



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110931852 A

(43)申请公布日 2020.03.27

(21)申请号 201911305814.5

(22)申请日 2019.12.18

(71)申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路
193号

(72)发明人 项宏发 周鑫 高典 孙毅 梁鑫

(74)专利代理机构 北京山允知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11741

代理人 胡冰

(51)Int.Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 10/052(2010.01)

H01M 4/04(2006.01)

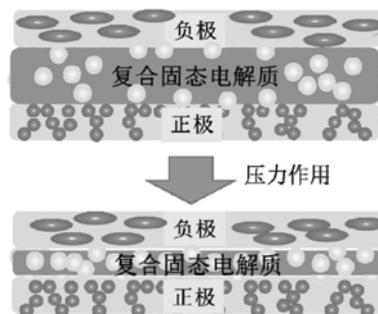
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

复合固态电解质、其制备方法及包含其的锂
二次固态电池

(57)摘要

本发明提供了一种复合固态电解质、其制备方法,以及包括该复合固态电解质的锂二次固态电池。所述复合固态电解质包含:聚合物基体、无机固态电解质填料、锂盐以及离子液体;其中,以所述复合固态电解质的总质量计,所述聚合物基体的质量含量为10%~40%;所述锂盐的质量含量为15%~60%;所述无机固态电解质填料的质量含量为2%~10%;所述离子液体的质量含量为20%~50%,所述复合固态电解质厚度为80~200 μm之间,组装电池后在20~50MPa压强下厚度压制为20~50 μm。所述锂二次固态电池的正极和负极均不包含集流体。



1. 一种复合固态电解质,其包含:聚合物基体、无机固态电解质填料、锂盐以及离子液体;其中,以所述复合固态电解质的总质量计,所述聚合物基体的质量含量为10%~40%,优选15%~35%;所述锂盐的质量含量为15%~60%,优选20%~50%;所述无机固态电解质填料的质量含量为2%~10%,优选3%~8%;所述离子液体的质量含量为20%~50%,优选25%~40%。

2. 根据权利要求1所述的复合固态电解质,其中,所述聚合物基体为选自聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚氧化乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚环氧丙烷(PPO)和聚偏氟乙烯中的一种或多种的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的复合固态电解质,其中,所述无机固态电解质填料为选自 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 及其衍生物中的一种或多种的复合物。

4. 根据权利要求1或2所述的复合固态电解质,其中,所述锂盐为选自高氯酸锂(LiClO_4)、氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)或双乙二酸硼酸锂(LiBOB)、六氟磷酸锂(LiPF_6)和四氟硼酸锂(LiBF_4)中的一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求1或2所述的复合固态电解质,其中,所述离子液体为选自咪唑类离子液体、哌啶类离子液体、吡咯类离子液体中的一种或多种的混合物,更优选为N-甲基-N-丙基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺。

6. 根据权利要求1或2所述的复合固态电解质,其中,所述复合固态电解质是由聚合物基体、无机固态电解质填料、锂盐和离子液体组成。

7. 一种由根据权利要求1至6中的任一项所述的复合固态电解质制备用于锂二次电池的复合固态电解质层的方法,其包括如下步骤:

1) 将所述聚合物基体、所述无机固态电解质填料、所述锂盐以及所述离子液体溶于有机溶剂中,混合得到均匀浆料;

2) 将浆料通过溶液浇铸法涂覆在聚四氟乙烯模具上,真空干燥,去除有机溶剂,得到复合固态电解质;

3) 将在步骤2)中得到的固态电解质置于锂二次电池的正极和负极之间并且在压力机上在20~50MPa的压强下进行压制得到所述复合固态电解质层,未加压力之前的电解质层的厚度为80~200 μm 之间,压制后的电解质层的厚度为20~50 μm ,

其中,所述正极和所述负极均不包括集流体。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,在步骤2)中,在30~60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行真空干燥。

9. 一种锂二次固态电池,其包括正极、负极以及位于所述正极和负极之间的根据权利要求7或8所述的方法制备的复合固态电解质层,其中,所述正极和负极均不包括集流体。

10. 一种制备锂二次固态电池的方法,其包括如下步骤:

1) 将所述聚合物基体、所述无机固态电解质填料、所述锂盐以及所述离子液体溶于有机溶剂中,混合均匀得到均匀浆料;

2) 将浆料通过溶液浇铸法涂覆在聚四氟乙烯模具上,真空干燥,去除有机溶剂,得到复合固态电解质;

3) 将在步骤2)中得到的固态电解质置于锂二次电池的正极和负极之间并且在压力机上在20~50MPa的压强下进行压制,未加压力之前厚度为80~200 μm 之间,压制后的厚度为20~50 μm ;

4) 将在步骤3)中得到的正极/复合固态电解质层/负极置入电池壳中进行封装得到固态电池，

其中，所述正极和负极均不包括集流体。

复合固态电解质、其制备方法及其包含的锂二次固态电池

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池技术领域,特别涉及一种复合固态电解质,其制备方法,以及包括该电解质的锂二次固态电池。当在不包含集流体的正极与不包含集流体的负极之间插入所述固态电解质,并且对正极/固态电解质/负极的层叠体加压时,压力能够减小处于正极和负极之间的复合固态电解质层的厚度,从而与无集流体电极配合组装成高能量密度固态电池;在施加压力的过程中,所述固态电解质能够渗出液态电解质,润湿界面,改善电极与固态电解质的界面问题,减小界面阻抗,从而达到提高固态电池的能量密度和循环寿命的目的。

背景技术

[0002] 随着电动汽车、储能电站等领域的不断发展和普及,人们对化学储能技术提出了更高的要求。就目前而言,高能量密度是储能技术发展的关键,尤其是电动汽车领域。然而,高能量密度意味着锂离子电池不仅须匹配更高电压的正极、高容量的负极和耐高压电解液,同时必须确保电池的安全性,而有机电解液自身的易燃、易爆、电化学窗口窄等短板极大限制了锂电池向高能量密度的发展。因此,用固态电解质代替液体电解质获得高能量密度、安全性和长循环寿命的全固态锂电池是解决安全问题的根本途径。

[0003] 由固态电解质衍生的全固态锂电池,减少了由于液态电解液产生的副作用,提高电池的安全性和服役寿命,但是固体特性使得电极/电解质的固-固界面的相容性不佳,界面阻抗太高严重影响了离子的传输,最终导致固态电池的循环寿命低、倍率性能差。

[0004] 改善传统解决固态电池界面问题的方法一般有两种:

[0005] 一种是在传统电极材料里面加入锂盐和聚氧化乙烯(PEO)等成分,制备成复合电极,从而增强离子电导,改善界面问题。但该种电极材料的制备操作复杂,要求严格,不适合大规模普及。

[0006] 第二种方法是在常规电极材料和固态电解质之间加入常规电解液(1M LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸丙烯酯(PC))等液体成分,改善界面问题,但由于电解液与电极材料之间的副反应,使得容量的不可逆衰减较为严重,循环稳定性差。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 有鉴于此,本发明通过提供一种复合固态电解质,其制备方法,以及包括其的锂二次电池。在所述复合固态电解质层的制备过程中,在压力的作用下,能够减小复合固态电解质的厚度,提高能量密度;同时渗出液体成分,改善电极与固态电解质的界面问题,减小界面阻抗,从而达到提高固态电池的能量密度和循环寿命的目的。

[0009] 技术方案

[0010] 根据本发明的第一方面,提供了一种复合固态电解质,其包含:聚合物基体、无机固态电解质填料、锂盐以及离子液体;其中,以所述复合固态电解质的总质量计,所述聚合

物基体的质量含量为10%~40%，优选15%~35%；所述锂盐的质量含量为15%~60%，优选20%~50%；所述无机固态电解质填料的质量含量为2%~10%，优选3%~8%；所述离子液体的质量含量为20%~50%，优选25%~40%。

[0011] 优选地，所述聚合物基体为选自聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚氧化乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚环氧丙烷(PPG)、聚偏氯乙烯中的一种或多种的混合物。

[0012] 优选地，所述无机固态电解质填料为选自 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 及其衍生物中一种或多种复合物。

[0013] 优选地，所述锂盐为选自高氯酸锂(LiClO_4)、氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)或双乙二酸硼酸锂(LiBOB)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)中的一种或多种的混合物。

[0014] 优选地，所述离子液体为选自咪唑类离子液体、哌啶类离子液体、吡咯类离子液体中的一种或多种的混合物，更优选为N-甲基-N-丙基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺。

[0015] 优选地，所述复合固态电解质是由所述聚合物基体、所述无机固态电解质填料、所述锂盐和所述离子液体组成。

[0016] 根据本发明的另一方面，提供了一种由所述复合固态电解质制备用于锂二次电池的复合固态电解质层的方法，其包括如下步骤：

[0017] 1) 将所述聚合物基体、所述无机固态电解质填料、所述锂盐以及所述离子液体溶于有机溶剂中，混合均匀得到均匀浆料；

[0018] 2) 将浆料通过溶液浇铸法涂覆在聚四氟乙烯模具上，真空干燥，去除有机溶剂，得到复合固态电解质；

[0019] 3) 将在步骤2)中得到的固态电解质置于锂二次电池的正极和负极之间并且在压力机上在20~50MPa压强下进行压制，优选压制3~10分钟，来得到所述复合固态电解质层，未加压力之前厚度为80~200 μm 之间，压制后的厚度为20~50 μm ，其中，所述正极和负极均不包括集流体。

[0020] 优选地，在步骤2)中，优选在30~60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下真空干燥。

[0021] 所述有机溶剂为本领域中常用的有机溶剂，例如，二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、丙酮和四氢呋喃。

[0022] 根据本发明的又一方面，提供了一种锂二次固态电池，其包括正极、所述复合固态电解质层和负极，其中，所述正极和负极均不包括集流体。

[0023] 除了不包括集流体之外，本发明中所述的正极和负极为本领域的常规的用于锂二次电池的正极和负极。

[0024] 根据本发明的再一方面，提供了一种制备锂二次固态电池的方法，其包括如下步骤：

[0025] 1) 将所述聚合物基体、所述无机固态电解质填料、所述锂盐以及所述离子液体溶于有机溶剂中，混合均匀得到均匀浆料；

[0026] 2) 将浆料通过溶液浇铸法涂覆在聚四氟乙烯模具上，真空干燥，去除有机溶剂，得到复合固态电解质；

[0027] 3) 将在步骤2)中得到的固态电解质置于锂二次电池的正极和负极之间并且在压

力机上在20~50MPa压强下进行压制,优选压制3~10min,未加压力之前厚度为80~200 μm 之间,压制后的厚度为20~50 μm ;

[0028] 4) 将在步骤3)中得到的正极/复合固态电解质层/负极置入电池壳中进行封装得到固态电池。

[0029] 有益效果

[0030] 在本发明中使用含离子液体、较厚的复合固态电解质层,以此作为无集流体电极的机械支撑,通过压力作用组装一体化高安全高能量密度固态电池。使用较厚的固态电解质保证了机械强度,作为较低机械强度的无集流体电极的机械支持,提高电池的质量能量密度。在压力作用下,一方面复合固态电解质层的厚度被降低,进一步提高了电池的体积能量密度;另一方面复合电解质中液体成分被挤出,与多孔电极之间形成固-液-固界面,减小电极与固态电解质层之间的界面阻抗。所述复合固态电解质包括:聚合物基体、无机固态电解质填料、锂盐以及离子液体。在压力作用下,电解质层厚度减小,渗出液态电解质,改善电极与固态电解质的界面问题,减小界面阻抗,从而达到提高固态电池的能量密度和循环寿命的目的。

附图说明

[0031] 图1为示出制备根据本发明的复合固态电解质层的方法的示意图。

具体实施方式

[0032] 为了对本发明的技术方案进行清楚、完整、明确地描述,以下将通过实施例来说明。显然,所列举的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实质范围内修改或等同替换都落入本发明的权利要求的范围内。

[0033] 实施例1

[0034] 一种复合固态电解质,该电解质由聚偏氟乙烯(PVDF)、双(三氟甲基磺)酸亚胺锂(LiTFSI)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)和N-甲基-N-丙基哌啶二(三氟甲基磺酰)亚胺(PP13TFSI)制成。

[0035] 制备方法为:首先将PVDF、LiTFSI、LLZO和PP13TFSI按质量比20:45:5:30溶于DMF溶剂中,搅拌3h,充分混合形成浆料。最后,将浆料浇铸在四氟乙烯模具中,在55 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥24h,得到一定厚度复合固态电解质,厚度可以通过固含量和浇筑浆料量来控制在150微米。

[0036] 固态电池使用磷酸铁锂(LiFePO_4)为正极、石墨为负极,正负极通过传统方法制得,但不使用铝箔和铜箔等金属集流体,固态电解质应用于正极和负极之间。

[0037] 在本实施例中正极:活性材料为 LiFePO_4 ,导电剂为导电碳黑(Super P, Timcal Ltd.),粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF, HSV 900, Arkema),分散剂为N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),按照 LiFePO_4 :Super P:PVDF=8:1:1的质量比调浆,涂于玻璃板或聚四氟乙烯板上,在经过烘干、辊压、制得电极片。

[0038] 在本实例中负极:活性材料为石墨,导电剂为导电碳黑(Super P, Timcal Ltd.),粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF, HSV 900, Arkema),分散剂为N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),按照石墨:Super P:PVDF=8:1:1的质量比调浆,涂于玻璃板或聚四氟乙烯板上,在经过烘干、辊

压、制得负电极片。

[0039] 将复合固态电解质置于正负极之间,如图1所示,在压力机上以30MPa压强压制5分钟,转移至电池壳中封装,得到固态电池。测试电池内阻、容量和循环性能,其中,压制后的固态电解质层的厚度为40微米。

[0040] 实施例2

[0041] 除了使PVDF、LiTFSI、LLZO和PP13TFSI的质量比为25:40:5:30之外,以与实施例1相同的方式制备固态电池,并进行测试。

[0042] 实施例3

[0043] 除了使用聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)来代替聚偏氟乙烯,并且使得PVDF-HFP:LITFSI:LLZO:PP13TFSI的质量比为35:20:5:40之外,以与实施例1相同的方式制备固态电池,并进行测试。

[0044] 实施例4

[0045] 除了使用聚氧化乙烯(PEO)来代替聚偏氟乙烯,氟磺酰亚胺锂(LiFSI)来代替LITFSI, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 代替LLZO,并且使得PEO:LiFSI: $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$:PP13TFSI的质量比为35:20:5:40之外,以与实施例1相同的方式制备固态电池,并进行测试。

[0046] 实施例5

[0047] 除了使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)来代替聚偏氟乙烯, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 代替LLZO,并且使得PMMA:LITFSI: $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$:PP13TFSI的质量比为30:30:5:35之外,以与实施例1相同的方式制备固态电池,并进行测试。

[0048] 实施例6

[0049] 固态电解质与正极的制备方法与实施例1一致。

[0050] 在本实例中负极使用高纯度金属锂。

[0051] 将复合固态电解质置于正负极之间,在压力机上以50MPa压力压5分钟,转移至电池壳中封装,得到固态电池,其中,压制后的固态电解质层的厚度为20微米。

[0052] 实施例7

[0053] 除了使用聚合物PMMA来代替PVDF之外,以与实施例1相同的方式制备固态电池,并进行测试。

[0054] 对比例1

[0055] 固态电池使用实施例6的方法中的磷酸铁锂(LiFePO_4)为正极、金属锂为负极,复合固态电解质如实施例1方法制得,不同的是厚度为30微米,在较小压力下(<5MPa)下组装固态电池。

[0056] 对比例2

[0057] 实施例1方法步骤相似,区别在于不含LLZO,与实施例1相同的方式组装固态电池。

[0058] 对比例3

[0059] 实施例1方法步骤相似,区别在于使用同样量的碳酸酯溶剂(EC:PC=1:1,w/w)代替离子液体PP13TFSI,与实施例1相同的方式组装固态电池。

[0060] 参见表1,在压力调节作用下,室温下以0.1C的倍率进行充放电,实施例1~7中国态电池组装后内阻小,放电比容量高达160mAh/g以上,并且50圈循环稳定。而对比例1~2中电池内阻大,放电容量低,循环稳定性差。对比例3中的电解质虽然放电比容量高、50圈循环

稳定,但是由于存在可燃溶剂,导致电解质具有可燃性,存在安全隐患。

[0061] 表1实施例和对比例中制备的电池性能

[0062]

	内阻 (欧姆)	首圈放电容量 (mAh/g)	50 圈放电容量 (mAh/g)	电解质可燃性	电池机械强度
实施例 1	20	162	160	不燃	良好
实施例 2	15	168	166	不燃	良好
实施例 3	12	165	163	不燃	良好
实施例 4	13	169	165	不燃	良好
实施例 5	12	168	167	不燃	良好
实施例 6	14	167	163	不燃	良好
实施例 7	13	166	166	不燃	良好
对比例 1	60	110	48	不燃	良好
对比例 2	30	140	122	不燃	较差
对比例 3	16	165	160	可燃	良好

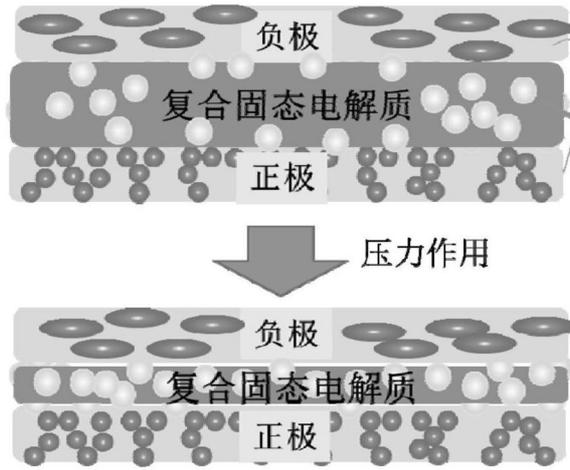


图1