



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112038695 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 202011053381.1

(22) 申请日 2020.09.29

(71) 申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

(72) 发明人 马越 孙长春

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心

61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

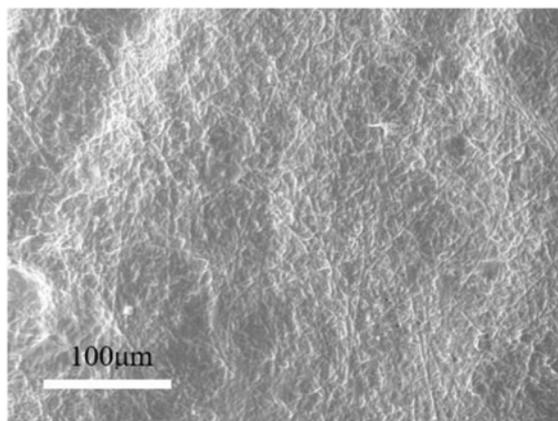
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及制备方法,选用磷酸三酯类溶液作为固态聚合物电解质的改性填料,以聚环氧乙烯为基体,高氯酸锂或双三氟甲烷磺酰亚胺锂为锂盐,通过溶液浇铸法制备得到所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质。引入的磷酸三酯类溶液在受热分解后产生具有阻燃效用的磷酸基团,对提高电解质的阻燃性能有较大的贡献。采用本发明所述方法制备的磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质不仅具有良好的离子电导率、电化学稳定性,同时具有优异的阻燃性能,应用到全固态锂电池中可以极大提高电池的安全性。



1. 一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质,其特征在于:以磷酸三酯类溶液作为改性液体,以聚环氧乙烯PEO为基体,高氯酸锂或双三氟甲烷磺酰亚胺锂为锂盐,其中:PEO:Li<sup>+</sup>的摩尔比为10:1~17:1;所述磷酸三酯类溶液的用量为聚合物基体和锂盐总质量的2-3倍。

2. 根据权利要求1所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质,其特征在于:所述磷酸三酯类溶液为磷酸三甲酯TMP和磷酸三乙酯TEP中的任意一种或混合溶液。

3. 根据权利要求1所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质,其特征在于:所述PEO:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1。

4. 根据权利要求1所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质,其特征在于:所述聚环氧乙烯PEO的分子量范围为600000~1000000。

5. 根据权利要求1所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质,其特征在于:所述聚环氧乙烯PEO的分子量为1000000。

6. 一种权利要求1~5任一项所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤1:按比例称取PEO、LiTFSI或LiClO<sub>4</sub>、磷酸三酯类溶液溶解于乙腈中,磁力搅拌至均匀溶液;所述乙腈为总质量的8~9倍;

步骤2:将溶液浇铸于聚四氟乙烯培养皿中,室温挥发除去溶剂后在40~70℃进行干燥6~24h,得到磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述步骤1的搅拌速度为400~600rpm。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述步骤1的搅拌速度为530rpm。

9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述步骤1的搅拌时间为6~18h。

10. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述步骤2的干燥的时间12~18h,干燥的温度为60℃。

## 磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂电池电解质领域,涉及一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着可再生能源在世界各国的蓬勃发展,作为最高效的储能装置—锂电池的市场潜力巨大。随着生活生产需求的不断提高,如何实现更快速充电以及更高的能量密度是锂电池发展的必然趋势。固态锂电池被认为是未来锂电池发展的方向之一,而固态电解质作为固态电池的核心构件而受到人们的广泛研究和追捧。其中固态聚合物电解质由于制备工艺简单,柔性好以及具有良好的界面相容性被认为是固态电解质的突破点,最为受关注的聚合物基体为聚氧化乙烯(PEO),但是PEO的易燃性往往被忽略,尤其是将其应用在锂电池中时,在热失控的条件下PEO的易燃性极易被放大,造成不可挽回的安全事故。

[0003] 磷酸三酯类溶液为磷系阻燃剂,当其被应用于固态聚合物电解质时其阻燃机理为阻燃添加剂受热时释放出具有阻燃性能的自由基,该自由基可以捕获气相中的氢自由基或氢氧自由基,从而阻止氢氧自由基的链式反应,使燃烧无法进行或难以进行,提高锂电池的安全性能。

### 发明内容

[0004] 要解决的技术问题

[0005] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及制备方法,选用磷酸三酯类溶液作为固态聚合物电解质改性溶液,通过溶液浇铸法制备得到具有优异阻燃性的PEO基固态聚合物电解质。

[0006] 技术方案

[0007] 一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质,其特征在于:以磷酸三酯类溶液作为改性液体,以聚环氧乙烷PEO为基体,高氯酸锂或双三氟甲烷磺酰亚胺锂为锂盐,其中:PEO:Li<sup>+</sup>的摩尔比为10:1~17:1;所述磷酸三酯类溶液的用量为聚合物基体和锂盐总质量的2-3倍。

[0008] 所述磷酸三酯类溶液为磷酸三甲酯TMP和磷酸三乙酯TEP中的任意一种或混合溶液。

[0009] 所述PEO:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1。

[0010] 所述聚环氧乙烷PEO的分子量范围为600000~1000000。

[0011] 所述聚环氧乙烷PEO的分子量为1000000。

[0012] 一种所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质的制备方法,其特征在于步骤如下:

[0013] 步骤1:按比例称取PEO、LiTFSI或LiClO<sub>4</sub>、磷酸三酯类溶液溶解于乙腈中,磁力搅拌至均匀溶液;所述乙腈为总质量的8~9倍;

[0014] 步骤2:将溶液浇铸于聚四氟乙烯培养皿中,室温挥发除去溶剂后在40~70℃进行干燥6~24h,得到磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质。

[0015] 所述步骤1的搅拌速度为400~600rpm。

[0016] 所述步骤1的搅拌速度为530rpm。

[0017] 所述步骤1的搅拌时间为6~18h。

[0018] 所述步骤2的干燥的时间12~18h,干燥的温度为60℃。

[0019] 有益效果

[0020] 本发明提出的一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及制备方法,选用磷酸三酯类溶液作为固态聚合物电解质的改性填料,以聚环氧乙烯为基体,高氯酸锂或双三氟甲烷磺酰亚胺锂为锂盐,通过溶液浇铸法制备得到所述磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质。引入的磷酸三酯类溶液在受热分解后产生具有阻燃效用的磷酸基团,对提高电解质的阻燃性能有较大的贡献。采用本发明所述方法制备的磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质不仅具有良好的离子电导率、电化学稳定性,同时具有优异的阻燃性能,应用到全固态锂电池中可以极大提高电池的安全性。

[0021] 图1为本发明实施例1产物样品的燃烧结果测试图。根据图1结果显示,在加入磷酸三酯类溶液后,所制备的固态聚合物电解质膜无法点燃,显示出优异的阻燃性。

[0022] 图2为本发明实施例2产物样品的扫描电镜图。从扫描电镜图中可以看到得到的电解质膜各组分分散均匀,未见团聚现象,这说明所加入的磷酸三酯类溶液未改变电解质膜的其他性质。

[0023] 图3为本发明实施例3产物样品的线性扫描伏安测试(LSV)结果图。LSV测试显示磷酸三酯类溶液改性PEO基阻燃固态聚合物电解质的电化学稳定窗口达到了4.86V,可以匹配现阶段几乎所有电极材料的使用。

[0024] 图4为本发明实施例4产物样品的55℃下电化学阻抗图谱。从图中可以读出锂离子传导阻抗值约为43ohm,接近商用液态电解质的数值。

[0025] 图5为本发明实施例5产物样品在55℃充放电测试曲线。以磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)和锂金属为电极材料,对磷酸三酯类溶液改性PEO基阻燃固态聚合物电解质组装电池进行充放电测试。第一圈库伦效率接近100%,优于传统商用液态电解质的测试结果。

[0026] 与现有技术相比,本发明通过引入磷酸三酯类溶液作为改性溶液,在没有大幅提高成本的前提下极大的提高了阻燃性,同时保证了电化学稳定性和离子电导率的增加,为制备高安全性的全固态锂电池的核心构件提供了有力保障。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1产物样品的燃烧测试结果图。

[0028] 图2为本发明实施例2产物样品的扫描电镜图。

[0029] 图3为本发明实施例3产物样品的线性扫描伏安测试结果图。

[0030] 图4为本发明实施例4产物样品的电化学阻抗图谱。

[0031] 图5为本发明实施例5产物样品在55℃充放电测试曲线。

### 具体实施方式

[0032] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述：

[0033] 下面对本发明实施方式的涉及的一种磷酸三酯类溶液改性的阻燃固态聚合物电解质及其制备方法进行具体说明。

[0034] 实施例1：

[0035] 步骤1：将LiTFSI、PEO ( $M_w=10^6\text{g mol}^{-1}$ )、磷酸三甲酯溶液置于50℃真空烘箱内干燥24h，置于手套箱中备用。

[0036] 步骤2：按比例称取步骤1干燥所得PEO、LiTFSI和磷酸三甲酯溶液，磷酸三甲酯溶液的质量为聚合物基底和锂盐总质量的2倍，控制E0:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1，将称取好的药品置于烧杯中，加入乙腈(质量为已称取药品总质量的9倍)，室温强力搅拌12h。

[0037] 步骤3：将所得溶液倾倒入于聚四氟乙烯板上，自然平流，于通风橱中室温挥发出去溶剂。

[0038] 步骤4：将膜撕下后置于聚四氟乙烯培养皿中，在60℃真空烘箱内干燥12h进一步去除溶剂后得到磷酸三甲酯溶液作为改性溶液的PEO基阻燃固态聚合物电解质。

[0039] 实施例2：

[0040] 步骤1：将LiTFSI、PEO ( $M_w=10^6\text{g mol}^{-1}$ )、磷酸三乙酯溶液置于50℃真空烘箱内干燥24h，置于手套箱中备用。

[0041] 步骤2：按比例称取步骤1干燥所得PEO、LiTFSI和磷酸三乙酯溶液，磷酸三乙酯溶液的质量为聚合物基底和锂盐总质量的2倍，控制E0:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1，将称取好的药品置于烧杯中，加入乙腈(质量为已称取药品总质量的9倍)，室温强力搅拌12h。

[0042] 步骤3：将所得溶液倾倒入于聚四氟乙烯板上，自然平流，于通风橱中室温挥发出去溶剂。

[0043] 步骤4：将膜撕下后置于聚四氟乙烯培养皿中，在60℃真空烘箱内干燥12h进一步去除溶剂后得到磷酸三乙酯溶液作为改性溶液的PEO基阻燃固态聚合物电解质。

[0044] 实施例3：

[0045] 步骤1：将LiTFSI、PEO ( $M_w=10^6\text{g mol}^{-1}$ )、磷酸三甲酯与磷酸三乙酯溶液置于50℃真空烘箱内干燥24h，置于手套箱中备用。

[0046] 步骤2：按比例称取步骤1干燥所得PEO、LiTFSI和磷酸三甲酯和磷酸三乙酯等质量混合的溶液，混合溶液的质量为聚合物基底和锂盐总质量的2倍，控制E0:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1，将称取好的药品置于烧杯中，加入乙腈(质量为已称取药品总质量的9倍)，室温强力搅拌12h。

[0047] 步骤3：将所得溶液倾倒入于聚四氟乙烯板上，自然平流，于通风橱中室温挥发出去溶剂。

[0048] 步骤4：将膜撕下后置于聚四氟乙烯培养皿中，在60℃真空烘箱内干燥12h进一步去除溶剂后得到磷酸三甲酯和磷酸三乙酯混合溶液作为改性溶液的PEO基阻燃固态聚合物电解质。

[0049] 实施例4：

[0050] 步骤1：将LiClO<sub>4</sub>、PEO ( $M_w=10^6\text{g mol}^{-1}$ )、磷酸三甲酯溶液置于50℃真空烘箱内干燥24h，置于手套箱中备用。

[0051] 步骤2:按比例称取步骤1干燥所得PEO、LiClO<sub>4</sub>和磷酸三甲酯溶液,磷酸三甲酯溶液的质量为聚合物基底和锂盐总质量的2倍,控制E0:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1,将称取好的药品置于烧杯中,加入乙腈(质量为已称取药品总质量的9倍),室温强力搅拌12h。

[0052] 步骤3:将所得溶液倾倒入于聚四氟乙烯板上,自然平流,于通风橱中室温挥发出去溶剂。

[0053] 步骤4:将膜撕下后置于聚四氟乙烯培养皿中,在60℃真空烘箱内干燥12h进一步去除溶剂后得到磷酸三甲酯溶液作为改性溶剂的PEO基阻燃固态聚合物电解质。

[0054] 实施例5:

[0055] 步骤1:将LiTFSI、PEO ( $M_w=6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ )、磷酸三甲酯溶液置于50℃真空烘箱内干燥24h,置于手套箱中备用。

[0056] 步骤2:按比例称取步骤1干燥所得PEO、LiTFSI和磷酸三甲酯溶液,磷酸三甲酯溶液的质量为聚合物基底和锂盐总质量的2倍,控制E0:Li<sup>+</sup>的摩尔比为15:1,将称取好的药品置于烧杯中,加入乙腈(质量为已称取药品总质量的9倍),室温强力搅拌12h。

[0057] 步骤3:将所得溶液倾倒入于聚四氟乙烯板上,自然平流,于通风橱中室温挥发出去溶剂。

[0058] 步骤4:将膜撕下后置于聚四氟乙烯培养皿中,在60℃真空烘箱内干燥12h进一步去除溶剂后得到磷酸三甲酯溶液作为改性溶液的PEO基阻燃固态聚合物电解质。



图1

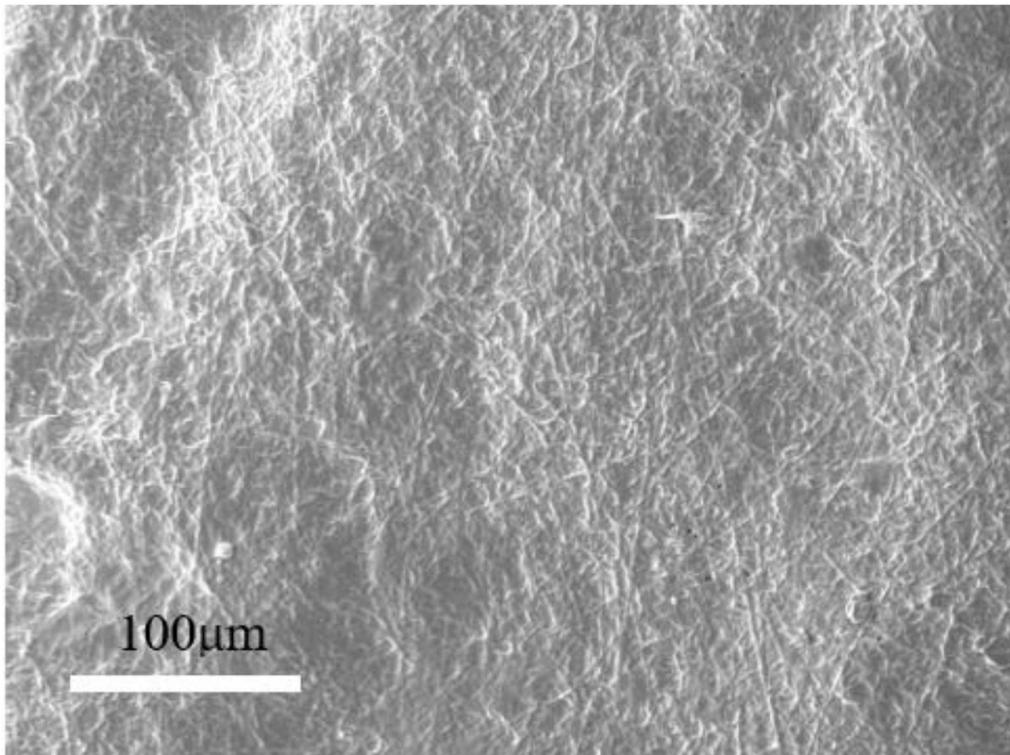


图2

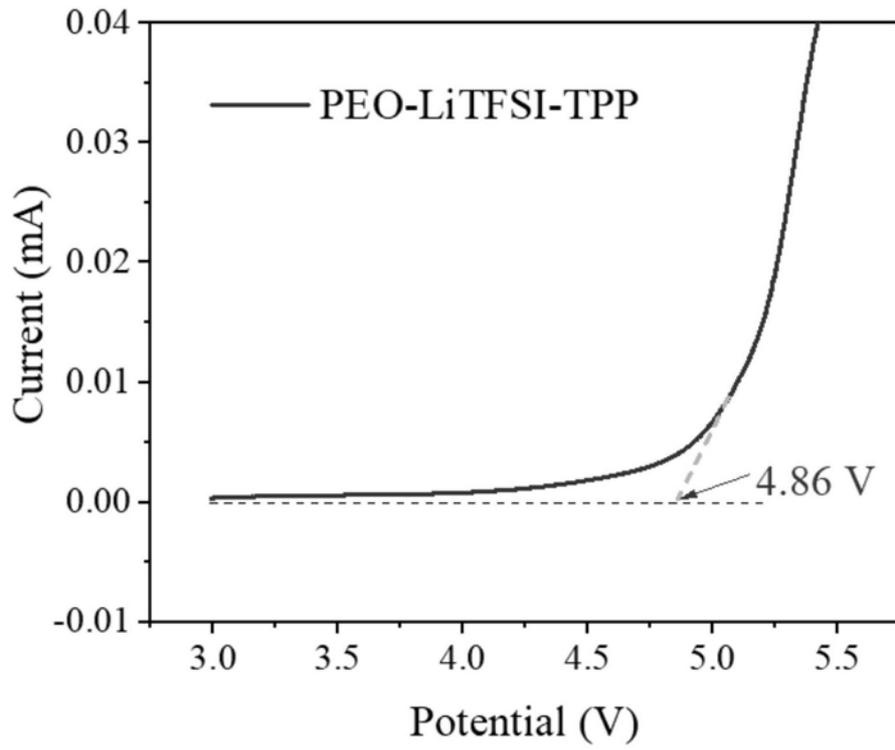


图3

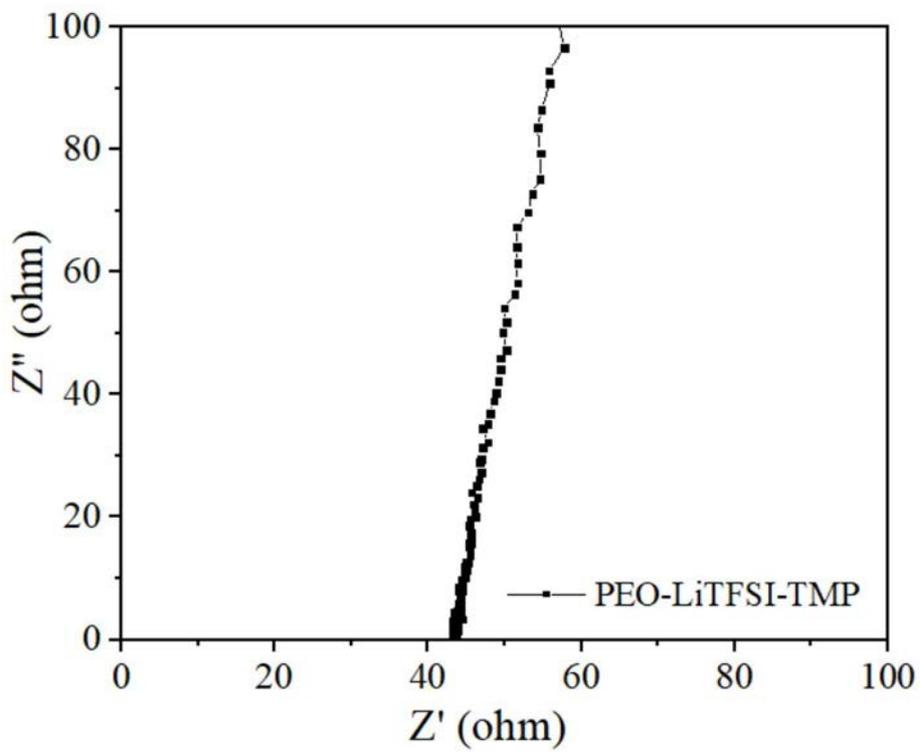


图4

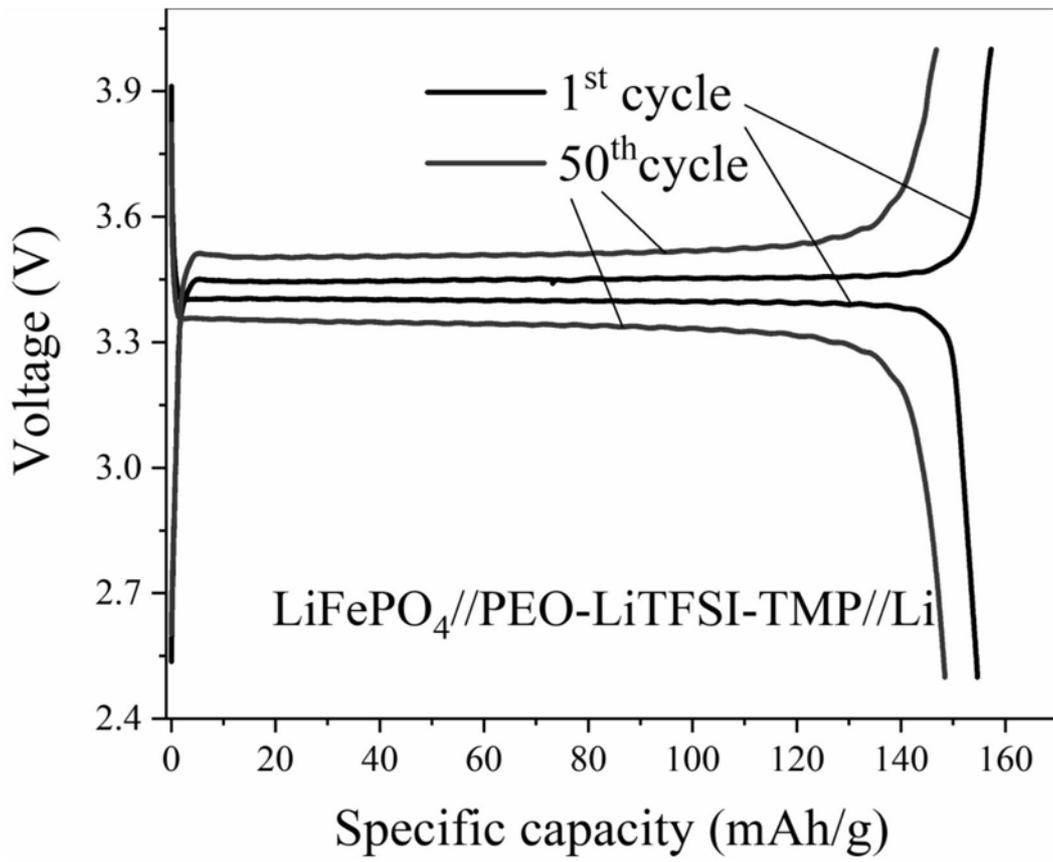


图5