

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 日本；2002 年 11 月 29 日；特願 2002-348532

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002 年 11 月 29 日；特願 2002-348532

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係與一種使用一層薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池及其製造方法有用。

【先前技術】

在過去，一般都是使用一種不含水之電解溶液做為鋰離子二次電池之電解溶液。最近在日本專利申請公告第2000-067917號上所公佈之一種利用一種聚合本電解質之鋰離子二次電池，業已在業界引起比使用液態電解溶液之鋰離子二次電池更高的注意。

使用一種聚合體電解質之鋰離子二次電池係將一種液態電解質溶液保持在該聚合體電解質之內部，因此，其優點包括：液體外洩的機會不大，產生腐蝕的機會也不大，可防止在兩個電極之間因產生樹狀突現象所導致之短路現象，以及因電池結構非常簡單而可簡化電池之組合製程。

由於該種聚合體電解質的鋰離子電導係數低於僅含有電解溶液之電解質的鋰離子電導係數，故可降低該層聚合體電解質之厚度。但是，因降低聚合體式電解質之厚度而引發一個問題，亦即，其機械強度也隨之降低，而使該薄膜狀聚合體電解質易於斷裂，或在電池生產期間於電池正電極和負電極之間可能產生短路現象之缺點。根據報導，凝膠狀的聚合體式電解質之厚度約在30微米至80微米之間。

為了改善機械強度，在日本第2001-015164號專利申請案件公告中已揭露一種含有鋰離子導電性玻璃陶磁粉之複合

電解質。但是，該專利申請案中所建議之方法，尚未能實現具有厚度在20微米以下之薄膜狀電解質之理想目標。

另有許多其他改良建議，例如，在日本第07-326373號專利申請案公告，即曾提議一種並不採用任何電解質溶液之固態電解質式電池。因為，採用固態電解質之一種鋰離子二次電池並不像需要以任何有機電解質溶液作為該電池之電解質之事實已在以前技術說明，因而並無滲漏溶液及燃燒之風險，所以，乃可提供一種高安度之電池。在採用一種有機電解質溶液之先前技術所製成的電池中，電池的正電極和負電極係經由固態電解質藉由有機電解質溶液建立彼此接觸之關係，因而，在介面內之移動中離子之電阻值並不會導致嚴重問題。不過，如果構成電池之所有正電極，負電極及電解質均係採用固態物質者，則在正電極和該電解質二者介面內的接觸，以及在負電極和該電解質之介面間的接觸即會形成固體之間的接觸，從而所產生的介面電阻值，即會大於先前技術採用電解質溶液所製造之電池的電阻值。因此，固態電解質電池在介面內乃有一較大的電阻值，而有引發極化作用並進而可能引發極化作用，進而限制住鋰離子在各介面內部之移動，從而甚難實現一種因採用上述固態電解質之電池具有大電容量和產生大量輸出之一種電池的預計目標。

因此，本發明的目的之一係提供一種鋰離子二次電池，不僅能解決上述各項問題並含有一薄膜狀電解質層，即使係採用一種固態電解質，該電解質的電阻值亦甚小，因而，

提高電池的容量，高輸出電力，優異之充電及放電特性，並可保證長期使用之穩定性。

【發明內容】

經過仔細研究與多次實驗之後，本發明之發明人已發現一項促成本發明實現之主要事實乃是，在具有某種結晶結構之一種無機物質內，其所含鋰離子之導電性甚高，而且其鋰離子之傳送數為一，如果以這種物質為原料製成一種可在一鋰離子二次電池中採用一種薄膜狀固態電解質時，應可製成一種高性能電池。

依據本發明原理製成的一種鋰離子二次電池，包含一正電極，一負電極，和一固態電解質，而該種薄膜狀固態電解質則含有一種導電性鋰離子無機物質。

該薄膜狀固態電解質最好應該包含一種內含高導電性鋰離子之無機物質，而且最好是一種高導電性鋰離子結晶，玻璃或玻璃陶磁。在本發明所介紹用於一鋰離子二次電池內之薄膜狀固態電解質內，該薄膜狀固態電解質之厚度越薄，鋰離子之移動距離就越短，因而該電池之輸出也會越高。因此，在鋰離子二次電池中之薄膜狀固態電解質之厚度最好低於20微米，甚或低於10微米，而最理想的厚度為5微米以下。

本發明所介紹之鋰離子二次電池中之鋰離子於充電及放電過程中之機動能力，係依該固態電解質之鋰離子導電性和鋰離子傳送數值而定。因此，在本發明所揭露之鋰離子二次電池之薄膜狀固態電解質之鋰離子導電性好能在 10^{-5}

Scm^{-1} 以上。

【實施方式】

在本發明之一種理想具體實例中，其採用之薄膜狀固態電解質，最好含有份量約為總重量40%以上之無機物質。而該種無機物質最好是一種具有導電性離子之結晶，玻璃或玻璃陶磁。該種無機物質最好是呈粉狀形態之無機物質。該種薄膜固態電解質中所含有之上述粉狀無機物質之分子顆粒之平均直徑最好在1.0微米以下，更好的是是在0.5微米以下，而最理想的是在0.3微米以下。

本發明所揭示之鋰離子二次電池內之薄膜狀固態電解質可包含一種聚合體介質中所含有之一種內含鋰離子之導電性粉狀無機物質。該薄膜固態電解質最好應含有一種鋰無機鹽以及含有鋰離子之導電性玻璃陶磁粉。

在本發明所揭示之鋰離子二次電池內之薄膜狀固態電解質，可利用在一種或多種用以製作正電極及/或負電極之電極材料上直接塗敷之方式形成之。

用以製造本發明所揭示且含有一種內含鋰離子導電性無機物質之薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池的方法，包括一項將前述鋰離子導電性無極物質直接塗敷在一種或多種用以製作陽極及(或)陰極之電極材料上的製作步驟。

如以上所述，該層固態電解質薄膜的厚度越薄，其電阻值越低，離子之移動距離也就越短，因而，該電池的輸出電能就會更高。但是，如果該項固態電解質和該電池之其他組件係以獨立且分離製造之方式製成者，則因為材料硬

度以及製造處理方法之不同等因素之影響而使該種固態電解質之製造受到限制。依據本發明所揭示鋰離子二次電池之製造方法，是在一或多種用以製作陽極及(或)陰極之電極材料上直接塗敷的方式形成該層固態電解質，因此並不發生上述單獨分離製作固態電解質時所引發的問題，故而，所形成的固態電解質之厚可能更薄。

另一種形成該層薄膜狀固態電解質之方法，係先行調配成含有鋰離子之導電性晶粒，玻璃或玻璃陶磁之泥狀無機物質，然後將該泥狀無機物質直接塗敷在用以製作陽極及(或)陰極之電極材料上。

將上述泥狀無機物質直接塗敷在用以製作陽極及(或)陰極的電極材料上之方法，可採用浸漬，旋轉塗層，膠帶塗層方式，或採用印刷技術，例如噴墨式或網狀式印刷技術為之。因為，可利用一種黏合劑將上述泥狀及含有鋰離子之導電無機物質散佈在一介質中。無機物質最好是一種晶粒，玻璃及玻璃陶磁。該薄膜狀固態電解質最好能含有相當於其總質量40%之無機物質。

本發明中所採用之鋰離子導電性粉狀物質，最好具有一較高之鋰離子導性，更好的情況，是一種具有化學穩定性的玻璃陶磁。此種具有化學穩定性之粉狀玻璃陶磁之一種特殊範例，乃是將一種 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 母玻璃加熱處理成晶狀之玻璃陶磁粉，且該晶狀玻璃陶磁粉係以含有之 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 為其主要晶相物質。

至於說用以使晶狀，玻璃或玻璃陶磁粉彼此結合成微粒，並進而使這些微粒與構成半導體基片之各個電極之材料，可採用一種有機聚合體材料做為黏合材料。明確言之，可採用之上述聚合體，包括諸如：聚環氧乙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴、氟樹脂、例如：聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯及聚亞乙烯基氟化物、聚醯胺、聚酯以及聚丙烯酸酯，或一種以該種聚合體作為其構成要素之聚合體材料等。具有鋰離子導電性之任一黏(結)合物，或是添加鋰鹽或類似材料之後具有鋰離子導電性之任一種聚合體乃是最理想的黏(結)合物，因為，此種黏(結)合物可改善複合式電解質的導電性。至於說前述之中間體，凡是能夠使上述聚合體在其中分解或分散之任一種有機介質均可採用。

在本發明揭示之鋰離子二次電池中，該薄膜狀固態電解質也可利用將一種鋰離子導電性無機物質直接塗敷在一種電極材料的方式形成之。凡屬目前已知之各種直接塗敷方法，諸如，噴濺法，雷射剝蝕法，及電漿噴撒法等皆可採用。在此種情況下，任一種鋰離子導電性晶體或玻璃或含有該等鋰離子晶體或玻璃之任一種複合材料皆可採用為在任一電極材料上形成一薄膜狀目標材料。

上述具有化學穩定性及較高鋰離子導電性玻璃陶磁材料皆可採用為一目標材料。製作一薄膜時，此種玻璃陶磁有時會變成非結晶物質，但是，在本發明之情況下，如果以熱處理方法對該種非結晶玻璃進行晶化處理過程中析出上述主要晶相時，則不會產生前述之問題。同樣地，用以取

得玻璃陶磁之母玻璃也可被列為是一種目標材料。在本案例中，於形成該薄膜後，執行之晶化處理時，亦可產生上述之主要晶相。將某種無機黏(結)合物質和含有鋰離子導電性晶體，玻璃，或玻璃陶磁粉混合後，並燒結該混合物之方法獲得一種複合式之目標材料。該種玻璃陶粉最好具有鋰離子導電性，更理想的則是應含有 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ 做為其主要晶相。此種玻璃陶磁粉之平均微粒的直徑最好是在5微米以下，而更理想者在3和5之間。所採用之該項無機黏(結)合材料最好一種含有一低熔點無機氧化物之晶狀物質。而該無機黏合物質之含量最好為其總質量之20%。

本發明所揭示採用薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池，其中之正電極，可利用在一片用以當作一正性集電極之鋁箔片上形成一層含有一種轉移金屬氧化物之正電極活性材料之方式製作成該正電極。此一正電極活性材料可採用一種具有能吸收，儲存及釋放鋰(離子)之轉移金屬複合物。例如：可採用含有從錳、鈷、鐵、鎳、鈮、鈮、鋇，鈦等元素中選用之至少一種轉移金屬複合物之一或多種氧化物。如果所選用當作一負電極活性材料中並未含有鋰元素，最好能採用含有鋰元素之一種轉移金屬氧化物。

在本發明所揭示採用薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池內，不僅在該薄膜狀固態電解中採用鋰離子導電性無機物質，也應在該電池之正電極中採用鋰離子導電性無機物質，當作其中之一種離子導電性添加物。至於說用以當作

正電極之鋰離子導電性無機物質，最好採用與該層薄膜狀固態電解質中所採用之含有 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ 當作主要晶相之玻璃陶磁粉為宜。而且此種玻璃陶磁粉之平均微粒直徑，最好設定為5微米以下，或更好的是在3微米以下。

在本發明所揭示採用薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池內，最好能在其正電極內採用一種導電性添加物及(或)一種黏(結)合物添加物。前者，亦即導電性添加物，可採用乙炔黑；而後者，亦即，黏(結)合物，則可採用聚亞乙烯氟化物PVdF。

在本發明所揭示之鋰離子二次電池中，可藉由在一種用以當作一負性集電極之一片銅箔上形成一層含有一種負電極活性材料之方式製作成其負電極。該負電極活性材料，可採用一種能夠吸收，儲存及釋放鋰離子之金屬或合金，諸如：金屬鋰，鋰鋁合金及鋰銅合金，轉移性金屬氧化物，諸如鈦及鈮，及碳類材料，諸如：石墨，活性碳，及介相螺旋碳纖維。

在本發明所揭示之鋰離子二次電池中，鋰離子導電性無機物質不僅可用在該薄膜狀固態電解質中，也可用在負電極中當作離子導電性添加物。前述在負電極中採用之鋰離子導電性無機物質，可採用與前述薄膜狀固態電解質中所採用之相同的一種含有以 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ 當作主要晶相之玻璃陶磁粉。負電極的製作方法，係將一種負電極活性材料和一種離子導電性添加物以及一種黏(結)合物在一種丙酮溶液中加以混合後，再將該混合物塗敷在上述負

性集電極上之方法為之。至於說前述之負電極活性材料，則可採用一般商用石墨即可。

在下列說明中，係參考若干特定範例，用以說明該薄膜狀固態電解質及採用該種電解質之鋰離子二次電池；並參閱若干比較性範例說明本發明所揭示含有薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池的各項優點。應請注意者乃是，本發明之適用範圍並不受限於下列所列舉之各種範例，而應在不偏離本發明精神範圍之原則下，可設計成多種不同的修改方式。

範例

範例 1

正電極之製備

一般商用之鋰鈷氧化物(LiCoO_2)可當作正電極活性材料使用。先將此種正電極活性材料，和用以當作一種導電性添加物之乙炔黑，用以當作一種離子導電性添加物，且含有以 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ 為主要晶相之玻璃陶磁粉，以及用以當作一種黏(結)合物之聚亞乙烯氟化物PVdF一併混合在丙酮溶液中，然後再將此一混合物塗敷在一片厚度在10微米至50微米之間的鋁片上，並在攝氏100度溫度下接受乾燥處理後製作成薄片狀之正電極。其中之玻璃陶磁粉，係採用平均微粒直徑在1.0微米至8微米之間的玻璃陶磁粉。該項微粒直徑係利用一雷射繞射及分散微粒分佈測量裝置測定。

負電極之製備

負電極活性材料係採用一般商用之石墨粉。先將此種負電極活性材料，和製作正電極時用以當作一種離子導電性添加物使用之相同玻璃陶磁粉(亦即，以 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ 為主要晶相，且平均微粒直徑在1.0微米至8微米之間的玻璃陶磁粉)，以及用以當作一種黏(結)合物之聚亞乙烯氟化物PVdF等材料混合在丙酮溶液內，再將此種混合物塗敷在一片以厚度在10微米至50微米之間的一片銅片上，並於溫度攝氏100下接受乾燥處理後製成一片狀之負電極。

薄膜狀固態電解質之製備以及電池之生產

將含有以 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2\cdot x}\text{Si}_y\text{P}_{3\cdot y}\text{O}_{12}$ 為主要晶相，且其平均微粒直徑在0.15微米至0.3微米之間之玻璃陶磁粉，以及添加 LiBF_4 後之聚環氧乙烷成為一種鋰鹽之物質在丙酮溶液中均勻混合。再將該混合物分別塗敷在正電極塗有活性材料之一側以及負電極塗有活性材料之一側，然後將乾燥處理後之丙酮溶液移除，即可在該正電極及負電極之電極材料上直接形成一層薄膜狀固態電解層。其後，該正電極與負電極通過一次輥壓處理程序後，使該兩個電極塗有活性材料之一面彼此接觸在一起，並將其切割成一片面積為40釐米×50釐米大小之薄片。如此，即可製成如圖1所示之一種在正電極2和負電極4之間夾有一層薄膜狀固態電解質3之鋰離子二次電池。此種電池的整體厚度為110微米，而且在該電池內之該層薄膜狀固態電解質之厚度為3微米。

電池之引線分別連接至正電極集電層1和負電極集電層4上，然後，在攝氏25度之溫度下，對電池施以充電及放電

週期之測試，充電完成電壓為4.2伏特，放電完成電壓為3.5伏特。電池放電20個週期過程中之放電容量週期特性曲線如圖2所示。範例1電池之初次放電容量為36.2毫安小時，而放電20個週期後之放電容量為34.1毫安小時，因而，仍可保持初次放電容量之96%以上的容量。

比較性範例1

製造成一個和範例1電池相同的電池，但是，其中並未使用玻璃陶磁粉，而僅採用添加 LiBF_4 後之聚環氧乙烷當作該電池之薄膜狀固態電解質。其充電及放電週期測試之條件與範例1之測試條件相同。其放電20個週期後之放電容量特性曲線圖，如圖2所示。

範例2

正電極活性材料係採用一般商用之鋰鈷氧化物(LiCoO_2)。將此種正電極活性材料，以及範例1中所採用之相同導電性添加物，離子導電性添加物和黏(結)合物放入丙酮溶液中加以混合。並將此一混合物塗敷在一片厚度在10微米至50微米之間的鋁片上，形成一層正電極。之後，將範例中製備該薄膜狀固態電解質時所採用之相同的玻璃陶磁粉和添加鋰鹽後之聚環氧乙烷的混合物塗敷在上述正電極層上，形成一電解質薄層。然後，將範例1中製備負電極時所採用之相同混合物塗敷在該電解質上(其塗敷厚度約為50微米)。之後，將構成負電極集電層之一片銅片附加在該負電極上所塗敷之電解層上。經過在攝氏100度溫度下執行之輥壓處理後，將軋壓後之該組合併切割成一片大小為40釐米

×50釐米的薄片。如此，即可製成在正電極2和負電極4之間夾有一層薄膜狀固態電解質3，且如附圖1所示之一種鋰離子二次電池。此種電池的整體厚度為100微米，而該層薄膜狀固態電解質之厚度約為2微米。由於在上述正電極層，電解質層及負電極層之塗敷過程中並加入未執行乾燥處理之程序，因而，在正電極和該固態電解層之間某些介面部份的正電極層和該固態電解質層是以一種混合關係之狀態存在；而且在負電極層和該固態電解層之間某些介面部份的正電極層和該固態電解質層是以一種混合關係之狀態存在。

電池之導引線係分別連接至正電極集電層1和負電極集電層4上；電池之充電及放電週期測試係在攝氏25度之溫度及恆流0.1毫安/平方釐米，充電完成電壓為4.2伏特，放電電壓為3.5伏特之條件下執行。該項充電及放電測試也是1毫安小時/平方釐米之恆溫執行。

比較性範例2

製成一種和範例2所說明之電池相同之電池，但，其中之薄膜狀固態電解質所採用之材料並非玻璃陶磁粉。電池充電及放電週期測試之測試條件與範例2所設定者相同。範例2和比較性範例2二者之初次放電容量和放電密度0.1 mA/cm²及1 mA/cm²，以及放電20次後之放電容量之測試結果，詳如附表1所列：

附表 1

	範例2		比較性範例2	
	0.1 mAcm^2	1 mAcm^2	0.1 mAcm^2	1 mAcm^2
初次放電容量 (mAh)	39.2	38.8	35.0	32.2
20次週期後之放電 容量(mAh)	36.3	35.1	31.2	26.5

由附表 1 可知，在範例 2 所示電池內，經過一個週期之後的放電容量衰減情形以及因快速充電及放電而發生之放電容量之衰減均較該比較性範例 2 之衰減情形為輕。

範例 3

將一種與圖 1 所示製備正電極時所採用，且以 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 為主要晶相，平均微粒直徑為一主要晶相，平均微粒直徑為 1.0 微米之相同玻璃陶磁粉施加壓軋處理後，利用鋰磷化合物 (Li_3PO_4) 為無機黏(結)合物作成一磁碟片，並對該碟片施以燒結處理後，提供一目標材料。再對該目標材料之外圍及兩側之表面施以研磨及拋光處理後獲得一種直徑為 100 釐平方及厚度為 1 毫米之前述噴濺式目標。

利用一種射頻磁控管噴濺裝置，在一直徑為 20 釐米厚度為 20 微米之鋰鋁合金箔上形成一層薄膜。所獲得之固態電解質的厚度為 0.1 微米。然後，乃在該薄膜狀固態電解質上形成一層 LiCoO_2 正電極薄膜層。所獲得之正電極薄膜層的厚度為 2 微米。在此一正電極薄膜層上形成一層鋁質薄膜當作一層厚度為 0.1 微米之正電極集電層。因為該層固態電解

質和層正電極薄膜均為非結晶形物質，故而乃執行一次攝氏550度高溫之熱處理後即可獲得一厚度約為22微米之薄膜狀電池。隨後，再從此種電池壓印出一直徑為18釐米之碟片，並將其放入一直徑為20釐硬幣形電池內，組合成硬幣式電池。

電池之充電及放電週期測試係在 -20°C ， 25°C 及 80°C 之不同溫度，恆流為 1 mAh/cm^2 ，充電完成電壓為 3.5 V ，及放電完成電壓為 2.5 V 等條件下執行。此外，該硬幣式電池係利用一種 250°C 高溫之回流式焊接處理法將其裝設在一電路基片上，並在 25°C 恆溫下施以類似之(充電及放電)測試。

比較性範例3

將傳統之電解溶液注入不織布內，製成一種電解質後，即可使用此種電解質製造成一種電池。採用範例1中以鋰鋁合金製成之相同負電極，並依照範例1中利用一噴濺裝置在一厚度為10微米之鋁箔上以 LiCoO_2 薄膜所形成之一個陽電極。在該正電極及負電極之間夾放一層由厚度為26微米之不織布作成之分隔層(該分隔層已注入添加 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 鋰鹽之丙烯碳氧化物)，並將三者加壓後使其彼此結合線一整片薄膜後，即可製成一種厚度約為58微米之薄膜狀電池。此外，再依照範例3前述之製程製造出一種硬幣式電池。並依照該範例3說明之相同測試條件，對上述已製成之硬幣式電池執行充電及放電測試。

附表2所列資料係將範例3電池以及比較性範例3電池各

自在各種不同溫度下以及在施以回流式焊接處理後所測得之初次放電容量數值及經過300次放電週期後之放電容量數值成一相互比較對照表：

附表 2

溫度	範例3電池		比較性範例3電池	
	初次放電 容量(mAh)	300次放電週期後 之放電容量(mAh)	初次放電 容量(mAh)	300次放電週期後 之放電容量(mAh)
-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(回流式 焊接處理後)	0.21	0.18	爆裂	

由附表2資料可知，範例3之電池在各種不同溫度環境下具有最佳之放電週期特性，即使在一25°C時，仍可保持室內溫度環境下之大約50%之容量。而比較性範例3之電池，則在執行回流式焊接處理期間內，則發生爆裂之後果，但範例3之電池則於回流焊接處理期間在電能容量方面並未發生重大變化。

範例 4

正電極之製備

依據範例1所採用之方式，在一層鋁金屬作成正電極集電上形成了一個正電極層，但是其正電極活性材料所採用之物質，則為 LiMn_2O_4 。

負電極之製備

負電極之活性材料，係採用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。此種以玻璃陶磁

粉當作一種離子導電性添加物之負電極活性材料，和用以當作一種黏(結)合物之聚亞乙烯氟化物PVdF係在丙酮溶液中相互混合成一種混合物，然後再將此一混合物塗敷在一層以厚度在10微米至50微米之間的銅片製作之一層負電極集電薄膜上，形成一負電極層。然後，立即將該種玻璃陶磁粉以及範例1中用以製作該薄膜狀固態電解質之已添加一種鋰鹽之聚環氧乙烷塗敷在前述負電極層上形成一薄膜狀電解質層。

電池之生產

正電極和負電極兩者該電解質層之一側彼此相互附著，並在100°C之溫度下通過軋壓處理及乾燥處理。正電極層之厚度為60微米，薄膜狀固態電解質層之厚度為3微米，負電極層之厚度為100微米，三者之總厚度為180微米。然後將此一組零件切割成一大小為40×50毫米之薄片，並將引線分別連接至正電極之集電層和負電極之集電層上。電池之充電及放電週期測試係在溫度為25°C，恆流值為0.1 mA/cm²，及充電完成電壓為3.0 V，放電完成電壓為2.2 V之條件下執行。

比較性範例4

製成一種與範例4之電池相同的電池，但是正電極和負電極上之電解質層並非採用玻璃陶磁粉。充電及放電週期測試係在範例4所採用之相同條件下執行。經過20次週期放電後，其放電容量之週期特性曲線圖如附圖3所示。範例4電池之初次放電容量略低於比較性範例4電池之初次放電容

量，但是，範例4電池之週期特性曲線並未顯示很大的衰減，而經過20個週期放電後仍能維持原始容量之98%。

範例5

製成一種與範例4電池相同之電池，並在溫度為25℃，恆流值為0.1 mA/cm²，快速充電及放電電流值為1及3 mA/cm²，充電完成電壓為3.0 V，放電完成電壓為2.2 V之條件下執行充電及放電週期測試。

比較性範例5

玻璃陶磁粉和添加LiBF₄後成為一種鋰鹽之聚環氧乙烷被放入丙酮溶液內均勻混合成一種混合物，然後將此一混合物塗敷在一塊厚度為50微米之鑄板上，並對其施乾燥處理以及壓處理後即可製成一平板形厚度為30微米之一塊固態電解質。沿用範例4之相同方法，先在一片鋁質正電極集電層上形成一層正電極層，並在銅質負電極集電層上形成一層負電極層。並將該正電極層和該負電極層黏附在該固態電解層(離層)上下兩側表面上，再將此組零件輥壓成一塊厚度為210微米之平板狀，即可製成一薄片式電池。之後，再將該電池薄片切割成一塊大小為40×50毫米之平板，並將引線分別連接至正電極集電層上及負電極集電層上。電池之充電放電週期測試，是在範例4所說明之測試條件下執行。範例5電池及比較性範例5電池之初次放電容量以及經過20次充放電週期後之放電容量的特性曲線如附圖所示。

附表 3

充電/放電密度	範例5		比較性範例5	
	初次容量 (mAh)	20週期後之容 量(mAh)	初次容量 (mAh)	20週期後之容 量(mAh)
0.1 mA/cm ²	32.0	31.3	30.8	29.0
1 mA/cm ²	32.0	31.1	25.3	23.1
3 mA/cm ²	31.5	30.3	20.4	16.5

在充電及放電率為 0.1 mAh/cm² 條件下，範例 5 和比較性範例 5 兩者之間的功能並無甚大的差別，但是，當充電及放電密度被提高以便執行快速充電及放電操作時，則由上表中可看出，比較性範例 5 電池即會發生顯著之容量下降現象。此一容量大幅下降之原因，乃係由於在正電極與該固態電解質之間的介面中，以及在負電極與該固態電解質之間的介面中對離子移動之阻力升高之故也。在範例 5 電池中，該固態電解質係直接在電極上形成，因而在電池之電能大量輸出時，仍可維持適當的操作功能。

如以上之說明，本發明所揭示含有薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池具有高輸出及優異之充電及放電週期操作特性之優點。再者，由於本發明揭示之電池並未含有任何有極電解溶液，故而可提供一種比先前技術所製造之電池更安全且更耐用之鋰離子二次電池。

此外，與先前技術所製造之含有會在正電極和固態電解質之間的介面中，或在負電極和電解質之間的介面中產生較大之電子化學阻力之固態電解質之二次電池相比較，本

發明所揭示含有薄膜狀固態鋰離子二次電池，因為係在正，負電極上直接形成該層薄膜狀固態電解質，而使正電極或負電極與電解質之間的介面達到最佳接觸之效果，故可提供一種具有高容量及高輸出特性之電池。

在先前技術所製造之鋰離子二次電池中，存有一項問題，亦即，如果電池內之固態電解質層極薄時，當電池受到外部壓力或電池彎曲變形後，會因電池內部之短路現象導致電路短路之後果。但是，在本發明所揭示含有薄膜狀固態電解質之鋰離子二次電池中，因為該固態電解質內含有大量之無機物質，例如玻璃陶磁粉，故而當電池受到外部壓力時，不會發生內部短路現象。再者，該層薄膜狀固態電解質如果係以噴濺法形成者，則整個固態電解質可全部採用玻璃陶磁材料製成，從而可完全消除發生短路之現象。

【圖式簡單說明】

本說明書隨附之各項附圖中：

圖1所示剖視簡圖係說明本發明所揭示鋰離子二次電池之內部結構；

圖2所示曲線圖係說明隨同範例1及比較性範例1中所示兩種鋰離子二次電池進行充電及放電週期操作時所發生之放電容量的變化情形，及

圖3所示曲線圖係說明隨同範例4及比較性範例4中所示兩種鋰離子二次電池進行充電及放電週期操作時所發生之放電容量的變化情形。

【圖式代表符號說明】

- | | |
|---|----------|
| 1 | 正電極集電層 |
| 2 | 正電極 |
| 3 | 薄膜狀固態電解質 |
| 4 | 負電極 |
| 5 | 負電極集電層 |

伍、中文發明摘要：

一種鋰離子二次電池，包括一正電極，一負電極，以及一含有鋰離子導電性無機物質之一薄膜狀固態電解質。該薄膜狀固態電解質之厚度為20微米以下，係直接形成在正電極及(或)負電極所使用之一或多數電極材料之上。該薄膜狀固態電解質所含鋰離子之電導係數為 10^{-5} Scm^{-1} 以上，而且所含有之粉狀鋰離子導電性無機物質之含量約佔-聚合體介質重量之40%。該粉狀無機物質之平均粒徑為0.5微米以下。依據該種鋰離子二次電池製造方法該薄膜狀固態電解質之形成，是將鋰離子導電性無機物質以直接塗敷在用以製造該電池正電極及(或)負電極之一或多數電極材料上之方式為之。

陸、英文發明摘要：

A lithium ion secondary battery includes a positive electrode, a negative electrode and a thin film solid electrolyte including lithium ion conductive inorganic substance. The thin film solid electrolyte has thickness of $20 \mu\text{m}$ or below and is formed directly on an electrode material or materials for the positive electrode and/or the negative electrode. The thin film solid electrolyte has lithium ion conductivity of 10^{-5} Scm^{-1} or over and contains lithium ion conductive inorganic substance powder in an amount of 40 weight % or over in a polymer medium. The average particle diameter of the inorganic substance powder is $0.5 \mu\text{m}$ or below. According to a method for manufacturing the lithium ion secondary battery, the thin film solid electrolyte is formed by coating the lithium ion conductive inorganic substance directly on the electrode material or materials for the positive electrode and/or the negative electrode.

拾壹、圖式：

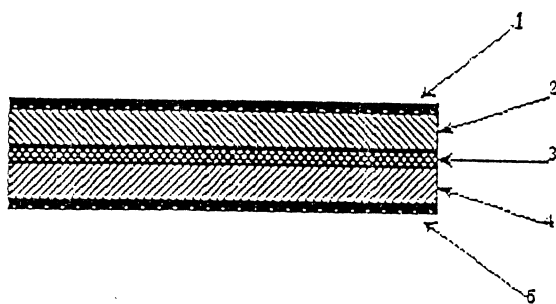


圖1

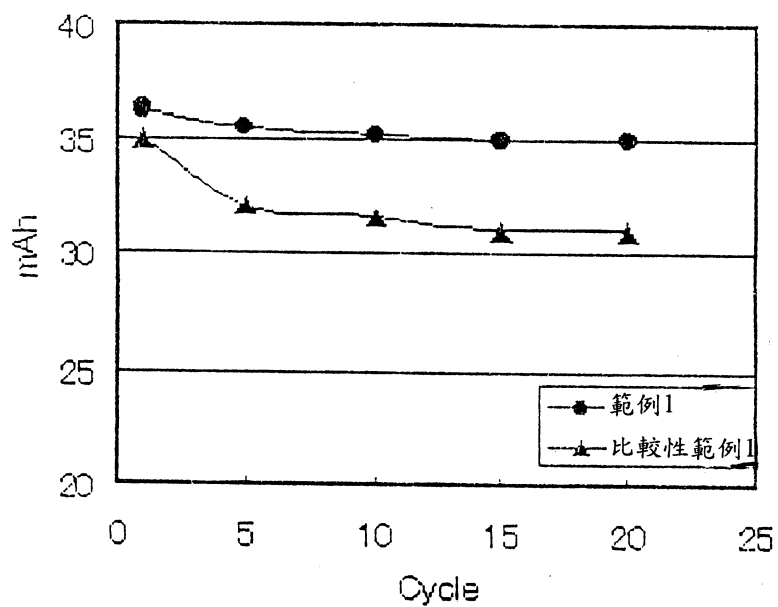


圖2

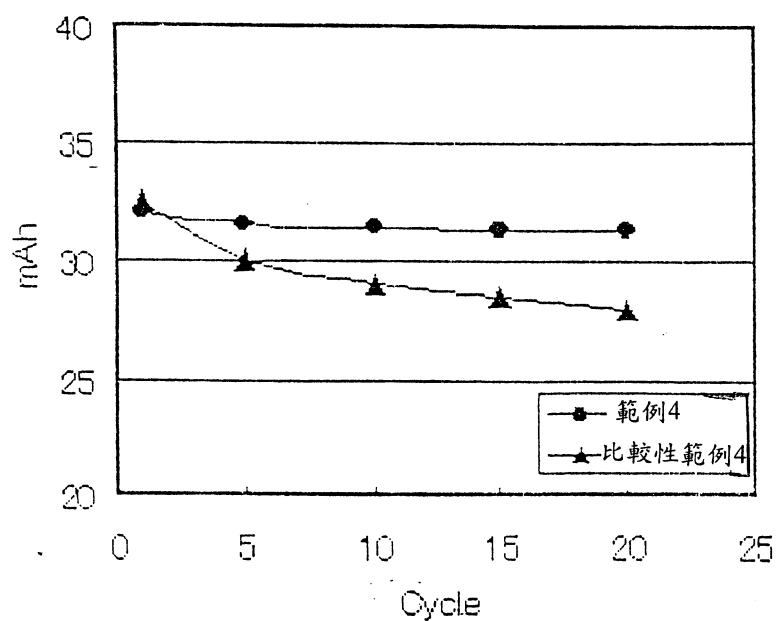


圖3

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|---|----------|
| 1 | 正電極集電層 |
| 2 | 正電極 |
| 3 | 薄膜狀固態電解質 |
| 4 | 負電極 |
| 5 | 負電極集電層 |

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

發明專利說明書

中文說明書替換本(95年7月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：092133045

※申請日期：92.11.25

※IPC分類：H01M10/48

壹、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池及其製造方法

LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND A METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME

貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商小原股份有限公司

KABUSHIKI KAISHA OHARA

代表人：(中文/英文)

油谷 純正

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣相模原市小山 1-15-30

1-15-30, OYAMA, SAGAMIHARA-SHI, KANAGAWA-KEN, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

印田 靖

INDA, YASUSHI

住居所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣相模原市小山 1-15-30 小原股份有限公司

C/O KABUSHIKI KAISHA OHARA 1-15-30, OYAMA,
SAGAMIHARA-SHI, KANAGAWA-KEN, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

拾、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池，其含有一正電極，一負電極及一固態電解質，該固態電解質係形成為薄膜狀，其含有鋰離子導電性無機物質，
其中上述薄膜狀固態電解質的厚度為20微米以下。
2. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質係直接在用於正電極及/或負電極之一或多種電極材料上形成。
3. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質之鋰離子導電係數為 10^{-5} Scm^{-1} 以上。
4. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質所含無機物質之含量佔重量百分之四十以上。
5. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該無機物質係一鋰離子導電性晶體。
6. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該無機物質係一鋰離子導體性玻璃。
7. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該無機物質係一鋰離子導電性玻璃陶磁。
8. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，其中該無機物質係一粉狀無機物質。
9. 如申請專利範圍第8項之鋰離子二次電池，其中該無機物質粉係一鋰離子導電性玻璃陶磁粉。
10. 如申請專利範圍第8項之鋰離子二次電池，其中該無機物

質粉之平均粒徑為1.0微米以下。

11. 如申請專利範圍第8項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質含有在一聚合體介質內之一鋰離子導電性粉狀無機物質。
12. 如申請專利範圍第8項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質含有在一聚合體介質內之鋰無機鹽，和鋰離子導電性玻璃陶磁粉。
13. 如申請專利範圍第2項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質係直接塗敷在一或多數用以製作正電極及/或負電極之電極材料上形成。
14. 如申請專利範圍第2項之鋰離子二次電池，其中該薄膜狀固態電解質是將直接塗敷在用以製作正電極及/或負電極之一或多數電極材料上所形成之一非結晶層加以結晶化處理後所形成者。
15. 如申請專利範圍第1項之鋰離子二次電池，包含一正電極，一負電極以及一固態電解質，其中該正電極及/或負電極，含有鋰離子導電性無機物質粉。
16. 如申請專利範圍第15項之鋰離子二次電池，其中在正電極及/或負電極中所含上述無機物質粉之平均粒徑為3微米以下。
17. 一種用以製造一鋰離子二次電池之方法，該電池含有一薄膜狀固態電解質，其含有一鋰離子導電性無機物質，該方法包括一形成該薄膜狀固態電解質之步驟，該步驟係將上述鋰離子導電性無機物質直接塗敷在用以製作正

電極及(或)負電極之一或多數電極材料上。

18. 如申請專利範圍第17項之用以製造一鋰離子二次電池之方法，該方法包括一用以製備含有該鋰離子導電性無機物質之泥狀物之步驟，以及一將該泥狀物直接塗敷在用以製作正電極及(或)負電極之一或多數電極材料上以便形成該薄膜狀固態電解質之步驟。
19. 如申請專利範圍第17項之用以製造一鋰離子二次電池之方法，該方法包括一將上述鋰離子導電性無機物質直接塗敷在用以製作正電極及(或)負電極之一或多數電極材料上以便形成一非結晶層之步驟，以及一將該非結晶層加以結晶化處理以形成該薄膜狀固態電解質之步驟。