



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117242531 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202180096867.X

(22) 申请日 2021.12.17

(30) 优先权数据

2021-068994 2021.04.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/046672 2021.12.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/219847 JA 2022.10.20

(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 成濑卓弥 横山智康

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 刘凤岭 陈建全

(51) Int.Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

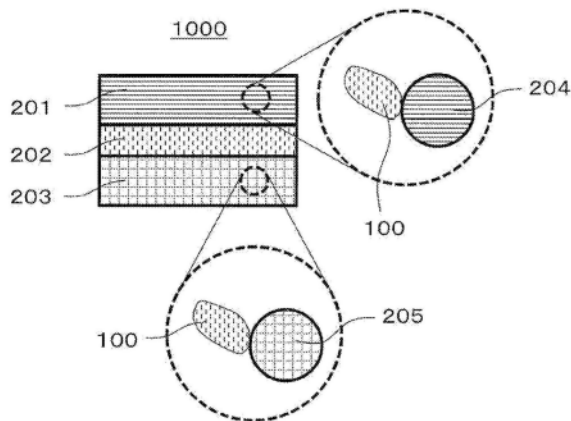
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

### (54) 发明名称

固体电解质材料及使用该固体电解质材料的电池

### (57) 摘要

本公开的固体电解质材料含有Li、La、O、X及氢化物。所述X为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。本公开的电池(1000)具备正极(201)、负极(203)及电解质层(202)。电解质层(202)配置在正极(201)与负极(203)之间。选自正极(201)、负极(203)及电解质层(202)中的至少一种含有上述的本公开的固体电解质材料。



1. 一种固体电解质材料,其中,  
含有Li、La、O、X及氢化物,  
所述X为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质材料,其中,0的质量与所述X及所述氢化物的物质量的合计之比低于1。
3. 根据权利要求1或2所述的固体电解质材料,其中,所述氢化物含有硼原子。
4. 根据权利要求3所述的固体电解质材料,其中,所述氢化物含有选自含 $\text{BH}_4^-$ 的氢化硼化合物及碳硼烷中的至少一种。
5. 根据权利要求4所述的固体电解质材料,其中,所述氢化物含有含 $\text{BH}_4^-$ 的氢化硼化合物。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固体电解质材料,其中,所述X包含I。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固体电解质材料,其中,所述固体电解质材料是含有 $\text{LaOX}$ 及所述氢化物的复合材料。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的固体电解质材料,其中,  
所述固体电解质材料用以下的式(1)来表示,  
 $1.0\text{LaOX} \cdot a\text{LiX} \cdot b\text{LiBH}_4$ 式(1)  
这里,满足 $0 \leq a \leq 3.0$ 及 $0 < b \leq 3.0$ 。
9. 根据权利要求8所述的固体电解质材料,其中,在所述式(1)中,满足 $0 \leq a \leq 2.0$ 及 $0 < b \leq 2.0$ 。
10. 根据权利要求8或9所述的固体电解质材料,其中,在所述式(1)中,满足 $0.4 \leq b \leq 2.0$ 。
11. 根据权利要求8~10中任一项所述的固体电解质材料,其中,在所述式(1)中,满足 $0 \leq a \leq 1.2$ 及 $0.8 \leq b \leq 2.0$ 。
12. 根据权利要求8~11中任一项所述的固体电解质材料,其中,在所述式(1)中,满足 $a < b$ 。
13. 根据权利要求8~12中任一项所述的固体电解质材料,其中,在所述式(1)中,所述X为I。
14. 一种电池,其中,具备:  
正极、  
负极、及  
配置在所述正极与所述负极之间的电解质层;  
选自所述正极、所述负极及所述电解质层中的至少一种含有权利要求1~13中任一项所述的固体电解质材料。

## 固体电解质材料及使用该固体电解质材料的电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解质材料及使用该固体电解质材料的电池。

### 背景技术

[0002] 专利文献1中公开了由Li、La、O、X构成的锂离子传导性固体电解质材料及使用该固体电解质材料的全固体电池。这里，X为选自Cl、Br及I中的至少1种元素。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：国际公开第2020/137043号

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本公开的目的在于提供适合提高锂离子传导率的固体电解质材料。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开的固体电解质材料含有Li、La、O、X及氢化物，

[0010] 所述X为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。

[0011] 发明效果

[0012] 本公开提供一种适合提高锂离子传导率的固体电解质材料。

### 附图说明

[0013] 图1是第2实施方式的电池1000的剖视图。

[0014] 图2是第2实施方式的电极材料1100的剖视图。

[0015] 图3是用于评价固体电解质材料的离子传导率的加压成形模300的示意图。

[0016] 图4是表示实施例1的固体电解质材料的通过阻抗测定所得到的Cole-Cole曲线的曲线图。

[0017] 图5是表示实施例1的电池的初期充放电特性的曲线图。

[0018] 图6是表示实施例1~5及比较例1的固体电解质材料的X射线衍射图谱的曲线图。

### 具体实施方式

[0019] 以下，参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开并不限定于以下的实施方式。

[0020] (第1实施方式)

[0021] 第1实施方式的固体电解质材料含有Li、La、O、X及氢化物。X为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。

[0022] 第1实施方式的固体电解质材料是适合提高锂离子传导率的固体电解质材料。第1实施方式的固体电解质材料例如能够具有实用的锂离子传导率，例如能够具有较高的锂离子

子传导率。这里,所谓较高的锂离子传导率,例如在室温(例如25°C)附近为 $3 \times 10^{-5}$ S/cm以上。也就是说,第1实施方式的固体电解质材料例如可具有 $3 \times 10^{-5}$ S/cm以上的离子传导率。

[0023] 第1实施方式的固体电解质材料可用于得到充放电特性优异的电池。该电池的的例子为全固体电池。全固体电池可以是一次电池,也可以是二次电池。

[0024] 第1实施方式的固体电解质材料实质上不含硫。所谓第1实施方式的固体电解质材料实质上不含硫,是指该固体电解质材料除作为杂质不可避免地混入的硫以外,作为构成元素不含硫。在这种情况下,作为杂质混入固体电解质材料中的硫例如为1摩尔%以下。第1实施方式的固体电解质材料不含硫。不含硫的固体电解质材料由于即使曝露于大气中也不发生硫化氢,因此安全性优异。专利文献1中所公开的硫化物固体电解质如果曝露于大气中,则可发生硫化氢。

[0025] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第1实施方式的固体电解质材料也可以实质上由Li、La、O、X及氢化物构成。这里,所谓“第1实施方式的固体电解质材料实质上由Li、La、O、X及氢化物构成”,是指Li、La、O、X及氢化物的物质质量的合计与构成第1实施方式的固体电解质材料的全部元素的物质质量的合计之比为90%以上。作为一个例子,该摩尔比也可以为95%以上。

[0026] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第1实施方式的固体电解质材料也可以只由Li、La、O、X及氢化物构成。

[0027] 第1实施方式的固体电解质材料也可以含有不可避免地混入的元素。该元素的例子为氮。这样的元素可存在于固体电解质材料的原料粉、或用于制造或保管固体电解质材料的气氛中。在第1实施方式的固体电解质材料中,上述那样的不可避免地混入的元素例如为1摩尔%以下。

[0028] 第1实施方式的固体电解质材料除Li、La、O及X以外,还进一步含有氢化物。例如在氢化物为含有阴离子的离子性氢化物时,可以认为该阴离子与I<sup>-</sup>等卤化物离子相比,与Li<sup>+</sup>的相互作用较弱。所以,氢化物难以束缚Li<sup>+</sup>,因此容易传导Li<sup>+</sup>,因而可以认为第1实施方式的固体电解质材料能够提高锂离子传导率。

[0029] 在第1实施方式的固体电解质材料中,O的物质质量与X及氢化物的物质质量的合计之比也可以低于1。这样的固体电解质材料具有得以提高的锂离子传导率。例如,在第1实施方式的固体电解质材料中,在X包含I,且氢化物含有含BH<sub>4</sub><sup>-</sup>的氢化硼化合物时,O的物质质量与I及含BH<sub>4</sub><sup>-</sup>的氢化硼化合物的物质质量的合计之比也可以低于1。

[0030] 为了提高第1实施方式的固体电解质材料的离子传导率,Li的物质质量与La的物质质量之比也可以为0.75以上且2.0以下。

[0031] 在第1实施方式的固体电解质材料中,氢化物的物质质量与X的物质质量之比也可以超过0且2.0以下。例如,含有BH<sub>4</sub><sup>-</sup>的氢化物的物质质量与I的物质质量之比也可以超过0且2.0以下。

[0032] 为了提高第1实施方式的固体电解质材料的离子传导率,氢化物例如也可以含有硼原子。这样的固体电解质材料具有得以提高的锂离子传导率。

[0033] 含有硼原子的氢化物例如也可以含有选自含BH<sub>4</sub><sup>-</sup>的氢化硼化合物及碳硼烷(carborane)中的至少一种。碳硼烷的例子为C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>。这样的固体电解质材料具有进一步提高的锂离子传导率。

[0034] 为了进一步提高离子传导率,氢化物也可以含有含BH<sub>4</sub><sup>-</sup>的氢化硼化合物。氢化物也

可以是含 $\text{BH}_4^-$ 的氢化硼化合物。

[0035] 氢化物也可以不含硼。为了提高第1实施方式的固体电解质材料的离子传导率,氢化物例如也可以含有氮原子。含有氮原子的氢化物的例子为氨化物或亚氨化物。氨化物例如也可以是 $\text{LiNH}_2$ 。亚氨化物例如也可以是 $\text{Li}_2\text{NH}$ 。

[0036] 为了更加提高固体电解质材料的离子传导率,X也可以包含I。X也可以是I。

[0037] 第1实施方式的固体电解质材料也可以是含有 $\text{LaOX}$ 及氢化物的复合材料。这样的固体电解质材料具有进一步提高的离子传导率。

[0038] 第1实施方式的固体电解质材料也可以是通过以下的式(1)表示的材料。也就是说,第1实施方式的固体电解质材料也可以是含有 $\text{LaOX}$ 和作为氢化物的硼氢化锂( $\text{LiBH}_4$ )的复合材料。

[0039]  $1.0\text{LaOX} + a\text{LiX} + b\text{LiBH}_4$  (1)

[0040] 这里,满足 $0 \leq a \leq 3.0$ 及 $0 < b \leq 3.0$ 。

[0041] 用上述式(1)表示的固体电解质材料具有得以提高的锂离子传导率。

[0042] 在用上述式(1)表示的固体电解质材料中,可以认为构成 $\text{LiX}$ 的 $\text{Li}^+$ 被 $\text{LaOX}$ 吸引,从而传导该 $\text{Li}^+$ ,即在 $\text{LiX}$ 和 $\text{LaOX}$ 的界面中传导 $\text{Li}^+$ 。在用上述式(1)表示的固体电解质材料中,作为氢化物还包含 $\text{LiBH}_4$ 。 $\text{LiBH}_4$ 相比X与 $\text{Li}^+$ 的相互作用较弱。也就是说,构成 $\text{LiBH}_4$ 的 $\text{Li}^+$ 更容易被拉到 $\text{LaOX}$ 侧。由此,可以认为含有 $\text{LiBH}_4$ 的用上述式(1)表示的固体电解质材料能够提高锂离子传导率。

[0043] 为了更加提高固体电解质材料的离子传导率,在上述式(1)中,也可以满足 $0 \leq a \leq 2.0$ 及 $0 < b \leq 2.0$ 。

[0044] 为了进一步提高固体电解质材料的离子传导率,在上述式(1)中,也可以满足 $0.4 \leq b \leq 2.0$ 。

[0045] 为了进一步提高固体电解质材料的离子传导率,在上述式(1)中,也可以满足 $0 \leq a \leq 1.2$ 及 $0.8 \leq b \leq 2.0$ 。

[0046] 为了进一步提高固体电解质材料的离子传导率,在上述式(1)中,也可以满足 $a < b$ 。

[0047] 上述式(1)中的a的范围的上限值及下限值也可以通过选自0、0.4、0.8、1.2、1.6及2.0的数值中的任意组合来规定。

[0048] 上述式(1)中的b的范围的上限值及下限值也可以通过选自0.4、0.8、1.0、1.2、1.6及2.0的数值中的任意组合来规定。

[0049] 为了进一步提高固体电解质材料的离子传导率,在上述式(1)中,X也可以是I。

[0050] 第1实施方式的固体电解质材料可以是结晶质,也可以是非晶质。

[0051] 第1实施方式的固体电解质材料的形状没有限定。其形状的例子为针状、球状或椭圆球状。第1实施方式的固体电解质材料也可以是粒子。第1实施方式的固体电解质材料也可以具有粒料(pellet)或板的形状。

[0052] 在第1实施方式的固体电解质材料的形状为粒子状(例如球状)时,该固体电解质材料也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径,也可以具有 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。由此,第1实施方式的固体电解质材料及其它材料可良好地分散。

[0053] 粒子的中值粒径是指体积基准的粒度分布中的累积体积相当于50%的粒径

(d50)。体积基准的粒度分布可通过激光衍射式测定装置或图像解析装置进行测定。

[0054] <固体电解质材料的制造方法>

[0055] 第1实施方式的固体电解质材料可按下述方法制造。

[0056] 以具有目标组成的方式,准备原料粉。

[0057] 作为一个例子,在作为目标的固体电解质材料的组成比为 $1.0\text{LaOI} \cdot 1.6\text{LiI} \cdot 0.4\text{LiBH}_4$ 时,按12:6:1:13的摩尔比混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 原料粉、 $\text{LiBH}_4$ 原料粉、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 原料粉及 $\text{LaI}_3$ 原料粉。也可以按照将合成工艺过程中可能发生的组成变化抵消的方式,以预先调整过的摩尔比将原料粉混合。

[0058] 例如,在行星式球磨机那样的混合装置内,以机械化学的方式(即使用机械化学研磨的方法)使原料粉相互反应,从而得到反应物。

[0059] 通过这样的方法,可得到第1实施方式的固体电解质材料。

[0060] 固体电解质材料的组成例如可通过ICP发射光谱分析法、离子色谱法、惰性气体熔融-红外线吸收法或EPMA(Electron Probe Micro Analyzer:电子探针显微分析)法来确定。例如,Li及La的组成可通过ICP发射光谱分析法来确定,I的组成可通过离子色谱法来确定,O可通过惰性气体熔融-红外线吸收法来测定,氢化物例如可通过EPMA或XPS(X射线光电子能谱法)等进行分析及定量比评价。

[0061] (第2实施方式)

[0062] 以下,对本公开的第2实施方式进行说明。可将第1实施方式中已说明的事项省略。

[0063] 第2实施方式中,对使用第1实施方式的固体电解质材料的电池进行说明。

[0064] 第2实施方式的电池具备正极、负极及电解质层。电解质层配置在正极与负极之间。选自正极、电解质层及负极中的至少1种含有第1实施方式的固体电解质材料。

[0065] 第2实施方式的电池由于含有第1实施方式的固体电解质材料,因而具有优异的充放电特性。该电池也可以是全固体电池。

[0066] 图1是第2实施方式的电池1000的剖视图。

[0067] 第2实施方式的电池1000具备正极201、电解质层202及负极203。电解质层202配置在正极201与负极203之间。

[0068] 正极201含有正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100。

[0069] 电解质层202含有电解质材料。电解质材料例如为固体电解质材料。

[0070] 负极203含有负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100。

[0071] 固体电解质粒子100含有第1实施方式的固体电解质材料。固体电解质粒子100也可以是作为主要成分含有第1实施方式的固体电解质材料的粒子。所谓作为主要成分含有第1实施方式的固体电解质材料的粒子,是指按摩尔比最多含有的成分为第1实施方式的固体电解质材料的粒子。固体电解质粒子100也可以是由第1实施方式的固体电解质材料构成的粒子。

[0072] 固体电解质粒子100也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径,也可以具有 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。在这种情况下,固体电解质粒子100具有更高的离子传导性。

[0073] 正极201含有可嵌入及脱嵌锂离子那样的金属离子的材料。正极201例如含有正极活性物质(例如正极活性物质粒子204)。

[0074] 正极活性物质的例子包括含锂的过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子材料、氟化聚阴离子材料、过渡金属硫化物、过渡金属氟氧化物、过渡金属硫氧化物或过渡金属氮氧化物。含锂的过渡金属氧化物的例子为 $\text{LiNi}_{1-d-f}\text{Co}_d\text{Al}_f\text{O}_2$  (这里,  $0 < d, 0 < f$ , 且  $0 < (d+f) < 1$ ) 或 $\text{LiCoO}_2$ 。

[0075] 从电池1000的成本及安全性的观点出发, 作为正极活性物质也可以使用磷酸锂。

[0076] 正极201也可以与第1实施方式的固体电解质材料一起, 作为正极活性物质含有过渡金属氟氧化物。第1实施方式的固体电解质材料即使被过渡金属氟氧化物氟化, 也难形成电阻层。其结果是, 电池1000具有较高的充放电效率。

[0077] 过渡金属氟氧化物含有氧及氟。作为一个例子, 过渡金属氟氧化物也可以是用 $\text{Li}_p\text{Me}'_q\text{O}_m\text{F}_n$ 表示的化合物。这里,  $\text{Me}'$  为选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si及P中的至少1种, 且满足数学式:  $0.5 \leq p \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq q \leq 1.0$ 、 $1 \leq m < 2$  及  $0 < n \leq 1$ 。这样的过渡金属氟氧化物的例子为 $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3})_{0.95}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 。

[0078] 正极活性物质粒子204也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。在正极活性物质粒子204具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径时, 在正极201中, 正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100能够良好地分散。由此, 电池的充放电特性提高。在正极活性物质粒子204具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径时, 正极活性物质粒子204内的锂扩散速度提高。由此, 电池能以高输出功率工作。

[0079] 正极活性物质粒子204也可以具有比固体电解质粒子100大的中值粒径。由此, 正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100能够良好地分散。

[0080] 为了提高电池的能量密度及输出功率, 在正极201中, 正极活性物质粒子204的体积与正极活性物质粒子204的体积及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为0.30以上且0.95以下。

[0081] 图2是第2实施方式的电极材料1100的剖视图。电极材料1100例如含在正极201中。为了防止固体电解质粒子100与正极活性物质(即电极活性物质粒子206)反应, 也可以在电极活性物质粒子206的表面上形成被覆层216。由此, 能够抑制电池的反应过电压的上升。被覆层216所含的被覆材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质或卤化物固体电解质。被覆材料也可以是即使在高电位也具有优异的稳定性的铈酸锂。

[0082] 正极201也可以由含有第1正极活性物质的第1正极层及含有第2正极活性物质的第2正极层构成。这里, 第2正极层配置在第1正极层与电解质层202之间。第1正极层及第2正极层含有第1实施方式的固体电解质材料, 且也可以在第2正极活性物质的表面上形成被覆层。根据以上的构成, 含在电解质层202中的第1实施方式的固体电解质材料能够抑制被第2正极活性物质所氧化。其结果是, 电池具有较高的充电容量。含在被覆层216中的被覆材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或卤化物固体电解质。第1正极活性物质也可以是与第2正极活性物质相同的材料, 也可以是与第2正极活性物质不同的材料。

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

[0084] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料例如为固体电解质材料。电解质层

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

[0085] 以下,将第1实施方式的固体电解质材料称为第1固体电解质材料。将与第1实施方式的固体电解质材料不同的固体电解质材料称为第2固体电解质材料。

[0086] 电解质层202也可以含有第2固体电解质材料。电解质层202也可以只由第2固体电解质材料构成。

[0087] 电解质层202不仅含有第1固体电解质材料,而且也可以含有第2固体电解质材料。在电解质层202中,第1固体电解质材料及第2固体电解质材料也可以均匀地分散。

[0088] 电解质层202也可以具有 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的厚度。在电解质层202具有 $1\mu\text{m}$ 以上的厚度时,正极201及负极203不易发生短路。在电解质层202具有 $100\mu\text{m}$ 以下的厚度时,电池能以高输出功率工作。

[0089] 也可以在电解质层202与负极203之间,进一步设置另一电解质层(即第2电解质层)。例如,在电解质层202含有第1固体电解质材料时,第2电解质层也可以由与第1固体电解质材料相比电化学上更稳定的其它固体电解质材料构成。具体地讲,构成第2电解质层的固体电解质材料的还原电位也可以低于第1固体电解质材料的还原电位。由此,能够在不使第1固体电解质材料还原的情况下使用第1固体电解质材料。其结果是,能够提高电池的充放电效率。

[0090] 负极203含有可嵌入及脱嵌锂离子那样的金属离子的材料。负极203例如含有负极活性物质(例如负极活性物质粒子205)。

[0091] 负极活性物质的例子为金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物或硅化合物。金属材料也可以是单质的金属,也可以是合金。金属材料的例子为锂金属或锂合金。碳材料的例子为天然石墨、焦炭、可石墨化碳、碳纤维、球状碳、人造石墨或非晶质碳。从容量密度的观点出发,负极活性物质的合适的例子为硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0092] 负极活性物质也可以以含在负极203中的固体电解质材料的耐还原性为基础进行选择。在负极203含有第1实施方式的固体电解质材料时,作为负极活性物质,也可以使用相对于锂能以 $0\text{V}$ 以上嵌入且脱嵌锂离子的材料。只要负极活性物质为这样的材料,就能够抑制负极203中所含的第1固体电解质材料的还原。其结果是,电池具有较高的充放电效率。该材料的例子为钛氧化物、铟金属或锂合金。钛氧化物的例子为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 或 $\text{TiO}_2$ 。

[0093] 负极活性物质粒子205也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。在负极活性物质粒子205具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径时,在负极203中,负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100能够良好地分散。由此,电池的充放电特性提高。在负极活性物质粒子205具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径时,可提高负极活性物质粒子205内的锂扩散速度。由此,电池能以高输出功率工作。

[0094] 负极活性物质粒子205也可以具有比固体电解质粒子100大的中值粒径。由此,负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100能够良好地分散。

[0095] 为了提高电池的能量密度及输出功率,在负极203中,负极活性物质粒子205的体积与负极活性物质粒子205的体积及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为 $0.30$ 以上且 $0.95$ 以下。

[0096] 图2所示的电极材料1100也可以含在负极203中。为了防止固体电解质粒子100与

负极活性物质(即电极活性物质粒子206)反应,也可以在电极活性物质粒子206的表面上形成被覆层216。由此,电池具有较高的充放电效率。被覆层216中所含的被覆材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或卤化物固体电解质。

[0097] 在固体电解质粒子100为第1固体电解质材料时,被覆材料也可以是硫化物固体电解质或高分子固体电解质。硫化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。高分子固体电解质的例子为聚环氧乙烷及锂盐的复合化合物。这样的高分子固体电解质的例子为双三氟甲磺酰亚胺锂。

[0098] 为了提高电池的能量密度及输出功率,负极203也可以具有 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下的厚度。

[0099] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也可以以提高离子传导性、化学稳定性及电化学稳定性为目的,含有第2固体电解质材料。第2固体电解质材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质或有机聚合物固体电解质。

[0100] 本公开中,“硫化物固体电解质”是指含有硫的固体电解质。“氧化物固体电解质”是指含有氧的固体电解质。氧化物固体电解质也可以含有氧以外的阴离子(但硫及卤族元素除外)。“卤化物固体电解质”是指含有卤族元素、且不含硫的固体电解质。卤化物固体电解质不仅含有卤族元素,而且也可以含有氧。

[0101] 硫化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 或 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0102] 氧化物固体电解质的例子为:

[0103] (i)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或其元素置换体那样的NASICON型固体电解质、

[0104] (ii)  $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿型固体电解质、

[0105] (iii)  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$ 或其元素置换体那样的LISICON型固体电解质、

[0106] (iv)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或其元素置换体那样的石榴石型固体电解质、或(v)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 或其N置换体。

[0107] 卤化物固体电解质的例子为用 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ 表示的化合物。这里,满足数学式: $a+mb+3c=6$ 及 $c>0$ 。Me为选自除Li及Y以外的金属元素和半金属元素中的至少1种元素。Z为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。m的值表示Me的价数。

[0108] “半金属元素”为B、Si、Ge、As、Sb及Te。“金属元素”为元素周期表第1族~第12族中所含的所有元素(但氢除外)及元素周期表第13族~第16族中所含的所有元素(但B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se除外)。

[0109] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导率,Me也可以为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta及Nb中的至少1种。作为卤化物固体电解质,例如可使用 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ 或 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ 。

[0110] 在电解质层202含有第1固体电解质材料时,负极203也可以含有硫化物固体电解质。由此,相对于负极活性物质电化学上稳定的硫化物固体电解质能够抑制第1固体电解质材料及负极活性物质的接触。其结果是,可降低电池的内部电阻。

[0111] 有机聚合物固体电解质的例子为高分子化合物及锂盐的化合物。高分子化合物也可以具有环氧乙烷结构。具有环氧乙烷结构的高分子化合物由于能够较多地含有锂盐,因而能够进一步提高离子导电率。

[0112] 锂盐的例子为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。也可以单独使用选自它们中的1种锂盐。或者,也可以使用选自它们中的两种以上锂盐的混合物。

[0113] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也能够以容易授受锂离子、提高电池的输出特性为目的,含有非水电解液、凝胶电解质或离子液体。

[0114] 非水电解液含有非水溶剂及溶解于该非水溶剂中的锂盐。

[0115] 非水溶剂的例子为环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂或氟溶剂。环状碳酸酯溶剂的例子为碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯。链状碳酸酯溶剂的例子为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯。环状醚溶剂的例子为四氢呋喃、1,4-二噁烷或1,3-二氧杂戊环。链状醚溶剂的例子为1,2-二甲氧基乙烷或1,2-二乙氧基乙烷。环状酯溶剂的例子为 $\gamma$ -丁内酯。链状酯溶剂的例子为乙酸甲酯。氟溶剂的例子为氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸甲乙酯或氟代碳酸二亚甲基酯。可以单独使用选自其中的1种非水溶剂。或者,也可以使用选自其中的两种以上的非水溶剂的混合物。

[0116] 锂盐的例子为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。也可以单独使用选自它们中的1种锂盐。或者,也可以使用选自它们中的两种以上的锂盐的混合物。锂盐的浓度例如也可以为0.5mol/升以上且2mol/升以下。

[0117] 作为凝胶电解质,可使用浸渗了非水电解液的聚合物材料。聚合物材料的例子为聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或具有环氧乙烷键的聚合物。

[0118] 离子液体中所含的阳离子的例子为:

[0119] (i) 四烷基铵或四烷基磷那样的脂肪族链状季盐类、

[0120] (ii) 吡咯烷鎓类、吗啉鎓类、咪唑啉鎓类、四氢嘧啶鎓类、哌嗪鎓类或哌啶鎓那样的脂肪族环状铵、或

[0121] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0122] 含在离子液体中的阴离子的例子为 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 或 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。

[0123] 离子液体也可以含有锂盐。

[0124] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1种也可以以提高粒子彼此的密合性为目的而含有粘结剂。

[0125] 粘结剂的例子为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。作为粘结剂,也可以使用共聚物。该粘结剂的例子为选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸及己二烯中的两种以上的材料的共聚物。作为粘结剂,也可以使用选自上述材料中的两种以上的混合物。

[0126] 选自正极201及负极203中的至少1种也可以以提高电子传导性为目的,含有导电

助剂。

[0127] 导电助剂的例子为：

[0128] (i) 天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

[0129] (ii) 乙炔黑或科琴碳黑那样的炭黑类、

[0130] (iii) 碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、

[0131] (iv) 氟化碳、

[0132] (v) 铝那样的金属粉末类、

[0133] (vi) 氧化锌或钛酸钾那样的导电性晶须类、

[0134] (vii) 氧化钛那样的导电性金属氧化物、或

[0135] (viii) 聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩那样的导电性高分子化合物。为了低成本化,也可以使用上述(i)或(ii)的导电助剂。

[0136] 第2实施方式的电池的形状的例子为硬币型、圆筒型、方型、片材型、钮扣型、扁平型或层叠型。

[0137] 第2实施方式的电池例如也可以通过准备正极形成用材料、电解质层形成用材料及负极形成用材料,用公知的方法制作依次配置有正极、电解质层及负极的层叠体来制造。

[0138] 实施例

[0139] 以下,参照实施例及比较例对本公开更详细地进行说明。

[0140] (实施例1)

[0141] [固体电解质材料的制作]

[0142] 在具有 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下的露点的氩气氛(以下称为“干燥氩气氛”)中,作为原料粉以具有12:6:1:13的摩尔比的方式准备 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 及 $\text{LaI}_3$ 。对这些原料粉的混合物使用行星式球磨机,以500rpm进行30小时的研磨处理。这样一来,便得到实施例1的固体电解质材料的粉末。实施例1的固体电解质材料具有用 $1.0\text{LaOI} \cdot 1.6\text{LiI} \cdot 0.4\text{LiBH}_4$ 表示的组成。再者,这里的组成是从投料量算出的投料组成。但是,事前已经确认,根据本实施例中所用的制法所得到的固体电解质材料的组成几乎与投料组成相同。此外,本实施例中,由于通过使用球磨机的研磨处理制作固体电解质材料,然后通过对所得到的固体电解质材料进行X射线衍射测定而得到X射线衍射图谱,通过X射线衍射图谱确认表示 $\text{LaOI}$ 、 $\text{LiI}$ 及 $\text{LiBH}_4$ 的存在的衍射峰,因而可以认为所得到的实施例1的固体电解质材料是含有 $\text{LaOI}$ 、 $\text{LiI}$ 及 $\text{LiBH}_4$ 的复合材料。图6是表示实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图谱的曲线图。

[0143] [离子传导率的评价]

[0144] 图3是用于评价固体电解质材料的离子传导率的加压成型模300的示意图。

[0145] 加压成形模300具备冲头上部301、框模302及冲头下部303。框模302由绝缘性的聚碳酸酯形成。冲头上部301及冲头下部303都由具有电子传导性的不锈钢形成。

[0146] 使用图3所示的加压成型模300,用下述方法,测定了实施例1的固体电解质材料的离子传导率。

[0147] 在具有 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下的露点的干燥气氛中,将实施例1的固体电解质材料的粉末(即图3中固体电解质材料的粉末101)填充在加压成形模300的内部。在加压成形模300的内部,使用冲头上部301对实施例1的固体电解质材料施加400MPa的压力。

[0148] 保持施加压力的状态不变,将冲头上部301及冲头下部303连接在搭载有频率响应

分析仪的恒电位仪(Bio-Logic Sciences Instruments公司,VMP-300)上。将冲头上部301连接在工作电极及电位测定用端子上。将冲头下部303连接在对电极及参比电极上。在室温下通过电化学阻抗测定法测定了实施例1的固体电解质材料的离子传导率。

[0149] 图4是表示实施例1的固体电解质材料的通过阻抗测定而得到的Cole-Cole曲线的曲线图。

[0150] 图4中,将复数阻抗的相位的绝对值最小的测定点上的阻抗的实数值看作为固体电解质材料的对于离子传导的电阻值。关于该实数值,请参照图4中示出的箭头 $R_{SE}$ 。

[0151] 使用该电阻值,基于以下的数学式(2),算出了离子传导率。

$$[0152] \quad \sigma = (R_{se} \times S/t)^{-1} \quad (2)$$

[0153] 这里, $\sigma$ 表示离子传导率。S表示固体电解质材料的与冲头上部301的接触面积(图3中,与框模302的中空部的截面积相等)。 $R_{SE}$ 表示阻抗测定中的固体电解质材料的电阻值。t表示施加压力的固体电解质材料的厚度(图3中,与由固体电解质材料的粉末101形成的层的厚度相等)。在室温测定的实施例1的固体电解质材料的离子传导率为 $1.03 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0154] [电池的制作]

[0155] 在干燥氩气氛中,以达到30:65:5的质量比的方式准备实施例1的固体电解质材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及碳纤维(VGCF)。在乳钵中将这些材料混合。这样一来,便得到混合物。再者, VGCF为昭和电工株式会社的注册商标。

[0156] 在具有9.5mm的内径的绝缘性筒中,依次层叠硫银锗矿型硫化物固体电解质即 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (80mg)、实施例1的固体电解质材料(20mg)、上述的混合物(15mg)及VGCF(2mg)。对该层叠体施加740MPa的压力,从而形成固体电解质层及电极。

[0157] 接着,在固体电解质层上依次层叠金属In箔、金属Li箔及金属In箔。对该层叠体施加40MPa的压力,从而形成对电极。

[0158] 接着,将由不锈钢形成的集电体安装在电极及对电极上,将集电引线安装在该集电体上。

[0159] 最后,使用绝缘性箍,将绝缘性筒的内部与外部气氛遮断,将该筒内部封闭。这样一来,便得到实施例1的作为充放电试验电池的电池。

[0160] [充放电试验]

[0161] 图4是表示实施例1的电池的初期放电特性的曲线图。初期充放电特性按下述方法进行测定。

[0162] 实施例1的电池被配置在25℃的恒温槽中。

[0163] 以 $17.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,将实施例1的电池充电直至达到0.58V的电压。该电流密度相当于0.01C速率。

[0164] 接着,以 $17.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,将实施例1的电池放电直至达到1.0V的电压。该电流密度相当于0.01C速率。

[0165] 充放电试验的结果表明,实施例1的电池具有829 $\mu\text{Ah}$ 的初期放电容量。

[0166] (实施例2~6及比较例1)

[0167] 实施例2~6中,作为原料粉以具有(a/2):b:((1+a)/3):((2-a)/6)的摩尔比的方式准备 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LaI}_3$ 及 $\text{La}_2\text{O}_3$ 。表1中示出了a及b的值。

[0168] 比较例1中,作为原料粉以具有1:1的摩尔比的方式准备 $\text{Li}_2\text{O}$ 及 $\text{LaI}_3$ 。

[0169] 对实施例2~5及比较例1的固体电解质材料,也进行了X射线衍射测定。图6是表示实施例2~5及比较例1的固体电解质材料的X射线衍射图谱的曲线图。

[0170] 与实施例1同样地测定了实施例2~6及比较例1的固体电解质材料的离子传导率。表1中示出了测定结果。

[0171] 表1

	组成	a	b	X <sub>2</sub> 氢化物	离子传导率 [S/cm]
实施例1	1. 0LaOI·1. 6LiI·0. 4LiBH <sub>4</sub>	1. 6	0. 4	I, BH <sub>4</sub>	3. 13×10 <sup>-4</sup>
实施例2	1. 0LaOI·1. 2LiI·0. 8LiBH <sub>4</sub>	1. 2	0. 8	I, BH <sub>4</sub>	1. 07×10 <sup>-3</sup>
[0172] 实施例3	1. 0LaOI·0. 8LiI·1. 2LiBH <sub>4</sub>	0. 8	1. 2	I, BH <sub>4</sub>	1. 29×10 <sup>-3</sup>
实施例4	1. 0LaOI·0. 4LiI·1. 6LiBH <sub>4</sub>	0. 4	1. 6	I, BH <sub>4</sub>	1. 55×10 <sup>-3</sup>
实施例5	1. 0LaOI·2. 0LiBH <sub>4</sub>	0	2. 0	I, BH <sub>4</sub>	1. 39×10 <sup>-3</sup>
实施例6	1. 0LaOI·2. 0LiI·1. 0LiBH <sub>4</sub>	2. 0	1. 0	I, BH <sub>4</sub>	8. 65×10 <sup>-4</sup>
比较例1	1. 0LaOI·2. 0LiI	2. 0	0	I, —	1. 03×10 <sup>-4</sup>

[0173] (考察)

[0174] 由表1表明:实施例1~6的固体电解质材料在室温下具有 $3 \times 10^{-4}$ S/cm以上的较高的锂离子传导性。

[0175] 由实施例1~6与比较例1的比较表明:在含有氢化物(即LiBH<sub>4</sub>)时,与不含氢化物时相比,固体电解质材料的离子传导率更为提高。

[0176] 实施例1的电池可在室温下进行充电及放电。

[0177] 实施例1~6的固体电解质材料因不含硫而没有发生硫化氢。

[0178] 如上所述,本公开的固体电解质材料能够一边抑制硫化氢的发生,一边提高锂离子传导率。本公开的固体电解质材料适合提供可良好地进行充电及放电的电池。

[0179] 产业上的可利用性

[0180] 本公开的固体电解质材料及其制造方法例如可用于电池(例如全固体锂离子二次电池)。

[0181] 符号说明:

[0182] 100 固体电解质粒子

[0183] 101 固体电解质材料的粉末

[0184] 201 正极

[0185] 202 电解质层

[0186] 203 负极

[0187] 204 正极活性物质粒子

[0188] 205 负极活性物质粒子

[0189] 300 加压成形模

[0190] 301 冲头上部

[0191] 302 框模

[0192] 303 冲头下部

[0193] 1000 电池

[0194] 1100 电极材料

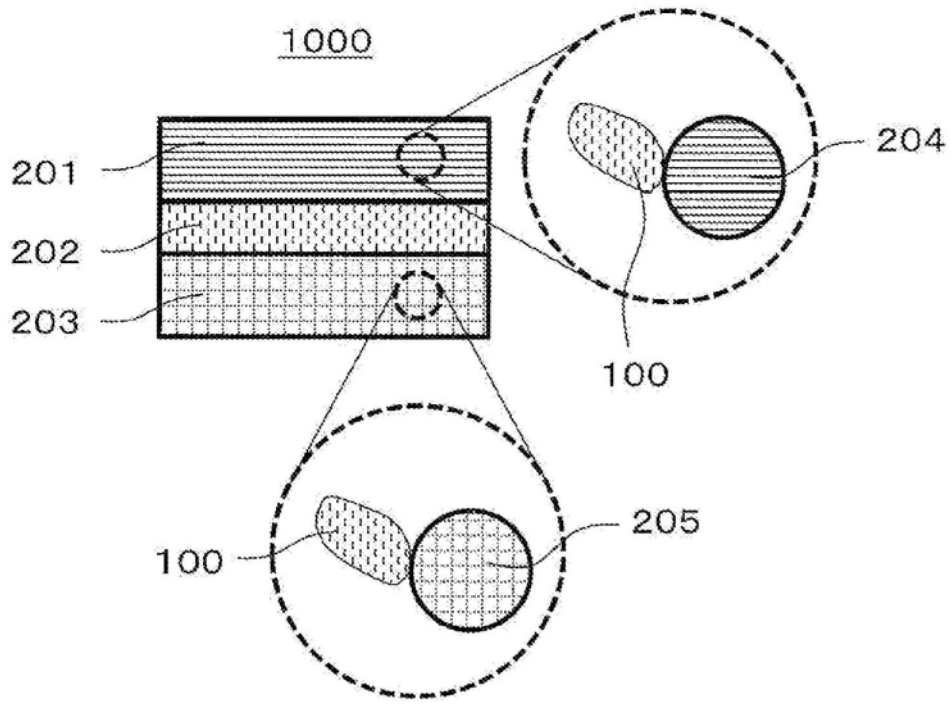


图1

1100

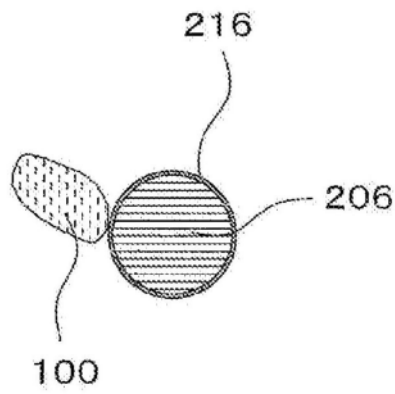


图2

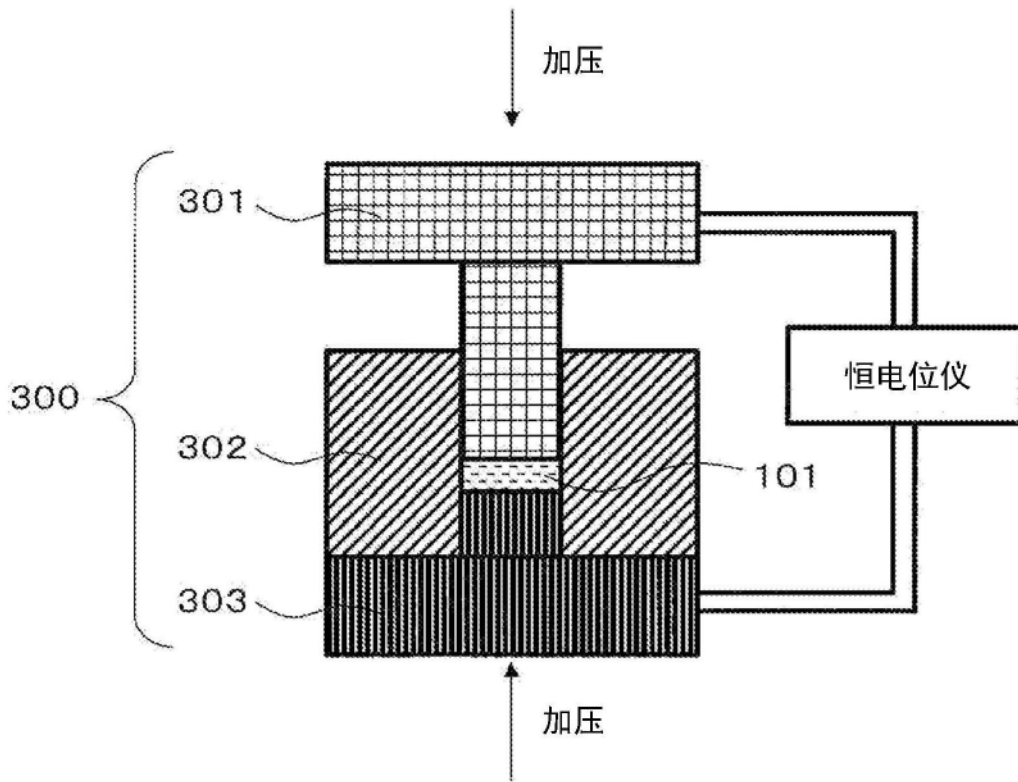


图3

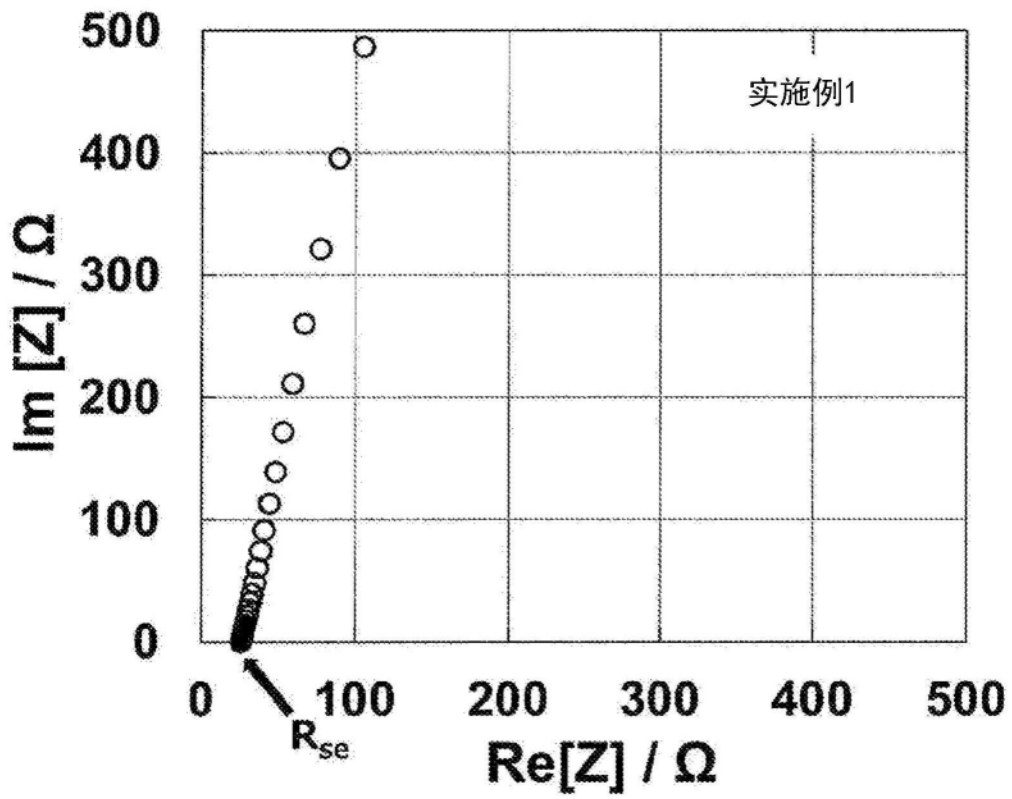


图4

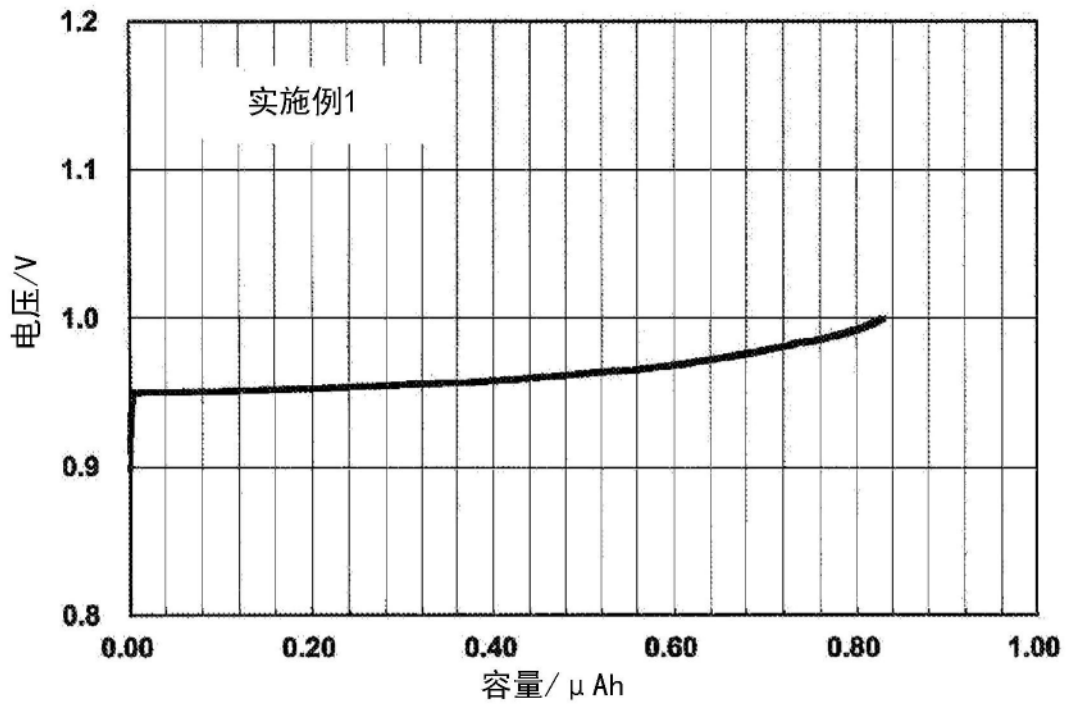


图5

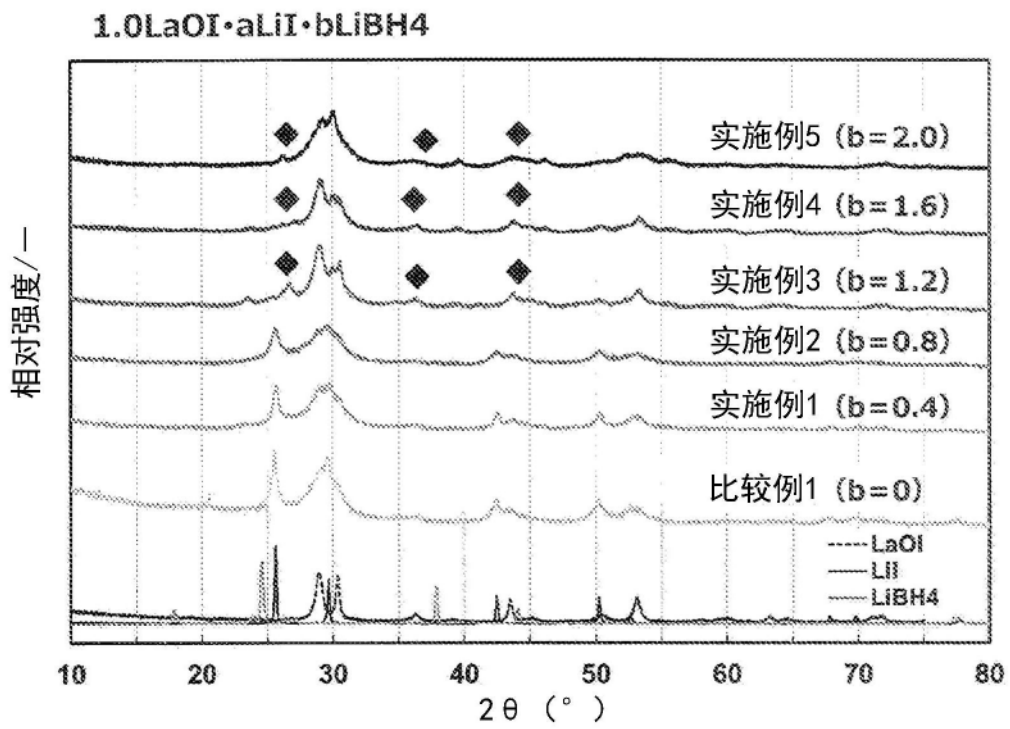


图6