



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112062117 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 23

(21) 申请号 202010975750.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.09.16

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112062117 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.12.11

CN 103633366 A, 2014.03.12

CN 106229505 A, 2016.12.14

CN 109659507 A, 2019.04.19

(73) 专利权人 上海国瓷新材料技术有限公司

地址 201108 上海市闵行区春光路55号4幢
409室

审查员 王倩

(72) 发明人 李智 林德宝 田琰 刘欢 彭冲
宋锡滨

(74) 专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11560

专利代理师 涂华明

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

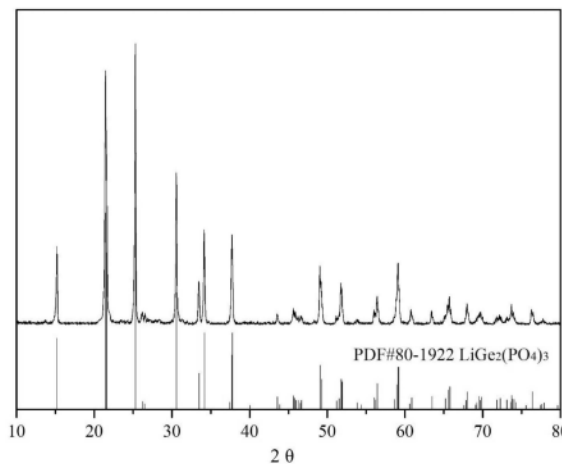
权利要求书2页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

一种球形磷酸锆铝锂材料及其制备的复合
固态电解质

(57) 摘要

本发明属于无机复合材料技术领域,具体涉
及一种磷酸锆铝锂材料,更具体涉及一种球形磷
酸锆铝锂氧化物粉体材料,并进一步公开其制备
的复合固态电解质。本发明所述球形磷酸锆铝锂
粉体材料,包括基于锂源材料、铝源材料、锆源材
料和磷源材料形成的基体陶瓷,所述材料的粒径
为20-80 μm,材料晶型为纯相粉体,物相单一性
好;同时,所述材料的球状外形有利于粉体的分
散与滑动,进而有利于获得高填充(30wt%以
上)、低粘度、高离子电导率的复合材料,有利于
制备电学性能优异的复合固态电解质。



1. 一种基于高离子电导率球形磷酸锆铝锂材料制备的复合固态电解质,其特征在于,包括如下重量份的原料组分:

高离子电导率球形磷酸锆铝锂材料50-70重量份;

聚合物电解质30-50重量份;

锂盐2.0-3.3重量份;

所述高离子电导率球形磷酸锆铝锂材料的晶型为纯相粉体,粒径为20-80 μm ;

所述高离子电导率球形磷酸锆铝锂材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 按照选定基体陶瓷的化学计量比,取锂源材料、铝源材料、锆源材料和磷源材料充分混匀,并加入球磨介质进行球磨分散处理,球磨产物经筛分处理,得到前驱体混合物;

所述基体陶瓷具有如 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 所示的化学结构,其中,x取值为0.3、0.4或0.5;

(2) 将所得前驱体混合物进行煅烧处理,得到非球形磷酸锆铝锂原粉,并经气流研磨处理,得到非球形磷酸锆铝锂粉体;

(3) 向所述非球形磷酸锆铝锂粉体中加入溶剂和分散剂充分混匀,得到非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体,并加入砂磨介质依次进行砂磨分散和筛分处理,得到非球形磷酸锆铝锂浆料;

(4) 将所得非球形磷酸锆铝锂浆料进行喷雾造粒处理,得到球形磷酸锆铝锂粉体前驱体,并经煅烧后处理,得到所需球形磷酸锆铝锂材料。

2. 根据权利要求1所述复合固态电解质,其特征在于,所述步骤(1)中:

所述锂源材料包括碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂中的至少一种;

所述铝源材料包括含铝元素的氧化物、盐或酸中的至少一种;

所述锆源材料包括氧化锆;

所述磷源材料包括磷酸氢二铵或磷酸二氢铵中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述复合固态电解质,其特征在于,所述步骤(2)中:

所述煅烧步骤包括于700-800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧1-2h的步骤,以及,于1000-1100 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧2-4h的步骤;

所述气流研磨步骤的条件为:进气压力0.65-0.85MPa,粉碎压力0.6-0.8MPa。

4. 根据权利要求3所述复合固态电解质,其特征在于,所述步骤(3)中:

所述溶剂包括去离子水,以所述非球形磷酸锆铝锂粉体的添加量为100份重量计,所述溶剂的添加量为200-300重量份;

所述分散剂包括水性分散剂,以所述非球形磷酸锆铝锂粉体的添加量为100份重量计,所述分散剂的添加量为0.5-1.0份重量份。

5. 根据权利要求4所述复合固态电解质,其特征在于,所述步骤(4)中:

所述喷雾造粒步骤的条件为:进口温度180-200 $^{\circ}\text{C}$,出口温度95-105 $^{\circ}\text{C}$,转速10000-15000r/min;

所述煅烧后处理步骤为600-750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧2-4h。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的复合固态电解质,其特征在于:

所述聚合物电解质包括聚氧化乙烯、聚碳酸酯、聚硅氧烷中的至少一种;

所述锂盐包括高氯酸锂(LiClO_4)、双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI)、双草酸硼酸锂

(LiBOB)中的至少一种。

7. 一种制备权利要求1-6任一项所述复合固态电解质的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(a) 取选定量的所述聚合物电解质和锂盐,在有机溶剂存在下充分混匀,得到锂盐/聚合物电解质混合物,备用;

(b) 取选定量的所述球形磷酸锆铝锂材料加入至所述锂盐/聚合物电解质混合物中混匀,并加入球磨介质进行球磨分散和筛分处理,得到复合电解质前驱物;

(c) 对所述复合电解质前驱物进行涂膜处理和干燥处理,即得。

8. 根据权利要求7所述复合固态电解质的制备方法,其特征在于:

所述步骤(a)中,所述有机溶剂包括乙腈、二氯甲烷、乙烯基吡咯烷酮中的至少一种;以所述复合固态电解质的总重量为100份重量计,所述有机溶剂的添加量为1000-5000重量份;

所述步骤(c)中,所述干燥处理步骤为于60-80°C进行干燥12-18h。

一种球形磷酸锆铝锂材料及其制备的复合固态电解质

技术领域

[0001] 本发明属于无机复合材料技术领域,具体涉及一种磷酸锆铝锂材料,更具体涉及一种球形磷酸锆铝锂氧化物粉体材料,并进一步公开其制备的复合固态电解质。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其能量密度高、使用寿命长、环境友好等优点而被广泛地应用于移动电话、笔记本电脑等便携式电子产品以及新能源电动车等储能设备。在锂离子电池几大元件中,电解质作为锂离子电池不可或缺的组成部分,很大程度上决定了锂离子电池的性能。现有技术中常见的锂离子电池用电解质主要包括:有机液体电解质、离子液体电解质、固态聚合物电解质、无机固态电解质和无机/有机复合固态电解质;其中,固态电解质相比于有机电解液等,具有更高的安全性和服役寿命,受到广泛的关注。

[0003] 目前,无机固态电解质材料体系中,有关钙钛矿型(LLTO)、石榴石型固态(LLZO)和NASICON型(LATP)固态电解质的研究较为广泛。其中,LLTO电解质体系由于晶界阻抗较大,会导致材料整体的电导率较低;LLZO立方相电解质体系虽然电导率较高,但其制备工艺复杂且条件苛刻;LATP固态电解质中则存在Ti与金属锂接触不稳定的情况,在使用金属Li电极时,Ti⁴⁺易被还原成Ti³⁺,影响使用性能。随着固态电解质研究的发展,研究人员发现Ge与金属Li的稳定性高,用Ge替换金属Ti,可以得到另一种NASICON结构的Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃(LAGP)材料,其性能可以满足较高的化学稳定性要求。

[0004] 另外,由于无机固态电解质材料的脆性较大,并且与电极材料间的润湿性较差、界面阻抗较大,不利于电池组装与性能提升。聚合物类电解质体系则具有低密度、易加工、韧性好等优点,但却存在离子电导率相对较低的问题。因此,研究人员通过将无机材料与有机材料进行复合,以制备固态复合电解质,是解决材料电导率和加工性能各自不足的有效途径之一,且对于开发无机固态电解质的应用潜力和推动全固态锂电池的开发进程意义重大。

[0005] 在诸多无机/有机复合固态电解质体系中,现有技术一般通过增加无机电解质的含量(30wt%以上)来增强锂离子的迁移率,进而获得高离子电导率(>10⁻⁴S/cm)的无机/有机复合固态电解质。然而,这往往会导致材料本身的加工性能和机械性能变差。因此,如何实现无机固态电解质的高填充量(30wt%以上),同时不损害复合电解质的综合性能,也是无机/有机复合固态电解质材料领域亟待解决的关键技术之一。

[0006] 此外,现有技术中制备LAGP电解质材料的传统方法是高温固相法,并具有产量大、制备工艺简单等优点,但却也存在容易造成Li损失而引入诸如磷酸铝、二氧化锆等杂相的问题,进而导致电解质的离子电导率下降。因此,如何通过优化球磨、煅烧等工序改进,以制备完美的纯相LAGP粉体材料,受到研究者的广泛关注。

发明内容

[0007] 为此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种球形磷酸锆铝锂材料,该粉体材

料为纯相晶体结构,呈球形形貌,具有优异的电化学性能;

[0008] 本发明所要解决的第二个技术问题在于提供由上述球形磷酸锆铝锂氧化物粉体所制备的复合固态电解质。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明所述的一种制备所述球形磷酸锆铝锂材料的方法,包括如下步骤:

[0010] (1)按照选定基体陶瓷的化学计量比,取锂源材料、铝源材料、锆源材料和磷源材料充分混匀,并加入球磨介质进行球磨分散处理,球磨产物经筛分处理,得到前驱体混合物;

[0011] 所述基体陶瓷具有如 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 所示的化学结构,其中,x取值为0.3、0.4或0.5;

[0012] (2)将所得前驱体混合物进行煅烧处理,得到非球形磷酸锆铝锂原粉,并经气流研磨处理,得到非球形磷酸锆铝锂粉体;

[0013] (3)向所述非球形磷酸锆铝锂粉体中加入溶剂和分散剂充分混匀,得到非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体,并加入砂磨介质依次进行砂磨分散和筛分处理,得到非球形磷酸锆铝锂浆料;

[0014] (4)将所得非球形磷酸锆铝锂浆料进行喷雾造粒处理,得到球形磷酸锆铝锂粉体前驱体,并经煅烧后处理,得到所需球形磷酸锆铝锂材料。

[0015] 具体的,所述步骤(1)中:

[0016] 所述锂源材料包括碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂中的至少一种;

[0017] 所述铝源材料包括含铝元素的氧化物、盐或酸中的至少一种;

[0018] 所述锆源材料包括氧化锆;

[0019] 所述磷源材料包括磷酸氢二铵或磷酸二氢铵中的至少一种,优选所述氧化锆的粒径为纳米级,优选50-100nm。

[0020] 所述球磨介质包括氧化锆球,所述球磨介质的添加量为所述基体陶瓷制备原料总量的2-3倍量。

[0021] 更优的,所述氧化锆球包括不同尺寸的大球、中球和小球的混合,其中,大球直径8-10cm、中球直径3-5cm和小球直径1-1.5cm,所述大、中、小球的重量份数比例优选为2:3:5,优选各球纯度为94.6%以上。

[0022] 进一步的,控制所述球磨分散步骤的条件为200-400r/min进行球磨2-4h。

[0023] 进一步的,所述筛分步骤中所采用的网筛的目数为20-40目,所述网筛的材质不含金属成分。

[0024] 具体的,所述步骤(2)中:

[0025] 所述煅烧步骤包括于700-800℃煅烧1-2h的步骤,以及,于1000-1100℃煅烧2-4h的步骤;

[0026] 所述气流研磨步骤的条件为:进气压力0.65-0.85MPa,粉碎压力0.6-0.8MPa。

[0027] 优选的,所述煅烧步骤中所采用的坩埚材质为氧化铝或石墨。

[0028] 具体的,所述步骤(3)中:

[0029] 所述溶剂包括去离子水,以所述非球形磷酸锆铝锂粉体的添加量为100份重量计,所述溶剂的添加量为200-300重量份;

- [0030] 所述分散剂包括水性分散剂,以所述非球形磷酸锆铝锂粉体的添加量为100份重量计,所述分散剂的添加量为0.5-1.0份重量份。
- [0031] 具体的,所述分散剂可以选用现有技术中已知的分散剂,包括但不限于聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛酯以及聚丙烯酸类分散剂中的一种或多种分散剂。
- [0032] 优选的,所述搅拌混合步骤的条件为100-150r/min充分搅拌2-4h。
- [0033] 具体的,所述步骤(4)中:
- [0034] 所述喷雾造粒步骤的条件为:进口温度180-200℃,出口温度95-105℃,转速10000-15000r/min;
- [0035] 所述煅烧后处理步骤为600-750℃煅烧2-4h。
- [0036] 具体的,所述砂磨处理步骤中,所述砂磨介质包括氧化锆球,以所述砂磨机的腔体的体积为100%计,所述砂磨介质的填充率为80%-85%,并优选所述砂磨介质的直径为0.5-0.7mm,纯度为94.6%以上。
- [0037] 优选的,所述砂磨步骤的条件为控制搅拌轴的线速度8-15m/s。
- [0038] 优选的,所述筛分步骤中所采用的网筛的目数为200-300目,所述网筛的材质不含金属成分。
- [0039] 本发明还公开了一种由所述方法制备得到的球形磷酸锆铝锂材料,所述材料的晶型为纯相粉体,粒径为20-80 μ m。
- [0040] 本发明还公开了一种由所述球形磷酸锆铝锂材料制备的复合固态电解质,包括如下重量份的原料组分:
- [0041] 所述球形磷酸锆铝锂材料50-70重量份;
- [0042] 聚合物电解质30-50重量份;
- [0043] 锂盐2.0-3.3重量份。
- [0044] 具体的,所述的复合固态电解质:
- [0045] 所述聚合物电解质包括聚氧化乙烯、聚碳酸酯、聚硅氧烷中的至少一种;
- [0046] 所述锂盐包括高氯酸锂(LiClO₄)、双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI)、双草酸硼酸锂(LiBOB)中的至少一种。
- [0047] 本发明还公开了一种制备所述复合固态电解质的方法,包括如下步骤:
- [0048] (a) 取选定量的所述聚合物电解质和锂盐,在有机溶剂存在下充分混匀,得到锂盐/聚合物电解质混合物,备用;
- [0049] (b) 取选定量的所述球形磷酸锆铝锂材料加入至所述锂盐/聚合物电解质混合物中混匀,并加入球磨介质进行球磨分散和筛分处理,得到复合电解质前驱物;
- [0050] (c) 对所述复合电解质前驱物进行涂膜处理和干燥处理,即得。
- [0051] 具体的,所述复合固态电解质的制备方法:
- [0052] 所述步骤(a)中,所述有机溶剂包括乙腈、二氯甲烷、乙烯基吡咯烷酮中的至少一种;以所述复合固态电解质的总重量为100份重量计,所述有机溶剂的添加量为1000-5000重量份;
- [0053] 所述低速搅拌步骤的条件为:800-1000r/min,2-4h;
- [0054] 所述步骤(b)中:
- [0055] 所述球磨介质包括氧化锆球,以所述球形磷酸锆铝锂粉体的添加量为100份重量

计,所述氧化锆球的添加量为200-300重量份;

[0056] 所述氧化锆球球直径为1-1.5cm,纯度为94.6%以上;

[0057] 所述球磨分散步骤的条件为于200-400r/min进行球磨分散2-4h;

[0058] 所述筛分步骤中所采用的网筛的目数为20-40目,所述网筛的材质不含金属成分;

[0059] 所述步骤(c)中,所述干燥处理步骤为于60-80℃进行干燥12-18h。

[0060] 本发明所述球形磷酸锆铝锂粉体材料,包括基于锂源材料、铝源材料、锆源材料和磷源材料形成的基体陶瓷,所述材料的粒径为20-80 μm ,材料晶型为纯相粉体,物相单一性好;同时,本发明所述磷酸锆铝锂材料通过固相反应结合气流研磨制备非球形磷酸锆铝锂粉体,并进一步通过砂磨处理制备非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体并结合喷雾造粒制得球形粉体,所述材料的球状外形有利于粉体的分散与滑动,进而有利于获得高填充(30wt%以上)、低粘度、高离子电导率的复合材料。

[0061] 本发明所述复合固态电解质以所述球形磷酸锆铝锂粉体材料进行制备,鉴于所述球形磷酸锆铝锂粉体材料的性能优势,所述复合固态电解质在常温下的离子电导率可以达到 3.12×10^{-5} - 5.68×10^{-5} S/cm,具有良好的锂离子传导性能;并且,所述电解质的力学性能较好,拉伸强度为3.25-4.55MPa、断裂伸长率1250-1300%,完全可以满足锂离子电池领域的性能要求。

附图说明

[0062] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中,

[0063] 图1为实施例1所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图;

[0064] 图2为实施例1所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM图;

[0065] 图3为对比例1所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图;

[0066] 图4为对比例2所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图;

[0067] 图5为对比例3所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM图;

[0068] 图6为对比例4所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM图;

[0069] 图7为对比例7所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图;

[0070] 图8为对比例8所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图;

[0071] 图9为对比例9所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM图。

具体实施方式

[0072] 本发明下述实施例中,各原料选择常规市售产品即可。

[0073] 实施例1

[0074] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体,原料按照 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比配比。

[0075] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法,包括如下步骤:

[0076] (1)按照上述化学计量比,称取碳酸锂55.4g、氧化铝25.5g、氧化锆156.9g、磷酸二氢铵345.1g,置于球磨罐中;随后加入球磨介质874.3g(球磨介质的类型为氧化锆球,其中,直径为8cm的球添加174.8g,直径为5cm的球添加262.3g,直径为1.5cm的球添加437.2g,纯

度皆为94.6%)，并控制球磨罐转速为200r/min进行球磨分散4h；随后用20目的尼龙筛网过滤，得到前驱体混合物；

[0077] (2) 将所述前驱体混合物放入氧化铝坩埚中，于700℃进行煅烧处理2h，并升温至1000℃，进行煅烧处理4h；得到非球形磷酸锆铝锂原粉；对所得非球形磷酸锆铝锂原粉进行气流研磨处理，设置进气压力为0.65MPa，粉碎压力为0.6MPa，得到非球形磷酸锆铝锂粉体；

[0078] (3) 称取非球形磷酸锆铝锂粉体100g置于搅拌器中，随后依次加入去离子水250g、分散剂(聚乙烯醇)1g混匀，控制搅拌器转速为100r/min进行搅拌混合4h，得到非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体；对非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体进行砂磨处理，控制砂磨介质氧化锆球的填充率为80%，氧化锆球的直径为0.7cm，并设置搅拌轴的线速度为8m/s；随后用200目的尼龙筛网过滤，得到非球形磷酸锆铝锂浆料；

[0079] (4) 对非球形磷酸锆铝锂浆料进行喷雾造粒处理，设置进口温度为180℃、出口温度为105℃、转速为15000r/min，得到球形磷酸锆铝锂粉体前驱体；于600℃对所述球形磷酸锆铝锂粉体前驱体进行煅烧处理4h，得到所需球形磷酸锆铝锂粉体材料。

[0080] 本实施例所述磷酸锆铝锂粉体材料的XRD谱图和SEM图分别见附图1和2所示，可见，该粉体晶型为纯相LAGP，形貌为球形。

[0081] 本实施例所述复合固态电解质，由如下原料制备而成：

[0082] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 50g；

[0083] 聚氧化乙烯 50g；

[0084] 高氯酸锂 3.3g。

[0085] 本实施例所述复合固态电解质的制备方法，包括如下步骤：

[0086] (a) 称取聚氧化乙烯50g，加入二氯甲烷1000ml和高氯酸锂3.3g，控制转速为800r/min进行低速搅拌4h；搅拌完成后，将混合物在室温下静置18h；

[0087] (b) 称取所述球形磷酸锆铝锂粉体50g并置于球磨罐中，依次加入上述经低速搅拌的混合物和直径为1.5cm的氧化锆球100g(纯度为94.6%以上)，控制球磨罐转速为200r/min进行球磨分散4h；随后用20目的尼龙网过滤，得到复合电解质前驱物；

[0088] (c) 对复合电解质前驱物进行涂膜处理，并在60℃下干燥18h以去除易挥发组分，即得。

[0089] 实施例2

[0090] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体的材料和制备方法同实施例1。

[0091] 本实施例所述复合固态电解质，由如下原料制备而成：

[0092] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 60g；

[0093] 聚氧化乙烯 40g；

[0094] 高氯酸锂 2.7g。

[0095] 本实施例所述复合固态电解质的制备方法同实施例1。

[0096] 实施例3

[0097] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体的材料和制备方法同实施例1。

[0098] 本实施例所述复合固态电解质，由如下原料制备而成：

[0099] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 70g；

[0100] 聚氧化乙烯 30g；

- [0101] 高氯酸锂 2g。
- [0102] 本实施例所述复合固态电解质的制备方法同实施例1。
- [0103] 实施例4
- [0104] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体,原料按照 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比配比。
- [0105] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法,包括如下步骤:
- [0106] (1)按照上述化学计量比,称取碳酸锂55.4g、氧化铝25.5g、氧化锆156.9g、磷酸二氢铵345.1g,置于球磨罐中;随后加入球磨介质1.750kg(球磨介质的类型为氧化锆球,其中,直径为10cm的球添加0.350kg,直径为3cm的球添加0.525kg,直径为1cm的球添加0.875kg,纯度皆为94.6%),并控制球磨管转速为400r/min进行球磨分散处理2h;随后用40目的尼龙筛网过滤,得到前驱体混合物;
- [0107] (2)将所述前驱体混合物放入氧化铝坩埚中,于800℃进行煅烧处理1h,并升温至1100℃,进行煅烧处理2h,得到非球形磷酸锆铝锂原粉;对非球形磷酸锆铝锂原粉进行气流研磨处理,设置进气压力为0.85MPa,粉碎压力为0.8MPa,得到非球形磷酸锆铝锂粉体;
- [0108] (3)称取非球形磷酸锆铝锂粉体100g置于搅拌器中,随后依次加入去离子水250g、分散剂(聚乙烯醇)1.0g,控制搅拌器转速为150r/min进行搅拌混合2h,得到非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体;对非球形磷酸锆铝锂浆料前驱体进行砂磨处理,控制砂磨介质氧化锆球的填充率为85%,氧化锆球的直径为0.5cm,并设置搅拌轴的线速度为15m/s;随后300目的尼龙筛网过滤,得到非球形磷酸锆铝锂浆料;
- [0109] (4)对非球形磷酸锆铝锂浆料进行喷雾造粒处理,设置进口温度为200℃、出口温度为95℃、转速为10000r/min,得到球形磷酸锆铝锂粉体前驱体;于750℃对球形磷酸锆铝锂粉体前驱体进行煅烧处理2h,得到所需球形磷酸锆铝锂粉体材料。
- [0110] 本实施例所述复合固态电解质,由如下原料制备而成:
- [0111] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 50g;
- [0112] 聚氧化乙烯 50g;
- [0113] 高氯酸锂 3.2g。
- [0114] 本实施例所述复合固态电解质的制备方法,包括如下步骤:
- [0115] (a)称取聚氧化乙烯50g,加入二氯甲烷1000ml和高氯酸锂3.2g,控制转速为1000r/min进行低速搅拌2h;搅拌完成后,将混合物在室温下静置24h;
- [0116] (b)称取球形磷酸锆铝锂粉体50g并置于球磨罐中,依次加入上述经低速搅拌的混合物和直径为1.5cm的氧化锆球150g(纯度为94.6%以上),控制球磨罐转速为400r/min进行球磨分散2h;随后用40目的尼龙网过滤,得到复合电解质前驱物;
- [0117] (c)对复合电解质前驱物进行涂膜,并在80℃下干燥12h以去除易挥发组分,即得。
- [0118] 实施例5
- [0119] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体的材料和制备方法同实施例4。
- [0120] 本实施例所述复合固态电解质,由如下原料制备而成:
- [0121] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 60g;
- [0122] 聚氧化乙烯 40g;
- [0123] 高氯酸锂 2.7g。

- [0124] 本实施例所述复合固态电解质的制备方法同实施例4。
- [0125] 实施例6
- [0126] 本实施例所述球形磷酸锆铝锂粉体的材料和制备方法同实施例4。
- [0127] 本实施例所述复合固态电解质,由如下原料制备而成:
- [0128] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 70g;
- [0129] 聚氧化乙烯 30g;
- [0130] 高氯酸锂 2g。
- [0131] 本实施例所述复合固态电解质的制备方法同实施例4。
- [0132] 对比例1
- [0133] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料成分同实施例1,其区别仅在于,添加过量5wt%(基于实施例1添加量)的锆源材料。
- [0134] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法同实施例1。
- [0135] 本对比例所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例1。
- [0136] 对比例2
- [0137] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料成分同实施例1,其区别仅在于,添加过量5wt%(基于实施例1添加量)的磷源材料。
- [0138] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法同实施例1。
- [0139] 本对比例所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例1。
- [0140] 对比例3
- [0141] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料成分同实施例1,其区别仅在于,不添加所述分散剂。
- [0142] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法同实施例1。
- [0143] 本对比例所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例1。
- [0144] 对比例4
- [0145] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料成分同实施例1,其区别仅在于,添加分散剂量为5g。
- [0146] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法同实施例1。
- [0147] 本对比例所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例1。
- [0148] 对比例5
- [0149] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料成分和制备方法同实施例1。
- [0150] 本对比例所述复合固态电解质,由如下原料制备而成:
- [0151] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 20g;
- [0152] 聚氧化乙烯 80g;
- [0153] 高氯酸锂 5.3g。
- [0154] 本对比例所述复合固态电解质的制备方法同实施例1。
- [0155] 对比例6
- [0156] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料成分和制备方法同实施例1。
- [0157] 本对比例所述复合固态电解质,由如下原料制备而成:
- [0158] 所述球形磷酸锆铝锂粉体 80g;

- [0159] 聚氧化乙烯 20g;
- [0160] 高氯酸锂 1.3g。
- [0161] 本对比例所述复合固态电解质的制备方法同实施例1。
- [0162] 对比例7
- [0163] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料、以及所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例5,其区别仅在于,所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法中,所述步骤(1)中,控制球磨分散步骤的参数为:转速为600r/min、时间为2h。
- [0164] 对比例8
- [0165] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料、以及所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例5,其区别仅在于,所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法中,所述步骤(2)中,控制所述煅烧处理步骤的参数为:温度为700℃煅烧1h及温度为900℃煅烧2h。
- [0166] 对比例9
- [0167] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料、以及所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例5,其区别仅在于,所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法中,省略所述步骤(2)中所述气流研磨处理的步骤。
- [0168] 对比例10
- [0169] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料、以及所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例5,其区别仅在于,所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法中,省略所述步骤(3)中的砂磨处理处理。
- [0170] 对比例11
- [0171] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料及制备方法、以及所述复合固态电解质的原料同实施例2,其区别仅在于,所述复合固态电解质的制备方法中,省略所述步骤(b)的球磨处理。
- [0172] 对比例12
- [0173] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料及制备方法、以及所述复合固态电解质的原料同实施例4,其区别仅在于,所述复合固态电解质的制备方法中,控制步骤(b)中所述球磨分散的参数为:转速为600r/min、时间为4h。
- [0174] 对比例13
- [0175] 本对比例所述复合固态电解质,由如下原料制备而成:
- [0176] 聚氧化乙烯 60g;
- [0177] 高氯酸锂 4g。
- [0178] 本对比例所述复合固态电解质的制备方法同实施例1。
- [0179] 对比例14
- [0180] 本对比例所述球形磷酸锆铝锂粉体的原料、以及所述复合固态电解质的原料及制备方法同实施例5,其区别仅在于,所述球形磷酸锆铝锂粉体的制备方法中,省略所述步骤(4)中的喷雾造粒处理的步骤。
- [0181] 实验例
- [0182] 分别对上述实施例1-6及对比例1-14制备的磷酸锆铝锂粉体的晶型进行表征。采用X射线衍射仪(日本理学,Ultima IV)测定粉体的晶型种类;其中,扫描角度为5°-80°,扫

描速度为 $3^{\circ}/\text{min}$ 。

[0183] 分别对上述实施例1-6及对比例1-14制备的磷酸锆铝锂粉体的形貌进行表征。采用扫描电子显微镜(日本电子, JSM-6510LV)观察粉体的微观形貌;其中,扫描电压为5kV,放大倍数为300-10000。

[0184] 分别对上述实施例1-6及对比例1-14制备的复合固态电解质的离子电导率进行测试。采用电化学工作站(上海辰华, CHI 660E)测试其交流阻抗值,设置参数为:0.01Hz-1MHz, 5mV;温度为 35°C - 65°C 。

[0185] 分别对上述实施例1-6和对比例1-14制备的复合固态电解质的拉伸性能按照标准ASTM D638进行测试。

[0186] 表1复合固态电解质性能测试结果

表1 复合固态电解质性能测试结果

名称	离子电导率, 10^{-5} S/cm	拉伸强度, MPa	断裂伸长率, %
实施例1	3.12	4.55	1295
实施例2	5.57	4.36	1276
实施例3	4.98	3.86	1259
实施例4	3.25	4.37	1300
实施例5	5.68	4.13	1265
实施例6	4.76	3.25	1250
对比例1	2.65	4.23	1293
对比例2	2.78	4.20	1295
对比例3	0.45	3.86	1211
对比例4	2.14	4.35	1255
对比例5	2.58	3.67	1305
对比例6	2.31	3.11	1221
对比例7	4.35	4.17	1268
对比例8	5.16×10^{-2}	4.05	1255
对比例9	3.89	3.85	1246
对比例10	3.67	3.80	1253
对比例11	0.95	0.87	1190
对比例12	4.21	3.91	1261
对比例13	1.87×10^{-2}	1.23	1585
对比例14	3.11	3.02	1195

[0187] [0188] 从上表数据可知,以实施例1-6与对比例13方案及参数对照可见,添加球形磷酸锆铝锂粉体可以明显提高聚氧化乙烯的离子电导率和拉伸强度。LAGP不仅就能传输锂离子,且在室温下具有 10^{-4} S/cm 或者更高的电导率;还可以降低聚氧化乙烯的结晶性,增强其对锂盐的解离程度,进而提升复合固态电解质的离子电导率。虽然本发明所添加的球形LAGP粉

体填充量较高(40wt%-70wt%),但没有造成聚乙烯其断裂伸长率的显著降低,说明球形LAGP粉体在PEO基体中的分散性较好。

[0189] 以实施例1与对比例1-2方案及参数对照可见,添加过量的锆源或磷源都不利于固态电解质的离子电导率的提高。如附图3所示的对比例1所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图,锆源过量使产物中含有杂相氧化锆;如附图4所示对比例2所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图,磷酸过量使产物中含有杂相氧化锆和磷酸铝,两种杂相组分的离子电导率远远低于纯相组分,应该是造成复合电解质电导率下降的主要原因。

[0190] 以实施例1与对比例3-4方案及参数对照可见,不添加分散剂或过量添加分散剂都不利于固态电解质的离子电导率的提高。在喷雾造粒步骤中,分散剂可以提高浆料的固含量、降低含水率,促使粉体在干燥时保持住原有的球形形貌。在本发明中,不添加分散剂,几乎无法获得球形磷酸锆铝锂粉体,如附图5所示对比例3所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM谱图,所制备的复合电解质的离子电导率、拉伸性能都明显降低。此外,当添加过量的分散剂时,在煅烧后处理排胶过程中,其短时内所产生的大量挥发分反而会破坏造粒后、排胶前的球形形貌,如附图6所示对比例4所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM谱图,不利于其在聚合物中达到最佳的分散状态,甚至可能发生团聚现象,影响复合电解质其离子电导率的增加。

[0191] 以实施例1-3与对比例5-6方案及参数对照可见,少量添加或过量添加球形LAGP粉体所制备的复合固态电解质的离子电导率较低。少量添加球形LAGP不能有效破坏PEO的晶体结构,电解质主要表现为PEO基体的性能;而过量填充会引起LAGP粉体的团聚,进而形成缺陷,不仅降低了电解质的离子电导率,还损害了电解质的拉伸性能。

[0192] 以实施例5与对比例7方案及参数对照可见,过长的球磨时间处理,不利于制备出高离子电导率的复合电解质材料。在原料混合的步骤中,球磨时间过长会引起明显的发热现象,导致磷源分解生成磷酸,磷酸与碳酸锂发生副反应,形成的副产物极易附着在球磨介质表面,进而造成原料配比的失衡以及杂相的生成,如附图7所示对比例7所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图,最终降低了复合材料的离子电导率。

[0193] 以实施例5与对比例8方案及参数对照可见,LAGP的煅烧温度,对所制备的复合固体电解质的离子电导率的影响较大。当煅烧温度较低时,氧化锆不能与其他原料发生固相反应,如附图8所示对比例8所制备的磷酸锆铝锂粉体的XRD谱图,样品中LAGP粉体的纯度非常低。

[0194] 以实施例5与对比例9方案及参数对照可见,不经过气流磨处理步骤,原粉间的粘接力较强、颗粒尺寸较大,在后续砂磨处理步骤中,由于球磨介质的粒径小、破碎力不高,其主要作用是精细研磨和混合均匀,也不能很好地破碎大颗粒粉体,导致经喷雾造粒后的球形粉体其粒径也相对较大、粒径不均匀,如附图9所示对比例9所制备的磷酸锆铝锂粉体的SEM图,进而不利于聚合物电解质综合性能的改善。

[0195] 以实施例5与对比例10方案及参数对照可见,不经过砂磨处理步骤,所制备的复合固态电解质的综合性能有所降低。砂磨处理可以进一步细化粉体并实现原料粉在溶剂中的良好分散,保留了LAGP粉体的粒径均匀性和形貌稳定性,并提高了球形粉体的收率,有利于制备高填充量复合电解质产品。

[0196] 以实施例5与对比例11方案及参数对照可见,不经过球磨处理步骤,所制备的复合固态电解质的综合性能大幅度降低。不经过球磨处理的材料,各相界面没有充分浸润,各相

界面之间的排斥力大于吸引力,容易促使相分离,形成大量的缺陷结构,特别是在低速搅拌中尚未能消除的缺陷,对复合电解质综合性能的影响是致命的。

[0197] 以实施例5与对比例12方案及参数对照可见,延长复合固态电解质制备步骤中球磨处理的时间,也会损害材料的综合性能。在球磨介质的高速碰撞和摩擦作用下,体系内部会产生发热现象,这可能会导致球形LAGP粉体的变形和破碎,特别是在高含量填充粉体的情况下,甚至会形成少量的聚集体,导致后续涂膜处理中材料的流动性和可加工性变差,进而影响球形LAGP粉体对聚合物电解质综合性能的改善效果。

[0198] 综上,本发明所述球形磷酸锆铝锂粉体材料的粒径为20-80 μm ,其晶型为纯相粉体,物相单一性好;同时,所述磷酸锆铝锂粉体材料为球型,其外形有利于粉体的分散与滑动,以获得高填充(30wt%以上)、低粘度、高离子电导率的复合材料。

[0199] 本发明以球形磷酸锆铝锂粉体材料制备的复合固态电解质,在常温下的离子电导率为 3.12×10^{-5} - 5.68×10^{-5} S/cm,具有良好的锂离子传导性能;并且,力学性能较好,拉伸强度为3.25-4.55MPa,断裂伸长率1250-1300%,具有较好的应用性能。

[0200] 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。而由此所引伸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。

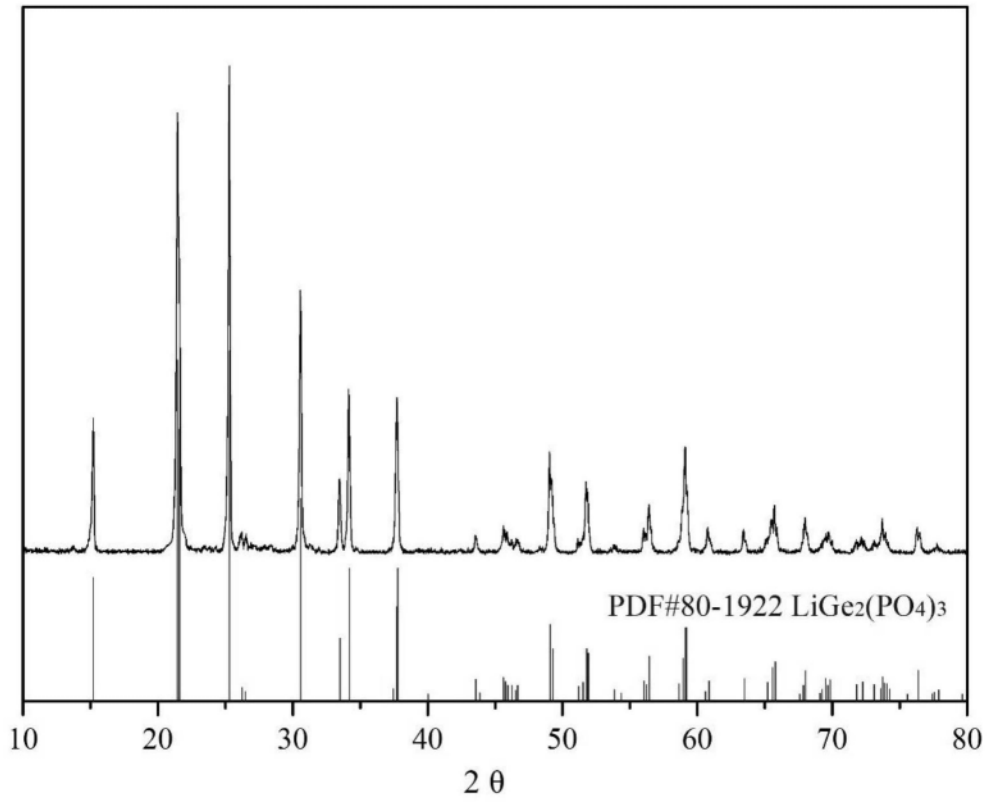


图1

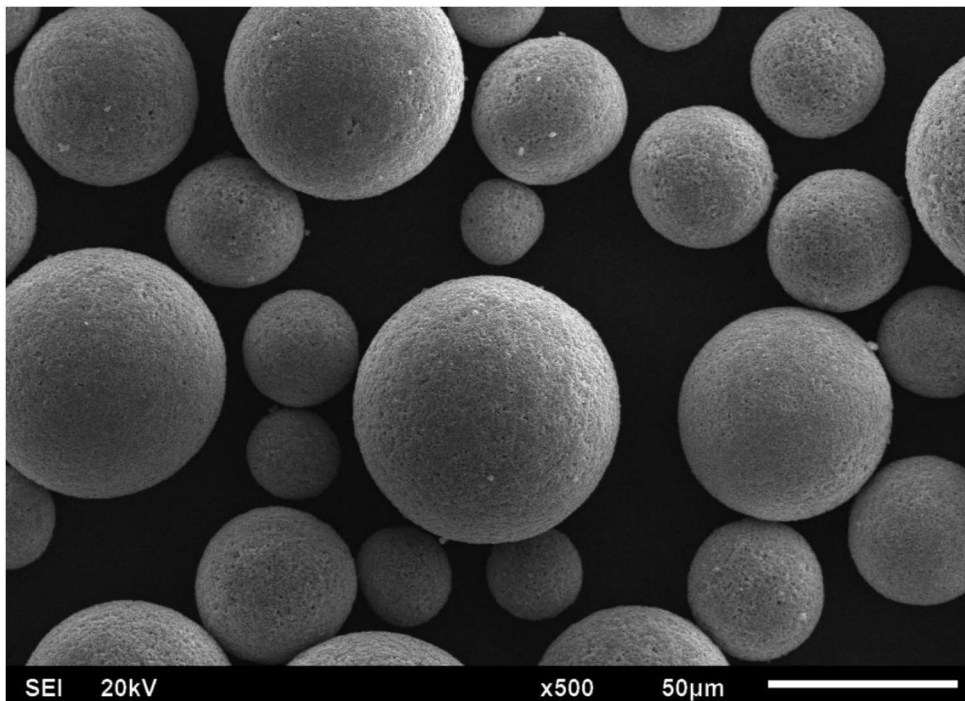


图2

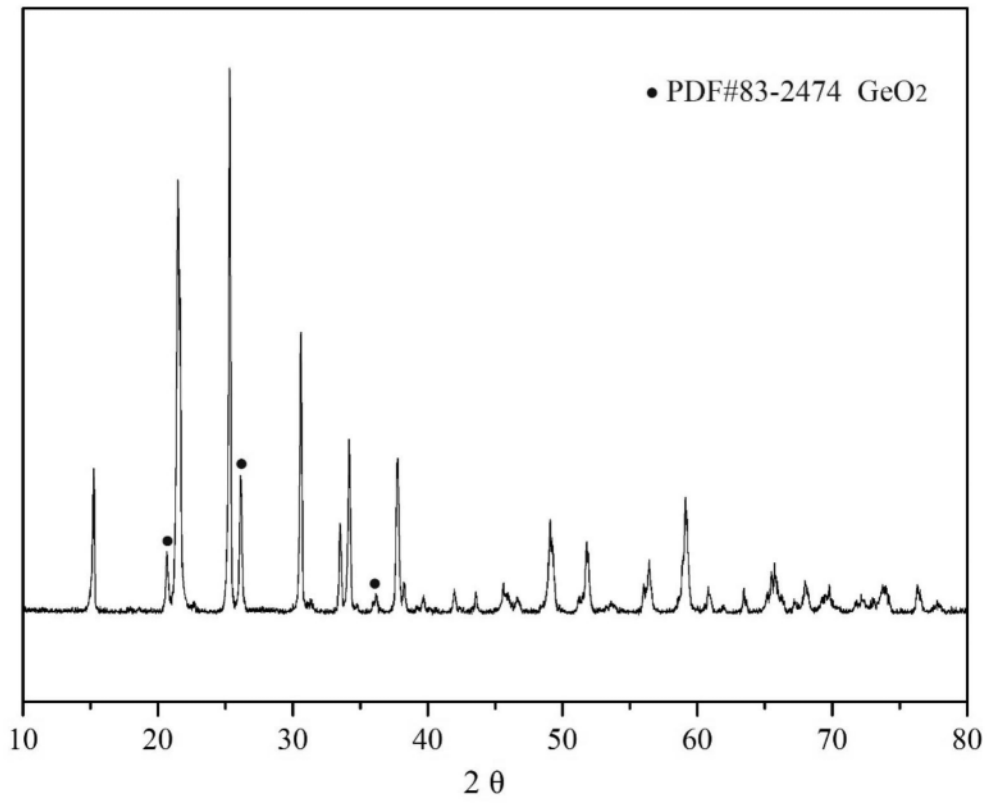


图3

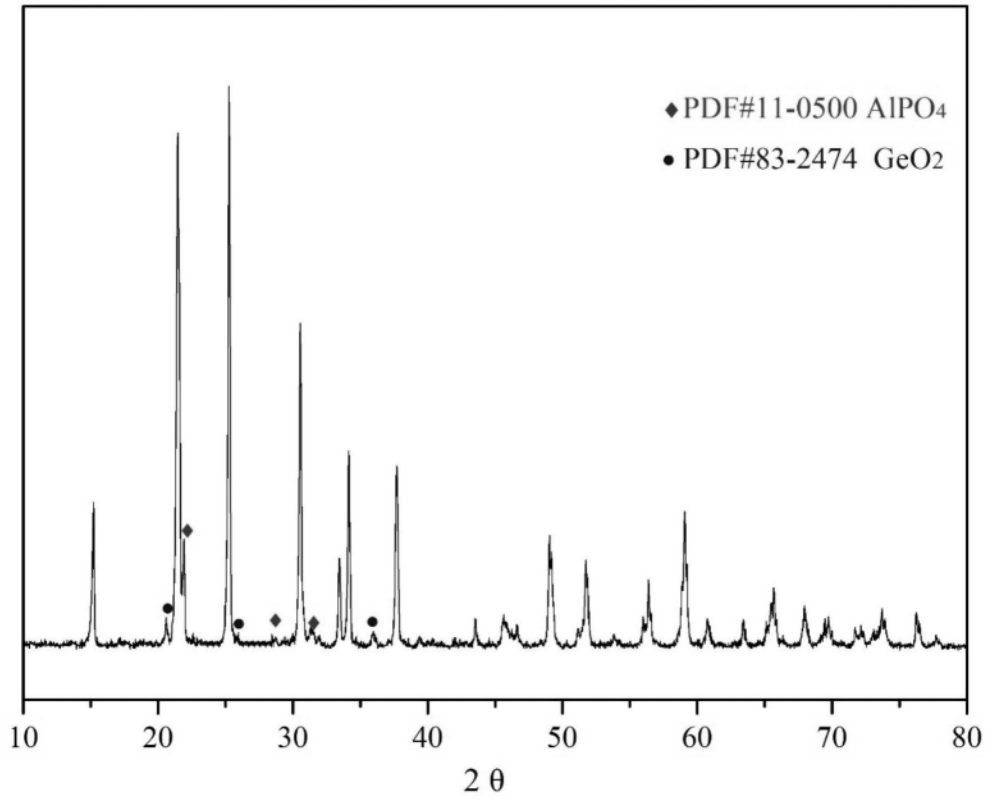


图4

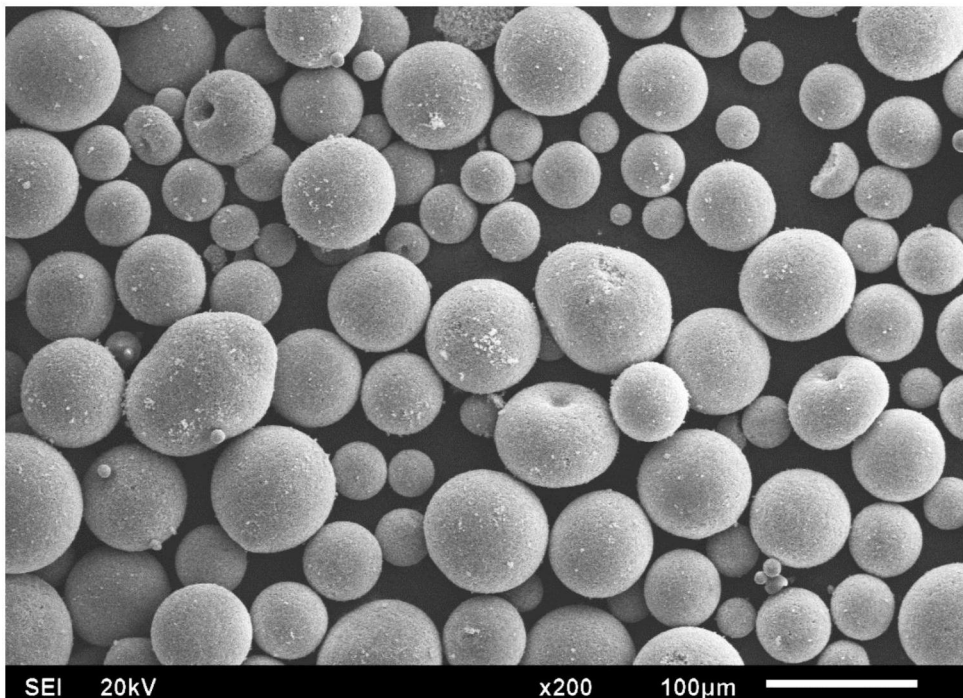


图5

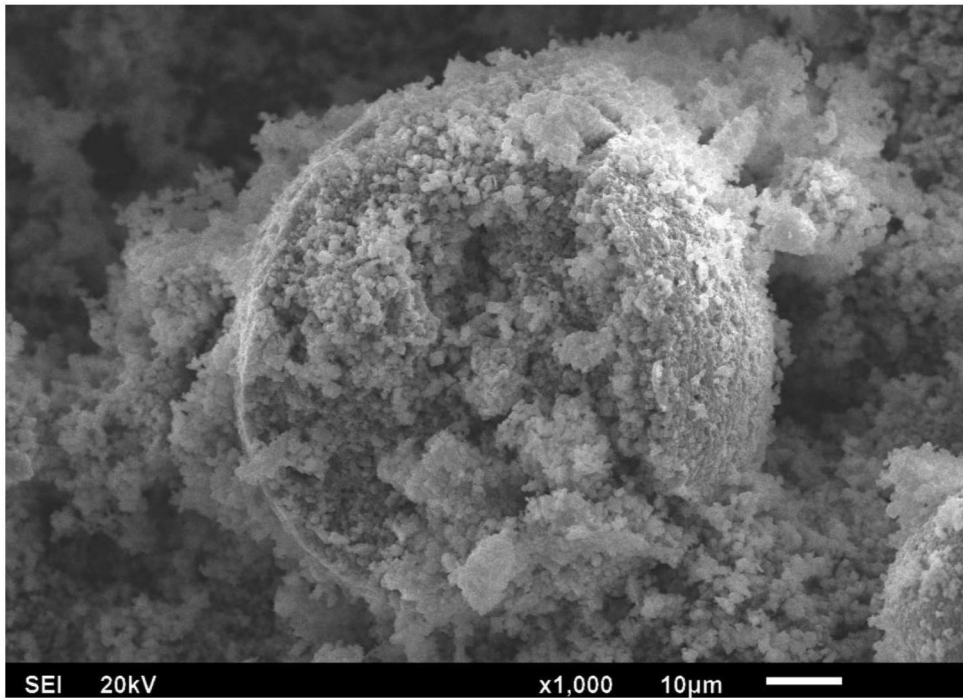


图6

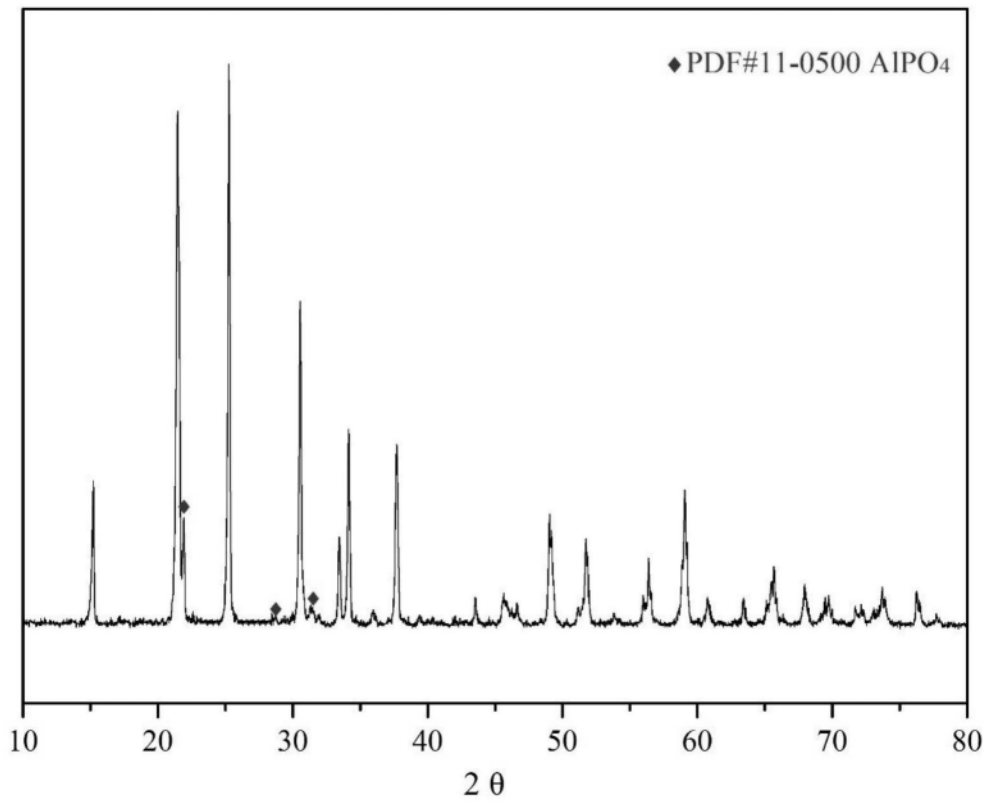


图7

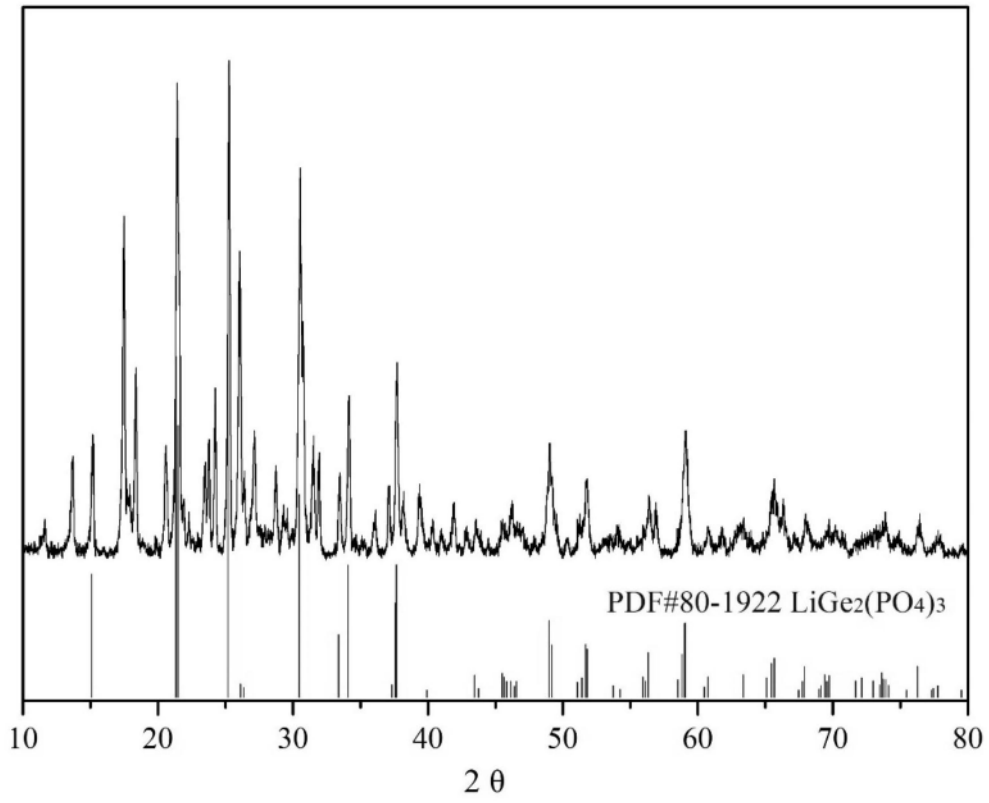


图8

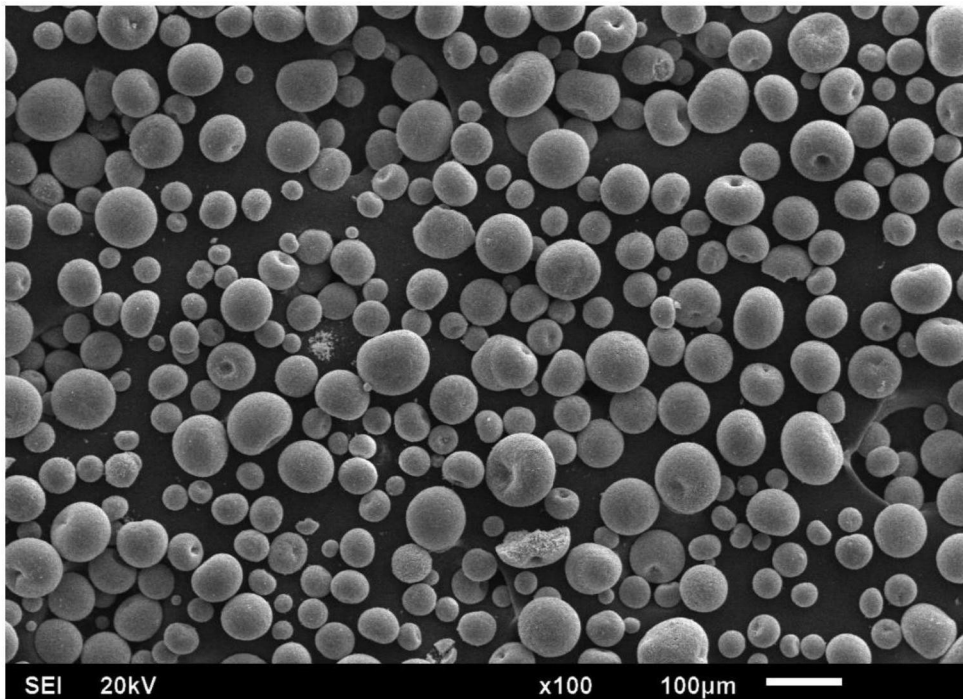


图9