



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I843818 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：109107813

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 10 日

(51)Int. Cl. : H01M10/52 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

H01M10/0585(2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

(30)優先權：2019/03/12 日本

2019-044522

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

國立研究開發法人產業技術總合研究所(日本)NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：野上玄器 NOGAMI, GENKI (JP)；野口敬太 NOGUCHI, KEITA (JP)；香取亞希 KATORI, AKI (JP)；山下直人 YAMASHITA, NAOTO (JP)；向井孝志 MUKAI, TAKASHI (JP)；柳田昌宏 YANAGIDA, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：

CN 108232318A

JP 2015-2080A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 29 頁

(54)名稱

全固體電池之製造方法

(57)摘要

依據本發明，可提供一種全固體電池之製造方法，係在正極層與負極層之間具有固體電解質層的全固體電池的製造方法，其特徵為包括下列步驟：將含有使固體電解質溶解於溶劑而得之固體電解質溶液、及不溶於該固體電解質溶液的微粒子的塗覆液塗佈於該正極層及負極層之至少一者；及從該已塗佈於所述至少一者的塗覆液除去溶劑，而使固體電解質析出在該正極層及負極層之至少一者。



公告本

I843818

【發明摘要】

【中文發明名稱】 全固體電池之製造方法

【中文】

依據本發明，可提供一種全固體電池之製造方法，係在正極層與負極層之間具有固體電解質層的全固體電池的製造方法，其特徵為包括下列步驟：將含有使固體電解質溶解於溶劑而得之固體電解質溶液、及不溶於該固體電解質溶液的微粒子的塗覆液塗佈於該正極層及負極層之至少一者；及從該已塗佈於所述至少一者的塗覆液除去溶劑，而使固體電解質析出在該正極層及負極層之至少一者。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 全固體電池之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於全固體電池之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，在行動資訊終端、行動電子設備、電動車、油電混合車、及定置型蓄電系統等用途中，對於鋰離子二次電池的需求增加。然而，現狀之鋰離子二次電池係使用可燃性的有機溶劑作為電解液，需要有避免有機溶劑洩漏之堅固的外裝。而且，在攜帶型電腦等，需要採用有防備萬一電解液漏出時之風險的結構等，也出現對於設備結構之限制。

【0003】

此外，其用途廣及至汽車、飛機等移動體，對於定置型之鋰離子二次電池有大容量之需求。在如此的狀況下，有較以往更重視安全性之傾向，而致力於不使用有機溶劑等有害物質的全固體鋰離子二次電池之開發。

例如，有人研究使用氧化物、磷酸化合物、有機高分子、硫化物、錯合物氫化物等作為全固體鋰離子二次電池中的固體電解質。

【0004】

全固體電池大致區分為薄膜型與塊材(bulk)型。就薄膜型而言，因利用氣相成膜而理想地形成界面接合，但電極層為數 μm 之薄，電極面積亦小，每一單電池所能蓄積的能量小，成本也變高。因此，不適合作為須蓄積大量能量的用於大型蓄電裝置、電動車的電池。另一方面，塊材型之電極層之厚度可達數十 μm ~100 μm ，可製作具有高能量密度的全固體電池。

【0005】

固體電解質之中，硫化物固體電解質、錯合物氫化物由於離子傳導度高且較為柔軟，有容易形成固體-固體間之界面的特徵。對於金屬鋰亦為穩定，開發其作為實用的固體電解質已在進展中。

【0006】

然而，使用了該等固體電解質的全固體電池之製造法，係以伴有需要高壓之壓製的方式進行製作，故對於製造大的電極會有限制，界面接合困難係為課題，全固體電池之製造方法正以各種的方式進行開發。其中，使用了固體電解質之溶液的方式據認為係對於界面接合較為可行的方式，開發已在進展中(專利文獻1)。

【0007】

由於溶液亦可含浸至微細的細孔內，藉由使經溶液化而得的固體電解質溶液含浸於電解液可滲透的鋰離子電池用之電極層後，除去溶劑並使固體電解質析出，可形成良好的全固體電池用之填充有固體電解質的電極層。此外，在該填充有固體電解質的電極層塗佈經溶液化而得的固體電解質溶液並予以乾燥而形成固體電解質層，將得到的2片電極片貼合，藉此成為無需高壓壓製成型的生產性極高的全固體電池之製造法。但，當使用固體電解質溶液在電極層表面形

成固體電解質層時，會有如下課題：塗覆面會產生斑點，其不僅會造成產能降低，而且因斑點而形成的針孔會導致發生內部短路，造成全固體電池未正常地動作。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2015-2080號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】

在如此的狀況下，期望提供抑制固體電解質層之斑點且生產性優良的全固體電池之製造方法。

[解決課題之手段]

【0010】

於此，本案發明人等鑒於上述課題悉心進行了研究，出乎意料地發現藉由使不溶性微粒子分散於固體電解質溶液中，可製作抑制了固體電解質層之斑點的全固體電池。

【0011】

亦即，本發明如下。

<1>一種全固體電池之製造方法，係在正極層與負極層之間具有固體電解質層的全固體電池的製造方法，

其特徵為包括下列步驟：

將含有使固體電解質溶解於溶劑而得之固體電解質溶液、及不溶於該固體電解質溶液的微粒子的塗覆液塗佈於該正極層及負極層之至少一者；及

從該已塗佈於所述至少一者的塗覆液除去溶劑，而使固體電解質析出在該正極層及負極層之至少一者。

<2>如<1>之全固體電池之製造方法，其中，該微粒子包含選自於由二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鎂(MgO)及氧化鈣(CaO)構成之群組中的至少一種。

<3>如<1>或<2>之全固體電池之製造方法，其中，該塗覆液含有0.1~30質量%的該微粒子。

<4>如<1>至<3>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該微粒子具有10nm~1 μm 之平均粒徑(中值粒徑d50)。

<5>如<1>至<4>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該固體電解質包含選自於由 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 系、 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 系、 $9\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 系、 $9\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 、 $85\text{LiBH}_4\text{-15P}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 、及 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ 構成之群組中的至少一種。

<6>如<1>至<5>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該溶劑包含選自於由 H_2O 、醇系溶劑、醚系溶劑及腈系溶劑構成之群組中的至少一種。

<7>如<1>至<6>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，將該塗佈塗覆液之步驟及該使固體電解質析出之步驟的一連串操作重複進行多次。

[發明之效果]

【0012】

依據本發明，可提供抑制了固體電解質層之斑點的全固體電池之製造方法。又，依據本發明，可提供不需要高的壓製壓力從而生產性高且亦能應用於大量製造的全固體電池之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]係顯示本發明之全固體電池之層構成之一例的概略圖。

[圖2]係在實驗例1~6及比較實驗例1~2形成的具有固體電解質層的電極片之照片。

[圖3]係在實施例1及2製得之經表面塗覆(overcoat)之電極片之照片。

[圖4]係顯示在實施例1及2製得之全固體電池之充放電曲線之圖表。

[圖5]係顯示在實施例1及2製得之全固體電池之循環特性之圖表。

[圖6]係實施例1所使用之奈米SiO₂之SEM圖像。

[圖7]係顯示實施例1所使用之奈米SiO₂之粒度分布(體積基準)之圖表。

【實施方式】

【0014】

以下，針對本發明之全固體電池之製造方法具體地說明。另外，以下說明的材料及構成等並不限定本發明，可在本發明之要旨之範圍內進行各種變化。另外，本說明書中，用「~」表示數值範圍時，包含其兩端之數值。

【0015】

<電極片>

用圖1說明本發明之全固體電池之層構成之一例。

本發明所使用之電極片10也稱為正極片，於集電體11上具有正極層12。於該正極層12上形成固體電解質層13。

本發明所使用之電極片20也稱為負極片，於集電體21上具有負極層22。於該負極層22上形成固體電解質層23。

而且，以使正極層12與負極層22之間有固體電解質層13及23的方式，將正極層12與負極層22貼合，可製作係本發明之一實施形態的全固體電池。

另外，將正極層及負極層統稱為電極層。

用於本發明之電極層可使用用於使用電解液之鋰離子電池的電極層。如上所述，一般的電極片之構成係在集電體上形成有電極層。正極層通常由正極活性物質、黏結劑、及導電助劑形成，負極層通常由負極活性物質、黏結劑、及導電助劑形成。該等電極層具有空隙，能讓電解液含浸。另外，也可針對正極層或負極層的其中一者使用金屬箔、合金箔，於另一電極使用本發明所製造之電極片。

就集電體而言，一般對於正極層使用不鏽鋼箔、鋁箔，對於負極層使用不鏽鋼箔、銅箔。另外，也可使用集電體之表面覆有碳塗層者。

【0016】

就正極層中含有的正極活性物質而言，只要是能於充電時釋放出鋰離子並於放電時吸儲鋰離子的物質皆可使用，沒有特別限制。例如可列舉：含有過渡金屬的金屬氧化物、硫系正極活性物質、有機系正極活性物質、利用轉化反應 (conversion reaction) 而得之 FeF_3 、 VF_3 。本發明中，正極活性物質之電位按鋰基準計為3.0V以下的話，於活性物質與硼氫化物系固體電解質界面之反應會受到

抑制，就界面電阻減小的觀點較為理想。更理想為正極活性物質之電位按鋰基準計為1.0~2.7V。

【0017】

就含有過渡金屬的金屬氧化物而言，可使用含有係過渡金屬的Mn、Co、Ni、Fe、Cr、V中之任一者以上及鋰的金屬氧化物之粒子、薄膜。不特別限定，具體而言可列舉： LiCoO_2 、 LiCo_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnCoO_4 、 $\text{Li}_2\text{MnCoO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiVO_2 、 LiV_3O_3 、 LiCrO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVOPO_4 、 LiNiO_2 、 LiNi_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 LiFeBO_3 等。此外，也可使用 Fe_2O_3 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 等。其中，又以 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVOPO_4 、 LiNiO_2 及 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 較佳。

另外，為了抑制該等正極活性物質與固體電解質之反應，也可對正極活性物質之粒子、薄膜設置被覆層。被覆層之種類可列舉： LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2WO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2MoO_4 及 LiBO_2 。

【0018】

硫系正極活性物質不特別限定，具體而言可列舉： S 、硫-碳複合體、 TiS_2 、 TiS_3 、 TiS_4 、 NiS 、 NiS_2 、 CuS 、 FeS_2 、 Li_2S 、 MoS_3 、硫改性聚丙烯腈、紅胺酸(rubenic acid)(二硫代草醯胺(dithiooxamide))、二硫醚化合物等。其中，又以 TiS_2 、 TiS_3 、 TiS_4 、 NiS 、 NiS_2 、 FeS_2 、 Li_2S 、 MoS_3 、硫改性聚丙烯腈、硫-碳複合體、及紅胺酸(二硫代草醯胺)較佳。

【0019】

有機系正極活性物質不特別限定，具體而言可列舉：以2,2,6,6-四甲基哌啶氧-4-基甲基丙烯酸酯、聚四甲基哌啶氧乙基醚為代表的自由基化合物、醌化合物、軸烯(radialene)化合物、四氰基對苯二醌二甲烷(tetracyanoquinodimethane)、氧化啡啉(phenazine oxide)等。其中，自由基化合物、及醌化合物具有大的理論容量，能維持較良好的放電容量，故較為理想。

【0020】

針對上述正極活性物質，配合含浸於其中的固體電解質來選擇最適者即可。例如，固體電解質中使用耐氧化性低的 LiBH_4 作為主成分時，宜使用係平衡電位低(卑)的活性物質的硫系正極活性物質。硫系正極活性物質例如可使用以WO2010-044437所記載之化合物為代表的硫改性聚丙烯腈、以WO2015-030053、日本特開2015-92449及WO2015-030053為代表的硫-碳複合體。以耐電壓高的高級硼烷化合物例如 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 作為固體電解質之主成分時，除可使用上述硫系正極活性物質以外，也可使用係平衡電位高(貴)的活性物質的含有過渡金屬的金屬氧化物。使用了平衡電位高的正極活性物質時，可提高每一單電池之電池電壓。

【0021】

就負極層中含有的負極活性物質而言，例如可使用金屬活性物質及碳系活性物質。上述金屬活性物質例如可列舉 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Li、In、Al、Si、SiO、Sn及該等金屬的合金等。另一方面，上述碳系活性物質例如可列舉中間相碳微珠(mesocarbon microbeads；MCMB)、高定向性石墨(highly oriented pyrolytic graphite；HOPG)、硬碳、軟碳等。其中，宜使用就負極而言之平衡電位會更低

的活性物質，因為這樣會使電池的能量密度提高並使動作電壓升高。如此的負極活性物質可列舉Li、碳系活性物質、Si及SiO。

【0022】

正極層所使用的黏結劑不特別限定，例如可使用聚醯亞胺系、丙烯酸系、聚矽氧烷、聚伸烷基二醇、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-乙炔醇共聚物(EVOH)等。視需要，也可使用羧甲基纖維素(CMC)等增黏劑。

負極層所使用的黏結劑不特別限定，例如可列舉聚醯亞胺系、聚矽氧烷、聚伸烷基二醇、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯酸系等。視需要，也可使用羧甲基纖維素(CMC)等增黏劑。

【0023】

電極層所使用的導電助劑只要是具有所期望之導電性的物質即可，不特別限定，例如可列舉由碳材料構成之導電助劑。具體而言，可列舉碳黑、乙炔黑、科琴黑(Ketchen Black)及碳纖維等。

【0024】

電極片之製作方法可使用公知的方法。例如，將正極活性物質或負極活性物質、與黏結劑、導電助劑及有機溶劑混合而製作塗覆液。將該塗覆液利用刮刀法、旋塗法或噴塗法等塗覆於集電體上並予以乾燥，藉此可製作在集電體上形成有電極層的電極片。

【0025】

<鋰摻雜>

正極層及負極層皆未含有Li作為活性物質時，例如，於正極層使用硫系正極活性物質並於負極層使用Si、SiO或碳系活性物質時，須對於其中任一活性物質

實施鋰摻雜。例如，如WO2015-152214所記載，組合電解液系之電池來實施鋰摻雜。當如本發明般使用電解液系之電極片來製造全固體電池時，可利用既存的方法來實施鋰摻雜。全固體電池中正極層與固體電解質層與負極層之界面須牢固地結合，以全固體電池之形態實施鋰摻雜，並將電池解體而取出各電極片係極困難。由以上可知，當以正極層之活性物質及負極層之活性物質均未含有Li的活性物質之組合來製造全固體電池時，利用了可使用在電解液系的電極片的製造方法有很多優點。

就鋰摻雜之方法而言，可使用公知的方法。例如，可製作在相對電極使用了金屬鋰箔的電池並以電化學方法實施，也可利用使金屬鋰、烷基鋰、 LiAlH_4 、 LiBH_4 等金屬氫化物與電極片直接接觸並使其反應的化學方法來實施。利用化學方法來實施鋰摻雜時，可對於電極片實施，也可對於活性物質實施。該等方法之中，電化學方法由於可藉由量測流通的電流量、經鋰摻雜後的電極層之電位來掌握鋰摻雜之量，故更為優異。

【0026】

<固體電解質溶液>

就本發明所使用的固體電解質溶液而言，固體電解質之種類無特別限制，可較佳地使用硫化物及硼氫化物，考量柔軟性、可溶於各種的溶劑之觀點，硼氫化物更佳。

只要是硼氫化物皆可使用，沒有特別限制；宜為含有Li的硼氫化物，例如可列舉 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 系、 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 系、 $9\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 系、 $9\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 、 $85\text{LiBH}_4\text{-15P}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 、 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ 等。另外， $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 系係指 LiBH_4 與LiI之莫耳比為 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}=0.8\sim 5$ 之固溶體，

LiBH₄-P₂S₅系係指以LiBH₄與P₂S₅之加入莫耳比為LiBH₄/P₂S₅=5.6~49的條件合成之結晶，LiBH₄-P₂I₄系係指以LiBH₄與P₂I₄之加入莫耳比為LiBH₄/P₂I₄=4~99的條件合成之結晶。

硫化物之例可列舉：由Li₂S與P₂S₅製備的玻璃及玻璃陶瓷、可用Li₃PS₄之組成表示之α、β、γ之結晶、Li₆PS₅X(X為鹵素)之組成所代表的硫銀錯礦(argyrodite)型結晶、Li₁₀GeP₂S₁₂之組成所代表的LGPS結晶。另外，該等也可以為前驅體之溶液，也可使用塗覆後再經乾燥、煅燒後能以硫化物固體電解質的形式生成的組成。

【0027】

溶劑只要是能溶解固體電解質的溶劑皆可使用，無特別限制；宜為不會和固體電解質反應的溶劑。針對LiBH₄系，為四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、及二乙二醇二甲醚等醚系溶劑、丙腈、乙腈等腈系溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑較佳，該等可單獨使用或組合使用。更佳為四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、及乙腈，特佳為四氫呋喃及乙腈。

針對Li₂B₁₂H₁₂等經高級化而得之硼氫化物，可使用H₂O、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇系溶劑、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、及二乙二醇二甲醚等醚系溶劑、乙腈、乙酸乙酯、乙酸甲酯等酸酯系溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑、酮系溶劑等各種溶劑，該等可單獨使用或組合使用。其中，考量溶解度、黏度、蒸發速度、溶劑之安全性及副反應少之觀點，宜為H₂O、醇系溶劑及乙腈。

【0028】

就對於硫化物的溶劑而言，較佳為四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、環戊基甲醚、二異丙醚、二乙醚、二甲醚、二噁烷及二乙二醇二甲醚等醚系溶劑、丙腈、乙腈等腈系溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-單甲基甲醯胺等醯胺系溶劑、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑，該等可單獨使用或組合使用。更佳為四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、乙腈及N-單甲基甲醯胺，特佳為四氫呋喃、乙腈、N-單甲基甲醯胺。另外，當使硫化物溶解時，也可添加甲醇、乙醇等醇溶劑，但此時醇溶劑與硫化物會反應，而形成一部分S被O取代的固體電解質。

在含有硫化物、 LiBH_4 的情況下該等物質容易因 H_2O 而分解，故宜將溶劑中的水分充分地除去，水分濃度宜為50ppm以下，更佳為15ppm以下。另一方面，經高級化而得之硼氫化物於室溫下即便在 H_2O 中仍為穩定，故即便溶劑中的水分濃度稍高仍可使用。

關於固體電解質溶液中的固體電解質的濃度，為使在後段的含浸時達到最適的黏度，該濃度的最適值會因固體電解質與溶劑之種類而變動，但一般而言可在1~40wt%之範圍內實施。若為比該範圍更稀的濃度，則固體電解質的析出效率會變差。若為比該範圍更高的濃度，則會有黏度上升從而變得難以含浸至細孔深處的疑慮。固體電解質溶液中的固體電解質的濃度宜為3~25wt%。

【0029】

<不溶性微粒子>

就予以分散於固體電解質溶液中的不溶性微粒子而言，有機物及無機物皆可使用，但考量不易溶解於溶劑的觀點，無機物較佳。就不溶性微粒子之添加

效果而言，據認為有改善塗覆液於電極表面的潤濕性、確保乾燥時之揮發溶劑氣體之通道、防止塗覆液之流動性等各種的功能。

有機物可列舉丙烯酸系、苯乙烯系、三聚氰胺系、胺甲酸酯系、酚系及聚烯烴系。無機物可列舉二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鎂(MgO)及氧化鈣(CaO)。該等可單獨使用1種，也可併用2種以上。

不溶性微粒子之中值粒徑d50若為10nm~1 μm ，可較佳地使用，更佳為20nm~800nm，特佳為30nm~600nm。平均粒徑較小的話，加入的不溶性微粒子較不易沉澱，分散性會改善。另外，不溶性微粒子之中值粒徑d50可利用雷射繞射-散射式之粒度分布裝置測定。

【0030】

<塗覆液>

就塗覆液中的不溶性微粒子的添加量而言，可較佳地在0.1wt%~30wt%之範圍使用，更佳為0.5wt%~20wt%，特佳為1~10wt%。若不溶性微粒子之濃度為0.1wt%~30wt%，則塗覆後的斑點少，塗覆性良好，故較佳。

就不溶性微粒子的分散方法而言，只要進行攪拌就足夠。惟，當所加入的不溶性微粒子有凝聚時，為了解凝，也可使用超音波、均質機、自轉-公轉混合機、球磨機等。

另外，塗覆液除了含有固體電解質溶液及不溶性微粒子以外，基於黏度調整、揮發調整之目的也可含有各種的添加劑。

【0031】

<塗覆液含浸>

就使塗覆液含浸於電極片的方法而言，可使用公知的使電解液含浸於電極片的方法。該等中，為了使塗覆液含浸至電極層的細孔的深處，宜予以真空含浸。此外，進行加溫的話，溶液的黏度會降低，從而能更有效率地使其含浸至細孔的深處。另外，加入於塗覆液中的不溶性微粒子對於使固體電解質層均勻地形成於電極層之表面係必要，其無須到達電極層的細孔內部。

【0032】

<固體電解質於電極層空隙析出>

使塗覆液含浸於電極層後，除去溶劑而使固體電解質析出，以固體電解質對電極層的空隙進行緻密的填埋。在使將低熔點的固體電解質予以溶解而得之固體電解質熔融鹽含浸時，則藉由降低至熔點以下的溫度而使固體電解質析出。在使用將固體電解質溶於溶劑而得之固體電解質溶液時，則藉由使溶劑揮發而使固體電解質析出。為了促進溶劑之揮發，宜進行加溫。加溫之溫度會因溶劑之種類而異，可在50~200℃實施。在比該範圍更高的溫度使溶劑揮發的話，會有副反應發生或溶劑發泡而導致固體電解質未緻密地析出的疑慮。又，藉由在鈍性氣體氣流下、或真空下進行加溫，可促進溶劑之揮發。另外，藉由將從前述<塗覆液之含浸>到此乾燥為止的步驟重複進行多次，可提高固體電解質的填充密度，故較佳；重複進行3~10次更佳。

【0033】

可對於乾燥後填充有固體電解質的電極片進行壓延而使電極層更緻密化。壓延之方法不特別限定，宜使用製作鋰離子電池之電極片時使用的輥壓製法。輥壓製法的連續生產性高，但其壓製壓力比起單軸加壓法、均壓加壓法更低。此時之壓製壓力宜為0.1MPa~100MPa，為1MPa~80MPa更佳。以往的全固體電

池之成形需要非常高的壓製壓力以使粉體本身變形並使其緻密，而本發明係藉由使固體電解質從固體電解質溶液析出，以使固體電解質緻密地形成於電極層的空隙中，故不需要例如會使粒子變形的300MPa這樣高的壓製壓力。本發明中的乾燥後之壓延，目的在於將因熱變化所致之膨脹、收縮而產生的小裂紋、溶劑揮發時產生的小空隙予以填埋，藉由輥壓製法可獲得充分的效果。

本發明，和專利文獻1(日本特開2015-2080)不同，有能以非壓製的方式形成細孔中填充有固體電解質的正極層及負極層之優點。

【0034】

<固體電解質層形成>

固體電解質層可藉由如下方式形成：在細孔中填充有固體電解質的電極層之表面塗佈塗覆液後，除去溶劑而使固體電解質析出。塗覆可利用公知的方法實施，例如可列舉刮刀法、旋塗法、噴塗法等。就乾燥方法而言，可利用和<固體電解質於電極層空隙析出>所記載者同樣的方法來實施。另外，也可藉由於<塗覆液含浸>時在電極層之表面塗佈固體電解質溶液或固體電解質熔融鹽，以同時實施<固體電解質於電極層空隙析出>及<固體電解質層形成>。

形成於正極片的固體電解質層的厚度，考量過薄的話會有短路的疑慮，但過厚的話則電阻增加之觀點，宜為1~300 μm ，更佳為5~100 μm 。

又，形成於負極片的固體電解質的厚度，考量過薄的話會有短路的疑慮，但過厚的話則電阻增加之觀點，宜為1~300 μm ，更佳為5~100 μm 。

【0035】

又，也可單獨形成固體電解質。此時，使固體電解質溶液含浸於能讓溶液滲入的支持體，並除去溶劑而使固體電解質析出即可。固體電解質層亦擔任將

正極層與負極層分隔的分隔件(separator)之角色，故對於支持體會要求絕緣性為高，不特別限定，可使用用於電解液中的分隔件。例如可列舉玻璃纖維濾紙、聚烯烴系分隔件、纖維素系分隔件、不織布系分隔件等，其中，分隔件中的空隙比例多且耐熱性高的玻璃纖維濾紙、不織布較佳。這是因為固體電解質會形成於空隙的部分，從而作為離子傳導體的固體電解質的比例會增加。又，針對具有關閉(shutdown)功能的聚烯烴系，會有在<固體電解質於電極層空隙析出>因加熱而發揮關閉功能，使作為固體電解質析出處的空隙更減少的疑慮。含浸方法及固體電解質之析出方法分別可利用和<塗覆液含浸>、<固體電解質於電極層空隙析出>所記載者同樣的方法來實施。以此方式進行，亦可單獨地製作固體電解質層片。上述固體電解質層片的厚度宜為1~300 μm ，更佳為5~100 μm 。

【0036】

藉由乾燥使固體電解質析出後，利用壓延使固體電解質層緻密化。壓延方法不特別限定，宜為生產性優異的輥壓製法。使固體電解質從固體電解質溶液析出而得之固體電解質層係較為緻密，而且硼氫化物係柔軟，故即便以低的壓製壓力進行壓延，仍可充分地使固體電解質層緻密化。此時之壓製壓力宜為0.1MPa~100MPa，更佳為1MPa~80MPa。另外，於壓製後，利用和<固體電解質層形成>同樣的方式表面塗覆固體電解質溶液，藉此可抑制在固體電解質層中發生的空隙。該表面塗覆實施多次也無妨，但通常實施一次即足夠。

【0037】

<全固體電池之製作>

全固體電池之製作，可藉由將各片疊合並進行壓延以製作。

本發明中宜包括下列步驟：以使正極層與負極層之間有固體電解質層的方式，將正極層與負極層貼合。將正極層與負極層貼合時之壓製壓力宜為0.0001MPa~100MPa，更佳為0.0005MPa~20MPa，特佳為0.001MPa~10MPa。

各片的組合可按下列任一型態來實施：(1)於正極片形成固體電解質層而得之片+負極片；(2)於負極片形成固體電解質層而得之片+正極片；(3)於正極片形成固體電解質層而得之片+於負極片形成固體電解質層而得之片；(4)正極片+固體電解質層片+負極片。硼氫化物亦具有作為黏結劑之能力，故使該等片黏接之效果高。針對壓延方法，例如可利用輥壓製法來實施。

[實施例]

【0038】

以下，利用實施例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態不限於這些實施例。

【0039】

<硫系正極活性物質之製造方法>

對於高順式丁二烯橡膠(宇部興產製之UBEPOL(註冊商標)BR150L,順式1,4-鍵含量：98%)100重量份，摻合硫(鶴見化學工業製之膠體硫)1000重量份、硫化促進劑(二乙基二硫代胺甲酸鋅：大內新興化學工業(股)製之Nocceler(註冊商標)EZ)25重量份、乙炔黑(電氣化學工業製DENKA BLACK)20重量份，並使用混練試驗裝置進行混練。將其在氫氣環境下以升溫速度5°C/分鐘升溫至450°C，然後在450°C維持2小時後，使其自然冷卻。於此期間，使硫成為回流狀態，並少量地流通氫氣以除去所產生的氣體。然後，於真空條件下在250°C維持3小時，除去殘餘的硫，得到粉末。然後，使用行星式球磨機將該粉末粉碎，獲得

d50=1.5 μ m(利用HORIBA製Partica LA-960得到的於水中的測定結果)之硫系正極活性物質。

【0040】

<正極漿液之製造方法>

以成為上述獲得之硫系正極活性物質：乙炔黑：丙烯酸系黏結劑=90：5：5之重量比的方式量取，並以使漿液固體成分成為40wt%的方式加入水後，利用混練機(THINKY製ARE-310)進行混練，得到正極漿液。

<負極漿液之製造方法>

以成為SiO₂：乙炔黑：碳·奈米纖維(昭和電工(股)製之VGCF(註冊商標))：聚醯亞胺黏結劑=77：4：1：18之重量比的方式量取，並以使漿液固體成分成為60wt%的方式加入N-甲基吡咯啉酮後，利用混練機進行混練，得到負極漿液。

【0041】

<正極片之製作>

使用桌上型塗覆機(Tester產業製，FILM COATER：PI1210)將上述得到之正極漿液塗覆於集電體(厚度15 μ m之覆有碳塗層之鋁箔)，利用熱風乾燥機以80 $^{\circ}$ C、10分鐘之條件予以初步乾燥。將已經過初步乾燥的各電極片放入玻璃管內並實施抽真空，使用玻璃管爐(BUCHI製B-555)，於150 $^{\circ}$ C實施10小時真空乾燥。獲得之正極片之容量密度為0.5mAh/cm²。

<負極片之製作>

使用桌上型塗覆機(Tester產業製，FILM COATER：PI1210)將上述獲得之負極漿液塗覆於集電體(厚度10 μ m之SUS箔)，利用熱風乾燥機以80 $^{\circ}$ C、10分鐘之條

件予以初步乾燥。將已經過初步乾燥的各電極片放入玻璃管內並實施抽真空，使用玻璃管爐(BUCHI製B-555)以300°C、10小時之條件實施真空乾燥。

將製得之電極片作為試驗電極，並使用金屬鋰箔作為相對電極，使用玻璃纖維濾器(ADVANTECH製，GA-100，厚度500 μm)作為分隔件，使用1M LiPF_6 碳酸仲乙酯/碳酸二乙酯(=1/1，vol/vol)作為電解液，將該等封入鋁層合體中，製得電池單電池。另外，這些作業皆在乾燥室內(室內溫度：20°C，室內露點：-65°C)實施。

然後，使用充放電試驗裝置實施對於電極片的鋰摻雜。於30°C以電流0.3mA進行放電(Li插入)直到成為0.001V為止，經10分鐘之休止後，以電流0.3mA進行充電(Li脫離)直到成為1.0V為止。然後，再以電流0.3mA進行放電(Li插入)直到成為0.001V為止，實施對於電極片的鋰摻雜。將已經過鋰摻雜的鋁層合體單電池解體，取出電極片，使用碳酸二甲酯將電極片表面洗淨，並使其自然乾燥，製得負極片。獲得之負極片之容量密度為1.5mAh/cm²。

【0042】

(實驗例1)

<塗覆液之製備>

將作為固體電解質的25質量份之 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 加入於作為溶劑的75質量份之四氫呋喃中並予以混合，製得 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ /四氫呋喃溶液。

接著，於 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ /四氫呋喃溶液中加入奈米 SiO_2 (中值粒徑 $d_{50}=270\text{nm}$)，使按重量比計成為($3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ /四氫呋喃溶液)：奈米 $\text{SiO}_2=99:1$ ，用手輕搖容器使奈米 SiO_2 分散，製成塗覆液。

【0043】

<固體電解質層之形成>

在上述獲得之正極片之電極層的表面利用繞線式塗佈器(間隙15 μm)塗佈上述獲得之塗覆液，於熱板上以50 $^{\circ}\text{C}$ 、1小時之條件實施初步乾燥。將該塗覆-初步乾燥操作重複進行8次。另外，這些作業皆在乾燥室內(室內溫度：20 $^{\circ}\text{C}$ ，室內露點：-65 $^{\circ}\text{C}$)實施。然後，放入真空乾燥爐(理化學機械製VOS-201SD)內，以120 $^{\circ}\text{C}$ 、15小時之條件實施真空乾燥。獲得在電極層內部及表面形成有固體電解質層的正極片。圖2顯示形成有固體電解質層的電極片之照片。

【0044】

(實驗例2~6)

如表1所記載般變更所添加之奈米 SiO_2 之比例及所使用之電極片，除此以外，以和實驗例1同樣的方式實施，製得表面形成有固體電解質層的正極或負極片。圖2顯示形成有固體電解質層的電極片之照片。可知相較於未添加奈米 SiO_2 的情況，明顯更均勻地形成固體電解質層(白色的部分)。

【0045】

[表1]

表1 各實驗例中的奈米 SiO_2 添加量比例(質量比)

實驗例	實驗例1	實驗例2	實驗例3	實驗例4	實驗例5	實驗例6
電極片	正極	正極	正極	負極	負極	負極
溶液： SiO_2	99：1	97：3	95：5	99：1	97：3	95：5

【0046】

(比較實驗例1~2)

不添加奈米SiO₂，除此以外，以和實驗例1同樣的方式，製得形成有固體電解質層的正極片作為比較實驗例1，製得形成有固體電解質層的負極片作為比較實驗例2。圖2顯示形成有固體電解質層的電極片之照片。

【0047】

(實施例1)

將SiO₂添加量設為5wt%，將<固體電解質層之形成>中的繞線式塗佈器之間隙變更為35μm，除此以外，以和實驗例1同樣的方式製得正極片及負極片。對於該等片表面塗覆塗覆液(SiO₂添加量5wt%之3LiBH₄-LiI/四氫呋喃溶液)，進行真空乾燥(120°C、10小時)，製得經表面塗覆之正極片及經表面塗覆之負極片。圖3顯示製得之經表面塗覆之電極片之照片。

將上述得到的經表面塗覆之正極片及經表面塗覆之負極片予以組合，製得CR2032型硬幣單電池。具體而言，以使經表面塗覆之正極片的電極層面與經表面塗覆之負極片的電極層面彼此相對的方式，將各片疊層並使用單軸加壓壓製機以26MPa之條件實施冷壓製加工。將形成的片放入CR2032型硬幣單電池，製得全固體電池。

表2顯示各電極片之容量密度、及形成於各電極片的活性物質層及固體電解質層之重量及厚度。另外，固體電解質層之重量表示形成於電極片內部及表面的固體電解質的總重量，厚度表示形成於電極片表面的固體電解質層的厚度。

【0048】

[表2]

表2 形成於各電極片的各層之重量及厚度

	容量密度 (mAh/cm ²)	活性物質層		固體電解質層	
		重量 (mg/cm ²)	厚度 (μ m)	總重量 (mg/cm ²)	厚度 (μ m)
正極	0.49	1.08	15	7.9	84
負極	1.0	0.87	20	8.0	82

【0049】

(實施例2)

將SiO₂添加量設為10wt%，除此以外，以和實施例1同樣的方式製得經表面塗覆之正極片及經表面塗覆之負極片。圖3顯示製得之經表面塗覆之電極片之照片。接著，以和實施例1同樣的方式製得全固體電池。

表3顯示各電極片之容量密度、與形成於各電極片的活性物質層及固體電解質層之重量及厚度。另外，固體電解質層之重量表示形成於電極片內部及表面的固體電解質之總重量，厚度表示形成於電極片表面的固體電解質層之厚度。

【0050】

[表3]

表3 形成於各電極片的各層之重量及厚度

	容量密度 (mAh/cm ²)	活性物質層		固體電解質層	
		重量 (mg/cm ²)	厚度 (μ m)	總重量 (mg/cm ²)	厚度 (μ m)
正極	0.49	1.08	15	9.3	102
負極	1.0	0.87	19	7.1	75

【0051】

<充放電試驗>

使用在實施例1及實施例2獲得之全固體電池，將環境溫度設為60°C，將充放電電流設為0.1C速率(對正極)，將作動電壓範圍設為0.5~2.8V而實施定電流充放電試驗。圖4顯示在實施例1及2製得之全固體電池之充放電曲線，圖5顯示在

實施例1及2製得之全固體電池之循環特性。可知製得之全固體電池可穩定地進行充放電。容量之單位mAh/g表示每單位重量的活性物質的充放容量或放電容量。

【0052】

<奈米SiO₂之分析>

圖6顯示實施例1所使用之奈米SiO₂之SEM圖像，圖7顯示實施例1所使用之奈米SiO₂之粒度分布(體積基準)。另外，粒度分布測定係使用HORIBA製Partica LA-960，以水作為分散介質並加入少量作為分散劑之TritonX，邊進行超音波照射(30W)邊實施。由圖6之SEM圖像可知，形成凝聚體的一次粒子係未達1μm的奈米層級。由圖7之粒度分布可知，d50=270nm之奈米粒子係為主體。

【符號說明】

【0053】

10:電極片(正極片)

11:集電體

12:正極層

13:固體電解質層

20:電極片(負極片)

21:集電體

22:負極層

23:固體電解質層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種全固體電池之製造方法，係在正極層與負極層之間具有固體電解質層的全固體電池的製造方法，

其特徵為包括下列步驟：

將含有使固體電解質溶解於溶劑而得之固體電解質溶液、及不溶於該固體電解質溶液的微粒子的塗覆液塗佈於該正極層及負極層之至少一者；及

從該已塗佈的塗覆液除去溶劑，而使固體電解質析出在該正極層及負極層之至少一者，

該固體電解質包含選自於由 LiBH_4 、 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 系、 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 系、 $9\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 系、 $9\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 、 $85\text{LiBH}_4\text{-15P}_2\text{I}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 、 $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ 、及 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ 構成之群組中的至少一種。

【請求項2】

如請求項1之全固體電池之製造方法，其中，該微粒子包含選自於由二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鎂(MgO)及氧化鈣(CaO)構成之群組中的至少一種。

【請求項3】

如請求項1或2之全固體電池之製造方法，其中，該塗覆液含有0.1~30質量%的該微粒子。

【請求項4】

如請求項1或2之全固體電池之製造方法，其中，該微粒子具有10nm~1 μm 之平均粒徑(中值粒徑d50)。

【請求項5】

如請求項1或2之全固體電池之製造方法，其中，該溶劑包含選自於由H₂O、醇系溶劑、醚系溶劑及腈系溶劑構成之群組中的至少一種。

【請求項6】

如請求項1或2之全固體電池之製造方法，其中，將該塗佈塗覆液之步驟及該使固體電解質析出之步驟的一連串操作重複進行多次。

【發明圖式】

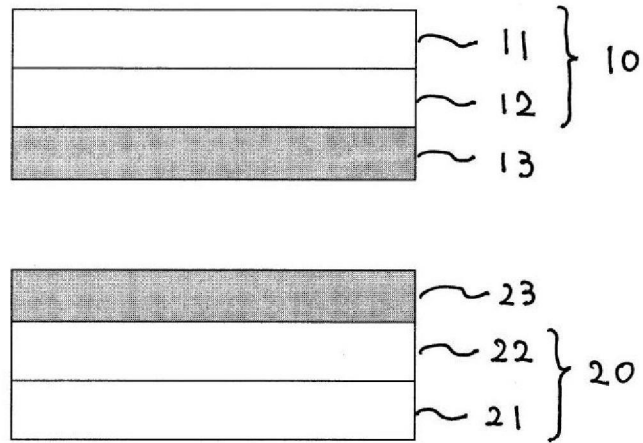


圖 1

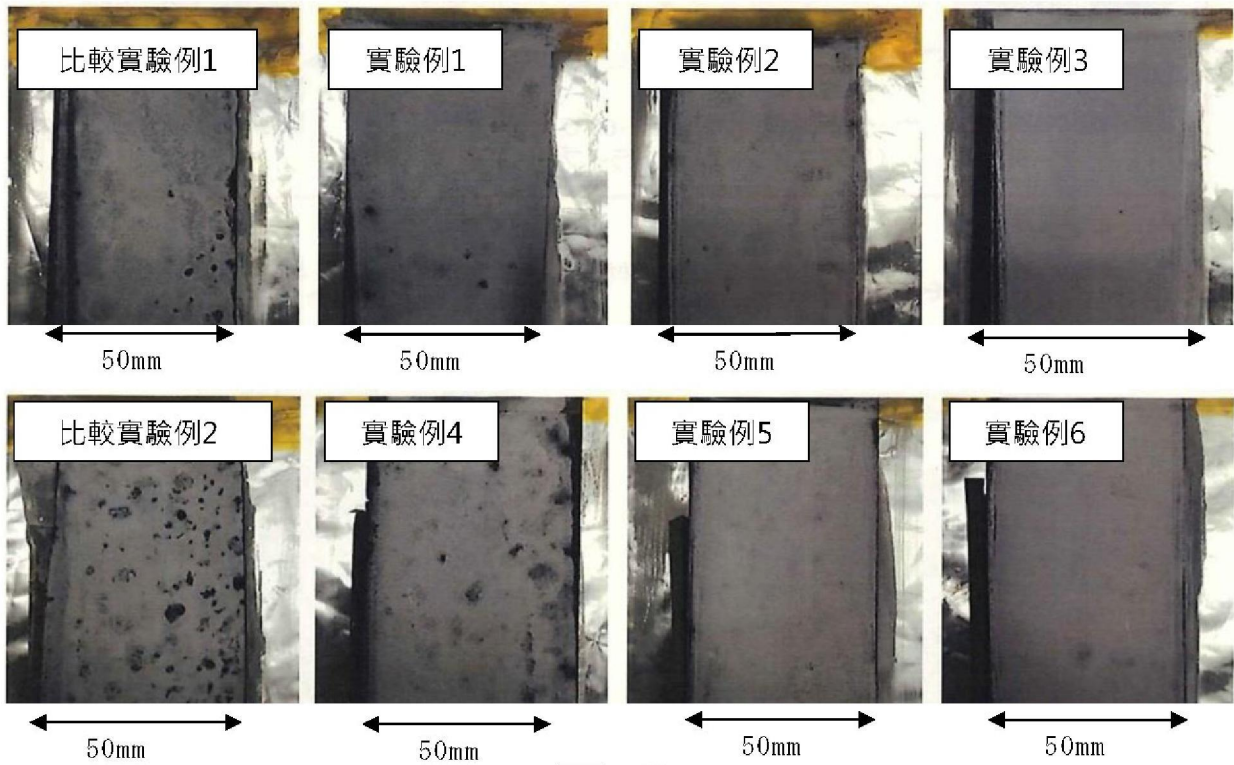


圖 2

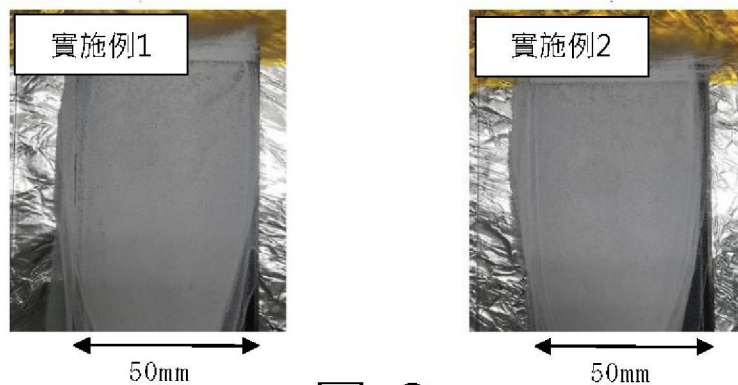


圖 3

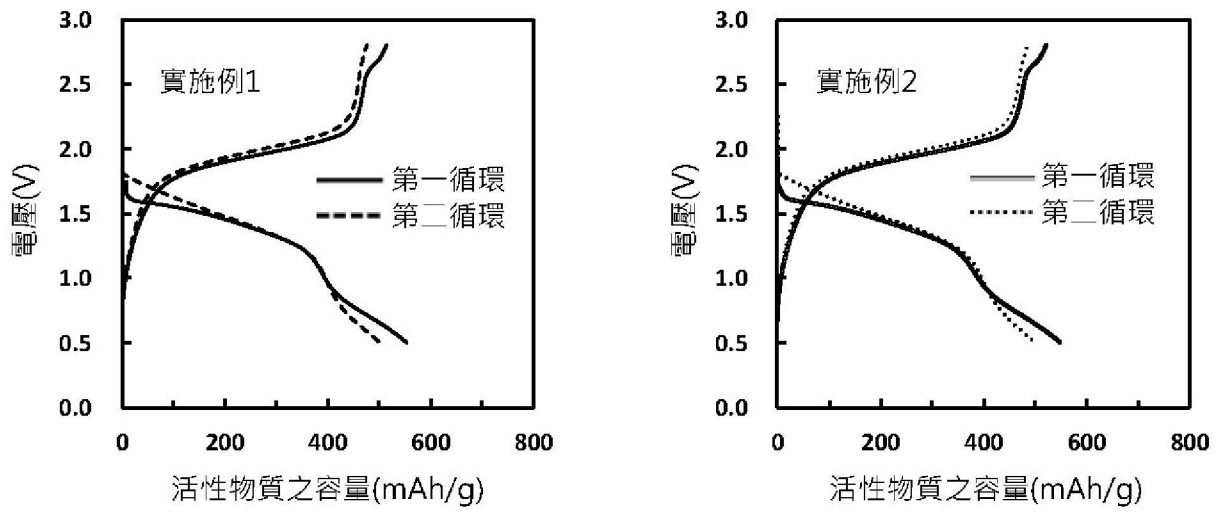


圖 4

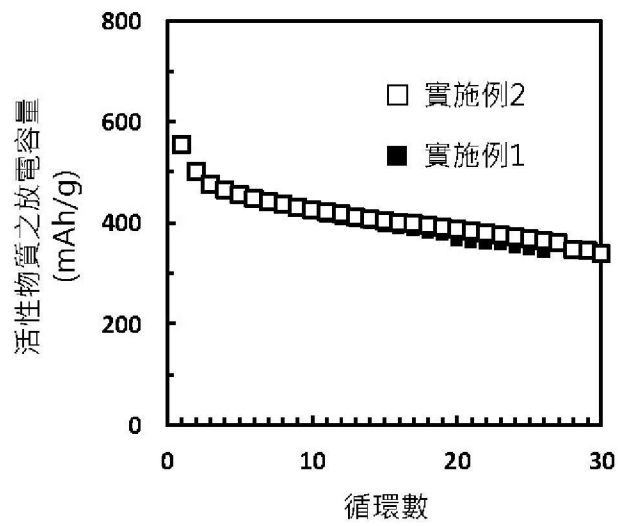


圖 5

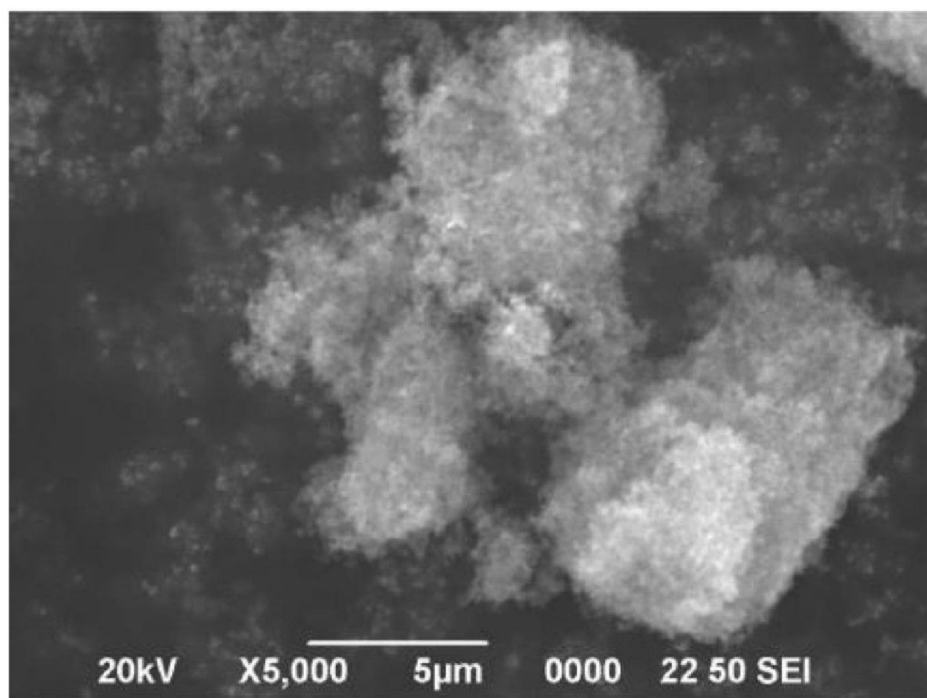


圖 6

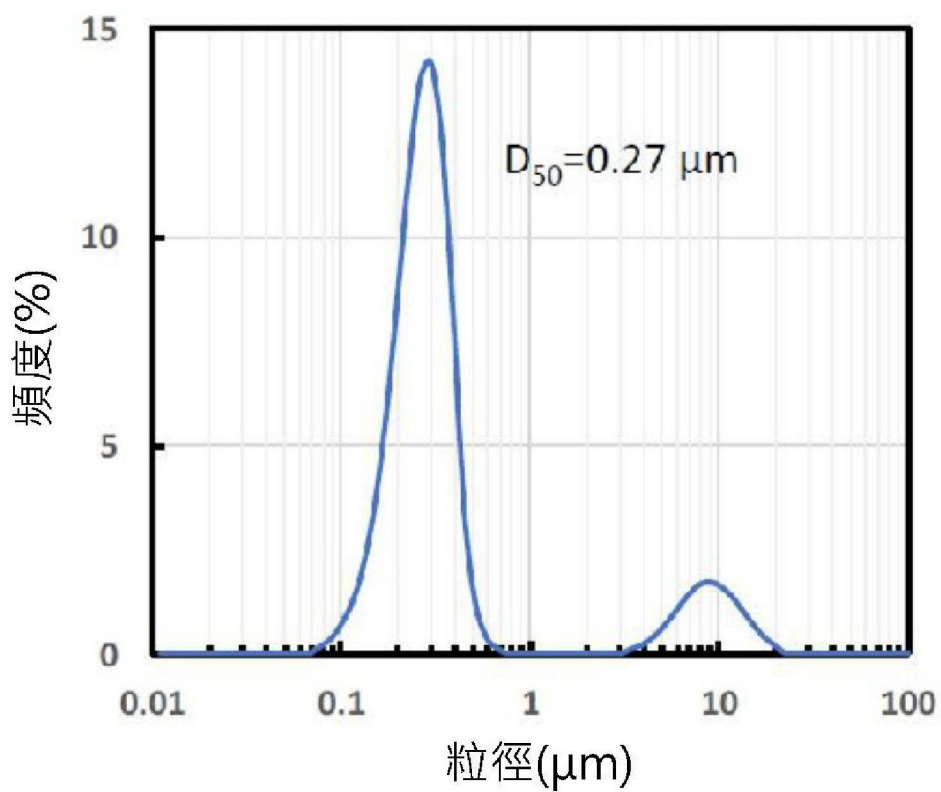


圖 7