(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112864458 B
(45)授权公告日 2022.06.03

(21)申请号 202110271667.5

(22)申请日 2021.03.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112864458 A

(43)申请公布日 2021.05.28

(73)专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路599号

(72)发明人 吴叶超 李洋 朱冠楠 许涛

(74)专利代理机构 合肥市浩智运专利代理事务所(普通合伙) 34124
专利代理师 叶濛濛

(51)Int.Cl.
H01M 10/0565(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件
CN 110729513 A,2020.01.24
CN 111740157 A,2020.10.02
CN 111816915 A,2020.10.23
CN 110581314 A,2019.12.17
CN 108963334 A,2018.12.07
CN 112038687 A,2020.12.04
CN 112331913 A,2021.02.05

审查员 曹兴丽

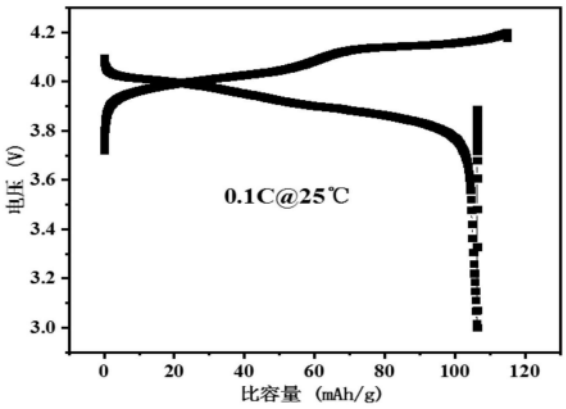
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种双层复合固态电解质材料及其制备方法、应用

(57)摘要

本发明公开一种双层复合固态电解质材料，该固态电解质材料包括层叠设置的第一层聚合物和第二层聚合物；第一层聚合物包括以下重量份数的原料：耐高压聚合物基质40-65份、陶瓷填料4-10份、有机锂盐10-20份和腈类化合物10-40份；第二层聚合物包括以下重量份数的原料：亲锂性聚合物50-60份、有机锂盐10-25份、腈类化合物15-25份和含硝酸根的无机盐2-5份。本发明还提供上述双层复合固态电解质材料的制备方法，以及使用上述材料的全固态电池。该双层复合固态电解质是一种匹配正极高电压聚合物电解质层和亲锂性聚合物层，在室温下可进行充放电的双层复合固态聚合物电解质材料；该双层复合固态电解质制备方法简单可行，材料易得，组装成全固态电池具有优异的电化学性能。



CN 112864458 B

1.一种双层复合固态电解质材料，其特征在于：所述固态电解质材料包括层叠设置的第一层聚合物和第二层聚合物；

所述第一层聚合物包括以下重量份数的原料：耐高压聚合物基质40-65份、陶瓷填料4-10份、有机锂盐10-20份和腈类化合物10-40份；

所述第二层聚合物包括以下重量份数的原料：亲锂性聚合物50-60份、有机锂盐10-25份、腈类化合物15-25份和含硝酸根的无机盐2-5份；

所述含硝酸根的无机盐为硝酸锌、硝酸镁和硝酸锡中的一种或几种；

所述耐高压聚合物基质包括含氟类聚合物、聚苯类聚合物或碳酸酯类聚合物；

所述亲锂性聚合物选自聚环氧化乙稀、聚(乙二醇)二甲醚、聚丙烯酰胺、聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚乙烯醇、聚乙二醇中的一种或几种。

2.根据权利要求1所述的一种双层复合固态电解质材料，其特征在于：所述耐高压聚合物基质选自聚碳酸乙烯酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氟代碳酸乙烯酯、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯中的一种或几种。

3.根据权利要求1所述的一种双层复合固态电解质材料，其特征在于：所述陶瓷填料选自磷酸钛锂铝、氧化铝、磷酸锗铝锂、二氧化硅、二氧化钛中的一种。

4.根据权利要求1所述的一种双层复合固态电解质材料，其特征在于：所述有机锂盐选自双氟磺酰亚胺锂盐、双草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中一种或几种。

5.根据权利要求1所述的一种双层复合固态电解质材料，其特征在于：所述腈类化合物选自丁二腈、己二腈、四氰基乙烯、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌中的一种或几种。

6.制备如权利要求1-5任一项所述的一种双层复合固态电解质材料的方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)将所述耐高压聚合物基质、陶瓷填料、有机锂盐、腈类化合物和有机溶剂搅拌混合均匀，用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

(2)在惰性气体中，65-75℃下真空干燥10-12h，得到第一层含氟类固态电解质材料；

(3)将亲锂性聚合物、有机锂盐、含硝酸根的无机盐、腈类化合物和有机溶剂搅拌混合均匀，得到悬浮胶液；

(4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

(5)在惰性气体中，50-65℃真空干燥20-24h，得到双层复合固态电解质材料。

7.一种全固态电池，其特征在于：包括正极材料、金属锂片、弹片和垫片，还包括如权利要求1所述的双层复合固态电解质材料。

8.如权利要求7所述的一种全固态电池，其特征在于：所述正极材料包括有机锂盐和腈类化合物。

一种双层复合固态电解质材料及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及固态电池技术领域，具体涉及一种双层复合固态电解质材料及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池的发展，长续航，高安全和低成本是人们一直追求的目标，但传统的锂离子电池体系中有易燃且流动的电解液，存在爆炸、起火的风险，安全性很难兼顾，而全固态电池无任何易燃电解液存在，其高能量密度和高安全性满足了大家对这方面的需求。固态电池按电解质主要分为聚合物，陶瓷氧化物和硫化物，其中聚合物电解质易加工成型，是最容易产业化。目前聚合物基质材料主要有聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚苯类、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯类、聚氧化乙烯等，但是单一的聚合物电解质的氧化还原窗口较窄，电化学稳定性较差，不能同时兼容低电势的锂金属负极和高电压的正极材料，如金属锂、三元、锰酸锂和磷酸锰铁锂等，而高压正极材料拥有较高的能量密度，也具有很好的循环稳定性。

[0003] 因此，通过构建双层复合固态电解质，使耐高压稳定的固态电解质与正极侧匹配，而低亲锂性固态电解质与负极金属锂匹配，使得双层复合固态电解质结构更加稳定。例如中国发明申请CN108963334A公开了一种双层或多层聚合物电解质以及电池，该方案制备的固态电解质虽匹配高电势的正极和低电势的负极，但是在65℃下才能进行充放电，室温锂离子电导率较低。中国发明申请CN107394255A公开的复合电解质膜及其制备方法及含该膜的全固态锂电池，该方法使用PVDF基的聚合物，虽然耐高压，但是长时间充放电后导致循环跳水。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于解决现有的双层或多层聚合物电解质电池在室温下无法正常运行的问题。

[0005] 本发明通过以下技术手段实现解决上述技术问题的：

[0006] 一种双层复合固态电解质材料，所述固态电解质材料包括层叠设置的第一层聚合物和第二层聚合物；

[0007] 所述第一层聚合物包括以下重量份数的原料：耐高压聚合物基质40-65份、陶瓷填料4-10份、有机锂盐10-20份和腈类化合物10-40份；

[0008] 所述第二层聚合物包括以下重量份数的原料：亲锂性聚合物50-60份、有机锂盐10-25份、腈类化合物15-25份和含硝酸根的无机盐2-5份。

[0009] 本发明的高压聚合物与亲锂性聚合物这种层级设计具有良好的阻燃效果；高压聚合物与亲锂性聚合物之间的相互协同效应，提升固态电解质的稳定性；第一层高压聚合物具有一定的韧性，为第二层亲锂性聚合物提供支撑骨架作用，增加双层固态电解质的机械强度；含硝酸根的无机盐的添加，其硝酸根具有络合锂离子的作用，优化锂离子在充放电过

程中锂离子的传输路径，提升锂离子在负极的均匀沉积，降低界面阻抗。

[0010] 优选地，所述耐高压聚合物基质包括含氟类聚合物、聚苯类聚合物或碳酸酯类聚合物。

[0011] 优选地，所述耐高压聚合物基质选自聚碳酸乙烯酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氟代碳酸乙烯烯酯、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯中的一种或几种。

[0012] 优选地，所述陶瓷填料选自磷酸钛锂铝、氧化铝、磷酸锗铝锂、二氧化硅、二氧化钛中的一种。

[0013] 优选地，所述亲锂性聚合物包括聚醚类化合物、聚酰胺类化合物或醇类化合物。

[0014] 优选地，所述亲锂性聚合物选自聚环氧化乙稀、聚(乙二醇)二甲醚、聚丙烯酰胺、聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚乙烯醇、聚乙二醇中的一种或几种。

[0015] 优选地，所述有机锂盐选自双氟磺酰亚胺锂盐、双草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中一种或几种。

[0016] 优选地，所述含硝酸根的无机盐为硝酸锂、硝酸锌、硝酸镁和硝酸锡中的一种或几种。

[0017] 优选地，所述腈类化合物选自丁二腈、己二腈、四氰基乙烯、2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌中的一种或几种。

[0018] 一种双层复合固态电解质材料的制备方法，包括以下步骤：

[0019] (1)将所述耐高压聚合物基质、陶瓷填料、有机锂盐、腈类化合物和有机溶剂搅拌混合均匀，用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

[0020] (2)在惰性气体中，65-75℃下真空干燥10-12h，得到第一层含氟类固态电解质材料。

[0021] (3)将亲锂性聚合物、有机锂盐、含硝酸根的无机盐、腈类化合物和有机溶剂搅拌混合均匀，得到悬浮胶液；

[0022] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

[0023] (5)在惰性气体中，50-65℃真空干燥20-24h，得到双层复合固态电解质材料。

[0024] 进一步地，所述步骤(1)中有机溶剂包括乙腈、二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或N-甲基吡咯烷酮

[0025] 进一步地，所述步骤(3)中有机溶剂为乙腈溶剂。

[0026] 一种全固态电池，包括正极材料、金属锂片、弹片和垫片，还包括如上述的双层复合固态电解质材料。

[0027] 更进一步地，所述正极材料包括有机锂盐和腈类化合物。

[0028] 本发明具有如下的有益效果：

[0029] 1、本发明的高压聚合物与亲锂性聚合物之间的相互协同效应，提升固态电解质的稳定性，制备的双层复合固态电解质材料在室温下可运行；第一层高压聚合物具有一定的韧性，为第二层亲锂性聚合物提供支撑骨架作用，增加双层固态电解质的机械强度；含硝酸根的无机盐的添加，其硝酸根具有络合锂离子的作用，优化锂离子在充放电过程中锂离子的传输路径，提升锂离子在负极的均匀沉积，降低界面阻抗。

[0030] 2、本发明的高压聚合物与亲锂性聚合物这种层级设计具有良好的阻燃效果。

附图说明

[0031] 图1为本发明的双层复合固态电解质结构示意图；

[0032] 图2为本发明实施例1全固态电池在25℃下0.1C的放电容量；

[0033] 图3为本发明实施例1、对比例1和对比例2全固态锂离子电池的容量循环性能图。

具体实施方式

[0034] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0035] 下述实施例中所用的试验材料和试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径获得。

[0036] 实施例中未注明具体技术或条件者，均可以按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。

[0037] 实施例1

[0038] 一种双层复合固态电解质材料，包括以下步骤：

[0039] (1)取20.00g聚苯乙烯、2.60g磷酸钛锂铝、5.00g二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、5.43克的四氰基乙烯和200mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀，用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

[0040] (2)在惰性气体中70℃干燥12h，得到第一层固态电解质材料；

[0041] (3)取20g聚乙烯醇、8.00g双氟磺酰亚胺锂盐、1.00g硝酸锂、5.79g己二腈和180mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀；

[0042] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

[0043] (5)在氩气中干燥50℃干燥24h，得到双层复合固态电解质材料。

[0044] 全固态锂离子电池的组装

[0045] 制备正极片：将正极材料锰酸锂，导电炭黑，聚偏氟乙烯，双氟磺酰亚胺锂盐，己二腈按照质量百分比8:2:3:2:3混合，加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min，用刮刀将正极浆料均匀涂覆到铝箔上，然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0046] 在正极壳内放入锰酸锂正极片，再将聚苯乙烯基电解质层固态电解质贴在锰酸锂正极片侧，将金属锂片贴在聚乙烯醇电解质侧，放上弹片和垫片，在手套箱内(水＜0.1ppm，氧＜0.1ppm)组装成固态锂离子电池，检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量，结果如表1和图2所示。

[0047] 经检测本实施例制备的全固态锂离子电池在室温下的容量循环性能，如图3所示。

[0048] 实施例2

[0049] 一种双层复合固态电解质材料，包括以下步骤：

[0050] (1)取30.00g聚偏氟乙烯-六氟丙烯粉末、1.50g氧化铝、9.00g二氟草酸硼酸锂、5.43g的己二腈和200mL的二甲基乙酰胺溶剂搅拌混合均匀，用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；

[0051] (2)在惰性气体中75℃干燥12h，得到第一层固态电解质材料；

[0052] (3)取15.00g聚氧化乙烯、15.00g双氟磺酰亚胺锂盐、0.75g硝酸镁、5.79g丁二腈

和180mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀,制得悬浮胶液;

[0053] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0054] (5)在氩气中干燥60℃干燥24h,得到双层复合固态电解质材料。

[0055] 全固态锂离子电池的组装

[0056] 制备正极片:将正极材料磷酸铁锰锂,导电炭黑,聚偏氟乙烯,双氟磺酰亚胺锂盐,丁二腈按照质量百分比8:2:3:1:4混合,加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min,用刮刀将正极浆料均匀涂覆到涂炭铝箔上,然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0057] 在正极壳内放入磷酸铁锰锂正极片,再将聚偏氟乙烯-六氟丙烯电解质层固态电解质贴在磷酸铁锰锂正极片侧,将金属锂片贴在聚氧化乙烯基电解质侧,放上弹片和垫片,在手套箱内(水＜0.1ppm,氧＜0.1ppm)组装成固态锂离子电池,检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量,结果如表1所示。

[0058] 实施例3

[0059] 一种双层复合固态电解质材料,包括以下步骤:

[0060] (1)取25.00g聚氟代碳酸乙烯烯酯、2.50克磷酸锗铝锂、7.50g双草酸硼酸锂、18.1g的己二腈和300mL的N,N-二甲基甲酰胺溶剂搅拌混合均匀,用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0061] (2)在真空干燥75℃干燥12h,得到第一层固态电解质材料;

[0062] (3)取12.00g聚(乙二醇)二甲醚、3.60g双氟磺酰亚胺锂盐、0.6g硝酸锌、5.21g丁二腈和200mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀;

[0063] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0064] (5)在真空干燥55℃干燥24h,得到双层复合固态电解质材料。

[0065] 全固态锂离子电池的组装

[0066] 制备正极片:将正极材料NCM523,导电炭黑,聚偏氟乙烯,双氟磺酰亚胺锂盐,己二腈按照质量百分比8:2:3:2:3混合,加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min,用刮刀将正极浆料均匀涂覆到涂炭铝箔上,然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0067] 在正极壳内放入NCM523正极片,再将聚氟代碳酸乙烯烯酯电解质层固态电解质贴在NCM523正极片侧,将金属锂片贴在聚(乙二醇)二甲醚基电解质侧,放上弹片和垫片,在手套箱内(水＜0.1ppm,氧＜0.1ppm)组装成全固态锂离子电池,检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量,结果如表1所示。

[0068] 实施例4

[0069] 一种双层复合固态电解质材料,包括以下步骤:

[0070] (1)取18.00g聚氟代碳酸酯、2.20g二氧化硅、6.50g双草酸硼酸锂、18.1g的四氰基乙烯和300mL的N-甲基吡咯烷酮溶剂搅拌混合均匀,用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0071] (2)在真空干燥75℃干燥12h,得到第一层固态电解质材料;

[0072] (3)取14.00g聚丙烯酰胺、3.90g双草酸硼酸锂、0.8g硝酸锌、6.13g丁二腈和200mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀;

[0073] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0074] (5)在真空干燥55℃干燥24h,得到双层复合固态电解质材料。

[0075] 全固态锂离子电池的组装

[0076] 制备正极片:将正极材料NCM523,导电炭黑,聚偏氟乙烯,二氟草酸硼酸锂,己二腈按照质量百分比8:2:3:1.5:2混合,加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min,用刮刀将正极浆料均匀涂覆到涂炭铝箔上,然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0077] 在正极壳内放入NCM523正极片,再将聚氟代碳酸酯基电解质层固态电解质贴在NCM523正极片侧,将金属锂片贴在聚丙烯酰胺电解质侧,放上弹片和垫片,在手套箱内(水＜0.1ppm,氧＜0.1ppm)组装成全固态锂离子电池,检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量,结果如表1所示。

[0078] 实施例5

[0079] 一种双层复合固态电解质材料,包括以下步骤:

[0080] (1)取28.00g聚四氟乙烯粉末、2.90g磷酸锗铝锂、8.90g双草酸硼酸锂、19.2g的己二腈和300mL的二甲基甲酰胺溶剂搅拌混合均匀,用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0081] (2)在真空干燥65℃干燥12h,得到第一层固态电解质材料。

[0082] (3)取16.00g聚(乙二醇)二甲醚、4.70g二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、0.9克硝酸锂、6.82g丁二腈和300mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀;

[0083] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0084] (5)在真空干燥65℃干燥24h,得到双层复合固态电解质材料。

[0085] 全固态锂离子电池的组装

[0086] 制备正极片:将正极材料锰酸锂,导电炭黑,聚偏氟乙烯,二(三氟甲基磺酰)亚胺锂,己二腈按照质量百分比8:2:3:1:3混合,加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min,用刮刀将正极浆料均匀涂覆到涂炭铝箔上,然后在75℃下真空干燥12h得到正极片。

[0087] 在正极壳内放入锰酸锂正极片,再将聚偏氟乙烯基电解质层固态电解质贴在锰酸锂正极片侧,将金属锂片贴在聚(乙二醇)二甲醚基电解质侧,放上弹片和垫片,在手套箱内(水＜0.1ppm,氧＜0.1ppm)组装成全固态锂离子电池,检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量,结果如表1所示。

[0088] 实施例6

[0089] 一种双层复合固态电解质材料,包括以下步骤:

[0090] (1)取22.00g苯乙烯-丙烯腈共聚物、2.30g氧化铝、6.20g双草酸硼酸锂、15.3g的己二腈和250mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀,用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0091] (2)在真空干燥75℃干燥12h,得到第一层固态电解质材料。

[0092] (3)取11.00g聚乙二醇、2.80g双氟磺酰亚胺锂盐、0.8g硝酸镁、4.32g丁二腈和200mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀;

[0093] (4)将步骤(3)得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型;

[0094] (5)在真空干燥65℃干燥24h,得到双层复合固态电解质材料。

[0095] 全固态锂离子电池的组装

[0096] 制备正极片:将正极材料磷酸锰铁锂,导电炭黑,聚偏氟乙烯,二氟草酸硼酸锂,己二腈按照质量百分比8:2:3:1.6:3混合,加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min,用刮刀将正极浆料均匀涂覆到涂炭铝箔上,然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0097] 在正极壳内放入磷酸锰铁锂正极片,再将苯乙烯-丙烯腈共聚物电解质层固态电

解质贴在磷酸锰铁锂正极片侧，将金属锂片贴在聚乙二醇电解质侧，放上弹片和垫片，在手套箱内(水＜0.1ppm，氧＜0.1ppm)组装成全固态锂离子电池，检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量，结果如表1所示。

[0098] 对比例1

[0099] 本对比例取20.00g聚苯乙烯、2.60g磷酸钛锂铝、5.00g二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、5.43克的四氰基乙烯和200mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀，用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；在惰性气体中70℃干燥12h，得到第一层固态电解质材料；

[0100] 全固态锂离子电池的组装

[0101] 制备正极片：将正极材料锰酸锂，导电炭黑，聚偏氟乙烯，双氟磺酰亚胺锂盐，己二腈按照质量百分比8:2:3:2:3混合，加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min，用刮刀将正极浆料均匀涂覆到铝箔上，然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0102] 在正极壳内放入锰酸锂正极片，将贴在聚乙烯醇电解质放置在锰酸锂和金属锂片之间，放上弹片和垫片，在手套箱内(水＜0.1ppm，氧＜0.1ppm)组装成固态锂离子电池，检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量，结果如表1和图2所示。

[0103] 经检测本实施例制备的全固态锂离子电池在室温下的容量循环性能，如图3所示。

[0104] 对比例2

[0105] 本对比例取20g聚乙烯醇、8.00g双氟磺酰亚胺锂盐、1.00g硝酸锂、5.79g己二腈和180mL的乙腈溶剂搅拌混合均匀；将得到的悬浮胶液用流延法浇铸到聚四氟乙烯模具中成型；在氩气中干燥50℃干燥24h，得到双层复合固态电解质材料。

[0106] 全固态锂离子电池的组装

[0107] 制备正极片：将正极材料锰酸锂，导电炭黑，聚偏氟乙烯，双氟磺酰亚胺锂盐，己二腈按照质量百分比8:2:3:2:3混合，加入N-甲基吡咯烷酮溶剂充分研磨20min，用刮刀将正极浆料均匀涂覆到铝箔上，然后在85℃下真空干燥12h得到正极片。

[0108] 在正极壳内放入锰酸锂正极片，将聚乙烯醇电解质放置在锰酸锂和金属锂片之间，放上弹片和垫片，在手套箱内(水＜0.1ppm，氧＜0.1ppm)组装成固态锂离子电池，检测本实施例制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量，结果如表1和图2所示。

[0109] 经检测本实施例制备的全固态锂离子电池在室温下的容量循环性能，如图3所示。

[0110] 表1为实施例1-6和对比例1-2制备的固态锂离子电池0.1C放电比容量结果

[0111]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2
0.1C放电比容量（mAh/g）	106.4	96.6	126.2	128.6	101.4	116.3	103.2	0

[0112] 实施例7

[0113] 将实施例1-6和对比例1-2制得的全固态锂离子电池进行阻燃实验和机械强度实验，结果如表2和表3所示。

[0114] 表2为实施例1-6和对比例1-2阻燃实验结果

[0115]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例1	对比例2
单个样品的燃烧时间t1（s）	2	2	2.5	1	2	3	4	5
单个样品的燃烧时间t1（s）	3	2	3	2	3	2	5	7
所有样品的燃烧时间t1+t2（s）	5	4	5.5	3	5	5	9	12
是否燃尽	否	否	否	否	否	否	否	否
是否点燃棉花	否	否	否	否	否	否	否	否

[0116] 表3为实施例1-6和对比例2固态电解质机械强度实验结果

[0117]

机械强度	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	对比例2
MD(MPa)	25	23.9	25.9	21.3	30.6	22.3	11.3
TD(MPa)	18.6	17.2	16.7	15.3	21.3	18.4	6.2

[0118] 综上，根据表1-3的结果和图2-3的结果可以看出，本发明高压聚合物与亲锂性聚合物之间的相互协同效应，提升固态电解质的稳定性；第一层高压聚合物具有一定的韧性，为第二层亲锂性聚合物提供支撑骨架作用，增加双层固态电解质的机械强度；含硝酸根的无机盐的添加，其硝酸根具有络合锂离子的作用，优化锂离子在充放电过程中锂离子的传输路径，提升锂离子在负极的均匀沉积，降低界面阻抗。

[0119] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

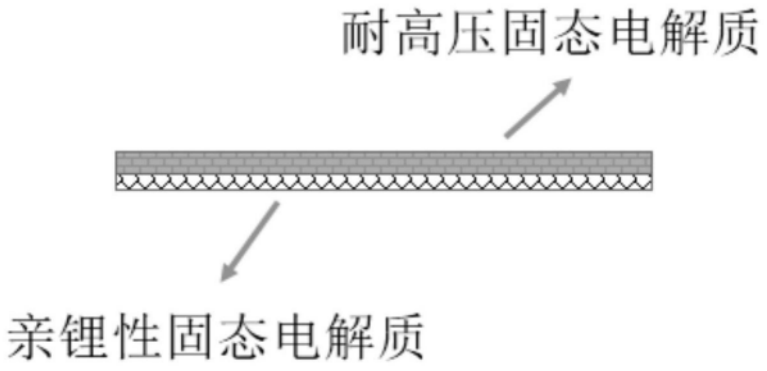

耐高压固态电解质
亲锂性固态电解质

图1

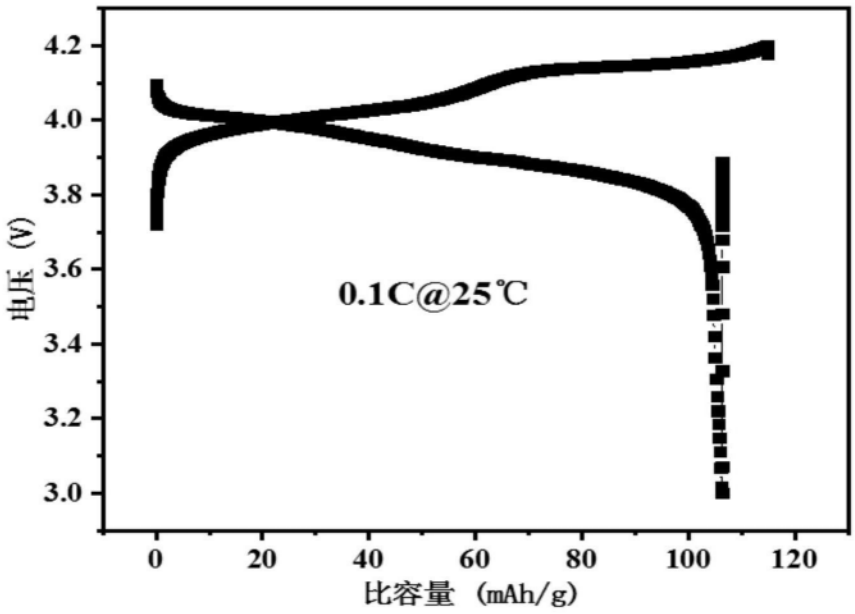

4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
电压 (V)
0.1C@25℃
0
20
40
60
80
100
120
比容量 (mAh/g)

图2

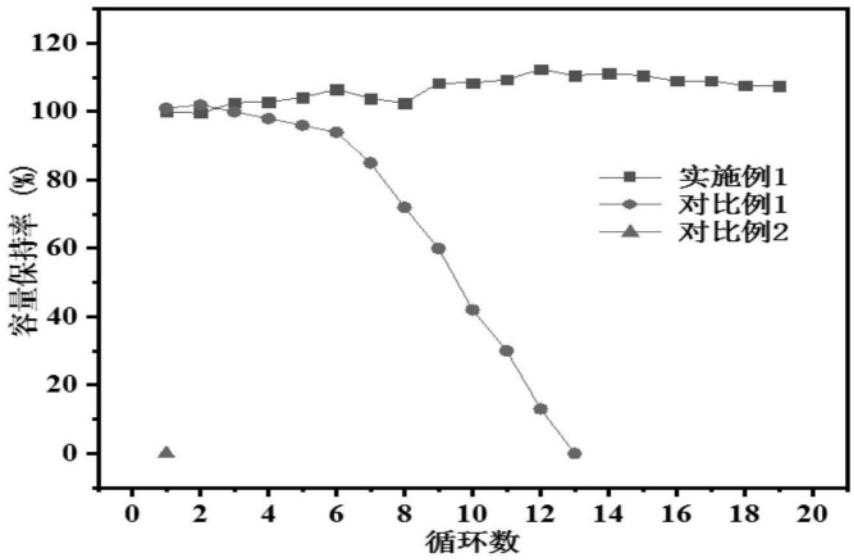

120
100
80
60
40
20
0
容量保持率 (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
循环数
实施例1
对比例1
对比例2

图3