



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112088409 A

(43) 申请公布日 2020.12.15

(21) 申请号 201980029812.X

(22) 申请日 2019.04.23

(30) 优先权数据

2018-088495 2018.05.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/017195 2019.04.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/212007 JA 2019.11.07

(71) 申请人 日本特殊陶业株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 竹内雄基 打田真人 伊贺悠太

狮子原大介 彦坂英昭 水谷秀俊

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

C01B 6/15 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01)

H01G 11/06 (2006.01)

H01G 11/50 (2006.01)

H01G 11/56 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

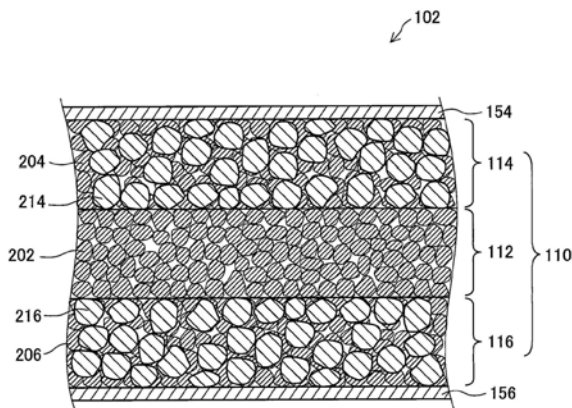
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

离子导体和蓄电设备

(57) 摘要

提供:在不使用硫化物系离子导体、且不进行焙烧、蒸镀的情况下,仅凭借对粉末进行加压成型就能够提高颗粒间的密接性,能够发挥高的锂离子传导率的离子导体。离子导体除了氧化物系锂离子导体之外还包含络合氢化物。



1. 一种离子导体,其特征在于,该离子导体包含氧化物系锂离子导体,进而还包含络合氢化物。
2. 根据权利要求1所述的离子导体,其特征在于,25℃下的锂离子传导率为 $1.0 \times 10^{-5}$ S/cm以上。
3. 根据权利要求1或2所述的离子导体,其特征在于,所述离子导体中的所述氧化物系锂离子导体的含有比例为85vol%以下。
4. 根据权利要求3所述的离子导体,其特征在于,所述离子导体中的所述氧化物系锂离子导体的含有比例为30vol%以上。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的离子导体,其特征在于,所述络合氢化物包含 $\text{LiBH}_4$ 和X,其中,X为选自 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 和 $\text{LiNH}_2$ 中的一种以上的化合物。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的离子导体,其特征在于,所述络合氢化物为化学式 $\text{Li}_2(\text{B}_n\text{H}_n)$ 所示的具有十字结构的化合物,其中,n为5以上且12以下的整数。
7. 一种蓄电设备,其特征在于,具备:固体电解质层、正极和负极,所述固体电解质层、所述正极和所述负极中的至少1者包含权利要求1至6中任一项所述的离子导体。

## 离子导体和蓄电设备

### 技术领域

[0001] 由本说明书公开的技术涉及离子导体。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着个人电脑、移动电话等电子设备的普及、电动汽车的普及、太阳能、风力等自然能量的利用扩大等,高性能的蓄电设备的需求提高。其中,期待电池元件全部由固体构成的全固体锂离子二次电池(以下,称为“全固体电池”)的运用。全固体电池与使用有机溶剂中溶解有锂盐的有机电解液的现有型的锂离子二次电池相比,无有机电解液的泄漏、着火等的担心,因此,是安全的,另外,可以简化外壳,因此,可以改善每单位质量或单位体积的能量密度。

[0003] 作为构成全固体电池的固体电解质层、电极中使用的固体电解质,例如使用氧化物系锂离子导体、硫化物系锂离子导体。氧化物系锂离子导体在粉末的状态下相对较硬,因此在对粉末进行加压成型而得到的成型体(压粉体)的状态下,颗粒间的密接性低、锂离子传导率低。通过使用氧化物系锂离子导体的粉末进行焙烧、蒸镀,从而能够提高锂离子传导率,但与对粉末进行加压成型的情况相比,难以实现电池的大型化,而且制造工序变得繁杂。

[0004] 另一方面,硫化物系锂离子导体在粉末的状态下相对较柔软,因此在对粉末进行加压成型而得到的成型体的状态下,颗粒间的密接性高、锂离子传导率高。然而,硫化物系锂离子导体在大气中与水分发生反应而产生硫化氢气体,因此有时在安全方面不优选。

[0005] 另外,已知如下技术:通过将氧化物系锂离子导体与硫化物系锂离子导体混合来制作锂离子导体,从而兼顾安全性的改善和锂离子传导率的改善(例如,参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:美国专利申请公开第2015/0171463号说明书

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 对于上述那种将氧化物系锂离子导体与硫化物系锂离子导体混合而得到的离子导体,虽然硫化物系锂离子导体的含有比例降低,但仍包含硫化物系锂离子导体,因此在安全方面存在改善的余地。

[0011] 需要说明的是,这样的课题不限于全固体锂离子二次电池的固体电解质层、电极中使用的离子导体,而是通常具有锂离子传导性的离子导体所共通的课题。

[0012] 本说明书中公开能解决上述课题的技术。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本说明书中公开的技术例如能够以以下形式实现。

[0015] (1) 本说明书中公开的离子导体包含氧化物系锂离子导体,进而还包含络合氢化物。通过使用氧化物系锂离子导体的粉末进行焙烧、蒸镀,氧化物系锂离子导体能够相对提高锂离子传导率,但由于在粉末的状态下相对较硬,因此在对粉末进行加压成型而得到的成型体的状态下,颗粒间的密接(close contact between particles)性低、锂离子传导率相对较低。另一方面,络合氢化物的锂离子传导率相对较低,但由于在粉末的状态下相对较柔软,因此通过对粉末进行加压而容易提高颗粒间的密接性。本离子导体包含氧化物系锂离子导体和络合氢化物,因此在不使用担心会产生有毒气体的硫化物系离子导体、且不进行焙烧、蒸镀的情况下,仅凭借对粉末进行加压成型就能够提高颗粒间的密接性,能够发挥高的锂离子传导率。

[0016] (2) 对于上述离子导体,可以是25℃下的锂离子传导率为 $1.0 \times 10^{-5}$ S/cm以上的构成。根据本离子导体,能够在室温下发挥更高的锂离子传导率。

[0017] (3) 对于上述离子导体,可以是前述离子导体中的前述氧化物系锂离子导体的含有比例为85vol%以下的构成。根据本离子导体,仅凭借对粉末进行加压成型就能够有效地提高颗粒间的密接性,能够发挥非常高的锂离子传导率。

[0018] (4) 对于上述离子导体,可以是前述离子导体中的前述氧化物系锂离子导体的含有比例为30vol%以上的构成。根据本离子导体,能够抑制使用本离子导体而制作的蓄电设备的容量劣化。

[0019] (5) 对于上述离子导体,可以是前述络合氢化物包含 $\text{LiBH}_4$ 和X(其中,X为选自 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 和 $\text{LiNH}_2$ 中的一种以上的化合物)的构成。根据本离子导体,仅凭借对粉末进行加压成型就能够有效地提高颗粒间的密接性,能够发挥非常高的锂离子传导率。

[0020] (6) 对于上述离子导体,可以是前述络合氢化物为 $\text{Li}_2(\text{B}_n\text{H}_n)$ (其中,n为5以上且12以下的整数)所示的具有十字结构的化合物的构成。根据本离子导体,仅凭借对粉末进行加压成型就能够有效地提高颗粒间的密接性,能够发挥非常高的锂离子传导率。

[0021] 另外,本说明书中公开的蓄电设备具备固体电解质层、正极和负极,固体电解质层、正极和负极中的至少1者包含上述离子导体。根据本蓄电设备,能够改善固体电解质层、正极和负极中的至少1者的锂离子传导性,甚至能够改善蓄电设备的电性能。

[0022] 需要说明的是,本说明书中公开的技术可以以各种形式来实现,例如,可以以离子导体、包含离子导体的蓄电设备、它们的制造方法等的形式来实现。

## 附图说明

[0023] 图1是示意性示出本实施方式中的全固体锂离子二次电池102的截面构成的说明图。

[0024] 图2是示出第1性能评价结果的说明图。

[0025] 图3是示出第1性能评价结果的说明图。

[0026] 图4是示出第2性能评价结果的说明图。

[0027] 图5是示出第2性能评价结果的说明图。

[0028] 图6是示出第3性能评价结果的说明图。

## 具体实施方式

[0029] A.实施方式:

[0030] A-1.全固体电池102的构成:

[0031] (整体构成)

[0032] 图1是示意性示出本实施方式中的全固体锂离子二次电池(以下称为“全固体电池”)102的截面构成的说明图。图1中,示出用于特定方向的彼此正交的XYZ轴。本说明书中,方便起见,将Z轴正方向称为上方向,将Z轴负方向称为下方向。

[0033] 全固体电池102具备:电池主体110;配置于电池主体110的一侧(上侧)的正极侧集电构件154;和,配置于电池主体110的另一侧(下侧)的负极侧集电构件156。正极侧集电构件154和负极侧集电构件156为具有导电性的大致平板形状构件,例如由选自不锈钢、Ni(镍)、Ti(钛)、Fe(铁)、Cu(铜)、Al(铝)、它们的合金的导电性金属材料、碳材料等形成。以下的说明中,将正极侧集电构件154和负极侧集电构件156也总称为集电构件。

[0034] (电池主体110的构成)

[0035] 电池主体110为电池元件全部由固体构成的锂离子二次电池主体。需要说明的是,本说明书中,电池元件全部由固体构成是指,全部电池元件的骨架由固体构成,不排除例如该骨架中浸渗有液体的形态等。电池主体110具备:正极114、负极116、和配置于正极114与负极116之间的固体电解质层112。以下的说明中,将正极114和负极116也总称为电极。电池主体110相当于权利要求书中的蓄电设备。

[0036] (固体电解质层112的构成)

[0037] 固体电解质层112为大致平板形状的构件,包含作为固体电解质的锂离子导体202。更详细而言,固体电解质层112是对锂离子导体202的粉末进行加压成型而得到的成型体(压粉体)。关于固体电解质层112中包含的锂离子导体202的构成,以下进行详述。

[0038] (正极114的构成)

[0039] 正极114为大致平板形状的构件,包含正极活性物质214。作为正极活性物质214,例如可以使用S(硫)、 $TiS_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFePO_4$ 等。另外,正极114包含作为锂离子传导助剂的固体电解质、即锂离子导体204。正极114还可以进一步包含电子传导助剂(例如,导电性碳、Ni(镍)、Pt(铂)、Ag(银))。

[0040] (负极116的构成)

[0041] 负极116为大致平板形状的构件,包含负极活性物质216。作为负极活性物质216,例如可以使用Li金属、Li-Al合金、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、碳、Si(硅)、SiO等。另外,负极116包含作为锂离子传导助剂的固体电解质、即锂离子导体206。负极116可以还包含电子传导助剂(例如,导电性碳、Ni、Pt、Ag)。

[0042] A-2.锂离子导体的构成:

[0043] 接着,对固体电解质层112中包含的锂离子导体202的构成进行说明。需要说明的是,正极114中包含的锂离子导体204及负极116中包含的锂离子导体206的构成与固体电解质层112中包含的锂离子导体202的构成相同,因此省略说明。

[0044] 本实施方式中,固体电解质层112中包含的锂离子导体202包含氧化物系锂离子导体和络合氢化物。通过使用氧化物系锂离子导体的粉末进行焙烧、蒸镀,氧化物系锂离子导体能够相对提高锂离子传导率,但由于在粉末的状态下相对较硬,因此在对粉末

进行加压成型而得到的成型体的状态下,颗粒间的密接性低、锂离子传导率相对较低。另一方面,络合氢化物的锂离子传导率相对较低,但由于在粉末的状态下相对较柔软,因此通过对粉末进行加压而容易提高颗粒间的密接性。本实施方式中的锂离子导体202由于包含氧化物系锂离子导体和络合氢化物,因此在不使用担心会产生有毒气体的硫化物系离子导体、且不进行焙烧、蒸镀的情况下,仅凭借对粉末进行加压成型就能够提高颗粒间的密接性,能够发挥高的锂离子传导率。

[0045] 作为锂离子导体202中包含的氧化物系锂离子导体,可以使用各种物质。例如,锂离子导体202中包含的氧化物系锂离子导体可以是:具有石榴石型结构或石榴石型类似结构的离子导体、具有NASICON型结构的离子导体、以及具有钙钛矿型结构的离子导体中的至少1种。特别优选的是,锂离子导体202包含:含有Li、La、Zr、Mg和A(A为选自Ca、Sr、和Ba组成的组中的至少一种的元素)中至少一者且具有石榴石型结构或石榴石型类似结构的氧化物系锂离子导体(以下称为“LLZ氧化物系锂离子导体”);和,络合氢化物。与其它氧化物系锂离子导体相比,LLZ氧化物系锂离子导体较硬,因此仅凭借对粉末进行加压成型难以提高颗粒间的密接性。因此,通过在LLZ氧化物系锂离子导体中混合络合氢化物那样相对柔软的材料,从而仅凭借对粉末进行加压成型就能够提高颗粒间的密接性,能够发挥高的锂离子传导率。即,在混合了络合氢化物的情况下,与其它氧化物系锂离子导体相比,LLZ氧化物系锂离子导体具有能够进一步提高锂离子传导率这样显著的效果。

[0046] 作为具有石榴石型结构或石榴石型类似结构的离子导体,例如可以使用至少含有Li、Zr、La和O的离子导体,更具体而言,例如可以使用 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以下称为“LLZ”)、对LLZ进行了Mg(镁)和Sr(锶)的元素置换而成者(以下称为“LLZ-MgSr”))等。

[0047] 作为具有NASICON型结构的离子导体,例如可以使用至少含有Li、M(M为Ti、Zr、Ge中的至少1者)、P和O的离子导体,更具体而言,例如可以使用 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (以下称为“LAGP”))等。

[0048] 作为具有钙钛矿型结构的离子导体,例如可以使用至少含有Li、Ti、La和O的离子导体,更具体而言,例如可以使用 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (以下称为“LLT”))等。

[0049] 另外,作为锂离子导体202中包含的络合氢化物,可以使用各种物质。例如,锂离子导体202中包含的络合氢化物可以包含 $\text{LiBH}_4$ 和X(其中,X为选自 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 和 $\text{LiNH}_2$ 中的一种以上的化合物)。作为包含 $\text{LiBH}_4$ 和X的络合氢化物,例如可以使用 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiNH}_2 (= \text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2))$ 、 $\text{LiBH}_4 \cdot 3\text{LiNH}_2 (= \text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3)$ 等。

[0050] 另外,锂离子导体202中包含的络合氢化物可以是化学式 $\text{Li}_2(\text{B}_n\text{H}_n)$ (其中,n为5以上且12以下的整数)所示的具有十字结构的化合物。需要说明的是,具有十字结构的络合氢化物在大气中水合物的形成是控速的,从而没有起火的安全性,因此是适宜的。锂离子导体202中包含的络合氢化物更优选为化学式 $\text{Li}_2(\text{B}_n\text{H}_n)$ (其中,n为6以上且12以下的整数)所示的具有十字结构的化合物。

[0051] 另外,锂离子导体202中包含的络合氢化物可以为化学式 $\text{Li}(\text{B}_n\text{H}_{n+3})$ (其中,n为5以上且11以下的整数)所示的具有巢(nido)结构的化合物。

[0052] 另外,锂离子导体202中包含的络合氢化物还可以是其它络合氢化物、例如 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{LiBH}_4 \cdot 3\text{KI}$ 、 $\text{LiBH}_4 \cdot \text{PI}_2$ 、 $\text{LiBH}_4 \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{AlH}_6$ 、 $\text{Li}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$

等。另外，锂离子导体202还可以包含多种上述的络合氢化物。

[0053] 锂离子导体202中的氧化物系锂离子导体的含有比例优选为85vol%以下。通过设为这样的构成，从而仅凭借对锂离子导体202的粉末进行加压成型就能够有效地提高颗粒间的密接性，能够发挥非常高的锂离子传导率。例如，锂离子导体202包含作为氧化物系锂离子导体的LLZ-MgSr和作为络合氢化物的 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的情况下，若氧化物系锂离子导体的含有比例为85vol%以下，则25℃下的锂离子传导率成为 $1.2 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上。另外，锂离子导体202包含作为氧化物系锂离子导体的LLZ-MgSr和作为络合氢化物的 $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ 的情况下，若氧化物系锂离子导体的含有比例为85vol%以下，则25℃下的锂离子传导率成为 $1.7 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上。

[0054] 需要说明的是，锂离子导体202中的氧化物系锂离子导体的含有比例更优选为20vol%以上且85vol%以下，进一步优选为30vol%以上且75vol%以下。

[0055] 另外，锂离子导体202中的氧化物系锂离子导体的含有比例优选为30vol%以上且85vol%以下。通过设为这样的构成，从而能够抑制使用锂离子导体202而制作的全固体电池102的容量劣化。另外，为了有效地抑制全固体电池102的容量劣化，锂离子导体202中的氧化物系锂离子导体的含有比例更优选为40vol%以上且75vol%以下。

[0056] 锂离子导体202中包含氧化物系锂离子导体（例如，LLZ-MgSr等）、络合氢化物（例如，上述的 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 、具有十字结构的络合氢化物、具有巢结构的络合氢化物等）的情况可以通过利用X射线衍射装置（XRD）对锂离子导体202进行分析来确认。

[0057] 另外，锂离子导体202中的氧化物系锂离子导体与络合氢化物的体积比例（vol%）可以如下进行特定。即，将对象物（例如，由锂离子导体202构成的固体电解质层112）切断而露出切断面，对该切断面进行研磨而得到研磨面。以在该研磨面上随机选择的5000倍的视野作为对象，使用扫描型电子显微镜（SEM）的能量色散型X射线光谱仪（EDS）来特定氧化物系锂离子导体的元素（例如，LLZ-MgSr的情况下为La、Zr）和络合氢化物的元素（例如，上述的包含 $\text{LiBH}_4$ 和X的络合氢化物的情况下为X所含的元素）的分布，或对反射电子图像的对比度进行图像解析，由此特定氧化物系锂离子导体与络合氢化物的面积比例，将其视为氧化物系锂离子导体与络合氢化物的体积比例来特定两者的体积比例。

[0058] A-3. 全固体电池102的制造方法：

[0059] 接着，对本实施方式的全固体电池102的制造方法的一个例子进行说明。首先，制作固体电解质层112。具体而言，准备氧化物系锂离子导体的粉末和络合氢化物的粉末，将准备的两种粉末按规定的比例混合而得到复合粉末。对得到的复合粉末以规定的压力进行加压成型。由此，可制作由包含氧化物系锂离子导体和络合氢化物的锂离子导体202构成的固体电解质层112。

[0060] 接着，制作正极114和负极116。具体而言，将正极活性物质214的粉末、上述复合粉末和根据需要的电子传导助剂的粉末按规定的比例混合，将该粉末粉碎后进行成型，由此制作正极114。另外，将负极活性物质216的粉末、上述复合粉末和根据需要的电子传导助剂的粉末混合，将该粉末粉碎后进行成型，由此制作负极116。

[0061] 接着，将正极侧集电构件154、正极114、固体电解质层112、负极116和负极侧集电构件156依次层叠并加压，从而一体化。通过以上的工序，可以制造上述构成的全固体电池102。

[0062] A-4.性能评价:

[0063] 对于全固体电池102的各层(固体电解质层112、正极114、负极116)中包含的锂离子导体202、204、206,进行了关于锂离子传导性的性能评价。图2和图3是示出对于包含作为氧化物系锂离子导体的LLZ-MgSr和作为络合氢化物的 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的锂离子导体的性能评价(以下称为“第1性能评价”)的结果的说明图。另外,图4和图5是示出对于包含作为氧化物系锂离子导体的LLZ-MgSr和作为络合氢化物的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体的性能评价(以下称为“第2性能评价”)的结果的说明图。

[0064] 如图2和图3所示,第1性能评价中使用8个样品(S1~S8)。各样品的锂离子导体的组成、更具体而言氧化物系锂离子导体(LLZ-MgSr)与络合氢化物( $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ )的含有比例(vol%)彼此不同。需要说明的是,样品S1的锂离子导体仅由络合氢化物 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 构成,不包含氧化物系锂离子导体。另外,样品S8的锂离子导体仅由氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr构成,不包含络合氢化物。另外,附于图3的图的各图上的数字表示图2所示的样品编号。

[0065] 另外,如图4和图5所示,第2性能评价中使用8个样品(S11~S18)。各样品的锂离子导体的组成、更具体而言氧化物系锂离子导体(LLZ-MgSr)与络合氢化物( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ )的含有比例(vol%)彼此不同。需要说明的是,样品S11的锂离子导体仅由络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 构成,不包含氧化物系锂离子导体。另外,样品S18的锂离子导体仅由氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr构成,不包含络合氢化物(即,与图2的样品S8为同一样品)。另外,附于图5的图的各图上的数字表示图4所示的样品编号。

[0066] 第1性能评价和第2性能评价中的样品的制作方法和评价方法如下所述。

[0067] (第1性能评价)

[0068] 以成为组成: $\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$ (LLZ-MgSr)的方式称量 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、MgO、La(OH)<sub>3</sub>、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 。此时,考虑到焙烧时Li的挥发,进一步加入 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 使其过剩、以元素换算计为15mol%左右。将该原料与球状氧化锆一起投入尼龙锅中,在有机溶剂中通过球磨机进行15小时的粉碎混合。粉碎混合后,使浆料干燥,以1100℃在MgO板上进行10小时的预焙烧。在预焙烧后的粉末中加入粘结剂,在有机溶剂中通过球磨机进行15小时的粉碎混合。粉碎混合后,使浆料干燥,投入直径12mm的模具中,以厚度成为1.5mm左右的方式进行压制成型后,使用冷等静压加压机(CIP)施加1.5t/cm<sup>2</sup>的静水压,由此得到成型体。将该成型体用与成型体相同组成的预焙烧粉末覆盖,在还原气氛中、以1100℃进行4小时焙烧,由此得到焙烧体。需要说明的是,焙烧体的锂离子传导率为 $1.0 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。将该焙烧体在氩气气氛的手套箱内进行粉碎,得到LLZ-MgSr的粉末。

[0069] 在氩气气氛中,将通过上述的方法制作的LLZ-MgSr粉末和另行准备的络合氢化物 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 粉末的总量设为2g,每种样品中以规定的体积比例进行配混,在行星式球磨机中使用45cc的氧化锆罐和直径4mm的球96.5g,以200rpm进行3小时粉碎混合,由此得到LLZ-MgSr与 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的复合粉末。需要说明的是,如上所述,样品S1中,代替该复合粉末而使用 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 粉末,样品S8中,代替该复合粉末而使用LLZ-MgSr粉末。

[0070] 在氩气气氛中,将通过上述的方法制作的复合粉末(其中,样品S1中 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 粉末、样品S8中LLZ-MgSr粉末、以下同样)投入直径10mm的模具中,以500MPa的压力进行加压成型。使用加压治具将制作的锂离子导体的成型体加压固定使得成为相当于50MPa,测

定室温下的锂离子传导率。

[0071] (第2性能评价)

[0072] 通过将络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以 $250^\circ\text{C}$ 进行20小时真空加热干燥,从而进行结晶水脱水。然后,在氩气气氛中分取0.5g,在行星式球磨机中使用45cc的氧化锆罐和球状氧化锆,以400rpm进行5小时粉碎处理。通过将球磨机处理后的粉末以 $160^\circ\text{C}$ 进行12小时真空干燥,从而得到 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 粉末。

[0073] 在氩气气氛中,将与上述第1性能评价同样制作的LLZ-MgSr粉末和通过上述方法制作的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 粉末的总量设为2g,每种样品中以规定的体积比例进行配混,在行星式球磨机中使用45cc的氧化锆罐和直径4mm的球96.5g,以200rpm进行3小时粉碎混合,由此得到LLZ-MgSr和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的复合粉末。需要说明的是,如上所述,样品S11中,代替该复合粉末而使用 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 粉末,样品S18中,代替该复合粉末而使用LLZ-MgSr粉末。

[0074] 在氩气气氛中,将通过上述的方法制作的复合粉末(其中,样品S11中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 粉末、样品S18中LLZ-MgSr粉末、以下同样)投入直径10mm的模具中,以360MPa的压力进行加压成型。使用加压治具将制作的锂离子传导体的成型体加压固定使得成为相当于50MPa,测定室温下的锂离子传导率。

[0075] (第1性能评价的结果)

[0076] 如图2和图3所示,仅由氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr构成的样品S8的锂离子传导率为 $2.0 \times 10^{-8}\text{S/cm}$ 这样的低值。另一方面,包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的样品S2~S7的锂离子传导率均为 $3.6 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 以上,超过仅由LLZ-MgSr构成的样品S8的锂离子传导率。由该结果确认了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的锂离子导体在不进行焙烧、蒸镀的情况下,仅凭借对粉末进行加压成型就能够提高颗粒间的密接性,能够发挥高的锂离子传导率。

[0077] 另外,样品S2~S7中,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为85vol%以下的样品S2~S6中,锂离子传导率均为 $1.0 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上、为更高的值。由该结果确认了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的锂离子导体中,只要LLZ-MgSr的含有比例为85vol%以下,则能够发挥更高的锂离子传导率。另外,样品S2~S6中,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为30vol%以上且75vol%以下的样品S3~S5中,锂离子传导率均为 $1.0 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 以上、为极高的值。由该结果确认了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ 的锂离子导体中,只要LLZ-MgSr的含有比例为30vol%以上且75vol%以下,则能够发挥极高的锂离子传导率。

[0078] (第2性能评价的结果)

[0079] 如图4和图5所示,仅由氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr构成的样品S18的锂离子传导率为 $2.0 \times 10^{-8}\text{S/cm}$ 这样的低值。另一方面,包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的样品S12~S17的锂离子传导率均为 $1.6 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 以上,超过仅由LLZ-MgSr构成的样品S18的锂离子传导率。由该结果确认了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体在不进行焙烧、蒸镀的情况下,仅凭借对粉末进行加压成型就能够提高颗粒间的密接性,能够发挥高的锂离子传导率。

[0080] 另外,样品S12~S17中,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为85vol%以下的样品S12~S16中,锂离子传导率均为 $1.0 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上、为更高的值。由该结果确认

了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体中,只要LLZ-MgSr的含有比例为85vol%以下,则能够发挥更高的锂离子传导率。另外,样品S12~S16中,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为30vol%以上且75vol%以下的样品S13~S15中,锂离子传导率均为 $3.0 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 以上、为极高的值。由该结果确认了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体中,只要LLZ-MgSr的含有比例为30vol%以上且75vol%以下,则能够发挥极高的锂离子传导率。

[0081] 另外,对于全固体电池102中包含的锂离子导体,进行关于电池的容量维持率的性能评价(以下称为“第3性能评价”)。图6是示出对于包含作为氧化物系锂离子导体的LLZ-MgSr和作为络合氢化物的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体的第3性能评价的结果的说明图。

[0082] 如图6所示,第3性能评价中可以使用9个样品(S21~S29)的电池。各样品的锂离子导体的组成、更具体而言氧化物系锂离子导体(LLZ-MgSr)与络合氢化物( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ )的含有比例(vol%)彼此不同。需要说明的是,样品S21的锂离子导体仅由络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 构成,不包含氧化物系锂离子导体。

[0083] 第3性能评价中的样品的制作方法和评价方法如下所述。即,与上述第2性能评价同样地得到每种样品中以规定的体积比例配混了LLZ-MgSr和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的复合粉末。需要说明的是,如上所述,样品S21中,代替该复合粉末而可以使用 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 粉末。使用该复合粉末(其中,样品S21中为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 粉末、以下同样),与上述第2性能评价同样地进行加压成型而制作了固体电解质层。另外,在固体电解质层的一个表面沉积正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和上述的每种样品中规定的体积比例的LLZ-MgSr和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的复合粉末的混合物并再次进行加压,在固体电解质层的另一表面粘贴In-Li箔而制作电池。

[0084] 在对如上所述制作的电池进行加压的状态下进行充放电试验。作为充放电条件,设为电流密度: $64\mu\text{A/cm}^2$ 、截止电压:3.6V(充电时)和2.4V(放电时)。对于各样品的电池,求出充放电第10次循环的容量维持率(充放电第10次循环的电压相对于初始电压的比例)。

[0085] 如图6所示,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为25vol%以下的样品S21~S23中,容量维持率均低于70%、为低值。可认为这些样品中,络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的含有比例相对较高,因此伴随循环的重复,络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 与正极活性物质发生反应并生成高电阻物质,电池的容量劣化相对增大。

[0086] 另一方面,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为30vol%以上且85vol%以下的样品S24~S28中,容量维持率均为80%以上、为高值。可认为这些样品中,络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的含有比例相对较低,因此可以抑制由上述生成的高电阻物质所致的容量劣化。由该结果确认了:在包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体中,确认了:只要LLZ-MgSr的含有比例为30vol%以上且85vol%以下,则能够抑制电池的容量劣化。需要说明的是,样品S24~S28中,氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr的含有比例为40vol%以上且75vol%以下的样品S25~S27中,容量维持率均为85%以上、为极高的值。由该结果确认了:包含氧化物系锂离子导体LLZ-MgSr和络合氢化物 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 的锂离子导体中,只要LLZ-MgSr的含有比例为40vol%以上且75vol%以下,则能够有效地抑制电池的容量劣化。

[0087] B. 变形例:

[0088] 本说明书中公开的技术不限于上述实施方式,可以在不脱离其主旨的范围内变

形为各种方式,例如可以进行如下的变形。

[0089] 上述实施方式中的全固体电池102的构成只不过是一例,可以进行各种变更。例如上述实施方式中,含有氧化物系锂离子导体和络合氢化物的锂离子导体包含在固体电解质层112与正极114与负极116中的全部,但该锂离子导体还可以包含在固体电解质层112与正极114与负极116中的至少1者。

[0090] 另外,本说明书中公开的技术不限于构成全固体电池102的固体电解质层、电极,也可以用于构成其它蓄电设备(例如锂空气电池、锂液体电池、固体电容器等)的固体电解质层、电极。

[0091] 附图标记说明

[0092] 102:全固体锂离子二次电池 110:电池主体 112:固体电解质层 114:正极 116:负极 154:正极侧集电构件 156:负极侧集电构件 202:锂离子导体 204:锂离子导体 206:锂离子导体 214:正极活性物质 216:负极活性物质

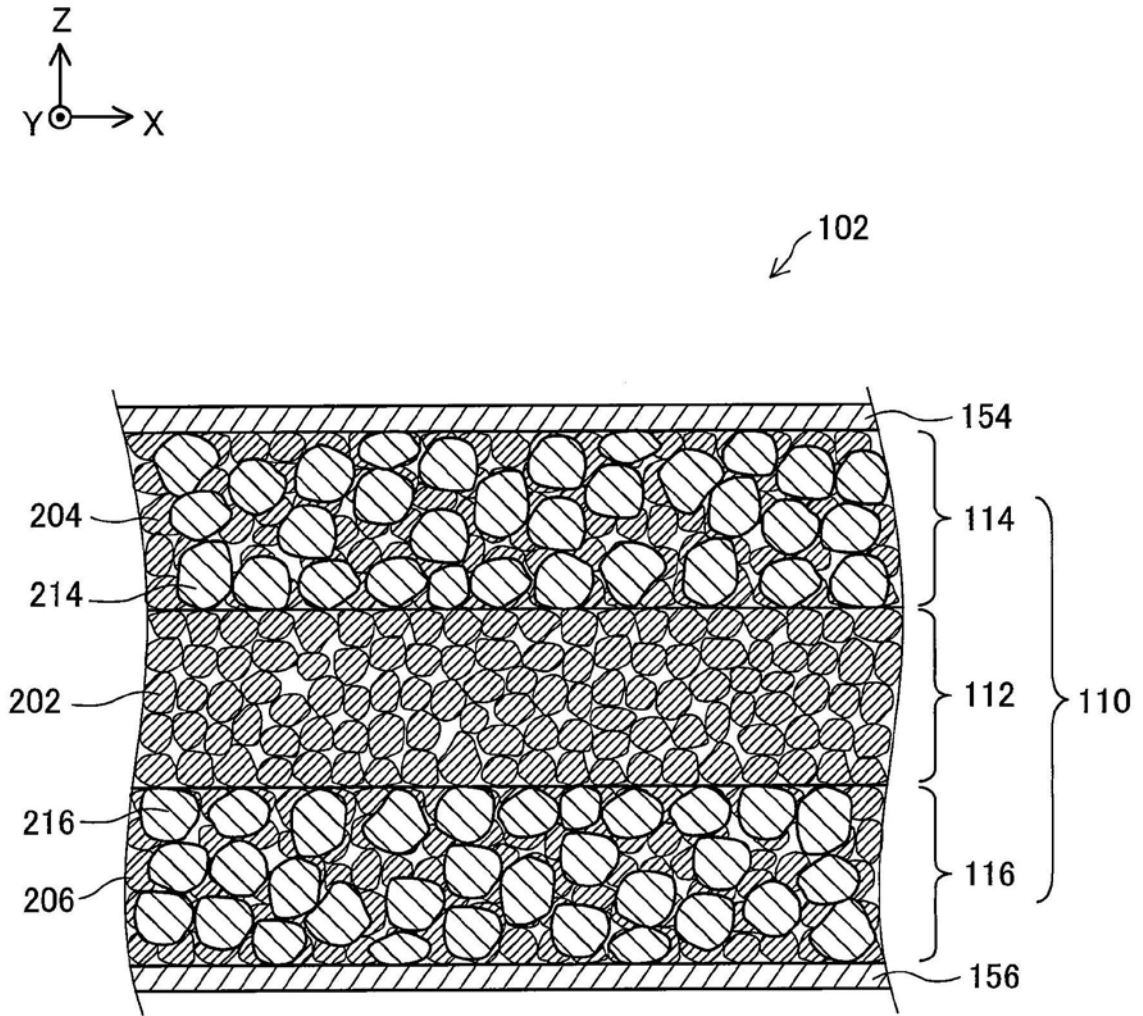


图1

样品编号 No.	离子导体的组成 (vol%)	锂离子传导率 (S/cm)
S1	3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	2.8 × 10 <sup>-5</sup>
	100	
S2	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	6.7 × 10 <sup>-5</sup>
	20 : 80	
S3	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.1 × 10 <sup>-4</sup>
	30 : 70	
S4	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.2 × 10 <sup>-4</sup>
	50 : 50	
S5	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.0 × 10 <sup>-4</sup>
	75 : 25	
S6	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	1.2 × 10 <sup>-5</sup>
	85 : 15	
S7	LLZ-MgSr : 3LiBH <sub>4</sub> ·LiI	3.6 × 10 <sup>-6</sup>
	95 : 5	
S8	LLZ-MgSr	2.0 × 10 <sup>-8</sup>
	100	

图2

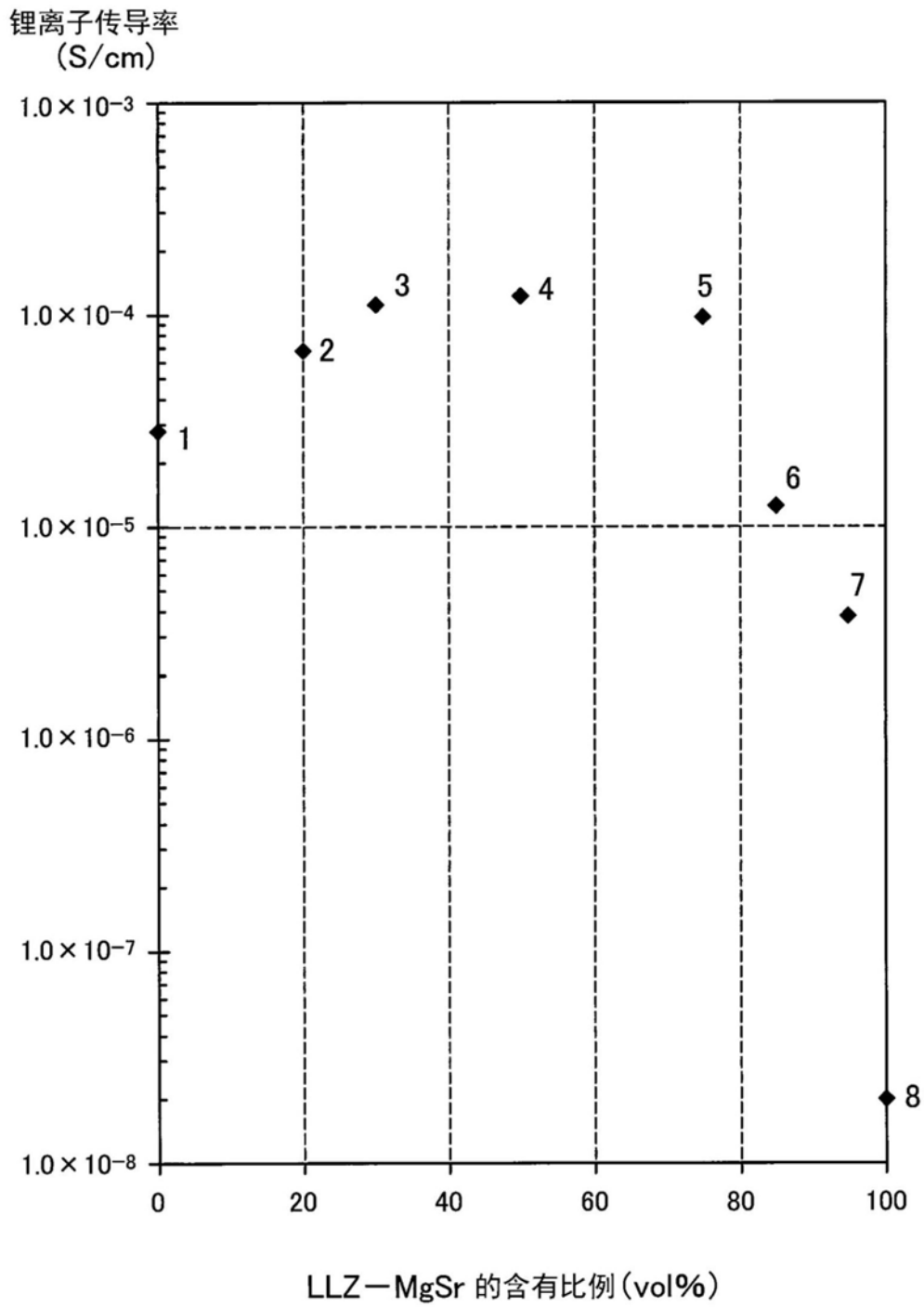


图3

样品编号 No.	离子导体的组成 (vol%)	锂离子传导率 (S/cm)
S11	Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	2.1 × 10 <sup>-5</sup>
	100	
S12	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	4.5 × 10 <sup>-5</sup>
	20 : 80	
S13	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	4.5 × 10 <sup>-5</sup>
	30 : 70	
S14	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	3.7 × 10 <sup>-5</sup>
	50 : 50	
S15	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	3.0 × 10 <sup>-5</sup>
	75 : 25	
S16	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1.7 × 10 <sup>-5</sup>
	85 : 15	
S17	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1.6 × 10 <sup>-6</sup>
	95 : 5	
S18	LLZ-MgSr	2.0 × 10 <sup>-8</sup>
	100	

图4

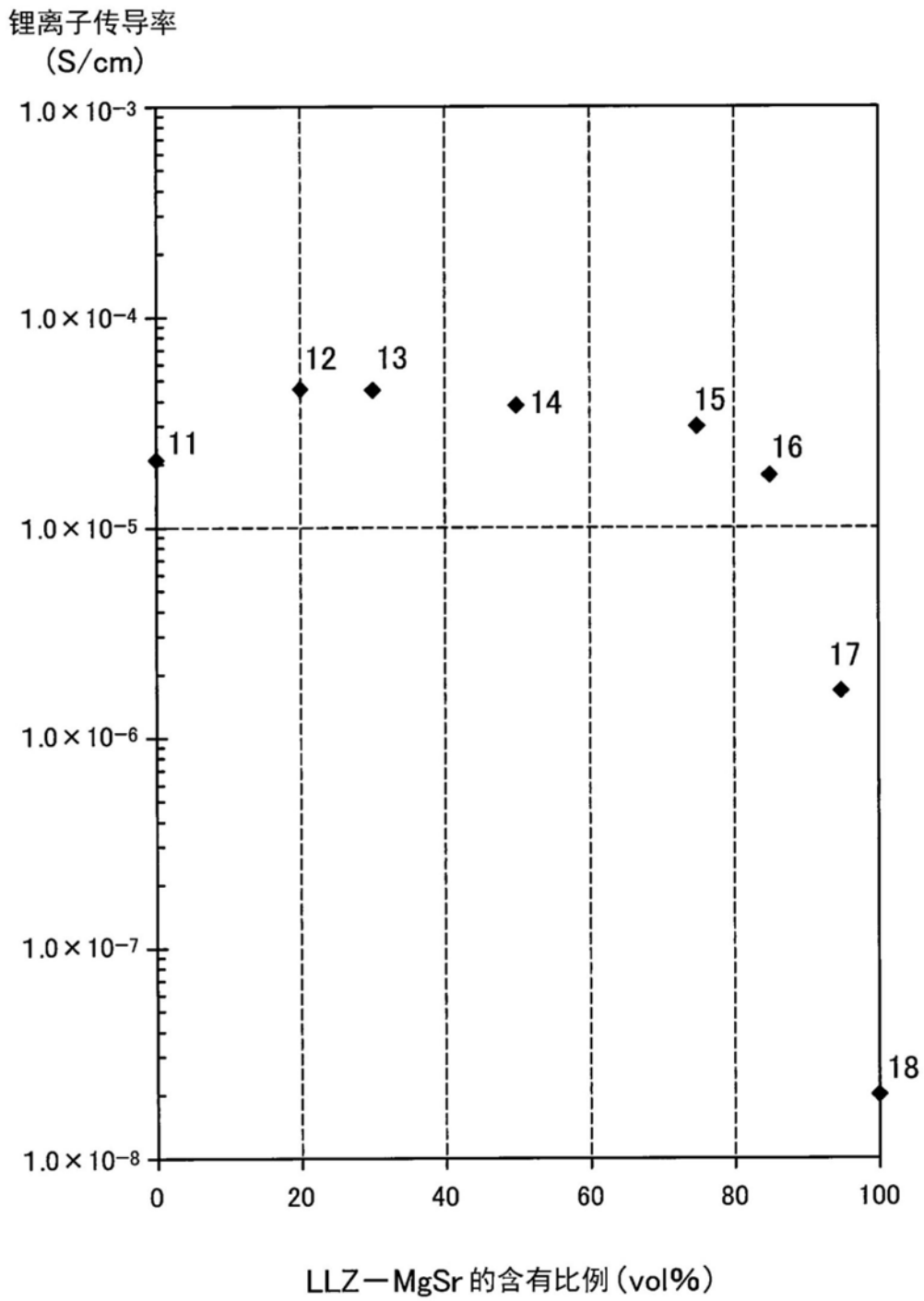


图5

样品编号 No.	离子导体的组成 (vol%)	容量维持率 (%)
S21	Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	20
	100	
S22	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	66
	20 : 80	
S23	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	69
	25 : 75	
S24	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	81
	30 : 70	
S25	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	86
	40 : 60	
S26	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	87
	50 : 50	
S27	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	88
	75 : 25	
S28	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	82
	85 : 15	
S29	LLZ-MgSr : Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	70
	95 : 5	

图6