



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119452431 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 14

(21) 申请号 202380050892.3

(22) 申请日 2023.07.31

(30) 优先权数据

2022-123800 2022.08.03 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/027918 2023.07.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/029479 JA 2024.02.08

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 增田直也 寺井恒太

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所

(普通合伙) 31291

专利代理师 毛立群

(51) Int.Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

C03C 4/14 (2006.01)

C03C 10/16 (2006.01)

H01B 1/10 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

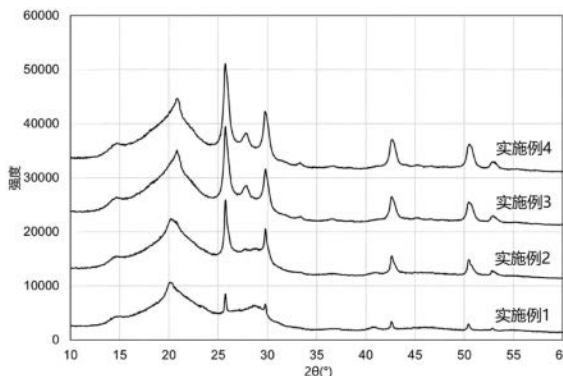
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

玻璃固体电解质及锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及一种玻璃固体电解质,包含锂、磷、硫、以及卤素作为构成元素,该卤素至少包含溴,锂(L i)相对于磷(P)的摩尔比(L i/P)为2.0~5.3,硫(S)相对于磷(P)的摩尔比(S/P)为2.0~4.5,卤素(X)相对于磷(P)的摩尔比(X/P)为0.7~2.3,在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射中,示出源自溴化锂的峰。



1. 一种玻璃固体电解质, 其特征在于, 包含锂、磷、硫、以及卤素作为构成元素, 所述卤素至少包含溴,

所述锂 (Li) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (Li/P) 为 2.0 ~ 5.3,

所述硫 (S) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (S/P) 为 2.0 ~ 4.5,

所述卤素 (X) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (X/P) 为 0.7 ~ 2.3,

在使用了 CuK α 射线的粉末 X 射线衍射中, 示出源自溴化锂的峰。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 由所述源自溴化锂的峰之中强度最大的峰的峰半宽度计算出的微晶尺寸为 3 ~ 60nm。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 所述卤素包含碘,

在使用了 CuK α 射线的粉末 X 射线衍射中, 示出源自碘化锂的峰。

4. 如权利要求 3 所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 由所述源自碘化锂的峰之中强度最大的峰的峰半宽度计算出的微晶尺寸为 3 ~ 60nm。

5. 如权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 400MPa 粉体压坯的相对密度为 90% 以上。

6. 如权利要求 1 ~ 5 的任一项所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 真密度为 2.0 ~ 3.0g/cm³。

7. 如权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 所述摩尔比 (X/P) 大于 0.75。

8. 如权利要求 1 ~ 6 的任一项所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 所述摩尔比 (X/P) 大于 0.86。

9. 如权利要求 1 ~ 8 的任一项所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 所述卤素包含碘,

所述碘 (I) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (I/P) 为 2.0 以下,

所述溴 (Br) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (Br/P) 为 0.01 ~ 1.5。

10. 如权利要求 1 ~ 9 的任一项所述的玻璃固体电解质, 其特征在于, 离子电导率为 1mS/cm 以上。

11. 一种锂离子电池, 其特征在于, 包含如权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的玻璃固体电解质。

12. 一种玻璃固体电解质的制造方法, 其特征在于, 将包含锂、磷、硫、以及卤素作为构成元素的 2 种以上的化合物或单体进行组合, 所述卤素至少包含溴,

将所述锂 (Li) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (Li/P) 设为 2.0 ~ 5.3, 所述硫 (S) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (S/P) 设为 2.0 ~ 4.5, 所述卤素 (X) 相对于所述磷 (P) 的摩尔比 (X/P) 设为 0.7 ~ 2.3, 对由此制备而成的混合物进行玻璃化。

玻璃固体电解质及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃固体电解质及锂离子电池。

背景技术

[0002] 为了提高锂离子电池的性能,重要的是提高固体电解质粉末的填充率(压实度)。为了提高填充率,机械地使固体电解质变得柔软(容易压缩变形)是有效的。

[0003] 在锂离子导电性的硫化物固体电解质中,通常,由于玻璃质的固体电解质柔软,因此填充率高。其中,已知 Li_3PS_4 玻璃的填充率高。包含 Li_3PS_4 玻璃的固体电解质例如公开于专利文献1~3。

[0004] 但是, Li_3PS_4 玻璃的离子电导率不足 1mS/cm 而较低。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5349427号

[0008] 专利文献2:日本专利第5521899号

[0009] 专利文献3:日本专利第5757284号

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种玻璃固体电解质,填充率为以往的玻璃固体电解质的同等以上而较高,并且,具有高离子电导率。

[0011] 根据本发明,提供以下的玻璃固体电解质等。

[0012] 1.一种玻璃固体电解质,包含锂、磷、硫、以及卤素作为构成元素,所述卤素至少包含溴,

[0013] 所述锂(Li)相对于所述磷(P)的摩尔比(Li/P)为 $2.0 \sim 5.3$,

[0014] 所述硫(S)相对于所述磷(P)的摩尔比(S/P)为 $2.0 \sim 4.5$,

[0015] 所述卤素(X)相对于所述磷(P)的摩尔比(X/P)为 $0.7 \sim 2.3$,在使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线的粉末X射线衍射中,示出源自溴化锂的峰。

[0016] 2.如1所记载的玻璃固体电解质,由所述源自溴化锂的峰之中强度最大的峰的峰半宽度计算出的微晶尺寸为 $3 \sim 60\text{nm}$ 。

[0017] 3.如1或2所记载的玻璃固体电解质,所述卤素包含碘,

[0018] 在使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线的粉末X射线衍射中,示出源自碘化锂的峰。

[0019] 4.如3所记载的玻璃固体电解质,由所述源自碘化锂的峰之中强度最大的峰的峰半宽度计算出的微晶尺寸为 $3 \sim 60\text{nm}$ 。

[0020] 5.如1~4的任一项所记载的玻璃固体电解质,400MPa粉体压坯的相对密度为90%以上。

[0021] 6.如1~5的任一项所记载的玻璃固体电解质,真密度为 $2.0 \sim 3.0\text{g/cm}^3$ 。

[0022] 7.如1~6的任一项所记载的玻璃固体电解质,所述摩尔比(X/P)大于0.75。

- [0023] 8. 如1~6的任一项所记载的玻璃固体电解质,所述摩尔比(X/P)大于0.86。
- [0024] 9. 如1~8的任一项所记载的玻璃固体电解质,所述卤素包含碘,
- [0025] 所述碘(I)相对于所述磷(P)的摩尔比(I/P)为2.0以下,
- [0026] 所述溴(Br)相对于所述磷(P)的摩尔比(Br/P)为0.01~1.5。
- [0027] 10. 如1~9的任一项所记载的玻璃固体电解质,离子电导率为1mS/cm以上。
- [0028] 11. 一种锂离子电池,包含如1~10的任一项所记载的玻璃固体电解质。
- [0029] 12. 一种玻璃固体电解质的制造方法,将包含锂、磷、硫、以及卤素作为构成元素的2种以上的化合物或单体进行组合,所述卤素至少包含溴,
- [0030] 将所述锂(Li)相对于所述磷(P)的摩尔比(Li/P)设为2.0~5.3,所述硫(S)相对于所述磷(P)的摩尔比(S/P)设为2.0~4.5,所述卤素(X)相对于所述磷(P)的摩尔比(X/P)设为0.7~2.3,对由此制备而成的混合物进行玻璃化。
- [0031] 根据本发明,能够提供一种玻璃固体电解质,其填充率为以往的玻璃固体电解质的同等以上而较高,并且,具有高离子电导率。

附图说明

- [0032] 图1是用于说明颗粒密度测量装置的概略图。
- [0033] 图2是在实施例1~4中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0034] 图3是在实施例5~8中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0035] 图4是在实施例9~13中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0036] 图5是在实施例14及15中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0037] 图6是在实施例16~18中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0038] 图7是在实施例19中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0039] 图8是在比较例1~8中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。
- [0040] 图9是在比较例9及10中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。

具体实施方式

[0041] 以下,对本发明的实施方式进行了说明。另外,在本说明书中,“以上”、“以下”、“~”的数值范围所涉及的上限及下限的数值是能够任意组合的数值,此外也能够使用实施例的数值作为上限及下限的数值。

[0042] 本发明的一实施方式的玻璃固体电解质包含锂(Li)、磷(P)、硫(S)、以及卤素(X)作为构成元素,该卤素(X)至少包含溴。并且,上述构成元素相对于磷的摩尔比((Li,S,X)/P)满足下述的范围。

[0043] $Li/P = 2.0 \sim 5.3$

[0044] $S/P = 2.0 \sim 4.5$

[0045] $X/P = 0.7 \sim 2.3$

[0046] 此外,在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射中,示出源自溴化锂的峰。

[0047] 本实施方式的玻璃固体电解质与以往的玻璃固体电解质相比,卤素的含有率高。由此,可得到一种玻璃固体电解质,填充率为以往的玻璃固体电解质的同等以上而较高,并且,具有高离子电导率。例如,可得到作为填充率的指标的、400MPa粉体压坯的相对密度为

90%以上的玻璃固体电解质。

[0048] 另外,在本申请中玻璃固体电解质是指,包含玻璃(非晶质)成分的固体电解质。能够通过X射线衍射(XRD)测量中存在由非晶质成分引起的宽峰(晕圈图案)而确认到包含玻璃成分。在玻璃固体电解质的XRD测量中,也可以观测到一部分源自晶体成分的峰或源自原料的峰。

[0049] 在一实施方式中,锂(Li)相对于磷(P)的摩尔比(Li/P)优选为3.0~5.25,更优选为3.5~5.20、3.8~5.0,也可以进一步设为4.0~4.8。

[0050] 此外,硫(S)相对于磷(P)的摩尔比(S/P)优选为3.0~4.4,更优选为3.5~4.3、3.8~4.2,也可以进一步设为3.9~4.1。通过将硫相对于磷的摩尔比调整为上述范围,具有降低在低露点环境下的硫化氢的产生量的效果。

[0051] 此外,卤素(X)相对于磷(P)的摩尔比(X/P)优选为0.75~2.5,更优选为0.80~2.3、0.85~2.0、0.90~1.8,也可以进一步设为0.95~1.5。

[0052] 本实施方式的玻璃固体电解质包含溴、以及作为溴以外的卤素的氟、氯、碘等卤素作为构成元素。溴(Br)相对于卤素(X)的摩尔比(Br/X)优选为0.05~1.0,更优选为0.1~0.8。

[0053] 此外,溴(Br)相对于磷(P)的摩尔比(Br/P)优选为0.05~2.0,更优选为0.1~1.5、0.2~1.4、0.3~1.3,也可以进一步设为0.5~1.0。

[0054] 在一实施方式中,卤素(X)包含溴和碘。此外,碘(I)相对于磷(P)的摩尔比(I/P)优选为2.0以下,更优选为0.1~1.5、0.2~1.4、0.3~1.3,也可以进一步设为0.5~1.0。

[0055] 玻璃固体电解质的构成元素的种类及摩尔比例如能够通过ICP发光分光分析装置来进行确认。

[0056] 玻璃固体电解质的构成元素的摩尔比能够通过控制原料掺混来进行调整。另外,原料中的构成元素的摩尔比与得到的玻璃固体电解质的构成元素的摩尔比几乎相等。

[0057] 在本实施方式的玻璃固体电解质中,上述摩尔比(Li/P)与上述摩尔比(X/P)优选满足下述式(1)。

[0058]
$$Li/P = (3 \pm \alpha) + X/P \quad (1)$$

[0059] (式中, α 为0~0.5)。

[0060] 通过满足式(1),作为玻璃固体电解质的主骨架的 PS_4^{3-} 四面体结构的生成量变多,因此具有降低在低露点环境下的硫化氢的产生量的效果。此外,比 PS_4^{3-} 结构更大且刚硬的 $P_2S_6^{4-}$ 结构或 $P_2S_7^{4-}$ 结构的生成量减少,因此可得到提高玻璃固体电解质的柔软度的效果。

[0061] 式(1)的 α 可以为0~0.3,也可以为0~0.1,还可以为0。

[0062] 在一实施方式中,玻璃固体电解质的真密度优选为2.0~3.0g/cm³。通过真密度为上述范围,意味着 Li_3PS_4 玻璃中含有一定量的卤素,其含有的卤素赋予固体电解质柔软度,并且使离子导电性相比 Li_3PS_4 玻璃得到提高。

[0063] 玻璃固体电解质的真密度更优选为2.05~2.9g/cm³,特别优选为2.1~2.8g/cm³。

[0064] 玻璃固体电解质的真密度例如能够通过使用了氦(He)气的气相置换法来进行测量。玻璃固体电解质的真密度的测量方法的详细内容示出于实施例。

[0065] 在一实施方式中,玻璃固体电解质在使用了CuK α 射线的粉末X射线衍射测量中,除了溴化锂之外,还具有碘化锂等卤化锂的衍射峰。在玻璃固体电解质的粉末X射线衍射测量

中观察到的卤化锂的结晶性相比作为原料的卤化锂降低。通过具有卤化锂的衍射峰,能够进一步在玻璃固体电解质自身的机械柔软度之上附加柔软度。

[0066] 在源自卤化锂的峰之中,强度最大的峰的位置例如在 2θ 为 $25 \sim 30^\circ$ (deg) 的范围内观测到。

[0067] 在一实施方式中,卤化锂为碘化锂。

[0068] 在一实施方式中,由源自溴化锂的峰之中强度最大的峰的峰半宽度计算出的微晶尺寸为 $3 \sim 60\text{nm}$ 。优选为 $5 \sim 50\text{nm}$,更优选为 $7 \sim 40\text{nm}$ 。

[0069] 通常,粉末X射线衍射测量的衍射峰具有宽度,将去除背景后的峰高的一半高度的峰的宽度称为半宽度。已知半宽度与微晶尺寸存在相关性。微晶尺寸大则结晶性变高,晶体结构的重复规则性变高,因此粉末X射线衍射测量的衍射峰的半宽度变窄。

[0070] 微晶尺寸能够通过组成进行调整。例如,通过调整锂(Li)相对于磷(P)的摩尔比(Li/P)、溴(Br)相对于卤素(X)的摩尔比(Br/X)、碘(I)相对于磷(P)的摩尔比(I/P),能够对微晶尺寸进行调整。

[0071] 在固体电解质为玻璃状态的情况下,半宽度变得极大,衍射峰变宽。

[0072] 此外,在一实施方式中,在具有源自碘化锂的峰的情况下,由该峰之中强度最大的峰的峰半宽度计算出的微晶尺寸为 $3 \sim 60\text{nm}$ 。优选为 $5 \sim 50\text{nm}$,更优选为 $7 \sim 40\text{nm}$ 。

[0073] 峰半宽度及微晶尺寸根据XRD来计算。测量及计算方法的详细内容示出于实施例。另外,关于是否具有微晶,即,关于是否示出LiBr及LiI的峰,也通过上述计算方法求出。

[0074] 峰半宽度的计算对象例如在LiBr的情况下设为 $2\theta = 28 \pm 1^\circ$ 的衍射峰,在LiI的情况下设为 $2\theta = 25.5 \pm 1^\circ$ 的衍射峰。

[0075] 本实施方式的玻璃固体电解质的填充率为以往的玻璃固体电解质的同等以上而较高,并且,具有高离子电导率。

[0076] 具体而言,能够使作为填充率的指标的、400MPa粉体压坯的相对密度为90%以上。该相对密度也能够设为90.5%以上,也能够设为91%以上。另外,相对密度的上限没有特别限定,但通常为99%以下。

[0077] 在本发明中,400MPa粉体压坯的相对密度是指,将玻璃固体电解质粉体在400MPa下压缩时的密度(称为颗粒密度)相对于玻璃固体电解质的真密度的比率(相对密度(%)) = 颗粒密度 $\times 100$ /真密度)。相对密度越高表示填充率越高。

[0078] 关于400MPa粉体压坯的相对密度的测量方法的详细内容记载于实施例。

[0079] 此外,本实施方式的玻璃固体电解质的离子电导率能够设为 1mS/cm 以上,也能够设为 1.1mS/cm 以上。

[0080] 本实施方式的玻璃固体电解质例如能够通过将公知的锂离子硫化物固体电解质的起始材料以构成元素的摩尔比满足规定范围的方式进行混合,并使其玻璃化来制造。

[0081] 作为起始原料,能够组合使用包含锂、磷、硫、以及卤素作为构成元素的2种以上的化合物或单体,只要是显现出由所包含的金属原子引起的离子电导率的物质就能够没有特别限制地采用。

[0082] 作为包含锂(Li)的原料,例如可例举硫化锂(Li_2S)、氧化锂(Li_2O)、碳酸锂(Li_2CO_3)等锂化合物以及锂金属单体等。其中,优选为锂化合物,更优选为硫化锂。

[0083] 虽然能够没有特别限制地使用上述硫化锂,但优选为高纯度的硫化锂。例如,能够通过日本特开平7-330312号公报、日本特开平9-283156号公报、日本特开2010-163356号公报、日本特开2011-84438号公报所记载的方法制造硫化锂。

[0084] 具体而言,在烃类有机溶剂中,使氢氧化锂与硫化氢在70℃~300℃下发生反应而生成氢硫化锂,接着通过对该反应液进行脱硫化氢化,能够合成硫化锂(日本特开2010-163356号公报)。

[0085] 此外,在水溶剂中使氢氧化锂与硫化氢在10℃~100℃下发生反应而生成氢硫化锂,接着通过对该反应液进行脱硫化氢化,能够合成硫化锂(日本特开2011-84438号公报)。

[0086] 作为包含磷(P)的原料,例如可例举三硫化二磷(P₂S₃)、五硫化二磷(P₂S₅)等硫化磷、磷酸钠(Na₃PO₄)等磷化合物以及磷单体等。其中,优选为硫化磷,更优选为五硫化二磷(P₂S₅)。五硫化二磷(P₂S₅)等磷化合物、磷单体只要是工业制造并销售的,就能够没有特别限定地使用。

[0087] 作为包含卤素(X)作为构成元素的原料,例如优选包含以下述式表示的卤素化合物。

[0088] M_1-X_m

[0089] 式中,M表示钠(Na)、锂(Li)、硼(B)、铝(Al)、硅(Si)、磷(P)、硫(S)、锗(Ge)、砷(As)、硒(Se)、锡(Sn)、锑(Sb)、碲(Te)、铅(Pb)、铋(Bi),或者氧元素、硫元素与这些元素键合而得的物质,优选为锂(Li)或磷(P),更优选为锂(Li)。

[0090] X是从氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)及碘(I)中选择的卤素元素。

[0091] 此外,1为1或2的整数,m为1~10的整数。在m为2~10的整数的情况下,即存在多个X的情况下,X可以是相同的,也可以是不同的。例如,后述的SiBrCl₃的m为4,X由Br与Cl这样的不同的元素构成。

[0092] 作为卤素化合物,具体而言,可例举:NaI、NaF、NaCl、NaBr等卤化钠;LiF、LiCl、LiBr、LiI等卤化锂;BCl₃、BBr₃、BI₃等卤化硼;AlF₃、AlBr₃、AlI₃、AlCl₃等卤化铝;SiF₄、SiCl₄、SiC₂Cl₃、Si₂Cl₆、SiBr₄、SiBrCl₃、SiBr₂Cl₂、SiI₄等卤化硅;PF₃、PF₅、PCl₃、PCl₅、POCl₃、PBr₃、POBr₃、PI₃、P₂Cl₄、P₂I₄等卤化磷;SF₂、SF₄、SF₆、S₂F₁₀、SCl₂、S₂Cl₂、S₂Br₂等卤化硫;GeF₄、GeCl₄、GeBr₄、GeI₄、GeF₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂等卤化锗;AsF₃、AsCl₃、AsBr₃、AsI₃、AsF₅等卤化砷;SeF₄、SeF₆、SeCl₂、SeCl₄、Se₂Br₂、SeBr₄等卤化硒;SnF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂等卤化锡;SbF₃、SbCl₃、SbBr₃、SbI₃、SbF₅、SbCl₅等卤化锑;TeF₄、Te₂F₁₀、TeF₆、TeCl₂、TeCl₄、TeBr₂、TeBr₄、TeI₄等卤化碲;PbF₄、PbCl₄、PbF₂、PbCl₂、PbBr₂、PbI₂等卤化铅;BiF₃、BiCl₃、BiBr₃、BiI₃等卤化铋等。

[0093] 其中,可优选地例举氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、碘化锂(LiI)等卤化锂、五氯化磷(PCl₅)、三氯化磷(PCl₃)、五溴化磷(PBr₅)、三溴化磷(PBr₃)等卤化磷。其中,优选为LiCl、LiBr、LiI等卤化锂、PBr₃,更优选为LiCl、LiBr、LiI等卤化锂,更优选为LiI和LiBr。

[0094] 作为卤素化合物,可以单独使用上述化合物中的一种,也可以将两种以上组合使用。即能够使用上述化合物中的至少1种。

[0095] 在本实施方式中,原料优选为包含锂化合物、磷化合物、以及卤素化合物,该卤素

化合物至少包含溴,且该锂化合物及磷化合物中的至少一方包含硫元素,更优选为硫化锂、硫化磷和2种以上的卤化锂的组合,进一步优选为硫化锂、五硫化二磷和2种以上的卤化锂的组合。

[0096] 例如,作为玻璃固体电解质的原料,在使用硫化锂、五硫化二磷、2种以上的卤化锂的情况下,投入原料中的硫化锂与五硫化二磷的摩尔比优选为65~85:15~35,更优选为70~80:20~30,进一步优选为72~78:22~28,特别优选为75:25。

[0097] 此外,将根据硫化锂及五硫化二磷的构成元素Li、P及S计算出的 Li_3PS_4 的物质质量设为100摩尔份时,优选将卤化锂设为75~250摩尔份,更优选为80~225摩尔份,也可以设为85~200摩尔份、90~175摩尔份、95~150摩尔份。

[0098] 在本实施方式中,向上述的原料施加机械应力使其发生反应,从而制成玻璃固体电解质。在此,“施加机械应力”是指机械地施加剪切力或冲击力等。作为施加机械应力的方式,例如能够例行星式球磨机、振动磨机、滚动磨机等粉碎机或捏合机等。通过较强的机械应力进行粉碎混合,直至原料粉末的至少一部分成为无法维持结晶性的状态。

[0099] 作为粉碎混合的条件,例如在使用行星式球磨机作为粉碎机的情况下,将转速设为数十~数百转/分钟,进行0.5小时~100小时的处理即可。更具体而言,在本申请的实施例中所使用的行星式球磨机(飞驰(FRI TSCH)公司制:型号P-5)的情况下,行星式球磨机的转速优选为100rpm以上400rpm以下,更优选为150rpm以上300rpm以下。粉碎时的温度可以设为室温,在该情况下,不进行来自外部的冷却,例如,可以每隔1小时设置5分钟的停止运行期间。另外,如果是在粉碎时不伴有晶化这样的条件下,也可以不设置停止运行期间,而在冷却的同时进行粉碎。

[0100] 作为粉碎介质的球例如在使用氧化锆制球的情况下,其直径优选为0.2~20mm。

[0101] 本实施方式的玻璃固体电解质的填充率为以往的玻璃固体电解质的同等以上而较高,并且,具有高离子电导率,因此可优选地用于电池。在采用锂元素作为导电物质的情况下,是特别优选的。本实施方式的玻璃固体电解质可以用于正极层,也可以用于负极层,还可以用于电解质层。

[0102] 本发明的一实施方式的锂离子电池包含上述的本发明的玻璃固体电解质。例如,通过使用本发明的玻璃固体电解质来代替液体的电解质,能够制造全固体锂离子电池。

[0103] 全固体锂离子电池主要由正极层、负极层及电解质层构成,而本发明的玻璃固体电解质能够用于任一层。另外,各层能够通过公知的方法来制造。

[0104] 例如,在用于正极层及负极层的情况下,使正极活性物质或负极活性物质混合分散于本发明的玻璃固体电解质,可得到正极复合材料或负极复合材料。

[0105] 作为正极活性物质,只要是通过与负极活性物质的关系,而可促进由在本实施方式中作为显现离子电导率的元素而优选采用的锂元素引起的锂离子的移动所伴随的电池化学反应的正极活性物质,就能够没有特别限制地使用。作为可进行这样的锂离子的嵌入脱嵌的正极活性物质,可例举氧化物类正极活性物质、硫化物类正极活性物质等。

[0106] 作为氧化物类正极活性物质,可优选地例举LMO(锰酸锂)、LCO(钴酸锂)、NMC(镍钴锰酸锂)、NCA(镍钴铝酸锂)、LNCO(镍钴酸锂)、橄榄石型化合物(Li MeNPO_4 , Me=Fe、Co、Ni、Mn)等含锂过渡金属复合氧化物。

[0107] 作为硫化物类正极活性物质,可例举硫化钛(Ti S_2)、硫化钼(MoS_2)、硫化铁(FeS)、

FeS₂)、硫化铜(CuS)、硫化镍(Ni₃S₂)等。

[0108] 此外,除了上述正极活性物质之外,还能够使用硒化铌(NbSe₃)等。

[0109] 在本实施方式中,能够单独使用一种正极活性物质,或者将多种组合使用。

[0110] 作为负极活性物质,只要是可促进伴随着锂离子的移动的电池化学反应的负极活性物质,就能够没有特别限制地使用,所述电池化学反应是由在本实施方式中作为显现离子电导率的元素而优选采用的元素、优选可与锂元素形成合金的金属、其氧化物、该金属与锂元素的合金等的、优选锂元素引起的。作为可进行这样的锂离子的嵌入脱嵌的负极活性物质,能够没有限制地采用在电池领域中作为负极活性物质而公知的物质。

[0111] 作为这样的负极活性物质,例如可例举金属锂、金属铟、金属铝、金属硅、金属锡等金属锂或可与金属锂形成合金的金属、这些金属的氧化物、或者这些金属与金属锂的合金等。

[0112] 在本实施方式中使用的电极活性物质也可以具有其表面被涂覆而得的包覆层。

[0113] 作为形成包覆层的材料,可例举在本实施方式中使用的结晶性硫化物固体电解质中显现离子电导率的元素,优选为锂元素的氮化物、氧化物、或它们的复合物等离子导体。具体而言,可例举氮化锂(Li₃N)、以Li₄GeO₄为主结构的例如Li_{4-2x}Zn_xGeO₄等具有结晶锂超离子导体(Li⁺ S I CON)型晶体结构的导体、具有Li₃PO₄型骨架结构的例如Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS₄等具有硫化结晶锂超离子导体(th io-L I S I CON)型晶体结构的导体、La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃等具有钙钛矿型晶体结构的导体、LiTi₂(PO₄)₃等具有钠超离子导体(NASI CON)型晶体结构的导体等。

[0114] 此外,可例举Li_yTi_{3-y}O₄ (0<y<3)、Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)等钛酸锂、LiNbO₃、LiTaO₃等属于周期表的第5族的金属的金属酸锂、或者Li₂O-B₂O₃-P₂O₅类、Li₂O-B₂O₃-ZnO类、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂类等氧化物类的导体等。

[0115] 具有包覆层的电极活性物质例如可通过以下方式得到:使包含构成用于形成包覆层的材料的各种元素的溶液附着于电极活性物质的表面,对附着后的电极活性物质优选在200℃以上400℃以下进行烧制。

[0116] 在此,作为包含各种元素的溶液,例如使用包含乙醇锂、异丙醇钛、异丙醇铌、异丙醇钽等各种金属的醇盐的溶液即可。在这种情况下,作为溶剂,使用乙醇、丁醇等醇类溶剂;己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃溶剂;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂等即可。

[0117] 此外,上述的附着通过浸渍、喷涂等进行即可。

[0118] 作为烧制温度,从制造效率及电池性能的提高的观点出发,优选为上述200℃以上400℃以下,更优选为250℃以上390℃以下,作为烧制时间,通常为1分钟~10小时左右,优选为10分钟~4小时。

[0119] 作为包覆层的包覆率,以电极活性物质的表面积为基准优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为100%,即优选整个面被包覆。此外,包覆层的厚度优选为1nm以上,更优选为2nm以上,作为上限优选为30nm以下,更优选为25nm以下。

[0120] 包覆层的厚度能够通过透射型电子显微镜(TEM)的截面观察进行测量,包覆率能够根据包覆层的厚度、元素分析值、BET比表面积来计算。

[0121] 此外,上述电池优选除正极层、电解质层及负极层之外还使用集电体,集电体能够使用公知的集电体。例如,能够使用如Au、Pt、Al、Ti或Cu等那样的、将与上述玻璃固体电解质反应的物质用Au等包覆而得的层。

[0122] 实施例

[0123] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明。本发明的实施方式不受实施例的限定。在各例中制作的玻璃固体电解质的评价方法如下所述。

[0124] (1) 粉末X射线衍射(XRD)测量

[0125] 将在各例中制作的玻璃固体电解质的粉末填充至直径20mm、深度0.2mm的槽中,并利用玻璃进行整平。利用XRD用kapton薄膜以不与空气接触的方式对填充的试样进行测量。使用XRD解析程序RI ETAN-FP通过Le Ba i l解析确定衍射峰的 2θ 位置。

[0126] 粉末X射线衍射测量在下述的条件下实施。

[0127] 使用装置:布鲁克(BRUKER)公司制“D2 PHASER”

[0128] 管电压:30kV

[0129] 管电流:10mA

[0130] X射线波长:Cu-K α 射线(1.5418 Å)

[0131] 光学系统:集中法

[0132] 狭缝构成:索拉狭缝4°、发散狭缝1mm、使用K β 滤波器(N i板)

[0133] 检测器:半导体检测器

[0134] 测量范围: $2\theta=10-60^\circ$ (deg)

[0135] 步宽、扫描速度:0.05°、0.05°/sec

[0136] 在用于根据测量结果确认晶体结构的存在的峰位置的解析中,使用XRD解析程序RI ETAN-FP,通过11次的勒让德正交多项式对基线进行修正,从而求出峰位置。

[0137] (2) 峰半宽度

[0138] 峰半宽度在L i I的情况下根据 $2\theta=25.5\pm1^\circ$ 的峰来计算,在L i Br的情况下根据 $2\theta=28\pm1^\circ$ 的峰来计算。

[0139] 在上述峰存在的范围($2\theta=24.5\sim26.5^\circ$ 或 $2\theta=27\sim29^\circ$)内,以强度(XRD图案的纵轴值)的实测值与下述计算值的差异成为最小的方式确定半宽度参数E。

[0140] 将洛伦兹函数的比例设为A($0\leq A\leq 1$),强度修正值设为B,强度成为最大的 2θ 的角度设为C,计算的强度的角度(2θ)设为D,半宽度参数设为E,背景设为F,计算的强度的角度(2θ)下的强度的实测值设为G,将变量设为A、B、C、E及F,针对每个测量了强度的角度(2θ),通过下述式(3)计算强度的测量值与计算值的偏差H。

[0141]
$$H=G-\{B\times\{A/(1+(D-C)^2/E^2)+(1-A)\times\exp(-1\times(D-C)^2/E^2)\}+F\}$$

[0142] (3)

[0143] 在 $2\theta=24.5\sim26.5^\circ$ 或 $2\theta=27\sim29^\circ$ 的范围内对H进行合计,对于合计值,通过使用表计算软件(Excel,微软)的求解器功能将H的合计以GRG非线性的方式进行最小化,来确定上述变量。

[0144] 使用求出的半宽度参数E,通过下式(4)来计算半宽度。

[0145] 半宽度= $E\times 2\times(1/n)^{(1/2)}$ (4)

[0146] 在计算出峰强度为零的情况下,半宽度参数也无法计算,因此此时不存在峰,即,未示出源自L i I或L i Br的峰,能够视为不存在微晶。

[0147] (3) 微晶尺寸

[0148] 将通过上述手法计算出的半宽度设为b。此外,为了修正源自装置的半宽度的扩

展,利用NIST标准Si(640d、微晶尺寸525nm)对半宽度进行修正。若将修正后的源自装置的半宽度设为 B_{correct} ,则计算微晶尺寸的修正后的半宽度 β 以下式(5)表示。

$$[0149] \quad \beta = b - B_{\text{correct}} \quad (5)$$

[0150] 实际的微晶尺寸L能够通过下式(6)来计算。

$$[0151] \quad L = K \times \lambda / (\beta \cos(C/2)) \quad (6)$$

[0152] 在此,将常量K设为0.9, λ 使用了测量中使用的X射线的波长。另外,C是在上述计算峰半宽度时的最大峰位置中心的 2θ 。

[0153] (4) 400MPa粉体压坯的相对密度

[0154] (真密度的测量)

[0155] 真密度通过使用了氦(He)气的气相置换法(MicrotracBEL公司制:BELMAX)进行测量。计算将氦(He)气的压力设为55KPa、60KPa、65KPa、70KPa、75KPa、80KPa、85KPa、90KPa、95KPa、100KPa、105KPa及110KPa时的样品池内部的容积,将平均值设为样品池内部容积。此外,样品池重量使用电子天平进行计算。以上述手法对空(blank)样品池进行3次容量及重量的测量,将平均值设为空样品池容量 V_1 ,重量设为空样品池重量 W_1 。将玻璃固体电解质投入到样品池,以上述手法对此时的样品池的气相部分的容量、样品池总重量进行3次测量,将平均值设为除了试样以外的容量 V_2 ,将样品池的总重量设为 W_2 。

[0156] 玻璃固体电解质的真密度 d (g/cm³)通过下式(7)来计算。

$$[0157] \quad d = (W_2 - W_1) / (V_1 - V_2) \quad (7)$$

[0158] 另外,将试样的真密度设为根据上述操作、上式进行3次计算而得的真密度 d 的平均值。通过本手法计算出的真密度的标准偏差在0.05g/cm³以下。

[0159] (颗粒密度的测量)

[0160] 颗粒密度的测量装置的概略图如图1所示。

[0161] 将试样10填充至圆筒状的夹具11(MACOR(注册商标)制)内,经由不锈钢制的活塞12,利用单轴压力机以400MPa进行加压。根据在没有填充试样的状态(blank)下的装置的长度 L_{int} 、与包含加压后的试样的装置的长度 L_{after} 的差,来测量试样(颗粒)的高度,由此计算出颗粒密度 d_{pellet} 。

[0162] 具体而言,将活塞12插入到投入试样前的直径10mm(截面积 S_{pellet} :0.785cm²)的圆筒夹具11。在相对于加压方向垂直的方向上,使圆筒夹具11每隔90°旋转,进行4次测量,将其平均值设为 L_{int} (cm)。此时,使用扭力扳手,以8N·m对螺栓13和螺母14进行紧固,由此在对活塞12进行加压的同时进行测量。

[0163] 接着,通过电子天平称量0.3g作为试样的玻璃固体电解质的粉体,投入到圆筒夹具11。投入后,利用单轴压力机对活塞12进行加压,由此对试样进行加压成形。将压力设为185MPa并维持2分钟后,进行泄压。使样品池在与加压方向垂直的方向上旋转120°,并同样地进行加压。然后,再次使其旋转120°,并同样地进行加压。接着,将压力设为400MPa,与在185MPa的情况下同样地进行操作,对试样进行加压。

[0164] 成形后,与 L_{int} 同样地进行4次测量,将其平均值设为 L_{after} (cm)。颗粒密度 d_{pellet} 通过下式(8)来计算。

$$[0165] \quad d_{\text{pellet}} = 0.3 / \{(L_{\text{after}} - L_{\text{int}}) \times S_{\text{pellet}}\} \quad (8)$$

[0166] (相对密度的计算)

[0167] 通过下述式(9)来计算。

[0168] 相对密度(%) = 颗粒密度 × 100 / 真密度(9)

[0169] (5) 离子电导率

[0170] 由在各例中制造的玻璃固体电解质成形为直径10mm(截面积 $S: 0.785\text{cm}^2$)、高度(L) 0.1 ~ 0.3cm的圆形颗粒,从而制成试样。将该试样的上下取作电极端子,在25℃下通过交流阻抗法进行测量(频率范围:5MHz ~ 0.5Hz,振幅:10mV),得到科尔-科尔(Co 1 e-Co 1 e)图。在高频侧区域中观测到的圆弧的右端附近,将 $-Z''(\Omega)$ 为最小的点处的实数部 $Z'(\Omega)$ 设为电解质的体电阻 $R(\Omega)$,按照下式计算离子电导率 $\sigma(\text{S/cm})$ 。

[0171] $R = \rho(L/S)$

[0172] $\sigma = 1/\rho$

[0173] (6) I CP测量

[0174] 对在各例中制造的固体电解质的粉末进行称量,并在氩气气氛下采集到小瓶中。向小瓶中加入KOH碱性水溶液,一边注意捕集硫成分一边使样品溶解,并适当地进行稀释,从而制成测量溶液。通过帕邢-龙格型I CP-OES装置(斯派克(SPECTRO)公司制SPECTRO ARCOS)对其进行测量,从而确定其组成。

[0175] Li、P、S的标准曲线溶液是使用I CP测量用1000mg/L标准溶液来制备的,C1、Br的标准曲线溶液是使用离子色谱仪用1000mg/L标准溶液来制备的。

[0176] 各试样均制备2份测量溶液,对各测量溶液进行5次测量,计算出平均值。由该2份测量溶液的测量值的平均值来确定组成。

[0177] 实施例1

[0178] [玻璃固体电解质的制作]

[0179] (1) 玻璃固体电解质的制作

[0180] 以硫化锂成为2.366g、五硫化二磷成为3.815g、碘化锂成为3.446g、溴化锂成为0.373g的方式进行称量,将600g直径10mm的氧化锆制球投入到500mL的氧化锆制罐中并进行密闭。表1示出起始原料的摩尔比。

[0181] 使用行星式球磨机(飞驰(FRI TSCH)公司制,型号P-5),在室温下,以220rpm的转速进行40小时的粉碎处理(机械研磨),从而得到玻璃固体电解质。

[0182] 原料组成比、各元素相对于磷(P)的摩尔比、以及评价结果示出于表1。

[0183] 实施例2 ~ 19、比较例1 ~ 10

[0184] 除了将原料组成比变更为如表1所示之外,与实施例1同样地制作玻璃固体电解质。评价结果示出于表1。

[0185] 另外,在表1中将 Li_3PS_4 的物质质量设为100摩尔份,这相当于作为起始原料的 Li_2S_4 为150摩尔份及 P_2S_5 为50摩尔份。

[0186] 针对实施例7、14、16及比较例1、7,利用I CP测量玻璃固体电解质的各元素相对于磷(P)的摩尔比(X/P)。结果如下所示。

[0187] 实施例7: $\text{Li}/\text{P} = 4.4$ 、 $\text{S}/\text{P} = 3.9$ 、 $\text{Br}/\text{P} = 0.25$ 、 $\text{I}/\text{P} = 1.26$

[0188] 实施例14: $\text{Li}/\text{P} = 3.9$ 、 $\text{S}/\text{P} = 3.9$ 、 $\text{Br}/\text{P} = 0.53$ 、 $\text{I}/\text{P} = 0.52$

[0189] 实施例16: $\text{Li}/\text{P} = 4.0$ 、 $\text{S}/\text{P} = 4.0$ 、 $\text{Br}/\text{P} = 1.05$

[0190] 比较例1: $\text{Li}/\text{P} = 3.0$ 、 $\text{S}/\text{P} = 4.0$

[0191] 比较例7:L i/P=4.4、S/P=4.0、I/P=1.52

[0192] [表1]

[0193]

	原料的摩尔比				相对于磷的摩尔比					LiI微晶尺寸 (nm)	LiBr微晶尺寸 (nm)	电导率 (mS/cm)	真密度 (g/cm ³)	颗粒密度 (g/cm ³)	相对密度 (%)
	Li ₃ PS ₄	LiBr	LiI		Li	S	Br+I	Br	I						
实施例1	100	12.5	75		3.88	4	0.88	0.13	0.75	7.21	7.28	1.59	-	2.18	-
实施例2	100	12.5	100		4.13	4	1.13	0.13	1	10.58	15.68	1.88	-	2.22	-
实施例3	100	12.5	125		4.38	4	1.38	0.13	1.25	14.39	16.55	1.69	-	2.37	-
实施例4	100	12.5	150		4.63	4	1.63	0.13	1.5	15.62	19.22	1.44	-	2.45	-
实施例5	100	25	75		4.00	4	1.00	0.25	0.75	6.01	7.43	1.43	2.41	2.20	91.48
实施例6	100	25	100		4.25	4	1.25	0.25	1	10.11	13.96	1.51	-	2.34	-
实施例7	100	25	125		4.50	4	1.50	0.25	1.25	13.01	17.53	1.60	2.56	2.39	93.67
实施例8	100	25	150		4.75	4	1.75	0.25	1.5	14.10	18.02	1.47	-	2.39	-
实施例9	100	37.5	75		4.13	4	1.13	0.38	0.75	7.94	10.98	1.51	-	2.25	-
实施例10	100	37.5	100		4.38	4	1.38	0.38	1	8.69	17.39	1.65	-	2.23	-
实施例11	100	37.5	125		4.63	4	1.63	0.38	1.25	12.42	22.38	1.34	-	2.55	-
实施例12	100	37.5	150		4.88	4	1.88	0.38	1.5	13.67	17.07	1.36	-	2.48	-
实施例13	100	37.5	175		5.13	4	2.13	0.38	1.75	15.25	17.17	1.25	-	2.57	-
实施例14	100	50	50		4.00	4	1.00	0.50	0.5	7.66	3.52	1.67	2.31	2.23	96.59
实施例15	100	50	100		4.50	4	1.50	0.50	1	32.51	38.34	1.62	2.51	2.32	92.26
实施例16	100	100	0		4.00	4	1.00	1.00	0	8.02	12.95	1.19	2.23	2.10	93.87
实施例17	100	100	50		4.50	4	1.50	1.00	0.5	8.33	12.39	1.48	2.47	2.23	90.12
实施例18	100	100	100		5.00	4	2.00	1.00	1	30.14	30.13	1.67	2.55	2.38	93.46
实施例19	100	150	0		4.50	4	1.50	1.50	0	17.78	14.52	1.25	2.38	2.17	91.26
比较例1	100	0	0		3.00	4	0.00	0.00	0	无	无	0.57	1.99	1.81	90.75
比较例2	100	0	25		3.25	4	0.25	0.00	0.25	无	无	0.93	2.25	1.93	85.85
比较例3	100	0	50		3.50	4	0.50	0.00	0.5	无	无	1.29	-	2.11	-
比较例4	100	0	75		3.75	4	0.75	0.00	0.75	无	无	1.66	-	2.15	-
比较例5	100	0	100		4.00	4	1.00	0.00	1	10.07	无	1.88	2.47	2.18	88.28
比较例6	100	0	125		4.25	4	1.25	0.00	1.25	15.41	无	1.79	-	2.26	-
比较例7	100	0	150		4.50	4	1.50	0.00	1.5	16.17	无	1.67	2.62	2.28	86.91
比较例8	100	0	175		4.75	4	1.75	0.00	1.75	16.88	无	1.58	-	2.54	-
比较例9	100	25	25		3.50	4	0.50	0.25	0.25	无	无	1.03	2.25	1.97	87.62
比较例10	100	50	0		3.50	4	0.50	0.50	0	7.74	8.22	1.78	2.10	1.86	88.68

[0194] 图2示出在实施例1~4中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图3示出在实施例5~8中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图4示出在实施例9~13中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图5示出在实施例14及15中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图6示出在实施例16~18中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图7示出在实施例19中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图8示出在比较例1~8中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。图9示出在比较例9及10中制作的玻璃固体电解质的X射线衍射图案。

[0195] 根据XRD的测量结果,确认了在实施例1~19中制造的玻璃固体电解质为非晶质,且作为原料的卤化锂的一部分以晶化的状态存在。

[0196] 工业实用性

[0197] 本发明的玻璃固体电解质作为锂离子电池的构成材料是优选的。此外,本发明的锂离子电池例如可优选地用于在个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备或通讯设备、电动汽车等车辆中使用的电池等。

[0198] 上述对本发明的几个实施方式及/或实施例详细地进行了说明,但是本领域技术人员容易在实质上不脱离本发明的新颖的启示及效果的情况下,对这些例示的实施方式及/或实施例加入较多的变更。因此,这些较多的变更也包含在本发明的范围内。

[0199] 援用所有本说明书中记载的文献及作为本申请的基于巴黎公约的优先权的基础的申请的内容。

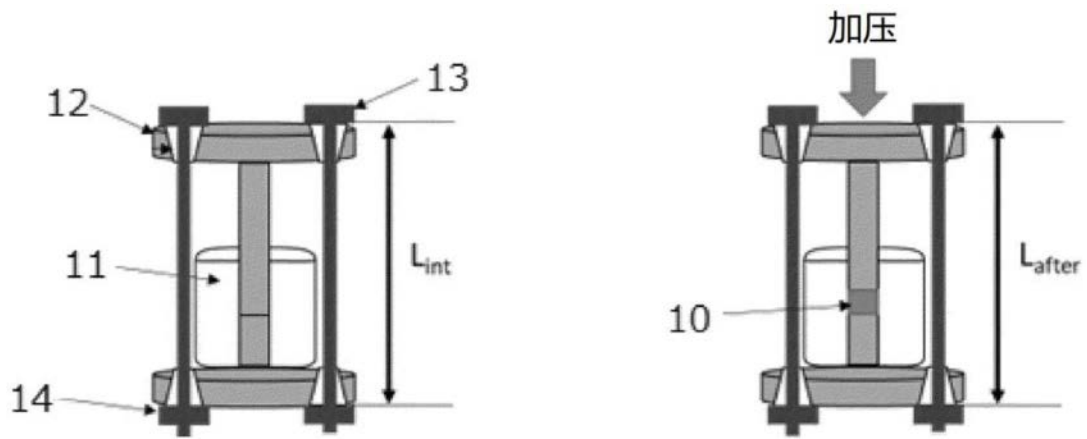


图1

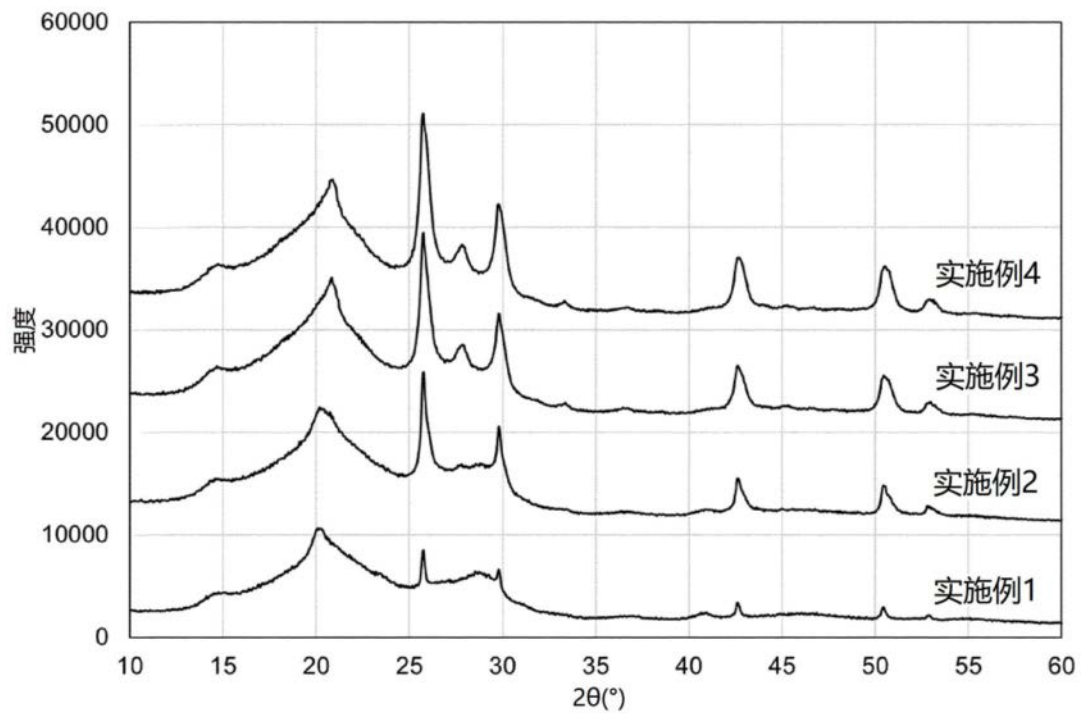


图2

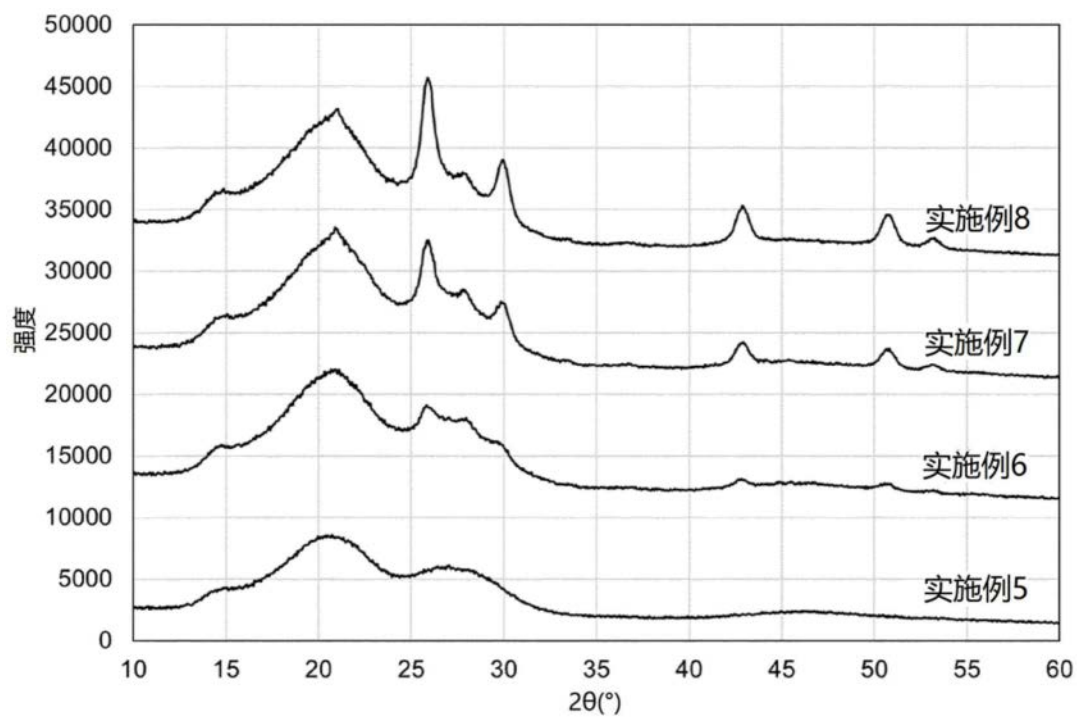


图3

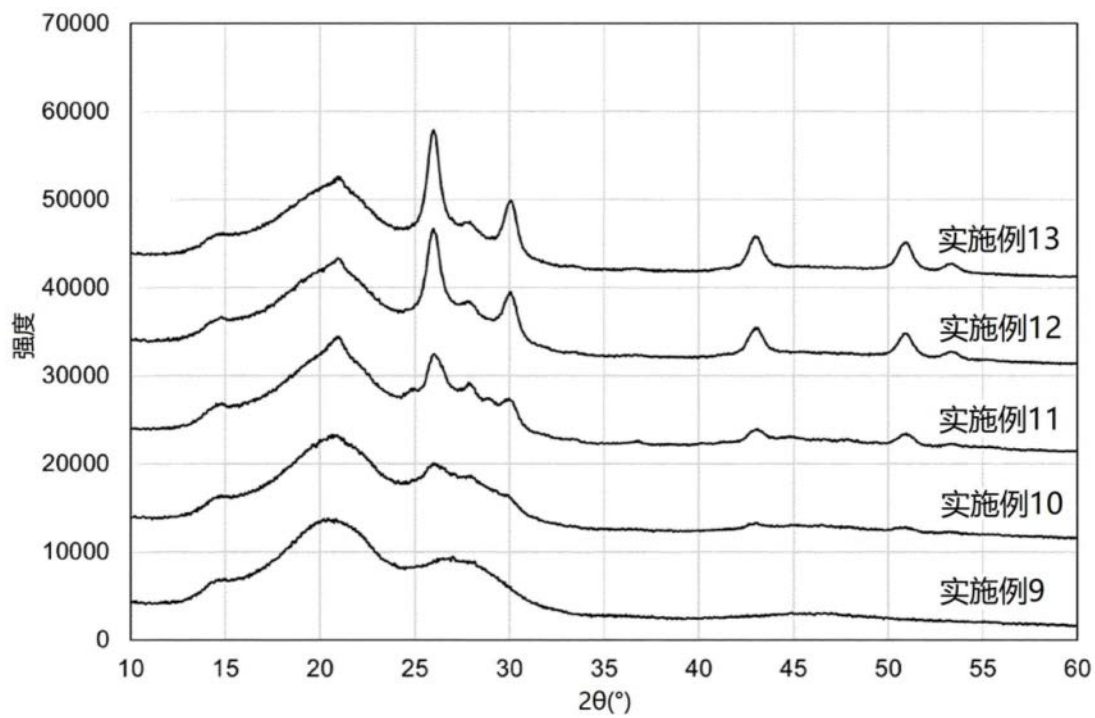


图4

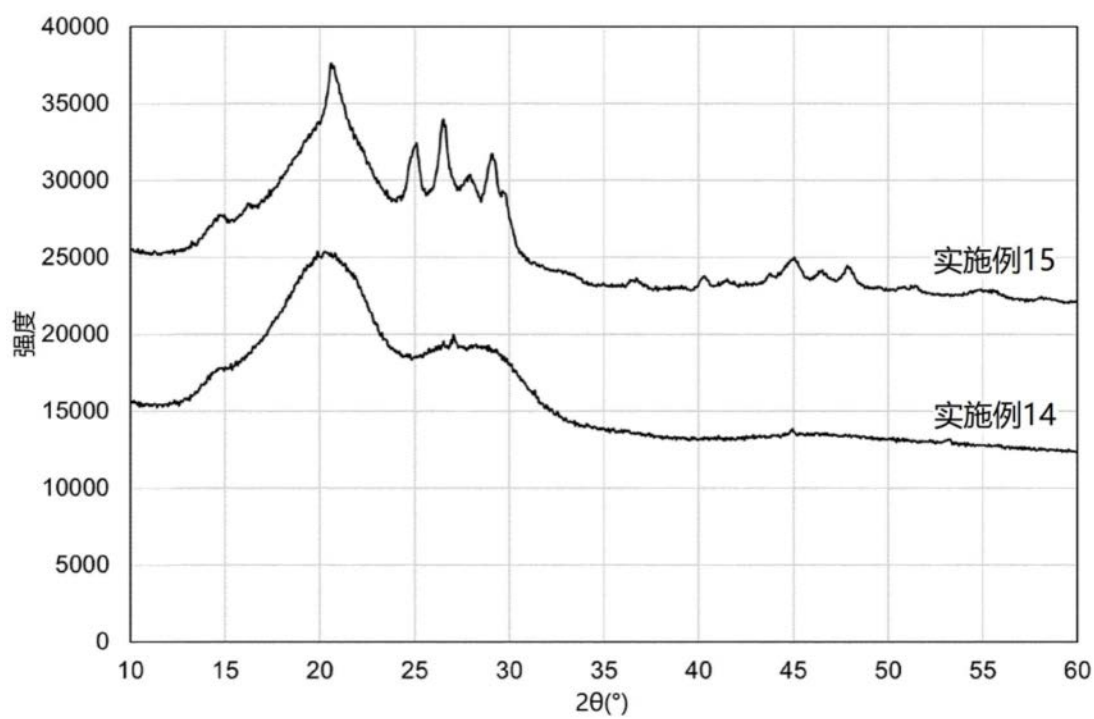


图5

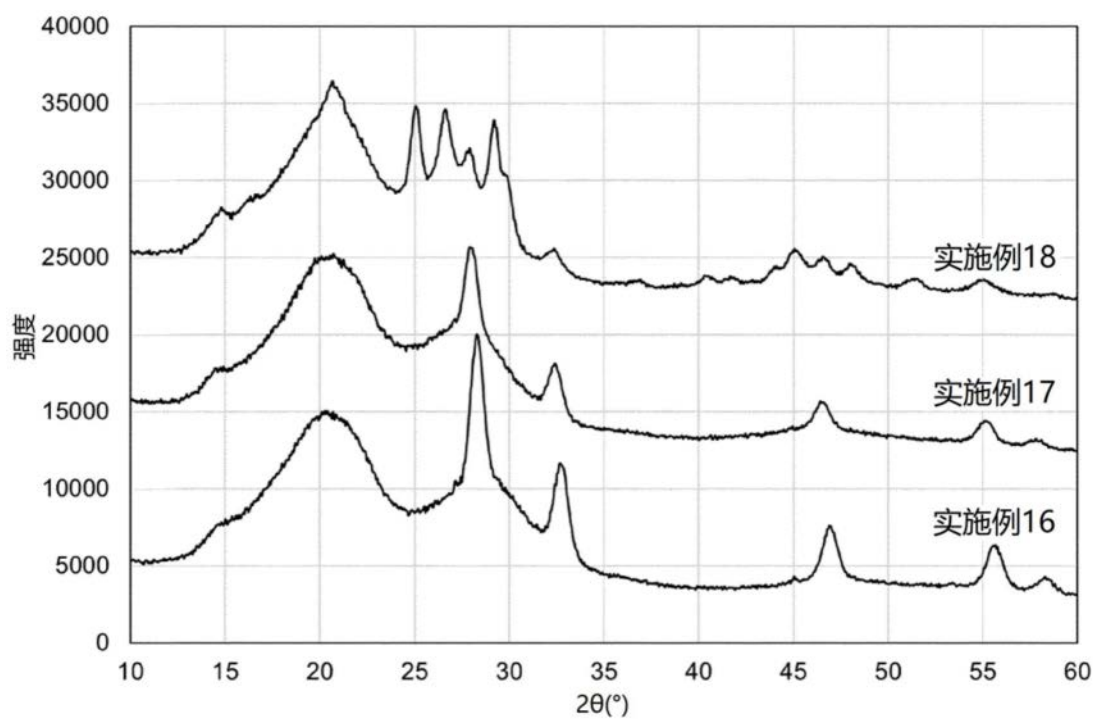


图6

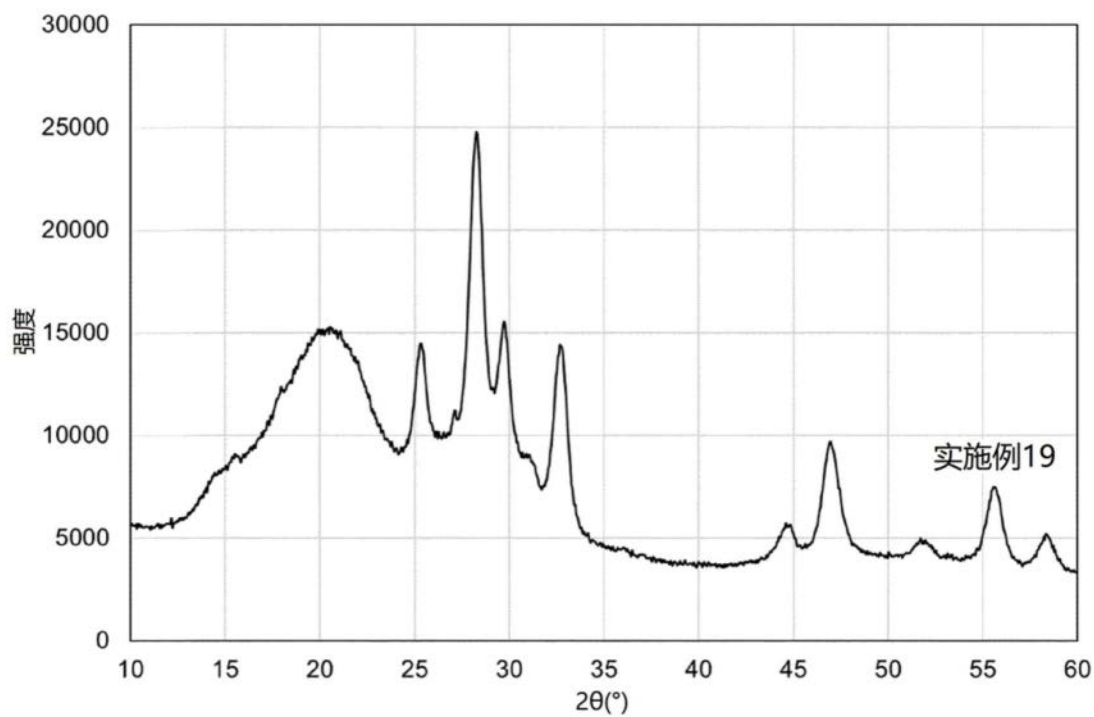


图7

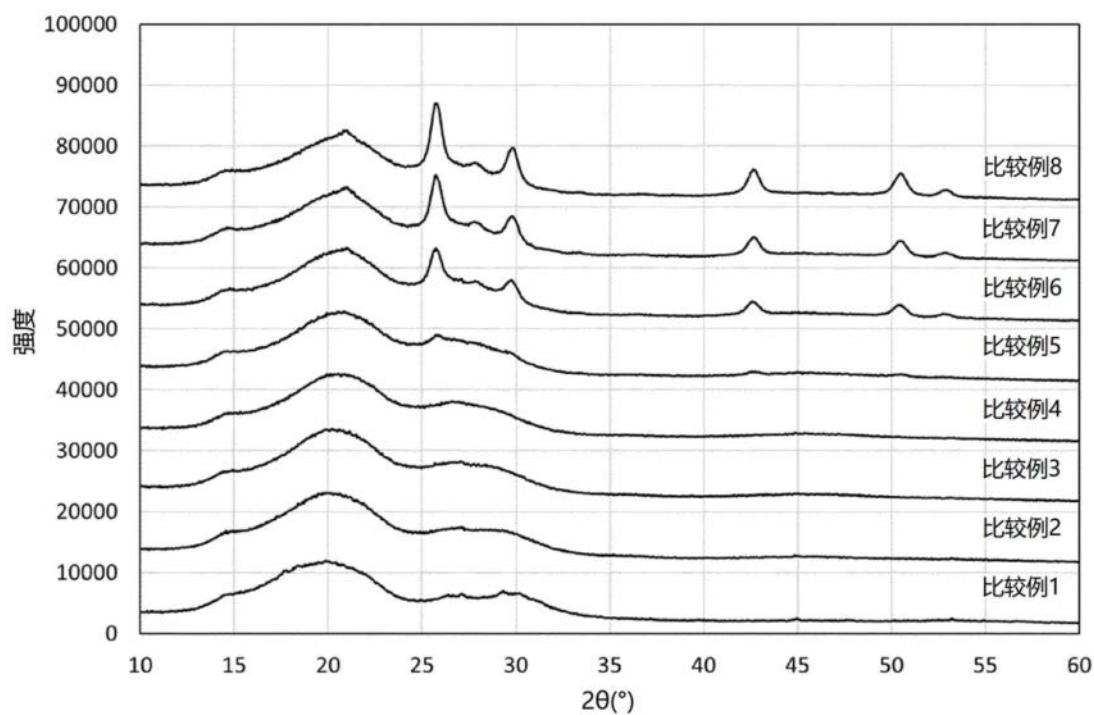


图8

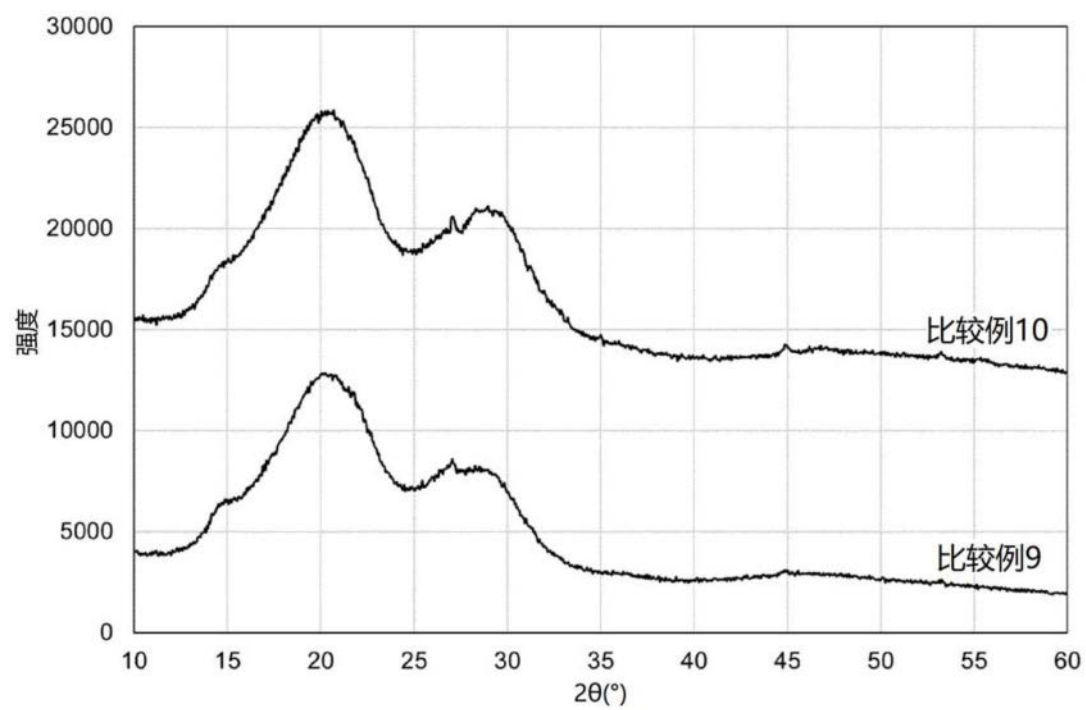


图9