



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111554975 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010394307.X

(22)申请日 2020.05.11

(71)申请人 珠海冠宇电池股份有限公司  
地址 519180 广东省珠海市斗门区井岸镇  
珠峰大道209号

(72)发明人 张赵帅 赵伟 李素丽 李俊义  
徐延铭

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理  
有限公司 11205  
代理人 张娜 臧建明

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

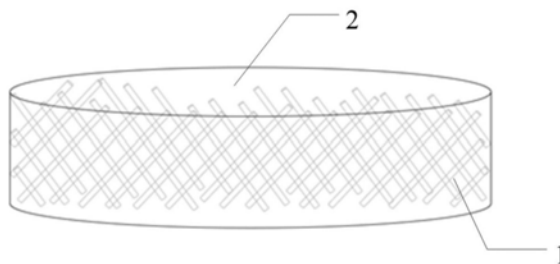
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

一种固态电解质及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本发明提供一种固态电解质及其制备方法和锂离子电池,该固态电解质包括聚合物电解质骨架以及至少填充于所述聚合物电解质骨架内部的塑晶电解质;其中,所述聚合物电解质骨架的组成包括聚合物以及锂盐。本发明的固态电解质具有优异的电导率以及机械强度,将该固态电解质应用于锂离子电池后,能够使锂离子电池的循环寿命得到显著提升。



1. 一种固态电解质,其特征在於,所述固态电解质包括聚合物电解质骨架以及至少填充于所述聚合物电解质骨架内部的塑晶电解质;

其中,所述聚合物电解质骨架的组成包括聚合物以及锂盐。

2. 根据权利要求1所述的固态电解质,其特征在於,所述聚合物电解质骨架与所述塑晶电解质的质量比为(1:4)-(4:1)。

3. 根据权利要求1或2所述的固态电解质,其特征在於,按照质量百分含量,所述聚合物电解质骨架包括:聚合物的50-90%,锂盐5-40%,纳米陶瓷填料0-10%,增韧相容剂0-5%。

4. 根据权利要求3所述的固态电解质,其特征在於,所述固态电解质通过包括以下过程的方法制备得到:

将至少含有所述聚合物和锂盐的溶液中的溶剂挥发后,对得到的固形物制丝得到丝材,以所述丝材为原料进行3D打印得到所述聚合物电解质骨架;将所述聚合物电解质浸润于塑晶电解质的前驱溶液中加热,得到所述固态电解质;

其中,所述前驱溶液包括单体、电解液以及引发剂。

5. 根据权利要求4所述的固态电解质,其特征在於,所述单体的质量为所述前驱溶液质量的20-60%,所述电解液的质量为所述前驱溶液质量的40-80%,所述引发剂的质量为所述单体质量的0.1-2%。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的固态电解质,其特征在於,所述聚合物选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚氧化乙烯、聚乳酸、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚己内酯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、热塑性聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯中的至少一种,和/或,

所述锂盐选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂和二(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的至少一种,和/或,

所述纳米陶瓷填料选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化锆中的至少一种。

7. 根据权利要求4或5所述的固态电解质,其特征在於,所述单体选自二缩三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、叔丁基丙烯酰胺中的至少一种,和/或,

所述引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化苯甲酰中的一种。

8. 一种权利要求1-7任一项所述的固态电解质的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

将至少含有所述聚合物和锂盐的溶液中的溶剂挥发后,对得到的固形物制丝得到丝材;

以所述丝材为原料进行3D打印得到所述聚合物电解质骨架;

将所述聚合物电解质骨架浸润于塑晶电解质的前驱溶液中加热,得到所述固态电解质;其中,所述前驱溶液包括单体、电解液以及引发剂。

9. 根据权利要求8所述的固态电解质的制备方法,其特征在於,所述加热温度为50-90℃,加热时间为3-20h。

10. 一种锂离子电池,其特征在於,所述锂离子电池的电解质为权利要求1-7任一项所

述的固态电解质。

## 一种固态电解质及其制备方法和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解质,尤其涉及一种固态电解质及其制备方法和锂离子电池,属于锂离子电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 全固态电池就是用不可燃的固体电解质取代传统锂离子电池中的易燃的电解液,从根本上避免了安全隐患。固体电解质良好的机械性能可以有效的抑制锂金属负极中的生长,大大降低了枝晶刺穿导致的短路风险,使得金属锂作为锂离子电池负极材料成为可能,从而有效提高锂离子电池的能量密度。

[0003] 但固态电解质与电极之间的界面问题是限制固态电池发展的难题,由于电极与固态电解质的固/固刚性界面接触的特性,特别是正极材料颗粒之间的界面阻抗大,兼容性不良,严重影响了导电载流子的有效传输,最终导致固态电池性能无法得到充分发挥。因此,如何改善界面问题、提高离子电导率成为目前固态电池领域的研究重点。

[0004] 塑晶电解质作为一种新型的具有塑性的电解质材料,虽然其表现上是固态,但是却具有液态分子的某些特征,塑晶材料的高极性和高扩散性可以有效解离锂盐,保证了离子电导率和电化学稳定性,其兼备固态电解质所具备的安全性和液态电解质的接触性,因此是一种非常有潜力电解质材料。然而,塑晶电解质材料也存在着机械强度差,成形性差的问题,太薄的塑晶电解质机械强度太差,过厚的塑晶电解质则无法满足电池能量密度的要求。

[0005] 因此,需要提供一种同时兼具优异的电导率以及机械强度的固态电解质以提高电池的综合性能。

### 发明内容

[0006] 本发明提供一种固态电解质,通过对该固态电解质结构的改善,同时具有优异的电导率以及机械强度,将该固态电解质应用于锂离子电池后,能够使锂离子电池的循环寿命得到显著提升。

[0007] 本发明还提供一种固态电解质的制备方法,通过引入3D打印技术使得塑晶电解质的聚合环境得到改善,从而能够得到使电导率以及机械强度得到显著提升的固态电解质。

[0008] 本发明还提供一种锂离子电池,包括上述固态电解质,因此该锂离子电池的循环性能和安全性能得到显著提升。

[0009] 本发明提供一种固态电解质,所述固态电解质包括聚合物电解质骨架以及至少填充于所述聚合物电解质骨架内部的塑晶电解质;

[0010] 其中,所述聚合物电解质骨架的组成包括聚合物以及锂盐。

[0011] 如上所述的固态电解质,其中,所述聚合物电解质骨架与所述塑晶电解质的质量比为(1:4)-(4:1)。

[0012] 如上所述的固态电解质,其中,按照质量百分含量,所述聚合物电解质骨架包括:

聚合物的50-90%，锂盐5-40%，纳米陶瓷填料0-10%，增韧相容剂0-5%。

[0013] 如上所述的固态电解质，其中，所述固态电解质通过包括以下过程的方法制备得到：

[0014] 将至少含有所述聚合物和锂盐的溶液中的溶剂挥发后，对得到的固形物制丝得到丝材，以所述丝材为原料进行3D打印得到所述聚合物电解质骨架；将所述聚合物电解质浸润于塑晶电解质的前驱溶液中加热，得到所述固态电解质；

[0015] 其中，所述前驱溶液包括单体、电解液以及引发剂。

[0016] 如上所述的固态电解质，其中，所述单体的质量为所述前驱溶液质量的20-60%，所述电解液的质量为所述前驱溶液质量的40-80%，所述引发剂的质量为所述单体质量的0.1-2%。

[0017] 如上所述的固态电解质，其中，所述聚合物选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚氧化乙烯、聚乳酸、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚己内酯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、热塑性聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯中的至少一种，和/或，

[0018] 所述锂盐选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂和二(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的至少一种，和/或，

[0019] 所述纳米陶瓷填料选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化锆中的至少一种。

[0020] 如上所述的固态电解质，其中，所述单体选自二缩三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、叔丁基丙烯酰胺中的至少一种，和/或，

[0021] 所述引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化苯甲酰中的一种。

[0022] 本发明还提供一种上述任一项所述的固态电解质的制备方法，包括以下步骤：

[0023] 将至少含有所述聚合物和锂盐的溶液中的溶剂挥发后，对得到的固形物制丝得到丝材；

[0024] 以所述丝材为原料进行3D打印得到所述聚合物电解质骨架；

[0025] 将所述聚合物电解质骨架浸润于塑晶电解质的前驱溶液中加热，得到所述固态电解质；其中，所述前驱溶液包括单体、电解液以及引发剂。

[0026] 如上所述的固态电解质的制备方法，其中，所述加热温度为50-90℃，加热时间为3-20h。

[0027] 本发明还提供一种锂离子电池，所述锂离子电池的电解质为上述任一项所述的固态电解质。

[0028] 本发明的固态电解质，包括聚合物电解质骨架以及至少填充于所述聚合物电解质骨架内部的塑晶电解质，且聚合物电解质骨架的组成包括聚合物以及锂盐。其中，聚合物电解质骨架为塑晶电解质提供了有力的支撑，从而保证了塑晶电解质在应用过程中的强度。因此，本发明的固态电解质在具有优异的机械强度的前提下，有效利用了塑晶电解质的电导率和电化学稳定性。并且，聚合物电解质骨架也具有一定的导离子特性。因此，本发明的固态电解质能够表现出优异的电导率以及机械强度。

[0029] 本发明的固态电解质的制备方法,利用了3D打印技术得到具有足够机械强度并为塑晶电解质提供原位聚合场所的电聚合物电解质骨架,从而能够得到同时兼具优异的电导率以及机械强度的固态电解质。

[0030] 本发明的锂离子电池,包括上述固态电解质,因此具有优异的循环性能以及安全性能。

### 附图说明

[0031] 图1为本发明聚合物电解质骨架一实施例的结构示意图;

[0032] 图2为本发明聚合物电解质骨架又一实施例的结构示意图;

[0033] 图3为本发明固态电解质一实施例的结构示意图;

[0034] 图4为本发明固态电解质又一实施例的结构示意图;

[0035] 图5为实施例7的固态电解质的交流阻抗图。

### 具体实施方式

[0036] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,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。

[0037] 本发明第一方面是提供一种固态电解质,该固态电解质包括聚合物电解质骨架以及至少填充于所述聚合物电解质骨架内部的塑晶电解质;其中,所述聚合物电解质骨架的组成包括聚合物以及锂盐。

[0038] 本发明固态电解质中的聚合物电解质是指组成包括聚合物和锂盐的、具有三维结构、具有容纳空间且具有一定支撑作用的结构,只要满足上述限定,本发明不限定聚合物电解质的具体形状、大小、结构、孔隙度等参数。例如可以是规则的网状结构或者不规则的网状结构。

[0039] 图1为本发明聚合物电解质骨架一实施例的结构示意图,如图1所示,图1中的聚合物电解质骨架为数个柱状结构交叉得到的规则网状结构。

[0040] 图2为本发明聚合物电解质骨架又一实施例的结构示意图,如图2所示,图2中的聚合物电解质骨架为多个不规则结构交叉得到的不规则网状结构。

[0041] 在本发明的具体实施过程中,可以利用3D打印技术实现聚合物电解质骨架的制备。

[0042] 本发明的固态电解质包括聚合物电解质骨架,以及至少填充于聚合电解质骨架的孔隙处的塑晶电解质。能够理解的是,除了填充于聚合电解质骨架的孔隙处的塑晶电解质外,本发明的固态电解质还可以包括覆盖于聚合物电解质骨架表面的塑晶电解质。

[0043] 图3为本发明固态电解质一实施例的结构示意图,如图3所示,图3中的固态电解质包括图1所示的聚合物电解质骨架1以及包裹整个聚合物电解质骨架的塑晶电解质2,其中部分塑晶电解质填充于聚合物电解质骨架1的孔隙中。

[0044] 图4为本发明固态电解质又一实施例的结构示意图,如图4所示,图4中的固态电解质包括图2所示的聚合物电解质骨架1以及包裹整个聚合物电解质骨架的塑晶电解质2,其

中部分塑晶电解质填充于聚合物电解质骨架1的孔隙中。

[0045] 根据本发明提供的技术方案,将上述固态电解质应用于锂离子电池后能够有效抑制锂枝晶的生长且改善锂离子电池的循环性能以及安全性能。原因在于,本发明对固态电解质的结构进行了设计,将塑晶电解质与聚合物电解质骨架进行复合,其中,聚合物电解质骨架不仅具有导离子性,而且与电极表面的接触润湿性良好能够有效降低界面阻抗,更重要的是聚合物电解质骨架为离子电导率和电化学稳定性优异的塑晶电解质提供了有力的附着,从而克服了塑晶电解质机械强度差、成形性差的缺陷。因此,本发明固态电解质同时兼具优异的电导率以及机械强度,能够在锂离子电池长期循环过程中抑制锂枝晶的生长,降低短路概率,提高锂离子电池的循环性能以及安全性能。

[0046] 为了进一步保证聚合物电解质骨架对塑晶电解质的有力支撑,并且使电解质的柔韧性、机械性能、导离子性能等参数满足大多需求,保证固态电解质具有较好的综合性能,可以控制聚合物电解质骨架与所述塑晶电解质的质量比为(1:4)-(4:1)。

[0047] 为了进一步改善聚合物电解质骨架的机械强度,本发明的聚合物电解质骨架除了包括上述锂盐和聚合物外,还可以包括助剂,例如纳米陶瓷填料以及增韧相容剂。

[0048] 具体地,按照质量百分含量,本发明的聚合物电解质骨架包括:聚合物的50-90%,锂盐5-40%,纳米陶瓷填料0-10%,增韧相容剂0-5%。

[0049] 其中,纳米陶瓷填料和增韧相容剂在聚合物电解质骨架中的质量含量可以根据对聚合物电解质骨架的机械性能的需求进行选择。

[0050] 本发明的固态电解质通过包括以下过程的方法制备得到:

[0051] 将至少含有所述聚合物和锂盐的溶液中的溶剂挥发后,对得到的固形物制丝得到丝材,以所述丝材为原料进行3D打印得到所述聚合物电解质骨架;将所述聚合物电解质骨架浸润于塑晶电解质的前驱溶液中加热,得到所述固态电解质;其中,所述前驱溶液包括单体、电解液以及引发剂。

[0052] 在实施过程中,可以先制备用于进行3D打印的材料。具体地,将组成聚合物电解质骨架的原料(至少包括锂盐和聚合物)与有机溶剂混合进行搅拌使各个原料充分接触混合形成均质溶液,然后将该混合体系中的溶剂挥发对得到的固形物制丝,得到用于进行3D打印的丝材。以丝材为原料,按照预设打印数据进行3D打印得到聚合物电解质骨架。随后,将聚合物电解质骨架浸润于含有单体、电解液以及引发剂的用于制备塑晶电解质的前驱溶液中进行加热,引发聚合反应,在聚合反应中,塑晶电解质附着于聚合物电解质骨架并逐渐扩大填充于聚合物电解质骨架的孔隙中,甚至包裹整个聚合物电解质骨架,最终得到固态电解质。

[0053] 本发明用于制备塑晶电解质的前驱溶液中,单体的质量为前驱溶液质量的20-60%,引发剂的质量为单体质量的0.1-2%,电解液的质量为前驱溶液质量的40~80%。

[0054] 上述组成聚合物电解质骨架的原料中,聚合物选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚氧化乙烯、聚乳酸、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚丙烯、聚碳酸酯、聚己内酯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、热塑性聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯中的至少一种,和/或,

[0055] 锂盐选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂和二(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的至

少一种,和/或,

[0056] 纳米陶瓷填料选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化锆中的至少一种。

[0057] 上述用于制备塑晶电解质的前驱溶液中,单体选自二缩三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、叔丁基丙烯酰胺中的至少一种,和/或,

[0058] 引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯、过氧化苯甲酰中的一种。

[0059] 此外,前驱溶液中的电解液可以为1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DEC、1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC、或者其他商业化可购买的电解液。

[0060] 本发明第二方面是提供第一方面固态电解质的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 将至少含有所述聚合物和锂盐的溶液中的溶剂挥发后,对得到的固形物制丝得到丝材;

[0062] 以所述丝材为原料进行3D打印得到所述聚合物电解质骨架;

[0063] 将所述聚合物电解质骨架浸润于塑晶电解质的前驱溶液中加热,得到固态电解质;其中,所述前驱溶液包括单体、电解液以及引发剂。

[0064] 该制备方法中的原料种类、原料间的组成等与前述相同,此处不再赘述。

[0065] 在进行3D打印之前,将用于组成聚合物电解质骨架的、至少包括锂盐和聚合物的原料与有机溶剂混合搅拌,有机溶剂例如是乙腈(ACN)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、二甲苯、四氢呋喃(THF)中的一种或几种。在搅拌过程中,可以通过控制搅拌温度、搅拌转速以及搅拌时间加大原料在溶剂中的均质程度,具体地,搅拌温度可以为25-150℃,搅拌转速可以为300-1000rpm,搅拌时间可以为3-24h。其中,搅拌温度可以根据溶剂的沸点进行进一步确定。

[0066] 随后,对上述混合溶液进行热处理使其中的溶剂挥发得到固形物。为了保证固形物的固含量,可以在溶剂挥发后对固形物进行真空干燥处理。其中,真空干燥的温度可以为30-200℃,进一步为40-150℃,更进一步为50-130℃,真空干燥的时间可以为6-48h,进一步为10-24h。

[0067] 为了便于3D打印,需要对固形物进行制丝处理。例如可以将固形物粉碎后送入挤出机进行共混制丝,通过牵引机牵引,形成尺寸均一的丝材。为了确保聚合物电解质骨架宏观成型良好,无气孔以及裂纹缺陷,可以通过控制制丝工艺参数得到直径为0.2~0.8mm的丝材。示例性地,出丝速度可以为5-30cm/min,制丝温度可以为80~235℃。

[0068] 制丝处理结束后,以得到的丝材为原料,根据预设打印数据进行3D打印,得到聚合物电解质骨架。本发明的3D打印可以具体是熔融沉积技术,且预设打印数据可以可以采用3DMax、Maya、CAD的等软件进行三维建模获得,能够理解的是,预设打印数据根据聚合物电解质骨架的大小、形状、结构、孔隙度、孔径的不同而不同。

[0069] 最后,将打印得到的聚合物电解质骨架浸润于塑晶电解质的前驱溶液中并加热,塑晶电解质以聚合物电解质骨架为着床空间和附着点持续合成且体积不但扩大,逐渐填充于聚合物电解质骨架的孔隙处,甚至包裹整个聚合物电解质骨架,得到本发明的固态电解质。

[0070] 本发明第三方面是提供一种锂离子电池,该锂离子电池包括前述第一方面的固态



电解质。

[0071] 能够理解的是,本发明的锂离子电池除了包括固态电解质外,还包括正极片、负极片,其中,固态电解质间隔于正极片和负极片之间。

[0072] 正极片至少包括正极材料、导电剂和粘结剂,正极材料中的正极活性物质选自 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中至少一种;

[0073] 导电剂选自乙炔黑(AB)、导电炭黑(Super-P)、科琴黑(KB)、碳纳米管(CNT)和石墨烯中的至少一种;

[0074] 粘结剂选自聚偏氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素钠(CMC)和海藻酸钠(SA)中的至少一种。

[0075] 负极片中的负极材料可以是金属锂片、金属锂合金、铜箔集流体的石墨负极、硅负极、硅碳负极中的一种。

[0076] 本发明的锂离子电池,其采用通用的卷绕和叠片工艺制造而成,具体的,依次将正极片、固体电解质、负极片卷绕或层叠在一起,经真空封装、焊接极耳即可得到所述的锂离子电池。

[0077] 由于本发明的锂离子电池包括前述第一方面的固态电解质,因此在长期使用过程中能够抑制锂枝晶的生长,具有优异的循环性能以及安全性能。

[0078] 以下,通过具体实施例对本发明的固态电解质以及锂离子电池进行详细的介绍。

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0081] 1、将23.6g聚乳酸(PLA, Mw为60000左右)、7.3g双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和2.8g二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的混合均匀后置于烧杯中,并溶于一定量的三氯甲烷,在35℃下以500rpm的转速均匀搅拌3h至形成均质溶液;

[0082] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,50℃真空干燥12h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0083] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为161℃,通过牵引机以10cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.40mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0084] 3、运用3DMax软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0085] 4、将4.4g二缩三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、16g商业化购买的锂离子电解液、0.02g偶氮二异庚腈(ABVN)以400rpm的转速均匀搅拌5h,形成前驱溶液;

[0086] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在50℃加热12h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:3的固态电解质;

[0087] 5、用本实施例的固态电解质,搭配钴酸锂、乙炔黑、PVDF涂布成的正极片、金属锂负极片采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0088] 实施例2

[0089] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0090] 1、将18g聚己内酯(PCL, Mw为80000左右)、7.8g聚氧化乙烯(PEO, Mw为100W左右)、8.5g二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)和0.2g环氧型增韧相容剂混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的ACN中,在50℃下以1000rpm的转速均匀搅拌3h至形成均质溶液;

[0091] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,59℃真空干燥18h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0092] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为78℃,通过牵引机以22cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.80mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0093] 3、运用3DMax软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0094] 4、将6.1g三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、23.5g的LiPF<sub>6</sub>/EC/DEC电解液、0.018g偶氮二异丁腈(AIBN)以300rpm的转速均匀搅拌6h,形成前驱溶液;

[0095] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在55℃加热8h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为2.4:1的固态电解质;

[0096] 5、用本实施例的固态电解质,搭配LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、Super-P及CMC涂布成正极片、石墨负极片采用现有卷绕工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0097] 实施例3

[0098] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0099] 1、将11.9g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、4.1g二草酸硼酸锂(LiBOB)混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的二氯甲烷中,在25℃下以800rpm的转速均匀搅拌6h至形成均质溶液;

[0100] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,50℃真空干燥10h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0101] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为225℃,通过牵引机以30cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.70mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0102] 3、运用Maya软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图2所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0103] 4、将5.2g的2-苯氧基乙基丙烯酸酯(EGPEA)、15.8g商业化购买的锂离子电解液、0.023g偶氮二异丁腈(AIBN)以300rpm的转速均匀搅拌14h,形成前驱溶液;

[0104] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在70℃加热6h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:1.5的固态电解质;

[0105] 5、用本实施例的固态电解质,搭配磷酸铁锂、PVDF及CNT涂布成的正极片、金属锂负极片采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0106] 实施例4

[0107] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0108] 1、将17.2g热塑性聚氨酯(TPU, Mw为70000左右)、5.8g高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)混合均匀

后置于烧杯中,然后溶于一定量的DMF中,在75℃下以550rpm的转速均匀搅拌7h至形成均质溶液;

[0109] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,115℃真空干燥15h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0110] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为162℃,通过牵引机以12cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.40mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0111] 3、运用CAD软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图2所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0112] 4、将9.6g的聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)、27.3g商业化购买的锂离子电解液、0.015g偶氮二异庚腈(ABVN)以900rpm的转速均匀搅拌3h,形成前驱溶液;

[0113] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在60℃加热20h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:3.2的固态电解质;

[0114] 5、用本实施例的固态电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、科琴黑及SA涂布成的正极片、锂钢合金负极片采用现有卷绕工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0115] 实施例5

[0116] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0117] 1、将19.3g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、2.5g聚乙酸乙烯酯(PVAc,  $M_w$ 为100000左右)、8g六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )和环状酸酐型增韧相容剂0.12g混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的丙酮中,在40℃下以850rpm的转速均匀搅拌5h至形成均质溶液;

[0118] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,50℃真空干燥6h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0119] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为205℃,通过牵引机以15cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.4mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0120] 3、运用3DMax软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0121] 4、将7.6g的叔丁基丙烯酰胺、19.1g的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ 电解液、0.046g过氧化苯甲酰(BPO)以600rpm的转速均匀搅拌1h,形成前驱溶液;

[0122] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并80℃加热9h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:2的固态电解质;

[0123] 5、用本实施例的固态电解质,搭配钴酸锂、PVDF及石墨烯涂布成的正极片、金属锂合金负极片采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0124] 实施例6

[0125] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0126] 1、将2.3g聚氧化乙烯(PEO,  $M_w$ 为5000000左右)、17.6g聚乳酸(PLA)、5.9g双氟磺酰亚胺锂( $\text{LiFSI}$ )、4.1g的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和0.08g环状酸酐型增韧相容剂混合均匀后置于烧杯中,然后

溶于一定量的三氯甲烷中,在35℃下以900rpm的转速均匀搅拌10h至形成均质溶液;

[0127] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,52℃真空干燥15h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0128] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为136℃,通过牵引机以24cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.65mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0129] 3、运用CAD软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图2所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0130] 4、将5.4g的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、12.3g商业化购买的锂离子电解液、0.002g偶氮二异庚腈(ABVN)以500rpm的转速均匀搅拌2h,形成前驱溶液;

[0131] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在65℃加热20h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1.4:1的固态电解质;

[0132] 5、用本实施例的固态电解质,搭配磷酸铁锂、Super-P、PVDF的正极片、石墨负极片采用现有卷绕工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0133] 实施例7

[0134] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0135] 1、将16.9g聚乳酸(PLA)、2.8g聚乙酸乙烯酯(PVAc, Mw为500000左右)和4.1g三氟甲磺酸锂(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的二氯甲烷中,在30℃下以750rpm的转速均匀搅拌4h至形成均质溶液;

[0136] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,35℃真空干燥19h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0137] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为144℃,通过牵引机以7cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.35mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0138] 3、运用CAD软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0139] 4、将5.0g的二缩三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、18.1g的LiPF<sub>6</sub>/EC/DEC电解液、0.016g偶氮二异丁腈(AIBN)以1000rpm的转速均匀搅拌3h,形成前驱溶液;

[0140] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在70℃加热18h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:3.5的固态电解质;

[0141] 5、用本实施例的固态电解质,搭配LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、Super-P及PVDF组装成的正极片、硅碳负极片采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0142] 实施例8

[0143] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0144] 1、将11.4g聚己内酯(PCL)、1g聚氯乙烯(PVC, Mw为55000左右)、3.5g二(三氟甲基磺酰)亚胺锂LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>和0.05g恶唑啉型增韧相容剂混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的THF中,65℃水浴加热,并以650rpm的转速均匀搅拌4h至形成均质溶液;

[0145] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,58℃真空干燥24h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0146] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为96℃,通过牵引机以15cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.55mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0147] 3、运用Maya软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0148] 4、将6.9g的2-苯氧基乙基丙烯酸酯(EGPEA)、20g的商业化购买的锂离子电解液、0.06g偶氮二异丁酸二甲酯(AIBME)以450rpm的转速均匀搅拌5h,形成前驱溶液;

[0149] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在90℃加热8h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:1.9的固态电解质;

[0150] 5、用本实施例的固态电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、AB及PVDF组装成的正极片、金属锂负极片采用现有卷绕工艺制成固态锂离子电池。

[0151] 实施例9

[0152] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0153] 1、将14.4g热塑性聚氨酯(TPU, $M_w$ 为70000左右)、4.6g偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP, $M_w$ 为500000左右)、5.5g双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和1.6g二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )的混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的NMP中,70℃水浴加热,并以700rpm的转速均匀搅拌8h至形成均质溶液;

[0154] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,150℃真空干燥14h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0155] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为167℃,通过牵引机以24cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.6mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0156] 3、运用3DMax软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图2所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0157] 4、将7.5g的2-苯氧基乙基丙烯酸酯(EGPEA)、27.4g的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ 电解液、0.02g偶氮二异丁腈(AIBN)以900rpm的转速均匀搅拌4h,前驱溶液;

[0158] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在70℃加热5h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:2.5的固态电解质;

[0159] 5、用本实施例的固态电解质,搭配钴酸锂、CNT及CMC组装成的正极片、石墨负极片采用现有叠片工艺制成固态锂离子电池。

[0160] 实施例10

[0161] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0162] 1、将9.2g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和3.8g二氟草酸硼酸锂( $\text{LiDFOB}$ )混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的DMF中,55℃水浴加热,并以800rpm的转速均匀搅拌15h至形成均质溶液;

[0163] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,120℃真空干燥16h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0164] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为227℃,通过牵引机以15cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.25mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0165] 3、运用CAD软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0166] 4、将5.8g的2-苯氧基乙基丙烯酸酯(EGPEA)、22g的商业化购买的锂离子电解液、0.13g过氧化苯甲酰(BPO)以600rpm的转速均匀搅拌5h,形成前驱溶液;

[0167] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在80℃加热13h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为2:1.3的固态电解质;

[0168] 5、用本实施例的固态电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、CNT及PVDF组装成的正极片、金属锂负极采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0169] 实施例11

[0170] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0171] 1、将16.9g聚乳酸(PLA)、2.8g聚乙酸乙烯酯(PVAc,  $M_w$ 为500000左右)和4.1g三氟甲磺酸锂( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的二氯甲烷中,在30℃下以750rpm的转速均匀搅拌4h至形成均质溶液;

[0172] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,35℃真空干燥19h,并对块状固形物进行剪切研磨;

[0173] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为144℃,通过牵引机以7cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.35mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0174] 3、运用CAD软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0175] 4、将5.0g的二缩三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、18.1g的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}$ 电解液、0.016g偶氮二异丁腈(AIBN)以1000rpm的转速均匀搅拌3h,形成前驱溶液;

[0176] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在70℃加热18h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为1:6的固态电解质;

[0177] 5、用本实施例的固态电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、Super-P及PVDF组装成的正极片、硅碳负极片采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0178] 实施例12

[0179] 本实施例的锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0180] 1、将9.2g丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和3.8g二氟草酸硼酸锂( $\text{LiDFOB}$ )混合均匀后置于烧杯中,然后溶于一定量的DMF中,55℃水浴加热,并以800rpm的转速均匀搅拌15h至形成均质溶液;

[0181] 2、加热均质溶液使溶剂充分挥发,得到块状固形物,120℃真空干燥16h,并对块状

固形物进行剪切研磨；

[0182] 将研磨后的颗粒物送入螺杆挤出机,进行共混制丝,制丝温度为227℃,通过牵引机以15cm/min的速度进行牵引,挤出的丝材直径为0.25mm,形成尺寸均一的丝材,并将丝材盘卷;

[0183] 3、运用CAD软件来进行三维建模后得到打印数据,以丝材为原料采用熔融沉积技术进行3D打印得到如图1所示的聚合物电解质骨架并称重;

[0184] 4、将5.8g的2-苯氧基乙基丙烯酸酯(EGPEA)、22g的商业化购买的锂离子电解液、0.13g过氧化苯甲酰(BPO)以600rpm的转速均匀搅拌5h,形成前驱溶液;

[0185] 将聚合物电解质骨架浸润在前驱溶液中,并在80℃加热13h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本实施例的聚合物电解质骨架与塑晶电解质的质量比为4.3:1的固态电解质;

[0186] 5、用本实施例的固态电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、CNT及PVDF组装成的正极片、金属锂负极采用现有叠片工艺制成本实施例的锂离子电池。

[0187] 对比例1

[0188] 本对比例锂离子电池的制备方法与实施例1相比,不含有制备聚合物电解质骨架的步骤,具体步骤包括:

[0189] 1、将实施例1中的前驱溶液涂在玻璃板上,并在50℃加热12h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本对比例的固态电解质;

[0190] 2、用本对比例的固体电解质搭配钴酸锂、乙炔黑、PVDF涂布成的正极片、金属锂负极片采用现有叠片工艺制成本对比例的锂离子电池。

[0191] 对比例2

[0192] 本对比例锂离子电池的制备方法与实施例2相比,不含有制备聚合物电解质骨架的步骤,具体步骤包括:

[0193] 1、将实施例2中的前驱溶液涂在玻璃板上,并在55℃加热8h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本对比例的固态电解质;

[0194] 2、用本对比例的固体电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、Super-P及CMC涂布成的正极片、石墨负极片采用现有卷绕工艺制成本对比例的锂离子电池。

[0195] 对比例3

[0196] 本对比例锂离子电池的制备方法与实施例3相比,不含有制备聚合物电解质骨架的步骤,具体步骤包括:

[0197] 1、将实施例3中的前驱溶液涂在玻璃板上,并在70℃加热6h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本对比例的固态电解质;

[0198] 2、用本对比例的固体电解质,搭配磷酸铁锂、PVDF及CNT涂布成的正极片、金属锂负极片采用现有叠片工艺制成本对比例的锂离子电池。

[0199] 对比例4

[0200] 本对比例锂离子电池的制备方法与实施例4相比,不含有制备聚合物电解质骨架的步骤,具体步骤包括:

[0201] 1、将实施例4中的前驱溶液涂在玻璃板上,并在60℃加热20h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本对比例的固态电解质;

[0202] 2、用本对比例的固体电解质,搭配 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、科琴黑及SA涂布成的正极片、锂钢合金负极片采用现有卷绕工艺制成本对比例的锂离子电池。

[0203] 对比例5

[0204] 本对比例锂离子电池的制备方法与实施例5相比,不含有制备聚合物电解质骨架的步骤,具体步骤包括:

[0205] 1、将实施例5中的前驱溶液涂在玻璃板上,并在 $80^{\circ}\text{C}$ 加热9h进行原位聚合,待固化后可按照需要的形状进行裁切,得到本对比例的固态电解质;

[0206] 2、用本对比例的固体电解质,搭配钴酸锂、PVDF及石墨烯涂布成的正极片、金属锂合金负极片采用现有叠片工艺制成本对比例的锂离子电池。

[0207] 试验例

[0208] 1、按照以下方法对实施例1-10以及对比例1-5中的固态电解质的室温( $25^{\circ}\text{C}$ )阻抗进行检测

[0209] 采用上海辰华CHI600E电化学工作站进行测试,电解质的两侧为不锈钢对称电极,参数设置振幅为10mV,频率范围为 $0.1\text{HZ}\sim 1\text{MHZ}$ 。

[0210] 图5为实施例7的固态电解质的交流阻抗图。如图5所示,实施例7的全固态电解质具有优异的导电率。实施例1-6、8-10的固态电解质的交流阻抗图与图5类似。因此,本发明的全固态电解质具有优异的导电率。

[0211] 2、按照以下方法对实施例1-10以及对比例1-5中的固态电解质的抗拉强度进行检测

[0212] 采用检测精度为0.1N的电子拉力机进行测试,拉伸速度: $(100\pm 1)\text{mm}/\text{min}$ ,拉伸间距: $(100\pm 5)\text{mm}$ ,样品宽度: $(15\pm 0.1)\text{mm}$ 。

[0213] 3、按照以下方法对实施例1-10以及对比例1-5中的锂离子电池的循环寿命进行检测

[0214] 采用武汉蓝电测试设备对锂离子电池的循环性能进行测试,测试条件为室温下以0.1C进行恒流充放电测试。

[0215] 4、采用万用表对实施例1-10以及对比例1-5中的锂离子电池的短路率进行检测

[0216] 表1



[0217]

	室温阻抗 ( $\Omega$ )	电解质抗拉强度 (MPa)	循环寿命/圈 (室温, 0.1C/0.1C)	电池短路率 (%)
实施例 1	87	18.3	325	1.2
对比例 1	103	1.2	156	7.6
实施例 2	95	22.3	387	0
对比例 2	132	3.5	134	4.5
实施例 3	63	19.6	154	0.6
对比例 3	73	5.6	89	5.2
实施例 4	135	17.2	213	0
对比例 4	222	3.7	124	3.3
实施例 5	143	26.5	140	0
对比例 5	241	4.2	61	4.8
实施例 6	96	11.4	183	0.4

[0218]

实施例 7	112	15.8	165	0.5
实施例 8	100	9.9	202	1.1
实施例 9	154	12.5	158	0
实施例 10	89	10.4	320	0.3
实施例 11	124	7.9	106	0.3
实施例 12	113	12.4	243	0.3

[0219] 根据表1可知:本发明的固态电解质兼具优异的导电率和机械强度。因此,包括本发明固态电解质的锂离子电池能够抑制锂枝晶的生长,循环性能以及安全性能良好。

[0220] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各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,或者对其中部分或者全部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范围。

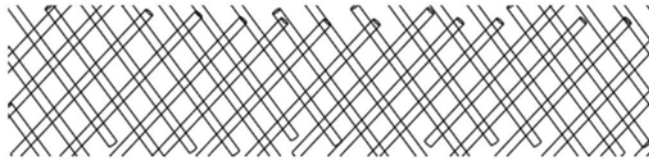


图1



图2

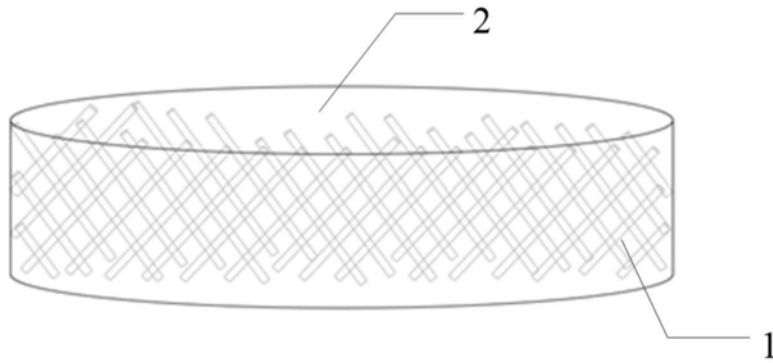


图3

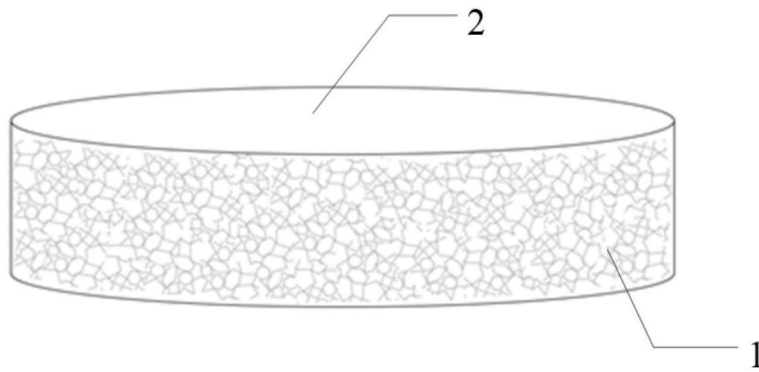


图4

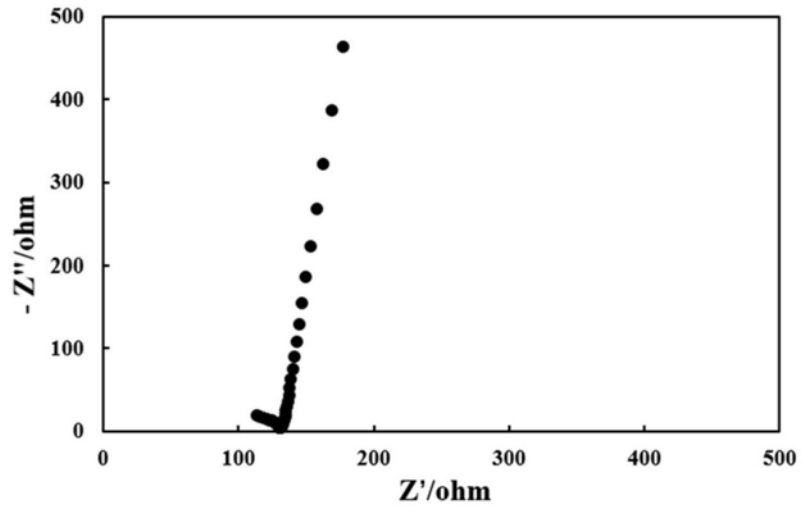


图5