



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103081206 B

(45) 授权公告日 2016.03.23

(21) 申请号 201180040786.4

(22) 申请日 2011.07.11

(30) 优先权数据

2010-189965 2010.08.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.02.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/066174 2011.07.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/026238 EN 2012.03.01

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县丰田市

(72) 发明人 大友崇督 川本浩二 滨重规

土田靖 加藤祐树

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/0561(2006.01)

(56) 对比文件

JP 昭 59-73850 A, 1984.04.26,

JP 昭 59-73850 A, 1984.04.26,

JP 昭 59-151770 A, 1984.08.30,

JP 昭 59-73851 A, 1984.04.26,

JP 昭 59-73851 A, 1984.04.26,

JP 昭 59-151770 A, 1984.08.30,

JP 特开 2009-193802 A, 2009.08.27,

审查员 周小沫

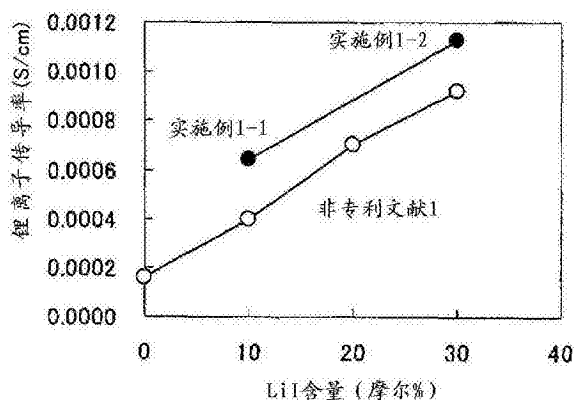
权利要求书1页 说明书16页 附图9页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质材料和锂固态电池

(57) 摘要

本发明的主要目的是提供具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。本发明通过提供包含具有原酸组成的离子导体和 LiI 的硫化物固体电解质材料解决了所述问题,其特征在于所述硫化物固体电解质材料为具有玻璃化转变点的玻璃。



1. 一种硫化物固体电解质材料, 包含离子导体和 LiI, 所述离子导体的阴离子结构中, 原酸组成形式的阴离子结构占有所有阴离子结构的 70 摩尔%以上,

其特征在于, 所述硫化物固体电解质材料为具有玻璃化转变点的玻璃,

所述离子导体包含 Li、X 和 S, 其中 X 为 P、Si、Al 或 B, 和

所述 LiI 的含量在 10 摩尔%至 30 摩尔%的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的硫化物固体电解质材料, 其特征在于, 所述离子导体包含 Li、P 和 S。

3. 一种锂固态电池, 包括: 含有阴极活性材料的阴极活性材料层、含有阳极活性材料的阳极活性材料层、以及形成在所述阴极活性材料层和所述阳极活性材料层之间的固体电解质层,

其特征在于, 所述阴极活性材料层包含根据权利要求 1 或 2 所述的硫化物固体电解质材料和相对于 Li 的电势为 2.8V 以上的所述阴极活性材料。

硫化物固体电解质材料和锂固态电池

技术领域

[0001] 本发明涉及具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。

背景技术

[0002] 因近年来信息相关设备和通讯设备如个人电脑、摄像机以及便携式电话的快速流行,待用作它们的电源的电池的开发已受到重视。在汽车工业中,用于电动车辆或混合动力车辆的高输出和高容量电池的开发也已取得进展。在各种种类的电池中,从高能量密度的角度出发,锂电池目前已受到关注。

[0003] 目前商业化的锂电池使用含有可燃性有机溶剂的液体电解质,为此,有必要安装安全装置以抑制短路过程中的温度升高以及改进结构和材料以防止短路。与此相反,设想通过用固体电解质层代替液体电解质而全固化的锂电池以旨在因电池中不使用可燃性有机溶剂的原因而简化安全装置并在制造成本和生产率方面优异。此外,已知硫化物固体电解质材料作为用于此类固体电解质层的固体电解质材料。

[0004] 硫化物固体电解质材料由于其如此高的 Li 离子传导性而可用于实现较高的电池输出,并已常规上进行了各种种类的研究。例如,在非专利文献 1 中,公开了通过机械研磨方法获得的基于 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的非晶材料。在非专利文献 2 中,公开了通过机械研磨方法获得的基于 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的非晶材料。在非专利文献 3 中公开了对阳极侧使用基于 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的硫化物固体电解质材料而对阴极侧使用另一固体电解质材料。

[0005] 此外,专利文献 1 中公开了基于 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的锂离子导体结晶玻璃和使用其作为固体电解质的电池。在专利文献 2 中,公开了为抑制阴极活性材料与固体电解质的反应而针对特定的组合选择固体电解质的组合的非水电解质电池。

[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 :日本专利申请公开号 2005-228570

[0009] 专利文献 2 :日本专利申请公开号 2003-217663

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献 1 :Naoko Tomei 及其他两人,“Preparation of Amorphous Materials in the system $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ by Mechanical Milling and Their Lithium Ion Conducting Properties”,Summary of Solid State Ionics Symposium,第 23 卷 (2003),第 26-27 页

[0012] 非专利文献 2 :Rene Mercier 等人,“SUPERIONIC CONDUCTION IN $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI-GLASSES}$ ”,Solid State Ionics5(1981),663-666

[0013] 非专利文献 3 :Kazunori Takada 等人,“Solid-state Lithium battery with graphite anode”,Solid State Ionics158(2003),269-274

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 常规上需要具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。本发明鉴于上述实际情况而完成,其主要目的是提供具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。

[0016] 问题的解决

[0017] 在本发明中,为解决上述问题,提供了一种硫化物固体电解质材料,其包含具有原酸组成 (ortho-composition) 的离子导体和 LiI,其特征在于,所述硫化物固体电解质材料为具有玻璃化转变点的玻璃。

[0018] 本发明因为包含 LiI (LiI 组分) 来变得富 Li 而实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。此外,该硫化物固体电解质材料的非晶性质如此之高而具有玻璃化转变点,从而允许 Li 离子传导性的改善。

[0019] 在上述发明中,LiI 的含量优选在 10 摩尔%至 30 摩尔%的范围内。

[0020] 在上述发明中,离子导体优选包含 Li、X(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 S。为此的原因是实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。

[0021] 在上述发明中,离子导体优选包含 Li、P 和 S。

[0022] 此外,在本发明中,提供了一种硫化物固体电解质材料,其包含具有原酸组成的离子导体和 LiI,其特征在于所述离子导体包含氧。

[0023] 本发明因为包含 LiI (LiI 组分) 来变得富 Li 而实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。此外,该硫化物固体电解质材料因为上述离子导体包含氧而可抑制化学稳定性因 LiI 的影响而劣化。

[0024] 在上述发明中,离子导体的氧优选源自 Li_2O 。为此的原因是容易地引入氧。

[0025] 在上述发明中,离子导体优选包含 Li、X(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B)、S 和 O。为此的原因是实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。

[0026] 在上述发明中,离子导体优选包含 Li、P、S 和 O。

[0027] 此外,在本发明中,提供了一种锂固态电池,其包含:含有阴极活性材料的阴极活性材料层、含有阳极活性材料的阳极活性材料层以及形成在所述阴极活性材料层和所述阳极活性材料层之间的固体电解质层,其特征在于,所述阴极活性材料层包含硫化物固体电解质材料和电势为 2.8V (相对于 Li) 以上的所述阴极活性材料,所述硫化物固体电解质材料包含具有原酸组成的离子导体和 LiI。

[0028] 本发明因为阴极活性材料层含有包含 LiI (LiI 组分) 的硫化物固体电解质材料而实现高输出锂固态电池。

[0029] 在上述发明中,离子导体优选包含 Li、X(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 S。为此的原因是实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。

[0030] 在上述发明中,离子导体优选包含 Li、P 和 S。

[0031] 此外,在本发明中,提供了一种锂固态电池,其包含:含有阴极活性材料的阴极活性材料层、含有阳极活性材料的阳极活性材料层以及形成在所述阴极活性材料层和所述阳极活性材料层之间的固体电解质层,其特征在于,所述阴极活性材料层、所述阳极活性材料层和所述固体电解质层中的至少之一包含所述硫化物固体电解质材料。

[0032] 本发明因为含有包含 LiI (LiI 组分) 的硫化物固体电解质材料而实现高输出锂固态电池。此外,上述硫化物固体电解质材料因为含有含氧 (O) 的离子导体而可抑制化学稳

定性因 LiI 的影响而劣化。结果,本发明实现抑制反应电阻增大的锂固态电池。

[0033] 在上述发明中,阴极活性材料层优选包含所述硫化物固体电解质材料和电势为 2.8V(相对于 Li)以上的阴极活性材料。

[0034] 本发明的有利效果

[0035] 本发明产生如实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料的效果。

附图说明

[0036] 图 1 为示意性横截面图,示出本发明的锂固态电池的一个实例。

[0037] 图 2A 和 2B 各自为对实施例 1-1、1-2 和比较例 1-1 至 1-3 中获得的硫化物固体电解质材料测量 X-射线衍射的结果。

[0038] 图 3 为对实施例 1-2 和比较例 1-3 中获得的硫化物固体电解质材料的差热分析的结果。

[0039] 图 4 为对实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料测量 Li 离子传导性的结果。

[0040] 图 5 为对实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料测量拉曼光谱的结果。

[0041] 图 6 为对实施例 1-2 中获得的硫化物固体电解质材料测量循环伏安的结果。

[0042] 图 7 为对实施例 2 和比较例 2 中获得的锂固态电池评价充放电循环特性的结果。

[0043] 图 8 为对实施例 2 和比较例 2 中获得的锂固态电池评价反应电阻测量的结果。

[0044] 图 9 为对实施例 3-1 至 3-6 中获得的硫化物固体电解质材料测量 Li 离子传导性的结果。

[0045] 图 10 为对实施例 4、比较例 4-1、4-2 和参比例 4 中获得的锂固态电池评价反应电阻测量的结果。

具体实施方式

[0046] 下文详细描述本发明的硫化物固体电解质材料和锂固态电池。

[0047] A. 硫化物固体电解质材料

[0048] 首先描述本发明的硫化物固体电解质材料。本发明的硫化物固体电解质材料可大致分成两个实施方案。下文分成第一实施方案和第二实施方案描述本发明的硫化物固体电解质材料。

[0049] 1. 第一实施方案

[0050] 第一实施方案的硫化物固体电解质材料为包含具有原酸组成的离子导体和 LiI 的硫化物固体电解质材料,其特征在于,所述硫化物固体电解质材料为具有玻璃化转变点的玻璃。

[0051] 该第一实施方案因为包含 LiI(LiI 组分)来变得富 Li 而实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。此外,该第一实施方案的硫化物固体电解质材料的非晶性质如此之高而具有玻璃化转变点,从而允许 Li 离子传导性的改善。并且,该第一实施方案因为上述离子导体具有原酸组成而实现具有抗劣化性(例如氧化分解)的硫化物固体电解质材料。

[0052] 非专利文献 1 的图 1 中描述了基于 $x\text{LiI} \cdot 75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 的非晶材料(非晶物

质)。该非晶物质具有 LiI 和有着 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 的原酸组成的离子导体。然而,非晶物质通常指在测量 X-射线衍射等时观察不到如晶体那样的周期性的非晶物质并且非晶物质表现出的非晶性质达到一定的程度。因此,在非晶物质中存在具有高非晶性质的非晶物质和具有低非晶性质的非晶物质。这里,虽然非专利文献 1 中描述了非晶物质通过机械研磨方法的合成,但其细节不清楚且未具体描述,因而推测所述机械研磨方法为通常的干式机械研磨。

[0053] 如后面提到的比较例 1-3 中所述,干式机械研磨不允许具有玻璃化转变点的玻璃状硫化物固体电解质材料。关于干式机械研磨,认为为此的原因很可能是原料组合物锚定于容器的壁表面上而难以充分地非晶化。相反,该第一实施方案的硫化物固体电解质材料可通过进行如后面所述的湿式机械研磨获得。在湿式机械研磨中,可防止原料组合物锚定于容器的壁表面上并且可使原料组合物充分地非晶化。因此,实现由于其高的非晶性质而具有玻璃化转变点的固体电解质材料。在严格意义上,玻璃指如为非晶物质并具有可观察到的玻璃化转变点的玻璃。此外,在非专利文献 1 中,使用了措词“非晶的”但未使用措词“玻璃”。在比较玻璃与除玻璃外的非晶物质的情况下,通常不存在用以确定何者具有更高的 Li 离子传导性的指数。

[0054] (1) 硫化物固体电解质材料

[0055] 该第一实施方案的硫化物固体电解质材料的非常重要的特征在于为具有玻璃化转变点的玻璃。玻璃化转变点的存在或不存在可通过差热分析 (DTA) 确认。通过使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行 X-射线衍射 (XRD) 测量,可以确定该硫化物固体电解质材料为非晶物质。

[0056] 该第一实施方案的硫化物固体电解质材料的特征在于包含具有原酸组成的离子导体和 LiI 。上述硫化物固体电解质材料为玻璃,使得 LiI 通常以结合进具有原酸组成的离子导体的结构中的状态存在。因此,优选上述硫化物固体电解质材料在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行的 XRD 测量中不具有 LiI 的峰。 LiI 的峰通常出现在 $2\theta = 26^\circ$ 、 30° 、 43° 和 51° 处。上述 LiI 的含量不作具体限制,只要其为实现具有玻璃化转变点的玻璃的比率即可;例如,优选为 34 摩尔%以下,更优选为 30 摩尔%以下。另一方面,上述 LiI 的含量例如优选为 1 摩尔%以上,更优选为 5 摩尔%以上,还更优选为 10 摩尔%以上。为此的原因是 LiI 的含量太小有可能无助于改善 Li 离子传导性。

[0057] 上述离子导体具有原酸组成。这里,原酸通常指通过水合同一氧化物获得的含氧酸中水合度最高的含氧酸。在该第一实施方案中,硫化物之中加入 Li_2S (和 Li_2O) 最多的晶体组成被称为原酸组成。例如, Li_3PS_4 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 体系中的原酸组成, Li_3AlS_3 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 体系中的原酸组成, Li_3BS_3 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 体系中的原酸组成, Li_4SiS_4 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 体系中的原酸组成,以及 Li_4GeS_4 对应于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 体系中的原酸组成。在该第一实施方案中,上述原酸组成中的部分硫 (S) 可被氧 (O) 所取代。

[0058] 此外,在该第一实施方案中,“具有原酸组成”意指不仅包括严格的原酸组成而且包括在其邻域中的组成。具体而言,“具有原酸组成”指原酸组成形式的阴离子结构 (PS_4^{3-} 结构、 SiS_4^{4-} 结构、 GeS_4^{4-} 结构、 AlS_3^{3-} 结构和 BS_3^{3-} 结构) 为主体。相对于离子导体中的所有阴离子结构而言,原酸组成形式的阴离子结构的比率优选为 60 摩尔%以上,更优选为 70 摩尔%以上,还更优选为 80 摩尔%以上,特别优选为 90 摩尔%以上。原酸组成形式的阴离子结构的比率可通过拉曼光谱、NMR、XPS 等确定。

[0059] 上述离子导体的组成不作具体限制,优选包含 Li、X(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 S。为此的原因是实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。上述 X 特别优选为 P。此外,上述 X 可包含两种以上的上述元素。

[0060] 该第一实施方案的硫化物固体电解质材料优选通过使包含 Li_2S 、X 的硫化物(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 LiI 的原料组合物非晶化而获得。

[0061] 原料组合物中所含的 Li_2S 优选具有较少杂质。为此的原因是实现副反应的抑制。 Li_2S 的合成方法的实例包括日本专利申请公开号 H07-330312 中所述的方法。此外, Li_2S 优选通过使用 W02005/040039 中所述的方法纯化。另一方面,原料组合物中所含上述 X 的硫化物的实例包括 P_2S_3 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 Al_2S_3 和 B_2S_3 。

[0062] 优选上述硫化物固体电解质材料基本上不含 Li_2S 。为此的原因是实现具有较少的硫化氢生成量的硫化物固体电解质材料。 Li_2S 与水反应生成硫化氢。例如,原料组合物中含有较大比率的 Li_2S 将使 Li_2S 更易于残存。表述“基本上不含 Li_2S ”可通过 X-射线衍射确认。具体而言,在不具有 Li_2S 的峰($2\theta = 27.0^\circ$ 、 31.2° 、 44.8° 和 53.1°) 的情况下可以确定“基本上不含 Li_2S ”。

[0063] 优选上述硫化物固体电解质材料基本上不含交联硫。为此的原因是实现具有较少的硫化氢生成量的硫化物固体电解质材料。术语“交联硫”指通过 Li_2S 与上述 X 的硫化物的反应获得的化合物中的交联硫。例如,通过 Li_2S 与 P_2S_5 的反应获得的具有 $\text{S}_3\text{P-S-PS}_3$ 结构的交联硫对应于此。这样的交联硫易于与水反应而易于生成硫化氢。此外,“基本上不含交联硫”可通过测量拉曼光谱确认。例如,在基于 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的硫化物固体电解质材料的情况下, $\text{S}_3\text{P-S-PS}_3$ 结构的峰通常出现在 402cm^{-1} 处。因此,优选检测不到该峰。 PS_4^3 结构的峰通常出现在 417cm^{-1} 处。在该第一实施方案中, 402cm^{-1} 处的强度 I_{402} 优选小于 417cm^{-1} 处的强度 I_{417} 。更具体而言,强度 I_{402} 例如,优选为强度 I_{417} 的 70% 以下、更优选 50% 以下、还更优选 35% 以下。此外,关于除了基于 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的之外的硫化物固体电解质材料,“基本上不含交联硫”可通过识别含交联硫的单元以测量该单元的峰来确定。

[0064] 此外,在基于 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的硫化物固体电解质材料的情况下,为实现原酸组成, Li_2S 和 P_2S_5 的比率以摩尔计为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ 。基于 $\text{Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$ 的硫化物固体电解质材料的情况和基于 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 的硫化物固体电解质材料的情况与此类似。另一方面,在基于 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 的硫化物固体电解质材料的情况下,为实现原酸组成, Li_2S 和 SiS_2 的比率以摩尔计为 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 66.7 : 33.3$ 。基于 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 的硫化物固体电解质材料的情况与此类似。

[0065] 在其中上述原料组合物包含 Li_2S 和 P_2S_5 的情况下, Li_2S 相对 Li_2S 和 P_2S_5 之和的比率优选在 70 摩尔%至 80 摩尔%的范围内,更优选在 72 摩尔%至 78 摩尔%的范围内,还更优选在 74 摩尔%至 76 摩尔%的范围内。其中上述原料组合物包含 Li_2S 和 Al_2S_3 的情况以及其中上述原料组合物包含 Li_2S 和 B_2S_3 的情况与此类似。另一方面,在其中上述原料组合物包含 Li_2S 和 SiS_2 的情况下, Li_2S 相对 Li_2S 和 SiS_2 之和的比率优选在 62.5 摩尔%至 70.9 摩尔%的范围内,更优选在 63 摩尔%至 70 摩尔%的范围内,还更优选在 64 摩尔%至 68 摩尔%的范围内。其中上述原料组合物包含 Li_2S 和 GeS_2 的情况与此类似。

[0066] 该第一实施方案的硫化物固体电解质材料的形状的实例包括微粒。微粒硫化物固体电解质材料的平均颗粒直径例如优选在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的范围内。上述硫化物固体电

解质材料优选具有高的 Li 离子传导性, 常温下的 Li 离子传导率例如优选为 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上, 更优选为 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 以上。

[0067] 该第一实施方案的硫化物固体电解质材料可用于其中需要 Li 离子传导性的任选用途。尤其是, 上述硫化物固体电解质材料优选用于电池。此外, 在其中上述硫化物固体电解质材料用于电池的情况下, 所述硫化物固体电解质材料可用于阴极活性材料层 (阴极体)、阳极活性材料层 (阳极体) 或电解质层。

[0068] (2) 硫化物固体电解质材料的制备方法

[0069] 接下来描述该第一实施方案的硫化物固体电解质材料的制备方法。该第一实施方案的硫化物固体电解质材料的制备方法不作具体限制, 只要其为获得上述硫化物固体电解质材料的方法即可。上述硫化物固体电解质材料的制备方法的实例包括具有通过湿式机械研磨而使包含 Li_2S 、X 的硫化物 (X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 LiI 的原料组合物非晶化的合成步骤的制备方法。

[0070] 机械研磨不作具体限制, 只要其为混合原料组合物并同时赋予其机械能的方法即可; 其实例包括球磨、振动磨、涡轮磨、机械熔合和盘磨 (disk mill), 其中优选球磨, 特别优选行星式球磨。为此的原因是高效地获得期望的硫化物固体电解质材料。

[0071] 确定机械研磨的各种条件以获得期望的硫化物固体电解质材料。例如, 在使用行星式球磨的情况下, 加入原料组合物和磨球并在预定的转数和时间下进行处理。通常, 较大的转数带来硫化物固体电解质材料较高的制备速率, 较长的处理时间带来原料组合物向硫化物固体电解质材料的较高转化率。进行行星式球磨时的秤重台转数优选在例如 200rpm 至 500rpm 的范围内, 尤其是在 250rpm 至 400rpm 的范围内。进行行星式球磨时的处理时间优选在例如 1 小时至 100 小时的范围内, 尤其是在 1 小时至 50 小时的范围内。

[0072] 用于湿式机械研磨的液体优选具有在与上述原料组合物的反应中不生成硫化氢的性质。硫化氢以使得从液体的分子解离的质子与原料组合物和硫化物固体电解质材料反应这样的方式生成。因此, 上述液体优选具有这样的质子惰性而不生成硫化氢。通常, 质子惰性液体可大致分成极性质子惰性液体和非极性质子惰性液体。

[0073] 极性质子惰性液体不作具体限制; 其实例包括: 酮如丙酮; 腈如乙腈; 酰胺如 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 和亚砜如二甲基亚砜 (DMSO)。

[0074] 非极性质子惰性液体的实例包括在常温 (25°C) 下为液体的烷烃。上述烷烃可为链烷烃或环状烷烃。上述链烷烃的碳数优选为例如 5 以上。另一方面, 上述链烷烃的碳数的上限不作具体限制, 只要其在常温下为液体即可。上述链烷烃的具体实例包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷和石蜡。上述链烷烃可以具有支链。上述环状烷烃的具体实例包括环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷和环烷。

[0075] 非极性质子惰性液体的其他实例包括芳烃如苯、甲苯和二甲苯; 链醚如二乙醚和二甲醚; 环醚如四氢呋喃; 烷基卤化物如氯仿、甲基氯和二氯甲烷; 酯如乙酸乙酯; 和基于氟的化合物如氟化苯、氟化庚烷、2,3-二氢全氟戊烷和 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷。上述液体的添加量不作具体限制, 可以为使得获得期望的硫化物固体电解质材料的量。

[0076] 2. 第二实施方案

[0077] 接下来描述本发明的硫化物固体电解质材料的第二实施方案。该第二实施方案的硫化物固体电解质材料为包含具有原酸组成的离子导体和 LiI 的硫化物固体电解质材料,

其特征在于,上述离子导体包含氧(O)。

[0078] 该第二实施方案因为包含 LiI(LiI 组分) 来变得富 Li 而实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。此外,该第二实施方案的硫化物固体电解质材料因为上述离子导体包含氧(O) 而可抑制化学稳定性因 LiI 的影响而劣化。此外,该第二实施方案因为上述离子导体具有原酸组成而实现具有抗劣化性(例如氧化分解)的硫化物固体电解质材料。该第二实施方案的硫化物固体电解质材料不同于上述第一实施方案的硫化物固体电解质材料并且可为玻璃、除玻璃外的非晶物质、结晶物质或完全结晶的物质。

[0079] (1) 硫化物固体电解质材料

[0080] 该第二实施方案的硫化物固体电解质材料的非常重要的特征在于,具有原酸组成的离子导体包含氧(O)。通常,上述离子导体中所含的 O 存在于基本上由 S 组成的原酸组成的阴离子结构(例如 PS_4^{3-} 结构)中 S 的位置中。其具体实例包括 PS_3O^3 、 $PS_2O_2^3$ 和 PSO_3^3 。可通过 NMR、拉曼光谱、XPS 等确认上述离子导体包含 O。特别地,在其中离子导体包含 P 的情况下,优选通过 ^{31}P MAS NMR 进行测量。上述离子导体中的氧优选源自含氧化合物,更优选源自 Li_2O 。为此的原因是实现具有高化学稳定性的硫化物固体电解质材料。

[0081] 该第二实施方案的硫化物固体电解质材料的特征在于包含具有原酸组成的离子导体和 LiI。在该第二实施方案中,至少部分 LiI 优选以结合进具有原酸组成的离子导体的结构中的状态存在。上述 LiI 的含量不作具体限制;例如,优选在 1 摩尔%至 60 摩尔%的范围内,更优选在 5 摩尔%至 50 摩尔%的范围内,还更优选在 10 摩尔%至 40 摩尔%的范围内。

[0082] 上述离子导体具有原酸组成。如上所述, Li_3PS_4 对应于 $Li_2S-P_2S_5$ 体系中的原酸组成, Li_3AlS_3 对应于 $Li_2S-Al_2S_3$ 体系中的原酸组成, Li_3BS_3 对应于 $Li_2S-B_2S_3$ 体系中的原酸组成, Li_4SiS_4 对应于 Li_2S-SiS_2 体系中的原酸组成, Li_4GeS_4 对应于 Li_2S-GeS_2 体系中的原酸组成。在该第二实施方案中,上述原酸组成中的部分硫(S) 被氧(O) 所取代。

[0083] 上述离子导体的组成不作具体限制,优选包含 Li、X(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B)、S 和 O。为此的原因是实现具有高 Li 离子传导性的硫化物固体电解质材料。上述 X 特别优选为 P。

[0084] 该第二实施方案的硫化物固体电解质材料优选通过使用包含 Li_2S 、 Li_2O 、X 的硫化物(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 LiI 的原料组合物获得。原料组合物中所含的 Li_2S 和 X 的硫化物如上所述。

[0085] 此外,在基于 $Li_2S-Li_2O-P_2S_5$ 的硫化物固体电解质材料的情况下,为实现原酸组成, Li_2S 、 Li_2O 和 P_2S_5 的比率以摩尔计为 $(Li_2S+Li_2O) : P_2S_5 = 75 : 25$ 。基于 $Li_2S-Li_2O-Al_2S_3$ 的硫化物固体电解质材料的情况和基于 $Li_2S-Li_2O-B_2S_3$ 的硫化物固体电解质材料的情况与此类似。另一方面,在基于 $Li_2S-Li_2O-SiS_2$ 的硫化物固体电解质材料的情况下,为实现原酸组成, Li_2S 、 Li_2O 和 SiS_2 的比率以摩尔计为 $(Li_2S+Li_2O) : SiS_2 = 66.7 : 33.3$ 。基于 $Li_2S-Li_2O-GeS_2$ 的硫化物固体电解质材料的情况与此类似。

[0086] 在其中上述原料组合物包含 Li_2S 、 Li_2O 和 P_2S_5 的情况下, Li_2S 和 Li_2O 相对 Li_2S 、 Li_2O 和 P_2S_5 之和的比率优选在 70 摩尔%至 80 摩尔%的范围内,更优选在 72 摩尔%至 78 摩尔%的范围内,还更优选在 74 摩尔%至 76 摩尔%的范围内。其中上述原料组合物包含 Li_2S 、 Li_2O 和 Al_2S_3 的情况和其中上述原料组合物包含 Li_2S 、 Li_2O 和 B_2S_3 的情况与此类似。

另一方面,在其中上述原料组合物包含 Li_2S 、 Li_2O 和 SiS_2 的情况下, Li_2S 和 Li_2O 相对 Li_2S 、 Li_2O 和 SiS_2 之和的比率优选在 62.5 摩尔%至 70.9 摩尔%的范围内,更优选在 63 摩尔%至 70 摩尔%的范围内,还更优选在 64 摩尔%至 68 摩尔%的范围内。其中上述原料组合物包含 Li_2S 、 Li_2O 和 GeS_2 的情况与此类似。

[0087] Li_2O 相对 Li_2S 和 Li_2O 之和的比率例如优选在 1 摩尔%至 40 摩尔%的范围内,更优选在 4 摩尔%至 27 摩尔%的范围内。为此的原因是太小比率的 Li_2O 可能无助于改善硫化物固体电解质材料的化学稳定性,而太高比率的 Li_2O 可能在很大程度上劣化 Li 离子传导性。

[0088] 该第二实施方案的硫化物固体电解质材料中 Li_2O 的含量例如优选在 1 摩尔%至 30 摩尔%的范围内,更优选在 3 摩尔%至 20 摩尔%的范围内。

[0089] 关于该第二实施方案的硫化物固体电解质材料的其他项目与上述“1. 第一实施方案”中所述的项目相同;因此,这里不再重复其描述。

[0090] (2) 硫化物固体电解质材料的制备方法

[0091] 接下来描述该第二实施方案的硫化物固体电解质材料的制备方法。该第二实施方案的硫化物固体电解质材料的制备方法不作具体限制,只要其为获得上述硫化物固体电解质材料的方法即可。上述硫化物固体电解质材料的制备方法的实例包括具有使包含 Li_2S 、 Li_2O 、X 的硫化物(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 LiI 的原料组合物非晶化的合成步骤的制备方法。

[0092] 非晶化的方法的实例包括机械研磨和熔融提取,其中优选机械研磨。为此的原因是可进行常温下的处理以旨在简化生产工艺。机械研磨可为干式机械研磨或湿式机械研磨,但仍优选后者。为此的原因是可防止原料组合物锚定于容器的壁表面上以获得具有更高非晶性质的硫化物固体电解质材料。

[0093] 热处理合成步骤中获得的硫化物固体电解质材料的热处理步骤可在上述制备方法中进行。为此的原因在于获得结晶的硫化物固体电解质材料。加热温度优选为等于或高于晶化温度的温度。

[0094] 另一方面,上述硫化物固体电解质材料制备方法的其他实例包括具有第一非晶化步骤和第二非晶化步骤的制备方法,所述第一非晶化步骤使包含 Li_2S 、X 的硫化物(X 为 P、Si、Ge、Al 或 B) 和 LiI 的原料组合物非晶化,所述第二非晶化步骤在向其中加入 Li_2O 的同时使由上述第一非晶化步骤获得的材料非晶化。第二非晶化步骤中 Li_2O 的加入允许硫化物固体电解质材料的化学稳定性有效地改善。在上述制备方法中, LiI 在第一非晶化步骤中加入并且 LiI 可在第二非晶化步骤中加入。此外,热处理第二非晶化步骤中获得的硫化物固体电解质材料的热处理步骤可在上述制备方法中进行。

[0095] B. 锂固态电池

[0096] 接下来描述本发明的锂固态电池。本发明的锂固态电池可大致分成两个实施方案。下文分成第一实施方案和第二实施方案描述本发明的锂固态电池。

[0097] 1. 第一实施方案

[0098] 该第一实施方案的锂固态电池为包括阴极活性材料层、阳极活性材料层和固体电解质层的锂固态电池,其中所述阴极活性材料层含有阴极活性材料、所述阳极活性材料层含有阳极活性材料、所述固体电解质层形成在所述阴极活性材料层和所述阳极活性材料层

之间,所述锂固态电池的特征在于,所述阴极活性材料层包含硫化物固体电解质材料和电势为 2.8V(相对于 Li) 以上的阴极活性材料,所述硫化物固体电解质材料包含具有原酸组成的离子导体和 LiI。

[0099] 该第一实施方案因为阴极活性材料层含有包含 LiI(LiI 组分) 的硫化物固体电解质材料而实现高输出锂固态电池。常规上认为 LiI 将在 2.8V 附近分解,使得包含 LiI 的硫化物固体电解质材料未被用于阴极活性材料层。例如,非专利文献 3 第 270 页中描述, LiI-Li₂S-P₂S₅ 不可与阴极活性材料如 LiCoO₂ 组合。此外,专利文献 2 的段落 [0028] 和 [0029] 中描述,导致 LiI 的氧化反应的电势太低以致不能与阴极活性材料组合。此外,根据能斯特方程, LiI 在 2.8V 下经历氧化反应。

[0100] $E = \Delta U_{\text{电势}} / \gamma F = 270.29 \times 10^3 / 1 \times 96450 = 2.8V$ (相对于 Li)

[0101] 然而,如上述实施例的 [评价 1] (氧化分解的验证) 中所述,确认即使包含 LiI 的硫化物固体电解质材料被含在阴极活性材料层中, LiI 也出人意料地不分解。为此的原因仍不清楚,认为是 LiI 因与上述离子导体相互作用而稳定化。

[0102] 图 1 为示意性横截面图,示出该第一实施方案的锂固态电池的一个实例。图 1 中示出的锂固态电池 10 包括:含有阴极活性材料的阴极活性材料层 1、含有阳极活性材料的阳极活性材料层 2、形成在阴极活性材料层 1 和阳极活性材料层 2 之间的固体电解质层 3、用于收集阴极活性材料层 1 的阴极集电体 4、用于收集阳极活性材料层 2 的阳极集电体 5 和用于贮存这些构件的电池壳 6。该第一实施方案的非常重要的特征在于,阴极活性材料层 1 包含硫化物固体电解质材料和电势为 2.8V(相对于 Li) 以上的阴极活性材料,所述硫化物固体电解质材料包含具有原酸组成的离子导体和 LiI。特别地,在该第一实施方案中,阴极活性材料层 1、阳极活性材料层 2 和固体电解质层 3 优选包含上述硫化物固体电解质材料。

[0103] 下文按各个构成部分描述该第一实施方案的锂固态电池。

[0104] (1) 阴极活性材料层

[0105] 该第一实施方案中的阴极活性材料层包含硫化物固体电解质材料和电势为 2.8V(相对于 Li) 以上的阴极活性材料,所述硫化物固体电解质材料包含具有原酸组成的离子导体和 LiI。

[0106] (i) 硫化物固体电解质材料

[0107] 该第一实施方案中的硫化物固体电解质材料不仅可为上述“A. 硫化物固体电解质材料 1. 第一实施方案”中描述的硫化物固体电解质材料(具有玻璃化转变点的玻璃),而且可为除玻璃外的非晶物质、结晶物质或完全结晶的物质。在该第一实施方案中,至少部分 LiI 优选以结合进具有原酸组成的离子导体的结构中的状态存在。上述 LiI 的含量不作具体限制;例如,优选在 1 摩尔%至 60 摩尔%的范围内,更优选在 5 摩尔%至 50 摩尔%的范围内,还更优选在 10 摩尔%至 40 摩尔%的范围内。所述具有原酸组成的离子导体与上述“A. 硫化物固体电解质材料 1. 第一实施方案”中描述的内容相同;因此,这里不再重复其描述。

[0108] 上述硫化物固体电解质材料在阴极活性材料层中的含量优选例如在 0.1 体积%至 80 体积%的范围内,尤其是在 1 体积%至 60 体积%的范围内,特别是在 10 体积%至 50 体积%的范围内。

[0109] (ii) 阴极活性材料

[0110] 该第一实施方案中的阴极活性材料不作具体限制,只要其电势为 2.8V(相对于 Li) 以上即可;其实例包括岩盐层状型活性材料如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 尖晶石型的活性材料如 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 以及橄榄石型的活性材料如 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 和 LiCuPO_4 。另外,可使用含硅氧化物如 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 作为阴极活性材料。此外,阴极活性材料的电势优选更高,例如 3.0V(相对于 Li) 以上。

[0111] 阴极活性材料的形状的实例包括微粒形状,尤其优选球形或椭球形。在其中阴极活性材料为微粒形状的情况下,其平均颗粒直径例如优选在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 的范围内。阴极活性材料在阴极活性材料层中的含量例如优选在 10 体积%至 99 体积%的范围内,更优选在 20 体积%至 99 体积%的范围内。

[0112] (iii) 阴极活性材料层

[0113] 除了阴极活性材料和硫化物固体电解质材料外,该第一实施方案中的阴极活性材料层可还含导电材料和粘合剂中的至少一者。导电材料的实例包括乙炔黑、科琴黑(ketjen black) 和碳纤维。粘合剂的实例包括含氟的粘合剂如 PTFE 和 PVDF。上述阴极活性材料层的厚度例如优选在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 的范围内。

[0114] (2) 阳极活性材料层

[0115] 接下来描述该第一实施方案中的阳极活性材料层。该第一实施方案中的阳极活性材料层为至少包含阳极活性材料的层并且根据需要还可以包含固体电解质材料、导电材料和粘合剂中的至少一者。

[0116] 在该第一实施方案中,阳极活性材料层中所含的固体电解质材料优选为上述“(1) 阴极活性材料层 (i) 硫化物固体电解质材料”中描述的硫化物固体电解质材料。为此的原因是实现高输出电池。上述硫化物固体电解质材料在阳极活性材料层中的含量优选例如在 0.1 体积%至 80 体积%的范围内,尤其是在 1 体积%至 60 体积%的范围内,特别是在 10 体积%至 50 体积%的范围内。

[0117] 阳极活性材料的实例包括金属活性材料和碳活性材料。金属活性材料的实例包括 In、Al、Si 和 Sn。另一方面,碳活性材料的实例包括中间相碳微球(MCMB)、高取向性石墨(HOPG)、硬碳和软碳。阳极活性材料在阳极活性材料层中的含量例如优选在 10 体积%至 99 体积%的范围内,更优选在 20 体积%至 99 体积%的范围内。导电材料和粘合剂与上述阴极活性材料层所用的相同。阳极活性材料层的厚度例如优选在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 的范围内。

[0118] (3) 固体电解质层

[0119] 接下来描述该第一实施方案中的固体电解质层。该第一实施方案中的固体电解质层为形成在阴极活性材料层和阳极活性材料层之间的层并且为由固体电解质材料组成的层。固体电解质层中所含的固体电解质材料不作具体限制,只要其具有 Li 离子传导性即可。

[0120] 在该第一实施方案中,固体电解质层中所含的固体电解质材料优选为上述“(1) 阴极活性材料层 (i) 硫化物固体电解质材料”中描述的硫化物固体电解质材料。为此的原因是实现高输出电池。上述硫化物固体电解质材料在固体电解质层中的含量不作具体限制,只要其为获得期望的绝缘性的比率即可,优选例如在 10 体积%至 100 体积%的范围内,

尤其是在 50 体积%至 100 体积%的范围内。特别地,在该第一实施方案中,固体电解质层优选仅由上述硫化物固体电解质材料组成。

[0121] 固体电解质层可以包含粘合剂。为此的原因是可通过包含粘合剂获得具有柔性的固体电解质层。粘合剂的实例包括含氟的粘合剂如 PTFE 和 PVDF。固体电解质层的厚度例如优选在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1000\ \mu\text{m}$ 的范围内,尤其是在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $300\ \mu\text{m}$ 的范围内。

[0122] (4) 其他构成部分

[0123] 该第一实施方案的锂固态电池至少包含上述阴极活性材料层、阳极活性材料层和固体电解质层,通常还包含用于收集阴极活性材料层的阴极集电体和用于收集阳极活性材料层的阳极集电体。用于阴极集电体的材料的实例包括 SUS、铝、镍、铁、钛和碳,其中优选 SUS。另一方面,用于阳极集电体的材料的实例包括 SUS、铜、镍和碳,其中优选 SUS。阴极集电体和阳极集电体的厚度和形状优选根据锂固态电池的用途适当地选择。可使用通常的锂固态电池的电池壳作为用于该第一实施方案的电池壳。电池壳的实例包括由 SUS 制成的电池壳。

[0124] (5) 锂固态电池

[0125] 该第一实施方案的锂固态电池可为一次电池或二次电池,其中优选二次电池。为此的原因在于反复地充放电和用作例如车载电池。该第一实施方案的锂固态电池的形状的实例包括硬币形状、层合体形状、圆筒形状和矩形形状。

[0126] 该第一实施方案的锂固态电池的制备方法不作具体限制,只要其为获得上述锂固态电池的方法即可,并且可使用与通常的锂固态电池的制备方法相同的方法。锂固态电池的制备方法的实例包括如下方法:依次压制构成阴极活性材料层的材料、构成固体电解质层的材料和构成阳极活性材料层的材料以由此制造发电元件,将该发电元件贮存在电池壳内,并旋锻 (swage) 该电池壳。

[0127] 2. 第二实施方案

[0128] 接下来描述本发明的锂固态电池的第二实施方案。该第二实施方案的锂固态电池为包括阴极活性材料层、阳极活性材料层和固体电解质层的锂固态电池,其中所述阴极活性材料层含有阴极活性材料、所述阳极活性材料层含有阳极活性材料、所述固体电解质层形成在所述阴极活性材料层和所述阳极活性材料层之间,所述锂固态电池的特征在于,所述阴极活性材料层、所述阳极活性材料层和所述固体电解质层中的至少之一包含上述硫化物固体电解质材料。

[0129] 该第二实施方案因为含有包含 LiI (LiI 组分) 的硫化物固体电解质材料而可实现高输出锂固态电池。此外,所述硫化物固体电解质材料因为包含含氧 (O) 的离子导体而可抑制化学稳定性因 LiI 的影响而劣化。结果,该第二实施方案实现抑制反应电阻增大的锂固态电池。

[0130] 与上述图 1 相似,该第二实施方案的锂固态电池包括:含有阴极活性材料的阴极活性材料层 1、含有阳极活性材料的阳极活性材料层 2、形成在阴极活性材料层 1 和阳极活性材料层 2 之间的固体电解质层 3、用于收集阴极活性材料层 1 的阴极集电体 4、用于收集阳极活性材料层 2 的阳极集电体 5 和用于贮存这些构件的电池壳 6。该第二实施方案的非常重要的特征在于阴极活性材料层 1、阳极活性材料层 2 和固体电解质层 3 中的至少之一包含上述“A. 硫化物固体电解质材料 2. 第二实施方案”中描述的硫化物固体电解质材料。

特别地,在该第二实施方案中,阴极活性材料层 1、阳极活性材料层 2 和固体电解质层 3 优选包含上述硫化物固体电解质材料。

[0131] 在该第二实施方案中,至少阴极活性材料层优选包含上述硫化物固体电解质材料。如上所述,为此的原因是包含 LiI 的硫化物固体电解质材料常规上尚未被用于阴极活性材料层。此外,在该第二实施方案中,阴极活性材料的电势不作具体限制,优选为例如 2.8V(相对于 Li)以上。关于该第二实施方案的锂固态电池的其他项目与上述“B. 锂固态电池 1. 第一实施方案”中所述的项目相同;因此,这里不再重复其描述。

[0132] 本发明不限于上述实施方案。上述实施方案为示例,任何与本发明的权利要求书中所描述的技术理念具有基本相同的构成并提供与其相似的运行和效果的实施方案均包括在本发明的技术范围内。

[0133] 实施例

[0134] 下文示出实施例的同时更具体地描述本发明。

[0135] [实施例 1-1]

[0136] 使用硫化锂 (Li_2S)、五硫化二磷 (P_2S_5) 和碘化锂 (LiI) 作为起始材料。接着在手套箱中于 Ar 气氛(露点 -70°C)下称取 Li_2S 和 P_2S_5 至变为 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (Li_3PS_4 , 原酸组成)的摩尔比。接下来称取 LiI 至变为 10 摩尔%。向行星式球磨机的容器(45cc,由 ZrO_2 制成)中投入 2g 该混合物,向其中投入脱水庚烷(含湿量为 30ppm 以下,4g),并向其中投入 ZrO_2 球($\Phi = 5\text{mm}$, 53g),完全密封容器(Ar 气氛)。将该容器装配到行星式球磨机(p7™, Fritsch Japan Co., Ltd. 所制造)上进行 40 次处理 1 小时、间歇 15 分钟的机械研磨,秤重台转数为 500rpm。其后,在热板上干燥所得样品以移除庚烷得到硫化物固体电解质材料。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $10\text{LiI} \cdot 90(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 。

[0137] [实施例 1-2]

[0138] 以与实施例 1-1 相同的方式获得硫化物固体电解质材料,不同的是改变 LiI 的比率为 30 摩尔%。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $30\text{LiI} \cdot 70(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 。

[0139] [比较例 1-1、1-2]

[0140] 以与实施例 1-1 相同的方式各自获得硫化物固体电解质材料,不同的是改变 LiI 的比率为 35 摩尔%和 40 摩尔%。所得硫化物固体电解质材料的组成各自为 $35\text{LiI} \cdot 65(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 和 $40\text{LiI} \cdot 60(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 。

[0141] [比较例 1-3]

[0142] 尽可能严格地复制非专利文献 1 中所述的基于 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 的非晶材料。在非专利文献 1 中,根本未描述湿式机械研磨,而是采用了普通的干式机械研磨。首先,使用硫化锂 (Li_2S)、五硫化二磷 (P_2S_5) 和碘化锂 (LiI) 作为起始材料。接着在手套箱中于 Ar 气氛(露点 -70°C)下称取 Li_2S 和 P_2S_5 至为 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (Li_3PS_4 , 原酸组成)的摩尔比。接下来称取 LiI 至变为 30 摩尔%。向行星式球磨机的容器(45cc,由 ZrO_2 制成)中投入 1g 该混合物,并向其中投入 ZrO_2 球($\Phi = 10\text{mm}$, 10 个球),完全密封容器(Ar 气氛)。将该容器装配到行星式球磨机(p7™, Fritsch Japan Co., Ltd. 所制造)上进行 40 次处理 1 小时、间歇 15 分钟的机械研磨,秤重台转数为 370rpm。如此,获得硫化物固体电解质材料。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $30\text{LiI} \cdot 70(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 。

[0143] [评价 1]

[0144] (X-射线衍射测量)

[0145] 对实施例 1-1、1-2 和比较例 1-1 至 1-3 中获得的硫化物固体电解质材料进行使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线的 X-射线衍射 (XRD) 测量。使用 Rigaku Corporation 所制造的 RINT Ultima III™ 进行 XRD 测量。结果示于图 2A 和 2B 中。如图 2A 中所示,在实施例 1-1、1-2 中,获得了晕 (halo) 图案,确认材料为非晶物质。另一方面,在比较例 1-2 中,在 $2\theta = 26^\circ$ 附近处确认了 LiI 的峰,材料不是非晶物质。在比较例 1-1 中,在 $2\theta = 26^\circ$ 附近处稍微观察到 LiI 的峰,确定该材料不是非晶物质。另一方面,如图 2B 中所示,在比较例 1-3 中,获得了晕图案,确认该材料为非晶物质。

[0146] (差热分析)

[0147] 对实施例 1-2 和比较例 1-3 中获得的硫化物固体电解质材料进行差热分析 (DTA)。使用 Mettler-Toledo International Inc. 所制造的 TGA/SDTA851e™ 进行 DTA。结果示于图 3 中。如图 3 中所示,在实施例 1-2 中,在大约 70°C 的温度下确认到玻璃化转变。与此相反,在比较例 1-3 中,未确认到明确的玻璃化转变。实施例 1-2 中获得的硫化物固体电解质材料因为如图 2A 中所示为非晶物质并且如图 3 中所示具有玻璃化转变点而在严格意义上为玻璃。与此相反,在比较例 1-3 中,材料为非晶物质但在严格意义上不为玻璃。在实施例 1-2 中,认为湿式机械研磨的使用使得原料组合物锚定于容器的壁表面上并且允许获得具有更高非晶性质的硫化物固体电解质材料。在结晶行为的比较中,使用湿式机械研磨的实施例 1-2 的峰比使用干式机械研磨的比较例 1-3 尖锐,提示分子结构更均一。

[0148] (Li 离子传导性测量)

[0149] 通过交流阻抗法对实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料进行 Li 离子传导性 (室温) 测量。Li 离子传导性测量如下。将加到支承管 (由 Macor 制成) 的 100mg 样品用由 SKD 制成的电极固定。其后,在 $4.3\text{ 吨}/\text{cm}^2$ 的压力下将样品压制成粉以进行阻抗测量,同时约束样品于 6Ncm 下。使用 Solartron1260™ 进行测量,测量条件为:施加电压 5mV,测量频段 0.01MHz 至 1MHz。结果示于图 4 中。图 4 中也示出了非专利文献 1 的图 2 的结果。如图 4 中所示,确认实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料的 Li 离子传导性比非专利文献 1 中描述的硫化物固体电解质材料的 Li 离子传导性要高。

[0150] (拉曼光谱测量)

[0151] 对实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料进行拉曼光谱测量。使用 Tokyo Instruments, Inc. 所制造的 Nanofinder SOLAR T II™ 进行拉曼光谱测量。结果示于图 5 中。如图 5 中所示,确认实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料在 420cm^{-1} 附近处具有 PS_4^{3-} 结构的峰。材料不具有包含交联硫的 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 结构的峰 (在 410cm^{-1} 附近处)。

[0152] (氧化分解的验证)

[0153] 对实施例 1-2 中获得的硫化物固体电解质材料 ($30\text{LiI} \cdot 70(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$) 进行循环伏安 (CV) 测量。制备由 Li/硫化物固体电解质材料/SUS 组成的单电池作为评价用单电池。该评价用单电池为具有双极构成的单电池,使用 Li 作为参比电极和对电极,并使用 SUS 作为工作电极。电势扫描速度为 5mV/s ,电势范围为 -0.3V 至 10V 。结果示于图 6 中。如图 6 中所示,确认对应于 Li 的溶解析出的氧化-还原电流,但未确认 LiI 的氧化分解反应。因此,在其中具有原酸组成的离子导体掺杂有 LiI 的情况下,确认了不造成 LiI 的氧化分解。

[0154] 关于常规的非晶硫化物固体电解质材料,合成方法仅为熔体抽取,使得难以合成具有原酸组成的硫化物固体电解质材料。鉴于热力学上LiI的分解电势为2.7V且非晶物质的结合紧固,常规上普遍认为LiI因为经历氧化分解而不可用于使用具有高电势的阴极活性材料的电池。近年来,确立了机械研磨作为新的非晶化方法并且可以合成具有原酸组成的硫化物固体电解质材料(非晶物质),但普遍认为LiI会经历氧化分解,因此未用LiI掺杂具有原酸组成的离子导体。然而,如上所述,在其中具有原酸组成的离子导体掺杂有LiI的情况下,发现了不导致LiI的氧化分解的新认识。

[0155] [实施例2]

[0156] 将实施例1-2中获得的硫化物固体电解质材料($30\text{LiI} \cdot 70(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$)与包覆有厚7nm的 LiNbO_3 的 LiCoO_2 (阴极活性材料)以阴极活性材料:硫化物固体电解质材料=7:3的重量比进行混合,得到阴极复合材料。接着,将实施例1-2中获得的硫化物固体电解质材料与石墨(阳极活性材料)以阳极活性材料:硫化物固体电解质材料=5:5的重量比进行混合,得到阳极复合材料。接下来,将实施例1-2中获得的硫化物固体电解质材料制备为形成固体电解质层的材料。向圆筒中投入16.2mg该阴极复合材料、65mg该形成固体电解质层的材料和12mg该阳极复合材料,于4.3吨/ cm^2 的压力下进行冷压,得到锂固态电池。

[0157] [比较例2]

[0158] 首先,以与比较例1-3相同的方式获得硫化物固体电解质材料,不同的是改变 Li_2S 和 P_2S_5 的比率为 $67\text{Li}_2\text{S} \cdot 33\text{P}_2\text{S}_5$ 的摩尔比(干式机械研磨)。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $30\text{LiI} \cdot 70(0.67\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.33\text{P}_2\text{S}_5)$ 。

[0159] 接下来,以与实施例2相同的方式获得锂固态电池,不同的是改变阴极复合材料、阳极复合材料和形成固体电解质层的材料所用的硫化物固体电解质材料为上面获得的硫化物固体电解质材料($30\text{LiI} \cdot 70(0.67\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.33\text{P}_2\text{S}_5)$)。

[0160] [评价2]

[0161] (充放电循环特性的评价)

[0162] 使用实施例2和比较例2中获得的锂固态电池进行充放电循环特性的评价。对于锂固态电池,恒电流充放电测量在3V至4.1V的范围内进行。充放电倍率为0.1C,温度为25℃。结果示于图7中。如图7中所示,确认了实施例2的放电容量的减小比较例2要小,即便反复充放电也是如此。作为比较例2,在使用包含交联硫的硫化物固体电解质材料的情况下,认为放电容量的减小因为硫化物固体电解质材料经历氧化分解而变大。与此相反,就实施例2而言,在使用不含交联硫的硫化物固体电解质材料的情况下,认为放电容量因为硫化物固体电解质材料不经历氧化分解而可保持高的值。

[0163] (反应电阻测量)

[0164] 使用实施例2和比较例2中获得的锂固态电池进行反应电阻测量。调节锂固态电池的电势至3.96V,通过进行复阻抗测量来计算电池的反应电阻。反应电阻自阻抗曲线的圆弧直径计算。结果示于图8中。如图8中所示,确认了实施例2的反应电阻比较例2要小得多。就比较例2而言,在使用包含交联硫的硫化物固体电解质材料的情况下,认为反应电阻因为硫化物固体电解质材料经历氧化分解而变大。与此相反,就实施例2而言,在使用不含交联硫的硫化物固体电解质材料的情况下,认为因为硫化物固体电解质材料不经历氧

化分解而不引起反应电阻的增大。通过上述氧化分解的验证、充放电循环特性的评价以及反应电阻测量的结果,提示不引起通常所担心的 LiI 的分解,但是的确造成交联硫的分解。

[0165] [实施例 3-1]

[0166] 首先,使用硫化锂 (Li_2S)、氧化锂 (Li_2O)、五硫化二磷 (P_2S_5) 和碘化锂 (LiI) 作为起始材料。接着在手套箱中于 Ar 气氛 (露点 -70°C) 下称取预定量的 Li_2S 、 P_2S_5 和 LiI。向行星式球磨机的容器 (45cc, 由 ZrO_2 制成) 中投入 2g 该混合物, 向其中投入脱水庚烷 (含湿量为 30ppm 以下, 4g), 并且向其中投入 ZrO_2 球 ($\Phi = 5\text{mm}$, 53g), 完全密封容器 (Ar 气氛)。将该容器装配到行星式球磨机 (p7^{TM} , Fritsch Japan Co., Ltd. 所制造) 上进行 20 次处理 1 小时、间歇 15 分钟的机械研磨, 秤重台转数为 370rpm。接下来向所得样品中加入预定量的 Li_2O , 并于相同的条件下再次进行机械研磨。其后, 在热板上干燥所得样品以移除庚烷, 从而得到硫化物固体电解质材料。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $30\text{LiI} \cdot 70(0.69\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.06\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 。

[0167] [实施例 3-2 至 3-6]

[0168] 各自以与实施例 3-1 相同的方式获得硫化物固体电解质材料, 不同的是改变 $x\text{LiI} \cdot (100-x)(0.69\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.06\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 中 LiI 的比率为 $x = 10, 20, 40, 43, 60$ 。

[0169] [比较例 3-1]

[0170] 以与实施例 3-1 相同的方式获得硫化物固体电解质材料, 不同的是以 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 的摩尔比 (原酸组成) 称取 Li_2S 和 P_2S_5 而不使用 Li_2O 和 LiI。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0171] [比较例 3-2]

[0172] 首先, 使用硫化锂 (Li_2S)、氧化锂 (Li_2O) 和五硫化二磷 (P_2S_5) 作为起始材料。接着在手套箱中于 Ar 气氛 (露点 -70°C) 下称取 Li_2S 和 P_2S_5 至变为 $69\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 的摩尔比。向行星式球磨机的容器 (45cc, 由 ZrO_2 制成) 中投入 2g 该混合物, 向其中投入脱水庚烷 (含湿量为 30ppm 以下, 4g), 并向其中投入 ZrO_2 球 ($\Phi = 5\text{mm}$, 53g), 完全密封容器 (Ar 气氛)。将该容器装配到行星式球磨机 (p7^{TM} , Fritsch Japan Co., Ltd. 所制造) 上进行 20 次处理 1 小时、间歇 15 分钟的机械研磨, 秤重台转数为 500rpm。向所得样品中加入 Li_2O 至变为 6 摩尔%, 并于相同的条件下再次进行机械研磨。其后, 在热板上干燥所得样品以移除庚烷, 从而得到硫化物固体电解质材料。所得硫化物固体电解质材料的组成为 $69\text{Li}_2\text{S} \cdot 6\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0173] [实施例 4]

[0174] 以与实施例 2 相同的方式获得锂固态电池, 不同的是改变阴极复合材料、阳极复合材料和形成固体电解质层的材料所用的硫化物固体电解质材料为实施例 3-1 中获得的硫化物固体电解质材料 ($30\text{LiI} \cdot 70(0.69\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.06\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$)。

[0175] [比较例 4-1、4-2]

[0176] 以与实施例 4 相同的方式各自获得锂固态电池, 不同的是改变阴极复合材料、阳极复合材料和形成固体电解质层的材料所用的硫化物固体电解质材料为比较例 3-1 中获得的硫化物固体电解质材料 ($75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$) 和比较例 3-2 中获得的硫化物固体电解质材料 ($69\text{Li}_2\text{S} \cdot 6\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$)。

[0177] [参比例 4]

[0178] 以与实施例 4 相同的方式获得锂固态电池,不同的是改变阴极复合材料、阳极复合材料和形成固体电解质层的材料所用的硫化物固体电解质材料为实施例 1-2 中获得的硫化物固体电解质材料 ($30\text{LiI} \cdot 70(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$)。

[0179] [评价 3]

[0180] (Li 离子传导性测量)

[0181] 通过交流阻抗法对实施例 3-1 至 3-6 中获得的硫化物固体电解质材料进行 Li 离子传导性(室温)测量。测量方法与上面相同。结果示于图 9 中。为了参比,图 9 中还示出了实施例 1-1、1-2 中获得的硫化物固体电解质材料的结果。如图 9 中所示,确认了其中掺杂了 LiI 和 Li_2O 二者的实施例 3-1 至 3-6 的 Li 离子传导性比其中仅掺杂了 LiI 的实施例 1-1、1-2 要高。Li 离子传导性因掺杂 LiI 和 Li_2O 二者得以改善的原因尚不清楚,认为可能是引起混合的阴离子效应(通过混合不同种类的阴离子而改善传导性的效应)所致。

[0182] (反应电阻测量)

[0183] 使用实施例 4、比较例 4-1、4-2 和参比例 4 中获得的锂固态电池进行反应电阻测量。用于反应电阻测量的方法与上述内容相同。结果示于图 10 中。如图 10 中所示,在参比例 4 中,反应电阻与比较例 4-1 相比有些增大。考虑到与比较例 4-1 相比参比例 4 中的 LiI 掺杂,为此的原因认为是可能由于 LiI 的掺杂而使硫化物固体电解质材料的化学稳定性劣化。在比较例 4-2 中,反应电阻比较例 4-1 增大。考虑到比较例 4-2 中的 Li_2O 掺杂,为此的原因认为是可能由于 Li_2O 的掺杂而使硫化物固体电解质材料的 Li 离子传导性劣化。

[0184] 与此相反,在实施例 4 中,反应电阻与比较例 4-1 相比大大减小。这认为是由于如下原因。即,为此的原因认为是 LiI 的掺杂改善了硫化物固体电解质材料的 Li 离子传导性从而抑制 Li_2O 掺杂的缺陷(Li 离子传导性的劣化),而 Li_2O 的掺杂改善了硫化物固体电解质材料的化学稳定性从而抑制 LiI 掺杂的缺陷(化学稳定性的劣化)。也就是说,认为 LiI 和 Li_2O 二者的掺杂产生了互补缺陷的协同效应。

[0185] 附图标记列表

[0186] 1. 阴极活性材料层

[0187] 2. 阳极活性材料层

[0188] 3. 固体电解质层

[0189] 4. 阴极集电体

[0190] 5. 阳极集电体

[0191] 6. 电池壳

[0192] 10. 锂固态电池

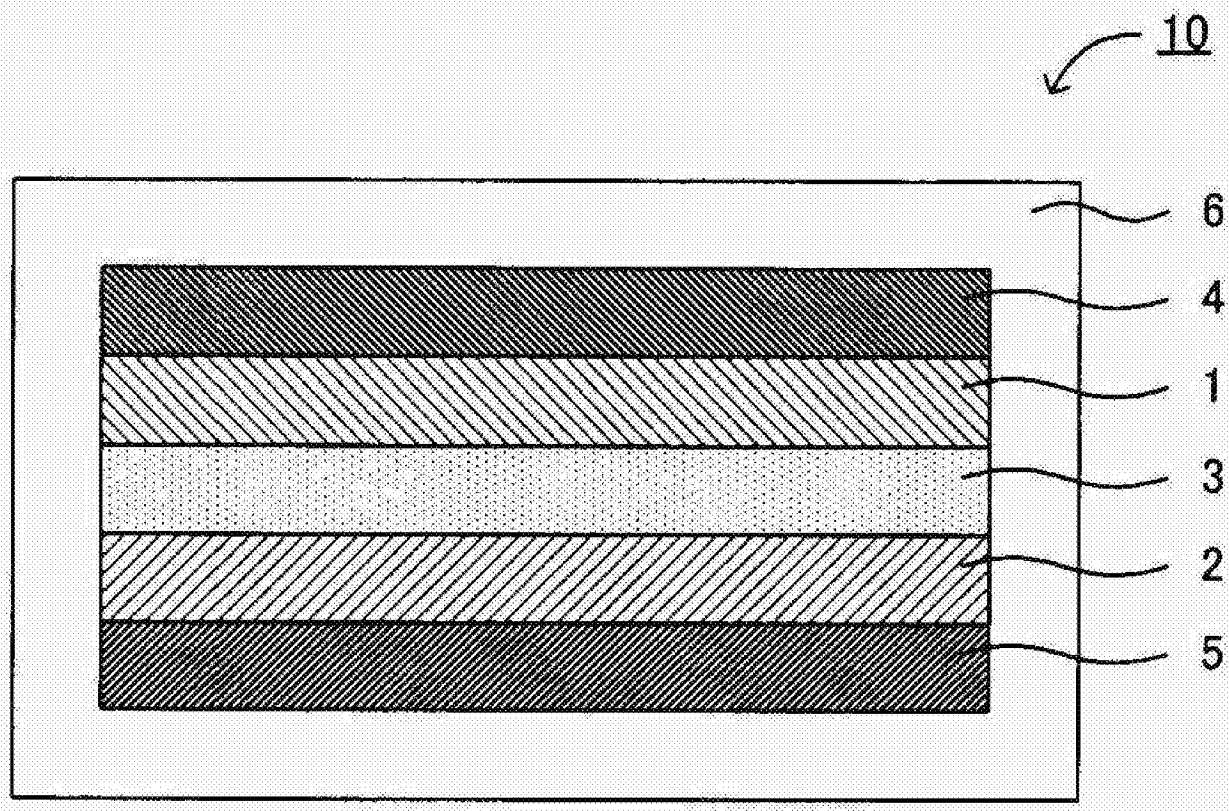


图 1

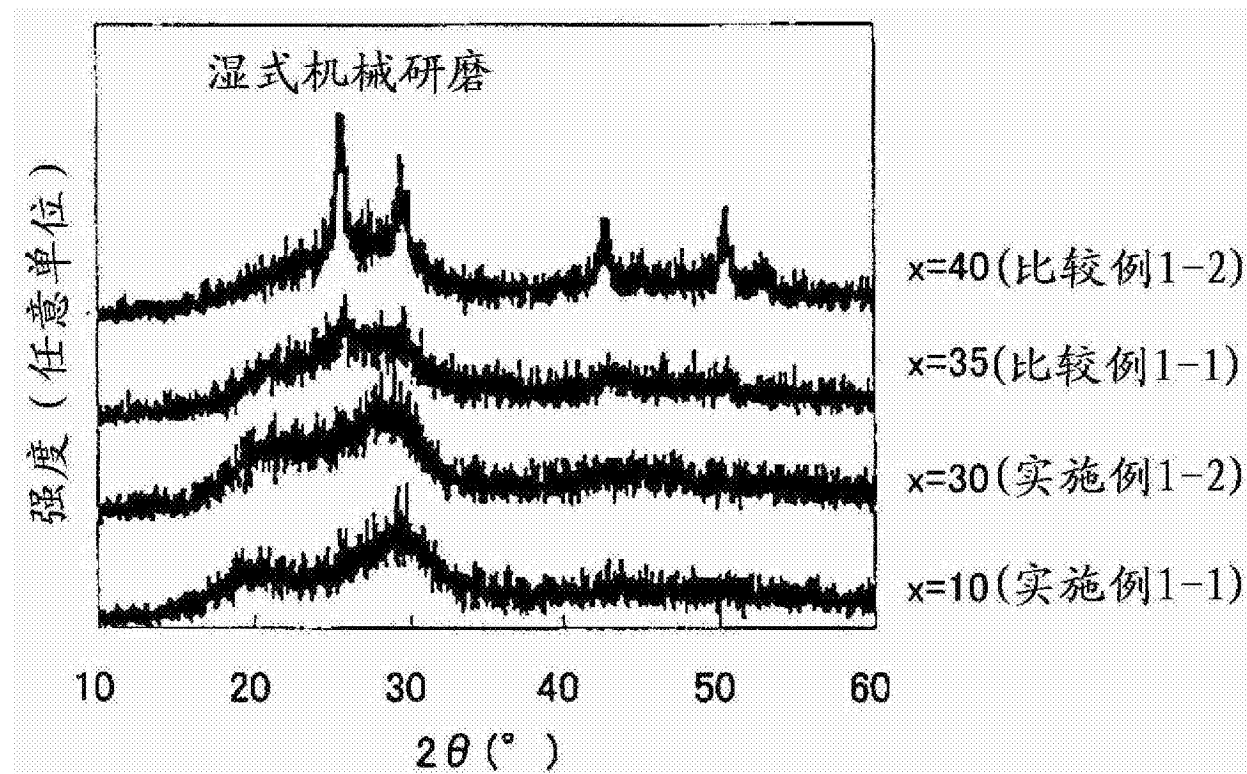


图 2A

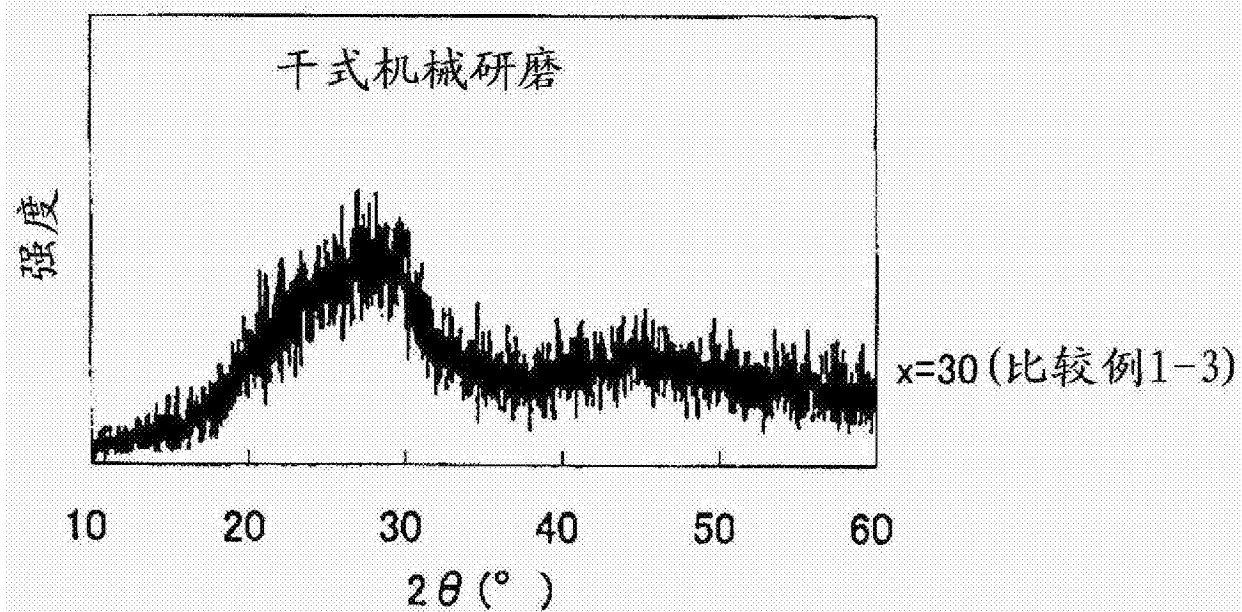


图 2B

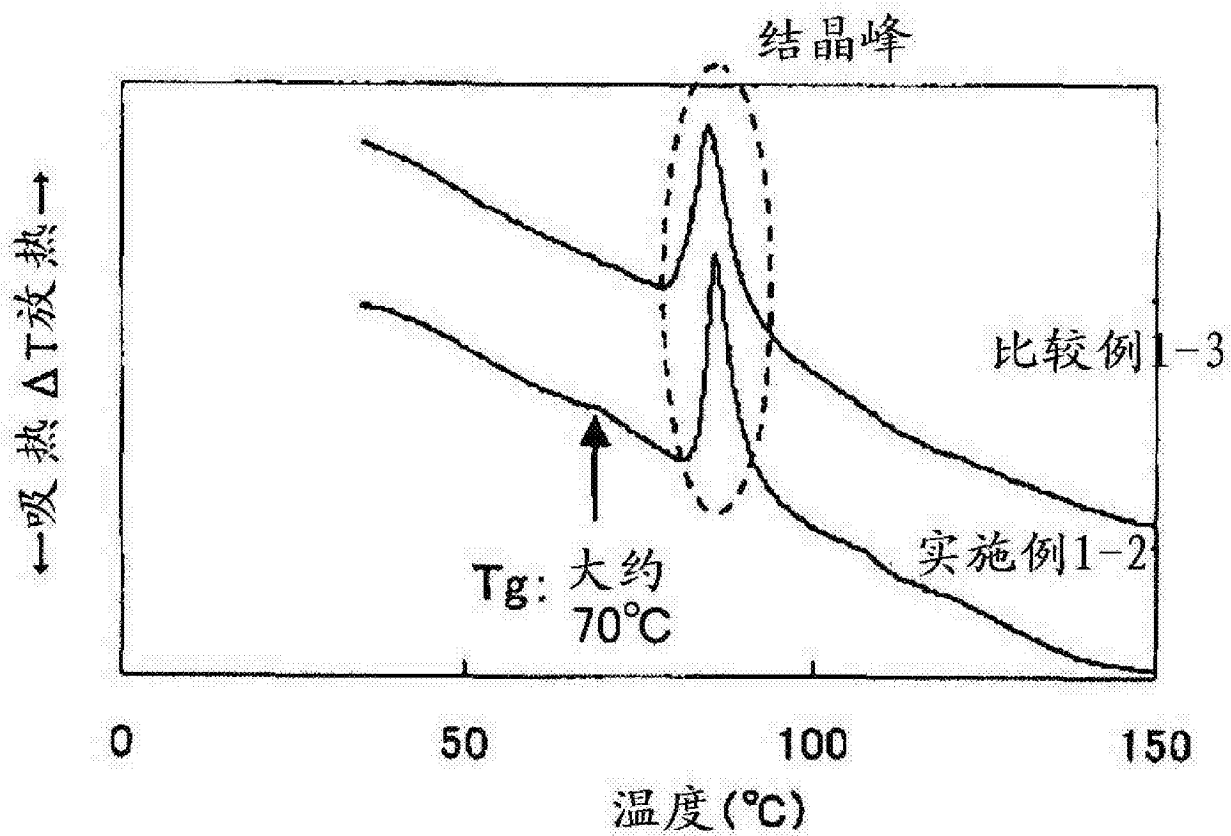


图 3

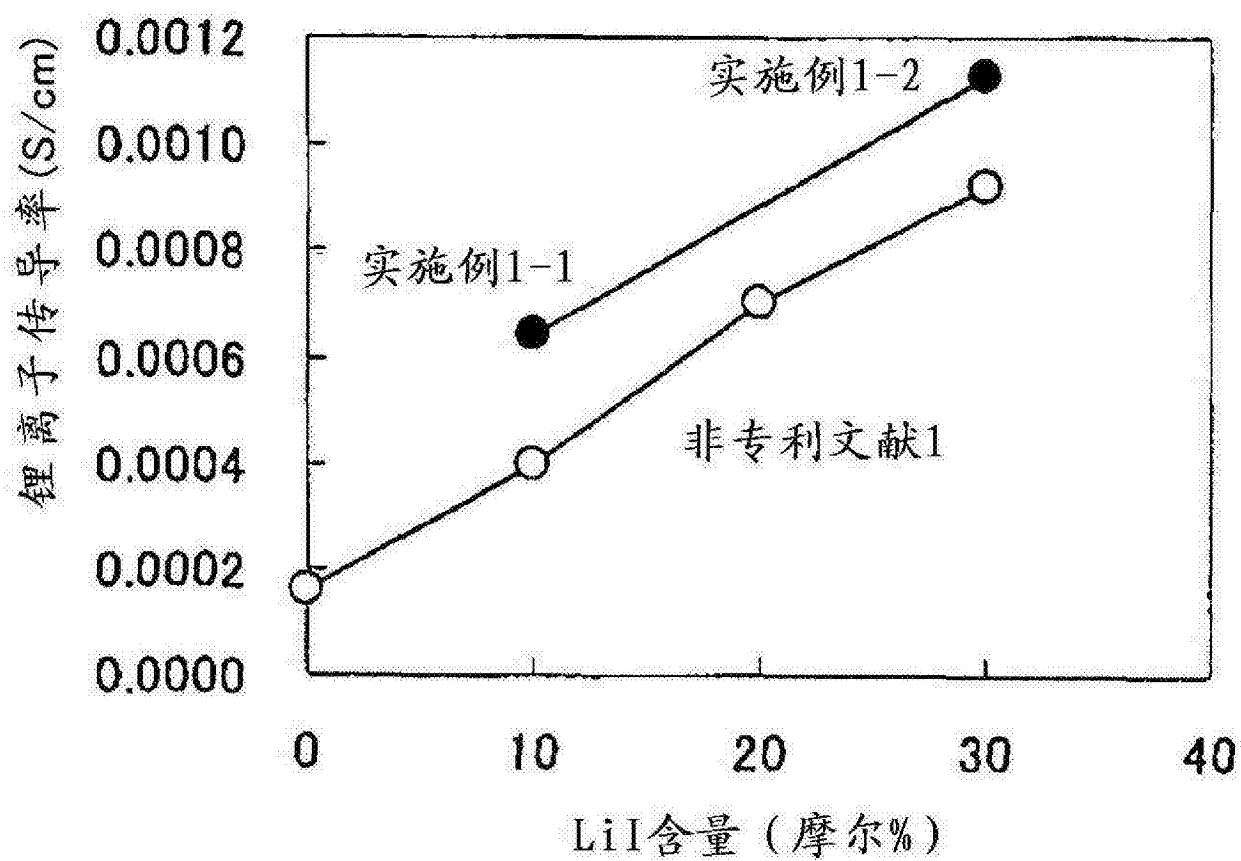


图 4

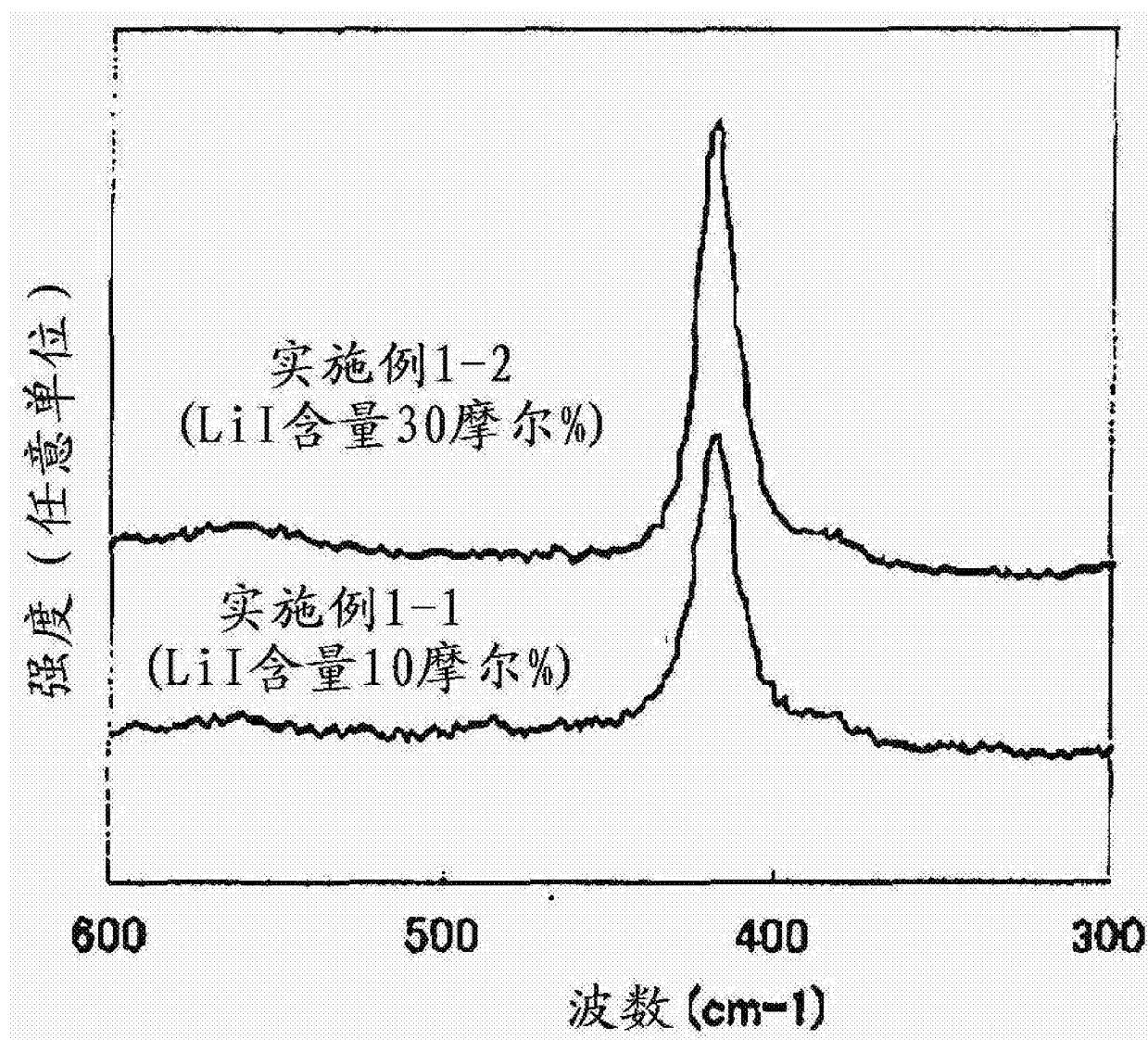


图 5

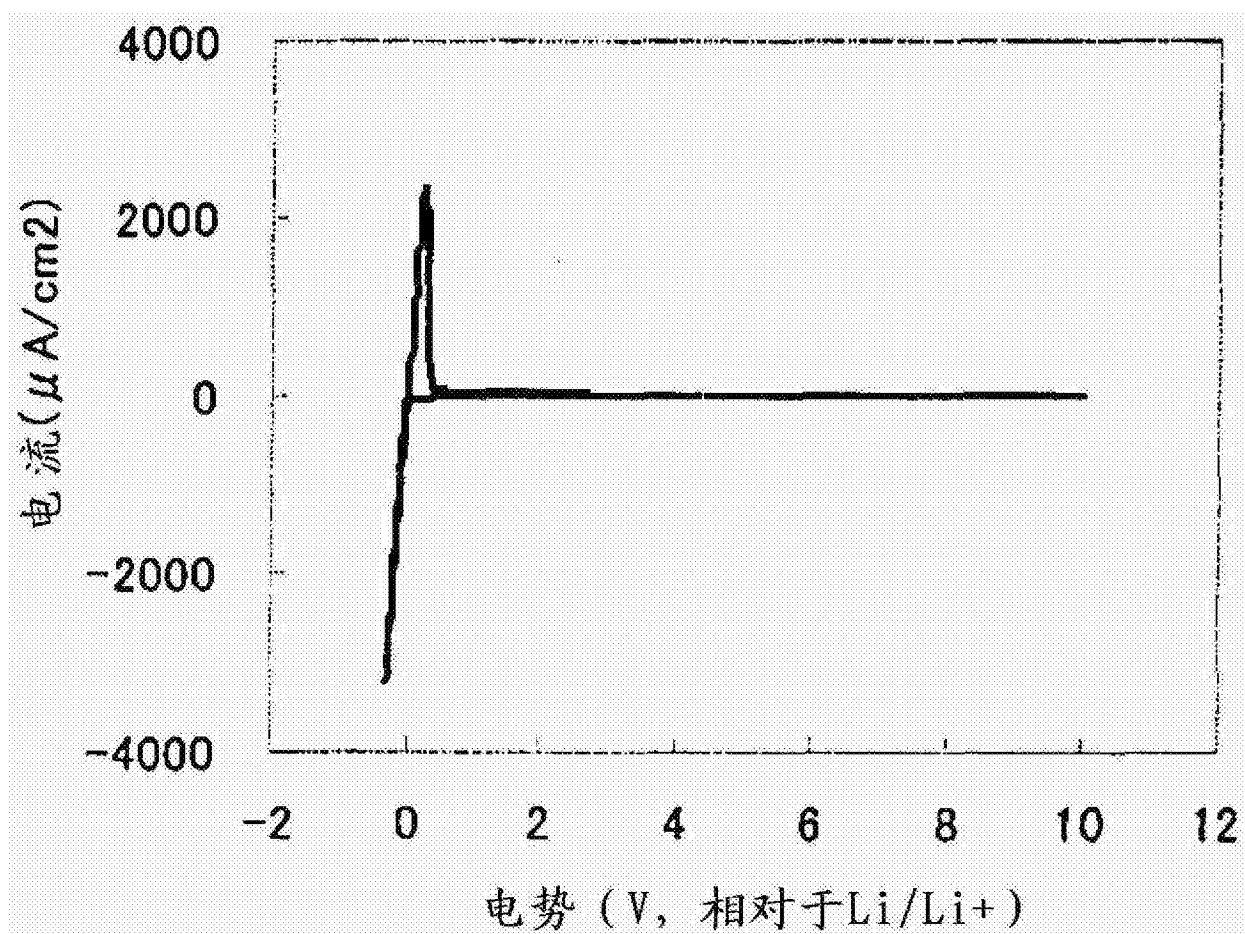


图 6

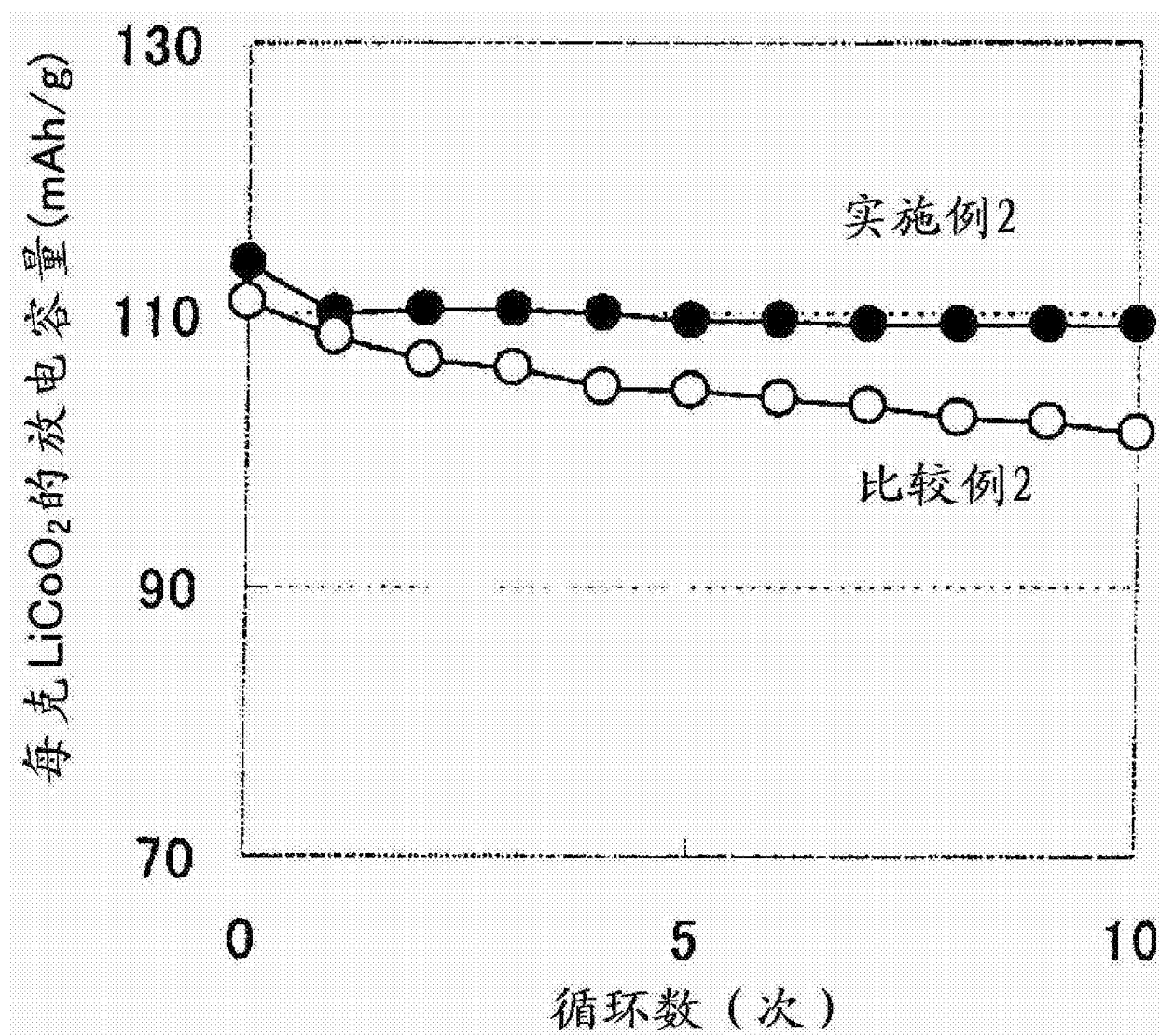


图7

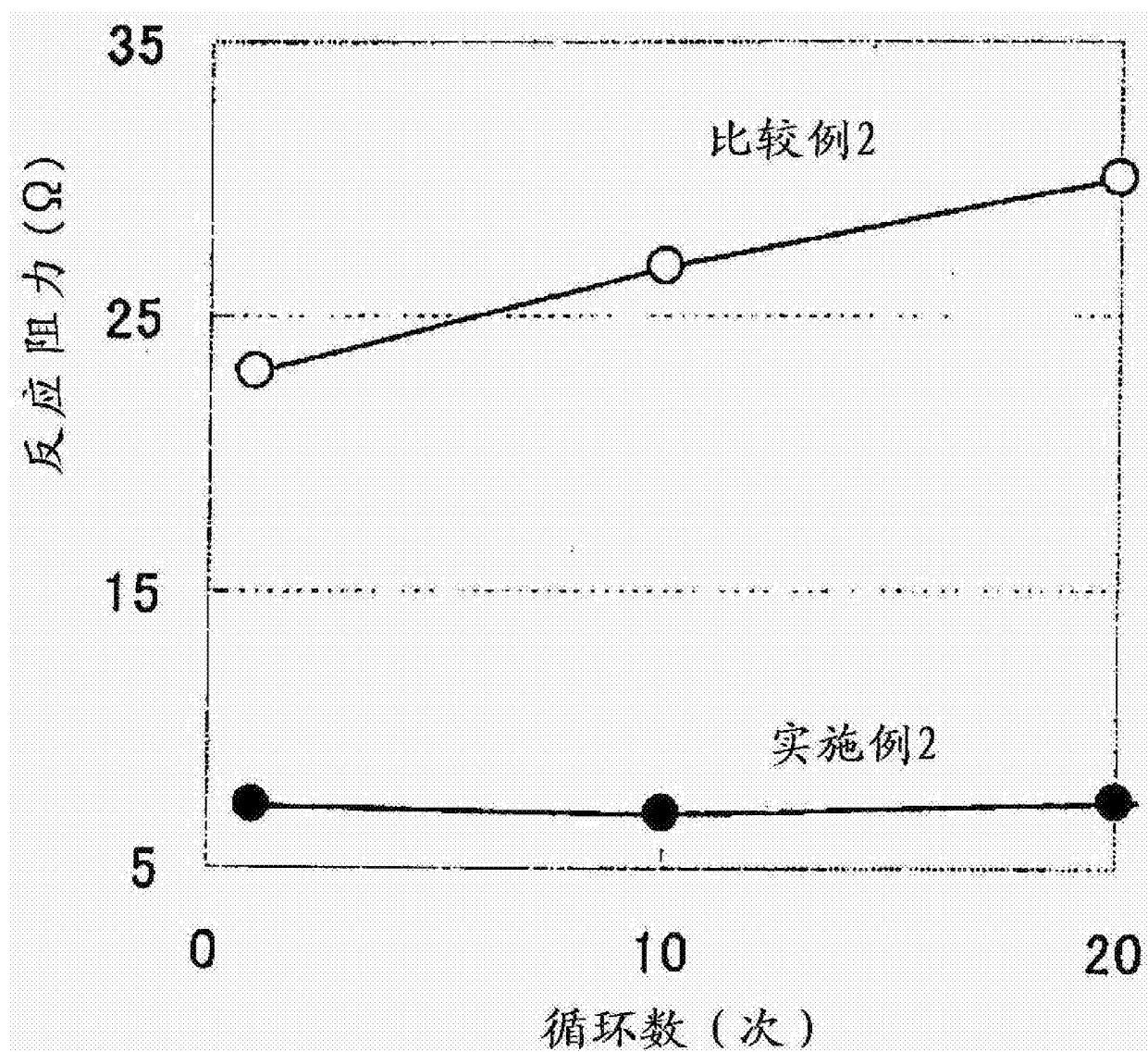


图 8

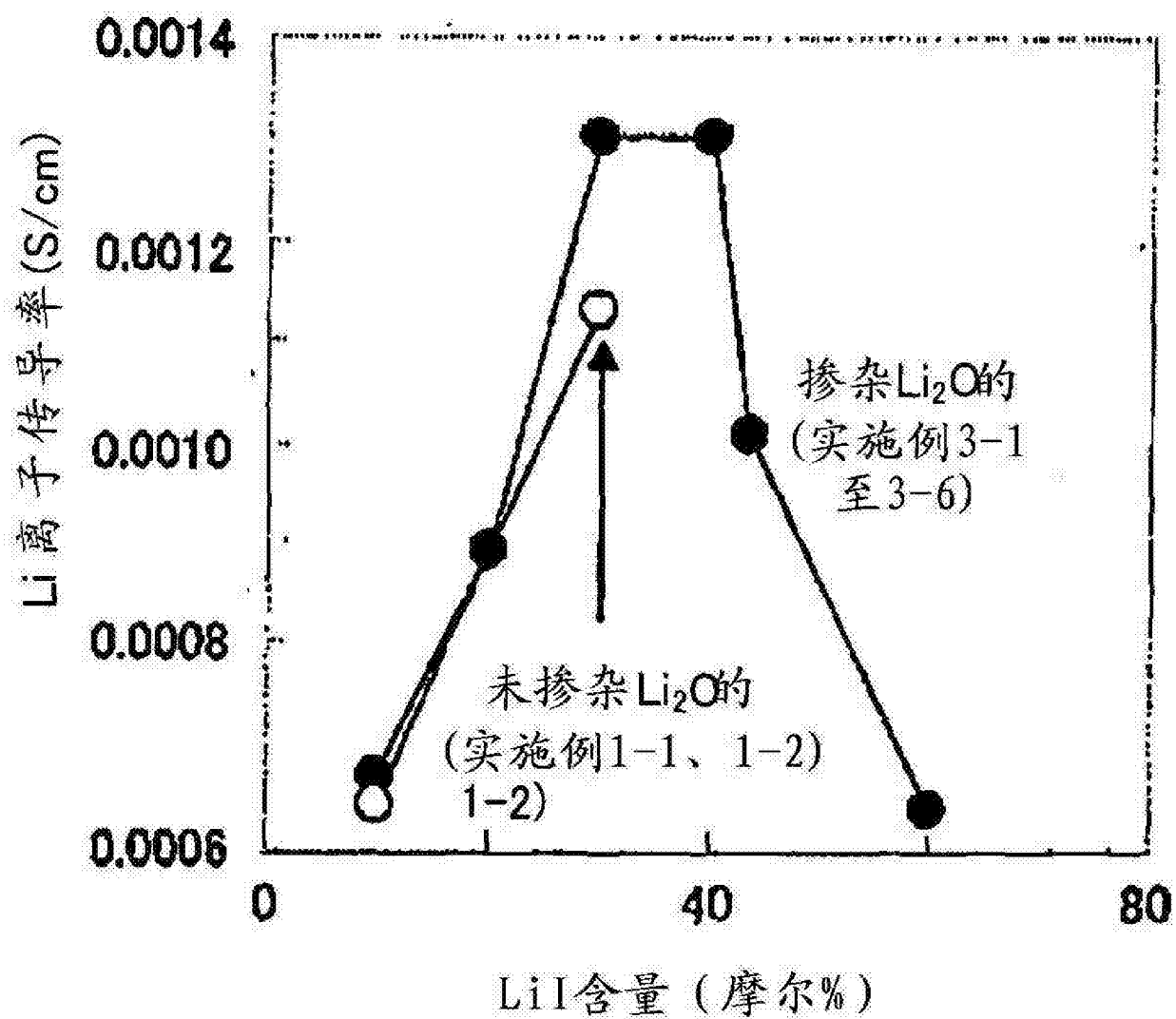


图 9

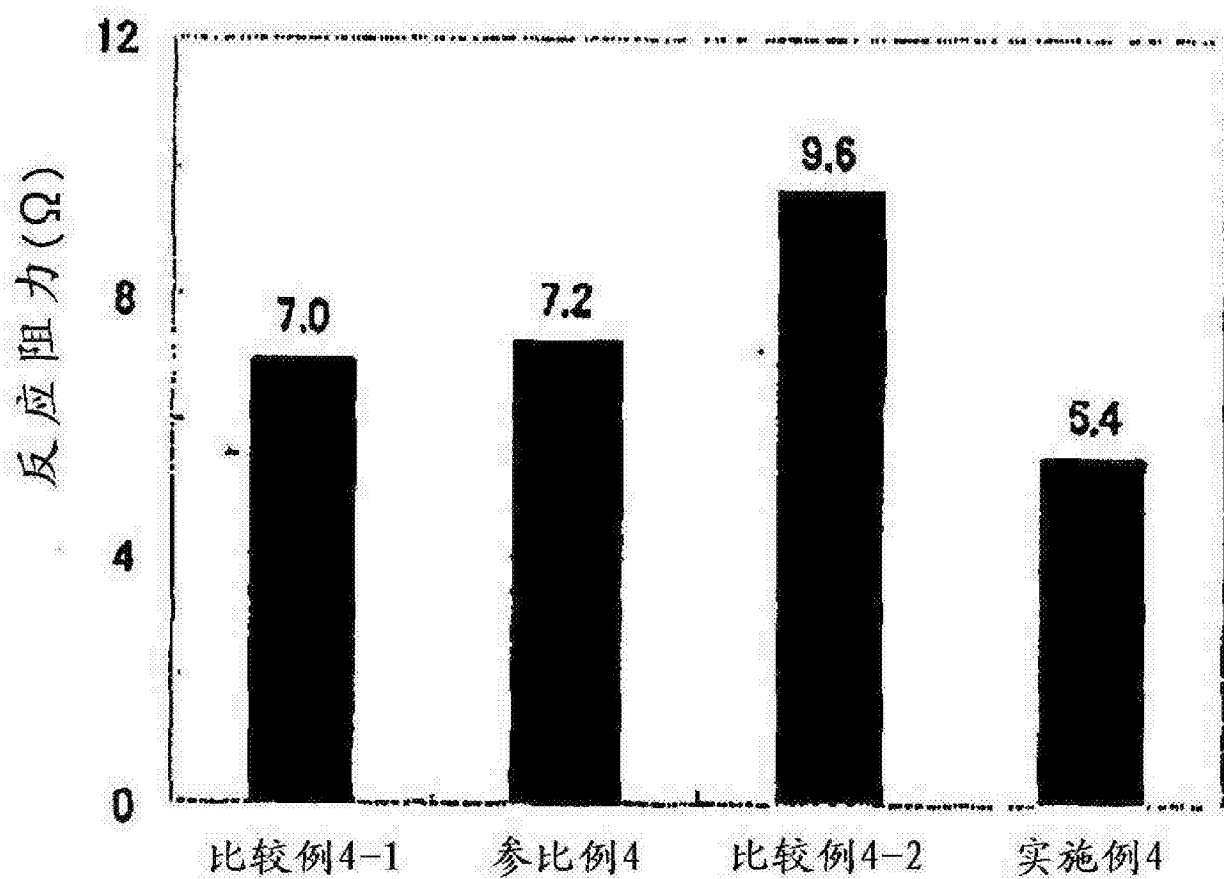


图 10