



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108206300 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 20

(21) 申请号 201711348119.8

(22) 申请日 2017.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108206300 A

(43) 申请公布日 2018.06.26

(30) 优先权数据
10-2016-0172370 2016.12.16 KR

(73) 专利权人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔

专利权人 起亚自动车株式会社
蔚山科学技术院

(72) 发明人 权五珉 闵泓锡 尹龙燮 金敬洙
吴大洋 郑允哲 南荣镇 郑成厚

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳

(51) Int.Cl.
H01M 10/056 (2010.01)

(56) 对比文件
JP 2016035913 A, 2016.03.17
US 2012216394 A1, 2012.08.30
US 2014220408 A1, 2014.08.07
US 2015147659 A1, 2015.05.28

审查员 曹兴丽

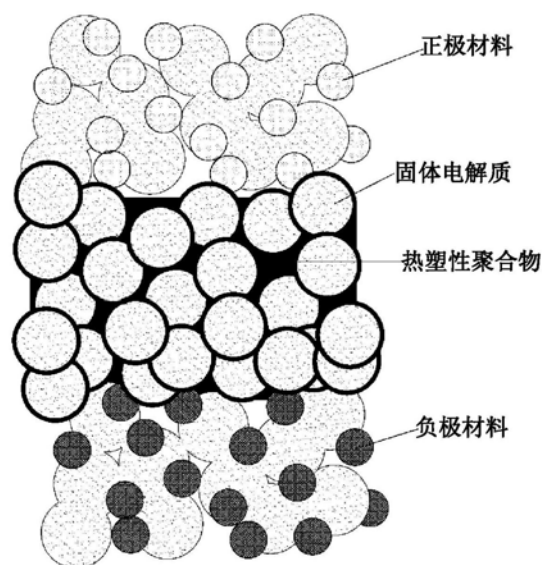
权利要求书2页 说明书7页 附图9页

(54) 发明名称

低孔隙度固体电解质膜及其制造方法

(57) 摘要

提供一种改善的低孔隙度固体电解质膜及该固体电解质膜的制造方法。低孔隙度固体电解质膜显著改善了机械强度和膜的孔隙度,抑制了锂枝状物(Li枝状物)的生长,从而使全固态电池的电化学稳定性得以保持并最大化。通过使用溶剂将硫化物或氧化物固体电解质颗粒用热塑性树脂或者热塑性树脂和热固性树脂的混合物进行湿涂,制备复合材料,并在相对低的温度和低压下对复合材料进行热压,实现这一点。



1. 一种固体电解质膜,其包括涂有聚合物膜的固体电解质颗粒,其中所述聚合物膜包括至少一种热塑性树脂,

其中所述固体电解质颗粒是硫化物或氧化物固体电解质颗粒,

所述固体电解质膜经过热压,

所述固体电解质膜包括:

70 wt%至98 wt%的固体电解质颗粒;和

2 wt%至30 wt%的热塑性树脂,并且

所述热压在高于或等于所述热塑性树脂的玻璃化转变温度并且低于或等于所述热塑性树脂的熔点的温度下、并在200至500 Mpa的压力下进行。

2. 一种固体电解质膜,其包括涂有聚合物膜的固体电解质颗粒,其中所述聚合物膜包括至少一种热塑性树脂和至少一种热固性树脂,

其中所述固体电解质颗粒是硫化物或氧化物固体电解质颗粒,

所述固体电解质膜经过热压,

所述固体电解质膜包括:

65 wt%至97 wt%的固体电解质颗粒;

2 wt%至30 wt%的热塑性树脂;和

1 wt%至5 wt%的热固性树脂,并且

所述热压在高于或等于所述热塑性树脂的玻璃化转变温度并且低于或等于所述热塑性树脂的熔点的温度下、并在200至500 Mpa的压力下进行。

3. 根据权利要求1或2所述的固体电解质膜,其中所述热塑性树脂选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯和聚酯树脂。

4. 根据权利要求2所述的固体电解质膜,其中所述热固性树脂选自丁腈橡胶、环氧树脂和不饱和酯树脂。

5. 根据权利要求1或2所述的固体电解质膜,其中所述热压在100至240℃的温度下进行。

6. 一种制造固体电解质膜的方法,其包括以下步骤:

(a) 将固体电解质颗粒与至少一种热塑性树脂和溶剂混合,形成固体电解质混合物;

(b) 通过干燥将溶剂从所述固体电解质混合物中除去,制备固体电解质复合材料;和

(c) 对所述固体电解质复合材料进行热压,

其中所述固体电解质颗粒是硫化物或氧化物固体电解质颗粒,

所述固体电解质膜包括:

70 wt%至98 wt%的固体电解质颗粒;和

2 wt%至30 wt%的热塑性树脂,并且

所述热压在100至240℃的温度下、并在200至500 Mpa的压力下进行。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述溶剂能够溶解所述树脂并对产生的混合物进行湿涂。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述热塑性树脂选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯和聚酯树脂。

9. 根据权利要求6所述的方法,其中所述固体电解质混合物包括5 wt%至50 wt%的溶

剂。

10. 一种制造固体电解质膜的方法,其包括以下步骤:

(a) 将固体电解质颗粒与至少一种热塑性树脂、至少一种热固性树脂和溶剂混合,形成固体电解质混合物;

(b) 通过干燥将溶剂从所述固体电解质混合物中除去,制备固体电解质复合材料;和

(c) 对所述固体电解质复合材料进行热压,

其中所述固体电解质颗粒是硫化物或氧化物固体电解质颗粒,

所述固体电解质膜包括:

65 wt%至97 wt%的固体电解质颗粒;

2 wt%至30 wt%的热塑性树脂;和

1 wt%至5 wt%的热固性树脂,并且

所述热压在100至240°C的温度下、并在200至500 Mpa的压力下进行。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述热固性树脂选自丁腈橡胶、环氧树脂和不饱和酯树脂。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述固体电解质混合物包括5 wt%至50 wt%的溶剂。

低孔隙度固体电解质膜及其制造方法

发明领域

[0001] 本公开内容涉及改善的低孔隙度固体电解质膜,其显著改善了机械强度和孔隙度,抑制了锂枝状物(Li枝状物)的生长,从而使全固态电池的电化学稳定性得以保持并最大化。通过使用溶剂将硫化物或氧化物固体电解质颗粒用热塑性树脂或者热塑性树脂和热固性树脂的混合物进行湿涂以制备复合材料,并在相对低的温度和低压下对复合材料进行热压,来实现这一点。

背景技术

[0002] 作为使用固体电解质的锂二次电池的全固态电池是下一代二次电池有潜力的候选者,其预期满足稳定性和能量密度的需求,特别是在自动车工业中。在全固态电池中,固体电解质置于正极和负极之间,两个电极连接有集流器。

[0003] 但是,与常规市售的基于液体电解质的锂二次电池类似,全固态电池不能控制充电/放电循环过程中锂枝状物的形成,这会不利地导致短路。当全固态电池中枝状物的形成得以控制时,可以产生高能量密度的全固态电池,其可以用作市售锂二次电池合意的替代品。

[0004] 常规制造方法产生允许枝状物形成的多孔固体电解质膜,从而导致短路。此外,常规制造方法要求在高温下对固体电解质进行热压,从而增加工艺的难度和成本。

[0005] 因此,对于可以抑制使用锂负极的全固态电池中常见的问题——锂枝状物形成的技术存在需求。

[0006] 该背景技术部分公开的上述信息仅仅用于增强对本发明背景的理解,因此,其可以含有不构成本领域普通技术人员已经知晓的现有技术的信息。

发明内容

[0007] 本公开内容解决上述现有技术相关的问题。

[0008] 根据本文详述的示例性实施方式,当通过制备固体电解质颗粒和热塑性树脂(热塑性聚合物)的复合材料、并在某些条件下对复合材料进行热压制造固体电解质膜时,电解质膜的孔隙度得以大大改善,锂枝状物的形成得到抑制,从而改善了电池循环(寿命)。

[0009] 因此,一方面,本公开内容提供可以基于受控孔形成来抑制锂枝状物形成的固体电解质膜。

[0010] 另一方面,本公开内容提供固体电解质膜的制造方法。

[0011] 在一示例性实施方式中,固体电解质膜通过对涂有聚合物膜的硫化物或氧化物固体电解质颗粒进行热压得到,其中聚合物膜包括至少一种选自聚甲基丙烯酸甲酯(“PMMA”)、聚苯乙烯(“PS”)和聚酯树脂的热塑性树脂,或者热塑性树脂与至少一种选自丁腈橡胶(“NBR”)、环氧树脂和不饱和酯树脂的热固性树脂的混合物。在另外可选的实施方式中,这些化合物的组合还可以包括可交联化合物或其反应产物。

[0012] 在另一示例性实施方式中,固体电解质膜的制造方法包括以下步骤:(a)将硫化物

或氧化物固体电解质颗粒与热塑性树脂、或者热塑性树脂和热固性树脂的混合物、以及能够溶解树脂并对产生的混合物进行湿涂的溶剂混合；(b) 通过干燥除去溶剂，制备固体电解质复合材料；和(c) 对固体电解质复合材料进行热压，产生固体电解质膜。

[0013] 以下对其他方面和示例性实施方式进行讨论。

附图说明

[0014] 现将详细参考下文所述的附图中所示的其某些示例性实施方式对本公开内容的上述和其他特征进行说明，其提供仅出于说明的目的，因此不对本公开内容加以限定，其中：

[0015] 图1是说明经历锂枝状物形成的常规固体电解质膜的示意图；

[0016] 图2是说明根据本公开内容的改善的固体电解质膜的示例性实施方式的示意图；

[0017] 图3是说明示例性实施方式中固体电解质膜的孔隙度随聚合物重量而变化的示意图；

[0018] 图4中的图说明了电压随着电容而变化，并说明根据本公开内容使用改善的固体电解质膜的示例性实施方式对于锂枝状物形成的抑制；

[0019] 图5是说明电池性能测试结果随着热塑性树脂、热压和电流而变化的示意图；

[0020] 图6中的图说明了对于根据本公开内容的改善的固体电解质膜的示例性实施方式中使用的热塑性树脂的量的范围而言，电压随着电容而变化；

[0021] 图7中的图说明了在根据本公开内容的改善的固体电解质膜的示例性实施方式中孔隙度随着压力而变化；

[0022] 图8中的图说明了在根据本公开内容的改善的固体电解质膜的示例性实施方式中孔隙度随着温度而变化；

[0023] 图9中的图说明了在根据本公开内容的改善的固体电解质膜的示例性实施方式中孔隙度随着热固性树脂的加入量而变化；和

[0024] 图10显示了在根据本公开内容的改善的固体电解质膜的示例性实施方式中取决于热固性树脂加入量的电池性能测试结果。

[0025] 应当理解到，附图不必要成比例，而是对说明本发明基本原理的各种优选特征的略微简化的呈现。在本文公开的本发明的特定设计特征，包括，例如，特定的尺寸、方向、位置和形状将部分地由具体的既定应用和使用环境所决定。

[0026] 在附图中，在通篇几张图中参考数字是指本公开内容的相同或等同部件。

具体实施方式

[0027] 以下将详细结合附图对各个示例性实施方式进行说明。应当理解到本文的说明无意于将本发明限定于这些示例性实施方式。相反地，本发明不仅要涵盖示例性的实施方式，还要涵盖各种变化方式、修改方式、等同方式和其他实施方式，其均如所附权利要求所定义，包括在本发明的构思和范围之内。

[0028] 图1是说明组装到电池中的常规固体电解质膜的结构示意图。在固体电解质膜的常规制造方法中，通过高温高压下对硫化物或氧化物固体电解质颗粒进行压制来制造固体电解质膜。在该方法中，形成大量的孔，在电池充电/放电循环过程中在电解质膜的孔

中形成锂枝状物。由于锂枝状物的形成,不利地,很容易发生短路。此外,该常规固体电解质膜制造方法控制某些膜物理性质例如脆性的能力有限。而且,在相对高的温度下(例如200℃或更高)制造固体电解质膜更加困难,在商业设定上成本很高。

[0029] 本公开内容通过提供电解质膜解决这些问题,上述电解质膜通过以下方法形成:将硫化物或氧化物固体电解质颗粒用热塑性树脂、或者热塑性树脂和热固性树脂的混合物进行湿涂,制备固体电解质复合材料,然后对固体电解质复合材料进行热压。有利地,使用热塑性树脂或者热塑性树脂和热固性树脂的混合物进行湿涂使得可以在100℃的相对低的温度下进行热压。此外,由于固体电解质膜的孔隙度受控,电池充电/放电过程中枝状物的形成得以抑制,因此电池循环(寿命)得以显著改善。

[0030] 热塑性树脂优选地包括一种或多种选自PMMA、PS和聚酯树脂的化合物。此外,热固性树脂优选地包括一种或多种选自NBR、环氧树脂和不饱和酯树脂及其单体的化合物。热塑性和热固性树脂可以包括可以溶解在与硫化物固体电解质没有反应性或反应性最小的非极性溶剂等中的所有候选物。

[0031] 尽管热塑性树脂可以单独使用,但当与热固性树脂结合使用时,物理性质例如脆性可以得到提高。

[0032] 在没有热固性树脂而单独使用热塑性树脂的实施方式中,固体电解质膜包括大约70wt%至大约98wt%的硫化物或氧化物固体电解质颗粒和大约2wt%至大约30wt%、更优选大约2wt%至大约20wt%的热塑性树脂。当热塑性树脂以低于2wt%的量使用时,难以控制膜的孔隙度,当热塑性树脂以超过30wt%的量使用时,难以实现低的离子电导率。

[0033] 在热塑性树脂与热固性树脂结合使用的实施方式中,固体电解质膜包括大约65wt%至大约97wt%的硫化物或氧化物固体电解质颗粒、大约2wt%至大约30wt%的热塑性树脂和大约1wt%至大约5wt%的热固性树脂。当热固性树脂以低于1wt%的量使用时,热塑性树脂物理性质的改善有限,当热固性树脂以超过5wt%的量使用时,由于热固性树脂对热塑性树脂物理性质的影响,难以控制孔的形成。优选地,热固性树脂以大约2wt%至大约20wt%的量使用。

[0034] 根据本公开内容,硫化物固体电解质颗粒的代表性非限定性例子包括 Li_3PS_4 和具有 $\text{Li}_2\text{S}-b(\text{GeS}_2)-c\text{P}_2\text{S}_5-d\text{LiX}$ 组成的化合物,其中X是卤素元素,例如Cl、Br或I(例如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)。另外可以使用具有碘置换的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 组成的固体电解质。此外,可以不受限定地使用任何其他公知的固体电解质。

[0035] 热压优选地在大约100至大约240℃的温度下(即,在等于或高于热塑性树脂的玻璃化转变温度且低于其熔点的温度下)、并在大约200至大约500Mpa的压力下进行。为使效率更高,热压优选地在大约100至大约220℃的温度下、并在大约200至大约400Mpa的压力下进行。这些条件通过考虑热塑性树脂的物理性质而确定。实施例显示于下文所述的测试例中。

[0036] 本公开内容还提供固体电解质膜的制造方法,其包括以下步骤:(a)将硫化物或氧化物固体电解质颗粒与热塑性树脂或者热塑性树脂和热固性树脂的混合物以及能够溶解树脂、并对产生的混合物进行湿涂的溶剂混合;(b)通过干燥将溶剂除去,制备固体电解质复合材料;和(c)对固体电解质复合材料进行热压,制造固体电解质膜。

[0037] 热塑性树脂优选地包括一种或多种选自PMMA、PS和聚酯树脂的化合物。此外,热固

性树脂优选地包括一种或多种选自NBR、环氧树脂和不饱和酯树脂及其单体的化合物。热塑性和热固性树脂可以包括可以溶解在与硫化物固体电解质没有反应性或反应性最小的非极性溶剂等中的所有候选物。

[0038] 在步骤(a)中,在没有热固性树脂而单独使用热塑性树脂的实施方式中(即,其中组合物包括大约70wt%至大约98wt%的硫化物或氧化物固体电解质颗粒和大约2wt%至大约30wt%的热塑性树脂,并且组合物的总重量百分数视作100重量份),溶剂可以大约10至大约100重量份、但优选大约30至大约50重量份的量使用,以使涂覆均匀性最大化。溶剂包括一种或多种选自甲苯和二甲苯的非极性溶剂,并且仅溶解热塑性或热固性树脂,同时与固体电解质颗粒不反应。

[0039] 当热塑性树脂与热固性结合使用时(即,组合物包括大约65wt%至大约97wt%的硫化物或氧化物固体电解质颗粒、大约2wt%至大约30wt%的热塑性树脂和大约1wt%至大约5wt%的热固性树脂,并且组合物的总重量百分数视作100重量份),在步骤(a)中,溶剂可以大约10至大约100重量份、但优选大约30至大约50重量份的量使用,以使涂覆均匀性最大化。

[0040] 步骤(c)的热压在大约100至大约240℃的温度(即,等于或高于热塑性树脂的玻璃化转变温度且低于其熔点的温度)下、并在大约200至大约500Mpa的压力下进行。

[0041] 在固体电解质膜中使用热塑性树脂和热固性树脂,并参考本公开内容的示例性实施方式使用所述的其制造方法,导致电解质膜的孔隙度低。这抑制了锂枝状物的形成,抑制短路的发生,提供电化学稳定的电池操作,使得能够在有利于商业设定的低处理温度下进行制造,易于提供具有高能量密度的全固态电池。

[0042] 下文提供上述实施方式的实施例和使用这些实施方式的测试结果。但是,实施例仅仅出于说明目的而提供,本公开内容的范围并不限于实施例。

[0043] 比较例和实施例:固体电解质膜的制造

[0044] 根据下表1所示的组成和含量,对固体电解质颗粒进行湿涂。然后,在高温(即,溶剂沸点或更高)下和真空下对固体电解质颗粒进行干燥,制备固体电解质复合材料。在105℃的温度下、并在200Mpa的压力下对固体电解质复合材料进行热压,制造固体电解质膜。作为对照组,另外制造不进行热压的固体电解质膜。

[0045] 测试例1:测量厚度、离子电导率和孔隙度

[0046] 测量比较例和实施例中制造的固体电解质膜的厚度、电导率和孔隙度,结果示于下表1中。图3中的图显示了取决于电解质复合材料中热塑性树脂的用量的孔隙度变化。

[0047] 表1

项目	固体电解质颗粒 (wt%)	热塑性树脂 (wt%)	溶剂* (重量份)	热压	厚度(μm)	电导率 (S/cm)	孔隙度 (%)
比较例1	Li ₆ PS ₃ Cl (100 wt%)	-	X	X	730	3.80X10 ⁻³	16.80
比较例2	Li ₆ PS ₃ Cl (100 wt%)	-	X	X	800	3.65X10 ⁻³	23.76

[0049]

比较例3	Li ₆ PS ₃ Cl (98 wt%)	PMMA (2 wt%)	100	X	720	3.18X10 ⁻³	14.33
实施例1	Li ₆ PS ₃ Cl (98 wt%)	PMMA (2 wt%)	100	○	680	3.40X10 ⁻³	9.29
比较例4	Li ₆ PS ₃ Cl (98 wt%)	NBR (2 wt%)	100	X	770	1.72X10 ⁻³	19.90
实施例2	Li ₆ PS ₃ Cl (98 wt%)	NBR (2 wt%)	100	○	760	2.89X10 ⁻³	18.84
比较例5	Li ₆ PS ₃ Cl (95 wt%)	PS (5 wt%)	100	X	730	2.40X10 ⁻³	13.60
实施例3	Li ₆ PS ₃ Cl (95 wt%)	PS (5 wt%)	100	○	680	2.81X10 ⁻³	7.25
比较例6	Li ₆ PS ₃ Cl (90 wt%)	PMMA (10 wt%)	100	X	740	2.20X10 ⁻³	13.26
实施例4	Li ₆ PS ₃ Cl (90 wt%)	PMMA (10 wt%)	100	○	680	2.33X10 ⁻³	5.61
比较例7	Li ₆ PS ₃ Cl (80 wt%)	PS (20 wt%)	100	X	730	2.40X10 ⁻³	12.40
实施例5	Li ₆ PS ₃ Cl (80 wt%)	PS (20 wt%)	100	○	680	2.81X10 ⁻³	3.10
比较例8	Li ₆ PS ₃ Cl (70 wt%)	PS (30 wt%)	100	X	720	2.40X10 ⁻³	11.20
实施例6	Li ₆ PS ₃ Cl (70 wt%)	PS (30 wt%)	100	○	680	2.81X10 ⁻³	3.02
“*”表示当将固体电解质颗粒和热塑性树脂的组合的总重量百分数视作是100重量份时可得到的溶剂的量							

[0050] 从表1和图3可以看出,当使用固体电解质颗粒、作为热塑性树脂的PMMA或PS进行热压时,与不使用热压的对照样品相比较,导电率得以提高,并且孔隙度降低。但是,可以看出,加入NBR热固性树脂对孔隙度施加了有限的控制。这表明热塑性树脂和热压在控制硫化物固体电解质中孔的形成中是必要因素。

[0051] 测试例2:确认锂枝状物形成的抑制

[0052] 在包括作为正极的TiS₂、和Li金属负极(TiS₂:LPS=1:2)、并具有150mg LPS作为电解质层或者根据实施例1的固体电解质膜的电池上进行性能测试(电流:0.2C)。出于该实施例的目的,将LPS定义为基于75Li₂S-25P₂S₅的玻璃-陶瓷。LPS(400目)是指在400目上筛分的极细颗粒,LPS(400目-X)是指没有在400目上筛分的很大的颗粒。测试结果显示于图4中。

[0053] 从图4可以看出,包括实施例1的固体电解质膜的电池没有短路,而所有使用LPS、不包括实施例1的固体电解质膜的常规电池均发生短路。

[0054] 测试例3:电池性能测试

[0055] 为了确认热塑性树脂、热压和电流对抑制锂枝状物的影响,在包括表1所示的比较例和实施例中制造的固体电解质膜的全固态电池上对循环寿命进行测量,结果显示于图5中。

[0056] 从图5可以看出,包括实施例1的固体电解质膜的电池在0.2C的电流下表现出20或更高的显著提高的循环寿命。

[0057] 测试例4:电池性能随着所用热塑性树脂的量而变化的测试

[0058] 在包括作为正极的TiS₂和Li金属负极(TiS₂:LPS=1:2),并包括实施例1和4的固体电解质膜和实施例7和8的固体电解质膜的电池上进行性能测试(电流:0.2C)。实施例7和8如实施例1中制备,不同之处在于在实施例7中以20wt%的量使用PMMA,在实施例8中以

30wt%的量使用。测试结果显示于图6中。

[0059] 从图6可以看出,随着PMMA的重量百分比(wt%)增加,观察到电池性能的过电压。这意味着固体电解质复合材料的离子电导率降低。本发明中定义的PMMA的优选量为大约5wt%至大约20wt%,热塑性树脂的最优重量可以随固体电解质的组成和粒径而变化。

[0060] 因此,热塑性树脂使用的量优选地为大约2wt%至大约30wt%,更优选为大约2wt%至大约20wt%。

[0061] 测试例5:压力的影响

[0062] 对于实施例9中的固体电解质膜(如实施例1中所制备,不同之处在于PMMA以5wt%的量使用),通过固体电解质的颗粒厚度和密度使用压机在不同的压力下对孔隙度进行测量。结果显示于图7中。

[0063] 从图7可以看出,当热压在大约200至大约500Mpa的压力下进行,电解质膜的孔隙度降低。为达到最优效率,所用的压力应当优选为大约200至大约400Mpa。

[0064] 测试例5:温度的影响

[0065] 使用热压装置在不同的温度下测量实施例3的固体电解质膜的孔隙度,测试结果显示于图8中。

[0066] 从图8可以看出,当热压在大约100至大约240℃、更优选大约100至大约220℃的温度下进行,电解质膜的孔隙度降低。为达到最佳效果,根据本公开内容制造改善的电解质膜中使用的温度优选地高于或等于热塑性树脂的玻璃化转变温度(T_g),并低于或等于热塑性树脂的熔点(T_m)。

[0067] 测试例6:孔隙度和电池性能随着所加入热固性树脂的量而变化的测试

[0068] 根据下表2中所示的组成和含量,对固体电解质颗粒进行湿涂。在与实施例中相同的条件下对固体电解质进行干燥,制备固体电解质复合材料,在105℃的温度下和200Mpa的压力下对固体电解质复合材料进行热压,制造固体电解质膜。

[0069] 表2

项目	固体电解质颗粒 (%wt)	热塑性树脂 (wt%)	热固性树脂 (wt%)	溶剂* (重量份)	热压	厚度(μm)	电导率 (S/cm)	孔隙度 (%)
实施例3	Li ₆ PS ₃ Cl (95wt%)	PS (5 wt%)	-	100	○	680	2.81X10 ⁻³	7.25
实施例10	Li ₆ PS ₃ Cl (95 wt%)	PS (5 wt%)	Epoxy (1 wt%)	100	○	680	2.60X10 ⁻³	7.51
[0070] 实施例11	Li ₆ PS ₃ Cl (95 wt%)	PS (5 wt%)	Epoxy (3 wt%)	100	○	690	1.40X10 ⁻³	8.03
实施例12	Li ₆ PS ₃ Cl (95 wt%)	PS (5 wt%)	Epoxy (5 wt%)	100	○	720	8.70X10 ⁻⁴	9.56
比较例9	Li ₆ PS ₃ Cl (95 wt%)	PS (5 wt%)	Epoxy (10 wt%)	100	○	760	6.20X10 ⁻⁴	12.4
* 表示当将固体电解质颗粒、热塑性树脂和热固性树脂的組合的总重量百分数视作是100重量份时可得到的溶剂的量。								

[0071] 对于在实施例3和实施例10-13中制备的固体电解质膜,通过固体电解质的颗粒厚度和密度使用压机对孔隙度进行测量。测试结果显示于图9和10中。

[0072] 从图9和10可以看出,当热固性树脂以相对于热塑性树脂的重量为大约1wt%至大

约5wt%的量使用时,实现了电解质膜的低孔隙度。

[0073] 因此,通过将硫化物或氧化物固体电解质颗粒用大约2wt%至大约30wt%的热塑性树脂和大约1wt%至大约5wt%的热固性树脂进行湿涂、并将产生的固体电解质颗粒在低温低压下热压制造的如本公开内容所述的聚合物电解质膜的示例性实施方式,降低了电解质膜的孔隙度,从而抑制了锂枝状物的形成,并提供了稳定工作的全固态电池。

[0074] 从前述内容显而易见的是,通过使用热塑性树脂,本文所述的固体电解质膜实现了孔隙度的降低,从而抑制了短路的产生,使得电池在电化学上稳定地工作,防止了锂枝状物的形成,以提高电池循环寿命,并易于提供具有高能量密度的全固态电池。此外,由于可以在低的工艺温度下制造膜,制造过程成本降低。

[0075] 本发明已结合其优选实施方式加以详述。但是,本领域技术人员将会认识到,可以在不偏离本发明原理和精神的情况下对这些实施方式进行变化,本发明的范围在所附权利要求及其等同方式中定义。

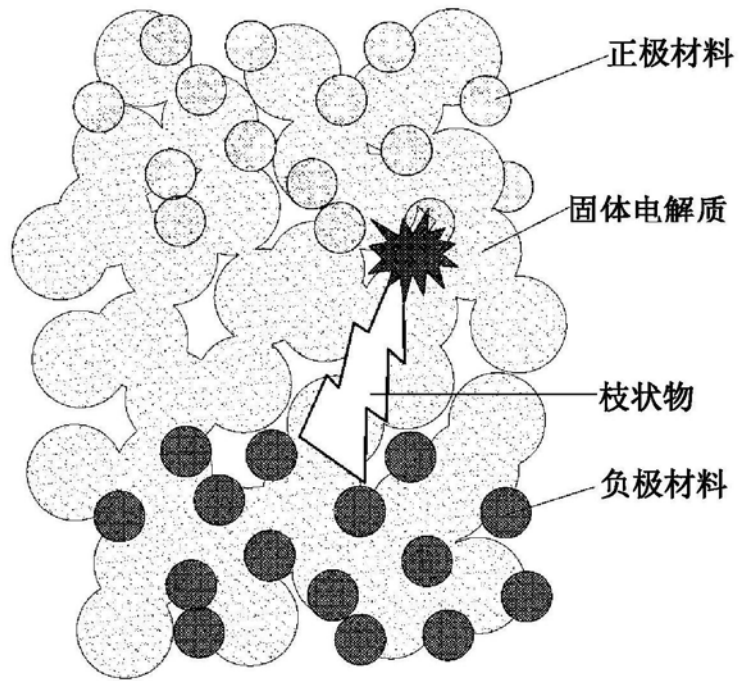


图1

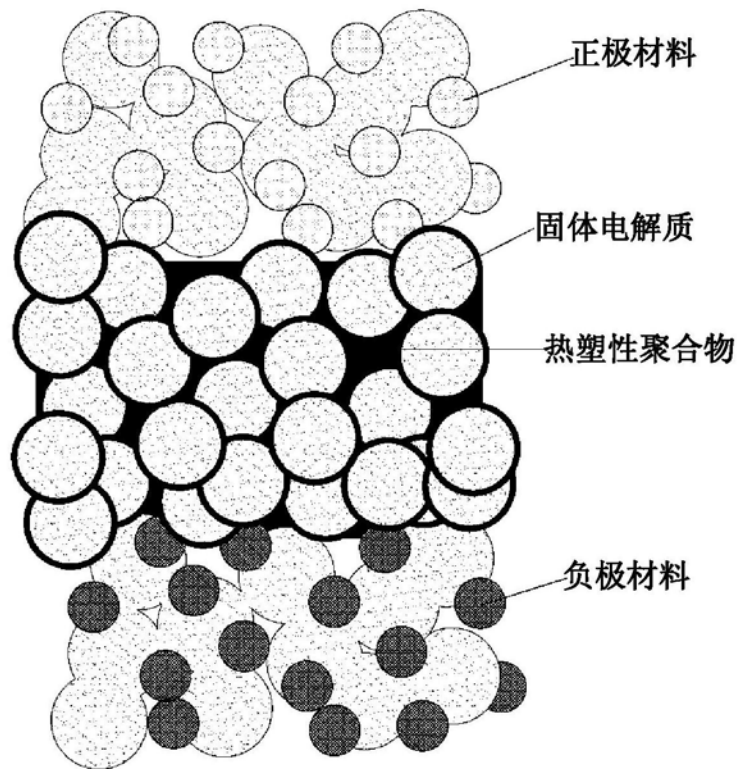


图2

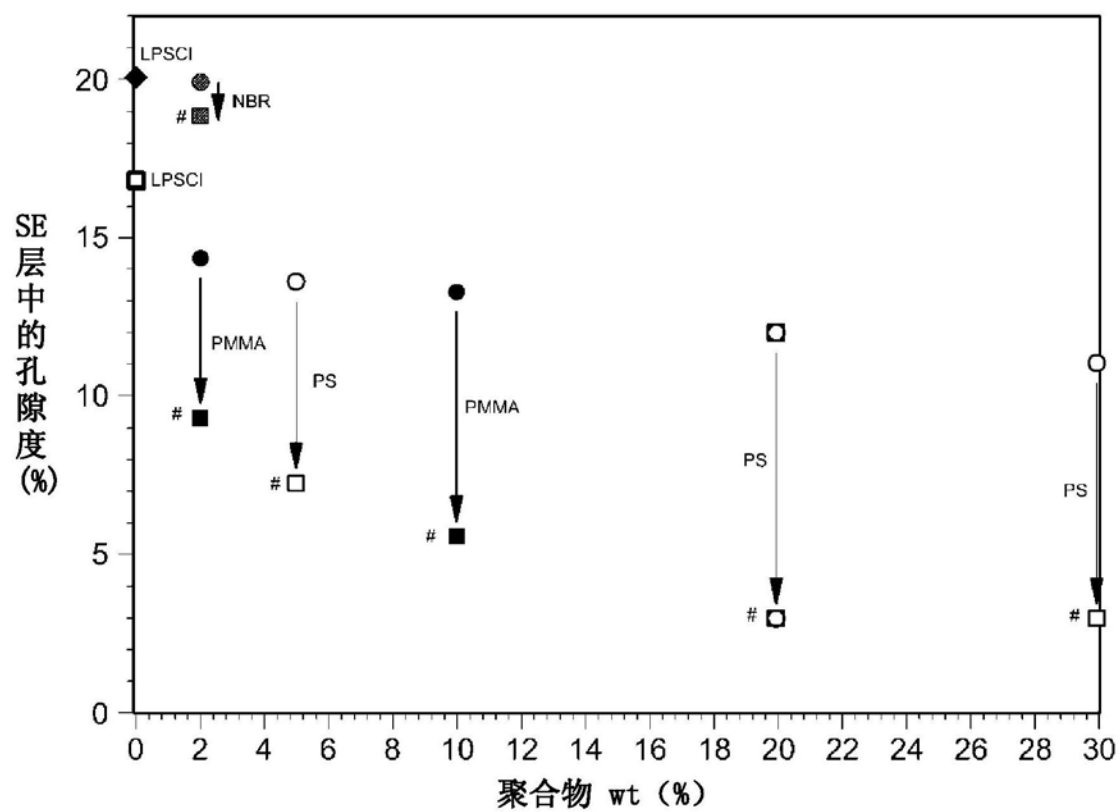


图3

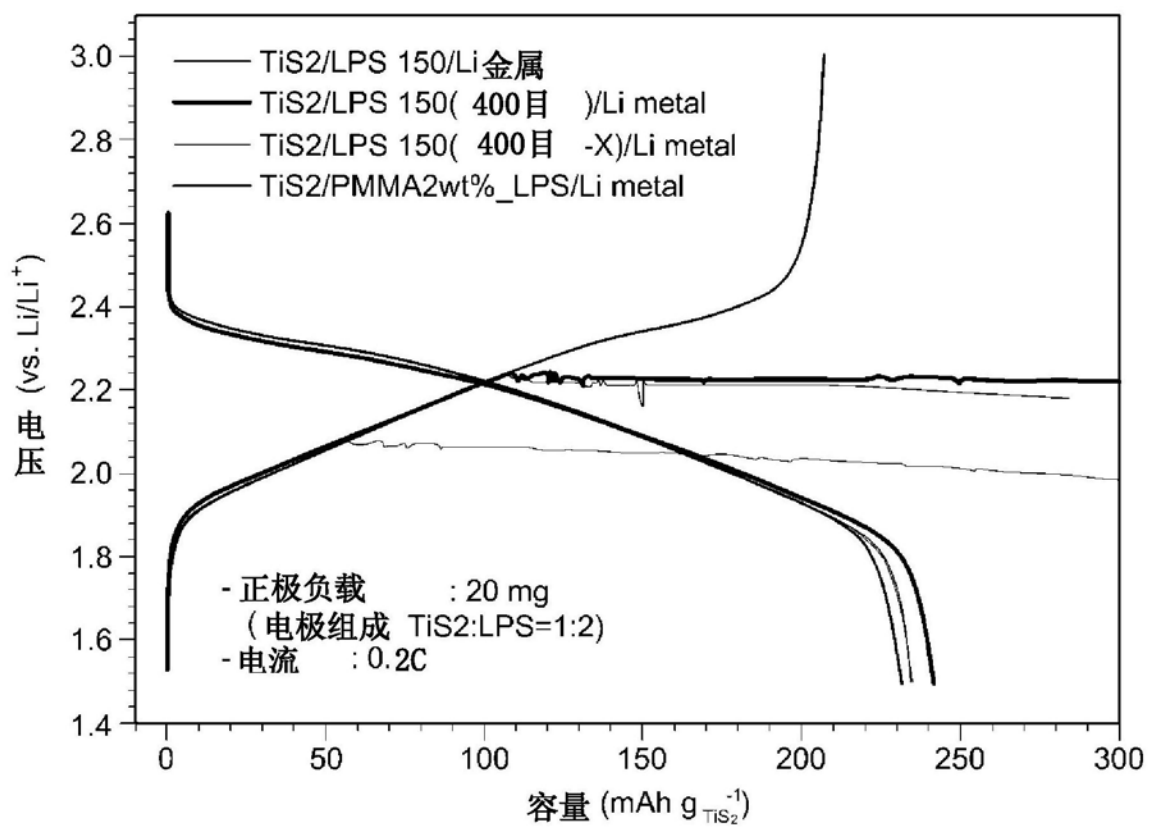


图4

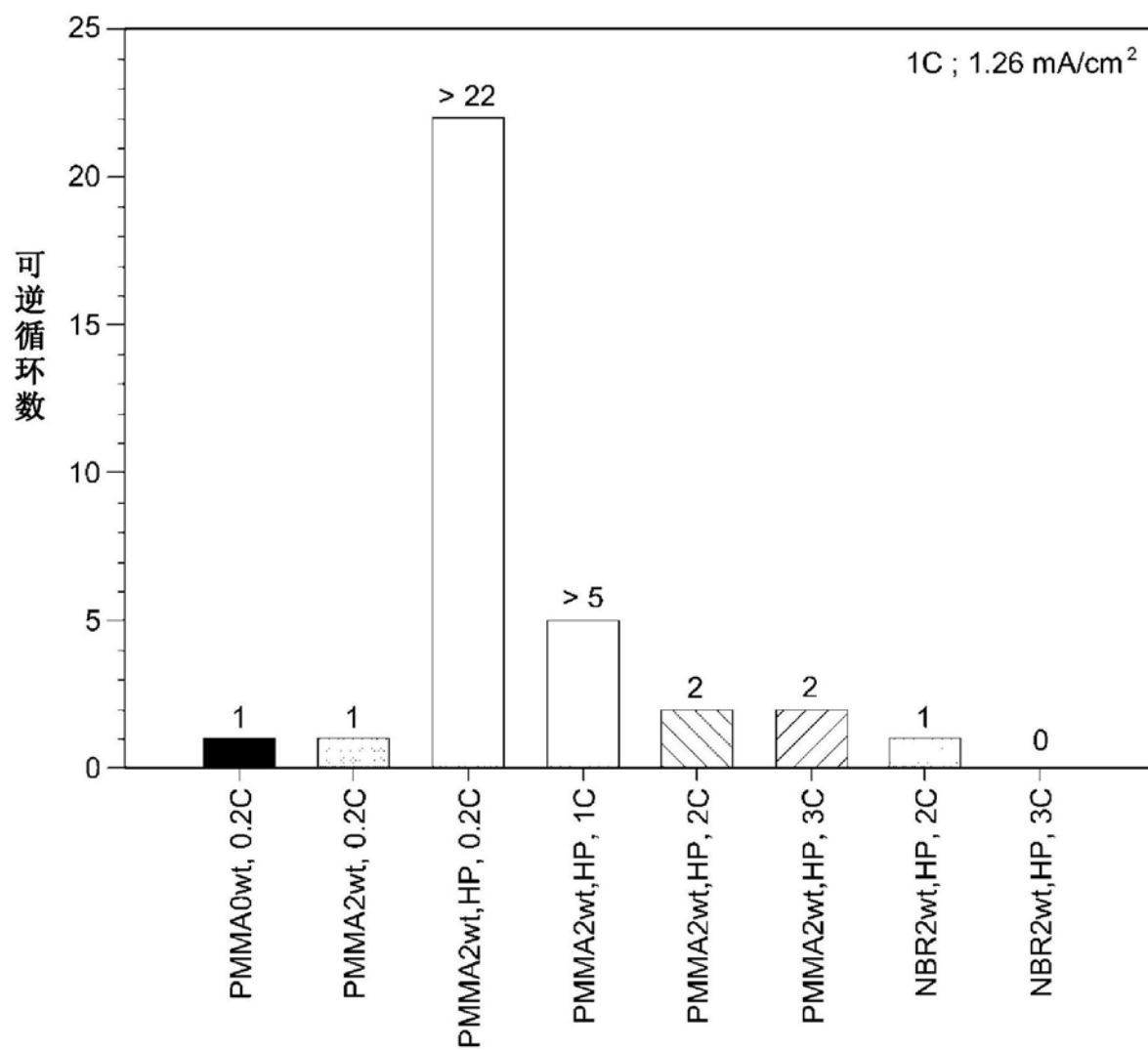


图5

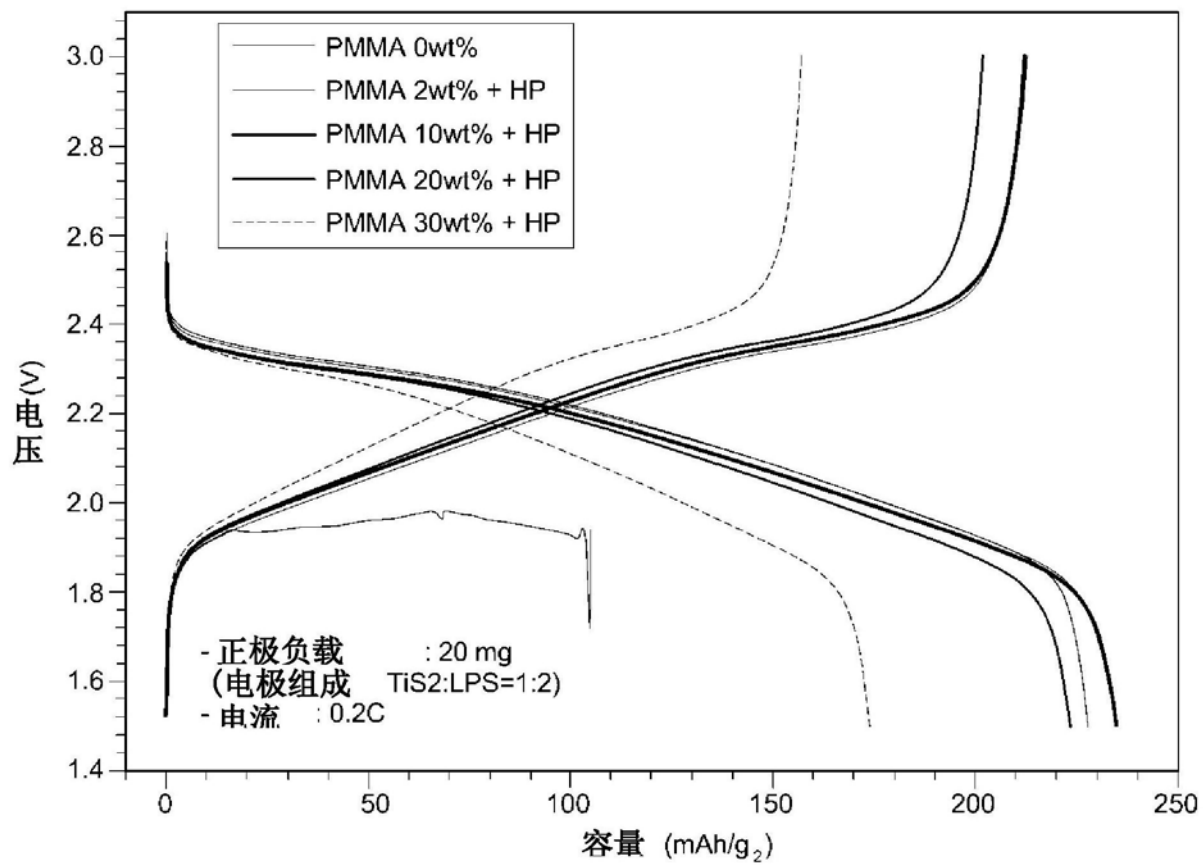


图6

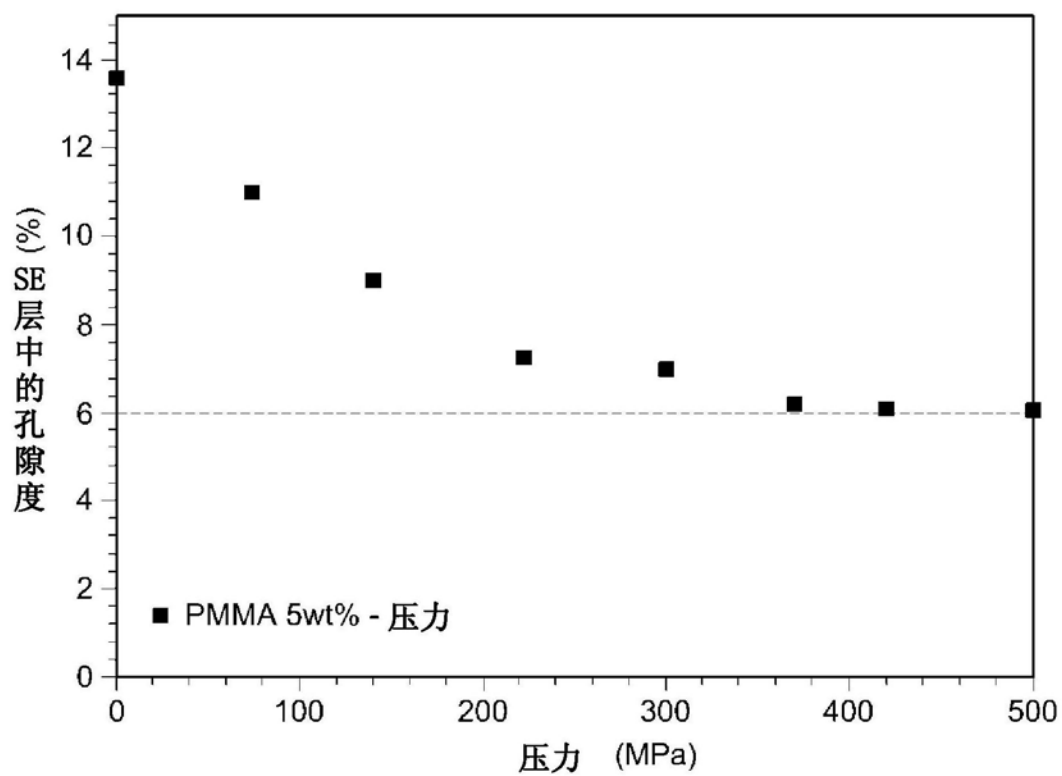


图7

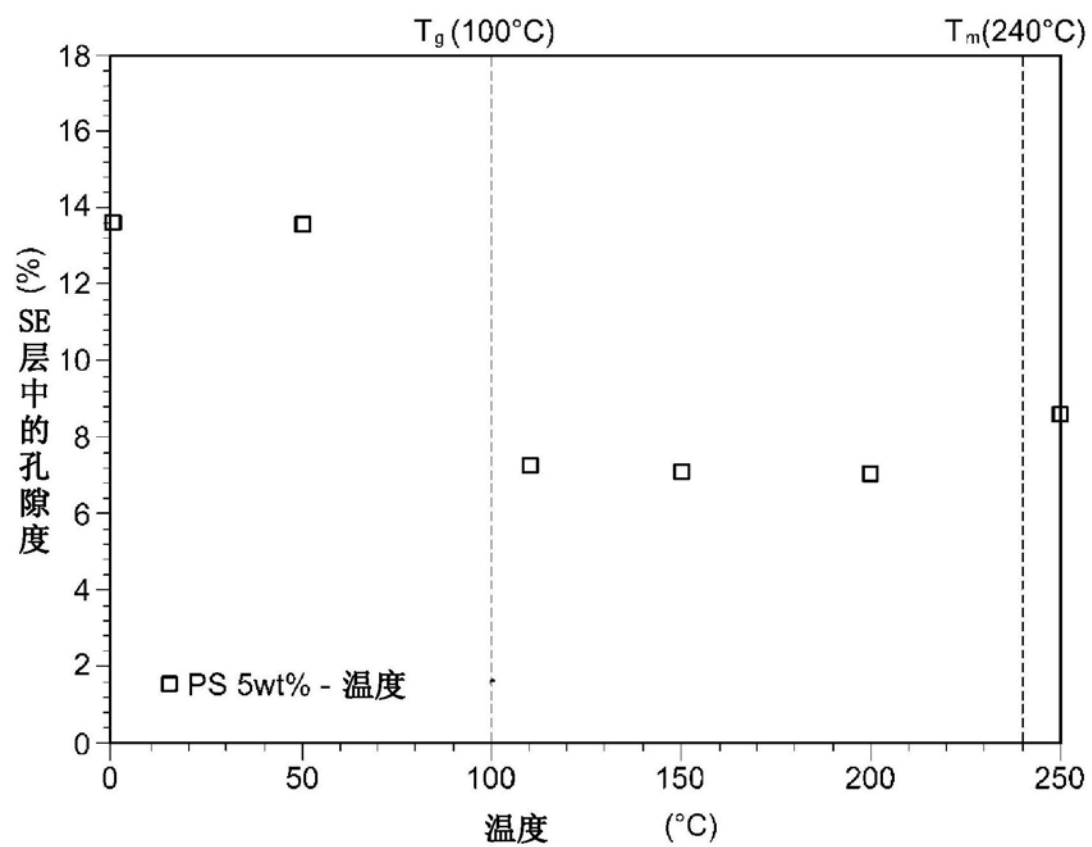


图8

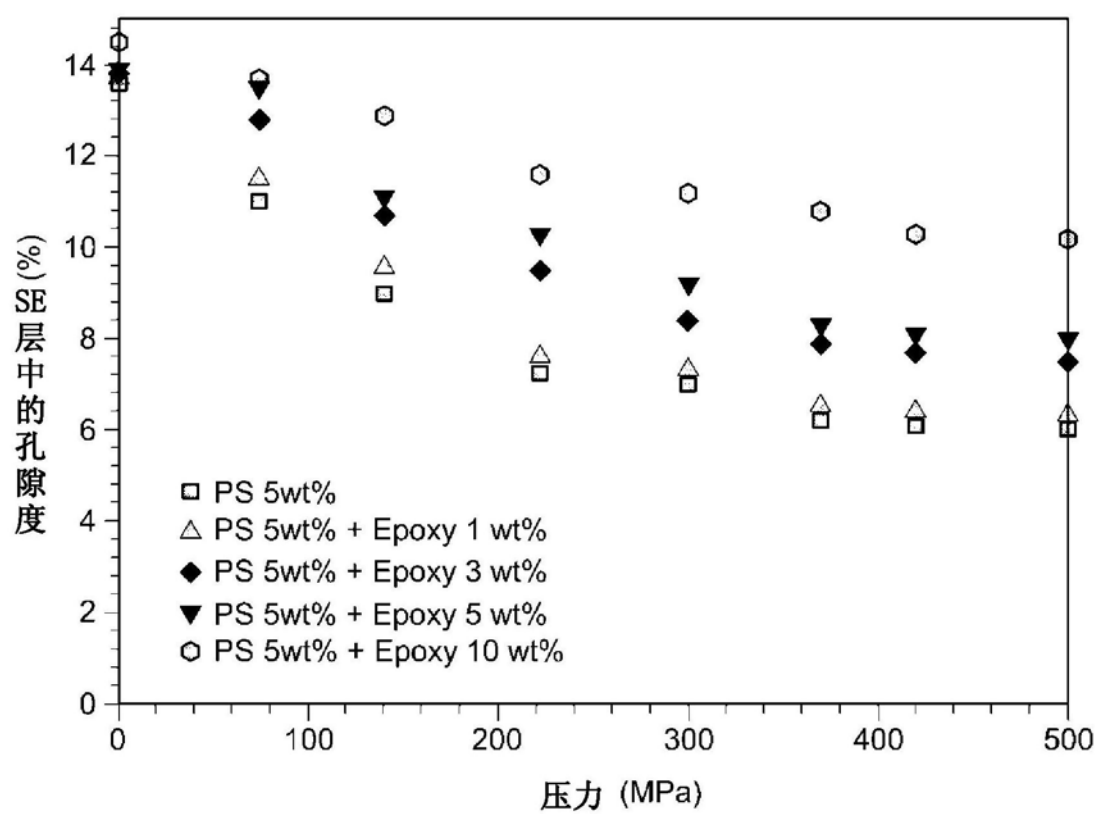


图9

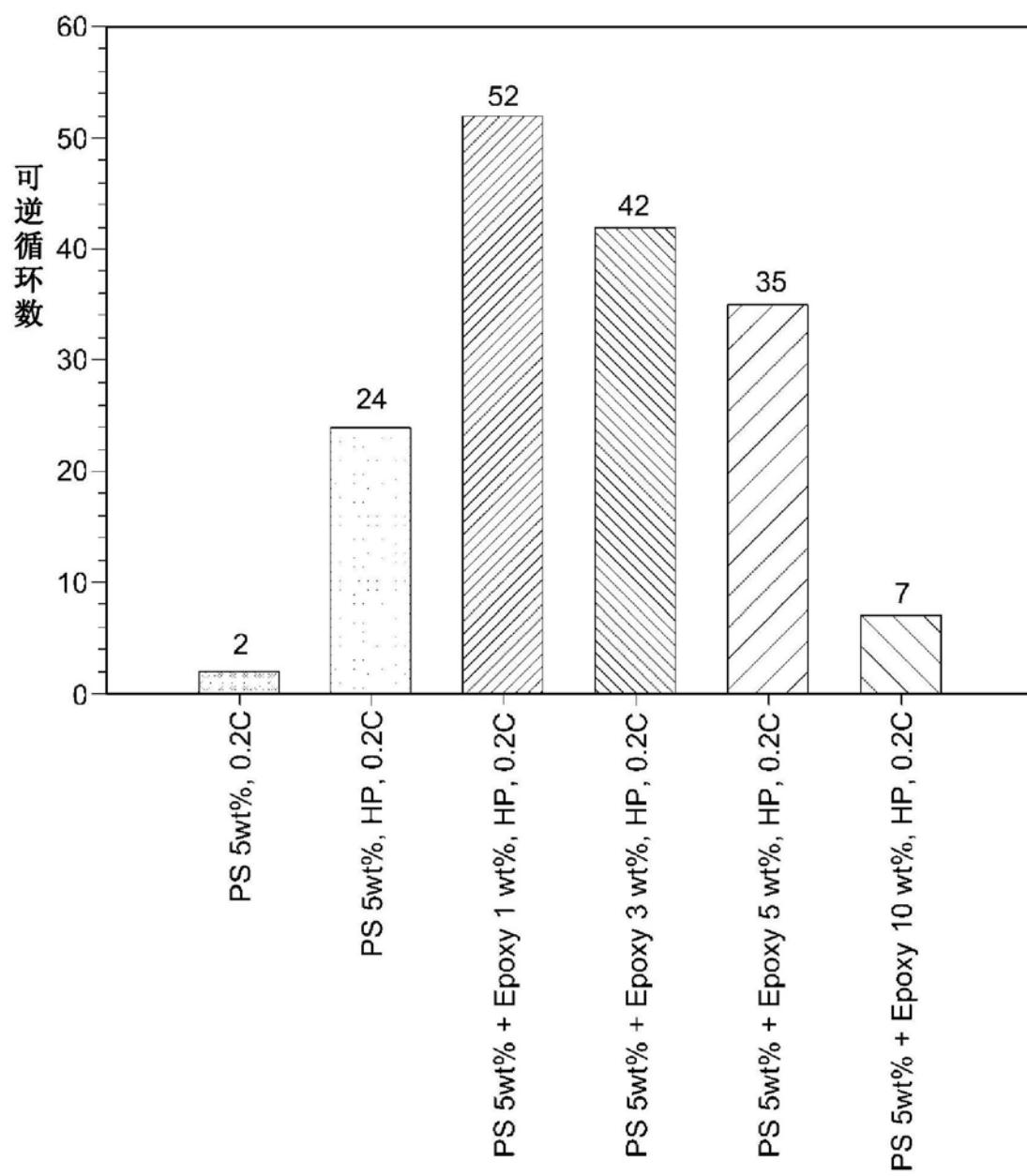


图10