



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119627185 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 14

(21) 申请号 202411811426.5

(22) 申请日 2024.12.10

(71) 申请人 合肥综合性国家科学中心能源研究院
(安徽省能源实验室)地址 230041 安徽省合肥市滨湖卓越城文
华园9号楼

(72) 发明人 齐美洲 毕文团 高磊 辛昱

(74) 专利代理机构 合肥正则元起专利代理事务
所(普通合伙) 34160

专利代理师 罗艳

(51) Int. Cl.

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

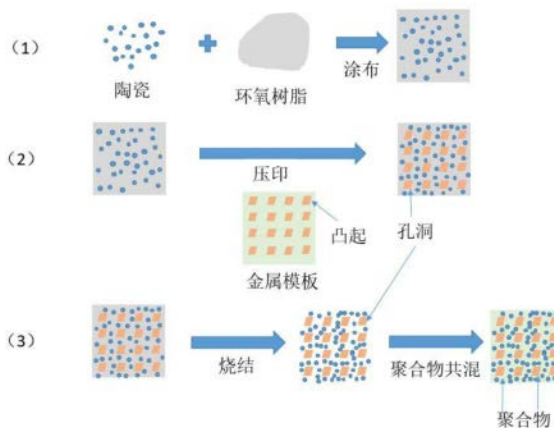
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质
及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质及其制备方法,属于锂离子电池固态电解质技术领域。所述固态电解质包括三维结构陶瓷和聚合物复合物;三维结构陶瓷为具有三维结构的氧化物型陶瓷电解质,为LLTO、LLZO以及LATP中的一种;聚合物复合物包括质量比为(30-50):(10-25):(10-20):(1-5)的聚合物、锂盐、腈类和苯氧树脂。通过将三维结构陶瓷与聚合物复合物进行复合,能够非常简单有效地调控形成陶瓷基或者聚合物基固态电解质,显著改善无机物与聚合物的界面接触状态,离子电导率高,苯氧树脂能够显著改善材料的韧性,机械稳定性高。



1. 一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质,其特征在于,包括三维结构陶瓷和聚合物复合物;

所述三维结构陶瓷为具有三维结构的氧化物型陶瓷电解质,所述陶瓷电解质为LLTO陶瓷、LLZO陶瓷以及LATP陶瓷中的一种;

所述聚合物复合物包括聚合物、锂盐、腈类和苯氧树脂。

2. 根据权利要求1所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质,其特征在于,所述聚合物包括聚氧化乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯共六氟丙烯、聚氨酯丙烯酸酯、聚乙二醇中的一种或几种;

和/或,锂盐包括卤化锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂中的一种或两种;

和/或,腈类包括丁二腈、己二腈、苯乙腈的一种或两种。

3. 一种如权利要求1或权利要求2任一项所述的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过涂布工艺得到厚度为10-100 μm 的胶膜;

S2:对胶膜进行压印得到压印胶膜;

S3:对压印胶膜进行烧结,得到三维结构陶瓷;

S4:配置聚合物复合物体系溶液,与三维结构陶瓷共混得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

4. 根据权利要求3所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述S1中陶瓷电解质与环氧树脂的质量比为(5-15):(2.5-30)。

5. 根据权利要求3所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述S1中环氧树脂为双酚A环氧树脂和双酚F环氧树脂的混合物,质量比例为(2-20):(0.5-10)。

6. 根据权利要求3所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述S2中,压印模版为表面有规则形状凸起的金属镍模版,凸起的形状包括但不限于六边形、三角形、四边形或圆形。

7. 根据权利要求6所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,凸起的高度为10-50 μm ,凸起的间距为5-20 μm 。

8. 根据权利要求3所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述S2中,压印温度为30-100 $^{\circ}\text{C}$,压印速度为1-20cm/min。

9. 根据权利要求3所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述S3中,烧结温度为500-950 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为1-10h。

10. 根据权利要求3所述的一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,其特征在于,所述S4中,聚合物复合物体系溶液通过如下步骤制备:

将聚合物、锂盐、腈类和苯氧树脂按照(30-50):(10-25):(10-20):(1-5)的质量比溶解于溶剂中,混合均匀,得到聚合物复合物体系溶液。

一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池固态电解质技术领域,具体涉及一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着人类能源危机的到来以及环境保护意识的提高,新能源汽车受到前所未有的重视,但现有的液态锂离子电池由于采用液态有机电解质,容易发生起火爆炸的危险,安全性一直得不到彻底的解决,同时由于现有液态锂离子电池的能量密度已经达到上限,无法进一步提高,导致新能源汽车的续航里程问题还没有解决。而固态电池由于没有液态电解质的存在,安全性得到明显改善,同时能量密度得到大幅度提高,是未来二次锂离子电池发展的主流方向。

[0003] 现有固态电解质主要分为聚合物固态电解质和无机物固态电解质。聚合物固态电解质具有柔性好,成本低,易于大规模加工成型的优点,但室温离子电导率非常低限制了其应用。无机固态电解质包括氧化物固态电解质、硫化物固态电解质和卤化物电解质。其中氧化物固态电解质化学稳定性高,电化学稳定性高,机械强度好,电化学氧化电位高。但由于无机物固态电解质与极片之间的接触为固-固接触,尤其是氧化物具有非常高的刚性,与正负极的接触状态非常差,在充放电过程中容易从面接触变成点接触,严重影响电池的充放电性能。同时由于氧化物的刚性结构,无法大规模制备电解质膜,需要进行复合才能得到应用。因此,将聚合物固态电解质与无机物固态电解质复合得到了广泛的关注。二者的复合既可以解决聚合物固态电解质离子电导率低的问题,又可以解决无机物固态电解质结构韧性不足的问题,显著改善界面接触问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于提供一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质,以解决固态电解质离子电导率较低的问题;

[0005] 本发明的目的之二在于提供一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,以改善聚合物固态电解质和无机物固态电解质界面接触的问题。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

[0007] 第一方面,一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质,包括三维结构陶瓷和聚合物复合物;

[0008] 所述三维结构陶瓷为具有三维结构的氧化物型陶瓷电解质,所述陶瓷电解质为LLTO(锂镧钛氧)陶瓷、LLZO(锂镧锆氧)陶瓷以及LATP(磷酸钛铝锂)陶瓷中的一种;

[0009] 所述聚合物复合物包括聚合物、锂盐、腈类和苯氧树脂。

[0010] 进一步的,所述聚合物包括聚氧化乙烯、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏氟乙烯共六氟丙烯、聚氨酯丙烯酸酯、聚乙二醇中的一种或几种。

[0011] 进一步的,所述锂盐包括卤化锂(LiX, X=F, Cl, Br, I)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂

(LiTFSI)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)中的一种或两种。

[0012] 进一步的,所述腈类包括丁二腈、己二腈、苯乙腈的一种或两种。

[0013] 第二方面,一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0014] S1:将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过涂布工艺得到胶膜;

[0015] S2:对胶膜进行压印得到压印胶膜;

[0016] S3:对压印胶膜进行烧结,得到三维结构陶瓷;

[0017] S4:配置聚合物复合体系溶液,与三维结构陶瓷共混得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0018] 进一步的,所述S1中陶瓷电解质与环氧树脂的质量比为(5-15):(2.5-30)。

[0019] 进一步的,所述S1中环氧树脂为双酚A环氧树脂和双酚F环氧树脂混合物,质量比例为(2-20):(0.5-10)。

[0020] 更进一步的,双酚A环氧树脂的环氧值为0.001-0.5,作为优选,双酚A环氧树脂的环氧值为0.02-0.09。

[0021] 进一步的,所述S1中涂布工艺具体为:以厚度为 $50\mu\text{m}$ 的PET作为衬底(基膜),将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过狭缝涂布至衬底上,干燥得到复合胶膜,剥离衬底,得到胶膜。

[0022] 更进一步的,所述胶膜的厚度为10-100 μm ,作为优选,胶膜的厚度为20-50 μm 。

[0023] 进一步的,所述S1还包括:

[0024] S1-1:制备氧陶瓷电解质浆料:将陶瓷电解质溶解于溶剂中,破碎得到陶瓷电解质浆料;破碎方式包括但不限于高能球磨或砂磨;

[0025] S1-2:制备陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料:将陶瓷电解质浆料和环氧树脂混合均匀,得到陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料。

[0026] 进一步的,所述S2中,压印模版为表面有规则形状凸起的金属镍模版;凸起的形状包括但不限于六边形、三角形、四边形或圆形。

[0027] 更进一步的,凸起的高度为10-50 μm ,作为优选,凸起的高度为10-20 μm ;凸起的间距为5-20 μm ,作为优选,凸起的高度为5-10 μm 。

[0028] 进一步的,所述S2中压印温度为30-100 $^{\circ}\text{C}$,作为优选,压印温度为30-60 $^{\circ}\text{C}$;压印速度为1-20cm/min,作为优选,压印速度为1-5cm/min。

[0029] 进一步的,所述S3中,烧结温度为500-950 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为1-10h。

[0030] 进一步的,所述S4中,聚合物复合体系溶液通过如下步骤制备:将聚合物、锂盐、腈类和苯氧树脂按照(30-50):(10-25):(10-20):(1-5)的质量比溶解于溶剂中,混合均匀,得到聚合物复合体系溶液。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0032] 1、本发明提供了一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质及其制备方法,通过将三维结构陶瓷与聚合物复合进行复合,能够非常简单有效地调控形成陶瓷基或者聚合物基固态电解质,显著改善无机物与聚合物的界面接触状态,离子电导率高,苯氧树脂能够显著改善材料的韧性,机械稳定性高。

[0033] 2、本发明通过将陶瓷电解质研磨成微纳米级别的颗粒后,与环氧树脂进行混合并

涂布,可以得到厚度可控的陶瓷电解质/环氧树脂胶膜,通过调控环氧树脂中双酚A环氧树脂的种类以及与双酚F环氧树脂的比例,实现胶膜在室温(25-30℃)下为固态结构,能够顺利实现收放卷,同时由于环氧树脂可以非常好地浸润无机粒子,干燥后的胶膜中环氧树脂与陶瓷颗粒能够充分地相互包裹。

[0034] 3、通过压印手段,实现对陶瓷电解质/环氧树脂胶膜的可控压印,在胶膜表面能够按照模板的图案进行复制形成规则可控的孔洞。结合烧结工艺,能够形成带有规则孔洞的三维陶瓷电解质骨架,这种丰富的三维骨架有利于后续填充聚合物溶液,形成接触紧密的陶瓷/聚合物复合电解质。

附图说明

[0035] 下面结合附图对本发明做进一步的说明。

[0036] 图1是本发明一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备工艺流程示意图;

[0037] 图2是本发明由实施例1制备的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的阻抗谱图;

[0038] 图3是本发明由实施例1制备的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的线性扫描伏安曲线;

[0039] 图4是本发明由实施例1制备的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的应力应变曲线图。

具体实施方式

[0040] 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、完整的描述,显然,所描述的实施例仅仅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做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。

[0041] 本发明中,对于涂布工艺的干燥过程没有特别要求,在不违背本申请发明构思的基础上,任何已知的干燥工艺均能用于本申请中。可以通过电加热、红外加热、鼓风加热等方式进行。可以理解的是,本申请干燥温度、干燥时间等相关工艺参数没有特别限定,在不违背本申请发明构思的基础上,任何不需要付出创造性劳动的参数的调节所获得的技术方案均在本申请的保护范围之内。

[0042] 下述实施例中三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备工艺流程示意图请参阅图1。

[0043] 实施例1

[0044] 一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0045] S1:制备胶膜:

[0046] S1-1:通过球磨的方式,将10g LLT0溶解于20g二甲苯中,球磨5h,转速为500rpm,得到D50为500nm的LLT0浆料;

[0047] S1-2:向LLT0浆料中加入2g双酚A环氧树脂E-06和0.5g的双酚F环氧树脂830,于1000rpm的转速下高速搅拌0.5h,得到陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料;

[0048] S1-3:以厚度为50 μ m的PET作为衬底(基膜),将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料

通过狭缝涂布至衬底上,涂布速度为3m/min,在100℃条件下干燥得到复合胶膜,剥离衬底,得到厚度为20μm的胶膜;

[0049] S2:在金属镍模版上设计凸起的形状为六边形,模版凸起的高度为50μm,凸起的间距为5μm,对胶膜进行压印,压印温度为30℃,压印速度为20cm/min,剥离模版,得到压印胶膜;

[0050] S3:将压印胶膜放置于马弗炉中进行烧结,烧结温度为500℃,烧结时间为10h,得到三维结构陶瓷;

[0051] S4:聚氧化乙烯、LiTFSI、丁二腈和苯基树脂PKHH按照50:25:10:1的质量比称量;将聚氧化乙烯、LiTFSI、丁二腈溶解于30g二甲苯中,苯基树脂PKHH提前溶解于15g丁酮中,二者混合均匀得到聚合物复合物体系溶液;将2g三维结构陶瓷充分浸入到聚合物复合物体系溶液中,5h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液,室温放置24h,在放置于50℃的烘箱中继续干燥24h,得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0052] 经称量,干燥后得到的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的质量为12±0.01g;计算得出,三维结构陶瓷与聚合物复合物的质量比为2:10,该材料为典型的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0053] 实施例2

[0054] 一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0055] S1:制备胶膜:

[0056] S1-1:通过球磨的方式,将15g LLT0溶解于25g二甲苯中,球磨5h,转速为1000rpm,得到D50为300nm的LLT0浆料;

[0057] S1-2:向LLT0浆料中加入5g双酚A环氧树脂E-06和1g的双酚F环氧树脂830,于1000rpm的转速下高速搅拌0.5h,得到陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料;

[0058] S1-3:以厚度为50μm的PET作为衬底(基膜),将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过狭缝涂布至衬底上,涂布速度为1m/min,在80℃条件下干燥得到复合胶膜,剥离衬底,得到厚度为50μm的胶膜;

[0059] S2:在金属镍模版上设计凸起的形状为六边形,模版凸起的高度为40μm,凸起的间距为10μm,对胶膜进行压印,压印温度为50℃,压印速度为10cm/min,剥离模版,得到压印胶膜;

[0060] S3:将压印胶膜放置于马弗炉中进行烧结,烧结温度为950℃,烧结时间为1h,得到三维结构陶瓷;

[0061] S4:聚偏氟乙烯、LiTFSI、丁二腈和苯基树脂PKHB按照30:20:10:5的质量比称量;将聚偏氟乙烯、LiTFSI、丁二腈溶解于25g二甲苯中,苯基树脂PKHB提前溶解于10g丁酮中,二者混合均匀得到聚合物复合物体系溶液,将5g三维结构陶瓷充分浸入到聚合物复合物体系溶液中,10h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液,室温放置24h,在放置于50℃的烘箱中继续干燥24h,得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0062] 经称量,干燥后得到的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的质量为7.14±0.01g;计算得出,三维结构陶瓷与聚合物复合物的质量比为7:3,该材料为典型的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0063] 实施例3

[0064] 一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0065] S1:制备胶膜:

[0066] S1-1:通过砂磨的方式,将10g LLT0溶解于15g甲苯中,球磨15h,转速为1500rpm,得到D50为150nm的LLT0浆料;

[0067] S1-2:向LLT0浆料中加入20g双酚A环氧树脂E-06和10g的双酚F环氧树脂830,于1000rpm的转速下高速搅拌0.5h,得到陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料;

[0068] S1-3:以厚度为50 μ m的PET作为衬底(基膜),将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过狭缝涂布至衬底上,涂布速度为3m/min,在60 $^{\circ}$ C条件下干燥得到复合胶膜,剥离衬底,得到厚度为50 μ m的胶膜;

[0069] S2:在金属镍模版上设计凸起的形状为四边形,模版凸起的高度为50 μ m,凸起的间距为15 μ m,对胶膜进行压印,压印温度为80 $^{\circ}$ C,压印速度为10cm/min,剥离模版,得到压印胶膜;

[0070] S3:将压印胶膜放置于马弗炉中进行烧结,烧结温度为750 $^{\circ}$ C,烧结时间为5h,得到三维结构陶瓷;

[0071] S4:聚甲基丙烯酸甲酯、高氯酸锂、丁二腈和苯基树脂PKHH按照50:10:25:5的质量比称量;将聚甲基丙烯酸甲酯、高氯酸锂、丁二腈溶解于45g二甲苯中,苯基树脂PKHH提前溶解于25g丁酮中,二者混合均匀得到聚合物复合体系溶液,将5g三维结构陶瓷充分浸入到聚合物复合体系溶液中,5h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液,室温放置24h,在放置于50 $^{\circ}$ C的烘箱中继续干燥24h,得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0072] 经称量,干燥后得到的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的质量为105 $\pm$ 0.01g;计算得出,三维结构陶瓷与聚合物复合物的质量比为0.5:10,该材料为典型的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0073] 实施例4

[0074] 一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0075] S1:制备胶膜:

[0076] S1-1:通过球磨的方式,将10g LATP溶解于30g二甲苯中,球磨5h,转速为2000rpm,得到D50为800nm的LATP浆料;

[0077] S1-2:向LATP浆料中加入10g双酚A环氧树脂E-06和0.5g的双酚F环氧树脂830,于1000rpm的转速下高速搅拌0.5h,得到陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料;

[0078] S1-3:以厚度为50 μ m的PET作为衬底(基膜),将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过狭缝涂布至衬底上,涂布速度为3m/min,在100 $^{\circ}$ C条件下干燥得到复合胶膜,剥离衬底,得到厚度为30 μ m的胶膜;

[0079] S2:在金属镍模版上设计凸起的形状为六边形,模版凸起的高度为25 μ m,凸起的间距为5 μ m,对胶膜进行压印,压印温度为100 $^{\circ}$ C,压印速度为20cm/min,剥离模版,得到压印胶膜;

[0080] S3:将压印胶膜放置于马弗炉中进行烧结,烧结温度为750 $^{\circ}$ C,烧结时间为5h,得到三维结构陶瓷;

[0081] S4:聚偏氟乙烯共六氟丙烯、六氟磷酸锂、苯乙腈和苯基树脂PKHB按照30:10:10:3的质量比称量;将聚偏氟乙烯共六氟丙烯、六氟磷酸锂、苯乙腈溶解于40g二甲苯中,苯基树

脂PKHB提前溶解于25g丁酮中,二者混合均匀得到聚合物复合物体系溶液,将10g三维结构陶瓷充分浸入到聚合物复合物体系溶液中,1h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液,室温放置24h,在放置于50℃的烘箱中继续干燥24h,得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0082] 经称量,干燥后得到的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的质量为 $12 \pm 0.01\text{g}$;计算得出,三维结构陶瓷与聚合物复合物的质量比为10:2,该材料为典型的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0083] 实施例5

[0084] 一种三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0085] S1:制备胶膜:

[0086] S1-1:通过砂磨的方式,将5g LLT0溶解于20g二甲苯中,球磨5h,转速为500rpm,得到D50为500nm的LLT0浆料;

[0087] S1-2:向LLT0浆料中加入2g双酚A环氧树脂E-51和1g的双酚F环氧树脂830,于1000rpm的转速下高速搅拌0.5h,得到陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料;

[0088] S1-3:以厚度为50 μm 的PET作为衬底(基膜),将陶瓷电解质和环氧树脂的复合浆料通过狭缝涂布至衬底上,涂布速度为2.5m/min,在40℃条件下干燥得到复合胶膜,剥离衬底,得到厚度为30 μm 的胶膜;

[0089] S2:在金属镍模版上设计凸起的形状为六边形,模版凸起的高度为30 μm ,凸起的间距为20 μm ,对胶膜进行压印,压印温度为30℃,压印速度为15cm/min,剥离模版,得到压印胶膜;

[0090] S3:将压印胶膜放置于马弗炉中进行烧结,烧结温度为650℃,烧结时间为3h,得到三维结构陶瓷;

[0091] S4:聚氧化乙烯、氟化锂、苯乙腈和苯基树脂PKHH按照45:25:10:5的质量比称量;将聚氧化乙烯、氟化锂、苯乙腈溶解于25g四氢呋喃中,苯基树脂PKHH提前溶解于25g丁酮中,二者混合均匀得到聚合物复合物体系溶液,将1g三维结构陶瓷充分浸入到聚合物复合物体系溶液中,15h后取出,用滤纸吸干表面多余的溶液,室温放置24h,在放置于50℃的烘箱中继续干燥24h,得到三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0092] 经称量,干燥后得到的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的质量为 $11 \pm 0.01\text{g}$;计算得出,三维结构陶瓷与聚合物复合物的质量比为1:10,该材料为典型的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质。

[0093] 对比例1

[0094] 本对比例同实施例1的区别在于,S1-3得到的胶膜不进行S2压印工艺过程,直接进行烧结,其余步骤及参数保持一致。

[0095] 对比例2

[0096] 本对比例同实施例1的区别在于,S4中的聚合物复合物体系中不添加苯基树脂PKHH,其余步骤及参数保持一致。

[0097] 对实施例1-实施例5及对比例1-对比例2制备得到的固态电解质进行性能测试:

[0098] (一)离子电导率测试:采用Autolab PGSTAR302N电化学工作站测试样品的交流阻抗谱,并根据公式计算得到对应的离子电导率。测试方法:在手套箱中,按照不锈钢/复合固态电解质/不锈钢组装阻塞电极测试电解质阻抗R间接获得,测试其在25℃下的离子电导

率,频率范围为0.1-1MHz,电压为10mV。电解质薄膜的离子电导率可由公式计算: $\sigma=L/(S\times R)$,其中L为电解质薄膜的厚度,单位为cm,S为电解质薄膜与不锈钢片的有效接触面积,单位为 cm^2 ,R为电解质薄膜的阻抗,单位为 Ω 。

[0099] (二) 电化学稳定窗口:采用Autolab PGSTAR302N电化学工作站测试样品的电化学稳定窗口。测试方法:在手套箱中,按照负极壳、不锈钢片、锂片、复合固态电解质、不锈钢片、金属弹片、正极壳的顺序组装成纽扣电池,记录电解质薄膜在2.5-5V区间内的线性扫描伏安曲线,扫描速率为1mV/s,测试温度为25℃。

[0100] (三) 力学性能测试:采用CMT4104型电子通用测量仪测试电解质薄膜的力学性能。测试方法:将聚合物薄膜裁切为长条形,将其固定再拉力机夹具之间,拉伸速率为5mm/min。

[0101] 性能测试结果见表1。

[0102] 表1

[0103]	项目	离子电导率 (mS/cm)	电化学窗口 /V	力学强度 /MPa	断裂伸长率 /%
	实施例 1	0.17	4.72	37.2	70
[0104]	实施例 2	0.97	5.38	45.3	50
	实施例 3	0.52	5.11	40.2	65
	实施例 4	1.21	4.65	35.5	45
	实施例 5	0.35	4.93	50.5	100
	对比例 1	0.09	4.20	25.9	45
	对比例 2	0.12	4.35	30.2	30

[0105] 其中实施例1制备的三维结构陶瓷-聚合物复合固态电解质的阻抗谱图如图2所示,线性扫描伏安曲线如图3所示,应力应变曲线图如图4所示。

[0106] 从以上测试结果可以看出,对比实施例1和对比例1,采用压印工艺能够进一步提高复合聚合物电解质的离子电导率、电化学窗口、力学强度基断裂伸长率。对比例实施例1与对比例2,说明加入苯氧树脂能够提升材料的力学强度以及断裂伸长率。实施例2-实施例5,说明通过实验条件的优化,可以在较宽的范围内调节复合固态电解质的电化学性能和力学性能。

[0107] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0108] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

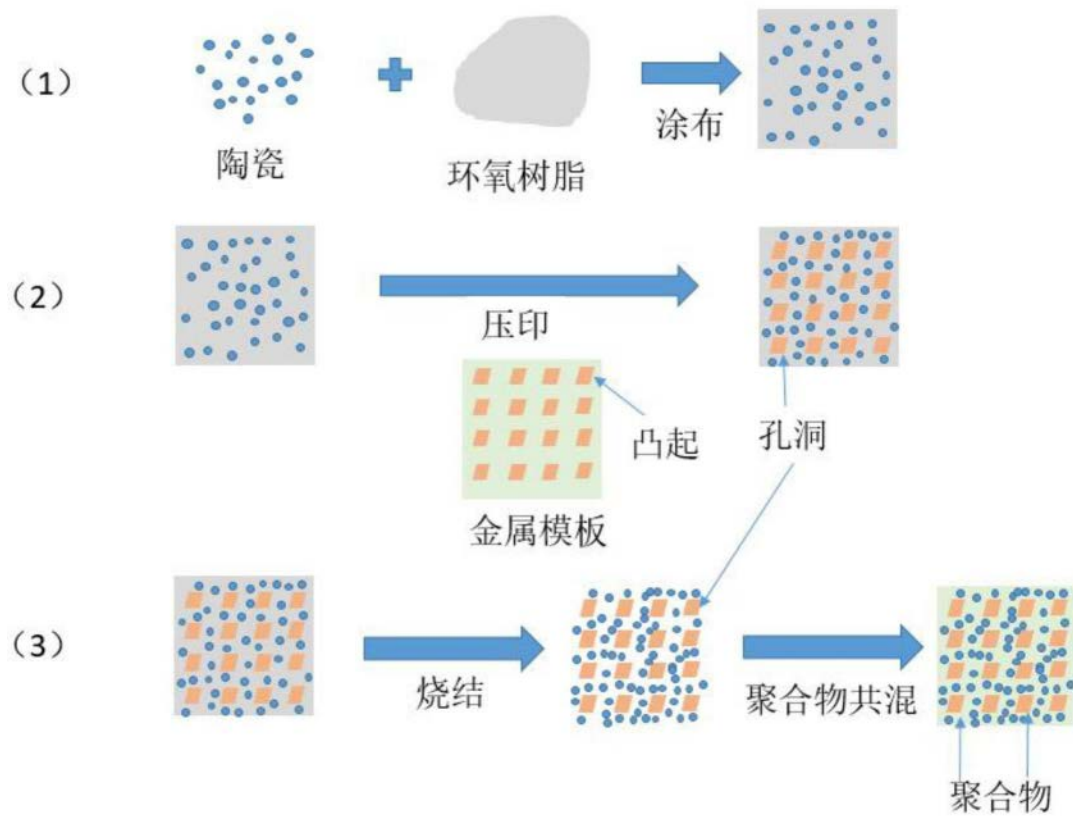


图1

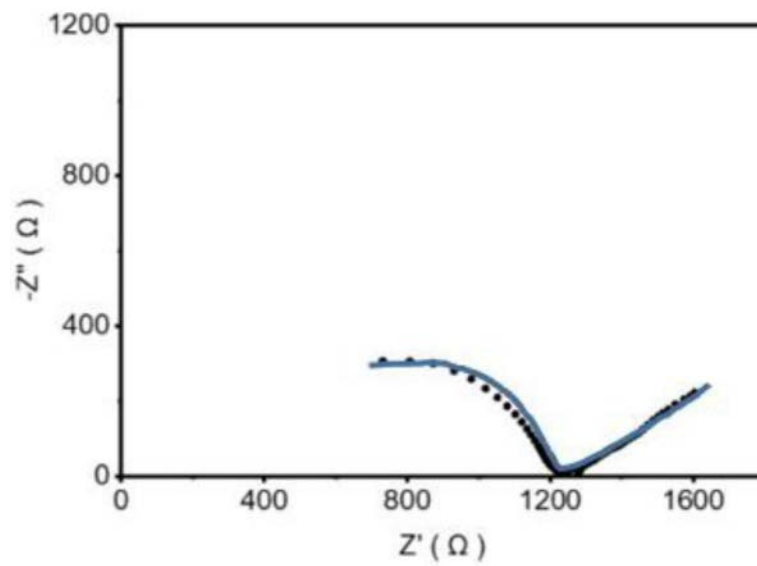


图2

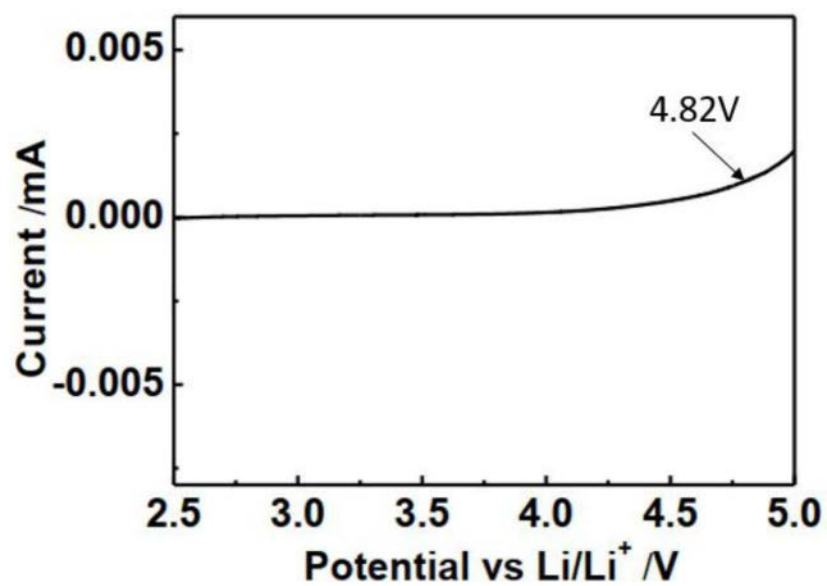


图3

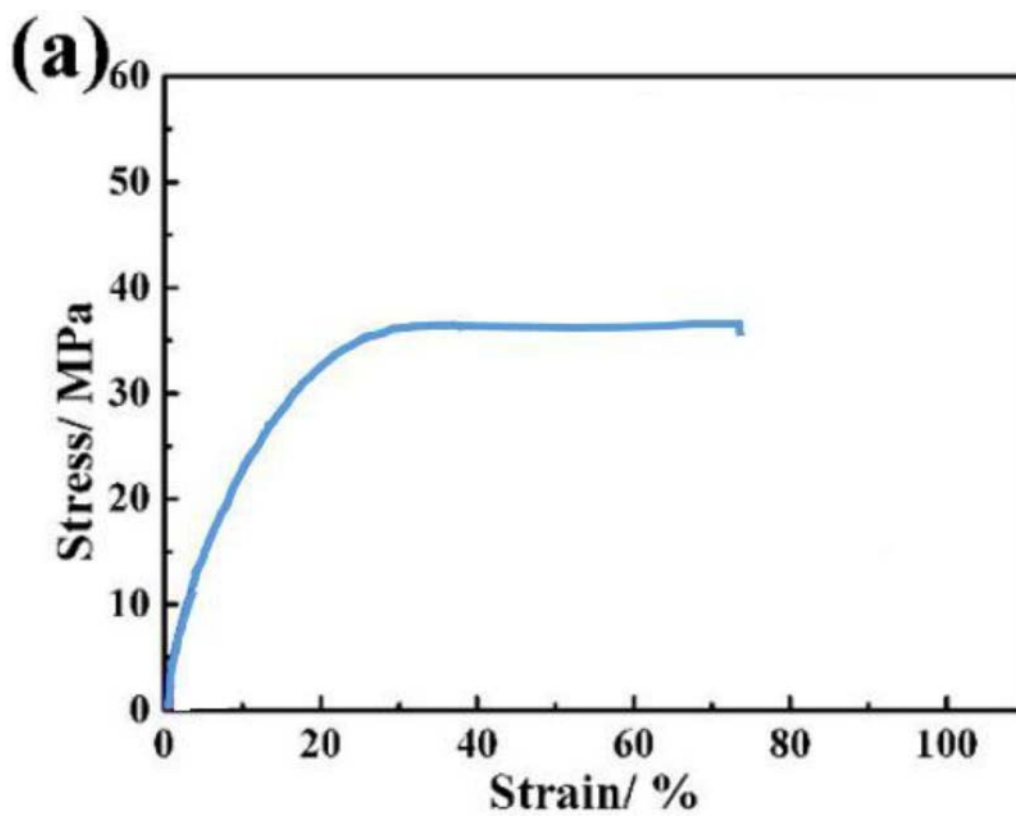


图4