



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00819535.8

[43] 公开日 2003 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 1452794A

[22] 申请日 2000.5.24 [21] 申请号 00819535.8

[86] 国际申请 PCT/KR00/00482 2000.5.24

[87] 国际公布 WO01/99220 英 2001.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.14

[71] 申请人 株式会社华仁电池

地址 韩国京畿道

共同申请人 张东勋 金思钦 金汉俊

[72] 发明人 张东勋 金思钦 金汉俊

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 3 页

[54] 发明名称 多微孔无机固体电解质及其制备方法

[57] 摘要

本发明目的在于提供一种具有多微孔结构，用于可充电电池的电解质薄膜和/或固体电解质。根据本发明，当制备电解质薄膜和/或固体电解质时，聚合物基质中无机吸收剂的加入量要超过 70 重量% 以防止多微孔结构在电池装配过程，如叠层或压制中受到破坏，由此可以保持液体电解质吸收到固体电解质薄膜的能力和离子电导率。包含超过特定量的无机吸收剂与多微孔结构一起提高了吸收液体电解质的能力，特别是，用作增加电解质薄膜和/或固体电解质机械强度的结构元件。因此，甚至在电池装配之后也可以保持优良的离子电导率。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于可充电电池的固体电解质，包括：  
厚度为 20—200um 和具有多微孔结构的电解质薄膜，其中电解质  
5 薄膜包含粒径不超过 40um、用量至少超过其中不含液体电解质的  
干燥条件下电解质薄膜总重量的 70 重量%的无机吸收剂；和  
离子导电性的液体电解质，其量为包含液体电解质的电解质总重  
量的 20—90 重量%。
- 10 2. 根据权利要求 1 用于可充电电池的固体电解质，其中无机吸  
收剂的含量为 70—95 重量%。
3. 根据权利要求 1 用于可充电电池的固体电解质，其中  
15 所述无机吸收剂为由选自下面组的一种或两种或多种组成的混合  
物：  
具有页硅酸盐结构的矿物颗粒，如粘土、钠云母、蒙脱石和云母；  
合成氧化物化合物颗粒，如沸石、多孔二氧化硅和多孔氧化铝、氧化  
镁；孔径为 2—30um、由氧化物或聚合物制成的中孔性分子筛；及其  
其他市售的吸收剂；  
20 所述聚合物粘合剂为由选自下面组的一种或两种或多种组成的混  
合物：  
聚偏二氟乙烯，偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，偏二氟乙烯和  
马来酸酐的共聚物，聚氯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸酯，  
三乙酸纤维素，聚氨酯，聚砜，聚醚，聚乙烯，聚丙烯，聚环氧乙烷，  
25 聚异丁烯、聚丁二烯，聚乙烯醇，聚丙烯腈，聚酰亚胺，聚乙烯醇缩  
甲醛，丙烯腈丁二烯橡胶，乙烯-丙烯-二烯-单体，四(乙二醇)二丙烯  
酸酯，聚二甲基硅氧烷，聚碳酸酯和硅聚合物，或它们的共聚物或混  
合物。
- 30 4. 根据权利要求 1 的可充电电池的固体电解质，其中所述电解

质薄膜通过湿法制备，所述湿法包括：将无机吸收剂分散在由聚合物粘合剂及其溶剂组成的溶液中，将所得混合物制备成薄膜，用于聚合物粘合剂的非溶剂交换溶剂，然后干燥所得物质的步骤。

- 5            5. 根据权利要求 4 的可充电电池的固体电解质，其中  
所述用于聚合物粘合剂的溶剂为由选自下面组的一种两种或多种  
溶剂组成的混合物：

N-甲基吡咯烷酮，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，四氢呋喃，乙腈，环己酮，氯仿，二氯甲烷，六甲基磷酰胺，二甲亚砜，丙酮和二氧六环；

10

所述用于聚合物粘合剂的非溶剂为由选自下面组的一种或两种或多种溶剂组成的混合物：

水，乙醇，乙二醇，甘油，丙酮，二氯甲烷，醋酸乙酯，丁醇，戊醇，己醇和乙醚。

15

6. 根据权利要求 1-4 任何一项的用于可充电电池的固体电解质，其中

所述固体电解质通过活化过程制备，其中离子导电性液体电解质被吸收到所述电解质薄膜中，以及

20

所述离子导电性液体电解质是通过将选自  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  和  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  的一种或两种或多种锂盐溶解到浓度为 0.5M-2M 的由选自下面组的一种或两种或多种有机溶剂组成的混合物中得到的：

25

碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙甲酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,3-二氧六环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、环丁砜、N,N-二甲基甲酰胺、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚。

30

7. 一种可充电锂电池，它是通过下列步骤得到的：

将粒径不超过 40 $\mu\text{m}$  的无机吸收剂以基于聚合物粘合剂的重量比

- 为 70/30—95/5 分散到由聚合物粘合剂及其溶剂组成的溶液中，  
将所得混合物制成薄膜，  
用用于聚合物粘合剂的非溶剂交换所述溶剂，并将其干燥以形成  
厚度为 20—200um 的多微孔电解质薄膜，其中微孔直径不超过 20um，  
5 孔隙率为 5—95%，  
将所得电解质薄膜设置在阴极和阳极之间，  
通过如叠层或压制方式将所得结构叠层和结合以将其装配成电池的  
形式，然后  
令所得电池吸收离子导电性液体电解质。
- 10
8. 根据权利要求 7 的可充电锂电池，其中  
所述阴极和所述阳极以与电解质薄膜分离的方式制备，  
用于阴极和/或阳极的聚合物粘合剂相同或与电解质薄膜的聚合  
物粘合剂相容，  
15 用于阴极和/阳极的添加剂为一种或两种或多种选自用于电解质  
薄膜吸收剂的混合物。

## 多微孔无机固体电解质及其制备方法

## 5 技术领域

本发明涉及可用于可充电电池的固体电解质薄膜。更具体地讲，本发明涉及在可充电电池重复充电和放电期间为离子提供在阴极和阳极之间移动的路径，这是通过向具有多微孔结构和包含特定量以上吸收剂的固体电解质薄膜中引入液体组分和锂盐(以下，两者都称为"液体电解质")而实现的。

本发明的可充电电池包括三个必要成份，即，阴极、阳极和电解质。电池通过层压阴极、阳极和片状电解质制成。用于所述阳极的物质是碳或可以添入/去除金属锂或锂离子的聚合物材料。用于所述阴极的物质是过渡金属氧化物或可以添入/去除金属锂或锂离子的聚合物材料。用于所述电解质的物质可以使用本发明所述的一种电解质，并且液体电解质是在电池装配好之后再引入其中的。

## 背景技术

20 电池，如可充电电池或电化学反应体系中的电解质置于阴极和阳极的导电表面之间。该电解质是不具有电子传导性但是具有离子传导性的绝缘体。迄今为止，一般的电解质仅仅由液体组分组成；但是，最近，人们更关注具有许多优点的固体电解质。其中，已经尝试使用聚合物来作为电解质。

25

因为包含极性杂原子的纯聚合物电解质具有极低的离子电导率 $10^{-8}$  S/cm，所以它们难以在室温下使用，因此，对聚合物电解质的研究主要集中在改善其导电性上，作为代表性的例子，有人建议将液体电解质组分引入到聚合物的结构中。

30

在美国专利 5,219,679 中公开的在聚合物骨架中包含液体电解质的凝胶型电解质在显示出聚合物特性的同时具有适当的导电性，但是，在制造聚合物电解质期间已经包含了大量的液体电解质，因此所述专利的问题是会发生液体组分的蒸发/损失，从而导致组成发生变化，导电性降低。此外，因为液体电解质中的锂盐对水分很敏感，所以制造凝胶电解质时需要很严格的除湿条件。

在美国专利 5,296,318 和 5,418,091 中提出的混杂型聚合物电解质体系，在具有凝胶型聚合物电解质优点的同时，通过在电池包装之后加入液体电解质而可以将水分对电池制造过程的影响最小化。因为液体电解质是在制备了电解质薄膜之后加入的，所以对于电解质薄膜内部来说，必需具有能够在其中吸收液体组分的位置。为此，在制备电解质薄膜的步骤中要加入增塑剂/加工助剂，并且在完成电池装配之后，利用有机溶剂对它们进行萃取。然而，由于需要这种过程，所以上述方法的致命缺点是重现性低，制造收率低，难以实现大规模生产的自动化。

为了解决这些问题，人们尝试在制备聚合物膜的时候，在其中形成小孔以使得可以容易地吸收液体电解质。更明确地说，有人建议将在溶剂中溶解的聚合物铸成薄膜形式，然后令聚合物膜与非溶剂接触。除了这一方法之外，也有人提议通过硫化、固化或拉伸来将多孔性引入到聚合物膜中。当液体电解质被吸收在由上述方法制备的聚合物膜中时，它们在室温下的离子电导率超过  $10^{-3}$  S/cm，这一数值适合于工业应用。但是，也存在这样的问题，即，将多孔性引入到聚合物中的过程复杂，或者因为聚合物膜中形成的多微孔结构在装配电池的叠层或压制步骤中容易发生破坏而会使离子电导率迅速下降。换句话说，聚合物电解质本身显示出优良的特性，但是它难以应用于制造电池的实践中。

为了解决多孔性破坏的问题，人们尝试直接将聚合物膜贴在阴极

和/或阳极上，并将所得结构与非溶剂接触。但是，使用电极表面作为制备电解质薄膜衬底的方法使生产过程复杂，并且用作非溶剂的水对于阴极和/或阳极具有很坏的影响。因此，它也难以应用于制造电池的实践中。

5

美国专利 5,631,103 公开了其中加入无机填料的电解质体系。但是，为了达到工业生产水平，需要增加无机填料的加入量，因此聚合物膜的机械强度会变得薄弱。因此，该方法也不适合于实际过程。另外，所述专利使用了通过在其中加入加工助剂而对聚合物膜进行铸型，然后再将其除去以便向薄膜中引入多孔性的方法，这一方法也会引起类似于美国专利 5,296,318 和 5,418,091 的问题。

10

与此同时，日本公开专利公报 99-16561 公开了向由聚偏二氟乙烯基树脂制成的多微孔结构中加入无机填料的聚合物电解质体系。这一体系能提供在室温下优良的离子电导率和可以铸成薄膜形状的机械强度；但是，无机材料的含量仅仅为电解质薄膜总量的 1.9—66 重量%(相当于每 100 重量份聚偏二氟乙烯基树脂 2—200 重量份)，优选 4.8—33.3 重量%(相当于 5—50 重量份)，它不足以支持多微孔结构，从而导致聚合物电解质多微孔结构的破坏和电池装配过程中电池的短路。而且，因为在实践中电解质的离子电导率不能维持在恒定的水平，所以不能制造出具有优良特性的电池。

15

20

上述现有技术的问题可以概述如下：

25

(1)由纯聚合物制成的电解质离子电导率差，因此难以应用于实际的电池制造过程。

(2)在包含液体电解质的条件下制备的凝胶型聚合物电解质，因为液体电解质的离子导电性而具有在室温下优良的离子电导率，但是工艺操作条件受到限制，难以保持恒量的容量。

30

(3)通过加入增塑剂/加工助剂以制备薄膜形状，然后再将其除去从而使液体电解质吸收在内而制成的混杂型聚合物电解质，其优点是所

述方法不太受制造条件的影响并且具有充分的离子导电性；但是，需要复杂的多个步骤和另外的物质，因此操作费用增加，难以实现过程的自动化。

5 (4)通过各种方法，如溶剂/非溶剂交换，硫化、固化、拉伸等向其中引入多孔性的聚合物电解质的问题是，多微孔结构在叠层或压制过程中会发生破坏，因此造成液体电解质的吸收不充分。

(5)在电极表面上形成多微孔结构薄膜的方法的优点是增加了电极表面的粘接强度、但是工艺条件不简单，因此它不是优选的。

10 (6)有人尝试通过加入无机材料来提高机械强度，但是它不能完全解决多微孔结构在电池装配过程中破坏的问题，而且也不能维持离子电导率。

同时，本发明人在 PCT 99/KR99/00798 中提供了一种体系，其中可以通过将微孔性引入到包含吸收剂的电解质薄膜基质中以使液体电解质的吸收更加容易来增加锂离子的导电性。在所述体系中，对湿度敏感的液体电解质在电池装配之后加入，由此在电池装配之后不必除去所述吸收剂。此外，不需要例如美国专利 5,296,318、5,418,091 和 15 5,631,103 中的增塑剂或加工助剂，所以工艺简单，工艺成本低。但是，如上所述，本发明人发现它存在这样的问题，即，在将阴极和/或阳极与薄膜结合的步骤中固体电解质薄膜的多微孔结构会发生破坏，吸收能力会下降。因此，本发明人发现需要超过特定量的吸收剂以便解决 20 上述问题，并由此完成了本发明。

发明公开

25 因此，本发明提供加入特定量以上具有结构填充剂和吸收剂功能的无机材料以防止多微孔结构的破坏，并保持固体电解质薄膜的吸收能力，和在电池装配过程，如叠层或压制中锂离子导电性。包含特定量以上的吸收剂粒子与多微孔结构一起提高了吸收液体电解质的能力，具体地讲，用作提高电解质薄膜和/或固体电解质机械强度的结构 30 元件。因此，甚至在电池装配之后也可以保持锂离子的优良导电性。

而且，对于液体电解质的吸收来说，不需要分离操作，并且显示出液体电解质是在电池装配之后引入的这样一个重要特征。

5 本发明的固体电解质包含无机吸收剂，也包含具有多微孔结构和离子导电性液体电解质的电解质薄膜。换句话说，用于可充电电池的固体电解质可以通过使离子导电性液体电解质吸收到仅由无机吸收剂和聚合物粘合剂制成的多微孔电解质薄膜中去的活化过程制备。用于本说明书的术语“电解质薄膜”是指呈干燥状态并不包含任何液体电解质的电解质薄膜。用于本说明书的术语“固体电解质”意思是通过在其中引入液体电解质而具有离子电导性的所述电解质薄膜。尽管因为包含液体电解质，固体电解质不呈完全的固态，但为了将其与液体电解质区分开来，将它们称作“固体电解质”，因为固体电解质的基本骨架开始于固态电解质薄膜。

15 所述电解质薄膜可以优选由相转化方法制备。这种方法的例子包括湿法和干法。湿法是指用于制备电解质薄膜的一种方法，其包括以下步骤：将吸收剂和聚合物粘合剂的混合物溶解于用于聚合物粘合剂的溶剂中，将所得溶液制成薄膜状，用用于聚合物粘合剂的非溶剂交换溶剂，然后干燥所得物质以形成电解质薄膜。相反，干法是指用于制备电解质薄膜的另一种方法，其包括以下步骤：将吸收剂和聚合物粘合剂的混合物与用于聚合物粘合剂的溶剂、不溶解聚合物粘合剂的非溶剂、孔形成剂(pore former)和润湿剂混合，将所得混合物制成薄膜状，然后完全干燥所得薄膜。

25 由于对液体电解质的高亲合性，用于本发明的无机吸收剂将吸收液体电解质或增加液体电解质的吸收能力，并且不应该具有电子导电性。同样，它们也应具有优良的机械、热、化学和电化学特性。作为这种无机吸收剂，可以使用一种或两种或多种选自矿物颗粒、合成氧化物化合物颗粒和中孔分子筛的粒子。所述矿物颗粒的例子包括具有页硅酸盐结构的矿物颗粒，如粘土、钠云母、蒙脱石和云母。所述合

30

成氧化物化合物颗粒的例子包括沸石、多孔二氧化硅，多孔氧化铝和氧化镁。中孔分子筛的例子包括由氧化物，如二氧化硅制成的孔径为2—30 纳米的中孔分子筛。所述矿物颗粒、合成氧化物化合物颗粒和中孔分子筛可以以混合物的形式使用，其中两种或多种选自上述吸收剂的吸收剂结合在一起。

无机吸收剂的粒径优选不超过 40um、更优选不超过 20um，以便不降低电解质薄膜的机械强度和均匀性。但是，当粒径太小时，吸收能力下降或制成的电解质薄膜会有结构致密的倾向，因此它不是优选的。现有技术，如日本公开专利公报 1999-16561 使用了粒径非常小的(例如，低于 20nm)无机材料；但是，在这种情况下，无机材料不能用作吸收剂，反而可能会妨碍填充剂或聚合物膜的结晶性。即，本发明中为了显示吸收剂与结构元件在一起的特性，无机吸收剂应具有 50nm 以上的粒径或在几微米单位的聚集形式。对无机吸收剂的形式没有特别的限制，其可以是纤维、针、板或球状，但是优选不对称形式以便增加电解质薄膜的机械强度。

本发明的第一个目的在于制备保持液体电解质吸收能力和离子导电性的固体电解质，它源于多微孔结构未被破坏和甚至在电池装配之后还具有机械强度的事实。本发明人发现无机吸收剂的量是实现上述目的的关键条件。无机吸收剂的量优选是由无机吸收剂和聚合物粘合剂组成的电解质薄膜量的至少 70 重量%以上，更优选 70%—95 重量%。当它大于 95 重量%时，离子导电性不随着量的增加而增加，反而，所形成的电解质薄膜的机械强度和电极之间的表面粘附力会劣化。相反地，70 重量%是存在在下问题的起点。

首先，当无机物的量不超过 70 重量%时，因为在电池装配的叠层或压制步骤中固体电解质薄膜的多微孔结构倾向于发生破坏，所以液体电解质的吸收能力和离子导电性会大大降低。本发明人制备了含有不同量无机吸收剂的固体电解质薄膜，然后观察厚度和离子电导性

随电池生产过程中施加的外部压力而发生的变化。从这样的试验发现固体电解质薄膜的厚度和离子电导性从 70 重量%开始突然发生变化。在现有技术中没有暗示或教导过这样的情况，这是本发明人首次发现的。以实验事实为基础，只有超过 70 重量%才能保证电池具有良好的性能，其中固体电解质的多微孔结构不会被生产过程施加的外部压力破坏，这一含量也不会降低吸收液体电解质的能力，因此保持了离子电导性。

其次，当无机物的量不超过 70 重量%时，因为相对于固体电解质的总重量来说聚合物的体积份数大，所以形状的变形变大。即，因为在干燥电解质的步骤或在电池装配后浸渍液体电解质的步骤时会发生收缩/溶胀，所以电解质薄膜/固体电解质的形稳性下降。

第三，当无机物量不超过 70 重量%时，即使包含许多吸收剂，也难以完全解决主要包含聚合物的电解质所出现的问题。例如，就象在现有聚合物电解质中一样，在低温或高温下会发生劣化。通常，因为聚合物链的运动直接影响聚合物电解质中的离子导电性，所以温度对离子导电性的影响变得极为显著。特别是，在低温下聚合物链的运动受到限制，它会显著地降低离子导电性，因此导致电池性能发生严重劣化。另一方面，如在本发明中一样，使用无机吸收剂会增加离子导电性。此外，使用超过特定量的不对温度敏感的无机吸收剂，会把与存在的聚合物电解质性质相反的温度影响降到最小。同样，因为电解质中包含大量的无机吸收剂，所以本发明的电解质具有这样的优点，其耐引燃或爆炸能力与包含大量有机材料，如聚合物的电解质相比得到了提高。

考虑到现有技术或其它相关技术中无机物质的加入量通常为约 50 重量%或更低，因此这样的发现，只有当包含的有机吸收剂超过特定的量时才能解决上述问题的发现对现有一般概念是非常例外的，并且它是通过许多基于大量加入无机物质的实验和分析完成的。

作为聚合物粘合剂，可以使用最通用的聚合物。其中，优选使用一种或两种或多种选自以下所列的聚合物的混合物，聚偏二氟乙烯，偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，偏二氟乙烯和马来酸酐的共聚物，  
5 聚氯乙烯，聚乙烯醇，聚乙烯醇缩甲醛，聚甲基丙烯酸甲酯，聚甲基丙烯酸酯，三乙酸纤维素，聚氨酯，聚酰亚胺，聚碳酸酯，聚砒，聚醚，聚环氧乙烷，聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、聚异丁烯、聚丁二烯，聚丙烯腈，丙烯腈丁二烯橡胶，乙烯-丙烯-二烯-单体，四(乙二醇)二丙烯酸酯，聚二甲硅氧烷和多晶硅，或其共聚物或聚合物混合物。

10

不优选在加热和加压下性质大规模发生变化或发生交联反应、固化反应等的聚合物粘合剂。同样，也不优选在单体状态时通过加入至少一种物质就诱导聚合、共聚、交联、固化反应的聚合物粘合剂。这是因为未反应的单体可能会浸渍在无机吸收剂中，随后它会与电解质化合物发生反应而降低电池的性能，因此需要分离过程来将它们除去。因此，优选避免在电解质薄膜的制造过程或电池的装配过程中可能发生上述问题的情况。

15

作为用于聚合物粘合剂的溶剂，它对聚合物粘合剂具有溶解性，  
20 可以使用一种、两种或多种选自以下的溶剂的混合物：N-甲基吡咯烷酮，二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，四氢呋喃，乙腈，环己酮，氯仿，二氯甲烷，六甲基磷酰胺，二甲亚砒，丙酮和二氧六环。

20

作为用于聚合物粘合剂的非溶剂，它对聚合物粘合剂不具有溶解性或具有很小的溶解性，它可与溶剂混溶，可以使用一种或两种或多种选自以下的混合物：水，乙醇，乙二醇，甘油，丙酮，二氯甲烷，醋酸乙酯，丁醇，戊醇，己醇和乙醚。

25

以下，将更详细地解释所述具有多孔结构的固体电解质的制备方法。

30

### 湿法

本发明的具有多微孔结构的固体电解质可通过由五个步骤组成的湿法进行制备，即，溶解聚合物粘合剂，混合无机吸收剂，铸塑薄膜，  
5 制备多孔聚合物基质和干燥，以及活化。

首先，将聚合物粘合剂溶于溶剂中，然后在溶液中加入无机吸收剂，充分混合以使其分散均匀。所述混合溶液的固含量优选为溶液总重量的 5—60 重量%。如果含量不超过 5 重量%，电解质薄膜的机械  
10 强度降低，如果含量大于 60 重量%，无机吸收剂不能充分分散或混合溶液的粘度会变得很高，这会产生问题。

为了便于无机吸收剂的分散，可以使用磁力搅拌器、机械搅拌器、行星式搅拌器或高速分散器来搅动混合溶液。在搅拌的同时，可以采用  
15 超声搅拌器以防止吸收剂在混合期间凝集或起泡。另外，如果需要，混合溶液可以进行消泡和过滤步骤。

在均匀混合聚合物粘合剂和无机吸收剂之后，将得到的混合物制成薄膜形式。例如，可以将混合溶液倾泻到平板上，然后进行铸型。  
20 或者，可以用固定的缝隙将混合溶液从冲模中提取出来，然后涂到衬底上。作为衬底，可以使用具有化学、热和机械稳定性并且可以在层压过程期间与电解质薄膜分离的物质，例如，可以使用聚合物膜，如聚酯、聚四氟乙烯、纸等。可以选择各种其它的涂布方法。

在铸型后，将薄膜和非溶剂接触以交换用于聚合物粘合剂的溶剂。例如，可以通过将薄膜浸在非溶剂池中而把溶剂萃取出来。因此，  
25 优选选择可混溶溶剂和非溶剂的结合。根据溶剂和非溶剂类型的不同，在非溶剂池中的浸泡时间从一分钟到一小时之间变化。当时间较短时，难以获得充分的多孔性。相反，当时间超过所限定的时间，生产率变低，这是不优选的。池中的温度优选为 10℃—90℃，更优选 20  
30

°C—80°C。如果温度低于上述温度，难以获得充分的多孔性，如果温度太高，电解质薄膜的机械强度降低，这也不是优选的。在萃取溶剂和完全干燥所得薄膜之后，制得电解质薄膜。

## 5 干法

本发明的具有多微孔结构的固体电解质可通过由五个步骤组成的干法进行制备，即，溶解聚合物粘合剂，混合无机吸收剂，加入添加剂(非溶剂、孔形成剂、润湿剂)，铸塑薄膜和干燥，以及活化。

10 将聚合物粘合剂溶于溶剂中，然后在溶液中加入无机吸收剂，充分混合以使其分散均匀。分散或混合步骤和湿法一样。在均匀混合聚合物粘合剂和吸收剂之后，加入用量不会引起聚合物粘合剂沉淀的非溶剂。为了便于形成多微孔结构，优选加入孔形成剂或润湿剂。薄膜铸塑步骤和湿法一样。在完成薄膜制备之后，得到的电解质薄膜在 20  
15 °C—200°C下完全干燥以制得电解质薄膜。

与湿法相比，干法具有以下缺点，因此更优选使用湿法。

20 (1)在干法情况下，比较难于完全分散或混合吸收剂、聚合物粘合剂和添加剂。当分散或混合进行不完全时，(i)难于实现孔形成剂或吸收剂的均匀分散，(ii)不易铸型成电解质薄膜的形式和(iii)机械强度和重现性变低。即，在孔形成剂或吸收剂分散不均匀的情况下，业已证实，(a)当电解质薄膜用作电化学电池的电解质时，电池中的反应以非均匀定域态进行；(b)以薄膜形式的铸型变得困难；和(c)机械强度降低，  
25 这会对干法造成严重的限制。

(2)为了形成孔，干法需要加入非溶剂，考虑到干法的原则，溶剂应该先于非溶剂蒸发以便可以形成孔。如果非溶剂先于溶剂蒸发，就不能形成孔。在这方面，非溶剂应该具有不挥发性或具有比溶剂更高的  
30 沸点是必不可少的。为此，干法很可能存在残留非溶剂的问题。换

句话说，非溶剂，其具有比溶剂更高的沸点或为不挥发的，在干燥步骤中难以完全从电解质薄膜中除去。因此，为了完全除去非溶剂应该采取另一个步骤(例如，用醇或醚萃取或充分增加干燥温度)。另外，因为所述非溶剂在化学和在电化学方面不稳定，如果所述非溶剂留在电解质薄膜中，它可能会引起副反应或被电池的重复充电和放电所氧化或还原，因此，可能会发生电池性能劣化，如电池容量降低或气体逸出。相同的问题适用于除非溶剂之外的其他添加剂。人们认为通过完全脱除添加剂等来制备只由吸收剂和聚合物粘合剂组成的电解质薄膜的方法可能是复杂的，其使得该方法难以进行重复。

10

优选将本发明薄膜的厚度控制在 20—200um 范围内。如果薄膜厚度不超过 20um,机械强度降低,因此它不是优选的。相反，如果薄膜厚度超过 200um,离子电导性降低,因此它也不是优选的。优选本发明的电解质薄膜的孔径低于 20um,更优选低于 10um,另外更优选为 0.01—5um。优选本发明电解质薄膜的多孔性为 5—95%，更优选 20—90%，另外更优选 40—85%。

15

吸收到如上制备的多微孔薄膜中的液体电解质可以通过将锂盐溶解到有机溶剂中进行制备。

20

优选所述有机溶剂具有高的极性，并且不与金属锂反应以便通过提高电解质的极性提高离子的离解度并通过降低离子周围的局部粘度而促进离子导电性。这样的有机溶剂的例子包括碳酸乙二酯(EC)，碳酸丙二酯(PC)，碳酸丁二酯(BC)，碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯(DEC)，碳酸乙甲酯(EMC)， $\gamma$ -丁内酯(GBL)，二甲亚砜(DMSO)，1,3-二氧六环(DO)，四氢呋喃(THF)，2-甲基四氢呋喃，环丁砜，N,N-二甲基甲酰胺(DMF)，二甘醇二甲醚(DME)，三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚。特别是，优选使用的有机溶剂为两种或多种溶剂的混合溶液的形式，由高粘度溶剂和低粘度溶剂组成。

30

所述锂盐优选具有低晶格能和高离解度。这种锂盐的例子包括  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  和  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 。也可以使用其选择性的混合物。锂盐的浓度优选为 0.5M—2M。

5

液体电解质的加入量可以为含有液体电解质的电解质总量的 20—90 重量%，优选 40—85 重量%。在这种情况下，固体电解质中的锂离子在室温下的导电性为 1—3 mS/cm。

10

本发明的目的在于提供可充电的电池，特别是可充电的锂电池，其中所述多微孔固体电解质用作电解质。

制备本发明含有固体电解质的可充电电池的方法描述如下。

15

将阴极和阳极与插入的通过上述步骤制备的电解质薄膜用叠层、压制等方式结合在一起而实现电池的装配。阴极和阳极分别进行制备，并将阴极电连接到阴极电流集电器上，阳极电连接到阳极电流集电器上。由此，将装配好的装置活化以使其能吸收液体电解质，由此得到可随时操作的电化学电池。

20

优选分别制备电解质薄膜和电极(阴极和阳极)，因为这样的话，质量控制、工艺设计和设备都比较简单。必要时，为了增加电极和电解质薄膜之间的结合能力并使得电解质薄膜的厚度更薄，由吸收剂、聚合物粘合剂、溶剂等组成的固体电解质浆液可以直接涂布于电极上以形成电解质薄膜。但是，上述方法不是优选的，因为当电极和电解质薄膜不彼此匹配，或当电极或电解质薄膜容易受污染或在制造过程中容易丧失其性能时，该方法将难以采用。

25

30

考虑到电池的性能或工艺操作条件，对于将电解质薄膜置于电极之间，然后通过叠层或压制方式装配或叠层到电池上的方法可以进行

改进。(i)首先将电解质薄膜叠层到阴极和阳极中的一个电极上,然后另一个电极叠层到电解质薄膜的另一面。(ii)将电解质薄膜分别叠层到阴极和阳极的表面上,然后以电解质面对的状态将阴极和阳极叠层。(iii)阴极、电解质和阳极同时顺次叠层。

5

在叠层过程中,优选设定的叠层条件使得将电解质薄膜的降低最小化,使其不超过 50 体积%。电解质薄膜的体积降低意味着多孔结构的破坏,但是对于通过加热或压制进行叠层来说,少许的体积降低是不可避免的。因此,找到能够将体积降低最小化的叠层条件是有益的。如上所述,业已证实,加入的无机吸收剂超过至少 70 重量%,这是本发明的一个最重要的特征,可以将这种体积降低最小化。

如果希望的话,为了限制电解质的体积降低,可以使用一定的方法来将温度和压力尽可能设定为低并使得电极和电解质薄膜之间的结合通过粘结层进行。例如,可以使用 PE 溶液/分散液,乙烯/丙烯酸乙酯基或乙烯/乙酸乙烯酯基粘合剂等。但是,这些粘合剂组分应该具有热、化学和电化学稳定性,并且由它们制成的粘结层不应该破坏表面的多孔结构和不增加表面的阻尼。因此,考虑到电池的制造和性能控制,优选使用粘结层。

15  
20

用于制备阴极或阳极的方法如下。阴极或阳极由集电器和活性物质层组成。活性物质层包括活性物质、导电物质和粘合剂等。除此之外,为了提高电池的性能可以引入各种添加剂。根据希望的目的,包含在阴极或阳极中的集电器、导电物质、粘合剂和添加剂可以相同或不同。各阴极或阳极物质的混合物捏和在一起得到浆液。得到的浆液通过铸型、涂布和丝网印刷被制成薄膜,然后通过压制或叠层将得到的薄膜与集电器结合形成阴极和/或阳极。或者,可以将浆液直接涂布在集电器上以形成阴极和/或阳极。

25  
30

集电器提供电子移动的路径,所述电子是在阴极或阳极发生的氧

化/还原反应中产生的。作为集电器，根据电池的性能和制造过程，通常可以使用栅板，箔，冲孔箔和蚀刻箔等。使用栅板可以增加活性物质的载荷，但是它可能会使制造过程复杂化。使用箔可以提高电池的性能并简化制造过程，但是它可能使活性物质的压实度劣化。铜，铝，镍，钛，不锈钢，碳等均可用作集电器。通常，铝用于阴极，铜用于阳极。如果希望的话，可以对集电器进行预处理，如洗涤，表面处理或粘结层涂覆。

鉴于电池的充电和放电反应(或氧化/还原反应)发生在活性物质上这一事实，人们认为活性物质是电化学电池的最决定性的组分，因为它决定了电池的性能。此外，活性物质在活性物质层中占有最大含量。作为阴极活性物质，可以使用过渡金属氧化物/硫化物，有机化合物，聚合物等，优选可以使用金属氧化物或聚合物，如氧化钴锂( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、氧化镍锂( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、氧化镍钴锂( $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ )、尖晶石型氧化锰锂( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )等。作为阳极活性物质，可以使用碱金属，碱土金属，碳，过渡金属的氧化物或硫化物化合物，有机化合物和聚合物，优选可以使用碳或聚合物。重要的是应根据希望的电池性能或用途选择活性物质。

导电物质指的是为了提高电子导电性加入到阴极或阳极中的物质，通常是碳。其中，导电物质优选石墨，焦炭，活性碳和炭黑，更优选石墨和炭黑。可以使用一种或两种或多种选自以上的导电物质，它们是人造的或是天然物质，没有区别。导电物质的加入量为电极材料总重量的3—15重量%。如果加入的导电物质的量不超过3重量%，电导性下降，从而引起过电压的问题。如果用量超过15重量%，单位体积的能量密度降低，导电物质引起的副反应变得严重。

粘合剂指的是加入以增加活性物质结合能力的组分，通常是聚合物。用于制备固体电解质薄膜的聚合物可以用作粘合剂。优选使用与电解质薄膜的聚合物相同或具有混溶能力的粘合剂。粘合剂的加入量

为电极材料总重量的 15 重量%或更少。如果粘合剂的量低于所需的用量，电极的结合能力可能会降低。如果粘合剂的量超过 15 重量%，电极的加工性和多孔性降低。

5            添加剂指的是加入以提高电池或电极性能的物质，可以根据希望的性能或用途在很宽的范围内选择。加入添加剂是为了提高与复合电极内部或集电器的结合能力，使复合电极产生多孔性或非结晶性，提高构成复合电极的物质的分散性或用于制造电极的方法的效率，阻止  
10           活性物质的过度充电/过量放电，再结合或去除副反应物，或提高液体电解质的吸收能力。通常，可以使用盐、有机/无机化合物、矿物和聚合物作为添加剂，可以对加入到电解质薄膜中的吸收剂进行选择。

总之，与现有技术相比，本发明的固体电解质和使用所述固体电解质的可充电电池具有以下优点：

15           (1)制造过程和材料要求简单。薄膜的形成简单，通过简单方法，如湿法可以得到优良的多孔性；因此，与现有技术，即，硫化、固化拉伸方法，特别是使用增塑剂/加工助剂的方法相比，它非常简单。另外，本发明的电解质薄膜具有简单的组成，其包含大量的无机吸收剂和少量的聚合物粘合剂，不单独需要增塑剂/加工助剂，固化聚合物，  
20           交联聚合物或纤维结构材料。

            (2)电解质的性能和稳定性优良。因为离子的传导通过浸渍于多孔结构中的液相进行，因此离子导电性高。聚合物含量低，无机吸收剂含量高，由此(i)离子导电性不受温度的影响，(ii)机械、热和电化学稳定性优良，和(iii)因为体积变化小，所以形稳性优良。此外，本发明的  
25           电解质具有宽广的电化学势窗（potential window），和耐引燃和爆炸能力。特别是，包含特定量以上的无机吸收剂用作结构元件，它提高了叠层或压制过程中的阻尼，因此甚至在电池装配之后电解质性能的降低也很少。

            (3)电池的装配简单。在制备电解质薄膜和装配电池期间不需要特定的除湿气氛；因此，制造过程简单，容易实现大规模生产的自动化。  
30

### 附图简述

图 1 示出表明测定本发明的固体电解质电化学稳定性的线性扫描伏安法的试验结果图。

5 图 2,4 和 5 示出使用了本发明的无机吸收剂的电池的放电能力变化。

图 3 示出用不同含量无机吸收剂制备的薄膜的厚度和离子导电性的变化，其中变化用相对于与初始值的比较结果来表示。

### 10 实施本发明的最佳方式

在本发明中，详细说明了本发明的固体电解质和通过使用所述固体电解质制备电池的方法。进行了固体电解质的制备和性能测试。另外，将固体电解质与阳极和阴极装配在一起形成电池，然后描述了检测电池性能的程序。但是，本发明不局限于那些实施例，可以在本发  
15 明的范围内对其进行各种变更。

实施例 1 (湿法：按照无机吸收剂的种类和用量以及液体电解质的种类进行的实验)

20 将 14g PVdF (聚偏二氟乙烯) 溶于 86g NMP (N-甲基吡咯烷酮) 中制备聚合物粘合剂溶液。向该溶液中加入无机吸收剂，然后连续搅拌直到无机吸收剂被完全分散。为了阻止吸收剂颗粒彼此凝集，在搅拌的同时对溶液进行超声波搅拌 30 分钟。将这样制备的混合溶液涂布到厚度为 100um 的玻璃板上。将涂膜浸在非溶剂浴中大约 10 分钟，然后从浴中移出并在 70℃ 下干燥 1 小时。将这样制备的多孔电解质薄  
25 膜浸在液体电解质溶液中大约 10 分钟。在液体电解质被完全吸收之后，测定重量变化。也通过利用交流电阻抗法测定了离子导电性。

30 表 1 概括了无机吸收剂和粘合剂的种类，及多孔固体电解质的含量和导电性方面的性质。为了比较多孔电解质薄膜吸收液体电解质的能力，吸收能力( $\Delta_{ab}$ )定义如下：

$$\Delta_{ab} = [\text{吸收的液体电解质的量(毫克)}] / [\text{电解质薄膜的重量(毫克)}]$$

另外，没有指出含有液体电解质的溶剂体积的情况意思指溶剂以相同的体积混合。

5

表 1

实施例	吸收剂		PVdF g	吸收 剂量 (%)	非溶剂	液体电解质	$\Delta_{ab}$	离子 电导率 (mS/cm)	机械 强度
	种类	g							
a	钠云母	0.18	0.60	23.1	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	7.2	1.8	好
b	钠云母	0.17	0.31	35.4	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	6.9	2.1	好
c	钠云母	0.31	0.28	52.5	H <sub>2</sub> O	EC/PC 1M LiPF <sub>6</sub>	6.7	1.9	好
d	钠云母	0.72	0.24	75.0	H <sub>2</sub> O	EC/PC 1M LiPF <sub>6</sub>	6.9	1.9	好
e	钠云母	1.06	0.26	80.3	H <sub>2</sub> O	EC/PC 1M LiPF <sub>6</sub>	7.5	1.8	好
f	钠云母	0.85	0.26	76.6	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	7.9	2.1	好
g	钠云母	1.51	0.26	85.3	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.0	2.4	好
h	钠云母	2.00	0.26	88.5	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.5	2.5	好
i	钠云母	1.98	0.25	88.8	乙醇	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	5.1	1.0	好
j	沸石	1.37	0.60	69.5	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	7.2	1.9	好
k	沸石	1.50	0.38	79.8	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.2	2.0	好
l	沸石	1.65	0.29	85.1	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.0	2.4	好
m	蒙脱石	1.34	0.58	69.8	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.0	2.8	好
n	蒙脱石	1.50	0.38	79.8	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.2	2.9	好
o	多孔二 氧化硅	1.35	0.59	69.6	H <sub>2</sub> O	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.5	2.4	好

在以上表 1 和以下表 2 中，项目“机械强度”是在形成电解质薄膜时或在浸渍液体电解质的状态下测定的，因此它与电解质薄膜显示出在电池装配时能抗叠层或压制的意义不同。也就是说，在表中具有好的机械强度的一种根据无机吸收剂的含量不同，在电池装配时可能显示出不同的性质。

### 实施例 2 (湿法：根据粘合剂类型进行的实验)

通过以与实施例 1 同样的方式改变粘合剂类型进行实验，结果概括于表 2。

表 2

实施例	吸收剂 (钠云母)	粘合剂		吸收 剂量 (%)	液体电解质	$\Delta_{ab}$	离子 电导率 (mS/cm)	机械 强度
	g	物质	g					
p	1.98	PVdF	0.24	89.2	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.1	2.4	好
q	2.00	P(VdF -HFP)	0.26	88.5	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.0	2.6	好
r	1.95	PAN	0.25	88.6	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	7.8	2.2	好
s	2.00	PU	0.26	88.5	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	8.9	2.9	好
t	1.98	PVC	0.25	88.8	EC/DMC 1M LiPF <sub>6</sub>	7.4	2.0	好

### 实施例 3 (干法)

将 0.5g P(VdF-HFP) (聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)) 溶解于置于 20ml 管瓶中的 8g 丙酮中以制备聚合物粘合剂溶液。向所得混合物中加入 1.17g 钠云母，然后连续搅拌直到颗粒完全分散。为了阻止吸收剂颗粒彼此凝集，在搅拌的同时对所得溶液另外进行超声波搅拌 30 分钟。向所得混合溶液中加入 0.9g 乙二醇、0.1g Triton X-100(润湿剂) 和 1.8g 异丙醇(孔形成剂)，然后对所得混合物进行超声波搅拌大约 10

分钟直到加入的混合物被均匀混合。将这样制备的混合溶液涂布到厚度为 100 $\mu\text{m}$  的玻璃板上。涂膜在 40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥大约 2 小时，在设定为 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥器中另外干燥大约 6 小时。将这样制备的电解质薄膜浸于 EC/DEC 1M  $\text{LiPF}_6$  溶液中大约 10 分钟。在液体电解质被完全吸收之后，测定重量变化。通过重量变化测定的 $\Delta_{\text{ab}}$  值为 7.5。在室温下通过交流电阻抗法测定的电导率为 2.0 $\text{mS/cm}$ 。

#### 实施例 4 (对比实施例：制备具有无孔结构的固体电解质的实验)

将 14g PVdF 溶于 86g NMP 中以制备聚合物粘合剂溶液。2g 钠云母粉末加入到 1.85g 聚合物粘合剂溶液中，然后连续搅拌直到颗粒完全混合。为了阻止吸收剂颗粒彼此凝集，在搅拌的同时对所得溶液另外进行超声波搅拌 30 分钟。将这样制备的混合溶液涂布到厚度为 100 $\mu\text{m}$  的玻璃板上。涂膜在室温下干燥大约 2 小时，然后在温度被控制在大约 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥器中另外干燥大约 6 小时。将这样制备的电解质薄膜浸于 EC/DEC 1M  $\text{LiPF}_6$  溶液中大约 10 分钟。在液体电解质被完全吸收之后，测定重量变化，利用交流电阻抗法测定电导率。测定的锂离子在室温下的电导率为 0.72 $\text{mS/cm}$ 。该实施例与实施例 1—3 的不同之处在于没有实施形成多孔结构的方法。从该实施例的结果可以证实，在湿法或干法中引入多孔性的方法对于改善电池的性能是必需的。

#### 实施例 5 (电化学稳定性实验)

为了测定多微孔固体电解质的电化学稳定性，通过利用不锈钢(#304)作为工作电极，金属锂作为反电极和参比电极进行线性扫描伏安法测定。在线性扫描伏安法中施加的电化学电压从开路电压到 5.5V，线性扫描伏安法的扫描速率为 10 $\text{mV/秒}$ 。图 1 中，在通过实施例 1-(h)、1-(1)、1-(n)和 2-(s)的方法制备的多微孔固体电解质上测定的线性扫描伏安法结果分别用 A、B、C 和 D 表示，从图 1 可以看出，按照本发明的固体电解质直到 4.8V 时其电化学方面仍然稳定。同样，也能够看出合成氧化物吸收剂比天然矿物吸收剂更稳定。

### 实施例 6 (电池性能实验)

为了测定使用了固体电解质的电池的性能，按如下所示制备电池。通过将氧化物活性物质、导电碳粉、聚合物粘合剂和添加剂以 82: 5 7: 8: 3 的重量比以浆液相进行混合，并且把浆液涂在铝栅板上，然后将其干燥来制备阴极。通过将人造石墨、导电碳粉、聚合物粘合剂和添加剂以 85: 3: 10: 2 的重量比以浆液相混合，并且把浆液涂在铜栅板上，然后将其干燥来制备阳极。将阴极、电解质薄膜和阳极三(3)层同时叠层来制备电池，然后使电池吸收液体电解质。用包装薄膜密封电池，除了把电极末端露在外面之外。在这样制造的电池上进行充电和放电试验。以 2 小时内充电到可逆容量的速率(C/2 速率)施加恒定电流，直到电池电压变为 4.2V，然后再次施加 4.2V 的恒定电压，直到电流降低到 C/10 毫安。随后，以在 2 小时内放电到电压为 2.5V 或 10 2.75V 的速率(C/2 速率)施加放电电流。重复充电和放电试验，测定放电容量随充电和放电而发生的变化。电池组成和试验结果概括于下表 3 和示于图 2。如表 3 所列，固体电解质指的是其中液体电解质被吸收到电解质薄膜中的情况。另外，对实施例 4 中得到的固体电解质没有进行电池测试。

表 3

实施例	阴极				阳极				固体电解质	图
	活性物质	导电物质	粘合剂	添加剂	活性物质	导电物质	粘合剂	添加剂		
u	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	钠云母	石墨	碳黑	PVdF	钠云母	实施例 1-(g)	图 2-E
v	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	沸石	石墨	碳黑	PVdF	沸石	实施例 1-(l)	图 2-F
w	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	P(VdF-HFP)	沸石	石墨	碳黑	P(VdF-HFP)	沸石	实施例 3	图 2-G
x	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	碳黑	P(VdF-HFP)	钠云母	石墨	碳黑	P(VdF-HFP)	钠云母	实施例 2-(q)	图 2-H

图 2 示出了通过相应的实施例得到的电池进行重复充电和放电时的放电容量与第一次放电容量的比较。从试验结果证实，与那些使用通过干法(实施例 3)得到的固体电解质的电池(实施例 6-w)相比，使用湿法(实施例 1 和 2)得到的固体电解质(实施例 6-u, v, x)显示出好得多的电池性能，即，包含无机吸收剂和通过湿法制备的固体电解质对于电池总的性能(充电和放电性能等)具有好得多的影响，尽管电解质薄膜或固体电解质本身的性质(离子导电性，机械强度等)没有显示出任何显著差别。

实施例 7 (按照用作无机吸收剂的钠云母量的变化进行的性质实验)

通过改变与实施例 1 一样作为无机吸收剂的钠云母粉末的量，然后在 130℃下，15 秒内，通过实验压力机用 1 吨的压力进行压制来制备 10cm<sup>2</sup> 的多孔固体电解质薄膜。测定压制前后之间厚度的变化，也使用交流电阻抗法测定压制前后离子电导率的变化，结果概括于表 4。图 3 表示出压制后薄膜厚度和离子电导率表示为基于压制前的薄膜厚度和离子电导率的百分比。测定离子电导率时使用的液体电解质是 EC/DMC/DEC 1M LiPF<sub>6</sub>。

表 4

实施例	吸收剂 种类	PVdF		吸收 剂量 (%)	压制前		压制后	
		g	g		薄膜厚度 (μm)	离子电导率 (mS/cm)	薄膜厚度 (μm)	离子电导率 (mS/cm)
y	钠云母	0.18	0.60	23.1	100	1.7	30	0.10
z	钠云母	0.17	0.31	35.4	100	2.0	35	0.15
aa	钠云母	0.31	0.28	52.5	100	1.8	40	0.25
bb	钠云母	0.46	0.27	63.0	100	1.9	45	0.35
cc	钠云母	0.57	0.24	70.4	100	2.0	50	0.50
dd	钠云母	0.73	0.25	74.5	100	2.0	60	0.8
ee	钠云母	1.06	0.26	80.3	100	2.1	80	1.2
ff	钠云母	1.98	0.26	88.4	100	2.5	85	1.8
gg	钠云母	3.65	0.20	94.5	100	2.6	90	2.0
hh	钠云母	5.02	0.15	97.1	100	2.7	90	2.1

由上面结果证实，当无机吸收剂的含量大于 70 重量%(实施例 7-cc 和其下一个例子)时，在压制后和压制前的膜厚度和离子电导率之间有很小的差异，即，能够看出，尽管电解质薄膜或固体电解质本身的离子电导率的差异不主要依赖于无机吸收剂的含量，但当电解质薄膜或固体电解质经受了压制过程之后其含量的影响变大。

实施例 8 (按照用作无机吸收剂的沸石的量的变化进行的性质实验)

使用沸石作为无机吸收剂的实验以与实施例 7 相同的方式进行。压制前后电解质薄膜和离子电导率的变化概括于表 5。

表 5

实施例	吸收剂	PVdF		吸收剂含量 (%)	压制前		压制后	
	种类	g	g		薄膜厚度 (μm)	离子电导率 (mS/cm)	薄膜厚度 (μm)	离子电导率 (mS/cm)
ii	沸石	0.30	1.0	20.5	100	1.8	30	0.10
jj	沸石	0.44	0.80	35.6	100	2.0	35	0.17
kk	沸石	0.88	0.80	55.1	100	2.0	40	0.26
ll	沸石	1.42	0.60	70.3	100	1.9	50	0.50
mm	沸石	1.50	0.55	73.2	100	2.0	60	0.75
nn	沸石	1.50	0.38	79.8	100	2.0	75	1.2
oo	沸石	2.00	0.27	88.1	100	2.2	85	1.8
pp	沸石	3.99	0.21	95.0	100	2.3	90	2.0
qq	沸石	4.20	0.13	97.0	100	2.4	90	2.1

由实施例 7 的结果证实，当无机吸收剂的含量大于 80 重量%(实施例 8-11 和其下一个例子)时，在压制后和压制前的薄膜厚度和离子电导率之间有很小的差异。对实施例 7 和本实施例的结果进行概述，可以看出上述特征现象与无机物质的种类的相关性不大。也可预料，当通过叠层或压制制造含有那些电解质的电池，然后测定电池的性能时，将会显示出依赖于无机吸收剂含量的明显的不同。

实施例 9 (按照无机吸收剂种类和含量的变化进行的电池性能实验)

5 以与实施例 6 相同的方式构成电池，研究改变无机吸收剂的种类和含量对电池的影响。电池的组成和试验结果概括于表 6 并示于图 4 和 5。从表 6 可以看出，每一种固体电解质均呈液体电解质被吸收到电解质薄膜中的状态。

表 6

实施例	阴极				阳极				固体电解质	图
	活性物质	导电物质	粘合剂	添加剂	活性物质	导电物质	粘合剂	添加剂		
rr	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	钠云母	石墨	碳黑	PVdF	钠云母	实施例 7-(y)	图 4-I
ss	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	钠云母	石墨	碳黑	PVdF	钠云母	实施例 7-(aa)	图 4-J
tt	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	钠云母	石墨	碳黑	PVdF	钠云母	实施例 7-(dd)	图 4-K
uu	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	钠云母	石墨	碳黑	PVdF	钠云母	实施例 7-(ff)	图 4-L
vv	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	沸石	石墨	碳黑	PVdF	沸石	实施例 8-(ii)	图 5-M
ww	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	沸石	石墨	碳黑	PVdF	沸石	实施例 8-(kk)	图 5-N
xx	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	沸石	石墨	碳黑	PVdF	沸石	实施例 8-(mm)	图 5-O
yy	LiCoO <sub>2</sub>	碳黑	PVdF	沸石	石墨	碳黑	PVdF	沸石	实施例 8-(oo)	图 5-P

从以上试验结果可以看出，固体电解质中无机吸收剂含量大于 70 重量%的情况下(实施例 9-tt, uu 或实施例 9-xx, yy)会显示出比另外含量的情况更好的性能。总结实施例 7,8 和本实施例的结果可以看出，  
5 尽管仅仅对电解质薄膜或固体电解质本身来说，其如离子电导率、机械强度等的性质随着无机吸收剂含量的不同几乎没有什么差异，但当制造成电池对它们进行叠层或压制时，吸收剂含量的影响却大大地显示出来。换句话说，可以说，当无机吸收剂的含量超过 70 重量%时，  
10 甚至在电池装配之后，吸收液体电解质的能力也没有丧失，并对于电池的性能有极好的影响。也证实，不管无机吸收剂的种类如何均会显示有这种现象。

#### 工业实用性

本发明提供具有优良离子电导率的固体电解质，它是通过使得液体电解质很容易地吸收到加入了无机吸收剂和引入了多孔性的电解质  
15 薄膜中形成的。本发明也提供制备那些固体电解质的方法；和使用该固体电解质作为电解质的可充电锂电池。本发明的固体电解质的优点在于制造过程和材料要求简单，电解质的容量和稳定性优良，使用该固体电解质的电池的装配容易。特别是，由于加入的无机吸收剂超过了特定的量，所以在叠层或压制过程中可以维持电解质薄膜的多孔性和  
20 吸收液体电解质的能力，由此甚至在电池装配之后也可以保持同固体电解质本身一样好的优良的性质。

图1

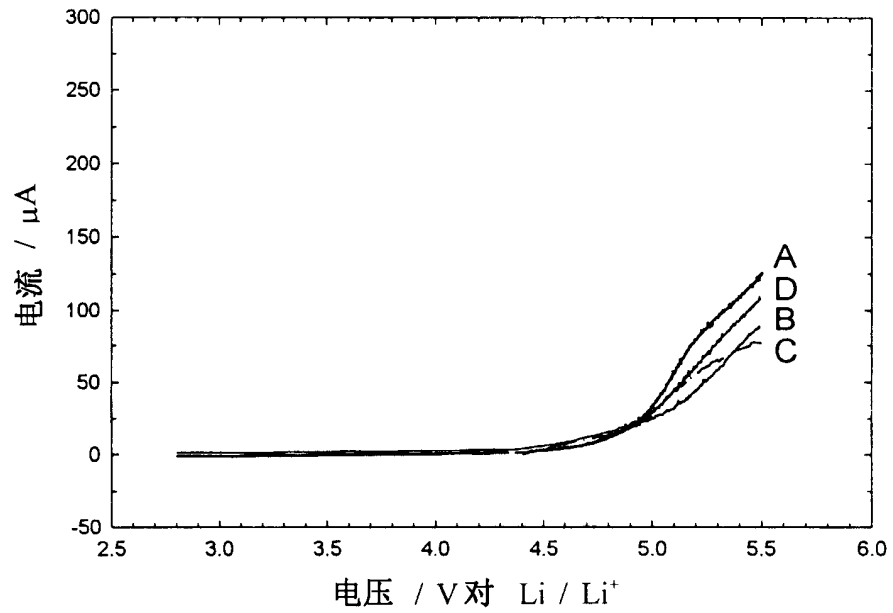


图2

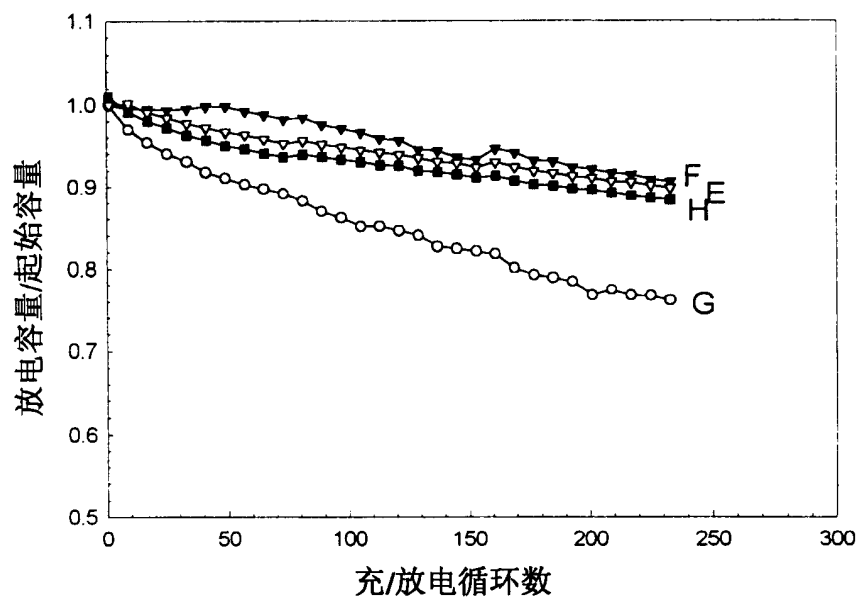


图3

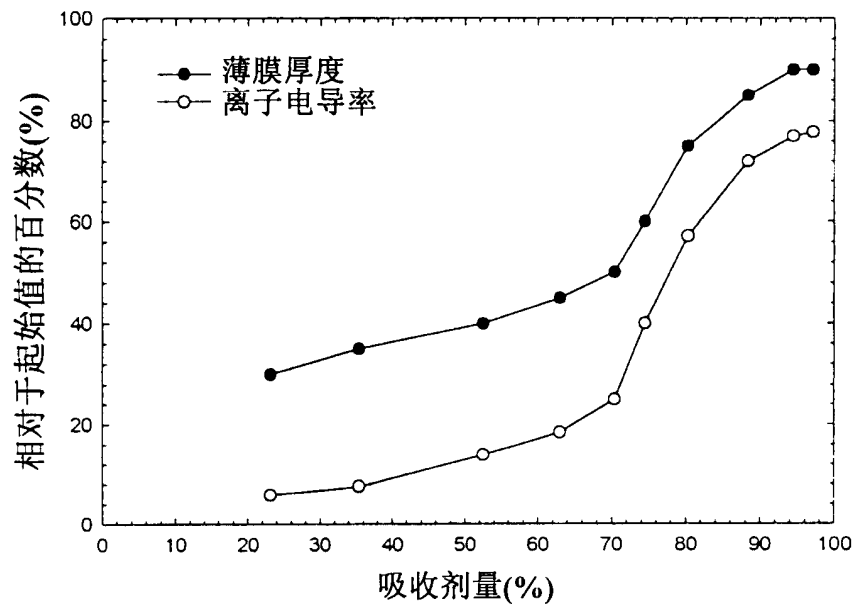


图4

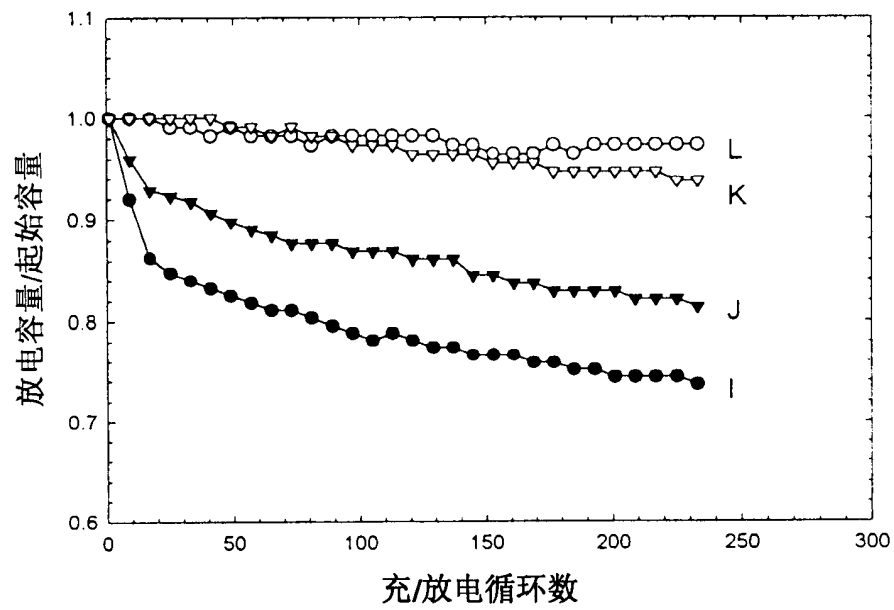


图5

