



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112331910 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 18

(21) 申请号 202011216513.8

(22) 申请日 2018.07.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112331910 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(30) 优先权数据
2017-133772 2017.07.07 JP

(62) 分案原申请数据
201880042762.4 2018.07.02

(73) 专利权人 三井金属矿业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 高桥司 筑本崇嗣 伊藤崇广
上杉秀雄

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件
CN 110073536 A, 2019.07.30
CN 110800149 B, 2021.04.20
审查员 焦思佳

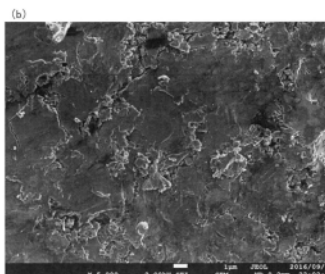
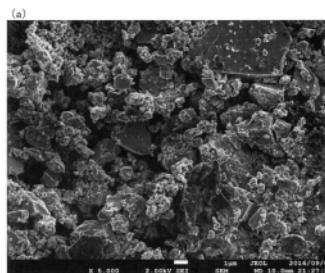
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

锂二次电池的固体电解质及该固体电解质用硫化物系化合物

(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池的固体电解质及该固体电解质用硫化物系化合物。本发明提出一种锂二次电池的固体电解质用硫化物系化合物,其特征在于,作为尽管维持高的离子电导率但弹性模量低的、新型的硫化物系化合物,具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相,由组成式: $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_yBr_z$ 表示,前述组成式中的x满足 $x=y+z$ 且 $1.0 < x \leq 1.8$,Br的摩尔比相对于Cl的摩尔比的比例(z/y)为0.1~10.0。



1. 一种锂二次电池的固体电解质用硫化物系化合物,其特征在于,具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相,且由组成式: $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z$ 表示,所述组成式中的 x 满足 $x=y+z$ 且 $1.0 < x \leq 1.8$,Br的摩尔比相对于Cl的摩尔比的比例(z/y)为 $0.1 \sim 10.0$,杨氏模量为 $1\text{GPa} \sim 30\text{GPa}$ 。

2. 根据权利要求1所述的硫化物系化合物,其特征在于,所述组成式中, y 满足 $0.3 \leq y \leq 1.5$, z 满足 $0.3 \leq z \leq 1.5$ 。

3. 一种锂二次电池用固体电解质,其特征在于,含有权利要求1或2所述的硫化物系化合物。

4. 根据权利要求3所述的锂二次电池用固体电解质,其特征在于,其包含单一相,所述单一相是由立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相构成的。

5. 一种固体电解质的制造方法,其特征在于,其为权利要求3~4中任一项所述的固体电解质的制造方法,其中,将含有锂(Li)的化合物、含有磷(P)的化合物、含有硫(S)的化合物、含氯化合物及含溴化合物混合而得到混合物,在硫化氢气体(H_2S)流通下以所述混合物的温度成为 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ 的方式进行焙烧而得到固体电解质。

6. 一种锂二次电池用的负极,其特征在于,包含权利要求3~4中任一项所述的固体电解质和负极活性物质。

7. 根据权利要求6所述的锂二次电池用的负极,其具备包含碳或硅的负极活性物质。

8. 一种锂二次电池用的正极,其特征在于,包含权利要求3~4中任一项所述的固体电解质和正极活性物质。

9. 一种锂二次电池,其具备权利要求3~4中任一项所述的固体电解质。

锂二次电池的固体电解质及该固体电解质用硫化物系化合物

[0001] 本申请是中国发明专利申请201880042762.4的分案申请。中国发明专利申请201880042762.4的申请日是2018年7月2日,发明名称是锂二次电池的固体电解质及该固体电解质用硫化物系化合物。

技术领域

[0002] 本发明涉及锂二次电池的固体电解质、以及可以适宜地作为该固体电解质使用的硫化物系化合物。

背景技术

[0003] 锂二次电池为如下结构的二次电池:在充电时,锂从正极以离子的形式溶出,向负极移动而被嵌入,在放电时与之相反,锂离子从负极返回到正极。锂二次电池具有能量密度大、寿命长等特征,因此作为摄像机等家电制品、笔记本型电脑、手机等便携型电子设备、动力工具等电动工具等的电源而被广泛使用,最近还被应用于在电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)等上搭载的大型电池。

[0004] 这种锂二次电池由正极、负极、以及被这两个电极夹持的离子传导层构成,该离子传导层中通常使用在由聚乙烯、聚丙烯等多孔质薄膜形成的分隔件中注满非水系的电解液而得到的物质。但是,作为电解质使用如此将可燃性的有机溶剂作为介质的有机电解液,因此不仅在用于防止挥发、漏出的结构/材料方面需要改善,而且在抑制短路时的温度上升的安全装置的安装、用于防止短路的结构/材料方面也需要改善。

[0005] 与此相对,使用固体电解质、将电池全固态化而成的全固态型锂二次电池还具有如下特征:不使用可燃性的有机溶剂,因此能够实现安全装置的简单化,并且不仅可以实现制造成本、生产率优异,而且在电池内串联地层叠可实现高电压化。另外,这种固体电解质中,除Li离子以外不会移动,因此不产生由阴离子的移动导致的副反应等,可以期待安全性、耐久性的提高。

[0006] 对于这样的电池中使用的固体电解质,要求尽可能离子电导率高、并且化学上/电学上稳定,例如卤化锂、氮化锂、锂含氧盐或它们的衍生物等作为其候补材料而己知。

[0007] 专利文献1中公开了一种锂离子电导性硫化物陶瓷,其特征在于,作为锂离子电导性及分解电压高的硫化物陶瓷,具有以 Li_2S 和 P_2S_5 为主要成分、以摩尔%表示为 $\text{Li}_2\text{S}=82.5\sim 92.5$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5=7.5\sim 17.5$ 的组成、其中优选具有以摩尔比计为 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=7$ 的组成(组成式: Li_7PS_6)。

[0008] 专利文献2中公开了一种锂离子电导性材料,其具有化学式: $\text{Li}^+_{(12-n-x)}\text{B}^{n+}\text{X}^{2-}_{(6-x)}\text{Y}^-_x$ (B^{n+} 为选自P、As、Ge、Ga、Sb、Si、Sn、Al、In、Ti、V、Nb及Ta中的至少一种, X^{2-} 为选自S、Se、及Te中的至少一种, Y^- 为选自F、Cl、Br、I、CN、OCN、SCN及 N_3 中的至少一种, $0\leq x\leq 2$)所示的硫银锗矿型晶体结构。

[0009] 专利文献3中,作为不仅能实现锂离子的高流动性、还能实现单层可调合的固体化合物,公开了一种锂硫银锗矿,其基于通式(I) $\text{Li}^+_{(12-n-x)}\text{B}^{n+}\text{X}^{2-}_{(6-x)}\text{Y}^-_x$,本式中, B^{n+} 选自由P、

As、Ge、Ga、Sb、Si、Sn、Al、In、Ti、V、Nb及Ta组成的组， X^{2-} 选自由S、Se及Te组成的组， Y^- 选自由Cl、Br、I、F、CN、OCN、SCN、 N_3 组成的组， $0 \leq x \leq 2$ 。

[0010] 专利文献4中，作为与以往的固体电解质相比能够显著地提高电导率的新型的硫化物系固体电解质，公开了具有 Li_7PS_6 的结构骨架且含有将P的一部分用Si置换而成的组成式： $Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$ （其中， x 为 $-0.6 \sim 0.6$ 、 y 为 $0.1 \sim 0.6$ ）的硫化物系固体电解质。

[0011] 专利文献5涉及具有为空间组F-43m且是立方晶系的晶体结构并且由组成式： $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$ （Ha是Cl或Br）所示的化合物，作为通过提高锂离子电导性、降低电子电导性从而能够提高充放电效率、循环特性的锂二次电池用硫化物系固体电解质，公开了一种锂二次电池用硫化物系固体电解质，其特征在在于，前述组成式中的 x 为 $0.2 \sim 1.8$ ，并且 $L*a*b*$ 色度体系的亮度 $L*$ 值为60.0以上。

[0012] 专利文献6涉及具有立方晶系硫银锗矿（Argyrodite）型晶体结构的锂二次电池用硫化物系固体电解质化合物，作为能够抑制与大气接触时的硫化氢的产生量、即使放置在干燥空气中时也能够维持高的电导率的锂二次电池用硫化物系固体电解质化合物，公开了一种锂二次电池用硫化物系固体电解质化合物，其特征在在于，其为由组成式： $Li_{7-x+y}PS_{6-x}Cl_{x+y}$ 所示的锂二次电池用硫化物系固体电解质化合物，前述组成式中的 x 及 y 满足 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 及 $-3.0x+1.8 \leq y \leq -3.0x+5.7$ 。

[0013] 非专利文献1中，对通过使用机械化学法的合成及热处理使 Li_6PS_5Br 对 Li_6PS_5Cl 固溶而制作 $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）时的特性评价进行了报告。

[0014] 非专利文献2中，通过机械化学法及接着其的热处理制作包含2种卤素的 $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）固溶体，并对其组成与离子电导率的关系进行了报告。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1：日本特开2001-250580号公报

[0018] 专利文献2：日本特开2011-96630号公报

[0019] 专利文献3：日本特表2010-540396号公报

[0020] 专利文献4：日本特开2013-137889号公报

[0021] 专利文献5：W02015/012042号公报

[0022] 专利文献6：W02016/104702号公报

[0023] 非专利文献

[0024] 非专利文献1：鹤川洋辅等，《硫银锗矿型 Li_6PS_5X （ $X=Cl, Br, I$ ）固体电解质的制作方法的研究及其离子电导率》。2015年1月陶瓷协会技术讨论会[1G18]。

[0025] 非专利文献2：鹤川洋辅等，《硫银锗矿型 $Li_6PS_5Cl_{1-x}Br_x$ 固体电解质的表征》。2015年3月电化学会[2H08]。

发明内容

[0026] 发明要解决的问题

[0027] 期望全固态电池的进一步的低电阻化。迄今为止，为了实现全固态电池的进一步的低电阻化，正在进行离子电导率高的固体电解质的开发。但是，仅从该观点出发，难以使全固态电池的低电阻化进一步发展，因此需要研究从其他角度进行尝试。

[0028] 因此本发明人进行了研究, 结果发现, 如果是结晶性高但弹性模量低的固体电解质材料, 则通过在电极制作时施加压制压力, 该固体电解质材料压碎从而能够填埋活性物质颗粒间的间隙, 能够提高与活性物质颗粒的接触点及接触面积, 由此能够降低电池电阻。

[0029] 具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的硫化物系化合物通常具有结晶性高、离子电导性优异、但另一方面硬的特征, 存在难以通过电极制作时的压制压力压碎的课题。

[0030] 因此, 本发明涉及具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的硫化物系化合物, 提出了尽管维持高的离子电导率但弹性模量低的、新型的硫化物系化合物。

[0031] 用于解决问题的方案

[0032] 本发明提出一种锂二次电池的固体电解质用硫化物系化合物, 其特征在于, 具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相, 且由组成式: $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z$ 表示, 前述组成式中的 x 满足 $x=y+z$ 且 $1.0 < x \leq 1.8$, Br 的摩尔比相对于 Cl 的摩尔比的比例 (z/y) 为 $0.1 \sim 10.0$ 。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明提出的硫化物系化合物是具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相、且由组成式: $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z$ 所示的硫化物系化合物, 其中, 在使 Cl 及 Br 的总摩尔比大于 1.0 的基础上、将 Br 的摩尔比相对于 Cl 的摩尔比的比例规定为规定范围, 由此能够维持高的离子电导率, 并且实现低弹性模量化, 能够降低电池电阻。例如, 使用本发明提出的前述硫化物系化合物作为固体电解质来制作电极时, 若施加压制压力, 则该固体电解质压碎从而能够填埋活性物质颗粒间的间隙, 能够提高与活性物质颗粒的接触点及接触面积, 由此能够降低电池电阻。因此, 本发明提出的硫化物系化合物特别适宜作为锂二次电池的固体电解质使用。

附图说明

[0035] 图1的 (a) 为用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察实施例4中得到的硫化物系化合物 (样品) 而得到的 SEM 照片 (5000倍), (b) 以 200MPa 的压力为对实施例4中得到的硫化物系化合物 (样品) 进行粒料化, 并用扫描型电子显微镜观察其截面而得到的 SEM 照片 (5000倍)。

[0036] 图2的 (a) 为用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察比较例1中得到的硫化物系化合物 (样品) 而得到的 SEM 照片 (5000倍), (b) 为以 200MPa 的压力对比较例1中得到的硫化物系化合物 (样品) 进行粒料化, 并用扫描型电子显微镜观察其截面而得到的 SEM 照片 (5000倍)。

具体实施方式

[0037] 以下对本发明的实施方式详细地进行叙述。但是, 本发明的范围不限于以下说明的实施方式。

[0038] <本固体电解质>

[0039] 本实施方式的一例的硫化物系固体电解质 (称为“本固体电解质”) 为含有具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相、且由组成式 (1) : $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z$ ($x=y+z$) 所示的硫化物系化合物 (称为“本硫化物系化合物”) 的锂二次电池用固体电解质。

[0040] <本硫化物系化合物>

[0041] 本硫化物系化合物为具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相、且由组成式 (1) : $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z$ 所示的化合物。

[0042] 对于是否具有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相,例如可以如后述那样利用X射线衍射法(XRD、Cu射线源)进行分析来确认。

[0043] 上述组成式(1)中,C1及Br的总摩尔比 $x(=y+z)$ 优选满足 $1.0 < x \leq 1.8$ 。

[0044] C1及Br的总摩尔比 $x(=y+z)$ 大于1.0并且为1.8以下时,能够进一步提高离子电导率,因此优选。特别是 x 为1.8以下时,能够控制异相的生成,能够抑制离子电导率的降低。

[0045] 从所述观点出发,上述组成式(1)中的 x 优选大于1.0并且为1.8以下,其中进一步优选为1.1以上或1.7以下、尤其优选为1.2以上或1.6以下。

[0046] 上述组成式(1)中,Br的摩尔比相对于C1的摩尔比的比例(z/y)优选为0.1~10。

[0047] Br的摩尔比相对于C1的摩尔比的比例(z/y)为0.1以上时,固体电解质为低弹性模量,因此优选,另一方面,该(z/y)为10以下时,为高的离子电导率,因此优选。

[0048] 从所述观点出发,Br的摩尔比相对于C1的摩尔比的比例(z/y)优选为0.1~10、其中进一步优选为0.2以上或5以下、尤其优选为0.3以上或3以下。

[0049] 上述组成式(1)中,表示C1的摩尔比的 y 优选满足 $0.3 \leq y \leq 1.5$ 。

[0050] C1的摩尔比 y 为0.3以上时,与不足0.3相比,能够进一步提高离子电导率,因此优选,另一方面为1.5以下时,能够维持低弹性模量,因此优选。

[0051] 从所述观点出发,上述组成式(1)中的 y 优选为0.3~1.5,其中进一步优选为0.4以上或1.2以下、尤其优选为0.6以上或1.0以下。

[0052] 上述组成式(1)中,表示Br的摩尔比的 z 优选满足 $0.3 \leq z \leq 1.5$ 。

[0053] Br的摩尔比 z 为0.3以上时,能够进一步降低弹性模量,因此优选,另一方面,为1.5以下时,能够维持离子电导率,因此优选。

[0054] 另外,Br化合物比C1化合物熔点低,因此若添加Br化合物,则变得富有反应性,变得容易合成硫化物系化合物。

[0055] 从所述观点出发,上述组成式(1)中的 z 优选为0.3~1.5,其中进一步优选为0.4以上或1.2以下、尤其优选为0.6以上或1.0以下。

[0056] 本固体电解质含有本硫化物系化合物即可,因此也可以包含其他材料、成分。

[0057] 因此,本固体电解质可以是如下形成的本固体电解质:包含单一相,所述单一相是由立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相构成的;由含有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相和以LiCl表示的晶相的混合相形成;由含有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相和以LiBr表示的晶相的混合相形成;由含有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相、以LiCl表示的晶相和以LiBr表示的晶相的混合相形成。

[0058] 需要说明的是,作为含有立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相以及以LiCl和/或LiBr表示的晶相的混合相,除了立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相与以LiCl和/或LiBr表示的晶相的混合相以外,还包括含有它们以外的晶相的情况。

[0059] 另外,作为上述其他材料,可列举出其它固体电解质材料、 Li_2S 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 等。但是,不限于于这些。

[0060] 但是,本固体电解质优选本硫化物系化合物为主要材料,优选本硫化物系化合物占本固体电解质整体的50质量%以上、其中80质量%以上、其中90质量%以上(包括100质量%),其中特别理想的是仅由本硫化物系化合物构成。

[0061] 另外,本固体电解质除了上述其他材料以外,还可以包含对本发明的效果的不良

影响少的程度、例如不足5质量%、尤其是不足3质量%程度的不可避免的杂质。

[0062] (粒径)

[0063] 本固体电解质优选为粉末状的颗粒,关于其粒径,优选本固体电解质的平均粒径(D50)、即通过激光衍射散射式粒度分布测定法求出的平均粒径(D50)为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0064] D50为 $0.1\mu\text{m}$ 以上时,不会存在固体电解质颗粒的表面增加引起的电阻增大、与活性物质的混合困难的情况,因此优选。另一方面,D50为 $10\mu\text{m}$ 以下时,本固体电解质变得容易进入活性物质间的间隙,接触点及接触面积变大,因此优选。

[0065] 从所述观点出发,本固体电解质的平均粒径(D50)优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,其中进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上或 $7\mu\text{m}$ 以下、其中特别优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上或 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0066] 本固体电解质的平均粒径(D50)优选为正极活性物质的平均粒径(D50)或负极活性物质的平均粒径(D50)的1~100%。

[0067] 本固体电解质的平均粒径(D50)为正极活性物质的平均粒径(D50)或负极活性物质的平均粒径(D50)的1%以上时,能够没有间隙地填埋活性物质间,因此优选。另一方面,为100%以下时,电极内的活性物质比率变高,从电池的高能量密度化的观点出发是优选的。

[0068] 从所述观点出发,本固体电解质的平均粒径(D50)优选为正极活性物质的平均粒径(D50)或负极活性物质的平均粒径(D50)的1~100%,其中进一步优选3%以上或50%以下,尤其优选为5%以上或30%以下。

[0069] (弹性模量)

[0070] 本固体电解质的杨氏模量优选为1GPa~30GPa。

[0071] 本固体电解质的杨氏模量为1GPa以上时,不易聚集,容易制造,因此优选。另一方面,本固体电解质的杨氏模量为30GPa以下时,会在与活性物质的界面压碎从而能够增加接触面积,因此优选。

[0072] 从所述观点出发,本固体电解质的杨氏模量优选为1GPa~30GPa,其中进一步优选为5GPa以上或28GPa以下,其中特别优选为10GPa以上或25GPa以下。

[0073] 将本固体电解质的杨氏模量调整至上述范围时,优选边使硫化氢(H_2S)气体流动边在 $450 \sim 600^\circ\text{C}$ (材料温度)、特别是 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 下进行加热处理。

[0074] (离子导电性)

[0075] 已知硫化物系固体电解质原本离子导电性就优异,与氧化物相比在常温下容易形成与活性物质的良好的接触状态,能够降低界面电阻。其中,本固体电解质能够维持离子电导率并且实现低弹性模量化。

[0076] (制造方法)

[0077] 接着,对本硫化物系化合物和/或本固体电解质的制造方法的一例进行说明。但是,此处说明的制造方法不过为一例,并不限定于该方法。

[0078] 本硫化物系化合物和/或本固体电解质例如可以通过对硫化锂(Li_2S)粉末、五硫化二磷(P_2S_5)粉末、氯化锂(LiCl)粉末和溴化锂(LiBr)粉末进行混合、焙烧来得到。

[0079] 另外,作为原料的混合方法,例如优选用球磨机、珠磨机、均质器等进行粉碎混合。

[0080] 此时,对于粉碎混合,若通过机械合金化法等非常强力的机械粉碎混合降低原料粉末的结晶性或使原料粉末非晶质化、或使原料混合粉末均质化,则阳离子与硫的结合会

被切断,在焙烧时产生硫缺损,表现出电子电导性。因此,理想的是能够维持原料粉末的结晶性的程度的粉碎混合。

[0081] 如前述那样混合后,根据需要使其干燥,接着,在非活性气氛或硫化氢气体(H_2S)流通下焙烧,根据需要破碎粉碎、进行分级,由此能够得到。

[0082] 本硫化物系化合物自 $200^{\circ}C$ 左右起进行结晶化,因此即使以较低的温度焙烧也能够合成。因此,通过非活性气氛或硫化氢气体(H_2S)流通下、在 $350^{\circ}C$ 以上进行焙烧,能够制作属于以几乎没有硫缺损为目标的化学组成的硫化物的本硫化物系化合物。

[0083] 其中,在焙烧时使用硫化氢气体的情况下,因在焙烧时硫化氢分解而生成的硫气体,能够提高焙烧试样附近的硫分压,因此即使在高的焙烧温度下也不易生成硫缺损,能够降低电子电导性。因此,在含有硫化氢气体的气氛下进行焙烧的情况下,焙烧温度优选设为 $350 \sim 650^{\circ}C$ 、其中特别优选设为 $450^{\circ}C$ 以上或 $600^{\circ}C$ 以下、尤其优选设为 $500^{\circ}C$ 以下。

[0084] 另一方面,在非活性气氛下进行焙烧的情况下,与硫化氢气体的情况不同,在焙烧时不能提高焙烧试样附近的硫分压,因此在高的焙烧温度的情况下,容易生成硫缺损,电子电导率变高。因此,在非活性气氛下进行焙烧的情况下,焙烧温度优选设为 $350 \sim 500^{\circ}C$ 、其中特别优选设为 $350^{\circ}C$ 以上或 $450^{\circ}C$ 以下、尤其优选设为 $400^{\circ}C$ 以上或 $450^{\circ}C$ 以下。

[0085] 需要说明的是,通常会使原料粉末完全反应而使未反应相消失,因此优选使硫化氢气体流通并在 $450^{\circ}C$ 以上进行焙烧,但在使用粒径小、反应性高的原料粉末的情况下,即使在低温下也会促进反应,因此可以在非活性气氛下进行焙烧。

[0086] 另外,上述原料在大气中极其不稳定,与水分反应从而分解、产生硫化氢气体、或发生氧化,因此优选在置换为非活性气体气氛的手套箱中等将原料设置在炉内进行焙烧。

[0087] 通过这样制造,能够抑制硫缺损的生成,能够降低电子电导性。因此,使用本硫化物系化合物作为固体电解质来制作全固态锂二次电池时,能够使作为电池特性的充放电特性、循环特性良好。

[0088] 在本硫化物系化合物和/或本固体电解质的制造方法中,将本硫化物系化合物和/或本固体电解质的杨氏模量调整为 $30GPa$ 以下时,优选将含有锂(Li)的化合物、含有磷(P)的化合物、含有硫(S)的化合物、含氯化物及含溴化合物混合,根据需要使其干燥,接着,在硫化氢气体(H_2S)流通下在 $450 \sim 600^{\circ}C$ (材料温度)、特别是 $450 \sim 500^{\circ}C$ (材料温度)下进行焙烧,根据需要进行破碎粉碎、分级。

[0089] 作为上述含有锂(Li)的化合物,例如可列举出硫化锂(Li_2S)、氧化锂(Li_2O)、碳酸锂(Li_2CO_3)等锂化合物、及锂金属单质等。

[0090] 作为前述含有磷(P)的化合物,例如可列举出三硫化二磷(P_2S_3)、五硫化二磷(P_2S_5)等硫化磷、磷酸钠(Na_3PO_4)等磷化合物、及磷单质等。

[0091] 作为前述含有硫(S)的化合物,可列举出上述硫化锂、硫化磷。

[0092] 作为含氯化物,例如可列举出 $LiCl$ 、 PCl_3 、 PCl_5 、 $POCl_3$ 、 P_2Cl_4 、 SCl_2 、 S_2Cl_2 、 $NaCl$ 、 BCl_3 等。

[0093] 作为含溴化合物,例如可列举出 $LiBr$ 、 PBr_3 、 $POBr_3$ 、 S_2Br_2 、 $NaBr$ 、 BBr_3 等。

[0094] 其中,优选硫化锂、硫化磷、氯化锂及溴化锂的组合。

[0095] 该制造方法中,原料的混合方法不是例如用行星球磨机等施加强大的机械应力的混合方法,而优选例如用球磨机、珠磨机、均质器等进行粉碎混合。

[0096] 另外,上述原料在大气中极其不稳定,与水分反应从而分解、产生硫化氢气体、或发生氧化,因此优选在置换为非活性气体气氛的手套箱中等将原料设置在炉内进行焙烧。

[0097] <本固体电解质的用途>

[0098] 本固体电解质可以作为全固态锂二次电池的固体电解质层、在正极/负极复合材料中混合的固体电解质等使用。

[0099] 例如通过形成正极、负极、以及在正极与负极之间的包含上述的固体电解质的层,可以构成全固态锂二次电池。

[0100] 此时,本固体电解质的耐水性及抗氧化性优异,即使在干燥空气中处理,特性劣化也少,因此例如也可以在干燥室等中进行全固态锂二次电池的组装操作。

[0101] 此处,包含固体电解质的层例如可以通过如下方法来制作:将由固体电解质和粘结剂及溶剂形成的浆料滴加到基体上,用刮板等刮切的方法;使基体与浆料接触后用气刀切割的方法;通过丝网印刷法等形成涂膜,然后经加热干燥而去除溶剂的方法等。或者,也可以通过压制等将固体电解质的粉体制作压粉体后,适宜加工来制作。

[0102] 作为正极材料,可以适宜使用作为锂二次电池的正极活性物质使用的正极材料。作为正极活性物质,例如可列举出尖晶石型锂过渡金属氧化物、具备层状结构的锂过渡金属氧化物、或橄榄石、或者它们中2种以上的混合物。

[0103] 对于负极材料,也可以适宜使用用作锂二次电池的负极活性物质的负极材料。

[0104] 例如,由于本固体电解质在电化学上稳定,因此也可以使用以媲美锂金属的低电位(约 $0.1\text{VvsLi}^+/\text{Li}$)进行充放电的人造石墨、天然石墨、难石墨化碳(硬碳)等碳系材料作为锂二次电池的负极活性物质。因此,通过使用本固体电解质作为锂二次电池的电解质、并且使用碳系材料作为负极活性物质,能够大幅提高全固态锂二次电池的能量密度。因此,能够构成例如具有本固体电解质和包含人造石墨、天然石墨、难石墨化碳(硬碳)等碳的负极活性物质的锂二次电池。

[0105] 另外,也可以使用作为高容量负极材料有希望的硅活性物质作为锂二次电池的负极活性物质。

[0106] 认为在全固态电池中,硅活性物质在反复充放电时的膨胀收缩大,因此维持与固体电解质的接触极其困难。

[0107] 若使用本固体电解质作为锂离子全固态电池的电解质,则由于本固体电解质具有杨氏模量低、即为低弹性模量的特征,因此能追随硅活性物质的膨胀收缩而发生变形,可期待提高循环特性的效果。因此,例如能够构成具有本固体电解质和硅系负极活性物质的锂二次电池。

[0108] <使用了本固体电解质的锂二次电池用电极的制作方法>

[0109] 例如,可以将本固体电解质、负极活性物质、以及根据需要的导电助剂、粘结剂等其他材料混合,进行压缩压制而成形为板状等规定形状,从而制作负极。

[0110] 另外,例如,可以将本固体电解质、正极活性物质、以及根据需要的导电助剂、粘结剂等其他材料混合,进行压缩压制而成形为板状等规定形状,从而制作正极。

[0111] <术语的说明>

[0112] 本发明中“固体电解质”是指可以保持固体状态地使离子、例如 Li^+ 移动的所有物质。

[0113] 另外,本发明中“锂二次电池”是指广泛地包含通过使锂离子在正极与负极之间移动来进行充放电的二次电池的含义。

[0114] 本发明中,在记载为“X~Y”(X、Y为任意数字)的情况下,只要没有特别说明,则不仅包含“X以上且Y以下”的含义,还包含“优选大于X”或“优选小于Y”的含义。

[0115] 另外,在记载为“X以上”(X为任意数字)或“Y以下”(Y为任意数字)的情况下,包含“优选大于X”或“优选小于Y”的意图。

[0116] 实施例

[0117] 以下,基于实施例对本发明进行说明。但是,本发明不限于这些来进行解释。

[0118] <实施例1~5/比较例1~3>

[0119] 以成为表1中所示的原料组成(摩尔%)的方式,使用硫化锂(Li₂S)粉末、五硫化二磷(P₂S₅)粉末、氯化锂(LiCl)粉末和溴化锂(LiBr)粉末,以总量成为75g的方式称量各成分,用球磨机进行6小时粉碎混合,制备混合粉末。将该混合粉末填充到碳制的容器中,将其在管状电炉中边使硫化氢气体(H₂S、纯度100%)以1.0L/分钟流通,边在升降温速度200°C/小时下进行加热,在500°C下焙烧4小时。然后用乳钵破碎试样,用网眼53μm的筛进行整粒而得到粉末状的样品(作为固体电解质的硫化物系化合物)。

[0120] 此时,上述称量、混合、向电炉的设置、从电炉的取出、破碎及整粒操作全部在用充分干燥的Ar气(露点-60°C以下)进行了置换的手套箱内实施。

[0121] <实施例6>

[0122] 将流通气体变更为氩气,将焙烧温度变更为450°C,除此以外,与上述同样地操作,得到粉末状的样品(硫化物系化合物)。将原料组成示于表1。

[0123] <组成的测定>

[0124] 针对实施例/比较例中得到的样品(硫化物系化合物),通过ICP发射光谱分析法对组成进行测定,将组成式:Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_yBr_z中的x、y、z及(z/y)的值示于表1。

[0125] <X射线衍射>

[0126] 通过X射线衍射法(XRD、Cu射线源)对实施例/比较例中得到的粉末状的样品(固体电解质)进行分析,确定生成相。

[0127] 实施例1~5中得到的样品为由立方晶系硫银锗矿型晶体结构的晶相构成的单一相,确认了结晶性高。

[0128] <平均粒径的测定>

[0129] 针对实施例/比较例中得到的粉末状的样品(固体电解质),使用激光衍射粒径分布测定装置用自动试样供给机(日机装株式会社制“Microtorac SDC”),将样品(粉体)投入到非水系溶剂中,将流速设定为40%,照射40W的超声波360秒钟后,使用日机装株式会社制激光衍射粒度分布测定机“MT3000II”测定粒度分布,根据所得体积基准粒度分布的图测定平均粒径(D50)。

[0130] 需要说明的是,测定时的非水溶性溶剂通过60μm的过滤器,将溶剂折射率设为1.50、颗粒透过性条件设为透过、颗粒折射率设为1.59、将形状设为非球形,测定范围设为0.133~704.0μm、测定时间设为30秒,将测定2次的平均值作为D50。

[0131] <SEM照片观察>

[0132] 对实施例/比较例中得到的硫化物系化合物(样品),假设电极形成时的压制压缩

而施加200MPa的压力进行粒料化,用扫描型电子显微镜(SEM)观察其截面,基于所得SEM照片(5000倍),按照以下的基准判定为“○:good”或“×:poor”。需要说明的是,未评价的情况记为“-”。

[0133] ○:观察到硫化物系化合物压碎的情况。

[0134] ×:未观察到硫化物系化合物压碎的情况。

[0135] <杨氏模量的测定>

[0136] 针对实施例/比较例中得到的粉末状的样品(硫化物系化合物),使用原子力显微镜(AFM)(Bruker制“Dimension Icon”),进行力曲线测定,根据所得力曲线求出弹性模量(杨氏模量)。

[0137] 在Ar气氛中的手套箱内将试样散布在薄薄地涂有环氧树脂的硅晶圆上并使其固定,作为测定试样。

[0138] 对于测定条件,使用Ramp模式(力曲线测定模式)对每个试样测定10个颗粒的力曲线。

[0139] 以利用已知的标准试样(玻璃:弹性模量72Gpa)算出规定值的方式进行测定参数的调整后,实施样品的测定。

[0140] 测定环境设为Ar气氛(氧浓度<0.1ppm、水分浓度<0.1ppm)、25°C,测定探针使用Bruker制金刚石探针(DNISP-HS)。

[0141] 对于得到的力曲线,使用DMTmodel,使用力曲线拟合导出阻尼杨氏模量,根据阻尼杨氏模量与样品的杨氏模量的关系式,将泊松比设为0.3,导出试样的杨氏模量。

[0142] 式1

$$[0143] \quad F - Fadh = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R(d - d_0)^3}$$

[0144] 上述式1中,F:在悬臂上施加的力、Fadh:吸附力、E*:阻尼杨氏模量、R:悬臂曲率半径、d-d₀:悬臂与样品间距离。

[0145] 式2

$$[0146] \quad E^* = \frac{E_s}{1 - \nu_s^2}$$

[0147] 上述式2中,E*:阻尼杨氏模量、E_s:样品的杨氏模量、ν_s:样品的泊松比。

[0148] 需要说明的是,若通过由压痕法所代表的压缩试验测定杨氏模量,则区分一次颗粒聚集而成的二次颗粒的聚集力与1次颗粒本来的弹性模量是困难的,二次颗粒的解开容易度处于支配地位,因此难以测定实际的颗粒的弹性模量。

[0149] 另一方面,通过本发明的实施例中采用的上述方法测定杨氏模量时,算出了颗粒表面的数值,因此能够测定颗粒本来的弹性模量。

[0150] <离子电导率的测定>

[0151] 在用充分干燥的Ar气体(露点-60°C以下)进行了置换的手套箱内以200MPa的压力对实施例/比较例中得到的样品(硫化物系化合物)进行单轴加压成形,进而用200MPa的压力、通过冷等静压法(CIP)制作直径10mm、厚度2~5mm的粒料,进而在粒料上下两面涂布作为电极的碳糊剂后,在180°C下进行30分热处理,制作离子电导率测定用样品。离子电导率

测定在室温 (25°C) 下通过交流阻抗法进行。

[0152] <使用了本固体电解质化合物的锂二次电池的制作及使用方法>

[0153] (材料)

[0154] 作为正极活性物质,使用作为三元系层状化合物的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM) 粉末 (D50=6.7 μm);作为负极活性物质,使用石墨 (Gr) 粉末 (D50=20 μm);作为固体电解质粉末,使用实施例/比较例中得到的样品 (硫化物系化合物)。

[0155] 对于正极复合材料粉末,将正极活性物质粉末、固体电解质粉末及导电助剂 (乙炔黑) 以60:37:3的重量比进行乳钵混合而调制,以20MPa进行单轴压制成型,得到正极复合材料粒料。

[0156] 对于负极复合材料粉末,将石墨粉末与固体电解质粉末以重量比64:36的比例进行乳钵混合来制备。

[0157] 用正极电极 (SUS制) 将上下开口的聚丙烯制的圆筒 (开口直径10.5mm、高度18mm) 的下侧开口部堵塞,在正极电极上载置正极复合材料粒料。自其上载置粉末固体电解质,以180MPa进行单轴压制、形成正极复合材料和固体电解质层。自其上载置负极复合材料粉末后,用负极电极 (SUS制) 堵塞,以550MPa进行单轴成形,制作由大致100 μm 厚的正极复合材料、大致300 μm 厚的固体电解质层、大致20 μm 厚的负极复合材料的3层结构构成的模电池。

[0158] (电池评价)

[0159] 使用如上所述地制作的模电池,如下地实施电阻测定、充放电试验。

[0160] 在对电池进行充放电的环境温度设置为25°C的环境试验机内放入电池,以能够充放电的方式进行准备,静置以使电池温度成为环境温度。

[0161] 在充电前测定1kHz下的交流电阻,将该值作为充电前交流电阻。

[0162] 将1mA设为1C,进行电池的充放电。接着,以0.1C进行恒电流恒电位充电至4.5V,得到初次充电容量。与充电前同样地测定1kHz下的交流电阻,将该值作为放电前电阻值。

[0163] 接着,以0.1C进行恒电流放电至2.5V,得到初次放电容量。根据相对于充电容量的放电容量,得到初次充放电效率。

[0164] 接着,以0.2C进行恒电流恒电位充电至4.5V后,以5C进行恒电流放电至2.5V,得到5C的放电容量。算出将0.1C的放电容量设为100%时的5C的放电容量的比例,得到倍率特性 (5C容量维持率(%))。

[0165] [表1]

[0166]

	y (Cl)	z (Br)	z/y	x (=y+z)	离子电导率 ($\times 10^{-3}$ S/cm)	平均粒径(D50) (μ m)	杨氏模量 (GPa)	充电前交流电阻 (Ω)	放电前交流电阻 (Ω)	初次充电容量 (mAh/g)	初次放电容量 (mAh/g)	初次充电效率 (%)	倍率特性 5C容量维持率(%)	SEM照片判定
实施例1	0.4	1.2	3.0	1.6	3.4	3.3	19	57	52	248.8	184	74.0	33.6	O
实施例2	1.2	0.4	0.3	1.6	5.0	2.6	22	53	54	236.5	176.8	74.8	31.7	O
实施例3	0.6	0.6	1.0	1.2	2.7	3.8	21	54	46	239.9	176.2	74.3	27.7	—
实施例4	0.8	0.8	1.0	1.6	4.2	2.9	18	57	45	232.6	173.9	74.8	35.4	O
实施例5	0.8	0.8	1.0	1.6	5.5	0.76	19	58	48	239	186.6	78.1	52.9	—
比较例1	1.2	0	0	1.2	2.9	2.4	42	136	139	231.8	173.9	75.0	28.3	x
比较例2	0	1.6	—	1.6	0.35	3.4	22	51	46	243.6	178.9	73.4	19.1	—
比较例3	0.5	0.5	1.0	1.0	1.6	3.6	24	54	57	237.7	177.1	74.5	19.6	—
实施例6	0.8	0.8	1.0	1.6	2.4	3.9	32	54	55	240.3	181.3	75.5	20.3	x

[0167] 根据上述表1的结果及目前为止进行的试验结果,确认到在作为卤素仅含有Cl的情况下,虽然能够确保离子电导率,但由于弹性模量高、硬,因此存在电阻变高的倾向。另外,另一方面,确认到在作为卤素仅含有Br的情况下,弹性模量低、变得柔软,电阻变低,但由于离子电导率降低,因此存在倍率特性降低的倾向。此时,离子电导率为 2.0×10^{-3} S/cm以上、并且充电前交流电阻为100 Ω 以下、进而倍率特性(5C容量维持率(%))为20%以上在实用上是优选的,可以将这些值作为判定基准。

[0168] 若将实施例3与比较例1进行比较,则与比较例1相比,能够确认到实施例3尽管离子电导率低,但电池电阻低,即优异。

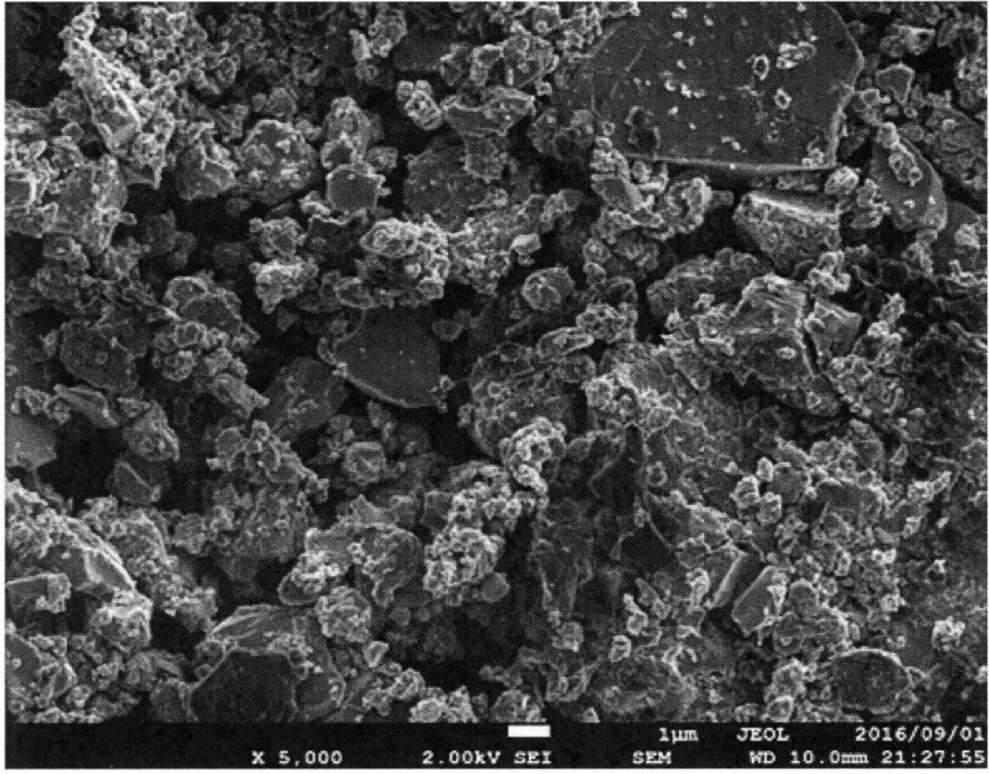
[0169] 即,可以认为,作为卤素,通过使Br相对于Cl以规定的比率含有,可以提供能够将离子电导率维持在可实用的水平、并且对于电池电阻能够发挥更优异的电池性能的固体电解质。

[0170] 另外,将各实施例的固体电解质粒料化并用扫描型电子显微镜(SEM)观察其截面,结果若作为固体电解质使用的硫化物系化合物的杨氏模量为23GPa以下,则如图1(实施例4)所示,能够观察到固体电解质压碎的状态。另一方面,若硫化物系化合物的杨氏模量大于30GPa,则如图2(比较例1)所示,观察不到固体电解质压碎的状况。

[0171] 根据上述表1的结果及目前为止进行的试验结果可知,关于组成式: $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_6-x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ 所示的硫化物系化合物,通过使Cl及Br的总摩尔比大于1.0、并在此基础上将Br的摩尔比相对于Cl的摩尔比的比例规定为规定范围内,能够维持高的离子电导率、并实现低弹性模量化,能够降低电池电阻。

[0172] 另外还可知,在作为卤素含有Cl和Br这两者的情况下,为了进一步提高倍率特性,更优选的是,在其制造方法中在硫化氢气体(H_2S)流通下以450~600°C(材料温度)进行焙烧,由此进一步降低弹性模量即杨氏模量。

(a)



(b)

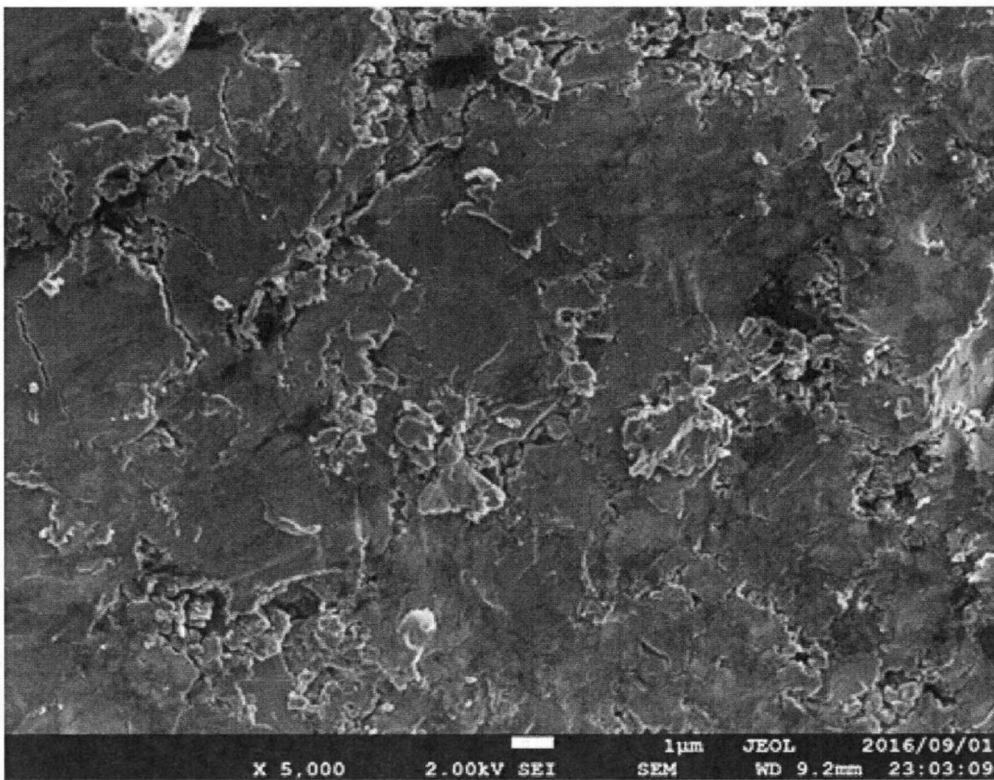


图1

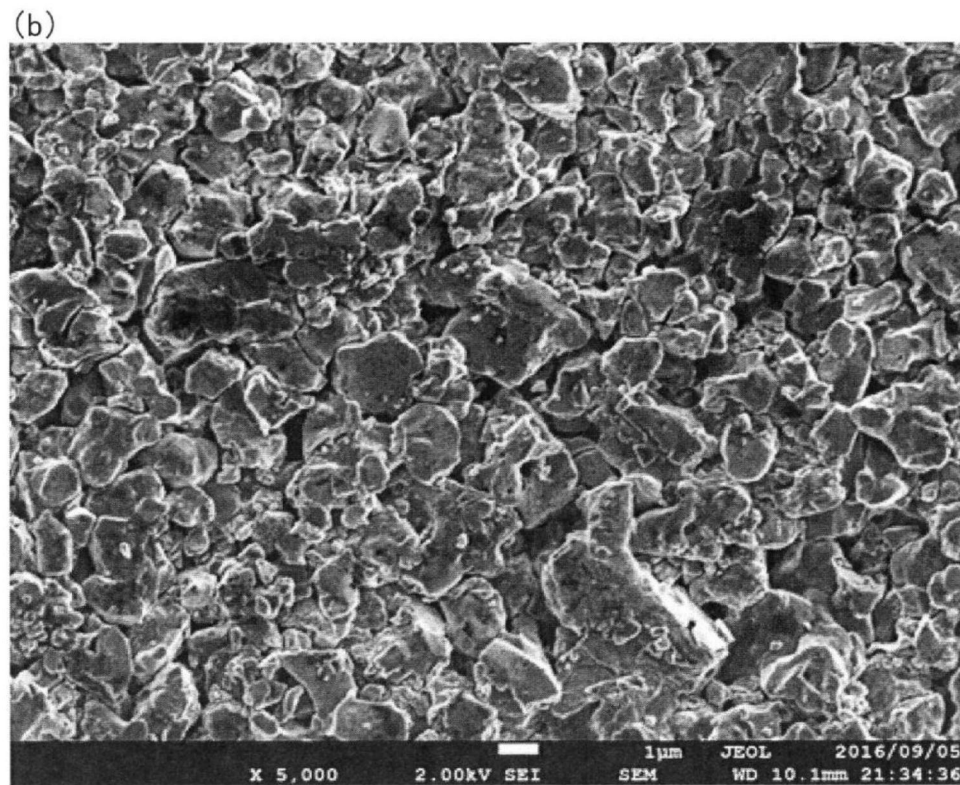
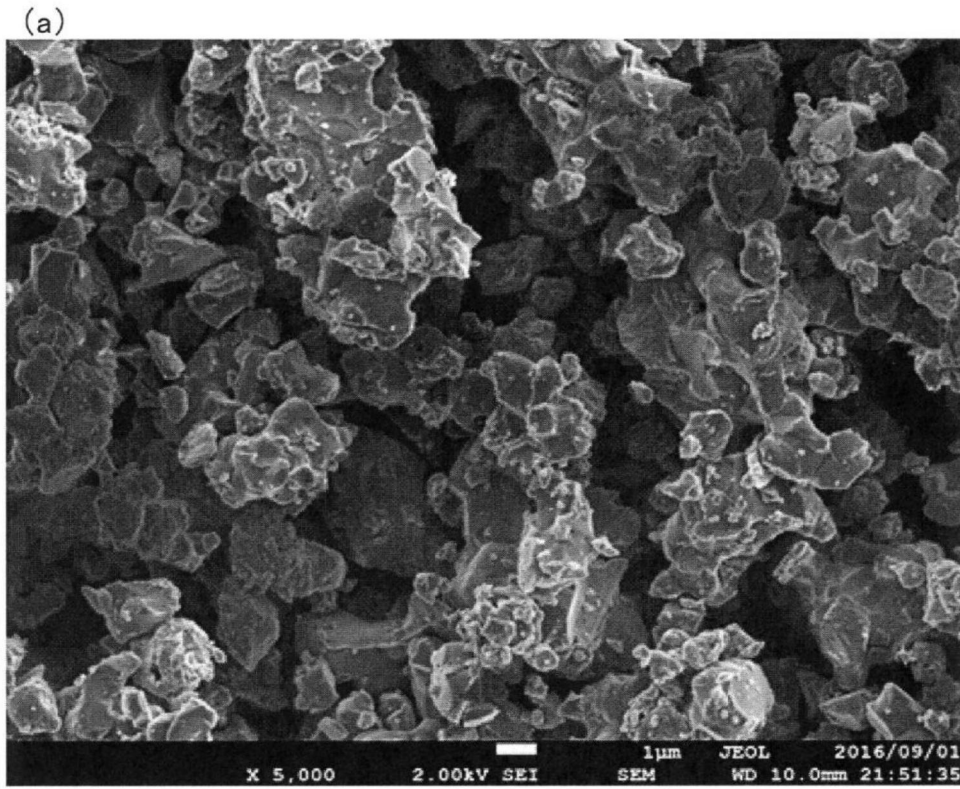


图2