



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118782884 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 15

(21) 申请号 202410719556.X

(22) 申请日 2024.06.05

(71) 申请人 高能时代(深圳)新能源科技有限公司

地址 518100 广东省深圳市龙岗区横岗街道六约北社区深竹路2号厂房301

(72) 发明人 陈伊麦 孙振 罗明

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务有限公司 44205

专利代理师 陈耀煌

(51) Int. Cl.

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

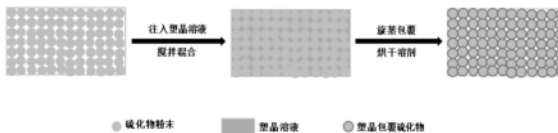
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及锂电池技术领域,具体公开了一种复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。复合电解质包括导锂混合物和硫化物电解质;导锂混合物包覆硫化物电解质;导锂混合物包括塑晶和锂盐;塑晶与锂盐的质量比为2~12:1。本发明将含有塑晶的导锂混合物包覆硫化物电解质制备复合电解质,并通过控制塑晶与锂盐的质量比为2~12:1。制得的复合电解质在正极侧,可提升硫化物与正极活性物质的接触效果,提升传质效率,并进一步提升正极的首效,提升首圈放电容量;在负极侧,可降低硫化物的不耐还原副反应,提升石墨负极的倍率性能。



1. 一种复合电解质,其特征在于,所述复合电解质包括导锂混合物和硫化物电解质;
所述导锂混合物包覆硫化物电解质;
所述导锂混合物包括塑晶和锂盐;
所述塑晶与锂盐的质量比为2~12:1。
2. 根据权利要求1所述的复合电解质,其特征在于,所述塑晶包括 P_{12} FSI、 P_{12} TFSI、 PP_{12} FSI、 PP_{12} TFSI、 PP_{11} FSI、 PP_{22} FSI、 PP_{23} FSI、 PP_{11} TFSI、 PP_{22} TFSI、 PP_{23} TFSI中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的复合电解质,其特征在于,所述塑晶占复合电解质总质量的5~95%。
4. 根据权利要求1所述的复合电解质,其特征在于,所述锂盐包括LiTFSI、LiFSI、Li(CF₃SO₂)₃C、LiC₄F₉SO₃、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂、LiB(C₂O₄)₂、LiBF₄、LiBF₃(C₂F₅)、LiSCN、LiN(CN)₂、LiDFOB、LiODFB、LiN(SO₂F)₂、LiCF₃SO₃、LiClO₄、LiAsF₆、LiSbF₆中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的复合电解质,其特征在于,所述硫化物电解质包括Li₃PS₄、Li₄P₂S₆或Li_{7-a}PS_{6-a}X_a中的至少一种;其中X为Cl、Br、I中的至少一种,a的取值为0.5~2。
6. 根据权利要求1所述的复合电解质,其特征在于,所述硫化物电解质与导锂混合物的质量比为1~20:1。
7. 权利要求1至6中任一项所述的复合电解质的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将塑晶与锂盐混合形成的导锂混合物,用于包覆硫化物电解质,制得所述复合电解质。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述包覆的方法包括溶剂法、研磨混合法、熔融混合法中的任意一种。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述导锂混合物的状态包括液体、固态、半凝固态中的任意一种。
10. 一种全固态锂离子电池,其特征在于,所述全固态锂离子电池包括权利要求1至6中任一项所述的复合电解质。

一种复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体涉及一种复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

背景技术

[0002] 液体/凝胶电解质的锂电池在商业化电子设备中广泛应用,但在电动汽车和智能电网等大规模应用中,其易燃、易挥发、热不稳定和电化学窗口窄以及难以抑制锂枝晶的生长等缺点,限制了传统液态电池的安全性和能量密度。由此,为下一代电池开发新型电解质势在必行。

[0003] 全固态电池采用对热稳定的硫化物、卤化物以及氧化物等固态电解质代替液体电解质,其中硫化物的电导率与液态电解质接近,且具备质地较软、不腐蚀设备和环境友好等优点,从而引起了广泛关注。但是其首圈充放电效率仍具有一定的提升空间,且其在负极使用时稳定性不足。正极材料的容量损失主要产生于首次放电后的结构变化,材料中的可嵌锂位置减少。负极材料容量损失主要是充电时在负极表面生成SEI膜,不可逆地消耗了锂离子。全电池的首效与正负极更低首效的一方一致。

[0004] 为了缓解高镍NCM(镍、钴、锰)正极材料在循环过程中体积变化引起的材料粉化,目前主要采用增加测试压力或者添加氧化物/卤化物夹层来解决。但是增加的测试压力也在一定程度上促进了锂枝晶的生长并穿透电解质造成电池短路。同时,氧化物/卤化物也存在离子电导率不足等问题,在一定程度上降低了正极电势。

[0005] 综上所述,有必要提供一种复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池,进一步提升全固态锂离子电池首圈充放电效率。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一,为此本发明提出一种复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池,进一步提升全固态锂离子电池首圈充放电效率。

[0007] 本发明的第一方面提供一种复合电解质。

[0008] 具体的,所述复合电解质包括导锂混合物和硫化物电解质;

[0009] 所述导锂混合物包覆硫化物电解质;

[0010] 所述导锂混合物包括塑晶和锂盐;

[0011] 所述塑晶与锂盐的质量比为2~12:1。

[0012] 优选的,所述塑晶与锂盐的质量比为3~6.88:1。

[0013] 优选的,所述塑晶包括 P_{12} FSI、 P_{12} TFSI、 PP_{12} FSI、 PP_{12} TFSI、 PP_{11} FSI、 PP_{22} FSI、 PP_{23} FSI、 PP_{11} TFSI、 PP_{22} TFSI、 PP_{23} TFSI中的至少一种。

[0014] 优选的,所述塑晶占复合电解质总质量的5~95%。

[0015] 优选的,所述锂盐包括LiTFSI、LiFSI、 $Li(CF_3SO_2)_3C$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ 、

$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 LiDFOB 、 LiODFB 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 中的至少一种。

[0016] 优选的,所述硫化物电解质包括 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 或 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 中的至少一种;其中X为Cl、Br、I中的至少一种,a的取值为0.5~2。

[0017] 进一步优选的,所述 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 包括 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 中的至少一种。

[0018] 优选的,所述硫化物电解质与导锂混合物的质量比为1~20:1。

[0019] 进一步优选的,所述硫化物电解质与导锂混合物的质量比为6~10:1。

[0020] 复合电解质具有锂离子电导率高以及粉末颗粒柔软的特点。

[0021] 本发明的第二方面提供一种复合电解质的制备方法。

[0022] 具体的,包括以下步骤:

[0023] 将塑晶与锂盐混合形成的导锂混合物,用于包覆硫化物电解质,制得所述复合电解质。

[0024] 优选的,所述包覆的方法包括溶剂法、研磨混合法、熔融混合法中的任意一种。

[0025] 进一步优选的,所述溶剂法包括以下步骤:

[0026] 将塑晶与锂盐混合形成的导锂混合物,将导锂混合物溶解于溶剂,加入硫化物电解质进行包覆,搅拌后,通过旋蒸除去溶剂,真空烘干后,制得复合电解质。

[0027] 优选的,所述溶剂包括乙酸乙酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯、环己烷、正庚烷、对二甲苯中的至少一种。

[0028] 优选的,所述导锂混合物的状态包括液体、固态、半凝固态中的任意一种。

[0029] 本发明的第三方面提供一种全固态锂离子电池。

[0030] 具体的,所述全固态锂离子电池包括第一方面提供的复合电解质。

[0031] 相对于现有技术,本发明的有益效果如下:

[0032] 本发明将含有塑晶的导锂混合物包覆硫化物电解质制备复合电解质,并通过控制塑晶与锂盐的质量比为2~12:1以及硫化物电解质与导锂混合物的质量比为1~20:1。制得的复合电解质在正极侧,可提升硫化物与正极活性物质的接触效果,提升传质效率,并进一步提升正极的首效,提升首圈放电容量;在负极侧,可降低硫化物的不耐还原副反应,提升石墨负极的倍率性能。并且本发明通过复合电解质制备的固态电池在高温时的结构稳定性高;本发明的制备方法,工艺简单,可兼容传统锂离子电池工艺设备,利于大规模生产。

附图说明

[0033] 图1为本发明复合电解质的制备方法示意图。

具体实施方式

[0034] 为了让本领域技术人员更加清楚明白本发明所述技术方案,现列举以下实施例进行说明。需要指出的是,以下实施例对本发明要求的保护范围不构成限制作用。

[0035] 以下实施例中所用的原料、试剂或装置如无特殊说明,均可从常规商业途径得到,或者可以通过现有已知方法得到。

[0036] 实施例1

[0037] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0038] 将 P_{12} TFSI与LiTFSI以3.43:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0039] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE。

[0040] 取0.1克包覆后的复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE、0.4克的NCM85正极材料、0.003克的VGCF和0.003克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE为中间电解质层,以LiIn合金片(Li片直径0.6厘米,In片直径0.9厘米)作为负极组装固态电池,进行充放电测试。极片活性物质面密度 22.36mg cm^{-2} ,组装压力4T,测试压力5Nm,首圈0.1C后进行0.1C循环,室温,电压范围2.2~3.7V(vs.LiIn),循环100圈。用阻塞电极测得复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE的离子电导率为 $1.2 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$ 。

[0041] 实施例2

[0042] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0043] 将 P_{12} TFSI与LiTFSI以3.43:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0044] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入1.2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE。

[0045] 取0.1克包覆后的复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE、0.4克的NCM85正极材料、0.003克的VGCF和0.003克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0046] 实施例3

[0047] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0048] 将 PP_{12} FSI与LiFSI以6.88:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0049] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 PP_{12} FSI-3.43@SE。

[0050] 取0.1克包覆后的复合电解质 PP_{12} FSI-6.88@SE、0.4克的NCM83正极材料、0.005克的VGCF和0.005克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质 PP_{12} FSI-6.88@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0051] 实施例4

[0052] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0053] 将 PP_{12} TFSI与LiTFSI以3:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0054] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 PP_{12} TFSI-3@SE。

[0055] 取0.1克包覆后的复合电解质 PP_{12} TFSI-3@SE、0.4克的NCM83正极材料、0.0025克的VGCF和0.005克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质 PP_{12} TFSI-3@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0056] 实施例5

[0057] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0058] 将 P_{12} TFSI与LiTFSI以3.43:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0059] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE。

[0060] 取0.2克包覆后的复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE、0.3克的石墨负极材料、0.005克的

VGCF和0.005克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.8厘米的圆片。以复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0061] 极片活性物质面密度 7.49mg cm^{-2} ,组装压力4T,测试压力5Nm,0.05C两圈后0.1C循环三圈,然后进行0.3C循环,室温,电压范围-0.6~1.5V(vs.LiIn),循环100圈。用阻塞电极测得复合电解质 P_{12} TFSI-3.43@SE的离子电导率为 $1.2 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$ 。

[0062] 对比例1

[0063] 电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0064] 与实施例1的不同之处在于,对比例1不添加塑晶和锂盐。

[0065] 取0.1克电解质SE、0.4克的NCM85正极材料、0.003克的VGCF和0.003克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以电解质SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0066] 对比例2

[0067] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0068] 与实施例2的不同之处在于,对比例2塑晶与锂盐质量比增大。

[0069] 将 P_{12} TFSI与LiTFSI以13.72:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0070] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入1.2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 P_{12} TFSI-13.72@SE。

[0071] 取0.1克包覆后的复合电解质 P_{12} TFSI-13.72@SE、0.4克的NCM85正极材料、0.003克的VGCF和0.003克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质 P_{12} TFSI-13.72@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0072] 对比例3

[0073] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0074] 对比例3与实施例3的不同之处在于,对比例3塑晶与锂盐质量比减小。

[0075] 将 PP_{12} FSI与LiFSI以1.64:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0076] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质 PP_{12} FSI-1.64@SE。

[0077] 取0.1克包覆后的复合电解质 PP_{12} FSI-1.64@SE、0.4克的NCM83正极材料、0.005克的VGCF和0.005克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质 PP_{12} FSI-1.64@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0078] 对比例4

[0079] 复合电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0080] 对比例4与实施例4的不同之处在于,塑晶替换为丁二腈(SN)。

[0081] 将SN与LiTFSI以3:1的质量比混合,搅拌形成导锂混合物。

[0082] 取0.2克的导锂混合物分散于20mL乙酸乙酯中,超声分散后,加入2克的 Li_3PS_4 ,搅拌后,旋蒸除去乙酸乙酯溶剂,真空烘干后得到复合电解质SN-3@SE。

[0083] 取0.1克包覆后的复合电解质SN-3@SE、0.4克的NCM83正极材料、0.0025克的VGCF和0.005克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.9厘米的圆片。以复合电解质SN-3@SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0084] 对比例5

[0085] 电解质及其制备方法和全固态锂离子电池。

[0086] 与实施例5的不同之处在于,对比例5不添加塑晶和锂盐。

[0087] 取0.1克电解质SE、0.3克的石墨负极材料、0.005克的VGCF和0.005克的PTFE干法研磨制正极片,并剪裁为直径0.8厘米的圆片。以电解质SE为中间电解质层,以LiIn片作为负极组装固态电池,进行充放电测试。

[0088] 检测方法:

[0089] 1、首次库伦效率:室温下将全固态锂离子电池以0.1C倍率进行首次充放电测试,首次库伦效率=首次放电容量/首次充电容量 $\times 100\%$;

[0090] 2、第n圈放电容量低于首圈放电的80%:0.1C循环,放电比容量从电池循环数据上读出。

[0091] 检测结果:

[0092] 表1实施例1~4和对比例1~4的测试结果

[0093]

	极片质量 (g)	首次充电比 容量 (mAh/g)	首次放电比 容量 (mAh/g)	首次库伦 效率 %	第 n 圈放电容 量低于首圈放 电的 80%
实施例 1	0.018	224.96	187.66	83.42	26
对比例 1	0.020	227	177.5	78.19	21
实施例 2	0.019	225.49	183.82	81.52	30
对比例 2	0.022	199.56	163.63	82	18
实施例 3	0.022	223.42	180.67	80.87	25
对比例 3	0.019	202.77	164.24	81	20
实施例 4	0.025	226.54	185.01	81.67	31
对比例 4	0.022	64.33	33.25	51.68	3

[0094] 本发明实施例1制得的全固态锂离子电池,其首次充电比容量、首次放电比容量、首次库伦效率以及第n圈放电容量低于首圈放电的80%的性能均比对比例1高,说明对比例1不添加塑晶会降低全固态锂离子电池的性能。与实施例2相比,对比例2中塑晶与锂盐质量比增大,降低了导锂性,从而降低了正极片的充/放电比容量;与实施例3相比,对比例3中塑晶与锂盐质量比过小,黏度增大,降低了导锂性,进而降低了正极片的充/放电比容量;与实施例4相比,对比例4中将塑晶换成了丁二腈(SN),SN与硫化物电解质之间有副反应,使正极片的充放电性能降低。

[0095] 表2实施例5和对比例5的测试结果

[0096]

	极片质量 (g)	首次放电比 容量 (mAh/g)	首次充电比 容量 (mAh/g)	首次库伦 效率 %	0.3 C 充电容量 与 0.1 C 时的比 值
实施例 5	0.0064	363.46	320.55	88.19	77.6 %
对比例 5	0.0006	290.06	230.78	79.56	49.88%

[0097] 本发明实施例5相比对比例5,额外添加了塑晶,在负极侧,本发明制备的复合电解质可以降低硫化物的不耐还原副反应,提升石墨负极的倍率性能。

[0098] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验所作的任何修改、等同替换、改进等得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

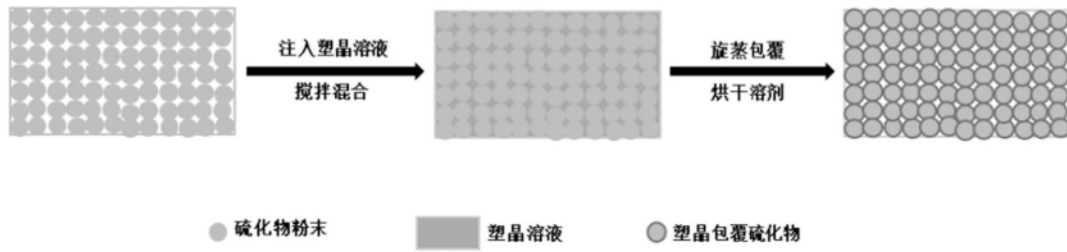


图1