



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110120552 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201910452923.3

H01M 10/054(2010.01)

(22)申请日 2019.05.28

审查员 王翠莲

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110120552 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(73)专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 连芳 李昊 孟楠 张红男

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

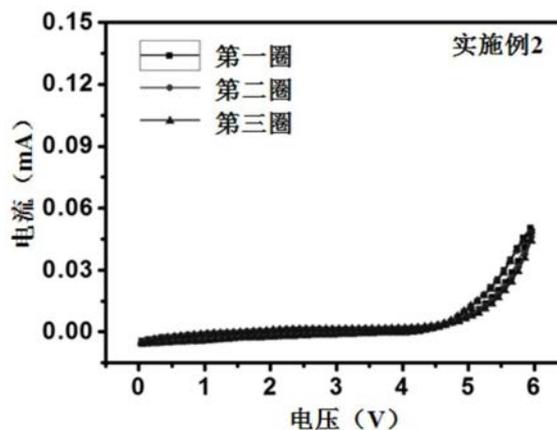
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

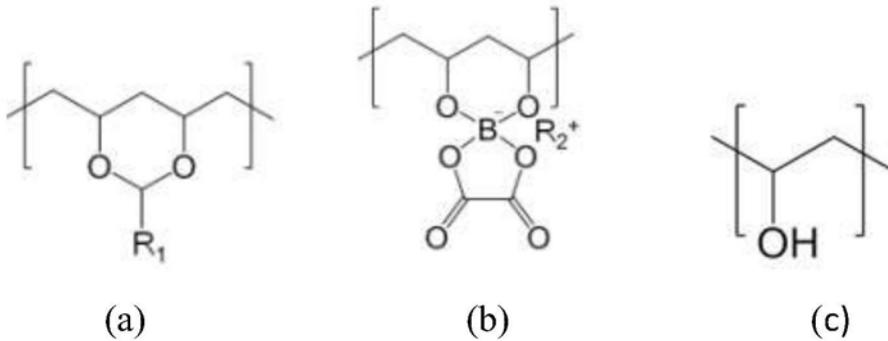
一种碱金属离子-电子混合导体及其制备方法和固态电池

(57)摘要

本发明提供一种碱金属离子-电子混合导体及其制备方法和固态电池,碱金属离子-电子混合导体同时具有离子导电性和电子导电性,其包含三种组分:聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物、电子导电聚合物聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和有机碱金属盐。本发明提出的碱金属离子-电子混合导体是聚合物柔性体,抗拉强度≥40MPa,塑性变形≥150%,杨氏模量≥5GPa,电化学窗口≥4.8V,同时达到室温离子电导率>10<sup>-4</sup> S/cm和电子电导率>10 S/cm。本发明的碱金属离子-电子应用于包括碱金属离子电池和碱金属电池在内的固态电池中,有利于提高固态电池中活性材料占比以及固态电池的能量密度和循环寿命。



1. 一种碱金属离子-电子混合导体,其特征在于,所述的导体包含聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物、聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚对苯乙烯磺酸和有机碱金属盐组成;其中,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚对苯乙烯磺酸的质量比为0.5:1~4:1,且两者通过共价键连接;所述聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物含有(a)、(b)和(c)官能团:

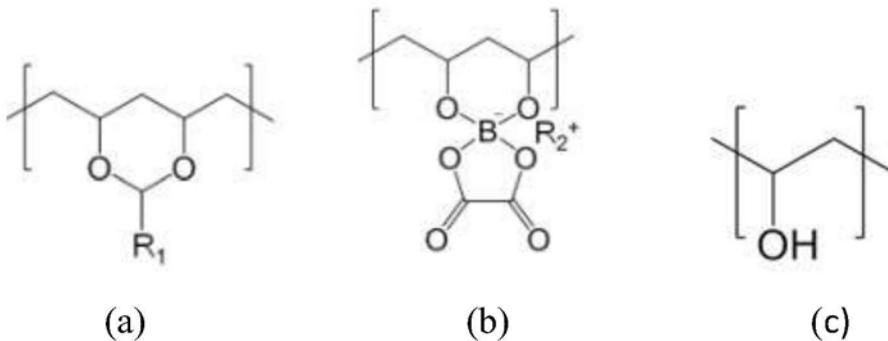


其中官能团中 $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立, $R_1$ 选自H或碳原子数为1-4的脂肪烃基; $R_2$ 为Li、Na、K中的一种,而且,官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $30\% \leq a \leq 80\%$ ,  $5\% \leq b \leq 50\%$ ,  $3\% \leq c \leq 20\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种碱金属离子-电子混合导体,其特征在于,有机碱金属盐选自以下物质的至少一种:XTFSI、 $XCF_3SO_3$ 、XODFB、 $XCF_3CO_2$ 、 $XC_6H_5CO_2$ 、 $X(CH_3)C_6H_4SO_3$ 、 $XB(C_6H_5)_4$ ,其中X为Li、Na、K中的一种,并与聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物中的 $R_2$ 保持一致。

3. 一种碱金属离子-电子混合导体的制备方法,其特征在于,包括以下工艺步骤:

(1) 将聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与有机溶剂按照质量比1:15~1:50混合并搅拌均匀,得到溶液1;其中,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物含有(a)、(b)和(c)官能团;



官能团中 $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立, $R_1$ 选自H或碳原子数为1-4的脂肪烃基; $R_2$ 为Li、Na、K中的一种,而且官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $30\% \leq a \leq 80\%$ ,  $5\% \leq b \leq 50\%$ ,  $3\% \leq c \leq 20\%$ ;

(2) 向步骤1制备的溶液1中加入聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚对苯乙烯磺酸,使聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)-聚对苯乙烯磺酸的质量比为0.5:1~4:1,均匀搅拌并加热至100~150℃,保温3~24h,得到溶液2;

(3) 向步骤2制备得到的溶液2中加入有机碱金属盐,其中有机碱金属盐选自以下物质的至少一种:XTFSI、 $XCF_3SO_3$ 、XODFB、 $XCF_3CO_2$ 、 $XC_6H_5CO_2$ 、 $X(CH_3)C_6H_4SO_3$ 、 $XB(C_6H_5)_4$ ,其中X为Li、Na、K中的一种,并与聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物中的 $R_2$ 保持一致;聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物的官能团(a)与有机碱金属盐中的X原子的摩尔比为5:1~60:1;搅拌得到澄

清溶液后,真空干燥箱中干燥得到碱金属离子-电子混合导体。

4. 根据权利要求3所述一种碱金属离子-电子混合导体的制备方法,有机溶剂选自以下物质中的至少一种:N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈、二甲亚砜、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲基砜。

5. 一种固态电池,其特征在于,所述固态电池包含权利要求1-3中任一项所述的碱金属离子-电子混合导体。

## 一种碱金属离子-电子混合导体及其制备方法和固态电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于能量存储与转换材料技术领域,特别涉及一种碱金属离子-电子混合导体与制备方法,及其提供离子与电子传导通道的固态电池。

### 背景技术

[0002] 碱金属离子电池和碱金属电池由于具有比能量高,工作电压高,质量轻、自放电小、循环寿命长,贮存寿命长、放电性能稳定,无记忆效应、环境污染小等一系列突出优点,具有广泛的应用前景,引起了人们的广泛关注。液态电解质离子电导率较高,并具有流动性和较好的润湿性,与多孔正极的相容性好,接触电阻相对较低。但是,采用液态电解质的传统电池面临严重的安全隐患,具有优异安全性能的固态电池成为下一代电池重要类型。

[0003] 固态电池中电极没有电解液的浸润,因此目前普遍采用的技术是在极片中引入足够的具有离子电导的电解质材料以及具有高电子导电的导电剂,用于构建连续的离子和电子的导电通道,但是这样的技术措施降低了活性物质在电极中的占比,从而降低了固态电池的能量密度。而且,脱嵌化合物作为活性材料在充放电过程中发生较大的晶格畸变和颗粒体积变化,破坏了固态电池中活性材料与电解质和导电剂之间连续的离子以及电子的传输网络,严重阻碍了碱金属离子的传输和电子的输运。综上所述,既具有离子导电又具有电子导电的聚合物体系可以实现固态电池中离子和电子传输网络的同时构建,而且与无机固态电解质相比,聚合物具有低密度和机械韧性,因此具有离子导电又具有电子导电的聚合物体系的设计、合成和应用成为解决固态电池的发展瓶颈、提高活性材料的占比和电池能量密度的关键技术。

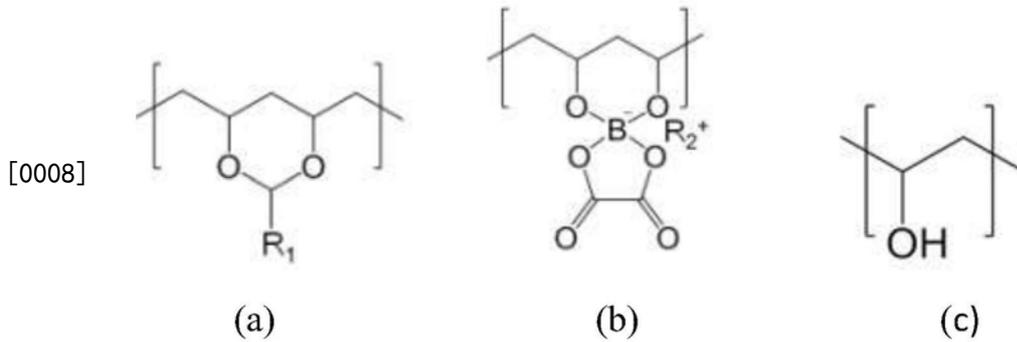
[0004] 一般来讲,电子导电聚合物传导电子需要具有共轭 $\pi$ -键的刚性结构,而传导离子的聚合物则需要电负性强的柔性基团。研究表明[Macromolecular Chemistry&Physics, 2000, 201 (17) :2228-2233],将两者简单混合势必造成聚合物链段的相互干扰,导致离子电导性或电子电导性或者两者同时大幅降低。因此,同时具备高离子电导率、高电子导电性、高机械强度的混合导体的开发存在明显的技术难度。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种由电子导电聚合物和离子导电聚合物组成的碱金属离子-电子混合导体,同时还提供了制备碱金属离子-电子混合导体的方法,使制备出的混合导体具备高离子及电子电导率、宽电化学窗口、高杨氏模量和良好的热稳定性,提高固态电池的能量密度和循环寿命,为高能量密度和高安全性碱金属离子电池、碱金属电池的设计和发展提供关键材料。

[0006] 一种碱金属离子-电子混合导体,包含聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物、聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和有机碱金属盐组成;其中,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的质量比为0.5:1~4:1。

[0007] 其中,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物含有(a)、(b)和(c)官能团:

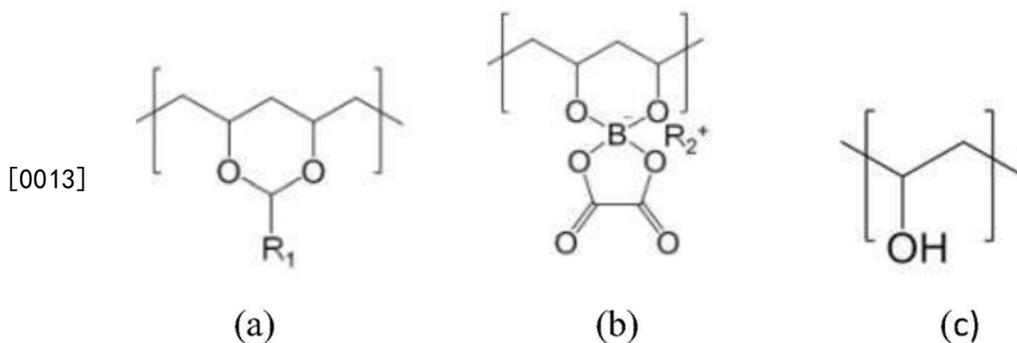


[0009] 官能团中 $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立, $R_1$ 选自H或碳原子数为1-4的脂肪烃基; $R_2$ 为Li、Na、K中的一种。而且官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $30\% \leq a \leq 80\%$ ,  $5\% \leq b \leq 50\%$ ,  $3\% \leq c \leq 20\%$ 。

[0010] 其中,有机碱金属盐选自以下物质的至少一种:XTFSI、 $XCF_3SO_3$ 、XODFB、 $XCF_3CO_2$ 、 $XC_6H_5CO_2$ 、 $X(CH_3)C_6H_4SO_3$ 、 $XB(C_6H_5)_4$ ,其中X为Li、Na、K中的一种,并与聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物中的 $R_2$ 保持一致。

[0011] 一种碱金属离子-电子混合导体的制备方法,包括以下工艺步骤:

[0012] (1) 将聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与有机溶剂按照质量比1:15~1:50混合并搅拌均匀,得到均质溶液1;其中,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物含有(a)、(b)和(c)官能团。



[0014] 官能团中 $R_1$ 和 $R_2$ 相互独立, $R_1$ 选自H或碳原子数为1-4的脂肪烃基; $R_2$ 为Li、Na、K中的一种。而且,官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $30\% \leq a \leq 80\%$ ,  $5\% \leq b \leq 50\%$ ,  $3\% \leq c \leq 20\%$ 。

[0015] (2) 向步骤1制备的溶液1中加入聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的质量比为0.5:1~4:1,均匀搅拌并加热至100~150℃,保温3~24h,得到均质溶液2;

[0016] (3) 向步骤2制备得到的均质溶液2中加入有机碱金属盐,其中有机碱金属盐选自以下物质的至少一种:XTFSI、 $XCF_3SO_3$ 、XODFB、 $XCF_3CO_2$ 、 $XC_6H_5CO_2$ 、 $X(CH_3)C_6H_4SO_3$ 、 $XB(C_6H_5)_4$ ,其中X为Li、Na、K中的一种,并与聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物中的 $R_2$ 保持一致。聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物的官能团(a)与有机碱金属盐中的X原子的摩尔比为5:1~60:1。搅拌得到澄清溶液后,真空干燥箱中干燥得到碱金属离子-电子混合导体。

[0017] 其中,有机溶剂选自以下物质中的至少一种:去离子水、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈、二甲亚砜、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲基砜。

[0018] 一种固态电池,其包含上述的碱金属离子-电子混合导体。

[0019] 本发明具有以下优点:

[0020] 本发明提出的碱金属离子-电子混合导体,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物中的羟基与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸中的磺酸基团通过共价键连接在一起,并不影响电子导电聚合物传导电子的刚性结构以及离子传导聚合物的柔性基团,彼此保持相对独立,既发挥了聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物良好的离子导电性,又充分发挥了聚(3,4-二氧乙基噻吩)的电子导电性,可有效缓解固态电池中正极材料在充放电过程中发晶格畸变和体积变化而造成离子及电子传输网络被破坏的现象。此外,聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸之间的共价键作用增强了混合导体聚合物的杨氏模量,并显著拓宽了电化学窗口。

[0021] 此外,本发明提出的碱金属离子-电子混合导体中的聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物的功能团(a)中的C-O-C-O-C结构对引入体系的有机碱金属盐进行解离,进一步增加了聚合物中载流子碱金属离子的浓度并且有利于碱金属离子的传导,显著提升了碱金属离子-电子混合导体的离子电导率。本发明提出的碱金属离子-电子混合导体的制备方法操作工艺简单,所得到的碱金属离子-电子混合导体同时达到高室温离子电导率 $>10^{-4}$ S/cm和高电子电导率 $>10$ S/cm,抗拉强度 $\geq 40$ MPa,塑性变形 $\geq 150\%$ ,杨氏模量 $\geq 5$ GPa,电化学窗口 $\geq 4.8$ V。在固态电池中不但能够构建离子和电子导电网络,增大活性材料在电极中的占比,而且具有高机械强度可构筑固/固界面缓冲层,显著提高固态电池的能量密度和循环寿命。

## 附图说明

[0022] 图1为实施例1制备的钠离子-电子混合导体引入固态电池复合正极的显微形貌图。

[0023] 图2为使用对比例1制备的钠离子导体引入固态电池复合正极显微形貌图。

[0024] 图3为实施例2制备的钠离子-电子混合导体体系的电导率随温度变化的测试结果。

[0025] 图4为实施例2制备的钠离子-电子混合导体的循环伏安曲线。

[0026] 图5为对比例2制备的钠离子-电子混合导体的循环伏安曲线。

[0027] 图6为实施例3制备的钾离子-电子混合导体的杨氏模量曲线。

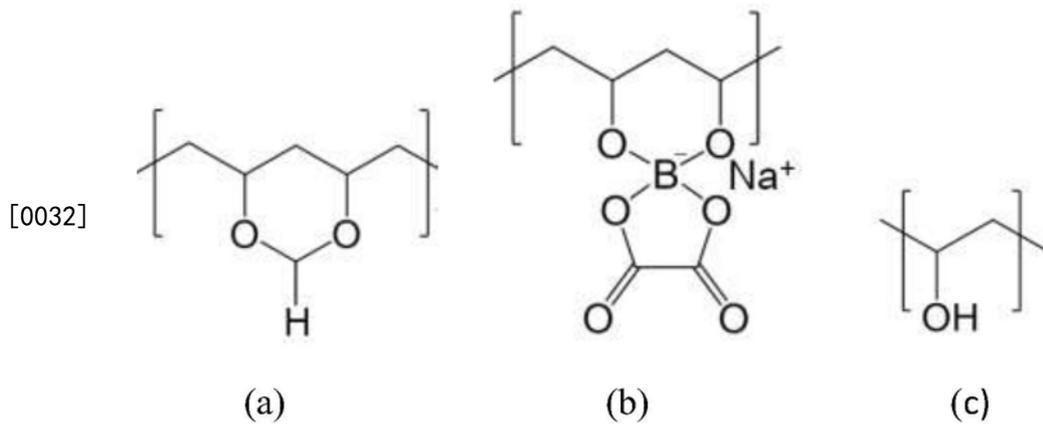
[0028] 图7为实施例4制备的锂离子-电子混合导体复合正极组装的固态电池的循环图。

## 具体实施方式

[0029] 下面将通过实施例进行更详细的描述,但本发明的保护范围并不受限于实施例。

[0030] 实施例1

[0031] 一种钠离子-电子混合导体,包含0.4305g聚乙烯醇缩甲醛钠单离子导体聚合物、0.861g聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和0.033g NaTFSI。其中,聚乙烯醇缩甲醛钠单离子导体聚合物的结构式如下:



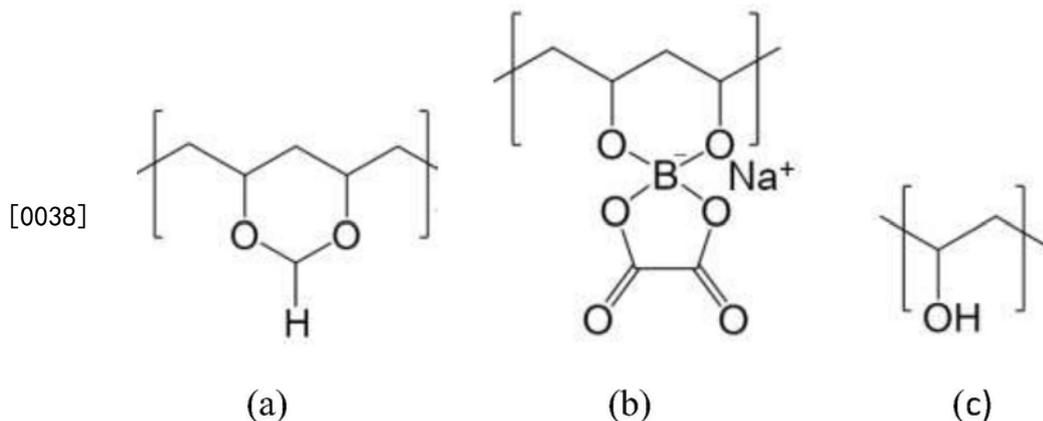
[0033] 官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $a=30\%$ ,  $b=50\%$ ,  $c=20\%$ 。

[0034] 首先, 0.4305g 聚乙烯醇缩甲醛钠单离子导体聚合物与 6.4575g N-甲基吡咯烷酮混合并搅拌均匀, 而后加入 0.861g 聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸(聚乙烯醇缩甲醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的质量比为 1:2), 均匀搅拌并加热至  $100^{\circ}\text{C}$ , 保温 24h; 接着加入 0.033g NaTFSI(官能团(a)与 NaTFSI 中的钠原子的摩尔比 30:1), 搅拌得到澄清溶液后, 置于真空干燥箱中干燥, 得到钠离子-电子混合导体。

[0035] 制备得到的钠离子-电子混合导体与磷酸铁钠正极材料混合制备的极片显微形貌如图 1 所示, 极片中混合导体分布均匀、极片表面致密, 有利于提高极片的活性物质占比和体积能量密度。

[0036] 对比例 1

[0037] 一种钠离子导体, 将 0.4305g 聚乙烯醇缩甲醛钠单离子导体聚合物与 6.4575g N-甲基吡咯烷酮混合并搅拌均匀后, 得到钠离子导体。其中聚乙烯醇缩甲醛钠单离子导体聚合物的结构式如下:

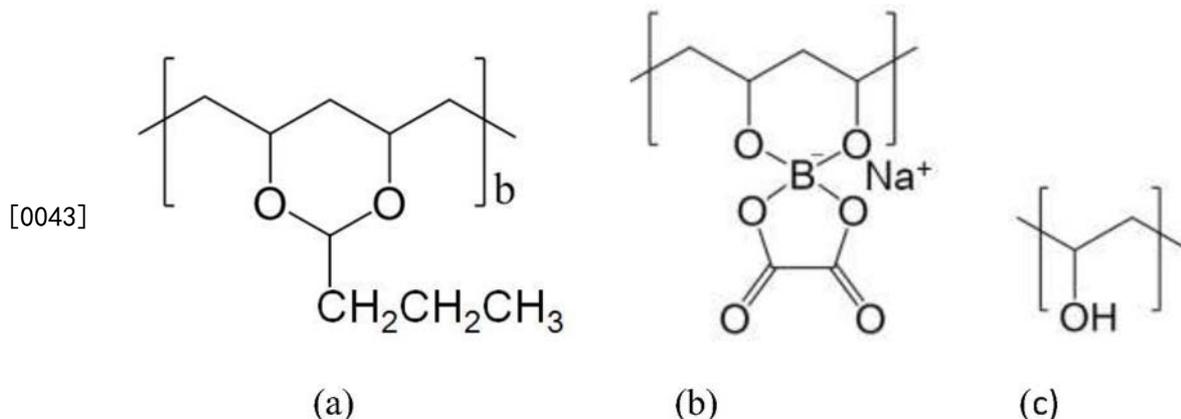


[0039] 官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $a=30\%$ ,  $b=50\%$ ,  $c=20\%$ 。

[0040] 与实施例 1 钠离子-电子混合导体不同的是, 对比例 1 中无聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和有机碱金属盐 NaTFSI。同样, 将其与磷酸铁钠正极材料混合制备极片, 显微形貌如图 2 所示, 极片中磷酸铁钠正极材料的结构松散、存在大量孔隙, 可见对比例 1 合成的钠离子导体的粘接性能较差。这是由于聚合物中没有聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸, 更不存在其与聚乙烯醇缩甲醛钠单离子导体聚合物的化学交联, 因此对比例 1 合成的钠离子导体的杨氏模量、机械韧性较对比例 1 的显著降低。

## [0041] 实施例2

[0042] 一种钠离子-电子混合导体,包含0.4317g聚乙烯醇缩丁醛钠单离子导体聚合物、0.4317g聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和0.032g NaODFB。其中,聚乙烯醇缩丁醛钠单离子导体聚合物的结构式如下:



[0044] 其中,官能团(a)、(b)和(c)的摩尔占比分别为 $a=80\%$ ,  $b=5\%$ ,  $c=15\%$ 。

[0045] 首先,将0.4317g聚乙烯醇缩丁醛钠单离子导体聚合物与12.95g二甲亚砷混合并搅拌均匀。而后加入0.4317g聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸(聚乙烯醇缩丁醛钠单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的质量比为1:1),均匀搅拌并加热至 $150^{\circ}\text{C}$ ,保温3h;接着加入0.032g NaODFB(官能团(a)与NaODFB中的钠原子的摩尔比15:1),搅拌得到澄清溶液后,置于真空干燥箱中干燥,得到钠离子-电子混合导体。

[0046] 所得到钠离子-电子混合导体的交流阻抗测试图如图3所示,在室温 $25^{\circ}\text{C}$ 下,该混合导体的室温离子电导率为 $4.77 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。循环伏安测试表明,所制备的混合导体在0-6V下均可保持稳定,如图4所示。

## [0047] 对比例2

[0048] 一种钠离子-电子混合导体,包含0.4317g聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和0.032gNaODFB。

[0049] 首先,将0.4317g聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸与12.95g二甲亚砷混合并搅拌均匀;加热至 $150^{\circ}\text{C}$ ,保温3h;然后加入0.032g NaODFB,搅拌得到澄清溶液后,置于真空干燥箱中干燥,得到钠离子-电子混合导体。

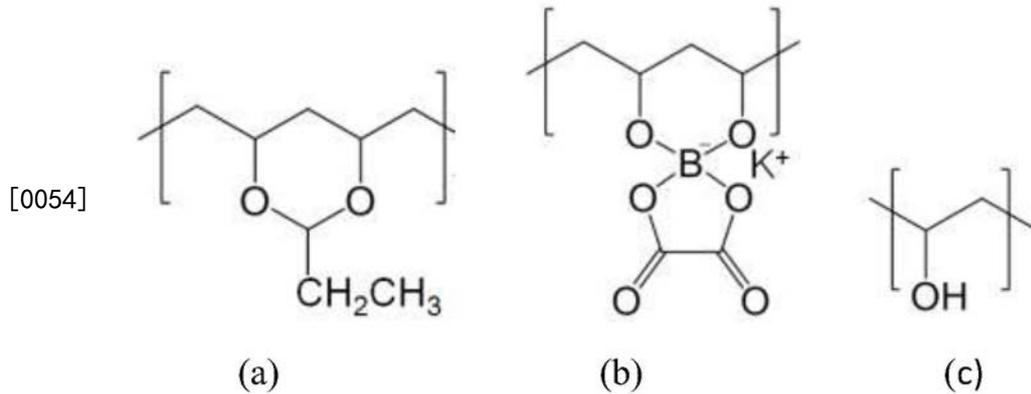
[0050] 与实施例2钠离子-电子混合导体不同,对比例2中无聚乙烯醇缩丁醛钠单离子导体聚合物。

[0051] 该体系的室温离子电导率为 $2.1 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ ,而且如图5所示,循环伏安测试表明,对比例2所制备的钠离子-电子混合导体电化学窗口2.3-4.8V。无聚乙烯醇缩丁醛钠单离子导体聚合物提供锂离子解离和扩散的结构单元,导致离子电导率较低。同时,单独存在的聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的电化学窗口窄,在高于4.8V的电压下氧化分解,可见与实施例2中的混合导体相比,其缺乏电子导体和离子导体之间的化学键合提供的牢固的网络结构,导致抗氧化性降低。

## [0052] 实施例3

[0053] 一种钾离子-电子混合导体,包含0.4308g聚乙烯醇缩丙醛钾单离子导体聚合物、0.108g聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和0.011g  $\text{KC10}_4$ 。其中聚乙烯醇缩丙醛钾

单离子导体聚合物的结构式如下：



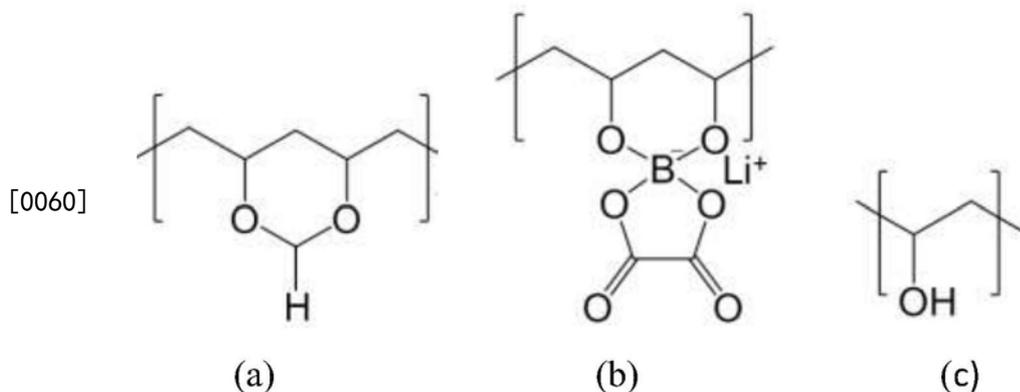
[0055] 官能团 (a)、(b) 和 (c) 的摩尔占比分别为  $a=70\%$ ， $b=27\%$ ， $c=3\%$ 。

[0056] 首先，将 0.4308g 聚乙烯醇缩丙醛钾单离子导体聚合物与 21.54g 丙酮混合并搅拌均匀。而后加入 0.108g 聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸(聚乙烯醇缩丙醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的质量比为 4:1)，均匀搅拌并加热至 120℃，保温 12h；接着加入 0.011g  $KClO_4$  (官能团 (a) 与  $KClO_4$  中的钾原子的摩尔比 60:1)，搅拌得到澄清溶液后，置于真空干燥箱中干燥，得到钾离子-电子混合导体。

[0057] 所得到钾离子-电子混合导体的杨氏模量测试如图 6 所示，在 500nm 压痕深度下杨氏模量稳定在 5.2GPa。

[0058] 实施例 4

[0059] 一种锂离子-电子混合导体，包含 0.4308g 聚乙烯醇缩甲醛锂单离子导体聚合物、0.258g 聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸和 0.151g  $LiCF_3SO_3$ 。其中聚乙烯醇缩甲醛锂单离子导体聚合物的结构式如下：



[0061] 官能团 (a)、(b) 和 (c) 的摩尔占比分别为  $a=60\%$ ， $b=28\%$ ， $c=12\%$ 。

[0062] 首先，0.4308g 聚乙烯醇缩甲醛锂单离子导体聚合物与 10.54g 乙腈混合并搅拌均匀。而后加入 0.258g 聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸(聚乙烯醇缩醛单离子导体聚合物与聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚对苯乙烯磺酸的质量比为 1.67:1)，均匀搅拌并加热至 120℃，保温 12h；接着加入 0.151g  $LiCF_3SO_3$  (官能团 (a) 与  $LiCF_3SO_3$  中的锂原子的摩尔比 5:1)，搅拌得到澄清溶液后，置于真空干燥箱中干燥，得到锂离子-电子混合导体。

[0063] 所得到锂离子-电子混合导体与钴酸锂混合后制备的正极极片(钴酸锂与碳纳米管和混合导体按照质量比 8.5:0.5:1) 与聚乙烯醇缩甲醛固态电解质组装的固态电池。循环性能图如图 7 所示，在室温下电压范围 3-4.4V 和 0.1C 下呈现高的首次可逆容量 162.7mAh/g，

并稳定循环100圈。混合导体具有高的机械强度和韧性,可有效缓冲活性材料在充放电过程中的晶格畸变和体积变化,保持了固态电池中连续的离子以及电子的传输网络,解决了固态电池面临的关键技术难题,提升固态电池的循环寿命。

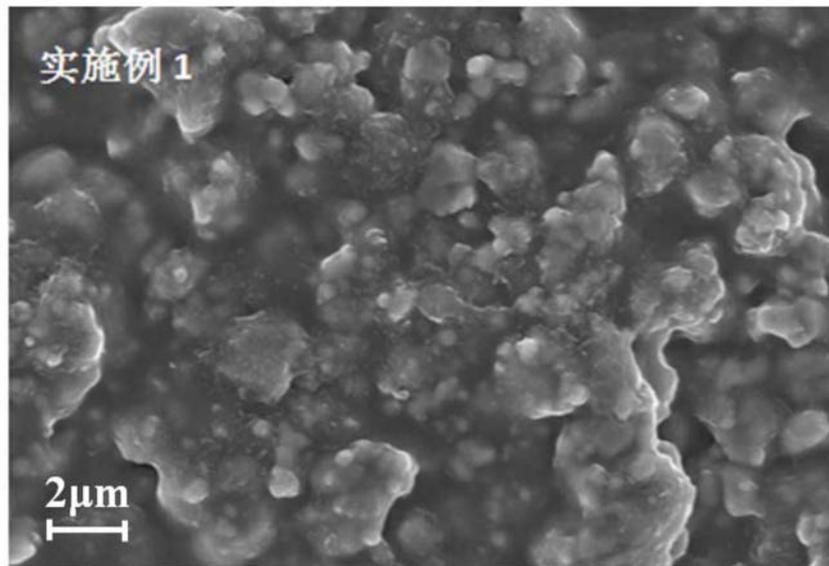


图1

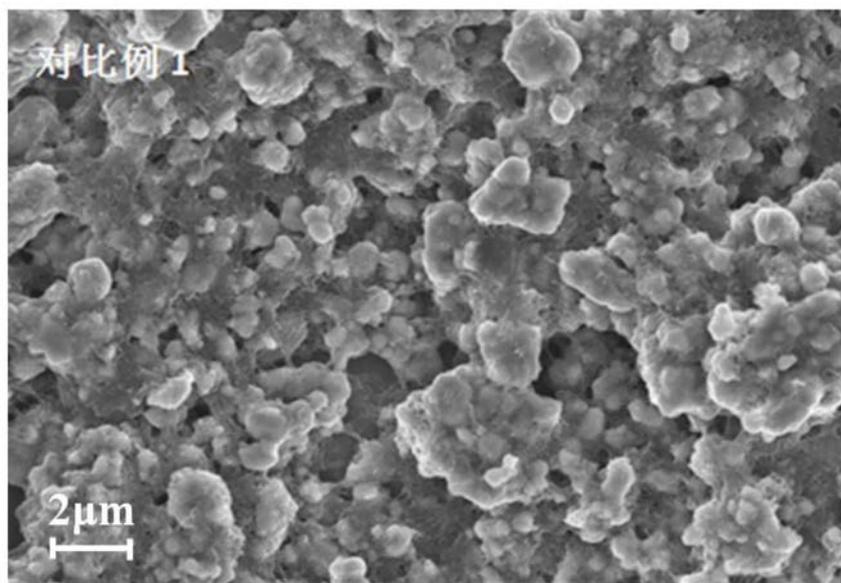


图2

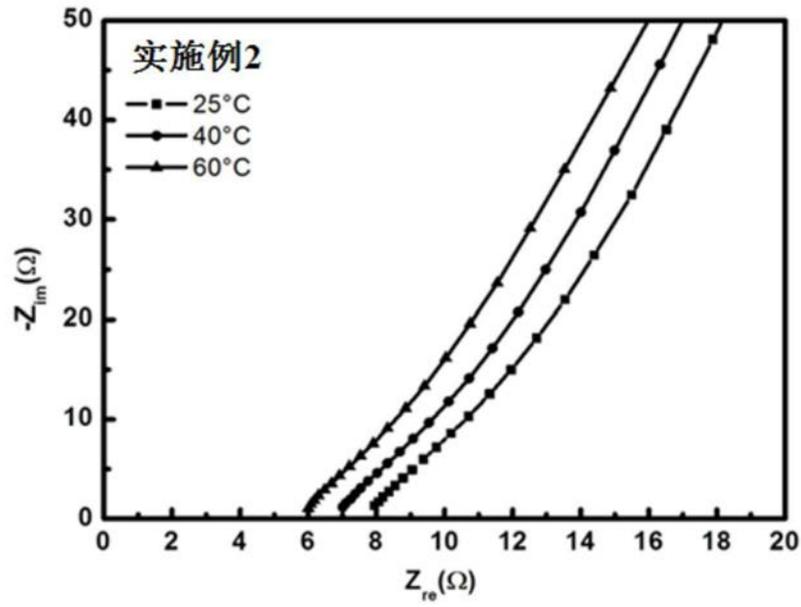


图3

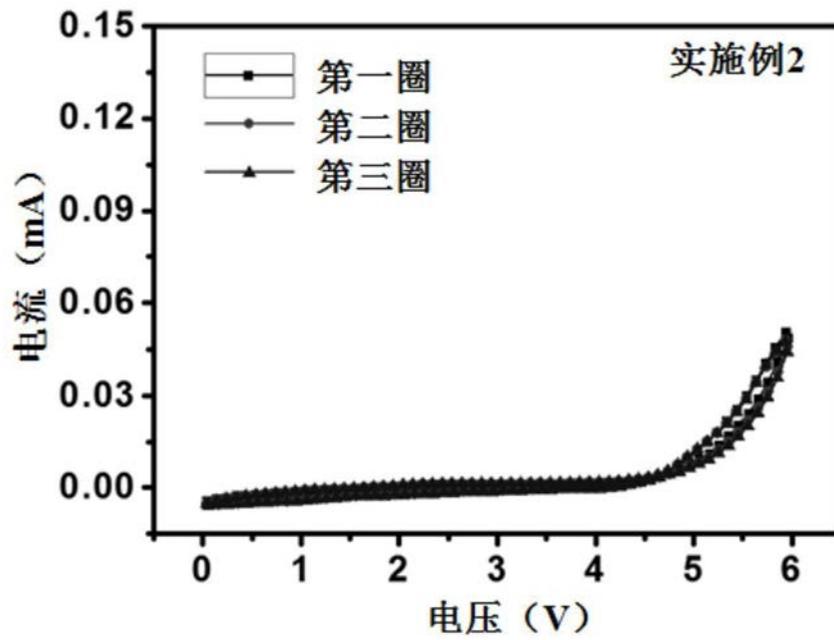


图4

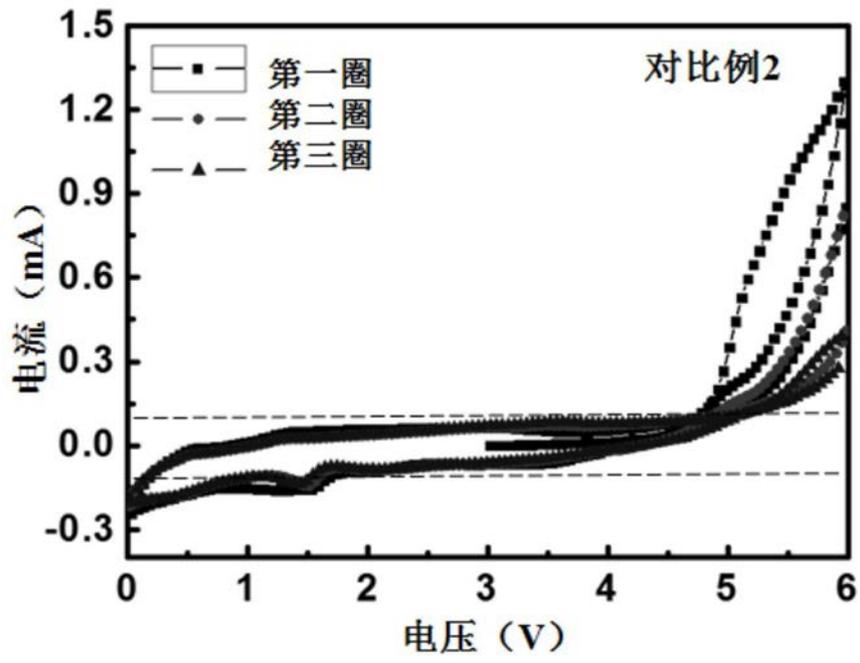


图5

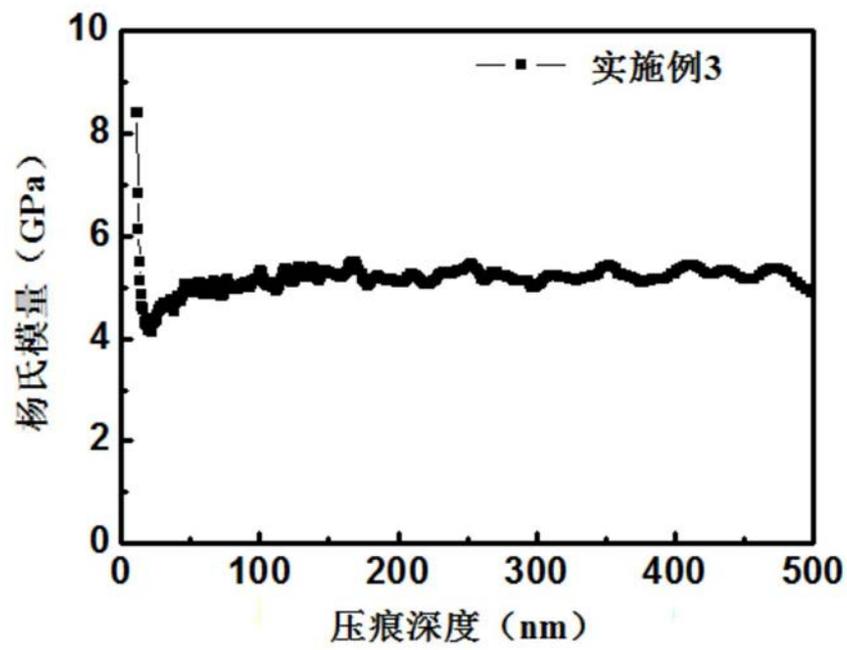


图6

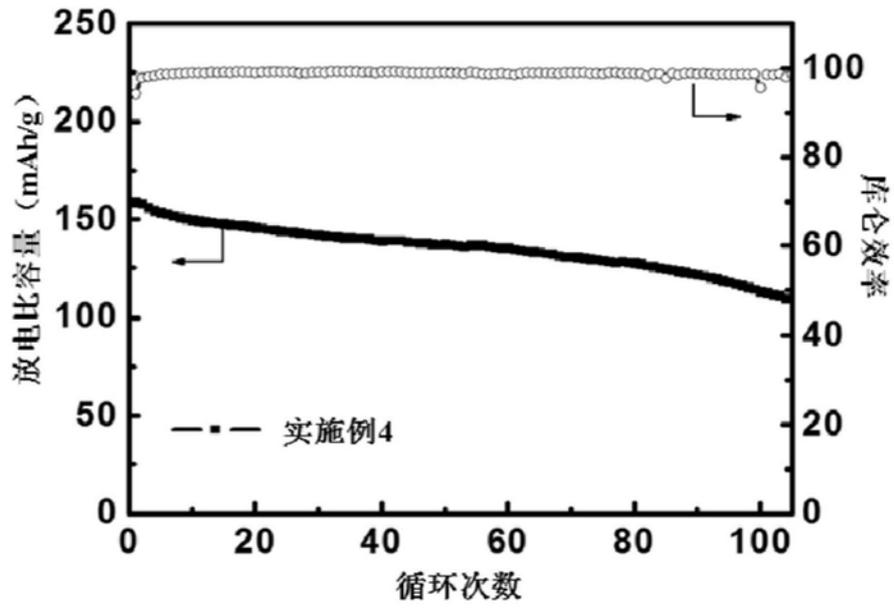


图7