



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114551996 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202210044266.0

CN 111969245 A, 2020.11.20

(22) 申请日 2022.01.14

CN 113278189 A, 2021.08.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 6159638 A, 2000.12.12

申请公布号 CN 114551996 A

KR 20120114716 A, 2012.10.17

US 2012060360 A1, 2012.03.15

(43) 申请公布日 2022.05.27

郑涛等.《三维网络阻燃硅凝胶电解质的制备及电性能》.《电源技术》.2021,第45卷(第8期),986-988.

(73) 专利权人 福州大学

地址 362801 福建省泉州市泉港区前黄镇学院路1号

邹文洪等.《安全固态锂电池室温聚合物基电解质的研究进展》.《化工进展》.2021,第40卷(第9期),5029-5043.

(72) 发明人 汤育欣 刘云菲 鲍晓军 白正帅

(74) 专利代理机构 温州名创知识产权代理有限公司 33258

专利代理师 陈加利

Dan He等.《Enhanced Ionic Conductivity of Semi-IPN Solid Polymer Electrolytes Based on Star-Shaped Oligo(ethyleneoxy) cyclotriphosphazenes》.《Macromolecules》.2012,7931-7938.

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

审查员 游润

(56) 对比文件

CN 110218276 A, 2019.09.10

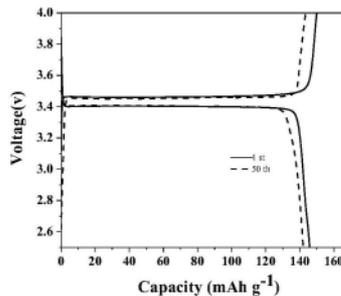
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质及其制备方法,包括以下组分:阻燃剂、塑化剂、聚合物基底、玻璃纤维膜骨架和锂盐,所述的阻燃剂为环磷腈,阻燃剂和聚合物基底通过光引发剂在光照下聚合形成交联网络结构。本发明的有益效果是:利用紫外光聚合,使用环磷腈改性固态聚合物电解质,在几乎不影响离子传输性能的情况下,保证电化学性能的同时增加了阻燃的效果,为制备高安全性的锂离子电池提供了保障。



1. 一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质,其特征包括以下组分:阻燃剂、塑化剂、聚合物基底、玻璃纤维膜骨架和锂盐,所述的阻燃剂为环磷腈,阻燃剂和聚合物基底通过光引发剂在光照下聚合形成交联网络结构;

所述塑化剂和锂盐的总量与聚合物基底的质量比为20:1 ~ 1:1,所述光引发剂占聚合物单体质量比的0.1 ~ 10%;

所述的玻璃纤维膜厚度为10 ~ 1000 μm 。

2. 根据权利要求1所述的环磷腈改性的阻燃聚合物电解质,其特征包括:所述的聚合物基底为聚丙烯酸甲酯、聚碳酸丙烯酯、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或几种混合。

3. 根据权利要求1所述的环磷腈改性的阻燃聚合物电解质,其特征包括:所述的锂盐为 LiPF_6 、 LiF_4 、 LiClO_4 、 LiTf 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBOB 、 LiODFB 中的一种或几种混合。

4. 根据权利要求1所述的环磷腈改性的阻燃聚合物电解质,其特征包括:所述的塑化剂为丁二腈。

5. 根据权利要求1所述的环磷腈改性的阻燃聚合物电解质,其特征包括:所述的环磷腈为五苯氧基环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈或六烯丙胺基环三磷腈。

6. 根据权利要求1-5之一所述的阻燃聚合物电解质的制备方法,其特征包括以下步骤:

将塑化剂和锂盐进行溶解,并加入聚合物基底、阻燃剂和光引发剂共同搅拌均匀,得到混合液;

(2) 将步骤(1)得到的混合液涂覆在玻璃纤维膜中,并进行紫外光照射,使得聚合物基底和阻燃剂发生聚合,最终得到一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征包括:所述步骤(1)的搅拌速度为100~1000 rpm,所述的塑化剂和锂盐溶解的温度为30 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$,所述的紫外光照射的时间为30 s ~ 1 h。

8. 一种如权利要求1所述的环磷腈改性的阻燃聚合物电解质在锂离子电池中作为电解质的应用。

一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物电解质领域,具体是指一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着人们对于可再生能源的日益重视,锂离子电池作为市场中具有发展潜力的高效储能装置备受瞩目。实现高能量密度、快速充电的高安全性锂离子电池是未来必然的发展趋势。其中固态锂离子电池被认为是最有前景的发展方向之一,而固态电解质作为固态电池的核心构件受到了广泛研究和关注。固态电解质电池分为无机固态电解质、有机聚合物固态电解质和复合固态电解质。其中有机聚合物固态电解质具有离子电导率高、制备工艺简单和柔性好的优点,因此被作为研究的突破口之一。但聚合物存在可燃的风险,尤其被应用在电池领域,当存在热失控情况下,可能会造成安全事故。

[0003] 因此,有必要提供一种具有优秀阻燃效果的聚合物电解质,以克服上述问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的缺点和不足,而提供一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质及其制备方法。该方案在不影响离子传输性能的情况下,保证电化学性能的同时增加了阻燃的效果。

[0005] 为实现上述目的,本发明的第一个方面是提供一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质。包括以下组分:阻燃剂、塑化剂、聚合物基底、玻璃纤维膜骨架和锂盐,所述的阻燃剂为环磷腈,阻燃剂和聚合物基底通过光引发剂在光照下聚合形成交联网络结构。

[0006] 进一步设置是,所述的聚合物基底为聚丙烯酸甲酯、聚碳酸丙烯酯、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸丙烯酸酯中的一种或几种混合。

[0007] 进一步设置是,所述的锂盐为 LiPF_6 、 LiF_4 、 LiClO_4 、 LiTf 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBOB 、 LiODFB 中的一种或几种混合。

[0008] 进一步设置是,所述塑化剂和锂盐的总量与聚合物基底的质量比为20:1~1:1。

[0009] 进一步设置是,所述光引发剂占聚合物单体质量比的0.1~10%。

[0010] 进一步设置是,所述的玻璃纤维膜厚度为10~1000 μm 。

[0011] 进一步设置是:所述的塑化剂为丁二腈。

[0012] 本发明的第二个方面是提供所述的阻燃聚合物电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1)将塑化剂和锂盐进行溶解,并加入聚合物基底、阻燃剂和光引发剂共同搅拌均匀,得到混合液;

[0014] (2)将步骤(1)得到的混合液涂覆在玻璃纤维膜中,并进行紫外光照射,使得聚合物基底和阻燃剂发生聚合,最终得到一种环磷腈改性的阻燃聚合物电解质。

[0015] 进一步设置是所述步骤(1)的搅拌速度为100~1000rpm,所述的塑化剂和锂盐溶

解的温度为30~100℃,所述的紫外光照射的时间为30s~1h。

[0016] 另外,本发明还提供一种如所述的五苯氧基环三磷腈改性的阻燃聚合物电解质在锂离子电池中作为电解质的应用。

[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] 利用紫外光聚合,使用环磷腈改性固态聚合物电解质,在几乎不影响离子传输性能的情况下,保证电化学性能的同时增加了阻燃的效果,为制备高安全性的锂离子电池提供了保障。本发明所添加的环磷腈具有良好的热稳定性和阻燃性。当其受热时会释放出具有阻燃性能的自由基,阻止氢氧自由基的连段反应,从而达到阻燃的效果。将其利用在锂离子电池中,可以有效的提高电池安全性能。

[0019] 具体实验数据参见附图实验数据。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,根据这些附图获得其他的附图仍属于本发明的范畴。

[0021] 图1为使用本发明所制备的固态聚合物电解质的平面和截面扫描电镜(SEM)图;

[0022] 图2为使用本发明实施例1所制备的固态聚合物电解质的循环伏安(CV)图;

[0023] 图3为使用本发明实施例2所制备的固态聚合物电解质在磷酸铁锂半电池中的2.5V~4.0V电压范围的充放电曲线;

[0024] 图4为为使用本发明实施例2所制备的固态聚合物电解质在磷酸铁锂半电池的2.5V~4.0V电压范围从0.1C到2C的倍率图;

[0025] 图5为本发明实施例4所制备的固态聚合物电解质的燃烧测试结果图。

具体实施方式

[0026] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作进一步地详细描述。

[0027] 实施例1

[0028] (a1) 将8.5g六氯环三磷腈和40.0g无水 K_2CO_3 加入到适量的丙酮中溶解。在其中滴加3.5g的2-烯丙基苯酚溶液,升温回流反应2.5h。冷却后再加入用丙酮溶解的12.0g苯酚,升温回流7h。冷却后过滤,滤液蒸馏回收溶剂,再用适量甲苯溶解,依次使用低浓度的NaOH和HCL及蒸馏水洗至中性,干燥过滤,脱溶剂得到五苯氧基环三磷腈APPCP。

[0029] (a2) 将1M双三氟甲磺酰亚胺锂LiTFSI加入丁二腈SN在70℃下进行溶解,并加入乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯ETPTA、五苯氧基环三磷腈APPCP和2-羟基-2-甲基苯丙酮HMPP共同搅拌20min。其中LiTFSI和SN的总质量与ETPTA的质量比为8:1,质量比APPCP:ETPTA=1:20, HMPP占ETPTA质量的0.2%。

[0030] (a3) 将得到的混合液涂覆在玻璃纤维膜中,并进行紫外光照射5min,得到一种五苯氧基环三磷腈改性的阻燃聚合物电解质。

[0031] 实施例2

[0032] (a1) 将8.5g六氯环三磷腈和40.0g无水 K_2CO_3 加入到适量的丙酮中溶解。在其中滴加3.5g的2-烯丙基苯酚溶液,升温回流反应2.5h。冷却后再加入用丙酮溶解的12.0g苯酚,升温回流7h。冷却后过滤,滤液蒸馏回收溶剂,再用适量甲苯溶解,依次使用低浓度的NaOH和HCL及蒸馏水洗至中性,干燥过滤,脱溶剂得到五苯氧基环三磷腈APPCP。

[0033] (a2) 将1M双三氟甲磺酰亚胺锂LiTFSI加入丁二腈SN在70℃下进行溶解,并加入乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯ETPTA、五苯氧基环三磷腈APPCP和2-羟基-2-甲基苯丙酮HMPP共同搅拌20min。其中LiTFSI和SN的总质量与ETPTA的质量比为8:1,质量比APPCP:ETPTA=1:15, HMPP占ETPTA质量的0.2%

[0034] (a3) 将得到的混合液涂覆在玻璃纤维膜中,并进行紫外光照射5min,得到一种五苯氧基环三磷腈改性的阻燃聚合物电解质。

[0035] 实施例3

[0036] (a1) 将8.5g六氯环三磷腈和40.0g无水 K_2CO_3 加入到适量的丙酮中溶解。在其中滴加3.5g的2-烯丙基苯酚溶液,升温回流反应2.5h。冷却后再加入用丙酮溶解的12.0g苯酚,升温回流7h。冷却后过滤,滤液蒸馏回收溶剂,再用适量甲苯溶解,依次使用低浓度的NaOH和HCL及蒸馏水洗至中性,干燥过滤,脱溶剂得到五苯氧基环三磷腈APPCP。

[0037] (a2) 将1M双三氟甲磺酰亚胺锂LiTFSI加入丁二腈SN在70℃下进行溶解,并加入乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯ETPTA、五苯氧基环三磷腈APPCP和2-羟基-2-甲基苯丙酮HMPP共同搅拌20min。其中LiTFSI和SN的总质量与ETPTA的质量比为8:1,质量比APPCP:ETPTA=1:10, HMPP占ETPTA质量的0.2%。

[0038] (a3) 将得到的混合液涂覆在玻璃纤维膜中,并进行紫外光照射5min,得到一种五苯氧基环三磷腈改性的阻燃聚合物电解质。

[0039] 实施例4

[0040] (a1) 将8.5g六氯环三磷腈和40.0g无水 K_2CO_3 加入到适量的丙酮中溶解。在其中滴加3.5g的2-烯丙基苯酚溶液,升温回流反应2.5h。冷却后再加入用丙酮溶解的12.0g苯酚,升温回流7h。冷却后过滤,滤液蒸馏回收溶剂,再用适量甲苯溶解,依次使用低浓度的NaOH和HCL及蒸馏水洗至中性,干燥过滤,脱溶剂得到五苯氧基环三磷腈APPCP

[0041] (a2) 将1M双三氟甲磺酰亚胺锂LiTFSI加入丁二腈SN在70℃下进行溶解,并加入乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯ETPTA、五苯氧基环三磷腈APPCP和2-羟基-2-甲基苯丙酮HMPP共同搅拌20min。其中LiTFSI和SN的总质量与ETPTA的质量比为8:1,质量比APPCP:ETPTA=1:5, HMPP占ETPTA质量的0.2%。

[0042] (a3) 将得到的混合液涂覆在玻璃纤维膜中,并进行紫外光照射5min,得到一种五苯氧基环三磷腈改性的阻燃聚合物电解质。

[0043] 实施例5

[0044] 本实施例5与实施例1不同之处在于,所述的双三氟甲磺酰亚胺锂LiTFSI替换为:LiPF₆、LiF₄、LiClO₄、LiTf、LiFSI、LiBOB、LiODFB中任一种,其它制备条件相同。

[0045] 实施例6

[0046] 本实施例6与实施例1不同之处在于,所述的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯ETPTA替换为聚丙烯酸甲酯、聚碳酸丙烯酯、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸丙烯酯中的一种任一种,其它制备条件相同。

[0047] 实施例7

[0048] 本实施例7与实施例1不同之处在于,所述的五苯氧基环三磷腈APPCP替换为乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈、六烯丙胺基环三磷腈等其他环磷腈中的一种任一种,其它制备条件相同。

[0049] 应用例

[0050] 将本发明上述实施例所制备的阻燃聚合物电解质作为锂电池的电解质。

[0051] 实验效果说明:

[0052] 本发明中环磷腈改性的阻燃聚合物电解质具有优异的阻燃性能,遇到明火的情况下仍然可维持一段时间不燃烧,提高了电解质的安全性(图5)。通过该电解质在0.2mV/s扫速下的CV曲线可以看出锂离子传输较快,添加阻燃剂并没有影响其动力学性能(图2)。同时该电解质在匹配磷酸铁锂正极时表现出宽的电化学窗口和电压范围。并且在2.5V-4.0V电压范围内可以充放电循环中维持稳定,极化较小,比容量高,多次循环仍然可维持140mAh/g,说明该电解质利于锂离子的传输(图3)。同时可以在高倍率下稳定充放电,2C倍率下充放电比容量可达140mAh/g,离子传输迅速,副反应少,未来可做快充锂离子电池(图4)。

[0053] 以上所揭露的仅为本发明较佳实施例而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,因此依本发明权利要求所作的等同变化,仍属本发明所涵盖的范围。

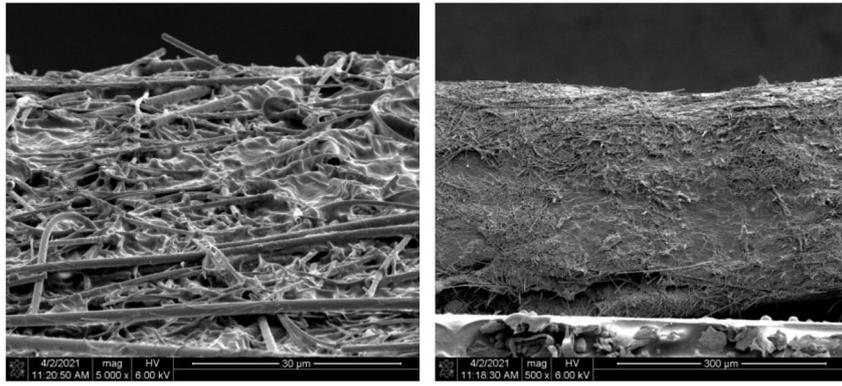


图1

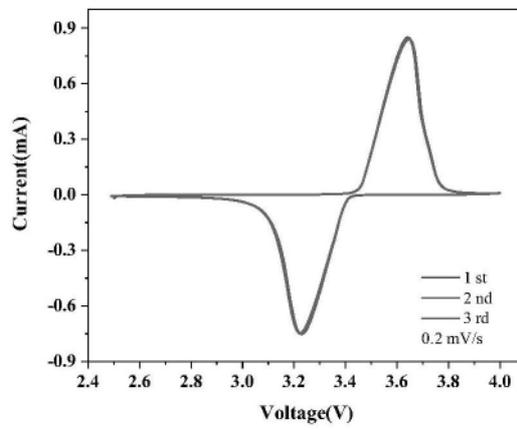


图2

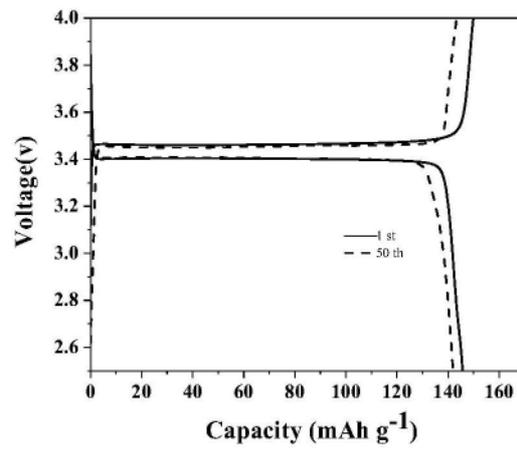


图3

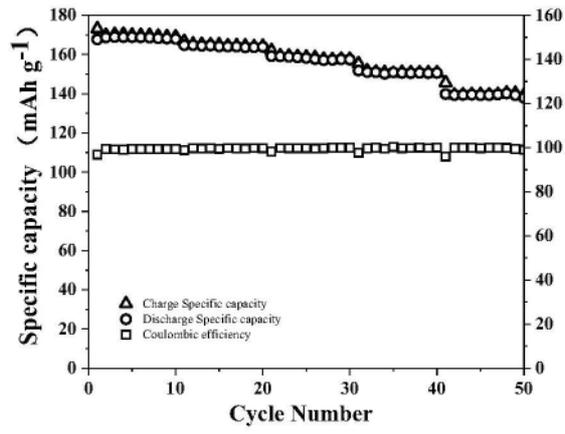


图4

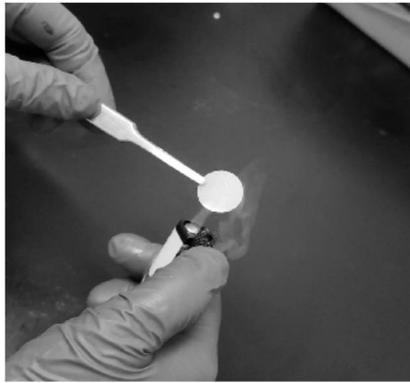


图5