



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117199515 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202311046400.1

C08F 122/14 (2006.01)

(22) 申请日 2023.08.18

(71) 申请人 上海电气集团股份有限公司  
地址 200050 上海市长宁区兴义路8号30层

(72) 发明人 陈婧晗 苏秀丽 周兰 李旺  
廖文俊

(74) 专利代理机构 上海申新律师事务所 31272  
专利代理师 林志豪

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08F 122/38 (2006.01)

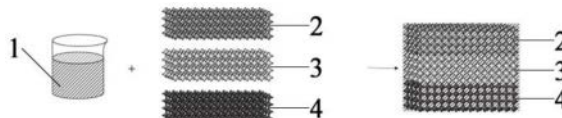
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种原位聚合电解质的前驱体溶液及由其制得的固态电池

(57) 摘要

本发明涉及一种原位聚合电解质的前驱体溶液,包括:电解液、聚合物单体以及引发剂;电解液包括:有机溶剂以及锂盐;有机溶剂选自:碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯或氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;锂盐于电解液中的摩尔浓度为1mol/L-2.6mol/L,锂盐选自:三氟甲烷磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、六氟磷酸锂或四氟硼酸锂中的至少一种;聚合物单体于前驱体溶液中的质量浓度为3%-10%;引发剂于前驱体溶液中的质量浓度为聚合物单体质量的0.5%-2%。本发明的电解质采用前驱体溶液原位聚合的方法进行制备,能够有效避免电解液泄漏,抑制锂枝晶生成,保证室温离子电导率的同时赋予电解质一定的机械强度,提升电解质电化学窗口,能够更好地匹配高电压正极材料以获得高能量密度的锂离子电池。



1. 一种原位聚合电解质的前驱体溶液,其特征在于,包括电解液、聚合物单体以及引发剂;其中,所述电解液,包括有机溶剂以及锂盐;

所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯或氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;

所述锂盐于所述电解液中的摩尔浓度为 $1\text{mol/L}$ - $2.6\text{mol/L}$ ,所述锂盐选自:三氟甲烷磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、六氟磷酸锂或四氟硼酸锂中的至少一种;

所述聚合物单体于所述前驱体溶液中的质量浓度为 $3\%$ - $10\%$ ;

所述引发剂于所述前驱体溶液中的质量浓度为所述聚合物单体质量的 $0.5\%$ - $2\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的前驱体溶液,其特征在于,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯以及氟代碳酸乙烯酯,所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯与所述氟代碳酸乙烯酯的体积比为 $1:1:1$ ;或所述有机溶剂为碳酸乙烯酯以及碳酸甲乙酯,所述碳酸乙烯酯与所述碳酸甲乙酯的体积比为 $2:3$ 。

3. 根据权利要求1所述的前驱体溶液,其特征在于,所述锂盐为三氟甲烷磺酰亚胺锂以及双草酸硼酸锂,所述三氟甲烷磺酰亚胺锂与所述双草酸硼酸锂的摩尔比为 $3:2$ 。

4. 根据权利要求1所述的前驱体溶液,其特征在于,所述锂盐为六氟磷酸锂。

5. 根据权利要求1所述的前驱体溶液,其特征在于,所述聚合物单体为 $N,N$ -亚甲基双丙烯酰胺或乙二醇二甲基丙烯酸酯中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的前驱体溶液,其特征在于,所述引发剂为偶氮二异丁腈。

7. 根据权利要求6所述的前驱体溶液,其特征在于,所述引发剂于所述前驱体溶液中的质量浓度为所述聚合物单体质量的 $0.5\%$ 。

8. 一种固态电池的制备方法,其特征在于,步骤包括:

S1、依次制备多孔正极极片、多孔电解质膜以及多孔负极极片;

S2、制备如权利要求1-7任一项所述的前驱体溶液;

S3、将所述多孔正极极片、所述多孔电解质膜以及所述多孔负极极片均于所述前驱体溶液中浸泡润湿后,以负极外壳、所述多孔负极极片、所述多孔电解质膜、所述多孔正极极片以及正极外壳的顺序组装,封口并于 $60^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ 下静置 $4\text{h}$ - $6\text{h}$ ,即得所述固态电池。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,组装时还添加 $50\mu\text{L}$ - $100\mu\text{L}$ 的所述前驱体溶液。

10. 一种采用如权利要求8-9任一项所述制备方法制得的固态电池。

## 一种原位聚合电解质的前驱体溶液及由其制得的固态电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固态电池领域,尤其涉及一种原位聚合电解质的前驱体溶液及由其制得的固态电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池已广泛应用于智能电子设备、电动汽车、智能电网等各种领域。如今,用电设备的不断发展对高性能、高安全性的锂离子电池提出了越来越高的要求,提高锂离子电池的能量密度仍然是目前研究关注的重点。

[0003] 通常,探索能量密度更高的电极材料和提高现有电极材料的负载量是提升电池能量密度的有效方法。现有商业化的锂电池将活性物质制备成电极浆料涂布于集流体上,再通过脱除溶剂制成电极。厚电极的设计和使用是实现中电池高能量输出的方法之一,电极厚度的增加意味着电极活性物质含量的增加,进而实现电极材料的高容量与高能量密度。然而,在电极设计过程中,电极厚度和电极性能之间需要进行折中。电极的厚度越大,电池中离子传输距离越大,且电阻也越大,导致其比容量和放电电压较低。此外,若电极厚度过厚,N-甲基吡咯烷酮(NMP)脱除过程中会导致电极内部微结构变化,破坏电极电化学性能,因此电极活性物质负载量受限于电极厚度(常规标准电极厚度约70 $\mu\text{m}$ )。厚电极内部连续的孔结构和长程导电网络是设计高性能厚电极的关键。

[0004] 与此同时,锂离子电池的安全性也是研究中不可忽视的问题。传统锂离子电池中的液态电解质存在易漏液、短路、溶剂易挥发等安全性问题,其在高压下的不稳定性也容易导致电池性能的下降,难以与高压正极材料匹配,而固态电解质由于其高安全性、宽电化学窗口、良好的加工性能等特点则成为了近年来研究工作的热点。其中,凝胶电解质兼具有固体和液体的特性,既有一定的粘结性与机械强度,又能保证良好的离子扩散传输效率。

[0005] 本发明以非溶剂诱导相沉淀法制备柔性自支撑的多孔厚电极,达到更高的活性物质负载量,制备具有高能量密度的固态电池。该固态电池采用原位聚合的方式,将凝胶固态电解质的前驱体溶液同时渗透到多孔正极极片、多孔电解质膜与多孔负极极片中,再进行热聚合固化,通过凝胶固态电解质将多孔正极极片、多孔电解质膜与多孔负极极片合为一体,能有效提高电极和电解质的界面接触性能。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术中的不足,提供一种原位聚合电解质的前驱体溶液及由其制得的固态电池。

[0007] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案是:

[0008] 本发明的第一方面是提供一种原位聚合电解质的前驱体溶液,包括:电解液、聚合物单体以及引发剂;其中,

[0009] 所述电解液,包括:有机溶剂以及锂盐;

[0010] 所述有机溶剂选自:碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯或氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;

- [0011] 所述锂盐于所述电解液中的摩尔浓度为1mol/L-2.6mol/L,所述锂盐选自:三氟甲烷磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、六氟磷酸锂或四氟硼酸锂中的至少一种;
- [0012] 所述聚合物单体于所述前驱体溶液中的质量浓度为3%-10%;
- [0013] 所述引发剂于所述前驱体溶液中的质量浓度为所述聚合物单体质量的0.5%-2%。
- [0014] 优选地,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯以及氟代碳酸乙烯酯,所述碳酸乙烯酯、所述碳酸甲乙酯与所述氟代碳酸乙烯酯的体积比为1:1:1。
- [0015] 优选地,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯以及碳酸甲乙酯,所述碳酸乙烯酯与所述碳酸甲乙酯的体积比为2:3。
- [0016] 优选地,所述锂盐为三氟甲烷磺酰亚胺锂以及双草酸硼酸锂,所述三氟甲烷磺酰亚胺锂与所述双草酸硼酸锂的摩尔比为3:2。
- [0017] 优选地,所述锂盐为六氟磷酸锂。
- [0018] 优选地,所述聚合物单体为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺或乙二醇二甲基丙烯酸酯中的至少一种。
- [0019] 优选地,所述引发剂为偶氮二异丁腈。
- [0020] 优选地,所述引发剂于所述前驱体溶液中的质量浓度为所述聚合物单体质量的0.5%。
- [0021] 本发明的第二方面是提供一种固态电池的制备方法,步骤包括:
- [0022] S1、依次制备多孔正极极片、多孔电解质膜以及多孔负极极片;
- [0023] S2、制备如前所述的前驱体溶液;
- [0024] S3、将所述多孔正极极片、所述多孔电解质膜以及所述多孔负极极片均于所述前驱体溶液中浸泡润湿后,以负极外壳、所述多孔负极极片、所述多孔电解质膜、所述多孔正极极片以及正极外壳的顺序组装,封口并于60℃-80℃下静置4h-6h,即得所述固态电池。
- [0025] 优选地,所述多孔正极极片的制备方法包括:将正极活性材料、导电炭黑以及粘结剂溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮中;通过刮刀涂覆于洁净的铝箔表面;室温静置后,转移至异丙醇沉淀池中,沉淀完全后,转移于鼓风干燥箱中,干燥后,通过裁片机冲压,转移至真空烘箱中,干燥后,即得所述多孔正极极片。
- [0026] 优选地,所述多孔电解质膜的制备方法包括:将活性陶瓷电解质粉末LATP与聚合物基体溶解于N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀后,加入异丙醇,继续搅拌均匀;通过刮刀涂覆于洁净的基板表面;室温静置后,转移至烘箱中烘干,于真空烘箱中干燥后,即得所述多孔电解质膜。
- [0027] 优选地,所述多孔负极极片的制备方法包括:将负极活性材料、导电炭黑以及粘结剂溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮中;通过刮刀涂覆于洁净的铜箔表面;室温静置后,转移至去离子水沉淀池中,沉淀完全后,转移于鼓风干燥箱中,干燥后,通过裁片机冲压,转移至真空烘箱中,干燥后,即得所述多孔负极极片。
- [0028] 优选地,组装时还添加50 $\mu$ L-100 $\mu$ L的所述前驱体溶液。
- [0029] 本发明的第三方面是提供一种采用如前所述制备方法制得的固态电池。
- [0030] 本发明采用以上技术方案,与现有技术相比,具有如下技术效果:
- [0031] 本发明的电解质采用前驱体溶液原位聚合的方法进行制备,能够有效避免电解液

泄漏,抑制锂枝晶生成,保证室温离子电导率的同时赋予电解质一定的机械强度,提升电解质电化学窗口,能够更好地匹配高电压正极材料以获得高能量密度的锂离子电池;多孔正极极片、多孔电解质膜以及多孔负极极片均为连续多孔隙结构,原位聚合后的电解质将三者连接起来实现一体化,增大电解质与电极活性物质的接触,有效降低电解质/电极之间的界面电阻。

### 附图说明

[0032] 图1为本发明中固态电池的制备流程示意图;

[0033] 其中,附图标记包括:

[0034] 原位聚合电解质的前驱体溶液1;多孔正极极片2;多孔电解质膜3;多孔负极极片4。

### 具体实施方式

[0035] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0037] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明,但不作为本发明的限定。

[0038] 实施例1

[0039] 本实施例提供一种固态电池及其制备方法,制备的步骤包括:

[0040] S1-1、制备三元共聚聚酰亚胺:依次称取3.20g的2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、2.24g的2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯丙咪唑(BIA),以及6.44g的3,3',4,4'-二苯酮甲酸二酐(BTDA)作为单体,溶解于足量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,在氮气氛围以及高温下一步合成可溶性三元共聚聚酰亚胺(PI),三元共聚聚酰亚胺中2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯与2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯丙咪唑的摩尔比为1:1;

[0041] S1-2、制备多孔正极极片2:正极活性材料为622型镍钴锰三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ;粘结剂为三元共聚聚酰亚胺以及聚偏氟乙烯(PVDF),三元共聚聚酰亚胺于粘结剂中的质量浓度为30%;依次称取正极活性材料、导电炭黑以及粘结剂,正极活性材料、导电炭黑与粘结剂的质量比为88:5:7,溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮中;通过刮刀涂覆于洁净的铝箔表面,涂布厚度为500 $\mu\text{m}$ ;室温静置5min后,转移至异丙醇沉淀池中,60min沉淀完全后,转移于鼓风干燥箱中,于80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2h后,通过裁片机冲压,即得直径为10mm的圆形正极极片,转移至真空烘箱中,于110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12h,以充分去除水分并释放形变应力,转移至手套箱中称重备用;

[0042] S1-3、制备多孔电解质膜3:将活性陶瓷电解质粉末LATP与聚合物基体(三元共聚聚酰亚胺以及聚偏氟乙烯)溶解于N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀后,加入异丙醇,继续搅拌均匀,LATP于其中的总质量浓度为5%,三元共聚聚酰亚胺于其中的总质量浓度为2%,聚偏氟乙烯于其中的总质量浓度为8%,异丙醇于其中的总质量浓度为10%;通过刮刀涂覆于洁

净的基板表面,涂布厚度为100 $\mu\text{m}$ ;室温静置10min后,转移至烘箱中,先于50 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1h,再于80 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1h,所得多孔电解质膜3于真空烘箱中干燥12h后,转移至手套箱中备用;

[0043] S1-4、制备多孔负极极片4:负极活性材料为石墨;粘结剂为三元共聚聚酰亚胺以及聚偏氟乙烯(PVDF),三元共聚聚酰亚胺于粘结剂中的质量浓度为30%;依次称取负极活性材料、导电炭黑以及粘结剂,负极活性材料、导电炭黑与粘结剂的质量比为87:5:8,溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮中;通过刮刀涂覆于洁净的铜箔表面,涂布厚度为200 $\mu\text{m}$ ;室温静置5min后,转移至去离子水沉淀池中,60min沉淀完全后,转移于鼓风干燥箱中,于80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2h后,通过裁片机冲压,即得直径为12mm的圆形负极极片,转移至真空烘箱中,于80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12h,以充分去除水分并释放形变应力,转移至手套箱中称重备用;

[0044] S2、制备原位聚合电解质的前驱体溶液1:有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)以及氟代碳酸乙烯酯(FEC),碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯与氟代碳酸乙烯酯的体积比为1:1:1;锂盐为三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSi)以及双草酸硼酸锂(LiBOB),三氟甲烷磺酰亚胺锂与双草酸硼酸锂的摩尔比为3:2,锂盐于电解液中的摩尔浓度为1mol/L;于电解液中加入聚合物单体(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺)以及引发剂(偶氮二异丁腈,AIBN),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺于前驱体溶液中的质量浓度为3%,偶氮二异丁腈于前驱体溶液中的质量浓度为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺质量的0.5%;混合均匀后,即得原位聚合电解质的前驱体溶液1;

[0045] S3、将多孔正极极片2、多孔电解质膜3以及多孔负极极片4均于前驱体溶液中浸泡润湿后,以负极外壳、多孔负极极片4、多孔电解质膜3、多孔正极极片2以及正极外壳的顺序组装,组装时还添加50 $\mu\text{L}$ -100 $\mu\text{L}$ 的前驱体溶液;封口并于60 $^{\circ}\text{C}$ 下静置4h,即得固态电池。

[0046] 检测实施例1

[0047] 以不锈钢片(SS)或/和锂片(Li)替代实施例1中的多孔正极极片2以及多孔负极极片4,分别制得SS/GPE/SS、SS/GPE/Li以及Li/GPE/Li(正极/电解质/负极),将SS/GPE/SS用于测试离子电导率,SS/GPE/Li用于测试循环伏安法,Li/GPE/Li用于测试锂离子迁移数。

[0048] 实施例2

[0049] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例1的区别在于:

[0050] 步骤S1-3中,三元共聚聚酰亚胺于其中的总质量浓度为4%。

[0051] 实施例3

[0052] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例2的区别在于:

[0053] 步骤S2中,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺于前驱体溶液中的质量浓度为5%。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例3的区别在于:

[0056] 步骤S1-4中,负极活性材料为硅碳复合材料,负极活性材料、导电炭黑与粘结剂的质量比为87:5:8。

[0057] 实施例5

[0058] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例4的区别在于:

[0059] 步骤S2中,锂盐为六氟磷酸锂。

[0060] 实施例6

[0061] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例5的区别在于:

[0062] 步骤S2中,有机溶剂为碳酸甲乙酯以及碳酸甲乙酯,碳酸甲乙酯与碳酸甲乙酯的体积比为2:3。

[0063] 实施例7

[0064] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例6的区别在于:

[0065] 步骤S2中,锂盐于电解液中的摩尔浓度为2.5mol/L。

[0066] 实施例8

[0067] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例7的区别在于:

[0068] 步骤S2中,聚合物单体为乙二醇二甲基丙烯酸酯。

[0069] 实施例9

[0070] 本实施例提供另一种固态电池及其制备方法,与实施例8的区别在于:

[0071] 步骤S1-2中,正极活性材料、导电炭黑以及粘结剂溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮中后,通过刮刀涂覆于洁净的玻璃板表面;

[0072] 步骤S1-4中,粘结剂为(聚偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物(PVDF-HFP),负极活性材料、导电炭黑以及粘结剂溶解于适量的N-甲基吡咯烷酮中后,通过刮刀涂覆于洁净的玻璃板表面。

[0073] 对比例

[0074] 本对比例提供一种液态电池及其制备方法,与实施例1的区别在于:

[0075] 步骤S2中,不加入聚合物单体以及引发剂。

[0076] 检测实施例2-10

[0077] 检测实施例2-10分别测试实施例2-9以及对比例的相应性能数据,检测方式与检测实施例1相同,故不再赘述。

[0078] 表1性能数据检测结果

	室温离子电导率 ( $S \cdot cm^{-1}$ )	0.5C 倍率循环 200 周 后容量保持率 (%)	锂离子迁移数
检测实施例 1 (实施例 1)	$2.351 \times 10^{-4}$	84.5	0.75
[0079] 检测实施例 2 (实施例 2)	$1.782 \times 10^{-4}$	88	0.61
检测实施例 3 (实施例 3)	$2.087 \times 10^{-4}$	85.8	0.73
检测实施例 4 (实施例 4)	$2.087 \times 10^{-4}$	83.2	0.73

[0080]

检测实施例 5 (实施例 5)	$1.817 \times 10^{-4}$	83.1	0.84
检测实施例 6 (实施例 6)	$2.365 \times 10^{-4}$	85.7	0.75
检测实施例 7 (实施例 7)	$6.468 \times 10^{-4}$	82.9	0.68
检测实施例 8 (实施例 8)	$2.152 \times 10^{-4}$	81.2	0.72
检测实施例 9 (实施例 9)	$1.152 \times 10^{-4}$	80.9	0.65
检测实施例 10 (对比例)	$1.885 \times 10^{-3}$	80	0.22

[0081] 综上所述,本发明的电解质采用前驱体溶液原位聚合的方法进行制备,能够有效避免电解液泄漏,抑制锂枝晶生成,保证室温离子电导率的同时赋予电解质一定的机械强度,提升电解质电化学窗口,能够更好地匹配高电压正极材料以获得高能量密度的锂离子电池;多孔正极极片2、多孔电解质膜3以及多孔负极极片4均为连续多孔隙结构,原位聚合后的电解质将三者连接起来实现一体化,增大电解质与电极活性物质的接触,有效降低电解质/电极之间的界面电阻。

[0082] 以上所述仅为本发明较佳的实施例,并非因此限制本发明的实施方式及保护范围,对于本领域技术人员而言,应当能够意识到凡运用本发明说明书及图示内容所作出的等同替换和显而易见的变化所得到的方案,均应当包含在本发明的保护范围内。



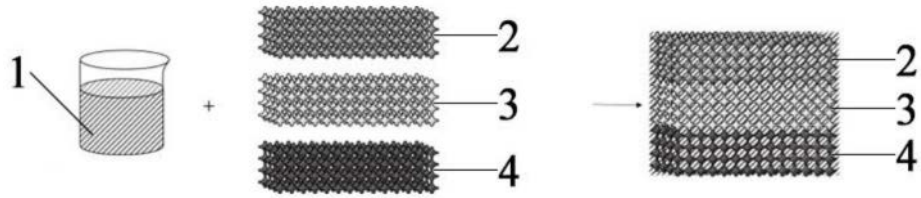


图1