



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112768752 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 202011564152.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.12.25

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112768752 A

(56) 对比文件

US 2003165743 A1, 2003.09.04

(43) 申请公布日 2021.05.07

审查员 胡艳

(73) 专利权人 惠州亿纬锂能股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新区惠
风七路38号

(72) 发明人 陈规伟 黄科程 冀亚娟 刘金成
刘建华

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 巩克栋

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

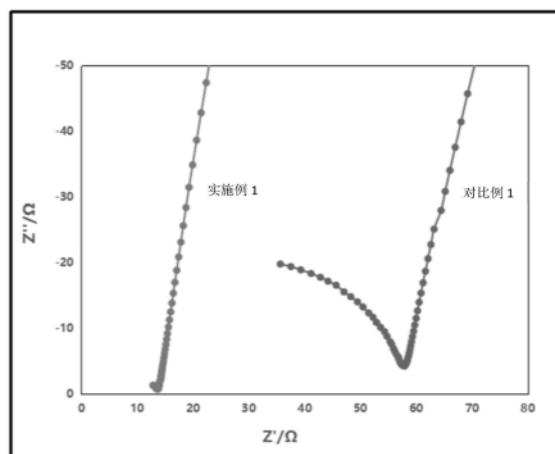
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

改善固态电解质变色、凝胶的方法以及固态
电解质的制备方法、固态电解质

(57) 摘要

本发明公开了一种改善固态电解质固态电
解质变色、凝胶的方法及固态电解质。所述方法
包括：将无机固态电解质、锂盐、PVDF和有机溶剂
I进行混合，制备得到胶液，所述无机固态电解质
表面具有残碱，在制备胶液之前，采用酸性物质
的溶液对无机固态电解质进行预处理，或者所述
混合过程中加入酸性物质。本发明的方法有效解
决了变色凝胶等导致的涂布不均匀以及锂离子
电导率下降的问题，提升了采用该胶液涂布时的
涂布均匀性，以及涂布干燥后得到的固态电解质
的离子电导率。



1. 一种改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述方法包括:将无机固态电解质、锂盐、PVDF和有机溶剂I进行混合,制备得到胶液,所述无机固态电解质表面具有残碱,

在制备胶液之前,采用酸性物质的溶液对无机固态电解质进行预处理,所述预处理包括:(1)将酸性物质溶于有机溶剂II中,得到低浓度酸溶液,浓度为 $0.008\text{mol/L}\sim 0.05\text{mol/L}$,步骤(1)所述低浓度酸溶液中的酸性物质的质量为无机固态电解质表面残碱的质量的1.02倍~1.05倍;(2)将无机固态电解质加入到步骤(1)所述低浓度酸溶液中,反应后固液分离,得到除碱后的无机固态电解质;

或者,所述混合过程中加入酸性物质,所述混合的方式为:将无机固态电解质加入到有机溶剂I中,超声分散,然后再加入PVDF和锂盐,搅拌,得到胶液;其中,每1mL有机溶剂I中,加入所述酸性物质的量为 $0.5\mu\text{mol}\sim 6.25\mu\text{mol}$ 。

2. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述无机固态电解质为氧化物固态电解质及其衍生物中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述氧化物固态电解质包括锂镧锆氧固态电解质、磷酸钛铝锂固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和钛酸镧锂固态电解质中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述锂盐包括氰硫化锂、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、双(草酸)硼酸锂、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、二氟(草酸)硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 和 LiClO_4 中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述有机溶剂I包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述搅拌为磁力搅拌。

7. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,所述搅拌的时间为6h~15h。

8. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,步骤(1)所述酸性物质包括盐酸、草酸、硫酸、醋酸和硝酸中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,步骤(1)所述有机溶剂II为醇。

10. 根据权利要求9所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,步骤(1)所述有机溶剂II为乙醇。

11. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,步骤(1)所述低浓度酸溶液的浓度为 $0.008\text{mol/L}\sim 0.02\text{mol/L}$ 。

12. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,步骤(1)所述低浓度酸溶液中的酸性物质的质量为无机固态电解质表面残碱的质量的1.03倍~1.04倍。

13. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法,其特征在于,步骤(2)所述反应在超声条件下进行。

14. 根据权利要求13所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法, 其特征在于, 所述超声的时间为5min~10min。

15. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法, 其特征在于, 所述预处理的过程中, 在步骤(2)之后进行步骤(3): 对除碱后的无机固态电解质进行加热处理。

16. 根据权利要求1所述的改善固态电解质胶液变色和凝胶的方法, 其特征在于, 每1mL有机溶剂I中, 加入所述酸性物质的量为0.5 μ mol~1.5 μ mol。

17. 一种固态电解质的制备方法, 其特征在于, 采用权利要求1-16任一项所述的方法制备得到的胶液, 涂布于基底上, 干燥, 得到固态电解质。

18. 根据权利要求17所述固态电解质的制备方法, 其特征在于, 所述基底为铝箔或玻璃板。

19. 根据权利要求17所述的固态电解质的制备方法, 其特征在于, 所述干燥的温度为55 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C, 干燥的时间为8h~15h。

20. 一种固态电解质, 其特征在于, 所述固态电解质通过权利要求17所述的方法制备得到。

改善固态电解质变色、凝胶的方法以及固态电解质的制备方法、固态电解质

技术领域

[0001] 本发明涉及固态电池技术领域,涉及一种改善固态电解质变色、凝胶的方法以及固态电解质的制备方法、固态电解质。

背景技术

[0002] 得益于国家对电动车行业的一系列补贴政策,国内电动车市场飞速发展。到2025年和2030年为止,单体电池的能量密度应达到400和500Wh/kg,但是,基于现有的液态电解质锂离子动力电池体系,2025年后电池能量密度与安全性能将难以满足国家要求。使用不易燃烧的固态电解质取代传统的液态电解质可以在确保电池安全性能的同时将电池的能量密度提高约66%,因此固态电池被认为是下一代电池技术的重要方向。

[0003] 目前研究的固态电解质体系较多。无机固态电解质室温离子电导率高、热稳定性好、电化学窗口宽,但是硬度高,柔性差,界面接触差,制备成本高;有机固态电解质柔性与弹性好,界面接触较好,制备工艺较成熟且成本低,但其室温离子电导率较低。有机/无机复合体系可以兼顾无机固态电解质与有机固态电解质的优点,被认为具有实际应用的潜力。PVDF/氧化物固态电解质复合体系离子电导率高、机械性能好、热稳定性高,是有机/无机复合体系中比较有应用前景的。但是,该电解质制备过程中,PVDF会发生变色凝胶的现象,导致电解质膜生产质量降低、离子电导率下降,严重损害了该电解质的性能。

[0004] 根据研究,该变色凝胶现象的原因主要是氧化物固态电解质的弱碱性。氧化物固态电解质合成原料中一般会使用氢氧化锂或碳酸锂作为锂源。同时,为了减少高温煅烧过程中的锂挥发现象影响合成效果,氢氧化锂或碳酸锂会过量10%-15%。因此,最终合成的石榴石粉末中会残留有少量的碱性物质。部分氧化物电解质(如锂镧锆氧)对空气稳定性一般,在空气中其表面会缓慢生成一层弱碱性的碳酸锂,厚度可达到几十微米。因此,氧化物固态电解质粉末一般呈弱碱性。在制备PVDF/氧化物固态电解质复合电解质膜过程中,会将PVDF与氧化物固态电解质同时分散于有机溶剂中形成稳定均匀的胶液。由于加入了氧化物电解质,胶液整体呈弱碱性。PVDF在碱性环境下会发生不可逆的脱HF反应,生成碳碳共轭双键,使得胶液呈现红色。其次,胶液搅拌过程中,碳碳双键会发生交联,使得PVDF胶液凝胶化,变为一种果冻状物质。PVDF交联会导致锂离子在聚合物电解质膜中运动困难,离子电导率下降。果冻化凝胶会导致胶液难以涂布,电解质膜均匀性、一致性大幅度降低,不利于大规模生产。

[0005] 根据上述分析可知,除去氧化物固态电解质中的弱碱,即可有效解决PVDF胶液变色凝胶的现象。在一种防止锂镧锆钽氧的PVDF浆料变色凝胶的方法(专利号CN201810861866.X)中使用洗涤或包覆的方式除去弱碱。洗涤法是通过大量有机溶剂的冲洗,将微量弱碱从氧化物电解质中除去,该方法处理时间长,延长了整体生产时间,且难以完全除去氧化物电解质表面附着的弱碱。包覆法则是在氧化物电解质表面包覆一层有机层,使得弱碱无法与胶液接触,从而解决了变色凝胶的问题,但是这样的包覆会对氧化物电

解质的离子电导率有一定影响,且工艺较为复杂。

发明内容

[0006] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供一种改善固态电解质变色、凝胶的方法以及固态电解质的制备方法、固态电解质。

[0007] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供一种改善固态电解质固态电解质变色、凝胶的方法,所述方法包括:将无机固态电解质、锂盐、PVDF和有机溶剂I进行混合,制备得到胶液,所述无机固态电解质表面具有残碱,

[0009] 在制备胶液之前,采用酸性物质的溶液对无机固态电解质进行预处理,或者所述混合过程中加入酸性物质。

[0010] 本发明公开了一种使用酸性物质抑制PVDF胶液变色凝胶的方法,酸性物质的使用量可以根据无机固态电解质表面的残碱量确定,有效解决了变色凝胶等导致的涂布不均匀以及锂离子电导率下降的问题,提升了采用该胶液涂布时的涂布均匀性,以及涂布干燥后得到的固态电解质的离子电导率。

[0011] 本发明的方法操作简单、快速,适合工业化生产。

[0012] 本发明中,无机固态电解质表面的残碱量的确定方法为现有技术,本领域技术人员可参照现有技术公开的方法进行检测或计算,此处不再赘述。

[0013] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0014] 优选地,所述无机固态电解质为氧化物固态电解质及其衍生物中的至少一种。

[0015] 优选地,所述氧化物固态电解质包括锂镧锆氧固态电解质、磷酸钛铝锂固态电解质、磷酸锆铝锂固态电解质和钛酸镧锂固态电解质中的至少一种。

[0016] 优选地,所述锂盐包括氰硫化锂、 $\text{LiN}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、双(草酸)硼酸锂、 LiBF_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、二氟(草酸)硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 和 LiClO_4 中的至少一种。

[0017] 本发明中,氰硫化锂的分子式为 LiSCN ;双(草酸)硼酸锂简称 LiBOB ;二氟(草酸)硼酸锂简称 LiDFOB ;草酸二氟磷酸锂简称 LiODFB ;双(三氟甲磺酰)亚胺锂的分子式为 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$,简称 LiTFSI ;双(氟磺酰)亚胺锂的分子式为 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$,简称为 LiFSI 。

[0018] 优选地,所述无机固态电解质和PVDF的质量体积比为 $1\text{g}/70\sim 120\text{mL}$,例如 $1\text{g}/70\text{mL}$ 、 $1\text{g}/75\text{mL}$ 、 $1\text{g}/80\text{mL}$ 、 $1\text{g}/85\text{mL}$ 、 $1\text{g}/90\text{mL}$ 、 $1\text{g}/100\text{mL}$ 、 $1\text{g}/110\text{mL}$ 或 $1\text{g}/120\text{mL}$ 等。

[0019] 优选地,所述有机溶剂I包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种。

[0020] 优选地,所述混合的方式为:将无机固态电解质加入到有机溶剂I中,超声分散,然后再加入PVDF和锂盐,搅拌,得到胶液。按照此优选技术方案的方式进行混合,可以更好地保证无机固态电解质的良好分散性,有利于无机固态电解质在整个有机/无机复合电解质膜中的均匀分布,保证良好的离子电导率。

[0021] 优选地,所述搅拌为磁力搅拌。

[0022] 优选地,所述搅拌的时间为6h~15h,例如6h、7h、8h、10h、12h或15h等。

[0023] 当混合过程中引入酸性物质时,结合上述的搅拌方式,可以更好地保证无机固态电解质的良好分散性并发挥酸对于去除残碱的效果,有利于无机固态电解质在整个有机/无机复合电解质膜中的均匀分布以及残碱的去除效果,保证良好的离子电导率和涂布均匀性。

[0024] 作为本发明所述方法的优选技术方案,所述预处理包括:

[0025] (1) 将酸性物质溶于有机溶剂Ⅱ中,得到低浓度酸溶液,浓度为 $0.5\mu\text{mol/L}$ ~ $10\mu\text{mol/L}$;

[0026] (2) 将无机固态电解质加入到步骤(1)所述的低浓度酸溶液中,反应后固液分离,得到除碱后的无机固态电解质。

[0027] 此优选技术方案中,步骤(1)所述低浓度酸溶液的浓度为 0.005mol/L ~ 0.1mol/L ,例如 0.005mol/L 、 0.007mol/L 、 0.008mol/L 、 0.01mol/L 、 0.012mol/L 、 0.015mol/L 、 0.02mol/L 、 0.023mol/L 、 0.026mol/L 、 0.03mol/L 、 0.035mol/L 、 0.04mol/L 、 0.045mol/L 、 0.05mol/L 、 0.055mol/L 、 0.06mol/L 、 0.065mol/L 、 0.07mol/L 、 0.08mol/L 、 0.085mol/L 或 0.1mol/L 等。

[0028] 此优选技术方案中,步骤(2)所述固液分离的方式不作限定,本领域技术人员可根据需要进行选择,例如可以采用水泵抽滤并取下滤芯上的无机固态电解质,或高速离心将无机固态电解质与酸液分离。

[0029] 此优选技术方案通过使用酸性物质快速处理无机固态电解质,除去其中的残碱,然后用于固态电解质的制备,采用该去除残碱后的无机固态电解质用于制备胶液,克服了胶液变色凝胶的问题,提升了采用该胶液涂布时的涂布均匀性,以及涂布干燥后得到的固态电解质的离子电导率。

[0030] 优选地,步骤(1)所述酸性物质包括盐酸、草酸、硫酸、醋酸和硝酸中的至少一种。

[0031] 优选地,步骤(1)所述有机溶剂Ⅱ为醇,优选为乙醇。

[0032] 优选地,步骤(1)所述低浓度酸溶液的浓度为 0.008mol/L ~ 0.02mol/L 。

[0033] 优选地,步骤(1)所述低浓度酸溶液中的酸性物质的质量为无机固态电解质表面残碱的质量的1.02倍~1.05倍,例如1.02、1.03、1.04或1.05等,优选为1.03倍~1.04倍。

[0034] 优选地,步骤(2)所述反应在超声条件下进行。

[0035] 优选地,所述超声的时间为5min~10min,例如5min、6min、8min或10min等。

[0036] 优选地,所述预处理的过程中,还包括在步骤(2)之后进行步骤(3):对除碱后的无机固态电解质进行加热处理,从而去除无机固态电解质表面残留的有机溶剂Ⅱ。

[0037] 此优选技术方案中,加热的温度可以根据有机溶剂Ⅱ的种类选择,只要能使有机溶剂Ⅱ脱离无机固态电解质的表面即可。例如可以 100°C 干燥12h使乙醇脱离无机固态电解质的表面,或者可以 200°C 干燥30min使乙醇脱离无机固态电解质的表面。

[0038] 作为本发明所述方法的又一优选技术方案,每1mL有机溶剂Ⅱ中,加入所述酸性物质的量为 $0.5\mu\text{mol/L}$ ~ $10\mu\text{mol/L}$,例如 $0.5\mu\text{mol/L}$ 、 $0.6\mu\text{mol/L}$ 、 $0.7\mu\text{mol/L}$ 、 $1\mu\text{mol/L}$ 、 $1.3\mu\text{mol/L}$ 、 $1.6\mu\text{mol/L}$ 、 $2\mu\text{mol/L}$ 、 $2.5\mu\text{mol/L}$ 、 $3\mu\text{mol/L}$ 、 $3.5\mu\text{mol/L}$ 、 $4\mu\text{mol/L}$ 、 $4.5\mu\text{mol/L}$ 、 $5\mu\text{mol/L}$ 、 $5.5\mu\text{mol/L}$ 、 $6\mu\text{mol/L}$ 、 $6.5\mu\text{mol/L}$ 、 $7\mu\text{mol/L}$ 、 $7.5\mu\text{mol/L}$ 、 $8\mu\text{mol/L}$ 、 $9\mu\text{mol/L}$ 或 $10\mu\text{mol/L}$ 等,优选为 $0.5\mu\text{mol/L}$ ~ $1.5\mu\text{mol/L}$ 。

[0039] 通过在胶液制备的混合过程中加入酸性物质,也即将无机固态电解质、锂盐、

PVDF、酸性物质和有机溶剂I混合,制备胶液。在胶液制备过程中,酸性物质中和胶液的碱性,可以快速有效地抑制PVDF变色凝胶,提升了采用该胶液涂布时的涂布均匀性,以及涂布干燥后得到的固态电解质的离子电导率。在上述优选的酸性物质添加量,可以更好地实现去除残碱,改善固态电解质性能的效果。

[0040] 第二方面,本发明提供一种固态电解质的制备方法,采用第一方面所述的方法制备得到的胶液,涂布于基底上,干燥,得到固态电解质。

[0041] 本发明对涂布的方法不作限定,例如可以采用流延法将胶液涂布于基底表面。

[0042] 优选地,所述基底为铝箔或玻璃板。

[0043] 优选地,所述干燥的温度为55℃~70℃,例如55℃、60℃、65℃或70℃等;干燥的时间为8h~15h,例如8h、9h、10h、11h、12h、13h或15h等。

[0044] 第三方面,本发明提供一种固态电解质,所述固态电解质通过第二方面所述的方法制备得到。

[0045] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0046] (1)本发明的方法工艺简单有效,成本低廉,可以快速的除去氧化物固态电解质等无机固态电解质中的弱碱性物质;

[0047] (2)本发明的方法成功地解决了固态电解质制备胶液过程中凝胶化难题,例如PVDF/氧化物固态电解质胶液凝胶化导致的涂布难题,从而使得制备的有机/无机复合电解质膜更加均匀,一致性明显提升。

[0048] (3)本发明的方法成功地解决了固态电解质(例如PVDF/氧化物固态电解质)胶液凝胶化导致的电解质膜离子电导率下降的问题。

附图说明

[0049] 图1是对比例1制备得到的有机/无机复合电解质的光学照片;

[0050] 图2是实施例1制备得到的有机/无机复合电解质的光学照片;

[0051] 图3是对比例1制备的胶液的光学照片;

[0052] 图4是实施例2制备的胶液的光学照片;

[0053] 图5是对比例1和实施例1制备有机/无机复合电解质的EIS结果对比。

[0054] 图6是对比例1和实施例2制备有机/无机复合电解质的EIS结果对比。

具体实施方式

[0055] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例提供一种改善固态电解质固态电解质变色、凝胶的方法,所述方法包括:

[0058] 1.取500μL,1mol/L的盐酸加入50mL的酒精中,稀释成0.01mol/L的酸溶液,而后取5g LLZTO加入该溶液中,酸溶液中的酸性物质的质量为无机固态电解质表面残碱的质量的1.03倍,超声处理10min。超声完成后,使用抽滤分离酒精与氧化物电解质。而后在100℃下干燥12h,即可得到处理后的LLZTO。

[0059] 2.取0.1g处理后的LLZTO粉末加入8mL NMP(N-甲基吡咯烷酮)中,超声10min,确保LLZTO粉末均匀分散在NMP中。

[0060] 3.向上述LLZT0/NMP分散液中加入0.33g LiTFSI与1g PVDF,磁力搅拌12h,保证上述材料形成均匀胶液。

[0061] 4.使用刮刀将上述胶液涂布在玻璃板表面,刮涂厚度为400 μm 。刮涂完成后,将玻璃板放入真空干燥箱中,60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12h,除去NMP溶剂,即可得到有机/无机复合电解质。

[0062] 表1

[0063]	编号	厚度 (μm)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})
	1	56	9.7	2.95
	2	54	9.5	2.90
	3	57	13.0	2.24
	4	52	10.7	2.48
	5	55	8.15	3.44
	6	58	12.5	2.37

[0064] 注:表中编号代表按照实施例1的条件做的平行试验,结果在误差范围内。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例提供一种改善固态电解质固态电解质变色、凝胶的方法,所述方法包括:

[0067] 1.取5 μL 盐酸(1mol/L),0.1g LLZT0加入8mL NMP溶剂中,酸性物质的质量为无机固态电解质表面残碱的质量的1.04倍,超声10min分散均匀,同时酸碱反应除去残碱。

[0068] 2.向上述LLZT0/NMP分散液中加入0.33g LiTFSI与1g PVDF,磁力搅拌12h,保证上述材料形成均匀胶液。

[0069] 3.使用刮刀将上述胶液涂布在玻璃板表面,刮涂厚度为400 μm 。刮涂完成后,将玻璃板放入真空干燥箱中,60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12h,除去NMP溶剂,即可得到有机/无机复合电解质。

[0070] 表2

[0071]

编号	厚度 (μm)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})
1	60	18.5	1.70
2	54	17.4	1.62
3	67	24.6	1.42
4	54	20.7	1.38
5	55	16.1	1.75
6	49	17.7	1.47

[0072] 注:表中编号代表按照实施例2的条件做的平行试验,结果在误差范围内。

[0073] 实施例3

[0074] 与实施例1的区别在于,步骤1使用的酒精的体积为20mL,此条件下,酸溶液的浓度为0.025mol/L,酸溶液中的酸性物质的质量与无机固态电解质表面残碱之间的比例与实施例1相同。

[0075] 表3

[0076]

编号	厚度 (μm)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})
1	56	11.5	2.57
2	54	10.8	2.69
3	57	11.9	2.57
4	52	12.5	2.33
5	55	10.2	2.75
6	58	13.2	2.28

[0077] 注:表中编号代表按照对比例1的条件做的平行试验。

[0078] 实施例4

[0079] 与实施例1的区别在于,步骤1使用的酒精的体积为10mL,此条件下,酸溶液的浓度为0.05mol/L,酸溶液中的酸性物质的质量与无机固态电解质表面残碱之间的比例与实施例1相同。

[0080] 表4

[0081]	编号	厚度 (μm)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})
	1	59	17.6	1.68
[0082]	2	55	18.9	1.54
	3	62	19.8	1.55
	4	56	19.2	1.51
	5	52	17.5	1.60
	6	58	17.6	1.71

[0083] 注:表中编号代表按照对比例1的条件做的平行试验。

[0084] 通过实施例1与实施例3-4的对比可知,随着酸性溶液的浓度提高,产品整体的离子电导率呈下降趋势。这是由于氧化物固态电解质与酸性溶液接触时,其 Li^+ 会与溶液中的 H^+ 之间发生锂氢交换,导致氧化物电解质的锂离子传输路径被破坏,离子电导率降低。对于氧化物电解质/PVDF复合电解质,氧化物电解质承担了一部分的离子传输,其离子电导率的降低直接影响到了复合电解质的离子电导率。因此,酸性溶液的浓度不宜过高,防止对产品的离子电导率产生较大的负面影响。

[0085] 实施例5

[0086] 与实施例1的区别在于,步骤1使用的盐酸的体积调整为1mL,此条件下,酸溶液的浓度为0.02mol/L,酸溶液中的酸性物质的质量与无机固态电解质表面残碱之间的比例为实施例1的2倍。

[0087] 表5

[0088]	编号	厚度 (μm)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})
	1	61	15.2	1.95
[0089]	2	63	15.8	1.84
	3	59	16.0	1.91
	4	62	16.9	1.72
	5	62	15.8	1.78
	6	60	15.4	1.95

[0090] 注:表中编号代表按照对比例1的条件做的平行试验。

[0091] 通过实施例1与实施例5的对比可知,酸溶液中的酸性物质的质量与无机固态电解质表面残碱之间的比例为实施例1的2倍,也即酸溶液中的酸性物质的质量为无机固态电解质表面残碱的质量的2.06倍。酸的添加量过多对电解质的离子电导率起到了负面作用。原因有两方面:一、过多的酸添加量会导致较为严重的锂/氢交换,影响无机固态电解质的本征离子电导率;二、酸在该电解质体系中是一种不具备离子传输能力的杂质,过多的酸碱反应残留产物影响了电解质膜整体的离子电导率。因此,酸的添加量不宜过高。

[0092] 实施例6

[0093] 与实施例2的区别在于,步骤1加入酸的体积为50 μ L。

[0094] 表6

[0095]	编号	厚度 (μ m)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})
	1	61	22.5	1.43
	2	63	23.4	1.42
[0096]	3	59	26.5	1.23
	4	62	24.6	1.41
	5	62	23.9	1.34
	6	60	21.8	1.43

[0097] 注:表中编号代表按照对比例1的条件做的平行试验,

[0098] 通过实施例2与实施例6的对比可知,酸的添加量过多对电解质的离子电导率起到了负面作用。原因有两方面:一、过多的酸添加量会导致较为严重的锂/氢交换,影响无机固态电解质的本征离子电导率;二、酸在该电解质体系中是一种不具备离子传输能力的杂质,过多的酸碱反应残留产物影响了电解质膜整体的离子电导率。因此,酸的添加量不宜过高。

[0099] 实施例7

[0100] 与实施例2的区别在于,将盐酸、LLZTO、LiTSi和PVDF一步混合。

[0101] 这种混合方式会导致物质分布不均,尤其是无机固态电解质的分布不均,可能导致膜卷曲,局部离子电导率偏低。

[0102] 对比例1

[0103] 与实施例1的区别在于,未进行步骤1,直接采用未经处理的LLZTO粉末用于步骤2。

[0104] 表7

[0105]	编号	厚度 (μ m)	阻抗 (Ω)	离子电导率 (10^{-4}Scm^{-1})

[0106]

1	56	28.2	1.02
2	71	53.5	0.68
3	101	130.1	0.40
4	101	107.2	0.48
5	70	81.5	0.44
6	60	125.7	0.24

[0107] 注：表中编号代表按照对比例1的条件做的平行试验。

[0108] 由于未进行酸处理，胶液会凝固，变成果冻状，所以均匀性很差，而且，制备得到的产品的离子电导率低。

[0109] 申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法，但本发明并不局限于上述详细方法，即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

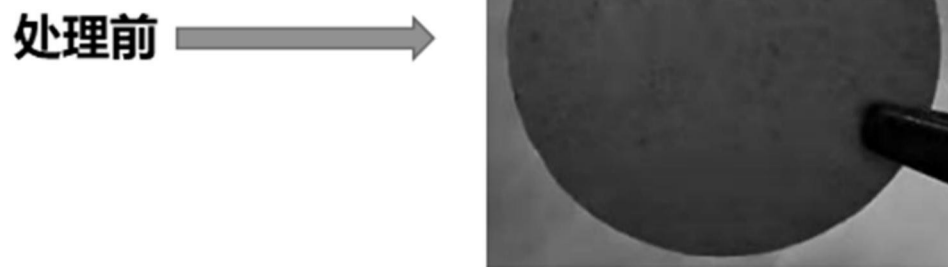


图1

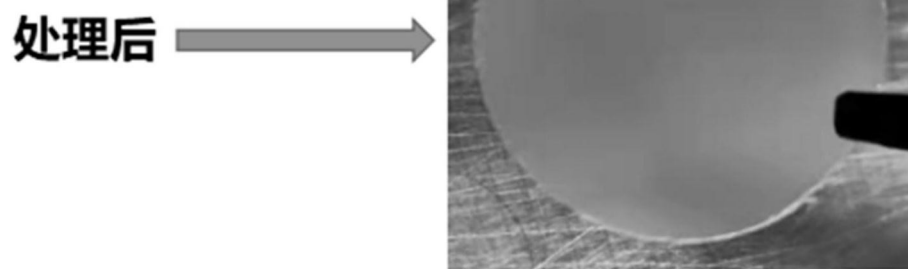


图2

不加酸



图3

加酸

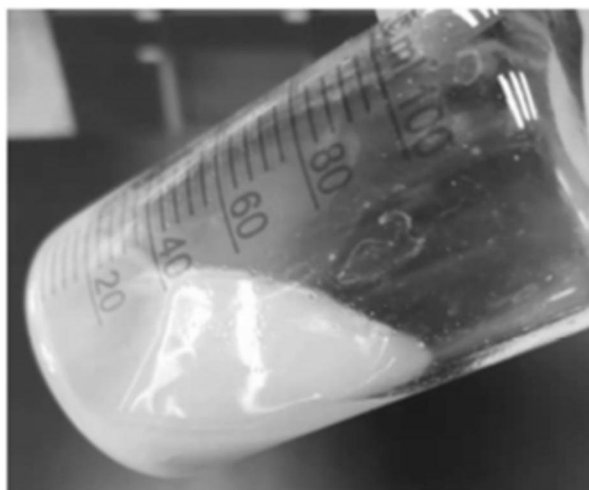


图4

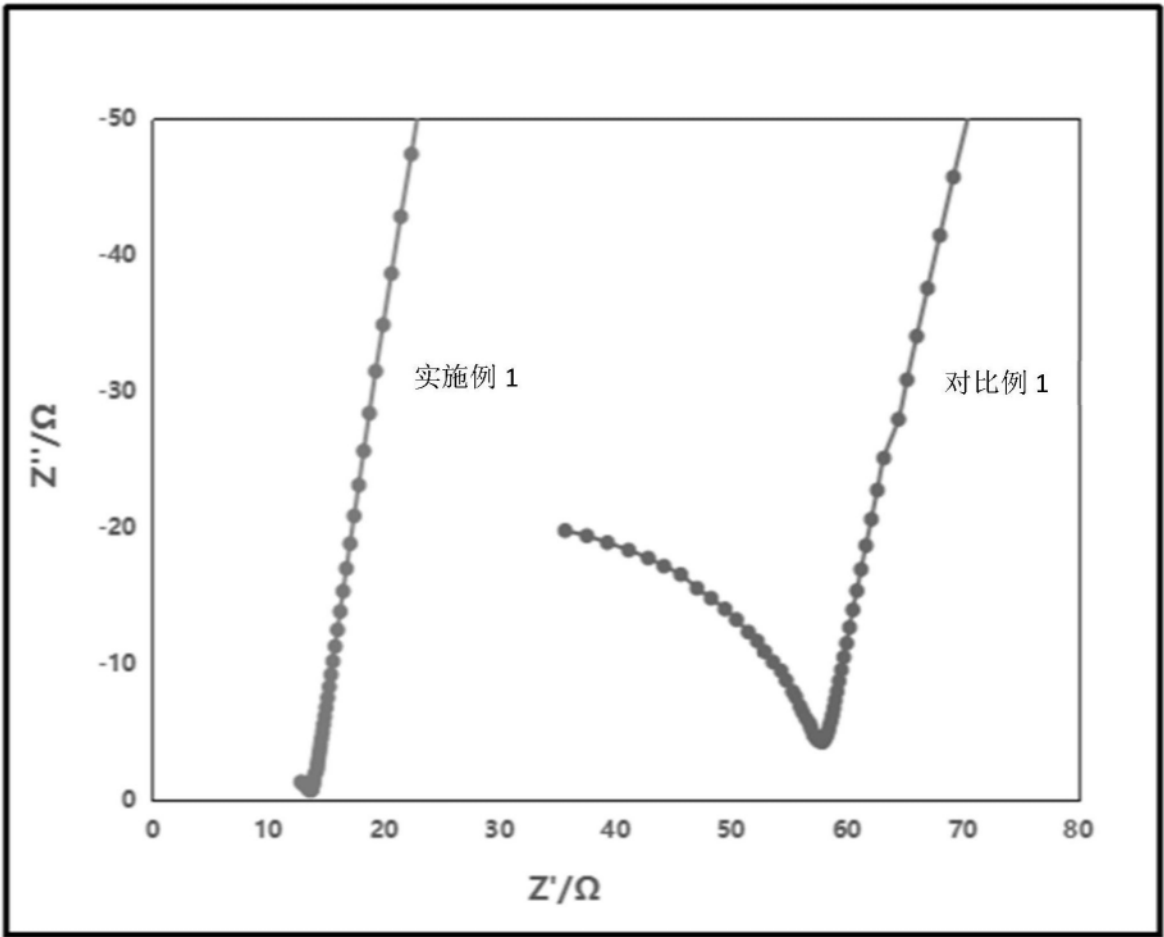


图5

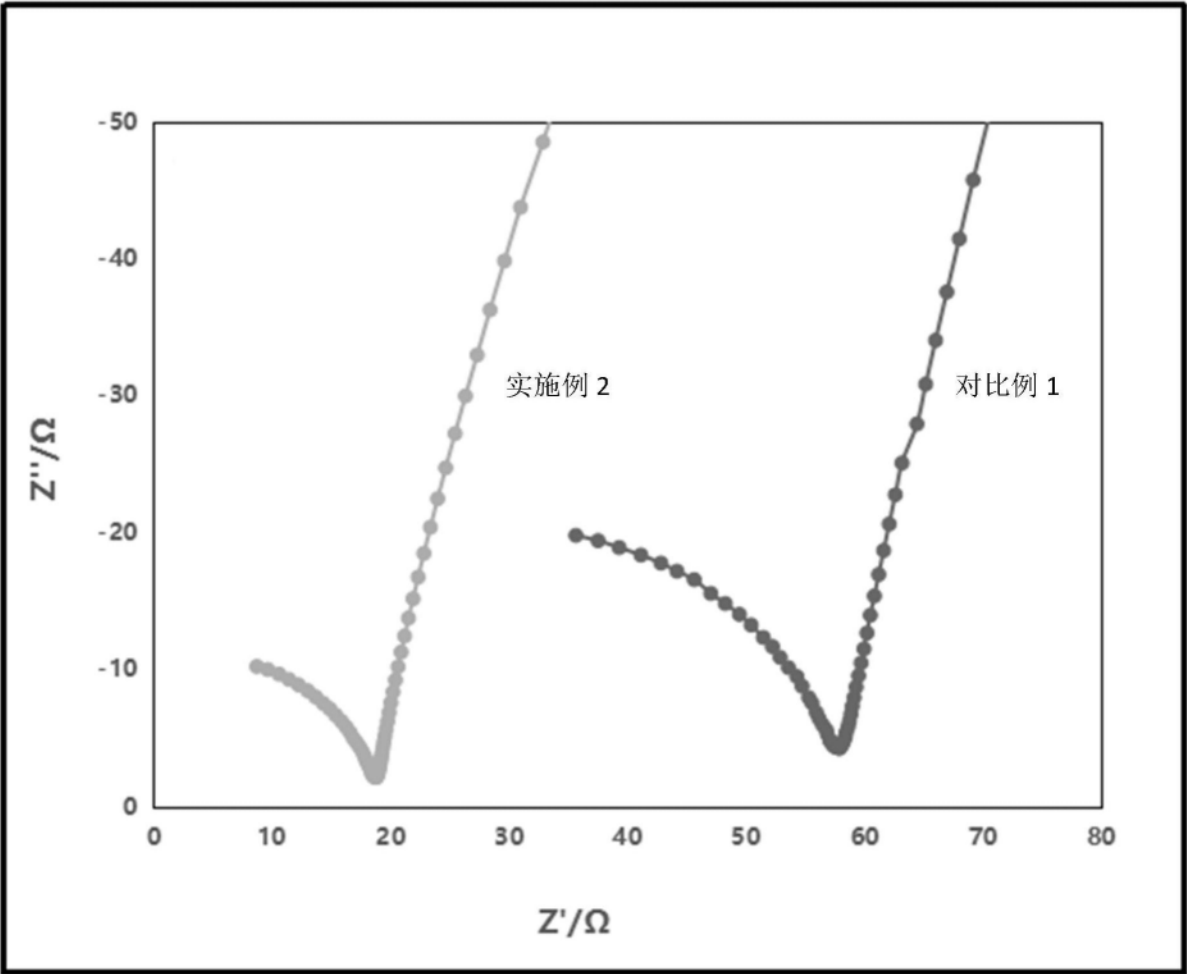


图6