(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118556307 A
(43)申请公布日 2024.08.27

(21)申请号 202280089350.2
(22)申请日 2022.11.09
(30)优先权数据
2022-007973 2022.01.21 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/041716 2022.11.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/139897 JA 2023.07.27
(71)申请人 丰田自动车株式会社
地址 日本
申请人 松下控股株式会社
(72)发明人 佐佐木出 杉本裕太 桥本和弥
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 李德安
(51)Int.Cl.
H01M 4/131(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/485(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

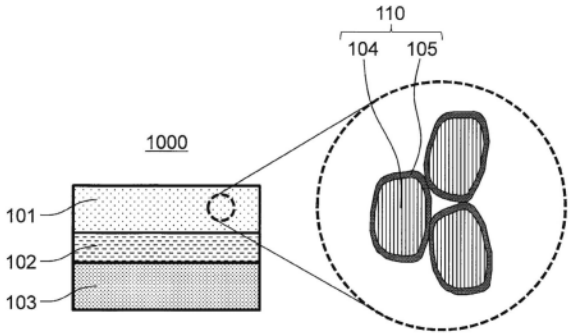
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

电池

(57)摘要

本公开的一个方案中的电池(1000)具备正极(101)、负极(103)和配置于正极(101)与负极(103)之间的电解质层(102),正极(101)包含正极活性物质(104)和覆盖正极活性物质(104)的表面的至少一部分的第1固体电解质材料(105),第1固体电解质材料(105)包含Li、M1及F,其中M1为选自由Ti、Al及Zr构成的组中的至少1种,负极(103)的容量相对于正极(101)的容量的比率a满足0.78≤a≤1.31。



CN 118556307 A

1.一种电池,其具备:

正极、

负极、和

配置于所述正极与所述负极之间的电解质层,

所述正极包含正极活性物质和覆盖所述正极活性物质的表面的至少一部分的第1固体电解质材料,

所述第1固体电解质材料包含Li、M1及F,其中M1为选自由Ti、Al及Zr构成的组中的至少1种,

所述负极的容量相对于所述正极的容量的比率a满足0.78≤a≤1.31。

2.根据权利要求1所述的电池,其中,所述第1固体电解质材料包含Ti作为M1,进一步包含选自由Ca、Mg、Al、Y、Zr构成的组中的1个或2个元素。

3.根据权利要求1或2所述的电池,其中,所述第1固体电解质材料包含Li-Ti-Al-F化合物。

4.根据权利要求3所述的电池,其中,所述化合物具有$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$所表示的组成。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的电池,其中,所述比率a为0.91以上。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的电池,其中,所述比率a为1.20以下。

7.根据权利要求6所述的电池,其中,所述比率a为1.03以下。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的电池,其中,所述正极进一步包含第2固体电解质材料,

所述第2固体电解质材料具有与所述第1固体电解质材料的组成不同的组成。

9.根据权利要求8所述的电池,其中,所述第2固体电解质材料包含硫化物固体电解质。

10.根据权利要求8或9所述的电池,其中,所述正极活性物质与所述第2固体电解质材料被所述第1固体电解质材料隔开。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的电池,其中,所述正极活性物质包含镍钴锰酸锂。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的电池,其中,所述负极包含负极活性物质,

所述负极活性物质包含氧化物材料。

13.根据权利要求12所述的电池,其中,所述氧化物材料为钛酸锂。

电池

技术领域

[0001] 本公开涉及电池。

背景技术

[0002] 在专利文献1中公开了一种电池,其中,使用包含铟作为阳离子、包含氯、溴、碘等作为阴离子的卤化物作为固体电解质。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-244734号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在以往技术中,难以兼顾电池的耐久性与电池的能量密度。一般而言,耐久性与能量密度存在折衷的关系。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开的一个方案中的电池包含:

[0010] 正极、

[0011] 负极、和

[0012] 配置于上述正极与上述负极之间的电解质层,

[0013] 上述正极包含正极活性物质和覆盖上述正极活性物质的表面的至少一部分的第1固体电解质材料,

[0014] 上述第1固体电解质材料包含Li、M1及F,其中,M1为选自由Ti、Al及Zr构成的组中的至少1种,

[0015] 上述负极的容量相对于上述正极的容量的比率a满足$0.78 \leq a \leq 1.31$。

[0016] 发明效果

[0017] 本公开的电池的构成适合于兼顾耐久性和能量密度。

附图说明

[0018] 图1是表示实施方式中的电池1000的概略构成的截面图。

[0019] 图2是表示实施方式中的电池2000的概略构成的截面图。

[0020] 图3是表示比较例3的电池电阻的测定结果的图表。

[0021] 图4是表示比率a与电阻增加率的关系的图表。

[0022] 图5是表示比率a与实际的放电容量的关系的图表。

具体实施方式

[0023] (成为本公开的基础的见识)

[0024] 在专利文献1中,记载了正极活性物质的相对Li电位优选为平均3.9V以下,由此良好地形成由固体电解质的氧化分解所产生的分解产物形成的皮膜,可得到良好的充放电特性。作为相对Li电位为平均3.9V以下的正极活性物质,公开了$LiCoO_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$等一般的层状过渡金属氧化物。

[0025] 本发明者们对卤化物固体电解质的相对于氧化分解的耐久性进行了研究。其结果变得清楚,在正极活性物质的表面的至少一部分被包含氟的固体电解质覆盖的情况下,电池显示出优异的氧化耐性,其耐久化也提高。此外,包含氟的固体电解质在相对于Li的电位为5V以上的范围内也稳定。因此,在正极的电位高的情况下,特别发挥由通过包含氟的固体电解质将正极活性物质覆盖带来的耐久性的提高的效果。

[0026] 本发明者们为了进一步将由包含氟的固体电解质带来的耐久性的提高的效果作为实际的电池特性发挥至最大限,着眼于正极和负极的容量比率。容量比率是指负极的充电容量相对于正极的充电容量的比率。

[0027] 在以某规定的电池电压将电池进行充电的情况下,根据正极与负极的容量比率而正极电位及负极电位发生变化。在容量比率小的情况下,正极电位取低的值。在容量比率大的情况下,正极电位取高的值。因此,在使用被包含氟的固体电解质覆盖的正极活性物质时,在容量比率大、即正极电位取高的值的情况下发挥优异的耐久性。另一方面,在容量比率过大的情况下,由于在电池中负极所占的比例变得过量,因此电池的能量密度降低。根据以上内容,为了兼顾耐久性和能量密度,适宜地调整正极与负极的容量比率是重要的。

[0028] 电池电压是指正极电位与负极电位之差。

[0029] (本公开所涉及的一个方案的概要)

[0030] 本公开的第1方案所涉及的电池具备:

[0031] 正极、

[0032] 负极、和

[0033] 配置于上述正极与上述负极之间的电解质层,

[0034] 上述正极包含正极活性物质和覆盖上述正极活性物质的表面的至少一部分的第1固体电解质材料,

[0035] 上述第1固体电解质材料包含Li、M1及F,其中,M1为选自由Ti、Al及Zr构成的组中的至少1种,

[0036] 上述负极的容量相对于上述正极的容量的比率a满足$0.78 \leq a \leq 1.31$。

[0037] 上述的电池的构成适合于兼顾耐久性与能量密度。

[0038] 在本公开的第2方案中,例如根据第1方案所涉及的电池,其中,上述第1固体电解质材料包含Ti作为M1,也可以进一步包含选自由Ca、Mg、Al、Y、Zr构成的组中的1个或2个元素。根据这样的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子传导率。

[0039] 在本公开的第3方案中,例如根据第1或第2方案所涉及的电池,其中,上述第1固体电解质材料也可以包含Li-Ti-Al-F化合物。根据这样的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子传导率。

[0040] 在本公开的第4方案中,例如根据第3方案所涉及的电池,其中,上述化合物也可以具有以$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$所表示的组成。根据这样的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子传导率。

[0041] 在本公开的第5方案中,例如根据第1～第4方案中任一项所涉及的电池,其中,上述比率a也可以为0.91以上。根据这样的构成,能够进一步提高电池的耐久性。

[0042] 在本公开的第6方案中,例如根据第1～第5方案中任一项所涉及的电池,其中,上述比率a也可以为1.20以下。根据这样的构成,能够提高电池的耐久性及能量密度。

[0043] 在本公开的第7方案中,例如根据第6方案所涉及的电池,其中,上述比率a也可以为1.03以下。根据这样的构成,能够提高电池的耐久性及能量密度。

[0044] 在本公开的第8方案中,例如根据第1～第7方案中任一项所涉及的电池,其中,上述正极也可以进一步包含第2固体电解质材料,上述第2固体电解质材料也可以具有与上述第1固体电解质材料的组成不同的组成。根据这样的构成,能够提高电池的输出功率,并且提高电池的安全性。

[0045] 在本公开的第9方案中,例如根据第8方案所涉及的电池,其中,上述第2固体电解质材料也可以包含硫化物固体电解质。根据这样的构成,能够提高电池的输出功率。

[0046] 在本公开的第10方案中,例如根据第8或第9方案所涉及的电池,其中,上述正极活性物质与上述第2固体电解质材料也可以被上述第1固体电解质材料隔开。根据这样的构成,电池的耐久性更加提高。

[0047] 在本公开的第11方案中,例如根据第1～第10方案中任一项所涉及的电池,其中,上述正极活性物质也可以包含镍钴锰酸锂。根据这样的构成,能够更加提高电池的能量密度及电池的充放电效率。

[0048] 在本公开的第12方案中,例如根据第1～第11方案中任一项所涉及的电池,其中,上述负极也可以包含负极活性物质,上述负极活性物质也可以包含氧化物材料。根据这样的构成,能够提高电池的输出功率,并且增加容量。

[0049] 在本公开的第13方案中,例如根据第12方案所涉及的电池,其中,上述氧化物材料也可以为钛酸锂。根据这样的构成,能够提高电池的输出功率,并且提高耐久性。

[0050] 以下,对于本公开的实施方式,参照附图进行说明。本公开并不限定于以下的实施方式。

[0051] (实施方式)

[0052] 图1是表示实施方式中的电池1000的概略构成的截面图。

[0053] 电池1000具备正极101、电解质层102及负极103。电解质层102配置于正极101与负极103之间。正极101包含正极活性物质104和第1固体电解质材料105。第1固体电解质材料105将正极活性物质104的表面的至少一部分覆盖。第1固体电解质材料105包含Li、M1、F。M1为选自由Ti、Al及Zr构成的组中的至少1种。负极103的容量Cn相对于正极101的容量Cp的比率a(=Cn/Cp)满足$0.78 \leq a \leq 1.31$。

[0054] 上述的电池1000的构成适合于兼顾耐久性与能量密度。

[0055] 在比率a低于0.78的情况下,由第1固体电解质材料105带来的耐久性的提高的效果小。此外,若比率a过小,则正极101没有被充分充电,电池1000的能量密度降低。在比率a大于1.31的情况下,由于在电池1000中负极103所占的比例变得过量,因此电池1000的能量密度降低。

[0056] 比率a也可以为0.91以上。

[0057] 根据以上的构成,能够进一步提高电池1000的耐久性。

[0058] 比率a也可以为1.20以下。

[0059] 根据以上的构成,能够提高电池1000的耐久性及能量密度。

[0060] 比率a也可以为1.03以下。

[0061] 根据以上的构成,能够提高电池1000的耐久性及能量密度。

[0062] 正极活性物质104及第1固体电解质材料105形成有覆盖活性物质110。

[0063] 第1固体电解质材料105为包含氟的固体电解质材料。若在第1固体电解质材料105中包含选自由Ti、Al及Zr构成的组中的至少1种作为M1,则第1固体电解质材料105容易发挥高的离子传导率。由此,能够提高电池1000的输出功率。

[0064] 为了更加提高锂离子传导性,第1固体电解质材料105也可以实质上包含Li、M1及F。其中“第1固体电解质材料实质上包含Li、M1及F”是指Li、M1及F的物质量的合计相对于构成第1固体电解质材料105的全部元素的物质量的合计的摩尔比为90%以上。在一个例子中,该摩尔比也可以为95%以上。

[0065] 为了更加提高锂离子传导性,第1固体电解质材料也可以仅包含Li、M1及F。

[0066] 在第1固体电解质材料105中,M1也可以为选自由Ti及Al构成的组中的至少1种。

[0067] 根据以上的构成,第1固体电解质材料105具有高的离子传导率,并且,具有高的耐氧化性。

[0068] 在第1固体电解质材料105中,M1也可以为Zr。

[0069] 根据以上的构成,第1固体电解质材料105可发挥更高的离子传导率。其结果是,能够降低正极活性物质104与第1固体电解质材料105之间的界面电阻。

[0070] 第1固体电解质材料105也可以包含Li_2ZrF_6。换言之,第1固体电解质材料105的组成也可以为Li_2ZrF_6。

[0071] 根据以上的构成,第1固体电解质材料105可发挥更高的离子传导率。其结果是,能够降低正极活性物质104与第1固体电解质材料105之间的界面电阻。

[0072] 第1固体电解质材料105包含Ti作为M1,也可以进一步包含选自由Ca、Mg、Al、Y、Zr构成的组中的1个或2个元素。

[0073] 根据以上的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料105的离子传导率。其结果是,能够维持电池1000的耐久性,同时提高电池1000的输出功率。

[0074] 第1固体电解质材料105也可以包含Li-Ti-Al-F化合物。“Li-Ti-Al-F化合物”是包含Li、Ti、Al及F的化合物。该化合物除了不可避免的杂质以外,也可以仅包含Li、Ti、Al及F。第1固体电解质材料105也可以为该化合物。

[0075] 根据以上的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料105的离子传导率。其结果是,能够维持电池1000的耐久性,同时提高电池1000的输出功率。

[0076] Li-Ti-Al-F化合物也可以具有以$Li_{6-(4-x)b}(Ti_{1-x}Al_x)_bF_6$($0<x<1$及$0<b\leq1.5$)所表示的组成。

[0077] Li-Ti-Al-F化合物也可以具有以$Li_{3-x}Ti_xAl_{1-x}F_6$($0<x<1$)所表示的组成。

[0078] 根据以上的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料105的离子传导率。其结果是,能够维持电池1000的耐久性,同时提高电池1000的输出功率。

[0079] 在一个例子中,Li-Ti-Al-F化合物具有以$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$所表示的组成。

[0080] 根据以上的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料105的离子传导率。其结果

是,能够维持电池1000的耐久性,同时提高电池1000的输出功率。

[0081] Li-Ti-Al-F化合物也可以具有以$Li_{2.6}Ti_{0.4}Al_{0.6}F_6$所表示的组成。

[0082] 根据以上的构成,能够进一步提高第1固体电解质材料105的离子传导率。其结果是,能够维持电池1000的耐久性,同时提高电池1000的输出功率。

[0083] 第1固体电解质材料105也可以包含选自由$Li_3Ti_{0.5}Mg_{0.5}F_6$等Li-Ti-Mg-F化合物、$Li_3Ti_{0.5}Ca_{0.5}F_6$等Li-Ti-Ca-F化合物及$Li_3Ti_{0.5}Zr_{0.5}F_7$等Li-Ti-Zr-F化合物构成的组中的至少1种。

[0084] 第1固体电解质材料105也可以不含硫。根据以上的构成,能够抑制硫化氢气体的产生。因此,能够实现提高了安全性的电池。

[0085] 图2是表示实施方式中的电池2000的概略构成的截面图。

[0086] 在电池2000中,正极101进一步包含第2固体电解质材料106。第2固体电解质材料106具有与第1固体电解质材料105的组成不同的组成。

[0087] 根据以上的构成,能够提高电池2000的输出功率,并且提高电池2000的安全性。

[0088] 第2固体电解质材料106也可以包含硫化物固体电解质。硫化物固体电解质具有小的杨氏模量,具有优异的变形性。因此,若使用硫化物固体电解质作为第2固体电解质材料106,则形成第2固体电解质材料106与正极活性物质104(或覆盖活性物质110)的密切的接合,由此,能够降低两者之间的界面电阻。此外,硫化物固体电解质与氧化物固体电解质等其他的固体电解质相比具有较高的离子传导率。

[0089] 根据以上的构成,能够提高电池2000的输出功率。

[0090] 作为硫化物固体电解质,可使用Li_2S-P_2S_5、Li_2S-SiS_2、Li_2S-B_2S_3、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$及$Li_{10}GeP_2S_{12}$等。此外,可使用以$Li_6PS_5Cl$、$Li_6PS_5Br$、$Li_6PS_5I$等为代表的Argyrodite结构的硫化物固体电解质。也可以在它们中添加LiX、Li_2O、MO_q及Li_pMO_q等。X为选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种。M为选自由P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe及Zn构成的组中的至少1种。p及q分别独立地为自然数。

[0091] 根据以上的构成,能够更加提高第2固体电解质材料106的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0092] 第2固体电解质材料106也可以包含选自由卤化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子/凝胶电解质及络合物氢化物固体电解质构成的组中的至少1种。

[0093] 根据以上的构成,正极101的热稳定性提高,能够提高其输出功率。特别是卤化物固体电解质由于是具有高的热稳定性和高的离子传导率的材料,因此通过使用卤化物固体电解质,能够得到更高的效果。

[0094] 卤化物固体电解质也可以为通过下述的组成式(1)表示的材料。

[0095] $Li_\alpha M_\beta X_\gamma$ 式(1)

[0096] 其中,α、β及γ分别独立地为大于0的值。

[0097] M包含选自由Li以外的金属元素及半金属元素构成的组中的至少1个元素。M也可以为选自由Li以外的金属元素及半金属元素构成的组中的至少1个元素。

[0098] X包含选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种。X也可以为选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种。

[0099] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,电池2000

的输出功率特性进一步提高。

[0100] “半金属元素”为B、Si、Ge、As、Sb及Te。

[0101] “金属元素”是除了氢以外的周期表1族～12族中包含的全部的元素、以及除了B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se以外的全部的13族～16族中包含的元素。即,是在与卤素化合物形成无机化合物时可成为阳离子的元素群。

[0102] 在组成式(1)中,M也可以包含Y(＝钇)。

[0103] 即,卤化物固体电解质也可以包含Y作为金属元素。

[0104] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,电池2000的输出功率特性进一步提高。

[0105] 包含Y的卤化物固体电解质例如也可以为$Li_aMe_bY_cX_6$的组成式所表示的化合物。其中,满足a+mb+3c＝6、并且c>0。Me为选自由除了Li及Y以外的金属元素和半金属元素构成的组中的至少1个元素。此外,m为Me的价数。

[0106] 作为Me,也可以使用选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta及Nb构成的组中的至少1种。

[0107] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。

[0108] 在组成式(1)中,也可以满足$2.5\leq\alpha\leq3$、$1\leq\beta\leq1.1$及$\gamma=6$。

[0109] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的输出功率特性。

[0110] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A1)表示。

[0111] $Li_{6-3d}Y_dX_6$式(A1)

[0112] 在组成式(A1)中,X为选自由F、Cl、Br及I构成的组中的2个以上的元素。

[0113] 在组成式(A1)中,满足$0<d<2$。

[0114] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0115] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A2)表示。

[0116] Li_3YX_6式(A2)

[0117] 在组成式(A2)中,X为选自由F、Cl、Br及I构成的组中的2个以上的元素。

[0118] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0119] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A3)表示。

[0120] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Cl_6$式(A3)

[0121] 在组成式(A3)中,满足$0<\delta\leq0.15$。

[0122] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0123] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A4)表示。

[0124] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Br_6$式(A4)

[0125] 在组成式(A4)中,满足$0<\delta\leq0.25$。

[0126] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0127] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A5)表示。

[0128] $Li_{3-3\delta+a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$式(A5)

[0129] 在组成式(A5)中,Me包含选自由Mg、Ca、Sr、Ba及Zn构成的组中的至少1种。Me也可以为选自由Mg、Ca、Sr、Ba及Zn构成的组中的至少1种。

[0130] 在组成式(A5)中,满足$-1<\delta<2$、$0<a<3$、$0<(3-3\delta+a)$、$0<(1+\delta-a)$、$0\leq x\leq 6$、$0\leq y\leq 6$及$(x+y)\leq 6$。

[0131] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0132] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A6)表示。

[0133] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$式(A6)

[0134] 在组成式(A6)中,Me包含选自由Al、Sc、Ga及Bi构成的组中的至少1种。Me也可以为选自由Al、Sc、Ga及Bi构成的组中的至少1种。

[0135] 在组成式(A6)中,满足$-1<\delta<1$、$0<a<2$、$0<(1+\delta-a)$、$0\leq x\leq 6$、$0\leq y\leq 6$及$(x+y)\leq 6$。

[0136] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0137] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A7)表示。

[0138] $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$式(A7)

[0139] 在组成式(A7)中,Me包含选自由Zr、Hf及Ti构成的组中的至少1种。Me也可以为选自由Zr、Hf及Ti构成的组中的至少1种。

[0140] 在组成式(A7)中,满足$-1<\delta<1$、$0<a<1.5$、$0<(3-3\delta-a)$、$0<(1+\delta-a)$、$0\leq x\leq 6$、$0\leq y\leq 6$及$(x+y)\leq 6$。

[0141] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0142] 卤化物固体电解质也可以通过下述的组成式(A8)表示。

[0143] $Li_{3-3\delta-2a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$式(A8)

[0144] 在组成式(A8)中,Me包含选自由Ta及Nb构成的组中的至少1种。Me也可以为选自由Ta及Nb构成的组中的至少1种。

[0145] 在组成式(A8)中,满足$-1<\delta<1$、$0<a<1.2$、$0<(3-3\delta-2a)$、$0<(1+\delta-a)$、$0\leq x\leq 6$、$0\leq y\leq 6$及$(x+y)\leq 6$。

[0146] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0147] 卤化物固体电解质中包含的X(=阴离子)包含选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种,也可以进一步包含氧。

[0148] 根据以上的构成,能够更加提高卤化物固体电解质的离子传导率。由此,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0149] 作为卤化物固体电解质,可使用Li_3YX_6、Li_2MgX_4、Li_2FeX_4、$Li(Al,Ga,In)X_4$、$Li_3(Al,Ga,In)X_6$等。X为选自由F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种。

[0150] 在本说明书中,在将化学式中的元素如“(Al,Ga,In)”那样表示时,该记载表示选自括弧内的元素群中的至少1个元素。即,“(Al,Ga,In)”与“选自由Al、Ga及In构成的组中的

至少1种”含义相同。

[0151] 卤化物固体电解质也可以包含Li、M2、O及X。其中,M2也可以为选自由Ta及Nb构成的组中的至少1种。X也可以为选自由Cl、Br及I构成的组中的至少1种。为了更加提高锂离子传导性,卤化物固体电解质也可以实质上包含Li、M2、O及X。其中,“实质上包含Li、M2、O及X”是指Li、M2、O及X的物质量的合计相对于卤化物固体电解质的全部元素的物质量的合计的摩尔比为90%以上。在一个例子中,该摩尔比也可以为95%以上。

[0152] 卤化物固体电解质也可以不含硫。根据以上的构成,能够抑制硫化氢气体的产生。因此,能够实现提高了安全性的电池。

[0153] 作为氧化物固体电解质,可使用以$LiTi_2(PO_4)_3$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、以及以$LiBO_2$、Li_3BO_3等Li-B-O化合物作为基础并添加了Li_2SO_4、Li_2CO_3等的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0154] 作为高分子/凝胶电解质,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能够含有大量锂盐,因此能够更加提高离子传导率。作为锂盐,可使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$等。可以使用1种锂盐,也可以使用2种以上的锂盐的混合物。高分子/凝胶电解质也可以通过包含有机溶剂而凝胶化。

[0155] 作为络合物氢化物固体电解质,可使用$LiBH_4$-LiI、$LiBH_4$-P_2S_5等。

[0156] 第2固体电解质材料106的形状没有特别限定。第2固体电解质材料106的形状例如为针状、球状或椭圆球状。第2固体电解质材料106也可以为粒子状。在第2固体电解质材料106为粒子状(例如球状)的情况下,其中值粒径也可以为100μm以下。在中值粒径为100μm以下的情况下,正极活性物质104(或覆盖活性物质110)与第2固体电解质材料106可在正极101中形成良好的分散状态。因此,电池2000的充放电特性提高。中值粒径也可以为10μm以下,也可以为1μm以下。在第2固体电解质材料106的中值粒径为与正极活性物质104的中值粒径相比较小的值的情况下,正极活性物质104(或覆盖活性物质110)与第2固体电解质材料106可在正极101中形成更良好的分散状态。

[0157] 本说明书中,粒子的中值粒径是指由通过激光衍射散射法以体积基准测定的粒度分布求出的相当于体积累积50%的粒径(d50)。

[0158] 正极活性物质104与第2固体电解质材料106被第1固体电解质材料105隔开。正极活性物质104与第2固体电解质材料106也可以不直接相接触。通过使耐久性优异的第1固体电解质材料105夹在正极活性物质104与第2固体电解质材料106之间,可抑制第2固体电解质材料106的氧化分解。由此,电池2000的耐久性更加提高。

[0159] 作为覆盖层的第1固体电解质材料105的厚度也可以为1nm以上且500nm以下。

[0160] 在第1固体电解质材料105的厚度为1nm以上的情况下,可充分得到抑制正极活性物质104与第2固体电解质材料106的直接接触而抑制第2固体电解质材料106的氧化分解的效果。其结果是,电池2000的充放电效率提高。在第1固体电解质材料105的厚度为500nm以下的情况下,能够抑制由第1固体电解质材料105产生的电池2000的内部电阻的增加。其结果是,电池2000的能量密度提高。

[0161] 测定第1固体电解质材料105的厚度的方法没有特别限定。例如可以使用透射型电子显微镜,对第1固体电解质材料105进行直接观察来测定其厚度。

[0162] 第1固体电解质材料105的质量相对于正极活性物质104的质量的比率以百分率计也可以为0.01%以上且30%以下。

[0163] 在质量比率为0.01%以上的情况下,能够抑制正极活性物质104与第2固体电解质材料106的直接接触,抑制第2固体电解质材料106的氧化分解。因此,能够提高电池的充放电效率。在质量比率为30%以下的情况下,第1固体电解质材料105不会变得过厚。因此,能够充分减小电池的内部电阻,进而能够提高电池2000的能量密度。

[0164] 第1固体电解质材料105也可以将正极活性物质104的表面一样地覆盖。由此,能够抑制正极活性物质104与第2固体电解质材料106的直接接触,抑制第2固体电解质材料106的副反应。其结果是,能够更加提高电池2000的充放电特性,并且,抑制充电时的电池2000的内部电阻的上升。

[0165] 第1固体电解质材料105也可以仅将正极活性物质104的表面的一部分覆盖。介由未被第1固体电解质材料105覆盖的部分,多个正极活性物质104的粒子彼此直接接触。由此,正极活性物质104的粒子间的电子传导性提高。其结果是,电池2000可以高输出功率工作。

[0166] 第1固体电解质材料105也可以将正极活性物质104的表面的30%以上覆盖,也可以将60%以上覆盖,也可以将90%以上覆盖。第1固体电解质材料105也可以实质上将正极活性物质104的表面的全部覆盖。

[0167] 正极活性物质104的表面的至少一部分也可以被具有与第1固体电解质材料105不同的组成的覆盖材料覆盖。作为覆盖材料,可列举出硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质等。作为覆盖材料中使用的氧化物固体电解质,可列举出$LiNbO_3$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等Li-S-O化合物、$Li_4Ti_5O_{12}$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、Li_3PO_4等Li-P-O化合物。

[0168] 根据以上的构成,能够更加提高正极101的耐氧化性。由此,能够抑制充电时的电池2000的内部电阻的上升。

[0169] 正极活性物质104包含具有嵌入并且脱嵌锂离子那样的金属离子的特性的材料。作为正极活性物质104,可使用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、过渡金属硫氧化物、过渡金属氮氧化物等。特别是在使用含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质104的情况下,能够减小电池2000的制造成本,能够提高平均放电电压。

[0170] 正极活性物质104也可以包含镍钴锰酸锂。正极活性物质104也可以为镍钴锰酸锂。例如正极活性物质104也可以为$Li(NiCoMn)O_2$。

[0171] 根据以上的构成,能够更加提高电池2000的能量密度及电池2000的充放电效率。

[0172] 正极活性物质104的形状没有特别限定。正极活性物质104的形状例如为针状、球状或椭圆球状。正极活性物质104也可以为粒子状。

[0173] 正极活性物质104的中值粒径也可以为0.1μm以上且100μm以下。

[0174] 在正极活性物质104的中值粒径为0.1μm以上的情况下,在正极101中,正极活性物质104(或覆盖活性物质110)与第2固体电解质材料106可形成良好的分散状态。其结果是,电池2000的充放电效率提高。在正极活性物质104的中值粒径为100μm以下的情况下,正极活性物质104的内部的锂扩散变快。因此,电池2000可以高输出功率工作。

[0175] 在将正极活性物质104的体积设定为v1,将第2固体电解质材料106的体积设定为100-v1时,对于体积比率“v1:100-v1”,也可以满足30≤v1≤95。v1表示正极活性物质104的体积相对于正极活性物质104及第2固体电解质材料106的合计体积的比率。在满足30≤v1的情况下,能够充分确保电池2000的能量密度。在满足v1≤95的情况下,电池2000可以高输出功率工作。

[0176] 负极103包含负极活性物质107。负极活性物质107为具有嵌入并且脱嵌锂离子那样的金属离子的特性的材料。

[0177] 对于负极活性物质107,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。金属材料也可以为单质的金属。金属材料也可以为合金。作为金属材料,可列举出锂金属、锂合金等。作为碳材料,可列举出天然石墨、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,可适宜使用选自由硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物及锡化合物构成的组中的至少1种。

[0178] 负极活性物质107也可以包含氧化物材料。

[0179] 根据以上的构成,能够提高电池2000的输出功率,并且增加容量。

[0180] 负极活性物质107也可以包含钛酸锂作为氧化物材料。

[0181] 根据以上的构成,能够提高电池2000的输出功率,并且提高耐久性。

[0182] 负极103也可以包含固体电解质。作为固体电解质,也可以使用正极101中包含的第2固体电解质材料106。根据以上的构成,负极103的内部的锂离子传导性提高,电池2000可以高输出功率工作。

[0183] 负极活性物质107的中值粒径也可以为0.1μm以上且100μm以下。在负极活性物质107的中值粒径为0.1μm以上的情况下,在负极103中,负极活性物质107与固体电解质可形成良好的分散状态。由此,电池2000的充放电特性提高。在负极活性物质107的中值粒径为100μm以下的情况下,负极活性物质107的内部的锂的扩散变快。因此,电池2000可以高输出功率工作。

[0184] 负极活性物质107的中值粒径也可以大于固体电解质的中值粒径。由此,能够形成负极活性物质107与固体电解质的良好的分散状态。

[0185] 在将负极活性物质107的体积设定为v2,将固体电解质的体积设定为100-v2时,对于体积比率“v2:100-v2”,也可以满足30≤v2≤95。v2表示负极活性物质107的体积相对于负极活性物质107及固体电解质的合计体积的比率。在满足30≤v2的情况下,能够充分确保电池2000的能量密度。在满足v2≤95的情况下,电池2000可以高输出功率工作。

[0186] 正极101的厚度也可以为10μm以上且500μm以下。在正极101的厚度为10μm以上的情况下,能够充分确保电池2000的能量密度。在正极101的厚度为500μm以下的情况下,电池2000可以高输出功率工作。即,若正极101的厚度被调整为适宜的范围,则能够充分确保电池2000的能量密度,并且使电池2000以高输出功率工作。

[0187] 电解质层102是包含电解质的层。电解质例如为固体电解质。即,电解质层102也可

以为固体电解质层。

[0188] 作为电解质层102中包含的固体电解质,也可以使用正极101中包含的第2固体电解质材料106、即卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子/凝胶电解质、或络合物氢化物固体电解质。

[0189] 根据以上的构成,能够充分确保电池2000的能量密度,并且使电池2000以高输出功率工作。

[0190] 电解质层102也可以包含固体电解质作为主要成分。即,电解质层102也可以相对于电解质层102的整体以50%以上的质量比率包含固体电解质。

[0191] 根据以上的构成,能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0192] 电解质层102也可以相对于电解质层102的整体以70%以上的质量比率包含固体电解质。

[0193] 根据以上的构成,能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0194] 电解质层102也可以包含固体电解质作为主要成分,同时进一步包含不可避免的杂质。作为不可避免的杂质,可列举出在合成固体电解质时使用的起始原料、副产物、分解产物等。

[0195] 电解质层102除了不可避免的杂质以外,也可以相对于电解质层102的整体以100%的质量比率包含固体电解质。

[0196] 根据以上的构成,能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0197] 电解质层102也可以仅由固体电解质构成。

[0198] 电解质层102也可以包含2种以上的固体电解质。例如电解质层102例如也可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0199] 电解质层102也可以由层叠的多个层构成。多个层各自包含具有彼此不同的组成的固体电解质。例如电解质层102包含彼此层叠的第1层及第2层,第1层包含卤化物固体电解质,第2层包含硫化物固体电解质。也可以包含卤化物固体电解质的第1层按照与正极101相接触的方式配置,包含硫化物固体电解质的第2层按照与负极103相接触的方式配置。由此,能够提高电池2000的热稳定性、输出功率特性及能量密度。

[0200] 电解质层102的厚度也可以为1μm以上且300μm以下。在电解质层102的厚度为1μm以上的情况下,正极101与负极103不易短路。在电解质层102的厚度为300μm以下的情况下,电池2000可以高输出功率工作。

[0201] 负极103的厚度也可以为10μm以上且500μm以下。在负极103的厚度为10μm以上的情况下,能够充分确保电池2000的能量密度。在负极103的厚度为500μm以下的情况下,电池2000可以高输出功率工作。

[0202] 在选自由正极101、电解质层102及负极103构成的组中的至少1种中,出于提高粒子彼此的密合性的目的,也可以包含粘结剂。作为粘结剂,可列举出聚偏氟乙烯、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、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟聚丙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、羧甲基纤维素等。作为粘结剂,也可使用选自由四氟乙烯、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、五氟丙烯、氟甲基

乙烯基醚、丙烯酸及己二烯构成的组中的2个以上的材料的共聚物。也可以使用选自这些材料中的2个以上的混合物作为粘结剂。

[0203] 选自正极101及负极103中的至少1种也可以出于提高电子传导性的目的而包含导电助剂。作为导电助剂,可使用天然石墨、人造石墨等石墨类;乙炔黑、科琴黑等炭黑类;碳纤维、金属纤维等导电性纤维类;氟化碳;铝等金属粉末类;氧化锌、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。在使用碳导电助剂作为导电助剂的情况下,能够谋求低成本化。

[0204] 作为电池2000的形状,可列举出硬币型、圆筒型、方型、片材型、纽扣型、扁平型、层叠型等。

[0205] 《包含氟的固体电解质的制造方法》

[0206] 包含氟的固体电解质可通过下述的方法来制造。

[0207] 准备与目标组成相应的多个种类的原料粉末,混合。原料粉末可以为氟化物。氟化物也可以为由包含氟的多个元素构成的化合物。

[0208] 例如在目标组成为$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$的情况下,作为原料粉末以2.7:0.3:0.7左右的摩尔比准备LiF、TiF_4及AlF_3,混合。为了抵消在合成工艺中可产生的组成变化,也可以以预先调整的摩尔比将原料粉末混合。

[0209] 也可以使用行星型球磨机那样的混合装置将原料粉末混合。通过机械化学研磨的方法使原料粉末彼此反应,得到反应物。反应物也可以在真空中或不活性气氛中烧成。或者也可以将原料粉末的混合物在真空中或不活性气氛中进行烧成,得到反应物。烧成例如以100℃以上且400℃以下、1小时以上的条件来进行。为了抑制在烧成中可产生的组成变化,原料粉末也可以在石英管那样的密闭容器内烧成。经由这些工序,可得到包含氟的固体电解质。

[0210] 组成式(1)所表示的卤化物固体电解质也可以通过相同的方法来制造。通过适宜地选择原料粉末的种类,能够确定组成式(1)中的“M”及“X”的元素种。通过调整原料粉末的种类、原料粉末的配合比及合成工艺,能够调整组成式(1)中的“α”、“β”及“γ”的值。

[0211] 《覆盖活性物质的制造方法》

[0212] 覆盖活性物质110可通过下述的方法来制造。

[0213] 将正极活性物质104的粉末及第1固体电解质材料105的粉末以适宜的比率进行混合而得到混合物。将混合物进行研磨处理,对混合物赋予机械能。对于研磨处理,可以使用球磨机等混合装置。为了抑制材料的氧化,也可以在干燥气氛并且不活性气氛中进行研磨处理。

[0214] 覆盖活性物质110也可以通过干式粒子复合化法来制造。利用干式粒子复合化法的处理包括对正极活性物质104及第1固体电解质材料105赋予选自由冲击、压缩及剪切构成的组中的至少1种机械能。正极活性物质104与第1固体电解质材料105以适宜的比率混合。

[0215] 覆盖活性物质110的制造中使用的装置没有特别限定,可以为能够对正极活性物质104与第1固体电解质材料105的混合物赋予冲击、压缩及剪切的机械能的装置。作为可赋予机械能的装置,可列举出球磨机、“MECHANO FUSION”(Hosokawa Micron Group公司制)、“NOBILTA”(Hosokawa Micron Group公司制)等压缩剪切式加工装置(粒子复合化装置)。

[0216] “MECHANO FUSION”是采用了通过对多个不同的原料粉末施加强机械能的干式机械的复合化技术的粒子复合化装置。在MECHANO FUSION中,对投入旋转的容器与压头之间的原料粉末赋予压缩、剪切及摩擦的机械能。由此,引起粒子的复合化。

[0217] “NOBILTA”是为了以纳米粒子作为原料而进行复合化采用了使粒子复合化技术发展而得到的干式机械的复合化技术的粒子复合化装置。NOBILTA通过对多个种类的原料粉末赋予冲击、压缩及剪切的机械能来制造复合粒子。

[0218] 就“NOBILTA”而言,在水平圆筒状的混合容器内,按照在混合容器的内壁之间具有规定的间隙的方式配置的转子进行高速旋转,对于原料粉末反复多次在间隙中强制性通过的处理。由此,能够使冲击、压缩及剪切的力作用于混合物,制作正极活性物质104与第1固体电解质材料105的复合粒子。通过调节转子的旋转速度、处理时间、投料量等条件,能够控制覆盖层的厚度、覆盖活性物质的比表面积等。

[0219] 实施例

[0220] 以下,使用实施例及比较例,对本公开的详细情况进行说明。

[0221] (实施例1)

[0222] [硫化物固体电解质的制作]

[0223] 在露点-60℃以下的氩手套箱内,作为原料粉末,以$Li_2S:P_2S_5=75:25$的摩尔比准备Li_2S和P_2S_5。将它们用研钵粉碎及混合而得到混合物。之后,使用行星型球磨机(Fritsch公司制、P-7型),以10小时、510rpm的条件将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,在不活性气氛中、以270度、2小时的条件进行了热处理。由此,得到玻璃陶瓷状的硫化物固体电解质即$Li_2S-P_2S_5$。

[0224] [第1固体电解质材料的制作]

[0225] 在露点-60℃以下的氩手套箱内,作为原料粉末,以$LiF:TiF_4:AlF_3=2.7:0.3:0.7$的摩尔比准备LiF、$TiF_4$及$AlF_3$。将它们用研钵进行粉碎及混合而得到混合物。使用行星型球磨机,以12小时、500rpm的条件将混合物进行研磨处理。由此,作为第1固体电解质材料,得到包含氟的固体电解质的粉末。第1固体电解质材料具有通过$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$(以下,记载为“LTAF”)表示的组成。

[0226] [覆盖活性物质的制作]

[0227] 作为正极活性物质,准备$Li(NiCoAl)O_2$(以下,记载为“NCA”)的粉末。接着,在NCA的表面上形成由LTAF形成的覆盖层。覆盖层通过使用了粒子复合化装置(NOB-MINI、Hosokawa Micron Group公司制)的压缩剪切处理而形成。具体而言,将NCA和LTAF按照成为95.4:4.6的体积比率的方式称量,以刮刀余隙:2mm、转速:6000rpm、处理时间:50min的条件进行处理。由此,得到覆盖活性物质。

[0228] [正极的制作]

[0229] 按照成为60:40的体积比率的方式准备覆盖活性物质和硫化物固体电解质。相对于覆盖活性物质中包含的100质量份的正极活性物质,准备2.9质量份的导电助剂。相对于覆盖活性物质中包含的100质量份的正极活性物质,准备0.4质量份的粘合剂。作为溶剂使用四氢化萘,通过将覆盖活性物质、硫化物固体电解质、导电助剂及粘合剂利用超声波分散机进行混合,得到包含覆盖活性物质的浆料。通过将该浆料涂布于铝集电体上并使其干燥,得到正极。

[0230] [负极的制作]

[0231] 按照成为65:35的体积比率的方式准备作为负极活性物质的$Li_4Ti_5O_{12}$和硫化物固体电解质。相对于100质量份的负极活性物质,准备1.1质量份的导电助剂。相对于100质量份的负极活性物质,准备0.85质量份的粘合剂。作为溶剂,使用四氢化萘,通过将负极活性物质、硫化物固体电解质、导电助剂及粘合剂利用超声波分散机进行混合,得到包含负极活性物质的浆料。通过将该浆料涂布于镍集电体上并使其干燥,得到负极。

[0232] [二次电池的制作]

[0233] 在正极与负极之间配置由硫化物固体电解质形成的电解质层,将它们进行加压成型。之后,在正极及负极各自的集电体上安装引线端子,得到电池主体。通过将电池主体利用层压包材进行密封,得到层压型二次电池。俯视图中的电池主体的形状为圆形。负极及电解质层的直径相等。正极的直径比电解质层的直径稍小。

[0234] (实施例2~11)

[0235] 在制作负极时,通过改变镍集电体上的浆料的涂布量,得到厚度彼此不同的负极。使用这些负极,通过与实施例1相同的方法制作实施例2~11的二次电池。负极的直径没有变更。

[0236] (比较例1~11)

[0237] 在制作覆盖活性物质时,代替LTAF,使用$LiNbO_3$。此外,在制作负极时,变更镍集电体上的浆料的涂布量。除了这些点以外,通过与实施例相同的方法制作比较例1~11的二次电池。

[0238] [负极的容量相对于正极的容量的比率a]

[0239] 使用下述的式子,算出实施例及比较例的电池中的比率a。比率a为负极的容量相对于正极的容量的比率。作为正极活性物质的每单位质量的充电容量,使用200mAh/g的值(理论容量)。作为负极活性物质的每单位质量的充电容量,使用175mAh/g的值(理论容量)。Wx为正极中包含的正极活性物质的质量(单位:g)。Wy为负极中包含的负极活性物质的质量(单位:g)。

[0240] 比率a=(175×Wy)÷(200×Wx)

[0241] Wx通过以下的方法来算出。即,制作正极后,用电子天平测定正极的质量。测定值包含正极合剂的质量和集电体的质量。由测定值减去与所使用的集电体同一面积的铝箔的质量,算出正极合剂的质量W。通过将正极合剂中的正极活性物质的质量比率乘以正极合剂的质量W,算出正极中包含的正极活性物质的质量Wx。通过相同的方法算出负极活性物质的质量Wy。

[0242] [电阻的测定]

[0243] 使用实施例及比较例的二次电池,通过以下的方法测定电阻增加率。首先,通过恒电流-恒电压放电按照电池电压成为2.02V的方式调整充电状态。之后,通过交流阻抗法测定电池电阻。

[0244] 图3是表示比较例3的电池电阻的测定结果的图表。通过对在3×10^5Hz~10^3Hz附近出现的半圆弧状的波形进行波形拟合,导出电池电阻。详细而言,将从半圆弧状的波形的拟合曲线与实轴的低频侧的交点的电阻值减去高频侧的交点的电阻值而得到的值视为电池电阻。

[0245] [电阻增加率的测定]

[0246] 通过恒电流-恒电压充电按照电池电压成为2.9V的方式调整充电状态。之后,在整1周按照维持2.9V的电压的方式在60℃的温度下实施恒电压试验。即,在整1周持续CV(Constant Voltage)充电。

[0247] 对于恒电压试验后的电池,通过恒电流-恒电压放电按照电池电压成为2.02V的方式调整充电状态。之后,通过交流阻抗法测定电池电阻。算出恒电压试验前的电池电阻相对于2.9V的恒电压试验后的电池电阻的比率作为电阻增加率。将结果示于表1中。电阻增加率是电池的耐久性的标准。电阻增加率小意味着电池耐久性优异。电阻增加率大意味着电池耐久性低劣。

[0248] [放电容量的测定]

[0249] 通过恒电流-恒电压充电按照电池电压成为2.7V的方式调整充电状态。之后,以1/3C的电流速率将电池放电至1.5V。通过将至1.5V为止的容量除以负极活性物质的质量,算出实际的放电容量(mAh/g)。

[0250] 表1

[0251]

	负极的容量相对于正极的容量的比率a	电阻增加率
实施例1	0.78	1.11
实施例2	0.84	1.17
实施例3	0.91	1.19
实施例4	0.95	1.19
实施例5	1.00	1.32
实施例6	1.03	1.38
实施例7	1.07	1.39
实施例8	1.11	1.32
实施例9	1.11	1.39
实施例10	1.14	1.40
实施例11	1.31	1.41
比较例1	0.90	1.47
比较例2	0.89	1.43
比较例3	0.94	1.63
比较例4	1.00	1.76
比较例5	1.05	1.91
比较例6	1.09	1.93
比较例7	1.14	1.95
比较例8	1.17	1.97
比较例9	1.20	2.22
比较例10	1.22	2.33
比较例11	1.28	2.25

[0252] 表1表示实施例1～11及比较例1～11的电池中的比率a和电阻增加率。图4是与表1相对应的图表。即,图4是表示实施例1～11及比较例1～11的电池中的比率a与电阻增加率的关系的图表。在负极的容量相对于正极的容量的比率a为0.78≤a≤1.31的范围内,实施例的电池的电阻增加率比比较例的电池的电阻增加率低。即,在比率a为0.78以上时,充分得到由包含氟的固体电解质(LTAF)带来的耐久性提高的效果。在比率a为1.31以下时,在电池中负极所占的比例没有变得过量,能够维持高的能量密度。

[0253] 此外,在比率a为0.78以上且低于1.00、优选为0.78以上且0.95以下时,得到耐久性显著提高的效果。

[0254] 图5是表示比率a与实际的放电容量的关系的图表。在比率a为1.20以下或1.14以

下的情况下,能够维持高的放电容量、即高的能量密度。

[0255] 在比率a为1.03以下的情况下,能够维持更高的放电容量、即高的能量密度。

[0256] 在比率a为0.95时,得到最高的放电容量。在比率a低于1.00时,见到放电容量提高的倾向。

[0257] 若综合以上的结果,则比率a优选为0.78以上且1.03以下,更优选为0.78以上且低于1.00。在想要避免正极的容量与负极的容量之差变得过量的情况下,比率a也可以为0.84以上且1.03以下,也可以为0.91以上且1.03以下,也可以为0.84以上且低于1.00,也可以为0.91以上且低于1.00。

[0258] 产业上的可利用性

[0259] 本公开的电池例如可作为全固体锂二次电池来利用。

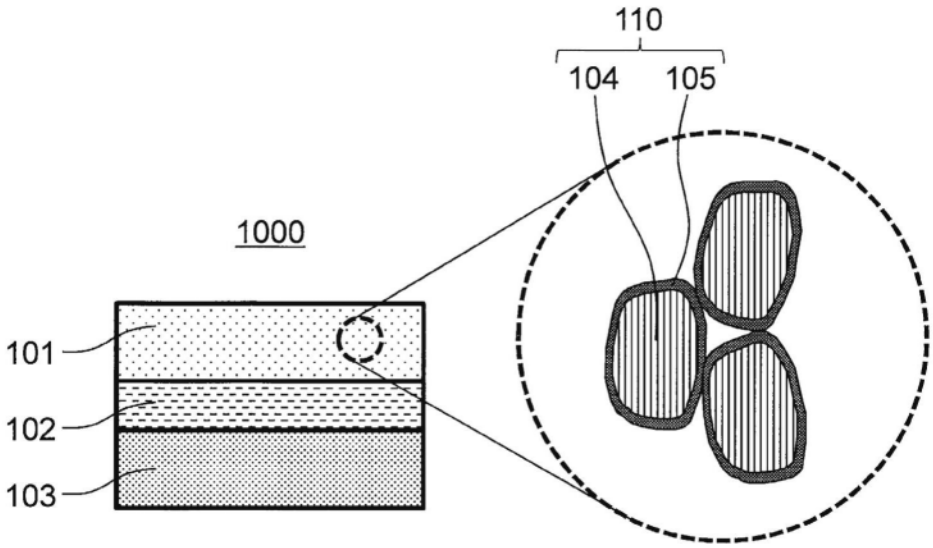

110
104
105
1000
101
102
103

图1

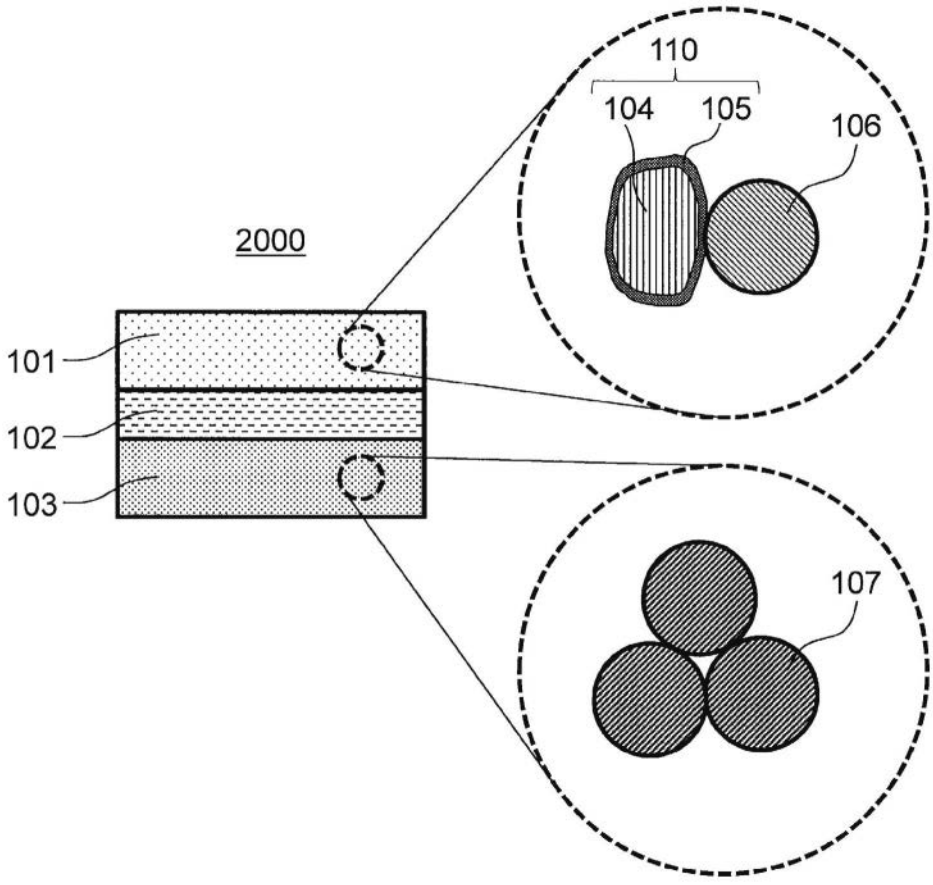

110
104
105
106
2000
101
102
103
107

图2

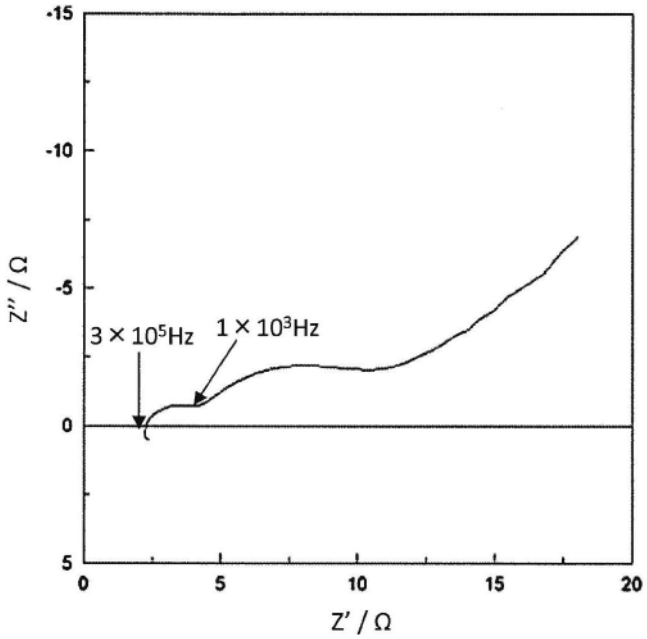

-15
-10
-5
0
5
Z'' / Ω
3 × 10⁵Hz
1 × 10³Hz
0
5
10
15
20
Z' / Ω

图3

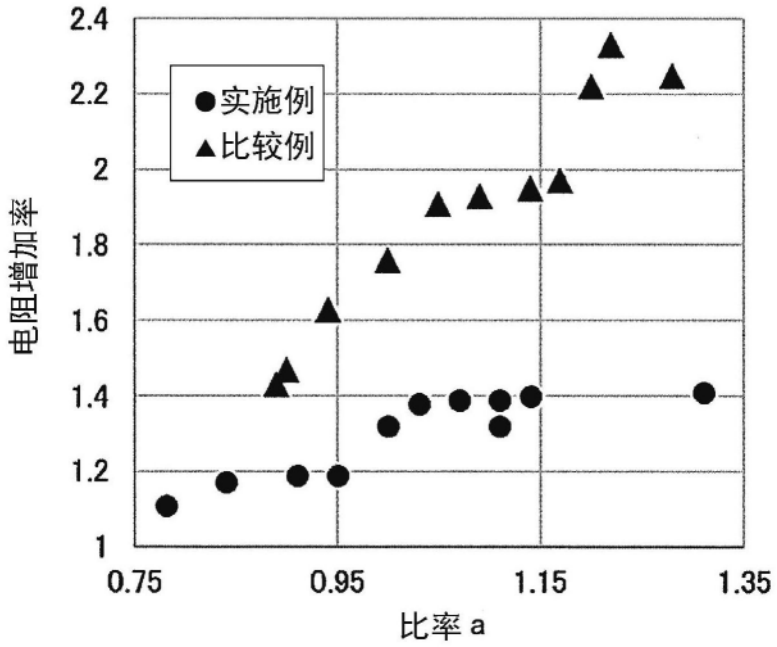

2.4
2.2
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
电阻增加率
●实施例
▲比较例
0.75
0.95
1.15
1.35
比率 a

图4

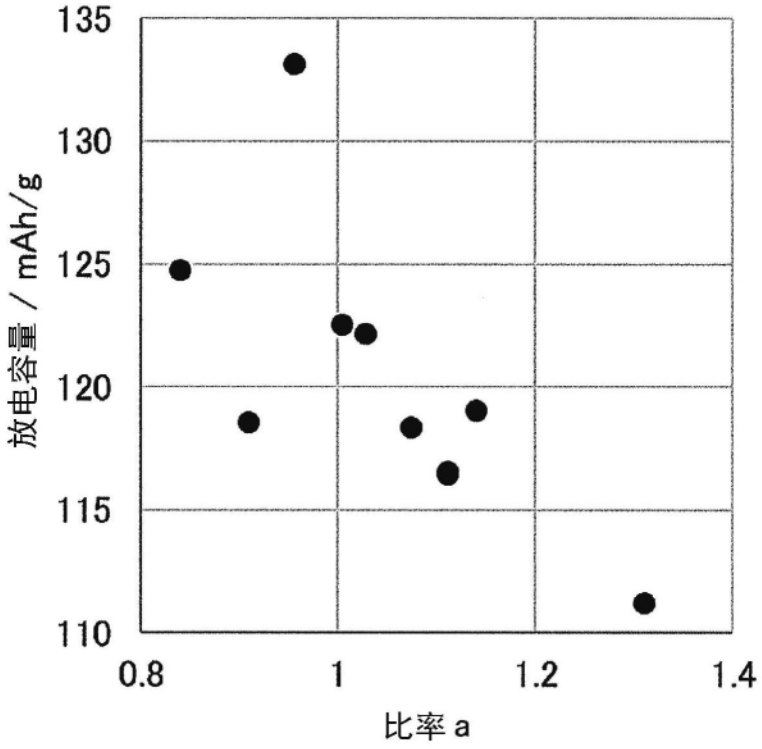


图5