



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108232318 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201810092084.4

(22)申请日 2018.01.30

(71)申请人 陕西煤业化工技术研究院有限责任  
公司

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业一  
路2号陕西煤业化工集团公司

(72)发明人 邵乐 袁丽只 田占元 郑勇  
胡朝文 冯皓

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 齐书田

(51) Int. Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种全固态动力锂离子电池的制作方法

(57)摘要

本发明公开了一种全固态动力锂离子电池的制作方法,首先将正极活性材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质溶解在溶剂中,制备成正极浆料,并涂敷于正极集流体上,经热处理和辊压处理得到正极片;然后将负极材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质溶解在溶剂中,制备成负极浆料,并涂覆于负极集流体上,经热处理和辊压处理得到负极片;然后将聚合物电解质、填料、锂盐溶解于溶剂中,制备成电解质溶液;将上述电解质溶液涂覆于正极片或负极片表面,经热处理,得到带有电解质层的正极片或负极片;最后采用卷绕或叠片的方式,将正极片和负极片组装成全固态锂离子电池。该方法制备得到的全固态锂电池具有较低界面电阻、较高的能量密度和安全性高等优点。

1. 一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将正极活性材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质按比例溶解在溶剂中,制备成正极浆料,将正极浆料涂敷于正极集流体上,经热处理和辊压处理得到正极片;

步骤二:将负极材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质按比例溶解在溶剂中,制备成负极浆料,将负极浆料涂覆于负极集流体上,经热处理和辊压处理得到负极片;

步骤三:将聚合物电解质、填料、锂盐按比例溶解于溶剂中,制备成电解质溶液;将上述电解质溶液涂覆于正极片表面,经热处理,得到带有电解质层的正极片;将上述电解质溶液涂覆于负极片表面,经热处理,得到带有电解质层的负极片;

步骤四:采用卷绕或叠片的方式,将步骤一制作的正极片和步骤三制作的带有电解质层的负极片组装成全固态锂离子电池;或者将步骤二制作的负极片和步骤三制作的带有电解质层的正极片组装成全固态锂离子电池;或者将步骤三制作的带有电解质层的正极片和带有电解质层的负极片组装成全固态锂离子电池。

2. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤一、步骤二以及步骤三中,所述聚合物电解质为聚氧化乙烯系、聚甲基丙烯酸甲酯系、聚丙烯腈系、聚偏氟乙烯系和聚氯乙烯系中的一种或几种;所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮或乙腈。

3. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤一和步骤二中,所述导电剂为导电碳黑、导电石墨、乙炔黑、科琴黑、气相生长碳纤维、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种;粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤一中所述正极活性材料为磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂和富锂正极材料中的一种或几种;所述正极浆料的各固体组分质量比为:正极活性材料87%~97%,导电剂1%~5%,粘结剂1%~3%,固态电解质1%~5%;且正极浆料的固含量为30%~80%;所述正极集流体为铝箔。

5. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤二中所述负极活性材料为石墨、硬碳、硅基材料的一种或几种;所述负极浆料的各固体组分质量比为:负极活性材料89%~98%,导电剂0.5%~3%,粘结剂1%~3%,固态电解质0.5%~5%;且负极浆料固含量为30%~60%;所述负极集流体为铜箔。

6. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤三中所说填料为纳米 $Al_2O_3$ 、纳米 $SiO_2$ 无机填料或金属有机框架材料有机填料;锂盐为 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 和 $LiI$ 中的一种或多种;所述电解质溶液的各固体组分质量比为:聚合物电解质80%~98.5%,填料比例为0.5%~10%;锂盐比例为1%~10%;且电解质溶液的固含量为10%~80%。

7. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤一中热处理温度60~140℃,处理时间为60~600s;步骤二中热处理温度60~140℃,处理时间为60~600s;步骤三中热处理温度60~140℃,处理时间为60~600s。

8. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,带有电解质层的正极片上电解质层的厚度为5-50 $\mu m$ ;带有电解质层的负极片上电解质层的厚度为5-50 $\mu m$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种全固态动力锂离子电池的制作方法,其特征在于,步骤四中全固态锂离子电池组装完成后,通过热压处理得到功能完整的全固态锂离子电池,热压温度为80~160℃,压力为5~10Mpa。

## 一种全固态动力锂离子电池的制作方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及属于锂离子电池领域,具体涉及一种全固态动力锂离子电池的制作方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子动力电池具有能量密度高、功率高、寿命长等特点,是目前应用最为广泛的新能源汽车动力源。随着锂电池新能源汽车的不断推广,传统的锂离子动力电池已经难以满足汽车对安全性、续航里程的要求,尤其是目前的锂离子动力电池使用电解液多为易燃易爆类的有机溶剂体系,用于汽车领域安全隐患尤为突出;而使用固态电解质制作的全固态锂离子动力电池能够大幅提高动力电池的安全性,提高电池能量密度。

[0003] 全固态锂电池中的电解质/电极界面的接触状态和紧密程度直接影响锂离子传输,传统的电极片与电解质通过简单叠层制备的固态锂电池界面阻抗过大;在电极中添加固态电解质能够改善电解质/电极的界面接触,降低界面阻抗,但是电极中电解质添加量过大(20%~30%质量比)会极大降低极片活性物质含量,导致极片比容量的过度损失。

### 发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术存在的缺陷,本发明的目的在于提供一种全固态动力锂离子电池的制作方法,本发明在保持极片比容量尽量高的前提下,降低电极/电解质界面电阻。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种全固态动力锂离子电池的制作方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:将正极活性材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质按比例溶解在溶剂中,制备成正极浆料,将正极浆料涂敷于正极集流体上,经热处理和辊压处理得到正极片;

[0008] 步骤二:将负极材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质按比例溶解在溶剂中,制备成负极浆料,将负极浆料涂覆于负极集流体上,经热处理和辊压处理得到负极片;

[0009] 步骤三:将聚合物电解质、填料、锂盐按比例溶解于溶剂中,制备成电解质溶液;将上述电解质溶液涂覆于正极片表面,经热处理,得到带有电解质层的正极片;将上述电解质溶液涂覆于负极片表面,经热处理,得到带有电解质层的负极片;

[0010] 步骤四:采用卷绕或叠片的方式,将步骤一制作的正极片和步骤三制作的带有电解质层的负极片组装成全固态锂离子电池;或者将步骤二制作的负极片和步骤三制作的带有电解质层的正极片组装成全固态锂离子电池;或者将步骤三制作的带有电解质层的正极片和带有电解质层的负极片组装成全固态锂离子电池。

[0011] 进一步地,步骤一、步骤二以及步骤三中,所述聚合物电解质为聚氧化乙烯系、聚甲基丙烯酸甲酯系、聚丙烯腈系、聚偏氟乙烯系和聚氯乙烯系中的一种或几种;所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮或乙腈。

[0012] 进一步地,步骤一和步骤二中,所述导电剂为导电碳黑、导电石墨、乙炔黑、科琴

黑、气相生长碳纤维、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种；粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶中的一种或几种。

[0013] 进一步地，步骤一中所述正极活性材料为磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂和富锂正极材料中的一种或几种；所述正极浆料的各固体组分质量比为：正极活性材料87%~97%，导电剂1%~5%，粘结剂1%~3%，固态电解质1%~5%；且正极浆料的固含量为30%~80%；所述正极集流体为铝箔。

[0014] 进一步地，步骤二中所述负极活性材料为石墨、硬碳、硅基材料的一种或几种；所述负极浆料的各固体组分质量比为：负极活性材料89%~98%，导电剂0.5%~3%，粘结剂1%~3%，固态电解质0.5%~5%；且负极浆料固含量为30%~60%；所述负极集流体为铜箔。

[0015] 进一步地，步骤三中所述填料为纳米 $Al_2O_3$ 、纳米 $SiO_2$ 无机填料或金属有机框架材料有机填料；锂盐为 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 和 $LiI$ 中的一种或多种；所述电解质溶液的各固体组分质量比为：聚合物电解质80%~98.5%，填料比例为0.5%~10%；锂盐比例为1%~10%；且电解质溶液的固含量为10%~80%。

[0016] 进一步地，步骤一中热处理温度60~140℃，处理时间为60~600s；步骤二中热处理温度60~140℃，处理时间为60~600s；步骤三中热处理温度60~140℃，处理时间为60~600s。

[0017] 进一步地，带有电解质层的正极片上电解质层的厚度为5-50 $\mu m$ ；带有电解质层的负极片上电解质层的厚度为5-50 $\mu m$ 。

[0018] 进一步地，步骤四中全固态锂离子电池组装完成后，通过热压处理得到功能完整的全固态锂离子电池，热压温度为80~160℃，压力为5~10Mpa。

[0019] 与现有技术相比，本发明具有以下有益的技术效果：

[0020] 相比传统电极材料中固体电解质添加量过大，导致极片比容量损失过大的缺点，本发明在电极中仅引入少量聚合物固体电解质，维持电极比容量基本不变；将电解质溶液涂布或喷涂在正极或负极极片表面，电解质溶液可以浸润并渗透到极片内部，之后通过热处理使正极、负极和电解质界面间形成交联的离子导电网络，最后通过热压处理形成紧密的正极-电解质-负极三层结合体，能够有效降低固态电池的界面电阻；相对于液态电解质的锂电池具有较高的安全性。

## 具体实施方式

[0021] 下面对本发明的实施方式做进一步详细描述：

[0022] 本发明针对传统全固态锂电池电极/电解质界面阻抗大，但在电极中添加固态电解质改善界面接触引起的极片比容量损失的缺点，提供一种全固态动力锂离子电池的制作方法，主要步骤包括：

[0023] 步骤一：将正极活性材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质以一定比例溶解在溶剂中，制备成正极浆料，将正极浆料涂敷于正极集流体上，经热处理和辊压处理得到正极片；

[0024] 步骤二：将负极材料、导电剂、粘结剂、聚合物电解质以一定比例溶解在溶剂中，制备成负极浆料，将负极浆料涂覆于负极集流体上，经热处理和辊压处理得到负极片；

[0025] 步骤三：将聚合物电解质、填料、锂盐等以一定比例溶解于溶剂中，制备成电解质

溶液;将上述电解质溶液涂覆于正极片表面,经热处理,得到带有电解质层正极片;将上述电解质溶液涂覆于负极片表面,经热处理,得到带有电解质层的负极片;

[0026] 步骤四:采用卷绕或叠片的方式,将步骤一制作的正极片和步骤三制作的带有电解质层的负极片组装成全固态锂离子电池;或者步骤二制作的负极片和步骤三制作的带有电解质层正极片组装成全固态锂离子电池;或者将步骤三制作的带有电解质层正极片和带有电解质层的负极片组装成全固态锂离子电池。

[0027] 步骤一、二、三中,所述聚合物电解质为聚氧化乙烯(PEO)系、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)系、聚丙烯腈(PAN)系、聚偏氟乙烯(PVDF)系、聚氯乙烯(PVC)系等中的一种或几种,优选为PEO系;所述溶剂为锂离子电池制备领域中常用的溶剂,如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈等;

[0028] 步骤一和二中,所述导电剂为导电碳黑、导电石墨、乙炔黑、科琴黑、气相生长碳纤维、碳纳米管、石墨烯等中的一种或几种;粘结剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇(PVA)、聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)等中的一种或几种;

[0029] 步骤一中,所述正极活性材料包括磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂、富锂正极材料的一种或几种;所述正极浆料的各固体组分质量比为:正极活性材料87%~97%,导电剂1%~5%,粘结剂1%~3%,固态电解质1%~5%,其中固态电解质在正极浆料固体组分中最优质量比为2%~3%;浆料固含量可在30%~80%间调节;所述正极集流体为铝箔,热处理温度60~140℃,处理时间为60~600s;

[0030] 步骤二中,所述负极活性材料包括石墨、硬碳、硅基材料的一种或几种;所述负极浆料的各固体组分质量比为:负极活性材料89%~98%,导电剂0.5%~3%,粘结剂1%~3%,固态电解质0.5%~5%,其中固态电解质在负极浆料固体组分中最优质量比为2%~3%;浆料固含量可在30%~60%间调节;所述负极集流体为铜箔,热处理温度60~140℃,处理时间为60~600s;

[0031] 步骤三中,所述填料包括纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、纳米SiO<sub>2</sub>无机填料或金属有机框架材料(MOFs)等有机填料;锂盐包括LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiI等中的一种或多种;所述电解质溶液的各固体组分质量比为:聚合物电解质80%~98.5%,填料比例为0.5%~10%;锂盐比例为1%~10%;溶液固含量可在10%~80%间调节;所述电解质溶液的涂覆方法包括浆料涂布法、喷涂法等;热处理温度60~140℃,处理时间为60~600s;所述极片上电解质层的厚度为5~50μm;

[0032] 步骤四中,电芯组装完成后,通过热压(80~160℃,压力为5~10Mpa)处理后,得到功能完整的电芯。

[0033] 下面结合实施例对本发明做进一步详细描述:

[0034] 实施例1

[0035] (1) 正极制浆按照以下质量比:NCM523正极材料95%,Super PLi导电剂2%,HSV-900PVDF粘结剂1.5%;PEO固态电解质1.5%,通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量65%的正极浆料。

[0036] (2) 负极制浆按照以下质量比:人造石墨G9占96%,导电石墨导电剂1%,HSV-900PVDF粘结剂1.5%,PEO固态电解1.5%,通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量45%的负极浆料。

[0037] (3) 电解质溶液按照以下质量比:PEO聚合物电解质95%, $Al_2O_3$ 填料比例为2%; $LiPF_6$ 锂盐比例为3%;通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量15%的电解质溶液。

[0038] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上,经过100℃下热处理80s,后经辊压处理制得正、负极片;然后将电解质容量通过喷涂法均匀的喷洒在正极上,经过120℃下热处理60s在正极片上形成均匀的5 $\mu$ m电解质层。

[0039] (5) 将带有电解质的正极片、负极片冲切,经叠片组装成2Ah软包电芯,焊接极耳后经过130℃,8Mpa热压处理,用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 正极制浆按照以下质量比:NCA正极材料97%,乙炔黑导电剂1%,PTFE粘结剂1%;PMMA系固态电解质1%,通过双行星搅拌机,以乙腈为溶剂制备成固含量80%的正极浆料。

[0042] (2) 负极制浆按照以下质量比:硅碳负极材料占98%,气相生长碳纤维0.5%,HSV-900PVDF粘结剂1%,PMMA系固态电解0.5%,通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量30%的负极浆料。

[0043] (3) 电解质溶液按照以下质量比:PMMA系聚合物电解质80%,MOF类填料比例为10%; $LiCF_3SO_3$ 锂盐比例为10%;通过双行星搅拌机,以乙腈为溶剂制备成固含量80%的电解质溶液。

[0044] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上,经过80℃下热处理600s,后经辊压处理制得正、负极片;然后将电解质溶液通过喷涂法均匀的喷洒在负极极片上,经过60℃下热处理600s在负极极片上形成均匀的15 $\mu$ m电解质层。

[0045] (5) 将正极片、带有电解质的负极片冲切,经叠片组装成2Ah软包电芯,焊接极耳后经过80℃,10Mpa热压处理,用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0046] 实施例3

[0047] (1) 正极制浆按照以下质量比:磷酸铁锂正极材料87%,石墨烯导电剂5%,PVA粘结剂3%;PAN系固态电解质5%,通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量30%的正极浆料。

[0048] (2) 负极制浆按照以下质量比:硬碳占89%,气相生长碳纤维导电剂3%,CMC粘结剂3%,PAN系固态电解5%,通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量60%的负极浆料。

[0049] (3) 电解质溶液按照以下质量比: PAN系聚合物电解质98.5%,纳米 $SiO_2$ 类填料比例为0.5%; $LiClO_4$ 锂盐比例为1%;通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量10%的电解质溶液。

[0050] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上,经过60℃下热处理120s,后经辊压处理制得正、负极片;然后将电解质溶液通过喷涂法均匀的喷洒在正极和负极极片上,经过100℃下热处理180s在正极片和负极片上形成均匀的50 $\mu$ m电解质层。

[0051] (5) 将带有电解质的正极片、带有电解质的负极片冲切,经叠片组装成2Ah软包电芯,焊接极耳后经过160℃,5Mpa热压处理,用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0052] 实施例4

[0053] (1) 正极制浆按照以下质量比:富锂正极材料96%,CNT导电剂1%,PTFE粘结剂

1%；PVDF系固态电解质2%，通过双行星搅拌机，以乙腈为溶剂制备成固含量80%的正极浆料。

[0054] (2) 负极制浆按照以下质量比：人造石墨G9占67%，硅碳负极占30%，科琴黑0.5%，CMC粘结剂1%，SBR粘结剂1%，PVDF系固态电解0.5%，通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量30%的负极浆料。

[0055] (3) 电解质溶液按照以下质量比：PVDF系聚合物电解质94%，MOF类填料比例为2.5%；LiI锂盐比例为3.5%；通过双行星搅拌机，以乙腈为溶剂制备成固含量10%的电解质溶液。

[0056] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上，经过140℃下热处理60s，后经辊压处理制得正、负极片；然后将电解质溶液通过喷涂法均匀的喷洒在负极极片上，经过60℃下热处理600s在负极极片上形成均匀的15μm电解质层。

[0057] (5) 将正极片、带有电解质的负极片冲切，经叠片组装成2Ah软包电芯，焊接极耳后经过80℃，10Mpa热压处理，用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0058] 实施例5

[0059] (1) 正极制浆按照以下质量比：NCA正极材料59%，NCM正极材料30%；石墨烯导电剂5%，PVA粘结剂3%；PVC系固态电解质3%，通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量30%的正极浆料。

[0060] (2) 负极制浆按照以下质量比：人造石墨G9占89%，气相生长碳纤维导电剂2%，石墨烯导电剂1%，CMC粘结剂3%，PVC系固态电解5%，通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量60%的负极浆料。

[0061] (3) 电解质溶液按照以下质量比：PVC系聚合物电解质94%，纳米SiO<sub>2</sub>类填料比例为1.5%，MOF类填料比例为1%；LiI锂盐比例为2%，LiClO<sub>4</sub>锂盐比例为1.5%；通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量10%的电解质溶液。

[0062] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上，经过140℃下热处理60s，后经辊压处理制得正、负极片；然后将电解质溶液通过喷涂法均匀的喷洒在正极和负极极片上，经过120℃下热处理60s在正极片和负极片上形成均匀的50μm电解质层。

[0063] (5) 将带有电解质的正极片、带有电解质的负极片冲切，经叠片组装成2Ah软包电芯，焊接极耳后经过160℃，5Mpa热压处理，用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0064] 实施例6

[0065] (1) 正极制浆按照以下质量比：NCA正极材料57%，NCM正极材料30%；石墨烯导电剂5%，PVA粘结剂5%；PVC系固态电解质2%，PAN系固态电解质1%，通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量30%的正极浆料。

[0066] (2) 负极制浆按照以下质量比：人造石墨G9占89%，气相生长碳纤维导电剂2%，石墨烯导电剂1%，CMC粘结剂3%，PVC系固态电解5%，通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量60%的负极浆料。

[0067] (3) 电解质溶液按照以下质量比：PVC系聚合物电解质94%，纳米SiO<sub>2</sub>类填料比例为2.5%；LiClO<sub>4</sub>锂盐比例为3.5%；通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量10%的电解质溶液。

[0068] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上，经过120℃下热处理120s，后经辊压



处理制得正、负极片；然后将电解质溶液通过喷涂法均匀的喷洒在正极和负极极片上，经过120℃下热处理180s在正极片和负极片上形成均匀的50μm电解质层。

[0069] (5) 将带有电解质的正极片、带有电解质的负极片冲切，经叠片组装成2Ah软包电芯，焊接极耳后经过160℃，5Mpa热压处理，用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0070] 对比例1

[0071] (1) 正极制浆按照以下质量比：NCM523正极材料96%，Super PLi导电剂2%，HSV-900PVDF粘结剂2%；通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量65%的正极浆料。

[0072] (2) 负极制浆按照以下质量比：人造石墨G9占96%，Super P Li导电剂1%，CMC粘结剂1.5%，SBR粘结剂1.5%，通过双行星搅拌机，以去离子水为溶剂制备成固含量45%的负极浆料。

[0073] (3) 电解质溶液按照以下质量比：PEO聚合物电解质95%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填料比例为2%；LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为3%；以乙腈为溶剂制备成固含量15%的电解质溶液，然后采用溶剂蒸发法制备成单独的电解质膜。

[0074] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上，经过120℃下热处理120s，后经辊压处理制得正、负极片；

[0075] (5) 将制备好的正极片、负极片、电解质片冲切，经叠片组装成2Ah软包电芯，焊接极耳后经过130℃，5Mpa热压处理，用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0076] 对比例2

[0077] (1) 正极制浆按照以下质量比：NCM523正极材料80%，Super PLi导电剂2%，PEO固态电解质16%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填料比例为1%，LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为1%；通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量65%的正极浆料。

[0078] (2) 负极制浆按照以下质量比：人造石墨G9占81%，Super P Li导电剂1%，PEO固态电解质16%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填料比例为1%，LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为1%；通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量45%的负极浆料。

[0079] (3) 电解质溶液按照以下质量比：PEO聚合物电解质95%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填料比例为2%；LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为3%；以乙腈为溶剂制备成固含量15%的电解质溶液，然后采用溶剂蒸发法制备成单独的电解质膜。

[0080] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上，经过120℃下热处理120s，后经辊压处理制得正、负极片；

[0081] (5) 将制备好的正极片、负极片、电解质片冲切，经叠片组装成2Ah软包电芯，焊接极耳后经过130℃，5Mpa热压处理，用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0082] 对比例3

[0083] (1) NCM523正极材料96.5%，CNT导电剂1.5%，HSV-900粘结剂2%，通过双行星搅拌机，以NMP为溶剂制备成固含量60%的正极浆料。

[0084] (2) 负极制浆按照以下质量比：人造石墨G9占96%，Super P Li导电剂1%，CMC粘结剂1.5%，SBR粘结剂1.5%，通过双行星搅拌机，以去离子水为溶剂制备成固含量45%的负极浆料。

[0085] (3) 电解质溶液按照以下质量比：PMMA系聚合物电解质94%，MOF类填料比例为2.5%；LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为3.5%；以乙腈为溶剂制备成固含量15%的电解质溶液，然后采用

溶剂蒸发法制备成单独的电解质膜。

[0086] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上,经过120℃下热处理120s,后经辊压处理制得正、负极片;

[0087] (5) 将正极片、负极片冲切,经叠片组装成2Ah软包电芯,焊接极耳后经过130℃,5Mpa热压处理,用铝塑膜封装组成全固态锂电池。

[0088] 对比例4

[0089] (1) 正极制浆按照以下质量比:NCM523正极材料80%,Super PLi导电剂2%,PMMA固态电解质15%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填料比例为1.5%,LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为1.5%;通过双行星搅拌,以NMP为溶剂制备成固含量65%的正极浆料。

[0090] (2) 负极制浆按照以下质量比:人造石墨G9占81%,Super P Li导电剂1%,PMMA固态电解质15%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>填料比例为1.5%,LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为1.5%;通过双行星搅拌机,以NMP为溶剂制备成固含量45%的负极浆料。

[0091] (3) 电解质溶液按照以下质量比:PMMA系聚合物电解质94%,MOF类填料比例为2.5%;LiPF<sub>6</sub>锂盐比例为3.5%;以乙腈为溶剂制备成固含量15%的电解质溶液,然后采用溶剂蒸发法制备成单独的电解质膜。

[0092] (4) 将正、负极浆料分别涂布到各自集流体上,经过120℃下热处理120s,后经辊压处理制得正、负极片;

[0093] (5) 将正极片、负极片冲切,经叠片组装成2Ah软包电芯,焊接极耳后经过130℃,5Mpa热压处理,用铝塑膜封装组成全固锂态电池。

[0094] 将实施例1~3和对比例1~4制作的固态锂离子电池按以下方法测试放电容量、电池首效、直流内阻。

[0095] 测试方法:

[0096] 放电容量:电池0.2C恒流恒压充电至4.2V,恒压充电至电流≤0.05C截止,0.2C恒流放电至2.75V时的放电容量;

[0097] 电池容量保持率:电池以1C恒流恒压充电至4.2V,恒压充电至电流≤0.05C截止,1C恒流放电至2.75V,首次放电容量与循环500圈后的放电容量之比;

[0098] 直流内阻:室温下,电池以1C恒流放电至2.75V,搁置60min;电池以1C恒流恒压充电至4.2V,恒压充电至电流≤0.05C截止,搁置60min;1C恒流放电30min;搁置60min;1C恒流放电10s,下限电压2.5V。记录脉冲放电过程的开路电压和电流,并计算直流内阻R。直流内阻计算公式如下:

$$[0099] \quad R = \frac{V_{final} - V_{initial}}{I_{initial} - I_{final}}$$

[0100] 其中,V<sub>initial</sub>和V<sub>final</sub>分别为脉冲放电过程的起始和终止电压,I<sub>initial</sub>和I<sub>final</sub>分别为脉冲放电过程的起始和终止电流。

[0101] 表1实施例和对比例放电容量、循环性能和直流内阻的测试结果

[0102]

序号	放电容量/Ah	电池循环500圈容量保持率/%	直流内阻/mΩ
----	---------	-----------------	---------

[0103]

实施例 1	2.0506	92.3	55.2
实施例 2	2.0063	92.0	60.6
实施例 3	2.0711	93.5	52.4
对比例 1	1.8288	87.7	122.7
对比例 2	1.8089	85.6	116.8
对比例 3	1.8174	86.3	134.7
对比例 4	1.7859	84.6	126.2

[0104] 由表1中实施例和对比例的测试结果可知,采用本发明中设计方案制备的固态锂电池,直流内阻较低,这是因为少量聚合物电解质与正、负极主材充分混合,且聚合物电解质采用涂布方式直接涂覆于正极片或负极片表面,增加了接触面积,可一定程度上减小界面间的阻抗,提高极片的离子电导率,电池的循环性能也优于常规方案制备的全固态锂电池,同时少量聚合物电解质的掺入并不影响电池的容量;常规方案中正、负极极片中参入的聚合物电解质较多,大大降低了电池的能量密度,且隔膜/电极界面接触较差,导致电池内阻较高,电池放电容量较低。