



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113748552 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 02

(21) 申请号 202080031226.1
 (22) 申请日 2020.09.11
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113748552 A
 (43) 申请公布日 2021.12.03
 (30) 优先权数据
 10-2019-0113061 2019.09.11 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.10.25
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2020/012345 2020.09.11
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/049919 KO 2021.03.18

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
 地址 韩国首尔
 (72) 发明人 李廷弼 姜盛中
 (74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
 专利代理师 武肫 褚瑶杨
 (51) Int.Cl.
 H01M 10/0565 (2010.01)
 H01M 10/0562 (2010.01)
 H01M 10/0525 (2010.01)
 (56) 对比文件
 EP 3407413 A1, 2018.11.28
 审查员 张美辰

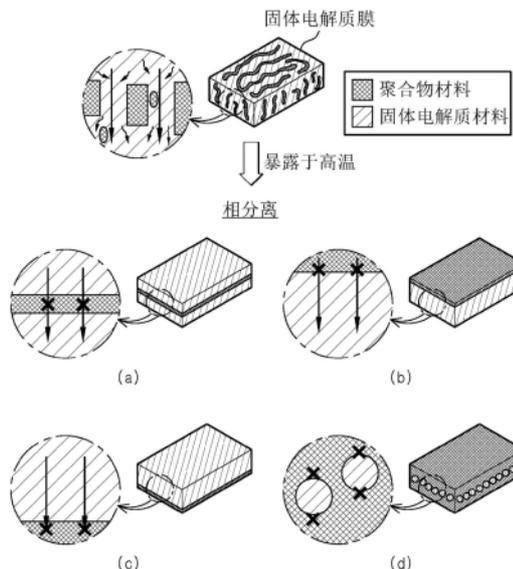
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

全固态电池用电解质膜和包括该电解质膜的全固态电池

(57) 摘要

本发明的固体电解质膜包含具有低离子电导率的聚合物材料,凭借该聚合物材料,通过高温条件(例如电池内部温度的升高)下的聚合物相分离在电解质膜中形成了离子传导中断层,由此中断锂离子的迁移。“离子传导中断层”(也称为“中断层”)的形成防止了电池热失控和由此引发的爆炸,因此有利地提高了电池的耐热性和安全性。



1. 一种固态电池用固体电解质膜,所述固体电解质膜在20°C至30°C下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上,并且包含聚合物材料A和固体电解质材料B的混合物,其中,所述聚合物材料A包含嵌段共聚物,并且在20°C至30°C下的离子电导率为 5×10^{-7} S/cm以下;

其中,基于100重量%的全部所述固体电解质膜,所述固体电解质材料B的用量为20重量%至80重量%;

其中,当所述聚合物材料A和固体电解质材料B至少部分熔融时,在所述固体电解质膜中,所述聚合物材料A和固体电解质材料B之间发生相分离,并且所述聚合物材料A在与所述固体电解质膜的厚度方向垂直的方向上或在相对于所述固体电解质膜水平的方向上形成离子传导中断层;

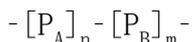
其中,所述固体电解质材料B包含聚合物固体电解质材料、硫化物类固体电解质材料、氧化物类固体电解质材料或其中两种以上,其中,所述聚合物固体电解质材料是通过将锂盐C1与聚合物树脂C2混合而形成的聚合物电解质C,并且所述聚合物电解质C在20°C至30°C下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上。

2. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述聚合物材料A包含烯烃类聚合单元、苯乙烯类聚合单元、丙烯酸类聚合单元、碳化物类聚合单元、酯类聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。

3. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述聚合物材料A包含环氧乙烷、聚醚聚合物的聚合单元、聚碳酸酯聚合物的聚合单元、聚丙烯酸酯聚合物的聚合单元、聚硅氧烷聚合物的聚合单元、磷腈聚合物的聚合单元、聚环氧丙烷聚合物的聚合单元、聚磷酸酯聚合物的聚合单元、聚乙烯醇的聚合单元、聚偏二氟乙烯聚合物的聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。

4. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述聚合物材料A包含至少一种由以下化学式1表示的化合物:

[化学式1]



其中,m和n各自独立地表示1或更大的整数; P_B 表示环氧乙烷、聚醚聚合物的聚合单元、聚碳酸酯聚合物的聚合单元、聚丙烯酸酯聚合物的聚合单元、聚硅氧烷聚合物的聚合单元、磷腈聚合物的聚合单元、聚环氧丙烷聚合物的聚合单元、聚磷酸酯聚合物的聚合单元、聚乙烯醇的聚合单元、聚偏二氟乙烯聚合物的聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元; P_A 表示烯烃类聚合单元、苯乙烯类聚合单元、丙烯酸类聚合单元、碳化物类聚合单元、酯类聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。

5. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述固体电解质材料B在20°C至30°C下的离子电导率为 1×10^{-6} S/cm以上。

6. 如权利要求5所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述固体电解质材料B在20°C至30°C下的离子电导率为 1×10^{-5} S/cm以上。

7. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述聚合物树脂C2包括聚醚聚合物、聚碳酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚硅氧烷聚合物、磷腈聚合物、聚乙烯衍生物、包括聚环氧丙烷和/或聚环氧乙烷的环氧烷衍生物、聚乙酸乙烯酯聚合物、聚磷酸酯聚合物、聚丙烯腈聚合物、聚搅拌赖氨酸、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯聚合物或其中两种

以上的混合物。

8. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,基于100重量%的全部所述固体电解质膜,所述固体电解质材料B的用量为40重量%至80重量%。

9. 如权利要求4所述的固态电池用固体电解质膜,其中,基于100重量%的所述聚合物材料A, P_b的存在量为10重量%至90重量%。

10. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述聚合物树脂C2的分子量M_n为1 kg/mol至10,000 kg/mol。

11. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,所述聚合物材料A的分子量M_n为1 kg/mol至10,000 kg/mol。

12. 如权利要求1所述的固态电池用固体电解质膜,其中,基于100重量%的所述固体电解质材料B,所述固体电解质材料B包含80重量%以上的量的所述聚合物固体电解质材料。

全固态电池用电解质膜和包括该电解质膜的全固态电池

技术领域

[0001] 本申请要求2019年9月11日在大韩民国提交的第10-2019-0113061号韩国专利申请的优先权。本发明涉及一种具有改进的耐热性和安全性并显示出改进的关断(shut-down)功能的固态电池用电解质膜,以及包括该电解质膜的固态电池。

背景技术

[0002] 在使用液体电解质的锂离子电池中,当电池因撞击或外部环境而变形时,液体电解质可能会泄漏到电池外部,或者电解质可能会由于短路而燃烧等,从而导致例如过热或爆炸等危险。因此,可以说开发能够确保安全性的固体电解质是锂离子二次电池领域中的非常重要的问题。

[0003] 使用固体电解质的锂二次电池的优点在于其具有增强的安全性,防止电解质的泄漏以改善电池的可靠性,并且有助于薄型电池的制造。另外,锂金属可以用作负极以提高能量密度。因此,除了紧凑型二次电池之外,这样的使用固体电解质的锂二次电池已预期可用于电动车辆用大容量二次电池,已经作为下一代电池受到关注。

[0004] 通常,将聚合物固体电解质、氧化物类固体电解质和硫化物类固体电解质材料用作固体电解质材料。当单独使用这种固体电解质材料来制造自立型电解质膜时,在电池的制造或使用过程中可能会发生如撕裂或破裂或电解质材料分离等缺陷。特别是,当使用锂金属作为负极活性材料时,存在从负极表面生长锂枝晶并且由此生长的锂枝晶在与正极接触时引起电池短路的问题。在固态电池中,固体电解质膜代替隔膜充当正极和负极之间的电绝缘体。特别是,当将聚合物材料用作固体电解质时,固体电解质膜可能因锂枝晶的生长而受到损坏。当电解质膜如上所述受到损坏时,电流集中在受损部分,引起快速的放热,导致着火和爆炸。特别是,在大型电池的情况下,由于短路而产生大量的热量,因此存在上述问题可能变得更加严重的问题。因此,需要开发一种能够在发生短路并且电池内部温度因此迅速升高时迅速实现关断功能的电解质膜。

发明内容

[0005] [技术问题]

[0006] 设计本公开以解决相关技术的问题,因此,本公开旨在提供一种具有关断功能的固体电解质膜和包括该固体电解质膜的全固态电池。从以下详细说明中可以理解本公开的这些和其他目的和优点。此外,将容易理解,本公开的目的和优点可以通过在所附权利要求以及它们的组合所示的手段来实现。

[0007] [技术方案]

[0008] 在本公开的一个方面中,提供一种以下任一实施方式的固态电池用固体电解质膜。根据本公开的第一实施方式,提供了一种固态电池用固体电解质膜,其在20°C-30°C下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上,并且包含聚合物材料(A)和固体电解质材料(B)的混合物,其中聚合物材料(A)包含嵌段共聚物,并且在20°C至30°C下的离子电导率为 5×10^{-7} S/cm

以下。

[0009] 根据本公开的第二实施方式,提供第一实施方式中定义的固态电池用固体电解质膜,其中聚合物材料(A)包含烯烃类聚合单元、苯乙烯类聚合单元、丙烯酸类聚合单元、碳化物类聚合单元、酯类聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。

[0010] 根据本公开的第三实施方式,提供第一或第二实施方式中定义的固态电池用固体电解质膜,其中聚合物材料(A)包含环氧乙烷、聚醚聚合物的聚合单元、聚碳酸酯聚合物的聚合单元、聚丙烯酸酯聚合物的聚合单元、聚硅氧烷聚合物的聚合单元、磷腈聚合物的聚合单元、聚环氧丙烷聚合物的聚合单元、聚磷酸酯聚合物的聚合单元、聚乙烯醇的聚合单元、聚偏二氟乙烯聚合物的聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。

[0011] 根据本公开的第四实施方式,提供第一至第三实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中聚合物材料(A)包含至少一种以下化学式1表示的化合物:

[0012] [化学式1]

[0013] $-[P_A]_n-[P_B]_m-$

[0014] 其中m和n各自独立地表示1或更大的整数; P_B 表示环氧乙烷、聚醚聚合物的聚合单元、聚碳酸酯聚合物的聚合单元、聚丙烯酸酯聚合物的聚合单元、聚硅氧烷聚合物的聚合单元、磷腈聚合物的聚合单元、聚环氧丙烷聚合物的聚合单元、聚磷酸酯聚合物的聚合单元、聚乙烯醇的聚合单元、聚偏二氟乙烯聚合物的聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元; P_A 表示烯烃类聚合单元、苯乙烯类聚合单元、丙烯酸类聚合单元、碳化物类聚合单元、酯类聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。

[0015] 根据本公开的第五实施方式,提供第一至第四实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中固体电解质材料(B)包含聚合物固体电解质材料、硫化物类固体电解质材料、氧化物类固体电解质材料或其中两种以上,且包含80重量%以上的量的聚合物固体电解质材料。

[0016] 根据本公开的第六实施方式,提供第五实施方式中定义的固态电池用固体电解质膜,其中所述聚合物固体电解质材料是通过将锂盐(C1)与聚合物树脂(C2)混合而形成的聚合物电解质(C),并且所述聚合物电解质在20°C至30°C下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上。

[0017] 根据本公开的第七实施方式,提供第五或第六实施方式中定义的固态电池用固体电解质膜,其中聚合物树脂(C2)包括聚醚聚合物、聚碳酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚硅氧烷聚合物、磷腈聚合物、聚乙烯衍生物、包括聚环氧丙烷和/或聚环氧乙烷的环氧烷衍生物、聚乙酸乙烯酯聚合物、聚磷酸酯聚合物、聚丙烯腈聚合物、聚搅拌赖氨酸、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯聚合物或其中两种以上的混合物。

[0018] 根据本公开的第八实施方式,提供第一至第七实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中,基于100重量%的全部固体电解质膜,固体电解质材料(B)的用量为20重量%至80重量%。

[0019] 根据本公开的第九实施方式,提供第四至第八实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中基于100重量%的聚合物材料(A), P_B 的存在量为10重量%至90重量%。

[0020] 根据本公开的第十实施方式,提供第六至第九实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中聚合物树脂(C2)的分子量(M_n)为1kg/mol至10,000kg/mol。

[0021] 根据本公开的第十一实施方式,提供第一至第九实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中聚合物材料(A)的分子量(M_n)为1kg/mol至10,000kg/mol。

[0022] 根据本公开的第十二实施方式,提供第五至第十一实施方式中任一个定义的固态电池用固体电解质膜,其中基于100重量%的固体电解质材料(B),固体电解质材料(B)包含80重量%以上的量的所述聚合物固体电解质材料。

[0023] [有利效果]

[0024] 本公开的固体电解质膜通过高温条件(包括电池内部温度的升高)下的聚合物的相分离在电解质膜中形成离子传导中断层,由此中断锂离子的迁移。由于通过形成“离子传导中断层”(以下也称为“中断层”)而防止了电池热失控和爆炸,因此可以提高电池的耐热性和安全性。

附图说明

[0025] 附图说明了本公开的优选实施方式,并且与前述公开一起,用于提供对本公开的技术特征的进一步理解,因此,本公开不被解释为限于附图。同时,为了更清楚地描述,可以放大附图中某些构成要素的形状、大小、规模或比例。

[0026] 图1是示出本公开实施方式的固体电解质膜的结构以及通过相分离形成绝缘膜的机理的示意图。

[0027] 图2和图3分别示出了实施例1-1和实施例1-2的固体电解质膜的原子力显微(AFM)相模式图像。

具体实施方式

[0028] 在下文中,将参照附图详细描述本公开的优选实施方式。在说明之前,应理解的是,说明书和所附权利要求书中使用的术语不应解释为局限于一般和词典含义,而应基于允许发明人适当地定义术语以最好地解释的原则,根据与本公开的技术方面对应的含义和概念来解释。因此,在此提出的描述是仅仅出于说明目的、并非意在限制本公开的范围的目的的优选实例,所以应理解,在不脱离本公开的范围的情况下可以做出其它等同物和修改。

[0029] 在整个说明书中,除非另有说明,否则表述“一部分[包含]要素”并不排除任何附加的要素的存在,而是指该部分还可以包含其它要素。

[0030] 如本文所用,术语“约”或“基本上”等用于指当提出所陈述的含义特有的可接受的制备和材料误差时向所陈述的数值的附近延伸,并且用于防止不道德的侵权者不当地使用包括精确或绝对数值的所陈述的公开内容,提供这些精确或绝对数值是为了帮助理解本公开。

[0031] 如本文所用,表述“A和/或B”是指“A、B或两者”。

[0032] 在以下描述中使用的特定术语是用于说明性目的,而非限制。诸如“右”、“左”、“顶面”和“底面”等术语显示了提到它们的图中的方向。如“向内”和“向外”等术语分别表示朝向相应设备、系统及其部件的几何中心的方向以及远离该中心的方向。“前”、“后”、“上”和“下”以及相关的词和表述显示了提到它们的图中的位置和点,不应是限制性的。这样的术语包括上面列出的词、其派生词以及具有相似含义的词。

[0033] 本公开涉及一种固态电池用固体电解质膜和包括该固体电解质膜的固态电池。本公开的固

体电解质膜通常在电池驱动温度范围内充当正极和负极之间的绝缘屏障和离子传导层,并且当电池内部温度由于电池中短路的发生等迅速升高时,能够通过形成离子传导中断层来控制电池的驱动。根据本公开,离子传导中断层是通过包含在固体电解质膜中的具有低离子电导率的聚合物材料(A)的熔融和相分离而形成的。

[0034] 图1是示出本公开的实施方式的固体电解质膜的结构以及通过相分离形成绝缘膜的机理的示意图。在下文中,将参照图1详细说明本公开的固体电解质膜。

[0035] 本公开的固体电解质膜位于固态电池的正极和负极之间,并充当正极和负极之间的电子绝缘层和离子导电层。根据本公开的实施方式,固体电解质膜在室温(20-30°C)下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上,并且可以具有厚度为15-100 μ m的片状形状。

[0036] 根据本公开,固体电解质膜包括固体电解质材料(B)和具有低离子电导率的聚合物材料(A)。

[0037] 根据本公开的实施方式,固体电解质材料(B)在室温(20-30°C)下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上、 1×10^{-6} S/cm以上或 1×10^{-5} S/cm以上,并且可以包括聚合物固体电解质材料、氧化物类固体电解质材料、硫化物类固体电解质材料或其中的两种以上。

[0038] 优选地,固体电解质材料(B)可以包含80重量%以上、90重量%以上或99重量%以上的量的聚合物固体电解质材料。根据本公开的实施方式,固体电解质材料(B)可以包括100重量%的聚合物固体电解质材料。如下文所述,在高温条件下,固体电解质膜中的聚合物材料(A)和包含聚合物固体电解质材料的固体电解质材料(B)至少部分熔融,因此在固体电解质膜中的聚合物材料(A)和固体电解质材料(B)之间发生相分离。结果,如图1所示,可以在固体电解质膜中形成包含聚合物材料(A)的离子传导中断层。换句话说,根据本公开,考虑到促进聚合物材料(A)的相分离,固体电解质材料(B)优选包括含量在上述的重量百分比范围内的聚合物固体电解质材料。

[0039] 根据本公开的实施方式,基于100重量%的固体电解质膜,固体电解质材料(B)的用量可以为20-90重量%、30-85重量%或40-80重量%。当固体电解质材料(B)的含量满足上述范围时,在固体电解质膜暴露于高温之后,固体电解质膜中包含的聚合物材料的相分离可有效地进行。特别是,非离子导电性或具有低离子电导率的聚合物材料(A)可以在与固体电解质膜的厚度方向垂直的方向上或在相对于固体电解质膜水平的方向上形成离子传导中断层。

[0040] 聚合物固体电解质材料可以是与聚合物树脂(C2)混合的锂盐(C1)的复合物,即,可以通过将聚合物树脂(C2)添加到溶剂化的锂盐(C1)中而形成的聚合物电解质(C),并且该聚合物电解质在室温(20-30°C)下的离子电导率为 1×10^{-7} S/cm以上。

[0041] 聚合物树脂(C2)包含极性元素,例如氧或氮,并且这类元素与离解的离子配位形成聚合物-离子络合物,从而允许锂离子传导。聚合物树脂(C2)的非限制性实例包括选自聚醚聚合物、聚碳酸酯聚合物、丙烯酸酯聚合物、聚硅氧烷聚合物、磷腈聚合物、聚乙烯衍生物、包括聚环氧丙烷和/或聚氧化乙烯的环氧烷衍生物、聚乙酸乙烯酯聚合物、聚磷酸酯聚合物、聚丙烯腈聚合物、聚搅拌赖氨酸、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯聚合物、含有离子离解基团的聚合物等的至少一种。根据本公开的实施方式,聚合物电解质可包括选自包含与共聚单体共聚的聚环氧乙烷(PEO)主链的支化共聚物、梳状聚合物和交联聚合物树脂的至少一种,所述共聚单体包括选自PMMA、聚碳酸酯、聚二甲基硅氧烷(pdms)和磷腈的至

少一种无定形聚合物。同时,根据本公开的实施方式,聚合物树脂可显示离子导电性。

[0042] 根据本公开的实施方式,聚合物树脂(C2)可选自由聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚丙烯腈(PAN)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚硅氧烷、聚碳酸亚丙酯(PPC)、聚磷腈及其组合组成的组,但不限于此。

[0043] 根据本公开的实施方式,聚合物树脂(C2)的分子量(Mn)可以为1-10,000kg/mol。就固体电解质膜的物理强度而言,该分子量优选为1kg/mol以上。同时,就分子迁移率和相分离效果而言,该分子量优选为10,000kg/mol以下。例如,分子量可以通过使用凝胶渗透色谱法(PL GPC220,Agilent Technologies)测定。

[0044] 在本公开的电解质中,锂盐是可电离的锂盐,可以由 Li^+X^- 表示。锂盐的阴离子(X)没有具体限制,其具体实例包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。

[0045] 根据本公开的一个实施方式,聚合物材料(A)在固体电解质膜中不具有离子电导率或具有较低的离子电导率。例如,聚合物材料(A)在室温(20°C至30°C)下的离子电导率可以为 $5 \times 10^{-7}\text{S/cm}$ 以下,或 $9 \times 10^{-8}\text{S/cm}$ 以下。

[0046] 根据本公开的一个实施方式,聚合物材料(A)可包含共聚物,其可包含形成至少一种聚合物树脂(C2)的聚合单元作为其聚合单元。根据本公开的一个实施方式,共聚物可包括嵌段共聚物和/或接枝共聚物。嵌段共聚物如下获得:通过单体聚合形成嵌段,并通过另一类单体的聚合形成另一嵌段,并重复进行。接枝共聚物如下获得:将通过单体的聚合而形成的侧链接枝到通过另一类单体的聚合而形成的主链上。

[0047] 根据本公开的一个实施方式,可用作聚合物材料(A)的嵌段共聚物由以下化学式1表示,其中m和n各自独立地表示1或更大的整数:

[0048] [化学式1]

[0049] $-\text{[P}_A\text{]}_n-\text{[P}_B\text{]}_m-$

[0050] 在化学式1中, P_B 表示形成聚合物树脂(C2)的聚合单元。 P_B 的具体实例可包括作为聚环氧乙烷聚合单元的环氧乙烷。除环氧乙烷外, P_B 可包括选自由聚醚聚合物的聚合单元、聚碳酸酯聚合物的聚合单元、聚丙烯酸酯聚合物的聚合单元、聚硅氧烷聚合物的聚合单元、磷腈聚合物的聚合单元、聚环氧丙烷聚合物的聚合单元,聚磷酸酯聚合物的聚合单元、聚乙烯醇的聚合单元和聚偏二氟乙烯聚合物的聚合单元组成的组的至少一种聚合单元。更特别是, P_B 可包括选自环氧乙烷、碳酸酯、酰胺、酰亚胺、天冬氨酸、丙烯腈、肽、丙烯酸酯、氨基甲酸酯、丙烯酰胺、丙烯酸、乙酸乙烯酯、偏二氯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的至少一种。

[0051] 同时, P_A 表示烯烃类聚合单元、苯乙烯类聚合单元、丙烯酸类聚合单元、碳化物类聚合单元、酯类聚合单元、二烯类聚合单元(例如乙烯)、内酯类聚合单元或选自其中的两种以上聚合单元。更特别是, P_A 可包含选自乙烯、丙烯和异丁烯的至少一种作为聚合单元。

[0052] 根据本公开的优选实施方式,由化学式1表示的聚合物材料(A)中的 P_B 可包含形成最终获得的固体电解质膜中实际使用的聚合物树脂(C2)的聚合单元。例如,当使用聚环氧乙烷(PEO)作为聚合物固体电解质的聚合物树脂(C2)时,聚合物材料(A)可包含含环氧乙烷作为聚合单元的共聚物作为单元 P_B 。

[0053] 根据本公开的一个实施方式, 聚合物材料(A)可包含聚苯乙烯类共聚物(PS-b-PEO)(其包含苯乙烯聚合单元和环氧乙烷聚合单元), 这种聚苯乙烯类共聚物的离子电导率为 $9 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。例如, 聚苯乙烯类共聚物可以是包含苯乙烯嵌段和环氧乙烷嵌段的嵌段共聚物。

[0054] 当聚合物材料(A)具有上述特征时, 基于100重量%的聚合物材料(A), P_B 可以以10重量%至90重量%、优选20重量%至80重量%的量使用。根据本公开的实施方式, P_B 和/或 P_A 的含量可用TGA(热重分析)或GC-质谱(气相色谱-质谱法)来测定。

[0055] 同时, 据本公开的一个实施方式, 聚合物材料(A)的分子量可以为 1kg/mol 至 $10,000 \text{kg/mol}$, 或 10kg/mol 至 $1,000 \text{kg/mol}$ 。在上述限定范围内, 就固体电解质膜的物理强度而言, 分子量优选为 1kg/mol 至 10kg/mol 。另外, 当分子量过低时, 聚合物链太短, 无法通过电解质膜中的相分离形成层状结构。同时, 就分子迁移率和相分离效果而言, 分子量优选为 10000kg/mol 以下。

[0056] 根据本公开的一个实施方式, 聚合物材料(A)的玻璃化转变温度(T_g)和/或熔点 T_m 为 150°C 以下。当熔点超过上述限定范围时, 即使电池内部温度升高, 聚合物材料(A)也无法熔融, 链的移动性也无法实现, 导致相分离失败。因此, 难以实现预期效果。

[0057] 根据本公开, 固体电解质膜的厚度为约 $100 \mu\text{m}$ 以下, 优选为约 $15-90 \mu\text{m}$ 。在上述范围内, 考虑到适用电池的离子电导率、物理强度、能量密度, 固体电解质膜可具有适当的厚度。例如, 就离子传导率和能量密度而言, 厚度可以是 $80 \mu\text{m}$ 以下, $70 \mu\text{m}$ 以下, $60 \mu\text{m}$ 以下或 $50 \mu\text{m}$ 以下。同时, 就物理强度而言, 厚度可以为 $20 \mu\text{m}$ 以上, $30 \mu\text{m}$ 以上, 或 $40 \mu\text{m}$ 以上。

[0058] 如上所述, 在本公开的实施方式的固体电解质膜中, 由于温度的变化, 特别是温度的升高, 引起了固体电解质材料(B)和聚合物材料(A)之间的相分离, 从而在固体电解质膜中形成包含聚合物材料(A)的离子传导中断层。换句话说, 包含在固体电解质膜中的具有低离子电导率的聚合物材料(A)在特定温度条件下熔融, 并根据相分离行为在固体电解质膜中形成离子传导中断层(参见图1)。通过形成这样的离子传导中断层, 正极和负极之间的离子传导中断。以这种方式, 可以中断电池的工作。换句话说, 当电池的内部温度迅速升高时, 电池停止驱动。因此, 可以防止温度的进一步升高或由这种温度升高引起的电池爆炸。

[0059] 图1是示出本公开的实施方式的固体电解质膜的结构以及通过相分离形成绝缘膜的机理的示意图。在图1中, 黑色箭头表示锂离子迁移。在通常的电池驱动温度条件下, 聚合物材料(A)无规地分布在固体电解质膜中, 并且不会干扰正极和负极之间的锂离子传导。因此, 固体电解质膜显示出源自固体电解质材料(B)的离子电导率。而当电池的内部温度升高时, 聚合物材料(A)和固体电解质材料(B)流动性增加。特别是, 当固体电解质材料(B)包含聚合物固体电解质材料作为主要成分时, 固体电解质膜熔融, 引起聚合物固体电解质材料和聚合物材料之间的相分离。结果, 聚合物材料(A)在固体电解质膜中形成具有层状结构的中断层, 从而中断离子传导。如图1中示意性所示, 可形成具有层状结构的中断层, 如(a)、(b)和(c)。中断层的位置不限于图1中所示的位置, 而是可以基于固体电解质膜的厚度在任何位置形成中断层。另外, 通过相分离, 基于固体电解质膜厚度可以在任何位置形成中断层。如图1的(d)部分所示, 中断层可以在聚合物材料围绕固体电解质材料的情况下形成。同时, 当以图1的(d)中所示的模式发生这种相分离时, 可以说中断层形成在固体电解质膜的上下两侧。在固体电解质膜中可形成一个或多个中断层。

[0060] 中断层是指通过在局部位置以高浓度集中聚合物材料(A)而形成的抑制离子传导的结构,且不限于任何特定的形状。例如,中断层可以以层状结构形成在固体电解质膜中或形成在固体电解质膜的任一表面上。这样的层状结构可以完全形成在预定的深度处或形成在固体电解质膜的表面上,或者可以具有通过熔融的聚合物液滴的聚集而形成的层状形状。图1示意性地示出了中断层的各种实施方式。当随着电池温度的升高而发展出中断层时,离子传导中断并且电池驱动停止,从而提高了电池的耐热性和安全性。

[0061] 例如,本公开的实施方式的固体电解质膜可以通过以下方法获得,但不限于此。特别是,下文的描述涉及使用聚合物电解质(C)作为固体电解质材料(B)的实施方式。

[0062] 首先,将聚合物电解质(C)和聚合物材料(A)引入合适的溶剂中以制备用于形成固体电解质膜的聚合物溶液。根据本公开的实施方式,可以将锂盐、聚合物树脂(C2)和聚合物材料(A)同时引入,或者可以依次引入。

[0063] 聚合物溶液可以具有适当控制的浓度以允许均匀地涂覆固体电解质膜,并且该浓度没有特别限制。溶剂可以是任何溶剂没有特别限制,只要它不会引起引入其中的成分的任何变化并且可以随后通过干燥过程除去即可。可以根据引入其中的成分来选择任何合适的溶剂。例如,当使用环氧烷类聚合物(例如聚环氧乙烷(PEO))作为聚合物树脂(C2)时,可以使用乙腈作为溶剂。接下来,将聚合物溶液涂覆到离型片(例如对苯二甲酸酯膜)上,随后成型为具有预定厚度的膜。可以使用已知的涂布工艺(例如刮刀涂布)来进行涂覆和成型。然后,干燥所得膜,并除去溶剂以获得固体电解质膜。同时,根据本公开的实施方式,必要时,固体电解质膜可进一步包含10重量%以下的粘合剂树脂。

[0064] 在本公开的另一方面,提供了一种包括上述固体电解质膜的固态电池。该固态电池包括正极、负极和固体电解质膜。根据本公开的实施方式,负极可包括锂金属作为负极活性材料。

[0065] 根据本公开,正极和负极各自可以包括集流体和形成在集流体的至少一个表面上的电极活性材料层,其中,电极活性材料层可以包括多个电极活性材料颗粒和固体电解质。根据本公开的实施方式,在不在集流体的表面上形成活性材料层的情况下,集流体本身可以用作负极。另外,必要时,各个电极可以进一步包括导电材料和粘合剂树脂中的至少一种。另外,各个电极可以进一步包括各种添加剂,以补充或改善电极的物理化学性质。

[0066] 根据本公开,在负极活性材料的情况下,锂金属可用作锂离子二次电池用负极活性材料。除了锂金属以外,可以使用通常用作负极活性材料的任何材料。例如,负极活性材料可以包括选自以下的至少一种:碳,例如非石墨化碳或石墨类碳;金属复合氧化物,例如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn、Fe、Pb或Ge; Me': Al、B、P、Si、元素周期表中第1族、第2族或第3族的元素或卤素; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); 锂合金; 硅类合金; 锡类合金; 金属氧化物,例如SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、GeO、GeO₂、Bi₂O₃、Bi₂O₄或Bi₂O₅等; 导电聚合物,如聚乙炔; Li-Co-Ni类材料; 氧化钛; 以及锂钛氧化物等。

[0067] 在正极的情况下,电极活性材料可以是常规用作锂离子二次电池用正极活性材料的任何材料。例如,正极活性材料可包括但不限于:层状化合物,例如氧化锂钴(LiCoO₂)和氧化锂镍(LiNiO₂),或取代有一种或多种过渡金属的这些化合物; 锂锰氧化物,例如化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中x为0-0.33)、LiMnO₃、LiMn₂O₃和LiMnO₂表示的那些; 氧化锂铜(Li₂CuO₂); 钒

氧化物,例如 LiV_3O_8 、 LiV_3O_4 、 V_2O_5 或 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中,M为Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B或Ga,x为0.01-0.3)表示的Ni位型锂镍氧化物;由化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中,M为Co、Ni、Fe、Cr、Zn或Ta,x为0.01-0.1)、 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_4$ (其中 $0.5 < a < 1.5$, $0 < x, y, z < 1$, $x+y+z=1$)或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (其中M为Fe、Co、Ni、Cu或Zn)表示的锂锰复合氧化物;具有尖晶石结构并且由式 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 表示的锂锰复合氧化物; LiMn_2O_4 ,其中部分Li被碱土金属离子取代;二硫化物;或 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 等。

[0068] 根据本公开,集流体包括具有电子导电性的金属板,并且可以根据二次电池领域中已知的电极极性适当选择。

[0069] 根据本公开,基于包含活性材料在内的混合物的总重量,导电材料的添加量通常为1重量%至30重量%。该导电材料没有具体限制,只要它在相应的电池中不引起化学变化并且具有导电性即可。例如,导电材料包括选自以下的任一种:石墨,例如天然石墨或人造石墨;碳黑,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;金属粉末,例如碳氟化合物、铝或镍粉;导电晶须,例如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物,例如钛氧化物;以及如聚亚苯基衍生物等导电材料,或其中两种以上的混合物。

[0070] 根据本公开,粘合剂树脂没有特别限制,只要它是有助于电极活性材料与导电材料的结合以及与集流体的结合的成分即可。粘合剂的具体实例包括聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶或各种共聚物等。通常,基于100重量%的电极活性材料层,粘合剂树脂的用量可以为1-30重量%或1-10重量%。

[0071] 同时,根据本公开,必要时,各个电极活性材料层可包含至少一种添加剂,例如氧化稳定添加剂、还原稳定添加剂、阻燃剂、热稳定剂或防雾剂等。

[0072] 根据本公开,电极中包含的固体电解质材料可以包括聚合物固体电解质、氧化物类固体电解质和硫化物类固体电解质中的至少一种。参见以上关于聚合物固体电解质材料的描述。

[0073] 氧化物类固体电解质包含氧(O),并且具有属于元素周期表第1族或第2族的金属离子的电导率。氧化物类固体电解质的非限制性实例包括LLTO化合物、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{ANb}_2\text{O}_{12}$ (其中A为Ca或Sr)、 $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ 、 $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ 、LAGP化合物、LATP化合物、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiAl}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)、LISICON化合物、LIPON化合物、钙钛矿化合物、NASICON化合物和LLZO化合物中的至少一种。然而,本公开的范围不限于此。

[0074] 所述硫化物类固体电解质包含硫(S),具有属于元素周期表第1族或第2族的金属离子的电导率,并且可以包括Li-P-S玻璃或Li-P-S玻璃陶瓷。硫化物类固体电解质的非限制性实例包括 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiBr}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SnS}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 或 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ 等中的至少一种。然而,本公开的范围不限于此。

[0075] 关于固体电解质材料,在正极的情况下,可以使用具有高氧化稳定性的电解质材料作为固体电解质。另外,在负极的情况下,可以将具有高还原稳定性的电解质材料用作固

体电解质。然而,本公开的范围不限于此。由于固体电解质主要起到在电极中传导锂离子的作用,因此可以使用具有高离子电导率(例如 10^{-7} S/cm以上或 10^{-5} S/cm以上)的任何材料,固体电解质材料不局限于任何特定成分。

[0076] 在本公开的又一方面,提供了一种具有上述结构的二次电池。还提供了包括该二次电池作为单元电芯的电池模组、包括该电池模组的电池包以及包括该电池包作为电源的装置。在此,该装置的具体实例可以包括但不限于:由电动机驱动的电动工具;电动车,包括电动车辆(EV)、混合动力电动车辆(HEV)或插电式混合动力电动车辆(PHEV)等;电动运载车(cart),包括电动自行车(E-bike)和电动踏板车(E-scooter);电动高尔夫球车;或电力存储系统等。

[0077] 在下文中将更充分地说明实施例,从而可以容易地理解本公开。然而,以下实施例仅出于说明性目的,本公开的范围不限于此。

[0078] 实施例

[0079] 1. 制造固体电解质膜

[0080] 实施例1

[0081] 首先,将聚苯乙烯-聚环氧乙烷嵌段共聚物(聚苯乙烯-co-聚环氧乙烷,PS-b-PEO,室温离子电导率: 8×10^{-8} S/cm)和聚环氧乙烷(PEO,分子量(Mn):600kg/mol)以2:8的重量比引入作为溶剂的四氢呋喃(THF)中,以制备5重量%聚合物溶液。此处,PS-b-PEO是包括聚苯乙烯(PS)嵌段和聚环氧乙烷(PEO)嵌段(所述嵌段在其各末端彼此结合)的共聚物。在该共聚物中,PS嵌段的分子量(Mn)为60kg/mol,而PEO嵌段的分子量(Mn)为18kg/mol。在此,还将作为锂盐的LiTFSI以 $[EO]/[Li^+] = 18/1$ 的摩尔比引入。将聚合物溶液在60°C下搅拌过夜,以使引入其中的PS-b-PEO、PEO和锂盐可以充分溶解。通过在1000rpm下旋涂1分钟来涂覆聚合物溶液,并在室温下真空干燥过夜。以这种方式,获得了固体电解质膜。所得的固体电解质膜具有约30 μ m的厚度。

[0082] 实施例2

[0083] 以与实施例1相同的方式获得固体电解质膜,不同之处在于以4:6的重量比使用PS-b-PEO和PEO,所得固体电解质膜的厚度为30 μ m。

[0084] 实施例3

[0085] 以与实施例1相同的方式获得固体电解质膜,不同之处在于以5:5的重量比使用PS-b-PEO和PEO,其中PS-b-PEO是包括聚苯乙烯(PS)嵌段和聚环氧乙烷(PEO)嵌段(所述嵌段在其各末端彼此结合)的共聚物,PS嵌段的分子量(Mn)为26kg/mol,离子电导率为 5×10^{-7} S/cm(室温),PEO嵌段的分子量(Mn)为32kg/mol,所得固体电解质膜的厚度为30 μ m。

[0086] 比较例1

[0087] 将聚环氧乙烷(PEO, $M_w = 4,000,000$ g/mol)溶解在作为溶剂的乙腈(AN)中,以制备4重量%的聚合物溶液。在此,还将作为锂盐的LiTFSI以 $[EO]/[Li^+] = 18/1$ 的摩尔比引入。将所得混合物搅拌过夜,以使PEO和锂盐可充分溶解在聚合物溶液中。接下来,制备包含引发剂和固化剂的添加剂溶液。固化剂是PEGDA($M_w = 575$),引发剂是过氧化苯甲酰(BPO),聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)的用量为PEO的20重量%,BPO的用量为PEGDA的1重量%,乙腈用作溶剂。将添加剂溶液搅拌约1小时以使引入其中的成分可以充分混合。然后,将添加剂溶液添加到聚合物溶液中,并将两种溶液充分混合。使用刮刀将混合溶液施加并涂布在离型

膜上。涂布间隙设定为800 μm ,涂布速度设定为20mm/min。将涂布有涂布液的离型膜转移至玻璃板上,使其保持水平,在室温下干燥过夜,并在100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥12小时。以这种方式,获得了固体电解质膜。所得的固体电解质膜具有约50 μm 的厚度。

[0088] 2. 高温暴露试验

[0089] 实施例1-1至1-3

[0090] 由实施例1制备三片固体电解质膜样品。使各个样品在室温下静置,或暴露于100 $^{\circ}\text{C}$ 6小时,或暴露于100 $^{\circ}\text{C}$ 12小时,并回收以测定离子电导率。离子电导率测定结果示于下表1。

[0091] 离子电导率通过以下方法测定。将实施例1-1至1-3的固体电解质膜各自切成尺寸为1.7671 cm^2 的圆形。将固体电解质膜置于两片不锈钢(SUS)之间以获得硬币型电池。然后,使用分析仪(VMP3,Biological science instrument)在60 $^{\circ}\text{C}$ 下在幅度为10mV且扫描范围为500kHz至20MHz的条件下测量电化学阻抗。基于此,计算出离子电导率。

[0092] [表1]

[0093]	离子电导率(S/cm,60 $^{\circ}\text{C}$)
实施例1-1	6E-05 (6×10^{-5})
实施例1-2	1E-07 (1×10^{-7})
实施例1-3	9E-08 (9×10^{-8})

[0094] 实施例1-1的于室温储存的固体电解质膜显示出能够驱动电池的范围内的离子电导率,并且在高温下经历离子电导率的劣化。而在高温下储存12小时以上的实施例1-3显示出无法驱动电池的离子电导率。

[0095] 图2和图3分别示出了实施例1-1和实施例1-2的固体电解质膜的原子力显微(AFM)相模式图像。参考每个固体电解质膜的形态,可以看出用作聚合物材料(A)的PS-b-PEO在实施例1-1的PEO基聚合物电解质中混合良好且随机分布。然而,在实施例1-2的情况下,聚合物材料(A)PS-b-PEO在固体电解质膜的表面上被还原,并且在固体电解质膜的表面上几乎没有PS-b-PEO。从上述结果可以看出,当本公开的固体电解质膜长期暴露于高温时,PS-b-PEO熔融并经历相分离,从而在固体电解质膜中形成中断层。

[0096] 实施例2-1至3-2

[0097] 由实施例2和3各自制备两片固体电解质膜样品。使各个固体电解质膜样品在室温下静置,或暴露于100 $^{\circ}\text{C}$ 12小时,并回收以测定离子电导率。离子电导率测定结果示于下表2。

[0098] [表2]

[0099]	离子电导率(S/cm,60 $^{\circ}\text{C}$)
实施例2-1(暴露于室温)	3E-05 (3×10^{-5})
实施例2-2(暴露于100 $^{\circ}\text{C}$)	6E-08 (6×10^{-8})
实施例3-1(暴露于室温)	5E-05 (5×10^{-5})
实施例3-2(暴露于100 $^{\circ}\text{C}$)	7E-08 (7×10^{-8})

[0100] 比较例1-1和1-2

[0101] 由比较例1制备两片固体电解质膜样品。使各个固体电解质膜样品在室温下静置,或暴露于100 $^{\circ}\text{C}$ 12小时,并回收以测定离子电导率。离子电导率测定结果示于下表3。

[0102] [表3]

[0103]		离子电导率(S/cm, 60°C)
	比较例1-1(暴露于室温)	1E-04(1×10 ⁻⁴)
	比较例1-2(暴露于100°C)	1E-04(1×10 ⁻⁴)

[0104] 在测定离子电导率之后,看上去实施例2-1、2-2、3-1和3-2的每个固体电解质膜也显示出通过聚苯乙烯熔融和相分离在固体电解质膜中形成中断层,这类似于实施例1-1至1-3的固体电解质膜。换言之,当聚合物材料(A)PS-b-PEO随机分布在固体电解质膜中时,固体电解质膜显示出能够驱动电池的范围内的离子电导率。然而,当固体电解质膜暴露于高温时,由于中断层的形成,离子电导率迅速降低。相反,比较例1-2的在高温下储存的固体电解质膜显示出与比较例1-1相同的离子电导率值。这是因为使用了单一类型的聚合物,因此不会发生相分离。

[0105] 3. 制造固态电池

[0106] 将作为正极活性材料的NCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂)、作为导电材料的气相生长碳纤维(VGCF)以及聚合物固体电解质(PEO+LiTFSI, [EO]/[Li⁺]摩尔比=18:1)以80:3:17的重量比混合,并将所得混合物引入乙腈中,然后搅拌,以提供电极浆料。将该浆料施加至厚度为20μm的铝集流体上,并将所得产物在120°C下真空干燥4小时。然后,使用辊压机进行压制,以获得电极负载量为2mAh/cm²、电极层厚度为48μm且孔隙率为22%的电极。

[0107] 将正极切成面积为1.4875cm²的圆形。另外,制备切成面积为1.7671cm²的圆形的锂金属箔作为对电极。将由实施例1和比较例1获得的固体电解质膜各自插入两个电极之间,以获得硬币型半电池。

[0108] [表4]

[0109]		放电容量(mAh/g, 4.15V)
	实施例4-1	145
	实施例4-2	22
	实施例4-3	-
	比较例2-1	156
	比较例2-2	156

[0110] 使用实施例1的固体电解质膜制备三个固态电池。使各个固态电池于室温静置(实施例4-1),或暴露于100°C6小时(实施例4-2),或暴露于100°C12小时(实施例4-3),然后回收以确定放电容量。另外,使用比较例1的固体电解质膜制备两个固态电池。使各个固态电池于室温静置(比较例2-1)或暴露于100°C12小时(比较例2-2),然后回收以确定放电容量。放电容量测定的结果显示在上表4中。在以下条件下对实施例和比较例的电池各自进行充电/放电以评价初始效率。

[0111] -充电条件:以恒流(CC)/恒压(CV)模式以0.05C充电至4.15V(0.02C截止)

[0112] -放电条件:以恒流(CC)模式以0.05C放电至3V

[0113] 从表4中可以看出,当将使用本公开的固体电解质膜的电池暴露于高温时,固体电解质膜经历离子电导率的迅速下降,因此可以控制电池的驱动。因此,可以确保电池的耐热性和安全性。

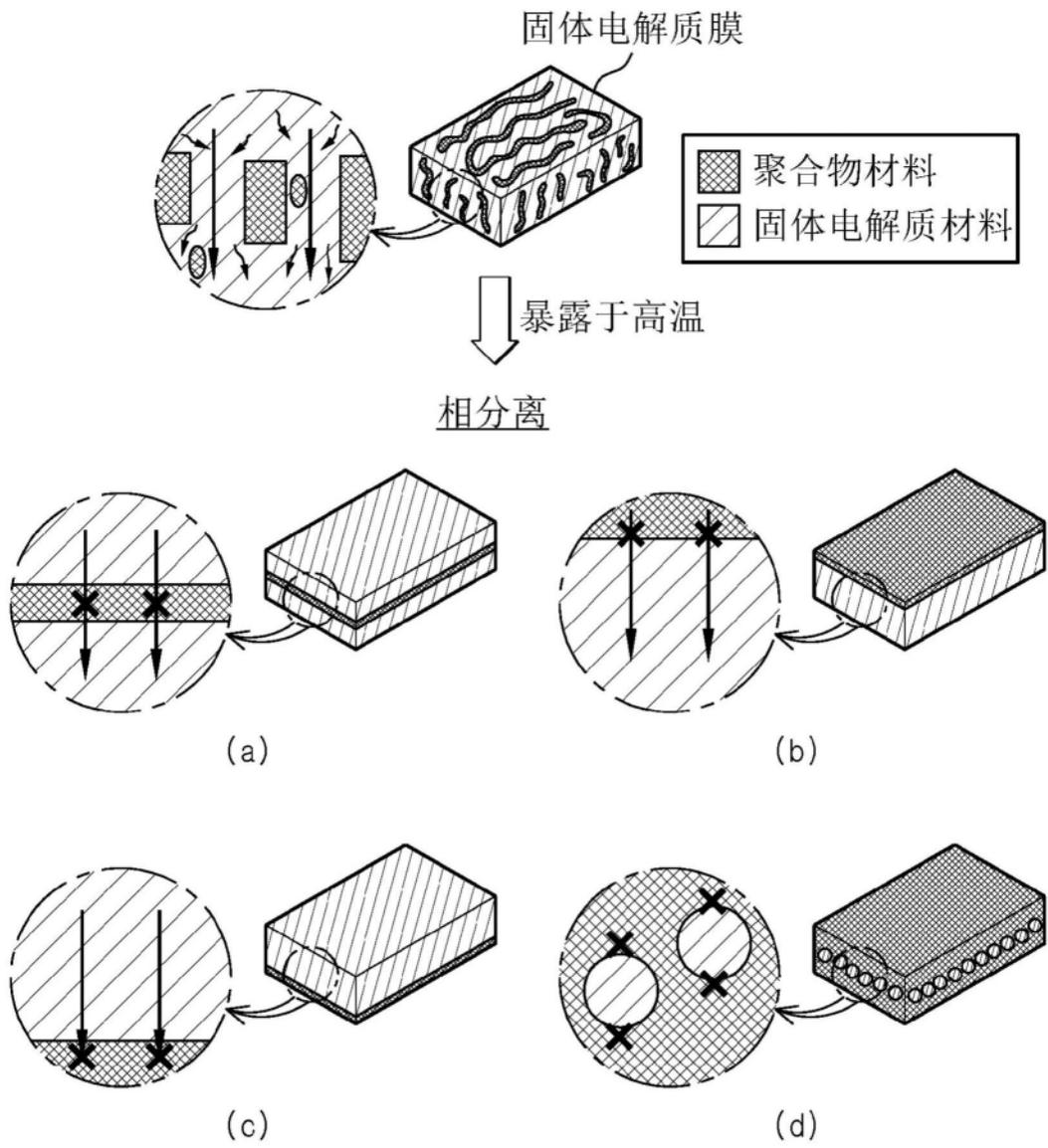


图1

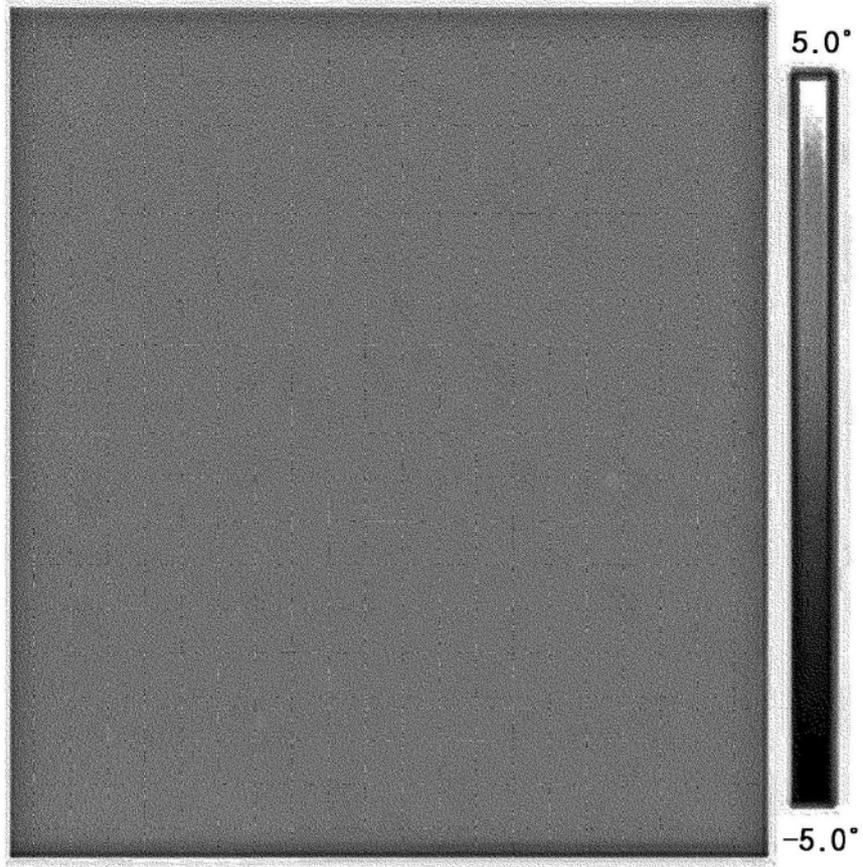


图2

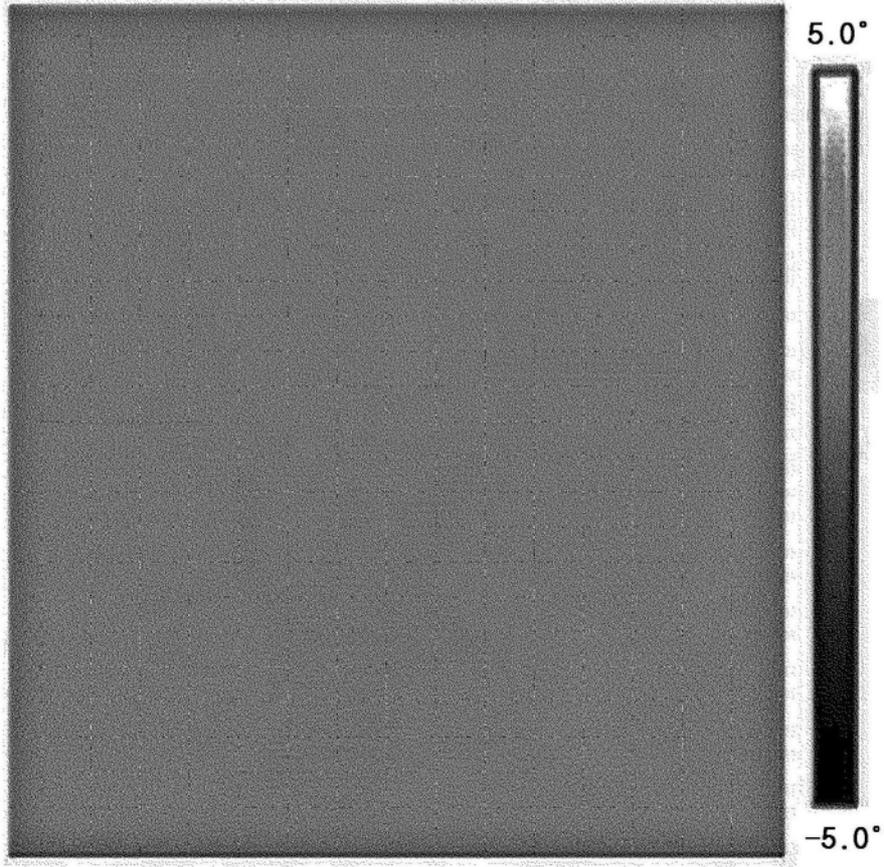


图3