



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116454403 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202310511507.2

H01M 4/13 (2010.01)

(22) 申请日 2023.05.08

H01M 4/139 (2010.01)

(71) 申请人 华南农业大学

H01M 4/04 (2006.01)

地址 510642 广东省广州市天河区五山路  
483号

H01M 4/62 (2006.01)

(72) 发明人 梁业如 谢卓豪 张伟财 刘应亮

(74) 专利代理机构 山西木木三专利代理事务所  
(普通合伙) 14128

专利代理师 颜思文

(51) Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

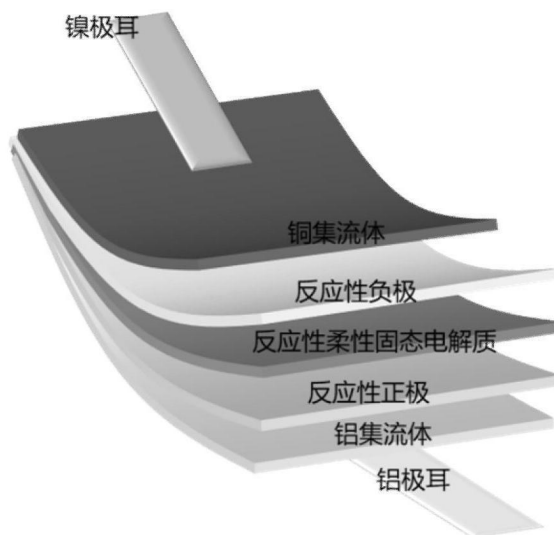
权利要求书3页 说明书10页 附图3页

### (54) 发明名称

一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池及其制备方法和应用

### (57) 摘要

本发明涉及一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池及其制备方法和应用,该制备步骤为:反应性电极片的制备、反应性柔性固态电解质前驱液的制备、柔性固态锂电池的组装以及通过自发、紫外光或加热的手段激发,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。反应电极的反应性官能团可以与带反应性官能团的柔性固态电解质发生原位反应,在界面处形成强共价键。该柔性固态锂电池可以实现在弯曲、折叠、卷绕等不同条件下的界面的稳定贴合以及界面处稳定的离子快速传输,为实现柔性固态锂电池在不同应用场景下的界面稳定接触和界面稳定传输提供有价值的解决方案。



1. 一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于步骤如下:

步骤一,反应性电极片的制备:

1) 将电极活性物质与导电剂混合后进行研磨得到混合粉末,将混合粉末分散于浓度为75%的乙醇溶液中,磁力搅拌得到悬浊液,另将两端带有反应性官能团的聚合物加入至浓度为90%的乙醇溶液中,用浓度为0.1mol/L的盐酸溶液调节pH值至4-6,磁力搅拌下水解得到混合液,将所述悬浊液和混合液混合于单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,磁力搅拌下反应,反应结束后进行抽滤、洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在温度为80 °C的恒温烘箱中干燥过夜,即得改性混合物,其中电极活性物质与导电剂的重量比为(6-9):1,混合粉末与75%的乙醇溶液的料液比为(0.93:20) g/mL,两端带有反应性官能团的聚合物与90%的乙醇溶液的料液比为(0.2:26.34) g/mL,混合粉末重量与两端带有反应性官能团的聚合物的重量比为1:(0.05-0.25),

2) 在充满氩气的手套箱中,将粘结剂、两端带有反应性官能团的聚合物、添加剂、锂盐置于30 mL指头瓶中,再加入引发剂和溶剂,磁力搅拌溶解后得到复合粘结剂,其中粘结剂、两端带有反应性官能团的聚合物、添加剂、锂盐的重量比为1.5:1.5:4:3,引发剂与两端带有反应性官能团的聚合物的重量比为(0.0001-0.05):1,溶剂重量为粘结剂、两端带有反应性官能团的聚合物、添加剂、锂盐总重量的10%,

3) 将所述改性混合物和复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,在室温下磁力搅拌均匀,得到反应性电极浆料,接着使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铝箔或铜箔上,待溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成需要的大小,即得反应性电极片,该电极片可作为反应性正极片和反应性负极片,其中改性混合物和复合粘结剂的重量比为(6-9):1;

步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

在充满氩气的手套箱中,将聚合物单体或改性反应性无机物加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头瓶中,再加入锂盐和添加剂,室温下磁力搅拌1h,配制成透明的反应性柔性固态电解质前驱液,其中聚合物单体、锂盐、添加剂的重量比为3:3:4,改性反应性无机物、锂盐、添加剂的重量比为7:0.84:3,

所述改性反应性无机物的制备方法为将无机物粉末分散于浓度为75%的乙醇溶液中,磁力搅拌得到悬浊液;将两端带有反应性官能团的聚合物加入到浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1 mol/L的盐酸溶液将其pH值调至4-6,在磁力搅拌下水解,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,磁力搅拌下反应,反应结束后进行抽滤、洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80°C的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到改性反应性无机物,其中无机物粉末与75%的乙醇溶液的料液比为(0.93:20) g/mL,两端带有反应性官能团的聚合物与90%的乙醇溶液的料液比为(0.2:26.34) g/mL,无机物粉末与两端带有反应性官能团的聚合物的重量比为1:(0.05-0.25);

步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在0.1 ppm以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、反应性负极片、镍极耳依次在铝塑膜内组装,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

通过自发、紫外光或加热的手段激发,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

2. 根据权利要求1所述的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤一1)中的电极活性物质为磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰、钛酸锂、石墨、硅、氧化亚硅、硫或锂金属,导电剂为Super P、乙炔黑,科琴黑、C65、碳纳米管、导电石墨、石墨烯或碳纤维;步骤一2)中的粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚偏二氟乙烯六氟丙烯、聚苯乙烯丁二烯、聚乙烯吡咯烷酮、锂化聚丙烯酸、羧甲基纤维素钠中的一种或几种,溶剂为氮甲基吡咯烷酮、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或去离子水。

3. 根据权利要求2所述的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤二中的聚合物单体为聚氧化乙烯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚偏二氟乙烯、聚碳酸酯、丙烯酸丁酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或几种;所述步骤二中的无机物粉末为锂镧钛氧无机颗粒、锂镧锆氧无机颗粒、磷酸钛铝锂无机颗粒、锂磷硫氯无机颗粒或锂锗磷硫无机颗粒。

4. 根据权利要求3所述的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤一2)和步骤二中的添加剂均为氟代碳酸乙烯酯、丁二腈、聚乙二醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、乙烯-醋酸乙烯酯中的一种或几种;所述步骤一2)和步骤二中的锂盐均为双三氟甲烷磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或几种;所述步骤一2)和步骤二中的引发剂均为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、2-羟基-2-甲基苯丙酮或2,2-二甲氧基-2-苯乙酮;所述步骤一1)、2)和步骤二中的两端带有反应性官能团的聚合物均为 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、二氨基聚乙二醇、二巯基聚乙二醇、二异氰酸酯聚乙二醇、环氧乙烷聚乙二醇环氧乙烷或聚乙二醇二丙烯酸酯。

5. 根据权利要求4所述的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于:所述步骤二的反应过程中还需加入引发剂,引发剂与改性反应性无机物的重量比为(0.0001-0.05):1,引发剂与聚合物单体的重量比为(0.0001-0.05):1。

6. 根据权利要求1所述的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于所述步骤三中组装的具体过程为:反应性正极片的尺寸为 $20 \times 50$  mm,反应性负极片的尺寸为 $20 \times 50$  mm,以尺寸为 $30 \times 60$  mm的支撑膜置于正负极之间,取150  $\mu$ L反应性柔性固态电解质前驱液滴加于支撑膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空。

7. 根据权利要求6所述的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,其特征在于:所述支撑膜为聚丙烯隔膜、纤维素隔膜、聚偏二氟乙烯六氟丙烯支撑膜或静电纺丝氧化物膜。

8. 一种由权利要求1~7中任一项所述的制备方法制备得到的具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

9. 根据权利要求8所述的一种具有高稳定性界面的柔性固态锂电池,其特征在于:所述具有高稳定性界面的柔性固态锂电池中的反应性柔性固态电解质前驱液与反应性正极片、

反应性负极片均可以发生原位反应构筑强共价键。

10. 一种由权利要求1~7中任一项所述的制备方法制备得到的具有高稳定性界面的柔性固态锂电池在柔性器件上的应用。

# 一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池及其制备方法和应用

## 技术领域

[0001] 本发明涉及新能源锂电技术领域,尤其涉及一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池及其制备方法和应用。

## 背景技术

[0002] 在过去的十年中,随着人们对可穿戴设备、柔性显示器的需求快速增长,人们对柔性电子器件产生了广泛的兴趣。锂电池作为柔性电子领域最有前途的能源来源,需要适应不同使用场景下的柔性需求。而柔性固态锂电池(FSSLB)因其固有的安全性和较高的能量密度被认为是下一代柔性电化学储能系统的理想选择。FSSLB的广泛实现在很大程度上依赖于开发具有高界面稳定性的电极/电解质界面。由于电极和电解质是两种不相容的固态材料,它们固有的刚性的固-固接触通常会导致FSSLB中较差的界面接触,导致界面接触不稳定、界面传输受阻,特别是在弯折、卷绕等不同的机械变形条件下。这与使用液体电解质的传统锂电池的液固亲密接触有很大的不同。即使使用黏附性和延展性良好的固态聚合物电解质,仍很难满足FSSLBs在实际应用中的需求。

[0003] 然而,在FSSLB的相关研究中大多只关注电解质或电极本身的柔性,对电极与固态电解质之间界面的可弯折性、抗断裂性的研究仍较少。目前,即使使用柔性电极和固态电解质,构建高性能柔性固态锂电池也具有挑战性。主要原因可能是目前FSSLB中界面间的这种物理相互作用可能仍太弱,电极在弯曲或折叠时容易与固态电解质分离,导致界面电阻不断增大、电化学性能严重退化。这无法保证柔性电子器件在不同使用场景下的电化学/机械稳定性,特别是当FSSLB承受复杂的机械力和变形时,这种不利情况会恶化。这严重限制了FSSLB在循环过程中的性能。因此,通过设计和建立一个紧密接触的且稳定的固态电解质/电极界面提升FSSLB的机械性能和电化学性能是必不可少的,但也是具有挑战性的。

[0004] 强化学键的显著正效益是在某些极端使用条件下赋予固态锂电池的高机械稳定性。强化学键可以帮助电极在较大的机械变形和反复弯折折叠的情况下与固态电解质紧密连接,保持界面稳定。因此,具有强化学键合界面的柔性固态锂电池有望获得更好的机械柔性和电化学性能。

## 发明内容

[0005] 解决的技术问题:针对现有技术存在的缺点,本发明提供一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池及其制备方法和应用,该柔性固态锂电池的。反应性电极的反应性官能团可以与反应性柔性固态电解质发生原位反应,形成强共价键,从而构筑具有高界面稳定性的柔性固态锂电池。

[0006] 技术方案:一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,步骤如下:

步骤一,反应性电极片的制备:

1) 将电极活性物质与导电剂混合后进行研磨得到混合粉末,将混合粉末分散于浓

度为75%的乙醇溶液中,磁力搅拌得到悬浊液,另将两端带有反应性官能团的聚合物加入至浓度为90%的乙醇溶液中,用浓度为0.1mol/L的盐酸溶液调节pH值至4-6,磁力搅拌下水解得到混合液,将所述悬浊液和混合液混合于单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,磁力搅拌下反应,反应结束后进行抽滤、洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在温度为80 °C的恒温烘箱中干燥过夜,即得改性混合物,其中电极活性物质与导电剂的重量比为(6-9):1,混合粉末与75%的乙醇溶液的料液比为(0.93:20) g/mL,两端带有反应性官能团的聚合物与90%的乙醇溶液的料液比为(0.2:26.34) g/mL,混合粉末重量与两端带有反应性官能团的聚合物的重量比为1:(0.05-0.25),

2)在充满氩气的手套箱中,将粘结剂、两端带有反应性官能团的聚合物、添加剂、锂盐置于30 mL指头瓶中,再加入引发剂和溶剂,磁力搅拌溶解后得到复合粘结剂,其中粘结剂、两端带有反应性官能团的聚合物、添加剂、锂盐的重量比为1.5:1.5:4:3,引发剂与两端带有反应性官能团的聚合物的重量比为(0.0001-0.05):1,溶剂重量为粘结剂、两端带有反应性官能团的聚合物、添加剂、锂盐总重量的10%,

3)将所述改性混合物和复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,在室温下磁力搅拌均匀,得到反应性电极浆料,接着使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铝箔或铜箔上,待溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成需要的大小,即得反应性电极片,该电极片可作为反应性正极片和反应性负极片,其中改性混合物和复合粘结剂的重量比为(6-9):1;

步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

在充满氩气的手套箱中,将聚合物单体或改性反应性无机物加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头瓶中,再加入锂盐和添加剂,室温下磁力搅拌1h,配制成透明的反应性柔性固态电解质前驱液,其中聚合物单体、锂盐、添加剂的重量比为3:3:4,改性反应性无机物、锂盐、添加剂的重量比为7:0.84:3,

所述改性反应性无机物的制备方法为将无机物粉末分散于浓度为75%的乙醇溶液中,磁力搅拌得到悬浊液;将两端带有反应性官能团的聚合物加入到浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1 mol/L的盐酸溶液将其pH值调至4-6,在磁力搅拌下水解,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,磁力搅拌下反应,反应结束后进行抽滤、洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80°C的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到改性反应性无机物,其中无机物粉末与75%的乙醇溶液的料液比为(0.93:20) g/mL,两端带有反应性官能团的聚合物与90%的乙醇溶液的料液比为(0.2:26.34) g/mL,无机物粉末与两端带有反应性官能团的聚合物的重量比为1:(0.05-0.25);

步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在0.1 ppm以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、反应性负极片、镍极耳依次在铝塑膜内组装,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

通过自发、紫外光或加热的手段激发,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

[0007] 上述所述的步骤一1)中的电极活性物质为磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰、钛酸锂、石墨、硅、氧化亚硅、硫或锂金属,导电剂为Super P、乙炔黑,科琴黑、C65、碳纳米管、导电石墨、石墨烯或碳纤维;步骤一2)中的粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚偏二氟乙烯六氟丙烯、聚苯乙烯丁二烯、聚乙烯吡咯烷酮、锂化聚丙烯酸、羧甲基纤维素钠中的一种或几种,溶剂为氮甲基吡咯烷酮、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或去离子水。

[0008] 上述所述的步骤二中的聚合物单体为聚氧化乙烯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚偏二氟乙烯、聚碳酸酯、丙烯酸丁酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或几种;所述步骤二中的无机物粉末为锂镧钛氧无机颗粒、锂镧锆氧无机颗粒、磷酸钛铝锂无机颗粒、锂磷硫氯无机颗粒或锂锗磷硫无机颗粒。

[0009] 上述所述的步骤一2)和步骤二中的添加剂均为氟代碳酸乙烯酯、丁二腈、聚乙二醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、乙烯-醋酸乙烯酯中的一种或几种;所述步骤一2)和步骤二中的锂盐均为双三氟甲烷磺酰亚胺锂、六氟磷酸锂、高氯酸锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或几种;所述步骤一2)和步骤二中的引发剂均为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、2-羟基-2-甲基苯丙酮或2,2-二甲氧基-2-苯乙酮;所述步骤一1)、2)和步骤二中的两端带有反应性官能团的聚合物均为 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、二氨基聚乙二醇、二巯基聚乙二醇、二异氰酸酯聚乙二醇、环氧乙烷聚乙二醇环氧乙烷或聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0010] 上述所述的步骤二的反应过程中还需加入引发剂,引发剂与改性反应性无机物的重量比为(0.0001-0.05):1,引发剂与聚合物单体的重量比为(0.0001-0.05):1。

[0011] 上述所述的步骤三中组装的具体过程为:反应性正极片的尺寸为20×50 mm,反应性负极片的尺寸为20×50 mm,以尺寸为30×60 mm的支撑膜置于正负极之间,取150  $\mu$ L反应性柔性固态电解质前驱液滴加于支撑膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空。

[0012] 上述所述的支撑膜为聚丙烯隔膜、纤维素隔膜、聚偏二氟乙烯六氟丙烯支撑膜或静电纺丝氧化物膜。

[0013] 由上述所述的制备方法制备得到的具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

[0014] 上述所述的具有高稳定性界面的柔性固态锂电池中的反应性柔性固态电解质前驱液与反应性正极片、反应性负极片均可以发生原位反应构筑强共价键。

[0015] 由上述所述的制备方法制备得到的具有高稳定性界面的柔性固态锂电池在柔性器件上的应用。

[0016] 有益效果:本发明提供的一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池及其制备方法和应用,具有以下有益效果:

1. 该柔性固态锂电池通过电极材料的表面功能化由羟基转变为特定的目标官能团来定制和制作反应性电极,反应性电极的反应性官能团可以与反应性柔性固态电解质发生原位反应,可以直接形成共价键,而不需要额外的中间层,这确保了电极/固态电解质界面的紧密接触,可以实现在弯曲、折叠、卷绕等不同条件下的界面的稳定贴合以及界面处稳定的离子快速传输,从而为实现柔性固态锂电池在不同的应用场景下的界面稳定接触和界面稳定传输提供了有价值的解决方案;

2. 该柔性固态锂电池的界面反应发生时,无有害副产物产生,不影响界面处的传输性能;
3. 所构建的共价键具有良好的离子导电性,亲和性强,电阻降低;
4. 目前传统的电极/固态电解质界面均为物理接触,化学共价键在此基础上增强了界面结合强度

### 附图说明

- [0017] 图1为实施例1中间产物  $\gamma$  - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷改性的磷酸铁锂与 Super P 的混合物、对比例1中间产物磷酸铁锂与 Super P 的混合物的红外光谱图。
- [0018] 图2是实施例1和对比例1的柔性固态锂电池在 $0^\circ$ 弯折角度下的EIS阻抗图。
- [0019] 图3是实施例1和对比例1的柔性固态锂电池在 $60^\circ$ 弯折角度下的EIS阻抗图。
- [0020] 图4是实施例1和对比例1的柔性固态锂电池在 $90^\circ$ 弯折角度下的EIS阻抗图。
- [0021] 图5是实施例1和对比例1的柔性固态锂电池在 $180^\circ$ 弯折角度下的EIS阻抗图。
- [0022] 图6为实施例1、对比例1的柔性固态锂电池在不同弯折角度下的的恒电流充放电循环测试图。
- [0023] 图7为实施例1制备得到的柔性固态锂电池在不同弯曲条件下的点灯测试。
- [0024] 图8为本发明的柔性固态锂电池的结构示意图。

### 实施方式

- [0025] 以下实施例中所用物质和仪器来源如下:

磷酸铁锂、石墨、Super P、聚丙烯隔膜均购自广东烛光新能源科技有限公司;涂炭铜箔、涂炭铝箔、铝极耳、镍极耳、铝塑膜、锂箔均购自深圳市科晶智达科技有限公司; $\gamma$  - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷、聚氧化乙烯、聚乙二醇二丙烯酸酯、氟代碳酸乙烯酯、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、乙腈购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;偶氮二异丁腈购自上海麦克林生化科技有限公司;乙醇购自上海泰坦科技股份有限公司;去离子水自制;硝酸银、盐酸均购自广州化学试剂厂。

[0026] 傅立叶变换红外光谱仪采用赛默飞世尔科技公司的 Nicolet IS10;手套箱采用上海米开罗那机电技术有限公司的 Super series;电化学工作站采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660E;电池测试系统采用深圳新威电子有限公司的 BTS 8.0;电子天平采用奥豪斯仪器(常州)有限公司的 PWN125DZH;电热恒温鼓风干燥箱采用上海精宏实验设备有限公司的 DHG-9070A;真空恒温干燥箱采用上海一恒科学仪器有限公司的 D2F-6050;恒温磁力搅拌器采用巩义市予华仪器有限责任公司的 DF-101S;高速离心机采用湖南湘仪实验室仪器开发有限公司的 H1650;真空封装机采用深圳市科晶智达科技有限公司的 MSK-115A-III。

### 实施例

- [0027] 该实施例提供一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,包括以下步骤:

步骤一,反应性电极片的制备:

分别称取重量为7.5g和1g的磷酸铁锂粉末与 Super P 导电剂于玛瑙研钵中,充分



研磨,得到混合粉末,称取0.93 g 混合粉末,使它们分散于20 mL浓度为75%的乙醇溶液中,在室温下磁力搅拌2 h,得到悬浊液;将0.2 g  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷加入到26.34 mL浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1mol/L的盐酸溶液将其pH值调至5,在磁力搅拌下使 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷水解1.5 h,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于150 mL单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,在温度为75 °C下磁力搅拌下反应2 h,反应结束后,将所得悬浊液抽滤,洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80 °C的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷改性的磷酸铁锂与Super P的混合物。

[0028] 随后在充满氩气的手套箱中,以1.5g、1.5g、4g、3g分别称取聚氧化乙烯(PEO, Mw=60w)、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA, Mw=1000)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)放于30 mL指头瓶中,再加入重量为0.0075g的偶氮二异丁腈(AIBN)热引发剂,最后加入5mL乙腈作为溶剂,磁力搅拌下使它们完全溶解,得到半透明的复合粘结剂。

[0029] 称取0.85g改性的磷酸铁锂与Super P的混合物和0.15g复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,室温下磁力搅拌4 h,使它们搅拌均匀,得到反应性正极浆料。使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铝箔上,待大部分溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成20×50 mm,即得反应性正极片。

[0030] 步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

在充满氩气的手套箱中,将质量分别为3g、4g、3g的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头瓶中,接着加入0.0075g引发剂偶氮二异丁腈,室温下磁力搅拌1h,配制成透明的反应性柔性固态电解质前驱液。

[0031] 步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在0.1 ppm以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、锂箔(反应性负极片)、镍极耳依次在铝塑膜内组装,其中反应性正极片的尺寸为20×50 mm,锂箔的尺寸为20×50 mm,以尺寸为30×60 mm的无纺布隔膜作为支撑膜置于正负极之间,取150  $\mu$ L反应性柔性固态电解质前驱液滴加于聚丙烯隔膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

将组装好的柔性固态锂电池在温度为80°C下加热30min,反应性正极片、锂箔与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

[0032] 该对比例1提供一种无化学键合界面的柔性固态锂电池的制备方法,其与实施例1的区别仅为步骤一中的磷酸铁锂与Super P的混合物的制备,该对比例的制备方法为:称取重量比为7.5:1的磷酸铁锂粉末与Super P导电剂于玛瑙研钵中,充分研磨,即得磷酸铁锂与Super P的混合物。

[0033] 利用红外光谱仪对实施例1中间产物 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷改性的磷酸铁锂与Super P的混合物、对比例1中间产物磷酸铁锂与Super P的混合物进行FTIR测试,其红外光谱图如图1所示。由图1可知,傅里叶变换红外光谱(FTIR)中C=C和Si-O-Si键

的存在证明了实施例1中  $\gamma$  - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷已成功接枝到LFP上。

[0034] 利用CHI 660E电化学工作站在100 kHz至10 mHz的频率范围内对实施例1制备得到的具有高界面稳定性的柔性固态锂电池、对比例1制备得到的无化学键合界面的柔性固态锂电池进行EIS分析,结果如图2-5所示,实施例1的具有化学键合界面的柔性固态锂电池的Rct在不同的弯折程度下保持稳定。

[0035] 用新威电池测试仪在2.5~4.0 V范围内进行恒流充放电测试,实施例1制备得到的具有高界面稳定性的柔性固态锂电池、对比例1制备得到的无化学键合界面的柔性固态锂电池在不同弯折角度下的恒电流充放电循环测试图如图6所示。由图6可知,在初始状态下,实施例1制备得到的具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的可逆容量为152.9 mAh g<sup>-1</sup>,并且在随着弯曲到60°、90°、180°时,也能保持稳定的放电能力;对比例1制备得到的无化学键合界面的柔性固态锂电池的可逆容量为129.4 mAh g<sup>-1</sup>,并且在随着弯曲到60°、90°、180°时,放电容量迅速衰减至20.9, 0.5和1.1 mAh g<sup>-1</sup>。

[0036] 实施例1制备得到的具有高界面稳定性的柔性固态锂电池同时在弯折、卷绕、折叠等不同的状态下均能点亮LED灯,如图7所示。

[0037] 同时在弯折、卷绕、折叠等不同的状态下均能点亮LED灯,如图7所示。

## 实施例

[0038] 该实施例提供一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,包括以下步骤:

步骤一,反应性电极片的制备:

分别称取重量为7.5g和1g的石墨粉末与 Super P导电剂于玛瑙研钵中,充分研磨,得到混合粉末,称取0.93 g 混合粉末,使它们分散于20 mL浓度为75%的乙醇溶液中,在室温下磁力搅拌2 h,得到悬浊液;将0.2 g  $\gamma$  - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷加入到26.34 mL浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1 mol/L的盐酸溶液将其pH值调至5左右,在磁力搅拌下水解1.5 h,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于150 mL单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,在温度为75 °C下磁力搅拌下反应2 h,反应结束后,将所得悬浊液抽滤,洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80 °C的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到  $\gamma$  - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷改性的石墨与Super P的混合物。

[0039] 随后在充满氩气的手套箱中,以1.5g、1.5g、4g、3g的质量分别称取聚氧化乙烯(PEO, Mw=60w)、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA, Mw=1000)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)放于30 mL指头瓶中,再加入重量为0.0075g的偶氮二异丁腈(AIBN)热引发剂,最后加入一定量的5ml乙腈作为溶剂,磁力搅拌下使它们完全溶解,得到半透明的复合粘结剂。

[0040] 称取0.85g改性的石墨与Super P的混合物和0.15g复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,室温下磁力搅拌4 h,使它们搅拌均匀,得到反应性负极浆料。使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铜箔上,待大部分溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成20×50 mm,即得反应性负极片。反应性正极片的制备则将石墨粉末换成磷酸铁锂粉末,其他步骤同上。

[0041] 步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

在充满氩气的手套箱中,将质量分别为3g、4g、3g的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头瓶中进行溶解,接着加入引发剂偶氮二异丁腈0.0075g,室温下磁力搅拌1h,配制成透明的反应性柔性固态电解质前驱液。

[0042] 步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在 0.1 ppm以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、反应性负极片、镍极耳依次在铝塑膜内组装,其中反应性正极片的尺寸为20×50 mm,反应性负极片的尺寸为20×50 mm,以尺寸为30×60 mm的聚丙烯隔膜作为支撑膜置于正负极之间,取150μL反应性柔性固态电解质前驱液滴加于聚丙烯隔膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

将组装好的柔性固态锂电池在温度为80℃下加热30min,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

## 实施例

[0043] 该实施例提供一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,包括以下步骤:

步骤一,反应性电极片的制备:

分别称取重量为7.5g和1g的钴酸锂粉末与碳纳米管导电剂于玛瑙研钵中,充分研磨,得到混合粉末,称取0.93 g 混合粉末,使它们分散于20 mL浓度为75%的乙醇溶液中,在室温下磁力搅拌2 h,得到悬浊液;将0.2 g  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷加入到26.34 mL浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1mol/L的盐酸溶液将其pH值调至5,在磁力搅拌下水解1.5 h,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于150 mL单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,在温度为75℃下磁力搅拌下反应2 h,反应结束后,将所得悬浊液抽滤,洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80℃的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷改性的钴酸锂与碳纳米管的混合物。

[0044] 随后在充满氩气的手套箱中,以1.5g、1.5g、4g、3g的质量分别称取聚偏二氟乙烯、二氨基聚乙二醇、丁二腈和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)放于30 mL指头瓶中,最后加入5mL四氢呋喃作为溶剂,磁力搅拌下使它们完全溶解,得到半透明的复合粘结剂。

[0045] 称取0.85g改性的钴酸锂与碳纳米管的混合物和0.15g复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,室温下磁力搅拌4 h,使它们搅拌均匀,得到反应性正极浆料。使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铝箔上,待大部分溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成20×50 mm,即得反应性正极片。反应性负极片的制备则将钴酸锂粉末换成钛酸锂粉末,其他步骤同上。

[0046] 步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

在充满氩气的手套箱中,将2.25g、0.75g、3g、4g聚偏二氟乙烯、二氨基聚乙二醇、双(三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和丁二腈加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头

瓶中,,室温下磁力搅拌1h,配制成透明的反应性柔性固态电解质前驱液。

[0047] 步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在 0.1 ppm以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、反应性负极片、镍极耳依次在铝塑膜内组装,其中反应性正极片的尺寸为20×50 mm,反应性负极片的尺寸为20×50 mm,以尺寸为30×60 mm的纤维素膜作为支撑膜置于正负极之间,取150μL反应性柔性固态电解质前驱液滴加于纤维素支撑膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

将组装好的柔性固态锂电池在温度为60℃下加热1h,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

## 实施例

[0048] 该实施例提供一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,包括以下步骤:

步骤一,反应性电极片的制备:

分别称取重量为7.5g和1g的镍钴锰811粉末与C65导电剂于玛瑙研钵中,充分研磨,得到混合粉末,称取0.93 g 混合粉末,使它们分散于20 mL浓度为75%的乙醇溶液中,在室温下磁力搅拌2 h,得到悬浊液;将0.2 g 3-巯丙基三乙氧基硅烷加入到26.34 mL浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1mol/L的盐酸溶液将其pH值调至5,在磁力搅拌下水解1.5 h,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于150 mL单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,在温度为75℃下磁力搅拌下反应2 h,反应结束后,将所得悬浊液抽滤,洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80℃的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到3-巯丙基三乙氧基硅烷改性的镍钴锰811粉末与C65的混合物。

[0049] 随后在充满氩气的手套箱中,以2.25g、0.75g、4g、3g的质量分别称取聚偏二氟乙烯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲醚和二氟草酸硼酸锂放于30 mL指头瓶中,再加入重量为0.0075g偶氮二异丁腈,最后加入一定量的5mL氮-甲基吡咯烷酮作为溶剂,磁力搅拌下使它们完全溶解,得到半透明的复合粘结剂。

[0050] 称取0.85g改性的镍钴锰811粉末与C65的混合物和0.15g复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,室温下磁力搅拌4 h,使它们搅拌均匀,得到反应性正极浆料。使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铝箔上,待大部分溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成20×50 mm,即得反应性正极片。反应性负极片的制备则将镍钴锰811粉末换成硅粉末,其他步骤同上。

[0051] 步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

在充满氩气的手套箱中,将2.25g、0.75g、3g、4g丙烯酸丁酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二氟草酸硼酸锂和聚乙二醇二甲醚加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头瓶中,加入0.0075g引发剂偶氮二异丁腈,进行溶解,室温下磁力搅拌1h,配制成透明的反应性柔性固态电解质前驱液。

[0052] 步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在 0.1 ppm 以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、反应性负极片、镍极耳依次在铝塑膜内组装,其中反应性正极片的尺寸为 $20 \times 50$  mm,反应性负极片的尺寸为 $20 \times 50$  mm,以尺寸为 $30 \times 60$  mm的静电纺丝锂铝钛磷作为支撑膜置于正负极之间,取 $150 \mu\text{L}$ 反应性柔性固态电解质前驱液滴加于静电纺丝锂铝钛磷支撑膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

将组装好的柔性固态锂电池在温度为 $80^\circ\text{C}$ 下加热1h,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。

## 实施例

[0053] 该实施例提供一种具有高界面稳定性的柔性固态锂电池的制备方法,包括以下步骤:

步骤一,反应性电极片的制备:

分别称取重量为7.5g和1g的石墨粉末与 Super P导电剂于玛瑙研钵中,充分研磨,得到混合粉末,称取0.93 g 混合粉末,使它们分散于20 mL浓度为75%的乙醇溶液中,在室温下磁力搅拌2 h,得到悬浊液;将0.2 g  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷加入到26.34 mL浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1 mol/L的盐酸溶液将其pH值调至5,在磁力搅拌下水解1.5 h,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于150 mL单颈圆底烧瓶中,放入油浴锅内,在温度为 $75^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌下反应2 h,反应结束后,将所得悬浊液抽滤,洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在 $80^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷改性的石墨与Super P的混合物。

[0054] 随后在充满氩气的手套箱中,以1.5g、1.5g、4g、3g的质量分别称取聚氧化乙烯(PEO,  $M_w=60w$ )、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA,  $M_w=1000$ )、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)放于30 mL指头瓶中,再加入重量为0.0075g的偶氮二异丁腈(AIBN)热引发剂,最后加入一定量的5mL乙腈作为溶剂,磁力搅拌下使它们完全溶解,得到半透明的复合粘结剂。

[0055] 称取0.85g改性的石墨与Super P的混合物和0.15g复合粘结剂放于30 mL指头瓶中,将指头瓶密封后从手套箱取出,室温下磁力搅拌4 h,使它们搅拌均匀,得到反应性负极浆料。使用涂布器将浆料涂覆在涂碳铜箔上,待大部分溶剂挥发后将其置于真空干燥箱中常温静置过夜,然后将其裁切成 $20 \times 50$  mm,即得反应性负极片。反应性正极片的制备则将石墨粉末换成磷酸铁锂粉末,其他步骤同上。

[0056] 步骤二,反应性柔性固态电解质前驱液的制备:

称取0.93 g的磷酸钛铝锂无机颗粒,使它们分散于20 mL浓度为75%的乙醇溶液中,在室温下磁力搅拌2 h,得到悬浊液;将0.2 g  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷加入到26.34 mL浓度为90%的乙醇溶液中,用0.1 mol/L的盐酸溶液将其pH值调至5,在磁力搅拌下水解1.5 h,得到混合液;将上述悬浊液和混合液混合于150 mL单颈圆底烧瓶中,放入

油浴锅内,在温度为75 °C下磁力搅拌下反应2 h,反应结束后,将所得悬浊液抽滤,洗涤至滤液经硝酸银检验无沉淀为止,最后在80 °C的恒温烘箱中干燥过夜,即可得到 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷改性的锂铝钛磷粉末。

[0057] 在充满氩气的手套箱中,将质量分别为1.4g、0.168g、0.6g的改性的锂铝钛磷粉末、双(三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和聚乙二醇二甲醚加入容积为30 mL、瓶口直径大于16 mm的指头瓶中进行溶解,接着加入引发剂偶氮二异丁腈0.007g,室温下磁力搅拌1h,配制成均匀的反应性柔性固态电解质前驱液。

[0058] 步骤三,柔性固态锂电池的组装:

在水分和氧气含量保持在0.1 ppm以内的充满氩气的手套箱中,将铝极耳、反应性正极片、反应性柔性固态电解质前驱液、反应性负极片、镍极耳依次在铝塑膜内组装,其中反应性正极片的尺寸为20×50 mm,反应性负极片的尺寸为20×50 mm,以尺寸为30×60 mm的聚丙烯隔膜作为支撑膜置于正负极之间,取150  $\mu$ L反应性柔性固态电解质前驱液滴加于聚丙烯隔膜上,充分浸润后,将电池从手套箱中取出进行封装和抽真空,即得柔性固态锂电池;

步骤四,具有高稳定性界面的柔性固态锂电池的制备:

将组装好的柔性固态锂电池在温度为80°C下加热30min,反应性正极片、反应性负极片与反应性柔性固态电解质前驱液上的反应性官能团之间进行界面反应后,即得到具有高稳定性界面的柔性固态锂电池。其结构如图8所示。

[0059] 以上对本发明实施例进行了详细介绍,对于本领域的一般技术人员,依据本发明实施例的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

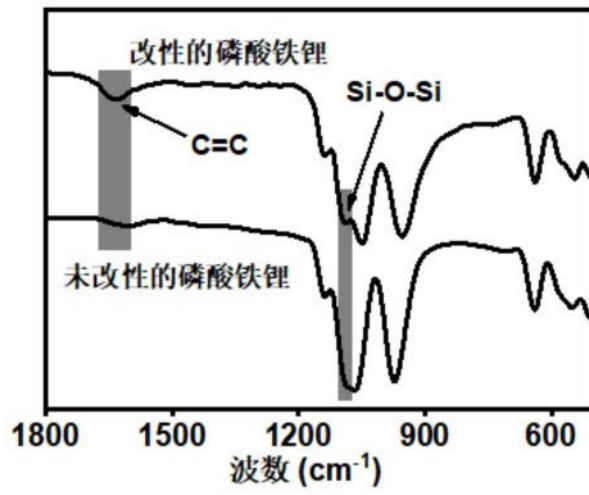


图1

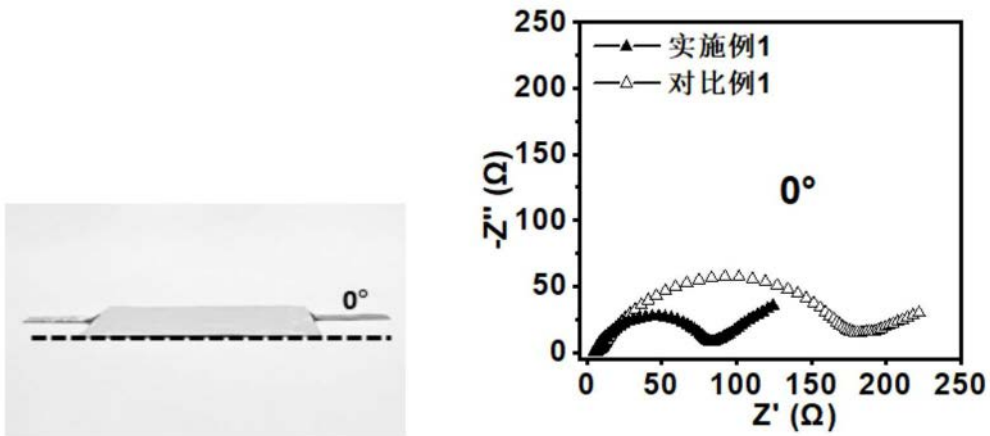


图2

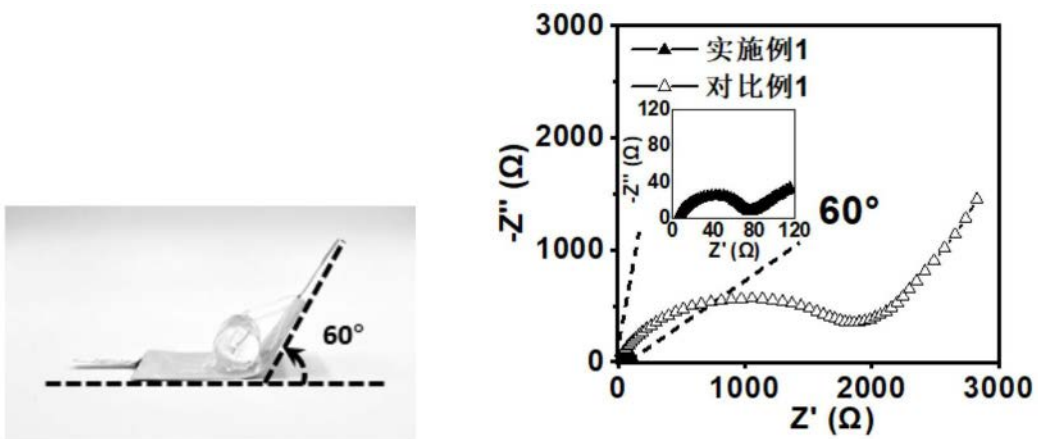


图3

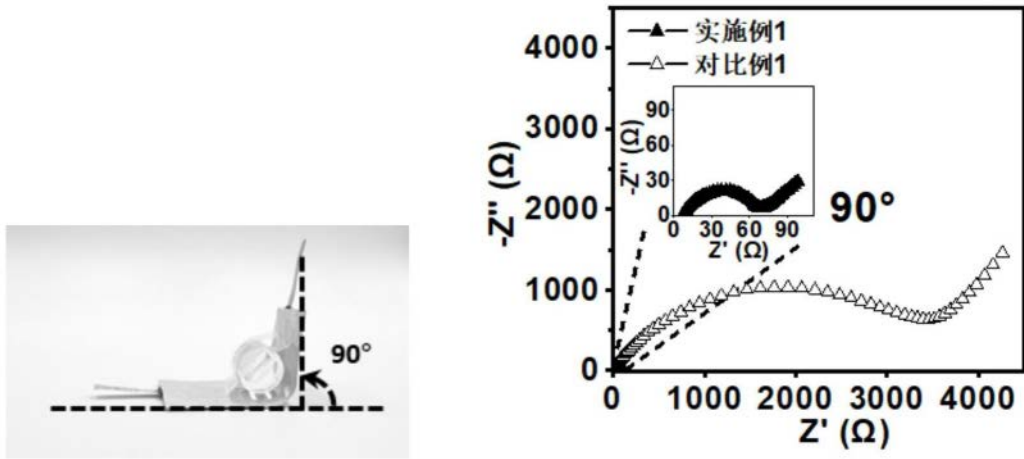


图4

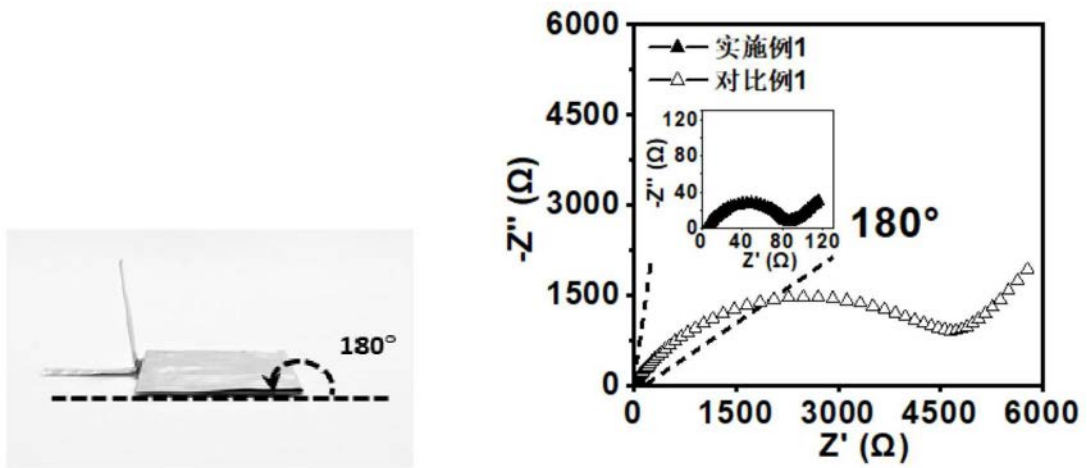


图5

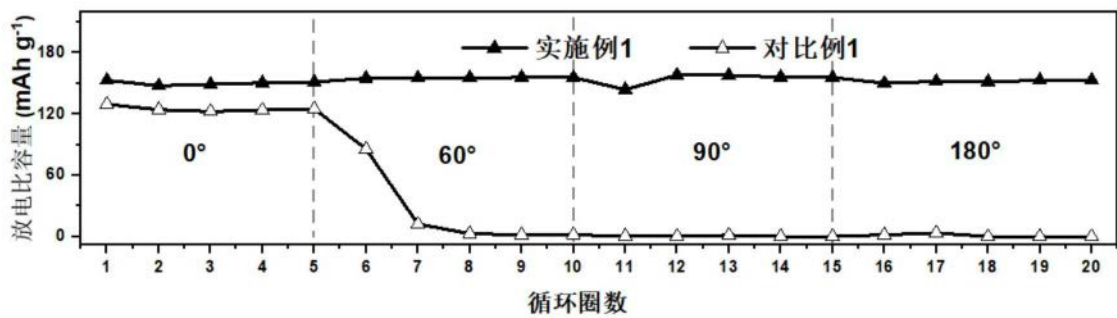


图6



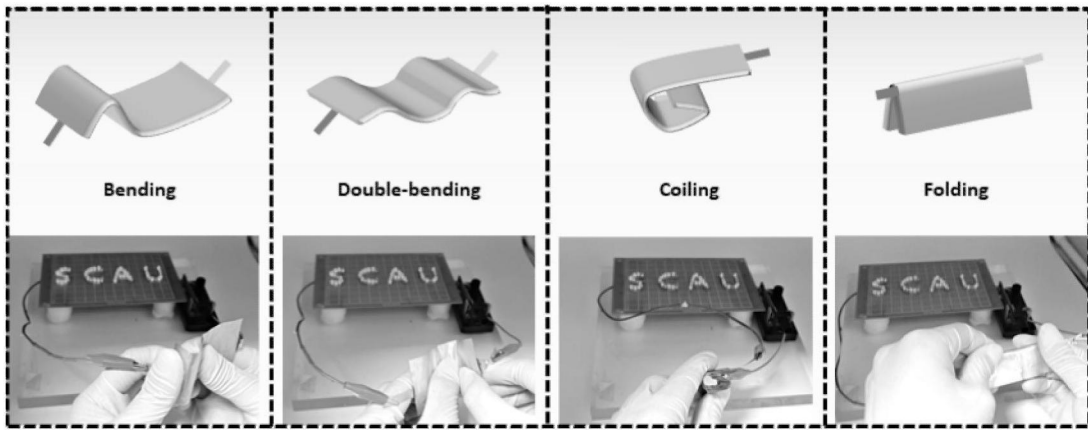


图7

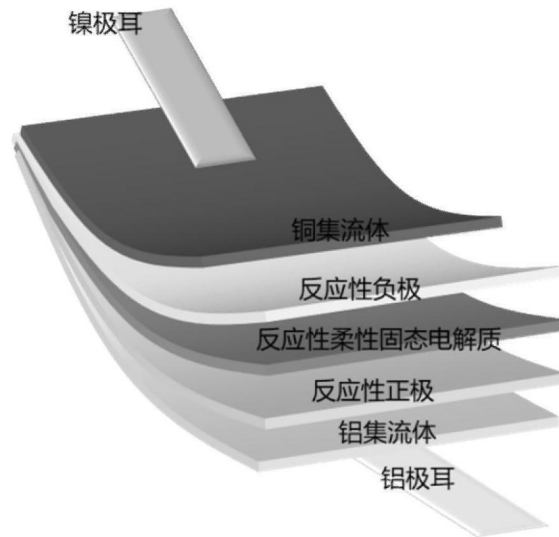


图8