

船舶锂电池 LLZO/聚合物基固态电解质的构筑

尹浩东¹,张少君¹,张振¹,石建强²,王明雨^{1*}

1. 山东交通学院 航运学院,山东 威海 264210;2. 上海海事大学 商船学院,上海 201306

摘要:为提高固态锂电池能量存储系统的安全性和体积能量密度,采用高温固相烧结法和溶液浇注法,以石榴石型氧化物固态电解质(典型分子式为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO)为无机填料,将聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)与聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA)共混制备复合固态电解质 PVDF-HFP/PMMA-LLZO。结果表明:固态电解质 PVDF-HFP/PMMA-LLZO 降低了聚合物体系的结晶度和抑制锂枝晶的形成,LLZO 提供支撑基质有利于提高电解质的机械性能和离子电导率,当 LLZO 占整体复合固态电解质质量的 30%时,PVDF-HFP/PMMA-LLZO 中的离子电导率为 $9.58 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。加入 LLZO 有利于提高复合聚合物 PVDF-HFP/PMMA 的锂离子电导率,提高热稳定性和机械性能。采用 PVDF-HFP/PMMA-LLZO 与 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 制备固态锂电池,室温下,放电倍率为 0.1 C 时首次放电比容量为 138.96 mAh/g,循环 50 次后放电比容量保持率为 86%,放电倍率为 0.2 C 时放电比容量为 152.7 mAh/g。LLZO/聚合物复合固态电解质的构筑可为船舶固态锂电池的应用提供借鉴与参考。

关键词:船舶锂电池;固态电解质;PVDF-HFP/PMMA-LLZO;放电比容量

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:1672-0032(2023)01-0085-08

引用格式:尹浩东,张少君,张振,等.船舶锂电池 LLZO/聚合物基固态电解质的构筑[J].山东交通学院学报,2023,31(1):85-92.

YIN Haodong, ZHANG Shaojun, ZHANG Zhen, et al. Construction of LLZO/polymer based solid electrolyte for marine lithium battery[J]. Journal of Shandong Jiaotong University, 2023, 31(1): 85-92.

0 引言

在全球倡导“碳中和”的生态经济发展战略背景下,船舶的节能减排问题越来越受到关注^[1-2]。相较于传统型船舶,电力推进系统船舶可减轻船舶污染和海洋环境污染,成为未来船舶动力系统的发展方向^[3-5]。锂电池是目前船舶上常用的二次电池,锂电池中的固态电解质比传统的液态电解质安全性高,能量密度大,电化学窗口大,工作温度广,循环性好,是锂电池领域的研究重点^[6]。

锂离子固态电解质包括无机固态、有机聚合物及复合固态电解质 3 类。无机固态电解质分为硫化物固态电解质和氧化物固态电解质^[7-8]。硫化物固态电解质易制备,离子电导率高,机械延展性好,界面接触性能优异,但对锂金属的稳定性较差,电解不稳定,极易水解,安全性较低^[9-11]。氧化物固态电解质结构稳定,机械强度较大,能够减缓锂离子的沉积,减少枝晶核的数目,但离子电导率低,晶界电阻较大,且产物组分不可控,难以直接应用^[12-13]。有机聚合物固态电解质中研究较多的是含有极性基团聚合物高分子材料。如含有一O—的聚氧化乙烯聚合物电解质电化学性能稳定,有助于锂盐解离,但室温离子电

收稿日期:2021-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51609131);山东省产教融合研究生联合培养示范基地;山东交通学院研究生科技创新项目(2021YK03);山东交通学院“攀登计划”重点科研创新团队资助项目(SDJTUC1802)

第一作者简介:尹浩东(1997—),男,浙江湖州人,硕士研究生,主要研究方向为电池材料的制备及性能研究,E-mail:1290450002@qq.com。

*通信作者简介:王明雨(1974—),男,辽宁朝阳人,教授,工学博士,硕士研究生导师,主要研究方向为交通运输工程,E-mail:vicsee@163.com。

导率较低^[14-15]。含有一C=N—的聚丙烯腈基聚合物电解质有较高的锂离子迁移数,但力学特性较差,成膜后脆性较大^[16]。含有一C=O的聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)基聚合物电解质力学性能较差,无法担当全固态电解质的主力^[17]。含有一F的聚偏氟乙烯基聚合物电解质的电介常数较高,利于锂盐的解离,但半晶聚合物的离子电导率低^[18]。单一的无机固态材料或聚合物无法满足电解质对性能的要求,限制了全固态锂电池的实际应用^[19]。由无机材料与有机聚合物复合得到复合固态电解质,可发挥无机固态电解质的离子电导率高、机械强度较好、有机聚合物的电化学稳定性和界面相容性较好等优点^[20]。王天祺^[21]在聚氧化乙烯聚合物电解质中引入无机填料惰性Y掺杂ZrO₂,制备新型复合电解质,提高了离子电导率,提升了电化学稳定性。伦沛棋^[22]制备了氧离子导体纳米线填充的聚偏氟乙烯复合聚合物电解质,大幅度提高离子电导率和锂离子迁移数。林东良^[23]将钙钛矿型陶瓷(Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃, LLTO)陶瓷与聚偏氟乙烯-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)复合得到三维骨架结构陶瓷复合聚合物电解质,室温下锂离子电导率提高了108.5%。研究表明,将无机填料加入聚合物基体制备复合固态电解质可降低界面阻抗,抑制枝晶产生^[24],提高有机聚合物电解质的离子电导率、机械强度及兼容性。为提高船用锂电池固态电解质的能量密度和安全性,本文以石榴石型氧化物固态电解质(典型分子式为Li₇La₃Zr₂O₁₂, LLZO)为无机填料,将有机聚合物PVDF-HFP和PMMA共混,制备复合固态电解质,检测LLZO对电解质机械性能和离子电导率的影响。

1 试验

1.1 材料制备

采用高温固相烧结法制备LLZO。将碳酸锂(纯度99%)、氧化镧(纯度99.99%)、氧化锆(纯度99%)按化学计量比混合,其中多加入占混合物总质量10%~15%的碳酸锂,补偿高温煅烧下锂挥发的损失。将原料球磨12 h,转速为300 r/min。再将研磨的原料烘干,在马弗炉中950℃下煅烧6 h,所得粉料再次球磨和烧结,工艺参数不变。将二次烧结后的产物研磨成粉,在氮气下保存。

采用溶液浇注法制备PVDF-HFP/PMMA-LLZO。按质量比1:1称取PMMA(相对分子质量为600 000, Sigma Aldrich)和PVDF-HFP(相对分子质量为50 000, Sigma Aldrich),与乙腈(色谱纯)混合后,在50℃油浴锅中磁力搅拌至充分溶解。加入适量磷酸铁锂(LiFePO₄)和LLZO粉末,再次搅拌至粉末分散均匀。将制备的混合溶液倒入模板,开口干燥48 h,在65℃下真空干燥24 h,即可制备厚约0.2 mm的PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质膜。上述步骤均在手套箱中完成。

1.2 电化学测试与材料表征

采用型号为DX-2700BHXRD的X射线衍射仪进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试,标准靶为Cu靶,衍射角度 2θ 为10°~60°。采用CMT6104型微机控制电子万能试验机测试其力学性能。采用KYKY-EM6X00型扫描电镜分析,电子束电压为20 kV。采用TG209F3 Tarsus型热重分析仪测试热重分析,升温速率为10 K/min,在氮气保护下升温至600℃。以氩气为保护气氛,在手套箱内组装LIR2032型纽扣电池。采用电化学工作站测得复合固态电解质的电化学窗口(线性扫描伏安测试),测试温度为75℃,恒温保持2 h,扫描速度为1 mV/s,扫描电压为3.5~5.5 V。采用电流阻抗法测定离子电导率,测量频率为1 Hz~1 MHz,测量温度为20~80℃,电压振幅为5 mV。采用CT2001A型蓝电电池测试系统测试充放电性能,静置24 h后开始测试,测试温度为60℃,电压为3~5 V。

2 结果与讨论

2.1 复合固态电解质的离子电导率

将组装的LIR2032型纽扣电池,放入恒温装置,连接电化学工作站进行交流阻抗谱测试复合固态电解质的离子电导率。离子电导率

$$\sigma = d / (SR),$$

式中: d 为PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质膜的厚度,cm; S 为电极与PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质膜的接触面积,cm²; R 为电阻,Ω。

在室温下整体复合固态电解质中LLZO的质量分数对复合电解质离子电导率的影响如图1、2所示。图中 Z' 与 Z'' 分别为阻抗 Z 的实部和虚部。

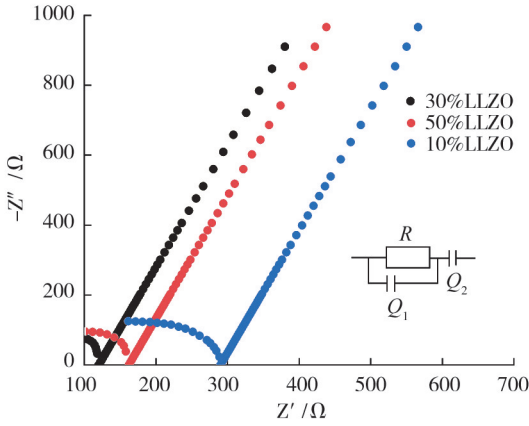


图1 不同LLZO质量分数的交流阻抗谱

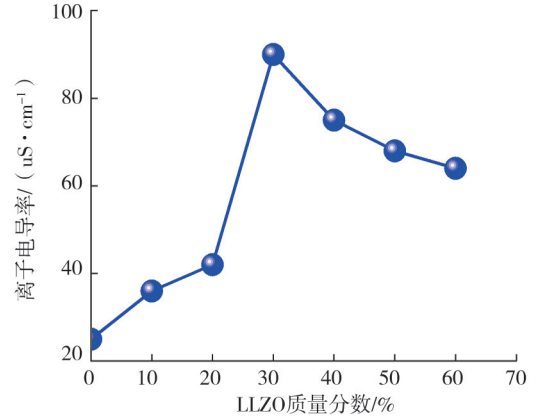
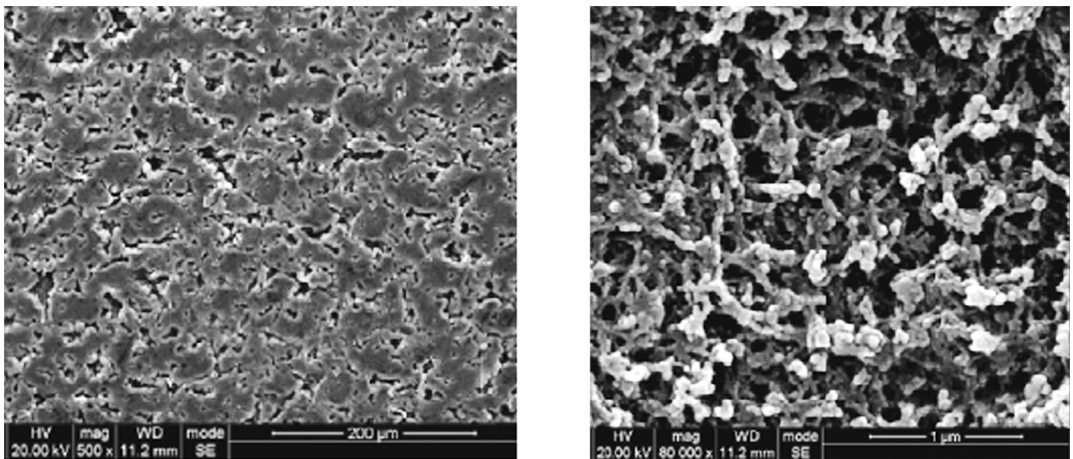


图2 不同LLZO质量分数下的离子电导率

由图1、2可知:半圆弧与电解质本体电阻 R 和几何电容 Q_1 相关,低频区的斜线与电解质/电极间的界面电容 Q_2 相关。当LLZO质量分数低于30%时,随LLZO质量分数的增加,复合电解质的离子电导率不断升高,这是因为离子传输途径从PVDF-HFP/PMMA聚合物的无定形区转变为PVDF-HFP/PMMA-LLZO无机填料-聚合物的界面间。当LLZO质量分数为30%时,复合聚合物的离子电导率最大,为95.8 μS/cm,比类似聚甲基丙烯酸酯体系的离子电导率提高了3个数量级^[25],比纯LLZO的离子电导率提高了10~20倍^[26],比LLZO固态复合电解质的锂离子电导率提高了2~3倍^[27]。但当LLZO质量分数超过30%时,LLZO与聚合物间、LLZO颗粒间的界面锂离子通道受到干扰,同时阻碍聚合物链段运动,减少聚合物区域的离子传输,导致离子电导率下降。因此,选用质量分数为30%的LLZO制备PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质,并进行表征测试、机械及电化学性能测试。

2.2 复合固态电解质的表征

PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质低倍率和高倍率的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图如图3所示。



a) 低倍率

b) 高倍率

图3 PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质不同倍率的SEM图

由图3可知:复合固态电解质呈高度多孔且均匀连续的网状结构,形貌不规则。PVDF-HFP是溶胀性良好的半结晶聚合物,与非晶性PMMA混合后的电解液亲和力较高,可更好地浸润电解质膜,提高电解质的吸液性能。LLZO被PVDF-HFP/PMMA包裹,形成互通的网络结构,锂离子能更均匀地在电解质界面和负极间传递,将这种结构应用于船舶锂电池中,可在一定程度上抑制锂枝晶的生长。

PVDF-HFP的 α 晶为PVDF-HFP的晶体,结晶峰的衍射峰^[28]在 2θ 分别为 16.80° 、 18.28° 、 20.08° 、 26.78° 、 38.90° 。PVDF-HFP/PMMA-LLZO的XRD图谱见图4。由图4可知:PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质在 2θ 为 26.78° 、 38.90° 附近出现结晶峰,但 2θ 为 16.80° 、 18.28° [$\alpha(020)$]、 20.08° [$\alpha(110)$]时特征峰消失,因PVDF-HFP聚合物基体的规整排列被打乱,PMMA与PVDF-HFP共混后阻碍了分子链段结晶,结晶度越低表明膜层内孔隙越多,无定形区域增加,与SEM结果一致;LLZO与PVDF-HFP/PMMA聚合物相互作用,通过聚合物的非晶区传输锂离子,减弱基体分子间的相互作用及分子链的运动能力,增加锂离子的迁移速率,提高了离子电导率。

2.3 复合固态电解质的机械性能

全固态电池中的固态电解质须在高温下稳定存在,避免船舶固态锂离子电池的易燃、易爆等安全问题,还要求电解质具有一定的机械强度,可抵抗电池循环产生锂枝晶带来的影响。将PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质进行热重分析(thermogravimetric analysis, TG)和拉伸性能测试,样品的TG曲线和应力-应变曲线见图5。

由图5可知:从室温缓慢加热至 600°C 时,在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 时, PVDF-HFP/PMMA聚合物分解, PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质明显减少,其热分解温度为 257°C ,满足正常使用条件。在 600°C 时, PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质分解后质量约保留50.5%,原因是LLZO填料影响PVDF-HFP/PMMA聚合物的结晶度,非晶态程度提高,显著改善锂离子传输路径,提高PVDF-HFP/PMMA聚合物的热分解温度,提升热稳定性和安全性。在拉伸性能测试中, PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质的拉伸强度为 7.89MPa ,断裂伸长率为102%,机械性能良好。

2.4 复合固态电解质的电化学稳定性

将组装的LIR2032型纽扣电池连接电化学工作站放入恒温装置,采用线性扫描伏安法测试PVDF-HFP/PMMA聚合物电解质与PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质的电化学稳定性,LSV测试曲线见图6。

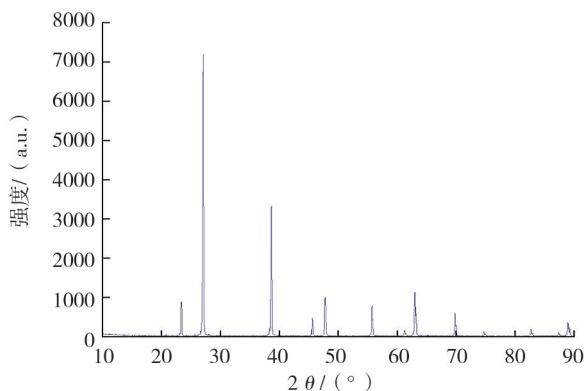


图4 PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质的XRD图谱

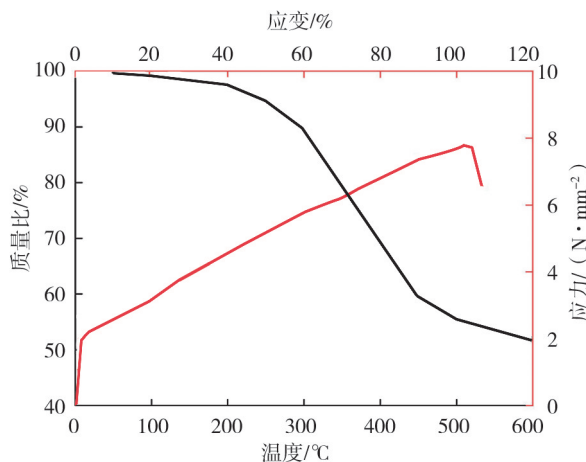


图5 PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质的TG曲线和应力-应变曲线图

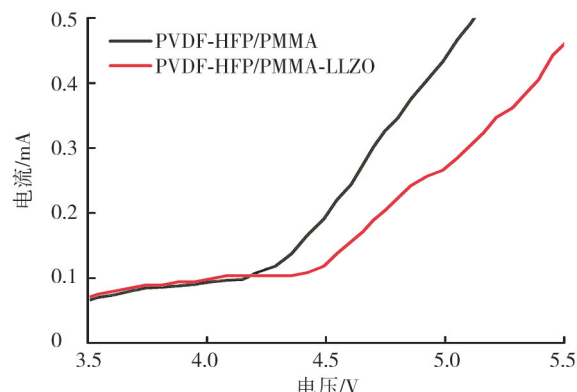


图6 PVDF-HFP/PMMA聚合物电解质与PVDF-HFP/PMMA-LLZO复合固态电解质的LSV曲线

由图6可知:PVDF-HFP/PMMA 聚合物电解质约在 4.2 V 发生剧烈的分解反应,PVDF-HFP/PMMA-LLZO 复合固态电解质约在 4.5 V 才开始发生分解反应,表明复合固态电解质的氧化分解电压为 4.5 V,具有较宽的电化学稳定窗口及良好的电化学稳定性,满足船舶锂离子电池的实际应用。

2.5 复合固态电解质电池的性能测试

采用 $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF-HFP/PMMA-LLZO/Li}$ 组装的 LIR2032 型纽扣电池,在室温下,电流密度为 0.1 C 时进行恒流循环测试,循环曲线与首次充放电曲线如图7所示。

由图7可知:LIR2032 型纽扣电池在室温下首次放电比容量为 138.96 mAh/g,循环 50 次后放电比容量的保持率为 86%,表明该电解质循环稳定性较好,充放电能力较强,可应用于船舶锂电池。

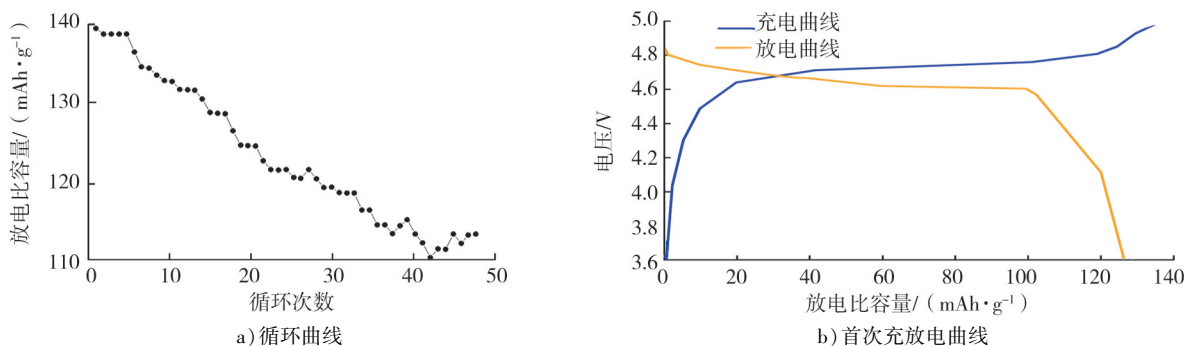


图7 PVDF-HFP/PMMA-LLZO 复合固态电解质的 LIR2032 型纽扣电池室温下测试曲线

在室温环境下,LIR2032 型纽扣电池在不同倍率下的放电性能如图8所示。

由图8可知:放电倍率分别为 0.2 C、0.5 C、1.0 C、2.0 C 时,随循环倍率的增加, $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF-HFP/PMMA-LLZO/Li}$ 组装的 LIR2032 型纽扣电池的放电比容量减小,但再回到放电倍率为 0.2 C 时,放电比容量比之前下降约 19%,说明 PVDF-HFP/PMMA-LLZO 复合固态电解质循环倍率性能良好。

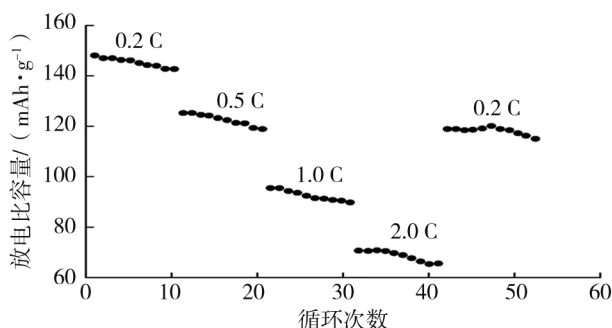


图8 PVDF-HFP/PMMA-LLZO 复合固态电解质的 LIR2032 型纽扣电池在不同放电倍率下的特性

3 结论

为提高船用锂电池固态电解质的能量密度和安全性,制备 PVDF-HFP/PMMA-LLZO 复合固态电解质,并研究其机械性能和电化学性能。

试验结果表明:加入 LLZO 填料降低了聚合物的结晶度,但复合固态电解质的离子电导率随 LLZO 质量分数的增加呈先升后降的趋势,表明加入适量 LLZO 可提高离子电导率。当复合固态电解质的 LLZO 质量分数为 30% 时,其室温离子电导率最高,为 $95.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。 $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF-HFP/PMMA-LLZO/Li}$ 组装的固态锂电池,在室温下首次放电比容量为 138.96 mAh/g,在放电倍率为 0.1 C 时循环 50 次后放电比容量的保持率为 86%,在放电倍率为 0.2 C 时放电比容量为 152.7 mAh/g。制备的复合固态电解质拉伸性能和力学强度较好。通过对复合固态电解质的构筑及性能测试,可为船舶绿色电池的应用提供参考,为绿色交通提供技术支持。

参考文献:

[1] 朱元清. 绿色船舶及其能源动力技术发展[J]. 船舶工程, 2021, 43(3): 13-19.

- [2] 郑洁, 柳春根, 林忠钦. 绿色船舶低碳发展趋势与应对策略[J]. 中国工程科学, 2020, 22(6): 94-102.
ZHENG Jie, LIU Cungen, LIN Zhongqin. Low-carbon development of green ships and related strategies[J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(6): 94-102.
- [3] GRIGORIEV A V, WEINMEISTER A V. Experience in designing and testing an electric ship power plant when upgrading a diesel-electric icebreaker[J]. Russian Electrical Engineering, 2021, 92(3): 129-134.
- [4] 佟伟, 张少君, 王明雨. 微生物燃料电池处理船舶舱底水[J]. 山东交通学院学报, 2020, 28(3): 77-82.
TONG Wei, ZHANG Shaojun, WANG Mingyu. Treatment of ship bilge water by microbial fuel cell[J]. Journal of Shandong Jiaotong University, 2020, 28(3): 77-82.
- [5] 石建强, 张少君, 王明雨. 生物技术处理船舶舱底含油污水[J]. 山东交通学院学报, 2019, 27(4): 67-77.
SHI Jianqiang, ZHANG Shaojun, WANG Mingyu. Treatment of oily sewage from ship bottom by biotechnology[J]. Journal of Shandong Jiaotong University, 2019, 27(4): 67-77.
- [6] 刘秋艳, 王雪峰, 王兆翔, 等. 高陶瓷含量复合固态电解质[J]. 化学进展, 2021, 33(1): 124-135.
LIU Qiuyan, WANG Xuefeng, WANG Zhaoxiang, et al. Composite solid electrolytes with high contents of ceramics[J]. Chemical Progress, 2021, 33(1): 124-135.
- [7] CHOUIEKH A, NAJI M, RJEBA A, et al. Sol-gel synthesis and structural study of a lithium titanate phase $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ as solid electrolyte[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 1st International Conference on Ceramic Glass and Soft Matter (ICCGS 2020), 11th-12th November 2020, Fez, Morocco. [S. l.]: IOP Publishing Ltd, Materials Science and Engineering, 2021, 1160(1), 012005.
- [8] MOGALAHALLI V R, CHRISTIAN M J, ALAIN M, et al. Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state Li batteries: a review[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1606.
- [9] WO D J, MINJAE J, SUNG S S, et al. Functionalized sulfide solid electrolyte with air-stable and chemical-resistant oxysulfide nanolayer for all-solid-state batteries[J]. ACS omega, 2020, 5(40): 26015-26022.
- [10] YAMAMOTO K, TAKAHASHI M, OHARA K, et al. Synthesis of sulfide solid electrolytes through the liquid phase: optimization of the preparation conditions[J]. ACS Omega, 2020, 5(40): 26287-26294.
- [11] ZENG Zhisen, GAO Dan, YANG Guoyong, et al. Ultrathin interfacial modification of Li-rich layered oxide electrode/sulfide solid electrolyte via atomic layer deposition for high electrochemical performance battery[J]. Nanotechnology, 2020, 31(45): 454001.
- [12] WANG Q, YUAN B H, LU Y F, et al. Robust and high thermal-stable composite polymer electrolyte reinforced by PI nanofiber network[J]. Nanotechnology, 2021, 32(49): 1361-6528.
- [13] 周洲. PEO/LLZNO 基柔性复合固态电解质制备及电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
ZHOU Zhou. Preparation and electrochemical properties of PEO/LLZNO based flexible composite solid electrolyte[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [14] ZHAN H, WU M J, WANG R, et al. Excellent performances of composite polymer electrolytes with porous vinyl-functionalized SiO_2 nanoparticles for lithium metal batteries[J]. Polymers, 2021, 13(15): 226-235.
- [15] 程元. 无机/有机复合锂离子电池固态化安全电解质的制备与综合性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
CHENG Yuan. Preparation and comprehensive properties study of inorganic/organic composite solid safe electrolytes for lithium ion batteries[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [16] TANG H, SUN M X, WANG C L. 2D silicate materials for composite polymer electrolytes[J]. Chemistry: An Asian Journal, 2021, 10(1): 950-1002.
- [17] 张博皓. PEO基/PCL基嵌段共聚物与复合固态电解质的制备及在锂电池中的应用[D]. 长春: 东北师范大学, 2020.
ZHANG Bohao. Preparation of PEO-based/PCL-based copolymer electrolytes and composite polymer electrolyte and corresponding applications in lithium batteries[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2020.
- [18] 胡九林. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和氟基固态电解质用于抑制锂枝晶及实现全固态锂金属电池[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019.
HU Jiulin. Study on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and fluoride based solid electrolytes to inhibit lithium dendrite and to achieve all-solid lithium metal batteries[D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Silicate, Chinese Academy of Sciences), 2019.

- [19] PAN X N, YANG P X, GUO Y, et al. Electrochemical and nanomechanical properties of TiO₂ ceramic filler Li-Ion composite gel polymer electrolytes for Li metal batteries[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(16):31-49.
- [20] STACKHOUSE C A, ABRAHAM A, TAKEUCHI K J, et al. Progress and outlook on few component composite solid state electrolytes[J]. *MRS Advances*, 2019, 4(49):1-6.
- [21] 王天祺. PEO/钇掺杂 ZrO₂ 复合固态电解质的制备及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
WANG Tianqi. Preparation and properties of PEO/Y-doped ZrO₂ composite electrolyte[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [22] 伦沛棋. PVDF 基复合聚合物电解质的改性和电化学性能研究[D]. 广州:暨南大学, 2020.
LUN Peiqi. Modification and electrochemical performance of PVDF-based composite polymer electrolyte[D]. Guangzhou: Jinan University, 2020.
- [23] 林东良. 钙钛矿结构 LLTO 基固态电解质和复合电解质的制备及其性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2020.
LIN Dongliang. Fabrication and properties of LLTO-based solid electrolyte with perovskite structure and its composite electrolyte[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [24] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(1):21-34.
CHEN Long, CHI Shangshen, DONG Yuan, et al. Research progress of key materials for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(1):21-34.
- [25] 赵宁, 李忆秋, 张静娴, 等. 纳米锂镧锆钽氧粉体复合聚氧化乙烯制备的固态电解质电化学性能的研究[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(5):754-761.
ZHAO Ning, LI Yiqiu, ZHANG Jingxian, et al. Electrochemical performance of solid state electrolytes consisting of Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ nanopowders dispersed in polyethylene oxides [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(5):754-761.
- [26] 李超乐, 王金, 常志文, 等. PAN-LATP 复合固态电解质的制备与性能表征[J]. *中国科学(化学)*, 2018, 48(8):964-971.
LI Chaole, WANG Jin, CHANG Zhiwen, et al. Preparation and characterization of PAN-LATP composite solid-state electrolyte[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2018, 48(8):964-971.
- [27] 李大兵. 有机无机复合固态电解质的合成及电化学性能的研究[D]. 郑州:郑州大学, 2019.
LI Dabing. Synthesis and electrochemical properties of organic-inorganic composite solid electrolytes [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [28] 汪勋. PEO 基复合固态电解质的制备及表征[D]. 西安:西安工业大学, 2019.
WANG Xun. Preparation and characterization of PEO-based solid composite electrolyte [D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2019.

Construction of LLZO/polymer based solid electrolyte for marine lithium battery

YIN Haodong¹, ZHANG Shaojun¹, ZHANG Zhen¹,
SHI Jianqiang², WANG Mingyu^{1*}

1. School of Navigation and Shipping, Shandong Jiaotong University, Weihai 264210, China;

2. School of Merchant Navy, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China

Abstract: In order to improve the security and bulk energy density of the energy storage system of solid state lithium batteries, high temperature solid-phase sintering method and solution pouring method are adopted, and garnet LLZO in solid oxide electrolyte is used as inorganic filler. The composite solid electrolyte PVDF-HFP/PMMA-LLZO is prepared through mixing polyvinylidene fluoride-hexafluoroethylene (PVDF-HFP) and polymethyl methacrylate (PMMA). The results show that the solid electrolyte PVDF-HFP/PMMA-LLZO reduces the crystallinity of the polymer system, and inhibits the formation of lithium dendrites. The supporting

matrix provided by LLZO is beneficial to improve the mechanical properties and ionic conductivity of the electrolyte. When the content of LLZO accounts for 30% quality of the overall composite solid electrolyte, the ionic conductivity of PVDF-HFP/PMMA-LLZO is $95.8 \mu\text{S}/\text{cm}$. The addition of LLZO is beneficial to improve the lithium ion conductivity, thermal stability and mechanical properties of PVDF-HFP/PMMA. The solid-state lithium battery is prepared by PVDF-HFP/PMMA-LLZO and $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$. At room temperature, the first-discharge specific capacity is 138.96 mAh/g when the discharge rate is 0.1 C , and the capacity retention rate is 86% after 50 cycles. When the discharge rate is 0.2 C , the discharge specific capacity is 152.7 mAh/g . The construction of LLZO/polymer composite solid electrolyte can provide reference for the application of Marine solid lithium battery.

Keywords: marine lithium battery; solid electrolyte; PVDF-HFP/PMMA-LLZO; specific discharge capacity

(责任编辑:王惠)

(上接第 51 页)

and $1.5-3.5 \text{ m}$, respectively. According to the distribution of geometric characteristic parameters of FWD deflection basin in diseased and non-diseased sections of pavement, the evaluation standard for judging the good condition of the overall pavement, surface layer, base layer and subgrade is built when the maximum deflection of the load center is less than $100.1 \mu\text{m}$, and the deflection difference in the adjacent loading area is less than $42.4 \mu\text{m}$, and the deflection difference in the $20-60 \text{ cm}$ area is less than $31.3 \mu\text{m}$ and the deflection at the end of the deflection basin is less than $24.5 \mu\text{m}$. This method can provide reference for the judgment of the damage condition of the pavement before maintenance of expressway.

Keywords: FWD; deflection basin; asphalt pavement; damage condition evaluation

(责任编辑:王惠)

(上接第 63 页)

good, and the cycle time and input quantity of the mobile formwork are reduced, and the service efficiency of the mobile formwork is significantly improved, and the construction cost is reduced, and the construction site is clean, tidy and orderly. It can realize the construction concept of land, factory and standardization of bridges in the marine environment are realized with high economic and social benefits.

Keywords: mobile formwork; overall binding of reinforcement skeleton; finite element analysis; construction technology; box girder bridge

(责任编辑:王惠)