



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935903 A

(43)申请公布日 2017. 07. 07

(21)申请号 201710181777.6

(22)申请日 2017.03.24

(71)申请人 中国人民解放军国防科学技术大学

地址 410073 湖南省长沙市开福区德雅路
109号

(72)发明人 韩喻 郭青鹏 王瑋 刘双科

郑春满 洪晓斌 李德湛 谢凯

(74)专利代理机构 湖南兆弘专利事务所(普通

合伙) 43008

代理人 赵洪 何文红

(51)Int.Cl.

H01M 10/056(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

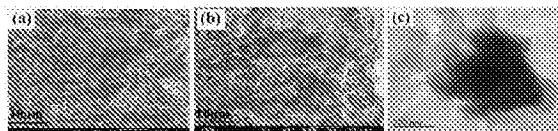
权利要求书2页 说明书8页 附图7页

(54)发明名称

复合电解质膜及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种复合电解质膜及其制备方法和应用,该复合电解质膜为凝胶态复合电解质膜或固态复合电解质膜,其制备方法包括以下步骤:将高分子聚合物材料加入到有机溶剂中,搅拌,得到高分子聚合物材料溶液,然后加入惰性无机固体填料和/或活性无机固体填料、锂盐、离子液体,超声分散,经搅拌、静置、干燥,得到复合电解质膜。本发明的复合电解质膜具有热稳定性好、电化学稳定性好、易于成膜、离子导电率好、界面附着紧密性好且能够与电极材料完整接触等优点,其制备方法具有工艺简单、可连续生产等优点。本发明的复合电解质膜可应用到固态电池中,固态电池表现出较好的循环稳定性和倍率性能。



1. 一种复合电解质膜,其特征在于,所述复合电解质膜为凝胶态复合电解质膜或固态复合电解质膜;

所述凝胶态复合电解质膜由无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体制成;所述无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体的质量比为 $0.001\sim 0.33:1:1:1.4$;所述无机固体填料为惰性无机固体填料和/或活性无机固体填料;

所述固态复合电解质膜由活性无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体制成;所述活性无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体的质量比为 $1\sim 9:1:1:1.4$ 。

2. 根据权利要求1所述的复合电解质膜,其特征在于,所述惰性无机固体填料为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 和 SnO_2 中的一种或多种;所述活性无机固体填料为 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中的一种或两种,其中 $x=0\sim 0.8$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的复合电解质膜,其特征在于,所述高分子聚合物材料为聚醚类材料、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯为基的共聚改性聚合物材料、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种;

和/或,所述锂盐为高氯酸锂、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂、双(氟代磺酰)亚胺锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂和四氟硼酸锂中的一种或多种;

和/或,所述离子液体为哌啶类离子液体、季铵类离子液体、咪唑类离子液体和吡咯类离子液体中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的复合电解质膜,其特征在于,所述聚醚类材料为聚氧化乙烯;所述聚偏氟乙烯为基的共聚改性聚合物材料为聚偏氟乙烯六氟丙烯。

5. 根据权利要求3所述的复合电解质膜,其特征在于,所述哌啶类离子液体为N-甲基-N-丙基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺;所述季铵类离子液体为N-甲基-N,N-二乙基-N-(2-甲氧基乙基)铵二(三氟甲基磺酰)亚胺;所述咪唑类离子液体为二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑;所述吡咯类离子液体为N-甲基-N-丙基吡咯二(三氟甲基磺酰)亚胺。

6. 一种如权利要求1~5中任一项所述的复合电解质膜的制备方法,其特征在于,所述复合电解质膜为凝胶态复合电解质膜时,包括以下步骤:

S1、将高分子聚合物材料加入到有机溶剂中,搅拌,得到高分子聚合物材料溶液;

S2、将无机固体填料、锂盐及离子液体加入到步骤S1的高分子聚合物材料溶液中,超声分散,经搅拌、静置、干燥,得到复合电解质膜;

所述复合电解质膜为固态复合电解质膜时,包括以下步骤:

S1、将高分子聚合物材料加入到有机溶剂中,搅拌,得到高分子聚合物材料溶液;

S2、将活性无机固体填料、锂盐及离子液体加入到步骤S1的高分子聚合物材料溶液中,超声分散,经搅拌、静置、干燥,得到复合电解质膜。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中:所述有机溶剂为丙酮、丁酮和N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;所述搅拌在温度为 $45^\circ\text{C}\sim 75^\circ\text{C}$ 下进行;所述搅拌的时间为 $25\text{min}\sim 35\text{min}$;

和/或,所述步骤S2中:所述超声分散的时间为 $15\text{min}\sim 20\text{min}$;所述搅拌的时间为 $3\text{h}\sim 6\text{h}$;所述静置的时间为 $10\text{min}\sim 20\text{min}$;所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为 $100^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$,时间为 $24\text{h}\sim 48\text{h}$ 。

8. 一种如权利要求1~5中任一项所述的复合电解质膜在固态电池中的应用。
9. 根据权利要求8所述的应用, 其特征在于, 所述固态电池包括正极、负极以及设置在正极和负极之间的复合电解质膜; 所述复合电解质膜的厚度为 $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

复合电解质膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物电解质膜技术领域,涉及一种复合电解质膜及其制备方法和应用,具体涉及一种复合电解质膜及其制备方法和在固态电池中的应用。

背景技术

[0002] 源于电子产品及电动汽车的需求,并伴随当前能源供给的日趋匮乏,锂离子电池已成为研究热点并得到广泛应用。目前,基于有机液态电解质的锂离子电池占据了电池市场的主要份额,但潜在的安全问题制约了其在高能量密度的新型电池中的应用。固态电解质成为解决现有电池安全性的途径之一,无机固体电解质具有离子电导率高,热稳定性好,电化学稳定窗口较宽等优点,但该类型电解质仍存在整体成型工艺复杂,与电极材料之间的接触润湿性较差等缺点。固体聚合物电解质以优良的加工成膜性见长,保证与电极能够较好的润湿同时,具有低可燃性,然而,聚合物基体通常具有很高的结晶度,室温下的离子电导率很低($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{S/cm}$),限制了其实际应用。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种热稳定性好、电化学稳定性好、易于成膜、离子导电率好、界面附着紧密性好且能够与电极材料完整接触的复合电解质膜,还提供了一种工艺简单、可连续生产的复合电解质膜的制备方法以及该复合电解质膜在固态电池中的应用。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

一种复合电解质膜,所述复合电解质膜为凝胶态复合电解质膜或固态复合电解质膜;

所述凝胶态复合电解质膜由无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体制成;所述无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体的质量比为0.001~0.33:1:1:1.4;所述无机固体填料为惰性无机固体填料和/或活性无机固体填料;

所述固态复合电解质膜由活性无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体制成;所述活性无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体的质量比为1~9:1:1:1.4。

[0005] 上述的复合电解质膜中,优选的,所述惰性无机固体填料为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZnO 和 SnO_2 中的一种或多种;所述活性无机固体填料为 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中的一种或两种,其中 $x=0 \sim 0.8$ 。

[0006] 上述的复合电解质膜中,优选的,所述高分子聚合物材料为聚醚类材料、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯为基的共聚改性聚合物材料、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种;

和/或,所述锂盐为高氯酸锂、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂、双(氟代磺酰)亚胺锂、六氟磷酸锂、二草酸硼酸锂和四氟硼酸锂中的一种或多种;

和/或,所述离子液体为哌啶类离子液体、季铵类离子液体、咪唑类离子液体和吡咯类离子液体中的至少一种。

[0007] 上述的复合电解质膜中,优选的,所述聚醚类材料为聚氧化乙烯;所述聚偏氟乙烯为基的共聚改性聚合物材料为聚偏氟乙烯六氟丙烯。

[0008] 上述的复合电解质膜中,优选的,所述哌啶类离子液体为N-甲基-N-丙基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺;所述季铵类离子液体为N-甲基-N,N-二乙基-N-(2-甲氧基乙基)铵二(三氟甲基磺酰)亚胺;所述咪唑类离子液体为二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑;所述吡咯类离子液体为N-甲基-N-丙基吡咯二(三氟甲基磺酰)亚胺。

[0009] 作为一个总的技术构思,本发明还提供了一种上述的复合电解质膜的制备方法,所述复合电解质膜为凝胶态复合电解质膜时,包括以下步骤:

S1、将高分子聚合物材料加入到有机溶剂中,搅拌,得到高分子聚合物材料溶液;

S2、将无机固体填料、锂盐及离子液体加入到步骤S1的高分子聚合物材料溶液中,超声分散,经搅拌、静置、干燥,得到复合电解质膜。

[0010] 上述的制备方法中,优选的,所述步骤S1中:所述有机溶剂为丙酮、丁酮和N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;所述搅拌在温度为45℃~75℃下进行;所述搅拌的时间为25min~35min;

和/或,所述步骤S2中:所述超声分散的时间为15min~20min;所述搅拌的时间为3h~6h;所述静置的时间为10min~20min;所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为100℃~110℃,时间为24h~48h。

[0011] 作为一个总的技术构思,本发明还提供了一种上述的复合电解质膜的制备方法,所述复合电解质膜为固态复合电解质膜时,包括以下步骤:

S1、将高分子聚合物材料加入到有机溶剂中,搅拌,得到高分子聚合物材料溶液;

S2、将活性无机固体填料、锂盐及离子液体加入到步骤S1的高分子聚合物材料溶液中,超声分散,经搅拌、静置、干燥,得到复合电解质膜。

[0012] 上述的制备方法中,优选的,所述步骤S1中:所述有机溶剂为丙酮、丁酮和N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;所述搅拌在温度为45℃~75℃下进行;所述搅拌的时间为25min~35min;

和/或,所述步骤S2中:所述超声分散的时间为15min~20min;所述搅拌的时间为3h~6h;所述静置的时间为10min~20min;所述干燥在真空条件下进行;所述干燥的温度为100℃~110℃,时间为24h~48h。

[0013] 作为一个总的技术构思,本发明还提供了一种上述的复合电解质膜在固态电池中的应用。

[0014] 上述的应用中,优选的,所述固态电池包括正极、负极以及设置在正极和负极之间的复合电解质膜;所述复合电解质膜的厚度为30μm~100μm。

[0015] 本发明的固态电池中,所述正极由LiCoO₂、LiFePO₄或LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂材料制成;所述负极由石墨或金属锂制成。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

1、本发明提供了一种复合电解质膜,该复合电解质膜可以为凝胶态复合电解质膜。该凝胶态复合电解质膜中,高分子聚合物使电解质膜保持易成型加工特点。离子液体的加入一方面促进锂盐的解离,提高电解质的电化学性能;另一方面不可燃的离子液体意在提高凝胶态复合电解质的安全性。无机固体填料为惰性无机固体填料和/或活性无机固体填料,

可以进一步降低聚合物基体的结晶度,提高凝胶态复合电解质的离子电导率。本发明的凝胶态复合电解质膜,由于没有溶剂挥发和漏液等现象,可以提高电池的安全性和稳定性,克服了现有有机液态电解质易发生漏液、易燃等缺点。

[0017] 2、本发明还提供了一种复合电解质膜,该复合电解质膜可以为固态复合电解质膜。该固态复合电解质膜中,以活性无机固体填料为主要成分,可以有效保证复合电解质膜具有较好的热稳定性、电化学稳定性,高分子聚合物使活性无机固体填料保持易成型加工特点,离子液体在复合电解质膜中起到增塑作用,提高聚合物基体的链段运动能力,提高载流子浓度,进而提高固态聚合物复合电解质材料离子电导率,同时加入的离子液体能够使电极材料和固态复合电解质膜之间构建“离子液体桥梁”,可以改善电极材料和固态复合电解质的界面,加快 Li^+ 在正极活性物质以及电解质界面中的迁移,解决固态锂二次电池中 Li^+ 的传输阻力大的问题。本发明的固态复合电解质膜克服了现有无机固态电解质整体成型工艺复杂、与电极材料之间的接触润湿性较差等缺点,解决了固态聚合物电解质离子电导率低、固态锂二次电池中 Li^+ 的传输阻力大等问题。

[0018] 3、本发明还提供了一种复合电解质膜的制备方法,具有工艺简单、可连续生产等优点。

[0019] 4、本发明的复合电解质膜可应用到固态电池中,特别是固态锂二次电池,将该复合电解质膜用于固态电池时使固态电池表现出较好的循环稳定性和倍率性能。以磷酸铁锂/锂半电池为例,复合电解质膜为离子液体基凝胶聚合物电解质膜时,磷酸铁锂/锂半电池循环50次后的容量保持率在85%,表现出较好的循环稳定性。复合电解质膜为LAGP基固态聚合物复合电解质膜时,磷酸铁锂/锂半电池首次和循环50次后的充电平台大约为3.47V,放电平台大约为3.41V,几乎没有变化;首次循环过程中具有较高的充放电容量,循环50次后容量发生部分衰减,但库伦效率仍在99.78%,表现出相对较好的循环稳定性;同时在一定时间内,该磷酸铁锂/锂半电池以0.05C恒电流进行充电,以0.05~2C不同电流密度进行放电,表现出较好的倍率性能。

附图说明

[0020] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述。

[0021] 图1为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)的实物图。

[0022] 图2为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)的表面扫描电子显微镜(SEM)图,其中(a)的放大倍数为5000倍,(b)的放大倍数为2000倍,(c)的放大倍数为1000倍。

[0023] 图3为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)随温度变化电导率谱图。

[0024] 图4为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)在磷酸铁锂/锂半电池中的循环性能测试图。

[0025] 图5为本发明实施例2中制得的LAGP粉末的XRD图谱。

[0026] 图6为本发明实施例2中制得的LAGP粉末的SEM图。

[0027] 图7为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)的实物图。

[0028] 图8为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)的表面扫描电子显微镜(SEM)图、截面扫描电子显微镜(SEM)图及透射电镜(TEM)图,其中(a)为表面扫描电子显微镜(SEM)图、(b)为截面扫描电子显微镜(SEM)图、(c)为透射电镜(TEM)图。

[0029] 图9为本发明实施例2、3、4、5中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1-B4)和对比例1中制备的LAGP基固态PEO复合电解质(对样品)随温度变化电导率谱图。

[0030] 图10为本发明实施例2、4、5中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1、B3、B4)的电化学窗口测试图。

[0031] 图11为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)对锂电电极的循环伏安CV测试图。

[0032] 图12为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)在磷酸铁锂/锂半电池中的循环性能测试图,其中内图为充放电比容量和电压的关系图。

[0033] 图13为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)在磷酸铁锂/锂半电池中的充放电倍率性能测试图。

具体实施方式

[0034] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0035] 以下实施例中所采用的材料和仪器均为市售。实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0036] 实施例1

一种复合电解质膜,该复合电解质膜为凝胶态复合电解质膜,由 SiO_2 、聚偏氟乙烯六氟丙烯[P(VDF-HFP)]、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)、二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑(EMITFSI)制成,其中P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、 SiO_2 的质量比为1:1:1.4:0.2。

[0037] 一种上述本实施例中的复合电解质膜的制备方法,包括以下步骤:

(1)取P(VDF-HFP)加入丁酮中,于 50°C 下磁力搅拌30 min,得到质量分数为6.7%的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液。

[0038] (2)在氩气气氛保护下,按照P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、 SiO_2 的质量比为1:1:1.4:0.2,分别称量步骤(1)的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液、LiTFSI、EMITFSI和 SiO_2 ,然后将它们混合,超声分散20分钟至均匀,再磁力搅拌3h,静置20min,得到浇铸溶液;将浇铸溶液浇注到四氟乙烯模具中并在 100°C 下真空干燥24h,得到凝胶态复合电解质膜,即离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜,编号为样品A。

[0039] 实施例2

一种复合电解质膜,该复合电解质膜为固态复合电解质膜,由 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)、聚偏氟乙烯六氟丙烯[P(VDF-HFP)]、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)、二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑(EMITFSI)制成,其中P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:1。

[0040] 一种上述本实施例中的复合电解质膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备LAGP:按摩尔百分比, Li_2CO_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为19.75%:37.04%:6.17%:37.04%,称取 Li_2CO_3 、 GeO_2 、 Al_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,然后将它们置于玛瑙球磨罐中研磨均匀,放入到铂金坩埚中加热到700℃,保温1h,再以5℃/min升温至1500℃,保温2h,急冷,得到玻璃块体;将得到的玻璃块体放入管式炉中在800℃下烧结12h,自然冷却,得到LAGP玻璃陶瓷体;将得到的LAGP玻璃陶瓷体置于氧化锆球磨罐中以580r/min球磨3h,经筛选后,得到颗粒尺寸在200μm~300μm的LAGP粉末,在120℃真空下干燥24h,备用。

[0041] (2) 取P(VDF-HFP)加入丁酮中,于50℃下磁力搅拌30 min,得到质量分数为6.7%的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液。

[0042] (3) 在氩气气氛保护下,按照P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:1,分别称量步骤(2)中的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液、LiTFSI、EMITFSI和LAGP(即为步骤(1)中的LAGP粉末),然后将它们混合,超声分散20分钟至均匀,再磁力搅拌3h,静置20min,得到浇铸溶液;将浇铸溶液浇注到四氟乙烯模具中并在100℃下真空干燥24h,得到固态复合电解质膜,即LAGP基固态聚合物复合电解质膜,编号为样品B1。

[0043] 实施例3

一种复合电解质膜,该复合电解质膜为固态复合电解质膜,由 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)、聚偏氟乙烯六氟丙烯[P(VDF-HFP)]、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)、二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑(EMITFSI)制成,其中P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:1.5。

[0044] 一种上述本实施例中的复合电解质膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备LAGP:同实施例2。

[0045] (2) 取P(VDF-HFP)加入丁酮中,于50℃下磁力搅拌30 min,得到质量分数为6.7%的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液。

[0046] (3) 在氩气气氛保护下,按照P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:1.5,分别称量步骤(2)的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液、LiTFSI、EMITFSI和LAGP(即为步骤(1)中的LAGP粉末),然后将它们混合,超声分散20分钟至均匀,再磁力搅拌3h,静置20min,得到浇铸溶液;将浇铸溶液浇注到四氟乙烯模具中并在100℃下真空干燥24h,得到固态复合电解质膜,即LAGP基固态聚合物复合电解质膜,编号为样品B2。

[0047] 实施例4

一种复合电解质膜,该复合电解质膜为固态复合电解质膜,由 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)、聚偏氟乙烯六氟丙烯[P(VDF-HFP)]、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)、二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑(EMITFSI)制成,其中P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:2.34。

[0048] 一种上述本实施例中的复合电解质膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备LAGP:同实施例2。

[0049] (2) 取P(VDF-HFP)加入丁酮中,于50℃下磁力搅拌30 min,得到质量分数为6.7%的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液。

[0050] (3) 在氩气气氛保护下,按照P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:2.34,分别称量步骤(2)的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液、LiTFSI、EMITFSI和LAGP(即为步骤(1)中的LAGP粉末),然后将它们混合,超声分散20分钟至均匀,再磁力搅拌3h,静置

20min,得到浇铸溶液;将浇铸溶液浇注到四氟乙烯模具中并在100℃下真空干燥24h,得到固态复合电解质膜,即LAGP基固态聚合物复合电解质膜,编号为样品B3。

[0051] 实施例5

一种复合电解质膜,该复合电解质膜为固态复合电解质膜,由 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)、聚偏氟乙烯六氟丙烯[P(VDF-HFP)]、双(三氟甲基磺酸)亚胺锂(LiTFSI)、二(三氟甲基磺酰)1-乙基-3-甲基咪唑(EMITFSI)制成,其中P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:4。

[0052] 一种上述本实施例中的复合电解质膜的制备方法,包括以下步骤:

(1)制备LAGP:同实施例2。

[0053] (2)取P(VDF-HFP)加入丁酮中,于50℃下磁力搅拌30 min,得到质量分数为6.7%的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液。

[0054] (3)在氩气气氛保护下,按照P(VDF-HFP)、LiTFSI、EMITFSI、LAGP的质量比为1:1:1.4:4,分别称量步骤(2)的聚偏氟乙烯六氟丙烯溶液、LiTFSI、EMITFSI和LAGP(即为步骤(1)中的LAGP粉末),然后将它们混合,超声分散20分钟至均匀,再磁力搅拌3h,静置20min,得到浇铸溶液;将浇铸溶液浇注到四氟乙烯模具中并在100℃下真空干燥24h,得到固态复合电解质膜,即LAGP基固态聚合物复合电解质膜,编号为样品B4。

[0055] 对比例1

一种LAGP基固态PEO复合电解质的制备方法,包括以下步骤:在氩气气氛保护下,按照EO/Li摩尔比为13称量聚氧化乙烯(PEO)和LiTFSI,置于氧化锆球磨罐中,加入适量的乙腈溶剂(乙腈溶剂的加入量为能保证各溶质充分溶解即可),以580r/min球磨3h,充分溶解,按PEO和LAGP的质量比为1:1.5加入LAGP,继续球磨直至均匀分散于溶剂中,得到浇铸溶液;将浇铸溶液浇注到四氟乙烯模具中并在50℃下真空干燥24h,得到LAGP基固态PEO复合电解质,编号为对照样品。

[0056] 实施例6

复合电解质膜在固态电池中的应用,其中固态电池为磷酸铁锂/锂半电池(属于固态锂二次电池中的一种),该磷酸铁锂/锂半电池中以 LiFePO_4 为正极,锂金属为负极,复合电解质膜设置在正极与负极之间。

[0057] 本实施例中,复合电解质膜为实施例1-5中的复合电解质膜(凝胶态复合电解质膜、固态复合电解质膜)。

[0058] 本实施例中,复合电解质膜的厚度为86 μm 。

[0059] 将实施例1-5和对比例1中的电解质膜、实施例6中的磷酸铁锂/锂半电池进行如下测试:

(1)扫描电子显微镜(SEM)测试:将待测样品进行喷金处理后,用场发射扫描电镜对固体复合电解质的表、截面形貌进行表征。

[0060] (2)离子电导率:以不锈钢作为阻塞电极组装成模拟电池,在25~100℃不同温度点下进行电化学交流阻抗谱(EIS)测试,通过 $\sigma=d/(R_b \cdot S)$ 计算离子电导率。

[0061] (3)循环伏安:组装成非阻塞对称电极电池,扫描速度为0.1mV/s,电压范围为-3V~3V,进行循环伏安CV测试。

[0062] (4)恒流充放电性能:以 LiFePO_4 为正极,锂金属为负极组装电池进行循环性能测

试。测试电压范围为2.7V~3.85V,测试温度为25℃。

[0063] 以上的测试方法均属于本领域的标准测试方法,涉及到未公开的参数时均按照本领域常规操作进行选取。

[0064] 图1为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)的实物图。图2为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)的表面扫描电子显微镜(SEM)图,其中(a)的放大倍数为5000倍,(b)的放大倍数为2000倍,(c)的放大倍数为1000倍。从图1和图2中可以看出,本发明的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜是一种厚度均匀且具有良好柔性的透明薄膜。

[0065] 图3为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)随温度变化电导率谱图。由图3可知,本发明实施例1所制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜的离子电导率表现优异,25℃时可达到 $0.69 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0066] 图4为本发明实施例1制备的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜(样品A)在磷酸铁锂/锂半电池中的循环性能测试图。由图4可知,本发明的离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜在磷酸铁锂/锂半电池中表现出较好的循环稳定性,循环50次后的容量保持率在85%。

[0067] 图5为本发明实施例2中制得的LAGP粉末的XRD图谱。由图5可知,LAGP粉末的特征衍射峰位置与 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 标准谱图(JCPDS 80-1924)一致,只是衍射峰的强度有所差异。

[0068] 图6为本发明实施例2中制得的LAGP粉末的SEM图。由图6可知,LAGP粉末样品中包含了大量的玻璃陶瓷连续相,晶粒被粘接相包覆连接,无明显的晶粒边界,经过烧结球磨粉碎后,纯LAGP的颗粒尺寸为 $200\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 。

[0069] 图7为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)的实物图。由图7可知,本发明的LAGP基固态聚合物复合电解质膜是一种厚度均匀、柔性良好的不透明薄膜。

[0070] 图8为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)的表面扫描电子显微镜(SEM)图、截面扫描电子显微镜(SEM)图及透射电镜(TEM)图,其中(a)为表面扫描电子显微镜(SEM)图、(b)为截面扫描电子显微镜(SEM)图、(c)为透射电镜(TEM)图。由图8可知,P(VDF-HFP)凝胶部分较均匀的分布在LAGP颗粒周围,起粘接作用,主相LAGP较均匀的嵌在离子液体凝胶聚合物中,最终得到均匀致密的固体复合电解质。

[0071] 图9为本发明实施例2、3、4、5中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1-B4)和对比例1中制备的LAGP基固态PEO复合电解质(对比例样品)随温度变化电导率谱图。由图9可知,本发明实施例2制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)离子电导率可达到 $0.965 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,且其他样品也同样具有相对较高的离子电导率,而对比例1中所制备的LAGP基固态PEO复合电解质(对比例样品)对应的离子电导率为 $2.57 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。可见,相比于对比例1中所制备的LAGP基固态PEO复合电解质,本发明制得的LAGP基固态聚合物复合电解质膜具有更高的离子电导率。

[0072] 图10为本发明实施例2、4、5中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1、B3、B4)的电化学窗口测试图。由图10可知,不同含量LAGP对应的不同LAGP基固态聚合物复合电解质膜的电化学窗口曲线,都表现出相对较宽的电化学窗口,接近4.8V(Vs. Li^+/Li)。

[0073] 图11为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)对锂电

极的循环伏安CV测试图。由图11可知,分别代表第1次循环、第5次循环和第10次循环的曲线基本重合,这说明本发明制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜的CV曲线,表现出较好地一致性,也就说明 Li^+ 能够可逆的通过电解质并在电极表面沉积-剥离。

[0074] 图12为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)在磷酸铁锂/锂半电池中的循环性能测试图,其中内图为比容量和电压的关系图。由图12的内图可知,磷酸铁锂/锂半电池首次和循环50次后的充电平台大约为3.47V,放电平台大约为3.41V,几乎没有变化。由图12的外图可知,首次循环具有较高的放电容量为 $157.8\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;循环50次后容量发生部分衰减,库伦效率仍在99.78%,表现出相对较好的循环稳定性。

[0075] 图13为本发明实施例2中制备的LAGP基固态聚合物复合电解质膜(样品B1)在磷酸铁锂/锂半电池中的充放电倍率性能测试图。由图13可知,在一定时间内,该电池以0.05C恒电流进行充电,以0.05C~2C不同电流密度进行放电,放电容量分别能够达到 $156.18\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.05C), $154.06\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1C), $153.29\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.2C), $144.56\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.5C), $138.48\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (1C)和 $53.62\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (2C);当放电电流密度重回0.05C,放电容量仍可达到 $152.4\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见,本发明的LAGP基固态聚合物复合电解质膜在磷酸铁锂/锂半电池中表现出较好的倍率性能。

[0076] 由此可见,本发明提供的复合电解质膜材料具有热稳定性好、电化学稳定性好、易于成膜、离子导电率好、界面附着紧密性好且能够与电极材料完整接触等优点,在 LiFePO_4 /复合电解质膜/Li电池体系中表现出较好的循环稳定性和倍率性能。

[0077] 本发明中,无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体的质量比为0.001~0.33:1:1:1.4时均能够制备得到凝胶态复合电解质膜,即为离子液体基凝胶态聚合物复合电解质膜,均能取得与实施例1相同或相似的技术效果。

[0078] 本发明中,活性无机固体填料、高分子聚合物材料、锂盐和离子液体的质量比为1~9:1:1:1.4均能制得固态复合电解质膜,即为LAGP基固态聚合物复合电解质膜,均能取得与实施例2-5相同或相似的技术效果。

[0079] 本发明中,将 TiO_2 代替实施例2-5步骤(1)中的 GeO_2 时,可制得 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP),是另一种活性无机固体填料,将该 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)代替实施例2-5步骤(3)中的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)时,可制得固态复合电解质膜,即为LATP基固态聚合物复合电解质膜,能够取得与实施例2-5相同或相似的效果。

[0080] 本发明中,离子液体为N-甲基-N-丙基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{PP}_{13}\text{TFSI}$)、N-甲基-N,N-二乙基-N-(2-甲氧基乙基)铵二(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{N}_{122,102}\text{TFSI}$)或N-甲基-N-丙基吡咯二(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$)均能制得复合电解质膜,能取得与实施例1-5相同或相似的技术效果。

[0081] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限定本发明。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明的精神实质和技术方案的情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同替换、等效变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。

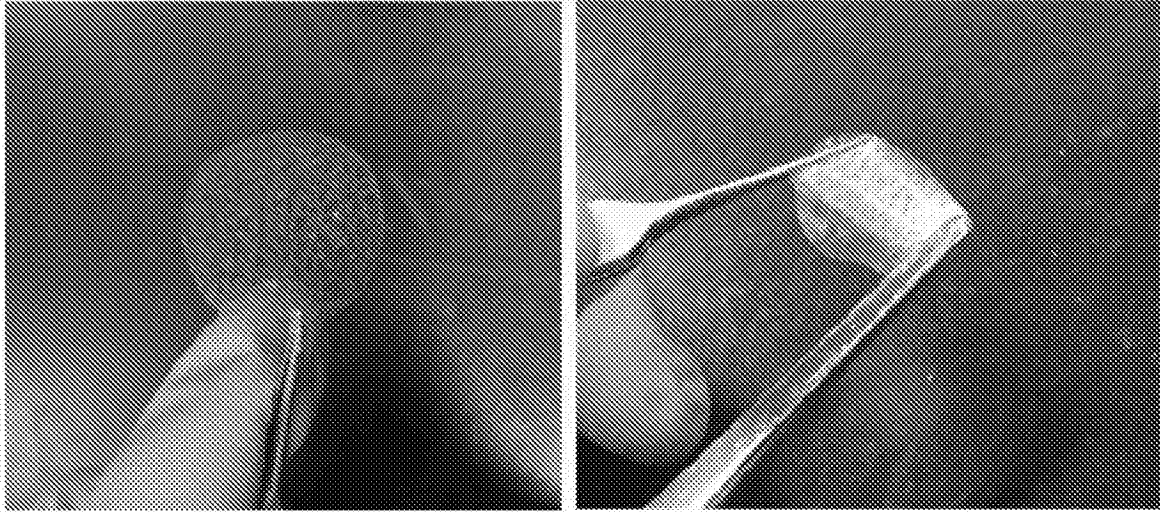


图1

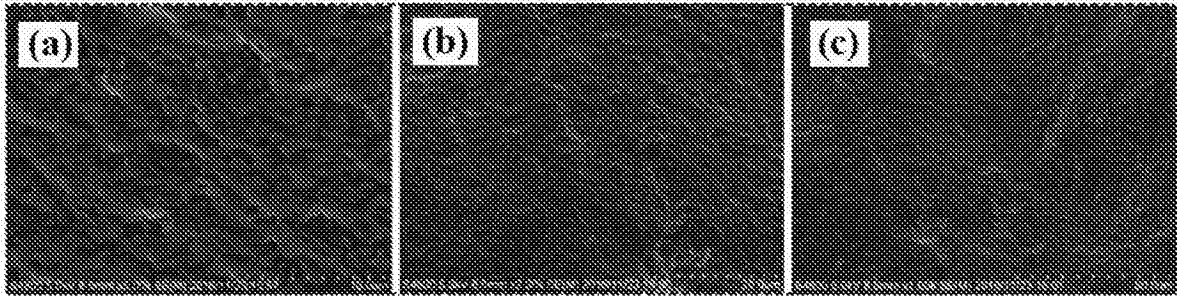


图2

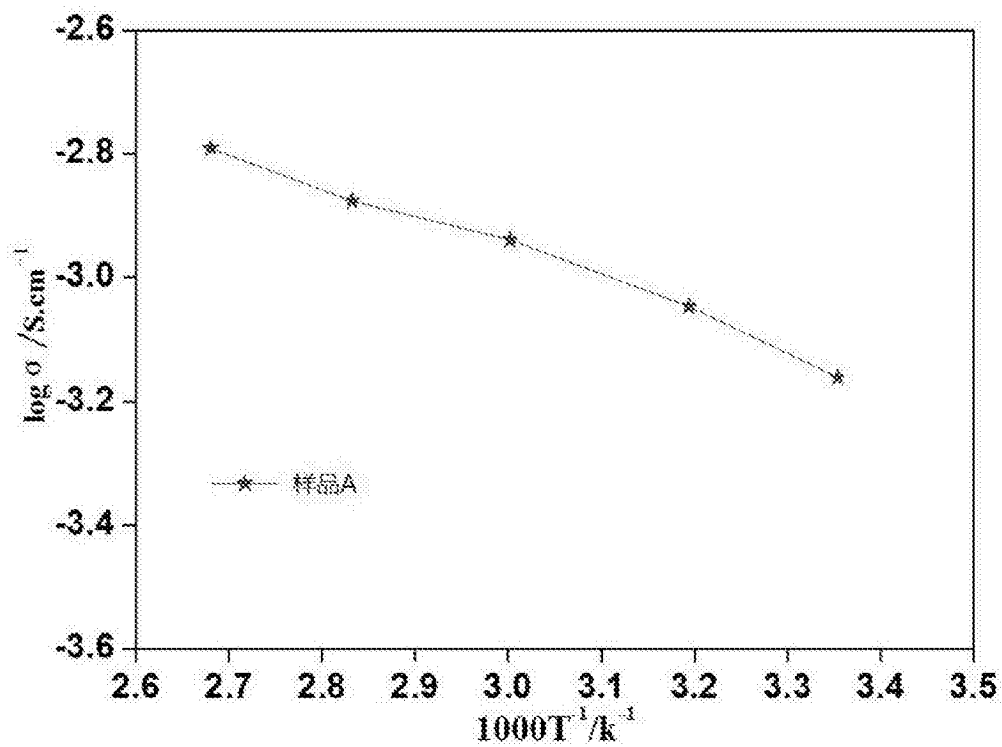


图3

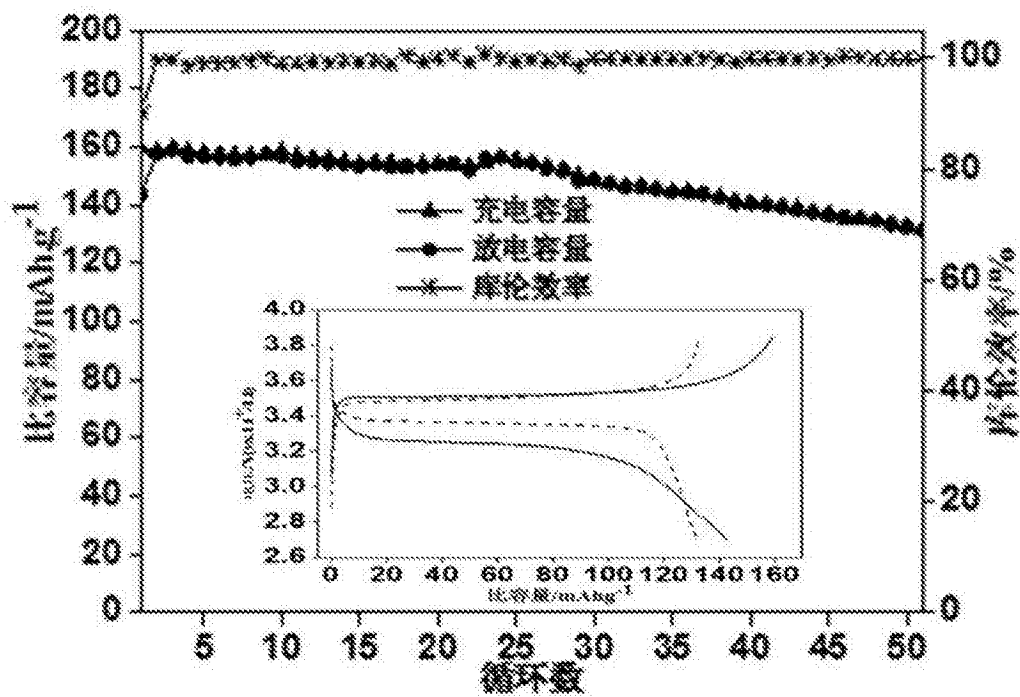


图4

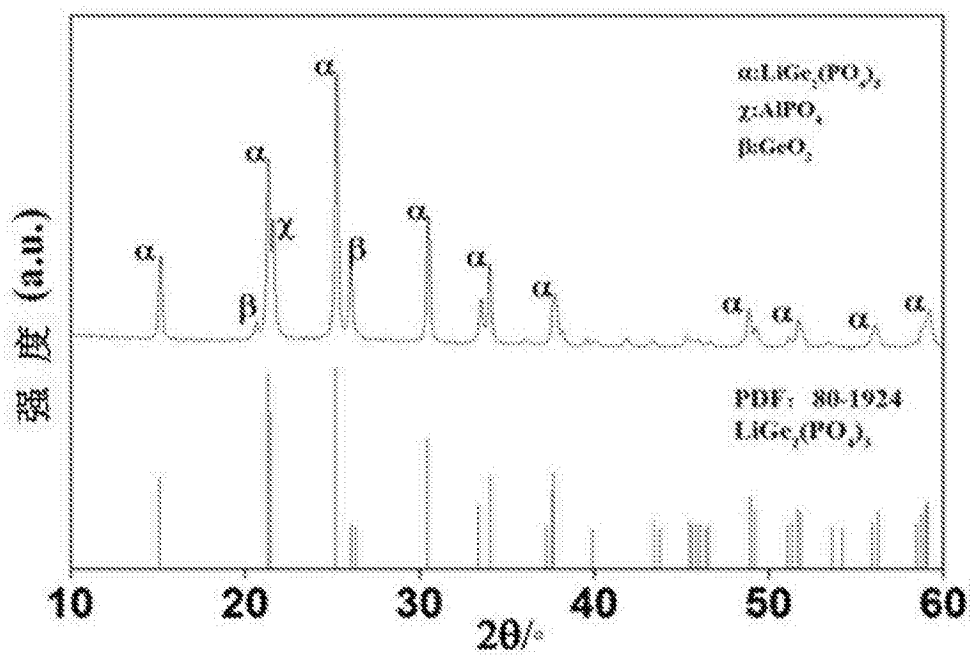


图5

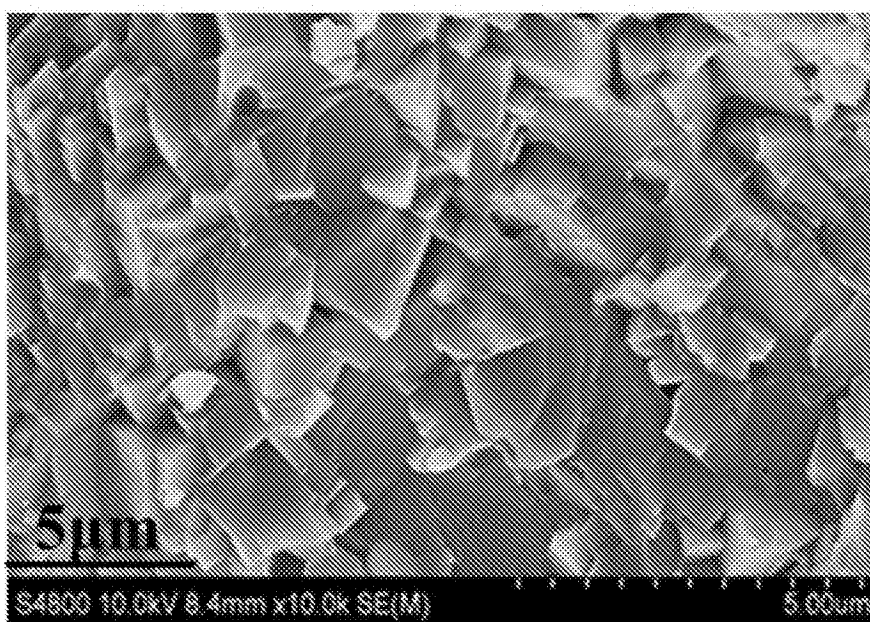


图6

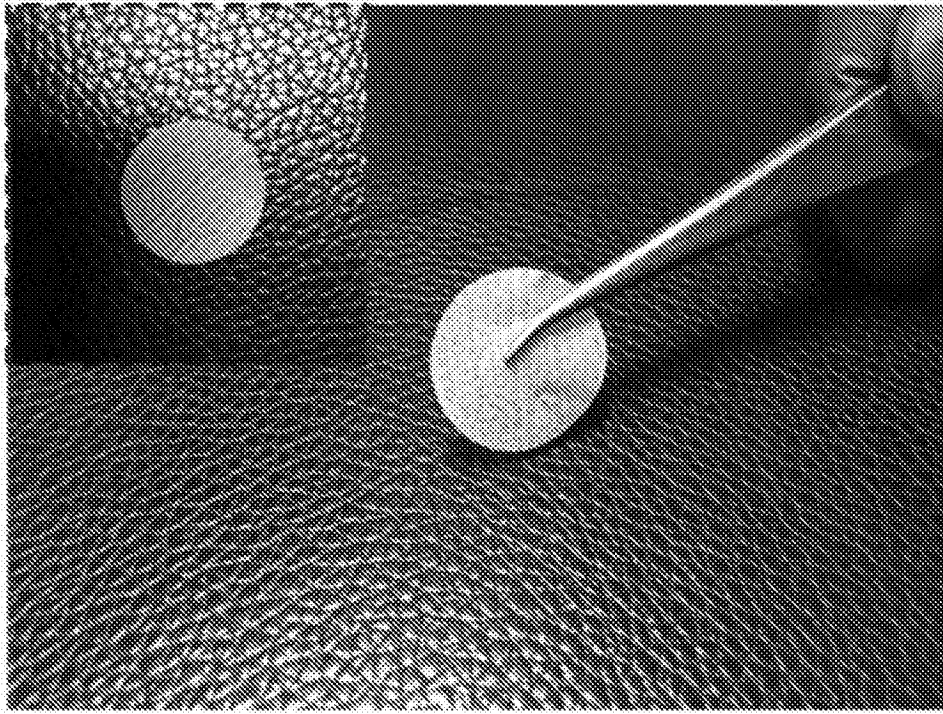


图7

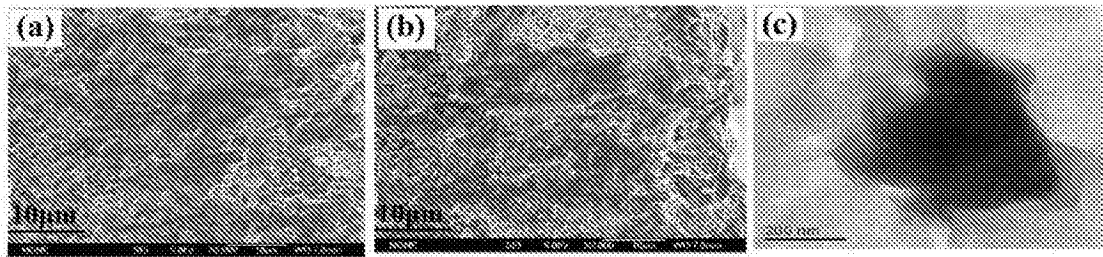


图8

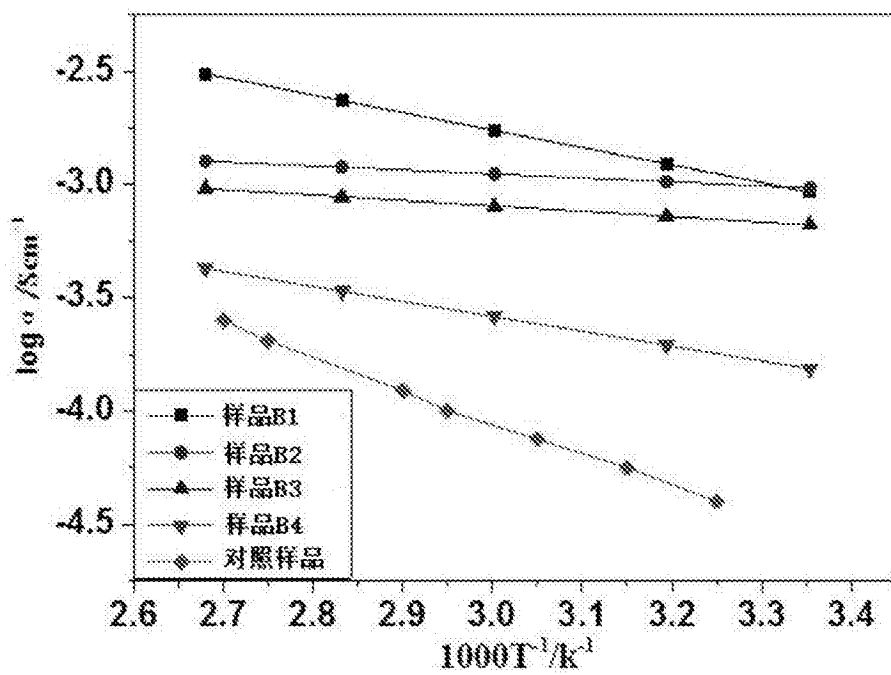


图9

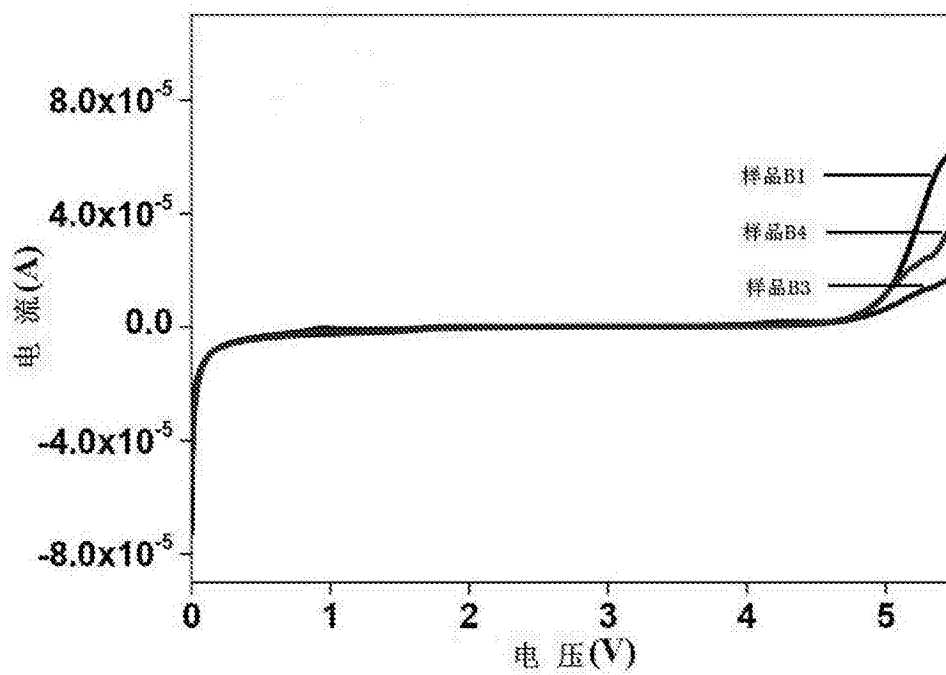


图10

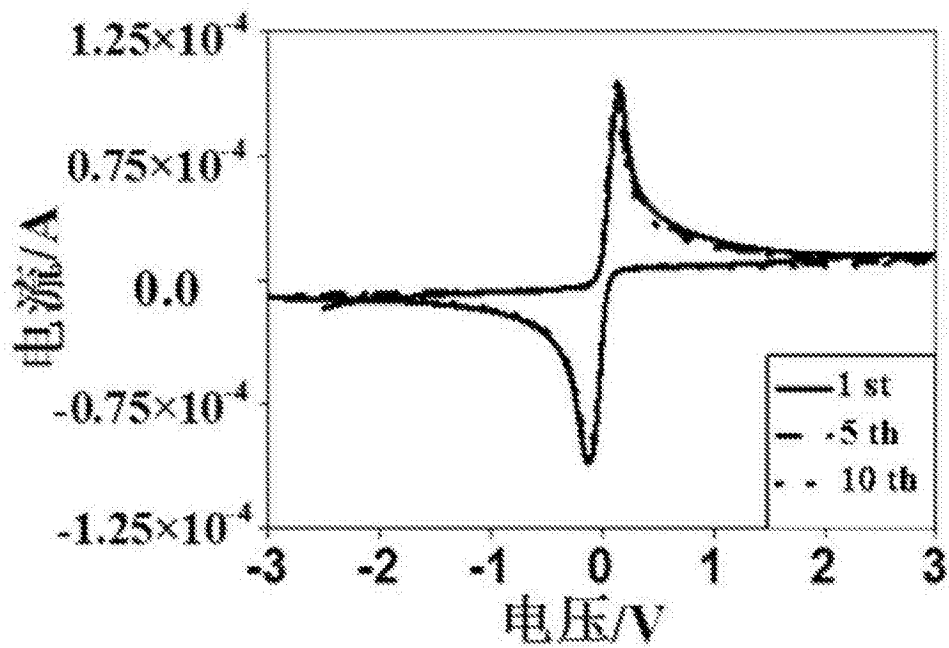


图11

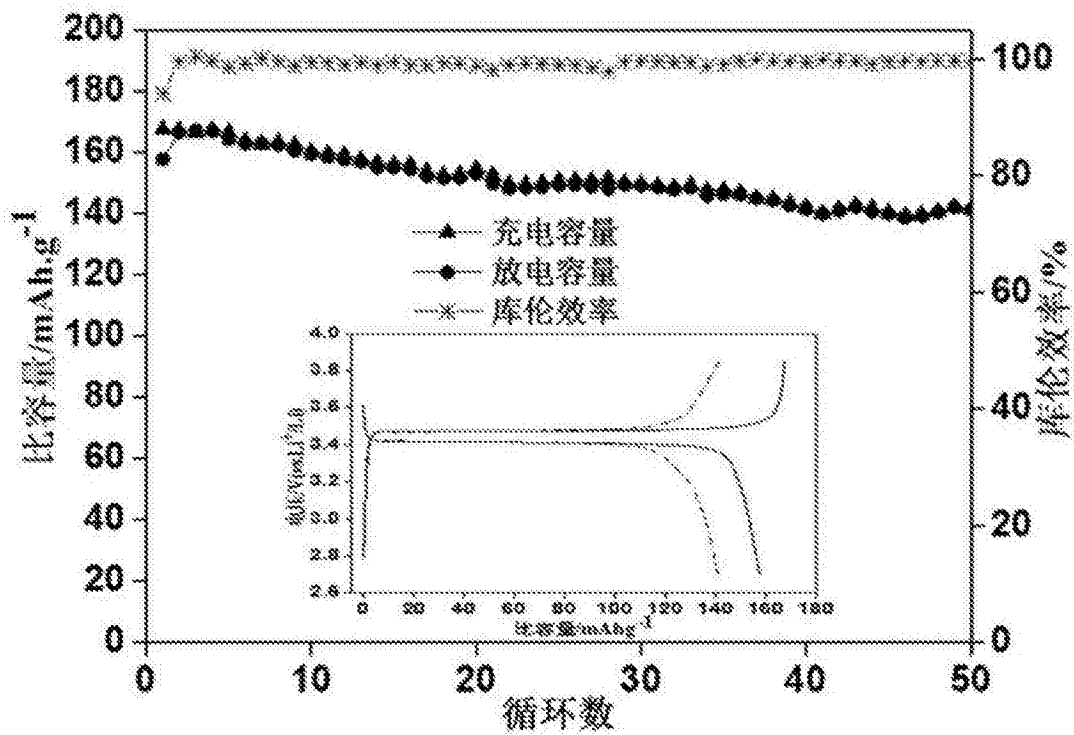


图12

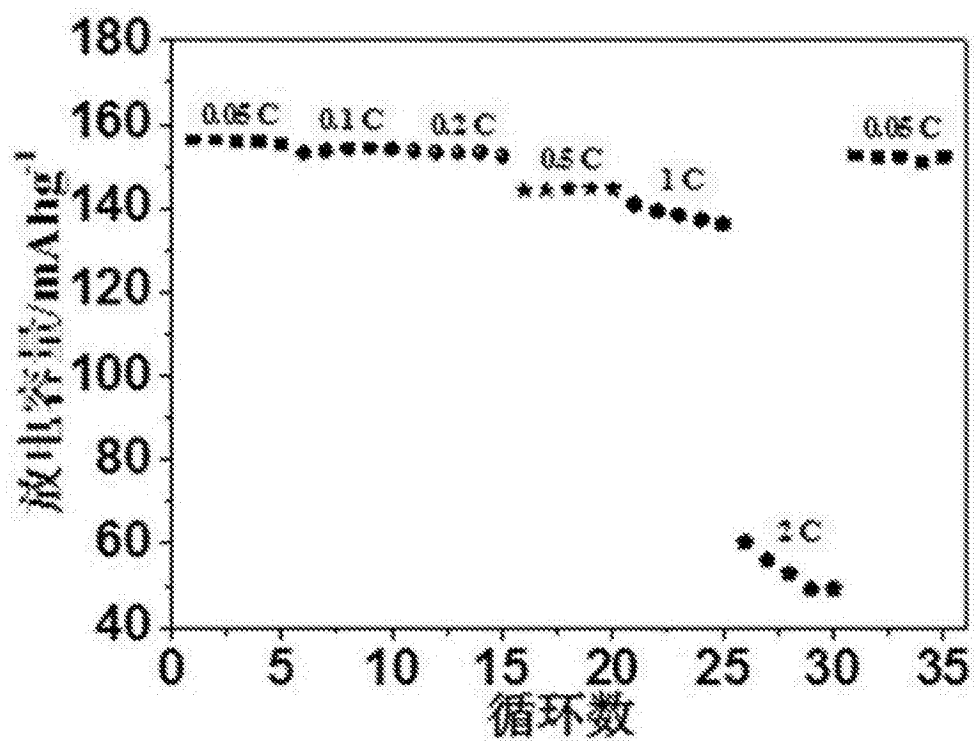


图13