



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112424974 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 31

(21) 申请号 202080002774.1

(22) 申请日 2020.01.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112424974 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(30) 优先权数据
2019-115275 2019.06.21 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.16(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/002180 2020.01.22(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/255467 JA 2020.12.24(73) 专利权人 IMEC非营利协会
地址 比利时鲁汶
专利权人 松下控股株式会社

(72) 发明人 陈旭宾 K·比雅恩·甘德鲁德

M·米斯 P·M·威利肯
相良晓彦 矢部裕城 荒濑秀和(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 王磊 刘静(51) Int.Cl.
H01M 4/13 (2006.01)
H01M 10/0562 (2006.01)
H01M 10/0565 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)(56) 对比文件
JP 2015002053 A, 2015.01.05
US 2009004550 A1, 2009.01.01
US 2019020069 A1, 2019.01.17
WO 2018029580 A1, 2018.02.15
WO 2018197073 A1, 2018.11.01

审查员 何姣

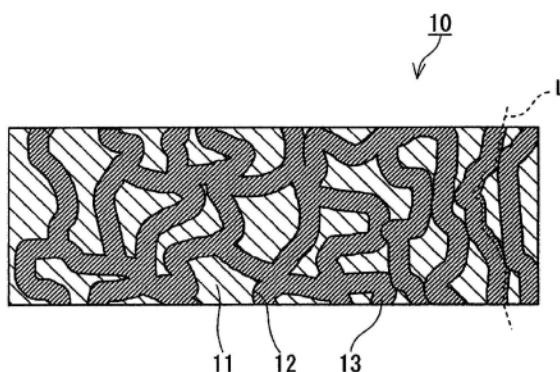
权利要求书2页 说明书17页 附图12页

(54) 发明名称

固体电解质、电极、蓄电元件及固体电解质的制造方法

(57) 摘要

本公开的固体电解质(10)具备多孔质电介质(11)和电解质(13),所述多孔质电介质(11)具有相互连接的多个孔(12),所述电解质(13)含有金属盐和选自离子性化合物及双极性化合物中的至少一种化合物,且所述电解质(13)部分地填充所述多个孔(12)的内部。多孔质电介质(11)的多个孔(12)的内表面的至少一部分被含有卤素原子的官能团修饰。



1. 一种固体电解质,其具备多孔质电介质和电解质,
所述多孔质电介质具有相互连接的多个孔,所述多孔质电介质为多孔质二氧化硅,
所述电解质含有金属盐和选自离子性化合物及双极性化合物中的至少一种化合物,且
所述电解质至少部分地填充所述多个孔的内部,
所述多孔质电介质的所述多个孔的内表面的至少一部分被含有氯原子的官能团修饰。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质,所述氯原子存在于所述官能团的末端。
3. 根据权利要求1所述的固体电解质,其还具备吸附于所述多个孔的所述内表面诱导极化的表面吸附层。
4. 根据权利要求3所述的固体电解质,
所述电解质含有吸附于所述多孔质电介质的所述孔的所述内表面或所述表面吸附层的内表面的极化层,
所述极化层含有第1离子层、第2离子层及第3离子层,
所述第1离子层为含有与所述多孔质电介质或所述表面吸附层键合的多个第1离子的层,
所述多个第1离子分别具有第1极性,
所述第2离子层为含有与所述多个第1离子键合的多个第2离子的层,
所述多个第2离子分别具有第2极性,所述第2极性为与所述第1极性相反的极性,
所述第3离子层为含有与所述多个第2离子键合的多个第3离子的层,
所述多个第3离子分别具有所述第1极性。
5. 根据权利要求4所述的固体电解质,
所述多个第1离子分别为来自所述离子性化合物或所述金属盐的阴离子,
所述多个第2离子分别为来自所述离子性化合物的阳离子,
所述多个第3离子分别为来自所述离子性化合物或所述金属盐的阴离子。
6. 根据权利要求4所述的固体电解质,
所述电解质还含有本征层,所述本征层存在于与所述极化层存在的位置相比远离所述多个孔的所述内表面的位置。
7. 根据权利要求3所述的固体电解质,所述表面吸附层含有吸附于所述多个孔的所述内表面的水。
8. 根据权利要求7所述的固体电解质,所述水构成1个以上且4个以下的单分子层。
9. 根据权利要求3所述的固体电解质,所述表面吸附层含有吸附于所述多个孔的所述内表面的聚醚。
10. 根据权利要求9所述的固体电解质,所述聚醚含有聚乙二醇。
11. 根据权利要求1所述的固体电解质,所述金属盐为锂盐。
12. 根据权利要求11所述的固体电解质,所述锂盐含有双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂。
13. 根据权利要求1所述的固体电解质,所述离子性化合物为离子液体。
14. 根据权利要求13所述的固体电解质,所述离子液体含有双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子。
15. 根据权利要求14所述的固体电解质,所述离子液体含有双(三氟甲磺酰基)酰亚胺1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。

16. 根据权利要求1所述的固体电解质，
所述多孔质电介质形成单一的层，
所述固体电解质的外形由所述多孔质电介质划定。
17. 一种电极，其具有权利要求1~16中任一项所述的固体电解质和电极活性物质。
18. 根据权利要求17所述的电极，其还具有选自导电助剂及粘合剂中的至少1种。
19. 一种蓄电元件，其具备正极、负极和权利要求1~16中任一项所述的固体电解质。
20. 一种蓄电元件，其具备正极和负极，
选自所述正极及所述负极中的至少一者为权利要求17或18所述的电极。
21. 一种固体电解质的制造方法，包括以下工序：
将多孔质电介质的前体、选自离子性化合物及双极性化合物中的至少一种化合物、金属盐、水和有机溶剂混合来调制混合液，
使所述混合液凝胶化来形成混合凝胶，
通过使混合凝胶干燥来形成固体电解质，
所述前体含有具有含有氯原子的官能团的金属硅醇盐。

固体电解质、电极、蓄电元件及固体电解质的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解质、电极、蓄电元件及固体电解质的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为下一代电池,一直在开发全固体锂二次电池。期望提高全固体锂二次电池等蓄电元件中使用的固体电解质的离子导电性。

[0003] 专利文献1公开了一种使用含有离子液体、锂盐及二氧化硅前体的混合液通过溶胶凝胶法制造固体电解质的方法。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1日本特表2012—518248号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本公开提供一种显示高离子导电性的新型固体电解质。

[0009] 解决课题的手段

[0010] 本公开提供一种固体电解质,其具备:

[0011] 多孔质电介质,其具有相互连接的多个孔,以及

[0012] 电解质,其含有金属盐和选自离子性化合物和双极性化合物中的至少一种化合物,并且所述电解质至少部分地填充所述多个孔的内部,

[0013] 所述多孔质电介质的所述多个孔的内表面的至少一部分被含有卤素原子的官能团改性。

[0014] 发明效果

[0015] 根据本公开,可以提供显示高离子导电性的新型固体电解质。

附图说明

[0016] 【图1A】图是示意性示出第1实施方式的固体电解质的截面结构的一个例子的图。

[0017] 【图1B】图1B是示意性示出多孔质电介质的孔的截面的图。

[0018] 【图1C】图1C是示意性示出多孔质电介质的多个孔的内表面的状态的图。

[0019] 【图1D】图1D是示意性示出多孔质电介质的多个孔的内表面的另一状态的图。

[0020] 【图2】图2是示意性示出极化层的结构的一个例子的图。

[0021] 【图3】图3是示意性示出极化层的结构的另一例子的图。

[0022] 【图4】图4是示意性示出极化层的结构又一个例子的图。

[0023] 【图5】图5是示意性示出极化层的结构又一个例子的图。

[0024] 【图6】图6是示出第1实施方式的固体电解质的制造方法的一个例子的流程图。

[0025] 【图7】图7是示意性示出第2实施方式的电极的截面结构的一个例子的图。

- [0026] 【图8】图8是示出第2实施方式的电极的制造方法的一个例子的流程图。
- [0027] 【图9】图9是示出第2实施方式的电极的制造方法另一个例子的流程图。
- [0028] 【图10】图10是示出第2实施方式的电极的制造方法的又一个例子的流程图。
- [0029] 【图11】图11是示意性示出第3实施方式的蓄电元件的截面结构的一个例子的图。
- [0030] 【图12】图12是示意性示出第4实施方式的蓄电元件的截面结构的一个例子的图。
- [0031] 【图13】图13是示意性示出第5实施方式的蓄电元件的截面结构的一个例子的图。
- [0032] 【图14】图14是示出样品1a至样品1e的固体电解质的离子导电性与C1—TMOS添加量之间关系的曲线图。
- [0033] 【图15】图15是示出样品2a~样品2f的固体电解质的离子导电性与例子液体相对于C1—TMOS的摩尔比之间的关系的曲线图。
- [0034] 【图16】图16是示出样品1e的固体电解质与参照样品2的电解质在低湿度环境中保存后的离子导电性的经时变化的曲线图。
- [0035] 【图17】图17是示出样品1e的固体电解质及参照样品1的电解质的离子导电性的温度依存性的曲线图。
- [0036] 【图18】图18示出在 1000cm^{-1} 至 1400cm^{-1} 的波数范围样品1e的固体电解质及参照样品1的电解质的FT—IR测定结果的曲线图。
- [0037] 【图19A】图19A是示出在 -80ppm 至 -140ppm 的化学位移范围参照样品2的固体电解质的固体NMR测定结果的曲线图。
- [0038] 【图19B】图19B是示出在 -60ppm 至 -100ppm 的化学位移范围样品1e的固体电解质的固体NMR测定结果的曲线图。

具体实施方式

[0039] (本公开的基础见解)

[0040] 专利文献1中记载的固体电解质具有 SiO_2 支持骨架,该 SiO_2 支持骨架具有介孔结构。离子液体的分子在孔的内表面取向,从而高锂离子导电性。

[0041] 在上述构成中,由于 SiO_2 的表面存在OH基,从而离子液体的分子吸附于 SiO_2 的表面并取向,诱导离子的极化。其结果,促进了 Li^+ 的离子传导。然而,由于OH基的密度低,所以离子液体的分子对 SiO_2 的表面吸附和取向弱。因此,离子传导的促进效果也低。

[0042] 基于上述见解,本发明人想到了本公开的固体电解质。

[0043] (本公开的一个实施方式的概要)

[0044] 本公开的第1实施方式的固体电解质具备:

[0045] 多孔质电介质,其具有相互连接的多个孔,以及

[0046] 电解质,其含有金属盐和选自离子性化合物及双极性化合物中的至少一种化合物,并且所述电解质至少部分地填充所述多个孔的内部,

[0047] 所述多孔质电介质的所述多个孔的内表面的至少一部分被含有卤素原子的官能团修饰。

[0048] 根据第1实施方式,由于卤素原子的电负性高,所以构成电解质的离子对多孔质电介质的吸附和取向被强化。其结果,固体电解质显示出高的离子导电性。

[0049] 本公开的第2实施方式中,例如,第1实施方式的固体电解质中,所述卤素原子可以

存在于所述官能团的末端。卤素原子存在于官能团的末端时,卤素原子容易在多孔质电介质的多个孔的内表面露出,所以容易得到上述效果。

[0050] 本公开的第3实施方式中,例如,第1或第2实施方式的固体电解质中,所述卤素原子可以为氯原子。根据第3实施方式,固体电解质显示更高的离子导电性。

[0051] 本公开的第4实施方式中,例如,第1~第3实施方式中的一种固体电解质还可以具有吸附于所述多个孔的所述内表面并诱导极化的表面吸附层。表面吸附层提高离子传导性。

[0052] 本公开的第5实施方式中,例如,对于第1~第4实施方式中的一种固体电解质,所述电解质可以包含吸附于所述多孔质电介质的前記孔的所述内表面或所述表面吸附层的内表面的极化层,所述极化层可以包含第1离子层、第2离子层及第3离子层,所述第1离子层可以是包含与所述多孔质电介质或所述表面吸附层键合的多个第1离子的层,所述多个第1离子可以分别具有第1极性,所述第2离子层可以是包含与所述多个第1离子键合的多个第2离子的层,所述多个第2离子可以分别具有与所述第1极性相反极性的第2极性,所述第3离子层可以是包含与所述多个第2离子键合的多个第3离子的层,所述多个第3离子可以分别具有所述第1极性。极化层可以提高离子传导性。

[0053] 本公开的第6实施方式中,例如,在第5实施方式的固体电解质中,所述多个第1离子可以分别是来自所述离子性化合物或所述金属盐的阴离子,所述多个第2离子可以分别是来自离子性化合物的阳离子,所述多个第3离子可以分别是来自所述离子性化合物或所述金属盐的阴离子。可以通过来自离子性化合物或金属盐的阳离子及阴离子构成极化层。

[0054] 本公开的第7实施方式中,例如,第5或第6实施方式的固体电解质中,所述电解质还可以包含本征层(bulk layer),所述本征层存在于与所述极化层存在的位置相比远离所述多个孔的所述内表面的位置。本征层也有助于离子的传导。

[0055] 本公开的第8实施方式中,例如,第4实施方式的固体电解质中,所述表面吸附层可以含有吸附于多个孔的所述内表面的水。水可以有效地对表面吸附层赋予诱导极化层的极化的能力。

[0056] 本公开的第9实施方式中,例如,第8实施方式的固体电解质中,所述水可以构成1个以上且4个以下的单分子层。由此,水可以稳定存在于多孔质电介质的孔的内表面。

[0057] 本公开的第10实施方式中,例如,第4实施方式的固体电解质中,所述表面吸附层可以含有吸附于所述多个孔的所述内表面的聚醚。聚醚可以有效地赋予表面吸附层诱导极化层的极化的能力。

[0058] 本公开的第11实施方式中,例如,第10实施方式的固体电解质中,所述聚醚可以含有聚乙二醇。聚乙二醇可以有效地形成表面吸附层。

[0059] 本公开的第12实施方式中,例如,第1~第11实施方式中的一种固体电解质中,所述金属盐可以是锂盐。电解质含有锂盐的情况下,可以将本公开的固体电解质应用于锂离子电池。

[0060] 本公开的第13实施方式中,例如,第12实施方式的固体电解质中,所述锂盐可以含有双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂。如果使用Li-TFSI,则可以得到具有高离子导电性的固体电解质。

[0061] 本公开的第14实施方式中,例如,第1~第13实施方式中的一种固体电解质中,所

述离子性化合物可以是离子液体。离子液体具有阻燃性、难挥发性、高离子传导性等特性，所以适合作为固体电解质的材料。

[0062] 本公开的第15实施方式中，例如，第14实施方式的固体电解质中，所述离子液体可以含有双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子。构成离子液体的阴离子中，双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子优选用于本公开的固体电解质。

[0063] 本公开的第16实施方式中，例如，第15实施方式的固体电解质中，所述离子液体可以含有双(三氟甲磺酰基)酰亚胺1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。该离子液体适用于本公开的固体电解质。

[0064] 本公开的第17实施方式中，例如，第1～第16实施方式中的一种固体电解质中，所述多孔质电介质可以是多孔质二氧化硅。多孔质二氧化硅化学稳定，所述义适合作为固体电解质母材。

[0065] 本公开的第18实施方式中，例如，第1～第17实施方式中的一种固体电解质中，所述多孔质电介质可以形成单一的层，所述固体电解质的外形可以由所述多孔质电介质划定。根据这样的构成，固体电解质容易处理并且容易将固体电解质应用于蓄电元件等中。

[0066] 本公开的第19实施方式的电极具备第1～第18实施方式中的一种固体电解质、以及电极活性物质。

[0067] 根据第19实施方式，可以得到具有优异电特性的电极。

[0068] 本公开的第20实施方式中，例如，第19实施方式的电极可以还具有选自导电助剂及粘合剂中的至少一种。导电助剂有助于充分降低电极内阻。粘合剂发挥将电极活性物质粒子彼此固定的作用。如果电极活性物质粒子被彼此固定，则可以抑制因电极活性物质粒子的膨胀和收缩而产生间隙。由此，可以抑制电池的放电容量降低。

[0069] 本公开的第21实施方式的蓄电元件具备正极、负极和第1～第18实施方式中的一种固体电解质。

[0070] 根据第21实施方式，可以得到具有优异电特性的蓄电元件。

[0071] 本公开的第22实施方式的蓄电元件具备正极、负极，所述正极及所述负极中的至少一者为第19或第20实施方式的电极。

[0072] 根据第22实施方式，可以得到具有优异的电特性的蓄电元件。

[0073] 本公开的第23实施方式的固体电解质的制造方法包括以下工序：

[0074] 将选自多孔质电介质的前体、离子性化合物及双极性化合物中的至少一者与金属盐、水和有机溶剂混合调制成混合液，

[0075] 使所述混合液凝胶化从而形成混合凝胶，

[0076] 将所述混合凝胶干燥从而形成固体电解质，

[0077] 所述前体具有包含卤素原子的官能团。

[0078] 根据第23实施方式，可以有效率地制造本公开的固体电解质。

[0079] 本公开的第24实施方式中，例如，第23实施方式的制造方法中，所述前体可以含有具有包含卤素原子的官能团的金属醇盐。根据第24实施方式，可以有效率地制造本公开的固体电解质。

[0080] 本公开的第25实施方式中，例如，第24实施方式的制造方法中，所述金属醇盐可以是硅醇盐。如果使用硅醇盐，则可以有效率地形成多孔质电介质。

[0081] 以下参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开并不限定与以下的实施方式。

[0082] (第1实施方式)

[0083] 图1A示意性地示出第1实施方式的固体电解质10的截面结构的一个例子。固体电解质10具备多孔质电介质11及电解质13。多孔质电介质11具有相互连接的多个孔12。多个孔12是所谓的连通孔。但是,多个孔12可以包含独立孔。电解质13覆盖这些孔12的内表面。电解质13可以至少部分地填充多个孔12的内部,也可以填充多个孔12的内部整体。

[0084] 图1B示意性地示出多孔质电介质11的孔12的截面。电解质13具有极化层130。极化层130为吸附于表面吸附层15的内表面的层。极化层130可以是沿着孔12延伸方向连续形成的连续膜。极化层130中,构成电解质13的例子规则地取向。分别设置在多个孔12的内部的极化层130可以相互连接形成三维网络。如图1A的虚线L所示,多孔质电介质11的内表面附近形成有助于金属离子移动的传导路径。更具体而言,极化层130的内表面上形成有助于金属离子移动的传导路径。

[0085] 如图1B所示,电解质13可以含有本征层140。本征层140与极化层130的内表面相接。本征层140存在于与极化层130所存在位置相比远离孔12的内表面的位置。换言之,本征层140位于孔12的中心部分。极化层130包围本征层140。本征层140是来自离子性化合物及金属盐的离子无归取向的层。本征层140中,离子可以具有流动性。本征层140也有助于金属离子的传导。

[0086] 如图1B所示,固体电解质10可以还具有表面吸附层15。表面吸附层15位于孔12的内表面与电解质13之间。表面吸附层15为吸附于多个孔12的内表面并诱导极化的层。由于存在表面吸附层15,所以可以提高电解质13中的离子传导性,可以提高固体电解质10的离子导电性。但是,表面吸附层15并不是必须的。

[0087] 图1C示意性示出多孔质电介质11的多个孔12的内表面的状态。本实施方式中,多孔质电介质11的多个孔12的内表面的至少一部分被含有卤素原子的官能团修饰。换言之,多个孔12的内表面存在含有卤素原子的官能团。多孔质电介质11的骨架的至少一部分由卤素原子封端。卤素原子的电负性高,所以构成电解质13的离子对多孔质电介质11的吸附和取向被强化。其结果,固体电解质10显示高的离子导电性。

[0088] 本实施方式中,含有卤素原子的官能团的组吸附表面吸附层15。

[0089] 图1D示意性示出多孔质电介质11的多个孔12的内表面另一状态。不存在表面吸附层15时,含有卤素原子的官能团的组吸附电解质13。

[0090] 卤素原子存在于官能团的末端时,卤素原子容易在多孔质电介质11的多个孔12的内表面露出,所以容易得到上述效果。含有卤素原子的官能团可以是卤素原子本身,也可以是氢原子的一部分被卤素原子取代了的烷基。

[0091] 卤素原子例如是氯原子。由于存在电负性高的氯原子,所以构成电解质13的离子对多孔质电介质11的吸附和取向被进一步强化。其结果,固体电解质10显示更高的离子导电性。卤素原子也可以是氟原子、溴原子、碘原子。

[0092] 含有卤素原子的官能团并不是必须存在于多个孔12的内表面的整体。多个孔12的内表面也可以包含不存在含有卤素原子的官能团的区域。

[0093] 在本说明书中,“固体”是指在室温下体系整体为固体形状,并不排除部分含有液

体的情况。作为“固体”的例子可以举出凝胶。

[0094] 多孔质电介质11例如有多孔质二氧化硅。多孔质二氧化硅例如有介孔二氧化硅。多孔质二氧化硅化学稳定,所以适合作为固体电解质10的母材。多孔质二氧化硅的表面是亲水性的,所以例如表面吸附层15含有水的情况下,水分子可以稳定吸附在多孔质二氧化硅上。多孔质电介质11的其他例子可以举出多孔氧化铝(Al_2O_3)、多孔氧化钛(TiO_2)、多孔氧化锆(ZrO_2)及它们的混合物。

[0095] 多孔质电介质11可以具有25%以上且95%以下范围的孔隙率。多孔质电介质11的各个孔12的直径例如可以在2nm以上且300nm以下的范围。孔12的直径例如可以通过以下方法测定。将固体电解质10浸渍于有机溶剂将电解质13溶解于有机溶剂之后,通过超临界干燥除去电解质13,通过BET法测定多孔质电介质11的比表面积。可以由测定结果计算出孔隙率及各孔12的直径(细孔分布)。或者,通过聚焦离子束法(FIB)制作固体电解质10的薄片,利用透射电子显微镜(TEM)观察固体电解质10的薄片,从而求得孔隙率及孔12的直径。

[0096] 本实施方式中,多孔质电介质11形成单一的层。多孔质电介质11的层可以具有自支持性。固体电解质10的外形由多孔质电介质11划定。根据这样的构成,固体电解质10处理容易并且容易将固体电解质10应用于蓄电元件等中。

[0097] 电解质13例如含有离子性化合物。离子性化合物可以是离子液体。离子液体具有阻燃性、难挥发性、高离子传导性等特性,所以适合作为固体电解质10的材料。离子液体中的离子可以比较自由地移动,所以例如电解质13包含极化层130的情况下,极化层130内的离子可以有效率地取向。

[0098] 作为构成离子液体的阳离子的例子,可以举出1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子(BMP^+)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子(BMI^+)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子(EMI^+)、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓阳离子(DMPI^+)、1,2-二乙基-3,5-二甲基咪唑鎓阳离子(DEDMI^+)、三甲基正己铵阳离子(TMHA^+)、n-丁基-n-甲基吡咯烷鎓阳离子(PYR14^+)、n-甲基-n-戊基吡咯烷鎓阳离子(PYR15^+)、n-甲基-n-丙基哌啶鎓阳离子(PIP^+)、及三乙基铊阳离子(TES^+)。

[0099] 构成离子液体的阳离子中,1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子(BMP^+)、及三乙基铊阳离子(TES^+)优选用于本公开的固体电解质10。例如, BMP^+ 构成后述的阳离子层的情况下, BMP^+ 以 BMP^+ 的长度方向(即,构成 BMP^+ 的正丁基延伸的方向)沿着孔12的内表面的方式取向。因此,可以降低相对于构成极化层130的离子层的数量的极化层130的厚度,可以有效率地诱导极化层130的极化。

[0100] 作为构成离子液体的阴离子的例子可以举出,双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子(TFSI^-)、双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子(FSI^-)、双(五氟乙磺酰基)酰亚胺阴离子(BETI^-)、三氟甲磺酸阴离子(OTf^-)、双氰胺阴离子(DCA^-)、二甲基磷酸根阴离子(DMP^-)、二乙基磷酸根阴离子(DEP^-)、二丁基磷酸根阴离子(DBP^-)、2,2,2-三氟-n-(三氟甲磺酰基)乙酰胺阴离子(TSAC^-)、渗滤液阴离子(ClO_4^-)、全氟烷基氟磷酸根阴离子(FAP^-)、四氟硼酸根阴离子阴离子(BF_4^-)、及六氟硼酸根阴离子(PF_6^-)。

[0101] 构成离子液体的阴离子中,双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子(TFSI^-)优选用于本公开的固体电解质10。例如在 TFSI^- 构成后述的阴离子层的情况下, TFSI^- 具有旋转对称性,所以容易规则取向。

[0102] 离子液体可以由上述阳离子与阴离子的任意组合构成。作为离子液体可以使用选

自双(三氟甲磺酰基)酰亚胺1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓、及、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺三乙基铈中的至少一种。这些离子液体优选用于本公开的固体电解质10。

[0103] 电解质13还含有金属盐。金属盐溶解在离子性化合物中,与离子性化合物一起构成电解质13。例如,构成金属盐的离子可以具有作为载流子的功能。金属盐的阳离子的例子可以举出 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、及 Ni^{2+} 。

[0104] 金属盐可以是锂盐。电解质13含有锂盐的情况下,可以发挥锂离子载流子的功能,所以本公开的固体电解质10可以应用于锂离子二次电池。

[0105] 作为锂盐的例子,可以举出高氯酸锂(LiClO_4)、硼氟化锂(LiBF_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂($\text{Li}-\text{FSI}$)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂($\text{Li}-\text{TFSI}$)、双(五氟乙磺酰基)酰亚胺锂($\text{Li}-\text{BETI}$)、及三氟甲磺酸锂($\text{Li}-\text{OTf}$)。可以使用选自这些锂盐中的1种或2种3以上。如果使用 $\text{Li}-\text{TFSI}$ 作为锂盐,则可以得到具有高离子导电性的固体电解质10。例如,在 TFSI^- 构成后述的阴离子层的情况下, TFSI^- 具有旋转对称性所以容易规则取向。

[0106] 离子性化合物相对于多孔质电介质11的摩尔比例如为大于0.25且小于3.5。由此,可以维持固体电解质10的固体形状,并且提高离子导电性。离子导电性达到最大的摩尔比取决于多孔质电介质11及离子性化合物各自的组成。根据多孔质电介质11及离子性化合物各自的组成的不同最佳摩尔比也不同。最佳摩尔比可以通过制作具有不同摩尔比的多个固体电解质并评价它们的离子导电性来确定。

[0107] 固体电解质10在低湿度环境下也显示高离子导电性。例如,在室温且0.0005%RH的低湿度环境下以充分的保存时间保存之后,固体电解质10显示1.0mS/cm以上的离子导电性。充分的保存时间例如为8天。

[0108] 表面吸附层15例如包含选自吸附于多个孔12的内表面的水、及、吸附于多个孔12的内表面的聚醚中的至少一种。水可以有效地赋予表面吸附层15诱导极化层130极化的能力。聚醚也可以有效地赋予表面吸附层15诱导极化层130的极化的能力。

[0109] 水可以构成1个以上且4个以下的单分子层。该单分子层具有固体状(Ice-like)结构,并且具有不动性(immobility)。因此,表面吸附层15,例如在对固体电解质施加高电压的情况下,也可以稳定维持其结构。

[0110] 表面吸附层15含有水及聚醚这两者的情况下,表面吸附层15可以具有水层与聚醚层的叠层结构,也可以具有水与聚醚混合存在的结构。

[0111] 作为聚醚的例子,可以举出聚乙二醇、聚丙二醇、及聚四亚甲基二醇。聚醚中,聚乙二醇优选用于本公开的固体电解质10。聚乙二醇可以有效形成表面吸附层15。本说明书中,对于具有乙二醇聚合而成的结构的聚醚,不区分其分子量,将其称为“聚乙二醇”。本说明书中的“聚乙二醇”,也包括被称为聚氧乙烯的高分子量聚乙二醇。

[0112] 表面吸附层15并不是必须覆盖孔12的内表面的全部。孔12的内表面也可以包含未被表面吸附层15覆盖的区域。极化层130并不是必须覆盖表面吸附层15的内表面的全部。表面吸附层15的内表面也可以包含未被极化层130覆盖的区域。

[0113] 图2示意性地示出多孔质电介质11的孔12的内表面附近的极化层130的结构的一个例子。本说明书中,有时将双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子记为“ TFSI^- 离子”。有时将1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子记为“ BMP^+ 离子”。

[0114] 图2所示的例子中,表面吸附层15形成在孔12的内表面上。表面吸附层15与多孔质电介质11键合。表面吸附层15的内表面上形成有极化层130。极化层130包含第1离子层131a、第2离子层131b及第3离子层132a。第1离子层131a、第2离子层131b及第3离子层132a依次形成在表面吸附层15上。极化层130上存在金属离子132L。极化层130可以提高金属离子132L的传导性。

[0115] 第1离子层131a为包含与表面吸附层15键合的多个第1离子的层。多个第1离子分别具有第1极性。图2所示的例子中,第1离子层131a由多个TFSI⁻离子构成。这些TFSI⁻离子与表面吸附层15键合。TFSI⁻离子为第1离子,负极性为第1极性。

[0116] 第2离子层131b为包含与多个第1离子键合的多个第2离子的层。多个第2离子分别具有与第1极性相反极性的第2极性。图2所示的例子中,第2离子层131b由多个BMP⁺离子构成。这些BMP⁺离子分别与构成第1离子层131a的多个TFSI⁻离子键合。BMP⁺离子为第2离子,正极性为第2极性。

[0117] 第3离子层132a为包含与多个第2离子键合的多个第3离子的层。多个第3离子分别具有第1极性。图2所示的例子中,第3离子层132a由来自金属盐的阴离子(例如,TFSI⁻离子)构成。这些阴离子分别与构成第2离子层131b的多个BMP⁺离子键合。TFSI⁻离子为第3离子,负极性为第1极性。

[0118] 构成第1离子层131a的多个第1离子分别可以为来自离子性化合物或金属盐的阴离子。构成第2离子层131b的多个第2离子分别可以为来自离子性化合物的阳离子。构成第3离子层132a的多个第3离子分别可以为来自离子性化合物或金属盐的阴离子。至于阴离子与阳离子的键合形式,详细而言为离子键。由来自离子性化合物的阳离子和来自离子性化合物或金属盐的阴离子构成极化层130。

[0119] 固体电解质10中,推测锂离子等金属离子132L基于以下的机理而容易在极化层130上(详细而言,在第3离子层132a上)移动。

[0120] 表面吸附层15为吸附水层的情况下,第1离子层131a中含有的第1离子的原子(例如,氧原子)与吸附水层中含有的水分子的氢原子键合。

[0121] 这里,表面吸附层15所含有的OH基的氢原子通过电性弱的正电荷吸引第1离子层131a中所含有的离子的电荷。例如,第1离子层131a中含有的离子为TFSI⁻离子的情况下,TFSI⁻离子的S=O键的 π 电子具有大的离域性,所以通过感应电场而被表面吸附层15吸引。其结果,在TFSI⁻离子中,靠近表面吸附层15一侧产生负的极化电荷,在远离表面吸附层15一侧产生正的极化电荷。

[0122] 另外,第2离子层131b中含有的离子为BMP⁺离子的情况下,BMP⁺离子具有五元环。五元环的 σ 电子具有大的离域性。如果BMP⁺离子与第1离子层131a中含有的TFSI⁻离子键合,则引起TFSI⁻离子电荷偏在,BMP⁺离子的 σ 电子被第1离子层131a侧吸引。其结果,BMP⁺离子也产生电荷的偏在。具体而言,BMP⁺离子中,靠近表面吸附层15一侧产生负的极化电荷,远离表面吸附层15的一侧产生正的极化电荷。

[0123] 第2离子层131b中含有的BMP⁺离子的电荷偏在也会诱导第3离子层132a中的电荷偏在。第3离子层132a中含有的离子为TFSI⁻离子的情况下,TFSI⁻离子中,在靠近表面吸附层15一侧产生负的极化电荷,在远离表面吸附层15的一侧产生正的极化电荷。

[0124] 第3离子层132a的表面的正的极化电荷可以降低第3离子层132a吸引金属离子

132L的力。换言之,第3离子层132a的 TFSI^- 离子与金属离子132L之间的库仑相互作用减弱。由此推测,金属离子132L容易在第3离子层132a上移动。

[0125] 第3离子层132a含有与第1离子层131a相同离子的情况下,第3离子层132a中的电荷偏在增强,可以有效降低第3离子层132a吸引金属离子132L的力。

[0126] 图3示意性示出极化层的结构的另一例子。如图3所示,构成极化层130a的各层的离子一一对应地键合。构成极化层130a的各层的离子可以根据离子性化合物与金属盐的摩尔比而相互键合。

[0127] 图4示意性示出极化层的结构的又一例子。如图4所示,极化层130b除了依照图2说明的结构之外,还包含第4离子层132b及第5离子层133a。第4离子层132b及第5离子层133a依次形成在第3离子层132a上。金属离子132L存在于第5离子层133a上。

[0128] 由图2及图4可以理解,构成极化层的层数没有特别限定。极化层可以含有多个阴离子层。各阴离子层中的阴离子种类可以相同也可以不同。极化层可以含有多个阳离子层。各阳离子层中的阳离子种类可以相同也可以不同。

[0129] 图2、图3及图4所示的例子中,第1离子层131a为阴离子层,第2离子层131b为阳离子层,第3离子层132a为阴离子层。但是,阴离子层与阳离子层可以相互替代。

[0130] 图5所示的例子中,第1离子层131a为阳离子层,第2离子层131b为阴离子层,第3离子层132a为阳离子层。极化层130的表面上移动的离子为阴离子132F。作为阴离子132F的例子可以举出,氟化物例子(F^- 离子)及氢化物离子(H^-)。图5所示的例子中,作为金属盐,可以使用金属氟化合物或金属氢化物。作为金属氟化物的例子,可以举出 NaF 、及 KF 。作为金属氢化物的例子可以举出 NaH 、 KH 、及 CaH_2 。

[0131] 下面参照图6对固体电解质10的制造方法的一个例子进行说明。

[0132] 图6所示的制造方法包括调制混合液的工序S1、由混合液形成混合凝胶的工序S2、及、将混合凝胶干燥的工序S3。根据溶胶凝胶法,可以有效地制造参照图1A说明的固体电解质10。

[0133] 在工序S1中,将金属醇盐、离子性化合物、金属盐、水、及、有机溶剂混合。例如,将金属醇盐、离子性化合物、金属盐、锂盐、水、及、有机溶剂加入到容器中并将它们混合。由此可以得到混合液。金属醇盐为多孔质电介质11的前体。可以使用双极性化合物代替离子性化合物,或者可以将离子性化合物与双极性化合物一起使用。

[0134] 使用具有含有卤素原子的官能团的前体作为原料,可以有效率地制造参照图1C及图1D说明的结构。具有含有卤素原子的官能团的前体,典型地为具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐。例如,构成金属醇盐的金属原子与含有卤素原子的官能团键合的情况下,含有卤素原子的官能团可以残留在通过金属醇盐的水解反应和缩合反应得到的多孔质电介质11中。

[0135] 本实施方式中,金属醇盐,可以仅使用具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐,也可以使用具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐和不具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐的组合。

[0136] 作为具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐,典型地可以举出氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷等硅醇盐。如果使用硅醇盐,则可以有效率地形成多孔质电介质11。另外,本说明书中,将硅视为金属。

[0137] 作为不具有含有卤素原子的官能团的硅醇盐的例子,可以举出原硅酸四乙酯(TEOS)、原硅酸四甲酯(TMOS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、苯基三甲氧基硅烷(PTMOS)、苯基三乙氧基硅烷(PTEOS)、3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷(GOTMS)、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)、及、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)。可以使用选自这些硅醇盐中的1种或2种以上。TEOS的沸点比TMOS的沸点高。TEOS在调制混合液时不易挥发,所以如果使用TEOS作为原料,则容易准确控制最终得到的二氧化硅的量。

[0138] 作为具有含有卤素原子的官能团的硅醇盐,可以举出上述硅醇盐的取代体。

[0139] “取代体”是指,通过将上述硅醇盐的硅原子上键合的官能团置换为含有卤素原子的官能团而表示的硅醇盐、或、通过将上述硅醇盐的硅原子上键合的官能团中的氢原子取代为卤素原子而表示的硅醇盐。作为硅原子上键合的官能团,可以举出氢原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯基、3-缩水甘油基丙基、3-丙烯酰基丙基、3-氨基丙基等。例如,甲基三甲氧基硅烷的硅原子上键合的甲基置换为氯甲基时,对应的硅醇盐为氯甲基三甲氧基硅烷。或者,原硅酸四甲酯(TMOS)的1个甲氧基被置换为氯甲基时,对应的硅醇盐为氯甲基三甲氧基硅烷。这种理解方式也适用于硅醇盐以外金属醇盐。

[0140] 多孔质电介质11的前体不限于硅醇盐。也可以使用三辛醇铝(ATB)、四丁基原钛酸酯(TBOT)、四丁氧基锆(ZTB)等其他金属醇盐。作为金属醇盐,也可以使用具有不同金属种类的多个金属醇盐的混合物。

[0141] 作为金属盐的例子,可以举出上述的各种材料。

[0142] 作为离子性化合物的例子,可以举出上述的各种材料。

[0143] 水只要是能使金属醇盐水解的水即可,例如为去离子水。

[0144] 有机溶剂只要是能够将金属醇盐、离子性化合物、金属盐、及水均匀混合的有机溶剂即可,例如为醇。作为醇的例子,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、及、1-甲氧基-2-丙醇(PGME)。可以使用这些醇中的1种或2种以上。

[0145] 混合液根据需要可以含有聚醚。混合液也可以含有其他材料。

[0146] 工序S2中,通过使混合液凝胶化来形成混合凝胶。例如,如果将容器密闭从而将混合液在室温(例如25℃)下保存,则在3天~23天左右,混合液变化成湿润状态的混合凝胶。凝胶化所需要的时间可以通过水的量、有机溶剂的量、及、保存温度来控制。

[0147] 在使用硅醇盐作为金属醇盐的情况下,具体而言,进行以下的反应。首先,硅醇盐水解形成硅醇。接着,2个硅醇脱水缩合形成硅氧烷单体。然后,多个硅氧烷单体脱水缩聚形成硅氧烷聚合物。通过这样,硅氧烷聚合物形成三维网状的网路结构,从而混合液凝胶化。

[0148] 工序S3中,使混合凝胶干燥。由此得到固体电解质10。例如,使用真空干燥机在压力为0.1Pa以上且200Pa以下的、温度为15℃以上且150℃以下(环境温度)的条件下,经过48小时~96小时使混合凝胶。为了防止真空干燥时的暴沸及气泡的产生。真空干燥工序之前可以进行预干燥处理。预干燥处理中,例如,使用设置于局部排气装置的加热板在大气压、温度为15℃以上且90℃以下(加热板的表面温度)的条件下,经过24小时~96小时对混合凝胶加热。通过预干燥处理,可以使混合凝胶中含有的水和有机溶剂的大部分蒸发。预干燥处理也可以通过将混合凝胶在大气中放置24小时~96小时来进行。

[0149] 另外,固体电解质10可以含有双极性化合物来代替离子性化合物,或者可以含有

离子性化合物和双极性化合物。双极性化合物是指,分子内间隔开的多个原子中分布离域电荷的化合物。极化层130含有双极性化合物的情况下,图2中,符号131a表示的要素相当于双极性化合物中包含具有负电荷的原子的部分,符号131b表示的要素相当于双极性化合物中包含具有正电荷的原子的部分。

[0150] 作为双极性化合物的例子,可以举出1,2—偶极子、1,3—偶极子、1,4—偶极子、及1,5—偶极子。双极性化合物例如可以是选自重氮甲烷、磷叶立德、及羰基氧化物中的至少1种。图6所示的工序S1中,可以使用这些双极性化合物调制混合液。

[0151] (第2实施方式)

[0152] 图7示意性示出第2实施方式的电极20的截面结构的一个例子。图7中,电极20配置在集电体21上。电极20含有电极活性物质、导电助剂及固体电解质。具体而言,电极20含有活性物质粒子22、导电助剂粒子23及固体电解质24。活性物质粒子22埋入固体电解质24的基体中从而被固定。导电助剂粒子23也埋入到固体电解质24的基体中而被固定。粒子22及23的形状没有特别限制。

[0153] 集电体21由导电材料构成。作为导电材料的例子,可以举出金属、导电性氧化物、导电性氮化物、导电性碳化物、导电性硼化物、及导电性树脂。

[0154] 作为固体电解质24,可以使用第1实施方式中说明的固体电解质10。本公开的固体电解质10具有高离子导电性,所以使用固体电解质10可以得到具有优异电特性的电极20。

[0155] 根据本实施方式,活性物质粒子22(第1粒子)及导电助剂粒子23(第2粒子)被固定在固体电解质24的基体中。根据这样的结构,电极20中,可以确实地发挥基于固体电解质24的高离子导电性的优异电特性。

[0156] 电极20中使用的电极活性物质为正极活性物质的情况下,作为正极活性物质的例子,可以举出含有锂的过渡金属氧化物、钒氧化物、铬氧化物、及含有锂的过渡金属硫化物。作为含有锂的过渡金属氧化物的例子,可以举出 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiCoMnO_2 、 LiNiCoO_2 、 LiCoMnO_2 、 LiNiMnO_2 、 LiNiCoMnO_4 、 LiMnNiO_4 、 LiMnCoO_4 、 LiNiCoAlO_2 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiNiBO_3 、 LiCoBO_3 、 LiMnBO_3 、及 LiFeBO_3 。作为含有锂的过渡金属硫化物的例子,可以举出 LiTiS_2 、 Li_2TiS_3 、及 Li_3NbS_4 。可以使用这些正极活性物质中的1种或2种以上。

[0157] 电极20中使用的电极活性物质为负极活性物质的情况下,作为负极活性物质的例子,可以举出金属、准金属、氧化物、氮化物、及碳。作为金属或准金属的例子,可以举出锂、硅、无定形硅、铝、银、锡、锑、及它们的合金。作为氧化物的例子,可以举出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{SrTi}_6\text{O}_{14}$ 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 MoO_2 、 SiO 、 SnBP_6 、及它们的混合物。作为氮化物的例子,可以举出 LiCoN 、 Li_3FeN_2 、 Li_7MnN_4 及它们的混合物。作为碳的例子,可以举出石墨、石墨烯、硬质碳、碳纳米管及它们的混合物。可以使用这些负极活性物质中的1种或2种以上。

[0158] 导电助剂例如为导电性碳。作为导电性碳的例子,可以举出炭黑、纤维状碳、石墨、科琴黑及乙炔黑。可以使用选自这些导电助剂中的1种或2种以上。导电助剂有助于充分降低电极20的内阻。

[0159] 电极20还可以还含有粘合剂。作为粘合剂的例子,可以举出羧甲基纤维素(CMC)及丁苯橡胶(SBR)。可以使用选自这些粘合剂中的1种或2种以上。粘合剂发挥维持电极20的形状

的效果。

[0160] 下面参照图8对电极20的制造方法的一个例子进行说明。

[0161] 工序S11中,调制含有活性物质粒子的混合液。工序S11可以包含子工序S111及子工序S112。子工序S111中,例如,将离子性化合物、金属盐、水、有机溶剂及活性物质粒子混合来调制前体液。前体液也可以还含有聚醚。子工序S112中,在前体液中混合金属醇盐。由此得到含有活性物质粒子的混合液。子工序S112中,例如,在加入了前体液的容器中滴加金属醇盐。工序S11除了在混合液中加入活性物质粒子之外,是与第1实施方式中的工序S1相同的工序。

[0162] 如在第1实施方式中说明的那样,作为金属醇盐,可以仅使用具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐,也可以将具有含有卤素原子的官能团的金属醇盐与其他金属醇盐组合使用。

[0163] 工序S12中,形成由固体电解质包覆的活性物质粒子。工序S12中,例如,进行与第1实施方式中的工序S2及工序S3相同的操作。由于混合液含有活性物质粒子,所以如果使混合液凝胶化,混合凝胶被形成为覆盖活性物质粒子的表面的至少一部分。如果将由混合凝胶包覆的活性物质粒子干燥,则得到由固体电解质包覆的活性物质粒子。

[0164] 工序S13中,调制含有被包覆的活性物质粒子的浆料。在被包覆的活性物质粒子及导电助剂粒子中加入电解液或溶剂并进行混合。由此得到电极形成用浆料。根据需要,可以在浆料中加入粘合剂。导电助剂也可以在工序S11中预先加入到混合液中。作为调制浆料所使用的电解液的例子,可以举出含有金属盐和碳酸酯的电解液。作为碳酸酯,可以举出链状碳酸酯、环状碳酸酯及它们的混合物。例如,在以1:1的体积比含有碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中—1mol/L的浓度溶解 LiPF_6 可以得到电解液。作为调制浆料使用的溶剂的例子,可以举出水及有机溶剂。作为有机溶剂的例子,可以举出N—甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0165] 工序S14中,在集电体上涂布浆料来形成涂布膜。对于浆料涂布方法没有特别限定。例如,可以通过刀涂法将浆料涂布于集电体。

[0166] 工序S15中,将形成在集电体上的涂布膜干燥。为了得到具有规定体积填充率的电极20,可以将干燥了的涂布膜压延。由此得到电极20。涂布膜的干燥,例如,使用真空干燥机在压力0.1Pa以上且200Pa以下、温度80℃以上且150℃以下(环境温度)的条件下进行4小时~12小时。

[0167] 下面,参照图9对电极20的制造方法的另一例子进行说明。

[0168] 工序S21中,调制混合液。工序S21例如为与第1实施方式中的工序S1相同的工序。

[0169] 工序S22中,在集电体上形成电极层。电极层可以通过将含有活性物质粒子及导电助剂粒子的浆料涂布在集电体上并将涂布膜干燥来获得。浆料可以通过在活性物质粒子及导电助剂粒子中加入电解液或有机溶剂并混合来调制。工序S22中,也可以进行与参照图8说明的工序S14及工序S15相同的操作。

[0170] 工序S21为独立于工序S22的工序。工序S21与工序S22的顺序没有特别限定。

[0171] 工序S23中,对电极层含浸混合液。为了对电极层含浸混合液,可以对电极层滴加混合液,也可以将电极层浸渍在混合液中。在含浸于电极层之前,混合液也可以进行一部分凝胶化。例如,在调制混合液之后,如果将混合液在室温下保存数日,则可以发生少许凝胶化。也可以将这样的混合液含浸于电极层。

[0172] 工序S24中,形成由固体电解质包覆的活性物质粒子。使含浸于电极层的混合液凝胶化,并使混合凝胶干燥。工序S24中,例如,进行与第1实施方式中的工序S2及工序S3相同的操作。通过以上操作可以得到电极20。

[0173] 下面,参照图10对电极20的制造方法的又一例子进行说明。

[0174] 工序S31中,调制含有活性物质粒子的浆料。工序S31也可以包含子工序S311及子工序S312。子工序S311中,例如,将离子性化合物、金属盐、水、有机溶剂、活性物质粒子、导电助剂粒子及粘合剂混合来调制前体液。前体液也可以含有聚醚。子工序S312中,在前体液中混合金属醇盐。由此得到电极形成用浆料。子工序S312中,例如,在加入了前体液的容器中滴加金属醇盐。

[0175] 工序S32中,在集电体上涂布浆料形成涂布膜。浆料的涂布方法没有特别限定。例如,通过刀涂法在集电体上涂布浆料。

[0176] 工序S33中,将形成在集电体上的涂布膜干燥。如果将涂布膜干燥,则进行前文说明的水解反应和脱水聚合反应,在活性物质粒子及导电助剂粒子的周围形成固体电解质的基体。可以将涂布膜在室温下保存规定时间(例如,4天~23天),然后在规定的条件下将涂布膜干燥。涂布膜的干燥,例如,使用真空干燥机在压力0.1Pa以上且200Pa以下、温度15℃以上且150℃以下(环境温度)的条件下进行48小时~72小时。为了获得具有规定体积填充率的电极20,可以对干燥的涂布膜进行压延。由此得到电极20。

[0177] (第3实施方式)

[0178] 图11示意性示出第3实施方式的蓄电元件30的截面结构的一个例子。图11中,蓄电元件30具备集电体31、正极32、固体电解质33、负极34、及集电体35。作为集电体31及35,可以使用在第2实施方式中说明的集电体21。正极32例如含有在第2实施方式中说明的正极活性物质。负极34例如含有第2实施方式中说明的负极活性物质。

[0179] 固体电解质33配置于正极32与负极34之间。作为固体电解质33,可以使用在第1实施方式中说明的固体电解质10。本公开的固体电解质10具有高离子导电性,所以通过使用固体电解质10可以得到具有优异电特性的蓄电元件30。

[0180] (第4实施方式)

[0181] 图12示出了第4实施方式的蓄电元件40的截面结构的一个例子。图12中,蓄电元件40具备集电体41、正极42、固体电解质43、负极44、及集电体45。作为集电体41及45,可以使用在第2实施方式中说明的集电体21。作为正极42,可以使用在第2实施方式中说明的电极20。负极44例如含有在第2实施方式中说明的负极活性物质。

[0182] 固体电解质43配置于正极42与负极44之间。作为固体电解质43,可以使用在第1实施方式中说明的固体电解质10。或者,固体电解质43也可以是其它的固体电解质。作为其它固体电解质的例子,可以举出无机固体电解质及聚合物电解质。作为无机固体电解质的例子,可以举出无机氧化物及无机硫化物。作为无机氧化物的例子,可以举出 LiPON 、 $\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiAlGeTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 LiLaTiO 、 LiLaZrO 、 Li_3PO_4 、 Li_2SiO_2 、 Li_3SiO_4 、 Li_3VO_4 、 Li_4SiO_4 — Zn_2SiO_4 、 Li_4GeO_4 — $\text{Li}_2\text{GeZnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{GeZnO}_4$ — Zn_2GeO_4 、及 Li_4GeO_4 — Li_3VO_4 。作为无机硫化物的例子, Li_2S — P_2S_5 、 Li_2S — P_2S_5 — LiI 、 Li_2S — P_2S_5 — Li_2O — LiI 、 Li_2S — SiS_2 、 Li_2S — SiS_2 — LiI 、 Li_2S — SiS_2 — LiBr 、 Li_2S — SiS_2 — LiCl 、 Li_2S — SiS_2 — B_2S_3 — LiI 、 Li_2S — SiS_2 — P_2S_5 — LiI 、 Li_2S — B_2S_3 、 Li_2S — P_2S_5 — GeS 、 Li_2S — P_2S_5 — ZnS 、 Li_2S — P_2S_5 — GaS 、 Li_2S — GeS_2 、 Li_2S — SiS_2 —

Li_3PO_4 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiPO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiSiO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiGeO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiAlO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiGaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiInO}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiS}_4-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、及 $\text{Li}_3\text{PS}_4-\text{Li}_2\text{S}$ 。作为电解质的例子,可以举出氟树脂、聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、它们的衍生物、及它们的共聚物。

[0183] 在能够在蓄电元件40的内部确保充分电子绝缘性的情况下,也可以省略固体电解质43。例如,在制作参照图7说明的电极20之后,在电极20的表面涂布混合液形成涂布膜。通过将涂布膜凝胶化并干燥,可以在电极20上形成固体电解质的薄层。在该薄层充分防止正极与负极之间的短路的情况下,并不需要领设发挥隔膜作用的固体电解质。

[0184] 在图12所示的蓄电元件40中,可以仅在正极42中使用包含本公开的固体电解质的电极。

[0185] (第5实施方式)

[0186] 图13示出了第5实施方式的蓄电元件50的截面结构的一个例子。图13中,蓄电元件50具备集电体51、正极52、固体电解质53、负极54、及集电体55。作为集电体51及55可以使用在第2实施方式中说明的集电体21。作为正极52及负极54,可以使用在第2实施方式中说明的电极20。固体电解质53配置在正极52与负极54之间。作为固体电解质53,可以使用在第1实施方式中说明的固体电解质10。或者,固体电解质53也可以是其它固体电解质。本实施方式中,可以在正极52与负极54这两者中使用包含本公开的固体电解质的电极。但是,也可以仅在负极54中使用包含本公开的固体电解质的电极。

[0187] 根据第4及第5实施方式,可以在选自正极及负极中的至少1者中使用本公开的电极20。电极20含有本公开的固体电解质10。固体电解质10具有高离子导电性,所以通过使用固体电解质10可以得到具有优异电特性的蓄电元件。

[0188] 实施例

[0189] (样品1a)

[0190] 将1.02ml的BMP-TFSI、0.324g的Li-TFSI、规定量的硅醇盐、1.0ml的PGME及0.5ml的水加入到玻璃容器中进行混合,从而得到混合液。作为硅醇盐,使用TEOS与氯甲基三甲氧基硅烷(C1-TMOS)的混合物。氯甲基三甲氧基硅烷相对于硅醇盐总量的比率为10mol%。硅醇盐与BMP-TFSI的混合比以摩尔比计为硅醇盐:BMP-TFSI=1.0:1.5。

[0191] 接着,将玻璃容器密闭将混合液在25℃下保存。混合液在5天~17天变化为湿润状态的混合凝胶。

[0192] 接着,使用带蒸馏器的加热板在40℃、80kPa的条件下经过96小时使混合凝胶预干燥。然后,将混合凝胶加入到真空烘箱中,在25℃、0.1Pa以下的条件下干燥72小时。由此得到样品1a的固体电解质。

[0193] (样品1b~样品1e)

[0194] 除了将氯甲基三甲氧基硅烷相对于硅醇盐总量的比率变更为25mol%、75mol%、90mol%及100mol%以外,通过与样品1a相同的方法制作样品1b~样品1e的固体电解质。

[0195] 将样品1a~样品1e的固体电解质移至手套箱中(湿度<0.0005%RH),交流阻抗法测定约23℃~24℃下的离子导电性。

[0196] (参照样品1)

[0197] 作为参照样品1的电解质,调制仅含有BMP-TFSI及Li-TFSI的电解液。BMP-TFSI

与Li—TFSI的混合比以摩尔比计为BMP—TFSI:Li—TFSI=3.0:1.0。通过交流阻抗法测定约23℃~24℃下的参照样品1的电解质的离子导电性。参照样品1的电解质的离子导电性为0.6mS/cm。

[0198] 图14示出了样品1a~样品1e的固体电解质的离子导电性与C1—TMOS的添加量之间的关系。纵轴表示离子导电性。横轴表示氯甲基三甲氧基硅烷(C1—TMOS)相对于硅醇盐总量的比率。随着C1—TMOS的比率增加,离子导电性升高。样品1a~样品1e的固体电解质全部显示比参照样品1的离子导电性更高的离子导电性。

[0199] (样品2a)

[0200] BMP—TFSI与Li—TFSI的混合比以摩尔比计为BMP—TFSI:Li—TFSI=3.0:1.0。作为硅醇盐,仅使用C1—TMOS。BMP—TFSI相对于C1—TMOS的比率以摩尔比计为0.25。除了这些变化之外,以与样品1a相同的方法制作样品2a的固体电解质。

[0201] (样品2b~样品2f)

[0202] 将BMP—TFSI相对于C1—TMOS的比率变更为以摩尔比计0.5、0.75、1.0、1.5及2.5,除此以外,以与样品2a相同的方法制作样品2b~样品2f的固体电解质。

[0203] 图15示出了样品2a~样品2f的固体电解质的离子导电性与BMP—TFSI相对于C1—TMOS的摩尔比之间的关系。纵轴表示离子导电性。横轴表示BMP—TFSI相对于C1—TMOS的摩尔比。随着BMP—TFSI相对于C1—TMOS的摩尔比增加,离子导电性升高。样品2d、样品2e及样品2f的离子导电性高于参照样品1的离子导电性。也就是说,BMP—TFSI/C1—TMOS=1.0以上时,固体电解质的离子导电性高于参照样品1的导电性。BMP—TFSI/C1—TMOS的值以摩尔比计可以设定为1.0以上。BMP—TFSI/C1—TMOS的值的上限没有特别限定,例如为2.5。

[0204] (参照样品2)

[0205] 作为硅醇盐,仅使用TEOS,各材料的混合比以摩尔比计变更为TEOS:BMP—TFSI:Li—TFSI=2.0:3.0:1.0,除此以外,以与样品1a相同的方法调制参照样品2的固体电解质。

[0206] 图16示出了将样品1e的固体电解质和参照样品2的固体电解质在低湿度环境下保存之后的离子导电性的经时变化。纵轴表示离子导电性。横轴表示从刚制作后所经过的时间(天) $1/2$ 次方。虚线表示参照样品1的电解质的离子导电性(0.6mS/cm)。在刚制作后,参照样品2的固体电解质的离子导电性高于参照样品1的电解质的离子导电性。在将参照样品2的固体电解质在低湿度环境($<0.0005\%RH$)下保存时,离子导电性逐渐降低。保存30天以上达到平衡状态时,参照样品2的固体电解质显示比参照样品1的电解质更低的离子导电性。

[0207] 另一方面,样品1e的固体电解质的离子导电性在刚制作后比参照样品1及参照样品2的电解质的离子导电性高。将样品1e的固体电解质在低湿度环境($<0.0005\%RH$)保存时,样品1e的固体电解质的离子导电性逐渐降低。但是,在保存30天以上达到平衡状态后,样品1e的固体电解质仍然显示比参照样品1及参照样品2的电解质的离子导电性更高的导电性。

[0208] 离子导电性的经时变化推定为由以下说明的机理导致。

[0209] 参照样品2的固体电解质作为表面吸附层具有吸附水层。在刚制作后,参照样品2的固体电解质的吸附水层厚,密度也高。因此,较强地诱导极化层中的离子的极化, Li^+ 离子被正下方的TFSI $^-$ 离子吸引的力降低, Li^+ 离子变得容易移动。其结果,参照样品2的固体电解

质显示高离子导电性。

[0210] 然而,在将参照样品2的固体电解质在低湿度环境($<0.0005\%RH$)下保存时,吸附水层的厚度及密度降低。 Li^+ 离子的移动容易性降低至与不具有表面吸附层的参照样品1的电解质同等的水平。其结果,参照样品2的固体电解质整体的导电性变得低于参照样品1的电解质的离子导电性($0.6mS/cm$)。

[0211] 另一方面,在将样品1e的固体电解质在低湿度环境($<0.0005\%RH$)下保存时,与参照样品2同样,吸附水层的厚度及密度降低。但是, SiO_2 的表面被C1修饰,所以C1的极性较强地吸引离子液体分子。其结果,能够维持较强地诱导极化层中的离子的极化的状态,因此 Li^+ 离子被正下方的TFSI $^-$ 离子吸引的力减弱, Li^+ 离子变得容易移动。其结果,样品1e的固体电解质即使在低湿度环境下也能维持高离子导电性。

[0212] 图17示出了样品1e的固体电解质及参照样品1的电解质的离子导电性的温度依存性。纵轴表示离子导电性的自然对数。横轴表示 $1000/T$ 的值(T 为温度(K))。在 $283K \sim 293K$ 附近的测定温度,即,在横轴3.5附近,参照样品1的电解质显示由于离子液体的液化或凝固导致发生离子导电性显著的变化。另一方面,样品1e的固体电解质中,未观察到离子导电性的急剧变化。推测这是因为,离子液体的分子被用C1修饰了的 SiO_2 吸附,形成了与纯粹的液体及纯粹的固体不同的相。

[0213] (FT—IR测定)

[0214] 为了证实离子液体的分子被吸附,在将样品1e的固体电解质在低湿度环境($<0.0005\%RH$)下保存284天之后,进行FT—IR测定。一并也对参照样品1的电解质进行了FT—IR。

[0215] 图18示出了在 $1000cm^{-1} \sim 1400cm^{-1}$ 的波数范围样品1e的固体电解质及参照样品1的电解质的FT—IR测定结果。实线的竖线表示样品1e的峰位置。虚线的竖线表示参照样品1的峰位置。箭头表示峰位置的位移。各峰归属于构成离子液体的TFSI阴离子分子内的 $O=S=O$ 键的伸缩振动模式。参照样品1中,在 $1050cm^{-1}$ 、 $1178cm^{-1}$ 及 $1353cm^{-1}$ 的位置观察到峰。样品1e中,各峰向低能量侧位移。作为其原因,推测是因为相对具有正的极性的S原子与 SiO_2 的表面的C1原子形成键。即,峰的位移表明TFSI阴离子分子吸附于 SiO_2 的表面。

[0216] (固体NMR测定)

[0217] 为了评价多孔质电介质的孔的内表面的状态,对参照样品2的样品1e进行固体 ^{29}Si —NMR测定。图19A示出 $-80ppm \sim -140ppm$ 的化学位移范围参照样品2的固体电解质的固体NMR测定结果。图19B示出 $-60ppm \sim -100ppm$ 的化学位移范围样品1e的固体电解质的固体NMR测定结果。

[0218] 如图19A所示,参照样品2的谱图具有Q3及Q4的2个峰。Q3的峰反映为能形成完整的 $Si-O$ 键而作为表面末端基残存的OH结合或烷基。Q4的峰为源自完整的 $Si-O$ 键的峰。由拟合结果计算出的面积比结果为Q3:Q4=40%:60%。该结果表明,表面末端基相对于Si的摩尔比最大达到40%。

[0219] 如图19B所示,样品1e的谱图具有T2及T3的2个峰。但是为检测出Q3、Q4等其他峰。T2的峰及T3的峰均为源自氯原子的峰。图19B图谱表明,在制作样品之后 $-CH_2Cl$ 基也100%残留下来。即,表明作为表面末端基的C1端基的摩尔比相对于Si最大达到100%。

[0220] 图19A及图19B的测定结果表明,样品1e中的表面末端基的密度比参照样品2中的

表面末端基的密度高。

[0221] 产业上的可利用性

[0222] 本公开的技术在锂离子二次电池等蓄电元件中是有用的。

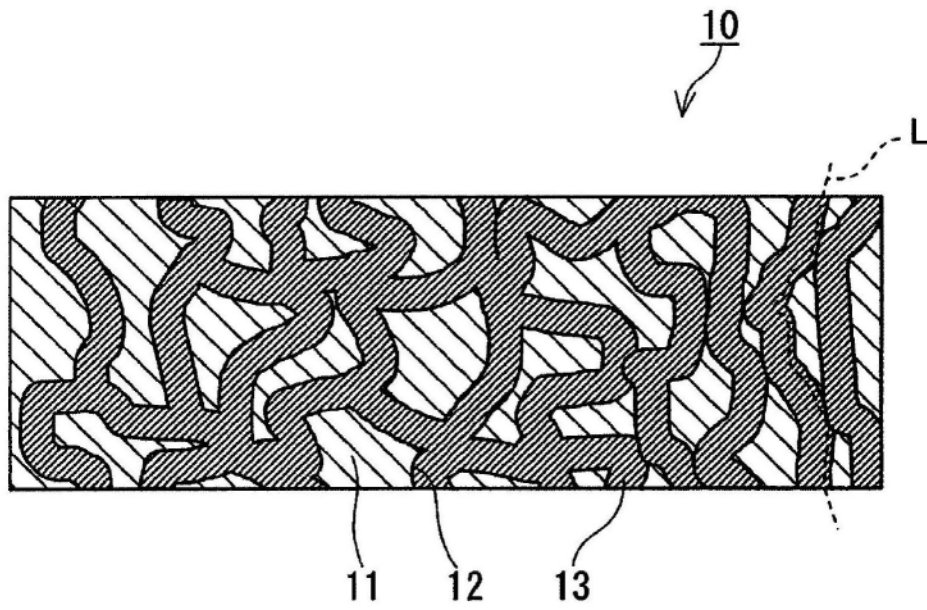


图1A

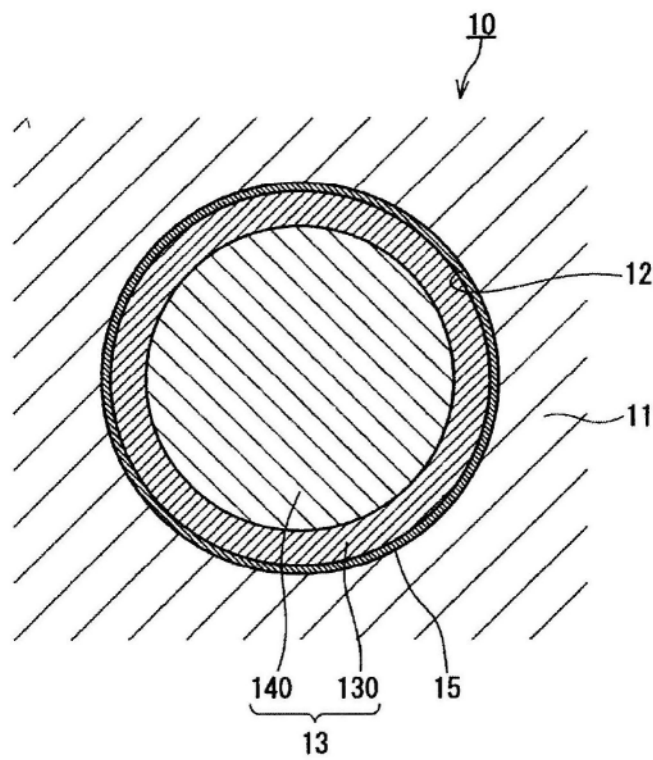


图1B

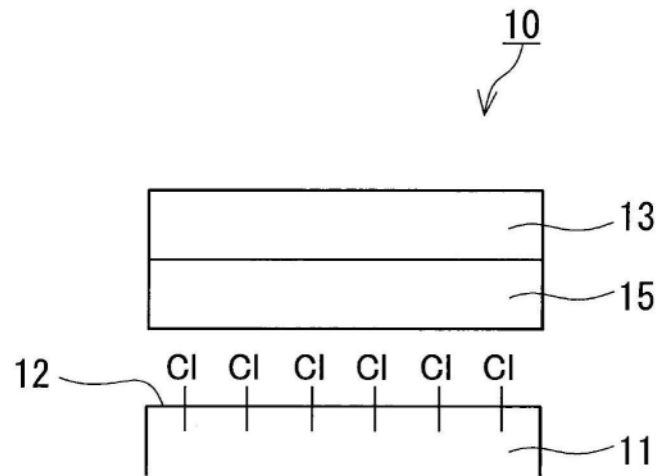


图1C

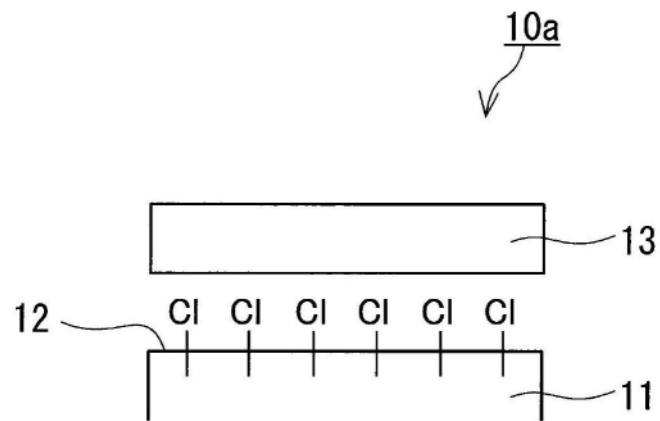


图1D

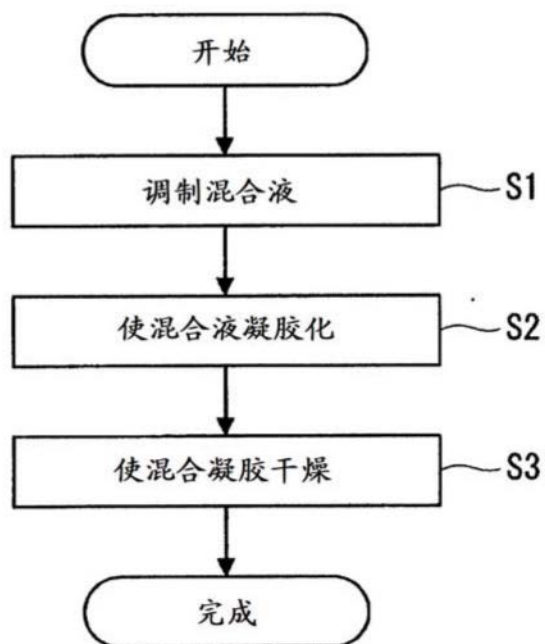


图6

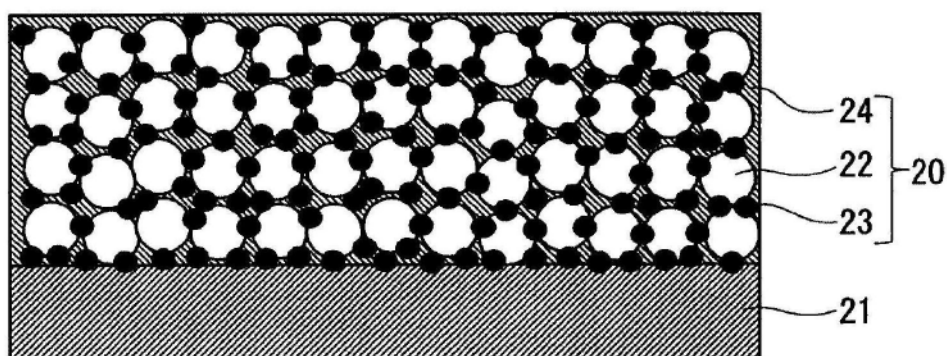


图7

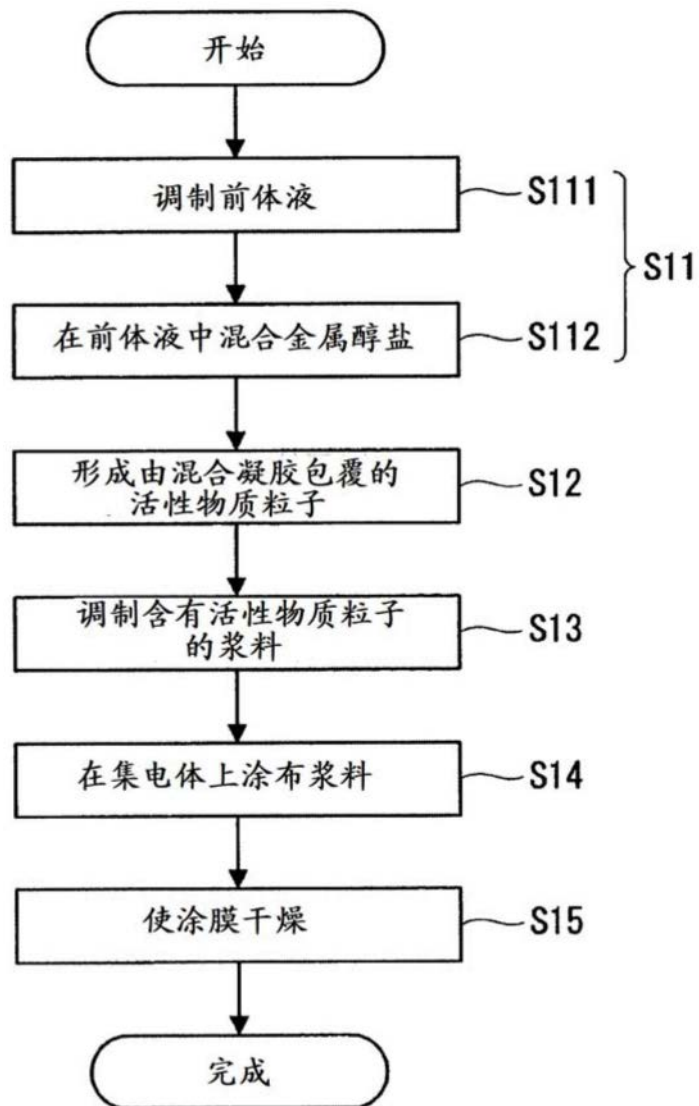


图8

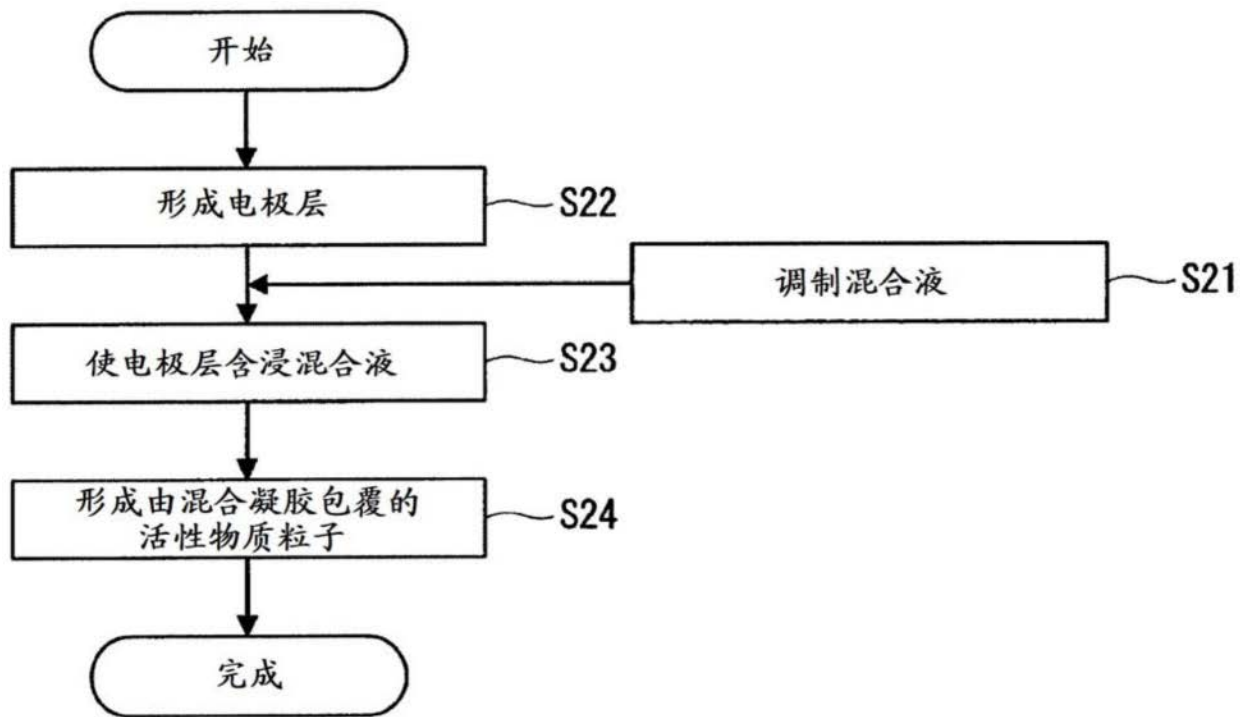


图9

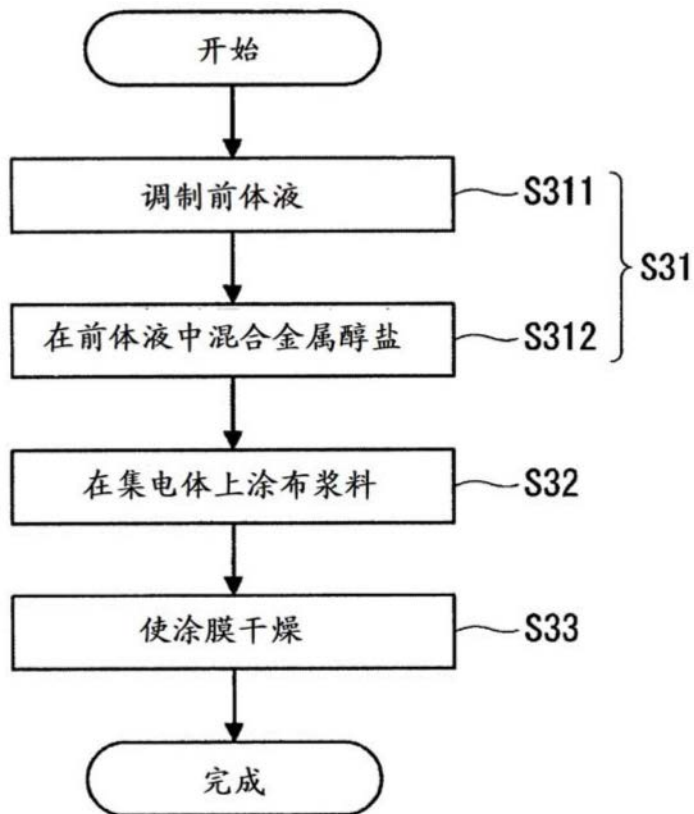


图10

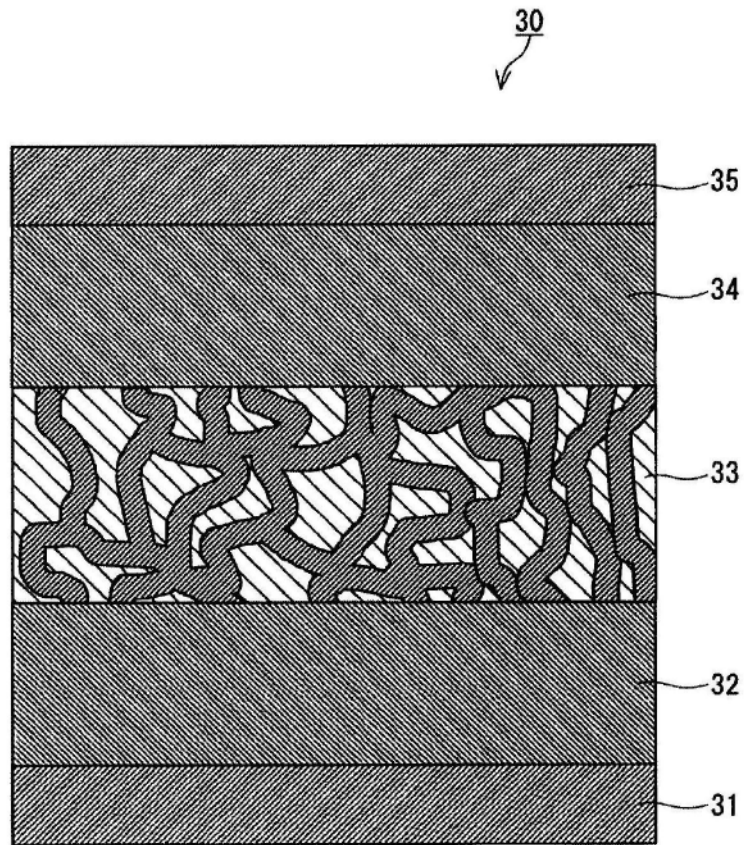


图11

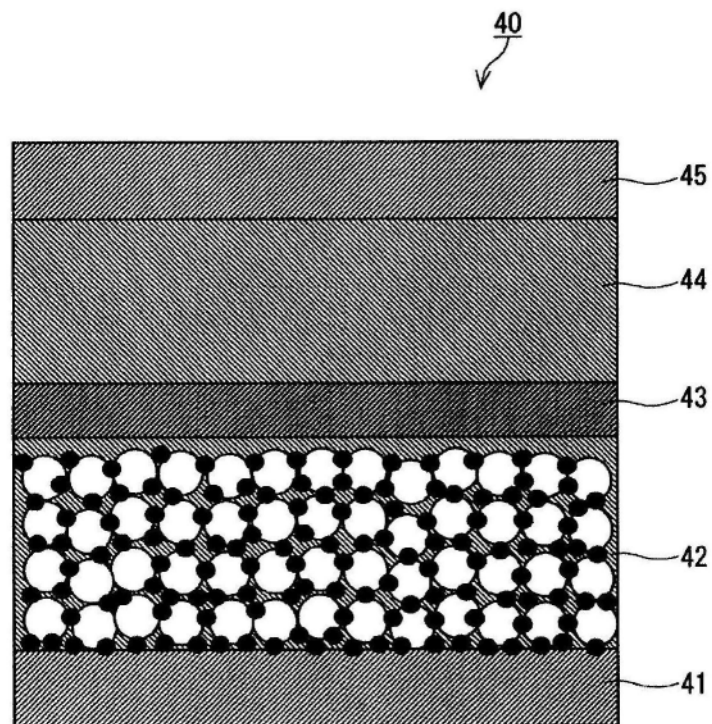


图12

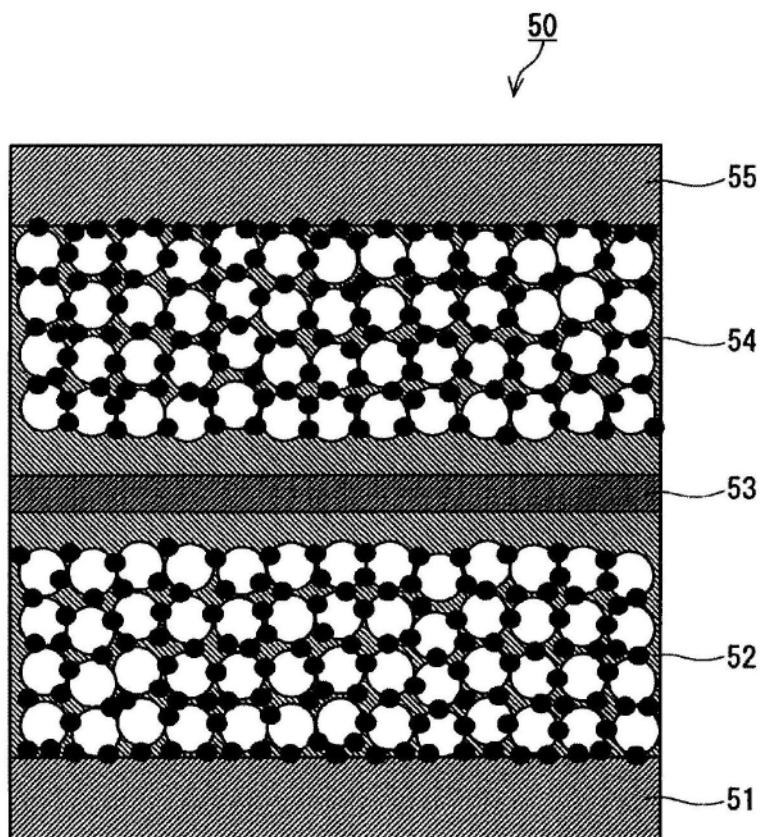


图13

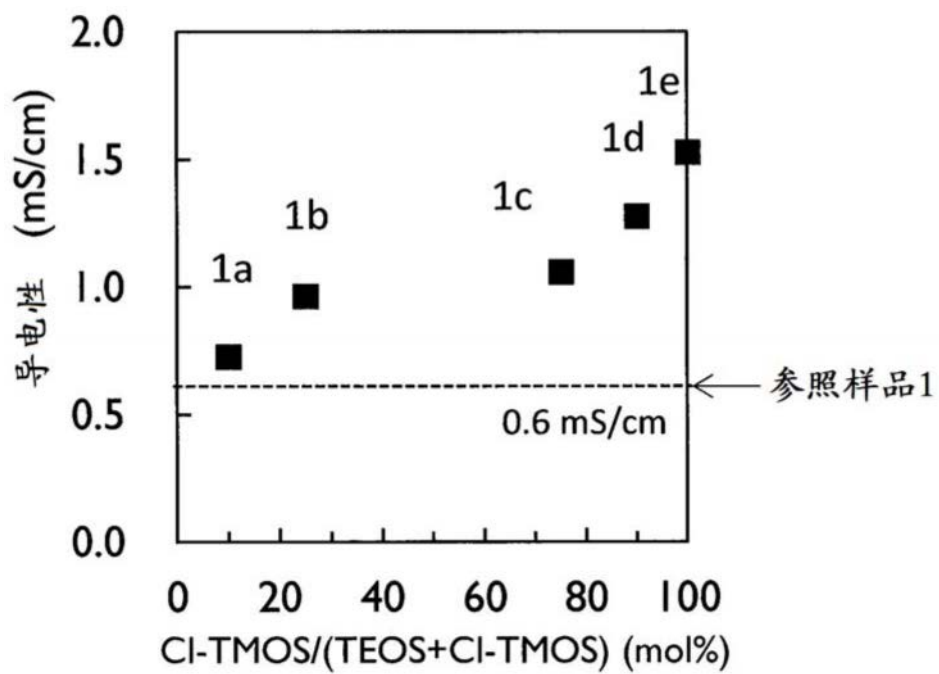


图14

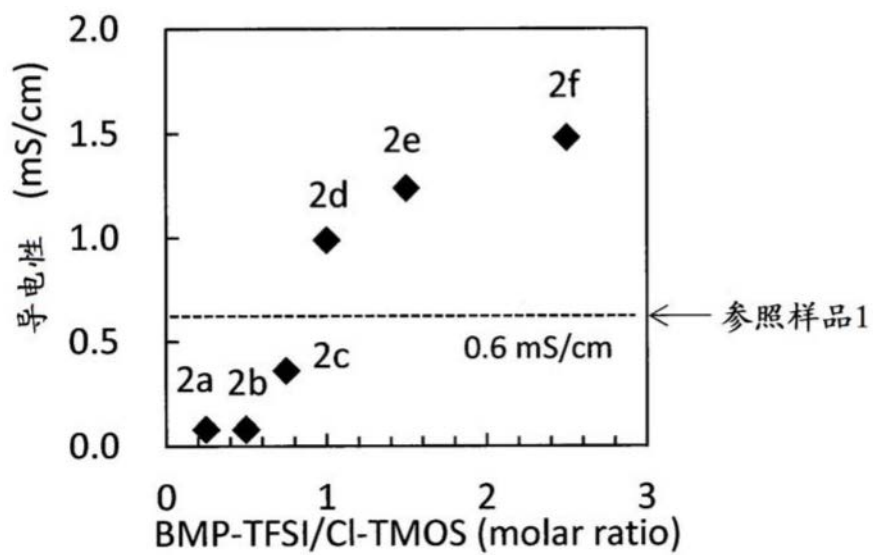


图15

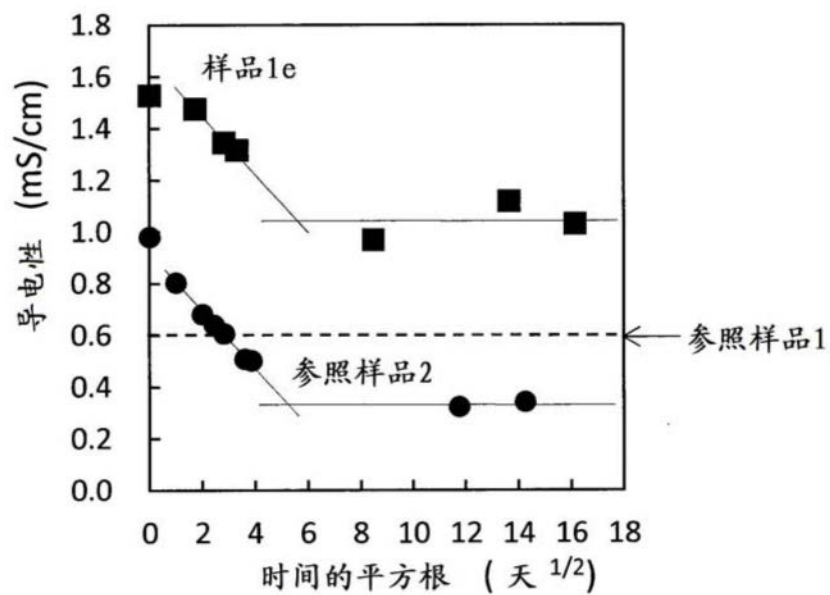


图16

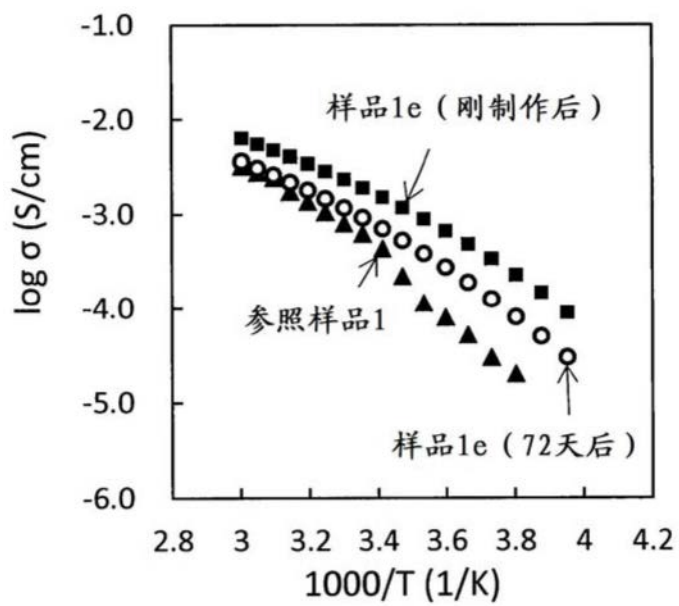


图17

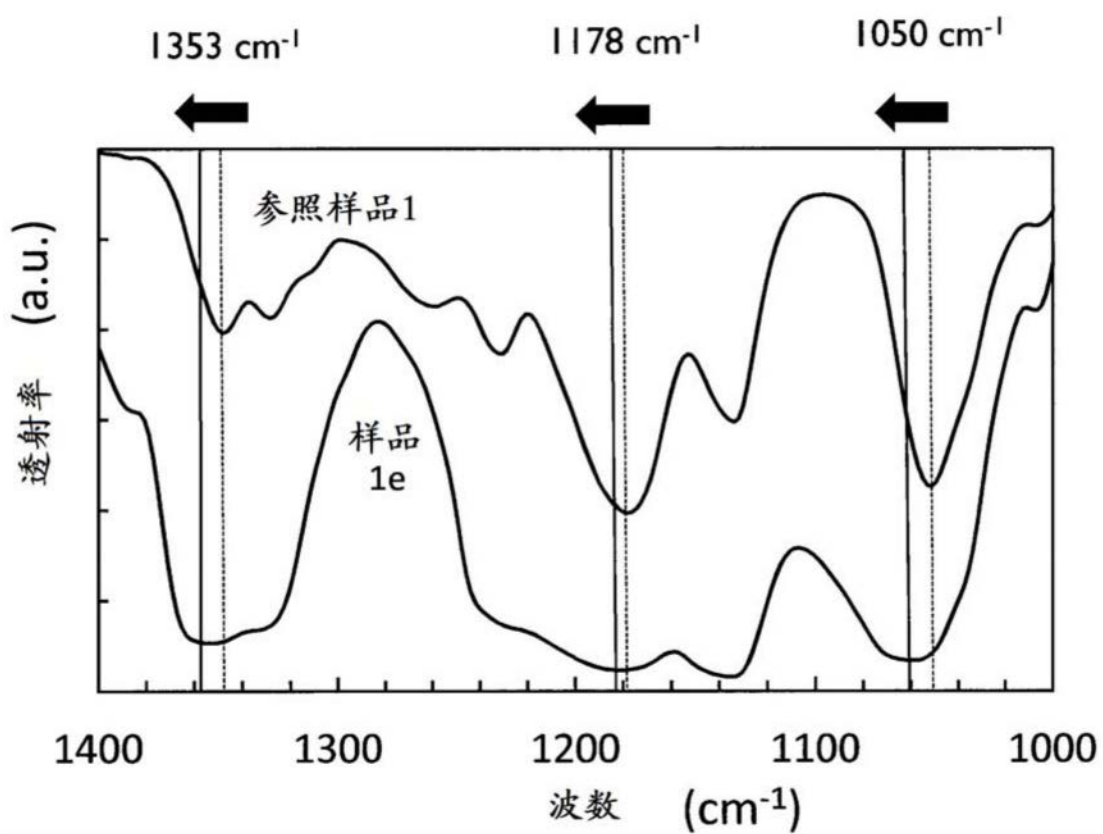


图18

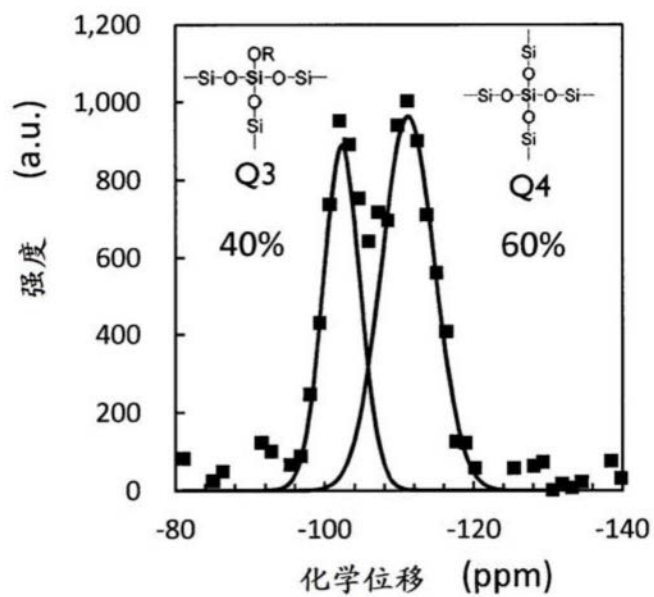


图19A

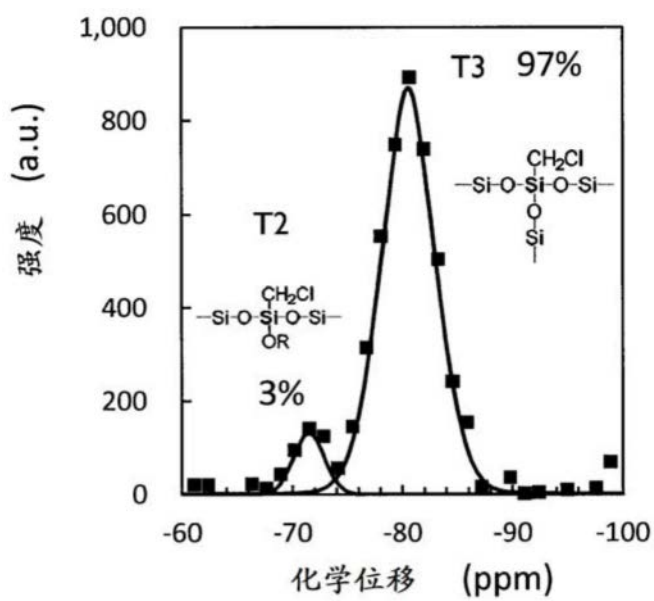


图19B