

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-204765

(P2019-204765A)

(43) 公開日 令和1年11月28日(2019.11.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/0565 (2010.01)	HO 1M 10/0565	5HO17
HO 1M 10/058 (2010.01)	HO 1M 10/058	5HO29
HO 1M 4/66 (2006.01)	HO 1M 4/66 A	5HO50
HO 1M 4/58 (2010.01)	HO 1M 4/58	
HO 1M 4/505 (2010.01)	HO 1M 4/505	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-246339 (P2018-246339)	(71) 出願人 517453368 广州大学 中華人民共和国广东省广州市番禺区大学城 外環西路230号
(22) 出願日 平成30年12月27日(2018.12.27)	
(31) 優先権主張番号 201810504823.6	(74) 代理人 718003500 鄒 静文
(32) 優先日 平成30年5月23日(2018.5.23)	(72) 発明者 于欣偉 中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大 学城外環西路230号
(33) 優先権主張国・地域又は機関 中国 (CN)	(72) 発明者 薛召 中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大 学城外環西路230号
	(72) 発明者 楊偉 中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大 学城外環西路230号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウムイオン電池の作り方

(57) 【要約】

【課題】本発明は全固体リチウムイオン電池の作り方を開示した。

【解決手段】リチウムイオン電池分野に関する。下記のステップを含む：質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作り上げる；前記重合体電解質によって順に作られた重合体-正極活物質、重合体-負極活物質と重合体電解質-無機充填材を混合して、設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得る；前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作る。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作り上げる；

前記重合体電解質によって順に作られた重合体－正極活物質、重合体－負極活物質と重合体電解質－無機充填材を混合して、設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得る；

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作る；

前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて、重合体電解質前駆体を充填し且つ重合誘引を通して電池の芯を作り上げ、前記電池の芯をホットプレス処理、封印、形成、整形と脱気した後に全固体リチウムイオン電池を作り上げ、

前記質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作ることは、具体的には下記のステップを含む；

質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質前駆体を作る；前記重合体電解質前駆体を重合誘引して前記重合体電解質を作り上げる；前記重合誘引することは温度が10 - 200の熱誘引；または開始工率が0 - 1000Wのマイクロ波誘引；または発光する波長が250 - 400nmで、工率が10 - 2000Wの光誘引；または電圧が0 - 10Vで、電流が1 - 1000mAの電誘引を含み、

上記に記載した前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて電池の芯を作り上げことは、具体的には下記のステップを含む；

前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて、その中には前記正極板と前記負極板の電流コレクタが外部に向き、前記繊維薄膜が前記正極板と前記負極板との直接接触を完全にブロックし；前記重合体電解質前駆体を注射器で前記正極板、前記繊維薄膜及び前記負極板の間に充填し、前記重合体電解質前駆体が前記正極板、前記繊維薄膜及び前記負極板を完全に浸け、重合誘引を通して電池の芯を作り上げ、

前記の前記重合体電解質によって順に作られた重合体－正極活物質、重合体－負極活物質と重合体電解質－無機充填材を混合することの前に、また下記のステップを含む；

導電重合体、前記重合体電解質を前記有機溶剤に溶解させて且つ正極材料と混合させて重合体－正極活物質をそれぞれ作り上げる；

導電重合体、前記重合体電解質を前記有機溶剤に溶解させて且つ負極材料と混合させて重合体－負極活物質をそれぞれ作り上げる；

前記重合体電解質を前記有機溶剤に溶解させて且つ無機充填材と混合させて重合体電解質－無機充填材を作り上げる；

前記設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得ることは、具体的に下記のステップを含む；

室温下で前記重合体－正極活物質、前記導電重合体－負極活物質と前記重合体電解質－無機充填材を1 - 10h攪拌した後、超音波震動により、電界紡糸用液体を得る；前記設定した攪拌する温度は10 - 50で、前記超音波震動の時間は0.5 - 5hであり、

前記導電重合体はポリチオフェンと、ポリピロールと、ポリアセチレンと、ポリアニリンとのこの四種類の導電重合体の誘導体の中の一つまたは幾つかの種類であり、

前記正極材料はリン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケル・コバルト・マンガンの三元、ニッケル・コバルト・アルミニウムの三元、ニッケル・マンガンの二元材料の中の一つまたは多様な組み合わせを含む；

前記負極材料は天然黒鉛、人造黒鉛、シリカ系材料、ハードカーボン、金属錯体枠組み類

10

20

30

40

50

の負極材料の中の一つまたは多様な組み合わせを含む；

前記無機充填材はペロブスカイト型、NASICON型、LISICON型、ガーネット型の金属酸化物、金属硫化物の中の一つであり、

上記に記載した前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作るとは、具体的には下記のステップを含む；

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、厚さが100 nm-5 μmのアルミ箔に覆われている受信器から正極板を獲得し、その中、電界紡糸を行う電圧は25 kVであり、電界紡糸を行う温度は25 °Cであり、注射速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動する速度は15 mm/sであり、

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、厚さが100 nm-5 μmの銅箔に覆われている受信器から負極板を獲得し、その中、電界紡糸を行う電圧は20 kVであり、電界紡糸を行う温度は25 °Cであり、注射する速度は0.1 mL/hであり、噴口の移動する速度は30 mm/sであり、

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、負極板に覆われている受信器から厚さが200 nm-50 μmの繊維薄膜を獲得し、その中、電界紡糸を行う電圧は20 kVであり、電界紡糸を行う温度は25 °Cであり、注射する速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動する速度は30 mm/sであり、

前記重合体単量体が下記の物質及びその誘導体の一つまたは幾つかの種類を含む：EO、MMA、VDF、VC、PC、BA、AN、TMV、POである；

前記リチウム塩材料は少なくともLiPF<sub>6</sub>と、LiBOBと、LiBF<sub>4</sub>と、LiTFSIとLiClO<sub>4</sub>の中の一つを含む；

前記開始剤は少なくとも有機過酸化物類と、アゾ類と、酸化還元類のラジカル開始剤の中の一つである；

前記添加剤は可塑剤と、界面活性剤と、難燃剤と、分散剤の中の一つまたは幾つかの組み合わせである；

前記有機溶剤はエチルアルコールと、アセトンと、イソプロピルアルコールと、石油エーテルと、アセトニトリルと、炭酸エステル類と、アミド類と、N-メチルピロリドンと、ジメチルスルホキシドと、1-エチル-2-ピロリドンと、トリエチルアミンの中の一つまたは幾つかの種類の組み合わせであることを特徴とする全固体リチウムイオン電池の作り方である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン電池分野に関わり、具体的には全固体リチウムイオン電池の作り方である。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は高い比エネルギーで、低い自己放電で、長持ちできる化学電源装置であり、今では最も競争力を持っている電気化学エネルギー蓄積技術の一つであり、将来でも依然としてより高い発展可能性がある。目前商業化応用されているリチウムイオン電池は液体電解質を幅広く用いることを通して優秀な導電率と電気化学性能を提供でき、しかし使用されている液体電解質は高い揮発性と低い着火点などの特徴が備わり、リチウムイオン電池技術は倍率性能と高エネルギー密度を満足する過程中、使用しているときに大きな電流で充電と放電して充電または放電しすぎて、内部短絡などの問題で電解液は発熱自燃が発生して爆発、火事などの安全問題までを起こす。そのほか液体電解質を用いたリチウムイオン電池の機械的性質が悪くて、工事では普通にその機械的性質を上げるために性能を犠牲にする。これらの問題を解決するために、安全性と機械的性質を大幅に上げられる固体電解質を用いたリチウムイオン電池への注目が増えている。

目前固体電解質の研究は基本的にリチウムイオン電池の需要を満足でき、固体電解質の研

10

20

30

40

50

究は主に重合体電解質と無機固体電解質に集中している。重合体電解質については、その電気化学性能が優秀で、化学安定性がよくて、固まり易くて再構成もたやすく、一定の機械的性質を備えて且つ脆性破壊しにくく、また多種なりチウム塩と共存でき、リチウムイオン輸率もコントロールでき、但し重合体電解質はガラス化の転換で温度が室温に近づくことで多くな結晶相が出て、それによりそのイオン導電率は液体電解質のイオン導電率とは多くな差があり、重合体電解質だけを用いたリチウムイオン電池は内部抵抗がわりと大きい。無機固体電解質については、その導電率が高くて、機械的性質が優秀であり、但し電極活物質との共存性が悪くて、脆性破壊しやすいこともその使用を制限している。また、普通のリチウムイオン電池の正極と負極活物質の塗料方法については、固体電解質と正極及び負極活物質との接触は電池の使用する過程に従って悪化し、それによりリチウムイオン電池の性能を減弱して使用寿命を減少する。この問題に対しては、目下通用される方案はゼリー電解質を用いることであり、しかしゼリー電解質は依然として少量の液体電解質を用いて、使用する過程に排水することで無効になり、上記の問題を根本的に解決していない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】中国特許出願公開第102569946号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明における実施例は全固体リチウムイオン電池の作り方を提供し、固体電解質と電極材料とが良好に接触でき、高い機械的性質と、高い導電率と、高い安全性を備える全固体リチウムイオン電池の作り方を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明における実施例は全固体リチウムイオン電池の作り方を提供し、下記のステップを含む：

【0006】

質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作り上げる；

30

【0007】

前記重合体電解質によって順に作られた重合体－正極活物質、重合体－負極活物質と重合体電解質－無機充填材を混合して、設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得る；

【0008】

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作る；

40

【0009】

前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて電池の芯を作り上げて、前記電池の芯をホットプレス処理、封印、形成、整形と脱気した後に全固体リチウムイオン電池を作り上げる。

【0010】

好ましくは、前記質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作ることは、具体的には下記のステップを含む：

【0011】

質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%

50

の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質前駆体を作る；前記重合体電解質前駆体を重合誘引して前記重合体電解質を作り上げる；前記重合誘引することは温度が10 - 200の熱誘引；または開始工率が0 - 1000Wのマイクロ波誘引；または発光する波長が250 - 400nmで、工率が10 - 2000Wの光誘引；または電圧が0 - 10Vで、電流が1 - 1000mAの電誘引を含む。

【0012】

好ましくは上記に記載した前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて電池の芯を作り上げことは、具体的には下記のステップを含む：

【0013】

前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて、また前記重合体電解質前駆体を前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板との間に充填して、重合誘引を通して電池の芯を作り上げる。

10

【0014】

好ましくは、前記の前記重合体電解質によって順に作られた重合体－正極活物質、重合体－負極活物質と重合体電解質－無機充填材を混合することの前に、また下記のステップを含む：

【0015】

導電重合体、前記重合体電解質を前記有機溶剤に溶解させて且つ正極材料と混合させて重合体－正極活物質をそれぞれ作り上げる；

【0016】

導電重合体、前記重合体電解質を前記有機溶剤に溶解させて且つ負極材料と混合させて重合体－負極活物質をそれぞれ作り上げる；

20

【0017】

前記重合体電解質を前記有機溶剤に溶解させて且つ無機充填材と混合させて重合体電解質－無機充填材を作り上げる；

【0018】

前記設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得ることは、具体的に下記のステップを含む：

【0019】

室温下で前記重合体－正極活物質、前記導電重合体－負極活物質と前記重合体電解質－無機充填材を1 - 10h攪拌した後、超音波震動により、電界紡糸用液体を得る；前記設定した攪拌する温度は10 - 50で、前記超音波震動の時間は0.5 - 5hである。

30

【0020】

好ましくは、前記導電重合体はポリチオフェンと、ポリピロールと、ポリアセチレンと、ポリアニリンとのこの四種類の導電重合体の誘導体の中の一つまたは幾つかの種類である。

【0021】

前記正極材料はリン酸鉄リチウム、リン酸マンガンリチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケル・コバルト・マンガンの三元、ニッケル・コバルト・アルミニウムの三元、ニッケル・マンガンの二元材料の中の一つまたは多様な組み合わせを含む；

40

【0022】

前記負極材料は天然黒鉛、人造黒鉛、シリカ系材料、ハードカーボン、金属錯体枠組み類の負極材料の中の一つまたは多様な組み合わせを含む；

【0023】

前記無機充填材はペロブスカイト型、NASICON型、LISICON型、ガーネット型の金属酸化物、金属硫化物の中の一つである。

【0024】

好ましくは、上記に記載した前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板

50

に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作るとは、具体的には下記のステップを含む：

【0025】

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、厚さが100 nm-5 μmのアルミ箔に覆われている受信器から正極板を獲得し、その中、電界紡糸を行う電圧は25 kVであり、電界紡糸を行う温度は25 であり、注射速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動する速度は15 mm/sである。

【0026】

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、厚さが100 nm-5 μmの銅箔に覆われている受信器から負極板を獲得し、その中、電界紡糸を行う電圧は20 kVであり、電界紡糸を行う温度は25 であり、注射する速度は0.1 mL/hであり、噴口の移動する速度は30 mm/sである。

10

【0027】

前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、負極板に覆われている受信器から厚さが200 nm-50 μmの繊維薄膜を獲得し、その中、電界紡糸を行う電圧は20 kVであり、電界紡糸を行う温度は25 であり、注射する速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動する速度は30 mm/sである。

【0028】

好ましくは、前記重合体単量体が下記の物質及びその誘導体の一つまたは幾つかの種類を含む：EO、MMA、VDF、VC、PC、BA、AN、TMV、POである；

20

【0029】

前記リチウム塩材料は少なくともLiPF<sub>6</sub>と、LiBOBと、LiBF<sub>4</sub>と、LiTFSIとLiClO<sub>4</sub>の中の一つを含む；

【0030】

前記開始剤は少なくとも有機過酸化物類と、アゾ類と、酸化還元類のラジカル開始剤の中の一つである；

【0031】

前記添加剤は可塑剤と、界面活性剤と、難燃剤と、分散剤の中の一つまたは幾つかの組み合わせである；

【0032】

前記有機溶剤はエチルアルコールと、アセトンと、イソプロピルアルコールと、石油エーテルと、アセトニトリルと、炭酸エステル類と、アミド類と、N-メチルピロリドンと、ジメチルスルホキシドと、1-エチル-2-ピロリドンと、トリエチルアミンの中の一つまたは幾つかの種類の組み合わせである。

30

【発明の効果】

【0033】

本発明における実施例は全固体リチウムイオン電池の作り方を提供し、下記のステップを含む：質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作る；前記重合体電解質によって順に作られた前記重合体-正極活物質、前記重合体-負極活物質と前記重合体電解質-無機充填材を混合して、設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得る；前記電界紡糸用液体にによって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作る；前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて電池の芯を作り、前記電池の芯をホットプレス処理、封印、形成、整形と脱気した後に全固体リチウムイオン電池を作り上げる。この作り方はプロセスが簡単で、制作コストが低い。この方法により作られた電池は適合性がよくて、機械強度と安全性が高くて、充電と放電する過程には容量の衰耗が少ないことで、容量が多くて、安全性と工率が高いことを求める場合に適用できる。

40

【図面の簡単な説明】

50

## 【0034】

本発明の実施例または既存の技術の中の技術方案をより詳しく説明するために、下記には実施例または既存の技術の叙述の中に使用する必要がある付図に対して簡単に紹介し、明らかなように、下記に叙述する付図は本発明の一部分の実施例だけであり、本分野に関わる普通の技術者にとって、想到することができる前提で、これらの付図によりほかの付図を獲得することができる。

## 【0035】

【図1】図1は本発明の実施例に提供した電池の芯の組み合わせる方式の概略図である。

【図2】図2は本発明の実施例一にあるスラリー1によって作り上げられた電界紡糸繊維薄膜のSEM図である。

【図3】図3は本発明の実施例一に提供した組電池の充電と放電する曲線概略図である。

【図4】図4は本発明の実施例一に提供した組電池のサイクル特性の曲線概略図である。

【発明を実施するための形態】

## 【0036】

下記には本発明の実施例にある付図を参照して、本発明の実施例にある技術方案に対して詳しく、完全に叙述し、明らかなように、叙述した実施例はただ本発明における実施例の一部であり、全部の実施例ではない。本発明にある実施例に基づいて、本分野に関わる普通の技術者は想到することができる範囲内で獲得できるあらゆるの実施例が全部本発明の保護範囲に属する。

## 【0037】

実施例一

## 【0038】

ステップ101は：80グラムのMMAと、25グラムのLiTFSIと、0.04グラムのアゾビスイソブチロニトリル開始剤と、1グラムのフタル酸ジメチル可塑剤を10mlの炭酸エチレンと、10mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて重合体電解質前駆体を作り上げる；前記重合体電解質前駆体を80 の水浴で30分反応させて重合体電解質を作り上げる。

## 【0039】

ステップ102は：リン酸鉄リチウムと、天然黒鉛と、アセチレン煤と、LLZO高速イオン導体を研ぎ磨いた後に400メッシュの篩を通過させる。0.1グラムのポリビニルピロリドン分散剤と、0.1グラムのポリピロール導電重合体を4mlのNメチルピロリドンに溶解させて分散液を作る；0.8グラムのリン酸鉄リチウムと、0.1グラムのアセチレン煤を研ぎ磨いた後に正極スラリーを作る；0.8グラムの天然黒鉛と、0.1グラムのアセチレン煤を研ぎ磨いた後に作られた前記分散液に溶解させて負極スラリーを作る；前記作られた正極スラリーと分散液を1：1で混合してスラリー1を作る；負極スラリーと分散液を1：1で混合してスラリー2を作る。0.4グラムのステップ101に記載の前記重合体電解質を2mlの炭酸エチレンと2mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて且つ0.1グラムのポリビニルピロリドン分散剤、0.5グラムのLLZO高速イオン導体の無機充填材を入れてスラリー3を作る。作られた前記三種類のスラリーを室温で10h攪拌して、超音波で1h処理した後にそれぞれ電界紡糸用液体を獲得する。

## 【0040】

ステップ103は：ステップ102により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、アルミ箔に覆われている受信器から正極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は25kVであり、噴口と受信器との距離は10cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25 であり、噴口の注射速度は0.2mL/hであり、噴口の移動速度は15mm/sである。

## 【0041】

ステップ102により得られた前記電界紡糸用液体に対して電界紡糸を行うとき、銅箔に覆われている受信器から負極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVであり、噴口と受信器との距離は5cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25 であり、噴口の注射速度は0.1mL/hであり、噴口の移動速度は30mm/sである。

10

20

30

40

50

## 【0042】

ステップ102により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、負極板に覆われる受信器からナノファイバー電解質膜を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVであり、噴口と受信器との距離は10cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.2mL/hであり、噴口の移動速度は30mm/sである。

## 【0043】

ステップ104は：ステップ103により得られた前記正極板と、前記負極板と、前記ナノファイバー電解質膜を60に設置された乾燥箱の中に置いて5h乾かして、図1の示している順序で組み合わせた後にボタン式電池の芯を作り、ステップ101に記載の前記重合体電解質前駆体を注射器で電池の芯の中にちょうどナノファイバー薄膜と正極板と、負極板を完全に浸けるまで注射して、アルゴンガス雰囲気下で、110の温度で5h反応させて焼きなましした後に電池の芯を作り上げる。

10

## 【0044】

ステップ105は：ステップ104により作り上げられた前記電池の芯を直径が1.8mmの丸い薄片にカッティングした後、80で10kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成型し、冷却した後に正極缶、電池の芯、ガスケット、板パネ、負極缶の順序でボタン式電池を組立て且つ封印して成型したセルを獲得する。

## 【0045】

実施例二

## 【0046】

ステップ201は、50グラムのEOと、10グラムのLiClO<sub>4</sub>と3グラムのトリエトキシビニルシラン難燃剤と、0.1グラムのFeCl<sub>3</sub>開始剤を10mlの炭酸エチレンと、10mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて、重合体電解質前駆体を作る；マイクロ波反応器の中で300Wのマイクロ波工率を加えて60sの重合を引き起こして、重合体電解質を作り上げる。

20

## 【0047】

ステップ202は、ステップ201により作り上げた前記重合体電解質の0.4グラムを4mlのNメチルピロリドンに溶解させて分散液を作る；正極活物質が0.8グラムのマンガン酸リチウムを用いて、導電剤が0.1グラムのアセチレン煤を用いる；負極活物質が0.7グラムのハードカーボンを用いて、導電材が0.15グラムのアセチレン煤を用いて、実施例1における方法によってスラリー1とスラリー2を作る。0.1グラムのステップ201に記載の前記重合体電解質を2mlの炭酸エチレンと2mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて且つ0.1グラムのポリビニルピロリドン分散剤と、0.8グラムのCaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイト電解質無機充填材を添加してスラリー3を作り上げる。得られた前記三種類のスラリーを室温で10h攪拌して、超音波で1h処理した後にそれぞれ電界紡糸用液体を獲得する。

30

## 【0048】

ステップ203は、ステップ202により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、アルミ箔に覆われている受信器から正極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は25kVであり、噴口と受信器との距離は10cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.2mL/hであり、噴口の移動速度は15mm/sである。

40

## 【0049】

ステップ202に得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行うとき、銅箔に覆われている受信器から負極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVであり、噴口と受信器との距離は5cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.1mL/hであり、噴口の移動速度は30mm/sである。

## 【0050】

ステップ202により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、負極板に覆われている受信器からナノファイバー電解質膜を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVであり、噴口と受信器との距離は10cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり

50

、噴口の注射速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動速度は30 mm/sである。

【0051】

ステップ204は：ステップ203により得られた前記正極板と、前記負極板と、前記ナノファイバー電解質膜を60 に設置された乾燥箱で5h乾かして、図1の示している順序で組み合わせた後にボタン式電池の芯を作り上げて、ステップ201により得られた前記重合体電解質前駆体を注射器で電池の芯の中にちょうどナノファイバー薄膜と正極板と、負極板を完全に浸けるまで注射して、アルゴンガス雰囲気下で、マイクロ波反応器の中で300Wのマイクロ波工率を加えて120sの重合を引き起こして、電池の芯を獲得する。

【0052】

ステップ205は：ステップ204により得られた前記電池の芯を直径が1.8mmの丸い薄片にカッティングした後、常温で10 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成型し、冷却した後に正極缶、電池の芯、ガスケット、板パネ、負極缶の順序でボタン式電池を組立て且つ封印して成型したセルを獲得する。

【0053】

実施例三

【0054】

ステップ301は、80グラムのANと、5グラムのLiPF<sub>6</sub>と、5グラムのLiBF<sub>4</sub>と、1グラムのフタル酸ジメチル可塑剤と、0.05グラムのFeCl<sub>3</sub>開始剤を10mlの炭酸エチレンと、10mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて重合体電解質前駆体を作る；マイクロ波反応器の中で500Wのマイクロ波工率を加えて100sの重合を引き起こして、重合体電解質を獲得する。

【0055】

ステップ302は、ステップ301により得られた重合体電解質の0.2グラムを4mlのNメチルピロリドンに溶解させて分散液を作る；正極活物質が0.8グラムのリン酸マンガンリチウムを用い、導電剤が0.1グラムのアセチレン煤を用いる；負極活物質が0.8グラムの天然黒鉛を用い、導電材が0.1グラムのアセチレン煤を用い、実施例1における方法によってスラリー1とスラリー2を作り上げる。0.2グラムのステップ301に記載の前記重合体電解質を2mlの炭酸エチレンと2mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて且つ0.1グラムのポリビニルピロリドン分散剤と、0.8グラムのCaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイト電解質無機充填材を添加してスラリー3を作り上げる。得られた前記三種類のスラリーを室温で10h攪拌して、超音波で1h処理した後にそれぞれ電界紡糸用液体を獲得する。

【0056】

ステップ303は、ステップ302により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、アルミ箔に覆われている受信器から正極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は25kVであり、噴口と受信器との距離は10cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動速度は15 mm/sである。

【0057】

ステップ302により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行うとき、銅箔に覆われている受信器から負極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVであり、噴口と受信器との距離は5cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.1 mL/hであり、噴口の移動速度は30 mm/sである。

【0058】

ステップ302により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行うとき、負極板に覆われている受信器からナノファイバー電解質膜を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVであり、噴口と受信器との距離は10cmであり、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.2 mL/hであり、噴口の移動速度は30 mm/sである。

【0059】

ステップ304は：ステップ303により得られた前記正極板と、前記負極板と、前記ナ

10

20

30

40

50

ノファイバー電解質膜を60に設置された乾燥箱で5時間乾かして、付図1の示している順序で組み合わせた後にボタン式電池の芯を作り上げて、ステップ301により得られた前記重合体電解質前駆体を注射器で電池の芯の中にちょうどファイバー薄膜と正極板と、負極板を完全に浸けるまで注射して、アルゴンガス雰囲気下で、マイクロ波反応器の中で500Wのマイクロ波工率を加えて重合を100s引き起こして、電池の芯を獲得する。

【0060】

ステップ305は：ステップ304により得られた電池の芯を直径が1.8mmの丸い薄片にカッティングした後、常温で10 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成型し、冷却した後に正極缶、電池の芯、ガスケット、板パネ、負極缶の順序でボタン式電池を組立て且つ封印して成型したセルを獲得する。

10

【0061】

実施例四

【0062】

ステップ401は、20グラムのEOと、5グラムのLiClO<sub>4</sub>と、3グラムのトリエトキシビニルシラン難燃剤と、0.01グラムのアゾビスイソブチロニトリル開始剤を10mlの炭酸エチレンと、10mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて重合体電解質前駆体を作る；マイクロ波反応器の中で300Wのマイクロ波工率を加えて重合を300s引き起こして、重合体電解質を獲得する。

【0063】

ステップ402は、ステップ401により得られた前記重合体電解質の0.8グラムを4mlのNメチルピロリドンに溶解させて分散液を作る；正極活物質が0.8グラムのリン酸マンガンリチウムを用いて、導電剤が0.1グラムのアセチレン煤を用いる；負極活物質が0.7グラムのハードカーボンを用いて、導電剤が0.15グラムのアセチレン煤を選び、実施例1における方法によってスラリー1とスラリー2を作り上げる。0.45グラムのステップ401で言及した前記重合体電解質を2mlの炭酸エチレンと2mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて且つ0.05グラムのポリビニルピロリドン分散剤と、0.5グラムのLLZOペロブスカイト電解質無機充填材を添加してスラリー3を作り上げる。且つ得られた前記三種類のスラリーを室温で10h攪拌して、超音波で1h処理した後にそれぞれ電界紡糸用液体1、2、3を獲得する。

20

30

【0064】

ステップ403は、ステップ402により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、アルミ箔に覆われている受信器から正極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は25kVで、噴口と受信器との距離は10cmで、紡糸溶液と環境の温度は25で、噴口の注射速度は0.2mL/hで、噴口の移動速度は15mm/sである。

【0065】

ステップ402により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、銅箔に覆われている受信器から負極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVで、噴口と受信器との距離は5cmで、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.1mL/hで、噴口の移動速度は30mm/sである。

40

【0066】

ステップ402により得られた前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行うとき、負極板に覆われている受信器からファイバー電解質膜を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVで、噴口と受信器との距離は10cmで、紡糸溶液と環境の温度は25であり、噴口の注射速度は0.2mL/hで、噴口の移動速度は30mm/sである。

【0067】

ステップ404は、ステップ403により得られた前記正極板と、前記負極板と、前記ファイバー電解質膜を60に設置された乾燥箱で5時間乾かして、付図1の示している順序で組み合わせた後にボタン式電池の芯が作り上げられて、ステップ401により得られた前記重合体電解質前駆体を注射器で電池の芯の中にちょうどファイバー薄膜と

50

正極板と、負極板を完全に浸けるするまで注射して、アルゴンガス環境のもとで、マイクロ波反応器の中で300Wのマイクロ波工率を加えて重合を300s引き起こして、電池の芯を獲得する。

【0068】

ステップ405は：ステップ404により得られた電池の芯を直径が1.8mmの丸い薄片にカッティングした後、40℃で10 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成型し、冷却した後に正極缶、電池の芯、ガスケット、板バネ、負極缶の順序でボタン式電池を組立て且つ封印して成型したセルを獲得する。

【0069】

実施例5

10

【0070】

ステップ501は、40グラムのEOと、40グラムのMMAと、20グラムのLiPF<sub>6</sub>と、1グラムのフタル酸ジメチル可塑剤と、0.04グラムのアゾビスイソブチロニトリル開始剤を10mlの炭酸エチレン、10mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて重合体電解質前駆体を作る；紫外線固化ランプによつての30Wの作業能率の照射のもとで5min反応して、重合体電解質を作り上げる。

【0071】

ステップ502は、ステップ501により得られた0.4グラムの前記重合体電解質を4mlのN-メチルピロリドンに溶解させて分散液を作る；正極活物質が0.8グラムのリン酸マンガンリチウムを用いて、導電剤が0.1グラムのアセチレン煤を用いる；負極活物質が0.8グラムの天然黒鉛を用い、導電剤が0.1グラムのアセチレン煤を選び、実施例1における方法によつてスラリー1とスラリー2を作り上げる。0.2グラムのステップ501で言及した前記重合体電解質を2mlの炭酸エチレンと、2mlの炭酸ジメチル混合溶剤に溶解させて且つ0.1グラムのポリビニルピロリドン分散剤と、0.8グラムのCaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイト電解質無機充填材を添加してスラリー3を作り上げる。得られた前記三種類のスラリーを室温で10h攪拌して、超音波で1h処理した後にそれぞれ電界紡糸用液体1、2、3を獲得する。

20

【0072】

ステップ503は、ステップ502により得た前記電界紡糸用液体によつて電界紡糸を行い、アルミ箔に覆われている受信器から正極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は25kVで、噴口と受信器との距離は10cmで、紡糸溶液と環境の温度は25℃で、噴口の注射速度は0.2mL/hで、噴口の移動速度は1.5mm/sである。

30

【0073】

ステップ502により得られた前記電界紡糸用液体によつて電界紡糸を行うとき、銅箔に覆われている受信器から負極板を得て、噴口と受信器との間の電圧は20kVで、噴口と受信器との距離は5cmで、紡糸溶液と環境の温度は25℃であり、噴口の注射速度は0.1mL/hで、噴口の移動速度は3.0mm/sである。

【0074】

ステップ502により得られた前記電界紡糸用液体によつて電界紡糸を行い、負極板に覆われている受信器からナノファイバー電解質膜を得て、噴口と、受信器との間の電圧は20kVで、噴口と受信器との距離は10cmで、紡糸溶液と環境の温度は25℃であり、噴口の注射速度は0.2mL/hで、噴口の移動速度は3.0mm/sである。

40

【0075】

ステップ504は、ステップ503により得た前記正極板と、前記負極板と、前記ナノファイバー電解質膜を60℃に設置された乾燥箱の中で5時間乾かし、付図4の示している順序で組み合わせた後にボタン式電池の芯を作り上げて、ステップ501により得られた前記重合体電解質前駆体を注射器で電池の芯の中にちょうどナノファイバー薄膜と正極板と、負極板を完全に浸けるするまで注射して、アルゴンガス環境のもとで、マイクロ波反応器の中で300Wのマイクロ波工率を加えて重合を120s引き起こして、電池の芯を獲得する。

50

## 【0076】

ステップ505は：ステップ504により得られた電池の芯を直径が1.8mmの丸い薄片にカッティングした後、40℃で10 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて成型し、冷却した後に正極缶、電池の芯、ガスケット、板パネ、負極缶の順序でボタン式電池を組立て且つ封印して成型したセルを獲得する。

## 【0077】

図2は本発明の実施例一におけるスラリー1によって作り上げられた電界紡糸繊維薄膜のSEM図である；図2の示しているように、図中の円形球状物は電極活性物であり、正極活性物がある中に均一分布して且つ相互の間には大量な間隔があることを示し、このような構造は重合体電解質前駆体の充填にスペースを提供し、またリチウムイオンの輸送に多くの通路を提供する。

10

## 【0078】

表1は本発明の実施例一、実施例二、実施例三、実施例四と実施例五における電気化学テストと循環性能テストの結果である。

## 【0079】

表一 電気化学テストと循環性能テストの結果表

## 【0080】

	一	二	三	四	五
正極放電の比容量 (mAh/g)	141.3	127.5	118.1	138.1	145.2
100回循環した後の容量の保持率 (%)	97.3	91.2	96.4	98.1	97.5

20

## 【0081】

表一の示しているように、実施例一に対して、図3の示しているように、電池正極の比容量が141.3 mAh/gまで至り、顕著で且つ安定の充電と放電のプラットフォーム電圧を備える；図4の示しているように、100回循環した後に容量の保持率が97.3%に達する。結果により本発明に提供した重合体マトリックス全固体リチウムイオン電池の制作方法で制作した電池は周期的な安定性が良好であり、且つ多様な固体電解質と電極活性物を用いて全固体リチウムイオン電池を作ることに応用できる。

## 【0082】

以上により、本発明の実施例は全固体リチウムイオン電池の作り方を提供した。質量比が10 - 30%の重合体単量体と、1 - 10%のリチウム塩と、0.001 - 5%の開始剤と、0.001 - 5%の添加剤を有機溶剤に溶解させて、重合体電解質を作り上げる；前記重合体電解質によって順に作り上げられた前記重合体正極活物質、前記重合体負極活物質と前記重合体電解質無機充填材を混合して、設定した温度下で攪拌及び超音波震動を行って、電界紡糸用液体を得る；前記電界紡糸用液体によって電界紡糸を行い、電流コレクタに覆われている受信器上で正極板と負極板をそれぞれ作り、前記負極板または前記正極板に覆われている前記受信器上で繊維薄膜を作る；前記正極板と、前記繊維薄膜と前記負極板を順に重ねて電池の芯を作り上げ、前記電池の芯をホットプレス処理して、封印して、形成して、整形と脱気した後に全固体リチウムイオン電池を作り上げる。その作り方はプロセスが簡単で、制作コストが低い。その方法により作られた電池は適合性がよくて、機械強度と安全性が高く、充電と放電の過程には容量の衰耗が少ないことで、容量が多く、安全性と工率が高いことを求める場合に応用できる。

30

40

## 【0083】

本発明の好ましい実施例を説明したけれども、本分野に関わる技術者は基本的な発明する概念を知ると、これらの実施例に対して他の変更と修正ができる。そのために、付随した請求項の意味は好ましい実施例及び本発明範囲のあらゆる変更と修正を含むのである。

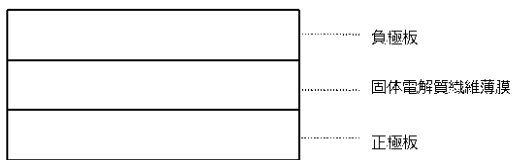
## 【0084】

明らかなように、本分野に関わる技術者は本発明に対して本発明の精神と範囲に違反しない限りいろいろな種類の修改とモデルチェンジができる。その代り、仮にこれらの修正と

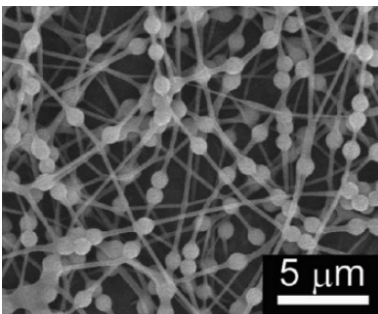
50

モデルチェンジが本発明の請求項及び同列に扱う技術の範囲に属すれば、本発明はこのよ  
うな修正とモデルチェンジを含むことを意図する。

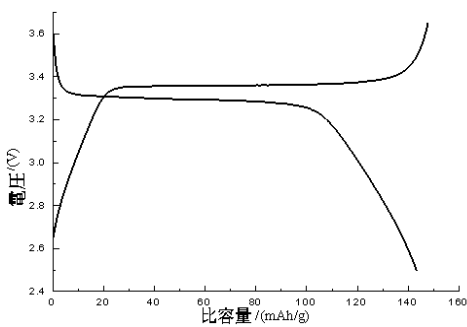
【 図 1 】



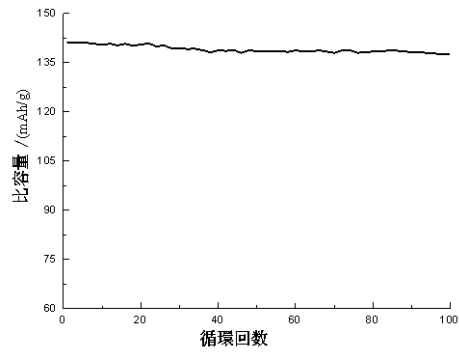
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/525 (2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/587 (2010.01)	H 0 1 M	4/587	
H 0 1 M	4/139 (2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052	

(72)発明者 陳姚  
中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大学城外環西路230号

(72)発明者 鄭文芝  
中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大学城外環西路230号

(72)発明者 劉芝 てい  
中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大学城外環西路230号

(72)発明者 范浩森  
中華人民共和国广东省广州市番禺区广州大学城外環西路230号

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE01  
5H029 AJ02 AJ05 AJ11 AJ12 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AM16  
CJ02 CJ08 CJ12 DJ09 EJ12 HJ00 HJ01 HJ04 HJ14 HJ18  
5H050 AA02 AA07 AA14 AA15 BA16 CA01 CA08 CA09 CB02 CB07  
CB08 DA13 EA23 GA02 GA10 GA12 HA00 HA01 HA04 HA14  
HA18