



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310124651.3

[43] 公开日 2004 年 6 月 16 日

[11] 公开号 CN 1505198A

[22] 申请日 2003.12.1

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[21] 申请号 200310124651.3

代理人 卢新华 马崇德

[30] 优先权

[32] 2002.11.29 [33] JP [31] 348532/2002

[71] 申请人 株式会社小原

地址 日本神奈川县

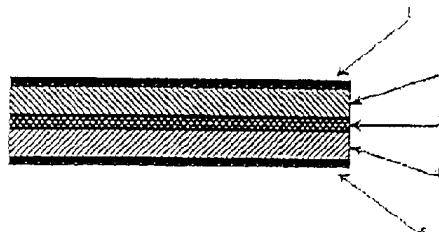
[72] 发明人 印田靖

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 锂离子二次电池以及制造该电池的方法

[57] 摘要

一种锂离子二次电池，包括正电极，负电极和包括锂离子导电无机物质的薄膜固体电解质。薄膜固体电解质的厚度为 20 微米或更小，且直接形成在用于正和/或负电极的电极材料上。薄膜固体电解质具有锂离子导电率为 10^{-5} Scm^{-1} 或更高的锂离子导电率，并且在聚合体介质中包含重量比为 40% 或是更多的锂离子导电无机物质粉末。无机物质粉末的平均颗粒直径为 $0.5 \mu \text{m}$ 或更小。根据一种制造锂离子二次电池的方法，通过直接在用于正电极和/或负电极的电极材料上覆盖锂离子导电无机物质而形成薄膜固体电解质。



1. 一种锂离子二次电池，包括正电极，负电极和固体电解质，所述固体电解质制成为包含有锂离子导电无机物质的薄膜形式。
- 5 2. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质的厚度为 20 微米或更小。
3. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质直接形成在用于正电极和 / 或负电极的电极材料上。
4. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质具有 10 10^{-5} Scm^{-1} 或以上的锂离子导电率。
5. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质具有重量比为 40% 或以上的无机物质。
6. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述无机物质是锂离子导电晶体。
- 15 7. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述无机物质是锂离子导电玻璃。
8. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述无机物质为锂离子导电玻璃陶瓷。
9. 如权利要求 1 中限定的锂离子二次电池，其中所述无机物质是无机物质 20 的粉末。
10. 如权利要求 9 中限定的锂离子二次电池，其中所述无机物质粉末是锂离子导电玻璃陶瓷粉末。
11. 如权利要求 9 中限定的锂离子二次电池，其中无机物质粉末的平均颗粒直径为 $1.0 \mu\text{m}$ 或更小。
- 25 12. 如权利要求 9 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质在聚合体介质中具有锂离子导电物质粉末。
13. 如权利要求 9 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质在聚合体介质中具有锂无机盐和锂离子导电玻璃陶瓷粉末。
14. 如权利要求 3 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质是 30 通过直接覆盖在用于正电极和 / 或负电极的电极材料上而形成的。

15. 如权利要求 3 中限定的锂离子二次电池，其中所述薄膜固体电解质是通过结晶一个非晶形层形成的，其中非晶形层是通过直接覆盖在用于正电极和 / 或负电极的电极材料上而形成的。

16. 如权利要求 1 中限定的具有正电极，负电极和固体电解质的锂离子二
5 次电池，其中所述正和 / 或负电极具有锂离子导电无机物质粉末。

17. 如权利要求 16 中限定的锂离子二次电池，其中所述正和 / 或负电极中的所述无机物质粉末的平均颗粒直径为 3 微米或更小。

18. 一种制造具有薄膜固体电解质的锂离子二次电池的方法，该薄膜固体电解质包括锂离子导电无机物质，该方法包括通过直接在用于正和 / 或负电极的
10 电极材料上覆盖锂离子导电无机物质而形成薄膜固体电解质的步骤。

19. 如权利要求 18 中限定的制造锂离子二次电池的方法，包括制备包含有锂离子导电无机物质的浆的步骤，和通过直接在用于正和 / 或负电极的电极材料上覆盖浆而形成薄膜固体电解质的步骤。

20. 如权利要求 18 中限定的制造锂离子二次电池的方法，包括直接在用于
15 正和 / 或负电极的电极材料上覆盖锂离子导电无机物质，形成非晶形层的步骤，
和通过结晶该非晶形层而形成薄膜固体电解质的步骤。

锂离子二次电池以及制造该电池的方法

5 发明背景

本发明涉及一种采用薄膜固体电解质的锂离子二次电池和一种制造该电池的方法。

以前通常使用非水的电解溶液作为锂离子二次电池的电解溶液。由日本专利申请公开出版物第 2000—067917 中公开的采用聚合体制成的聚合体电解质的锂离子二次电池，与采用液体电解溶液的此类电池相比，最近更加得到了工业上的关注。

采用聚合体电解质的锂离子二次电池在聚合体电解质内保持有液体电解溶液，因此具有以下优点：液体泄漏可能性小，腐蚀可能性小，以及避免了由枝状晶体形式的锂的沉淀引起的电极间的短路，并且因为电池结构非常简单而使得电池的组装非常容易。

由于此类聚合体电解质的锂离子的导电率低于仅包含有一种电解溶液的电解质，因此实际中会发生聚合体电解质厚度减小这样的情况。但是在其厚度被减小的聚合体电解质中出现这样一个问题，由于其机械强度降低，因此聚合体电解质容易被削弱或是在电池生产过程中出现有孔，导致正负电极之间发生短路。据 20 报道凝胶聚合体电解质具有从 30 μm 到 80 μm 的厚度。

为了提高机械强度，在日本专利申请公开出版物第 2001—015164 中提出了一种包含有锂离子导电玻璃陶瓷粉末的复合电解质。但是该方案并不能实现厚度为 20 μm 或是 20 μm 以下的薄膜电解质。

还提出有许多方案，例如日本专利申请公开出版物第 Hei07—326373 中公开了一种不采用电解溶液的固体电解质电池。由于采用固体电解质的锂离子二次电极与现有技术相同，不需要有机电解溶液，因而不会有溶液泄漏和燃烧的危险，因此能够提供安全性高的电池。在采用有机电解溶液的现有技术的电池中，正电极和负电极通过靠固体电解质的有机电解溶液的方式彼此接触，因此接触面上的离子运动中的阻抗不会引起严重的问题。但是如果电池的正电极，负电极以及电 30 解质都是由固体制成，则正电极与电解质之间的接触面上的接触，和负电极与电

解质之间的接触面上的接触就会成为包括在接触面的一些部分上进行点接触的固体之间的接触，由此产生了与采用电解溶液的现有技术的电池相比，非常大的接触阻抗。因此，固体电解质电池在接触面上具有非常大的阻抗，其容易引起极化并且由此限制了接触面内的锂离子的运动，结果是很难用该固体电解质电池实现

5 具有高容量和高输出的电池。

因此本发明的一个目的是提供一种锂离子二次电池，其尽管采用了固体电解质，但该电池仍能够解决以上问题并且具有稀薄的电解质，并且由此具有较小的阻抗，因此具有较高的电池容量和较高输出以及良好的充一放电特性，并且由此确保电池在长时间使用中的稳定性。

10 发明内容

作为详细研究和试验的结果，本发明的发明人发现导致了本发明产生的以下内容，包含某一晶体的无机物质具有较高的锂离子导电率，其锂离子传送数量是1，并且通过采用该物质作为锂离子二次电池中薄膜形式的固体电解质，能够实现电池的高性能。

15 根据本发明的锂离子二次电池包含有正电极，负电极以及固体电解质，所述固体电解质制成为包含锂离子导电无机物质的薄膜形式。

薄膜固体电解质最好应该包含一种具有高锂离子导电率的无机物质，更好的是包含一种锂离子导电晶体，玻璃或玻璃陶瓷。在用于本发明的锂离子二次电池的薄膜固体电解质中，薄膜固体电解质越薄，锂离子运动的距离就越短，因此电
20 池的输出就越高。所以在锂离子二次电池中，薄膜固体电解质的厚度最好为 $20\mu\text{m}$ 或更小，较佳的是 $10\mu\text{m}$ 或更小，最佳的是 $5\mu\text{m}$ 或更小。

在本发明的锂离子二次电池充放电期间的锂离子的迁移，是由固体电解质的锂离子的导电率以及锂离子的传送数量决定的。因此，在本发明的锂离子二次电池中，薄膜固体电解质的锂离子导电率最好为 10^5Scm^{-1} 或更多。

25 附图说明

在附图中，

图1是示出了本发明的锂离子二次电池内部结构的横截面图；

图2是示出了实施例1和比较实施例1的锂离子二次电池的伴随充放电循环的放电容量的变化的曲线图。

30 图3是示出了实施例4和比较实施例4的锂离子二次电池伴随充放电循环的

放电容量的变化的曲线图。

最佳实施例的描述

在本发明的最佳实施例中，薄膜固体电解质最好应该具有40%重量百分比或是更多的无机物质。该无机物质最好应该是离子导电晶体，玻璃或是玻璃陶瓷。

5 无机物质最好应该为无机物质的粉末。薄膜固体电解质中无机物质的粉末的平均颗粒直径最好应该为 $1.0\mu\text{m}$ 或更小，较佳的是 $0.5\mu\text{m}$ 或更小，最佳的是 $0.3\mu\text{m}$ 或更小。

在本发明的锂离子二次电池中，薄膜固体电解质可以在聚合体介质中包含锂离子导电无机物质粉末。薄膜固体电解质最好应该具有锂无机盐和锂离子导电玻
10 璃陶瓷粉末。

在本发明的锂离子二次电池中，薄膜固体电解质可以通过直接覆盖在用于正电极和 / 或负电极的电极材料上而形成。

根据本发明，制造具有包含有锂离子导电无机物质的薄膜固体电解质的锂离子二次电池的方法包括，通过在用于正和 / 负电极的电极材料上直接覆盖锂离子
15 导电无机物质而形成薄膜固体电解质的步骤。

如上所述，固体电解质越薄，电阻就越小，并且离子的运动距离就越短，因此电池的输出就越高。但是，在独立且与电池的其他元件分离地生产固体电解质的情况下，由于强度，操作以及制造工艺方面的原因，因此对于把固体电解质作薄方面就存在有限制。根据本发明的用于制造锂离子二次电池的方法，固体电解
20 质直接在用于正电极和 / 或负电极的电极材料上形成，因此不会出现由处理单独的固体电解质而引发的问题，由此可以将固体电解质作得足够薄。

薄膜固体电解质可以通过将包含有锂离子导电晶体，玻璃或玻璃陶瓷的浆制备为无机物质，并且将该浆直接覆盖在用于正和 / 或负电极的电极材料上而形成。

25 为了把浆直接覆盖在用于正电极和 / 或负电极的电极材料上，可以采用浸渍，丝网涂层或是磁带浇铸的方法，或是采用诸如喷墨或屏幕印刷之类的印刷工艺。可以采用无机物质的锂离子导电粉末与粘合剂一起分散在介质物中形成浆。优选的无机物质为晶体，玻璃以及玻璃陶瓷。薄膜固体电解质最好应该包含40%重量比或是更多的无机物质。

30 本发明中使用的锂离子导电粉末最好应该具有较高的锂离子导电率，并且较

佳的是一种在化学性质上稳定的玻璃陶瓷。在化学性质上稳定的玻璃陶瓷粉末的一个特殊实施例是通过对用于结晶的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 样品玻璃进行热处理产生的，并且包含 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$) 作为主要结晶相的玻璃陶瓷粉末。

5 为了将晶体，玻璃或是玻璃陶瓷的颗粒彼此粘合，并且将这些颗粒结合成构成物质的电极，可以采用一种有机聚合体材料作为粘合剂。特别是，可以使用诸如聚乙烯氧化物，聚乙烯，聚丙烯，聚烯烃之类的聚合物材料，诸如聚四氟乙烯，聚氯三氟乙烯，聚偏 1, 1—二氟乙烯，聚酰氨，聚酯和聚丙烯酸酯之类的氟树脂，或是包含诸如聚合体之类的材料作为主要元素的聚合体材料。较佳的是采用具有
10 锂离子导电率或是一种通过加入锂盐而具有锂离子导电率的聚合体这样的粘合剂或是类似材料，这是因为此类粘合剂可以改进复合电解质的离子导电率。可以采用其中溶解或分散有上述聚合物材料的有机介质作为介质。

在本发明的锂离子二次电池中，薄膜固体电解质也可以通过在电极材料上直接覆盖锂离子导电无机物质而形成，也可以采用用于制造薄膜的诸如喷溅，激光
15 磨损和等离子喷射之类公知的直接覆盖的方法。在这种情况下，可以使用锂离子导电晶体或玻璃，或包括此类锂离子晶体或玻璃的复合物材料作为用于直接在电极材料上形成薄膜的目标层。

作为目标层材料，可最好采用上述在化学性质上稳定和锂离子导电率高的玻璃陶瓷。在薄膜制造过程中，玻璃陶瓷有时会成为非晶形的，但是在这种情况下
20 如果通过热处理的方式结晶非晶形玻璃使主要晶体相沉淀，则不会有问題。同样的，可以采用得到玻璃陶瓷的样品玻璃作为目标。在这种情况下，同样上述主要晶体相可以在形成薄膜之后通过结晶过程生成。由复合材料制成的目标可以通过将无机粘合剂混合到锂离子导电晶体，玻璃或玻璃陶瓷的粉末中并且烧结该混合物而获得。玻璃陶瓷粉末应该最好具有锂离子导电率，最佳的是应包含
25 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 作为主要结晶相。该玻璃陶瓷粉末的平均颗粒直径应该最好为 $5\mu\text{m}$ 或更小，较佳的为 $3\mu\text{m}$ 或更小。使用的无机粘合剂最好为晶体或玻璃，其是一种具有低熔点的无机氧化物。该无机粘合剂的重量比最好为 20% 或更少。

在使用本发明的薄膜固体电解质的锂离子二次电池中，正电极可以通过在用作正电极集电极的铝箔上形成一种包含作为正电极活性材料的过渡金属氧化物的
30 材料制得。作为正电极活性材料，可以使用能够吸收和存储以及释放锂离子的过

过渡金属化合物。例如，可以使用氧化物或包含从猛，钴，铁，镍，钒，铌，钼，钛等中选出的至少一种过渡金属的氧化物。在使用不含锂的金属作为负电极活性材料的情况下，最好使用包含锂的过渡金属氧化物。

在使用本发明的薄膜固体电解质的锂离子二次电池中，锂离子导电无机物质
5 最好可以不仅用于薄膜固体电解质，而且在正电极中作为离子导电添加剂。作为
用于正电极的锂离子导电无机物质，可以使用包含 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 的玻璃陶瓷粉末作为主结晶相，如在薄膜固体电解质中用到的。该玻璃陶瓷粉末的平均颗粒
直径最好为 $5\mu\text{m}$ 或更小，较佳的为 $3\mu\text{m}$ 或更小。

在使用本发明的薄膜固体电解质的锂离子二次电池中，在正电极中最好使用
10 电子导电添加剂和 / 或粘合剂。作为电子导电添加剂，最好使用乙炔碳黑，作为
粘合剂，最好使用聚偏二乙烯氟化物 PVdF。

在本发明的锂离子二次电池中，负电极可以通过在用作负电极集电极的铜箔
上形成包含负电极活性材料的材料而制得。作为负电极活性材料，可以使用能够
吸收，存储和释放锂的金属或合金，诸如金属锂，锂—铝合金以及锂—铟合金及诸
15 如钛和钒的过渡金属氧化物，诸如石墨，活性炭之类的碳材料，以及中间相沥青
碳素纤维。

在本发明的锂离子二次电池中，锂离子导电无机物质可以不仅用于薄膜固体
电解质，还可以用在负电极中作为导电添加剂。作为用于负电极的锂离子导电无
机物质可以采用包含 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 作为主要结晶相的玻璃陶瓷粉末，如在
20 薄膜固体电解质中用到的。负电极可以通过将负电极活性材料与离子导电添加剂
和粘合剂在丙酮溶剂中混合，并且将该混合物覆盖在负电极集电极上而制得。作
为负电极活性材料，可以使用可以买到的石墨粉末。

在以下描述中，将参照特定实施例对薄膜固体电解质和使用该电解质的锂离子
二次电池作出描述，以及将参照比较实施例对具有本发明的薄膜固体电解质的
25 锂离子二次电池的优点作出描述。应该指出本发明不局限于以下实施例，而是在
本发明范围和精神内可以作出各种变形。

实施例

实施例 1

正电极的制备

30 作为正电极活性材料，可使用可以买到的锂钴氧化物(LiCoO_2)。将该正电极

活性材料，用作电子导电添加剂的乙炔碳黑，包含 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 为主要结晶相被用作离子导电添加剂的玻璃陶瓷粉末，和用作粘合剂的聚偏 1, 1-二氟乙烯 PVdF 一起在丙酮溶剂中混合，然后将该混合物覆盖在由厚度为 $10\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的铝层制成的正电极集电极上，然后在 100 摄氏度下进行干燥以制备片状的
5 正电极。作为玻璃陶瓷粉末，可使用平均颗粒直径为 1.0 微米（平均体积），最大颗粒直径为 $8\mu\text{m}$ 的玻璃陶瓷粉末。该颗粒直径是使用激光衍射 / 散射颗粒分布测试装置测量的。

负电极的制备

作为负电极活性材料，可使用可以买到的石墨粉末。将该负电极活性材料，
10 用作与用于正电极的添加剂相同的离子导电添加剂的玻璃陶瓷粉末，即，包含有 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 为主要结晶相并且平均颗粒直径为 $1.0\mu\text{m}$ ，最大颗粒直径为 $8\mu\text{m}$ ，和用作粘合剂的聚偏 1, 1-二氟乙烯 PVdF 一起在丙酮溶剂中混合，然后将该混合物覆盖在由厚度为 $10\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的铜层制成的负电极集电极上，
然后在 100 摄氏度下使用，以制备片状的负电极。
15

薄膜固体电解质的制备以及电池的生产

将包含 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 为主要结晶相且平均颗粒直径为 $0.15\mu\text{m}$ ，最大颗粒直径为 $0.3\mu\text{m}$ 的玻璃陶瓷粉末，和添加有作为锂盐的 LiBF_4 的聚乙烯氧化物均匀地在丙酮溶剂中混合。然后将该混合物分别覆盖在正电极的活性材料侧，和负电极的活性材料侧，然后干燥并移去用作溶剂的丙酮，由此薄膜固体电解质层
20 直接形成在用于正电极和负电极的电极材料上。正电极和负电极在使这些电极的覆盖侧彼此接触的情况下通过辊式压制机，并且被切割成 $40 \times 50\text{mm}$ 的片。这样就生成了具有形成在正电极 2 和负电极 4 之间的薄膜固体电解质 3 的图 1 所示的锂离子二次电池。该电池的整个厚度为 $110\mu\text{m}$ ，电池中薄膜固体电解质的厚度为 $3\mu\text{m}$ 。
25

导线连接至正电极集电极 1 和负电极集电极 4，然后在充电结束电压为 4.2V，放电结束电压为 3.5V 的条件下在 25 摄氏度进行充放电循环测试。图 2 中示出了循环 20 次以上的放电容量的循环特性。实施例 1 的初始放电容量为 36.2mAh，20 次循环后放电容量为 34.1mAh，由此初始放电容量的保持性高于 96%。
30

比较实施例 1

除了不使用玻璃陶瓷粉末而是用添加有 LiBF_4 的聚乙烯氧化物用作薄膜固体电解质之外，制造与实施例 1 相同的电池。在与实施例 1 相同的条件下进行充放电循环测试。图 2 中示出了放电容量在循环 20 次以上的循环特性。

实施例 2

5 使用可以买到的锂钴氧化物 (LiCoO_2) 作为正电极活性材料。将该正电极活性材料，和与实施例 1 相同的电子导电添加剂，离子导电添加剂和粘合剂在丙酮溶剂中混合。然后将该混合物覆盖在由厚度为 $10\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的铝层制成的正电极集电极上，形成正电极层。这之后，立即将与在制备实施例 1 中的薄膜固体电解质中用到的玻璃陶瓷粉末和添加有锂盐的聚乙烯氧化物组成的相同的混合物
10 薄薄地覆盖在正电极层上，以形成电解质层。然后，将与在制备实施例 1 的负电极中用到的相同的混合物覆盖在电解质层上，至厚度为大约 $50\mu\text{m}$ 。将构成负电极集电极的铜片附着在负电极的覆盖侧，此后在 100 摄氏度下干燥，组件通过辊式压制机，被切割为 $40 \times 50\text{mm}$ 大小的片。这样，就生产出了具有形成在正电极 2 和负电极 4 之间的薄膜固体电解质 3 的图 1 所示的锂离子二次电池。该电池的总
15 厚度为 $100\mu\text{m}$ ，电池中薄膜固体电解质的厚度为约 $2\mu\text{m}$ 。由于在正电极，电解质和负电极的覆盖过程中没有干燥过程，因此存在于混合状态的正电极层和固体电解质层位于它们之间的接触面上的一些部分内，存在于混合状态的固体电解质层和负电极位于它们之间的接触面上的一些部分内。

电线连接至正电极集电极 1 和负电极集电极 4，在 25 摄氏度和持续电流为
20 0.1mA/cm^2 以及充电结束电压为 4.2V，放电结束电压为 3.5V 的条件下进行充放电循环测试。在持续电流为 1mA/cm^2 情况下也进行充放电循环测试。

比较实施例 2

除了玻璃陶瓷粉末不用作薄膜固体电解质以外，制造与实施例 2 相同的电池。在与实施例 2 相同的条件下进行充放电测试。表 1 中示出了实施例 2 与比较
25 实施例 2 中充放电密度为 0.1mA/cm^2 和 1mA/cm^2 时的初始放电容量和 20 次循环后的放电容量之间的比较。

表 1

	实施例 2		比较实施例 2	
	0.1mA/cm ²	1mA/cm ²	0.1mA/cm ²	1mA/cm ²
初始放电容量(mAh)	39.2	38.8	35.0	32.2
5 循环 20 次后的放电容量(mAh)	36.3	35.1	31.2	26.5

从表 1 中可以理解，在实施例 2 的电池中，循环结束后的放电容量的恶化以及由于快速充放电引起的放电容量的恶化，与比较实施例 2 相比都有所下降。

实施例 3

10 与在实施例 1 中制备正电极时所用到的玻璃陶瓷粉末相同的，包含 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 作为主要结晶相并且平均颗粒直径为 $1.0 \mu \text{m}$ 的玻璃陶瓷粉末被挤压，并且通过使用磷酸锂 Li_3PO_4 作为无机粘合剂而形成一个盘，此后将该盘烧结以提供目标材料。通过研磨和磨光目标材料的外围以及两面可以获得 100mm 直径，1mm 厚的喷溅目标。

15 通过使用 RF 磁电管喷溅装置在直径为 20mm，厚度为 $20 \mu \text{m}$ 的锂铝合金箔上形成薄膜。所获得的固体电解质的厚度为 $0.1 \mu \text{m}$ 。然后，在薄膜固体电解质上形成 LiCoO_2 正电极薄膜。所获得的正电极薄膜厚度为 $2 \mu \text{m}$ 。在该正电极膜上形成作为正电极集电极的铝膜的厚度为 $0.1 \mu \text{m}$ 。由于固体电解质和正电极膜成为非晶形的，因此进行 550 摄氏度的热处理，获得厚度约为 $22 \mu \text{m}$ 的薄膜电池。从该 20 电池中压印出直径为 18mm 的盘，将该盘放入直径为 20mm 的币型电池中，用以组装币型电池。

在负 20 摄氏度，25 摄氏度和 80 摄氏度，持续电流为 $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电结束电压为 3.5V，放电结束电压为 2.5V 的条件下进行充放电循环测试。同样，组装的币型电池通过 250 摄氏度的回流焊接，安装在电路衬底上，在 25 摄氏度下进行 25 相同的循环测试。

比较实施例 3

通过使用传统的电解质溶剂浸渍非纺织的布而制备电解质，使用该电解质生产电池。使用与实施例 1 相同的由锂—铝合金制成的负电极，并且使用与实施例 1 中相同的方式通过喷溅装置，在厚度为 $10 \mu \text{m}$ 的铝箔上形成 LiCoO_2 膜而制备正电 30 极。通过由厚度为 $26 \mu \text{m}$ 的非纺织布制成的分隔器将正电极和负电极彼此连接，

并且使用添加有 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 作为锂盐的碳酸丙烯将分隔器浸渍，由此生成厚度约为 $58 \mu\text{m}$ 的薄膜电池。在其他方面，接着进行与实施例 3 相同的步骤以生成币型电池。在与实施例 3 相同的条件下进行充放电测试。

表 2 中示出了在不同温度下进行回流焊接后，实施例 3 与比较实施例 3 的初始放电容量与循环 300 次后的放电容量，初始放电容量与循环 300 次后的放电容量的比较。

表 2

	实施例 3		比较实施例 3	
	初始容量 (mAh)	循环 300 次后的容量 (mAh)	初始容量 (mAh)	循环 300 次后的容量 (mAh)
10				
-20°C	0.12	0.11	0.05	0.02
25°C	0.22	0.20	0.22	0.16
80°C	0.24	0.19	0.22	0.12
25°C (回流焊接)	0.21	0.18	破裂	

15

从表 2 中可以理解实施例 3 的电池在各个温度下，并且即使在 25 摄氏度下，都具有优良的循环特性，维持在室温下放电容量的 50%。比较实施例 3 的电池通过回流焊接后破裂了，而实施例 3 的电池几乎不会由回流焊接引起放电容量的变化。

20 实施例 4

正电极的制备

除了 LiMn_2O_4 被用作正电极活性材料之外，按照与实施例 1 中相同的方式在铝制的正电极集电极上形成薄膜电解质层和正电极层。

负电极的制备

25 使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为负电极活性材料。将该负电极活性材料，用作离子导电添加剂的玻璃陶瓷粉末，和用作粘合剂的聚偏 1, 1—二氟乙烯 PVdF 在丙酮溶剂中混合在一起，然后将该混合物覆盖在由厚度为 $10 \mu\text{m}$ 至约 $50 \mu\text{m}$ 的铜片制成的负电极集电极上，以在负电极集电极上制备负电极层。此后，立即将添加有在实施例 1 中的薄膜固体电解质的制备中用到的锂盐的聚乙烯氧化物和玻璃陶瓷粉末的混合物薄薄地覆盖在负电极层上，以此形成薄膜电解质层。

电池的生产

正电极和负电极在电解质侧上彼此连接，并且在 100 摄氏度下通过辊式压制机并且被干燥。正电极层厚度为 $60\mu\text{m}$ ，薄膜固体电解质层厚度为 $3\mu\text{m}$ ，负电极层厚度为 $100\mu\text{m}$ ，整个厚度为约 $180\mu\text{m}$ 。组件被切割成大小为 $40\times 50\text{mm}$ 的片，

- 5 导线被连接至正电极集电极和负电极集电极。在 25 摄氏度，持续电流为 0.1mA/cm^2 ，充电结束电压为 3.0V ，放电结束电压为 2.2V 的条件下进行充放电循环测试。

比较实施例 4

- 除了玻璃陶瓷粉末不用于正电极和负电极的电解质层以外，生产与实施例 4
10 相同的电池。在与实施例 4 相同的条件下进行充放电循环测试。图 3 中示出了循环 20 次以上的放电容量的循环特性。实施例 4 的初始放电容量比比较实施例 4 的初始放电容量稍微低一点，但是实施例 4 在循环特性方面呈现有很少的恶化，并且在循环 20 次后维持初始容量的 98%。

实施例 5

- 15 生产与实施例 4 相同的电池，在 25 摄氏度，快速充放电为 1 和 3mA/cm^2 ，持续电流为 0.1mA/cm^2 ，充电结束电压为 3.0V ，放电结束电压为 2.2V 的条件下进行充放电循环测试。

比较实施例 5

- 在丙酮溶剂中均匀混合添加有作为锂盐的 LiBF_4 的聚乙烯氧化物和玻璃陶瓷
20 粉末，将该混合物覆盖在厚度为 $50\mu\text{m}$ 的浇铸片上，干燥并然后通过辊式压制机，以生成厚度为 $30\mu\text{m}$ 的片形固体电解质。按照与实施例 4 相同的方式，在铝制的正电极集电极上形成正电极层，在铜片制成的负电极集电极上形成负电极层。正电极层和负电极层连接至片形的固体电解质（分隔器）的两个表面，并且使组件通过辊式压制机以生产厚度为 $210\mu\text{m}$ 的片形电池。电池被切割成大小为 $40\times$
25 50mm 的片，导线被连接至正电极集电极和负电极集电极。在与实施例 4 相同的条件下进行充放电循环测试。表 3 中示出了实施例 5 与比较实施例 5 的初始放电容量与在循环 20 次后的放电容量。

表3

	实施例 5		比较实施例 5	
	初始容量 (mAh)	循环20次后的容量 (mAh)	初始容量 (mAh)	循环20次后的容量 (mAh)
5 充 / 放电密度				
0.1mA/cm ²	32.0	31.3	30.8	29.0
1mA/cm ²	32.0	31.1	25.3	23.1
3mA/cm ²	31.5	30.3	20.4	16.5

10 在充放电率为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时实施例 5 和比较实施例 5 的电池之间没有太大的不同，但是为进行快速充放电，提高了充放电密度，在比较实施例 5 中清楚地观察到容量方面的减小。该减小是通过对于正电极与固体电解质之间的接触面，固体电解质与负电极之间的接触面的离子运动阻抗的增加而引起的。在其中直接在电极上形成固体电解质的实施例 5 中，获得大批量的能够正确作用的电池。

15 如上所述，具有本发明薄膜固体电解质的锂离子二次电池具有高的输出和优良的充放电循环特性。此外，由于本发明的电池不包含有机电解溶液，因此可以实现比现有技术的电池更安全和更耐用的锂离子二次电池。

此外，与具有固体电解质的现有技术的二次电池相比，其中固体电解质在正电极和电解质的接触面或是电解质与负电极间的接触面上具有较大的电化学阻抗，具有根据本发明的薄膜固体电解质的锂离子二次电池通过直接在电极上形成固体电解质而在正或负电极与电解质之间的接触面之间实现了良好的接触，由此能够提供具有高容量和高输出的电池。

20 在现有技术的锂离子二次电池中，存在有这样的问题，如果电解质极薄，则当对电池施加外力或是电池弯曲时，会出现由于内部短路引起的短路。在具有本发明的薄膜固体电解质的锂离子二次电池中，在固体电解质中具有诸如玻璃陶瓷粉末之类的相对大量的无机物质，因此不会出现由外力引起的内部短路。此外，25 在喷溅形成薄膜固体电解质的情况下，整个固体电解质可以由玻璃陶瓷制得，在这种情况下，能够完全消除短路的可能性。

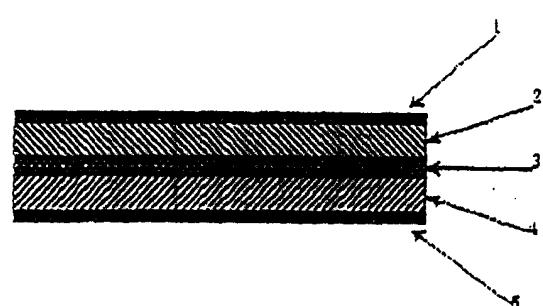


图 1

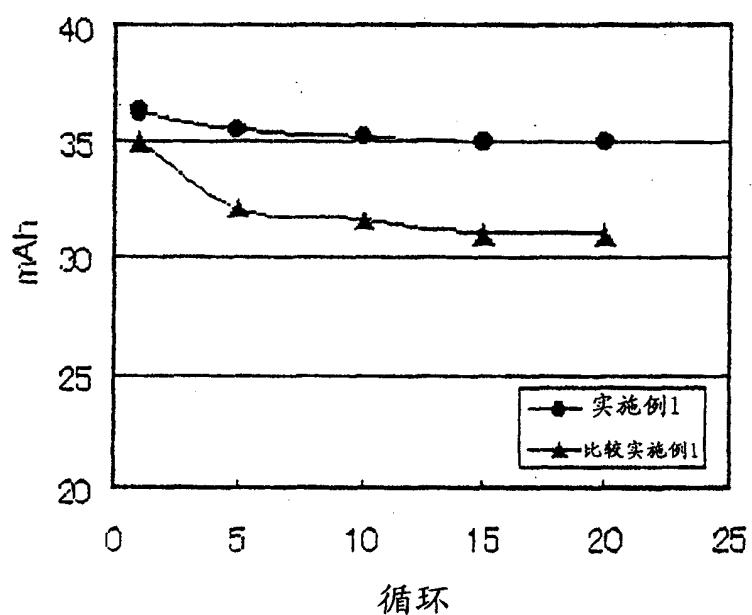


图 2

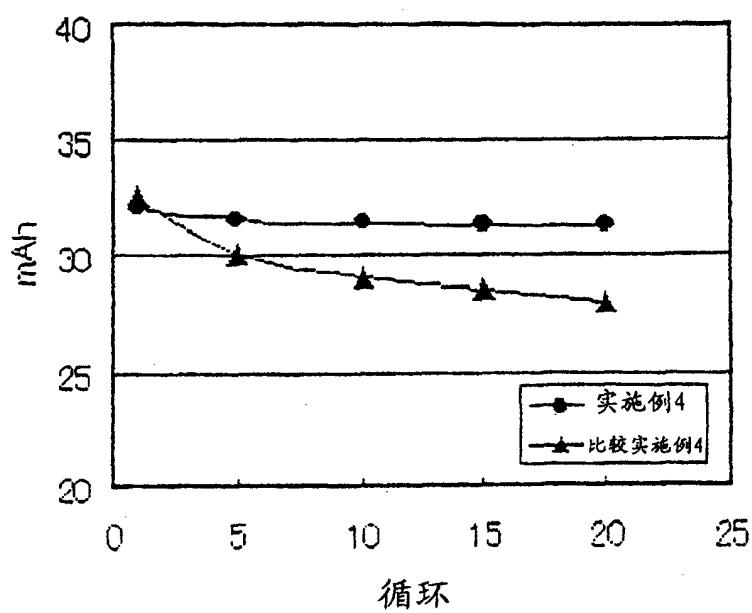


图 3