



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 112242553 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 19

(21) 申请号 201910650835.4

(22) 申请日 2019.07.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112242553 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(73) 专利权人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号北京理工大学材料学院

(72) 发明人 陈人杰 李月姣 闫明霞 陈实

屈雯洁 邢易 赵娜娜 尚妍欣
易欢

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理

有限公司 11250

专利代理师 张慧

(51) Int.Cl.

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 101585931 A, 2009.11.25

CN 108232085 A, 2018.06.29

US 2015188187 A1, 2015.07.02

审查员 任佳莹

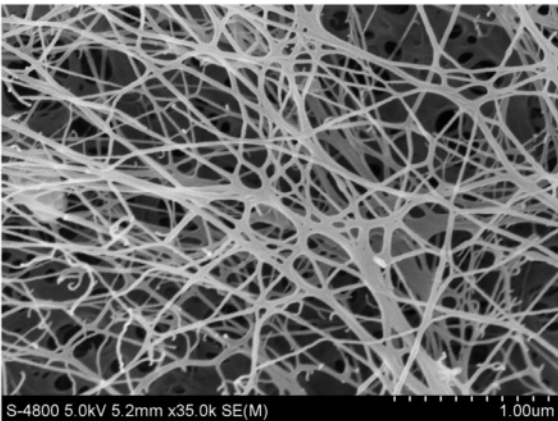
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种固态化复合电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于锂二次电池技术领域,具体涉及一种固态化复合电解质及其制备方法。该固态化复合电解质包括细菌纤维素、锂盐和离子液体;该复合电解质可用于电池中;该固态化复合电解质中细菌纤维素大分子链中存在着大量的羟基基团,可与阴离子TFSI⁻中的N⁻相互作用产生氢键,从而进一步促进锂盐的解离,有助于锂离子的迁移,提高电解质的离子电导率;本发明提供的固态化复合电解质同时具备液相电解质和固相电解质的优异性能,离子液体与细菌纤维素通过氢键相互作用可以形成结构稳定的固态化复合电解质,由于存在离子液体电解质,可较好的浸润电极材料,改善了固态电解质与电极材料间的界面相容性,降低了界面阻抗。



1. 一种固态化复合电解质,其特征在于,包括细菌纤维素和离子液体电解质;
所述离子液体电解质包括离子液体和锂盐,其中,以所述离子液体1L计,所述锂盐的用量为0.2-1.2mol;
所述离子液体为单体咪唑亚胺盐类和/或单体吡咯亚胺盐类;
所述细菌纤维素与离子液体电解质的质量比为1:(1.5-2.5)。
2. 根据权利要求1所述的固态化复合电解质,其特征在于,所述锂盐为双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、全氟乙烷磺酰亚胺锂和全氟甲烷磺酰甲基锂中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的固态化复合电解质,其特征在于,所述咪唑亚胺盐类为1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-乙基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐、1-丙基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐和1-丁基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐中的至少一种;
所述吡咯亚胺盐类为N-甲基,丙基吡咯双三氟甲磺酰亚胺盐、N-甲基,丁基吡咯双三氟甲磺酰亚胺盐、N-甲基,丙基吡咯双氟甲磺酰亚胺盐和N-甲基和丁基吡咯双氟甲磺酰亚胺盐中的至少一种。
4. 一种制备权利要求1-3任一项所述固态化复合电解质的方法,其特征在于,包括,锂盐与离子液体混合均匀形成离子液体电解质后加入50-300目的细菌纤维素,经球磨后得到所述固态化复合电解质。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述球磨的转速为300-400r/min,球磨时间为3-6h。
6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述锂盐与离子液体混合是在惰性气氛下进行的;
所述气氛的水分含量少于0.1ppm;
所述气氛的氧含量少于0.1ppm。
7. 权利要求1-3任一项所述的固态化复合电解质或权利要求4-6任一项所述方法制备的固态化复合电解质在锂二次电池中的应用。
8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述锂二次电池的正极材料为 LiFePO_4 、 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

一种固态化复合电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂二次电池技术领域,具体涉及一种固态化复合电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着新型储能设备的不断发展,锂二次电池作为新一代能量储存和转化的主要媒介,成为目前新能源发展中不可或缺的一份子。而电解质是电池极为重要的组成成分,在电池中起着传输离子的重要作用,对电池的使用性能有着重大影响。但是目前商业化的锂二次电池大都使用液态有机电解液,存在着易燃易爆、污染环境、使用条件受限等问题。固态电解质材料包含了两部分:一部分是具有活性的液态成分,主要负责离子的传导;另一部分是惰性的固体骨架,主要负责为液体成分的附着提供足够的比表面积及机械支撑。这种电解质在一定程度上解决了液态电解液存在的弊端,成为当前研究的热点。

[0003] 但是,固态电解质材料的选择范围十分广泛,且合成方法各不相同,因此如何筛选并优化出最合适的材料成为目前应用于锂二次电池中的准固态化复合电解质所需解决的难点。

[0004] 现有报道中,有许多固体骨架材料被应用于固态化复合电解质,例如一种以细菌纤维素(bacterial cellulose,BC)作为基底混合 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 以及聚(环氧乙烷)(PEO)的复合电解质,该电解质的机械性能良好,但是电解质的制备方法繁琐,离子电导率较低,且其难以在较高温度环境下使用(Adv. Energy Mater. 2018, 1703474)。再如中国专利文献CN108232085A,公开了一种细菌纤维素膜及其制备方法,该细菌纤维素膜表面包覆有一层聚离子液体,其制备方法包括先将细菌纤维素膜置于聚离子液体水溶液中,浸渍,使细菌纤维素膜吸附聚离子液体,然后将膜放入沉淀剂中,浸渍后得到聚离子液体包覆的细菌纤维素膜,最后将其放入锂盐溶液中,浸渍,得到交换阴离子后的聚离子液体包覆细菌纤维素膜,经热压、干燥后得到聚离子液体包覆细菌纤维素膜;该专利制备的细菌纤维素膜作为电池中的隔膜使用具有热稳定性好的优点,但是该以细菌纤维素膜为基体的隔膜在制备过程中需要加入丙酮等具有毒性的沉淀剂,对人体有害,而且此制备步骤所需时间长且制备方法繁琐。

发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的固态化电解质物理化学性能差,难以同时兼具热稳定性和高离子导电率,制备方法复杂、耗时长、易引入杂质等缺陷,从而提供一种固态化复合电解质及其制备方法。

[0006] 为此,本发明提供了以下技术方案。

[0007] 本发明提供了一种固态化复合电解质,包括细菌纤维素、锂盐和离子液体;

[0008] 所述离子液体为单体咪唑亚胺盐类和/或单体吡咯亚胺盐类。

[0009] 所述细菌纤维素与离子液体电解质的质量比为1:(1.5-2.5);

[0010] 所述离子液体电解质包括离子液体和锂盐,其中,以所述离子液体1L计,所述锂盐的用量为0.2-1.2mol。

[0011] 所述锂盐为双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、全氟乙烷磺酰亚胺锂和全氟甲烷磺酰甲基锂中的至少一种。

[0012] 所述咪唑亚胺盐类为1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐、1-乙基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐、1-丙基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐和1-丁基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐中的至少一种;

[0013] 所述吡咯亚胺盐类为N-甲基,丙基吡咯双三氟甲磺酰亚胺盐、N-甲基,丁基吡咯双三氟甲磺酰亚胺盐、N-甲基,丙基吡咯双氟甲磺酰亚胺盐和N-甲基和丁基吡咯双氟甲磺酰亚胺盐中的至少一种。

[0014] 本发明提供了一种固态化复合电解质的制备方法,包括,锂盐与离子液体混合均匀形成离子液体电解质后加入50-300目的细菌纤维素,经球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0015] 进一步地,所述球磨的转速为 $300-400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,球磨时间为3-6h。

[0016] 所述锂盐与离子液体混合是在惰性或氮气气氛下进行的;

[0017] 所述气氛的水分含量少于0.1ppm;

[0018] 所述气氛的氧含量少于0.1ppm。

[0019] 本发明提供了一种上述固态化复合电解质或上述方法制备的固态化复合电解质在锂二次电池中的应用。

[0020] 所述锂二次电池的正极材料可以是但不限于 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等三元材料。

[0021] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0022] 1.本发明提供的固态化复合电解质,包括细菌纤维素、锂盐和离子液体;该复合电解质中不存在杂质,属于固态化电解质,可以用于电池中;该固态化复合电解质中细菌纤维素大分子链中存在着大量的羟基基团,可与离子液体中的TFSI⁻(亚胺键)中的N⁺相互作用产生氢键,从而进一步促进锂盐的解离,有助于锂离子的迁移,提高电解质的离子电导率;由于细菌纤维素、锂盐、离子液体的耐高温性能较好,该固态化复合电解质的热分解温度可达300℃,具有良好的高温性能;

[0023] 该固态化复合电解质同时具备液相电解质和固相电解质的优异性能,离子液体与细菌纤维素通过氢键相互作用可以形成结构稳定的固态化复合电解质,由于存在离子液体电解质,本发明提供的固态化复合电解质可较好的浸润电极材料,改善了固态电解质与电极材料的界面相容性,降低了界面阻抗;

[0024] 该固态化复合电解质中的细菌纤维素具有大比表面积、高孔隙率、高机械强度以及良好的形状维持能力等特点,大的比表面积可为离子液体电解质提供大量的附着位点,内部具有大量的无序多孔结构可为锂离子迁移提供通道,由于其还具有良好的机械性能,可以为电解质提供固定支撑的固体骨架结构;

[0025] 此外,该固态化复合电解质的机械性能良好、柔韧性强,易于加工成型,可适于匹配各类正极材料并应用于锂二次电池中。

[0026] 2. 本发明提供的固态化复合电解质,通过对细菌纤维素、离子液体和锂盐的用量进行调节,得到合适比例的固态化复合电解质材料,该固态化复合电解质材料具有良好的化学及电化学性能。

[0027] 双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、全氟乙烷磺酰亚胺锂和全氟甲烷磺酰甲基锂中的至少一种作为锂盐,其中,亚胺类锂盐中的N⁻易于细菌纤维素中的羟基基团形成氢键,有助于促进锂离子的迁移,提高电解质的离子电导率。

[0028] 3. 本发明提供的固态化复合电解质的制备方法,包括锂盐与离子液体混合均匀后加入细菌纤维素,经球磨后得到所述固态化复合电解质,该制备方法简单、易操作、耗时短、成本低,在制备过程中无需引入杂质,且所使用的都是常规设备,适合大规模批量生产;在球磨过程中,离子液体电解质会进入细菌纤维素的无序多孔骨架中,并与细菌纤维素之间产生氢键相互作用可进一步提高离子迁移速率,材料结构更加稳定。

[0029] 4. 本发明提供的应用,该固态化复合电解质可以在锂二次电池中作为电解质应用,该复合电解质在应用时无需添加隔膜和电解液,在实际应用时方便简单,安全性更高。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式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,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图1是本发明中实施例8的细菌纤维素的扫描电子显微镜图;

[0032] 图2是本发明中实施例8固态化复合电解质的扫描电子显微镜图;

[0033] 图3是本发明中实施例8的细菌纤维素、离子液体电解质以及基于细菌纤维素的新型固态化复合电解质的热重分析曲线图;

[0034] 图4是本发明中实施例8制备的复合电解质组成的CR2025型锂二次电池在不同温度下的充放电曲线图。

具体实施方式

[0035] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品,均落在本发明的保护范围之内。

[0036] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.2372g双氟磺酰亚胺锂、1.7628g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐(密度 $1.39\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和1g细菌纤维素;

[0039] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0040] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.2372g双氟磺酰亚胺锂于1.7628g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0041] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.3181g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、1.6819g 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(密度为 $1.518\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和1g细菌纤维素;

[0044] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0045] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.3181g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于1.6819g 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0046] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.2127g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、1.2873g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和1g细菌纤维素;

[0049] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0050] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.2127g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于1.2873g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0051] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0052] 实施例4

[0053] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.2568g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、1.2432g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和1g细菌纤维素;

[0054] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0055] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.2568g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于1.2432g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0056] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0057] 实施例5

[0058] 本实施例提供了一种复合电解质,包括0.2979g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、1.2021g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和1g细菌纤维素;

[0059] 上述复合电解质的制备方法包括,

[0060] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.2979g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于1.2021g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0061] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0062] 实施例6

[0063] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.625g细菌纤维素;

[0064] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0065] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0066] 称取0.625g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0067] 实施例7

[0068] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.5714g细菌纤维素;

[0069] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0070] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0071] 称取0.5714g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0072] 实施例8

[0073] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.5g细菌纤维素;

[0074] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0075] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0076] 称取0.5g、200目细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0077] 实施例9

[0078] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.4444g细菌纤维素;

[0079] 上述复合电解质的制备方法包括,

[0080] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0081] 称取0.4444g、180目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0082] 实施例10

[0083] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂、0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.4g细菌纤维素;

[0084] 上述复合电解质的制备方法包括,

[0085] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1712g双三氟甲烷磺酰亚胺锂于0.8288g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子液体电解质;

[0086] 称取0.4g、230目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0087] 实施例11

[0088] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1117g双氟磺酰亚胺锂和0.1526g二氟草酸硼酸锂、0.8297g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.9060g 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(密度为 $1.518\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),1g细菌纤维素;

[0089] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0090] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1117g双氟磺酰亚胺锂和0.1526g二氟草酸硼酸锂于0.8297g N-甲基,丙基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐和0.9060g 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至两种锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合离子液体电解质;

[0091] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $300\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0092] 实施例12

[0093] 本实施例提供了一种固态化复合电解质,包括0.1031g全氟甲烷磺酰甲基锂和0.1533g二氟草酸硼酸锂、0.8592g 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(密度为 $1.433\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和0.8844g 1-丙基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐(密度为 $1.475\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),1g细菌纤维素;

[0094] 上述固态化复合电解质的制备方法包括,

[0095] 在氩气气氛且水分含量及氧含量均小于0.1ppm的手套箱内,称取0.1031g全氟甲烷磺酰甲基锂和0.1533g二氟草酸硼酸锂于0.8592g 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐和0.8844g 1-丙基-3-甲基咪唑双氟甲磺酰亚胺盐中,不断搅拌直至锂盐完全溶解,得到 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合离子液体电解质;

[0096] 称取1g、200目的细菌纤维素粉末置于球磨罐中,然后加入上述离子液体电解质,将球磨罐密封后球磨4h,转速为 $400\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,球磨后得到所述固态化复合电解质。

[0097] 试验例

[0098] 本试验例提供了实施例1-12制备的固态化复合电解质的应用、性能测试及测试结果,测试方法如下,测试结果见表1;

[0099] 实施例1-12的固态化复合电解质作为电解质应用在锂二次电池中,锂二次电池的组装具体步骤包括,将活性电极材料 LiFePO_4 、乙炔黑和聚偏氟乙烯按照8:1:1的质量比混合,然后滴加5滴N-甲基吡咯烷酮,研磨成均匀浆料;将浆料均匀涂布在集流体铝箔上,放置于 80°C 的真空干燥箱内干燥24h,然后辊压、冲片得到厚度为 $100\mu\text{m}$ 、直径为11mm的电极片;在充满氩气的手套箱中,将电极片、实施例1-12中制备的固态化复合电解质和金属锂片依

次放入2025的纽扣电池壳中,然后用压片机将其压实扣紧,得到锂二次电池。

[0100] 使用型号为HITACHI S-4800 (日本) 的扫描电子显微镜对固态化复合电解质的形貌进行测试;

[0101] 使用型号为Netzsch STA 499F3 (德国) 的热重分析仪对固态化复合电解质的热稳定性进行测试;

[0102] 使用型号为CT2001A (中国) 的LAND电池测试系统对锂二次电池进行充放电性能测试,在0.1C电流密度下进行不同温度的充放电性能测试,测试结果见表1;

[0103] 表1实施例1-12制得的复合电解质作为电解质制得的锂二次电池的充放电性能测试结果

示例	30℃		60℃		90℃		
	首周放电比容量 (mAh•g ⁻¹)	库伦效率 (%)	首周放电比容量 (mAh•g ⁻¹)	库伦效率 (%)	首周放电比容量 (mAh•g ⁻¹)	库伦效率 (%)	
[0104]	实施例 1	123.8	94.4	130.2	93.6	135.1	92.7
	实施例 2	130.7	93.4	132.5	94.6	137.3	95.3
	实施例 3	128.6	94	132.3	93.7	135.6	91.7
	实施例 4	131.9	95.2	137.2	94.4	143.9	91.6
	实施例 5	129.7	98.2	134.5	96.7	138.1	92.4
[0105]	实施例 6	134.4	97.8	137.2	96.4	143.4	93.1
	实施例 7	136.4	98.1	139.8	96.9	145.2	94.1
	实施例 8	143.7	96.4	152.8	97.9	158.1	95.9
	实施例 9	144.4	97.3	150.1	97.8	155.9	92.2
	实施例 10	149.2	98.8	154.3	96.8	157.6	94.7
	实施例 11	130.5	96.7	133.4	97.0	135.5	95.4
	实施例 12	129.1	98.6	131.6	97.2	134.7	96.3

[0106] 表1中可知,本发明制得的固态化复合电解质匹配锂离子电池后展现出良好的循环性能和较高的比容量,首周充放电的库伦效率都较高,证明该电解质具有较好的电化学性能,有应用于固态电池的发展潜能;

[0107] 从图4中可知,实施例8制得的固态化复合电解质匹配锂电池在不同温度下测试具有标准的长而平的充放电平台,且随着温度升高,极化电压越来越小,表明本发明提供的固

态化复合电解质与电极材料具有较好的界面相容性,且适应于在更高温度下使用,具有良好的循环稳定性,可长期应用于锂二次电池中。

[0108] 图1、图2可知,SEM测试结果显示实施例8中的复合电解质中的细菌纤维素(BC)具有许多交联网络结构,比表面积大,有利于离子液体电解质在其内部及表面均匀附着,有助于锂离子的传输;复合电解质的SEM图表明液相与固相材料之间紧密结合,氢键的相互作用使得电解质的结构极为稳定,进一步促进了锂盐的解离。

[0109] 图3可知,表明实施例8中的细菌纤维素与离子液体电解质均具有良好的热稳定性,得到的固态化复合电解质在低于300℃时仅有少量的质量损失,热分解温度可达300℃;BC-ILE-2表示为ILE与BC的质量比为2:1。

[0110] 因此,本发明制得的固态化复合电解质具有较好的电化学性能、耐高温稳定性以及该复合电解质的离子导电率高,制备方法简单、易操作。

[0111] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

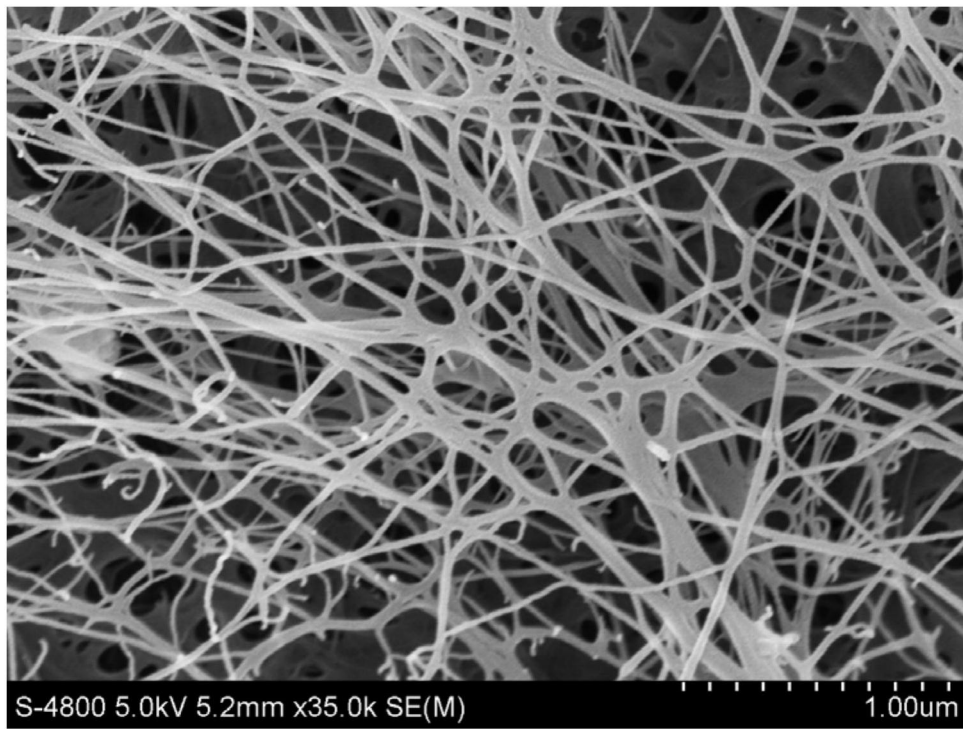


图1

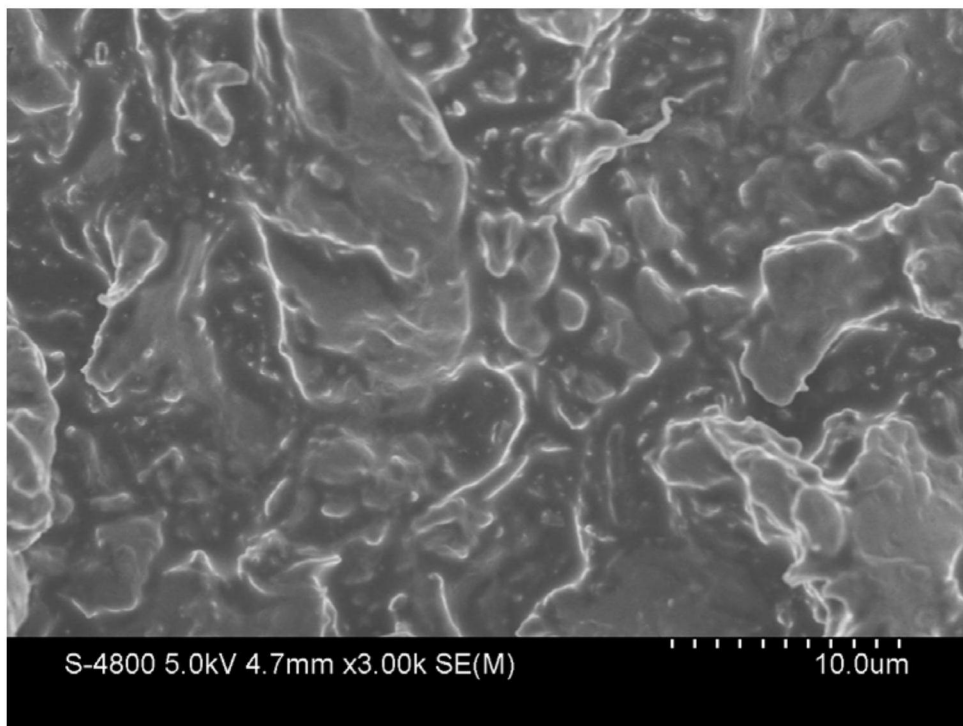


图2

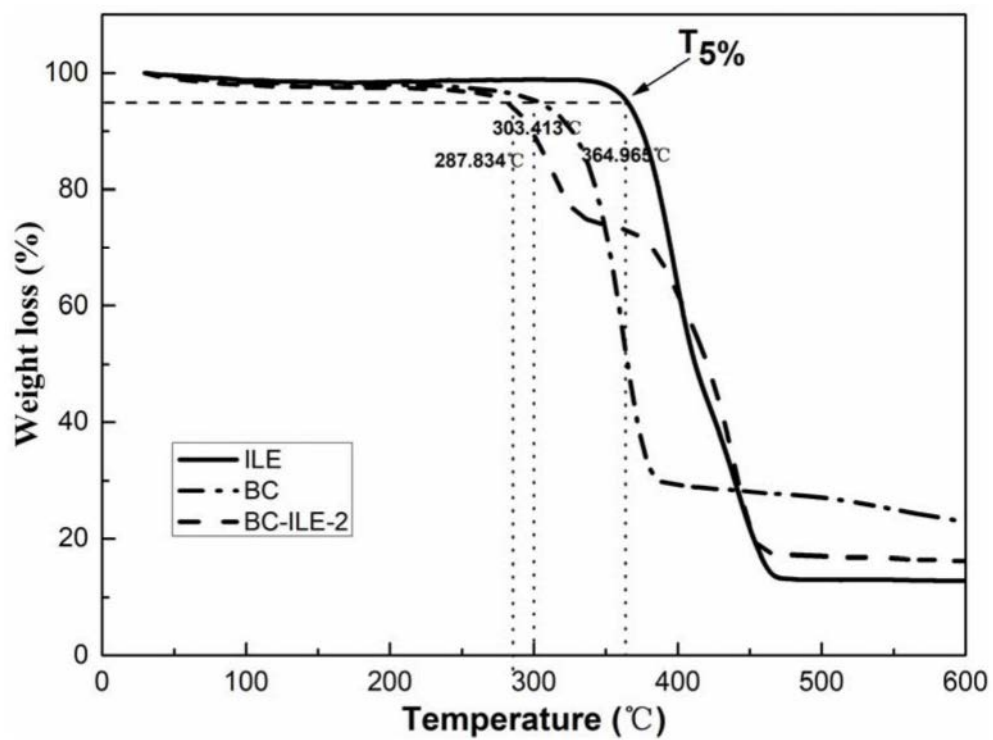


图3

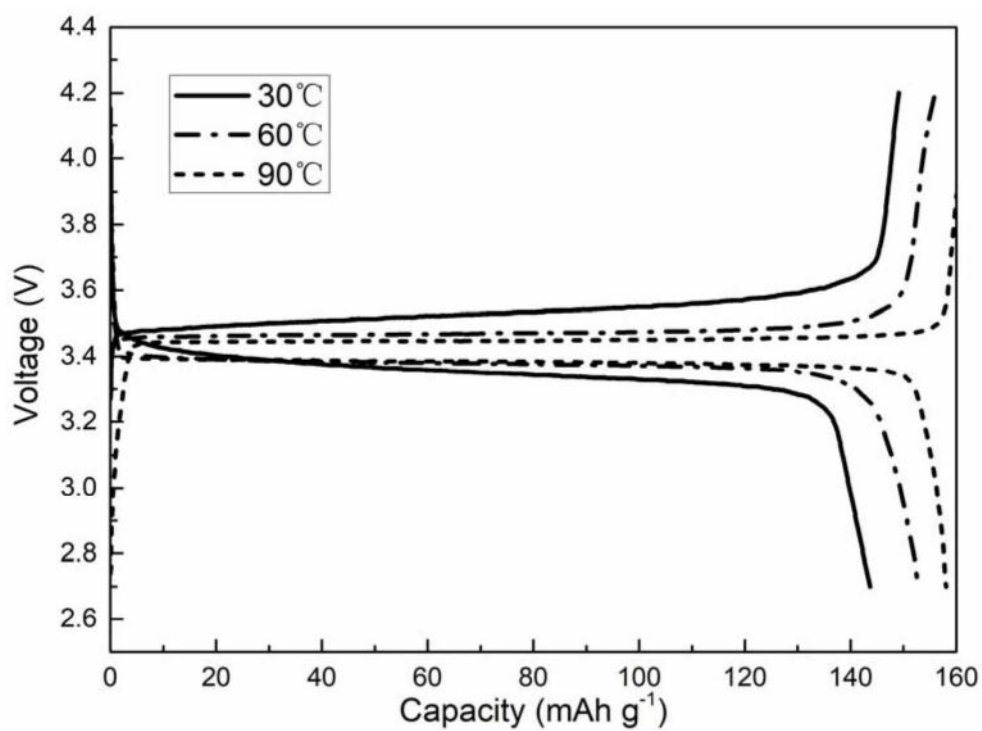


图4