



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073731 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202110274236.4

(22) 申请日 2021.03.15

(71) 申请人 南开大学

地址 300071 天津市南开区卫津路94号

(72) 发明人 陈永胜 赵阳 吴蔓蔓 张洪涛
马延风

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

专利代理师 王达佐 洪欣

(51) Int. Cl.

C08G 73/06 (2006.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

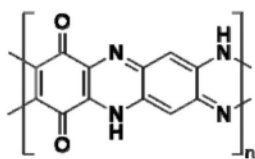
(54) 发明名称

有机梯形聚合物、其制备方法及其在锂离子电池中的应用

(57) 摘要

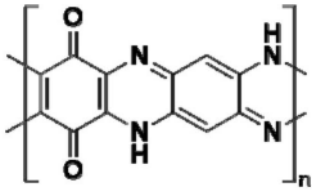
本申请提供一种聚合物,其具有如式1所示的结构作为主链。该聚合物可以通过2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌的缩聚反应得到。本申请还提供了该聚合物的制备方法,该聚合物在活性电极材料、锂离子电池、特别是柔性可充电锂离子电池中的用途以及对应的活性电极材料和锂离子电池。该聚合物为物理化学稳定的线性聚合物,具有丰富的电化学反应活性的碳氧双键、碳氮双键、碳碳双键以及稳定的梯形聚合物骨架,因此由其制备的锂离子电池具有较高的质量比容量和能量密度,同时还具有较高的循环稳定性。

CN 115073731 A



式 1

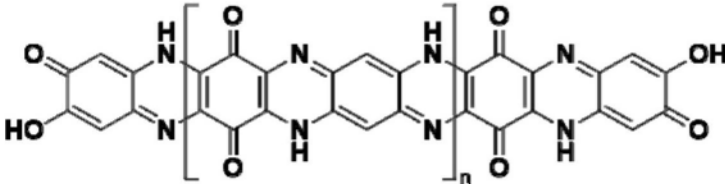
1. 聚合物,其具有如下式1所示的结构作为主链:



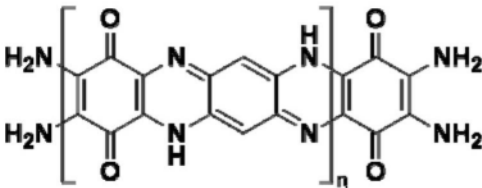
式 1

其中 n 为聚合度,并且 $5 \leq n \leq 2 \times 10^{13}$,优选 $10 \leq n \leq 2 \times 10^{10}$,特别优选 $10 \leq n \leq 1000$ 。

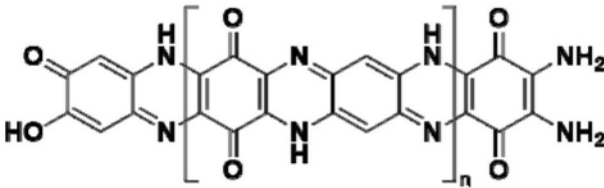
2. 根据权利要求1所述的聚合物,其具有选自下式的结构:



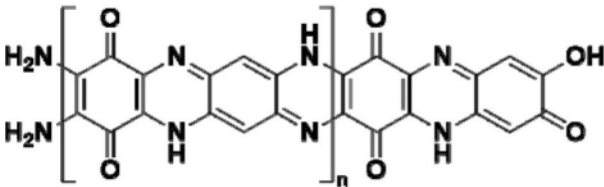
式 1-1



式 1-2



式 1-3



式 1-4

其中 n 如权利要求1中所定义。

3. 聚合物,其通过2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌的缩聚反应得到。

4. 根据权利要求3所述的聚合物,其具有以下特征中的一个或多个:

(i) 在 ^{13}C 固态核磁谱图中,在 $146 \pm 1\text{ppm}$ 具有特征峰,和任选地在 $174 \pm 1\text{ppm}$ 、 $142 \pm 1\text{ppm}$ 、 $134 \pm 1\text{ppm}$ 、 $130 \pm 1\text{ppm}$ 和 $108 \pm 1\text{ppm}$ 处具有特征峰;

(ii) 在红外图谱中,在 $1545 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 处具有特征峰,和任选地在 $1626 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 处具有特征峰;

(iii) 在热重分析图谱中,在 $300^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 保持约98%的质量,在 $703^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 仍保持约60%的质量。

5. 制备权利要求1至2中任一项所述的聚合物的方法,包括使2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌进行缩聚反应。

6. 根据权利要求3或4所述的聚合物或根据权利要求5所述的方法,其中,2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌以(0.75-1.25):1、优选约1:1的摩尔比进行缩聚反

应。

7. 根据权利要求3或4所述的聚合物或根据权利要求5所述的方法, 其中, 所述缩聚反应在有机溶剂中进行, 所述有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或乙醇, 或其组合; 和/或

所述缩聚反应在催化剂的存在下进行, 所述催化剂选自磷酸、硫酸或乙酸, 或其组合。

8. 根据权利要求3或4所述的聚合物或根据权利要求5所述的方法, 其中, 2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌在惰性气体保护下先在室温下溶解并混合, 然后在加热条件下如60°C至190°C、优选80°C至120°C、最优选约100°C的温度下反应12小时至24小时; 以及, 任选地, 在所述缩聚反应完成后进行冷却、抽滤、提取和/或干燥。

9. 活性电极材料, 特别是活性正极材料或活性负极材料, 其包括根据权利要求1至8中任一项所述的聚合物。

10. 锂离子电池, 特别是柔性可充电锂离子电池, 其包括根据权利要求1至8任一项所述的聚合物, 其中所述聚合物用作活性正极材料和/或活性负极材料。

有机梯形聚合物、其制备方法及其在锂离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及有机锂离子电池的领域。具体而言,本发明涉及一种聚合物及其制备方法,以及该聚合物在锂离子电池中特别是作为活性正极材料和/或活性负极材料的应用。

背景技术

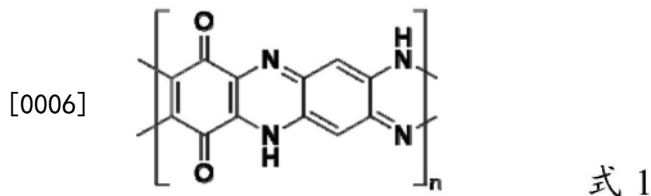
[0002] 在对能源需求持续增长的现代社会,锂离子电池已经被广泛用于多种领域,包括便携式电子设备、电动汽车、智能网络等方面。作为可充电的二次电池,锂离子电池具有高的能量密度、零记忆效应、相对环保安全等优点。随着社会的发展和人们生活水平的进一步提高,人们对能源的需求持续增大,需要进一步发展高能量密度、低成本、低污染、环保可持续和安全的储能材料,这是目前科学研究领域的重要方向。传统锂离子电池的活性电极材料主要为无机化合物材料,如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_4 等正极材料和石墨、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等负极材料,其中这些无机过渡金属氧化物电极材料的质量比容量有限且难以继续提高,并且过渡金属元素资源短缺、价格昂贵、具有一定的毒性和污染性、这些化合物的生产制造成本较高,在未来持续广泛的发展中受到一定的限制。有机化合物材料,主要由自然界储量丰富且质量较轻的C、H、N、O、S等元素组成,使得材料可以具有较高的质量比容量和能量密度;有机材料官能团种类丰富,可以通过有机合成的方式来实现对材料结构的调控,进而调控材料的物理化学性能;有机材料在合成过程中能量消耗较低,材料还具有一定的柔性、环境友好性、可持续性,其有望成为未来锂离子电池的活性电极材料。

[0003] 有机材料作为锂离子电池的活性电极材料,主要的问题包括:具有高比容量的有机小分子在电解液中的溶解导致容量衰减,使得电池的循环稳定性差,循环寿命较短。一系列方法被用于解决有机小分子材料的循环稳定性问题,例如采用溶解度较低的小分子盐、采用固态电解质抑制小分子的溶解,或者将氧化还原活性官能团引入到聚合物的稳定骨架来提高循环寿命。其中,采用含有氧化还原活性官能团的有机聚合物作为电极材料可以显著提高有机锂离子电池的循环稳定性,但是由于聚合物的骨架中引入了氧化还原非活性的官能团,导致电池的比容量较低。

[0004] 因此,在锂离子电池、特别是(有机)活性电极材料的领域中,仍有许多问题需要解决,尤其期望提供一种有机聚合物,其能够实现同时具有高的质量比容量和循环稳定性的活性正极和/或负极材料。

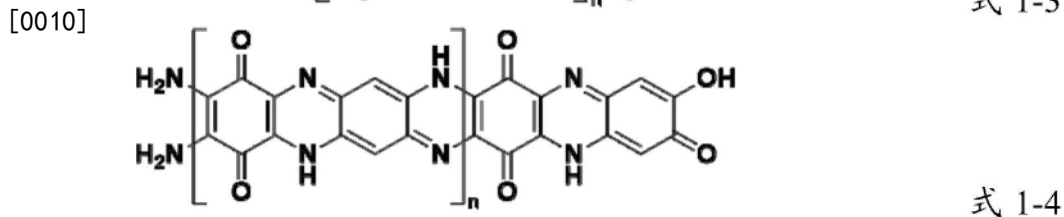
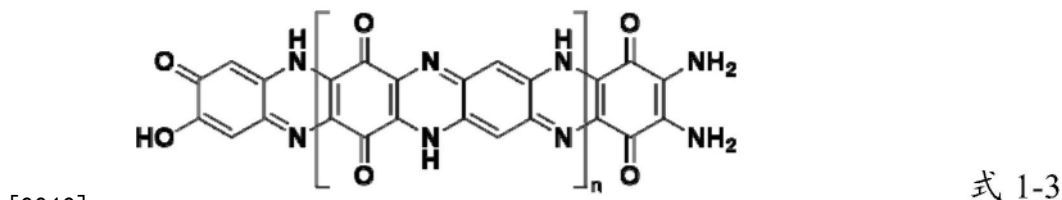
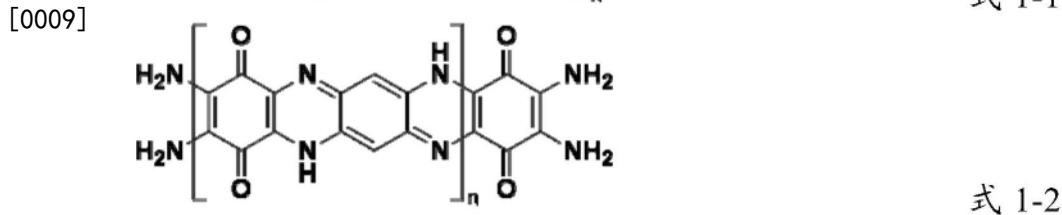
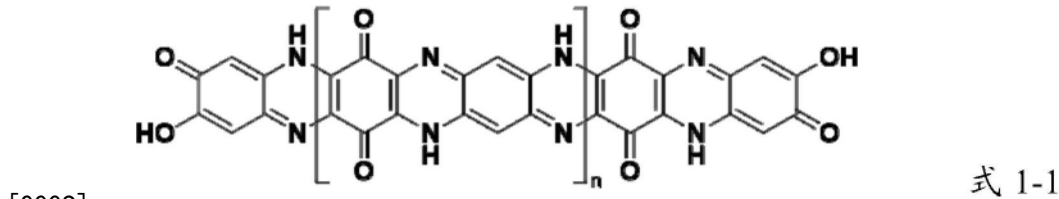
发明内容

[0005] 本申请的发明人则发现了一种聚合物,其能够有效地解决了上述问题。因此,在一个方面中,本申请提供了一种聚合物,其具有如式1所示的结构作为主链:



[0007] 其中n为聚合度, $5 \leq n \leq 2 \times 10^3$, 优选 $10 \leq n \leq 2 \times 10^10$, 特别优选 $10 \leq n \leq 1000$ 。

[0008] 具有式1所示结构的聚合物可以选自具有以下结构式的聚合物:



[0011] 其中聚合度n如上定义。

[0012] 在另一方面中, 本申请还提供了这种聚合物的制备方法, 通过2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌的缩聚反应得到所述聚合物。

[0013] 因此, 本申请还提供了通过2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌的缩聚反应得到的聚合物。

[0014] 上述聚合物可以具有以下特征中的一个或多个:

[0015] (i) 在 ^{13}C 固态核磁谱图中, 在 $146 \pm 1\text{ppm}$ 具有特征峰, 和任选地在 $174 \pm 1\text{ppm}$ 、 $142 \pm 1\text{ppm}$ 、 $134 \pm 1\text{ppm}$ 、 $130 \pm 1\text{ppm}$ 和 $108 \pm 1\text{ppm}$ 处具有特征峰;

[0016] (ii) 在红外图谱中, 在 $1545 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 处具有特征峰, 和任选地在 $1626 \pm 2\text{cm}^{-1}$ 处具有特征峰;

[0017] (iii) 在热重分析图谱中, 在 $300^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 保持约98%的质量, 在 $703^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 仍保持约60%的质量。

[0018] 在再一方面中, 本申请还提供了所述聚合物在活性电极材料包括活性正极材料和活性负极材料中的用途, 以及所述聚合物在锂离子电池、特别是柔性可充电离子电池的用途。在锂离子电池中, 该聚合物可以同时作为活性正极材料和活性负极材料。

附图说明

[0019] 图1为根据本申请的聚合物的结构示意图,其中标示出了6种不同化学环境的碳原子。

[0020] 图2为实施例1中得到的梯形聚合物1的¹³C固态核磁谱图。

[0021] 图3为实施例1中得到的梯形聚合物1以及两种反应单体的傅里叶变换红外谱图。其中Poly-BQ1表示梯形聚合物1;DHBQ表示2,5-二羟基-1,4-苯醌;TABQ表示2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌。

[0022] 图4为实施例1中得到的梯形聚合物1的热重分析谱图。

[0023] 图5为实施例7中组装的锂离子电池1在测试电压窗口1.2-3.6V内,在充放电电流密度为50mA g⁻¹下的容量-电压曲线。

[0024] 图6为实施例7中组装的锂离子电池1在测试电压窗口1.2-3.6V内,在充放电电流密度为500mA g⁻¹下的充放电循环测试图。

[0025] 图7为实施例8中组装的锂离子电池2在测试电压窗口0.01-3.0V内,在充放电电流密度为500mA g⁻¹下的充放电循环测试图。

[0026] 图8为实施例9中组装的全有机对称锂离子电池在测试电压窗口0.1-2.95V内,在充放电电流密度为500mA g⁻¹下的充放电循环测试图。

具体实施方式

[0027] 虽然本申请含有许多细节,但这些不应被解释为对发明或要求保护的任何范围的限制。在本申请的单独实施方案中描述的某些特征也可以在单个实施方案中组合实现。相反地,在单个实施方案中描述的多种特征也可以在多个实施方案中单独地或以任何合适的子组合来实现。此外,尽管这些特征可以在上文中被描述为以某些组合起作用并且甚至最初如此被要求保护,但是来自所要求保护的组合的一个或多个特征可以在一些情况下从组合中删除,并且所要求保护的组合可以涉及子组合或子组合的变型。

[0028] 除非另外说明,本文中的术语的含义与本领域技术人员通常理解的含义相同,例如,涉及反应原料和反应产物、实验操作步骤、工艺技术参数、使用仪器设备和工具以及各种数值单位中的术语。

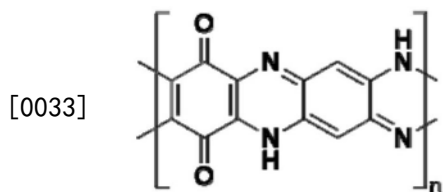
[0029] 在本文中,术语“约”(例如,在组分含量和反应条件的参数中)以本领域技术人员通常能够理解的含义来解释。一般情况下,术语“约”可以理解为给定数值的正负5%范围内的任意数值,例如,约X可以代表95%X至105%X的范围中的任意数值。

[0030] 还应当理解,本文中给出的具体数值(例如,在各种组分比例、反应温度和反应持续的时间中)不仅可以作为单独的数值理解,还应当认为提供了某一范围的端点值,并且可以相互组合提供其他的范围。例如,当公开了反应可以进行12小时或24小时时,也相应地公开了反应可以进行12-24小时。此外,本文给出的具体数值还可以理解为在所有情况下均被术语“约”修饰。因此,除非有相反的规定,本申请所记载的数值是可以根据要求改变的近似值。例如,持续时间为12小时可以被理解为持续时间为约12小时,持续时间为12-24小时可以被理解为持续时间为约12小时-约24小时或约12-24小时。

[0031] 在本文中,“室温”一般指约25℃的温度。

[0032] 为了解决在本文开头提到的在锂离子电池中、特别是有机锂离子电池中存在的问

题,本发明的发明人特别地提供一种聚合物,其具有如下式1所示的结构作为主链(骨架):



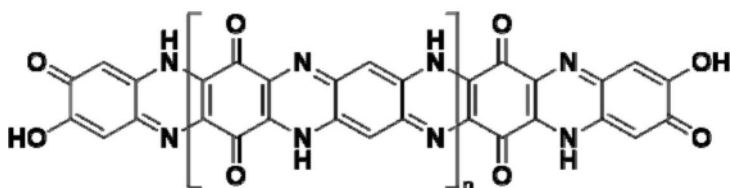
式 1。

[0034] 这里,n为聚合度。

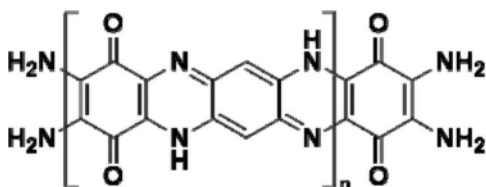
[0035] 根据本申请的聚合物由于其结构特性,也可被称为“梯形聚合物”,是一种有机聚合物。梯形聚合物又称双线聚合物,是由两个及以上的单链相连生成的带状大分子链,结构类似梯型的聚合物,其分子链由连续的环状结构所组成的。式1所表示的分子具有共轭的环状芳香结构的主链骨架,是一种氮杂稠合共轭梯形聚合物。这种聚合物可以以所示重复单元向两端延伸形成线性结构,而多个线性的分子链还可以在空间中形成一定的排列。该聚合物的梯形结构使其具有延长的共轭骨架,这有利于电子的离域与传输,从一定程度上提高了材料的导电性,并且进而可以提高由其制得的锂离子电池的倍率性能。

[0036] 本发明的发明人经过精巧的结构设计和调控,通过2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌的缩聚反应制备得到了根据本申请的聚合物。该制备方法简单、省时、节能环保。

[0037] 2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌是该缩聚反应中的两个反应单体。由于缩聚反应结束的端点不同,即反应产物的末端会在不同的反应单体处结束,即因此存在不同。理论上,该缩聚产物可能因末端基团的不同而具有以下结构:

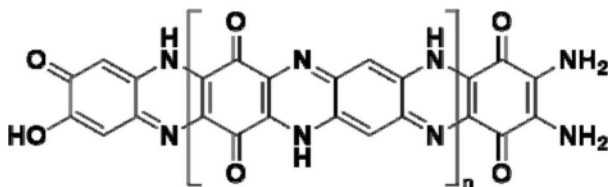


式 1-1;

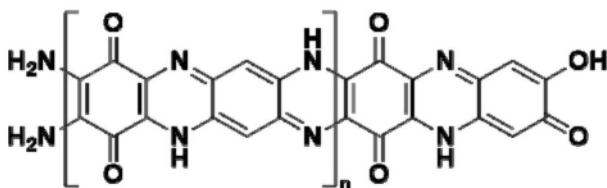


式 1-2;

[0038]



式 1-3, 或



式 1-4。

[0039] 本领域技术人员应当理解,聚合物的末端基团会随着反应条件等的不同发生一些变化,但是由此得到的聚合物由于其主链(骨架)仍保持式1的结构,所以仍然在本发明要求

保护的聚合物的范围内。因此,根据本申请的聚合物还包括其他末端基团不同的、具有式1所示结构为主链的聚合物,例如具有式1-1、式1-2、式1-3或式1-4所示结构的聚合物。

[0040] 本申请的发明人对该缩聚反应得到的聚合物进行了表征。特别地,在 ^{13}C 固态核磁共振图中,根据本申请的聚合物在146ppm(对应于C=N键的碳原子)处具有特征峰。该碳峰的存在足以表明该缩聚反应已经成功得到了根据本申请的聚合物。

[0041] 另外,根据本申请的聚合物还在174ppm(对应于C=O键的碳原子)以及142ppm、134ppm、130ppm、108ppm(对应于C=C键的碳原子)处具有特征峰。这些对应于C=O和C=C官能团的碳峰表明了根据本申请的聚合物中富含具有氧化还原活性的官能团。本领域技术人员可以理解,取决于检测条件例如设备和环境的不同,上述碳峰会在 $\pm 5\text{ppm}$ 、例如 $\pm 2\text{ppm}$ 、特别是 $\pm 1\text{ppm}$ 、例如 $\pm 0.5\text{ppm}$ 的范围内发生偏移,但是该聚合物仍在本申请的保护范围内。

[0042] 特别地,在红外图谱中,根据本申请的聚合物在 1545cm^{-1} (对应于C=N键)处具有特征峰。该红外峰的存在足以表明该缩聚反应已经成功得到了根据本申请的聚合物。

[0043] 另外,根据本申请的聚合物还在 1626cm^{-1} (对应于C=O键)处具有特征峰。这些对应于C=O和C=C官能团的红外峰表明了根据本申请的聚合物中富含具有氧化还原活性的官能团。本领域技术人员可以理解,取决于检测条件例如设备和环境的不同,上述红外峰会在例如 $\pm 20\text{cm}^{-1}$ 、例如 $\pm 5\text{cm}^{-1}$ 、特别是 $\pm 2\text{cm}^{-1}$ 、例如 $\pm 1\text{cm}^{-1}$ 的范围内发生偏移,但是该聚合物仍在本申请的保护范围内。

[0044] 特别地,在热重分析图谱中,根据本申请的聚合物在 $300^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 、特别是 $300^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 保持约98%的质量,在 $703^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 、特别是 $703^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 仍可以保持约60%的质量。

[0045] 此外,通过质谱分析,根据本申请的聚合物具有的聚合度n最小可以为5,即 $n \geq 5$,优选的是 $n \geq 10$ 。随着聚合度n的增大,聚合物材料的稳定性也相应增加。

[0046] 根据实验计算,根据本申请的聚合物理论上的聚合度n最大可以达到 2×10^{13} 。随着实验条件的调整以及其他相关参数的变化,所得到的聚合物的聚合度n最大还可以为 2×10^{12} 、 2×10^{11} 、 2×10^{10} 、 2×10^9 、 2×10^8 、 2×10^7 、 2×10^6 、 2×10^5 、 2×10^4 、 2×10^3 、 2×10^2 或20。对于梯形聚合物而言,更高的聚合度对聚合反应的条件更为严苛。

[0047] 根据本申请的聚合物优选具有最大为1000的聚合度n。适当低的聚合度足以抑制小分子在电解液中的溶解,提升电池的循环寿命,实现较好的电化学性能。当聚合度过高时,分子的骨架较大,氧化还原反应发生前后材料的结构变化更大,电池的稳定性降低。

[0048] 本申请还提供了根据本申请的聚合物的制备方法,包括使2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌进行缩聚反应。

[0049] 在一些优选的实施方案中,2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌进行缩聚反应的摩尔比为(0.75-1.25):1。优选地,2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌进行缩聚反应的摩尔比为约1:1。

[0050] 在一些优选的实施方案中,2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌在有机溶剂中进行缩聚反应。有机溶剂可以选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或乙醇,或其组合。

[0051] 在一些优选的实施方案中,2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌在催化剂的存在下进行缩聚反应。催化剂可以选自磷酸、硫酸或乙酸,或其组合。在进一步优选的方案中,催化剂为磷酸。

[0052] 在一些实施方案中,该反应在惰性气体如氩气或氮气的保护下进行。

[0053] 在一些实施方案中,该缩聚反应可以在加热条件下进行。例如,该缩聚反应可以在60°C至190°C、优选80°C至120°C、最优选约100°C的温度下进行例如12小时至24小时。

[0054] 在一些实施方案中,该制备方法在缩聚反应完成后继续进行冷却、抽滤、提取和/或干燥的步骤。

[0055] 在特别具体的实施方案中,该聚合物如下制备:在氩气的保护下,将两种反应单体即2,5-二羟基-1,4-苯醌和2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌分别加入到容器如三口圆底烧瓶中,在室温下加入有机溶剂和催化剂,搅拌溶解混合均匀后开始加热升高温度,在加热条件下恒温保持反应一段时间,反应完成后将反应体系静置冷却至室温,通过抽滤获得固体粗产物,固体粗产物经过反复的洗涤与抽滤之后,再通过索氏提取进一步纯化,真空加热干燥后得到产物有机梯形聚合物材料。

[0056] 根据本申请的聚合物具有稳定的梯形聚合物骨架,即如式1所示的结构。由于该聚合物在骨架中含有大量的正极活性的碳氧双键、碳氮双键,并且同时具有较少的氧化还原非活性官能团,因此适合用于金属(锂)离子电池中,特别适合用作锂离子电池活性正极材料。由此制得的锂离子电池具有较高的质量比容量和充放电循环稳定性。

[0057] 该聚合物在骨架中还含有大量的负极活性的碳碳双键,即同时存在大量的氧化还原活性的碳氧双键、碳氮双键、碳碳双键以及较少的氧化还原非活性官能团,因此适合用于金属(锂)离子电池中,特别适合用作锂离子电池活性负极材料。由此制得的锂离子电池具有较高的质量比容量和充放电循环稳定性。

[0058] 该聚合物由于骨架中含有的大量含氧、氮杂原子的吸电子基团,使得包含该聚合物的活性正极材料的氧化还原电位提高,具有较高的工作电位,从而有利于提高锂离子电池的能量密度。

[0059] 而且,该聚合物由于在骨架中同时含有大量的正极活性的碳氧双键和碳氮双键以及负极活性的碳碳双键,以及含有较少的氧化还原非活性官能团,而且前述氧化还原官能团有着丰富的氧化还原反应电位,因此尤其适合用于全有机对称电池、例如全有机锂离子电池中,特别适合同时用作全有机对称锂离子电池的活性正极材料和活性负极材料。由此制得的全有机对称电池不仅具有较高的质量比容量和充放电循环稳定性,而且不同的氧化还原活性的官能团在不同电位分别发挥不同的电极活性。

[0060] 在本文中,“全有机对称锂离子电池”是指正负极采用相同的有机材料作为活性电极材料的锂离子电池。全有机对称锂离子电池至少具有以下优势:1) 正负极采用相同的活性材料,只需进行一次简单的合成制备便可以同时得到正负极的活性电极材料,操作简便;2) 不含有除锂离子之外的其他金属元素,有机元素在自然界储量丰富,有望在未来的储能设备被广泛使用;3) 不含有有毒的重金属元素,且生产制备过程的能耗较无机材料低,节能环保;和4) 主要由选自C、H、N、O、S的元素组成,相比于无机物,具有更轻的质量,从而使其制备的电池具有更高的质量比容量。

[0061] 如上文已经描述的,根据本申请的聚合物由于在其稳定的梯形聚合物骨架中同时含有大量的正极活性的碳氧双键和碳氮双键以及负极活性的碳碳双键,因此适合在锂离子电池中用作活性正极材料,也适合用作活性负极材料,尤其适合在全有机对称锂离子电池中同时用作活性正极材料和活性负极材料。

[0062] 相比于有机小分子,根据本申请的聚合物在电解液中的溶解度大大降低,有效抑制了电极活性材料在有机电解液中的溶解,抑制了锂离子电池在循环过程中的容量衰减,从而大大提高了由其制得的锂离子电池电极材料的循环稳定性。

[0063] 因此,本申请还提供了一种活性电极材料,其包括根据本申请的聚合物。由于该聚合物的特定结构和性能,其既可以用作活性正极材料,也可以用于活性负极材料。

[0064] 因此,本申请还提供了一种锂离子电池,其包括根据本申请的聚合物。在锂离子电池中,该聚合物可以用作活性电极材料,例如活性正极材料或活性负极材料;或者同时用作活性正极材料和活性负极材料。

[0065] 使用根据本申请的聚合物制得的锂离子电池,无论是单独使用根据本申请的聚合物作为正极材料或负极材料,还是同时用作正极材料和负极材料,均具有较高的质量比容量和能量密度、较高的充放电循环稳定性和优异的倍率性能。

[0066] 相应地,本申请还提供了根据本申请的聚合物在锂离子电池中作为活性电极材料(包括活性正极材料和/或活性负极材料)的用途。

[0067] 作为一个实例,锂离子电池可以通过本领域中已知的常规技术操作进行制备。

[0068] 在一些实施方案中,锂离子电池的制备可以为:将根据本申请的聚合物、导电添加剂Super P和粘合剂PVDF在溶剂N-甲基吡咯烷酮中研磨并分散均匀形成浆料,将所述浆料涂覆于相应的铝箔集流体表面,再真空加热干燥制成正极电极膜,正极电极膜进行裁剪后制成相应的正极电极片;将所述正极电极片和参比电极片锂箔通过隔膜分隔,加入适量的电解液,组装得到扣式锂离子电池。

[0069] 在优选的实施方案中,根据本申请的聚合物、导电添加剂Super P和粘合剂PVDF的质量比为(30~70):(60~20):10。

[0070] 在优选的实施方案中,所使用的电解液为不同锂盐溶于不同的有机溶剂中所得到的溶液,电解质盐的浓度可为0.5-4.0mol/L,更优选的浓度约为1.0mol/L。优选地,锂盐可以选自高氯酸锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锂或者六氟磷酸锂盐中的一种或其中几种以任意比例混合制成的混合物。优选地,所使用的有机溶剂可以为1,3-二氧戊环(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)或者碳酸甲乙酯(EMC)中的一种或几种以任意比例混合制成的混合溶剂。

[0071] 在一些实施方案中,锂离子电池的制备可以为:将根据本申请的聚合物、导电添加剂Super P和粘合剂CMC在溶剂去离子水中研磨并分散均匀形成浆料,将所述浆料涂覆于相应的铜箔集流体表面,再真空加热干燥制成负极电极膜,负极电极膜进行裁剪后制成相应的负极电极片;将所述负极电极片和参比电极片锂箔通过隔膜分隔,加入适量的电解液,组装得到锂离子扣式电池。

[0072] 在优选的实施方案中,根据本申请的聚合物、导电添加剂Super P和粘合剂CMC的质量比为(30~70):(60~20):10。

[0073] 在优选的实施方案中,所使用的电解液为不同锂盐溶于不同的有机溶剂中所得到的溶液,电解质盐的浓度可为0.5-4.0mol/L,更优选的浓度约为1.0mol/L。优选地,锂盐可以选自高氯酸锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锂或者六氟磷酸锂盐中的一种或其中几种以任意比例混合制成的混合物。优选地,所述有机溶剂可以为1,3-二氧戊环(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)或者碳酸甲

乙酯 (EMC) 中的一种或几种以任意比例混合制成的混合溶剂。

[0074] 在一些实施方案中,全有机对称锂离子电池可以通过本领域中已知的常规技术操作进行制备。全有机对称锂离子电池的制备可以为:将如上文制备的正极电极片和完全放电之后预锂化后的如上文制备的负极电极片以隔膜分隔,加入适量的电解液,组装得到全有机对称锂离子扣式电池。

[0075] 在优选的实施方案中,所使用的电解液为不同锂盐溶于不同的有机溶剂中所得到的溶液,电解质盐的浓度可为0.5-4.0mol/L,更优选的浓度约为1.0mol/L。优选地,锂盐可以选自高氯酸锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锂或者六氟磷酸锂盐中的一种或其中几种以任意比例混合制成的混合物。优选地,所述有机溶剂可以为1,3-二氧戊环(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)或者碳酸甲乙酯(EMC)中的一种或几种以任意比例混合制成的混合溶剂。

[0076] 根据本申请的聚合物本身是一种有机材料,具有本征的结构柔性,因此在与导电添加剂和粘结剂制成浆料涂在集流体上形成电极后,电极片也具有一定的柔性。若利用可以弯折的电池,就可以方便地进一步制备成柔性封装的软包电池。

[0077] 因此,本申请还提供了一种柔性可充电电池、特别是柔性可充电锂离子电池,其包括根据本申请的聚合物。根据本申请的聚合物在柔性可充电锂离子电池中可以作为活性电极材料,包括活性正极材料和/或活性负极材料。由此制得的柔性可充电锂离子电池不仅具有较高的质量比容量、较好充放电循环稳定性,不同的氧化还原活性的官能团会在不同电位分别发挥不同的电极活性等优势,还具有可折叠的额外优势,因此具有更广泛的应用场景。

[0078] 在一些实施方案中,还可以使用根据本申请的聚合物作为活性电极材料来制备柔性可弯折锂离子电池。因此,本申请还提供了所述聚合物在柔性可弯折锂离子电池中的用途,特别是作为柔性可弯折锂离子电池的活性电极材料(例如活性正极材料和/或活性负极材料)的用途。

[0079] 在一些实施方案中,锂离子电池采用铝塑膜进行封装得到柔性锂离子软包电池,其中根据本申请的聚合物可以作为柔性锂离子电池的活性正极材料。

[0080] 在一些实施方案中,锂离子电池采用铝塑膜进行封装得到柔性锂离子软包电池,其中根据本申请的聚合物材料可以作为柔性锂离子电池的活性负极材料。

[0081] 在一些实施方案中,全有机锂离子对称电池采用铝塑膜进行封装得到柔性全有机锂离子对称软包电池,根据本申请的聚合物同时作为全有机对称柔性锂离子电池的活性正极材料和活性负极材料。

[0082] 根据本申请的聚合物不仅合成方法简单、制备省时高效、制备成本低、原料环保且具有可持续性,而且由其制备的多种锂离子电池均具有出色的电化学性能,包括较高的质量比容量、较好的充放电循环稳定性和优异的倍率性能。根据结构和功能的关系,这些优异的电化学性能主要是由于通过缩聚反应,在稳定的梯形聚合物骨架中引入了大量的具有不同氧化还原反应电位的碳氧双键、碳氮双键和碳碳双键,且骨架中非活性的官能团较少,因此根据本申请的聚合物具有较高的质量比容量和较好的充放电循环的稳定性。

[0083] 实施例

[0084] 以下实施例仅用于说明而非限制本申请范围的目的。

[0085] 在实施例中使用到的材料的来源

[0086] 2,5-二羟基-1,4-苯醌

[0087] 购买于艾览(上海)化工科技有限公司,纯度 $\geq 98\%$ 。

[0088] 2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌

[0089] 购买于吉林中科研伸科技有限公司,纯度 $\geq 97\%$ 。

[0090] 实施例1:梯形聚合物1的合成

[0091] 将280mg (2mmol) 2,5-二羟基-1,4-苯醌和336mg (2mmol) 2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌共同加入到50mL的三口圆底烧瓶中,在氩气的保护下,在室温下缓慢加入20mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂和几滴85wt%的磷酸水溶液,同时搅拌溶解混合均匀,通过油浴加热升温至100℃并保持100℃反应12h,反应完成以后将反应体系静置冷却到室温,通过抽滤收集得到固体粗产物,使用甲醇、水、乙醇等溶剂反复进行洗涤与抽滤的操作,再进一步通过甲醇、水、乙醇、丙酮进行索氏提取纯化,将固体在80℃真空干燥过夜,得到纯化的黑色固体粉末产物,即梯形聚合物1。

[0092] 实施例2:梯形聚合物2的合成

[0093] 将280mg (2mmol) 2,5-二羟基-1,4-苯醌和336mg (2mmol) 2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌共同加入到50mL的三口圆底烧瓶中,在氩气的保护下,在室温下缓慢加入20mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂和几滴浓硫酸,同时搅拌溶解混合均匀,通过油浴加热升温至100℃并保持100℃反应12h,反应完成以后将反应体系静置冷却到室温,通过抽滤收集得到固体粗产物,使用甲醇、水、乙醇等溶剂反复进行洗涤与抽滤的操作,再进一步通过甲醇、水、乙醇、丙酮进行索氏提取纯化,将固体在80℃真空干燥过夜,得到纯化的黑色固体粉末产物,即梯形聚合物2。

[0094] 实施例3梯形聚合物3的合成

[0095] 将280mg (2mmol) 2,5-二羟基-1,4-苯醌和336mg (2mmol) 2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌共同加入到50mL的三口圆底烧瓶中,在氩气的保护下,在室温下缓慢加入20mL的N,N-二甲基甲酰胺溶剂和几滴浓硫酸,同时搅拌溶解混合均匀,通过油浴加热升温至100℃并保持100℃反应12h,反应完成以后将反应体系静置冷却到室温,通过抽滤收集得到固体粗产物,使用甲醇、水、乙醇等溶剂反复进行洗涤与抽滤的操作,再进一步通过甲醇、水、乙醇、丙酮进行索氏提取纯化,将固体在80℃真空干燥过夜,得到纯化的黑色固体粉末产物,即梯形聚合物3。

[0096] 实施例4梯形聚合物4的合成

[0097] 将280mg (2mmol) 2,5-二羟基-1,4-苯醌和336mg (2mmol) 2,3,5,6-四氨基-1,4-苯醌共同加入到50mL的三口圆底烧瓶中,在氩气的保护下,在室温下缓慢加入20mL的N,N-二甲基甲酰胺溶剂和几滴浓硫酸,同时搅拌溶解混合均匀,通过油浴加热升温至80℃并保持80℃反应24h,反应完成以后将反应体系静置冷却到室温,通过抽滤收集得到固体粗产物,使用甲醇、水、乙醇等溶剂反复进行洗涤与抽滤的操作,再进一步通过甲醇、水、乙醇、丙酮进行索氏提取纯化,将固体在80℃真空干燥过夜,得到纯化的黑色固体粉末产物,即梯形聚合物4。

[0098] 实施例5梯形聚合物5的合成

[0099] 将280mg (2mmol) 2,5-二羟基-1,4-苯醌和336mg (2mmol) 2,3,5,6-四氨基-1,4-苯

醌共同加入到50mL的三口圆底烧瓶中,在氩气的保护下,在室温下缓慢加入20mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂和几滴85wt%的磷酸水溶液,同时搅拌溶解混合均匀,通过油浴加热升温至60℃并保持60℃反应18h,反应完成以后将反应体系静置冷却到室温,通过抽滤收集得到固体粗产物,使用甲醇、水、乙醇等溶剂反复进行洗涤与抽滤的操作,再进一步通过甲醇、水、乙醇、丙酮进行索氏提取纯化,将固体在80℃真空干燥过夜,得到纯化的黑色固体粉末产物,即梯形聚合物5。

[0100] 实施例6梯形聚合物的结构表征

[0101] 使用¹³C固态核磁共振技术、红外光谱技术和拉曼光谱技术分别对实施例1-5中的五个纯化后的黑色固体粉末产物的结构进行表征。结果表明,实施例1-5的产物均为目标梯形聚合物。申请人通过实验比较了梯形聚合物1-5的电学性能,其中实施例1中所得的梯形聚合物1的各方面电化学性能最优异。

[0102] 实施例1所制备的梯形聚合物1的¹³C固态核磁谱图如图2所示,可以明显看到174ppm处C=O键中碳原子的峰、146ppm处C=N键中碳原子的峰以及142ppm、134ppm、130ppm、108ppm处C=C键中碳原子的峰。梯形聚合物1以及两种反应单体原料的红外谱图如图3所示,在该梯形聚合物1的红外峰中可以明显看到位于1626cm⁻¹处的C=O键的红外特征峰和位于1545cm⁻¹处的C=N键的红外特征峰。有机梯形聚合物1的热重谱图如图4所示,其在300℃保持约98%的质量,在703℃仍保持约60%的质量。

[0103] 实施例7锂离子电池1的制备以及正极电化学性能的测试

[0104] 以梯形聚合物1作为活性正极材料,按照下述步骤制备锂离子电池:以梯形聚合物1作为活性正极材料、super P作为导电添加剂,PVDF作为粘结剂,三者的质量比为5:4:1,N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,研磨形成均匀的浆料,将该浆料用刮刀涂在涂碳铝箔集流体的表面,真空80℃过夜干燥后得到正极膜,正极膜经过裁剪得到正极电极片。将该正极电极片作为正极片,金属锂箔作为负极片,将1M的LiTFSI盐在DOL和DME体积比为1:1的混合溶剂中的溶液作为电解液,Gelgard2325隔膜作为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池。

[0105] 对该锂离子电池进行正极电化学性能的测试,测试结果如图5、6所示,图5中正极的容量-电压曲线有两个明显的氧化还原平台,在测试电压窗口1.2-3.6V内,首圈放电比容量可以达到454.3mAh/g,平均输出电压为2.4V,能量密度为903.1Wh/kg。如图6所示为正极的充放电循环性能测试结果,在1A/g的电流密度下,在1500圈的充放电循环测试中,平均每圈的容量保持率为99.72%,表现出良好的充放电循环稳定性。

[0106] 实施例8锂离子电池2的制备以及负极电化学性能的测试

[0107] 以梯形聚合物1作为活性负极材料,按照下述步骤制备锂离子电池:以梯形聚合物1作为活性负极材料、super P作为导电添加剂,CMC作为粘结剂,三者的质量比为5:4:1,去离子水作为溶剂,研磨形成均匀的浆料,将该浆料用刮刀涂在铜箔集流体的表面,真空80℃过夜干燥后得到负极膜,负极膜经过裁剪得到负极电极片。将该负极电极片作为负极片,金属锂箔作为参比电极片,将1M的LiPF₆盐在EC和DEC体积比为1:1的混合溶剂中的溶液作为电解液,Gelgard2325隔膜作为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池。

[0108] 对该锂离子电池进行负极电化学性能的测试,在测试电压窗口0.01-3.0V内,首圈放电比容量可以超过1000mAh/g,如图7所示为负极的充放电循环性能测试结果,在500mA/g的电流密度下,在300圈的充放电循环测试中,锂离子电池表现出良好的充放电循环稳定

性。

[0109] 实施例9锂离子电池3的制备以及全有机对称锂离子电池电化学性能的测试

[0110] 以实施例7制得的正极电极片为全有机对称锂离子电池的正极,以实施例8制得的负极电极片经过完全放电预锂化后得到的电极片作为全有机对称锂离子电池的负极,将1M的LiTFSI盐在DOL和DME体积比为1:1的混合溶剂中的溶液作为电解液,Gelgard2325隔膜作为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成全有机对称锂离子扣式电池。

[0111] 对该全有机对称锂离子电池进行电化学性能的测试,全有机对称锂离子电池在50mA/g的电流密度下,在0.1-2.9V的电压窗口内有高达351.5mAh/g的放电比容量;对全有机对称锂离子电池进行充放电循环性能的测试,测试结果如图8所示,在500mA/g的电流密度下循环400圈以后容量仍保持稳定,表现出高的比容量和良好的循环寿命。

[0112] 实施例10柔性锂离子电池的制备以及电化学性能的测试

[0113] 实施例7-9中制得的锂离子电池在充满氩气的手套箱中用铝塑膜封装成软包电池,对柔性锂离子软包电池进行电化学性能的测试,三种电池均具有较高的比容量和较好的充放电循环稳定性。检测发现,柔性全有机对称锂离子电池在平坦状态0°下和在180°的折叠状态下均有超过300mAh/g的质量比容量,且该柔性电池在0°到180°的弯折过程中,可以保持亮度不变地持续点亮LED发光二极管。

[0114] 以上结果表明,本发明所述的梯形聚合物作为一种有机材料具备非常优异的电化学性能,其作为锂离子电池的活性正极材料或活性负极材料均具有较高的比容量和充放电循环稳定性。将其同时作为全有机对称锂离子电池的活性正极和负极材料也具有较高的比容量和充放电循环稳定性,同时还可以用于制备多种高性能的柔性锂离子电池。

[0115] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明创造,凡在本发明创造的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明创造的保护范围之内。

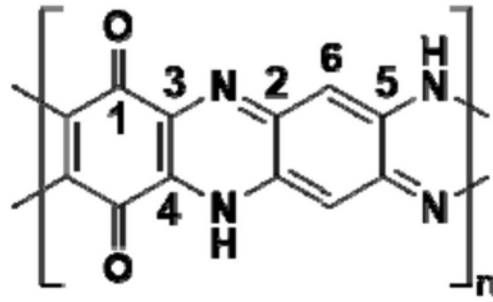


图1

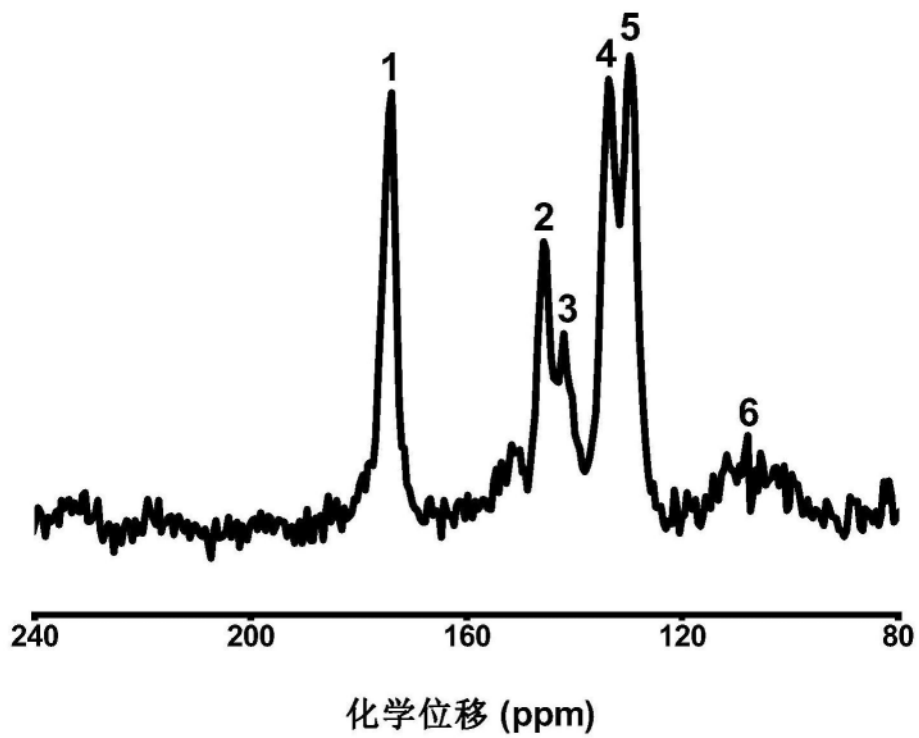


图2

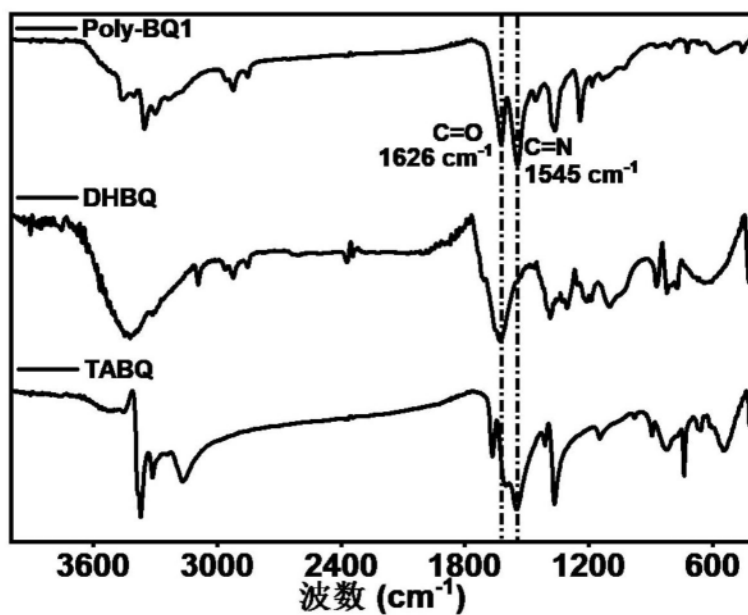


图3

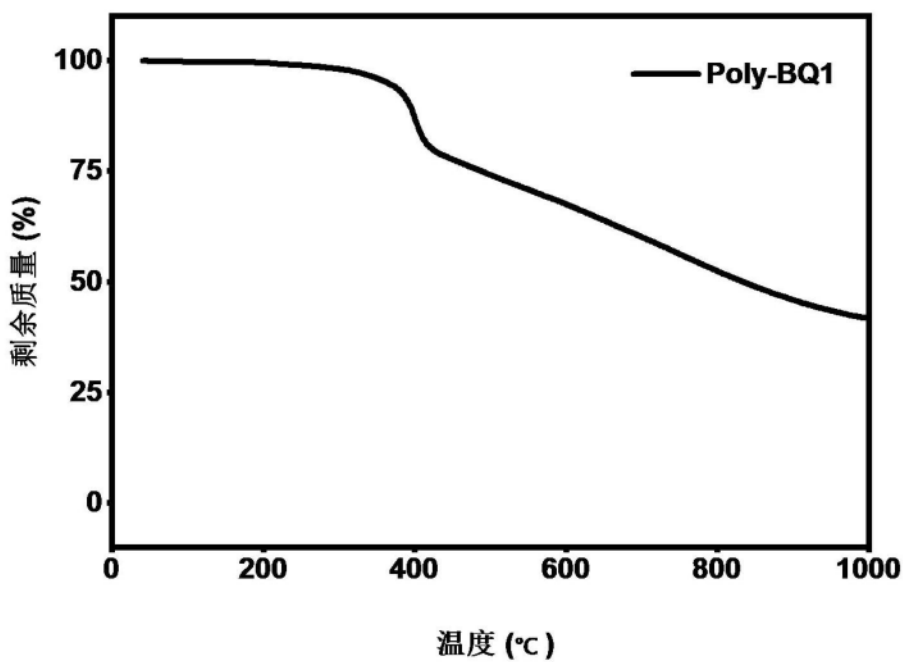


图4

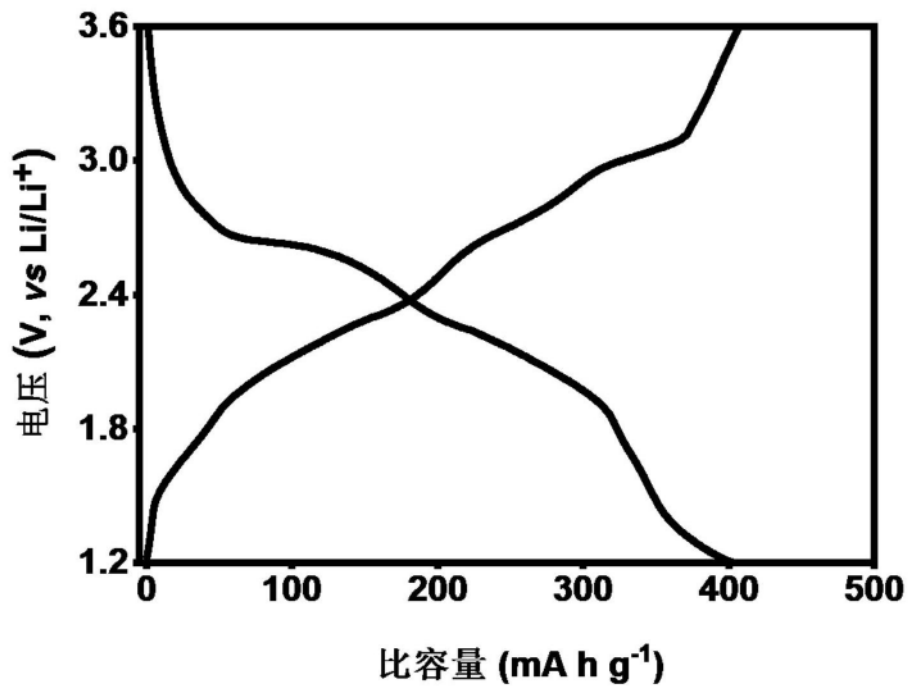


图5

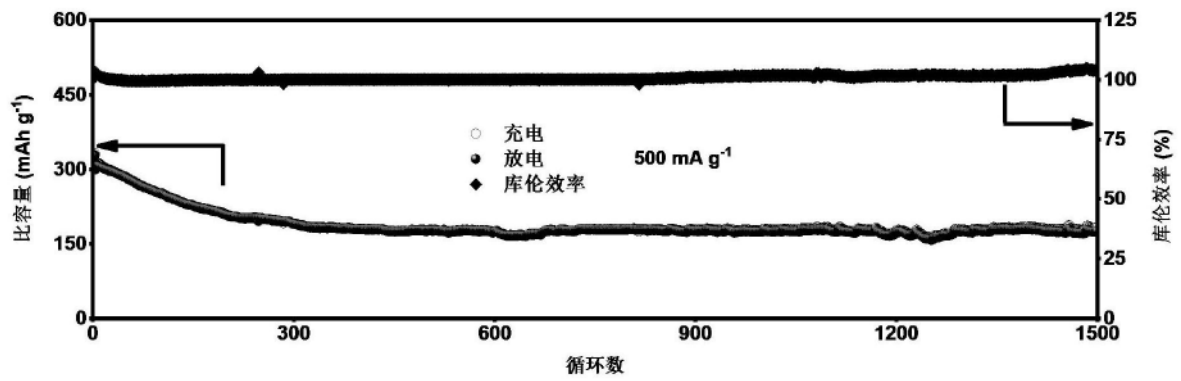


图6

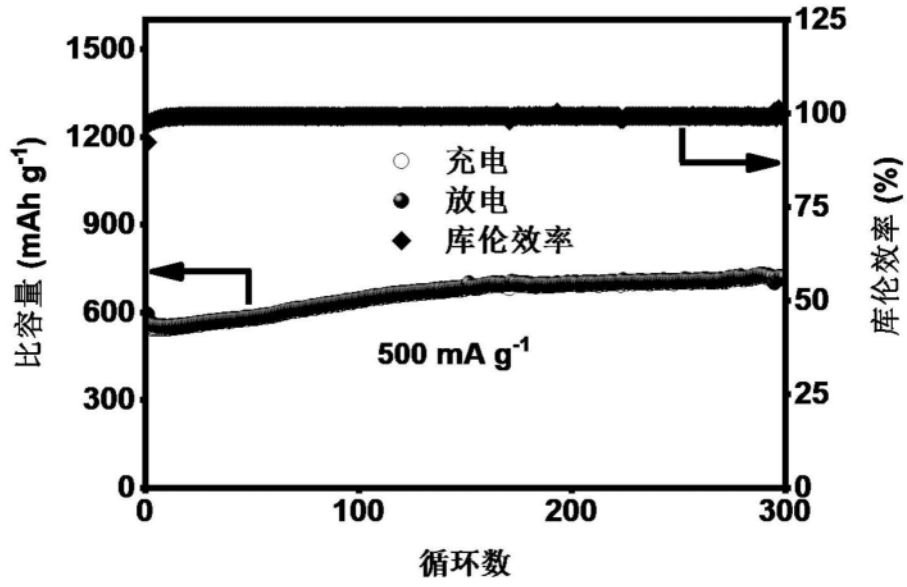


图7

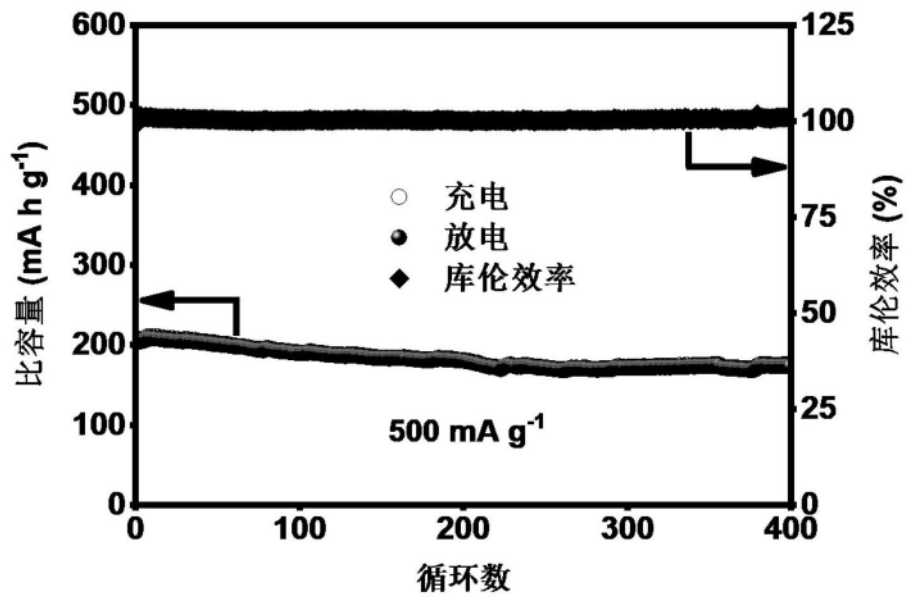


图8