈、1,2-二甲氧乙烷、四乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲亚砜。

5、按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述多孔支撑材料为纤维素无纺布、聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布、玻璃纤维无纺布、聚四氟乙烯无纺布中的一种或几种；优选的支撑材料可以改善聚合物基复合电解质的机械性能。

6、按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于，偶联剂作为无机物和有机物之间的桥梁用于提供额外的离子传输通道，降低有机无机之间的界面电阻；利用分子间的相互作用及稳定的化学键提升聚合物基复合电解质的电化学稳定性，分子间的相互作用包括正空位作用，偶极-偶极相互作用，以及氢键相互作用等。

7、权利要求 1 或 2 所述的高离子电导率聚合物基复合固态电解质在锂离子电池中的应用。

8、一种包含上述高离子电导率聚合物基复合固态电解质的固态锂离子电池，其特征在于：包括正极、负极和置于正极和负极之间兼具隔膜和电解液功能的上述复合固态电解质，所述的复合固态电解质为权利要求 1 或 2 所述的高离子电导率聚合物基复合固态电解质。

9、按照权利要求 8 所述的锂离子电池，其特征在于：锂离子电池正极活性材料为钴酸锂 (LiCoO_2)、镍酸锂 (LiNiO_2)、锂离子氟磷酸锂、锂锰氧化物、锰酸锂、镍锰酸锂、富锂材料 (LLOs)、磷酸锰铁锂、镍钴铝酸锂 (NCA)、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂 (LiFeO_4)、磷酸钒锂 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 中的一种或几种；负极活性材料为金属锂、金属锂合金、石墨、硬碳、锂金属氮化物、氧化锑、碳锆复合材料、碳硅复合材料、钛酸锂、锂钛氧化物中一种或几种；

锂离子电池正极制备包括以下步骤：将占质量分数为 50-90% 的正极活性材料，占质量分数为 5-30% 的导电剂乙炔黑研磨混合；加入占质量分数为 1-15% 的

聚偏氟乙烯(PVDF)、1-15%电解质混合液和 1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 研磨混合, 1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 用于调节粘度; 涂敷在铝箔表面, 烘干; 金属锂、金属锂合金可以直接作为相应的负极, 其他负极制备包括以下步骤: 将质量分数为 45-80%的负极活性材料, 质量分数为 5-30%的导电剂乙炔黑研磨混合; 加入质量分数为 5-25%聚偏氟乙烯(PVDF)、1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 研磨混合, 1-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 用于调节粘度; 涂敷在铜箔表面, 烘干;

上述电解质混合液优选为权利要求 3 中高离子电导率有机无机复合固态电解质制备过程中形成的电解质混合液。

10、按照权利要求 8 所述的锂离子电池, 其特征在于: 锂离子电池组装包括扣式电池和软包电池。

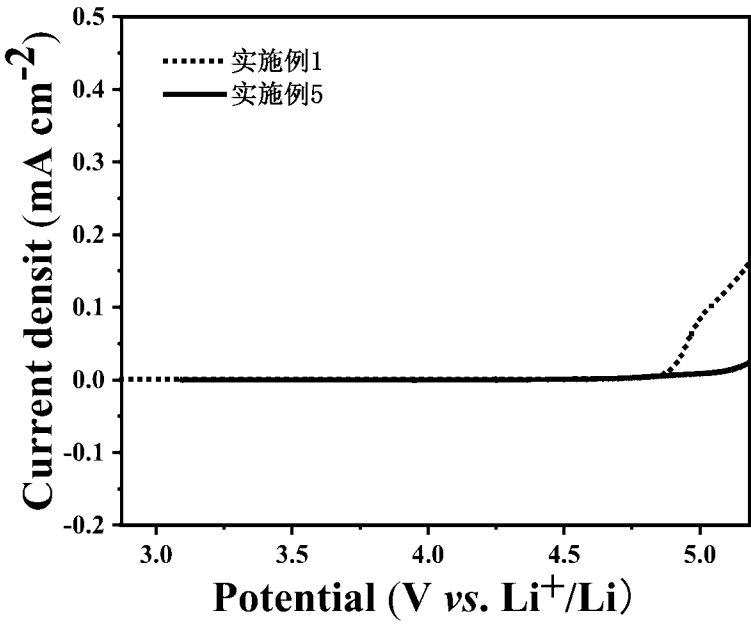


图 1

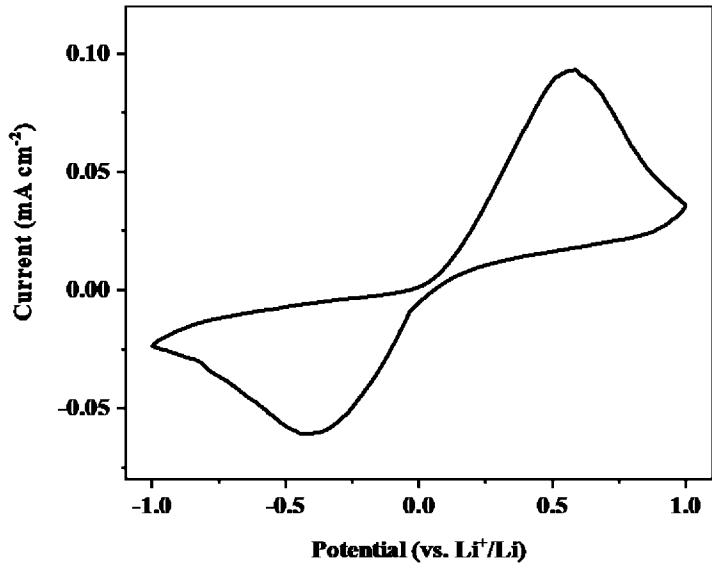


图 2

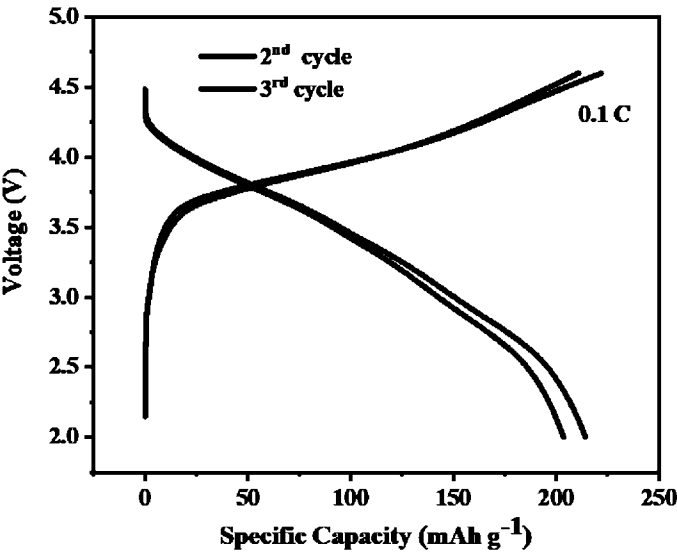


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/128237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/056(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNTXT, ENTXT, USTXT, CNKI, WPABS, IEEE: 电池, 电解质, 聚合物, 电导率, 碳酸酯, 无机离子, 引发剂, 催化剂, 锂盐, 硅烷偶联剂, 碳酸乙烯酯, 六氟磷酸锂, 基锡, 固态, 固体, 复合, 有机, 循环, batter+, cell?+, electrolyt+, polymer?, conductivit+, carbonates, inorganic W ion, initiator?, catalyst?, lithium W salt, silane coupling agents, base W tin, solid, composite, organic, cyclic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115986198 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 April 2023 (2023-04-18) claims 1-10	1-10
A	CN 109802174 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 24 May 2019 (2019-05-24) entire document	1-10
A	CN 111435757 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 21 July 2020 (2020-07-21) entire document	1-10
A	CN 110690500 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 January 2020 (2020-01-14) entire document	1-10
A	CN 114883637 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 09 August 2022 (2022-08-09) description, paragraphs 0005-0029	1-10
A	US 2018166759 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC.) 14 June 2018 (2018-06-14) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 January 2024

Date of mailing of the international search report

09 January 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/128237

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115986198	A	18 April 2023	None			
CN	109802174	A	24 May 2019	WO	2020143259	A1	16 July 2020
				CN	109802174	B	22 March 2022
CN	111435757	A	21 July 2020	CN	111435757	B	15 October 2021
CN	110690500	A	14 January 2020	None			
CN	114883637	A	09 August 2022	None			
US	2018166759	A1	14 June 2018	WO	2018111807	A1	21 June 2018
				US	10084220	B2	25 September 2018
				KR	20190086775	A	23 July 2019
				CN	110268573	A	20 September 2019
				JP	2020504420	W	06 February 2020
				CN	110268573	B	29 November 2022
				JP	7312700	B2	21 July 2024
				KR	102571111	B1	25 August 2023

A. 主题的分类

H01M10/056(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

VEN, CNABS, CNTXT, ENTXT, USTXT, CNKI, WPABS, IEEE:电池, 电解质, 聚合物, 电导率, 碳酸酯, 无机离子, 引发剂, 催化剂, 锂盐, 硅烷偶联剂, 碳酸乙烯酯, 六氟磷酸锂, 基锡, 固态, 固体, 复合, 有机, 循环, batter+, cell?, electrolyt+, polymer?, conductivit+, carbonates, inorganic W ion, initiator?, catalyst?, lithium W salt, silane coupling agents, base W tin, solid, composite, organic, cyclic

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 115986198 A (北京工业大学) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18) 权利要求1-10	1-10
A	CN 109802174 A (北京工业大学) 2019年5月24日 (2019 - 05 - 24) 全文	1-10
A	CN 111435757 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2020年7月21日 (2020 - 07 - 21) 全文	1-10
A	CN 110690500 A (北京工业大学) 2020年1月14日 (2020 - 01 - 14) 全文	1-10
A	CN 114883637 A (北京工业大学) 2022年8月9日 (2022 - 08 - 09) 说明书第0005-0029段	1-10
A	US 2018166759 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC.) 2018年6月14日 (2018 - 06 - 14) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
“D” 申请人在国际申请中引证的文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年1月2日

国际检索报告邮寄日期

2024年1月9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

吴冰

电话号码 (+86) 010-53961282

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/128237

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115986198	A	2023年4月18日	无			
CN	109802174	A	2019年5月24日	WO	2020143259	A1	2020年7月16日
				CN	109802174	B	2022年3月22日
CN	111435757	A	2020年7月21日	CN	111435757	B	2021年10月15日
CN	110690500	A	2020年1月14日	无			
CN	114883637	A	2022年8月9日	无			
US	2018166759	A1	2018年6月14日	WO	2018111807	A1	2018年6月21日
				US	10084220	B2	2018年9月25日
				KR	20190086775	A	2019年7月23日
				CN	110268573	A	2019年9月20日
				JP	2020504420	W	2020年2月6日
				CN	110268573	B	2022年11月29日
				JP	7312700	B2	2024年7月21日
				KR	102571111	B1	2023年8月25日