(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114709488 A
(43)申请公布日 2022.07.05

(21)申请号 202210381405.9

(22)申请日 2022.04.13

(71)申请人 江苏大学
地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路301号

(72)发明人 景茂祥 李锐 杨华 李林欣 黄振豪 沈湘黔

(51)Int.Cl.
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/0565(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01M 10/052(2010.01)
H01M 12/06(2006.01)

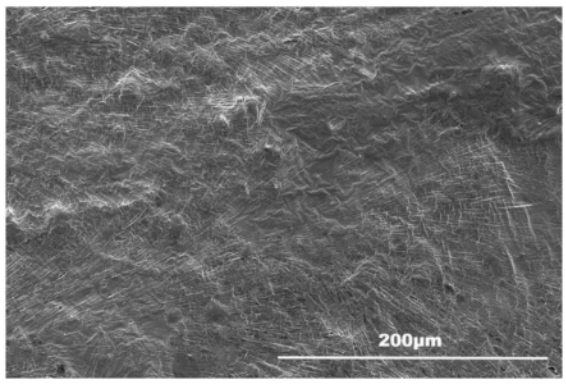
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极及其制备方法

(57)摘要

本发明属于锂金属电池技术领域，公开了一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极及其制备方法。本发明采用可引发自聚合的高离子导电聚合物与有利于界面稳定和抑制锂枝晶生长的无机填料相结合，在金属锂表面原位聚合形成一层对锂稳定、高离子导电的有机/无机复合固态电解质修饰层，制备过程高效绿色，无溶剂排放污染，可广泛应用于固态锂电池、锂硫电池、锂空气电池等。



CN 114709488 A

1.一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极,其特征在于,金属锂负极表面包含一层有机/无机复合固态电解质修饰层,修饰层由离子导电聚合物、无机填料和锂盐组成,无机填料含量为离子导电聚合物质量的0.1～70%,锂盐含量为离子导电聚合物质量的2.5～40%。

2.如权利要求1所述的一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极,其特征在于,

所述离子导电聚合物是聚1,3二氧戊烷、聚氟代碳酸乙烯酯或聚环氧丙烷中的一种或两种;

无机填料为氧化石墨烯、类石墨相氮化碳、钇稳定氧化锆、磷酸锗铝锂、锂镧锆氧、碳纳米管、石墨粉中的一种或几种;

锂盐是双氟磺酰亚胺锂、高氯酸锂或双三氟甲磺酰亚胺锂中的一种或两种。

3.如权利要求1所述的一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极,其特征在于,所述修饰层的厚度为100纳米～5微米。

4.如权利要求1所述的一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极,其特征在于,所述修饰层的室温离子电导率为0.2～0.7mS/cm。

5.如权利要求1～4任一项所述的一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极的制备方法,其特征在于,电解质前驱体在引发剂的作用下在锂金属表面原位聚合形成修饰层,具体包括如下步骤:

(1)金属锂表面负载引发剂:

配置一定浓度的引发剂溶液,通过滴加或刮涂或喷涂方法将一定量的引发剂溶液负载在金属锂一侧表面,氩气气氛下常温干燥;

(2)有机/无机复合固态电解质的前驱体溶液配置与负载:

按一定比例将无机填料、锂盐、离子导电聚合物配置一定浓度的有机/无机复合电解质前驱体溶液,通过浸渍或滴加或刮涂法将一定量前驱体溶液负载在含引发剂的锂片表面;

(3)电解质前驱体溶液原位聚合、固化成修饰层:

在引发剂的作用下,前驱体溶液发生原位聚合、固化,静置,得到有机/无机复合固态电解质修饰层。

6.如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的引发剂为六氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、三氟甲磺酸铝、三氟乙酸中的一种或几种,引发剂溶液的溶剂为丙酮、丁酮或四氢呋喃中的一种,引发剂溶液的浓度为1～20mM/L。

7.如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,引发剂的负载量为0.002～0.25mg/cm^2;常温干燥的时间为5～20分钟。

8.如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述前驱体溶液中,锂盐:无机填料:离子导电聚合物的质量比为2.5～40:0.1～70:100。

9.如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,前驱体溶液的负载量为2.6～26μL/cm^2。

10.如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,静置时间为10分钟～2小时。

一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂金属电池领域，涉及锂金属负极修饰技术，具体涉及一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是目前商业化应用最为广泛的储能器件，但在能源问题日益突出的今天，人们对其安全性和能量密度等性能提出了更高的要求。目前锂离子电池石墨负极几乎已经到了其理论比容量的极限，拥有高理论比容量的锂金属有望进一步提升电池的能量密度。因此，以金属锂为负极的固态锂电池、锂硫电池、锂空电池等有望成为下一代高性能储能器件。但是，在这些电池中，锂金属存在着一些共性的问题，如：活泼的金属锂容易与电解质发生副反应、不均匀沉积导致锂枝晶生长刺穿隔膜、过厚的SEI膜导致大量“死锂”等问题。

[0003] 为解决锂金属负极产生的这些问题，研究人员通过使用固态电解质、界面修饰、合金负极、电解液调控SEI膜等改善锂负极性能，虽然这些策略都展现出了一定的效果，但研究发现：使用固态电解质往往面对高的界面阻抗；通过电解液调控锂负极表面SEI膜往往是短时间有效，随着使用过程中SEI膜的增厚则会影响离子传输；合金负极虽然避免了纯锂负极的一些缺点，但锂的活性会降低，且制备工艺较复杂，成本高；在锂表面涂覆聚合物凝胶(如聚环氧乙烷凝胶电解质、聚偏氟乙烯凝胶)、氧化物电解质(如磁控溅射锂镧锆氧涂层)等被证明是一种有效的保护金属锂的方法，但在目前的材料选择体系和制备方法中，普遍存在离子电导率低，对金属锂化学不稳定，电极/电解质界面结合差，制备过程复杂，流程长等问题，还比如聚合物凝胶基本都采用有机溶剂溶解-干燥过程，存在大量的有毒有机溶剂释放，环境污染严重等。

[0004] 因此，匹配合适的聚合物和无机修饰材料，选择高效绿色的制备方法，在锂负极表面形成刚柔并济的修饰层，既要保持高的离子电导率，又要对金属锂化学稳定，能够有效抑制锂枝晶生长，同时还要有利于电池组装过程中的电极/电解质界面结合，将是研究人员努力的方向。

发明内容

[0005] 本发明针对锂负极存在的上述问题，提出一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极及其绿色制备方法，即：采用可引发自聚合的高离子导电聚合物与有利于界面稳定和抑制锂枝晶生长的无机填料相结合，在金属锂表面原位聚合形成一层对锂稳定、高离子导电的有机/无机复合固态电解质修饰层，制备过程高效绿色，无溶剂排放污染。

[0006] 本发明内容通过以下技术方案实现：

[0007] 一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极，所述金属锂负极表面包含一层有机/无机复合固态电解质修饰层，修饰层由离子导电聚合物、无机填料和锂盐组成，无

机填料含量为离子导电聚合物质量的0.1～70％，锂盐含量为离子导电聚合物质量的2.5～40％。

[0008] 修饰层中的离子导电聚合物是1,3二氧戊烷、氟代碳酸乙烯酯或聚环氧丙烷中的一种或两种，无机填料为氧化石墨烯、类石墨相氮化碳、钇稳定氧化锆、磷酸锗铝锂、锂镧锆氧、碳纳米管、石墨粉中的一种或几种，锂盐是双氟磺酰亚胺锂、高氯酸锂或双三氟甲磺酰亚胺锂中的一种或两种；

[0009] 所述修饰层的厚度在100纳米～5微米；

[0010] 所述有机/无机复合固态电解质修饰层的室温离子电导率为0.2～0.7mS/cm；

[0011] 一种有机/无机复合固态电解质修饰的金属锂负极的制备方法，电解质前驱体在引发剂的作用下在锂金属表面原位聚合形成修饰层，具体包括如下步骤：

[0012] (1)金属锂表面负载引发剂：

[0013] 配置一定浓度的引发剂溶液，通过滴加或刮涂或喷涂方法将一定量的引发剂溶液负载在金属锂一侧表面，氩气气氛下常温干燥5～20分钟；

[0014] (2)有机/无机复合固态电解质的前驱体溶液配置与负载：

[0015] 按一定比例将无机填料、锂盐、离子导电聚合物配置一定浓度的有机/无机复合电解质前驱体溶液，通过浸渍或滴加或刮涂法将一定量前驱体溶液负载在含引发剂的锂片表面；

[0016] (3)电解质前驱体溶液原位聚合、固化成修饰层：

[0017] 在引发剂的作用下，前驱体溶液发生原位聚合、固化，静止10分钟～2小时，得到有机/无机复合固态电解质修饰层。

[0018] 其中，步骤(1)中，所述的引发剂为六氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、双乙二酸硼酸锂、三氟甲磺酸铝、三氟乙酸中的一种或几种，溶剂为丙酮、丁酮或四氢呋喃中的一种，引发剂溶液的浓度为1～20mM/L；引发剂的负载量为0.002～0.25mg/cm^2。

[0019] 其中，步骤(2)中，前驱体溶液中，锂盐：无机填料：离子导电聚合物的质量比为2.5～40:0.1～70:100；前驱体溶液的负载量为2.6～26μL/cm^2。

[0020] 本发明的有益之处在于：

[0021] (1)本发明提供的复合修饰层兼顾了聚合物的柔性与无机填充材料的刚性，既有利于电池组装过程的电极/电解质界面结合，降低界面阻抗，又可有效抑制锂枝晶生长；

[0022] (2)本发明采用的离子导电聚合物对金属锂化学稳定，离子电导率高；采用的无机填料可促进金属锂表面形成稳定的SEI膜，起到保护锂金属和促进界面离子传输的作用；

[0023] (3)修饰层原位聚合成膜，界面结合好，制备过程无有机溶剂排放，负载量容易控制，工艺简单，过程绿色，适用于规模应用；

[0024] (4)复合固态电解质修饰层能够有效抑制锂片表面锂枝晶生长，可在0.1～1mA/cm^2不同电流密度下稳定循环，适用于固态锂电池、锂硫电池、锂空气电池等。

附图说明

[0025] 图1为实施例一锂金属预处理后表面SEM图像。

[0026] 图2为实施例一锂金属预处理后表面EDS铝元素分布结果。

[0027] 图3为实施例一所制备得到锂金属表面复合修饰层的SEM图像。

[0028] 图4为实施例一所制备得到修饰锂金属对称电池不同电流下的循环结果。

[0029] 图5为实施例三所制备得到修饰锂金属对称电池不同电流下的循环结果。

[0030] 图6为实施例五所制备得到锂金属表面复合修饰层的SEM图像。

具体实施方式

[0031] 为了能够更清楚地理解本发明实施例的上述目的、特征和优点，下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细描述。需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请的实施方式中的特征可以相互组合。

[0032] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明实施例，所描述的实施方式仅是本发明一部分实施方式，而不是全部的实施方式。基于本发明中的实施方式，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施方式，都属于本发明实施例保护的范围。

[0033] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明实施例的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的，不是旨在于限制本发明实施例。

[0034] 实施例一：

[0035] 1.引发剂溶液配制：在氩气气氛下，称取4.8mg三氟甲磺酸铝，加入7.9g丙酮，搅拌至三氟甲磺酸铝溶解得到引发剂溶液；

[0036] 2.前驱体溶液配制：在氩气气氛下，按锂盐：无机填料：离子导电聚合物的质量比为2.5:0.3:100的比例，分别称取30mg类石墨相氮化碳粉末、0.25g双三氟甲磺酰亚胺锂，加入10g1,3-二氧戊烷，搅拌10min，封闭进行12min脱泡搅拌，最后搅拌10min得到类石墨相氮化碳分散的1,3-二氧戊烷锂盐溶液；

[0037] 3.引发剂的负载：在氩气气氛下，将商用PE膜贴覆于锂片表面，按0.12mg/cm^2的引发剂负载量吸取步骤1制备的溶液滴覆于其上，待20min后揭下PE膜得到负载引发剂的锂片；引发剂分布如图1,2所示，可见分布均匀；

[0038] 4.复合修饰层的制备：将步骤3制备的负载引发剂锂片置入步骤2制备的前驱体分散液中，带引发剂一面朝向前驱体分散液，对容器进行封闭，静置2h，最后取出锂片得到复合修饰层，修饰层厚度为0.5微米。

[0039] 5.按标准组装电池测试修饰层的离子电导率为0.45S/cm。

[0040] 经修饰后的锂负极组成标准的对称锂电池，在0.1～0.7mA/cm^2不同电流密度下循环，性能明显优于未改性锂负极，锂枝晶抑制效果明显，如图3所示。0.1mA/cm^2下可稳定循环3000小时，电池阻抗由未改性时的200欧下降至108欧。

[0041] 实施例二：

[0042] 1.引发剂溶液配制：在氩气气氛下，称取9.2mg六氟磷酸锂，加入7.9g丙酮，搅拌至六氟磷酸锂溶解得到引发剂溶液；

[0043] 2.前驱体溶液配制：在氩气气氛下，按锂盐：填料：聚合物的质量比为5％:0.1％:100％的比例，分别称取10mg氧化石墨烯粉末、5g双氟磺酰亚胺锂，加入10g1,3-二氧戊烷，搅拌均匀得到氧化石墨烯分散的1,3-二氧戊烷锂盐溶液；

[0044] 3.引发剂的负载：在氩气气氛下，将商用PE膜贴覆于锂片表面，按0.002mg/cm^2的

引发剂负载量吸取步骤1制备的溶液滴覆于其上，待5min后揭下PE膜得到负载引发剂的锂片；

[0045] 4.复合修饰层的制备：将前驱体溶液按负载量2.6μL/cm^{2}的量刮涂在步骤3制备的锂片表面，原位聚合、固化、静止10分钟，取出锂片，得到复合修饰层，修饰层厚度为106纳米。

[0046] 5.按标准组装电池测试修饰层的离子电导率为0.31S/cm。

[0047] 经修饰后的锂负极组成标准的对称锂电池，在0.1～1mA/cm^{2}不同电流密度下循环，性能明显优于未改性锂负极，锂枝晶抑制效果明显。0.1mA/cm^{2}下可稳定循环2200小时，电池阻抗由未改性时的200欧下降至143欧。

[0048] 实施例三：

[0049] 1.引发剂溶液配制：在氩气气氛下，称取9.7mg二草酸硼酸锂，加入4.45g四氢呋喃，搅拌10min，得到引发剂溶液；

[0050] 2.前驱体溶液配制：在氩气气氛下，分别称取4g双三氟甲磺酰亚胺锂和10mg氧化石墨烯粉末，分别加入8g 1,3-二氧戊烷和2g氟代碳酸乙烯酯，搅拌均匀，得到氧化石墨烯分散的锂盐溶液；

[0051] 3.引发剂的负载：在氩气气氛下，将商用PE膜贴覆于锂片表面，按0.2mg/cm^{2}的引发剂负载量将步骤1制备的溶液刮涂于其上，待20min后揭下PE膜得到负载引发剂的锂片；

[0052] 4.复合修饰层的制备：将前驱体溶液按负载量26μL/cm^{2}的量刮涂在步骤3制备的锂片表面，原位聚合、固化、静止120分钟，得到复合修饰层，修饰层厚度为5微米。

[0053] 5.按标准组装电池测试修饰层的离子电导率为0.20S/cm。

[0054] 经修饰后的锂负极组成标准的对称锂电池，在0.1～1mA/cm^{2}不同电流密度下循环，性能明显优于未改性锂负极，锂枝晶抑制效果明显，如图5所示。0.1mA/cm^{2}下可稳定循环5200小时，电池阻抗由未改性时的200欧下降至136欧。

[0055] 实施例四：

[0056] 1.引发剂溶液配制：在氩气气氛下，称取14.4mg二氟草酸硼酸锂，加入3.95g丙酮，搅拌10min，得到引发剂溶液；

[0057] 2.前驱体溶液配制：在氩气氛围下，分别称取1g双氟磺酰亚胺锂和15mg氧化钇稳定氧化锆粉末，加入5g1,3-二氧戊烷，搅拌均匀，得到氧化钇稳定氧化锆分散的锂盐溶液；

[0058] 3.引发剂的负载：在氩气氛围下，将商用PE膜贴覆于锂片表面，按0.1mg/cm^{2}的引发剂负载量将步骤1制备的溶液刮涂于其上，待20min后揭下PE膜得到负载引发剂的锂片；

[0059] 4.复合修饰层的制备：将前驱体溶液按负载量10μL/cm^{2}的量刮涂在步骤3制备的锂片表面，原位聚合、固化、静止90分钟，得到复合修饰层，修饰层厚度为2.6微米。

[0060] 5.按标准组装电池测试修饰层的离子电导率为0.52S/cm。

[0061] 经修饰后的锂负极组成标准的对称锂电池，在0.1～1mA/cm^{2}不同电流密度下循环，性能明显优于未改性锂负极，锂枝晶抑制效果明显。0.1mA/cm^{2}下可稳定循环3900小时，电池阻抗由未改性时的200欧下降至93欧。

[0062] 实施例五：

[0063] 1.引发剂溶液配制：分别称取7.6mg六氟磷酸锂和7.2mg二氟草酸硼酸锂，加入7.9g丙酮，搅拌10min，得到引发剂溶液；

[0064] 2.前驱体分散液配制:在氩气气氛下,分别称取0.287g双三氟甲磺酰亚胺锂和3.5g磷酸锗铝锂,加入4g 1,3-二氧戊烷,加入1g氟代碳酸乙烯酯,搅拌均匀,得到磷酸锗铝锂分散的锂盐溶液;

[0065] 3.引发剂的负载:在氩气气氛下,按0.2mg/cm^2的引发剂负载量将步骤1制备的溶液喷涂于其上,待10min后得到负载引发剂的锂片;

[0066] 4.复合修饰层的制备:将前驱体溶液按负载量20μL/cm^2的量刮涂在步骤3制备的锂片表面,原位聚合、固化、静止60分钟,得到复合修饰层,修饰层厚度为3.5微米,表面形貌如图6所示。

[0067] 5.按标准组装电池测试修饰层的离子电导率为0.20S/cm。

[0068] 经修饰后的锂负极组成标准的对称锂电池,在0.1～0.1mA/cm^2不同电流密度下循环,性能明显优于未改性锂负极,锂枝晶抑制效果明显,如图3所示。0.1mA/cm^2下可稳定循环5400小时,电池阻抗由未改性时的200欧下降至98欧

[0069] 将实施例一至实施例五得到的复合修饰锂负极进行测试,所得稳定循环时长和电池阻抗结果如附表1所示,其中对比例一为未改性的纯锂金属,组装和测试方法与实施例相同。

[0070] 表1

[0071]

	0.1mA/cm^2/小时	0.3mA/cm^2/小时	阻抗/欧
未改性	310	110	200
实施例一	3000	760	108
实施例二	2200	680	143
实施例三	5200	1570	136
实施例四	3900	1305	90
实施例五	5400	2340	98

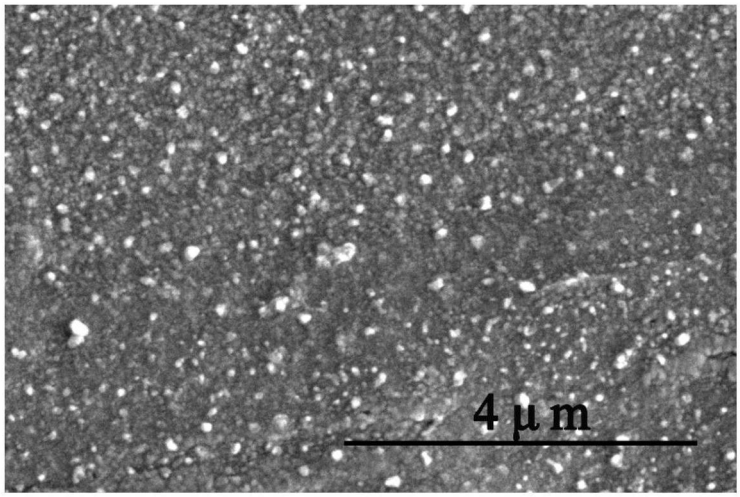


图1



图2

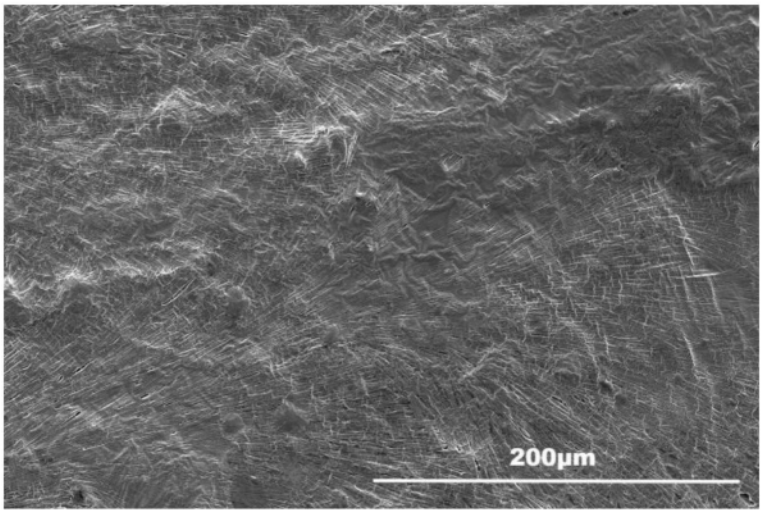

200μm

图3

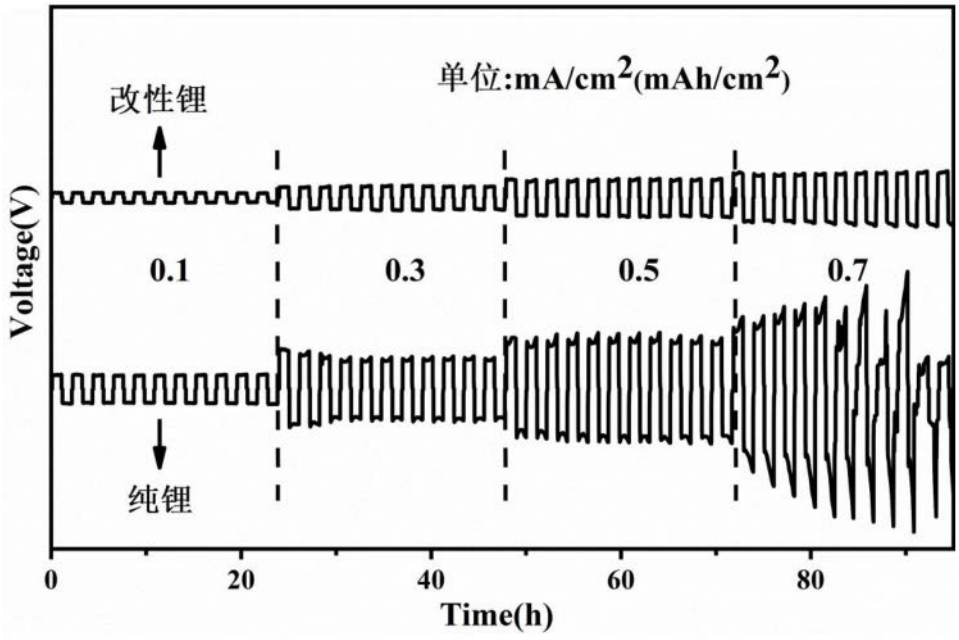

单位:mA/cm2(mAh/cm2)
改性锂
纯锂
Voltage(V)
0.1
0.3
0.5
0.7
0
20
40
60
80
Time(h)

图4

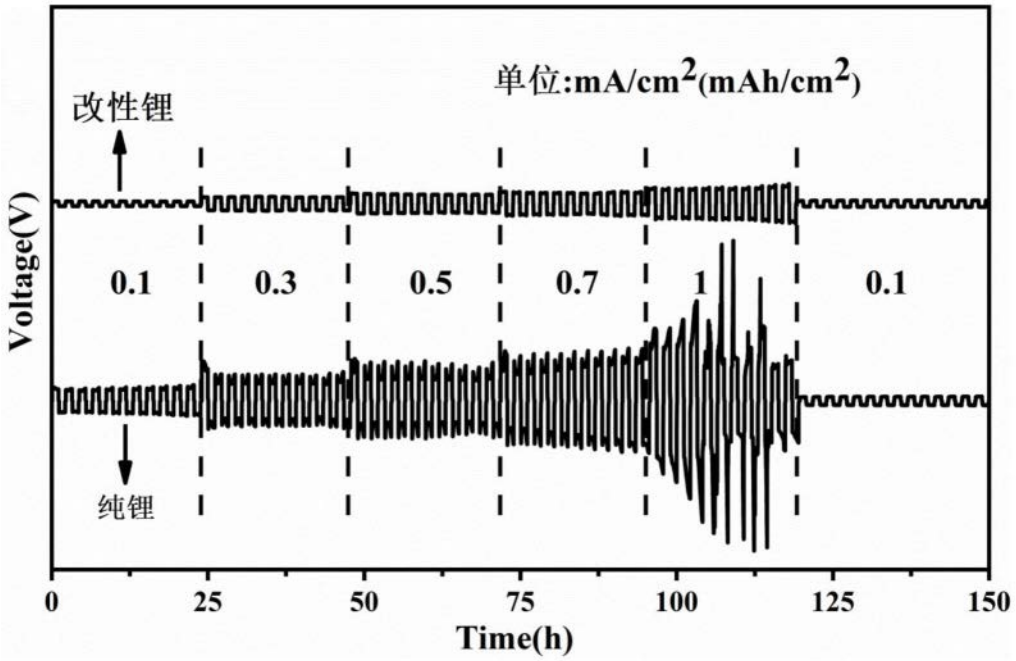

单位:mA/cm2(mAh/cm2)
改性锂
纯锂
0.1
0.3
0.5
0.7
1
0.1
Voltage(V)
0
25
50
75
100
125
150
Time(h)

图5

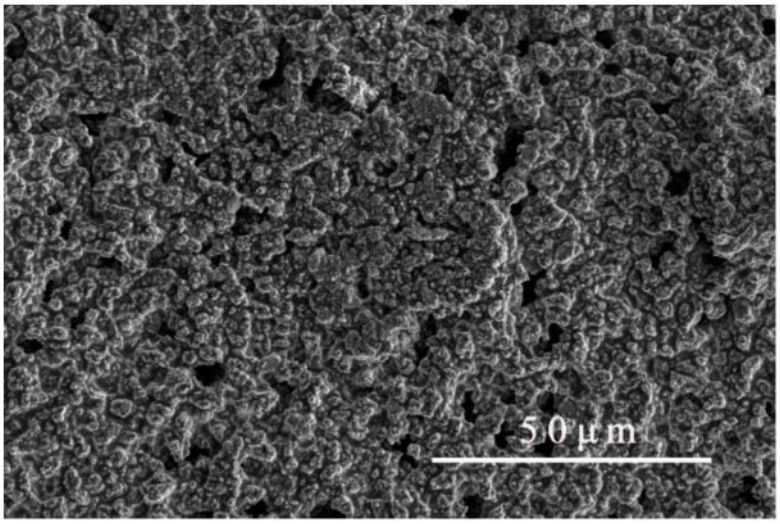

50μm

图6