



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119856234 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202380062787.1

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22) 申请日 2023.08.24

专利代理师 朝鲁门

(30) 优先权数据

2022-136333 2022.08.29 JP

2023-011374 2023.01.27 JP

(51) Int. Cl.

H01B 1/06 (2006.01)

C01B 25/455 (2006.01)

H01B 1/10 (2006.01)

H01G 11/56 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/030490 2023.08.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/048411 JA 2024.03.07

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本

(72) 发明人 福岛晃弘 西井克弥 江面嘉信

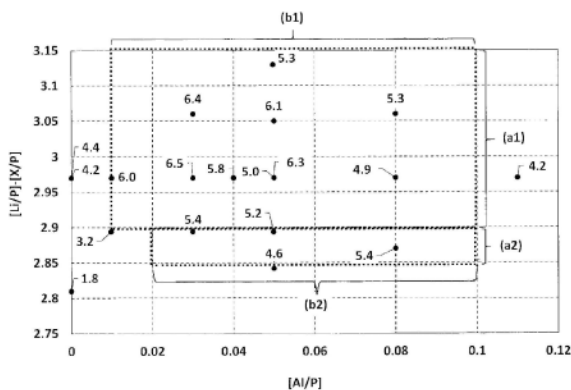
权利要求书3页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

固体电解质和蓄电元件

(57) 摘要

本发明的一个方面涉及的固体电解质含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素，具有晶体结构，满足下述式 (a1) 和 (b1) 这两者或式 (a2) 和 (b2) 这两者。 $2.89 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \dots (a1)$ $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b1)$ $2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.89 \dots (a2)$ $0.02 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b2)$ 。上述式 (a1)、(b1)、(a2) 和 (b2) 中， $[\text{Li}/\text{P}]$ 为上述锂元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比， $[\text{X}/\text{P}]$ 为上述卤素元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比， $[\text{Al}/\text{P}]$ 为上述铝元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比。



1. 一种固体电解质,其含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素,具有晶体结构,满足下述式(a1)和(b1)这两者或满足式(a2)和(b2)这两者, $2.89 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15$. . . (a1)

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \text{ . . . (b1)}$$

$$2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.89 \text{ . . . (a2)}$$

$$0.02 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \text{ . . . (b2)}$$

所述式(a1)、(b1)、(a2)和(b2)中,[Li/P]为所述锂元素的含量相对于所述磷元素的含量的摩尔比,[X/P]为所述卤素元素的含量相对于所述磷元素的含量的摩尔比,[Al/P]为所述铝元素的含量相对于所述磷元素的含量的摩尔比。

2. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,不含硼元素,或者进一步含有硼元素,且所述硼元素的摩尔基准的含量少于所述铝元素的摩尔基准的含量。

3. 根据权利要求1或2所述的固体电解质,其中,进一步含有氮元素。

4. 根据权利要求3所述的固体电解质,其中,满足下述式(a3)和(b3)这两者,

$$2.92 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.07 \text{ . . . (a3)}$$

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.07 \text{ . . . (b3)}。$$

5. 根据权利要求1或2所述的固体电解质,其由下述式(1)表示,



所述式(1)中,X为卤素元素,Y为除锂元素、铝元素、锌元素、磷元素、硫元素、氮元素和卤素元素以外的元素;a、b、c、d、e、f和g是赋予化学计量比的数值,a为满足 $3.00 \leq a \leq 4.00$ 的数值,b为满足 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 的数值,c为满足 $0.00 \leq c < 0.10$ 的数值,d为满足 $3.50 \leq d \leq 4.50$ 的数值,e为满足 $0.00 \leq e \leq 0.30$ 的数值,f为满足 $0.10 \leq f \leq 1.00$ 的数值,g为满足 $0.00 \leq g \leq 0.04$ 的数值。

6. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a4)和(b4)这两者,

$$2.94 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.05 \text{ . . . (a4)}$$

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.06 \text{ . . . (b4)}。$$

7. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a5)和(b5)这两者,或者满足式(a6)和(b6)这两者,或者满足式(a7)和(b7)这两者,

$$3.05 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \text{ . . . (a5)}$$

$$0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \text{ . . . (b5)}$$

$$2.91 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.05 \text{ . . . (a6)}$$

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \text{ . . . (b6)}$$

$$2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.91 \text{ . . . (a7)}$$

$$0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \text{ . . . (b7)}。$$

8. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a8)和(b8)这两者,或者满足式(a9)和(b9)这两者,或者满足式(a10)和(b10)这两者,

$$3.00 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \text{ . . . (a8)}$$

$$0.04 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.07 \text{ . . . (b8)}$$

$$2.93 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.00 \dots (a9)$$

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.09 \dots (b9)$$

$$2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.93 \dots (a10)$$

$$0.04 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.07 \dots (b10)。$$

9. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a11)和(b11)这两者,

$$2.87 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a11)$$

$$0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b11)。$$

10. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(b12)、(c12)和(d12)的全部,

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.03 \dots (b12)$$

$$[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 5.00 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.91 \dots (c12)$$

$$[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \geq -3.50 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.98 \dots (d12)。$$

11. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(b13)、(c13)和(d13)的全部,

$$0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b13)$$

$$[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.50 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.96 \dots (c13)$$

$$[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq -2.33 \times [\text{Al}/\text{P}] + 3.25 \dots (d13)。$$

12. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a14)和(b14)这两者,

$$2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a14)$$

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.05 \dots (b14)。$$

13. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a15)、(b15)和(c15)的全部,

$$2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a15)$$

$$0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.03 \dots (b15)$$

$$[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 5.00 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.91 \dots (c15)。$$

14. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a16)和(b16)这两者,

$$2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a16)$$

$$0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.05 \dots (b16)。$$

15. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,含有溴元素和碘元素这两者作为卤素元素,溴元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Br}/\text{P}]$ 为0.05~0.50。

16. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,含有溴元素和碘元素两者作为卤素元素,碘元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{I}/\text{P}]$ 为0.05~0.50。

17. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,硫元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{S}/\text{P}]$ 为3.50~4.50。

18. 根据权利要求3所述的固体电解质,其中,氮元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{N}/\text{P}]$ 为0.01~0.25。

19. 根据权利要求1所述的固体电解质,其中,进一步含有锌元素,锌元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Zn}/\text{P}]$ 为0.001~0.05。

20. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a17)和(b17)这两者,

$$2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a17)$$

$$0.05 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b17)。$$

21. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(b18)、(c18)和(d18)的全部,

$$0.01 \leq [Al/P] \leq 0.05 \dots (b18)$$

$$[Li/P] - [X/P] \geq -4.00 \times [Al/P] + 3.01 \dots (c18)$$

$$[Li/P] - [X/P] \geq 4.00 \times [Al/P] + 2.77 \dots (d18)。$$

22. 根据权利要求1所述的固体电解质,其满足下述式(a19)和(b19)这两者,

$$2.97 \leq [Li/P] - [X/P] \leq 3.15 \dots (a19)$$

$$0.01 \leq [Al/P] \leq 0.08 \dots (b19)。$$

23. 一种蓄电元件,包含权利要求1、2、6~17中的任一项或权利要求19~22中的任一项所述的固体电解质。

固体电解质和蓄电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电解质和蓄电元件。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池,由于能量密度高,多用于个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等。非水电解质二次电池一般构成为:具有电极体、非水电解质和容器,所述电极体具有一对电极和隔离件,该容器收纳这些电极体和非水电解质,并且通过在两电极间进行电荷传输离子的授受来进行充放电。作为非水电解质二次电池以外的非水电解质蓄电元件,锂离子电容器、双电层电容器等电容器也得到了广泛普及。

[0003] 近年来,提出了使用硫化物固体电解质等固体电解质作为非水电解质来代替在有机溶剂等液体中溶解电解质盐而成的非水电解液的蓄电元件。专利文献1中记载了一种含有锂元素、磷元素和硫元素且具有晶体结构的硫化物固体电解质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2005—228570号公报

发明内容

[0007] 固体电解质中,为了提高蓄电元件的输出等,高的离子传导率是重要的。即使是专利文献1中记载的那种含有锂元素、磷元素和硫元素的硫化物固体电解质,也要求离子传导率较高的材料。

[0008] 本发明的目的在于提供一种离子传导率高的固体电解质以及使用这种固体电解质的蓄电元件。

[0009] 本发明的一个方面涉及的固体电解质含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素,具有晶体结构,满足下述式(a1)和(b1)这两者或式(a2)和(b2)这两者。

[0010] $2.89 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \dots (a1)$

[0011] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b1)$

[0012] $2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.89 \dots (a2)$

[0013] $0.02 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b2)$

[0014] 上述式(a1)、(b1)、(a2)和(b2)中,[Li/P]为上述锂元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比,[X/P]为上述卤素元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比,[Al/P]为上述铝元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比。

[0015] 本发明的另一方面涉及的蓄电元件包含该固体电解质。

[0016] 根据本发明的任意一个方面,都能提供一种离子传导率高的固体电解质以及使用这种固体电解质的蓄电元件。

附图说明

[0017] 图1是本发明的蓄电元件的一个实施方式的全固态电池的截面示意图。

[0018] 图2是将多个本发明的一个实施方式的蓄电元件集合而构成的蓄电装置的示意图。

[0019] 图3是表示实施例1~9以及比较例1~6的 $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 和 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的值与离子传导率的关系的散点图。

具体实施方式

[0020] 首先,对本说明书公开的固体电解质和蓄电元件的概要进行说明。

[0021] [1]本发明的一个方面涉及的固体电解质含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素,具有晶体结构,满足下述式(a1)和(b1)这两者或式(a2)和(b2)这两者。

[0022] $2.89 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \dots (a1)$

[0023] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b1)$

[0024] $2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.89 \dots (a2)$

[0025] $0.02 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b2)$

[0026] 上述式(a1)、(b1)、(a2)和(b2)中, $[\text{Li}/\text{P}]$ 为上述锂元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比, $[\text{X}/\text{P}]$ 为上述卤素元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比, $[\text{Al}/\text{P}]$ 为上述铝元素的含量相对于上述磷元素的含量的摩尔比。

[0027] 上述[1]所述的固体电解质的离子传导率高。其理由尚不确定,但推测为以下的理由。卤素元素被认为是有助于形成含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质中的离子传导率高的晶体结构的元素。式(a1)和(a2)中的 $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 是不与卤素元素结合的锂元素的含量的指标。可以认为通过含有规定量的不与卤素元素结合的锂元素,既维持了形成离子传导率高的晶体结构的容易性,又能适当地增加容易有助于离子传导的锂元素的含量。可以认为对于这种离子传导率高的晶体结构,通过含有规定量的铝元素,离子传导率会因晶体结构变化而进一步提高。特别是如式(a2)所示的不与卤素元素结合的锂元素的含量较少的情况下,如式(b2)所示,通过使铝元素的含量较多,会产生充分的晶体结构变化,离子传导率充分提高。根据这样的理由可以推测,相对于含有锂元素、磷元素和硫元素且具有晶体结构的以往的固体电解质,进一步含有卤素元素和铝元素且满足式(a1)和(b1)这两者或式(a2)和(b2)这两者的上述[1]所述的固体电解质的离子传导率提高。

[0028] 应予说明,对于 Li_2S 等不含磷元素的硫化物固体电解质含有硼元素的情况下,由于因含有硼元素而产生的锂元素缺陷,可能会出现离子传导率的提高效果。然而,含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质由于含有磷元素,与 Li_2S 相比已经存在了很多锂元素缺陷。因此认为,对于含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质,不能充分体现因含有硼元素而产生的锂元素缺陷所引起的离子传导率的提高效果。

[0029] 可以通过粉末X射线衍射测定来确认固体电解质“具有晶体结构”。即,“具有晶体结构”是指在通过粉末X射线衍射测定得到的X射线衍射图中观察到来自固体电解质的晶体结构的峰。该固体电解质中还可以包含非晶部分。粉末X射线衍射测定通过以下步骤进行。在露点 -50°C 以下的氩气氛下向气密性的X射线衍射测定用试样支架填充供于测定的固体电解质粉末。使用X射线衍射装置(Rigaku公司的“MiniFlex II”)进行粉末X射线衍射测定。

射线源为CuK α 射线,管电压为30kV,管电流为15mA,衍射X射线通过厚度30 μ m的K β 滤波片,并用高速一维探测器(型号:D/teX Ultra 2)进行检测。取样宽度为0.01°,扫描速度为5°/min,扩散狭缝宽度为0.625°,受光狭缝宽度为13mm(OPEN),散射狭缝宽度为8mm。另外,在本发明中,“使用CuK α 射线的X射线衍射图”是指通过上述粉末X射线衍射测定而得的X射线衍射图。

[0030] [2]在上述[1]所述的固体电解质中,可以不含硼元素,或者进一步含有硼元素且上述硼元素的摩尔基准的含量比上述铝元素的摩尔基准的含量少。

[0031] 上述[2]所述的固体电解质的离子传导率更高。如上所述,相对于含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质,即使含有硼元素,离子传导率的提高效果也没有充分表现出来。因此推测,在上述[2]所述的固体电解质中,由于不含硼元素或者硼元素的含量少,因此必需元素能够有效地发挥作用以及抑制锂元素缺陷过度地产生等,由此离子传导率进一步提高。

[0032] [3]在上述[1]或[2]所述的固体电解质中,还可以进一步含有氮元素。

[0033] 上述[3]所述的固体电解质的离子传导率存在更高的趋势。该理由尚未确定,但推测在含有氮元素的情况下,在晶体结构中形成了有利于锂离子传导的路径等。

[0034] [4]在上述[3]所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a3)和(b3)这两者。

$$[0035] \quad 2.92 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.07 \quad \dots (a3)$$

$$[0036] \quad 0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.07 \quad \dots (b3)$$

[0037] 上述[4]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0038] [5]上述[1]~[4]中任一项所述的固体电解质还可以由下述式(1)表示。



[0040] 上述式(1)中,X为卤素元素,Y为除锂元素、铝元素、锌元素、磷元素、硫元素、氮元素和卤素元素以外的元素。a、b、c、d、e、f和g是赋予化学计量比的数值,a为满足 $3.00 \leq a \leq 4.00$ 的数值,b为满足 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 的数值,c为满足 $0.00 \leq c < 0.10$ 的数值,d为满足 $3.50 \leq d \leq 4.50$ 的数值,e为满足 $0.00 \leq e \leq 0.30$ 的数值,f为满足 $0.10 \leq f \leq 1.00$ 的数值,g为 $0.00 \leq g \leq 0.04$ 的数值。

[0041] 上述[5]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0042] [6]在上述[1]~[5]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a4)和(b4)这两者。

$$[0043] \quad 2.94 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.05 \quad \dots (a4)$$

$$[0044] \quad 0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.06 \quad \dots (b4)$$

[0045] 上述[6]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0046] [7]在上述[1]~[6]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a5)和(b5)这两者、式(a6)和(b6)这两者或者式(a7)和(b7)这两者。

$$[0047] \quad 3.05 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \quad \dots (a5)$$

$$[0048] \quad 0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \quad \dots (b5)$$

$$[0049] \quad 2.91 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.05 \quad \dots (a6)$$

$$[0050] \quad 0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \quad \dots (b6)$$

$$[0051] \quad 2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.91 \quad \dots (a7)$$

- [0052] $0.03 \leq [Al/P] \leq 0.08 \dots (b7)$
- [0053] 上述[7]所述的固体电解质的离子传导率更高。
- [0054] [8]在上述[1]~[7]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a8)和(b8)这两者、式(a9)和(b9)这两者或者式(a10)和(b10)这两者。
- [0055] $3.00 < [Li/P] - [X/P] \leq 3.15 \dots (a8)$
- [0056] $0.04 \leq [Al/P] \leq 0.07 \dots (b8)$
- [0057] $2.93 < [Li/P] - [X/P] \leq 3.00 \dots (a9)$
- [0058] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.09 \dots (b9)$
- [0059] $2.84 < [Li/P] - [X/P] \leq 2.93 \dots (a10)$
- [0060] $0.04 \leq [Al/P] \leq 0.07 \dots (b10)$
- [0061] 上述[8]所述的固体电解质的离子传导率更高。
- [0062] [9]在上述[1]~[8]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a11)和(b11)这两者。
- [0063] $2.87 < [Li/P] - [X/P] \leq 3.06 \dots (a11)$
- [0064] $0.03 \leq [Al/P] \leq 0.08 \dots (b11)$
- [0065] 上述[9]所述的固体电解质的离子传导率更高。
- [0066] [10]在上述[1]~[9]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(b12)、(c12)和(d12)的全部。
- [0067] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.03 \dots (b12)$
- [0068] $[Li/P] - [X/P] \leq 5.00 \times [Al/P] + 2.91 \dots (c12)$
- [0069] $[Li/P] - [X/P] \geq -3.50 \times [Al/P] + 2.98 \dots (d12)$
- [0070] 上述[10]所述的固体电解质的离子传导率更高。
- [0071] [11]在上述[1]~[10]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(b13)、(c13)和(d13)的全部。
- [0072] $0.03 \leq [Al/P] \leq 0.08 \dots (b13)$
- [0073] $[Li/P] - [X/P] \leq 3.50 \times [Al/P] + 2.96 \dots (c13)$
- [0074] $[Li/P] - [X/P] \leq -2.33 \times [Al/P] + 3.25 \dots (d13)$
- [0075] 上述[11]所述的固体电解质的离子传导率更高。
- [0076] [12]在上述[1]~[11]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a14)和(b14)这两者。
- [0077] $2.97 \leq [Li/P] - [X/P] \leq 3.06 \dots (a14)$
- [0078] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.05 \dots (b14)$
- [0079] 上述[12]所述的固体电解质的离子传导率更高。另外,对于上述[12]所述的固体电解质,将 $150^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的范围内存在的多个结晶化温度中最低的结晶化温度设为 $T1[^{\circ}\text{C}]$ 时,上述结晶化温度 $T1$ 降低。由此,上述[12]所述的固体电解质的生产率提高。
- [0080] [13]在上述[1]~[12]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a15)、(b15)和(c15)的全部。
- [0081] $2.97 \leq [Li/P] - [X/P] \leq 3.06 \dots (a15)$
- [0082] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.03 \dots (b15)$

[0083] $[Li/P] - [X/P] \leq 5.00 \times [Al/P] + 2.91 \dots (c15)$

[0084] 上述[13]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0085] [14]在上述[1]~[13]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a16)和(b16)这两者。

[0086] $2.97 \leq [Li/P] - [X/P] \leq 3.06 \dots (a16)$

[0087] $0.03 \leq [Al/P] \leq 0.05 \dots (b16)$

[0088] 上述[14]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0089] [15]在上述[1]~[14]中的任一项所述的固体电解质中,含有溴元素和碘元素两者作为卤素元素,溴元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[Br/P]可以为0.05~0.50。

[0090] 上述[15]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0091] [16]在上述[1]~[15]中的任一项所述的固体电解质中,含有溴元素和碘元素两者作为卤素元素,碘元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[I/P]可以为0.05~0.50。

[0092] 上述[16]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0093] [17]在上述[1]~[16]中任一项所述的固体电解质中,硫元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[S/P]可以为3.50~4.50。

[0094] 上述[17]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0095] [18]在上述[1]~[17]中任一项所述的固体电解质中,氮元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[N/P]可以为0.01~0.25。

[0096] 上述[18]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0097] [19]在上述[1]~[18]中任一项所述的固体电解质中,进一步含有锌元素,锌元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[Zn/P]可以为0.001~0.05。

[0098] 上述[19]所述的固体电解质的离子传导率更高。

[0099] [20]在上述[1]~[19]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a17)和(b17)这两者。

[0100] $2.97 \leq [Li/P] - [X/P] \leq 3.06 \dots (a17)$

[0101] $0.05 \leq [Al/P] \leq 0.08 \dots (b17)$

[0102] 对于上述[20]所述的固体电解质,将150°C~400°C的范围内存在的多个结晶化温度中最低的结晶化温度设为T1[°C]、上述多个结晶化温度中最高的结晶化温度设为T2[°C]时,上述结晶化温度T1与上述结晶化温度T2之差T2-T1变大。由此,上述[20]所述的固体电解质的生产率提高。

[0103] [21]在上述[1]~[20]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(b18)、(c18)和(d18)的全部。

[0104] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.05 \dots (b18)$

[0105] $[Li/P] - [X/P] \geq -4.00 \times [Al/P] + 3.01 \dots (c18)$

[0106] $[Li/P] - [X/P] \geq 4.00 \times [Al/P] + 2.77 \dots (d18)$

[0107] 对于上述[21]所述的固体电解质,将150°C~400°C的范围内存在的多个结晶化温度中最低的结晶化温度设为T1[°C]时,上述结晶化温度T1降低。由此,上述[21]所述的固体电解质的生产率提高。

[0108] [22]上述[1]~[21]中任一项所述的固体电解质中,还可以满足下述式(a19)和

(b19)这两者。

[0109] $2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \dots (a19)$

[0110] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b19)$

[0111] 对于上述[22]所述的固体电解质,将 $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的范围内存在的多个结晶化温度中最低的结晶化温度设为 $T1 [^\circ\text{C}]$ 时,上述结晶化温度 $T1$ 降低。由此,上述[22]所述的固体电解质的生产率提高。

[0112] [23]本发明的另一个方面涉及的蓄电元件包含上述[1]~[22]中任一项所述的固体电解质。

[0113] 上述[23]所述的蓄电元件包含离子传导率高的固体电解质。因此,上述[23]所述的蓄电元件的充放电性能良好。

[0114] 对本发明的一个实施方式涉及的固体电解质、固体电解质的制造方法、蓄电元件、蓄电元件的制造方法、蓄电装置及其他实施方式进行详细叙述。应予说明,各实施方式所使用的各构成部件(各构成要素)的名称有时与背景技术中使用的各构成部件(各构成要素)的名称不同。

[0115] <固体电解质>

[0116] (晶体结构)

[0117] 本发明的一个实施方式涉及的固体电解质具有晶体结构。该固体电解质的晶体结构没有特别限定,优选包含以下晶体结构中的至少一个:在使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线的X射线衍射图中,在 2θ 为 $19.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 和 $29.3^\circ \pm 0.5^\circ$ 处具有衍射峰的晶体结构(High Ion Conduction Phase:HICP);以及在上述X射线衍射图中,在衍射角 2θ 为 $21.0 \pm 0.5^\circ$ 和 $28.0 \pm 0.5^\circ$ 处具有衍射峰的晶体结构(Low Ion Conduction Phase:LICP);更优选包含HICP。HICP和LICP的离子传导率较高,HICP的离子传导率更高。因此,当该固体电解质具有这种晶体结构时,离子传导率进一步提高。

[0118] 该固体电解质还可以具有除HICP和LICP以外的晶体结构。作为除HICP和LICP以外的晶体结构,可以举出 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 、LGPS型、硫银锗矿型、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、Thio-LISICON系等。该固体电解质还可以具有非晶的部分。

[0119] 该固体电解质中,在 $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的范围内具有多个结晶化温度,将上述多个结晶化温度中最低的结晶化温度设为 $T1 [^\circ\text{C}]$ 、上述多个结晶化温度中最高的结晶化温度设为 $T2 [^\circ\text{C}]$ 时,上述结晶化温度 $T1$ 与上述结晶化温度 $T2$ 之差 $T2 - T1$ 优选为 50°C 以上。如果在制造该固体电解质时进行热处理,HICP可能会析出。可以认为若提高热处理温度,HICP相变为LICP,若进一步提高热处理温度,则相变为 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 等。上述结晶化温度 $T1$ 是指HICP或LICP的析出温度。该固体电解质在根据组成进行热处理时,有时会不经过HICP的析出而LICP析出。因此,上述结晶化温度 $T1$ 在HICP析出的情况下是指HICP的析出温度,在HICP不析出的情况是指LICP的析出温度。另外,上述结晶化温度 $T2$ 是指除 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 或 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 以外的低离子传导率的结晶相的析出温度或相变温度。因此,为了进一步提高该固体电解质的离子传导率,热处理温度需要控制在析出HICP或LICP且难以生成 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 等的温度区域内。因此,像这样通过使上述结晶化温度 $T1$ 与上述结晶化温度 $T2$ 之差 $T2 - T1$ 为 50°C 以上,能够使HICP或LICP的热稳定性高的温度区域变宽。当HICP等的热稳定性高的温度区域宽时,生产率提高。上述结晶化温度 $T1$ 与上述结晶化温度 $T2$ 之差 $T2 - T1$ 的下限更优选为 60°C ,进一步优选

为70℃,更进一步优选为80℃,更进一步优选为100℃。作为上述结晶化温度T1与上述结晶化温度T2之差 $T_2 - T_1$ 的上限,例如可以为160℃、150℃、140℃或135℃。上述结晶化温度T1与上述结晶化温度T2之差 $T_2 - T_1$ 例如可以为60℃~160℃、70℃~150℃、80℃~140℃或100℃~135℃。

[0120] 上述结晶化温度T1的上限优选为195℃,更优选为190℃。作为上述结晶化温度T1的下限,例如可以为170℃或180℃。上述结晶化温度T1例如可以为170℃~195℃或180℃~190℃。当该固体电解质具有这样的上述结晶化温度T1时,HICP或LICP在低的热处理温度下析出,生产率提高。

[0121] 固体电解质的“结晶化温度”通过以下步骤利用差示扫描量热仪(DSC)进行测定而求出。在露点-50℃以下的氩气氛下,将供于测定的试样粉末(在该固体电解质的制造方法中准备的组合物等的热处理前的固体电解质)投入不锈钢制密闭盘,然后使用专用夹具进行密闭。使用DSC装置(Rigaku公司的“Thermo Plus DSC8230”)进行差示扫描量热测定。温度范围从室温到400℃,升温速度为10℃/min。

[0122] (组成)

[0123] 该固体电解质含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素。

[0124] 作为卤素元素,可以举出氟元素、氯元素、溴元素、碘元素等,优选溴元素和碘元素。卤素元素可以使用一种或两种以上。作为卤素元素,优选含有溴元素和碘元素两者。

[0125] 关于该固体电解质的构成元素,当锂元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[Li/P]$ 与卤素元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[X/P]$ 之差 $[Li/P] - [X/P]$ 大于2.89且为3.15以下时,铝元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[Al/P]$ 为0.01~0.10。即,当满足下述式(a1)时,满足下述式(b1)。

[0126] $2.89 < [Li/P] - [X/P] \leq 3.15 \dots (a1)$

[0127] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.10 \dots (b1)$

[0128] 当 $[Li/P] - [X/P]$ 大于2.89且为3.15以下时,摩尔比 $[Al/P]$ 优选为0.01~0.08,更优选为0.01~0.07,有时进一步优选为0.02~0.06。当 $[Li/P] - [X/P]$ 大于2.89且为3.15以下时,通过使摩尔比 $[Al/P]$ 为上述范围,由于铝元素而使晶体结构产生适当的变化,离子传导率提高。

[0129] 当 $[Li/P] - [X/P]$ 大于2.84且为2.89以下时,铝元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[Al/P]$ 为0.02~0.10。即,当满足下述式(a2)时,满足下述式(b2)。

[0130] $2.84 < [Li/P] - [X/P] \leq 2.89 \dots (a2)$

[0131] $0.02 \leq [Al/P] \leq 0.10 \dots (b2)$

[0132] 当 $[Li/P] - [X/P]$ 大于2.84且为2.89以下时,摩尔比 $[Al/P]$ 优选为0.03~0.08,更优选为0.04~0.07,进一步优选为0.05~0.06。当 $[Li/P] - [X/P]$ 大于2.84且为2.89以下时,通过使摩尔比 $[Al/P]$ 为上述范围,由于铝元素而使晶体结构产生适当的变化,离子传导率提高。

[0133] $[Li/P] - [X/P]$ 与 $[Al/P]$ 的关系优选满足下述式(a3)和(b3)这两者。

[0134] $2.92 \leq [Li/P] - [X/P] \leq 3.07 \dots (a3)$

[0135] $0.01 \leq [Al/P] \leq 0.07 \dots (b3)$

[0136] $[Li/P] - [X/P]$ 与 $[Al/P]$ 的关系更优选满足下述式(a4)和(b4)这两者。

[0137] $2.94 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.05 \dots (a4)$

[0138] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.06 \dots (b4)$

[0139] 当满足式 (a3) 和 (b3) 这两者时,进而当满足式 (a4) 和 (b4) 这两者时,该固体电解质的离子传导率进一步提高。

[0140] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式 (a5) 和 (b5) 这两者、式 (a6) 和 (b6) 这两者或者式 (a7) 和 (b7) 这两者。

[0141] $3.05 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \dots (a5)$

[0142] $0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b5)$

[0143] $2.91 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.05 \dots (a6)$

[0144] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.10 \dots (b6)$

[0145] $2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.91 \dots (a7)$

[0146] $0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b7)$

[0147] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系更优选满足下述式 (a8) 和 (b8) 这两者、式 (a9) 和 (b9) 这两者或式 (a10) 和 (b10) 这两者。

[0148] $3.00 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \dots (a8)$

[0149] $0.04 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.07 \dots (b8)$

[0150] $2.93 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.00 \dots (a9)$

[0151] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.09 \dots (b9)$

[0152] $2.84 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 2.93 \dots (a10)$

[0153] $0.04 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.07 \dots (b10)$

[0154] 当满足式 (a5) 和 (b5) 这两者、式 (a6) 和 (b6) 这两者或式 (a7) 和 (b7) 这两者时,进而当满足式 (a8) 和 (b8) 这两者、式 (a9) 和 (b9) 这两者或式 (a10) 和 (b10) 这两者时,该固体电解质的离子传导率进一步提高。

[0155] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式 (a11) 和 (b11) 这两者。

[0156] $2.87 < [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a11)$

[0157] $0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b11)$

[0158] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式 (b12)、(c12) 和 (d12) 的全部。

[0159] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.03 \dots (b12)$

[0160] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 5.00 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.91 \dots (c12)$

[0161] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \geq -3.50 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.98 \dots (d12)$

[0162] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式 (b13)、(c13) 和 (d13) 的全部。

[0163] $0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \dots (b13)$

[0164] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.50 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.96 \dots (c13)$

[0165] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq -2.33 \times [\text{Al}/\text{P}] + 3.25 \dots (d13)$

[0166] 当满足式 (a11) 和 (b11) 这两者时、当满足式 (c12)、(d12) 和 (b12) 的全部时、进而当满足式 (c13)、(d13) 和 (b13) 的全部时,该固体电解质的离子传导率进一步提高。

[0167] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式 (a14) 和 (b14) 这两者。

[0168] $2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \dots (a14)$

[0169] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.05 \dots (b14)$

- [0170] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式(a15)、(b15)和(c15)的全部。
- [0171] $2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \quad \dots (a15)$
- [0172] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.03 \quad \dots (b15)$
- [0173] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 5.00 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.91 \quad \dots (c15)$
- [0174] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式(a16)和(b16)这两者。
- [0175] $2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \quad \dots (a16)$
- [0176] $0.03 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.05 \quad \dots (b16)$
- [0177] 当满足式(a14)和(b14)这两者时、当满足式(a15)、(b15)和(c15)的全部时,进而当满足式(a16)和(b16)这两者时,该固体电解质的离子传导率进一步提高。
- [0178] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式(a17)和(b17)这两者。
- [0179] $2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.06 \quad \dots (a17)$
- [0180] $0.05 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \quad \dots (b17)$
- [0181] 当满足式(a17)和(b17)这两者时,该固体电解质的上述结晶化温度 T_1 与上述结晶化温度 T_2 之差 $T_2 - T_1$ 变大。由此,该固体电解质的生产率提高。
- [0182] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式(b18)、(c18)和(d18)的全部。
- [0183] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.05 \quad \dots (b18)$
- [0184] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \geq -4.00 \times [\text{Al}/\text{P}] + 3.01 \quad \dots (c18)$
- [0185] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \geq 4.00 \times [\text{Al}/\text{P}] + 2.77 \quad \dots (d18)$
- [0186] 当满足式(b18)、(c18)和(d18)的全部时,上述结晶化温度 T_1 降低。由此,该固体电解质的生产率提高。
- [0187] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 与 $[\text{Al}/\text{P}]$ 的关系还优选满足下述式(a19)和(b19)这两者。
- [0188] $2.97 \leq [\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}] \leq 3.15 \quad \dots (a19)$
- [0189] $0.01 \leq [\text{Al}/\text{P}] \leq 0.08 \quad \dots (b19)$
- [0190] 当满足式(a19)和(b19)这两者时,上述结晶化温度 T_1 降低。由此,该固体电解质的生产率提高。
- [0191] $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 大于2.84且为3.15以下,优选大于2.85且为3.10以下,更优选大于2.89且为3.07以下,进一步优选大于2.90且为3.05以下,更进一步优选为2.92~3.02,更进一步优选为2.94~3.00。通过使 $[\text{Li}/\text{P}] - [\text{X}/\text{P}]$ 为上述范围,从而使不与卤素元素结合的锂元素的含量变得适当,该固体电解质的离子传导率进一步提高。
- [0192] 作为 $[\text{Li}/\text{P}]$,优选为3.00~4.00,更优选为3.20~3.90,进一步优选为3.30~3.85,更进一步优选为3.40~3.80,更进一步优选为3.45~3.75。
- [0193] 作为 $[\text{X}/\text{P}]$,优选为0.10~1.00,更优选为0.20~0.90,进一步优选为0.30~0.80,更进一步优选为0.40~0.70。
- [0194] 当含有溴元素和碘元素两者作为卤素元素时,作为溴元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Br}/\text{P}]$,优选为0.05~0.50,更优选为0.10~0.45,进一步优选为0.15~0.40,更进一步优选为0.20~0.35。
- [0195] 当含有溴元素和碘元素两者作为卤素元素时,作为碘元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{I}/\text{P}]$,优选为0.05~0.50,更优选为0.10~0.45,进一步优选为0.15~0.40,更进一步优选为0.20~0.35。

[0196] [Al/P]为0.01~0.10。[Al/P]的下限也可以为0.02、0.03、0.04或0.05。[Al/P]的上限也可以为0.08、0.07、0.06、0.05、0.04或0.03。[Al/P]也可以为上述任一下限以上且上述任一上限以下。

[0197] 作为硫元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[S/P],优选为3.50~4.50,更优选为3.60~4.40,进一步优选为3.70~4.30。

[0198] 当锂元素、卤素元素、溴元素、碘元素、铝元素或硫元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比即[Li/P]、[X/P]、[Br/P]、[I/P]、[Al/P]或[S/P]分别为上述范围时,由于晶体结构为较好的状态等,离子传导率进一步提高。

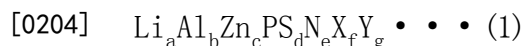
[0199] 该固体电解质优选进一步含有氮元素。作为氮元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[N/P],可以为0.00~0.30,优选为0.01~0.25,更优选为0.02~0.20,进一步优选为0.03~0.15。当该固体电解质含有氮元素,进而氮元素的含量为上述范围内时,离子传导率进一步提高。特别地,当该固体电解质进一步含有氮元素、且当满足上述式(a5)和(b5)这两者、式(a6)和(b6)这两者、或者式(a7)和(b7)这两者时,进而当满足上述式(a8)和(b8)这两者、式(a9)和(b9)这两者、或者式(a10)和(b10)这两者时,该固体电解质的离子传导率进一步提高。

[0200] 该固体电解质还可以含有锌元素。作为锌元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比[Zn/P],优选为0.00以上且小于0.10,更优选为0.001~0.05,进一步优选为0.005~0.03。

[0201] 该固体电解质还可以包含除锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素、铝元素、氮元素和锌元素以外的其他元素(Y)。其他元素(Y)可以是一种,也可以是两种以上。其中,上述其他元素(Y)的合计含量相对于磷元素的含量的摩尔比[Y/P]优选为0.04以下,更优选为0.03以下、0.02以下、0.01以下或0.00。在这种该固体电解质不含其他元素(Y)或者其他元素(Y)的含量少的情况下,必需元素能够有效地发挥作用等,因此离子传导率进一步提高。

[0202] 该固体电解质中,作为上述其他元素(Y),优选不含硼元素,或者即使含有硼元素的情况下,也优选硼元素的摩尔基准的含量比铝元素的摩尔基准的含量少。即硼元素的含量相对于铝元素的含量的摩尔比[B/Al]优选小于1.00,更优选为0.50以下、0.30以下、0.20以下、0.10以下或0.01以下。[B/Al]可以为0.00以上,也可以为0.00。像这样在该固体电解质不含硼元素或硼元素的含量少的情况下,由于必需元素可以有效地发挥作用以及抑制锂元素缺陷过度地产生等,离子传导率进一步提高。

[0203] 该固体电解质优选由下述式(1)表示。



[0205] 上述式(1)中,X为卤素元素,Y为除锂元素、铝元素、锌元素、磷元素、硫元素、氮元素和卤素元素以外的元素。a、b、c、d、e、f和g是赋予化学计量比的数值,a为满足 $3.00 \leq a \leq 4.00$ 的数值,b为满足 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 的数值,c为满足 $0.00 \leq c < 0.10$ 的数值,d为满足 $3.50 \leq d \leq 4.50$ 的数值,e为满足 $0.00 \leq e \leq 0.30$ 的数值,f为满足 $0.10 \leq f \leq 1.00$ 的数值,g为 $0.00 \leq g \leq 0.04$ 的数值。

[0206] 当该固体电解质具有由上述式(1)表示的组成时,离子传导率进一步提高。上述式(1)中的a、b、c、d、e、f和g的合适范围与上述各元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比的合适范围相同。即,a的合适范围与上述[Li/P]的合适范围相同,b的合适范围与上述[Al/P]

的合适范围相同,c的合适范围与上述[Zn/P]的合适范围相同,d的合适范围与上述[S/P]的合适范围相同,e的合适范围与上述[N/P]的合适范围相同,f的合适范围与上述[X/P]的合适范围相同,g的合适范围与上述[Y/P]的合适范围相同。

[0207] (物性、用途等)

[0208] 作为该固体电解质的25℃下的离子传导率的下限,优选为4.7mS/cm,更优选为4.8mS/cm,进一步优选为4.9mS/cm,更进一步优选为5.0mS/cm。通过使该固体电解质的25℃下的离子传导率为上述下限以上,能够提高具备该固体电解质的蓄电元件的充放电性能。上述离子传导率的上限没有特别限定,例如可以为20mS/cm,也可以为10mS/cm或8mS/cm。

[0209] 固体电解质的“离子传导率”按照以下的方法测定交流阻抗来求出。在露点-50℃以下的氩气氛下,将120mg的试样粉末投入内径10mm的粉体成型器,然后,使用液压机在50MPa以下进行单轴加压成型。压力释放后,在试样的上面投入120mg的SUS316L粉末作为集电体,然后,再次使用液压机在50MPa以下进行单轴加压成型。接着,在试样的下面投入120mg的SUS316L粉末作为集电体,然后,进行360MPa、5min单轴加压成型,由此得到离子传导率测定用颗粒。将该离子传导率测定用颗粒插入宝泉公司制HS电池单元内,在规定温度下进行交流阻抗测定。测定条件设为外加电压振幅20mV、频率范围1MHz~100mHz、测定温度25℃。

[0210] 该固体电解质的形状没有特别限定,通常为粒状、块状等。该固体电解质可适合作为锂离子二次电池等蓄电元件、特别是锂离子蓄电元件的非水电解质使用。其中,能够特别适合作为全固态电池的非水电解质使用。应予说明,该固体电解质可以用于蓄电元件的正极层、隔离层、负极层等中的任意一个。

[0211] <固体电解质的制造方法>

[0212] 本发明的一个实施方式涉及的固体电解质的制造方法没有特别限定,例如具备:准备含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素的组合物的步骤、以及处理上述组合物的步骤。

[0213] (准备工序)

[0214] 该制造方法中用作原料的组合物通常为含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素中的至少一种元素的两种以上的化合物或单质(以下,也称为化合物等)的混合物。在上述组合物(混合物)所含的任一种化合物等中含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素即可。也可以在一种化合物中含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素中的两种以上的元素。上述组合物也可以是含有不含锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素中的任一种元素的化合物等的组合物。

[0215] 作为含有锂元素的化合物等,例如可以举出 Li_2S 、 Li_2O 、 Li_3N 、 Li_2CO_3 、金属锂等。此外,也可以是后述的 LiBr 、 LiI 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 等。这些之中,优选 Li_2S 、 LiBr 、 LiI 和 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 。可以单独使用一种含有锂元素的化合物等,也可以混合使用两种以上。

[0216] 作为含有磷元素的化合物等,例如可以举出 P_2S_3 、 P_2S_5 、 P_2O_5 、 P_3N_5 、单质磷等。这些之中,优选 P_2S_3 和 P_2S_5 ,更优选 P_2S_5 。可以单独使用一种含有磷元素的化合物等,也可以混合两种以上使用。

[0217] 作为含有硫元素的化合物等,例如可以举出 Li_2S 、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 Al_2S_3 、 MgS 、 SiS_2 、单质硫等。这些之中,优选 Li_2S 、 P_2S_3 、 P_2S_5 和 Al_2S_3 。可以单独使用一种含有硫元素的化合物等,也

可以混合两种以上使用。

[0218] 作为含有卤素元素的化合物等,例如可以举出LiF、LiCl、LiBr、LiI、ZnBr、 $Zn_{0.5}I$ 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等。这些之中,优选LiI、LiBr和 $Zn_{0.5}I$ 。

[0219] 作为含有铝元素的化合物等,优选含有铝元素和氮元素的化合物,更优选 $Li_\alpha Al_\beta n_\gamma$ 所表示的化合物(α 、 β 和 γ 是赋予化学计量比的数值)。 $Li_\alpha Al_\beta n_\gamma$ 所表示的化合物(以下,也称含有Li—Al—N的化合物)可以按照以下步骤进行制造。首先,准备锂元素的氮化物(例如 Li_3N)和铝元素的氮化物(例如AlN),在研钵等中进行混合。接着,制作混合后的上述原料化合物的颗粒。接着,通过对上述颗粒进行热处理,制造含有Li—Al—N的化合物。应予说明,准备含有Li—Al—N的化合物的手段并不限于此,也可以按照其他方法制作。例如,含有Li—Al—N的化合物的原料只要是含有锂元素、铝元素和氮元素中的任一个的两种以上的化合物即可。含有Li—Al—N的化合物可以通过机械研磨处理来制作。作为含有Li—Al—N的化合物,可以准备工业上制造并销售的化合物。

[0220] 作为含有Li—Al—N的化合物,从容易获得以及控制固体电解质的制造工序中的氮元素向体系外排放的观点出发,优选为 $Li_{1.5}Al_{0.5}N$ 。

[0221] 作为含有铝元素的化合物等,除此之外,可以举出铝元素的氧化物、铝元素的硫化物、铝元素的氮化物、铝元素与锂元素的合金等。作为铝元素的硫化物,例如可以举出 Al_2S_3 等。作为铝元素的氮化物,例如可以举出AlN等。可以单独使用一种含有铝元素的化合物,也可以混合两种以上使用。

[0222] 上述组合物优选含有氮元素。即,上述组合物优选包含含有氮元素的化合物等。作为含有氮元素的化合物等,可以举出上述的 Li_3N 、 P_3N_5 、含有Li—Al—N的化合物、AlN等。

[0223] 例如作为一个实施方式,上述组合物也可以是包含 Li_2S 、 P_2S_5 、 $Li_{1.5}Al_{0.5}N$ 、LiI、LiBr和 $Zn_{0.5}I$ 的组合物。作为其他实施方式,上述组合物也可以是包含 Li_2S 、 P_2S_5 、 Al_2S_3 、LiI、LiBr和 $Zn_{0.5}I$ 的组合物。

[0224] 上述组合物中,各化合物等混合以使构成元素满足上述式(a1)和(b1)这两者或上述式(a2)和(b2)这两者。上述组合物中的各元素的合适含量与上述本发明的一个实施方式涉及的硫化物固体电解质中的各元素的合适含量相同。

[0225] (处理工序)

[0226] 在该制造方法中,对上述组合物进行处理,得到固体电解质。作为上述处理,可以举出通过机械研磨等得到中间体并对该中间体进行加热的方法等。应予说明,得到中间体的手段并不限于此,也可以进行机械研磨以外的方法、例如熔融快速冷却法等。

[0227] 机械研磨可以是干式和湿式中的任一种,为了能够将原料的化合物等更均匀地混合,优选湿式。作为机械研磨,例如可以举出使用容器驱动型磨机、介质搅拌磨机、高速旋转粉碎机等进行的研磨、辊磨、喷射研磨等。作为容器驱动型磨机,例如可以举出旋转磨机、振动磨机、行星式磨机等。作为介质搅拌磨机,例如可以举出磨碎机、珠磨机等。作为使用高速旋转粉碎机进行的研磨,例如可以举出锤磨、针磨等。这些之中,优选容器驱动型磨机,特别优选行星式磨机。

[0228] 经过机械研磨等得到的中间体可以具有晶体结构,但优选为所谓的硫化物玻璃。“硫化物玻璃”是指含有非晶结构的硫化物固体电解质。如果中间体为硫化物玻璃,则 Li_2S 等稳定性低的晶体相少,可以得到各元素高度分散的固体电解质。

[0229] 对通过机械研磨等得到的中间体进行加热(热处理)。由此,可以得到中间体的至少一部分被结晶化、优选至少一部分结晶化为HICP等的固体电解质。加热(热处理)可以在减压气氛下进行,也可以在非活性气氛下进行。

[0230] 作为上述加热的温度的下限,以上述的HICP等析出的结晶化温度T1为基准,优选为 $T1-20[^\circ\text{C}]$,更优选为 $T1[^\circ\text{C}]$,进一步优选为 $T1+10[^\circ\text{C}]$ 。另一方面,作为上述加热的温度的上限,以上述的 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 等析出的结晶化温度T2为基准,优选为 $T2-20[^\circ\text{C}]$,更优选为 $T2-30[^\circ\text{C}]$,进一步优选为 $T2-40[^\circ\text{C}]$ 。通过使上述加热的温度为上述下限以上,能够促进离子传导率高的HICP等的析出。另外,通过使上述加热的温度为上述上限以下,能够抑制相变成为离子传导率低的 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 等。

[0231] <蓄电元件>

[0232] 作为本发明的蓄电元件的一个实施方式,以下举出全固态电池作为具体例进行说明。图1示出的蓄电元件10为全固态电池,是正极层1与负极层2介由隔离层3配置而成的二次电池。正极层1具有正极基材4和正极活性物质层5,正极基材4为正极层1的最外层。负极层2具有负极基材7和负极活性物质层6,负极基材7为负极层2的最外层。在图1示出的蓄电元件10中,在负极基材7上依次层叠有负极活性物质层6、隔离层3、正极活性物质层5和正极基材4。

[0233] 蓄电元件10中,正极层1、负极层2和隔离层3中的至少一个含有本发明的一个实施方式涉及的固体电解质。更具体而言,在正极活性物质层5、负极活性物质层6和隔离层3中的至少一个含有本发明的一个实施方式涉及的固体电解质。蓄电元件10由于含有离子传导率高的固体电解质,因此充放电性能良好。

[0234] 蓄电元件10中,还可以并用本发明的一个实施方式涉及的固体电解质以外的其他固体电解质。作为其他固体电解质,可以举出本发明的一个实施方式涉及的固体电解质以外的硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、干性聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、准固体电解质等,优选硫化物固体电解质。另外,在蓄电元件10中的一层中可以含有多种不同的固体电解质,也可以每层含有不同的固体电解质。

[0235] 作为本发明的一个实施方式涉及的固体电解质以外的硫化物固体电解质,例如可以举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_{2n}$ (其中,m,n为正数、Z为Ge、Zn、Ga中的任一个)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (其中,x,y为正数、M为P、Si、Ge、B、Al、Ga、In中的任一个)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。

[0236] (正极层)

[0237] 正极层1具备正极基材4和在该正极基材4的表面层叠的正极活性物质层5。正极层1中,在正极基材4与正极活性物质层5之间还可以具有中间层。

[0238] 正极基材4具有导电性。是否具有“导电性”是以依据JIS-H-0505(1975年)测定的体积电阻率 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 为阈值进行判定的。作为正极基材4的材质,可使用铝、钛、钽、不锈钢等金属或它们的合金。其中,从耐电位性、导电性的高低以及成本的观点出发,优选铝或铝合金。作为正极基材4,可以举出箔、蒸镀膜、网、多孔材料等,从成本的观点出发,优选箔。

因此,作为正极基材4优选铝箔或铝合金箔。作为铝或铝合金,可以举出JIS—H—4000(2014年)或JIS—H4160(2006年)中规定的A1085、A3003、A1N30等。

[0239] 正极基材4的平均厚度优选为 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,进一步优选为 $8\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,特别优选为 $10\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 。通过使正极基材4的平均厚度为上述范围,既能提高正极基材4的强度,又能提高蓄电元件10的单位体积的能量密度。“平均厚度”是在任意的5个位置测定的厚度的平均值(以下的平均厚度也同样)。

[0240] 中间层是配置在正极基材4与正极活性物质层5之间的层。中间层通过包含碳粒子等导电剂来降低正极基材4与正极活性物质层5的接触电阻。中间层的结构没有特别限定,例如包含粘合剂和导电剂。

[0241] 正极活性物质层5包含正极活性物质。正极活性物质层5可以由包含正极活性物质的所谓的正极合剂形成。正极活性物质层5还可以含有包含正极活性物质与固体电解质等的混合物或复合体。正极活性物质层5根据需要包含导电剂、粘合剂(粘结剂)、增稠剂、填料等任意成分。在正极活性物质层5中也可以实质上不具有这些各任意成分的一种或两种以上。

[0242] 作为正极活性物质,可以从公知的正极活性物质中适当地选择。作为锂离子二次电池用的正极活性物质,通常使用可吸留和释放锂离子的材料。作为正极活性物质,可以举出例如具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物、具有尖晶石晶体结构的锂过渡金属复合氧化物、聚阴离子化合物、硫族元素化合物、硫等。作为具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,例如可以举出 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{CO}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma < 1, 0 < 1-x-\gamma$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{CO}_{(1-x)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(1-x-\gamma)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma < 1, 0 < 1-x-\gamma$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_\beta\text{CO}_{(1-x-\gamma-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma, 0 < \beta, 0.5 < \gamma + \beta < 1, 0 < 1-x-\gamma-\beta$)、 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{CO}_\beta\text{Al}_{(1-x-\gamma-\beta)}]\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.5, 0 < \gamma, 0 < \beta, 0.5 < \gamma + \beta < 1, 0 < 1-x-\gamma-\beta$)等。作为具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,可以举出 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_\gamma\text{Mn}_{(2-\gamma)}\text{O}_4$ 等。作为聚阴离子化合物,可以举出 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等。作为硫族化合物,可以举出二硫化钛、二硫化钨、二氧化钨等。这些材料中的原子或聚阴离子可以部分被其他元素构成的原子或阴离子物质取代。这些材料的表面也可以被覆其他材料。在正极活性物质层5中,可以单独使用这些材料中的一种,也可以混合使用两种以上。

[0243] 正极活性物质一般为粒子(粉末)。正极活性物质的平均粒径例如优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。通过使正极活性物质的平均粒径为上述下限以上,易于正极活性物质的制造或操作。通过使正极活性物质的平均粒径为上述上限以下,从而提高正极活性物质层5的电子传导性。应予说明,当使用正极活性物质与其他材料的复合体时,将该复合体的平均粒径作为正极活性物质的平均粒径。“平均粒径”是指依据JIS—Z—8825(2013年),根据对粒子在溶剂中稀释后的稀释液通过激光衍射·散射法测定的粒径分布,并依据JIS—Z—8819—2(2001年)算出的体积标准累积分布为50%的值。

[0244] 为了得到规定粒径的粉末,可使用粉碎机、分级机等。作为粉碎方法,例如,可以举出使用研钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星式球磨机、喷射磨机、反向喷射磨机、旋转气流型喷射磨机或筛子等方法。粉碎时也可以使用与水或己烷等有机溶剂共存的湿式粉碎。作为分级方法,可以使用筛子、风力分级机等,但根据需要可使用干式、湿式均可。

[0245] 作为正极活性物质层5中的正极活性物质的含量,优选为10质量%~95质量%,其下限为30质量%,进一步优选为50质量%。通过使正极活性物质的含量为上述范围,能够增加蓄电元件10的放电容量。

[0246] 当正极活性物质层5含有固体电解质时,作为固体电解质的含量,优选为5质量%~90质量%,更优选为20质量%~70质量%,其上限有时进一步优选为50质量%。通过使固体电解质的含量为上述范围,能够增加蓄电元件10的放电容量等。正极活性物质层5使用本发明的一个实施方式涉及的固体电解质的情况下,作为正极活性物质层5中的本发明的一个实施方式涉及的固体电解质相对于全固体电解质的含量,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选实质上为100质量%。

[0247] 正极活性物质与固体电解质等的混合物是利用机械研磨等将正极活性物质和固体电解质等混合而制作的混合物。例如,正极活性物质与固体电解质等的混合物可以将粒子状的正极活性物质和粒子状的固体电解质等混合而得。作为正极活性物质与固体电解质等的复合体,可以举出在正极活性物质和固体电解质等之间具有化学或物理结合的复合体、使正极活性物质与固体电解质等机械复合而成的复合体等。上述复合体是在一个粒子内存在正极活性物质和固体电解质等的物质,例如可以举出正极活性物质和固体电解质等形成凝聚状态的物质、在正极活性物质的表面的至少一部分形成有含有固体电解质等的被膜的物质等。

[0248] 导电剂只要是具有导电性的材料即可,没有特别限定。作为这样的导电剂,可以举出例如碳材料、金属、导电性陶瓷等。作为碳材料,可以举出石墨、非石墨质碳、石墨烯系碳等。作为非石墨质碳,可以举出碳纳米纤维、沥青系碳纤维、炭黑等。作为炭黑,可以举出炉法炭黑、乙炔黑、科琴黑等。作为石墨烯系碳,可以举出石墨烯、碳纳米管(CNT)、富勒烯等。作为导电剂的形状,可以举出粉末状、纤维状等。作为导电剂,可以单独使用这些材料的一种,也可以混合两种以上使用。另外,也可以将这些材料复合而使用。例如,也可以使用炭黑与CNT复合而成的材料。从电子传导性和涂布性的观点考虑,这些中优选炭黑,其中优选乙炔黑。

[0249] 正极活性物质层5中的导电剂的含量优选为1质量%~10质量%,更优选为3质量%~9质量%。通过将导电剂的含量设为上述范围,能够提高蓄电元件10的能量密度。

[0250] 作为粘合剂,例如可以举出氟树脂(聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等)、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、聚酰亚胺等热塑性树脂;乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶等弹性体;多糖类高分子等。

[0251] 正极活性物质层5中的粘合剂的含量优选为1质量%~10质量%,更优选为3质量%~9质量%。通过使粘合剂的含量为上述范围,能够稳定地保持正极活性物质。

[0252] 作为增稠剂,可以举出例如羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素等多糖高分子。当增稠剂具有与锂等反应的官能团时,可以预先通过甲基化等使该官能基失活。

[0253] 填料没有特别限定。作为填料,可以举出聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃,二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镁和铝硅酸盐等无机氧化物,氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝等氢氧化物,碳酸钙等碳酸盐,氟化钙、氟化钡、硫酸钡等难溶性离子晶体、氮化铝、氮化硅等氮化物、滑石、蒙脱石、勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、莫来石、尖晶石、橄榄石、绢云母、膨润土、云母等来自矿物资源的物质或它们的人造物。

[0254] 正极活性物质层5中,作为除了正极活性物质、固体电解质、导电剂、粘合剂、增稠剂、填料外的成分,还可以含有B、N、P、F、Cl、Br、I等典型非金属元素;Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等典型金属元素;Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Nb、W等过渡金属元素。

[0255] 作为正极活性物质层5的平均厚度,优选为 $30\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$,更优选为 $60\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 。通过使正极活性物质层5的平均厚度为上述下限以上,能够得到具有高能量密度的蓄电元件10。通过使正极活性物质层5的平均厚度为上述上限以下,能够实现蓄电元件10的小型化。

[0256] (负极层)

[0257] 负极层2具有负极基材7和在该负极基材7直接或经由中间层配置的负极活性物质层6。中间层的构成没有特别限定,可以从例如正极层1中例示的构成中选择。

[0258] 负极基材7具有导电性。作为负极基材7的材质,可以使用铜、镍、不锈钢、镀镍钢、铝等金属或其合金、碳材料等。其中优选铜或铜合金。作为负极基材7,可以举出箔、蒸镀膜、网、多孔材料等,从成本的观点出发,优选箔。因此,作为负极基材7,优选铜箔或铜合金箔。作为铜箔的例子,可以举出轧制铜箔、电解铜箔等。

[0259] 负极基材7的平均厚度优选为 $2\mu\text{m}$ ~ $35\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,进一步优选为 $4\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$,特别优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 。通过使负极基材7的平均厚度在上述范围内,既能够提高负极基材7的强度,又能够提高蓄电元件10的单位体积的能量密度。

[0260] 负极活性物质层6包含负极活性物质。负极活性物质层6可以由包含负极活性物质的所谓的负极合剂形成。负极活性物质层6还可以含有包含负极活性物质与固体电解质等的混合物或复合体。负极活性物质层6根据需要包含导电剂、粘合剂、增稠剂、填料等任意成分。这些负极活性物质层6中的任意成分的种类和合适含量与上述正极活性物质层5的各任意成分相同。在负极活性物质层6中也可以实质上不含有这些各任意成分的一种或两种以上。

[0261] 负极活性物质层6中,作为除了正极活性物质、固体电解质、导电剂、粘合剂、增稠剂、填料外的成分,还可以含有B、N、P、F、Cl、Br、I等典型非金属元素;Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等典型金属元素;Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等过渡金属元素。

[0262] 负极活性物质可以从公知的负极活性物质中适当选择。锂离子二次电池用负极活性物质通常使用可吸留和放出锂离子的材料。作为负极活性物质,例如可以举出金属锂;Si、Sn等金属或半金属;Si氧化物、Ti氧化物、Sn氧化物等金属氧化物或半金属氧化物; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_2 、 TiNb_2O_7 等含钛氧化物;多磷酸化合物;碳化硅;石墨(Graphite)和非石墨质碳(易石墨质碳或难石墨质碳)等碳材料等。这些材料中,优选石墨和非石墨质碳。在负极活性物质层6中,可以单独使用这些材料中的一种,也可以混合使用两种以上。

[0263] “石墨”是指在充放电前或放电状态下,通过X射线衍射法确定的(002)面的平均晶格间距(d_{002})为 0.33nm 以上、且小于 0.34nm 的碳材料。作为石墨,可以举出天然石墨、人造石墨。从能够得到物性稳定的材料的观点出发,优选人造石墨。

[0264] “非石墨质碳”是指在充放电前或放电状态下,通过X射线衍射法确定的(002)面的平均晶格间距(d_{002})为 0.34nm ~ 0.42nm 的碳材料。作为非石墨质碳,可以举出难石墨质碳和

易石墨质碳。作为非石墨质碳,例如,可以举出来自树脂的材料、石油沥青或来自石油沥青的材料、石油焦炭或来自石油焦炭的材料、来自植物的材料、来自醇类的材料。

[0265] 这里,“放电状态”是指从作为负极活性物质的碳质材料中,随着充放电,可吸留释放的锂离子的充分释放的放电状态。例如,在以含有碳材料作为负极活性物质的负极作为工作电极、以金属锂作为对电极的半电池中,开路电压为0.7V以上。

[0266] “难石墨化碳”是指上述 d_{002} 为0.36nm~0.42nm的碳材料。

[0267] “易石墨化碳”是指上述 d_{002} 为0.34nm~0.36nm的碳材料。

[0268] 负极活性物质一般为颗粒(粉末)。负极活性物质的平均粒径例如可以为1nm~100 μm 。当负极活性物质为碳材料、含钛氧化物或多磷酸化合物时,其平均粒径也可以为1 μm ~100 μm 。当负极活性物质为Si、Sn、Si氧化物或Sn氧化物等时,其平均粒径也可以为1nm~1 μm 。通过将负极活性物质的平均粒径设为上述下限以上,易于负极活性物质的制造或操作。通过使负极活性物质的平均粒径为上述上限以下,从而提高负极活性物质层6的电子传导性。为了得到规定粒径的粉末,可使用粉碎机、分级机等。粉碎方法和分级方法例如可以从正极层1中例示的方法中选择。当负极活性物质为金属锂等金属时,负极活性物质层6也可以为箔状。

[0269] 作为负极活性物质层6中的负极活性物质的含量,优选为10质量%~95质量%,其下限为30质量%,进一步优选为50质量%。通过使负极活性物质的含量为上述范围,能够增加蓄电元件10的放电容量。

[0270] 当负极活性物质层6含有固体电解质时,作为固体电解质的含量,优选为5质量%~90质量%,更优选为20质量%~70质量%,其上限有时进一步优选为50质量%。通过使固体电解质的含量为上述范围,能够增加蓄电元件10的放电容量等。当负极活性物质层6使用本发明的一个实施方式涉及的固体电解质时,作为负极活性物质层6中的本发明的一个实施方式涉及的固体电解质相对于全固体电解质的含量,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选实质上为100质量%。

[0271] 负极活性物质与固体电解质等的混合物或复合体可以是在上述正极活性物质与固体电解质等的混合物或复合体中,将正极活性物质取代成负极活性物质而成的物质。

[0272] 作为负极活性物质层6的平均厚度,优选为30 μm ~1000 μm ,更优选为60 μm ~500 μm 。通过使负极活性物质层6的平均厚度为上述下限以上,能够得到具有高能量密度的蓄电元件10。通过使负极活性物质层6的平均厚度为上述上限以下,能够实现蓄电元件10的小型化。

[0273] (隔离层)

[0274] 隔离层3含有固体电解质。作为隔离层3中的固体电解质的含量,优选为70质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步99质量%以上,更进一步优选实质上为100质量%。另外,当隔离层3使用本发明的一个实施方式涉及的固体电解质时,作为隔离层3中的本发明的一个实施方式涉及的固体电解质相对于全固体电解质的含量,优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选实质上为100质量%。

[0275] 隔离层3中还可以含有 Li_3PO_4 等磷酸化合物、氧化物、卤化物、粘合剂、增稠剂、填料等任意成分。粘合剂、增稠剂、填料等任意成分可以从正极活性物质层5中例示的材料中选择。

[0276] 作为隔离层3的平均厚度,优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,更优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 。通过使隔离层3的平均厚度为上述下限以上,能够使正极层1与负极层2高可靠性地绝缘。通过使隔离层3的平均厚度为上述上限以下,能够提高蓄电元件10的能量密度。

[0277] 本实施方式的蓄电元件可以作为集合多个蓄电元件而构成的蓄电单元(电池模块)搭载于电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)等的汽车用电源、个人计算机、通信终端等。在这种情况下,本发明的技术适用于蓄电单元所含的至少一个蓄电元件即可。

[0278] 图2中示出将电连接的两个以上的蓄电元件10集合而成的蓄电单元20进一步集合而成的蓄电装置30的一个例子。蓄电装置30也可以具备将两个以上的蓄电元件10电连接的汇流排(未图示)、将两个以上的蓄电单元20电连接的汇流排(未图示)等。蓄电单元20或蓄电装置30还可以对具备一个以上的蓄电元件10的状态进行监控的状态监控装置(未图示)。

[0279] <蓄电元件的制造方法>

[0280] 对于本发明的一个实施方式涉及的蓄电元件的制造方法,在正极层、隔离层和负极层中的至少一个的制作中使用本发明的一个实施方式涉及的固体电解质作为固体电解质的一部分或全部,除此之外,可以通过通常公知的方法进行。该制造方法具体而言具备:例如(1)准备正极合剂的步骤,(2)准备隔离层用材料的步骤,(3)准备负极合剂的步骤,以及(4)层叠正极层、隔离层和负极层的步骤。以下,对各工序进行详细说明。

[0281] (1) 正极合剂准备工序

[0282] 在本工序中,通常制作用于形成正极层(正极活性物质层)的正极合剂。作为正极合剂的制作方法,没有特别限定,可以根据目的适当地选择。例如可以举出正极合剂的材料机械研磨处理、正极活性物质的压缩成型、使用正极活性物质的靶材料的溅射等。当正极合剂含有包含正极活性物质和固体电解质的混合物或复合体时,本工序可以包括例如使用机械研磨法等将正极活性物质与固体电解质混合并制作正极活性物质与固体电解质的混合物或者复合体的步骤。

[0283] (2) 隔离层用材料准备工序

[0284] 在本工序中,通常制作用于形成隔离层的隔离层用材料。当蓄电元件为全固态电池时,隔离层用材料可以为固体电解质。作为隔离层用材料的固体电解质,可以按照以往公知的方法制作。例如,可以通过机械研磨法来进行处理得到规定的材料。可以通过熔融快速冷却法,将规定的材料加热到熔融温度以上,以规定的比率将该材料熔融混合并快速冷却,由此制作隔离层用材料。作为其他的隔离层用材料的合成方法,例如可以举出减压密封并烧成的固相法、溶解析出等液相法、气相法(PLD)、机械研磨后在氩气氛下烧成等。

[0285] (3) 负极合剂准备工序

[0286] 在本工序中,通常制作用于形成负极层(负极活性物质层)的负极合剂。负极合剂的具体制作方法与正极合剂相同。当负极合剂含有包含负极活性物质和固体电解质的混合物或复合体时,本工序可以包括例如使用机械研磨法等将负极活性物质与固体电解质混合并制作负极活性物质与固体电解质的混合物或复合体的步骤。

[0287] (4) 层叠工序

[0288] 在本工序中,例如将具有正极基材和正极活性物质层的正极层、隔离层以及具有负极基材和负极活性物质层的负极层层叠。在本工序中,可以依次形成正极层、隔离层和负

极层,也可以相反,各层的形成的顺序没有特别限定。上述正极层例如通过将正极基材和正极合剂加压成型而形成,上述隔离层通过将隔离层用材料加压成型而形成,上述负极层通过将负极基材和负极合剂加压成型而形成。也可以通过将正极基材、正极合剂、隔离层材料、负极合剂和负极基材一次性加压成型,由此层叠正极层、隔离层和负极层。也可以分别预先将正极层和负极层成型,再与隔离层加压成型来层叠。

[0289] <其他实施方式>

[0290] 应予说明,本发明的固体电解质和蓄电元件不限于上述实施方式,在不脱离本发明的要旨的范围内可以进行各种变更。例如,可以在一个实施方式的构成中追加其他实施方式的构成,另外,可以将一个实施方式的构成的一部分替换为其他的实施方式的构成或者公知技术。进而,可以删除一个实施方式的构成的一部分。另外,可以在一个实施方式的构成中附加公知技术。

[0291] 例如,本发明涉及的蓄电元件还可以具有除了正极层、隔离层和负极层外的其他层。本发明也可以适用于具备双极型电极的蓄电元件。另外,本发明涉及的蓄电元件也可以包含液体。作为这样的蓄电元件,例如可以举出在上述的蓄电元件10的正极活性物质层5、隔离层3和负极活性物质层6等的空隙处填充有含有离子液体等的非水电解液等的蓄电元件等。本发明涉及的蓄电元件除了二次电池即蓄电元件外,也可以是电容器等。

[0292] <实施例>

[0293] 以下,通过实施例对本发明进行进一步地具体说明,但本发明不限于以下实施例。

[0294] [实施例1]

[0295] 通过以下处理,合成满足表1记载的组成比的实施例1的固体电解质。

[0296] 首先,称量 Li_3N 和 AlN 以使摩尔比为1.2:1,在研钵中混合后进行颗粒化。接着,在 750°C 下热处理1小时,制作 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 。这些工序是在露点 -50°C 以下的氩气氛下进行的。对于所制作的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$,通过X射线衍射测定确认到主相为 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 。

[0297] 在露点 -50°C 以下的氩气氛的手套箱内称量 Li_2S (99.98%、Aldrich制)、 P_2S_5 (99%、Aldrich制)、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 、 LiBr (99.999%、Aldrich制)、 LiI (99.999%、Aldrich制)和 $\text{Zn}_{0.5}\text{I}$ (99.999%、Aldrich制),以使摩尔比为53.97:19.14:4.08:11.13:11.00:0.66,然后,在研钵中混合,准备含有锂元素、磷元素、硫元素、溴元素、碘元素、铝元素、氮元素和锌元素作为构成元素的组合物。

[0298] 将上述组合物投入装有160g直径4mm的氧化锆球的80mL氧化锆密闭罐中。使用行星式球磨机(FRITSCH公司制、型号Premium line PL-7)以公转转速510rpm进行45小时的机械研磨处理,得到中间体。

[0299] 在 210°C 下加热上述中间体2小时(热处理)而得到实施例1的固体电解质。以上述的结晶化温度 $T1[^\circ\text{C}]$ 、上述的结晶化温度 $T2[^\circ\text{C}]$ 为基准,将该热处理温度 $HT[^\circ\text{C}]$ 设定为 $T1-20^\circ\text{C}$ 以上且 $T2-20^\circ\text{C}$ 以下的范围内。应予说明,结晶化温度 $T1[^\circ\text{C}]$ 和结晶化温度 $T2[^\circ\text{C}]$ 通过将机械研磨处理后的中间体的一部分取出并用上述的方法测定DSC而求出。

[0300] [实施例2~13、比较例1~9]

[0301] 调整用作原料的化合物及其使用量(摩尔比),使固体电解质的组成比成为如表1、表2所述。另外,使热处理温度为表1、表2所述。除此之外,与实施例1同样地进行,得到实施例2~13以及比较例1~9的各固体电解质。

[0302] 应予说明,在实施例2和比较例1、7、9中,代替 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$,或者与 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 一起而使用 $\text{Li}_{1.5}\text{B}_{0.5}\text{N}$ 。称量 Li_3N 和 BN 以使摩尔比为1.2:1,在研钵中混合后进行颗粒化。接着,在 800°C 下进行10分钟热处理得到 $\text{Li}_{1.5}\text{B}_{0.5}\text{N}$ 。这些工序是在露点 -50°C 以下的氩气氛下进行的。

[0303] 另外,在实施例3、4中,使用 Al_2S_3 代替 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 。在比较例1~3中,不使用 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$,在比较例7~9中,不使用卤化物(LiBr 、 LiI 和 $\text{Zn}_{0.5}\text{I}$)。

[0304] 实施例2~9、实施例11~13以及比较例1~6的热处理温度 $\text{HT}[^\circ\text{C}]$ 与上述实施例1同样地设定。实施例10的热处理温度 $\text{HT}[^\circ\text{C}]$ 也设定为 $T1-20^\circ\text{C}$ 以上且 $T2-20^\circ\text{C}$ 以下的范围内,具体的热处理温度为 190°C 。比较例7~9的热处理温度 $\text{HT}[^\circ\text{C}]$ 设定为室温~ 400°C 范围内存在的结晶化温度以上,且比结晶化温度不到 100°C 以上的温度。

[0305] 关于实施例1~13以及比较例1~6的各固体电解质的构成元素,将锂元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Li}/\text{P}]$ 、硫元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{S}/\text{P}]$ 、铝元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Al}/\text{P}]$ 、硼元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{B}/\text{P}]$ 、氮元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{N}/\text{P}]$ 、卤素元素(溴元素和碘元素)的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{X}/\text{P}]$ 、锌元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Zn}/\text{P}]$ 、以及 $[\text{Li}/\text{P}]$ 与 $[\text{X}/\text{P}]$ 之差 $[\text{Li}/\text{P}]-[\text{X}/\text{P}]$ 示于表1。另外,关于比较例7~9的各固体电解质的构成元素,将锂元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Li}/\text{P}]$ 、硫元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{S}/\text{P}]$ 、铝元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Al}/\text{P}]$ 、硼元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{B}/\text{P}]$ 、氮元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{N}/\text{P}]$ 、卤素元素(溴元素和碘元素)的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{X}/\text{P}]$ 以及锌元素的含量相对于磷元素的含量的摩尔比 $[\text{Zn}/\text{P}]$ 示于表2。应予说明,在实施例1~13以及比较例1~9的各固体电解质中,可以认为实质上不含除了磷元素、锂元素、硫元素、铝元素、硼元素、氮元素、溴元素、碘元素和锌元素外的元素。即、例如实施例1的固体电解质的组成式为 $\text{Li}_{3.56}\text{Al}_{0.05}\text{Zn}_{0.01}\text{PS}_{3.91}\text{N}_{0.11}\text{Br}_{0.29}\text{I}_{0.30}$ 。

[0306] 另外,关于实施例1~13以及比较例1~6的各固体电解质,将结晶化温度 $T1[^\circ\text{C}]$ 、结晶化温度 $T2[^\circ\text{C}]$ 、结晶化温度之差 $T2-T1[^\circ\text{C}]$ 、热处理温度 $\text{HT}[^\circ\text{C}]$ 以及利用上述方法进行粉末X射线衍射测得的X射线衍射图所确认到的晶体结构示于表1。关于比较例7~9的各固体电解质,将热处理温度 $\text{HT}[^\circ\text{C}]$ 示于表2。

[0307] [参考例1]

[0308] 称量 Li_2S 和 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 以使摩尔比为87.5:12.5,在研钵中混合。将得到的混合物0.40g投入装有50g直径4mm的氧化锆球的80mL氧化锆密闭罐中。这些工序是在露点 -50°C 以下的氩气氛下进行的。使用行星式球磨机(FRITSCH公司制、型号Premium line PL-7)以公转转速400rpm进行1000分钟处理,得到参考例1的固体电解质。

[0309] [参考例2]

[0310] 将 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 变更为 $\text{Li}_{1.5}\text{B}_{0.5}\text{N}$,除此之外,与参考例1同样地进行,得到参考例2的固体电解质。

[0311] 关于参考例1、2的各固体电解质的构成元素,将锂元素的含量相对于硫元素的含量的摩尔比 $[\text{Li}/\text{S}]$ 、铝元素的含量相对于硫元素的含量的摩尔比 $[\text{Al}/\text{S}]$ 、硼元素的含量相对于硫元素的含量的摩尔比 $[\text{B}/\text{S}]$ 以及氮元素的含量相对于硫元素的含量的摩尔比 $[\text{N}/\text{S}]$

示于表3。应予说明,在参考例1、2的各固体电解质中,可以认为实质上不含除了硫元素、锂元素、铝元素、硼元素和氮元素以外的元素。

[0312] [评价]

[0313] 使用Bio-Logic公司制的“VMP-300”,通过上述方法测定交流阻抗,求出实施例1~13、比较例1~9以及参考例1、2的各固体电解质的25℃下的离子传导率(σ_{25})。各测定结果示于表1~表3。另外,将实施例1~13以及比较例1~6中的表示[Li/P]-[X/P]和[Al/P]的值与离子传导率的关系的散点图示于图3。图3中的各点标记的数值是各点对应的固体电解质的离子传导率[mS/cm]。另外,比较例中,不含卤素元素的比较例7~9未示于图3。

[0314]

[表1]

	[Li/P] -[X/P]	[Li/P]	[S/P]	[Al/P]	[B/P]	[N/P]	[X/P]	[Br/P]			[Zn/P]	结晶化 温度 T1 [°C]	结晶化 温度 T2 [°C]	T2-T1 [°C]	热处理 温度 HT [°C]	晶体 结构	离子 传导率 σ_{25} [mS/cm]
								[Br/P]	[I/P]	[I/P]							
实施例1	2.97	3.56	3.91	0.05	0.00	0.11	0.59	0.29	0.30	0.01	192	327	135	210	HICP	6.3	
实施例2	2.97	3.56	3.91	0.04	0.01	0.11	0.59	0.29	0.30	0.01	190	313	123	210	HICP、LICP	5.8	
实施例3	2.97	3.56	4.07	0.05	0.00	0.00	0.59	0.29	0.30	0.01	191	286	95	210	HICP、LICP	5.0	
实施例4	3.13	3.72	4.07	0.05	0.00	0.00	0.59	0.29	0.30	0.01	191	289	98	210	HICP、LICP	5.3	
实施例5	2.97	3.56	3.97	0.01	0.00	0.03	0.59	0.29	0.30	0.01	185	283	98	210	HICP	6.0	
实施例6	2.97	3.56	3.95	0.03	0.00	0.05	0.59	0.29	0.30	0.01	187	284	97	210	HICP	6.5	
实施例7	2.97	3.56	3.87	0.08	0.00	0.16	0.59	0.29	0.30	0.01	190	297	107	210	HICP、LICP	4.9	
实施例8	2.89	3.48	3.87	0.05	0.00	0.11	0.59	0.29	0.30	0.01	197	281	84	210	HICP、LICP	5.2	
实施例9	3.05	3.64	3.95	0.05	0.00	0.11	0.59	0.29	0.30	0.01	190	317	127	210	HICP	6.1	
实施例10	3.06	3.65	4.00	0.03	0.00	0.05	0.59	0.29	0.30	0.01	189	267	78	190	HICP、LICP	6.4	
实施例11	3.06	3.65	3.92	0.08	0.00	0.16	0.59	0.29	0.30	0.01	190	324	134	210	HICP、LICP	5.3	
实施例12	2.89	3.48	3.91	0.03	0.00	0.05	0.59	0.29	0.30	0.01	188	273	85	210	HICP、LICP	5.4	
实施例13	2.87	3.46	3.82	0.08	0.00	0.16	0.59	0.29	0.30	0.01	200	309	110	210	HICP、LICP	5.4	
比较例1	2.97	3.56	3.91	0.00	0.05	0.11	0.59	0.29	0.30	0.01	186	289	103	210	HICP	4.2	
比较例2	2.81	3.40	3.91	0.00	0.00	0.00	0.59	0.29	0.30	0.01	190	253	63	210	HICP、LICP	1.8	
比较例3	2.97	3.56	3.99	0.00	0.00	0.00	0.59	0.29	0.30	0.01	184	283	99	210	HICP	4.4	
比较例4	2.97	3.56	3.83	0.11	0.00	0.21	0.59	0.29	0.30	0.01	201	334	133	210	HICP	4.2	
比较例5	2.89	3.48	3.93	0.01	0.00	0.03	0.59	0.29	0.30	0.01	187	266	79	210	HICP、LICP	3.2	
比较例6	2.84	3.43	3.85	0.05	0.00	0.11	0.59	0.29	0.30	0.01	200	303	103	210	HICP、LICP	4.6	

[0315]

[表2]

	[Li/P]	[S/P]	[Al/P]	[B/P]	[N/P]	[X/P]			[Zn/P]	热处理 温度 HT [°C]	离子 传导率 σ_{25} [mS/cm]
							[Br/P]	[I/P]			
[0316] 比较例7	2.96	3.67	0.17	0.04	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	320	1.6
比较例8	2.96	3.67	0.21	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	320	1.7
比较例9	2.96	3.67	0.00	0.21	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	320	1.5

[0317] [表3]

	[Li/S]	[Al/S]	[B/S]	[N/S]	离子传导率 σ_{25} [mS/cm]
[0318] 参考例1	2.21	0.07	0.00	0.14	6.5×10^{-5}
参考例2	2.21	0.00	0.07	0.14	2.8×10^{-3}

[0319] 如表1、表2所示,不含铝元素的比较例1~3、铝元素的含量([Al/P])多的比较例4、铝元素的含量([Al/P])少的比较例5、不与卤素元素结合的锂元素的含量([Li/P]—[X/P])少的比较例6、以及不含卤素元素的比较例7~9的各固体电解质的离子传导率低。与此相对,含有锂元素、磷元素、硫元素、卤素元素和铝元素且满足上述式(a1)和(b1)双方或者式(a2)和(b2)双方的实施例1~13的各固体电解质的离子传导率高。另外,如图3所示,可知当[Li/P]—[X/P]和[Al/P]在规定的范围内时,离子传导率高。

[0320] 应予说明,如表3所示,含有锂元素和硫元素的固体电解质中含有铝元素的参考例1的固体电解质、与含有锂元素和硫元素的固体电解质中含有硼元素的参考例2的固体电解质相比,含有硼元素的参考例2的固体电解质的离子传导率高。另一方面,如表1所示,例如含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质中含有铝元素的实施例1的固体电解质、与含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质中含有硼元素的比较例1的固体电解质相比,含有铝元素的实施例1的固体电解质的离子传导率高。可以确认由于含有铝元素而离子传导率提高这样的效果是相对于含有锂元素、磷元素和硫元素的固体电解质含有铝元素时产生的特有效果。

[0321] 本发明涉及的固体电解质可以适合作为全固态电池等蓄电元件用的固体电解质使用。

[0322] 符号说明

[0323] 1 正极层

[0324] 2 负极层

[0325] 3 隔离层

[0326] 4 正极基材

[0327]	5	正极活性物质层
[0328]	6	负极活性物质层
[0329]	7	负极基材
[0330]	10	蓄电元件(全固态电池)
[0331]	20	蓄电单元
[0332]	30	蓄电装置

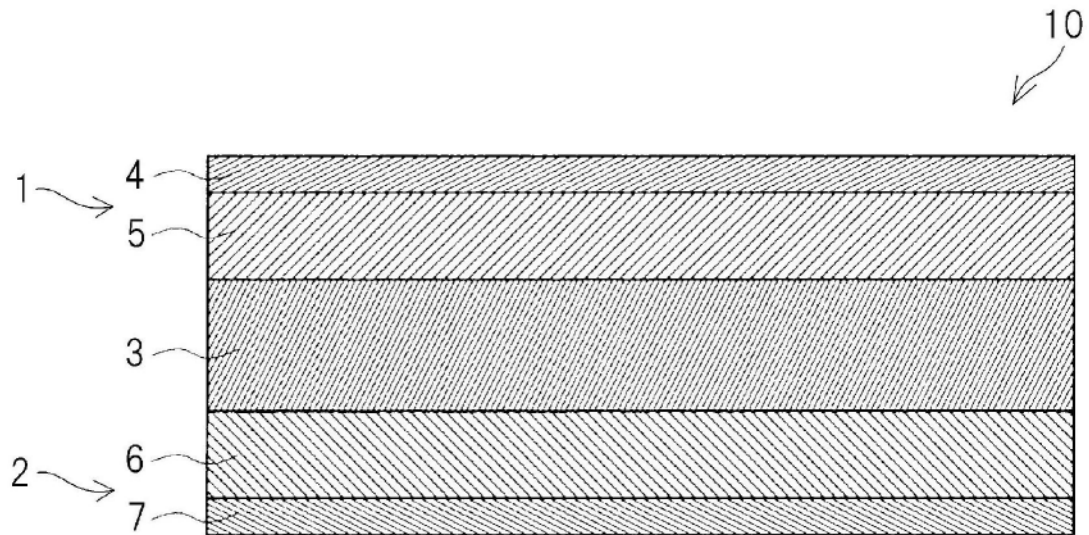


图1

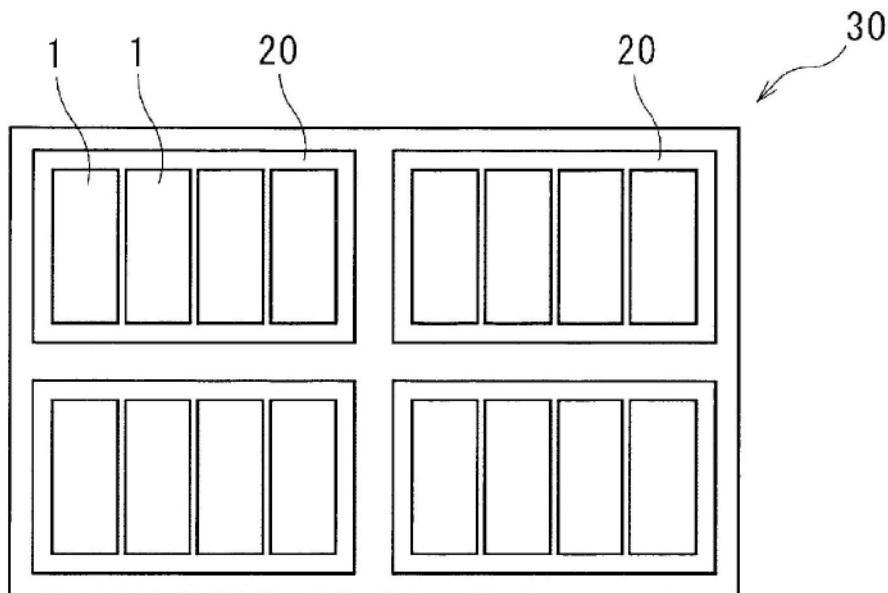


图2

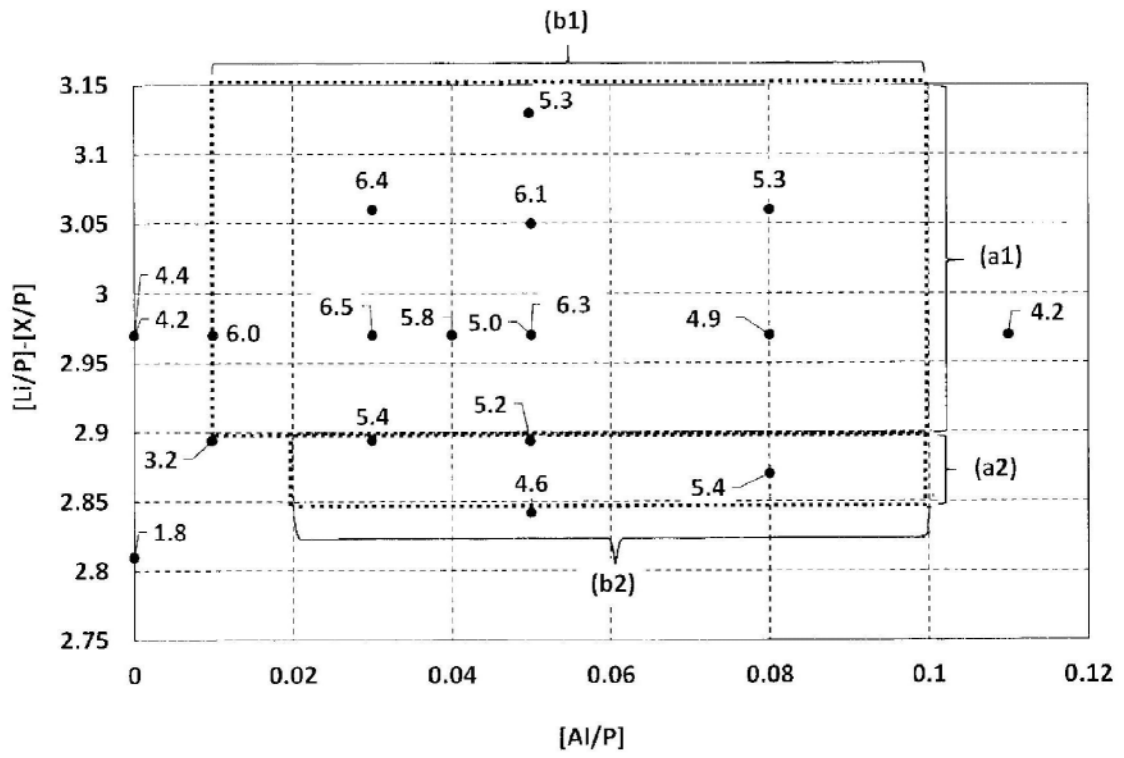


图3