(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115769313 B
(45)授权公告日 2024.12.27

(21)申请号 202180044028.3
(22)申请日 2021.06.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115769313 A
(43)申请公布日 2023.03.07
(30)优先权数据
2020-125316 2020.07.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/021702 2021.06.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/018990 JA 2022.01.27
(73)专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 浅野哲也 久保敬 水野敬太 酒井章裕 田中武拓 若杉健介 小森知行 滨田贵裕 藤井干也
(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 陈建全
(51)Int.Cl.
H01B 1/06(2006.01)
C01G 9/00(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)
C01F 17/36(2006.01)
(56)对比文件
WO 2019/146236 A1,2019.08.01
审查员 于倩郁

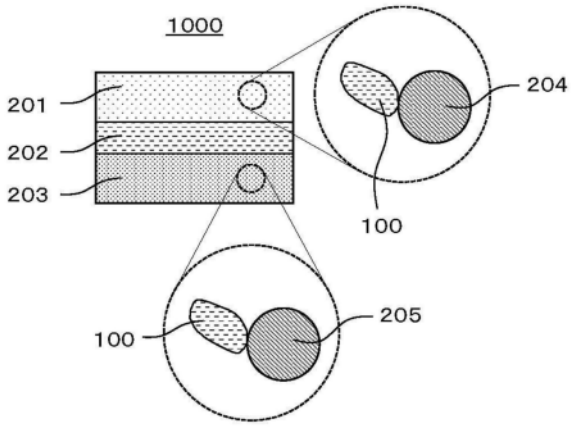
权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(54)发明名称

固体电解质材料以及使用了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由Li、M1、M2以及X形成,其中,M1为选自Ca、Mg以及Zn中的至少2个,M2为选自Y、Gd以及Sm中的至少1个,X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个。



CN 115769313 B

1.一种固体电解质材料,其由Li、M1、M2以及X形成,

其中,M1为选自Ca、Mg以及Zn中的至少2个,

M2为选自Y、Gd以及Sm中的至少1个,

X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个,

所述固体电解质材料由以下的组成式(1)表示,

$Li_{3-2a-3b}(Ca_{1-x}M1'_x)_a(Y_{1-y}M2'_y)_{1+b}Br_{6-z}Cl_z$(1)

其中,

M1′为选自Zn以及Mg中的至少1个,

M2′为选自Gd以及Sm中的至少1个,

并且满足以下的4个数学式:

$0<a\leq0.3$、

$0\leq b\leq0.1$、

$0<x\leq0.5$、

$0\leq y\leq0.9$以及

$0\leq z\leq6$。

2.根据权利要求1所述的固体电解质材料,其中,M1为Ca以及Mg、或者为Ca以及Zn。

3.根据权利要求1或2所述的固体电解质材料,其中,X为选自Cl以及Br中的至少1个。

4.一种固体电解质材料,其由Li、M1、M2以及X形成,

其中,M1为选自Ca、Mg以及Zn中的至少2个,

M2为选自Y、Gd以及Sm中的至少1个,

X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个,

在通过使用了Cu-Kα射线的所述固体电解质材料的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图案中,在30.0°以上且31.0°以下的衍射角2θ的范围内存在第1峰,并且

在39.0°以上且40.3°以下的衍射角2θ的范围内存在第2峰。

5.根据权利要求4所述的固体电解质材料,在通过使用了Cu-Kα射线的所述固体电解质材料的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图案中,在15.0°以上且15.7°以下的衍射角2θ的范围内存在第3峰,

在16.3°以上且17.1°以下的衍射角2θ的范围内存在第4峰,并且

在46.6°以上且48.1°以下的衍射角2θ的范围内存在第5峰。

6.根据权利要求4或5所述的固体电解质材料,其中,M1为Ca以及Mg、或者为Ca以及Zn。

7.根据权利要求4或5所述的固体电解质材料,其中,X为选自Cl以及Br中的至少1个。

8.根据权利要求4或5所述的固体电解质材料,其由以下的组成式(1)表示,

$Li_{3-2a-3b}(Ca_{1-x}M1'_x)_a(Y_{1-y}M2'_y)_{1+b}Br_{6-z}Cl_z$(1)

其中,

M1′为选自Zn以及Mg中的至少1个,

M2′为选自Gd以及Sm中的至少1个,

并且满足以下的4个数学式:

$0<a\leq0.3$、

$0\leq b\leq0.1$、

$0<x\leqslant 0.5$、

$0\leqslant y\leqslant 0.9$以及

$0\leqslant z\leqslant 6$。

9.一种电池,其具备:

正极;

负极;以及

设置于所述正极以及所述负极之间的电解质层,

选自所述正极、所述负极以及所述电解质层中的至少1个含有权利要求1至8中任一项所述的固体电解质材料。

固体电解质材料以及使用了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以及使用了该固体电解质材料的电池。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了使用了硫化物固体电解质的全固体电池。

[0003] 专利文献2公开了由组成式$Li_{6-3z}Y_zX_6$(0<z<2、X＝Cl或Br)表示的固体电解质材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-129312号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2018/025582号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本公开的目的在于,提供具有高锂离子传导率(也称为锂离子电导率、锂离子导电率)的固体电解质材料。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开的固体电解质材料由Li、M1、M2以及X形成,其中,M1为选自Ca、Mg以及Zn中的至少2个,M2为选自Y、Gd以及Sm中的至少1个,X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个。

[0012] 发明效果

[0013] 本公开提供具有高锂离子传导率的固体电解质材料。

附图说明

[0014] 图1示出第2实施方式的电池1000的截面图。

[0015] 图2示出用于评价固体电解质材料的离子传导率的加压成形模具300的模式图。

[0016] 图3是示出通过实施例1的固体电解质材料的AC阻抗测定结果而得到的科尔-科尔线图的图。

[0017] 图4是示出实施例1至18的固体电解质材料的X射线衍射图案的图。

[0018] 图5是示出实施例19至37的固体电解质材料的X射线衍射图案的图。

[0019] 图6是示出实施例1的电池的初期放电特性的图。

具体实施方式

[0020] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0021] (第1实施方式)

[0022] 第1实施方式的固体电解质材料由Li、M1、M2以及X形成。M1为选自Ca、Mg以及Zn中的至少2个。M2为选自Y、Gd以及Sm中的至少1个。X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个。

[0023] 第1实施方式的固体电解质材料具有高锂离子传导率。其中,高锂离子传导率是指

例如在室温附近为1mS/cm以上。即,第1实施方式的固体电解质材料可具有例如1mS/cm以上的离子传导率。

[0024] 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良的电池。该电池的例子为全固体电池。全固体电池可以为一次电池,或者也可以为二次电池。

[0025] 第1实施方式的固体电解质材料优选实质上不含有硫。“第1实施方式的固体电解质材料实质上不含有硫”是指,该固体电解质材料除了含有作为杂质不可避免地混入的硫以外,不含有硫作为构成元素。在这种情况下,作为杂质混入到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优选不含有硫。不含有硫的固体电解质材料即使暴露在大气中,也不会产生硫化氢,因此安全性优良。专利文献1中所公开的硫化物固体电解质如果暴露在大气中,则可产生硫化氢。

[0026] 第1实施方式的固体电解质材料可以含有不可避免地混入的元素。该元素的例子为氢、氧或氮。这样的元素可存在于用于制造或保存固体电解质材料的原料粉或固体电解质材料的气氛中。

[0027] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,M1可以为Ca以及Mg,也可以为Ca以及Zn。

[0028] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,M2也可以含有Y。

[0029] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,X也可以为选自Cl以及Br中的至少1个。

[0030] 第1实施方式的固体电解质材料可以为由以下的组成式(1)表示的材料。

[0031] $Li_{3-2a-3b}(Ca_{1-x}M1'_x)_a(Y_{1-y}M2'_y)_{1+b}Br_{6-z}Cl_z$ (1)

[0032] 其中,

[0033] M1′为选自Zn以及Mg中的至少1个,

[0034] M2′为选自Gd以及Sm中的至少1个,

[0035] 并且满足以下的4个数学式:

[0036] $0<a\leq0.3$、

[0037] $0\leq b\leq0.1$、

[0038] $0<x\leq0.5$、

[0039] $0\leq y\leq0.9$以及

[0040] $0\leq z\leq6$。

[0041] 由组成式(1)表示的材料具有高离子传导率。

[0042] 为了提高固体电解质材料的离子传导性,组成式(1)中,可以满足数学式:$3\leq z\leq4.5$。

[0043] 组成式(1)中的a的范围的上限值以及下限值可以通过选自超过0(即0<a)、0.05、0.1、0.15、0.2以及0.3的数值中的任意的组合来规定。

[0044] 组成式(1)中的b的范围的上限值以及下限值可以通过选自0、0.05以及0.1的数值中的任意的组合来规定。

[0045] 组成式(1)中的x的范围的上限值以及下限值可以通过选自超过0(即0<x)、0.1、0.2、0.3以及0.5的数值中的任意的组合来规定。

[0046] 组成式(1)中的y的范围的上限值以及下限值可以通过选自0、0.1、0.2、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8以及0.9的数值中的任意的组合来规定。

[0047] 组成式(1)中的z的范围的上限值以及下限值可以通过选自3、3.5、4以及4.5的数

值中的任意的组合来规定。

[0048] 第1实施方式中的固体电解质材料的X射线衍射图案可通过使用Cu-Kα射线(波长1.5405Å以及1.5444Å、即波长0.15405nm以及0.15444nm)、利用采用θ-2θ法进行的X射线衍射测定来获得。所得到的X射线衍射图案中,可以在30.0°以上且31.0°以下的衍射角2θ的范围内存在第1峰,并且在39.0°以上且40.3°以下的衍射角2θ的范围内存在第2峰。另外,也可以在15.0°以上且15.7°以下的衍射角2θ的范围内存在第3峰,在16.3°以上且17.1°以下的衍射角2θ的范围内存在第4峰,在46.6°以上且48.1°以下的衍射角2θ的范围内存在第5峰。具有这些峰的晶体相被称为第1晶体相。含有第1晶体相的固体电解质材料具有高离子传导率。

[0049] 第1晶体相属于三方晶。本公开中的“三方晶”是指具有与ICSD(无机晶体结构数据库)Collection Code 50151中所公开的Li_3ErCl_6类似的晶体结构、具有该结构特有的X射线衍射图案的晶体相。本公开中,“具有类似的晶体结构”是指被分类在同一空间群,具有接近的原子配置结构,并不限定晶格常数。

[0050] 第1实施方式的固体电解质材料可以进一步含有与第1晶体相不同的第2晶体相。即,第1实施方式的固体电解质材料也可以进一步含有在上述的衍射角2θ的范围以外存在峰的第2晶体相。第2晶体相也可以介于第1晶体相之间。

[0051] 第1实施方式的固体电解质材料的形状没有被限定。该形状的例子为针状、球状或椭圆球状。第1实施方式的固体电解质材料也可以为粒子。第1实施方式的固体电解质材料也可以按照具有颗粒或板的形状的方式来形成。

[0052] 在第1实施方式的固体电解质材料的形状例如为粒子状(例如球状)的情况下,该固体电解质材料可以具有0.1μm以上且100μm以下的中值直径。中值直径是指以体积为基准的粒度分布中的累积体积等于50%时的粒径。以体积为基准的粒度分布通过例如激光衍射式测定装置或图像分析装置来进行测定。

[0053] 第1实施方式的固体电解质材料可以具有0.5μm以上且10μm以下的中值直径。由此,第1实施方式的固体电解质材料具有更高的离子传导性。另外,在第1实施方式的固体电解质材料在与活性物质这样的其他材料混合的情况下,第1实施方式的固体电解质材料以及其他材料的分散状态变得良好。

[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通过例如下述的方法来进行制造。

[0056] 以具有设定为目标的组成的方式准备并混合原料粉。原料粉也可以为例如卤化物。

[0057] 作为一个例子,在设定为目标的组成为$Li_{2.6}Ca_{0.18}Zn_{0.02}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_{2.5}Cl_{3.5}$的情况下,LiCl原料粉、LiBr原料粉、$CaBr_2$原料粉、$ZnBr_2$原料粉、$YBr_3$原料粉、$GdCl_3$原料粉(即6种卤化物的原料粉)以达到大约$LiCl:LiBr:CaBr_2:ZnBr_2:YBr_3:GdCl_3=1.4:1.2:0.18:0.02:0.3:0.7$的摩尔比的方式进行混合。也可以以抵消合成工序中可产生的组成变化的方式预先调整了的摩尔比混合原料粉。

[0058] 将原料粉的混合物在不活泼气体气氛中烧成而使其互相反应,得到反应物。不活泼气体的例子为氦、氮或氩。烧成可以在真空中进行。烧成工序中,原料粉的混合物也可以被装入容器(例如坩埚以及真空封管)中,在加热炉内进行烧成。

[0059] 或者,也可以使原料粉在行星式球磨机这样的混合装置内机械化学地相互反应,从而得到反应物。即,可以使用机械化学研磨的方法,使原料粉混合以及反应。这样地进行操作而得到的反应物也可以进一步在不活泼气体气氛或真空中进行烧成。

[0060] 通过这些方法,能得到第1实施方式的固体电解质材料。

[0061] (第2实施方式)

[0062] 以下,说明第2实施方式。第1实施方式中说明了的事项可以适当省略。

[0063] 第2实施方式中,对使用了第1实施方式的固体电解质材料的电化学器件进行说明。作为第2实施方式的电化学器件,以下,对电池进行说明。

[0064] 第2实施方式的电池具备正极、负极以及电解质层。电解质层设置于正极以及负极之间。选自正极、电解质层以及负极中的至少1个含有第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,因此具有优良的充放电特性。该电池也可以为全固体电池。

[0066] 图1示出第2实施方式的电池1000的截面图。

[0067] 第2实施方式的电池1000具备正极201、电解质层202以及负极203。电解质层202设置于正极201以及负极203之间。

[0068] 正极201含有正极活性物质粒子204以及固体电解质粒子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以及固体电解质粒子100。

[0071] 固体电解质粒子100为由第1实施方式的固体电解质材料形成的粒子、或含有第1实施方式的固体电解质材料作为主要成分的粒子。其中,“含有第1实施方式的固体电解质材料作为主要成分的粒子”是指以摩尔比计最多地被含有的成分为第1实施方式的固体电解质材料的粒子。固体电解质粒子100也可以为由第1实施方式的固体电解质材料形成的粒子。

[0072] 正极201含有能够嵌入以及脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。该材料例如为正极活性物质(例如正极活性物质粒子204)。

[0073] 正极活性物质的例子为含锂过渡金属氧化物、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。含锂过渡金属氧化物的例子为$Li(Ni,Co,Al)O_2$或$LiCoO_2$。

[0074] 本公开中,化学式中的标记“(A,B,C)”是指“选自A、B以及C中的至少1个”。对于其他元素的情况也是同样的。

[0075] 正极活性物质粒子204可以具有0.1μm以上且100μm以下的中值直径。在正极活性物质粒子204具有0.1μm以上的中值直径的情况下,正极201中,正极活性物质粒子204以及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。由此,电池的充放电特性提高。在正极活性物质粒子204具有100μm以下的中值直径的情况下,正极活性物质粒子204内的锂扩散速度提高。由此,电池可以以高输出功率工作。

[0076] 正极活性物质粒子204可以具有大于固体电解质粒子100的中值直径。由此,正极201中,正极活性物质粒子204以及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。

[0077] 为了提高电池的能量密度以及输出功率,正极201中,正极活性物质粒子204的体积相对于正极活性物质粒子204的体积以及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以

为0.30以上且0.95以下。

[0078] 为了提高电池的能量密度以及输出功率,正极201可以具有10μm以上且500μm以下的厚度。

[0079] 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也可以为固体电解质层。

[0080] 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可以仅由第1实施方式的固体电解质材料构成。或者,电解质层202也可以仅由与第1实施方式的固体电解质材料不同的固体电解质材料构成。

[0081] 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的例子为$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、$Li(Al,Ga,In)X'_4$、$Li_3(Al,Ga,In)X'_6$或LiI。其中,X'为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个。

[0082] 以下,第1实施方式的固体电解质材料被称为第1固体电解质材料。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被称为第2固体电解质材料。

[0083] 电解质层202不仅可以含有第1固体电解质材料,也可以含有第2固体电解质材料。电解质层202中,第1固体电解质材料以及第2固体电解质材料可以均匀地分散。由第1固体电解质材料形成的层以及由第2固体电解质材料形成的层可以沿着电池1000的层叠方向层叠。

[0084] 电解质层202可以具有1μm以上且1000μm以下的厚度。在电解质层202具有1μm以上的厚度的情况下,正极201以及负极203变得难以发生短路。在电解质层202具有1000μm以下的厚度的情况下,电池可以以高输出功率工作。

[0085] 负极203含有能够嵌入以及脱嵌锂离子这样的金属离子的材料。该材料例如为负极活性物质(例如负极活性物质粒子205)。

[0086] 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。金属材料可以为单质的金属,或者也可以为合金。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、石墨化途中碳、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,负极活性物质的优选的例子为硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0087] 负极活性物质粒子205可以具有0.1μm以上且100μm以下的中值直径。在负极活性物质粒子205具有0.1μm以上的中值直径的情况下,负极203中,负极活性物质粒子205以及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。由此,电池的充放电特性提高。在负极活性物质粒子205具有100μm以下的中值直径的情况下,负极活性物质粒子205内的锂扩散速度提高。由此,电池可以以高输出功率工作。

[0088] 负极活性物质粒子205可以具有大于固体电解质粒子100的中值直径。由此,负极203中,负极活性物质粒子205以及固体电解质粒子100的分散状态变得良好。

[0089] 为了提高电池的能量密度以及输出功率,负极203中,负极活性物质粒子205的体积相对于负极活性物质粒子205的体积以及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为0.30以上且0.95以下。

[0090] 为了提高电池的能量密度以及输出功率,负极203可以具有10μm以上且500μm以下的厚度。

[0091] 为了提高离子传导性、化学稳定性以及电化学稳定性，选自正极201、电解质层202以及负极203中的至少1个可以含有第2固体电解质材料。

[0092] 如上所述，第2固体电解质材料也可以为卤化物固体电解质。

[0093] 卤化物固体电解质的例子为$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、$Li(Al,Ga,In)X'_4$、$Li_3(Al,Ga,In)X'_6$或LiI。其中，X'为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个。

[0094] 第2固体电解质材料也可以为硫化物固体电解质。

[0095] 硫化物固体电解质的例子为$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$或$Li_{10}GeP_2S_{12}$。

[0096] 第2固体电解质材料也可以为氧化物固体电解质。

[0097] 氧化物固体电解质的例子为：

[0098] (i)$LiTi_2(PO_4)_3$或其元素取代物这样的NASICON型固体电解质、

[0099] (ii)(LaLi)TiO_3这样的钙钛矿型固体电解质、

[0100] (iii)$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$或其元素取代物这样的LISICON型固体电解质、

[0101] (iv)$Li_7La_3Zr_2O_{12}$或其元素取代物这样的石榴石型固体电解质、或

[0102] (v)Li_3PO_4或其N取代物。

[0103] 第2固体电解质材料也可以为有机聚合物固体电解质。

[0104] 有机聚合物固体电解质的例子为高分子化合物以及锂盐的化合物。高分子化合物可以具有氧化乙烯结构。具有氧化乙烯结构的高分子化合物能够大量含有锂盐，因此能够进一步提高离子传导率。

[0105] 锂盐的例子为$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$或$LiC(SO_2CF_3)_3$。可以单独使用选自上述这些中的1种锂盐。或者，也可以使用选自上述这些中的2种以上锂盐的混合物。

[0106] 为了使锂离子的授受容易，从而提高电池的输出功率特性，选自正极201、电解质层202以及负极203中的至少1个可以含有非水电解液、凝胶电解质或离子液体。

[0107] 非水电解液含有非水溶剂以及溶解于该非水溶剂中的锂盐。

[0108] 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、1,4-二氧杂环己环或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γ-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、氟代苯、氟代碳酸甲乙酯或氟代碳酸二亚甲酯。可以单独使用选自上述这些之中的1种非水溶剂。或者，也可以使用选自上述这些之中的2种以上非水溶剂的混合物。

[0109] 锂盐的例子为$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$或$LiC(SO_2CF_3)_3$。可以单独使用选自上述这些中的1种锂盐。或者，也可以使用选自上述这些中的2种以上的锂盐的混合物。锂盐的浓度例如为0.5摩尔/升以上且2摩尔/升以下。

[0110] 作为凝胶电解质，可以使用浸渍了非水电解液的聚合物材料。聚合物材料的例子为聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或具有氧化乙烯键的聚合物。

[0111] 离子液体中所包含的阳离子的例子为：

[0112] (i)四烷基铵或四烷基鏻这样的脂肪族链状季盐(四级盐)类、

[0113] (ii)吡咯烷鎓类、吗啉鎓类、咪唑啉鎓类、四氢嘧啶鎓类、哌嗪鎓类或哌啶鎓类这样的脂肪族环状铵、或

[0114] (iii)吡啶鎓类或咪唑鎓类这样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0115] 在离子液体中所包含的阴离子的例子为PF_6^-、BF_4^-、SbF_6^-、AsF_6^-、$SO_3CF_3^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$、$N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)^-$或$C(SO_2CF_3)_3^-$。

[0116] 离子液体可以含有锂盐。

[0117] 为了提高粒子彼此之间的密合性，选自正极201、电解质层202以及负极203中的至少1个可以含有粘合剂。

[0118] 粘合剂的例子为聚偏二氟乙烯、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、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡络烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶或羧甲基纤维素。共聚物也可以作为粘合剂使用。这样的粘合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、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸以及己二烯中的2种以上材料的共聚物。选自上述材料中的2种以上的混合物也可以作为粘合剂使用。

[0119] 为了提高电子传导性，选自正极201以及负极203中的至少1种可以含有导电助剂。

[0120] 导电助剂的例子为：

[0121] (i)天然石墨或人造石墨这样的石墨类、

[0122] (ii)乙炔黑或科琴黑这样的炭黑类、

[0123] (iii)碳纤维或金属纤维这样的导电性纤维类、

[0124] (iv)氟化碳、

[0125] (v)铝这样的金属粉末类、

[0126] (vi)氧化锌或钛酸钾这样的导电性晶须类、

[0127] (vii)氧化钛这样的导电性金属氧化物、或

[0128] (viii)聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩这样的导电性高分子化合物。

[0129] 为了低成本化，也可以使用上述(i)或(ii)的导电助剂。

[0130] 第2实施方式的电池的形状的例子为硬币型、圆筒型、方型、片型、钮扣型、扁平型或层叠型。

[0131] 第2实施方式的电池可以通过如下的步骤来制造，即：准备例如正极形成用的材料、电解质层形成用的材料以及负极形成用的材料，采用公知的方法，制作依次配置正极、电解质层以及负极而成的层叠体。

[0132] 实施例

[0133] 以下，参照实施例以及比较例对本公开更加详细地进行说明。

[0134] 〈实施例1〉

[0135] (固体电解质材料的制作)

[0136] 在具有-60℃以下的露点的氩气氛(以下称为“干燥氩气氛”)中，作为原料粉以达

到$LiCl:LiBr:CaBr_2:ZnBr_2:YBr_3:GdCl_3=1.4:1.2:0.18:0.02:0.3:0.7$的摩尔比的方式准备LiCl、LiBr、$CaBr_2$、$ZnBr_2$、$YBr_3$以及$GdCl_3$。这些原料粉在玛瑙研钵中进行粉碎并混合。所得到的混合物装入到氧化铝制坩埚中,在干燥氩气氛中在500℃烧成1小时。所得到的烧成物在玛瑙研钵中进行粉碎。这样地进行操作,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由$Li_{2.6}Ca_{0.18}Zn_{0.02}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_{2.5}Cl_{3.5}$表示的组成。

[0137] (离子传导率的评价)

[0138] 图2示出用于评价固体电解质材料的离子传导率的加压成形模具300的模式图。

[0139] 加压成形模具300具备冲头上部301、框模302以及冲头下部303。冲头上部301以及冲头下部303均由电子传导性的不锈钢形成。框模302由绝缘性聚碳酸酯形成。

[0140] 如下所述,使用图2所示的加压成形模具300,评价实施例1的固体电解质材料的离子传导率。

[0141] 在干燥氩气氛中,将实施例1的固体电解质材料的粉末101填充到加压成形模具300的内部。在加压成形模具300的内部,使用冲头上部301以及冲头下部303对实施例1的固体电解质材料的粉末101施加360MPa的压力。

[0142] 在施加压力的状态下,冲头上部301以及冲头下部303与搭载有频率响应分析仪的恒电位仪(Princeton Applied Research公司、VersaSTAT4)连接。冲头上部301与作用极以及电位测定用端子连接。冲头下部303与对极以及参照极连接。固体电解质材料的阻抗在室温下通过电化学阻抗测定法来测定。

[0143] 图3是示出通过实施例1的固体电解质材料的阻抗测定而得到的科尔-科尔线图的图。

[0144] 图3中,在复数阻抗的相位的绝对值最小的测定点处的阻抗的实数值被视为实施例1的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3所示的箭头R_{SE}。使用该电阻值,基于以下的数学式(2),计算出离子传导率。

[0145] $$\sigma=(R_{SE}\times S/t)^{-1} \quad (2)$$

[0146] 其中,σ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2中,等于框模302的中空部的截面积)。R_{SE}表示阻抗测定中的固体电解质材料的电阻值。t表示固体电解质材料的厚度(即,图2中,由固体电解质材料的粉末101形成的层的厚度)。

[0147] 在25℃下测定的实施例1的固体电解质材料的离子传导率为2.49mS/cm。

[0148] (X射线衍射测定)

[0149] 图4是示出实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图案的图。

[0150] 在具有-50℃以下的露点的干燥环境下,使用X射线衍射装置(Rigaku公司、MiniFlex600),采用θ-2θ法,测定实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图案。作为X射线源,使用Cu-Kα射线(波长1.5405Å以及1.5444Å)。

[0151] 实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图案中,在30.25°(即第1峰)以及39.37°(即第2峰)处存在峰。另外,在15.24°(即第3峰)、16.62°(即第4峰)以及47.05°(即第5峰)处也存在峰。因此,第1实施方式的固体电解质材料含有第1晶体相(即三方晶)。

[0152] (电池的制作)

[0153] 在干燥氩气氛中,实施例1的固体电解质材料以及$LiCoO_2$以达到30:70的体积比率的方式进行准备。这些材料在研钵中进行混合,得到混合物。

[0154] 在具有9.5mm的内径的绝缘性筒中,依次层叠实施例1的固体电解质材料(80mg)、上述混合物(10mg)。对所得到的层叠体施加720MPa的压力,形成固体电解质层以及第1电极。固体电解质层具有400μm的厚度。

[0155] 接着,在固体电解质层上依次层叠金属In(厚度:200μm)、金属Li(厚度:200μm)、金属In(厚度:200μm)。对所得到的层叠体施加80MPa的压力,形成第2电极。

[0156] 接着,将由不锈钢形成的集电体安装在第1电极以及第2电极上,在该集电体上安装集电引线。

[0157] 最后,使用绝缘性套圈,将绝缘性筒的内部与外部气氛阻隔,使该筒的内部密闭。这样地进行操作,得到实施例1的电池。

[0158] (充放电试验)

[0159] 图6是示出实施例1的电池的初期放电特性的图。以如下的方式进行操作,测定初期放电特性。

[0160] 实施例1的电池配置在25℃的恒温槽中。

[0161] 以76μA/cm^2的电流密度,将实施例1的电池充电直至达到3.68V的电压。该电流密度相当于0.05C速率(倍率)。

[0162] 接着,以76μA/cm^2的电流密度使实施例1的电池放电直至达到1.88V的电压。

[0163] 充放电试验的结果是,实施例1的电池具有0.73mAh的初期放电容量。

[0164] <实施例2至37>

[0165] (固体电解质材料的制作)

[0166] 除了原料粉的种类以及摩尔比以外,与实施例1同样地进行操作,得到实施例2至37的固体电解质材料。原料粉的种类以及摩尔比示于表1。

[0167] 实施例2至37的固体电解质材料的组成示于表2。与组成式(1)的a、b、x、y以及z对应的值、以及M1以及M2的元素种类示于表2。

[0168] (离子传导率的评价)

[0169] 对于实施例2至37的固体电解质材料的离子传导率,与实施例1同样地进行测定。测定结果示于表2。

[0170] (X射线衍射测定)

[0171] 对于实施例2至37的固体电解质材料的X射线衍射图案,与实施例1同样地进行测定。

[0172] 图4是示出实施例1至18的固体电解质材料的X射线衍射图案的图。图5是示出实施例19至37的固体电解质材料的X射线衍射图案的图。被观测到的X射线衍射峰的角度示于表3。如图4以及图5所示,实施例1至37的固体电解质材料均含有第1晶体相。

[0173] (充放电试验)

[0174] 使用实施例2至37的固体电解质材料,与实施例1同样地进行操作,得到实施例2至37的电池。使用实施例2至37的电池,与实施例1同样地实施充放电试验。其结果是,实施例2至37的电池与实施例1的电池同样地进行良好地充电以及放电。

[0175] <比较例1以及2>

[0176] (固体电解质材料的制作)

[0177] 除了原料粉的种类以及摩尔比以外,与实施例1同样地进行操作,得到比较例1以

及2的固体电解质材料。原料粉的种类以及摩尔比示于表1。

[0178] 比较例1以及2的固体电解质材料的组成示于表2。与组成式(1)的a、b、x、y以及z对应的值、以及M1以及M2的元素种类示于表2。

[0179] (离子传导率的评价)

[0180] 对于比较例1以及2的固体电解质材料的离子传导率,与实施例1同样地进行测定。测定结果示于表2。

[0181] 表1

	原料粉（摩尔比）												
	LiCl	LiBr	$CaCl_2$	$CaBr_2$	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	YCl_3	YBr_3	$GdCl_3$	$SmCl_3$	$SmBr_3$
实施例1	1.4	1.2	-	0.18	-	0.02	-	-	-	0.3	0.7	-	-
实施例2	1.2	1.5	-	0.12	-	0.03	-	-	-	0.4	0.6	-	-
实施例3	0.55	2	0.075		0.075	-	-	-	0.525	0	0.525	-	-
实施例4	1.4	1.3	-	0.135	-	0.015	-	-	-	0.3	0.7	-	-
实施例5	1.7	1.2	-	0.035	-	0.015	-	-	-	0.4	0.6	-	-
实施例6	0.9	2	0.025	-	0.025	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-
实施例7	1.2	1.2	-	0.15	0.15	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-
实施例8	2.2	0.5	-	0.12	-	0.03	-	-	-	0.4	0.6	-	-
实施例9	1.7	1.1	-	0.08	-	0.02	-	-	-	0.4	0.6	-	-
实施例10	1.3	1.3	-	0.1	0.1	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-
实施例11	0.3	2.6	-	0.025	-	0.025	-	-	-	0.1	0.9	-	-
实施例12	2.7	-	0.12	-	0.03	-	-	-	0.333	0.567	-	-	0.1
实施例13	0.5	2	0.05	-	0.05	-	-	-	0.55	-	-	0.55	-
实施例14	0.6	2	0.1	-	0.1	-	-	-	0.5	-	-	0.5	-
实施例15	0.8	2	0.05	-	0.05	-	-	-	0.5	-	-	0.5	-
实施例16	0.6	2	0.1	-	0.1	-	-	-	1	-	-	-	-
实施例17	1.4	1.4	-	0.08	-	-	-	0.02	-	0.3	0.7	-	-
实施例18	0.9	1.8	-	0.135	-	-	-	0.015	-	0.3	0.7	-	-
实施例19	0.4	2.5	0.025	-	-	-	0.025	-	0.5	-	0.5	-	-
实施例20	0.3	2.5	0.05	-	-	-	0.05	-	0.5	-	0.5	-	-
实施例21	2.05	0.05	-	0.15	-	-	0.15	-	-	0.55	0.55	-	-
实施例22	1.9	1	-	0.04	-	-	-	0.01	-	0.3	0.7	-	-
实施例23	2.55	0	0.135	-	-	-	0.015	-	0.383	0.457	-	-	0.21
实施例24	0.8	2	0.05	-	-	-	0.05	-	0.5	-	-	0.5	-
实施例25	2.7	0	0.12	-	-	-	0.03	-	0.5	0.4	-	-	0.1
实施例26	0.6	2	0.1	-	-	-	0.1	-	1	-	-	-	-
实施例27	0.5	2	0.05	-	-	-	0.05	-	1.1	-	-	-	-
实施例28	0.3	2	0.1	-	-	-	0.1	-	1.1	-	-	-	-
实施例29	1.1	1.8	-	0.045	-	-	-	0.005	-	0.2	0.8	-	-
实施例30	1.1	1.8	-	0.035	-	-	-	0.015	-	0.2	0.8	-	-
实施例31	0.5	2.3	-	0.09	-	0.01	-	-	0.3	-	0.7	-	-
实施例32	1.3	1.6	-	0.04	-	0.01	-	-	-	0.1	0.9	-	-
实施例33	1	1.9	-	0.035	-	0.015	-	-	0.1	-	0.9	-	-
实施例34	1	1.9	-	0.035	-	0.015	-	-	0.6	-	0.4	-	-
实施例35	2.3	0.4	-	0.105	-	0.045	-	-	-	0.6	0.4	-	-
实施例36	0.6	2.1	-	0.135	-	0.015	-	-	-	0.2	0.8	-	-
实施例37	2.7	-	0.05	0.055	-	0.045	-	-	-	0.6	0.4	-	-
比较例1	-	2.8	-	0.1	-	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-
比较例2	0.3	2	0.2	-	-	-	-	-	1.1	-	-	-	-

[0182]

[0183] 表2

实施例	组成	M1	M2	a	b	x	y	z	离子传导率(mS/cm)
实施例1	$Li_{2.6}Ca_{0.18}Zn_{0.02}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Zn	Y, Gd	0.2	0	0.1	0.7	3.5	2.49
实施例2	$Li_{2.7}Ca_{0.12}Zn_{0.03}Y_{0.4}Gd_{0.6}Br_3Cl_3$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0	0.2	0.6	3	2.42
实施例3	$Li_{2.55}Ca_{0.075}Zn_{0.075}Y_{0.525}Gd_{0.525}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0.05	0.5	0.5	4	1.90
实施例4	$Li_{2.7}Ca_{0.135}Zn_{0.015}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0	0.1	0.7	3.5	1.81
实施例5	$Li_{2.9}Ca_{0.035}Zn_{0.015}Y_{0.4}Gd_{0.6}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Zn	Y, Gd	0.05	0	0.3	0.6	3.5	1.79
实施例6	$Li_{2.9}Ca_{0.025}Zn_{0.025}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.05	0	0.5	0.5	4	1.75
实施例7	$Li_{2.4}Ca_{0.15}Zn_{0.15}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_3Cl_3$	Ca, Zn	Y, Gd	0.3	0	0.5	0.5	3	1.70
实施例8	$Li_{2.7}Ca_{0.12}Zn_{0.03}Y_{0.4}Gd_{0.6}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0	0.2	0.6	4	1.70
实施例9	$Li_{2.8}Ca_{0.08}Zn_{0.02}Y_{0.4}Gd_{0.6}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Zn	Y, Gd	0.1	0	0.2	0.6	3.5	1.62
实施例10	$Li_{2.6}Ca_{0.1}Zn_{0.1}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_3Cl_3$	Ca, Zn	Y, Gd	0.2	0	0.5	0.5	3	1.31
实施例11	$Li_{2.9}Ca_{0.025}Zn_{0.025}Y_{0.1}Gd_{0.9}Br_3Cl_3$	Ca, Zn	Y, Gd	0.05	0	0.5	0.9	3	1.42
实施例12	$Li_{2.7}Ca_{0.12}Zn_{0.03}Y_{0.9}Sm_{0.1}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Sm	0.15	0	0.2	0.1	4	1.35
实施例13	$Li_{2.5}Ca_{0.05}Zn_{0.05}Y_{0.55}Sm_{0.55}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Sm	0.1	0.1	0.5	0.5	4	1.35
实施例14	$Li_{2.6}Ca_{0.1}Zn_{0.1}Y_{0.5}Sm_{0.5}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Sm	0.2	0	0.5	0.5	4	1.10
实施例15	$Li_{2.8}Ca_{0.05}Zn_{0.05}Y_{0.5}Sm_{0.5}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Sm	0.1	0	0.5	0.5	4	1.03
实施例16	$Li_{2.6}Ca_{0.1}Zn_{0.1}YBr_2Cl_4$	Ca, Zn	Y	0.2	0	0.5	0	4	1.48
实施例17	$Li_{2.8}Ca_{0.08}Mg_{0.02}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Mg	Y, Gd	0.1	0	0.2	0.7	3.5	2.07
实施例18	$Li_{2.7}Ca_{0.135}Mg_{0.015}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_3Cl_3$	Ca, Mg	Y, Gd	0.15	0	0.1	0.7	3	2.05
实施例19	$Li_{2.9}Ca_{0.025}Mg_{0.025}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Mg	Y, Gd	0.05	0	0.5	0.5	3.5	1.96
实施例20	$Li_{2.8}Ca_{0.05}Mg_{0.05}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Mg	Y, Gd	0.1	0	0.5	0.5	3.5	1.95
实施例21	$Li_{2.1}Ca_{0.15}Mg_{0.15}Y_{0.55}Gd_{0.55}Br_2Cl_4$	Ca, Mg	Y, Gd	0.3	0.1	0.5	0.5	4	1.00
实施例22	$Li_{2.9}Ca_{0.04}Mg_{0.01}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_2Cl_4$	Ca, Mg	Y, Gd	0.05	0	0.2	0.7	4	1.50
实施例23	$Li_{2.55}Ca_{0.135}Mg_{0.015}Y_{0.84}Sm_{0.21}Br_2Cl_4$	Ca, Mg	Y, Sm	0.15	0.05	0.1	0.2	4	2.09
实施例24	$Li_{2.8}Ca_{0.05}Mg_{0.05}Y_{0.5}Sm_{0.5}Br_2Cl_4$	Ca, Mg	Y, Sm	0.1	0	0.5	0.5	4	1.19
实施例25	$Li_{2.7}Ca_{0.12}Mg_{0.03}Y_{0.9}Sm_{0.1}Br_{1.5}Cl_{4.5}$	Ca, Mg	Y, Sm	0.15	0	0.2	0.1	4.5	1.21
实施例26	$Li_{2.6}Ca_{0.1}Mg_{0.1}YBr_2Cl_4$	Ca, Mg	Y	0.2	0	0.5	0	4	1.42
实施例27	$Li_{2.5}Ca_{0.05}Mg_{0.05}Y_{1.1}Br_2Cl_4$	Ca, Mg	Y	0.1	0.1	0.5	0	4	1.34
实施例28	$Li_{2.3}Ca_{0.1}Mg_{0.1}Y_{1.1}Br_2Cl_4$	Ca, Mg	Y	0.2	0.1	0.5	0	4	1.05
实施例29	$Li_{2.9}Ca_{0.045}Mg_{0.005}Y_{0.2}Gd_{0.8}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Mg	Y, Gd	0.05	0	0.1	0.8	3.5	3.12
实施例30	$Li_{2.9}Ca_{0.035}Mg_{0.015}Y_{0.2}Gd_{0.8}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Mg	Y, Gd	0.05	0	0.3	0.8	3.5	2.71
实施例31	$Li_{2.8}Ca_{0.09}Zn_{0.01}Y_{0.3}Gd_{0.7}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Zn	Y, Gd	0.1	0	0.1	0.7	3.5	2.71
实施例32	$Li_{2.9}Ca_{0.04}Zn_{0.01}Y_{0.1}Gd_{0.9}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.05	0	0.2	0.9	4	2.70
实施例33	$Li_{2.9}Ca_{0.035}Zn_{0.015}Y_{0.1}Gd_{0.9}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.05	0	0.3	0.9	4	2.63
实施例34	$Li_{2.9}Ca_{0.035}Zn_{0.015}Y_{0.6}Gd_{0.4}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.05	0	0.3	0.4	4	2.57
实施例35	$Li_{2.7}Ca_{0.105}Zn_{0.045}Y_{0.6}Gd_{0.4}Br_{2.5}Cl_{3.5}$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0	0.3	0.4	3.5	2.54
实施例36	$Li_{2.7}Ca_{0.135}Zn_{0.015}Y_{0.2}Gd_{0.8}Br_3Cl_3$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0	0.1	0.8	3	2.53
实施例37	$Li_{2.7}Ca_{0.105}Zn_{0.045}Y_{0.6}Gd_{0.4}Br_2Cl_4$	Ca, Zn	Y, Gd	0.15	0	0.3	0.4	4	2.50
比较例1	$Li_{2.8}Ca_{0.1}Y_{0.5}Gd_{0.5}Br_3Cl_3$	Ca	Y, Gd	0.1	0	0	0.5	3	0.80
比较例2	$Li_{2.3}Ca_{0.2}Y_{1.1}Br_2Cl_4$	Ca	Y	0.2	0.1	0	0	4	0.80

[0184]

[0185] 表3

[0186]

实施例	第3峰的衍射角(°)	第4峰的衍射角(°)	第1峰的衍射角(°)	第2峰的衍射角(°)	第5峰的衍射角(°)
实施例1	15.24	16.62	30.25	39.37	47.05
实施例2	15.18	16.55	30.13	39.21	46.86
实施例3	15.36	16.75	30.48	39.68	47.44
实施例4	15.29	16.66	30.28	39.4	47.09
实施例5	15.27	16.65	30.33	39.46	47.19
实施例6	15.37	16.75	30.51	39.69	47.46
实施例7	15.21	16.58	30.19	39.28	46.94
实施例8	15.37	16.77	30.49	39.68	47.41
实施例9	15.27	16.64	30.31	39.43	47.14
实施例10	15.21	16.59	30.17	39.26	46.88
实施例11	15.21	16.58	30.16	39.3	46.85
实施例12	15.42	16.8	30.61	39.83	47.65
实施例13	15.37	16.77	30.53	39.72	47.49
实施例14	15.41	16.8	30.56	39.76	47.53
实施例15	15.38	16.77	30.53	39.72	47.52
实施例16	15.39	16.78	30.55	39.74	47.52
实施例17	15.16	16.63	30.67	39.89	46.91
实施例18	15.27	16.63	30.31	39.42	47.14
实施例19	15.18	16.57	30.13	39.24	46.88
实施例20	15.28	16.66	30.33	39.48	47.17
实施例21	15.27	16.64	30.32	39.44	47.16
实施例22	15.33	16.76	30.47	39.69	47.36
实施例23	15.37	16.75	30.5	39.67	47.44
实施例24	15.38	16.76	30.56	39.76	47.56
实施例25	15.35	16.71	30.46	39.62	47.4
实施例26	15.5	16.9	30.76	40.03	47.85
实施例27	15.42	16.8	30.56	39.76	47.51
实施例28	15.38	16.78	30.54	39.74	47.5
实施例29	15.39	16.82	30.56	39.78	47.47
实施例30	15.26	16.61	30.27	39.35	47.06
实施例31	15.39	16.75	30.43	39.52	47.23
实施例32	15.35	16.72	30.37	39.52	47.17
实施例33	15.4	16.78	30.56	39.75	47.48
实施例34	15.45	16.84	30.56	39.72	47.44
实施例35	15.38	16.75	30.51	39.68	47.47
实施例36	15.29	16.7	30.41	39.55	47.27
实施例37	15.24	16.6	30.15	39.21	46.87

[0187] 〈考察〉

[0188] 实施例1至37的固体电解质材料在室温附近具有1mS/cm以上的高锂离子传导率。

[0189] 将实施例1至37与比较例1以及2进行比较可知,在固体电解质材料由Li、M1、M2以

及X形成,M1为选自Ca、Mg以及Zn中的至少2个,M2为选自Y、Gd以及Sm中的至少1个,X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1个的情况下,与不是上述构成的情况比较,固体电解质材料具有更高的离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0190] 由实施例1至16以及31至37可知,在M1为Ca以及Zn的情况下,固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0191] 如果组成式(1)中a的值大于0且为0.3以下,则固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0192] 如果组成式(1)中b的值为0以上且0.1以下,则固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0193] 如果组成式(1)中x的值大于0且为0.5以下,则固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0194] 在组成式(1)中y的值为0以上且0.9以下的情况下,固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0195] 由实施例17至30可知,在M1为Ca以及Mg的情况下,固体电解质材料具有高离子传导率。

[0196] 另外,如果组成式(1)中z的值为3以上且4.5以下,则固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0197] 由图4以及图5可知,在实施例1至37的固体电解质材料的X射线衍射图案中,存在第1峰、第2峰、第3峰、第4峰以及第5峰的情况下,固体电解质材料具有高离子传导率。据认为这是因为更容易形成用于锂离子扩散的路径。

[0198] 在全部的实施例1至37中,电池在室温下充电以及放电。

[0199] 实施例1至37的固体电解质材料由于不含有硫,因此不产生硫化氢。

[0200] 如上所述,本公开的固体电解质材料具有高锂离子传导率,并且提供能够良好地充电以及放电的电池,因此是合适的。

[0201] 产业上的可利用性

[0202] 本公开的固体电解质材料可利用于例如全固体锂离子二次电池。

[0203] 符号说明

[0204] 100 固体电解质粒子

[0205] 101 固体电解质材料的粉末

[0206] 201 正极

[0207] 202 电解质层

[0208] 203 负极

[0209] 204 正极活性物质粒子

[0210] 205 负极活性物质粒子

[0211] 300 加压成形模具

[0212] 301 冲头上部

[0213] 302 框模

[0214] 303 冲头下部

[0215] 1000 电池

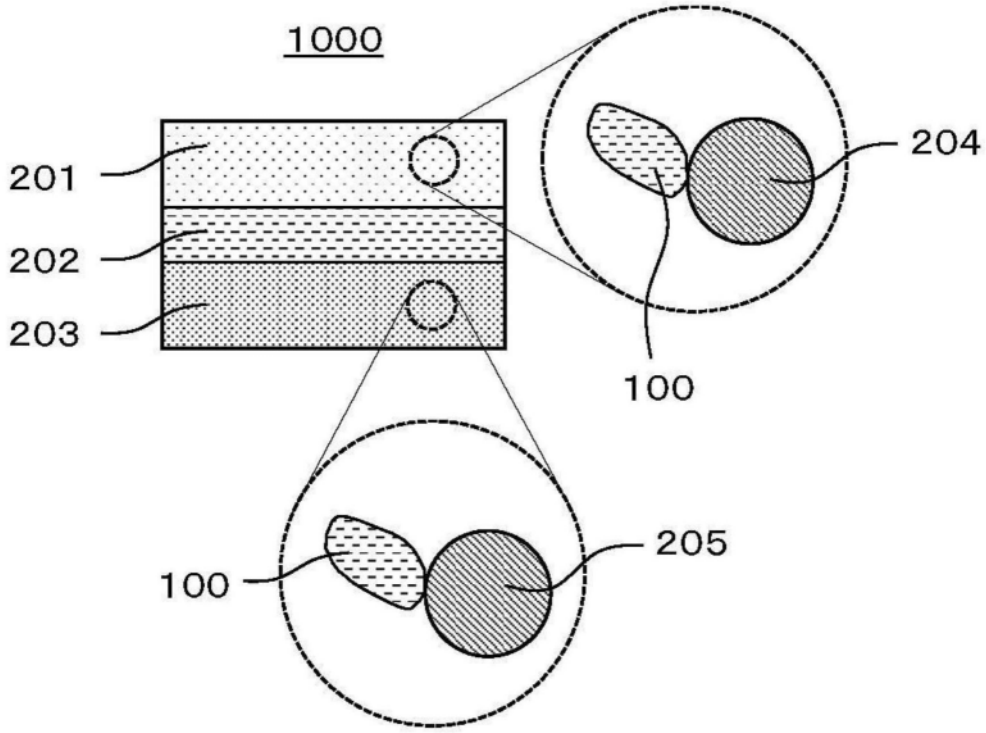


图1

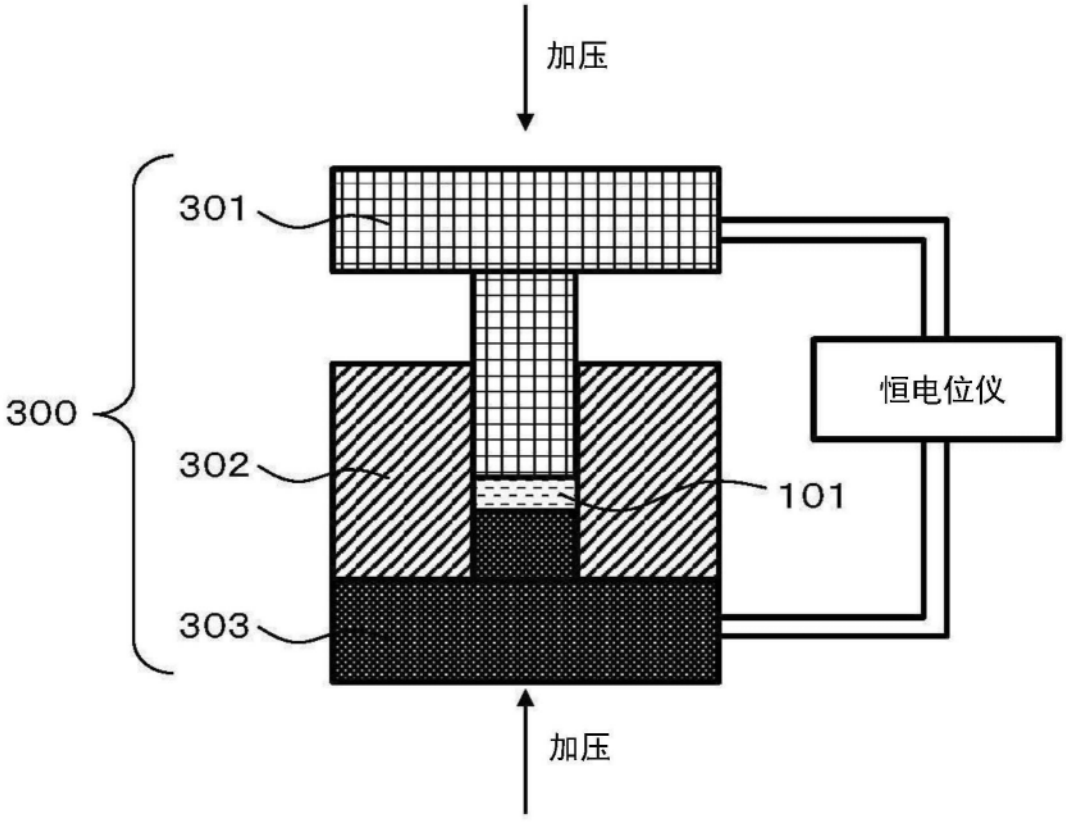


图2

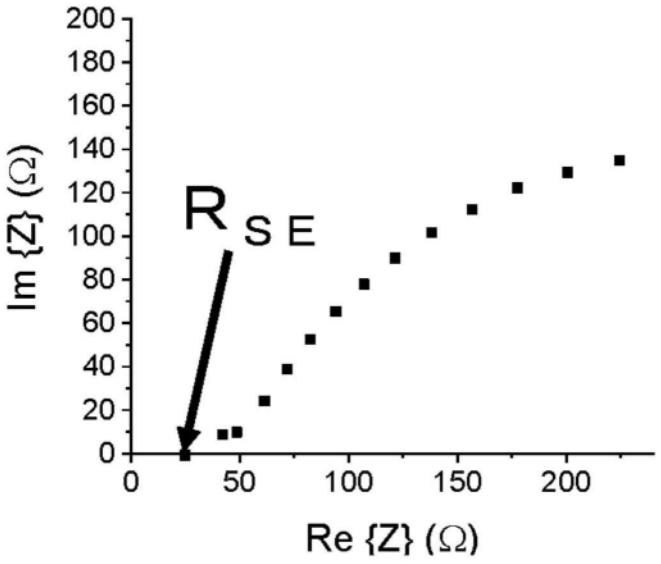

200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Im {Z} (Ω)
R S E
0
50
100
150
200
Re {Z} (Ω)

图3

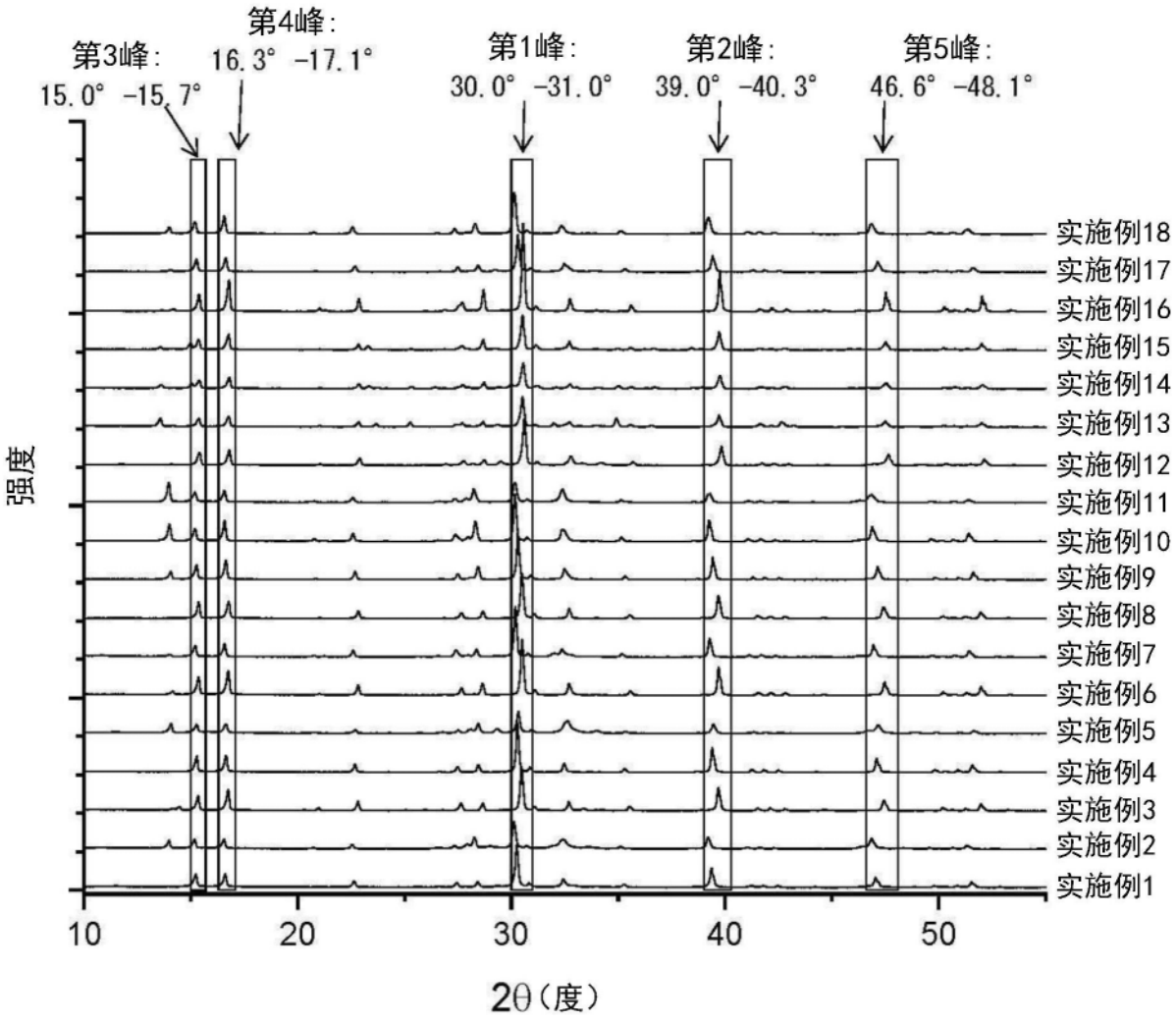

第3峰:
15.0° -15.7°
第4峰:
16.3° -17.1°
第1峰:
30.0° -31.0°
第2峰:
39.0° -40.3°
第5峰:
46.6° -48.1°
强度
实施例18
实施例17
实施例16
实施例15
实施例14
实施例13
实施例12
实施例11
实施例10
实施例9
实施例8
实施例7
实施例6
实施例5
实施例4
实施例3
实施例2
实施例1
10
20
30
40
50
2θ(度)

图4

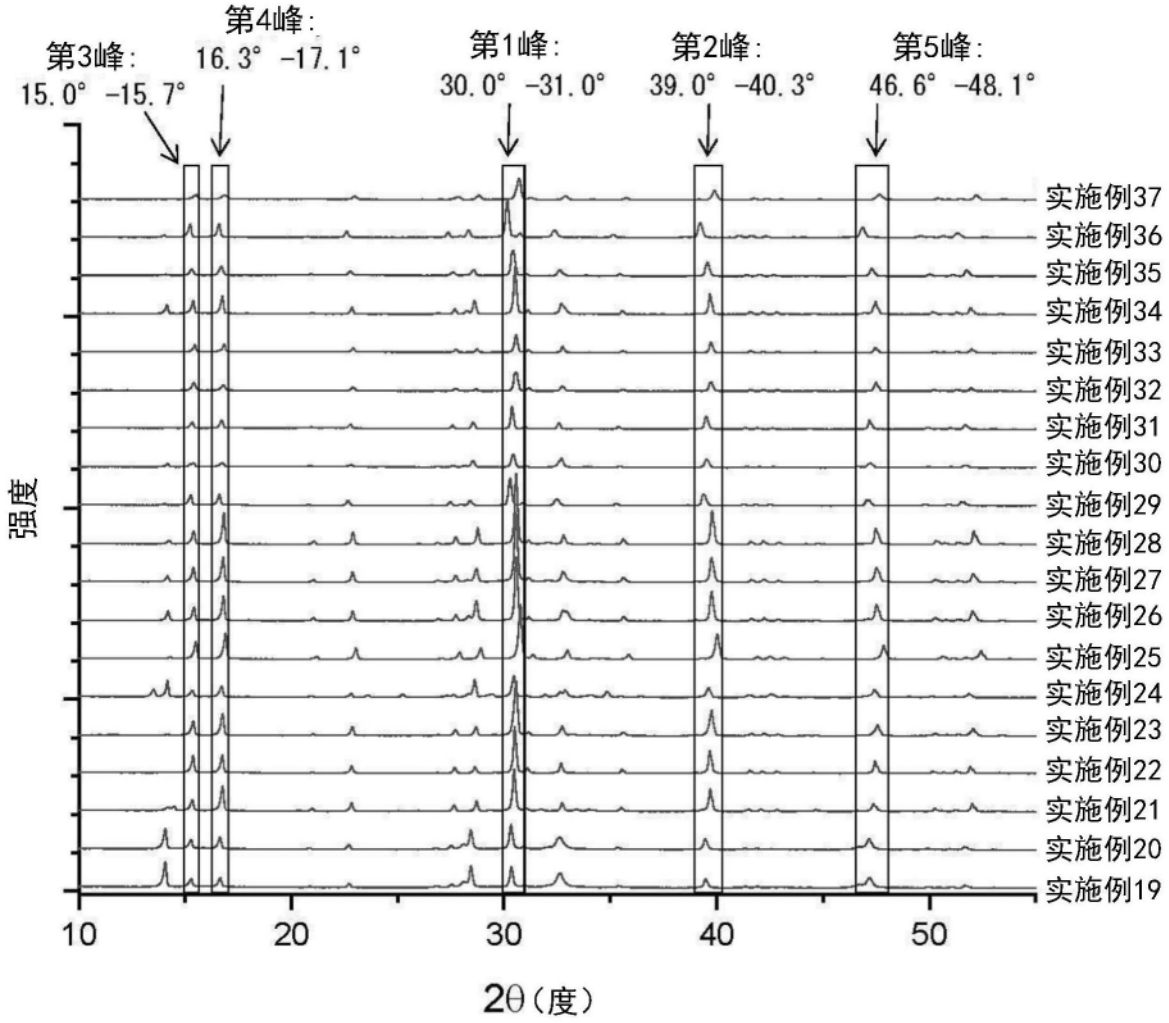

第3峰:
15.0° -15.7°
第4峰:
16.3° -17.1°
第1峰:
30.0° -31.0°
第2峰:
39.0° -40.3°
第5峰:
46.6° -48.1°
实施例37
实施例36
实施例35
实施例34
实施例33
实施例32
实施例31
实施例30
实施例29
实施例28
实施例27
实施例26
实施例25
实施例24
实施例23
实施例22
实施例21
实施例20
实施例19
强度
10
20
30
40
50
2θ(度)

图5

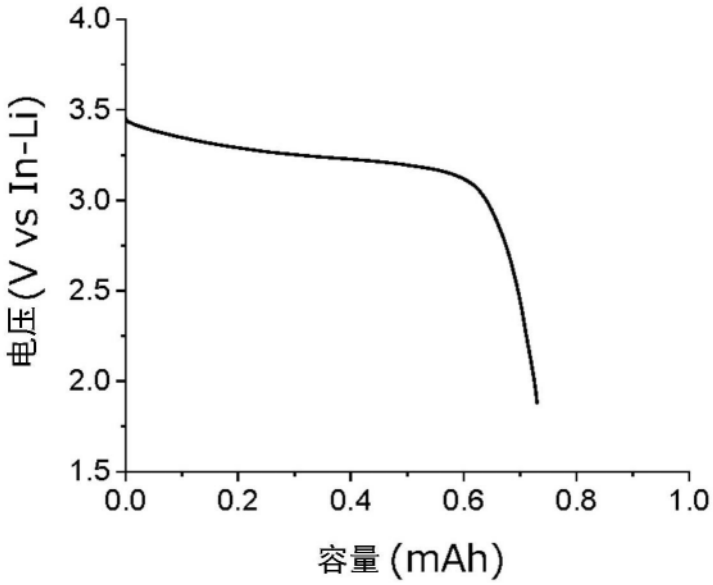


图6