



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110098434 A

(43)申请公布日 2019.08.06

(21)申请号 201910279789.1

H01M 4/131(2010.01)

(22)申请日 2019.04.09

H01M 4/136(2010.01)

(71)申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230000 安徽省合肥市董铺岛

(72)发明人 张临超 杨俊峰 高云霞 蒋卫斌

谢卓明 王先平 方前锋

(74)专利代理机构 合肥中谷知识产权代理事务

所(普通合伙) 34146

代理人 洪玲

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 4/04(2006.01)

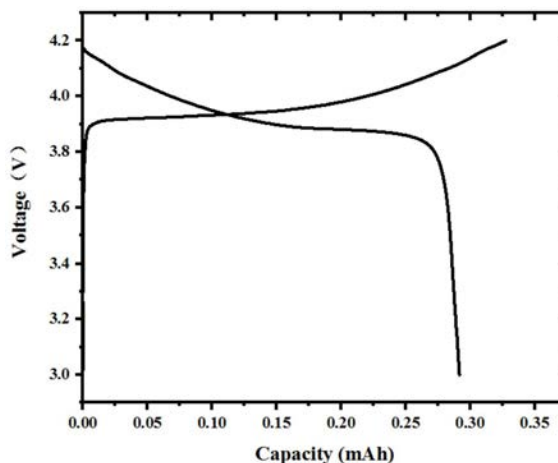
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材及其制备方法,首先将电极功能层粉体与电解质粉体通过模具冷压成型法或流延法制作成对称的三层平整块材坯体,高温烧结后再将其打磨成电极电解质双层平整块材。本发明将锂离子电池电极材料、电解质材料、锂盐及电子导体混合作为电极功能层,同时利用多层对称结构缓解电解质与电极间的热膨胀系数不匹配问题,采用冷压法或流延法即可实现全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备,成本低,操作简单,有效提高生产效率。



1. 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1:制作电极功能层粉体

将锂离子电池电极材料、电解质材料、锂盐及电子导体按比例混合组成电极功能层材料;

步骤S2:制作三层对称结构坯体

将电极功能层粉体与电解质层粉体按电极-电解质-电极三层对称结构或电解质-电极-电解质三层对称结构制成坯体;

步骤S3:制备双层平整块

将步骤S2获得三层对称结构坯体烧结,形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

2. 根据权利要求1所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中电极功能层粉体包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体;所述电极材料为钴酸锂、锰酸锂、钛酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰三元电极和富锂锰基电极中的一种或多种,所述固体电解质材料为NASICON型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_3$ 基电解质、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_3)_3$ 基电解质或Garnet型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 基电解质。

3. 根据权利要求2所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂、氧化锂、氟化锂、氢氧化锂、磷酸锂、硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟代磺酰亚胺锂中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述电子导体为石墨、石墨烯和银中的一种或多种。

5. 根据权利要求2所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述电极功能层粉体中的电极材料所占质量比为10-90%,所述电解质材料所占质量比为10-90%,所述锂盐所占质量比为0-50%,所述电子导体所占质量比为0-50%。

6. 根据权利要求1所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中三层对称结构坯体的制作方法为模具冷压成型法,所述模具冷压成型法中使用的冷压模具为不同尺寸圆形模具或不同尺寸方形模具,所述模具冷压成型法中制备的三层对称结构坯体的上下两层质量一致,误差为0-30%。

7. 根据权利要求1所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中三层对称结构坯体的制作方法为流延法,所述流延法中首先将各粉体与溶剂混合形成浆体,所述浆体的固含量为50-80wt%,所述溶剂为醇-酯混合溶剂,所述混合溶剂中的醇为乙醇、丙醇、乙二醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇中的一种或任意几种的混合,所述混合溶剂中的酯为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯中的一种或几种的混合。

8. 根据权利要求7所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于:所述流延法浆体中使用的粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶中的一种或几种的混合;所述流延法浆体中使用的增塑剂为邻苯二甲酸酯、聚乙二醇、丙三醇中的一种或几种的混合。

9. 根据权利要求1所述的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,

其特征在于:所述步骤S3中结烧温度为600-1200℃,所述烧结时间为5-50h,所述高温烧结过程中使用的保护气体为空气、氧气、氩气、氮气和氦气中的一种或多种混合。

10.一种根据权利要求1-9任一方法制备的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,其特征在于:所述电极-电解质双层平整块材为层状结构。

全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材及其制备方法。

背景技术

[0002] 自1991年Sony公司首次推出商品锂离子电池以来,经过20年的发展,锂离子电池已经以其开路电压高、循环寿命长、能量密度高、自放电低、无记忆效应、对环境友好等优点广泛应用于人们工作、学习、生活的各个方面。

[0003] 在锂离子电池的大规模应用过程中,安全性逐渐成为限制其发展的重要问题,通过无机固体电解质代替可燃的有机电解液,从而制备全固态电池可从根本上解决这一难题。但无机固体电解质与电极界面间过大的阻抗一直无法得到很好解决。

[0004] 目前,通过在电极中添加部分电解质以及其他添加剂,并通过电解质-电极共压共烧工艺可使电解质作为电极与电解质之间的桥梁,较好的改善界面接触效果,降低界面阻抗。但由于电解质与电极热收缩系数并不匹配,导致热处理之后所制备双层结构块材出现扭曲变形,影响了其后续使用。

[0005] 虽然采用热压法或者等离子体放电烧结技术 (SPS) 可制备具有平整结构的电解质-电极双层结构块材,但其高昂的设备成本及模具大小限制并不利于大规模、低成本制备基于固体电解质的全固态电池及其市场应用。因此,设计一种方法简便、表面阻抗低、成型效果好的电极-电解质双层平整块材的制备方法具有重要的经济、社会和现实意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的就在于为了解决上述问题而提供一种结构简单,设计合理的一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材及其制备方法。

[0007] 本发明通过以下技术方案来实现上述目的:

[0008] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0009] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0010] 将锂离子电池电极材料、电解质材料、锂盐及电子导体按照一定比例混合组成电极功能层材料;

[0011] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0012] 将电极功能层粉体与电解质层粉体按电极-电解质-电极三层对称结构或电解质-电极-电解质三层对称结构制成坯体;

[0013] 步骤S3:制备双层平整块

[0014] 将步骤S2获得三层对称结构坯体烧结,形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0015] 作为本发明的进一步优化方案,所述步骤S1中电极功能层粉体包括电极材料、固

体电解质材料、锂盐和电子导体；所述电极材料为钴酸锂、锰酸锂、钛酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰三元电极和富锂锰基电极中的一种或多种，所述固体电解质材料为NASICON型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_3$ 基电解质、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_3)_3$ 基电解质或Garnet型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 基电解质。

[0016] 作为本发明的进一步优化方案，所述锂盐为碳酸锂、硝酸锂、氧化锂、氟化锂、氢氧化锂、磷酸锂、硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟代磺酰亚胺锂中的一种或多种。

[0017] 作为本发明的进一步优化方案，所述电子导体为石墨、石墨烯和银中的一种或多种。

[0018] 作为本发明的进一步优化方案，所述电极功能层粉体中的电极材料所占质量比为10-90%，所述电解质材料所占质量比为10-90%，所述锂盐所占质量比为0-50%，所述电子导体所占质量比为0-50%。

[0019] 作为本发明的进一步优化方案，所述步骤S2中三层对称结构坯体的制作方法为模具冷压成型法或流延法，所述模具冷压成型法中使用的冷压模具为不同尺寸圆形模具或不同尺寸方形模具，所述模具冷压成型法中制备的三层对称结构坯体的上下两层质量一致，误差为0-30%；所述流延法中首先将各粉体与溶剂混合形成浆体，所述浆体的固含量为50-80wt%，所述溶剂为醇-酯混合溶剂，所述混合溶剂中的醇为乙醇、丙醇、乙二醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇中的一种或任意几种的混合，所述混合溶剂中的酯为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯中的一种或几种的混合。

[0020] 作为本发明的进一步优化方案，所述流延法浆体中使用的粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶中的一种或几种的混合；所述流延法浆体中使用的增塑剂为邻苯二甲酸酯、聚乙二醇、丙三醇中的一种或几种的混合。

[0021] 作为本发明的进一步优化方案，所述步骤S3中烧结温度为600-1200℃，所述烧结时间为5-50h，所述高温烧结过程中使用的保护气体为空气、氧气、氩气、氮气和氦气中的一种或多种混合。

[0022] 一种如上述任一所述方法制备的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材，所述电极-电解质双层平整块材为层状结构。

[0023] 本发明的有益效果在于：本发明将锂离子电池电极材料、电解质材料、锂盐及电子导体混合作为电极功能层，同时利用多层对称结构缓解电解质与电极间的热膨胀系数不匹配问题，采用冷压法或流延法即可实现一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备，成本低，操作简单，有效提高生产效率。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例2制备的电解质-电极-电解质和电极-电解质-电极三层结构块材烧结后的形貌图；

[0025] 图2是本发明对比例1制备的电极-电解质双层结构块材结烧后的形貌图；

[0026] 图3是本发明实施例2制备的双层平整块材电极功能层一侧的XRD图谱；

[0027] 图4是本发明实施例2制备的双层平整块材断面的SEM及EDS图谱；

[0028] 图5是本发明实施例2制备的双层平整块材与金属锂片组装成全固态电池充放电曲线图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图对本申请作进一步详细描述,有必要在此指出的是,以下具体实施方式只用于对本申请进行进一步的说明,不能理解为对本申请保护范围的限制,该领域的技术人员可以根据上述申请内容对本申请作出一些非本质的改进和调整。

[0030] 实施例1

[0031] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为钴酸锂、锰酸锂、钛酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰三元电极和富锂锰基电极中的一种或多种,所述固体电解质材料为NASICON型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_3)_3$ 基电解质、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_3)_3$ 基电解质或Garnet型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 基电解质;所述锂盐为碳酸锂,硝酸锂、氧化锂、氟化锂、氢氧化锂、磷酸锂、硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂和双氟代磺酰亚胺锂中的一种或多种;所述电子导体为石墨、石墨烯和银中的一种或多种。

[0032] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0033] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0034] 按质量百分比取10-90%的电极材料、10-90%放入固体电解质、0-50%的锂盐和0-50%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体;

[0035] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0036] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以模具冷压成型法或流延法制备电极-电解质-电极三层对称结构或电解质-电极-电解质三层对称结构的坯体;

[0037] 步骤S3:制备双层平整块材

[0038] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在600-1200℃下烧结5-50h,以空气、氧气、氩气、氮气和氢气中的一种或多种混合气体作为烧结的保护气体,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0039] 需要说明的是,所述步骤S2中,所述模具冷压成型法中使用的冷压模具为不同尺寸圆形模具或不同尺寸方形模具,所述模具冷压成型法中制备的三层对称结构坯体的上下两层质量基本一致,误差为0-30%;所述流延法中首先将各粉体与溶剂混合形成浆体,所述浆体的固含量为50-80wt%,所述溶剂为醇-酯混合溶剂,所述混合溶剂中的醇为乙醇、丙醇、乙二醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇中的一种或任意几种的混合,所述混合溶剂中的酯为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯中的一种或几种的混合;所述流延法浆体中使用的粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶中的一种或几种的混合;所述流延法浆体中使用的增塑剂为邻苯二甲酸酯、聚乙二醇、丙三醇中的一种或几种的混合。

[0040] 实施例2

[0041] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为钴酸锂,所述固体电解质材料为Ca/Ta共掺杂的Garnet型 $\text{Li}_{6.55}(\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05})$

($Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$);所述锂盐为碳酸锂;所述电子导体为银,各成分质量比为32:25:3:40。

[0042] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0044] 按质量百分比取32%的电极材料、25%的固体电解质、3%的锂盐和40%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体;

[0045] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0046] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以模具冷压成型法制备电解质-电极-电解质三层对称结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别置于直径为10mm圆形模具中,各单层质量均为0.2g,压力为300MPa,成型为三层对称结构坯体;

[0047] 步骤S3:制备双层平整块材

[0048] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在800℃下结烧40h,以空气作为烧结气氛,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0049] 实施例3

[0050] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为锰酸锂,所述固体电解质材料为Ta掺杂的 $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$;所述锂盐为硝酸锂;所述电子导体为石墨,各成分质量比为40:40:5:15

[0051] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0052] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0053] 按质量百分比取40%的电极材料、40%的固体电解质、5%的锂盐和15%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体;

[0054] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0055] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以模具冷压成型法制备电极-电解质-电极三层对称结构坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别置于直径为10mm圆形模具中,各单层质量均为0.3g,压力为300MPa,成型为三层对称结构坯体;

[0056] 步骤S3:制备双层平整块材

[0057] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在750℃下烧结30h,以氧气作为烧结气氛,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0058] 实施例4

[0059] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为钛酸锂,所述固体电解质材料为Ca/Ta共掺杂的Garnet型 $Li_{6.55}(La_{2.95}Ca_{0.05})(Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12})$;所述锂盐为氧化锂;所述电子导体为石墨烯,各成分质量比为45:35:4:16。

[0060] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0062] 按质量百分比取45%的电极材料、35%的固体电解质、4%的锂盐和16%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体;

[0063] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0064] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以模具冷压成型法制备电解质-电极-电解质三层对称结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别置于直径为10mm圆形模具中,上下两层的质量为0.1g,中间层的质量为0.3g,压力为300MPa,成型为三层对称结构坯体;

[0065] 步骤S3:制备双层平整块材

[0066] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在800℃下烧结15h,以氩气作为烧结气氛,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0067] 实施例5

[0068] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为磷酸铁锂,所述固体电解质材料为NASICON型 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_3)_3$ 基电解质;所述锂盐为氢氧化锂;所述电子导体为银,各成分质量比为30:30:6:34。

[0069] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0070] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0071] 按质量百分比取30%的电极材料、30%的固体电解质、6%的锂盐和34%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体;

[0072] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0073] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以流延法制备电解质-电极-电解质三层对称结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别与乙醇-乙酸乙酯混合溶剂混合均匀形成浆体,所述浆体的固含量为50%,其中以聚乙烯醇缩丁醛为粘结剂,以邻苯二甲酸酯为增塑剂;

[0074] 步骤S3:制备双层平整块材

[0075] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在750℃下烧结20h,以氩气作为烧结气氛,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0076] 实施例6

[0077] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为镍钴锰三元电极,所述固体电解质材料为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_3)_3$ 基电解质;所述锂盐为硼酸锂;所述电子导体为石墨,各成分质量比为50:25:10:15。

[0078] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0079] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0080] 按质量百分比取50%的电极材料、25%的固体电解质、10%的锂盐和15%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体；

[0081] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0082] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以流延法制备电极-电解质-电极三层对称结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别与乙二醇-乙酸丙酯混合溶剂混合均匀形成浆体,所述浆体的固含量为70%,其中以聚四氟乙烯为粘结剂,以聚乙二醇为增塑剂;

[0083] 步骤S3:制备双层平整块材

[0084] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在800℃下烧结15h,以氮气作为烧结气氛,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0085] 实施例7

[0086] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为钴酸锂,所述固体电解质材料为Ca/Ta共掺杂的Garnet型 $\text{Li}_{6.55}(\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{12}$;所述锂盐为双三氟甲基磺酰亚胺锂;所述电子导体为银,各成分质量比为40:10:10:40。

[0087] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0088] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0089] 按质量百分比取40%的电极材料、10%的固体电解质、10%的锂盐和40%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体;

[0090] 步骤S2:制作三层对称结构坯体

[0091] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以流延法制备电解质-电极-电解质三层对称结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别与异丙醇-乙酸丁酯混合溶剂混合均匀形成浆体,所述浆体的固含量为70%,其中以羧甲基纤维素钠为粘结剂,以丙三醇为增塑剂;

[0092] 步骤S3:制备双层平整块材

[0093] 将步骤S2获得三层对称结构坯体在900℃下烧结20h,以空气作为烧结气氛,待形成三层平整陶瓷块材,再经打磨后得到电解质-电极功能层双层平整块材。

[0094] 对比例1

[0095] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为钴酸锂,所述固体电解质材料为Ca/Ta共掺杂的Garnet型 $\text{Li}_{6.55}(\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{12}$;所述锂盐为碳酸锂;所述电子导体为银,各成分质量比为50:50:0:0。

[0096] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0097] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0098] 按质量百分比取50%的电极材料、50%的固体电解质混合均匀作为电极功能层粉体；

[0099] 步骤S2:制作双层结构坯体

[0100] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以模具冷压成型法制备电解质-电极双层结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别置于直径为10mm圆形模具中,各单层质量均为0.2g,压力为300MPa,成型为双层对称结构坯体；

[0101] 步骤S3:制备双层平整块材

[0102] 将步骤S2获得双层对称结构坯体在850℃下烧结30h,以空气作为烧结的保护气体,获得电解质-电极功能层双层块材。

[0103] 对比例2

[0104] 一种全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材,所述电极-电解质双层平整块材为层状结构,包括电极功能层和电解质层,所述电极功能层包括电极材料、固体电解质材料、锂盐和电子导体混合制备而成,所述电解质层为固体电解质材料制备而成;所述电极材料为磷酸铁锂,所述固体电解质材料为NASICON型 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_3)_3$ 基电解质;所述锂盐为氢氧化锂;所述电子导体为银,各成分质量比为40:30:5:25。

[0105] 一种如上述所述的全固态锂电池中电极-电解质双层平整块材的制备方法,包括以下步骤:

[0106] 步骤S1:制作电极功能层粉体

[0107] 按质量百分比取40%的电极材料、30%的固体电解质、5%的锂盐和25%的电子导体混合均匀作为电极功能层粉体；

[0108] 步骤S2:制作双层结构坯体

[0109] 将电极功能层粉体与电解质层粉体以流延法制备电解质-电极双层结构的坯体,具体操作为:将电极功能层粉体和电解质层粉体分别与乙醇-乙酸乙酯混合溶剂混合均匀形成浆体,所述浆体的固含量为50%,其中以聚乙烯醇缩丁醛为粘结剂,以邻苯二甲酸酯为增塑剂；

[0110] 步骤S3:制备双层平整块材

[0111] 将步骤S2获得双层对称结构坯体在1000℃下烧结20h,以氩气作为烧结气氛,得到电解质-电极功能层双层块材。

[0112] 为了检测上述实施例及对比例制备的双层电极-电解质平整块材的相关性能,对上述材料进行形貌表征及相关性能检测:

[0113] 如图1和2所示,图1中标号为1和2的分别表示实施例2和实施例3所制备的三层对称结构块材形貌图,其中a、c和e为电解质层,b、d和f为电极功能层,图2为对比例1所制备的双层结构块材形貌图,其中g表示电解质层,h表示电极功能层,由于[电解质层-电极功能层]双层结构坯体的双层异质热收缩系数不匹配,导致出现严重弯曲变形,而三层结构块材可保持平整结构。

[0114] 取实施例2作为检测样本,如图3所示,为实施例2所制备的双层平整块材电极功能层一侧的XRD图谱(X射线衍射图谱),从图中可看出,实施例2制备的双层结构平整块材电极功能层材料为 $\text{Li}_{6.55}(\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{12}$ 、钴酸锂与银的混合图谱,无明显杂质晶相存在,表明该电极功能层材料与实验中所用的材料一致,确定该平整块材与目标产物一致；

利用万用表对实施例2-7及对比例1-2所得双层结构块材的电极功能层一侧测量电子阻抗，结果如下表1，实施例2制备的双层平整块材中电极功能层表面电子阻抗仅为 $0.9\ \Omega$ ，表明利用上述方法制备的双层平整块材的界面具有很低的阻抗。

	样品	电极功能层阻抗值
[0115]	实施例 2	$0.9\ \Omega$
	实施例 3	$18.0\ \Omega$
	实施例 4	$12.0\ \Omega$
	实施例 5	$87.0\ \Omega$
	实施例 6	$17.0\ \Omega$
[0116]	实施例 7	$1.8\ \Omega$
	对比例 1	∞
	对比例 2	$0.3\ M\Omega$

[0117] 为了进一步探究实施例中获得的双层平整块材各界面的接触情况，将实施例2中步骤S3所制备的三层对称结构块材断面进行扫描电镜 (SEM) 拍摄及相关界面对应区域的EDS检测，如图4所示，中间层为电极功能层，两侧为电解质层，界面平直，无明显弯曲变形，且三层对称结构块材层间接触良好，无明显孔隙结构。

[0118] 将实施例2获得的双层结构平整块材的电解质层一侧贴合锂片，以锂片作为电池的负极，在金属锂片负极与固态电解质之间添加 $10\ \mu\text{L}$ 液体电解液改善二者之间接触效果，从而制作成简易的全固态锂电池，在室温下利用该全固态锂电池给红色LED灯供电，结果显示该全固态锂电池能够点亮LED灯。

[0119] 此外，通过对实施例2制备的双层结构平整块材的充放电性能的检测来测试此种材料的充放电性能，如图5所示，表示的是实施例2制备的双层结构平整块材与金属锂片组装成全固态电池在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下首次充放电曲线图，充放电电压区间为 $3.0\text{--}4.2\text{V}$ ，充放电倍率为 0.1C ，首次库伦效率约为 89% ，表明该固态电池可正常工作。

[0120] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。

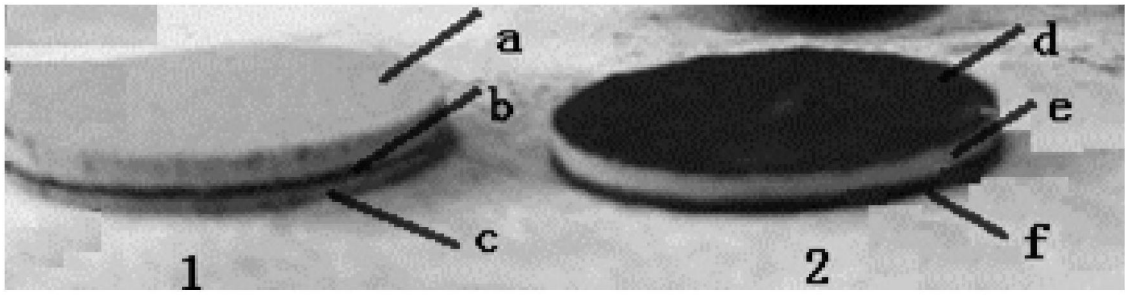


图1

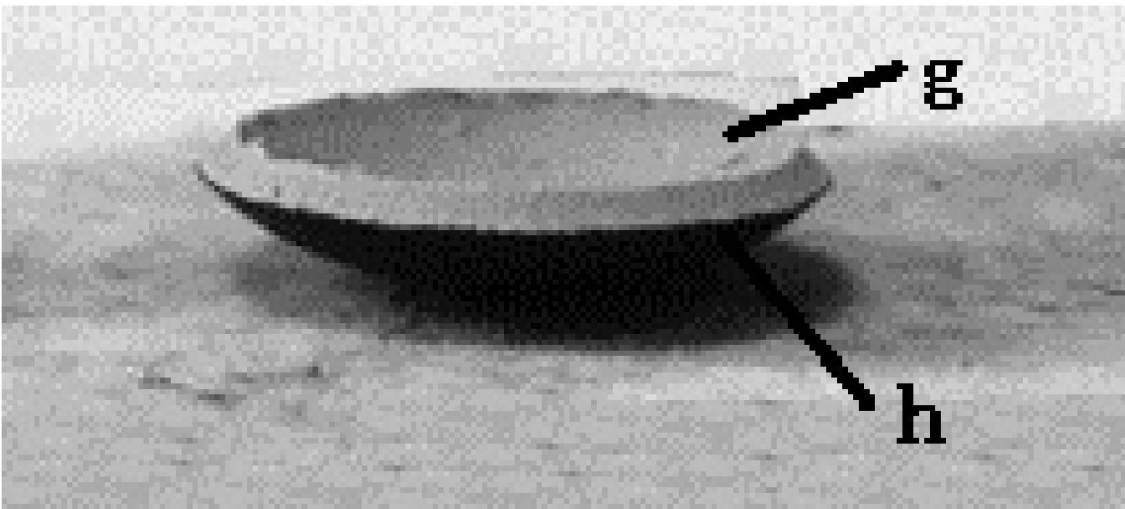


图2

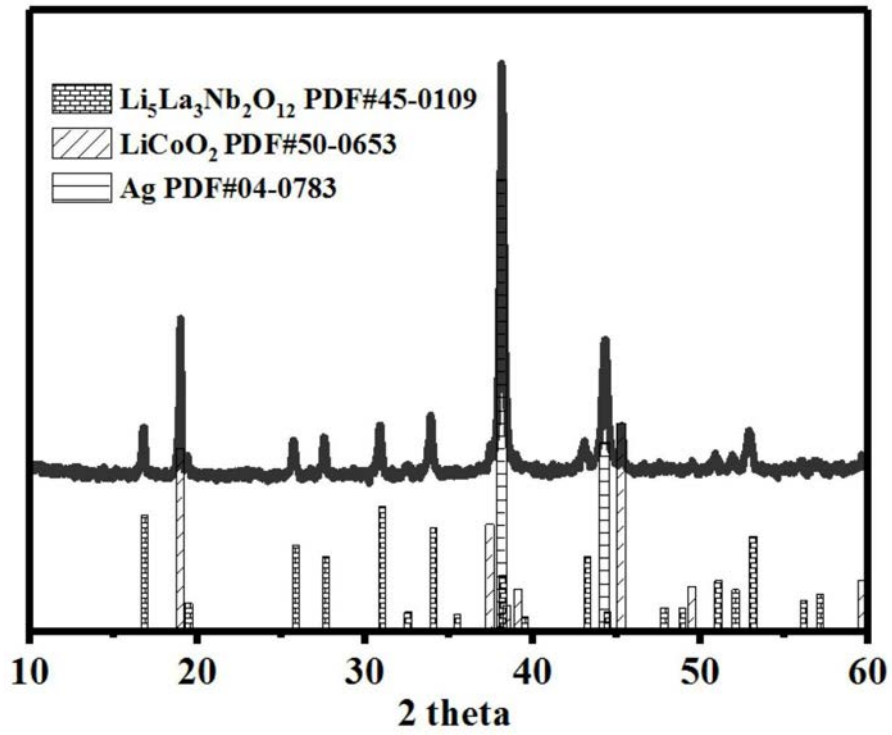


图3

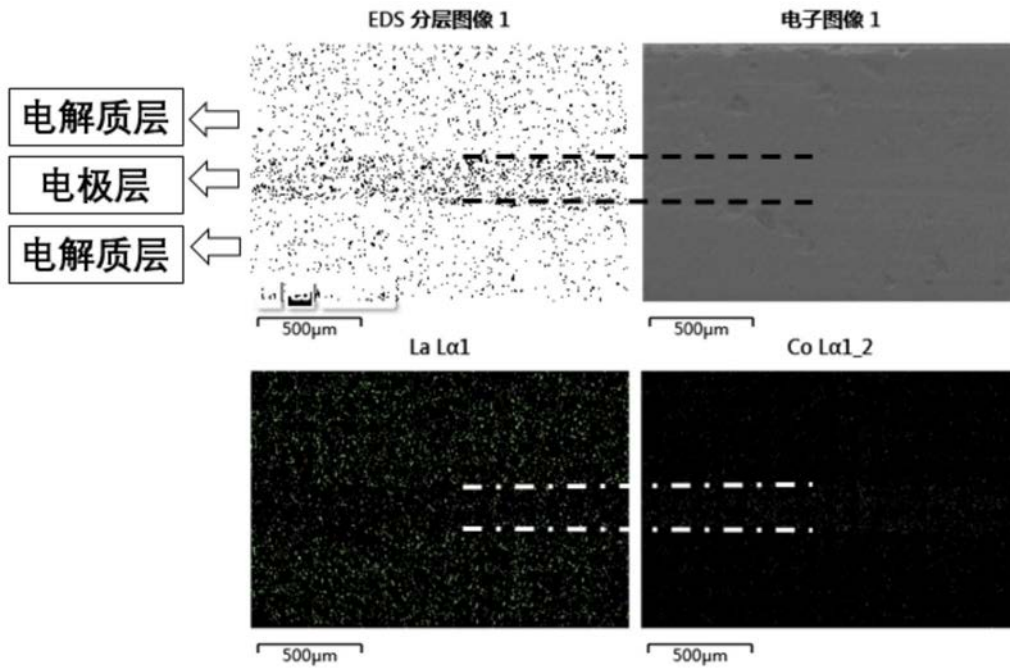


图4

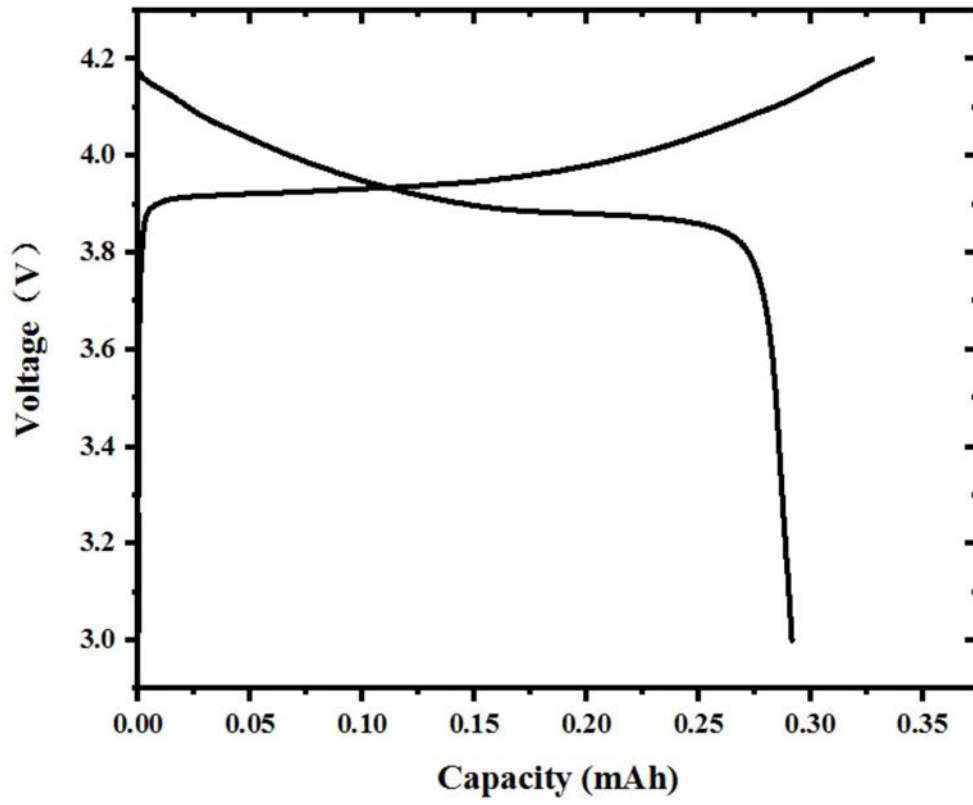


图5