

公告
發明專利說明書

99年12月3日 修正補充

中文說明書替換本(99年12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：095131147

※ 申請日期：95.8.24

※IPC 分類：H01M 10/36

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池及其固體電解質

LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND SOLID ELECTROLYTE
THEREFOR

二、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

OHARA INC.

代表人：(中文/英文)

油谷 純正

YUTANI, SUMIMASA

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丁目15番30號

15-30, OYAMA 1-CHOME, SAGAMIHARA-SHI, KANAGAWA 229-
1186, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

印田 靖

INDA, YASUSHI

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005年08月31日；特願2005-251266

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種主要適合用於鋰離子二次電池中之固體電解質及一種包含此固體電解質之鋰離子二次電池。

【先前技術】

在過去，鋰離子二次電池中通常使用電解質，其中被稱作隔離物之具微孔之薄膜由無水電解溶液浸漬。使用由聚合物製成之聚合物電解質之鋰離子二次電池(聚合物電池)近來已獲得比此種基於液體之電解質更多的關注。

此聚合物電池使用製成為凝膠形式之電解質，其中聚合物由液體電解溶液所浸漬。因為其保持液體電解溶液於聚合物中，所以其具有以下優點：幾乎沒有液體洩漏之可能性，且因此改良了電池之安全性；及其在採用電池之組態時更為自由。

因為此種聚合物電解質之鋰離子導電率低於僅含電解溶液之電解質，所以已發生減小聚合物電解質之厚度的實踐。然而，在厚度減小之此種聚合物電解質中已產生問題：由於其機械強度降低，在電池之製造過程中，聚合物電解質變得容易斷裂，從而在正電極與負電極之間產生短路。

因此，如日本專利公開案第06-140052號所揭示，已提議藉由將無機氧化物(諸如氧化鋁)添加至電解質來提供固體電解質且藉此增加其機械強度。亦已提議除氧化鋁外之無機氧化物，諸如矽石及鋁酸鋰，作為此種無機氧化物。

然而，將諸如氧化鋁之無機氧化物添加至固體電解質導致電解質中之鋰離子導電率顯著降低的問題。此外，當在包含此固體電解質之鋰離子二次電池中重複充電及放電時，電解質與此種無機氧化物反應，從而導致鋰離子二次電池之充電放電循環特性惡化。

亦已提議將無機固體電解質用作鋰離子二次電池之電解質之全固體電池(all solid battery)。全固體電池在其安全性方面係優良的，因為其不使用易燃的有機溶劑(諸如電解溶液)且因此不存在液體洩漏或燃燒之危險。然而，在全固體電池中，其正電極、電解質及負電極全部係由固體製成，且因此難以實現此等組件之每一者間的緊密接觸，且因此界面電阻會增大。在此狀況下，由於對鋰離子穿過電極與電解質之間的界面之抗遷移性過大而難以達成具有高輸出之電池。

本發明之一目的為：解決在實現一固體電解質及併有該固體電解質之鋰離子二次電池時歸因於低鋰離子導電率的問題，及提供一固體電解質，該固體電解質具有高的電池容量及一極佳的充電放電特性而不使用電解溶液，且藉此可在長時段內穩定地使用、且易於在工業生產中製造及處理。

本發明之另一目的為提供一使用此固體電解質之鋰離子二次電池。

【發明內容】

本發明之發明者對可用於鋰離子二次電池的各種電解質

進行的研究及實驗已得出已導致本發明之發現：藉由形成呈薄片形式之具有一特定組合物之鋰離子導電玻璃陶瓷粉末以及一特定組合物之離子導電有機聚合物的固體複合電解質，可達成一明顯比習知聚合物電解質高的鋰離子導電率。在將此固體電解質用作鋰離子二次電池之電解質的狀況下，亦已發現：藉由改變正電極及負電極側上之電解質之類型及特性來層壓電池，與先前技術之固體電解質型電池相比，可實現高輸出及容量及改良的充電及放電循環特性。

一用於達成本發明之上述目的之電解質具有至少兩個層之層壓板，且層壓板之最厚層包含鋰離子導電性晶體。

在本發明之一態樣中，一固體電解質具有至少兩個層之層壓板，層壓板中之最厚層包含鋰離子導電性晶體。

在本發明之另一態樣中，層壓電解質之最厚層包含50質量%或以上的鋰離子導電性晶體。

在本發明之另一態樣中，層壓電解質之厚度為200 μm 或以下。

在本發明之另一態樣中，包含鋰離子導電性晶體之電解質層之厚度為150 μm 或以下。

在本發明之另一態樣中，不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質層之厚度為50 μm 或以下。

在本發明之另一態樣中，不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質層包含30質量%或以下之

量的鋰離子導電性晶體。

在本發明之另一態樣中，鋰離子導電性晶體具有 10^{-4}Scm^{-1} 或以上的離子導電率。

在本發明之另一態樣中，層壓板之最厚層中所含之鋰離子導電性晶體為具有 $20\text{ }\mu\text{m}$ 或以下之平均粒子直徑之粉末。

在本發明之另一態樣中，鋰離子導電性晶體為 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 。

在本發明之另一態樣中，層壓板之最厚層包含鋰離子導電玻璃陶瓷。

在本發明之另一態樣中，層壓板之最厚層包含60質量%或以上之量的鋰離子導電玻璃陶瓷。

在本發明之另一態樣中，層壓電解質之厚度為 $200\text{ }\mu\text{m}$ 或以下。

在本發明之另一態樣中，包含鋰離子導電玻璃陶瓷之電解質層之厚度為 $150\text{ }\mu\text{m}$ 或以下。

在本發明之另一態樣中，不含鋰離子導電玻璃陶瓷或僅含少量鋰離子導電玻璃陶瓷之電解質層之厚度為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 或以下。

在本發明之另一態樣中，不含鋰離子導電玻璃陶瓷或僅含少量鋰離子導電玻璃陶瓷之電解質層包含30質量%或以下之量的鋰離子導電玻璃陶瓷。

在本發明之另一態樣中，鋰離子導電玻璃陶瓷具有 10^{-4}Scm^{-1}

或以上的離子導電率。

在本發明之另一態樣中，層壓板之最厚層中所含之鋰離子導電玻璃陶瓷為具有20 μm或以下之平均粒子直徑之粉末。

在本發明之另一態樣中，層壓電解質之離子導電率為 10^{-5}Scm^{-1} 或以上的離子導電率。

在本發明之另一態樣中，鋰離子導電玻璃陶瓷之主要晶相為 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 。

在本發明之另一態樣中，鋰離子導電玻璃陶瓷包含以莫耳%計之以下成分：

Li_2O	12~18%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	5~10%
$\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$	35~45%
SiO_2	1~10%及
P_2O_5	30~40%。

在本發明之另一態樣中，層壓電解質之最厚層沒有會阻礙離子傳導之孔或晶粒邊界。

在本發明之另一態樣中，提供一包含上述固體電解質之鋰離子二次電池。

在本發明之另一態樣中，提供一鋰離子二次電池，該鋰離子二次電池在其正電極及負電極中包含與固體電解質中所含之玻璃陶瓷及有機聚合物相同的玻璃陶瓷及有機聚合物。

根據本發明，可提供一固體電解質，其不使用電解溶液而具有高鋰離子導電率、且易於由自身處理。藉由使用層壓電解質，可減小電解質與電極之間的距離，藉此可提供一具有高電池容量及高輸出之鋰離子二次電池。與先前技術之鋰離子二次電池相比，本發明之鋰離子二次電池不含有機電解溶液，且因此沒有液體洩漏或燃燒之可能性，藉此可提供一安全電池。此外，由於沒有液體洩漏或燃燒之可能性，本發明之鋰離子二次電池具有改良的耐熱溫度、且可於相對高的溫度下使用。

【實施方式】

現將參看以下附圖對本發明之實施例之模式加以詳細描述。

在本發明之層壓固體電解質用作電池之狀況下，因為鋰離子之遷移距離較短所以本發明之層壓固體電解質隨其變薄而得出具有較高輸出之電池，且可確保每單位體積之寬電極區域得出具有高容量之電池。因此，用作固體電解質之層壓電解質之厚度較佳為200 μm 或以下，且更佳為150 μm 或以下，且最佳為120 μm 或以下。層壓電解質層經組態以呈現一含有大量鋰離子導電性晶體之固體電解質層與一不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質層的層壓形狀。經製成為含有大量鋰離子導電性晶體之電解質具有高鋰離子導電率以及高強度，但其難以接觸正電極及負電極(固體)，從而導致大的界面電阻。不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質

可充分接觸固體正電極及負電極，以在藉由加熱、擠壓或類似方法處理其時形成良好之接觸界面。然而，因為其強度低，所以較薄層更可能在電極之間產生短路，且有必要在單層之狀況下提供足夠之厚度。

因此，若將與電極具有良好接觸界面之電解質層形成於含有大量鋰離子導電性晶體之固體電解質層上，則與正電極或負電極之接觸界面將係良好的。

即使使用可與玻璃陶瓷反應之電極材料(玻璃陶瓷與電極材料直接接觸)，將不含鋰離子導電性晶體之非反應性電解質選擇性地形成於含有玻璃陶瓷之電解質上將有可能防止鋰離子導電性晶體與電極之間的反應、且形成無效能惡化之電池。

因此，本發明之電解質係藉由層壓至少兩個或兩個以上之層而組態。另外，可能將含有鋰離子導電性晶體之層安置在中央以製成三層組態，不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質層被分別安置在正電極側及負電極側上，以便將正電極側上之層及負電極側上之層分別組態為適合於正電極側及負電極側。另外，可採用具有三或三個以上之層的層壓結構。

不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質層與電極之間的接觸界面係良好的，但與含有大量鋰離子導電性晶體之固體電解質層相比，鋰離子導電率將變得不利。因此，整體地從層壓電解質之鋰離子導電率以及強度之觀點看，含有大量鋰離子導電性晶體之固體電解

質層較佳為最厚層，而不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體之電解質層有利地較薄。下文中將具體描述個別電解質層之較佳厚度。

因為由於鋰離子之較短遷移距離而可自較薄層得出具有高輸出之電池，所以含有大量鋰離子導電性晶體(諸如鋰離子導電玻璃陶瓷)之固體電解質層之厚度較佳為150 μm 或以下，更佳為100 μm 或以下，且最佳為50 μm 或以下。

另外，因為由於鋰離子之較短遷移距離而可自較薄層得出具有高輸出之電池，且因為與含有大量鋰離子導電性晶體之固體電解質層相比，離子導電率低，所以不含鋰離子導電性晶體或僅含少量鋰離子導電性晶體(諸如鋰離子導電玻璃陶瓷)之電解質層之厚度較佳為50 μm 或以下，更佳為30 μm 或以下，且最佳為10 μm 或以下。

鋰離子二次電池中充電放電時的鋰離子遷移率取決於鋰離子導電率以及電解質之鋰離子傳遞數目，且因此具有高鋰離子導電率之物質較佳用於本發明之層壓固體電解質。

鋰離子導電性晶體之離子導電率較佳為 $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，更佳為 $5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，最佳為 $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上。

在形成具高離子導電率之含有鋰離子導電性晶體之電解質時，少量晶體不為固體電解質提供任何鋰離子導電率。另一方面，太大量晶體將使作為黏合劑之有機聚合物之含量減少，從而使晶體與有機聚合物之間的黏著力減弱、使晶體之間的鋰離子遷移率惡化且使強度降低。因此，本發

明之固體電解質中鋰離子導電性晶體之最低含量較佳為50質量%，更佳為55質量%，且最佳為60質量%。另外，本發明之固體電解質中鋰離子導電性晶體之最高含量較佳為95質量%，更佳為90質量%，且最佳為80質量%。

此處，可使用具有具鋰離子傳導性之鈣鈦礦結構之晶體（諸如LiN、LISICON族及 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ ）、具NASICON型結構之 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 及包含彼等晶體之玻璃陶瓷，作為鋰離子導電性晶體。詳言之，包含NASICON型結構晶體之沈積物之玻璃陶瓷沒有會阻礙離子傳導之孔或晶粒邊界，且因此具高離子傳導性，且化學穩定性上極佳，此使其更佳。

另外，除玻璃陶瓷外，可指定上述晶體之單晶作為沒有會阻礙離子傳導之孔或晶粒邊界之材料，但因為其製造困難且成本高，所以最佳使用鋰離子導電玻璃陶瓷。

此處，阻礙離子傳導之孔或晶粒邊界在本發明中係指干擾離子導電率之因素，諸如使含有鋰離子導電性晶體之整個無機物之導電率相對於無機物中鋰離子導電性晶體自身之導電率降低至10%或以下的孔或晶粒邊界。

另外，含有大量鋰離子導電性晶體（諸如鋰離子導電玻璃陶瓷）之固體電解質層之離子導電率較佳為 $1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，更佳為 $5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，且最佳為 $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上。

因為層壓電解質之較高離子導電率使鋰離子傳導更快且得出高輸出電池，所以層壓電解質之離子導電率較佳為 $1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，更佳為 $5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，且最佳

為 $1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上。

另一方面，使用藉由壓碎鋰離子導電性晶體或玻璃陶瓷而獲得之粉末作為本發明之固體電解質層中將含有的具有高離子導電率之鋰離子導電性晶體或玻璃陶瓷粉末。從固體電解質之離子導電率及機械強度之觀點看，此種鋰離子導電性晶體或玻璃陶瓷粉末較佳應均勻分散於固體電解質中。為增強此種粉末之分散並達成固體電解質之所要厚度，鋰離子導電性晶體或玻璃陶瓷粉末之平均粒子直徑應較佳為 $20 \mu\text{m}$ 或以下，更佳為 $15 \mu\text{m}$ 或以下，且最佳為 $10 \mu\text{m}$ 或以下。

上述鋰離子導電性晶體為 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)。x 及 y 較佳為 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 且最佳為 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 < y \leq 0.4$ 。另外，上述鋰離子導電玻璃陶瓷係藉由熱處理 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 母玻璃以結晶所製成，且具有 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 之主要晶相。x 及 y 應較佳為 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ ，且最佳為 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 < y \leq 0.4$ 。

現將具體描述構成鋰離子導電玻璃陶瓷之個別成分以莫耳%計之組合物比率及其效應。

Li_2O 成分係用於提供 Li^+ 離子載體，且因此提供鋰離子導電率之必不可少之成分。為達成良好的離子導電率，此成分之最低含量應較佳為 12%，更佳為 13%，且最佳為 14%。此成分之最高含量應較佳為 18%，更佳為 17%，且最佳為 16%。

Al_2O_3 成分對改良母玻璃之熱穩定性有效，且對提供 Al^{3+} 離子作為上述晶相中之固體溶液亦有效，且因此改良鋁離子導電率。為達成此等效應，此成分之最低含量應較佳為5%，更佳為5.5%，且最佳為6%。然而，若此成分之含量超過10%，則使玻璃之熱穩定性惡化而非改良，且使玻璃陶瓷之離子導電率下降。因此，此成分之最高含量應較佳為10%，更佳為9.5%，且最佳為9%。

TiO_2 成分有助於形成玻璃且亦構成上述晶相。在玻璃及上述晶體兩者中，該成分之兩種形式可不斷地彼此替換。為了玻璃化，必須存在該等形式之至少一者，為了上述晶相自玻璃沈積為一主相，且藉此改良離子導電率，該成分之最低含量應較佳為35%，更佳為36%，且最佳為37%。該成分之最高含量應較佳為45%，更佳為43%，且最佳為42%。

SiO_2 成分對改良母玻璃之熔融特性及熱穩定性有效且對提供可溶解於上述晶相中之 Si^{4+} 離子有效，且藉此改良鋁離子導電率。為充分達成此等效應，此成分之最低含量應較佳為1%，更佳為2%，且最佳為3%。然而，若此成分之含量超過10%，則使玻璃陶瓷之離子導電率降低而非改良。因此，此成分之最高含量應較佳為10%，更佳為8%，最佳為7%。

P_2O_5 成分係作為玻璃形成劑之必不可少之成分，且亦構成上述晶相。若此成分之含量小於30%，則難以使其玻璃化。因此，此成分之最低含量應較佳為30%，更佳為

32%，且最佳為33%。若此成分之含量超過40%，則難以自玻璃沈積上述晶相。因此，此成分之最高含量應較佳為40%，更佳為39%，且最佳為38%。

在上述組合物中，可藉由澆鑄熔融玻璃而容易地獲得玻璃，且藉由熱處理此玻璃而獲得，且具有上述晶相之玻璃陶瓷展示出高鋰離子導電率。

除上述組合物外，在具有類似於上述晶體結構之晶體結構之玻璃陶瓷中， Al_2O_3 及 TiO_2 可分別由 Ga_2O_3 及 GeO_2 部分或全部替換。在製造玻璃陶瓷時，可添加少量其他材料以降低熔點或在不曾使離子導電率惡化之範圍內改良玻璃之穩定性。

除 Li_2O 以外，玻璃陶瓷之組合物最好含有盡可能少的鹼金屬，諸如 Na_2O 、 K_2O 及其類似物。由於鹼性離子之混合效應，玻璃陶瓷中存在的此等成分將阻礙鋰離子之傳導至較低導電率。

將硫添加至玻璃陶瓷組合物會稍微改良鋰離子導電率，但會降低化學耐久性及穩定性，因此最好含有盡可能少的硫。

玻璃陶瓷之組合物最好含有盡可能少的諸如Pb、As、Cd、Hg及其類似物之成分，因為該等成分可能危害環境及人體。

從當離子導電有機聚合物用於電池中時，可增加每體積之電池容量，且該聚合物因其可撓性而可形成為各種形狀之觀點看，離子導電有機聚合物(本發明之包含鋰離子導

電玻璃陶瓷之固體電解質之一組成部分)在與玻璃陶瓷組合時較佳應形成為可撓薄片形式。

為將離子導電率賦予有機聚合物，將任何適合之鋰鹽溶解於供使用的有機聚合物中。為此目的，較佳使用可溶解於有機聚合物中、且使鋰離子解離之鋰鹽。該等鋰鹽包括(例如) LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSO_3CH_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、有機離子型聚硫醚及 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_2]$ 。

若固體電解質中所含之有機聚合物完全不具離子導電性而是絕緣材料，則其與具有高離子導電率之玻璃陶瓷之組合不產生具有高離子導電率之固體電解質。因此，有機聚合物需具有離子導電率，其應較佳為 $1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，更佳為 $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上，且最佳為 $1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 或以上。

為達成有機聚合物之上述離子導電率，有機聚合物應較佳為聚氧化乙烯，或聚氧化乙烯與另一有機聚合物之共聚物、交聯結構或混合物。在單獨使用有機聚合物時，若其分子量較小，則可增加離子導電率，但在此狀況下，其強度減弱且聚合物變為凝膠)，結果其變得難以用普通方式處理。相反，當其分子量較大時，其強度得以改良，但離子導電率顯著惡化。與單獨使用有機聚合物對比，使用複數種聚合物致能藉由選擇所含有機聚合物之類型、大小及結構來控制包括離子導電率及強度之特性，藉此可實現能夠易於處理且具有極佳離子導電率之有機聚合物的產生。

聚氧化乙烯在執行為固體電解質中所主要包含之有機聚合物提供高離子導電率之功能上係重要的。上述另一有機聚合物主要執行為有機聚合物提供高強度之功能。該另一聚合物應較佳為選自(例如)聚氧化丙烯、聚烯烴、氟樹脂(諸如聚(四氟乙烯)、聚(三氟氯乙烯)、聚偏氟乙烯、聚醯胺、聚酯、聚丙烯酸酯、丙烯基丙三基醚或聚甲基丙烯酸酯中之至少一者。

如上所述，當具高導電率之鋰離子導電玻璃陶瓷併入電解質中時，若其量較少，則固體電解質將不能充分展示玻璃陶瓷之高鋰離子導電率。相反，若其量過大，則作為黏合劑之有機聚合物之含量將變小，結果：玻璃陶瓷對有機聚合物之黏著力變弱，玻璃陶瓷塊(mass)之間鋰離子之遷移率減小，且固體電解質之強度亦減小。由於此原因，本發明之固體電解質中之鋰離子導電玻璃陶瓷之最低含量應較佳為60質量%，更佳為65質量%，且最佳為70質量%。其最高含量應較佳為95質量%，更佳為90質量%，且最佳為80質量%。

另外，不含鋰離子導電玻璃陶瓷或僅含少量鋰離子導電玻璃陶瓷之電解質層具有比含有上述玻璃陶瓷之固體電解質層低的鋰離子導電率，且因此必須使其更薄。

對於不含玻璃陶瓷粉末或僅含少量玻璃陶瓷粉末之此電解質而言，可使用添加了上述固體電解質層中所含之鋰鹽的有機聚合物。

不含鋰離子導電性晶體或鋰離子導電玻璃陶瓷或僅含少

量該晶體或玻璃陶瓷之電解質層中鋰離子導電性晶體或鋰離子導電玻璃陶瓷的含量最好為30質量%或以下。30質量%或以上之含量將使電解質硬化以增加強度，但其與其他電解質及其他電極之接觸及黏著強度將減小，從而使得不能形成良好之接觸界面。該含量較佳為25%或以下。

本發明詳細說明如上所述之鋰離子導電性晶體或玻璃陶瓷或有機聚合物之組態，且藉此使得可得出具有良好離子導電率之固體電解質。

可使用一可對鋰離子充電及放電之過渡金屬化合物作為用於本發明之鋰離子二次電池之正電極材料的活性材料。舉例而言，可使用選自由錳、鈷、鎳、鈮、鈮、鉬及鈦組成之群的至少一過渡金屬氧化物。因為大多數活性材料幾乎不具有電子導電率及離子導電率，所以應較佳使用電子傳導添加劑及離子傳導添加劑。該等電子傳導添加劑包括(例如)導電的碳、石墨、碳纖維、金屬粉末、金屬纖維及導電聚合物。該等離子傳導添加劑包括(例如)一種包括離子導電玻璃陶瓷及離子導電聚合物之物質。應較佳以在3至35質量%之範圍內、更佳在4至30質量%之範圍內，且最佳在5至25質量%之範圍內之量將此等電子傳導添加劑及離子傳導添加劑添加至正電極材料。

作為用於本發明之鋰離子二次電池中所使用之負電極材料的活性材料，金屬鋰、合金(諸如可對鋰離子充電及放電之鋰鋁合金、鋰鈹合金)、過渡金屬氧化物(諸如鈦及鈮)及碳材料(諸如石墨)可能較佳。在活性材料之電子導電率

不良之狀況下，應較佳使用(例如)導電的碳、石墨、碳纖維、金屬粉末、金屬纖維及電子導電聚合物作為電子傳導添加劑。應較佳添加離子導電玻璃陶瓷及離子導電聚合物作為離子傳導添加劑。應較佳以在3至35質量%之範圍內、更佳在4至30質量%之範圍內，且最佳在5至25質量%之範圍內之量將此等電子傳導添加劑及離子傳導添加劑添加至負電極材料。

添加至正電極及負電極之離子導電玻璃陶瓷及離子導電聚合物較佳應與固體電解質中所含之玻璃陶瓷及有機聚合物相同。若其相同，則使電解質及電極中所含之聚合物中的離子移動機制標準化，且因此離子可在電解質與電極之間平滑地移動，使得可提供具有較高輸出及較高容量之電池。

[實例]

現將對包含鋰離子導電玻璃陶瓷及鋰離子導電有機聚合物之固體電解質之特定實例及使用根據本發明製成之該固體電解質之鋰離子二次電池加以描述。為了解釋包含鋰離子導電玻璃陶瓷及鋰離子有機聚合物之固體電解質的本發明之實例及使用根據此實例製成之該固體電解質之鋰離子二次電池之優點，現將對比較實例加以描述。然而，本發明不限於此等實例，而可在本發明之精神及範疇內進行修改。

[實例1]

(鋰離子導電玻璃陶瓷之製備)

將原料 H_3PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 及 TiO_2 稱重並均勻混合以製成以氧化物計(on oxide basis)按莫耳%表示的 35.0% P_2O_5 、7.5% Al_2O_3 、15.0% Li_2O 、38.0% TiO_2 及 4.5% SiO_2 之組合物。將混合物置於鉑罐中，且在電爐中於 1500°C 下將該混合物加熱並熔融達 3 小時，同時攪拌熔融玻璃。接著，將熔融玻璃滴入至流動的水中以產生玻璃片。為了結晶，將玻璃於 950°C 下加熱達 12 小時，且藉此獲得目標玻璃陶瓷。藉由粉末 X 射線繞射，可確定：主要晶相為 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$)。藉由噴射研磨機研磨已產生之玻璃陶瓷片，且獲得具有 $5\text{ }\mu\text{m}$ 之平均粒子直徑及 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之最大粒子直徑之玻璃陶瓷粉末。

(含有大量玻璃陶瓷之固體電解質之製備)

使用 NMP(N-甲基 2-吡咯啉酮)與 THF(四氫呋喃)之混合物中之溶劑，將如上所述而獲得之玻璃陶瓷粉末與裝載了作為鋰鹽之 LiTFSI 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物以 75:25 之比率均勻混合，且藉由滾塗機將該混合物塗布在一已經受釋放處理之 PET 膜上並乾燥，且接著在減小之壓力下於 120°C 進一步乾燥該混合物以藉由蒸發而移除溶劑以得出厚度為 $30\text{ }\mu\text{m}$ 之固體電解質薄片。將已經受釋放處理之另一 PET 膜黏著至如此獲得之固體電解質。接著於 150°C 下加熱複合電解質並藉由滾壓機壓緊複合電解質以移除殘留於固體電解質中的氣泡。接著，剝除固體電解質之兩側上的 PET 膜。所獲得之固體電解質薄片具有 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度。藉由使用不銹鋼電池(cell)作為電極，由此薄片

製備一用於量測鋰離子導電率之試樣。於25°C之室溫下量測該試樣之阻抗以計算離子導電率。因此，發現離子導電率為 $1.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 。

(層壓電解質之製備)

再次將如上所述而製備的含有大量玻璃陶瓷之固體電解質安裝至滾塗機，將一藉由將裝載了作為鋰鹽之LiTFSI的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆於其上並乾燥，以使得獲得結構上之層壓固體電解質。所獲得之層壓電解質具有28 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

將所獲得之層壓電解質夾於不銹鋼電池之間且量測於25°C之室溫下的阻抗以導出離子導電率。因此，發現離子導電率為 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 。因此，發現不含玻璃陶瓷之層的離子導電率為 $3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 。

(正電極之製備)

使用可購得之鋰鈷氧化物 LiCoO_2 (平均粒子直徑為6 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。此正電極具有40 μm 之厚度。

(負電極之製備)

使用厚度為100 μm 之可購得之鋰箔作為負電極之材料。

(電池之組裝)

疊置上述正電極、層壓電解質及鋰箔，使不含玻璃陶瓷之面安置於鋰箔側上，於 150°C 下加熱並藉由滾壓機壓緊上述正電極、層壓電解質及鋰箔。此後，對其進行衝壓以得出 20 mm 之直徑($\Phi 20\text{ mm}$)、且密封成硬幣型電池並組裝成電池。此電池之內部結構展示於圖1之部分中。

在 25°C 之室溫、 0.5 mA/cm^2 之恆定電流及 4.2 V 之充電截止電壓及 3.0 V 之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為 2 mAh 。此後，將其於 60°C 之溫度下靜置3天，再次於相同條件下進行充電放電量測。於是放電容量為 2.8 mAh 。此後將該循環重複10次。所得放電容量為 2.7 mAh ，發現該容量有稍許惡化。

[比較實例1]

製備與實施例相同的正電極及相同的包含大量玻璃陶瓷之固體電解質，且於 150°C 下加熱層壓正電極、固體電解質及鋰箔且藉由滾壓機將其黏著在一起。此後，對其進行衝壓以得出 20 mm 之直徑，且密封成硬幣型電池並組裝成不含層壓電解質之電池。如在實例1中一樣，於 0.5 mA/cm^2 之恆定電流及 4.2 V 之充電截止電壓及 3.0 V 之放電截止電壓的條件下，執行充電放電量測。初始放電容量為 1.1 mAh 。此後，將其於 60°C 之溫度下靜置3天，執行充電放電量測，但無電流流動，從而未獲得電池容量。量測硬幣電池之端子之間的電阻。該電阻為 $60000\text{ }\Omega$ 或更大。接著將電池拆開，發現電解質已褪色為黑色，且觀測到與鋰

金屬之某些反應。

[實例2]

(含有大量玻璃陶瓷之固體電解質之製備)

使用NMP(N-甲基吡咯啉酮)與THF(四氫呋喃)之混合物中之溶劑，將實例1中所獲得之玻璃陶瓷粉末與裝載了作為鋰鹽之 LiBF_4 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物以80:20之比率均勻混合，且藉由滾塗機將該混合物塗布在一已經受釋放處理之PET膜上並乾燥，且接著在減小之壓力下於 120°C 下進一步乾燥該混合物以藉由蒸發而移除溶劑以得出厚度為 $30\text{ }\mu\text{m}$ 之固體電解質薄片。將已經受釋放處理之另一PET膜黏著至如此獲得之固體電解質。接著於 150°C 下加熱複合電解質並藉由滾壓機壓緊複合電解質以移除殘留於固體電解質中的氣泡。接著，剝除固體電解質之兩側上的PET膜。所獲得之固體電解質具有 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度。

(正電極及電解質層之製備)

使用可購得之鋰鈷氧化物 LiCoO_2 (平均粒子直徑為 $6\text{ }\mu\text{m}$)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之 LiBF_4 、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為 $12\text{ }\mu\text{m}$ 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於 120°C 下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之 LiBF_4 的聚氧化乙烯與聚

氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此正電極上並乾燥，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電極。

所獲得之正電極具有32 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

(負電極及電解質層之製備)

使用可購得之鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為負電極之活性材料。使用NMP溶劑，將負電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之 LiBF_4 、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為18 μm 之銅片(其構成負電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之負電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之 LiBF_4 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此負電極上並乾燥，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的負電極。所獲得之負電極具有30 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

(電池之組裝)

使具有不含玻璃陶瓷之電解質層之正電極(對於如上製備之固體電解質之一側)與具有不含玻璃陶瓷之電解質層之負電極(對於另一側)適合其電解質表面，於100°C下加熱並藉由滾壓機壓緊。此後，對其進行衝壓以得出20 mm之直徑、且密封成硬幣型電池並組裝成電池。此電池之內部結構展示於圖2之部分中。

在25℃之室溫、0.5 mA/cm²之恆定電流及3.5 V之充電截止電壓及2.0 V之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為1.5 mAh。此後將該循環重複10次。所得放電容量為1.4 mAh，且與初始容量相比，保持了90%或以上的容量。

[比較實例2]

(正電極之製備)

使用可購得之鋰鈷氧化物LiCoO₂(平均粒子直徑為6 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiBF₄、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120℃下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。所獲得之正電極具有32 μm之厚度。

(負電極之製備)

使用可購得之鈦酸鋰Li₄Ti₅O₁₂作為負電極之活性材料。使用NMP溶劑，將負電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiBF₄、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為18 μm之銅片(其構成負電極集電體)上，並於120℃下乾燥以產生呈薄片形式之負電極。所獲得之負電極具有30 μm之厚度。

(電池之組裝)

使如上製備之正電極(對於在實例2中製備之固體電解質之一側)與負電極(對於另一側)適合、於100°C下加熱並藉由滾壓機壓緊。此後，對其進行衝壓以得出20 mm之直徑、且密封成硬幣型電池並組裝成電池，且無電解質層壓於其上。

同實例2中一樣，在25°C之室溫、0.5 mA/cm²之恆定電流及3.5 V之充電截止電壓及2.0 V之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為1.1 mAh。此後，將該循環重複10次。電池於是具有0.9 mAh的放電容量，展示出保持了90%或以上的初始容量，但比包含實例2之層壓電解質之電池低的容量。

[實例3]

(固體電解質之製備)

將原料H₃PO₄、Al (PO₃)₃、Li₂CO₃、SiO₂、TiO₂及GeO₂稱重並均勻混合以製成以氧化物計按莫耳%表示的37.0% P₂O₅、8% Al₂O₃、15.0% Li₂O、20.0% TiO₂及4% SiO₂及16% GeO₂之組合物。將混合物置於鉑罐中，且在電爐中於1400°C下將該混合物加熱並熔融達3小時，同時攪拌熔融玻璃。將熔融玻璃澆鑄至不銹鋼模具中以製備玻璃板。在電爐中於900°C下加熱此玻璃，且藉此獲得目標玻璃陶瓷板。藉由粉末X射線繞射，可確定：主要晶相為Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂ (0≤x≤0.4, 0<y≤0.6)，其中用Ge替換Ti之一部分。

將此玻璃陶瓷切割成20 mm之直徑且將其兩個表面磨光

以得出厚度為120 μm 之圓盤(disk)型玻璃陶瓷(固體電解質)。

(正電極及電解質層之製備)

使用可購得之鋰鈷氧化物 LiCoO_2 (平均粒子直徑為6 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之 LiTFSI 、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之 LiTFSI 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此正電極上並乾燥，且切割成直徑為20 mm之圓盤，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電極。所獲得之正電極具有28 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有2 μm 之厚度。

(負電極及層壓電解質層之製備)

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之 LiTFSI 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在由如上藉由旋塗法而獲得之玻璃陶瓷製成的固體電解質之一表面上以形成一厚度為0.5 μm 之不含玻璃陶瓷之電解質層，且將厚度為0.1 mm且經切割成直徑小於20 mm之鋰金屬黏著在電解質層上。

(電池之組裝)

將其上具有不含玻璃陶瓷之電解質的如上製備之負電極與附著至一負電極之層壓電解質一起黏著在電解質之表面上，密封成硬幣型電池並於 100°C 之溫度下靜置1天以製備電解質部分已黏著在一起的硬幣電池。在 60°C 之溫度、 0.2 mA/cm^2 之恆定電流、 4.2 V 之充電截止電壓及 3.0 V 之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為 2.5 mAh 。此後，將該循環重複10次。所得放電容量為 2.4 mAh ，且與初始容量相比，保持了95%的容量。

[比較實例3]

(正電極之製備)

使用可購得之鋰鈷氧化物 LiCoO_2 (平均粒子直徑為 $6\text{ }\mu\text{m}$)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之 LiTFSI 、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為 $12\text{ }\mu\text{m}$ 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於 120°C 下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。將鋁片切割成一直徑為 20 mm 之圓盤，所獲得之正電極具有 $28\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度。

(電池之組裝)

將如上製備之正電極、實例3中製備之固體電解質及鋁金屬負電極黏著在一起並密封成硬幣型電池以製備硬幣電池。在 60°C 之溫度、 0.2 mA/cm^2 之恆定電流及 4.2 V 之充電截止電壓及 3.0 V 之放電截止電壓的條件下，執行充電放電

量測。初始放電容量僅為0.2 mAh且幾乎不可能在第二次充電放電量測時進行容量量測。拆開該硬幣電池發現：固體電解質與鋰金屬之間的界面已褪色為藍色，且斷定已發生某種反應。

[實例4]

(固體電解質之製備)

將與實例1中相同之玻璃陶瓷粉末與5重量%之磷酸鋰 Li_3PO_4 混合，且藉由球磨機研磨並混合該混合物。將所得混合物模製成一直徑為30 mm之丸粒(pellet)形式且在電爐中於 1000°C 下燒結。將經燒結並獲得之丸粒加工成具有20 mm之直徑、0.1 mm之厚度以製備含有玻璃陶瓷之固體電解質。

(正電極及電解質層之製備)

使用可購得之錳酸鋰 LiMn_2O_4 (平均粒子直徑為5 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之 LiTFSI 、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於 120°C 下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之 LiTFSI 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此正電極上、乾燥並切割成一直徑為20 mm之圓盤，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電

極。所獲得之正電極具有30 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

(負電極及電解質層之製備)

使用可購得之鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為負電極之活性材料。使用NMP溶劑，將負電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之 LiTFSI 、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為18 μm 之銅片(其構成負電極集電體)上並於120 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥以產生呈薄片形式之負電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之 LiTFSI 的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此負電極上乾燥、且切割成 $\Phi 20\text{ mm}$ 碟片，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的負電極。所獲得之負電極具有35 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

(電池之組裝)

將具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電極(對於如上製備之固體電解質之一側)與具有不含玻璃陶瓷之電解質層的負電極(對於另一側)適合其電解質表面、於100 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱並藉由一單軸手壓機(hand-operated press)壓緊、密封成硬幣型電池，並組裝成電池。

在60 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度、0.2 mA/cm^2 之恆定電流及3.5 V之充電截止電壓及2.0 V之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為1.4 mAh。此後將該循

環重複10次。所得放電容量為1.2 mAh，且與初始容量相比，保持了90%或以上的容量。

[比較實例4]

(正電極之製備)

使用可購得之錳酸鋰 LiMn_2O_4 (平均粒子直徑為5 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。將其切割成一直徑為20 mm之圓盤形狀，從而獲得正電極。所獲得之正電極具有30 μm 之厚度。

(負電極之製備)

使用可購得之鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為負電極之活性材料。使用NMP溶劑，將負電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為18 μm 之銅片(其構成負電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之負電極。將其切割成一直徑為20 mm之圓盤形狀，從而獲得負電極。所獲得之負電極具有35 μm 之厚度。

(電池之組裝)

使如上製備之正電極(對於實例4中製備之固體電解質之

一側)與負電極(對於另一側)適合、於100℃下加熱並藉由單軸手壓機壓緊、密封成硬幣型電池，且組裝成電池。

在60℃之溫度、0.2 mA/cm²之恆定電流及3.5 V之充電截止電壓及2.0 V之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為0.5 mAh。此後將該循環重複10次。該電池於是具有0.4 mAh之放電容量，展示出保持了80%或以上的初始容量，但比包含實例4之層壓電解質之電池低的容量。

[實例5]

(正電極及電解質層之製備)

使用鋰鎳鈷氧化物LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂(平均粒子直徑為5 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120℃下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之LiTFSI的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此正電極上、乾燥並切割成一直徑為20 mm之圓盤，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電極。所獲得之正電極具有35 μm之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm之厚度。

(負電極及層壓固體電解質之製備)

將與實例3中相同之固體電解質切割成20 mm之之直徑並將其兩個表面磨光以得出一厚度為85 μm 之由玻璃陶瓷製成之固體電解質。以 Li_3PO_4 為目標且以固體電解質為基板，在氮氣環境中藉由RF磁控濺鍍將 $\text{Li}_3\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.2}$ 之薄膜電解質黏著至固體電解質上。在由玻璃陶瓷製成之固體電解質的一側上製備經厚度為0.1 μm 之薄膜電解質層壓的固體電解質。將作為負電極之經切割成20 mm之直徑的厚度為0.1 mm之鋰金屬黏著至此薄膜電解質側。

(電池之組裝)

將具有不含玻璃陶瓷電解質層的以上製備之正電極與黏著至一負電極之層壓電解質一起黏著在電解質之表面上、密封成硬幣型電池，並於 100°C 之溫度下靜置1天以製備電解質部分已黏著在一起之硬幣電池。在 60°C 之溫度、0.2 mA/cm^2 之恆定電流及4.2 V之充電截止電壓及3.0 V之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為2.8 mAh。此後將該循環重複10次。所得放電容量為2.7 mAh，且與初始容量相比，保持了95%或以上的容量。

[比較實例5]

(正電極之製備)

使用鋰鎳鈷氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (平均粒子直徑為5 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧

化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。將其切割成一直徑為20 mm之圓盤形狀，從而獲得正電極。所獲得之正電極具有35 μm 之厚度。

(固體電解質之製備)

將與實例3中相同之固體電解質切割成20 mm之直徑並將其兩個表面磨光以得出一厚度為85 μm 之由玻璃陶瓷製成之固體電解質。

(電池之組裝)

將如上製備之正電極、固體電解質及鋰金屬負電極黏著在一起並密封成硬幣型電池以製備硬幣電池。在60°C之溫度、0.2 mA/cm^2 之恆定電流及4.2 V之充電截止電壓及3.0 V之放電截止電壓的條件下，執行充電放電量測。初始放電容量僅為0.4 mAh且幾乎不可能在第二次充電放電量測時進行容量量測。拆開該硬幣電池發現：由玻璃陶瓷製成之固體電解質與鋰金屬之間的界面已褪色為藍色，且斷定已發生某種反應。

[實例6]

(含有大量玻璃陶瓷之固體電解質之製備)

使用NMP(N-甲基吡咯啉酮)與THF(四氫呋喃)之混合物中之溶劑，將實例1中如此獲得之玻璃陶瓷粉末與裝載了作為鋰鹽之LiTFSI的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物以75:25之比率均勻混合，且藉由滾塗機將該混合物塗布在

一已經受釋放處理之PET膜上並乾燥，且接著在減小之壓力下於120℃下進一步乾燥該混合物，以藉由蒸發而移除溶劑，以得出厚度為30 μm之固體電解質薄片。將已經受釋放處理之另一PET膜黏著至如此獲得之固體電解質。接著於150℃下加熱複合電解質且藉由滾壓機壓緊複合電解質以移除殘留於固體電解質中的氣泡。接著，剝除固體電解質之兩側上的PET膜。所獲得之固體電解質具有25 μm之厚度。

(層壓電解質之製備)

在再次將如上所述而製備之含有大量玻璃陶瓷之固體電解質安裝至滾塗機後，將一藉由將裝載了作為鋰鹽之LiTFSI的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在其上並乾燥，以使得獲得結構上之層壓固體電解質。所獲得之層壓電解質具有28 μm之厚度且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm之厚度。

(供添加至電極之鋰離子導電玻璃陶瓷細粉末之製備)

實例1中所獲得之平均粒子直徑為5 μm、最大粒子直徑為20 μm之玻璃陶瓷粉末經受濕式研磨(NMP作為溶劑，使用循環球磨設備)，以得出平均粒子直徑為0.3 μm、最大粒子直徑為0.5 μm之漿液細粉末。

(正電極及電解質層之製備)

使用可購得之鋰鈷氧化物LiCoO₂(平均粒子直徑為6 μm)作為正電極之活性材料。使用NMP溶劑，將正電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之

LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑及含有如上製備之平均粒子直徑為0.3 μm 、最大粒子直徑為0.5 μm 的玻璃陶瓷細粉末之漿液的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為12 μm 之鋁片(其構成正電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之正電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之LiTFSI的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此正電極上並乾燥，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電極。

所獲得之正電極具有32 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

(負電極及電解質層之製備)

使用可購得之鈦酸鋰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作為負電極之活性材料。使用NMP溶劑，將負電極之此活性材料與裝載了乙炔黑、電子傳導添加劑及作為鋰鹽之LiTFSI、離子傳導添加劑及黏合劑的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物混合。將此混合物均勻塗布在一厚度為18 μm 之銅片(其構成負電極集電體)上，並於120°C下乾燥以產生呈薄片形式之負電極。

將一藉由將裝載了作為鋰鹽之LiTFSI的聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物溶解於THF(四氫呋喃)溶劑中而製備之溶液塗覆在此負電極上並乾燥，以使得獲得一具有不含玻璃陶瓷之電解質層的負電極。所獲得之負電極具有30 μm 之厚度，且不含玻璃陶瓷之層具有3 μm 之厚度。

(電池之組裝)

使具有不含玻璃陶瓷之電解質層的正電極(對於如上製備之固體電解質的一面)與具有不含玻璃陶瓷之電解質層的負電極(對於另一面)適合其電解質表面、於 100°C 下加熱並藉由滾壓機壓緊。此後，對其進行衝壓以得出20 mm之直徑且密封成硬幣型電池，並組裝成電池。此電池之內部結構與圖2中之結構相同。

在 25°C 之室溫、 0.5 mA/cm^2 之恆定電流及3.5 V之充電截止電壓及2.0 V之放電截止電壓的條件下，對組裝之電池執行充電放電量測。初始放電容量為2.1 mAh。此後將該循環重複10次。所得放電容量為2.0 mAh，與初始容量相比，保持了95%或以上的容量。

如上所述，使用層壓電解質，得出具有高容量及良好循環特徵之固體鋰離子二次電池。

【圖式簡單說明】

圖1為展示與本發明有關之鋰離子二次電池之一實例的剖面圖。

圖2為展示與本發明有關之鋰離子二次電池之另一實例的剖面圖。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於鋰離子二次電池之固體電解質，其具有至少兩個層之層壓板。層壓板之最厚層包含鋰離子導電性晶體，較佳為具有 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$) 之主要層的鋰離子導電玻璃陶瓷。在一較佳實施例中，包含鋰離子導電玻璃陶瓷之電解質層之厚度為 150 μm 或以下，且不含鋰離子導電玻璃陶瓷或僅含少量鋰離子導電玻璃陶瓷之電解質層之厚度為 50 μm 或以下。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種固體電解質，其係具有至少兩層以上之層壓構造者；該固體電解質包含：含有50質量%以上的鋰離子導電性晶體之最厚層；及不含鋰離子導電性晶體、或含有30質量%以下的鋰離子導電性晶體之層；且該固體電解質不含有機電解液。
2. 如請求項1之固體電解質，其中不含鋰離子導電性晶體、或含有30質量%以下的鋰離子導電性晶體之層分別安置於正電極側、負電極側，含有50質量%以上的鋰離子導電性晶體之最厚層係安置於中央。
3. 如請求項2之固體電解質，其中不含鋰離子導電性晶體、或含有30質量%以下的鋰離子導電性晶體之層之厚度為50 μm 以下。
4. 如請求項1~3中任一項之固體電解質，其中該層壓電解質之厚度為200 μm 以下。
5. 如請求項1~3中任一項之固體電解質，其中含有50質量%以上的鋰離子導電性晶體之最厚層之厚度為150 μm 以下。
6. 如請求項1~3中任一項之固體電解質，其中該鋰離子導電性晶體具有 10^{-4}Scm^{-1} 或以上的離子導電率。
7. 如請求項1~3中任一項之固體電解質，其中含有50質量%以上的鋰離子導電性晶體之最厚層中所含之鋰離子導電性晶體為具有20 μm 以下之平均粒徑之粉末。
8. 如請求項1~3中任一項之固體電解質，其中該鋰離子導

電性晶體為 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 。

9. 如請求項1之固體電解質，其中上述最厚層包含鋰離子導電性玻璃陶瓷。
10. 如請求項1之固體電解質，其中上述最厚層包含：以固體電解質整體作為基準，為60質量%以上之鋰離子導電性玻璃陶瓷。
11. 如請求項5之固體電解質，其中鋰離子導電性晶體為鋰離子導電性玻璃陶瓷。
12. 如請求項6之固體電解質，其中鋰離子導電性晶體為鋰離子導電性玻璃陶瓷。
13. 如請求項11之固體電解質，其中不含鋰離子導電性玻璃陶瓷、或含有30質量%以下的鋰離子導電性玻璃陶瓷之電解質層分別安置於正電極側、負電極側，含有50質量%以上的鋰離子導電性玻璃陶瓷之最厚層係安置於中央。
14. 如請求項12之固體電解質，其中不含鋰離子導電性玻璃陶瓷、或含有30質量%以下的鋰離子導電性玻璃陶瓷之電解質層分別安置於正電極側、負電極側，含有50質量%以上的鋰離子導電性玻璃陶瓷之最厚層係安置於中央。
15. 如請求項13之固體電解質，其中不含鋰離子導電性玻璃陶瓷、或含有30質量%以下的鋰離子導電性玻璃陶瓷之層之厚度為50 μm 以下。

16. 如請求項14之固體電解質，其中不含鋰離子導電性玻璃陶瓷、或含有30質量%以下的鋰離子導電性玻璃陶瓷之層之厚度為50 μm 以下。
17. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中該層壓電解質之厚度為200 μm 以下。
18. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中含有50質量%以上的鋰離子導電性玻璃陶瓷之最厚層之厚度為150 μm 以下。
19. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中該等鋰離子導電性玻璃陶瓷具有 10^{-4}Scm^{-1} 以上的離子導電率。
20. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中含有50質量%以上的鋰離子導電性玻璃陶瓷之最厚層中所含之鋰離子導電性玻璃陶瓷為具有20 μm 以下之平均粒徑之粉末。
21. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中該等鋰離子導電性玻璃陶瓷之主要晶相為 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 。
22. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中該等鋰離子導電性玻璃陶瓷包含以莫耳%計之以下成分：

Li_2O	12~18%
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	5~10%
$\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$	35~45%
SiO_2	1~10%及
P_2O_5	30~40%。

23. 如請求項1~3及9~16中任一項之固體電解質，其中該層壓電解質之離子導電率為 10^{-5} Scm^{-1} 以上。
24. 如請求項1~3中任一項之固體電解質，其中含有50質量%以上的鋰離子導電性晶體之最厚層含有不含會阻礙離子傳導之空孔或晶粒邊界之鋰離子導電性晶體。
25. 如請求項9~16中任一項之固體電解質，其中含有50質量%以上的鋰離子導電性玻璃陶瓷之最厚層含有不含會阻礙離子傳導之空孔或晶粒邊界之鋰離子導電性玻璃陶瓷。
26. 一種鋰離子二次電池，其包含如請求項1~3及9~16中任一項之固體電解質。
27. 如請求項26之鋰離子二次電池，該鋰離子二次電池在其正電極及負電極中包含與該固體電解質中所含之玻璃陶瓷及有機聚合物相同的玻璃陶瓷及有機聚合物。

十一、圖式：

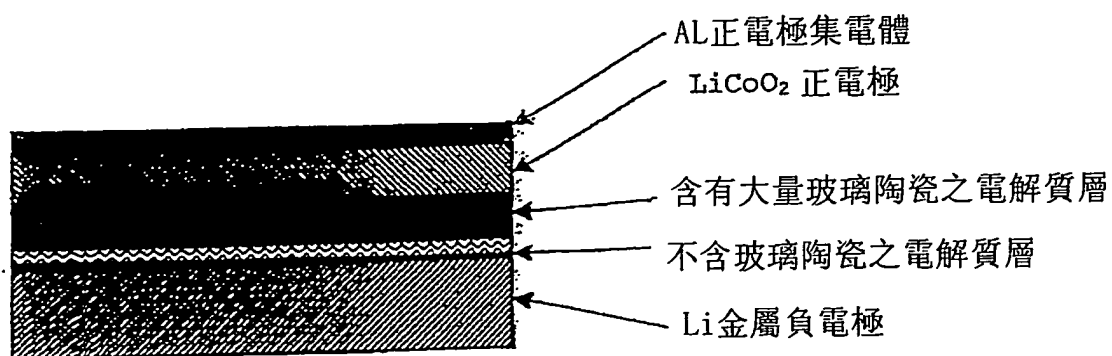
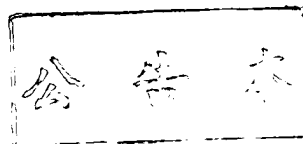


圖1

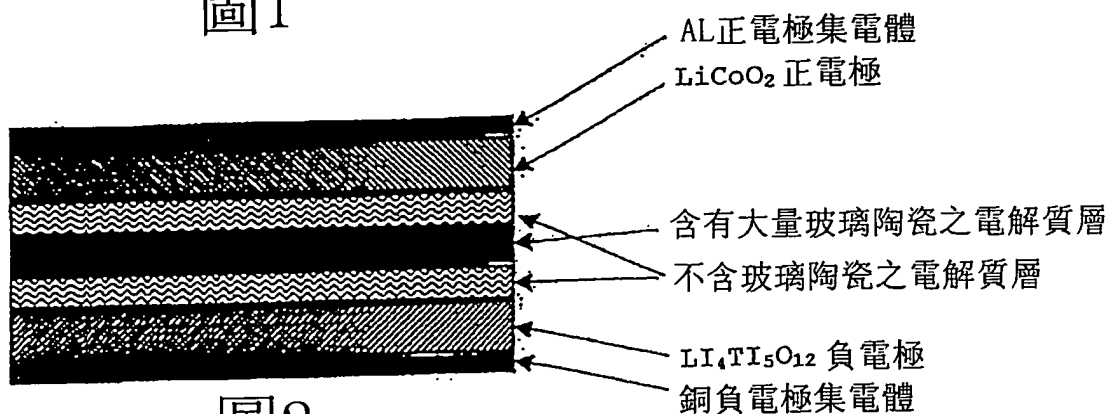


圖2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)