



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118575232 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 30

(21) 申请号 202380020100.8

(22) 申请日 2023.01.31

(30) 优先权数据

2022-014728 2022.02.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003062 2023.01.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/149426 JA 2023.08.10

(71) 申请人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 近藤淳平 片冈和树 宫本卓

彦坂英昭

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

H01B 1/08 (2006.01)

H01B 1/06 (2006.01)

H01G 11/54 (2006.01)

H01G 11/56 (2006.01)

H01G 11/60 (2006.01)

H01G 11/62 (2006.01)

H01M 10/056 (2006.01)

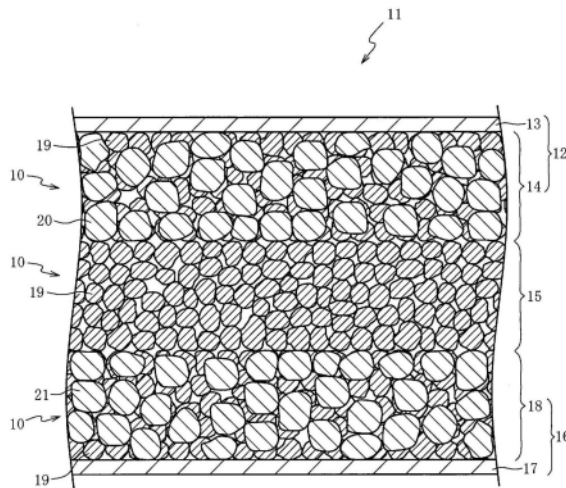
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

锂离子导体、片和蓄电装置

(57) 摘要

提供能够增大Li离子的迁移数的锂离子导体、片和蓄电装置。锂离子导体包含：固体电解质，所述固体电解质具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型或类石榴石型的晶体结构；和锂盐溶解于有机溶剂而得到的电解液。有机溶剂包含环丁砜或环丁砜衍生物，电解液中锂盐的质量摩尔浓度为1.4摩尔/kg以上。相对于固体电解质的体积与电解液的体积的合计，固体电解质的体积的比例为52%以上且小于100%。片和蓄电装置包含锂离子导体。



1. 一种锂离子导体,所述锂离子导体包含:  
固体电解质,所述固体电解质具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型或类石榴石型的晶体结构;和  
锂盐溶解于有机溶剂而得到的电解液,其中  
所述有机溶剂包含环丁砜或环丁砜衍生物,  
所述电解液中所述锂盐的质量摩尔浓度为1.4摩尔/kg以上,  
相对于所述固体电解质的体积与所述电解液的体积的合计,所述固体电解质的体积的比例为52%以上且小于100%。
2. 如权利要求1所述的锂离子导体,其中,  
所述电解液包含F,  
在所述固体电解质的表面上具备化学结合的覆膜,  
构成所述覆膜的元素包含S和F,F相对于S的相对浓度比为2.9以上。
3. 如权利要求1或2所述的锂离子导体,其中,所述锂盐为双(氟磺酰)亚胺锂。
4. 如权利要求1或2所述的锂离子导体,其中,所述电解液的所述质量摩尔浓度为1.6摩尔/kg以上,所述比例为61%以上且小于100%。
5. 如权利要求1或2所述的锂离子导体,其中,所述固体电解质还包含Mg和Sr。
6. 一种片,所述片包含:  
粘合剂,和  
权利要求1或2所述的锂离子导体。
7. 一种蓄电装置,所述蓄电装置具备:  
正极层;  
负极层;和  
将所述正极层与所述负极层隔离的隔膜,  
并且包含权利要求1或2所述的锂离子导体。
8. 如权利要求7所述的蓄电装置,其中,所述正极层、所述负极层和所述隔膜中的至少一者包含所述锂离子导体。
9. 如权利要求7所述的蓄电装置,其中,所述正极层和所述负极层中的至少一者包含集电层,  
所述蓄电装置具备与所述隔膜和所述集电层中的至少一者接触的保护层,  
所述保护层包含所述锂离子导体。

## 锂离子导体、片和蓄电装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含固体电解质的锂离子导体、片和蓄电装置。

### 背景技术

[0002] 专利文献1中公开了涉及锂离子导体的现有技术,所述锂离子导体包含:具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型晶体结构的固体电解质;和锂盐溶解于有机溶剂而得到的电解液。具有石榴石型晶体结构的氧化物类固体电解质的电化学稳定性优异,但存在界面电阻高的问题。现有技术通过介于固体电解质与固体电解质之间的电解液来降低固体电解质的界面电阻。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2018-45965号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 电解液除了包含Li离子以外,还包含锂盐所解离的阴离子、溶剂分子。就现有技术而言,阴离子、溶剂分子也在电解液中扩散,因此存在Li离子的迁移数变小的问题。

[0008] 本发明是为了解决该问题而完成的,目的在于提供能够增大Li离子的迁移数的锂离子导体、片和蓄电装置。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 为了实现该目的,本发明的第1方式为一种锂离子导体,所述锂离子导体包含:

[0011] 固体电解质,所述固体电解质具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型或类石榴石型的晶体结构;和

[0012] 锂盐溶解于有机溶剂而得到的电解液,其中

[0013] 在所述锂离子导体中,有机溶剂包含环丁砜或环丁砜衍生物,

[0014] 电解液中锂盐的质量摩尔浓度为1.4摩尔/kg以上。

[0015] 相对于固体电解质的体积与电解液的体积的合计,固体电解质的体积的比例为52%以上且小于100%。

[0016] 就第2方式而言,在第1方式中,电解液包含F,在固体电解质的表面上具备化学结合的覆膜,构成覆膜的元素包含S和F,F相对于S的相对浓度比为2.9以上。

[0017] 就第3方式而言,在第1或第2方式中,锂盐为双(氟磺酰)亚胺锂。

[0018] 就第4方式而言,在第1至第3方式中的任一者中,电解液的质量摩尔浓度为1.6摩尔/kg以上,

[0019] 相对于固体电解质的体积与电解液的体积的合计,固体电解质的体积的比例为61%以上且小于100%。

- [0020] 就第5方式而言,在第1至第4方式中的任一者中,固体电解质还包含Mg和Sr。
- [0021] 第6方式为一种片,所述片包含粘合剂、和第1或第2方式中的锂离子导体。
- [0022] 第7方式为一种蓄电装置,所述蓄电装置具备:正极层;负极层;和将正极层与负极层隔离的隔膜,所述蓄电装置包含第1至第5方式中任一项的锂离子导体。
- [0023] 就第8方式而言,在第7方式中,正极层、负极层和隔膜中的至少一者包含锂离子导体。
- [0024] 就第9方式而言,在第7或第8方式中,正极层和负极层中的至少一者包含集电层,所述蓄电装置具备与隔膜和集电层中的至少一者接触的保护层,保护层包含锂离子导体。
- [0025] 发明的效果
- [0026] 根据本发明的锂离子导体、片和蓄电装置,能够增大Li离子的迁移数。

### 附图说明

- [0027] [图1]为第1实施方式中的包含锂离子导体的蓄电装置的截面图。
- [0028] [图2]为示意性地示出石榴石型的晶体结构的图。
- [0029] [图3]为固体电解质的截面图。
- [0030] [图4]为第2实施方式中的蓄电装置的截面图。
- [0031] [图5]为第3实施方式中的蓄电装置的截面图。
- [0032] [图6]为示出锂离子导体中的固体电解质或氧化铝的比例与Li离子的迁移数的关系的图。

### 具体实施方式

- [0033] 以下,参照附图对本发明的优选实施方式进行说明。图1为第1实施方式中的包含锂离子导体10的蓄电装置11的示意性截面图。本实施方式中的蓄电装置11为发电元件由固体构成的锂离子固体电池(二次电池)。所谓发电元件由固体构成,是指发电元件的骨架由固体构成,包括骨架中浸渍有液体的形态。
- [0034] 蓄电装置11依次包含正极层12、电解质层15和负极层16。正极层12、电解质层15和负极层16收纳于壳体(未图示)中。
- [0035] 正极层12中,叠合有集电层13和复合层14。集电层13为具有导电性的构件。集电层13的材料可示例从Ni、Ti、Fe和Al中选择的金属、包含它们中的2种以上元素的合金、不锈钢、碳材料。
- [0036] 复合层14包含锂离子导体10和活性物质20。锂离子导体10包含固体电解质19。为了降低复合层14的电阻,复合层14中可以包含导电助剂。导电助剂可示例炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、Ni、Pt和Ag。
- [0037] 活性物质20可示例具有过渡金属的金属氧化物、硫类活性物质、有机类活性物质。具有过渡金属的金属氧化物可示例包含选自Mn、Co、Ni、Fe、Cr和V中的1种以上元素和Li的金属氧化物。具有过渡金属的金属氧化物可示例 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiVO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 和 $\text{LiFePO}_4$ 。
- [0038] 以抑制活性物质20与固体电解质19的反应为目的,可以在活性物质20的表面上设

置覆盖层。覆盖层可示例 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 。

[0039] 硫类活性物质可示例S、 $\text{TiS}_2$ 、NiS、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{MoS}_3$ 和硫-碳复合材料。有机类活性物质可示例以甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基哌啶氧基-4-基酯、聚四甲基哌啶氧基乙烯基醚为代表的自由基化合物、醌化合物、轴烯化合物、四氰基苯醌二甲烷、和氧化吩嗪。

[0040] 电解质层15由锂离子导体10构成。锂离子导体10包含固体电解质19和电解液。锂离子导体10可以还包含粘合剂。本实施方式中的电解质层15对应于隔膜。所谓隔膜,是指将正极层12与负极层16隔离、并使其彼此电绝缘的构件。

[0041] 负极层16中,叠合有集电层17和复合层18。集电层17为具有导电性的构件。集电层17的材料可示例选自Ni、Ti、Fe、Cu和Si的金属、包含这些元素中的2种以上的合金、不锈钢、碳材料。

[0042] 复合层18包含锂离子导体10和活性物质21。为了降低复合层18的电阻,复合层18中可以包含导电助剂。导电助剂可示例炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、Ni、Pt和Ag。活性物质21可示例Li、Li-Al合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、石墨、In、Si、Si-Li合金、和SiO。与电解质层15同样地,复合层14、18可以包含粘合剂。

[0043] 蓄电装置11例如以下述方式制造。将溶解有锂盐的有机溶剂与固体电解质19混合,向其中混合在溶剂中溶解粘合剂而得到的溶液,制作浆料。成形为带后,进行干燥,得到用于电解质层15的生片(电解质片)。

[0044] 将溶解有锂盐的有机溶剂与固体电解质19混合,向其中混合活性物质20,进一步混合在溶剂中溶解粘合剂而得到的溶液,制作浆料。在集电层13上成形为带后,进行干燥,得到用于正极层12的生片(正极片)。

[0045] 将溶解有锂盐的有机溶剂与固体电解质19混合,向其中混合活性物质21,进一步混合在溶剂中溶解粘合剂而得到的溶液,制作浆料。在集电层17上成形为带后,进行干燥,得到用于负极层16的生片(负极片)。

[0046] 将电解质片、正极片和负极片分别裁切成预定的形状后,按正极片、电解质片、负极片的顺序叠合,彼此压接而一体化。分别将端子(未图示)连接于集电层13、17,并封入壳体(未图示)中,得到包含正极层12、电解质层15和负极层16的蓄电装置11。如此,包含固体电解质19的片根据混合物而能够成为电解质片、正极片和负极片。

[0047] 固体电解质19为具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型或类石榴石型的晶体结构的复合氧化物。此种石榴石型或类石榴石型的晶体结构由通式 $\text{C}_3\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ 表示。

[0048] 图2为示意性地示出石榴石型或类石榴石型的晶体结构的图。在石榴石型的晶体结构中,C位点Sc与氧原子0a以十二面体配位,A位点Sa与氧原子0a以八面体配位,B位点Sb与氧原子0a以四面体配位。在固体电解质19中,在通常的石榴石型的晶体结构中,在与氧原子0a以八面体配位且成为空隙V的部位可存在Li。空隙V是例如被B位点Sb1和B位点Sb2夹着的部位。存在于空隙V的Li与构成8面体的氧原子0a以八面体配位,所述8面体包含形成B位点Sb1的四面体的面Fb1和形成B位点Sb2的四面体的面Fb2。例如就具有石榴石型的晶体结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 而言,La可占有C位点Sc,Zr可占有A位点Sa,Li可占有B位点Sb和空隙V。

[0049] 石榴石型或类石榴石型的晶体结构可由X射线衍射进行鉴定。它们具有与CSD(剑桥结构数据库,Cambridge Structural Database)的X射线衍射文件No.422259

( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) 类似的XRD图案。固体电解质19与No. 422259相比,有时构成元素的种类、Li浓度等不同,因此衍射角度、强度比有时不同。此种类型的代表性晶体结构为立方晶系(空间群Ia-3d(-表示意味着旋转-倒反操作的上划线), JCPDS: 84-1753)。

[0050] 回到图1进行说明。固体电解质19典型地可举出 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。就固体电解质19而言,构成元素的一部分可以被其它元素替换,也可以不替换构成元素而添加微量其它元素。其它元素可示例选自由Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Ga、Sr、Y、Nb、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Bi、Rb和镧系元素(La除外)组成的组中的至少1种元素。

[0051] 固体电解质19例如可举出 $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.9}\text{La}_3\text{Zr}_{1.675}\text{Ta}_{0.289}\text{Bi}_{0.036}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.46}\text{Ga}_{0.23}\text{La}_3\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.8}\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{7.05}\text{La}_{3.00}\text{Zr}_{1.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.20}\text{Ba}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。

[0052] 固体电解质19尤其优选:包含Mg和元素A(A为选自由Ca、Sr和Ba组成的组中的至少1种元素)中的至少一者,且各元素的摩尔比满足以下的(1)至(3)的全部;或者,包含Mg和元素A两者,且各元素的摩尔比满足以下的(4)至(6)的全部。为了提高固体电解质19的离子传导率,元素A优选为Sr。

[0053] (1)  $1.33 \leq \text{Li}/(\text{La}+\text{A}) \leq 3$

[0054] (2)  $0 \leq \text{Mg}/(\text{La}+\text{A}) \leq 0.5$

[0055] (3)  $0 \leq \text{A}/(\text{La}+\text{A}) \leq 0.67$

[0056] (4)  $2.0 \leq \text{Li}/(\text{La}+\text{A}) \leq 2.5$

[0057] (5)  $0.01 \leq \text{Mg}/(\text{La}+\text{A}) \leq 0.14$

[0058] (6)  $0.04 \leq \text{A}/(\text{La}+\text{A}) \leq 0.17$

[0059] 在电解质层15的截面显现出的固体电解质19的等效圆直径的中值粒径优选为0.5-10 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.5-6 $\mu\text{m}$ 。这是为了使固体电解质19的表面积为适度的大小,确保固体电解质19的表面所夹持的电解液与固体电解质19之间的Li离子的移动量。

[0060] 为了求出固体电解质19的中值粒径,首先,针对在电解质层15的截面(研磨面、照射聚集离子束(FIB)而得到的面、通过离子铣削而得到的面)显现出的固体电解质19的基于扫描电子显微镜(SEM)的图像进行分析,由固体电解质19的每个粒子的面积算出等效圆直径,求出体积基准的粒度分布。中值粒径是粒度分布中的频率累积值成为50%的等效圆直径。为了确保精度,求出粒度分布的图像设为电解质层15中的400 $\mu\text{m}^2$ 以上的面积。

[0061] 锂离子导体10在包含具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型或类石榴石型的晶体结构的固体电解质19的基础上,还可以包含1种或多种其它固体电解质。其它固体电解质可举出钙钛矿型、NASICON型、LISICON型等晶质、非晶质的氧化物类的固体电解质、氢化物类的固体电解质。

[0062] 钙钛矿型的固体电解质可举出至少包含Li、Ti和La的氧化物,例如 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 。NASICON型的固体电解质可举出至少包含Li、M(M为选自Ti、Zr和Ge中的1种以上元素)和P的氧化物,例如 $\text{Li}(\text{Al},\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}(\text{Al},\text{Ge})_2(\text{PO}_4)_3$ 。LISICON型的固体电解质可示例 $\text{Li}_{14}(\text{GeO}_4)_4$ 。氢化物类的固体电解质可示例碱金属或碱土金属的氢化物,其包含18族型元素周期表的13族元素(例如B、Al、Ga、In、Ta)中的至少1种。例如可举出 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 。

[0063] 锂离子导体10包含锂盐溶解于有机溶剂而得到的电解液。锂盐是为了正极层12与负极层16之间的阳离子的授受而使用的化合物。锂盐的阴离子可示例卤化物离子( $I^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 等)、 $SCN^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $B(O_2C_2H_4)_2^-$ 、 $C(SO_2F)_3^-$ 、 $C(SO_2CF_3)_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ 、 $RCOO^-$  (R为碳原子数1-4的烷基、苯基或萘基)等。

[0064] 锂盐的阴离子优选为具有磺酰基-S(=O)<sub>2</sub>-的 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 等磺酰亚胺。其原因在于,磺酰亚胺阴离子即使盐浓度高,电解液的粘度上升和离子传导率降低的影响也小,进而通过形成稳定性高且电阻低的覆膜(SEI),能够使电解液的还原分解减少,扩大还原侧电位窗。

[0065] 有时将 $N(SO_2F)_2^-$ 简称为[FSI]<sup>-</sup>:双(氟磺酰)亚胺阴离子,将 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 简称为[TFSI]<sup>-</sup>:双(三氟甲磺酰)亚胺阴离子。锂盐尤其优选为双(氟磺酰)亚胺锂(Li-FSI)。其原因在于,就Li-FSI而言,电解液的粘度上升的影响小,并且对于良好的钝化覆膜(SEI)的形成是有效的。

[0066] 有机溶剂包含环丁砜或环丁砜衍生物。环丁砜或环丁砜衍生物的抗氧化性高,因此对于蓄电装置11的高电压化有利。环丁砜衍生物可举出与构成环丁砜环的碳原子结合的氢原子被氟原子、烷基等取代而得的物质。环丁砜衍生物可示例氟环丁砜、二氟环丁砜、甲基环丁砜、二甲基环丁砜。有机溶剂中可以包含环丁砜和环丁砜衍生物两者。

[0067] 就锂离子导体10而言,锂盐溶解于有机溶剂而得到的电解液中的、锂盐的质量摩尔浓度为1.4摩尔/kg以上,优选为1.6摩尔/kg以上。由此,与盐浓度为约1摩尔/kg的通常的电解液相比,与Li离子配位的溶剂分子的数量变多,未配位溶剂变少,因此能够减小固体电解质19的界面电阻。

[0068] 电解液可包含溶剂化离子液体。溶剂化离子液体由与环丁砜或环丁砜衍生物溶剂化的Li离子和其相反离子构成。电解液可采取:全部溶剂分子与Li离子配位而未配位溶剂消失的状态;全部溶剂分子与Li离子配位而未配位溶剂消失、并且未与溶剂分子配位的Li离子过量存在的状态。在Li离子与环丁砜或环丁砜衍生物溶剂化的盐浓度高的电解液中,与阴离子、溶剂分子相比,Li离子特别快速地扩散。

[0069] 图3为锂离子导体10中包含的固体电解质19的截面图。锂离子导体10在固体电解质19的表面上具备化学结合的覆膜19a。覆膜19a将固体电解质19的表面的至少一部分覆盖。构成覆膜19a的元素包含来源于电解液的S和F,F相对于S的相对浓度比F/S为2.9以上。推测覆膜19a发挥下述作用:抑制电解液与固体电解质19之间的反应,降低固体电解质19的界面电阻。

[0070] 覆膜19a的元素组成、化学结合状态可通过X射线光电子能谱法(XPS)进行检测。由XPS的检测深度,推测覆膜19a的厚度为5nm左右。覆膜19a在固体电解质19的表面的化学结合(化学吸附)可由随化学结合状态而变化的XPS的峰位置(结合能量的值)的化学位移得知。位于685eV的峰由氟的F1s带来,位于167eV的峰由硫的S2p带来。分别算出685eV和167eV的峰强度的面积强度,利用使用了装置固有的灵敏度系数的相对灵敏度因子法,可求出构成在固体电解质19的表面上化学结合的覆膜19a的F相对于S的相对浓度比F/S。

[0071] 回到图1进行说明。锂离子导体10中,在包含环丁砜或环丁砜衍生物的基础上,还可包含其它有机溶剂。其它有机溶剂有助于例如使电解液的粘性减小、使电解液的离子

传导性增大。其它有机溶剂可示例碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、甲基膦酸二甲基酯、乙腈、异丁基甲基酮、硝基甲烷、甲基乙基酮、四甲基硅烷。其它有机溶剂可以适当选择不易对Li离子、溶剂分子的配位状态造成影响的1种或2种以上溶剂。

[0072] 锂离子导体10中包含的环丁砜或环丁砜衍生物相对于环丁砜或环丁砜衍生物和其它有机溶剂的合计的比例(重量%)优选为75%以上。这是为了确保Li离子的迁移数。

[0073] 电解液的盐浓度优选为4.0摩尔/kg以下。其原因在于,若电解液的盐浓度超过4.0摩尔/kg,则因电解液的粘度的增加而使锂离子传导率变小的倾向显著。

[0074] 此外,就锂离子导体10而言,固体电解质19的体积相对于固体电解质19的体积与电解液的体积的合计的比例为52%以上且小于100%,优选为61%以上且小于100%。通过固体电解质19与电解液的组合,能够使固体电解质19的界面电阻显著降低,因此能够使锂离子导体10的Li离子的迁移数大于一般的电解液的Li离子的迁移数。结果,配置有锂离子导体10的蓄电装置11的工作的稳定性增加。

[0075] 锂离子导体10中可以包含将固体电解质19粘合的粘合剂。粘合剂可示例氟化树脂、聚烯烃、聚酰亚胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、纤维素醚、苯乙烯丁二烯橡胶等橡胶状聚合物。氟化树脂可示例偏二氟乙烯类聚合物、聚氯乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物。

[0076] 偏二氟乙烯类聚合物可示例偏二氟乙烯的均聚物、偏二氟乙烯与可共聚单体的共聚物。可共聚单体可举出含卤素单体(偏二氟乙烯除外)、非卤素类的可共聚单体。含卤素单体可示例氯乙烯等含氯单体;三氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚等含氟单体。非卤素类的可共聚单体可示例乙烯、丙烯等烯烃;丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酯或盐等丙烯酸类单体;丙烯腈、乙酸乙烯基酯、苯乙烯等乙烯基单体。可共聚单体的1种或2种以上与偏二氟乙烯聚合而构成共聚物。

[0077] 锂离子导体10中包含的电解液的盐浓度例如以下述方式确定。在此,对构成电解质层15的锂离子导体10进行说明,构成复合层14、18的锂离子导体10也可同样地确定。

[0078] 首先,将电解质层15粉碎而成的材料浸渍在溶剂中,将电解质层15中包含的电解液溶解于溶剂后,利用离心分离机分离成固体成分和液体成分。以分离得到的液体成分作为对象,利用高频电感耦合等离子体分析法(ICP)确定Li的含量。

[0079] 另外,利用例如气相色谱质谱法(GC-MS)来确定电解质层15中包含的有机溶剂的种类。通过热重示差热分析(TG-DTA),进行种类确定的有机溶剂(以下,称为“标准物质”)的分析和电解质层15的分析,将标准物质的分析结果与电解质层15的分析结果进行比较,确定电解质层15中包含的有机溶剂的含量。基于液体成分中的Li的含量和电解质层15中的有机溶剂的含量,算出电解液中的锂盐的质量摩尔浓度(摩尔/kg)。

[0080] 就固体电解质19和电解液的含量(体积%)而言,使电解质层15冻结、或者将电解质层15埋入在四官能环氧类树脂等中并固化后,以从电解质层15的截面中随机选择的5000倍的视野作为对象,使用搭载有能量色散型X射线光谱仪(EDS)的SEM进行分析并求出。分析中,确定La、Zr、S的分布或者对反射电子图像的对比度进行图像分析,确定固体电解质19的

面积和电解液的面积,将电解质层15的截面中的面积比例视为电解质层15的锂离子导体10中的体积比例,得到固体电解质19和电解液的含量(体积%)。

[0081] 锂离子导体10的Li离子传导率由固体电解质19、锂盐和有机溶剂的种类、盐浓度等决定。锂离子导体10的25℃下的锂离子传导率优选为 $4.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上。这是为了确保包含锂离子导体10的蓄电装置11的输出密度。

[0082] 锂离子导体10包含来源于电解液的阴离子,因此锂离子导体10的Li离子传导率是将对称电池的利用交流阻抗法算出的总离子传导率乘以Li离子的迁移数而算出的,所述对称电池是使集电体粘附在成形为片状的锂离子导体10的两面而得到的。Li离子的迁移数利用交流阻抗法和稳态直流法求出。

[0083] 参照图4对第2实施方式进行说明。第1实施方式中,对在发电元件由固体构成的二次电池中使用锂离子导体10的情况进行说明。第2实施方式中,对在液类锂离子电池(其在电解质中使用有机溶剂)中使用锂离子导体10的情况进行说明。与第1实施方式中说明的部分相同的部分标注相同的符号,省略以下的说明。图4为第2实施方式中的蓄电装置22的截面图。

[0084] 蓄电装置22依次包含正极层12、隔膜23和负极层16。它们被收纳于壳体(未图示)中。隔膜23由对于正极层12、负极层16中包含的活性物质20、21、电解液具有耐久性,允许锂离子通过但不具有电子传导性的多孔体构成。隔膜23可示例由纤维素、聚丙烯、聚乙烯等构成的无纺布、多孔膜。电解液与第1实施方式中说明的电解液相同,因此省略说明。

[0085] 第2实施方式中的蓄电装置22在正极层12、负极层16中包含锂离子导体10,因此与第1实施方式中的蓄电装置11同样地,工作的稳定性增加,能够提高倍率特性、循环寿命。

[0086] 参照图5对第3实施方式进行说明。在第1实施方式、第2实施方式中,对正极层12、电解质层15、负极层16中包含锂离子导体10的情况进行了说明。在第3实施方式中,对保护层27、30中包含锂离子导体10的情况进行说明。与第1实施方式、第2实施方式中说明的部分相同的部分标注相同的符号,并省略以下的说明。图5为第3实施方式中的蓄电装置24的截面图。

[0087] 蓄电装置24依次包含正极层25、隔膜23和负极层28。它们被收纳在壳体(未图示)中。蓄电装置24是在电解质中使用有机溶剂的液类锂离子电池。

[0088] 正极层25中,叠合有集电层13和活性物质层26。活性物质层26包含活性物质20。为了降低活性物质层26的电阻,活性物质层26中可以包含炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、Ni、Pt和Ag等导电助剂。

[0089] 在隔膜23与负极层28之间配置有保护层27。保护层27包含锂离子导体10。

[0090] 负极层28中依次叠合有活性物质层29、保护层30和集电层17。活性物质层29例如由Li、Li-Al合金、Li-Sn合金、Li-Si合金、Li-Mg合金、Li-Si合金或Si-Li合金构成。保护层30包含锂离子导体10。保护层27、30通过片层叠、向隔膜23、集电层17的涂布等来配置。

[0091] 锂离子导体10中包含的、具有含有Li、La、Zr和O的石榴石型或类石榴石型的晶体结构的固体电解质19对于活性物质层29的金属锂具有耐还原性,因此蓄电装置24的工作的稳定性增加。此外,介于活性物质层29与隔膜23之间的保护层27抑制由金属锂的枝晶生长导致的短路。介于活性物质层29与集电层17之间的保护层30抑制集电层17的变质。

[0092] 实施例

[0093] 通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于该实施例。

[0094] (实施例1)

[0095] (固体电解质的制备)

[0096] 称量 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ ,使得成为 $\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$ 。考虑烧成时的Li的挥发, $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 以元素换算计设为过量15摩尔%左右。将称量好的原料和乙醇与氧化锆制球一起投入至尼龙制罐中,在球磨机中粉碎混合15小时。将从罐取出的浆料干燥后,在 $\text{MgO}$ 制的板上进行预烧成(900℃下1小时)。将预烧成后的粉末和乙醇投入尼龙制罐中,在球磨机中粉碎混合15小时。

[0097] 将从罐中取出的浆料干燥后,投入至直径12mm的金属模具中,通过压制成形,得到厚度为1.5mm左右的成形体。使用冷等静压压制机(CIP),进一步对成形体施加 $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ 的静水压。以与成形体相同组成的预烧粉末覆盖成形体,在还原气氛中进行烧成(1100℃下4小时),得到氧化物的烧结体。利用交流阻抗法求出的烧结体的锂离子传导率为 $1.0 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 。锂离子传导率的测定条件设为温度25℃、电压10mV、频率7MHz-100mHz。

[0098] 使用研钵,在Ar气氛下将烧结体粉碎,得到粉状的固体电解质(LLZ)。利用激光衍射散射法测得的固体电解质的粒径分布的中值粒径为约 $3\mu\text{m}$ 。

[0099] (电解液的制备)

[0100] 将锂盐 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (Li-FSI)以各种比例与环丁砜复合,得到盐浓度不同的各种电解液。

[0101] (锂离子传导体的制备)

[0102] 将固体电解质(LLZ)与电解液在Ar气氛下用研钵混合,使得成为预定的比例(体积比),得到由复合粉末构成的各种锂离子导体。

[0103] (比较例1中的锂离子传导体的制备)

[0104] 将锂盐 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (Li-FSI)与离子液体1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓双(氟磺酰)亚胺(P13FSI)复合,使得盐浓度成为2.3摩尔/kg,得到比较例的电解液。将固体电解质(LLZ)与比较例中的电解液在Ar气氛下用研钵混合,使得固体电解质相对于锂离子导体的比例成为61体积%,得到由复合粉末构成的比较例1的锂离子导体。

[0105] (比较例2中的锂离子传导体的制备)

[0106] 将氧化铝粉末与盐浓度2.7摩尔/kg的电解液(将Li-FSI与环丁砜复合而得到的电解液)在Ar气氛中用研钵进行混合,使得成为预定的比例(体积比),得到由复合粉末构成的比较例2中的锂离子导体。利用激光衍射散射法测得的氧化铝粉末的粒径分布的中值粒径为约 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0107] (迁移数的计算)

[0108] 在Ar气氛下,向孔直径为10mm的由绝缘体构成的筒中投入复合粉末(锂离子导体),对复合粉末施加50MPa的压力进行单轴成形,得到圆盘状的成形体(厚度约0.5mm的压粉体)。从筒中取出成形体,在成形体的两面贴合直径9mm的Li箔后,以直径10mm的Cu箔分别与成形体两面的Li箔接触的方式,将贴含有Li箔的成形体和Cu箔配置在筒中。将施加有8N的紧固扭矩的螺钉的轴向力施加于Cu箔,得到Li箔密合于成形体而成的对称电池。

[0109] 首先,测定对于对称电池施加恒定电压V并成为稳态后的电流值I,按照以下的式A,算出对称电池的稳态下的电阻值 $R_p$ 。 $R_p = V/I \cdot \cdot \cdot A$ 。稳态下的电流值的测定条件设

为电压3mV、总时间4小时、测定间隔60秒。

[0110] 接着,通过交流阻抗测定,对成为稳态的对称电池的电阻值 $R_S$ 和界面电阻 $R_{INT}$ 进行分析。交流阻抗测定的条件设为温度25℃、电压10mV、频率7MHz-100mHz。

[0111] 将电阻值 $R_S$ 、电阻值 $R_p$ 和界面电阻 $R_{INT}$ 代入以下的式B,算出迁移数 $t_{Li}$ 。 $t_{Li} = R_S / (R_p - R_{INT}) \cdot \dots \cdot B$

[0112] (结果)

[0113] 图6为示出锂离子导体中的固体电解质或氧化铝的比例与Li离子的迁移数的关系的图。图6中,采用固体电解质或氧化铝的体积相对于固体电解质或氧化铝的体积与电解液的体积的合计的比例(体积%)作为横轴,采用Li离子的迁移数 $t_{Li}$ 作为纵轴。

[0114] 圆形标记表示由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液和固体电解质(LLZ)构成的锂离子导体的数据。实线所穿过的圆形标记表示电解液的盐浓度为2.7摩尔/kg的数据,虚线所穿过的圆形标记表示电解液的盐浓度为1.6摩尔/kg的数据,单点划线所穿过的圆形标记表示电解液的盐浓度为1.4摩尔/kg的数据。

[0115] 四边形标记表示由将Li-FSI与P13FSI复合而成的电解液(盐浓度2.3摩尔/kg)和固体电解质(LLZ)构成的比较例1中的锂离子导体的数据。三角形标记表示由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液(盐浓度2.7摩尔/kg)和氧化铝构成的比较例2中的锂离子导体的数据。

[0116] 如图6所示,与包含以P13FSI为有机溶剂的电解液的锂离子导体(比较例1)相比,包含以环丁砜为有机溶剂的电解液的锂离子导体(圆形标记)有Li离子的迁移数显著变大的倾向。电解液的有机溶剂为环丁砜的情况下,若电解液的盐浓度恒定,则随着固体电解质的比例变大,Li离子的迁移数有变大的倾向,若固体电解质的比例恒定,则随着电解液的盐浓度从1.4摩尔/kg变大至1.6摩尔/kg、2.7摩尔/kg,Li离子的迁移数有变大的倾向。

[0117] 可知,由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液(盐浓度1.4摩尔/kg)和LLZ构成的锂离子导体(单点划线)在LLZ的比例为52体积%以上时,Li离子的迁移数变得比比较例2中的锂离子导体的Li离子的迁移数的最大值0.42更大。若与包含P13FSI的比较例1比较,则可明确,为了增大Li离子的迁移数,电解液的环丁砜是有效的。可明确,由含有环丁砜且盐浓度为1.4摩尔/kg以上的电解液和LLZ构成、并且LLZ的比例为52体积%以上且小于100%的锂离子导体能够使Li离子的迁移数大于一般的电解液。

[0118] 可知,由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液(盐浓度1.6摩尔/kg)和LLZ构成的锂离子导体(虚线)在LLZ的比例为50体积%以上时,Li离子的迁移数变得比比较例2中的锂离子导体的Li离子的迁移数的最大值0.42更大。可明确,由含有环丁砜且盐浓度为1.6摩尔/kg以上的电解液和LLZ构成、并且LLZ的比例为50体积%以上且小于100%的锂离子导体能够使Li离子的迁移数大于一般的电解液。

[0119] 可知,由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液(盐浓度1.6摩尔/kg)和LLZ构成的锂离子导体(虚线)在LLZ的比例为61体积%以上时,能够使Li离子的迁移数为0.5以上。可明确,由含有环丁砜且盐浓度为1.6摩尔/kg以上的电解液和LLZ构成、并且LLZ的比例为61体积%以上且小于100%的锂离子导体能够使Li离子的迁移数进一步增大。

[0120] 可知,由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液(盐浓度1.4摩尔/kg)和LLZ构成的锂离子导体(单点划线)在LLZ的比例为65体积%以上时,能够使Li离子的迁移数为0.5以

上。可明确,由含有环丁砜且盐浓度为1.4摩尔/kg以上的电解液和LLZ构成、并且LLZ的比例为65体积%以上且小于100%的锂离子导体能够使Li离子的迁移数进一步增大。

[0121] 可知,由将Li-FSI与环丁砜复合而成的电解液(盐浓度2.7摩尔/kg)和LLZ构成的锂离子导体(实线)在LLZ的比例为37体积%以上时,能够使Li离子的迁移数为0.5以上。可明确,由含有环丁砜且盐浓度为2.7摩尔/kg以上的电解液和LLZ构成、并且LLZ的比例为37体积%以上且小于100%的锂离子导体能够使Li离子的迁移数进一步增大。

[0122] (实施例2)

[0123] 在实施例2中,对包含锂离子导体的电解质片的Li离子的迁移数、和使用了电解质片的蓄电装置的倍率特性进行测定。

[0124] (电解质片的制备)

[0125] 将锂盐Li-FSI与环丁砜复合,使得盐浓度成为2.7摩尔/kg,得到电解液。将该电解液与实施例1中制备的固体电解质(LLZ)在Ar气氛下用研钵进行混合,得到实施例中的锂离子导体。将在碳酸二甲酯中溶解聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)而成的粘合剂溶液与锂离子导体混合,使得成为LLZ:电解液:PVdF-HFP=55:36:9(体积比),将所得到的混合物成膜,得到实施例中的厚度约40 $\mu\text{m}$ 的电解质片。

[0126] (比较例中的电解质片的制备)

[0127] 将锂盐Li-FSI与P13FSI复合,使得盐浓度成为2.3摩尔/kg,得到比较例中的电解液。将该电解液与LLZ在Ar气氛下用研钵进行混合,得到比较例3中的锂离子导体。将粘合剂溶液与比较例3中的锂离子导体混合,使得成为LLZ:电解液:PVdF-HFP=55:36:9(体积比),将所得到的混合物成膜,得到比较例中的厚度约40 $\mu\text{m}$ 的电解质片。

[0128] (迁移数的计算)

[0129] 在将实施例和比较例中的电解质片分别切割而得到的直径10mm的圆板的两面贴合直径9mm的Li箔,然后,以直径10mm的Cu箔分别与圆板两面的Li箔接触的方式,将贴含有Li箔的圆板和Cu箔配置在由绝缘体构成的筒中。将施加有8N的紧固扭矩的螺钉的轴向力施加于Cu箔,得到Li箔密合于圆板而成的对称电池。使用对称电池,与实施例1同样地算出迁移数。

[0130] 实施例中的电解质片的Li离子的迁移数为0.64。另一方面,比较例中的电解质片的Li离子的迁移数为0.08。根据实施例2可明确,由包含锂离子导体的混合物制作的片与实施例1中说明的对锂离子导体进行加压而得到的成形体同样地,能够增大Li离子的迁移数。

[0131] (蓄电装置的制作)

[0132] 称量活性物质( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )、导电助剂(碳纤维)和实施例中的锂离子导体,将它们用研钵进行混合后,将粘合剂溶液混合,使得成为活性物质:LLZ:电解液:导电助剂:PVdF-HFP=58:5:28:1:8(体积比),得到浆料。在铝箔上涂布浆料,得到成膜为约50 $\mu\text{m}$ 的厚度的正极片。

[0133] 称量活性物质(天然石墨)、导电助剂(碳纤维)和实施例中的锂离子导体,将它们用研钵进行混合后,将粘合剂溶液混合,使得成为活性物质:LLZ:电解液:导电助剂:PVdF-HFP=54:10:28:1:7(体积比),得到浆料。在铜箔上涂布浆料,得到成膜为约60 $\mu\text{m}$ 的厚度的负极片。

[0134] 在将正极片、负极片、实施例中的电解质片切割成预定的大小后,用辊压机将贴合有电解质片正极片与贴合有电解质片的负极片压接,得到实施例中的蓄电装置。

[0135] (比较例中的蓄电装置的制作)

[0136] 除了代替实施例中的锂离子导体而使用比较例3中的锂离子导体以外,与实施例中的蓄电装置同样地操作,得到比较例中的蓄电装置。

[0137] (充放电试验)

[0138] 于25℃进行实施例和比较例中的蓄电装置(电池)的充放电试验。试验中,以0.1C倍率的恒定电流对电池充电至端子电压达到充电上限电压(4.2V)为止,以0.1C倍率的恒定电流进行放电至放电下限电压(2.5V)为止,设为初始放电容量。然后,以0.1C倍率的恒定电流进行充电,以表1中记载的放电倍率以恒定电流进行放电,测定放电容量。将放电容量相对于初始放电容量的比例作为容量保持率,结果记载于表1。

[表 1]

| C 倍率值 | 容量保持率(%) |      |
|-------|----------|------|
|       | 实施例      | 比较例  |
| 0.5   | 0.98     | 0.80 |
| 1     | 92       | 30   |
| 2     | 78       | 10   |

[0140] 如表1所示,比较例在C倍率值为0.5时与实施例相比容量保持率没有大的差异,但若C倍率值成为1、2,则与实施例相比,容量保持率显著降低。推测由于比较例中的电池所包含的锂离子导体的Li离子的迁移数低,因此随着C倍率值(电流密度)上升,变得不能追随电化学反应,活性物质的利用率下降,可取出的电量变小。与此相对,可明确实施例中的电池所包含的锂离子导体的Li离子的迁移数高,因此能够确保电池的容量保持率。

[0141] (实施例3)

[0142] 在实施例3中,对固体电解质(LLZ)的表面的覆膜进行分析。首先,制作将锂盐Li-FSI与环丁砜复合使得盐浓度成为0.08摩尔/kg而得的电解液、将锂盐Li-FSI与环丁砜复合使得盐浓度成为0.8摩尔/kg而得的电解液、和将锂盐Li-FSI与环丁砜复合使得盐浓度成为2.7摩尔/kg而得的电解液。将实施例1中粉碎前的固体电解质(LLZ)的烧结体的平坦面在Ar气氛下进行研磨,将盐浓度0.08摩尔/kg的电解液滴加于烧结体的研磨面。静置后,用擦拭纸擦去研磨面的电解液。

[0143] 将该烧结体在Ar气氛下封入转移容器中后,利用X射线光电子能谱法(XPS)对研磨面的表面进行分析。XPS的条件设为X射线:AlK $\alpha$ 射线、通能:140eV、分析区域:100 $\mu\text{m}\Phi$ 。分别算出来源于在烧结体上化学结合的F和S的685eV(F1s)和167eV(S2p)的峰强度的面积强度,通过使用装置固有的灵敏度系数的相对灵敏度因子法来测定F和S的原子浓度(原子%),算出F的原子浓度相对于S的原子浓度之比F/S。针对盐浓度0.8摩尔/kg的电解液和盐浓度2.7摩尔/kg的电解液,也同样地测定F和S的原子浓度(原子%),算出原子浓度之比F/S。

[0144] (界面电阻的测定)

[0145] 将实施例1中粉碎前的LLZ的烧结体(直径16mm的圆板)隔着垫圈在电绝缘筒中从两面夹持,并固定。将盐浓度0.08摩尔/kg的电解液注入筒中,用电解液从烧结体的两面进行润湿后,将不锈钢制的圆柱的棒(电极)各自放入烧结体的两面的筒中,制成对称电池,利用交流阻抗法测定界面电阻。针对盐浓度0.8摩尔/kg的电解液和盐浓度2.7摩尔/kg的电解

液,也同样地测定界面电阻。

[表 2]

| [0146] | 盐浓度     | 原子浓度(%)  |          | F/S | 界面电阻<br>( $\Omega \text{ cm}^2$ ) |
|--------|---------|----------|----------|-----|-----------------------------------|
|        | (摩尔/kg) | F(685eV) | S(167eV) |     |                                   |
|        | 0.08    | 11.60    | 22.98    | 0.5 | 327                               |
|        | 0.80    | 14.71    | 6.39     | 2.3 | 109                               |
|        | 2.70    | 14.04    | 2.87     | 4.9 | 18                                |
|        | 1.40    | -        | -        | 2.9 | -                                 |

[0147] 表2是电解液的盐浓度、烧结体的表面的F和S的原子浓度、原子浓度之比F/S、界面电阻的一览表。就盐浓度1.4摩尔/kg的电解液时的原子浓度之比F/S而言,求出从3点(0.08,0.5)、(0.8,2.3)、(2.7,4.9)穿过的直线 $y=ax+b$ 的式子,设为位于该直线上的 $x=1.4$ 时的 $y$ 的值。

[0148] 电解液的盐浓度变高为0.08摩尔/kg、0.8摩尔/kg、2.7摩尔/kg时,界面电阻降低为 $327 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $109 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对于在烧结体上化学结合的S和F而言,电解液的盐浓度为0.08摩尔/kg时,来源于电解液的环丁砜的S的原子浓度相对高,盐浓度为2.7摩尔/kg时,来源于电解液的锂盐的F的原子浓度相对高。可推测,在LLZ的表面上化学结合的包含F和S的覆膜有助于LLZ的界面电阻的降低。由于盐浓度为1.4摩尔/kg时的原子浓度之比F/S为2.9,因此可推测在由含有环丁砜且盐浓度为1.4摩尔/kg以上的电解液和LLZ构成的锂离子导体中,在LLZ的表面上化学结合的覆膜的原子浓度之比F/S为2.9以上。

[0149] 以上,基于实施方式对本发明进行了说明,但本发明不受上述实施方式任何限定,可容易地推断在不脱离本发明的主旨的范围内能够进行各种改良变形。

[0150] 实施方式中,作为蓄电装置11,对具备在集电层13的单面上设置有复合层14的正极层12、和在集电层17的单面上设置有复合层18的负极层16的蓄电装置进行了说明,但不必然限定于此。例如在具备在集电层13的两面上分别设置有复合层14和复合层18的电极层(所谓的双极电极)的蓄电装置中,当然能够应用实施方式中的各要素。若将双极电极与电解质层15交替地层叠并收纳于壳体(未图示),则可得到所谓的双极结构的蓄电装置。

[0151] 第1实施方式中,对复合层14、18和电解质层15均包含锂离子导体10的情况进行了说明,但不必然限定于此。就蓄电装置而言,复合层14、18和电解质层15中的至少一者包含锂离子导体10即可。

[0152] 第2实施方式中,对复合层14、18两者均包含锂离子导体10的情况进行了说明,但不必然限定于此。就蓄电装置22而言,复合层14、18中的至少一者包含锂离子导体10即可。

[0153] 第3实施方式中,针对在活性物质层29与隔膜23之间存在保护层27、在集电层17与活性物质层29之间存在保护层30的情况进行了说明,但不必然限定于此。当然可以省略保护层27、30中的任一者。

[0154] 实施方式中,以包含锂离子电池的蓄电装置11、22、24为例对锂离子导体10进行说明,但不必然限定于此。作为含有锂离子导体10的其它蓄电装置,可举出锂离子电容器、锂硫电池、锂氧电池、锂空气电池等。

[0155] 符号说明

[0156] 10 锂离子导体

- [0157] 11、22、24 蓄电装置
- [0158] 12、25 正极层
- [0159] 13 集电层
- [0160] 14、18 复合层(片)
- [0161] 15 电解质层(隔膜、片)
- [0162] 16、28 负极层
- [0163] 17 集电层
- [0164] 19 固体电解质
- [0165] 23 隔膜
- [0166] 27、30 保护层

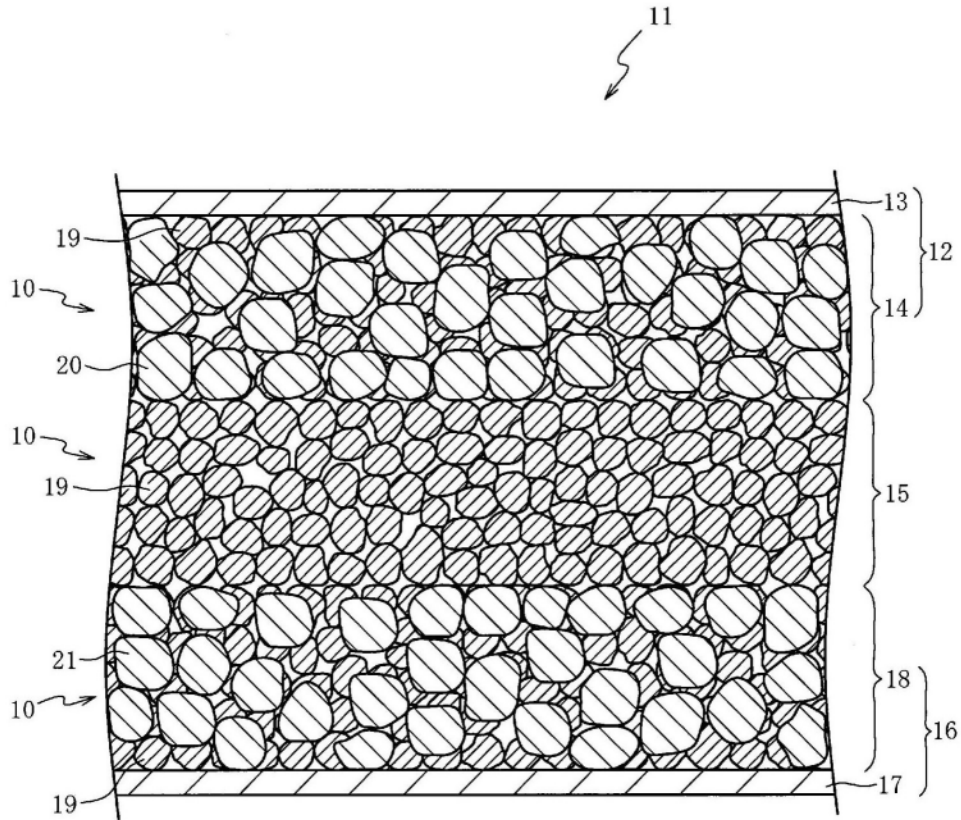


图1

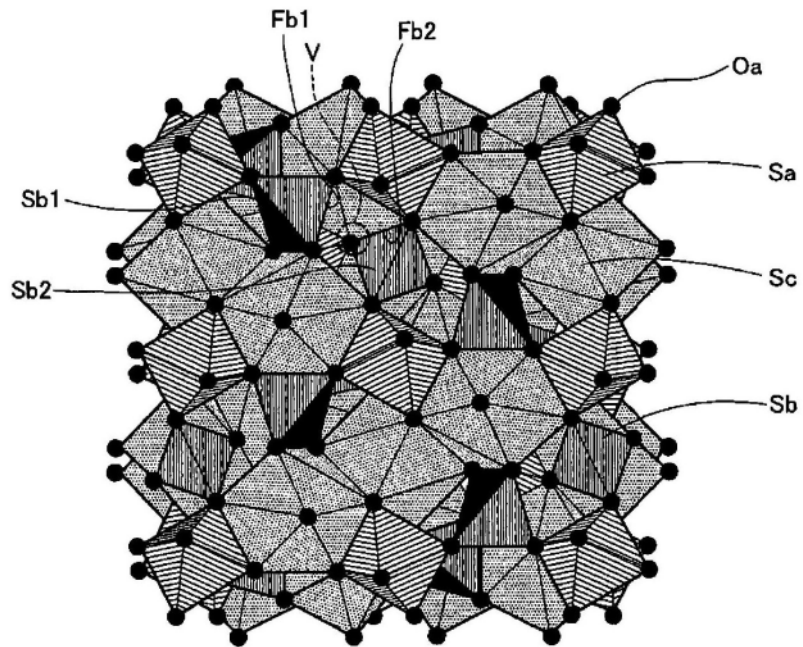


图2

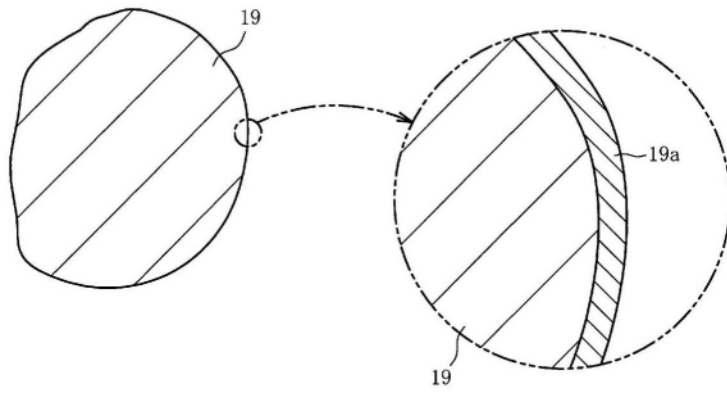


图3

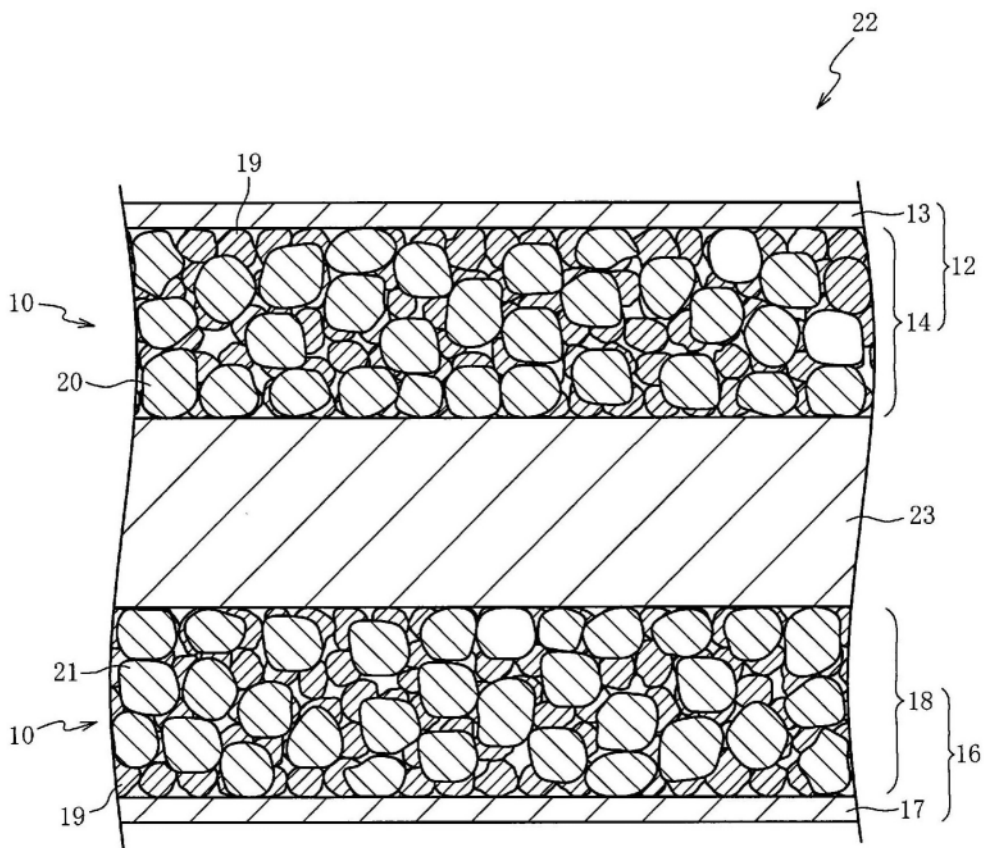


图4

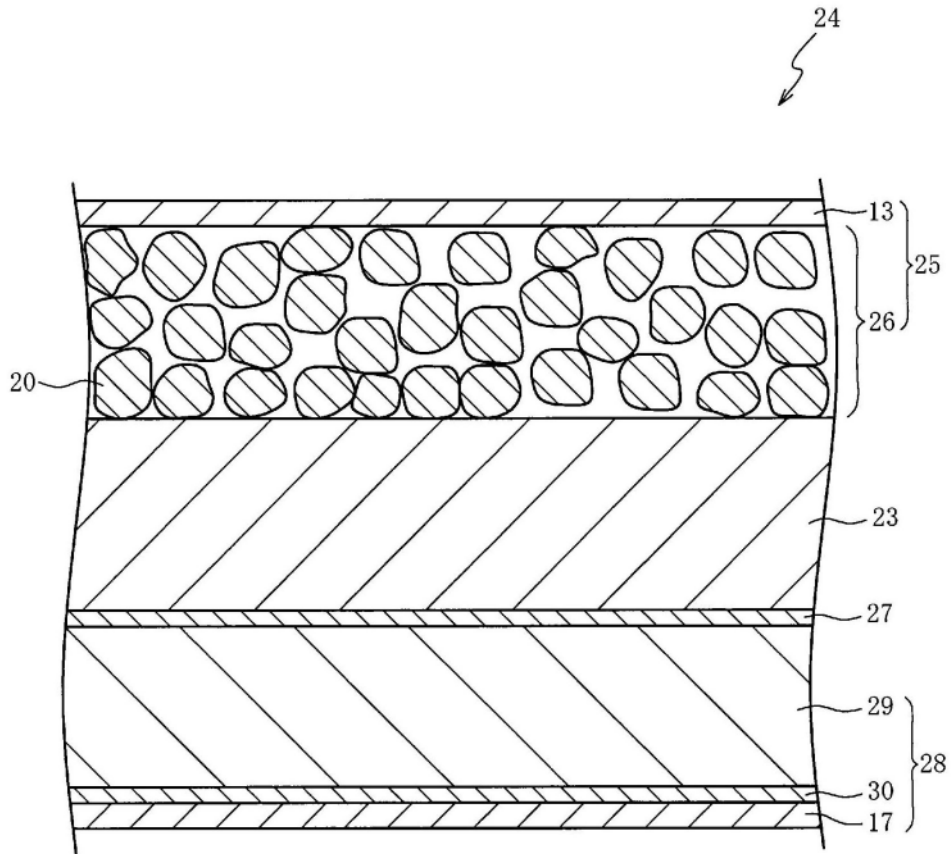


图5

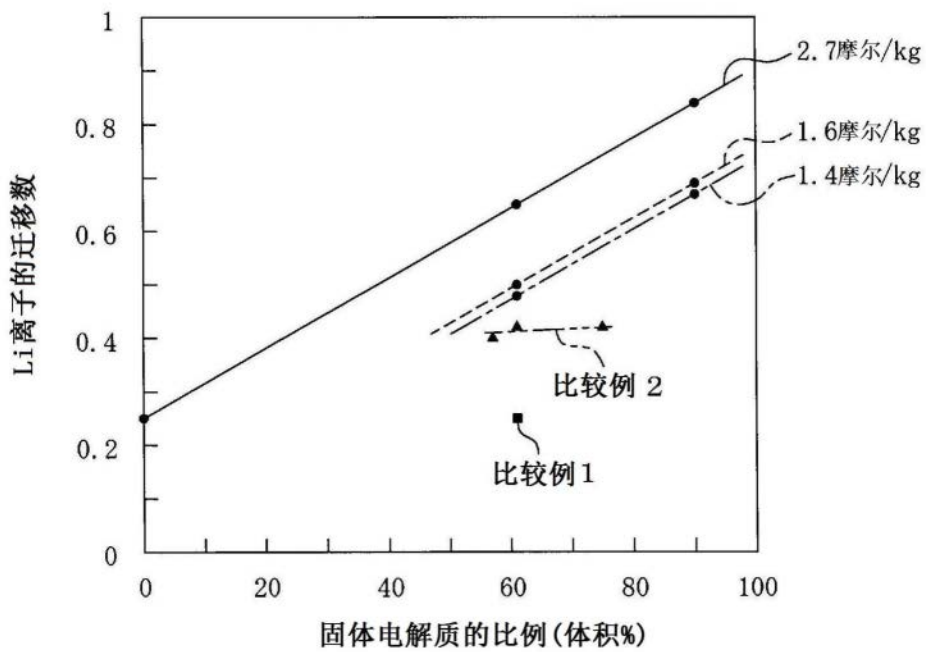


图6