



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202425393 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：112131572

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : H01M10/0565(2010.01)

H01M10/0562(2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2022/12/06

美國

63/430,388

(71)申請人：國立成功大學(中華民國) NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY (TW)

臺南市東區大學路 1 號

(72)發明人：鄧熙聖 TENG, HSISHENG (TW)；阮 雪幸 NGUYEN, THI TUYET HANH (VN)；

阮 樂明 NGUYEN, LE MINH (VN)；吳文翔 WU, WEN-HSIANG (TW)；林宇杏

LIN, YU-HSING (TW)

(74)代理人：呂長霖

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：15 共 45 頁

(54)名稱

用於鋰電池的固態聚合物電解質

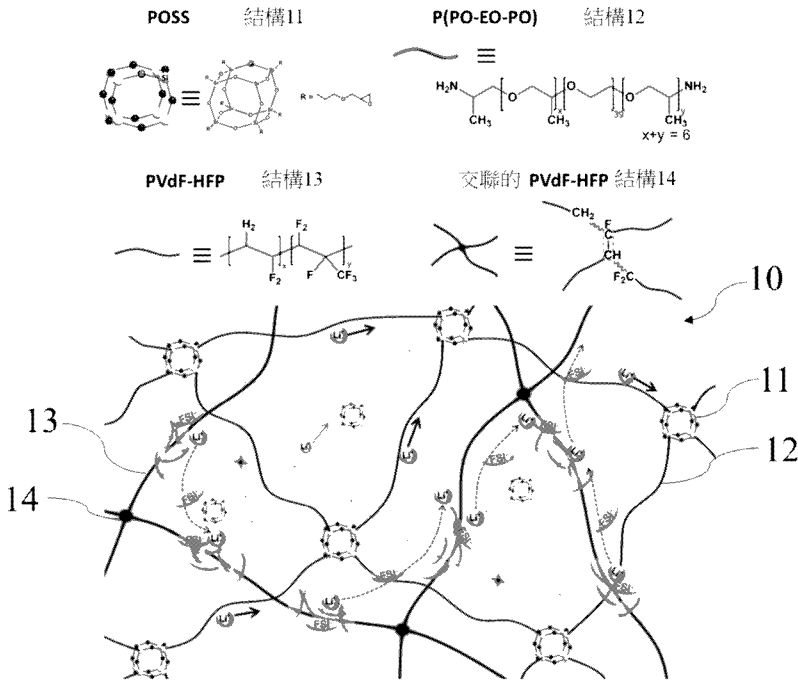
(57)摘要

本發明提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：一固態網狀高分子電解質，由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，且該固態網狀高分子電解質中包含一鋰鹽，其中該固態網狀高分子電解質中氧乙烯（EO）：鋰（Li）之比例為 1：1 至 3：1，及一聚偏二氟乙烯高分子摻雜於該固態網狀高分子電解質中。

Solid polymer electrolytes for lithium cells are provided. The solid polymer electrolyte includes: a solid network polymer electrolyte, formed by a modified poly(ethylene oxide) polymer material and epoxy alkane crosslink agent to form a poly(ethylene oxide)-based network structure, wherein the end of the modified poly(ethylene oxide) polymer material has an amine group. In addition, the solid network polymer electrolyte further includes a lithium salt, a ratio of ethylene oxide (EO) to lithium (Li) in the solid network polymer electrolyte is 1:1 to 3:1. Furthermore, a poly(vinylidene fluoride) polymer is doped in the solid network polymer electrolyte.

指定代表圖：

符號簡單說明：
10:固態聚合物電解質
11~14:結構



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於鋰電池的固態聚合物電解質

【英文發明名稱】 SOLID POLYMER ELECTROLYTE FOR LITHIUM

CELL

【中文】

本發明提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：一固態網狀高分子電解質，由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烷基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，且該固態網狀高分子電解質中包含一鋰鹽，其中該固態網狀高分子電解質中氧乙烯（EO）：鋰（Li）之比例為1：1至3：1，及一聚偏二氟乙烯高分子摻雜於該固態網狀高分子電解質中。

【英文】

Solid polymer electrolytes for lithium cells are provided. The solid polymer electrolyte includes: a solid network polymer electrolyte, formed by a modified poly(ethylene oxide) polymer material and epoxy alkane crosslink agent to form a poly(ethylene oxide)-based network structure, wherein the end of the modified poly(ethylene oxide) polymer material has an amine group. In addition, the solid network polymer electrolyte further includes a lithium salt, a ratio of ethylene oxide (EO) to lithium (Li) in the solid network polymer electrolyte is 1:1 to 3:1. Furthermore, a poly(vinylidene fluoride) polymer is doped in the solid network polymer electrolyte.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10：固態聚合物電解質

11～14：結構

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於鋰電池的固態聚合物電解質

【英文發明名稱】 SOLID POLYMER ELECTROLYTE FOR LITHIUM

CELL

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種應用於鋰電池的固態聚合物電解質，特別是一種含有聚氧乙烷基網狀結構的固態聚合物電解質。

【先前技術】

【0002】 隨著攜帶式電子產品和電動汽車的廣泛使用，對鋰離子電池的需求急劇上升。鋰金屬陽極的高能量密度（約 3860mAh g^{-1} ）使其成為石墨陽極（約 372mAh g^{-1} ）的理想替代品。為了實現高能鋰金屬電池（高能鋰金屬電池），已經開發了固態電解質（SE）作為液態電解質（LE）的替代品，目的是最大限度地減少在形成固態電解質界面（固態電解質界面）時鋰的消耗並消除燃燒的風險。

【0003】 在固態電解質中，先進的固體陶瓷電解質（SCEs）提供了高的離子電導率（ σ ），但在與電極接觸時電阻過大，導致能量損失。

【0004】 液態電解質可以改善固體陶瓷電解質與電極之間的界面接觸。然而，它們增加了燃燒的風險。

【0005】 現有技術中，已經開發出與電極具有高界面相容性的軟性固態聚合物電解質（SPE）。然而，現有固態聚合物電解質的離子電導率較低。

【0006】 網絡或交聯聚合物鏈以增加無定形結構域是提高固態聚合物電解質的離子電導率的有效方法。然而，固態聚合物電解質中離子傳導的 Li^+ 轉移數 (t_{Li^+}) 通常太低，無法應對高極性聚合物鏈對 Li^+ 的強烈吸引力。低的 t_{Li^+} 導致極化，進而導致鋰以枝晶形式在鋰陽極表面上的不均勻沉積。

【0007】 故，有必要提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，以解決習用技術所存在的問題。

【發明內容】

【0008】 本發明之一目的在於提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，藉由結合聚合物網絡組成的互穿聚合物網狀電解質 (IPNE)，具有增強的離子絡合物解離和 Li^+ 傳輸調節能力以及機械強度，是解決導電率和界面問題的理想方案，克服將固態聚合物電解質應用於高能鋰金屬電池所涉及的挑戰將需要互補的聚合物網絡來生產如下所述的互穿聚合物網狀電解質。

【0009】 本發明之另一目的在於提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，藉由使用環氧基烷類交聯劑，以產生聚合物網絡，該網絡能夠促進鹽解離和促進離子傳輸，從而提高離子電導率和所得固態聚合物電解質的電化學效能。

【0010】 本發明之又一目的在於提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，藉由在LiFSI誘導的鋰陽極上的固體電解質界面中， LiF 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH 和硫化合物的均勻分佈傾向於消除空間電荷積累，增強 Li^+ 遷移，減少電子隧穿。

【0011】 有鑑於此，本發明提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：一固態網狀高分子電解質，由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，且該固態網狀高分子電解質中包含一鋰鹽，其中該固態網狀高分子

電解質中氧乙烯（EO）：鋰（Li）之比例為1：1至3：1，及一聚偏二氟乙烯高分子摻雜於該固態網狀高分子電解質中。

【0012】 在本發明的一些實施例中，該環氧基烷類交聯劑為矽氧烷、三羥甲基丙烷三環氧丙烷醚及聚二甲基矽氧烷雙環氧乙烷中的至少一種。

【0013】 在本發明的一些實施例中，該聚偏二氟乙烯高分子包含多個聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）鏈，該些聚偏二氟乙烯-六氟丙烯鏈交聯成一聚偏二氟乙烯基網狀結構。

【0014】 在本發明的一些實施例中，該聚偏二氟乙烯基網狀結構通過該些聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）鏈的碳耦合而交聯。

【0015】 在本發明的一些實施例中，該鋰鹽為雙氟磺鹽亞胺鋰（LiFSI），且該雙氟磺鹽亞胺鋰的雙氟磺鹽亞胺陰離子（FSI⁻）聚集於該聚偏二氟乙烯基網狀結構而形成雙氟磺鹽亞胺陰離子聚集體。

【0016】 在本發明的一些實施例中，該改質的聚氧乙烯高分子材料的該胺基結構與聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）的碳相耦合，以形成一互穿網狀結構。

【0017】 在本發明的一些實施例中，該固態網狀高分子電解質還包含一填料，其中該填料為鋰鑲鋯陶瓷氧化物類填料。

【0018】 在本發明的一些實施例中，該固態網狀高分子電解質包含由多面體寡聚矽倍半氧烷(POSS)與改質的聚氧乙烯高分子交聯而成的一網狀結構。

【0019】 再者，本發明還提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：一互穿網狀結構，該互穿網狀結構包含一聚氧乙烯基網狀結構及一聚偏二氟乙烯基網狀結構，其中該聚氧乙烯基網狀結構由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，該聚偏二氟乙烯基網狀結構由多個聚偏二氟乙烯-六

氟丙烯（PVdF-HFP）鏈交聯而成，該聚偏二氟乙基網狀結構具有雙氟磺鹽亞胺陰離子（FSI⁻）聚集而形成雙氟磺鹽亞胺陰離子聚集體。

【0020】 在本發明的一些實施例中，該互穿網狀結構中氧乙烯（EO）：鋰（Li）之比例為1：1至3：1。

【圖式簡單說明】

【0021】

[圖1]示出本發明之實施例之固態聚合物電解質之結構示意圖。

[圖1a]示出了本發明的自交聯機制的機制示意圖。

[圖2a]示出聚環氧乙基的網狀固態聚合物電解質（O-NSPE）、聚偏二氟乙基的網狀固態聚合物電解質（F-NSPE）和F_xO-互穿聚合物網狀電解質（IPNE）膜在20至90°C範圍內的不同溫度下的離子電導率（ σ ）示意圖。

[圖2b]示出O-NSPE、F-NSPE和F_xO-IPNE膜在30°C下的Li⁺轉移數（ t_{Li^+} ）。

[圖3]示出了F_{0.15}O-IPNE的電化學分析結果示意圖。

[圖4]示出F_{0.15}O-IPNE前體溶液（O-NSPE和F-NSPE在DMAc中混合）、F_{0.15}O-IPNE和LiFSI鹽的傅立葉轉換紅外光譜（FTIR）光譜示意圖。

[圖4a]示出圖4中在1630 cm⁻¹附近的聚焦光譜的比較光譜示意圖。

[圖5a]示出對O-NSPE、F-NSPE和F_{0.15}O-IPNE進行差示掃描量熱法分析結果示意圖。

[圖5b]示出F_{0.15}O-IPNE的熱重分析曲線示意圖。

[圖6]示出O-NSPE、F-NSPE和F_{0.15}O-IPNE的應力-應變分析結果示意圖。

[圖6a]示出F_{0.15}O-IPNE膜在30°C時的黏滯彈性模數分析結果示意圖。

[圖6b]示出Li|F_{0.15}O-IPNE|SS電池的線性掃描伏安曲線示意圖。

[圖7a]至[圖7c]分別顯示了O-NSPE、F-NSPE和 $F_{0.15}O$ -IPNE的拉曼光譜示意圖。

[圖8]示出 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|Li電池在7天內的阻抗譜示意圖。

[圖8a]、[圖8b]、[圖8c]及[圖8d]分別示出在30°C下的 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|Li電池中進行循環Li電鍍剝離示意圖，其中每個電鍍和剝離步驟進行1小時；[圖8a]為電流密度在0.05和1.0 mA cm⁻²之間變化的電池電壓與時間的關係示意圖；[圖8b]為不同電流密度下啟動充電/放電循環之前，電池的相應阻抗譜示意圖；[圖8c]為在0.3 mA cm⁻²的電流密度和0.3 mAh cm⁻²容量下，充電/放電循環300小時的電壓分佈示意圖；[圖8d]為電池在循環前後的相應阻抗譜示意圖。

[圖8e]及[圖8f]分別示出在30°C下的 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|Li電池進行循環Li電鍍/剝離示意圖，每個電鍍和剝離步驟在0.5 mA cm⁻²下進行1小時；[圖8e]是充電/放電循環150小時的電壓分佈示意圖；[圖8f]是在循環前後測得電池的相應阻抗譜示意圖。

[圖9a]示出 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|LiFePO₄電池的充放電曲線示意圖。

[圖9b]示出 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|LiFePO₄和Li|液態電解質|LiFePO₄電池在1C下在2.5至4.0 V內充放電的循環效能示意圖。

[圖9c]示出 $F_{0.15}O$ -IPNE和LiFePO₄顆粒之間緊密接觸的電子顯微鏡示意圖。

[圖9d]示出循環後的 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|LiFePO₄中Li陽極表面的側視的電子顯微鏡示意圖。

[圖10a]示出 $Li|F_{0.15}O$ -IPNE|LiFePO₄電池在200次充放電循環前後量測的阻抗譜示意圖。

[圖10b]示出 $\text{Li}|\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}|\text{LiFePO}_4$ 電池的充放電曲線示意圖。

[圖11a]及[圖11b]示出使用不同液態電解質組裝的循環迴圈 $\text{Li}|\text{液態電解質}|\text{LiFePO}_4$ 電池中的 Li 金屬陽極的側視的電子顯微鏡示意圖，其中[圖11a]使用 $1\text{-M LiPF}_6@\text{EDDV}$ ；[圖11b]使用 $1\text{-M LiPF}_6@\text{ED}$ 。

[圖12a]及[圖12b]示出具有不同電解質的電池電流電壓曲線示意圖。

[圖12c]示出具有不同電解質的 $\text{Li}||\text{Li}$ 電池的塔菲爾（Tafel）示意圖。

[圖13a]示出 $\text{Li}|\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}|\text{LiFePO}_4$ 電池在高負載活性 LiFePO_4 （ 10.6 mg cm^{-2} ）下的循環效能示意圖。

[圖13b]示出 $\text{Li}|\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}|\text{LiFePO}_4$ 的相應充放電曲線示意圖。

[圖14]示出不同 $\text{EO}:\text{Li}$ 比例的電解質之導離子度比較結果示意圖。

[圖15]示出 Li^+ 在 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 中的便於傳輸的路徑示意圖。

【實施方式】

【0022】 以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，本發明所屬技術領域中具有通常知識者可依據本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之精神、優點及功效。然而，本發明之具體實施例並非用以限定本發明，本發明亦可藉由其它不同之實施方式加以實現或應用，本說明書所載各項細節亦可根據不同的觀點與應用，在不悖離本發明之精神下賦予不同的變化或修飾。

【0023】 本文所述「包括」或「包含」組成分或步驟時，除非另有說明，否則可另包含其他組成分或其他步驟，而非排除該等其他組成分或其他步驟。此外，除非本文另有明確說明，否則本文所述單數形式之「一」及「該」包含複數指示物，且本文所述「或」係與「及/或」互換使用。

【0024】 本文所述之數值範圍係包含及可合併的，落在本文所述數值範圍內之任何數值，都可以作為最大值或最小值以導出次範圍；舉例而言， 41°C 、

53°C、65°C可以導出41°C至53°C、41°C至65°C、53°C至65°C的數值範圍。另外，本文所述之百分比符號「%」，除非另有特別說明，否則表示重量百分比。

【0025】如本文中所使用，術語「約」通常係指數值旨在包含於給定的數值或範圍具有 $\pm 20\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.1\%$ 的偏差。該數值偏差可因為，如實驗誤差；製備化合物、組成物、濃縮物、配方之測量標準誤或處理流程；本發明之來源、製造、起始材料或成分的純度；類似的考量因素而出現。或者，當由所屬領域中具有通常知識者考量時，術語「約」意指介於可接受的平均值的標準誤差內。除非明確地界定，所有數值範圍、量、數值、比例像是於本文中所揭露的材料、時段的持續時間、溫度、執行的條件、含量的比例、其類似物之定量，應理解為在所有情況下皆由術語「約」修飾。

【0026】本發明提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：一固態網狀高分子電解質，由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，及一聚偏二氟乙烯高分子摻雜於該固態網狀高分子電解質中。再者，該固態網狀高分子電解質中包含一鋰鹽，其中該固態網狀高分子電解質中氧乙烯(EO)：鋰(Li)之比例為1：1至3：1。

【0027】本發明還提供一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：一互穿網狀結構，該互穿網狀結構包含一聚氧乙烯基網狀結構及一聚偏二氟乙烯基網狀結構，其中該聚氧乙烯基網狀結構由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，該聚偏二氟乙烯基網狀結構由多個聚偏二氟乙烯-六氟丙

烯（PVdF-HFP）鏈交聯而成，該聚偏二氟乙烯基網狀結構具有雙氟磺醯亞胺陰離子（FSI⁻）聚集而形成雙氟磺醯亞胺陰離子聚集體。

【0028】 本發明開發了一種互穿聚合物網狀電解質（IPNE），包含聚環氧乙烯基和的聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質（分別為O-NSPE和F-NSPE）應對這些挑戰。本發明還搭配雙氟磺醯亞胺鋰（LiFSI），使得聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質（F-NSPE）的-CF₂-/-CF₃片段聚集FSI⁻以形成連接的Li⁺擴散域，並且聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質（O-NSPE）的-C-O-C-片段解離絡合離子以加速Li⁺的傳輸。聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質和聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質之間的協同作用使互穿聚合物網狀電解質在30°C下具有高離子電導率（約1mS cm⁻¹）和高鋰遷移數（約0.7）。FSI⁻聚集可防止在鋰陽極表面形成空間電荷區，從而實現均勻的鋰沉積。在Li||Li電池中，本發明所提出的互穿聚合物網狀電解質表現出超過液態電解質（LE）的交換電流密度。Li|IPNE|LiFePO₄ASSB的充放電性能優於基於液態電解質的電池，並提供7mA cm⁻²的高比率。利用聚合物網絡之間的協同作用構建快速的Li⁺傳輸路徑是進一步開發固態聚合物電解質的一種有前途的方法。這種電解質可以與陶瓷結合或用其他交聯劑代替，以進一步提高其性能。

【0029】 因此，可選地，該固態網狀高分子電解質還包含一填料，其中該填料為鋰鑰鋯陶瓷氧化物類填料。

【0030】 下文將以較佳實施例作為示例的方式詳細描述本發明的操作、原理及其效果。

【0031】 固態聚合物電解質中的無定形相允許聚合物鏈的快速擾動，是涉及Li⁺傳輸途徑的主要領域。高鋰鹽負載量可以顯著擴大固態聚合物電解質的非

晶區。然而，相互交織的聚合物鏈的鹽解離能力受損會阻礙鹽添加對離子電導率（ σ ）的益處。

【0032】 有機矽基功能化合物作為一種分離聚合物鏈的添加劑，能夠提高鋰電池應用中固態聚合物電解質的效能。

【0033】 請參見圖1所示，本發明通過以下多個實施方案的結構組成為示例來說明提高鋰電池應用中固態聚合物電解質10的效能。結構11：添加環氧基烷類交聯劑（可選的，該環氧基烷類交聯劑為矽氧烷、三羥甲基丙烷三環氧丙烷醚及聚二甲基矽氧烷雙環氧乙烷中的至少一種。例如，較佳地，多面體寡聚倍半矽氧烷(Polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)）引入隔膜和電解質中，以增強熱穩定性。多面體寡聚倍半矽氧烷作為交聯劑，包括具有Si-O-Si框架和八個取代的有機觸角的無機籠狀結構，通過創造疏水空間和促進聚合物鏈的遠端分離，以產生能夠促進聚合物鏈遠端分離的聚合物網狀結構。

【0034】 結構12：具有胺基末端的聚氧乙烯（例如，P(PO-EO-PO)聚合物鏈。本發明開發了一種負載鋰鹽（較佳地，該鋰鹽為雙氟磺醯亞胺鋰(LiFSI)）的固態聚合物電解質，該固態聚合物電解質包含具有胺基末端的一聚氧乙烯基網狀結構，該具有胺基末端的聚氧乙烯基網狀結構與環氧基烷類（例如，POSS）形成具有胺基末端的環氧基烷網狀的聚（環氧丙烷-環氧乙烯-環氧丙烷（P(PO-EO-PO)）網狀結構。

【0035】 另外，較佳地，本發明的結構13中開發了該固態聚合物電解質具有由聚（偏二氟乙烯-共-六氟丙烯）（PVdF-HFP）鏈形成的結構，其是高度介電的，並且能够在網絡內自交聯（結構14）。聚氧乙烯基（例如，P(PO-EO-PO)）網狀結構和聚偏二氟乙烯高分子（例如，PVdF-HFP）網狀結構網絡的互穿使得

能够合成特別善於溶解鋰鹽的互穿聚合物網狀電解質，從而實現與透過隔膜支撐的液態電解質（SLEs）相當的室溫離子導電性，具有足夠的機械強度以形成獨立膜。本發明所得到的互穿聚合物網狀電解質表現出優異的 Li^+ 傳輸特性和與電極的良好界面接觸，從而產生具有高能量密度和穩定充放電特性的高能鋰金屬電池。

【0036】 此外，選擇合適的鋰鹽被認為是增加離子電導率（ σ ）並形成穩定的固態電解質界面（固態電解質界面）層的一種策略。

【0037】 雙氟磺醯亞胺鋰（LiFSI）鹽是一種很有前途的具有FSI陰離子的鹽類，具有穩定固態電解質界面層的能力。在Li陽極上LiFSI誘導的固態電解質界面中，LiF、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、LiOH和硫化化合物的均勻分佈傾向於消除空間電荷積累，增強 Li^+ 遷移，減少電子隧穿。

【0038】 高濃度的LiFSI顯著增加了所得電解質的離子電導率（ σ ）和 t_{Li^+} 。在固態聚合物電解質中，FSI可以聚集形成能够促進 Li^+ 遷移的類聚合物離子網絡。因此，構建包含類聚合物FSI聚集體的無定形區域被認為是促進 Li^+ 傳輸的有效策略。

【0039】 因此，在本發明的一些實施例中，該鋰鹽為雙氟磺醯亞胺鋰（LiFSI），且該雙氟磺醯亞胺鋰的雙氟磺醯亞胺陰離子（FSI $^-$ ）聚集於該聚偏二氟乙烯基網狀結構而形成雙氟磺醯亞胺陰離子聚集體。

【0040】 圖1中示出了網絡的-P(PO-EO-PO)（即，含有胺基的P(PO-EO-PO)（N-P(PO-EO-PO)））的結構，其中疏水性POSS籠狀結構在使親水性P(PO-EO-PO)鏈網絡化並產生自由空間以容納鹽或其他聚合物鏈（本發明較佳實施例中的PVdF-HFP）中充當樞紐。當溶解在溶劑（DMAc，N，N-二甲基乙醯胺）中以與N-P(PO-EO-PO)共混時，PVdF-HFP鏈深入滲透到N-P(PO-EO-PO)的自由空間中。

PVdF-HFP的介電-CF₂-片段使聚合物鏈能夠在它們之間交聯，從而形成P(PO-EO-PO)和PVdF-HFP的均勻互穿聚合物網絡。圖1a示出了本發明的自交聯機制，其中PVdF-HFP鏈通過使用催化介質（例如鹼性化合物）對鏈的碳骨架施加親核攻擊而被剝奪氟或氫原子，使得鏈通過被攻擊的碳原子之間的C-C耦合而橋接，以形成PVdF-HFP網狀結構。P(PO-EO-PO)的胺基末端（結構12）可以創造一種鹼性環境，能夠催化脫氟/脫氫和隨後的PVdF-HFP鏈交聯（圖1a）。

【0041】 因此，可選的，該聚偏二氟乙烯高分子包含多個聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）鏈，該些聚偏二氟乙烯-六氟丙烯鏈交聯成一聚偏二氟乙烯基網狀結構；該聚偏二氟乙烯基網狀結構通過該些聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）鏈的碳耦合而交聯；該雙氟磺鹽亞胺鎂的雙氟磺鹽亞胺陰離子（FSI⁻）聚集於該聚偏二氟乙烯基網狀結構而形成雙氟磺鹽亞胺陰離子聚集體；該改質的聚氧乙烯高分子材料的該胺基結構與聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）的碳相耦合，以形成一互穿網狀結構。

【0042】 為了闡明N-P(PO-EO-PO)在誘導PVdF-HFP交聯反應中的作用，本發明人檢測了PVdF-HFP、POSS、P(PO-EO-PO)和N-P(PO-EO-PO)溶液（在DMAc中）的各種組合的結果。上述所有溶液在混合前均為無色透明。PVdF-HFP溶液與POSS溶液混合時沒有變色，而當分別與P(PO-EO-PO)或N-P(PO-EO-PO)溶液混合時，它變為淺黃色和深黃色。淡黃色的外觀表明P(PO-EO-PO)物種的胺基官能基團對碳骨架進行親核攻擊以分離氟和氫原子，導致PVdF-HFP鏈的交聯。N-P(PO-EO-PO)的高鹼度仲胺（通過胺基末端與POSS的相互作用衍生）可能促進了PVdF-HFP鏈的脫氟/脫氫和隨後的交聯，導致暗黃色。

【0043】 互穿聚合物網狀電解質的特性

【0044】 通過在N-P(PO-EO-PO)或PVdF-HFP中摻入LiFSI鹽，分別製備了N-P(PO-EO-PO)基的網狀固態聚合物電解質（O-NSPE）和PVdF-HFP基的網狀固

態聚合物電解質（F-NSPE）。通過將聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質和聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質在DMAc中以不同的比例混合，然後在80°C下真空乾燥4小時以確保完全去除溶劑，進而獲得互穿聚合物網狀電解質。互穿聚合物網狀電解質被稱為F_xO-IPNE，其中x表示F-NSPE/O-NSPE的質量比。聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質、聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質和F_xO-IPNE樣品形成厚度約為65μm的透明柔性膜（例如，F_{0.15}O-IPNE）。圖2a示出O-NSPE、F-NSPE和F_xO-IPNE膜在20-90°C範圍內的不同溫度下的離子電導率(σ)。圖2a示出在30°C下O-NSPE、F-NSPE和F_xO-IPNE膜的Li⁺電導率(σ_{Li⁺}，等於σ×t_{Li⁺})。通過交流阻抗分析測量電解質膜的離子電導率(σ)，其中將膜插入兩個對稱不銹鋼（SS）箔之間，在20-90°C的溫度範圍內進行測試。圖2a顯示電解質膜的值隨溫度的變化。聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質（具有網狀聚合物框架）離子電導率(σ)的值超過了聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質。FSI已經形成了類似聚合物的離子網絡，以促進Li⁺的傳輸，使得聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質表現出比含有其他鹽的以PEO為基礎的固態聚合物電解質更高的離子電導率(σ)的值。由於FSI的廣泛聚集阻止了Li⁺通過陰離子結構域的滲透，聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質的離子電導率(σ)值隨著溫度的降低而急劇下降。在室溫（如30°C）附近，聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質與聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質的互穿提高了所得F_xO-IPNE的離子電導率，x=0.05至0.15。這表明聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質的-CF₂-連接和-CF₃側鏈吸引了FSI⁻，並有助於隔離聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質內的FSI聚集體，從而促進了Li⁺通過F_xO-IPNE的滲透。如圖2a所示，將x值增加到0.15以上，導致離子電導率(σ)值隨著x值的增加而實質降低。觀察到的離子電導率隨聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質含量的增加（即，隨聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質含量的降低）而降低，證

明了醚鍵在聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質中通過反離子對解離和鏈搖動對Li⁺傳輸的重要性。在圖2a中的電解質中，聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質表現出最低的離子電導率。在F_xO-IPNE的應用中，調整F-NSPE/O-NSPE比率以優化聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質和聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質之間的協同作用至關重要。

【0045】 本發明的重點是電解質在接近室溫下的性能。表1顯示了電解質在30°C時的離子電導率值（參見圖2b）。

[表1]

電解質	σ (S cm ⁻¹)	t_{Li+}
F-NSPE	1.6×10^{-4}	0.64
F _{0.45} O-IPNE	5.3×10^{-4}	0.68
F _{0.3} O-IPNE	7.3×10^{-4}	0.63
F _{0.15} O-IPNE	1.2×10^{-3}	0.69
F _{0.075} O-IPNE	1.2×10^{-3}	0.53
F _{0.05} O-IPNE	1.5×10^{-3}	0.5
O-NSPE	7.7×10^{-4}	0.38

【0046】 聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質和聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質的離子電導率分別為 7.7×10^{-4} 和 1.6×10^{-4} S cm⁻¹。當x=0.05、0.075和0.15時，F_xO-IPNE的離子電導率處於10⁻³ S cm⁻¹水平，這與用傳統液態電解質溶脹的隔膜的離子電導率相當（例如，Celgard 2500）。本發明人還分析了30°C下的Li⁺轉移數（ t_{Li+} ），其結果列於表1中。

【0047】 圖3示出了F_{0.15}O-IPNE的電化學分析（作為一個示例）結果。聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質的 t_{Li+} 值為0.38；這略高於基於PEO固態聚合物電解質的值。這種差異可歸因於本發明使用了LiFSI鹽和POSS交聯劑，這阻礙了陰離子傳輸。隨著聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質的摻入增加，顯著地 t_{Li+} 值增加。PVdF-HFP中F原子的存在可削弱Li⁺和聚合物鏈之間的相互作用，這是因為聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質上的F原子（價電荷為-1）對Li⁺

的吸引力低於聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質上的O原子。在本發明的電解質中，F_{0.15}O-IPNE表現出最高的 t_{Li+} 值（30°C時為0.69）。然而，它並沒有表現出最高的離子電導率。Li⁺電導率（ σ_{Li+} ，等於 $\sigma \times t_{Li+}$ ）決定了高能鋰金屬電池的性能。如表1所示， σ_{Li+} 隨F_xO-IPNE的x的函數變化，F_{0.15}O-IPNE在30°C時表現出最高的 σ_{Li+} 為 $8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。圖2b說明了通過互穿產生的聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質和聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質的功能之間的顯著協同作用，導致“ σ_{Li+} 值升高。在下文的討論中，F_{0.15}O-IPNE表示互穿聚合物網狀電解質用於在高能鋰金屬電池的後續分析和應用。

【0048】 FTIR用於評估F_{0.15}O-IPNE中的殘留溶劑（DMAc）含量。圖4顯示了F_{0.15}O-IPNE前體溶液（O-NSPE和F-NSPE在DMAc中混合）、F_{0.15}O-IPNE和LiFSI鹽的FTIR光譜。F_{0.15}O-IPNE及其前體溶液的光譜之間的主要差異是在前體溶液中約1630cm⁻¹處的寬吸收峰。該峰可歸因於在1630 cm⁻¹處的DMAc的-C=O-帶和在1625 cm⁻¹處的LiFSI的-S-N-帶。圖4a顯示了圖4中在1630 cm⁻¹附近的聚焦光譜的比較。F_{0.15}O-IPNE前體溶液的峰範圍在1615和1645 cm⁻¹之間。F_{0.15}O-IPNE膜（通過真空乾燥F_{0.15}O-IPNE前體獲得）在1625cm⁻¹處表現出與LiFSI中表現出的類似的單-S-N-峰。圖4a中的比較表明，真空乾燥確實去除了DMAc。

【0049】 通過將樣品從-150°C加熱至150°C，對聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質、聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質和F_{0.15}O-IPNE進行差示掃描量熱法（DSC）分析。圖5a中的DSC曲線表明，所有固態聚合物電解質的熱響應主要由成分LiFSI鹽在12°C的固-固相轉變決定。基本上，固態聚合物電解質的聚合物骨架對溫度掃描不敏感，表明鹽在整個骨架中的分散阻止了聚合物鏈的結晶。對應於PEO為基礎的材料的熔融峰，F_{0.15}O-IPNE樣品在大約52攝氏度時呈現出輕微的熔融轉變峰的加寬。應該注意的是，在聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質中沒有觀察到熔融峰，這表明F_{0.15}O-IPNE中的一小部分P(PO-EO-PO)

沒有被POSS連接，從而允許P(PO-EO-PO)鏈的部分結晶。PVdF-HFP鏈的滲透可能導致了P(PO-EO-PO)交聯中的這種小缺陷。圖5b顯示了F_{0.15}O-IPNE的熱重分析曲線。在低於150°C的溫度下，可忽略不計的重量損失(<1%)表明F_{0.15}O-IPNE僅含有微量水分。在150至200°C的溫度下，分析顯示，重量損失約為9%，這歸因於LiFSI分解的第一步驟。F_{0.15}O-IPNE膜中的重量損失在200°C以上的溫度下顯著增加，可能是由於LiFSI和非交聯P(PO-EO-PO)通過Li⁺與氧原子的相互作用分解。然而，這些結果表明F_{0.15}O-IPNE的熱耐久性足以應用於高能鋰金屬電池。

【0050】 固態聚合物電解質的機械性能對於在快速脫鋰過程中保持穩定的界面至關重要，否則可能導致鋰陽極體積的劇烈變化。如圖6所示，聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質對機械應力的抵抗力較差，而聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質能夠承受相當大的應力，但對高應變的抵抗力較弱。隨著聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質和F-NSPE的互穿，F_{0.15}O-IPNE的機械強度顯著增加（超過聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質），延伸應變也顯著增加（超出聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質或聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質）。兩種聚合物的互穿增強了聚環氧乙烯基的網狀固態聚合物電解質並減輕了聚偏二氟乙烯基的網狀固態聚合物電解質的剛度，從而產生了具有適合用作高能鋰金屬電池中的固態聚合物電解質機械特性的F_{0.15}O-IPNE。為了證明作為固態物質的機械行為，對F_{0.15}O-IPNE膜進行了振盪流變學分析。本發明評估了頻率相關的黏滯彈性模數；即分別對應於彈性和黏滯性貢獻的儲能模數（*G'*）和損耗模量（*G''*）。如圖6a所示，在整個頻率範圍內，*G'*值比*G''*高一個數量級以上，反映了F_{0.15}O-IPNE膜的固態特性。F_{0.15}O-IPNE的高彈性應該增強對高容量Li電鍍和剝離引起的體積變化的耐受性。

【0051】 圖6b顯示了Li|F_{0.15}O-IPNE|SS電池的線性掃描伏安曲線，以評估F_{0.15}O-IPNE的電化學穩定性。從2.5V的開路電位開始，在0.5mV s⁻¹下的陽極電壓

掃描顯示出平坦的輪廓，直到在4.5V下出現氧化峰(相對於Li/Li⁺)，這表明F_{0.15}O-IPNE膜將符合高能量密度電池中使用的高電壓陰極。

【0052】 鹽電解質中聚合物中的離子傳輸（鋰鹽含量超過聚合物的50 wt%）與去耦離子傳導機制有關，其中Li⁺傳輸與聚合物鏈運動去耦，但由聚集的陰離子促進，導致高 t_{Li^+} 。如前所述，FSI陰離子傾向於聚集成聚合物狀結構域，這有助於在本研究中觀察到的高 t_{Li^+} 。解耦離子傳導的機制已經控制了F_{0.15}O-IPNE中的Li⁺傳導。

【0053】 拉曼光譜用於通過識別在700至800 cm⁻¹波長範圍內表現出不同S-N-S拉伸振動模式的三種FSI態來闡明離子傳導所涉及的機制。這三種態包括游離的FSI⁻（720 cm⁻¹）、Li⁺-FSI⁻（732-735 cm⁻¹）和絡合Li⁺_n-FSI⁻_m（745 cm⁻¹）態。圖7a至7c分別顯示了O-NSPE、F-NSPE和F_{0.15}O-IPNE的拉曼光譜。O-NSPE和F-NSPE的光譜比較表明，O-NSPE的-C-O-C單元促進了離子對的離解，導致高比例的游離FSI態（25%）。F-NSPE的-CF₂-/-CF₃單元與FSI相互作用以聚集陰離子，導致高比例的絡合Li⁺_n-FSI⁻_m態（73%）。然而，纏結的聚合物鏈表現出較差的離子對解離能力（在游離FSI態為低，在Li⁺-FSI狀態為高）。O-NSPE中的離子對解離促進了離子傳輸，導致O-NSPE的離子電導率超過了F-NSPE（表1）。然而，類聚合物FSI聚集體的形成導致F-NSPE的 t_{Li^+} 超過O-NSPE。在O-NSPE和F-NSPE網絡相互滲透之後，由於PVdF-HFP鏈的交聯及其與O-NSPE的-C-O-C-鏈結合以形成具有高解離能力的骨架，所得到的F_{0.15}O-IPNE呈現出高比例的游離FSI態（27%）。游離的FSI態的行為類似於電晶體導帶的空軌道，為Li⁺的傳輸提供了途徑。F_{0.15}O-IPNE具有低比例的Li⁺-FSI態（9.0%），其中91%的Li⁺陽離子能够在聚合物狀FSI-結構域內移動（由於F_{0.15}O-IPNE中P(PO-EO-PO)分離PVdF-HFP鏈而均勻分佈），以促進Li⁺滲透。高比例的可移動Li⁺和快速的傳輸路徑解釋了F_{0.15}O-IPNE的高Li⁺電導率。

【0054】 互穿聚合物網狀電解質與Li的界面相容性

【0055】 鋰陽極和固態聚合物電解質之間界面的穩定性對高能鋰金屬電池的電化學效能有著深遠的影響。本發明通過在開路電位下使用交流阻抗譜圖分析Li|F_{0.15}O-IPNE|Li電池，對界面條件進行了初步評估，該阻抗譜圖是30°C下儲存時間的函數。如圖8所示，在整個7天的儲存期內，電池的界面電阻幾乎沒有變化，這表明可以忽略界面處自發副反應的發生。通過在30°C下的恒電流電鍍剝離進一步評估了Li|F_{0.15}O-IPNE|Li的界面穩定性，電流密度在0.05至1 mA cm⁻²之間，每次電鍍或剝離持續1小時。如圖8a所示，即使在1mA cm⁻²的高電流密度下，Li||Li電池的Li鍍層剝離輪廓也保持平滑，這對於固態電解質來說是一個異常高的值。圖8b顯示了在兩個相鄰的恒電流電鍍剝離階段之間的時間間隔期間獲得的阻抗譜圖。光譜顯示界面電阻逐漸降低，表明F_{0.15}O-IPNE在循環過程中適於改善與Li表面的接觸。與Li金屬的良好界面接觸，以及F_{0.15}O-IPNE的高的 σ_{Li^+} ，將有利於在長期循環中抑制Li枝晶的生長。

【0056】 圖8c顯示了在0.3 mA cm⁻²的電流密度下，充電/放電容量固定在0.3 mAh cm⁻²時的電鍍剝離循環結果。在長期循環（300小時）期間，該輪廓呈現出穩定的電壓平台區，極化電壓略有增加，表明存在耐用的F_{0.15}O-IPNE固態界面。如圖8d所示，循環後，阻抗譜圖顯示界面電阻略有下降。因此，極化電壓隨著循環次數的逐漸增加（圖8c）可歸因於兩個Li電極之間的F_{0.15}O-IPNE膜在循環過程中體積交替膨脹和收縮的振盪阻礙增加。電鍍-剝離循環也在0.5 mA cm⁻²下進行，充電/放電容量固定在0.5 mAh cm⁻²。如圖8e所示，在較高的沉積電流（0.5 vs.0.3 mA cm⁻²）下，極化隨循環的增加更加明顯。如圖8f所示，在0.5 mA cm⁻²下循環後，電池的界面電阻幾乎保持不變。圖8中的結果支持這樣的說法，即循環過程中極化的增加可能歸因於與電池中F_{0.15}O-IPNE的運動相關的電阻增加，而不是

鋰電解質界面的惡化。總體而言，Li鍍層剝離結果表明，F_{0.15}O-IPNE在不失去界面接觸的情況下，能够承受Li體積的巨大變化。

【0057】 固態高能鋰金屬電池的電化學效能

【0058】 將F_{0.15}O-IPNE膜摻入LiFePO₄電池中，研究其在高能鋰金屬電池中的效能。活性LiFePO₄在陰極中的負載量為2.5mg cm⁻²。圖9a顯示了Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄電池的充放電曲線，其中第一次充放電循環在0.1C下進行，然後在0.3C下充電，並在2.5至4.0V的電壓範圍內以各種C-速率放電。總體而言，電池在0.1至7C下提供了151至104 mAh g⁻¹的高放電容量。電池還承受了17C的高放電速率，對應於大約7mA cm⁻²的電流密度。

【0059】 Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄電池也在1C的電流下進行長期循環。如圖9b所示，Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄電池最初表現出132 mAh g⁻¹的比放電容量，並在200次循環後保持了90%的容量，在整個循環測試中庫侖效率保持在接近100%。相比之下，使用兩種液態電解質組裝的Li||LiFePO₄電池的循環穩定性和庫侖效率不如前者。應該注意，液態電解質為1-M LiPF₆@EDDV和1-M LiPF₆@ED，分別對應於1-M LiPF₆在碳酸乙烯酯（EC）-碳酸二乙酯（DEC）-碳酸二甲酯中，具有1體積%的碳酸亞乙烯酯及1-M LiPF₆在EC-DEC中。圖9c顯示了F_{0.15}O-IPNE和LiFePO₄顆粒之間緊密接觸的電子顯微鏡圖。在製備陰極時，黏合劑中包含的F_{0.15}O-IPNE使LiFePO₄顆粒與F_{0.15}O-IPNE保持緊密接觸，從而促進整個電池中Li⁺的無阻礙傳輸。

【0060】 圖10a顯示了Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄電池（圖9b）在200次充放電循環前後量測的阻抗譜圖。總體而言，電池的電荷轉移電阻在循環後降低，這是因為F_{0.15}O-IPNE自身進行了調整，以增強與Li陽極的相容性。注意，在對稱Li||Li電池的循環中觀察到類似的現象（圖8b、d）。圖10b顯示了Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄

電池的充放電曲線，作為循環次數的函數。此處，只能看到輕微的循環誘導的極化增加，證明了F_{0.15}O-IPNE的高穩定性。

【0061】 鋰陽極表面的結構變化可能是影響循環效能的主要因素。如圖9b所示，電子顯微鏡被用於觀察200次充放電循環後固態電解質界面層的形態變化。圖9d示出循環後的Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄中Li陽極表面的側視圖。在剝離F_{0.15}O-IPNE後，Li陽極表面呈現出緻密均勻的金屬Li沉積。界面的放大影像（圖9d中的插圖）顯示了Li膜上的薄的F_{0.15}O-IPNE中介層，其具有波浪形形貌，表明由於大的Li成核尺寸，Li沉積均勻。均勻沉積可歸因於FSI陰離子的局部化，這封鎖了在Li表面上形成空間電荷區，並抑制了Li枝晶的生長。如圖11所示，循環後的Li|液態電解質|LiFePO₄電池（使用1-M LiPF₆@EDDV 或1-M LiPF₆@ED）在沉積的Li膜中顯示出具有凹陷和裂紋的厚的固態電解質界面層（約100μm）。應該注意的是，這些缺陷預計會耗盡電解質和鋰的庫存，並對容量產生相應的負面影響。

【0062】 本發明試圖通過分析對稱Li||Li電池中的Li⁺轉移動力學來闡明F_{0.15}O-IPNE相對於兩種液態電解質在Li||LiFePO₄電池中的效能，該電池在1mV s⁻¹下進行-0.2至0.2V（相對於Li/Li⁺）的恒電位電流-電壓極化。由電壓掃描引起的電流對應於電極界面處的Li⁺轉移速率（以Li電鍍剝離）。如圖12a及圖12b所示，F_{0.15}O-IPNE電池的Li鍍層剝離速率超過其他兩個液態電解質電池一個數量級以上。圖12c示出具有不同電解質的Li||Li電池的塔菲爾（Tafel）圖。從F_{0.15}O-IPNE電池獲得的交換電流密度（*i*₀）為13mA cm⁻²，這實質上超過了具有1-M LiPF₆@EDDV（0.16 mA cm⁻²）或1-M LiPF₆@ED（0.10 mA cm⁻²）的那些電池。界面處的高Li⁺-轉移速率可能歸因於在F_{0.15}O-IPNE和Li陽極之間的界面處不存在厚的固態電解質界面。

【0063】 圖 13a 示出 $\text{Li|F}_{0.15}\text{O-IPNE|LiFePO}_4$ 電池在高負載活性 LiFePO_4 (10.6 mg cm^{-2}) 下的循環效能。在 0.3mA cm^{-2} 的電流密度下， $\text{Li|F}_{0.15}\text{O-IPNE|LiFePO}_4$ 電池的面積容量為 1.48mAh cm^{-2} ，在 30 次循環中幾乎保持不變。圖 13b 示出 $\text{Li|F}_{0.15}\text{O-IPNE|LiFePO}_4$ 相應充放電曲線，作為循環次數的函數。在循環試驗過程中，本發明人觀察到極化略有增加。總而言之，這些結果證明了 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 的優點，它可以承受體積的巨大變化，同時提供穩定的界面接觸。 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 的面積容量表明其在固態高能鋰金屬電池中應用的可行性。

【0064】 再者，本發明專注於提高固態聚合物電解質（SPE）中鋰鹽的濃度，並探索鋰鹽在聚合物中的溶解和解離。固態聚合物電解質中缺乏自由的鋰離子並阻礙了鋰離子的遷移，使得實現高導離子度具有挑戰性。具有高鹽濃度的鹽中高分子電解質通常表現出比傳統固態聚合物電解質更高的導離子度；然而，它們卻伴隨著機械性能的弱化。

【0065】 本發明的聚合物電解質具有出色的鋰鹽溶解性和離解性，使其非常適合製造高鹽濃度電解質。具有協同效應的互穿聚合物網狀電解質（IPNE）可具有最高的導離子度和最佳的機械性能。電解質含有高鹽濃度（ $\text{EO}:\text{Li}=3:1$ 以下），其中陰離子聚集形成高分子狀區域以促進鋰離子擴散。表 2 及圖 14 示出不同 $\text{EO}:\text{Li}$ 比例的電解質之導離子度比較。此外，陰離子集中在聚集體中，防止了空間電荷區的形成，從而驅使鋰負極表面均勻沉積鋰。這項研究為開發適用於鋰金屬電池的 SPE 提供一個有效的策略。

[表2]

樣品	電阻（歐姆）	厚度（ μm ）	離子電導率（ S cm^{-1} ）
$\text{EO}:\text{Li}=10:1$	46.9	410	4.94×10^{-4}
$\text{EO}:\text{Li}=7:1$	36.8	350	5.38×10^{-4}
$\text{EO}:\text{Li}=5:1$	22.6	310	7.77×10^{-4}
$\text{EO}:\text{Li}=3:1$	7.04	260	2.1×10^{-3}

【0066】圖15示出 Li^+ 在 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 中的便於傳輸的路徑示意圖。 Li^+ 在 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 電解質中傳輸的可能途徑為：（1） Li^+ 在搖動的 P(PO-EO-PO) 鏈上跳躍，及（2） Li^+ 在FSI聚集體中的空位（即游離FSI）之間傳輸，即去耦離子傳導。看來 P(PO-EO-PO) 解離 Li^+ -FSI對以增加遊離FSI位點的數量，從而促進 Li^+ 的傳輸。在 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 中FSI聚集體的形成抑制了Li陽極表面上空間電荷區的形成，從而導致均勻的Li沉積。

【0067】當與 P(PO-EO-PO) 互穿時，類聚合物FSI聚集體均勻分佈在PVdF-HFP網絡的 $-\text{CF}_2/-\text{CF}_3$ 片段上。FSI聚集體為 Li^+ 在兩個電極之間穿梭提供了途徑，而FSI離子的流動性較差，導致了高的 t_{Li^+} 值。PVdF-HFP網絡中的聚集體域連接的改進促進了 Li^+ 的滲流。 Li^+ 的傳輸速率取決於FSI聚集體中用於 Li^+ 擴散或跳躍的空位的可用性。拉曼分析顯示，空位對應於游離的FSI（圖7）。搖動的 P(PO-EO-PO) 鏈上的 $-\text{C-O-C}$ 鍵吸引 Li^+ （用於在鏈上跳躍傳輸）並解離 Li^+ -FSI對，以增加游離的FSI的位點的數量，從而促進 Li^+ 通過FSI聚集途徑傳輸，即解耦離子傳導。 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 的高 t_{Li^+} 值表明FSI聚集體途徑控制了 Li^+ 的傳輸，並通過抑制Li陽極表面上空間電荷區的形成，對高能鋰金屬電池的高穩定性做出了貢獻。

【0068】 $\text{F}_{0.15}\text{O-IPNE}$ 電解質的質量可以通過使用以下一些策略來進一步優化。取代新的交聯劑為IPNE膜提供了獨特的效能，可以滿足在高能、耐用、安全性好的固態高能鋰金屬電池中實際應用的進一步要求。本發明還開發另一種策略是將陶瓷材料摻入IPNE電解質中，以構建複合聚合物電解質（CPE）。這種複合聚合物電解質對鋰金屬陽極表現出改進的相容性和穩定性。此外，固態 $\text{Li}|\text{LiFePO}_4$ 電池中使用的複合聚合物電解質在室溫下提供了穩定的循環效能。固態聚合物電解質的這些結構設計代表了高性能固態高能鋰金屬電池的一種很有前途的前景。

【0069】 本發明合成了一種互穿聚合物網絡電解質，它利用了以O-P(PO-EO-PO)為基礎和以F-PVdF-HFP為基礎的網絡協同效應。預網絡化的P(PO-EO-PO)誘導結合網路化的PVdF-HFP鏈，導致互穿聚合物網狀電解質中連接的Li⁺傳輸路徑。互穿聚合物網狀電解質含有LiFSI鹽，其中FSI⁻陰離子聚集形成聚合物樣結構域，以促進Li⁺擴散。由此產生的PVdF-HFP網絡導致形成均勻分佈和連接的FSI⁻聚集域，有利於Li⁺的滲透，而P(PO-EO-PO)網絡吸引Li⁺在FSI⁻聚合域中產生空位，以促進Li⁺在連接域之間的傳輸。在這種Li⁺傳輸模式下，本發明的互穿聚合物網狀電解質（例如，F_{0.15}O-IPNE）在30°C時表現出高離子電導率（約1mS cm⁻¹）和高 t_{Li^+} （0.69）。FSI⁻陰離子位於聚集體中的事實防止了空間電荷區的形成，從而導致Li在Li陽極的表面上均勻沉積。當組裝到對稱的Li||Li電池中時，F_{0.15}O-IPNE呈現出13mA cm⁻²的交換電流密度，這大大超過了使用液態電解質的電池。Li|F_{0.15}O-IPNE|LiFePO₄的高能鋰金屬電池表現出優於使用液態電解質組裝的的充放電循環效能，並達到7mA cm⁻²的高放電速率。本發明表明，在利用聚合物網絡之間的協同關係的同時，為Li⁺傳輸創建陰離子聚集結構域是開發適用於高能鋰金屬電池的固態聚合物電解質的一種很有前途的策略。

【符號說明】

【0070】

10：固態聚合物電解質

11～14：結構

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：

一固態網狀高分子電解質，由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，且該固態網狀高分子電解質中包含一鋰鹽，其中該固態網狀高分子電解質中氧乙烯（EO）：鋰（Li）之比例為1：1至3：1，及一聚偏二氟乙烯高分子摻雜於該固態網狀高分子電解質中。

【請求項2】 如請求項1所述的固態聚合物電解質，其中該環氧基烷類交聯劑為矽氧烷、三羥甲基丙烷三環氧丙烷醚及聚二甲基矽氧烷雙環氧乙烷中的至少一種。

【請求項3】 如請求項1所述的固態聚合物電解質，其中該聚偏二氟乙烯高分子包含多個聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）鏈，該些聚偏二氟乙烯-六氟丙烯鏈交聯成一聚偏二氟乙烯基網狀結構。

【請求項4】 如請求項3所述的固態聚合物電解質，其中該聚偏二氟乙烯基網狀結構通過該些聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）鏈的碳耦合而交聯。

【請求項5】 如請求項3所述的固態聚合物電解質，其中該鋰鹽為雙氟磺醯亞胺鋰（LiFSI），且該雙氟磺醯亞胺鋰的雙氟磺醯亞胺陰離子（FSI⁻）聚集於該聚偏二氟乙烯基網狀結構而形成雙氟磺醯亞胺陰離子聚集體。

【請求項6】 如請求項3所述的固態聚合物電解質，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料的該胺基結構與聚偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVdF-HFP）的碳相耦合，以形成一互穿網狀結構。

【請求項7】 如請求項1所述的固態聚合物電解質，其中該固態網狀高分子電解質還包含一填料，其中該填料為鋰鋇鈣陶瓷氧化物類填料。

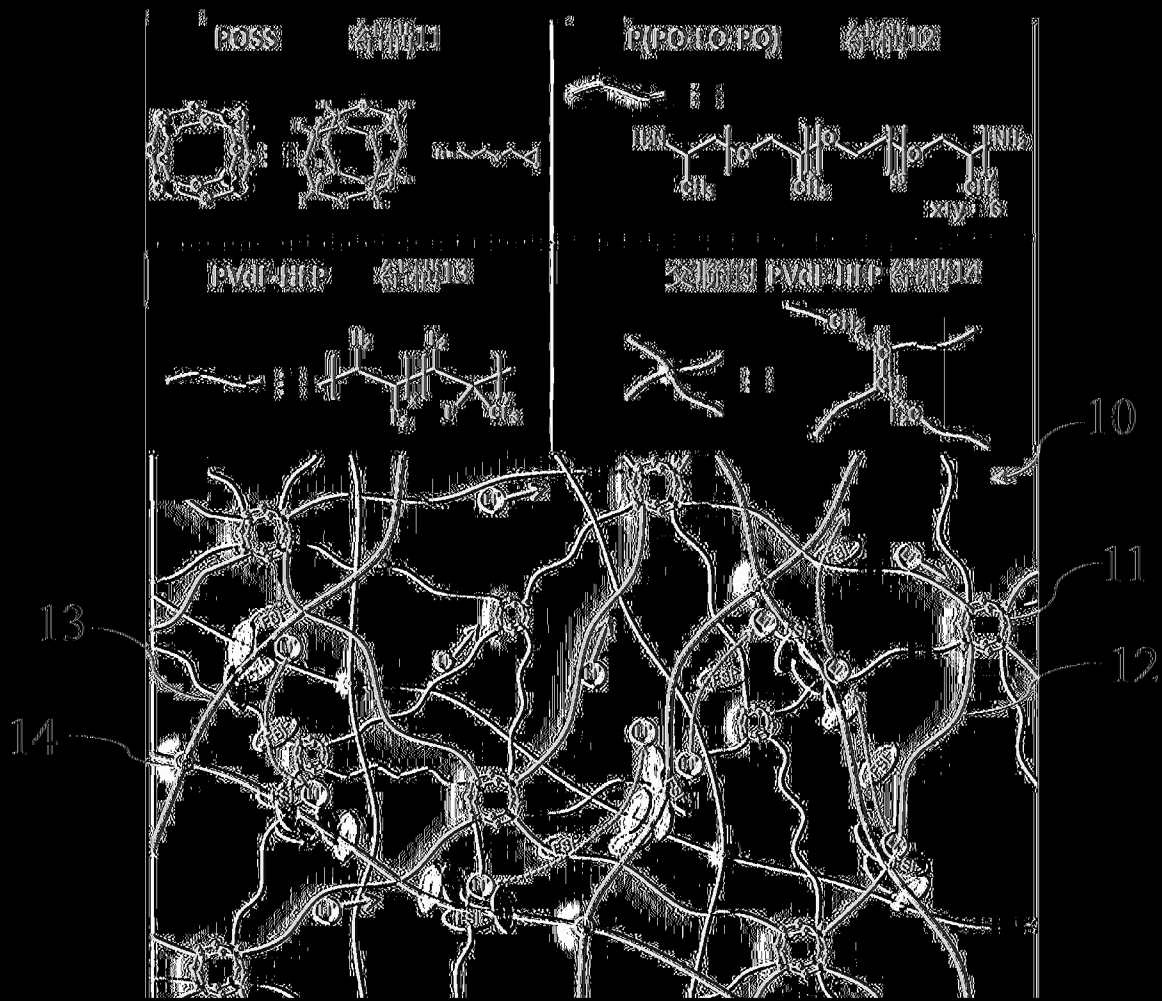
【請求項8】 如請求項1所述的固態聚合物電解質，其中該固態網狀高分子電解質包含由多面體寡聚矽倍半氧烷(POSS)與改質的聚氧乙烯高分子交聯而成的一網狀結構。

【請求項9】 一種用於鋰電池的固態聚合物電解質，包含：

一互穿網狀結構，該互穿網狀結構包含一聚氧乙烯基網狀結構及一聚偏二氟乙烯基網狀結構，其中該聚氧乙烯基網狀結構由改質的聚氧乙烯高分子材料及環氧基烷類交聯劑形成一聚氧乙烯基網狀結構，其中該改質的聚氧乙烯高分子材料之尾端具有一胺基結構，該聚偏二氟乙烯基網狀結構由多個聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)鏈交聯而成，該聚偏二氟乙烯基網狀結構具有雙氟磺鹽亞胺陰離子(FSI)聚集而形成雙氟磺鹽亞胺陰離子聚集體。

【請求項10】 如請求項9所述的固態聚合物電解質，其中該互穿網狀結構中，氧乙烯(EO)：鋰(Li)之比例為1：1至3：1。

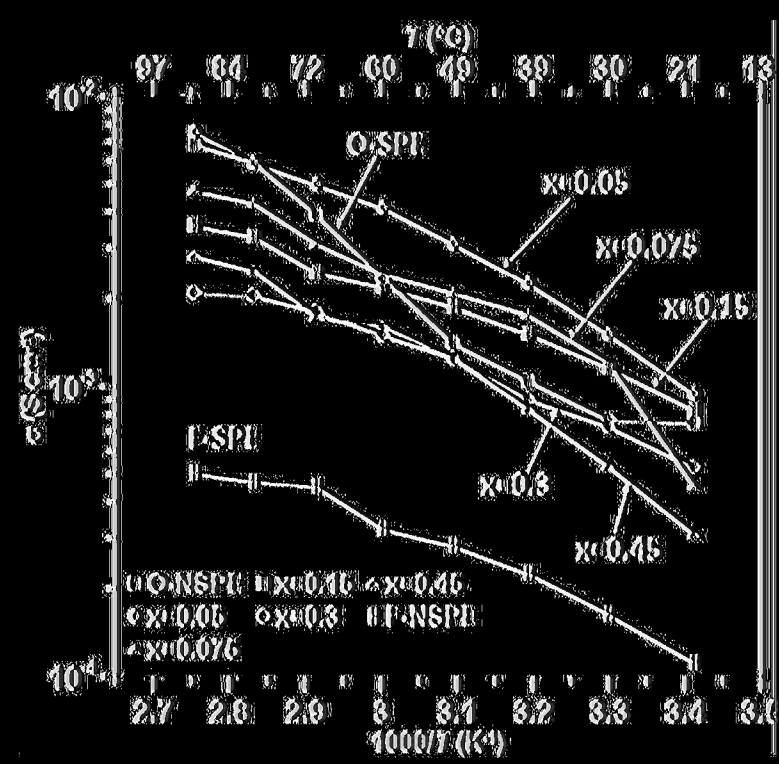
[(發明圖式)]



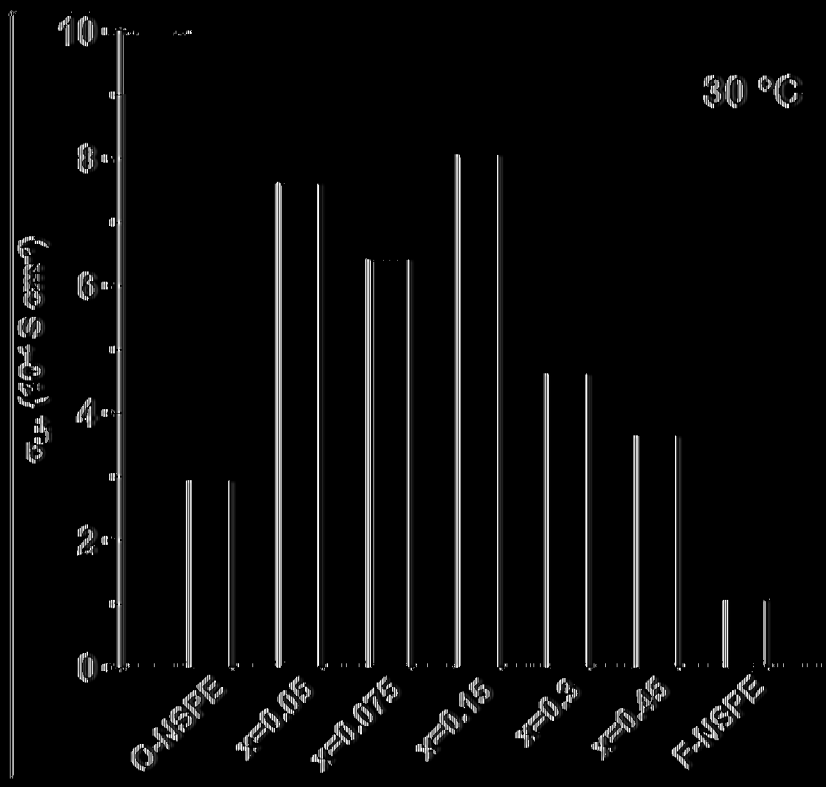
[(圖1)]



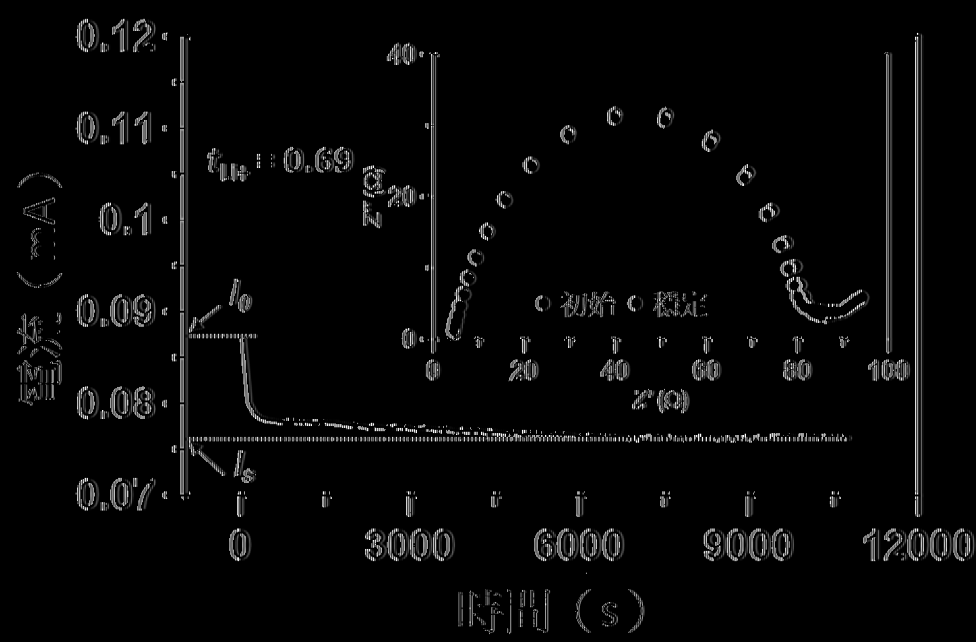
[(圖1a)]



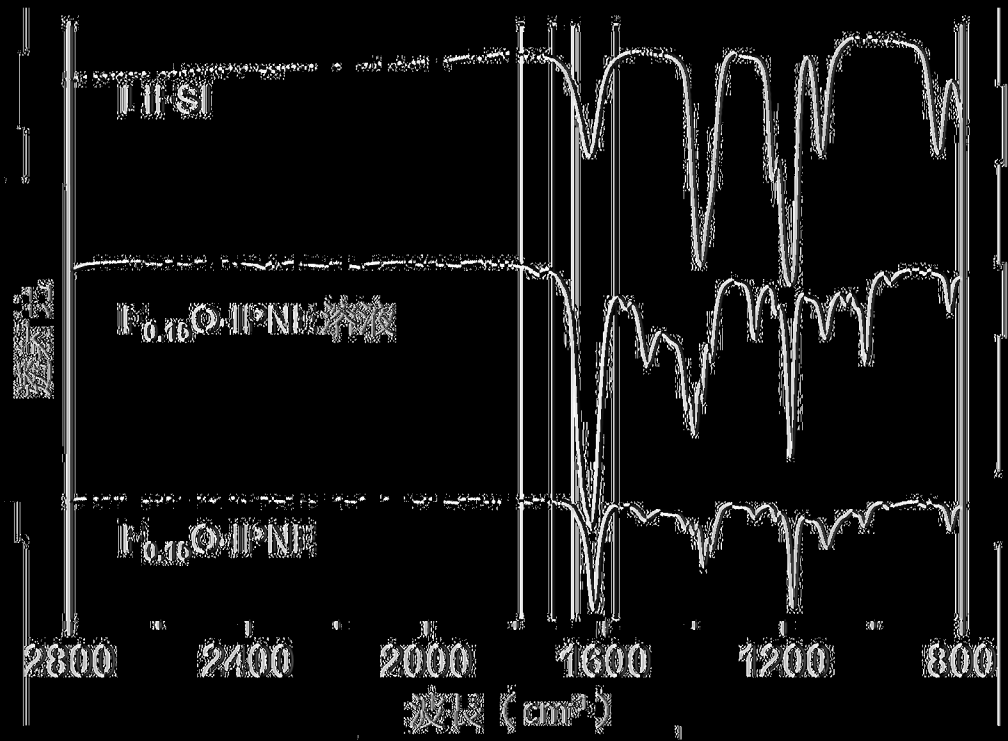
(圖2a)



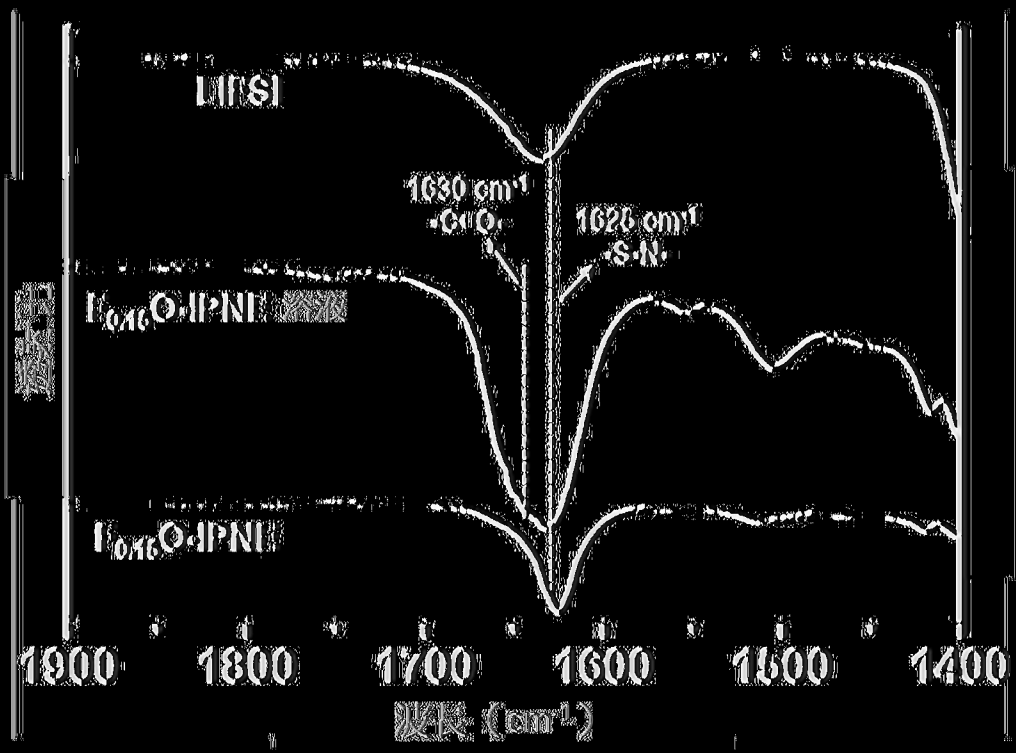
(圖2b)



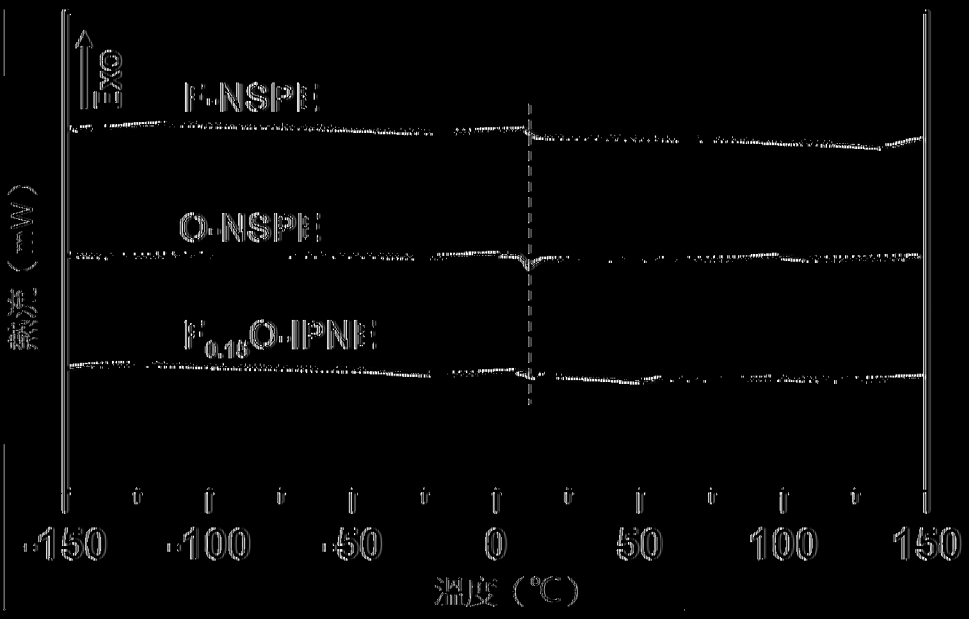
(圖3)



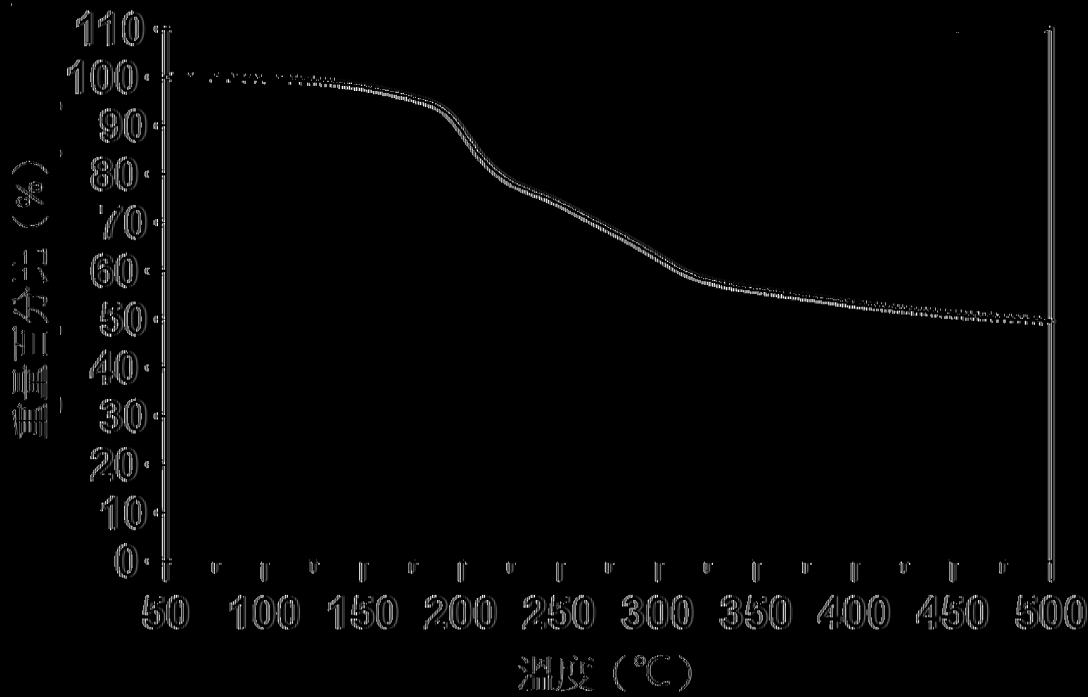
(圖4)



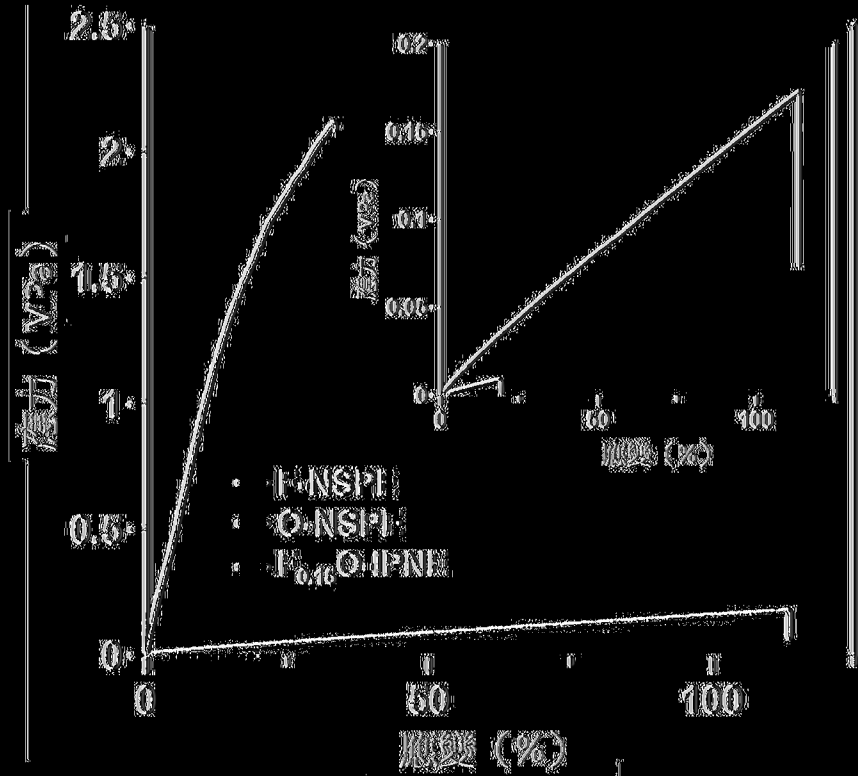
(圖4a)



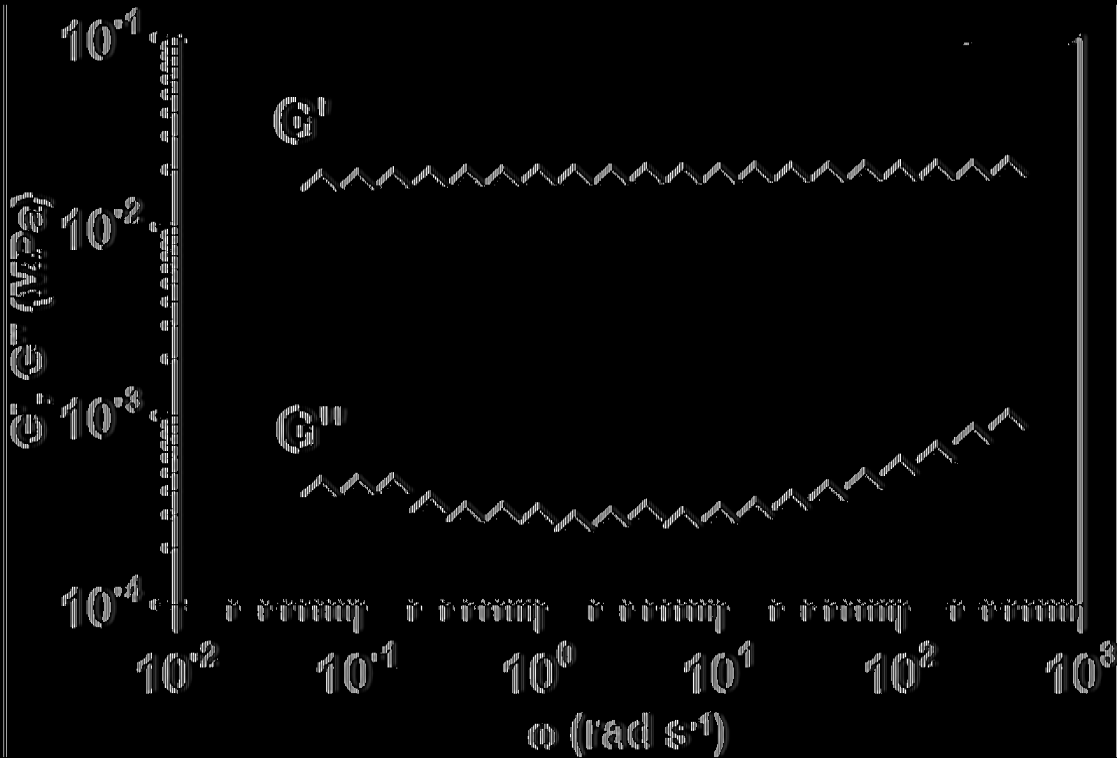
(圖5a)



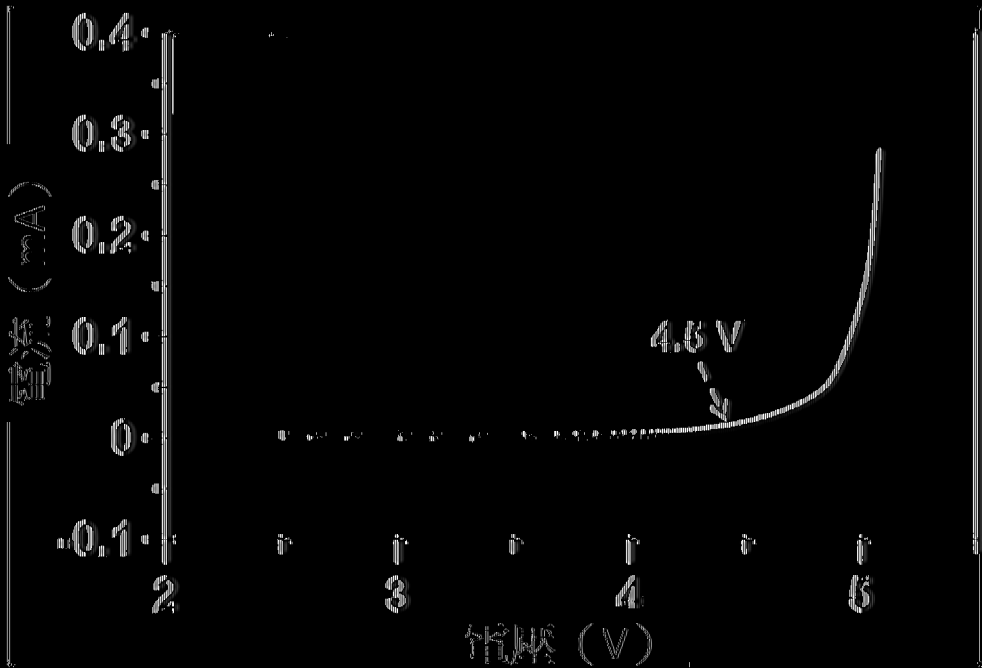
(圖5b)



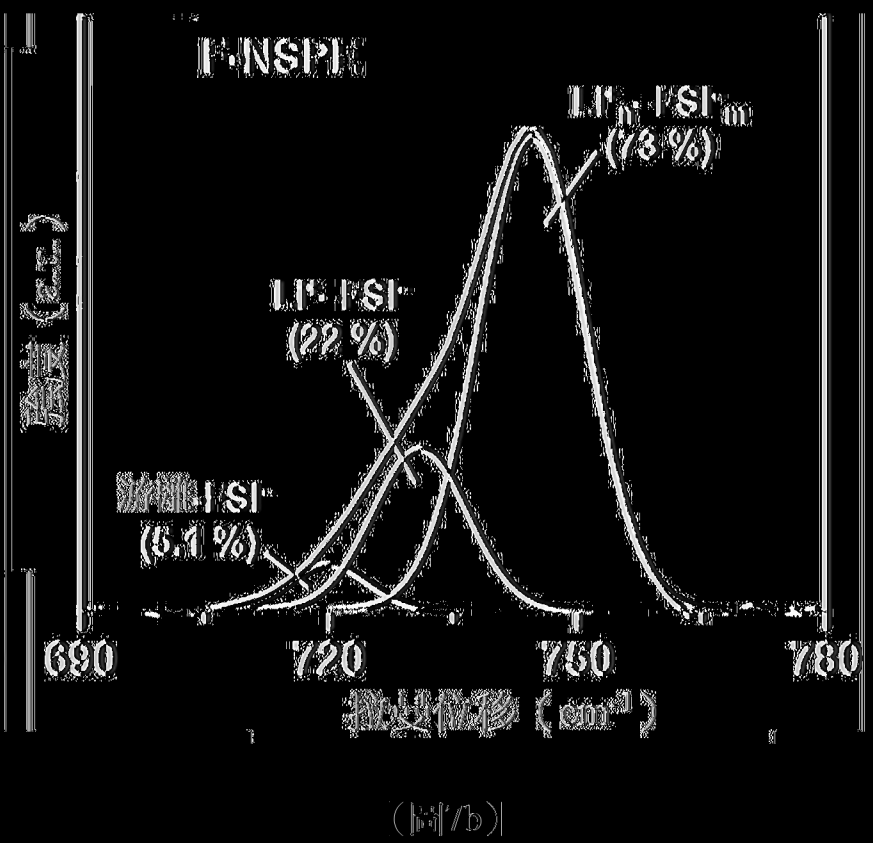
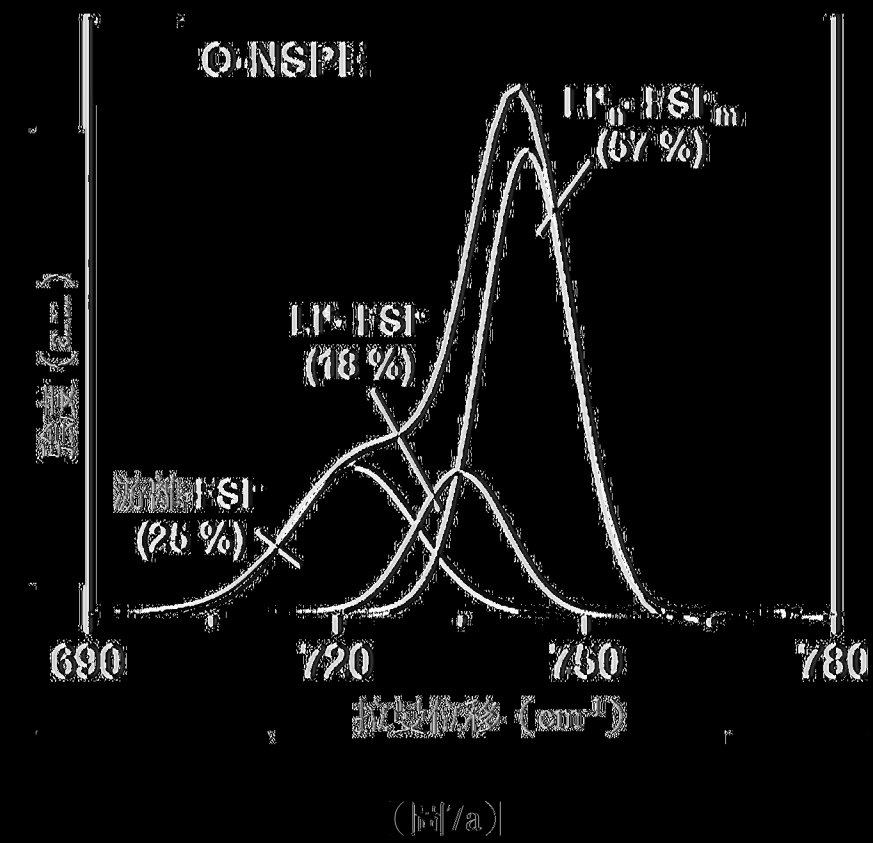
(圖6)

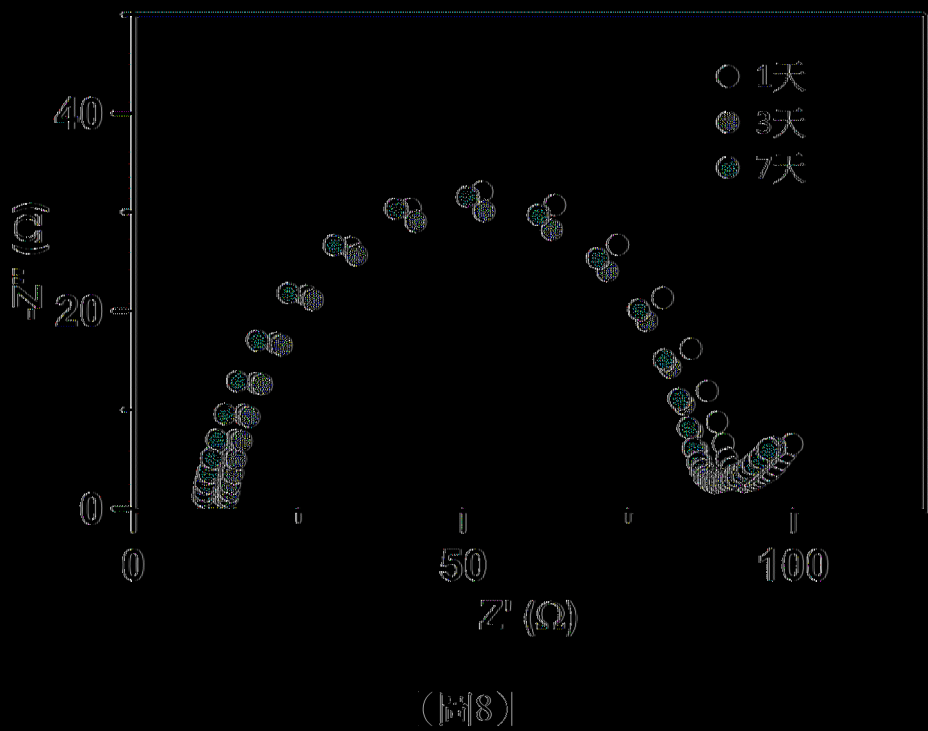
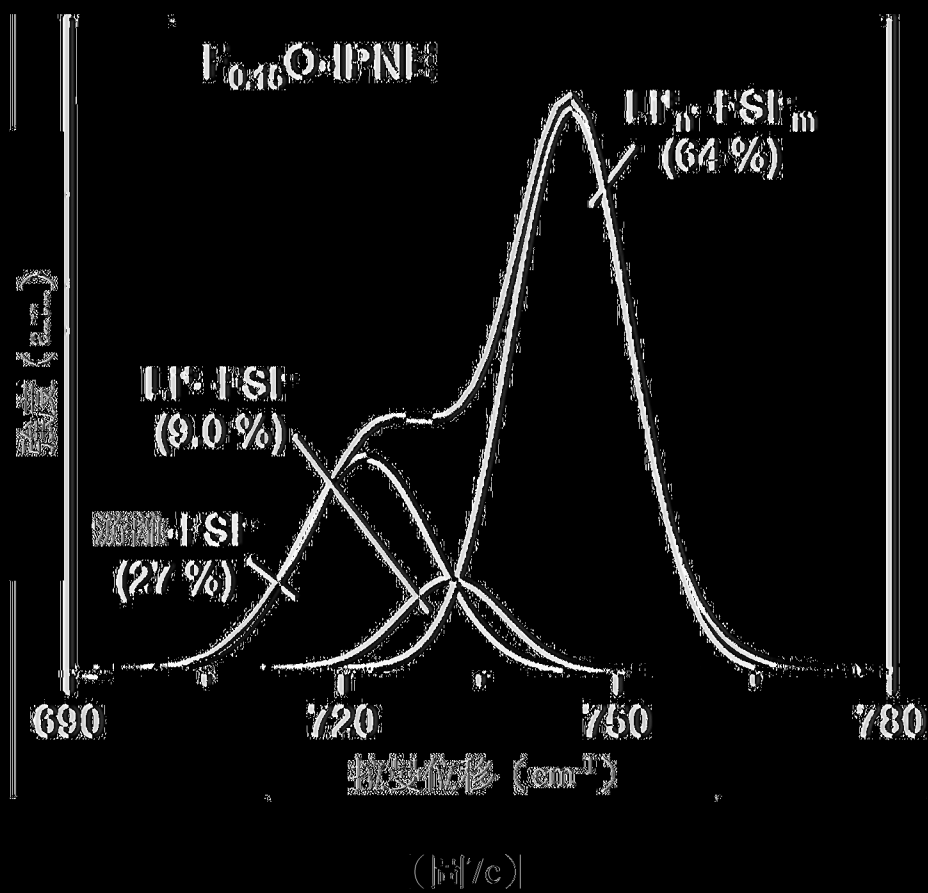


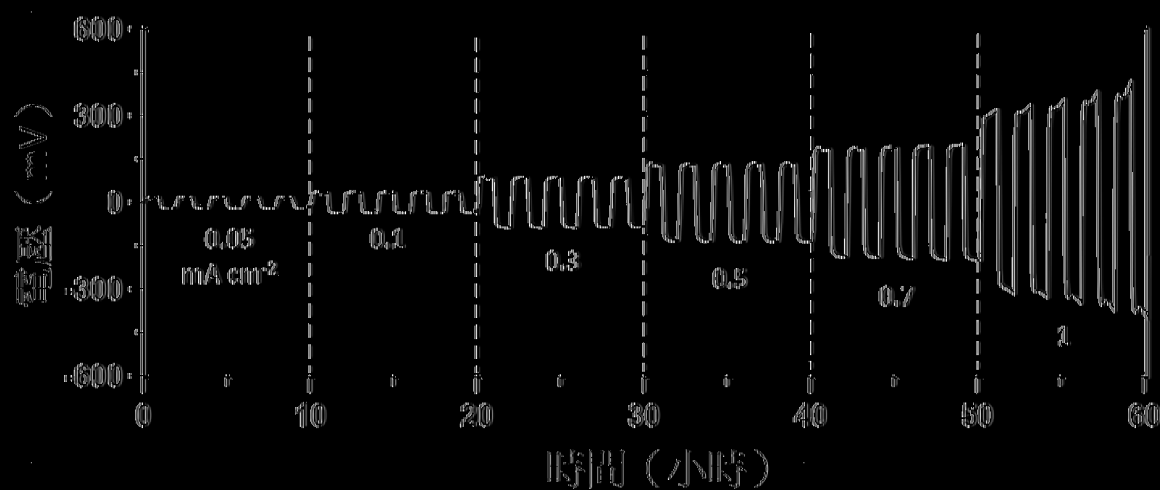
(圖6a)



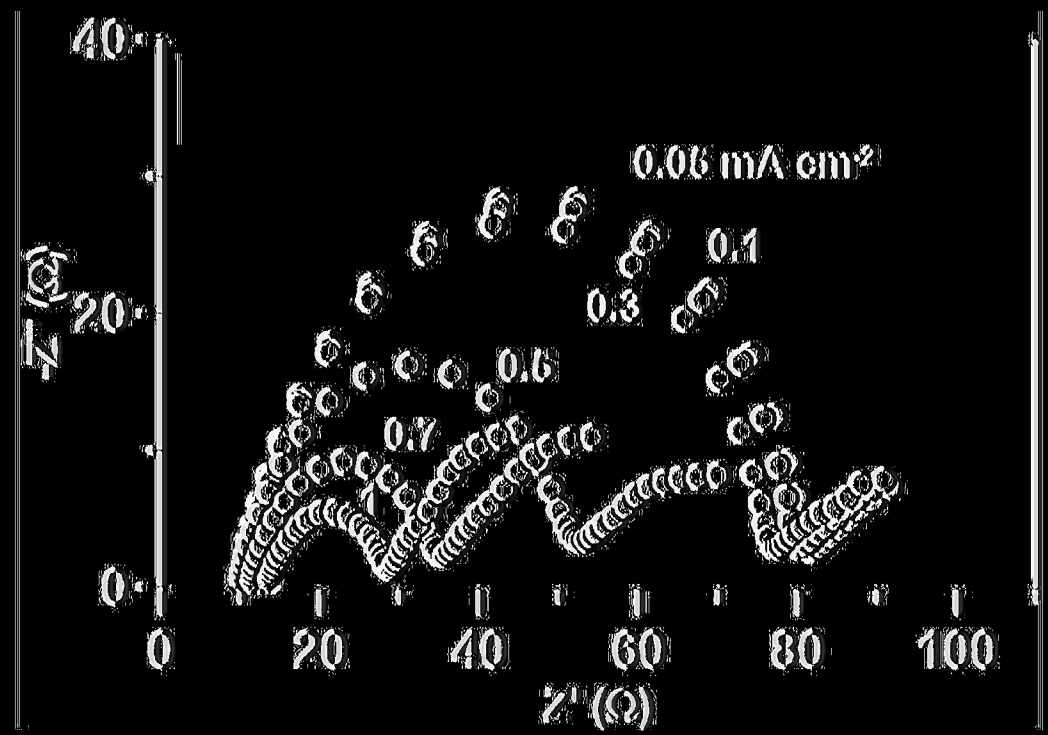
(圖6b)



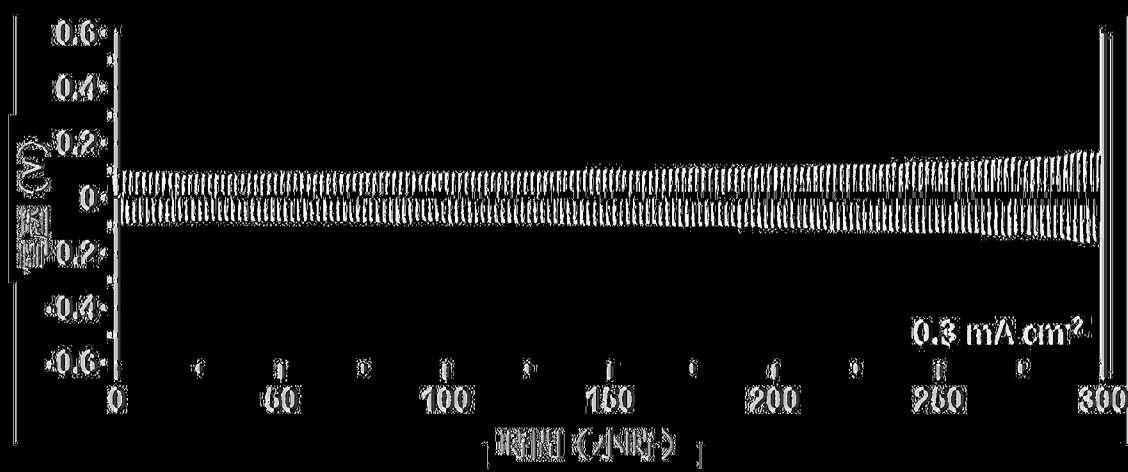




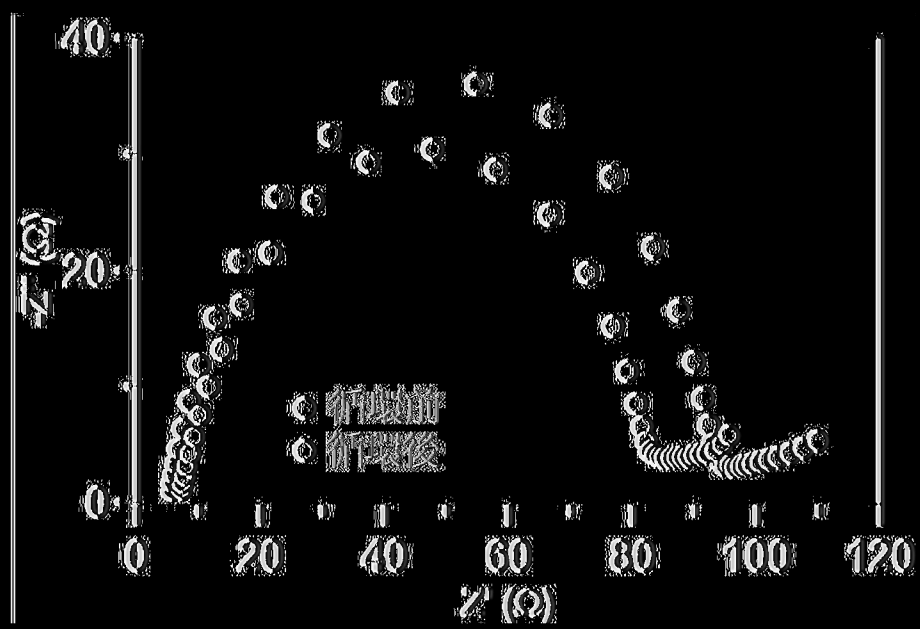
(圖8a)



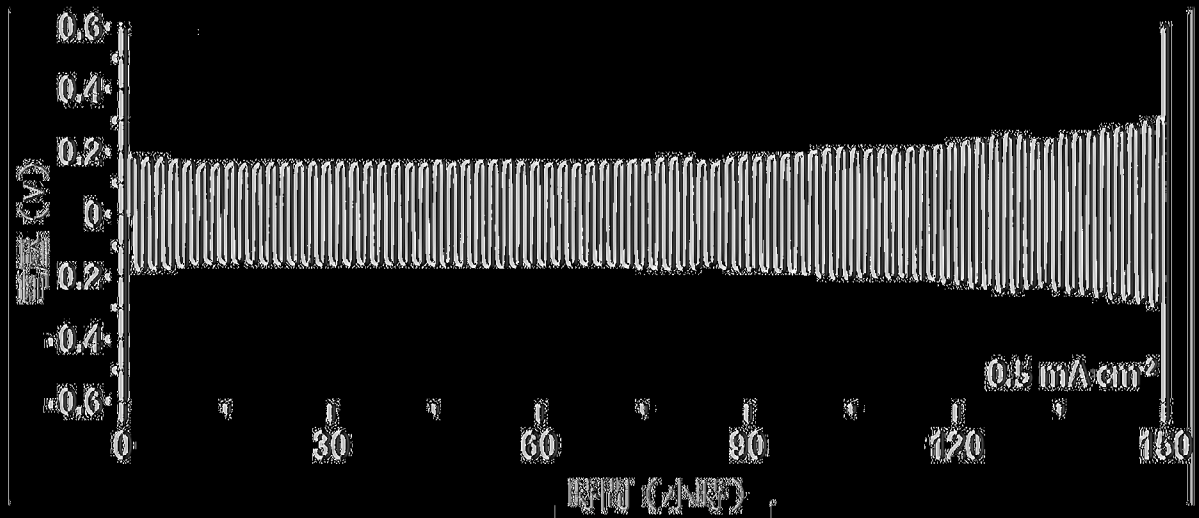
(圖8b)



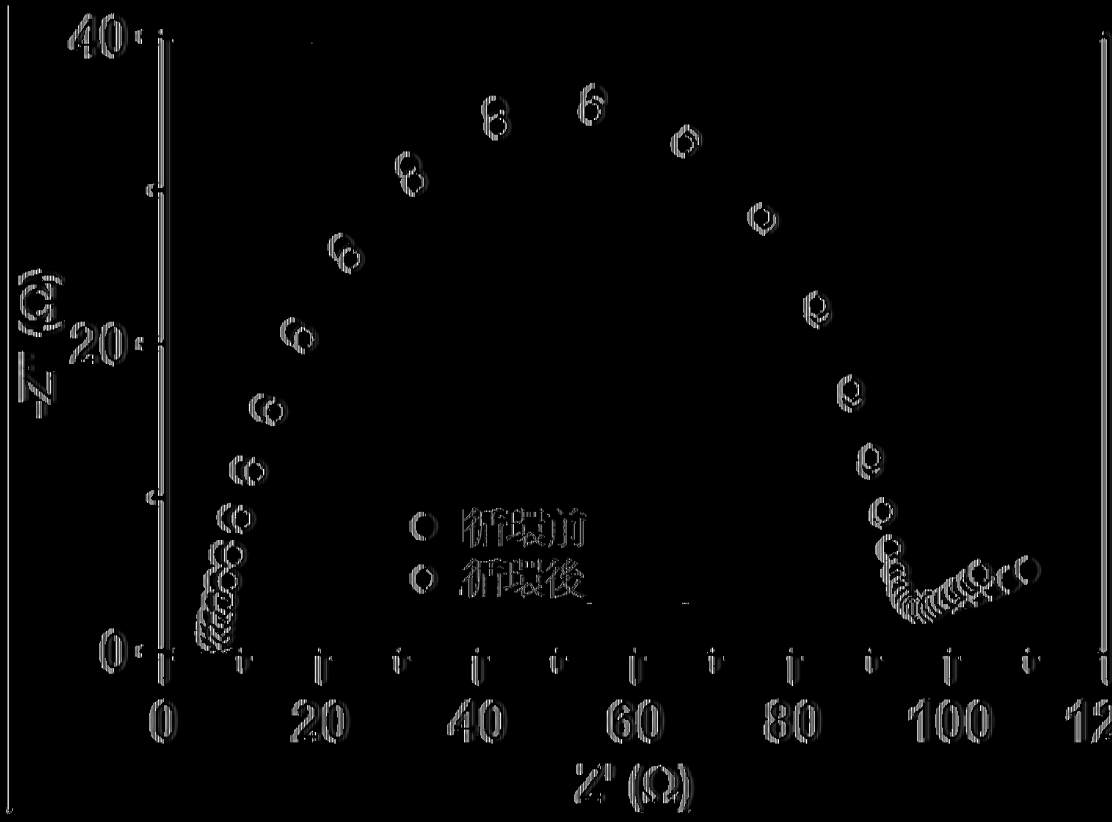
(圖8c)



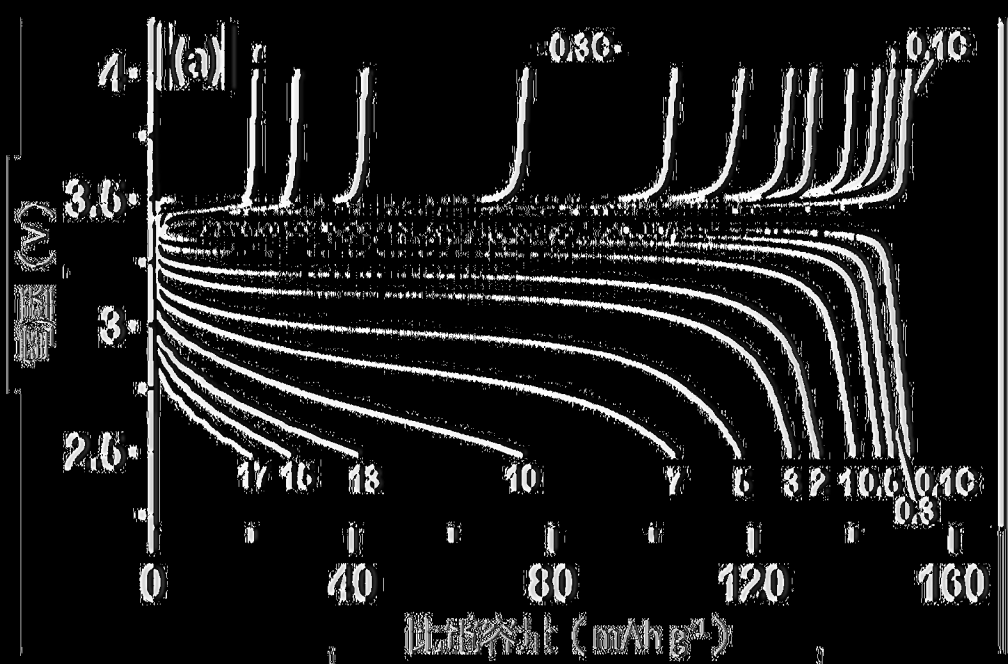
(圖8d)



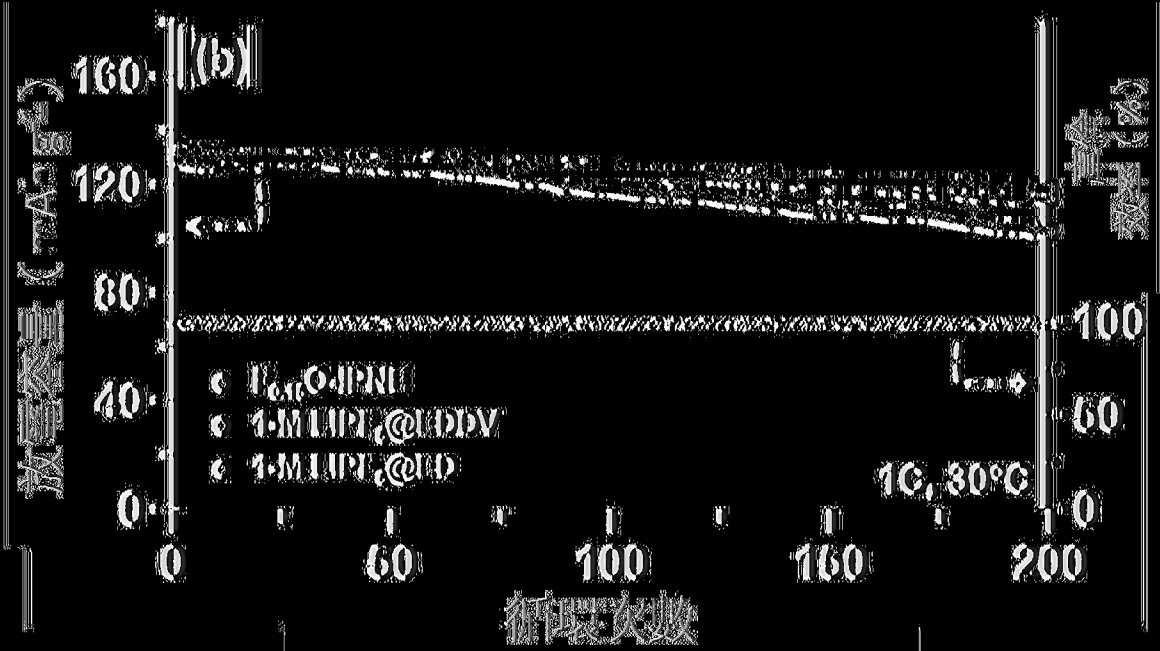
(圖8c)



(圖8f)



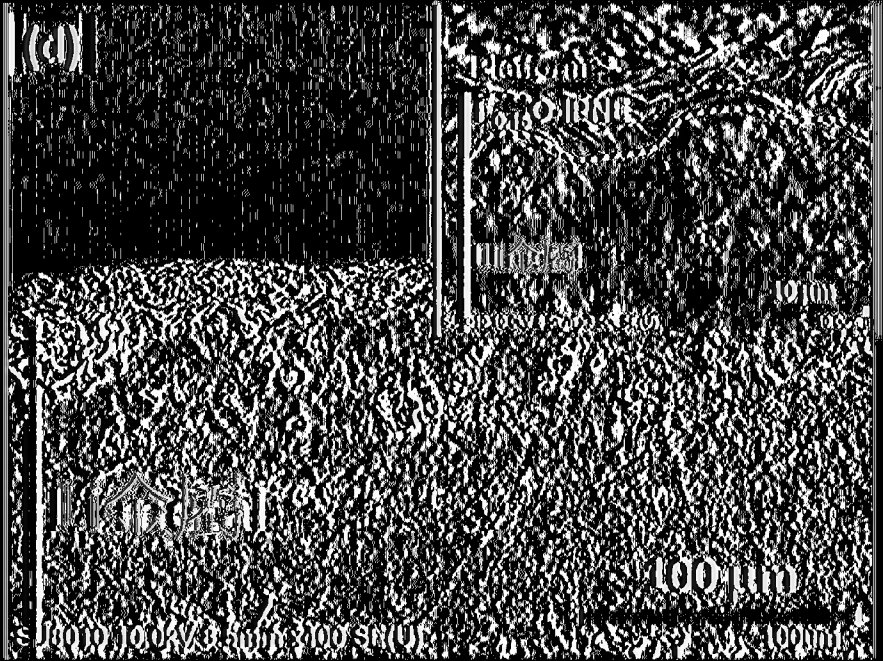
(圖9a)



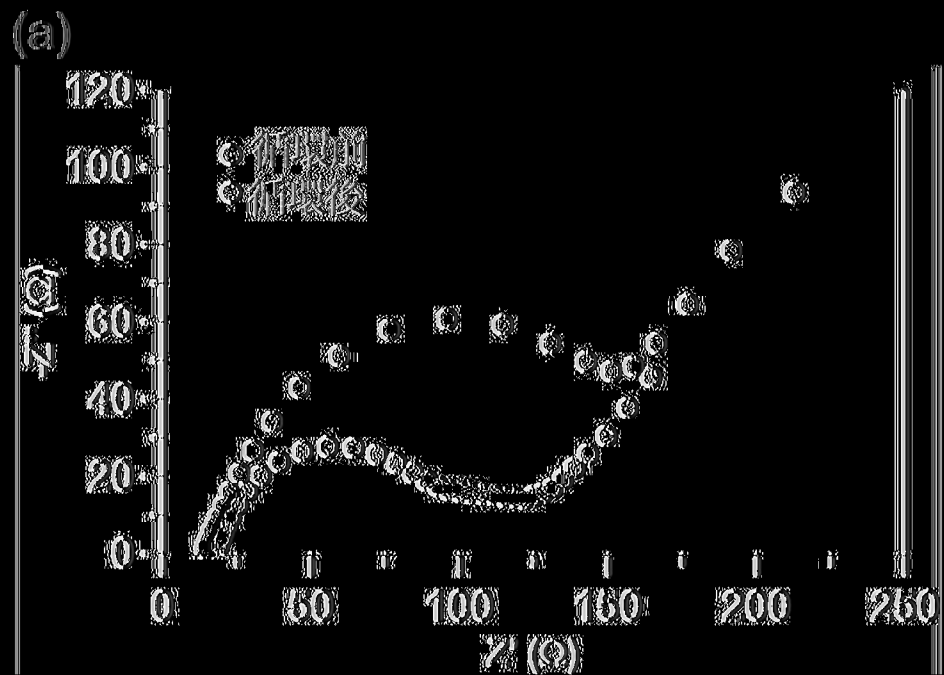
(圖9b)



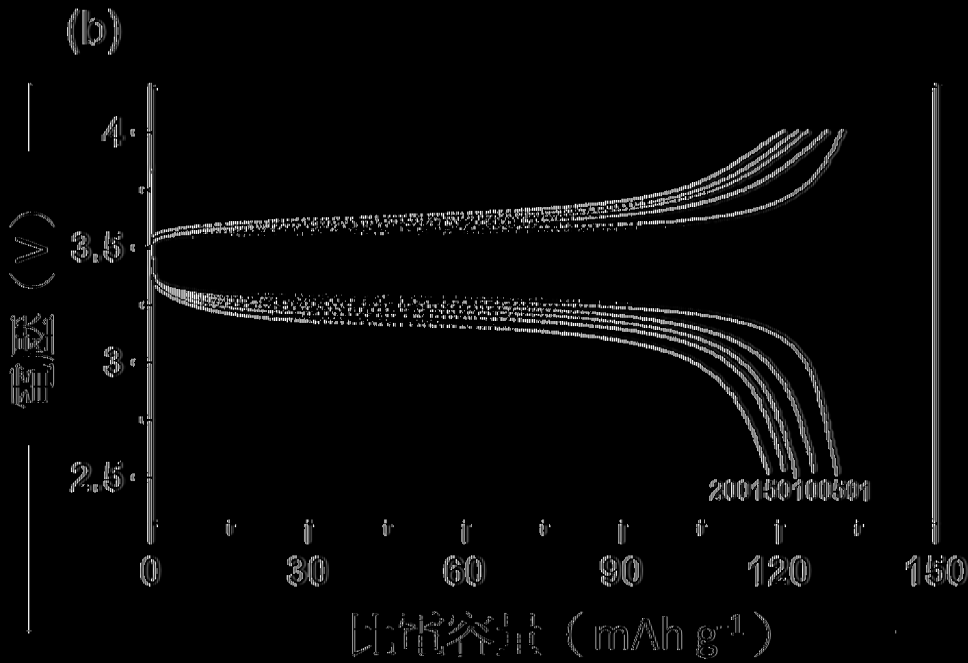
(圖9c)



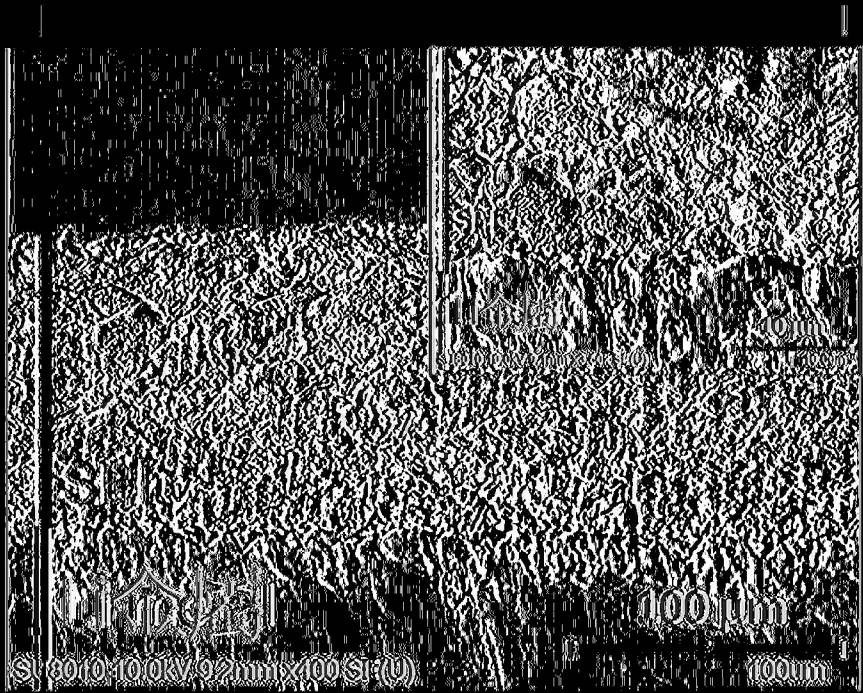
(圖9d)



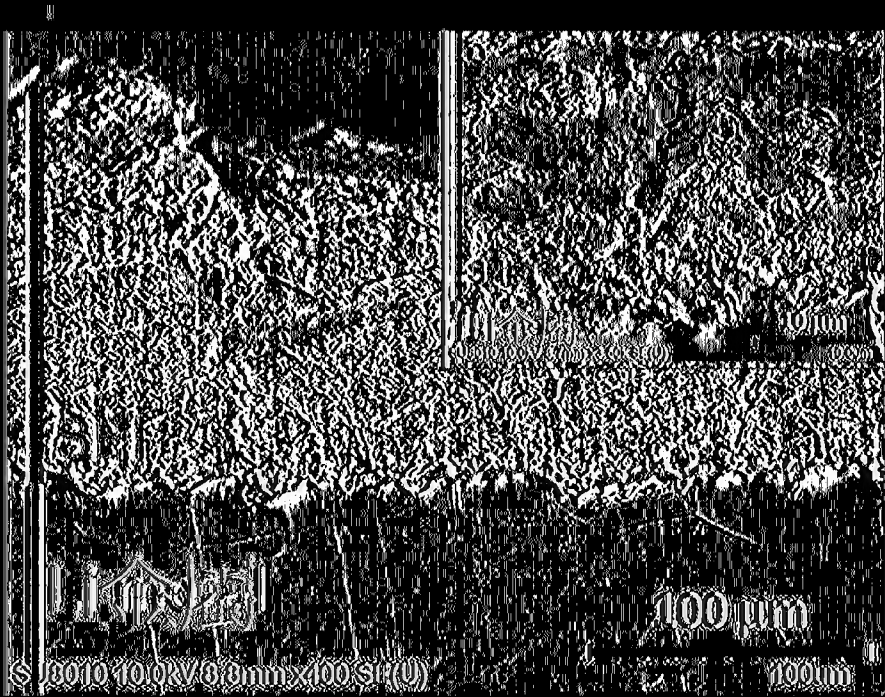
(圖10a)



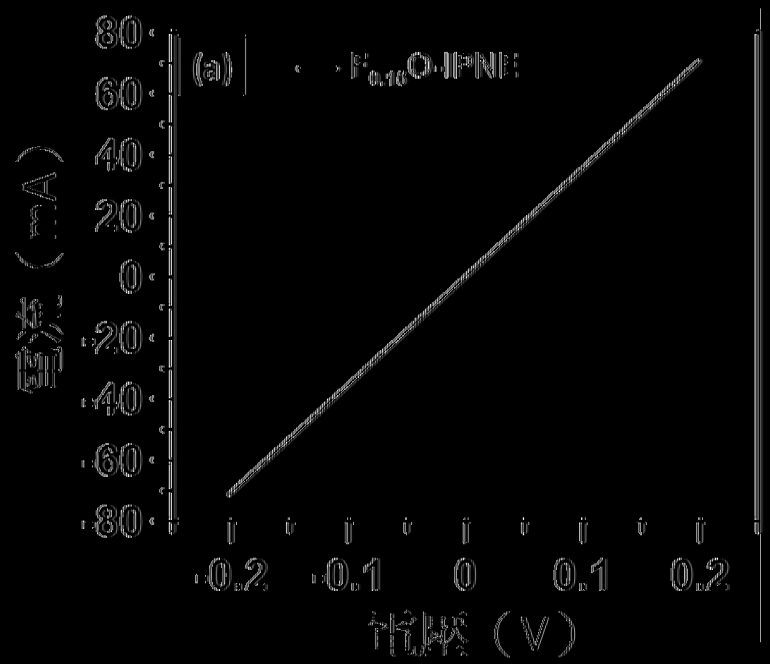
(圖10b)



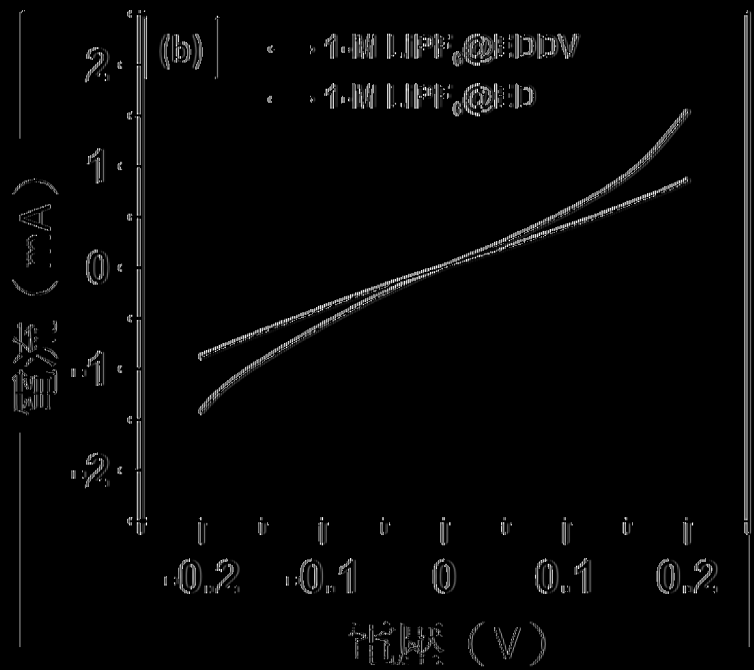
(圖11a)



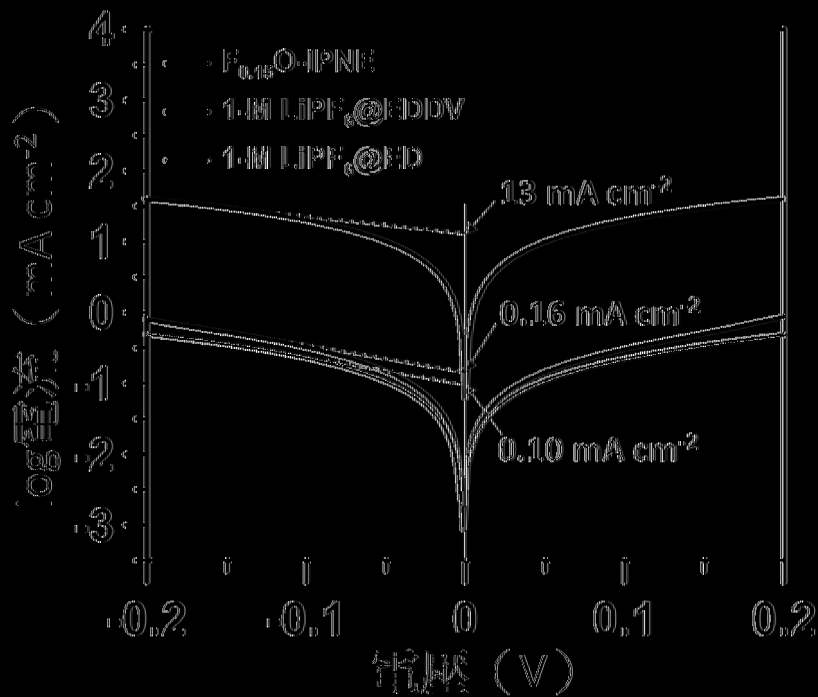
(圖11b)



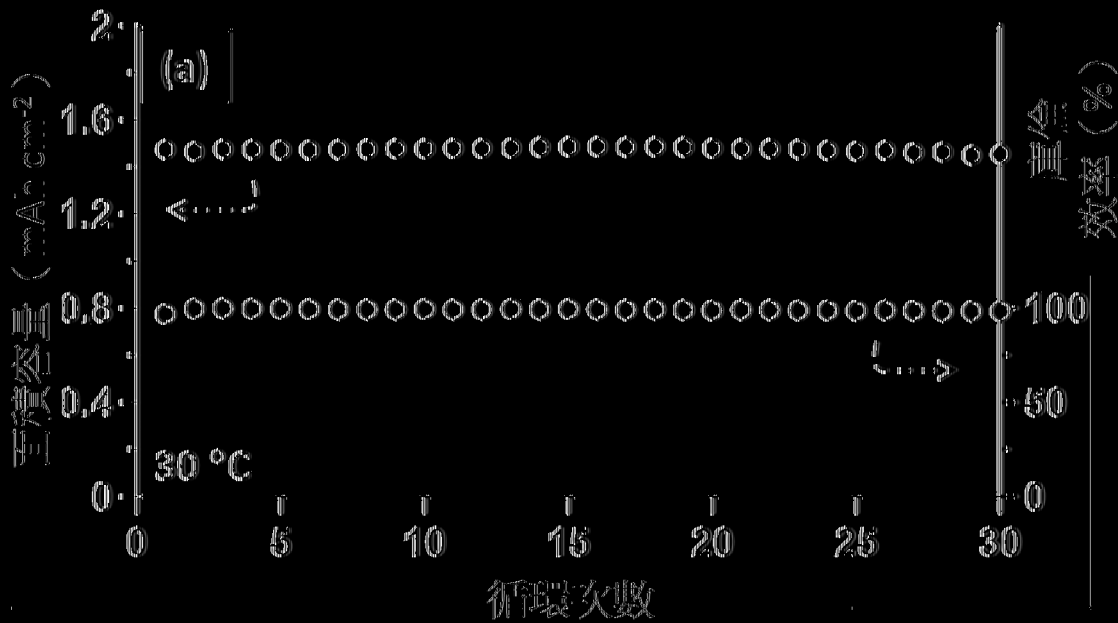
(圖12a)



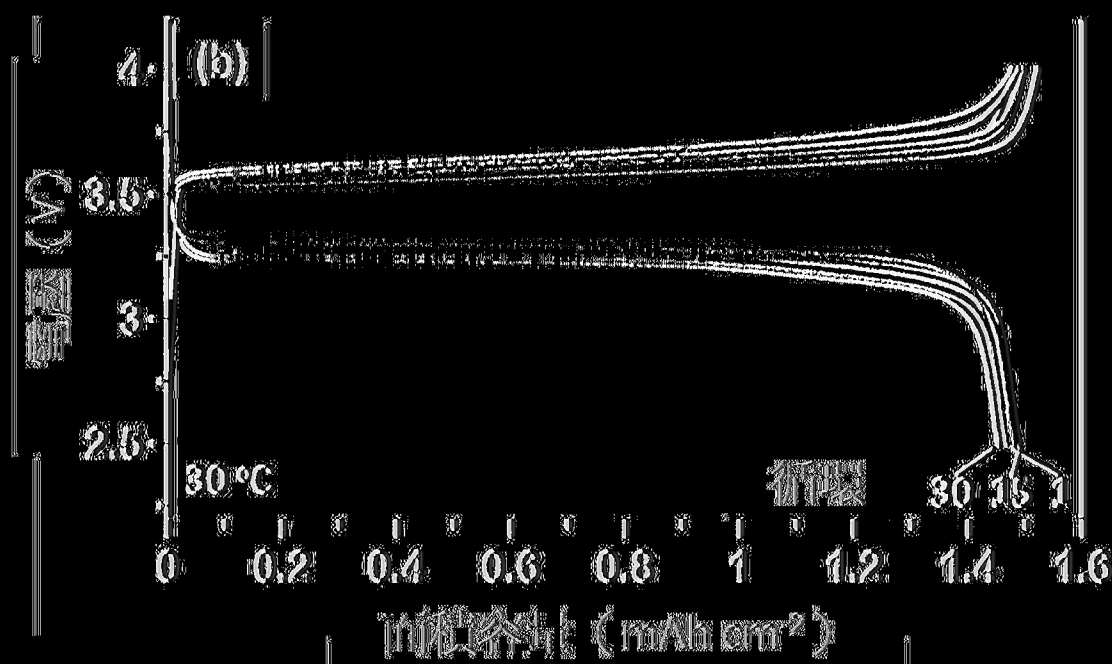
(圖12b)



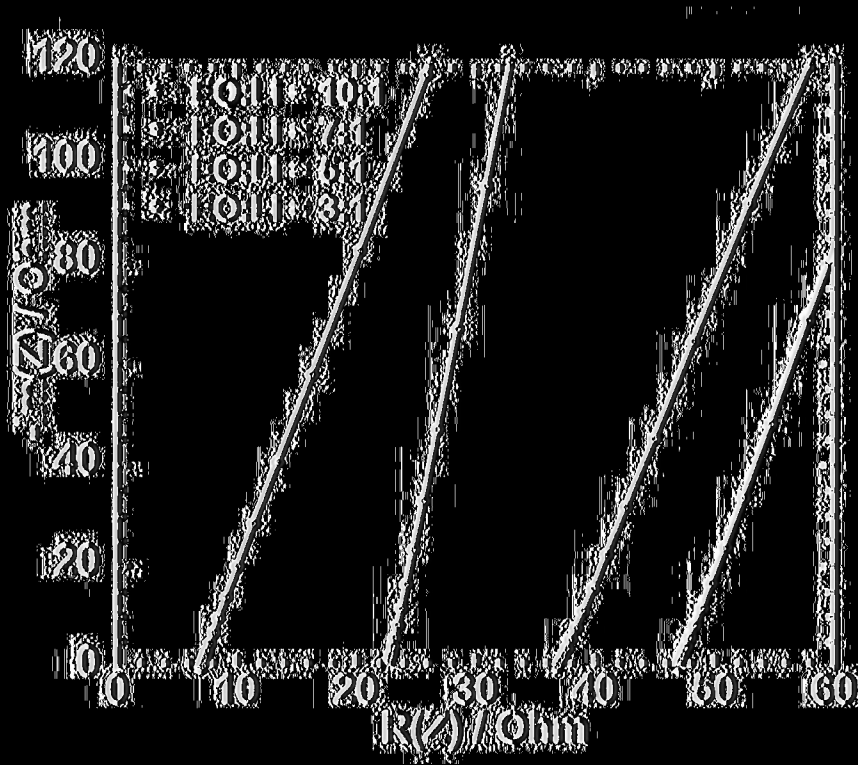
(圖12c)



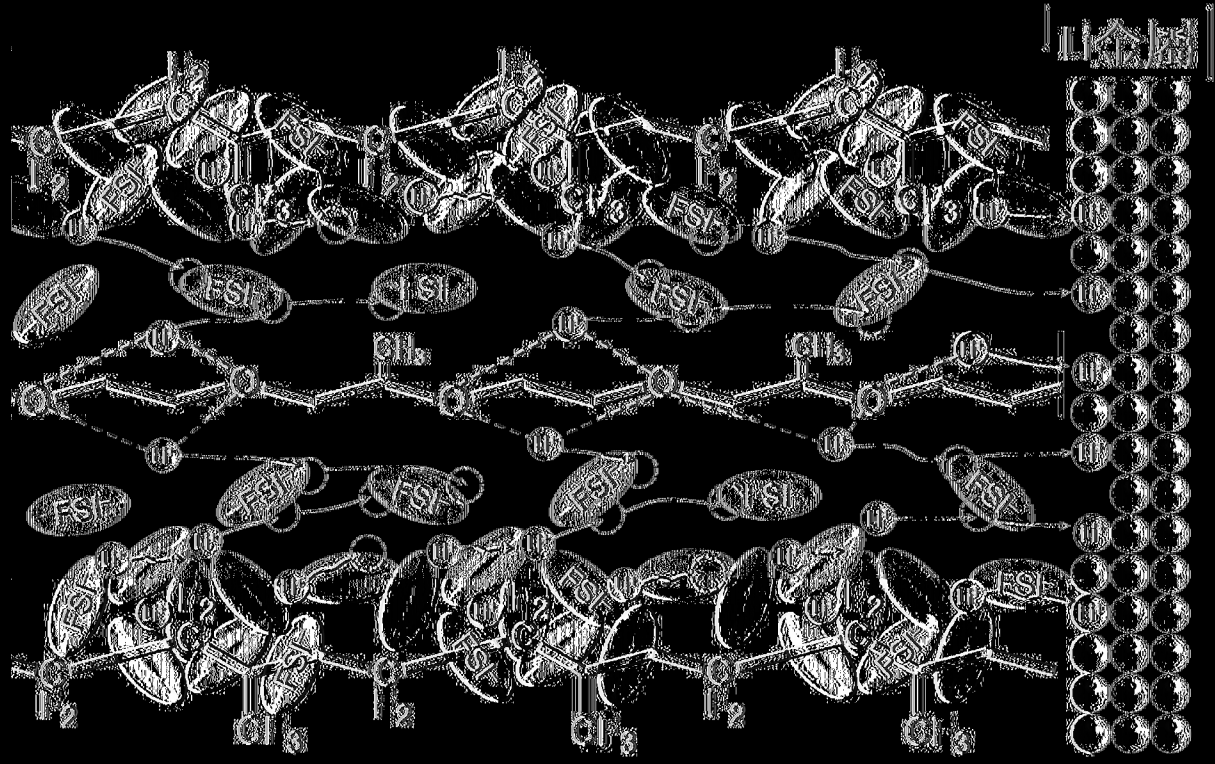
(圖13a)



(圖13b)



(圖14)



(15)