



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112201848 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(21) 申请号 202010915982.2

(22) 申请日 2020.09.03

(71) 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72) 发明人 李程 张炜鑫 曹元成

(74) 专利代理机构 武汉卓越志诚知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
42266

代理人 戴宝松

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

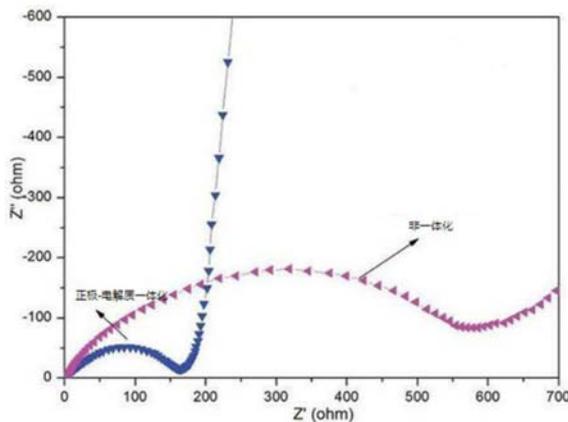
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

固态电解质、复合一体化正极、一体化电池
及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种固态电解质、复合一体化
正极、一体化电池及其制备方法。本发明采用高
温固相预烧制-再烧制两步法制备合成出高电
导率的固态电解质,并通过简单的溶液浇筑法
制备得到复合聚合物电解质膜。然后,通过
将该复合聚合物电解质膜与正极材料的物理堆
叠和简单辊压处理,即可制备得到电化学性能
优异的复合一体化正极。采用该复合一体化正
极组装而成的一体化电池可以有效改善正极与
固态电解质之间的接触性能,降低了界面阻抗,
具备优异的循环寿命和库伦效率。本发明提供
的制备方法工艺简单、过程可控。



1. 一种固态电解质的制备方法,其特征在于:采用高温固相预烧制-再烧制两步法进行制备,包括如下步骤:

S1,按预定比例,将粉末状的氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽分散于异丙醇中,在300~400rpm转速下,球磨处理8~12h,得到浆料;然后,将研磨好的所述浆料在70~90℃下真空干燥10~15h,得到混合粉末;

S2,将步骤S1制备的所述混合粉末在940~960℃下预烧制4~8h,得到预烧制粉末,然后将所述预烧制粉末再进行研磨处理;

S3,将步骤S2研磨处理后的预烧制粉末在1050~1150℃下烧制12~16h,得到所述固态电解质。

2. 根据权利要求1所述的固态电解质的制备方法,其特征在于:所述氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽四者的质量比例为(0.36~0.43):1:0.43:0.14。

3. 一种由权利要求1-2中所述的固态电解质的制备方法制备得到的固态电解质,其特征在于:所述固态电解质的组成结构式为 $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ 。

4. 一种复合聚合物电解质膜,其特征在于:所述复合聚合物电解质膜为由权利要求3中所述的固态电解质和聚偏氟乙烯通过溶液浇铸法复合而成的陶瓷复合聚合物电解质;所述复合聚合物电解质膜的厚度为0.100~0.150mm;所述复合聚合物电解质中,所述固态电解质和所述聚偏氟乙烯的质量比例为(0.83~1.33):0.43。

5. 一种复合一体化正极,其特征在于:所述复合一体化正极由权利要求4所述的复合聚合物电解质膜和正极材料进行相互堆叠并辊压处理而成;所述复合一体化正极的厚度为0.200mm~0.250mm。

6. 一种权利要求5所述的复合一体化正极的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

P1,正极浆料的制备:按预定比例,将石墨烯分散到有机溶剂中,再分别加入聚偏氟乙烯、Super P和LiTFSI,配制成混合溶液,磁力搅拌均匀后,得到正极浆料;

P2,正极的制备:将步骤P1制备的所述正极浆料喷涂在泡沫镍上,烘干处理得到泡沫镍正极,然后进行辊压处理;

P3,一体化正极的制备:将步骤P2辊压平整后的泡沫镍正极与所述复合聚合物电解质膜相互堆叠在一起,再进行辊压处理,制备得到厚度为0.200~0.250mm的所述复合一体化正极。

7. 根据权利要求6所述的复合一体化正极的制备方法,其特征在于:在步骤P1中,所述石墨烯、所述聚偏氟乙烯、所述Super P和所述LiTFSI四者的质量比例为(10~11):(0.9~1.1):(0.9~1.1):(0.5~0.7)。

8. 根据权利要求6所述的复合一体化正极的制备方法,其特征在于:在步骤P1中,所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮;在所述正极浆料中,所述石墨烯的浓度为6~10mg·mL⁻¹。

9. 根据权利要求6所述的复合一体化正极的制备方法,其特征在于:在步骤P2中,所述正极浆料在所述泡沫镍上的喷涂密度为0.02~0.06mL/cm²。

10. 一种包含权利要求5所述复合一体化正极或者包含权利要求6-9中任一项权利要求所述的复合一体化正极的制备方法制备的复合一体化正极的一体化电池,其特征在于:所述一体化电池由所述复合一体化正极、锂金属负极以及电解液三者组装而成。

固态电解质、复合一体化正极、一体化电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池制备技术领域,尤其涉及一种固态电解质、复合一体化正极、一体化电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,固态锂离子电池具有安全性能高、循环寿命长等优点,已成为新型锂电池技术领域的研究热点。但是,目前固体电解质材料的选择已成为固态锂离子电池走向大规模商业应用的材料瓶颈,其中,有机-无机复合固态电解质薄膜由于具有优异的柔韧性能、界面兼容性能,且适于大面积制备等优点,而越来越受到研究者的关注。但是,目前研发的有机-无机复合固态电解质薄膜材料的电化学性能还有所欠缺。

[0003] 同时,相比于液态电解质,固态锂离子电池中还存在电池正极与固态电解质之间难以形成像固-液界面那样紧密充分接触的问题,即,难以形成紧密的固-固接触界面,从而导致界面阻抗大、循环寿命不长的问题,严重影响锂离子在电极和电解质间传输的效率。这一技术瓶颈是固态锂离子电池研究及应用中存在的技术挑战之一。

[0004] 申请号为CN201610293456.0的发明专利公开了一种无锂盐添加复合固态电解质材料、电解质膜及其制备方法。其包括聚合物基体材料和快离子导体粉体材料,所述快离子导体材料的化学式为 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ 。但是该制备方法采用乙醇为球磨液体介质,乙醇存在易挥发特性,长时间球磨会导致球磨罐温度上升,加速乙醇从缝隙挥发,使得球磨液体减少,降低球磨效果。且其球磨时间高达24小时,会引入较多的杂质从而容易影响LLZTO合成的纯度,同时其烧制温度较低,会导致合成出的LLZTO四方相含量较多而立方相较少,会影响固态电解质的电导率。

[0005] 申请号为CN201811536912.5的发明专利公开了一种一体化结构在固态锂离子电池中的应用。该制备方法包括以下步骤:(1)将正极活性材料,导电剂,粘结剂,溶剂球磨混合均匀涂布在铝箔上得到正极片;(2)将聚合物、无机颗粒、锂盐和溶剂搅拌混合均匀,通过溶液浇铸法得到复合固态电解质;(3)将步骤(2)所得复合固态电解质放在步骤(1)所得正极片上面,用热压机热压,得到正极固态电解质一体化结构;(4)负极使用金属锂片组装全固态锂离子电池。但是,该正极固态电解质一体化结构需要通过热压工艺制备得到,能耗较大,且存在铝箔可能出现破损,边缘处涂料易出现类似毛边等缺陷的缺陷。

[0006] 申请号为CN201710858170.7的发明专利公开了一种全固态软包式锂-二氧化碳二次电池及其制备方法。该软包电池由负极片、复合一体化正极和塑料膜外包装组成。其中负极片为金属锂片,复合一体化正极包含全固态无机-有机聚合物复合膜电解质和载有碳纳米管的泡沫镍集流体。所述聚合物复合膜电解质为聚(甲基丙烯酸酯)(PMA)/聚(乙二醇)(PEG-600)- LiClO_4 - SiO_2 复合聚合物电解质(CPE),聚合物复合膜电解质膜厚度为50-150 μm ,正极导电剂为多壁碳纳米管(CNT),集流体为辊压后的泡沫镍。但是,该复合一体化正极的制备方法存在CNT在泡沫镍上附着不稳易掉落的不足。

[0007] 有鉴于此,有必要设计一种改进的固态电解质、复合一体化正极、一体化电池及其

制备方法,以解决上述问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种固态电解质、复合一体化正极、一体化电池及其制备方法。

[0009] 为实现上述发明目的,本发明提供了一种固态电解质的制备方法,采用高温固相预烧制-烧制两步法进行制备,包括如下步骤:

[0010] S1,按预定比例,将粉末状的氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽分散于异丙醇中,在300~400rpm转速下,球磨处理8~12h,得到浆料;然后,将研磨好的所述浆料在70~90℃下真空干燥10~15h,得到混合粉末;

[0011] S2,将步骤S1制备的所述混合粉末在940~960℃下预烧制4~8h,得到预烧制粉末,然后将所述预烧制粉末进行研磨处理;

[0012] S3,将步骤S2研磨处理后的预烧制粉末在1050~1150℃下烧制12~16h,得到所述固态电解质。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽四者的质量比例为(0.36~0.43):1:0.43:0.14。

[0014] 为实现上述发明目的,本发明还提供了由上述制备方法制备得到的固态电解质,其组成结构式为 $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ 。

[0015] 为实现上述发明目的,本发明还提供了一种复合聚合物电解质膜,其为由上述固态电解质和聚偏氟乙烯通过溶液浇铸法复合而成的陶瓷复合聚合物电解质;所述复合聚合物电解质膜的厚度为0.100~0.150mm;所述复合聚合物电解质中,所述固态电解质和所述聚偏氟乙烯的质量比例为(0.83~1.33):0.43。

[0016] 为实现上述发明目的,本发明还提供了一种复合一体化正极,其由上述复合聚合物电解质膜和正极材料进行相互堆叠并辊压处理而成;所述复合一体化正极的厚度为0.200mm~0.250mm。

[0017] 为实现上述发明目的,本发明还提供了上述复合一体化正极的制备方法,包括如下步骤:

[0018] P1,正极浆料的制备:按预定比例,将石墨烯分散到有机溶剂中,再分别加入聚偏氟乙烯、Super P和LiTFSI,配制成混合溶液,磁力搅拌均匀后,得到正极浆料;

[0019] P2,正极的制备:将步骤P1制备的所述正极浆料喷涂在泡沫镍上,烘干处理得到泡沫镍正极,然后进行辊压处理;

[0020] P3,一体化正极的制备:将步骤P2辊压平整后的泡沫镍正极与所述复合聚合物电解质膜相互堆叠在一起,再进行辊压处理,制备得到厚度为0.200mm~0.250mm的所述复合一体化正极。

[0021] 作为本发明的进一步改进,在步骤P1中,所述石墨烯、所述聚偏氟乙烯、所述Super P和所述LiTFSI四者的质量比例为(10~11):(0.9~1.1):(0.9~1.1):(0.5~0.7)。

[0022] 作为本发明的进一步改进,在步骤P1中,所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮;在所述正极浆料中,所述石墨烯的浓度为6~10mg·mL⁻¹。

[0023] 作为本发明的进一步改进,在步骤P2中,所述正极浆料在所述泡沫镍上的喷涂密

度为0.02~0.06mL/cm²。

[0024] 为实现上述发明目的,本发明还提供了一种一体化电池,其由所述复合一体化正极、锂金属负极以及电解液三者组装而成。

[0025] 本发明的有益效果是:

[0026] 1、本发明提供的固态电解质Li_{6.7}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.3}O₁₂ (LLZTO)的制备方法,相比于现有技术中以乙醇为分散液,球磨时间长,并进行一步烧制法存在的LLZTO合成纯度不够,且LLZTO的四方相含量较多,导致其电导率较低的技术缺陷,本发明以异丙醇为分散液,采用较低的球磨时间,并采用高温固相预烧制-烧制两步法进行制备,能够合成出纯度高且立方相更多的LLZTO粉末,显著提升了该固态电解质的电导率。

[0027] 2、本发明提供的复合一体化正极中,采用将LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜(CPPE)与泡沫镍正极复合一体化的工艺手段,通过先将泡沫镍正极辊压平整后,再将平整的泡沫镍正极与CPPE膜进行物理堆叠,在室温下,通过辊压机辊压,用以实现一体化。这主要是由于正极浆料中添加了PVDF,同时CPPE中也以PVDF为粘结剂;通过辊压正极泡沫镍和CPPE,就可通过两者所含有的PVDF进行混合粘连。且正极泡沫镍为多孔结构常温下辊压正极泡沫镍与CPPE可以形成微镶嵌结构。因此,常温辊压即可复合一体化。将复合一体化膜浸泡在乙醇内超声,发现20min内正极泡沫镍与CPPE不分离,表明该一体结构具备优异的稳定性。综上所述,该一体化的加工方式简单易行,且复合一体化正极的厚度简单可控,复合聚合物电解质膜与泡沫镍正极结合紧密牢固,不易脱落分离,在原子尺度形成紧密、充分的固-固接触界面结构。相比于传统的热压复合工艺,本发明在室温下通过简单堆叠辊压即可实现复合一体化,很大程度上降低了能耗、简化了一体化工艺、降低了生产成本。

[0028] 3、本发明提供的复合一体化正极中,采用石墨烯、PVDF、Super P以及LiTFSI为添加剂,增强了正极各方面的综合性能。其中,PVDF起粘接剂作用,能使石墨烯、Super P以及LiTFSI更好地附着在泡沫镍基体上;Super P可以增强电子导电能力,而LiTFSI则更有利于锂离子的传输。本发明通过调控四者的比例,使得上述四种原料协同发挥作用,显著提升了该复合一体化正极的电化学性能。

[0029] 4、本发明提供的一体化电池,与非一体化电池相比,其循环寿命更长,同时库伦效率更高,有效缓解了正极和固态电解质接触不紧密所导致的界面阻抗大等问题。本发明基于Li_{6.7}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.3}O₁₂ (LLZTO)和PVDF的陶瓷复合聚合物电解质膜(CPPE),将CPPE膜与泡沫镍正极复合一体化后组装成一体化电池,组装后的一体化锂空气电池在室温下表现出较好的循环性能。相比于非一体化电池循环7圈左右就发生很大的容量衰减,本发明提供的一体化电池在循环75圈后才发生明显的容量衰减。此外,该一体化电池的库伦效率很高,在75圈之前一直保持在100%;而非一体化电池的库伦效率在前7圈保持100%,在容量大衰减后,库伦效率也随之降低。同时,本发明提供的一体化电池的阻抗约为160Ω,而非一体化电池的阻抗约为570Ω,表明复合一体化正极这一工艺能够有效减小电池阻抗。在500mA·g⁻¹、2500mA·g⁻¹以及5000mA·g⁻¹的不同电流密度下,该一体化电池能够在500mA·g⁻¹下可以保持75圈容量不衰减;在2500mA·g⁻¹下可保持48圈不衰减;在5000mA·g⁻¹下可保持36圈不衰减。综上所述,本发明提供的一体化电池具备优异的电化学性能。

[0030] 5、本发明提供的一体化电池,克服了传统的锂空气电池中正极与固态电解质之间表面接触难以紧密,致使界面阻抗大的技术缺陷,本发明采用复合一体化正极组装成一体

化电池后,可以有效改善正极与固态电解质之间的接触性能,降低了界面阻抗,因此具有更良好的电化学性能。同时,该一体化结构的设计,相对于其他传统锂空气电池的结构更为优化,组装过程可减少一道工序,有效节省了生产组装过程中的人力成本和时间成本。

附图说明

- [0031] 图1为本发明实施例1提供的复合一体化正极的实物图。
[0032] 图2为本发明实施例1和对比例1提供的电池的实物图。
[0033] 图3为本发明实施例1和对比例1提供的电池的Nyquist图。
[0034] 图4为本发明实施例1和对比例1提供的电池的容量-循环以及库伦效率-循环图。
[0035] 图5为本发明实施例1提供的电池在不同电流密度下的容量-循环图。

具体实施方式

[0036] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细描述。

[0037] 在此,还需要说明的是,为了避免因不必要的细节而模糊了本发明,在附图中仅仅示出了与本发明的方案密切相关的结构和/或处理步骤,而省略了与本发明关系不大的其他细节。

[0038] 另外,还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0039] 本发提供了一种固态电解质的制备方法,采用高温固相预烧制-烧制两步法进行制备,包括如下步骤:

[0040] S1,按预定比例,将粉末状的氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽分散于异丙醇中,在300~400rpm转速下,球磨处理8~12h,得到浆料;然后,将研磨好的所述浆料在70~90℃下真空干燥10~15h,得到混合粉末;

[0041] S2,将步骤S1制备的所述混合粉末在940~960℃下预烧制4~8h,得到预烧制粉末,然后将所述预烧制粉末进行研磨处理;

[0042] S3,将步骤S2研磨处理后的预烧制粉末在1050~1150℃下烧制12~16h,得到所述固态电解质。

[0043] 作为本发明的进一步改进,所述氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽四者的质量比例为(0.36~0.43):1:0.43:0.14。

[0044] 本发明还提供了一种复合一体化正极的制备方法,包括如下步骤:

[0045] P1,正极浆料的制备:按预定比例,将石墨烯分散到有机溶剂中,再分别加入聚偏氟乙烯、Super P和LiTFSI,配制成混合溶液,磁力搅拌均匀后,得到正极浆料;

[0046] P2,正极的制备:将步骤P1制备的所述正极浆料喷涂在泡沫镍上,烘干处理得到泡沫镍正极,然后进行辊压处理;

[0047] P3,一体化正极的制备:将步骤P2辊压平整后的泡沫镍正极与复合聚合物电解质膜相互堆叠在一起,再进行辊压处理,制备得到厚度为0.200mm~0.250mm的所述复合一体

化正极。

[0048] 作为本发明的进一步改进,在步骤P1中,所述石墨烯、所述聚偏氟乙烯、所述Super P和所述LiTFSI四者的质量比例为(10~11):(0.9~1.1):(0.9~1.1):(0.5~0.7)。

[0049] 作为本发明的进一步改进,在步骤P1中,所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮;在所述正极浆料中,所述石墨烯的浓度为6~10mg·mL⁻¹。

[0050] 作为本发明的进一步改进,在步骤P2中,所述正极浆料在所述泡沫镍上的喷涂密度为0.02~0.06mL/cm²。

[0051] 下面通过具体的实施例对本发明做进一步的详细描述。

[0052] 实施例1

[0053] 一、固态电解质Li_{6.7}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.3}O₁₂(LLZTO)的合成:

[0054] 采用高温固相预烧制-烧制两步法制备,包括如下步骤:

[0055] S1,按0.36:1:0.43:0.14的质量比例,将粉末状的氢氧化锂、三氧化二镧、二氧化锆和五氧化二钽放入玛瑙球磨罐中,以异丙醇为分散液体,在350rpm转速下,球磨处理10h,得到浆料;然后,将研磨好的所述浆料放入80℃下真空烘箱中真空干燥12h,得到混合粉末;

[0056] S2,将步骤S1制备的所述混合粉末放在刚玉坩埚内,在950℃下预烧制6h(空气气氛),得到预烧制粉末,然后将所述预烧制粉末进行研磨处理;

[0057] S3,将步骤S2研磨处理后的预烧制粉末在1100℃下烧制14h,得到LLZTO粉末,即为所述固态电解质。

[0058] 二、LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜的制备:

[0059] 将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂内(100mLNMP溶剂溶解5.14gPVDF),将有机溶液放置在磁力搅拌器使其充分溶解;待PVDF完全溶入NMP后,取12gLLZTO固态电解质粉末倒入上述有机溶液中,放在磁力搅拌器上搅拌均匀后,超声分散20min,得到悬浊液;

[0060] 将上述悬浊液用500μm刮刀刮膜,在膜完全干燥成型后,用乙醇润湿取下,待其完全干燥后,所得的膜即为LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜,该膜的厚度为0.100mm。

[0061] 实施例1制备的LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜的电导率为 $6.4 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0062] 三、复合一体化正极的制备:(LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜与正极复合一体化)

[0063] P1,正极浆料的制备:将0.8g石墨烯分散到100mL的NMP中,再分别将75mgPVDF、75mgSuper P以及50mgLiTFSI加入到上述溶液中;磁力搅拌均匀后,即制得正极浆料;

[0064] P2,正极的制备:用喷枪将步骤P1制备的所述正极浆料喷涂在泡沫镍上(对应100cm²的泡沫镍上喷涂4mL的正极浆料),烘干处理得到泡沫镍正极,然后对泡沫镍正极进行辊压处理,使之平整;

[0065] P3,一体化正极的制备:将步骤P2辊压平整后的泡沫镍正极与复合聚合物电解质膜相互堆叠在一起,用辊压机进行辊压处理,控制膜的厚度为0.200mm,制备得到所述复合一体化正极。

[0066] 将复合一体化正极裁剪为直径19mm的圆片,放入手套箱内备用,保证箱内H₂O和O₂的含量均低于0.01ppm。

[0067] 四、一体化电池(TB)的组装:

[0068] 将泡沫镍正极与LLZTO/PVDF固态电解质膜复合而成的复合一体化正极作为电池正极以及电解质,加入0.1mL 1M LiTFSI in TEGDME液体作为电解液,然后放入锂金属片为负极,组装成一体化电池。

[0069] 对比例1

[0070] 为突出本发明提供的一体化电池的电化学性能,对比例1提供了一种非一体化电池,采用上述步骤P1和P2同样的办法处理泡沫镍,将直接处理好的泡沫镍正极以及LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜不进行辊压处理,而是分别直接剪裁为19mm直径的圆片;未一体化的泡沫镍正极的厚度为1.40mm。然后,将上述制备的材料放入手套箱内备用,保证箱内H₂O和O₂的含量均低于0.01ppm。

[0071] 非一体化电池(NTB)的组装过程为:将处理好的泡沫镍作为正极,放入LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜作为电解质,再加入0.1mL 1M LiTFSI in TEGDME液体作为电解液,然后加入锂金属片作为负极,组装成非一体化电池。

[0072] 对比例2

[0073] 采用现有技术中,2016年发表于期刊《Frontiers in Energy Research》中的期刊论文“Electrochemical Stability of Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}M_{0.5}O₁₂ (M=Nb or Ta) against Metallic Lithium”中的组装的电池作为对比例2进行电化学性能比较。(出处为DOI: 10.3389/fenrg.2016.00020)

[0074] 对比例3

[0075] 采用现有技术中,2016年发表于《陶瓷学报》上的期刊论文“无机陶瓷固体电解质基固态锂空气电池的研究进展及挑战”中提供的电池作为对比例2进行电化学性能比较。(出处为10.13957/j.cnki.tcx.2016.05.001)

[0076] 对上述电池进行电化学性能的测试:

[0077] 将实施例1和对比例1组装好的电池放入烘箱活化(60℃,12h,Ar气氛),后取出放置在氧气箱内,采用武汉蓝电测试系统分别在500mA·g⁻¹、2500mA·g⁻¹以及5000mA·g⁻¹下进行循环测试。

[0078] 在Autolab工作站上采集了全电池的电化学阻抗谱(EIS),频率范围为10⁵~10⁷Hz,振幅为10mv。

[0079] 在EIS测量前,整个电池先电化学活化5个循环,形成稳定的SEI并去除表面杂质。

[0080] 结果分析:

[0081] 请参阅图1所示的实施例1提供的复合一体化正极的实物图,其厚度为0.200mm。图1中A为喷涂正极浆料后的泡沫镍正极,可以看出其为多孔结构。图1中B为LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜,该膜厚控制在0.100~0.150mm之间。在该复合一体化正极的实物图中,泡沫镍正极和复合聚合物电解质膜通过辊压处理实现紧密牢固的复合。

[0082] 请参阅图2所示的实施例1和对比例1提供的电池的实物图,其均在氧气箱内进行测试。

[0083] 请参阅图3所示的Nyquist图,可以看出,实施例1提供的一体化电池的阻抗明显小于对比例1提供的非一体化电池的阻抗。实施例1提供的一体化电池的阻抗约为160Ω左右,而对比例1提供的非一体化电池其阻抗约为570Ω,上述说明实施例1提供的复合一体化正极有效的降低了电池的内部阻抗。

[0084] 请参阅图4所示的容量-循环以及库伦效率-循环图,对于实施例1提供的一体化电池而言,在氧气气氛中其循环圈数可达75圈,并且在75圈前保持了100%的库伦效率。但是对比例1提供的非一体化电池在氧气气氛中,其循环圈数只有7圈,之后容量会大幅度衰减,其库伦效率在容量大幅衰减之后跌至85%左右,这说明实施例1提供的复合一体化正极有效提高了电池的循环性能。

[0085] 请参阅图5所示在不同电流密度下容量-循环图,即在 $500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 以及 $5000\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量-循环曲线。实施例1提供的一体化电池,在 $500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,在75圈前,其容量并未发生衰减;在 $2500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,在48圈后,电池容量开始大幅衰减;在 $5000\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,在36圈后电池容量便开始大幅度衰减。由图5可以看出,电流密度越大,则其容量保持性能越差。

[0086] 本发明实施例1提供的一体化电池与对比例2和3提供的现有技术中的电池的电化学性能的比较结果如表1所示。

[0087] 表1为实施例1及对比例2-3提供的电池的电化学性能参数

实施例	循环圈数	容量保持率
实施例1	75	100%
对比例2	36	100%
对比例3	50	100%

[0089] 由表1可知,在容量保持率为100%不变的情况下,实施例1提供的一体化电池的循环圈数达到75,远大于对比例2和3中电池的循环圈数(分别为36和50),表明本发明实施例1提供的一体化电池具备更优异的电化学性能。

[0090] 实施例2-3

[0091] 与实施例1的不同之处在于:LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜中,LLZTO和PVDF的质量比例不同,其他步骤均与均匀实施例1相同,在此不再赘述。

[0092] 表2为实施例1-3中的工艺参数设置及性能参数

实施例	LLZTO和PVDF的质量比	电导率
实施例1	12:5.14	$6.4 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
实施例2	16:5.14	$6.9 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
实施例3	10:5.14	$3.6 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0094] 由表2可知,LLZTO和PVDF的质量比对复合聚合物电解质膜电导率的影响是:LLZTO相对含量越高,其电导率会越高,但增加到一定值时(LLZTO和PVDF的质量比约为12:5.14),电导率增加不明显。

[0095] 对比例4

[0096] 与实施例1的不同之处在于:固态电解质LLZTO的制备合成过程中,不采用步骤S2的预烧制过程,即,采用一步烧制法,由此制备出的LLZTO/PVDF复合聚合物电解质膜的电导率为 $2.1 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,远低于实施例1制备的复合聚合物电解质膜的电导率。

[0097] 实施例4-5

[0098] 与实施例1的不同之处在于:正极浆料的喷涂密度的设置不同,其他步骤均与均匀实施例1相同,在此不再赘述。

[0099] 表3为实施例1及实施例4-5中的工艺参数设置及性能参数

[0100]	实施例	正极浆料的喷涂密度	电池容量
	实施例1	0.04mL/cm ²	0.10mAh
	实施例4	0.02mL/cm ²	0.06mAh
	实施例5	0.06mL/cm ²	0.12mAh

[0101] 由表3可知,正极浆料的喷涂密度的设置对复合一体化正极性能的影响是:正极浆料喷涂密度越高,对应电池容量越高。但当喷涂密度在0.04mL/cm²以上,正极浆料喷涂密度增加对应电池容量只会小幅度增加。

[0102] 实施例6-7

[0103] 与实施例1的不同之处在于:正极浆料配制比例的设置不同,其他步骤均与均匀实施例1相同,在此不再赘述。

[0104] 表4为实施例1及实施例6-7中的工艺参数设置及性能参数

实施例	石墨烯、PVDF、Super P和LiTFSI的质量比例	电池循环圈数
[0105] 实施例 1	8 : 0.75 : 0.75 : 0.5	75
实施例 6	7 : 0.75 : 0.75 : 0.5	71
实施例 7	8 : 0.75 : 0.75 : 0.7	75

[0106] 由表4可知,正极浆料配制比例的设置对复合一体化正极性能的影响是:增加石墨烯的含量可以改善电池循环性能,而增加LiTFSI的含量对于循环性能没有多大改善。

[0107] 本发明采用石墨烯、PVDF、Super P和LiTFSI为添加剂,增强了正极各方面的综合性能。其中,PVDF起粘接剂作用,能使石墨烯、Super P以及LiTFSI更好地附着在泡沫镍基体上;Super P可以增强电子导电能力,而LiTFSI则更有利于锂离子的传输。四者的比例变化的机理在于:石墨烯作为催化剂需要较多数量附着在泡沫镍上,增加或减少石墨烯的含量以体现其含量变化对催化能力的影响。增减LiTFSI的多少可以体现其对锂离子传输的影响。少量的PVDF即可有良好的粘接作用;同样少量的Super P即可使电子导电能力大幅度提升。

[0108] 综上所述,本发明提供了一种固态电解质、复合一体化正极、一体化电池及其制备方法。本发明采用高温固相预烧制-再烧制两步法制备合成出高电导率的固态电解质,并通过简单的溶液浇筑法制备得到复合聚合物电解质膜。然后,通过该复合聚合物电解质膜与正极材料的物理堆叠和简单辊压处理,即可制备得到电化学性能优异的复合一体化正极。采用该复合一体化正极组装而成的一体化电池可以有效改善正极与固态电解质之间的接触性能,降低了界面阻抗,具备优异的循环寿命和库伦效率。

[0109] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围。

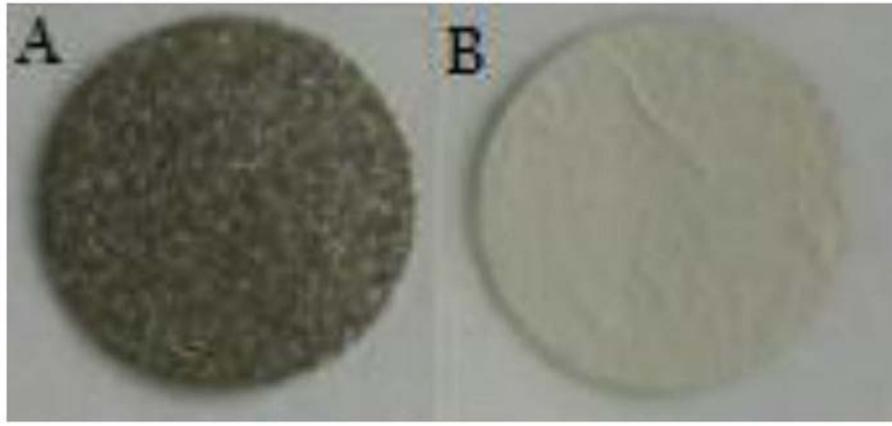


图1

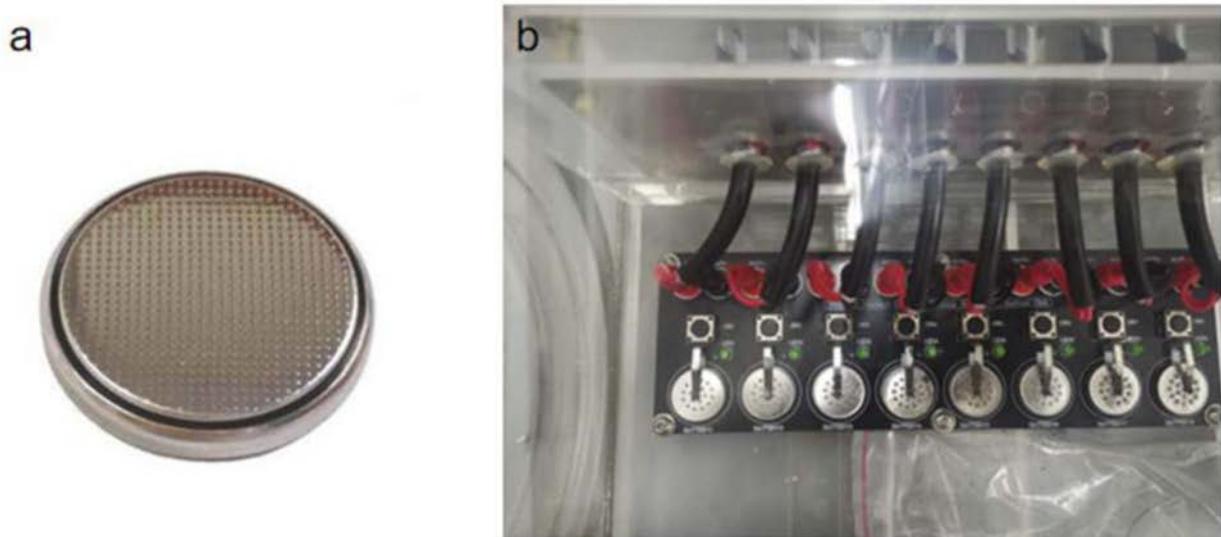


图2

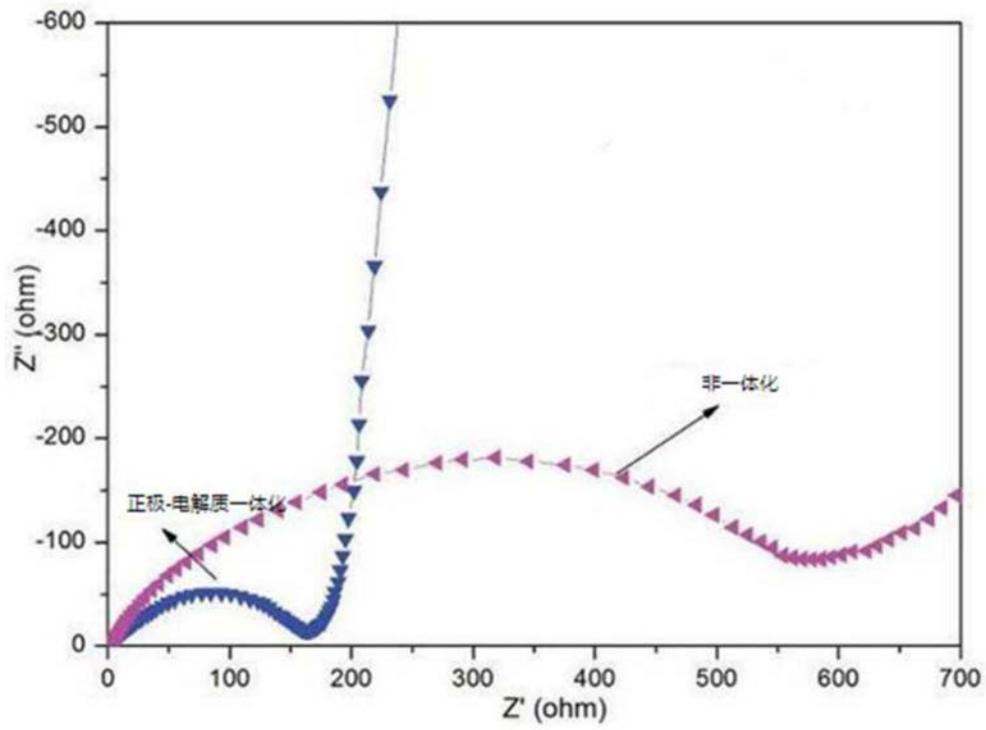


图3

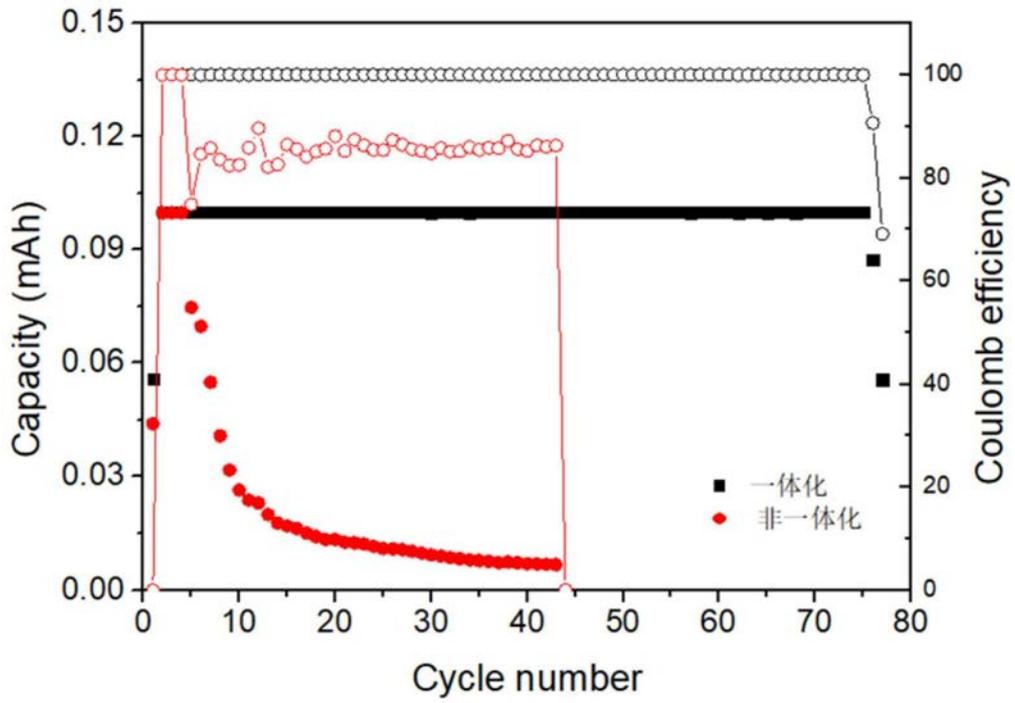


图4

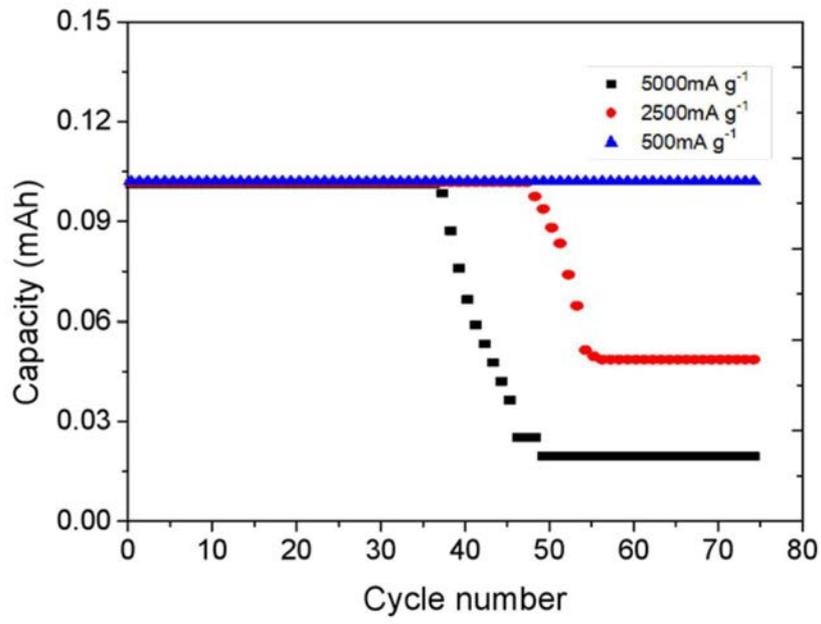


图5