

(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2022-171018  
(P2022-171018A)

(43)公開日 令和4年11月11日(2022.11.11)

(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 10/0565 (2010.01)		H O 1 M 10/0565		
H O 1 M 10/0568 (2010.01)		H O 1 M 10/0568		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2021-77381(P2021-77381)	(71)出願人	000004547
(22)出願日	令和3年4月30日(2021.4.30)		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	野原 直也
			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
			社内
		(72)発明者	松浦 広幸
			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
			社内
		最終頁に続く	

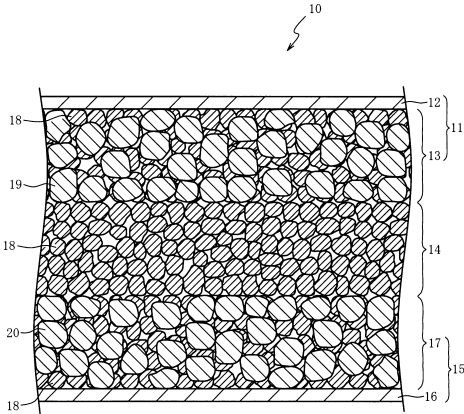
(54)【発明の名称】電解質組成物、電解質シート及び二次電池

(57)【要約】

【課題】ゲル化を低減できる電解質組成物、電解質シート及び二次電池を提供する。

【解決手段】電解質組成物は、Li、La及びZrを含む酸化物、電解質塩、イオン液体、及び、ポリマーを含み、酸化物は、ガーネット型構造を有し、Liの一部がMgで置換され、Laの一部がSrで置換されている。イオン液体はピロリジニウムカチオンを含み、ポリマーは-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-を含む。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Li, La 及び Zr を含む酸化物、電解質塩、イオン液体、及び、ポリマーを含む電解質組成物であって、  
前記酸化物は、ガーネット型構造を有し、前記 Li の一部が Mg で置換され、前記 La の一部が Sr で置換されており、  
前記イオン液体は、ピロリジニウムカチオンを含み、  
前記ポリマーは、 $-CH_2CF_2-$  を含む電解質組成物。

## 【請求項 2】

前記ピロリジニウムカチオンは、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムである請求項 1 記載の電解質組成物。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の電解質組成物からなる電解質シート。

## 【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 又は 2 に記載の電解質組成物が含まれる二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は電解質組成物、電解質シート及び二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

Li, La 及び Zr を含む酸化物  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、電解質塩、イオン液体およびポリマーを含む電解質組成物は知られている（特許文献 1）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特許第 6562184 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、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  からなる塩基性の酸化物およびポリマーが分散した電解質組成物が、ゲル化（非流動化）することがある。電解質組成物がゲル化すると、電解質組成物の構成成分の分散状態にばらつきが生じたりシートが成形できなくなったりする。

## 【0005】

本発明はこの問題点を解決するためになされたものであり、ゲル化を低減できる電解質組成物、電解質シート及び二次電池を提供することを目的とする。

## 【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 及び Zr を含む酸化物、電解質塩、イオン液体、及び、ポリマーを含み、酸化物は、ガーネット型構造を有し、Li の一部が Mg で置換され、La の一部が Sr で置換されている。イオン液体はピロリジニウムカチオンを含み、ポリマーは  $-CH_2CF_2-$  を含む。

## 【0007】

本発明の電解質シートは電解質組成物からなる。本発明の二次電池は、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。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明の電解質組成物によれば、構成成分の相互作用が起こり難くなるのでゲル化を低減できる。電解質組成物を含む電解質シート及び二次電池によれば構成成分の分散状態のばらつきを低減できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】一実施の形態における二次電池の断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

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二次電池10の模式的な断面図である。本実施形態における二次電池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。

## 【0011】

図1に示すように二次電池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）に收容されている。

## 【0012】

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。

## 【0013】

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性を有する酸化物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。

## 【0014】

活物質19は、遷移金属を有する金属酸化物、硫黄系活物質、有機系活物質が例示される。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、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiVO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 及び $\text{LiFePO}_4$ が例示される。

## 【0015】

活物質19と酸化物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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ が例示される。

## 【0016】

硫黄系活物質は、S,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_3$ 及び硫黄-カーボンコンポジットが例示される。有機系活物質は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシル-4-イルメタクリレートやポリテトラメチルピペリジノキシルビニルエーテルに代表されるラジカル化合物、キノン化合物、ラジアル化合物、テトラシアキノジメタン、及び、フェナジンオキシドが例示される。

## 【0017】

電解質層14は電解質組成物からなる。電解質組成物は酸化物18、電解液およびポリマーを含む。酸化物18は、Li, La, Zr及びOを含むガーネット型構造のリチウムイオン伝導性を有する固体電解質である。ガーネット型構造の酸化物の基本組成は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M=Nb, Ta) である。酸化物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 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の、Liの一部がMgで置換され

10

20

30

40

50

、L aの一部がS rで置換されている。酸化物18は、例えば立方晶系（空間群I a-3 d（-は回反操作を意味するオーバーラインを示す）、J C P D S : 8 4 - 1 7 5 3）の結晶構造をとる。

#### 【0018】

酸化物18は、L i元素の2%以上がM gで置換されているものが好ましい。特に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、各元素のモル比が以下の(4)から(6)を全て満たすものが、より好ましい。

- (1)  $1.33 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{Sr}) \leq 3$
- (2)  $0 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{Sr}) \leq 0.5$
- (3)  $0 \leq \text{Sr} / (\text{La} + \text{Sr}) \leq 0.67$
- (4)  $2.0 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{Sr}) \leq 2.5$
- (5)  $0.01 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{Sr}) \leq 0.14$
- (6)  $0.04 \leq \text{Sr} / (\text{La} + \text{Sr}) \leq 0.17$ 。

10

#### 【0019】

酸化物18は、L i, L a, Z r, M g及びS r以外に、A l, S i, T i, V, G a, Y, N b, S n, S b, B a, H f, T a, W, B i, R b及びランタノイド（L a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。

#### 【0020】

電解質層14の断面に現出する酸化物18の円相当径のメジアン径は、 $0.5 - 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 - 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 - 6 \mu\text{m}$ である。酸化物18の表面積を適度な大きさにし、酸化物18の表面に介在する電解液と酸化物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。

20

#### 【0021】

酸化物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、イオンミリングによって得られた面）に現出する酸化物18の走査型電子顕微鏡（SEM）による画像を解析して、酸化物18の粒子ごとの面積から円相当径を算出し、体積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。

30

#### 【0022】

電解質層14に含まれる電解液は、電解質塩が溶解したイオン液体を含む。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。イオン液体が電解液を構成するので、電解液の難燃性を向上できる。電解液の各種物性および機能は、電解質塩およびイオン液体の種類、塩濃度により決定される。

#### 【0023】

電解質塩は、正極層11と負極層15との間のカチオンの授受のために用いられる化合物である。電解質塩は例えばリチウム塩である。電解質塩のアニオンは、ハロゲン化物イオン（ $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ 等）、 $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ ,  $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ ,  $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ ,  $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ （Rは炭素数1-4のアルキル基、フェニル基またはナフチル基）等が例示される。

40

#### 【0024】

電解質塩のアニオンは、スルホニル基-S(=O)<sub>2</sub>-を有する $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 等のスルホニルイミドが好ましい。スルホニルイミドアニオンは、塩濃度が高くなっても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。 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ を略称で[F S I]<sup>-</sup>:ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンと呼び、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$

50

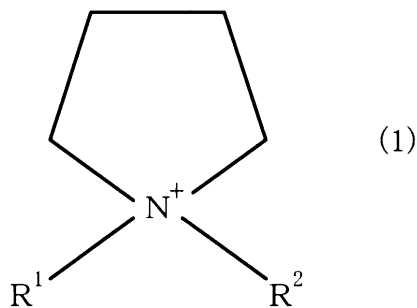
3)  $2^-$ を略称で  $[\text{TFSI}]^-$  : ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオンと呼ぶ場合がある。

【0025】

イオン液体のカチオン成分はピロリジニウムカチオンを有する。ピロリジニウムカチオンは、例えば式 (1) で表される五員環化合物である。

【0026】

【化1】



10

20

【0027】

式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素数が 1 - 10 のアルキル基を示す。アルキル基は置換基を有していても良い。 $R^1$  及び  $R^2$  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

【0028】

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。

【0029】

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  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$  等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$  等の有機アニオンが例示される。イオン液体は、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。電解質塩がスルホニルイミドアニオンを含む場合に、イオン液体もスルホニルイミドアニオンを含むと、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。

40

【0030】

電解質層 14 に含まれるポリマーは、酸化物 18 を結着するバインダーが例示される。ポリマーは  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  を含むフッ化ビニリデン系ポリマーを含む。フッ化ビニリデン系ポリマーは機械的強度が高いからである。フッ化ビニリデン系ポリマーは  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$  を含む限り、特に制限がない。フッ化ビニリデン系ポリマーは、フッ化ビニリデンの単独重合体、フッ化ビニリデンと共重合性モノマーとの共重合体が例示される。

50

## 【0031】

共重合性モノマーは、ハロゲン含有モノマー（フッ化ビニリデンを除く）、非ハロゲン系の共重合性モノマーが挙げられる。ハロゲン含有モノマーは、塩化ビニル等の塩素含有モノマー；トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル等のフッ素含有モノマーが例示される。非ハロゲン系の共重合性モノマーは、エチレン、プロピレン等のオレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステル又は塩等のアクリルモノマー；アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等のビニルモノマーが例示される。共重合性モノマーの1種または2種以上がフッ化ビニリデンに重合して共重合体を構成する。

## 【0032】

電解質組成物は、フッ化ビニリデン系ポリマー以外の他のポリマーを含んでも良い。ポリマー中のフッ化ビニリデン系ポリマーの含有量は、例えば80－100重量%である。他のポリマーは、フッ素化樹脂（フッ化ビニリデン系ポリマーを除く）、ポリオレフィン、スチレンブタジエンゴムなどのゴム状重合体、ポリイミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、セルロースエーテルが例示される。フッ素化樹脂は、完全フッ素化樹脂、部分フッ素化樹脂、フッ素化樹脂共重合体が挙げられる。完全フッ素化樹脂はポリテトラフルオロエチレンが例示される。部分フッ素化樹脂は、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルが例示される。フッ素化樹脂共重合体は、4フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体、エチレン4フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体が例示される。

## 【0033】

電解質層14にポリマーを溶かす溶媒が含まれていても良い。電解質層14は、酸化物18、電解質塩、イオン液体、ポリマー及び溶媒を含む電解質組成物をシート状に成形して得られる。電解質組成物に含まれる溶媒の少なくとも一部は、電解質層14を得るためのシート成形後の減圧乾燥などによって気化し、電解質層14から消失している。電解質層14に残留する溶媒の種類および量は、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）によって求められる。

## 【0034】

電解質組成物に含まれる溶媒は、非プロトン性の極性溶媒である。溶媒の分類は、I. M. Kolthoff, Anal. Chem. 46, 1992 (1974)に従う。Kolthoffの分類では、溶媒は、酸性と塩基性を共に有しプロトンを受授できる「両性」と、水素結合が可能な水素原子をもたない「非プロトン性」と、に大別され、後者は、塩基性が強く陽イオンに溶媒和し易い「親プロトン性」と、塩基性が弱く陽イオンに溶媒和し難い「疎プロトン性」と、に細分される。非プロトン性の溶媒は、プロトンを失った後にアニオンが安定に存在するとは考えられないような溶媒である。酸化物18は極性溶媒に分散され易い。

## 【0035】

非プロトン性の極性溶媒のうち親プロトン性溶媒は、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、N－メチル－2－ピロリドン、ピリジン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エーテルが例示される。非プロトン性の極性溶媒のうち疎プロトン性溶媒は、プロピレンカーボネート、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、スルホラン、アセトニトリル、アセトン、イソブチルメチルケトン、ニトロメタン、メチルエチルケトン、テトラメチルシランが例示される。電解質組成物には、これらの極性溶媒の1種または2種以上が含まれる。

## 【0036】

溶媒やイオン液体に含まれる水分は、それぞれ200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、特に10ppm以下が好適である。溶媒やイオン液体に含まれる水分と酸化物18との反応を低減するためである。

10

20

30

40

50

## 【0037】

有機化合物が分散した電解質組成物がゲル化（非流動化）する推定メカニズムは以下のとおりである。まず、電解質組成物に含まれる僅かな水分と、Li, La及びZrを含む塩基性の酸化物と、が反応し、酸化物の表面にLiOHやLi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生じる。これにより系内のOH<sup>-</sup>が増加し、塩基性が強まる。

## 【0038】

イオン液体はカチオン種によるが、塩基によってカチオンからプロトンが脱離し易いものがある。カチオンからプロトンが脱離すると電解液のイオン伝導性は低下し、脱離したプロトンはOH<sup>-</sup>と反応して水を発生する。発生した水は、前述のとおり酸化物と反応してさらに塩基性が強まる。

10

## 【0039】

フッ化ビニリデン系ポリマーは、塩基性条件下でHFの脱離によりポリエン構造が形成され易い。フッ化ビニリデン系ポリマーのポリエン化により電解質組成物はゲル化する。さらに脱離したHF由来の電気化学反応により、意図しないSEIが形成され、SEIの抵抗は上昇する。

## 【0040】

これに対し電解質組成物は、ピロリジニウムカチオンを含むイオン液体と、Li, La及びZrを含みLiの一部がMgで置換されLaの一部がSrで置換された酸化物18と、を含む。酸化物18の果たす役割は不明であるが、ピロリジニウムカチオンのプロトンは脱離し難く、酸化物18やピロリジニウムカチオンの相互作用によってフッ化ビニリデン系ポリマーのポリエン化が起こり難くなり、電解質組成物のゲル化が低減すると推察される。さらにHF由来の電気化学反応が起こり難いので、SEIの抵抗を低く保つことができる。

20

## 【0041】

電解質層14（電解質組成物）において、酸化物18とイオン液体の合計量に対するイオン液体の含有量（体積%）は、50体積%以下（但し0体積%は除く）が好適である。即ち酸化物：イオン液体＝（100－X）：X、0＜X≤50である。酸化物18と酸化物18との間に介在するイオン液体によってイオン伝導性を確保しつつイオン液体の染み出しの発生を低減するためである。

30

## 【0042】

イオン液体の含有量（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、酸化物18の面積およびイオン液体の面積を特定し、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イオン液体の含有量（体積%）を得る。

## 【0043】

電解質組成物のリチウムイオン伝導率は、酸化物18、電解質塩およびイオン液体の種類や塩濃度等により決定される。電解質組成物の25℃におけるリチウムイオン伝導率は4・0×10<sup>-5</sup> S/cm以上であるのが好ましい。電解質組成物を含む二次電池10の出力密度を確保するためである。

40

## 【0044】

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、シート状に成形した電解質組成物の両面に集電体を密着させた対称セルの、交流インピーダンス法によって算出した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。

## 【0045】

輸率は以下のようにして算出する。まず、交流インピーダンス測定によってセルの抵抗値R<sub>so</sub>を解析する。交流インピーダンス測定の場合は、温度25℃、電圧10mV、周波

50

数  $7\text{ MHz} - 100\text{ mHz}$  とする。

【0046】

次に、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、セルの初期抵抗値  $R_0$  を算出する。  $R_0 = V / I_0 \cdots A$

初期電流値の測定条件は、電圧  $10\text{ mV}$ 、トータル時間  $6\text{ 秒}$ 、測定間隔  $0.0002\text{ 秒}$  とする。

【0047】

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  $R_{INT}$  を算出する。

$$R_{INT} = R_0 - R_{S0} \cdots B$$

次に、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、セルの定常状態における抵抗値  $R_P$  を算出する。  $R_P = V / I \cdots C$

定常状態における電流値の測定条件は、電圧  $10\text{ mV}$ 、トータル時間  $10\text{ 時間}$ 、測定間隔  $60\text{ 秒}$  とする。

【0048】

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セルの抵抗値  $R_S$  を解析する。抵抗値  $R_S$ 、抵抗値  $R_P$  及び界面抵抗  $R_{INT}$  を以下の式 D に代入

$$\text{して輸率 } t_{Li} \text{ を算出する。 } t_{Li} = R_S / (R_P - R_{INT}) \cdots D$$

電解質層 14（電解質組成物）において、酸化物 18 とイオン液体とを合わせた量に対するポリマーの量（体積％）は、 $10\text{ 体積％以下}$ （但し  $0\text{ 体積％}$  は除く）が好適である。即ち酸化物とイオン液体とを合わせた量：ポリマーの量  $= (100 - Y) : Y$ 、 $0 < Y \leq 10$  である。ポリマ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。ポリマーの含有量（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。

【0049】

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  $\text{Ni}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  及び  $\text{Si}$  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。

【0050】

複合層 17 は、活物質 20 及び電解質組成物を含む。電解質組成物は酸化物 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、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pt}$  及び  $\text{Ag}$  が例示される。活物質 20 は、 $\text{Li}$ 、 $\text{Li-Al}$  合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Si-Li}$  合金、及び、 $\text{SiO}$  が例示される。電解質層 14 と同様に、複合層 13、17 にポリマーが含まれていても良い。

【0051】

二次電池 10 は、例えば以下のように製造される。電解質塩を溶解したイオン液体と酸化物 18 とを混合したものに、ポリマーを溶媒に溶かした溶液を混合し、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。

【0052】

電解質塩を溶解したイオン液体と酸化物 18 とを混合したものに活物質 19 を混合し、さらにポリマーを溶媒に溶かした溶液を混合し、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。

【0053】

電解質塩を溶解したイオン液体と酸化物 18 とを混合したものに活物質 20 を混合し、さらにポリマーを溶媒に溶かした溶液を混合し、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。

【0054】

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、

10

20

30

40

50



電解質層 14 及び負極層 15 を含む二次電池 10 が得られる。

【実施例】

【0055】

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。

【0056】

(酸化物の調製)

$\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$  となるように、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  を秤量した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、焼成時の  $\text{Li}$  の揮発を考慮し、元素換算で 15 mol % 程度過剰にした。秤量した原料およびエタノール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、 $\text{MgO}$  製の板の上で仮焼成 (1100℃で10時間) した。仮焼成後の粉末およびエタノールを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。

【0057】

ポットから取り出したスラリーを乾燥後、直径 12 mm の金型に投入し、プレス成形により厚さが 1.5 mm 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 1.5 t/cm<sup>2</sup> 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、酸化物の焼結体を得た。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 10 mV、周波数 7 MHz - 100 mHz とした。Ar 雰囲気において焼結体を粉碎して、実施例における酸化物の粉末 (以下「LLZ-Sr」と称す) を得た。

【0058】

$\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Ta}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{O}_{12}$  となるように、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  を秤量した後、LLZ-Sr を調製する場合と同様に混合、仮焼成、焼成、粉碎し、比較例における酸化物の粉末 (以下「LLZ-Ta」と称す) を得た。

【0059】

(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 1 mol/dm<sup>3</sup> 又は 3 mol/dm<sup>3</sup> 複合し、種々の電解液を得た。

【0060】

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 (EMI-FSI、試薬特級) に、電解質塩  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  を 1 mol/dm<sup>3</sup> 又は 3 mol/dm<sup>3</sup> 複合し、種々の電解液を得た。

【0061】

(実施例 1)

酸化物：電解液 = 61 : 39 (体積比) となるように、P13-FSI を含む塩濃度 3 mol/dm<sup>3</sup> の電解液と LLZ-Sr とを Ar 雰囲気において乳鉢で混合し、複合粉末を得た。Ar 雰囲気において複合粉末 18 g、フッ化ビニリデン (PVDF) 0.864 g 及びジメチルカーボネート (DMC) 7.776 g を混合し、実施例 1 におけるスラリーを得た。

【0062】

(実施例 2)

酸化物：電解液 = 61 : 39 (体積比) となるように、P13-FSI を含む塩濃度 1 mol/dm<sup>3</sup> の電解液と LLZ-Sr とを Ar 雰囲気において乳鉢で混合し、複合粉末を得た。Ar 雰囲気において複合粉末 18 g、フッ化ビニリデン 0.864 g 及びプロピレンカーボネート (PC) 7.776 g を混合し、実施例 2 におけるスラリーを得た。

【0063】

(実施例3)

ジメチルカーボネートをプロピレンカーボネートに代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例3におけるスラリーを得た。

【0064】

(実施例4)

プロピレンカーボネートをN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に代えた以外は、実施例2と同様にして、実施例4におけるスラリーを得た。

【0065】

(実施例5)

ジメチルカーボネートをN-メチル-2-ピロリドンに代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例4におけるスラリーを得た。

【0066】

(比較例1)

酸化物：電解液＝61：39（体積比）となるように、EMI-FSIを含む塩濃度1mol/dm<sup>3</sup>の電解液とLLZ-SrとをAr雰囲気において乳鉢で混合し、複合粉末を得た。Ar雰囲気において複合粉末18g、フッ化ビニリデン0.864g及びN-メチル-2-ピロリドン7.776gを混合し、比較例1におけるスラリーを得た。

【0067】

(比較例2)

電解液を、EMI-FSIを含む塩濃度3mol/dm<sup>3</sup>の電解液に代えた以外は、比較例1と同様にして、比較例2におけるスラリーを得た。

【0068】

(比較例3)

N-メチル-2-ピロリドンをN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) に代えた以外は、比較例1と同様にして、比較例3におけるスラリーを得た。

【0069】

(比較例4)

LLZ-SrをLLZ-Taに代えた以外は、実施例5と同様にして、比較例4におけるスラリーを得た。

【0070】

(試験方法および結果)

実施例および比較例におけるスラリーをそれぞれビーカーに入れ、25℃のAr雰囲気容器内に放置した。スラリーを調製してから1時間後、8時間後、24時間後のスラリーの状態を目視により確認し、ゲル化（非流動化）と着色の有無を判定した。結果は表1に記した。スラリーの少なくとも一部がゲル化したものは+、スラリーが全くゲル化していないものは-と表記した。

【0071】

10

20

30

40

50

【表 1】

	酸化物	イオン液体	塩濃度 (mol/dm <sup>3</sup> )	溶剤	ゲル化		
					1時間後	8時間後	24時間後
実施例1	LLZ-Sr	P13-FSI	3	DMC	—	—	—
実施例2	LLZ-Sr	P13-FSI	1	PC	—	—	—
実施例3	LLZ-Sr	P13-FSI	3	PC	—	—	—
実施例4	LLZ-Sr	P13-FSI	1	NMP	—	—	+
実施例5	LLZ-Sr	P13-FSI	3	NMP	—	—	+
比較例1	LLZ-Sr	EMI-FSI	1	NMP	+	+	+
比較例2	LLZ-Sr	EMI-FSI	3	NMP	+	+	+
比較例3	LLZ-Sr	EMI-FSI	1	DMF	+	+	+
比較例4	LLZ-Ta	P13-FSI	3	NMP	+	+	+

## 【0072】

表1に示すように、実施例1～3におけるスラリーは、24時間後もゲル化せず着色もしなかった。実施例4、5におけるスラリーは、8時間後はゲル化せず着色もしなかったが、24時間後はゲル化し着色（褐色に変色）した。比較例1～4におけるスラリーは、1時間後にゲル化し着色した。

## 【0073】

実施例4、5及び比較例1、2のスラリーには、非プロトン性かつ親プロトン性の極性溶媒であるNMPが含まれていた。NMPがスラリーに含まれる実施例4、5と比較例1、2とを対比すると、ピロリジニウムカチオンを含む実施例4、5のスラリーは8時間後までゲル化および着色が起こらず、イミダゾリウムカチオンを含む比較例1、2のスラリーは1時間後にゲル化し着色した。スラリーの着色およびゲル化は、HFの脱離によるフッ化ビニリデンのポリエン化に起因すると推察される。ピロリジニウムカチオン及びLLZ-Srを含む実施例4、5は、比較例1、2に比べ、スラリーの構成成分の相互作用が起こり難く、ゲル化および着色が起こらなかったと推察される。

## 【0074】

比較例3のスラリーには、比較例1、2のスラリーと同様に、イミダゾリウムカチオン、及び、非プロトン性かつ親プロトン性の極性溶媒であるDMFが含まれていた。比較例3のスラリーもHFの脱離によるフッ化ビニリデンのポリエン化が起こり、ゲル化および着色が生じたと推察される。

## 【0075】

実施例5及び比較例4のスラリーには、ピロリジニウムカチオン及びNMPが含まれていた。実施例5と比較例4とを対比すると、LLZ-Srを含む実施例5のスラリーは8時間後までゲル化および着色が起こらず、LLZ-Taを含む比較例4のスラリーは1時間後にゲル化および着色が生じた。実施例2、3、5及び比較例4の結果から、LLZ-SrはHFの脱離を抑える作用があり、フッ化ビニリデンのポリエン化に起因するスラリーのゲル化および着色を抑えたと推察される。

## 【0076】

実施例1～3及び実施例4、5のスラリーには、ピロリジニウムカチオンが含まれていた。実施例1～3と実施例4、5とを対比すると、非プロトン性かつ疎プロトン性の極性溶媒であるDMC又はPCを含む実施例1～3のスラリーは24時間後もゲル化および着色が起こらず、非プロトン性かつ親プロトン性の極性溶媒であるNMPを含む実施例4、5のスラリーは24時間後にゲル化し着色した。非プロトン性かつ疎プロトン性の極性溶媒は、親プロトン性の極性溶媒に比べて塩基性が弱いので、スラリーの構成成分の相互作用が起こり難くなり、ゲル化および変色の低減に有利に作用したと推察される。

## 【0077】

この実施例によれば、Li、La及びZrを含むガーネット型構造の酸化物であってLiの一部がMgで置換されLaの一部がSrで置換された酸化物、ピロリジニウムカチオンを含むイオン液体、電解質塩、フッ化ビニリデン系ポリマーを含む電解質組成物は、ゲル化を低減できることが明らかになった。電解質組成物が溶媒を含む場合、溶媒は、非プロトン性の極性溶媒が好ましく、特に非プロトン性かつ疎プロトン性の極性溶媒がより好ましいことが明らかになった。この電解質組成物を含む電解質シート及び二次電池は、構成成分の分散状態のばらつきを低減できるので、性能のばらつきを小さくできる。

## 【0078】

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。

## 【0079】

実施形態では、二次電池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）を備える二次電池に、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二次電池が得られる。

## 【0080】

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。二次電池は、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。

## 【0081】

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を備える二次電池10を説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。他の二次電池としては、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が挙げられる。

## 【符号の説明】

## 【0082】

- 10 二次電池
- 11 正極層
- 14 電解質層（電解質シート）
- 15 負極層
- 18 酸化物

10

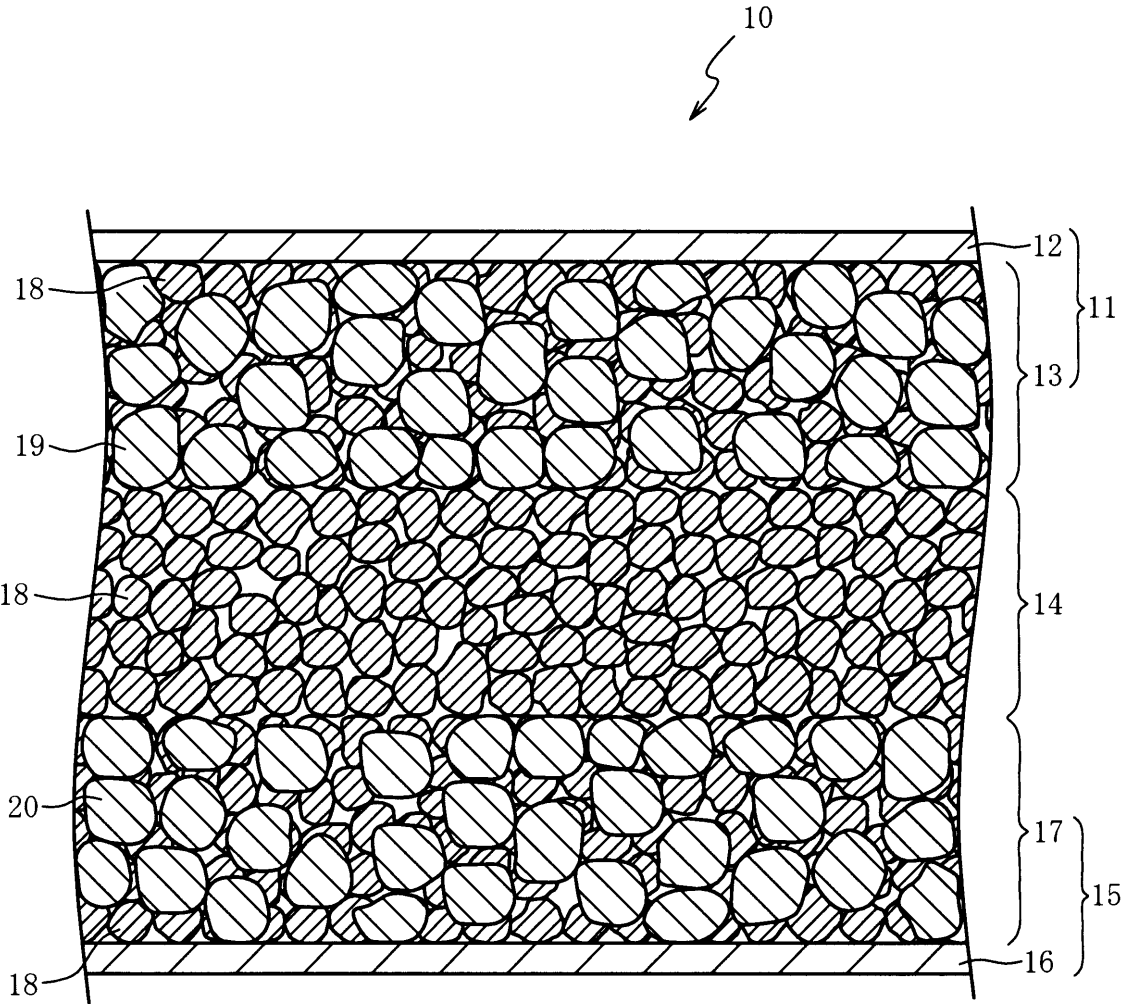
20

30

40

50

【図 1】



10

20

30

40

50

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 0 1 B</i>	<i>1/22</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 B	1/22	A	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 B	1/06	A	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/08</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 B	1/08		

- (72)発明者 山本 洋  
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
- (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
- (72)発明者 近藤 彩子  
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 CD10 DA23 DA42 DD01 DE01  
5H029 AK01 AK02 AK03 AK05 AK15 AK16 AL02 AL03 AL07 AL11  
AL12 AM11 AM16  
5H050 AA19 BA15 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA19 CA20  
CB02 CB03 CB08 CB11 CB12 DA09 DA13