



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109659474 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201710948057.8

(22)申请日 2017.10.12

(71)申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路1号

(72)发明人 刘成勇 郭永胜 蔡挺威 范铨

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理  
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

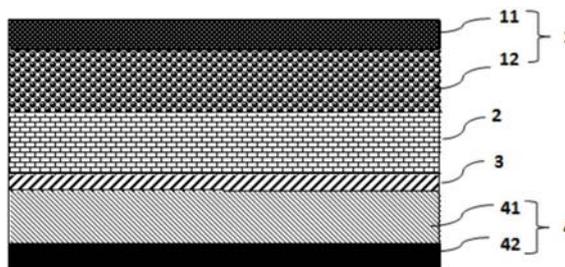
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

一种刚性膜片及固态锂金属电池

(57)摘要

本申请涉及储能材料领域,具体讲,涉及一种刚性膜片及固态锂金属电池。本申请的刚性膜片设置于固态锂金属电池的固体电解质膜片与阳极极片之间,本申请的刚性膜片具有一定的硬度,从而可抑制锂金属电池组装过程中锂金属阳极向固体电解质膜片内的延展或渗透,从而可降低固态锂金属电池的制备过程中的短路几率。刚性膜片的材料选自金属元素、含有金属元素的合金中的至少一种,可与沉积锂形成合金或容纳沉积锂,因此可降低固态锂金属电池的充放电循环过程中的短路几率,并且提高可固态锂金属电池的循环稳定性。



1. 一种刚性膜片,其特征在於,所述刚性膜片设置於固态锂金属电池的固体电解质膜片与阳极极片之间,所述刚性膜片的材料选自金属元素、含有所述金属元素的合金中的至少一种;

所述金属元素能够与锂形成合金。

2. 根据权利要求1所述的刚性膜片,其特征在於,所述金属元素选自Ge、Sn、Al、Ga、In、Mg、Zn中的至少一种;

所述含有所述金属元素的合金选自所述金属元素与锂形成的合金。

3. 根据权利要求1所述的刚性膜片,其特征在於,所述刚性膜片的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ,优选为 $3\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ,更优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的刚性膜片,其特征在於,所述刚性膜片的弹性模量大于或等于5GPa。

5. 根据权利要求1所述的刚性膜片,其特征在於,所述刚性膜片的至少一个表面设置有涂层;

所述涂层的材料选自锂离子导体、电子导体或电子-锂离子混合导体。

6. 根据权利要求5所述的刚性膜片,其特征在於,所述刚性膜片的仅一个表面设置有锂离子导体涂层;或

所述刚性膜片的仅一个表面设置有电子导体涂层;或

所述刚性膜片的一个表面设置有锂离子导体涂层,所述刚性膜片的另一个表面设置有电子导体涂层。

7. 根据权利要求6所述的刚性膜片,其特征在於,所述锂离子导体涂层的厚度为50nm~200 $\mu\text{m}$ ,优选为500nm~100 $\mu\text{m}$ ;

所述电子导体涂层的厚度为10nm~200 $\mu\text{m}$ ,优选为50nm~50 $\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求5所述的刚性膜片,其特征在於,所述锂离子导体选自可嵌锂氧化物、单质镀层、聚合物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质中的至少一种;

所述可嵌锂氧化物选自SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>中的至少一种;

所述单质镀层的材料选自Al、In、Mg、Sn、Ge、Si、C、Pb、Sb、Bi中的至少一种;

所述聚合物固体电解质包括聚合物本体和锂盐,所述聚合物本体选自聚醚类聚合物、聚烯烃类聚合物、聚腈类聚合物、聚羧酸酯类聚合物中的至少一种,所述锂盐选自LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>、LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、氧化物快锂离子导体、硫化物快锂离子导体中的至少一种;优选的,所述聚合物本体与所述锂盐的质量比为20~80:80~20;优选的,所述聚醚类聚合物选自聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇、聚乙二醇二甲醚、聚硅氧烷中的至少一种;所述聚烯烃类聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、聚偏四氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚氯乙烯中的至少一种;所述聚腈类聚合物选自聚丙烯腈、聚三聚腈胺中的至少一种;所述聚羧酸酯类聚合物选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯中的至少一种;所述聚碳酸酯类聚合物选自聚碳酸丙烯酯、聚亚乙基碳酸酯中的至少一种;优选的,所述氧化物快锂离子导体选自具有NASICON结构的化合物、具有LISICON结构的化合物、具有石榴石结构的化合物、具有钙钛矿结构的化合物中的至少一种;优选的,所述硫化物快锂离子导体选自 $y\text{Li}_2\text{S}-(100-y)\text{P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{MS}_2$ 或 $\text{Li}_2\text{Q}$ 的混合物,其中, $1 < y < 100$ ,M选自Si、Ge、Sn,Q选自F、Cl、Br、I、O、N、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、

$\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{FSO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $q$ 为1~4的整数；

所述硫化物固体电解质选自 $y\text{Li}_2\text{S}-(100-y)\text{P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{MS}_2$ 或 $\text{Li}_q\text{Q}$ 的混合体系，其中， $1 < y < 100$ ， $M$ 选自 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ ， $Q$ 选自 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $(\text{FSO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ ， $q$ 为1~4的自然数；

所述氧化物固体电解质选自具有NASICON结构的化合物、具有LISICON结构的化合物、具有石榴石结构的化合物、具有钙钛矿结构的化合物中的至少一种；所述具有NASICON结构的化合物优选 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ， $M$ 选自 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 或 $\text{Ge}$ ；具有LISICON结构的化合物优选 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ；具有石榴石结构的化合物优选 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ， $M$ 选自过渡金属，更优选 $\text{Zr}$ 或 $\text{Sn}$ ；具有钙钛矿结构的化合物优选 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{1-3x}\text{TiO}_3$ ， $0 < x < 0.16$ 。

9. 根据权利要求5所述的刚性膜片，其特征在于，所述电子导体选自导电炭黑、乙炔黑、气相生长碳纤维、碳纳米管、石墨、硬碳、软碳、中间相碳微球、石墨烯中的至少一种。

10. 一种固态锂金属电池，其特征在于，所述固态锂金属电池包括阴极极片、固体电解质膜片和阳极极片，所述固体电解质膜片与所述阳极极片之间设置有如权利要求1~9任一项所述的刚性膜片；

优选的，所述固态锂金属电池为叠片式，当所述刚性膜片的仅一个表面上设置有锂离子导体涂层时，所述刚性膜片上设置有所述锂离子导体涂层的一面朝向邻接的所述阳极极片或朝向邻接的所述固体电解质膜片；当所述刚性膜片的仅一个表面上设置有电子导体涂层时，所述刚性膜片上设置有所述电子导体涂层的一面朝向邻接的所述阳极极片；当所述刚性膜片的一个表面设置有锂离子导体涂层、另一个表面设置有电子导体涂层时，所述刚性膜片上设置有所述电子导体涂层的一面朝向邻接的所述阳极极片，所述刚性膜片上设置有所述锂离子导体涂层的一面朝向邻接的所述固体电解质膜片。

## 一种刚性膜片及固态锂金属电池

### 技术领域

[0001] 本申请涉及储能材料领域,具体讲,涉及一种刚性膜片及固态锂金属电池。

### 背景技术

[0002] 随着人们对能量密度要求的不断提高,传统锂离子电池已经很难满足日益提高的比能量的需求,于是具有高比容量天然优势的金属锂电极成为研究热点。金属锂的比容量为3860mAh/g,电化学势为-3.04V(vs标准氢电极),作为阳极的锂-硫电池、锂-空气电池等锂金属电池的重量能量密度可以达到400Wh/kg以上。

[0003] 但是要使用金属锂作为阳极,还需要克服安全性和循环寿命等难题,主要来源于锂枝晶的生长,可能穿透隔膜,容易引发短路,造成安全隐患,严重阻碍了高容量电池体系的发展和实际应用。

[0004] 鉴于此,特提出本申请。

### 发明内容

[0005] 本申请的第一方面提出一种刚性膜片,其特征在于,所述刚性膜片设置于固态锂金属电池的固体电解质膜片与阳极之间,所述刚性膜片材料选自金属元素、含有所述金属元素的合金中的至少一种;所述金属元素能够与锂形成合金。

[0006] 本申请的第二方面提出一种固态锂金属电池,所述固态锂金属电池包括阴极极片、固体电解质膜片和阳极极片,所述固体电解质膜片与所述阳极极片之间设置有刚性膜片。

[0007] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0008] 本申请的刚性膜片设置于固态锂金属电池的固体电解质膜片与阳极之间,由于刚性膜片采用具有一定硬度的材料制备,从而可抑制锂金属电池组装过程中锂金属阳极向固体电解质膜片内的延展或渗透,从而可降低固态锂金属电池的制备过程中的短路几率。并且,由于刚性膜片能够与固态电池充电过程中的沉积锂形成合金或容纳沉积锂,因此可降低固态锂金属电池的充放电循环过程中的短路几率,并且可提高固态锂金属电池的循环稳定性。

### 附图说明

[0009] 图1为本申请实施例中某一具体实施方式的刚性膜片的结构示意图;

[0010] 图2为本申请实施例中又一具体实施方式的刚性膜片的结构示意图;

[0011] 图3为本申请实施例中又一具体实施方式的刚性膜片的结构示意图;

[0012] 图4为本申请实施例中某一具体实施方式的固态锂金属电池的结构示意图;

[0013] 图5为本申请实施例中又一具体实施方式的固态锂金属电池的结构示意图;

[0014] 图6为本申请实施例1的固态锂金属电池的首周充放电曲线。

[0015] 其中:

- [0016] 1-阴极极片;
- [0017] 11-阴极集流体;
- [0018] 12-阴极活性材料层;
- [0019] 2-固体电解质膜片;
- [0020] 3-刚性膜片;
- [0021] 31-锂离子导体涂层;
- [0022] 32-电子导体涂层;
- [0023] 4-阳极极片;
- [0024] 41-金属锂或锂合金层;
- [0025] 42-阳极集流体。

### 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

[0027] 本申请实施例提出一种刚性膜片,刚性膜片设置于固态锂金属电池的固体电解质膜片与阳极之间,刚性膜片材料选自金属元素、含有所述金属元素的合金中的至少一种;金属元素为能够与锂形成合金的金属元素。

[0028] 本申请实施例的刚性膜片设置于固态锂金属电池的固体电解质膜片与阳极之间,隔绝电池组装过程中由于外力施压而导致的锂金属延展或渗透至电解质膜,从而达到降低固态锂金属电池组装过程中由于阴极和锂金属阳极接触而引发的短路风险、提高固态锂金属电池循环稳定性的技术效果。

[0029] 本申请实施例的刚性膜片所采用的金属元素选自能够与锂形成合金的金属元素,这是由于,当固态锂金属电池在充电过程中,锂金属阳极表面发生沉积锂金属与刚性膜片形成合金,而非自由的金属锂,从而可抑制金属锂的沉积延展,降低短路。另外,当固态电池在放电时,如果是自由沉积的金属锂在发生溶出会导致固态电解质膜片与阳极极片的接触明显变差,影响后续的充放电过程;而本申请实施例中的合金锂溶出后,阳极的体积变化较小,利于固态电池的稳定循环。

[0030] 进一步可选的,金属元素选自Ge、Sn、Al、Ga、In、Mg、Zn中的至少一种。

[0031] 进一步可选的,刚性膜片材料进一步选自上述金属元素与锂形成的合金。

[0032] 可选的,刚性膜片的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ,刚性膜片的厚度的上限可为 $1000\mu\text{m}$ 、 $950\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 、 $850\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $750\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $650\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $550\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $450\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $450\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $350\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ ,刚性膜片的厚度的下限可为 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $6.5\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $9.5\mu\text{m}$ 。刚性膜片的厚度的范围可有上限和下限的任意数值组成。如果刚性膜片的厚度过低,则刚性膜片易碎、易折皱,不能很好地起到抑制金属锂延展的作用,如果刚性膜片过厚,又会影响电池的能量密度。刚性膜片的厚度优选为 $3\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ,更优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0033] 可选的,刚性膜片的弹性模量大于或等于 $5\text{GPa}$ 。进一步的,刚性膜片的弹性模量的范围为 $5\text{GPa}\sim 100\text{GPa}$ 。如果刚性膜片的弹性模量过低,则不能很好的阻挡固态锂金属电池

制备过程中金属锂的延展和渗透。

[0034] 作为本申请刚性膜片的一种改进,刚性膜片的至少一个表面设置有涂层,涂层的材料选自锂离子导体、电子导体或电子-锂离子混合导体,以进一步提高刚性膜片的锂离子传导性能或电子传导性能。

[0035] 进一步可选的,涂层可设置于刚性膜片的一个表面上,也可设置于刚性膜片相对的两个表面上。

[0036] 进一步可选的,涂层的厚度为10nm~200 $\mu$ m。涂层厚度的上限可为200 $\mu$ m、180 $\mu$ m、150 $\mu$ m、120 $\mu$ m、100 $\mu$ m、75 $\mu$ m、50 $\mu$ m、25 $\mu$ m、20 $\mu$ m、15 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ m、2 $\mu$ m、1 $\mu$ m、900nm、800nm、700nm、600nm、500nm、400nm、300nm、250nm、200nm,涂层的厚度的下限可为10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、70nm、90nm、100nm、120nm、150nm、180nm、190nm,涂层的厚度的范围可有上限和下限的任意数值组成。如果涂层过薄,则不能很好地起到改善电池导电或导锂离子的作用;如果涂层过厚,则会导致阳极活性物质层内的锂离子或电子传输阻抗增加,电池发生极化。

[0037] 作为本申请刚性膜片的一种示例,刚性膜片的仅一个表面设置有锂离子导体涂层,其结构示意图如图1所示,在图1中,刚性膜片3的一个表面设置有锂离子导体涂层31。

[0038] 作为本申请刚性膜片的一种示例,刚性膜片的仅一个表面设置有电子导体涂层;其结构示意图如图2所示,在图2中,刚性膜片3的一个表面设置有电子导体涂层32。

[0039] 作为本申请刚性膜片的一种示例,刚性膜片的一个表面设置有锂离子导体涂层、另一个表面设置有电子导体涂层。其结构示意图如图3所示,在图3中,刚性膜片3的一个表面设置有锂离子导体涂层31,另一个表面设置有电子导体涂层32。

[0040] 进一步可选的,锂离子导体涂层的厚度为50nm~200 $\mu$ m,优选为500nm~100 $\mu$ m。

[0041] 进一步可选的,电子导体涂层的厚度为10nm~200 $\mu$ m,优选为50nm~50 $\mu$ m。

[0042] 本申请实施例涂层的制备方法并无特殊限制,采用本领域内技术人员公知的方法即可,例如旋涂、喷涂或沉积等。

[0043] 进一步可选的,锂离子导体选自可嵌锂氧化物、单质镀层、聚合物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质中的至少一种。

[0044] 其中,可嵌锂氧化物选自SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>中的至少一种。

[0045] 其中,单质镀层的材料选自Al、In、Mg、Sn、Ge、Si、C、Pb、Sb、Bi中的至少一种。

[0046] 其中,聚合物固体电解质包括聚合物本体和锂盐,聚合物本体选自聚醚类聚合物、聚烯烃类聚合物、聚腈类聚合物、聚羧酸酯类聚合物中的至少一种,锂盐选自LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>、LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、氧化物快锂离子导体、硫化物快锂离子导体中的至少一种;

[0047] 进一步的,在聚合物固体电解质中,聚合物本体与锂盐的质量比为20~80:80~20;

[0048] 进一步的,在聚合物固体电解质中,聚醚类聚合物选自聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙二醇(PEG)、聚乙二醇二甲醚(PEGDME)、聚硅氧烷中的至少一种;

[0049] 聚烯烃类聚合物选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏四氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯乙烯(PVC)中的至少一种;

[0050] 聚腈类聚合物选自聚丙烯腈(PAN)、聚三聚腈胺中的至少一种;

[0051] 聚羧酸酯类聚合物选自聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸甲酯(PMA)中的至少

一种；

[0052] 聚碳酸酯类聚合物选自聚碳酸丙烯酯(PC)、聚亚乙基碳酸酯(PEC)中的至少一种。

[0053] 进一步的,在聚合物固体电解质中,氧化物快锂离子导体选自具有NASICON( $\text{Na}^+$  super ionic conductor)结构的化合物、具有LISICON( $\text{Li}^+$  super ionic conductor)结构的化合物、具有石榴石(Garnet)结构的化合物、具有钙钛矿(Pervoskite)结构的化合物中的至少一种。其中,具有NASICON结构的化合物可选自 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ,M选自Ti、Zr或Ge;具有LISICON结构的化合物可选自 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ;具有石榴石结构的化合物可选自 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ,M选自过渡金属,更优选Zr或Sn;具有钙钛矿结构的化合物可选自 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{1-3x}\text{TiO}_3$ , $0 < x < 0.16$ 。

[0054] 进一步的,在聚合物固体电解质中,硫化物快锂离子导体选自 $y\text{Li}_2\text{S}-(100-y)\text{P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{MS}_2$ 或 $\text{Li}_q\text{Q}$ 的混合物,其中, $1 < y < 100$ ,M选自Si、Ge、Sn,Q选自F、Cl、Br、I、O、N、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{FSO}_2)^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)^-$ ,q为1~4的整数。其中,硫化物快锂离子导体的形态可为玻璃态、晶态或玻璃-晶体混合态中的一种。

[0055] 其中,硫化物固体电解质选自 $y\text{Li}_2\text{S}-(100-y)\text{P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{MS}_2$ 或 $\text{Li}_q\text{Q}$ 的混合体系,其中, $1 < y < 100$ ,M选自Si、Ge、Sn,Q选自F、Cl、Br、I、O、N、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $(\text{FSO}_2)^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)^-$ ,q为1~4的自然数;硫化物电解质的形态可为玻璃态、晶态或玻璃-晶体混合态中的一种。

[0056] 其中,氧化物固体电解质选自具有NASICON( $\text{Na}^+$  super ionic conductor)结构的化合物、具有LISICON( $\text{Li}^+$  super ionic conductor)结构的化合物、具有石榴石(Garnet)结构的化合物、具有钙钛矿(Pervoskite)结构的化合物中的至少一种。其中,具有NASICON结构的化合物可选自 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ,M选自Ti、Zr或Ge;具有LISICON结构的化合物可选自 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ;具有石榴石结构的化合物可选自 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ,M选自过渡金属,更优选Zr或Sn;具有钙钛矿结构的化合物可选自 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{1-3x}\text{TiO}_3$ , $0 < x < 0.16$ 。

[0057] 进一步的,当涂层为锂离子导体涂层时,锂离子导体涂层的厚度为50nm~200 $\mu\text{m}$ ,优选为500nm~100 $\mu\text{m}$ 。

[0058] 在固态锂金属电池中,刚性膜片上设置有锂离子导体涂层的一面可以朝向阳极极片,也可以朝向固体电解质膜片,并更优选朝向固体电解质膜片。

[0059] 其中,电子导体选自导电炭黑(super-P)、乙炔黑、气相生长碳纤维(Vapor-grown carbon fiber,简称VGCF)、碳纳米管、石墨、硬碳、软碳、中间相碳微球(简称MCMB)、石墨烯中的至少一种。

[0060] 进一步的,当涂层为电子导体时,涂层的厚度为10nm~200 $\mu\text{m}$ ,优选为50nm~50 $\mu\text{m}$ 。

[0061] 在固态锂金属电池中,刚性膜片上设置有电子导体涂层的一面朝向阳极极片。

[0062] 本申请实施例的第二方面提出一种固态锂金属电池,固态锂金属电池包括阴极极片、固体电解质膜片和阳极极片,固体电解质膜片与阳极之间设置有刚性膜片。固态锂金属电池为叠片式电池。

[0063] 示例性的,固态锂金属电池的结构示意图如图4所示,在图4中,固态锂金属电池包括阳极极片4、固体电解质膜片2、刚性膜片3和阴极极片1。其中,阴极极片1包含阴极活性材料层12和阴极集流体11,阳极极片4包含金属锂或锂合金层41和阳极集流体42。

[0064] 示例性的,固态锂金属电池的结构示意图如图5所示,在图5中,固态锂金属电池包括阳极极片4、固体电解质膜片2、刚性膜片3和阴极极片1。其中,阴极极片1包含阴极活性材

料层12和阴极集流体11,阳极极片4包含金属锂或锂合金层41和阳极集流体42;刚性膜片3的一个表面设置有锂离子导体涂层31,另一个表面设置有电子导体涂层32。

[0065] 下面就本申请实施例的阴极极片、固体电解质膜片和阳极极片分别进行说明。

[0066] [阴极极片]

[0067] 阴极极片包括阴极集流体和阴极活性物质层,阴极活性物质层内包含阴极材料、固体电解质、导电添加剂和粘结剂,阴极集流体可选自铝箔、涂炭铝箔、不锈钢中的至少一种。

[0068] 进一步可选的,阴极活性材料、固体电解质、导电剂、粘结剂的质量比为48~90:8~50:1~10:1~10,优选60~75:15~30:5:5。在阴极极片中,各组分含量会影响到阴极极片中电子和锂离子导通网络的构建,如果阴极活性材料比例高于90%,会导致固体电解质、导电添加剂和粘结剂的含量过低,不利于电子和锂离子的传递;如果阴极活性材料比例低于48%,会降低电池的容量,影响电池能量密度。

[0069] 进一步可选的,阴极活性物质层的厚度为10~200 $\mu\text{m}$ 。如果阴极活性物质层过薄,则导致电池能量密度降低;如果阴极活性物质层过厚,则会增加阴极活性物质层内的锂离子传输阻抗,电池发生极化。

[0070] 进一步可选的,阴极活性材料选自能脱出、接受锂离子的橄榄石结构锂金属氧化物、层状结构锂金属氧化物、尖晶石结构锂金属氧化物及对以上材料进行改性后的材料中的至少一种。

[0071] 其中,橄榄石结构锂金属氧化物选自如磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )、磷酸钴锂( $\text{LiCoPO}_4$ )、磷酸锰锂( $\text{LiMnPO}_4$ )、磷酸镍锂( $\text{LiNiPO}_4$ )、磷酸铁( $\text{FePO}_4$ )中的至少一种;

[0072] 层状结构锂金属氧化物可选自如钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、镍酸锂( $\text{LiNiO}_2$ )、三元材料 $\text{LiNi}_s\text{B}_t\text{C}_{(1-s-t)}\text{O}_2$ (其中,B、C独立地选自Co、Al、Mn中的至少一种,且B和C不相同, $0 < s < 1, 0 < t < 1$ )中的至少一种;

[0073] 尖晶石结构锂金属氧化物可选自锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、镍锰酸锂( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )。

[0074] 改性后的材料可选自对上述材料掺杂与包覆处理后的材料,进一步,掺杂与包覆的元素可选自金属元素和非金属元素,如Li、N、F、Cl、S、B、P、Al、Si、Zr、Ti、Ge、Sn、Mg、Zn、Ce、W、V等。以及上述物质的一种或几种的混合物。

[0075] 进一步可选的,固体电解质可选自硫化物固体电解质。

[0076] 具体的,硫化物固体电解质选自 $y\text{Li}_2\text{S}-(100-y)\text{P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{MS}_2$ 或 $\text{Li}_q\text{Q}$ 的混合体系,其中, $1 < y < 100$ ,M选自Si、Ge、Sn,Q选自F、Cl、Br、I、O、N、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $(\text{FSO}_2)\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ ,q为1~4的自然数。硫化物电解质的形态可为玻璃态、晶态或玻璃-晶体混合态中的一种。

[0077] 在阴极活性物质层内,粘结剂选自PVDF、PTFE、PAALi、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁烯橡胶、苯乙烯橡胶或聚氨酯中的至少一种。

[0078] 在阴极活性物质层内,导电添加剂选自导电炭黑(super-P)、乙炔黑、气相生长碳纤维(Vapor-grown carbon fiber,简称VGCF)、碳纳米管中的至少一种。

[0079] 本申请实施例阴极极片可采用以下方法进行制备,具体包括以下步骤:

[0080] 在保护气体氛围中,将阴极活性材料、固体电解质、导电剂、粘结剂以一定质量比混合后,加入适量的有机溶剂混合制成浆料,涂覆于阴极集流体表面,干燥后压实,制成阴

极极片。有机溶剂的用量根据浆料的粘度进行调控,控制浆料的粘度为 $5000\sim 200000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,优选 $10000\sim 50000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。浆料粘度过大,加大了极片制作难度,粘度过低,容易导致单位面积上活性物质含量降低,降低了电池的能量密度。

[0081] 在阴极极片的制备过程中,有机溶剂选自醚类有机溶剂、烃类有机溶剂、酯类有机溶剂、腈类有机溶剂、酰胺类有机溶剂、醇类有机溶剂、卤代有机溶剂中的至少一种。

[0082] 具体的,醚类有机溶剂选自乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚中的至少一种,烃类有机溶剂选自正戊烷、正己烷、环己烷、甲苯、二甲苯、三甲苯中的至少一种,酯类有机溶剂选自乙酸乙酯、甲酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯中的至少一种,腈类有机溶剂选自乙腈,酰胺类有机溶剂选自N-甲基吡咯烷酮(NMP)和/或N,N-二甲基甲酰胺(DMF),醇类有机溶剂选自乙醇;卤代有机溶剂选自二氯甲烷和/或1,2-二氯乙烷。

[0083] 进一步可选的,保护气体为氮气或惰性气体,惰性气体优选氩气。

[0084] 进一步可选的,压实压力为 $20\text{MPa}\sim 500\text{MPa}$ ,优选 $200\text{MPa}\sim 300\text{MPa}$ ,压实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 4.2\text{g}/\text{cm}^3$ ,压实温度为 $25^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0085] 进一步可选的,混合方式可以采用行业内公知的混料方式,如磁力搅拌、机械球磨等,不作过多要求。

[0086] [固体电解质膜片]

[0087] 固体电解质膜片包括固体电解质和粘结剂。其中,电解质、粘结剂的质量比可以为 $99\sim 50:1\sim 50$ ,优选为 $98\sim 80:2\sim 20$ 。在固体电解质膜片的组成中,如果粘结剂的含量过低,会导致电解质膜的强度和韧性差;如果粘结剂的含量过高,则会影响锂离子的传递,电池发生极化。

[0088] 进一步的,固体电解质膜片的厚度为 $10\sim 500\mu\text{m}$ 。如果固体电解质膜片过薄,则电解质易碎,电池易发生短路;如果固体电解质膜片过厚,则会降低电池的能量密度。

[0089] 进一步的,固体电解质为硫化物固体电解质,硫化物固体电解质可选自 $y\text{Li}_2\text{S}-(100-y)\text{P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{MS}_2$ 或 $\text{Li}_q\text{Q}$ 的混合体系,其中, $1<y<100$ ,M选自Si、Ge、Sn,Q选自F、Cl、Br、I、O、N、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $(\text{FSO}_2)^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)^-$ ,q为1~4的自然数。硫化物电解质的形态可为玻璃态、晶态或玻璃-晶体混合态中的一种。

[0090] 其中,粘结剂选自PVDF、PTFE、PAALi、PVDF-HFP、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁烯橡胶、苯乙烯橡胶或聚氨酯中的至少一种。

[0091] 本申请实施例固体电解质膜片可采用以下方法进行制备,具体包括以下步骤:

[0092] 将粘结剂在手套箱(氧含量 $<1\text{ppm}$ ,水含量 $<1\text{ppm}$ )中加入至有机溶剂中混合溶解后,加至硫化物电解质中,继续混合1小时后得到制备好的浆料;将所述浆料均匀涂布于玻璃基材上,自然晾干1~3小时后,真空高温干燥1~3小时后,将硫化物电解质膜片压实后制成膜片。

[0093] 其中,有机溶剂的用量根据电极浆料粘度进行调控,控制浆料的粘度为 $5000\sim 200000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,优选为 $10000\sim 50000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。如果浆料粘度过大,则会加大电解质膜制作难度,粘度过低,则易导致电解质膜出现孔洞,在一定程度上增加电池内短路的风险。

[0094] [阳极极片]

[0095] 阳极极片包括金属锂或锂合金层以及阳极集流体,阳极集流体选自铜箔、涂炭铜箔、不锈钢箔中的至少一种。

[0096] 本申请实施例阳极极片可采用以下方法进行制备,具体包括以下步骤:将金属锂或锂合金贴于阳极集流体表面。

[0097] 其中,金属锂或锂合金层的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ,优选为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0098] 本申请实施例中固态锂金属电池可采用以下方法制备,具体包括步骤:

[0099] 1、制备阴极极片:将阴极活性材料、固体电解质、导电剂、粘结剂与适量的有机溶剂混合制成浆料,涂覆于阴极集流体表面,干燥后压实。

[0100] 2、制备固体电解质膜片:将固体电解质、粘结剂与适量有机溶剂溶液中配制成硫化物电解质浆料,将此硫化物电解质浆料涂覆于玻璃基材上,干燥后压实。

[0101] 3、制备阳极极片:将金属锂或锂合金贴于阳极集流体表面,制成阳极极片。

[0102] 4、制备刚性膜片:将锂离子导体材料或电子导体材料或锂离子-电子导体复合材料,涂覆于刚性膜片的至少一个表面上,或者不涂敷,制成刚性膜片。

[0103] 5:制备固态锂金属电池:将阴极极片、固体电解质膜片、阳极极片、刚性膜片分别按所需尺寸进行切片,将切片后的阴极极片、固体电解质膜片、阳极极片、刚性膜片按中心对齐依次堆叠成夹心层单元,将夹心层单元在一定温度下加压复合在一起,形成固态锂金属电池电芯。

[0104] 其中,加压时的压实压力为 $20\text{MPa}\sim 500\text{MPa}$ ,优选为 $200\text{MPa}\sim 300\text{MPa}$ ;压实温度的范围为 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0105] 实施例

[0106] 实施例1

[0107] 1、阴极极片制备:手套箱中,将活性物质 $\text{LiCoO}_2$ 、硫化物固体电解质 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、导电剂VGCF、粘结剂丁苯橡胶(数均分子量约为50万)按重量比70:20:5:5,混合于THF溶剂中,充分搅拌混合均匀后,涂覆于铝箔表面,自然晾干后经 $60^{\circ}\text{C}$ 烘干、冷压、切片,得到 $\text{LiCoO}_2$ 阴极活性物质层,阴极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

[0108] 2、固态电解质膜片制备:手套箱中,将硫化物电解质 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 和粘结剂丁苯橡胶按重量比99:1,混合于THF溶剂中配制成电解质浆料,涂于玻璃表面,并在 $60^{\circ}\text{C}$ 下干燥,得到电解质膜,进行切片后得到厚度为 $50\mu\text{m}$ 固体电解质膜片。

[0109] 3、刚性膜片制备:将厚度为 $8\mu\text{m}$ 、弹性模量为 $10\text{GPa}$ 的铝箔切片。

[0110] 4、阳极极片制备:将 $25\mu\text{m}$ 锂金属层贴于铜箔表面,切片。

[0111] 5、固态锂金属电池制备:将上述阴极片、固态电解质膜片、刚性膜片、阳极极片按顺序中心对齐叠片,在室温、 $250\text{MPa}$ 下冷压 $2\text{min}$ 得到电芯单元,将10层电芯单元冷压后置于外包装中封装,经成型后得到固态锂金属电池。

[0112] 实施例2

[0113] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:刚性膜片制备过程中,铝箔的厚度由 $8\mu\text{m}$ 替换为 $3\mu\text{m}$ 。

[0114] 实施例3

[0115] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:刚性膜片制备过程中,铝箔的厚度由 $8\mu\text{m}$ 替换为 $1000\mu\text{m}$ 。

[0116] 实施例4

[0117] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:阴极极片制备过程中,活性物质由

LiCoO<sub>2</sub>替换为LiFePO<sub>4</sub>、固体电解质由Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>替换为Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>。

[0118] 固态电解质膜片制备过程中,固体电解质由Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>替换为Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>。

[0119] 刚性膜片制备过程中,材质由铝箔替换为钢箔,钢箔的厚度为8μm,弹性模量为4GPa。

[0120] 实施例5

[0121] 与实施例4的制备方法基本相同,不同点在于:

[0122] 刚性膜片制备过程中,材质由铝箔替换为组成为LiTFSI-PEO (80:20,重量比)的聚合物电解质膜,聚合物电解质膜的厚度为25μm,弹性模量为1GPa。

[0123] 实施例6

[0124] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:

[0125] 阴极极片制备过程中,活性物质由LiCoO<sub>2</sub>替换为LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>、固体电解质由Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>替换为Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl。

[0126] 固态电解质膜片制备过程中,固体电解质由Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>替换为Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl。

[0127] 刚性膜片的一个表面上涂覆有锂离子导体涂层,制备方法为:在铝箔表面旋涂50nm厚度的组成为LiTFSI-PEO (80:20,重量比)的聚合物电解质涂层。叠片电池制备过程中,含锂离子导体涂层侧靠近固体电解质膜片。

[0128] 实施例7

[0129] 与实施例6的制备方法基本相同,不同点在于:刚性铝箔表面涂覆锂离子导体涂层的组成为SiO,厚度为5μm。

[0130] 实施例8

[0131] 与实施例6的制备方法基本相同,不同点在于:刚性铝箔表面涂覆锂离子导体涂层的组成为In,厚度为200μm。

[0132] 实施例9

[0133] 与实施例6的制备方法基本相同,不同点在于:刚性铝箔表面涂覆锂离子导体涂层的组成为石墨,厚度为5μm。

[0134] 实施例10

[0135] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于阴极极片制备过程中,活性物质由LiCoO<sub>2</sub>替换为LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、固体电解质由Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>替换为Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl。

[0136] 固态电解质膜片制备过程中,固体电解质由Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>替换为Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (LGPS)。

[0137] 刚性膜片表面涂覆电子导体涂层,制备过程为:在厚度为8μm、弹性模量为10GPa的铝箔表面涂覆10nm厚度的无定形碳。叠片电池制备过程中,含电子导体涂层侧靠近阳极极片。

[0138] 阳极极片制备过程中,阳极由金属锂替换为Li-In合金,厚度为25μm。

[0139] 实施例11

[0140] 与实施例10的制备方法基本相同,不同点在于:铝箔表面涂覆电子导体涂层的组成为石墨,厚度为5μm。

[0141] 实施例12

[0142] 与实施例10的制备方法基本相同,不同点在于:铝箔表面涂覆电子导体涂层的组成为石墨烯,厚度为200μm。

[0143] 实施例13

[0144] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:铝箔的一面涂覆锂离子导体涂层,锂离子导体涂层的组成为 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ,厚度为 $5\mu\text{m}$ 。铝箔表面另一面上涂覆有电子导体涂层,电子导体涂层的组成为石墨烯,厚度为 $5\mu\text{m}$ 。叠片电池制备过程中,含锂离子导体涂层侧靠近固体电解质膜片,含电子导体涂层侧靠近阳极极片。

[0145] 对比例1

[0146] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:不含刚性膜片。

[0147] 对比例2

[0148] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:阳极极片中为Li-In合金。

[0149] 对比例3

[0150] 与实施例1的制备方法基本相同,不同点在于:阳极极片中不含金属锂层。

[0151] 对比例4

[0152] 与对比例3的制备方法基本相同,不同点在于:刚性膜片表面涂覆电子导体涂层,电子导体涂层的组成为石墨,厚度为 $5\mu\text{m}$ 。

[0153] 实施例1~13及对比例1~4的具体参数如表1所示。

[0154] 表1

[0155]

编号	阴极极片		阳极极片	固态电解质膜片	刚性膜片				
	阴极活性物质	固体电解质		固体电解质	材料	弹性模量 (GPa)	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	锂离子导体涂层	电子导体涂层
实施例 1	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Li	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Al	10	8	/	/
实施例 2	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Li	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Al	10	3	/	/
实施例 3	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Li	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Al	10	100	/	/
实施例 4	$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	Li	$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	In	4	8	/	/
实施例 5	$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	Li	$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	LiTFSI-PEO	1	8	/	/

[0156]

实施例 6	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Li	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Al	10	8	LiTFSI-P EO; 0.05 $\mu\text{m}$	/
实施例 7	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Li	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Al	10	8	SiO; 5 $\mu\text{m}$	/
实施例 8	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Li	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Al	10	8	In; 200 $\mu\text{m}$	/
实施例 9	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Li	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	Al	10	8	石墨; 5 $\mu\text{m}$	/
实施例 10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	LGPS	Li-In	LGPS	Al	10	8	/	无定形 碳; 0.01 $\mu\text{m}$
实施例 11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	LGPS	Li-In	LGPS	Al	10	8	/	乙炔黑; 5 $\mu\text{m}$
实施例 12	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	LGPS	Li-In	LGPS	Al	10	8	/	石墨烯; 200 $\mu\text{m}$
实施例 13	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	LGPS	Li-In	LGPS	Al	10	8	$\text{Li}_3\text{PS}_4$ ; 5 $\mu\text{m}$	石墨; 5 $\mu\text{m}$
对比例 1	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Li	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	/	/	/	/	/
对比例 2	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Li-In	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	/	/	/	/	/
对比例 3	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	/	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Al	10	8	/	/
对比例 4	$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	/	$\text{Li}_3\text{PS}_4$	Al	10	8	/	石墨; 5 $\mu\text{m}$

[0157] 其中，“/”表示未设置该结构。

[0158] 测试方法：

[0159] 电池测试：充放电工作电压范围设置为2.8V~4.2V(实施例1~3,6~13,对比例1~4)和2.8V~4.0V(实施例4和5)，采用恒流充放电的方式进行循环测试，其中，测试电流为0.1C(电流密度约为0.13mA/cm<sup>2</sup>)，测试温度为30℃。实验结果如表2所示。

[0160] 1、首周比容量

[0161] 在0.1C充放电电流下，测试电池的首周放电比容量。实验结果如表2所示。

[0162] 2、首周库伦效率

[0163] 在0.1C充放电电流下，测试电池的首周库伦效率；实验结果如表2所示。

[0164] 电池的首周库伦效率=首周放电比容量/首周充电比容量×100%。

[0165] 3、能量密度

[0166] 测试电池的能量密度，实验结果如表2所示。

[0167] 电池的能量密度=首周比容量×阴极活性物质质量×中值电压/电池的总质量。

[0168] 4、循环测试

[0169] 将电池分别循环50周和200周后，分别测试电池的容量保持率。实验结果如表2所示。

[0170] 容量保持率=50周或200周放电比容量/首周放电比容量×100%。

[0171] 5、统计制备100块固态锂金属电池的制备过程中，发生短路的电池的数量，统计发生短路的电池的比例。实验结果也如表2所示。

[0172] 表2

[0173]

编号	首周比容量 mAh/g	首周库伦 效率%	能量密度 Wh/L	循环 50 周后 的容量保持 率%	循环 200 周 后的容量保 持率%	短路比 例%
实施例 1	131	86	350	87.4%	60.0%	6%
实施例 2	121	92	321	91.7%	第 83 周短路	15%
实施例 3	100	78	186	54.0%	35.0%	0
实施例 4	133	88	266	第 32 周短路	56.4%	35%
实施例 5	103	74	242	第 2 周短路	/	47%
实施例 6	119	76	311	71.4%	26.9%	3%
实施例 7	132	81	338	91.7%	81.1%	0
实施例 8	128	87	161	87.5%	76.6%	3%
实施例 9	132	86	347	95.5%	87.9%	0
实施例 10	131	84	296	87.8%	59.5%	0
实施例 11	124	89	276	97.6%	79.0%	0
实施例 12	108	72	141	80.6%	30.6%	0
实施例 13	134	88	292	95.5%	86.6%	0
对比例 1	98	65	265	第 2 周短路	/	73%
对比例 2	126	85	269	第 27 周短路	/	36%
对比例 3	58	34	182	31.0%	10.3%	0
对比例 4	117	72	279	74.4%	26.5%	0

[0174] 其中，“/”表示所测电池已短路。

[0175] 与对比例1比较可知，实施例1~13、对比例3~4通过使用刚性膜片后均能明显抑制固态锂金属电池的短路现象，实施例1电池的首周充放电曲线如图6所示。

[0176] 比较实施例1~3可知，刚性膜片A1箔的厚度对电池性能影响较大，A1箔较薄时(3 $\mu$ m)，不能有效抑制短路(实施例2，循环83周后短路)，但A1箔太厚时(100 $\mu$ m)，合金反应会导致电池充放电过程中的衰减过快和能量密度降低。

[0177] 比较实施例1、4、5和对比例1~2可知，刚性膜片的种类和弹性模量对电池的性能影响较为明显，其中刚性高的材料可明显抑制短路(如A1箔，实施例1)，膜的刚性降低时，短路几率较高(如聚合物薄膜，实施例5)。

[0178] 比较实施例1和对比例3~4可知，由于A1与沉积的金属锂会形成低导电性的合金LiAl，导致电池衰减加快，因此有金属锂作为锂源的实施例1表现出较高的循环稳定性。此外，对比例4中，A1表面涂覆石墨后，增加了体系的电子导电性，比容量发挥也高于对比例3。

[0179] 比较实施例1和实施例6~9可知,A1表面涂覆锂离子导通材料后,影响了循环过程中电池阳极侧的锂离子传导导电性。其中,高锂离子导通性的材料(实施例7~9)有利于提升电池长循环容量保持率。

[0180] 比较实施例1和实施例10~13可知,A1表面涂覆电子导电性石墨等材料后,增加了体系的电子导电性有利于提升电池循环容量保持率。涂层过薄(实施例10)对电子导电性提升不明显,涂层过厚(实施例12)会明显降低体系的锂离子导通性能,两种情况均不利于电池的长期循环稳定。

[0181] 由表2可知,本申请的实施例可显著降低固态锂金属电池的制备过程中的短路几率。

[0182] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。



图1



图2



图3

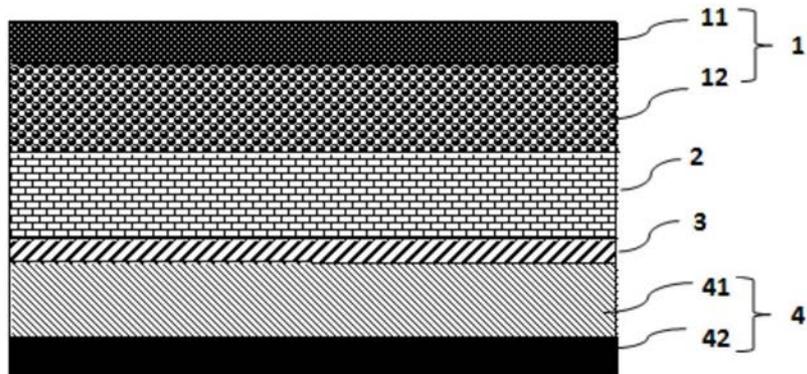


图4

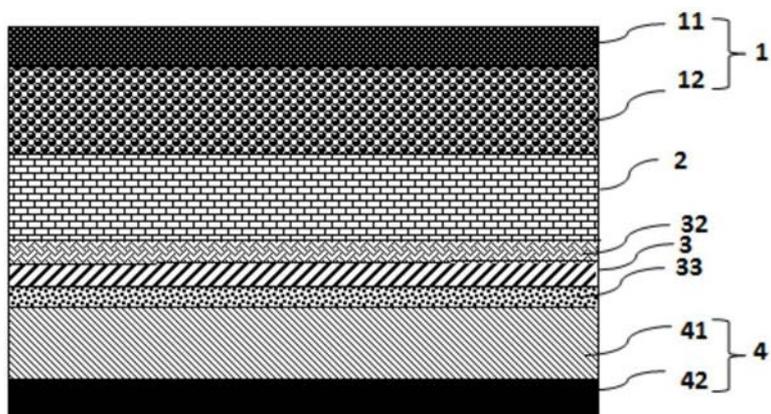


图5

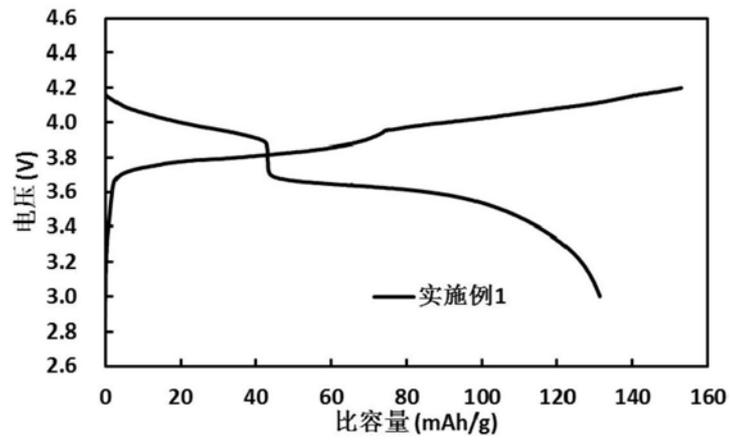


图6