



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114503329 B

(45) 授权公告日 2024.12.13

(21) 申请号 202080069178.5

(22) 申请日 2020.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114503329 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(30) 优先权数据
2019-190370 2019.10.17 JP
2020-018300 2020.02.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/036497 2020.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/075243 JA 2021.04.22

(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 竹内圭织 田中良明 上野航辉
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 陈建全

(51) Int.Cl.
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件
WO 2018235758 A1, 2018.12.27
CN 105098230 A, 2015.11.25

审查员 郑娇

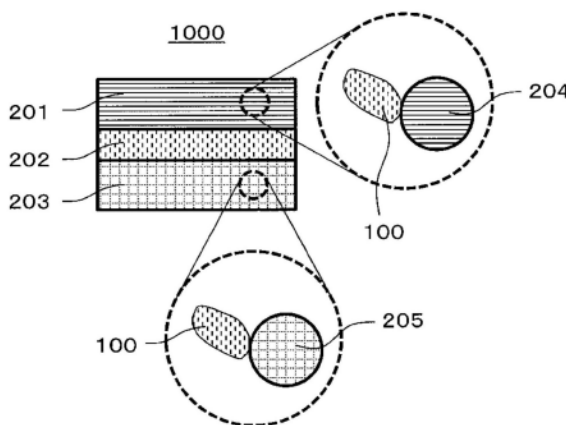
权利要求书1页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

固体电解质材料及使用了它的电池

(57) 摘要

本公开的固体电解质材料包含Li、M、O、X及F。M为选自Ta及Nb中的至少一种元素。X为选自Cl、Br及I中的至少一种元素。



1. 一种固体电解质材料,其包含Li、M、O、X及F,
其中,M为选自Ta及Nb中的至少一种元素,
X为选自Cl、Br及I中的至少一种元素,
所述固体电解质材料含有第1结晶相,该第1结晶相在通过使用了Cu-K α 线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图案中在衍射角 2θ 的值为 $13.7^\circ \sim 14.8^\circ$ 的第1范围内存在峰。
2. 根据权利要求1所述的固体电解质材料,其中,X包含Cl。
3. 根据权利要求2所述的固体电解质材料,其中,在所述X射线衍射图案中,在衍射角 2θ 的值为 $24.0^\circ \sim 25.3^\circ$ 的第2范围内进一步存在来源于所述第1结晶相的峰。
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,F相对于X及F的合计的摩尔比为1%~50%。
5. 根据权利要求4所述的固体电解质材料,其中,所述摩尔比为1%~10%。
6. 根据权利要求4所述的固体电解质材料,其中,所述摩尔比为10%~50%。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固体电解质材料,其进一步含有与所述第1结晶相不同的第2结晶相。
8. 一种电池,其具备:
正极、
负极、及
设置于所述正极及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1者含有权利要求1~7中任一项所述的固体电解质材料。

固体电解质材料及使用了它的电池

技术领域

[0001] 本公开涉及固体电解质材料及使用了它的电池。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了使用了硫化物固体电解质材料的全固体电池。

[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

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本公开的目的在于提供具有高的锂离子电导率的固体电解质材料。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开的固体电解质材料包含Li、M、O、X及F,其中,M为选自Ta及Nb中的至少一种元素,X为选自Cl、Br及I中的至少一种元素。

[0010] 发明效果

[0011] 本公开提供具有高的锂离子电导率的固体电解质材料。

附图说明

[0012] 图1表示第2实施方式的电池1000的截面图。

[0013] 图2表示第2实施方式的电极材料1100的截面图。

[0014] 图3表示用于评价固体电解质材料的离子电导率所使用的加压成形冲模300的示意图。

[0015] 图4是表示实施例1~6及比较例1~2的固体电解质材料的X射线衍射图案的图表。

[0016] 图5是表示实施例7~11的固体电解质材料的X射线衍射图案的图表。

[0017] 图6A是表示实施例1~3的固体电解质材料的循环伏安法测定的结果的图表。

[0018] 图6B是表示实施例4的固体电解质材料的循环伏安法测定的结果的图表。

[0019] 图6C是用于说明由循环伏安法测定的结果求出的还原开始电压的图表。

[0020] 图7是表示实施例1的电池的初期放电特性的图表。

具体实施方式

[0021] 以下,在参照附图的同时对本公开的实施方式进行说明。

[0022] (第1实施方式)

[0023] 第1实施方式的固体电解质材料包含Li、M、O、X及F。M为选自Nb及Ta中的至少一种元素。X为选自Cl、Br及I中的至少一种元素。

[0024] 第1实施方式的固体电解质材料具有高的锂离子电导率。

[0025] 第1实施方式的固体电解质材料能够为了获得具有优异的充放电特性的电池而使用。

[0026] 第1实施方式的固体电解质材料在设想的电池的使用温度范围(例如 $-30^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的范围)内能够维持高的锂离子电导率。因此,使用了第1实施方式的固体电解质材料的电池即使在存在温度变化的环境中也能够稳定地动作。

[0027] 从安全性的观点出发,优选在第1实施方式的固体电解质材料中不含硫。不含有硫的固体电解质材料即使暴露于大气中,也不会产生硫化氢,因此安全性优异。需要留意的是,如果专利文献1中公开的硫化物固体电解质材料被暴露于大气中,则能够产生硫化氢。

[0028] 为了提高固体电解质材料的离子导电性,第1实施方式的固体电解质材料也可以实质上由Li、M、O、X及F制成。这里,所谓“第1实施方式的固体电解质材料实质上由Li、M、O、X及F制成”是指Li、M、O、X及F的物质的量的合计相对于构成第1实施方式的固体电解质材料的全部元素的物质的量的合计的摩尔比为90%以上。作为一个例子,该摩尔比也可以为95%以上。

[0029] 为了提高固体电解质材料的离子导电性,第1实施方式的固体电解质材料也可以仅由Li、M、O、X及F制成。

[0030] 为了提高固体电解质材料的离子导电性,在第1实施方式的固体电解质材料中,X也可以包含Cl。优选X也可以为Cl。

[0031] 第1实施方式的固体电解质材料也可以含有在X射线衍射图案中在衍射角 2θ 的值为 $13.7^{\circ} \sim 14.8^{\circ}$ 的第1范围内存在峰的第1结晶相。该峰例如也可以存在于 $13.7^{\circ} \sim 13.96^{\circ}$ 的范围内。

[0032] 第1结晶相具有高的锂离子电导率。第1实施方式的固体电解质材料通过含有第1结晶相,变得容易形成用于锂离子扩散的路径。其结果是,第1实施方式的固体电解质材料具有高的锂离子电导率。

[0033] 第1实施方式的固体电解质材料的X射线衍射图案可以使用Cu-K α 线(波长为 1.5405\AA 及 1.5444\AA 、即波长为 0.15405nm 及 0.15444nm)通过基于 θ - 2θ 法的X射线衍射测定来取得。

[0034] X射线衍射图案中的峰的衍射角被定义为SN比(即,信号S相对于背景噪声N之比)的值为3以上、并且半值宽度为 10° 以下的山状的部分的显示出最大强度的角度。所谓半值宽度是指在将X射线衍射峰的最大强度设定为 I_{MAX} 时以强度成为 I_{MAX} 的一半的值的2个衍射角之差表示的宽度。

[0035] 第1实施方式的固体电解质材料也可以在X射线衍射图案中在衍射角 2θ 为 $24.0 \sim 25.3^{\circ}$ 的第2范围内进一步存在来源于第1结晶相的峰。该峰例如也可以存在于 $24.84^{\circ} \sim 24.98^{\circ}$ 的范围内。这样的第1结晶相具有更高的锂离子电导率。因此,含有该第1结晶相的固体电解质材料具有更高的锂离子电导率。

[0036] 在第1实施方式的固体电解质材料中,F相对于X及F的合计的摩尔比也可以为1%~50%。F相对于X及F的合计的摩尔比通过数学式: $\{(F\text{的物质的量}) / (\text{构成X的全部元素的物质的量的合计} + F\text{的物质的量})\} \times 100$ 来算出。以下,F相对于X及F的合计的摩尔比被记载为“摩尔比F/(X+F)”。

[0037] 第1实施方式的固体电解质材料由于含有氟,因此具有高的电化学稳定性。即,第1

实施方式的固体电解质材料具有高的耐还原性。在摩尔比 $F/(X+F)$ 为1%~50%的情况下,第1实施方式的固体电解质材料能够维持高的离子导电性,并且提高电化学稳定性。即,通过摩尔比 $F/(X+F)$ 为1%~50%的构成,第1实施方式的固体电解质材料具有高的离子导电性及高的电化学稳定性这两者。

[0038] 为了进一步提高固体电解质材料的离子导电性,在第1实施方式的固体电解质材料中,摩尔比 $F/(X+F)$ 也可以为1%~10%。例如,摩尔比 $F/(X+F)$ 也可以为1%~4%。

[0039] 为了进一步提高固体电解质材料的电化学稳定性,在第1实施方式的固体电解质材料中,摩尔比 $F/(X+F)$ 也可以为10%~50%。

[0040] 为了进一步提高固体电解质材料的离子导电性,第1实施方式的固体电解质材料也可以进一步包含与第1结晶相不同的第2结晶相。即,第1实施方式的固体电解质材料也可以进一步包含在上述X射线衍射图案中在与第1结晶相的峰不同的衍射角 2θ 处存在峰的第2结晶相。据认为:在第1实施方式的固体电解质材料不仅包含第1结晶相而且还包含第2结晶相的情况下,通过第2结晶相可促进第1结晶相间的锂离子的传导。因此,锂离子电导率进一步提高。

[0041] 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、球状及椭圆球状。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。

[0042] 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)的情况下,该固体电解质材料可以具有 $0.1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的中值粒径,也可以具有 $0.5\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 的中值粒径。由此,第1实施方式的固体电解质材料及其他材料可良好地分散。粒子的中值粒径是指相当于以体积为基准的粒度分布中的体积累积为50%的粒径(d_{50})。以体积为基准的粒度分布可通过激光衍射测定装置或图像解析装置来测定。

[0043] 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)的情况下,该固体电解质材料也可以具有小于活性物质的中值粒径。由此,第1实施方式的固体电解质材料及活性物质能够形成良好的分散状态。

[0044] <固体电解质材料的制造方法>

[0045] 第1实施方式的固体电解质材料通过下述的方法来制造。

[0046] 按照具有目标组成的方式准备原料粉。原料粉的例子为氧化物、氢氧化物、卤化物或酰卤化物。

[0047] 作为一个例子,当在由Li、M、O、X及F构成的固体电解质材料中,M为Ta,X为Cl,原料混合时的摩尔比Li/M、摩尔比 $O/(F+X)$ 及 $F/(F+X)$ 分别为1.0、0.2及0.1的情况下, Li_2O_2 、 TaCl_5 及 TaF_5 以1:1.8:0.2的 $\text{Li}_2\text{O}_2:\text{TaCl}_5:\text{TaF}_5$ 摩尔比被混合。通过原料粉的选择来决定M及X。通过选择原料粉的混合比来决定Li/M、 $O/(F+X)$ 及 $F/(F+X)$ 的摩尔比。

[0048] 使原料粉的混合物在行星型球磨机那样的混合装置内机械化学地(通过机械化学研磨的方法)互相反应,得到反应物。反应物也可以在真空中或不活泼气氛中被烧成。或者,也可以将混合物在真空中或不活泼气体气氛中进行烧成来得到反应物。通过这些方法,得到第1实施方式的固体电解质材料。不活泼气氛例如为氩气氛或氮气气氛。

[0049] 通过固体电解质材料的烧成,有时M的一部分或X的一部分会蒸发。其结果是,所得到的固体电解质材料的摩尔比Li/M及摩尔比 $O/(F+X)$ 的值可能变得大于由所准备的原料粉

的摩尔比算出的值。具体而言,摩尔比Li/M可能变大20%左右,摩尔比O/(F+X)可能变大40%~75%左右。

[0050] 通过选择原料粉、原料粉的混合比及反应条件,可将第1实施方式的固体电解质材料中的X射线衍射峰的位置、即结晶相的构成调整为目标者。

[0051] 固体电解质材料的组成例如通过ICP发光分光分析法、离子色谱法、不活泼气体熔融-红外线吸收法或EPMA(电子探针显微分析仪,Electron Probe Micro Analyzer)法来确定。

[0052] (第2实施方式)

[0053] 以下,对第2实施方式进行说明。在第1实施方式中说明的事项会被适当省略。

[0054] 第2实施方式的电池具备正极、电解质层及负极。电解质层被配置于正极及负极之间。选自正极、电解质层及负极中的至少1者含有第1实施方式的固体电解质材料。

[0055] 第2实施方式的电池具有优异的充放电特性。

[0056] 图1表示第2实施方式的电池1000的截面图。

[0057] 电池1000具备正极201、电解质层202及负极203。电解质层202被配置于正极201及负极203之间。

[0058] 正极201含有正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100。

[0059] 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。

[0060] 负极203含有负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100。

[0061] 固体电解质粒子100为包含第1实施方式的固体电解质材料的粒子。固体电解质粒子100也可以是包含第1实施方式的固体电解质材料作为主要成分的粒子。所谓“包含第1实施方式的固体电解质材料作为主要成分的粒子”是指包含最多的成分为第1实施方式的固体电解质材料的粒子。固体电解质粒子100也可以是由第1实施方式的固体电解质材料制成的粒子。

[0062] 正极201含有能够嵌入及脱嵌锂离子那样的金属离子的材料。正极201例如含有正极活性物质(例如正极活性物质粒子204)。

[0063] 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 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 或 LiCoO_2 。

[0064] 从电池的成本及安全性的观点出发,也可以使用磷酸锂作为正极活性物质。

[0065] 在正极201含有第1实施方式的固体电解质材料、并且X包含I(即碘)的情况下,也可以使用磷酸铁锂作为正极活性物质。包含I的第1实施方式的固体电解质材料容易被氧化。如果使用磷酸铁锂作为正极活性物质,则可抑制固体电解质材料的氧化反应。即,可抑制形成具有低的锂离子导电性的氧化层。其结果是,电池具有高的充放电效率。

[0066] 正极201不仅含有第1实施方式的固体电解质材料,还可以含有过渡金属氟氧化物作为正极活性物质。第1实施方式的固体电解质材料即使被过渡金属氟化物氟化,也不易形成电阻层。其结果是,电池具有高的充放电效率。

[0067] 过渡金属氟氧化物含有氧及氟。作为一个例子,过渡金属氟氧化物也可以是由组成式 $\text{Li}_p\text{Me}_q\text{O}_m\text{F}_n$ 表示的化合物。其中,Me为选自Mn、Co、Ni、Fe、Al、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si及P中的至少1个元素,并且满足以下的数学式: $0.5 \leq p \leq$

$1.5, 0.5 \leq q \leq 1.0, 1 \leq m < 2$ 及 $0 < n \leq 1$ 。这样的过渡金属氟氧化物的例子为 $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3})_{0.95}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 。

[0068] 正极活性物质粒子204也可以具有 $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的中值粒径。在正极活性物质粒子204具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径的情况下,在正极201中,正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。由此,电池的充放电特性提高。在正极活性物质粒子204具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径的情况下,正极活性物质粒子204内的锂扩散速度提高。由此,电池能够以高输出功率动作。

[0069] 正极活性物质粒子204也可以具有大于固体电解质粒子100的中值粒径。由此,正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。

[0070] 从电池的能量密度及输出功率的观点出发,在正极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的体积及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为 $0.30 \sim 0.95$ 。

[0071] 图2表示第2实施方式的电极材料1100的截面图。电极材料1100例如被包含于正极201中。为了防止电极活性物质粒子206与固体电解质粒子100反应,也可以在电极活性物质粒子206的表面形成覆盖层216。由此,能够抑制电池的反应过电压的上升。覆盖层216中所含的覆盖材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质或卤化物固体电解质。

[0072] 在固体电解质粒子100为硫化物固体电解质的情况下,覆盖材料也可以为第1实施方式的固体电解质材料、并且X为选自Cl及Br中的至少1种元素。这样的第1实施方式的固体电解质材料与硫化物固体电解质相比更不易被氧化。其结果是,能够抑制电池的反应过电压的上升。

[0073] 在固体电解质粒子100为第1实施方式的固体电解质材料、并且X包含I的情况下,覆盖材料也可以为第1实施方式的固体电解质材料、并且X为选自Cl及Br中的至少1种元素。不含I的第1实施方式的固体电解质材料与包含I的第1实施方式的固体电解质材料相比更不易被氧化。其结果是,电池具有高的充放电效率。

[0074] 在固体电解质粒子100为第1实施方式的固体电解质材料、并且X包含I的情况下,覆盖材料也可以包含氧化物固体电解质。该氧化物固体电解质也可以是即使在高电位下也具有优异的稳定性的铈酸锂。由此,电池具有高的充放电效率。

[0075] 正极201也可以由含有第1正极活性物质的第1正极层及含有第2正极活性物质的第2正极层制成。其中,第2正极层被配置于第1正极层及电解质层202之间,第1正极层及第2正极层含有包含I的第1实施方式的固体电解质材料,并且在第2正极活性物质的表面形成覆盖层216。根据以上的构成,能够抑制电解质层202中所含的第1实施方式的固体电解质材料被第2正极活性物质氧化。其结果是,电池具有高的充电容量。覆盖层216中所含的覆盖材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或卤化物固体电解质。但是,在覆盖材料为卤化物固体电解质的情况下,作为卤族元素不含I。第1正极活性物质可以是与第2正极活性物质相同的材料,或者也可以是与第2正极活性物质不同的材料。

[0076] 从电池的能量密度及输出功率的观点出发,正极201也可以具有 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的厚度。

[0077] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料例如为固体电解质材料。电解质层202也可以为固体电解质层。电解质层202中所含的固体电解质材料也可以含有第1实施方

式的固体电解质材料。电解质层202中所含的固体电解质材料也可以仅由第1实施方式的固体电解质材料制成。

[0078] 电解质层202中所含的固体电解质材料也可以仅由与第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。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 LiI 。其中, X' 为选自F、Cl、Br及I中的至少一种元素。

[0079] 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。

[0080] 电解质层202不仅含有第1固体电解质材料, 还可以含有第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。

[0081] 电解质层202也可以具有 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的厚度。在电解质层202具有 $1\mu\text{m}$ 以上的厚度的情况下, 正极201及负极203变得不易短路。在电解质层202具有 $100\mu\text{m}$ 以下的厚度的情况下, 电池能够以高输出功率动作。

[0082] 在电解质层202及负极203之间, 也可以进一步设置另外的电解质层。例如, 在电解质层202包含第1固体电解质材料的情况下, 为了更稳定地维持该固体电解质材料的高的离子导电性, 也可以进一步设置由与该固体电解质材料相比更为电化学稳定的另外的固体电解质材料构成的电解质层。

[0083] 负极203含有能够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)。

[0084] 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例为硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0085] 负极活性物质也可以基于负极203中所含的固体电解质材料的耐还原性来选择。在负极203含有第1固体电解质材料的情况下, 作为负极活性物质, 也可以使用相对于锂在0.27V以上能够嵌入并脱嵌锂离子的材料。如果负极活性物质为这样的材料, 则能够抑制负极203中所含的第1固体电解质材料被还原。其结果是, 电池具有高的充放电效率。该材料的例子为钛氧化物、铟金属或锂合金。钛氧化物的例子为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 或 TiO_2 。

[0086] 负极活性物质粒子205也可以具有 $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的中值粒径。在负极活性物质粒子205具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径的情况下, 在负极203中, 负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。由此, 电池的充放电特性提高。在负极活性物质粒子205具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径的情况下, 负极活性物质粒子205内的锂扩散速度提高。由此, 电池能够以高输出功率动作。

[0087] 负极活性物质粒子205也可以具有大于固体电解质粒子100的中值粒径。由此, 负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。

[0088] 从电池的能量密度及输出功率的观点出发, 在负极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的体积及固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为0.30 ~ 0.95。

[0089] 图2中所示的电极材料1100也可以含有于负极203中。为了防止固体电解质粒子

100与负极活性物质(即,电极活性物质粒子206)反应,也可以在电极活性物质粒子206的表面形成覆盖层216。由此,电池具有高的充放电效率。覆盖层216中所含的覆盖材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或卤化物固体电解质。

[0090] 在固体电解质粒子100为第1固体电解质材料的情况下,覆盖材料也可以为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质或高分子固体电解质。硫化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。氧化物固体电解质的例子为磷酸三锂。高分子固体电解质的例子为聚环氧乙烷及锂盐的复合化合物。这样的高分子固体电解质的例子为双(三氟甲磺酰)亚胺锂。

[0091] 从电池的能量密度及输出功率的观点出发,负极203也可以具有 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的厚度。

[0092] 出于提高离子导电性的目的,选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1者也可以含有第2固体电解质材料。第2固体电解质材料的例子为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质或有机聚合物固体电解质。

[0093] 在本公开中,“硫化物固体电解质”是指含有硫的固体电解质。“氧化物固体电解质”是指含有氧的固体电解质。氧化物固体电解质也可以含有氧以外的阴离子(但是,硫阴离子及卤阴离子除外)。“卤化物固体电解质”是指含有卤族元素、并且不含有硫的固体电解质。卤化物固体电解质不仅含有卤族元素,还可以含有氧。

[0094] 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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0095] 氧化物固体电解质的例子为:

[0096] (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、

[0097] (ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿型固体电解质、

[0098] (iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 或其元素置换体那样的LISICON型固体电解质、

[0099] (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

[0100] (v) Li_3PO_4 或其N置换体。

[0101] 卤化物固体电解质的例子为由 $\text{Li}_a\text{Me}'_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ 表示的化合物。其中,满足数学式: $a+mb+3c=6$ 及 $c>0$ 。 Me' 为选自Li及Y以外的金属元素和半金属元素中的至少1个。 Z 为选自F、Cl、Br及I中的至少1种元素。 m 的值表示 Me' 的价数。

[0102] “半金属元素”为B、Si、Ge、As、Sb及Te。“金属元素”为周期表第1族~第12族中所含的全部元素(但是,氢除外)及周期表第13族~第16族中所含的全部元素(但是,B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se除外)。 Me' 也可以为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta及Nb中的至少1个元素。

[0103] 卤化物固体电解质的例子为 Li_3YCl_6 或 Li_3YBr_6 。

[0104] 在电解质层202含有第1固体电解质材料的情况下,负极203也可以含有硫化物固体电解质。由此,对于负极活性物质而言电化学稳定的硫化物固体电解质会抑制第1固体电解质材料及负极活性物质互相接触。其结果是,电池具有低的内部电阻。

[0105] 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能够含有大量锂盐,因此具有更高的离子导电率。

[0106] 锂盐的例子为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 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。选自它们中的1种锂盐也可以单独使用。或者,也可以使用选自它们中的2种以上的锂盐的混合物。

[0107] 出于使锂离子的授受变得容易、提高电池的输出特性的目的,选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1者也可以含有非水电解质液、凝胶电解质或离子液体。

[0108] 非水电解液包含非水溶剂及溶于该非水溶剂中的锂盐。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乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯。链状碳酸酯溶剂的例子为碳酸二甲酯、碳酸乙甲酯或碳酸二乙酯。环状醚溶剂的例子为四氢呋喃、1,4-二噁烷或1,3-二氧杂环戊烷。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乙烯酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸乙甲酯或氟代碳酸二亚甲酯。选自它们中的1种非水溶剂也可以单独使用。或者,也可以使用选自它们中的2种以上的非水溶剂的混合物。

[0109] 锂盐的例子为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 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。选自它们中的1种锂盐也可以单独使用。或者,也可以使用选自它们中的2种以上的锂盐的混合物。锂盐的浓度例如处于0.5摩尔/升~2摩尔/升的范围。

[0110] 作为凝胶电解质,可使用浸渗有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。

[0111] 离子液体中所含的阳离子的例子为:

[0112] (i) 四烷基铵或四烷基磷那样的脂肪族链状季盐类、

[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那样的脂肪族环状铵、或

[0114] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0115] 离子液体中所含的阴离子的例子为 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_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⁻。

[0116] 离子液体也可以含有锂盐。

[0117] 出于提高粒子彼此的密合性的目的,选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1者也可以含有粘结剂。

[0118] 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、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟聚丙烯、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。作为粘结剂,也可以使用共聚物。该粘结剂的例子为选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、氯三氟乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸及己二烯中的2种以上的材料的共聚物。也可以使用选自上述的材料中的2种以上的混合物。

[0119] 出于提高电子导电性的目的,选自正极201及负极203中的至少1者也可以含有导电助剂。

[0120] 导电助剂的例子为:

[0121] (i) 天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

- [0122] (ii) 乙炔黑或科琴黑那样的炭黑类、
- [0123] (iii) 碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、
- [0124] (iv) 氟化碳、
- [0125] (v) 铝那样的金属粉末类、
- [0126] (vi) 氧化锌或钛酸钾那样的导电性晶须类、
- [0127] (vii) 氧化钛那样的导电性金属氧化物、或
- [0128] (viii) 聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩那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实施方式的电池的的形状的例子为硬币型、圆筒型、方型、片材型、纽扣型、扁平型及层叠型。
- [0131] 实施例
- [0132] 以下,使用实施例对本公开更详细地进行说明。
- [0133] (实施例1)
- [0134] [固体电解质材料的制作]
- [0135] 在具有-30°C以下的露点的干燥气氛(以下,称为“干燥气氛”)中,作为原料粉,按照 $\text{Li}_2\text{O}_2:\text{TaCl}_5:\text{TaF}_5$ 的摩尔比成为1:1.9:0.1的方式准备 Li_2O_2 、 TaCl_5 及 TaF_5 。将这些原料粉在研钵中粉碎及混合,得到混合粉。所得到的混合粉使用行星型球磨机(Fritsch公司制、P-7型)以24小时、600rpm进行了研磨处理。接着,混合粉在200°C下进行6小时烧成。像这样操作,得到含有由Li、Ta、O、Cl及F制成的结晶相的实施例1的固体电解质材料的粉末。
- [0136] [离子电导率的评价]
- [0137] 图3表示用于评价固体电解质材料的离子电导率所使用的加压成形冲模300的示意图。
- [0138] 加压成形冲模300具备冲头上部301、框型302及冲头下部303。框型302由绝缘性的聚碳酸酯形成。冲头上部301及冲头下部303都由电子导电性的不锈钢形成。
- [0139] 使用图3中所示的加压成形冲模300,通过下述的方法来测定实施例1的固体电解质材料的离子电导率。
- [0140] 在干燥气氛中,实施例1的固体电解质材料的粉末(即,图3中固体电解质材料的粉末101)被填充于加压成形冲模300的内部。在加压成形冲模300的内部,对实施例1的固体电解质材料使用冲头上部301施加300MPa的压力。
- [0141] 在施加压力的状态下,介由冲头上部301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与工作电极及电位测定用端子连接。冲头下部303与对电极及参比电极连接。通过电化学阻抗测定法,在室温下,测定实施例1的固体电解质材料的离子电导率。其结果是,在22°C下测定的离子电导率为7.7mS/cm。
- [0142] [X射线衍射]
- [0143] 图4是表示实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图案的图表。图4中所示的结果通过下述的方法来测定。
- [0144] 在具有-45°C以下的露点的干燥气氛中,使用X射线衍射装置(RIGAKU公司、MiniFlex600),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,使用了Cu-

K α 线(波长为1.5405Å及1.5444Å)。

[0145] 实施例1的固体电解质材料在13.70°(即第1范围)及25.30°(即第2范围)处具有衍射峰。因此,实施例1的固体电解质材料含有具有高的锂离子电导率的第1结晶相。

[0146] 实施例1的固体电解质材料还具有来源于LiCl的衍射峰。因此,实施例1的固体电解质材料还含有第2结晶相。

[0147] [耐还原性的评价]

[0148] 固体电解质材料的耐还原性通过固体电解质材料的还原反应的开始电压(以下称为“还原开始电压”)来评价。固体电解质材料的还原开始电压通过循环伏安法测定(以下称为CV测定)来求出。

[0149] 图6A是表示实施例1的固体电解质材料的CV测定的结果的图表。图6A中所示的结果通过下述的方法来测定。

[0150] 在具有9.5mm的内径的绝缘性的筒中,将实施例1的固体电解质材料(120mg、厚度:500 μ m)及硫化物固体电解质(50mg)依次层叠,得到层叠体。作为硫化物固体电解质,使用了Li₂S-P₂S₅。对该层叠体施加360MPa的压力,形成固体电解质层。

[0151] 接着,在由硫化物固体电解质形成的固体电解质层上层叠Li金属(厚度:300 μ m)。对该层叠体施加80MPa的压力。

[0152] 接着,在层叠体的上下配置由不锈钢形成的集电体,在该集电体上安装集电引线。

[0153] 像这样操作,得到实施例1的CV测定电池。

[0154] 将所得到的CV测定电池配置于25°C的恒温槽中。对于Li,从开路电压(即0CV)至0.5V为止,以-2mV/秒的扫描电压速率施加电压。如果固体电解质材料被还原,则观测到伴随还原反应的电流。还原开始电压被定义为在将0CV的电流设定为I₀时的电流I_x成为I₀的10倍以上的电压。需要说明的是,在上述的测定方法的情况下,电流值成为负值。图6C是用于说明由CV测定的结果求出的还原开始电压的图表。

[0155] 在实施例1的固体电解质材料中,I₀为 3.0×10^{-7} A,还原开始电压为2.3V。

[0156] [电池的制作]

[0157] 在具有-60°C以下的露点的氩气氛中,按照成为50:50的体积比率的方式准备了实施例1的固体电解质材料及作为正极活性物质的LiCoO₂。将这些材料在研钵中混合,得到正极混合物。

[0158] 在具有9.5mm的内径的绝缘性的筒中,将实施例1的固体电解质材料(120mg、厚度:500 μ m)及上述的正极混合物(10.6mg)依次层叠,得到层叠体。对该层叠体施加360MPa的压力,形成固体电解质层及第1电极。

[0159] 接着,在固体电解质层上层叠具有200 μ m的厚度的Li-In合金。对该层叠体施加80MPa的压力,形成第2电极。

[0160] 第1电极为正极,第2电极为负极。

[0161] 在第1电极及第2电极上安装由不锈钢形成的集电体,在该集电体上安装集电引线。

[0162] 最后,使用绝缘性套圈,将绝缘性的筒的内部与外气气氛阻断,将该筒的内部密闭。

[0163] 像这样操作,得到实施例1的电池。

[0164] [充放电试验]

[0165] 图7是表示实施例1的电池的初期放电特性的图表。图7中所示的结果通过下述的方法来测定。

[0166] 将实施例1的电池配置于25°C的恒温槽中。将实施例1的电池以56 μ A的电流值充电直至达到3.6V的电压为止。该电流密度相当于0.05C倍率。接着,将该电池以56 μ A的电流值放电直至达到2.5V的电压为止。实施例1的电池在室温下进行充电及放电。

[0167] 充放电试验的结果是,实施例1的电池具有0.80mAh的初期放电容量。

[0168] (实施例2~6)

[0169] [固体电解质材料的制作]

[0170] 在实施例2中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:1.8:0.2的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅及TaF₅。

[0171] 在实施例3中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:1:1的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅及TaF₅。

[0172] 在实施例4中,作为原料粉,按照Li₂O₂:NbCl₅:NbF₅的摩尔比成为1:1.9:0.1的方式准备了Li₂O₂、NbCl₅及NbF₅。

[0173] 在实施例5中,作为原料粉,按照Li₂O₂:NbCl₅:NbF₅的摩尔比成为1:1.8:0.2的方式准备了Li₂O₂、NbCl₅及NbF₅。

[0174] 在实施例6中,作为原料粉,按照Li₂O₂:NbCl₅:NbF₅的摩尔比成为1:1:1的方式准备了Li₂O₂、NbCl₅及NbF₅。

[0175] 除了上述的事项以外,与实施例1同样地操作,得到实施例2~6的固体电解质材料。

[0176] (实施例7)

[0177] 在具有-30°C以下的露点的干燥气氛(以下称为“干燥气氛”)中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:1.98:0.02的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅及TaF₅。将这些原料粉在研钵中混合,得到混合粉。将所得到的混合粉封入到充满氩气的由石英玻璃形成的容器内,在350°C下进行6小时烧成。像这样操作,得到含有由Li、Ta、O、Cl及F制成的结晶相的实施例7的固体电解质材料的粉末。

[0178] (实施例8~11)

[0179] 在实施例8中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:1.96:0.04的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅及TaF₅。

[0180] 在实施例9中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:1.94:0.06的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅及TaF₅。

[0181] 在实施例10中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:1.92:0.08的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅及TaF₅。

[0182] 在实施例11中,作为原料粉,按照Li₂O₂:TaCl₅:NbCl₅:TaF₅的摩尔比成为1:0.92:1:0.08的方式准备了Li₂O₂、TaCl₅、NbCl₅及TaF₅。

[0183] 除了上述的事项以外,与实施例1同样地操作,得到实施例8~11的固体电解质材料。

[0184] (比较例1及2)

[0185] 在比较例1中,作为原料粉,按照 $\text{LiCl}:\text{Li}_2\text{O}_2:\text{LiF}$ 的摩尔比成为0.9:1:0.1的方式准备了 LiCl 、 Li_2O_2 及 LiF 。

[0186] 在比较例2中,作为原料粉,按照 $\text{LiCl}:\text{TaCl}_5:\text{LiF}$ 的摩尔比成为0.4:1:0.6的方式准备了 LiCl 、 TaCl_5 及 LiF 。

[0187] 除了上述的事项以外,与实施例1同样地操作,得到比较例1及2的固体电解质材料。

[0188] [离子电导率的评价]

[0189] 与实施例1同样地操作,对实施例2~11及比较例1~2的固体电解质材料的离子电导率进行测定。测定结果示于表1及表2中。

[0190] [X射线衍射]

[0191] 与实施例1同样地操作,对实施例2~11及比较例1~2的固体电解质材料的X射线衍射图案进行测定。测定结果示于图4及5中。

[0192] 实施例2的固体电解质材料在 13.74° (即第1范围) 及 24.52° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0193] 实施例3的固体电解质材料在第1范围及第2范围内不具有衍射峰。

[0194] 实施例4的固体电解质材料在 13.86° (即第1范围) 及 24.55° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0195] 实施例5的固体电解质材料在 13.96° (即第1范围) 及 24.56° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0196] 实施例6的固体电解质材料在 14.79° (即第1范围) 及 24.02° (即第2范围) 处具有衍射峰。

[0197] 实施例7的固体电解质材料在 13.84° (即第1范围) 及 24.90° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还具有来源于 LiCl 的衍射峰。

[0198] 实施例8的固体电解质材料在 13.83° (即第1范围) 及 24.89° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0199] 实施例9的固体电解质材料在 13.88° (即第1范围) 及 24.93° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0200] 实施例10的固体电解质材料在 13.84° (即第1范围) 及 24.89° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0201] 实施例11的固体电解质材料在 13.90° (即第1范围) 及 24.93° (即第2范围) 处具有衍射峰。进而,还观测到来源于 LiCl 的衍射峰。

[0202] 因此,实施例2及实施例4~11的固体电解质材料含有第1结晶相。

[0203] 实施例2、4及5~11的固体电解质材料还含有第2结晶相。

[0204] [耐还原性的评价]

[0205] 与实施例1同样地操作,实施了实施例2~4的固体电解质材料的CV测定。测定结果示于图6A及6B以及表1中。

[0206] 在实施例2中, I_0 为 $3.6 \times 10^{-7}\text{A}$,还原开始电压为2.2V。

[0207] 在实施例3中, I_0 为 $2.6 \times 10^{-7}\text{A}$,还原开始电压为2.0V。

[0208] 在实施例4中, I_0 为 $5.1 \times 10^{-7}\text{A}$,还原开始电压为2.8V。

[0209] [表1]

	构成元素	摩尔比 F/(X+F) [%]	离子电导率 [mS/cm]	第1范围内的 衍射峰角度	还原开始电压 [V]
实施例1	Li-O-Ta-Cl-F	5	7.7	13.70°	2.3
实施例2	Li-O-Ta-Cl-F	10	6.2	13.74°	2.2
实施例3	Li-O-Ta-Cl-F	50	2.7×10^{-3}	—	2.0
实施例4	Li-O-Nb-Cl-F	5	7.7	13.86°	2.8
实施例5	Li-O-Nb-Cl-F	10	8.4	13.96°	—
实施例6	Li-O-Nb-Cl-F	50	1.0×10^{-3}	14.79°	—
比较例1	Li-O-Cl-F	—	1.4×10^{-5}	—	—
比较例2	Li-Ta-Cl-F	—	9.2×10^{-4}	—	—

[0211] [表2]

	构成元素	摩尔比 F/(X+F) [%]	第1范围内的 衍射峰角度	第2范围内的 衍射峰角度	离子电导率 [mS/cm]
实施例7	Li-O-Ta-Cl-F	1	13.84°	24.90°	4.2
实施例8	Li-O-Ta-Cl-F	2	13.83°	24.89°	9.1
实施例9	Li-O-Ta-Cl-F	3	13.88°	24.93°	7.8
实施例10	Li-O-Ta-Cl-F	4	13.84°	24.89°	6.5
实施例11	Li-O-Ta-Nb-Cl-F	4	13.90°	24.93°	5.0

[0213] (考察)

[0214] 如由表1表明的那样,实施例1~11的固体电解质材料在室温附近具有 1×10^{-3} mS/cm以上的高的离子导电性。此外,如由实施例1~4的固体电解质材料的还原开始电压表明的那样,包含Li、M、O、X及F的固体电解质材料具有高的电化学稳定性。

[0215] 如将实施例1~3互相比较所表明的那样,随着摩尔比F/(X+F)的值增加,还原开始电压降低。即,随着摩尔比F/(X+F)的值增加,固体电解质材料的电化学稳定性提高。

[0216] 如将实施例1、2及7~10与实施例3进行比较所表明的那样,如果摩尔比F/(X+F)为1%~10%,则固体电解质材料的离子导电性变得更高。

[0217] 如将实施例2及3与实施例1进行比较所表明的那样,如果摩尔比F/(X+F)为10%~50%,则固体电解质材料的电化学稳定性变得更高。

[0218] 实施例1~11的固体电解质材料由于不含有硫,因此不产生硫化氢。

[0219] 如以上那样,本公开的固体电解质材料由于具有高的锂离子电导率,因此适宜用

于提供具有优异的充放电特性的电池。

[0220] 产业上的可利用性

[0221] 本公开的电池例如在全固体锂离子二次电池中被利用。

[0222] 符号的说明

[0223] 100 固体电解质粒子

[0224] 101 固体电解质材料的粉末

[0225] 201 正极

[0226] 202 电解质层

[0227] 203 负极

[0228] 204 正极活性物质粒子

[0229] 205 负极活性物质粒子

[0230] 206 电极活性物质粒子

[0231] 216 覆盖层

[0232] 300 加压成形冲模

[0233] 301 冲头上部

[0234] 302 框型

[0235] 303 冲头下部

[0236] 1000 电池

[0237] 1100 电极材料

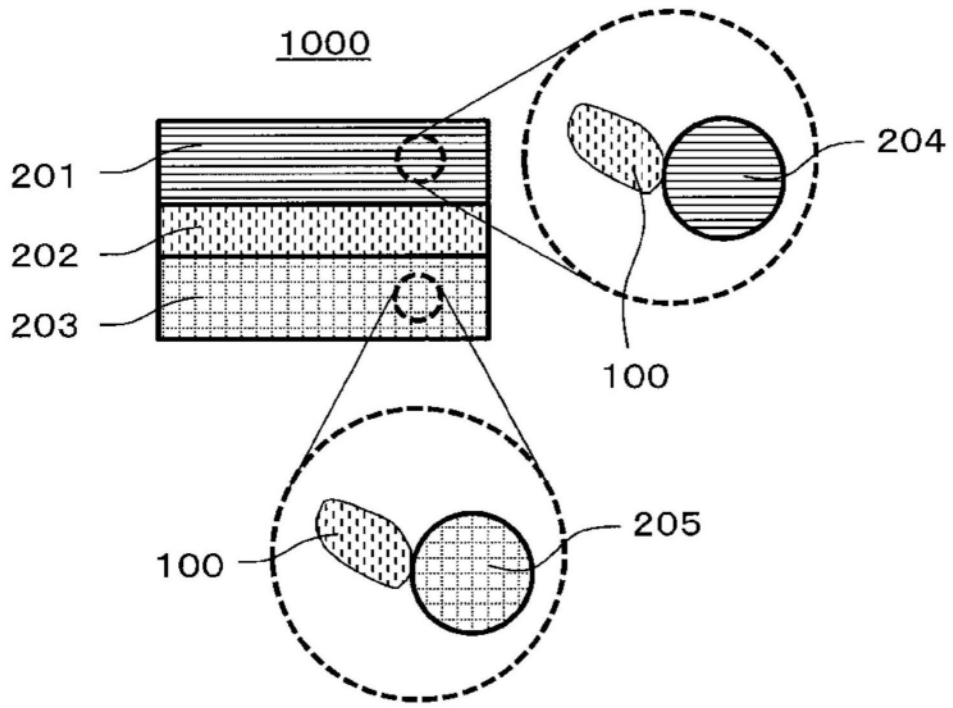


图1

1100

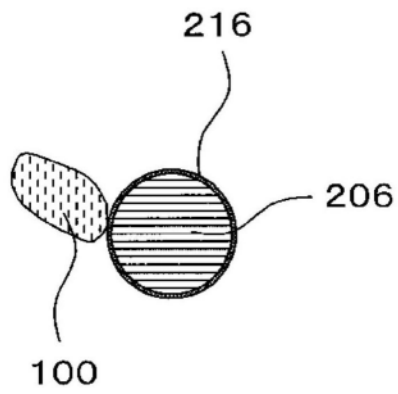


图2

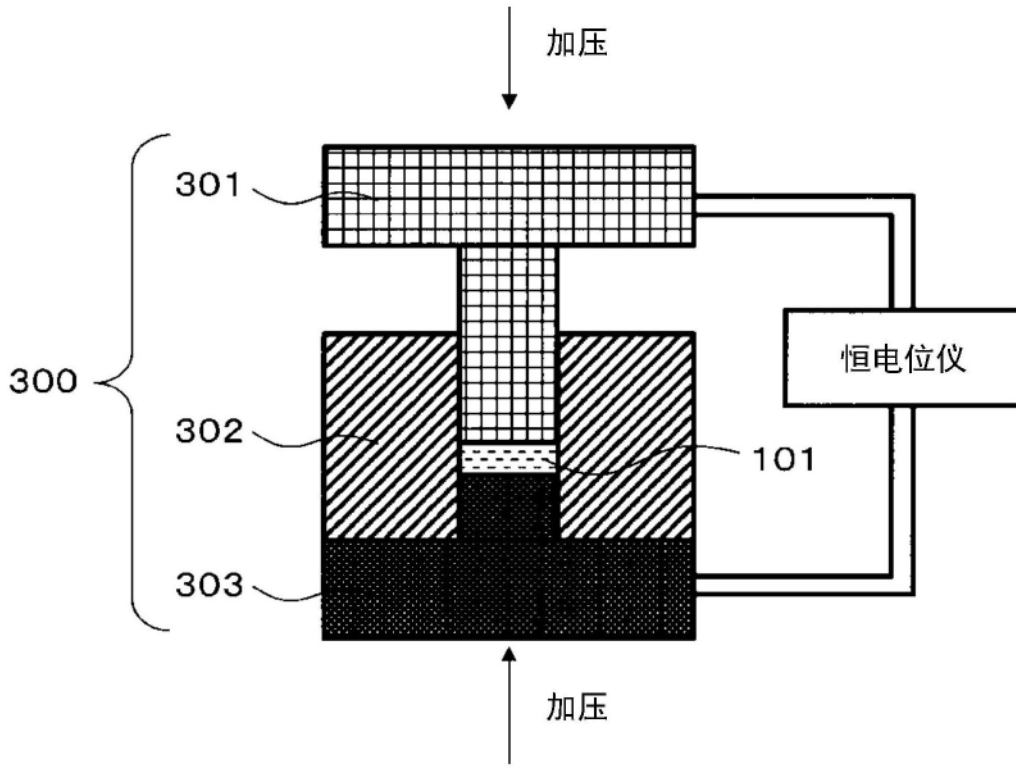


图3

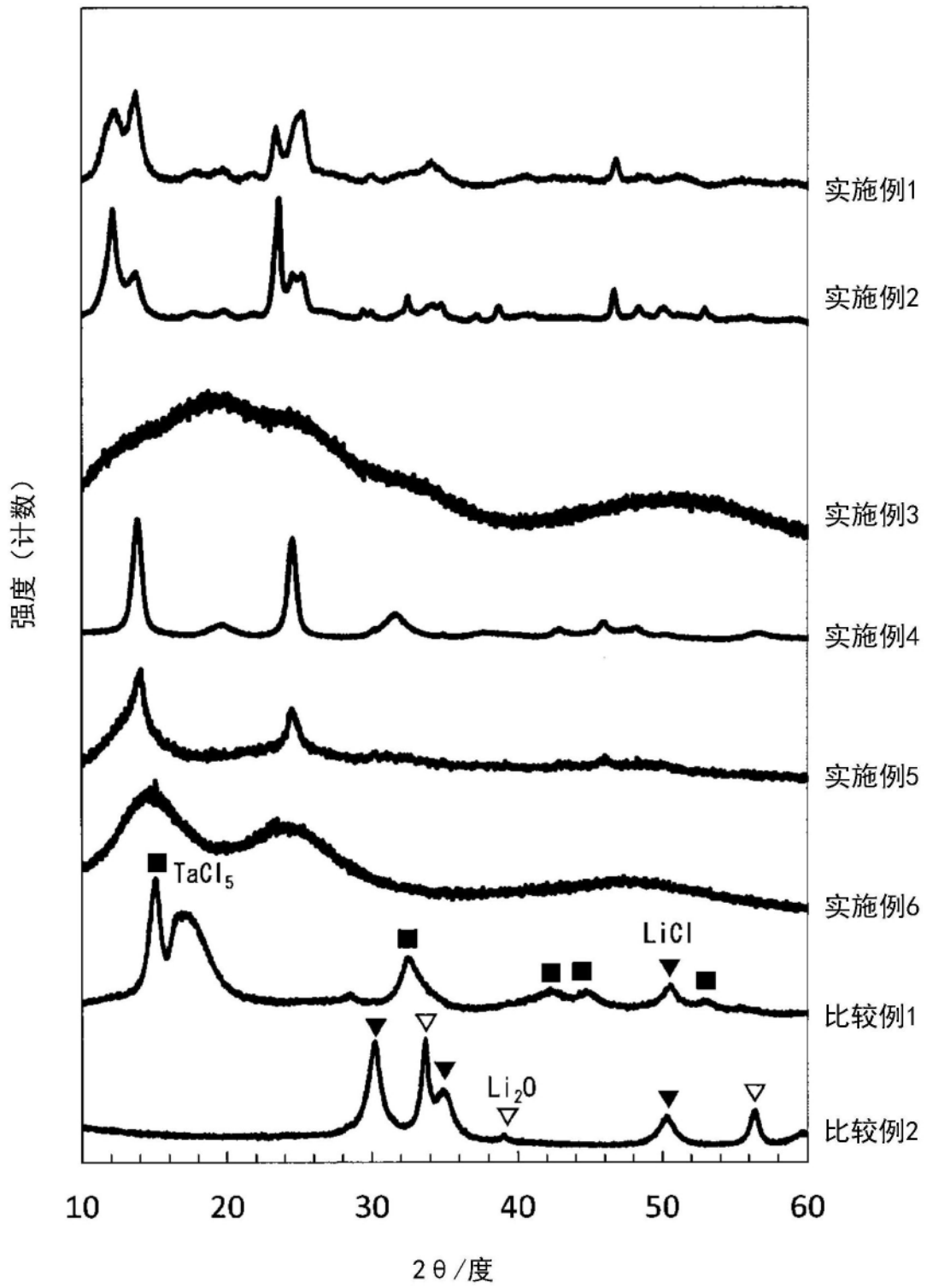


图4

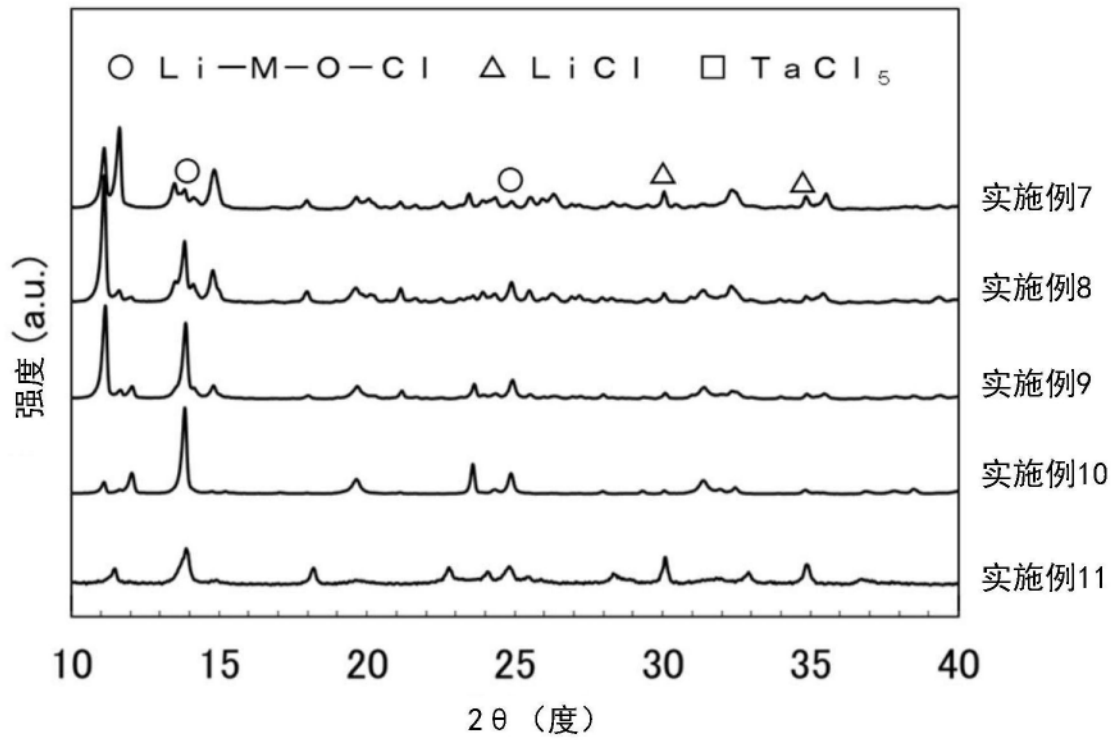


图5

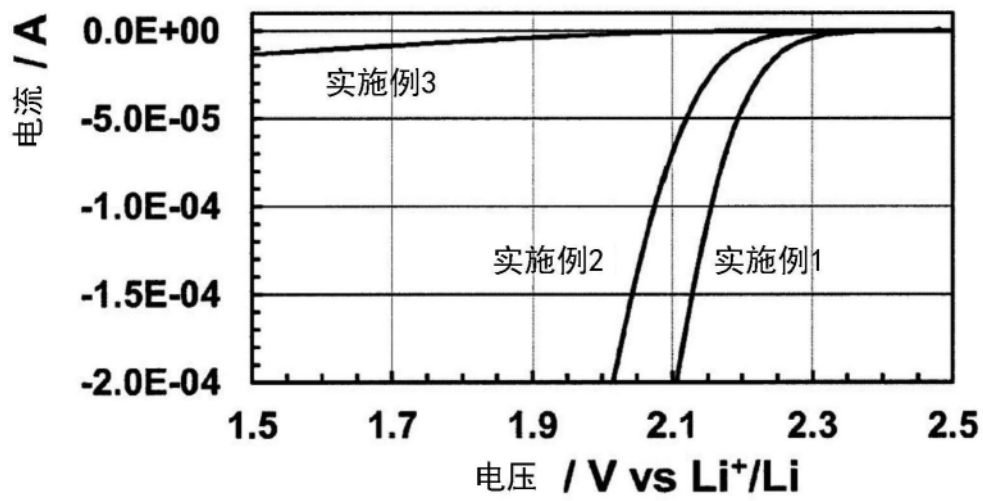


图6A

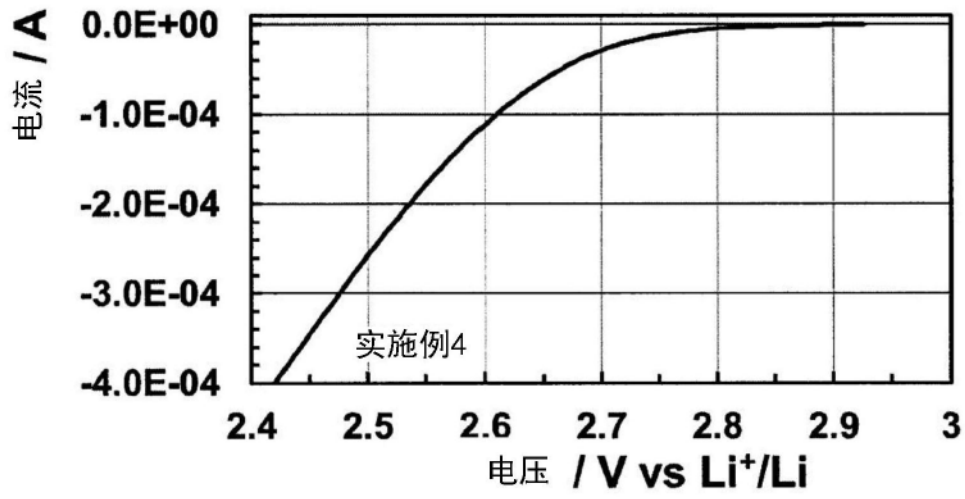


图6B

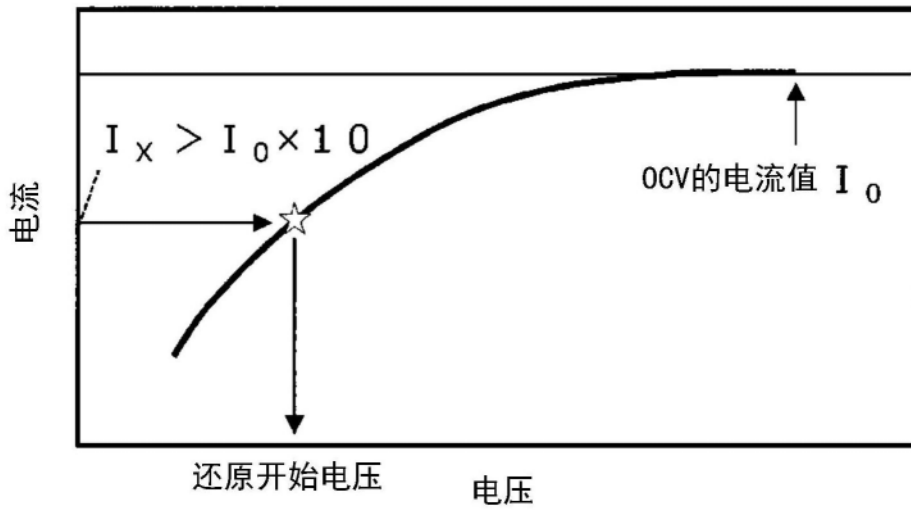


图6C

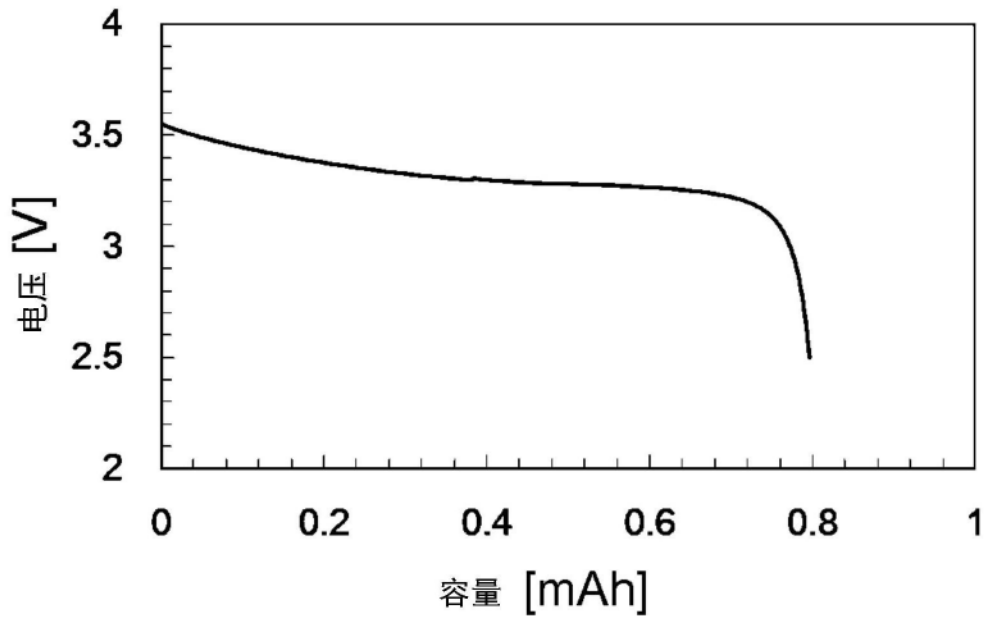


图7