



(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 I873085 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：107136482

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/0562(2010.01)**H01M4/139 (2010.01)**H01M4/1395 (2010.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/0582(2010.01)*

(30)優先權：2017/10/19

日本

2017-202610

(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)；島田昌宏 SHIMADA, MASAHIRO (JP)；伊藤智裕 ITO, TOMOHIRO (JP)；香取亞希 KATORI, AKI (JP)；野口敬太 NOGUCHI, KEITA (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：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201530846A

TW 201624497A

CN 106252585A

JP 2017004910A

JP 2017-135005A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 29 頁

(54)名稱

全固體電池之製造方法

(57)摘要

根據本發明，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之製造方法，包括下列步驟：將使作為固體電解質的硼氫化物溶解於溶劑而得之固體電解質溶液塗佈或含浸於該正極層及負極層之至少一者；及從該已塗佈或含浸於所述至少一者的固體電解質溶液除去溶劑，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

I873085

【發明摘要】

【中文發明名稱】 全固體電池之製造方法

【中文】

根據本發明，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之製造方法，包括下列步驟：將使作為固體電解質的硼氫化物溶解於溶劑而得之固體電解質溶液塗佈或含浸於該正極層及負極層之至少一者；及從該已塗佈或含浸於所述至少一者的固體電解質溶液除去溶劑，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，在行動資訊終端、行動電子設備、電動車、油電混合車、再者定置型蓄電系統等用途中，對於鋰離子二次電池之需求增加。然而，現狀之鋰離子二次電池係使用可燃性之有機溶劑作為電解液，為了避免有機溶劑漏出須有堅固的外裝。又，攜帶型的個人電腦等的話，則須採取防備萬一電解液漏出時之風險之結構等，對於設備之結構亦有限制。

【0003】

再者，其用途廣及至汽車、飛機等移動體，並對於定置型之鋰離子二次電池要求大的容量。在如此的狀況下，有比以往更重視安全性之傾向，而致力於開發不使用有機溶劑等有害物質的全固體鋰離子二次電池。

例如，有人探討使用氧化物、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成薄膜型與塊材(bulk)型。就薄膜型而言，因利用氣相

成膜從而可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之能量小，成本也變高。因此，係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，塊材型的電極層的厚度可達數十 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-固體間之界面之特徵。對於金屬鋰亦為穩定，開發其作為實用性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，係以伴隨需要高的壓力的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。而且，硫化物固體電解質、錯合物氫化物固體電解質對於水分係不穩定，故需要鈍性氣體環境或超低露點之乾燥室等特殊的環境，從而會要求能夠以能以小間距進行製作的裝置製造全固體電池。

【0007】

針對該課題，已有人揭示藉由在正極層與負極層的互相對合之面塗佈已液化的固體電解質並予以黏合，從而以低的壓製壓力形成良好的界面(專利文獻1)。但存有如下之課題：正極層及負極層本身須以高的壓製壓力進行成形，而且以醇溶劑溶解硫化物固體電解質的話，硫化物固體電解質會緩慢地分解並產生硫化氫。

[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，期望提供生產性優異的全固體電池之製造方法。

[解決課題之手段]

【0010】

於是，本案發明人等鑑於上述課題努力進行研究，發現可藉由使固體電解質經溶液化後得到的固體電解質溶液含浸於電解液能夠滲透的鋰離子電池用之電極層後，將溶劑除去而使固體電解質析出，以形成填充有良好的全固體電池用之固體電解質的電極層。再者，出乎意料地發現可藉由在填充有該固體電解質的電極層塗佈固體電解質經溶液化後得到的固體電解質溶液並予以乾燥而形成固體電解質，並將得到的2片電極片黏合，以製造無須高壓壓製成形的生產性極高的全固體電池。

【0011】

亦即，本發明如以下。

<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之製造方法，

包括下列步驟：

將使作為固體電解質的硼氢化物溶解於溶劑而得之固體電解質溶液塗佈或

含浸於該正極層及負極層之至少一者；及

從該已塗佈或含浸於所述至少一者的固體電解質溶液除去溶劑，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，該使固體電解質析出之步驟包括在該正極層及負極層之至少一者的表面上形成固體電解質層。

<3>如<1>之全固體電池之製造方法，包括下列步驟：

於其上析出有該固體電解質的正極層及負極層之至少一者，進一步塗覆該固體電解質溶液，從該固體電解質溶液除去溶劑，而在該正極層及負極層之至少一者的表面上形成固體電解質層。

<4>如<1>之全固體電池之製造方法，包括下列步驟：

準備固體電解質層，該固體電解質層係使該固體電解質溶液含浸於支持體並從該固體電解質溶液除去溶劑而形成的固體電解質層。

<5>如<2>至<4>中任一項之全固體電池之製造方法，包括下列步驟：

以使該正極層與該負極層之間具有該固體電解質層的方式，將該正極層與該負極層黏合。

<6>如<5>之全固體電池之製造方法，其中，將該正極層與該負極層黏合之步驟之壓製壓力為0.001MPa~10MPa。

<7>如<2>或<3>之全固體電池之製造方法，其中，將形成有該固體電解質層的正極層及負極層之至少一者以非壓製的方式予以形成。

<8>如<1>至<7>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該硼氫化物含有選自於由 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。

<9>如<8>之全固體電池之製造方法，其中，該硼氫化物含有 LiBH_4 。

<10>如<1>至<9>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該溶劑含有選自於由 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。

<11>如<10>之全固體電池之製造方法，其中，該溶劑含有選自於由四氫呋喃及乙腈構成之群組中的至少一種。

<12>如<1>至<11>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該正極層含有正極活性物質，該正極活性物質之電位以鋰為基準計為3.0V以下。

<13>如<1>至<12>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該正極層含有硫系正極活性物質。

<14>如<1>至<13>中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該負極層含有選自於由矽、錫、含矽之化合物、及含錫之化合物構成之群組中的至少一種作為負極活性物質。

<15>如<14>之全固體電池之製造方法，其中，含有 SiO 作為該負極活性物質。

<16>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之製造方法，

包括下列步驟：

將使作為固體電解質的硼氫化物溶解而得之熔融鹽塗佈或含浸於該正極層及負極層之至少一者；及

將該熔融鹽冷卻，而使固體電解質析出在該正極層及負極層之至少一者。

[發明之效果]

【0012】

根據本發明，可提供全固體電池之製造方法。又，根據本發明，可提供無須高的壓製壓力，從而生產性高，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]係顯示實施例1中製得之全固體電池之充放電曲線的圖。

[圖3]係顯示實施例2中製得之全固體電池之循環特性的圖。

【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改變。另外，本說明書中，以「~」表示數值範圍時，有包含其兩端之數值。

【0015】

<電極片>

以圖1說明本發明之全固體電池之層構成之一例。

本發明使用之電極片10也稱為正極片，係在集電體11上具有正極層12。在該正極層12上形成有固體電解質層13。

本發明使用之電極片20也稱為負極片，係在集電體21上具有負極層22。在該負極層22上形成有固體電解質層23。

然後，可以使正極層12與負極層22之間具有固體電解質層13及23的方式將正極層12與負極層22黏合，而製作係本發明之一實施形態的全固體電池。

另外，將正極層與負極層總稱為電極層。

本發明使用之電極層，可使用係用於使用電解液的鋰離子電池的電極層。如上述，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、與導電助劑形成，負極層通常由負極活性物質、黏結劑、與導電助劑形成。該等電極層具有空隙，能使電解液含浸。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，另一電極則使用本發明製造的電極片。

就集電體而言，一般對於正極層使用不銹鋼箔、鋁箔，對於負極層使用不銹鋼箔、銅箔。另外，也可使用將集電體之表面被覆碳塗層而得者。

【0016】

正極層中含有的正極活性物質，只要是能夠於充電時釋出鋰離子並於放電時吸儲鋰離子之物質即可使用，無特別限制。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(conversion)反應的 FeF_3 、 VF_3 。本發明中，正極活性物質之電位以鋰為基準計為3.0V以下的話，就抑制活性物質與硼氫化物系固體電解質於界面之反應，減少界面電阻之觀點為較佳。更佳係正極活性物質之電位以鋰為基準計為1.0~2.7V。

【0017】

含有過渡金屬的金屬氧化物，可使用含有係為過渡金屬的Mn、Co、Ni、Fe、Cr、V當中的任1種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。又，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，也可對於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(rubeanic 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、聚四甲基哌啶氧乙烯醚為代表的自由基化合物、醌化合物、軸烯(radialene)化合物、四氰基醌二甲烷、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，且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，只要配合予以含浸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的(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 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，可使用上述硫系正極活性物質，此外也可使用係平衡電位高的(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之電壓。

【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及該等金屬之合金等。另一方面，上述碳系活性物質例如可列舉中間相碳微珠(MCMB)、高配向性石墨(HOPG)、硬碳、軟碳等。其中，為了提升電池之能量密度並提高動作電壓，宜使用作為負極之平衡電位為較低的活性物質。如此的負極活性物質可列舉Li、碳系活性物質、Si及SiO。

【0022】

正極層中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、聚仲烷基二醇、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，也可使用羧基甲基纖維素(CMC)等增黏劑。

負極層中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，也可使用羧基甲基纖維素(CMC)等增黏劑。

【0023】

電極層中使用的導電助劑只要是具有所期望的導電性的物質即可，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電極層而得之電極片。

【0025】

<鋰摻雜>

正極層及負極層中皆未含有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之記載，組合電解液系之電池來實施鋰摻雜。如本發明使用電解液系之電極片製造全固體電池時，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，當以正極層的活性物質及負極層的活性物質皆未含有Li的活性物質之組合來製造全固體電池時，利用了能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之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，電化學方法可藉由量測流通的電流量、經鋰摻雜後的電極層的電位來掌握鋰之摻雜量，故較為優異。

【0026】

<固體電解質溶液>

本發明使用的固體電解質溶液，可使用使作為固體電解質的硼氫化物溶解於溶劑而得者。

溶解於溶劑的固體電解質只要是硼氫化物即可使用，無特別限制，宜為含Li之硼氫化物，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 之莫耳比符合 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}=0.8\sim 5$ 之固溶體， $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 系係指以 LiBH_4 與 P_2S_5 之加入莫耳比符合 $\text{LiBH}_4/\text{P}_2\text{S}_5=5.6\sim 49$ 的條件進行合成而得之結晶， $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 系係指以 LiBH_4 與 P_2I_4 之加入莫耳比符合 $\text{LiBH}_4/\text{P}_2\text{I}_4=4\sim 99$ 的條件進行合成而得之結晶。

【0027】

溶劑只要是能溶解固體電解質者即可使用，無特別限制，宜為不和固體電解質反應者。針對 LiBH_4 系，則為四氫呋喃、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更佳，該等可單獨使用或組合使用。又更

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 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 等經高級化而得的硼氢化物，可使用 H_2O 、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，又以 H_2O 、醇系溶劑及乙腈較佳。

含有 LiBH_4 時，會因 H_2O 而容易地分解，故宜充分地除去溶劑中的水分，就水分濃度而言宜為50ppm以下，更佳為15ppm以下。另一方面，經高級化而得的硼氢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稍高仍可使用。

就固體電解質溶液中的固體電解質的濃度而言，為了在後段之含浸時達到最適的黏度，其最適值會因固體電解質與溶劑之種類而有所改變，但一般而言可在1~40wt%之範圍內實施。為較此範圍更稀薄的濃度的話，則固體電解質之析出效率變差。為更高的濃度的話，則會有因黏度上升導致難以含浸到細孔的深處之疑慮。固體電解質溶液中的固體電解質的濃度宜為3~25wt%。

【0028】

<固體電解質熔融鹽>

本發明中，也可使用使低熔點的硼氢化物溶解而得之熔融鹽來替代上述固體電解質溶液。就有較低熔點的硼氢化物而言，宜為含有Li的硼氢化物，例如可列舉熔點落於95~105℃的 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 。熔點宜為80~250℃之範圍。為比該範圍更低的範圍的話，則電池的溫度上升會導致固體電解質溶解，並成為短路發生

的原因。又，為比該範圍更高的溫度時，恐有高溫的熔融鹽與電極層的活性物質、碳材料、集電體反應之疑慮。惟，予以含浸於電極層時，黏度低的固體電解質溶液較容易進入到電極層的細孔的深處，故能藉由改變濃度而輕易地調整黏度的固體電解質溶液較為理想。

【0029】

<固體電解質溶液或固體電解質熔融鹽之含浸>

就使固體電解質溶液含浸於電極片的方法而言，可使用使公知的電解液含浸於電極片的方法。該等之中，為了使其含浸至電極層的細孔的深處，宜予以真空含浸。又，進行加溫的話則溶液的黏度降低，故能更有效率地使其含浸至細孔的深處。

就使固體電解質熔融鹽含浸於電極片的方法而言，係在已加熱至固體電解質的熔點以上的狀態進行含浸，就其溫度範圍而言可在80~300℃實施。在比該範圍更高的溫度予以含浸的話，恐有活性物質與熔融鹽反應之疑慮。又，為了使其含浸至電極層的細孔的深處，宜予以真空含浸。

【0030】

<固體電解質於電極層空隙析出>

使固體電解質溶液含浸於電極層後，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。使低熔點的固體電解質溶解而得之固體電解質熔融鹽含浸時，藉由降低至熔點以下的溫度而使固體電解質析出。使用固體電解質溶解於溶劑而得之固體電解質溶液時，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，恐有因

副反應發生或溶劑發泡導致固體電解質未緻密地析出之疑慮。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。

可對於經乾燥而填充有固體電解質的電極片進行壓延，而使電極層更為緻密化。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。輥壓製法具有高的連續生產性，但相較於單軸加壓法、等壓壓製(isostatic pressing)法，其壓製壓力較低。此時之壓製壓力宜為0.1MPa~100MPa，更佳為1MPa~80MPa。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，從而使固體電解質緻密地形成於電極層的空隙，故不需要例如用以使粒子變形的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、收縮而產生的小龜裂、或溶劑揮發時產生的小空隙予以填埋，藉由輥壓製法能獲得充分的效果。

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。

【0031】

<固體電解質層之形成>

在細孔中填充有固體電解質的電極層之表面，塗覆<固體電解質溶液>中記載之固體電解質溶液後，除去溶劑而使固體電解質析出，藉此可形成固體電解質層。或，在細孔中填充有固體電解質的電極層之表面，塗覆<固體電解質熔融鹽>中記載之固體電解質熔融鹽後，將熔融鹽冷卻而使固體電解質析出，藉此可形成固體電解質層。塗覆可利用公知的方法進行，例如可列舉刮刀法、旋塗法、噴塗法等。就乾燥方法而言，可按照和<固體電解質於電極層空隙析出>中所記

載者同樣的方法來實施。另外，也可藉由在<固體電解質溶液或固體電解質熔融鹽之含浸>時於電極層之表面塗佈固體電解質溶液或固體電解質熔融鹽，以同時進行<固體電解質於電極層空隙析出>與<固體電解質層之形成>。

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

【0032】

又，也可單獨地形成固體電解質。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，故會要求支持體的絕緣性為高，不特別限定，可使用用於電解液的分隔件。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，又以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。其理由是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，就具有關閉(shutdown)功能的聚烯烴系，在<固體電解質於電極層空隙析出>時會因加熱而發揮關閉功能，恐會使作為固體電解質析出處的空隙更為減少。就含浸方法及固體電解質之析出方法，分別可按照和<固體電解質溶液或固體電解質熔融鹽之含浸>、<固體電解質於電極層空隙析出>中所記載者同樣的方法來實施。以此方式進行，亦能單獨地製作固體電解質層片。上述固體電解質片的厚度宜為1~300 μm ，更佳為5~100 μm 。

藉由乾燥而使固體電解質析出後，可藉由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使固體電解質層充分地緻密化。此時的壓製壓力宜為0.1MPa~100MPa，更佳為1MPa~80MPa。

【0033】

<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具有固體電解質層的方式，將正極層與負極層黏合。將正極層與負極層黏合時的壓製壓力宜為0.0001MPa~100MPa，為0.0005MPa~20MPa更佳，為0.001MPa~10MPa特佳。

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的片+負極片；(2)於負極片形成固體電解質層而得的片+正極片；(3)於正極片形成固體電解質層而得的片+於負極片形成固體電解質層而得的片；(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，故使該等片黏接的效果高。針對壓延方法，例如可利用輥壓製法來實施。

[實施例]

【0034】

以下，藉由實施例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態不限於該等實施例。

(實施例1)

<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(電化學工業製DENKA BLACK)20重量份，並以混練試驗裝置進行混練。將其在氬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。期間，使硫成為回流狀態，並少量地流通氬氣以除去產生的氣體。然後，於真空條件下在250°C維持3小時，除去殘留的硫，得到硫系正極活性物質。

【0035】

<正極漿液之製造方法>

以成為上述得到的硫系正極活性物質：乙炔黑：VGCF：丙烯酸系黏結劑=87：2：8：3之重量比的方式進行量取，並適度地加入水後，以混練機進行混練，而得到正極漿液。另外，VGCF係昭和電工(股)之註冊商標，為氣相法碳纖維(carbon fiber)。

<負極漿液之製造方法>

以成為SiO：乙炔黑：聚醯亞胺黏結劑=80：5：15之重量比的方式進行量取，適度地加入N-甲基吡咯烷酮後，以混練機進行混練，而得到負極漿液。

【0036】

<電極片之製作>

分別使用桌上塗覆機(Tester產業製，FILM COATER：PI1210)將上述得到的正極漿液塗覆於集電體(厚度15μm之覆有碳塗層之鋁箔)，將上述得到的負極漿液塗覆於集電體(厚度10μm之SUS箔)，並利用熱風乾燥機以80°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，針對正極片以 160°C 、12小時之條件進行真空乾燥，針對負極片以 300°C 、12小時之條件進行真空乾燥。然後，將正極片沖壓成直徑11mm之圓板狀，將負極片沖壓成直徑12mm之圓板狀，而製成各電極片。就各電極片的容量密度，正極片為 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，負極片為 $3.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

【0037】

<對於負極片實施鋰摻雜>

製作CR2032型硬幣電池(coin cell)，係以上述製得之負極片作為試驗電極，並使用直徑14mm之金屬鋰箔作為相對電極，使用直徑16mm之玻璃纖維濾器(ADVANTECH製，GA-100，厚度 $500\mu\text{m}$)作為分隔件，使用1M LiPF_6 碳酸仲乙酯/碳酸二乙酯(=1/1，vol/vol)作為電解液來製作。另外，該等作業皆在乾燥室內(室內溫度： 20°C ，室內露點： -65°C)實施。

其次，使用充放電試驗裝置對於負極片實施鋰摻雜。於 30°C ，以電流0.3mA進行放電(Li插入)直到成為0.001V為止，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，而對於負極片實施鋰摻雜。

【0038】

<固體電解質層之形成>

將前述經鋰摻雜後的CR2032型硬幣電池解體，取出負極片，使用碳酸二甲酯將電極片表面洗淨，並使其自然乾燥。在各電極片之電極層之表面塗佈 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ /四氫呋喃溶液(固體成分：25重量%，以下定義為「固體電解質溶液」)，放入壓克力真空容器內並實施抽真空，靜置1小時使固體電解質溶液含浸至電極層內。然後，從壓克力真空容器內取出電極片，於熱板上以 60°C 、2小時

之條件進行初步乾燥。另外，該等作業皆在乾燥室內(室內溫度：20℃，室內露點：-65℃)實施。

將已經過初步乾燥的各電極片放入玻璃管內，使用玻璃管爐以80℃、15小時之條件進行真空乾燥。然後，於乾燥室內從玻璃管取出電極片，使用單軸加壓壓製機以2MPa之條件進行冷壓製加工，使其平滑，而得到在電極層內部及表面形成有固體電解質層的各電極片。

將形成於各電極片的固體電解質層的重量及厚度顯示於下列表1。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。

【0039】

[表1]

表1 形成於各電極片的固體電解質的重量與厚度

各電極	固體電解質層			
	厚度		重量	
硫系橡膠正極	44	μm	5.8	mg/cm ²
SiO負極	82	μm	10.9	mg/cm ²

【0040】

<全固體電池之製作>

將上述得到的正極片及負極片組合，而製得CR2032型硬幣電池。具體而言，以使正極片的電極層面與負極片的電極層面相對的方式，將硫系正極片及SiO負極片疊層。於此疊層時並未實施特別的壓製，僅以設置於硬幣電池內的盤形彈簧的壓力即能將兩電極片黏合。

【0041】

<充放電試驗>

使用得到的全固體電池，以環境溫度為90℃，充放電電流為0.1mA，作動電壓範圍為0.5~2.5V的條件，進行定電流充放電試驗。初次的放電容量為377mAh/g(換算成每單位正極片重量之容量)，充電容量為173mAh/g(換算成每單位正極片重量之容量)。將製得之全固體電池的充放電曲線顯示於圖2。由該圖可知，製得之全固體電池能於第2次循環以後穩定地充放電。

【0042】

(實施例2)

<正極漿液之製造方法>

以成為實施例1中得到的硫系正極活性物質：乙炔黑：丙烯酸系黏結劑=90：5：5之重量比的方式進行量取，並適度地加入水後，以混練機進行混練，而得到正極漿液。

<負極漿液之製造方法>

以成為SiO：乙炔黑：VGCF：聚醯亞胺黏結劑=77：4：1：18之重量比的方式進行量取，並適度地加入N-甲基吡咯烷酮後，以混練機進行混練，而得到負極漿液。另外，VGCF係昭和電工(股)之註冊商標，為氣相法碳纖維(carbon fiber)。

【0043】

<電極片之製作>

使用桌上塗覆機(Tester產業製，FILM COATER：PI1210)，分別將上述得到的正極漿液塗覆於集電體(厚度15μm之覆有碳塗層之鋁箔)，將上述得到的負極漿液塗覆於集電體(厚度10μm之SUS箔)，並利用熱風乾燥機以80℃、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，針對正極片以 150°C 、10小時之條件進行真空乾燥，針對負極片以 300°C 、10小時之條件進行真空乾燥。然後，將正極片沖壓成直徑11mm之圓板狀，將負極片沖壓成直徑11mm之圓板狀，而製成各電極片。就各電極片的容量密度，正極片為 $0.51\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，負極片為 $1.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

【0044】

<對於負極片實施鋰摻雜>

製作CR2032型硬幣電池，係以上述製得之負極片作為試驗電極，並使用直徑14mm之金屬鋰箔作為相對電極，使用直徑16mm之玻璃纖維濾器(ADVANTECH製，GA-100，厚度 $500\mu\text{m}$)作為分隔件，使用1M LiPF_6 碳酸仲乙酯/碳酸二乙酯(=1/1，vol/vol)作為電解液來製作。另外，該等作業皆在乾燥室內(室內溫度： 20°C ，室內露點： -65°C)實施。

其次，使用充放電試驗裝置對於負極片實施鋰摻雜。於 30°C ，以電流0.3mA進行放電(Li插入)直到成為0.001V為止，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，而對於負極片實施鋰摻雜。

【0045】

<固體電解質層之形成>

將前述經鋰摻雜後的CR2032型硬幣電池解體，取出負極片，使用碳酸二甲酯將電極片表面洗淨，並使其自然乾燥。在各電極片之電極層之表面塗佈 $3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ /四氫呋喃溶液(固體成分：25重量%，以下定義為「固體電解質溶液」)，放入壓克力真空容器內並實施抽真空，靜置1小時使固體電解質溶液含浸至電極層內。然後，從壓克力真空容器內取出電極片，於熱板上以 60°C 、2小時

之條件進行初步乾燥。另外，該等作業皆在乾燥室內(室內溫度：20℃，室內露點：-65℃)實施。

將已經過初步乾燥的各電極片放入玻璃管內，使用玻璃管爐以150℃、10小時之條件進行真空乾燥。然後，於乾燥室內從玻璃管取出電極片，使用單軸加壓壓製機以2MPa之條件進行冷壓製加工，使其平滑，而得到在電極層內部及表面形成有固體電解質層的各電極片。

將形成於各電極片的固體電解質層的重量及厚度顯示於下列表2。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。

【0046】

[表2]

各電極	固體電解質			
	厚度		重量	
硫系橡膠正極	34	μm	3.94	mg/cm ²
SiO負極	42	μm	3.79	mg/cm ²

【0047】

<全固體電池之製作>

將上述得到的正極片及負極片組合，而製得CR2032型硬幣電池。具體而言，以使正極片的電極層面與負極片的電極層面相對的方式，將硫系正極片及SiO負極片疊層，並使用單軸加壓壓製機以26MPa之條件進行冷壓製加工。將製成的片放入CR2032型硬幣電池，而製得全固體電池。

【0048】

<充放電試驗>

使用得到的全固體電池，以環境溫度為60℃及80℃，充放電電流為0.1C速率，作動電壓範圍為0.4~3.0V的條件，進行定電流充放電試驗。圖3中顯示將放電容量對各循環作圖而得的循環特性。由該圖可知，製得的全固體電池可在20次循環的充放電試驗期間穩定地進行充放電。

【符號說明】

【0049】

- 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】

【第1項】

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之製造方法，

包括下列步驟：

將使作為固體電解質的硼氫化物溶解於溶劑而得之固體電解質溶液塗佈或含浸於該正極層及負極層之至少一者；及

從該已塗佈或含浸於所述至少一者的固體電解質溶液除去溶劑，而使固體電解質析出在該正極層及負極層之至少一者；

該溶劑含有選自於由四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、丙腈、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺、及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中的至少一種，

該固體電解質溶液中的固體電解質的濃度為1~40wt%。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之全固體電池之製造方法，其中，該使固體電解質析出之步驟包括在該正極層及負極層之至少一者的表面上形成固體電解質層。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之全固體電池之製造方法，包括下列步驟：

於其上析出有該固體電解質的正極層及負極層之至少一者，進一步塗覆該固體電解質溶液，從該固體電解質溶液除去溶劑，而在該正極層及負極層之至少一者的表面上形成固體電解質層。

【第4項】

如申請專利範圍第1項之全固體電池之製造方法，包括下列步驟：

準備固體電解質層，該固體電解質層係使該固體電解質溶液含浸於支持體並從該固體電解質溶液除去溶劑而形成的固體電解質層。

【第5項】

如申請專利範圍第2至4項中任一項之全固體電池之製造方法，包括下列步驟：

以使該正極層與該負極層之間具有該固體電解質層的方式，將該正極層與該負極層黏合。

【第6項】

如申請專利範圍第5項之全固體電池之製造方法，其中，將該正極層與該負極層黏合之步驟之壓製壓力為0.001MPa~10MPa。

【第7項】

如申請專利範圍第2或3項之全固體電池之製造方法，其中，將形成有該固體電解質層的正極層及負極層之至少一者以非壓製的方式予以形成。

【第8項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該硼氫化物含有選自於由 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。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之全固體電池之製造方法，其中，該硼氫化物含有 LiBH_4 。

【第10項】

如申請專利範圍第9項之全固體電池之製造方法，其中，該溶劑含有選自於由四

氫呋喃及乙腈構成之群組中的至少一種。

【第11項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該正極層含有正極活性物質，該正極活性物質之電位以鋰為基準計為3.0V以下。

【第12項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該正極層含有硫系正極活性物質。

【第13項】

如申請專利範圍第1至4項中任一項之全固體電池之製造方法，其中，該負極層含有選自於由矽、錫、含矽之化合物、及含錫之化合物構成之群組中的至少一種作為負極活性物質。

【第14項】

如申請專利範圍第13項之全固體電池之製造方法，其中，含有SiO作為該負極活性物質。

【發明圖式】

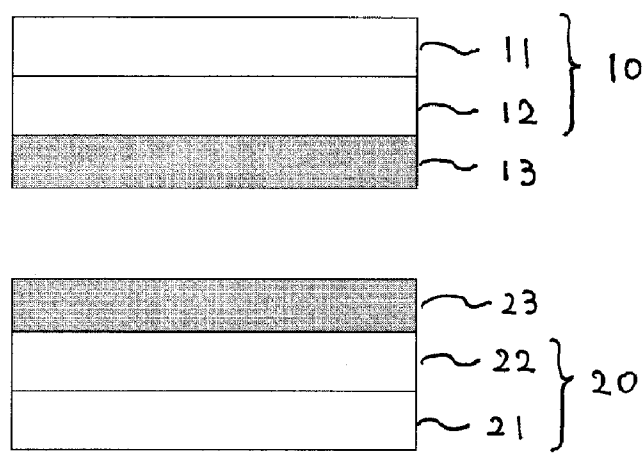


圖 1

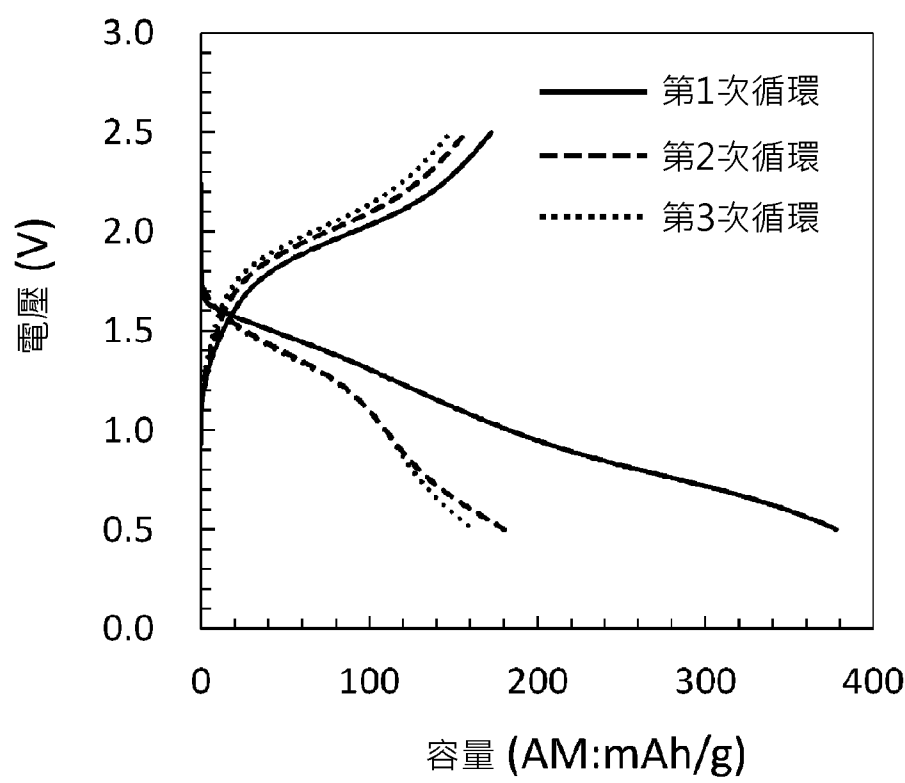


圖 2

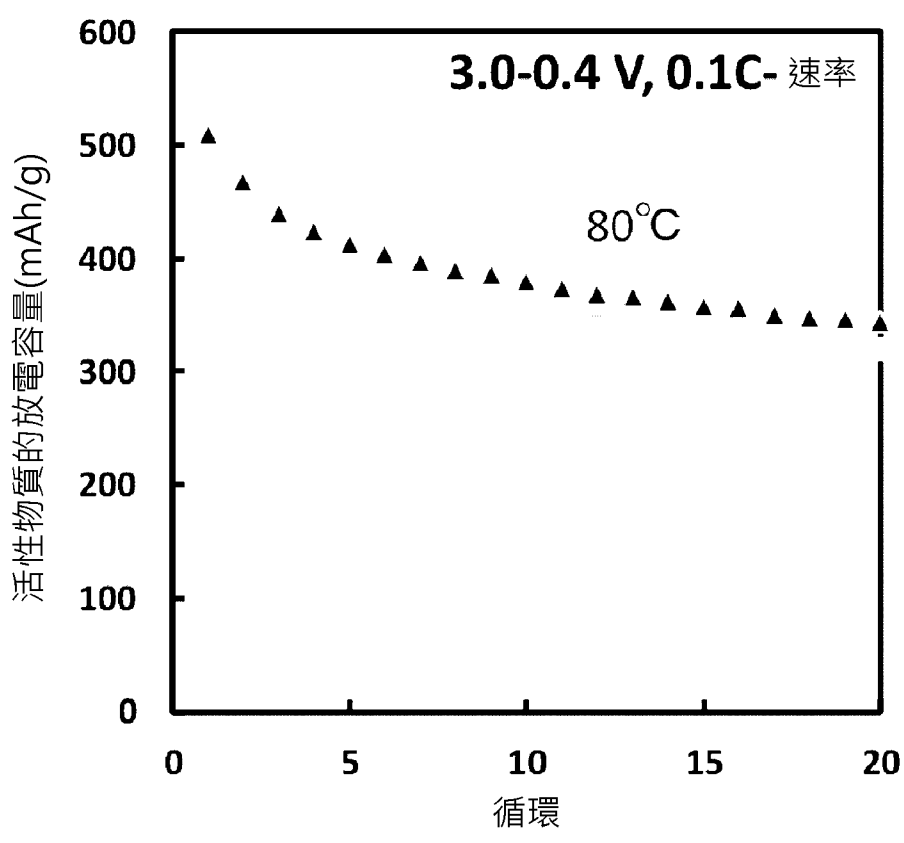


圖 3