



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110581303 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 201910502091.1

(22) 申请日 2019.06.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110581303 A

(43) 申请公布日 2019.12.17

(30) 优先权数据
62/763,284 2018.06.11 US

(73) 专利权人 香港科技大学
地址 中国香港九龙清水湾

(72) 发明人 郭展图 弗朗切斯科·丘奇
袁铭辉 陆子恒

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
专利代理师 樊晓焕 张苏娜

(51) Int.Cl.

H01M 10/05 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0564 (2010.01)

H01G 11/00 (2013.01)

H01G 11/56 (2013.01)

审查员 付浴茹

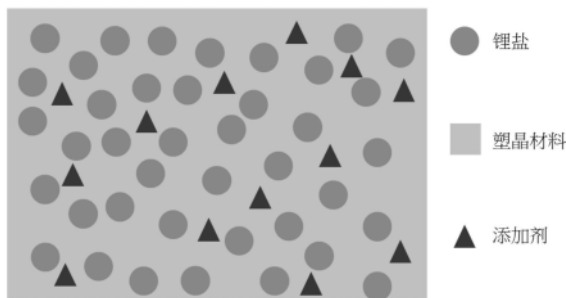
权利要求书3页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

固态电化学组件、固态电化学装置及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种固态电化学组件、固态电化学装置及其制备方法。所述固态电化学组件包括固态电化学功能层以及与固态电化学功能层物理接触的塑晶夹层,所述塑晶夹层包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂。本发明的组件、固态电化学装置及其制备方法改进了电极-固态电解质之间的界面电阻。



1. 一种固态电化学组件,其特征在于包括固态电化学功能层以及与固态电化学功能层物理接触的塑晶夹层,所述固态电化学功能层包括固态电解质层、阴极层、阳极层以及其组合中的至少一者,所述塑晶夹层包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂,所述添加剂选自氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯及其混合物中的至少一者,并且相对于所述夹层的总体积,所述添加剂的含量为0.1-10体积%。

2. 根据权利要求1所述的固态电化学组件,其特征在于所述塑晶基质包含丁二腈和/或N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺盐,相对于夹层的总体积,所述塑晶基质的含量为1体积%-99体积%。

3. 根据权利要求1所述的固态电化学组件,其特征在于所述离子导电化合物选自第一含锂的离子导电化合物,

相对于夹层的总体积,第一含锂的离子导电化合物的含量为1体积%-99体积%。

4. 根据权利要求1所述的固态电化学组件,其特征在于第一锂离子导电化合物选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、双(草酸)硼酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂及其混合物中的至少一者。

5. 根据权利要求1所述的固态电化学组件,其特征在于所述固态电解质层包含离子导电陶瓷颗粒。

6. 根据权利要求5所述的固态电化学组件,其特征在于所述离子导电陶瓷颗粒选自:石榴石型立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$,其中 $\text{M}=\text{Ta}$ 和 Nb , x 为0.2-0.7; $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,其中 $x=0-0.27$; $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2-x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,其中 $0<x<0.2$; NASICON型 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$,其中 $\text{M}=\text{Zr}$ 、 Hf 、 Sn 、 Ti 和 Ge ; $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$,其中 x 为0-0.5; $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$,其中 x 为0-0.75; 钙钛矿型 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$,其中 $0<x<0.16$; $\text{Li}_{2x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_3$,其中 $x=0.75y$, $x=0.25-1$; LISICON型 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$; $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$,其中 $x=0.5-0.6$; $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$,其中 $x=0.5-0.6$; $\text{Li}_{10.42}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$; $\text{Li}_{10.42}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{C}_{10.08}\text{O}_{11.92}$; LiPON型或硫化物型 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$; $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$,其中 $0<x<1$; $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$; 硫银锗矿型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$,其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I ; 抗钙钛矿型 Li_3OX ,其中 $\text{X}=\text{C}$ 、 Br 、 I ; 及其混合物中的至少一者,

相对于固态电解质层的总重量,离子导电陶瓷颗粒的量为90重量%至100重量%;以及离子导电陶瓷颗粒是通过固态反应或溶胶-凝胶法制备的。

7. 根据权利要求1所述的固态电化学组件,其特征在于所述阳极层或所述阴极层包含活性材料;

所述活性材料选自锂、锂钛氧化物、石墨、硅、磷酸铁锂、锂钴氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂镍锰钴氧化物及其混合物中的任意一者,

以重量计,活性材料占电极总量的70重量%至100重量%。

8. 根据权利要求1所述的固态电化学组件,其特征在于所述固态电解质层的厚度为0.1到10mm的范围,

所述塑晶夹层的厚度为0.1到10mm的范围。

9. 根据权利要求7所述的固态电化学组件,其特征在于所述阳极层或所述阴极层还包含离子导电聚合物基质;

离子导电聚合物基质包含第二含锂的离子导电化合物、聚合物粘结剂和离子导电陶瓷颗粒;

相对于离子导电聚合物基质的总重量,第二含锂的离子导电化合物的量为20重量%-30重量%;

第二含锂的离子导电化合物选自 LiClO_4 、 LiPF_6 或 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 及其组合中的任意一者;

聚合物粘结剂选自聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚(环氧乙烷)或聚氯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯腈及其组合中的至少一者;以及

相对于离子导电聚合物基质的总重量,离子导电陶瓷颗粒的量为10重量%-30重量%。

10. 一种固态电化学装置,其特征在于包括:

权利要求1至9中任一项所述的固态电化学组件。

11. 根据权利要求10所述的固态电化学装置,其特征在于所述固态电化学装置为固态锂离子電池。

12. 一种制备固态电化学组件的方法,其特征在于包括下列步骤:

(11) 提供固态电化学功能层,所述固态电化学功能层包括固态电解质层、阴极层、阳极层以及其组合中的至少一者;

(12) 提供包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂的塑晶夹层形成用组合物,所述添加剂选自氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯及其混合物中的至少一者,并且相对于所述夹层的总体积,所述添加剂的含量为0.1-10体积%;

(13) 将所述塑晶夹层形成用组合物施加到所述固态电化学功能层的表面上;以及

(14) 将塑晶夹层形成用组合物固化,从而形成所述固态电化学组件。

13. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述塑晶基质包含丁二腈和/或N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺盐,相对于夹层的总体积,所述塑晶基质的含量为1体积%-99体积%。

14. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述离子导电化合物选自第一含锂的离子导电化合物,

相对于夹层的总体积,第一含锂的离子导电化合物的含量为1体积%-99体积%。

15. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于第一锂离子导电化合物选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、双(草酸)硼酸锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂及其混合物中的至少一者。

16. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述固态电解质层包含离子导电陶瓷颗粒。

17. 根据权利要求16所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述离子导电陶瓷颗粒选自:石榴石型立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$; $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$, 其中 $\text{M}=\text{Ta}$ 和 Nb , x 为0.2-0.7; $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 其中 $x=0-0.27$; $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2-x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, 其中 $0 < x < 0.2$; NASICON型 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, 其中 $\text{M}=\text{Zr}$ 、 Hf 、 Sn 、 Ti 和 Ge ; $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 其中 x 为0-0.5; $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, 其中 x 为0-0.75; 钙钛矿型 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$, 其中 $0 < x < 0.16$; $\text{Li}_{2x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_3$, 其中 $x=0.75y$, $x=0.25-1$; LISICON型 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$; $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$, 其中 $x=0.5$ 、 0.6 ; $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, 其中 $x=0.5-0.6$; $\text{Li}_{10.42}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$; $\text{Li}_{10.42}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{C}_{10.08}\text{O}_{11.92}$; LiPON型或硫化物型 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$; $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, 其中 $0 < x < 1$; $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$; 硫银锗矿型 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, 其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I ; 抗钙钛矿型 Li_3OX , 其中 $\text{X}=\text{C}$ 、 Br 、 I ; 及其混合物中的至少一者,

相对于固态电解质层的总重量,离子导电陶瓷颗粒的量为90重量%至100重量%;以及离子导电陶瓷颗粒是通过固态反应或溶胶-凝胶法制备的。

18. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述阳极层或所述阴极层包含活性材料;

所述活性材料选自锂、锂钛氧化物、石墨、硅、磷酸铁锂、锂钴氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂镍锰钴氧化物及其混合物中的任意一者,

以重量计,活性材料占电极总量的70重量%至100重量%。

19. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述固态电解质层的厚度为0.1到10mm的范围,

所述塑晶夹层的厚度为0.1到10mm的范围。

20. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述步骤(12)包括在塑晶化合物的熔化温度以上形成包含塑晶化合物、离子导电化合物和添加剂的溶液,由此提供塑晶夹层形成用组合物。

21. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述步骤(13)包括通过滴铸、印刷、喷涂或浸涂将所述塑晶夹层形成用组合物施加到所述阳极层、阴极层和/或固态电解质层中的至少一者上。

22. 根据权利要求12所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于,所述方法包括提供堆叠的阳极和阴极;将所述塑晶夹层形成用组合物滴在所述堆叠的阳极和阴极之间,以及将所述塑晶夹层形成用组合物固化,从而形成所述固态电化学组件。

23. 根据权利要求18所述的制备固态电化学组件的方法,其特征在于所述阳极层或所述阴极层还包含离子导电聚合物基质;

离子导电聚合物基质包含第二含锂的离子导电化合物、聚合物粘结剂和离子导电陶瓷颗粒;

相对于离子导电聚合物基质的总重量,第二含锂的离子导电化合物的量为20重量%-30重量%;

第二含锂的离子导电化合物选自 LiClO_4 、 LiPF_6 或 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 及其组合中的任意一者;

聚合物粘结剂选自聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、聚(环氧乙烷)或聚氯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚丙烯腈及其组合中的至少一者;以及

相对于离子导电聚合物基质的总重量,离子导电陶瓷颗粒的量为10重量%-30重量%。

固态电化学组件、固态电化学装置及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学领域,特别是涉及一种适合于固态电化学装置的电化学组件、固态电化学装置(例如电池、电容器等)、制备组件的方法以及制备固态电化学装置的方法。特别是,本发明尤其涉及全固态电化学装置,这意味着该电化学装置不含液体状态的电解质,并且电解质是全固态的。

背景技术

[0002] 自20世纪90年代末以来,锂离子电池(LIB)已被用作便携式电子设备的电源。最近,它们也被用来为电动汽车提供动力。然而,这些装置含有易燃和易挥发的有机液体电解质,当电池管理不当时,它们会着火,发出有害气体,甚至在发生事故时会爆炸。

[0003] 传统LIB的替代方案是固态电池(SSB)。SSB类似于LIB,不同之处在于有机液体电解质被固态电解质(SSE)取代。特别是,当固态电解质是陶瓷材料时,电池本身将会是安全并且没有泄漏的问题。然而,电极和SSE之间的界面接触不良通常会导致较大的界面电阻。

[0004] 美国专利No.US8168333B2使用丁二腈(SN)和锂盐作为锂离子电池的SSE。然而,这种材料的电化学稳定性仅达到3.9V(相对于Li/Li⁺),并且尽管电池是固体,但它需要隔膜以防止短路。美国专利No.US8895193也在SN中使用LiBOB作为锂离子电池中的SSE。这种类型的电池不含任何陶瓷固态锂离子导体组分。

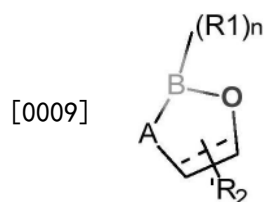
[0005] 因此,仍然需要改进的固态电化学组件以及固态电化学电池。

发明内容

[0006] 本发明提供了适合于固态电化学装置的电化学组件、固态电化学装置、制备适合于固态电化学装置的组件的方法以及制备固态电化学装置的方法。特别是,本发明涉及全固态电池及其部件。

[0007] 具体来说,本发明提供了:

[0008] 一种固态电化学组件,包括固态电化学功能层以及与固态电化学功能层物理接触的塑晶夹层,所述塑晶夹层包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂,所述添加剂由下式表示:



[0010] 其中,A表示C或O,B表示C或S,R₁表示=O,n为1或2,R₂表示选自巯基、羰基、氰基、硝基、卤原子、羟基、醛基、羧基、氨基和C1-C6烷基中的至少一个取代基,并且 --- 表示单键或者双键。

[0011] 一种固态电化学装置,包括上述的固态电化学组件。

[0012] 一种制备固态电化学组件的方法,包括下列步骤:

[0013] (11) 固态电化学功能层；

[0014] (12) 提供包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂的塑晶夹层形成用组合物；

[0015] (13) 将所述塑晶夹层形成用组合物施加到所述固态电化学功能层的表面上以及

[0016] (14) 将塑晶夹层形成用组合物固化，从而形成所述固态电化学组件。

[0017] 根据所述的固态电化学组件或固态电化学装置或制备固态电化学组件的方法，所述固态电化学功能层包括固态电解质层、阴极层、阳极层以及其组合中的至少一者。

[0018] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，所述塑晶基质包含丁二腈和/或N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺盐，任选地，相对于夹层的总体积，所述塑晶基质的含量为1体积%-99体积%，优选90-99体积%。

[0019] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，所述离子导电化合物选自第一含锂的离子导电化合物，优选锂盐，

[0020] 任选地，相对于夹层的总体积，第一含锂的离子导电化合物的含量为1体积%-99体积%，优选为1-10体积%。

[0021] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，第一锂离子导电化合物选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、双(草酸)硼酸锂、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂及其混合物中的至少一者。

[0022] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，所述添加剂选自氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯及其混合物中的至少一者。

[0023] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，其中相对于所述夹层的总体积，所述添加剂的含量为0.1-10体积%，优选为1体积%-6体积%，更优选为2.5-5体积%。

[0024] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，所述固态电解质层包含离子导电陶瓷颗粒。

[0025] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法，所述离子导电陶瓷颗粒选自石榴石型(例如立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}$ 和 Nb , x 为0.2-0.7)、 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x=0-0.27$)、 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2-x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0<x<0.2$))、NASICON型(例如 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Zr}$ 、 Hf 、 Sn 、 Ti 和 Ge 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (x 为0到0.5)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (x 为0到0.75))、钙钛矿型(例如 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($0<x<0.16$)、 $\text{Li}_{2x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=0.75y$, $x=0.25$ 到1))、LISICON型(例如 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.5$, 0.6)、 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($x=0.5-0.6$)、 $\text{Li}_{1.042}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$ 、 $\text{Li}_{10.42}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{C}_{10.08}\text{O}_{11.92}$))、LiPON型或硫化物型(例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($0<x<1$)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$))、硫银锗矿型(例如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I))、抗钙钛矿型(例如 Li_3OX ($\text{X}=\text{C}$ 、 Br 、 I))及其混合物中的至少一者，

[0026] 任选地，相对于固态电解质层的总重量，离子导电陶瓷颗粒的量为90重量%至100重量%；以及

[0027] 任选地，离子导电陶瓷颗粒是通过固态反应或溶胶-凝胶法制备的。

[0028] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法,所述阳极层或所述阴极层包含活性材料;

[0029] 任选地,所述活性材料选自锂(Li)、锂钛氧化物(LTO)、石墨、硅(Si)、磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)、锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂锰氧化物(LiMn_2O_4)、锂镍钴铝氧化物(LiNiCoAlO_2)、锂镍锰钴氧化物(NMC)及其混合物中的任意一者,

[0030] 任选地,以重量计,活性材料占电极总量的70重量%至100重量%。

[0031] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法,所述固态电解质层的厚度为0.1到10mm的范围,

[0032] 任选地,所述塑晶夹层的厚度为0.1到10mm的范围。

[0033] 根据所述的制备固态电化学组件的方法,所述步骤(12)包括在所述塑晶化合物的熔化温度以上形成包含塑晶化合物、离子导电化合物和任选的添加剂的溶液,由此提供夹层形成用组合物。。

[0034] 根据所述的制备固态电化学组件的方法,所述步骤(13)包括通过滴铸、印刷、喷涂或浸涂将所述夹层形成用组合物施加到所述阳极层、阴极层和/或固态电解质层中的至少一者上。

[0035] 根据所述的制备固态电化学组件的方法,所述方法包括提供堆叠的阳极和阴极;将所述夹层形成用组合物滴在所述堆叠的阳极和阴极之间,以及将所述夹层形成用组合物固化,从而形成所述固态电化学组件。

[0036] 根据所述的固态电化学装置,所述固态电化学装置为固态锂离子电池。

[0037] 根据所述的固态电化学组件或所述的固态电化学装置或所述的制备固态电化学组件的方法,所述阳极层或所述阴极层还包含离子导电聚合物基质;

[0038] 任选地,离子导电聚合物基质包含第二含锂的离子导电化合物、聚合物粘结剂和任选的离子导电陶瓷颗粒;

[0039] 任选地,相对于离子导电聚合物基质的总重量,第二含锂的离子导电化合物的量为20重量%-30重量%;

[0040] 任选的,第二含锂的离子导电化合物选自 LiClO_4 、双(三氟甲烷)磺酰胺锂盐(LiTFSI)、 LiPF_6 或 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 及其组合中的任意一者任选地,聚合物粘结剂选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVDF-HFP)、聚(环氧乙烷)(PEO)或聚氯乙烯(PVC)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)及其组合中的至少一者以及

[0041] 任选地,相对于离子导电聚合物基质的总重量,离子导电陶瓷颗粒的量为10重量%-30重量%。

[0042] 根据所述的固态电化学装置,其依次包括阳极、第一塑晶夹层、固态电解质层、第二塑晶夹层以及阴极

[0043] 本发明的组件、固态电化学装置及其制备方法改进了电极-固态电解质之间的界面电阻。特别是,本发明所提出的夹层技术和具有基于锂离子导体的固态电解质组合,在室温下使固态能量存储系统(例如固态电池)发挥出优异性能。

[0044] 附图简要说明

[0045] 图1示出根据本发明一个实施方案的固态电化学装置中的夹层的构成示意图。

[0046] 图2示出在室温下具有和不具有夹层的固态电池的电化学阻抗谱,其中夹层与固态电解质的室温离子电导率高于 10^{-4}S/cm 。

[0047] 图3是夹层内没有添加剂电池2的阻抗曲线。

[0048] 图4示出 (a) 不具有塑晶夹层和 (b) 具有塑晶夹层的固态电化学装置的剖面结构图。

[0049] 图5示出具有和不具有塑晶夹层的固态电池的循环伏安法 (CV) 测试结果曲线图。具有塑晶夹层的固态电池表现出高达4.5V(相对于Li/Li⁺)的电化学稳定性。

[0050] 图6 (a) 示出在不同充放电倍率下,根据本发明的一个实施方案的具有塑晶夹层和添加剂的固态电解质电池的循环性能和库仑效率的曲线图; (b) 示出在不同充放电倍率下,具有塑晶夹层,但是没有添加剂的固态电解质电池的循环性能和库仑效率的曲线图。

[0051] 图7示出了用不同比例的添加剂制备的塑晶组合物的状态。

[0052] 图8 (a) 显示了没有塑晶夹层的电极和电解质界面; (b) 显示了有塑晶夹层的电极和电解质界面。

具体实施方式

[0053] 下面详细描述本发明的实施方案。下面描述的实施方案是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施方案中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0054] 定义和一般术语

[0055] 现在详细描述本发明的某些实施方案,其实例由随附的结构式和化学式说明。本发明意图涵盖所有的替代、修改和等同技术方案,它们均包括在如权利要求定义的本发明范围内。本领域技术人员应认识到,许多与本文所述类似或等同的方法和材料能够用于实践本发明。本发明绝不限于本文所述的方法和材料。在所结合的文献、专利和类似材料的一篇或多篇与本申请不同或相矛盾的情况下(包括但不限于所定义的术语、术语应用、所描述的技术,等等),以本申请为准。

[0056] 应进一步认识到,本发明的某些特征,为清楚可见,在多个独立的实施方案中进行了描述,但也可以在单个实施例中以组合形式提供。反之,本发明的各种特征,为简洁起见,在单个实施方案中进行了描述,但也可以单独或以任意适合的子组合提供。

[0057] 除非另外说明,本发明所使用的所有科技术语具有与本发明所属领域技术人员的通常理解相同的含义。本发明涉及的所有专利和公开出版物通过引用方式整体并入本发明。

[0058] 除非另外说明,应当应用本文所使用的下列定义。出于本发明的目的,化学元素与元素周期表CAS版,和《化学和物理手册》,第75版,1994一致。此外,有机化学一般原理可参考“Organic Chemistry”,Thomas Sorrell,University Science Books,Sausalito:1999,和“March’s Advanced Organic Chemistry”by Michael B.Smith and Jerry March,John Wiley&Sons,New York:2007中的描述,其全部内容通过引用并入本文。

[0059] 除非另有说明或者上下文中有明显的冲突,本文所使用的冠词“一”、“一个(种)”和“所述”旨在包括“至少一个”或“一个或多个”。因此,本文所使用的这些冠词是指一个或

多于一个(即至少一个)宾语的冠词。例如,“一组分”指一个或多个组分,即可能有多于一个的组分被考虑在所述实施方案的实施方式中采用或使用。

[0060] 术语“包含”为开放式表达,即包括本发明所指明的内容,但并不排除其他方面的内容。

[0061] 在本说明书的各部分,本发明公开的取代基按照基团种类或范围公开。特别指出,本发明包括这些基团种类和范围的各个成员的每一个独立的次级组合。例如,术语“C1-6烷基”包括甲基、乙基、C3烷基、C4烷基、C5烷基和C6烷基。

[0062] 术语“羧基”,无论是单独使用还是和其他术语连用,如“羧烷基”,表示 $-CO_2H$;术语“羰基”,无论是单独使用还是和其他术语连用,如“氨基羰基”或“酰氧基”,表示 $-(C=O)-$ 。

[0063] 术语“卤原子”和“卤代”是指氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)。

[0064] 术语“亚烃基”包括亚烷基、亚烯基或亚炔基。亚烃基的碳原子数可以为2-8中的整数。因此,碳酸亚烃基酯可以包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等等。

[0065] 在本发明中,取代基可以选自巯基、羰基、氰基、硝基、卤原子、羟基、醛基、羧基、氨基和C1-C6烷基中的至少一者,并且取代基可以为1个、2个、3个或者更多。

[0066] 已经发现,通过在电化学功能层上施加塑晶离子导电材料能够形成可变形的夹层或者间相。电化学功能层可以包括但不限于阳极层、阴极层、电解质层或其任意组合。用于制备夹层的离子导电材料具有优异的室温离子导电性、电化学窗口和循环稳定性。

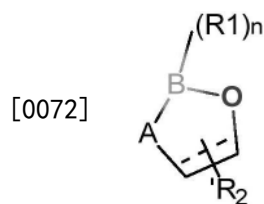
[0067] 例如,夹层可以位于电解质层与电极层之间,从而显著降低电解质层与电极层之间的界面电阻,从而增强固态电化学装置的电极/电解质界面的离子传导速率。根据本发明的电化学组件或者电化学装置,其内电阻可以为 $650 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 或更低,并且界面电阻可以为 $560 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 或更低。夹层还可以增强电化学组件的电化学稳定性。例如,具有夹层的固态电池在室温下能够稳定地循环至少50次,同时保持高的电池容量(例如不少于 140mAh g^{-1})。

[0068] 如图1所示,夹层可以包含塑晶基质或塑晶材料、第一离子导电化合物(例如,锂盐)和添加剂。第一离子导电化合物(例如,锂盐)和添加剂可以分散于塑晶基质中。塑晶材料的例子包括但是不限于丁二腈(SN)、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺盐。

[0069] 塑晶材料的熔点高于室温,因此在室温下处于固态。例如,丁二腈(SN)的熔点为 54°C ,在室温下为固体。第一离子导电化合物1(例如,锂盐)和添加剂可以在其熔点以上与塑晶混合以形成混合物。固化后,夹层可以传导锂离子并且具有 10^{-4}S/cm 或更高的室温离子传导率。

[0070] 在一方面中,本发明提供了一种固态电化学组件,其特征在于包括固态电化学功能层以及与固态电化学功能层物理接触的夹层,所述夹层包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂,所述添加剂

[0071] 由下式表示:



[0073] 其中,A表示C或O,B表示C或S, R_1 表示=O,n为1或2, R_2 表示选自巯基、羰基、氰基、硝基、卤原子、羟基、醛基、羧基、氨基和C1-C6烷基中的至少取代基,并且 --- 表示单键或者双键。

[0074] 固态电化学功能层可以是固态电化学装置中包括的任何功能层,优选包括固态电解质层、阴极层、阳极层以及其组合中的至少一者。

[0075] 由于夹层包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂,因此,夹层是可以变形和成形的并且可以是离子导电层。

[0076] 本发明还提供了用于制造离子导电夹层的组合物和方法。本发明也提供了用于制造离子导电夹层的组合物成形为电极和固态电解质之间的夹层的方法。用于制造离子导电夹层的组合物包含塑晶材料(如SN)、至少一种离子导电化合物(例如,锂盐)和添加剂。

[0077] 为了制造离子导电夹层,首先通过熔化塑晶材料,并溶解所需量的至少一种离子导电化合物(例如,锂盐)和添加剂,从而形成混合物。然后将混合物的温度降低至室温以使其凝固。该夹层材料的室温离子电导率可以高于 10^{-4} S/cm,电化学窗口高于4.0V(相对于Li/Li⁺)。

[0078] 在另一个方面中,本发明还提供了一种制备固态电化学组件的方法,包括下列步骤:

[0079] (11) 提供固态电化学功能层;

[0080] (12) 提供包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂的混合物;

[0081] (13) 将所述混合物施加到所述固态电化学功能层的表面上以及

[0082] (14) 将施加的混合物固化,从而形成所述固态电化学组件。

[0083] 在一个实施方案中,步骤(12)包括在所述塑晶化合物的熔化温度以上形成包含塑晶化合物、离子导电化合物和任选的添加剂的溶液,由此提供夹层形成用组合物。

[0084] 在另一个实施方案中,步骤(13)包括通过滴铸、印刷、喷涂或浸涂将所述夹层形成用组合物施加到所述阳极层、阴极层和/或固态电解质层中的至少一者上。

[0085] 在一个优选实施方案中,制备固态电化学组件的方法可以包括提供堆叠的阳极和阴极;将所述夹层形成用组合物滴在所述堆叠的阳极和阴极之间,以及将所述夹层形成用组合物固化,从而形成所述固态电化学组件。

[0086] 具体来说,为了将离子导电夹层材料组装到固态电化学组件或者电化学装置中,可以将包含塑晶基质以及分散在所述塑晶基质中的离子导电化合物和添加剂的混合物熔化并将其滴铸在电化学功能层(例如,阳极、阴极或电解质层)上。

[0087] 当电化学装置为固态电池时,可以将具有夹层的电极和固态的电解质组装在一起。然后,将夹层形成用混合物在室温下固化,由此形成固态电池。这种配置允许在电极活性材料和电解质层(例如陶瓷基固态电解质层)之间进行有效的界面接触和离子传输,并因此显著降低界面电阻,解决了当前固态电池设计的瓶颈。

[0088] 此外,也可以根据电极的类型调节锂离子导电化合物(例如,锂盐)和添加剂的百分比和类型,以实现良好的循环稳定性。

[0089] 塑晶基质或塑晶材料可以包含丁二腈、有机硅基离子塑晶材料、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺盐。

[0090] 任选地,相对于夹层的总体积,所述塑晶基质或塑晶材料的含量为1%至99%(体积比),优选90-99体积%。

[0091] 塑晶夹层中的可用的离子导电化合物选自第一含锂的离子导电化合物,优选锂盐。

[0092] 任选地,相对于夹层的总体积,第一含锂的离子导电化合物的含量为1%至99%(体积比),优选1%至10%(体积比)。

[0093] 优选地,第一锂离子导电化合物选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、双(草酸)硼酸锂、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂及其混合物中的至少一者。

[0094] 添加剂可以改善夹层的电化学稳定性。添加剂可以选自如上所述的化合物。

[0095] 在一个实施方案中,取代或者未取代的碳酸亚烃酯选自氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯及其混合物中的至少一者。

[0096] 相对于所述夹层的总体积,所述添加剂的含量为0.1-10体积%,优选为1体积%-6体积%,更优选为2.5-5体积%。

[0097] 可以利用本文所述的电化学组件制造固态电化学装置,优选固态电池。固态电池可以包括阴极层、固态电解质层、夹层和阳极层。

[0098] 固态电解质层可以是陶瓷基质离子导电电解质层,其可以包含离子导电陶瓷。

[0099] 离子导电陶瓷可以选自石榴石型(例如立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ta}$ 和 Nb , x 为0.2-0.7)、 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($x=0-0.27$)、 $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2-x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0<x<0.2$))、NASICON型(例如 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Zr}$ 、 Hf 、 Sn 、 Ti 和 Ge 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (x 为0到0.5)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (x 为0到0.75))、钙钛矿型(例如 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($0<x<0.16$)、 $\text{Li}_{2x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=0.75y$, $x=0.25$ 到1))、LISICON型(例如 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.5,0.6$)、 $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($x=0.5-0.6$)、 $\text{Li}_{10.42}\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08}\text{O}_{11.92}$ 、 $\text{Li}_{10.42}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{C}_{10.08}\text{O}_{11.92}$)、LiPON型或硫化物型(例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($0<x<1$)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)、硫银锗矿型(例如 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I))、抗钙钛矿型(例如 Li_3OX ($\text{X}=\text{C}$ 、 Br 、 I))及其混合物中的至少一者。

[0100] 优选的,离子导电陶瓷为 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)或 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)。

[0101] 任选地,离子导电陶瓷颗粒可以通过固态反应或溶胶-凝胶法制备。

[0102] 如上所述,电化学功能层可以为电极层,例如阳极层或阴极层。电极层包含活性材料。活性材料可以选自锂(Li)、锂钛氧化物(LTO)、石墨、硅(Si)、磷酸铁锂(LiFePO_4 ,LFP)、锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂锰氧化物(LiMn_2O_4)、锂镍钴铝氧化物(LiNiCoAlO_2)、锂镍锰钴氧化物(NMC)及其混合物中的任意一者。

[0103] 以重量计,活性材料可以占电极总量的70重量%至100重量%,优选80重量%至99.98重量%。

[0104] 阳极层或所述阴极层还可以包含离子导电聚合物基质。

[0105] 离子导电聚合物基质可以包含第二含锂的离子导电化合物、聚合物粘结剂和任选的离子导电陶瓷颗粒;

[0106] 相对于离子导电聚合物基质的总重量,第二含锂的离子导电化合物的量可以为20

重量%-30重量%。

[0107] 第二含锂的离子导电化合物可以选自 LiClO_4 、双(三氟甲烷)磺酰胺锂盐(LiTFSI)、 LiPF_6 或 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 及其组合中的任意一者。

[0108] 聚合物粘结剂可以选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVDF-HFP)、聚(环氧乙烷)(PEO)或聚氯乙烯(PVC)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)及其组合中的至少一者。

[0109] 任选地,相对于离子导电聚合物基质的总重量,离子导电陶瓷颗粒的量可以为10重量%-30重量%。

[0110] 根据本发明的一个实施方案,固态电解质层的厚度可以为0.1到10mm的范围。塑晶夹层的厚度可以为0.1到10mm的范围。

[0111] 所述固态电化学装置为固态锂离子电池或固态电容器。固态电池可以包括阳极、阴极和固态电解质层。夹层可以位于阳极与固态电解质层之间或者阴极与固态电解质层之间。夹层的数量可以为一层或多层,例如2层或更多层。

[0112] 在本发明的一个优选实施方案中,固态电池的结构如图4所示。如该图4所示,固态电池可以包括阴极、塑晶第一夹层、固态电解质层、第二塑晶夹层和阳极。

[0113] 例子

[0114] 提供下述的例子来示意性描述以帮助本领域技术人员理解本发明。然而,本发明的以下例子不应被构建为不适当地限制本发明。在不脱离本发明发现的范围的情况下,本领域普通技术人员可以对所讨论的例子进行变化和修改。

[0115] 合成固态电解质陶瓷颗粒LLZTO

[0116] LLZTO通过固相法合成,首先将化学计量的 LiOH 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 混合,加入少量乙醇,球磨4小时。将球磨完的浆料烘干得到粉末,在900度烧结12小时。得到的粉末加入10% LiOH 和少量乙醇继续球磨。将球磨得到的浆料烘干并压制成12mm直径,1mm厚度的片。在1140度下烧结24小时。

[0117] 制备塑晶夹层材料1-5

[0118] 通过混合4摩尔%的LiTFSI和作为塑晶基质的丁二腈并在70度加热熔融。然后将不同量的氟代碳酸亚乙烯酯FEC加入混合物中,从而得到分别含有0%、5体积%、10体积%、15体积%和20体积%的FEC的塑晶夹层材料1-5。

[0119] 塑晶夹层材料表征

[0120] 目视观察制备的塑晶材料1-5,结果发现塑晶材料1-3在室温下能够形成固体层状,可以用于制备固态电池。塑晶材料4-5保持为液态(参见图7),因此无法制备固态电池。

[0121] 准备电极

[0122] 按8:1:1的质量比将 LiFePO_4 、导电炭黑和PVDF粘结剂在NMP中搅拌形成浆料,涂布在铝箔上在80度下烘干10小时,从而得到 LiFePO_4 电极。

[0123] 通过抛光Li金属的表面得到Li金属电极。

[0124] 组装电池1-3并且测试

[0125] 在70°C下,将0或5微升上述制备的塑晶夹层材料1-3分别滴到Li金属电极上。随后,将LLZTO颗粒夹在Li电极和不锈钢(SS)电极之间。将得到的电池密封到Swagelok中,并

且冷却到室温。由此得到电池1-3。

[0126] 通过扫描电子显微镜观察了电池1和电池3的电极和电解质界面。图8(a)显示了没有塑晶夹层的电池1电极和电解质界面。图8(b)显示了有塑晶夹层的电池3的电极和电解质界面。由该图可知,塑晶夹层紧密地接触电解质层,并且是可以变形的,由此起到电极和电解质层之间的夹层作用。

[0127] 通过循环伏安法测试电化学稳定性。图5显示了具有和不具有夹层的电池1和电池3的电化学稳定性。通过应用夹层,电池3直到4.5V(相对于Li/Li⁺)没有显示出明显的氧化峰,而没有夹层的电池1的氧化发生在低于4V(相对于Li/Li⁺)的电位。因此,应用夹层具有比没有夹层的电池拥有更宽的电位窗口和更好的电化学稳定性。

[0128] 然后通过电化学阻抗谱(EIS)测试电池1-3的总内阻、界面电阻和离子电导率。图2示出了具有和不具有夹层的电池1和电池3的阻抗曲线。通过 $\sigma = 1/RA$ 计算离子电导率(σ),其中 σ 是离子电导率, l 是电解质层的厚度, R 是整体电阻, A 是电极的横截面积。计算出具有夹层的电池3的室温离子电导率大于 10^{-4} S/cm。具有夹层的电池3总内阻约为620 Ω 。相反,没有夹层的电池1的内阻比具有夹层的电池内阻大20倍。图3是夹层内没有添加剂电池2的阻抗曲线。但由于没有添加剂,使电池2不能稳定工作。

[0129] 按照上述相同的方法测试电池1、2和3的总内阻、界面电阻和离子电导率。结果如下表1所示。

[0130] 表1

	总内阻	界面电阻	离子电导率
[0131] 电池 1	大于 12,400 Ω	大于 12,000 Ω	大于 10^{-4} S/cm
电池 2	约 420 Ω	约 370 Ω	大于 10^{-4} S/cm
电池 3	620 Ω	400 Ω	大于 10^{-4} S/cm

[0132] 组装电池6和7并且测试

[0133] 在70 $^{\circ}$ C下,将0或5微升上述制备的塑晶夹层材料3滴到Li金属电极上。随后,将LLZTO固态电解质层夹在Li金属阳极和磷酸铁锂阴极之间。将得到的电池密封到Swagelok中,并且冷却到室温。

[0134] 然后,测试具有和不具有FEC添加剂的电池6和7的循环能力。

[0135] 在锂金属阳极/离子导电陶瓷界面的夹层中施加5%体积比的FEC,以抑制锂枝晶生长并提高库仑效率。如图6(a)所示,在100次循环后,FEC改性电池的库仑效率超过99%,并且在0.1C充放电倍率下,其放电容量为138mAhg⁻¹。相反,没有FEC改性的电池显示出不稳定的库仑效率,其平均值约为90%,如图6(b)所示。此外,在0.1C充放电倍率下的放电容量仅为约120mAhg⁻¹,比具有FEC改性的电池低13%。在以各种充放电倍率下进行80次循环后,没有FEC改性的电池的容量衰减到仅100mAhg⁻¹。这些结果证明了添加剂对于改善全陶瓷型固态锂离子电池的库仑效率的重要性。

[0136] 可以理解的是,以上实施方案仅仅是为了说明本公开的原理而采用的示例性实施方案,然而本公开并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本公开的精

神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本公开的保护范围。

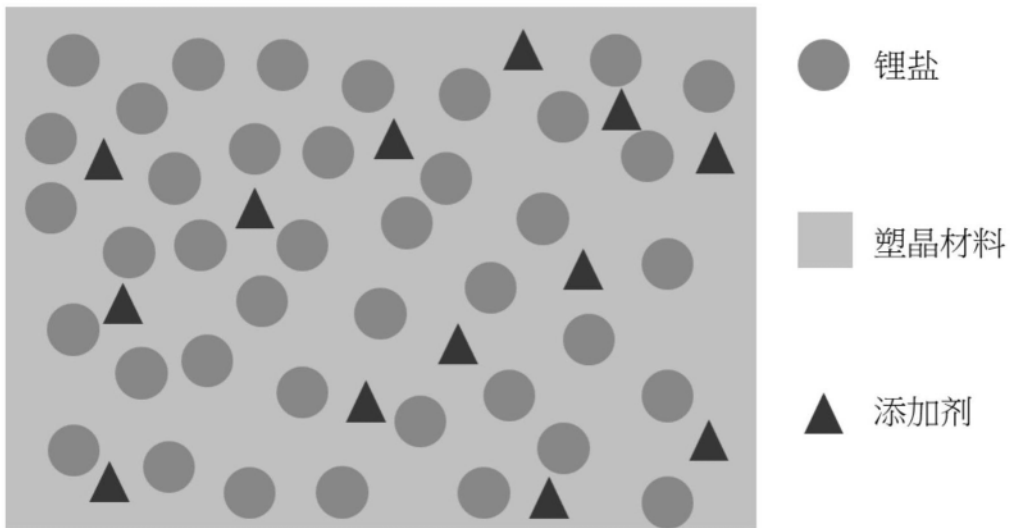


图1

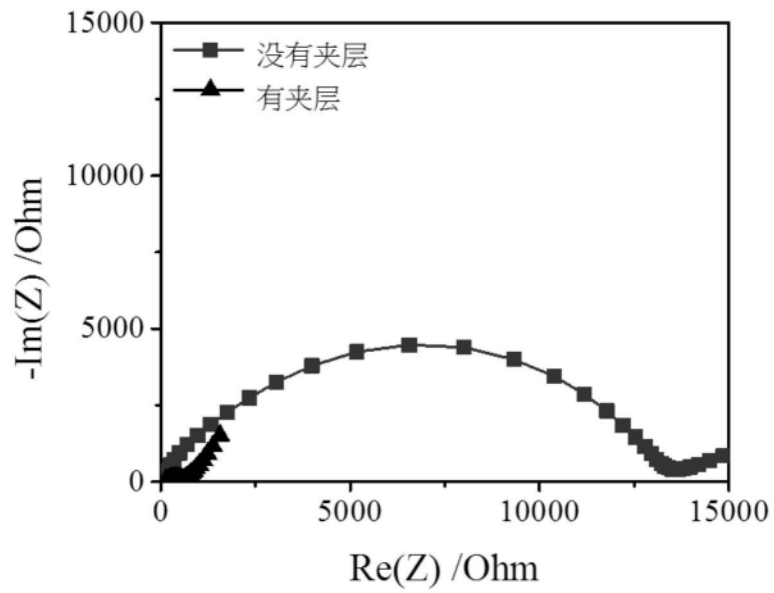


图2

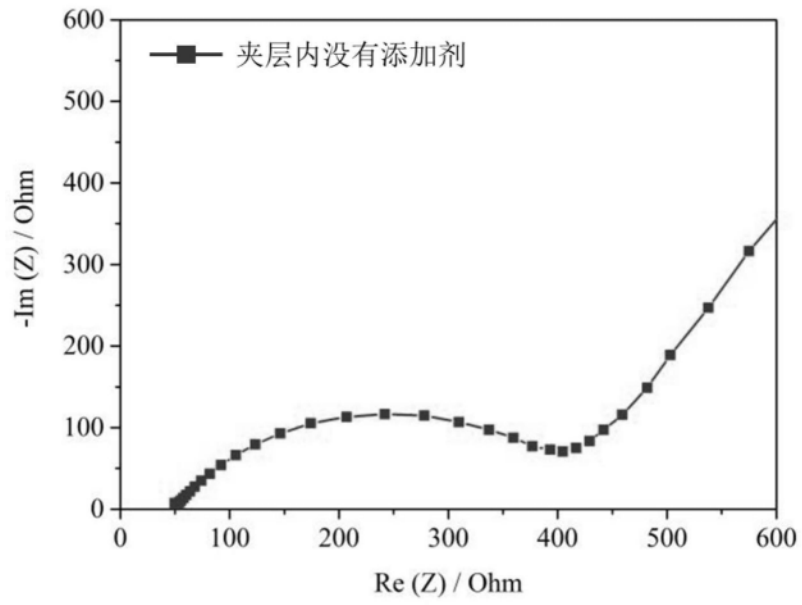


图3

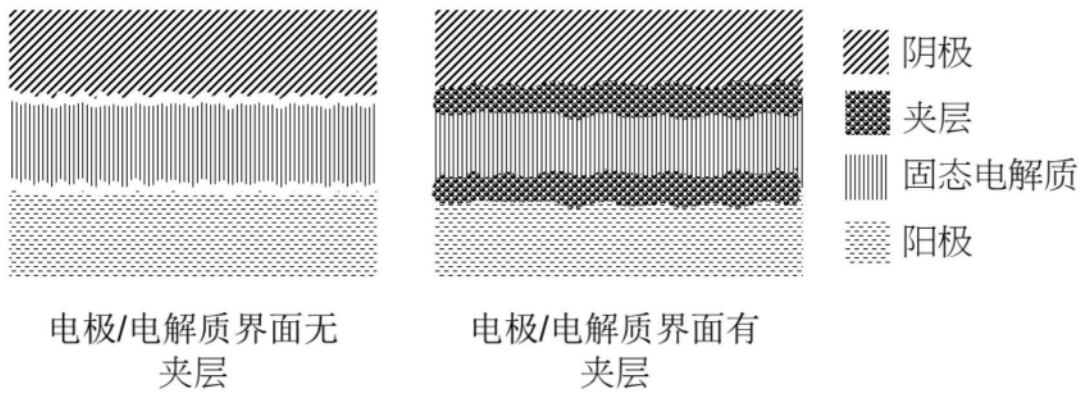


图4

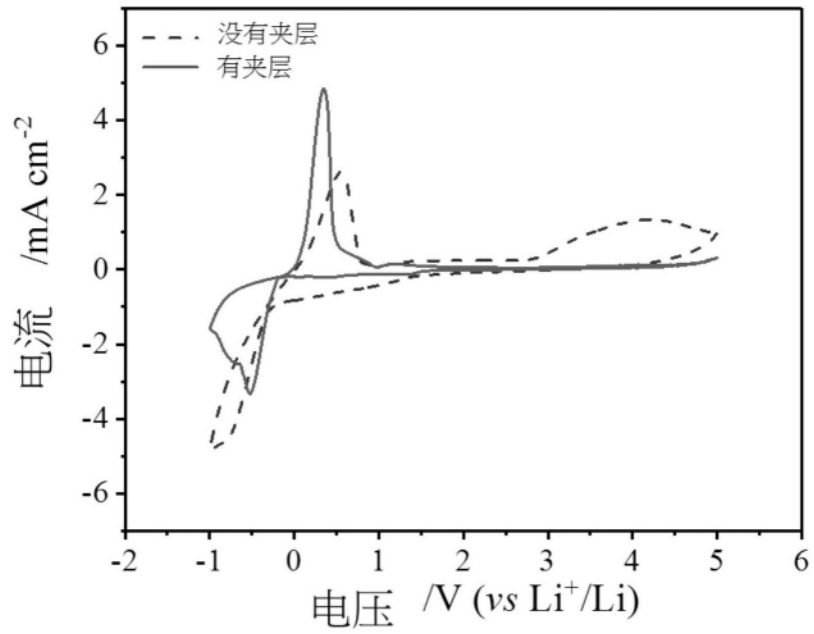


图5

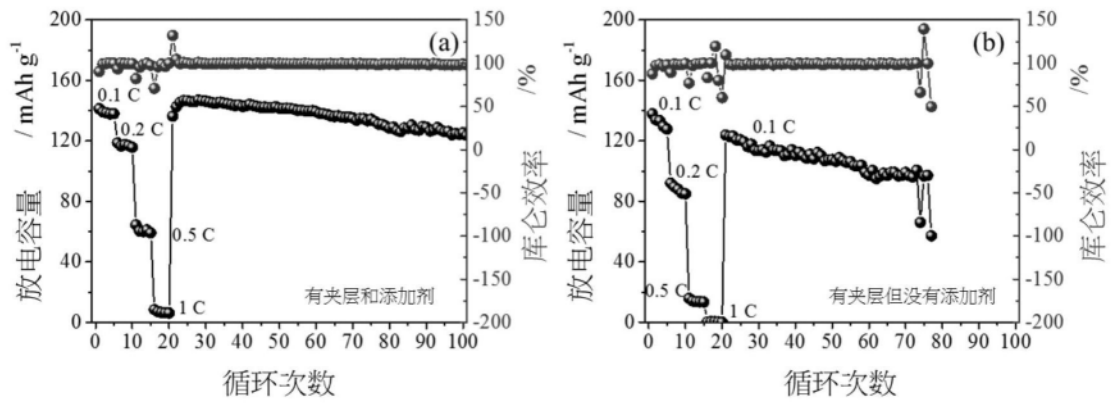


图6

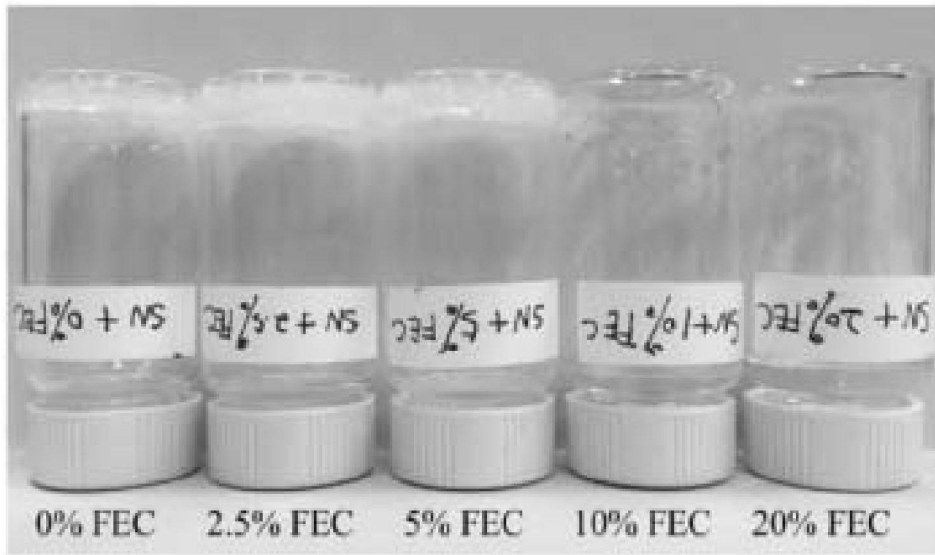


图7

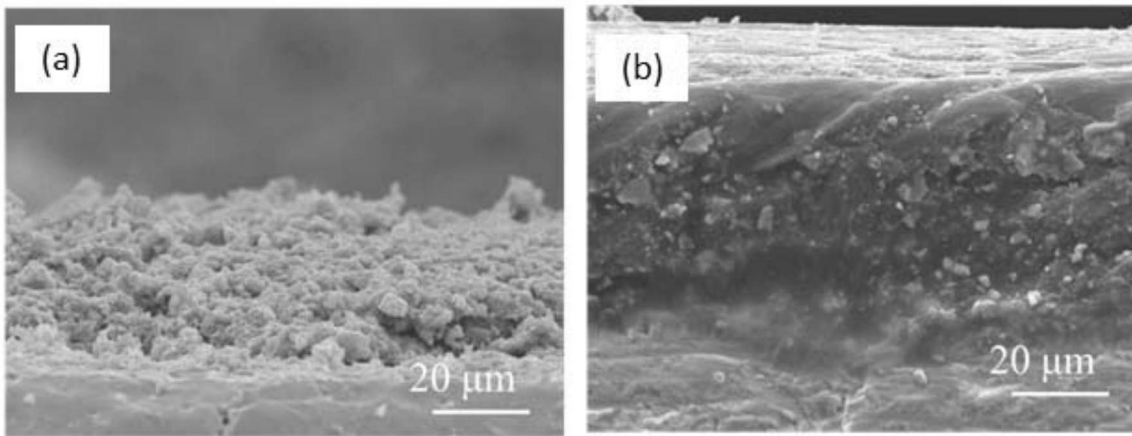


图8