



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120113014 A

(43) 申请公布日 2025.06.06

(21) 申请号 202280099368.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.11.14

H01B 1/06 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042226 2022.11.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02024/105730 JA 2024.05.23

(71) 申请人 日本碍子株式会社
地址 日本国爱知县

(72) 发明人 八木 援 高桥 遥人 吉田 俊广
向川 茜

(74) 专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所
(普通合伙) 11432

专利代理师 李伟 郑雪娜

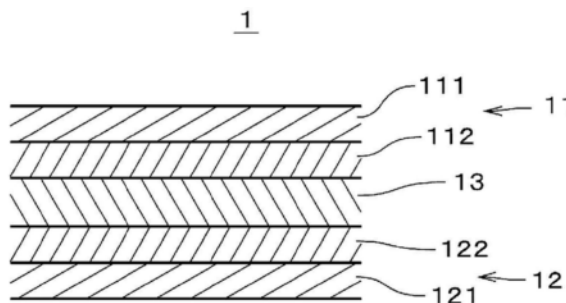
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

固体电解质及锂离子电池

(57) 摘要

固体电解质包含含有Li、M(其中,M为除Li以外的金属元素或半金属元素。)及F的化合物的单斜相作为主相,由X射线衍射测定得到的X射线衍射图案中,利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上。由此,能够提供安全性高且具有高锂离子传导率的固体电解质。



1. 一种固体电解质,其中,
包含含有Li、M及F的化合物的单斜相作为主相,M为除Li以外的金属元素或半金属元素,
由X射线衍射测定得到的X射线衍射图案中,利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,
所述化合物还含有作为选自由Cl、Br及I构成的组中的至少1种元素的X。
3. 根据权利要求2所述的固体电解质,其中,
M包括Ga。
4. 根据权利要求2所述的固体电解质,其中,
所述化合物的组成式由 $\text{Li}_3\text{MF}_{6-a}\text{X}_a$ 表示,
满足 $0 < a < 6$ 。
5. 根据权利要求2所述的固体电解质,其中,
M包括呈3价阳离子的 $\text{M}\alpha$ 及呈4价阳离子的 $\text{M}\beta$,
所述化合物的组成式由 $\text{Li}_{3-b}\text{M}\alpha_{1-b}\text{M}\beta_b\text{F}_{6-a}\text{X}_a$ 表示,
满足 $0 < a < 6$ 及 $0 < b < 1$ 。
6. 根据权利要求5所述的固体电解质,其中,
M包括Zr。
7. 一种锂离子电池,其包含权利要求1至6中的任一项所述的固体电解质。

固体电解质及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电解质及锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,正在进行用于全固体电池等的固体电解质的开发。例如,日本特开2011—129312号公报(文献1)中公开了由硫化物形成的固体电解质及包含该固体电解质的全固体电池。另一方面,由硫化物形成的固体电解质有时与大气中的水分发生反应,生成有毒的硫化氢气体。于是,国际公开第2021/161604号(文献2)及国际公开第2021/186833号(文献3)中提出一种由氟化合物形成的固体电解质。具体而言,文献2的固体电解质包含Li、Zr、Al及F。文献3的固体电解质包含Li、Ti、Al、M及F,M为Zr或Mg。

[0003] 应予说明,Dongsu Park等8人著的“Theoretical Design of Lithium Chloride Superionic Conductors for All-Solid-State High-Voltage Lithium-Ion Batteries”(ACS Appl.Mater.Interfaces、2020年、第12卷、第34806-34814页)(文献4)中记载了:在 Li_3MCl_6 的单斜(单斜晶)结构中,锂离子的移动能垒较低。

[0004] 然而,由氟化合物形成的文献2及3的固体电解质虽然安全性提高,不过,锂离子传导率为 10^{-6}S/cm 左右,不充分。

发明内容

[0005] 本发明涉及固体电解质,其目的在于,提供安全性高且具有高锂离子传导率的固体电解质。

[0006] 方案1的发明是一种固体电解质,其包含含有Li、M(其中,M为除Li以外的金属元素或半金属元素。)及F的化合物的单斜相作为主相,由X射线衍射测定得到的X射线衍射图案中,利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上。

[0007] 根据本发明,能够提供安全性高且具有高锂离子传导率的固体电解质。

[0008] 方案2的发明在方案1的固体电解质的基础上,所述化合物还含有作为选自Cl、Br及I构成的组中的至少1种元素的X。

[0009] 方案3的发明在方案2的固体电解质的基础上,M包括Ga。

[0010] 方案4的发明在方案2或3的固体电解质的基础上,所述化合物的组成式由 $\text{Li}_3\text{MF}_{6-a}\text{X}_a$ 表示,满足 $0 < a < 6$ 。

[0011] 方案5的发明在方案2或3的固体电解质的基础上,M包括呈3价阳离子的 $\text{M}\alpha$ 及呈4价阳离子的 $\text{M}\beta$,所述化合物的组成式由 $\text{Li}_{3-b}\text{M}\alpha_{1-b}\text{M}\beta_b\text{F}_{6-a}\text{X}_a$ 表示,满足 $0 < a < 6$ 及 $0 < b < 1$ 。

[0012] 方案6的发明在方案1至5中的任一种固体电解质的基础上,M包括Zr。

[0013] 方案7的发明为包含方案1至6中的任一种固体电解质的锂离子电池。

[0014] 上述的目的及其他目的、特征、方案及优点通过以下参照附图而进行的该发明的详细说明而加以明确。

附图说明

[0015] 图1是示出全固体锂离子二次电池的纵截面图。

[0016] 图2是示出固体电解质粉末的X射线衍射图案的图。

具体实施方式

[0017] 图1是示出全固体锂离子二次电池1(以下简称为“全固体二次电池1”)的纵截面图。全固体二次电池1自图1的上方依次具有正极11、电解质层13及负极12。即,电解质层13设置于正极11与负极12之间。电解质层13为固体电解质层,兼用作隔板层。正极11包括集电体111和正极层112。正极层112包含正极活性物质。负极12包括集电体121和负极层122。负极层122包含负极活性物质。

[0018] 正极层112的正极活性物质优选包含锂复合氧化物。优选的正极活性物质为具有层状岩盐结构的锂复合氧化物,例如为NCM($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$)。正极活性物质也可以为其他锂复合氧化物,例如可以为具有层状岩盐结构的NCA($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$)、LCO(LiCoO_2)、具有尖晶石型结构的LNMO($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、具有橄榄石型结构的LFP(LiFePO_4)等。正极层112除了包含正极活性物质以外,还包含后述的固体电解质及电子传导助剂(炭黑等)。本实施方式中的正极层112是利用加压、加热使这些物质一体化而得到的。

[0019] 作为负极层122的负极活性物质,例如可以举出:LTO($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、NTO(Nb_2TiO_7)、 TiO_2 (氧化钛)、石墨、SiO(一氧化硅)等化合物。负极层122除了包含负极活性物质以外,还包含后述的固体电解质。负极层122可以进一步包含电子传导助剂(炭黑等)。本实施方式中的负极层122是利用加压、加热使这些物质一体化而得到的。

[0020] 全固体二次电池1的正极11及负极12的构成及材料不限于上述的构成及材料,可以采用其他各种构成及材料。

[0021] 电解质层13由本发明所涉及的固体电解质(以下也称为“本固体电解质”)构成,或者包含该固体电解质。该固体电解质为锂(Li)离子传导性材料。该固体电解质包含:锂元素(Li)、作为除Li以外的金属元素或半金属元素的元素(M)以及氟元素(F)。M可以仅为1种元素,也可以包括2种以上的元素。M的一例为呈3价阳离子的元素。M优选包括镓(Ga),也可以仅为Ga。关于M,也可以与Ga一同包括呈3价阳离子的其他元素,该元素的一例为铝(Al)。典型地,该固体电解质不含硫化物,不会使其产生硫化氢气体。因此,可提供安全性高的全固体二次电池1。

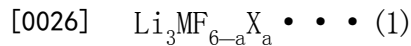
[0022] 本说明书中,半金属元素为硼(B)、硅(Si)、锗(Ge)、砷(As)、锑(Sb)、以及碲(Te)。金属元素为除氢以外的周期表第1族至第12族中包括的元素及除上述半金属、C、N、P、O、S、Se以外的第13族至第16族中包括的元素。即,金属元素为在与卤素化合物形成无机化合物时能够呈阳离子的元素组。

[0023] 本固体电解质包含含有Li、M及F的化合物的单斜(单斜晶)相作为主相。另外,关于该固体电解质,由X射线衍射(XRD)测定得到的X射线衍射图案中,利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上。如后所述,像这样的固体电解质中,可实现 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 以上的高锂离子传导率。下文中,对X射线衍射图案的详细情况进行说明。

[0024] 上述化合物优选还含有作为选自由氯(Cl)、溴(Br)及碘(I)构成的组中的至少1种元素的X。X更优选包括Cl,也可以仅为Cl。典型地,X为置换上述化合物中的一部分F的元素。

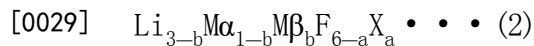
例如,该化合物中的X的质量为F的质量以下,不过,也可以大于F的质量。

[0025] 优选的固体电解质中,上述化合物的组成式由



[0027] 表示,满足 $0 < a < 6$ 。组成式(1)中,更优选满足 $0.05 < a < 2$,进一步优选满足 $0.05 < a < 1.5$ 。a也可以为1以下。此处,M为呈3价阳离子的元素,也可以包括2种以上的元素(例如Ga及Al)。

[0028] 优选的其他固体电解质中,上述M包括呈3价阳离子的 $\text{M}\alpha$ 及呈4价阳离子的 $\text{M}\beta$ 。这种情况下,上述化合物的组成式由



[0030] 表示,满足 $0 < a < 6$ 及 $0 < b < 1$ 。组成式(2)中,同样地,更优选满足 $0.05 < a < 2$,进一步优选 $0.05 < a < 1.5$ 。a也可以为1以下。该固体电解质的一例中, $\text{M}\alpha$ 为Ga, $\text{M}\beta$ 为锆(Zr)。例如,该化合物中的 $\text{M}\alpha$ 的质量为 $\text{M}\beta$ 的质量以上,不过,也可以小于 $\text{M}\beta$ 的质量。

[0031] 在未知的固体电解质是否为组成式(1)或(2)的确认中,例如,关于Li、Ga、Al、Zr,可以利用ICP-发光分光分析法等进行定量。关于F、Cl,例如可以利用离子色谱法进行定量。在本固体电解质包含上述以外的元素的情况下,适当选择能够定量该元素的测定方法。

[0032] 上述组成式(1)中的Li、M、F及X的摩尔比为 $\text{Li}:\text{M}:\text{F}:\text{X}=3:1:6-a:a$ 。在对未知的固体电解质进行分析而求出的摩尔比中,如果Li的值为 0.90×3 以上且 1.10×3 以下,则认为Li满足上述组成式(1)。Li的值更优选为 0.95×3 以上且 1.05×3 以下。M、F及X也是同样的。另外,关于上述组成式(2),与上述组成式(1)同样地,如果进行分析而求出的Li、 $\text{M}\alpha$ 、 $\text{M}\beta$ 、F及X的摩尔比的各值为上述组成式(2)的值的 $\pm 10\%$ (优选为 $\pm 5\%$)的范围内,则认为满足上述组成式(2)。

[0033] 本固体电解质例如利用以下的方法来制造。首先,准备出包含Li的氟化物的粉末、以及包含M的氟化物的粉末。包含Li的氟化物例如为LiF(氟化锂)。M为Ga的情况下,包含Ga的氟化物例如为 GaF_3 (氟化镓)。M为Ga及Al的情况下,包含Al的氟化物例如为 AlF_3 (氟化铝)。M为Ga及Zr的情况下,包含Zr的氟化物例如为 ZrF_4 (氟化锆)。将这些粉末按规定的摩尔比进行称量并混合。固体电解质还包含X的情况下,例如准备出含有Li的卤化物(LiX)的粉末,与上述粉末进行混合。包含Li的卤化物(LiX)例如为LiCl(氯化锂)、LiBr(溴化锂)、LiI(碘化锂)。作为原料,也可以利用包含M的卤化物,该卤化物例如为 GaCl_3 (氯化镓)、 ZrCl_4 (氯化锆),也可以为包含M的溴化物或包含M的碘化物。

[0034] 接下来,对混合物进行机械铣削处理(机械化学铣削)。此处,在机械铣削处理的一例中,使用行星磨。行星磨中,罐体进行自转运动,同时载有罐体的工作台进行公转运动,因此,有时使其产生非常高的冲击能量。机械铣削处理也可以使用其他种类的粉碎机来进行。利用上述机械铣削处理,得到用于正极层112、负极层122或电解质层13的本固体电解质的粉末。本处理例中,机械铣削处理于常温进行,不过,温度等条件可以适当变更。本固体电解质也可以利用烧成等除机械铣削处理以外的工序来制造。

[0035] 接下来,对固体电解质的实验例进行说明。在露点 -60°C 以下的氩(Ar)气氛的手套箱内进行以下的实验。将实验例1至9的条件及测定结果示于表1。实验例2至9为利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上的本发明的实施例,实验例1为单斜相的含有率小于65%的比较例。表1的组成式栏中还示出将固体电解质的组成式以 $\text{Li}_{3-b}\text{Ga}_{1-b}\text{Zr}_b\text{F}_{6-a}\text{Cl}_a$ (实

验例7至9中,还含有Al)表示时的a及b的值。

[0036] [表1]

[0037]

No.	原料混合比率 [mol]					组成式	a	b	传导率 [S/cm]	X射线衍射 单斜相 [质量%]
	LiF	LiCl	GaF ₃	ZrF ₄	AlF ₃					
实验例 1	3	0	1	0	0	Li ₃ GaF ₆	0	0	2.8E-07	63
实验例 2	2.9	0.1	1	0	0	Li ₃ GaF _{5.9} Cl _{0.1}	0.1	0	1.1E-05	71
实验例 3	2.7	0.3	1	0	0	Li ₃ GaF _{5.7} Cl _{0.3}	0.3	0	2.8E-04	78
实验例 4	2.4	0.6	1	0	0	Li ₃ GaF _{5.4} Cl _{0.6}	0.6	0	1.5E-03	82
实验例 5	2	1	1	0	0	Li ₃ GaF ₅ Cl	1	0	6.3E-04	87
实验例 6	2.2	0.6	0.8	0.2	0	Li _{2.8} Ga _{0.8} Zr _{0.2} F _{5.4} Cl _{0.6}	0.6	0.2	5.8E-04	80
实验例 7	2.4	0.6	0.8	0	0.2	Li ₃ Al _{0.2} Ga _{0.8} F _{5.4} Cl _{0.6}	0.6	0	1.4E-03	76
实验例 8	2.4	0.6	0.5	0	0.5	Li ₃ Al _{0.5} Ga _{0.5} F _{5.4} Cl _{0.6}	0.6	0	2.2E-04	80
实验例 9	2.4	0.6	0.3	0	0.7	Li ₃ Al _{0.7} Ga _{0.3} F _{5.4} Cl _{0.6}	0.6	0	5.1E-05	73

[0038] (实验例1)

[0039] 作为原料,准备出市售的LiF粉末及市售的GaF₃粉末。将这些粉末按LiF:GaF₃为3:1的摩尔比的方式进行称量,使用行星球磨机进行机械铣削处理,由此得到固体电解质粉末。

[0040] (实验例2)

[0041] 除了LiF粉末及GaF₃粉末以外,准备出市售的LiCl粉末,按LiF:LiCl:GaF₃为2.9:0.1:1的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉

末。

[0042] (实验例3)

[0043] 使用LiF粉末、LiCl粉末及GaF₃粉末,按LiF:LiCl:GaF₃为2.7:0.3:1的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0044] (实验例4)

[0045] 使用LiF粉末、LiCl粉末及GaF₃粉末,按LiF:LiCl:GaF₃为2.4:0.6:1的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0046] (实验例5)

[0047] 使用LiF粉末、LiCl粉末及GaF₃粉末,按LiF:LiCl:GaF₃为2:1:1的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0048] (实验例6)

[0049] 除了LiF粉末、LiCl粉末及GaF₃粉末以外,准备出市售的ZrF₄粉末,按LiF:LiCl:GaF₃:ZrF₄为2.2:0.6:0.8:0.2的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0050] (实验例7)

[0051] 除了LiF粉末、LiCl粉末及GaF₃粉末以外,准备出市售的AlF₃粉末,按LiF:LiCl:GaF₃:AlF₃为2.4:0.6:0.8:0.2的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0052] (实验例8)

[0053] 使用LiF粉末、LiCl粉末、GaF₃粉末及AlF₃粉末,按LiF:LiCl:GaF₃:AlF₃为2.4:0.6:0.5:0.5的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0054] (实验例9)

[0055] 使用LiF粉末、LiCl粉末、GaF₃粉末及AlF₃粉末,按LiF:LiCl:GaF₃:AlF₃为2.4:0.6:0.3:0.7的摩尔比的方式进行称量,除此以外,进行与实验例1同样的处理,得到固体电解质粉末。

[0056] <锂离子传导率的测定>

[0057] 在由树脂制的套筒和金属制的上下冲头构成的模具中放入固体电解质粉末,以150MPa加压,进行单轴压制成型。在上下冲头连接导线,于室温进行阻抗测定,计算出锂离子传导率。表1中,在传导率栏中示出锂离子传导率。

[0058] <X射线衍射测定>

[0059] 针对将固体电解质粉末和作为内部标准试样的Si粉末添加混合得到的粉末,利用X射线衍射(XRD:X-ray diffraction)装置,获得X射线衍射图案,鉴定结晶相。测定条件设为:CuK α 、40kV、40mA,使用封入管式X射线衍射装置(Bruker·AXS株式会社制的D8—ADVANCE)。测定的步长设为0.02°。在以下说明中,使用XRD解析软件“JADE”(MDI公司)进行轮廓拟合,计算出X射线衍射图案中的各峰的面积强度。另外,使用XRD解析软件“EVA”(Bruker·AXS株式会社制),利用RIR法(参考强度比法),计算出X射线衍射图案中的单斜相的含有率。

[0060] 图2是示出实验例1、3及4的固体电解质粉末的X射线衍射图案的图。图2的最上部

分、第二部分及第三部分分别示出实验例1、3及4的固体电解质粉末的X射线衍射图案。第四部分为粉末衍射数据库ICDD(International Centre for Diffraction Data)的卡号087—0588(Li_3GaF_6 的单斜相)示出的峰,最下部分为卡号020—0421(Li_3GaF_6 的未知相)示出的峰。未知相为结构未被确定的相。应予说明,在最上部分、第二部分及第三部分中,记载为“Si”的峰为源自于作为内部标准试样的Si粉末的峰。

[0061] 实验例1至9的固体电解质粉末的X射线衍射图案包括在与卡号087—0588示出的峰大致相同的位置(衍射角 2θ)检测出的峰。由此,确认到:实验例1的固体电解质粉末包含作为氟化合物的 Li_3GaF_6 的单斜相,实验例2至5的固体电解质粉末包含将 Li_3GaF_6 中的一部分F替换为C1得到的化合物的单斜相。另外,确认到:实验例6的固体电解质粉末包含将 Li_3GaF_6 中的一部分Ga替换为Zr、将一部分F替换为C1得到的化合物的单斜相。此外,确认到:实验例7至9的固体电解质粉末包含将 Li_3GaF_6 中的一部分Ga替换为Al、将一部分F替换为C1得到的化合物的单斜相。应予说明,在M为除Ga以外的元素的情况下,可适当利用含有该元素、Li及F的化合物的单斜相的卡信息。

[0062] 另外,各固体电解质粉末包含上述化合物的单斜相作为主相。此处,在X射线衍射图案中的 $10 \sim 50^\circ$ 的衍射角 2θ 的范围内,归属于上述化合物(含有Li、M及F的化合物)的单斜相的全部峰的面积强度的总和大于不归属于该单斜相的剩余全部峰的面积强度的总和的情况下,设为该化合物的单斜相是主相。实验例1~9的固体电解质中,归属于该化合物的单斜相的峰处于与卡号087—0588(Li_3GaF_6 的单斜相)示出的峰大致相同的位置。换言之,不归属于该单斜相的峰处于与卡号087—0588示出的峰不同的位置。

[0063] 接下来,各固体电解质粉末的X射线衍射图案中,使用RIR法,计算出单斜相的含有率(质量%)。实验例1~9中,单斜相为卡号087—0588示出的结晶相。另外,不归属于单斜相的结晶相为卡号020—0421示出的未知相。RIR法中,将卡号087—0588示出的单斜相的各峰的强度除以该单斜相的RIR值得到的图案和卡号020—0421示出的未知相的各峰的强度除以该未知相的RIR值得到的图案以 $V_m:V_u$ 合成而得的图案与测定得到的X射线衍射图案拟合(Fitting)的情况下,单斜相的含有率利用 $(V_m/(V_m+V_u))$ 进行求解。固体电解质粉末还包含其他结晶相的情形也同样。RIR值为参考强度比(也有时记载为 I/I_c),含有率的计算中,使用ICDD卡信息中记载的值。例如卡号087—0588的情况下,RIR值为1.77。表1中,在X射线衍射栏中示出使用RIR法计算出的单斜相的含有率的值。

[0064] <实验例的评价>

[0065] 图2的例子中,衍射角 2θ 为 26° 附近的峰及衍射角 2θ 为 34° 附近的峰(图2中以箭头A1、A2表示的峰)为仅以未知相检测出的峰(参照图2的第四部分及最下部分)、这些峰的强度按实验例1、3、4的顺序依次变小。另一方面,像表1那样,锂离子传导率按实验例1、3、4的顺序依次变大。像这样,看到 26° 附近的峰及 34° 附近的峰的减少和锂离子传导率的提高具有相关关系。另外,实验例1至9中,在利用RIR法定量的单斜相的含有率与锂离子传导率之间具有相关关系。上述实验例中,单斜相的含有率比实验例1的值大的实验例2~9的锂离子传导率比实验例1大。

[0066] 如上所述, 26° 附近的峰及 34° 附近的峰包含在针对卡号020—0421的 Li_3GaF_6 的未知相特征性地检测出的峰中,但不含在卡号087—0588(Li_3GaF_6 的单斜相)示出的峰中。因此,认为:因 26° 附近的峰及 34° 附近的峰的减少,作为结晶结构,未知相减少,单斜相的含有

率提高。

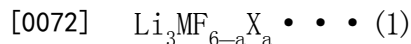
[0067] Dongsu Park等8人著的“Theoretical Design of Lithium Chloride Superionic Conductors for All-Solid-State High-Voltage Lithium-Ion Batteries” (ACS Appl.Mater.Interfaces、2020年、第12卷、第34806-34814页) (上述文献4)中记载了： Li_3MCl_6 的单斜结构中，锂离子的移动能垒较低。因此，认为：关于 Li_3MX_6 化合物(M为除Li以外的金属元素或半金属元素，X为卤素元素。)的单斜相，鉴于结晶结构，Li路径也容易连结。据此，推测：在通常存在提高离子传导率的课题的以氟化合物为基础的固体电解质中，通过利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上、即单斜相的含有率较高，也得到高离子传导率。

[0068] 如以上所说明，本固体电解质包含含有Li、M(其中，M为除Li以外的金属元素或半金属元素。)及F的化合物的单斜相作为主相。另外，由X射线衍射测定得到的X射线衍射图案中，利用RIR法定量的单斜相的含有率为65%以上。由此，在该固体电解质中，能够使未知相减少，提供单斜相的含有率高、具有高锂离子传导率的固体电解质。单斜相的含有率优选为68%以上，更优选为70%以上。另外，该固体电解质不含硫化物，不会使其产生硫化氢气体，因此，安全性提高。

[0069] 优选的固体电解质中，像实验例2~9那样，M包括Ga。由此，能够更可靠地提高锂离子传导率。

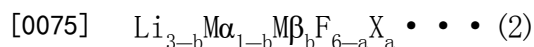
[0070] 优选为，上述化合物还含有作为选自由Cl、Br及I构成的组中的至少1种元素的X。由此，像实验例2~9那样，能够使单斜相的含有率更可靠地变大，从而确保高锂离子传导率。

[0071] 优选的固体电解质中，化合物的组成式由



[0073] 表示，满足 $0 < a < 6$ 。由此，能够很好地实现具有高锂离子传导率的固体电解质。更优选为，像实验例2~5、7~9那样，满足 $0.05 < a < 2$ 。由此，在包含单斜相作为主相的固体电解质中，能够更可靠地提高锂离子传导率。a的下限进一步优选为0.1。另外，a的上限进一步优选为1。

[0074] 优选的其他固体电解质中，M包括呈3价阳离子的 $\text{M}\alpha$ 及呈4价阳离子的 $\text{M}\beta$ 。另外，化合物的组成式由



[0076] 表示，满足 $0 < a < 6$ 及 $0 < b < 1$ 。由此，像实验例6那样，能够很好地实现具有高锂离子传导率的固体电解质。

[0077] 本固体电解质及全固体二次电池1中，能够进行各种变形。

[0078] 本固体电解质中，单斜相的含有率为65%以上即可，可以不含X。固体电解质中所含的化合物可以为利用除上述组成式(1)及(2)以外的组成式表示的化合物。

[0079] 本固体电解质可以与其他物质(可以包含Li。)混合而用作电解质材料。这种情况下，本固体电解质优选为该电解质材料中所含的成分中的质量比率最大的成分、即主成分。电解质材料中的主成分的质量比率优选为50质量%以上，更优选为60质量%以上，进一步优选为70质量%以上。

[0080] 用于全固体二次电池1的本固体电解质未必需要包含在正极11、负极12及电解质

层13的全部中,包含在正极11、负极12及电解质层13中的至少1者当中即可。另外,本固体电解质也可以用于除全固体二次电池以外的电池,还可以用于除电池以外的用途。

[0081] 上述实施方式及各变形例中的构成只要不相互矛盾就可以适当组合。

[0082] 虽然对发明详细地进行描写并说明,不过,已述的说明是例示性的,不具有限定性。因此,可以说:只要不脱离本发明的范围,就可以采用大量变形、方案。

[0083] 符号说明

[0084] 1…全固体锂离子二次电池

[0085] 11…正极

[0086] 12…负极

[0087] 13…电解质层

1

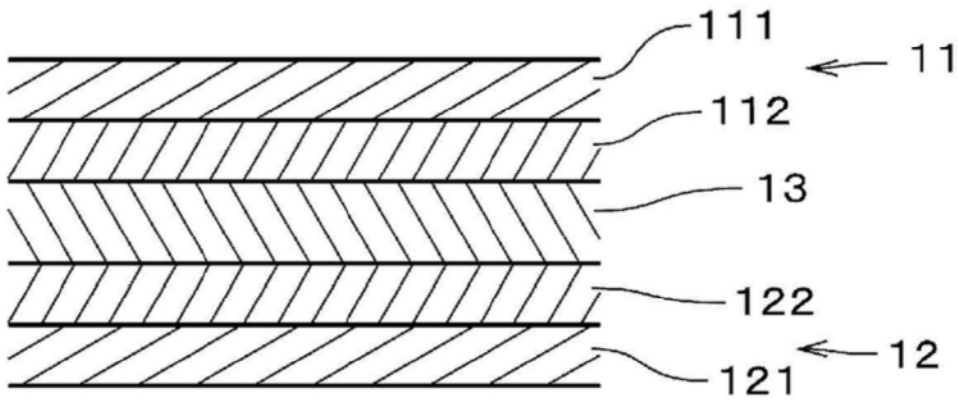


图1

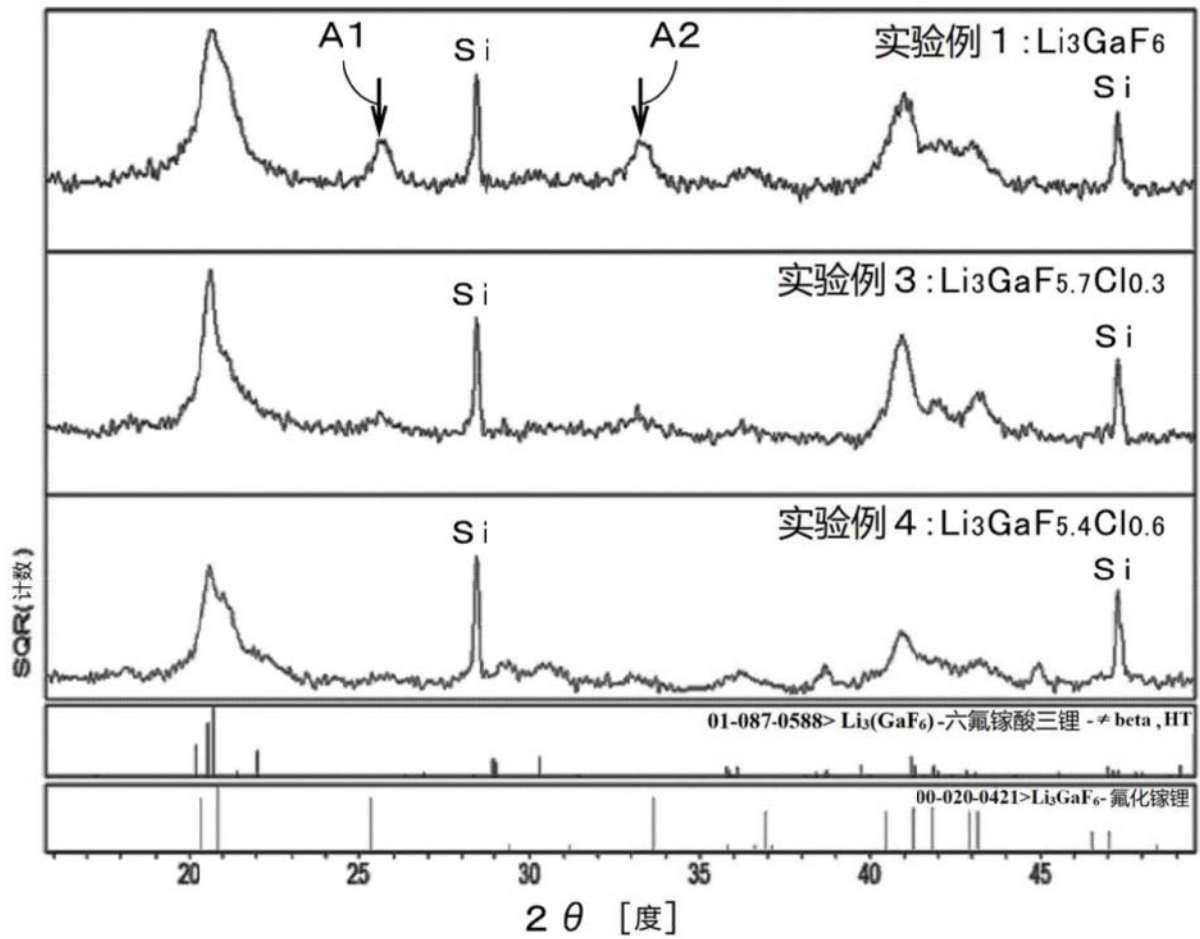


图2