(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117916907 A
(43)申请公布日 2024.04.19

(21)申请号 202280060573.6
(22)申请日 2022.07.12
(30)优先权数据
2021-148671 2021.09.13 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/027350 2022.07.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/037757 JA 2023.03.16
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 杉本裕太 桥本和弥
(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 4/13(2006.01)
C01B 25/14(2006.01)
C01G 23/00(2006.01)
C01G 53/00(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)

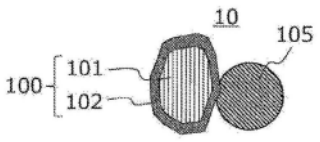
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

正极材料、正极和电池

(57)摘要

正极材料(10)具备正极活性物质(101)、被覆层(102)和第2固体电解质(105),被覆层(102)包含第1固体电解质,并被覆正极活性物质(101)的至少一部分表面。第1固体电解质包含Li、Ti、M和X,M是选自除Li和Ti以外的金属元素以及半金属元素中的至少一种,X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种。第2固体电解质(105)经由被覆层(102)与正极活性物质(101)相接。被覆层(102)对正极活性物质(101)的表面的被覆率为65%以上。



CN 117916907 A

1.一种正极材料,具备正极活性物质、被覆层和第2固体电解质,

所述被覆层包含第1固体电解质,并被覆所述正极活性物质的至少一部分表面,

所述第1固体电解质包含Li、Ti、M和X,

M是选自除Li和Ti以外的金属元素以及半金属元素中的至少一种,

X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种,

所述第2固体电解质经由所述被覆层与所述正极活性物质相接,

所述被覆层对所述正极活性物质的所述表面的被覆率为65%以上。

2.根据权利要求1所述的正极材料,

所述被覆率为69%以上。

3.根据权利要求1或2所述的正极材料,

所述第2固体电解质包含Li和S。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的正极材料,

M包含选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一种。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的正极材料,

M包含铝。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的正极材料,

所述第1固体电解质由下述组成式(1)表示,

$Li_{\alpha}Ti_{\beta}M_{\gamma}X_{\delta}$ ・・・式(1)

其中,α、β、γ和δ各自独立地为大于0的值。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的正极材料,

所述被覆层包含第1被覆层和第2被覆层,所述第1被覆层包含所述第1固体电解质,所述第2被覆层包含基底材料,

所述第1被覆层位于所述第2被覆层的外侧。

8.根据权利要求7所述的正极材料,

所述基底材料包含具有锂离子传导性的氧化物固体电解质。

9.根据权利要求7或8所述的正极材料,

所述基底材料包含铌酸锂。

10.一种正极,具备权利要求1~9中任一项所述的正极材料。

11.一种电池,具备权利要求10所述的正极。

正极材料、正极和电池

技术领域

[0001] 本公开涉及正极材料、正极和电池。

背景技术

[0002] 专利文献1记载了通过用氧化物固体电解质被覆正极活性物质,再用硫化物固体电解质进行被覆来制造复合活性物质的方法。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献1:日本特开2016-18735号公报

发明内容

[0005] 现有技术中期望提高电池的循环特性。

[0006] 本公开提供一种正极材料,其具备正极活性物质、被覆层和第2固体电解质,

[0007] 所述被覆层包含第1固体电解质,并被覆所述正极活性物质的至少一部分表面,

[0008] 所述第1固体电解质包含Li、Ti、M和X,

[0009] M是选自除Li和Ti以外的金属元素以及半金属元素中的至少一种,X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种,

[0010] 所述第2固体电解质经由所述被覆层与所述正极活性物质相接,

[0011] 所述被覆层对所述正极活性物质的所述表面的被覆率为65%以上。

[0012] 根据本公开,能够提高电池的循环特性。

附图说明

[0013] 图1是表示实施方式1涉及的正极材料的大致结构的剖视图。

[0014] 图2是表示变形例涉及的正极材料的大致结构的剖视图。

[0015] 图3是表示实施方式2涉及的电池的大致结构的剖视图。

[0016] 图4是实施例1的被覆活性物质的XPS光谱。

具体实施方式

[0017] (成为本公开的基础的见解)

[0018] 将使用了固体电解质的电池重复充放电时,有时会由正极活性物质产生氧。产生的氧使固体电解质氧化,使电池的内部电阻增加。内部电阻的增加会引起输出电压的降低、电池的发热、放电容量的降低等各种问题。与充放电相伴的电池容量的降低会影响电池的循环特性。因此,希望有适合于进一步提高使用了固体电解质的电池的循环特性的技术。

[0019] (本公开涉及的一个技术方案的概要)

[0020] 本公开的第1实施方式涉及的正极材料,具备正极活性物质、被覆层和第2固体电解质,

[0021] 所述被覆层包含第1固体电解质,并被覆所述正极活性物质的至少一部分表面,

[0022] 所述第1固体电解质包含Li、Ti、M和X，

[0023] M是选自除Li和Ti以外的金属元素以及半金属元素中的至少一种，X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种，

[0024] 所述第2固体电解质经由所述被覆层与所述正极活性物质相接，

[0025] 所述被覆层对所述正极活性物质的所述表面的被覆率为65％以上。

[0026] 根据第1技术方案的正极材料，能够提高电池的循环特性。

[0027] 本公开的第2技术方案，例如在第1技术方案涉及的正极材料中，所述被覆率可以为69％以上。根据这样的技术构成，能够进一步提高电池的循环特性。

[0028] 本公开的第3技术方案，例如在第1或第2技术方案涉及的正极材料中，所述第2固体电解质可以包含Li和S。硫化物固体电解质具有高的离子传导率，能够提高电池的充放电效率。另一方面，硫化物固体电解质的耐氧化性差。在电池中包含硫化物固体电解质作为第2固体电解质的情况下，通过应用本公开的技术，能够得到提高电池安全性的高效果。

[0029] 本公开的第4技术方案，例如在第1～第3技术方案中任一方案涉及的正极材料中，M可以包含选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一种。在M包含选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一种元素的情况下，卤化物固体电解质显示高的离子传导率。

[0030] 本公开的第5技术方案，例如在第1～第4技术方案中任一方案涉及的正极材料中，M可以包含Al。在M包含Al的情况下，卤化物固体电解质显示高的离子传导率。

[0031] 本公开的第6技术方案，例如在第1～第5技术方案中任一方案涉及的正极材料中，所述第1固体电解质可以由下述的组成式(1)表示，α、β、γ和δ各自独立地为大于0的值。在电池中使用了由组成式(1)表示的卤化物固体电解质的情况下，能够提高电池的输出特性。

[0032] $Li_{\alpha}Ti_{\beta}M_{\gamma}X_{\delta}$ ・・・式(1)

[0033] 本公开的第7技术方案，例如在第1～第6技术方案中任一方案涉及的正极材料中，所述被覆层可以包含第1被覆层和第2被覆层，所述第1被覆层包含所述第1固体电解质，所述第2被覆层包含基底材料，所述第1被覆层可以位于所述第2被覆层的外侧。根据这样的技术构成，能够提高电池的充放电效率。

[0034] 本公开的第8技术方案，例如在第7技术方案涉及的正极材料中，所述基底材料可以包含具有锂离子传导性的氧化物固体电解质。通过使用氧化物固体电解质作为基底材料，能够进一步提高电池的充放电效率。

[0035] 本公开的第9技术方案，例如在第7或第8技术方案涉及的正极材料中，所述基底材料可以包含铌酸锂。根据这样的技术构成，能够提高电池的充放电效率。

[0036] 本公开的第10技术方案涉及的正极，具备第1～第9技术方案中任一方案涉及的正极材料。根据这样的技术构成，能够提高电池的循环特性。

[0037] 本公开的第11技术方案涉及的电池，具备第10技术方案的正极。根据本公开，能够提高电池的循环特性。

[0038] 以下，参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开不限定于以下的实施方式。

[0039] (实施方式1)

[0040] 图1是表示实施方式1涉及的正极材料的大致结构的剖视图。正极材料10具有正极活性物质101、包含第1固体电解质的被覆层102、以及第2固体电解质105。被覆层102被覆正极活性物质101的至少一部分表面。被覆层102可以仅被覆正极活性物质101的一部分表面，

也可以均匀地被覆正极活性物质101的表面(被覆整个表面)。正极活性物质101和被覆层102构成被覆活性物质100。第2固体电解质105经由(隔着)被覆层102与正极活性物质101相接。

[0041] 在被覆层102中,第1固体电解质包含Li、Ti、M和X。M是选自除Li和Ti以外的金属元素以及半金属元素中的至少一种。X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种。被覆层102对正极活性物质101的表面的被覆率为65%以上。

[0042] “半金属元素”包括B、Si、Ge、As、Sb和Te。

[0043] “金属元素”包括除了氢以外的周期表1族～12族所含的全部元素、以及除了B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S和Se以外的13族～16族所含的全部元素。即、金属元素是在与卤素元素形成无机化合物时可成为阳离子的元素群。

[0044] 第1固体电解质可以是包含卤素的固体电解质,即所谓的卤化物固体电解质。卤化物固体电解质的抗氧化性优异。因此,通过由第1固体电解质被覆正极活性物质101,能够抑制第2固体电解质105的氧化。由此,能够抑制使用了正极材料10的电池的内部电阻的上升,进而提高使用了正极材料10的电池的循环特性。

[0045] 被覆层102对正极活性物质101的表面的被覆率可以为69%以上。

[0046] 被覆层102对正极活性物质101的表面的被覆率也可以为91%以上。

[0047] 不特别限定被覆层102对正极活性物质101的表面的被覆率的上限。被覆层102对正极活性物质101的表面的被覆率的上限例如可以为100%。

[0048] 在本公开中,“被覆层102对正极活性物质101的表面的被覆率”例如可以采用X射线光电子能谱法(XPS)来确定。具体而言,通过XPS测定被覆活性物质100的表面,得到XPS光谱。详细地说,进行被覆活性物质100的粉末试样的XPS测定。根据XPS光谱,对被覆活性物质100中所含的除Li以外的阳离子元素进行定量。具体而言,用Gauss-Lorentz函数规定XPS光谱中出现的各峰,进行拟合,由拟合曲线求出各峰的积分强度(=峰面积)。在峰为非对称的情况下,可以将非对称性考虑在内来进行计算。将被覆层102中所含的除Li以外的阳离子元素量(atom%)定义为W_1。将正极活性物质101中所含的除Li以外的阳离子元素量(atom%)定义为W_p。此时,被覆层102的被覆率R_c可以通过下述公式(1)计算。再者,阳离子元素量W_1是将被覆层102所含的第1固体电解质所含的阳离子的合计量相对于检测出的全部阳离子的合计量的比率以atom%表示的值。阳离子元素量W_p是将正极活性物质101所含的阳离子的合计量相对于检测出的全部阳离子的合计量的比率以atom%表示的值。

[0049] $R_c=W_1/(W_1+W_p)\times 100$ ・・・式(1)

[0050] 可以将在任意多个位置(例如5个点)测定出的被覆率的平均值视为被覆层102的被覆率。

[0051] 在正极材料10中,第2固体电解质105与被覆活性物质100可以相互接触。此时第1固体电解质与第2固体电解质105相互接触。正极材料10可以包含多个第2固体电解质105的粒子和多个被覆活性物质100的粒子。

[0052] 在正极材料10中,正极活性物质101的体积与固体电解质的体积的比率“v1:100-v1”可以满足30≤v1≤95。在满足30≤v1的情况下,能够充分确保电池的能量密度。在满足v1≤95的情况下,电池能够以高输出工作。“固体电解质的体积”是第1固体电解质和第2固体电解质105的合计体积。

[0053] ＜正极活性物质＞

[0054] 正极活性物质101包含具有吸藏和释放金属离子(例如锂离子)的特性的材料。作为正极活性物质101,可以使用含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、过渡金属氧硫化物、过渡金属氧氮化物等。特别是在使用含锂的过渡金属氧化物作为正极活性物质101的情况下,能够降低电池的制造成本,能够提高平均放电电压。作为含锂的过渡金属氧化物,可以举出$Li(NiCoAl)O_2$、$Li(NiCoMn)O_2$、$LiCoO_2$等。

[0055] 正极活性物质101例如具有粒子的形状。对于正极活性物质101的粒子的形状没有特别限定。正极活性物质101的粒子的形状可以是球状、椭圆球状、鳞片状或纤维状。

[0056] 被覆活性物质100的中值粒径可以为0.1μm以上且100μm以下。在被覆活性物质100的中值粒径为0.1μm以上的情况下,在正极材料10中,被覆活性物质100和第2固体电解质105能够形成良好的分散状态。其结果,电池的充放电特性提高。在被覆活性物质100的中值粒径为100μm以下的情况下,能够充分确保被覆活性物质100内部的锂的扩散速度。因此,电池能够以高输出工作。

[0057] 被覆活性物质100的中值粒径可以大于第2固体电解质105的中值粒径。由此,被覆活性物质100和第2固体电解质105能够形成良好的分散状态。

[0058] 在本说明书中,“中值粒径”是指体积基准的粒度分布中的累积体积等于50%时的粒径。体积基准的粒度分布例如通过激光衍射式测定装置或图像解析装置来测定。

[0059] ＜被覆层＞

[0060] 被覆层102包含第1固体电解质。第1固体电解质具有离子传导性。离子传导性典型地为锂离子传导性。在正极活性物质101的表面上设有被覆层102。被覆层102可以包含第1固体电解质作为主要成分,也可以仅包含第1固体电解质。“主要成分”是指以质量比计包含最多的成分。“仅包含第1固体电解质”是指除了不可避免的杂质以外,不特意添加除了第1固体电解质以外的材料。例如,不可避免的杂质包括第1固体电解质的原料、在制作第1固体电解质时产生的副产物等。不可避免的杂质的质量相对于被覆层102的整体质量的比率可以为5%以下,可以为3%以下,可以为1%以下,也可以为0.5%以下。

[0061] 第1固体电解质是包含Li、Ti、M和X的材料。M和X如上所述。这样的材料具有优异的离子传导性和抗氧化性。因此,具有包含第1固体电解质的被覆层102的被覆活性物质100,使电池的充放电效率和电池的热稳定性提高。

[0062] M可以包含选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一种。根据这样的技术构成,卤化物固体电解质显示出高的离子传导率。

[0063] M可以包含Al(＝铝)。即、卤化物固体电解质可以包含Al作为金属元素。在M包含Al的情况下,卤化物固体电解质显示出高的离子传导率。

[0064] 为了进一步提高卤化物固体电解质的离子传导率,M可以是Al。

[0065] 作为第1固体电解质的卤化物固体电解质例如由下述的组成式(1)表示。在组成式(1)中,α、β、γ和δ各自独立地为大于0的值。

[0066] $Li_\alpha Ti_\beta M_\gamma X_\delta$ ・・・式(1)

[0067] 由组成式(1)表示的卤化物固体电解质与仅由Li和卤素元素构成的LiI等卤化物固体电解质相比,具有高的离子传导率。因此,在电池中使用了由组成式(1)表示的卤化物

固体电解质的情况下,能够提高电池的充放电特性。

[0068] 卤化物固体电解质可以实质上由Li、Ti、Al和X构成。在此,“卤化物固体电解质实质上由Li、Ti、Al和X构成”是指,Li、Ti、Al和X的合计物质量相对于构成卤化物固体电解质的全部元素的合计物质量的摩尔比(即摩尔分率)为90%以上。作为一个例子,该摩尔比(即摩尔分率)可以为95%以上。卤化物固体电解质可以仅由Li、Ti、Al和X构成。

[0069] 为了进一步提高第1固体电解质的离子传导率,在卤化物固体电解质中,Li的物质量相对于Ti和Al的合计物质量之比可以为1.12以上且5.07以下。

[0070] 作为第1固体电解质的卤化物固体电解质可以由下述组成式(2)表示。

[0071] $Li_{6-(4-x)b}(Ti_{1-x}Al_x)_bF_6$ • • • 式(2)

[0072] 在组成式(2)中,满足0＜x＜1和0＜b≤1.5。具有这样的组成的卤化物固体电解质具有高的离子传导率。

[0073] 为了进一步提高卤化物固体电解质的离子传导率,在组成式(2)中,可以满足0.1≤x≤0.9。

[0074] 在组成式(2)中,可以满足0.1≤x≤0.7。

[0075] 组成式(2)中的x的范围的上限值和下限值可以由选自0.1、0.3、0.4、0.5、0.6、0.67、0.7、0.8和0.9的数值中的任意组合来规定。

[0076] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导率,在组成式(2)中,可以满足0.8≤b≤1.2。

[0077] 组成式(2)中的b的范围的上限值和下限值可以由选自0.8、0.9、0.94、1.0、1.06、1.1和1.2的数值中的任意组合来规定。

[0078] 卤化物固体电解质可以为结晶质,或者也可以为非晶质。

[0079] 被覆层102的厚度例如为1nm以上且500nm以下。如果适当调整被覆层102的厚度,则能够充分抑制正极活性物质101与第2固体电解质105的接触。关于被覆层102的厚度,可以通过采用离子研磨等方法将被覆活性物质100薄片化,并使用透射型电子显微镜观察被覆活性物质100的截面来确定。可以将在任意多个位置(例如5个点)测定的厚度的平均值视为被覆层102的厚度。

[0080] 卤化物固体电解质可以是不含硫的固体电解质。该情况下,能够避免从固体电解质中产生硫化氢气体等含硫气体。不含硫的固体电解质是指由不含硫元素的组成式表示的固体电解质。因此,含有极微量的硫的固体电解质、例如硫的含有比率为0.1质量%以下的固体电解质,属于不含硫的固体电解质。在卤化物固体电解质中,作为除了卤素元素以外的阴离子,还可以含有氧。

[0081] 对于卤化物固体电解质的形状没有特别限定。卤化物固体电解质的形状例如可以是针状、球状或椭圆球状等。例如,卤化物固体电解质的形状可以是粒子状。

[0082] 在卤化物固体电解质的形状例如为粒子状(例如球状)的情况下,该卤化物固体电解质可以具有0.01μm以上且100μm以下的中值粒径。

[0083] ＜卤化物固体电解质的制造方法＞

[0084] 卤化物固体电解质可以通过下述方法制造。在此,对由组成式(1)表示的卤化物固体电解质的制造方法进行例示。

[0085] 根据目标组成,准备卤化物的原料粉末。卤化物可以是由包含卤素元素的3种元素

构成的化合物。例如,在制作$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$的情况下,作为原料粉末,将LiF、$TiF_4$和$AlF_3$以2.7:0.3:0.7左右的摩尔比准备。此时,通过适当选择原料粉末的种类,可以决定组成式(1)中的“M”和“X”的元素种类。通过调整原料粉末的种类、原料粉末的配合比以及合成工艺,可以调整组成式(1)中的“α”、“β”、“γ”和“δ”的值。原料粉末可以以预先调整的摩尔比混合,以抵消合成过程中可能发生的组成变化。

[0086] 将原料粉末混合及粉碎后,采用机械化学研磨的方法使原料粉末彼此反应,得到反应物。反应物可以在真空中或惰性气氛中烧成。或者,也可以将原料粉末混合及粉碎后,在真空中或惰性气氛中烧成,得到反应物。烧成例如在100℃以上且400℃以下、1小时以上的条件下进行。为了抑制在烧成中可能产生的组成变化,原料粉末可以在石英管这样的密闭容器内烧成。经过这些工序,得到卤化物固体电解质。

[0087] 卤化物固体电解质的结晶相的结构(即晶体结构)可以通过原料粉末之间的反应方法和反应条件来调整和决定。

[0088] <第2固体电解质>

[0089] 第2固体电解质105可以包含选自卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质和络合氢化物固体电解质中的至少一种。

[0090] 作为卤化物固体电解质,可以举出前面作为第1固体电解质说明的材料。即、第2固体电解质105的组成可以与第1固体电解质的组成相同,也可以不同。

[0091] 氧化物固体电解质是含有氧的固体电解质。氧化物固体电解质中,作为氧以外的阴离子,还可以含有除了硫和卤素元素以外的阴离子。

[0092] 作为氧化物固体电解质,例如可以使用以$LiTi_2(PO_4)_3$及其元素置换体为代表的NASICON型固体电解质、$(LaLi)TiO_3$系的钙钛矿型固体电解质、以$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$及其元素置换体为代表的LISICON型固体电解质、以$Li_7La_3Zr_2O_{12}$及其元素置换体为代表的石榴石型固体电解质、Li_3PO_4及其N置换体、在含有$LiBO_2$、Li_3BO_3等Li-B-O化合物的基础材料中添加了Li_2SO_4、Li_2CO_3等材料的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0093] 作为高分子固体电解质,例如可以使用高分子化合物和锂盐的化合物。高分子化合物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可以含有较多的锂盐。因此,能够进一步提高离子传导率。作为锂盐,可以举出$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$等。可以单独使用选自这些中的1种锂盐,也可以使用选自这些中的2种以上锂盐的混合物。

[0094] 作为络合氢化物固体电解质,例如可使用$LiBH_4$-LiI、$LiBH_4$-P_2S_5等。

[0095] 第2固体电解质105可以包含Li和S。换言之,第2固体电解质105可以包含硫化物固体电解质。硫化物固体电解质具有高的离子传导率,能够提高电池的充放电效率。另一方面,硫化物固体电解质的耐氧化性差。当在电池中包含硫化物固体电解质作为第2固体电解质105时,通过应用本公开的技术,能够得到提高电池的安全性的高效果。

[0096] 作为硫化物固体电解质,例如可以使用Li_2S-P_2S_5、Li_2S-SiS_2、Li_2S-B_2S_3、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$等。可以向其中添加LiX、$Li_2O$、$MO_q$、$Li_pMO_q$等。在此,“LiX”中的X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种。“MO_q”和“Li_pMO_q”中的元素M是选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe和Zn中的至少一种。“MO_q”和“Li_pMO_q”中的p和q各自独立地为自然数。

[0097] 第2固体电解质105可以包含作为固体电解质列举的材料中的2种以上。第2固体电

解质105例如可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0098] 第2固体电解质105可以具有比第1固体电解质的锂离子传导率高的锂离子传导率。

[0099] 第2固体电解质105可以含有在合成固体电解质时使用的起始原料、副产物、分解产物等不可避免的杂质。这也适用于第1固体电解质。

[0100] ＜其他材料＞

[0101] 为了提高粒子之间的密合性,正极材料10可以含有粘结剂。粘结剂用于提高构成正极的材料的粘结性。作为粘结剂,可以举出聚偏氟乙烯、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、聚碳酸酯、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚苯硫醚、六氟聚丙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、乙基纤维素等。另外,也可以使用选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、氯三氟乙烯、乙烯、丙烯、丁二烯、苯乙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸酯、丙烯酸和己二烯中的2种以上单体的共聚物。可以单独使用选自它们中的1种,也可以将2种以上组合使用。

[0102] 基于粘结性优异的理由,粘结剂可以是弹性体。弹性体是具有橡胶弹性的聚合物。用作粘结剂的弹性体可以是热塑性弹性体,也可以是热固性弹性体。粘结剂可以含有热塑性弹性体。作为热塑性弹性体,可以举出苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEPS)、苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEEPS)、丁烯橡胶(BR)、异戊二烯橡胶(IR)、氯丁橡胶(CR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、苯乙烯-丁烯橡胶(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、氢化异戊二烯橡胶(HIR)、氢化丁基橡胶(HIIR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)、氢化苯乙烯-丁烯橡胶(HSBR)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)等。可以单独使用选自它们中的1种,也可以将2种以上组合使用。

[0103] 为了提高电子传导率,被覆层102可以含有导电助剂。作为导电助剂,例如可以使用天然石墨或人造石墨的石墨类、乙炔黑、科琴黑等炭黑类、碳纤维或金属纤维等导电性纤维类、氟化碳、铝等金属粉末类、氧化锌或钛酸钾等导电性晶须类、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。在使用碳导电助剂的情况下,能够实现低成本化。

[0104] 为了提高电子传导率,正极材料10可以含有上述导电助剂。

[0105] ＜被覆活性物质的制造方法＞

[0106] 被覆活性物质100可采用下述方法制造。

[0107] 将正极活性物质101的粉末和第1固体电解质的粉末以适当的比率混合而得到混合物。对混合物进行研磨处理,向混合物赋予机械能。研磨处理可以使用球磨机等混合装置。为了抑制材料的氧化,可以在干燥气氛且惰性气氛中进行研磨处理。

[0108] 被覆活性物质100可以通过干式粒子复合化法制造。基于干式粒子复合化法的处理包括对正极活性物质101和第1固体电解质赋予选自冲击、压缩和剪切中的至少一种机械能。正极活性物质101与第1固体电解质以适当的比率混合。

[0109] 对于在被覆活性物质100的制造中使用的装置没有特别限定,可以是能够对正极活性物质101与第1固体电解质的混合物赋予冲击、压缩和剪切的机械能的装置。作为能够

赋予机械能的装置,可举出球磨机、“机械融合机MECHANO FUSION”(细川密克朗公司制)、“干法粒子复合化设备NOBILTA”(细川密克朗公司制)等压缩剪切式加工装置(粒子复合化装置)。

[0110] “机械融合机MECHANO FUSION”是采用对多个不同的原料粉末施加强的机械能的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。在机械融合机MECHANO FUSION中,对投入到旋转的容器与压头之间的原料粉末赋予压缩、剪切和摩擦的机械能。由此,引起粒子的复合化。

[0111] “干法粒子复合化设备NOBILTA”是为了以纳米粒子为原料进行复合化而采用了使粒子复合化技术发展得到的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。“干法粒子复合化设备NOBILTA”通过对多种原料粉末赋予冲击、压缩和剪切的机械能,制造复合粒子。

[0112] “干法粒子复合化设备NOBILTA”,在水平圆筒状的混合容器内,使以与混合容器的内壁之间具有预定间隙的方式配置的转子高速旋转,多次反复进行使原料粉末强制性地通过间隙的处理。由此,使冲击、压缩和剪切的力作用于混合物,能够制作正极活性物质101和第1固体电解质的复合粒子。通过调节转子的旋转速度、处理时间、装料量等条件,能够控制被覆层102的厚度、第1固体电解质对正极活性物质101的被覆率。

[0113] 但是,上述装置的处理不是必须的。被覆活性物质100也可以通过使用研钵、搅拌机等将正极活性物质101与第1固体电解质混合来制造。也可以通过喷雾法、喷雾干燥涂布法、电析法、浸渍法、使用分散机的机械混合法等各种方法使第1固体电解质堆积于正极活性物质101的表面。

[0114] <正极材料的制造方法>

[0115] 正极材料10是通过将被覆活性物质100和第2固体电解质105混合而得到的。对于将被覆活性物质100和第2固体电解质105混合的方法没有特别限定。可以使用研钵等器具将被覆活性物质100和第2固体电解质105混合,也可以使用球磨机等混合装置将被覆活性物质100和第2固体电解质105混合。

[0116] (变形例)

[0117] 图2是表示变形例涉及的正极材料20的大致结构的剖视图。正极材料20具有被覆活性物质110和第2固体电解质105。被覆活性物质110具有正极活性物质101和被覆层104。被覆层104具有第1被覆层102和第2被覆层103。第1被覆层102是包含第1固体电解质的层。第2被覆层103是包含基底材料的层。第1被覆层102位于第2被覆层103的外侧。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池的循环特性。

[0118] 第1被覆层102是相当于参照图1说明了的被覆层102的层。

[0119] 第2被覆层103位于第1被覆层102与正极活性物质101之间。在本变形例中,第2被覆层103与正极活性物质101直接接触。第2被覆层103中,作为基底材料,可以包含氧化物材料、氧化物固体电解质等电子传导率低的材料。

[0120] 作为氧化物材料,可以举出SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、B_2O_3、Nb_2O_5、WO_3、ZrO_2等。作为氧化物固体电解质,可以举出$LiNbO_3$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、$Li_4Ti_5O_{12}$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化合物等。基底材料可以是选自这些材料中的1种,也可以是2种以上的混合物。

[0121] 基底材料可以是具有锂离子传导性的固体电解质。基底材料典型地是具有锂离子

传导性的氧化物固体电解质。氧化物固体电解质具有高的离子传导率,并且高电位稳定性优异。通过使用氧化物固体电解质作为基底材料,能够提高电池的充放电效率。

[0122] 基底材料可以是含有Nb的材料。基底材料典型地包含铌酸锂($LiNbO_3$)。根据这样的技术构成,能够提高电池的充放电效率。作为基底材料的氧化物固体电解质,也可以使用前面说明的材料。

[0123] 在一个例子中,第1被覆层102中所含的卤化物固体电解质的离子传导率高于第2被覆层103中所含的基底材料的离子传导率。根据这样的技术构成,能够在不牺牲离子传导率的情况下进一步抑制第2固体电解质105的氧化。

[0124] 第1被覆层102的厚度例如为1nm以上且500nm以下。第2被覆层103的厚度例如为1nm以上且500nm以下。如果适当调整第1被覆层102和第2被覆层103的厚度,则能够充分抑制正极活性物质101与第2固体电解质105的接触。各层的厚度可以采用前面说明的方法确定。

[0125] 第1被覆层102的被覆率,可以采用与上述说明的被覆层102的被覆率相同的X射线光电子能谱法(XPS)求出。将第1被覆层102中所含的除Li以外的阳离子元素量(atom%)定义为W_1。将第2被覆层103中所含的除Li以外的阳离子元素量(atom%)定义为W_2。将正极活性物质101中所含的除Li以外的阳离子元素量(atom%)定义为W_p。此时,第1被覆层102的被覆率R_{c1}(%)可以通过下述公式(2)计算。再者,阳离子元素量W_1是将第1被覆层102所含的第1固体电解质所含的阳离子的合计量相对于检测出的全部阳离子的合计量的比率以atom%表示的值。阳离子元素量W_2是将第2被覆层103所含的基底材料所含的阳离子的合计量相对于检测出的全部阳离子的合计量的比率以atom%表示的值。阳离子元素量W_p是将正极活性物质101所含的阳离子的合计量相对于检测出的全部阳离子的合计量的比率以atom%表示的值。

[0126] $$R_{c1}=W_1/(W_1+W_2+W_p)\times 100\cdots\text{式(2)}$$

[0127] <被覆活性物质的制造方法>

[0128] 被覆活性物质110可以通过下述方法制造。

[0129] 首先,在正极活性物质101的表面形成第2被覆层103。对于形成第2被覆层103的方法没有特别限定。作为形成第2被覆层103的方法,可以举出液相被覆法和气相被覆法。

[0130] 例如,在液相被覆法中,将基底材料的前体溶液涂布在正极活性物质101的表面。在形成包含$LiNbO_3$的第2被覆层103的情况下,前体溶液可以是溶剂、醇锂和醇铌的混合溶液(溶胶溶液)。作为醇锂,可以举出乙醇锂。作为醇铌,可以举出乙醇铌。溶剂例如为乙醇等醇。根据第2被覆层103的目标组成,调整醇锂和醇铌的量。根据需要,可以向前体溶液中加入水。前体溶液可以是酸性的,也可以是碱性的。

[0131] 对于将前体溶液涂布在正极活性物质101的表面的方法没有特别限定。例如,可以使用滚动流动造粒涂布装置将前体溶液涂布在正极活性物质101的表面。通过滚动流动造粒涂布装置,能够一边使正极活性物质101滚动和流动,一边向正极活性物质101喷出前体溶液,将前体溶液涂布在正极活性物质101的表面。由此,在正极活性物质101的表面形成前体被膜。然后,对由前体被膜被覆的正极活性物质101进行热处理。通过热处理进行前体被膜的凝胶化,形成第2被覆层103。

[0132] 作为气相被覆法,可以举出脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition:PLD)法、真

空蒸镀法、溅射法、热化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition:CVD)法、等离子体化学气相沉积法等。例如,在PLD法中,对作为靶的离子传导材料照射能量强的脉冲激光(例如KrF准分子激光,波长:248nm),使升华了的离子传导材料堆积在正极活性物质101的表面。在形成$LiNbO_3$的第2被覆层103的情况下,使用高密度烧结的$LiNbO_3$作为靶。

[0133] 第2被覆层103的形成方法并不限定于上述方法。也可以通过喷雾法、喷雾干燥涂布法、电析法、浸渍法、使用了分散机的机械混合法等各种方法形成第2被覆层103。

[0134] 在第2被覆层103的形成后,采用前面说明的方法形成第1被覆层102。由此,得到被覆活性物质110。

[0135] (实施方式2)

[0136] 图3是表示实施方式2涉及的电池的大致结构的剖视图。电池200包含正极201、隔膜层202和负极203。隔膜层202配置于正极201与负极203之间。正极201包含实施方式1中说明的正极材料10和正极材料20中的至少一种。根据这样的技术构成,能够提高电池200的循环特性。

[0137] 正极201和负极203各自的厚度可以为10μm以上且500μm以下。在正极201和负极203的厚度为10μm以上的情况下,能够确保足够的电池能量密度。在正极201和负极203的厚度为500μm以下的情况下,能够实现电池200的高输出下的工作。

[0138] 隔膜层202是包含电解质材料的层。隔膜层202可以包含选自硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质、高分子固体电解质和络合氢化物固体电解质中的至少一种固体电解质。各固体电解质的详细情况如实施方式1中说明的那样。

[0139] 隔膜层202的厚度可以为1μm以上且300μm以下。在隔膜层202的厚度为1μm以上的情况下,能够更切实地分离正极201和负极203。在隔膜层202的厚度为300μm以下的情况下,能够实现电池200的高输出下的工作。

[0140] 负极203包含具有吸藏和释放金属离子(例如锂离子)的特性的材料作为负极活性物质。

[0141] 作为负极活性物质,可以使用金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物、硅化合物等。金属材料可以是单质的金属。或者,金属材料也可以是合金。作为金属材料,可以举出锂金属、锂合金等。作为碳材料,可以举出天然石墨、焦炭、石墨化途中碳、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,可以优选使用硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物、锡化合物等。

[0142] 负极活性物质的粒子的中值粒径可以为0.1μm以上且100μm以下。

[0143] 负极203可以包含固体电解质等其他材料。作为固体电解质,可以使用实施方式1中说明的材料。

[0144] 实施例

[0145] 以下,利用实施例和参考例来说明本公开的详细内容。再者,本公开的电极和电池不限定于以下的实施例。

[0146] <实施例1>

[0147] [第1固体电解质的制作]

[0148] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将作为原料粉末的LiF、TiF_4和AlF_3以LiF:TiF_4:AlF_3=2.5:0.5:0.5的摩尔比进行称量。将它们在研钵中粉碎并混合,得到混合物。混

合粉使用行星式球磨机,在12小时、500rpm的条件下进行研磨处理。由此,作为实施例1的第1固体电解质,得到卤化物固体电解质的粉末。实施例1的卤化物固体电解质具有由$Li_{2.5}Ti_{0.5}Al_{0.5}F_6$(以下记为"LTAF")表示的组成。

[0149] [被覆活性物质的制作]

[0150] 作为正极活性物质,准备Li(NiCoAl)O_2(以下记为NCA)的粉末。接着,在NCA的表面上形成由LTAF构成的被覆层。被覆层通过使用粒子复合化装置(NOB-MINI,细川密克朗公司制)进行压缩剪切处理而形成。具体而言,将NCA和LTAF以95.4:4.6的体积比率进行称量,在叶片间隙:2mm、转速:6000rpm、处理时间:30min的条件下进行处理。由此,得到实施例1的被覆活性物质。

[0151] [被覆率的测定]

[0152] 对于实施例1的被覆活性物质求出被覆率。具体而言,使用扫描型X射线光电子分光分析装置(PHIQuanteraSXM,アルバックファイ公司制),在通能(pass energy)为55eV、步长(step)为0.05eV的测定条件下进行测定,得到XPS光谱。图4是实施例1的被覆活性物质的XPS光谱。在图4中,横轴表示结合能(eV),纵轴表示强度(cps)。根据图4的XPS光谱,对实施例1的被覆活性物质中所含的除Li以外的阳离子元素进行定量。具体而言,用Gauss-Lorentz函数规定XPS光谱中出现的各峰,进行拟合,由拟合曲线求出各峰的积分强度(=峰面积)。根据上述公式(1)算出的实施例1的被覆活性物质中的被覆层的被覆率如表1所示。

[0153] <实施例2>

[0154] 在被覆活性物质的制作中,将压缩剪切处理的条件变更为转速:4700rpm、处理时间:40min,除此以外采用与实施例1相同的方法得到实施例2的被覆活性物质。采用与实施例1相同的方法,对实施例2的被覆活性物质求出被覆率。实施例2的被覆活性物质中的被覆层的被覆率如表1所示。

[0155] <实施例3>

[0156] 在被覆活性物质的制作中,将压缩剪切处理的条件变更为转速:3500rpm、处理时间:40min,除此以外采用与实施例1相同的方法得到实施例3的被覆活性物质。采用与实施例1相同的方法,对实施例3的被覆活性物质求出被覆率。实施例3的被覆活性物质中的被覆层的被覆率如表1所示。

[0157] <参考例1>

[0158] 使用没有被覆LTAF的NCA作为参考例1的活性物质。

[0159] [第2固体电解质的制作]

[0160] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将作为原料粉末的Li_2S和P_2S_5以摩尔比为$Li_2S:P_2S_5$=75:25进行称量。将它们用研钵粉碎并混合而得到混合物。然后,使用行星式球磨机(P-7型,Fritsch公司制),在10小时、510rpm的条件下对混合物进行研磨处理。由此,得到玻璃状的固体电解质。对于玻璃状的固体电解质,在惰性气氛中、270℃、2小时的条件下进行热处理。由此,作为实施例1的第2固体电解质,得到玻璃陶瓷状的硫化物固体电解质$Li_2S-P_2S_5$(以下记为"LPS")。

[0161] [正极材料的制作]

[0162] 在氩气手套箱内,按照NCA与固体电解质的体积比率为70:30、第1固体电解质(LTAF)与第2固体电解质(LPS)的体积比率为4.8:95.2的方式,称量实施例1的被覆活性物

质和第2固体电解质。将它们在玛瑙研钵中混合,由此制作实施例1的正极材料。在NCA与固体电解质的体积比率中,“固体电解质”是指第1固体电解质(LTAF)和第2固体电解质(LPS)的合计体积。

[0163] 采用与实施例1相同的方法制作了实施例2、3和参考例1的正极材料。在实施例2和3的正极材料中,压缩剪切处理的转速如表1所示。

[0164] [电池的制作]

[0165] 以包含14mg的NCA的方式称量正极材料。在具有绝缘性的外筒中依次层叠了LPS和正极材料。对得到的层叠体以720MPa的压力进行加压成型。接着,配置金属锂使其与LPS层接触,再次以40MPa的压力进行加压成型。由此,制作由正极、隔膜层和负极构成的层叠体。接着,在层叠体的上下配置不锈钢制的集电体。在各集电体上安装集电引线。接着,通过使用绝缘性金属箍密封外筒,将外筒的内部与外部气体气氛隔断。经过以上的工序,制作了实施例1~3和参考例1的电池。通过用4根螺栓从上下约束电池,对电池施加表面压力150MPa的压力。

[0166] [循环特性的评价]

[0167] 对于实施例和参考例各自的电池,在以下的条件下实施充放电试验,进行了循环特性的评价。

[0168] 首先,将电池配置于60℃的恒温槽。

[0169] 以相对于电池的理论容量为2C速率(1/2时间速率)的电流值5.88mA对电池进行恒流充电,直到电压达到4.3V为止。充电是指在锂离子从包含NCA的正极向Li金属(即负极)移动的方向上流动电流的状态。

[0170] 接着,以相对于电池的理论容量为2C速率(1/2时间速率)的电流值5.88mA对电池进行恒流放电,直到电压达到2.5V为止。放电是指在锂离子从Li金属(即负极)向包含NCA的正极移动的方向上流动电流的状态。

[0171] 将上述充放电实施60次循环。

[0172] 将第1次循环的电池的放电容量定义为初次放电容量。将第60次循环的电池的放电容量相对于初次放电容量的比率定义为放电容量维持率。放电容量维持率可以用作电池的循环特性的指标。将实施例1~3和参考例1的电池的评价结果示于表1。

[0173] 表1

[0174]

	转速(rpm)	被覆率(%)	放电容量维持率(%)
实施例1	6000	100	90
实施例2	4700	91	87
实施例3	3500	69	86
参考例1	-	0	80

[0175] <考察>

[0176] 如表1所示,通过被覆层对于正极活性物质的被覆率为65%以上,放电容量维持率提高了。即、由充放电循环导致的电池容量的降低得到抑制。推测其原因在于,通过抑制从正极活性物质放出的氧与硫化物固体电解质的反应,抑制了电池的内部电阻上升。由此,启示了电池的循环特性提高。

[0177] 特别是,随着被覆率增加,放电容量维持率进一步提高。这表示被覆层对于正极活性物质被覆得越均匀,越能抑制由充放电循环导致的容量的降低。

[0178] 另外,在代替Al,使用选自除Li和Ti以外的金属元素以及半金属元素中的至少一种、例如Ca、Mg、Y或Zr的情况下,可以确认卤化物固体电解质显示出相同程度的离子传导率(例如,本申请的申请人的日本特愿2020-048461)。因此,可以使用包含选自这些元素中的至少一种来代替Al或与Al一起含有的卤化物固体电解质。该情况下也能够进行电池的充放电,能够得到抑制硫化物固体电解质的氧化反应、抑制电阻增大的效果。

[0179] 另外,硫化物固体电解质的氧化主要是由于硫化物固体电解质与正极活性物质接触而从硫化物固体电解质中抽出电子而引起的。因此,根据本公开的技术,即使在使用除NCA以外的活性物质的情况下,也可以获得抑制硫化物固体电解质的氧化的效果。

[0180] 产业可利用性

[0181] 本公开的技术例如可用于全固体锂二次电池。

[0182] 附图标记说明

[0183] 10、20 正极材料

[0184] 100、110 被覆活性物质

[0185] 101 正极活性物质

[0186] 102第1被覆层

[0187] 103第2被覆层

[0188] 104被覆层

[0189] 105第2固体电解质

[0190] 200 电池

[0191] 201 正极

[0192] 202 隔膜层

[0193] 203 负极

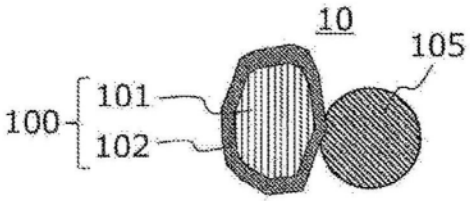

10
105
100
101
102

图1

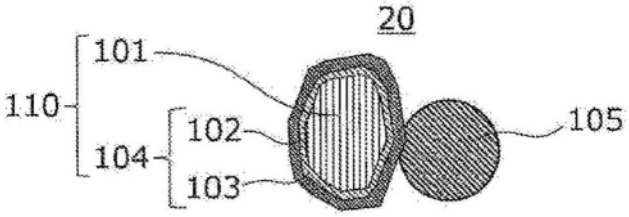

20
101
110
102
104
103
105

图2

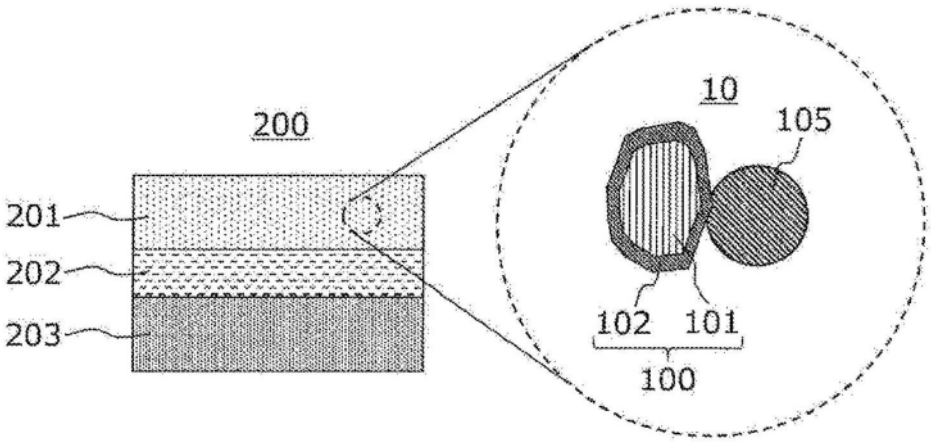

200
201
202
203
10
105
102
101
100

图3

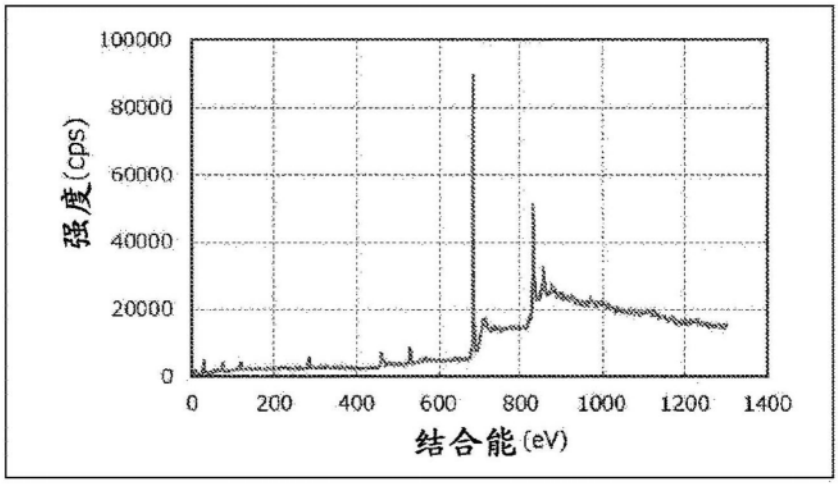

100000
80000
60000
40000
20000
0
强度(cps)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
结合能(eV)

图4