(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118742974 A
(43)申请公布日 2024.10.01

(21)申请号 202280092430.3
(22)申请日 2022.11.30
(30)优先权数据
2022-038571 2022.03.11 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/044223 2022.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/171055 JA 2023.09.14
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 田中良明 久保敬 水野敬太
(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)
H01B 1/08(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

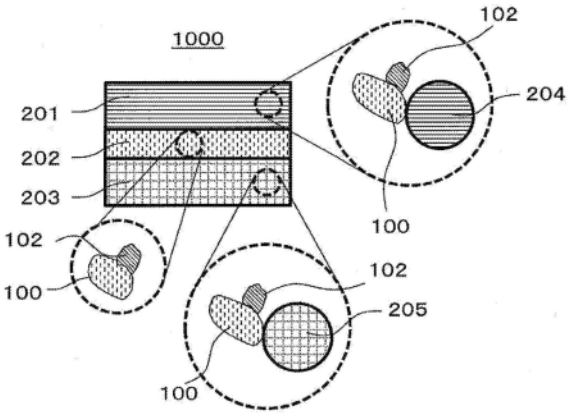
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

固体电解质材料以及使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包含固体电解质及氧化物材料。固体电解质含有Li、M、O及X。M为选自Nb、Ta及Zr中的至少1种。X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。氧化物材料含有选自二价金属元素的氧化物及三价金属元素的氧化物中的至少1种。所述氧化物材料相对于所述固体电解质的质量比为1％以上且50％以下。本公开的电池(1000)具备正极(201)、负极(203)以及设置在正极(201)与负极(203)之间的固体电解质层(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。



CN 118742974 A

1.一种固体电解质材料,其中,

包含固体电解质及氧化物材料,

所述固体电解质含有Li、M、O及X,

M为选自Nb、Ta及Zr中的至少1种,

X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种,

所述氧化物材料含有选自二价金属元素的氧化物及三价金属元素的氧化物中的至少1种,

所述氧化物材料相对于所述固体电解质的质量比为1%以上且50%以下。

2.根据权利要求1所述的固体电解质材料,其中,所述氧化物材料含有选自ZnO、MgO、CaO、La_2O_3及Fe_2O_3中的至少1种。

3.根据权利要求2所述的固体电解质材料,其中,所述氧化物材料含有ZnO。

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,所述氧化物材料相对于所述固体电解质的质量比为1.6%以上且39.0%以下。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的固体电解质材料,其中,所述氧化物材料相对于所述固体电解质的质量比为25%以下。

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,

所述固体电解质具有用下述的组成式(1)表示组成,

$Li_aMO_bX_c$ (1)

其中,满足0.1≤a≤7.0、0.4≤b≤1.9及1.0≤c≤11。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的固体电解质材料,其中,在所述固体电解质中,X包含Cl。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的固体电解质材料,其中,在所述固体电解质中,Li相对于M的摩尔比为0.6以上且3.0以下。

9.一种电池,其具备:

正极、

负极、及

设置在所述正极与所述负极之间的电解质层,

其中,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1~8中任一项所述的固体电解质材料。

固体电解质材料以及使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以及使用该固体电解质材料的电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了包含Li、M、O及X的固体电解质材料。M为选自Nb及Ta中的至少一种元素,X为选自Cl、Br及I中的至少一种元素。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2020/137153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降低了卤化氢气体发生量的固体电解质材料。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开的固体电解质材料包含固体电解质及氧化物材料,其中,

[0010] 所述固体电解质含有Li、M、O及X,

[0011] M为选自Nb、Ta及Zr中的至少1种,

[0012] X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种,

[0013] 所述氧化物材料含有选自二价金属元素的氧化物及三价金属元素的氧化物中的至少1种,

[0014] 所述氧化物材料相对于所述固体电解质的质量比为1%以上且50%以下。

[0015] 发明效果

[0016] 本公开提供降低了卤化氢气体发生量的固体电解质材料。

附图说明

[0017] 图1表示第2实施方式的电池1000的剖视图。

[0018] 图2表示第2实施方式的电极材料1100的剖视图。

[0019] 图3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。

具体实施方式

[0020] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0021] (第1实施方式)

[0022] 第1实施方式的固体电解质材料包含固体电解质及氧化物材料。固体电解质含有Li、M、O及X。M为选自Nb、Ta及Zr中的至少1种。X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。氧化物材料含有选自二价金属元素的氧化物及三价金属元素的氧化物中的至少1种。氧化物材料相对于固体电解质的质量比为1%以上且50%以下。

[0023] 第1实施方式的固体电解质材料能够降低卤化氢气体的发生量。此外,第1实施方式的固体电解质材料例如能够具有实用的离子传导率(例如可在电池中使用的实用的离子传导率)。此外,第1实施方式的固体电解质材料例如能够具有高的锂离子传导率。其中,所谓高的锂离子传导率,例如为1mS/cm以上。

[0024] 当在干燥室内制造电池时,干燥室气氛中存在的水分与固体电解质发生反应,有时从固体电解质中发生气体。若是硫化物固体电解质,则可发生硫化氢。为了降低气体的发生量,需要将干燥室内的水分量抑制在较低的水平,也就是说需要构筑具有低的露点温度的干燥室。为此,需要昂贵的除湿装置,从而导致电池制造成本上升。

[0025] 本发明人查明:在含有卤素及氧的固体电解质中,在制造电池时发生卤化氢气体。第1实施方式的固体电解质材料能够降低卤化氢气体的发生量。所以,使用第1实施方式的固体电解质材料的电池能够以更高的露点温度制造,从而能够降低制造成本。

[0026] 第1实施方式的固体电解质材料也可以是上述固体电解质和上述氧化物材料的混合物。为了降低卤化氢气体的发生量,在第1实施方式的固体电解质材料中,上述固体电解质也可以与上述氧化物材料形成复合体。通过形成复合体,氧化物材料可高效地吸收从固体电解质发生的卤化氢气体。由此,能够降低排放到环境中的卤化氢气体的量。例如,被氧化物材料吸收的卤化氢气体通过与该氧化物材料发生反应,也可以生成构成氧化物的金属的卤化物以及水。

[0027] 另外,氧化物材料中所含有的氧化物例如是与正极活性物质不同的氧化物。也就是说,第1实施方式的固体电解质材料中所含有的氧化物材料例如是除正极活性物质之外的氧化物。

[0028] 氧化物材料也可以含有选自ZnO、CaO、MgO、La_2O_3及Fe_2O_3中的至少1种。根据以上的构成,能够更加降低卤化氢气体。

[0029] 为了进一步降低卤化氢气体,氧化物材料也可以含有ZnO。

[0030] 为了进一步降低卤化氢气体,在第1实施方式的固体电解质材料中,氧化物材料相对于固体电解质的质量比也可以为1.6%以上且39.0%以下。

[0031] 为了进一步降低卤化氢气体,在第1实施方式的固体电解质材料中,氧化物材料相对于固体电解质的质量比也可以为25%以下。

[0032] 当氧化物材料的形状为粒子状(例如球状)时,该氧化物材料也可以具有1μm以下的中值粒径,也可以具有0.1μm以下的中值粒径。

[0033] 粒子的中值粒径是指以体积为基准的粒度分布中的累积体积相当于50%时的粒径(d50)。以体积为基准的粒度分布可通过激光衍射测定装置或图像分析装置来测定。

[0034] 氧化物材料的粒径越小越好。当氧化物材料的粒径小时,粒子的每单位质量的表面积增加。其结果是,能够吸收更多的卤化氢气体。

[0035] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,固体电解质也可以实质上由Li、M、O及X构成。其中,所谓“固体电解质实质上由Li、M、O及X构成”,是指构成固体电解质的Li、M、O及X的物质量的合计相对于所有元素的物质量的合计之摩尔比为90%以上。作为一个例子,该摩尔比也可以为95%以上。

[0036] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,固体电解质也可以只由Li、M、O及X构成。

[0037] 固体电解质也可以具有用下述的组成式(1)表示的组成。

[0038] $Li_aMO_bX_c$ (1)

[0039] 其中,满足0.1≤a≤7.0、0.4≤b≤1.9及1.0≤c≤11。

[0040] 在组成式(1)中,也可以满足0.3≤a≤5.0、0.6≤b≤1.6及2.0≤c≤9.0,也可以满足0.6≤a≤3.0、0.7≤b≤1.2及3.0≤c≤7.0。

[0041] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,在固体电解质中,X也可以包含Cl。X也可以是Cl。

[0042] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,在固体电解质,Li相对于M的摩尔比也可以为0.6以上且3.0以下。

[0043] 固体电解质的形状没有限定。该形状的例子为针状、球状及椭圆球状。固体电解质也可以是粒子。固体电解质也可以以具有粒料(pellet)或板的形状的方式形成。

[0044] 当固体电解质材料的形状为粒子状(例如球状)时,该固体电解质也可以具有0.1μm以上且100μm以下的中值粒径,也可以具有0.5μm以上且10μm以下的中值粒径。由此,固体电解质及其它材料可良好地分散。

[0045] <固体电解质的制造方法>

[0046] 固体电解质可按下述方法制造。

[0047] 以具有目标组成的方式,准备原料粉。原料粉的例子为氧化物、氢氧化物、卤化物或酰基卤。

[0048] 作为一个例子,在由Li、M、O及X构成的固体电解质中,M为Ta,X为Cl,当原料混合时的摩尔比Li/M及摩尔比O/X分别为1.0及0.2时,按Li_2O_2:$TaCl_5$=1:2的摩尔比混合Li_2O_2及$TaCl_5$。

[0049] 通过选择原料粉来决定M及X。通过适当选择原料粉的混合比,可调整Li/M及O/X的摩尔比。

[0050] 通过对原料粉的混合物进行烧成而得到反应物。为了抑制由烧成造成的原料蒸发,也可以在真空或不活泼气体气氛下,将原料粉的混合物封入由石英玻璃或硼硅酸玻璃形成的气密性容器中进行烧成。不活泼气氛例如为氩气氛或氮气氛。或者,通过在行星式球磨机那样的混合装置内以机械化学的方式(即采用机械化学研磨的方法)使原料粉的混合物彼此发生反应,也可以得到反应物。通过这些方法,可得到第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质。

[0051] 通过固体电解质的烧成,有时M的一部分或X的一部分蒸发。其结果是,所得到的固体电解质的摩尔比Li/M及摩尔比O/X的值可大于从所准备的原料粉的摩尔比算出的值。具体地说,摩尔比Li/M可增大20%~70%左右,摩尔比O/X可增大40%~75%左右。

[0052] 固体电解质的组成例如可通过ICP发射光谱分析法、离子色谱法、惰性气体熔融-红外线吸收法、或EPMA(电子探针显微分析:Electron Probe Micro Analyzer)法来确定。

[0053] <固体电解质材料的制造方法>

[0054] 通过将所述固体电解质与氧化物材料混合,可得到固体电解质材料。

[0055] 作为混合方法,可以是机械化学研磨的方法,也可以是研钵混合。所谓研钵混合,是将粉体材料放入玛瑙制的研钵内,采用研钵和研棒进行搅拌的方法。

[0056] 只要两种粉体彼此相互掺合即可,最好均匀地掺合在一起。

[0057] (第2实施方式)

[0058] 以下,对第2实施方式进行说明。在第1实施方式中说明的事项将被适当省略。

[0059] 第2实施方式的电池具备正极、电解质层及负极。电解质层被配置在正极与负极之间。选自正极、电解质层及负极中的至少1种含有第1实施方式的固体电解质材料。

[0060] 第2实施方式的电池具有优异的充放电特性。

[0061] 图1表示第2实施方式的电池1000的剖视图。

[0062] 电池1000具备正极201、电解质层202及负极203。电解质层202被配置在正极201与负极203之间。

[0063] 正极201含有正极活性物质粒子204、固体电解质粒子100及氧化物粒子102。

[0064] 电解质层202含有电解质材料。电解质材料例如也可以是第1实施方式的固体电解质材料。当电解质层202包含第1实施方式的固体电解质材料时,电解质层202如图1所示的那样,含有固体电解质粒子100及氧化物粒子102。

[0065] 负极203含有负极活性物质粒子205、固体电解质粒子100及氧化物粒子102。

[0066] 固体电解质粒子100是含有第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质的粒子。固体电解质粒子100也可以是含有第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质作为主成分的粒子。所谓含有第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质作为主成分的粒子,是指最多含有的成分为第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质的粒子。固体电解质粒子100也可以是由第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质构成的粒子。

[0067] 氧化物粒子102是含有第1实施方式的固体电解质材料中所含有的氧化物材料的粒子。氧化物粒子102也可以是含有第1实施方式的固体电解质材料中所含有的氧化物材料作为主成分的粒子。所谓含有第1实施方式的固体电解质材料中所含有的氧化物材料作为主成分的粒子,是指最多含有的成分为第1实施方式的固体电解质材料中所含有的氧化物材料的粒子。氧化物粒子102也可以是由第1实施方式的固体电解质材料中所含有的氧化物材料构成的粒子。

[0068] 正极201含有可嵌入及脱嵌锂离子那样的金属离子的材料。正极201例如含有正极活性物质(例如正极活性物质粒子204)。

[0069] 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$Li(Ni、Co、Al)O_2$、$LiCoO_2$或$Li(Ni、Co、Mn)O_2$。

[0070] 在本公开中,“(A、B、C)”是指选自“A、B及C中的至少1种”。其中,A、B及C都表示元素。

[0071] 从电池的成本及安全性方面出发,作为正极活性物质也可以使用磷酸锂。

[0072] 正极201含有第1实施方式的固体电解质材料,且当X包含I(即碘)时,作为正极活性物质也可以使用磷酸铁锂。含有I的第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质容易被氧化。如果作为正极活性物质使用磷酸铁锂,则可抑制固体电解质的氧化反应。也就是说,可抑制形成具有低的锂离子传导性的氧化层。其结果是,电池具有高的充放电效率。

[0073] 正极201不仅含有第1实施方式的固体电解质材料,而且也可以含有过渡金属氟氧化物作为正极活性物质。即使第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质通过

过渡金属氟化物而被氟化,也难形成电阻层。其结果是,电池具有高的充放电效率。

[0074] 过渡金属氟氧化物含有氧及氟。作为一个例子,过渡金属氟氧化物也可以是用组成式$Li_pMe_qO_mF_n$表示的化合物。其中,Me为选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si及P中的至少1种元素,且满足以下的数学式:$0.5 \leq p \leq 1.5$、$0.5 \leq q \leq 1.0$、$1 \leq m < 2$及$0 < n \leq 1$。这样的过渡金属氟氧化物的例子为$Li_{1.05}(Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.3})_{0.95}O_{1.9}F_{0.1}$。

[0075] 正极活性物质粒子204也可以具有0.1μm以上且100μm以下的中值粒径。当正极活性物质粒子204具有0.1μm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能够形成良好的分散状态。由此,电池的充放电特性提高。当正极活性物质粒子204具有100μm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。

[0076] 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,正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。

[0077] 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的体积相对于正极活性物质粒子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。

[0078] 图2表示第2实施方式的电极材料1100的剖视图。电极材料1100例如含在正极201中。为了防止电极活性物质粒子206与固体电解质粒子100发生反应,也可以在电极活性物质粒子206的表面上形成被覆层216。由此,能够抑制电池的反应过电压的上升。被覆层216中所含有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。

[0079] 当固体电解质粒子100为硫化物固体电解质时,被覆材料也可以为第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质,且X是选自Cl及Br中的至少1种元素。这样的第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质材料与硫化物固体电解质相比难以被氧化。其结果是,能够抑制电池的反应过电压的上升。

[0080] 当固体电解质粒子100为第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质、且X包含I时,被覆材料也可以为第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质,且X是选自Cl及Br中的至少1种元素。不含I的第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质与含有I的第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质相比难以被氧化。其结果是,电池具有高的充放电效率。

[0081] 当固体电解质粒子100为第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质、且X包含I时,被覆材料也可以含有氧化物固体电解质。该氧化物固体电解质也可以是即使在高电位也具有优异的稳定性的铌酸锂。由此,电池具有高的充放电效率。

[0082] 正极201也可以由含有第1正极活性物质的第1正极层以及含有第2正极活性物质的第2正极层构成。其中,第2正极层被配置在第1正极层与电解质层202之间,第1正极层及第2正极层含有含I的第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质,且在第2正极活性物质的表面上形成被覆层216。根据以上的构成,能够对含在电解质层202中的第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质被第2正极活性物质所氧化进行抑制。其结果是,电池具有高的充电容量。被覆层206中所含有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、高分子固体电解质或卤化物固体电解质。但是,当被覆材料为卤化物固体电解质时,作为卤族元素不含I。第1正极活性物质也可以是与第2正极活性物质相同的材料,或者也可以是与第2正极活性物质不同的材料。

[0083] 为了提高电池的能量密度及输出功率,正极201也可以具有10μm以上且500μm以下的厚度。

[0084] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料例如是固体电解质。电解质层202也可以是固体电解质层。

[0085] 电解质层202也可以含有第1实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以只由第1实施方式的固体电解质材料构成。

[0086] 电解质层202中所含有的固体电解质也可以只由与第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质不同的固体电解质构成。与第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质不同的固体电解质的例子为$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、$Li(Al、Ga、In)X'_4$、$Li_3(Al、Ga、In)X'_6$或LiI。其中,X'为选自F、Cl、Br及I中的至少一种元素。

[0087] 以下,将第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质称为第1固体电解质。将与第1实施方式的固体电解质材料中所含有的固体电解质不同的固体电解质称为第2固体电解质。

[0088] 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。第1固体电解质及第2固体电解质也可以均匀地分散。

[0089] 电解质层202也可以具有1μm以上且100μm以下的厚度。当电解质层202具有1μm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100μm以下的厚度时,电池能以高输出功率工作。

[0090] 也可以在电解质层202与负极203之间进一步设置别的电解质层。例如,当电解质层202含有第1固体电解质时,为了更稳定地维持该固体电解质的高的离子传导性,也可以进一步设置由与该固体电解质相比电化学上更稳定的别的固体电解质构成的电解质层。

[0091] 负极203含有可嵌入及脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。负极203例如含有负极活性物质(例如负极活性物质粒子205)。

[0092] 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的金属,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。

[0093] 负极活性物质也可以基于负极203中所含有的固体电解质的耐还原性而进行选择。当负极203含有第1固体电解质时,作为负极活性物质,也可以使用相对于锂可在0.27V以上嵌入且脱嵌锂离子的材料。只要负极活性物质是这样的材料,就能够抑制负极203中所含有的第1固体电解质被还原。其结果是,电池具有高的充放电效率。该材料的例子为钛氧化物、铟金属或锂合金。钛氧化物的例子为$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiTi_2O_4$或TiO_2。

[0094] 负极活性物质粒子205也可以具有0.1μm以上且100μm以下的中值粒径。当负极活性物质粒子205具有0.1μm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能够形成良好的分散状态。由此,电池的充放电特性提高。当负极活性物质粒子205具有100μm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。

[0095] 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,负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。

[0096] 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的体积相对于负极活性物质粒子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。

[0097] 图2所示的电极材料1100也可以含在负极203中。为了防止固体电解质粒子100与负极活性物质(即电极活性物质粒子206)发生反应,也可以在电极活性物质粒子206的表面上形成被覆层216。由此,电池具有高的充放电效率。被覆层216中所含有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、高分子固体电解质或卤化物固体电解质。

[0098] 当固体电解质粒子100为第1固体电解质时,被覆材料也可以为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质或高分子固体电解质。硫化物固体电解质的例子为Li_2S-P_2S_5。氧化物固体电解质的例子为磷酸三锂。高分子固体电解质的例子为聚环氧乙烷及锂盐的复合化合物。这样的高分子固体电解质的例子为双三氟甲磺酰亚胺锂。

[0099] 为了提高电池的能量密度及输出功率,负极203也可以具有10μm以上且500μm以下的厚度。

[0100] 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为目的而含有第2固体电解质。第2固体电解质的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质或有机聚合物固体电解质。

[0101] 本公开中,所谓“硫化物固体电解质”,是指含有硫的固体电解质。所谓“氧化物固体电解质”,是指含有氧的固体电解质。氧化物固体电解质也可以含有除氧以外的阴离子(但硫阴离子及卤素阴离子除外)。所谓“卤化物固体电解质”,是指含有卤族元素、且不含硫的固体电解质。卤化物固体电解质不仅含有卤族元素,而且也可以含有氧。

[0102] 硫化物固体电解质的例子为Li_2S-P_2S_5、Li_2S-SiS_2、Li_2S-B_2S_3、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$或$Li_{10}GeP_2S_{12}$。

[0103] 氧化物固体电解质的例子为:

[0104] (i)$LiTi_2(PO_4)_3$或其元素置换体那样的NASICON型固体电解质、

[0105] (ii)(LaLi)TiO_3那样的钙钛矿型固体电解质、

[0106] (iii)$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$或其元素置换体那样的LISICON型固体电解质、

[0107] (iv)$Li_7La_3Zr_2O_{12}$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。

[0108] 卤化物固体电解质的例子为用$Li_aMe'_bY_cZ_6$表示的化合物。其中,满足数学式: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种元素。m的值表示Me'的价数。

[0109] 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族中所含有的全部元素(但氢除外)及元素周期表第13族~第16族中所含有的全部元素(但B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se除外)。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种元素。

[0110] 卤化物固体电解质的例子为Li_3YCl_6或Li_3YBr_6。

[0111] 当电解质层202含有第1固体电解质时,负极203也可以含有硫化物固体电解质。由此,相对于负极活性物质在电化学上稳定的硫化物固体电解质抑制第1固体电解质及负极活性物质的相互接触。其结果是,电池具有低的内部电阻。

[0112] 有机聚合物固体电解质的例子为高分子化合物与锂盐的化合物。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因能够较多地含有锂盐而具有更高的离子电导率。

[0113] 锂盐的例子为$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$或$LiC(SO_2CF_3)_3$。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2种以上锂盐的混合物。

[0114] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也可以以易于授受锂离子、且提高电池的输出特性为目的而含有非水电解质溶液、凝胶电解质或离子液体。

[0115] 非水电解液含有非水溶剂以及溶解于该非水溶剂中的锂盐。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2种以上的非水溶剂的混合物。

[0116] 锂盐的例子为$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$或$LiC(SO_2CF_3)_3$。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2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。

[0117] 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。

[0118] 离子液体中所含有的阳离子的例子为:

[0119] (i)四烷基铵或四烷基鏻那样的脂肪族链状季盐类,

[0120] (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

[0121] (iii)吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0122] 离子液体中所含有的阴离子的例子为PF_6^-、BF_4^-、SbF_6^-、AsF_6^-、$SO_3CF_3^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$、$N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)^-$或$C(SO_2CF_3)_3^-$。

[0123] 离子液体也可以含有锂盐。

[0124] 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。

[0125] 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。作为粘结剂,

也可以使用共聚物。该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、丙烯酸以及己二烯中的2种以上材料的共聚物。也可以使用选自上述材料中的2种以上的混合物。

[0126] 选自正极201及负极203中的至少1种为了提高电子传导性,也可以含有导电助剂。

[0127] 导电助剂的例子为:

[0128] (i)天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

[0129] (ii)乙炔黑或科琴碳黑那样的炭黑类、

[0130] (iii)碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、

[0131] (iv)氟化碳、

[0132] (v)铝那样的金属粉末类、

[0133] (vi)氧化锌或钛酸钾那样的导电性晶须类、

[0134] (vii)氧化钛那样的导电性金属氧化物、或

[0135] (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。

[0136] 为了低成本化,也可以使用上述(I)或(Ⅱ)的导电助剂。

[0137] 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。

[0138] 实施例

[0139] 以下,参照实施例对本公开进行更详细的说明。

[0140] (实施例1)

[0141] [固体电解质的制作]

[0142] 在具有-30℃以下的露点的干燥气氛(以下称为“干燥气氛”)中,作为原料粉以成为Li_2O:LiOH:$TaCl_5$=0.4:0.4:1.0的摩尔比的方式准备Li_2O、LiOH及$TaCl_5$。在研钵中将这些原料粉粉碎并混合,从而得到混合粉。然后放入到充满氩气的石英玻璃内,在350℃烧成3小时。在玛瑙制研钵中将所得到的烧成物粉碎。这样一来,便得到实施例1的固体电解质。摩尔比Li/M为2.0。另外,摩尔比Li/M为0.9,O/X为0.19。再者,关于摩尔比Li/M及O/X,通过ICP发射光谱分析法测定了Li及M,通过离子色谱法测定了X,通过惰性气体熔融-红外线吸收法测定了O。组成测定中所采用的装置为ICP发射光谱分析装置、离子色谱装置及氧分析装置。

[0143] [固体电解质材料的制作]

[0144] 在干燥气氛中,以ZnO相对于固体电解质的质量比成为1.6%的方式准备实施例1的固体电解质及ZnO。在研钵中将它们粉碎并混合,从而得到实施例1的固体电解质材料。

[0145] ZnO的平均粒径大约为20nm。

[0146] [离子传导率的评价]

[0147] 图3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。

[0148] 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由绝缘性的聚碳酸酯形成。冲头上部301及冲头下部303都由电子传导性的不锈钢形成。

[0149] 采用图3所示的加压成形模300,通过下述的方法测定了实施例1的固体电解质材料的离子传导率。

[0150] 在干燥气氛中,将实施例1的固体电解质材料的粉末(即图3中固体电解质材料的

粉末101)填充在加压成形模300的内部。在加压成形模300的内部,采用冲头上部301对实施例1的固体电解质材料外加300MPa的压力。

[0151] 保持外加压力的状态不变,经由冲头上部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(Princeton Applied Research公司制造的Versa STAT4)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实施例1的固体电解质材料的离子传导率。其结果是,22℃下测定的离子传导率为5.1mS/cm。

[0152] [氯化氢气体的测定]

[0153] 将实施例1的固体电解质材料(30mg)在充满干燥气氛的体积为1L的玻璃容器中保持5分钟。然后,从安装在玻璃容器上的导入口导入氯化氢气体检测管(GASTEC株式会社制造14M),测定氯化氢气体浓度。其结果是,所测定的氯化氢气体浓度为79ppm/L。

[0154] (实施例2~9及比较例1)

[0155] [固体电解质材料的制作]

[0156] 在实施例2~5中,除了ZnO相对于固体电解质的质量比以外,与实施例1同样,得到了实施例2~5的固体电解质材料。该质量比如表1所示。

[0157] 实施例6中,使用La_2O_3替代ZnO。La_2O_3相对于固体电解质的质量比为20.1%。除上述的事项以外,与实施例1同样,得到了实施例6的固体电解质材料。

[0158] La_2O_3的平均粒径大约为100nm。

[0159] 实施例7中,使用CaO替代ZnO。CaO相对于固体电解质的质量比为10.3%。除上述的事项以外,与实施例1同样,得到了实施例7的固体电解质材料。

[0160] CaO的平均粒径大约为160nm。

[0161] 实施例8中,使用MgO替代ZnO。MgO相对于固体电解质的质量比为11.1%。除上述的事项以外,与实施例1同样,得到了实施例8的固体电解质材料。

[0162] MgO的平均粒径大约为50nm。

[0163] 实施例9中,使用Fe_2O_3替代ZnO。Fe_2O_3相对于固体电解质的质量比为16.2%。除上述的事项以外,与实施例1同样,得到了实施例8的固体电解质材料。

[0164] Fe_2O_3的平均粒径大约为50nm。

[0165] 比较例1中,没有使用氧化物材料。也就是说,比较例1的固体电解质材料由实施例1的固体电解质构成。

[0166] [离子传导率的评价]

[0167] 与实施例1同样,测定了实施例2~9及比较例1的固体电解质材料的离子传导率。测定结果如表1所示。

[0168] [氯化氢气体的测定]

[0169] 与实施例1同样,测定了实施例2~9及比较例1的固体电解质材料的氯化氢。测定结果如表1所示。

[0170] (实施例10及比较例2)

[0171] [固体电解质的制作]

[0172] 在实施例10及比较例2中,在干燥气氛中,作为原料粉以成为Li_2O:Li_2O_2:$ZrCl_4$=0.6:1.4:2的摩尔比的方式准备Li_2O、Li_2O_2及$ZrCl_4$。在研钵中将这些原料粉粉碎并混合,从

而得到混合粉。采用行星式球磨机,以24小时、600rpm对所得到的混合粉实施研磨处理。这样一来,便得到实施例10的固体电解质。用与实施例1相同的方法分析了所得到的固体电解质的组成,从所分析的组成求出了摩尔比Li/M。摩尔比Li/M为2.0。

[0173] [固体电解质材料的制作]

[0174] 实施例10中,以ZnO相对于固体电解质的质量比成为12.3%的方式准备实施例10的固体电解质及ZnO。除上述的事项以外,与实施例1同样,得到了实施例10的固体电解质材料。

[0175] 比较例2中,没有使用氧化物材料。也就是说,比较例2的固体电解质材料由实施例10的固体电解质构成。

[0176] 表1

[0177]

	固体电解质的构成元素	氧化物材料	氧化物材料的比例(质量%)	氯化氢气体发生量(ppm/L)	离子传导率(mS/cm)
实施例 1	Li、Ta、O、Cl	ZnO	1.6	79	5.1
实施例 2	Li、Ta、O、Cl	ZnO	8.2	45	3.6
实施例 3	Li、Ta、O、Cl	ZnO	17.3	1	2.4
实施例 4	Li、Ta、O、Cl	ZnO	23.3	0	1.1
实施例 5	Li、Ta、O、Cl	ZnO	39.0	0	0.2
实施例 6	Li、Ta、O、Cl	La_2O_3	20.1	60	2.1
实施例 7	Li、Ta、O、Cl	CaO	10.3	65	1.6
实施例 8	Li、Ta、O、Cl	MgO	11.1	70	2.0
实施例 9	Li、Ta、O、Cl	Fe_2O_3	16.2	75	1.7
实施例 10	Li、Zr、O、Cl	ZnO	12.3	11	1.6
比较例 1	Li、Ta、O、Cl	-	0	90	5.6
比较例 2	Li、Zr、O、Cl	-	0	20	2.2

[0178] (考察)

[0179] 由表1表明:通过将固体电解质的构成元素同为“Li、Ta、O、Cl”的实施例1~9与比较例1加以比较而得知:含有氧化物材料的实施例1~9的固体电解质材料与不含氧化物材料的比较例1的固体电解质材料相比,氯化氢气体发生量小。此外,通过将固体电解质的构成元素同为“Li、Zr、O、Cl”的实施例10与比较例2加以比较而得知:含有氧化物材料的实施例10的固体电解质材料与不含氧化物材料的比较例2的固体电解质材料相比,氯化氢气体发生量小。

[0180] 通过将实施例3与比较例1及2加以比较而得知:含有17.3质量%的ZnO的固体电解质材料的气体发生量较少,且具有高的离子传导。

[0181] 如上所述,本公开的固体电解质材料能够降低卤化氢气体的发生量,还可具有更高的锂离子传导率。所以,本公开的固体电解质材料是适合以低制造成本提供具有优异的充放电特性的电池的材料。

[0182] 产业上的可利用性

[0183] 本公开的电池例如可利用于全固体锂离子二次电池。

[0184] 符号说明：

[0185] 100固体电解质粒子

[0186] 101固体电解质材料的粉末

[0187] 102氧化物粒子

[0188] 201正极

[0189] 202电解质层

[0190] 203负极

[0191] 204正极活性物质粒子

[0192] 205负极活性物质粒子

[0193] 206电极活性物质粒子

[0194] 216被覆层

[0195] 300加压成形模

[0196] 301冲头上部

[0197] 302框模

[0198] 303冲头下部

[0199] 1000电池

[0200] 1100电极材料

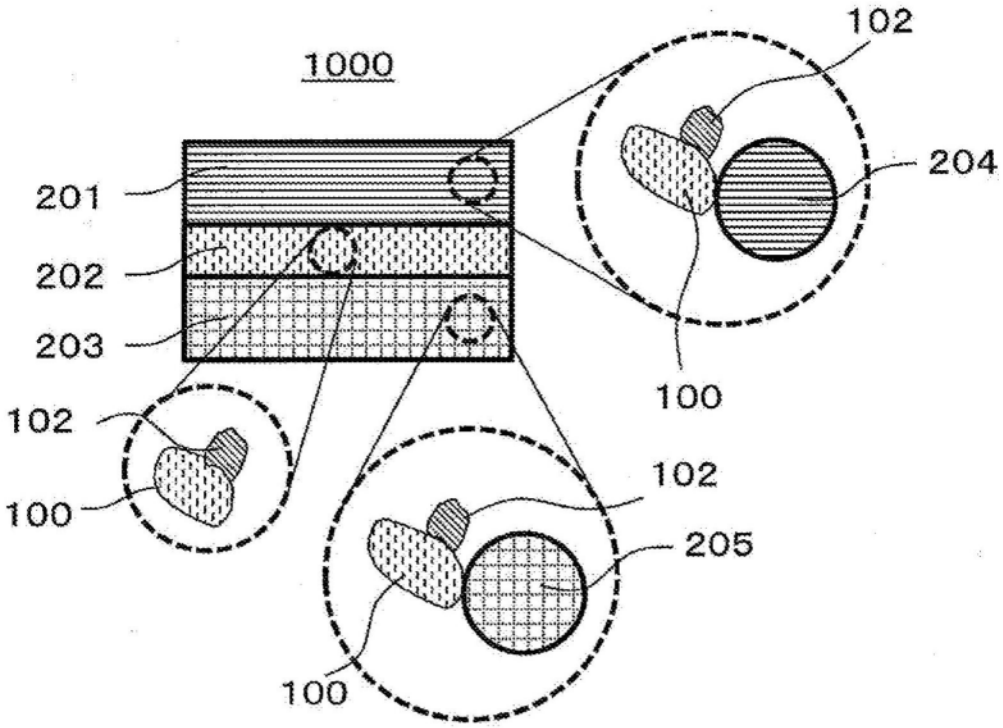

1000
102
204
201
202
203
100
102
100
102
205
100

图1

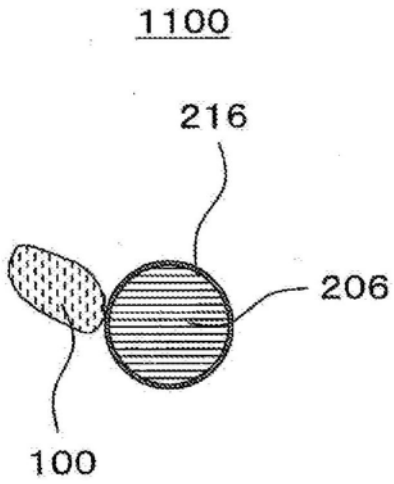

1100
216
206
100

图2

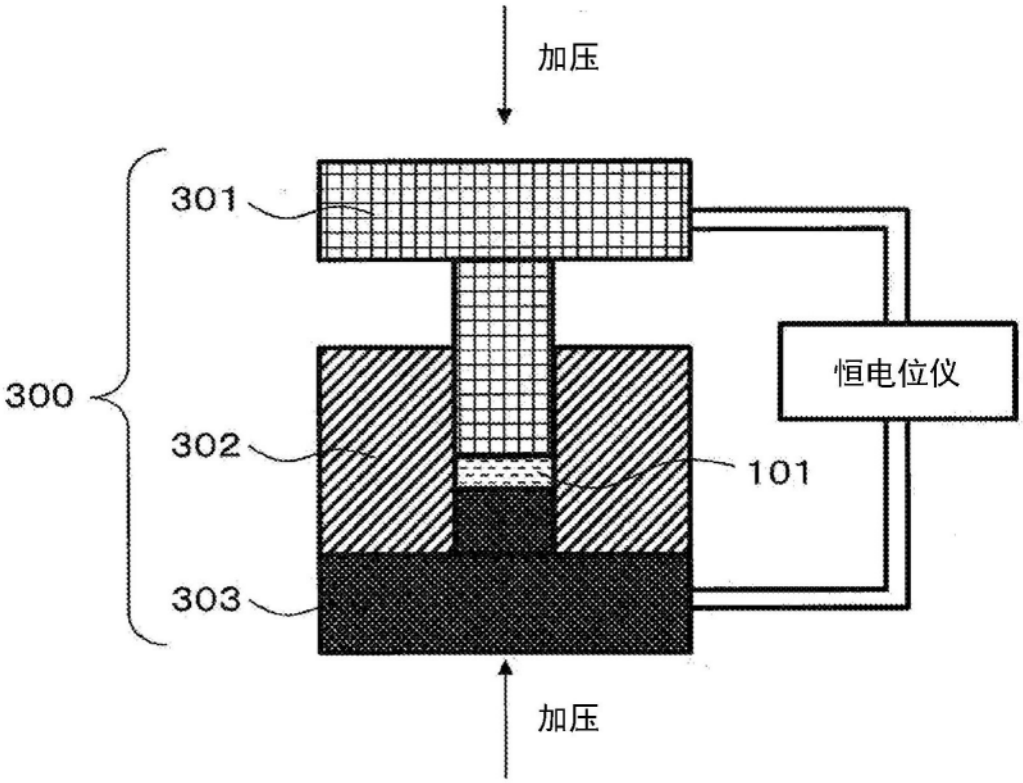


图3