



PAN-LATP复合固态电解质的制备与性能表征

李超乐^{1,2}, 王金^{1,2}, 常志文^{1,3}, 尹彦斌^{1,2}, 杨晓阳^{1,2}, 张新波^{1*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

2. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012

3. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: xbzhang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-28; 接受日期: 2018-05-22; 网络版发表日期: 2018-07-18

国家自然科学基金(编号: 51522101, 51631004, 51372007, 51471075)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932300)资助项目

摘要 与传统的液态电解质相比, 固态聚合物电解质可以显著提高锂二次电池的安全性和能量密度, 但其室温锂离子传导率低、机械性能比较差, 这些缺点限制了固态聚合物电解质在锂二次电池中的应用. 为了解决上述问题, 本文采用溶液浇铸法在聚丙烯腈(PAN)固态聚合物电解质中引入无机固态电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)制备了PAN-LATP复合固态电解质(CSE). 该复合固态电解质不仅具有较高的锂离子电导率, 还拓宽了电化学稳定窗口. 当LATP含量为15%时CSE的锂离子传导率最高, 室温下为 $2.14 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 333 K时为 $3.03 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. 与此同时, 固态聚合物电解质的机械强度也得到了很好的改善. 结果表明该性能优良的固态电解质有望用于锂离子电池和其他电化学储能系统.

关键词 复合固态电解质, 锂离子电导率, PAN-LATP, 机械强度

1 引言

目前锂二次电池中广泛使用的液态电解质存在着泄漏、易燃和化学稳定性较差等问题, 严重地阻碍了高性能电池的发展^[1]. 固态电解质具有优良的热稳定性和电化学稳定性, 还可以有效抑制锂电池中锂枝晶的生长, 用其取代液态电解质可以使上述问题得到有效的解决. 全固态锂二次电池具有安全性高、能量密度高和工作温度宽等优点, 所以被认为是最有前景的下一代二次电池之一^[2,3].

固态锂离子电解质作为全固态锂二次电池中的重要组成部分, 它包括三大类: 无机固态电解质、有机聚

合物固态电解质和有机-无机复合固态电解质. 无机固态电解质目前研究较多的有硫化物和氧化物等. 虽然硫化物电解质的室温离子传导率比较接近液态电解质, 但其在空气中不稳定, 易与水反应产生有毒的 H_2S 气体. 氧化物电解质中的石榴石电解质 $\text{Li}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Zr}$)、NASICON型电解质 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Ge}$)和钙钛矿型电解质 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ 近年来引起了人们的广泛关注^[4-6]. 这些氧化物电解质的室温离子电导率可达 10^{-4} S/cm , 还有较好的化学和电化学稳定性, 但是它们存在着一些缺点如硬和脆、与电极之间的界面阻抗很大. 与无机固态电解质相比, 固态聚合物电解质(SPE)具有更好的柔性, 而且更容易

引用格式: Li C, Wang J, Chang Z, Yin Y, Yang X, Zhang X. Preparation and characterization of PAN-LATP composite solid-state electrolyte. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 964–971, doi: 10.1360/N032018-00062

进行大规模生产. 然而, 目前广泛研究的基于聚环氧乙烷(PEO)或聚丙烯腈(PAN)的SPE在室温下通常表现出很低的离子电导率(10^{-7} S/cm)^[7]. 由于它们的离子电导率低和机械性能差, SPE尚未被广泛使用.

解决以上问题的有效方法是在固态聚合物电解质中引入无机粒子来制备复合固态电解质, 这样既能提高锂离子传导率又能优化界面连接, 同时还提高了电化学稳定性和机械性能. 无机粒子分为惰性填料和活性填料两种, 之前研究较多的是惰性填料, 即不能传递锂离子的无机粒子如 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 ^[8-10]. 这些填料可以降低聚合物的结晶度有利于锂离子在聚合物电解质中的迁移, 所以提高了固态电解质的离子传导率^[11]. 相比之前研究的惰性填料, 活性填料如 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLTO)^[12]、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[13]等固态电解质具有提供和传递 Li^+ 的优点, 不仅能提高 Li^+ 的自由浓度还可增强 Li^+ 的传递能力^[14]. 所以引入活性填料可以更有效地提高固态电解质的离子传导率^[15]. NASICON结构的无机固态电解质有较高的锂离子传导率($\sim 10^{-4}$ S/cm), 在空气中也有很好的稳定性, 所以可以作为活性填料有效地提高聚合物电解质的锂离子传导率等性能. Jung等^[16]在聚环氧乙烷(PEO)/ LiClO_4 中加入NASICON结构的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, 并研究了复合固态电解质的锂离子传导性能. 据报道, 他们的复合固态电解质在55℃时锂离子电导率为 2.6×10^{-4} S/cm, 还有较好的电化学稳定性. Wang等^[17]制备了PEO- LiClO_4 - $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 复合固态电解质, 当EO/Li=8和 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 质量分数为15%时离子传导率最高, 室温下为 7.985×10^{-6} S/cm和在373 K时为 1.161×10^{-3} S/cm. 除了PEO, PAN也常作为聚合物电解质基体, 其锂离子迁移数大于PEO体系. 此外, 它还具有良好的可加工性、阻燃性、耐氧化降解性^[18,19]. 但是研究较多的是PAN基凝胶聚合物电解质, 它们的机械性能较差, 有机溶剂的存在会引发安全问题. Liu等^[20]使用PAN- LiClO_4 作为聚合物电解质基质, 使用 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 纳米线进行填充合成了复合固态电解质, 在室温下锂离子电导率为 2.4×10^{-4} S/cm, 锂离子传导率实现了大幅度的提高, 然而其与锂的电化学稳定性和机械性能等未见报道.

本文采用溶液浇铸的方法将NASICON结构的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)陶瓷颗粒填充到PAN- LiClO_4 固态聚合物电解质中形成了PAN- LiClO_4 -LATP复合固

态电解质(CSE), 研究了CSE的锂离子传导率和电化学稳定性以及机械性能等, 发现CSE不仅有效地提高了PAN基固态聚合物电解质的锂离子传导率和电化学稳定窗口, 还使固态聚合物电解质的机械强度得到增强.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂

醋酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、高氯酸锂(LiClO_4)、二甲基甲酰胺(DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)、乙二醇甲醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$)和钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)均购自Aladdin试剂公司(中国). 硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)购自西陇化工股份有限公司(中国, AR), 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 国药集团化学试剂有限公司, 中国, AR), 聚丙烯腈(PAN, 麦克林, 中国).

2.1.2 仪器

用Rigaku-MiniFlex600 (XRD, 日本)来检测样品的相结构. 在10 kV的加速电压下, 用Hitachi S-4800扫描电子显微镜(SEM, 日本)观察样品形貌. 使用BioLogic VMP3 (德国)电化学工作站对固态电解质膜进行电化学稳定性和交流阻抗谱测试.

2.2 实验方法

2.2.1 磷酸钛铝锂(LATP)的制备

根据文献所报道的方法, 使用凝胶溶胶法制备 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)^[21]. 将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量比加入到溶剂 $\text{H}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ 中, 在常温下进行磁力搅拌. 待药品溶解后加入 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 持续搅拌可获得溶胶. 制备过程中加入过量的锂, 防止高温时锂的损失. 把溶胶在380℃下加热30 min, 之后将干凝胶研磨后过筛, 再在空气气氛下900℃煅烧2 h, 随炉冷却后得到白色粉末状的LATP.

2.2.2 复合聚合物电解质的制备

将PAN($M_n=150000$)和 LiClO_4 根据2:1的质量比称量再溶于DMF中, 充分溶解后加入不同含量的LATP陶瓷粉末, 并在80℃下搅拌5 h. 搅拌均匀后将悬浊液倒在玻璃板上, 在真空烘箱中较高温度下干燥24 h以

上移除溶剂, 之后切割成直径为16 mm的圆片备用。

3 结果与讨论

3.1 物相与形貌分析

LATP陶瓷粉末通过凝胶-溶胶法制备, 图1(a)是LATP陶瓷粉末的SEM图, 图1(b)是通过激光粒度仪测得的LATP颗粒尺寸分布图。从图1(a, b)可以观察到LATP颗粒尺寸的分布, 以 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 表示的LATP颗粒直径分别为241、405、654 nm^[22]。从图2(a)中可以清晰地看到, 制备的LATP粉末的XRD曲线衍射峰与 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 标准卡片(JCPDS No. 35-0754)很好的匹配, 说明合成了纯相的LATP。如图1(c)所示, 示意图说明了通过溶液浇铸的方法制备了复合固态电解质(CSE)。将一定量的LATP陶瓷粉末加入到PAN- LiClO_4 中搅拌均匀, 然后将悬浊液浇铸在玻璃板上, 之后在真空烘箱中干燥去除溶剂。复合固态电解质膜的厚度约为200 μm 。

图2(a)给出了PAN、PAN- LiClO_4 聚合物电解质和CSE的XRD图。在 17° 附近对应于PAN的特征衍射峰。可以看到加入锂盐后, PAN的结晶度降低。将LATP分散到PAN- LiClO_4 中对PAN的结晶度没有明显影响, 因为对应于PAN的峰的相对强度几乎不变。另外, CSE的

XRD图显示当LATP陶瓷颗粒加入到PAN- LiClO_4 固态聚合物电解质后, LATP的晶体结构没有改变。图2(b)是PAN- LiClO_4 固态聚合物电解质的SEM图片, 样品的表面光滑平整。CSE的SEM图片如图2(c~f)所示, 可以发现LATP颗粒分散在PAN基体中, 随着LATP陶瓷颗粒添加量的增加出现明显的颗粒团聚。

3.2 复合固态电解质的锂离子传导率

PAN- LiClO_4 -LATP复合固态电解质膜的离子传导率由电化学阻抗谱确定。图3(a)给出了室温下添加不同LATP含量的复合固态电解质的锂离子传导率。使用

$$\sigma = L / (R_s A) \quad (1)$$

公式计算出固态电解质的离子电导率。其中, σ 为固态电解质的离子电导率, L 和 A 分别是电解质膜的厚度和面积。PAN- LiClO_4 聚合物电解质在室温下的离子传导率仅为 $2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$, 而当LATP含量分数为15%时, CSE的室温离子传导率最高为 $2.14 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。复合固态电解质与不含LATP的固态聚合物电解质相比, LATP颗粒在PAN基质中的良好分散可在粒子附近产生锂离子转移通路, 从而提高了锂离子传导率^[23,24]。另外, 如图3(a)所示, CSE的锂离子的传导率最初随LATP陶瓷粉末含量的增加而增加, 在15%时达到最大值, 然

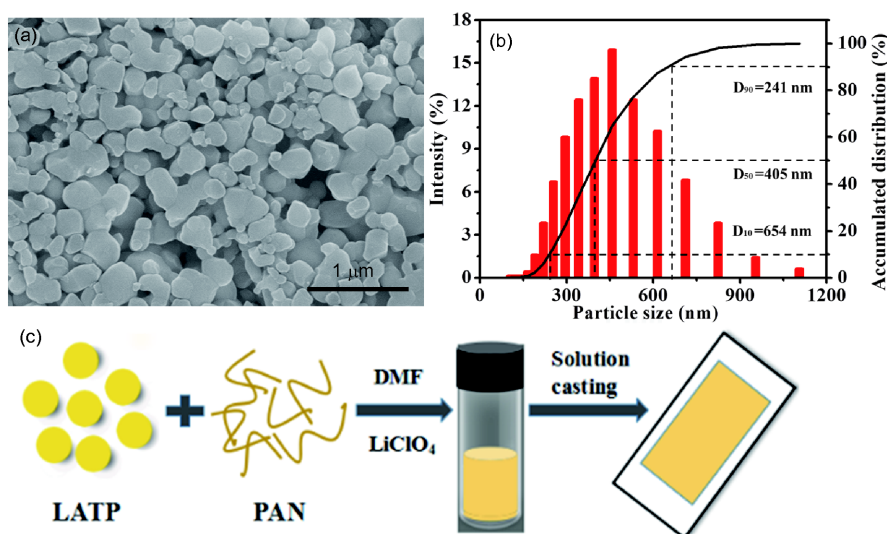


图1 (a) LATP的SEM图; (b) 通过激光粒度仪测得的LATP颗粒的尺寸分布图; (c) 复合固态电解质制备过程的示意图(网络版彩图)

Figure 1 (a) SEM image of LATP nanoparticles. (b) Size distribution of the LATP nanoparticles determined by a laser particle size analyzer. (c) Schematic presentation of preparation for composite solid electrolyte (color online).

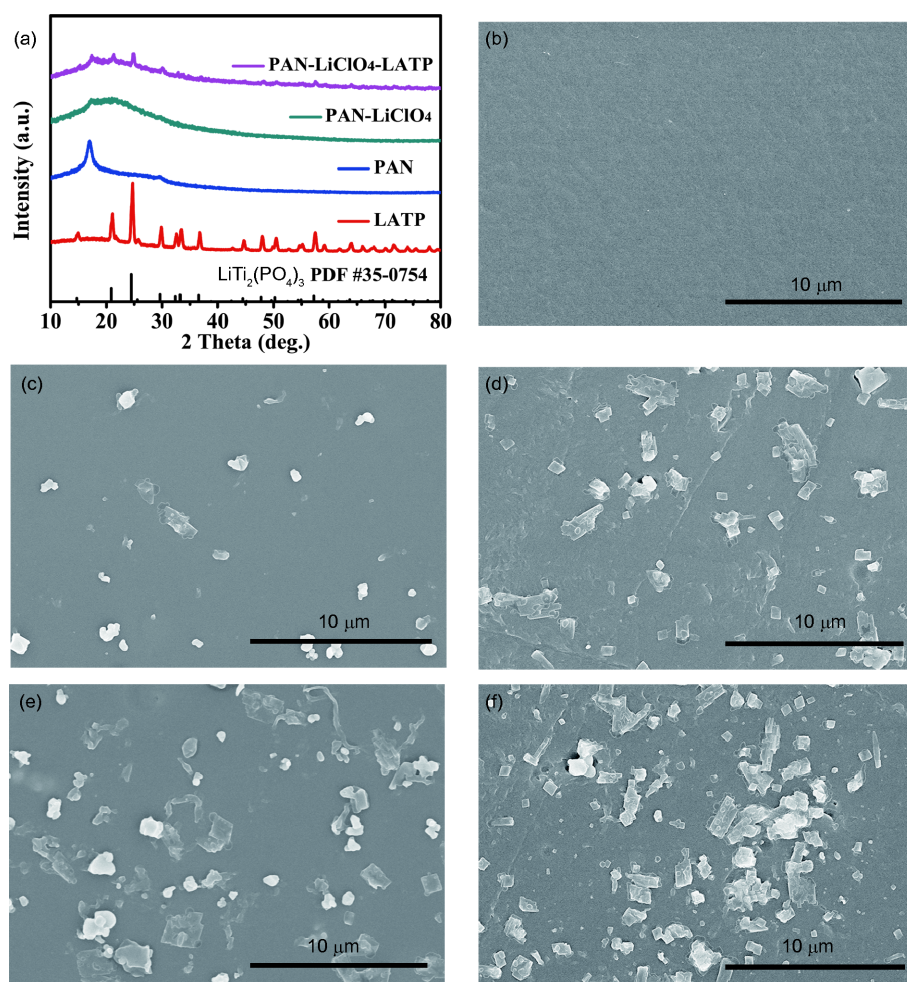


图 2 (a) LATP、PAN和PAN-LiClO₄固态聚合物电解质以及复合固态电解质的XRD图谱; 添加LATP百分比为 (b) 0 wt%, (c) 5 wt%, (d) 10 wt%, (e) 15 wt%和 (f) 20 wt%复合固态电解质的SEM图(网络版彩图)

Figure 2 (a) XRD patterns of LATP, PAN, PAN-LiClO₄ solid polymer electrolyte and PAN-LiClO₄-LATP composite solid electrolyte. SEM images of the composite electrolytes with (b) 0 wt%, (c) 5 wt%, (d) 10 wt%, (e) 15 wt% and (f) 20 wt% LATP fillers (color online).

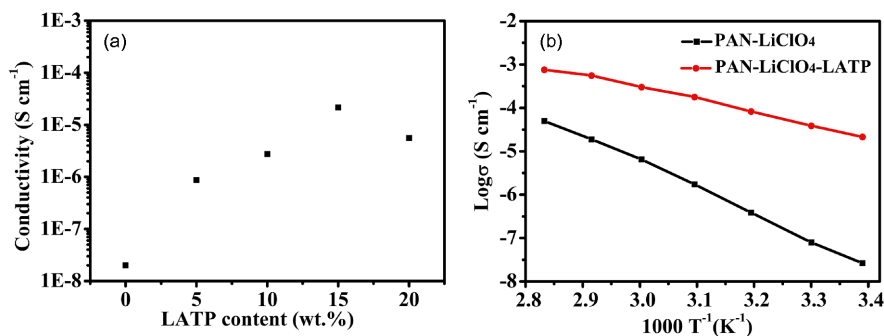


图 3 (a) PAN-LiClO₄-LATP复合固态电解质的锂离子传导率与LATP含量的关系; (b) PAN-LiClO₄、PAN-LiClO₄-LATP固态电解质的离子传导率与温度的关系图(网络版彩图)

Figure 3 (a) Conductivity of the composite solid electrolyte as a function of the weight ratio of LATP fillers; (b) Temperature dependence of the Li⁺ ion conductivity of the PAN-LiClO₄ and PAN-LiClO₄-LATP solid electrolyte (color online).

后在20%时下降. 复合固态电解质的锂离子传导率在高重量比(20%)下降低主要是由于陶瓷颗粒发生了团聚^[23,25]. 活性填料可以提高聚合物电解质离子传导率的一个原因是锂离子可在活性填料和聚合物电解质界面处快速传导^[26-30]. 由于这个原因, 离子传导率随着填充率的增加而提高. 然而, 在达到一定的填料比后, 由于高浓度的颗粒团聚会减少聚合物和陶瓷颗粒的界面, 导致离子传导率开始下降^[25,31,32]. 考虑到LATP含量为15%时PAN-LiClO₄-LATP复合固态电解质表现出最高的离子传导率, 所以选择它进行之后的电化学研究. 图3(b)显示了在20~80℃的温度范围内固态电解质的锂离子传导率与温度的关系. 值得注意的是, 固态电解质的离子传导率与温度成正比, 温度的增加使聚合物链的运动更加强烈.

对于PAN-LiClO₄固态聚合物电解质, 离子电导率随着温度指数增加, 并且没有观察到明显的转变, 因为PAN的熔融温度(T_m)大于100℃. 通过在PAN-LiClO₄固态聚合物电解质中引入陶瓷填料, 发现离子电导率与温度关系曲线的斜率减小, 这表明CSE有较低的活化能, 为0.59 eV. 说明在加入LATP陶瓷颗粒后活化能降低. 活化能 E_a 可以通过经典的阿伦尼乌斯公式计算, 即

$$\sigma(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

其中, T 是绝对温度, E_a 是活化能, A 是指前因子^[33,34]. 添加LATP陶瓷颗粒后使复合固态电解质的活化能降低, 锂离子传导率提高. LATP无机固态电解质自身具有较高的锂离子传导率, 可以作为离子传输的通道, 使锂离子迁移的活化能降低^[14,35]. 另外, 在复合固态电解质中锂离子可以在无机填料LATP和聚合物的界面快速传导^[26-28]. 陶瓷颗粒表面的Lewis酸中心与锂盐中的ClO₄⁻之间有较强的亲和力, 这有助于分离Li⁺和ClO₄⁻离子对使自由Li⁺离子浓度增加; LATP陶瓷颗粒的加入也降低了Li⁺与PAN中腈基官能团(C≡N)的相互作用^[20,26,36]. 在复合固态电解质中有更多的自由锂离子, 锂离子有更快的移动能力, 使复合固态电解质的锂离子迁移数和锂离子传导率得到了提高^[32]. 但是, 具体机制还需要进一步研究.

3.3 复合固态电解质的电化学稳定性和机械性能

图4(a)是PAN-LiClO₄固态聚合物电解质和PAN-

LiClO₄-LATP复合固态电解质的LSV曲线, 扫描电压范围为2~6.0 V(vs. Li/Li⁺), 扫描速率为10 mV/s. 通过LSV来对比PAN-LiClO₄固态聚合物电解质和PAN-LiClO₄-LATP复合固态电解质的电化学稳定窗口. 对于PAN-LiClO₄固态聚合物电解质, 当电压升高到3.7 V后, 氧化电流明显开始增加, 而PAN-LiClO₄-LATP复合固态电解质则要相对稳定得多, 电压大于4.7 V时, 氧化电流才逐渐增加. 这表明PAN与LATP混合后改善了固态电解质的电化学稳定性, 主要是因为LATP陶瓷填料可以吸附电解质膜在制备过程中残留的杂质, 防止杂质在金属锂的表面发生反应, 从而有利于金属锂和复合固态电解质界面保持长时间的稳定^[37-39].

图4(b)是PAN-LiClO₄固态聚合物电解质和PAN-LiClO₄-LATP复合固态电解质的应力-应变曲线. PAN-LiClO₄聚合物电解质的拉伸强度为4.64 MPa. 在添加LATP之后固态复合电解质的拉伸强度提高到了5.34 MPa. 复合固态电解质的机械强度提高的原因是

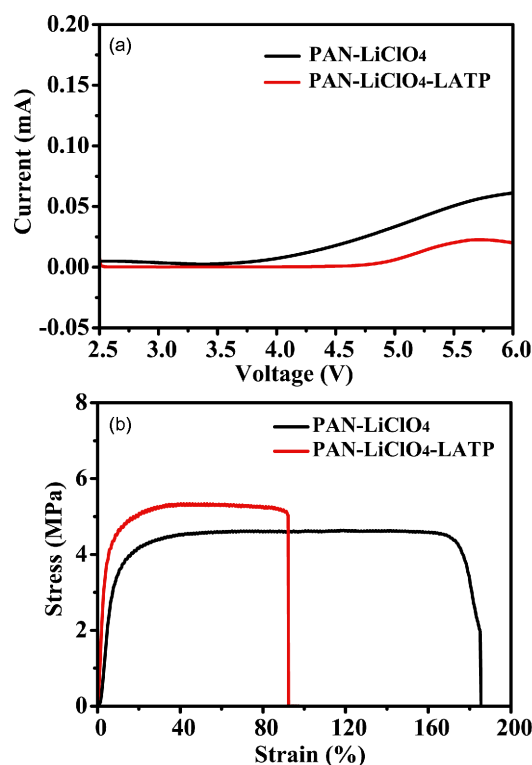


图4 (a) PAN-LiClO₄和PAN-LiClO₄-LATP固态电解质的线性扫描伏安曲线; (b) PAN-LiClO₄和PAN-LiClO₄-LATP固态电解质的应力-应变曲线(网络版彩图)

Figure 4 (a) Linear sweep voltammetric curves of PAN-LiClO₄ and PAN-LiClO₄-LATP solid electrolytes. (b) Stress-strain curves of PAN-LiClO₄ and PAN-LiClO₄-LATP solid electrolytes (color online).

由于LATP陶瓷颗粒的加入, 固体电解质膜良好的机械性能对于锂金属电池很重要, 因为电解质膜要承受电池封装时的大应力还要抑制锂枝晶的形成和生长. 这种复合固体电解质的机械性能可以防止锂金属电池中的短路从而提高了安全性.

3.4 复合固态电解质的电池性能表征

使用Li/固态电解质膜/Li对称电池来评估复合固体电解质对锂金属的长期电化学稳定性. 图5是对称电池在 0.02 mA/cm^2 的电流密度下测得的循环曲线, 温度为 60°C . 从图5中可以看到, PAN-LiClO₄-LATP复合固体电解质比PAN-LiClO₄固态聚合物电解质的对称电池具有更好的循环稳定性. 由于加入LATP后提高了固体电解质的锂离子传导率和电化学稳定性. PAN-LiClO₄-LATP复合固体电解质组装的对称电池循环3200 min后极化电压才达到1 V, 而PAN-LiClO₄固态聚合物电解质对称电池在循环最初时电压就超过了1 V, 主要是因为PAN-LiClO₄固态聚合物电解质的锂离子传导率较低而且与锂的电化学稳定性差, 所以电池有很大的极化. 总之, PAN-LiClO₄-LATP复合固体电解质与锂金属有更好的长期电化学稳定性.

4 结论

本文通过在聚合物电解质中引入无机固态电解质形成复合固态电解质来提高锂离子传导率和机械强度. 我们使用简单的溶液浇铸法, 合成了PAN-LiClO₄-

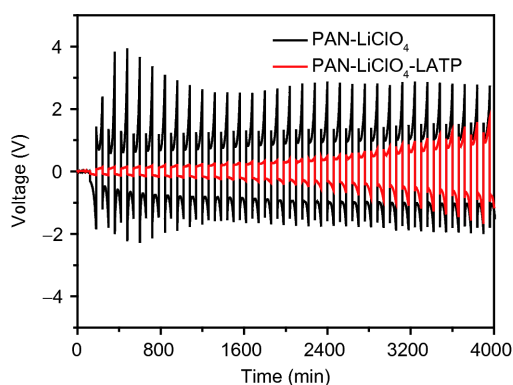


图5 PAN-LiClO₄与PAN-LiClO₄-LATP固态电解质组装的锂对称电池的恒电流循环图(网络版彩图)

Figure 5 Galvanostatic cycles of Li/Li batteries with PAN-LiClO₄ and PAN-LiClO₄-LATP solid electrolytes at 60°C (0.02 mA/cm^2) (color online).

LATP复合固态电解质(CSE). 与没有LATP陶瓷粉末添加的PAN-LiClO₄固态聚合物电解质相比, CSE的锂离子电导率、电化学稳定性和机械强度等性能都得到了显著提高. 复合固态电解质中LATP含量为15%时锂离子电导率最高室温下为 $2.14 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 333 K时为 $3.03 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. 此外, 该CSE还具有好的电化学稳定性, 电化学稳定窗口为4.7 V(vs. Li/Li⁺), 而且与锂金属有更好的长期电化学稳定性. 这种方法可扩展到其他聚合物电解质体系, 使用不同的聚合物和陶瓷填料, 也可合成LATP纳米线或者其他有利于阻止陶瓷填料团聚的结构来进一步提高固态聚合物电解质的锂离子电导率和机械强度.

参考文献

- Balakrishnan PG, Ramesh R, Prem Kumar T. *J Power Sources*, 2006, 155: 401–414
- Sun C, Liu J, Gong Y, Wilkinson DP, Zhang J. *Nano Energy*, 2017, 33: 363–386
- Yue L, Ma J, Zhang J, Zhao J, Dong S, Liu Z, Cui G, Chen L. *Energy Storage Mater*, 2016, 5: 139–164
- Murugan R, Thangadurai V, Weppner W. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7778–7781
- Shimonishi Y, Zhang T, Imanishi N, Im D, Lee DJ, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Sammes N. *J Power Sources*, 2011, 196: 5128–5132
- Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. *Chem Mater*, 2003, 15: 3974–3990
- Agrawal RC, Pandey GP. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 223001
- Yang CM, Kim HS, Na BK, Kum KS, Cho BW. *J Power Sources*, 2006, 156: 574–580
- Liu Y, Lee JY, Hong L. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 2815–2822
- Croce F, Sacchetti S, Scrosati B. *J Power Sources*, 2006, 162: 685–689
- Srivastava S, Schaefer JL, Yang Z, Tu Z, Archer LA. *Adv Mater*, 2014, 26: 201–234
- Xu W, Wang J, Ding F, Chen X, Nasybulin E, Zhang Y, Zhang JG. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 513–537

- 13 Langer F, Bardenhagen I, Glenneberg J, Kun R. *Solid State Ion*, 2016, 291: 8–13
- 14 Liu W, Milcarek RJ, Falkenstein-Smith RL, Ahn J. *J Electrochem En Conv Stor*, 2016, 13: 021008
- 15 Zheng J, Tang M, Hu YY. *Angew Chem*, 2016, 128: 12726–12730
- 16 Jung YC, Lee SM, Choi JH, Jang SS, Kim DW. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A704–A710
- 17 Wang YJ, Pan Y, Kim D. *J Power Sources*, 2006, 159: 690–701
- 18 Raghavan P, Manuel J, Zhao X, Kim DS, Ahn JH, Nah C. *J Power Sources*, 2011, 196: 6742–6749
- 19 Hu P, Chai J, Duan Y, Liu Z, Cui G, Chen L. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10070–10083
- 20 Liu W, Liu N, Sun J, Hsu PC, Li Y, Lee HW, Cui Y. *Nano Lett*, 2015, 15: 2740–2745
- 21 Su M, Wang Z, Li X, Guo H, Peng W. *Chin J Nonferr Metals*, 2013, 2: 469–473 (in Chinese) [苏明如, 王志兴, 李新海, 郭华军, 彭文杰. 中国有色金属学报, 2013, 2: 469–473]
- 22 Reschiglian P, Torsi G. *Chromatographia*, 1995, 40: 467–473
- 23 Ji KS, Moon HS, Kim JW, Park JW. *J Power Sources*, 2003, 117: 124–130
- 24 Croce F, Persi L, Scrosati B, Serraino-Fiory F, Plichta E, Hendrickson MA. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 2457–2461
- 25 Wang W, Yi E, Fici AJ, Laine RM, Kieffer J. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 2563–2573
- 26 Wang Z, Huang X, Chen L. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: E40
- 27 Wicczorek W, Stevens JR, Florjanczyk Z. *Solid State Ion*, 1996, 85: 67–72
- 28 Croce F, Appetecchi GB, Persi L, Scrosati B. *Nature*, 1998, 394: 456–458
- 29 Bae J, Li Y, Zhang J, Zhou X, Zhao F, Shi Y, Goodenough JB, Yu G. *Angew Chem*, 2018, 130: 2118–2122
- 30 Chen-Yang Y, Chen H, Lin F, Chen C. *Solid State Ion*, 2002, 150: 327–335
- 31 Roman HE, Bunde A, Dieterich W. *Phys Rev B*, 1986, 34: 3439–3445
- 32 Liu W, Lee SW, Lin D, Shi F, Wang S, Sendek AD, Cui Y. *Nat Energy*, 2017, 2: 17035
- 33 Kuo CW, Huang CW, Chen BK, Li WB, Chen PR, Ho TH, Tseng CG, Wu TY. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8: 3834–3850
- 34 Croce F, Focarete ML, Hassoun J, Meschini I, Scrosati B. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 921
- 35 Zheng J, Tang M, Hu YY. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12538–12542
- 36 Wicczorek W, Florjanczyk Z, Stevens JR. *Electrochim Acta*, 1995, 40: 2251–2258
- 37 Zhao CZ, Zhang XQ, Cheng XB, Zhang R, Xu R, Chen PY, Peng HJ, Huang JQ, Zhang Q. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 11069–11074
- 38 Zhang J, Zhao N, Zhang M, Li Y, Chu PK, Guo X, Di Z, Wang X, Li H. *Nano Energy*, 2016, 28: 447–454
- 39 Park C, Dong WK, Prakash J, Sun YK. *Solid State Ion*, 2003, 159: 111–119

Preparation and characterization of PAN-LATP composite solid-state electrolyte

Chaole Li^{1,2}, Jin Wang^{1,2}, Zhiwen Chang^{1,3}, Yanbin Yin^{1,2}, Xiaoyang Yang^{1,2}, Xinbo Zhang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: xbzhang@caic.ac.cn)

Abstract: Compared with the traditional liquid electrolyte, the solid polymer electrolyte can significantly improve the safety and energy density of the lithium secondary batteries, but its room temperature lithium ion conductivity is low and the mechanical properties are relatively poor. These problems limit the application of solid polymer electrolytes in lithium secondary batteries. In order to solve the above problems, PAN-LATP composite solid electrolyte (CSE) was prepared by solution casting method in polyacrylonitrile (PAN) polymer electrolyte to introduce inorganic solid-state electric $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP). The composite solid electrolyte not only has higher lithium ion conductivity, but also broadens the electrochemical stability window of the solid polymer electrolyte. When the LATP content was 15%, the CSE has the highest lithium ion conductivity, which was 2.14×10^{-5} S/cm at room temperature and 3.03×10^{-4} S/cm at 333 K. At the same time, the mechanical strength of the solid polymer electrolyte has also been improved. The results show that the solid electrolyte with good performance is expected to be used in lithium-ion batteries and other electrochemical energy storage systems.

Keywords: composite solid electrolyte, lithium ion conductivity, PAN-LATP, mechanical strength

doi: [10.1360/N032018-00062](https://doi.org/10.1360/N032018-00062)