



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112771626 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(21) 申请号 201980059671.6

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2019.11.08

代理人 王磊 刘静

(30) 优先权数据

2018-243666 2018.12.26 JP

2019-078506 2019.04.17 JP

(51) Int.Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

C01F 17/36 (2020.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/043916 2019.11.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/137189 JA 2020.07.02

(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 西尾勇祐 酒井章裕 宫崎晃畅

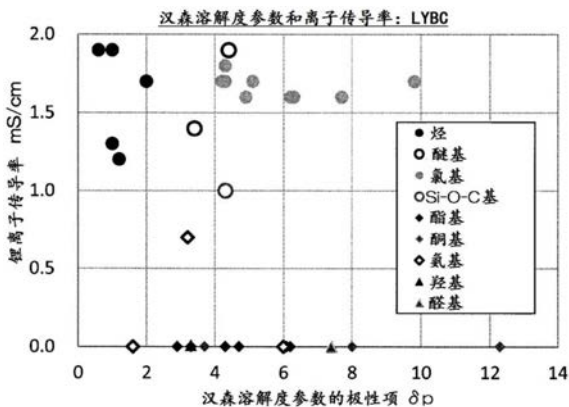
权利要求书1页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

固体电解质组合物和固体电解质部件的制造方法

(57) 摘要

本公开提供一种能够抑制离子键合性固体电解质材料的离子传导率劣化的固体电解质组合物。本公开的固体电解质组合物含有离子键合性固体电解质材料和有机溶剂,所述离子键合性固体电解质材料不含有硫元素,所述有机溶剂含有选自烃和具有官能基的化合物中的至少一种,所述官能基为选自醚基、卤素基和Si-O-C基中的至少1种。



1. 一种固体电解质组合物,其含有离子键合性固体电解质材料和有机溶剂,所述离子键合性固体电解质材料不含有硫元素,

所述有机溶剂含有选自烃和具有官能基的化合物中的至少一种,

所述官能基为选自醚基、卤素基和Si-O-C基中的至少1种。

2. 根据权利要求1所述的固体电解质组合物,所述离子键合性固体电解质材料具有锂离子传导性,并且含有选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素,还含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素。

3. 根据权利要求2所述的固体电解质组合物,所述离子键合性固体电解质材料含有Li,并且含有选自Gd、Ca、Zr、Y中的至少1种元素,

还含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素。

4. 根据权利要求2或3所述的固体电解质组合物,所述离子键合性固体电解质材料含有Li和Y,并且还含有选自Cl、Br、I和F种的至少1种元素。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固体电解质组合物,所述离子键合性固体电解质材料为含有Li、Y、Cl和Br的材料、含有Li、Ca、Y、Gd、Cl和Br的材料或含有Li、Zr、Y和Cl的材料。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固体电解质组合物,所述离子键合性固体电解质材料为 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 、 $\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Br}_2\text{Cl}_4$ 或 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的固体电解质组合物,所述离子键合性固体电解质材料为实质上仅由Li、和

选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素、以及

选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素构成的材料。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的固体电解质组合物,所述具有官能基的化合物实质上不含有醚基和卤素基以外的官能基。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的固体电解质组合物,所述有机溶剂包含环结构。

10. 根据权利要求9所述的固体电解质组合物,所述有机溶剂为芳香族化合物。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的固体电解质组合物,所述有机溶剂含有选自四氢萘、乙基苯、均三甲苯、1,2,4-三甲基苯、二甲苯、异丙基苯、二丁基醚、苯甲醚、1,2,4-三氯苯、氯苯、2,4-二氯苯、邻氯甲苯、1,3-二氯苯、对氯甲苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯丁烷、3,4-二氯甲苯和正硅酸四乙酯中的至少1种。

12. 一种固体电解质部件的制造方法,包含从权利要求1~11中任一项所述的固体电解质组合物中除去所述有机溶剂的除去工序。

13. 根据权利要求12所述的固体电解质部件的制造方法,在所述除去工序中,通过减压干燥除去所述有机溶剂。

固体电解质组合物和固体电解质部件的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及例如全固体电池的制造中使用的固体电解质组合物和固体电解质部件的制造方法。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了卤化物固体电解质。

[0003] 专利文献2公开了硫化物固体电解质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2018/025582号

[0007] 专利文献2:国际公开第2018/168505号

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 现有技术中,对于固体电解质组合物,期望抑制固体电解质材料的离子传导性发生劣化。

[0010] 解决课题的手段

[0011] 本公开的一个方面涉及一种固体电解质组合物,其含有离子键合性固体电解质材料和有机溶剂,所述离子键合性固体电解质材料不含有硫元素,所述有机溶剂含有选自烃和具有官能基的化合物中的至少一种,所述官能基为选自醚基、卤素基和Si-O-C基中的至少一种。

[0012] 本公开的另一方面涉及一种固体电解质部件的制造方法,其包含从上述固体电解质组合物中除去所述有机溶剂的除去工序。

[0013] 发明效果

[0014] 通过使用本公开的固体电解质组合物可以抑制不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料的离子传导性劣化。

附图说明

[0015] [图1]是示出固体电解质材料的锂离子传导率的评价方法的示意图。

[0016] [图2]是示出实施方式1的有机溶剂的汉森溶解度参数的极性项与真空干燥后的LYBC的锂离子传导率之间关系的曲线图。

[0017] [图3]是示出实施方式1的有机溶剂中的LYBC粒径分布的曲线图。

[0018] [图4]是示出实施方式2的固体电解质部件的制造方法的一个例子的流程图。

具体实施方式

[0019] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0020] <发明者的着眼点>

[0021] 过去,在要求高能量密度化和大容量化的二次电池领域中,使用在有机溶剂中溶解了电解质盐的有机电解液是主流。使用有机电解液的二次电池中,还指出了存在漏液的顾虑,发生短路等的情况下存在发热量增大的可能性。

[0022] 另一方面,使用无机固体电解质代替有机电解液的全固体二次电池逐渐受到关注。全固体二次电池不会发生漏液,无机固体电解质不具有可燃性,所以即使在发生短路等的情况下也可以期望抑制发热。

[0023] 作为全固体二次电池中使用的无机固体电解质,一致可以分为含有硫作为主成分的硫化物系固体电解质和含有金属氧化物作为主成分的氧化物系固体电解质。但是,硫化物系固体电解质在与水分发生反应的情况下,存在会生成具有毒性的硫化氢的缺点,氧化物系固体电解质存在离子传导性低的缺点。因此,期望开发具有高离子传导性的新的固体电解质材料。

[0024] 作为新的固体电解质材料,例如、期待由锂元素、钇元素和至少一种卤素元素构成,且不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料。为了将使用离子键合性固体电解质材料的全固体二次电池实用化,需要调制含有离子键合性固体电解质材料的具有流动性的组合物,涂布在电极或集电体表面形成固体电解质部件的技术。

[0025] 为了调制具有流动性的组合物,需要将离子键合性固体电解质材料与有机溶剂混合。因此,发明者以锂离子传导性作为指标,研究了离子键合性固体电解质材料对各种有机溶剂的耐性。其结果发现,如果将有机溶剂与离子键合性固体电解质材料混合,有时存在离子键合性固体电解质材料的锂离子传导率降低的情况。例如硫化物系固体电解质的情况下,即使是可以使用有机溶剂,有时也不能在离子键合性固体电解质材料中使用。根据以上的着眼点,得到了本公开的构成。

[0026] (实施方式1)

[0027] 实施方式1的固体电解质组合物包含不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料和有机溶剂。

[0028] 离子键合性固体电解质材料只要是具有离子键合性,并且具有离子传导性的固体电解质材料即可。通常,电负性差异大的原子之间的键合被称为离子键。例如,存在金属元素的电负性小,非金属元素的电负性大的倾向。这里,离子键合性固体电解质材料是指,例如、具有锂元素以外的金属元素与非金属元素形成的键的固体电解质材料。

[0029] 有机溶剂含有选自烃和具有官能基的化合物中的至少1种。其中,官能基为选自醚基、卤素基和Si-O-C基中的至少1种。

[0030] 烃是指,仅由碳和氢构成的化合物,可以是脂肪族烃、脂环式烃和芳香族烃中的任一种。从提高固体电解质组合物中固体电解质材料的分散性的观点出发,优选芳香族烃。烃可以是饱和烃,也可以是不饱和烃。另外,具有官能基的化合物的上述官能基以外的部分可以仅由碳和氢构成。即,具有官能基的化合物可以具有烃的氢原子中的至少1个被选自醚基、卤素基和Si-O-C基中的至少1种取代基取代的结构。

[0031] 更具体而言,有机溶剂可以含有选自烃、卤代烃、醚和甲硅烷基醚中的至少1种。甲硅烷基醚可以是烷氧基硅烷。另外,有机溶剂分子中含有的醚基的数量没有特别限定,但是有机溶剂分子中含有的醚基的数量例如可以是1个。有机溶剂的沸点没有特别限制,例如可

以为200℃以上。另外,有机溶剂只要是能够将离子键合性固体电解质材料分散的液体即可,也可以不溶解离子键合性固体电解质材料。

[0032] 根据以上构成,可以提供离子传导性劣化小的固体电解质组合物。即,在从含有不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料(非硫化物系固体电解质材料)和有机溶剂的固体电解质组合物中通过干燥将有机溶剂除去的情况下,可以得到具有优异的离子传导性的固体电解质部件(例如固体电解质膜)。

[0033] 离子键合性固体电解质材料例如可以具有锂离子传导性。

[0034] 离子键合性固体电解质材料例如可以含有选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素。这些元素可以在水中生成阳离子。

[0035] 离子键合性固体电解质材料例如可以还含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种卤素元素。这些元素可以在水中生成阴离子。

[0036] 具有以上构成的固体电解质组合物更容易抑制锂离子传导性的劣化。因此,可以制造具有更高锂离子传导性的固体电解质部件。

[0037] 离子键合性固体电解质材料可以含有Li和选自Gd、Ca、Zr、Y中的至少1种元素,并且还含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素。

[0038] 具有以上构成的固体电解质组合物更容易抑制锂离子传导性的劣化。因此,可以制造具有更高锂离子传导性的固体电解质部件。

[0039] 另外,离子键合性固体电解质材料可以是含有Li和Y,且含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素的材料。

[0040] 更具体而言,离子键合性固体电解质材料可以是含有Li、Y、Cl和Br的材料、含有Li、Ca、Y、Gd、Cl和Br的材料或含有Li、Zr、Y和Cl的材料。

[0041] 更具体而言,离子键合性固体电解质材料可以是 $Li_3YBr_2Cl_4$ 、 $Li_{2.8}Ca_{0.1}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_2Cl_4$ 、或 $Li_{2.5}Y_{0.5}Zr_{0.5}Cl_6$ 。

[0042] 另外,离子键合性固体电解质材料可以是实质上仅由Li和选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素和选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素构成的材料。

[0043] 另外,在本说明书中,「实质上仅由Li和选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素和选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素构成」的意思是指,「除了不是有意混合的不可避免的杂质等以外,仅含有Li和选自以上各组中的元素」。

[0044] 因此,例如,「实质上仅由Li、Y、Cl和Br构成」的情况下意思是,「除了不是有意混合的不可避免的杂质等之外,仅含有Li、Y、Cl和Br」。以下、对于东洋的表达是指同样的意思。另外,作为不可避免的杂质,例如可以举出氧元素。

[0045] 离子键合性固体电解质材料可以是实质上仅由Li、Y、Cl和Br构成的材料。另外,离子键合性固体电解质材料也可以是实质上仅由Li、Ca、Y、Gd、Cl和Br构成的材料。此外,离子键合性固体电解质材料也可以是实质上仅由Li、Zr、Y和Cl构成的材料。

[0046] 有机溶剂为具有官能基的化合物的情况下,具有官能基的化合物可以实质上不含醚基和卤素基以外的官能基。离子键合性固体电解质材料在这样的有机溶剂中的分散性

良好。其中,作为卤化物的离子键合性固体电解质材料(以下也称为卤化物固体电解质材料。)在上述有机溶剂中的分散性良好。通过使用分散性优异的固体电解质组合物,可以形成锂离子传导性优异且更致密的固体电解质部件。例如,可以容易地形成针孔、凹凸等少的致密的固体电解质膜。

[0047] 有机溶剂可以含有环结构。离子键合性固体电解质材料在含有环结构的有机溶剂中的分散性良好,其中,卤化物固体电解质材料的分散性良好。环结构可以是芳香族环结构。即,有机溶剂可以是芳香族化合物。离子键合性固体电解质材料在芳香族化合物中的分散性良好,其中,卤化物固体电解质材料的分散性良好。

[0048] 有机溶剂,更具体而言,例如可以含有选自四氢萘、乙基苯、均三甲苯、1,2,4-三甲苯、二甲苯、异丙基苯、二丁基醚、苯甲醚、1,2,4-三氯苯、氯苯、2,4-二氯苯、邻氯甲苯、1,3-二氯苯、对氯甲苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯丁烷、3,4-二氯甲苯和正硅酸四乙酯中的至少1种。离子键合性固体电解质材料在这些有机溶剂中的分散性非常良好,其中,卤化物固体电解质材料的分散性良好。

[0049] 作为卤化物固体电解质材料,例如可以使用组成式(1)所表示的材料,



[0051] 其中, α 、 β 和 γ 分别独立地为大于0的值,M为选自由Li以外的金属元素和半金属元素构成的组中的至少1种元素,X为选自Cl、Br和I中的至少1种。

[0052] 本说明书中使用的术语「半金属元素」是指选自B、Si、Ge、As、Sb和Te中的至少1中元素。。

[0053] 本说明书中使用的「金属元素」包括(i)周期表第1族~第12族中含有的全部元素(其中,不包括水氢元素)和(ii)周期表第13族~第16族中包括的全部元素(其中,不包括B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S和Se。)。金属元素与卤化物离子一起形成无机化合物,并成为阳离子。

[0054] 组成式(1)中,M可以含有Y(即,钇)。即,卤化物固体电解质材料作为金属元素M可以含有Y。卤化物固体电解质材料的离子传导率优异,所以使用卤化物固体电解质材料的全固体电池可以实现优异的充放电效率。

[0055] 作为含有Y的卤化物固体电解质材料的具体例,可以举出组成式 $\text{Li}_a \text{Me}_b \text{Y}_c \text{X}_6$ (其中, $a+b+3c=6$ 、 $c>0$ 、Me为选自Li和Y以外的金属元素和半金属元素中的至少1种元素,m为Me的价数)表示的化合物。

[0056] Me例如为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta和Nb中的至少1种。在这种情况下,可以进一步提高卤化物固体电解质材料的离子传导率。

[0057] 卤化物固体电解质材料可以由组成式(A1)表示的材料,



[0059] 其中,X为选自Cl、Br和I中的1种以上元素。组成式(A1)可以满足 $0<d<2$ 。

[0060] 组成式(A1)可以满足 $d=1$ 。即,卤化物固体电解质材料可以是组成式(A2)表示的材料, $\text{Li}_3 \text{YX}_6$ 。

[0061] 卤化物固体电解质材料也可以是组成式(A3)表示的材料, $\text{Li}_{3-3\delta} \text{Y}_{1+\delta} \text{Cl}_6$ 。组成式(A3)可以满足 $0<\delta\leq 0.15$ 。

[0062] 卤化物固体电解质材料可以是组成式(A4)表示的材料, $\text{Li}_{3-3\delta} \text{Y}_{1+\delta} \text{Br}_6$ 。组成式(A4)

可以满足 $0 < \delta \leq 0.25$ 。

[0063] 卤化物固体电解质材料也可以是组成式 (A5) 表示的材料, $\text{Li}_{3-3\delta+a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ 。其中Me可以是选自Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少1种元素。组成式 (A5) 中, 例如满足 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3-3\delta+a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x+y) \leq 6$ 。

[0064] 卤化物固体电解质材料也可以是组成式 (A6) 表示的材料, $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ 。其中, Me可以是选自Al、Sc、Ga和Bi中的至少1种元素。组成式 (A6) 中, 例如满足, $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x+y) \leq 6$ 。

[0065] 卤化物固体电解质材料也可以是组成式 (A7) 表示的材料, $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ 。其中, Me为选自Zr、Hf和Ti中的至少1中元素。组成式 (A7) 中, 例如满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3-3\delta-a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x+y) \leq 6$ 。

[0066] 卤化物固体电解质材料也可以是组成式 (A8) 所表示的材料 $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ 。其中, Me可以是选自Ta和Nb中的至少1种元素。组成式 (A8) 中, 例如可以满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3-3\delta-2a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、和 $(x+y) \leq 6$ 。

[0067] 组成式 (A1) ~ (A8) 的卤化物固体电解质材料具有高的离子传导率。因此, 使用组成式 (A1) ~ (A8) 的卤化物固体电解质材料的全固体电池可以实现优异的充放电效率。

[0068] (实施方式2)

[0069] 以下, 对实施方式2进行说明。适当省略与上述实施方式1相同的说明。图4是示出实施方式2的固体电解质部件的制造方法的一个例子的流程图。

[0070] 实施方式2的固体电解质部件的制造方法包括从上述实施方式1的固体电解质组合中除去有机溶剂的除去工序S1000。其中, 固体电解质部件是指, 含有离子键合性固体电解质材料的部件。固体电解质部件, 例如可以是含有离子键合性固体电解质材料的固体电解质层或固体电解质膜、含有离子键合性固体电解质材料的电极层等。

[0071] 通过从含有不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料和有机溶剂的固体电解质组合中除去有机溶剂, 可以制造具有高锂离子传导性的固体电解质部件、例如均匀的固体电解质膜等部件。

[0072] 在除去工序S1000中, 从固体电解质组合中除去有机溶剂。此时, 有机溶剂可以通过减压干燥除去。除去有机溶剂之前的固体电解质组合具有流动性, 所以成形性优异, 例如可以形成厚度均一性优异的涂膜。将这样的涂膜干燥, 可以容易地得到例如针孔、凹凸等少的致密的固体电解质膜。

[0073] 减压干燥是指, 在低于大气压的压力环境中从固体电解质组合除去有机溶剂。低于大气压的压力环境可以是以表压计例如为 -0.01MPa 以下, 也可以进行真空干燥。真空干燥是指, 例如、在比有机溶剂的沸点低 20°C 的温度下的蒸气压以下从固体电解质组合中除去有机溶剂。减压干燥时, 可以将固体电解质组合或固体电解质部件加热至例如 50°C 以上且 250°C 以下。

[0074] 下面基于实施例, 参照表1、表2和表3对本公开的详细内容进行说明。

[0075] 表1示出了由含有有机溶剂和、组成式 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ (以下记为LYBC。) 表示的离子键合性固体电解质材料或组成式 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (以下记为LPS。) 表示的硫化物固体电解质材料的固体电解质组合形成的固体电解质部件的锂离子传导率的测定结果。表2示出了由含有有机溶剂和、组成式 $\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Br}_2\text{Cl}_4$ (以下记为LCYGBC。) 表示的离子键合性固体电

解质材料的固体电解质组合物形成的固体电解质部件的锂离子传导率的测定结果。表3示出了由含有有机溶剂和组成式 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ (以下记为LYZC。)所表示的离子键合性固体电解质材料的固体电解质组合物形成的固体电解质部件的锂离子传导率的测定结果。表1、表2和表3中示出了固体电解质组合物中含有的有机溶剂的化合物名称、汉森溶解度参数的极化项 δ_p 、骨架结构、取代基和沸点、LYBC的锂离子传导率、LPS的锂离子传导率以及LCYGC和LYZC的锂离子传导率。表1中,符号A1~A18对应实施例1~18,B1~B14对应比较例1~14,C1对应参考例。表2中,符号A19~A25对应实施例19~25,C2对应参考例。表3中,符号A26对应实施例26,C3对应参考例。

[0076] [表1]

	有机溶剂	δ_p	骨架结构	取代基	沸点 :°C	离子传导率:S/cm	
						LYBC	LPS
A1	四氢萘	2.0	芳香族	—	208	1.7×10^{-3}	7.8×10^{-4}
A2	乙基苯	0.6	芳香族	乙基	136	1.9×10^{-3}	7.7×10^{-4}
A3	均三甲苯	0.6	芳香族	甲基	165	1.9×10^{-3}	7.9×10^{-4}
A4	1,2,4-三甲苯	1.0	芳香族	甲基	169	1.3×10^{-3}	7.9×10^{-4}
A5	二甲苯	1.0	芳香族	甲基	140	1.9×10^{-3}	7.9×10^{-4}
A6	异丙基苯	1.2	芳香族	异丙基	152	1.2×10^{-3}	7.4×10^{-4}
A7	二丁基醚	3.4	非芳香族	醚基	141	1.4×10^{-3}	8.0×10^{-4}
A8	苯甲醚	4.4	芳香族	醚基	154	1.9×10^{-3}	8.0×10^{-4}
A9	1,2,4-三氯苯	4.2	芳香族	氯基	213	1.7×10^{-3}	—
A10	氯苯	4.3	芳香族	氯基	132	1.8×10^{-3}	7.9×10^{-4}
A11	2,4-二氯甲苯	4.3	芳香族	氯基	200	1.7×10^{-3}	—
A12	邻氯甲苯	4.9	芳香族	氯基	159	1.6×10^{-3}	7.9×10^{-4}
A13	1,3-二氯苯	5.1	芳香族	氯基	173	1.7×10^{-3}	—
A14	对氯甲苯	6.2	芳香族	氯基	163	1.6×10^{-3}	7.7×10^{-4}
A15	1,2-二氯苯	6.3	芳香族	氯基	180	1.6×10^{-3}	—
A16	1,4-二氯丁烷	7.7	非芳香族	氯基	155	1.6×10^{-3}	7.6×10^{-4}
A17	3,4-二氯甲苯	9.8	芳香族	氯基	205	1.7×10^{-3}	—
A18	正硅酸四乙酯	4.3	硅酸化合物	—	166	1.0×10^{-3}	7.9×10^{-4}
B1	乙酸丁酯	2.9	非芳香族	酯基	165	无法干燥	7.9×10^{-4}
B2	3-三乙氧基丙酸乙酯	3.3	非芳香族	酯基	170	电阻大	8.1×10^{-4}
B3	乙酸丁酯	3.7	非芳香族	酯基	126	1.1×10^{-9}	8.2×10^{-4}
B4	丙烯酸2-乙基己酯	4.3	非芳香族	酯基	216	无法干燥	7.9×10^{-4}
B5	乙酸2-乙氧基乙酯	4.7	非芳香族	酯基	157	无法干燥	8.2×10^{-4}
B6	苯甲酸乙酯	6.2	芳香族	酯基	213	电阻大	8.1×10^{-4}
B7	二异丁基酮	3.7	非芳香族	酮基	168	电阻大	7.2×10^{-4}
B8	异氟尔酮	8.0	环状	酮基	215	无法干燥	7.6×10^{-4}
B9	N-甲基吡咯烷酮	12.3	环状	酮基	202	1.8×10^{-7}	电阻大
B10	N,N-二甲基十二烷基胺	1.6	非芳香族	氨基	271	无法干燥	7.6×10^{-4}
B11	N,N-二甲基苯胺	3.2	芳香族	氨基	194	7.5×10^{-4}	7.7×10^{-4}
B12	N-甲基苯胺	6.0	芳香族	氨基	196	1.1×10^{-7}	7.9×10^{-4}
B13	2-乙基-1-己醇	3.3	非芳香族	羟基	185	9.8×10^{-5}	7.9×10^{-4}
B14	苯甲醛	7.4	芳香族	醛基	179	无法干燥	7.5×10^{-4}
C1	未浸渍溶剂(仅干燥)	—	—	—	—	1.9×10^{-3}	8.0×10^{-4}

[0077]

[0078] [表2]

	有机溶剂	δ_p	骨架结构	取代基	沸点 :°C	离子传导率: S/cm
						LCYGBC
A19	四氢萘	2.0	芳香族	—	208	8.8×10^{-4}
A20	均三甲苯	0.6	芳香族	甲基	165	9.4×10^{-4}
A21	异丙基苯	1.2	芳香族	异丙基	152	1.0×10^{-3}
A22	二丁基醚	3.4	非芳香族	醚基	141	1.2×10^{-3}
A23	苯甲醚	4.4	芳香族	醚基	154	9.2×10^{-4}
A24	对氯甲苯	6.2	芳香族	氯基	163	1.1×10^{-3}
A25	3,4-二氯甲苯	9.8	芳香族	氯基	205	1.0×10^{-3}
C2	未浸渍溶剂 (仅干燥)	—	—	—	—	1.0×10^{-3}

[0079]

[0080] [表3]

	有机溶剂	δ_p	骨架结构	取代基	沸点 :°C	离子传导率: S/cm
						LYZC
A26	对氯甲苯	6.2	芳香族	氯基	163	1.2×10^{-3}
C3	未浸渍溶剂 (仅干燥)	—	—	—	—	1.2×10^{-3}

[0081]

[0082] (固体电解质组合物的调制)

[0083] 市售的玻璃制螺纹管中称量300mg的LYBC。称量150mg有机溶剂加入到其中,用搅拌铲搅拌混合从而调制成固体电解质组合物。称量150mg的LPS与150mg有机溶剂按照同样的顺序进行搅拌混合,调制成固体电解质组合物。称量300mg的LCYGBC和LYZC与150mg有机溶剂按照同样的顺序搅拌混合,调制成固体电解质组合物。

[0084] (通过真空干燥进行的有机溶剂的除去)

[0085] 评价通过真空干燥从固体电解质组合物中除去了有机溶剂的固体电解质材料的粉末的锂离子传导率。真空干燥时将固体电解质材料的温度维持在150°C,在比各有机溶剂沸点低20°C的温度的蒸气压以下的压力环境中减压1小时。

[0086] (锂离子传导率的测定)

[0087] 对于通过上述操作得到的固体电解质材料粉末,使用加压成形用模具200进行锂离子传导率的测定。加压成形用模具200由电绝缘性的聚碳酸酯制的框体201和、不锈钢制的冲压头上部203和冲压头下部202构成。

[0088] 使用图1所示的加压成形用模具通过下述的方法进行离子传导率的评价。

[0089] 在露点-30°C以下的干燥环境中,将通过真空干燥固体电解质组合物而得到的固体电解质材料粉末100填充到加压成形用模具200中,以400MPa的压力进行单轴加压,从而

制作成传导率测定单元。

[0090] 加压状态下,分别从冲压头上部203和冲压头下部202引出导线,并与搭载了频率响应分析仪的恒电位仪(Princeton Applied Research公司VersaSTAT4)连接,通过电化学阻抗测定法在25℃下进行锂离子传导率的测定。

[0091] <实施例1>

[0092] 作为有机溶剂使用芳香族烃四氢萘,作为固体电解质材料,使用LYBC或LPS,通过上述方法调制固体电解质组合物。接着,通过前述的真空干燥除去作为有机溶剂的四氢萘。

[0093] 对于有除去了四氢萘的LYBC和LPS用前述的方法测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.8 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0094] 对于没有经过与有机溶剂搅拌混合的LYBC和LPS的固体电解质材料,在进行上述的真空干燥之后,通过上述方法测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.9 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $8.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。将其作为参考例(C1)记载于表1的末尾。

[0095] 将实施例1的LYBC的锂离子传导率与参考例的LYBC的锂离子传导率进行比较,没有发生四氢萘导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0096] <实施例2>

[0097] 除了使用芳香族烃乙基苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了乙基苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.9 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生乙基苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0098] <实施例3>

[0099] 除了使用芳香族烃均三甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了均三甲苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.9 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 7.9×10^{-4} 。没有发生均三甲苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0100] <实施例4>

[0101] 除了使用芳香族烃1,2,4-三甲基苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了1,2,4-三甲基苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生1,2,4-三甲基苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0102] <实施例5>

[0103] 除了使用芳香族烃二甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对于除去了二甲苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.9 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生二甲苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0104] <实施例6>

[0105] 除了使用芳香族烃异丙基苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对于除去了异丙基苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生异丙基苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0106] 如实施例1~6记载的那样,使用了芳香族烃的有机溶剂和LYBC的固体电解质组合物可以维持高的锂离子传导率。

[0107] 对于使用实施例中示例的以外的烃作为有机溶剂的情况下也可以同样地实施。但

是,考虑到固体电解质组合物的涂布、通过真空干燥除去有机溶剂的方面,优选常温下为液体且沸点在250℃以下的烃。烃可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0108] 另外,关于固体电解质材料,虽然使用了LYBC,但是也可以使用其他不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料。

[0109] 另外,在其它离子键合性固体电解质材料中,只要是具有锂离子传导性且含有选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素、并且还含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素且为不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料,就可以同样地实施。离子键合性固体电解质材料可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0110] <实施例7>

[0111] 除了使用具有醚基的二丁基醚作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了二丁基醚的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 1.4×10^{-3} S/cm,LPS为 8.0×10^{-4} S/cm。没有发生二丁基醚导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0112] <实施例8>

[0113] 除了使用具有醚基的芳香族化合物苯甲醚作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了苯甲醚的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 1.9×10^{-3} S/cm,LPS为 8.0×10^{-4} S/cm。没有发生苯甲醚导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0114] <实施例9>

[0115] 除了使用具有氯基的芳香族化合物1,2,4-三氯苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了1,2,4-三氯苯的LYBC测定锂离子传导率,结果LYBC为 1.7×10^{-3} S/cm。没有发生1,2,4-三氯苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0116] <实施例10>

[0117] 除了使用具有氯基的芳香族化合物氯苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了氯苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 1.8×10^{-3} S/cm,LPS为 7.9×10^{-4} S/cm。没有发生氯苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0118] <实施例11>

[0119] 除了使用具有氯基的芳香族化合物2,4-二氯甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了2,4-二氯甲苯的LYBC测定锂离子传导率,结果为 1.7×10^{-3} S/cm。没有发生2,4-二氯甲苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0120] <实施例12>

[0121] 除了使用具有氯基的芳香族化合物邻氯甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了邻氯甲苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 1.6×10^{-3} S/cm,LPS为 7.9×10^{-4} S/cm。没有发生邻氯甲苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0122] <实施例13>

[0123] 除了使用具有氯基的芳香族化合物1,3-二氯苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了1,3-二氯苯的LYBC测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。没有发生1,3-二氯苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0124] <实施例14>

[0125] 除了使用具有氯基的芳香族化合物对氯甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了对氯甲苯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果为 $1.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生对氯甲苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0126] <实施例15>

[0127] 除了使用具有氯基的芳香族化合物1,2-二氯苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了1,2-二氯苯的LYBC测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。没有发生1,2-二氯苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0128] <实施例16>

[0129] 除了使用具有氯基的非芳香族化合物1,4-二氯丁烷作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了1,4-二氯丁烷的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生1,4-二氯丁烷导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0130] <实施例17>

[0131] 除了使用具有氯基的芳香族化合物3,4-二氯甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了3,4-二氯甲苯的LYBC测定锂离子传导率,结果为 $1.7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。没有发生3,4-二氯甲苯导致的LYBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0132] 实施例9~实施例17示出了导入了卤素元素氯基的有机溶剂的例子,但是也可以使用导入了其它卤素元素溴基、碘基、氟基等官能基的有机溶剂。

[0133] 另外,也可以使用导入了选自氯基、溴基、碘基和氟基中的多种卤素基的有机溶剂。

[0134] <实施例18>

[0135] 除了使用具有Si-O-C基的正硅酸四乙酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了正硅酸四乙酯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,LPS为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。正硅酸四乙酯导致的LYBC的劣化在允许的范围。

[0136] 如实施例7~18所记载的那样,使用了具有醚基或卤素基或Si-O-C基的有机溶剂和作为固体电解质材料的LYBC的固体电解质组合物可以维持高的锂离子传导率。

[0137] <实施例19>

[0138] 使用芳香族烃四氢萘作为有机溶剂、使用作为LCYGBC固体电解质材料通过前述的方法调制固体电解质组合物。另外,通过前述的真空干燥除去有机溶剂四氢萘。

[0139] 对于除去了四氢萘的LCYGBC通过前述的方法测定锂离子传导率,结果为 $8.8 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0140] 对于没有经过与有机溶剂搅拌混合的LCYGBC固体电解质材料,进行前述的真空干燥后,通过前述的方法测定锂离子传导率,结果为 $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。将其作为参考例(C2)记载于表2的末尾。

[0141] 将实施例1的LCYGBC的锂离子传导率与参考例的LCYGBC的锂离子传导率进行比较,没有发生四氢萘导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0142] <实施例20>

[0143] 除了使用芳香族烃均三甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了均三甲苯的LCYGBC测定锂离子传导率,结果为 9.4×10^{-4} S/cm。没有发生均三甲苯导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0144] <实施例21>

[0145] 除了使用芳香族烃异丙基苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了异丙基苯的LCYGBC测定锂离子传导率,结果为 1.0×10^{-3} S/cm。没有发生异丙基苯导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0146] 像实施例19~21中记载的那样,使用了芳香族烃的有机溶剂和LCYGBC的固体电解质组合物可以维持高的锂离子传导率。

[0147] 在使用实施例所示的以外的烃作为有机溶剂的情况下,也可以同样地实施。其中,如果考虑固体电解质组合物的涂布、通过真空干燥除去有机溶剂方面,优选常温下为液体且沸点为250℃以下的烃。烃可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0148] <实施例22>

[0149] 除了使用具有醚基的二丁基醚作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了二丁基醚的LCYGBC测定锂离子传导率,结果为 1.2×10^{-3} S/cm。没有发生二丁基醚导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0150] <实施例23>

[0151] 除了使用具有醚基的芳香族化合物苯甲醚作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了苯甲醚的LCYGBC测定锂离子传导率,结果为 9.2×10^{-4} S/cm。没有发生苯甲醚导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0152] <实施例24>

[0153] 除了使用具有氯基的芳香族化合物对氯甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了对氯甲苯的LCYGBC测定锂离子传导率,结果为 1.1×10^{-3} S/cm。没有发生对氯甲苯导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0154] <实施例25>

[0155] 除了使用具有氯基的芳香族化合物3,4-二氯甲苯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了3,4-二氯甲苯的LCYGBC测定锂离子传导率,结果为 1.0×10^{-3} S/cm。没有发生3,4-二氯甲苯导致的LCYGBC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0156] <实施例26>

[0157] 使用芳香族烃对氯甲苯作为有机溶剂,使用LYZC作为固体电解质材料通过前述的方法调制固体电解质组合物。另外,通过前述的真空干燥除去有机溶剂对氯甲苯。

[0158] 对于除去了对氯甲苯的LYZC通过前述的方法测定锂离子传导率,结果为 1.2×10^{-3} S/cm。

[0159] 对没有经过与有机溶剂的搅拌混合的LYZC固体电解质材料进行前述的真空干燥后,通过前述的方法测定锂离子传导率,结果为 1.2×10^{-3} S/cm。将其作为参考例(C3)记载于

表3的末尾。

[0160] 将实施例26的LYZC的锂离子传导率与参考例的LYZC的锂离子传导率进行比较,没有发生对氯甲苯导致的LYZC的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0161] 实施例24~实施例26示出了导入了卤素元素氯基的有机溶剂的例子,但是也可以适用导入了其它卤素元素溴基、碘基、氟基等官能基的有机溶剂。

[0162] 另外,也可以使用导入了选自氯基、溴基、碘基和氟基中的多种卤素基的有机溶剂。

[0163] 像实施例19~26中记载的那样,使用了具有醚基或卤素基的有机溶剂和作为固体电解质材料的LCYGBC或LYZC的固体电解质组合物可以维持高的锂离子传导率。

[0164] 也可以使用实施例中示例的以外的具有醚基或卤素基或Si-O-C基的有机溶剂。但是,如果考虑到固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥除去有机溶剂的方面,优选常温下为液体且沸点为250℃以下且用上述官能基取代了氢原子的烃。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0165] 另外,关于固体电解质材料,虽然使用了LCYGBC和LYZC,但是也可以使用其它不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料。

[0166] 另外,在其它离子键合性固体电解质材料中,只要是具有锂离子传导性且含有选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sn、Al、Sc、Ga、Bi、Sb、Zr、Hf、Ti、Ta、Nb、W、Y、Gd、Tb和Sm中的至少1种元素,并且还含有选自Cl、Br、I和F中的至少1种元素,并且不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料,就可以同样地实施。离子键合性固体电解质材料可以单独使用1种,也可以混合使用多种。

[0167] <比较例1>

[0168] 除了使用具有酯基的非芳香族化合物丁酸丁酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了丁酸丁酯的LYBC测定锂离子传导率,结果不能将丁酸丁酯除去。如果考虑固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥除去有机溶剂的方面,认为丁酸丁酯是不合适的。对于LPS也进行同样的操作,对于除去了丁酸丁酯的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生丁酸丁酯导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0169] <比较例2>

[0170] 除了使用具有酯基的非芳香族化合物3-乙氧基丙酸乙酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了3-乙氧基丙酸乙酯的LYBC想要测定锂离子传导率,但是电阻大无法测定。认为由于3-乙氧基丙酸乙酯导致了LYBC增大而劣化。对于LPS也进行同样的操作,对除去了3-乙氧基丙酸乙酯的LPS测定锂离子传导率,结果为 $8.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发现3-乙氧基丙酸乙酯导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0171] <比较例3>

[0172] 除了使用具有酯基的非芳香族化合物乙酸丁酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了乙酸丁酯的LYBC和LPS测定锂离子传导率,结果LYBC为 $1.1 \times 10^{-9} \text{S/cm}$,LPS为 $8.2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。与参考例的LYBC的锂离子传导率进行比较,认为值大幅降低,由于乙酸丁酯导致LYBC发生劣化。没有发生乙酸丁酯导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0173] <比较例4>

[0174] 除了使用具有酯基的非芳香族化合物丙烯酸2-乙基己酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了丙烯酸2-乙基己酯的LYBC想要测定锂离子传导率,但是没能将丙烯酸2-乙基己酯除去。如果考虑固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥除去有机溶剂的方面,认为丙烯酸2-乙基己酯是不合适的。对于LPS也进行同样的操作,对于除去了丁酸丁酯的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生丙烯酸2-乙基己酯导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0175] <比较例5>

[0176] 除了使用具有酯基的非芳香族化合物乙酸2-乙氧基乙酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了乙酸2-乙氧基乙酯的LYBC想要测定锂离子传导率,但是未能将乙酸2-乙氧基乙酯除去。如果考虑固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥除去有机溶剂的方面,认为乙酸2-乙氧基乙酯是不合适的。对LPS也进行同样的操作,对除去了乙酸2-乙氧基乙酯的LPS测定锂离子传导率,结果为 $8.2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生乙酸2-乙氧基乙酯导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例是大致同等的水平。

[0177] <比较例6>

[0178] 除了使用具有酯基的芳香族化合物苯甲酸乙酯作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了苯甲酸乙酯的LYBC和LPS想要测定锂离子传导率,结果电阻大而无法测定。认为由于苯甲酸乙酯导致LYBC大幅劣化。对于LPS也进行同样的操作,对除去了苯甲酸乙酯的LPS测定锂离子传导率,结果为 $8.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生苯甲酸乙酯导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0179] 发现比较例1~6中记载的具有酯基的有机溶剂会使离子键合性固体电解质材料LYBC发生劣化,但是不会使共价键合性固体电解质材料LPS发生劣化。可以认为不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料中使用含有酯基的有机溶剂是不合适的。

[0180] <比较例7>

[0181] 除了使用具有酮基的非芳香族化合物二异丁基酮作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了二异丁基酮的LYBC想要测定锂离子传导率,结果电阻大而无法测定。认为由于二异丁基酮导致LYBC发生大幅劣化。对于LPS也进行同样的操作,对除去了二异丁基酮的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生二异丁基酮导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0182] <比较例8>

[0183] 除了使用具有酮基的环状非芳香族化合物异佛尔酮作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了异佛尔酮的LYBC想要测定锂离子传导率,结果未能除去异佛尔酮。如果考虑固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥除去有机溶剂的方面,认为异佛尔酮是不合适的。对于LPS也进行同样的操作,对于除去了异佛尔酮的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生异佛尔酮导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0184] <比较例9>

[0185] 除了使用具有酮基的环状非芳香族化合物N-甲基吡咯烷酮作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对于除去了N-甲基吡咯烷酮的LYBC测定锂离子传导率,结果为

$1.8 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。与参考例进行比较,值大幅降低,认为由于N-甲基吡咯烷酮导致了LYBC发生劣化。对于LPS也进行同样的操作,对除去了N-甲基吡咯烷酮的LPS想要测定锂离子传导率,结果电阻大而无法测定。由于LYBC和LPS都发生劣化,所以认为不能使用N-甲基吡咯烷酮。

[0186] 通过比较例7~9,可以判断具有酮基的有机溶剂会使LYBC发生劣化。可以认为不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料中使用含有酮基的有机溶剂是不合适的。

[0187] <比较例10>

[0188] 除了使用具有氨基的非芳香族化合物N,N-二甲基十二烷基胺作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了N,N-二甲基十二烷基胺的LYBC想要测定锂离子传导率,结果未能将N,N-二甲基十二烷基胺除去。如果考虑固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥将有机溶剂除去的方面,认为N,N-二甲基十二烷基胺是不合适的。对于LPS也进行同样的操作,对于除去了N,N-二甲基十二烷基胺的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生N,N-二甲基十二烷基胺导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0189] <比较例11>

[0190] 除了使用具有氨基的芳香族化合物N,N-二甲基苯胺作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了N,N-二甲基苯胺的LYBC测定锂离子传导率,结果为 $7.5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。与参考例进行比较,值大幅降低,认为由于N,N-二甲基苯胺导致LYBC发生劣化。对于LPS也进行同样的操作,对于除去了N,N-二甲基苯胺的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生N,N-二甲基苯胺导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0191] <比较例12>

[0192] 除了使用具有氨基的芳香族化合物N-甲基苯胺作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了N-甲基苯胺的LYBC测定锂离子传导率,结果为 $1.1 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。与参考例进行比较,值大幅降低,认为由于N-甲基苯胺导致LYBC发生劣化。对于LPS也进行同样的操作,对除去了N,N-二甲基苯胺的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生N-甲基苯胺导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0193] 通过比较例10~12可以判断具有氨基的有机溶剂不会使LPS发生劣化,但是会使LYBC发生劣化。可以认为不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料中使用含有氨基的有机溶剂是不合适的。

[0194] <比较例13>

[0195] 除了使用具有羟基的非芳香族化合物2-乙基-1-己醇作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了2-乙基-1-己醇的LYBC测定锂离子传导率,结果为 $9.8 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。与参考例进行比较,值大幅降低,认为由于2-乙基-1-己醇导致LYBC发生劣化。对于LPS也进行同样的操作,对除去了2-乙基-1-己醇的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.9 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生2-乙基-1-己醇导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0196] 通过比较例13可以判断具有羟基的有机溶剂不会使LPS发生劣化,但是会使LYBC发生劣化。可以认为不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料中使用含有羟基的有机溶剂是不合适的。

[0197] <比较例14>

[0198] 除了使用具有醛基的芳香族化合物苯甲醛作为有机溶剂以外,与实施例1进行同样的操作,对除去了苯甲醛的LYBC想要测定锂离子传导率,结果未能除去苯甲醛。如果考虑固体电解质组合物的涂布以及、通过真空干燥将有机溶剂除去的方面,认为苯甲醛是不合适的。对于LPS也进行同样的操作,对除去了苯甲醛的LPS测定锂离子传导率,结果为 $7.5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。没有发生苯甲醛导致的LPS的劣化,锂离子传导率也与参考例大致是同等的水平。

[0199] 发现了具有醛基的有机溶剂不会使LPS发生劣化,但是会使LYBC发生劣化。可以认为不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料中使用含有醛基的有机溶剂是不合适的。

[0200] 图2中以相对于表1中记载的LYBC的有机溶剂的汉森溶解度参数的极性项的值(任意单位)作为横轴,以真空干燥后的LYBC的锂离子传导率(mS/cm)作为纵轴,并将实施例1~18的值和比较例1~14的值计入曲线。对于电阻大而无法测定锂离子传导率的情况、无法干燥的情况下的有机溶剂,记为0mS/cm,并将值计入到曲线中。

[0201] 由图2可知,取代的官能基对于真空干燥后的LYBC的锂离子传导率的影响,比有机溶剂的极性项的值的的影响更大。详细的作用机制并不明确,推测为,如果在有机溶剂的分子内导入会使电子密度定域化的官能基、例如、酯基、酮基、氨基、羟基等,则该定域化部位和、离子键合性的LYBC的构成元素发生溶剂化等相互作用,LYBC的结构崩溃,导致真空干燥后的LYBC的锂离子传导率降低。可以认为这对于不含有硫元素的离子键合性固体电解质材料来说是共通的倾向。

[0202] 图3为含有有机溶剂和LYBC的固体电解质组合合物中LYBC的粒径分布。对于正庚烷、苯甲醚、四氢萘、邻氯甲苯和对氯甲苯这5种有机溶剂进行了。横轴为通过图像解析式粒子解析系统测定的粒径(μm),纵轴为存在概率(任意单位)。

[0203] 以下记载了测定方法的详细内容。

[0204] (固体电解质组合物的调制)

[0205] 在氩气氛中,在被控制的手套箱内称量有机溶剂30ml,并称量0.006g LYBC,将其搅拌混合。有机溶剂预先用分子筛进行充分干燥。另外,为了避免水分、氧等的侵入,将搅拌混合用容器设为两重,外侧容器中注入非极性溶剂(具体为庚烷)然后封闭。在该状态下通过超声进行30分钟分散。

[0206] (粒径分布测定)

[0207] 使用画像解析式粒度分布测定装置(型式:XPT-C、PS Prozesstechnik GmbH社制)一边用搅拌器搅拌一边进行测定。

[0208] 观察图3的粒径分布的峰值,其顺序为对氯甲苯<邻氯甲苯=四氢萘<苯甲醚<正庚烷。这里「=」表示实质上相等的意思,以下的「=」也表示同样的意思。这显示有机溶剂中的分散性,按照对氯甲苯、邻氯甲苯=四氢萘、苯甲醚、正庚烷的顺序分散性良好,形成LYBC的凝聚少的固体电解质组合物。以上より、有机溶剂优选芳香族化合物,特别是,在调制含有电极活性物质的固体电解质组合物时,优选使用芳香族化合物作为作为有机溶剂。

[0209] 产业上的可利用性

[0210] 本发明的固体电解质组合物例如在制造全固体锂二次电池时是有用的。

[0211] 附图标记说明

[0212] 100 固体电解质材料

- [0213] 200 加压成形用模具
- [0214] 201 聚碳酸酯制的框体
- [0215] 202 不锈钢制的冲压头下部
- [0216] 203 不锈钢制的冲压头上部

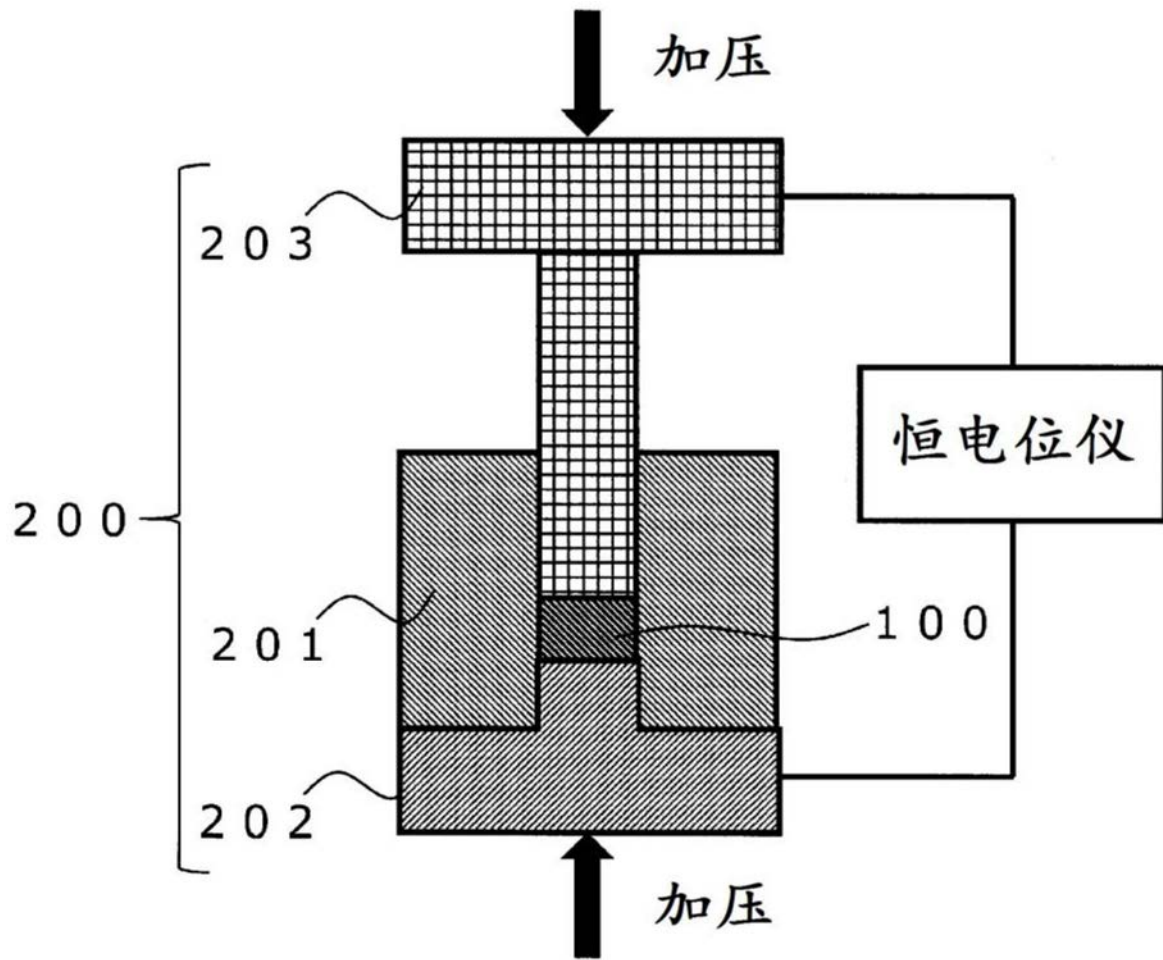


图1

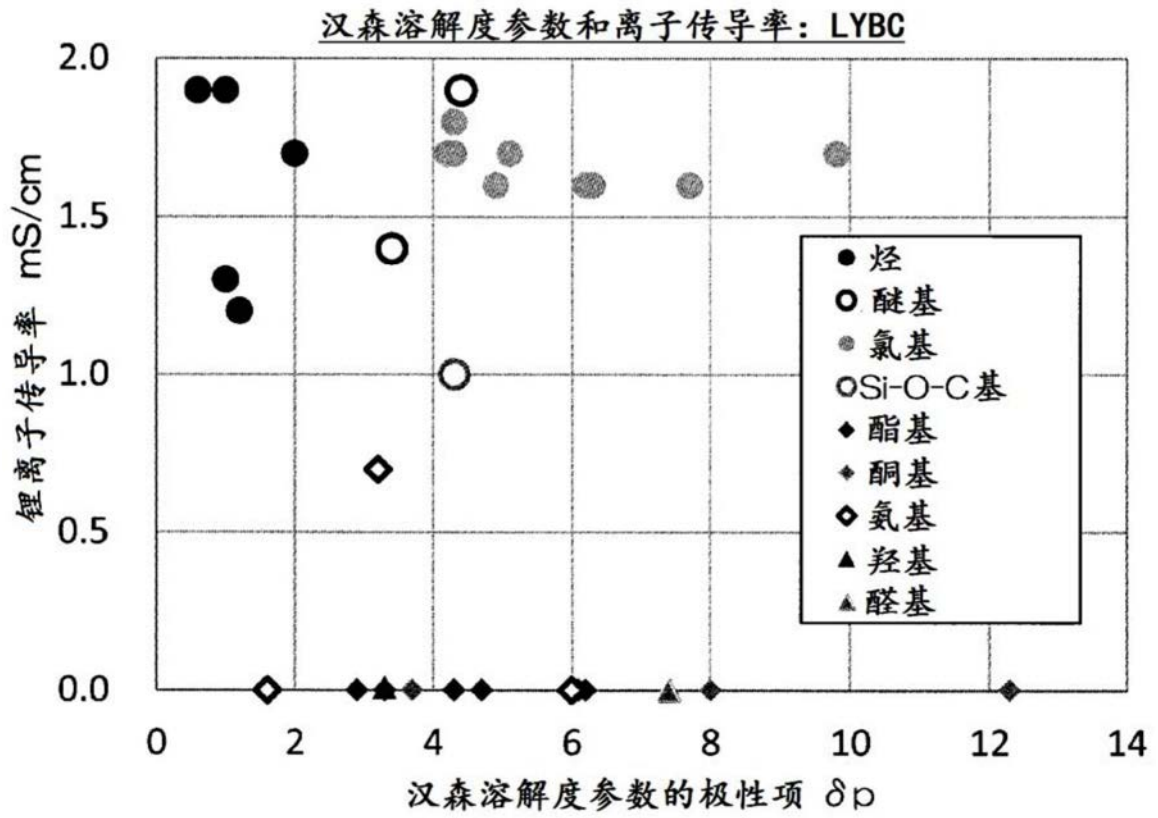


图2

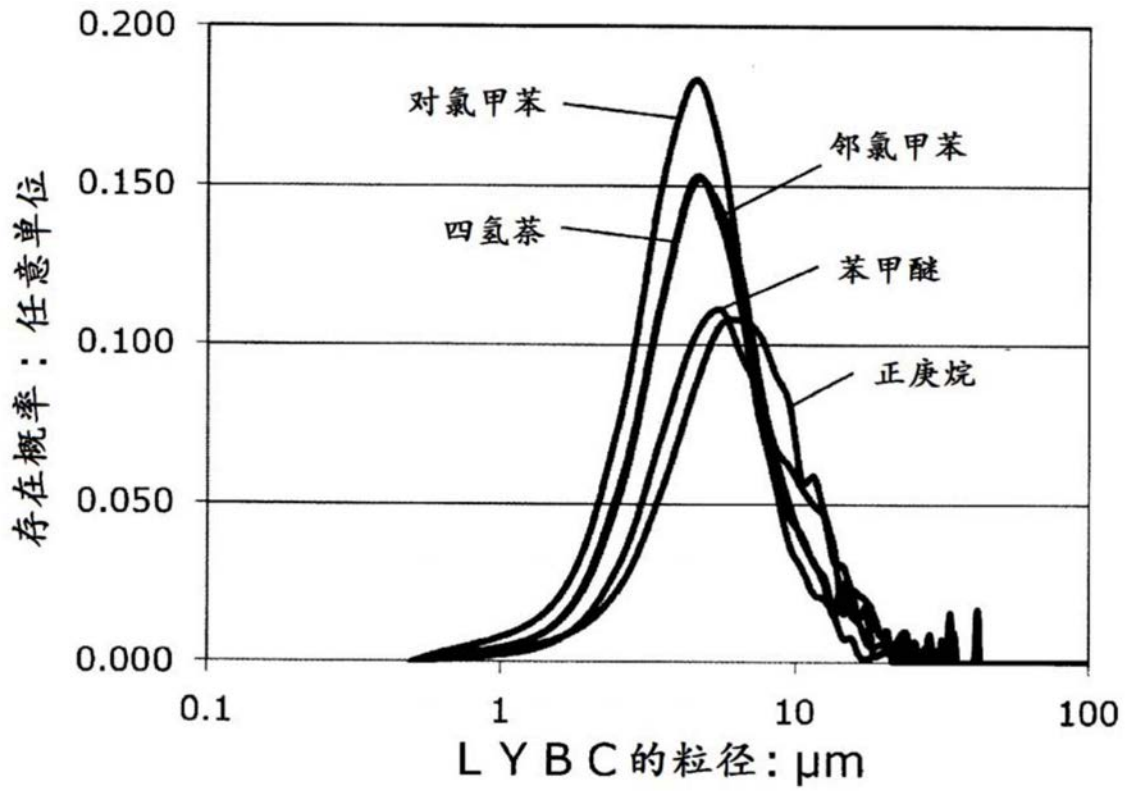


图3

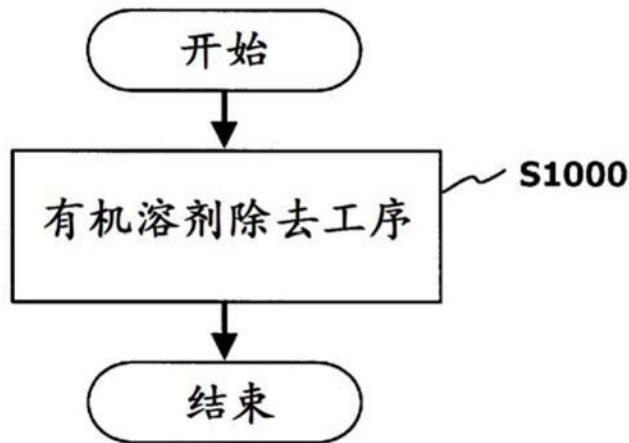


图4