



(10) 授权公告号 CN 112701346 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 11

(21) 申请号 202011096063.3

(22) 申请日 2020.10.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112701346 A

(43) 申请公布日 2021.04.23

(30) 优先权数据
108138054 2019.10.22 TW

(73) 专利权人 辉能科技股份有限公司
地址 中国台湾桃园市中坜区自强七路6之1号
专利权人 英属开曼群岛商辉能控股股份有限公司

(72) 发明人 杨思枏 德米特里·贝罗夫

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225
专利代理师 徐琳 李维盈

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

(56) 对比文件
CN 108199081 A, 2018.06.22
CN 110165221 A, 2019.08.23
JP 2010033876 A, 2010.02.12
JP 2019530195 A, 2019.10.17

审查员 邓纯

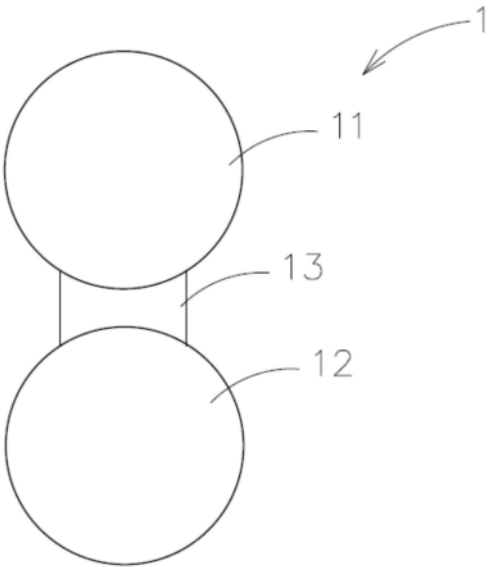
权利要求书3页 说明书8页 附图22页

(54) 发明名称

固态电解质接触面调整材料及其混合式电解质系统

(57) 摘要

本发明提供一种固态电解质接触面调整材料及其混合电解质系统。此固态电解质接触面调整材料主要由一种可供金属离子在材料内部移动的聚合物基材与一种能够解离金属盐并且作为增塑剂的添加材料所混合而成。此固态电解质接触面调整材料施加于一个固态电解质表面上，藉由该固态电解质接触面调整材料的材料特性，建构出面对面的传导方式，以解决该固态电解质与另一颗粒接触时的高界面阻抗问题。



1. 一种固态电解质接触面调整材料,其用于电化学系统且位于一个固态电解质的表面上,该固态电解质接触面调整材料主要由一种可供金属离子在材料内部移动的聚合物基材与一种能够解离金属盐并且作为增塑剂的添加材料所混合而成,其中该聚合物基材选自聚乙二醇双丙烯酸酯、聚乙二醇双甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇双甲基醚、聚氧化乙烯/2, (2-甲氧乙氧)-乙基缩水甘油基醚共聚物,

其中所述的固态电解质接触面调整材料还包含有结晶抑制材料,且该结晶抑制材料选自聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氧乙烯、聚氰基丙烯酸酯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚氯乙烯-聚甲基丙烯酸乙酯、聚氧乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯醇-聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈-聚乙烯醇;聚碳酸酯;环状碳酸酯;聚硅氧烷;聚酯;聚偏二氟乙烯共六氟丙烯、聚偏二氟乙烯、聚己内酯。

2. 如权利要求1所述的固态电解质接触面调整材料,还包含有离子供应材料。

3. 如权利要求1所述的固态电解质接触面调整材料,其中该添加材料是可塑晶体电解质(PCEs)或离子液体。

4. 如权利要求1所述的固态电解质接触面调整材料,其中:

该聚碳酸酯选自聚环氧乙基乙烯基碳酸酯、聚碳酸乙烯酯、聚碳酸丙烯酯、聚乙基缩水甘油醚碳酸酯、聚叔丁基缩水甘油醚碳酸酯;

该环状碳酸酯为聚碳酸三甲酯;

该聚硅氧烷选自聚二甲硅烷、聚二甲硅烷环氧乙烷共聚物、聚乙烯氧基硅氧烷、多面体硅氧烷寡聚物;

该聚酯选自乙烯己二酸酯、乙烯丁二酸酯、乙烯丙二酸酯。

5. 如权利要求1所述的固态电解质接触面调整材料,其中该固态电解质接触面调整材料还混入有第二掺杂物,其尺寸为纳米级,该第二掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料、导电材料或者上述两种以上的材料混合。

6. 一种混合式电解质系统,其包含有:

第一颗粒,其为第一无机固态电解质;

第二颗粒,其选自第二无机固态电解质、钝性陶瓷材料或者活性材料;以及

桥接部,其位于该第一颗粒与该第二颗粒之间,该桥接部是由一种固态电解质接触面调整材料所形成,并且将该第一颗粒与第二颗粒接着以形成面到面的离子传递途径,其中该固态电解质接触面调整材料由一种可供锂离子在材料内部移动的聚合物基材与一种能够解离锂盐并且作为增塑剂的添加材料所混合而成,其中该聚合物基材选自聚乙二醇双丙烯酸酯、聚乙二醇双甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇双甲基醚、聚氧化乙烯/2, (2-甲氧乙氧)-乙基缩水甘油基醚共聚物,

其中桥接部与第一颗粒的接触面的弧长所对应的圆心角为 θ_1 ,且 $0<\theta_1<90$,桥接部与第二颗粒的接触面的弧长所对应的圆心角为 θ_2 ,且 $0<\theta_2<90$,

其中所述的固态电解质接触面调整材料还包含有结晶抑制材料,且该结晶抑制材料选自聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氧乙烯、聚氰基丙烯酸酯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚氯乙烯-聚甲基丙烯酸乙酯、聚氧乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯醇-聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈-聚乙烯醇;聚碳酸酯;环状碳酸酯;聚硅氧烷;聚酯;聚偏二氟乙烯共六氟丙烯、聚偏二氟乙烯、聚己内酯。

7. 一种混合式电解质系统,其包含有:

第一颗粒,其为第一无机固态电解质;

第二颗粒,其选自第二无机固态电解质、钝性陶瓷材料或者活性材料;以及

第一壳层,其包覆该第一颗粒的外表面;

其中该第一壳层是由一种固态电解质接触面调整材料所形成,并且将该第一颗粒与第二颗粒接着形成离子传递途径,其中该固态电解质接触面调整材料由一种可供金属离子在材料内部移动的聚合物基材与一种能够解离金属盐并且作为增塑剂的添加材料所混合而成,其中该聚合物基材选自聚乙二醇双丙烯酸酯、聚乙二醇双甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇双甲基醚、聚氧化乙烯/2, (2-甲氧乙氧)-乙基缩水甘油基醚共聚物,

其中所述的固态电解质接触面调整材料还包含有结晶抑制材料,且该结晶抑制材料选自聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氧乙烯、聚氰基丙烯酸酯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚氯乙烯-聚甲基丙烯酸乙酯、聚氧乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯醇-聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈-聚乙烯醇;聚碳酸酯;环状碳酸酯;聚硅氧烷;聚酯;聚偏二氟乙烯共六氟丙烯、聚偏二氟乙烯、聚己内酯。

8. 如权利要求7所述的混合式电解质系统,其中该第二颗粒的外表面形成有第二壳层,该第二壳层是由该固态电解质接触面调整材料所形成。

9. 如权利要求8所述的混合式电解质系统,其中该第二壳层的外表面上还掺杂/设置有数个第一掺杂物,当该第二颗粒选自第二无机固态电解质或钝性陶瓷材料时,该第一掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料或其混合;当该第二颗粒是活性材料时,该第一掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料、导电材料或任二者以上混合。

10. 如权利要求8所述的混合式电解质系统,其中当该第二颗粒是活性材料时,该第二颗粒的表面具有人工钝性膜,该人工钝性膜位于该第二颗粒与该第二壳层间。

11. 如权利要求8所述的混合式电解质系统,还包含有桥接部,其位于该第一壳层与该第二壳层之间,并且接着该第一壳层与该第二壳层,且该桥接部是由该固态电解质接触面调整材料所形成,其中桥接部与第一颗粒的接触面的弧长所对应的圆心角为 θ_1 ,且 $0<\theta_1<90$,桥接部与第二颗粒的接触面的弧长所对应的圆心角为 θ_2 ,且 $0<\theta_2<90$ 。

12. 如权利要求6或11所述的混合式电解质系统,其中该桥接部未与该第一颗粒以及该第二颗粒接触的面上还掺杂/设置有数个第一掺杂物,当该第二颗粒选自第二无机固态电解质或钝性陶瓷材料时,该第一掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料或其混合;当该第二颗粒是活性材料时,该第一掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料、导电材料或任二者以上混合。

13. 如权利要求12所述的混合式电解质系统,其中该第一掺杂物还延伸设置于该第一颗粒与/或第二颗粒的外表面。

14. 如权利要求6、7或11所述的混合式电解质系统,其中该固态电解质接触面调整材料还混入有第二掺杂物,其尺寸为纳米级,当该第二颗粒选自第二无机固态电解质或钝性陶瓷材料时,该第二掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料或其混合;当该第二颗粒是活性材料时,该第二掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料、导电材料或其任二者以上混合。

15. 如权利要求6或7所述的混合式电解质系统,其中当该第二颗粒是活性材料时,该第

二颗粒的表面还具有人工钝性膜。

16. 如权利要求7所述的混合式电解质系统, 其中该第一壳层的外表面上还掺杂/设置有数个第一掺杂物, 当该第二颗粒选自第二无机固态电解质或钝性陶瓷材料时, 该第一掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料或其混合; 当该第二颗粒是活性材料时, 该第一掺杂物选自无机固态电解质、钝性陶瓷材料、导电材料或任二者以上混合。

17. 如权利要求6或7所述的混合式电解质系统, 还包含有结晶抑制材料与/或离子供应材料。

18. 如权利要求6或7所述的混合式电解质系统, 其中该添加材料是可塑晶体电解质(PCEs)或离子液体。

19. 如权利要求6或7所述的混合式电解质系统, 其中:

该聚碳酸酯选自聚环氧乙基乙烯基碳酸酯、聚碳酸乙烯酯、聚碳酸丙烯酯、聚乙基缩水甘油醚碳酸酯、聚叔丁基缩水甘油醚碳酸酯;

该环状碳酸酯为聚碳酸三甲烯酯;

该聚硅氧烷选自聚二甲硅烷、聚二甲硅烷环氧乙烷共聚物、聚乙烯氧基硅氧烷、多面体硅氧烷寡聚物;

该聚酯选自乙烯己二酸酯、乙烯丁二酸酯、乙烯丙二酸酯。

固态电解质接触面调整材料及其混合式电解质系统

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学系统中的电解质,尤指一种固态电解质接触面调整材料及含有该固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统。

背景技术

[0002] 在当今能源危机与能源革命的时代,二次化学能源扮演着十分重要的角色,特别是具有高比能量与比功率等优势的金属离子电池更是受到瞩目,例如钠离子电池、铝离子电池、镁离子电池,或者是锂离子电池,这些电池应用的范畴举凡信息与民生电子产品,近来更扩展到能源交通类别。

[0003] 在二次化学能源中常见的电解质系统主要可分为液态电解质系统与固态电解质系统,上述的固态电解质系统更涵盖了无机电解质和有机高分子电解质。液态电解质系统为了适应工作电压高达3-4V的电池体系,例如锂离子电池,因此排除采用水作为溶剂,而是改采高电压下不易分解的有机溶剂和电解质盐为主要成分。但某些有机溶剂却有易燃、易挥发,以及导致电池漏液并引发爆炸与火灾等问题。基于安全性的考虑下,电解质系统由液态转向较高安全性的固态电解质系统,特别是高热稳定的无机固态电解质体系,如氧化物固态电解质。但是氧化物固态电解质不可变形的特性,造成一些应用上的问题点,举例来说,在氧化物固态电解质彼此之间或者是氧化物固态电解质与极层活性材料之间在界面上主要仅是点对点的接触,并无法如液态电解质或者胶态电解质与另一材料是通过面到面方式或者近似浸润性的包覆型态接触,因此,高界面阻抗成为是氧化物固态电解质在二次化学能源应用上的重要瓶颈之一。

[0004] 有鉴于此,本发明提出一种崭新的固态电解质接触面调整材料及其混合式电解质系统,以解决上述的问题。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种固态电解质接触面调整材料及其混合式电解质系统,以解决无机固态电解质的高界面阻抗问题。

[0006] 本发明提出一种固态电解质接触面调整材料,其用于金属电化学系统,该固态电解质接触面调整材料由一种可供金属离子在材料内部移动的聚合物基材与一种能够解离金属盐并且作为增塑剂的添加材料所混合而成。

[0007] 本发明还提出一种含有上述固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统,其包含有第一颗粒,其为第一无机固态电解质;第二颗粒,其选自第二无机固态电解质、钝性陶瓷材料或者活性材料;以及桥接部,其位于该第一颗粒与该第二颗粒之间,该桥接部是由上述的固态电解质接触面调整材料所形成,并且该固态电解质接触面调整材料将该第一颗粒与第二颗粒接着形成离子传递途径。

[0008] 本发明还提出一种含有上述固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统,其包含有第一颗粒,其为第一无机固态电解质;第二颗粒,其选自第二无机固态电解质、钝性

陶瓷材料或者活性材料;以及第一壳层,其包覆该第一颗粒的外表面;其中该第一壳层是由上述的固态电解质接触面调整材料所形成,并且该固态电解质接触面调整材料将该第一颗粒与第二颗粒接着形成离子传递途径。

[0009] 下文中通过具体实施例详加说明,可以更容易了解本发明的目的、技术内容、特点及其所达成的功效。

附图说明

[0010] 图1a是使用本发明的固态电解质接触面调整材料所建构出的混合式电解质系统的示意图。

[0011] 图1b是本发明的桥接部与无机固态电解质间的接触面示意图。

[0012] 图1c-1g分别是本发明的混合式电解质系统的不同实施例示意图。

[0013] 图2a-2h分别是本发明的混合式电解质系统不同的实施例示意图。

[0014] 图2a' 是图2a的局部放大图。

[0015] 图3a-3f分别是本发明的混合式电解质系统的不同实施例示意图。

[0016] 图4是不同材料的离子传导率与频率的关系示意图。

具体实施方式

[0017] 为了让本发明的优点、精神与特征可以更容易明确的了解,后续将以实施例并参照所述图式进行详述与讨论。需声明的是这些实施例仅为本发明代表性的实施例,并不以此局限本发明的实施例与请求范畴仅能局限于该些实施例。提供该些实施例的目的仅是让本发明的公开内容更加透彻与易于了解。

[0018] 在本发明公开的各种实施例中使用的术语仅用于描述特定实施例的目的,并非在限制本发明所公开的各种实施例。除非有清楚的另外指示,所使用的单数形式也包含复数形式。除非另有限定,否则在本说明书中使用的所有术语(包含技术术语和科学术语)具有与本发明公开的各种实施例所属领域普通技术人员通常理解的涵义相同的涵义。上述术语(诸如在一般使用辞典中限定的术语)将被解释为具有与在相同技术领域中的语境涵义相同的涵义,并且将不被解释为具有理想化的涵义或过于正式的涵义,除非在本发明公开的各种实施例中被清楚地限定。

[0019] 在本说明书的描述中,参考术语“实施例”、“具体实施例”等地描述意指结合该实施例描述地具体特征、结构、材料或者特点包含在本发明的至少一个实施例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例中以合适的方式结合。

[0020] 在本发明的描述中,除非另有规定或限定,需要说明的是术语“耦接”、“连接”、“设置”应做广义的理解,例如,可以是机械连接或电性连接,亦可以是两个组件内部的连通,可以是直接相连,亦可以通过中间媒介间接相连,对于本领域通常知识者而言,可以根据具体情况理解上述术语的具体涵义。

[0021] 首先,本发明的固态电解质接触面调整材料主要包含有一种可供金属离子(例如锂离子)在材料内部移动的聚合物基材与一种能够使金属盐(例如锂盐)解离并且作为增塑剂的添加材料所混合而成。此外,该固态电解质接触面调整材料还混合有离子供应材料与

结晶抑制材料。在下列的说明,金属离子以锂离子进行陈述,金属盐以锂盐进行陈述。

[0022] 上述的可供锂离子在材料内部移动的聚合物基材是指自身(原材料状态或者说在电化学反应初期)不具有锂离子,但可以传递锂离子的材料,举例来说可选自不含有盐类的线性结构材料,如聚氧化乙烯(PEO)。或者是除了可供锂离子移动传递外,更因自身是交联型态能够增加成膜机械强度的材料,例如聚乙二醇双丙烯酸酯(Poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA))、聚乙二醇双甲基丙烯酸酯(Poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEGDMA))、聚乙二醇甲基醚(Poly(ethylene glycol) monomethylether (PEGME))、聚乙二醇双甲基醚(Poly(ethylene glycol) dimethylether (PEGDME))、聚氧化乙烯/2, (2-甲氧乙氧)-乙基缩水甘油基醚共聚物(poly[ethylene oxide-co-2- (2-methoxyethoxy) ethyl glycidyl ether] (PEO/MEEGE))。或者是超分支聚合物(Hyperbranched polymers)系列,例如聚双(三乙二醇)苯甲酸酯(poly[bis(triethylene glycol) benzoate]);聚腈(Polynitriles)系列,如聚丙烯腈(Polyacrylonitrile (PAN))、聚甲基丙烯腈(poly(methacrylonitrile) (PMAN))、聚(N-2-氰乙基)乙胺(poly(N-2-cyanoethyl) ethyleneamine) (PCEEI))。

[0023] 而结晶抑制材料可选自更具有降低结晶性效果的材料,例如聚甲基丙烯酸乙酯(Poly(ethyl methacrylate) (PEMA))、聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate) (PMMA))、聚氧乙烯(poly(oxyethylene))、聚氰基丙烯酸酯(poly(cyanoacrylate) (PCA))、聚乙二醇(Polyethylene glycol (PEG))、聚乙烯醇(Poly(vinyl alcohol) (PVA))、聚乙烯醇缩丁醛(Polyvinyl butyral (PVB))、聚氯乙烯(Poly(vinyl chloride) (PVC))、聚氯乙烯-聚甲基丙烯酸乙酯(PVC-PEMA)、聚氧乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯(PEO-PMMA)、聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物(Poly(acrylonitrile-co-methyl methacrylate) P(AN-co-MMA))、聚乙烯醇-聚偏二氟乙烯(PVA-PVdF)、聚丙烯腈-聚乙烯醇(PAN-PVA);聚碳酸酯(Polycarbonates)系列,例如聚环氧乙基乙烯基碳酸酯(poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) (PEOEC))、多面体硅氧烷寡聚物(Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS))、聚碳酸乙烯酯(Polyethylene carbonate (PEC))、聚碳酸丙烯酯(poly(propylene carbonate) (PPC))、聚乙基缩水甘油醚碳酸酯(poly(ethyl glycidyl ether carbonate) (P(Et-GEC))、聚叔丁基缩水甘油醚碳酸酯(poly(t-butyl glycidyl ether carbonate) P(tBu-GEC));环状碳酸酯(Cyclic carbonates)系列,如聚碳酸三甲烯酯(poly(trimethylene carbonate) (PTMC));聚硅氧烷(Polysiloxane-based)系列,如聚二甲硅烷(Polydimethylsiloxane (PDMS))、聚二甲硅烷环氧乙烷共聚物(poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) P(DMS-co-EO))、聚乙烯氧基硅氧烷(Poly(siloxane-g-ethyleneoxide));聚酯(Polyesters)系列,如乙烯己二酸酯(ethylene adipate)、乙烯丁二酸酯(ethylene succinate)、乙烯丙二酸酯(ethylene malonate);再者,如聚偏二氟乙烯共六氟丙烯(Poly(vinylidenedifluoridehexafluoropropylene) (PvdF-HFP))、聚偏二氟乙烯(Poly(vinylidenedifluoride) (PvdF))、聚己内酯(Poly(ϵ -caprolactone) (PCL))。

[0024] 上述的能够使锂盐解离并且作为增塑剂的添加材料可选自可塑晶体电解质(Plastic crystal electrolytes (PCEs))系列,例如丁二腈(Succinonitrile (SN) [ETPTA//SN;PEO/SN;PAN/PVA-CN/SN])、N-乙基-N-甲基吡咯烷+N,N-二乙基吡咯烷(N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, [C2mpyr]⁺AnionsN,N-diethyl-pyrrolidinium,

[C2epyr])、季烷基铵(Quaternary alkylammonium)、正烷基三甲基磷(n-alkyltrimethylphosphonium, [P1,1,1,n])、十甲基二茂铁(Decamethylferrocene, [Fe(C₅Me₅)₂])、1-(N,N-二甲胺)-2-氨基-三氟甲磺酸乙酯(1-(N,N-dimethylammonium)-2-(ammonium)ethane triflate([DMEDAH2][Tf]2))、Anions=[FSI],[FSA],[CFSA],[BETA]、双(三甲基)硅基硫酸锂(LiSi(CH₃)₃(SO₄), Trimethyl(lithium trimethylsilyl sulfate))。或者是离子液体,其可选自咪唑(IMIDAZOLIUM)系列,如双(三氟甲磺基)酰亚胺(ANION/Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、双(氟磺基)酰亚胺(ANION/Bis(fluorosulfonyl)imide)、三氟甲磺酸酯(ANION/Trifluoromethanesulfonate)。或是铵(AMMONIUM)系列,如双(三氟甲磺基)酰亚胺(ANION/Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)。或是吡啶(PYRROLIDINIUM)系列,双(三氟甲磺基)酰亚胺(ANION/Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、双(氟磺基)酰亚胺(ANION/Bis(fluorosulfonyl)imide)。或是哌啶(PIPERIDINIUM)系列,如双(三氟甲磺基)酰亚胺(ANION/Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)、双(氟磺基)酰亚胺(ANION/Bis(fluorosulfonyl)imide)。

[0025] 上述的离子供应材料可以是锂盐。锂盐举例来说如双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟代磺酰亚胺锂(LiFSI)、四氟硼酸锂(LiBF₄)或六氟磷酸锂(LiPF₆)。

[0026] 再者,固态电解质接触面调整材料还可混入有第二掺杂物,此第二掺杂物可以是纳米级的钝性陶瓷材料(非电解质氧化物)或者无机固态电解质,也可以是导电材料。当第二掺杂物为钝性陶瓷材料时,可降低聚合物基材与添加材料的使用量,并且提高成膜性,作为成膜加强材料,在材料上举例来说二氧化硅,而若是纳米级的无机固态电解质则除了可降低聚合物基材与添加材料的使用量外,更可提供高速离子传导途径。此无机固态电解质举例来说可以是氧化物固态电解质或者是硫化物固态电解质或其它无机固态电解质。举例来说,离子在此固态电解质界面调整材料内传输时,可单纯仅选择调整材料进行移动,或者也可以在碰触到纳米级无机固态电解质时,选择纳米级无机固态电解质作为动作路径。此第二掺杂物如果是导电材料,将可以提高导电性,特别是应用在极层时。

[0027] 此外,本发明利用添加材料提高聚合物基材的流动性,使聚合物基材具有更高的室温离子传导能力与较差的力学特性,能填设于固态电解质颗粒之间,或者是固态电解质颗粒与另一异性颗粒之间,达到面到面(非点到点)或者近似浸润性的接触,进而降低固态电解质的界面阻值。此外,因为添加材料,如离子液体不会挥发所以不会产生可燃性气体的问题,同时在去水干燥过程中,固态电解质接触面调整材料也不会因为内部添加剂挥发后而产生尺寸收缩与离子导通下降。

[0028] 接续,请参阅图1a,其是含有本发明的固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统的一个实施例示意图。如图所示,此混合式电解质系统1包含有第一颗粒11,其为第一无机固态电解质;第二颗粒12,其选自第二无机固态电解质、钝性的陶瓷材料或者活性材料;以及桥接部13,其位于该第一颗粒11与该第二颗粒12之间,该桥接部13是由该固态电解质接触面调整材料所形成,并且将该第一颗粒11与第二颗粒12接着形成面到面的离子传递途径。如同先前所述,本发明利用添加材料,如离子液体提高聚合物基材的流动性,使聚合物基材具有更高的室温离子传导能力与较差的力学特性,并且能填设于第一颗粒11与第二颗粒12之间,使无机固态电解质(第一颗粒)通过此接触面调整材料能够达到面到面或者近

似浸润性的接触另一颗粒(固态电解质或活性材料表面),而非如传统固态电解质颗粒仅通过与另一颗粒的接触点进行点对点的离子传递方式,因此本发明能降低固态电解质的界面阻值。上述的无机固态电解质举例来说可以是氧化物固态电解质或者是硫化物固态电解质或其它无机固态电解质。

[0029] 本发明所界定的面到面或者是浸润性的接触可以如图1b所示,若假设第一颗粒11是球状的且半径为 $D1$,第二颗粒同样是球状的且半径为 $D2$,桥接部13与第一颗粒11的接触面是弧长 $r1$,该弧长 $r1$ 对应的圆心角为 $\theta1$,弧长 $r1$ 是 $2\pi D1 * \theta1 / 360$; $0 < \theta1 < 90$ 。桥接部13与第二颗粒12的接触面是弧长 $r2$,该弧长 $r2$ 对应的圆心角为 $\theta2$,弧长 $r2$ 是 $2\pi D2 * \theta2 / 360$, $0 < \theta2 < 90$ 。因此,第一颗粒11与第二颗粒12是通过接触面弧长 $r1$ 与 $r2$ 进行离子传输,相对的传统固态电解质颗粒对另一颗粒的点对点接触方式仅是半径上的单点,也可以是说 $r \approx 0$ ($\theta \approx 0$)。

[0030] 上述的聚合物基材在此混和电解质系统中除了作为离子传导用途外,还作为接着剂与成膜剂,用以黏着第一颗粒11与第二颗粒12。

[0031] 请参阅图1c,其是本发明的另一个实施例示意图。如图所示,该桥接部13未与该第一颗粒11以及该第二颗粒12接触的面上还掺杂/设置有数个第一掺杂物14,该第一掺杂物14可以是第三无机固态电解质且粒径小于该第一颗粒11与该第二颗粒12,或者是促进成膜效果的钝性陶瓷材料(非电解质氧化物)。更者,该第一掺杂物14还延伸设置于该第一颗粒11与/或第二颗粒12的外表面,如图1d所示。此外,当第二颗粒12为活性材料时,第一掺杂物14可以是导电物质。此导电物质可选自石墨、乙炔黑、碳黑、碳管、碳纤维、石墨烯或者上述材料任二种以上的混合。

[0032] 请参阅图1e,其是本发明的又一个实施例示意图。如图所示,桥接部13内还混有第二掺杂物15,其可以是纳米级的钝性陶瓷材料或者是无机固态电解质颗粒。混入第二掺杂物15于固态电解质接触面调整材料的相关说明与功效于先前已经有描述,于此不再赘述。此外,当第二颗粒12为活性材料时,第二掺杂物15可以是导电物质,或者是纳米级颗粒(氧化物或/固态电解质)与导电物质所混合。此导电物质可选自石墨、乙炔黑、碳黑、碳管、碳纤维、石墨烯或者上述材料任二种以上的混合。

[0033] 桥接部13内混有第二掺杂物15的实施例能与上述图1c或图1d的实施例结合,举例来说如图1f所示,该桥接部13内除了混有第二掺杂物15外,桥接部13未与该第一颗粒11以及该第二颗粒12接触的面上还掺杂/设置有数个第一掺杂物14。

[0034] 在接续的实施例中,具有相同结构、材料或者特性条件的组件将承接先前的相同名称与组件符号进行陈述。

[0035] 请参阅图2a,其是含有本发明的固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统的另一个实施例示意图。如图所示,此混合式电解质系统2包含有第一颗粒11,其为第一无机固态电解质;第二颗粒12,其选自第二无机固态电解质、钝性陶瓷材料或活性材料;以及第一壳层21,其包覆该第一颗粒11的外表面;其中该第一壳层21是由上述的固态电解质接触面调整材料所形成,并且该固态电解质接触面调整材料将该第一颗粒与第二颗粒接着形成非单点的离子传递途径。基于固态电解质接触面调整材料是力学强度特性较差的材料,因此第二颗粒12与由固态电解质接触面调整材料构成的第一壳层21接着处将呈现是近似浸润式的面接触方式,而非点对点,如图2a中的局部放大图2a'所示。在后续の利用固态电解质接触面调整材料所建构出的组件碰到硬质或者说具有固定外观形状的物质(颗粒)

皆会是这样的浸润式面接触。

[0036] 请参阅图2b,其相较于图2a的实施例的差异在于该第一壳层21外表面还掺杂/设置有数个第一掺杂物14。请参阅图2c,其相较于图2b的实施例的差异在于该第一壳层21是混有第二掺杂物15。请参阅图2d,第二颗粒12的外表面上也可形成有第二壳层22,此第二壳层22同样是由上述的固态电解质接触面调整材料所形成。

[0037] 请参阅图2e,其相较于图2d的实施例的差异在于该第一壳层21与/或第二壳层22的外表面还掺杂/设置有数个第一掺杂物14。请参阅图2f,其相较于图2e的实施例的差异在于该第一壳层21与/或第二壳层22是混有第二掺杂物15。

[0038] 请参阅图3a,其是含有本发明的固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统的又一个实施例示意图。如图所示,此混合式电解质系统3包含有第一颗粒11,其为第一无机固态电解质;第二颗粒12,其为第二无机固态电解质或活性材料;第一壳层21,其包覆该第一颗粒11的外表面;第二壳层22,其包覆该第二颗粒12的外表面;以及桥接部13,其位于该第一壳层21与该第二壳层22之间,并且连接或者说是接着该第一壳层21与该第二壳层22;其中该第一壳层21、该第二壳层22与该桥接部13皆是由该固态电解质接触面调整材料所形成,并且该固态电解质接触面调整材料成为该第一颗粒与第二颗粒面到面的离子传递途径。

[0039] 请参阅图3b,其相较于图3a的实施例的差异在于该桥接部13未与该第一壳层21以及该第二壳层22接触的面上还掺杂/设置有数个第一掺杂物14。请参阅图3c,其相较于图3b的实施例的差异在于该第一掺杂物14还延伸设置于该第一壳层21与/或第二壳层22的外表面。

[0040] 请参阅图3d,其相较于图3c的实施例的差异在于组构成该第一壳层21、第二壳层22与桥接部13的固态电解质接触面调整材料是混有第二掺杂物15。

[0041] 请参阅图3e,其相较于图3d的实施例的差异在于第一掺杂物14还延伸设置于该第一壳层21与/或第二壳层22的外表面。

[0042] 在上述各实施例中,当第二颗粒12是活性材料时,该混合式电解质系统可应用在极层,并且第二颗粒12的表面更可以形成有人工钝性膜,以避免电解质(固态电解质接触面调整材料)对活性材料产生的结构退化,以及所导致的表面电导率降低和锂离子穿过表面层的速率降低。举例来说,如图1g,第二颗粒12表面还可以形成有人工钝性膜16。或者如图2g、图2h与图3f所示,第二颗粒12表面还可以形成有人工钝性膜16。此人工钝性膜16夹设于第二颗粒12与第二壳层22之间。人工钝性膜16主要目的在于减少或避免固态电解质接触面调整材料成分与第二颗粒12的过度接触。人工钝性膜16可依据离子传递性与否,而区分为非固态电解质系列与固态电解质系列。人工钝性膜16的厚度概略来说是小于100纳米。非固态电解质系列可以是导电材料、不具有锂离子的陶瓷材料或者此两种材料的混合。不含锂的陶瓷材料可选自氧化锆、氧化硅、氧化铝、氧化钛或氧化镓等。

[0043] 当第二颗粒11选自无机固态电解质或钝性陶瓷材料时,此混合式电解质系统可以应用于隔离层,且混合式电解质系统需具有离子供应材料,例如盐类。再者,当第一颗粒11与第二颗粒12皆为无机固态电解质且不具备有壳层的架构时,第一颗粒11与第二颗粒12必需视应用于电池组件的位置来选择材料种类,举例来说,当该混合式电解质系统是应用在正极侧,该第一颗粒11与第二颗粒12可以选择磷酸锂铝钛(LATP)或者是锂兰锆氧(LLZO),

而当混合式电解质系统是应用在负极侧,该第一颗粒11与第二颗粒12可以选择LLZO,以避免含有钛元素的LATP使用在负极时产生还原反应。然而,当第一颗粒11与第二颗粒12外表面具备有壳层时,就无需依据极层类别(正极或负极)来调整固态电解质使用的类别,也就是说第一颗粒11与第二颗粒12都可以是成本较低的LATP并且应用于正负极。

[0044] 综上所述,本发明所述的第一掺杂物14可选自三种型态,第一种型态是固态电解质,且粒径小于第一颗粒11与第二颗粒12;第二种型态是钝性陶瓷材料,其除了可以减少固态电解质接触面调整材料的使用量外,可作为成膜加强材料;第三种型态是导电材料,其主要是应用极层内的时候。第一种型态与第二种型态是极层与隔层都可适用。

[0045] 本发明所述的第二掺杂物15的粒径或者说是尺寸是纳米级,并且同样可选自三种型态,第一种型态是固态电解质;第二种型态是钝性陶瓷材料,其除了可以减少固态电解质接触面调整材料的使用量外,可作为成膜加强材料;第三种型态是导电材料,其主要是应用极层内的时候。第一种型态与第二种型态是极层与隔层都可适用。

[0046] 举例来说,第二颗粒12为活性材料时,固态电解质调整材料(作为桥接部与/或者壳层)所混入或者说填充的第二掺杂物(纳米级颗粒)15可以是固态电解质、钝性陶瓷材料,也可以是导电物质,或者上述材料任二种以上的混合。同样的,若第二颗粒12为活性材料时,第一颗粒11、第二颗粒12表面,或者是第一壳层21、第二壳层22、桥接部13任一表面可设置有第一掺杂物14,此第一掺杂物14可以是固态电解质、钝性陶瓷材料,也可以是导电物质,或者上述材料任二种以上的混合。

[0047] 请参阅图4,其是本发明的固态电解质接触面调整材料与化物固态电解质LATP在低频与高频下的离子传导特性图表,在此图中,曲线A代表LATP,曲线B代表本发明的不含离子供应材料的固态电解质接触面调整材料,曲线C代表含有本发明的固态电解质接触面调整材料的混合式电解质系统(可视为重量百分比为70%A及30%B混合而成),其是不含有离子供应材料,且LATP等同于说明书中的第一颗粒。曲线D是曲线C的成分加入锂离子。由图中可知,在高频区时,氧化物固态电解质LATP离子传导性较佳,因此,可知在高频状态时,离子的移动方式倾向于以在固态氧化物均相结构内为主,此均相结构泛指晶体内或是玻璃质或是固溶体的均质结构,反观在中低频区时,本发明的不含离子供应材料的固态电解质接触面调整材料表现较佳,因此可知在中低频区状态时,离子的移动方式主要是固/固界面(异相)为主。而本发明的固态电解质接触面调整材料因为产生较佳的面面接触模式(近似液态的浸润接触)而有较佳表现。所以,本发明的混合式电解质是采A曲线与B曲线的成分在特定比例进行混合,由图中可得知后,经这样的混合方式下,离子传导特性(曲线C或D)能够达到最佳的中低频与高频均优性。

[0048] 此外,由图4的曲线C可发现,当选用体积百分比为 A_0 的接触面调整材料与体积百分比为 B_0 ($A_0+B_0=100$, A_0 为30~40, B_0 为70-60)的固态电解质进行混合所得的混合式固态电解质系统(当第二掺杂物15为固态电解质时也含括在百分比B),若该接触面调整材料是用于接触极层中的活性材料时,此混合式电解质系统内固态电解质调整材料与固态电解质的比例可适当调整为接触面调整材料为 A_1 ,固态电解质的量为 B_1 , $A_1+B_1=100$, $50<A_1<100$ 。反之,若此混合式电解质系统是远离活性材料时,固态电解质调整材料的体积占整个混合式电解质系统为 A_2 ,固态电解质为 B_2 , $A_2+B_2=100$, $50<B_2<100$,如此一来,将可以更有效符合接近活性材料的是低频传导需求,高频的传导需求是位于远离活性材料的位置,因此使用较

高的固态电解质含量。也就是说,随着距离活性材料的外表面由近到远,接触面调整材料在混合式固态电解质系统是呈现高到低的降幅体积比含量分布。换句话说,使用此混合式电解质系统所组成的电池,该电池包含有活性材料层与隔离层,当该混合式电解质系统应用在该隔离层时,该固态电解质接触面调整材料的体积含量小于该混合式电解质系统中的固态电解质的体积含量。当该混合式电解质系统应用在该活性材料层时,越接近活性材料表面,该固态电解质接触面调整材料的体积含量相较于该混合式电解质系统中的固态电解质的体积含量越高。

[0049] 综上所述,本发明提出一种应用于电化学系统(例如锂离子二次电池)的崭新固态电解质接触面调整材料及其混合式电解质系统。此固态电解质调整材料主要使用了可供金属离子在材料内部移动的聚合物基材与能够解离金属盐并且作为增塑剂的添加材料所混合而成,以在氧化物固态电解质颗粒与另一颗粒材料的接触接触面上形成较近似液态的浸润接触或者说是面到面的接触型态,由此有效降低氧化物固态电解质的高界面阻抗问题。

[0050] 唯以上所述者,仅为本发明的较佳实施例而已,并非用来限定本发明实施的范围。故即凡依本发明申请范围所述的特征及精神所为的均等变化或修饰,均应包括于本发明的权利要求书内。

[0051] 【附图标记说明】

[0052]	1、2、3	混合式电解质系统
[0053]	11	第一颗粒
[0054]	12	第二颗粒
[0055]	13	桥接部
[0056]	14	第一掺杂物
[0057]	15	第二掺杂物
[0058]	16	人工钝性膜
[0059]	21	第一壳层
[0060]	22	第二壳层

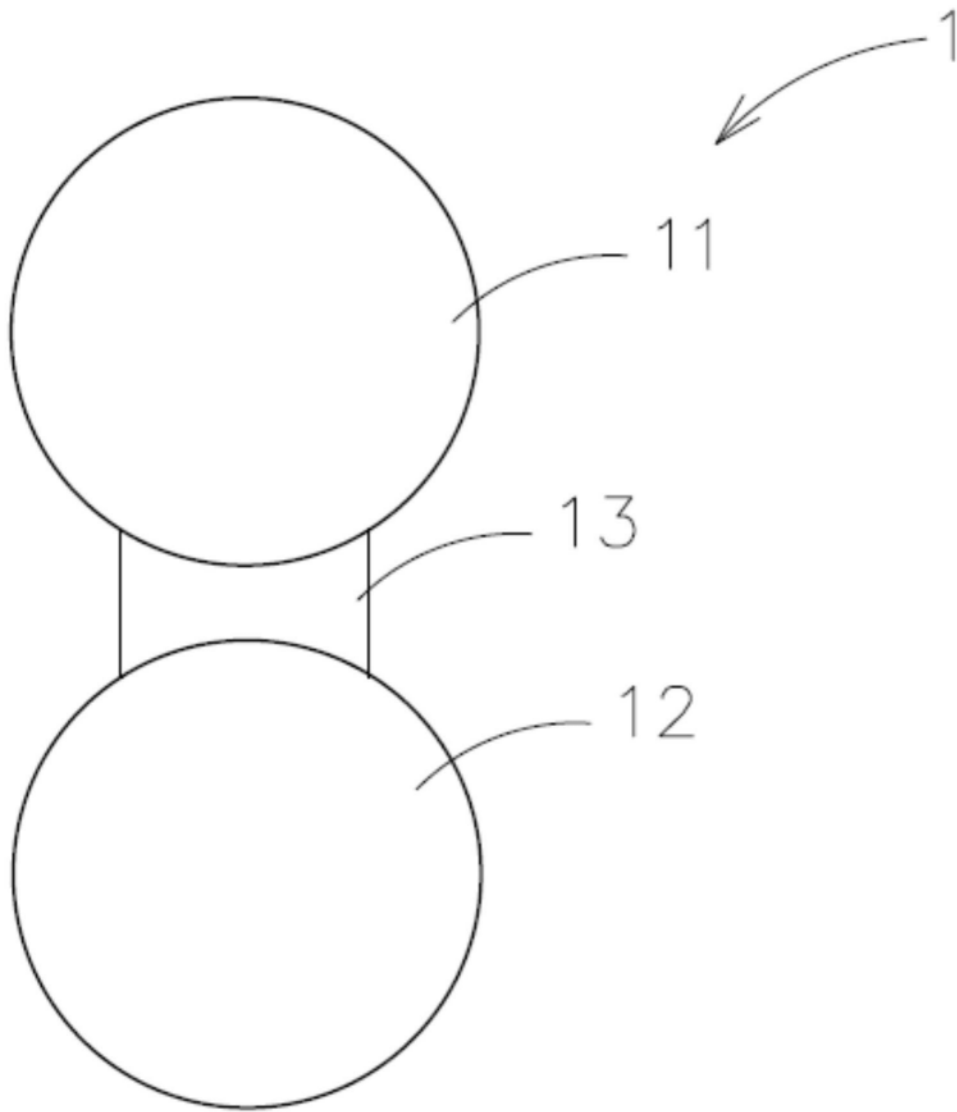


图1a

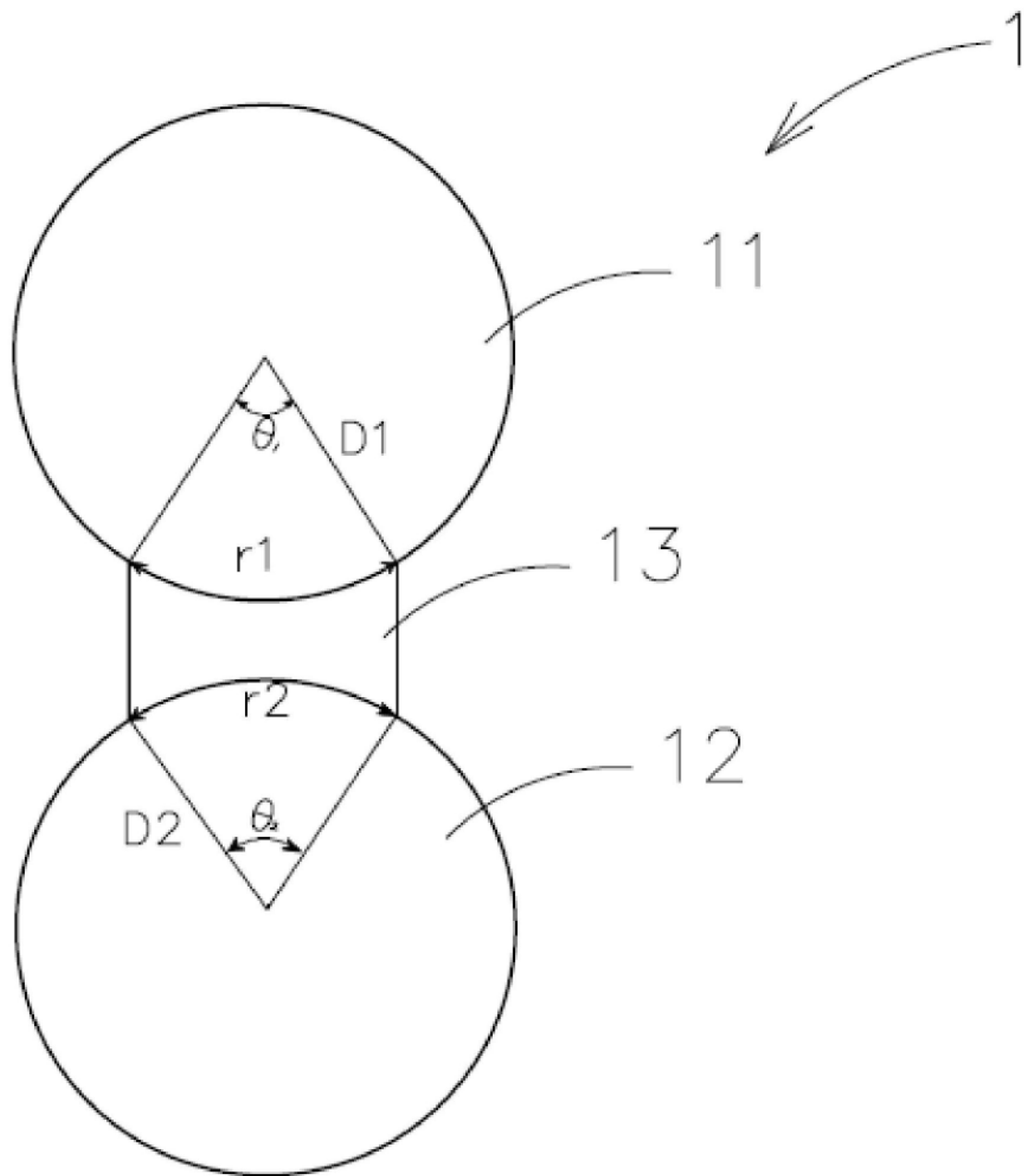


图1b

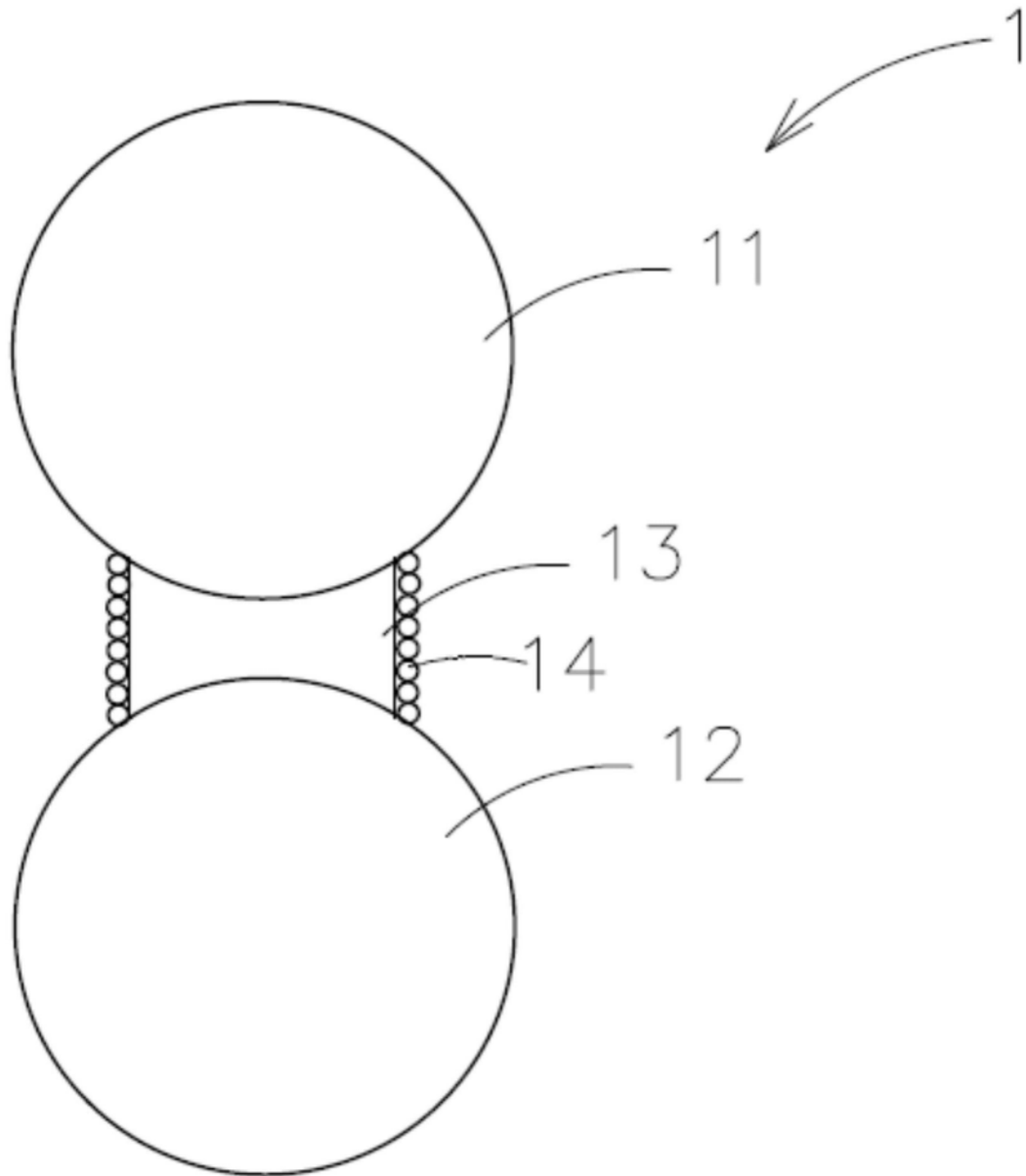


图1c

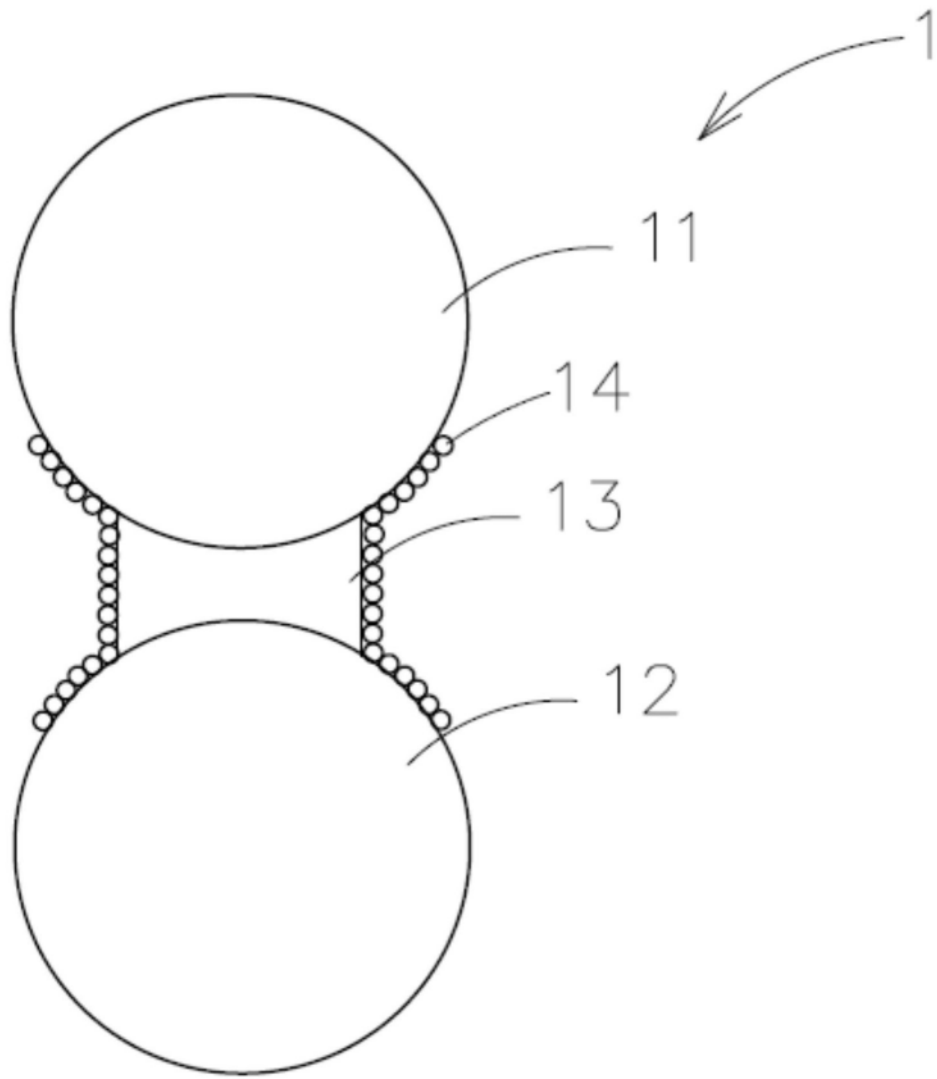


图1d

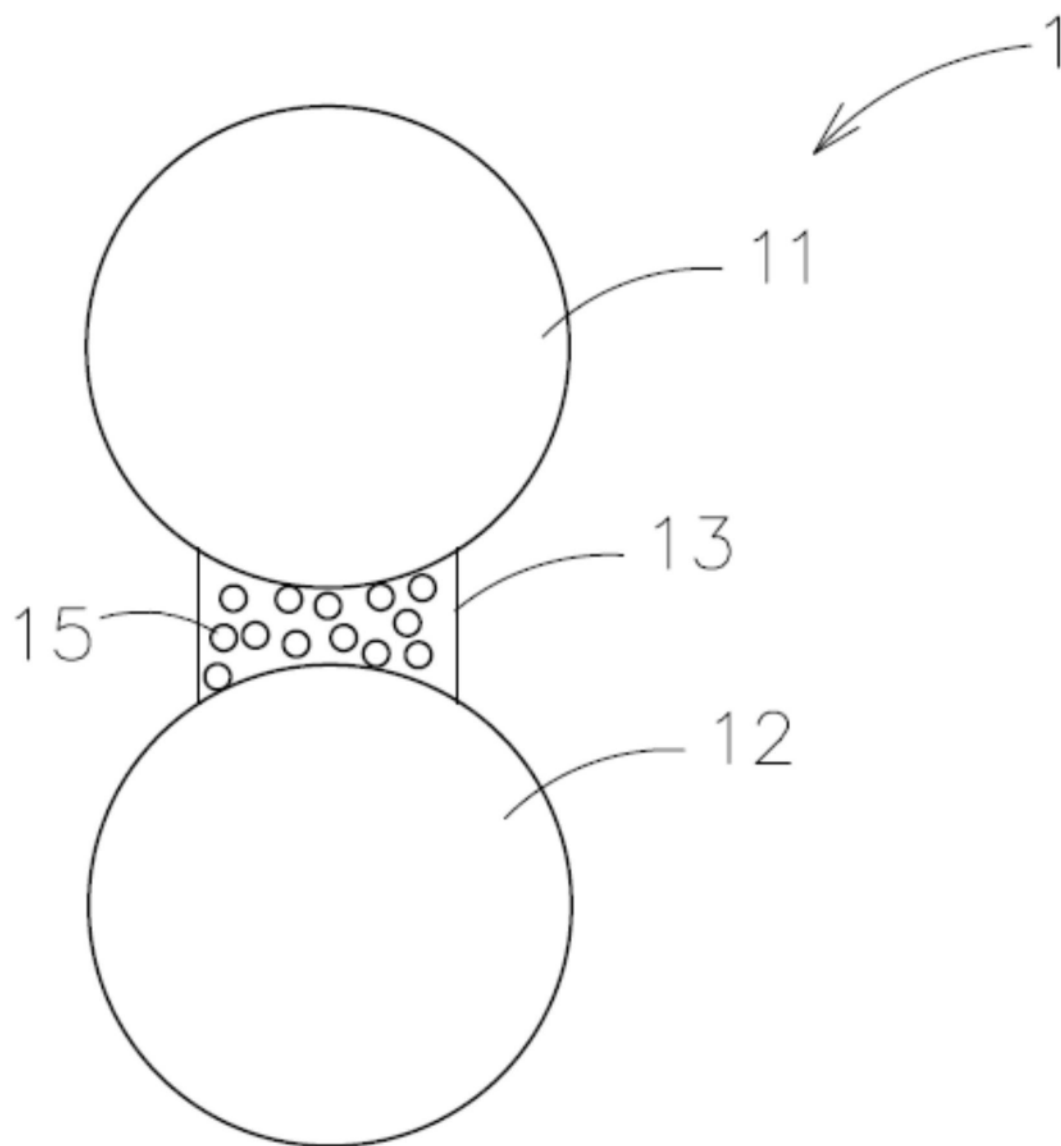


图1e

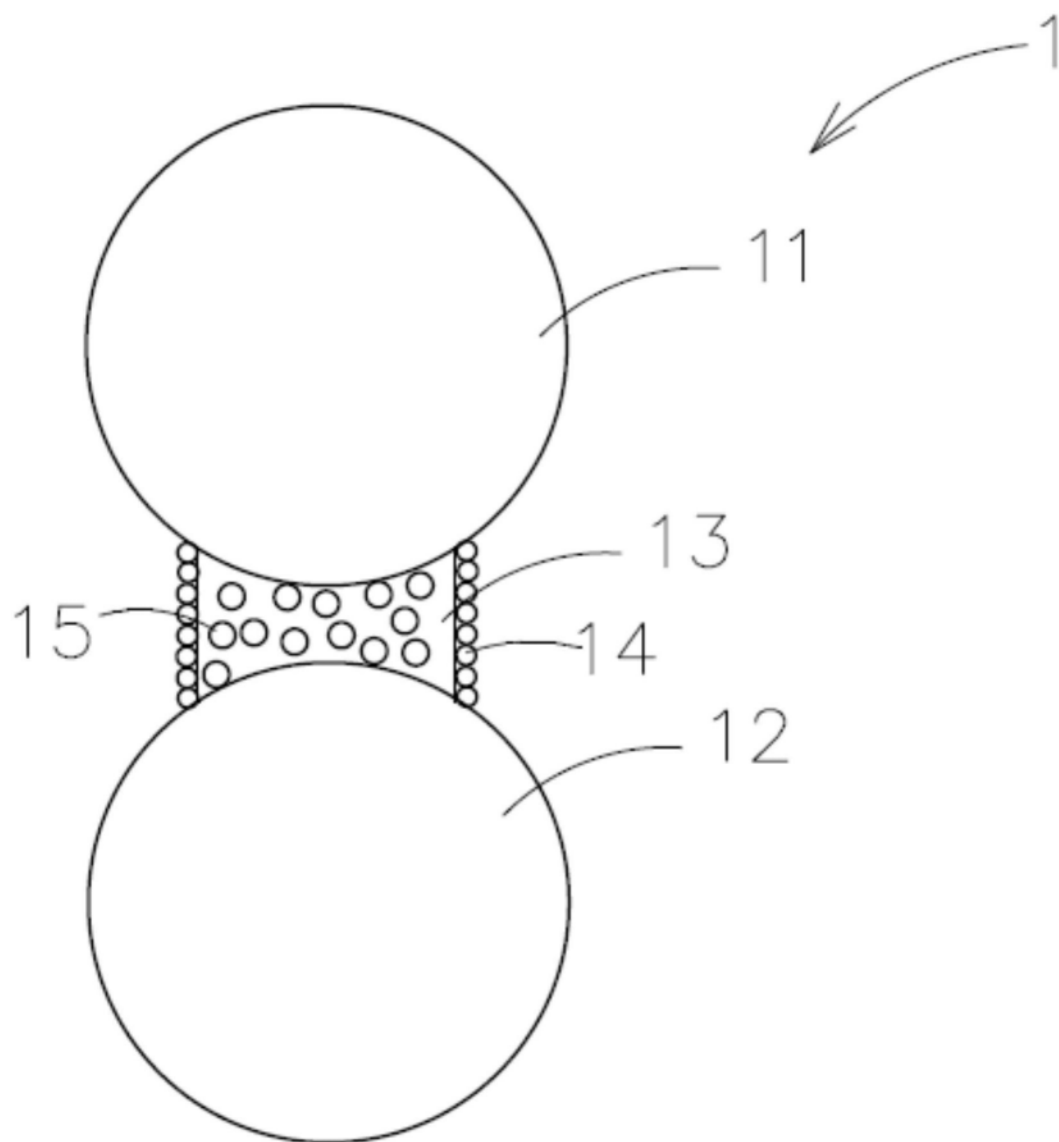


图1f

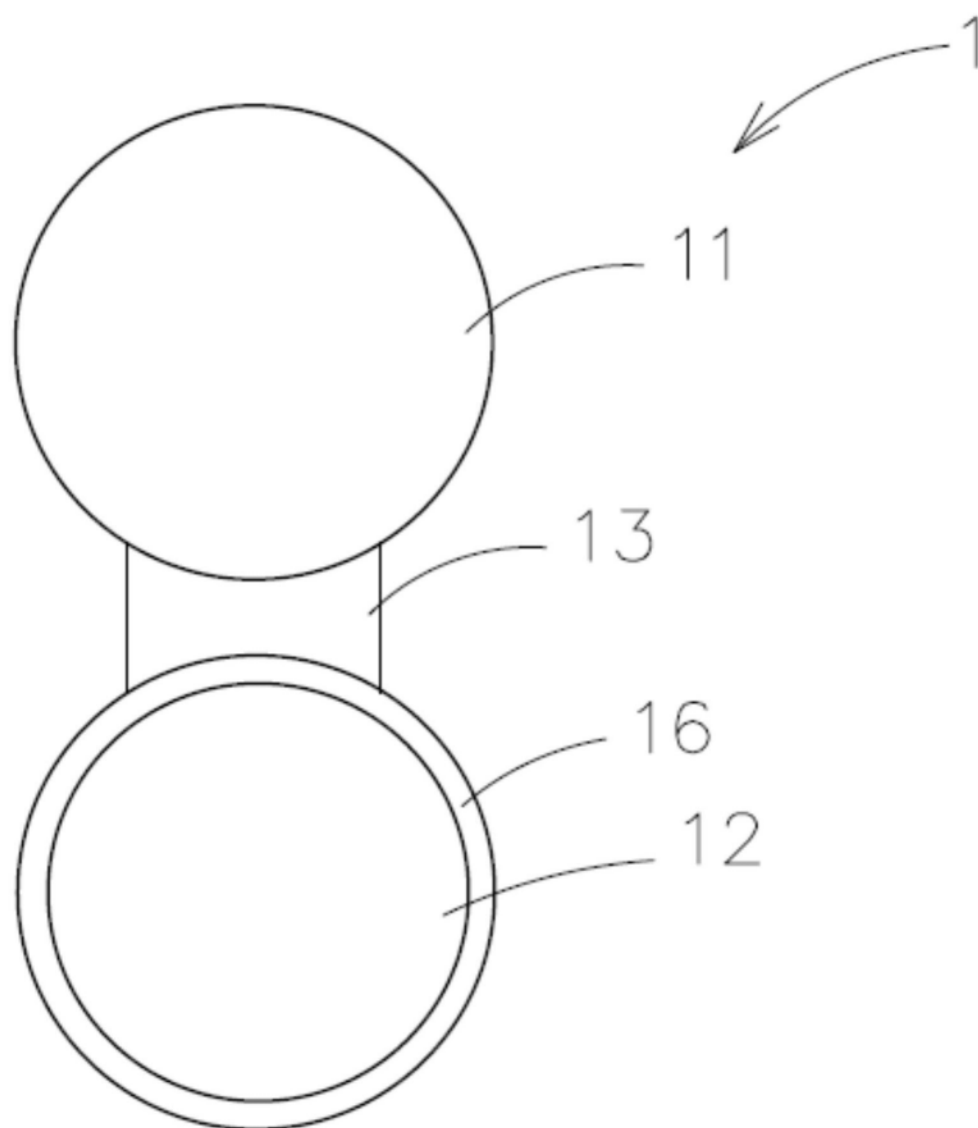


图1g

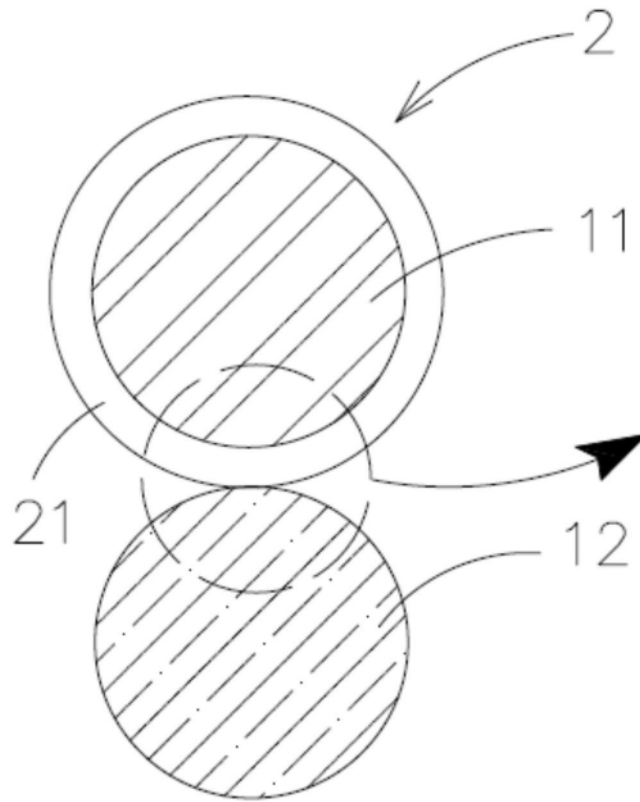


图2a

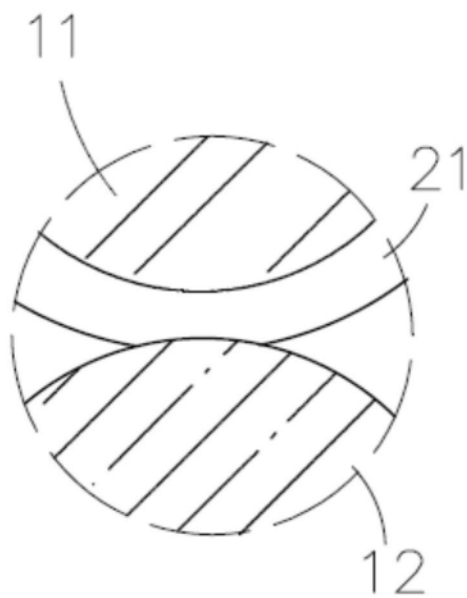


图2a'

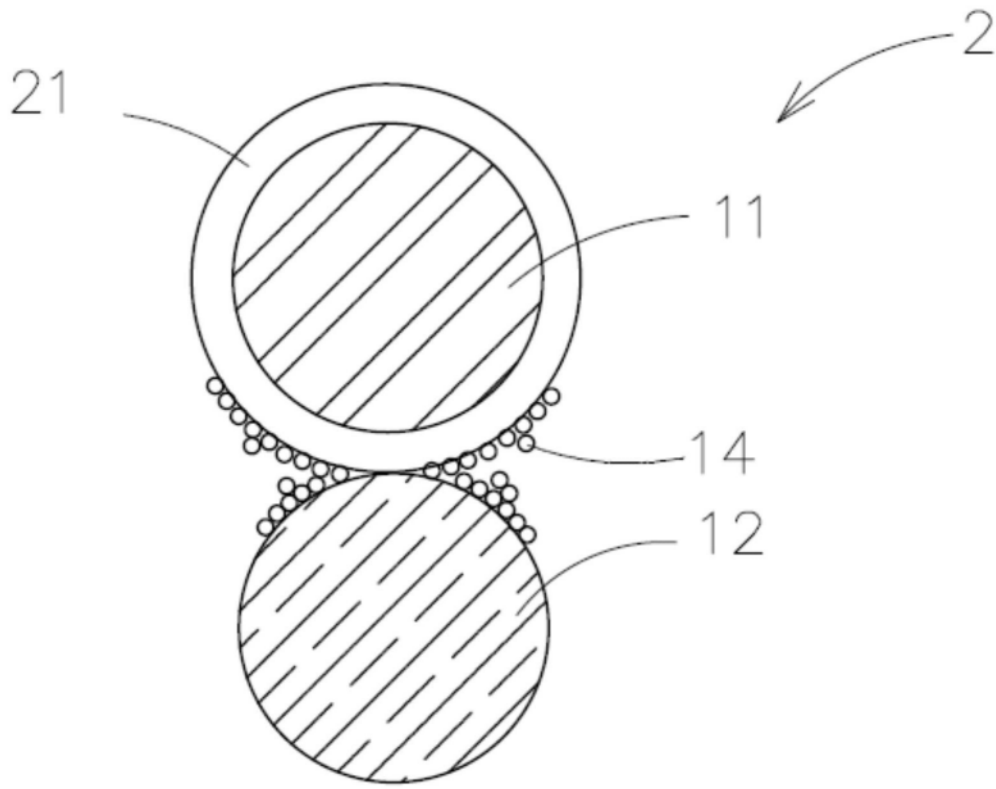


图2b

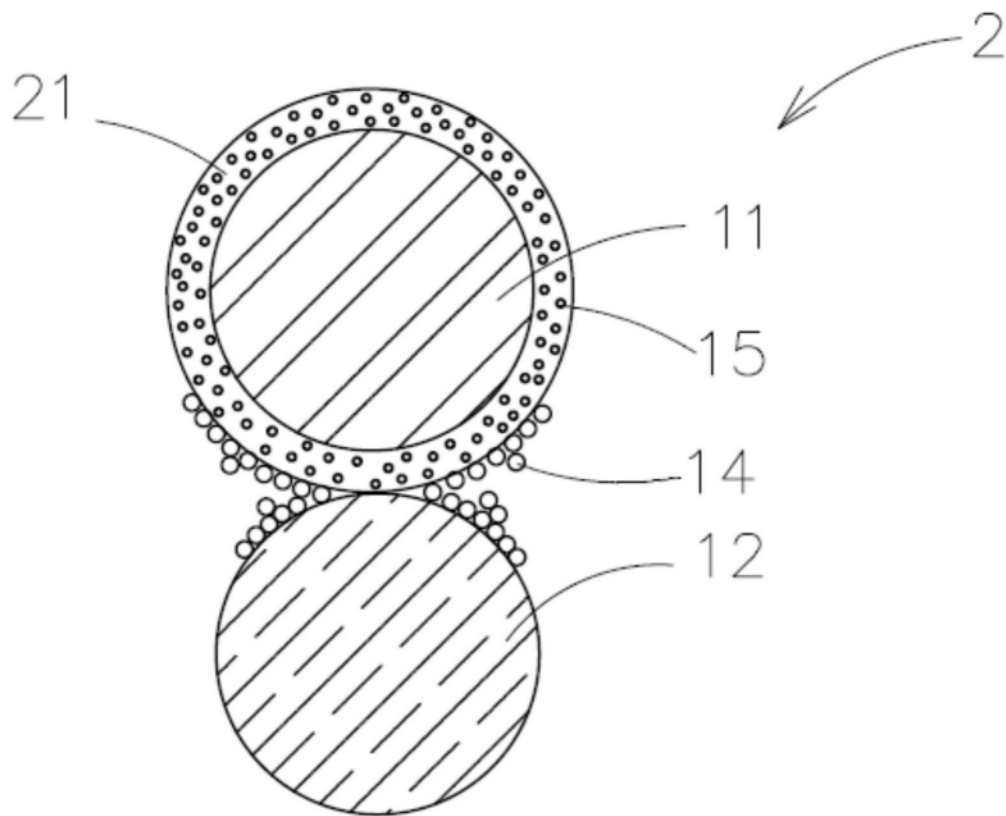


图2c

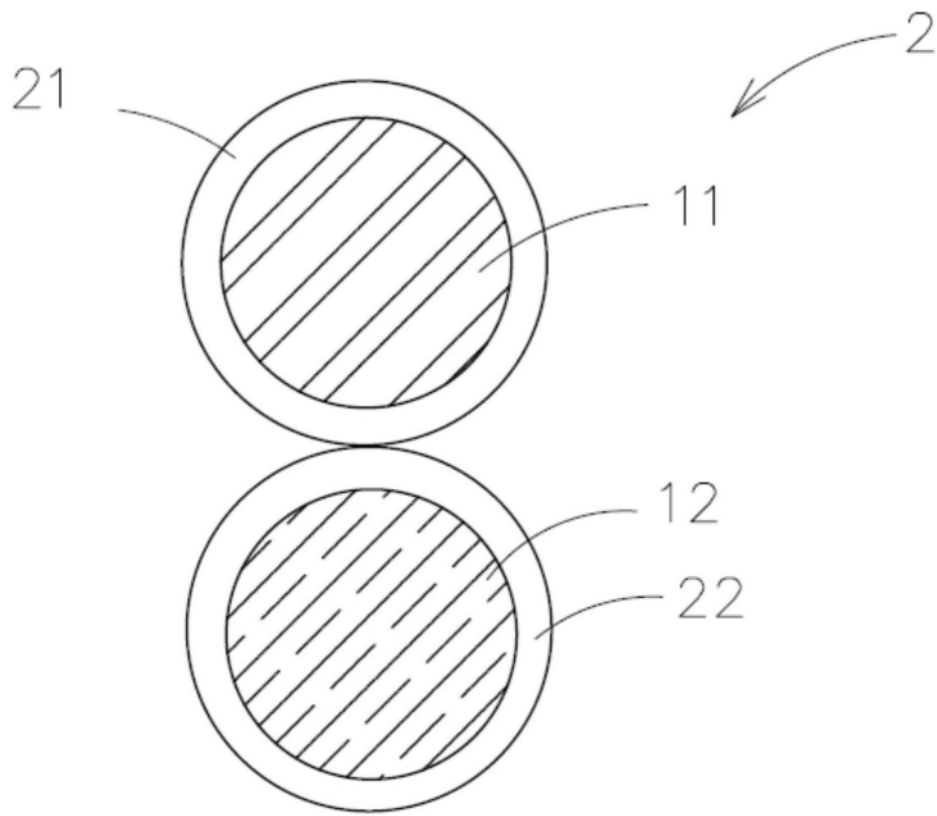


图2d

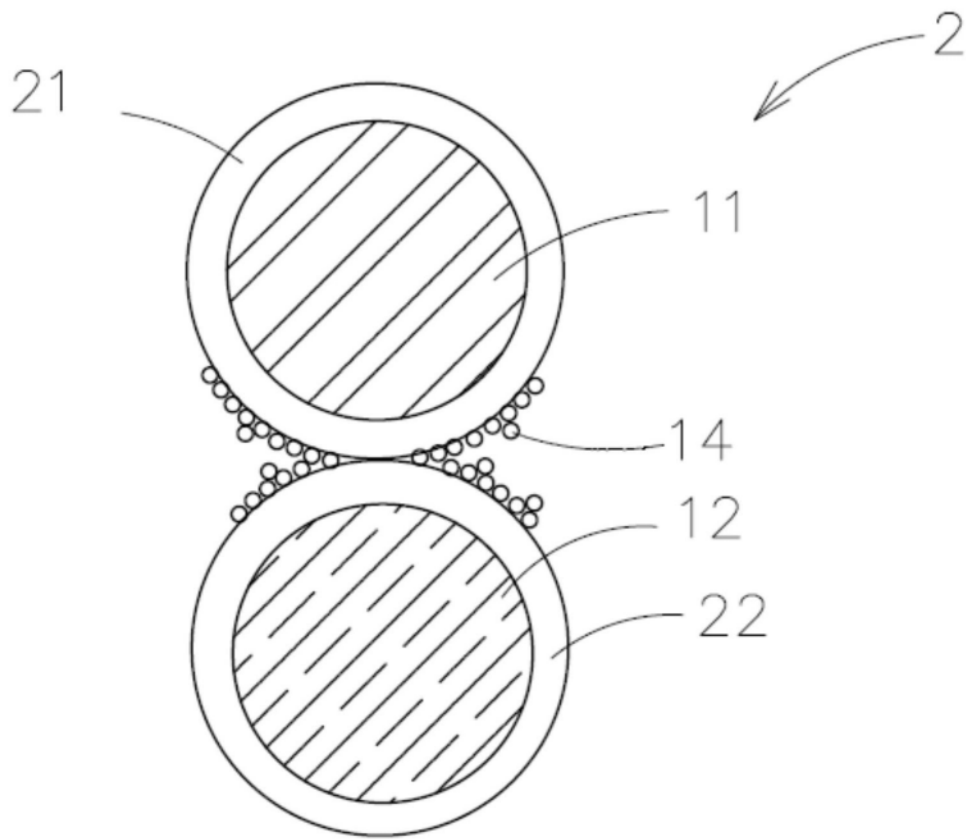


图2e

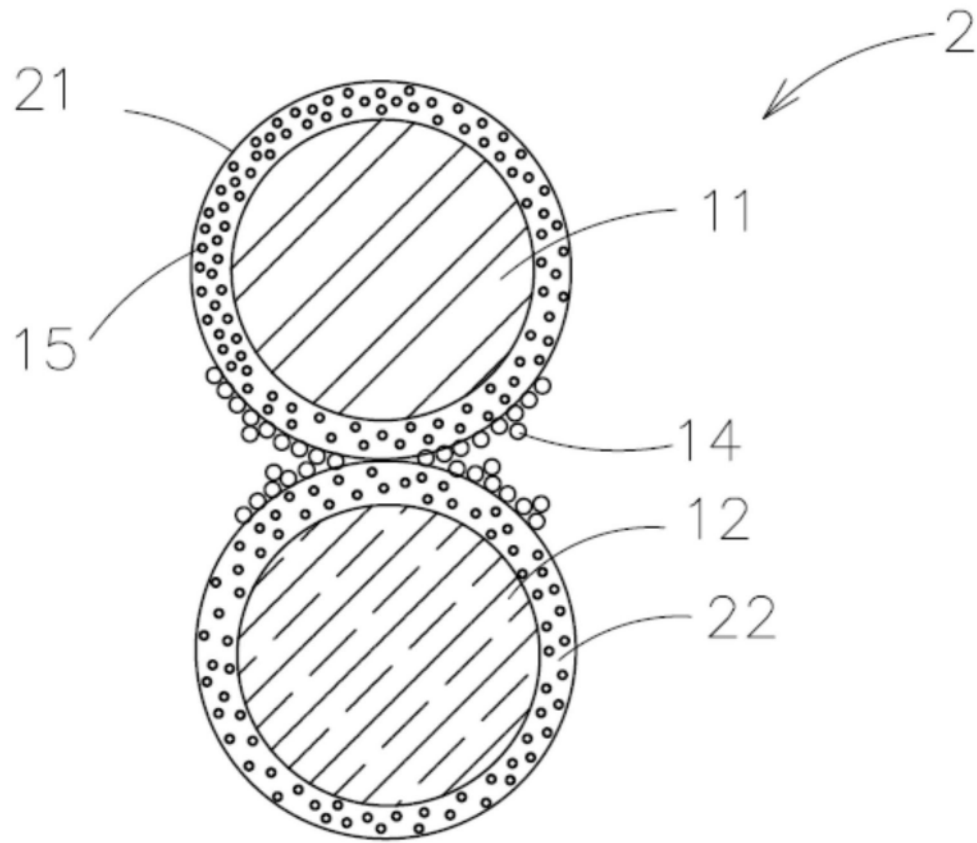


图2f

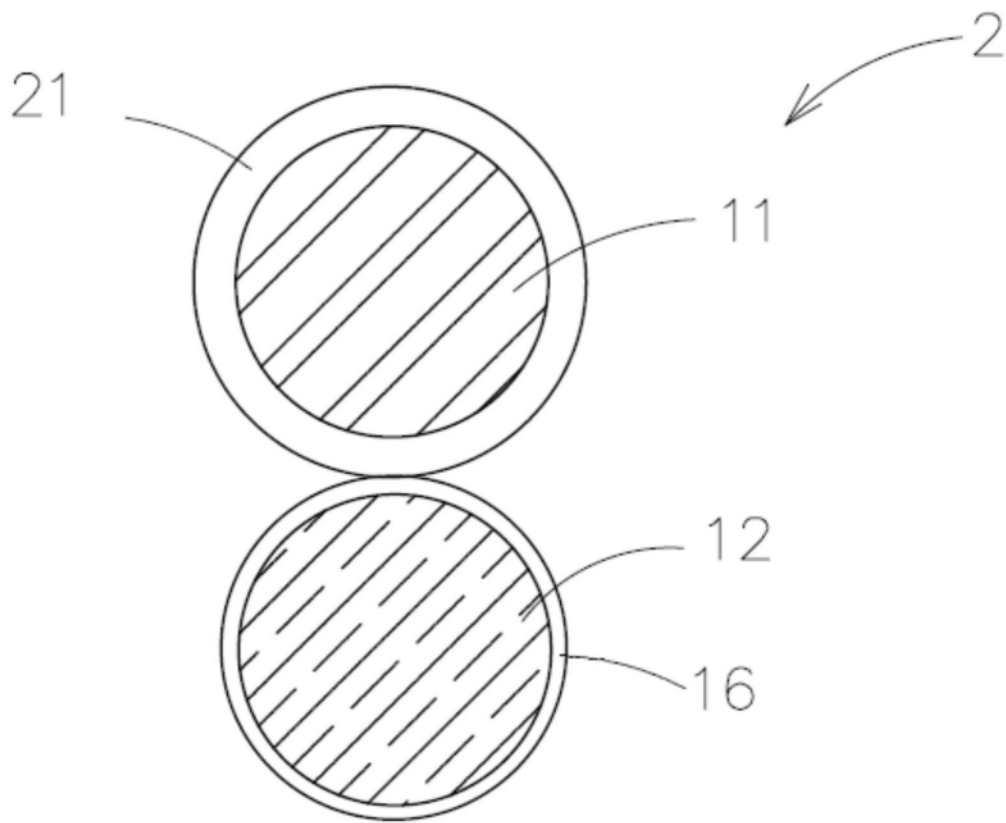


图2g

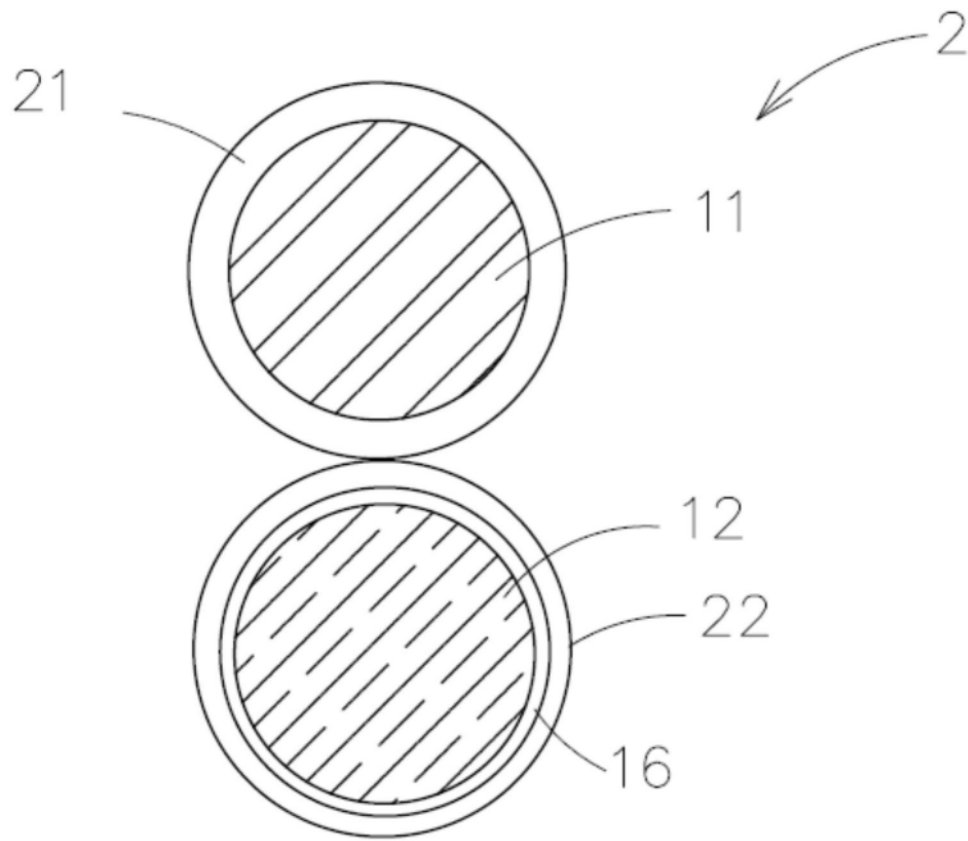


图2h

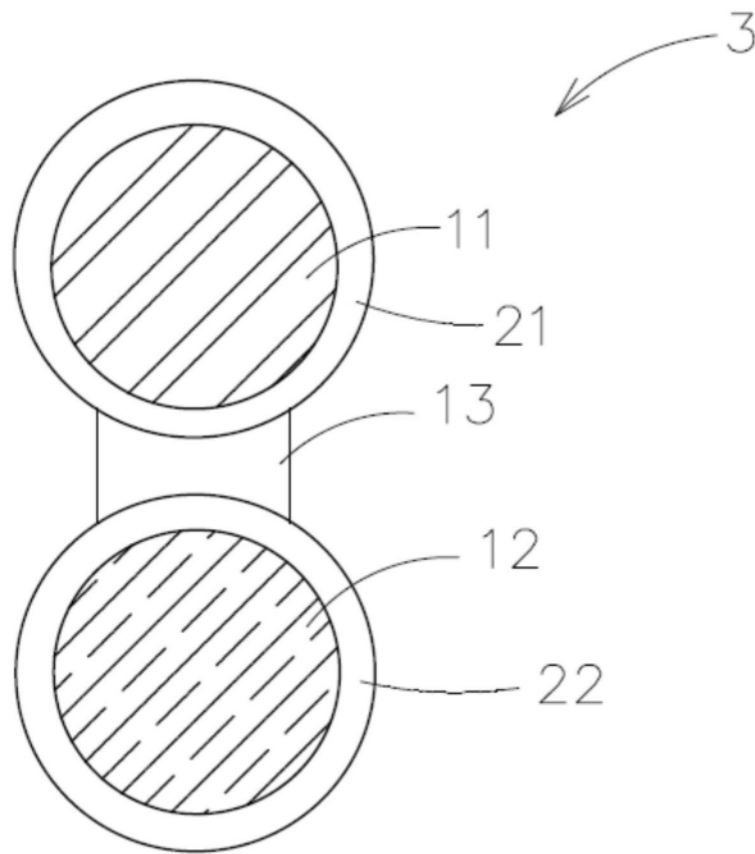


图3a

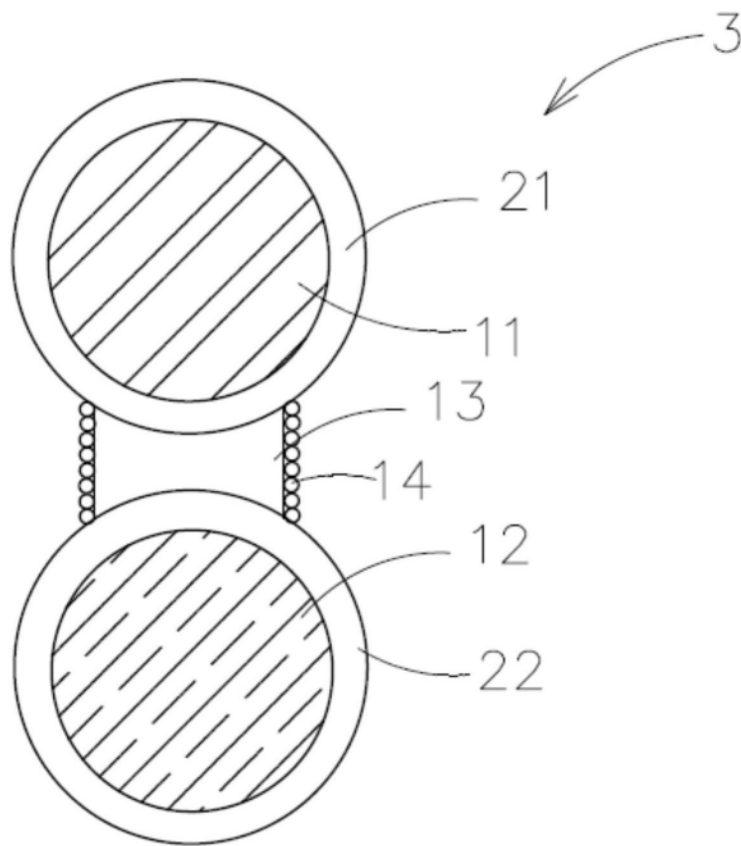


图3b

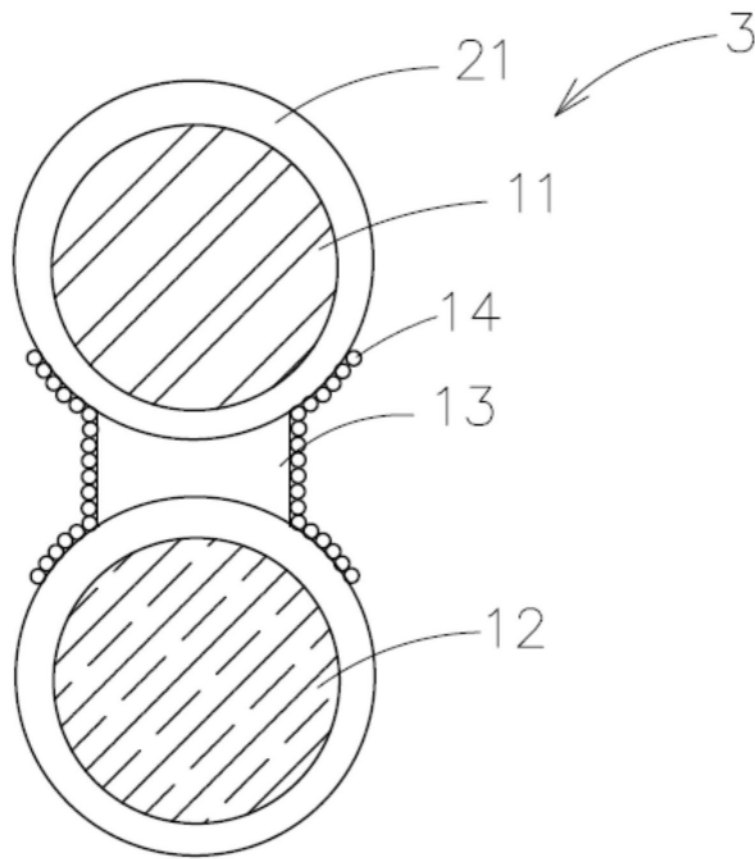


图3c

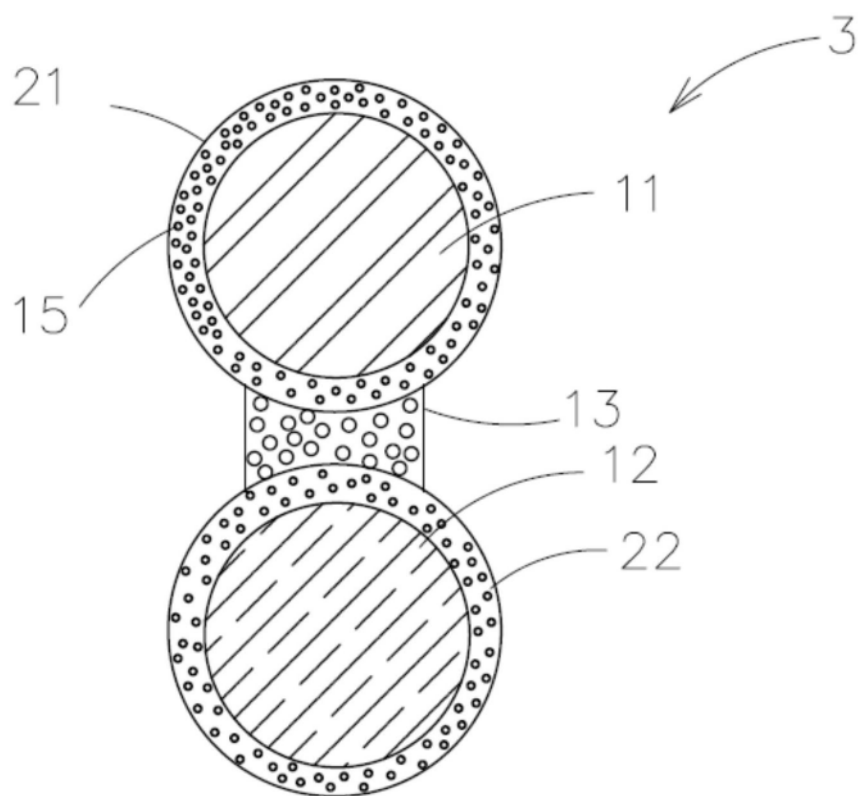


图3d

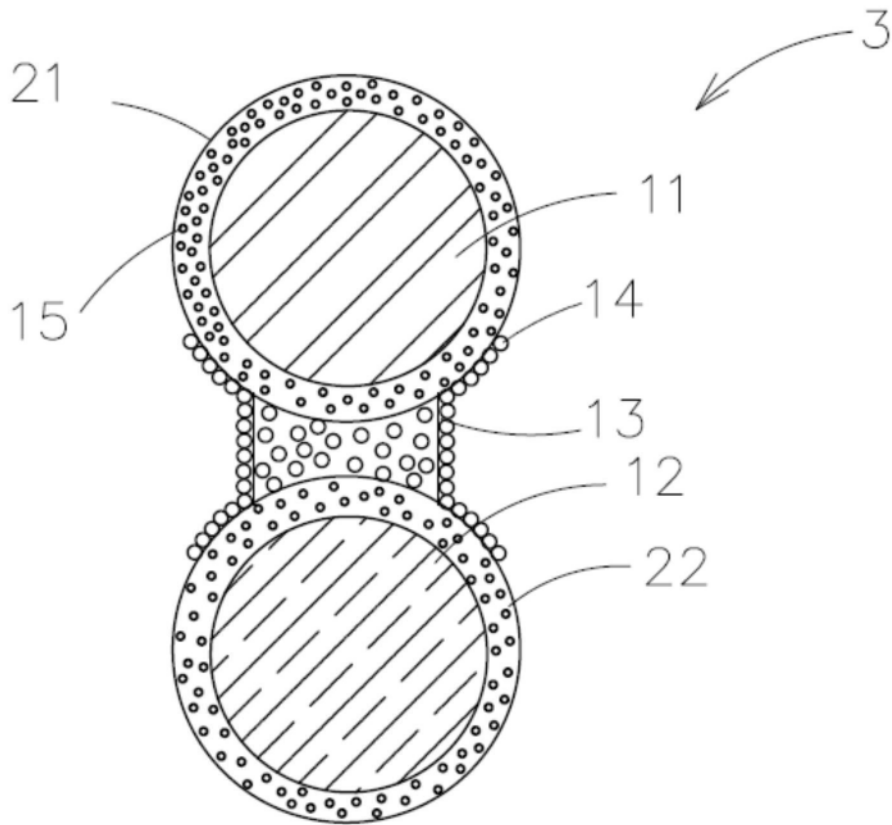


图3e

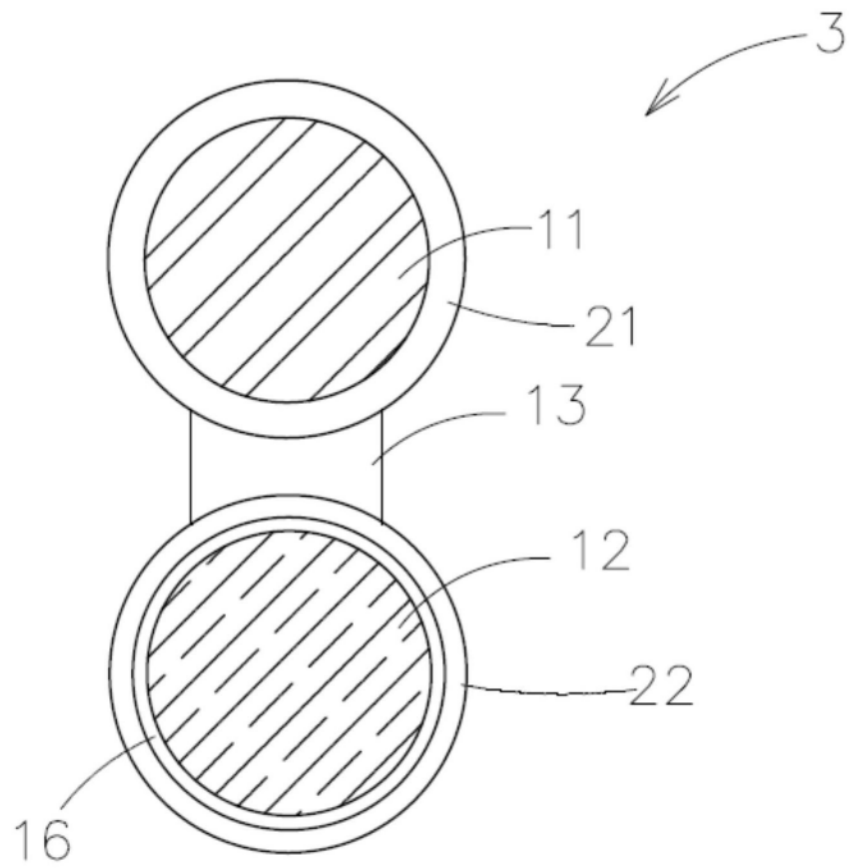


图3f

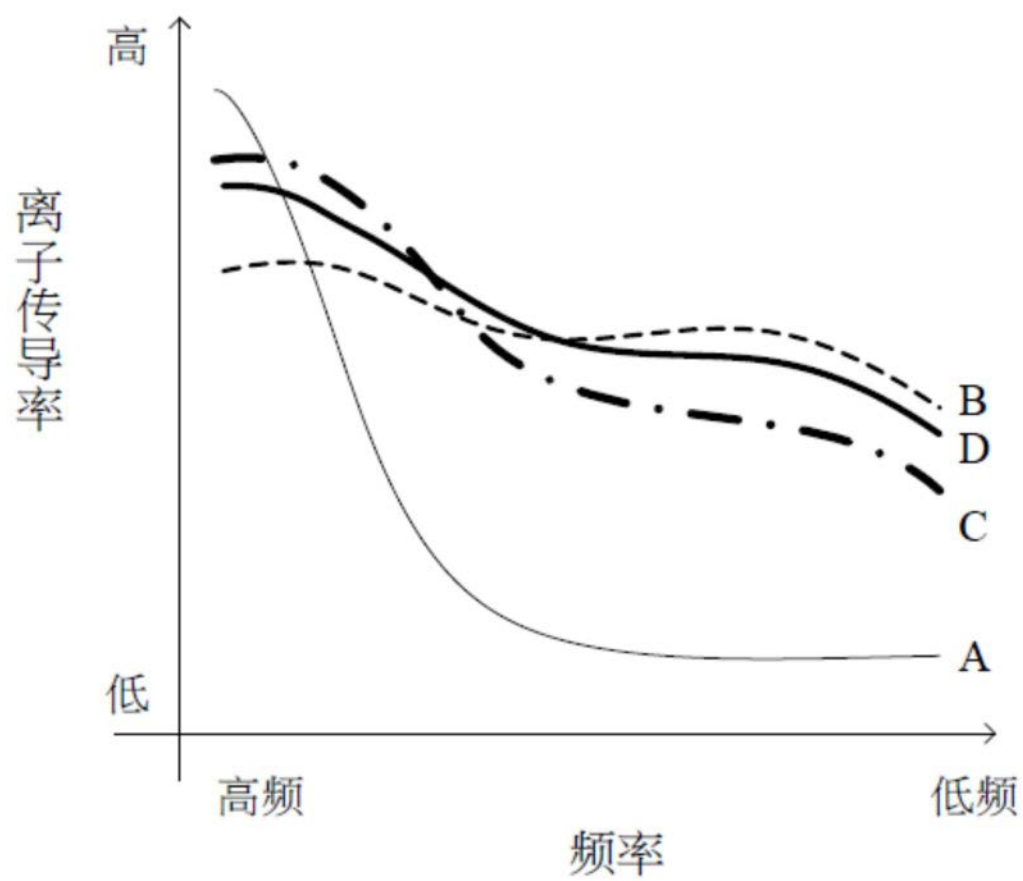


图4