



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2006 003 276 T5** 2008.10.23

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/066539**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 003 276.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2006/323702**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.11.2006**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **14.06.2007**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **23.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 10/36** (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2005-356889 09.12.2005 JP

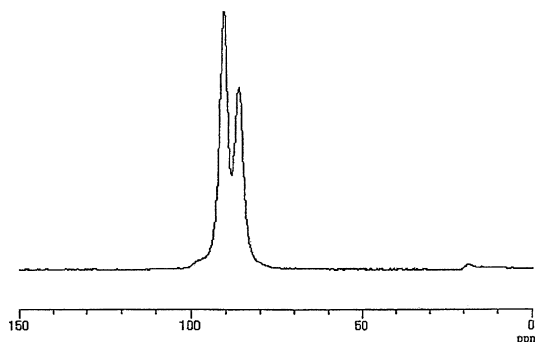
(71) Anmelder:
Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf**

(72) Erfinder:
**Seino, Yoshikatsu, Sodegaura-shi, Chiba, JP;
Nakagawa, Masaru, Sodegaura-shi, Chiba, JP;
Senga, Minoru, Sodegaura-shi, Chiba, JP;
Shibata, Masatoshi, Sodegaura-shi, Chiba, JP**

(54) Bezeichnung: **Lithiumionen leitender Festelektrolyt auf Sulfidbasis und Lithiumbatterie ganz aus Feststoff unter Verwendung von selbigem**

(57) Hauptanspruch: Festelektrolyt umfassend ein Lithium(Li)-Element, ein Phosphor(P)-Element und ein Schwefel(S)-Element, wobei das ³¹P-NMR-Spektrum der Rotation um den magischen Winkel (MAS) davon einen Peak aufweist, welcher einem hoch ionenleitfähigen Kristall bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm entspricht; und der Anteil (x_c) des hoch ionenleitfähigen Kristalls in dem Festelektrolyt 60 Mol-% bis 100 Mol-% beträgt.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die Erfindung betrifft einen Festelektrolyten auf Sulfidbasis und eine Lithium-Batterie ganz aus Feststoff unter Verwendung von selbigem.

HINTERGRUND

[0002] In den letzten Jahren gab es eine steigende Nachfrage nach einem Hochleistungs-Lithium-Akkumulator für die Verwendung beispielsweise in tragbaren Informationsausgabegeräten, tragbaren elektronischen Geräten, kleinen elektronischen Energiespeichergeräten für den Haushaltsgebrauch, zweirädrigen motorgetriebenen Fahrrädern bzw. Motorrädern unter Verwendung eines Motors als Energiequelle, Elektroautos und elektrischen Hybridautos. Mit einem solchen Trend war eine weitere Verbesserung der Sicherheit und Leistung von Akkumulatoren erwünscht.

[0003] Herkömmliche Elektrolyte, welche ein hohes Lithiumionenleitvermögen bei Raumtemperatur zeigen, sind meistens Flüssigkeiten. Zum Beispiel sind organische flüssige Elektrolyte dafür bekannt, dass sie ein Material sind, das ein hohes Lithiumionenleitvermögen bei Raumtemperatur zeigt.

[0004] Herkömmliche organische flüssige Elektrolyte sind entzündlich, da sie ein organisches Lösungsmittel enthalten. Daher beinhaltet die tatsächliche Verwendung eines innenleitfähigen Materials, welches ein organisches Lösungsmittel als einen Batterieelektrolyt enthält, die Sorge um das Austreten von Flüssigkeit oder das Risiko einer Entzündung.

[0005] Darüber hinaus werden aufgrund ihres flüssigen Zustandes nicht nur Lithiumionen, sondern auch Gegenanionen ebenfalls in einem solchen Elektrolyt geleitet. Daher ist der Lithiumionentransportwert davon nicht 1. Ferner führt die Exposition einer solchen Batterie an hohe Temperaturen (300°C) zum Zerfall und zur Verdampfung des Elektrolyten, was zu einem Zerbersten oder zu anderen Problemen einer Batterie führt. Aufgrund dieser Nachteile besitzt der organische flüssige Elektrolyt nur einen begrenzten Anwendungsbereich.

[0006] Um Sicherheit zu gewährleisten, sind Untersuchungen über den Einsatz eines anorganischen Festelektrolyts an Stelle eines organischen Lösungsmittielelektrolyts als Elektrolyt für Akkumulatoren durchgeführt worden. Der anorganische Festelektrolyt ist von Natur aus nicht entzündlich oder kaum entzündlich und ist ein sicheres Material im Vergleich mit einem allgemein verwendeten Elektrolyt. Unter solchen Umständen ist die Entwicklung von Lithiumbatterien ganz aus Feststoff mit einem hohen Maß an Sicherheit gewünscht.

[0007] Um eine solche Nachfrage zu erfüllen, sind verschiedene Untersuchungen zu Festelektrolyten auf Sulfidbasis durchgeführt worden. Als Lithiumionen leitende Festelektrolyte, die ein hohes Ionenleitvermögen zeigen, wurde Sulfidglas mit einem Ionenleitvermögen von 10^{-3} S/cm in den 1980er Jahren gefunden; Beispiele hierfür schließen $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ und $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ein (siehe die Nicht-Patent-Dokumente 1 und 2 beispielsweise). Diese Elektrolyte sind frei von Problemen, wie Entzündung und Zerbersten. Allerdings sehen sich aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur oder Phasenübergangstemperatur diese Elektrolyte dem Problem ausgesetzt, dass sich ihre Leistung verschlechtert, wenn sie an Temperaturen um 280°C ausgesetzt werden.

[0008] Charakteristische Merkmale von Lithiumbatterien ganz aus Feststoff unter Verwendung eines Festelektrolyts beruhen darauf, dass sie bei ziemlich hohen Temperaturen betrieben werden können im Vergleich zu Lithiumbatterien unter Verwendung eines organischen flüssigen Elektrolyts und sie möglicherweise gegenüber einem Reflowlöt beständig sind. Zum Schutz der Umwelt werden nun nach und nach bleifreie Lötmetalle an Stelle von Bleilötmetallen verwendet. Während das Löten mit Blei bei 230°C bis 240°C durchgeführt wird, wird bleifreies Löten bei 260°C bis 290°C durchgeführt. Es gibt eine Tendenz, dass die Reflowlöttemperatur zugenommen hat. Somit waren Festelektrolyte, die eine stärker verbesserte Hitzebeständigkeit aufweisen, erforderlich.

Nicht-Patent-Dokument 1: H. Wada, Mater. Res. Bul 18 (1983) 189

Nicht-Patent-Dokument 2: Ren't Mercier, Solid state Ionics 5(1981)663-666.

[0009] Die Erfindung wurde im Hinblick auf die oben genannten Probleme realisiert. Ein Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Festelektrolyts mit einem hohen Lithiumionenleitvermögen und Wärmebeständigkeit

und die Bereitstellung einer Lithium-Feststoffbatterie ganz aus Feststoff mit einer verbesserten Wärmebeständigkeit.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Als ein Ergebnis gründlicher Untersuchungen fanden die Erfinder heraus, dass ein Phosphorelement und ein Schwefelelement, aus welchen ein Festelektrolyt aufgebaut ist, eine spezifische Kristallstruktur bilden, und ein Festelektrolyt, der eine vorbestimmte Menge einer solchen Kristallstruktur enthält, ein verbessertes Lithiumionenleitvermögen und Wärmebeständigkeit besitzt. Die Erfindung wurde auf Basis dieser Erkenntnis bewerkstelligt.

[0011] Die Erfindung stellt den folgenden Festelektrolyt und die folgende Lithium-Batterie ganz aus Feststoff bereit.

1. Einen Festelektrolyt, welcher ein Lithium-(Li-)Element, ein Phosphor-(P-)Element und ein Schwefel-(S-)Element umfasst, wobei das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Festelektrolyts davon einem hoch innenleitfähigen Kristall bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm zugeschriebene Peaks aufweist; und der Anteil (x_c) des hoch innenleitfähigen Kristalls in dem Festelektrolyt 60 Mol-% bis 100 Mol-% beträgt.
2. Festelektrolyt gemäß Punkt 1, welcher eine ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1\text{Li}} < 500$ ms bei Raumtemperatur (25°C), gemessen durch Festkörper- ^7Li NMR-Spektroskopie, aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung des Festelektrolyts gemäß Punkt 1 oder 2, umfassend das Unterziehen von Sulfidglas, welches ein Lithium(Li)-Element, ein Phosphor(P)-Element und ein Schwefel(S)-Element enthält, einer Wärmebehandlung bei 190°C bis 220°C während 3 Stunden bis 240 Stunden oder einer Wärmebehandlung bei 220°C bis 340°C während 12 Minuten bis 230 Stunden.
4. Festelektrolyt für einen Lithium-Akkumulator, der den Festelektrolyt gemäß Punkt 1 oder 2 umfasst.
5. Lithiumbatterie ganz aus Feststoff, erhalten unter Verwendung des Festelektrolyts für einen Lithium-Akkumulator.

[0012] Die Erfindung kann den Festelektrolyt mit einem hohen Lithiumionenleitvermögen bereitstellen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Die [Fig. 1](#) zeigt ein Beispiel eines ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums mit Peaks nur bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm;

[0014] die [Fig. 2](#) zeigt die Entfaltung (Deconvolution) des in [Fig. 1](#) gezeigten ^{31}P -MAS NMR-Spektrums in Gaussche Kurven;

[0015] die [Fig. 3](#) zeigt ein Beispiel eines ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums mit einem Peak, welcher einem Li_3PS_4 -Kristall entspricht;

[0016] die [Fig. 4](#) zeigt die Entfaltung des in [Fig. 3](#) gezeigten ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums in Gaussche Kurven;

[0017] die [Fig. 5](#) zeigt ein Beispiel eines ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums, welches aus der Resonanz bei $108,5 \pm 0,6$ ppm und $104,4 \pm 0,4$ ppm besteht;

[0018] die [Fig. 6](#) zeigt die Entfaltung des in [Fig. 5](#) gezeigten Spektrums in Gaussche Kurven;

[0019] die [Fig. 7](#) zeigt eine Impulssequenz, die für die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit verwendet wird;

[0020] die [Fig. 8](#) zeigt ein Beispiel eines ^7Li -MAS-NMR-Spektrums; und

[0021] die [Fig. 9](#) zeigt ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Festelektrolyte von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 5.

BESTER WEG ZUR DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0022] Der Festelektrolyt der Erfindung ist ein Festelektrolyt, welcher ein Lithium-(Li-)Element, ein Phosphor-(P-)Element und ein Schwefel-(S-)Element enthält, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es den folgenden Anforderungen (1) und (2) genügt:

- (1) Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Rotation um den magischen Winkel (MAS) weist Peaks auf, welche einem hoch innenleitfähigen Kristall bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm entsprechen; und
 (2) der Anteil (x_c) des hoch innenleitfähigen Kristalls, welcher die in (1) gezeigten Peaks in dem Festelektrolyt zeigt, beträgt 60 Mol-% bis 100 Mol-%.

[0023] Die zwei Peaks in der Anforderung (1) werden beobachtet, wenn hoch ionenleitfähige Kristallkomponenten in dem Festelektrolyt vorliegen. Insbesondere sind diese Peaks $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ und PS_4^{3-} in dem Kristall zugewiesen.

[0024] Die Anforderung (2) spezifiziert den Anteil (x_c) des oben genannten Kristalls in dem Festelektrolyt.

[0025] Wenn die hoch innenleitfähigen Kristallkomponenten in dem Festelektrolyt in einer Menge über einem vorbestimmten Level vorliegen, insbesondere 60 Mol-% oder mehr, werden Lithiumionen dazu gebracht, sich hauptsächlich durch den hoch innenleitfähigen Kristall zu bewegen. Als eine Folge davon verbessert sich im Vergleich mit dem Fall, wo Lithiumionen dazu gebracht werden, sich durch einen nicht-kristallinen Teil (Glasteil) oder ein Kristallgitter (z. B. $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$) zu bewegen, welches kein hohes Ionenleitvermögen besitzt, die Lithiumionenleitfähigkeit. Es ist bevorzugt, dass der Anteil x_c 65 Mol-% bis 100 Mol-% beträgt.

[0026] Der oben genannte Anteil x_c des Kristalls kann durch Einstellen der Temperatur und der Zeit der Wärmebehandlung des Sulfidglases als Rohmaterial reguliert werden.

[0027] Die Bedingungen für die Messung des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums und das Verfahren zum Berechnen des Anteils x_c sind ausführlich in den folgenden Beispielen beschrieben.

[0028] In dem Festelektrolyt der Erfindung ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1\text{Li}}$, die bei Raumtemperatur (25°C) durch die Festkörper- ^7Li -NMR-Spektroskopie gemessen wird, vorzugsweise 500 ms oder weniger. Die Relaxationszeit $T_{1\text{Li}}$ dient als ein Index für die Molekülbeweglichkeit in dem Festelektrolyt, welcher einen Glaszustand oder sowohl einen Kristallzustand als auch einen Glaszustand enthält. Ein kürzeres $T_{1\text{Li}}$ führt zu einer höheren Molekülbeweglichkeit. Eine hohe Molekülbeweglichkeit führt zu einer erhöhten Ionenleitfähigkeit, da Lithiumionen leicht während der Entladung zum Migrieren gebracht werden. Wie oben erwähnt, kann in der Erfindung, da die hoch innenleitfähigen Kristallkomponenten in einer vorbestimmten Menge oder höher enthalten sind, $T_{1\text{Li}}$ auf 500 ms oder weniger gebracht werden. Es ist bevorzugt, dass $T_{1\text{Li}}$ 350 ms oder weniger beträgt. Die Untergrenze ist 50 ms, was das theoretische $T_{1\text{Li}}$ -Minimum für ein BPP-Modell ist.

[0029] Der Festelektrolyt der Erfindung kann hergestellt werden, indem man Sulfidglas, welches Lithium(Li)-, Phosphor(P)- und Schwefel(S)-Elemente enthält, einer Wärmebehandlung bei 190°C bis 220°C während 3 Stunden bis 240 Stunden oder bei 220°C bis 340°C während 12 Minuten bis 230 Stunden unterzieht.

[0030] Als Rohmaterial des Sulfidglases kann zum Beispiel Li_2S und P_2S_5 verwendet werden.

[0031] Es gibt keine speziellen Beschränkungen für Li_2S . Kommerziell verfügbares Li_2S kann verwendet werden. Li_2S mit einem hohen Reinheitsgrad ist bevorzugt. Zum Beispiel ist es bevorzugt, Li_2S zu verwenden, das durch Umsetzen von Lithiumhydroxid und Schwefelwasserstoff in einem organischen Nicht-Protonen-Lösungsmittel erhalten wird, gefolgt von einer Reinigung durch Waschen bei einer Temperatur von 100°C oder höher unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels.

[0032] Insbesondere ist es bevorzugt, Li_2S durch das in der JP-A-07-330312 offenbarte Verfahren herzustellen, und es ist bevorzugt, das resultierende Li_2S durch das in der WO2005/40039 beschriebene Verfahren zu reinigen.

[0033] Dieses Verfahren zur Herstellung von Li_2S führt zur Verringerung der Rohmaterialkosten von Sulfidglas, da hochreines Lithiumsulfid auf einfache Weise erhalten werden kann. Das oben erwähnte Reinigungsverfahren ist wirtschaftlich vorteilhaft, da in Li_2S enthaltene Verunreinigungen, wie Schwefeloxid und Lithium-N-methylaminobutylat (im Folgenden als LMAB bezeichnet) durch eine einfache Behandlung entfernt werden können.

[0034] Es ist bevorzugt, dass der Gesamtgehalt von in Li_2S und LMAB enthaltenem Schwefeloxid 0,15 Massen-% oder weniger bzw. 0,1 Massen-% oder weniger beträgt.

[0035] Es gibt keine besonderen Einschränkungen bezüglich P_2S_5 , insoweit es kommerziell hergestellt und

vertrieben wird. An Stelle von P_2S_5 kann elementarer Phosphor (P) und elementarer Schwefel (S) mit einem entsprechenden Molverhältnis verwendet werden. Elementarer Phosphor (P) und elementarer Schwefel (S) können ohne spezifische Beschränkungen verwendet werden, insoweit sie kommerziell hergestellt und vertrieben werden.

[0036] Das Mischverhältnis der oben genannten Rohmaterialien kann in passender Weise ohne besondere Einschränkungen eingestellt werden. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von Li_2S und P_2S_5 etwa 7:3 (Molverhältnis).

[0037] Beispiele des Verfahrens zur Bildung von Sulfidglas schließen das Schmelz-Lösch-Verfahren und das mechanische Mahlverfahren (im Folgenden oft als das MM-Verfahren bezeichnet) ein.

[0038] Insbesondere werden im Falle des Schmelzlöschens vorbestimmte Mengen an P_2S_5 und Li_2S in einem Mörser gemischt und pelletisiert, und die resultierenden Pellets werden in ein kohlenstoffbeschichtetes Quarzröhrchen gegeben und vakuumversiegelt. Nach der Reaktion bei einer vorbestimmten Temperatur werden die Pellets durch Auf-Eis-Legen gelöscht, wodurch Sulfidglas erhalten wird.

[0039] Diese Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 400°C bis 1000°C, stärker bevorzugt bei 800°C bis 900°C durchgeführt.

[0040] Diese Reaktionszeit beträgt vorzugsweise 0,1 Stunden bis 12 Stunden, stärker bevorzugt 1 bis 12 Stunden.

[0041] Im Fall des MM-Verfahrens werden vorbestimmte Mengen an Li_2S und P_2S_5 in einem Mörser gemischt, und die resultierende Mischung wird durch das mechanische Mahlverfahren für einen vorbestimmten Zeitraum umgesetzt, wodurch Sulfidglas erhalten wird.

[0042] In dem MM-Verfahren ist es bevorzugt, eine Kugelmühle zu verwenden, insbesondere eine Planetenkugelmühle. In der Planetenkugelmühle wird ein Topf auf seiner Achse zum Rotieren gebracht, während ein Rad sich um den Topf dreht, wodurch auf wirksame Weise eine beträchtlich hohe Prallenergie erzeugt werden kann.

[0043] Was die Bedingungen des MM-Verfahrens unter Einsatz einer Planetenkugelmühle beispielsweise angeht, sind eine Drehgeschwindigkeit von mehreren zehn bis mehreren hundert Umdrehungen/min und eine Behandlungszeit von 0,5 bis 100 Stunden ausreichend.

[0044] Spezifische Verfahren zur Herstellung von Sulfidglas werden weiter oben beschrieben. Die Herstellungsbedingungen einschließlich der Temperatur und Zeit können in passender Weise der eingesetzten Gerätschaft entsprechend angepasst werden.

[0045] Danach wird das resultierende Sulfidglas bei einer vorbestimmten Temperatur wärmebehandelt, wodurch der Festelektrolyt der Erfindung gebildet wird.

[0046] Die Temperatur der Wärmebehandlung zur Bildung des Elektrolyts beträgt vorzugsweise 190°C bis 340°C, stärker bevorzugt 195°C bis 335°C, und besonders bevorzugt 200°C bis 330°C.

[0047] Wenn die Temperatur der Wärmebehandlung 190°C oder niedriger ist, kann ein hoch ionenleitfähiger Kristall nicht erhalten werden. Wenn die Behandlungstemperatur 340°C übersteigt, könnte ein Kristall mit einem geringen Ionenleitvermögen erzeugt werden.

[0048] Die Wärmebehandlungszeit ist vorzugsweise 3 Stunden bis 240 Stunden, wenn die Wärmebehandlungstemperatur 190°C bis 220°C beträgt, besonders bevorzugt 4 Stunden bis 230 Stunden. Wenn die Wärmebehandlungstemperatur 220°C bis 340°C beträgt, ist es bevorzugt, die Wärmebehandlung 12 Minuten bis 230 Stunden lang, weiter bevorzugt 18 Minuten bis 230 Stunden lang durchzuführen.

[0049] Wenn die Wärmebehandlungszeit kürzer als 12 Minuten ist, kann ein hoch ionenleitfähiger Kristall nicht erhalten werden. Wenn die Wärmebehandlungszeit länger als 230 Stunden ist, kann ein Kristall mit einem geringen Ionenleitvermögen erzeugt werden.

[0050] Der Festelektrolyt der Erfindung ist ein anorganischer Feststoff, welcher entzündlich oder kaum ent-

zündlich ist. Darüber hinaus hat der Elektrolyt der Erfindung ein elektrolytisches Potential von mindestens 10 V. Während gleichzeitig ein Lithiumionentransportverhältnis von 1 aufrechterhalten wird, ist der Festelektrolyt der Erfindung in der Lage, ein ziemlich hohes Lithiumionenleitvermögen in der Größenordnung von 10^{-3} S/cm bei Raumtemperatur zu zeigen. Aus diesem Grund ist der Festelektrolyt der Erfindung als ein Festelektrolytmaterial einer Lithiumbatterie ziemlich geeignet. Ferner besitzt der Festelektrolyt der Erfindung eine hervorragende Wärmebeständigkeit.

[0051] Der Festelektrolyt der Erfindung kann vorzugsweise in einem Lithium-Akkumulator, insbesondere als eine Lithiumbatterie ganz aus Feststoff, verwendet werden durch Kombinieren mit einem positiven elektrodenaktiven Material und einem negativen elektrodenaktiven Material.

[0052] Beispiele für die positiven elektrodenaktiven Materialien für die Lithiumbatterie ganz aus Feststoff schließen Materialien auf Sulfidbasis, wie Titansulfid (TiS_2), Molybdänsulfid (MoS_2), Eisensulfat (FeS , FeS_2), Kupfersulfid (CuS) und Nickelsulfid (Ni_3S_2) ein. Vorzugsweise kann TiS_2 verwendet werden.

[0053] Was Materialien auf Oxidbasis angeht, können Wismutoxid (Bi_2O_3), Wismutplumbat ($\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$), Kupferoxid (CuO), Vanadiumoxid (V_6O_{13}), Lithiumkobaltat (LiCoO_2), Lithiumnickalat (LiNiO_2), Lithiummanganat (LiMnO_2) oder dergleichen verwendet werden. Lithiumkobaltat wird bevorzugt verwendet.

[0054] Zusätzlich zu dem oben Genannten kann Niobiumselenid (NbSe_3) verwendet werden.

[0055] Als aktives Material der negativen Elektrode für die Lithiumbatterie ganz aus Feststoff kann ein Kohlenstoffmaterial verwendet werden. Spezifische Beispiele des Kohlenstoffmaterials schließen synthetischen Graphit, Graphitkohlefasern, gebranntes Kohlenstoffharz (resin-fired carbon), durch Wärme abbaubare, dampfgezüchtete Kohlefasern, Koks, Mesokohlenstoff-Mikrokügelchen (MCMB), gebranntes Furfurylalkohol-Kohlenstoffharz (furfuryl alcohol resin fired carbon), Polyacen, Kohlenstofffasern auf Pechbasis, dampfgezüchtete Kohlefasern, natürlicher Graphit und Nicht-graphitisierender Kohlenstoff. Künstlicher Graphit ist bevorzugt.

[0056] Die Lithiumbatterie ganz aus Feststoff der Erfindung wird als eine Batterie betrieben, ohne durch Nebenreaktionen in Mitleidenschaft gezogen zu werden, wenn zugelassen wird, dass der Elektrolyt und das Elektrodenmaterial wie oben erwähnt in Berührung kommen können, sich mischen können und an hohe Temperaturen ausgesetzt sein können. Ferner weist die Lithiumbatterie ganz aus Feststoff der Erfindung eine hohe Energiedichte auf und besitzt hervorragende Sicherheit, Aufladungs-Entladungs-Zyklus-Eigenschaften und Langzeitstabilität.

BEISPIELE

[0057] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Festelektrolyte wurden auf ihr ^{31}P MAS NMR-Spektrum, den Kristallisationsgrad x_c , und die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1\rho}$ durch das folgende Verfahren gemessen.

(1) ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum

Vorrichtung: JNM-CMXP302NMR-Spektrometer, hergestellt von JEOL Ltd.

Detektierter Kern: ^{31}P

Festgestellte Frequenz: 121,339 MHz

Messtemperatur: Raumtemperatur

Impulssequenz: Einzelimpuls

90° -Impulsbreite: 4 μs

Geschwindigkeit der Rotation um den magischen Winkel: 8600 Hz

Zeitspanne zwischen aufeinanderfolgenden Akkumulationen: 100 bis 2000 Sekunden (eingestellt, sodass sie das 5-Fache oder mehr der maximalen ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeit wird)

[0058] Zahl der Akkumulationen: 64 Mal

[0059] Die chemische Verschiebung wurde unter Verwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (chemische Verschiebung: 1,33 ppm) als externer Standard bestimmt.

[0060] Um zu verhindern, dass eine Probe durch Feuchtigkeit in der Luft zum Zeitpunkt des Füllens eines

Röhrchens mit einer Probe denaturiert, wurde die Probe in ein verschließbares Röhrchen in einem Trockenschrank gegeben, in welchem trockener Stickstoff kontinuierlich strömen gelassen wird.

(2) Kristallisationsgrad x_c von hoch ionenleitfähigem Kristall

[0061] Der Kristallisationsgrad von hoch ionenleitfähigen Kristallen wurde durch Kurvenauflösungsanpassung (curve resolution fitting) der Resonanz in einem Bereich von 70 bis 120 ppm des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums unter der in (1) genannten Bedingung berechnet. Das Verfahren zum Berechnen des Kristallisationsgrads x_c wird weiter unten ausführlich beschrieben unter Bezugnahme auf ein Beispiel des erhaltenen Spektrums.

(A) Fall, in dem das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum Peaks nur bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm aufweist (siehe [Fig. 1](#))

[0062] Die im Bereich von 70 bis 120 ppm festgestellte Resonanz dieses Spektrums wird durch Kurvenauflösungsanpassung mit 3 Gausschen Kurven wie in Tabelle 1 gezeigt analysiert, und zwar unter Verwendung der nicht-linearen Methode der kleinsten Quadrate (siehe [Fig. 2](#)).

TABELLE 1

| Nr. | Peakposition (ppm) | Linienbreite (Hz) | Zuweisung |
|-----|--------------------|-------------------|-----------|
| 1 | $86,5 \pm 0,4$ | 200–500 | Kristall |
| 2 | $90,9 \pm 0,4$ | 200–500 | Kristall |
| 3 | $91,0 \pm 0,4$ | 1200–1800 | Glas |

[0063] Nimmt man die Peakbereichsverhältnisse der Peaks 1, 2 und 3 als $I_{86,5}$, $I_{90,9}$ bzw. $I_{91,0}$ an, wird der Anteil x_c (Mol-%) des Kristalls, welcher Peaks bei $86,5 \pm 0,4$ ppm und $90,9 \pm 0,4$ ppm zeigt, durch die folgende Gleichung berechnet:

$$x_c = 100 \times (I_{86,5} + I_{90,9}) / (I_{86,5} + I_{90,9} + I_{91,0})$$

(B) Fall, in dem das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum einen Peak zusätzlich zu jenen von $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm aufweist.

[0064] Wenn $0 < x_c < 30$, kann das Spektrum nicht exakt durch die oben genannten 3 Gausschen Kurven analysiert werden. Dies ist auf die unterschiedliche Struktur in der Glasregion zurückzuführen, und es ist eine gemäß diesem Unterschied angepasste Trennung erforderlich.

[0065] Zusätzlich zu dem Kristall, welcher Peaks bei $86,5 \pm 0,4$ ppm und $90,9 \pm 0,4$ ppm zeigt, können Peaks, die Li_3PS_4 -Kristall entsprechen, bei $88,6 \pm 0,3$ ppm beobachtet werden (siehe [Fig. 3](#)).

[0066] Im oben genannten Fall wird die im Bereich von 70 bis 120 ppm festgestellte Resonanz mit Hilfe der nicht-linearen Methode der kleinsten Quadrate mit 6 bis 7 Gausschen Kurven (7 Kurven, wenn der Li_3PS_4 entsprechende Peak festgestellt wird, ansonsten 6 Kurven) analysiert, wie in Tabelle 2 gezeigt ([Fig. 4](#)).

TABELLE 2

| Nr. | Peakposition (ppm) | Linienbreite (Hz) | Zuweisung |
|-----|--------------------|-------------------|---------------------------------------|
| 1 | $86,5 \pm 0,4$ | 200–500 | Kristall |
| 2 | $90,9 \pm 0,4$ | 200–500 | Kristall |
| 3 | $83,5 \pm 0,4$ | 1000–1300 | Glas |
| 4 | $91,0 \pm 0,4$ | 1200–1800 | Glas |
| 5 | $92,2 \pm 0,4$ | 1800–2200 | Glas |
| 6 | $106,6 \pm 0,4$ | 1000–1700 | Glas |
| 7 | $88,6 \pm 0,3$ | 100–300 | Kristall (Li_3PS_4) |

[0067] Wenn die Flächenverhältnisse der Peaks 1 bis 7 als $I_{86,5}$, $I_{90,9}$, $I_{83,5}$, $I_{91,0}$, $I_{92,2}$, $I_{106,6}$ bzw. $I_{88,6}$ bezeichnet werden, wird der Anteil x_c (Mol-%) des Kristalls, welcher Peaks bei $86,5 \pm 0,4$ ppm und $90,9 \pm 0,4$ ppm zeigt, durch die folgende Gleichung berechnet:

$$x_c = 100 \times (I_{86,5} + I_{90,9}) / (I_{86,5} + I_{90,9} + I_{83,5} + I_{91,0} + I_{92,2} + I_{106,6} + I_{88,6})$$

(C) Fall, in dem Peaks bei $108,5 \pm 0,6$ ppm und $104,4 \pm 0,4$ ppm festgestellt werden können (siehe [Fig. 5](#))

[0068] Wenn $x_c > 30$ ist, kann ein dem $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ -Kristall entsprechender Peak bei $108,5 \pm 0,6$ ppm festgestellt werden, und ein anderer Peak kann bei $104,4 \pm 0,4$ ppm festgestellt werden (Zuweisung ist unbekannt). In diesem Fall wird die Resonanz im Bereich von 70 bis 120 ppm durch Kurvenauflösungsanpassung mit 5 Gauschen Kurven wie in Tabelle 3 gezeigt analysiert ([Fig. 6](#)).

TABELLE 3

| Nr. | Peakposition (ppm) | Linienbreite (Hz) | Zuweisung |
|-----|--------------------|-------------------|--|
| 1 | $86,5 \pm 0,4$ | 200–500 | Kristall |
| 2 | $90,9 \pm 0,4$ | 200–500 | Kristall |
| 3 | $91,0 \pm 0,4$ | 1200–1800 | Glas |
| 4 | $104,4 \pm 0,4$ | 200–500 | Unbekannt |
| 5 | $108,5 \pm 0,6$ | 200–500 | Kristall ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$) |

[0069] Nimmt man die Peakbereichsverhältnisse der Peaks 1 bis 5 als $I_{86,5}$, $I_{90,9}$, $I_{91,0}$, $I_{104,4}$ bzw. $I_{108,5}$ an, wird der Anteil x_c (Mol-%) des Kristalls, welcher Peaks bei $86,5 \pm 0,4$ ppm und $90,9 \pm 0,4$ ppm zeigt, durch die folgende Gleichung berechnet:

$$X_c = 100 \times (I_{86,5} + I_{90,9}) / (I_{86,5} + I_{90,9} + I_{91,0} + I_{104,4} + I_{108,5})$$

(3) Spin-Gitter-Relaxationszeit von $T_{1\text{Li}}$

Vorrichtung: JNM-CMXP302NMR-Spektrometer, hergestellt von JEOL Ltd.

Detektierter Kern: ^7Li

Festgestellte Frequenz: 116,489 MHz

Messtemperatur: Raumtemperatur (25°C)

Messverfahren: Sättigungs-Regenerations-Verfahren (Impulssequenz [Fig. 7](#))

90°-Impulsbreite: 4 μs

Geschwindigkeit der Rotation um den magischen Winkel: 6000 Hz

Zeitspanne zwischen aufeinander folgenden Akkumulationen: 5 Sekunden

Zahl der Akkumulationen: 64 Mal

[0070] Die chemische Verschiebung wurde unter Verwendung von LiBr (chemische Verschiebung: 2,04 ppm) als externem Standard bestimmt.

[0071] Um zu verhindern, dass eine Probe durch Feuchtigkeit in Luft zum Zeitpunkt des Füllens eines Röhrchens mit einer Probe denaturiert, wurde die Probe in ein verschließbares Röhrchen in einen Trockenschrank gestellt, in welchem trockener Stickstoff kontinuierlich strömen gelassen wird.

[0072] Wenn das ^7Li -NMR-Spektrum unter den oben genannten Bedingungen aufgezeichnet wird, wird ein einzelner Peak in einem Bereich von 0–1 ppm beobachtet (siehe [Fig. 8](#)). Um die $T_{1\text{Li}}$ -Werte zu bestimmen, wird die Regeneration der experimentellen Magnetisierung, die durch die in [Fig. 7](#) gezeigten Impulssequenzen erhalten wird, an die Exponentialfunktion angepasst.

$$M(\tau) = M(\infty)(1 - e^{-\tau/T_{1\text{Li}}})$$

$M(\tau)$: Peakintensität bei τ

Beispiel 1

[0073] 0,6508 g (0,01417 Mol) hochreines Lithiumsulfid (hergestellt von Idemitsu Kosan Co., Ltd., Reinheit 99,9%) und 1,3492 g (0,00607 Mol) Diphosphorpentasulfid (hergestellt von Sigma-Aldrich Japan) wurden ausreichend vermischt, und das Pulver wurde in einem Aluminiumtopf gegeben, und der Topf wurde vollständig verschlossen.

[0074] Der Topf wurde in einer Planetenkugelmühle installiert, und es erfolgte ein mechanisches Mahlen. Für die ersten paar Minuten ab Beginn wurde das Mahlen bei einer kleinen Umdrehungszahl (85 U/min) durchgeführt mit dem Ziel, die Ausgangsmaterialien vollständig zu mischen. Im Anschluss wurde die Umdrehungszahl allmählich erhöht, und das mechanische Mahlen wurde mit 370 U/min während 20 Stunden durchgeführt.

[0075] Die Bewertung durch Röntgenstrahlenanalyse des resultierenden Pulvers ergab, dass das Pulver vitrifiziert bzw. verglast war (Sulfidglas).

[0076] Das resultierende Sulfidglas wurde einer Wärmebehandlung bei 300°C während 2 Stunden unterzogen, um keramisiert zu werden, wodurch ein Festelektrolyt gebildet wurde.

[0077] Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts wurde durch die Wechselstrom-Impedanzmethode (Messfrequenz: 100 Hz bis 15 Hz) gemessen und mit $4,0 \times 10^{-3}$ S/cm bei Raumtemperatur ermittelt.

[0078] Das Ionenleitvermögen, der Kristallanteil x_c , die Relaxationszeit T_{1Li} und das Vorhandensein oder Fehlen eines Peaks bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm der in Beispiel 1 und den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen gebildeten Festelektrolyte sind in Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 4

| Beispiel | Wärmebe- hand- lungstem- peratur (°C) | Wärmebe- hand- lungszeit (h) | Ionenleit- vermögen (S/cm) | x_c (Mol-%) | T_{1Li} (ms) | Vorliegen oder Fehlen eines Peak | |
|--------------------|---|---------------------------------------|----------------------------------|---------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------|
| | | | | | | $90,9 \pm 0,4$ ppm | $86,5 \pm 0,4$ ppm |
| Beispiel 1 | 300 | 2 | $4,0 \times 10^{-3}$ | 78 | 270 | Vorliegend | Vorliegend |
| Beispiel 2 | 220 | 240 | $2,6 \times 10^{-3}$ | 66 | 340 | Vorliegend | Vorliegend |
| Beispiel 3 | 330 | 1 | $5,0 \times 10^{-3}$ | 85 | 240 | Vorliegend | Vorliegend |
| Beispiel 4 | 300 | 1 | $2,3 \times 10^{-3}$ | 75 | 400 | Vorliegend | Vorliegend |
| Beispiel 5 | 320 | 30 min | $3,2 \times 10^{-3}$ | 79 | 280 | Vorliegend | Vorliegend |
| Beispiel 6 | 320 | 1 | $2,4 \times 10^{-3}$ | 81 | 440 | Vorliegend | Vorliegend |
| Beispiel 7 | 340 | 18 min | $2,7 \times 10^{-3}$ | 72 | 260 | Vorliegend | Vorliegend |
| Ver- gl.-Bsp. 1 | - | - | $1,0 \times 10^{-4}$ | 0 | 1400 | Fehlt | Fehlt |
| Ver- gl.-Bsp. 2 | 200 | 2 | $2,0 \times 10^{-4}$ | 10 | 730 | Vorliegend | Vorliegend |
| Ver- gl.-Bsp. 3 | 200 | 10 min | $2,2 \times 10^{-4}$ | 0 | 1350 | Fehlt | Fehlt |
| Ver- gl.-Bsp. 4 | 220 | 10 min | $2,1 \times 10^{-4}$ | 0 | 1380 | Fehlt | Fehlt |
| Ver- gl.-Bsp. 5 | 300 | 250 | $8,7 \times 10^{-4}$ | 0 | 2000 | Fehlt | Vorliegend |
| Ver- gl.-Bsp. 6 | 25–250 | 10°C/min | $2,1 \times 10^{-3}$ | 55 | 340 | Vorliegend | Vorliegend |

x_c : Kristallanteil

T_{1Li} : Relaxationszeit

Beispiel 2

[0079] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 220°C während 240 Stunden geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts belief sich auf $2,6 \times 10^{-3}$ S/cm.

Beispiel 3

[0080] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 330°C während 1 Stunde geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts belief sich auf $5,0 \times 10^{-3}$ S/cm.

Beispiel 4

[0081] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 300°C während 1 Stunde geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts belief sich auf $2,3 \times 10^{-3}$ S/cm.

Beispiel 5

[0082] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 320°C während 30 Minuten geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts belief sich auf $3,2 \times 10^{-3}$ S/cm.

Beispiel 6

[0083] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 320°C während 1 Stunde geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts belief sich auf $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm.

Beispiel 7

[0084] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 340°C während 18 Minuten geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Festelektrolyts belief sich auf $2,7 \times 10^{-3}$ S/cm.

Vergleichsbeispiel 1

[0085] Das Sulfidglas, das in Beispiel keiner Wärmebehandlung unterzogen wurde, wurde bewertet. Das Ionenleitvermögen dieses Sulfidglases belief sich auf $1,0 \times 10^{-4}$ S/cm.

Vergleichsbeispiel 2

[0086] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 200°C während 2 Stunden geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Elektrolyts belief sich auf $2,0 \times 10^{-4}$ S/cm.

Vergleichsbeispiel 3

[0087] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 200°C während 10 Minuten geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Elektrolyts belief sich auf $2,2 \times 10^{-4}$ S/cm.

Vergleichsbeispiel 4

[0088] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 220°C während 10 Minuten geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Elektrolyts belief sich auf $2,1 \times 10^{-4}$ S/cm.

Vergleichsbeispiel 5

[0089] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases auf 300°C während 250 Stunden geändert wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Elektrolyts war $8,7 \times 10^{-7}$ S/cm.

Vergleichsbeispiel 6

[0090] Ein Festelektrolyt wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und bewertet, außer dass die Wärmebehandlung des Sulfidglases durchgeführt wurde, während gleichzeitig die Temperatur von 25°C auf 250°C mit einer Rate von 10°C/min erhöht wurde. Das Ionenleitvermögen dieses Elektrolyts war $2,1 \times 10^{-3}$ S/cm.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0091] Der Festelektrolyt der Erfindung eignet sich für den Einsatz als ein Festelektrolyt eines Lithium-Akkumulators.

[0092] Die Lithiumbatterie ganz aus Feststoff kann als ein Lithium-Akkumulator verwendet werden, der in tragbaren Datenausgabegeräten, tragbaren elektronischen Geräten, kleinen elektronischen Energiespeichergeräten für den Haushaltsgebrauch, zweirädrigen motorgetriebenen Fahrrädern bzw. Motorrädern unter Verwendung eines Motors als Energiequelle, Elektroautos und elektrischen Hybridautos eingesetzt wird.

ZUSAMMENFASSUNG

[0093] Festelektrolyt, welcher ein Lithium(Li)-Element, ein Phosphor(P)-Element und ein Schwefel(S)-Element einschließt, wobei das ³¹P-MAS-NMR-Spektrum davon einen einem Kristall bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm zugeschriebenen Peak aufweist; und der Anteil (x_c) des Kristalls in dem Festelektrolyt 60 Mol-% bis 100 Mol-% beträgt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 07-330312 A [\[0032\]](#)
- WO 2005/40039 [\[0032\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- H. Wada, Mater. Res. Bul 18 (1983) 189 [\[0008\]](#)
- Ren't Mercier, Solid state Ionics 5(1981)663-666 [\[0008\]](#)

Patentansprüche

1. Festelektrolyt umfassend ein Lithium(Li)-Element, ein Phosphor(P)-Element und ein Schwefel(S)-Element,
wobei das ^{31}P -NMR-Spektrum der Rotation um den magischen Winkel (MAS) davon einen Peak aufweist, welcher einem hoch ionenleitfähigen Kristall bei $90,9 \pm 0,4$ ppm und $86,5 \pm 0,4$ ppm entspricht;
und
der Anteil (x_c) des hoch ionenleitfähigen Kristalls in dem Festelektrolyt 60 Mol-% bis 100 Mol-% beträgt.
2. Festelektrolyt gemäß Anspruch 1, welcher eine Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1\text{Li}} < 500$ ms bei Raumtemperatur (25°C), gemessen durch die Festphasen- ^7Li -NMR-Spektroskopie, aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung des Festelektrolyts gemäß Anspruch 1 oder 2, umfassend das Unterziehen von Sulfidglas, welches ein Lithium(Li)-Element, ein Phosphor(P)-Element und ein Schwefel(S)-Element enthält, einer Wärmebehandlung bei 190°C bis 220°C während 3 Stunden bis 240 Stunden oder einer Wärmebehandlung bei 220°C bis 340°C während 12 Minuten bis 230 Stunden.
4. Festelektrolyt für einen Lithium-Akkumulator umfassend den Festelektrolyt gemäß Anspruch 1 oder 2.
5. Lithiumbatterie ganz aus Feststoff, erhalten unter Verwendung des Festelektrolyts für einen Lithium-Akkumulator gemäß Anspruch 4.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

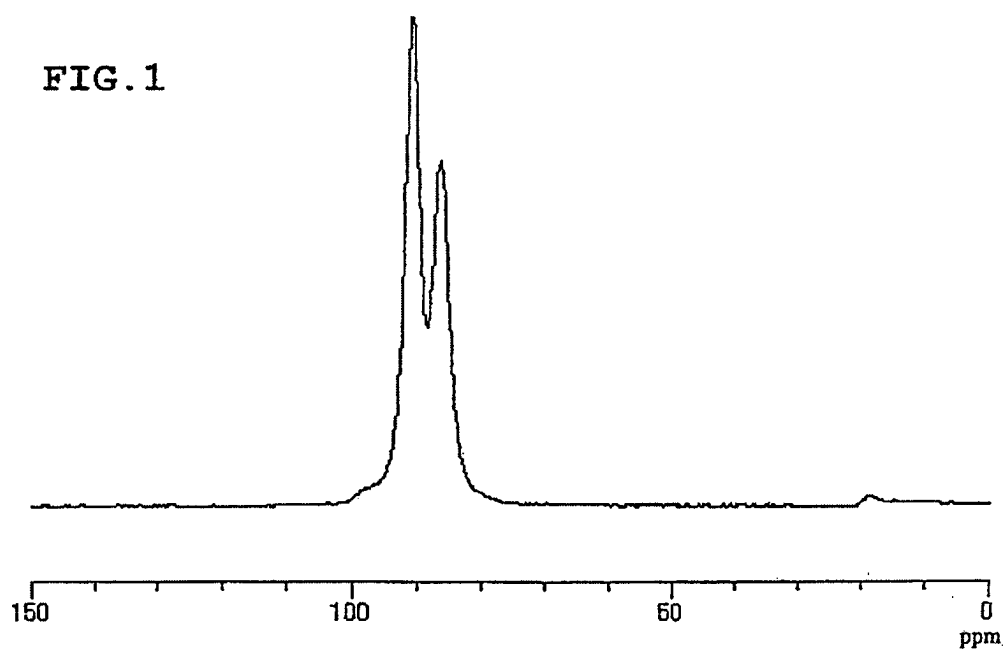
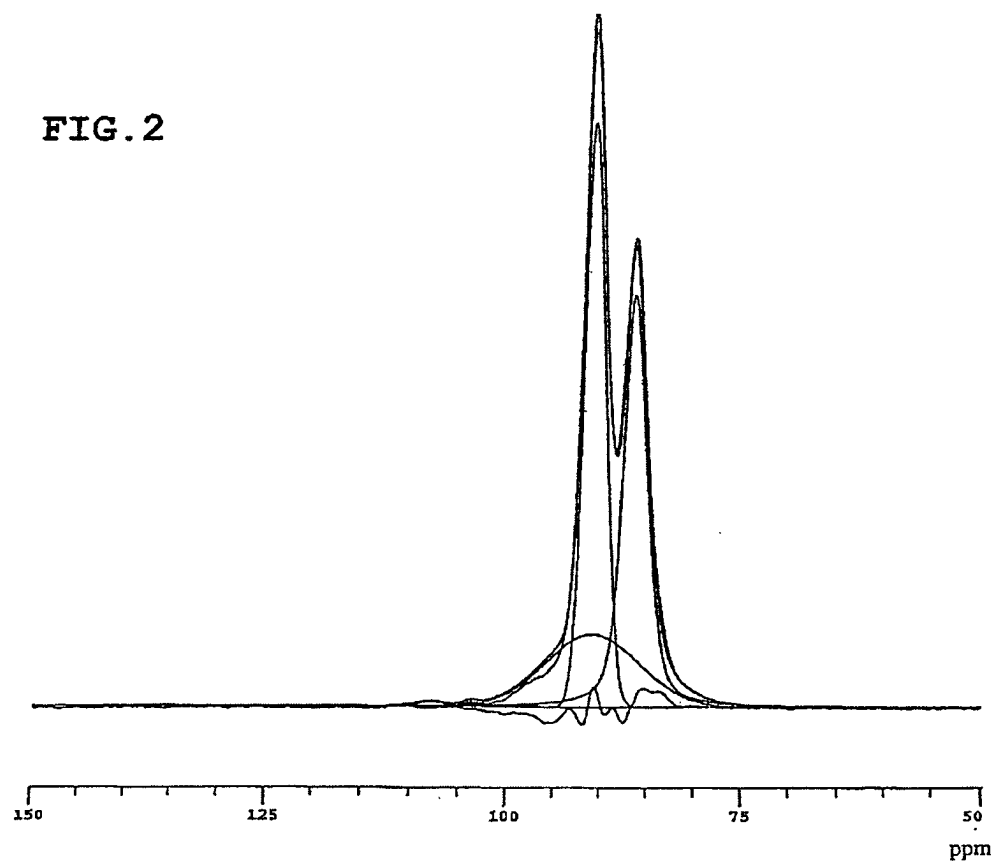


FIG. 2



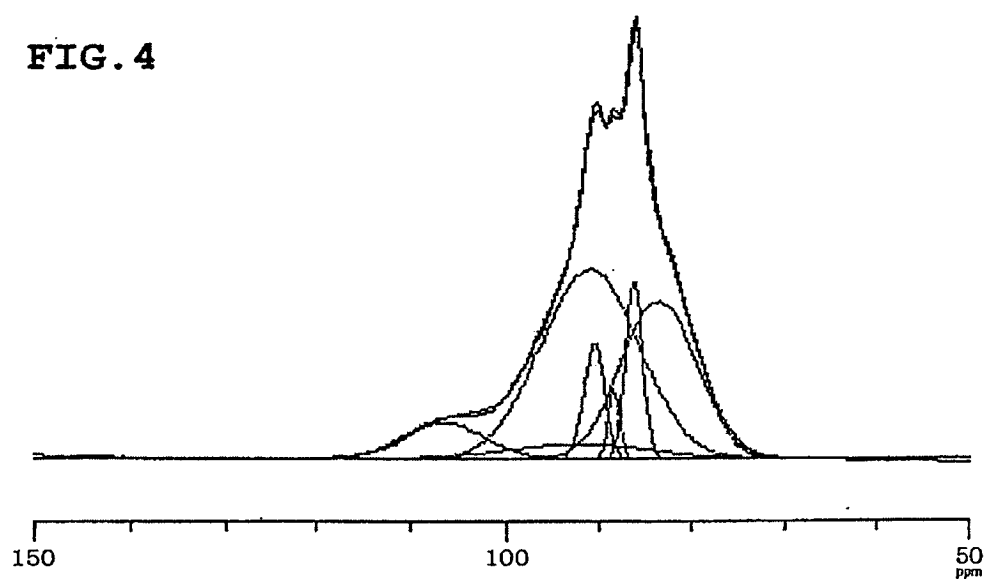
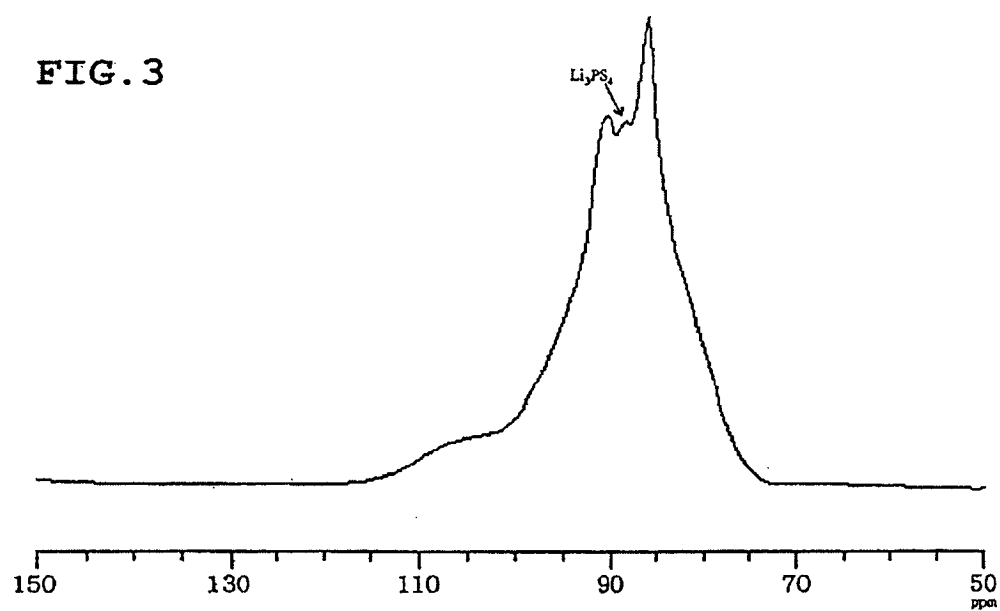


FIG. 5

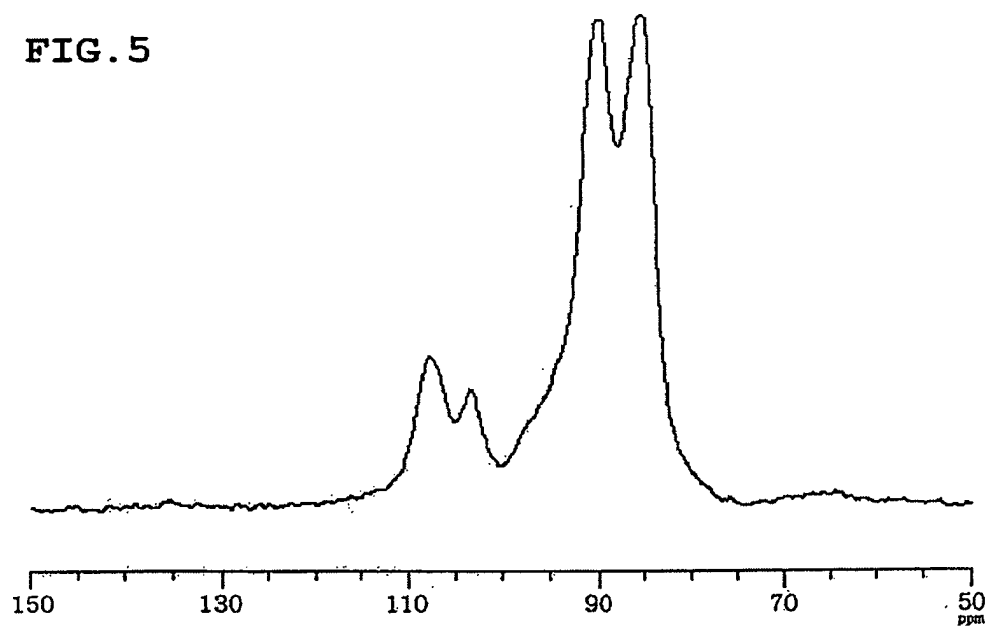


FIG. 6

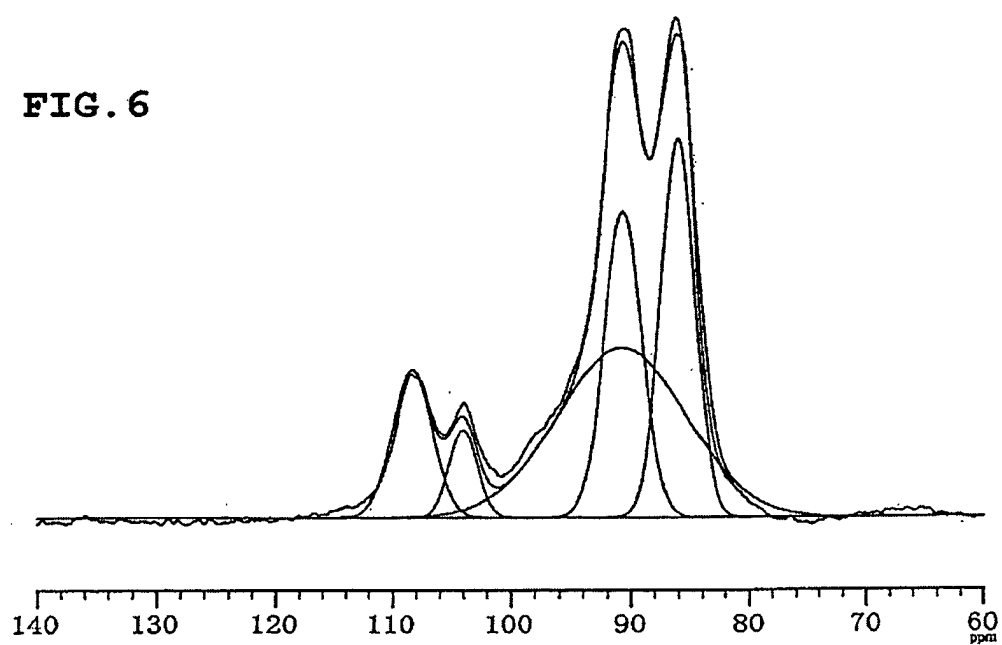


FIG. 7

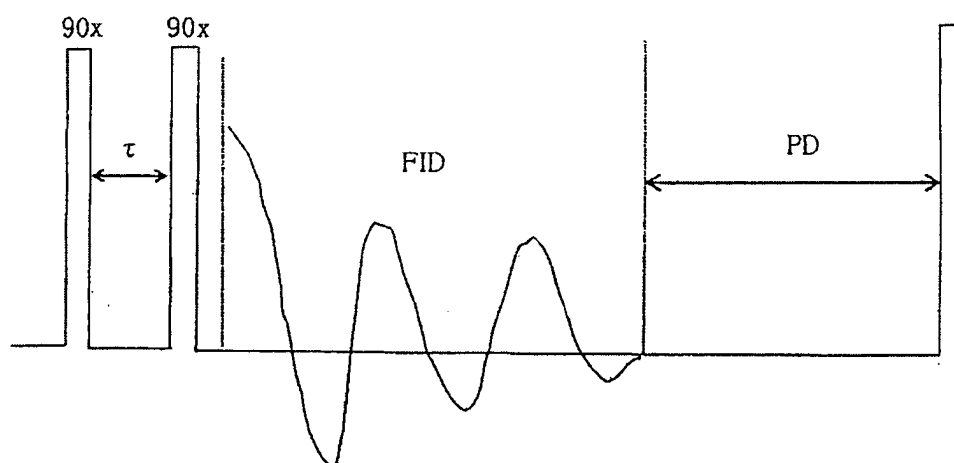


FIG. 8

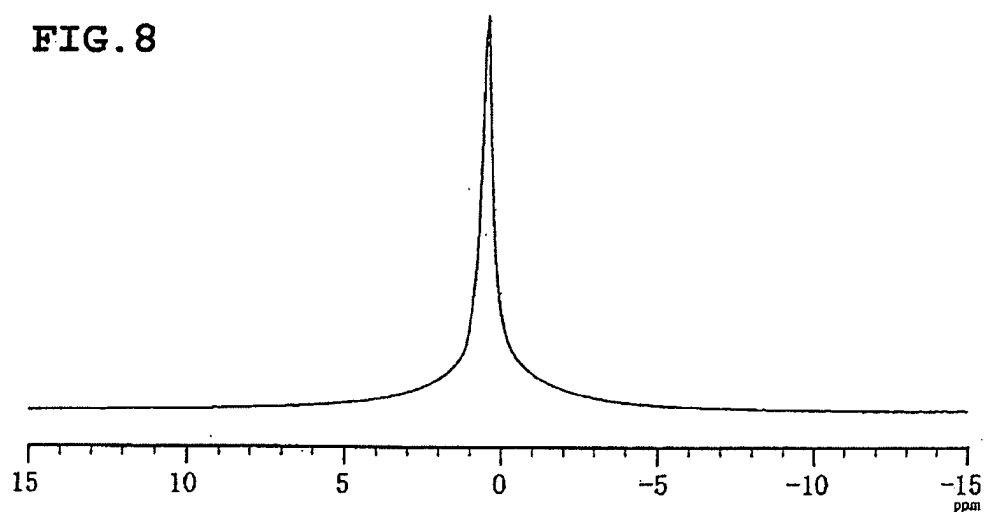


FIG. 9

