



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114069041 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202111347490.9

(22) 申请日 2021.11.15

(71) 申请人 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 高强强 冀亚娟

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 刘二艳

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

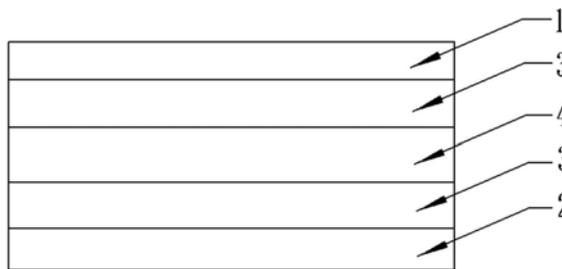
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种粘弹性电解质修饰层及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种粘弹性电解质修饰层及其制备方法和应用。按照质量分数计所述粘弹性电解质修饰层的原料包括45~65%丁二腈、5~25%聚合物基底和20~40%锂盐。本发明所述电解质修饰层均匀涂布在极片表面,然后与固态电解质进行组装,得到全固态电池。本发明中所述电解质修饰层可渗透入电极极层中,提供层内锂离子扩散通道;连接正极与电解质界面,消除界面处可能存在的空隙;在正极与电解质之间提供锂离子扩散通道;承受正极活性物质体积变化应力,避免由于体积变化导致的界面劣化。



1. 一种粘弹性电解质修饰层,其特征在于,按照质量分数计所述粘弹性电解质修饰层的原料包括45~65%丁二腈、5~25%聚合物基底和20~40%锂盐。

2. 根据权利要求1所述的粘弹性电解质修饰层,其特征在于,所述聚合物基底包括PEO、PEO的衍生物、PMMA、PMMA的衍生物、PVDF、PVDF的衍生物、PPC、PPC的衍生物、PVC或PVC的衍生物中的任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的粘弹性电解质修饰层,其特征在于,所述锂盐包括LiTFSI、LiFSI、LiPF<sub>6</sub>、LiBOB、LiODFB或LiClO<sub>4</sub>中的任意一种或至少两种的组合。

4. 一种根据权利要求1-3任一项所述的粘弹性电解质修饰层的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将粘弹性电解质修饰层的原料加入有机溶剂中进行混合,得到粘弹性电解质胶液;

将所述粘弹性电解质胶液分别独立地涂覆于正极极片和负极极片的表面,干燥后所述正极极片和所述负极极片的表面分别独立地得到粘弹性电解质修饰层。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿、苯甲醚或二氯乙烷中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述电解质修饰层的原料占所述有机溶剂的固含量为5~20%。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,所述混合的速度为500~1000rpm;

优选地,所述混合的时间为10~15h。

7. 根据权利要求4-6任一项所述的制备方法,其特征在于,所述正极极片表面的涂覆厚度为3~10μm;

优选地,所述负极极片表面的涂覆厚度为5~12μm。

8. 根据权利要求4-7任一项所述的制备方法,其特征在于,所述干燥的温度为60~80℃;

优选地,所述干燥的时间为6~12h。

9. 一种全固态电池,其特征在于,所述全固态电池包括根据权利要求1-3任一项所述的粘弹性电解质修饰层;

优选地,所述全固态电池包括含粘弹性电解质修饰层的正极极片、含粘弹性电解质修饰层的负极极片和固态电解质。

10. 一种如权利要求1-3任一项所述的粘弹性电解质修饰层的应用,其特征在于,所述粘弹性电解质修饰层应用于锂离子电池领域。

## 一种粘弹性电解质修饰层及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,涉及一种固态电池,尤其涉及一种粘弹性电解质修饰层及其制备方法和应用。

### 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400-500Wh/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] 目前固态电池还无法实现商业化、规模化应用,这是由于其存在着一系列的界面问题。对于固态电池,其界面问题可以分为四类:(1) 固态电解质电化学和化学稳定性不佳。固态电解质需要同时兼顾电性能、化学性能、物理性能及成本四方面的要求,目前尚无任何一款固态电解质可以满足。目前离子电导率较高的固态电解质,如硫化物、氧化物电解质,其电化学窗口都偏窄,难以满足高压正极材料与锂金属负极的应用。而硫化物电解质与聚合物电解质对锂金属负极稳定性较差,这限制了电池能量密度的提高;(2) 电极和电解质界面接触差。由于电极与电解质均为固态,两者接触时,界面处会存在大量空隙,阻碍锂离子的传输,加速界面劣化,因此现阶段的固态电池电性能远远无法与传统电解液电池相比;(3) 电极和电解质界面处应力变化。电极的活性物质,如LCO、C等在充放电过程中均会发生体积膨胀。对于固-固接触的固态电解质界面来说,该体积膨胀会导致界面处SEI膜破裂,固态电解质碎裂等一系列问题;(4) 活性物质占比高的电极内部缺少离子导体,锂离子扩散困难。为了提升电芯能量密度,目前商业化的正极极片其活性物质占比一般在95~98%,额外添加离子导体会导致电芯能量密度下降,因此无法在电极内部构建良好的离子传输通道;为了解决固态电池界面问题,目前有多种思路。其中最为常见的即为在固态电池界面处添加少量电解液或原位固化电解液制备固液混合电池从而改善界面问题。

[0004] CN111509186B公开了将聚合物电解质直接涂布在极片表面形成固态电解质膜的制备方法,涂布过程中固态电解质胶液会渗透入正负极极片中提供离子传导能力,而干燥后电解质与电极会紧密贴合,避免了界面空隙的出现。而且聚合物电解质具有良好的柔性,可以承受活性物质充放电过程中产生的体积变化应力。但是,该方法受制于目前的涂布技术,当涂层过薄时会导致涂覆层的稳定性受到影响,同时,涂覆过程中,过高的固含量不利于降低涂覆层厚度,过低的固含量不利于涂覆层的稳定,保证涂覆层的均匀性。因此该方法在工艺上难以实现。此外,还有通过溅射、旋涂、静电喷涂等方法在界面处构建修饰层的方法,都存在难以规模化应用的难题。

[0005] CN104241686A公开了一种全固态复合电解质膜,具体方案是:用聚氧化乙烯(PEO)、无机填料和锂盐为原材料,通过控制有机高分子聚合物分子量、无机填料的直径和形状、锂盐的种类、组份比例及合成条件,用溶液共混法得到一种具有高电导率( $>10\text{s}/\text{CM}$ )

的并具有很好粘弹性、可塑性的全固态电解质；将制备的电解质与微孔膜通过浸渍-真空干燥得到表面具有粘弹性，中心有很好机械强度的全固态复合电解质膜。所述公开发明提高了电解质膜的安全性能，也解决了电解质与电极界面中的阻抗问题，但是对于电极和电解质界面处应力变化没有起到有益效果。

[0006] CN111525188A公开了一种PEO-PMMA固态电解质膜，包括呈层状叠合设置的多层电解质基质层，各电解质基质层之间结合固化为一体，各电解质基质层均为相同的多种原料混合均匀并融为一体得到的固体混合物，所述原料包括有PEO、PMMA、无机锂盐、增塑剂和无机固体颗粒材料，各电解质基质层硬度按照由低到高逐层排布。所述发明提供的固态电解质膜有良好的安全性能，稳定性与良好界面相容性，同时具有优良的力学性能与电导率性能，但是PEO-PMMA的电化学性能与界面相容性的改善程度有限，而且循环稳定性也需要进一步提高。

[0007] 从上面的阐述可知，界面修饰层对解决固态电池的界面问题非常重要，如何制备一种具有良好界面性能的固态电池，是本领域重要的研究方向。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种粘弹性电解质修饰层及其制备方法和应用。所述粘弹性电解质修饰层具有良好的界面性能。

[0009] 为达到此发明目的，本发明采用以下技术方案：

[0010] 本发明的目的之一在于提供一种粘弹性电解质修饰层，按照质量分数计所述粘弹性电解质修饰层的原料包括45~65%丁二腈、5~25%聚合物基底和20~40%锂盐。

[0011] 其中，所述丁二腈的质量分数可以是45%、47%、49%、52%、54%、56%、58%、60%、62%、64%或65%等，所述聚合物基底的质量分数可以是5%、7%、9%、11%、12%、13%、15%、17%、19%、21%、23%或25%等，所述锂盐的质量分数可以是20%、22%、24%、26%、28%、30%、32%、34%、36%、38%或40%等，但不限于所列举的数值，上述各数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0012] 本发明提供了一种粘弹性电解质修饰层，所述电解质修饰层由丁二腈、聚合物基底、锂盐三者组成，其中丁二腈与锂盐提供较高的离子电导率，聚合物基底与丁二腈组合可形成粘弹性材料。将所述电解质修饰层均匀涂布在极片表面，而后与固态电解质进行组装，即可得到全固态电池。所述电解质修饰层可渗透入电极极层中，提供层内锂离子扩散通道；连接正极与电解质界面，消除界面处可能存在的空隙；在正极与电解质之间提供锂离子扩散通道；承受正极活性物质体积变化应力，避免由于体积变化导致的界面劣化。

[0013] 作为本发明优选的技术方案，所述聚合物基底包括PEO、PEO的衍生物、PMMA、PMMA的衍生物、PVDF、PVDF的衍生物、PPC、PPC的衍生物、PVC或PVC的衍生物中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有PEO和PEO的衍生物的组合、PMMA和PMMA的衍生物的组合、PVDF和PVDF的衍生物的组合、PPC和PPC的衍生物的组合、PVC和PVC的衍生物的组合、PEO和PMMA的衍生物的组合或PPC和PVC的组合等。

[0014] 作为本发明优选的技术方案，所述锂盐包括LiTFSI、LiFSI、LiPF<sub>6</sub>、LiBOB、LiODFB或LiClO<sub>4</sub>中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有LiTFSI和LiFSI的组合、LiPF<sub>6</sub>和LiBOB的组合、LiODFB和LiClO<sub>4</sub>的组合、LiTFSI和LiBOB的组合或LiBOB

和LiODFB的组合等。

[0015] 本发明的目的之二在于提供一种如目的之一所述的粘弹性电解质修饰层的制备方法,所述制备方法包括:

[0016] 将粘弹性电解质修饰层的原料加入有机溶剂中进行混合,得到粘弹性电解质胶液;

[0017] 将所述粘弹性电解质胶液分别独立地涂覆于正极极片和负极极片的表面,干燥后所述正极极片和所述负极极片的表面分别独立地得到粘弹性电解质修饰层。

[0018] 作为本发明优选的技术方案,所述有机溶剂包括乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、氯仿、苯甲醚或二氯乙烷中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:乙腈和N,N-二甲基甲酰胺的组合、N,N-二甲基甲酰胺和丙酮的组合、丙酮和氯仿的组合、氯仿和苯甲醚的组合或苯甲醚和二氯乙烷的组合等。

[0019] 优选地,所述电解质修饰层的原料占所述有机溶剂的固含量为5~20%,其中所述固含量可以是5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20%等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 作为本发明优选的技术方案,所述混合的速度为500~1000rpm,其中所述速度可以是500rpm、550rpm、600rpm、650rpm、700rpm、750rpm、800rpm、850rpm、900rpm、950rpm或1000rpm等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 优选地,所述混合的时间为10~15h,其中所述时间可以是10h、11h、12h、13h、14h或15h等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0022] 作为本发明优选的技术方案,所述正极极片表面的涂覆厚度为3~10 $\mu\text{m}$ ,其中所述厚度可以是3 $\mu\text{m}$ 、4 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$ 、7 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、9 $\mu\text{m}$ 或10 $\mu\text{m}$ 等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0023] 优选地,所述负极极片表面的涂覆厚度为5~12 $\mu\text{m}$ ,其中所述厚度可以是5 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$ 、7 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、9 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、11 $\mu\text{m}$ 或12 $\mu\text{m}$ 等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0024] 作为本发明优选的技术方案,所述干燥的温度为60~80 $^{\circ}\text{C}$ ,其中所述温度可以是60 $^{\circ}\text{C}$ 、62 $^{\circ}\text{C}$ 、64 $^{\circ}\text{C}$ 、66 $^{\circ}\text{C}$ 、68 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、72 $^{\circ}\text{C}$ 、74 $^{\circ}\text{C}$ 、76 $^{\circ}\text{C}$ 、78 $^{\circ}\text{C}$ 或80 $^{\circ}\text{C}$ 等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0025] 优选地,所述干燥的时间为6~12h,其中所述时间可以是6h、7h、8h、9h、10h、11h或12h等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0026] 本发明的目的之三在于提供一种全固态电池,所述全固态电池包括目的之一所述的粘弹性电解质修饰层。

[0027] 优选地,所述全固态电池包括含粘弹性电解质修饰层的正极极片、含粘弹性电解质修饰层的负极极片和固态电解质。

[0028] 本发明中按照质量分数计所述正极极片的原料包括90~98%正极活性材料、0.5~5%导电剂和1.5~5%粘结剂。

[0029] 其中所述正极活性材料的质量分数可以是90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%或98%等,所述导电剂的质量分数可以是0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%或5%等,所述粘结剂的质量分数可以是1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、

4%、4.5%或5%等,但不限于所列举的数值,上述各数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 优选地,所述正极极片的原料占正极溶剂的固含量为30~80%,其中所述固含量可以是30%、40%、50%、60%、70%或80%等,但不限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 优选地,所述正极溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺,N-甲基吡咯烷酮或二甲基乙酰胺中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:N,N-二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮的组合、N-甲基吡咯烷酮和二甲基乙酰胺的组合或N,N-二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的组合等。

[0032] 优选地,所述正极活性材料包括三元材料、磷酸铁锂、锰酸锂或钴酸锂中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有三元材料和磷酸铁锂的组合、磷酸铁锂和锰酸锂的组合或锰酸锂和钴酸锂的组合等。

[0033] 优选地,所述导电剂包括导电炭黑、导电石墨、碳纤维或碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有导电炭黑和导电石墨的组合、导电石墨和碳纤维的组合、碳纤维和碳纳米管的组合或导电石墨和碳纳米管的组合等。

[0034] 优选地,所述粘结剂包括聚乙烯醇、聚丙烯酸、丁苯橡胶或羧甲基纤维素钠中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有聚乙烯醇和聚丙烯酸的组合、聚丙烯酸和丁苯橡胶的组合、聚丙烯酸和羧甲基纤维素钠的组合或聚乙烯醇和丁苯橡胶的组合等。

[0035] 本发明中按照质量分数计所述负极极片的原料包括90~98%负极活性材料、0.5~5%导电剂和1.5~5%粘结剂。

[0036] 其中所述负极活性材料的质量分数可以是90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%或98%等,所述导电剂的质量分数可以是0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%或5%等,所述粘结剂的质量分数可以是1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%或5%等,但不仅限于所列举的数值,上述各数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 优选地,所述负极极片的原料占负极溶剂的固含量为40~60%,其中所述固含量可以是40%、42%、44%、46%、48%、50%、52%、54%、56%、58%或60%等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0038] 优选地,所述负极溶剂包括去离子水。

[0039] 优选地,所述负极活性材料包括硅氧负极材料、硅碳负极材料或锡碳负极材料中的任意一种。

[0040] 优选地,所述导电剂包括导电炭黑、导电石墨、碳纤维或碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有导电炭黑和导电石墨的组合、导电石墨和碳纤维的组合、碳纤维和碳纳米管的组合或导电石墨和碳纳米管的组合等。

[0041] 优选地,所述粘结剂包括聚乙烯醇、聚丙烯酸、丁苯橡胶或羧甲基纤维素钠中的任意一种或至少两种的组合。其中所述组合典型但非限制性实例有聚乙烯醇和聚丙烯酸的组合、聚丙烯酸和丁苯橡胶的组合、聚丙烯酸和羧甲基纤维素钠的组合或聚乙烯醇和丁苯橡胶的组合等。

[0042] 本发明中固态电解质包括聚合物固态电解质、有机复合固态电解质、无机复合固态电解质、氧化物电解质或硫化物电解质中的任意一种。

[0043] 本发明中所述正极极片、负极极片和固态电解质都是常规材料，在此不做过多的限定。

[0044] 本发明的目的之四在于提供一种目的之一所述的粘弹性电解质修饰层的应用，所述粘弹性电解质修饰层应用于锂离子电池领域。

[0045] 相对于现有技术，本发明具有以下有益效果：

[0046] (1) 本发明中的粘弹性电解质修饰层具有一定的流动性，可以渗入极片中提供离子传输网络，离子电导率可以达到 $7 \times 10^{-4} \text{S cm}^{-1}$ 以上。前十圈的放电容量可以达到22.4mAh以上；

[0047] (2) 本发明中的粘弹性电解质修饰层可以将正负极和固态电解质粘合在一起，改善物理和化学接触；

[0048] (3) 本发明中的粘弹性电解质修饰层可以承受界面处的应力变化，从而缓解界面劣化现象；

[0049] (4) 本发明中的粘弹性电解质修饰层不可燃，可以有效提升电芯安全性能。

## 附图说明

[0050] 图1是本发明实施例1中粘弹性界面修饰电池放电容量。

[0051] 图2是本发明对比例5中固态电池结构图。

[0052] 图3是本发明实施例1-11和对比例1-4中固态电池结构图。

[0053] 图中：1-正极极片；2-负极极片；3-粘弹性电解质修饰层；4-固态电解质。

## 具体实施方式

[0054] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0055] 实施例1

[0056] 本实施例提供一种粘弹性电解质修饰层的制备方法：

[0057] 按下述质量分数称取原材料：丁二腈55%，PEO基底15%，LiTFSI30%。将上述原料溶解于乙腈中，控制固含量为13%，并搅拌12h得到所需的粘弹性固态电解质胶液。取分切后的正极极片，使用线棒将上述胶液均匀的涂布在正极极片表面，涂布厚度控制 $6.5 \mu\text{m}$ 。类似的，在负极极片表面涂布一层胶液，涂布厚度控制 $9 \mu\text{m}$ 。而后将上述涂布了粘弹性电解质胶液的极片放置于 $70^\circ\text{C}$ 下真空干燥9h，得到修饰极片。其中含本实施例中粘弹性电解质修饰层的电池的放电容量如图1所示。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例提供一种粘弹性电解质修饰层的制备方法：

[0060] 按下述质量分数称取原材料：丁二腈45%，PMMA基底25%，LiFSI 30%。将上述原料溶解于N,N-二甲基甲酰胺中，控制固含量为5%，并搅拌15h得到所需的粘弹性固态电解质胶液。取分切后的正极极片，使用线棒将上述胶液均匀的涂布在正极极片表面，涂布厚度控制 $3 \mu\text{m}$ 。类似的，在负极极片表面涂布一层胶液，涂布厚度控制 $5 \mu\text{m}$ 。而后将上述涂布了粘

弹性电解质胶液的极片放置于60℃下真空干燥12h,得到修饰极片。

[0061] 实施例3

[0062] 本实施例提供一种粘弹性电解质修饰层的制备方法:

[0063] 按下述质量分数称取原材料:丁二腈65%,PVDF基底15%,LiPF<sub>6</sub>20%。将上述原料溶解于N,N-二甲基甲酰胺中,控制固含量为20%,并搅拌10h得到所需的粘弹性固态电解质胶液。取分切后的正极极片,使用线棒将上述胶液均匀的涂布在正极极片表面,涂布厚度控制10μm。类似的,在负极极片表面涂布一层胶液,涂布厚度控制12μm。而后将上述涂布了粘弹性电解质胶液的极片放置于80℃下真空干燥6h,得到修饰极片。

[0064] 实施例4

[0065] 本实施例提供一种粘弹性电解质修饰层的制备方法:

[0066] 按下述质量分数称取原材料:丁二腈65%,PPC基底5%,LiBOB 30%。将上述原料溶解于N,N-二甲基甲酰胺中,控制固含量为17%,并搅拌13h得到所需的粘弹性固态电解质胶液。取分切后的正极极片,使用线棒将上述胶液均匀的涂布在正极极片表面,涂布厚度控制5μm。类似的,在负极极片表面涂布一层胶液,涂布厚度控制7μm。而后将上述涂布了粘弹性电解质胶液的极片放置于65℃下真空干燥8h,得到修饰极片。

[0067] 实施例5

[0068] 本实施例提供一种粘弹性电解质修饰层的制备方法:

[0069] 按下述质量分数称取原材料:丁二腈45%,PVC基底15%,LiODFB40%。将上述原料溶解于N-甲基吡咯烷酮中,控制固含量为8%,并搅拌12h得到所需的粘弹性固态电解质胶液。取分切后的正极极片,使用线棒将上述胶液均匀的涂布在正极极片表面,涂布厚度控制8μm。类似的,在负极极片表面涂布一层胶液,涂布厚度控制10μm。而后将上述涂布了粘弹性电解质胶液的极片放置于75℃下真空干燥10h,得到修饰极片。

[0070] 实施例6

[0071] 本实施例将固含量为13%替换为3%,其他条件均与实施例1相同。

[0072] 实施例7

[0073] 本实施例将固含量为13%替换为15%,其他条件均与实施例1相同。

[0074] 实施例8

[0075] 本实施例将正极极片表面涂布厚度为6.5μm替换为2μm,其他条件均与实施例1相同。

[0076] 实施例9

[0077] 本实施例将正极极片表面涂布厚度为6.5μm替换为11μm,其他条件均与实施例1相同。

[0078] 实施例10

[0079] 本实施例将负极极片表面涂布厚度为9μm替换为4μm,其他条件均与实施例1相同。

[0080] 实施例11

[0081] 本实施例将负极极片表面涂布厚度为9μm替换为13μm,其他条件均与实施例1相同。

[0082] 对比例1

[0083] 本对比例将丁二腈的质量分数替换为43%,聚合物基底的质量分数替换为25%,

锂盐的质量分数替换为32%，其他条件均与实施例1相同。

[0084] 对比例2

[0085] 本对比例将丁二腈的质量分数替换为67%，聚合物基底的质量分数替换为13%，锂盐的质量分数替换为20%，其他条件均与实施例1相同。

[0086] 对比例3

[0087] 本对比例将聚合物基底的质量分数替换为3%，丁二腈的质量分数替换为65%，锂盐的质量分数替换为32%，其他条件均与实施例1相同。

[0088] 对比例4

[0089] 本对比例将聚合物基底的质量分数替换为27%，丁二腈的质量分数替换为45%，锂盐的质量分数替换为28%，其他条件均与实施例1相同。

[0090] 对比例5

[0091] 本对比例不制备粘弹性电解质修饰层，组装的电池结构如图2所示。

[0092] 将实施例1-11和对比例1-4中的粘弹性电解质修饰层制备在一种全固态电池中，其中，全固态电池的制备方法如下：

[0093] 正极极片制备：将磷酸铁锂90wt%、导电炭黑5wt%、聚酰亚胺5wt%与NMP混合搅拌均匀后即可得到固含量为50%的均一正极浆料。而后将该浆料均匀涂布在正极集流体铝箔表面，并经过干燥、辊压等步骤得到所需的正极极片1。

[0094] 负极极片制备：将硅氧负极材料90wt%、碳纳米管5wt%和聚乙烯醇5wt%与NMP混合搅拌均匀后即可得到负极浆料。而后将该浆料均匀涂布在负极集流体铜箔表面，并经过干燥、辊压等步骤得到所需的负极极片2。

[0095] 电芯组装：将实施例1-11和对比例1-4中所制备得到的含粘弹性电解质修饰层3的正极修饰极片、含粘弹性电解质修饰层3的负极修饰极片、以及聚合物固态电解质(固态电解质4)膜通过Z字型叠片机制备成叠芯。

[0096] 电芯固化：将上述电芯夹具静置24h，保证粘弹性固态电解质修饰层可以均匀的贴合极片/电解质界面，并进行化成、老化、分容，即可得到所需的全固态电池。其中，由实施例1-11和对比例1-4中粘弹性界面修饰层组成的全固态电池结构如图3所示。

[0097] 其中，对比例5中电芯采用的正极极片和负极极片与固态电解质与实施例1-11和对比例均相同。

[0098] 对包括实施例1-11和对比例1-4中粘弹性界面修饰层的上述电芯和对比例5组装的电芯进行放电容量和锂离子电导率的测试，测试结果如表1所示：

[0099] 表1

	放电容量 (mAh)	修饰层离子电导率 (S cm <sup>-1</sup> )	
[0100]	实施例 1	22.4	7.89×10 <sup>-4</sup>
	实施例 2	17.6	6.14×10 <sup>-4</sup>
	实施例 3	18.1	6.13×10 <sup>-4</sup>
	实施例 4	18.5	6.58×10 <sup>-4</sup>
[0101]	实施例 5	19.4	6.09×10 <sup>-4</sup>
	实施例 6	9.8	5.44×10 <sup>-4</sup>
	实施例 7	12.5	6.12×10 <sup>-4</sup>
	实施例 8	4.7	7.89×10 <sup>-4</sup>
	实施例 9	8.4	7.89×10 <sup>-4</sup>
	实施例 10	5.3	7.89×10 <sup>-4</sup>
	实施例 11	9.1	7.89×10 <sup>-4</sup>
	对比例 1	11.1	3.44×10 <sup>-4</sup>
	对比例 2	无法充电	流动性过高, 无法使用
	对比例 3	无法充电	流动性过高, 无法使用
	对比例 4	无法充电	粘度过高, 无法使用
对比例 5	无法充电	无修饰层	

[0102] 通过上述结果,对比实施例1-5可知,丁二腈与PEO基底共同使用时效果最佳,电芯放电容量最高,修饰层离子电导率最高。对比实施例1和实施例6-7可知,固含量对胶液流动性有极大影响,固含量不合适的条件下形成的修饰层均匀性、完整性较差,不利于提升电芯性能。对比实施例1和实施例8-11可知,修饰层涂布厚度对电芯性能有较大影响,涂布厚度过低修饰层无法均匀覆盖表面,离子传输通道难以构建,涂布厚度过高会导致内阻增大,阻碍锂离子在界面处快速传输。通过对比例1-4可知丁二腈、聚合物基底占比对电芯性能有较大差距,占比不合适会导致胶流动性过高或过低,均无法在极片表面成膜,因此无法实现修饰层构建。对比例5无修饰层时电芯完全无法工作,说明修饰层的重要性。

[0103] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭

露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

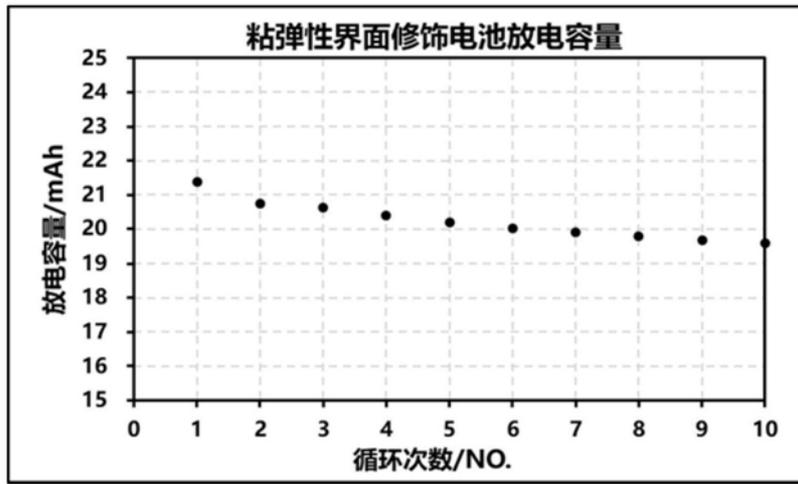


图1

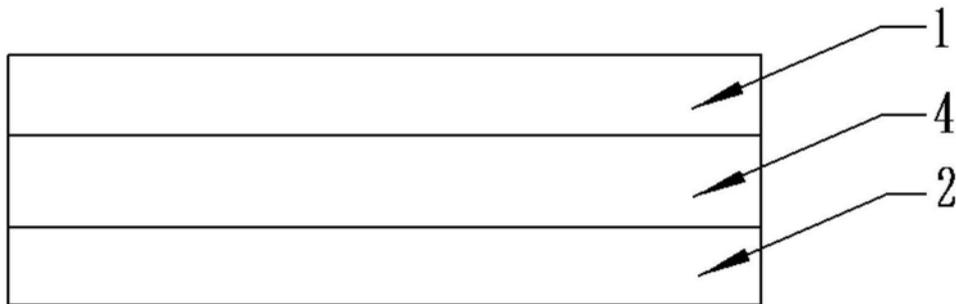


图2



图3