

(21)申請案號：103114715

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)**H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2013/04/23 美國

61/815,102

(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)

美國

(72)發明人：海爾薩布拉曼亞 P HERLE, SUBRAMANYA P. (IN)；高登二世喬瑟夫 G GORDON II, JOSEPH G. (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 25 頁

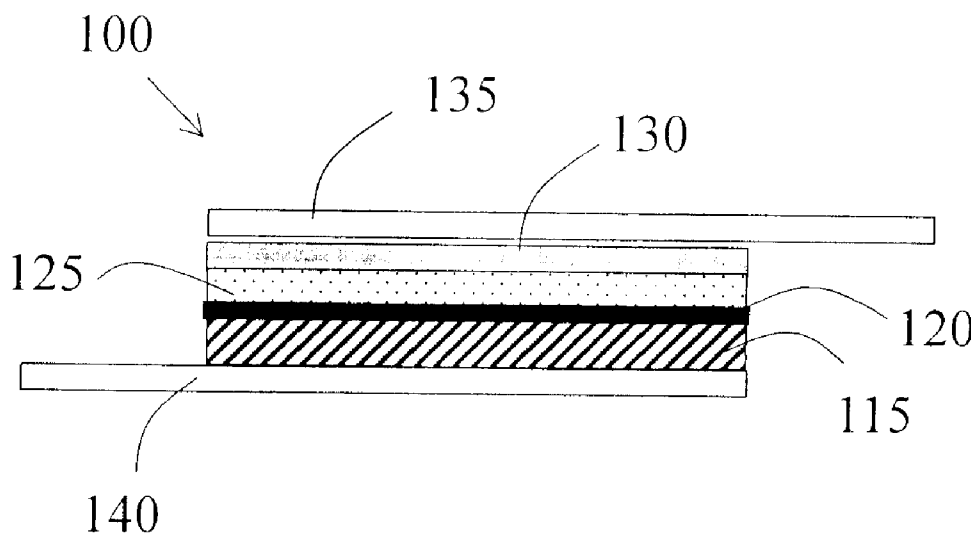
(54)名稱

具有固體及液體電解質的電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELL WITH SOLID AND LIQUID ELECTROLYTES

(57)摘要

複合式固態電池可包括：金屬離子負半電池；金屬離子傳導性固態電解質隔離膜；及正半電池，正半電池包括選自液體電解質、膠態電解質與高分子電解質所構成之群組的電解質；其中固態電解質隔離膜在金屬離子負半電池與正半電池中之電解質之間。固態電池可為具有 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜的 Li 離子電池，舉例而言，Li 離子傳導性固態電解質隔離膜諸如一或多個 LiPON、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、摻雜的反鈣鈦礦組成物、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 與 Li_3PS_4 。製造 Li 離子電池的方法可包括組合鋰金屬電極、固態電解質隔離膜與正半電池，其中正半電池包括液體/膠態/高分子電解質，且其中固態電解質在鋰金屬電極與正半電池中之液體/膠態/高分子電解質之間。



100：複合式固態電解質與液體電解質電池

115：負電極

120：Li 吸收層

125：固體電解質隔離膜

130：正電極

135：正電流收集器

140：負電流收集器

(21)申請案號：103114715

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)**H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2013/04/23 美國

61/815,102

(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)

美國

(72)發明人：海爾薩布拉曼亞 P HERLE, SUBRAMANYA P. (IN)；高登二世喬瑟夫 G GORDON II, JOSEPH G. (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 25 頁

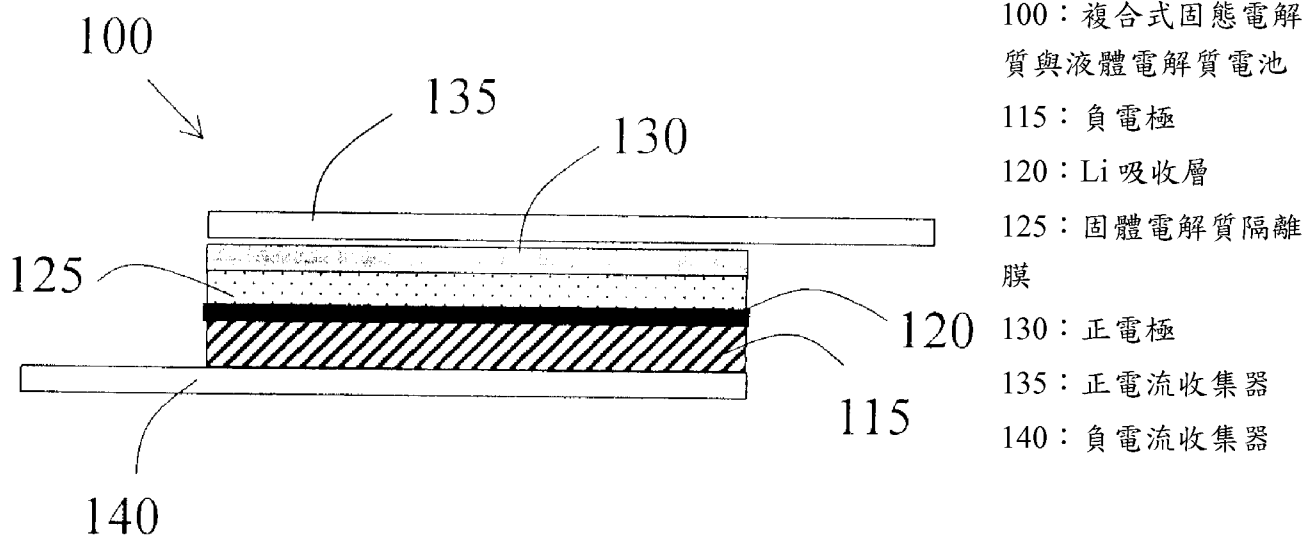
(54)名稱

具有固體及液體電解質的電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELL WITH SOLID AND LIQUID ELECTROLYTES

(57)摘要

複合式固態電池可包括：金屬離子負半電池；金屬離子傳導性固態電解質隔離膜；及正半電池，正半電池包括選自液體電解質、膠態電解質與高分子電解質所構成之群組的電解質；其中固態電解質隔離膜在金屬離子負半電池與正半電池中之電解質之間。固態電池可為具有 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜的 Li 離子電池，舉例而言，Li 離子傳導性固態電解質隔離膜諸如一或多個 LiPON、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、摻雜的反鈣鈦礦組成物、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 與 Li_3PS_4 。製造 Li 離子電池的方法可包括組合鋰金屬電極、固態電解質隔離膜與正半電池，其中正半電池包括液體/膠態/高分子電解質，且其中固態電解質在鋰金屬電極與正半電池中之液體/膠態/高分子電解質之間。



第 1 圖

發明摘要

※ 申請案號：103114715

※ 申請日：2014 年 04 月 23 日

※IPC 分類：H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

【發明名稱】（中文/英文）

具有固體及液體電解質的電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELL WITH SOLID AND LIQUID
ELECTROLYTES

【中文】

複合式固態電池可包括：金屬離子負半電池；金屬離子傳導性固態電解質隔離膜；及正半電池，正半電池包括選自液體電解質、膠態電解質與高分子電解質所構成之群組的電解質；其中固態電解質隔離膜在金屬離子負半電池與正半電池中之電解質之間。固態電池可為具有 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜的 Li 離子電池，舉例而言，Li 離子傳導性固態電解質隔離膜諸如一或多個 LiPON、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、摻雜的反鈣鈦礦組成物、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 與 Li_3PS_4 。製造 Li 離子電池的方法可包括組合鋰金屬電極、固態電解質隔離膜與正半電池，其中正半電池包括液體/膠態/高分子電解質，且其中固態電解質在鋰金屬電極與正半電池中之液體/膠態/高分子電解質之間。

【英文】

A hybrid solid state battery may comprise: a metal ion negative half-cell; a metal ion conducting solid state

electrolyte separator; and a positive half-cell comprising an electrolyte selected from the group consisting of a liquid electrolyte, a gel electrolyte and a polymer electrolyte; wherein the solid state electrolyte separator is between the metal ion negative half-cell and the electrolyte in the positive half-cell. The solid state battery may be a Li-ion battery, with a Li-ion conducting solid state electrolyte separator, such as one or more of LiPON, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, doped anti-perovskite compositions, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, and Li_3PS_4 , for example. A method of fabricating a Li-ion cell may comprise combining a lithium metal electrode, a solid state electrolyte separator and a positive half-cell, wherein the positive half-cell comprises a liquid/gel/polymer electrolyte and wherein the solid state electrolyte is between the lithium metal electrode and the liquid/gel/polymer electrolyte in the positive half-cell.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100 複合式固態電解質與液體電解質電池

115 負電極

120 Li 吸收層

125 固體電解質隔離膜

electrolyte separator; and a positive half-cell comprising an electrolyte selected from the group consisting of a liquid electrolyte, a gel electrolyte and a polymer electrolyte; wherein the solid state electrolyte separator is between the metal ion negative half-cell and the electrolyte in the positive half-cell. The solid state battery may be a Li-ion battery, with a Li-ion conducting solid state electrolyte separator, such as one or more of LiPON, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, doped anti-perovskite compositions, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, and Li_3PS_4 , for example. A method of fabricating a Li-ion cell may comprise combining a lithium metal electrode, a solid state electrolyte separator and a positive half-cell, wherein the positive half-cell comprises a liquid/gel/polymer electrolyte and wherein the solid state electrolyte is between the lithium metal electrode and the liquid/gel/polymer electrolyte in the positive half-cell.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100 複合式固態電解質與液體電解質電池

115 負電極

120 Li 吸收層

125 固體電解質隔離膜

130 正電極

135 正電流收集器

140 負電流收集器

【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

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有固體及液體電解質的電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELL WITH SOLID AND LIQUID
ELECTROLYTES

【相關申請案的交互參照】

【0001】 本申請案主張 2013 年 4 月 23 日申請之美國臨時申請案第 61/815,102 號之權利。

【技術領域】

【0002】 本揭露之實施例大致關於例如 Li 離子電池的能量儲存裝置，且在某些實施例中，更明確地關於具有固體電解質半電池與液體電解質半電池的電化學電池。

【先前技術】

【0003】 Li 離子電池的目前世代的組成爲由多孔隔離膜分隔的正電極與負電極與作爲離子性傳導基質的液體電解質。一般而言，負電極爲石墨或硬碳，雖然若負電極爲 Li 金屬或 Li 合金的話可達成較高的能量密度。由於在重複使用(多次充電與放電循環)後鋰金屬電極會形成非常高的表面積並會生成使電極非常容易與液體電解質反應的樹狀結構，鋰金屬與鋰金屬合金並不作爲傳統電池中的負電極。再者，這些樹狀結構會在電池槽中造成短路。負電極至正電極的短路與電池的過熱甚至會造成失火。短路可由下列一或多者因素造成：(a)電池中在製造過程中引進的傳導性粗糙體或顆粒；(b)在電池操

作過程中由一個電極生長至另一個電極的樹狀結構(時常在液體電解質中發現負電極上之 Li 金屬的樹狀生長)；及(c)過熱導致的隔離膜收縮。爲了避免短路，普遍將電池設計成帶有厚且強健的隔離膜，厚且強健的隔離膜亦可包含先進結構，舉例而言，以陶瓷奈米顆粒浸漬或塗覆隔離膜來避免加熱後的短路。再者，電解質與電池中之其他活性材料之間的反應會造成具有不同電容老化速率的名義上相同電池。這造成串聯堆疊難以執行，因爲不平衡降低串聯堆疊的可用電容並會造成安全性問題，舉例而言，電池中某些槽的過度充電，因爲具有不同電容之槽的堆疊會造成過度充電槽的過早失敗或熱失控。這些可能問題由當今電池以如下方式解決：(1)藉由併入安全性裝置於電池中，諸如壓力釋放通風口與開關及 PTC(正溫度係數)電流限制器；(2)藉由電池組電子元件監測電池組，諸如監測各個電池或並聯組的溫度與電壓、整個組的電壓與整個組的電流；及(3)藉由利用保護性電池封圍件且某些時候利用主動冷卻。所有這些措施增加花費並降低電池層面與組層面下的能量密度。

【0004】 需要可避免當今液體電解質電池相關上述問題之具有非可燃固態電解質的高能量密度 Li 離子電池。

【發明內容】

【0005】 轉變至完全固體電解質 Li 離子電池並非不具有重大的技術與製造挑戰。因此，爲了促進轉變至固態電解質式 Li 離子電池，提出了一種製造轉變方式，其中液體/高分子/膠態電解質與固態電解質兩者一起應用於 Li 離子電池中，且可設

想出提高取代傳統電解質之固態電解質的部分。舉例而言，一種克服與液體電解質電池槽相關之安全性問題且又仍可得到鋰金屬或合金之增加能量密度優點的方式為放置固態電解質使固態電解質與鋰金屬或合金負電極接觸，並使固態電解質在鋰金屬或合金負電極與電池包含液體電解質的其餘部分之間。固態電解質抑制刺入隔離膜之樹狀結構的形成並作為阻障層以避免鋰與液體電解質的接觸。可利用以液體、膠態或高分子電解質浸漬之傳統正電極來建構正半電池。利用 Li 離子傳導陶瓷材料作為負電極與固體、液體、膠態或高分子電解質填充之正電極之間的膜狀物亦有助於改善電池的安全性。

【0006】 根據某些實施例，一種複合式固態電池可包括：金屬離子負半電池；金屬離子傳導性固態電解質隔離膜；及正半電池，正半電池包括選自液體電解質、膠態電解質與高分子電解質所構成之群組的電解質；其中金屬離子傳導性固態電解質隔離膜位在金屬離子負半電池與正半電池中之電解質之間。固態電池可為具有 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜之 Li 離子電池。舉例而言，Li 離子傳導性固態電解質隔離膜可由一或多個下列所構成：LiPON、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 的結晶或非晶相任一者的摻雜變體、摻雜的反鈣鈦礦組成物、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 與 Li_3PS_4 。液體/膠態/高分子電解質可接觸 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜。可利用 PVD、CVD、印刷/塗覆或噴塗方法將 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜直接沉積於負電極上。在負電極與 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜之間的

阻障層爲必須的以避免材料與負電極的副反應，或增強介面之間的表面接觸。此阻障層能夠或不能夠吸收 Li，但仍將促進橫跨介面 Li 離子的「流暢」傳送。正電極可爲諸如漿料塗覆、電漿/熱噴塗塗覆、印刷等等處理製造的多孔電極。可用液體/高分子/膠態電解質(即爲形態爲液體、高分子與膠態至少一者的電解質)填充正電極中的孔。

【0007】 根據某些實施例，一種製造 Li 離子電池的方法可包括組合鋰金屬電極、固態電解質隔離膜與正半電池，其中正半電池包括液體/膠態/高分子電解質，且其中固態電解質在鋰金屬電極與正半電池中之液體/膠態/高分子電解質之間。

【圖式簡單說明】

【0008】 在參閱與附圖相關之特定實施例的下列描述後，本領域具有通常技術者可理解本揭露的這些與其他態樣與特徵，其中：

【0009】 第 1 圖是根據某些實施例之複合式電池槽的橫剖面圖；及

【0010】 第 2-4 圖是根據某些實施例形成複合式電池槽的處理流程。

【實施方式】

【0011】 現將參照圖式來詳細描述本揭露之實施例，提供圖式作爲揭露內容的描述性實例以讓本領域具有通常技術者執行揭露內容。本文提供之圖式包括未依比例繪製的裝置與裝置處理流程圖。值得注意的是，圖式與下方實例並非意圖限制本揭露的範圍至單一實施例，反之藉由交換某些或所有描

述或敘述元件的方式使其他實施例具可能性。再者，當可利用習知部件部分地或完整地實施本揭露知某些元件時，將僅描述對本揭露理解上為必須的上述習知部件的那些部分，而將省略上述習知部件的其他部分的詳細描述以不妨礙本揭露。在本說明書中，除非本文在其他地方明確地陳述，否則顯示單一部件的實施例不應被視為限制；相反地，揭露內容試圖涵蓋其他包括複數個相同部件的實施例，反之亦然。再者，除非如上述般明確地提出，否則申請人並不意圖讓說明書或申請專利範圍中的任何詞彙被解釋成罕見或特殊意義。再者，本揭露涵蓋本文中提及之用來描述的習知部件的目前與未來習知等效物。

【0012】 第 1-4 圖顯示根據某些實施例之複合式固體/液體電池結構與方法。複合式固態電解質與液體電解質電池 100 的實例的橫剖面圖顯示於第 1 圖中，複合式固態電解質與液體電解質電池 100 具有正電流收集器 135、帶有活性材料(具有或不具有黏結劑與碳黑)與液體/高分子/膠態/固體電解質的正電極 130、例如陶瓷 Li 離子傳導膜的固態電解質隔離膜 125、負電極 115 與負電流收集器 140。注意到在第 1 圖中，電流收集器被顯示為延伸超出堆疊，然則電流收集器延伸超出堆疊並非必需的。延伸超過堆疊的部分可應用作為與電池電連接的耳部。

【0013】 在某些實施例中，Li 離子電池可由面向固態電解質隔離膜(諸如，LiPON、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等等)的 Li 金屬或合金負電極與正電極所構成，舉例而言，正電極為以具有分散固態

電解質之液體或膠態或高分子電解質上述之組合浸漬的 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ ，以提供離子傳送並改善固態電解質隔離膜與正電極活性材料之間的界面阻抗。

【0014】 鋰離子傳導性固態電解質隔離膜可由諸如下列之材料所形成： LiPON 、石榴石基 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、摻雜的反鈣鈦礦組成物、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 與/或高表面積 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (Li-S 型)基組成物。這些組成物可為天然的非晶或結晶並可包含其他元素作為摻質或雜質。固態電解質隔離膜可為多層結構，其中針對性質來選擇材料，性質例如與鋰與液體/高分子/膠態電解質接觸時的化學穩定性，且其中多層結構的某些層可用來保護下方濕度敏感層(例如，反鈣鈦礦與硫化物)。再者，在某些實施例中，固態電解質隔離膜可為複合結構，舉例而言，濕度敏感固態電解質材料可與保護材料組合。

【0015】 再者，金屬鋰負電極與固態電解質之間的界面可包括一層矽、氮化銅、經鈉取代之磷酸鋰或硼酸鋰、或 $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-y}\text{N}_y$ ，以避免固體電解質中的金屬在低於期望值的電位下還原。

【0016】 可沉積具有在與固態電解質的介面處諸如 Si 、 Sn 、 SiO_x 化合物的 Li 吸收薄層 120 ($< 100 \text{ nm}$ 厚)的 Li 金屬負電極，該與鋰的合金用以提供具有低電阻抗的良好物理介面。

【0017】 可在不同實施例中應用正電極的不同配置。舉例而言，正電極可為：具有在與隔離膜介面處之液體/膠態/高分子電解質的傳統正電極活性塗層。活性材料可與下列混合或不混合：傳導性添加劑、高分子黏結劑、分散的鋰離子傳導性

固態電解質與鋰離子傳導液體/膠態/高分子。可藉由傳統的漿料塗覆、網印或電漿噴塗塗覆來沉積正電極。再者，正電極可經沉積而帶有或不帶有液體、膠態或高分子電解質，且活性材料可與 Li-傳導固體電解質混合以降低電極的有機電解質成分。再者，在某些實施例中，分散的鋰離子傳導性固態電解質亦可為電導體。

【0018】 正電極可包含添加劑，諸如碳奈米管、VGCF (蒸汽生長的碳奈米纖維)、碳黑等等、混合的離子與電子導體(例如，摻雜 Li 的 LaTiO_3)與純離子傳導性添加劑(例如， $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ，其中 $x = 0$ 至 1)。對於低溫壓制而言，軟鋰傳導材料(諸如，硫化物與摻雜的反鈣鈦礦)可與適當的濕度保護顆粒塗層一起應用。

【0019】 分別在負與正電極上的電流收集器 140、135 可為相同的或不同的電導體。負電流收集器 140 可為在充電電壓下不與 Li 形成合金的金屬。某些實施例中，正電流收集器 135 是與正電極活性材料相容的金屬。一般而言，負電流收集器是銅而正電流收集器是鋁。可在攜帶基板上沉積電流收集器，或者電流收集器可為預先存在的導電箔或板，電流收集器的示範材料為銅、鋁、碳、鎳、金屬合金等等。再者，電流收集器可為任何形成係數、形狀與微觀/巨觀結構。在稜柱形電池中，通常以相同材料形成耳部以作為電流收集器，且可在堆疊製造過程中形成耳部或稍後添加上去。

【0020】 取決於材料的特定組合，可藉由負半電池鋰合金材料與正半電池活性材料的適當選擇來設計完全充電的電池的

平均電壓。

【0021】 第 1 圖顯示電池的示意圖。製造電池的方法包括連續式處理，諸如卷對卷處理與板或碟盤的連續處理。提供負電流收集器 140 與負(Li)電極 115。可在 Li 電極的表面上沉積薄或厚的 Li 吸收層 120。透過物理氣相沉積(PVD)、化學氣相沉積(CVD)、噴塗、刮刀或印刷或多種塗覆方法任一者的其中一者將固態電解質 125 沉積於層 120 的表面上。某些實施例的適當方法是 PVD。或者，可將 120 與 115 依序沉積於預先形成的固態電解質隔離膜 125 上。將正電極 130 沉積於電流收集器 135 的表面上。舉例而言，正電極的沉積處理可為漿料塗覆、印刷、電漿噴塗、PVD、CVD 等等。請注意 Li 金屬電極的製造與任何後續處理將需要乾燥空氣或惰性氣體環境直到完全封裝電極為止。將正電極 130 與電流收集器 135 層壓於隔離膜 125 的頂部上。當應用連續式卷對卷處理時，可切割堆疊以形成個別電池 - 可應用機械切割、劃線與折斷、雷射切割等處理，提供不會弄壞電池邊緣與/或造成電極短路的處理。附加耳部、添加液體電解質至正電極及密封或封裝完成了製造處理。可在真空下經熱處理或不經熱處理將液體、高分子或膠態電解質灌注進入正電極的孔中。

【0022】 根據其他實施例，製造方法中的變化可包括以固態電解質開始的處理流程-上述製造方法的實例顯示於第 2 與 3 圖的處理流程中。

【0023】 在第 2 圖中，提供固態電解質(SSE)板(210)。在 SSE 板的第一表面上沉積 Li-合金材料層(220)。將 Li 金屬沉積於

Li-合金材料層上，且該堆疊可經層壓以確保電極與 SSE 之間的良好機械與電性介面(230)。將正電極沉積於 SSE 的第二表面上(240)。將正電流收集器層壓至正電極上(250)。以液體電解質填充正半電池並完成電池(260)。請注意 SSE 可能需要攜帶基板以在初步處理過程中提供機械完整性，在此種情況下，需要在將正電極沉積於 SSE 的第二表面上之前將帶有負電極的 SSE 自攜帶基板上分離。

【0024】 在如第 3 圖中所示之另一方法中，分別製造正電極與負電極並隨後將正電極與負電極堆疊。藉由提供固態電解質(SSE)板(310)；沉積 Li-合金材料層於 SSE 板的第一表面(320)；與沉積 Li 金屬於 Li-合金材料層上，並層壓堆疊以確保 Li 電極與 SSE 之間的良好機械與電性介面(330)來製造負電極。藉由塗覆/沉積正電極材料至正電流收集器上來製造正電極(340)。堆疊經塗覆之電極並以電解質填充正半電池來製造電池(350)。舉例而言，根據某些實施例，製造 Li 離子電池的方法可包括：層壓鋰金屬箔至預先形成的 Li 離子傳導性固態電解質板；以鋰金屬氧化物(LMO)、傳導添加劑(碳黑)與聚合物黏結劑的複合物漿料塗覆金屬電流收集器(通常為鋁箔)；堆疊預先形成的鋰/固態電解質至 LMO 塗覆之金屬箔上；以液體電解質填充 LMO 塗覆之金屬箔半電池；及封裝 Li 離子電池。

【0025】 例如第 4 圖中所示之第三方法是藉由塗覆/沉積(例如，PVD)或層壓鋰金屬至負電流收集器(410)、選擇性地沉積 Li-合金層於鋰金屬電極上(420)並接著施加/沉積阻障層與

SSE 至鋰金屬或 Li-合金層(430)來製造負電極；藉由塗覆正電極活性材料至正電流收集器上來製造正電極(440)；並接著藉由堆疊亞複合電極來組裝電池並以液體/膠態/高分子電解質填充正半電池並完成電池(450)。舉例而言，根據某些實施例，製造 Li 離子電池的方法可包括：以 Li 離子傳導性固態電解質塗覆鋰金屬箔；以鋰金屬氧化物(LMO)、傳導添加劑(例如，碳黑)與聚合物黏結劑(例如，PVDF)的複合物塗覆金屬電流收集器(通常為鋁箔)；堆疊預先形成的鋰/固態電解質至 LMO 塗覆之金屬箔上；以液體電解質填充電池的 LMO 塗覆部分；及封裝 Li 離子電池。舉例而言，根據進一步實施例，製造 Li 離子電池的方法可包括：以 Li 離子傳導性固態電解質塗覆銅或其他鋰相容的金屬箔；以鋰金屬氧化物(LMO)、傳導添加劑(碳黑)與聚合物黏結劑的複合物塗覆金屬電流收集器(通常為鋁箔)；堆疊預先形成的金屬箔/固態電解質至 LMO 塗覆之金屬箔上；以液體電解質填充電池的 LMO 塗覆部分；及封裝 Li 離子電池。在以固體電解質塗覆銅金屬箔之前，可施加鋰合金材料(諸如 Si、Al 與/或 Mg)的薄濕潤層或厚儲集層。

【0026】 本揭露的電化學電池通常的厚度範圍在 10 與 500 微米之間，其中，舉例而言，正電極與負電極各自為 10 至 150 微米厚，隔離膜是 3 至 25 微米厚，而電流收集器各自為 1 至 50 微米厚。

【0027】 在組裝好時，電化學電池剛好具有負電極側上的固態電解質與正側上的液體、膠態、高分子電解質。電池的液體電解質含量少於傳統液體電解質 Li 離子電池，且液體/膠態

/高分子電解質並不接觸金屬鋰，這造成改善的電池安全性；再者，鋰金屬或鋰合金的使用造成比傳統 Li 離子電池高的能量密度與比能。預期本揭露的電池適用於可攜式電子產品、功率工具、醫療裝置與感測器，並可用於其他能量儲存應用。

【0028】 雖然參照 Li 離子電池來描述本揭露內容，但亦可利用本揭露內容的教示與理論來製造其他複合式固態電池。舉例而言，可將本揭露內容的教示與理論應用至 Na 離子電池。

【0029】 雖然已經參照本揭露的某些實施例明確地描述了本揭露的實施例，但本領域具有通常技藝者應可輕易地理解可在不悖離本揭露的精神與範圍下對形式與細節進行變化與修改。

【符號說明】

【0030】

100 複合式固態電解質與液體電解質電池

115 負電極

120 Li 吸收層

125 固體電解質隔離膜

130 正電極

135 正電流收集器

140 負電流收集器

210、220、230、240、250、260、310、320、330、340、350、
410、420、430、440、450 步驟

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種複合式固態電池，包括：
一金屬離子負半電池；
一金屬離子傳導性固態電解質隔離膜；及
一正半電池，該正半電池包括一選自一液體電解質、一膠態電解質與一高分子電解質所構成之群組的電解質；
其中該金屬離子傳導性固態電解質隔離膜位在該金屬離子負半電池與該正半電池中之該電解質之間。
2. 如請求項 1 所述之複合式固態電池，其中該固態電池是一 Li 離子電池。
3. 如請求項 1 所述之複合式固態電池，其中該正半電池更包括一分散固態電解質。
4. 如請求項 1 所述之複合式固態電池，其中該正半電池中之該電解質是一液體電解質。
5. 如請求項 1 所述之複合式固態電池，其中該金屬離子傳導性固態電解質隔離膜是一多層結構。
6. 一種 Li 離子電池，包括：
一鋰金屬電極；

一鋰離子傳導性固態電解質隔離膜；及

一正半電池，該正半電池包括一選自一液體電解質、一膠態電解質與一高分子電解質所構成之群組的電解質；

其中該 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜位在該鋰金屬電極與該正半電池中之該電解質之間。

7. 如請求項 6 所述之 Li 離子電池，其中該 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜包括 LiPON。

8. 如請求項 6 所述之 Li 離子電池，其中該 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜包括 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

9. 如請求項 6 所述之 Li 離子電池，其中該 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜包括高表面積 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 。

10. 如請求項 6 所述之 Li 離子電池，其中該 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜包括 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 。

11. 如請求項 6 所述之 Li 離子電池，其中該正半電池更包括一金屬電流收集器，該金屬電流收集器塗覆有一鋰金屬氧化物、一傳導添加劑與一聚合物黏結劑的一複合物。

12. 一種製造一 Li 離子電池的方法，包括以下步驟：

組合一鋰金屬電極、一 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜與一正半電池，

其中該正半電池包括一選自一液體電解質、一膠態電解質與一高分子電解質所構成之群組的電解質，及

其中該 Li 離子傳導性固態電解質隔離膜位在該鋰金屬電極與該正半電池中之該電解質之間。

13. 如請求項 12 所述之方法，其中該組合步驟包括以下步驟：

提供一 Li 離子傳導性固態電解質板；

沉積一鋰-合金層於該 Li 離子傳導性固態電解質板的第一表面上；

層壓鋰金屬箔至該鋰-合金層上；

沉積一正電極於該 Li 離子傳導性固態電解質板的第一二表面上；

層壓一正電流收集器至該正電極上；及

以液體電解質填充該正半電池。

14. 如請求項 13 所述之方法，其中該沉積該正電極的步驟是藉由一物理氣相沉積處理進行。

15. 如請求項 12 所述之方法，其中該組合步驟包括以下步驟：

提供一 Li 離子傳導性固態電解質板；

沉積一鋰-合金層於該 Li 離子傳導性固態電解質板的第一表面上；

沉積或層壓鋰金屬箔至該鋰-合金層上；

沉積一正電極於一正電流收集器上；

堆疊多個電極，其中該正電極接觸該 Li 離子傳導性固態電解質的一第二表面；及

以液體電解質填充該正半電池。

16. 如請求項 12 所述之方法，其中該組合步驟包括以下步驟：

層壓或沉積鋰金屬於一負電流收集器上；

沉積一鋰-合金層於該鋰金屬電極上；

沉積一阻障層與 Li 離子傳導固體電解質於該合金層上；

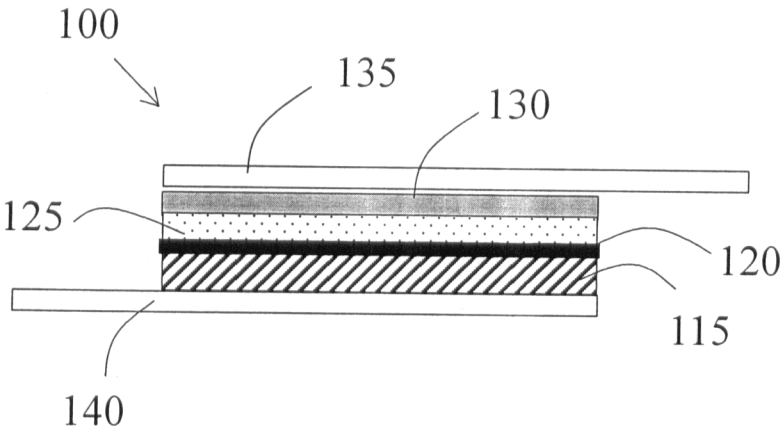
沉積一正電極於一正電流收集器上；

堆疊多個電極，其中該正電極接觸該 Li 離子傳導性固態電解質的一表面；及

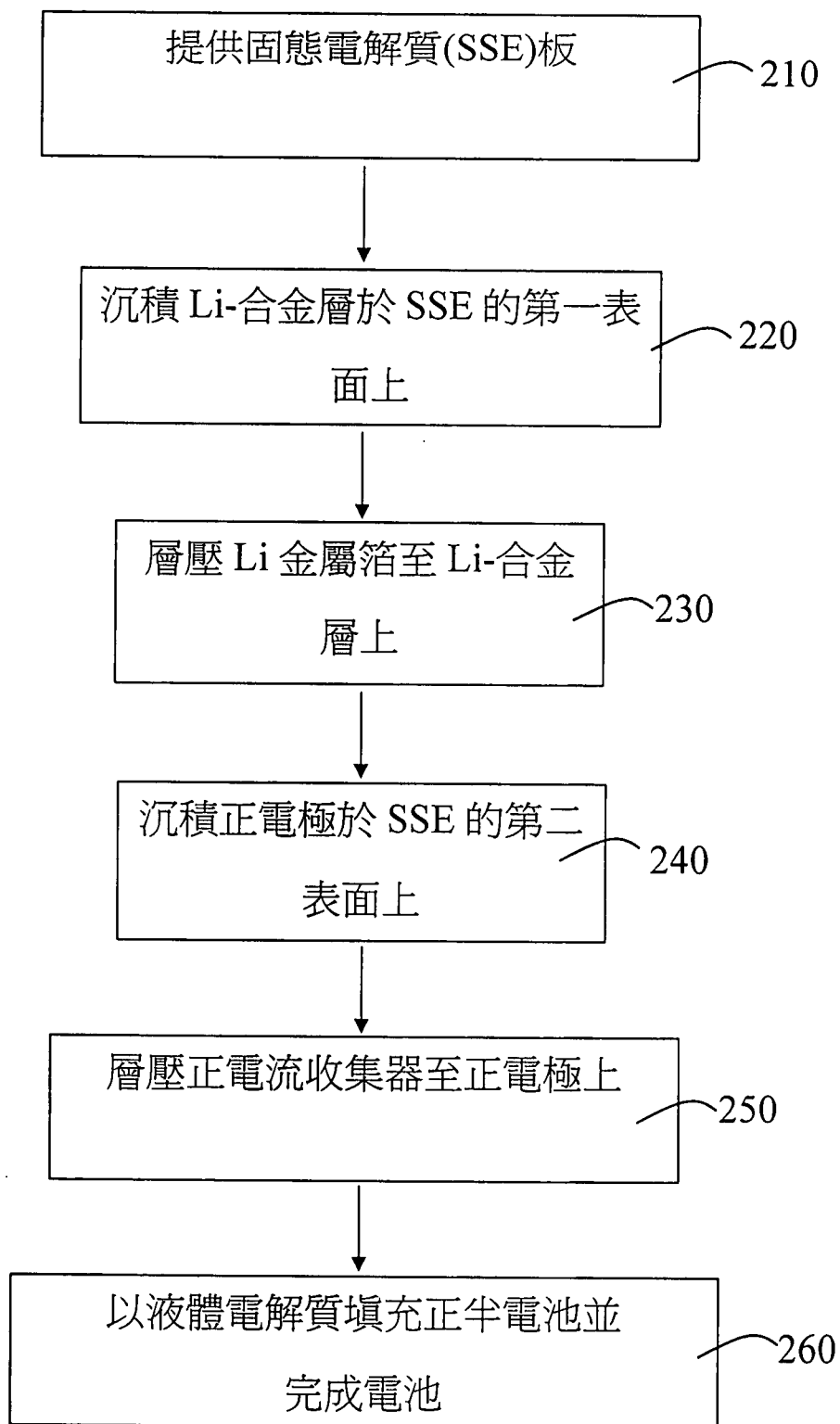
以液體電解質填充該正半電池。

17. 如請求項 12 所述之方法，其中該沉積該 Li 離子傳導性固態電解質的步驟是藉由一物理氣相沉積處理進行。

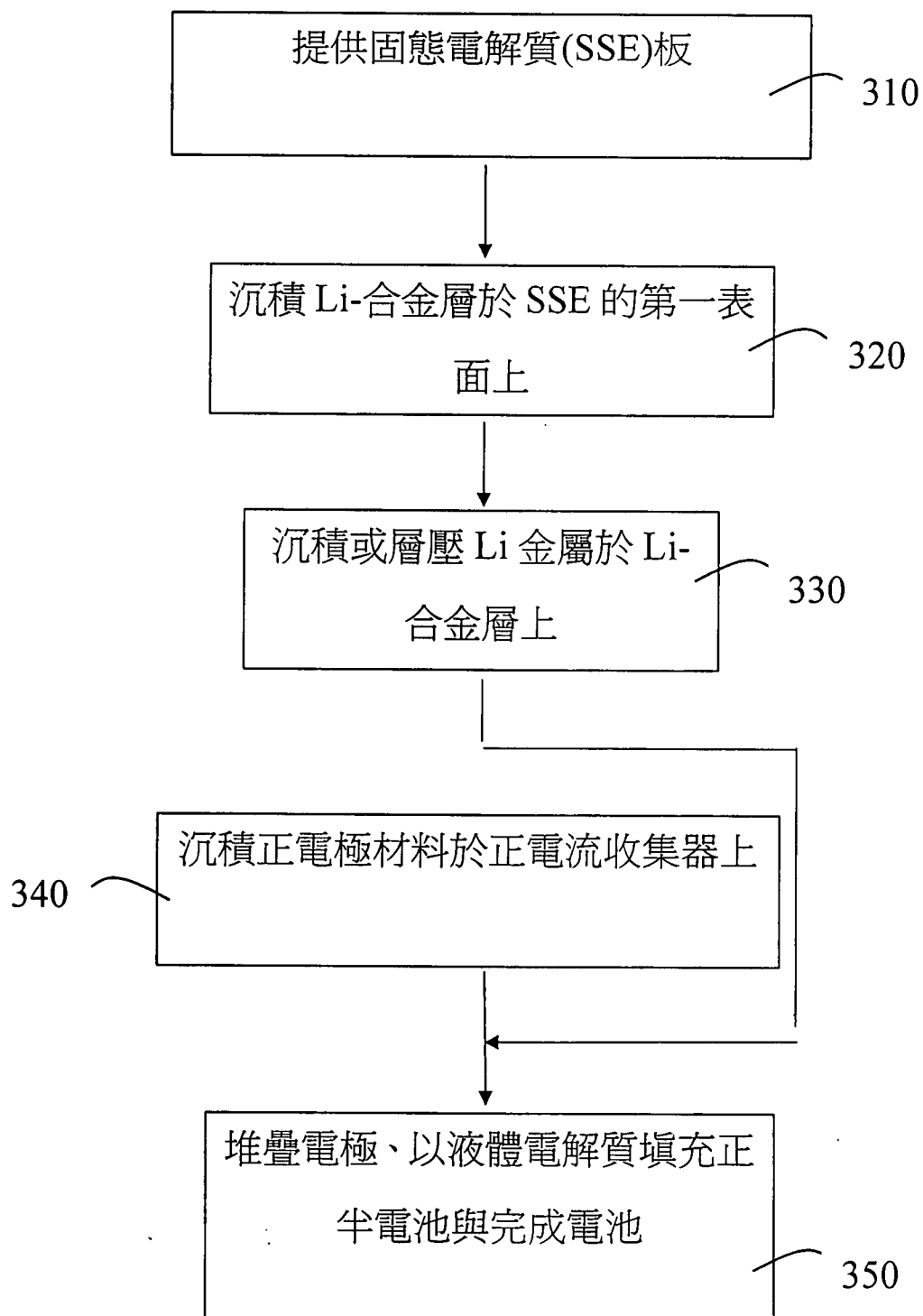
圖式



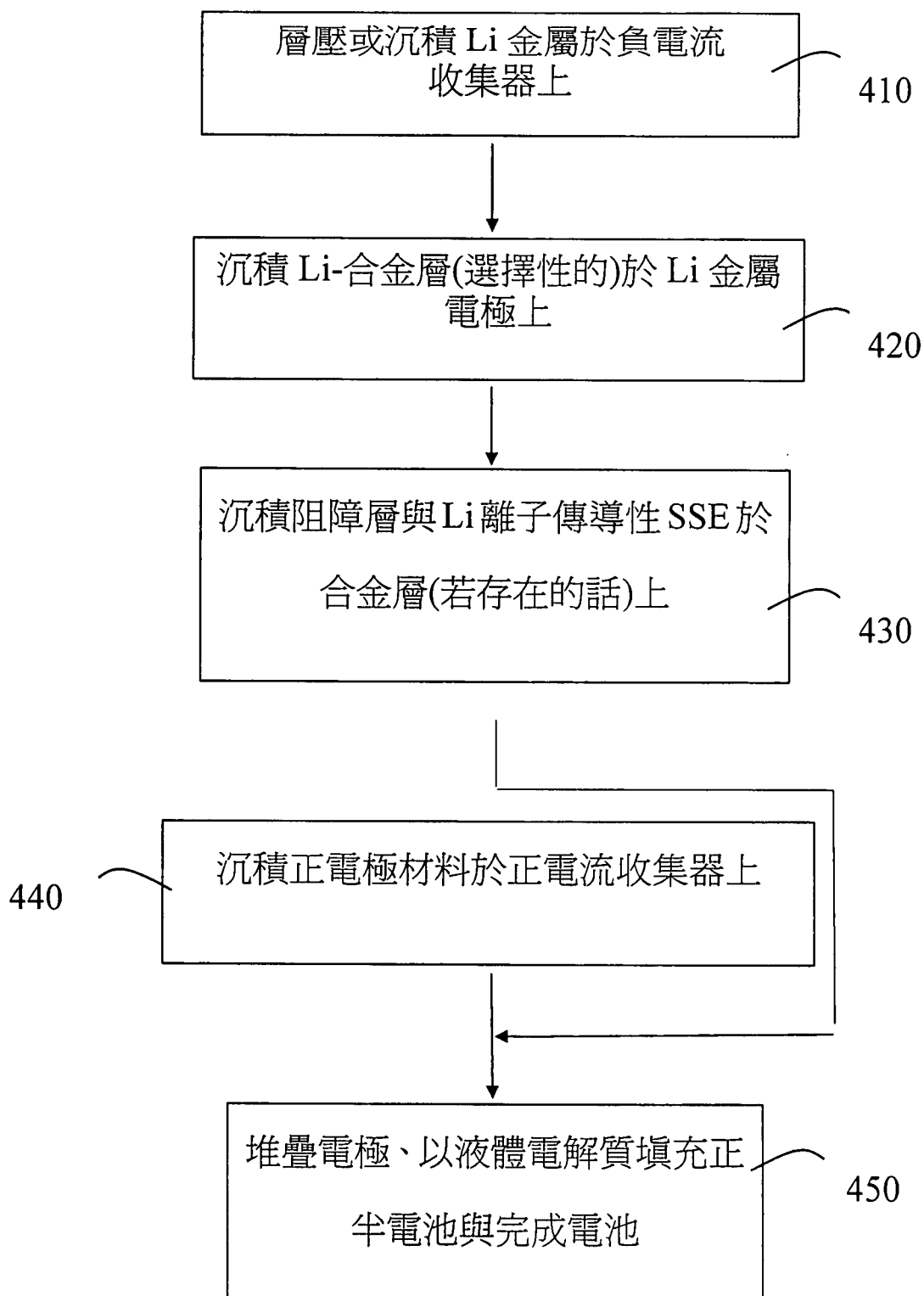
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖