



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113853696 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 07

(21) 申请号 202080037195.0

浅野哲也 酒井章裕

(22) 申请日 2020.03.04

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113853696 A

专利代理师 刘凤岭 陈建全

(43) 申请公布日 2021.12.28

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据
2019-125557 2019.07.04 JP
2019-127953 2019.07.09 JP

H01M 4/13 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)
H01M 10/0562 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/009175 2020.03.04

(56) 对比文件
CN 109775744 A, 2019.05.21
Arumugam Manthiram等. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes.《Nature Reviews》.2017, 第1-16页.

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/002053 JA 2021.01.07

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府

审查员 邓纯

(72) 发明人 宫武和史 西尾勇祐 久保敬

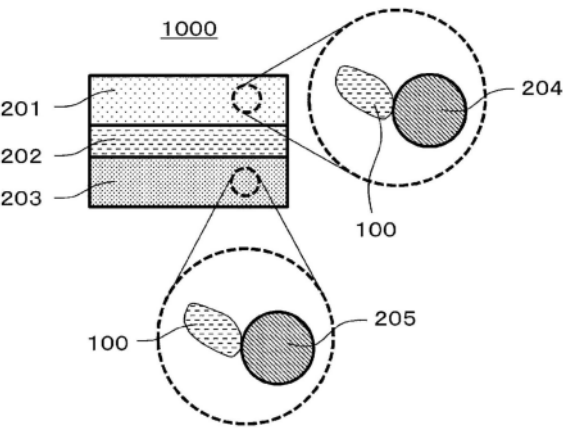
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

固体电解质材料及使用了该固体电解质材料的电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供具有高锂离子传导率的固体电解质材料。本发明的固体电解质材料包含Li、Y、X、O及H，X为选自F、Cl、Br及I中的至少2种元素。



1. 一种固体电解质材料,其包含Li、Y、X、O及H,其中,X为选自F、Cl、Br及I中的至少2种的元素,

在由使用了Cu-K α 射线的X射线衍射测定获得的X射线衍射图谱中,在13.6°以上且14.6°以下、27.8°以上且29.0°以下、32.0°以上且33.3°以下、46.3°以上且47.8°以下及57.2°以上且59.8°以下的衍射角2 θ 的范围存在峰。

2. 根据权利要求1所述的固体电解质材料,其进一步包含选自Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Al、Sc、Ga、Bi、La、Zr、Hf、Ta及Nb中的至少1种的元素。

3. 根据权利要求1所述的固体电解质材料,其由Li、Y、X、O及H形成。

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,O与H键合在一起,O存在于所述固体电解质材料的表面区域。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解质材料,其中,X为Cl及Br。

6. 根据权利要求5所述的固体电解质材料,其中,在X中,Cl的摩尔分数高于Br的摩尔分数。

7. 根据权利要求5所述的固体电解质材料,其满足以下3个数学式:

$$2.7 \leq x \leq 3.4、$$

$$3.4 \leq y \leq 4.3、及$$

$$1.9 \leq z \leq 2.5、$$

这里,x表示Li与Y的摩尔比,y表示Cl与Y的摩尔比,z表示Br与Y的摩尔比。

8. 根据权利要求7所述的固体电解质材料,其满足以下3个数学式:

$$3.02 \leq x \leq 3.05、$$

$$3.63 \leq y \leq 3.81、及$$

$$2.13 \leq z \leq 2.19。$$

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的固体电解质材料,其满足数学式: $0 < a \leq 0.42$,这里,a表示O与Y的摩尔比。

10. 根据权利要求9所述的固体电解质材料,其满足数学式: $0 < a \leq 0.19$ 。

11. 一种电池,其具备:

正极、

负极、及

设置在所述正极及所述负极之间的电解质层,其中,

选自所述正极、所述负极及所述电解质层中的至少1个含有权利要求1~10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该固体电解质材料的电池

技术领域

[0001] 本发明涉及固体电解质材料及使用了该固体电解质材料的电池。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了一种使用硫化物固体电解质的全固体电池。专利文献2公开了一种用 $\text{Li}_{6-3z}\text{Y}_z\text{X}_6$ (满足 $0 < z < 2$ 且X为Cl或Br)表示的固体电解质材料。

[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

[0006] 专利文献2:国际公开第2018/025582号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本发明的目的在于提供一种具有高锂离子传导率的固体电解质材料。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明的固体电解质材料包含Li、Y、X、O及H,X为选自F、Cl、Br及I中的至少2种的元素。

[0011] 发明效果

[0012] 根据本发明,提供一种具有高锂离子传导率的固体电解质材料。

附图说明

[0013] 图1表示第二实施方式的电池1000的剖视图。

[0014] 图2为表示实施例1~3的固体电解质材料的X射线衍射图谱的图。

[0015] 图3表示为了评价固体电解质材料的离子传导率所使用的加压成形模300的示意图。

[0016] 图4为表示实施例1的固体电解质材料的阻抗测定结果的Cole-Cole图的曲线图。

[0017] 图5为表示实施例1及比较例1的电池的初期放电特性的曲线图。

[0018] 图6为表示实施例1~3的固体电解质材料的红外吸收光谱的曲线图。

具体实施方式

[0019] 以下一边参照附图,一边说明本发明的实施方式。

[0020] (第一实施方式)

[0021] 第一实施方式的固体电解质材料包含Li、Y、X、O及H。X为选自F、Cl、Br及I中的至少2种的元素。第一实施方式的固体电解质材料具有高锂离子传导率。

[0022] 第一实施方式的固体电解质材料可用于获得充放电特性优异的全固体电池。全固体电池既可以是一次电池,也可以是二次电池。

[0023] 第一实施方式的固体电解质材料优选不含硫。不含硫的固体电解质材料即使曝露于大气中,也不会产生硫化氢。因此,第一实施方式的固体电解质材料不含硫时,使用了该固体电解质材料的电池具有优异的安全性。需要注意专利文献1公开的硫化物固体电解质在曝露于大气中时,会产生硫化氢。

[0024] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第一实施方式的固体电解质材料也可以进一步含有选自Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Al、Sc、Ga、Bi、La、Zr、Hf、Ta及Nb中的至少1种的元素。

[0025] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第一实施方式的固体电解质材料也可以由Li、Y、X、O及H形成。

[0026] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,第一实施方式的固体电解质材料中,O与H键合在一起,与H键合的O也可以存在于该该固体电解质材料的表面区域。

[0027] 为了提高固体电解质材料的离子传导率,X也可以是Cl及Br。此时,X中,Cl的摩尔分数也可以比Br的摩尔分数高。由此,第一实施方式的固体电解质材料变得更轻。

[0028] 第一实施方式的固体电解质材料的X射线衍射图谱可以使用Cu-K α 来测定。所得X射线衍射图谱中,在13.6°以上且14.6°以下、27.8°以上且29.0°以下、32.0°以上且33.3°以下、46.3°以上且47.8°以下及57.2°以上且59.8°以下的衍射角2 θ 的范围也可以存在峰。这种固体电解质材料具有高离子传导率。

[0029] 当将Li与Y的摩尔比设定为x、将Cl与Y的摩尔比设定为y、及将Br与Y的摩尔比设定为z时,也可以满足以下3个数式:

[0030] $2.7 \leq x \leq 3.4$ 、

[0031] $3.4 \leq y \leq 4.3$ 、及

[0032] $1.9 \leq z \leq 2.5$ 。这种固体电解质材料具有高的离子传导率。

[0033] 也可以满足以下3个数式:

[0034] $3.02 \leq x \leq 3.05$ 、

[0035] $3.63 \leq y \leq 3.81$ 、及

[0036] $2.13 \leq z \leq 2.19$ 。这种固体电解质材料具有更高的离子传导率。

[0037] 当将O与Y的摩尔比设定为a时,也可以满足 $0 < a \leq 0.42$ 。这种固体电解质材料具有高的离子传导率。

[0038] 也可以满足 $0 < a \leq 0.19$ 。这种固体电解质材料具有更高的离子传导率。

[0039] 第一实施方式的固体电解质材料的形状并无限定。该形状的例子为针状、球状、或椭圆球状。第一实施方式的固体电解质材料也可以是粒子。第一实施方式的固体电解质材料也可以按照具有粒料(pellet)或板的形状的方式来形成。

[0040] 例如,第一实施方式的固体电解质材料的形状为粒子状(例如球状)时,第一实施方式的固体电解质材料也可以具有0.1 μm 以上且100 μm 以下的中值粒径。

[0041] 为了提高第一实施方式的固体电解质材料的离子传导性、且使第一实施方式的固体电解质材料及活性物质良好地分散,中值粒径也可以为0.5 μm 以上且10 μm 以下。为了使第一实施方式的固体电解质材料及活性物质进一步良好地分散,第一实施方式的固体电解质材料也可以具有小于活性物质的中值粒径。

[0042] <固体电解质材料的制造方法>

[0043] 第一实施方式的固体电解质材料可以利用下述方法制造。

[0044] 首先,将卤化物的原料粉混合。

[0045] 作为一个例子,当合成由Li、Y、Cl、Br、O及H形成的固体电解质材料时,将 YCl_3 原料粉、LiCl原料粉及LiBr原料粉混合。将所得的混合粉在调整了氧浓度及水分浓度的不活泼气氛(例如具有 -60°C 以下露点的氩气氛)中进行烧成。将所得反应物在具有较高露点的的气氛(例如具有 -30°C 的露点的氩气氛)中静置。也可以按照使合成工艺中可能发生的组成变化相互抵消的方式,以预先调整的摩尔比将原料粉混合。通过选择原料粉、气氛中的氧浓度、气氛中的水分浓度及反应时间,来决定固体电解质材料中的氧量。如此,便获得第一实施方式的固体电解质材料。

[0046] 通过选择原料粉及原料粉的混合比,获得各种卤化物。

[0047] 该卤化物的例子为 $\text{Li}_{3.1}\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Br}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{3.1}\text{Y}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.6}\text{Br}_2\text{I}_2\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{F}$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Br}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{BrCl}_5$ 、 $\text{Li}_{3.3}\text{Y}_{0.9}\text{Br}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_4\text{Cl}_2$ 、或 $\text{Li}_3\text{YBr}_{0.5}\text{Cl}_{5.5}$ 。

[0048] 这些卤化物具有高离子传导率。通过将这些卤化物曝露在具有高露点的的气氛中,便获得编入了氧及氢的固体电解质材料。如此获得的固体电解质材料也可具有高离子传导率。

[0049] (第二实施方式)

[0050] 以下说明第二实施方式。将第一实施方式中说明过的事项适当省略。

[0051] 第二实施方式的电池具备正极、电解质层及负极。电解质层设置在正极及负极之间。选自正极、电解质层及负极中的至少1个含有第一实施方式的固体电解质材料。第二实施方式的电池由于含有第一实施方式的固体电解质材料,因此具有优异的充放电特性。

[0052] 图1表示第二实施方式的电池1000的剖视图。

[0053] 电池1000具备正极201、电解质层202及负极203。正极201含有正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100。电解质层202设置在正极201及负极203之间。电解质层202含有电解质材料(例如固体电解质材料)。负极203含有负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100。

[0054] 固体电解质粒子100是作为主要成分含有第一实施方式的固体电解质材料的粒子。固体电解质粒子100也可以是由第一实施方式的固体电解质材料形成的粒子。

[0055] 正极201含有能够嵌入和脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。该材料例如是正极活性物质(例如正极活性物质粒子204)。

[0056] 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、过渡金属氟氧化物、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 $\text{LiNi}_{1-d-f}\text{Co}_d\text{Al}_f\text{O}_2$ (这里 $0 < d$ 、 $0 < f$ 且 $0 < (d+f) < 1$)或 LiCoO_2 。

[0057] 正极201中,为了使正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100良好地分散,正极活性物质粒子204也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径。通过该良好的分散,电池1000的充放电特性得以提高。为了使锂在正极活性物质粒子204内迅速地扩散,正极活性物质粒子204也可以具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。由于锂的迅速扩散,电池1000能够以高输出功率进行工作。如上所述,正极活性物质粒子204也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。

[0058] 正极201中,为了使正极活性物质粒子204及固体电解质粒子100良好地分散,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。

[0059] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率,在正极201中,正极活性物质粒子204的体积与正极活性物质粒子204的体积和固体电解质粒子100的体积的合计之比也可以为0.30以上且0.95以下。

[0060] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率,正极201也可以具有10 μm 以上且500 μm 以下的厚度。

[0061] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料也可以是第一实施方式的固体电解质材料。电解质层202也可以是固体电解质层。

[0062] 电解质层202也可以仅由第一实施方式的固体电解质材料构成。或者,电解质层202也可以仅由与第一实施方式的固体电解质材料不同的固体电解质材料构成。

[0063] 与第一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 。这里, X' 为选自F、Cl、Br及I中的至少1种的元素。

[0064] 以下将第一实施方式的固体电解质材料称作第一固体电解质材料。将与第一实施方式的固体电解质材料不同的固体电解质材料称作第二固体电解质材料。

[0065] 电解质层202不仅可以含有第一固体电解质材料,而且还可以含有第二固体电解质材料。第一固体电解质材料及第二固体电解质材料也可以均匀地分散。由第一固体电解质材料形成的层及由第二固体电解质材料形成的层也可以沿着电池1000的层叠方向层叠。

[0066] 为了抑制正极201及负极203之间的短路且提高电池的输出功率,电解质层202也可以具有1 μm 以上且100 μm 以下的厚度。

[0067] 负极203含有能够嵌入和脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。该材料例如是负极活性物质(例如负极活性物质粒子205)。

[0068] 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。金属材料既可以是单质的金属,或者也可以是合金。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、可石墨化碳、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子为硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物、或锡化合物。

[0069] 负极203中,为了使负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100良好地分散,负极活性物质粒子205也可以具有0.1 μm 以上的中值粒径。通过该良好的分散,电池的充放电特性提高。为了在负极活性物质粒子205内使锂迅速地扩散,负极活性物质粒子205也可以具有100 μm 以下的中值粒径。由于锂的迅速扩散,电池能够以高输出功率进行工作。如上所述,负极活性物质粒子205也可以具有0.1 μm 以上且100 μm 以下的中值粒径。

[0070] 负极203中,为了使负极活性物质粒子205及固体电解质粒子100良好地分散,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。

[0071] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率,负极203中,负极活性物质粒子205的体积与负极活性物质粒子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以上且0.95以下。

[0072] 为了提高电池1000的能量密度及输出功率,负极203也可以具有10 μm 以上且500 μm 以下的厚度。

[0073] 为了提高离子传导性、化学稳定性及电化学稳定性,选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1个也可以含有第二固体电解质材料。

[0074] 如上所述,第二固体电解质材料也可以是卤化物固体电解质。卤化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al},\text{Ga},\text{In})\text{X}'_6$ 、或 LiI 。这里, X' 为选自F、Cl、Br及I中的至少1种的元素。

[0075] 第二固体电解质材料也可以是硫化物固体电解质。

[0076] 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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0077] 第二固体电解质材料也可以是氧化物固体电解质。

[0078] 氧化物固体电解质的例子为

[0079] (i) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或其元素置换体之类的NASICON型固体电解质、

[0080] (ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 之类的钙钛矿型固体电解质、

[0081] (iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 或其元素置换体之类的LISICON型固体电解质、

[0082] (iv) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或其元素置换体之类的石榴石型固体电解质、或(v) Li_3PO_4 或其N置换体。

[0083] 第二固体电解质材料也可以是有机聚合物固体电解质。

[0084] 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由于可以较多地含有锂盐,因此可以更加提高离子传导率。

[0085] 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 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。也可以单独使用选自其中的1种锂盐。或者也可以使用选自其中的2种以上的锂盐的混合物。

[0086] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1个以使锂离子的授受变得容易、提高电池1000的输出特性为目的,也可以含有非水电解液、凝胶电解质、或离子液体。

[0087] 非水电解液含有非水溶剂及溶于该非水溶剂的锂盐。

[0088] 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亚乙酯、碳酸亚丙酯、或碳酸亚丁酯。

[0089] 链状碳酸酯溶剂的例子为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、或碳酸二乙酯。

[0090] 环状醚溶剂的例子为四氢呋喃、1,4-二噁烷、或1,3-二氧杂戊环。

[0091] 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。

[0092] 环状酯溶剂的例子为 γ -丁内酯。

[0093] 链状酯溶剂的例子为乙酸甲酯。

[0094] 氟溶剂的例子为氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸甲乙酯、或氟代碳酸二亚甲基酯。

[0095] 选自其中的1种非水溶剂也可以单独使用。或者也可以使用选自其中的2种以上的非水溶剂的混合物。

[0096] 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 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。选自其中的1种锂盐也可以单独使用。或

者也可以使用选自其中的2种以上的锂盐的混合物。

[0097] 锂盐的浓度例如在0.5mol/升以上且2mol/升以下的范围。

[0098] 作为凝胶电解质,可以使用含浸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。

[0099] 离子液体中包含的阳离子的例子为

[0100] (i) 四烷基铵或四烷基磷之类的脂肪族链状季盐类、

[0101] (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、或哌啶鎓类之类的脂肪族环状铵、或

[0102] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类之类的含氮杂环芳香族阳离子。

[0103] 离子液体中包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 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。离子液体也可以含有锂盐。

[0104] 选自正极201、电解质层202及负极203中的至少1个为了提高粒子彼此之间的密合性,也可以含有粘结剂。

[0105] 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、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。

[0106] 共聚物也可作为粘结剂使用。这样的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、三氟氯乙烯、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种以上材料的共聚物。也可以将选自上述材料中的2种以上的混合物作为粘结剂使用。

[0107] 选自正极201及负极203中的至少1个为了提高电子导电性,也可以含有导电助剂。

[0108] 导电助剂的例子为

[0109] (i) 天然石墨或人造石墨之类的石墨类、

[0110] (ii) 乙炔黑或科琴炭黑之类的炭黑类、

[0111] (iii) 碳纤维或金属纤维之类的导电性纤维、

[0112] (iv) 氟化碳、

[0113] (v) 铝之类的金属粉末、

[0114] (vi) 氧化锌或钛酸钾之类的导电性晶须类、

[0115] (vii) 氧化钛之类的导电性金属氧化物、或者

[0116] (viii) 聚苯胺、聚吡咯、或聚噻吩之类的导电性高分子化合物。为了低成本化,也可以使用上述(i)或(ii)的导电助剂。

[0117] 第二实施方式的电池的形狀的例子为硬币形、圆筒形、方形、片材形、纽扣形、扁平形、或层叠形。

[0118] (实施例)

[0119] 一边参照以下的实施例,一边详细地说明本发明。

[0120] 《实施例1》

[0121] [固体电解质材料的制作]

[0122] 在具有-60℃以下露点的氩气氛(以下称作“干燥氩气氛”)中,作为原料粉,按照达

到1:1:2左右的 $\text{YCl}_3:\text{LiCl}:\text{LiBr}$ 摩尔比的方式准备 YCl_3 、 LiCl 及 LiBr 。将这些粉末在乳钵中粉碎、混合。接着,在铝制坩埚中、在 500°C 下将混合物烧成1小时后,在乳钵中将其粉碎。将所得反应物在具有 -30°C 的露点的气氛中静置约3分钟。如此,便获得实施例1的固体电解质材料。

[0123] [固体电解质材料的组成分析]

[0124] 实施例1的固体电解质材料的组成分析在干燥氩气氛中实施。

[0125] 实施例1的固体电解质材料的每单位重量的Li及Y的含量使用高频电感耦合等离子体发射光谱分析法测定。实施例1的固体电解质材料的Cl及Br的含量使用离子色谱装置(Dionex制、ICS-2000)、利用离子色谱法测定。根据由这些测定结果获得的Li:Y:Cl:Br的含量,算出Li:Y:Cl:Br的摩尔比。其结果是,实施例1的固体电解质材料具有3.02:1.00:3.81:2.19的Li:Y:Cl:Br的摩尔比。

[0126] 实施例1的O的质量相对于整个固体电解质材料的质量使用氧-氮-氢分析装置(堀场制作所制、EMGA-930),利用非分散型红外线吸收法测定。结果为0.59%。以此为基础,算出Y:O的摩尔比。其结果是,实施例1的固体电解质材料具有1.00:0.16的Y:O的摩尔比。

[0127] 在组成分析中,相对于Y为0.001%以下摩尔分数的元素被看作是杂质。

[0128] 实施例1的固体电解质材料使用红外光谱装置(BRUKER制、ALPHA),利用全反射测定法进行分析。棱镜由金刚石形成。其结果是,在表示质子(H^+)与氧的键的存在的 $3100\text{cm}^{-1} \sim 3640\text{cm}^{-1}$ 区域检测到峰。本发明的表面区域是指如此测定的区域。即,第一实施方式的固体电解质材料的表面区域是从该固体电解质材料的表面朝向内部方向的 $1\mu\text{m}$ 左右。将实施例1的固体电解质材料的红外吸收光谱光谱示于图6中。

[0129] [X射线衍射]

[0130] 在具有 -45°C 以下的露点的干燥环境中,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射线衍射图谱。作为X射线源,使用Cu-K α 射线(波长 $1.5405\text{\AA}$ 及 $1.5444\text{\AA}$)。

[0131] X射线衍射测定的结果为,在 14.13° 、 28.24° 、 28.57° 、 32.84° 、 47.35° 及 59.20° 处存在峰。将实施例1的固体电解质材料的X射线衍射图谱示于图2中。

[0132] [离子传导率的评价]

[0133] 图3表示用于评价固体电解质材料的离子传导率所使用的加压成形模300的示意图。加压成形模300具备框模301、冲头下部302及冲头上部303。框模301由绝缘性聚碳酸酯形成。冲头上部303及冲头下部302均由电子传导性的不锈钢形成。

[0134] 使用图3所示的加压成形模300,利用下述方法测定实施例1的固体电解质材料的离子传导率。

[0135] 在干燥氩气氛中,将实施例1的固体电解质材料的粉末填充在加压成形模300的内部。在加压成形模300的内部,在实施例1的固体电解质材料上使用冲头下部302及冲头上部303施加400MPa的压力。

[0136] 保持施加了压力的状态不变,介由冲头上部303及冲头下部302、使用恒电位仪(Princeton Applied Research公司、Versa STAT4),利用电化学阻抗测定法,在室温下测定实施例1的固体电解质材料的阻抗。冲头上部303连接于工作电极及电位测定用端子。冲头下部302连接于对电极及参比电极。

[0137] 图4为表示阻抗测定结果的Cole-Cole图的曲线图。

[0138] 图4中,将复阻抗的相位绝对值最小的测定点的阻抗的实数值看作是实施例1的固体电解质材料对于离子传导的电阻值。对于该实数值而言,参照图4所示的箭头 R_{SE} 。使用该电阻值,基于以下的数学式(2)算出离子传导率。

$$[0139] \quad \sigma = (R_{SE} \times S/t)^{-1} \quad (2)$$

[0140] 这里, σ 为离子传导率。 S 为固体电解质材料与冲头上部303的接触面积(图3中等同于框模301的中空部的截面积)。 R_{SE} 为阻抗测定中固体电解质材料的电阻值。 t 为施加有压力的固体电解质材料的厚度(图3中,由固体电解质材料的粉末101形成的层的厚度)。

[0141] 25℃下测定的实施例1的固体电解质材料的离子传导率为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

[0142] [电池的制作]

[0143] 在干燥氩气氛中,按照达到70:30的体积比率的方式,准备实施例1的固体电解质材料及作为活性物质的 LiCoO_2 。将这些材料在玛瑙乳钵中混合,从而获得合剂。

[0144] 在具有9.5mm内径的绝缘性筒中,依次层叠实施例1的固体电解质材料(156mg)、上述合剂(10.0mg)及铝粉末(14.7mg)。对层叠体施加300MPa的压力,从而形成第一电极及固体电解质层。固体电解质层具有700 μm 的厚度。

[0145] 接着,在固体电解质层上层叠金属In箔。固体电解质层夹在金属In箔与第一电极之间。金属In箔具有200 μm 的厚度。接着,对金属In箔施加80MPa的压力,从而形成第二电极。

[0146] 将由不锈钢形成的集电体安装在第一电极及第二电极上,接着,在该集电体上安装集电引线。最后使用绝缘性箍,将绝缘性的筒的内部与外界空气气氛相阻隔,将筒的内部密封。如此,便获得实施例1的电池。

[0147] [充放电试验]

[0148] 将所得的实施例1的电池配置在25℃的恒温槽中。

[0149] 相对于电池的理论容量,以成为0.05C速率(20小时率)的电流值对实施例1的电池进行充电,直至达到3.7V的电压。

[0150] 接着,同样以成为0.05C速率的电流值对实施例1的电池进行放电,直至达到1.9V的电压。

[0151] 充放电试验的结果为,实施例1的电池具有70 μAh 的初期放电容量。

[0152] 《实施例2及3》

[0153] [固体电解质材料的制作]

[0154] 使反应物在具有-30℃的露点的气氛中静置的时间并非为约3分钟、而是为1小时,除此之外,与实施例1同样地获得实施例2的固体电解质材料。

[0155] 使反应物在具有-30℃的露点的气氛中静置的时间并非为约3分钟、而是为2小时,除此之外,与实施例1同样地获得实施例3的固体电解质材料。

[0156] [固体电解质材料的组成分析]

[0157] 与实施例1同样地实施实施例2及3的固体电解质材料的组成分析。实施例2及3的O的质量相对于整个固体电解质材料的质量分别为0.69%及1.59%。将元素比示于表1中。

[0158] 利用红外光谱装置测定的结果为,实施例2及3的固体电解质材料具有质子及氧的键。将实施例2及3的固体电解质材料的红外光谱示于图6中。

[0159] [X射线衍射]

[0160] 与实施例1同样地测定实施例2及3的固体电解质材料的X射线衍射图谱。

[0161] 实施例2的固体电解质材料的X射线衍射图谱中,在 14.15° 、 28.26° 、 28.59° 、 32.85° 、 47.38° 及 59.22° 处存在峰。

[0162] 实施例3的固体电解质材料的X射线衍射图谱中,在 14.13° 、 28.24° 、 28.58° 、 32.83° 、 47.35° 及 59.20° 处存在峰。

[0163] 因此,实施例2及3的固体电解质材料在与实施例1几乎相同的衍射角处具有峰。将X射线衍射图谱示于图2中。

[0164] [离子传导率的评价]

[0165] 与实施例1同样地测定实施例2及3的固体电解质材料的离子传导率。将测定的离子传导率示于表1中。

[0166] [电池的制作]

[0167] 使用实施例2及3的固体电解质材料,与实施例1同样地获得实施例2及3的电池。

[0168] [充放电试验]

[0169] 使用实施例2及3的电池,与实施例1同样地实施充放电试验。

[0170] 实施例2及3的电池可以与实施例1的电池同样良好地进行充电及放电。

[0171] 《比较例1》

[0172] 在干燥氩气氛中,作为原料粉,按照达到2:1的 $\text{LiCl}:\text{FeCl}_2$ 摩尔比的方式准备 LiCl 及 FeCl_2 。使用行星式球磨机对这些粉末在25小时、600rpm下以发生机械化学反应的方式来实施研磨处理。如此,便获得比较例1的固体电解质材料。比较例1的固体电解质材料具有用 Li_2FeCl_4 表示的组成。

[0173] 与实施例1同样地测定比较例1的固体电解质材料的离子传导率。其结果是,在 22°C 下测定的离子传导率为 $9 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。

[0174] 与实施例1同样地获得比较例1的电池。使用该电池实施充放电试验。比较例1的电池具有 $1\mu\text{Ah}$ 以下的初期放电容量。即,比较例1的电池未被充电、也未被放电。

[0175] 表1

	元素比					离子传导率 (S/cm)
	Li	Y	Cl	Br	O	
[0176] 实施例1	3.02	1.00	3.81	2.19	0.16	1.3×10^{-3}
实施例2	3.04	1.00	3.73	2.15	0.19	1.0×10^{-3}
实施例3	3.05	1.00	3.63	2.13	0.42	3.8×10^{-4}
比较例1	Li_2FeCl_4					9×10^{-6}

[0177] 《考察》

[0178] 由表1表明,实施例1~3的固体电解质材料在室温附近具有 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上的高离子传导性。

[0179] 对于表示O与Y的摩尔比的a而言,当满足 $0 < a \leq 0.42$ 时,固体电解质材料具有高离子传导性。将实施例1及2与实施例3相比较,表明当满足 $0 < a \leq 0.19$ 时,固体电解质材料具有更高的 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 的离子传导率。

[0180] 由图2表明,实施例1~3的固体电解质材料在X射线衍射图谱中,在彼此相同的衍

射角处具有峰。

[0181] 由图6确认,实施例1~3的固体电解质材料具有与质子键合的氧。可以认为该氧作为羟基或水合水存在。在固体电解质材料的制造过程中,当将固体电解质材料曝露于具有较高露点的气氛中时,气氛中的水分被编入固体电解质材料中。可以预测与之相伴随,固体电解质材料的表面附近的卤素元素被羟基取代。

[0182] 在固体电解质材料的组成分析中,反复测定同一样品时,也会产生测定误差。测定误差最大可为20%左右。

[0183] 实施例1~3的电池可在室温下进行充电及放电。另一方面,比较例1的电池不能进行充电和放电。

[0184] 实施例1~3的固体电解质材料由于不含硫,因此不产生硫化氢。

[0185] 如上所述,本发明的固体电解质材料适于提供具有高锂离子传导率、能够良好地充电及放电的电池。

[0186] 产业上的可利用性

[0187] 本发明的电池例如应用于全固体锂离子二次电池中。

[0188] 符号说明:

[0189]	100 固体电解质粒子	101 固体电解质材料的粉末
[0190]	201 正极	202 电解质层
[0191]	203 负极	204 正极活性物质粒子
[0192]	205 负极活性物质粒子	300 加压成形模
[0193]	301 框模	302 冲头下部
[0194]	303 冲头上部	1000 电池

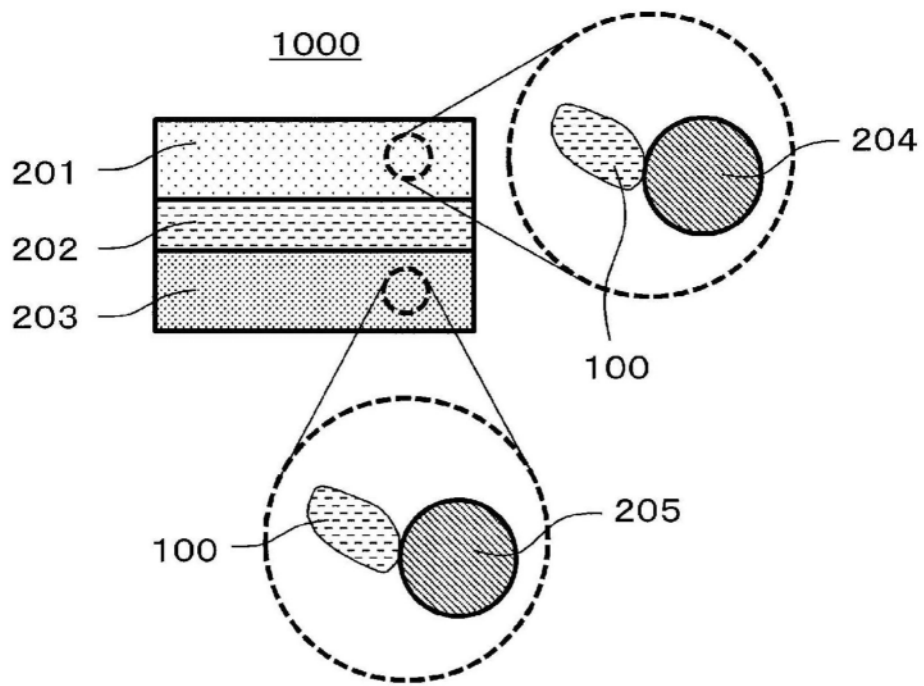


图1

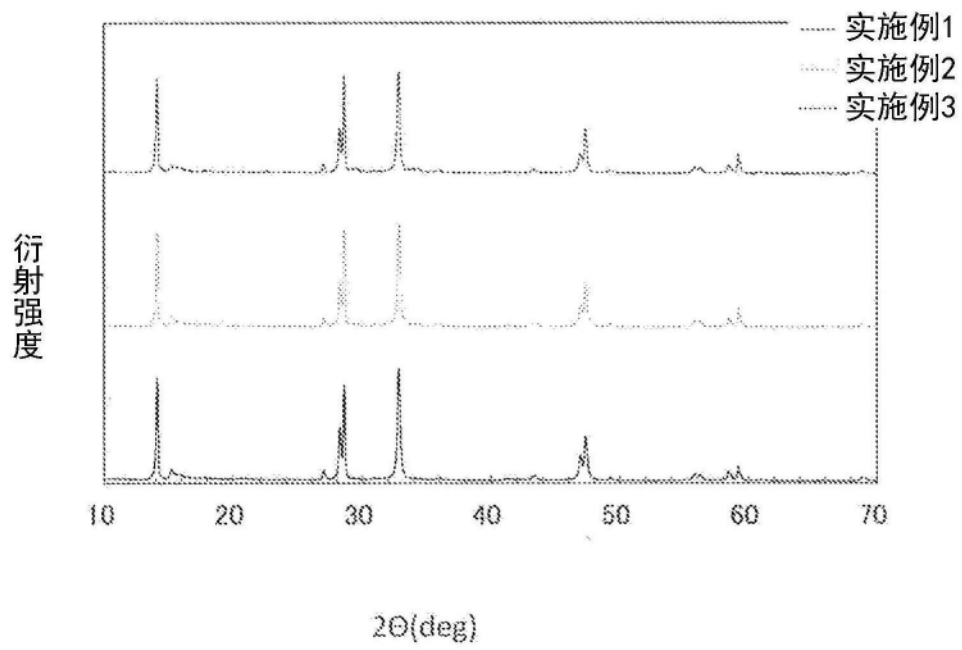


图2

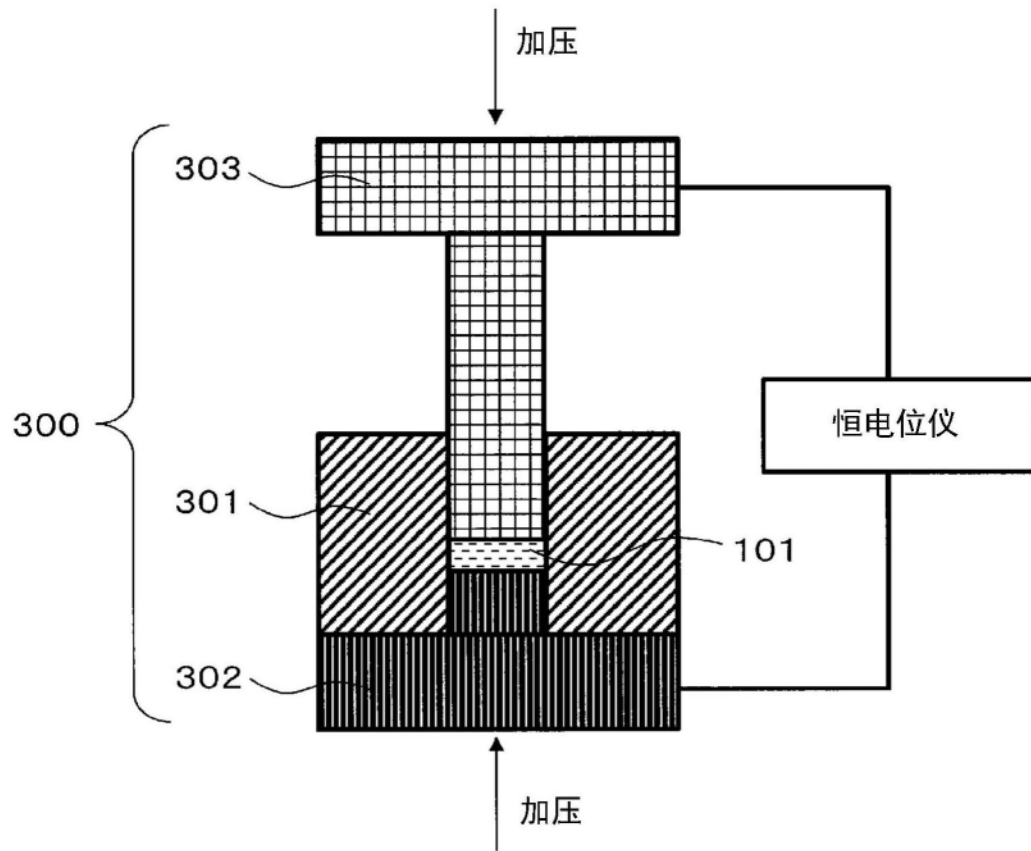


图3

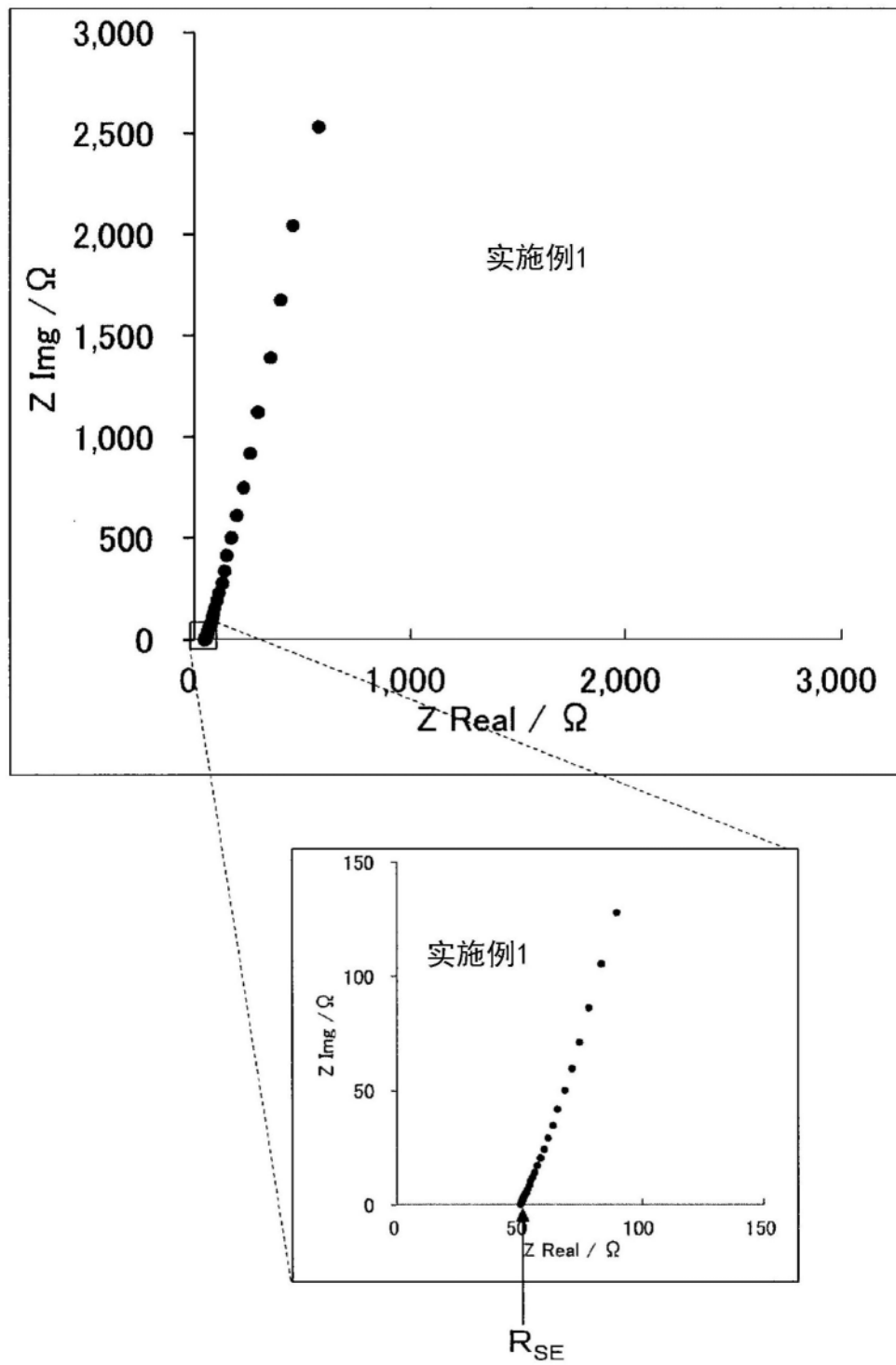


图4

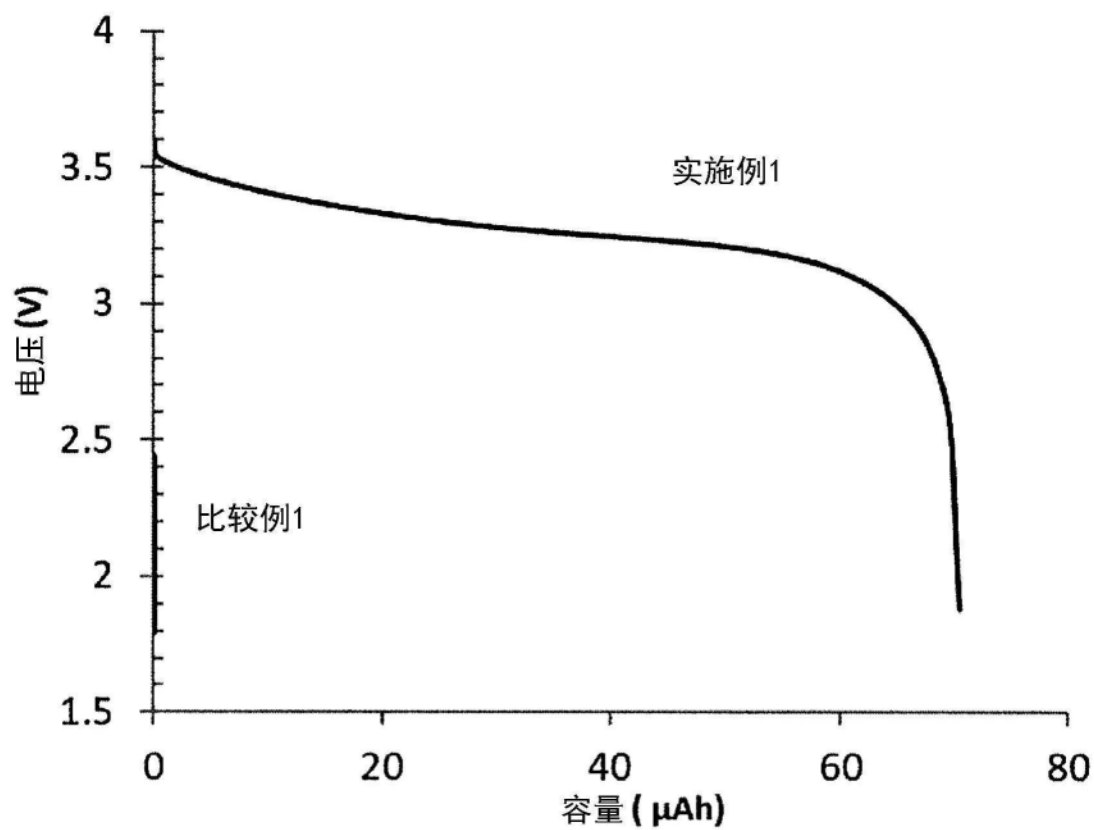


图5

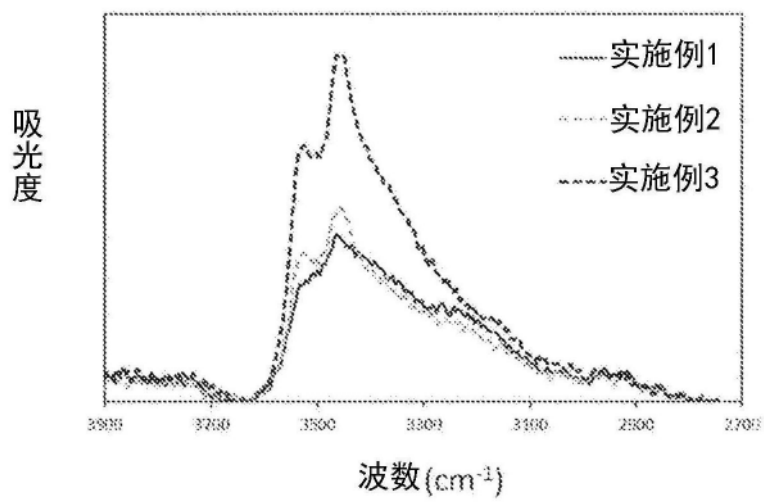


图6