

含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法及其应用

技术领域

本发明属于固态电解质领域，具体涉及一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法及其应用。

背景技术

近年来，由于锂离子电池能量密度高而广泛用于消费电子产品及电动(汽)车上，但因其液态电解质为易燃物而造成多起安全事故。因此，开发出具有安全性更好的全固态锂电池势在必行。电解质作为固态电池的核心，其发展很快，在所有的固体电解质当中，硫化物固体电解质具有更好的机械性能、电极界面相容性和最高的室温锂离子电导率，受到广泛关注。然而，硫化物电解质依然存在对锂金属负极不稳定、与氧化物正极材料相容性较差和电导率不够高等问题，限制了其进一步应用。

多金属氧酸盐(POMs)由结构多样的阳离子和聚阴离子簇组成，并且以 MO_x 的多金属氧多面体为基本结构单元。根据多金属氧酸盐独特的结构可以看出，多金属氧酸盐中的聚阴离子具有体积大，带有大量的负电荷的特点。并且在聚阴离子表面含有丰富的氧原子，这些氧原子可以向电子受体提供电子，所以聚阴离子可以看作是软碱。再者，聚阴离子骨架上的金属离子具有可以接受电子的未占据轨道，这样看来，聚阴离子又可以被看作是路易斯酸。因此，在不同的条件下，聚多阴离子既可以作为路易斯酸也可以作为路易斯碱来使用。此外，由于聚阴离子具有很强的携电子和释放电子的能力，因此常被认为是电子储存体，这表明它们具有很好的氧化还原的性质。

目前，多金属氧酸盐在电池领域的应用仍然处在初步阶段，其主要应用于正极材料和负极材料的改性(CN104051734A, CN107946592A, CN110752344A, 涉及多金属氧酸盐也不是 Anderson 型)。多金属氧酸盐作为一种填充剂用于固态电解质改性还鲜有报道。2018 年，厦门大学报道了一篇多金属氧酸盐用于改性聚合物固态电解质的专利(CN108306046A)，但是由于聚合物固态电解质低离子电导率，延展性好的缺陷，从而限制了其在全固态电池中的应用。但该工作为多金属氧酸盐作为填料剂用于改性硫化物固态电解质提供了理论基础。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术中存在的问题，提供一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法及其应用，是将多金属氧酸盐作为添加剂加入到固态电解质中。

本发明的目的可以通过以下方案来实现：

第一方面，本发明提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，包括如下步骤：

S1、将多金属氧酸盐与固态电解质混合，进行球磨，得混合电解质；

S1、将混合电解质煅烧，得多金属氧酸盐改性的固态电解质。

步骤 S1 中，所述多金属氧酸盐为 Anderson 型多金属氧酸盐，制备方法如下：

将金属盐加入去离子水中，搅拌至溶解，得到金属盐溶液；将钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ 或四水合钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 溶于水中，加热至沸腾并保持，滴加所得金属盐溶液，滴加完后恒温反应，趁热过滤，恒温放置后重结晶，即得纯净的 Anderson 型多金属氧酸盐。

所述金属盐溶液中的金属盐包括金属的硝酸盐、硫酸盐中的一种或多种；其中，金属包括铁、镍、铜、铬、钴中的一种。金属盐具体为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 CoSO_4 中的一种。金属盐与钼酸铵或四水合钼酸铵质量比为 (2-4) : (4-8)。金属盐溶液是将金属盐加入去离子水中，搅拌至溶解，得到。

金属盐与其溶解所用去离子水的比为 1-5g : 20-100ml。钼酸铵或四水合钼酸铵与其溶解所用去离子水的比为 3-10g : 50mL-160mL。

金属盐溶液滴加过程中，实时滴加 HCl 来调节 PH 保持在 2-5。

恒温反应的温度为 90 °C-110 °C，恒温反应时间为 20 min -60 min。

恒温放置的时间为 10-12h，重结晶的次数为 2-4 次。

所得 Anderson 型多金属氧酸盐的结构式为： $(\text{MH}_4)_x[\text{MMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{(6-x)-}$ (X=1, 2, 3, 4, 5)，M=Fe, Ni, Cu, Cr, Co 中的一种。

步骤 S1 中，多金属氧酸盐与固态电解质的化学计量比为 (1-5) : (70-95)。固态电解质为硫化物电解质，包括 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 。

步骤 S1 中，球磨的转速 300 r/min -600r/min，球磨时间 2h-8h。球磨是在密封条件下进行的，球磨的球料比为(30-50): 1，使用高能行星球磨机进行球磨，氧化锆球磨珠的直径为 2mm-5mm。球磨时优选物料重量为 1g-10g。球磨法属于固相法，溶剂混合属于液相法，液相法中引入溶剂，虽然经过了干燥，但也不可避免的在电解质体系中残余

溶剂分子，从而影响电解质的离子电导率。本发明的固相法，也不需要粘结剂或其它聚合物高分子，完全解决了这一问题。

步骤 S2 中，煅烧的温度为 400℃-700℃，时间为 6h-9h；煅烧时的升温速率为 0.1℃/min -1℃/min。煅烧的目的是为了除去制备多金属氧酸盐反应产生的杂质相，形成致密的固态电解质，温度过低，否则不能完全去除杂质。煅烧之后得到的即是多金属氧酸盐填充空隙改性的硫化物固态电解质，由于固态电解质颗粒与颗粒之间是固-固接触，不可避免的会形成空隙，从而导致界面问题，本发明的纳米级别的多金属氧酸盐在球磨过程中，刚好填充了空隙，一定程度上解决了界面问题，从而提高了全电池的 electrochemical 性能。控制升温速率，一方面，考虑安全问题，升温速率过快，石英管可能会爆；另一方面，升温速率会直接影响产物的纯度。

第二方面，本发明还提供了一种所述含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质在制备复合正极材料中应用，所述应用具体为：将正极材料、含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质、气相生长碳纤维 (VGCF) 混合球磨得到。所述正极材料包括 NCM811。

第三方面，本发明还提供了一种所述含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质在全固态电池中应用。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

(1) 与传统的固态电解质相比，改性后的固态电解质更加致密，从而在组装全电池中，与电极之间的界面接触更好；

(2) 改性后固态电解质离子电导率提高；

(3) 由于改性后固态电解质更加致密，形成界面相对较好，在全电池中的循环稳定性也更加稳定。

附图说明

通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述，本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显：

图 1 为实施例 1 所制得 FePOM 的红外谱图；

图 2 为实施例 1 所改性后的固态电解质的阻抗图；

图 3 为实施例 1 所制得材料制备的全电池在 0.1C 下的 300 圈循环图。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。以下实例在本发明技术方案的前提下进行实施，提供了详细的实施方式和具体的操作过程，将有助于本领域的技术人

员进一步理解本发明。需要指出的是，本发明的保护范围不限于下述实施例，在本发明的构思前提下做出的若干调整和改进，都属于本发明的保护范围。

本发明的实施例和对比例中采用如下步骤的方法进行充放电性能的测试：

首先 NCM811 复合正极材料制备：NCM811 和所制备得到的改性固态电解质以及气相生长碳纤维（VGCF）按照质量比 16：3：1 称量至 25mL 的氧化锆球磨罐中，物料总质量为 1g，球料比控制为 20：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 3mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球磨机上以 400r/min 球磨 4h。最终得到 NCM811 复合正极材料。然后以 Li/In 作为负极，改性固态电解质为电解质，进行全固态电池的组装，并进行充放电性能的测试。

实施例 1

本实施例提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，包括如下步骤：

（1）Fe 基多金属氧酸盐（FePOM）的制备：

称取 1.2g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，加入 20ml 去离子水，搅拌至溶解，得 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液。5.3g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80mL 水中，加热至沸，搅拌下滴加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，随着 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的不断加入，溶液由无色逐渐变为深红色。实时检测 PH 变化，通过盐酸调节溶液的 pH 保持在 2.8，恒温反应 1 h，趁热过滤，12 h 后，有棕红色片状晶体析出，80℃水浴中重结晶 1 次，得纯净的 Fe 基多金属氧酸盐（4.9g），所制得 FePOM 的红外谱图如图 1 所示。

（2）改性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-FePOM}$ ）：

以化学计量比 5：95 的比例称取实例 1 的样品与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ，在氧化锆球磨罐中混合均匀，物料总质量为 1g，球料比控制在 30：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 5mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球磨机上以 550r/min 进行球磨处理 7h。紧接着将材料从球磨罐罐壁上刮下，将得到的粉末压片后真空密封到石英管中后放置到马弗炉中 550℃进行煅烧 7h，升温速率为 0.5℃/min。冷却至室温后，在手套箱中取出改性后片状的硫化物固态电解质材料，研磨装瓶待用。

（3）NCM811 复合正极材料制备：

NCM811 和上述步骤 2 制备的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-FePOM}$ 以及气相生长碳纤维（VGCF）按照质量比 16：3：1 称量至 25mL 的氧化锆球磨罐中，物料总质量为 1g，球料比控制为 20：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 3mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球磨机

上以 400r/min 球磨 4h。最终得到 NCM811 复合正极材料。

应用实例 1

全固态电池的组装：称取 100mg 改性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}-\text{FePOM}$) 于 10mm 的不锈钢压片模具中，以 360MPa 的压力压制电解质片，然后在电解质片的一侧加入 10mg 上述方法制备的复合正极材料，以 150MPa 的压力再次压制，然后将其脱模，装入特制的电池测试模具中，然后在电解质片的另一侧加入 9mm 的锂钢片（锂钢片的厚度分别为 30 和 100 微米），最后在正极侧装入 Al 片集流体，负极侧装入 Cu 集流体封装完毕。取出电池模具，放入电池夹具中，施以 50MPa 的压力压制，得到三明治型全固态电池。组装好的全电池进行电容放电试验。如图 2 所示，室温下，0.1C 倍率下，首圈充电比容量可以达到 251 mAh/g。在 0.1C 下的 300 圈循环图如图 3 所示。

实施例 2

本实施例提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，包括如下步骤：

(1) Cu 基多金属氧酸盐的制备：

称取 0.48g $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3$ ，加入 20ml 去离子水，搅拌至溶解，得 Cu_2SO_4 溶液。5.3g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80mL 水中，加热至沸，搅拌下滴加 CuSO_4 溶液，随着 CuSO_4 溶液的不断加入，溶液由无色逐渐变为浅蓝色。实时检测 PH 变化，通过盐酸调节溶液的 pH 保持在 2.8，恒温反应 1 h，趁热过滤，12 h 后，有蓝色片状晶体析出，80℃水浴中重结晶 1 次，得纯净的 Cu 基多金属氧酸盐 (2.8g)。

(2) 改性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}-\text{CuPOM}$)：

以化学计量比 5：95 的比例称取实例 1 的样品与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ，在氧化锆球磨罐中混合均匀，物料总质量为 1g，球料比控制在 30：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 5mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球磨机上以 550r/min 进行球磨处理 7h。紧接着将材料从球磨罐罐壁上刮下，将得到的粉末压片后真空密封到石英管中后放置到马弗炉中 550℃进行煅烧 7h，升温速率为 0.5℃/min。冷却至室温后，在手套箱中取出改性后片状的硫化物固态电解质材料，研磨装瓶待用。

(3) NCM811 复合正极材料制备：

NCM811 和上述步骤 2 制备的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}-\text{CuPOM}$ 以及气相生长碳纤维 (VGCF) 按照质量比 16：3：1 称量至 25mL 的氧化锆球磨罐中，物料总质量为 1g，球料比控制在 20：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 3mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球

磨机上以 400r/min 球磨 4h。最终得到 NCM811 复合正极材料。

应用实例 2

全固态电池的组装：称取 100mg 改性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-CuPOM}$) 于 10mm 的不锈钢压片模具中，以 360MPa 的压力压制电解质片，然后在电解质片的一侧加入 10mg 上述方法制备的复合正极材料，以 150MPa 的压力再次压制，然后将其脱模，装入特制的电池测试模具中，然后在电解质片的另一侧加入 9mm 的锂钢片（锂钢片的厚度分别为 30 和 100 微米），最后在正极侧装入 Al 片集流体，负极侧装入 Cu 集流体封装完毕。取出电池模具，放入电池夹具中，施以 50MPa 的压力压制，得到三明治型全固态电池。组装好的全电池进行电容放电试验。室温下，0.1C 倍率下，首圈充电比容量可以达到 184 mAh/g。

实施例 3

本实施例提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，包括如下步骤：

(1) Ni 基多金属氧酸盐的制备：

称取 0.55g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，加入 20ml 去离子水，搅拌至溶解，得 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。5.3g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80mL 水中，加热至沸，搅拌下滴加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，随着 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的不断加入，溶液由无色逐渐变为深红色。实时检测 PH 变化，通过盐酸调节保持溶液的 pH 保持在 2.8，恒温反应 1 h，趁热过滤，12 h 后，有天蓝色片状晶体析出，80℃水浴中重结晶 1 次，得纯净的 Ni 基多金属氧酸盐 (2.1g)。

(2) 改性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-NiPOM}$)：

以化学计量比 5：95 的比例称取实例 1 的样品与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ，在氧化锆球磨罐中混合均匀，物料总质量为 1g，球料比控制在 30：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 5mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球磨机上以 550r/min 进行球磨处理 7h。紧接着将材料从球磨罐罐壁上刮下，将得到的粉末压片后真空密封到石英管中后放置到马弗炉中 550℃进行煅烧 7h，升温速率为 0.5℃/min。冷却至室温后，在手套箱中取出改性后片状的硫化物固态电解质材料，研磨装瓶待用。

(3) NCM811 复合正极材料制备：

NCM811 和上述步骤 2 制备的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-NiPOM}$ 以及气相生长碳纤维 (VGCF) 按照质量比 16：3：1 称量至 25mL 的氧化锆球磨罐中，物料总质量为 1g，球料比控制为 20：1，所使用氧化锆球磨珠的直径为 3mm。然后将密封好的球磨罐固定在高能行星球磨机

上以 400r/min 球磨 4h。最终得到 NCM811 复合正极材料。

应用实例 3

全固态电池的组装：

称取 100mg 改性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固态电解质 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl-NiPOM}$) 于 10mm 的不锈钢压片模具中，以 360MPa 的压力压制电解质片，然后在电解质片的一侧加入 10mg 上述方法制备的复合正极材料，以 150MPa 的压力再次压制，然后将其脱模，装入特制的电池测试模具中，然后在电解质片的另一侧加入 9mm 的锂钢片（锂钢片的厚度分别为 30 和 100 微米），最后在正极侧装入 Al 片集流体，负极侧装入 Cu 集流体封装完毕。取出电池模具，放入电池夹具中，施以 50MPa 的压力压制，得到三明治型全固态电池。组装好的全电池进行电容放电试验。室温下，0.1C 倍率下，首圈充电比容量可以达到 191 mAh/g。

对比例 1

本实施例提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，步骤与实施例 1 基本相同，区别仅在于：采用湿法球磨法。取同样流程将 Fe 基多金属氧酸盐 (FePOM) 与 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 混合，加入 10mL 乙腈溶剂于球磨罐，然后真空干燥 12h 去除溶剂，再进行煅烧。

对比例 2

本实施例提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，步骤与实施例 1 基本相同，区别仅在于：球磨后未进行煅烧处理。

对比例 3

本实施例提供了一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，步骤与实施例 1 基本相同，区别仅在于：煅烧温度为 200℃。

各实施例和对比例制得的电解质片，采用与应用实例相同的测试方法，测得的结果如下：

表 1

	测试厚度 (mm)	阻抗值(Ω)	离子电导率 (mS/ cm)
实施例 1	0.785	25	4
对比例 1	0.701	75	1.5
对比例 2	0.730	63	1.7
对比例 3	0.751	90	1.1

以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。

权利要求书

1、一种含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

S1、将多金属氧酸盐与固态电解质混合，进行球磨，得混合电解质；

S1、将混合电解质煅烧，得多金属氧酸盐改性的固态电解质。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述多金属氧酸盐为 Anderson 型多金属氧酸盐，制备方法如下：

将钼酸铵或四水合钼酸铵溶于水中，加热至沸腾并保持，滴加金属盐溶液，滴加完后恒温反应，趁热过滤，恒温放置后重结晶，即得 Anderson 型多金属氧酸盐。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述金属盐溶液中的金属盐包括金属的硝酸盐、硫酸盐中的一种或多种；其中，金属包括铁、镍、铜、铬、钴中的一种或多种；金属盐与四水合钼酸铵的质量比为（2-4）：（4-8）。

4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，恒温反应的温度为 90 °C-110 °C，恒温反应的时间为 20 min -60 min。

5、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述 Anderson 型多金属氧酸盐的结构式为： $(MH_4)_x[MMo_6O_{18}(OH)_6]^{(6-x)-}$ ，X 取值为 1、2、3、4 或 5，M 包括 Fe、Ni、Cu、Cr、Co 中的一种。

6、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，多金属氧酸盐与固态电解质的化学计量比为（1-5）：（70-95）。

7、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，球磨的转速 300 r/min -600r/min，球磨时间 2h-8h。

8、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 中，煅烧的温度为 400°C-700°C，时间为 6h-9h；煅烧时的升温速率为 0.1°C/min -1°C/min。

9、一种如权利要求 1 所述的含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质在全固态电池中应用。

10、一种如权利要求 1 所述的含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质在制备复合正极材料中应用，所述应用具体为：将正极材料、含 Anderson 型多金属氧酸盐的固态电解质、气相生长碳纤维混合球磨得到。