



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109546206 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201811409534.4

(22)申请日 2018.11.23

(71)申请人 杉杉新材料(衢州)有限公司
地址 324000 浙江省衢州市柯城区华荫北路62号

(72)发明人 张丽娟 毛海良 大浦靖 郭力
潘立宁

(74)专利代理机构 北京科家知识产权代理事务所(普通合伙) 11427
代理人 陈娟

(51)Int.Cl.
H01M 10/056(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

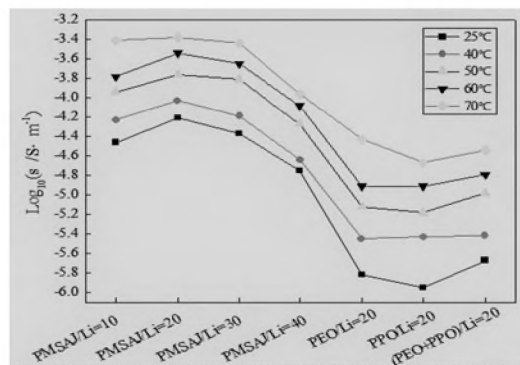
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种宽温型锂离子电池复合固态电解质及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种宽温型锂离子电池复合固态电解质及其制备方法。该宽温型锂离子电池固态电解质包含聚(乙烯-alt-马来酸酐)-g-聚酰胺类聚合物基体(简称为PMSAJ)、无机电解质和锂盐;制备方法包括:将聚合物基体剧烈搅拌以使其溶胀的块状物细碎,将溶剂蒸发并于手套箱中真空干燥;在手套箱中,依次将锂盐、无机电解质、聚合物基体溶解在有机溶剂中,配制成粘性混合溶液,浇铸到聚四氟乙烯表面皿中,真空干燥;辊压制成复合固态电解质。本发明的复合固态电解质结合了不同组分的优点,通过合理配比组合,具有机械性能高、离子电导率高、与电极的界面相容性优异、能够抑制锂枝晶的生长等优点。



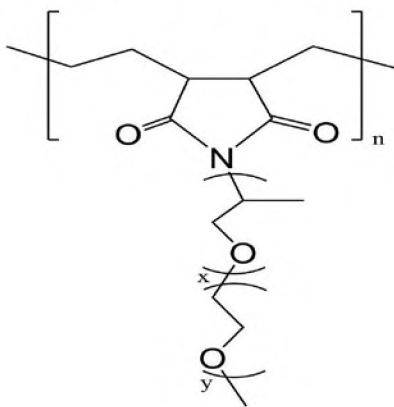
1. 一种宽温型锂离子电池复合固态电解质,其特征在于,该宽温型锂离子电池固态电解质包含聚(乙烯-alt-马来酸酐)-g-聚醚胺类聚合物基体、无机电解质和锂盐。

2. 根据权利要求1所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质,其特征在于,所述无机电解质为高电导率的无机电解质,包含 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 Li_7GePS_8 中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质,其特征在于,所述锂盐选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二草酸硼酸锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂和(氟磺酰)(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的至少两种。

4. 根据权利要求1所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质,其特征在于,所述无机电解质质量占聚合物基体质量的0.1-20wt%,优选的,所述锂盐质量占聚合物基体质量的0.1-40wt%。

5. 根据权利要求1所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质,其特征在于,所述聚(乙烯-alt-马来酸酐)-g-聚醚胺类聚合物基体结构式如式I所示:



式 I

其中,式I化合物的总重均分子量在10-100万之间,聚合物侧链的聚醚胺分子量为500-3000,环氧丙烷和环氧乙烷链段单元的比例x:y为1:10~5:1。

6. 根据权利要求1所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质,其特征在于,所述宽温型锂离子电池固态电解质的厚度为10-100 μm ,优选的,所述宽温型锂离子电池固态电解质玻璃化转变温度在-60~-20 $^{\circ}\text{C}$ 之间,优选的,所述宽温型锂离子电池固态电解质室温下离子电导率为 10^{-5} - 10^{-2}S/cm 。

7. 一种权利要求1-6任一项所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质的制备方法,其特征在于,该制备方法包括:

(1) 将聚合物基体剧烈搅拌以使其溶胀的块状物细碎,将溶剂蒸发并于手套箱中真空干燥;

(2) 在手套箱中,依次将锂盐、无机电解质、聚合物基体溶解在有机溶剂中,搅拌,配制成粘性混合溶液;

(3) 将混合溶液浇铸到聚四氟乙烯表面皿中,真空干燥;

(4) 在热辊压机中辊压制成复合固态电解质。

8. 根据权利要求7所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质的制备方法,其特征在于,优选的,所述步骤(1)中,将溶剂蒸发并于手套箱中45-55 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥10-15h,例如50 $^{\circ}\text{C}$ 真空

干燥12h。

9. 根据权利要求7所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二氯甲烷、三氯甲烷中的一种或几种。

10. 根据权利要求7所述的宽温型锂离子电池复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中搅拌时间为1-12小时,配制成0.05-3g/mL的粘性混合溶液;优选的,所述步骤(3)中40-50℃条件下真空干燥10-15小时,例如45℃条件下真空干燥12小时;优选的,所述步骤(4)中在热辊压机中辊压制成10-100 μ m的复合固态电解质。

一种宽温型锂离子电池复合固态电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体是涉及一种宽温型锂离子电池复合固态电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着新型数码3C产品和新能源纯电动汽车的电池需求不断增加,对电池技术提出了新的挑战。目前,商业化的锂电池采用小分子有机溶剂作为电解质的溶剂,在充放电过程中电解质容易与电极材料发生副反应,导致电池容量出现不可逆的衰减。同时电池在长期循环工作过程中,电解液会出现挥发、泄露、干涸等现象,影响电池容量和循环寿命。另一方面,传统锂离子电池以PE、PP材料作为隔膜,在充放电过程中所形成的锂枝晶会刺穿隔膜,造成电池短路、热失控、着火爆炸等安全隐患。用固态电解质代替液体电解质是获得高能量密度、安全性和长循环寿命的全固态锂电池的有效途径。

[0003] 聚氧化乙烯(PEO)由于其主链上的环氧乙烷单元(EO)能较好的溶解和分散多种锂盐,是最早开发的聚合物电解质。但是PEO在低于熔点(65℃)时存在结晶相,限制了其使用温度范围(J.Electrochem.Soc.2015, 162,2551-2566)。无机固态电解质具有较高的离子电导率(CN201510603965.4),但是其制备工艺以及与电极之间的界面相容性抑制了其在商业化中的应用。。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服上述背景技术的不足,结合不同组分的电解质优点,通过合理配比及选材,提供一种宽温型锂离子电池复合固态电解质及其制备方法,在较宽的温度范围内具有较优的电化学性能,以及良好的界面相容性。

[0005] 为达到本发明的目的,本发明的宽温型锂离子电池固态电解质包含聚(乙烯-alt-马来酸酐)-g-聚醚胺类聚合物基体(简称为PMSAJ)、无机电解质和锂盐。

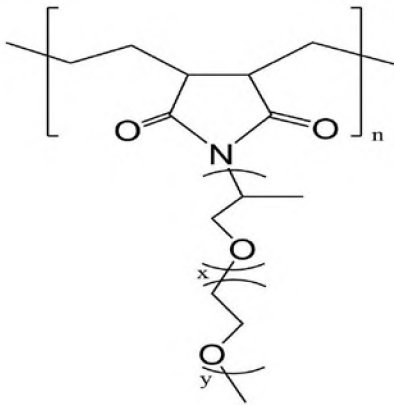
[0006] 本发明中,所述无机电解质为高电导率的无机电解质,包含 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 Li_7GePS_8 中的一种或几种。

[0007] 所述锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)和(氟磺酰)(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiFTFSI)中的至少两种。

[0008] 进一步的,所述无机电解质质量占聚合物基体质量的0.1-20wt%。

[0009] 进一步的,所述锂盐质量占聚合物基体质量的0.1-40wt%。

[0010] 进一步的,所述聚(乙烯-alt-马来酸酐)-g-聚醚胺类聚合物基体结构式如式I所示:



[0011]

式 I

[0012] 其中,式I化合物的总重均分子量(M_w)在10-100万之间,聚合物侧链的聚醚胺分子量为500-3000,环氧丙烷(P0)和环氧乙烷(E0)链段单元的比例 $x:y$ 为1:10~5:1。

[0013] 本发明中,所述宽温型锂离子电池固态电解质的厚度为10-100 μm 。

[0014] 本发明中,所述宽温型锂离子电池固态电解质玻璃化转变温度(T_g)在-60~-20 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0015] 本发明中,所述宽温型锂离子电池固态电解质室温下离子电导率为 10^{-5} - 10^{-2}S/cm 。

[0016] 本发明还提供了一种所述宽温型锂离子电池固态电解质的制备方法,该制备方法包括:

[0017] (1)将聚合物基体剧烈搅拌以使其溶胀的块状物细碎,将溶剂蒸发并于手套箱中真空干燥;

[0018] (2)在手套箱中,依次将锂盐、无机电解质、聚合物基体溶解在有机溶剂中,搅拌,配制成粘性混合溶液;

[0019] (3)将混合溶液浇铸到聚四氟乙烯表面皿中,真空干燥;

[0020] (4)在热辊压机中辊压制成复合固态电解质。

[0021] 优选的,所述步骤(1)中,将溶剂蒸发并于手套箱中45-55 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥10-15h,例如50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h。

[0022] 进一步的,所述步骤(2)中有机溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、乙腈、二氯甲烷、三氯甲烷中的一种或几种。

[0023] 优选的,所述步骤(2)中搅拌时间为1-12小时,配制成0.05-3g/mL的粘性混合溶液。

[0024] 优选的,所述步骤(3)中40-50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥10-15小时,例如45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥12小时。

[0025] 优选的,所述步骤(4)中在热辊压机中辊压制成10-100 μm 的复合固态电解质。

[0026] 本发明的复合电解质基体为聚合物,该聚合物具有无规聚醚胺侧链,用于传输锂离子的同时降低了玻璃化转变温度,使得电解质在较宽的温度范围内具有较高的离子电导率;高黏性的聚(乙烯-alt-马来酸酐)主链用于改善电解质的可加工性以及改善电解质-负极/正极之间的界面相容性。无机电解质具有较高的离子电导率,可加快锂离子的传输速率。LiFSI、LiTFSI、LiFTFSI等磺酰亚胺锂盐能够在负极或锂金属表面形成富LiF的SEI层

从而提高了基于复合固态电解质电池的长循环性能,进而抑制锂金属(或锂离子)电池充放电过程中锂枝晶的产生,可以显著提高锂电池的安全性能。

[0027] 本发明的复合固态电解质结合了不同组分的优点,通过合理配比组合,具有机械性能高、离子电导率高、与电极的界面相容性优异、能够抑制锂枝晶的生长等优点。同时,相比于传统的液态锂离子电池,本发明采用复合固态电解质组装的电池具有更高的安全性能以及能量密度。

附图说明

[0028] 图1是不同固态电解质组分在不同温度下的电导率。

[0029] 图2是PMSAJ/Li=20和PEO/Li=20电解质的线性扫描伏安(LSV)曲线。

具体实施方式

[0030] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。应当理解,以下描述仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0031] 本文中所述的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0032] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1至5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1至4”、“1至3”、“1至2”、“1至2和4至5”、“1至3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0033] 在本申请说明书和权利要求书中,范围限定可以组合和/或互换,如果没有另外说明这些范围包括其间所含有的所有子范围。

[0034] 本发明要素或组分前的不定冠词“一种”和“一个”对要素或组分的数量要求(即出现次数)无限制性。因此“一个”或“一种”应被解读为包括一个或至少一个,并且单数形式的要素或组分也包括复数形式,除非所述数量明显只指单数形式。

[0035] 而且,本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0036] 实施例1

[0037] 将分子量为10万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50℃真空干燥12h;将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入Li₁₀GeP₂S₁₂和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、Li₁₀GeP₂S₁₂、LiTFSI和LiFSI的质量比为20:1:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为0.01 g·mL⁻¹;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45℃条件下真空

干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为30 μm ,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。采用S230SevenCopact电导率仪测定电解质室温下的离子电导率,DSC测定电解质的玻璃化转变温度(T_g),线性扫描伏安(LSV)法测定电解质的电化学稳定窗口,4.35V电压下1C充放电测定软包电池25 $^{\circ}\text{C}$ 室温循环300周的容量保持率。

[0038] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $3.5 \times 10^{-5}\text{S/cm}$,玻璃化转变温度(T_g)为-49 $^{\circ}\text{C}$,电化学稳定窗口为0-4.7V,25 $^{\circ}\text{C}$ 室温循环300周容量保持率为97.7%。

[0039] 实施例2

[0040] 将分子量为40万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h;将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、LiTFSI和LiFSI的质量比为40:2:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为 $0.1\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为40 μm ,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0041] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $6.2 \times 10^{-5}\text{S/cm}$,玻璃化转变温度(T_g)为-54 $^{\circ}\text{C}$,电化学稳定窗口为0-5.1V,25 $^{\circ}\text{C}$ 室温循环300周容量保持率为99.3%。

[0042] 实施例3

[0043] 将分子量为70万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h;将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、LiTFSI和LiFSI的质量比为60:3:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为 $1.5\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为60 μm ,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0044] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $4.3 \times 10^{-5}\text{S/cm}$,玻璃化转变温度(T_g)为-56 $^{\circ}\text{C}$,电化学稳定窗口为0-5.2V,25 $^{\circ}\text{C}$ 室温循环300周容量保持率为98.5%。

[0045] 实施例4

[0046] 将分子量为100万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥12h;将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、LiTFSI和LiFSI的质量比为80:4:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为 $2.5\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为80 μm ,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0047] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $1.8 \times 10^{-5}\text{S/cm}$,玻璃化转变温度(T_g)

为-57℃,电化学稳定窗口为0-5.4V,25℃室温循环300周容量保持率为95.3%。

[0048] 实施例5

[0049] 将分子量为40万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50℃真空干燥12h;将LiBF₄和 LiBOB加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 Li₁₀GeP₂S₁₂和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、Li₁₀GeP₂S₁₂、LiBF₄和LiBOB的质量比为40:2:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为0.1 g·mL⁻¹;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45℃条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为40μm,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0050] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 5.8×10^{-5} S/cm,玻璃化转变温度(T_g)为-59℃,电化学稳定窗口为0-5.4V,25℃室温循环300周容量保持率为98.9%。

[0051] 实施例6

[0052] 将分子量为40万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50℃真空干燥12h;将LiTFSI和 LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 Li₁₀SiP₂S₁₂和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、Li₁₀SiP₂S₁₂、LiTFSI 和LiFSI的质量比为40:2:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为0.1g·mL⁻¹;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45℃条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为40μm,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0053] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 6.1×10^{-5} S/cm,玻璃化转变温度(T_g)为-59℃,电化学稳定窗口为0-5.2V,25℃室温循环300周容量保持率为99.1%。

[0054] 实施例7

[0055] 将分子量为40万的PMSAJ聚合物48h内剧烈搅拌使其溶胀的块状物细碎,将其中的溶剂蒸发并于手套箱中50℃真空干燥12h;将LiTFSI和 LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 Li₁₀GeP₂S₁₂和干燥好的PMSAJ聚合物,PMSAJ聚合物、Li₁₀GeP₂S₁₂、LiTFSI 和LiFSI的质量比为40:4:1:1,PMSAJ聚合物在ACN中的浓度为0.1g·mL⁻¹;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45℃条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为40μm,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0056] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 6.5×10^{-5} S/cm,玻璃化转变温度(T_g)为-52℃,电化学稳定窗口为0-4.9V,25℃室温循环300周容量保持率为99.4%。

[0057] 对比例1

[0058] 将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈(ACN)中溶解完全后,再向该溶液中依次加入Li₁₀GeP₂S₁₂和分子量为30万的PEO聚合物,PEO、Li₁₀GeP₂S₁₂、LiTFSI和LiFSI的质量比为40:2:1:1,PEO在ACN中的浓度为0.1g·mL⁻¹;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯(PTFE)片上,45℃条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为40μm,于手套

箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0059] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $1.5 \times 10^{-6} \text{S/cm}$, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -47°C , 电化学稳定窗口为 $0-4.0\text{V}$, 25°C 室温循环300周容量保持率为86.2%。

[0060] 对比例2

[0061] 将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈 (ACN) 中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和分子量为30万的PPO聚合物,PPO、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、LiTFSI和LiFSI的质量比为40:2:1:1,PPO在ACN中的浓度为 $0.1\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯 (PTFE) 片上, 45°C 条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为 $40\mu\text{m}$,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0062] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $1.1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -45°C , 电化学稳定窗口为 $0-4.1\text{V}$, 25°C 室温循环300周容量保持率为85.3%。

[0063] 对比例3

[0064] 将LiTFSI和LiFSI加入到无水乙腈 (ACN) 中溶解完全后,再向该溶液中依次加入 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和分子量均为30万的PPO和PEO聚合物,PPO、PEO、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、LiTFSI和LiFSI的质量比为20:20:2:1:1,PPO和PEO在ACN中的浓度均为 $0.1\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;剧烈搅拌12h,将搅拌后的粘性溶液浇铸在聚四氟乙烯 (PTFE) 片上, 45°C 条件下真空干燥12h;通过热辊压机将其辊压至厚度为 $40\mu\text{m}$,于手套箱中在真空烘箱中进行干燥,放置于手套箱中待用。以镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 材料为正极、金属锂为负极,电解质采用上述固态电解质组装成实验用电池。最后进行相应的物理性能测试及电化学性能测试。

[0065] 所得到的聚合物电解质室温下离子电导率为 $2.1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -48°C , 电化学稳定窗口为 $0-4.3\text{V}$, 25°C 室温循环300周容量保持率为88.6%。

[0066] 上述实施例与对比例的电解液配方及电池性能测试结果汇总见表1,不同固态电解质组分在不同温度下的电导率变化趋势见附图1,PMSAJ/Li=20 (即PMSAJ聚合物基体质量与锂盐质量的比值为20) 和PEO/Li=20 (即PEO聚合物基体质量与锂盐质量的比值为20) 电解质的线性扫描伏安 (LSV) 曲线见附图2。

[0067] 表1实施例与对比例的电解液配方及电池性能测试结果

[0068]

测试项	聚合物种类及重均分子量	锂盐种类及浓度	无机电解质种类及浓度	电导率 (S/cm)	T _g (°C)	电化学窗口 (V)	25°C 循环 300 周容量保持率 (%)
实施例 1	PMSAJ, 10 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 10wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	3.5×10 ⁻⁵	-49	0-4.7	97.7
实施例 2	PMSAJ, 40 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 20wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	6.2×10 ⁻⁵	-54	0-5.1	99.3
实施例 3	PMSAJ, 70 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 30wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	4.3×10 ⁻⁵	-56	0-5.2	98.5
实施例 4	PMSAJ, 100 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 40wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	1.8×10 ⁻⁵	-57	0-5.4	95.3
实施例 5	PMSAJ, 40 万	LiBF ₄ /LiBOB=1:1, 20wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	5.8×10 ⁻⁵	-59	0-5.4	98.9
实施例 6	PMSAJ, 40 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 20wt%	Li ₁₀ SiP ₂ S ₁₂ , 5wt%	6.1×10 ⁻⁵	-59	0-5.2	99.1
实施例 7	PMSAJ, 40 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 20wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 10wt%	6.5×10 ⁻⁵	-52	0-4.9	99.4
对比例 1	PEO, 30 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 20wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	1.5×10 ⁻⁶	-47	0-4.0	86.2
对比例 2	PPO, 30 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 20wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	1.1×10 ⁻⁶	-45	0-4.1	85.3
对比例 3	PPO/PEO=1:1, 30 万	LiTFSI/LiFSI=1:1, 20wt%	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ , 5wt%	2.1×10 ⁻⁶	-48	0-4.3	88.6

[0069] 注：表中锂盐及无机电解质的浓度均为占PMSAJ聚合物基体质量的百分比。

[0070] 由表1中对比例1-3和实施例1-6的测试结果比较可知：本发明提供的复合固态电解质具有良好的离子电导率和热稳定性，可有效改善锂离子电池的循环性能，在较宽的温度范围内具有较优的电化学性能，可以很好地解决现有技术电极之间界面相容性差的问题。

[0071] 由表1中对比例1-3和实施例1-4的测试结果比较可知：与PPO和PEO 电解质单独使用相比，具有聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)-*g*-聚醚胺类聚合物基体的复合固态电解质可有效改善电解质的离子电导率和热稳定性，拓宽电解质的电化学窗口，同时也可使基于复合固态电解质电池的循环性能得到有效的提高。其中，无机电解质具有较高的离子电导率，可加快锂离子的传输速率。

[0072] 本发明中各实施例添加了具有无规聚醚胺侧链的聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)-*g*-聚醚胺类聚合物基体，其侧链作为锂离子传输的重要载体，降低了电解质的玻璃化转变温度，同时使得电解质在较宽的温度范围内具有较高的离子电导率；而高黏性的聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)主链可有效改善电解质-负极 / 正极之间的界面相容性。

[0073] 此外,本发明中通过添加具有良好成膜特性的新型导电锂盐 LiTFSI/LiFSI,在抑制金属离子溶出的同时,稳定了正极材料晶格结构,多种新型成膜锂盐的组合使用有效地提升了基于复合固态电解质电池的循环性能;无机电解质的使用可加快锂离子的传输速率,有效地提高了固态电解质的离子电导率。

[0074] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的实施例而已,并不用以限制本发明,根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

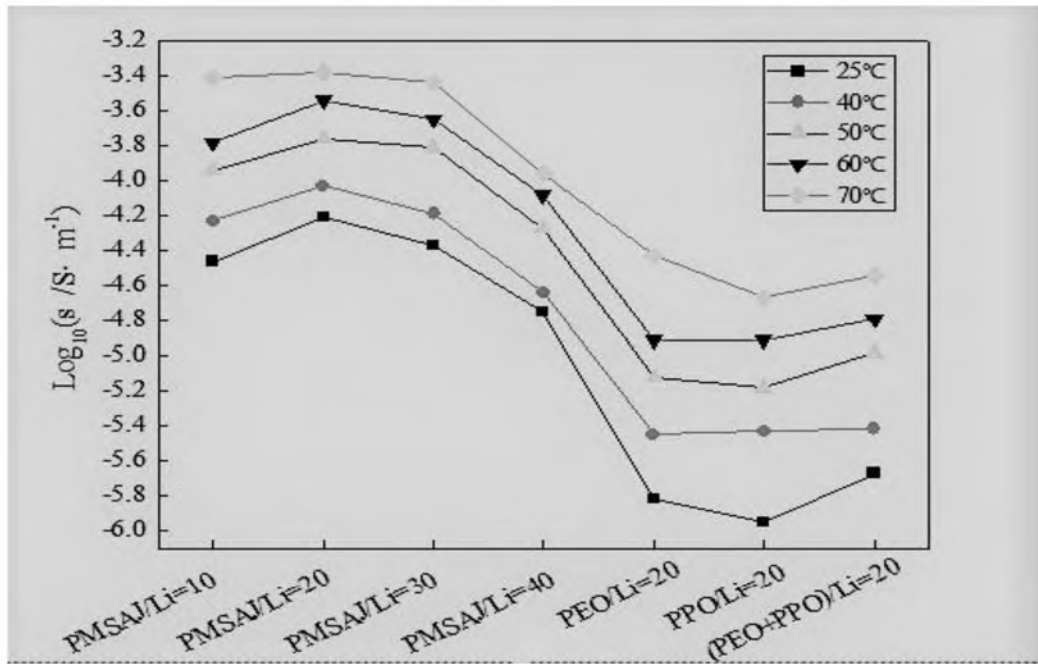


图1

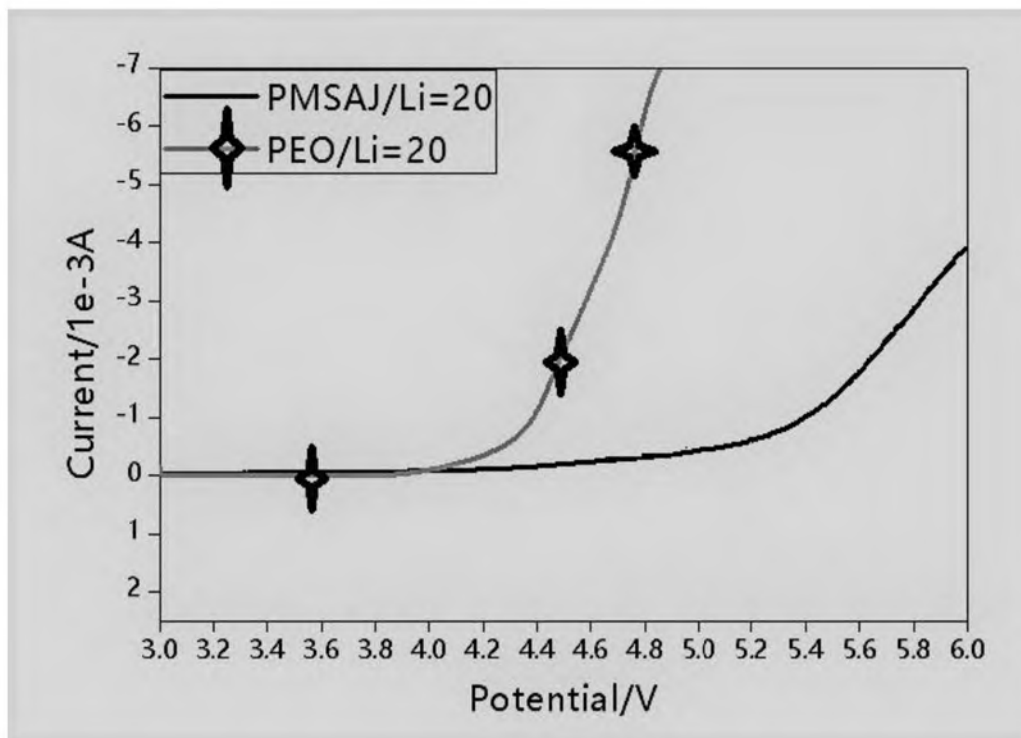


图2