

(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
2013年10月3日 (03.10.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/143085 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/073186
- (22) 国际申请日: 2012年3月28日 (28.03.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 海洋王照明科技股份有限公司 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。 深圳市海洋王照明工程有限公司 (SHEN ZHEN OCEAN'S KING LIGHTING ENGINEERING CO. LTD) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区东滨路 84 号华业公司主厂房二层北侧, Guangdong 518054 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 周明杰 (ZHOU, Mingjie) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大

道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。 钟玲珑 (ZHONG, Linglong) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。 王要兵 (WANG, Yaobing) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 楼, Guangdong 518054 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA I.P. LAW OFFICE); 中国广东省广州市先烈中路 69 号东山广场 918-920 室吴平, Guangdong 510095 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

- (54) Title: SOLID ELECTROLYTE BATTERY
- (54) 发明名称: 一种固态电解质电池

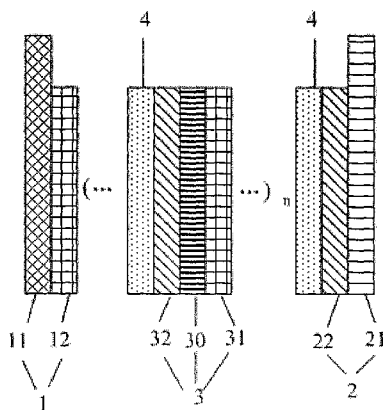


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A solid electrolyte battery comprises a positive plate (1), a negative plate (2), several composite electrode plates (3) and several solid electrolyte (4), wherein the number of the solid electrolyte (4) is one more than the number of the composite electrode plates (3). The positive plate (1) and the negative plate (2) are spaced oppositely, the composite electrode plates (3) are between the positive plate (1) and the negative plate (2), and both sides of the composite electrode plates (3) are laminated with the positive plate (1) and the negative plate (2) by the solid electrolyte (4), respectively, the structure of the solid electrolyte battery is formed. There is the solid electrolyte battery according to the invention, because the all surfaces of the positive plate (1), the composite electrode plates (3), the negative plate (2) are coated by the positive active material and/or negative material which may form the positive and negative capacitor structures, the positive active material and the negative active material can form good layered laminate structure with the solid electrolyte (4), thus internal resistance of battery is greatly reduced, so as to benefit migration of ions, therefore capacity of battery is improved.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2013/143085 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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))。

一种固态电解质电池, 包括正极片(1)、负极片(2)、若干片复合电极片(3)和若干片固态电解质(4), 其中固态电解质(4)的数量比复合电极片(3)的数量多一片。正极片(1)与负极片(2)相对间隔设置, 复合电极片(3)介于正极片(1)和负极片(2)之间, 且复合电极片(3)两侧分别通过固态电解质(4)与正极片(1)和负极片(2)层叠设置, 形成固态电解质电池结构。根据本发明的固态电解质电池, 由于正极片(1)、复合电极片(3)、负极片(2)的表面均涂敷有可以形成正负电容器结构的正极活性材料和/或负极活性材料, 正极活性材料和负极活性材料能与固态电解质(4)形成良好的层状层叠结构, 进而大大的降低电池的内阻, 有利于离子的迁移, 从而提高了电池容量。

一种固态电解质电池

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及电池领域，尤其涉及一种固态电解质电池。

[3] 背景技术

[4] 近来许多类型的便携电子设备，如，内装摄像机的录像机、便携式电话或便携式计算机已登场亮相，人们正致力于降低它们的尺寸和重量。同时，这些电子设备一般采用二次电池。这些二次电池中，薄型锂电池、折叠式电池的研究和实验正蓬勃地开展。对于这些电池的电解质，正着力进行固态电解质的研究。特别是具有溶于高分子材料的锂盐的高分子固态电解质或含有塑化剂的胶化的固态电解质正引起注意。

[5] 用固态电解质降低电池厚度比用液态电解质更有意义，同时没有电池漏液的危险。然而，固态电解质用于电池，它不是液态电解质的液体，其与电极的接触就不像液态电解质那样完全浸没接触，因此，固态电解质与电极之间的非完全接触状态也就极大地影响了电池性能。如，增大了固态电解质与电极之间的接触电阻，电池的内阻增大；此外，锂离子不能以理想状态在固态电解质与电极之间迁移，也就降低了电池容量。

[6] 发明内容

[7] 本发明所要解决的问题在于提供一种电池内阻小、电池容量大的固态电解质电池。

[8] 一种固态电解质电池，包括正极片、负极片、若干片复合电极片以及若干片固态电解质，且固态电解质的数量比复合电极片的数量多一片；正极片与负极片相对间隔设置，复合电极片介于正极片和负极片之间，且复合电极片两侧分别通过固态电解质与所述正极片和负极片层叠设置，形成固态电解质电池结构；其中，

[9] 所述正极片包括正极集流体以及涂覆在正极集流体表面的正极活性材料；

[10] 所述负极片包括负极集流体以及涂覆在负极集流体表面的负极活性材料；

- [11] 所述复合电极片包括复合电极集流体以及涂覆在复合电极集流体两侧面的正极活性材料和负极活性材料；
- [12] 所述固态电解质电池结构中，正极片上的正极活性材料与复合电极片上的负极活性材料之间通过一固态电解质相对应层叠设置；同时，负极片上的负极活性材料与复合电极片上的正极活性材料之间通过另一固态电解质相对应层叠设置。
- [13] 所述固态电解质电池中，正极活性材料为氧化石墨衍生物锂盐，在所述氧化石墨衍生物锂盐的氧化石墨表面嫁接有聚氧化乙烯，且聚氧化乙烯链端为羟基锂；负极活性材料为石墨烯，在石墨烯表面的嫁接有聚氧化乙烯。
- [14] 所述固态电解质电池中，优选，所述正极活性材料中和负极活性材料中均包含有导电剂，导电剂的加入，可以提供导电性能；所述导电剂为乙炔黑。
- [15] 所述固态电解质电池中，所述固态电解质包括锂盐、聚氧化乙烯和塑化剂，且聚氧化乙烯与锂盐的用量比例按照氧元素与锂元素摩尔量进行计算的，氧元素与锂元素的摩尔比为 5~20:1；所述塑化剂占总质量的 5~50%；所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 LiAsF_6 中的至少一种；所述塑化剂选自碳酸酯类或者极性溶剂；所述碳酸酯类优选碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸二乙酯；所述极性溶剂为乙二醇二甲醚或二甲基亚砷。
- [16] 所述固态电解质电池中，所述正极集流体优选铝箔和负极集流体优选铜箔；所述复合电极集流体优选钛箔。
- [17] 本发明提供的固态电解质电池，由于正极片、复合电极片、负极片的表面均涂覆有可以形成正负电容器结构的正极活性材料和负极活性材料；正极活性材料和负极活性材料能与固态电解质形成良好的层状层叠设置，进而大大的降低电池的内阻，有利于离子之间的迁移，也就提高了电池容量。
- [18] 另外，在正极活性材料和负极活性材料的外层均涂覆有聚氧化乙烯，由于聚氧化乙烯与固态电解质有很好的相容性，固态电解质中的锂离子能很好的扩散到正极活性材料和负极活性材料上，大大地降低了电池接触内阻；锂离子在固态电解质与正、负极活性材料之间活跃的迁移，也就提高了电池容量。
- [19] 附图说明

- [20] 图 1 为较佳实施例中的固态电解质电池结构示意图；其中， n 为固态电解质和复合电极片层叠后的片数，取正整数；
- [21] 图 2 为较佳实施例中的固态电解质电池结构示意图；其中，复合电极片和固态电解质层叠后的数量为一片；
- [22] 图 3 为较佳实施例中的固态电解质电池结构示意图；其中，复合电极片和固态电解质层叠后的数量为三片；
- [23] 图 4 为实施例 1 和对比例 1 制得的固态电解质电池的电池容量对比图。
- [24] 具体实施方式
- [25] 本发明提供一种固态电解质电池，如图 1 所示，包括正极片 1、负极片 2、若干片复合电极片 3 以及若干片固态电解质 4，且固态电解质 4 的数量比复合电极片 3 的数量多一片；正极片 1 与负极片 2 相对间隔设置，复合电极片 3 介于正极片 1 和负极片 2 之间，且复合电极片 2 两侧分别通过固态电解质 4 与前述正极片 1 和负极片 2 层叠设置，形成固态电解质电池结构，即正极片 1/(固态电解质 4/复合电极片 3) $_n$ /固态电解质 4/负极片 2； n 为固态电解质 4 和复合电极片 3 层叠后的片数，取正整数；其中：
- [26] 所述正极片 1 包括正极集流体 11 以及涂覆在正极集流体 11 表面的正极活性材料 12；所述负极片 2 包括负极集流体 21 以及涂覆在负极集流体 21 表面的负极活性材料 22；所述复合电极片 3 包括复合电极集流体 30 以及涂覆在复合电极集流体 30 两侧面的正极活性材料 31 和负极活性材料 32；
- [27] 所述固态电解质电池结构中，正极片 1 上的正极活性材料 12 与复合电极片 3 上的负极活性材料 32 之间通过一固态电解质 4 相对应层叠设置，形成以电容器结构；同时，负极片 2 上的负极活性材料 22 与复合电极片 3 上的正极活性材料 31 之间通过另一固态电解质 4 相对应层叠设置，形成另一电容器结构；这样，这整个固态电解质电池内部则形成两个串联连接的电容器式固态电解质电池。
- [28] 所述固态电解质电池中，正极活性材料为氧化石墨衍生物锂盐，在所述氧化石墨衍生物锂盐的氧化石墨表面嫁接有聚氧化乙烯，且聚氧化乙烯链端为羟基锂；负极活性材料为石墨烯，在所述石墨烯表面的嫁接有聚氧化乙烯。
- [29] 所述固态电解质电池中，优选，所述正极活性材料中和负极活性材料中均包含

有导电剂，导电剂的加入，可以提供导电性能；所述导电剂为乙炔黑。

[30] 所述固态电解质电池中，所述固态电解质包括锂盐、聚氧化乙烯和塑化剂，且聚氧化乙烯与锂盐的用量比例按照氧元素与锂元素摩尔量进行计算的，氧元素与锂元素的摩尔比为 5~20:1；所述塑化剂占总质量的 5~50%；所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 LiAsF_6 中的至少一种；所述塑化剂选自碳酸酯类或者极性溶剂；所述碳酸酯类选择碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯，优选碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸二乙酯；所述极性溶剂优选乙二醇二甲醚、二甲基亚砜、聚乙二醇二甲醚或邻苯二甲酸二丁酯，优选乙二醇二甲醚或二甲基亚砜。

[31] 所述固态电解质电池中，集流体均为金属材质，其中所述正极集流体可以为铝网或铝箔，优选铝箔；负极集流体选自铜网或铜箔，优选铜箔；复合电极集流体选自钛网或钛箔，优选钛箔。

[32] 上述具体实施例中的复合电极片和固态电解质层叠后的数量可能是一片，也可能是十多片，甚至上百片。如果复合电极片和固态电解质层叠后的数量为两个以上，则相当于多个电容器串联形成电池结构，串联数量决定了电池输出电压。

[33] 如图 2 所示，复合电极片和固态电解质层叠后的数量为一片，该固态电解质电池的结构为：正极片 1/ 固态电解质 4/ 复合电极片 3/ 固态电解质 4/ 负极片 2。

[34] 如图 3 所示，复合电极片和固态电解质层叠后的数量为三片，该固态电解质电池的结构为：正极片 1/ 固态电解质 4/ 复合电极片 3/ 固态电解质 4/ 复合电极片 3/ 固态电解质 4/ 复合电极片 3/ 固态电解质 4/ 负极片 2；即正极片 1/（固态电解质 4/ 复合电极片 3）₃/ 固态电解质 4/ 负极片 2。

[35] 本发明提供的固态电解质电池，由于正极片、复合电极片、负极片的表面均涂覆有可以形成正负电容器结构的正极活性材料和负极活性材料；正极活性材料和负极活性材料能与固态电解质形成良好的层状层叠设置，进而大大的降低电池的内阻，有利于离子之间的迁移，也就提高了电池容量。

[36] 另外，在正极活性材料和负极活性材料的外层均涂覆有聚氧化乙烯，由于聚氧化乙烯与固态电解质有很好的相容性，固态电解质中的锂离子能很好的扩散到

正极活性材料和负极活性材料上，大大地降低了电池接触内阻；锂离子在固态电解质与正、负极活性材料之间活跃的迁移，也就提高了电池容量。

[37] 上述固体电解质电池的制作方法，包括如下工艺步骤：

[38] S1、制备正极活性材料、负极活性材料以及固态电解质

[39] 正极活性材料的制备：将氧化石墨衍生物锂盐、导电剂和粘合剂 PVDF 溶于有机溶剂中，形成胶状正极活性材料；

[40] 负极活性材料的制备：将石墨烯衍生物锂盐、导电剂和粘合剂 PVDF 溶于有机溶剂中，形成胶状负极活性材料；

[41] 固态电解质的制备：将锂盐和聚氧化乙烯（PEO）溶于有机溶剂中，再加入塑化剂，形成胶状电解液，干燥、固化成型，制得固态电解质；

[42] S2、制备正极片、负极片以及复合电极片

[43] 正极片的制备：在正极集流体表面涂覆胶状的正极活性材料，放置 1~24h，使正极活性材料向正极集流体内渗透，干燥后切割成所需规格的正极片；

[44] 负极片的制备：在负极集流体表面涂覆胶状的负极活性材料，放置 1~24h，使负极活性材料向负极集流体内渗透，干燥后切割成所需规格的负极片；

[45] 复合电极片的制备：在复合电极集流体的两个表面分别涂覆胶状的正极活性材料和负极活性材料，放置 1~24h，使正极活性材料和负极活性材料分别向负极集流体内渗透，干燥后切割成所需规格的复合电极片；

[46] S3、按照正极片 / (固态电解质 / 复合电极片)_n / 固态电解质 / 负极片的顺序，层叠放置在一起；其中，n 为固态电解质和复合电极片层叠后的片数，取正整数；

[47] S4、对步骤 S3 的层叠结构，经热压成型去除残余的有机溶剂，得到固态电池，如图 1 所示。

[48] 上述工艺步骤中，导电剂为乙炔黑。

[49] 上述工艺步骤中，所述固态电解质包括锂盐、聚氧化乙烯和塑化剂，且聚氧化乙烯与锂盐的用量比例按照氧元素与锂元素摩尔量进行计算的，氧元素与锂元素的摩尔比为 5~20:1；所述塑化剂占总质量的 5~50%；所述锂盐包括 LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₃ 及 LiAsF₆ 中的至少一种；所述塑化剂选自碳

酸酯类或者极性溶剂；所述碳酸酯类优选碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯；所述极性溶剂优选乙二醇二甲醚、二甲基亚砷、聚乙二醇二甲醚或邻苯二甲酸二丁酯。

[50] 上述工艺步骤中，所述正极集流体选自铝箔和负极集流体选自铜箔；所述复合电极集流体选自钛箔。

[51] 上述工艺步骤中，有机溶剂为四氢呋喃（THF）溶液或甲基吡咯烷酮（NMP）溶液；优选甲基吡咯烷酮（NMP）溶液。

[52] 下面结合附图，对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[53] 实施例 1

[54] 1、制备正极活性材料、负极活性材料以及固态电解质

[55] 正极活性材料的制备：将 90g 氧化石墨衍生物锂盐、5g 乙炔黑和 5g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状正极活性材料；

[56] 负极活性材料的制备：将 90g 石墨烯衍生物锂盐、5g 乙炔黑和 5g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状负极活性材料；

[57] 固态电解质的制备：将 10g LiPF_6 和 14.5g 聚氧化乙烯（PEO）溶于四氢呋喃溶液中，其中 PEO 中的氧元素与 LiPF_6 的摩尔比 5:1，再加入 1.3g 塑化剂碳酸乙烯酯占总质量 5%，形成胶状电解液，干燥、固化成型，制得固态电解质；

[58] 2、制备正极片、负极片以及复合电极片

[59] 正极片的制备：在正极集流体表面涂覆胶状的正极活性材料，放置 1h，使正极活性材料向正极集流体内渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的正极片；

[60] 负极片的制备：在负极集流体表面涂覆胶状的负极活性材料，放置 1h，使负极活性材料向负极集流体内渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的负极片；

[61] 复合电极片的制备：在复合电极集流体的两个表面分别涂覆胶状的正极活性材料和负极活性材料，放置 1h，使正极活性材料和负极活性材料分别向负极集流体内渗透，干燥后切割成所需规格的复合电极片。

[62] 3、按照正极片 / 固态电解质 / 复合电极片 / 固态电解质 / 负极片的顺序，层叠

放置在一起。

[63] 4、对步骤3的层叠结构，经热压成型去除残余的四氢呋喃溶液，得到固态电池。

[64] 实施例2

[65] 1、制备正极活性材料、负极活性材料以及固态电解质 正极活性材料的制备：将 100g 氧化石墨衍生物锂盐、5.5g 乙炔黑和 5.5g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于 NMP 溶液中，形成胶状正极活性材料；

[66] 负极活性材料的制备：将 100g 石墨烯衍生物锂盐、5.5g 乙炔黑和 5.5g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于 NMP 溶液中，形成胶状负极活性材料；

[67] 固态电解质的制备：将 10g LiBF_4 和 37.4g PEO 溶于 NMP 溶液中，其中 PEO 中的氧元素与 LiBF_4 的摩尔比 8:1，再加入 8.4g 塑化剂碳酸丙烯酯占总质量 15%，形成胶状电解液，干燥、固化成型，制得固态电解质；

[68] 2、制备正极片、负极片以及复合电极片

[69] 正极片的制备：在正极集流体表面涂覆胶状的正极活性材料，放置 24h，使正极活性材料向正极集流体内部渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的正极片；

[70] 负极片的制备：在负极集流体表面涂覆胶状的负极活性材料，放置 24h，使负极活性材料向负极集流体内部渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的负极片；

[71] 复合电极片的制备：在复合电极集流体的两个表面分别涂覆胶状的正极活性材料和负极活性材料，放置 24h，使正极活性材料和负极活性材料分别向负极集流体内部渗透，干燥后切割成所需规格的复合电极片。

[72] 3、按照正极片 / (固态电解质 / 复合电极片) / 固态电解质 / 负极片的顺序，层叠放置在一起。

[73] 4、对步骤3的层叠结构，经热压成型去除残余的 NMP 溶液，得到固态电池。

[74] 实施例3

[75] 1、制备正极活性材料、负极活性材料以及固态电解质

[76] 正极活性材料的制备：将 95g 氧化石墨衍生物锂盐、5.3g 乙炔黑和 5.3g 粘合

剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于 NMP 溶液中，形成胶状正极活性材料；

[77] 负极活性材料的制备：将 95g 石墨烯衍生物锂盐、5.3g 乙炔黑和 5.3g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于 NMP 溶液中，形成胶状负极活性材料；

[78] 固态电解质的制备：将 10g LiCF_3SO_3 和 28.4g PEO 溶于 NMP 溶液中，其中 PEO 中的氧元素与 LiCF_3SO_3 的摩尔比 10:1，再加入 12.8g 塑化剂碳酸二乙酯占总质量 25%，形成胶状电解液，干燥、固化成型，制得固态电解质。

[79] 2、制备正极片、负极片以及复合电极片

[80] 正极片的制备：在正极集流体表面涂覆胶状的正极活性材料，放置 5h，使正极活性材料向正极集流体内部渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的正极片；

[81] 负极片的制备：在负极集流体表面涂覆胶状的负极活性材料，放置 5h，使负极活性材料向负极集流体内部渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的负极片；

[82] 复合电极片的制备：在复合电极集流体的两个表面分别涂覆胶状的正极活性材料和负极活性材料，放置 5h，使正极活性材料和负极活性材料分别向负极集流体内部渗透，干燥后切割成所需规格的复合电极片。

[83] 3、按照正极片 / (固态电解质 / 复合电极片)₂₀ / 固态电解质 / 负极片的顺序，层叠放置在一起。

[84] 4、对步骤 3 的层叠结构，经热压成型去除残余的 NMP 溶液，得到固态电池。

[85] 实施例 4

[86] 1、制备正极活性材料、负极活性材料以及固态电解质

[87] 正极活性材料的制备：将 80g 氧化石墨衍生物锂盐、4.4g 乙炔黑和 4.4g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状正极活性材料；

[88] 负极活性材料的制备：将 80g 石墨烯衍生物锂盐、4.4g 乙炔黑和 4.4g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状负极活性材料；

- [89] 固态电解质的制备：将 10g $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 和 23.0g 聚氧化乙烯 PEO 溶于四氢呋喃溶液中，其中 PEO 中的氧元素与 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 的摩尔比 15:1，再加入 17.8g 塑化剂乙二醇二甲醚占总质量 35%，形成胶状电解液，干燥、固化成型，制得固态电解质。
- [90] 2、制备正极片、负极片以及复合电极片
- [91] 正极片的制备：在正极集流体表面涂覆胶状的正极活性材料，放置 10h，使正极活性材料向正极集流体内渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的正极片；
- [92] 负极片的制备：在负极集流体表面涂覆胶状的负极活性材料，放置 10h，使负极活性材料向负极集流体内渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的负极片；
- [93] 复合电极片的制备：在复合电极集流体的两个表面分别涂覆胶状的正极活性材料和负极活性材料，放置 10h，使正极活性材料和负极活性材料分别向负极集流体内渗透，干燥后切割成所需规格的复合电极片。
- [94] 3、按照正极片 / (固态电解质 / 复合电极片)₅₀ / 固态电解质 / 负极片的顺序，层叠放置在一起。
- [95] 4、对步骤 3 的层叠结构，经热压成型去除残余的四氢呋喃溶液，得到固态电池。
- [96] 实施例 5
- [97] 1、制备正极活性材料、负极活性材料以及固态电解质
- [98] 正极活性材料的制备：将 85g 氧化石墨衍生物锂盐、4.7g 乙炔黑和 4.7g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状正极活性材料；
- [99] 负极活性材料的制备：将 85g 石墨烯衍生物锂盐、4.7g 乙炔黑和 4.7g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状负极活性材料；
- [100] 固态电解质的制备：将 10g LiAsF_6 和 44.9g PEO 溶于四氢呋喃溶液中，其中 PEO 中的氧元素与 LiAsF_6 的摩尔比 20:1，再加入 27.5g 塑化剂二甲基亚砷占总质量 50%，形成胶状电解液，干燥、固化成型，制得固态电解质。
- [101] 2、制备正极片、负极片以及复合电极片

- [102] 正极片的制备：在正极集流体表面涂覆胶状的正极活性材料，放置 15h，使正极活性材料向正极集流体内渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的正极片；
- [103] 负极片的制备：在负极集流体表面涂覆胶状的负极活性材料，放置 15h，使负极活性材料向负极集流体内渗透，干燥后切割成 60mm × 40mm 的负极片；
- [104] 复合电极片的制备：在复合电极集流体的两个表面分别涂覆胶状的正极活性材料和负极活性材料，放置 15h，使正极活性材料和负极活性材料分别向负极集流体内渗透，干燥后切割成所需规格的复合电极片。
- [105] 3、按照正极片 / （固态电解质 / 复合电极片）₁₀₀ / 固态电解质 / 负极片的顺序，层叠放置在一起。
- [106] 4、对步骤 3 的层叠结构，经热压成型去除残余的四氢呋喃溶液，得到固态电池。
- [107] 对比例 1
- [108] 对比例 1 与实施例 1 相比，不同之处在于步骤 1，即正负极活性材料的制备，其他步骤与实施例 1 的相应步骤相同。
- [109] 正极活性材料的制备：将 90g 氧化石墨的锂盐、5g 乙炔黑和 5g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状正极活性材料；
- [110] 负极活性材料的制备：将 90g 石墨烯、5g 乙炔黑和 5g 粘合剂 PVDF 按质量比 90:5:5 的比例混合后溶于四氢呋喃溶液中，形成胶状负极活性材料。
- [111] 图 4 为实施例 1 和对比例 1 制得的固态电解质电池的电池容量对比图；由图 4 可知，实施例 1 的曲线半圆小于对比例 1 的曲线半圆，表明实施例 1 制得的固态电解质电池的内阻降低了，也就是说电池容量提升了。
- [112] 应当理解的是，上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细，并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制，本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种固态电解质电池，其特征在于，包括正极片、负极片、若干片复合电极片以及若干片固态电解质，且固态电解质的数量比复合电极片的数量多一片；正极片与负极片相对间隔设置，复合电极片介于正极片和负极片之间，且复合电极片两侧分别通过固态电解质与所述正极片和负极片层叠设置，形成固态电解质电池结构；其中，
- 所述正极片包括正极集流体以及涂覆在正极集流体表面的正极活性材料；
- 所述负极片包括负极集流体以及涂覆在负极集流体表面的负极活性材料；
- 所述复合电极片包括复合电极集流体以及涂覆在复合电极集流体两侧面的正极活性材料和负极活性材料；
- 所述固态电解质电池中，正极片上的正极活性材料与复合电极片上的负极活性材料之间通过一固态电解质相对应层叠设置，同时，负极片上的负极活性材料与复合电极片上的正极活性材料之间通过另一固态电解质相对应层叠设置。
- [权利要求 2] 根据权利要求 1 所述的固态电解质电池，其特征在于，正极活性材料为氧化石墨衍生物锂盐，在所述氧化石墨衍生物锂盐的氧化石墨表面嫁接有聚氧化乙烯，且聚氧化乙烯链端为羟基锂；负极活性材料为石墨烯，在所述石墨烯表面的嫁接有聚氧化乙烯。
- [权利要求 3] 根据权利要求 1 或 2 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述正极活性材料和负极活性材料中均包含有导电剂。
- [权利要求 4] 根据权利要求 3 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述导电剂为乙炔黑。
- [权利要求 5] 根据权利要求 1 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述固态电解质包括锂盐、聚氧化乙烯和塑化剂，且聚氧化乙烯与锂盐的用量比例按照氧元素与锂元素摩尔量进行计算的，氧元素与锂元

素的摩尔比为 5~20:1；所述塑化剂占总质量的 5~50%。

- [权利要求 6] 根据权利要求 5 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 LiAsF_6 中的至少一种。
- [权利要求 7] 根据权利要求 5 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述塑化剂选自碳酸酯类或者极性溶剂。
- [权利要求 8] 根据权利要求 7 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述碳酸酯类选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸二乙酯。
- [权利要求 9] 根据权利要求 7 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述极性溶剂选自乙二醇二甲醚或二甲基亚砷。
- [权利要求 10] 根据权利要求 1 所述的固态电解质电池，其特征在于，所述正极集流体为铝箔；负极集流体为铜箔；所述复合电极集流体为钛箔。

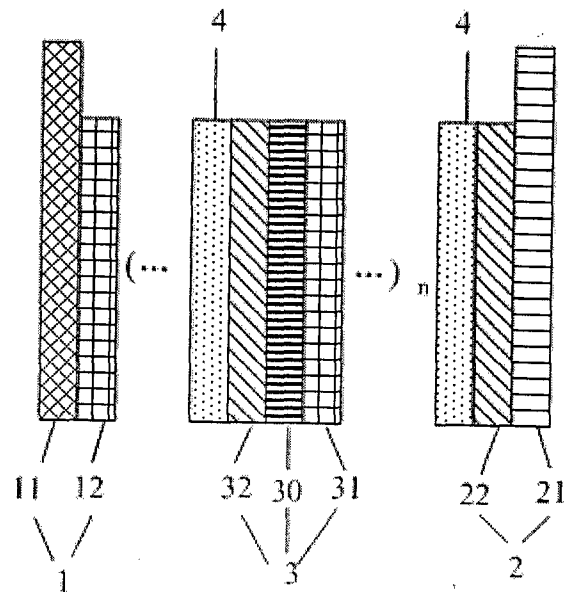


图 1.

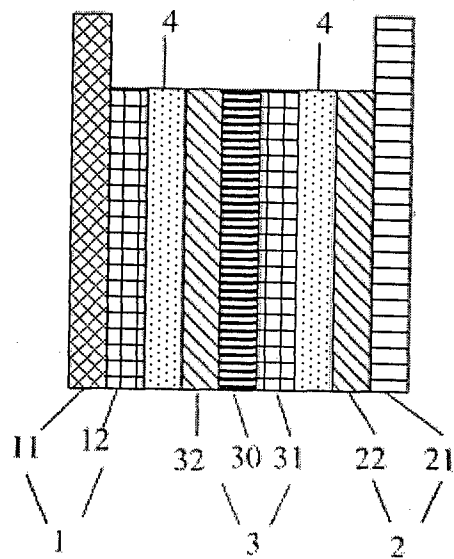


图 2

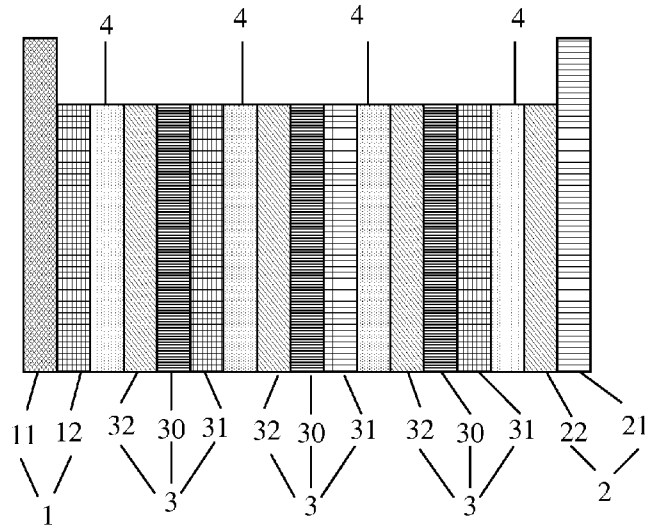


图 3

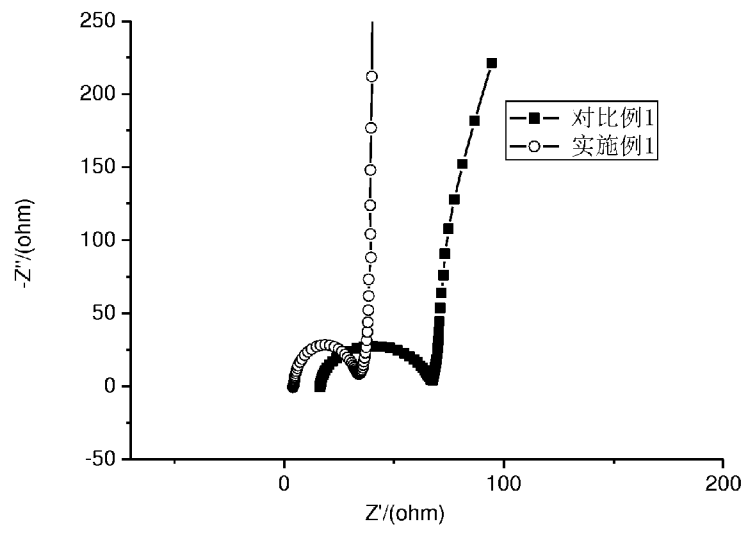


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/073186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: 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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: lithium, nonaqueous, bipolar, combination electrode, active material, coating, solid, gel, colloid, electrolyte, polyethylene glycol oxide, polyoxyethylene, poe, poe, poek, polyethylene oxide, graphite oxide, graphene, negative, anode, cathode, positive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1494178 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.), 05 May 2004 (05.05.2004), description, page 11, paragraph 2 to page 16, the last paragraph, and figures 11-12	1, 3-10
X	CN 101192684 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.), 04 June 2008 (04.06.2008), description, page 4, paragraph 5 to page 17, paragraph 5, and figure 2	1, 3-10
X	CN 101425600 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.), 06 May 2009 (06.05.2009), description, page 5, paragraph 3 to page 24, paragraph 3, and figure 2	1, 3-10
A	CN 102201275 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 28 September 2011 (28.09.2011), the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
15 December 2012 (15.12.2012)

Date of mailing of the international search report
17 January 2013 (17.01.2013)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
WU, Junxia
Telephone No.: (86-10) **62411619**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/073186

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1494178 A	05.05.2004	US 2004067417 A1	08.04.2004
		JP 2004134116 A	30.04.2004
		EP 1427049 A1	09.06.2004
		EP 1427049 B1	07.12.2005
		DE 60302634 E	12.01.2006
		DE 60302634 T2	29.06.2006
		US 7220516 B2	22.05.2007
		CN 1288790 C	06.12.2006
		JP 4144312 B2	03.09.2008
		CN 101192684 A	04.06.2008
CN 101425600 A	06.05.2009	EP 1936730 A1	25.06.2008
		JP 2008159569 A	10.07.2008
		KR 20080049649 A	04.06.2008
		US 7807295 B2	05.10.2010
		KR 100987849 B1	13.10.2010
		CN 101192684 B	11.08.2010
		EP 2056378 A1	06.05.2009
CN 102201275 A	28.09.2011	US 2009117456 A1	07.05.2009
		KR 20090045108 A	07.05.2009
		JP 2009135079 A	18.06.2009
		KR 100075693 B1	21.10.2011
		None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/073186

CONTINUATION CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

H01M 10/0525 (2010.01) i

H01M 4/587 (2010.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/073186

A. 主题的分类

参见附加页

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. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 固, 凝胶, 胶体, 电解质, 石墨烯, 负极, 阳极, 氧化石墨, 正极, 阴极, 聚氧化乙烯, 聚环氧乙烷, 锂, 非水, 双极, 复合电极, 活性物质, 活性材料, 涂, solid, gel, colloid, electrolyte, polyethylene glycol oxide, polyoxyethylene, poe, poe, poek, polyethylene oxide, graphite oxide, graphene, negative, anode, cathode, positive

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
X	CN1494178A(日产自动车株式会社)05.5月 2004(05.05.2004)说明书第11页第2段-第16页倒数第1段和图11-12	1,3-10
X	CN101192684A(日产自动车株式会社)04.6月 2008(04.06.2008)说明书第4页第5段-第17页第5段和图2	1,3-10
X	CN101425600A(日产自动车株式会社)06.5月 2009(06.05.2009)说明书第5页第3段-第24页第3段和图2	1,3-10
A	CN102201275A(海洋王照明科技股份有限公司等)28.9月 2011(28.09.2011)全文	1-10

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
15.12月 2012(15.12.2012)

国际检索报告邮寄日期
17.1月 2013(17.01.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员
伍俊霞
电话号码: (86-10) 62411619

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/073186

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1494178A	05.05.2004	US2004067417A1	08.04.2004
		JP2004134116A	30.04.2004
		EP1427049A1	09.06.2004
		EP1427049B1	07.12.2005
		DE60302634E	12.01.2006
		DE60302634T2	29.06.2006
		US7220516B2	22.05.2007
		CN1288790C	06.12.2006
		JP4144312B2	03.09.2008
CN101192684A	04.06.2008	US2008131775A1	05.06.2008
		EP1936730A1	25.06.2008
		JP2008159569A	10.07.2008
		KR20080049649A	04.06.2008
		US7807295B2	05.10.2010
		KR100987849B1	13.10.2010
		CN101192684B	11.08.2010
CN101425600A	06.05.2009	EP2056378A1	06.05.2009
		US2009117456A1	07.05.2009
		KR20090045108A	07.05.2009
		JP2009135079A	18.06.2009
		KR100075693B1	21.10.2011
CN102201275A	28.09.2011	无	

续主题的分类:

H01M 10/0525 (2010.01) i

H01M 4/587 (2010.01) i