

(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2022-162582
(P2022-162582A)

(43)公開日 令和4年10月25日(2022.10.25)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H O 1 M 10/056 (2010.01)	H O 1 M 10/056	5 G 3 0 1
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H 0 2 9
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	5 H 0 5 0
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/0568	
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M 10/0569	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2021-67455(P2021-67455)	(71)出願人 000004547
(22)出願日 令和3年4月13日(2021.4.13)	日本特殊陶業株式会社
	愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号
	(74)代理人 110000534
	弁理士法人真明センチュリー
	(72)発明者 山口 晃弘
	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
	日本特殊陶業株式会
	社内
	(72)発明者 近藤 彩子
	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
	日本特殊陶業株式会
	社内
	最終頁に続く

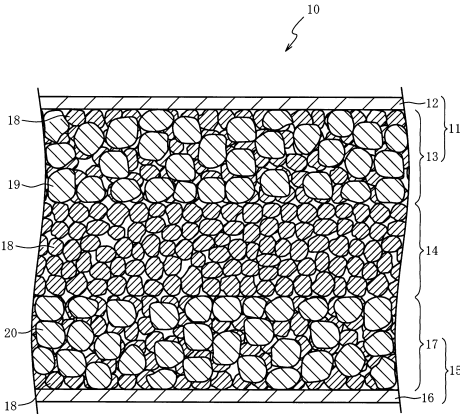
(54)【発明の名称】電解質組成物、蓄電デバイス及び電池システム

(57)【要約】

【課題】イオン伝導率を確保しつつ電位窓を拡張できる電解質組成物、蓄電デバイス及び電池システムを提供する。

【解決手段】電解質組成物は、Li、La、Zr及びOを含むガーネット型構造のイオン伝導体粒子と電解液とを含み、電解液は電解質塩としてスルホンリイミド構造を有するリチウム塩が溶解されており、電解液のリチウムイオン濃度は3mol/dm³以上である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li, La, Zr 及び O を含むガーネット型構造のイオン伝導体粒子と、電解液と、を含む電解質組成物であって、

前記電解液は、電解質塩としてスルホニルイミド構造を有するリチウム塩が溶解されており、前記電解液のリチウムイオン濃度は 3 mol/dm^3 以上である電解質組成物。

【請求項 2】

前記電解液の溶媒は、アンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム及びピペリジニウムからなる群から選ばれる 1 種以上をカチオン種とするイオン液体である請求項 1 記載の電解質組成物。

10

【請求項 3】

25℃におけるリチウムイオン伝導率は $4.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である請求項 1 又は 2 に記載の電解質組成物。

【請求項 4】

順に正極層、電解質層および負極層を含み、

前記正極層、前記電解質層および前記負極層の少なくとも 1 つに、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電解質組成物が含まれる蓄電デバイス。

【請求項 5】

請求項 4 記載の蓄電デバイスと、充電器と、を備え、

前記蓄電デバイスに前記充電器が印加する電圧が 4.3 V よりも高い、又は、充電時の前記蓄電デバイスの正極電位が Li/Li⁺ 基準で 4.3 V を超える電池システム。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電解質組成物、蓄電デバイス及び電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

Li, La, Zr 及び O を含むガーネット型構造のイオン伝導体粒子と電解液とを含む電解質組成物は知られている（特許文献 1）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 6682708 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

先行技術において電位窓の拡張およびイオン伝導率の確保の要求がある。

【0005】

本発明はこの要求に応えるためになされたものであり、イオン伝導率を確保しつつ電位窓を拡張できる電解質組成物、蓄電デバイス及び電池システムを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的を達成するために本発明の電解質組成物は、Li, La, Zr 及び O を含むガーネット型構造のイオン伝導体粒子と電解液とを含み、電解液は電解質塩としてスルホニルイミド構造を有するリチウム塩が溶解されており、電解液のリチウムイオン濃度は 3 mol/dm^3 以上である。

【0007】

本発明の蓄電デバイスは、順に正極層、電解質層および負極層を含み、正極層、電解質層および負極層の少なくとも 1 つに、電解質組成物が含まれる。

50

【0008】

本発明の電池システムは、蓄電デバイスと、充電器と、を備え、蓄電デバイスに充電器が印加する電圧が4.3 Vよりも高い、又は、充電時の蓄電デバイスの正極電位が Li^+/Li 基準で4.3 Vを超える。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電解質組成物は、イオン伝導率を確保しつつ電位窓を拡張できる。電解質組成物を含む蓄電デバイス及び電池システムは、エネルギー密度と出力密度を高くできる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

10

【図1】一実施の形態における蓄電デバイスの断面図である。

【図2】電池システムの模式図である。

【図3】評価セルの断面図である。

【図4】サイクリックボルタモグラムの一例である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の好ましい実施の形態について添付図面を参照して説明する。図1は一実施の形態における蓄電デバイス10の模式的な断面図である。本実施形態における蓄電デバイス10は、発電要素が固体で構成されたりチウムイオン固体電池である。発電要素が固体で構成されているとは、発電要素の骨格が固体で構成されていることを意味し、例えば骨格中に液体が含浸した形態を排除するものではない。

20

【0012】

図1に示すように蓄電デバイス10は、順に正極層11、電解質層14及び負極層15を含む。正極層11、電解質層14及び負極層15はケース（図示せず）に収容されている。

【0013】

正極層11は集電層12と複合層13とが重ね合わされている。集電層12は導電性を有する部材である。集電層12の材料はNi, Ti, Fe及びAlから選ばれる金属、これらの2種以上の元素を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。

30

【0014】

複合層13は、活物質19及び電解質組成物（後述する）を含む。電解質組成物はイオン伝導体粒子18を含む。複合層13の抵抗を低くするために、複合層13に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt及びAgが例示される。

【0015】

活物質19は、遷移金属を有する金属酸化物が例示される。遷移金属を有する金属酸化物は、Mn, Co, Ni, Fe, Cr及びVの中から選択される1種以上の元素とLiとを含む酸化物が例示される。遷移金属を有する金属酸化物は、 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiNiVO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 及び LiFePO_4 が例示される。

40

LiNiVO_4 , LiCoPO_4 等の逆スピネル型酸化物、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型酸化物等の遷移金属酸化物には金属リチウム基準で4.3 V以上の電位を示す化合物があるので、その化合物が活物質19に採用されると、負極層15の電位にもよるが、蓄電デバイス10のエネルギー密度を高くできる。

【0016】

活物質19とイオン伝導体粒子18との反応の抑制を目的として、活物質19の表面に被覆層を設けることができる。被覆層は、 Al_2O_3 , ZrO_2 , 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 及び Li_2MoO_4 が例示される。

【0017】

50

電解質層 14 は電解質組成物からなる。電解質組成物はイオン伝導体粒子 18 及び電解液を含む。イオン伝導体粒子 18 は、リチウムイオン伝導性を有するガーネット型構造の酸化物である。ガーネット型構造の酸化物の基本組成は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$, Ta) である。イオン伝導体粒子 18 は Li , La , Zr 及び O を含む。イオン伝導体粒子 18 は、基本組成の 5 価の M カチオンを 4 価のカチオンに置換した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が例示される。

【0018】

イオン伝導体粒子 18 は、 Li , La 及び Zr 以外に、 Mg , Al , Si , Ca , Ti , V , Ga , Sr , Y , Nb , Sn , Sb , Ba , Hf , Ta , W , Bi , Rb 及びランタノイド (La は除く) からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含むことができる。例えば $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.9}\text{La}_3\text{Zr}_{1.675}\text{Ta}_{0.289}\text{Bi}_{0.036}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.46}\text{Ga}_{0.23}\text{La}_3\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.05}\text{La}_{3.00}\text{Zr}_{1.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.20}\text{Ba}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が挙げられる。

【0019】

イオン伝導体粒子 18 は、特に Mg 及び元素 A (A は Ca , Sr 及び Ba からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素) の少なくとも一方を含み、各元素のモル比が以下の (1) から (3) を全て満たすもの、又は、 Mg 及び元素 A の両方を含み、各元素のモル比が以下の (4) から (6) を全て満たすものが好適である。元素 A は、イオン伝導体粒子 18 のイオン伝導率を高くするため、 Sr が好ましい。

$$(1) \quad 1.33 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{A}) \leq 3$$

$$(2) \quad 0 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.5$$

$$(3) \quad 0 \leq \text{A} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.67$$

$$(4) \quad 2.0 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{A}) \leq 2.5$$

$$(5) \quad 0.01 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.14$$

$$(6) \quad 0.04 \leq \text{A} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.17.$$

【0020】

電解質層 14 の断面に現出するイオン伝導体粒子 18 の円相当径のメジアン径は、 $0.5 - 10 \mu\text{m}$ が好適である。イオン伝導体粒子 18 の表面積を適度な大きさにし、イオン伝導体粒子 18 の表面に介在する電解液とイオン伝導体粒子 18 との間のリチウムイオンの移動量を確保するためである。

【0021】

イオン伝導体粒子 18 のメジアン径を求めるには、まず電解質層 14 の断面 (研磨面や集束イオンビーム (FIB) を照射して得られた面) に現出するイオン伝導体粒子 18 の走査型電子顕微鏡 (SEM) による画像を解析して、イオン伝導体粒子 18 の粒子ごとの面積から円相当径を算出し、個数基準の粒度分布を求める。メジアン径は、粒度分布における頻度の積算値が 50% となる円相当径である。粒度分布を求める画像は、精度を確保するため、電解質層 14 のうち $400 \mu\text{m}^2$ 以上の面積とする。

【0022】

電解質層 14 に含まれる電解液の各種物性および機能は、電解質塩および溶媒の種類、塩濃度により決定される。電解液の塩濃度 (リチウムイオン濃度) は $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上である。

【0023】

電解質塩はスルホニルイミド構造を有するリチウム塩である。電解質塩のアニオンは、スルホニル基 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を有する $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, N

$(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ が例示される。アニオンは $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ が好ましい。 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ を略称で $[\text{FSI}]^-$ ：ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンと呼び、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ を略称で $[\text{TFSI}]^-$ ：ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオンと呼ぶ場合がある。

【0024】

電解質塩は $\text{Li}[\text{FSI}]$ や $\text{Li}[\text{TFSI}]$ が好ましい。 $\text{Li}[\text{FSI}]$ や $\text{Li}[\text{TFSI}]$ は、塩濃度が 3mol/dm^3 以上の電解液の粘度上昇およびイオン伝導率低下の影響が小さく、さらに安定性が高く抵抗が低い被膜（SEI）の形成により、電解液の還元分解を低減し、還元側電位窓を拡張できるからである。

【0025】

電解液の溶媒は、電解質塩が溶解するものであれば特に制限がない。溶媒は、炭酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル、リン酸エステル、 γ -ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、フルオラス溶媒、イオン液体が例示される。これらの混合物であっても良い。

【0026】

炭酸エステルは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルが例示される。

【0027】

脂肪族カルボン酸エステルは、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルが例示される。リン酸エステルはリン酸トリメチルが例示される。 γ -ラクトン類は γ -ブチロラクトンが例示される。エーテル類は、1,3-ジオキソラン、1,2-ジアルコキシエタン等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテルが例示される。ニトリル類は、アセトニトリル、プロピオニトリルが例示される。フルオラス溶媒は、炭化水素の水素原子をフッ素原子に置換した化合物およびその誘導体である。

【0028】

イオン液体はカチオン及びアニオンからなる化合物であり、常温常圧で液体である。電解液の溶媒がイオン液体であれば電解液の難燃性を向上できる。イオン液体は、アンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム及びピペリジニウムからなる群から選ばれる1種以上をカチオン種とするものが好適である。

【0029】

アンモニウムカチオンは、例えば式（1）で表される化合物である。

【0030】

10

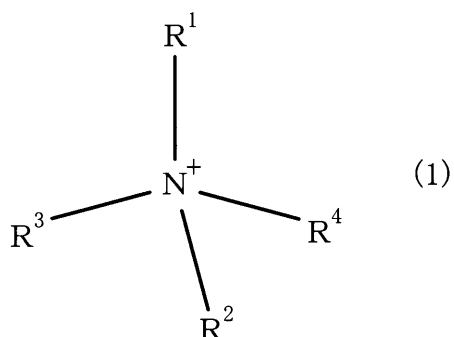
20

30

40

50

【化1】



10

式(1)中、 R^1-R^4 は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。アルキル基は置換基を有していても良い。 R^1-R^4 で表されるアルキル基(置換基を含む)の炭素数は、好ましくは1-5、より好ましくは1-4である。電解液のイオン伝導度を確保するためである。

20

【0031】

置換基は特に制限がない。置換基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミド基、カルバモイル基、エステル基、カルボニルオキシ基、シアノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、スルホンアミド基などが例示される。

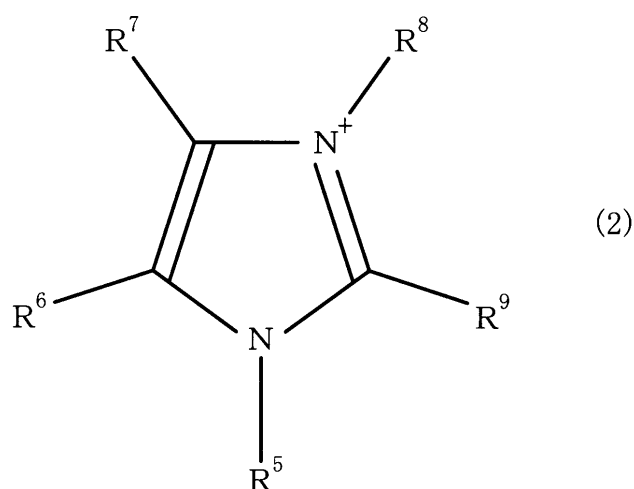
【0032】

イミダゾリウムカチオンは、例えば式(2)で表される化合物である。

30

【0033】

【化2】



40

50

式（２）中、 R^5-R^9 は、それぞれ独立に、水素基またはアルキル基を示す。アルキル基は、式（１）と同様の置換基を有していても良い。 R^5-R^9 で表されるアルキル基（置換基を含む）の炭素数は、好ましくは１－１０、より好ましくは１－５、さらに好ましくは１－４である。電解液のイオン伝導度を確保するためである。

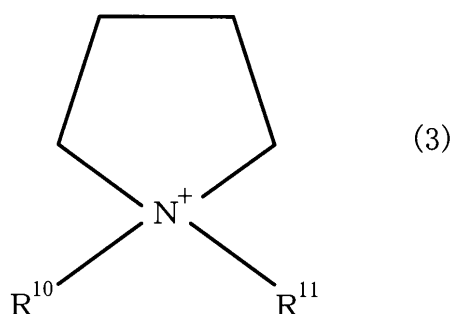
【００３４】

ピロリジニウムカチオンは、例えば式（３）で表される五員環化合物である。

【００３５】

【化３】

10



20

式（３）中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。アルキル基は、式（１）と同様の置換基を有していても良い。 R^{10} 及び R^{11} で表されるアルキル基（置換基を含む）の炭素数は、好ましくは１－５、より好ましくは１－４である。電解液のイオン伝導度を確保するためである。

30

【００３６】

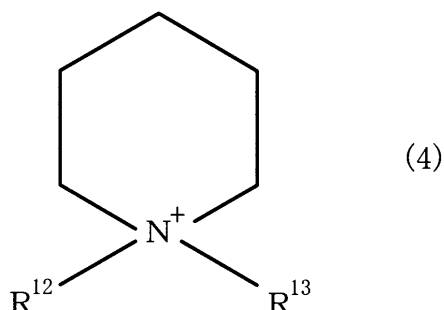
ピペリジニウムカチオンは、例えば式（４）で表される六員環化合物である。

【００３７】

40

50

【化4】



10

式(4)中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、アルキル基を示す。アルキル基は、式(1)と同様の置換基を有していても良い。 R^{12} 及び R^{13} で表されるアルキル基(置換基を含む)の炭素数は、好ましくは1-5、より好ましくは1-4である。電解液のイオン伝導度を確保するためである。

20

【0038】

イオン液体のアニオン成分は特に限定されない。アニオン成分は BF_4^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 等の無機アニオン、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 等の有機アニオンが例示される。イオン液体のアニオン成分が、電解質塩のアニオン成分と同じスルホニルイミドアニオンであると、電解液に含まれるリチウムイオンとアニオンとの配位(相互作用)が制御し易くなるので好ましい。

30

【0039】

イオン液体は、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(フルオロスルホニル)イミド(DEME-FSI)、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEME-TFSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド(EMI-FSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI)、N-ブチル-N-メチルピペリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド(P13-FSI)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(P13-TFSI)が例示される。

40

【0040】

イオン液体に含まれる水分は200ppm以下が好適である。イオン液体に含まれる水分によって電解液の電位窓が狭くなるのを防ぐためである。イオン液体に不純物として含まれるハロゲンイオンは10ppm以下が好適である。イオン液体に含まれる他の不純物はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンが例示される。これらの不純物の総和は10ppm以下であることが好ましい。電解質組成物が含まれる蓄電デバイス10のサイクル特性の低下を防ぐためである。

【0041】

50

電解質層 14（電解質組成物）において、イオン伝導体粒子 18 と電解液との合計量に対する電解液の含有量（体積％）は、50 体積％以下（但し 0 体積％は除く）が好適である。即ちイオン伝導体粒子：電解液＝（100－X）：X、 $0 < X \leq 50$ である。イオン伝導体粒子 18 とイオン伝導体粒子 18 との間に介在する電解液によってイオン伝導性を確保しつつ電解液の染み出しの発生を低減するためである。

【0042】

電解液の含有量（体積％）は、電解質層 14 を凍結させ、又は、4 官能性のエポキシ系樹脂などに電解質層 14 を埋め込み固めた後、電解質層 14 の断面から無作為に選択した 5000 倍の視野を対象に、エネルギー分散型 X 線分光器（EDS）が搭載された SEM を用いて分析し、求める。分析は、La, Zr, S の分布を特定したり反射電子像のコントラストを画像解析したりして、イオン伝導体粒子 18 の面積および電解液の面積を特定し、電解質層 14 の断面における面積の割合を電解質層 14 における体積の割合とみなして電解液の含有量（体積％）を得る。

【0043】

電解質層 14（電解質組成物）は、Li, La, Zr 及び O を含むガーネット型構造のイオン伝導体粒子 18 と、スルホニルイミド構造を有するリチウム塩（電解質塩）が溶媒に溶解した電解液と、を含み、電解液のリチウムイオン濃度は $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上である。

【0044】

リチウムイオン濃度が $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上の電解液は、全ての溶媒分子が Li^+ に配位しても Li^+ の安定溶媒和状態である 4 配位を満足できないので、対アニオンによる配位、いわゆるイオン会合が形成される。イオン会合が支配的に存在し未配位溶媒が存在しない電解液では、対アニオンが主として SEI の形成に寄与し、電解液の還元分解を抑制する。これにより電解質組成物の還元側電位窓が拡張する。また、電解液の最高被占軌道（HOMO）が低下し酸化電位が上昇する。全ての溶媒分子が Li^+ に配位しているので、電解液の酸化電位の上昇が、電解質組成物の酸化側電位窓の拡張効果として現れる。

【0045】

さらに Li, La, Zr 及び O を含むガーネット型構造のイオン伝導体粒子 18 が電解質組成物に含まれると、理由は不明であるが、電解質組成物の酸化側電位窓をなお一層拡張できる。この傾向は、電解液の溶媒がイオン液体の場合に特有なものではなく、イオン液体以外の溶媒（炭酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル、リン酸エステル等）を含む電解液においても、リチウムイオン濃度が $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上の場合に見られる。

【0046】

リチウムイオン濃度が $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 以上の電解液はリチウムイオン濃度がさらに高くなるにつれてイオン伝導率が低下する傾向がみられるが、電解質組成物の 25°C におけるリチウムイオン伝導率は $4.0 \times 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$ 以上であるのが好ましい。電解質組成物を含む蓄電デバイス 10 の出力密度を確保するためである。

【0047】

電解質組成物は電解液由来のアニオンを含むため、電解質組成物のリチウムイオン伝導率は、交流インピーダンス法によって算出した電解質組成物の全イオン伝導率にリチウムイオンの輸率を乗じて算出される。リチウムイオンの輸率は交流インピーダンス法と定常状態直流法によって求める。

【0048】

電解質層 14 にバインダーが含まれていても良い。バインダーはイオン伝導体粒子 18 を結着する。バインダーは、電解液の電位窓よりも電位窓が広いものが用いられる。バインダーはポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体が例示される。バインダーを溶かす溶媒が電解質層 14 に含まれていても良い。溶媒は炭酸エステル、アセトニトリル、1, 2－ジメトキシエタンが例示される。

【0049】

電解質層 14（電解質組成物）において、イオン伝導体粒子 18 と電解液とを合わせた量

10

20

30

40

50

に対するバインダーの量（体積％）は、10体積％以下（但し0体積％は除く）が好適である。即ちイオン伝導体粒子と電解液とを合わせた量：バインダーの量＝（100－Y）：Y、 $0 < Y \leq 10$ である。バインダーによって電解質層14の成形性を確保すると共に電解質層14のイオン伝導性の低下を低減するためである。バインダーの含有量（体積％）は、上記と同様にSEM-EDSによる分析によって求めた電解質層14の断面の面積％から特定できる。

【0050】

負極層15は集電層16と複合層17とが重ね合わされている。集電層16は導電性を有する部材である。集電層16の材料はNi, Ti, Fe, Cu及びSiから選ばれる金属、これらの元素の2種以上を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。

10

【0051】

複合層17は、活物質20及び電解質組成物を含む。電解質組成物はイオン伝導体粒子18を含む。複合層17の抵抗を低くするために、複合層17に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt及びAgが例示される。活物質20は、Li、Li-Al合金、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、黒鉛、In、Si、Si-Li合金、及び、SiOが例示される。電解質層14と同様に、複合層13, 17にバインダーが含まれていても良い。

【0052】

蓄電デバイス10は、例えば以下のように製造される。電解質塩を溶媒に溶解した電解液とイオン伝導体粒子18とを混合したものに、バインダーを溶解した溶液を混合し、スラリーを作る。テープ成形後、乾燥して電解質層14のためのグリーンシート（電解質シート）を得る。

20

【0053】

電解質塩を溶媒に溶解した電解液とイオン伝導体粒子18とを混合したものに活物質19を混合し、さらにバインダーを溶解した溶液を混合し、スラリーを作る。集電層12の上にテープ成形後、乾燥して正極層11のためのグリーンシート（正極シート）を得る。

【0054】

電解質塩を溶媒に溶解した電解液とイオン伝導体粒子18とを混合したものに活物質20を混合し、さらにバインダーを溶解した溶液を混合し、スラリーを作る。集電層16の上にテープ成形後、乾燥して負極層15のためのグリーンシート（負極シート）を得る。

30

【0055】

電解質シート、正極シート及び負極シートをそれぞれ所定の形に裁断した後、正極シート、電解質シート、負極シートの順に重ね、互いに圧着して一体化する。集電層12, 16にそれぞれ端子（図示せず）を接続しケース（図示せず）に封入して、順に正極層11、電解質層14及び負極層15を含む蓄電デバイス10が得られる。

【0056】

図2は電池システム21の模式図である。電池システム21は蓄電デバイス10及び充電器22を備えている。電池システム21は、蓄電デバイス10に充電器22が印加する電圧を4.3Vより高くできる、又は、充電時の蓄電デバイス10の正極電位がLi/Li⁺基準で4.3Vを超える。蓄電デバイス10は電解質層14の酸化側の電位窓が拡張されており、さらに電解質層14のイオン伝導率を確保しつつ負極層15における界面抵抗を低減できるからである。これにより蓄電デバイス10のエネルギー密度と出力密度を高くできる。

40

【実施例】

【0057】

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0058】

（イオン伝導体粒子の調製）

$Li_{6.95}Mg_{0.15}La_{2.75}Sr_{0.25}Zr_{2.0}O_{12}$ となるように、L

50

Li_2CO_3 , MgO , $\text{La}(\text{OH})_3$, SrCO_3 , ZrO_2 を秤量した。 Li_2CO_3 は、焼成時の Li の揮発を考慮し、元素換算で15mol%程度過剰にした。秤量した原料および有機溶剤をジルコニア製ボールと共にナイロン製ポットに投入し、ボールミルで15時間粉碎混合した。ポットから取り出したスラリーを乾燥後、 MgO 製の板の上で仮焼成(1100℃で10時間)した。仮焼成後の粉末、バインダー及び溶媒をポットに投入し、ボールミルで15時間粉碎混合した。

【0059】

ポットから取り出したスラリーを乾燥後、直径12mmの金型に投入し、プレス成形により厚さが1.5mm程度の成形体を得た。冷間静水等方圧プレス機(CIP)を用いて1.5t/cm²の静水圧をさらに成形体に加えた。成形体と同じ組成の仮焼粉末で成形体を覆い、還元雰囲気において焼成(1100℃で4時間)し、焼結体を得た。交流インピーダンス法によって求めた焼結体のリチウムイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。リチウムイオン伝導率の測定条件は、温度25℃、電圧10mV、周波数7MHz-100mHzとした。Ar雰囲気において焼結体を粉碎して、実施例におけるイオン伝導体粒子(以下「LLZ」と称す)を得た。

【0060】

(電解液の調製)

イオン液体N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス(フルオロスルホニル)イミド(P13-FSI、試薬特級)に、電解質塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を3mol/dm³又は5mol/dm³複合し、種々の電解液を得た。

【0061】

イオン液体1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(フルオロスルホニル)イミド(試薬特級)に、電解質塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を1mol/dm³から5mol/dm³までの範囲で複合し、種々の電解液を得た。

【0062】

(実施例1)

イオン伝導体粒子：電解液=68：32(体積比)となるように、イミダゾリウムカチオンを含む塩濃度3mol/dm³の電解液とLLZをAr雰囲気において乳鉢で混合し、複合粉末からなる0.5gの電解質組成物を得た。Ar雰囲気において直径10mmの絶縁体からなる筒に複合粉末を投入し、500MPaの圧力を加えて一軸成形し、図3に示す評価セル30のうち円盤状の成形体31を得た。成形体31の片方の面にステンレス製の金属箔32を配置し、成形体31のもう片方の面にLi製の金属箔33及びCu製の金属箔34を配置した。8Nの締め付けトルクを加えたねじの軸力で成形体31に金属箔32, 33を密着させ、実施例1における評価セルを得た。

【0063】

(実施例2)

イミダゾリウムカチオンを含む塩濃度5mol/dm³の電解液をLLZに複合して複合粉末を得た以外は、実施例1と同様にして、実施例2における評価セルを得た。

【0064】

(実施例3)

ピロリジニウムカチオンを含む塩濃度3mol/dm³の電解液をLLZに複合して複合粉末を得た以外は、実施例1と同様にして、実施例3における評価セルを得た。

【0065】

(実施例4)

ピロリジニウムカチオンを含む塩濃度5mol/dm³の電解液をLLZに複合して複合粉末を得た以外は、実施例1と同様にして、実施例4における評価セルを得た。

【0066】

(比較例1)

ピロリジニウムカチオンを含む塩濃度3mol/dm³の電解液を $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ からなる酸化物粒子(以下「LAGP」と称す)に複合して複合

10

20

30

40

50

粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 における評価セルを得た。

【0067】

(比較例 2)

ピロリジニウムカチオンを含む塩濃度 $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の電解液を Li_3PO_4 からなる酸化物粒子に複合して複合粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 における評価セルを得た。

【0068】

(比較例 3)

ピロリジニウムカチオンを含む塩濃度 $3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の電解液を Al_2O_3 からなる酸化物粒子に複合して複合粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 における評価セルを得た。

【0069】

(比較例 4)

イミダゾリウムカチオンを含む塩濃度 $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の電解液を LLZ に複合して複合粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 における評価セルを得た。

【0070】

(比較例 5)

イミダゾリウムカチオンを含む塩濃度 $2 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の電解液を LLZ に複合して複合粉末を得た以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 における評価セルを得た。

【0071】

(イオン伝導率の測定)

実施例 1 - 4 及び比較例 1 - 5 の評価セルを使って、交流インピーダンス法により成形体（電解質組成物）の 25°C における全イオン伝導率を測定し、リチウムイオンの輸率を乗じてリチウムイオン伝導率を求めた。

【0072】

輸率は以下のようにして算出した。まず、交流インピーダンス測定によって評価セルの抵抗値 R_{s0} を解析した。交流インピーダンス測定の条件は、温度 25°C 、電圧 10 mV 、周波数 $7 \text{ MHz} - 100 \text{ mHz}$ とした。

【0073】

次に、評価セルに定電圧 V を印加した直後の初期電流値 I_0 を測定し、以下の式 A に従い、評価セルの初期抵抗値 R_0 を算出した。 $R_0 = V / I_0 \cdots A$

初期電流値の測定条件は、電圧 10 mV 、トータル時間 6 秒、測定間隔 0.0002 秒とした。

【0074】

抵抗値 R_{s0} 及び初期抵抗値 R_0 を以下の式 B に代入して界面抵抗 R_{INT} を算出した。

$$R_{INT} = R_0 - R_{s0} \cdots B$$

次に、評価セルに定電圧 V を印加して定常状態となった後の電流値 I を測定し、以下の式 C に従い、評価セルの定常状態における抵抗値 R_P を算出した。 $R_P = V / I \cdots C$

定常状態における電流値の測定条件は、電圧 10 mV 、トータル時間 10 時間、測定間隔 60 秒とした。

【0075】

評価セルが定常状態となった後に、前述の条件で、交流インピーダンス測定によって評価セルの抵抗値 R_s を解析した。抵抗値 R_s 、抵抗値 R_P 及び界面抵抗 R_{INT} を以下の式

$$D \text{ に代入して輸率 } t_{Li} \text{ を算出した。 } t_{Li} = R_s / (R_P - R_{INT}) \cdots D$$

実施例 1 - 4 及び比較例 1 - 5 の成形体の 25°C におけるリチウムイオン伝導率は $4.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であった。

【0076】

(酸化電流の測定)

実施例および比較例における評価セルに -0.1 V から 5 V (vs. Li/Li^+) の範囲で電圧を走査し（走査速度 1 mV/s ）、応答電流を検出するサイクリックボルタメ

10

20

30

40

50

トリーによって電解質組成物の電気化学安定性を評価した。図4はサイクリックボルタモグラムの一例（比較例4の応答電流）である。図4において低電位方向の走査時に0.1 V付近から観測される還元電流は、金属箔32（図3参照）上でのリチウムの析出／溶解反応に対応している。

【0077】

高電位方向の走査時に観測される酸化電流を測定し、4.0 Vの電流値に対する4.2 V、4.5 V、4.8 V及び5.0 Vの電流値の比率を、4.0 Vの電流値を1として算出した。判定は、4.0 Vの電流値を1としたときの5.0 Vの電流値が2.0未満をA、2.0以上をBとした。結果は表1に記した。

【0078】

【表1】

	粒子	電解液の カチオン種	塩濃度 (mol/dm ³)	4.0Vの電流を1としたときの電流				判定
				4.2V	4.5V	4.8V	5.0V	
実施例1	LLZ	イミダゾリウム	3	1.01	1.05	1.45	1.74	A
実施例2	LLZ	イミダゾリウム	5	1.17	1.00	1.36	1.66	A
実施例3	LLZ	ピロリジニウム	3	1.08	1.00	1.14	1.49	A
実施例4	LLZ	ピロリジニウム	5	1.00	1.01	1.18	1.30	A
比較例1	LAGP	ピロリジニウム	3	0.98	1.12	1.62	2.09	B
比較例2	Li ₃ PO ₄	ピロリジニウム	3	1.02	1.18	1.90	3.24	B
比較例3	Al ₂ O ₃	ピロリジニウム	3	1.12	1.38	2.46	4.94	B
比較例4	LLZ	イミダゾリウム	1	1.24	3.65	5.87	7.56	B
比較例5	LLZ	イミダゾリウム	2	1.27	2.12	3.46	4.42	B
比較例6	—	イミダゾリウム	3	1.15	1.41	1.83	2.28	B

表1に示す比較例6は、イミダゾリウムカチオンを含む塩濃度3 mol/dm³の電解液にステンレス製の電極と金属Li製の参照極（対極）を浸し、評価セルと同様に、サイクリックボルタンメトリーによって応答電流を検出した結果である。

【0079】

表1において実施例1と比較例6とを対比すると、電解液にLLZが接することで酸化電流を低減できること、即ち電解質組成物の酸化側電位窓を電解液の電位窓より拡張できることがわかった。さらに実施例1、2と比較例4、5とを対比すると、塩濃度が3 mol/dm³以上の電解液を含む電解質組成物は、塩濃度が2 mol/dm³以下の電解液を含む電解質組成物に比べ、酸化側電位窓を拡張できることがわかった。また実施例3、4と比較例1－3とを対比すると、LLZ以外の酸化物粒子に比べ、LLZは電解質組成物の酸化側電位窓を拡張できることがわかった。

【0080】

実施例1、2と実施例3、4とを対比すると、電解液に含まれるピロリジニウムカチオンとLLZの組合せは、電解液に含まれるイミダゾリウムカチオンとLLZの組合せに比べ、電解質組成物の酸化側電位窓の拡張に有効であることがわかった。

【0081】

実施例1－4における電解質組成物は、0.1 Vから5 V（vs. Li/Li⁺）の範囲で高い電気化学安定性を有することがわかった。従って、この電位範囲で酸化還元反応を示す正極および負極と電解質組成物との組合せであれば、実施例1－4における電解質組成物を含む蓄電デバイスが動作することがわかる。

【0082】

以上、実施の形態に基づき本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改良変形が可能であることは容

易に推察できるものである。

【0083】

実施形態では、蓄電デバイス10として、集電層12の片面に複合層13が設けられた正極層11、及び、集電層16の片面に複合層17が設けられた負極層15を備えるものを説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。例えば集電層12の両面に複合層13と複合層17とをそれぞれ設けた電極層（いわゆるバイポーラ電極）を備える蓄電デバイスに、実施形態における各要素を適用することは当然可能である。バイポーラ電極と電解質層14とを交互に積層しケース（図示せず）に収容すれば、いわゆるバイポーラ構造の蓄電デバイスが得られる。

【0084】

実施形態では、複合層13、17及び電解質層14が全て電解質組成物を含む場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。蓄電デバイスは、複合層13、17及び電解質層14の少なくとも1つが電解質組成物を含んでいれば良い。

【0085】

実施形態では、電解質組成物を含むリチウムイオン電池（二次電池）を例示して電極層（正極層11及び負極層15）及び電解質層14を備える蓄電デバイス10を説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。他の蓄電デバイスとしては、リチウム硫黄電池、リチウム酸素電池、リチウム空気電池などの他の二次電池や一次電池、電解コンデンサが挙げられる。

【符号の説明】

【0086】

- 10 蓄電デバイス
- 11 正極層
- 14 電解質層（電解質組成物）
- 15 負極層
- 18 イオン伝導体粒子
- 21 電池システム
- 22 充電器

10

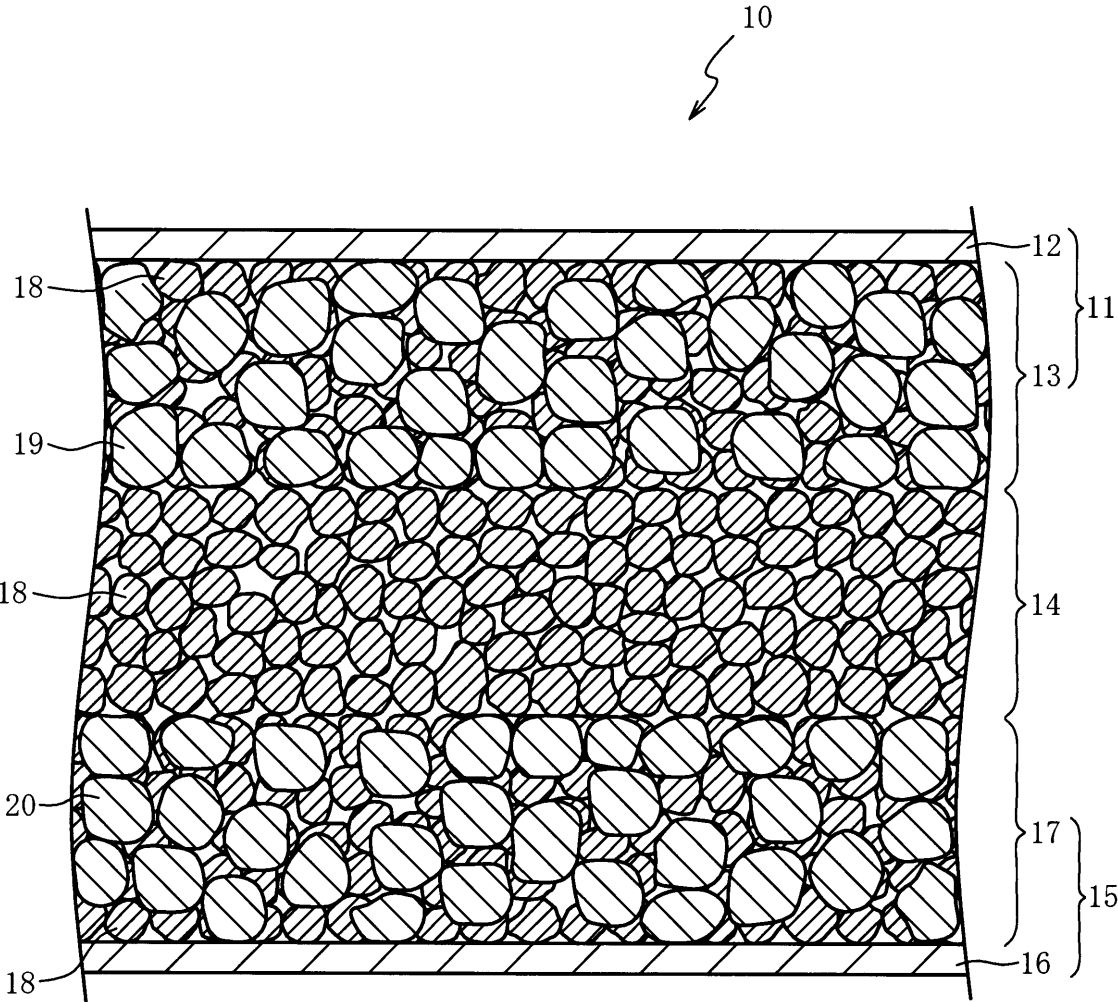
20

30

40

50

【図 1】



10

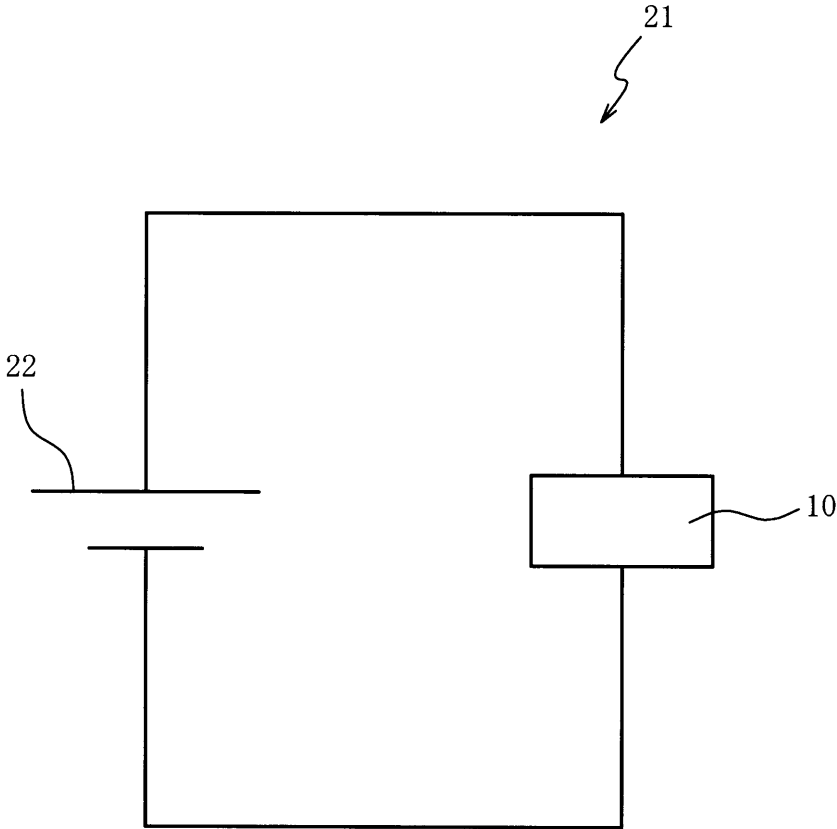
20

30

40

50

【図 2】



10

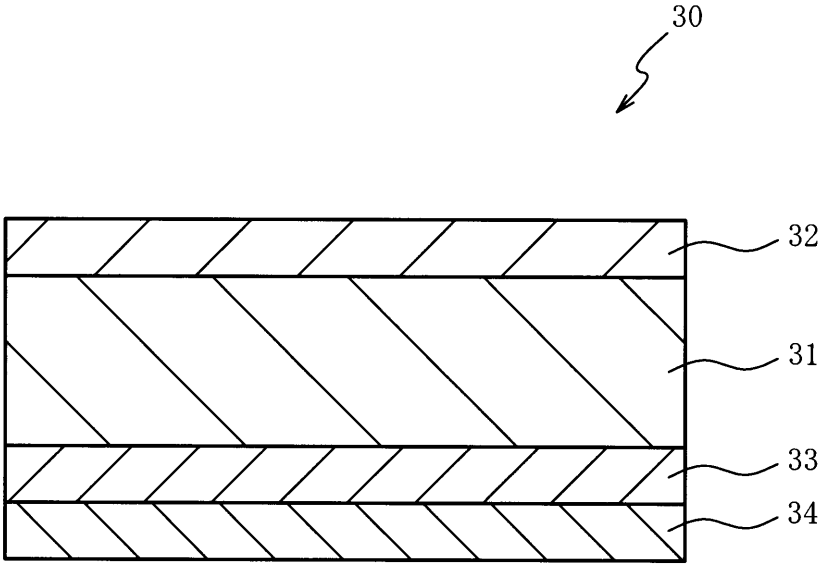
20

30

40

50

【図 3】



10

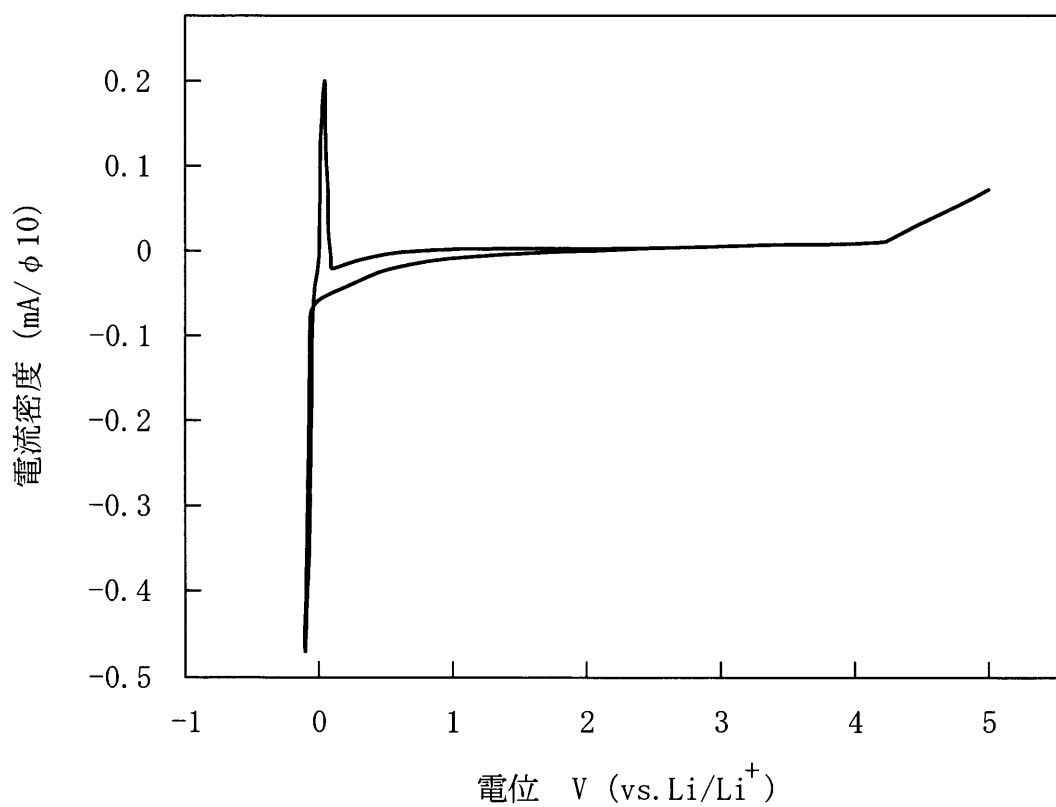
20

30

40

50

【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)
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M	4/62	Z
<i>H O 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 B	1/06	A
<i>H O 1 B</i>	<i>1/08</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 B	1/08	

(72)発明者 上木 正聡
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

F ターム(参考) 5G301 CA02 CA16 CA28 CA30 CD01
5H029 AJ01 AJ06 AK01 AK03 AL02 AL03 AL07 AL12 AM01 AM02
AM11 BJ12 CJ16 HJ10 HJ18 HJ20
5H050 AA01 AA12 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB08
CB12 FA02 GA18 HA10 HA17 HA18