

固态电解质膜的制备方法及应用

技术领域

本发明涉及能源储存技术领域，特别涉及一种固态电解质膜的制备方法及应用，具体是一种通过优化粘合剂制备的固态电解质膜的制备方法。

背景技术

随着科学技术的不断发展，人们对储能元器件的要求越来越高，而传统锂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；固态电解质被认为是克服液态电池缺点的有效解决方案。大多数固态电解质，尤其是陶瓷类型，是不可燃的、自然不挥发的，并且具有出色的热稳定性。固态电解质的使用将从本质上解决由传统中易燃有机液体电解质引起的热失控问题。但是目前用于全固态锂电池的固态电解质片具有高厚度（0.5-1.0mm）和低离子电导率引发的高界面电阻和界面不稳定性以及循环不稳定性。在全固态电池制造过程中，需使用粘结剂将粉体活性物质粘结加工。粘结剂作为锂电池的重要非活性成分，其性能的优劣直接影响电池的电化学性能。粘结剂应具有足够的弹性，避免活性物质颗粒因自身在电池充、放电过程中的膨胀与收缩而脱落，并有利于电子、离子在充放电过程中的传导。

长期以来，在全固态锂电池的研究中，主要采用聚偏氟乙烯（PVDF）作粘结剂、有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）等作分散剂。但由于 PVDF 存在自身的缺点，如电子和离子导电性差，且与金属锂在相容性较差，存在较大的安全隐患。此外，PVDF 的杨氏模量相对较高，极片的柔韧性不够好，电池充放电过程中粘性变差，生产成本低。因此，寻找可以替代 PVDF 的新型绿色粘结剂（分散性好、足够的粘结强度和有利于电子/离子的传导）具有深远的意义。

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。该专利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，同时

多孔支撑材料增加了电解质层厚度和重量。因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

本发明针对现有技术的不足，提出了一种固态电解质膜的制备方法及应用，具体是一种通过优化粘合剂制备的固态电解质膜及其制备方法。

本发明的目的可以通过以下方案来实现：

本发明提供了一种固态电解质膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、将聚合物在有机溶剂中分散均匀得到溶液 A；

步骤二、在 A 溶液中加入含巯基小分子得到溶液 B；

步骤三、将研磨均匀后的固态电解质加入溶液 B 中分散均匀得到溶液 C；

步骤四、将溶液 C 进行电解质制膜，热处理后进行压制，即得所述固态电解质膜。

优选的，步骤一中，所述聚合物包括壳聚糖、甲壳素、壳聚糖-聚乳酸共聚物、壳聚糖-聚乙二醇-多巴胺中的一种或多种。

优选的，步骤一中，所述聚合物在固态电解质膜中的质量百分比为 1-5%。聚合物与有机溶剂的用量比为 10-30mg: 10mL。固态电解质膜由聚合物、含巯基小分子、固态电解质组成。

优选的，步骤一中，所述有机溶剂包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、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。

优选的，步骤二中，所述含巯基小分子在固态电解质膜中的质量百分比为 0.1-1%。含巯基小分子的分子式为 HS-R-SH，具体包括 1,6-己二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,3-二巯基丙烷中的一种或多种。本发明在体系中引入含巯基小分子，可以使用更少的聚合物，形成面积与柔性兼具的高电导率硫化物电解质膜，如果为两端含巯基的聚合物，不易溶解，不能用于本发明。不含巯基的硫化物小分子，不能与壳聚糖、电解质发生反应。用量过多也会导致电导率下降。

优选的，步骤三中，所述固态电解质包括 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 中的任意一种或多种。

优选的，步骤四中，所述电解质制膜的制膜方法包括流延法、真空抽滤法、湿法涂覆法中的一种。真空抽滤法中，所用真空抽滤装置为直径 45mm 的玻璃过滤器，选用商业隔膜（Celgard 2400）作为滤纸。

优选的，步骤四中，所述热处理的温度为 100~200 °C，时间为 5-12 h。所述热处理全程在手套箱中操作，用于去除溶剂，并且水含量小于 1ppm，氧含量小于 1ppm。

优选的，步骤四中，所述压制的压力为 5-600 MPa。

第二方面，本发明提供一种通过所述制备方法制得的固态电解质膜。

第三方面，本发明提供一种所述固态电解质膜在锂电池中的应用。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明采用壳聚糖及其衍生物作为粘结剂制备电解质膜，再加入微量的巯基小分子，此小分子可以与壳聚糖和硫化物电解质中的硫发生反应，提高壳聚糖的粘结性能，同时小分子的加入可以起到增塑的作用，使得电解质膜更具柔性。

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加明显：

图 1 为实施例 1 所制备的电解质膜照片；

图 2 为实施例 1 的反应流程图；

图 3 为实施例 1 和对比例的电解质阻抗图；

图 4 为实施例 1 和对比例的电池首圈充放电数据；

图 5 为实施例 1 和对比例的电池循环数据。

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。

实施例 1

本实施例提供了一种固态电解质膜的制备方法，步骤如下：

- 1、首先将 20mg 壳聚糖溶解在 10mL 甲苯中搅拌 2h，搅拌转速为 500rpm。
- 2、将 5mg，1,6-己二硫醇加入上述溶液搅拌 2h，搅拌转速为 500rpm。
- 3、980mg 研磨细化后的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 粉末加入到壳聚糖溶液中继续以 800rpm 转速搅拌 5h。
- 4、将分散体浇注在真空过滤系统（直径 45mm 的玻璃过滤器）中，将其从滤纸（Celgard 2400）上剥离后即可获得独立的薄膜。
- 5、将膜夹在两个载玻片之间，并在热板上在 150℃下加热 12 小时以完全去除甲苯。
- 6、得到的电解质膜进一步在 300MPa 的压力下压制使电解质膜更加致密，电解质

膜厚度约为 100 μ m。制得的电解质膜如图 1 所示，电解质膜中，巯基小分子可以与壳聚糖和硫化物电解质中的硫发生反应，如图 2 所示。

7、电解质膜进行交流阻抗测试，分析电解质膜电导率。如图 3，电导率为 2.2 mS/cm，高于对比例 1 的电导率 0.5mS/cm。

8、全固态电池的制备：300MPa 的压力下将一块 In-Li 箔压在直径为 12mm 的不锈钢塞上。之后在 300MPa 的模具中将 12mm 的圆形固态电解质薄膜压在 In-Li 箔上。然后将 25mg 正极材料，正极材料为 70%wt NCM811:30%wt Li₆PS₅Cl 的复合正极，100MPa 下均匀压制在另一面，进行室温充放电测试。电池首圈 0.1 C 充放电数据如图 4，所示首圈放电 144.9mAh/g；电池循环数据如图 5 所示。

实施例 2

本实施例提供了一种固态电解质膜的制备方法，步骤如下：

1、首先将 20mg 壳聚糖-聚乳酸共聚物溶解在 10mL 甲苯中搅拌 2h，搅拌转速为 500rpm。

2、将 5mg，1,6-己二硫醇加入上述溶液搅拌 2h，搅拌转速为 500rpm。

3、980mg 研磨细化后的 Li₆PS₅Cl 粉末加入到步骤 2 所得壳聚糖-聚乳酸共聚物溶液中继续以 800rpm 转速搅拌 5h。

4、将分散体浇注在真空过滤系统（直径 45mm 的玻璃过滤器）中，将其从滤纸（Celgard 2400）上剥离后即可获得独立的薄膜。

5、将膜夹在两个载玻片之间，并在热板上在 150℃下加热 12 小时以完全去除甲苯。

6、得到的电解质膜进一步在 300MPa 的压力下压制使电解质膜更加致密，电解质膜厚度约为 100 μ m。

7、电解质膜进行交流阻抗测试，分析电解质膜电导率。

8、全固态电池的制备：300MPa 的压力下将一块 In-Li 箔压在直径为 12mm 的不锈钢塞上。之后在 300MPa 的模具中将 12mm 的圆形固态电解质薄膜压在 In-Li 箔上。然后将 25mg 正极材料，正极材料为 70%wt NCM811:30%wt Li₆PS₅Cl 的复合正极，100MPa 下均匀压制在另一面。进行电池充放电测试。

实施例 3

本实施例提供了一种固态电解质膜的制备方法，步骤如下：

1、首先将 20mg 壳聚糖-聚乙二醇-多巴胺溶解在 10mL 甲苯中搅拌 2h，搅拌转速为 500rpm。

- 2、将 5mg, 1,6-己二硫醇加入上述溶液搅拌 2h, 搅拌转速为 500rpm。
- 3、980mg 研磨细化后的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 粉末加入到步骤 2 所得壳聚糖-聚乙二醇-多巴胺溶液中继续以 800rpm 转速搅拌 5h。
- 4、将分散体浇注在真空过滤系统（直径 45mm 的玻璃过滤器）中，将其从滤纸（Celgard 2400）上剥离后即可获得独立的薄膜。
- 5、将膜夹在两个载玻片之间，并在热板上在 150℃下加热 12 小时以完全去除甲苯。
- 6、得到的电解质膜进一步在 300MPa 的压力下压制使电解质膜更加致密，电解质膜厚度约为 100 μm 。
- 7、电解质膜进行交流阻抗测试，分析电解质膜电导率。
- 8、全固态电池的制备：300MPa 的压力下将一块 In-Li 箔压在直径为 12mm 的不锈钢塞上。之后在 300MPa 的模具中将 12mm 的圆形固态电解质薄膜压在 In-Li 箔上。然后将 25mg 正极材料，正极材料为 70%wt NCM811:30%wt $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的复合正极，100MPa 下均匀压制在另一面。进行充放电测试。

对比例

本对比例提供了一种固态电解质膜的制备方法，步骤如下：

- 1、首先将 20mg 壳聚糖溶解在 10mL 甲苯中搅拌 2h, 搅拌转速为 500rpm。
- 2、980mg 研磨细化后的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 粉末加入到步骤 1 所得壳聚糖溶液中继续以 800rpm 转速搅拌 5h。
- 3、将分散体浇注在真空过滤系统（直径 45mm 的玻璃过滤器）中，将其从滤纸（Celgard 2400）上剥离后成膜性差。
- 4、将膜夹在两个载玻片之间，并在热板上在 150℃下加热 12 小时以完全去除甲苯。
- 5、得到的电解质膜进一步在 300MPa 的压力下压制使电解质膜更加致密。
- 6、电解质膜进行交流阻抗测试，分析电解质膜电导率。
- 7、全固态电池的制备：300MPa 的压力下将一块 In-Li 箔压在直径为 12mm 的不锈钢塞上。之后在 300MPa 的模具中将 12mm 的圆形固态电解质薄膜压在 In-Li 箔上。然后将 25mg 正极材料 100MPa 下均匀压制在另一面。进行充放电测试。首圈放电 111.4mAh/g。

应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种固态电解质膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤一、将聚合物在有机溶剂中分散均匀，得到溶液 A；

步骤二、在 A 溶液中加入含巯基小分子，得到溶液 B；

步骤三、将固态电解质加入溶液 B 中，分散均匀得到溶液 C；

步骤四、将溶液 C 进行电解质制膜，热处理后进行压制，即得所述固态电解质膜。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤一中，所述聚合物包括壳聚糖、甲壳素、壳聚糖-聚乳酸共聚物、壳聚糖-聚乙二醇-多巴胺中的一种或多种；所述聚合物在固态电解质膜中的质量百分比为 1-5%。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤一中，所述有机溶剂包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、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。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤二中，所述含巯基小分子在固态电解质膜中的质量百分比为 0.1-1%；含巯基小分子包括 1,6-己二硫醇、1,2-乙二硫醇、1,4-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,3-二巯基丙烷中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤三中，所述固态电解质包括 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 中的一种或多种。

6、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤四中，所述电解质制膜的制膜方法包括流延法、真空抽滤法、湿法涂覆法中的一种。

7、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤四中，所述热处理的温度为 100~200 °C，时间为 5-12 h。

8、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤四中，所述压制的压力为 5-600 MPa。

9、一种如权利要求 1 所述的制备方法制备得到的固态电解质膜。

10、一种如权利要求 9 所述的固态电解质膜在锂电池中的应用。