



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117203719 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202280030507.4

(22) 申请日 2022.02.18

(30) 优先权数据

2021-080074 2021.05.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/006556 2022.02.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/239352 JA 2022.11.17

(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 古贺英一

(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)

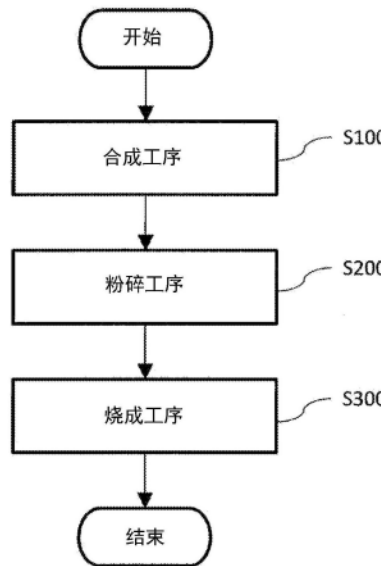
权利要求书2页 说明书20页 附图4页

(54) 发明名称

固体电解质、固体电解质的制造方法及电池

(57) 摘要

本公开的固体电解质含有Li、M及X,在所述固体电解质中,M的含有比例的变异系数为10以下,且X的含有比例的变异系数为15以下。本公开的固体电解质的制造方法包括以下工序:(A)对含有Li、M及X的卤化物进行合成、(B)对所述卤化物进行粉碎、及(C)对所述卤化物进行烧成,依次实施所述(A)、所述(B)及所述(C)。这里,M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。



1. 一种固体电解质,其是含有Li、M及X的固体电解质,其中,
所述M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,
所述X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种;
在所述固体电解质中,
所述M的含有比例的变异系数为10以下,且
所述X的含有比例的变异系数为15以下;
这里,所述固体电解质中的所述M及所述X的含有比例的变异系数按以下方法求出:
对于所述固体电解质,求出所述M的含有比例的平均值 A_M 及标准偏差 σ_M 和所述X的含有比例的平均值 A_X 及标准偏差 σ_X ,
采用所述M的平均值 A_M 及标准偏差 σ_M 求出所述M的含有比例的变异系数,采用所述X的含有比例的平均值 A_X 及标准偏差 σ_X 求出所述X的含有比例的变异系数。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,
在所述固体电解质中,0原子相对于除Li原子以外的全部原子的合计的含有比例的平均值为2.5原子%以下;
这里,0原子相对于除Li原子以外的全部原子的合计的含有比例的平均值按以下方法求出:
关于所述固体电解质,通过设定光斑直径为 $1\mu\text{m}$ 的任意的20个点,对各点通过电子探针显微分析,求出0原子相对于除Li原子以外的全部原子的合计的含有比例,
接着,从所述20个点中的0原子的所述含有比例的结果,求出0原子的所述含有比例的平均值。
3. 根据权利要求1或2所述的固体电解质,其中,
通过电子探针显微分析而求出的所述M的原子的含有比例满足以下的式(1):
$$A_M - 3\sigma_M \leq \text{M的原子的含有比例} \leq A_M + 3\sigma_M \quad (1)$$
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解质,其中,
通过电子探针显微分析而求出的所述X的原子的含有比例满足以下的式(2):
$$A_X - 3\sigma_X \leq \text{X的原子的含有比例} \leq A_X + 3\sigma_X \quad (2)$$
5. 一种固体电解质的制造方法,其中,包括以下工序:
(A) 对含有Li、M及X的卤化物进行合成,
(B) 对所述卤化物进行粉碎,及
(C) 对所述卤化物进行烧成;
所述M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,
所述X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种,
依次实施所述(A)、所述(B)及所述(C)。
6. 根据权利要求5所述的制造方法,其中,在所述(A)中,所述卤化物通过采用机械化学研磨的方法使原料发生反应而进行合成。
7. 根据权利要求5所述的制造方法,其中,在所述(A)中,所述卤化物通过对原料的混合物进行烧成而合成。
8. 根据权利要求5~7中任一项所述的制造方法,其中,
在所述(B)中,所述卤化物以所得到的粉碎物具有1cm以上的平均粒径的方式进行粉

碎,

这里,所述平均粒径是对所述卤化物的粉碎物,将至少存在100个所述卤化物的粒子的大小作为一个视场,通过光学显微镜观察所述粉碎物,在所得到的显微镜图像中从粒径大的粒子开始依次选择50个粒子测定粒径,从所得到的测定值而求出的值。

9.根据权利要求5~8中任一项所述的制造方法,其中,

在所述(C)中,所述卤化物被装入容器中进行烧成,

所述容器以 cm^2 为单位的开口面积与所述卤化物以g为单位的质量的比率为超过0且0.5以下。

10.根据权利要求5~9中任一项所述的制造方法,其中,进一步包括以下工序:

(D)对所述卤化物进行研磨处理。

11.根据权利要求5~10中任一项所述的制造方法,其中,

最终得到的固体电解质的所述(A)中的减少质量D2与从原料总质量开始的减少质量D1的比例P1为90%以上;

这里,所述(A)中的减少质量D2为从所述(A)中的合成前的原料总质量中减去所述(A)中合成后的所述卤化物的质量之差值,

所述比例P1通过 $(D2/D1) \times 100$ 来求出。

12.根据权利要求5~11中任一项所述的制造方法,其中,最终得到的固体电解质的所述(C)中的减少质量D3与从原料总质量开始的减少质量D1的比例P2为10%以下,

这里,所述(C)中的减少质量D3为从所述(B)的粉碎后且所述(C)的烧成前的所述卤化物的质量中减去所述(C)中烧成后的所述卤化物的质量之差值,

所述比例P2可通过 $(D3/D1) \times 100$ 来求出。

13.根据权利要求5~12中任一项所述的制造方法,其中,所述M含有Y。

14.根据权利要求5~13中任一项所述的制造方法,其中,所述X含有选自Cl及Br中的至少1种。

15.一种电池,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1~4中任一项所述的固体电解质。

固体电解质、固体电解质的制造方法及电池

技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解质、固体电解质的制造方法及电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中,公开了包含烧成工序的卤化物的制造方法。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2020/136951号

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本公开的目的在于,提供一种适合提高离子传导率的固体电解质。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开提供一种固体电解质,其是含有Li、M及X的固体电解质,其中,

[0010] 所述M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,

[0011] 所述X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种,

[0012] 在所述固体电解质中,

[0013] 所述M的含有比例的变异系数(coefficient of variation)为10以下,且

[0014] 所述X的含有比例的变异系数为15以下;

[0015] 这里,所述固体电解质中的所述M及所述X的含有比例的变异系数按以下方法求出:

[0016] 对于所述固体电解质,求出所述M的含有比例的平均值 A_M 及标准偏差 σ_M 和所述X的含有比例的平均值 A_X 及标准偏差 σ_X ,

[0017] 采用所述M的平均值 A_M 及标准偏差 σ_M 求出所述M的含有比例的变异系数,采用所述X的含有比例的平均值 A_X 及标准偏差 σ_X 求出所述X的含有比例的变异系数。

[0018] 发明效果

[0019] 本公开提供一种适合提高离子传导率的固体电解质。

附图说明

[0020] 图1是表示第2实施方式涉及的固体电解质的制造方法的流程图。

[0021] 图2是表示第3实施方式涉及的固体电解质的制造方法的流程图。

[0022] 图3是表示第4实施方式涉及的固体电解质的制造方法的流程图。

[0023] 图4表示第5实施方式涉及的电池1000的剖视图。

具体实施方式

[0024] 以下,参照附图对本公开的实施方案进行说明。本公开并不限于以下的实施方

式。再者,以下说明的实施方式都是表示所概括的或具体的例子的实施方式。以下的实施方式中所示的数值、形状、材料、构成要素及构成要素的配置位置等只是一个例子,并不是限定本公开的主旨。

[0025] (第1实施方式)

[0026] 第1实施方式涉及的固体电解质含有Li、M及X。M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种。X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。在第1实施方式涉及的固体电解质中,M的含有比例的变异系数为10以下,且X的含有比例的变异系数为15以下。

[0027] 第1实施方式涉及的固体电解质中的M及X的含有比例的变异系数按以下方法求出:

[0028] 对于固体电解质,求出M的含有比例的平均值 A_M 及标准偏差 σ_M 和X的含有比例的平均值 A_X 及标准偏差 σ_X 。

[0029] 采用M的平均值 A_M 及标准偏差 σ_M 求出M的含有比例的变异系数,采用X的含有比例的平均值 A_X 及标准偏差 σ_X 求出X的含有比例的变异系数。

[0030] 按 σ_M/A_M 求出M的含有比例的变异系数,按 σ_X/A_X 求出X的含有比例的变异系数。

[0031] 这里,所谓M的含有比例的变异系数,是指第1实施方式涉及的固体电解质中作为M含有的元素的合计的变异系数。也就是说,固体电解质中的M的含有比例、M的含有比例的平均值 A_M 及M的含有比例的标准偏差 σ_M 是固体电解质作为M含有的元素的合计的含有比例、其含有比例的平均值及标准偏差。

[0032] 此外,所谓卤族元素(F、Cl、Br及I)即X的含有比例的变异系数,是指第1实施方式涉及的固体电解质所含的卤族元素合计的变异系数。也就是说,固体电解质中的X的含有比例、X的含有比例的平均值 A_X 及X的含有比例的标准偏差 σ_X 是固体电解质所含的卤族元素合计的含有比例、其含有比例的平均值及标准偏差。

[0033] 第1实施方式涉及的固体电解质中的M及X的原子的含有比例例如也可以通过设定光斑直径(spot diameter)为 $1\mu\text{m}$ 的任意的20个点,对各点进行电子探针显微分析(EPMA)来求出。

[0034] 第1实施方式涉及的固体电解质是含有卤族元素X的固体电解质。以下,在本说明书中,有时将含有卤族元素的固体电解质记载为卤化物固体电解质。第1实施方式涉及的固体电解质是将M及X的含有比例的变异系数降低至上述范围的卤化物固体电解质。也就是说,第1实施方式涉及的固体电解质是抑制了组成变动的均质的卤化物固体电解质。所以,第1实施方式涉及的固体电解质能够具有提高的离子传导率。

[0035] M的含有比例的变异系数例如也可以为5以下,也可以为4以下。通过将M的含有比例的变异系数抑制在上述的较小的范围内,第1实施方式涉及的固体电解质能够具有进一步提高的离子传导率。

[0036] 在第1实施方式涉及的固体电解质中,0原子相对于除Li原子以外的全部原子的合计的含有比例的平均值也可以为2.5原子%(at.%)以下,也可以为2.0原子%以下,也可以为1.5原子%以下,还可以为1.0原子%以下。

[0037] 在第1实施方式涉及的固体电解质中,M的含有比例的变异系数也可以小于X的含有比例的变异系数。作为M含有的元素对固体电解质的特性及性质的影响较大。所以,通过抑制M的含有比例的变动,可得到更适合提高离子传导率的固体电解质。

[0038] O原子相对于除Li原子以外的全部原子的合计的含有比例的平均值例如按以下方法求出：

[0039] 对于固体电解质，设定光斑直径为 $1\mu\text{m}$ 的任意的20个点，对各点通过EPMA求出O原子相对于除Li原子以外的全部原子的合计的含有比例。

[0040] 接着，从20个点中的O原子的含有比例的结果，求出O原子的含有比例的平均值。

[0041] 通过将O原子的含有比例的平均值抑制在上述的较低的范围，第1实施方式涉及的固体电解质能够具有进一步提高的离子传导率。

[0042] 在第1实施方式涉及的固体电解质中，通过EPMA而求出的M的原子的含有比例也可以满足以下的式(1)。再者，在以下的式(1)中， A_M 及 σ_M 分别是上述的M的含有比例的平均值及标准偏差。

$$[0043] \quad A_M - 3\sigma_M \leq M \text{ 的 原 子 的 含 有 比 例 } \leq A_M + 3\sigma_M \quad (1)$$

[0044] 第1实施方式涉及的固体电解质通过满足上述式(1)，可抑制发生变色。

[0045] 在第1实施方式涉及的固体电解质中，通过EPMA而求出的X的原子的含有比例也可以满足以下的式(2)。再者，在以下的式(2)中， A_X 及 σ_X 分别是上述的X的含有比例的平均值及标准偏差。

$$[0046] \quad A_X - 3\sigma_X \leq X \text{ 的 原 子 的 含 有 比 例 } \leq A_X + 3\sigma_X \quad (2)$$

[0047] 第1实施方式涉及的固体电解质通过满足上述式(2)，可抑制发生变色。

[0048] (第2实施方式)

[0049] 如[背景技术]一栏中所记载的那样，专利文献1中公开了包含烧成工序的卤化物的制造方法。例如，为了合成 Li_3YCl_6 ，在不活泼气氛下对由原料即LiCl和 YCl_3 所合成的混合材料进行烧成。在这样的制造方法中，材料内的组成变得不均匀，有时产生得不到高的离子传导率的部分。而且，在将这样的卤化物例如用于电池时，如果流过快速充放电等的大电流，则电流集中在离子传导率高的地方，容易招致材料劣化，从而难以长时间使用。

[0050] 本发明人对于用上述那样的以往方法制造的卤化物固体电解质，着眼于构成卤化物固体电解质的各构成成分在所期望组成的周边具有变动(即偏差)，不是完全的均质体。认为通过将这样的组成变动抑制在较小的水平，能够提高离子传导率，而且还能够抑制不作为目的的多余的析出相的生成，从而对抑制固体电解质的组成变动的方法进行了研究。由此，本发明人得到了以下的第2实施方式涉及的制造方法那样的本公开的制造方法。本公开的制造方法是能够抑制微细组织水平的组成变动的制造方法，能够制造显示较高的离子传导率且组成均质化的固体电解质。

[0051] 以下，对第2实施方式涉及的固体电解质的制造方法进行说明。

[0052] 第2实施方式涉及的固体电解质的制造方法包括：

[0053] (A) 对含有Li、M及X的卤化物进行合成的工序，

[0054] (B) 对上述卤化物进行粉碎的工序，

[0055] (C) 对上述卤化物进行烧成的工序。M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种，X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。依次实施上述(A)、上述(B)及上述(C)。

[0056] 根据第2实施方式涉及的制造方法，可得到卤化物固体电解质。

[0057] 在第2实施方式涉及的制造方法中，在上述(A)中合成了卤化物后，对该卤化物进一步实施上述(B)的粉碎及上述(C)的烧成。根据这样的方法，可得到抑制了组成变动的卤

化物固体电解质、例如第1实施方式涉及的卤化物固体电解质那样的M及X的含有比例的变异系数被降低的卤化物固体电解质。这样一来,根据第2实施方式涉及的制造方法,通过抑制组成变动,可得到均质的卤化物固体电解质。所以,通过第2实施方式涉及的制造方法而得到的卤化物固体电解质能够具有提高的离子传导率。

[0058] 以下,将上述(A)记载为“合成工序”,将上述(B)记载为“粉碎工序”及将上述(C)记载为“烧成工序”。

[0059] 图1是表示第2实施方式涉及的固体电解质的制造方法的流程图。如图1所示,第2实施方式涉及的制造方法包含合成工序S100、粉碎工序S200及烧成工序S300。

[0060] (合成工序S100)

[0061] 在合成工序S100中,对含有Li、M及X的卤化物进行合成。例如,混合卤化物的原料即起始原料,使起始原料相互发生反应。

[0062] 通过使起始原料发生反应而合成卤化物的方法也可以是热处理(例如烧成)。或者,也可以以机械化学的方式(即采用机械化学研磨的方法)使起始原料发生反应。例如,采用利用了行星式球磨机或普通的罐磨机的球磨机等,在粉碎工艺等的冲击作用下,也可以合成卤化物。根据这些方法,能够合成均质的卤化物。

[0063] 起始原料的例子为LiX、含有M的氧化物、或铵化合物。LiX例如为LiCl、LiBr或LiI。铵化合物例如为 NH_4X 。 NH_4X 例如为 NH_4Cl 。含有M的氧化物例如为 Y_2O_3 。卤化物的前体化合物也可以作为起始原料使用。

[0064] M也可以含有Y。M也可以是Y。由此,卤化物具有较高的离子传导率。

[0065] X也可以含有选自Cl及Br中的至少1种。由此,卤化物具有较高的离子传导率。

[0066] 在合成工序S100中,也可以合成只由Li、M及X构成的卤化物。这样的卤化物可具有较高的离子传导率。

[0067] 起始原料也可以是粉体。起始原料的粉体的平均粒径例如也可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0068] 起始原料只要能够均匀混合、且能够合成卤化物即可。

[0069] 合成工序S100中所得到的卤化物例如为由熔融体、烧结体或者粉体粘着而成的块状凝固体。

[0070] 当通过烧成来合成卤化物时,例如,在氧化铝制耐热性容器(即匣钵)中,装入均匀地混合了起始原料的混合材料(例如混合粉),在不活泼气体气氛中采用烧成炉进行烧成。不活泼气氛的例子为氩或氮。例如,也可以在烧成过程中一边向炉内流通氮,一边排出反应气体,在 300°C 以上且 600°C 以下,在气氛炉中烧成1小时以上且20小时以下。反应气体例如包括水分、氯、铵、氯化氢等。这样一来,通过向烧成炉内导入不活泼气体并将其排出,能够防止在炉内即反应后的卤化物中残留不需要的反应气体成分等。当向炉内导入不活泼气体时,最好使不活泼气体不要直接碰到装有起始原料的匣钵。例如,也可以在气体导入口与匣钵之间,放置比气体导入口大的板。板的厚度只要是不会因气体的流通或操作而损坏的厚度即可。例如,以立起氧化铝板等板的程度而使其部分地遮蔽。这样一来,通过遮蔽气体导入口与匣钵之间,在气体沿着遮蔽板环绕后与匣钵接触。其结果是,能够通过气体抑制匣钵内的温度分布的不均匀化。由此,能够抑制起始原料的合成反应的进行状态的分布的不均匀化。

[0071] 最好将气体导入口设置在炉的底侧,将排气口设在上侧(例如炉顶侧或侧壁的上侧)。由此,通过形成从下往上的炉内对流流动,能够将反应气体顺利地排出至炉外。因此,能够降低不需要的残留成分。

[0072] 也可以在将导入气体加温后导入炉内。由此,能够抑制匣钵内的温度分布的不均匀化。其结果是,能够使初始物质的反应分布均质化,从而得到更均质的卤化物。

[0073] 烧成温度只要是可生成卤化物的温度即可。当以卤化物的熔点以上的温度进行烧成时,熔融的状态与固体相比,因其流动性而促进组成扩散,从而能够得到均质的块体。

[0074] 烧成温度也可以为350℃以上且600℃以下。烧成时间也可以为1小时以上且20小时以下。合成所需的温度、时间及反应气体的排出时间能够适宜决定。

[0075] 作为烧成炉,能够使用公知的气氛的烧成炉。

[0076] 为了除去匣钵内纵深处的粉体粒子间的大气及水分,完全置换为不活泼气体,只要在真空置换后使不活泼气体流通即可。由此,能够降低大气中的成分及水分等的影响。真空置换也可以反复进行。通过在烧成前,预先与烧成同样地用不活泼气体对匣钵进行热处理,也可以除去匣钵上的吸附氧及水分。由此,能够稳定地合成卤化物。

[0077] 匣钵内的温度分布最好在通常所用的烧成炉的温度分布范围,例如在30℃以内。再者,所谓匣钵内的温度分布,是指匣钵内的最高温度与最低温度之差。

[0078] 当在卤化物的熔融温度以上烧成原料时,作为所用的匣钵,例如适合采用不具有通气性的致密质的氧化铝制耐热性容器。例如,最好是通常所用的SSA-H(纯度95%、密度3.9g/cm³、吸水率0.5%以下)以上的等级。由此,能够以熔融成分不向匣钵壁面浸渗的方式合成卤化物。此外,这样的等级的匣钵的热传导较高,大约为20W/m·k。因此,可抑制匣钵内的温度分布的不均匀化。此外,当采用这样的匣钵时,不易产生所合成的卤化物与匣钵的反应,能够容易从匣钵上剥离以熔融的块体的状态合成的卤化物。因此,能够抑制损耗,回收卤化物的块体。

[0079] 匣钵的材质并不局限于氧化铝。例如,只要是与氧化铝同等以上的高热传导的耐火材料、且是难与卤化物反应的材料即可。这样一来,通过在匣钵中使用高热传导耐火材料,能够抑制匣钵内的温度分布的不均匀化而合成卤化物。上述以外的匣钵的例子为氧化铝的SSA-S、SSA-T或SSA-995等级或热导率大约为17W/m·k的SiC那样的高热传导性的耐火材料。从改善温度分布以及升温及降温过程中的随动性的观点出发,优选匣钵的热容量较小。例如,优选匣钵比要合成的卤化物的质量更轻。

[0080] 如上所述,在合成工序S100中,也可以以机械化学的方式使起始原料发生反应。例如,将起始原料与氧化锆球等粉碎介质一同装入行星式球磨机或罐磨机中,进行粉碎处理。通过来自粉碎介质的反复的冲击作用,反应得以进行而合成卤化物。由于在封闭空间内进行合成,所以组成也不会蒸发,能够全部回收所收纳的原料,因此容易得到投料组成的产物。

[0081] 粉碎介质适合使用耐磨损性优异的公知的局部稳定化氧化锆。通过采用局部稳定化氧化锆作为粉碎介质,能够相对地降低由磨损带来的杂质混入。为了强化粉碎性(例如合成速率),球磨机的内壁也可以设定为与氧化锆等硬质粉碎介质相同的材质。球磨机的内壁的形状既可以是圆筒,也可以是矩形那样的多边形的筒状。在球磨机的内壁为多边形的筒状时,可强化粉碎性,加快合成速率。

[0082] 例如,以按研磨容器的体积比率计达到10~60%的方式将粉碎介质装入研磨容器内,用不活泼气体将研磨容器密封,通过使研磨容器旋转进行搅拌。

[0083] 粉碎介质例如也可以使用直径2mm以上且30mm以下的球状介质。为了调整粉碎性(例如合成速率),也可以选择粉碎介质的尺寸。

[0084] 合成时间例如也可以为1小时以上且80小时以下。一般来讲,合成时间为10~20小时。在大量生产时,鉴于量产性,也可以设定粉碎条件。

[0085] 为了缩短反应时间,也可以从外部对球磨机进行加温,使反应活性化。由此,能够提高量产性。

[0086] 只要是机械化学活性高的材料系,即使单凭研钵和研棒的剪切应力也可进行合成。在这样的情况下,也可以通过自动研钵(例如擂溃机)或手工操作进行合成。通过对研钵进行加温来加速进行合成,或通过控制反应温度,也可以使合成状态稳定化。例如,实验中通过将研钵放置在加热板上,能够进行混合作业。

[0087] 将最终得到的固体电解质的质量减少率设定为100%时,合成工序S100中的反应率最好为90%以上。也就是说,最终得到的固体电解质的合成工序S100中的减少质量D2与从原料总质量开始的减少质量D1之比例P1也可以为90%以上。这里,合成工序S100中的减少质量D2为从合成工序S100中的合成前的原料的总质量中减去合成工序S100中合成的卤化物的质量之差值。此外,比例P1可通过 $(D2/D1) \times 100$ 来求出。由此,能够在合成工序S100中除去不需要的副反应物的90%以上。再者,在合成工序S100中合成的卤化物的质量中,有时也包含因未合成而残留的原料的质量。另外,在后续的烧成工序S300中,通过使卤化物的组成变动扩散而能够更加均质化。也就是说,通过在烧成工序S300中卤化物相互移动,使具有偏离目标组成的组成的卤化物扩散,可使全体组成均质化。因此,可得到具有更高的离子传导率的固体电解质。

[0088] (粉碎工序S200)

[0089] 在粉碎工序S200中,对卤化物进行粉碎。粉碎工序S200在合成工序S100之后实施。

[0090] 粉碎工序S200例如是对合成工序S100中所得到的卤化物的固体物进行粗粉碎的工艺。

[0091] 在粉碎工序S200中,也可以以具有1cm以上的平均粒径的方式对卤化物进行粉碎。由此,微粉碎化不会对晶体质量造成损伤,此外,可得到抑制了粉碎工序中的杂质混入的块状粉碎物。此外,这样的块状粉碎物与微粉碎粉相比表面积小。因此,可抑制操作或保管时的由水分导致的特性劣化。由此,可得到具有较高的离子传导率的固体电解质。这里,卤化物的平均粒径是就卤化物的粉碎物,将至少存在100个卤化物的粒子的大小作为一个视场,通过光学显微镜观察粉碎物,在所得到的显微镜图像中从粒径大的粒子开始依次选择50个粒子测定粒径,从所得到的测定值求出的值。

[0092] 在粉碎工序S200中,也可以以形成平均粒径为3cm左右的块体的方式对卤化物进行粗粉碎。通过粗粉碎时的崩裂(chipping),也发生1cm以下的细粒子,但最好不进行微粉碎化处理。所谓微粉碎化处理,例如是所谓使用粉碎介质(例如氧化锆球)的微粉碎处理。所以,通过粉碎工序S200,可得到卤化物的大块状(例如平均粒径为1cm以上)的粉碎物。

[0093] 作为粉碎方法的例子,在粉碎物为少量时,也可以采用锤子或凿子等将在匣钵内的底部熔融固化的卤化物破碎。在为量产那样的大量处理时,也可以使用锤式破碎机等粗

粉碎机。只要通过粉碎工序S200,将卤化物的大部分形成例如具有1~3cm的粒径的块体即可。如上所述,如果通过进行微粉碎处理而形成微细的粒子,则如人们所熟知的那样,在粉碎或冲撞能的作用下,对粒子表层的晶体质量造成损伤,大多招致离子传导率下降。此外,通过微粉化而增大的粒子表面在为卤化物时,带来与水分的反应面积增加,因此微量水分的影响容易明显化,容易招致离子传导率下降。这些离子传导率的下降即使通过退火处理等后处理大多也不能使其恢复。特别是,在作为全固体电池常用的压粉体的形态中,粒子表层的影响容易明显化。另一方面,如果是通过本工序得到的那样的被粗粉碎的块体,则不仅能够抑制晶体质量的劣化,而且还能够抑制在工序间(例如粉碎工序~烧成工序)的操作或保管过程中产生的特性劣化。此外,例如通过不进行微粉碎化,能够避免来自氧化锆球那样的粉碎介质的杂质的混入。

[0094] 通过崩裂而发生的微细粒子例如也可以通过筛网将其除去。由此,能够简单地将微细的粉体粒子除去。例如通过筛分而除去微细的粉体粒子,能够提高最终得到的固体电解质的特性。

[0095] 通过粗粉碎而得到的卤化物的块体有时表层侧因所期望的卤化物以外的析出物而发生变色(例如黑色)。例如在烧成过程中熔融时,因未熔融的杂质(氧化物或别的组成物)以软钎料淤泥状在熔融表面以膜状悬浮析出,或因烧成过程的反应气体或蒸发成分在冷却过程中降落,异物成分发生凝固。这样的异物成分由于离子传导率低,因而优选抑制其生成或将其除去。例如,通过采用细长的圆筒形的匣钵,减小析出的开口面积,能够减小卤化物露出的面积,从而降低析出相对表面的影响。例如,根据本发明人的研究,例如当是真比重为 $2.0 \sim 2.5 \text{g/cm}^3$ 左右的卤化物时,通过使容器(例如匣钵)的开口面积(单位为 cm^2)与卤化物的质量(单位为g)的比率例如为0.5以下,能够降低表层的析出相的影响。通过将这样的匣钵中的投料质量条件用于合成工序及烧成工序,能够减小异物层。此外,只要为块体,就能够通过研磨只除去异物层。研磨不只是研磨表层,也可以研磨与匣钵的接触面。

[0096] 这样一来,通过抑制或除去块体的异物,能够得到更均质的固体电解质,能够得到较高的离子传导率。

[0097] (烧成工序S300)

[0098] 在烧成工序S300中,对卤化物进行烧成。烧成工序S300在粉碎工序S200后实施。

[0099] 与合成工序S100中说明过的烧成的情况同样,例如将粗粉碎后的卤化物装在致密质的氧化铝制容器中。此时,所装的块体的方向性(例如表里)优选是随机的。使合成工序S100中产生的表里的组成差随机化,进而在烧成工序S300中通过扩散、熔融而使均质化发展。匣钵和装入匣钵中的卤化物的块体与合成工序S100的烧成同样,最好以容器(例如匣钵)的开口面积 S (单位为 cm^2)与卤化物的质量 W (单位为g)的比率(S/W)例如为0.5以下的方式进行烧成。例如,在上述的细长的匣钵(SSA-H氧化铝材质、 $\phi 90\text{mm}$ 、高150mm)中,装入250g的卤化物。在此种情况下,为 $S/W=0.26$ 。卤化物的各种真比重大致为 $2.0 \sim 2.5 \text{g/cm}^3$,但只要按 S/W 的值为0.5以下这样的范围进行烧成,就能够抑制表层的异物层。

[0100] 烧成例如在不活泼气体气氛中进行。

[0101] 烧成温度例如为300以上且600℃以下。

[0102] 烧成时间例如为1小时以上且20小时以下。

[0103] 关于烧成工序S300中的烧成,能够使用通常气氛的烧成炉。不活泼气体如合成工

序S100中说明过的那样,为了不使气体直接碰到匣钵的壁面,最好向炉内间接地、从炉底朝上侧经由遮蔽板环绕地导入气体。由此,能够使合成工序S100中因未合成而残留的原料、且烧成工序前的卤化物所含的原料在烧成工序S300中均质地产生合成反应,例如能够防止不需要的反应气体成分通过冷却而固体化的残渣残留在固体电解质中。

[0104] 匣钵内的温度分布如合成工序S100中说明过的那样,例如也可以是普通烧成炉的分布范围,例如在30°C以内。

[0105] 根据第2实施方式涉及的制造方法,能够在不使用特殊的烧成炉或不进行严格的烧成温度控制的情况下,得到均质的固体电解质。通过这样的量产性优异的工艺,能够合成具有较高的离子传导率的卤化物固体电解质。

[0106] 关于匣钵内的温度分布,例如,通过在测定部位上载置热电偶,采用记录器通过烧成过程进行监视,能够测定实际合成时的温度分布。

[0107] 烧成工序S300中的烧成温度也可以高于合成工序S100中的烧成温度。通过以这样的温度进行加热,使卤化物熔融而使块体相互的扩散性提高,因此能够实现充分的均质化。例如,烧成工序S300中的烧成过程的最高温度也可以比合成工序S100中的烧成过程的最高温度高5°C以上。由此,通过合成工序S100所得到的块体容易再熔融,因此通过促进块体相互间等在匣钵内的长距离扩散,可得到更均质的卤化物固体电解质。

[0108] 将最终得到的固体电解质的质量减少率设定为100%时,烧成工序S300中的反应率也可以为10%以下。也就是说,最终得到的固体电解质的烧成工序S300中的减少质量D3与从原料总质量开始的减少质量D1的比例P2也可以为10%以下。这里,烧成工序S300中的减少质量D3是从粉碎工序S200的粉碎后且烧成工序S300的烧成前的卤化物的质量减去烧成工序S300中烧成后的卤化物的质量之差值。此外,比例P2可通过 $(D3/D1) \times 100$ 来求出。由此,形成在实施合成工序S100及粉碎工序S200后,除去了不需要的副反应物的状态,通过烧成工序S300可得到均质且具有较高的离子传导率的固体电解质。再者,在烧成工序S300中所得到的卤化物的质量中,有时也包含因未合成而残留的原料的质量。

[0109] 烧成工序S300中能够使用的匣钵与合成工序S100中说明的匣钵相同。在合成工序S100和烧成工序S300中,既可以使用相同的匣钵,也可以使用相互不同的匣钵。

[0110] 匣钵也可以是细长的形状。匣钵也可以是圆筒形。也可以对匣钵的内壁设定R(圆弧)。这样的匣钵的回收性和剥离性优异。在将粉碎工序S200中粗粉碎的块体装入例如细长的匣钵内进行烧成时,形成所装入的卤化物被匣钵外壁(侧壁和底)相接地围住,但只有匣钵开口部朝大气露出的状态。这样一来,通过使用上述的匣钵形状,可以减小露出面积。由此,能够抑制卤化物的熔融体表层(即曝露于大气中的面)上生成的软钎料淤泥状的膜。再者,所谓生成的软钎料淤泥状的膜,为未熔融而在表层以膜状生成的杂质或析出相。如上所述,例如,容器的开口面积S(单位为 cm^2)与卤化物的质量W(单位为g)的比率最好满足 $S/W \leq 0.5 (\text{cm}^2/\text{g})$ 。由此,可得到均质且抑制了多余的析出相的卤化物固体电解质。

[0111] 在第2实施方式涉及的制造方法中,通过合成工序S100大部分卤化物已经完成一次合成。所以,在烧成工序S300中,反应气体的发生几乎没有除去残渣或反应残余成分。因此,采用不易漏气那样的开口面积小的形态的容器也可以进行大量烧成。即使是这样的烧成,也能够量产地产生均质的合成反应。

[0112] 烧成工序S300所用的匣钵如合成工序S100中说明过的那样,适合采用熔融体不浸

渗的致密质的氧化铝制的细长形状的耐热性容器。通过采用这样的匣钵,不仅可抑制表层析出层,而且冷却时的熔融体伴随着体积收缩而剥离,变得容易从匣钵分离并回收。例如,能以99%以上的回收率得到卤化物固体电解质。

[0113] 匣钵形状的圆筒形以外的例子有棱柱状或葫芦状。作为匣钵的材质,除氧化铝以外,还可采用SiC等那样的致密质的、具有耐热性、且热容量小的材质。

[0114] (第3实施方式)

[0115] 以下,对第3实施方式涉及的制造方法进行说明。可将第2实施方式中已说明的事项予以省略。

[0116] 图2是表示第3实施方式涉及的固体电解质的制造方法的流程图。

[0117] 在第3实施方式涉及的制造方法中,除第2实施方式涉及的制造方法以外,进一步包含第2粉碎工序S400及第2烧成工序S500。第2粉碎工序S400在烧成工序S300后实施。第2烧成工序S500在第2粉碎工序S400后实施。

[0118] 根据第3实施方式涉及的制造方法,与第2实施方式涉及的制造方法同样,可得到第1实施方式涉及的卤化物固体电解质那样的M及X的含有比例的变异系数被降低的卤化物固体电解质。这样一来,根据第3实施方式涉及的制造方法,与第2实施方式涉及的制造方法同样,通过抑制组成变动,可得到均质的卤化物固体电解质。在第3实施方式涉及的制造方法中,由于除第2实施方式涉及的制造方法以外,进一步实施粉碎工序及烧成工序,所以能够得到进一步抑制了组成变动的固体电解质。所以,根据第3实施方式涉及的制造方法,能够进一步提高所得到的固体电解质的离子传导率。

[0119] 第2粉碎工序S400与粉碎工序S200同样,为进行粗粉碎的工序。第2烧成工序S500与烧成工序S300同样,为进行烧成的工序。

[0120] 第2烧成工序S500中的烧成温度优选比烧成工序S300中的烧成温度高5℃以上。由此,能够使烧成工序S300中所得到的熔融块体再次熔融,能够进一步促进均质化。

[0121] (第4实施方式)

[0122] 以下,对第4实施方式涉及的制造方法进行说明。可将第2实施方式中已说明的事项予以省略。

[0123] 第4实施方式涉及的制造方法除第2实施方式涉及的制造方法以外,进一步包含(D)对卤化物进行研磨处理的工序。以下,将上述(D)记载为“研磨工序”。

[0124] 图3是表示第4实施方式涉及的固体电解质的制造方法的流程图。在图3所示的制造方法中,研磨工序S600在烧成工序S300后实施。

[0125] 根据第4实施方式涉及的制造方法,与第2实施方式涉及的制造方法同样,可得到第1实施方式涉及的卤化物固体电解质那样的M及X的含有比例的变异系数被降低的卤化物固体电解质。这样一来,根据第4实施方式涉及的制造方法,与第2实施方式涉及的制造方法同样,通过抑制组成变动,可得到均质的卤化物固体电解质。在第4实施方式涉及的制造方法中,由于除第2实施方式涉及的制造方法以外,还实施研磨工序S600,所以能够得到进一步抑制了组成变动的固体电解质。所以,根据第4实施方式涉及的制造方法,能够进一步提高所得到的固体电解质的离子传导率。

[0126] 在研磨工序S600中,对所合成的卤化物固体电解质的块体进行研磨处理。由此,例如,即使在块体的表层存在软钎料淤泥状的杂质膜或反应残渣时,也可将其除去。

[0127] 研磨中,也可以使用金刚石锉刀或铁工锉刀。例如,只要能够避免混入杂质,就能够作为研磨处理的手段使用。通过研磨,能够除去不需要的成分,因此能够得到具有较高的离子传导率的固体电解质。

[0128] 研磨并不限于块体的表层,当在与匣钵的接触面上具有反应层时,也可以以除去反应层为目的进行研磨。

[0129] 也可以对通过合成工序S100所得到的卤化物进行研磨处理。也就是说,研磨工序S600也可以不是在烧成工序S300后,而是在合成工序S100与粉碎工序S200之间实施。或者,也可以在合成工序S100与粉碎工序S200之间及烧成工序S300后这两者中,实施研磨工序S600。

[0130] (第5实施方式)

[0131] 以下,对本公开的第5实施方式进行说明。可将第1实施方式中已说明的事项予以省略。

[0132] 在第5实施方式中,对采用第1实施方式涉及的固体电解质的电池进行说明。

[0133] 第5实施方式涉及的电池具备正极、负极及电解质层。电解质层设在正极与负极之间。选自正极、电解质层及负极中的至少1种含有第1实施方式涉及的固体电解质。

[0134] 第5实施方式涉及的电池由于含有第1实施方式涉及的固体电解质、即含有提高了离子传导率的固体电解质,因而具有优异的充放电特性。该电池也可以是全固体电池。

[0135] 图1是第5实施方式涉及的电池1000的剖视图。

[0136] 第5实施方式涉及的电池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。

[0137] 正极201含有正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100。

[0138] 电解质层202含有电解质材料。电解质材料例如为固体电解质。

[0139] 负极203含有负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100。

[0140] 固体电解质粒子100是含有第1实施方式涉及的固体电解质的粒子。固体电解质粒子100也可以是由第1实施方式涉及的固体电解质构成的粒子、或是作为主要成分含有第1实施方式涉及的固体电解质的粒子。这里,所谓作为主要成分含有第1实施方式涉及的固体电解质的粒子,是指按摩尔比最多含有的成分为第1实施方式涉及的固体电解质的粒子。

[0141] 固体电解质粒子100也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径,也可以具有 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。在此种情况下,固体电解质粒子100具有更高的离子传导性。

[0142] 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(例如正极活性物质粒子204)。

[0143] 正极活性物质的例子为含锂过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子材料、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 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 或 LiCoO_2 。

[0144] 在本公开中,化学式中的记载“(A、B、C)”是指“选自A、B及C中的至少1种”。例如,“(Ni、Co、Al)”与“选自Ni、Co及Al中的至少1种”同义。

[0145] 正极活性物质粒子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。当正极活性物质粒子204具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径时,在正极201中,正极活性物质粒子204及固体

电解质粒子100的分散状态变得良好。由此,电池的充放电特性提高。当正极活性物质粒子204具有100 μm 以下的中值粒径时,正极活性物质粒子204内的锂扩散速度提高。由此,电池能以高输出功率工作。

[0146] 正极活性物质粒子204也可以具有比固体电解质粒子100大的中值粒径。由此,在正极201中,正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。

[0147] 为了提高电池的能量密度及输出功率,在正极201中,正极活性物质粒子204的体积与正极活性物质粒子204的体积及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为0.30以上且0.95以下。

[0148] 为了提高电池的能量密度及输出功率,正极201也可以具有10 μm 以上且500 μm 以下的厚度。

[0149] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料例如为第1实施方式涉及的固体电解质。电解质层202也可以是固体电解质层。

[0150] 电解质层202也可以只由第1实施方式涉及的固体电解质构成。或者,电解质层202也可以只由与第1实施方式涉及的固体电解质不同的固体电解质构成。

[0151] 与第1实施方式涉及的固体电解质不同的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 LiI 。这里, X' 为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。这样一来,与第1实施方式涉及的固体电解质不同的固体电解质也可以是含有卤族元素的固体电解质,即卤化物固体电解质。

[0152] 以下,将第1实施方式涉及的固体电解质称为第1固体电解质。将与第1实施方式涉及的固体电解质不同的固体电解质称为第2固体电解质。

[0153] 电解质层202不仅含有第1固体电解质,而且也可以含有第2固体电解质。在电解质层202中,第1固体电解质及第2固体电解质也可以均匀地分散。由第1固体电解质构成的层及由第2固体电解质构成的层也可以沿着电池1000的层叠方向层叠。

[0154] 电解质层202也可以具有1 μm 以上且1000 μm 以下的厚度。当电解质层202具有1 μm 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 μm 以下的厚度时,电池能以高输出功率工作。

[0155] 负极203含有可嵌入及脱嵌锂离子那样的金属离子的材料。该材料例如为负极活性物质(例如负极活性物质粒子205)。

[0156] 负极活性物质的例子为金属材料、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。

[0157] 负极活性物质粒子205也可以具有0.1 μm 以上且100 μm 以下的中值粒径。当负极活性物质粒子205具有0.1 μm 以上的中值粒径时,在负极203中,负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。由此,电池的充放电特性提高。当负极活性物质粒子205具有100 μm 以下的中值粒径时,负极活性物质粒子205内的锂扩散速度提高。由此,电池能以高输出功率工作。

[0158] 负极活性物质粒子205也可以具有比固体电解质粒子100大的中值粒径。由此,在负极203中,负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。

[0159] 为了提高电池的能量密度及输出功率,在负极203中,负极活性物质粒子205的体积与负极活性物质粒子205的体积及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为0.30以上且0.95以下。

[0160] 为了提高电池的能量密度及输出功率,负极203也可以具有10 μm 以上且500 μm 以下的厚度。

[0161] 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。

[0162] 如上所述,第2固体电解质也可以是卤化物固体电解质。

[0163] 作为第2固体电解质使用的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 LiI 。这里, X' 为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。

[0164] 作为第2固体电解质使用的卤化物固体电解质的其它例子为用 $\text{Li}_p\text{Me}_q\text{Y}_r\text{Z}_6$ 表示的化合物。这里,满足 $p+m'q+3r=6$ 及 $r>0$ 。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种元素。 m' 的值表示Me的价数。Z为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。所谓“半金属元素”,是指B、Si、Ge、As、Sb及Te。所谓“金属元素”,是指元素周期表第1族~第12族中所含的所有元素(但氢除外)及元素周期表第13族~第16族中所含的所有元素(但B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se除外)。为了提高卤化物固体电解质的离子传导率,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。

[0165] 第2固体电解质也可以是硫化物固体电解质。

[0166] 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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0167] 第2固体电解质也可以是氧化物固体电解质。

[0168] 氧化物固体电解质的例子为:

[0169] (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、

[0170] (ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿型固体电解质、

[0171] (iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 或其元素置换体那样的LISICON型固体电解质、

[0172] (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) Li_3PO_4 或其N置换体。

[0173] 第2固体电解质也可以是有有机聚合物固体电解质。

[0174] 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。

[0175] 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,因而能够进一步提高离子导电率。

[0176] 锂盐的例子为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_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。

[0177] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也能够以容易授受锂离子、提高电池的输出特性为目的,含有非水电解液、凝胶电解质或离子液体。

[0178] 非水电解液含有非水溶剂及溶解于该非水溶剂中的锂盐。

[0179] 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 γ -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混合物。

[0180] 锂盐的例子为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_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 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。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的锂盐的混合物。锂盐的浓度例如为0.5mol/升以上且2mol/升以下。

[0181] 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。

[0182] 离子液体中所含的阳离子的例子为:

[0183] (i) 四烷基铵或四烷基磷那样的脂肪族链状季盐类、

[0184] (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

[0185] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0186] 含在离子液体中的阴离子的例子为 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_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 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。

[0187] 离子液体也可以含有锂盐。

[0188] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也可以以提高粒子彼此的密合性为目的而含有粘结剂。

[0189] 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、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。作为粘结剂,还可以使用共聚物。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上述材料中的两种以上材料的混合物。

[0190] 选自正极201及负极203中的至少1种也可以以提高电子传导性为目的,含有导电助剂。

[0191] 导电助剂的例子为:

[0192] (i) 天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

[0193] (ii) 乙炔黑或科琴碳黑那样的炭黑类、

[0194] (iii) 碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、

[0195] (iv) 氟化碳、

[0196] (v) 铝那样的金属粉末类、

[0197] (vi) 氧化锌或钛酸钾那样的导电性晶须类、

[0198] (vii) 氧化钛那样的导电性金属氧化物、或

[0199] (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。

[0200] 第5实施方式涉及的电池的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。

[0201] 第5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层叠正极、电解质层及负极而成的层叠体来制造。

[0202] (其它实施方式)

[0203] 以上,基于实施方式对本公开涉及的固体电解质、固体电解质的制造方法及电池进行了说明,但本公开并不限定于这些实施方式。

[0204] 例如,在上述第2~第4实施方式涉及的制造方法中,将固体电解质装入匣钵中进行烧成,但本发明并不局限于此。例如,也可以如回转炉或喷雾干燥器那样通过喷雾粉体的热处理等各种烧成工艺来进行合成。

[0205] 实施例

[0206] 以下,参照实施例及比较例对本公开更详细地进行说明。

[0207] 制造了样品1~19的固体电解质。样品1相当于比较例,合成工序后的粉碎工序及烧成工序两者都没有实施。样品2相当于比较例,在合成工序后,不进行粉碎工序直接实施烧成工序。样品3~19相当于实施例,实施了合成工序、粉碎工序及烧成工序的全部。以下,对本实施例中所实施的合成工序、粉碎工序及烧成工序详细地进行说明。此外,关于样品1~19,表1中示出了各工序中的具体的条件。

[0208] (合成工序)

[0209] 作为起始原料,准备 LiCl 、 NH_4Cl 、 LiBr 及 Y_2O_3 的在化学上为高纯度的粉末。接着,以合成后的组成达到 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 的方式,在具有 $-40\pm 5^\circ\text{C}$ 的露点的干燥室内称量起始原料。

[0210] 在具有 $-85\sim -75^\circ\text{C}$ 的露点的氩气氛的手套箱内采用玛瑙研钵,混合大约30分钟,用研棒使所混合的原料变得均匀。

[0211] 在高纯度(SSA-H)氧化铝质的圆筒匣钵(直径 ϕ 40mm、高120mm)中,装入大约50g的所混合的原料。S/W的值为大约0.256。为了容易排出反应气体,通过在匣钵上面外缘部上载置隔离物(厚度5~10mm)来防止异物落下,通过载置盖来抑制熔融体的爆沸状的飞沫飞散。接着,在烧成炉的中央部分上,在3个莫来石制的气孔率约为20%的热容量小的凸起物上载置匣钵,将5个匣钵集中在炉的中央进行烧成。凸起物为长10mm、宽10mm、高10mm。在1个匣钵下放置3个凸起物,从炉底使匣钵悬浮。使加热器热(即辐射热)及不活泼气体也在匣钵底环绕。在将炉门关闭而密封后,从炉底的导入口以1~3L/min流入氮气,从炉顶上侧的排气口排出,使气体继续流通到烧成结束。再者,在气体导入口与匣钵之间的每个中点上,放置厚度3mm的气孔率为20%的热容量小的莫来石制的板进行局部遮蔽,从而不使导入气体直接碰到匣钵。再者,气体导入口与匣钵之间的距离为大约10cm。如表1所示,关于样品1~14,烧成温度为 450°C ,在将该温度保持2小时后,以大约 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 冷却到室温,如此进行烧成。再者,烧成温度为匣钵内的实际温度。

[0212] 再者,在样品15~19中,将烧成温度设定为470℃。卤化物的熔点为大约350℃。由于以熔点以上的温度烧成卤化物,因此得到了熔融后固体化的白色半透明的块体。该合成工序中的烧成后的质量减少率大致为30%,这为通过合成反应而排出的量(即作为副产物的反应气体的量)。如果从该质量减少率,求出最终得到的固体电解质的合成工序中的减少质量D2与从原料总质量开始的减少质量D1的比例P1,则大约为90~100%。所以,从质量减少的观点出发,决定将反应进行到最终合成物为90~100%。

[0213] (粉碎工序)

[0214] 在手套箱内,用凿子对匣钵内的块状卤化物进行粗粉碎,并从匣钵中回收。然后,回收从匣钵中取出的粗粉碎块,用不活泼气体密封。再者,在样品1及2中,未实施粉碎工序。表1中示出了通过该粗粉碎而得到的块状卤化物的平均粒径。再者,粉碎后的块状卤化物的平均粒径是用上述方法,即通过将至少存在100个卤化物的粒子的大小作为一个视场,通过光学显微镜观察粉碎物,在所得到的显微镜图像中从粒径大的粒子开始依次选择50个粒子测定粒径,从所得到的测定值求出平均值而得到的。再者,关于卤化物的粒子的粒径,定义为就卤化物的粒子的显微镜图像,从其面积设定圆时的直径。

[0215] (烧成工序)

[0216] 使用与合成工序相同的气氛的烧成炉。匣钵与合成工序同样,使用由致密的高纯度氧化铝质的材料制成的、形状为 ϕ 90mm圆筒、高180mm的匣钵,装入大约160g的通过粉碎工序而得到的块体。S/W的值大约为0.41。形成大致填充到匣钵上部的状态。与合成工序同样使用隔离物,在匣钵的盖与匣钵之间设置大约5mm的间隙,在氮流(流量与合成工序相同)气氛中进行烧成。在样品2~11中,将烧成温度设定在比合成工序高5℃以上的455℃,在保持了2小时后,在以100℃/h降温到常温后从炉中取出。在样品13、14及16~19中,如表1所示,也将烧成温度设定在比合成工序时高的温度。

[0217] 在样品12及15中,用与合成工序相同的温度进行了烧成。在样品1中,未实施烧成工序。

[0218] 此外,关于各样品,如表1所示,采用各种装入重量和匣钵形状而使S/W的值发生变化,还进行了匣钵无盖及遮蔽板的有无的实验。遮蔽板为气体导入口与匣钵之间的板。

[0219] 烧成工序中的质量减少率不依赖于烧成温度,大约为0~3%。通过与合成工序中的质量减少率30%相比较,合成反应的残余成分估计为0~10质量%。也就是说,如果从烧成工序中的上述质量减少率中,求出最终得到的固体电解质的烧成工序中的减少质量D3与从原料总质量开始的减少质量D1的比例P2,则大约为0~10%。这样一来,确认大部分的合成反应即大约90~100%在合成工序中进行。

[0220] 如上所述,可以认为在合成工序中进行90%以上的合成反应,在粉碎工序中对块体进行粗粉碎,在烧成工序中通过使组成差扩散,一边进行均质化一边进行微量残余成分(例如10%以下)的合成反应。可以认为通过如此一系列的制造方法,可得到具有较高的离子传导性的卤化物固体电解质。

[0221] (研磨工序)

[0222] 关于样品18,在合成工序后实施了研磨工序。此外,关于样品19,在合成工序后及烧成工序后实施了研磨工序。研磨通过采用金属锉将目视确认了变色(从灰色变为黑色)的卤化物的表层研磨大约400~500 μ m的深度来进行。

[0223] (卤化物固体电解质的评价)

[0224] 用玛瑙研钵将所合成的卤化物固体电解质的块体粉碎大约10分钟。这样一来,得到大约10~50 μm 的卤化物固体电解质的粉末。此时,粗的粉体可用SUS制的100号筛网将其分离除去。接着,通过粉末X射线衍射,评价结晶相。关于离子传导率,将卤化物固体电解质的粉末装入直径10mm的模具中,使用单轴油压压力机,从以压力大约3t/cm而得到的压粉体试料中的面积、厚度及室温阻抗特性算出离子传导率。阻抗的测定在压力的加压下在常温中进行。阻抗测定在测定频率为10Hz~10MHz、测定电压为1Vrms、无DC偏压下进行,电缆及测定夹具的电长度的错位通过偏移进行评价。

[0225] 以上,对离子传导率的水平相互不同的样品调查了微细组织内的组成。关于组成分析,采用EPMA对保持烧成状态不变的块体进行了组织评价。用离子抛光机对卤化物固体电解质的样品进行了研磨。该研磨是为了降低凹凸对组成检测灵敏度的影响而进行的。对该研磨断面采用光斑直径 ϕ 1 μm 的设定而进行了点分析。随机地测定20个点,按各成分的原子的%得到组成构成。从所得到的各点的值,算出了M及X的原子的含有比例的平均值(A_M 、 A_X)、标准偏差(σ_M 、 σ_X)及变异系数(σ_M/A_M 、 σ_X/A_X)。所谓组成的变动较大,是指标准偏差较大。此外,为了容易进行平均值不同的样品及元素间的比较,还算出了按平均值使标准偏差标准化的变异系数(σ_M/A_M 、 σ_X/A_X)。再者,关于氧(O),由于对离子传导率较高的试料,只检测了1个或2个点,因而只记载平均值,没有记载标准偏差。此外,关于Li,因采用EPMA不能分析而未记载。

[0226] 表1中示出了按以上所得到的结果。表2中示出了离子传导率水平相互不同的8个样品的组成变动。

[0227]

表1

样品编号	(A) 合成工序		(B) 粉碎工序		(C) 烧成工序			离子传导率 mS/cm	备注
	烧成条件 (温度-时间)	S/W cm ² /g	粉碎尺寸 (平均粒径)	烧成条件 (温度-时间)	S/W cm ² /g	其它			
						—	—		
1	450°C-2h	0.256	无粉碎	无烧成	—	—	—	1.45	
2	450°C-2h	0.256	无粉碎	455°C-2h	0.41	—	—	1.48	
3	450°C-2h	0.256	70 μm	455°C-2h	0.41	—	—	2.06	
4	450°C-2h	0.256	5.5mm	455°C-2h	0.41	—	—	2.12	
5	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.41	—	—	2.34	
6	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.41	匣体无盖	—	2.16	
7	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.41	无遮蔽板	—	2.01	
8	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.5	—	—	2.32	
9	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.6	—	—	1.94	
10	450°C-2h	0.5	2.3cm	455°C-2h	0.41	—	—	2.31	
11	450°C-2h	0.6	2.3cm	455°C-2h	0.41	—	—	1.87	
12	450°C-2h	0.256	2.3cm	450°C-2h	0.41	—	—	2.02	
13	450°C-2h	0.256	2.3cm	460°C-2h	0.41	—	—	2.34	
14	450°C-2h	0.256	2.3cm	470°C-2h	0.41	—	—	2.31	
15	470°C-2h	0.256	2.3cm	470°C-2h	0.41	—	—	2.01	
16	470°C-2h	0.256	2.3cm	475°C-2h	0.41	—	—	2.19	
17	470°C-2h	0.256	2.3cm	480°C-2h	0.41	—	—	2.28	
18	470°C-2h	0.256	2.3cm	480°C-2h	0.41	—	—	2.3	研磨表层 (合成工序后)
19	470°C-2h	0.256	2.3cm	480°C-2h	0.41	—	—	2.35	研磨表层 (合成工序后 及烧成工序后)

[0228]

表2

样品编号	Y			Cl			Br			0 含有比率 的平均值 (at.%)
	平均值AM (at.%)	标准偏差σM (at.%)	变异系数 σ_M/A_M	平均值AX (at.%)	标准偏差σX (at.%)	变异系数 σ_X/A_X	平均值AX (at.%)	标准偏差σX (at.%)	变异系数 σ_X/A_X	
1	15.7	9.8	62.4	51.2	12.1	23.6	30.1	8.1	26.9	3.1
2	16.5	9.5	57.6	49.9	10.2	20.4	28.8	7.4	25.7	4.8
5	15	0.57	3.8	52.5	2.44	4.6	32.2	3.1	9.6	0.4
12	15.6	1.55	9.9	52.2	5.23	10.0	30.2	5.1	14.9	2.1
13	15.8	0.52	3.3	51.8	2.34	4.5	32	3.9	12.2	0.4
15	16.2	1.62	10.0	52.3	5.14	9.8	31.2	3.1	9.9	1.3
16	15.7	0.76	4.8	51.9	3.2	6.2	31.7	3.6	11.4	0.6
17	15.5	0.54	3.5	52.2	2.44	4.7	31.9	4.2	13.2	0.4

[0229] (考察)

[0230] 如表1及表2所示,如样品1那样仅通过合成工序而得到的固体电解质的组成变动

较大。关于样品1的固体电解质的变异系数，Y为62.4，Cl为23.6及Br为26.9，与作为实施例的样品的固体电解质相比，变异系数非常大。

[0231] 对表2所示的全部样品的固体电解质，进行了X射线衍射测定。确认全部样品的固体电解质都具有用 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 表示的同样的晶体结构。因此，可以认为组成变动较大，即作为元素M的Y和作为元素X的Cl及Br的变异系数较大，是样品1的固体电解质的离子传导率低至 1.45mS/cm 的原因。可以认为仅通过合成工序，难以得到均匀的卤化物固体电解质，即使在固体电解质内组成也不均匀，组织内的特性偏差增大。

[0232] 在如样品2那样，将粉碎工序省略，在合成工序后实施烧成工序时，即在对通过合成工序而得到的块体直接再次进行烧成时，通过合成工序而形成的组成的偏差没有通过烧成工序而消除，组成变动仍旧较大，几乎没有见到离子传导率提高。

[0233] 此外，在样品1及2的固体电解质中，检测出源自起始原料氧化钇的氧。可以认为这是因在合成工序中没能均质地进行反应而使氧成分残存在固体电解质内。再者，通过EPMA的点分析及元素面扫描，从同一处检测出Y及O，Y及O共存。因此，可以认为氧以 Y_2O_3 存在。

[0234] 与作为比较例的样品1及2相比，在作为实施例的样品3~19中，通过依次实施合成工序、粉碎工序及烧成工序，抑制了各成分的变动，示出较高的离子传导率。

[0235] 通过将样品5与样品3及4进行比较而得知，通过在粉碎工序中将粉碎尺寸设定为 1cm 以上，使离子传导率进一步提高。另外，通过对样品3~5进行比较而得知，粉碎尺寸更大的一方具有离子传导率进一步提高的倾向。可以认为对于这样的粉碎工序的粉碎水平的离子传导率的差异，其原因在于块体的粉碎处理通过冲击作用而对压粉体的接合面即粒子表层的晶体质量产生影响。因此，在粉碎工序中，优选按对晶体质量的影响难以明显化的范围进行粗粉碎，基于样品5~19的结果，可以认为只要粉碎尺寸为 1cm 以上左右，就可得到更高的离子传导率。再者，在没有实施粉碎工序的样品2中，可以认为因烧成工序时的块体过大而缺乏块体间的组成的扩散，使离子传导率较低。基于这些结果，可以认为粉碎工序的粗粉碎尺寸从通过均质扩散效果得到较高的离子传导率的观点出发，优选为 $1\sim 3\text{cm}$ 。

[0236] 关于合成工序及烧成工序中的烧成条件，在样品5、12、13及14中，相对于合成工序 450°C ，烧成工序为 $450\sim 470^\circ\text{C}$ 。此外，在样品15~17中，相对于合成工序 470°C ，烧成工序为 470°C 或 480°C 。从这些样品的比较得知，当烧成工序中的烧成温度比合成工序中的烧成温度高 5°C 以上时，离子传导率进一步提高。可以认为其原因在于：合成工序中产生的组成变动通过在烧成工序中的烧成中成为熔融体，扩散得以促进而能够均质化。

[0237] 在烧成工序中，匣钵的盖的有无及气体导入口的遮蔽板有无的效果可通过对样品5~7的结果进行比较来确认。如果对样品5及6进行比较，则可以认为通过在烧成时匣钵具有盖，在烧成后的冷却时，由于反应气体成分未排出而残留下来，能够抑制漂浮的成分混入固体电解质中，因而进一步提高离子传导率。此外，如果对样品5及7进行比较，则可以认为通过在烧成时具有遮蔽板，使匣钵的温度分布更均匀，更均质地进行反应，因而进一步提高离子传导率。

[0238] 也可以研磨烧成后的块体的表面，该研磨的效果可从样品18及19相对于样品17的结果来确认。研磨通过将目视发现变色（从灰色变为黑色）的表层即烧成时的露出面研磨大约 $400\sim 500\mu\text{m}$ 的深度来进行。通过进一步实施这样的研磨工序，能够进一步提高离子传导率。可以认为在表面的变色部中存在杂质。所以，通过这样的研磨，能够除去块体表层中存

在的杂质,因此可以认为能进一步消除组成变动,提高离子传导率。再者,在本实施例中,基于研磨的改善效果不太大。可是,例如越是正常部的量少的构成的块,改善效果越明显,因此研磨是简易而有效的手段。例如,该变色如果从多点的组成分析的结果,统计学上用平均组成及标准偏差 σ 来表示,则能够表示为偏离正态分布(平均组成 $\pm 3\sigma$ 的范围内)的组成。再者,这里的所谓平均组成,是指构成固体电解质的各元素的含有比例的平均值。此外,所谓偏离正态分布的组成,也就是说能够表示为低于平均组成 -3σ 及超过平均组成 $+3\sigma$ 。可以认为通过将偏离平均组成 $\pm 3\sigma$ 的组成区域(即变色部)除去,可进一步改善离子传导率。

[0239] 如表2所示,得知块体的微细组织水平的组成变动和离子传导率具有密切的关系,构成元素M及X的含有比例的变异系数更小的和氧检测量更小的样品示出较高的离子传导率。再者,在本实施例中,氧以氧化钇(Y_2O_3)析出,此外,高浓度检测出的Br主要存在于表层。例如在变异系数为 $Y \leq 10$ 、 $Cl \leq 10$ 、 $Br \leq 15$ 时得到了 2.0mS/cm 以上的较高的离子传导率。此时,氧检测量(即氧含有比例的平均值)为2.5原子%以下。与此相对照,在构成元素M及X的含有比例的变异系数大的样品1及2中,离子传导率低于 1.5mS/cm ,离子传导率较低。

[0240] 由以上得知,通过本公开的制造方法,可得到通过抑制组成变动而均质化的、具有较高的离子传导率的卤化物固体电解质。本公开的固体电解质通过将M的含有比例的变异系数抑制在 ≤ 10 、将X的含有比例的变异系数抑制在 ≤ 15 ,可得到较高的离子传导率。此外,通过将作为杂质的氧量抑制在2.5原子%以下,可得到更高的离子传导率。

[0241] 产业上的可利用性

[0242] 本公开的固体电解质及固体电解质的制造方法例如可应用于电池(例如全固体锂离子二次电池)。

[0243] 符号说明:

[0244] 100 固体电解质粒子

[0245] 101 固体电解质的粉末

[0246] 201 正极

[0247] 202 电解质层

[0248] 203 负极

[0249] 204 正极活性物质粒子

[0250] 205 负极活性物质粒子

[0251] 1000 电池

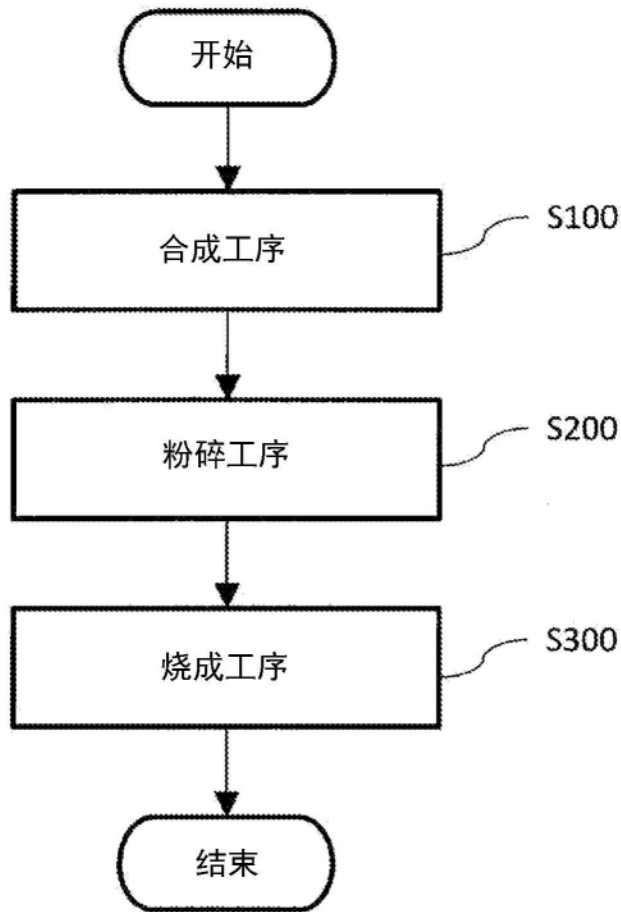


图1

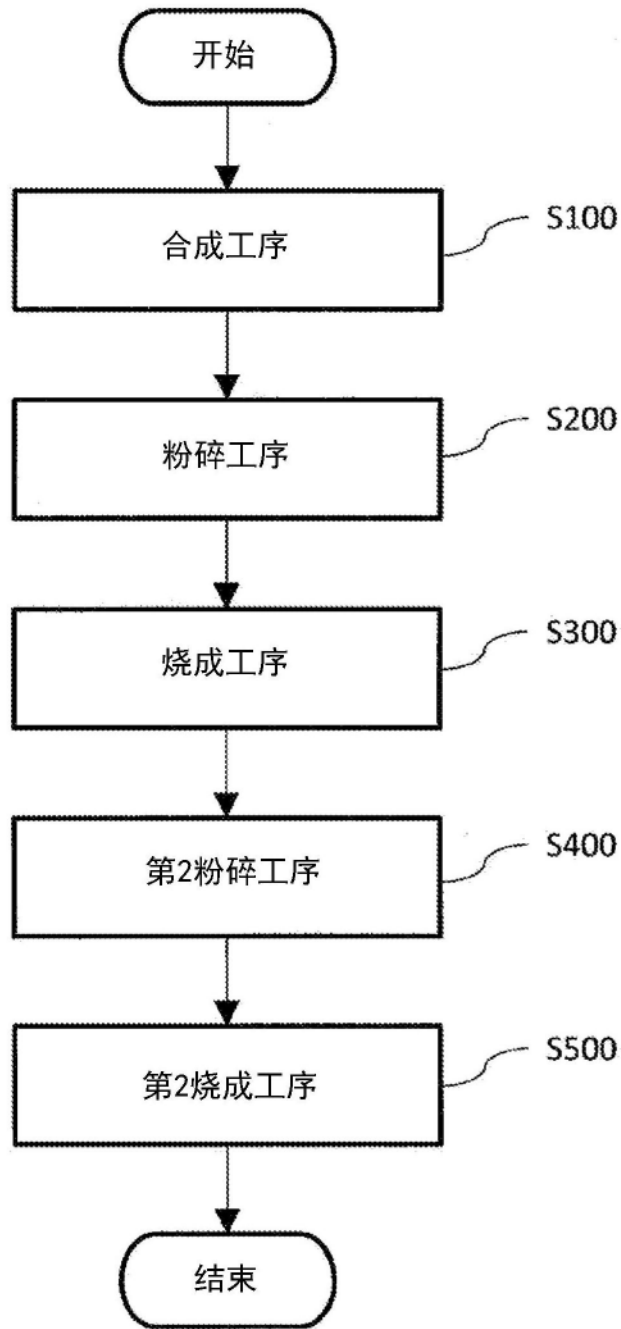


图2

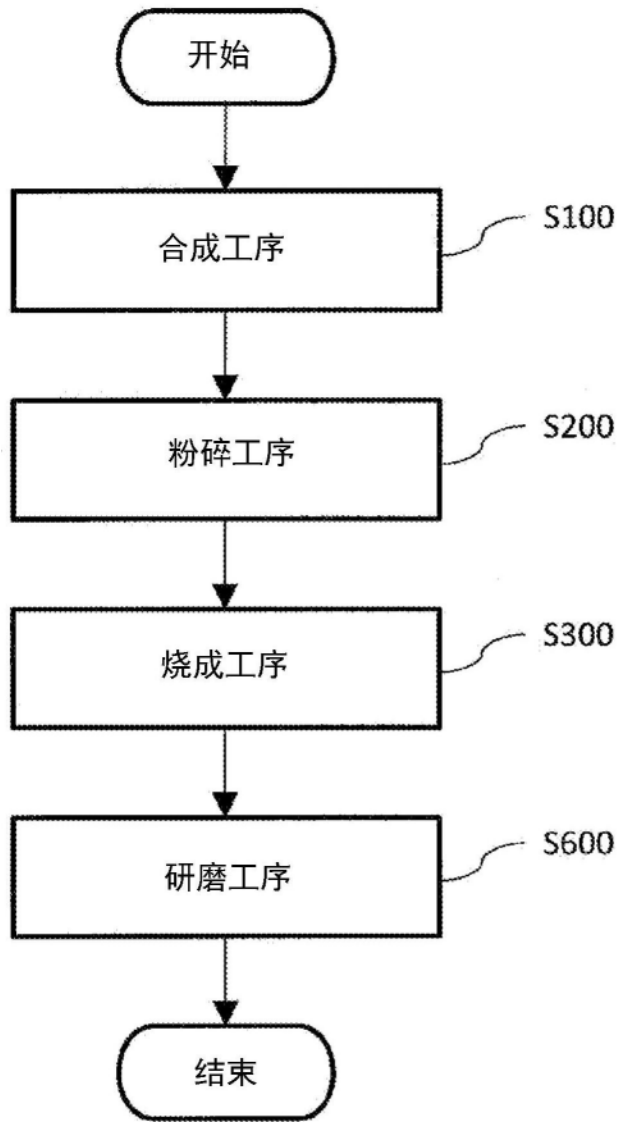


图3

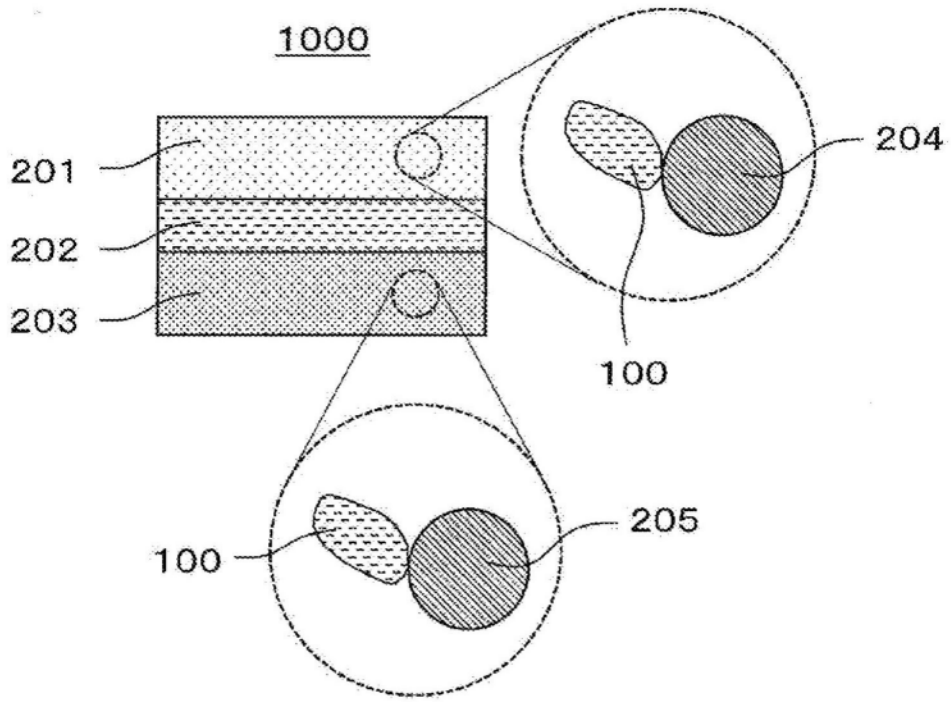


图4