



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116525931 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 01

(21) 申请号 202310689274.5

(22) 申请日 2018.06.06

(30) 优先权数据

2017-116623 2017.06.14 JP

(62) 分案原申请数据

201810585767.3 2018.06.06

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 佐佐木出

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王磊 刘静

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

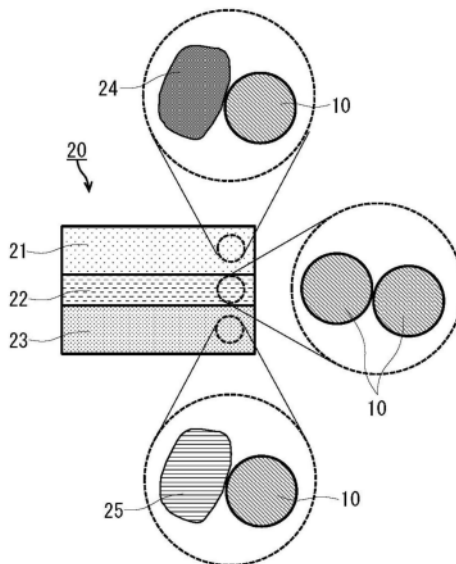
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

硫化物固体电解质材料和使用该材料的电池

(57) 摘要

本公开提供一种离子导电率高、硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质材料。本公开的硫化物固体电解质材料(10)包含磷和硫。将硫化物固体电解质材料(10)的通过³¹P-NMR测定得到的谱图中出现在87.5~88.5ppm的范围内的峰定义为第1峰,将该谱图中出现在84.2~85.2ppm的峰定义为第2峰,第1峰的积分强度与第2峰的积分强度的比率由x:1-x表示,此时,满足0.00926≤x≤0.37。



1. 一种硫化物固体电解质材料, 包含磷和硫, 所述硫化物固体电解质材料包含 Li_3PS_4 , 将通过 ^{31}P -NMR测定得到的谱图中出现在87.5~88.5ppm的范围内的峰定义为第1峰, 将所述谱图中出现在84.2~85.2ppm的峰定义为第2峰, 所述第1峰的积分强度与所述第2峰的积分强度的比率由 $x:1-x$ 表示,

此时, 满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 。

2. 根据权利要求1所述的硫化物固体电解质材料, 所述硫化物固体电解质材料是实质上含有锂、磷和硫的化合物。

3. 根据权利要求2所述的硫化物固体电解质材料, 所述化合物的组成为 Li_3PS_4 。

4. 一种电池, 具备正极、负极和配置于所述正极与所述负极之间的电解质层, 选自所述正极、所述负极和所述电解质层之中的至少一者, 包含权利要求1~3的任一项所述的硫化物固体电解质材料。

5. 根据权利要求4所述的电池, 所述电解质层包含第1电解质层和被所述第1电解质层覆盖的第2电解质层, 所述第1电解质层以质量基准计, 包含比所述第2电解质层多的所述硫化物固体电解质材料。

6. 一种固体电解质, 其包含权利要求1~3中任一项所述的硫化物固体电解质材料、以及氧化物固体电解质。

7. 一种硫化物固体电解质材料的制造方法, 使前驱体原料在有机溶剂中发生反应, 所述前驱体原料包含磷和硫,

并且将通过 ^{31}P -NMR测定得到的谱图中出现在87.5~88.5ppm的范围内的峰定义为第1峰, 将所述谱图中出现在84.2~85.2ppm的峰定义为第2峰, 所述第1峰的积分强度与所述第2峰的积分强度的比率由 $x:1-x$ 表示,

此时, 满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 。

8. 根据权利要求7所述的硫化物固体电解质材料的制造方法, 所述前驱体原料为 Li_2S 和 P_2S_5 的混合物。

9. 根据权利要求7或8所述的硫化物固体电解质材料的制造方法, 通过振动使所述前驱体原料进行反应。

硫化物固体电解质材料和使用该材料的电池

[0001] 本申请发明是申请号为201810585767.3、发明名称为“硫化物固体电解质材料和使用该材料的电池”、申请日为2018年6月6日的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及硫化物固体电解质材料和使用该材料的电池。

背景技术

[0003] 锂二次电池具备正极、负极和配置于它们之间的电解质层。电解质层包含非水电解液或固体电解质。广泛使用的电解液为可燃性的，因此对于使用电解液的锂二次电池而言，需要用于确保安全性的系统。由于固体电解质为不可燃性的，因此能够将上述系统简化。使用固体电解质的电池被称为全固体电池。

[0004] 固体电解质大致分为有机固体电解质和无机固体电解质。前者也被称为高分子固体电解质。室温下的有机固体电解质的离子电导率为 10^{-6} S/cm左右，因此难以使使用有机固体电解质的全固体电池在室温下工作。作为后者，有氧化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0005] 专利文献1公开了硫化物固体电解质的结晶度为20~99%。

[0006] 在先技术文献

[0007] 专利文献1：日本特开2016-27554号公报

发明内容

[0008] 【发明要解决的课题】

[0009] 硫化物固体电解质具有容易产生有害的硫化氢这样的课题。本公开的一个实施方式，提供离子电导率高、且硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质材料。

[0010] 【用于解决课题的手段】

[0011] 本公开的一个实施方式涉及的硫化物固体电解质材料，包含磷和硫。将该硫化物固体电解质材料的通过 ^{31}P -NMR测定得到的谱图中出现在87.5~88.5ppm的范围内的峰定义为第1峰，将所述谱图中出现在84.2~85.2ppm的峰定义为第2峰，所述第1峰的积分强度与所述第2峰的积分强度的比率由 $x:1-x$ 表示，此时，满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 。再者，本公开的概括或具体的实施方式，可以通过材料、电池、装置、系统、方法以及它们的任意组合来实现。

[0012] 【发明的效果】

[0013] 根据本公开的一个实施方式涉及的硫化物固体电解质材料，能够提高离子电导率，并且减少硫化氢的生成量。

附图说明

[0014] 图1是实施方式2涉及的电池的概略剖视图。

- [0015] 图2是变形例涉及的电解质层的概略剖视图。
- [0016] 图3是表示比较例3和4的硫化物固体电解质材料中的 P_2S_7 晶体、 PS_4 晶体和 PS_4 玻璃的各自的含有比率的图。
- [0017] 图4是表示 PS_4 晶体的含有比率 x 、离子导电率以及硫化氢的生成量的关系的图。
- [0018] 图5是表示实施例1和2以及比较例1、2和3的NMR谱图的图。
- [0019] 附图标记说明
- [0020] 10 硫化物固体电解质材料
- [0021] 20 电池
- [0022] 21 正极
- [0023] 22 电解质层
- [0024] 23 负极
- [0025] 24 正极活性物质粒子
- [0026] 25 负极活性物质粒子
- [0027] 26第1电解质层
- [0028] 27第2电解质层

具体实施方式

[0029] (成为本公开的基础的见解)

[0030] 包含磷(P)和硫(S)作为构成元素的硫化物固体电解质材料,具有 PS_4 晶体、 PS_4 玻璃、 P_2S_6 晶体、 P_2S_6 玻璃、 P_2S_7 晶体、 P_2S_7 玻璃等各种形态。因此,磷和硫在硫化物固体电解质材料中形成多个P-S键。可以通过 ^{31}P -NMR测定来确定这些P-S键的键合状态。例如, PS_4 玻璃在84.7ppm附近具有峰。 PS_4 晶体在88.0ppm附近具有峰。 P_2S_7 晶体在90.5ppm附近具有峰。 P_2S_6 玻璃在108ppm附近具有峰。晶体的比率越高,硫化物固体电解质材料的离子导电率越高。再者,本说明书中表示峰位置的“附近”一词是指距离作为中心的峰 ± 0.5 ppm的范围。例如, PS_4 玻璃在84.7ppm附近具有峰,这表示在84.2~85.2ppm的范围内具有峰。另外, PS_4 晶体在88.0ppm附近具有峰,这表示在87.5~88.5ppm的范围内具有峰。

[0031] 本发明人研究的结果,查明 PS_4 晶体与 PS_4 玻璃的比率和硫化氢的产生密切相关,通过调整 PS_4 晶体与 PS_4 玻璃的比率,发现一种离子导电率高、硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质材料。

[0032] 本公开的第1实施方式涉及的硫化物固体电解质材料,包含磷和硫。将该硫化物固体电解质材料的通过 ^{31}P -NMR测定得到的谱图中出现在88.0ppm附近的峰定义为第1峰,将所述谱图中出现在84.7ppm附近的峰定义为第2峰,所述第1峰的积分强度与所述第2峰的积分强度的比率由 $x:1-x$ 表示,此时,满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 。

[0033] 在 x 小于0.00926的情况下,离子导电率低。在 x 大于0.37的情况下,硫化氢的生成量多。通过满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 这一条件,能够实现离子导电率高、硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质。

[0034] 本公开的第2实施方式中,例如第1实施方式涉及的所述硫化物固体电解质材料是实质上含有锂、磷和硫的化合物。包含锂的硫化物固体电解质材料,能够用作锂离子电池的电解质。

[0035] 本公开的第3实施方式中,例如第2实施方式涉及的所述硫化物固体电解质材料的化合物的组成为 Li_3PS_4 。另外,在本公开的第4实施方式中,例如第1实施方式涉及的所述硫化物固体电解质材料包含 Li_3PS_4 。 Li_3PS_4 具有高的离子导电率,因此能够实现电池的高输出。另外, Li_3PS_4 的还原稳定性优异,因此能够使用像石墨和金属锂那样具有低电位的材料作为负极。该情况下,容易得到具有高能量密度的电池。

[0036] 本公开的第5实施方式涉及的电池,具备正极、负极和配置于所述正极与所述负极之间的电解质层。选自所述正极、所述负极和所述电解质层之中的至少一者,包含第1~第3实施方式中的任一方式涉及的硫化物固体电解质材料。

[0037] 根据第5实施方式,由于包含离子导电率高、硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质材料,因此能够提高电池的输出特性,并减少硫化氢的生成量。

[0038] 本公开的第6实施方式中,例如第5实施方式涉及的电池的所述电解质层,包含第1电解质层和被所述第1电解质层覆盖的第2电解质层。所述第1电解质层以质量基准计,包含比所述第2电解质层多的所述硫化物固体电解质材料。根据第6实施方式,通过第1电解质层中所含的硫化物固体电解质材料,抑制水分向第2电解质层渗入。由此,抑制由水分渗入第2电解质层而引起的硫化氢的产生。

[0039] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开不限于以下的实施方式。

[0040] (实施方式1)

[0041] 本实施方式的硫化物固体电解质材料包含磷和硫。将该硫化物固体电解质材料通过 ^{31}P -NMR测定得到的谱图中出现在88.0ppm附近的峰定义为第1峰,将该谱图中出现在84.7ppm附近的峰定义为第2峰,第1峰的积分强度与第2峰的积分强度的比率由 $x:(1-x)$ 表示,此时,满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 。第1峰是归属于 PS_4 晶体的峰。第2峰是归属于 PS_4 玻璃的峰。第1峰的积分强度相对于第2峰的积分强度的比率 $x/(1-x)$ 表示 PS_4 晶体相对于 PS_4 玻璃的摩尔比。

[0042] 在 ^{31}P -NMR测定中,使用磷酸铵作为显示0ppm的化学位移的基准物质。在NMR测定中,每次测定时,磁场的状态严格来说是不同的,因此作为输出的化学位移会产生测定误差。测定误差例如为 $\pm 0.5\text{ppm}$ 。本说明书中“88.0ppm附近”和“84.7ppm附近”分别是指“ $88.0 \pm 0.5\text{ppm}$ ”和“ $84.7 \pm 0.5\text{ppm}$ ”。

[0043] 对于本实施方式的硫化物固体电解质材料的其它构成元素和组成没有特别限定。作为硫化物固体电解质材料,可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 化合物等。可以向它们之中添加 SiS_2 、 B_2S_3 、 GeS_2 、 Al_2S_3 等硫化物化合物,可以添加 LiX ($X:\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)等锂的卤化物,也可以添加 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q ($M:\text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Zn}$ 的任一种)(p, q :自然数)等氧化物或锂的氧化物。例如,在向 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 添加 LiX 的情况下,通过热处理、机械研磨等方法使 Li_2S 、 P_2S_5 和 LiX 发生反应,形成化合物。由此,可得到导电率提高、化学稳定性提高、界面电阻降低等各种效果。

[0044] 本实施方式的硫化物固体电解质材料,可以具有 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($X:\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)等特定的晶体结构,也可以是晶体与玻璃混合存在的玻璃陶瓷。

[0045] 为了导出 PS_4 晶体与 PS_4 玻璃的比率, ^{31}P -NMR测定是最简便的。但是,测定方法不限于 ^{31}P -NMR测定。例如,可以采用拉曼光谱法、X射线衍射法或它们的组合来导出 PS_4 晶体与

PS₄玻璃的比率。PS₄晶体与PS₄玻璃的比率不是取决于测定方法的值。只要是具有同一组成和同一结构的硫化物固体电解质材料,即使采用不同的测定方法,也能够导出同一PS₄晶体与PS₄玻璃的比率。

[0046] 本说明书中“PS₄晶体与PS₄玻璃的比率”是指形成PS₄晶体的P-S键的数量(即PS₄晶体的摩尔数)与形成PS₄玻璃的P-S键的数量(即PS₄玻璃的摩尔数)的比率,由“x:1-x”表示。

[0047] 硫化物固体电解质材料中所含的PS₄晶体,可以以几纳米尺寸的微晶的形式存在,也可以以几百纳米~几微米尺寸的畴状晶体的形式存在。PS₄晶体和PS₄玻璃分别可以均匀分散在硫化物固体电解质材料的内部(例如硫化物固体电解质材料的粒子中),也可以不均匀地分布。

[0048] 本实施方式中,硫化物固体电解质材料可以是实质上含有锂、磷和硫的化合物。包含锂的硫化物固体电解质材料能够用作锂离子电池的电解质。硫化物固体电解质材料的组成可以为Li₃PS₄。Li₃PS₄具有高的离子导电率,因此能够实现电池的高输出。另外,Li₃PS₄的还原稳定性优异,因此能够使用像石墨和金属锂那样具有低电位的材料作为负极。该情况下,容易得到具有高能量密度的电池。

[0049] 本说明书中“实质上含有”是指不包含会使所提及的化合物的本质特征发生改变的其它成分。

[0050] 根据以上的技术构成,能够实现离子导电率高、硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质材料。

[0051] 本实施方式的硫化物固体电解质材料可采用下述方法制造。

[0052] 采用熔融淬冷法、机械化学研磨法等方法使包含Li₂S、P₂S₅、Li、P、S等的前驱体原料发生反应。由此,得到包含PS₄玻璃的硫化物固体电解质材料。如果对所得到的玻璃状的硫化物固体电解质材料进行热处理,则PS₄的结晶化进行,得到包含PS₄晶体和PS₄玻璃的硫化物固体电解质材料。通过以任意温度和任意时间实施热处理,能够控制PS₄晶体与PS₄玻璃的比率。

[0053] 热处理温度只要为PS₄的结晶化温度以上就没有特别限定,例如为200℃以上。热处理温度越高,越能在短时间内进行结晶化。对于热处理温度的上限值也没有特别限定,例如为400℃。对于热处理时间也没有特别限定。结晶化随着热处理时间的增加而进行。如果结晶化进行,则离子导电率增加。热处理时间例如为5小时以下,也可以为30分钟以下。对于热处理时间的下限值也没有特别限定,例如为1分钟。

[0054] 但是,事后的热处理不是必须的。例如,如果对熔融淬冷法中的热处理温度和淬冷速度进行适当控制,则可以在不经过之后的热处理工序的情况下,制造出PS₄晶体与PS₄玻璃的比率被调整为期望比率的硫化物固体电解质材料。同样地,如果对机械化学研磨法中的转速和处理时间进行适当控制,则可以在不经过之后的热处理工序的情况下,制造出PS₄晶体与PS₄玻璃的比率被调整为期望比率的硫化物固体电解质材料。

[0055] 本实施方式中的硫化物固体电解质材料,也可以通过使用有机溶剂的下述方法制造。

[0056] 使包含Li₂S、P₂S₅、Li、P、S等的前驱体原料在有机溶剂中发生反应。作为有机溶剂,可举出四氢呋喃、丙酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯、N-甲基甲酰胺、二甲氧基乙烷、乙腈、以及它们的混合物。在使前驱体原料发生反应时,可以对反应液进行加热,可以将用于粉碎的介

质加入反应液中并进行振动,也可以通过超声波等对反应液施加能量。采用加热干燥、减压干燥等干燥方法将有机溶剂除去。随着有机溶剂被除去,结晶化进行,得到包含 PS_4 晶体和 PS_4 玻璃的硫化物固体电解质材料。如果对前驱体原料的种类、有机溶剂的种类、反应时间、反应温度、除去有机溶剂时的干燥条件等进行适当控制,则能够制造出 PS_4 晶体与 PS_4 玻璃的比率被调整为期望比率的硫化物固体电解质材料。

[0057] (实施方式2)

[0058] 在以下的实施方式2中,适当省略与实施方式1重复的说明。实施方式2涉及的电池,使用在实施方式1中说明的硫化物固体电解质材料。

[0059] 如图1所示,本实施方式涉及的电池20具备正极21、负极23和电解质层22。正极21包含正极活性物质粒子24。正极21可以还包含在实施方式1中说明的硫化物固体电解质材料10。电解质层22配置于正极21与负极23之间。正极21和负极23这两者与电解质层22接触。电解质层22可以包含硫化物固体电解质材料10。负极23包含负极活性物质粒子25。负极23可以包含硫化物固体电解质材料10。电池20例如是全固体锂二次电池。本实施方式的电池20,通过包含在实施方式1中说明的硫化物固体电解质材料10,能够发挥优异的输出特性,并减少硫化氢的生成量。

[0060] 本实施方式中,正极21、负极23和电解质层22分别可以包含硫化物固体电解质材料10。优选至少电解质层22包含本公开的硫化物固体电解质材料10。在正极21、负极23和电解质层22之中,电解质层22包含最多的电解质材料,因此通过将本公开的硫化物固体电解质材料10用于电解质层22,能够最有效地减少电池20中的硫化氢的生成量。但只要是选自正极21、负极23和电解质层22之中的至少一者包含硫化物固体电解质材料10,就能够得到抑制硫化氢产生的效果。正极21、负极23和电解质层22分别可以包含除了本公开的硫化物固体电解质材料10以外的硫化物固体电解质材料。

[0061] 对于硫化物固体电解质材料10的形状没有特别限定。硫化物固体电解质材料10的形状例如可以为针状、鳞片状、球状或椭圆球状。硫化物固体电解质材料10可以是粒子。在硫化物固体电解质材料10的形状为粒子状(例如球状)的情况下,硫化物固体电解质材料10的中径(d_{50})可以为 $100\mu\text{m}$ 以下。如果硫化物固体电解质材料10具有适当的尺寸,则在正极21或负极23中,活性物质、导电助剂等其它材料与硫化物固体电解质材料10能够形成良好的分散状态。如果硫化物固体电解质材料10具有适当的尺寸,则能够使使用硫化物固体电解质材料10的电解质层22的厚度充分变薄。这些有助于电池20的放电特性的提高。

[0062] 硫化物固体电解质材料10的中径可以为 $10\mu\text{m}$ 以下。根据这样的技术构成,活性物质、导电助剂等其它材料与硫化物固体电解质材料10能够形成更良好的分散状态。

[0063] 硫化物固体电解质材料10的中径可以比正极活性物质粒子或负极活性物质粒子的中径小。根据这样的技术构成,硫化物固体电解质材料10与活性物质粒子能够形成更良好的分散状态。对于硫化物固体电解质材料10的中径的下限值没有特别限定,例如为 $0.01\mu\text{m}$ 。

[0064] 本说明书中,粒子的中径是指在通过激光衍射式粒度仪等测定的粒度分布中,相当于体积累计50%的粒径(d_{50})。

[0065] 正极21包含具有吸藏和放出金属离子的特性的材料。金属离子的例子有锂离子。正极21例如包含正极活性物质(例如正极活性物质粒子24)。正极21可以包含硫化物固体电

解质材料10。

[0066] 作为正极活性物质,可使用含有锂的过渡金属氧化物、不含有锂的过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子材料、氟化聚阴离子材料、过渡金属硫化物、过渡金属氟氧化物、过渡金属氧硫化物、过渡金属氧氮化物等。特别是在使用含有锂的过渡金属氧化物作为正极活性物质的情况下,能够降低电池20的制造成本,并且提高电池20的平均放电电压。

[0067] 作为正极活性物质,选自 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 之中的至少一者可以包含于正极21。这些过渡金属氧化物可赋予电池20高能量密度。

[0068] 正极活性物质粒子24的中值径可以为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 。如果正极活性物质粒子24具有适当的尺寸,则在正极21中,正极活性物质粒子24与硫化物固体电解质材料10能够形成良好的分散状态。另外,由于锂离子能够迅速地扩散到正极活性物质粒子24的内部,因此有利于使电池20以高输出进行工作。正极活性物质粒子24的中值径可以比硫化物固体电解质材料10的粒子的中值径大。由此,正极活性物质粒子24与硫化物固体电解质材料10能够形成良好的分散状态。

[0069] 在正极21中,正极活性物质粒子24的体积 v 相对于正极活性物质粒子24体积与硫化物固体电解质材料10体积的合计的比率例如为 $30\sim 95\%$ 。硫化物固体电解质材料10的体积 $(100-v)$ 相对于正极活性物质粒子24体积与硫化物固体电解质材料10体积的合计的比率例如为 $5\sim 70\%$ 。在正极活性物质粒子24的量和硫化物固体电解质材料10的量被适当调整的情况下,能够充分确保电池20的能量密度,并且能够使电池20以高输出进行工作。

[0070] 正极21的厚度可以为 $10\sim 500\mu\text{m}$ 。在正极21的厚度被适当调整的情况下,能够充分确保电池20的能量密度,并且能够使电池20以高输出进行工作。

[0071] 电解质层22是包含本公开的硫化物固体电解质材料10的层。电解质层22中除了硫化物固体电解质材料10以外,还可以包含与硫化物固体电解质材料10不同的第2硫化物固体电解质材料。此时,硫化物固体电解质材料10和第2硫化物固体电解质材料可以均匀分散于电解质层22。第2硫化物固体电解质材料例如具有与硫化物固体电解质材料10不同的组成。第2硫化物固体电解质材料可以具有与硫化物固体电解质材料10不同的结构。例如,在硫化物固体电解质材料10和第2硫化物固体电解质材料中 PS_4 晶体与 PS_4 玻璃的比率可以不同。

[0072] 电解质层22的厚度可以为 $1\sim 500\mu\text{m}$ 。在电解质层22的厚度被适当调整的情况下,能够切实地防止正极21与负极23发生短路,并且能够使电池20以高输出进行工作。

[0073] 电池20中可以具备图2所示的电解质层28来代替电解质层22。电解质层28具有第1电解质层26和第2电解质层27。第2电解质层27被第1电解质层26覆盖。详细而言,第2电解质层27被第1电解质层26包覆。电解质层28的两个主面由第1电解质层26形成。但第2电解质层27的一部分可以出现在电解质层28的表面。“主面”是指具有最大面积的面。

[0074] 第1电解质层26是包含本公开的硫化物固体电解质材料10的层。第2电解质层27可以包含硫化物固体电解质材料10,也可以包含第2硫化物固体电解质材料,也可以包含这两者。第1电解质层26以质量基准计,可以包含比第2电解质层27多的硫化物固体电解质材料10。

[0075] 根据图2所示的电解质层28,第1电解质层26位于第2电解质层27的周围,第2电解质层27被第1电解质层26保护。通过第1电解质层26中所含的硫化物固体电解质材料10抑制

水分向第2电解质层27渗入。由此,抑制由水分渗入第2电解质层27引起的硫化氢的产生。第2电解质层27可以使用容易产生硫化氢但离子导电率更高的电解质材料。由此,能够进一步提高电池20的离子导电率。

[0076] 负极23包含具有吸藏和放出金属离子的特性的材料。金属离子的例子有锂离子。负极23例如包含负极活性物质(例如负极活性物质粒子25)。负极23可以包含硫化物固体电解质材料10。

[0077] 作为负极活性物质,可使用金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物、硅化合物等。金属材料可以是单一的金属,也可以是合金。作为金属材料的例子,可举出锂金属、锂合金等。作为碳材料的例子,可举出天然石墨、焦炭、不完全石墨化碳(黑鉛化途上炭素)、碳纤维、球状碳、人造石墨、非晶质碳等。从容量密度的观点出发,可优选使用选自硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物和锡化合物之中的至少一者作为负极活性物质。

[0078] 负极活性物质粒子25的中直径可以为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 。如果负极活性物质粒子25具有适当的大小,则负极活性物质粒子25与硫化物固体电解质材料10能够形成良好的分散状态。另外,由于锂离子能够迅速地扩散到负极活性物质粒子25的内部,因此有利于使电池20以高输出进行工作。负极活性物质粒子25的中直径可以比硫化物固体电解质材料10的粒子的中直径大。由此,负极活性物质粒子25与硫化物固体电解质材料10能够形成良好的分散状态。

[0079] 在负极23中,负极活性物质粒子25的体积V相对于负极活性物质粒子25体积和硫化物固体电解质材料10体积的合计的比率例如为 $30\sim 95\%$ 。硫化物固体电解质材料10的体积 $(100-V)$ 相对于负极活性物质粒子25体积和硫化物固体电解质材料10体积的合计的比率例如为 $5\sim 70\%$ 。在负极活性物质粒子25的量 and 硫化物固体电解质材料10的量被适当调整的情况下,能够充分确保电池20的能量密度,并且能够使电池20以高输出进行工作。

[0080] 负极23的厚度可以为 $10\sim 500\mu\text{m}$ 。在负极23的厚度被适当调整的情况下,能够充分确保电池20的能量密度,并且能够使电池20以高输出进行工作。

[0081] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一者,出于提高离子导电性的目的,可以包含与硫化物固体电解质材料10不同的第2硫化物固体电解质材料。作为第2硫化物固体电解质材料,可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。可以向这些硫化物材料添加 LiX ($X:\text{F}、\text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$)、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q ($M:\text{P}、\text{Si}、\text{Ge}、\text{B}、\text{Al}、\text{Ga}、\text{In}、\text{Fe}$ 或 Zn)($p、q$:自然数)等。

[0082] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一者,出于提高离子导电性的目的,可以包含氧化物固体电解质。作为氧化物固体电解质,可使用以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其元素置换体为代表的NASICON型固体电解质、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系的钙钛矿型固体电解质、以 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 及其元素置换体为代表的LISICON型固体电解质、以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及其元素置换体为代表的石榴石型固体电解质、 Li_3N 及其H置换体、 Li_3PO_4 及其N置换体等。

[0083] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一者,出于提高离子导电性的目的,可以包含卤化物固体电解质。作为卤化物固体电解质,可使用 Li_3InBr_6 、 Li_3InCl_6 、 Li_2FeCl_4 、 Li_2CrCl_4 、 Li_3OCl 等。

[0084] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一

者,出于提高离子导电性的目的,可以包含络合氢化物固体电解质。作为络合氢化物固体电解质,可使用 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 等。

[0085] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一者,出于提高离子导电性的目的,可以包含有机聚合物固体电解质。作为有机聚合物固体电解质,可使用高分子化合物与锂盐的化合物。高分子化合物可以具有氧化烯结构。通过具有氧化烯结构,高分子化合物能够含有许多锂盐,因此能够进一步提高离子导电率。作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐,可以单独使用选自它们之中的一种锂盐,也可以使用选自它们之中的两种以上锂盐的混合物。

[0086] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一者,出于容易进行锂离子的授受、提高电池的输出特性的目的,可以包含非水电解液、凝胶电解质或离子液体。

[0087] 非水电解液包含非水溶剂和溶解于非水溶剂中的锂盐。作为非水溶剂,可使用环状碳酸酯溶剂、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、氟系溶剂等。作为环状碳酸酯溶剂的例子,可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等。作为链状碳酸酯溶剂的例子,可举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等。作为环状醚溶剂的例子,可举出四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环等。作为链状醚溶剂,可举出1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等。作为环状酯溶剂的例子,可举出 γ -丁内酯等。作为链状酯溶剂的例子,可举出乙酸甲酯等。作为氟系溶剂的例子,可举出氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟代苯、氟代碳酸甲乙酯、氟代碳酸二甲酯等。作为非水溶剂,可单独使用选自它们之中的一种非水溶剂。或者,作为非水溶剂,可使用选自它们之中的两种以上非水溶剂的组合。

[0088] 非水电解液可以包含选自氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟代苯、氟代碳酸甲乙酯、氟代碳酸二甲酯之中的至少一种氟系溶剂。作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐,可单独使用选自它们之中的一种锂盐。或者,作为锂盐,可使用选自它们之中的两种以上锂盐的混合物。锂盐的浓度例如为0.5~2mol/升的范围。

[0089] 作为凝胶电解质,可以使用在聚合物材料中含有非水电解液的凝胶电解质。作为聚合物材料,可使用聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯,或具有氧化烯键的聚合物。

[0090] 构成离子液体的阳离子,可以是四烷基铵、四烷基磷等脂肪族链状季盐类,吡咯烷𬵿类、吗啉𬵿类、咪唑啉𬵿类、四氢嘧啶𬵿类、哌嗪𬵿类、哌啶𬵿类等脂肪族环状铵、吡啶𬵿类、咪唑𬵿类等含氮杂环芳香族阳离子等。构成离子液体的阴离子,可以是 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 等。另外,离子液体可以含有锂盐。

[0091] 选自正极21、负极23、电解质层22、第1电解质层26和第2电解质层27之中的至少一者,出于提高粒子彼此间的密合性的目的,可以包含粘结剂。作为粘结剂,可以使用聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳香族聚酰胺树脂、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、聚六氟丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、羧甲基纤维素等。可以使用选自四氟乙烯、六氟乙烷、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯之中的两种以上材料的共聚物作为粘结剂。也可以使用选自上述材料之中的两种以上材料的混合物作为粘结剂。

[0092] 选自正极21和负极23之中的至少一者,出于提高电子导电性的目的,可以包含导电助剂。

[0093] 作为导电助剂,可使用天然石墨、人造石墨等石墨、乙炔黑、科琴黑等炭黑、碳纤维、金属纤维等导电性纤维、氟化碳、铝粉末等金属粉末、氧化锌晶须、钛酸钾晶须等导电性晶须、氧化钛等导电性金属氧化物、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电性高分子化合物等。

[0094] 对于导电助剂的形状没有特别限定。导电助剂的形状例如为针状、鳞片状、球状或椭圆球状。导电助剂可以为粒子。

[0095] 正极活性物质粒子24和负极活性物质粒子25,出于降低界面电阻的目的,可以由被覆材料被覆。可以是正极活性物质粒子24的表面的仅一部分由被覆材料被覆,也可以是正极活性物质粒子24的表面的全部由被覆材料被覆。同样地,可以是负极活性物质粒子25的表面的仅一部分由被覆材料被覆,也可以是负极活性物质粒子25的表面的全部由被覆材料被覆。

[0096] 作为被覆材料,可使用硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质、高分子固体电解质、络合氢化物固体电解质等固体电解质。被覆材料可以是氧化物固体电解质。氧化物固体电解质具有优异的高电位稳定性。通过将氧化物固体电解质用于被覆材料,电池20的充放电效率提高。

[0097] 作为能够用作被覆材料的氧化物固体电解质,可举出 LiNbO_3 等Li-Nb-O化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物、 LiAlO_2 等Li-Al-O化合物、 Li_4SiO_4 等Li-Si-O化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等Li-Ti-O化合物、 Li_2ZrO_3 等Li-Zr-O化合物、 Li_2MoO_3 等Li-Mo-O化合物、 LiV_2O_5 等Li-V-O化合物、 Li_2WO_4 等Li-W-O化合物。

[0098] 【实施例】

[0099] <实施例1>

[0100] 在露点为 -60°C 以下的Ar气氛的氩气手套箱内,以摩尔比成为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 的方式称量 Li_2S 粉末和 P_2S_5 粉末。将它们放入研钵中进行粉碎和混合。使用行星式球磨机以510rpm的转速对混合物进行10小时的研磨处理,得到玻璃状的固体电解质。将玻璃状的固体电解质在惰性气氛下,以 270°C 、15分钟的条件进行热处理。由此,得到玻璃陶瓷状的硫化物固体电解质材料即 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 粉末。实施例1的硫化物固体电解质材料的组成为 Li_3PS_4 。

[0101] <实施例2>

[0102] 除了将热处理的时间变更为30分钟以外,采用与实施例1同样的方法得到实施例2的硫化物固体电解质材料。

[0103] <比较例1>

[0104] 除了没有实施热处理以外,采用与实施例1同样的方法得到比较例1的硫化物固体电解质材料。

[0105] <比较例2>

[0106] 除了将热处理的时间变更为5分钟以外,采用与实施例1同样的方法得到比较例2的硫化物固体电解质材料。

[0107] <比较例3>

[0108] 除了将热处理的时间变更为120分钟以外,采用与实施例1同样的方法得到比较例3的硫化物固体电解质材料。

[0109] <比较例4>

[0110] 使比较例3的硫化物固体电解质材料在大约23℃、相对湿度约为50%的大气中暴露60分钟。由此,得到比较例4的硫化物固体电解质材料。暴露后的硫化物固体电解质材料在露点为-60℃以下的Ar气氛的氩气手套箱内保存。

[0111] [³¹P-NMR测定]

[0112] 使用实施例1、实施例2和比较例1~4的硫化物固体电解质材料,实施³¹P-NMR测定。试料转速为20kHz,测定累计次数为32次,缓和时间为30秒。作为显示0ppm的化学位移的基准物质,采用磷酸铵。在所得到的谱图中,通过拟合导出各峰的积分强度。根据各峰的积分强度,确定将硫化物固体电解质材料的整体设为100mol%时的各晶体和各玻璃的存在比(单位:mol%)。进而,将归属于PS₄晶体的峰的积分强度与归属于PS₄玻璃的峰的积分强度的比率定义为x:(1-x),导出PS₄晶体的含有比率x(PS₄晶体比率)。“PS₄晶体的含有比率x”以摩尔数表示将PS₄晶体和PS₄玻璃的合计含量设为“1”时的PS₄晶体的含量。

[0113] [离子导电率的测定]

[0114] 采用下述方法测定实施例1、实施例2和比较例1~3的硫化物固体电解质材料的离子导电率。

[0115] 将80mg的硫化物固体电解质材料放入绝缘性外筒中,以360MPa的压力对硫化物固体电解质材料进行加压成型,得到电解质层。利用游标卡尺测定电解质层的厚度。接着,在电解质层的上表面和下表面分别配置金属In箔(厚度为200μm)。以80MPa的压力对金属In箔和电解质层进行加压成型,制作由金属In箔、电解质层和金属In箔形成的层叠体。然后,在层叠体的上表面和下表面分别配置不锈钢集电极。在各集电极上安装集电引线。最后,使用绝缘性套圈将绝缘性外筒密封,将绝缘性外筒的内部与外界气体隔绝。这样制作出离子导电率测定用的电化学电池。

[0116] 将上述电化学电池配置在25℃的恒温槽中。采用交流阻抗法在电压幅度为±10mV、测定频率为0.01Hz~1MHz的条件下实施电阻测定。利用测定出的电阻值、电极的面积以及电解质层的厚度算出离子导电率。

[0117] [硫化氢的生成量的测定]

[0118] 采用下述方法测定实施例1、实施例2和比较例1~3的硫化物固体电解质材料的硫化氢的生成量。

[0119] 在露点为-60℃以下的Ar气氛的氩气手套箱内,称量80mg硫化物固体电解质材料。将称量的硫化物固体电解质材料放入内径为9.5mm的粉末成型模具中,以360MPa的压力进行加压成型。成型后,从粉末成型模具中取出硫化物固体电解质材料的颗粒,将颗粒配置在能够密封的玻璃容器中。将玻璃容器配置在温度为25℃、相对湿度为50%的加湿气氛的恒温槽内,将玻璃容器的内部置换为加湿气氛。然后,将玻璃容器密封,使颗粒在加湿气氛中

暴露10分钟。利用便携式气体检测仪(理研计器公司制,GX-2012)测定从将玻璃容器密封的时间点开始10分钟后的玻璃容器内部的硫化氢量。将硫化氢量除以颗粒的重量(80mg),导出单位重量下的硫化氢的生成量(cm^3/g)。

[0120] 将关于比较例3和4的硫化物固体电解质材料的 ^{31}P -NMR测定结果示于表1。图3的图示出表1的值。

[0121] 【表1】

	比较例3	比较例4
P_2S_7 晶体	13.3%	15.8%
PS_4 晶体	60.3%	47.8%
PS_4 玻璃	26.4%	32.0%

[0123] 如表1所示,通过使硫化物固体电解质材料暴露在大气中, PS_4 晶体的含有比率减少。 PS_4 晶体的含有比率减少意味着 PS_4 晶体与大气中的水分反应,P-S键被切断,产生硫化氢。另一方面, P_2S_7 晶体和 PS_4 玻璃的含有比率没有减少。其结果,意味着 PS_4 晶体是产生硫化氢的主要原因。由 P_2S_7 晶体的含有比率没有减少可知,硫化氢的产生并不取决于晶体在硫化物固体电解质材料整体中所占的比例,而是特别地取决于在晶体中 PS_4 晶体的比例。

[0124] 关于实施例1、实施例2和比较例1~3的硫化物固体电解质材料,将通过 ^{31}P -NMR测定得到的第1峰(即 PS_4 晶体)的峰位置、第2峰(即 PS_4 玻璃)的峰位置、 PS_4 晶体的含有比率 x 、离子导电率和硫化氢生成量的测定结果示于表2。再者,第1峰和第2峰的峰位置是通过将由 ^{31}P -NMR测定得到的图谱根据高斯函数进行波形分离而求出的。图4的图表示出表2的值。另外,图5示出实施例1和2以及比较例1、2和3的NMR谱图。

[0125] 【表2】

	第1峰的 峰位置(ppm)	第2峰的 峰位置(ppm)	PS_4 晶体的 含有比率 x	离子导电率 (S/cm)	硫化氢的生成量 (cm^3/g)
实施例1	87.89	84.68	0.00926	4.1×10^{-4}	4.5×10^{-3}
实施例2	88.08	85.19	0.370	5.0×10^{-4}	4.6×10^{-3}
比较例1	-	84.23	0	3.1×10^{-4}	2.1×10^{-3}
比较例2	-	84.68	0	3.3×10^{-4}	6.4×10^{-3}
比较例3	88.14	85.01	0.695	5.1×10^{-4}	6.6×10^{-2}

[0127] 由实施例1和2以及比较例1、2和3的结果可知,第1和第2峰分别位于88.0ppm附近(87.5~88.5ppm)、84.7ppm附近(84.2~85.2ppm)。由实施例1、实施例2和比较例3的结果可知,随着 PS_4 晶体的含有比率 x 的增加,离子导电率和硫化氢的生成量增加。由比较例1和比较例2的结果可知,在 PS_4 晶体的含有比率 x 小于0.00926的情况下,硫化氢的生成量足够少,为 $10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,但离子导电率低,为 $4 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以下。在使用离子导电率小于 $4 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 的硫化物固体电解质材料制作电池的情况下,有可能难以使该电池以高输出进行工作。由比较例3的结果可知,在 PS_4 晶体的含有比率 x 大于0.37的情况下,离子导电率大于 $4 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$,但硫化氢的生成量大于 $10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 。在使用硫化氢生成量大于 $10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ 的硫化物固体

电解质材料的情况下,在电池的制造工序中,硫化物固体电解质材料与气氛中的微量水分进行反应,电池的性能有可能随着硫化物固体电解质材料的品质劣化而降低。在 PS_4 晶体的含有比率 x 满足 $0.00926 \leq x \leq 0.37$ 的情况下,能够得到离子导电率高、硫化氢的生成量少的硫化物固体电解质材料。

[0128] 产业可利用性

[0129] 本说明书公开的技术,例如能够利用于全固体锂二次电池。

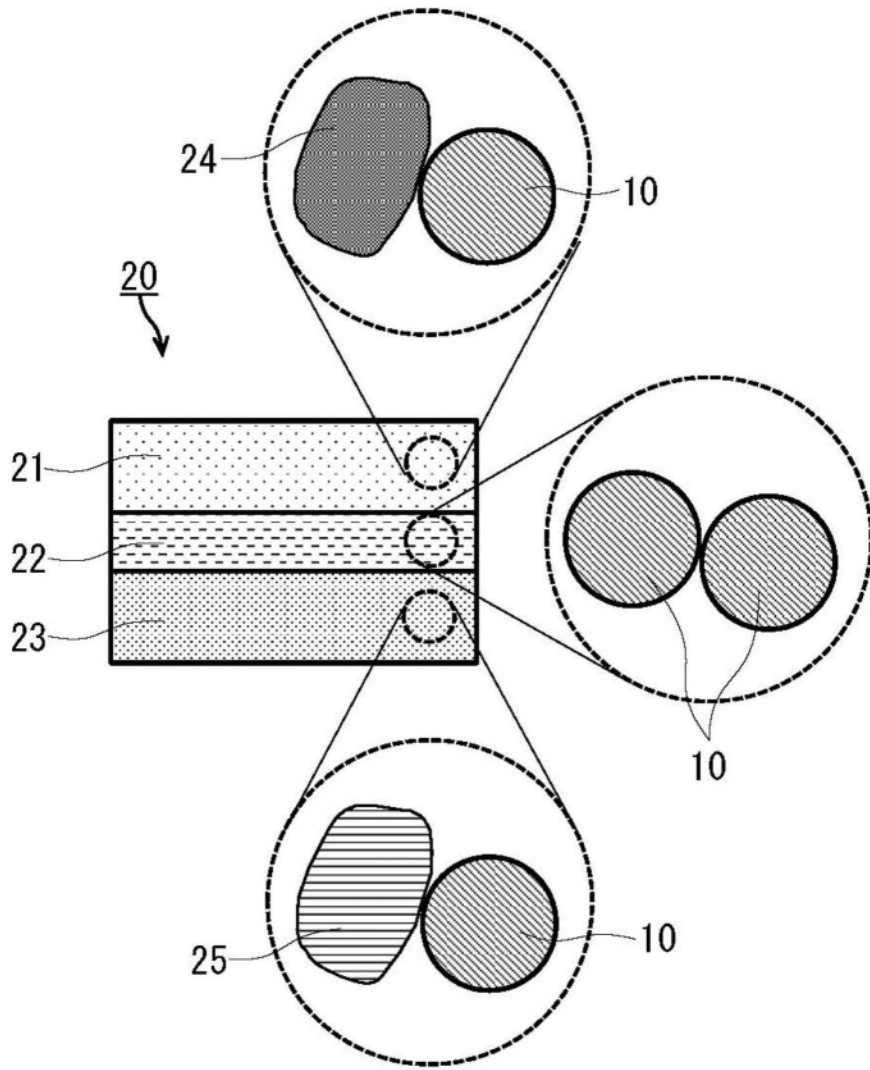


图1

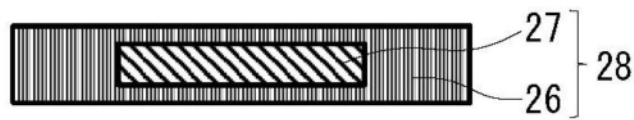


图2

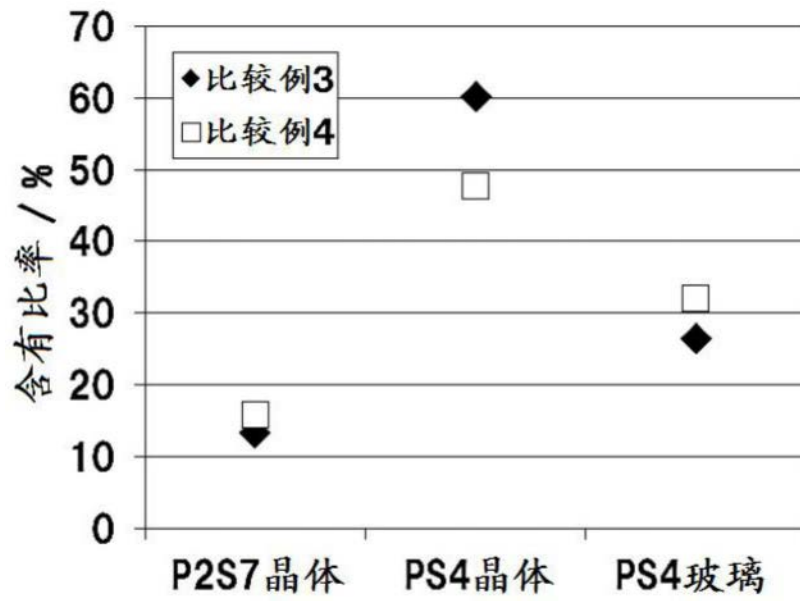


图3

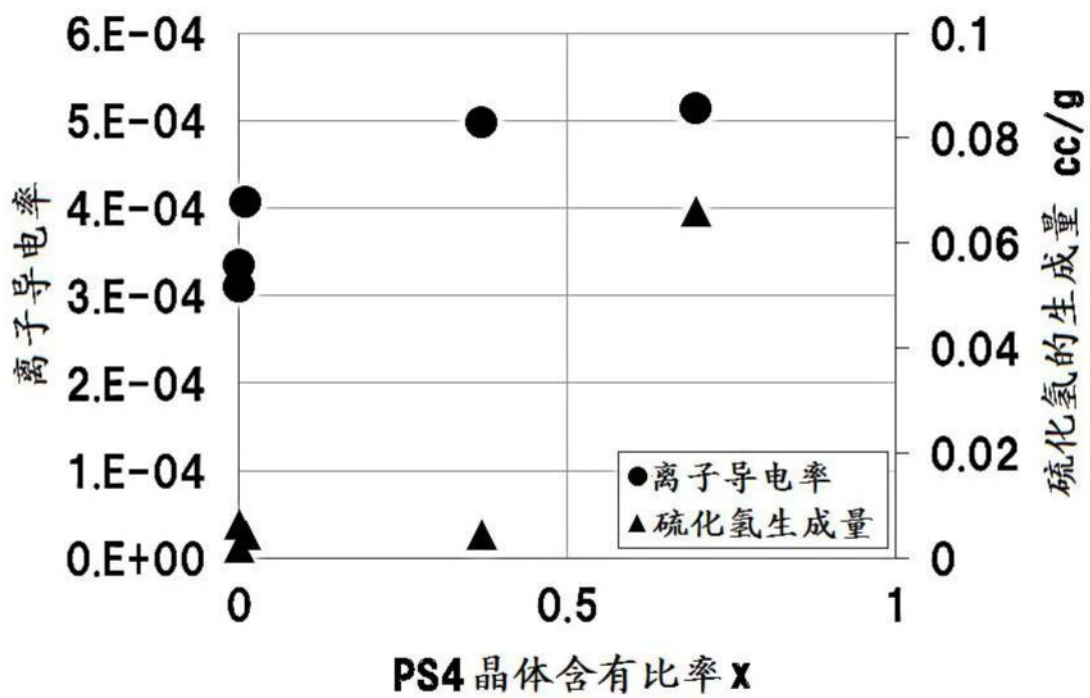


图4

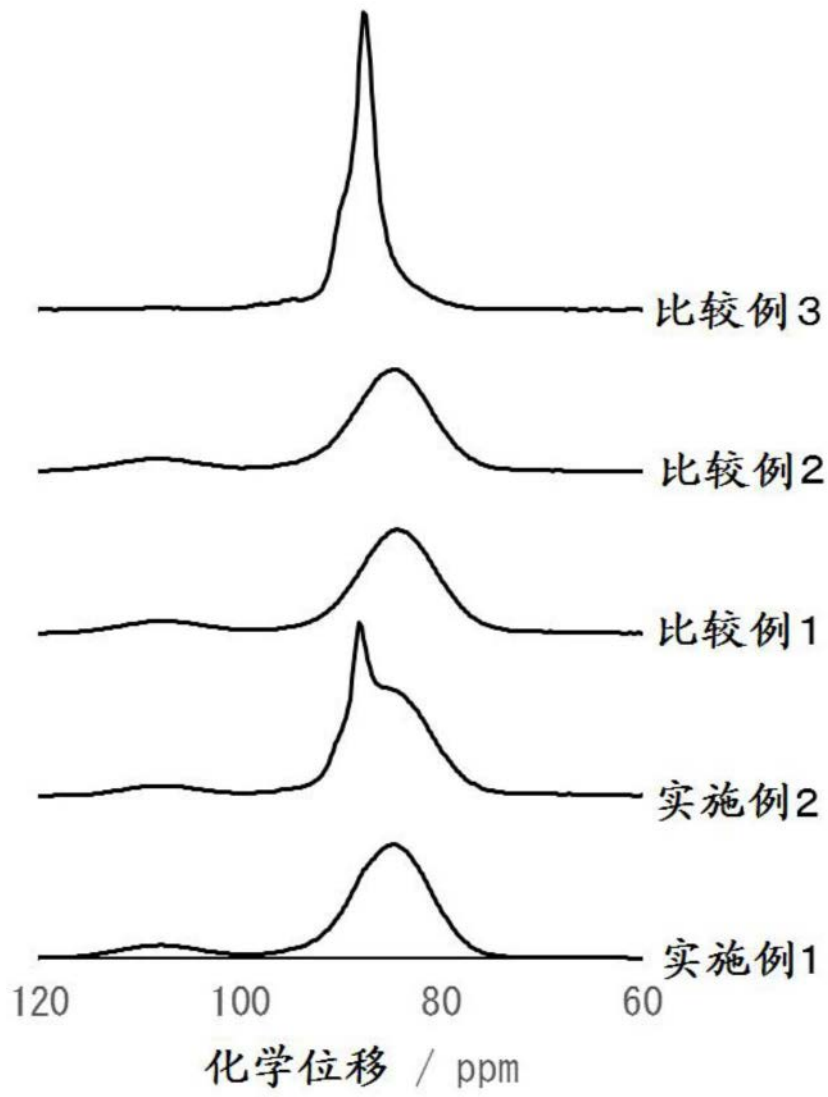


图5