



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101326673 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200680046001. 3

H01B 1/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 11. 28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

356889/2005 2005. 12. 09 JP

JP 特开 2004-348972 A, 2004. 12. 09, 全文.

JP 特开 2003-206111 A, 2003. 07. 22, 全文.

JP 特开 2003-208919 A, 2003. 07. 25, 全文.

JP 特开 2005-228570 A, 2005. 08. 25, 说明

书第 26-30 段, 实施例 1-2、权利要求 8-9.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 06. 06

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2006/323702 2006. 11. 28

审查员 焦延峰

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/066539 JA 2007. 06. 14

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 清野美胜 中川将 千贺实

柴田雅敏

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

H01M 10/36 (2006. 01)

H01B 13/00 (2006. 01)

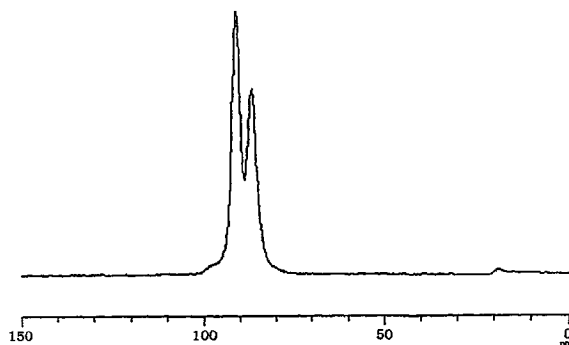
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 5 页

(54) 发明名称

锂离子传导性硫化物类固体电解质及使用其的全固体锂电池

(57) 摘要

本发明涉及一种固体电解质,是含有锂 (Li) 元素、磷 (P) 元素及硫 (S) 元素的固体电解质,其中,所述固体电解质的固体 ^{31}P NMR 波谱在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 的位置具有结晶引起的峰值,所述结晶在所述固体电解质中所占的比率 X_c 为 $60\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 。



1. 一种固体电解质,其含有锂元素、磷元素及硫元素,其中,
所述固体电解质的固体 ^{31}P NMR 波谱在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 的位置具有结晶引起的峰值,
所述结晶在所述固体电解质中所占的比率 X_c 为 $60\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的固体电解质,其中,通过固体 ^7Li NMR 法测定的室温 25°C 的自旋晶格弛豫时间 $T_{1\text{Li}}$ 为 500ms 以下。
3. 一种锂二次电池用固体电解质,其由权利要求 1 或 2 所述的固体电解质构成。
4. 一种全固体锂电池,其中,使用了权利要求 3 所述的锂二次电池用固体电解质。

锂离子传导性硫化物类固体电解质及使用其的全固体锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及显示锂离子传导性的硫化物类固体电解质及使用其的全固体锂电池。

背景技术

[0002] 近年来,对用于便携式信息终端、便携式电子设备、家用小型储电装置、以电机为动力的两轮摩托车、电动汽车、混合动力电动汽车的高性能锂二次电池的需求日益增加。而且,随着锂二次电池用途的扩大,要求其进一步提高安全性并实现高性能化。

[0003] 以往,在室温下表现出高的锂离子传导性的电解质几乎都是液体。例如,有机类电解液就是在室温下表现出高的锂离子传导性的材料。

[0004] 但是,因为现有的有机类电解液含有有机溶剂,所以具有可燃性。因此,实际上将把含有有机溶剂的离子传导性作为电池的电解质使用时,存在漏液或起火的危险性。

[0005] 另外,因为所述的电解液是液体,不仅锂离子产生传导,而且对阴离子也产生传导,因此锂离子输率不为 1。另,将上述电池暴露在高温下($\sim 300^{\circ}\text{C}$)时,会出现电解液的分解及气化,还有因此引发的破裂等的问题,所以其使用范围受到限制。

[0006] 因此,为了确保安全性,研究在用于二次电池的电解质中,采用无机固体电解质而非有机溶剂电解质。无机固体电解质在性质上具有不燃或难燃性,与通常使用的电解液相比,是高安全性的材料。因此,期待开发出一种具有高安全性的全固体锂电池。

[0007] 针对该问题,开展有多种关于硫化物类固体电解质的研究。例如,作为具有高离子传导性的锂离子传导性固体电解质,在上世纪 80 年代公开了一种具有 10^{-3}S/cm 的离子传导性的硫化物玻璃,即, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ (例如:参考非特许文献 1、2)。这些电解质可以解决起火和破裂等的问题。然而,因为这些电解质的玻璃转移温度和相转移温度低,暴露在 280°C 左右的温度下时,会出现性能劣化的问题。

[0008] 与采用有机类电解液的锂电池相比,作为采用固体电解质的全固体锂电池的特征,可以举出能够在极其高温的条件下工作,和能够进行回流焊的可能性等,特别是因为环境问题的影响,逐步由含铅焊料向无铅焊料转换,与采用含铅焊料时的 $230^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的温度相比,采用无铅焊料时,回流焊的温度为 $260^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$,回流焊温度有增高的趋势。因此,要求固体电解质具有更优的耐热性。

[0009] 非特许文献 1 :H. Wada, Mater. Res. Bul 18(1983)189

[0010] 非特许文献 2 :Ren' t Mercier, solid state Ionics 5(1981)663-666

发明内容

[0011] 本发明正是鉴于上述问题而设计的,其目的在于,提供一种具有高的锂离子传导性,耐热性得到提高的固体电解质,以及具有优良耐热性的锂全固体电池。

[0012] 经过本发明的发明人员锐意研究的结果,发现构成固体电解质的磷元素及硫元素,形成特定的结晶构造,含有规定量的该结晶构造的固体电解质,具有优良的锂离子传导

性及耐热性,从而完成本发明。

[0013] 根据本发明,可以提供以下的固体电解质及全固体锂电池。

[0014] 1. 一种固体电解质,是含有锂 (Li) 元素、磷 (P) 元素及硫 (S) 元素的固体电解质,其中,所述固体电解质的固体 ^{31}P NMR 波谱在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 的位置具有结晶引起的峰值,所述结晶在所述固体电解质中所占的比率 X_c 为 $60\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 。

[0015] 2. 根据 1 所述的固体电解质,其中,通过固体 ^7Li NMR 法测定的室温 (25°C) 的自旋晶格弛豫时间 $T_{1\text{Li}}$ 为 500ms 以下。

[0016] 3. 一种固体电解质的制造方法,是权利要求 1 或 2 所述的固体电解质的制造方法,其中,对含有锂 (Li)、磷 (P) 及硫 (S) 元素的硫化物玻璃在 190°C 以上 220°C 以下的温度进行 3 小时 $\sim$ 240 小时的热处理,或者在高于 220°C 但在 340°C 以下的温度进行 12 分钟 $\sim$ 230 小时的热处理。

[0017] 4. 一种锂二次电池用固体电解质,其特征在于,由上述 1 或 2 所述的固体电解质构成。

[0018] 5. 一种全固体锂电池,其特征在于,使用了 4 所述的锂二次电池用固体电解质。

[0019] 根据本发明,可以提供一种表现出高锂离子传导性的固体电解质。

附图说明

[0020] 图 1 是表示仅在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 的位置上具有峰值的、固体 ^{31}P NMR 波谱的例子。

[0021] 图 2 是表示将图 1 的波谱分离成高斯曲线的波谱的例子。

[0022] 图 3 是表示可以观察到由 Li_3PS_4 的结晶引起的峰值的固体 ^{31}P NMR 波谱的例子。

[0023] 图 4 是表示将图 5 的波谱分离成高斯曲线的波谱的例子。

[0024] 图 5 是表示在 $108.5 \pm 0.6\text{ppm}$ 的峰值和 $104.4 \pm 0.4\text{ppm}$ 上观察到峰值的固体 ^{31}P NMR 波谱的例子。

[0025] 图 6 是表示将图 5 的波谱分离成高斯曲线的波谱的例子。

[0026] 图 7 是表示弛豫时间测定时的脉冲系列的图。

[0027] 图 8 是表示 ^7Li NMR 波谱的例子。

[0028] 图 9 是表示实施例 1 及比较例 5 的固体电解质的固体 ^{31}P NMR 波谱。

具体实施方式

[0029] 本发明的固体电解质,是含有锂 (Li) 元素、磷 (P) 元素及硫 (S) 元素的固体电解质,其满足下述 (1) 及 (2) 的条件。

[0030] (1) 固体电解质的固体 ^{31}P NMR 波谱在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 的位置上具有因结晶引起的峰值。

[0031] (2) 产生 (1) 的峰值的结晶在固体电解质中所占的比率 (X_c) 为 $60\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 。

[0032] 条件 (1) 的两个峰值可以在固体电解质中存在高离子传导性结晶成分的情况下观测到。具体地说,就是由结晶中的 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 和 PS_4^{3-} 引起的峰值。

[0033] 条件 (2) 规定上述结晶在固体电解质中所占的比率 X_c 。

[0034] 在固体电解质中存在规定量以上的高离子传导性的结晶成分,具体地说就是存在 60mol% 以上时,锂离子以高离子传导性的结晶为主移动。因此,与移动固体电解质中的非结晶成分(玻璃部分)或不表现出高离子传导性的结晶晶格(例如: $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$)的情况相比,锂离子传导度提高。优选比率 X_c 为 65mol% ~ 100mol%。

[0035] 上述结晶的比率 X_c 可以通过对原料硫化物玻璃的热处理时间及温度的调整而进行控制。

[0036] 此外,固体 ^{31}P NMR 波谱的测定条件及比率 X_c 的测定方法,在后述的实施例中进行详细说明。

[0037] 在本发明的固体电解质中,优选通过固体 ^7Li NMR 法测得的在室温(25℃)下的自旋晶格弛豫时间 $T_{1\text{Li}}$ 为 500ms 以下。弛豫时间 $T_{1\text{Li}}$ 成为玻璃状态或包含结晶状态和玻璃状态的固体电解质中的分子运动性的指标, $T_{1\text{Li}}$ 短时分子运动性变高。因此,放电时的锂离子容易扩散,离子传导度变高。在本发明中,如上所述,因为含有规定量以上的高离子传导性的结晶成分,因此可以使 $T_{1\text{Li}}$ 为 500ms 以下。优选 $T_{1\text{Li}}$ 为 350ms 以下。另外,下限值为在玻璃状态下的理论值,即 50ms。

[0038] 本发明的固体电解质,例如可以通过在 190℃ 以上 220℃ 以下的温度,对含有锂(Li)、磷(P)及硫(S)的各元素的硫化物玻璃,进行 3 小时 ~ 240 小时的热处理,或者在高于 220℃ 且 340℃ 以下的温度进行 12 分钟 ~ 230 小时的热处理后制成。

[0039] 作为硫化物玻璃的原料例如可以使用 Li_2S 及 P_2S_5 。

[0040] 对 Li_2S 不作特殊的限定,可以使用工业原料性的 Li_2S ,优选为高纯度的 Li_2S 。例如,优选采用通过有机溶剂,在 100℃ 以上的温度,对在非质子性有机溶剂中,使氢氧化锂和硫化氢反应获得的 Li_2S ,进行清洗后精制而成的 Li_2S 。

[0041] 具体地说,优选通过在特开平 7-330312 号公报公开的制造方法制备 Li_2S ,优选通过国际公开 W02005/40039 号所述的方法对该 Li_2S 进行精制。

[0042] 该 Li_2S 的制造方法,可以通过简易的方法制成高纯度的硫化锂,因此可以削减硫化物玻璃的原料成本。另外,上述的精制方法,可以通过简便的处理,去除包含在 Li_2S 中的杂质,即硫氧化物和 N-甲基氨基酪酸锂(以下称为“LMAB”),可以降低成本。

[0043] 此外, Li_2S 中包含的硫氧化物的总量优选为 0.15 质量% 以下,LMAB 优选为 0.1 质量% 以下。

[0044] 对于使用的 P_2S_5 并不作特殊的限定,只要是工业制品且在市场上销售的即可。此外,也可以用相当摩尔比的单体磷(P)及单体硫(S)替代 P_2S_5 。对于使用的单体磷(P)及单体硫(S)并不作特殊的限定,只要是工业制品且在市场上销售的即可。

[0045] 对上述原料的混合比并不做特殊的限定,只要进行适当的调整即可,但优选 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 7 : 3$ (摩尔比) 左右。

[0046] 作为硫化物玻璃的制备方法,例如有熔融急冷法和机械球磨法(以下有时称为“MM 法”)。

[0047] 具体地说,在采用熔融急冷法的情况下,在乳钵中对规定量的 P_2S_5 和 Li_2S 进行混合,制成颗粒状,将其装入到涂有碳层的石英管中进行真空密封。在规定的反应温度下使其反应后,投入到冰中进行急冷,制成硫化物玻璃。

[0048] 此时的反应温度优选为 400℃ ~ 1000℃,更优为 800℃ ~ 900℃。

[0049] 另外,反应时间优选为 0.1 小时~12 小时,更优为 1~12 小时。

[0050] 另外,在采用 MM 法的情况下,在乳钵中对规定量的 P_2S_5 和 Li_2S 进行混合,通过机械球磨法使其发生规定时间的反应,可以制成硫化物玻璃。

[0051] 此外,在 MM 法中优选使用球磨。具体地说,优选使用行星式球磨机。在行星式球磨机中,球磨罐自转旋转的同时,台盘产生公转旋转,因此可以高效低产生非常高的冲击能量。

[0052] 作为 MM 法的条件,例如使用行星式球磨机的情况下,将旋转速度设为数十~数百转/分,进行 0.5 小时~100 小时的处理即可。

[0053] 以上对通过熔融急冷法及 MM 法制备硫化物玻璃的具体例子进行了说明,但温度条件和处理时间等的制造条件,可以对应使用设备等进行适当的调整。

[0054] 其后,在规定的温度下对制备的硫化物玻璃进行热处理,生成本发明的固体电解质。

[0055] 生成固体电解质的热处理温度,优选为 $190^{\circ}C \sim 340^{\circ}C$,更优为 $195^{\circ}C \sim 335^{\circ}C$,特优为 $200^{\circ}C \sim 330^{\circ}C$ 。

[0056] 当热处理温度低于 $190^{\circ}C$ 时,有时会难以制成高离子传导性的结晶,高于 $340^{\circ}C$ 时,有可能产生离子传导性低的结晶。

[0057] 在 $190^{\circ}C$ 以上 $220^{\circ}C$ 以下的温度,优选热处理时间为 3 小时~240 小时,特别优选 4 小时~230 小时。另外,在高于 $220^{\circ}C$ 、 $340^{\circ}C$ 以下的温度,优选热处理时间为 12 分钟~230 小时,更优为 18 分钟~230 小时。

[0058] 热处理时间短于 12 分钟时,有可能难以制成高离子传导性的结晶,比 230 小时长时,有可能产生离子传导性低的结晶。

[0059] 本发明的固体电解质为不燃性或难燃性的无机固体。另外,至少具有 10V 以上的分解电压,再者,在保持锂离子输率为 1 的特性的同时,在室温下可以表现出 $10^{-3}S/cm$ 的极高的锂离子传导性。因此,极其适合作为锂电池的固体电解质用的材料。另外,本发明的固体电解质还具有优良的耐热性。

[0060] 本发明的固体电解质,作为将正极活物质及负极活物质组合的锂二次电池,特别优选用作全固体锂电池。

[0061] 作为全固体锂电池的正极活物质,在硫化物系中,可以使用硫化钛 (TiS_2)、硫化钼 (MoS_2)、硫化铁 (FeS 、 FeS_2)、硫化铜 (CuS) 及硫化镍 (Ni_3S_2) 等。优选使用 TiS_2 。

[0062] 另外,在氧化物系中,可以使用氧化铋 (Bi_2O_3)、铅酸铋 ($Bi_2Pb_2O_5$)、氧化铜 (CuO)、氧化钒 (V_6O_{13})、钴酸锂 ($LiCoO_2$)、镍酸锂 ($LiNiO_2$)、锰酸锂 ($LiMnO_2$) 等。优选使用钴酸锂。

[0063] 此外,除上述物质之外,还可以使用硒化铌 ($NbSe_3$)。

[0064] 作为全固体锂电池的负极活物质,可以使用碳素材料。具体地说,可以例举出人造石墨、石墨碳素纤维、树脂烧成碳素、热分解气相成长碳素、焦炭、中间相碳素微球 (MCMB)、糠醇树脂烧成碳素、聚并苯 (Polyacene)、沥青基碳素纤维、气相成长碳素纤维、天然石墨及难石墨化碳素,优选使用人造石墨。

[0065] 本发明的全固体锂电池,使上述电解质和电极剂接触或混合,即使暴露在高温下也不会产生副反应,而作为电池工作。另外,能量密度高,具有优良的安全性及充放电循环特性、长期稳定性。

[0066] [实施例]

[0067] 通过以下的方法,对在实施例及比较例中制备的固体电解质的固体 ^{31}P NMR 波谱、结晶化度 X_c 及自旋晶格弛豫时间 $T_{1\rho}$ 进行了测定。

[0068] (1) 固体 ^{31}P NMR 波谱

[0069] 装置:日本电子株式会社制 JNM-CMXP302NMR 装置

[0070] 观测核: ^{31}P

[0071] 观测频率:121.339MHz

[0072] 测定温度:室温

[0073] 测定法:MAS 法

[0074] 脉冲系列:单脉冲

[0075] 90° 脉冲幅:4 μs

[0076] 魔角旋转的转数:8600Hz

[0077] FID 测定后,到下次脉冲印加为止的等待时间:100 ~ 2000s

[0078] (设定为最大的自旋晶格弛豫时间的 5 倍以上)

[0079] 累计次数:64 次

[0080] 作为外部标准,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (化学位移 1.33mm) 决定化学位移。

[0081] 为了防止试料填充时的空气中的水分造成的变质,在连续通入干燥氮气的干燥箱中,将试料填充到密封试料管中。

[0082] (2) 结晶化度 X_c

[0083] 关于在 (1) 的条件下对试料进行测定获得的固体 ^{31}P NMR 波谱,采用非线性最小平方方法将在 70 ~ 120ppm 上观测到的共鸣线分离成高斯曲线,由各曲线的面积比算出。以下以获得的波谱为例,对结晶化度 X_c 的计算方法进行具体说明。

[0084] (A) 固体 ^{31}P NMR 波谱仅在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 的位置上具有峰值的情况 (参考图 1)。

[0085] 采用非线性最小平方方法将从该波谱的 70 到 120ppm 上观测到的共鸣线分离成如表 1 所示的 3 根高斯曲线 (参考图 2)。

[0086] [表 1]

[0087]

No.	峰值位置 (ppm)	线宽 (Hz)	归属
1	$86.5 \pm 0.4\text{ppm}$	200 ~ 500	结晶
2	$90.9 \pm 0.4\text{ppm}$	200 ~ 500	结晶
3	$91.0 \pm 0.4\text{ppm}$	1200 ~ 1800	玻璃

[0088] 将峰值 1、2、3 的面积比率分别设为 $I_{86.5}$ 、 $I_{90.9}$ 、 $I_{91.0}$,通过以下的公式算出在 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 上给予峰值的结晶比率 X_c (mol %)。

[0089] $X_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{91.0})$

[0090] (B) 当固体 ^{31}P NMR 波谱,在 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 之外的位置上具有峰

值的情况下,

[0091] 当 $0 < X_c < 30$ 时,在上述的 3 根曲线中,会出现不能完全分离的情况。这是因为玻璃领域的构造不同,需要有对应其的分离。

[0092] 另外,除了在 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 上给予峰值的结晶以外,在 $88.6 \pm 0.3\text{ppm}$ 上也可以观察到由 Li_3PS_4 的结晶引起的峰值(参考图 3)。

[0093] 在以上的情况下,采用表 2 所示的 6 或 7 根(可以观察到由 Li_3PS_4 的结晶引起的峰值的情况下为 7 根,其它情况为 6 根)的高斯曲线,通过非线性最小平方法对在从 70 到 120ppm 上观测到的共鸣线进行分离(图 4)。

[0094] [表 2]

[0095]

No.	峰值位置 (ppm)	线宽 (Hz)	归属
1	86.5 ± 0.4	200 ~ 500	结晶
2	90.9 ± 0.4	200 ~ 500	结晶
3	83.5 ± 0.4	1000 ~ 1300	玻璃
4	91.0 ± 0.4	1200 ~ 1800	玻璃
5	92.2 ± 0.4	1800 ~ 2200	玻璃
6	106.6 ± 0.4	1000 ~ 1700	玻璃
7	88.6 ± 0.3	100 ~ 300	结晶 (Li_3PS_4)

[0096] 将峰值 1 ~ 7 的面积比率分别设为 $I_{86.5}$ 、 $I_{90.9}$ 、 $I_{83.5}$ 、 $I_{91.0}$ 、 $I_{92.2}$ 、 $I_{92.2}$ 、 $I_{106.6}$ 、 $I_{88.6}$,通过以下的公式算出在 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 及 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 上给予峰值的结晶比率 $X_c(\text{mol}\%)$ 。

[0097] $X_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{83.5} + I_{91.0} + I_{92.2} + I_{92.2} + I_{106.6} + I_{88.6})$

[0098] (C) 在 $108.5 \pm 0.6\text{ppm}$ 或 $104.4 \pm 0.4\text{ppm}$ 上可以观察到峰值的情况(参考图 5)

[0099] $X_c > 30$ 的情况下,在 $108.5 \pm 0.6\text{ppm}$ 上可以观察到由 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 的结晶引起的峰值,另外,在 $104.4 \pm 0.4\text{ppm}$ 上可以观察到别的峰值(归属不明)。此时,采用非线性最小平方法将从 70 到 120ppm 的共鸣线分离成如表 3 所示的 5 根高斯曲线(图 6)。

[0100] [表 3]

[0101]

No.	峰值位置 (ppm)	线宽 (Hz)	归属
1	86.5 ± 0.4	200 ~ 500	结晶
2	90.9 ± 0.4	200 ~ 500	结晶
3	91.0 ± 0.4	1200 ~ 1800	玻璃

No.	峰值位置 (ppm)	线宽 (Hz)	归属
4	104.4±0.4	200 ~ 500	不明
5	108.5±0.6	200 ~ 500	结晶 (Li ₄ P ₂ S ₆)

[0102] 将峰值 1 ~ 5 的面积比率分别设为 $I_{86.5}$ 、 $I_{90.9}$ 、 $I_{91.0}$ 、 $I_{104.4}$ 、 $I_{108.5}$ ，通过以下的公式算出在 86.5 ± 0.4 ppm 及 90.9 ± 0.4 ppm 上给予峰值的结晶比率 X_c (mol%)。

[0103] $X_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{91.0} + I_{104.4} + I_{108.5})$

[0104] (⁷Li) 的自旋晶格弛豫时间 T_{1Li}

[0105] 装置：日本电子株式会社制 JNM-CMXP302NMR 装置

[0106] 观测核：⁷Li

[0107] 观测频率：116.489MHz

[0108] 测定温度：室温 (25℃)

[0109] 测定法：饱和回复法 (脉冲系列图 7)

[0110] 90° 脉冲幅：4 μs

[0111] 魔角旋转的转数：6000Hz

[0112] FID 测定后，到下次脉冲印加为止的等待时间：5s

[0113] 累计次数：64 次

[0114] 作为外部标准，采用 LiBr (化学位移 -2.04ppm) 决定化学位移。

[0115] 为了防止试料填充时的空气中的水分造成的变质，在连续通入干燥氮气的干燥箱中，将试料填充到密封试料管中。

[0116] 在上述的测定条件下对 ⁷LiNMR 波谱进行测定时，可以获得在 0-1ppm 的范围内具有峰值的波谱 (参考图 8)。以图 7 的脉冲系列使 τ 变化，进行测定时获得的该峰值强度的变化，采用非线性最小平方法，通过将其优化为以下的公式而决定 T_{1Li} 。

[0117] [公式 1]

[0118] $M(\tau) = M(\infty) (1 - e^{-\tau/T_{1Li}})$

[0119] $M(\tau)$ ： τ 时的峰值强度

[0120] 实施例 1

[0121] 将 0.6508g (0.01417mol) 的高纯度硫化锂 (出光兴产公司制造，纯度：99.9%) 和 1.3492g (0.00607mol) 的五硫化二磷 (Aldrich Corporation 制造) 很好地进行混合，将它们的粉末投入到氧化铝制罐子中，进行完全密封。

[0122] 将该罐子安装在行星式球磨机上，进行了机械球磨。此时，最初的几分钟以对出发原料进行充分混合为目的，在低速旋转 (85rpm) 下进行了球磨。之后，逐渐提高转数，在 370rpm 下进行了 20 小时的机械球磨。

[0123] 通过 X 射线测定对制备的粉末进行了评估，结果可以确认到产生了玻璃化 (硫化物玻璃)。

[0124] 在 300℃ 下对制备的硫化物玻璃进行 2 小时的热处理，通过玻璃陶瓷化制成固体电解质。

[0125] 通过交流阻抗法 (测定频率 100Hz ~ 150MHz) 对该固体电解质的离子传导度进行

了测定,室温下表现为 $4.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0126] 表 4 所示为实施例 1 及在如下所示的实施例、比较例中制备的固体电解质的离子传导度、结晶比率 X_c 、弛豫时间 T_{Li} 以及在 $90.9 \pm 0.4 \text{ppm}$ 及 $86.5 \pm 0.4 \text{ppm}$ 的位置上是否有峰值。

[0127]

表 4

实施例	热处理温度(°C)	热处理时间(h)	离子电导率 (S/cm)	X _c (mol%)	T _{Li} (ms)	有无峰	
						90.9±0.4ppm	86.5±0.4ppm
实施例 1	300	2	4.0×10 ⁻³	78	270	○	○
实施例 2	220	240	2.6×10 ⁻³	66	340	○	○ 5
实施例 3	330	1	5.0×10 ⁻³	85	240	○	○
实施例 4	300	1	2.3×10 ⁻³	75	400	○	○
实施例 5	320	30 分	3.2×10 ⁻³	79	280	○	○
实施例 6	320	1	2.4×10 ⁻³	81	440	○	○
实施例 7	340	18 分	2.7×10 ⁻³	72	260	○	○ 10
比较例 1	-	-	1.0×10 ⁻⁴	0	1400	×	×
比较例 2	200	2	2.0×10 ⁻⁴	10	730	○	○
比较例 3	200	10 分	2.2×10 ⁻⁴	0	1350	×	×
比较例 4	220	10 分	2.1×10 ⁻⁴	0	1380	×	×
比较例 5	300	250	8.7×10 ⁻⁷	0	2000	×	○ 15
比较例 6	25→250	10°C/分	2.1×10 ⁻³	55	340	○	○

X_c: 结晶比率
T_{Li}: 弛豫时间

[0128] 实施例 2
[0129] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 220°C,将热处理时间设为 240 小时以外,其

他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0130] 实施例 3

[0131] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 330°C ,将热处理时间设为 1 小时以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0132] 实施例 4

[0133] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 300°C ,将热处理时间设为 1 小时以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0134] 实施例 5

[0135] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 320°C ,将热处理时间设为 30 分钟以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $3.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0136] 实施例 6

[0137] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 320°C ,将热处理时间设为 1 小时以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.4 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0138] 实施例 7

[0139] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 340°C ,将热处理时间设为 18 分钟以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0140] 比较例 1

[0141] 在比较例 1 中,对没有进行热处理的硫化物玻璃进行了评估。该硫化物玻璃的离子传导度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0142] 比较例 2

[0143] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 200°C ,将热处理时间设为 2 小时以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0144] 比较例 3

[0145] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 200°C ,将热处理时间设为 10 分钟以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.2 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0146] 比较例 4

[0147] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 220°C ,将热处理时间设为 10 分钟以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0148] 比较例 5

[0149] 除了将硫化物玻璃的热处理温度设为 300°C ,将热处理时间设为 250 小时以外,其

他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $8.7 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。

[0150] 比较例 6

[0151] 除了在 $25^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ 之间,将升温速度设为 $10^\circ\text{C} / \text{分}$,进行硫化物玻璃的热处理以外,其他条件与实施例 1 相同,制成固体电解质,对其进行了评估。该固体电解质的离子传导度为 $2.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0152] 工业上的应用可能性

[0153] 本发明的固体电解质,适用作为锂二次电池用固体电解质。

[0154] 另外,全固体锂电池,可以用作便携式信息终端、便携式电子设备、家用小型储电装置、以电机为动力的两轮摩托车、电动汽车、混合动力电动汽车等使用的高性能锂二次电池。

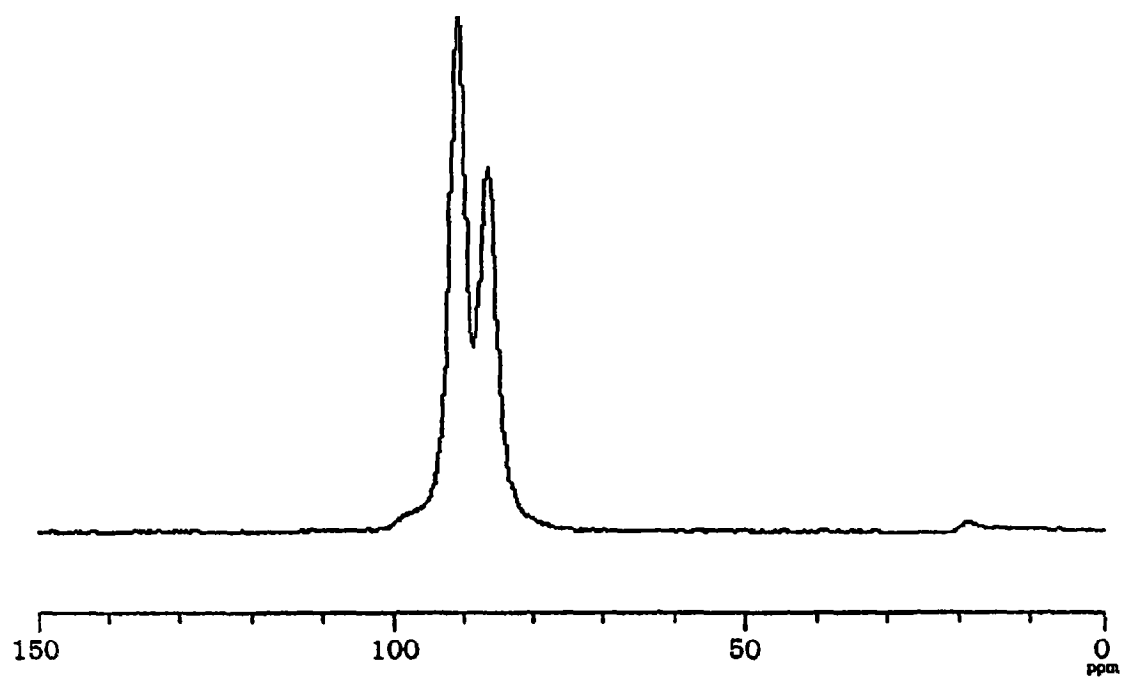


图 1

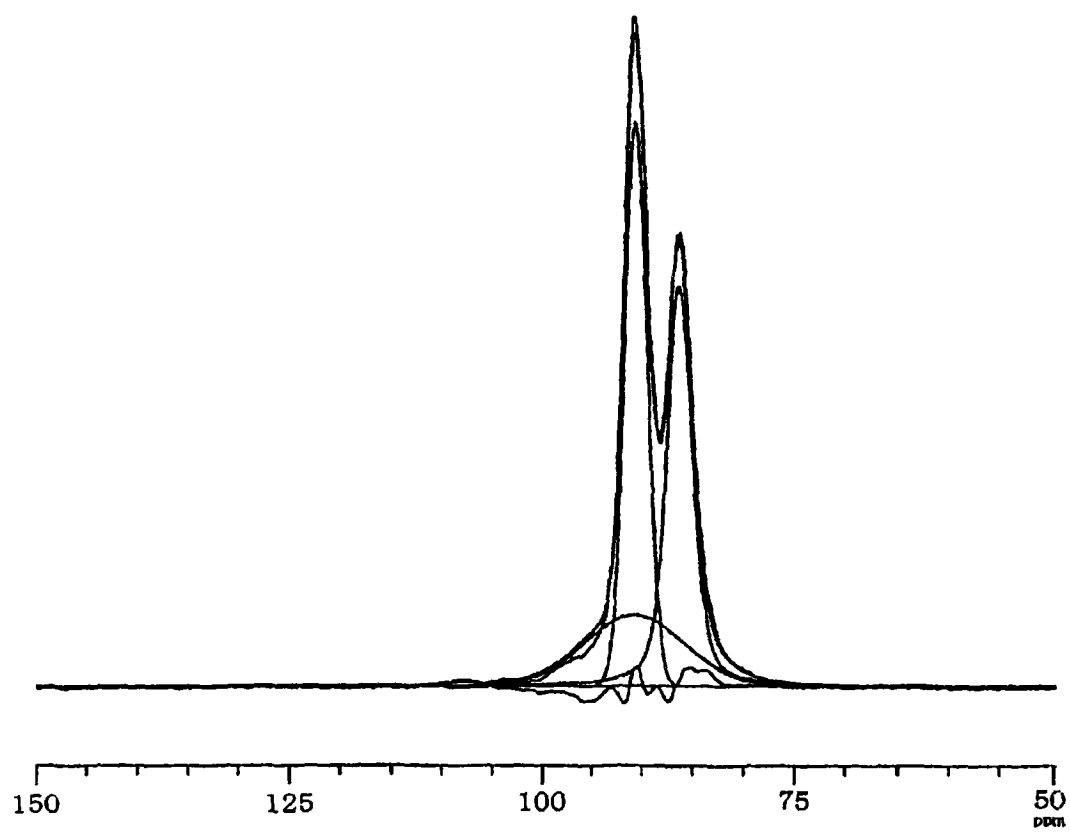


图 2

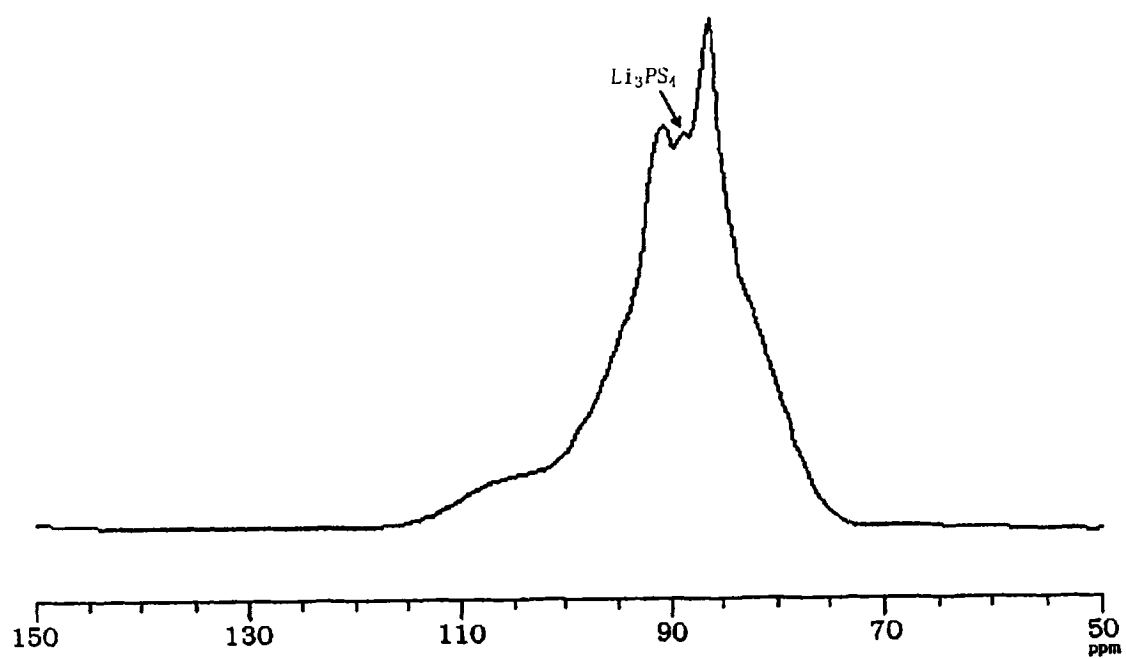


图 3

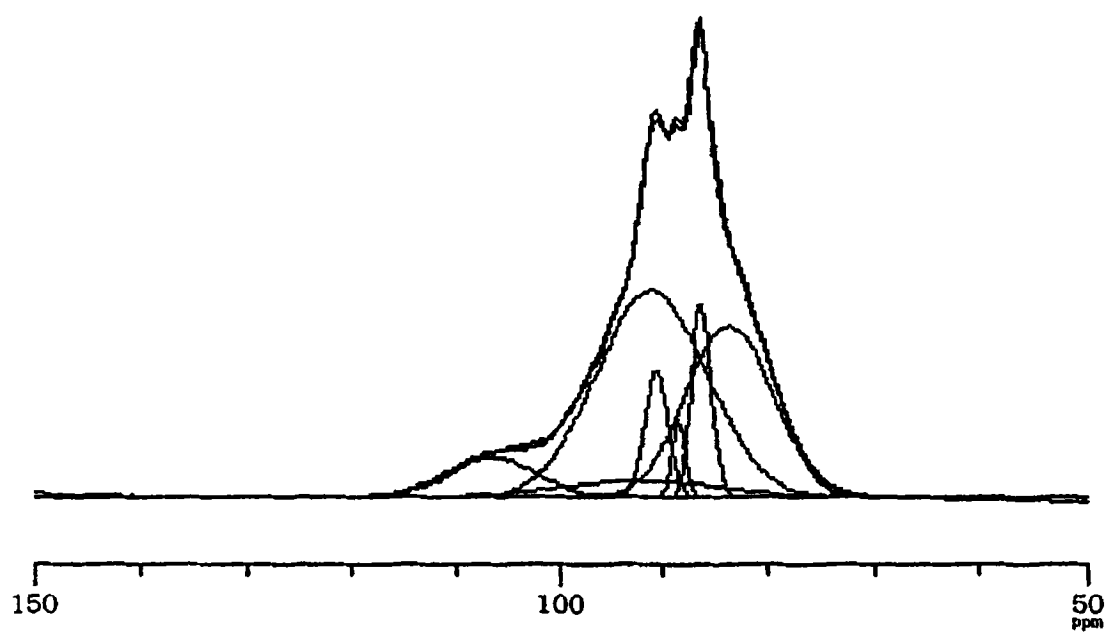


图 4

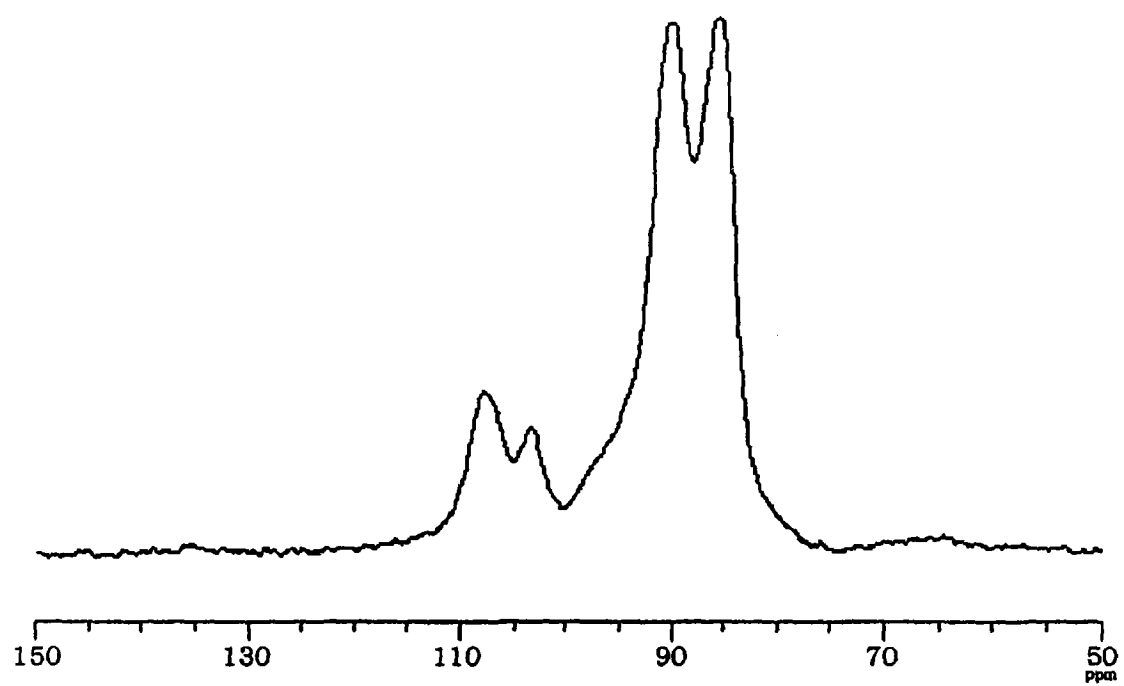


图 5

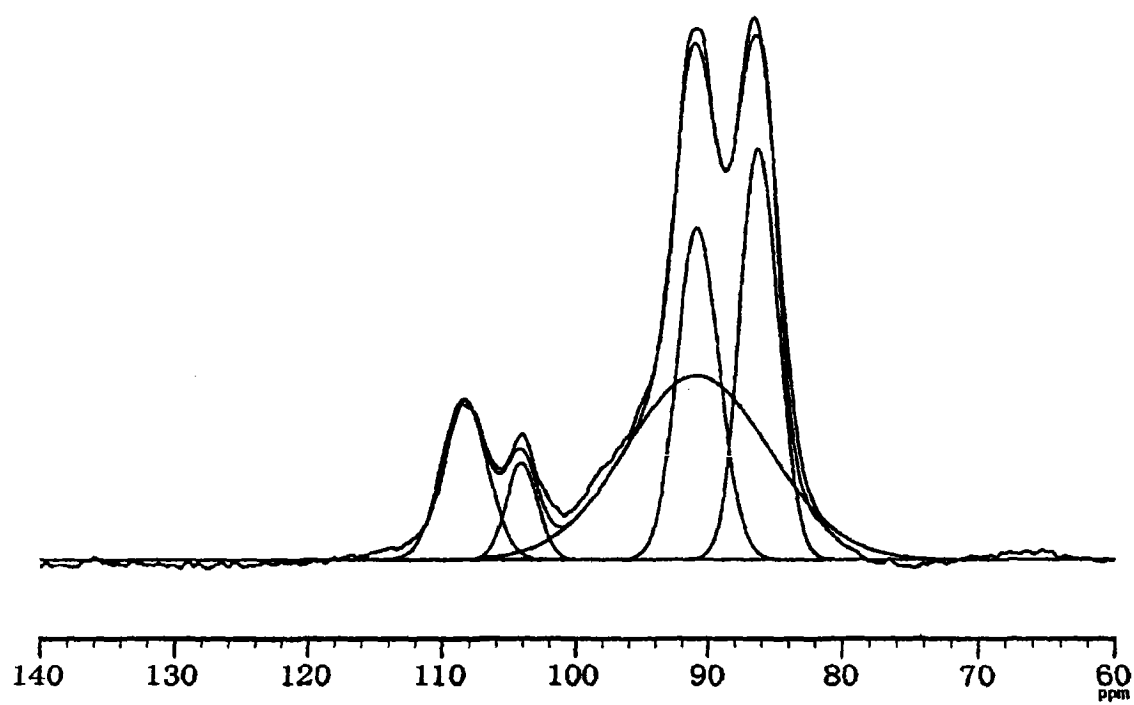


图 6

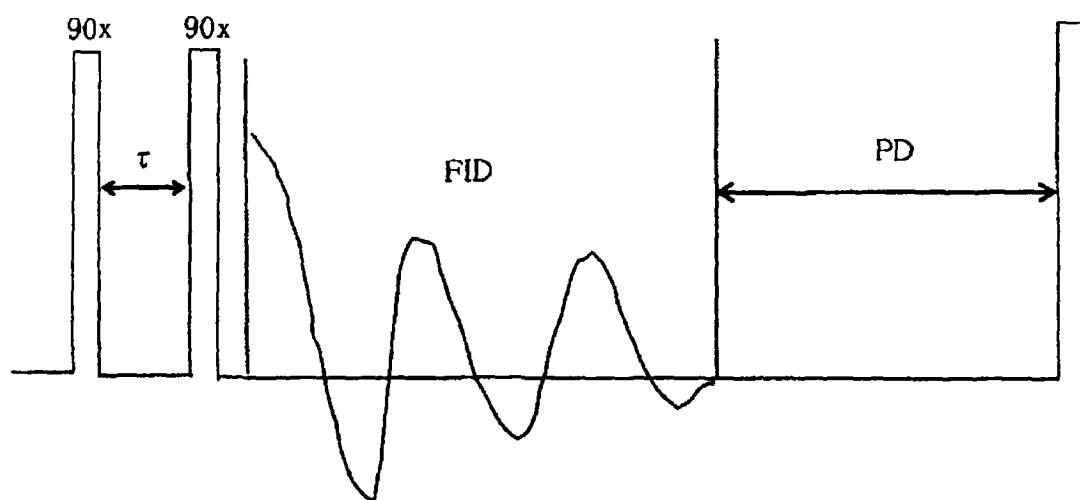


图 7

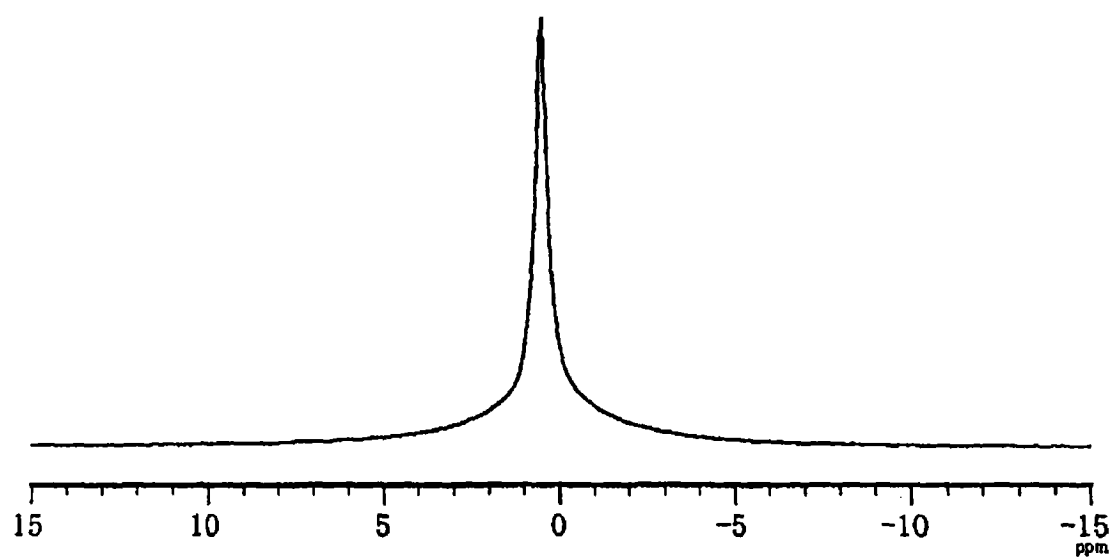


图 8

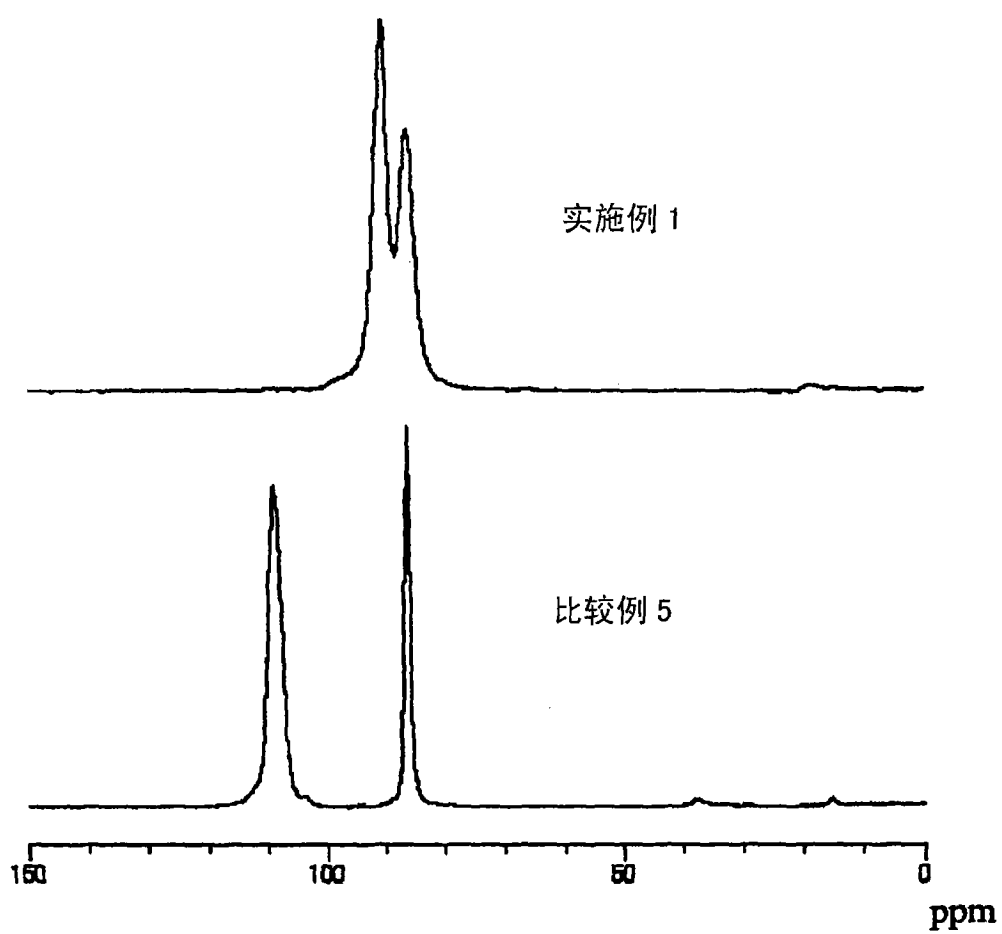


图 9