



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117836871 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 05

(21) 申请号 202280051726.0

(22) 申请日 2022.06.28

(30) 优先权数据

2021-130374 2021.08.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/025778 2022.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/013306 JA 2023.02.09

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 境田真志

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 刘凤岭 陈建全

(51) Int. Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

H01M 10/0585 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

C01B 9/08 (2006.01)

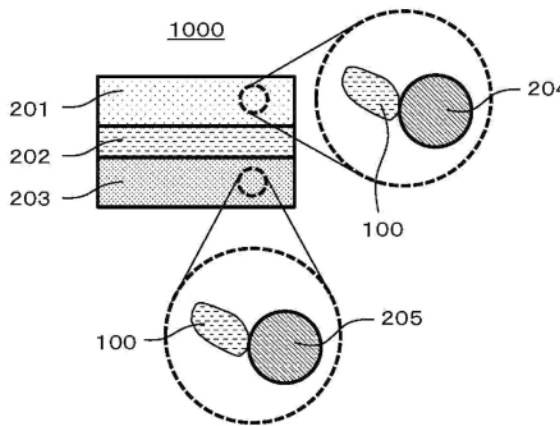
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

固体电解质材料及采用该固体电解质材料的电池

(57) 摘要

本公开的固体电解质材料含有Li、Zr、Al及F。固体电解质材料的比表面积大于 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 。本公开的电池(1000)具备正极(201)、负极(203)及设在正极(201)与负极(203)之间的电解质层(202),选自正极(201)、负极(203)及电解质层(202)中的至少1种含有本公开的固体电解质材料。



1. 一种固体电解质材料,其是含有Li、Zr、Al及F的固体电解质材料,其中,所述固体电解质材料的比表面积大于 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质材料,其中,构成所述固体电解质材料的F的质量相对于阴离子的质量的合计之比为0.50以上且1.0以下。
3. 根据权利要求2所述的固体电解质材料,其中,用以下的组成式(1)表示,
$$\text{Li}_{6-(4-x)b}(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)_b\text{F}_6 \quad (1)$$
这里,满足 $0 < x < 1$ 及 $0 < b \leq 1.5$ 。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解质材料,其中,所述比表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。
5. 根据权利要求4所述的固体电解质材料,其中,所述比表面积小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固体电解质材料,其中,所述比表面积为 $5.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上。
7. 一种固体电解质材料的制造方法,其是权利要求1~6中任一项所述的固体电解质材料的制造方法,其中,包含湿式粉碎工序,所述湿式粉碎工序对含有原料组合物和溶剂的混合物进行粉碎,所述原料组合物含有所述固体电解质材料的构成成分。
8. 根据权利要求7所述的制造方法,其中,所述原料组合物含有LiF。
9. 根据权利要求7或8所述的制造方法,其中,所述溶剂含有选自 $\gamma$ -丁内酯、碳酸亚丙酯、乙酸丁酯、乙醇、二甲亚砷及四氢化萘中的至少1种。
10. 一种电池,其中,具备:  
正极、  
负极、及  
设在所述正极与所述负极之间的电解质层;  
选自所述正极、所述负极及所述电解质层中的至少1种含有权利要求1~6中任一项所述的固体电解质材料。

## 固体电解质材料及采用该固体电解质材料的电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解质材料及采用该固体电解质材料的电池。

### 背景技术

[0002] 专利文献1中公开了采用硫化物固体电解质的全固体电池。

[0003] 专利文献2中公开了 $\text{LiBF}_4$ 作为氟化物固体电解质材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-129312号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2008-277170号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本公开的目的在于,提供一种适合传导锂离子的、且提高了与其它材料的接触性的固体电解质材料。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开涉及一种固体电解质材料,其是含有Li、Zr、Al及F的固体电解质材料,其中,

[0012] 所述固体电解质材料的比表面积大于 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0013] 发明效果

[0014] 本公开提供一种适合传导锂离子的、且提高了与其它材料的接触性的固体电解质材料。

### 附图说明

[0015] 图1表示第2实施方式的电池1000的剖视图。

[0016] 图2表示用于评价固体电解质材料的离子传导率的加压成形模300的示意图。

[0017] 图3是表示实施例1的固体电解质材料的通过阻抗测定所得到的Cole-Cole图的曲线图。

[0018] 图4是表示实施例1及比较例1的电池的初期放电特性的曲线图。

### 具体实施方式

[0019] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0020] (第1实施方式)

[0021] 第1实施方式的固体电解质材料含有Li、Zr、Al及F。第1实施方式的固体电解质材料的比表面积大于 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 。这里,所谓本公开中的固体电解质材料的比表面积,是指通过BET法求出的比表面积。

[0022] 第1实施方式的固体电解质材料适合传导锂离子,且具有良好的与其它材料的接触性。所以,第1实施方式的固体电解质材料能够降低与其它材料的界面电阻。所谓其它材料,例如为活性物质。

[0023] 一般来讲,作为锂离子二次电池所用的活性物质,可使用多晶体。活性物质表面不是平坦的,大多具有小的沟或凹坑等凹凸。与电解液系的电池不同,在全固体电池中,为了降低电池电阻,希望提高活性物质和固体电解质的接触性。因此,需要与活性物质的凹凸形状相配合,通过压缩等使固体电解质变形。可是,当固体电解质表面平坦、且固体电解质的粒径较大时,加压时的压力集中在活性物质表面的凸部,不能直到凹部内部都得到良好的接触性。另一方面,当与活性物质表面的凹部相比固体电解质的粒径较小时,由于以进入到凹部中的状态施加压力,因此可得到良好的接触性。此外,固体电解质表面具有凹凸的情况与表面平坦的情况相比,固体电解质也容易进入到活性物质表面的凹部内部,因此容易实现固体电解质和活性物质的良好的接触性。所谓粒径较小或表面具有凹凸,是指比表面积较大。也就是说,比表面积较大的固体电解质容易实现与活性物质的良好的接触性。其结果是,能够降低电池的电阻,例如能够提高电池的充放电特性。

[0024] 第1实施方式的固体电解质材料例如可用于得到充放电特性优异的电池。该电池的例子为全固体电池。全固体电池可以是一次电池,或者也可以是二次电池。

[0025] 第1实施方式的固体电解质材料优选不含硫。不含硫的固体电解质材料即使曝露于大气中也不会发生硫化氢,因此安全性优异。专利文献1中所公开的硫化物固体电解质如果曝露于大气中,则可能发生硫化氢。

[0026] 第1实施方式的固体电解质材料由于含有F,因而可具有较高的耐氧化性。这是因为F具有较高的氧化还原电位。另一方面,F由于具有较高的电负性,因而与Li的键合比较强。其结果是,通常含有Li及F的固体电解质材料的锂离子传导性降低。例如,专利文献2中所公开的 $\text{LiBF}_4$ 具有 $6.67 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 的较低的离子传导率。与此相对照,第1实施方式的固体电解质材料通过除Li及F以外进一步含有Zr及Al,例如能够具有 $7 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 以上的离子传导率。也就是说,第1实施方式的固体电解质材料适合传导锂离子。

[0027] 第1实施方式的固体电解质材料的比表面积也可以小于 $100 \text{m}^2/\text{g}$ ,也可以小于 $40 \text{m}^2/\text{g}$ ,也可以为 $35.19 \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0028] 第1实施方式的固体电解质材料的比表面积也可以为 $5.2 \text{m}^2/\text{g}$ 以上,也可以为 $5.29 \text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0029] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,第1实施方式的固体电解质材料也可以进一步含有除F以外的阴离子。该阴离子的例子为Cl、Br、I、O或Se。

[0030] 为了提高固体电解质材料的耐氧化性,构成第1实施方式的固体电解质材料的F的物质量相对于阴离子的物质量的合计之比也可以为0.50以上且1.0以下。

[0031] 为了提高固体电解质材料的耐氧化性,构成第1实施方式的固体电解质材料的阴离子也可以只是F。也就是说,上述物质量之比也可以为1.0。

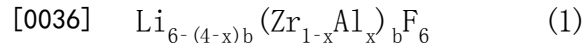
[0032] 第1实施方式的固体电解质材料也可以实质上由Li、Zr、Al及F构成。这里,所谓“第1实施方式的固体电解质材料实质上由Li、Zr、Al及F构成”,是指构成第1实施方式的固体电解质材料的Li、Zr、Al及F的物质量的合计相对于全部元素的物质量的合计之比(即摩尔分数)为90%以上。作为一个例子,该比(即摩尔分数)也可以为95%以上。第1实施方式的固体

电解质材料也可以只由Li、Zr、Al及F构成。

[0033] 第1实施方式的固体电解质材料也可以含有不可避免地混入的元素。该元素的例子为氢、氧或氮。这样的元素可存在于固体电解质材料的原料粉中、或者用于制造或保管固体电解质材料的气氛中。

[0034] 为了进一步提高固体电解质材料的离子传导性,在第1实施方式的固体电解质材料中,Li的物质量相对于Zr及Al的物质量的合计之比也可以为1.12以上且5.07以下。

[0035] 第1实施方式的固体电解质材料也可以是用以下的组成式(1)表示的材料。



[0037] 式(1)中,满足 $0 < x < 1$ 及 $0 < b \leq 1.5$ 。具有这样的组成的固体电解质材料具有较高的离子传导率。

[0038] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,式(1)中,也可以满足 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ,也可以满足 $0.2 \leq x \leq 0.95$ 。

[0039] 式(1)中的x的范围的上限值及下限值可根据从0.01、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95及0.99等数值中选择的任意组合来规定。

[0040] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,式(1)中,也可以满足 $0.7 \leq b \leq 1.3$ ,也可以满足 $0.9 \leq b \leq 1.04$ 。

[0041] 式(1)中的b的范围的上限值及下限值可根据从0.7、0.8、0.9、0.96、1、1.04、1.1、1.2及1.3等数值中选择的任意组合来规定。

[0042] 第1实施方式的固体电解质材料也可以为 $\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$ 。

[0043] 第1实施方式的固体电解质材料可以是结晶质,或者也可以是非晶质。

[0044] 第1实施方式的固体电解质材料也可以含有用式(1)表示的结晶相。

[0045] 第1实施方式的固体电解质材料的形状没有限定。该形状的例子为针状、球状或椭圆球状。第1实施方式的固体电解质材料也可以是粒子。第1实施方式的固体电解质材料也可以具有粒料(pellet)或板的形状。

[0046] <固体电解质材料的制造方法>

[0047] 第1实施方式的固体电解质材料例如可用下述方法制造。

[0048] 在混合装置内,一边对以具有目的组成的方式称量的多个卤化物的原料粉和有机溶剂进行微粉化一边进行混合。

[0049] 作为一个例子,当作为目标的组成为 $\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$ 时,按2.8:0.2:0.8左右的摩尔比准备LiF、 $\text{ZrF}_4$ 及 $\text{AlF}_3$ 。也可以按照将合成工艺过程中可能发生的组成变化抵消的方式,以预先调整过的摩尔比准备原料粉。将原料粉和有机溶剂投入到行星磨机那样的混合装置内,一边进行微粉化一边进行混合。也就是说,进行基于湿式球磨的处理。原料粉也可以在投入混合装置内之前进行混合。

[0050] 如果在混合后将球分离,则可得到粒子分散的料浆。如果用与所使用的有机溶剂的沸点相应的温度对料浆进行干燥,则可得到固化物。通过用研钵对该固体物进行粉碎,便可得到反应物。

[0051] 通过进行基于湿式的微粉化,能够通过微粉化实现生成物的小粒径化。也就是说,能够提高固体电解质材料的比表面积。

[0052] 对上述料浆进行干燥而得到的固体物通过溶解于有机溶剂中并使其再结晶化,还

可期待进一步减小粒径。或者,在通过将固体电解质材料的原料粉溶解于有机溶剂中并使其再结晶化而减小粒径后,也可以进行基于湿式球磨的处理。

[0053] 对上述料浆进行干燥而得到的固体物也可以在真空中或不活泼气氛中进行烧成。烧成例如可在100℃以上且300℃以下进行1小时以上。为了抑制烧成中的组成变化,也可以在石英管那样的密闭容器内进行烧成。

[0054] 如上所述,通过实施对含有固体电解质材料的构成成分的原料组合物和溶剂的混合物进行粉碎的湿式粉碎,可以得到第1实施方式的固体电解质材料。

[0055] 为了提高固体电解质材料的比表面积,也可以减小湿式球磨中所使用的球的直径。或者,也可以增加湿式球磨中所使用的球的数量。或者,也可以延长基于湿式球磨的处理时间。

[0056] 湿式球磨中所使用的溶剂也可以含有选自 $\gamma$ -丁内酯、碳酸亚丙酯、乙酸丁酯、乙醇、二甲亚砜及四氢化萘中的至少1种。从溶剂的介电常数的观点出发,作为溶剂也可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0057] (第2实施方式)

[0058] 以下,对第2实施方式进行说明。对于在第1实施方式中已说明的事项,可适当省略。

[0059] 第2实施方式的电池具备正极、电解质层及负极。电解质层设在正极与负极之间。

[0060] 选自正极、电解质层及负极中的至少1种含有第1实施方式的固体电解质材料。

[0061] 第2实施方式的电池由于含有第1实施方式的固体电解质材料,因而具有优异的充放电特性。

[0062] 图1表示第2实施方式的电池1000的剖视图。

[0063] 第2实施方式的电池1000具备正极201、电解质层202及负极203。电解质层202设在正极201与负极203之间。

[0064] 正极201含有正极活性物质204及固体电解质100。

[0065] 电解质层202含有电解质材料。

[0066] 负极203含有负极活性物质205及固体电解质100。

[0067] 固体电解质100例如含有第1实施方式的固体电解质材料。固体电解质100也可以是作为主要成分含有第1实施方式的固体电解质材料的粒子。所谓作为主要成分含有第1实施方式的固体电解质材料的粒子,是指按摩尔比最多含有的成分为第1实施方式的固体电解质材料的粒子。固体电解质100也可以是由第1实施方式的固体电解质材料构成的粒子。

[0068] 正极201含有可嵌入及脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。该材料例如为正极活性物质204。

[0069] 正极活性物质204的例子为含锂过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子、氟化聚阴离子材料、过渡金属硫化物、过渡金属氟氧化物、过渡金属硫氧化物或过渡金属氮氧化物。含锂过渡金属氧化物的例子为 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 或 $\text{LiCoO}_2$ 。

[0070] 在本公开中,所谓“(A、B、C)”,是指“选自A、B及C中的至少1种”。

[0071] 正极活性物质204的形状并不限定于特定的形状。正极活性物质204也可以是粒子。正极活性物质204也可以具有0.1 $\mu\text{m}$ 以上且100 $\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。当正极活性物质204具有0.1 $\mu\text{m}$ 以上的中值粒径时,在正极201中,正极活性物质204及固体电解质100可良好地

分散。由此,可提高电池1000的充放电特性。当正极活性物质204具有100 $\mu\text{m}$ 以下的中值粒径时,可提高正极活性物质204内的锂扩散速度。由此,电池1000能以高输出功率工作。

[0072] 正极活性物质204也可以具有比固体电解质100大的中值粒径。由此,在正极201中,正极活性物质204及固体电解质100可良好地分散。

[0073] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率,在正极201中,正极活性物质204的体积相对于正极活性物质204的体积及固体电解质100的体积的合计之比也可以为0.30以上且0.95以下。

[0074] 也可以在正极活性物质204的表面的至少一部分上形成被覆层。被覆层例如可在与导电助剂及粘结剂混合之前形成在正极活性物质204的表面上。被覆层所含的被覆材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质或卤化物固体电解质。当固体电解质100含有硫化物固体电解质时,为了抑制该硫化物固体电解质的氧化分解,被覆材料也可以含有第1实施方式的固体电解质材料。当固体电解质100含有第1实施方式的固体电解质材料时,为了抑制该固体电解质材料的氧化分解,被覆材料也可以含有氧化物固体电解质。作为该氧化物固体电解质,也可以使用高电位下稳定性优异的铈酸锂。通过抑制氧化分解,能够抑制电池1000的过电压上升。

[0075] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率,正极201也可以具有10 $\mu\text{m}$ 以上且500 $\mu\text{m}$ 以下的厚度。

[0076] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料例如为固体电解质材料。该固体电解质材料也可以含有第1实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以是固体电解质层。

[0077] 电解质层202也可以含有50质量%以上的第1实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以含有70质量%以上的第1实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以含有90质量%以上的第1实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以只由第1实施方式的固体电解质材料构成。

[0078] 以下,将第1实施方式的固体电解质材料称为第1固体电解质材料。将与第1固体电解质材料不同的固体电解质材料称为第2固体电解质材料。

[0079] 电解质层202不仅含有第1固体电解质材料,而且也可以含有第2固体电解质材料。在电解质层202中,第1固体电解质材料及第2固体电解质材料也可以均匀地分散。由第1固体电解质材料构成的层及由第2固体电解质材料构成的层也可以沿着电池1000的层叠方向层叠。

[0080] 第2实施方式的电池也可以依次具备正极201、第2电解质层、第1电解质层及负极203。这里,第1电解质层所含的固体电解质材料也可以具有比第2电解质层所含的固体电解质材料低的还原电位。由此,能够在不使其还原的情况下使用第2电解质层所含的固体电解质材料。其结果是,能够提高电池1000的充放电效率。例如,当第2电解质层含有第1固体电解质材料时,为了抑制该固体电解质材料的还原分解,第1电解质层也可以含有硫化物固体电解质。由此,能够提高电池1000的充放电效率。第2电解质层也可以含有第1固体电解质材料。由于第1固体电解质材料具有较高的耐氧化性,因而能够实现充放电特性优异的电池。

[0081] 电解质层202也可以只由第2固体电解质材料构成。

[0082] 电解质层202也可以具有1 $\mu\text{m}$ 以上且1000 $\mu\text{m}$ 以下的厚度。当电解质层202具有1 $\mu\text{m}$ 以上的厚度时,正极201及负极203不易发生短路。当电解质层202具有1000 $\mu\text{m}$ 以下的厚度时,

电池1000能以高输出功率工作。

[0083] 第2固体电解质材料的例子为 $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 或 $\text{LiI}$ 。这里, X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。

[0084] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率, 电解质层202也可以具有 $1\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下的厚度。

[0085] 负极203含有可嵌入及脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。该材料例如为负极活性物质205。

[0086] 负极活性物质205的例子为金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物或硅化合物。金属材料可以是单质金属, 或者也可以是合金。金属材料的例子为锂金属或锂合金。碳材料的例子为天然石墨、焦炭、可石墨化碳、碳纤维、球状碳、人造石墨或非晶质碳。从容量密度的观点出发, 负极活性物质的适合的例子为硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0087] 负极活性物质205也可以考虑负极203所含的固体电解质材料的耐还原性来选择。例如, 当负极203含有第1固体电解质材料时, 负极活性物质205也可以是相对于锂可在 $0.27\text{V}$ 以上嵌入及脱嵌锂离子的材料。这样的负极活性物质的例子为钛氧化物、钽金属或钽合金。钛氧化物的例子为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 或 $\text{TiO}_2$ 。通过使用上述的负极活性物质, 能够抑制负极203所含的第1固体电解质材料的还原分解。其结果是, 能够提高电池1000的充放电效率。

[0088] 负极活性物质205的形状并不限定于特定的形状。负极活性物质205也可以是粒子。负极活性物质205也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。当负极活性物质205具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径时, 在负极203中, 负极活性物质205及固体电解质100可良好地分散。由此, 可提高电池1000的充放电特性。当负极活性物质205具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径时, 可提高负极活性物质205内的锂扩散速度。由此, 电池1000能以高输出功率工作。

[0089] 负极活性物质205也可以具有比固体电解质100大的中值粒径。由此, 在负极203中, 负极活性物质205及固体电解质100可良好地分散。

[0090] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率, 在负极203中, 负极活性物质205的体积相对于负极活性物质粒子205的体积及固体电解质100的体积的合计之比也可以为 $0.30$ 以上且 $0.95$ 以下。

[0091] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率, 负极203也可以具有 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下的厚度。

[0092] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也可以以提高离子传导性、化学稳定性及电化学稳定性为目的, 含有第2固体电解质材料。

[0093] 第2固体电解质材料也可以是硫化物固体电解质。

[0094] 硫化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 或 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0095] 当电解质层202含有第1固体电解质材料时, 为了抑制该固体电解质材料的还原分解, 负极203也可以含有硫化物固体电解质。通过用电化学上稳定的硫化物固体电解质被覆负极活性物质, 能够抑制第1固体电解质材料与负极活性物质的接触。其结果是, 能够降低电池1000的内部电阻。

- [0096] 第2固体电解质材料也可以为氧化物固体电解质。
- [0097] 氧化物固体电解质的例子为：
- [0098] (i)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或其元素置换体那样的NASICON型固体电解质、
- [0099] (ii)  $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿型固体电解质、
- [0100] (iii)  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$ 或其元素置换体那样的LISICON型固体电解质、
- [0101] (iv)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或其元素置换体那样的石榴石型固体电解质、或(v)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 或其元素置换体。
- [0102] 如上所述,第2固体电解质材料也可以为卤化物固体电解质。
- [0103] 卤化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}_6$ 或 $\text{LiI}$ 。这里,X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。
- [0104] 卤化物固体电解质的其它例子为用 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ 表示的化合物。这里,满足 $a+mb+3c=6$ 及 $c>0$ 。Me为选自除Li及Y以外的金属元素和半金属元素中的至少1种。Z为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。m表示Me的价数。所谓“半金属元素”为B、Si、Ge、As、Sb及Te。所谓“金属元素”为元素周期表第1族~第12族中所包含的全部元素(但氢除外)及元素周期表第13族~第16族中所包含的全部元素(但B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se除外)。
- [0105] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导性,Me也可以是选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta及Nb中的至少1种。
- [0106] 卤化物固体电解质也可以是 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 或 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ 。
- [0107] 第2固体电解质材料也可以是有有机聚合物固体电解质。
- [0108] 有机聚合物固体电解质的例子为高分子化合物及锂盐的化合物。
- [0109] 高分子化合物也可以具有环氧乙烷结构。具有环氧乙烷结构的高分子化合物由于能够较多地含有锂盐,因而能够更加提高离子导电率。
- [0110] 锂盐的例子为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。也可以单独使用选自它们中的1种锂盐。或者,也可以使用选自它们中的两种以上锂盐的混合物。
- [0111] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种为了容易授受锂离子并提高电池的输出特性,也可以含有非水电解液、凝胶电解质或离子液体。
- [0112] 非水电解液含有非水溶剂及溶解于该非水溶剂中的锂盐。
- [0113] 非水溶剂的例子为环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂或氟溶剂。环状碳酸酯溶剂的例子为碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯。链状碳酸酯溶剂的例子为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯。环状醚溶剂的例子为四氢呋喃、1,4-二噁烷或1,3-二氧杂戊环。链状醚溶剂的例子为1,2-二甲氧基乙烷或1,2-二乙氧基乙烷。环状酯溶剂的例子为 $\gamma$ -丁内酯。链状酯溶剂的例子为乙酸甲酯。氟溶剂的例子为氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸甲乙酯或氟代碳酸二亚甲基酯。可以单独使用选自它们中的1种非水溶剂。或者,也可以使用选自它们中的两种以上的非水溶剂的组合。
- [0114] 锂盐的例子为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。也可以单独使用选自它们中的1种锂盐。或者,也可以使用选自它们中的两种以上锂盐的混合物。锂盐的浓度例如在0.5mol/升以上

且2mol/升以下的范围。

[0115] 作为凝胶电解质,可使用浸渗了非水电解液的聚合物材料。聚合物材料的例子为聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或具有环氧乙烷键的聚合物。

[0116] 离子液体所含的阳离子的例子为:

[0117] (i) 四烷基铵或四烷基磷那样的脂肪族链状季盐类,

[0118] (ii) 吡咯烷鎓类、吗啉鎓类、咪唑啉鎓类、四氢嘧啶鎓类、哌嗪鎓类或哌啶鎓那样的脂肪族环状铵,或

[0119] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0120] 离子液体所含的阴离子的例子为 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 或 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。

[0121] 离子液体也可以含有锂盐。

[0122] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种为了提高粒子彼此的密合性也可以含有粘结剂。

[0123] 粘结剂的例子为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。此外,作为粘结剂也可以使用共聚物。这样的粘结剂的例子为选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸及己二烯中的两种以上的材料的共聚物。作为粘结剂也可以使用选自它们中的两种以上材料的混合物。

[0124] 选自正极201及负极203中的至少一方为了提高电子传导性也可以含有导电助剂。

[0125] 导电助剂的例子为:

[0126] (i) 天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

[0127] (ii) 乙炔黑或科琴碳黑那样的炭黑类、

[0128] (iii) 碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、

[0129] (iv) 氟化碳、

[0130] (v) 铝那样的金属粉末类、

[0131] (vi) 氧化锌或钛酸钾那样的导电性晶须类、

[0132] (vii) 氧化钛那样的导电性金属氧化物、或

[0133] (viii) 聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩那样的导电性高分子化合物。为了低成本化,也可以使用上述(i)或(ii)的导电助剂。

[0134] 第2实施方式的电池的形状的例子为硬币型、圆筒型、方型、片材型、钮扣型、扁平型或层叠型。

[0135] 第2实施方式的电池例如也可以通过准备正极形成用材料、电解质层形成用材料及负极形成用材料,用公知的方法制作依次配置了正极、电解质层及负极的层叠体来制造。

[0136] 实施例

[0137] 以下,参照实施例及比较例对本公开更详细地进行说明。

[0138] <实施例1>

[0139] (固体电解质材料的制作)

[0140] 在具有 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下的露点的氩气氛(以下称为“干燥氩气氛”)中,作为原料粉以达到 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4:\text{AlF}_3=2.8:0.2:0.8$ 的摩尔比的方式准备 $\text{LiF}$ 、 $\text{ZrF}_4$ 及 $\text{AlF}_3$ 。将这些原料粉与直径 $1\text{mm}$ 的球( $25\text{g}$ )一同投入到 $45\text{cc}$ 的行星式球磨机用罐中。在该罐中作为有机溶剂以固体成分比率达到 $50\%$ 的方式滴加 $\gamma$ -丁内酯( $\text{GBL}$ )。这里,所谓固体成分比率,可通过 $\{(\text{投入原料质量})/(\text{投入原料质量}+\text{投入溶剂质量})\}\times 100$ 来算出。采用行星式球磨机按 $12$ 小时、 $500\text{rpm}$ 进行研磨处理。研磨处理后,将球分离而得到料浆。采用电热套(mantle heater),在氮流下,在 $200^{\circ}\text{C}$ 将所得到的料浆干燥 $1$ 小时。通过用研钵将所得到的固体物粉碎,从而得到实施例1的固体电解质材料的粉末。实施例1的固体电解质材料具有用 $\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$ 表示的组成。

[0141] (离子传导率的评价)

[0142] 图2表示评价固体电解质材料的离子传导率所用的加压成形模300的示意图。

[0143] 加压成形模300具备冲头上部301、框模302及冲头下部303。框模302由绝缘性聚碳酸酯形成。冲头上部301及冲头下部303由电子传导性不锈钢形成。

[0144] 采用图2所示的加压成形模300,通过下述方法,评价了实施例1的固体电解质材料的离子传导率。

[0145] 在具有 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下的露点的干燥气氛中,将实施例1的固体电解质材料的粉末填充到加压成形模300的内部中。在加压成形模300的内部,采用冲头上部301及冲头下部303,对实施例1的固体电解质材料施加 $400\text{MPa}$ 的压力。

[0146] 保持施加压力的状态不变,将冲头上部301及冲头下部303连接在搭载有频率响应分析仪的恒电位仪(BioLogic公司,VSP300)上。将冲头上部301连接在工作电极及电位测定用端子上。将冲头下部303连接在对电极及参比电极上。在室温下,通过电化学阻抗测定法测定了固体电解质材料的阻抗。

[0147] 图3是表示实施例1的固体电解质材料的通过阻抗测定所得到的Cole-Cole图的曲线图。

[0148] 图3中,将复数阻抗的相位的绝对值最小的测定点上的阻抗的实数值看作为固体电解质材料的对于离子传导的电阻值。关于该实数值,请参照图3中示出的箭头 $R_{\text{SE}}$ 。采用该电阻值,基于以下的数学式(2),算出了离子传导率。

$$[0149] \quad \sigma = (R_{\text{SE}} \times S/t)^{-1} \quad (2)$$

[0150] 这里, $\sigma$ 表示离子传导率。 $S$ 表示固体电解质材料的与冲头上部301的接触面积。也就是说, $S$ 在图2中与框模302的中空部的截面积相等。 $R_{\text{SE}}$ 表示阻抗测定中的固体电解质材料的电阻值。 $t$ 表示固体电解质材料的厚度。也就是说, $t$ 在图2中表示由固体电解质材料的粉末101形成的层的厚度。

[0151]  $25^{\circ}\text{C}$ 下测定的实施例1的固体电解质材料的离子传导率为 $4.92 \times 10^{-7}\text{S/cm}$ 。

[0152] (比表面积的测定)

[0153] 在比表面积的测定中,采用比表面积/细孔分布测定装置(Microtrack BEL公司制造,BELSORP MINI X)。以下,将采用该装置所得到的比表面积记载为BET比表面积。

[0154] 在具有 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下的露点的大气气氛中,将实施例1的固体电解质材料的粉末(约 $1\text{g}$ )投入到专用的试管中。

- [0155] 作为事前处理,在80℃真空干燥1小时。
- [0156] 从事前处理后的包含试样的试管的重量与试样投入前的试管的重量之差测量了所投入的质量。
- [0157] 采用进行了事前处理的试管,测定了BET比表面积。结果,实施例1的固体电解质材料的比表面积为 $13.03\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0158] (电池的制作)
- [0159] 在干燥氩气氛中,以达到30:70的体积比率的方式准备实施例1的固体电解质材料及作为活性物质的 $\text{LiCoO}_2$ 。在玛瑙研钵中将这些材料混合。这样一来,便得到正极混合物。
- [0160] 在内径为9.5mm的绝缘性筒中,依次层叠 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (57.41mg)、实施例1的固体电解质材料(26mg)、上述的正极混合物(9.1mg)。对所得到的层叠体施加300MPa的压力,形成第1电解质层、第2电解质层及正极。也就是说,由实施例1的固体电解质材料形成的第2电解质层被第1电解质层及正极所夹持。第1电解质层及第2电解质层的厚度分别为 $450\mu\text{m}$ 及 $150\mu\text{m}$ 。
- [0161] 接着,在第1电解质层上层叠金属Li(厚度: $200\mu\text{m}$ )。对所得到的层叠体施加80MPa的压力,从而形成负极。
- [0162] 接着,将由不锈钢形成的集电体安装在正极及负极上,将集电引线安装在该集电体上。
- [0163] 最后,采用绝缘性箍,将绝缘性筒的内部与外部气氛遮断,将该筒内部密封。这样一来,便得到实施例1的电池。
- [0164] (充放电试验)
- [0165] 图4是表示实施例1的电池的初期放电特性的曲线图。通过下述方法测定了初期充放电特性。
- [0166] 将实施例1的电池配置在85℃的恒温槽中。
- [0167] 以 $13.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,将实施例1的电池充电到达到4.2V的电压。该电流密度相当于0.01C速率。
- [0168] 接着,以 $13.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,将实施例1的电池放电到达到2.5V的电压。
- [0169] 充放电试验的结果表明,实施例1的电池具有 $943\mu\text{Ah}$ 的初期放电容量。
- [0170] <实施例2~13>
- [0171] (固体电解质材料的制作)
- [0172] 在实施例2~13中,作为原料粉以达到 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4:\text{AlF}_3=2.8:0.2:0.8$ 的摩尔比的方式准备LiF、 $\text{ZrF}_4$ 及 $\text{AlF}_3$ 。
- [0173] 表1中示出了研磨处理中的溶剂、固体成分比率、球径、球量、处理时间、干燥条件。
- [0174] 除表1所示的条件以外,与实施例1同样地得到了实施例2~13的固体电解质材料。
- [0175] (离子传导率的评价)
- [0176] 实施例2~13的固体电解质材料的离子传导率与实施例1同样进行了测定。表1中示出了测定结果。
- [0177] (比表面积的测定)
- [0178] 采用实施例2~13的固体电解质材料,与实施例1同样地测定了BET比表面积。表1中示出了测定结果。
- [0179] (充放电试验)

[0180] 采用实施例2~13的固体电解质材料,与实施例1同样地得到了实施例2~13的电池。

[0181] 采用实施例2~13的电池,与实施例1同样地进行了充放电试验。其结果是,实施例2~13的电池与实施例1的电池同样,能够良好地进行充电及放电。

[0182] <参考例1>

[0183] 在干燥氩气氛中,作为原料粉以达到 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4:\text{AlF}_3=2.8:0.2:0.8$ 的摩尔比的方式准备 $\text{LiF}$ 、 $\text{ZrF}_4$ 及 $\text{AlF}_3$ 。在研钵中将这原料粉粉碎并混合。将所得到的混合粉与直径5mm的球(25g)一同投入到45cc的行星式球磨用罐中。采用行星式球磨机,按12小时、500rpm进行研磨处理。这样一来,便得到参考例1的固体电解质材料。

[0184] 如上所述,在不使用有机溶剂的情况下,通过干式球磨制作出了参考例1的固体电解质材料。

[0185] 采用参考例1的固体电解质材料,与实施例1同样地测定了离子传导率及比表面积。

[0186] 25°C下测定的离子传导率为 $4.78 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。

[0187] 所测定的比表面积为 $3.14 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0188] <比较例1>

[0189] 作为固体电解质材料使用 $\text{LiBF}_4$ ,与实施例1同样地测定了离子传导率。其结果是,25°C下测定的离子传导率为 $6.67 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ 。

[0190] 作为正极混合物及电解质层所用的固体电解质,采用比较例1的固体电解质材料,除此以外,与实施例1同样地得到了比较例1的电池。

[0191] 采用比较例1的电池,与实施例1同样地进行了充放电试验。

[0192] 比较例1的电池的初期放电容量为 $0.01 \mu\text{Ah}$ 以下。也就是说,比较例1的电池既没有被充电也没有被放电。

[0193]

表1

组成	合成方法	溶剂	固体成分比率 [%]	球径 [mm]	球量 [g]	处理时间 [h]	干燥条件	BET [m <sup>2</sup> /g]	离子传导率 [S/cm]
实施例1	湿式BM	GBL	50	1	25	12	200°C, 1h	13.03	$4.92 \times 10^{-7}$
实施例2	湿式BM	GBL	50	0.5	25	12	200°C, 1h	13.03	$1.90 \times 10^{-7}$
实施例3	湿式BM	GBL	50	3	25	12	200°C, 1h	5.29	$4.29 \times 10^{-7}$
实施例4	湿式BM	GBL	50	2	25	4	200°C, 1h	7.18	$1.38 \times 10^{-7}$
实施例5	湿式BM	GBL	50	3	25	4	200°C, 1h	6.77	$7.33 \times 10^{-8}$
实施例6	湿式BM	GBL	50	1	40	12	200°C, 1h	13.87	$1.77 \times 10^{-7}$
实施例7	湿式BM	GBL	50	1	25	48	200°C, 1h	35.19	$1.80 \times 10^{-7}$
实施例8	湿式BM	GBL	50	3	25	48	200°C, 1h	13.41	$3.43 \times 10^{-7}$
实施例9	湿式BM	碳酸亚丙酯	30	1	25	12	200°C, 1h →230°C, 1h	17.78	$9.33 \times 10^{-9}$
实施例10	湿式BM	乙酸丁酯	25	1	25	12	120°C, 1h →200°C, 1h	14.94	$1.78 \times 10^{-8}$
实施例11	湿式BM	乙醇	30	1	50	12	100°C, 1h	15.52	$7.23 \times 10^{-9}$
实施例12	湿式BM	二甲亚砜	30	1	25	12	190°C, 1h	6.02	$1.35 \times 10^{-7}$
实施例13	湿式BM	四氢化萘	20	1	25	12	210°C, 1h	10.79	$1.08 \times 10^{-8}$
参考例1	干式BM	-	-	5	25	12	-	3.14	$4.78 \times 10^{-7}$
比较例1	-	-	-	-	-	-	-	-	$6.67 \times 10^{-9}$

[0194]

<考察>

[0195]

实施例1 ~ 13的固体电解质材料在室温具有 $7 \times 10^{-9}$  S/cm以上的离子传导性,且具

有 $3.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上的比表面积。另一方面,采用干式球磨制作的参考例1的固体电解质材料的比表面积为 $3.14\text{m}^2/\text{g}$ 的较低的值。

[0196] 实施例1~13的电池都可以在 $85^\circ\text{C}$ 进行充电及放电。另一方面,比较例1的电池既没有被充电也没有被放电。

[0197] 实施例1~13的固体电解质材料由于不含硫,因而没有发生硫化氢。

[0198] 如上所述,本公开的固体电解质材料适合提供具有较高的锂离子传导率、且可良好地充电及放电的电池。

[0199] 产业上的可利用性

[0200] 本公开的固体电解质材料例如可用于全固体锂离子二次电池。

[0201] 符号说明:

[0202] 100 固体电解质

[0203] 101 固体电解质材料的粉末

[0204] 201 正极

[0205] 202 电解质层

[0206] 203 负极

[0207] 204 正极活性物质

[0208] 205 负极活性物质

[0209] 300 加压成形模

[0210] 301 冲头上部

[0211] 302 框模

[0212] 303 冲头下部

[0213] 1000 电池

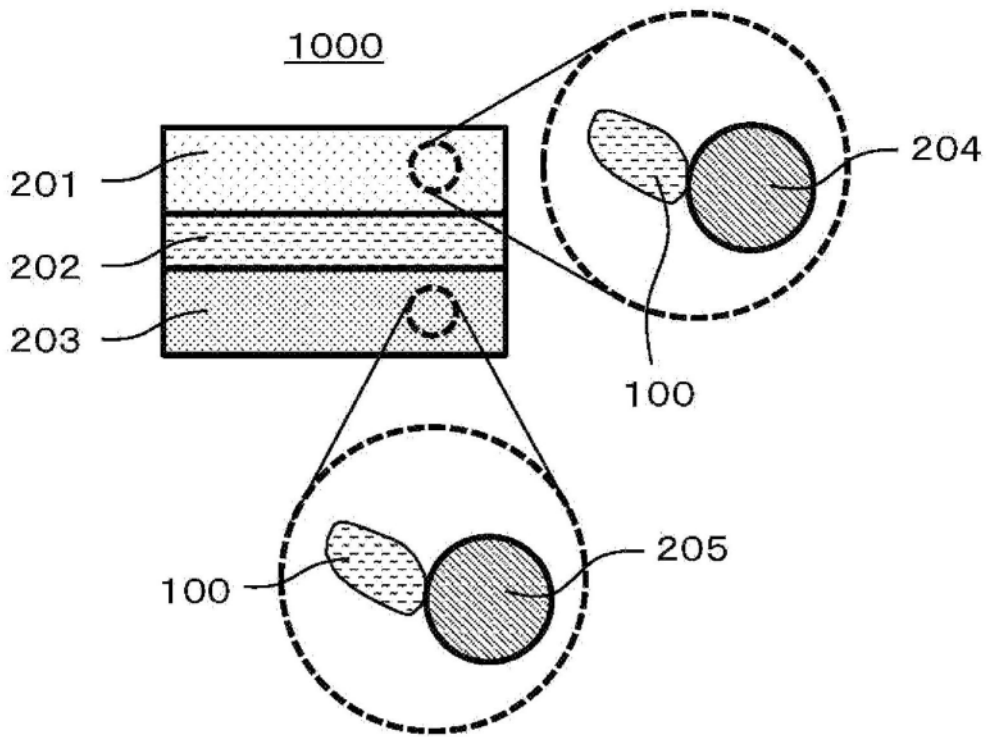


图1

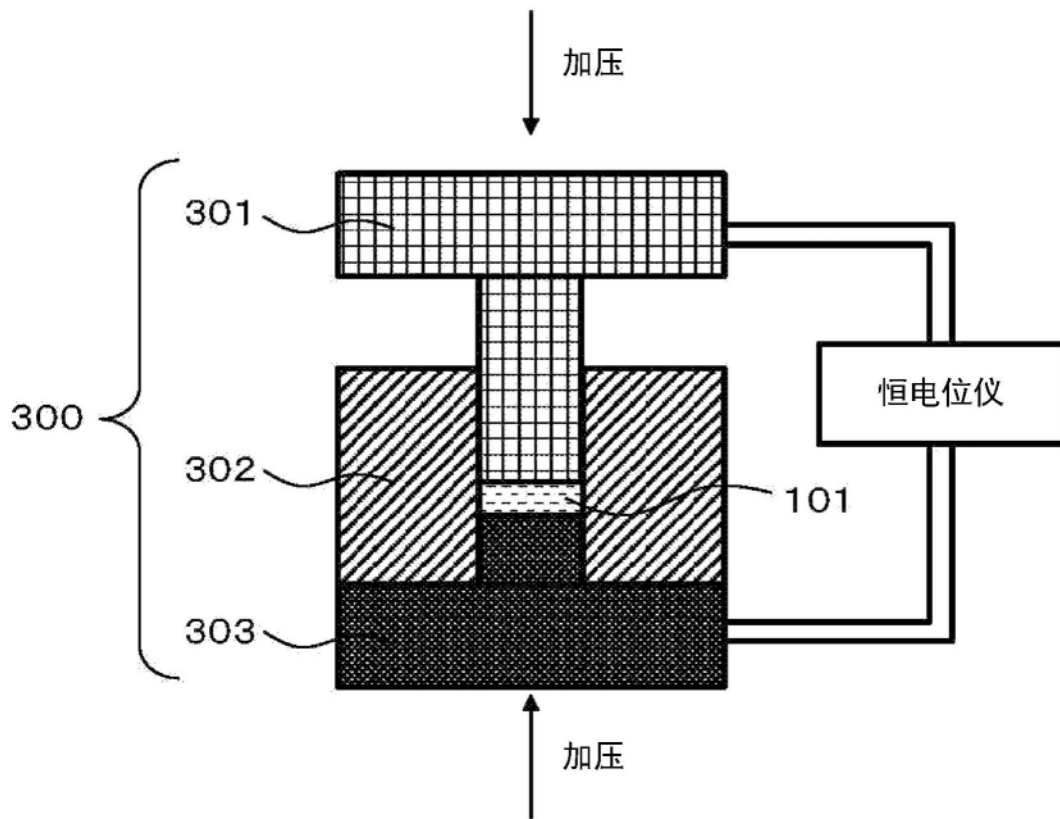


图2

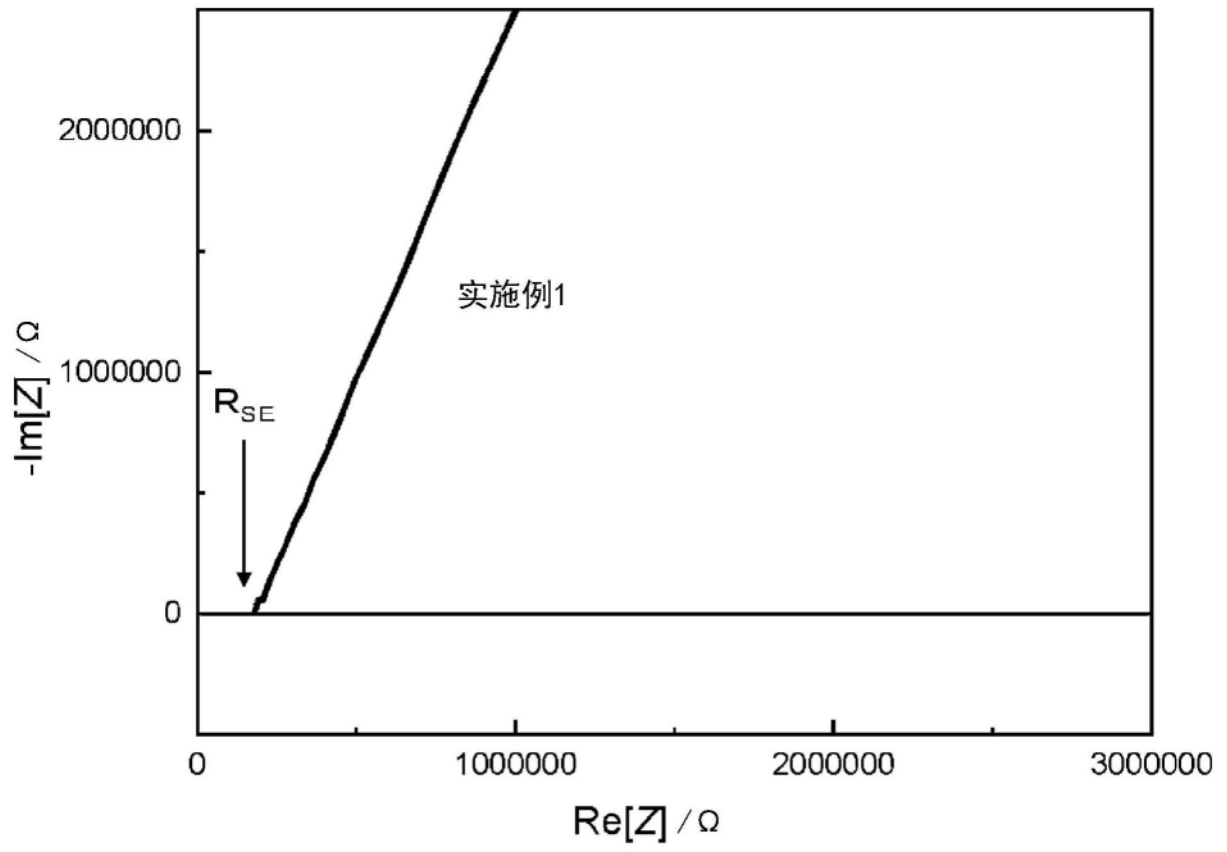


图3

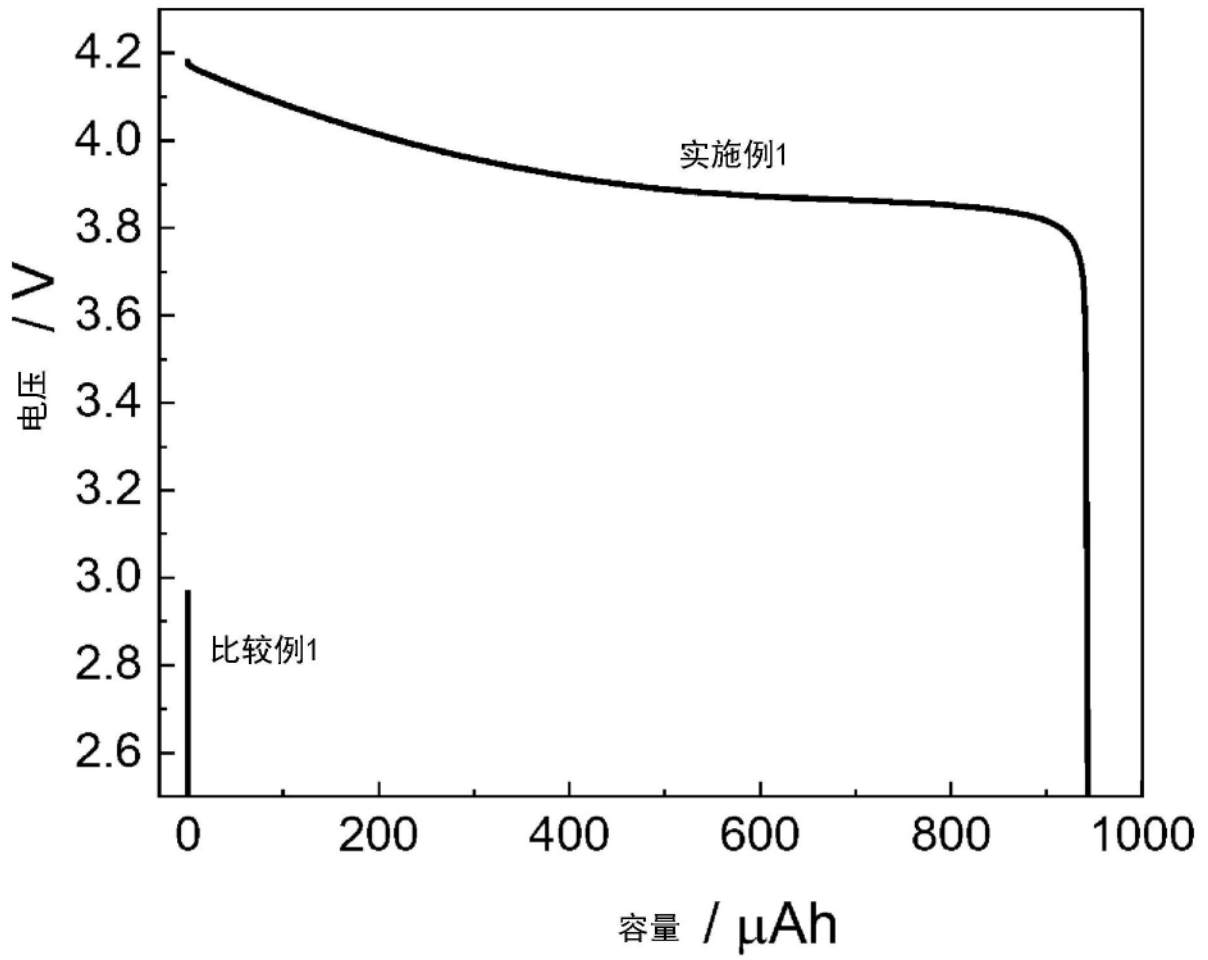


图4