



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114335701 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202210169455.0

(22) 申请日 2022.02.23

(71) 申请人 贵州梅岭电源有限公司

地址 563000 贵州省遵义市汇川区中华路
705号

(72) 发明人 付微婷 杨泽林 张小洪 苟敏涛
吴宁宁 陈晓涛 刘江涛 石斌

(74) 专利代理机构 贵州派腾知识产权代理有限公司 52114

代理人 周黎亚

(51) Int. Cl.

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

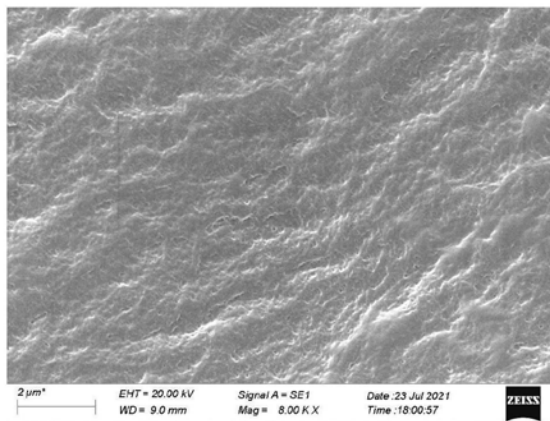
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种复合固态电解质膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及了一种复合固态电解质膜及其制备方法,所述复合固态电解质膜是将聚合物在有机溶剂中分散均匀后,再加入无机氧化物分散均匀,最后加入锂盐搅拌均匀即得复合电解质浆料,将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥,得到高机械强度、超薄的复合固态电解质膜;本发明在电解质膜中引入多孔支撑材料制备的复合固态电解质膜具备超薄 $\leq 15\mu\text{m}$,具有刚柔并济,宽窗口、低阻抗、高离子电导率,且制备工艺简单、易操作,易于工业化生产。



1. 一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述复合固态电解质膜是将聚合物在有机溶剂中分散均匀后,再加入无机氧化物分散均匀,最后加入锂盐搅拌均匀即得复合电解质浆料,将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥,得到高机械强度、超薄的复合固态电解质膜。

2. 如权利要求1所述一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述复合固态电解质膜中聚合物、无机氧化物、锂盐的质量比为20-80:10-30:10-60。

3. 如权利要求1所述一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述复合电解质浆料中锂盐为固体溶质总重量的10~60%。

4. 如权利要求1或2所述一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述聚合物有A组分和B组分按照质量比为1:5~2:1组成;所述A组分为聚氧化乙烯,所述B组分为聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸丙烯酯中的一种或多种。

5. 如权利要求1或2所述一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述无机氧化物为LLZO、LLZTO、LLTO、LATP、LAGP中的任意一种或多种混合物。

6. 如权利要求1或2所述一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述锂盐为LiFSI、LiTFSI、LiBOB、LiPF₆、LiClO₄中的任意一种或多种混合物。

7. 如权利要求1所述一种复合固态电解质膜,其特征在于,所述有机溶剂为乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、异丙醇、丙酮中的一种或多种。

8. 如权利要求1所述一种复合固态电解质膜的制备方法,其特征在于,包括步骤:

1) 取聚合物溶于有机溶剂中通过机械搅拌或者行星式搅拌分散均匀,再加入无机氧化物分散均匀,最后加入锂盐分散均匀,制得复合电解质浆料;

2) 将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥,得到高机械强度、超薄的复合固态电解质膜。

9. 如权利要求1所述一种复合固态电解质膜的制备方法,其特征在于,所述多孔支撑材料为厚度 $\leq 8\mu\text{m}$ 的高孔隙率聚乙烯基膜或无纺布隔膜或玻璃纤维网或静电纺丝隔膜中任一种。

10. 如权利要求1所述一种复合固态电解质膜的制备方法,其特征在于,所述将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥后复合固态电解质膜厚度 $\leq 15\mu\text{m}$ 。

一种复合固态电解质膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及了一种复合固态电解质膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,航天航空、新能源等领域对电能源比能量和安全的要求越来越高,而传统锂离子电池的有机液态电解液高温易燃易爆,造成电池热失控,具有较大安全隐患;同时,由于金属锂负极在电解液中极易产生枝晶,刺穿隔膜引起电池内短路。高工作电压正极材料的应用是进一步提高锂离子电池能量密度的重要途径,但传统液体电解液电压高于 $>4.3\text{V}$ 会发生严重的氧化分解,导致较大的不可逆容量和严重的容量衰减,所以基于有机电解液的传统锂离子电池采用非锂金属的负极,限制了电池能量密度的进一步提升。采用固体电解质的固态锂电池可以很好地解决上述问题。

[0003] 固态电解质中有机聚合物固态电解质具有制备方法简单,延展性更好,柔韧性更强,具有良好的成膜性能,电极电解质界面接触良好,但存在其机械性能差,室温下离子电导率低等缺点,如聚环氧乙烷(PEO)体系,其离子传导机理是通过PEO无定型相中的链段运动来实现 Li^+ 的迁移,常温下非晶相区比例较少进而导致其离子电导较低,常通过加入其他无机物来提高其非晶区比例,PEO固态聚合物电解质电化学窗口相对较窄($<4\text{V}$),难以匹配高电压正极材料,对固态电池能量密度的提升相对有限,并且PEO基固态电池需要在相对较高温度($60-80^\circ\text{C}$)下运行,极大增加了运行成本。除PEO基聚合物体系外,聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)等也是重要的聚合物电解质体系,其中由于PVDF链段上含有强极性基团 $-\text{CH}_2^-\text{CF}_2^-$,氟原子较强的电负性有利于促进锂盐解离,提升PVDF基体中锂离子的浓度,使得PVDF可以作为一种导锂离子的介质,此外还还具有优良的热力学性能,但几乎所有的聚合物电解质都存在室温离子电导率相对较低($10^{-8}\sim 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)、锂离子迁移数较低(<0.5)的问题,限制了其应用可行性。

[0004] 为了兼顾无机固态电解质的高离子电导率以及固态聚合物电解质的柔韧性,通过将无机填料加入聚合物电解质中的成为发展有机/无机复合型固态电解质成为固态锂电池的关键突破口;有机/无机复合固态电解质制备方法简单,延展性好,柔韧性更强,同时,具有良好的成膜性能,电极电解质界面接触较为良好,但其电解质的机械强度与稳定性仍不能满足固态电池长循环稳定运行的需求。

[0005] 专利申请号CN201611112927.X公开了“复合固态电解质膜、制备方法及锂离子电池”,该复合固态电解质膜包括多孔支撑材料;涂覆于所述多孔支撑材料两侧表面上的第一复合胶层;涂覆于所述第一复合胶层上的第二复合胶层;所述第二复合胶层的无机占比低于第一复合胶层的无机占比。本发明的在电解质膜中加入多孔支撑材料,从而保证了膜柔韧性并增强了膜的机械强度,而且三明治结构的电解质膜可以提高了界面相容性,提高了电池的循环性能。但该方案中复合固态电解质膜的制备工艺相对繁琐,且实施例的电池数据均是在 60°C 高温条件下所得,未提供固态电池在常温下电化学性能,同时该方案中未明确提出复合电解质膜的厚度。

[0006] 与传统的液态锂离子电池相比较,固态电池采用固态电解质具有电化学窗口更宽,能量密度更高,更灵活等优势,高温下电池安全性更好等优势。然而,固态电池仍然存在电极/固态电解质膜界面稳定性差,界面阻抗较大,长循环过程中锂离子非均匀沉积导致枝晶生长和不良电化学性能等一系列问题,因此设计一种刚柔并济的薄膜类固态电解质具有重要意义。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术的不足,提出了一种复合固态电解质膜及其制备方法。

[0008] 具体是通过以下技术方案来实现的:

[0009] 一种复合固态电解质膜,是将聚合物在有机溶剂中分散均匀后,再加入无机氧化物分散均匀,最后加入锂盐搅拌均匀即得复合电解质浆料,将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥,得到高机械强度、超薄的复合固态电解质膜。

[0010] 所述复合固态电解质膜中聚合物、无机氧化物、锂盐的质量比为20-80:10-30:10-60。

[0011] 所述复合电解质浆料中锂盐为固体溶质总重量的10~60%;所述固体溶质为聚合物、无机氧化物、锂盐。

[0012] 所述聚合物有A组分和B组分按照质量比为1:5~2:1组成;所述A组分为聚氧化乙烯(PEO),所述B组分为聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸丙烯酯(PPC)中的一种或多种。

[0013] 所述无机氧化物为锂镧锆氧(LLZO)、钽掺杂锂镧锆氧(LLZTO)、锂镧钛氧(LLTO)、锂铝钛磷(LATP)、锂铝锆磷(LAGP)中的任意一种或多种混合物。

[0014] 所述锂盐为双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)中的任意一种或多种混合物。

[0015] 所述有机溶剂为乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、异丙醇、丙酮中的一种或多种。

[0016] 本发明创造以PEO为主,添加PPC、PMMA、PVDF、PVDF-HFP等能够有效拓宽PEO常温电化学窗口,尤其是PPC、PMMA拓宽电化学窗口的同时还可以增强其机械强度;无机氧化物加入均可增强有机聚合物的机械强度,其中LLZTO离子电导较高,LATP高电压对锂稳定,离子电导也较高;锂盐能够提供锂离子,LiFSI电导率高,水敏感低,热稳定性好,但价格昂贵;LiTFSI具有较高溶解度及电导率,热分解温度高,不易水解,LiTFSI中大阴离子TFSI的离域,使得LiTFSI比高含量的 LiPF_6 和 LiClO_4 更容易在聚合物基质中溶解和解离;二草酸硼酸锂(LiBOB)较高电导率,较宽电化学窗口,良好的热稳定性,但溶解度低;六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解度高,较高离子电导率,易成膜,但热稳定性差,易发生分解反应,因此,本发明创造中锂盐优选LiTFSI、LiFSI;因此本发明创造以PEO为主聚合物,添加其他聚合物提高其电化学窗口和机械性能;无机氧化物与聚合物复合均可提高其机械强度及室温离子电导,优选室温具有高离子电导的无机氧化物如LLZTO、LATP等。

[0017] 一种复合固态电解质膜的制备方法,包括步骤:

[0018] 1) 取聚合物溶于有机溶剂中通过机械搅拌或者行星式搅拌分散均匀,再加入无机氧化物分散均匀,最后加入锂盐分散均匀,制得复合电解质浆料;

[0019] 2) 将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥,得到高机械强度、超薄的复合固态电解质膜。

[0020] 所述多孔支撑材料为厚度 $\leq 8\mu\text{m}$ 的高孔隙率聚乙烯(PE)基膜或无纺布隔膜或玻璃纤维网或静电纺丝隔膜中任一种。

[0021] 所述将复合电解质浆料涂覆在高孔隙率的多孔支撑材料上,干燥后复合固态电解质膜厚度 $\leq 15\mu\text{m}$ 。

[0022] 一种复合固态电解质膜在制作固态电池中应用,具体应用方法包括:

[0023] S1电芯制作:将一体化正极片、复合固态电解质膜和负极片膜卷绕或叠片制成电芯;

[0024] S2电芯热压:在25-40℃、压力为0.1-0.2MPa条件下对电芯进行热压0.5-1h;

[0025] S3液相界面修饰:将电芯置于壳体内,添加0.3-1.0g/Ah电解液进行界面修饰。

[0026] 所述一体化正极片的活性物质为高电压钴酸锂、高镍三元材料、富锂锰基材料中的任意一种或多种混合物。

[0027] 所述一体化正极片为将复合固态电解质膜制作过程中的复合电解质浆料通过表面旋涂或刮涂的方式涂覆在正极片活性物质表面,经烘干后,正极片表面复合固态电解质膜层厚度 $\leq 5\mu\text{m}$ 。

[0028] 所述负极片为锂金属或锂合金负极。

[0029] 所述电解液为酯类或醚类电解液,所述电解液中锂盐为双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)中的任意一种或多种混合物,所述电解液中锂盐总浓度为1.0-1.5mol/L。

[0030] 有益效果:

[0031] 本发明通过在复合电解质中引入高孔隙率支撑材料,制备得到的超薄复合固态电解质膜,具有宽窗口、刚柔并济、低界面电阻特性,此外,在固态电池中采用正极/电解质一体化设计,液相修饰,电池热压等工艺,进一步提高了界面相容性,有效解决全固态电池内部界面阻抗较大及易微短路问题,该固态电池正极可以使用高电压正极,可进一步提升固态电池的能量密度,且该电池具有优异的电化学性能。本发明制备方法简单,制备的固态电池性能优异,有利于规模化生产。

附图说明

[0032] 图1为实施例1所用的PE基膜的SEM图;

[0033] 图2为实施例1制备的复合固态电解质膜的SEM图;

[0034] 图3为根据实施例1制备的复合固态电解质膜的电化学窗口;

[0035] 图4为根据实施例1制备的固态电池的首次充放电曲线图;

[0036] 图5为根据实施例2制备的固态电池的循环性能图。

具体实施方式

[0037] 下面对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明,但本发明并不局限于这些实施方式,任何在本实施例基本精神上的改进或代替,仍属于本发明权利要求所要求保护的

[0038] 实施例1

[0039] 一种复合固态电解质膜的制备,包括如下步骤:

[0040] 1) 将PEO、PPC、PMMA、LiTFSI和LLZTO粉体按照质量比8:3:3:3:4进行称取,先采用机械搅拌的方式将PEO、PPC、PMMA分散在乙腈溶液中均匀混合后,再加入LLZTO分散均匀,最后加入LiTFSI分散均匀,制得复合电解质浆料;

[0041] 2) 将复合电解质浆料涂在5 μ mPE基膜上,在55 $^{\circ}$ C下鼓风干燥箱中烘干乙腈溶剂,又转移至60 $^{\circ}$ C真空干燥箱,真空干燥24h,既得复合固态电解质膜,其厚度为11 μ m;

[0042] 所述乙腈溶液的添加量以溶解固态溶质即可,其与固态溶质总质量比为6:1;所述固体溶质为聚合物、无机氧化物、锂盐;

[0043] 图1为本实施例所用的PE基膜的SEM图;如图2为本实施例所制备的复合固态电解质膜的SEM图,从图可知复合固态电解质膜相对致密而且无明显孔隙。

[0044] 实施例2

[0045] 一种复合固态电解质膜的制备,包括如下步骤:

[0046] 1) 将PEO、PPC、PVDF-HFP、锂盐LiFSI和LLZTO粉体按照质量比4:3:5:5:3进行称取,先采用行星式搅拌的方式将PEO、PPC、PVDF-HFP分散在DMF溶液中均匀混合后,再加入LLZTO分散均匀,最后加入LiFSI分散均匀,制得复合电解质浆料;

[0047] 2) 将复合电解质浆料涂在5 μ mPE基膜上,在60 $^{\circ}$ C下鼓风干燥箱中烘干DMF溶剂,又转移至60 $^{\circ}$ C真空干燥箱,真空干燥24h,既得复合固态电解质膜,其厚度为12 μ m;

[0048] 所述DMF的添加量以溶解固态溶质即可,其与固态溶质总质量比为5:1;所述固体溶质为聚合物、无机氧化物、锂盐。

[0049] 实施例3

[0050] 一种复合固态电解质膜的制备,包括如下步骤:

[0051] 3) 将PEO、PPC、PVDF、锂盐LiTFSI和LLZTO粉体按照质量比3:3:4:6:4进行称取,先采用行星式搅拌的方式将PEO、PPC、PVDF分散在NMP溶液中均匀混合后,再加入LLZTO分散均匀,最后加入LiTFSI分散均匀,制得复合电解质浆料;

[0052] 4) 将复合电解质浆料涂在5 μ mPE基膜上,在60 $^{\circ}$ C下鼓风干燥箱中烘干NMP溶剂,又转移至60 $^{\circ}$ C真空干燥箱,真空干燥24h,既得复合固态电解质膜,其厚度为13 μ m;

[0053] 所述NMP的添加量以溶解固态溶质即可,其与固态溶质总质量比为5:1;所述固体溶质为聚合物、无机氧化物、锂盐。

[0054] 实施例4

[0055] 实施例1制备的复合固态电解质膜在制作纽扣电池中的应用,具体包括如下步骤:

[0056] 1) 一体化正极片制备:将高电压钴酸锂LCO,导电炭黑混合均匀,溶于含有聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液中,其中高电压钴酸锂LCO,导电炭黑,聚偏氟乙烯质量比94:3:3,通过行星式搅拌将其分散均匀,将分散均匀的浆料均匀地涂敷到铝箔集流体上,经100 $^{\circ}$ C真空干燥48h,辊压、切片后得到正极极片;然后在正极极片表面旋涂一层实施例1制备的复合电解质浆料,先在55 $^{\circ}$ C下鼓风干燥箱烘干溶剂,后转至60 $^{\circ}$ C真空干燥箱,真空干燥24h,既得一体化正极片,干燥后该极片固态电解质膜厚度 \leq 5 μ m;

[0057] 2) 纽扣电池制备:负极使用锂片,在空气水分含量 $<$ 3%的干燥房或者氩气气氛的手套箱中,将负极片/复合固态电解质膜/不锈钢垫片组装纽扣电池进行测试复合固态电解

质离子电导率EIS;经测试并计算得到室温下复合固态电解质离子电导率约 $4.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$,复合固态电解质膜的阻抗值约为 1.8Ω ;将负极片/复合固态电解质膜/不锈钢垫片组装纽扣电池进行测试复合固态电解质膜电化学窗口;此外,将一体化正极片/复合固态电解质膜/负极片组装,并在界面处滴加20 μL 电解液,组装2016纽扣电池,然后进行电化学测试;所述电解液中锂盐为LITFSI,其浓度为 1.0mol/L ;所述电解液中溶剂为二甲醚(DME)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)按摩尔比=1.3:3混合而成;

[0058] 见图3和图4;如图3所示其电化学窗口高达4.5V,可适配高电压钴酸锂正极;如图4所示固态电池的首次充放电曲线,在室温,3-4.4V,0.1C充/0.1C放电条件下,固态电池首次放电容量为167.9mAh/g。

[0059] 实施例5

[0060] 实施例2制备的复合固态电解质膜在制作固态电池中的应用,具体包括如下步骤:

[0061] 1) 一体化正极片制备:正极片制备同实施例4,在正极极片表面刮涂实施例2制备的复合电解质浆料,其它条件与实施例一所述相同;

[0062] 2) 固态电池制备:负极使用锂片,按照将实施例2的复合固态电解质膜置于一体化正极片与锂片之间的连接关系进行组装,在空气水分含量 $<3\%$ 的干燥房中组装卷绕软包电池,电池容量为2.1Ah,并在 40°C 、压力为 0.15MPa 条件下对电芯进行热压0.5h,之后添加0.84g电解液进行界面修饰,按照 0.4g/Ah 的电解液添加,静止0.5h,抽真空后,封装电池,然后在室温,3-4.4V,0.1C充/0.1C放电条件下,进行电化学测试;电池比能量高达 350Wh/Kg ,该固态电池循环性能图见图5;所述电解液中锂盐为LITFSI,其浓度为 1.2mol/L ;所述电解液中溶剂为二甲醚(DME)与1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)按摩尔比=1.5:3混合而成;

[0063] 如图5所示,固态电池循环80周,放电容量有1.96Ah,容量保持率仍有93.4%,循环性良好。

[0064] 实施例6

[0065] 实施例3制备的复合固态电解质膜在制作固态电池中的应用,具体包括如下步骤:

[0066] 1) 一体化正极片制备:正极片制备同实施例4,在正极极片表面刮涂实施例3制备的复合电解质浆料,其它条件与实施例一所述相同;

[0067] 2) 固态电池制备:负极使用锂片,按照将实施例3的复合固态电解质膜置于一体化正极片与锂片之间的连接关系进行组装,在空气水分含量 $<3\%$ 的干燥房中组装卷绕软包电池,电池容量为2.8Ah,并在 35°C 、压力为 0.1MPa 条件下对电芯进行热压0.5h,之后添加1.40g电解液进行界面修饰,按照 0.5g/Ah 的电解液添加,静止0.5h,抽真空后,封装电池,然后在室温,3-4.4V,0.1C充/0.1C放电条件下,进行循环测试;电池比能量高达 360Wh/Kg ;所述电解液中锂盐为LiFSI和LiBOB,其锂盐总浓度为 1.2mol/L ;所述电解液中锂盐LiFSI和LiBOB按摩尔比=5:1混合而成,溶剂为二甲醚(DME)与1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)按摩尔比=1.2:3混合而成;

[0068] 所制备固态电池循环70周,放电容量有2.63Ah,容量保持率仍有93.9%,循环性良好。

[0069] 综上所述,本发明通过有机/无机复合制备复合固体电解质,并引入高孔隙率的刚性骨架制备得到了超薄、低阻抗的刚柔并济的复合固态电解质,相比传统PEO基聚合物电解

质具有更高的电压窗口、更高的机械强度、离子电导率更高,以及更低的阻抗;此外,通过正极/电解质一体化的设计,微量电解液的界面修饰,以及电芯热压工艺,制备的一种高电压固态金属锂电池,进一步提高了界面相容性,该电池具有较高的输出电压、高的放电容量,对金属锂负极相对稳定,以及优异循环性能,并具有较高的应用前景。该方法简单、可控,适宜于大规模生产。

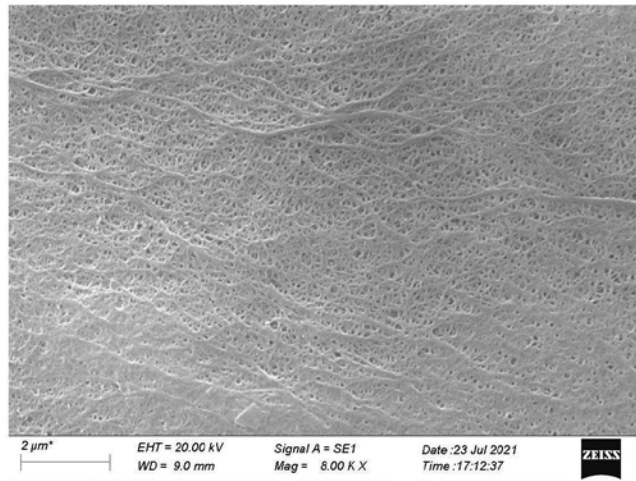


图1

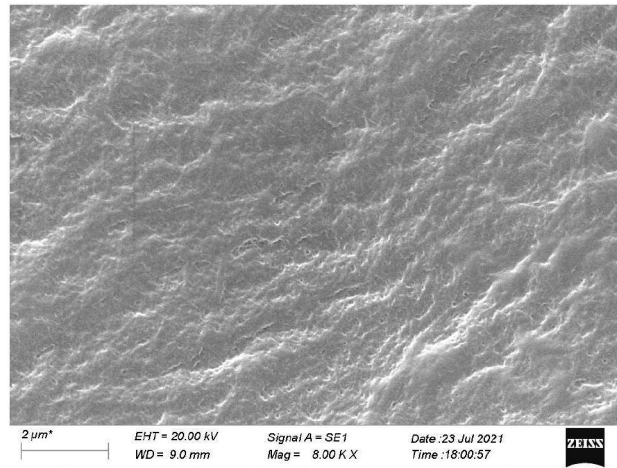


图2

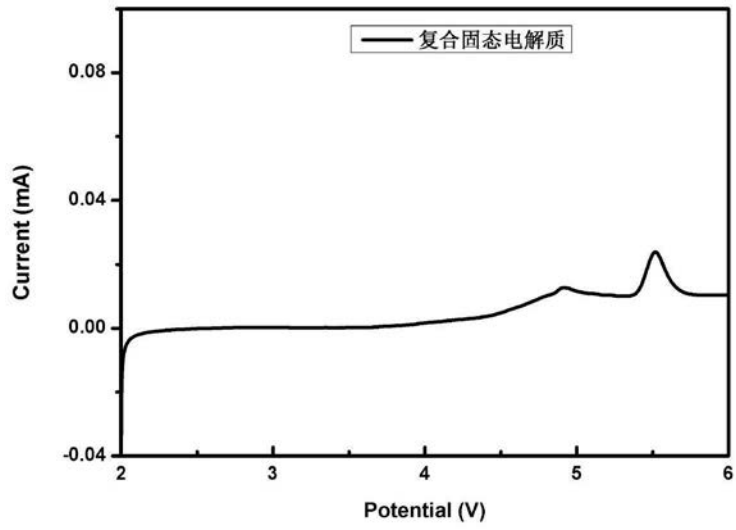


图3

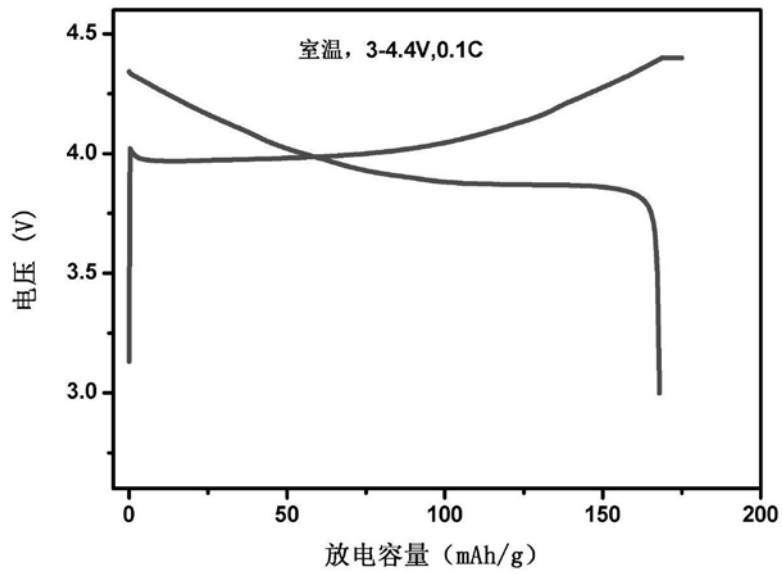


图4

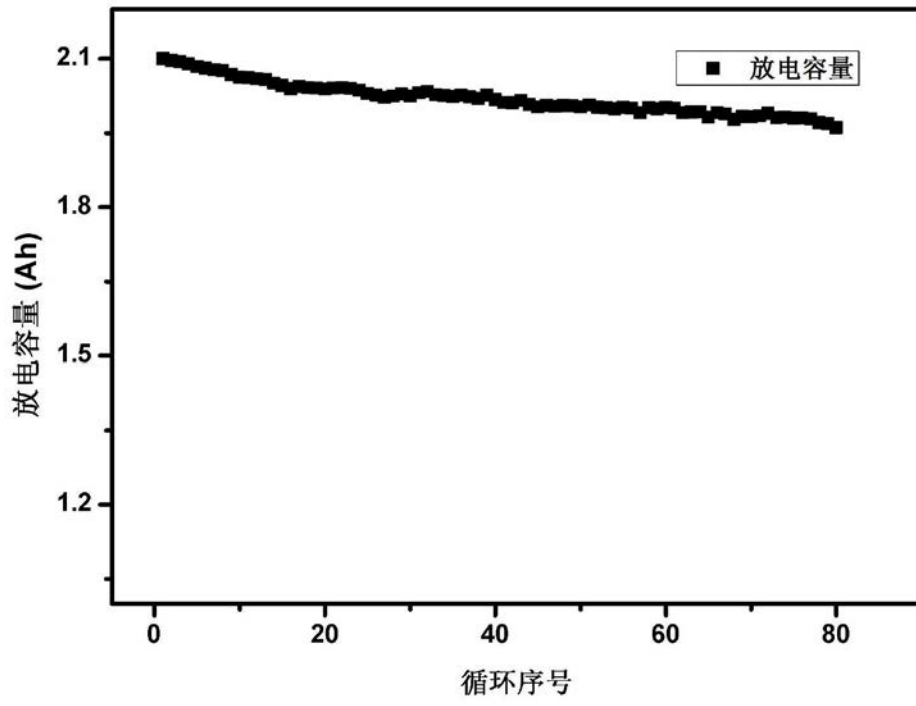


图5