



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116888686 A

(43) 申请公布日 2023.10.13

(21) 申请号 202180093872.5

(22) 申请日 2021.12.03

(30) 优先权数据

2021-033001 2021.03.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/044438 2021.12.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/185638 JA 2022.09.09

(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 宫武和史 西尾勇祐 久保敬

浅野哲也 酒井章裕

(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)

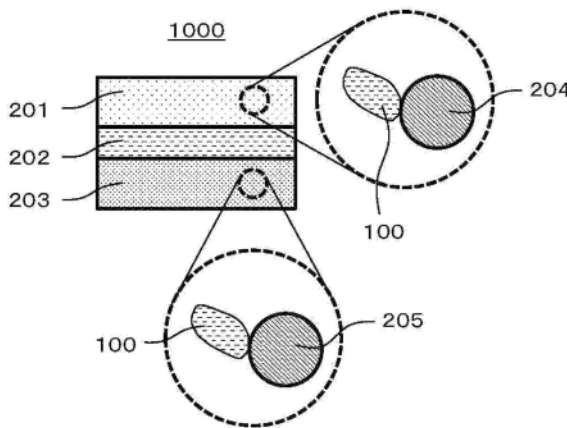
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

(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包含Li、Zr、Y、Cl及O,整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比为超过0且0.80以下,所述固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比大于整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比。本公开的电池(1000)具备正极(201)、负极(203)和设在正极(201)与负极(203)之间的电解质层(202)。选自正极(201)、负极(203)及电解质层(202)中的至少一种含有本公开的固体电解质材料。



1. 一种固体电解质材料,其是包含Li、Zr、Y、Cl及O的固体电解质材料,其中,整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比为超过0且0.80以下,所述固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比大于整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质材料,其中,整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比为超过0且0.28以下。
3. 根据权利要求2所述的固体电解质材料,其中,整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比为0.12以上且0.28以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解质材料,其中,进一步包含选自Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Al、Sc、Ga、Bi、La、Sm、Hf、Ta及Nb中的至少1种。
5. 根据权利要求1~4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的表面区域中的O相对于Y的摩尔比比整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比大10倍以上。
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,在通过使用Cu-K $\alpha$ 的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图谱中,分别在15.5°以上且15.7°以下、16.6°以上且16.8°以下、17.4°以上且17.6°以下、20.1°以上且20.3°以下、22.2°以上且22.4°以下、31.4°以上且31.6°以下及48.9°以上且49.1°以下的衍射角 $2\theta$ 的范围存在峰。
7. 根据权利要求6所述的固体电解质材料,其中,在所述X射线衍射图谱中,进一步在47.0°以上且47.2°以下的衍射角 $2\theta$ 的范围存在峰。
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, Li相对于Y的摩尔比为4.4以上且5.5以下, Zr相对于Y的摩尔比为0.8以上且1.1以下,且 Cl相对于Y的摩尔比为8.6以上且12.3以下。
9. 一种电池,其中,具备:  
正极、  
负极、和  
设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1~8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中公开了使用硫化物固体电解质的全固体电池。专利文献2中公开了用 $\text{Li}_{6-3z}\text{Y}_z\text{X}_6$  (满足 $0 < z < 2$ , 且X为Cl或Br)表示的固体电解质材料。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2011-129312号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2018/025582号

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本公开的目的在于提供有用性高的新型固体电解质材料。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本公开的固体电解质材料含有Li、Zr、Y、Cl及O, 整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比为超过0且0.80以下, 所述固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比大于整个所述固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比。

[0011] 发明效果

[0012] 本公开提供有用性高的新型固体电解质材料。

### 附图说明

[0013] 图1是表示第2实施方式的电池1000的概略构成的剖视图。

[0014] 图2是表示实施例1~2及参考例1~2的固体电解质材料的X射线衍射图谱的曲线图。

[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而得到的Cole-Cole图的曲线图。

[0017] 图5是表示实施例1及参考例2的电池的初期放电特性的曲线图。

[0018] 图6是表示实施例1~2及参考例1~2的固体电解质材料的热分析的结果的曲线图。

### 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。

[0020] (第1实施方式)

[0021] 第1实施方式的固体电解质材料包含Li、Zr、Y、Cl及O, 整个固体电解质材料中的O

相对于Y的摩尔比为超过0且0.80以下,固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比大于整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比。

[0022] 这里,所谓第1实施方式的固体电解质材料的表面区域,意味着从固体电解质材料的表面朝内部方向到深度大约5nm的区域。

[0023] 第1实施方式的固体电解质材料是有用性高的新型固体电解质材料。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及耐热性,例如具有较高的锂离子传导率及较高的耐热性。这里,所谓较高的锂离子传导率例如为 $3 \times 10^{-4}$ 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 $3 \times 10^{-4}$ S/cm以上的离子传导率。所谓“第1实施方式的固体电解质材料具有较高的耐热性”,意味着第1实施方式的固体电解质材料例如具有较高的熔点。这里,所谓较高的熔点例如为478°C以上。当固体电解质材料为多相材料时,所谓固体电解质材料的熔点,意味着该固体电解质材料所具有的熔点中的最高的温度。

[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异的全固体电池。全固体电池可以是一次电池,或者也可以是二次电池。

[0025] 优选第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,意味着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。在此种情况下,作为杂质混入固体电解质材料中的硫例如为1摩尔%以下。从安全性的观点出发,优选第1实施方式的固体电解质材料中不含硫。不含硫的固体电解质材料由于即使曝露于大气中也不会发生硫化氢,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。

[0026] 第1实施方式的固体电解质材料也可以实质上由Li、Zr、Y、Cl及O构成。所谓“第1实施方式的固体电解质材料实质上由Li、Zr、Y、Cl及O构成”,意味着在第1实施方式的固体电解质材料中,Li、Zr、Y、Cl及O的物质的量的合计与构成固体电解质材料的全部元素的物质的量的合计之比(即摩尔分数)为90%以上。作为一个例子,该比也可以为95%以上。第1实施方式的固体电解质材料也可以只由Li、Zr、Y、Cl及O构成。

[0027] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第1实施方式的整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比也可以为超过0且0.60以下。

[0028] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第1实施方式的整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比也可以为超过0且0.40以下。

[0029] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第1实施方式的整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比也可以为超过0且0.30以下。

[0030] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第1实施方式的整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比也可以为超过0且0.28以下,也可以为0.12以上且0.28以下。

[0031] 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进一步包含选自Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Al、Sc、Ga、Bi、La、Sm、Hf、Ta及Nb中的至少1种。

[0032] 第1实施方式的固体电解质材料的X射线衍射图谱可使用Cu-K $\alpha$ 来取得。在所得到的X射线衍射图谱中,也可以分别在 $15.5^\circ$ 以上且 $15.7^\circ$ 以下、 $16.6^\circ$ 以上且 $16.8^\circ$ 以下、 $17.4^\circ$ 以上且 $17.6^\circ$ 以下、 $20.1^\circ$ 以上且 $20.3^\circ$ 以下、 $22.2^\circ$ 以上且 $22.4^\circ$ 以下、 $31.4^\circ$ 以上且 $31.6^\circ$ 以下及 $48.9^\circ$ 以上且 $49.1^\circ$ 以下的衍射角 $2\theta$ 的范围存在衍射峰。这样的固体电解质材料具有较高的锂离子传导率。

[0033] X射线衍射图谱中的衍射峰也简称为“峰”。

[0034] 第1实施方式的固体电解质材料的X射线衍射图谱可使用Cu-K $\alpha$ 射线(波长1.5405Å及1.5444Å,即波长0.15405nm及0.15444nm),通过基于 $\theta$ -2 $\theta$ 法的X射线衍射测定来取得。

[0035] 所谓峰的角度,是表示SN比的值为3以上、且半峰宽为10°以下的山状部分的最大强度的角度。所谓半峰宽,是指将峰的最大强度设为 $I_{MAX}$ 时,用强度成为 $I_{MAX}$ 的一半的值的两个衍射角之差表示的宽度。SN比是信号S与背景噪声N之比。

[0036] 在通过使用Cu-K $\alpha$ 的X射线衍射测定而得到的第1实施方式的固体电解质材料X射线衍射图谱中,也可以在47.0°以上且47.2°以下的衍射角2 $\theta$ 的范围进一步存在衍射峰。

[0037] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比也可以比整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比大10倍以上。

[0038] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,Zr相对于Y的摩尔比也可以为0.8以上且1.1以下。

[0039] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,Li相对于Y的摩尔比也可以为4.4以上且5.5以下。

[0040] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,C1相对于Y的摩尔比也可以为8.6以上且12.3以下。

[0041] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,也可以是Li相对于Y的摩尔比为4.4以上且5.5以下,Zr相对于Y的摩尔比为0.8以上且1.1以下,且C1相对于Y的摩尔比为8.6以上且12.3以下。

[0042] Li相对于Y的摩尔比可通过数学式:(Li的质量)/(Y的质量)来算出。Zr相对于Y的摩尔比可通过数学式:(Zr的质量)/(Y的质量)来算出。C1相对于Y的摩尔比可通过数学式:(C1的质量)/(Y的质量)来算出。以下,有时将Li相对于Y的摩尔比表述为“摩尔比x”。有时将Zr相对于Y的摩尔比表述为“摩尔比y”。有时将C1相对于Y的摩尔比表述为“摩尔比z”。

[0043] 为了进一步提高固体电解质材料的离子传导率,也可以是摩尔比x为4.96以上且4.99以下,摩尔比y为0.90以上且0.94以下,且摩尔比z为9.52以上且11.16以下。

[0044] 第1实施方式的固体电解质材料的形状没有限定。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能以具有粒料(pellet)或板的形状的方式来形成。

[0045] 例如,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,第1实施方式的固体电解质材料也可以具有0.1 $\mu$ m以上且100 $\mu$ 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例如活性物质可良好地分散。粒子的中值粒径意味着体积基准的粒度分布中的相当于体积累积50%的粒径(d50)。体积基准的粒度分布可通过激光衍射测定装置或图像分析装置来测定。

[0046] 为了提高第1实施方式的固体电解质材料的离子传导性,且使第1实施方式的固体电解质材料及活性物质良好地分散,中值粒径也可以为0.5 $\mu$ m以上且10 $\mu$ m以下。

[0047] 为了使第1实施方式的固体电解质材料及活性物质更良好分散,第1实施方式的固体电解质材料也可以具有比活性物质小的中值粒径。

[0048] <固体电解质材料的制造方法>

[0049] 第1实施方式的固体电解质材料可用下述方法制造。

[0050] 首先,以具有目标组成的方式准备卤化物的原料粉,并进行混合。

[0051] 作为一个例子,当合成由Li、Zr、Y、Cl及O构成的固体电解质材料时,混合 $YCl_3$ 原料粉、LiCl原料粉及 $ZrCl_4$ 原料粉。在调整了氧浓度及水分浓度的不活泼气体气氛(例如具有 $-60^\circ\text{C}$ 以下的露点的氩气氛)中对所得到的混合粉进行烧成。烧成温度例如也可以在 $200^\circ\text{C}$ 以上且 $650^\circ\text{C}$ 以下的范围内。

[0052] 在将所得到的反应物在具有较高露点的气氛(例如具有 $-30^\circ\text{C}$ 的露点的氩气氛)中静置后,在熔点以下的温度(例如 $400^\circ\text{C}$ )下进行烧成。

[0053] 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。通过选择原料粉、气氛中的氧浓度、气氛中的水分浓度及反应时间,来决定固体电解质材料中的氧量。这样一来,可得到所期望的固体电解质材料。

[0054] 可以认为第1实施方式的固体电解质材料中所含的氧是从上述的具有较高露点的气氛中带进的。

[0055] 固体电解质材料的组成例如可通过电感耦合等离子发射光谱分析法、离子色谱法或非分散型红外线吸收法来确定。例如,Li、Zr及Y的组成可通过电感耦合等离子发射光谱分析法来确定,Cl的组成可通过离子色谱法来确定,O可通过非分散型红外线吸收法来测定。

[0056] (第2实施方式)

[0057] 以下,对第2实施方式进行说明。对于在第1实施方式中已说明过的事项可适当省略。

[0058] 在第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。

[0059] 第2实施方式的电池具备正极、负极及电解质层。电解质层设在正极与负极之间。选自正极、电解质层及负极中的至少一种含有第1实施方式的固体电解质材料。

[0060] 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。

[0061] 图1是表示第2实施方式的电池1000的概略构成的剖视图。

[0062] 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。

[0063] 正极201含有正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100。

[0064] 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。

[0065] 负极203含有负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100。

[0066] 固体电解质粒子100是含有第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、或者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。这里,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,意味着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。

[0067] 正极201含有可嵌入及脱嵌金属离子(例如锂离子)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)。

[0068] 正极活性物质的例子为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 $\text{LiCoO}_2$ 。

[0069] 在正极201中, 为了使正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100良好地分散, 正极活性物质粒子204也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径。通过该良好的分散而使电池1000的充放电特性提高。为了在正极活性物质粒子204内使锂迅速扩散, 正极活性物质粒子204也可以具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。由于锂的迅速扩散, 因而电池1000能以高输出功率工作。如上所述, 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。

[0070] 在正极201中, 为了使正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100良好地分散, 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。

[0071] 为了提高电池1000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。

[0072] 为了提高电池1000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。

[0073] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料也可以是第1实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以是固体电解质层。

[0074] 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。或者, 也可以只由与第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。

[0075] 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 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$  或 $\text{LiI}$ 。这里,  $\text{X}'$  为选自 $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ 及 $\text{I}$ 中的至少1种。

[0076] 本公开中, 化学式中的记载“(A、B、C)”意味着“选自A、B及C中的至少1种”。例如, “(Al、Ga、In)”与“选自Al、Ga及In中的至少1种”同义。

[0077] 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。

[0078] 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。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。由第1固体电解质材料构成的层及由第2固体电解质材料构成的层也可以沿着电池1000的层叠方向层叠。

[0079] 为了抑制正极201及负极203间的短路、且提高电池的输出功率, 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。

[0080] 负极203含有可嵌入及脱嵌金属离子(例如锂离子)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)。

[0081] 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。

[0082] 在负极203中, 为了使负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100良好地分散, 负

极活性物质粒子205也可以具有0.1 $\mu\text{m}$ 以上的中值粒径。通过该良好的分散而使电池的充放电特性提高。为了在负极活性物质粒子205内使锂迅速扩散,负极活性物质粒子205也可以具有100 $\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。由于锂的迅速扩散,因而电池能以高输出功率工作。如上所述,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。

[0083] 在负极203中,为了使负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100良好地分散,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。

[0084] 为了提高电池1000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。

[0085] 为了提高电池1000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。

[0086] 为了提高离子传导性、化学稳定性及电化学稳定性,选自正极201、电解质层202及负极203中的至少一种也可以含有第2固体电解质材料。

[0087] 第2固体电解质材料也可以是卤化物固体电解质。

[0088] 卤化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}'_6$ 或 $\text{LiI}$ 。这里, $\text{X}'$ 为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。

[0089] 第2固体电解质材料也可以是硫化物固体电解质。

[0090] 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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0091] 第2固体电解质材料也可以是氧化物固体电解质。

[0092] 氧化物固体电解质的例子为:

[0093] (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、

[0094] (ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿型固体电解质、

[0095] (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、

[0096] (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) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 或其元素置换体。

[0097] 第2固体电解质材料也可以是有机聚合物固体电解质。

[0098] 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。

[0099] 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其中的1种锂盐。或者,也可以使用选自其中的两种以上的锂盐的混合物。

[0100] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少一种也可以以容易授受锂离子、提高电池1000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。

[0101] 非水电解液含有非水溶剂及溶解于该非水溶剂中的锂盐。

[0102] 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。

[0103] 也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。

[0104] 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其中的1种锂盐。或者,也可以使用选自其中的两种以上的锂盐的混合物。

[0105] 锂盐的浓度例如在0.5mol/升以上且2mol/升以下的范围。

[0106] 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。

[0107] 离子液体中所含的阳离子的例子为:

[0108] (i) 四烷基铵或四烷基磷那样的脂肪族链状季盐类、

[0109] (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那样的脂肪族环状铵、或

[0110] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0111] 离子液体中所含的阴离子的例子为 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 或 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。

[0112] 离子液体也可以含有锂盐。

[0113] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少一种也可以以提高粒子彼此的密合性为目的而含有粘结剂。

[0114] 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,还可以使用共聚物。这样的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。也可以使用选自它们中的两种以上的混合物作为粘结剂。

[0115] 选自正极201及负极203中的至少一种为了提高电子传导性,也可以含有导电助剂。

[0116] 导电助剂的例子为:

[0117] (i) 天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

[0118] (ii) 乙炔黑或科琴碳黑那样的炭黑类、

[0119] (iii) 碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、

[0120] (iv) 氟化碳、

[0121] (v) 铝那样的金属粉末类、

[0122] (vi) 氧化锌或钛酸钾那样的导电性晶须类、

[0123] (vii) 氧化钛那样的导电性金属氧化物、或

[0124] (viii) 聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩那样的导电性高分子化合物。从低成本化的观点出发,也可以使用上述(i)或(ii)。

[0125] 第2实施方式的电池的形状的的例子为硬币型、圆筒型、方型、片材型、钮扣型、扁平型或层叠型。

[0126] 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。

[0127] 实施例

[0128] 以下,参照实施例及参考例对本公开更详细地进行说明。

[0129] <实施例1>

[0130] [固体电解质材料的制作]

[0131] 在具有 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下的露点及0.1体积%以下的氧浓度的氩气氛(以下称为“干燥氩气氛”)中,作为原料粉准备 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 及 $\text{LiCl}$ ,以便达到 $\text{YCl}_3:\text{ZrCl}_4:\text{LiCl}=1:1:5$ 左右的摩尔比。将这些原料粉在研钵中粉碎并混合。在将所得到的混合物于干燥氩气氛中,在SUS制的密封容器中,用 $550^{\circ}\text{C}$ 烧成2小时后,在研钵中进行粉碎。将所得到的反应物在具有 $-30^{\circ}\text{C}$ 的露点及20.9体积%以下的氧浓度的气氛中静置大约10分钟。接着,在干燥氩气氛中,在SUS制的密封容器中,用 $400^{\circ}\text{C}$ 烧成1小时后,在研钵中进行粉碎。这样一来,便得到实施例1的固体电解质材料。

[0132] [固体电解质材料的组成分析]

[0133] 对实施例1的固体电解质材料的每单位重量的Li及Y的含量,使用高频电感耦合等离子体发射光谱分析装置(Thermo Fisher Scientific制造的iCAP7400),通过高频电感耦合等离子体发射光谱分析法进行了测定。对实施例1的固体电解质材料的Cl的含量,使用离子色谱装置(Dionex制造的ICS-2000),通过离子色谱法进行了测定。基于从这些测定结果得到的Li、Zr、Y及Cl的含量,算出了Li:Zr:Y:Cl摩尔比。其结果是,实施例1的固体电解质材料具有4.96:0.94:1.0:11.16的Li:Zr:Y:Cl的摩尔比。

[0134] 使用氧-氮-氢分析装置(堀场制作所制造的EMGA-930),通过非分散型红外线吸收法测定了实施例1的O相对于固体电解质材料总质量的质量。其结果是,实施例1的O相对于固体电解质材料总质量的质量为0.10%。以此为基础,算出了O相对于Y的摩尔比。其结果是,实施例1的固体电解质材料的O相对于Y的摩尔比为0.12。

[0135] 对实施例1的固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比,使用扫描X射线光电子能谱分析装置(Ulvac-Phi制造的PHI Quantera SXM),通过X射线光电子能谱法进行了测定。作为X射线源使用Al射线。其结果是,实施例1的固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比为4.64。本公开中的表面区域,意味着这样测定的区域。第1实施方式的固体电解质材料的表面区域从该固体电解质材料的表面朝内部方向为5nm左右。

[0136] 在组成分析中,将相对于Y低于0.01%的摩尔分数的元素看作为杂质。

[0137] [熔点的测定]

[0138] 在熔点的测定中,使用热分析装置(T.A. インストルメント 制造的Q1000)。在氮气气氛中,称取实施例1的固体电解质材料(大约5mg),以 $10\text{K}/\text{min}$ 的升温速度从常温加热到 $550^{\circ}\text{C}$ 。观测此时的吸热峰。以所得到的数据为基础,以横轴作为温度,以纵轴作为发热量,制成二维曲线。用直线连结固体电解质材料没有发热也没有吸热的曲线上的两点,以此作为基

线。接着,将吸热峰的拐点上的切线和基线的交点作为熔点。其结果是,实施例1的固体电解质材料的熔点为480.4℃。图6是表示实施例1的固体电解质材料的热分析结果的曲线图。

[0139] [X射线衍射]

[0140] 在具有-45℃以下的露点的干燥环境中,使用X射线衍射装置(RIGAKU公司制造的MiniFlex600),测定了实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图谱。作为X射线源,使用Cu-K $\alpha$ 射线(波长1.5405Å及1.5444Å)。

[0141] X射线衍射测定的结果表明,在实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图谱中,在15.62°、16.69°、17.52°、20.21°、22.30°、31.50°、35.74°、47.05°及49.05°存在峰。图2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。

[0142] [离子传导率的评价]

[0143] 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。

[0144] 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都由电子传导性的不锈钢形成。

[0145] 使用图3所示的加压成形模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。

[0146] 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的固体电解质材料的粉末101外加300MPa的压力。

[0147] 保持施加压力的状态不变,经由冲头上部301及冲头下部303,使用恒电位仪(Princeton Applied Research制造的Versa STAT4),通过电化学阻抗测定法,在室温下测定了实施例1的固体电解质材料的阻抗。虽未图示,但工作电极及电位测定用端子连接在冲头上部301上,对电极及参比电极连接在冲头下部303上。

[0148] 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图的曲线图。

[0149] 图4中,将复数阻抗的位相的绝对值最小的测定点下的阻抗的实数值看作为实施例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4中示出的箭头R<sub>SE</sub>。使用该电阻值,基于以下的数学式(1),算出了离子传导率。

$$[0150] \quad \sigma = (R_{SE} \times S/t)^{-1} \quad (1)$$

[0151] 这里, $\sigma$ 是离子传导率。S是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<sub>SE</sub>是阻抗测定中的固体电解质材料的电阻值。t是外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)。

[0152] 在25℃所测定的实施例1的固体电解质材料的离子传导率为 $1.1 \times 10^{-3}$ S/cm。

[0153] [电池的制作]

[0154] 在干燥氩气氛中,准备实施例1的固体电解质材料及作为活性物质的LiCoO<sub>2</sub>,以便达到70:30的体积比率。在玛瑙研钵中将这些材料混合。这样一来,便得到混合物。

[0155] 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(100mg)、上述的混合物(10.0mg)及铝粉末(14.7mg),从而得到层叠体。对层叠体外加300MPa的压力,形成正极及固体电解质层。固体电解质层具有500 $\mu$ m的厚度。

[0156] 接着,在固体电解质层上层叠金属In箔。固体电解质层被夹在金属In箔与正极之间。金属In箔具有200 $\mu\text{m}$ 的厚度。接着,对金属In箔外加80MPa的压力,从而形成负极。

[0157] 将由不锈钢形成的集电体安装在正极及负极上,接着,将集电引线安装在该集电体上。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的电池。

[0158] [充放电试验]

[0159] 将实施例1的电池配置在25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中。以85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,将实施例1的电池充电至达到3.7V的电压。该电流密度相当于0.05C速率。接着,以相同的85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,将实施例1的电池放电至达到1.9V的电压。

[0160] 充放电试验的结果表明,实施例1的电池具有559 $\mu\text{Ah}$ 的初期放电容量。

[0161] 图5是表示实施例1的电池的初期放电特性的曲线图。

[0162] <实施例2>

[0163] 在具有-30 $^{\circ}\text{C}$ 的露点及20.9体积%以下的氧浓度的气氛中,将使反应物静置的时间不是设定为大约10分钟而是设定为45分钟,除此以外,与实施例1同样地得到了实施例2的固体电解质材料。

[0164] 与实施例1同样,测定了实施例2的固体电解质材料的元素比(摩尔比)、熔点、X射线衍射及离子传导率。表1及表2中示出了测定结果。图2是表示实施例2的固体电解质材料的X射线衍射图谱的曲线图。图6是表示实施例2的固体电解质材料的热分析的结果的曲线图。

[0165] 实施例2的O相对于固体电解质材料总质量的质量为0.44%。

[0166] 使用实施例2的固体电解质材料,与实施例1同样地得到了实施例2的电池。

[0167] 使用实施例2的电池,与实施例1同样地实施了充放电试验。实施例2的电池与实施例1的电池同样,可良好地进行充电及放电。

[0168] <参考例1>

[0169] 在干燥氩气氛中,作为原料粉准备 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 及 $\text{LiCl}$ ,以便达到 $\text{YCl}_3:\text{ZrCl}_4:\text{LiCl}=1:1:5$ 左右的摩尔比。将这些原料粉在研钵中粉碎并混合。将所得到的混合物于干燥氩气氛中,在SUS制的密封容器中,用550 $^{\circ}\text{C}$ 烧成2小时,然后在研钵中粉碎。这样一来,便得到了参考例1的固体电解质材料。

[0170] <参考例2>

[0171] 在具有-30 $^{\circ}\text{C}$ 的露点及20.9体积%以下的氧浓度的气氛中,将使反应物静置的时间不是设定为大约10分钟而是设定为540分钟,除此以外,与实施例1同样地得到了参考例2的固体电解质材料。

[0172] 与实施例1同样,测定了参考例1及2的固体电解质材料的元素比(摩尔比)、熔点、X射线衍射及离子传导率。表1及表2中示出了测定结果。图2是表示参考例1及2的固体电解质材料的X射线衍射图谱的曲线图。图6是表示参考例1及2的固体电解质材料的热分析的结果的曲线图。再者,参考例2的固体电解质材料的熔点不能测定。

[0173] 参考例1及2的O相对于固体电解质材料总质量的质量分别为0.02%及8.93%。

[0174] 使用参考例2的固体电解质材料,与实施例1同样地得到了参考例2的电池。

[0175] 使用参考例2的电池,与实施例1同样地实施了充放电试验。参考例2的固体电解质

材料的初期放电容量为1mAh以下。也就是说,参考例2的电池既不能充电也不能放电。图5是表示参考例2的电池的初期放电特性的曲线图。

[0176] 表1

	元素比(摩尔比)					表面区域的 摩尔比 O/Y	熔点 (°C)	离子传导率 (S/cm)
	Li	Zr	Y	Cl	O			
[0177] 实施例 1	4.96	0.94	1.00	11.16	0.12	4.64	480.4	$1.1 \times 10^{-3}$
实施例 2	4.99	0.90	1.00	9.52	0.28	7.13	485.3	$3.6 \times 10^{-4}$
参考例 1	5.00	0.94	1.00	11.34	0.01	0.01	477.1	$1.2 \times 10^{-3}$
参考例 2	5.15	0.94	1.00	6.83	2.86	2.88	-	$3.7 \times 10^{-8}$

[0178] 表2

	X 射线衍射峰位置[°]									
[0179] 实施例 1	15.62	16.69	17.52	20.21	22.30	31.50	35.74	-	47.05	49.05
实施例 2	15.60	16.70	17.55	20.18	22.32	31.45	-	40.97	-	48.99
参考例 1	15.66	16.73	17.57	20.21	22.36	31.47	35.75	-	47.09	49.00
参考例 2	-	-	-	-	-	30.14	34.97	-	-	50.20

## [0180] &lt;考察&gt;

[0181] 由表1表明:实施例1及2的固体电解质材料在室温附近,具有 $3 \times 10^{-4}$ S/cm以上的较高的离子传导性。实施例1及2的固体电解质材料具有比参考例1的固体电解质材料高的熔点。也就是说,实施例1及2的固体电解质材料具有比参考例1的固体电解质材料高的耐热性。O相对于Y的摩尔比越大,则熔点越高。另一方面,如果O相对于Y的摩尔比增大,则固体电解质材料的离子传导率大幅度降低。

[0182] 在实施例1及2的固体电解质材料中,固体电解质材料的表面区域中的O相对于Y的摩尔比比整个固体电解质材料中的O相对于Y的摩尔比大10倍以上。

[0183] 实施例1及2的电池可在25°C进行充电及放电。

[0184] 实施例1及2的固体电解质材料因不含硫而未发生硫化氢。

[0185] 如上所述,本公开的固体电解质材料适合提供具有实用的锂离子传导率、且可良好地进行充电及放电的电池。

[0186] 产业上的可利用性

[0187] 本公开的固体电解质材料例如可用于全固体锂离子二次电池。

[0188] 符号说明:

[0189] 100 固体电解质粒子

[0190] 101 固体电解质材料的粉末

[0191] 201 正极

[0192] 202 电解质层

[0193] 203 负极

[0194] 204 正极活性物质粒子

[0195] 205 负极活性物质粒子

- [0196] 300 加压成形模
- [0197] 301 框模
- [0198] 302 冲头下部
- [0199] 303 冲头上部
- [0200] 1000 电池

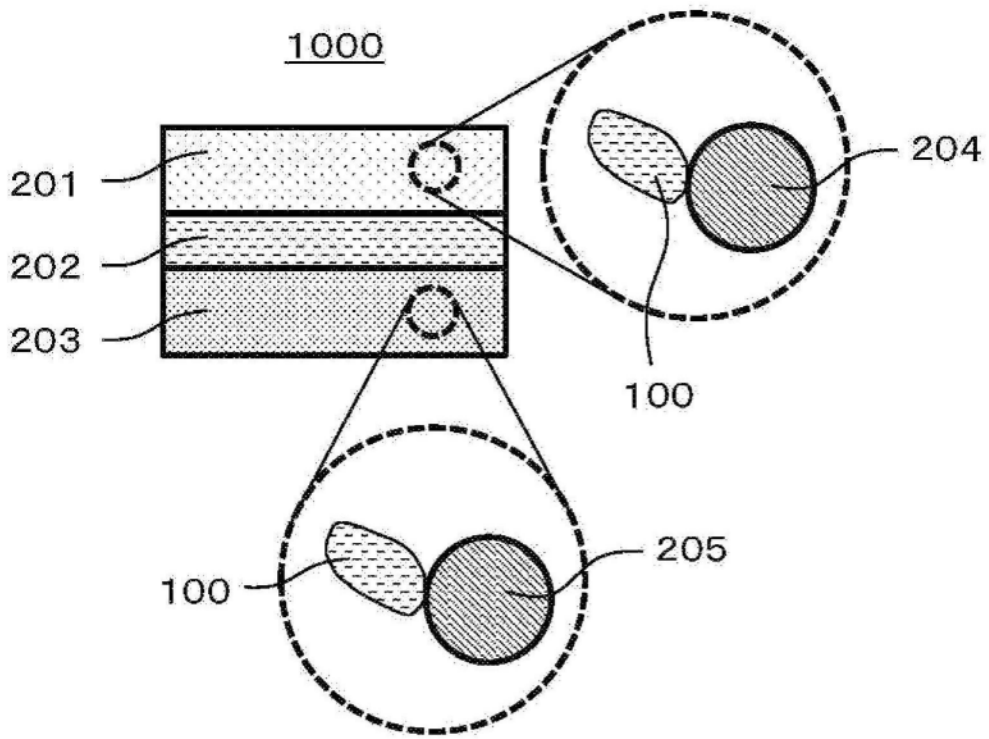


图1

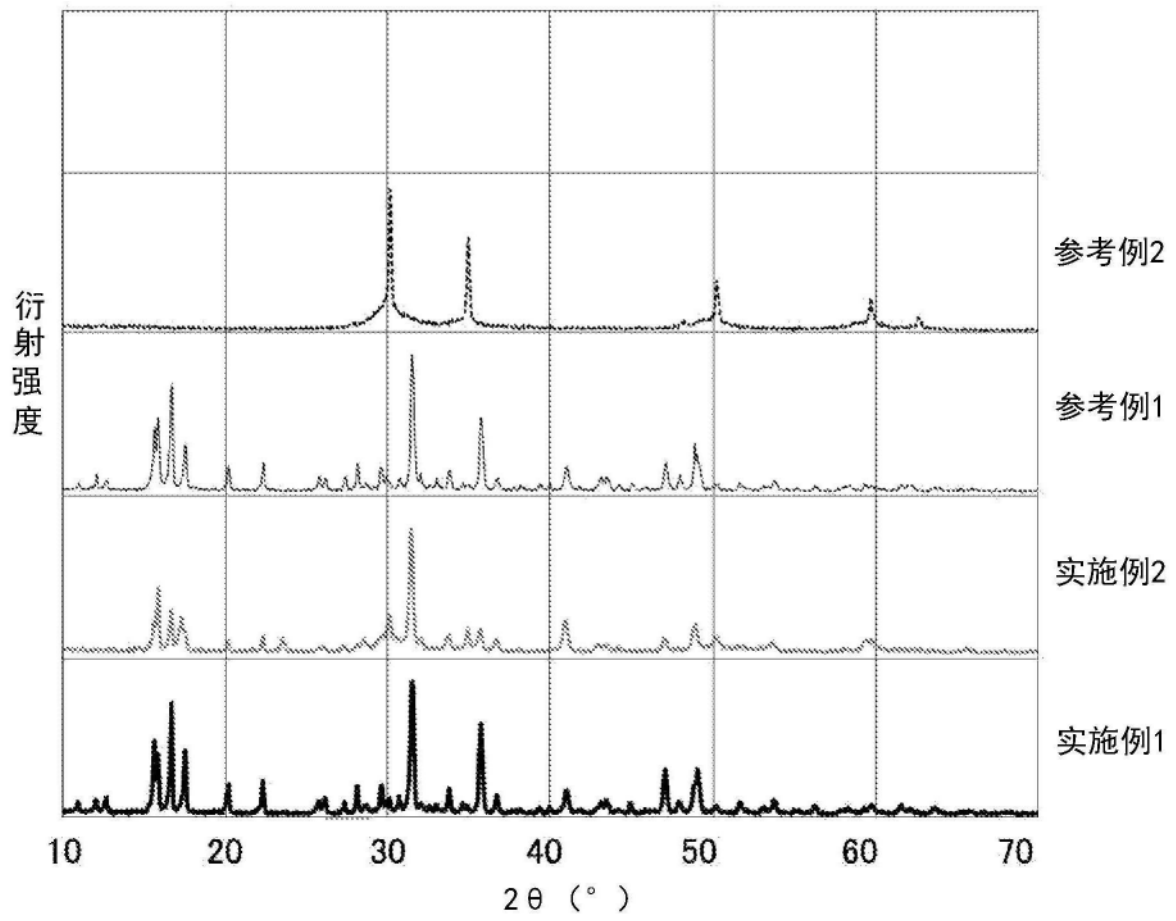


图2

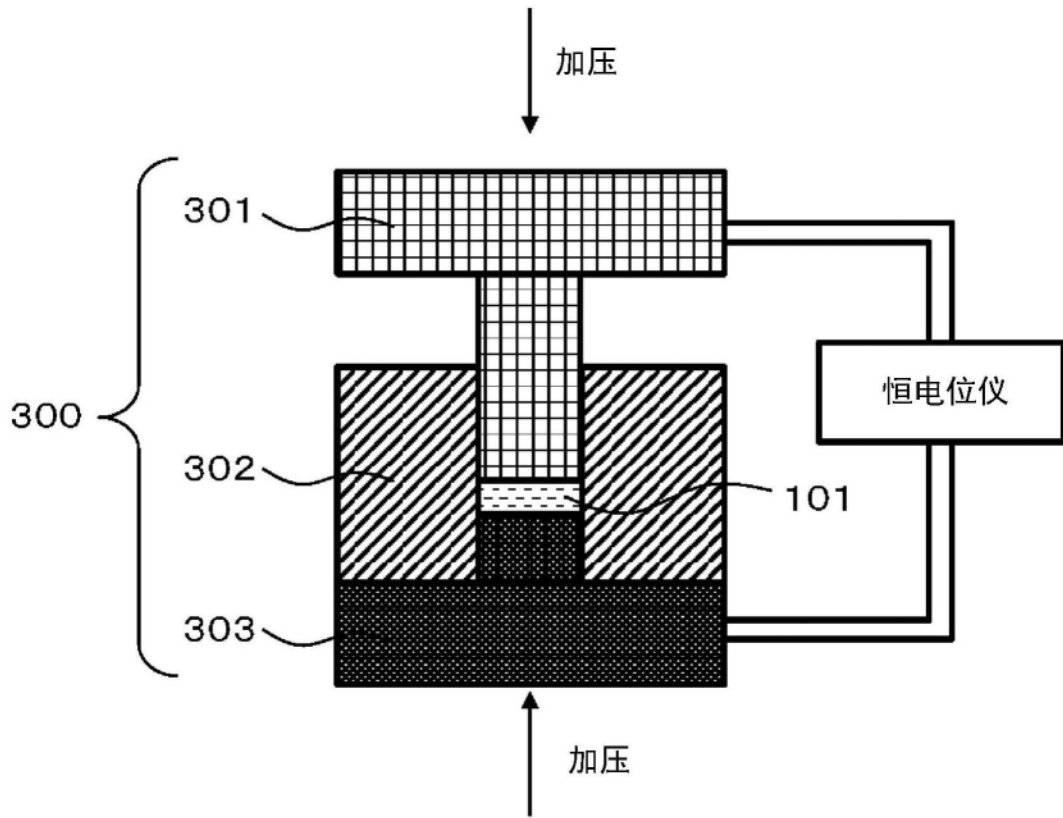


图3

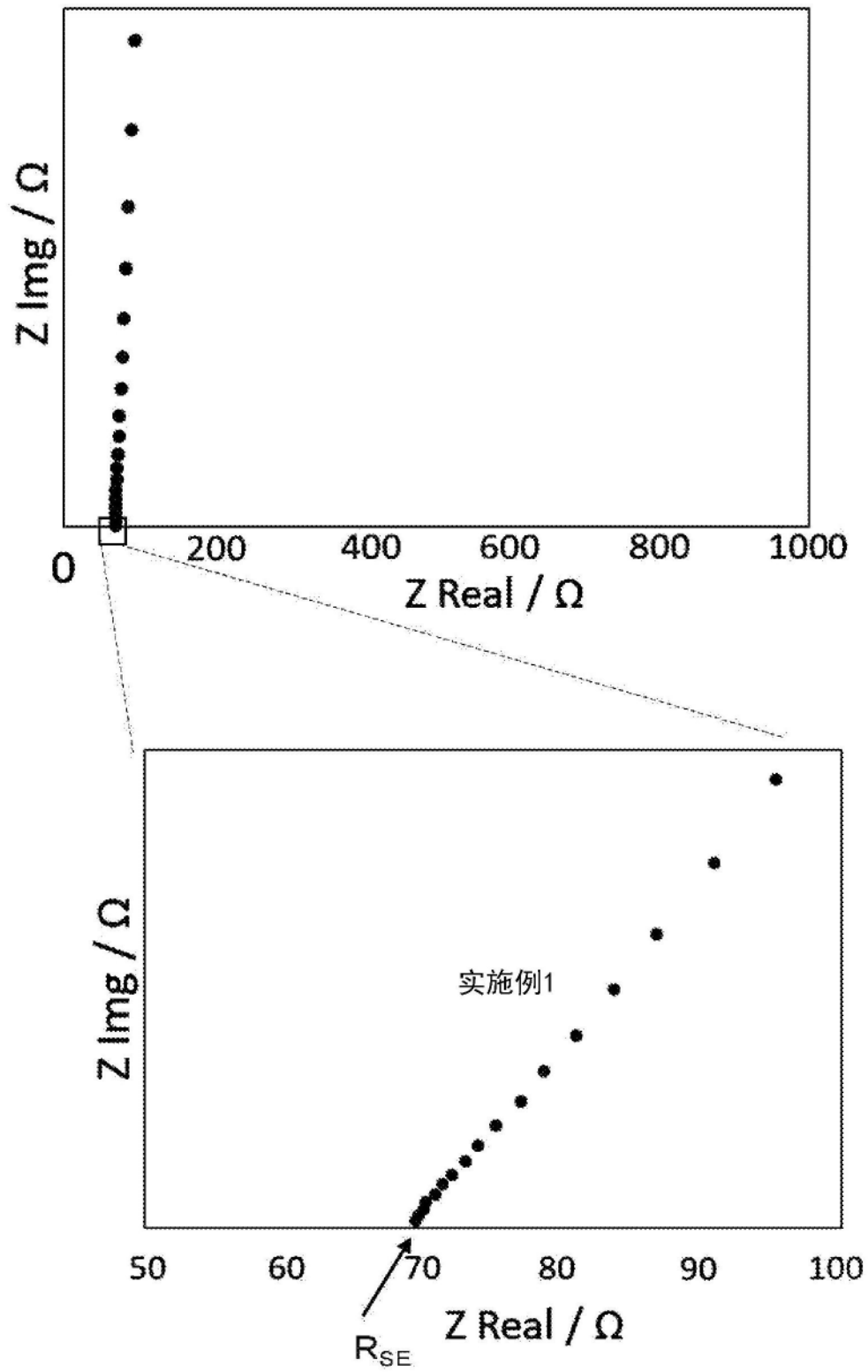


图4

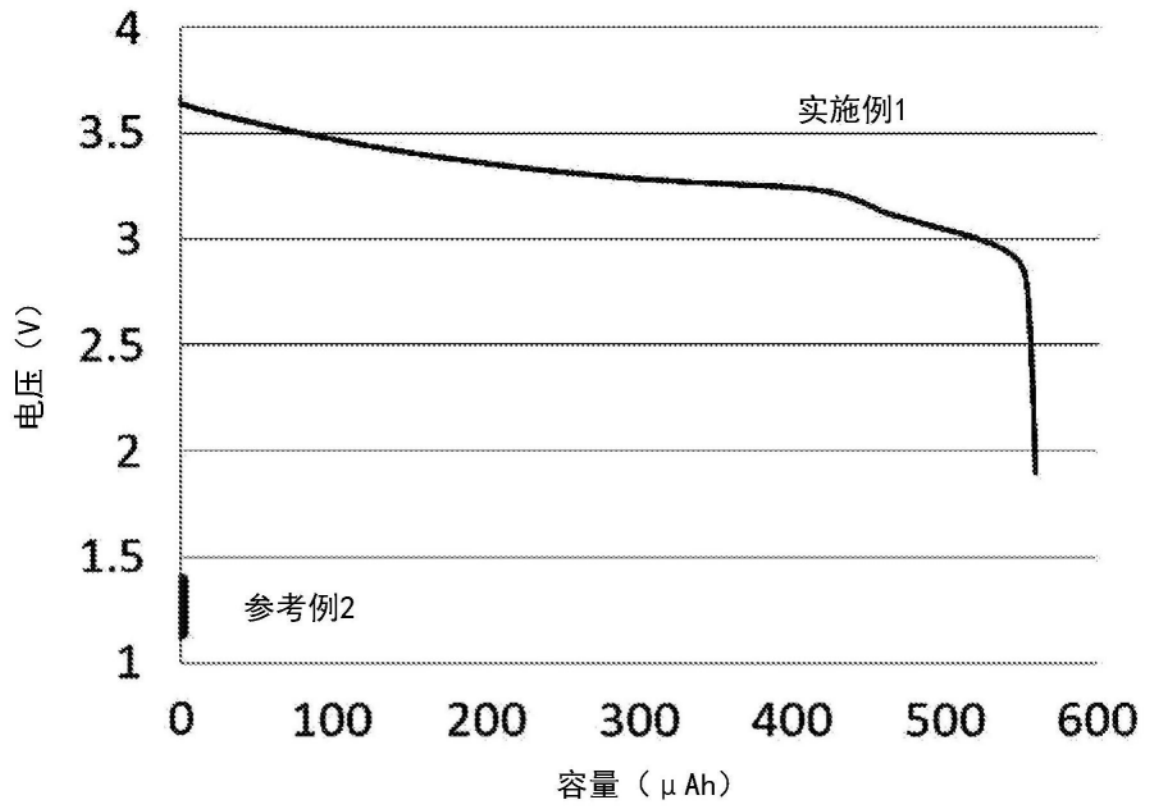


图5

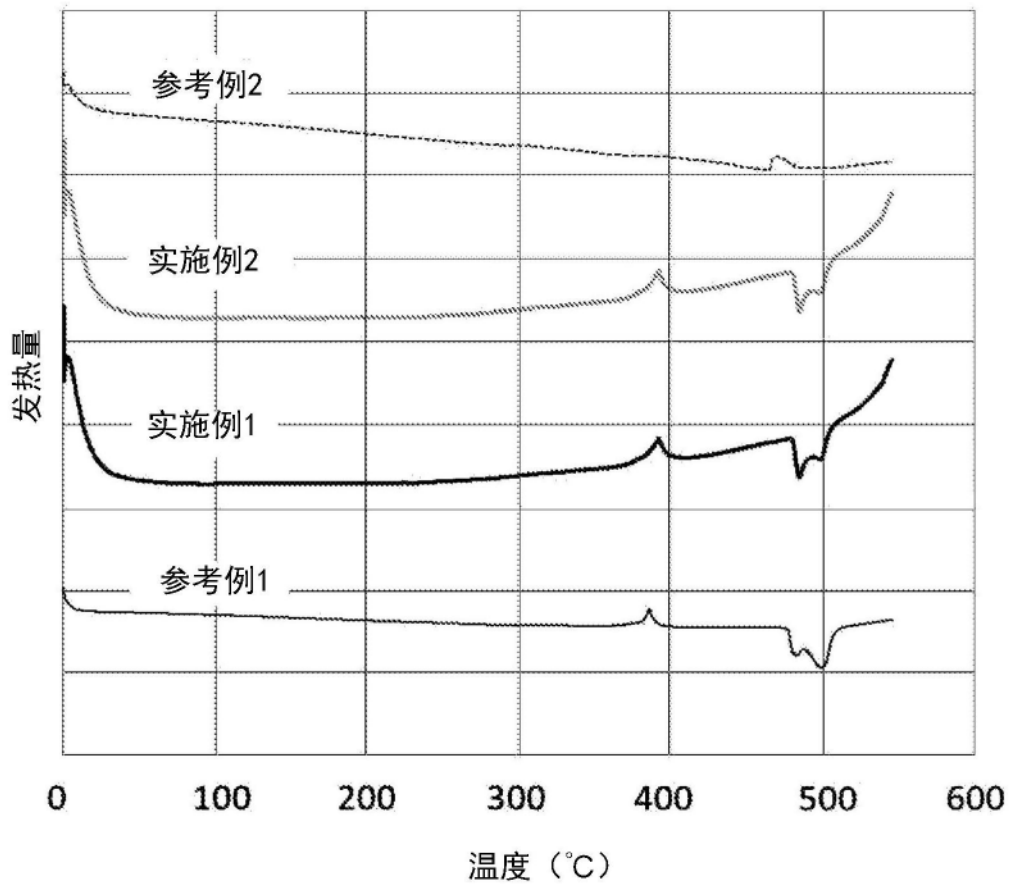


图6