



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01106431.5

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142610C

[22] 申请日 2001.1.16 [21] 申请号 01106431.5

[71] 专利权人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市武昌珞喻路 1037 号

[72] 发明人 聂进 刘大凡

审查员 田宏

[74] 专利代理机构 华中科技大学专利中心

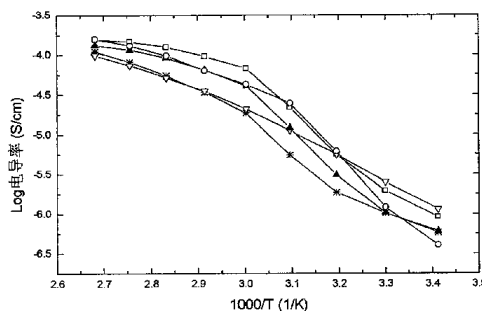
代理人 杨为国 纪元

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称 磺酰亚胺类锂盐的复合固体电解质材料及其制备方法

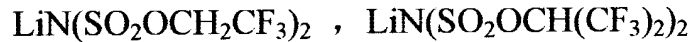
### [57] 摘要

本发明为采用磺酰亚胺类锂盐制备的复合固体电解质材料以及制备方法。该复合固体电解质材料含有磺酰亚胺类锂盐，如多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，聚酚氧基磺酰亚胺锂盐。所说的制备方法为：第一步试剂纯化：将四氢呋喃中压入钠丝回流 3~4 小时，然后蒸出保存。第二步固体电解质的制备：根据 EO:Li 的摩尔比，取锂盐和 PEO (或 PEG) 分别用四氢呋喃溶解，混合，搅拌，回流，真空干燥后保存。该复合电解质材料，具有优越的热稳定性和电化学稳定性。

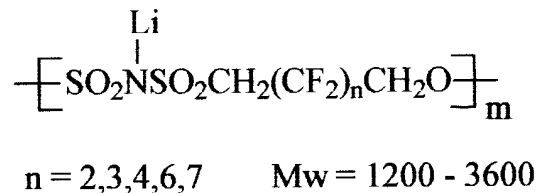


1. 一种复合固体电解质材料，其特征在于，这种复合固体电解质材料是由磺酰亚胺类锂盐与高分子化合物组成。

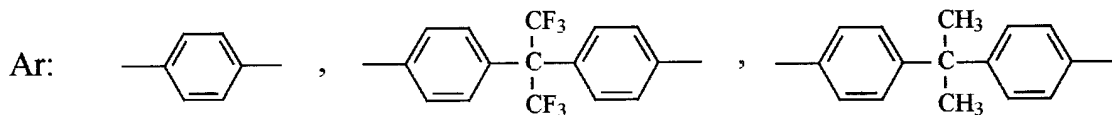
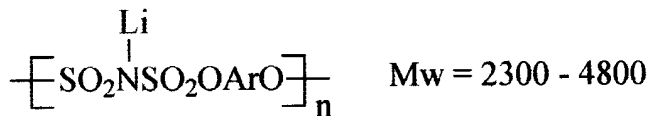
2. 按权利要求 1 所述的固体电解质材料，其特征在于，所指的磺酰亚胺类锂盐是：多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，其结构式为：



3. 按权利要求 1 所述的固体电解质材料，其特征在于，所指的磺酰亚胺类锂盐是：聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，其结构式为：



4. 按权利要求 1 所述的固体电解质材料，其特征在于，所指的磺酰亚胺类锂盐是：聚酚氧基磺酰亚胺锂盐，其结构式为：



5. 一种含磺酰亚胺类锂盐的复合固体电解质材料的制备方法，其特征在于：

第一步，试剂纯化：将四氢呋喃中压入钠丝回流 3~4 小时，然后蒸出，收集 65~66℃ 馏分，馏分中压入钠丝置于干燥环境中保存；

第二步，高分子固体电解质的制备：首先称取 0.2~0.3g 磺酰亚胺类锂盐，根据 EO:Li 的摩尔比，称取 0.11~0.85g 的聚环氧乙烷，两者分别用 50~100mL 四氢呋喃溶解完全，在加热回流的条件下将两种溶液混合，在电磁搅拌、80℃ 回流 1~2 小时，100℃ 真空干燥 24 小时，置于盛有五氧化二磷的真空干燥器中干燥保存 3~5 天。

6. 一种含磺酰亚胺类锂盐的复合固体电解质材料的制备方法，其特征在于：

第一步，试剂纯化：将四氢呋喃中压入钠丝回流 3~4 小时，然后蒸出，收集 65~66℃ 馏分，馏分中压入钠丝置于干燥环境中保存；

第二步，高分子固体电解质的制备：首先称取 0.2~0.3g 磺酰亚胺类锂盐，根据 EO: Li 的摩尔比，称取 0.11~0.85g 的聚乙二醇，两者分别用 50~100mL 四氢呋喃溶解，用加热回流的方法将两种溶液混合，在电磁搅拌、80℃ 回流 1~2 小时，100℃ 真空干燥 24 小时，置于盛有五氧化二磷的真空干燥器中干燥保存 3~5 天。

## 磺酰亚胺类锂盐的复合固体电解质材料及其制备方法

本发明涉及的是采用磺酰亚胺类锂盐制备的复合固体电解质材料以及这种材料的制备方法。

固体电解质材料的种类很多，其中最主要的一种是由高分子化合物与各类碱金属或碱土金属盐组成的复合材料。组成复合材料的高分子化合物有聚环氧乙烷（PEO）、聚环氧丙烷（PPO）、聚乙二醇（PEG）、聚丙烯腈等，金属盐则一般是无机盐，如  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$  等。采用有机盐的电解质材料不多，目前所用的有机盐主要是  $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ （ $\text{LiOTf}$ ）、 $\text{LiNTf}_2$  等。采用无机盐的固体电解质材料，因有无机盐与高分子化合物相容性不好，而导致材料的加工性能不佳等缺点。此外，无论是有无机盐还是有机盐组成的复合材料，其相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$  电极的氧化电位一般小于 5V。以上之不足，显示目前的大多数固体电解质材料，均不能满足正在研发的大功率、全固态锂离子电池的需要。

本专利发明人在日本留学期间合成了一类新的含氟氮超酸锂盐即磺酰亚胺锂盐：包括多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，（2 个化合物），见结构式 I；聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，（5 个化合物），见结构式 II；聚酚氧基磺酰亚胺锂盐，（3 个化合物），见结构式 III。并申请了日本专利(JP 08,217,745)，还对其作为液体电解质的性能进行了研究与开发，研究成果也申请了日本专利（JP 08,339,827）。根据现有技术的固体电解质材料看来，目前还没有使用此类含氟磺酰亚胺锂盐的。

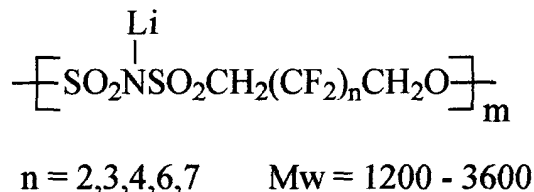
本发明的目的旨在利用这类新型含氟磺酰亚胺锂盐与高分子化合物（如 PEO 等）复合，开发一类可用于在大功率、全固态锂离子电池中固体电解质材料。

本发明所说的磺酰亚胺类锂盐的复合固体电解质材料，是在这种复合固体电解质材料含有磺酰亚胺类锂盐。所说的磺酰亚胺类锂盐是：多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐，聚酚氧基磺酰亚胺锂盐，其结构式分别为下述的结构式 I，结构式 II，结构式 III。

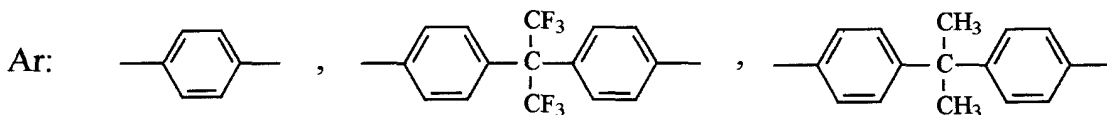
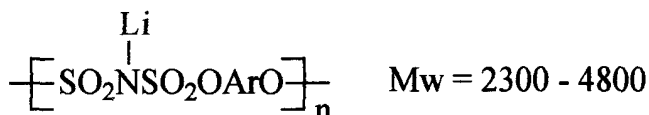
## 结构式 I



## 结构式 II



## 结构式 III



本发明所说的磺酰亚胺类锂盐复合固体电解质材料的制备方法为：

1) 试剂纯化：将四氢呋喃中压入钠丝回流 3~4 小时，然后蒸出（收集 65~66℃ 馏分），馏分中压入钠丝置于干燥环境中保存。

2) 高分子固体电解质的制备：首先称取约 0.2~0.3g 磺酰亚胺类锂盐，根据不同的 EO: Li 的摩尔比（EO 是聚环氧乙烷的最小链结单位，Li 是锂离子）（EO 代表聚环氧乙烷中 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- 链节），称取 0.11~0.85g 的聚环氧乙烷（PEO），（或聚乙二醇（PEG））。两者分别用 50~100mL 四氢呋喃溶解完全（必要时可采取加热回流的方法），如在加热回流的条件下将两种溶液混合，在电磁搅拌、80℃ 回流 1~2 小时，100℃ 真空干燥 24 小时，置于盛有五氧化二磷的真空干燥器中干燥保存 3~5 天后测定其性能。

上述的多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐(2 个化合物)、聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐(5 个化合物)和聚酚氧基磺酰亚胺锂盐(3 个化合物)共计 10 个新型锂盐组成的复合电解质材料，均具有很好的热稳定性，在实验条件下（20~250℃）未发现热分解现象；所有的电解质材料具有十分优越的电化学稳定性，分解电压均大于 5V（相对于 Li/Li<sup>+</sup>），且多数的分解电压大于 5.5V。所有的电解质材料在温度大于 55℃ 时，电导率大于 10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>。部分锂盐的固体电解质材

料的室温电导率接近  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。

本发明的电解质材料的性能测试方法:

#### 络合物凝聚态结构测定

DSC 扫描在 Perkin—Elmer DSC—7 系列热分析系统中进行,  $\text{N}_2$  保护, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

#### 1) 电导率测定

络合物实现压制成  $\phi 10 \times 2\text{mm}$  的圆片 (液态或不能成型直接注入电极系统), 装入直径为  $10\text{mm}$  的一对不锈钢电极系统 (自制) 中, 置于盛有五氧化二磷的大试管中。用 DDS12A 型电导率仪测定其电导率, 测试频率为  $1100\text{Hz}$ , 升温速率  $1 \sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

试样装入后, 预加热至  $100^\circ\text{C}$ , 以保证电极电解质界面接触良好, 同时除去微量水分。然后缓慢降至室温, 在室温下停放约 1 小时后开始升温测定, 测试温度为  $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

#### 2) 电化学稳定性测定

采用循环伏安法测定络合物电化学稳定性。采用三电极体系, 工作电极为不锈钢圆盘, 辅助电极为圆形金属锂片, 采用金属锂带插入电解质中作为参比电极。测试仪器为 HOKUTO DENKO 公司的 HA—501 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT 与 HB-104 FUNCTION GENERATOR 联用, 扫描速率  $1\text{mV}/\text{s}$  电位范围 (相对于  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 由  $0 \sim 6\text{V}$ 。测试温度为  $60^\circ\text{C}$ 。

#### 3) 交流阻抗测定

测试设备为: Schlumberger S1 1286 Electrochemical Interface

S1 1250 Frequency Response Analyzer

测试条件:

1. 三电极体系, 工作电极、辅助电极、参比电极均为金属锂圆片, 工作电极直径  $10\text{mm}$ 。电解质厚度约  $0.3\text{mm}$ 。

2. 三电极体系, 工作电极为直径  $8\text{mm}$  的不锈钢圆片, 辅助电极、参比电极为金属锂。电解质厚度约  $0.5\text{mm}$ 。

3. 测试频率范围  $0.05\text{Hz} \sim 50\text{KHz}$ , ac modulation 为  $10\text{mV}$ , 测试温度分别为  $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

测试效果之一: 聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料和性

能测试。

采用交流阻抗法测定它们的导电性。结果显示，不同结构的锂盐其导电性基本相似，但  $n = 6$  的锂盐具有最高的室温电导率，并且对 PEO 结晶的破坏能力最强（图 1）。采用循环伏安法测定它们的电化学稳定性。多数锂盐的阳极抗氧化电位大于 5.5V，显示具有很好的电化学稳定性（图 2）。采用差热分析法测定了它们的热稳定性，在 20~250°C 范围内未发现分解现象。

测试效果之二：聚酚氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料和性能测试。

采用交流阻抗法测定它们的导电性。结果显示，不同结构的锂盐其导电性基本不同，含氟双酚 A 的锂盐具有最好的导电性能（图 3）。采用循环伏安法测定它们的电化学稳定性。所有锂盐的阳极抗氧化电位大于 5.0V，显示具有很好的电化学稳定性。采用差热分析法测定了它们的热稳定性，在 20~250°C 范围内未发现分解现象。

测试效果之三：多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料性能测试。

采用交流阻抗法测定它们的导电性。结果显示，体积较大的锂盐  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$  的室温电导率接近  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ （图 4）。采用循环伏安法测定它们的电化学稳定性。 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$  的阳极抗氧化电位大于 5.5V，显示具有很好的电化学稳定性。采用差热分析法测定了它们的热稳定性，在 20~250°C 范围内未发现分解现象。

合成磺酰亚胺类锂盐的复合固体电解质材料的实例：

例一：称取约 0.2g 锂盐和 0.3g 的 PEO(或 PEG)。两者分别用 50~100mL 四氢呋喃溶解完全（必要时可采取加热回流的方法），然后将两种溶液混合，在电磁搅拌、80°C 回流 1 小时，100°C 真空干燥 24 小时，置于盛有五氧化二磷的真空干燥器中干燥保存 3 天后测定其性能。

例二：称取约 0.3g 锂盐和 0.7g 的 PEO(或 PEG)。两者分别用 50~100mL 四氢呋喃溶解完全（必要时可采取加热回流的方法），然后将两种溶液混合，在电磁搅拌、80°C 回流 2 小时，100°C 真空干燥 24 小时，置于盛有五氧化二磷的真空干燥器中干燥保存 5 天后测定其性能。

图 1：聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料的电导率随温

度的变化曲线；

图 2：聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料的循环伏安曲线；

图 3：聚酚氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料的电导率随温度的变化曲线；

图 4：多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐的复合固体电解质材料的电导率随温度的变化曲线。

其中图 1，图 3，图 4 的纵坐标表示：电导率 ( $S\ cm^{-1}$ ) 的对数；横坐标表示：绝对温度的倒数的 1000 倍 ( $1/T$ )。

图 2 的纵坐标表示：电流密度 ( $mA/cm^2$ )；横坐标表示：电位 (V)。

图 1 中的符号各表示：

- \* : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (n=2, EO/Li=10);
- : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (n=3, EO/Li=10);
- : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (n=6, EO/Li=8);
- ◇ : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (n=4, EO/Li=10);
- ▲ : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (n=7, EO/Li=12)。

图 3 中的符号各表示：

- : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (1, EO/Li=20);
- : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (2, EO/Li=16);
- ▲ : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (3, EO/Li=24)。

图 4 中的符号各表示：

- : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (1, EO/Li=30);
- : PEO<sub>900,000</sub>- LiPPFSI (2, EO/Li=8)。

图 2 中的符号各表示：

- (a) PEO-LiPPFASI (n=2, EO/Li=10);
- (b) PEO-LiPPFASI (n=3, EO/Li=10);
- (c) PEO-LiPPFASI (n=4, EO/Li=10);
- (d) PEO-LiPPFASI (n=6, EO/Li=8);
- (e) PEO-LiPPFSI (n=7, EO/Li=12)。



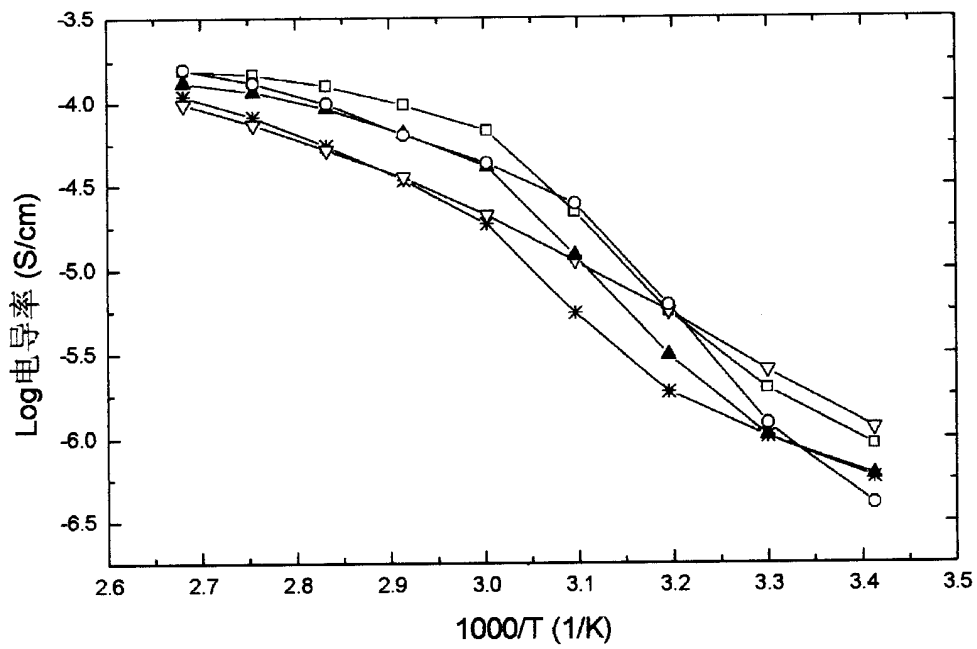


图 1

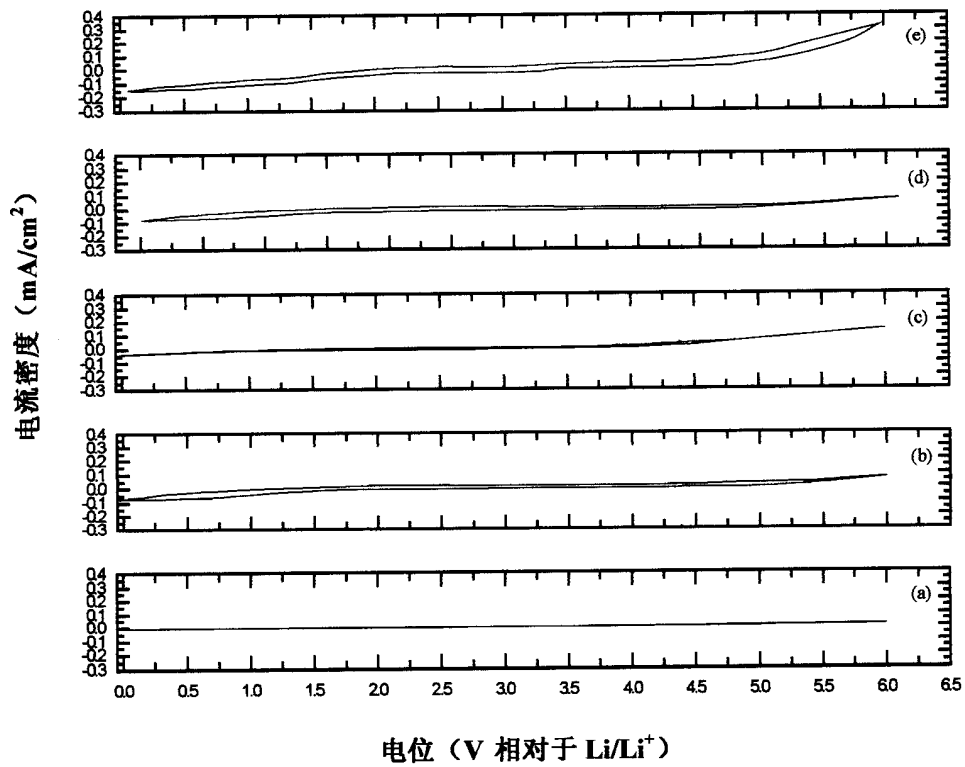


图 2

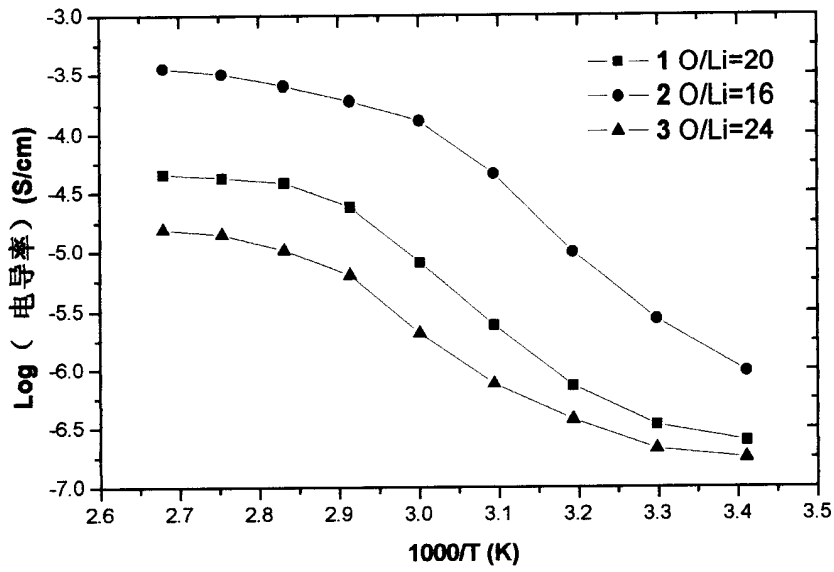


图 3

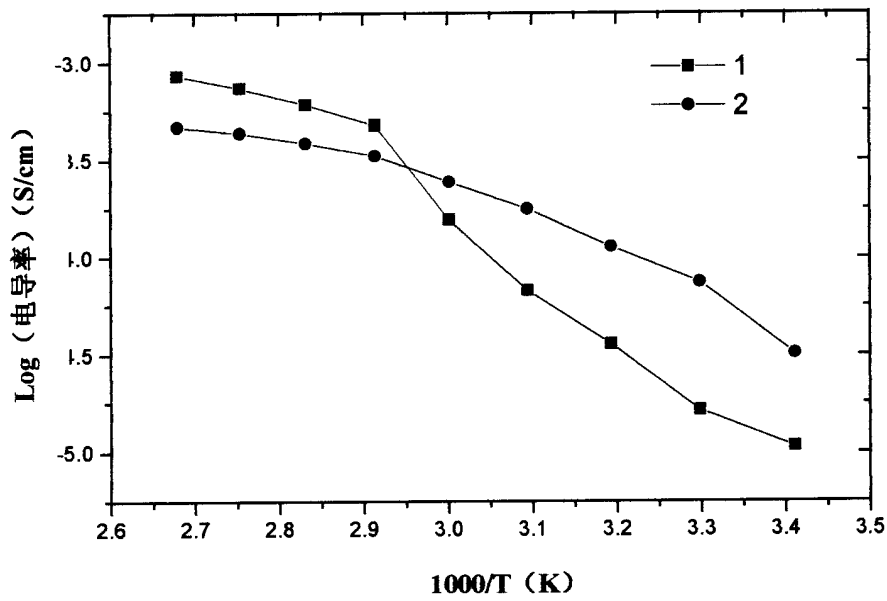


图 4