

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2022 年 3 月 17 日 (17.03.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/052425 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**H01M 10/42** (2006.01) **H01M 4/62** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/077549

(22) 国际申请日: 2021 年 2 月 24 日 (24.02.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202010941959.0 2020 年 9 月 9 日 (09.09.2020) CN

(71) 申请人: 蜂巢能源科技股份有限公司 (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。

(72) 发明人: 吕文彬 (LV, Wenbin); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。邓素祥 (DENG, Suxiang); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。陈少杰 (CHEN, Shaojie); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道 8899 号, Jiangsu 213200 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号西金大厦 6 层, Beijing 100036 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: ELECTROLYTE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种电解质材料及其制备方法和应用

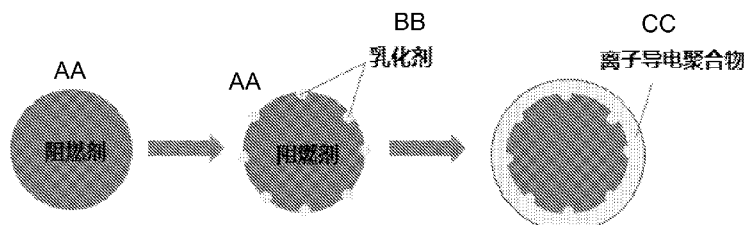


图 7

AA Flame retardant  
BB Emulsifying agent  
CC Ion-conductive polymer

(57) Abstract: Disclosed are an electrolyte material, a preparation method therefor and the use thereof. The electrolyte material comprises a core and a shell covering the outside of the core, wherein the core comprises flame retardant particles, and the shell comprises an ion-conductive polymer, with the ion-conductive polymer comprising a combination of a lithium salt and a polymer electrolyte.

(57) 摘要: 本文公布一种电解质材料及其制备方法和应用, 电解质材料包括核体和包覆在核体外的壳体, 核体包括阻燃剂颗粒, 壳体包括离子导电聚合物, 其中, 离子导电聚合物包括锂盐和聚合物电解质的组合。



WO 2022/052425 A1

## 一种电解质材料及其制备方法和应用

### 技术领域

本公开涉及电池技术领域，例如涉及一种电解质材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

随着社会的快速发展和进步，能源短缺及环境污染问题日益严重，人们对于清洁能源需求变得日益重视；同时，新能源汽车日益普及，对于能源动力发展日益扩大，促使人们开发更高能量密度的锂离子电池。目前商用锂电池已经出现能量密度的瓶颈，在高能量密度方面很难有提升，固态电池作为下一代电池已经被提到了前沿位置，但是固态电池研发难度大，工艺要求较高，目前还不能马上实现量产，因此半固态电池作为一种过渡产品应运而生。

固态电池从制备方法上划分主要可以分为：①半固态电池；②全固态电池，其中全固态电池正负极隔膜之间是固固接触， $\text{Li}^+$ 传导阻力较大，目前性能很难达到传统液态电池水准；半固态电池作为传统液态电池到全固态电池中间的过渡态，无论在制备的可操作性、电池的倍率性能、循环性能都与传统液态电池十分接近，安全性能更是优于传统液态电池。

聚合物固态电解质作为安全、密度小的材料非常受到关注，但是将聚合物固态电解质使用传统方法添加到电极中，也会有很大问题，因为聚合物电解质材料本身很软，杨氏模量较低，添加后电池在辊压过程中，由于电解质很软，会造成电极延展较大，压实密度很难提升。

新能源汽车自燃现象层出不穷，人们一直尝试开发更加安全可靠的新型电池，全固态电池因其不含电解液成分，在电芯内部可以更加稳定的存在，引起人们的普遍关注；但是，目前全固态电池技术尚不成熟，距离工业化还有很长

的路要走，半固态电池作为液态电池与全固态电池的中间产品，可以减少电芯内部电解液的用量，在一定程度上改善电芯的安全性能，是目前最接近也最易实现量产的过渡产品。

电解液在锂离子电池热失控过程中扮演的角色非常关键，目前，从材料角度看，防止锂离子电池热失控起火燃烧爆炸的安全性改进策略众多，采用阻燃电解质是最经济简单有效的策略，能够有效地降低锂离子电池热失控燃烧爆炸风险，并极大降低热失控带来的人员财产伤害；但是在电池中添加阻燃剂往往会降低电池的循环性能和倍率性能，对电池电性能的影响很大，如果添加量较少也不会起到阻燃作用，所以目前添加阻燃剂的电池性能都不是很理想，难以兼顾阻燃性能和电化学性能。

CN105261742A 公开了一种硫系半固态锂电池及其制备方法，该电池由半固态硫系正极、半固态电解质与锂片负极堆叠形成；该半固态硫系正极是先由含锂盐聚合物、硫系材料、碳导电剂混合成半固态，再以铝箔或镍网为集流体形成；该半固态电解质是由多孔无机氧化物与含锂盐聚合物混合而成；该含锂盐聚合物是由流动态聚合物与锂盐混合而成。

CN110265715A 公开了一种锂电池半固态电解质专用凝胶剂及制备方法，所述凝胶剂是先将聚合物基体与羟丙基甲基纤维素、阻燃剂混合研磨得到复合微粒，然后将全氢聚硅氮烷、多孔无机物与氨水混合后喷覆在复合微粒表面，最后将制得包覆型复合微粒与分散剂利用气流混合机完全分散而制得。

因此，本领域亟待开发一种能够兼具阻燃性能以及电化学性能的电解质材料。

## 发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本公开提供一种电解质材料及其制备方法和应用。

本公开在一实施例中提供一种电解质材料，包括核体和包覆在核体外的壳体，所述核体包括阻燃剂颗粒，所述壳体包括离子导电聚合物；

所述离子导电聚合物包括锂盐和聚合物电解质的组合。

本公开在一实施例中使用离子导电聚合物材料包覆阻燃剂形成一种核壳材料，将此材料添加到电极极片中，电池遇到安全性问题，机械滥用条件下如针刺、压缩、冲击的情况，电滥用条件下如过充电、强制短路，热滥用条件下如热箱、热冲击等情况发生，电池会由于内短路发热，在发热过程中，离子导电聚合物电解质融化破裂，释放出阻燃剂，阻燃剂发挥阻燃作用，在短时间内阻止电池热失控，达到人员安全离开的目的，在正常使用状态下，阻燃剂被聚合物电解质包裹，不会影响电池的循环性能和倍率性能，从而具有优异的电化学性能。

此外，聚合物电解质具有很好的弹性，可以降低负极的膨胀。相比于常规添加聚合物电解质的电极，很难提高压实密度的情况，本公开中，通过添加一种阻燃剂@离子导电聚合物电解质核壳材料应用于半固态电池从而达到提高半固态电池安全性，同时又使聚合物电解质充分分散在电极极片中，显著提高固态电解质含量，保证了固态电解质的均匀分布，提高了锂离子通道，保证锂离子在极片内的正常迁移，不会影响电池的电性能，还可以保证电极有较高的压实密度，而且极片不容易发生较高延展。

本公开一实施例提供的电解质材料用于电极极片中，在电池遇到安全性问

题，内短路发热时，在发热过程中，离子导电聚合物电解质融化破裂，释放出阻燃剂，阻燃剂发挥阻燃作用，在短时间内阻止电池热失控，达到人员安全离开的目的，在正常使用状态下，阻燃剂被聚合物电解质包裹，不会影响电池的循环性能和倍率性能，从而具有优异的电化学性能。

本公开一实施例提供的电解质材料用于电极极片，可以提高压实密度，同时降低负极膨胀。

在一实施例中，所述电解质材料中阻燃剂的质量占比为 5-20%，例如 6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19% 等，在一实施例中，所述电解质材料中阻燃剂的质量占比为 10%。

本公开提供的一实施例中使阻燃剂的占比为 5-20%，从而获得针刺和热箱实验不起火效果，占比过低，会导致着火，占比过高，会导致电池容量降低。

在一实施例中，所述核体的直径为 0.5~10  $\mu\text{m}$ ，例如 1  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$ 、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  $\mu\text{m}$  等。

在一实施例中，所述壳体的厚度为 100-500 nm，例如 150 nm、200 nm、250 nm、300 nm、350 nm、400 nm、450 nm 等。

在一实施例中，所述阻燃剂包括磷酸三甲酯（TMP）、磷酸三乙酯（TEP）、磷酸三丁酯（TBP）、三（2,2,2-三氟乙基）亚磷酸酯（TFP）、磷酸三苯酯（TPP）、亚磷酸酯或磷腈类阻燃材料中的任意一种或至少两种组合。

在一实施例中，所述锂盐占所述离子导电聚合物质量的 1~20%，例如 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19% 等，在一实施例中，所述锂盐占所述离子导电聚合物质量的 12%。

在一实施例中，所述锂盐包括高氯酸锂（ $\text{LiClO}_4$ ）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂

(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)、双乙二酸硼酸锂 (LiBOB) 或四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ ) 中的任意一种或至少两种组合。

在一实施例中, 所述聚合物电解质的熔融温度为  $150-250^{\circ}\text{C}$ , 例如  $160^{\circ}\text{C}$ 、 $170^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C}$ 、 $190^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $210^{\circ}\text{C}$ 、 $220^{\circ}\text{C}$ 、 $230^{\circ}\text{C}$ 、 $240^{\circ}\text{C}$  等, 在一实施例中, 所述聚合物电解质的熔融温度为  $200^{\circ}\text{C}$ 。

本公开提供的一实施例中选用上述熔融温度, 从而使电解质熔融后成为液体效果, 熔融温度过低, 会导致聚合物电解质非液态, 不能够均匀包覆阻燃剂, 熔融温度过高, 会导致聚合物电解质氧化分解。

在一实施例中, 所述聚合物电解质包括聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚乙二醇 (PEG)、聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 或聚碳酸亚乙烯酯 (PVCA) 中的任意一种或至少两种组合。

本公开提供的一实施例中, 聚合物电解质因其含有与电极浆料中常用的粘接剂相同的分子链段, 其与粘接剂具有更好的亲和性和柔韧性, 更有电极活性物质之间的粘结性能。聚合物电解质含有与粘结剂相同的链段, 相同链段相互缠结, 更会减小硅负极的膨胀。同时, 聚合物电解质与电解液不相容, 不能够溶解在电解液中, 减少电解液因为聚合物溶出而变得更加粘稠, 降低电导率, 导致倍率性能和循环性能下降。

在一实施例中, 在所述阻燃剂颗粒和所述离子导电聚合物之间存在乳化剂。

在一实施例中, 所述乳化剂沉积在所述阻燃剂颗粒表面。

在一实施例中, 在阻燃剂颗粒表面沉积乳化剂, 这是由于乳化剂表面有亲水亲油基团, 使用乳化剂可以使聚合物电解质更容易与阻燃剂微球结合从而获

得包覆均匀且密实的效果。

在一实施例中，所述乳化剂包括聚乙二醇、十二烷基磺酸钠、脂肪酸聚氧乙烯醚、阿拉伯胶、烷基苯磺酸钠、异硬脂酸单甘油酯、聚氧乙烷-聚氧丙烷共聚体、十六烷基三甲基溴化铵、苯乙烯马来酸酐共聚物中、非离子石蜡微乳化剂（NMP）、阳离子石蜡微乳化剂（CMP）、阴离子石蜡乳化剂（AMP）、OP-10、OP-15、平平加 O-10、油包水型废机油乳化剂（EEO）、油包水型柴油乳化剂（EDO）或油包水型动植物油乳化剂（EAP）的任意一种或至少两种组合。

本公开在一实施例中提供一种本公开一实施例所述的电解质材料的制备方法，包括：将阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合，分散，得到混合溶液，搅拌并加热，保温反应，得到所述电解质材料。

本公开一实施例提供的电解质材料的制备方法能够制备得到具有核壳结构的电解质材料，且该制备方法操作简单、材料便宜、阻燃效果明显且不影响电池其他性能。

在一实施例中，所述制备方法在氩气氛围中进行。

在一实施例中，所述制备方法还包括使用回流冷凝设备。

在一实施例中，所述分散的温度为 80-90℃，例如 81℃、82℃、83℃、84℃、85℃、86℃、87℃、88℃、89℃等。

在一实施例中，所述引发剂包括偶氮二异丁腈（AIBN）或偶氮二异庚腈（V65）至少之一。

在一实施例中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100% 计，所述聚合物单体的质量占比为 70-90%，例如 72%、74%、76%、78%、80%、82%、84%、86%、88% 等，在一实施例中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%

计，所述聚合物单体的质量占比为 80%。

在一实施例中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述锂盐的质量占比为 10-30%，例如 11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%等，在一实施例中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述锂盐的质量占比为 19.5%。

在一实施例中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述引发剂的质量占比为 0.2-1%，例如 0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%等，在一实施例中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述引发剂的质量占比为 0.5%。

在一实施例中，所述加热的温度为 60-80℃，例如 62℃、64℃、66℃、68℃、70℃、72℃、74℃、76℃、78℃等。

在一实施例中，所述保温反应的时间为 2-5 h，例如 2 h、3 h、4 h 等。

在一实施例中，所述阻燃剂分散液的制备方法包括：将阻燃剂与分散剂混合，分散，得到所述阻燃剂分散液。

在一实施例中，所述分散剂包括沸点高于 100℃且与阻燃剂不发生反应、与阻燃剂不互溶的有机液体或无机液体。

在一实施例中，所述阻燃剂分散液的制备方法中所述分散的温度为 20-30℃，例如 21℃、22℃、23℃、24℃、25℃、26℃、27℃、28℃、29℃等。

在一实施例中，所述阻燃剂分散液中阻燃剂的粒径为 0.1 μm-10 μm，例如 1 μm、2 μm、3 μm、4 μm、5 μm、6 μm、7 μm、8 μm、9 μm 等。

在一实施例中，在所述将阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合之前，将所述阻燃剂分散液进行乳化。

在一实施例中，所述乳化的方法包括：在所述阻燃剂分散液中添加乳化剂溶液，进行乳化。

在一实施例中，所述乳化剂包括聚乙二醇、十二烷基磺酸钠、脂肪酸聚氧乙烯醚、阿拉伯胶、烷基苯磺酸钠、异硬脂酸单甘油酯、聚氧乙烷-聚氧丙烷共聚体、十六烷基三甲基溴化铵、苯乙烯马来酸酐共聚物中、非离子石蜡微乳化剂（NMP）、阳离子石蜡微乳化剂（CMP）、阴离子石蜡乳化剂（AMP）、OP-10、OP-15、平平加 O-10、油包水型废机油乳化剂（EEO）、油包水型柴油乳化剂（EDO）或油包水型动植物油乳化剂（EAP）的任意一种或至少两种组合。

在一实施例中，所述进行乳化的方法包括：使用已稀释好的 10% 乳化剂、阻燃剂和去离子水进行乳化处理，在 10000~15000 r/min 转速下乳化 30 min。

在一实施例中，在所述将阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合之前，将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4。

在一实施例中，所述调节 pH 的方法包括使用乙酸溶液进行调节，在一实施例中，所述调节 pH 的方法包括使用 10% 的乙酸溶液进行调节。

在一实施例中，所述制备方法还包括：所述保温反应之后，进行干燥，得到粉体颗粒状的电解质材料。

在一实施例中，所述干燥在氩气氛围中进行。

在一实施例中，所述干燥的温度为 70-90℃，例如 72℃、74℃、76℃、78℃、80℃、82℃、84℃、86℃、88℃等，在一实施例中，所述干燥的温度为 80℃。

在一实施例中，所述干燥的时间为 20-30 h，例如 22 h、24 h、26 h、28 h

等，在一实施例中，所述干燥的时间为 24 h。

在一实施例中，所述粉体颗粒状的电解质材料在氩气氛围中保存。

在一实施例中，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 将阻燃剂与分散剂混合，在 20-30°C 下分散，得到阻燃剂的粒径为 0.1  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  的阻燃剂分散液；

(2) 在所述阻燃剂分散液中添加乳化剂溶液，使用蒸馏水进行乳化处理；

(3) 使用 10% 乙酸溶液将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4；

(4) 将所述阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合，在 80-90°C 下分散，得到聚合物单体含量为 70-90%、锂盐含量为 10-30%、引发剂含量为 0.2-1% 的混合溶液；

(5) 将所述混合溶液搅拌并加热至 60-80°C，保温反应 2-5 h，得到所述电解质材料；

(6) 在 70-90°C 干燥 20-30 h，得到粉体颗粒状的电解质材料；

所述步骤 (1) 至 (6) 均在氩气氛围中进行。

本公开一实施例中提供一种包含本公开一实施例所述的电解质材料的电极浆料。

在一实施例中，所述电极浆料包括正极浆料或负极浆料。

在一实施例中，所述电解质材料占所述电极浆料的质量百分比为 1-20%，例如 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19% 等。

在一实施例中，所述电极浆料中包括粘接剂。

在一实施例中，所述粘接剂包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮

(PVP)、丁苯橡胶 (SBR)、羟甲基纤维素 (CMC)、聚丙烯酸 (PAA)、聚环氧乙烯 (PEO)、聚丙烯腈 (PAN)、壳聚糖系列、海藻酸钠系列或天然胶系列 (Binder) 中的任意一种或至少两种组合。

在一实施例中, 所述电极浆料的制备方法包括在匀浆的过程中添加本公开一实施例所述的电解质材料。

本公开对于匀浆的方法以及电解质材料的添加顺序不做具体限定, 仅示例性的提供正极浆料的匀浆方法和负极浆料的匀浆方法, 其中, 正极浆料的匀浆方法包括如图 1 所示的方法和如图 2 所示的方法, 负极浆料包括如图 3 所示的方法、如图 4 所示的方法以及如图 5 所示的方法。本领域技术人员可以按照前述方法进行制备, 也可以按照其他方法制备。

本公开在一实施例中提供一种表面涂覆有本公开一实施例所述的电解质浆料的电极片。

在一实施例中, 所述电极片包括正极电极片或负极电极片。

在一实施例中, 所述电极片的基材包括铝箔或铜箔。

在一实施例中, 所述电极片的制备方法包括: 在基材上涂布本公开一实施例所述的电极浆料, 随后进行辊压。

在一实施例中, 所述涂布的厚度为 0.1-100  $\mu\text{m}$ , 例如 1  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ 、40  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、60  $\mu\text{m}$ 、70  $\mu\text{m}$ 、80  $\mu\text{m}$ 、90  $\mu\text{m}$  等。

在一实施例中, 所述涂布的宽度为 0.1-1000 mm, 例如 20 mm、50 mm、100 mm、200 mm、300 mm、400 mm、500 mm、600 mm、700 mm、800 mm、900 mm 等。

在一实施例中, 所述涂布的面密度为 0.1  $\text{mg}/\text{cm}^2$ -100  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 例如 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 、

10 mg/cm<sup>2</sup>、20 mg/cm<sup>2</sup>、30 mg/cm<sup>2</sup>、40 mg/cm<sup>2</sup>、50 mg/cm<sup>2</sup>、60 mg/cm<sup>2</sup>、70 mg/cm<sup>2</sup>、80 mg/cm<sup>2</sup>、90 mg/cm<sup>2</sup>等，在一实施例中，所述涂布的面密度为 5 mg/cm<sup>2</sup>。

在一实施例中，所述涂布的方法包括刮刀涂布、转移涂布或挤压涂布中的任意一种或至少两种组合，在一实施例中，所述涂布的方法包括转移涂布。

在一实施例中，所述辊压在干燥条件下进行。

在一实施例中，所述干燥间的露点温度在-50℃以下，例如-60℃、-70℃、-80℃等。

在一实施例中，所述辊压的温度为 180℃-250℃，例如 190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃等，在一实施例中，所述辊压的温度为 180℃。

在一实施例中，所述辊压的压力为 50 MPa-500 Mpa，例如 100 MPa、200 MPa、300 MPa、400 MPa 等，在一实施例中，所述辊压的压力为 300 Mpa。

在一实施例中，所述辊压的辊直径为 0.1 mm-1000 mm，例如 10 mm、10 mm、100 mm、200 mm、300 mm、400 mm、500 mm、600 mm、700 mm、800 mm、900 mm 等，在一实施例中，所述辊压的辊直径为 500 mm。

在一实施例中，所述辊压后电极浆料的厚度为 0.1-50 μm，例如 5 μm、10 μm、15 μm、20 μm、25 μm、30 μm、35 μm、40 μm、45 μm 等。

在一实施例中，所述正极电极片中，辊压的压实密度为 2.6-4.0 mg/cm<sup>3</sup>，例如 2.8 mg/cm<sup>3</sup>、3 mg/cm<sup>3</sup>、3.2 mg/cm<sup>3</sup>、3.4 mg/cm<sup>3</sup>、3.6 mg/cm<sup>3</sup>、3.8 mg/cm<sup>3</sup>等，在一实施例中，所述正极电极片中，辊压的压实密度为 3.6 mg/cm<sup>3</sup>。

在一实施例中，所述负极电极片中，辊压的压实密度为 1.0-1.8 mg/cm<sup>3</sup>，例如 1.1 mg/cm<sup>3</sup>、1.2 mg/cm<sup>3</sup>、1.3 mg/cm<sup>3</sup>、1.4 mg/cm<sup>3</sup>、1.5 mg/cm<sup>3</sup>、1.6 mg/cm<sup>3</sup>、1.7 mg/cm<sup>3</sup>等，在一实施例中，所述负极电极片中，辊压的压实密度为 1.6 mg/cm<sup>3</sup>。

本公开一实施例中提供一种包含本公开一实施例所述的电极片的电池电芯。

在一实施例中，所述电池电芯为半固态电池电芯。

本公开一实施例中提供一种包含本公开一实施例所述的电池电芯的电池。

本公开一实施例提供的电池在使用过程中，阻燃剂@离子导电聚合物电解质核壳材料在正负极不会因为正极的高压被氧化，也不会因为负极的低电压被还原，离子导电聚合物电解质核结构可以起到导通锂离子的作用，电池不会因为添加电解质材料而降低倍率性能。电池在热滥用，电滥用，机械滥用过程中，电池发热，核壳结构受热融化破裂，阻燃剂溢出，起到阻燃灭火的作用，在安全性中意义重大。

在一实施例中，所述电池为半固态电池。

在一实施例中，所述电池为锂电池。

本公开中，所述半固态电池的组装方式可以是很多种，极片可以通过叠片方式进行组装，也可以通过卷绕方式进行组装，组装电池方法不限定；组装后电池进行注液，注液后 45°C 高温老化 24 h，之后进行化成流程，注液及化成流程不限定；组装的电池可以是软包电池，也可以是方形铝壳电池，圆柱电池，在一实施例中，组装的电池为软包电池。

本公开一实施例中提供一种本公开一实施例所述的电池的应用，所述电池应用于电子产品或新能源汽车。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

## 附图说明

附图用来提供对本公开技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本公开的实施例一起用于解释本公开的技术方案，并不构成对本公开技术方案

案的限制。

图 1 是本公开的一实施例中正极浆料的匀浆方法。

图 2 是本公开的一实施例中正极浆料的匀浆方法。

图 3 是本公开的一实施例中负极浆料的匀浆方法。

图 4 是本公开的一实施例中负极浆料的匀浆方法。

图 5 是本公开的一实施例中负极浆料的匀浆方法。

图 6 是本公开实施例的电解质材料的制备流程示意图。

图 7 是本公开实施例的电解质材料的形态变化示意图。

图 8 是本公开实施例的电解质材料的内部层状结构示意图。

图 9 是本公开实施例的电解质材料的外部层状结构示意图。

图 10a 是本公开实施例的电解质材料的扫描电镜 (SEM) 照片。

图 10b 是本公开实施例的电解质材料的 SEM 照片。

图 11 是本公开应用例的 5Ah 镍钴锰三元-石墨 (NCM-Gr) 电芯通过 150℃ 热箱实验温度-电压测试数据图。

图 12a 是本公开应用例的 5Ah NCM-Gr 电池电芯通过 150℃ 热箱后状态图。

图 12b 是对比应用例的 5Ah NCM-Gr 电池电芯通过 150℃ 热箱后状态图。

图 13a 是本公开应用例的 5Ah NCM-Gr 电池电芯的针刺安全性对比图。

图 13b 是对比应用例的 5Ah NCM-Gr 电池电芯的针刺安全性对比图。

图 14 是本公开应用例的 5Ah NCM-Gr 电池电芯 1C 循环寿命数据图。

## 具体实施例

下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本公开的技术方案。

### 实施例 1

本实施例提供一种电解质材料 (阻燃剂@离子导电聚合物电解质核壳材料), 其制备方法如下 (以下步骤均在氩气氛围中进行, 且采用冷凝回流装置,

如果图 6 所示):

(1) 将 10g 阻燃剂 (乙氧基五氟环磷腈) 与 30g 分散剂 (去离子水) 混合, 在 25°C 下分散, 得到阻燃剂分散液 (粒径为 5  $\mu\text{m}$ );

(2) 在所述阻燃剂分散液中添加 1g 乳化剂溶液 (10% 的 OP-10 水溶液), 使用蒸馏水进行乳化处理;

(3) 使用 10% 乙酸溶液将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4;

(4) 将所述阻燃剂分散液、聚合物单体 (碳酸亚乙烯酯)、锂盐 (LITFSI) 和引发剂 (偶氮二异丁腈) 混合, 在 85°C 下分散, 得到聚合物单体含量为 80%、锂盐含量为 19.5%、引发剂含量为 0.5% (以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100% 计) 的混合溶液;

(5) 将所述混合溶液搅拌并加热至 70°C, 保温反应 4 h, 得到所述电解质材料。

(6) 在 80°C 干燥 24 h, 得到粉体颗粒状的电解质材料 (以阻燃剂为核, 聚碳酸亚乙烯酯为壳 (熔融温度为 180°C), 阻燃剂质量占比为 10%)。

本实施例的制备过程包括先在阻燃剂颗粒表面沉积乳化剂, 再包覆离子导电聚合物, 如图 7 所示。

本实施例制备得到的阻燃剂@离子导电聚合物电解质核壳材料的内部层状结构示意图如图 8, 外部结构示意图如图 9, SEM 照片如图 10a 和 10b。

## 实施例 2

本实施例提供一种电解质材料, 其制备方法如下 (以下步骤均在氩气氛围中进行):

(1) 将 10g 阻燃剂 (六氟环磷腈) 与 30g 分散剂 (去离子水) 混合, 在 20°C

下分散，得到阻燃剂分散液（粒径为 0.1  $\mu\text{m}$ ）；

（2）在所述阻燃剂分散液中添加 1g 乳化剂溶液（10%的 OP-10 水溶液），使用蒸馏水进行乳化处理；

（3）使用 10%乙酸溶液将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4；

（4）将所述阻燃剂分散液、聚合物单体（丙烯腈）、锂盐（LiTFSI）和引发剂（偶氮二异丁腈）混合，在 80°C 下分散，得到聚合物单体含量为 70%、锂盐含量为 29%、引发剂含量为 1%（以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100% 计）的混合溶液；

（5）将所述混合溶液搅拌并加热至 60°C，保温反应 5 h，得到所述电解质材料。

（6）在 70°C 干燥 30 h，得到粉体颗粒状的电解质材料（以阻燃剂为核，聚丙烯腈为壳（熔融温度为 205°C），阻燃剂质量占比为 10%）。

### 实施例 3

本实施例提供一种电解质材料，其制备方法如下（以下步骤均在氩气氛围中进行）：

（1）将 10g 阻燃剂（三（2,2,2-三氟乙基）亚磷酸酯）与 30g 分散剂（无水乙醇）混合，在 30°C 下分散，得到阻燃剂分散液（粒径为 10  $\mu\text{m}$ ）；

（2）在所述阻燃剂分散液中添加 1g 乳化剂溶液（10%的 OP-10 水溶液），使用蒸馏水进行乳化处理；

（3）使用 10%乙酸溶液将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4；

（4）将所述阻燃剂分散液、聚合物单体（具体为甲基丙烯酸甲酯）、锂盐（具体为 LiTFSI）和引发剂（具体为偶氮二异丁腈）混合，在 90°C 下分散，得

到聚合物单体含量为 89.8%、锂盐含量为 10%、引发剂含量为 0.2%（以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计）的混合溶液；

（5）将所述混合溶液搅拌并加热至 70℃，保温反应 4 h，得到所述电解质材料。

（6）在 80℃干燥 24 h，得到粉体颗粒状的电解质材料（以阻燃剂为核，聚甲基丙烯酸甲酯为壳（熔融温度为 196℃），阻燃剂质量占比为 10%）。

#### 实施例 4

与实施例 1 的区别在于，步骤（4）中，所使用的聚合物单体为碳酸乙烯亚乙酯，得到的聚合物电解质为聚碳酸乙烯亚乙酯（熔融温度为 210℃）。

#### 实施例 5

与实施例 1 的区别在于，步骤（4）中，所使用的聚合物单体为三乙二醇二丙烯酸酯，得到的聚合物电解质为聚三乙二醇二丙烯酸酯（熔融温度为 250℃）。

#### 实施例 6

与实施例 1 的区别在于，步骤（4）中，所使用的聚合物单体为二丙烯酸 1,6-己二醇酯，得到的聚合物电解质为聚二丙烯酸 1,6-己二醇酯（熔融温度为 140℃）。

#### 实施例 7

与实施例 1 的区别在于，步骤（4）中，所使用的聚合物单体为季戊四醇四丙烯酸酯，得到的聚合物电解质为聚季戊四醇四丙烯酸酯（熔融温度为 260℃）。

#### 实施例 8-11

与实施例的区别在于，电解质材料中阻燃剂的质量占比分别为 5%（实施例 8）、20%（实施例 9）、3%（实施例 10）、25%（实施例 11）。

#### 对比例 1

与实施例 4 的区别在于，电解质材料的制备方法如下：

(1) 将 3g 阻燃剂（乙氧基五氟环磷腈）与 30g 聚合物电解质（聚碳酸乙烯亚乙酯，熔融温度为 210°C）和锂盐（具体为 LITFSI）混合，在 85°C 下分散，得到聚合物电解质含量为 80%、锂盐含量为 19.5%、引发剂含量为 0.5%（以聚合物电解质、锂盐和引发剂的总质量为 100% 计）的混合溶液，以阻燃剂和聚合物电解质的总质量为 100% 计，所述阻燃剂的质量百分比为 10%；得到的聚合物电解质与阻燃剂简单共混材料。

应用例 1-11、对比应用例 1

上述应用例分别制备一种半固态电池电芯，分别采用实施例 1-11、对比例 1 的电解质材料，具体方法如下：

(1) 正极浆料：按照如图 1 所示的方法制备，得到电解质材料含量为 10% 的正极浆料；

(2) 负极浆料，按照如图 3 所示的方法制备，得到电解质材料含量为 10% 的负极浆料；

(3) 正极电极片：将制备好的正极浆料涂布在铝箔上，涂布厚度 50  $\mu\text{m}$ ，涂布宽度 500 mm，涂布长度为 10m；涂布面密度：5mg/cm<sup>2</sup>；涂布方法：转移涂布；在露点-50°C 的干燥条件下辊压，辊压温度为 180°C，压力为 300 Mpa，辊直径为 500 mm，辊压后厚度 25  $\mu\text{m}$ ，压实密度为 3.6 mg/cm<sup>3</sup>；

(4) 负极电极片：将制备好的负极浆料涂布在铝箔上，涂布厚度 50  $\mu\text{m}$ ，涂布宽度 500 mm，涂布长度为 10m；涂布面密度：5mg/cm<sup>2</sup>；涂布方法：转移涂布；在露点-50°C 的干燥条件下辊压，辊压温度为 180°C，压力为 300 Mpa，辊直径为 500 mm，辊压后厚度 25  $\mu\text{m}$ ，压实密度为 1.6 mg/cm<sup>3</sup>。

(5) 半固态电池 (软包): 正负电极片通过叠片方式进行组装, 组装后电池进行注液, 注液后 45°C 高温老化 24h, 之后进行化成流程, 得到成品 (5Ah NCM-Gr 电池电芯)。

#### 对比应用例 2

与应用例 1 的区别在于, 步骤 (1) 和步骤 (2) 中均不添加电解质材料。

图 11 为应用例 1 的 5Ah NCM-Gr 电芯通过 150°C 热箱实验温度-电压测试数据图, 图中显示添加阻燃剂@离子导电聚合物的 NCM-Gr 电池可以顺利通过 150°C 热箱, 证明本材料的阻燃特性优秀。

图 12a 和 12b 分别为应用例 1 和对比应用例 2 的 5Ah NCM-Gr 电池电芯通过 150°C 热箱后状态图, 图 12a 基本无损, 而图 12b 中已烧毁, 证明本公开提供的电解质材料能够有效的提高电池的阻燃性能, 安全性更高。

图 13a 和 13b 分别为应用例 1 和对比应用例 2 的 5Ah NCM-Gr 电池电芯的针刺安全性对比图, 图 13a 中可以顺利通过针刺, 而图 13b 中针刺发生起火, 进一步证明本申请的电解质材料能够有效的提高电池的阻燃性能。

图 14 为应用例 1 的 5Ah NCM-Gr 电池电芯 1C 循环寿命数据图, 图中显示, 循环 200 次后, 容量保持率仍有 93.7%, 证明本公开提供的电解质材料应用于电池中, 能够获得良好的循环性能。

#### 性能测试

分别针对上述应用例和对比应用例得到的 5Ah NCM-Gr 电芯进行如下性能测试:

(1) 阻燃性能测试: 按照针刺及热箱进行测试;

安全性 (针刺测试) 条件:

参照 GBT31485-2015 电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法，步骤如下：

a) 单体电池充电；

b) 用  $\phi 6.5\text{mm}$  的耐高温钢针（针尖的圆锥角度为  $50^\circ$ ，针的表面光洁、无锈蚀、氧化层及油污），以  $25\text{mm/s}$  的速度，从垂直于蓄电池极板的方向贯穿，贯穿位置靠近所刺面的几何中心，钢针停留在电池中；

c) 观察 1h。

(1) 阻燃性能测试：按照针刺及热箱进行测试；

安全性（热箱测试）条件：

a) 单体电池充电；

b) 将单体电池放入温度箱，对于锂离子电池，温度箱按照  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率由室温升至  $150\pm 2^\circ\text{C}$ ，并保持此温度 30min 后停止加热；

c) 观察 1h。

(2) 循环性能测试：

首效测试条件：环境温度为  $25^\circ\text{C}$ ；

a) 恒流恒压充电：0.05C 恒流充电（CC）22h 至 4.25V，恒压充电（CV）至 0.01C；

b) 静置 10min；

c) 恒流放电（DC）：0.05C DC 至 2.5V。

循环性能测试条件：测试温度为  $25^\circ\text{C}$ ；

a) 恒流恒压充电：1C CC 至 4.25V，CV 至 0.05C；

b) 静置 5min；c) 恒流放电：1C DC 至 2.5V；

d) 循环步骤 a) - 步骤 c) 100 次。

(3) 倍率性能测试：

测试条件：

a) 恒流恒压充电：0.33C CC 4h 至 4.25V，CV 至 0.05C；

b) 静置 5min；

c) 恒流放电：0.33C DC 至 2.5V；

d) 静置 5min；

e) 恒流恒压充电：0.33C CC 4h 至 4.25V，CV 至 0.05C；

f) 静置 5min；

g) 恒流放电：1 C DC 至 2.5V。

测试得到 1C/0.33C 的倍率性能，其他条件下 0.1C/0.1C、0.33C/0.33C、0.33/0.5C、0.33/2C 的倍率性能测试参数参照上述条件。

上述测试结果如表 1 所示。

表 1

|       | 阻燃性能   | 循环性能<br>(100 次循环) | 倍率性能<br>(1C/0.33C) |
|-------|--------|-------------------|--------------------|
| 应用例 1 | 通过针刺热箱 | 97.8%             | 90.8%              |
| 应用例 2 | 通过针刺热箱 | 85.3%             | 75.9%              |
| 应用例 3 | 通过针刺热箱 | 83.1%             | 85.3%              |
| 应用例 4 | 通过针刺热箱 | 95.3%             | 81.6%              |
| 应用例 5 | 通过针刺热箱 | 95.2%             | 88.3%              |
| 应用例 6 | 通过针刺热箱 | 85.3%             | 75.7%              |

|         |        |       |       |
|---------|--------|-------|-------|
| 应用例 7   | 通过针刺热箱 | 85.3% | 75.8% |
| 应用例 8   | 通过针刺热箱 | 95.6% | 82.4% |
| 应用例 9   | 通过针刺热箱 | 95.7% | 85.8% |
| 应用例 10  | 通过针刺热箱 | 75.3% | 65.2% |
| 应用例 11  | 通过针刺热箱 | 75.7% | 65.8% |
| 对比应用例 1 | 通过针刺热箱 | 65.3% | 55.8% |
| 对比应用例 2 | 不能通过   | 95.9% | 94.1% |

由表 1 可知，本公开提供的电解质材料应用于半固态电池中，具有优异的阻燃性能，同时具有优异的循环性能和倍率性能。

通过对比实施例 1、4-7 可知，当聚合物电解质的熔融指数在 150-250°C 范围之内时（实施例 1、4、5），电池具有更佳的阻燃性能、循环性能和倍率性能。

通过对比实施例 1、8-11 可知，当电解质材料中阻燃剂的质量占比为 5-20% 时（实施例 1、8、9），电池具有更佳的阻燃性能、循环性能和倍率性能。

## 权利要求书

1、一种电解质材料，包括核体和包覆在核体外的壳体，所述核体包括阻燃剂颗粒，所述壳体包括离子导电聚合物；

所述离子导电聚合物包括锂盐和聚合物电解质的组合。

2、根据权利1所述的电解质材料，其中，所述电解质材料中阻燃剂的质量占比为5-20%。

3、根据权利要求1或2所述的电解质材料，其中，所述核体的直径为0.5~10  $\mu\text{m}$ 。

4、根据权利要求1-3中任一项所述的电解质材料，其中，所述壳体的厚度为100-500 nm。

5、根据权利要求1-4中任一项所述的电解质材料，其中，所述阻燃剂包括磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯、磷酸三苯酯、亚磷酸酯或磷腈类阻燃材料中的任意一种或至少两种组合。

6、根据权利要求1-5中任一项所述的电解质材料，其中，所述锂盐占所述离子导电聚合物质量的1~20%。

7、根据权利要求1-6中任一项所述的电解质材料，其中，所述锂盐包括高氯酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、双乙二酸硼酸锂或四氟硼酸锂中的任意一种或至少两种组合。

8、根据权利要求1-7中任一项所述的电解质材料，其中，所述聚合物电解质的熔融温度为150-250°C。

9、根据权利要求1-8中任一项所述的电解质材料，其中，所述聚合物电解质包括聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚乙二醇、聚乙二醇二丙烯酸酯或聚碳酸亚乙烯酯中的任意一种或至少两种组合。

10、根据权利要求 1-9 中任一项所述的电解质材料，还包括，在所述阻燃剂颗粒和所述离子导电聚合物之间存在乳化剂。

11、根据权利要求 10 所述的电解质材料，其中，所述乳化剂沉积在所述阻燃剂颗粒表面。

12、根据权利要求 10 或 11 所述的电解质材料，其中，所述乳化剂包括聚乙二醇、十二烷基磺酸钠、脂肪酸聚氧乙烯醚、阿拉伯胶、烷基苯磺酸钠、异硬脂酸单甘油酯、聚氧乙烷-聚氧丙烷共聚体、十六烷基三甲基溴化铵、苯乙烯马来酸酐共聚物中、非离子石蜡微乳化剂、阳离子石蜡微乳化剂、阴离子石蜡乳化剂、OP-10、OP-15、平平加 O-10、油包水型废机油乳化剂、油包水型柴油乳化剂或油包水型动植物油乳化剂的任意一种或至少两种组合。

13、一种根据权利要求 1-12 中任一项所述的电解质材料的制备方法，包括：将阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合，分散，得到混合溶液，搅拌并加热，保温反应，得到所述电解质材料。

14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中，所述制备方法在氩气氛围中进行。

15、根据权利要求 13 或 14 所述的制备方法，还包括，使用回流冷凝设备。

16、根据权利要求 13-15 中任一项所述的制备方法，其中，所述分散的温度为 80-90℃。

17、根据权利要求 13-16 中任一项所述的制备方法，其中，所述引发剂包括偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈至少之一。

18、根据权利要求 13-17 中任一项所述的制备方法，其中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述聚合物单体的质量占比为 70-90%。

19、根据权利要求 13-18 中任一项所述的制备方法，其中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述锂盐的质量占比为 1-20%。

20、根据权利要求 13-19 中任一项所述的制备方法，其中，以聚合物单体、锂盐和引发剂的总质量为 100%计，所述引发剂的质量占比为 0.1-1%。

21、根据权利要求 13-20 中任一项所述的制备方法，其中，所述加热的温度为 60-80°C。

22、根据权利要求 13-21 中任一项所述的制备方法，其中，所述保温反应的时间为 2-5 h。

23、根据权利要求 13-21 中任一项所述的制备方法，其中，所述阻燃剂分散液的制备方法包括：将阻燃剂与分散剂混合，分散，得到所述阻燃剂分散液。

24、根据权利要求 23 所述的制备方法，其中，所述阻燃剂分散液的制备方法中所述分散的温度为 20-30°C。

25、根据权利要求 13-24 中任一项所述的制备方法，其中，所述阻燃剂分散液中阻燃剂的粒径为 0.1 $\mu$ m-10 $\mu$ m。

26、根据权利要求 13-25 中任一项所述的制备方法，还包括：在所述将阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合之前，将所述阻燃剂分散液进行乳化。

27、根据权利要求 26 所述的制备方法，其中，所述乳化的方法包括：在所述阻燃剂分散液中添加乳化剂溶液，进行乳化。

28、根据权利要求 13-27 所述的制备方法，还包括：在所述将阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合之前，将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4。

29、根据权利要求 28 所述的制备方法，其中，所述调节 pH 的方法包括使

用乙酸溶液进行调节。

30、根据权利要求 13-29 中任一项所述的制备方法，还包括：所述保温反应之后，进行干燥，得到粉体颗粒状的电解质材料。

31、根据权利要求 30 所述的制备方法，其中，所述干燥在氩气氛围中进行。

32、根据权利要求 30 或 31 所述的制备方法，其中，所述干燥的温度为 70-90°C。

33、根据权利要求 30-32 中任一项所述的制备方法，其中，所述干燥的时间为 20-30 h。

34、根据权利要求 30-33 中任一项所述的制备方法，还包括：所述粉体颗粒状的电解质材料在氩气氛围中保存。

35、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 将阻燃剂与分散剂混合，在 20-30°C 下分散，得到阻燃剂的粒径为 0.1  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  的阻燃剂分散液；

(2) 在所述阻燃剂分散液中添加乳化剂溶液，使用蒸馏水进行乳化处理；

(3) 使用 10%乙酸溶液将所述阻燃剂分散液的 pH 调节至 3-4；

(4) 将所述阻燃剂分散液、聚合物单体、锂盐和引发剂混合，在 80-90°C 下分散，得到聚合物单体含量为 70-90%、锂盐含量为 10-30%、引发剂含量为 0.2-1% 的混合溶液；

(5) 将所述混合溶液搅拌并加热至 60-80°C，保温反应 2-5 h，得到所述电解质材料；

(6) 在 70-90°C 干燥 20-30 h，得到粉体颗粒状的电解质材料；

所述步骤 (1) 至 (6) 均在氩气氛围中进行。

- 36、一种包含权利要求 1-12 中任一项所述的电解质材料的电极浆料。
- 37、一种表面涂覆有权利要求 36 所述的电解质浆料的电极片。
- 38、一种包含权利要求 37 所述的电极片的电池电芯。
- 39、一种包含权利要求 38 所述的电池电芯的电池。
- 40、一种权利要求 39 所述的电池的应用，其中，所述电池应用于电子产品或新能源汽车。

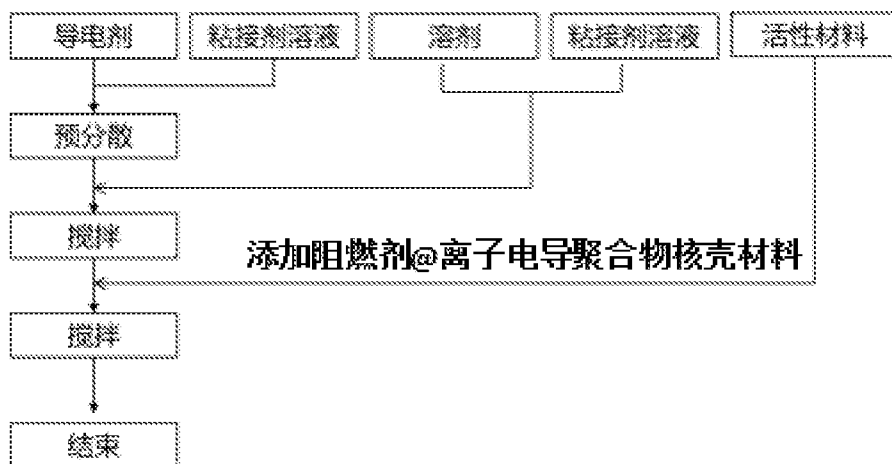


图 1

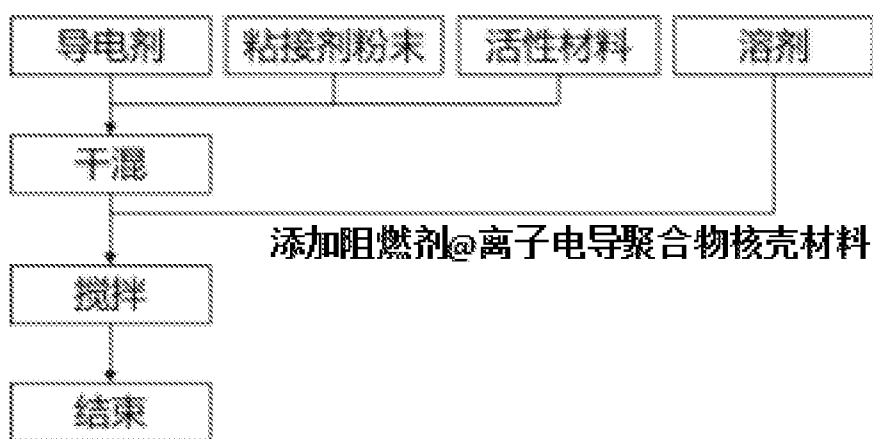


图 2

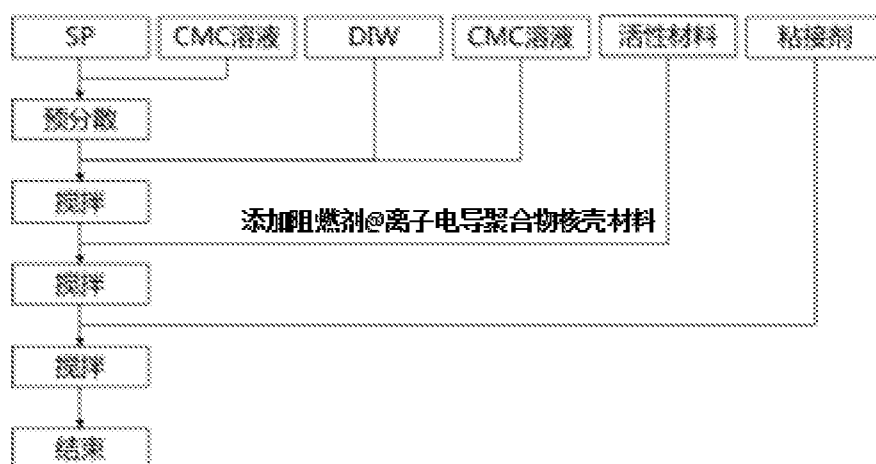


图 3

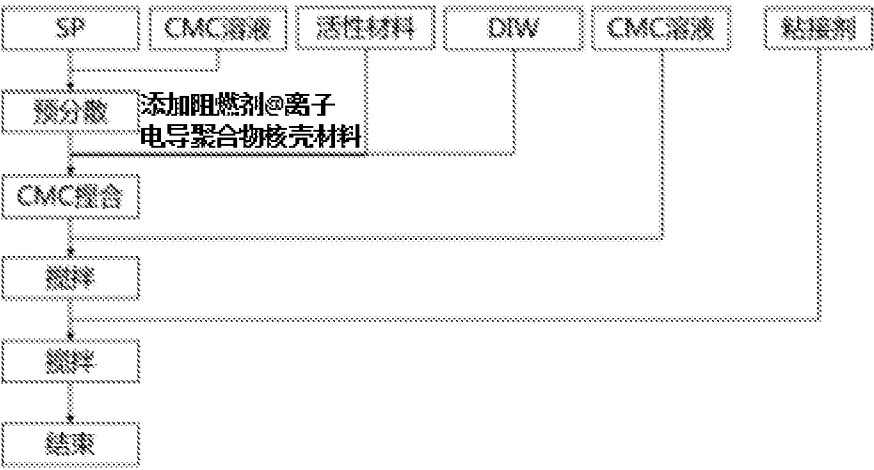


图 4

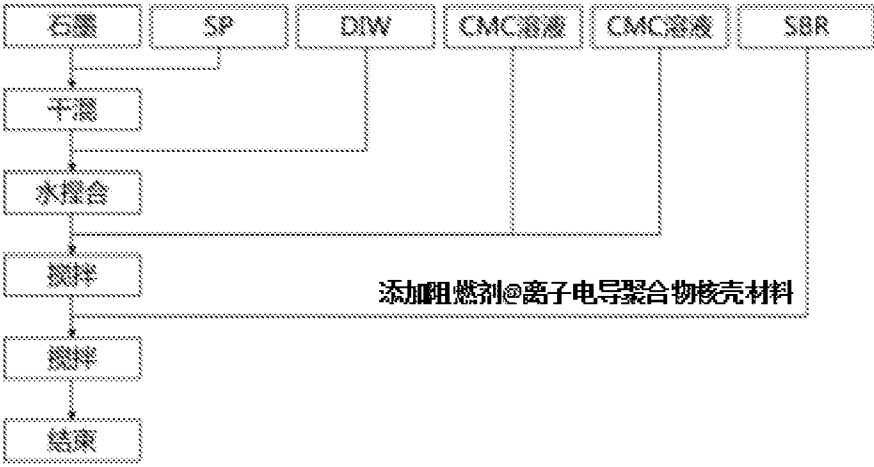


图 5

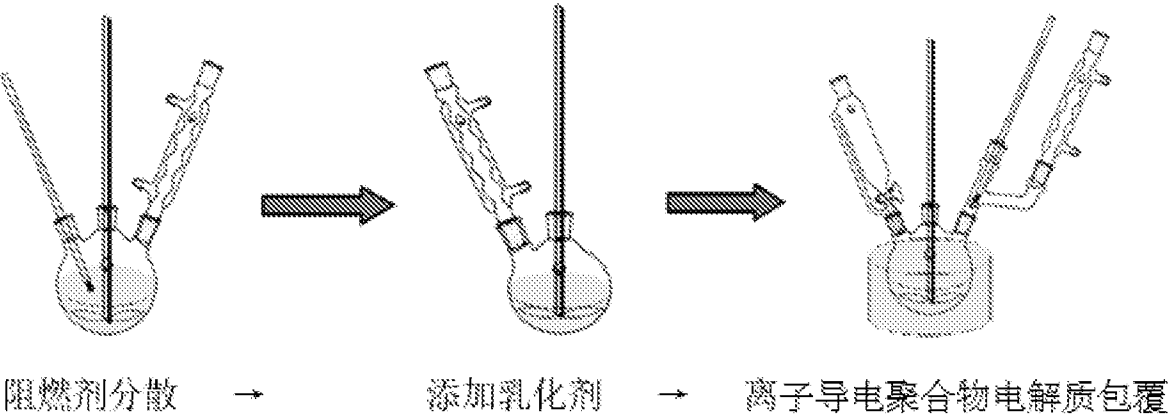


图 6

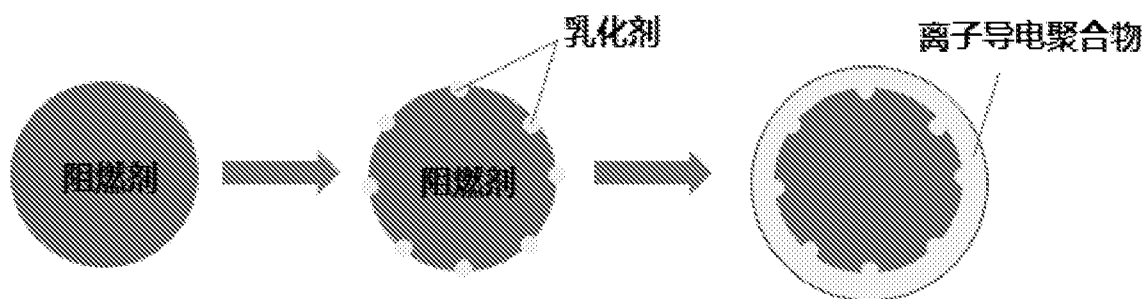


图 7

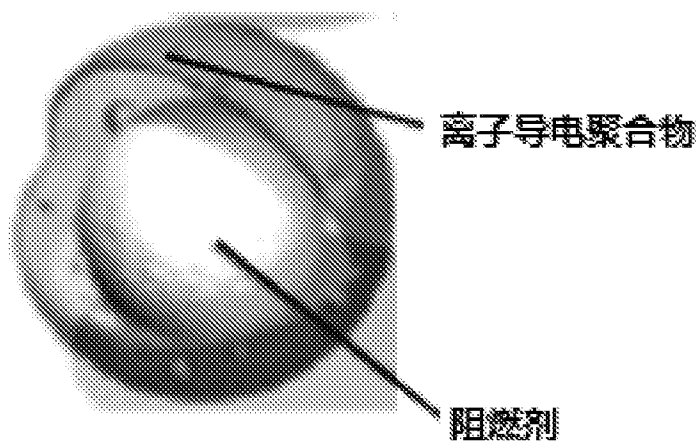


图 8

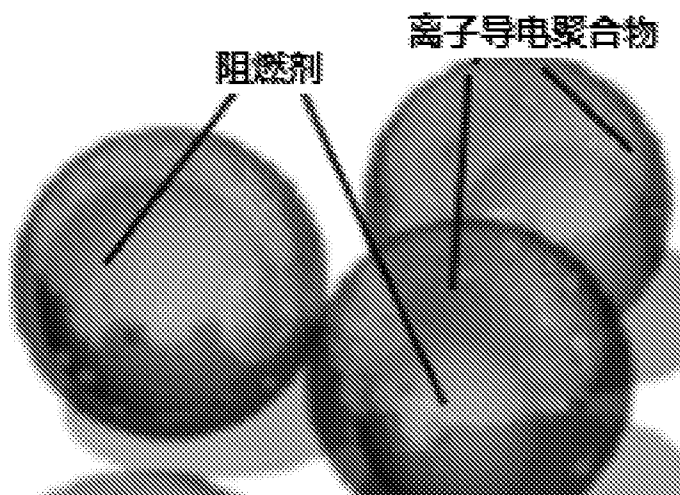


图 9

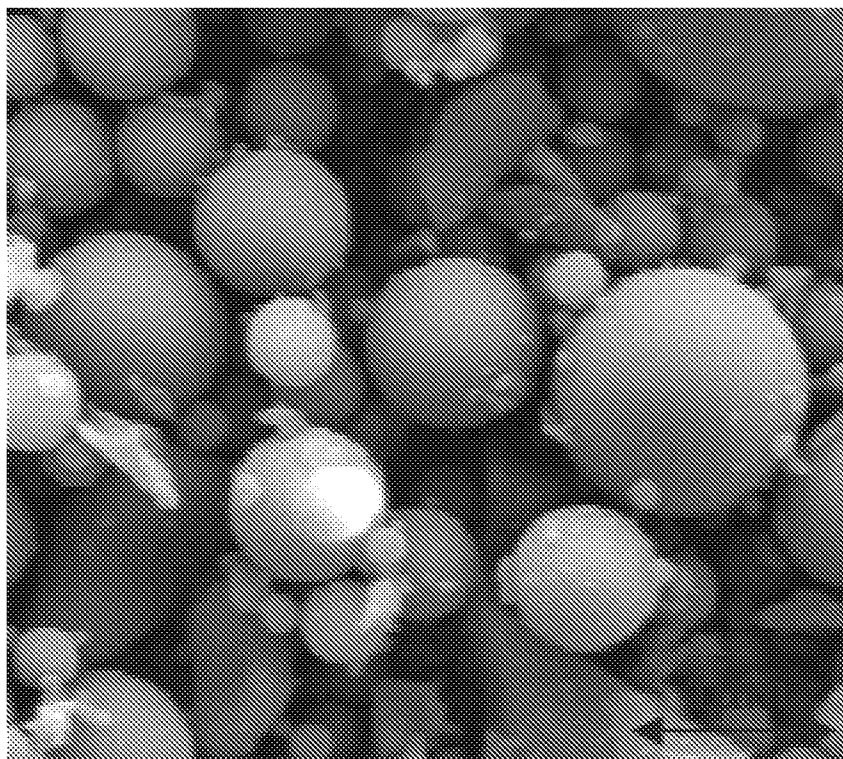


图 10a

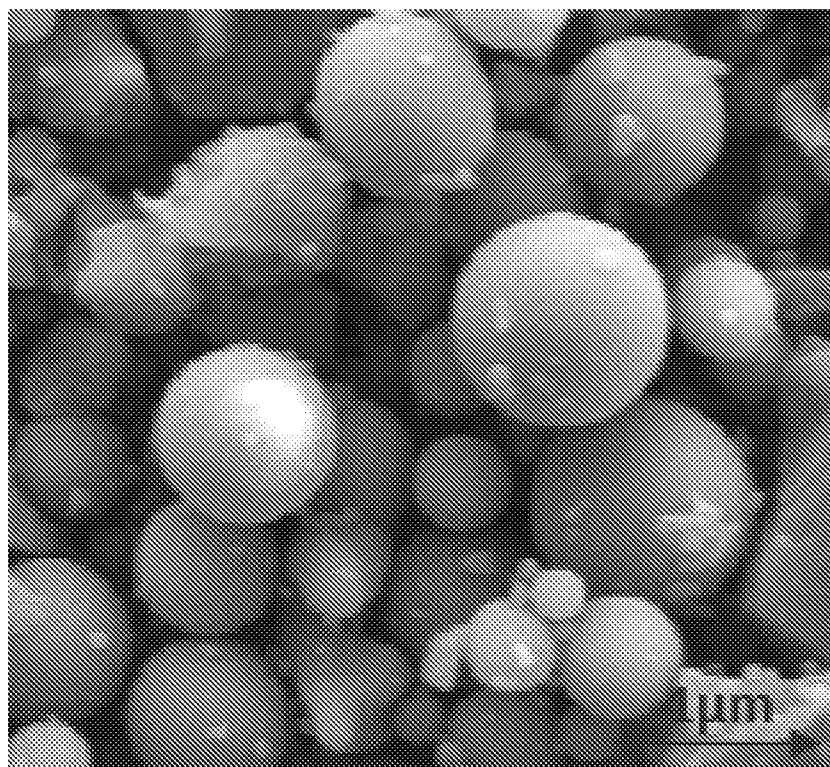


图 10b

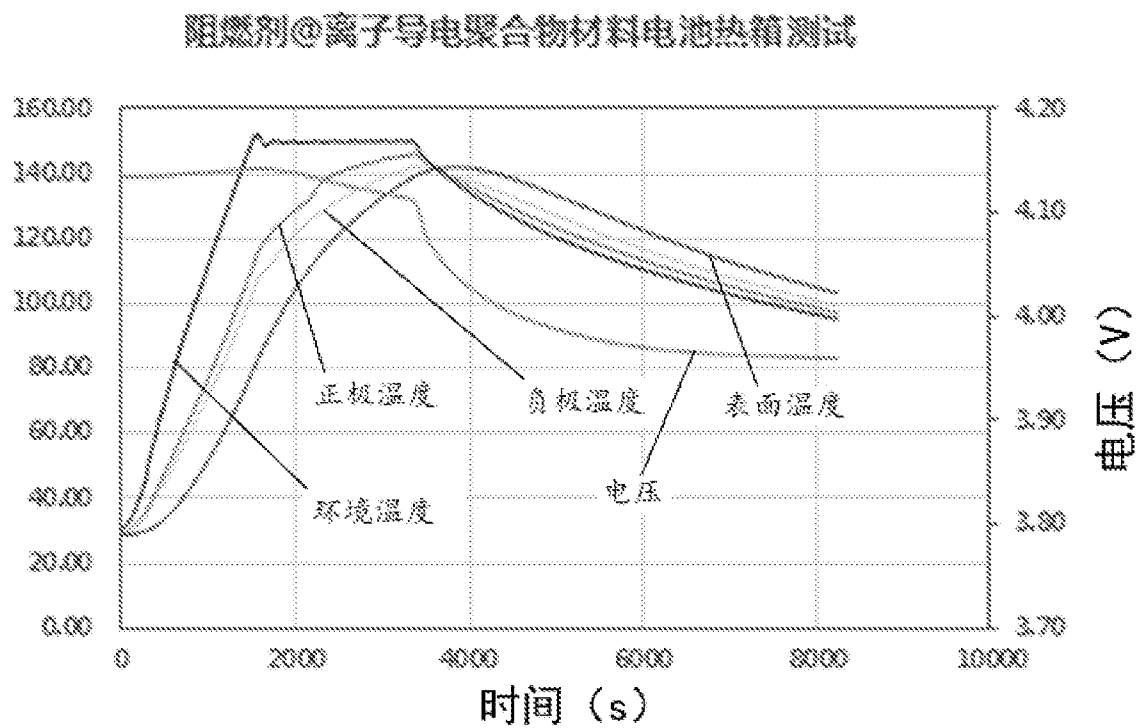


图 11

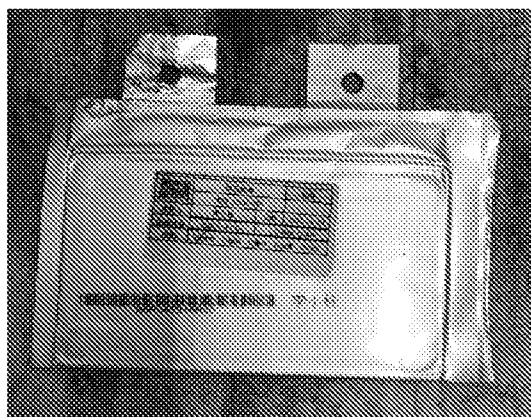


图 12a

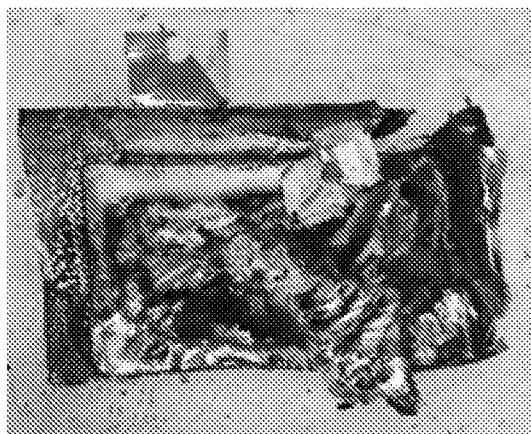


图 12b

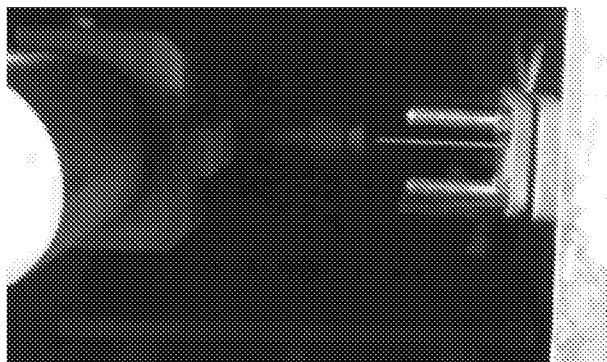


图 13a

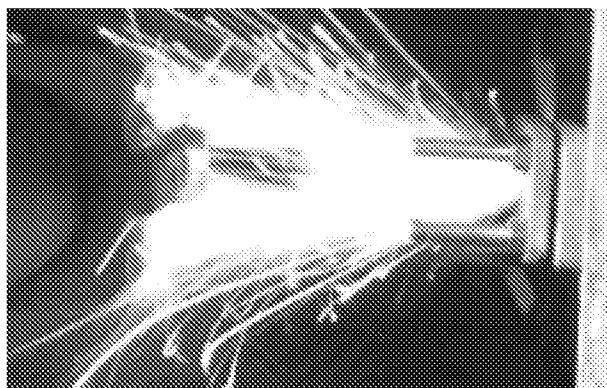


图 13b

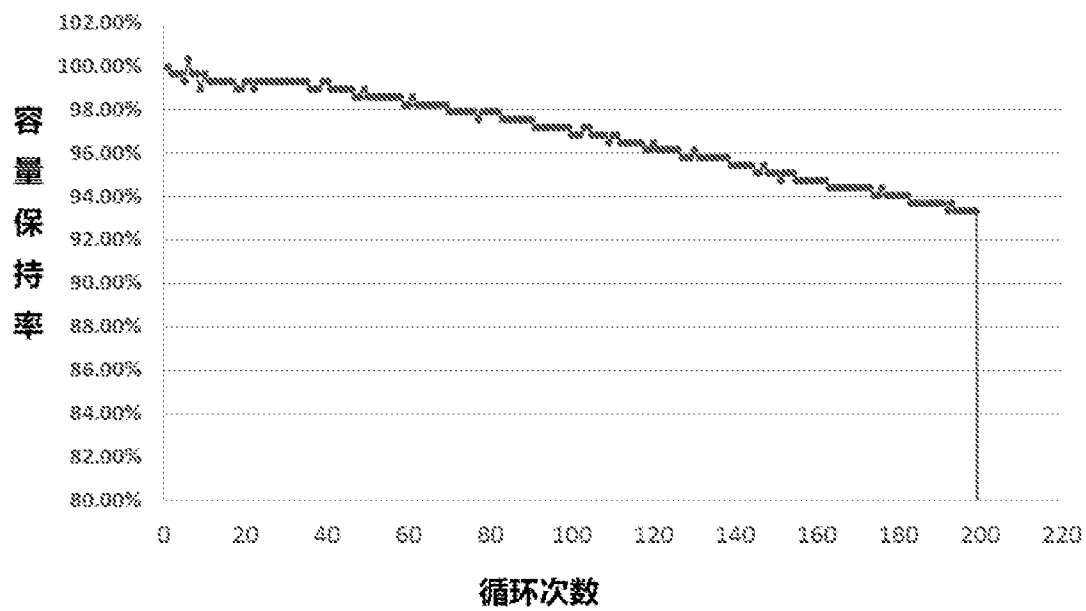


图 14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/077549

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 电池, 电解质, 核, 壳, 胶囊, 阻燃剂, 离子导电, 聚合物, 锂盐, 乳化剂, battery, electrolyte, core, shell, capsule, flame retardant, ion conductivity, polymer, lithium salt, emulsifier

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 111883826 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 November 2020 (2020-11-03)<br>description paragraphs 12-98, 119-127, figures 1-14            | 1-40                  |
| Y         | CN 110993946 A (WUHU ETC BATTERY LIMITED) 10 April 2020 (2020-04-10)<br>description, paragraphs 4-55, and figures 1-11                             | 1-40                  |
| Y         | CN 111342050 A (SAIC MOTOR CORPORATION LIMITED) 26 June 2020 (2020-06-26)<br>description paragraphs 2, 4-22                                        | 1-40                  |
| Y         | CN 105218714 A (ZHEJIANG TRANSIT FLUORINE SILICON MATERIAL CO., LTD.) 06 January 2016 (2016-01-06)<br>description, paragraphs 5-44                 | 10-12, 26-27, 35      |
| Y         | CN 110994019 A (SHANGHAI AEROSPACE POWER TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 10 April 2020 (2020-04-10)<br>description, paragraphs 10-39, and figures 1-2 | 1-40                  |
| Y         | CN 106785126 A (QINGDAO UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31)<br>description, paragraphs 5-72, and figures 1-5                                      | 1-40                  |
| Y         | CN 103682354 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 26 March 2014 (2014-03-26)<br>description, paragraphs [0005]-[0038]                                 | 1-40                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 June 2021

Date of mailing of the international search report

11 June 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing  
100088  
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/CN2021/077549****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 110747528 A (HEBEI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 February 2020 (2020-02-04)<br>description, paragraphs 4-45 | 10-12, 26-27, 35      |
| A         | JP 2015053211 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO., LTD.) 19 March 2015 (2015-03-19)<br>entire document                         | 1-40                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/077549**

| Patent document<br>cited in search report |            |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 111883826  | A | 03 November 2020                     | None                    |                                      |
| CN                                        | 110993946  | A | 10 April 2020                        | None                    |                                      |
| CN                                        | 111342050  | A | 26 June 2020                         | None                    |                                      |
| CN                                        | 105218714  | A | 06 January 2016                      | None                    |                                      |
| CN                                        | 110994019  | A | 10 April 2020                        | None                    |                                      |
| CN                                        | 106785126  | A | 31 May 2017                          | CN 106785126 B          | 11 October 2019                      |
| CN                                        | 103682354  | A | 26 March 2014                        | WO 2014044041 A1        | 27 March 2014                        |
|                                           |            |   |                                      | CN 103682354 B          | 10 August 2016                       |
| CN                                        | 110747528  | A | 04 February 2020                     | None                    |                                      |
| JP                                        | 2015053211 | A | 19 March 2015                        | None                    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/077549

| <b>A. 主题的分类</b><br>H01M 10/42 (2006.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i<br><br>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                        |                                      |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|-------------------|---------|----|----------------------------------------------------------------------------------------|------|---|---------------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------|------|---|-------------------------------------------------------------------------|------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------|------|---|------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------|------|
| <b>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)<br>H01M<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))<br>CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI; 电池, 电解质, 核, 壳, 胶囊, 阻燃剂, 离子导电, 聚合物, 锂盐, 乳<br>化剂, battery, electrolyte, core, shell, capsule, flame retardant, ion conductivity, polymer, lithium<br>salt, emulsifier                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                        |                                      |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| <b>C. 相关文件</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 111883826 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 11月 3日 (2020 - 11 - 03)<br/>说明书第12-98、119-127段, 图1-14</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110993946 A (芜湖天弋能源科技有限公司) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10)<br/>说明书第4-55段, 图1-11</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111342050 A (上海汽车集团股份有限公司) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26)<br/>说明书第2、4-22段</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105218714 A (浙江中天氟硅材料有限公司) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06)<br/>说明书第5-44段</td> <td>10-12, 26-27, 35</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110994019 A (上海航天电源技术有限责任公司等) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10)<br/>说明书第10-39段, 图1-2</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106785126 A (青岛大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31)<br/>说明书第5-72段, 图1-5</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103682354 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26)<br/>说明书第5-38段</td> <td>1-40</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                        |                                      | 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | PX | CN 111883826 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 11月 3日 (2020 - 11 - 03)<br>说明书第12-98、119-127段, 图1-14 | 1-40 | Y | CN 110993946 A (芜湖天弋能源科技有限公司) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10)<br>说明书第4-55段, 图1-11 | 1-40 | Y | CN 111342050 A (上海汽车集团股份有限公司) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26)<br>说明书第2、4-22段 | 1-40 | Y | CN 105218714 A (浙江中天氟硅材料有限公司) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06)<br>说明书第5-44段 | 10-12, 26-27, 35 | Y | CN 110994019 A (上海航天电源技术有限责任公司等) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10)<br>说明书第10-39段, 图1-2 | 1-40 | Y | CN 106785126 A (青岛大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31)<br>说明书第5-72段, 图1-5 | 1-40 | Y | CN 103682354 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26)<br>说明书第5-38段 | 1-40 |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                      | 相关的权利要求                              |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | CN 111883826 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 11月 3日 (2020 - 11 - 03)<br>说明书第12-98、119-127段, 图1-14 | 1-40                                 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 110993946 A (芜湖天弋能源科技有限公司) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10)<br>说明书第4-55段, 图1-11        | 1-40                                 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 111342050 A (上海汽车集团股份有限公司) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26)<br>说明书第2、4-22段             | 1-40                                 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 105218714 A (浙江中天氟硅材料有限公司) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06)<br>说明书第5-44段                | 10-12, 26-27, 35                     |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 110994019 A (上海航天电源技术有限责任公司等) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10)<br>说明书第10-39段, 图1-2     | 1-40                                 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 106785126 A (青岛大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31)<br>说明书第5-72段, 图1-5                 | 1-40                                 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 103682354 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26)<br>说明书第5-38段                   | 1-40                                 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                        |                                      |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件<br>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件<br>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性<br>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性<br>“&” 同族专利的文件                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                        |                                      |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| 国际检索实际完成的日期<br>2021年 6月 7日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                        | 国际检索报告邮寄日期<br>2021年 6月 11日           |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局 (ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                        | 授权官员<br>梁锦娟<br>电话号码 86-(20)-28950409 |      |                   |         |    |                                                                                        |      |   |                                                                                 |      |   |                                                                            |      |   |                                                                         |                  |   |                                                                                    |      |   |                                                                        |      |   |                                                                      |      |

| C. 相关文件 |                                                                                    |                  |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 类 型*    | 引用文件，必要时，指明相关段落                                                                    | 相关的权利要求          |
| Y       | CN 110747528 A (河北科技大学) 2020年 2月 4日 (2020 - 02 - 04)<br>说明书第4-45段                  | 10-12, 26-27, 35 |
| A       | JP 2015053211 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 2015年 3月 19日 (2015 - 03 - 19)<br>全文 | 1-40             |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/077549

| 检索报告引用的专利文件 |            |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利             | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|---|----------------|------------------|----------------|
| CN          | 111883826  | A | 2020年 11月 3日   | 无                |                |
| CN          | 110993946  | A | 2020年 4月 10日   | 无                |                |
| CN          | 111342050  | A | 2020年 6月 26日   | 无                |                |
| CN          | 105218714  | A | 2016年 1月 6日    | 无                |                |
| CN          | 110994019  | A | 2020年 4月 10日   | 无                |                |
| CN          | 106785126  | A | 2017年 5月 31日   | CN 106785126 B   | 2019年 10月 11日  |
| CN          | 103682354  | A | 2014年 3月 26日   | WO 2014044041 A1 | 2014年 3月 27日   |
|             |            |   |                | CN 103682354 B   | 2016年 8月 10日   |
| CN          | 110747528  | A | 2020年 2月 4日    | 无                |                |
| JP          | 2015053211 | A | 2015年 3月 19日   | 无                |                |