



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120319879 A

(43) 申请公布日 2025. 07. 15

(21) 申请号 202510550942.5

(22) 申请日 2025.04.29

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 王庚超 张一帆 王文强

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

D04H 1/728 (2012.01)

D06M 14/10 (2006.01)

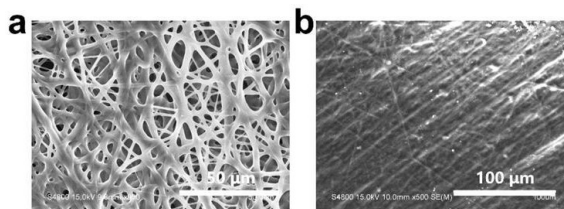
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质及其制备方法,由A、B、C三组分构成。其中,所述A组分为12~35重量份,由极性链段和非极性链段构成的两亲性共聚物,且极性链段的重量占比为5~45%;所述B组分为塑晶电解质,为36~60重量份,由塑晶和锂盐均相互溶组成,塑晶与锂盐重量比为1:0.2~0.7;所述C组分,为20~36重量份,由反应性单体和锂盐组成,反应性单体与锂盐重量比为1:0.2~0.4。本发明首先通过静电纺丝诱导相分离制备了纤维网络弹性固体电解质,通过具有锂离子选择渗透性的弹性体层A包覆纤维状连续塑晶B;再原位聚合C组分以实现空隙填充,获得弹性固态电解质。该固态电解质不仅拥有非常高的离子电导率,还呈现高的力学强度,显著提高了固态锂电池的倍率性能和循环寿命。



1. 具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于,由具有锂离子选择渗透性的弹性体层A组分包覆塑晶B组分的纤维网络基弹性体固态膜再原位聚合C组分构成。其中,所述A组分为12~35重量份,由极性链段和非极性链段构成的两亲性共聚物,且极性链段的重量占比为5~45%;所述B组分为塑晶电解质,为36~60重量份,由塑晶和锂盐均相互溶组成,塑晶与锂盐重量比为1:0.2~0.7;所述C组分,为20~36重量份,由反应性单体和锂盐组成,反应性单体与锂盐重量比为1:0.2~0.4;

所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质的室温离子电导率高于0.5 mS/cm;

其中,所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质由步骤如下的制备方法制得:

(1) 将所述两亲性共聚物溶解于非极性溶剂形成聚合物溶液,再加入0.1~1 wt%的紫外光引发剂和1~5 wt%交联剂并混合均匀,然后加入塑晶电解质,使用高速均质机以2000~5000转/分转速高速混合8~15分钟形成均匀乳液;

(2) 采用上述乳液为纺丝液,以铝箔为接收器,在18~30 kV的电压下进行静电纺丝,并通过同步紫外光辐照使纤维膜中的两亲性共聚物进行交联,两亲性嵌段共聚物在溶剂挥发导致的相分离以及静电喷射力共同作用下自组装为纤维皮层,而塑晶电解质在静电喷射力和表面张力作用下形成纤维芯层离子传输通道,得到纤维网络基弹性体固态膜;

(3) 将反应性单体、锂盐和热引发剂混合均匀形成前驱体溶液,控制热引发剂的用量为反应性单体0.5~3 wt%,再将上述纤维网络基弹性体固态膜通过真空吸入足量的前驱体溶液,将其置于50~80℃下原位聚合12~36小时,得到具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质。

2. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述两亲性共聚物为丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物中的一种。

3. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述塑晶为丁二腈、氮甲基乙酰胺、己二腈、环丁砜中的一种。

4. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述锂盐为双三氟甲基磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酸锂、双(氟磺酰基)亚胺锂、六氟磷酸锂、双氟草酸硼酸锂中的一种。

5. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述反应性单体为甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、碳酸亚乙烯酯、1,3-二氧五环、1,3-二氧六环中的一种。

6. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述非极性溶剂包括甲苯、二甲苯、三甲苯中的一种。

7. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述紫外光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯中的一种。

8. 根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征

在于:所述交联剂包括聚乙二醇二丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯中的一种。

9.根据权利要求1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,其特征在于:所述热引发剂包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、三氟化硼、三氟甲磺酸中的一种。

具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新能源材料技术领域,特别是涉及具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 固态锂硫电池具有高比能、高安全性和低成本等优点,使其成为下一代电池的理想候选者。然而,目前的固态电解质在机械性能和电化学性能尚无法满足固态锂硫电池实际应用的要求。

[0003] 橡胶是一类由交联位点结合柔顺高分子链构成的聚合物材料,通过在橡胶弹性体中引入锂离子导电组分并形成连续网络,从而发展兼具离子导电性且机械强韧的弹性固态电解质,是极具潜力的。在现有技术中,弹性聚合物与塑晶电解质共混的复合电解质在固态电池领域的应用已取得了一定进展。例如,专利CN 116247289 A公开了一种基于弹性体聚合物与塑晶电解质共混的复合电解质,其通过填充于聚合物基体的三维网络塑晶相,实现了高离子电导率($>1.0 \text{ mS/cm}$)。专利CN 119324251 A提出了一种通过交联聚合物网络来容纳塑晶得到复合电解质。专利CN 115799661 A通过柔性金属有机框架、塑晶电解质和聚乙二醇二丙烯酸酯原位聚合得到复合固态电解质。然而,尽管这些复合电解质的共混结构在离子传导性能方面表现出色,但其在实际应用中仍存在一定的局限性。具体而言,通过简单混合使聚合物相和塑晶相随机分布,不仅难以保证贯通的塑晶基离子传输通道,也无法防止塑晶接触并侵蚀电极(尤其金属电极),最终影响电池的循环寿命和安全性。

[0004] 因此,设计制备一种具有连通塑晶相锂离子传输通道并能实现对塑晶相有效封装的复合电解质是非常必要的。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本申请提供了一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质及其制备方法,通过将静电纺丝和相分离过程相结合,由静电射流驱动被两亲性共聚物稳定乳液的相分离和纤维化,构建了具有锂离子选择性渗透性的弹性体层包覆纤维状连续塑晶电解质的结构,显著提高了电解质的离子电导率,同时对塑晶小分子的封装结构进一步提高了锂电池的循环稳定性和安全性。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

本发明的第一个方面提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,由具有锂离子选择渗透性的弹性体层A组分包覆塑晶B组分的纤维网络基弹性体固态膜再原位聚合C组分构成。其中,所述A组分为12~35重量份,由极性链段和非极性链段构成的两亲性共聚物,且极性链段的重量占比为5~45%;所述B组分为塑晶电解质,为36~60重量份,由塑晶和锂盐均相互溶组成,塑晶与锂盐重量比为1:0.2~0.7;所述C组分,为20~36重量份,由反应性单体和锂盐组成,反应性单体与锂盐重量比为1:0.2~0.4;

所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质的室温离子电导率高于 0.5 mS/cm。

[0007] 其中,所述两亲性共聚物为丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物中的一种。

[0008] 所述塑晶为丁二腈、氮甲基乙酰胺、己二腈、环丁砜中的一种。

[0009] 所述锂盐为双三氟甲基磺酰亚胺锂、三氟甲基磺酸锂、双(氟磺酰基)亚胺锂、六氟磷酸锂、双氟草酸硼酸锂中的一种。

[0010] 所述反应性单体为甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、碳酸亚乙烯酯、1,3-二氧五环、1,3-二氧六环中的一种。

[0011] 本发明的第二个方面提供了一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

(1)将所述两亲性共聚物溶解于非极性溶剂形成聚合物溶液,再加入0.1~1 wt%的紫外光引发剂和1~5 wt%交联剂并混合均匀,然后加入塑晶电解质,使用高速均质机以2000-5000转/分转速高速混合8-15分钟形成均匀乳液。(2)采用上述乳液为纺丝液,以铝箔为接收器,在18~30 kV的电压下进行静电纺丝,并通过同步紫外光辐照使纤维膜中的两亲性嵌段共聚物进行交联,两亲性嵌段共聚物在溶剂挥发导致的相分离以及静电喷射力共同作用下自组装为纤维皮层,而塑晶电解质在静电喷射力和表面张力作用下形成纤维芯层离子传输通道,得到纤维网络基弹性体固态膜。(3)将反应性单体、锂盐和热引发剂混合均匀形成前驱体溶液,控制热引发剂的用量为反应性单体0.5~3 wt%,再将上述纤维网络基弹性体固态膜通过真空吸入足量的前驱体溶液,将其置于50~80℃下原位聚合12~36小时,得到具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质。

[0012] 其中,所述非极性溶剂包括甲苯、二甲苯、三甲苯中的一种。

[0013] 所述紫外光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯中的一种。

[0014] 所述交联剂包括聚乙二醇二丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、己二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯中的一种。

[0015] 所述热引发剂包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、三氟化硼、三氟甲磺酸中的一种。

[0016] 由于采用上述技术方案,本发明具有以下优点和有益效果:

(1)本发明通过静电纺丝诱导相分离,形成了具有锂离子选择渗透性的弹性体层包裹纤维状连续塑晶电解质的纤维网络基弹性固态电解质,这有利于形成高度互联的塑晶相锂离子传输通道,并充分利用橡胶基质的弹性,获得高室温离子电导率的弹性固态电解质;

(2)本发明采用两亲性共聚物作为塑晶电解质的封装层,借助静电纺丝过程中的非极性溶剂挥发产生相分离,极性链段处于封装层内侧以稳定塑晶电解质,而非极性链段处于封装层外部形成皮层,该弹性电解质封装层的结构特点不仅实现锂离子的跨膜传输,而且有效阻碍了塑晶小分子扩散到外部,减少了小分子与金属锂电池正负极的副反应,从而提高了金属锂电池的循环性能;

(3) 本发明提出了静电纺丝诱导相分离技术与原位聚合方法巧妙结合构建弹性固态电解质的策略, 不仅赋予了与正极和金属锂负极间的强粘附性, 可形成稳定的界面, 所组装的固态金属锂电池具有优异的倍率性能; 同时具有制备过程简单、原料成本低廉、易于规模化生产等特点。

[0017] 以下将结合附图和实施例, 对本发明进行较为详细的说明。

附图说明

[0018] 图1为采用实施例1制备的纤维网络基弹性固态膜的单根纤维的透射电镜照片。

[0019] 图2为采用实施例1制备的纤维网络基弹性固态膜原位聚合 (a) 前和 (b) 后的扫描电镜照片。

[0020] 图3为实施例1、比较例1、比较例2制备弹性固态电解质的室温离子电导率。

[0021] 图4为采用实施例1制备的弹性固态电解质所组装锂硫电池的倍率曲线。

[0022] 图5为采用实施例1和比较例1制备的弹性固态电解质所组装锂硫电池的 (a) 充放电曲线图和 (b) 100圈循环曲线。

具体实施方式

[0023] 为了更清楚地说明本发明, 下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解, 下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的, 不应以此限制本发明的保护范围。

[0024] 除非另有说明, 否则本文使用的技术/科学术语具有本申请所属领域的常规技术人员通常理解的相同含义。虽然本申请仅描述优选的方法和材料, 但在本申请的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入, 用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时, 以本说明书的内容为准。

[0025] 以下通过实施例对本申请进行进一步说明。

实施例1

[0026] 在本实施例中, 提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质, 所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质通过如下步骤制备:

(1) 首先, 通过将0.9 g 氢化丁腈橡胶 (HNBR)、0.045 g 交联剂三烯丙基异氰脲酸酯和0.009 g 光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮完全溶解在8.1 g 二甲苯中而获得HNBR溶液。然后, 通过将0.6 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂加入2.2 g 丁二腈中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质 (PCE)。通过将PCE加入HNBR溶液中并在3000 rpm下均质10分钟, 形成均匀的前驱体乳液;

(2) 将上述乳液在24 kV下进行静电纺丝8小时, 同步进行UV交联。在此期间, HNBR在溶剂挥发和静电喷射的共同作用下自组装成纤维皮, 而PCE被封装为纤维芯。最终得到纤维网络基弹性体固态膜 (FESM);

(3) 通过将0.25 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂加入0.8 g 甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯中, 并在60℃下均匀溶解制备原位聚合前体溶液。冷却后, 将0.008 g 热引发剂偶氮二异丁腈溶解在其中。真空抽吸足够量的原位聚合前体溶液后, 将FESM与电极组装在一起, 并在60

℃下原位聚合24小时,以获得具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质(FESE)。

[0027] 申请人对获得的FESM的单根纤维采用透射电镜观测,如图1所示,本实施例所述的单根纤维,具有均匀的粗细,直径约为164 nm。在纤维的外表面上观察到厚度约为7 nm的黑色轮廓,这可以归因于封装层的存在。基于同轴圆柱体的几何模型,可以计算出包封层约占进料中HNBR质量的28%。据推断,HNBR的剩余部分延伸到PCE相中并与其复合。这对纤维的稳定性与机械性能至关重要。

[0028] 申请人进一步对FESM和FESE进行镜检,获得图2所示的扫描电镜照片。在图2a中,FESM显示了由纤维重叠和融合形成的三维互连结构,这种结构有利于形成高度连通的离子传输通道,从而有助于显著提升离子传输性能。在图2b中,经过甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯原位聚合后的FESE表面光滑,内部保持清晰的纤维结构,表明原位聚合过程没有破坏FESE内部的纤维网络。

[0029] 申请人进一步将本实施例的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质同不锈钢垫片(SS)组装成SS/SPE/SS对称电池,获得图3所示室温离子电导率图。FESE获得了高达1.113 mS/cm的室温(25℃)离子电导率。

[0030] 申请人进一步将本实施例的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质和硫正极组装成锂硫电池。硫碳复合材料是将硫和碳纳米管按质量比7:3球磨6小时得到的。之后将硫碳复合材料与LA136D粘结剂按质量比98:2分散于水中,真空行星混合10分钟得到均匀浆料,然后以100 μm的厚度涂覆在铝箔上并于真空烘箱内60℃干燥24小时后得到锂硫电池正极。

[0031] 申请人进一步将上述硫正极组装成锂硫电池(FESE电池),以对该锂硫电池电化学性能进行测试,获得如图4所示的锂硫电池的倍率性能。FESE电池在0.1、0.2、0.5、1、2和4 C的电流密度范围内表现出优异的倍率性能,分别提供1188、940、670、531、454和356 mAh g⁻¹的容量。这表明即使在高电流密度下,所述FESE的Li⁺传输能力也满足正极侧硫物种转化动力学的需求。此外,当电流密度返回到0.1 C时,FESE电池的比容量为1126 mAh g⁻¹,与最初的1188 mAh g⁻¹差异不大。同时还获得如图5(a)所示的锂硫电池在25℃和0.1 C电流密度下的充放电曲线及图5(b)所示的循环100圈的循环曲线图。如图5(a)所示,实施例1的FESE电池在2.05 V-1.85 V的平台对应于S₈转化为短链Li₂S₂和Li₂S。观察到的放电曲线显示了典型的固态锂硫电池的转化路径,说明了FESE对塑晶的有效封锁导致了正极的固态化反应,这证明了FESE良好的结构稳定性。如图5(b)所示,在循环200次后,FESE电池保持了923 mAh g⁻¹的高比容量,容量保持率达到78.1%。

实施例2

[0032] 在本实施例中,提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质通过如下步骤制备:

(1)首先,通过将1.5 g 丁腈橡胶(NBR)、0.075 g 交联剂聚乙二醇二丙烯酸酯和0.015 g 光引发剂2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮完全溶解在13.5 g二甲苯中获得NBR溶液。然后,通过将0.6 g 双(氟磺酰基)亚胺锂加入2.7 g 氮甲基乙酰胺中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质(PCE)。通过将PCE加入NBR溶液中并在3000 rpm下均质10分钟,形成均匀的前驱体乳液;

(2)将上述乳液在24 kV下进行静电纺丝8小时,同步进行UV交联。在此期间,NBR在

溶剂挥发和静电喷射的共同作用下自组装成纤维皮,而PCE被封装为纤维芯。最终得到纤维网络基弹性体固态膜(FESM);

(3) 通过将0.28 g双(氟磺酰基)亚胺锂加入1.0 g 碳酸亚乙烯酯(VC)中,并在60℃下均匀溶解制备原位聚合前体溶液。冷却后,将0.01 g热引发剂偶氮二异庚腈溶解在其中。真空抽吸足够量的原位聚合前体溶液后,将FESM与电极组装在一起,并在55℃下原位聚合24小时,以获得具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质(FESE)。

[0033] 申请人进一步将本实施例的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质和硫正极组装成锂硫电池,正极的制备同实施例1。

实施例3

[0034] 在本实施例中,提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质通过如下步骤制备:

(1) 首先,通过将1.4 g 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)完全溶解在12.6 g 三甲苯中而获得EVA溶液。然后,通过将0.7 g双三氟甲基磺酰亚胺锂加入1.0 g 己二腈中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质(PCE)。通过将PCE加入EVA溶液中并在3000 rpm下均质12分钟,形成均匀的前驱体乳液;

(2) 将上述乳液在24 kV下进行静电纺丝12小时。在此期间,EVA在溶剂挥发和静电喷射的共同作用下自组装成纤维皮层,而PCE被封装为纤维芯。最终得到纤维网络基弹性体固态膜(FESM)。对FESM进行 γ 射线高能辐射12小时,以使皮层EVA进行交联;

(3) 通过将0.36 g双三氟甲基磺酰亚胺锂加入0.95 g 1,3-二氧五环中,并在60℃下均匀溶解制备原位聚合前体溶液。冷却后,将0.01 g热引发剂三氟甲磺酸溶解在其中。真空抽吸足够量的原位聚合前体溶液后,将FESM与电极组装在一起,并在60℃下原位聚合24小时,以获得具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质(FESE)。

实施例4

[0035] 在本实施例中,提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质通过如下步骤制备:

(1) 首先,通过将0.8 g 乙烯-丙烯酸酯共聚物(EEA)完全溶解在7.2 g 甲苯中而获得EEA溶液。然后,通过将0.7 g三氟甲基磺酸锂加入1.6 g 环丁砜中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质(PCE)。通过将PCE加入EEA溶液中并在3000 rpm下均质12分钟,形成均匀的前驱体乳液;

(2) 将上述乳液在20 kV下进行静电纺丝18小时。在此期间,EEA在溶剂挥发和静电喷射的共同作用下自组装成纤维皮层,而PCE被封装为纤维芯。最终得到纤维网络基弹性体固态膜(FESM)。对FESM进行 γ 射线高能辐射12小时,以使皮层EEA进行交联;

(3) 通过将0.22 g 三氟甲基磺酸锂加入0.65 g 聚(乙二醇)二丙烯酸酯中,并在60℃下均匀溶解制备原位聚合前体溶液。冷却后,将0.007 g热引发剂过氧化苯甲酰溶解在其中。真空抽吸足够量的原位聚合前体溶液后,将FESM与电极组装在一起,并在80℃下原位聚合24小时,以获得具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质(FESE)。

实施例5

[0036] 在本实施例中,提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质,所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质通过如下步骤制备:

(1) 首先, 通过将0.8 g 氢化丁腈橡胶 (HNBR)、0.04 g 交联剂己二醇二丙烯酸酯和0.008 g 光引发剂2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸乙酯完全溶解在7.2 g 二甲苯中而获得HNBR溶液。然后, 通过将0.7 g 六氟磷酸锂加入2.0 g 丁二腈中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质 (PCE)。通过将PCE加入HNBR溶液中并在3000 rpm下均质10分钟, 形成均匀的前驱体乳液;

(2) 将上述乳液在24 kV下进行静电纺丝8小时, 同步进行UV交联。在此期间, HNBR在溶剂挥发和静电喷射的共同作用下自组装成纤维皮, 而PCE被封装为纤维芯。最终得到纤维网络基弹性体固态膜 (FESM);

(3) 通过将0.18 g 六氟磷酸锂加入0.9 g 1,3-二氧六环中, 并在60℃下均匀溶解制备原位聚合前体溶液。冷却后, 将0.009 g 热引发剂三氟化硼溶解在其中。真空抽吸足够量的原位聚合前体溶液后, 将FESM与电极组装在一起, 并在60℃下原位聚合24小时, 以获得具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质 (FESE)。

[0037] 申请人进一步将本实施例的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质和磷酸铁锂 (LFP) 正极组装成Li-LFP电池, 正极材料的制备: 将 LiFePO_4 、碳纳米管、PVDF粘结剂按质量比97: 1: 2分散于N-甲基吡咯烷酮中, 球磨3小时并真空行星混合10分钟得到均匀浆料, 然后以100 μm 的厚度涂覆在铝箔上并于真空烘箱内60℃干燥24 h后压片得到磷酸铁锂正极。

实施例6

[0038] 在本实施例中, 提供一种具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质, 所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质通过如下步骤制备:

(1) 首先, 通过将0.9 g 丁腈橡胶 (NBR)、0.045 g 交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯和0.009 g 光引发剂2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦完全溶解在8.1 g 三甲苯中而获得NBR溶液。然后, 通过将0.7 g 双氟草酸硼酸锂加入2.3 g 氮甲基乙酰胺中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质 (PCE)。通过将PCE加入NBR溶液中并在3000 rpm下均质12分钟, 形成均匀的前驱体乳液;

(2) 将上述乳液在24 kV下进行静电纺丝12小时, 同步进行UV交联。在此期间, NBR在溶剂挥发和静电喷射的共同作用下自组装成纤维皮, 而PCE被封装为纤维芯。最终得到纤维网络基弹性体固态膜 (FESM);

(3) 通过将0.24 g 双氟草酸硼酸锂加入0.9 g 甲基丙烯酸六氟丁酯中, 并在60℃下均匀溶解制备原位聚合前体溶液。冷却后, 将0.009 g 热引发剂偶氮二异庚腈溶解在其中。真空抽吸足够量的原位聚合前体溶液后, 将FESM与电极组装在一起, 并在55℃下原位聚合24小时, 以获得具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质 (FESE)。

[0039] 申请人进一步将本实施例的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 正极组装成Li-NCM电池, NCM811正极材料的制备: 将NCM811、碳纳米管、PVDF粘结剂按质量比97: 1: 2分散于N-甲基吡咯烷酮中, 球磨3小时并真空行星混合10分钟得到均匀浆料, 然后以100 μm 的厚度涂覆在铝箔上并于真空烘箱内60℃干燥24 h后压片得到NCM811正极。

比较例1

[0040] 在本比较例中, 提供一种通过普通共混浇铸法制备的弹性固态电解质, 所述弹性

固态电解质的制备方法通过如下步骤制备：

首先,通过将0.7g 氢化丁腈橡胶 (HNBR) 完全溶解在6.3g二甲苯中而获得HNBR溶液。然后,通过将0.785 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂加入2.7 g 丁二腈中并在60℃下均匀溶解来获得塑晶电解质 (PCE)。通过将0.15 g双三氟甲基磺酰亚胺锂加入0.4 g 甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (mPEG) 中,并在60℃下均匀溶解制备mPEG原位聚合前体溶液。冷却后,将0.001 g热引发剂偶氮二异丁腈溶解在其中。之后,将HNBR溶液、PCE以及mPEG原位聚合前体溶液高速均质共混10分钟后,在60℃下蒸干溶剂并原位聚合24小时,以获得普通共混弹性固态电解质 (BESE)。

比较例2

[0041] 在本比较例中,也提供一种通过普通共混浇铸法制备的弹性固态电解质,所述弹性固态电解质的制备方法通过如下步骤制备：

首先,通过将0.15 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂加入0.4 g 甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯 (mPEG) 中,并在60℃下均匀溶解制备mPEG原位聚合前体溶液。冷却后,将0.001 g热引发剂偶氮二异丁腈溶解在其中。之后,在60℃下原位聚合24小时,以获得普通共混弹性固态电解质 (BESE)。

[0042] 申请人进一步将比较例1和比较例2的所述普通共混弹性固态电解质同不锈钢垫片 (SS) 组装成SS/SPE/SS对称电池,获得表1和图3所示的室温离子电导率图。可以看出比较例1及比较例2的室温 (25℃) 离子电导率分别为0.010 mS cm⁻¹和0.003 mS cm⁻¹,而实施例1所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质的离子电导率明显高于前两者。

[0043] 申请人进一步将比较例1所述的普通共混弹性固态电解质和硫正极组装成锂硫电池 (BESE电池),正极材料的制备同实施例1。并对所组装的锂硫电池电化学性能进行测试,获得如图4所示的锂硫电池的倍率性能。

[0044] 与实施例1相比,BESE电池在0.1、0.2、0.5、1、2和4 C的电流密度范围内表现出明显更差的倍率性能,分别提供291、199、65.2、36.5、19.7和11.2 mAh g⁻¹的容量。这表明比较例1的BESE的离子传输性能明显无法满足正极侧氧化还原动力学的需要,因此许多活性物质无法发生转化。相比其无规随机共混的结构,具有高度贯通的离子传输通道的实施例1所述的具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质具有显著的优势。

[0045] 还获得如图5 (a) 所示的锂硫电池在25℃和0.1 C电流密度下的充放电曲线及图5 (b) 所示的锂硫电池循环100圈的循环曲线图。如图5 (a) 所示,采用实施例1的所述FESE组装的锂硫电池有着更高的放电容量。同时,FESE电池的过电位 (237 mV) 小于比较例1的BESE电池 (493 mV),这意味着更好的可逆性。如图5 (b) 所示,比较例1的BESE电池的容量明显低于FESE电池,且在130次循环后,仅保持了75.3 mAh g⁻¹的比容量,容量保持率仅为24.2%。这表明实施例1的FESE不但能凭借优越的离子传输性能提高活性材料的利用率,还能通过电解质内部的纤维封装结构防止小分子泄露,以保证良好的化学稳定性。

验证实施例

[0046] 在本实施例中,首先对实施例1至实施例6的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质以及比较例中使用的普通共混弹性固态电解质进行应力-应变和室温离子电导率测试,获得表1所示的检测结果。

[0047] 表1. 力学强度及室温离子电导率

样品*	力学强度 (MPa)	室温离子电导率 (mS/cm)
实施例1	5.6	1.113
实施例2	6.2	0.972
实施例3	3.1	0.616
实施例4	4.4	0.895
实施例5	4.9	0.748
实施例6	5.8	0.573
比较例1	1.3	0.010
比较例2	2.1	0.003

*注:实例5为Li-LiFePO₄电池;实例6为Li-LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂电池;其他均为Li-S电池。

[0048] 由表1数据可见,实施例1~6的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质力学强度较高,呈现良好力学性能,而比较例中的普通共混弹性固态电解质力学强度均低于实施例。此外,比较例1中的普通共混弹性固态电解质的离子电导率仅为0.010 mS cm⁻¹,而实施例1~6的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质的离子电导率在0.573 mS cm⁻¹以上,明显高于比较例。而且实施例1~6电化学窗口均在4.8 V以上,优于比较例1~2,说明所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质由于巧妙的纤维封装结构获得了优异的结构稳定性。

[0049] 进一步地,申请人将实施例1~6中制备的电解质与正极及锂片在氩气气氛中组装为扣式电池。采用新威电池测试系统对获得的扣式电池进行测试,检测其在25℃和0.1 C电流密度下的循环稳定性以及0.5C/0.1C的倍率保持率,获得表2所示的检测结果。

[0050] 表2. 0.1C下200次循环后的容量保持率和0.5C/0.1C的倍率保持率

样品*	0.1C下200次循环后的容量保持率 (%)	0.5C/0.1C的倍率保持率 (%)
实施例1	78.1	56.4
实施例2	77.9	55.7
实施例3	82.3	58.1
实施例4	80.1	54.9
实施例5	93.4	67.2
实施例6	90.9	64.9
比较例1	24.8	22.4
比较例2	33.9	18.8

*注:实例5为Li-LiFePO₄电池;实例6为Li-LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂电池;其他均为Li-S电池。

[0051] 由表2数据可见,采用实施例1~6的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质组装的扣式金属锂电池在0.1C下200次循环后容量保持率均在75%以上,明显高于比较例的循环寿命;同时采用实施例1~6的所述具有锂离子选择性跨膜传输特征的弹性固态电解质组装的扣式金属锂电池的0.5C/0.1C的倍率保持率均在54.9%以上,明显高于比较例的倍率性能。

[0052] 以上结合附图对本发明进行了示例性描述。显然,本申请具体实现并不受上述方

式的限制。只要是采用了本申请的方法构思和技术方案进行的各种非实质性的改进;或未经改进,将本申请的上述构思和技术方案直接应用于其它场合的,均在本申请的保护范围之内。

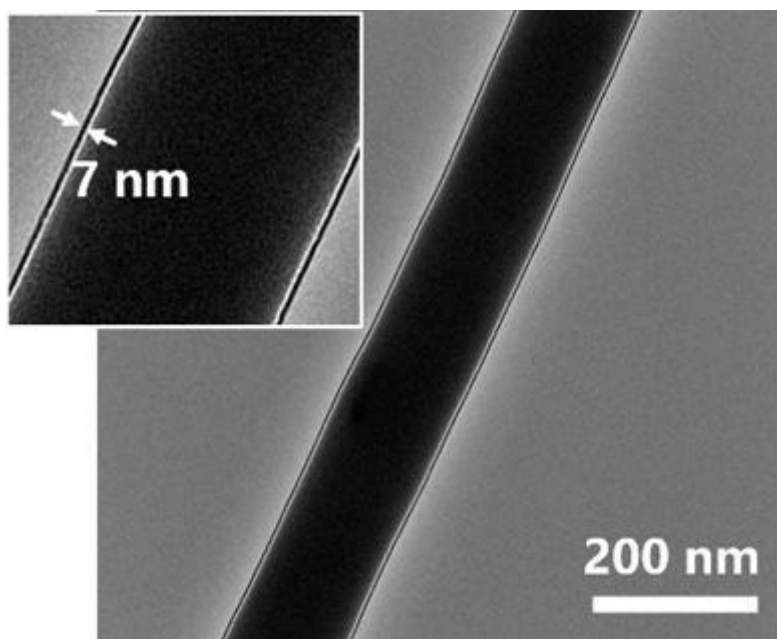


图 1

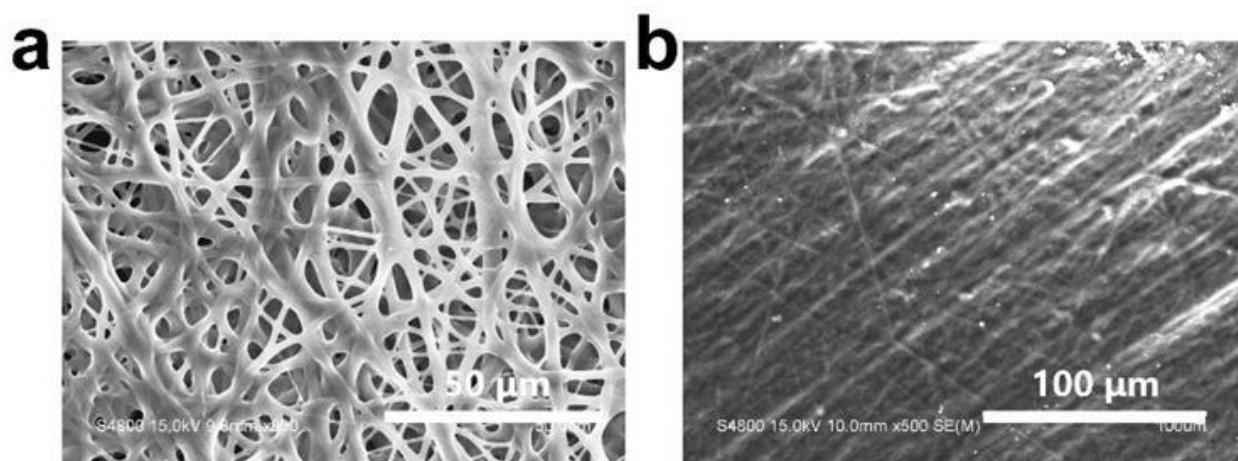


图 2

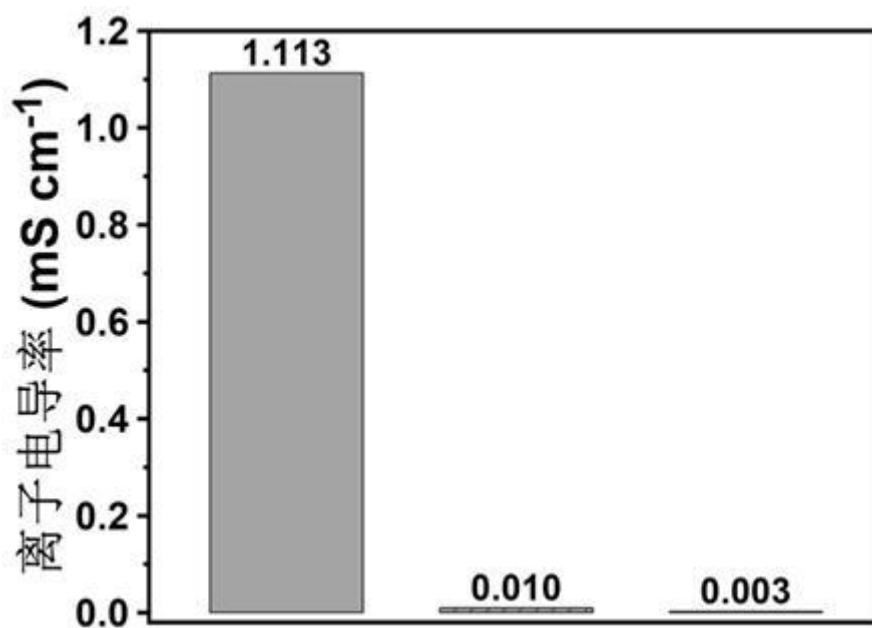


图 3

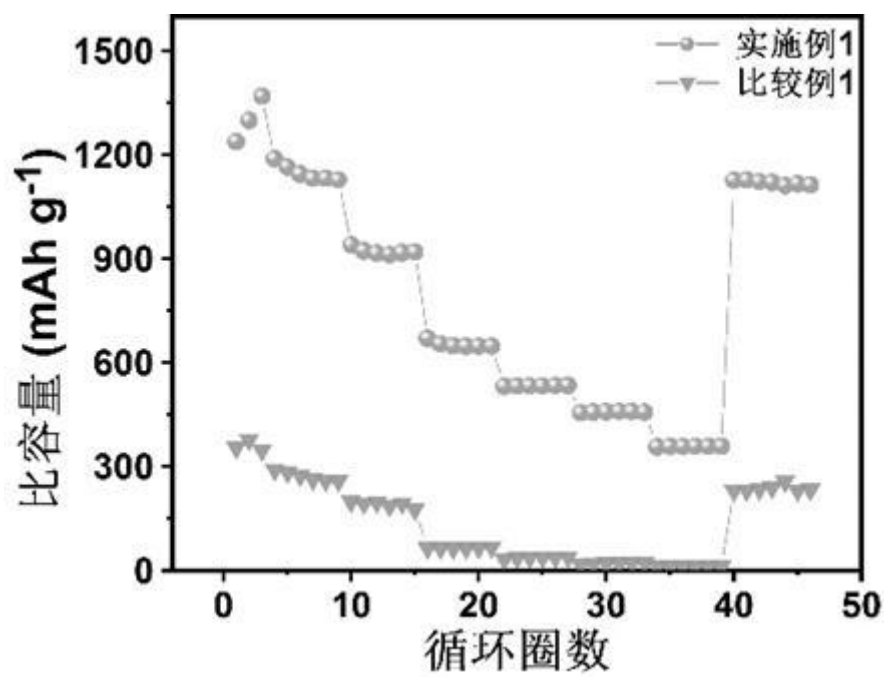


图 4

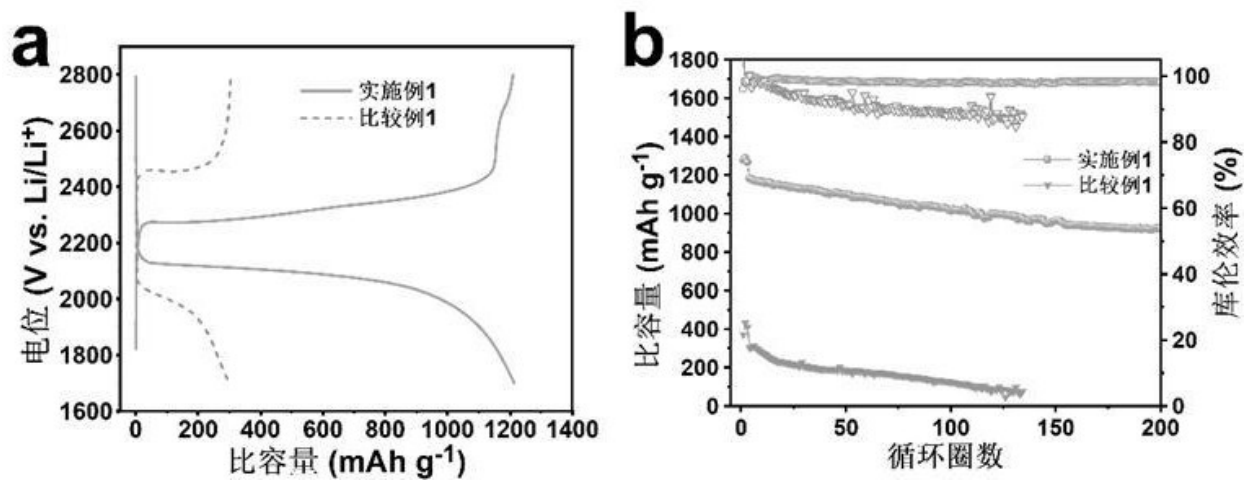


图 5