



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1925203 B

(45) 授权公告日 2012.08.22

(21) 申请号 200610126633.2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2006.08.31

JP 特开 2004-171995 A, 2004.06.17, 说明书第 15 和 20-22 段、附图 1.

(30) 优先权数据

2005-251266 2005.08.31 JP

审查员 朱科

(73) 专利权人 株式会社小原

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 印田靖

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

H01B 1/00 (2006.01)

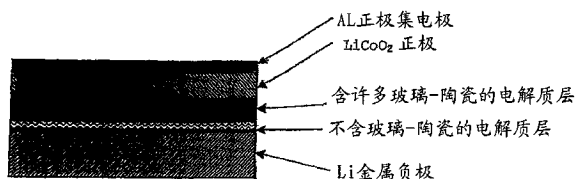
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锂离子二次电池和用于其的固体电解质

(57) 摘要

锂离子二次电池和用于其的固体电解质,用于锂离子二次电池的固体电解质的叠层为至少两层。该叠层的最厚的层包括锂离子导电晶体,优选锂离子导电玻璃-陶瓷,其主要层为 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, 其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 。在优选实施方案中,包括锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层的厚度是 $150 \mu\text{m}$ 或以下,而不包含锂离子导电玻璃-陶瓷或者仅仅包含少量的锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层的厚度是 $50 \mu\text{m}$ 或以下。



1. 一种固体电解质,其不使用电解溶液,其具有至少三层,
其中叠层中的最厚的层位于叠层的中间且以全部固体电解质为基础包含 50 质量%以上的锂离子导电晶体,

且其它两层各自分别位于叠层的顶部和底部,且包含有机聚合物和以全部固体电解质为基础包含 30 质量%以下的锂离子导电晶体,

位于叠层的顶部和底部其它两层各自的厚度为 50 μm 以下,

且其中该锂离子导电晶体是 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, 其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 。

2. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中该叠层电解质的厚度为 200 μm 以下。

3. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中包含锂离子导电晶体的最厚的电解质层的厚度是 150 μm 以下。

4. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中该锂离子导电晶体的离子导电率为 10^{-4}Scm^{-1} 以上。

5. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中该叠层的最厚的层中所含的锂离子导电晶体是平均粒径为 20 μm 以下的粉末。

6. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中锂离子导电晶体是锂离子导电玻璃-陶瓷所包含的晶体。

7. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中锂离子导电晶体是锂离子导电玻璃-陶瓷所包含的晶体,该叠层的最厚的层以全部固体电解质为基础包含 60 质量%以上的锂离子导电玻璃-陶瓷。

8. 如权利要求 6 所述的固体电解质,其中该叠层电解质 的厚度是 200 μm 以下。

9. 如权利要求 6 所述的固体电解质,其中包含锂离子导电玻璃-陶瓷的最厚的电解质层的厚度是 150 μm 以下。

10. 如权利要求 6 所述的固体电解质,其中该锂离子导电玻璃-陶瓷的离子导电率为 10^{-4}Scm^{-1} 以上。

11. 如权利要求 6 所述的固体电解质,其中该叠层的最厚的层中所含的锂离子导电玻璃-陶瓷是平均粒径为 20 μm 以下的粉末。

12. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中该叠层电解质的离子导电率是 10^{-5}Scm^{-1} 以上。

13. 如权利要求 6 所述的固体电解质,其中以摩尔%计,该锂离子导电玻璃-陶瓷包含

Li_2O 12-18%

$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ 5-10%

$\text{TiO}_2+\text{GeO}_2$ 35-45%

SiO_2 1-10%和

P_2O_5 30-40%。

14. 如权利要求 1 所述的固体电解质,其中该叠层电解质的最厚的层包含锂离子导电晶体,该晶体不含妨碍离子导电的孔隙或者晶界。

15. 一种锂离子二次电池,其包含如权利要求 1-6 中任一项所述的固体电解质。
16. 一种锂离子二次电池,其包含如权利要求 7-11、13 中任一项所述的固体电解质。
17. 如权利要求 16 所述的锂离子二次电池,在其正极和负极中包含与所述固体电解质中所含的那些相同的玻璃-陶瓷和有机聚合物。

锂离子二次电池和用于其的固体电解质

技术领域

[0001] 本发明涉及一种主要适用于锂离子二次电池的固体电解质和包括这种固体电解质的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 过去,这样的一种电解质通常用于锂离子二次电池,在这种电解质中,用无水电解液浸渍具有微孔的薄膜(称作隔板)。近来,相比于所述基于液体的电解质,更加关注使用由聚合物制成的聚合物电解质的锂离子二次电池(聚合物电池)。

[0003] 这种聚合物电池使用以凝胶形式制成的电解质,其中用液体电解液浸渍聚合物。因为它使液体电解液保持在聚合物中,它具有以下优点:极小可能渗漏液体并因此提高了电池的安全性,和在选定电池结构时具有更大的自由度。

[0004] 因为所述聚合物电解质的锂离子导电率低于仅含电解液的电解质的导电率,存在着减少聚合物电解质厚度的做法。然而在厚度减小的所述聚合物电解质中出现了问题,因为其机械强度降低,在电池生产期间聚合物电解质变得容易断裂,导致正极和负极间的短路。

[0005] 因此,如公开的日本专利 Laid-open No. 06-140052 所公开的,建议通过向电解质添加无机氧化物如氧化铝并由此增加其机械强度提供一种固体电解质。作为这样的无机氧化物,除了氧化铝以外的无机氧化物如二氧化硅和铝酸锂也被建议过。

[0006] 然而,向固体电解质添加所述无机氧化物如氧化铝引起的问题是电解质中的锂离子导电率的显著降低。此外,当在包括这种固体电解质的锂离子二次电池中反复充电和放电时,电解质与所述无机氧化物反应,导致锂离子二次电池的充电-放电循环特性的退化。

[0007] 一种使用无机固体电解质作为锂离子二次电池电解质的全固体电池也被建议过。全固体电池在安全方面具有优势,因为它没有使用可燃的有机溶剂如电解液,并且因此没有液体渗漏或者燃烧的危险。然而,在全固体电池中,其正极、电解质和负极全部由固体制成,因此,这些组分各自间的紧密接触难以实现,结果,界面电阻趋向于增加。在这种情况下,因为锂离子通过电极和电解质间的界面的抗迁移性如此大,以致难以实现具有高输出的电池。

[0008] 本发明的目的是解决在实现固体电解质和引入固体电解质的锂离子二次电池中由于低锂离子导电率所带来的问题,并且提供一种固体电解质,其具有高电池容量和极好的充电-放电特性而不使用电解液,由此能够长时间稳定使用、易于在工业生产中制造和加工。

[0009] 本发明的另一个目的是提供使用这种固体电解质的锂离子二次电池。

发明内容

[0010] 对许多能够用于锂离子二次电池的电解质的研究和实验使得本发明的发明人得到了实现本发明的研究结果,即通过形成具有某一特定组成的锂离子导电玻璃-陶瓷粉末

和某一特定组成的离子导电有机聚合物的薄板形式的固体复合电解质,可以实现比常规聚合物电解质明显更高的锂离子导电率。就其中这种固体电解质用作锂离子二次电池的电解质的情况来说,还已发现,通过改变在正负电极侧上的电解质的类型和特性来层压电池,同现有技术的固体电解质型电池相比,可以实现高输出和容量并且改善充电放电循环特性。

[0011] 为实现本发明上述目的,电解质具有至少两层的叠层,叠层中最厚的层包括锂离子导电晶体。

[0012] 在本发明的一个方面,一种固体电解质具有为至少两层的叠层,叠层中最厚的层包括锂离子导电晶体。

[0013] 在本发明的另一个方面中,叠层电解质的最厚的层包括 50 质量%或以上的锂离子导电晶体。

[0014] 在本发明的另一个方面中,叠层电解质的厚度为 200 μm 或者以下。

[0015] 在本发明的另一个方面中,包括锂离子导电晶体的电解质层的厚度为 150 μm 或者以下。

[0016] 在本发明的另一个方面中,不包括锂离子导电晶体或者仅仅包括少量的锂离子导电晶体的电解质层的厚度为 50 μm 或者以下。

[0017] 在本发明的另一个方面中,不包括锂离子导电晶体或者仅仅包括少量的锂离子导电晶体的电解质层包括 30 质量%或者以下的锂离子导电晶体。

[0018] 在本发明的另一个方面中,锂离子导电晶体的离子导电率为 10^{-4}Scm^{-1} 或以上。

[0019] 在本发明的另一个方面中,叠层的最厚的层中所含的锂离子导电晶体是平均粒径为 20 μm 或以下的粉末。

[0020] 在本发明的另一个方面中,锂离子导电晶体是 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, 其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 。

[0021] 在本发明的另一个方面中,叠层的最厚的层包括锂离子导电玻璃-陶瓷。

[0022] 在本发明的另一个方面中,叠层的最厚的层包括 60 质量%或以上的锂离子导电玻璃-陶瓷。

[0023] 在本发明的另一个方面中,叠层电解质的厚度为 200 μm 或者以下。在本发明的另一个方面中,包括锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层的厚度为 150 μm 或者以下。

[0024] 在本发明的另一个方面中,不包括锂离子导电玻璃-陶瓷或者仅仅包括少量的锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层的厚度是 50 μm 或者以下。

[0025] 在本发明的另一个方面中,不包括锂离子导电玻璃-陶瓷或者仅仅包括少量的锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层包括 30 质量%或者以下的锂离子导电玻璃-陶瓷。

[0026] 在本发明的另一个方面中,锂离子导电玻璃-陶瓷的离子导电率为 10^{-4}Scm^{-1} 或以上。

[0027] 在本发明的另一个方面中,叠层的最厚的层中所含的锂离子导电玻璃-陶瓷是平均粒径为 20 μm 或者以下的粉末。

[0028] 在本发明的另一个方面中,叠层电解质的离子导电率是 10^{-5}Scm^{-1} 或以上。

[0029] 在本发明的另一个方面中,锂离子导电玻璃-陶瓷的主晶相是 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, 其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ 。

[0030] 在本发明的另一个方面中,其中以摩尔%计,该锂离子导电玻璃-陶瓷包括

[0031] Li_2O 12-18%

[0032] $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ga}_2\text{O}_3$ 5-10%

[0033] $\text{TiO}_2+\text{GeO}_2$ 35-45%

[0034] SiO_2 1-10% 和

[0035] P_2O_5 30-40%。

[0036] 在本发明的另一个方面中,叠层电解质的最厚的层不含妨碍离子导电的孔隙或者晶界。

[0037] 在本发明的另一个方面中,提供一种包括上述固体电解质的锂离子二次电池。

[0038] 在本发明的另一个方面中,提供一种锂离子二次电池,在其正极和负极中包括与固体电解质中所含的那些相同的玻璃-陶瓷和有机聚合物。

[0039] 根据本发明,可以提供一种固体电解质,其不使用电解溶液,具有高锂离子导电率并且本身易于加工处理。通过使用叠层电解质,可以减少电解质和电极间的距离,由此可以提供具有高电池容量和高输出的锂离子二次电池。同现有技术锂离子二次电池相比,本发明的锂离子二次电池不包含有机电解溶液,因此不可能渗漏液体或者燃烧,由此可以提供一种安全的电池。而且,因为不可能渗漏液体或者燃烧,本发明的锂离子二次电池提高了耐热温度,并且在较高的温度可以使用。

附图说明

[0040] 图 1 是显示本发明锂离子二次电池实例的剖视图,和

[0041] 图 2 是显示本发明锂离子二次电池另一实例的剖视图。

具体实施方式

[0042] 参考以下附图将详细描述本发明的具体实施方式。

[0043] 就用作电池而言,本发明的叠层固体电解质,随着其越薄,由于锂离子的迁移距离越短,获得具有更大输出的电池,并且可以确保每单位体积大的电极面积而获得具有大容量的电池。因此,用作固体电解质的叠层电解质的厚度优选为 $200\ \mu\text{m}$ 或者以下,更优选为 $150\ \mu\text{m}$ 或者以下,最优选 $120\ \mu\text{m}$ 或者以下。构成叠层电解质层以成形为包含许多锂离子导电晶体的固体电解质层和不包括锂离子导电晶体或者仅仅包括少量的锂离子导电晶体的电解质层的叠层。所制成的包含许多锂离子导电晶体的电解质具有高锂离子导电率以及高强度,但它难以接触为固体的正极和负极,产生大的界面电阻。不包含锂离子导电晶体或者仅仅包含少量锂离子导电晶体的电解质,当它们通过加热、压缩等进行处理时,可以很好地接触固体正极和负极,而获得优良的接触界面。然而,因为其强度低,较薄的层很可能引起电极间的短路,而且假设是单层的话,必须提供足够的厚度。

[0044] 因此,如果与电极具有优良接触界面的电解质层形成在包含许多锂离子导电晶体的固体电解质层上,那么与正或负极的接触界面将是优良的。

[0045] 即使使用可能在其直接接触时与玻璃-陶瓷反应的电极材料,使不包含锂离子导电晶体的惰性电解质选择性形成在包含该玻璃-陶瓷的电解质上,将可能阻止锂离子导电晶体和电极之间的反应,并且形成在性能上没有退化的电池。

[0046] 因此,通过层压至少两个或更多个层来构成本发明的电解质。另外,可以将包含锂

离子导电晶体的层布置在中间而制造具有分别布置在正极侧和负极侧上的不包含锂离子导电晶体或者仅仅包含少量锂离子导电晶体的电解质层的三层结构,使得分别在适合其的位置构成正极侧上的层和负极侧上的层。另外,可以采取具有三个或更多个层的叠层结构。

[0047] 和包含许多锂离子导电晶体的固体电解质层相比,不包含锂离子导电晶体或者仅仅包含少量锂离子导电晶体的电解质层和电极间的接触界面是优良的,但是锂离子导电率将变差。因此,从整体上叠层电解质的锂离子导电率和强度来考虑,包含许多锂离子导电晶体的固体电解质层优选是最厚的层,不包含锂离子导电晶体或者仅仅包含少量的锂离子导电晶体的电解质层较薄是有利的。以下将特别地描述关于各自电解质层的优选厚度。

[0048] 包含许多锂离子导电晶体如锂离子导电玻璃-陶瓷的固体电解质层的厚度优选为 $150\text{ }\mu\text{m}$ 或者以下,更优选 $100\text{ }\mu\text{m}$ 或者以下,最优选 $50\text{ }\mu\text{m}$ 或者以下,因为由于更短的锂离子的迁移距离,具有高输出的电池可以获自这种较薄的层。

[0049] 另外,不包含锂离子导电晶体或者仅仅包含少量的锂离子导电晶体如锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层的厚度优选为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 或者以下,更优选 $30\text{ }\mu\text{m}$ 或者以下,最优选 $10\text{ }\mu\text{m}$ 或者以下,因为由于更短的锂离子的迁移距离,具有高输出的电池可以获自较薄的层,并且因为和包含许多锂离子导电晶体的固体电解质层相比,离子导电率低。

[0050] 在锂二次电池中在充电-放电时锂离子的迁移率取决于电解质的锂离子导电率以及锂离子运输数 (transport number),因此,具有高锂离子导电率的物质优选用于本发明的叠层固体电解质。

[0051] 锂离子导电晶体的离子导电率优选为 $1\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或以上,更优选 $5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或以上,最优选 $1\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或以上。

[0052] 在形成具有高离子导电率的包含锂离子导电晶体的电解质中,少量晶体不会为固体电解质提供任何锂离子导电率。另一方面,其太大的量将降低作为粘结剂的有机聚合物的含量,削弱晶体和有机聚合物之间的粘着力,使得晶体间锂离子的迁移率变差和强度降低。因此,在本发明的固体电解质中锂离子导电晶体的最低含量优选为 50 质量%,更优选 55 质量%和最优选 60 质量%。另外,其最高含量优选为 95 质量%,更优选 90 质量%和最优选 80 质量%。

[0053] 这里,作为锂离子导电晶体,可以使用具有锂离子导电率的具有钙钛矿型结构的晶体,如 LiN、LISICON 类和 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$;具有 NASICON 型结构的 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$;和包括那些晶体的玻璃-陶瓷。特别地,包括 NASICON 型结构的晶体的沉积物的玻璃-陶瓷没有阻碍离子导电的孔隙或者晶界,因此离子导电率高,具有极好的化学稳定性,这些使得其是更优选的。

[0054] 另外,除玻璃-陶瓷以外,上述晶体的单个晶体可以作为没有阻碍离子导电的孔隙或晶界的物质,但是由于它们的制造困难且昂贵,因此最优选使用锂离子导电玻璃-陶瓷。

[0055] 这里,阻碍离子导电的孔隙或者晶界是指如孔隙或者晶界等离子导电率干扰因素,其使得包含锂离子导电晶体的全部无机物的导电率,相对于无机物中锂离子导电晶体本身的导电率,降低至 10% 或者以下。

[0056] 另外,包含许多锂离子导电晶体如锂离子导电玻璃-陶瓷的固体电解质层的离子导电率优选为 $1\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或以上,更优选 $5\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或以上,最优选 $1\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

或以上。

[0057] 叠层电解质的离子导电率优选为 $1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 更优选 $5 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或以上, 最优选 $1 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或以上, 因为更高的叠层电解质的离子导电率使得锂离子导电更快和获得高输出的电池。

[0058] 另一方面, 由于具有高离子导电率的锂离子导电晶体或者玻璃-陶瓷粉末将包含在本发明的固体电解质层中, 所以使用通过粉碎锂离子导电晶体或者玻璃-陶瓷而获得的粉末。从固体电解质的离子导电率和机械强度来考虑, 所述锂离子导电晶体或者玻璃-陶瓷粉末应该优选均匀地分散在固体电解质中。为了增强所述粉末的分散体和实现固体电解质的期望厚度, 锂离子导电晶体或者玻璃-陶瓷粉末的平均粒径应该优选为 $20 \mu\text{m}$ 或者以下, 更优选为 $15 \mu\text{m}$ 或者以下, 最优选 $10 \mu\text{m}$ 或者以下。

[0059] 上述的锂离子导电晶体为 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)。x 和 y 优选为 $0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$ 和最优选 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 < y \leq 0.4$ 。另外, 上述锂离子导电玻璃-陶瓷通过加热处理结晶用的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 母体玻璃而制得, 并且具有主晶相 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)。x 和 y 应优选为 $0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$ 和最优选 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 < y \leq 0.4$ 。

[0060] 现将具体描述构成锂离子导电玻璃-陶瓷的各个组分的以摩尔%计的组成比例和其作用。

[0061] Li_2O 组分是用于提供 Li 离子载体和由此的锂离子导电率的不可缺少的组分。为实现优良的离子导电率, 这种组分的最低含量应该优选为 12%, 更优选 13% 和最优选 14%。这种组分的最高含量应该优选为 18%, 更优选 17% 和最优选 16%。

[0062] Al_2O_3 组分有效用于提高母体玻璃的热稳定性以及用于提供在上述晶相中作为固溶体的 Al^{3+} 离子和由此提高锂离子导电率。为实现这些效果, 这种组分的最低含量应该优选为 5%, 更优选 5.5% 和最优选 6%。然而, 如果这种组分的含量超过 10%, 玻璃的热稳定性变差而不是提高, 并且玻璃-陶瓷的离子导电率降低。因此, 这种组分的最高含量应该优选为 10%, 更优选 9.5% 和最优选 9%。

[0063] TiO_2 组分有助于形成玻璃以及构成上述晶相。在玻璃和上述晶体中, 该组分的两种形式可以相互连续替换。对于玻璃化, 该形式中的至少一种必须存在, 对于上述作为主相从玻璃沉积并由此提高离子导电率的晶相, 该组分的最低含量应该优选为 35%, 更优选 36% 和最优选 37%。该组分的最高含量应该优选为 45%, 更优选 43% 和最优选 42%。

[0064] SiO_2 组分有效提高母体玻璃的熔融性能和热稳定性以及提供可溶于上述晶相的 Si^{4+} 和由此提高锂离子导电率。为充分实现这些效果, 这种组分的最低含量应该优选为 1%, 更优选 2% 和最优选 3%。然而, 如果这种组分的含量超过 10%, 玻璃-陶瓷的离子导电率降低而不是提高。因此, 这种组分的最高含量应该优选为 10%, 更优选 8% 和最优选 7%。

[0065] P_2O_5 组分是成玻璃材料不可缺少的组分, 并且也构成上述晶相。如果这种组分的含量小于 30%, 难以玻璃化。因此, 这种组分的最低含量应该优选为 30%, 更优选 32% 和最优选 33%。如果这种组分的含量超过 40%, 上述的晶相难以从玻璃沉积。因此, 这种组分的最高含量应该优选为 40%, 更优选 39% 和最优选 38%。

[0066] 在上述组合中, 玻璃可以容易通过铸造熔融态玻璃而获得, 并且通过热处理这

种玻璃获得的和具有上述晶相的玻璃-陶瓷显示出高锂离子导电率。

[0067] 除上述组合物以外,在具有类似于上述晶体结构的玻璃-陶瓷中, Al_2O_3 和 TiO_2 可以被 Ga_2O_3 和 GeO_2 分别部分或者完全代替。在制造玻璃-陶瓷中,在不使离子导电率变差的范围内,可以加入少量的用于降低玻璃熔点或者提高玻璃稳定性的其他材料。

[0068] 玻璃-陶瓷组合物令人期望地包含除了 Li_2O 以外尽可能少的碱金属,如 Na_2O 、 K_2O 等。由于碱性离子的混合作用,存在于玻璃-陶瓷中的这些组分将阻碍锂离子的导电至较低的导电率。

[0069] 向玻璃-陶瓷组合物中添加硫,略微提高锂离子导电率,但是降低化学耐久性和稳定性,因此令人期望地尽可能少地包含硫。

[0070] 玻璃-陶瓷组合物令人期望地尽可能少地包含组分如 Pb、As、Cd、Hg 等,因为它们可能破坏环境和伤害人体。

[0071] 离子导电有机聚合物,一种包括本发明锂离子导电玻璃-陶瓷的固体电解质的组成部分,从当它用于电池并且由于其柔性它可以以多种形状形成时,可以增加单位体积电池的容量的观点来看,当它与玻璃-陶瓷结合时,应该优选以柔性薄板的形式形成。

[0072] 为给予有机聚合物以离子导电率,将任何合适的锂盐溶解在有机聚合物中备用。为此,优选使用可以溶解在有机聚合物中并且使锂离子离解的锂盐。这种锂盐包括,例如, LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSO_3CH_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、有机离子型多硫化物、和 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_2]$ 。

[0073] 如果固体电解质中所含的有机聚合物根本不是离子导电的,却是一种绝缘材料,其与具有高离子导电率的玻璃-陶瓷的组合没有制造出具有高离子导电率的固体电解质。因此,有机聚合物需要具有离子导电率,其应该优选为 $1 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或更多,更优选 $1 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或更多,最优选 $1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或更多。

[0074] 为实现有机聚合物的上述离子导电率,有机聚合物应该优选为聚环氧乙烷,或者聚环氧乙烷和另一种有机聚合物的共聚物、交联结构或混合物。当单独使用有机聚合物时,如果使其分子量小的话,离子导电率可以增加,但在这种情况下,其强度差并且聚合物变成凝胶,结果变得难以以通常方式加工处理它。相反地,当使其分子量大时,强度提高但离子导电率明显变差。与所述单独使用有机聚合物相反,使用多种聚合物能够通过选择所要包含的有机聚合物的类型、大小和结构来控制包括离子导电率和强度在内的性能,由此可以实现生产出能够容易被处理并且具有极好离子导电率的有机聚合物。聚环氧乙烷对于实现提供主要包含在具有高离子导电率的固体电解质中的有机聚合物的作用是重要的。上述另一种有机聚合物主要实现提供具有高强度的有机聚合物的作用。另一种所述聚合物应该优选为选自例如聚环氧丙烷,聚烯烃,氟树脂如聚(四氟乙烯)、聚(三氟氯乙烯)、聚偏 1,1-二氟乙烯,聚酰胺,聚酯,聚丙烯酸酯,烯丙基缩水甘油醚或者聚甲基丙烯酸酯中的至少一种。

[0075] 如果具有高离子导电率的锂离子导电玻璃-陶瓷的量少的话,当其加入电解质时,如上所述,玻璃-陶瓷的高锂离子导电率不能充分地被固体电解质所显示。反之,如果其量过大,作为粘结剂的有机聚合物的含量变小,结果玻璃-陶瓷与有机聚合物的粘合力变弱,玻璃-陶瓷物质间的锂离子的迁移率较低,并且固体电解质的强度也降低。为此,在本发明的固体电解质中锂离子导电玻璃-陶瓷的最低含量应该优选为 60 质量%,更优选 65

质量%和最优选 70 质量%。其最高含量应该优选为 95 质量%，更优选 90 质量%和最优选 80 质量%。

[0076] 另外，不包括锂离子导电玻璃-陶瓷或者仅仅包括少量的锂离子导电玻璃-陶瓷的电解质层，与包含上述玻璃-陶瓷的固体电解质层相比，具有较低的锂离子导电率，因此必须被制得更薄。

[0077] 对于这种不包含玻璃-陶瓷粉末或者仅仅包括少量的玻璃-陶瓷粉末的电解质来说，可以使用其中添加上述固体电解质层中所含的锂盐的有机聚合物。

[0078] 在不包含锂离子导电晶体或锂离子导电玻璃-陶瓷或者仅仅包含少量的所述晶体或玻璃-陶瓷的电解质层中，锂离子导电晶体或锂离子导电玻璃-陶瓷的含量令人期望地为 30 质量%或者以下。30 质量%或更多的含量将使电解质硬化而增加强度，但其对另一个电解质和另一个电极的接触和粘着强度将降低，由此没有制造出良好的接触界面。更优选为 25%或者以下。

[0079] 本发明具体指出了锂离子导电晶体或者玻璃-陶瓷的结构、或如上所述的有机聚合物，由此制造了具有可获得的优良离子导电率的固体电解质。

[0080] 作为用于本发明锂离子二次电池的正极材料的活性材料，可以使用能够使锂离子充电和放电的过渡金属化合物。例如可以使用至少一种选自锰、钴、镍、钒、铌、钼和钛的过渡金属的氧化物。因为大多数活性材料几乎没有电子电导率和离子导电率，因此应该优选使用电子导电添加剂和离子导电添加剂。所述电子导电添加剂包括例如导电的碳、石墨、碳纤维、金属粉末、金属纤维和电子导电聚合物。所述离子导电添加剂包括例如含离子导电玻璃-陶瓷的物质和离子导电聚合物。这些电子和离子导电添加剂的添加量相对于正极材料应该优选为 3-35 质量%，更优选 4-30 质量%，最优选 5-25 质量%。

[0081] 作为用于本发明锂离子二次电池中所用的负极材料的活性材料，优选的是能够使锂离子充电和放电的金属锂、合金如锂-铝合金和锂-钢合金，如钛和钒等过渡金属的氧化物，和碳材料如石墨。在其中活性材料电子电导率差的情况下，作为电子导电添加剂，例如，应该优选使用导电的碳、石墨、碳纤维、金属粉末、金属纤维和电子导电聚合物。作为离子传导添加剂，应该优选添加离子导电玻璃-陶瓷和离子导电聚合物。这些电子和离子导电添加剂的添加量相对于负极材料应该优选为 3-35 质量%，更优选 4-30 质量%，最优选 5-25 质量%。

[0082] 被添加到正极和负极的离子导电玻璃-陶瓷和离子导电聚合物应该优选与固体电解质中所含的玻璃-陶瓷和有机聚合物相同。如果它们相同，电解质和电极中所含的聚合物的离子运动机理是标准化的，因此离子能够平稳地在电解质和电极间运动，使得能够提供具有更高输出和更高容量的电池。

[0083] [实施例]

[0084] 现在将对包括锂离子导电玻璃-陶瓷和锂离子导电有机聚合物的固体电解质和使用所述根据本发明制造的固体电解质的锂离子二次电池的具体实施例进行说明。为了说明包括锂离子导电玻璃-陶瓷和锂离子导电有机聚合物的固体电解质的本发明实施例和使用所述根据该实施例制造的固体电解质的锂离子二次电池的益处，还将对比较实施例进行说明。然而，本发明不局限于这些实施例，却可以在本发明的精神和范围内进行变型。

[0085] [实施例 1]

[0086] (制备锂离子导电玻璃-陶瓷)

[0087] 称量原材料 H_3PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 和 TiO_2 并混合均匀而制得 35.0% P_2O_5 、7.5% Al_2O_3 、15.0% Li_2O 、38.0% TiO_2 和 4.5% SiO_2 的组合物,以氧化物为基准,以摩尔%表示。将混合物放入铂锅中,在 1500℃ 在电炉中加热并熔融 3 小时,同时搅拌熔融的玻璃。然后,将熔融的玻璃倒入流动的水中而产生玻璃薄片。在 950℃ 加热玻璃 12 小时进行结晶,由此获得目标物玻璃-陶瓷。通过粉末 X 射线衍射,证实主晶相为 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4, 0 < y \leq 0.6$)。通过喷磨机来粉碎所产生的玻璃-陶瓷的薄片并且获得平均粒径 5 微米和最大粒径 20 微米的玻璃-陶瓷粉末。

[0088] (制备包含许多玻璃-陶瓷的固体电解质)

[0089] 使如上所述这样获得的玻璃-陶瓷粉末和负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物以 75 : 25 的比例在使用 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 和 THF (四氢呋喃) 的混合溶剂的情况下均匀混合,通过辊式涂布机将该混合物涂布在已经过脱模 (release) 处理的 PET 薄膜上并干燥,然后再在 120℃ 在减压下干燥,通过蒸发除去溶剂,获得厚度为 30 μm 的固体电解质薄板。另一个已经过脱模处理的 PET 薄膜粘附于这样获得的固体电解质上。然后将该复合电解质在 150℃ 加热并通过滚压机挤压以除去固体电解质中保留的气泡。然后,将固体电解质两侧的 PET 薄膜剥去。所获得的固体电解质薄板的厚度为 25 μm 。通过使用不锈钢作为电极的电池,由此薄板制备用于测量锂离子导电率的样品。测量在 25℃ 室温下样品的阻抗以计算离子导电率。结果,发现离子导电率为 $1.4 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0090] (制备叠层电解质)

[0091] 再次,将如上所述制备的包含许多玻璃-陶瓷的固体电解质置于辊式涂布机,使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在其上并干燥,从而获得一定结构的叠层固体电解质。所获得的叠层电解质的厚度为 28 μm ,而不包含玻璃-陶瓷的层的厚度为 3 μm 。

[0092] 用不锈钢电池把所获得的叠层电解质夹在中间,测量在室温 25℃ 下的阻抗以获得离子导电率。结果,发现离子导电率为 $1.0 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。结果,发现没有玻璃-陶瓷的层的离子导电率为 $3 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0093] (制备正极)

[0094] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化钴锂 LiCoO_2 (平均粒径为 6 μm)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 12 μm 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120℃ 干燥,产生薄板形式的正极。这种正极的厚度为 40 μm 。

[0095] (制备负极)

[0096] 作为负极的材料,使用市售可得的厚度为 100 μm 的锂箔。

[0097] (装配电池)

[0098] 将上述正极、叠层电解质和锂箔叠置在一起,不包含玻璃-陶瓷的面被置于锂箔侧,将其在 150℃ 加热并通过滚压机挤压。其后,将其冲压而获得 $\Phi 20\text{mm}$ 并密封成硬币室 (coin cell) 和装配到电池 (battery) 中。这种电池的内部结构显示在图 1 的剖面图中。

[0099] 对于该装配的电池在室温为 25℃、恒定电流为 0.5mA/cm² 和充电截止电压为 4.2V

而放电截止电压为 3.0V 的条件下进行充电 - 放电测量。初始放电容量为 2mAh。其后,使它们在 60℃ 的温度下静置 3 天,再在相同的条件下进行充电 - 放电测量。于是放电容量为 2.8mAh。其后,重复该循环 10 次。所得放电容量为 2.7mAh,发现在容量方面退化很小。

[0100] [比较实施例 1]

[0101] 制备与实施方案相同的正极和包括许多玻璃 - 陶瓷的固体电解质,使正极、固体电解质和锂箔层压在一起,在 150℃ 加热并且通过滚压机粘附在一起。其后,将其冲压而获得 $\Phi 20\text{mm}$ 并密封成硬币室和装配到不包含叠层电解质的电池中。如实施例 1,在恒定电流为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充电截止电压为 4.2V 和放电截止电压为 3.0V 的条件下,进行充电 - 放电测量。初始放电容量为 1.1mAh。其后,使其在 60℃ 的温度下静置 3 天,进行充电 - 放电测量,但没有电流流过,没有获得电池容量。在硬币电池的端部间测量电阻。电阻为 $60000\ \Omega$ 或以上。然后,拆开电池发现电解质已经变色为黑色,并且观察到一些与锂金属的反应。

[0102] [实施例 2]

[0103] (制备包含许多玻璃 - 陶瓷的固体电解质)

[0104] 使实施例 1 中获得的玻璃 - 陶瓷粉末和负载有作为锂盐的 LiBF_4 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物以 80 : 20 的比例在使用 NMP (N- 甲基 -2- 吡咯烷酮) 和 THF (四氢呋喃) 的混合溶剂的情况下均匀混合,通过辊式涂布机将该混合物涂布在已经过脱模处理的 PET 薄膜上并干燥,然后再在 120℃ 在减压下干燥,通过蒸发除去溶剂,获得厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 的固体电解质薄板。另一个已经过脱模处理的 PET 薄膜粘附于这样获得的固体电解质上。然后将该复合电解质在 150℃ 加热并通过滚压机挤压以除去固体电解质中保留的气泡。然后,将固体电解质两侧的 PET 薄膜剥去。所获得的固体电解质薄板的厚度为 $25\ \mu\text{m}$ 。

[0105] (制备正极和电解质层)

[0106] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化钴锂 LiCoO_2 (平均粒径为 $6\ \mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiBF_4 、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120℃ 干燥,产生薄板形式的正极。

[0107] 使通过将负载有作为锂盐的 LiBF_4 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该正极上并干燥,从而获得具有不包含玻璃 - 陶瓷的电解质层的正极。

[0108] 所获得的正极厚度为 $32\ \mu\text{m}$ 而不包含玻璃 - 陶瓷的层的厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 。

[0109] (制备负极和电解质层)

[0110] 作为负极活性材料,使用市售可得的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种负极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiBF_4 、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $18\ \mu\text{m}$ 的构成负极集电极的铜板上,并且在 120℃ 干燥,产生薄板形式的负极。

[0111] 使通过将负载有作为锂盐的 LiBF_4 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该负极上并干燥,从而获得具有不包含玻璃 - 陶瓷的电解质层的负极。所获得的负极厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 而不包含玻璃 - 陶瓷的层的厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 。

[0112] (装配电池)

[0113] 使上述制备的固体电解质一侧的具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的正极和另一侧的具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的负极与其电解质表面配合,在 100℃加热并通过滚压机挤压。其后,将其冲压而获得 $\Phi 20\text{mm}$ 并密封成硬币室和装配到电池中。这种电池的内部结构显示在图 2 的剖面图中。

[0114] 对于该装配的电池在室温为 25℃、恒定电流为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 3.5V 而放电截止电压为 2.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量为 1.5mAh。其后,重复该循环 10 次。所得放电容量为 1.4mAh 并且和初始容量相比,容量保持了 90%或以上。

[0115] [比较实施例 2]

[0116] (制备正极)

[0117] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化钴锂 LiCoO_2 (平均粒径为 $6\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiBF_4 、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120℃干燥,产生薄板形式的正极。所获得的正极的厚度为 $32\mu\text{m}$ 。

[0118] (制备负极)

[0119] 作为负极活性材料,使用市售可得的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种负极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiBF_4 、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $18\mu\text{m}$ 的构成负极集电极的铜板上,并且在 120℃干燥,产生薄板形式的正极。所获得的负极的厚度为 $30\mu\text{m}$ 。

[0120] (装配电池)

[0121] 使实施例 2 中制备的固体电解质一侧的上述制备的正极和另一侧的负极配合,在 100℃加热并通过滚压机挤压。其后,将其冲压而获得 $\Phi 20\text{mm}$ 并密封成硬币室和装配到电池中,在其上没有层压电解质。

[0122] 类似于实施例 2,对于该装配的电池在室温为 25℃、恒定电流为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 3.5V 而放电截止电压为 2.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量为 1.1mAh。其后,重复该循环 10 次。则该电池的放电容量为 0.9mAh,显示出保留了 90%或以上的初始容量,但与实施例 2 的包括叠层电解质的电池相比,容量较低。

[0123] [实施例 3]

[0124] (制备固体电解质)

[0125] 称量原材料 H_3PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 GeO_2 并混合均匀而制得 37.0% P_2O_5 、8% Al_2O_3 、15.0% Li_2O 、20.0% TiO_2 、4% SiO_2 和 16% GeO_2 的组合物,以氧化物为基准,以摩尔%表示。将混合物放入铂锅中,在 1400℃在电炉中加热并熔融 3 小时,同时搅拌熔融的玻璃。将熔融的玻璃投入不锈钢模具以制备玻璃板。在电炉中在 900℃加热该玻璃,由此获得目标物玻璃-陶瓷板。通过粉末 X 射线衍射,证实主晶相为 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$),其中部分 Ti 被 Ge 代替。

[0126] 将这种玻璃-陶瓷切成 $\Phi 20\text{mm}$,使其两个表面抛光,获得盘形玻璃-陶瓷(固体电解质),其厚度为 $120\mu\text{m}$ 。

[0127] (制备正极和电解质层)

[0128] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化钴锂 LiCoO_2 (平均粒径为 $6\text{ }\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。

[0129] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该正极上,干燥并切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘,从而获得具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的正极。所获得的正极厚度为 $28\text{ }\mu\text{m}$ 而不包含玻璃-陶瓷的层的厚度为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0130] (制备负极和叠层电解质层)

[0131] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液通过旋涂施加到由如上所获得的玻璃-陶瓷制成的固体电解质的一个表面上,形成厚度为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的不包含玻璃-陶瓷的电解质层,将切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的厚度为 0.1mm 的锂金属粘附其上。

[0132] (装配电池)

[0133] 使上述制备的具有其上不包含玻璃-陶瓷的电解质的正极和被连接到负极的叠层电解质一起粘附在电解质的表面上,密封成硬币室并且在 100°C 的温度下静置 1 天来制备电解质部分已被粘附在一起的硬币电池。对于该装配的电池在室温为 60°C 、恒定电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 4.2V 而放电截止电压为 3.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量为 2.5mAh 。其后,重复该循环 10 次。所得放电容量为 2.4mAh ,和初始容量相比,保持了 95% 的容量。

[0134] [比较实施例 3]

[0135] (制备正极)

[0136] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化钴锂 LiCoO_2 (平均粒径为 $6\text{ }\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘形,所获得的正极的厚度为 $28\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0137] (装配电池)

[0138] 使上述制备的正极、实施例 3 中制备的固体电解质和锂金属负极粘附在一起,并且密封成硬币室 (coin cell) 而制备硬币电池 (coin battery)。在室温为 60°C 、恒定电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 4.2V 而放电截止电压为 3.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量仅为 0.2mAh ,在第二次充电-放电测量时,几乎不可能进行容量测量。拆开该硬币电池发现固体电解质和锂金属之间的界面已经变色为蓝色,并且认为已经发生了某些反应。

[0139] [实施例 4]

[0140] (制备固体电解质)

[0141] 将与实施例 1 相同的玻璃-陶瓷粉末和 5wt% 的磷酸锂 Li_3PO_4 混合,并且将混合

物粉碎,通过球磨机混合。将所得混合物模塑成 $\Phi 30\text{mm}$ 的小球形状,并且在 1000°C 在电炉中烧结。将烧结后所获得的小球处理成 $\Phi 20\text{mm}$ 、厚度为 0.1mm 以制备包含玻璃-陶瓷的固体电解质。

[0142] (制备正极和电解质层)

[0143] 作为正极的活性材料,使用市售可得的锰酸锂 LiMn_2O_4 (平均粒径为 $5\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。

[0144] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该正极上,干燥并切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘,从而获得具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的正极。所获得的正极厚度为 $30\mu\text{m}$ 而不包含玻璃-陶瓷的层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

[0145] (制备负极和电解质层)

[0146] 作为负极活性材料,使用市售可得的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种负极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $18\mu\text{m}$ 的构成负极集电极的铜板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的负极。

[0147] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该负极上,干燥并切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘,从而获得具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的负极。所获得的负极厚度为 $35\mu\text{m}$ 而不包含玻璃-陶瓷的层的厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

[0148] (装配电池)

[0149] 使上述制备的固体电解质一侧的具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的正极和另一侧的具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的负极与其电解质表面配合,在 100°C 加热并通过单轴手工挤压机挤压,密封成硬币室并装配成电池。

[0150] 对于该装配的电池在室温为 60°C 、恒定电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 3.5V 而放电截止电压为 2.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量为 1.4mAh 。其后,重复该循环 10 次。所得放电容量为 1.2mAh 并且和初始容量相比,容量保持了 90% 或以上。

[0151] [比较实施例 4]

[0152] (制备正极)

[0153] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化锰锂 LiMn_2O_4 (平均粒径为 $5\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘形,获得了正极。所获得的正极的厚度为 $30\mu\text{m}$ 。

[0154] (制备负极)

[0155] 作为负极活性材料,使用市售可得的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种负极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添

加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $18\text{ }\mu\text{m}$ 的构成负极集电极的铜板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的负极。切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘形,获得了负极。所获得的负极的厚度为 $35\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0156] (装配电池)

[0157] 使实施例 4 中制备的固体电解质的一侧的上述制备的正极和另一侧的负极配合,在 100°C 加热并通过单轴手工挤压机挤压,密封成硬币室并装配成电池。

[0158] 对于该装配的电池在室温为 60°C 、恒定电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 3.5V 而放电截止电压为 2.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量为 0.5mAh 。其后,重复该循环 10 次。则该电池的放电容量为 0.4mAh ,显示出保留了 80% 或以上的初始容量,但与包括实施例 4 的叠层电解质的电池相比,容量较低。

[0159] [实施例 5]

[0160] (制备正极和电解质层)

[0161] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化锂镍钴 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (平均粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。

[0162] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该正极上,干燥并切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘,从而获得具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的正极。所获得的正极厚度为 $35\text{ }\mu\text{m}$ 而不包含玻璃-陶瓷的层的厚度为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0163] (制备负极和叠层固体电解质)

[0164] 将与实施例 3 相同的固体电解质切成 $\Phi 20\text{mm}$,使其两个表面抛光而获得由厚度为 $85\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃-陶瓷制成的固体电解质。在氮气气氛下,通过 RF-磁控溅射将 $\text{Li}_3\text{PO}_3\text{N}_{0.2}$ 薄膜电解质固定到固体电解质上,使用 Li_3PO_4 作为靶和固体电解质作为基底。在由玻璃-陶瓷制成的固体电解质的一侧制备一种厚度为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的层压为薄膜电解质的固体电解质。将作为负极的被切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的厚度为 0.1mm 的锂金属粘附于该薄膜电解质侧。

[0165] (装配电池)

[0166] 使具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的上述制备的正极和被连接到负极的叠层电解质一起粘附在电解质的表面上,密封成硬币室并且在 100°C 的温度下静置 1 天来制备电解质部分已被粘附在一起的硬币电池。对于该装配的电池在室温为 60°C 、恒定电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 4.2V 而放电截止电压为 3.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量为 2.8mAh 。其后,重复该循环 10 次。所得放电容量为 2.7mAh ,和初始容量相比,保持了 95% 的容量。

[0167] [比较实施例 5]

[0168] (制备正极)

[0169] 作为正极的活性材料,使用氧化锂镍钴 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (平均粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物

均匀涂布在厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。切成 $\Phi 20\text{mm}$ 的盘形,获得了正极。所获得的正极的厚度为 $35\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0170] (制备固体电解质)

[0171] 将与实施例 3 相同的固体电解质切成 $\Phi 20\text{mm}$,使其两个表面抛光而获得由厚度为 $85\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃-陶瓷制成的固体电解质。

[0172] (装配电池)

[0173] 将上述制备的正极、固体电解质和锂金属负极粘附在一起,并密封成硬币室来制备硬币电池。在室温为 60°C 、恒定电流为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 4.2V 而放电截止电压为 3.0V 的条件下进行充电-放电测量。初始放电容量仅为 0.4mAh ,在第二次充电-放电测量时,几乎不可能进行容量测量。拆开该硬币电池发现由玻璃-陶瓷制成的固体电解质和锂金属之间的界面已经变色为蓝色,并且认为已经发生了某些反应。

[0174] [实施例 6]

[0175] (制备包含许多玻璃-陶瓷的固体电解质)

[0176] 使实施例 1 中如此获得的玻璃-陶瓷粉末和负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物以 75 : 25 的比例在使用 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 和 THF (四氢呋喃) 的混合溶剂的情况下均匀混合,通过辊式涂布机将该混合物涂布在已经过脱模处理的 PET 薄膜上并干燥,然后再在 120°C 在减压下干燥,通过蒸发除去溶剂,获得厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的固体电解质薄板。另一个已经过脱模处理的 PET 薄膜粘附于这样获得的固体电解质上。然后将该复合电解质在 150°C 加热并通过滚压机挤压以除去固体电解质中保留的气泡。然后,将固体电解质两侧的 PET 薄膜剥去。所获得的固体电解质薄板的厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0177] (制备叠层电解质)

[0178] 再次,将如上所述制备的包含许多玻璃-陶瓷的固体电解质置于辊式涂布机后,使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在其上并干燥,从而获得一定结构的叠层固体电解质。所获得的叠层电解质的厚度为 $28\text{ }\mu\text{m}$,而不包含玻璃-陶瓷的层的厚度为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0179] (制备用于添加至电极的锂离子导电玻璃-陶瓷细粉)

[0180] 对平均粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 和最大粒径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的实施例 1 中获得的玻璃-陶瓷粉末进行湿磨,用 NMP 作为溶剂,使用循环球磨设备,获得平均粒径为 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和最大粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的浆料细粉。

[0181] (制备正极和电解质层)

[0182] 作为正极的活性材料,使用市售可得的氧化钴锂 LiCoO_2 (平均粒径为 $6\text{ }\mu\text{m}$)。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种正极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂以及如上所制备的包含平均粒径为 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 和最大粒径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃-陶瓷细粉的浆料的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的构成正极集电极的铝板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的正极。

[0183] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF (四氢呋喃) 溶剂中而制备的溶液施加在该正极上并且干燥从而获得具有不包含玻璃-陶瓷的电解质层的正极。

[0184] 所获得的正极厚度为 $32\ \mu\text{m}$ 而不包含玻璃 - 陶瓷的层的厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 。

[0185] (制备负极和电解质层)

[0186] 作为负极活性材料,使用市售可得的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。在使用 NMP 溶剂的情况下,这种负极活性材料与负载有乙炔黑、电子导电添加剂和作为锂盐的 LiTFSI、离子导电添加剂和粘结剂的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物混合。将该混合物均匀涂布在厚度为 $18\ \mu\text{m}$ 的构成负极集电极的铜板上,并且在 120°C 干燥,产生薄板形式的负极。

[0187] 使通过将负载有作为锂盐的 LiTFSI 的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物溶解在 THF(四氢呋喃)溶剂中而制备的溶液施加在该负极上并且干燥从而获得具有不包含玻璃 - 陶瓷的电解质层的负极。所获得的负极厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 而不包含玻璃 - 陶瓷的层的厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 。

[0188] (装配电池)

[0189] 使上述制备的固体电解质一面的具有不包含玻璃 - 陶瓷的电解质层的正极和另一面的具有不包含玻璃 - 陶瓷的电解质层的负极与其电解质表面配合,在 100°C 加热并通过滚压机挤压。其后,将其冲压而获得 $\Phi 20\text{mm}$ 并密封成硬币室和装配到电池中。这种电池的内部结构与在图 2 中的相同。

[0190] 对于该装配的电池在室温为 25°C 、恒定电流为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 和充电截止电压为 3.5V 而放电截止电压为 2.0V 的条件下进行充电 - 放电测量。初始放电容量为 2.1mAh 。其后,重复该循环 10 次。所得放电容量为 2.0mAh 并且和初始容量相比,容量保持了 95% 或以上。

[0191] 如上所述,使用叠层电解质,获得了具有大容量和优良的循环特性的固体锂离子二次电池。

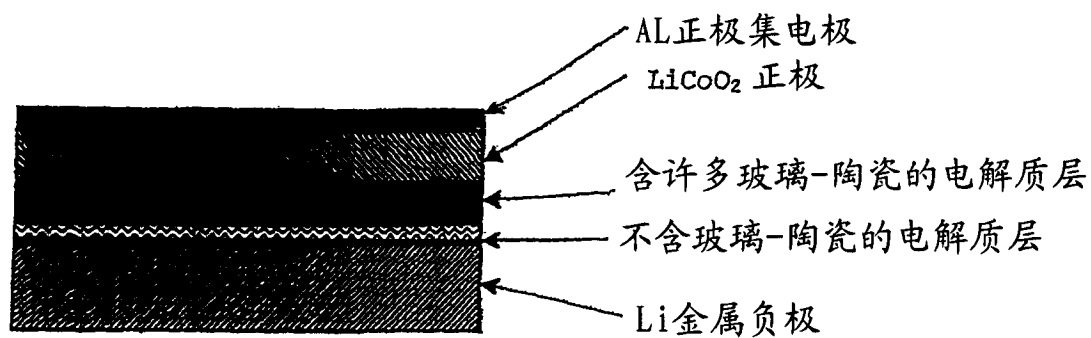


图 1

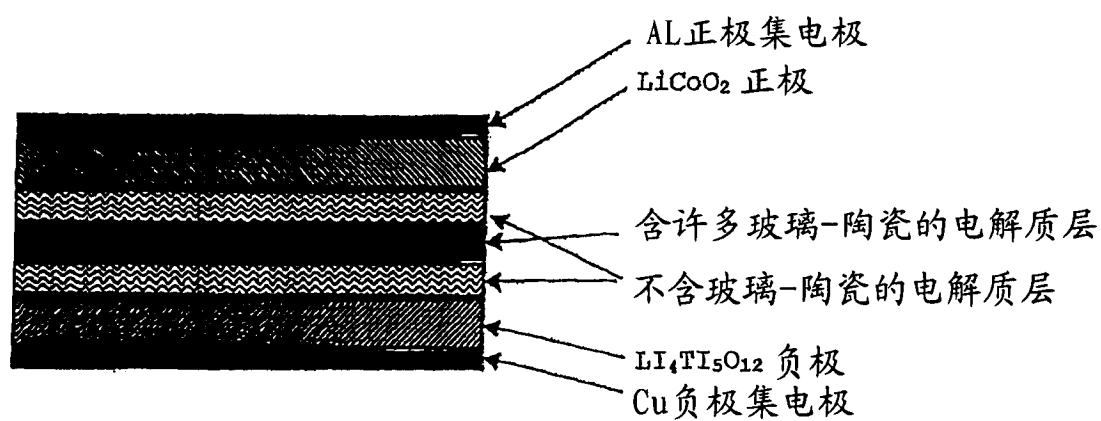


图 2