



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115066769 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 16

(21) 申请号 202180013733.7

(22) 申请日 2021.01.21

(30) 优先权数据

2020-023803 2020.02.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/002004 2021.01.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/161752 JA 2021.08.19

(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 藤之木纪仁

(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 陈建全

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

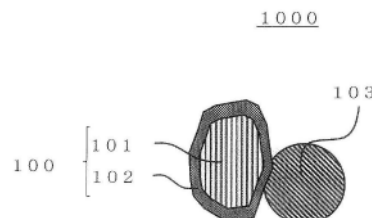
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

被覆正极活性物质、正极材料、电池以及被覆正极活性物质的制造方法

(57) 摘要

本公开的被覆正极活性物质(100)具备正极活性物质(101)以及将正极活性物质(101)的表面的至少一部分被覆的被覆层(102)。被覆层(102)含有Li、Zr以及F。构成被覆层(102)的材料例如可以用组成式(1): $Li_{\alpha}Zr_{\beta}F_{\gamma}$ 式(1)表示。其中,组成式(1)中, α 、 β 以及 γ 满足 $0 < \alpha < 8$ 、 $0 < \beta \leq 1.1$ 以及 $0 < \gamma \leq 8$ 。本公开的正极材料(1000)含有被覆正极活性物质(100)以及第1固体电解质(103)。本公开的电池具备含有正极材料(1000)的正极、负极以及被设置在所述正极与所述负极之间的电解质层。



1. 一种被覆正极活性物质,其具备:
正极活性物质;以及
被覆所述正极活性物质的表面的至少一部的被覆层,
其中,所述被覆层含有Li、Zr以及F。
2. 根据权利要求1所述的被覆正极活性物质,其中,
构成所述被覆层的材料用下述的组成式(1)表示,
$$\text{Li}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{F}_\gamma$$
式(1)
其中,所述 α 、 β 以及 γ 满足 $0 < \alpha < 8$ 、 $0 < \beta \leq 1.1$ 以及 $0 < \gamma \leq 8$ 。
3. 根据权利要求2所述的被覆正极活性物质,其中,
所述 α 、 β 以及 γ 满足 $0.35 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $4.75 \leq \gamma \leq 8$ 。
4. 根据权利要求3所述的被覆正极活性物质,其中,
所述 α 、 β 以及 γ 满足 $3.6 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $\gamma = 8$ 。
5. 根据权利要求3所述的被覆正极活性物质,其中,
所述 α 、 β 以及 γ 满足 $1.6 \leq \alpha \leq 2$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $\gamma = 6$ 。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的被覆正极活性物质,其中,
所述被覆层的质量与所述正极活性物质的质量的比率在3/100以上且15/100以下的范围内。
7. 根据权利要求6所述的被覆正极活性物质,其中,
所述被覆层的质量与所述正极活性物质的质量的比率在7/100以上且10/100以下的范围内。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的被覆正极活性物质,其中,
所述被覆层的平均厚度为1nm以上且300nm以下。
9. 根据权利要求8所述的被覆正极活性物质,其中,
所述被覆层的平均厚度为2nm以上且200nm以下。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的被覆正极活性物质,其中,
所述正极活性物质含有镍钴锰酸锂。
11. 一种正极材料,其含有:
权利要求1~10中任一项所述的被覆正极活性物质;以及
第1固体电解质。
12. 根据权利要求11所述的正极材料,其中,
所述第1固体电解质含有卤化物固体电解质。
13. 根据权利要求12或13所述的正极材料,其中,
所述第1固体电解质含有硫化物固体电解质。
14. 一种电池,其具备:
含有权利要求11~13中任一项所述的正极材料的正极;
负极;以及
被设置在所述正极与所述负极之间的电解质层。
15. 根据权利要求14所述的电池,其中,
所述电解质层含有第2固体电解质,

所述第2固体电解质含有具有与所述第1固体电解质中所含有的固体电解质相同的组成的固体电解质。

16. 根据权利要求14所述的电池, 其中,

所述电解质层含有第2固体电解质,

所述第2固体电解质含有具有与所述第1固体电解质中所含有的固体电解质不同的组成的卤化物固体电解质。

17. 根据权利要求14所述的电池, 其中,

所述电解质层含有第2固体电解质,

所述第2固体电解质含有硫化物固体电解质。

18. 一种被覆正极活性物质的制造方法, 其是权利要求1所述的被覆正极活性物质的制造方法,

所述制造方法包含: 通过干式粒子复合化法对所述正极活性物质和构成所述被覆层的材料进行处理,

其中, 所述干式粒子复合化法包含对所述正极活性物质以及构成所述被覆层的材料赋予冲击、压缩以及剪切的机械能。

19. 根据权利要求18所述的被覆正极活性物质的制造方法, 其中,

所述正极活性物质的平均粒径 D_a 与所述被覆层的材料的平均粒径 D_c 的比率 D_a/D_c 为2以上。

20. 根据权利要求19所述的被覆正极活性物质的制造方法, 其中,

所述正极活性物质的平均粒径 D_a 与所述被覆层的材料的平均粒径 D_c 的比率 D_a/D_c 为5以上。

被覆正极活性物质、正极材料、电池以及被覆正极活性物质的 制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及被覆正极活性物质、正极材料、电池以及被覆正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了含有通过被覆材料被覆了表面的正极活性物质和卤化物固体电解质的正极材料。专利文献1中公开了含有钪和氯以及/或溴的固体电解质作为卤化物固体电解质。

[0003] 专利文献2中公开了全固体锂电池,其含有通过实质上不具有电子传导性的锂离子传导性氧化物被覆了表面的正极活性物质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2019/135322号

[0007] 专利文献2:日本专利第4982866号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本公开提供能够抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层生成的正极活性物质。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开的被覆正极活性物质具备:正极活性物质;以及被覆所述正极活性物质的表面的至少一部分的被覆层,其中,所述被覆层含有Li、Zr以及F。

[0012] 发明效果

[0013] 本公开提供能够抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层生成的正极活性物质。

附图说明

[0014] 图1是显示实施方式1中的正极材料的概略构成的剖视图。

[0015] 图2是显示实施方式2中的电池的概略构成的剖视图。

具体实施方式

[0016] 以下,参照附图对本公开的实施方案进行说明。

[0017] 以下的说明都是示出总括性的或具体的例子的说明。以下所示的数值、组成、形状、膜厚、电特性、二次电池结构、电极材料等为一个例子,并不是限定本公开的主旨。而且,表示最上位概念的独立权利要求中没有记载的构成要素为任意的构成要素。

[0018] (成为本公开的基础的认识)

[0019] 本公开的发明者们进行了锐意研究,结果本公开的发明者们发现:就使用含有正极活性物质和含氯或溴的卤化物固体电解质的正极材料的电池而言,存在下述的问题:在充电中卤化物固体电解质发生氧化分解,在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0020] 具体地说,在作为构成固体电解质的阴离子含有氯或溴的材料中,在使用了相对于Li电位平均为3.7V以上的正极活性物质的情况下,充电中固体电解质通过氧化反应而进行氧化分解,有时其氧化分解物以高电阻层发挥功能。这里所谓氧化反应,是指:从正极材料中的正极活性物质夺取锂和电子的通常的充电反应,而且加上从含有与正极活性物质接触的阴离子的固体电解质夺取电子的副反应。伴随着该氧化反应,在正极活性物质与固体电解质之间形成缺乏锂离子传导性的氧化分解层,据认为该氧化分解层在正极的电极反应中以大的界面电阻发挥功能。

[0021] 专利文献1中公开了含有正极活性物质和含氯或溴的卤化物固体电解质的正极材料。就专利文献1中公开的正极活性物质而言,为了抑制上述的氧化分解层的生成,用铈酸锂那样的氧化物固体电解质等被覆材料被覆正极活性物质的表面。专利文献1中公开了:通过使被覆材料介于正极活性物质与卤化物固体电解质之间,从而抑制在正极活性物质与卤化物固体电解质之间产生氧化分解反应,抑制氧化分解层的形成。可是,即使在这样地用氧化物固体电解质等被覆材料被覆了正极活性物质的情况下,也难以充分抑制含氯或溴的卤化物固体电解质与正极活性物质之间的氧化分解反应。所以,即使使用专利文献1中公开的正极材料,也不能充分抑制在正极活性物质与固体电解质之间形成氧化分解层。

[0022] 此外,专利文献2中公开了:以硫化物固体电解质与在3V以上的电位时显示氧化还原反应的正极活性物质的接触而生成高电阻层为由,通过用不具有电子传导性的锂离子传导性氧化物被覆正极活性物质表面,从而能够抑制所述高电阻层的生成。可是,即使在用不具有电子传导性的锂离子传导性氧化物被覆正极活性物质表面的情况下,也难以充分抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。所以,即使在使用硫化物固体电解质的正极材料中,也与使用含氯或溴的卤化物固体电解质的正极材料同样,存在有关在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层的问题。

[0023] 为了抑制固体电解质的氧化分解,抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成,需要选择耐氧化性优异的固体电解质。另一方面,为了提高电池的输出功率特性,需要选择离子导电率高的固体电解质。在由单一的固体电解质形成的电池中,难以同时满足高电阻层的生成的抑制和电池的输出功率特性的提高。

[0024] 本公开的发明者们为了抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成而进行了锐意研究,结果发现:在被覆正极活性物质表面的至少一部分的被覆层含有锂(即Li)、锆(即Zr)以及氟(即F)的情况下,能够抑制固体电解质的氧化反应,能够充分抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成。其机理的详情虽不清楚,但据认为是由于被覆层在作为阴离子含有电阴性度大的氟的情况下与由金属元素或者半金属元素构成的阳离子强固地结合,难以进行氟的氧化反应,即从氟夺取电子的副反应。

[0025] 此外,本公开的发明者们发现:作为阳离子含有锂以及锆、且作为阴离子含有氟的材料,与只由锂和氟构成的氟化锂(即LiF)等固体电解质相比较,离子导电率高。因此,使用

了在正极活性物质的表面设置了含有锂、锆以及氟的被覆层的正极活性物质的电池也能够具有更优异的输出功率特性。

[0026] 此外,例如在作为固体电解质使用离子导电率高、但耐氧化性存在问题的材料的电池的情况下,通过用上述的含有锂、锆以及氟的耐氧化性优异的材料被覆正极活性物质表面,能够抑制正极活性物质和上述固体电解质的直接接触。此外,含有锂、锆以及氟的材料由于具有高的电子电阻,所以能够抑制正极活性物质和固体电解质的直接的电子授受。通过以上的构成,能够抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成,尽管耐氧化性存在问题,但是由于能够在正极材料中使用离子导电率高的固体电解质,所以能够提高电池的输出功率特性。

[0027] (本公开的一个方案的概要)

[0028] 本公开的第1方案的被覆正极活性物质具备:正极活性物质;以及被覆所述正极活性物质的表面的至少一部分的被覆层,其中,所述被覆层含有Li、Zr以及F。

[0029] 第1方案的被覆正极活性物质能够抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0030] 在本公开的第2方案中,例如,根据第1方案的被覆正极活性物质,构成所述被覆层的材料可以用下述的组成式(1)表示,

[0031] $\text{Li}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{F}_\gamma$ 式(1)

[0032] 其中,所述 α 、 β 以及 γ 满足 $0 < \alpha < 8$ 、 $0 < \beta \leq 1.1$ 以及 $0 < \gamma \leq 8$ 。

[0033] 第2方案的被覆正极活性物质能够提高电池的输出功率特性。

[0034] 在本公开的第3方案中,例如,根据第2方案的被覆正极活性物质,所述 α 、 β 以及 γ 也可以满足 $0.35 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $4.75 \leq \gamma \leq 8$ 。

[0035] 第3方案的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0036] 在本公开的第4方案中,例如,根据第3方案的被覆正极活性物质,所述 α 、 β 以及 γ 也可以满足 $3.6 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $\gamma = 8$ 。

[0037] 第4方案的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0038] 在本公开的第5方案中,例如,根据第3方案的被覆正极活性物质,所述 α 、 β 以及 γ 也可以满足 $1.6 \leq \alpha \leq 2$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $\gamma = 6$ 。

[0039] 第5方案的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0040] 在本公开的第6方案中,例如,根据第1~第5方案中任一项的被覆正极活性物质,所述被覆层的质量与所述正极活性物质的质量的比率也可以在3/100以上且15/100以下的范围内。

[0041] 第6方案的被覆正极活性物质能够有效地抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0042] 在本公开的第7方案中,例如,根据第6方案的被覆正极活性物质,所述被覆层的质量与所述正极活性物质的质量的比率也可以在7/100以上且10/100以下的范围内。

[0043] 第7方案的被覆正极活性物质能够更有效地抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0044] 在本公开的第8方案中,例如,根据第1~第7方案中任一项的被覆正极活性物质,所述被覆层的平均厚度也可以为1nm以上且300nm以下。

[0045] 第8方案的被覆正极活性物质能够有效地抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0046] 在本公开的第9方案中,例如,根据第8方案的被覆正极活性物质,所述被覆层的平均厚度也可以为2nm以上且200nm以下。

[0047] 第9方案的被覆正极活性物质能够有效地抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0048] 在本公开的第10方案中,例如,根据第1~第9方案中任一项的被覆正极活性物质,所述正极活性物质也可以含有镍钴锰酸锂。

[0049] 第10方案的被覆正极活性物质能够提高电池的能量密度。

[0050] 本公开的第11方案的正极材料含有:第1~第10方案中任一项的被覆正极活性物质;以及第1固体电解质。

[0051] 第11方案的正极材料能够抑制在正极活性物质与第1固体电解质之间生成高电阻层。

[0052] 在本公开的第12方案中,例如,根据第11方案的正极材料中,所述第1固体电解质也可以含有卤化物固体电解质。

[0053] 第12方案的正极材料能够提高电池的输出功率特性。

[0054] 在本公开的第13方案中,例如,根据第11或第12方案的正极材料中,所述第1固体电解质也可以含有硫化物固体电解质。

[0055] 第13方案的正极材料能够提高电池的输出功率特性。

[0056] 本公开的第14方案的电池具备:含有第11~第13方案中任一项的正极材料的正极;负极;以及被设置在所述正极与所述负极之间的电解质层。

[0057] 第14方案的电池能够抑制在正极活性物质与第1固体电解质之间生成高电阻层。

[0058] 在本公开的第15方案中,例如,根据第14方案的电池,所述电解质层含有第2固体电解质,所述第2固体电解质也可以含有具有与所述第1固体电解质中所含有的固体电解质相同的组成的固体电解质。

[0059] 第15方案的电池能够提高输出功率特性。

[0060] 在本公开的第16方案中,例如,根据第14方案的电池,所述电解质层含有第2固体电解质,所述第2固体电解质也可以含有具有与所述第1固体电解质中所含有的固体电解质不同的组成的卤化物固体电解质。

[0061] 第16方案的电池能够提高输出功率特性。

[0062] 在本公开的第17方案中,例如,根据第14方案的电池,所述电解质层含有第2固体电解质,所述第2固体电解质也可以含有硫化物固体电解质。

[0063] 第17方案的电池能够提高输出功率特性。

[0064] 本公开的第18方案的被覆正极活性物质的制造方法是第1方案的被覆正极活性物质的制造方法,所述制造方法包含:通过干式粒子复合化法对所述正极活性物质和构成所述被覆层的材料进行处理,其中,所述干式粒子复合化法包含对所述正极活性物质以及构成所述被覆层的材料赋予冲击、压缩以及剪切的机械能。

[0065] 根据第18方案的制造方法,能够制造能抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层的被覆正极活性物质。

[0066] 在本公开的第19方案中,例如,根据第18方案的制造方法,所述正极活性物质的平均粒径 D_a 与所述被覆层的材料的平均粒径 D_c 的比率 D_a/D_c 也可以为2以上。

[0067] 根据第19方案的制造方法,能够制造能有效地抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层的被覆正极活性物质。

[0068] 在本公开的第20方案中,例如,根据第19方案的制造方法,所述正极活性物质的平均粒径 D_a 与所述被覆层的材料的平均粒径 D_c 的比率 D_a/D_c 也可以为5以上。

[0069] 根据第20方案的制造方法,能够制造能更有效地抑制正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层的被覆正极活性物质。

[0070] (实施方式1)

[0071] (被覆正极活性物质)

[0072] 实施方式1中的被覆正极活性物质含有正极活性物质和被覆所述正极活性物质的表面的至少一部分的被覆层。被覆层含有锂(即Li)、锆(即Zr)以及氟(即F)。也就是说,被覆层由含Li、Zr以及F的材料构成。以下,将构成被覆层的材料称为“被覆材料”。再者,换句话讲,实施方式1中的被覆正极活性物质含有正极活性物质和被覆材料,被覆材料通过位于正极活性物质的表面的至少一部分上来形成被覆层。

[0073] 根据以上的构成,实施方式1中的被覆正极活性物质能够抑制在正极活性物质与固体电解质之间生成高电阻层。

[0074] 实施方式1中的被覆材料可以用下述的组成式(1)表示。

[0075] $Li_\alpha Zr_\beta F_\gamma$ 式(1)

[0076] 其中, α 、 β 以及 γ 满足 $0 < \alpha < 8$ 、 $0 < \beta \leq 1.1$ 以及 $0 < \gamma \leq 8$ 。

[0077] 被覆材料通过用组成式(1)表示,从而被覆材料的离子导电率进一步提高。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够提高电池的输出功率特性。

[0078] 再者,组成式(1)中,也可以满足 $0.35 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $4.75 \leq \gamma \leq 8$ 。

[0079] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0080] 再者,组成式(1)中,也可以满足 $3.6 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $\gamma = 8$ 。

[0081] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0082] 此外,组成式(1)中,也可以满足 $1.6 \leq \alpha \leq 2$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $\gamma = 6$ 。

[0083] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0084] 再者,被覆材料也可以是用下述的组成式(A1)表示的材料。

[0085] $Li_{8-4d} Zr_d F_8$ 式(A1)

[0086] 其中,组成式(A1)中, d 满足 $0 < d < 1$ 。

[0087] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0088] 再者,被覆材料也可以是用下述的组成式(A2)表示的材料。

[0089] $Li_4 Zr F_8$ 式(A2)

[0090] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的

被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0091] 再者,被覆材料也可以是用下述的组成式 (A3) 表示的材料。

[0092] $\text{Li}_{4-4\delta}\text{Zr}_{1+\delta}\text{F}_8$ 式 (A3)

[0093] 其中,在组成式 (A3) 中,满足 $0 < \delta \leq 0.1$ 。

[0094] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0095] 被覆材料也可以是用下述的组成式 (B1) 表示的材料。

[0096] $\text{Li}_{6-4d}\text{Zr}_d\text{F}_6$ 式 (B1)

[0097] 其中,在组成式 (B1) 中,满足 $0 < d < 1$ 。

[0098] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0099] 再者,被覆材料也可以是用下述的组成式 (B2) 表示的材料。

[0100] Li_2ZrF_6 式 (B2)

[0101] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0102] 再者,被覆材料也可以是用下述的组成式 (B3) 表示的材料。

[0103] $\text{Li}_{2-4\delta}\text{Zr}_{1+\delta}\text{F}_6$ 式 (B3)

[0104] 其中,在组成式 (B3) 中,满足 $0 < \delta \leq 0.1$ 。

[0105] 根据以上的构成,能够进一步提高被覆材料的离子导电率。由此,实施方式1中的被覆正极活性物质能够进一步提高电池的输出功率特性。

[0106] 本公开中的“被覆材料”并不限于严格地满足上述组成式的那些,也包括在该组成式所示的构成元素以外还含有极微量杂质的那些。例如,在被覆材料中,在组成式所示的构成元素以外被含有的杂质也可以为10质量%以下。再者,被覆材料也可以不含硫。

[0107] 被覆层的质量与正极活性物质的质量的比率也可以在3/100以上且15/100以下的范围内。由于如果被覆层的质量的比率为3/100以上,则被覆正极活性物质表面的被覆材料的比例变得十分高,所以能够通过被覆层有效地抑制高电阻层的生成。此外,在被覆层的质量的比率为15/100以下的情况下,由于被覆正极活性物质表面的被覆材料不阻碍正极活性物质彼此的电子享有,所以能够提高电池的输出功率特性。

[0108] 根据以上的构成,实施方式1中的被覆正极活性物质能够有效地抑制在与固体电解质之间生成高电阻层。

[0109] 被覆层的质量与正极活性物质的质量的比率也可以在7/100以上且10/100以下的范围内。由于如果被覆层的质量的比率为7/100以上,则被覆正极活性物质表面的被覆材料的比例变得十分高,所以能够通过被覆层有效地抑制高电阻层的生成。此外,在被覆层的质量的比率为10/100以下的情况下,被覆正极活性物质表面的被覆材料不阻碍正极活性物质彼此的电子享有,所以能够提高电池的输出功率特性。

[0110] 根据以上的构成,实施方式1中的被覆正极活性物质能够有效地抑制在与固体电解质之间生成高电阻层。

[0111] 被覆层的平均厚度例如可以在1nm以上且300nm以下的范围内。由于通过被覆层的平均厚度为1nm以上,从而使被覆正极活性物质表面的被覆材料的比例变得十分高,所以通

过被覆层能够有效地抑制高电阻层的生成。由于通过被覆层的平均厚度为300nm以下,被覆正极活性物质表面的被覆材料不阻碍正极活性物质彼此的电子享有,所以能够提高电池的输出功率特性。被覆层的平均厚度例如可以通过如下的方法来求出:对从被覆正极活性物质的通过扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)取得的断面SEM像之中测定任意16点处的被覆层的厚度,从这些测定值算出平均值。被覆层的平均膜厚也可以在2nm以上且200nm以下的范围内。

[0112] 根据以上的构成,实施方式1中的被覆正极活性物质能够有效地抑制在与固体电解质之间生成高电阻层。

[0113] (被覆材料的制造方法)

[0114] 实施方式1中的被覆材料例如可通过下述的方法来制造。

[0115] 准备以成为作为目的的组成的配合比那样的原料粉。例如,在制作 Li_4ZrF_8 的情况下,按4:1的摩尔比准备LiF和 ZrF_4 。此外,通过调整原料、配合比以及合成工艺,能够调整上述的值“ α ”、“ β ”、“ γ ”、“ d ”以及“ δ ”。

[0116] 在将原料粉充分混合后,使用机械化学研磨的方法,使原料粉彼此相互混合、粉碎以及反应。或者,在将原料粉充分混合后,也可以在真空中或不活泼性气氛中对混合粉进行烧成。烧成条件例如也可以在 100°C 以上且 650°C 以下的范围内,进行1小时以上的烧成。由此,得到具有上述那样的组成的被覆材料。

[0117] 再者,被覆材料中的晶体相的构成(晶体结构)可通过调整原料粉彼此的反应方法以及反应条件来决定。

[0118] (正极活性物质)

[0119] 正极活性物例如是具有嵌入以及脱嵌金属离子(例如锂离子)的特性的材料。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 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 或 LiCoO_2 等。当作为正极活性物质例如使用含锂过渡金属氧化物时,能够降低正极的制造成本,提高平均放电电压。

[0120] 为了提高电池的能量密度,正极活性物质也可以是镍钴锰酸锂。例如,正极活性物质也可以是 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 。

[0121] 实施方式1中,作为正极活性物质,也可以使用在表面设置了例如含有锂金属氧化物的被膜的正极活性物质。也就是说,也可以在正极活性物质与被覆层之间设置例如由锂金属氧化物形成的被膜。作为锂金属氧化物,例如可使用 LiNbO_3 (铌酸锂)等。通过在正极活性物质的表面上设置例如含有 LiNbO_3 等锂金属氧化物的被膜,从而充电中能够抑制正极活性物质与被覆层之间的副反应。所以,根据该构成,实施方式1中的被覆正极活性物质能够有效地抑制在正极活性物质的表面生成高电阻层。

[0122] (被覆正极活性物质的制造方法)

[0123] 实施方式1中的被覆正极活性物质的制造方法例如包含通过干式粒子复合化法对正极活性物质和构成被覆层的材料(即被覆材料)进行处理。干式粒子复合化法包含对正极活性物质以及被覆材料赋予冲击、压缩以及剪切的机械能。正极活性物质和被覆材料可按适当的配合比进行混合。

[0124] 作为被覆正极活性物质的制造方法中可使用的装置,只要是能够对混合物赋予冲

击、压缩以及剪切等的机械能的装置即可,没有特别的限定,例如可列举出球磨机、“MECHANO FUSION”(Hosokawa Micron公司制造)、“NOBILTA”(Hosokawa Micron公司制造)等压缩剪切式加工装置(粒子复合化装置)。其中更优选“MECHANO FUSION”以及“NOBILTA”,进一步优选“NOBILTA”。

[0125] “MECHANO FUSION”是使用了多个不同的原材料粒子施加的机械能而进行的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。在MECHANO FUSION中,通过对投入在旋转的容器与压机工作台之间的粉体原料赋予压缩、剪切以及摩擦的机械能,从而产生粒子的复合化。

[0126] “NOBILTA”是为了以纳米粒子作为原材料原料进行复合化、使用了由粒子复合化技术发展而成的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。NOBILTA通过对多个原料粉末赋予冲击、压缩以及剪切的机械能来制造复合粒子。

[0127] “NOBILTA”是通过在水平圆筒状的混合容器内、使以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高速旋转,对原料粉末多次反复进行强制地使其通过间隙的处理,由此对混合物施加冲击、压缩、剪切的力,从而能够制作正极活性物质和被覆材料的复合粒子。能够适宜调节转子的旋转速度、处理时间、投入量等条件。

[0128] 被覆正极活性物质的制造方法中使用的正极活性物质的平均粒径 D_a 与被覆材料的平均粒径 D_c 的比率 D_a/D_c 也可以为2以上。由于通过比率 D_a/D_c 为2以上,正极活性物质表面变得容易被被覆材料致密地被覆,因此能够制造能有效地抑制正极活性物质和固体电解质的氧化反应的被覆正极活性物质。所以,根据实施方式1中的被覆正极活性物质的制造方法,能够制造能有效地抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层生成的被覆正极活性物质。

[0129] 被覆正极活性物质的制造方法中使用的正极活性物质的平均粒径 D_a 与被覆材料的平均粒径 D_c 的比率 D_a/D_c 也可以为5以上。由于通过比率 D_a/D_c 为5以上,正极活性物质表面变得容易被被覆材料致密地被覆,因此能够制造能够更有效地抑制正极活性物质和固体电解质的氧化反应的被覆正极活性物质。所以,当比率 D_a/D_c 为5以上时,根据实施方式1中的被覆正极活性物质的制造方法,能够制造能有效地抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层生成的被覆正极活性物质。

[0130] 正极活性物质以及被覆材料的平均粒径例如能够使用SEM像进行测定。具体地说,通过使用SEM像,算出任意选择的50个正极活性物质的粒子以及任意选择的50个被覆材料的粒子的当量圆直径的平均值,由此求出正极活性物质以及被覆材料的平均粒径。

[0131] (正极材料)

[0132] 图1是显示实施方式1中的正极材料的概略构成的剖视图。

[0133] 实施方式1中的正极材料100含有上述的实施方式1中的被覆正极活性物质100和第1固体电解质103。被覆正极活性物质100具备正极活性物质101和将正极活性物质101的表面的至少一部分被覆的被覆层102。

[0134] 第1固体电解质103例如含有离子传导率高的固体电解质。

[0135] 第1固体电解质103也可以含有卤化物固体电解质。作为卤化物固体电解质,例如可使用 $\text{Li}_3(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Gd})\text{X}_6$ 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、 LiI 等。其中,在这些固体电解质中,元素X为选自Cl、Br以及I中的至少1种。再者,在本公开中,在以“(Al、Ga、In)”的方式表示式中的元素时,该表记表示选自括号内的元素组中的至少1种元素。也

就是说，“(Al、Ga、In)”为与“选自Al、Ga以及In中的至少1种”含义相同。对于其它元素的情况也是同样的。

[0136] 第1固体电解质103也可以含有硫化物固体电解质。作为硫化物固体电解质，例如可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。此外，也可以在其中添加 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 以及/或 Li_pMO_q 等。其中，“ LiX ”中的元素X为选自F、Cl、Br以及I中的1种或2种以上的元素。此外，“ MO_q ”以及“ Li_pMO_q ”中的元素M为选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe以及Zn中的1种或2种以上元素。此外，“ MO_q ”以及“ Li_pMO_q ”中的p以及q分别为独立的自然数。

[0137] 再者，第1固体电解质103也可以是硫化物固体电解质。例如，硫化物固体电解质也可以含有硫化锂和硫化磷。例如，硫化物固体电解质也可以是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0138] 此外，第1固体电解质103的形状没有特别的限定，例如也可以是针状、球状、椭圆球状等。例如，第1固体电解质103的形状也可以是粒子。

[0139] 例如，当第1固体电解质103的形状为粒子状（例如球状）时，第1固体电解质103的中值粒径也可以为 $100\mu\text{m}$ 以下。当第1固体电解质103的中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下时，被覆正极活性物质100和第1固体电解质103能够在正极材料1000中形成良好的分散状态。因此，使用了正极材料1000的电池的充放电特性提高。

[0140] 第1固体电解质103的中值粒径也可以为 $10\mu\text{m}$ 以下。根据该构成，在正极材料1000中，被覆正极活性物质100和第1固体电解质103能够形成更良好的分散状态。

[0141] 第1固体电解质103的中值粒径也可以小于被覆正极活性物质100的中值粒径。根据该构成，在正极材料1000中，被覆正极活性物质100和第1固体电解质103能够形成更良好的分散状态。

[0142] 被覆正极活性物质100的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0143] 如果被覆正极活性物质100的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上，则在正极材料1000中，被覆正极活性物质100和第1固体电解质103能够形成良好的分散状态。其结果是，使用了正极材料1000的电池的充放电特性提高。此外，如果被覆正极活性物质100的中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下，则被覆正极活性物质100内的锂扩散速度提高。因此，使用了正极材料1000的电池能够以高输出功率工作。

[0144] 所谓中值粒径，是指以体积为基准的粒度分布中的累积体积等于50%时的粒径。以体积为基准的粒度分布例如通过激光衍射式测定装置或图像分析装置来测定。

[0145] 再者，在实施方式1中的正极材料1000中，第1固体电解质103和被覆层102也可以如图1所示的那样相互接触。此时，被覆层102和正极活性物质101相互接触。

[0146] 此外，实施方式1中的正极材料1000也可以含有多个第1固体电解质103和多个被覆正极活性物质100。

[0147] 此外，实施方式1中的正极材料1000中的第1固体电解质103的含量和被覆正极活性物质100的含量可以相互相同，也可以不相同。

[0148] (实施方式2)

[0149] 以下，对实施方式2进行说明。与上述的实施方式1重复的说明将被适宜省略。

[0150] 图2是显示实施方式2中的电池的概略构成的剖视图。

[0151] 实施方式2中的电池2000具备含有上述的实施方式1中所说明的正极材料1000的

正极201、电解质层202和负极203。

[0152] 正极201含有具有嵌入以及脱嵌金属离子(例如锂离子)的特性的材料。正极201含有被覆正极活性物质100以及第1固体电解质103。

[0153] 在将正极201中所含有的正极活性物质101与被覆层102及第1固体电解质103的合计的体积比率设定为“ $v1:100-v1$ ”时,也可以满足 $30 \leq v1 \leq 95$ 。其中, $v1$ 表示将正极201中所含有的正极活性物质101、被覆层102以及第1固体电解质103的合计体积设定为100时的正极活性物质101的体积分率。当满足 $30 \leq v1$ 时,容易确保电池2000的充分的能量密度。当满足 $v1 \leq 95$ 时,电池2000变得更容易以高输出功率工作。

[0154] 正极201的厚度也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。再者,当正极201的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上时,可确保电池2000的充分的能量密度。再者,当正极201的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下时,可实现电池2000以高输出功率工作。

[0155] 电解质层202被设置在正极201与负极203之间。

[0156] 电解质层202为含有电解质材料的层。该电解质材料例如也可以含有第2固体电解质材料。也就是说,电解质层202也可以是固体电解质层。

[0157] 作为电解质层202中所含有的第2固体电解质,也可以使用卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或络合氢化物固体电解质。

[0158] 第2固体电解质也可以含有具有与第1固体电解质中所含有的固体电解质相同的组成的固体电解质。

[0159] 例如,当第2固体电解质含有卤化物固体电解质时,第2固体电解质也可以含有具有与实施方式1中的第1固体电解质中所含有的卤化物固体电解质相同的组成的卤化物固体电解质。也就是说,电解质层202也可以含有具有与上述的实施方式1中的第1固体电解质中所含有的卤化物固体电解质相同的组成的卤化物固体电解质。

[0160] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的输出功率特性。

[0161] 此外,电解质层202中所含有的第2固体电解质也可以含有具有与实施方式1中的第1固体电解质中所含有的卤化物固体电解质不同的组成的卤化物固体电解质。也就是说,电解质层202也可以含有具有与上述的实施方式1中的第1固体电解质中所含有的卤化物固体电解质不同的组成的卤化物固体电解质。

[0162] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的输出功率特性。

[0163] 电解质层202中所含有的第2固体电解质也可以含有硫化物固体电解质。第2固体电解质也可以含有具有与实施方式1中的第1固体电解质中所含有的硫化物固体电解质相同的组成的硫化物固体电解质。也就是说,电解质层202也可以含有具有与上述的实施方式1中的第1固体电解质中所含有的硫化物固体电解质相同的组成的硫化物固体电解质。

[0164] 根据以上的构成,由于电解质层202含有还原稳定性优异的硫化物固体电解质,所以负极203能够使用石墨或金属锂等低电位负极材料。由此,能够提高电池2000的能量密度。此外,根据电解质层202含有与实施方式1中的第1固体电解质中所含有的硫化物固体电解质相同的硫化物固体电解质的构成,能够进一步提高电池2000的输出功率特性。

[0165] 电解质层202中所含有的第2固体电解质也可以含有氧化物固体电解质。作为电解质层202中所含有的氧化物固体电解质,例如可使用以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其元素取代物为代表的NASICON型固体电解质材料、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系的钙钛矿型固体电解质材料、以 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、

Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 及其元素取代物为代表的LISICON型固体电解质材料、以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及其元素取代物为代表的石榴石型固体电解质材料、以 Li_3PO_4 及其N取代物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物为基础并添加了 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等的玻璃以及玻璃陶瓷等。

[0166] 电解质层202中所含有的第2固体电解质也可以含有高分子固体电解质。作为电解质层202中所含有的高分子固体电解质,例如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氧化乙烯结构。具有氧化乙烯结构的高分子化合物能够较多地含有锂盐。因此,能够进一步提高离子传导率。作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。锂盐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0167] 电解质层202中所含有的第2固体电解质也可以含有络合氢化物固体电解质。作为电解质层202中所含有的络合氢化物固体电解质,例如可使用 LiBH_4 - LiI 、 LiBH_4 - P_2S_5 等。

[0168] 再者,电解质层202也可以含有上述的第2固体电解质作为主成分。也就是说,电解质层202例如也可以含有按相对于电解质层202整体的质量比例计50%以上(即50质量%以上)的第2固体电解质。

[0169] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的输出功率特性。

[0170] 此外,电解质层202例如也可以含有按相对于电解质层202整体的质量比例计70%以上(即70质量%以上)的第2固体电解质。

[0171] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的输出功率特性。

[0172] 再者,电解质层202可以含有第2固体电解质作为主成分,并且还可以含有不可避免的杂质或合成第2固体电解质时所用的原始原料以及副产物以及分解生成物等。

[0173] 此外,电解质层202例如也可以除不可避免地混入的杂质以外含有按相对于电解质层202整体的质量比例计100%(即100重量%)的第2固体电解质。

[0174] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的输出功率特性。

[0175] 如以上所述,电解质层202也可以只由第2固体电解质构成。

[0176] 再者,电解质层也可以含有作为固体电解质材料列举出的材料中的2种以上。例如,电解质层也可以含有卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0177] 电解质层202的厚度也可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。当电解质层202的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上时,正极201和负极203短路的可能性降低。此外,当电解质层202的厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下时,变得容易以高输出功率工作。也就是说,如果适当地调整电解质层202的厚度,则能够确保电池2000的充分的安全性,与此同时能够使电池2000以高输出功率工作。

[0178] 负极203含有具有嵌入以及脱嵌金属离子(例如锂离子)的特性的材料。负极203例如含有负极活性物质(例如负极活性物质粒子)。

[0179] 作为负极活性物质,可使用金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物或硅化合物等。金属材料可以是单质的金属。或者,金属材料也可以是合金。作为金属材料的例子可列举出锂金属或锂合金等。作为碳材料的例子,可列举天然石墨、焦炭、石墨化途中碳、碳纤维、球状碳、人造石墨或非晶质碳等。从容量密度的观点出发,优选使用硅、锡、硅化合物或锡化合物。

[0180] 负极203也可以含有第3固体电解质。根据以上的构成,可提高负极内部的锂离子传导性,变得能以高输出功率工作。作为负极203中所含有的第3固体电解质,能够使用作为

电解质层202的第2固体电解质的例子列举出的材料。

[0181] 负极活性物质粒子的中值粒径也可以大于负极203中所含有的第3固体电解质的中值粒径。由此,能够形成负极活性物质和第3固体电解质的良好的分散状态。

[0182] 关于负极203中所含有的负极活性物质和第3固体电解质的体积比率“ $v_2:100-v_2$ ”,也可以满足 $30 \leq v_2 \leq 95$ 。其中, v_2 表示将负极203中所含有的负极活性物质以及第3固体电解质的合计体积设定为100时的负极活性物质的体积比率。当满足 $30 \leq v_2$ 时,容易确保电池2000的充分的能量密度。当满足 $v_2 \leq 95$ 时,电池2000变得更容易以高输出功率工作。

[0183] 负极203的厚度也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。当负极203的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上时,变得容易确保电池2000的充分的能量密度。当负极203的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下时,电池2000变得更容易以高输出功率工作。

[0184] 选自正极201、电解质层202以及负极203中的至少1个中也可以以提高粒子彼此间的密合性的目的来含有粘结剂。粘结剂被用于提高构成电极的材料的粘结性。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、聚醋酸乙烯酯、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。此外,作为粘结剂,还可使用选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸以及己二烯中的2种以上材料的共聚物。此外,作为粘结剂也可以使用选自上述这些之中的2种以上材料的混合物。

[0185] 正极201以及负极203中的至少一者也可以以提高电子导电性的目的来含有导电助剂。作为导电助剂,例如可使用天然石墨或人造石墨等石墨类、乙炔黑或科琴黑等炭黑类、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、聚吡咯或聚噻吩等导电性高分子化合物等。当使用了碳导电助剂时,能够谋求低成本化。

[0186] 再者,第2实施方式中的电池2000可以硬币型、圆筒型、方型、薄片型、钮扣型、扁平型以及层叠型等各种形状的电池的形式来构成。

[0187] 第2实施方式的电池2000例如也可以通过如下的方式来制造:分别准备实施方式1中的正极材料、电解质层形成用的材料以及负极形成用的材料,用公知的方法制作依次层叠正极、电解质层以及负极而成的层叠体。

[0188] 实施例

[0189] 以下,使用实施例对本公开进行更详细的说明。

[0190] (实施例1a~1f)

[0191] [被覆材料的制作]

[0192] 在露点为 -60°C 以下,氧值为5ppm以下的氩气氛的手套箱内,以按摩尔比计成为 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4=4:1$ 的方式称量原料粉的LiF和 ZrF_4 。将这些原料粉用玛瑙研钵混合而得到混合物。接着,使用行星式球磨机装置(Fritsch公司制造的P-7型),以600rpm研磨处理12小时,得到用 Li_4ZrF_8 (以下表记为LZF)的组成式表示的合成物。通过将合成物LZF用玛瑙研钵粉碎,得到平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的被覆材料即粉体。被覆材料的平均粒径为中值粒径,通过如下的方式得到:对使用扫描电子显微镜(Keyence制造的3D Real Surface View显微镜,VE-

8800),以倍率5000倍观察的被覆材料的粒子内任意选择的50个粒子的当量圆直径的平均值进行计算。

[0193] [正极活性物质]

[0194] 作为正极活性物质,使用了平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (以下标记为NCM)。

[0195] [被覆正极活性物质的制作]

[0196] 使用了被覆材料的正极活性物质的被覆是使用粒子复合化装置(NOBIITA、NOB-MINI、Hosokawa Micron公司制造)来进行的。在NOB-MINI的容器内分别放入NCM 50g和LZF粉末1.5g(实施例1a)、2.0g(实施例1b)、2.5g(实施例1c)、3.5g(实施例1d)、5.0g(实施例1e)或7.5g(实施例1f)。通过按转速为5000~6000rpm、工作时间为15分钟、功率值为640W,对NCM和LZF进行复合化处理,由此制作实施例1a~1f的被覆正极活性物质。

[0197] [电池的制作]

[0198] 使用上述的实施例1a~1f的被覆正极活性物质,实施了下述的工序。

[0199] 在露点为 -60°C 以下、氧值为5ppm以下的氩气氛的手套箱内,以正极活性物质与被覆层及第1固体电解质成为60:40的体积比率的方式称量实施例1a~1f中的任一被覆正极活性物质和第1固体电解质即 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。通过将它们用玛瑙研钵混合,从而制作实施例1a~1f的正极材料。

[0200] 在绝缘性外筒中,作为第2固体电解质投入80mg的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$,通过将其以80MPa的压力进行加压成型,从而得到电解质层。接着,投入按正极活性物质当量计14mg的实施例1a~1f中的任一正极材料,通过以720MPa的压力进行加压成型,从而得到正极层。接着,在对电极侧的电解质层上依次层叠金属In(厚度 $200\mu\text{m}$)、金属Li(厚度 $300\mu\text{m}$)、金属In(厚度 $200\mu\text{m}$)。通过将其以80MPa的压力进行加压成型,从而得到负极层。接着,在层叠体的上下配置不锈钢集电体,将集电引线附设在集电体上。最后,使用绝缘性套圈,使绝缘性外筒内部与外部气氛隔离,并且进行密封,由此制作电池。再者,本实施例中使用的绝缘性外筒的内径为9.5mm,电极的投影面积为 0.71cm^2 。

[0201] [电池的评价]

[0202] 分别使用上述的实施例1a~1f的电池,按以下的条件实施了电池评价。

[0203] 将实施例1a~1f的电池配置在 25°C 的恒温槽中。

[0204] 以相对于电池的理论容量成为0.05C倍率(20小时率)的电流值 $140\mu\text{A}$,进行恒电流充电,以电压3.68V(按 Li/Li^+ 基准的电压计,相当于4.3V)结束充电。接着,以电压3.68V进行恒电压充电,当达到0.01C倍率的电流值为 $28\mu\text{A}$ 以下的时候结束充电。充电后,通过使用交流阻抗法进行的阻抗测定,求出了被覆正极活性物质和第1固体电解质的界面电阻值。将阻抗测定的条件设定为电压振幅为5mV、测定频率为1MHz~0.1Hz、 25°C 。其结果在表1中示出。接着,将其以开路的状态静置保存3天。接着,同样地以成为0.05C倍率的电流值 $140\mu\text{A}$ 进行放电,以电压1.88V(按 Li/Li^+ 基准的电压计,相当于2.5V)结束放电。

[0205] 通过以上的步骤,得到了上述的实施例1a~1f的放电容量和容量效率。容量效率是放电容量与充电容量的比率。其结果在下述的表1中示出。

[0206] (实施例1g)

[0207] 除了使用平均粒径为 $0.8\mu\text{m}$ 的LZF以代替平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的LZF以外,按与实施例1e相同的程序制作了被覆正极活性物质以及电池。

[0208] (比较例1)

[0209] 除了正极材料使用了未形成被覆层的正极活性物质以外,按与实施例1a~1g同样的程序制作了电池。

[0210] 使用上述的实施例1g和比较例1的电池,按与实施例1a~1g相同的条件实施了电池评价。其结果在下述的表1中示出。

[0211] 表1

	正极活性物质和被覆层 的质量比率 (正极活性物质:被覆层)	放电容量 (mAh/g)	容量效率 (%)	界面电阻值 (Ω)
实施例 1a	100: 3	150.6	85.0	97
实施例 1b	100: 4	157.3	86.4	32
[0212] 实施例 1c	100: 5	160.4	83.8	20
实施例 1d	100: 7	186.0	91.3	45
实施例 1e	100: 10	187.0	93.3	13
实施例 1f	100: 15	174.1	88.4	25
实施例 1g	100: 10	190.7	92.9	3
比较例 1	100: 0	138.8	71.7	931

[0213] 从表1得知,实施例1a~1g的电池显示出了比比较例1的电池高的放电容量和容量效率。另外,实施例1d~1g的电池与比较例1的电池相比显示特别高的放电容量和容量效率。此外,实施例1a~1f的电池与比较例1的电池相比显示出更低的界面电阻。另外,实施例1g与实施例1e相比显示进一步高的放电容量。此外,实施例1g与实施例1e相比,显示出进一步低的界面电阻。在被覆工序中使用的正极活性物质的中值粒径 D_a 与被覆材料的中值粒径 D_c 的比率(D_a/D_c)为5以上的情况下,通过在正极活性物质的表面上致密地形成被覆层,从而能够使正极活性物质表面和被覆层的锂离子的接触电阻降低,能够有效地抑制与正极活性物质以及第1固体电解质的氧化反应,能够更有效地抑制正极活性物质以及第1固体电解质之间的高电阻层的生成。

[0214] (实施例2)

[0215] 在露点为 -60°C 以下、氧值为5ppm以下的氩气氛的手套箱内,以按摩尔比计成为 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4=2:1$ 的方式称量原料粉的LiF和 ZrF_4 。将这些原料粉通过玛瑙研钵混合而得到混合物。通过与实施例1a~1f中所示的工序相同的程序,得到用 Li_2ZrF_6 的组成式表示的合成物。通过将合成物用玛瑙研钵粉碎而得到平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的被覆材料即粉体。按与实施例1c中所示的工序同样的程序制作了被覆正极活性物质以及电池。

[0216] (比较例2)

[0217] 除了作为被覆材料使用了LiF以代替LZF以外,按与实施例1c同样的程序制作了被覆正极活性物质以及电池。

[0218] 使用上述的实施例2和比较例2的电池,按与实施例1a~1g相同的条件实施了电池评价。其结果在下述的表2中示出。

[0219] 表2

[0220]	放电容量 (mAh/g)	容量效率 (%)	界面电阻值 (Ω)
实施例2	182	92.2	13
比较例2	86	50.5	4055

[0221] 从表2得知,实施例2的电池与比较例2的电池相比,显示出高的放电容量和容量效率。另外,实施例2的电池与比较例2的电池相比,显示出低的界面电阻。从实施例1a~1f以及实施例2的电池与比较例2的电池的比较而得知:通过被覆材料为含有锂、锆以及氟的材料,能够有效地抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成。另外,在被覆材料用组成式(1)表示, α 、 β 和 γ 满足 $0.35 \leq \alpha \leq 4$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 以及 $4.75 \leq \gamma \leq 8$ 的范围内,能够更有效地抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成。

[0222] (实施例3)

[0223] 除了正极材料的第1固体电解质使用了 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 、而且相对于正极活性物质投入2重量%的导电助剂(VGCF-H,昭和电工公司制造)以外,按与实施例1g相同的程序制作了电池。

[0224] (比较例3)

[0225] 除了正极材料的第1固体电解质使用了 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 、而且相对于正极活性物质投入2重量%的导电助剂(VGCF-H)以外,按与比较例1相同的程序制作了电池。

[0226] 分别使用上述的实施例3以及比较例3的电池,按与实施例1g相同的条件实施了电池评价。其结果在下述的表3中示出。

[0227] 从表3得知,即使在正极材料的第1固体电解质使用了卤化物固体电解质的情况下,实施例3的电池与比较例3的电池相比,也能够抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成。

[0228] 表3

[0229]	放电容量 (mAh/g)	容量效率 (%)	界面电阻值 (Ω)
实施例3	196	92.2	39
比较例3	192	88.1	149

[0230] (实施例4)

[0231] 除了正极活性物质使用了平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、第1固体电解质使用了 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 、而且相对于正极活性物质投入2质量%的导电助剂(VGCF-H)以外,按与实施例1g相同的程序制作了被覆正极活性物质以及电池。

[0232] (比较例4)

[0233] 除了正极活性物质使用了平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、第1固体电解质使用了 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 、而且相对于正极活性物质投入2质量%的导电助剂(VGCF-H)以外,按与比较例1相同的程序制作了电池。

[0234] 分别使用上述的实施例4以及比较例4的电池,按以下的条件实施了电池评价。

[0235] 将实施例4以及比较例4的电池配置在 25°C 的恒温槽中。

[0236] 以相对于电池的理论容量成为0.05C倍率(20小时率)的电流值 $96\mu\text{A}$,进行恒电流充电,以电压4.38V(按Li/Li⁺基准的电压计,相当于5.0V)结束充电。接着,以电压4.38V进行恒电压充电,在达到0.01C倍率的电流值 $19.2\mu\text{A}$ 以下的时候结束充电。充电后,通过使用

交流阻抗法进行的阻抗测定,求出了被覆正极活性物质和第1固体电解质的界面电阻值。将阻抗测定的条件设定为电压振幅为5mV、测定频率为1MHz~0.1Hz、25℃。其结果在表4中示出。接着,同样地按成为0.05C倍率的电流值96μA进行放电,以电压2.38V(按Li/Li⁺基准的电压计,相当于3.0V)结束放电。接下来,同样地按成为0.01C倍率的电流值19.2μA进行放电,以电压2.38V结束放电。

[0237] 通过以上的步骤,得到了上述的实施例4以及比较例4的电池的放电容量和容量效率。其结果在下述的表4中示出。

[0238] 从表4得知,即使在正极活性物质使用了5V级的正极活性物质即LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、按Li/Li⁺基准以5V的电压进行了充电的情况下,实施例4的电池与比较例4的电池相比,也能够抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成,显示出高的放电容量和容量效率。

[0239] 表4

[0240]	放电容量 (mAh/g)	容量效率 (%)	界面电阻值 (Ω)
实施例4	121	78.9	301
比较例4	29	45.7	14711

[0241] 工业上的可利用性

[0242] 本公开的电池例如可利用于全固体锂离子二次电池。

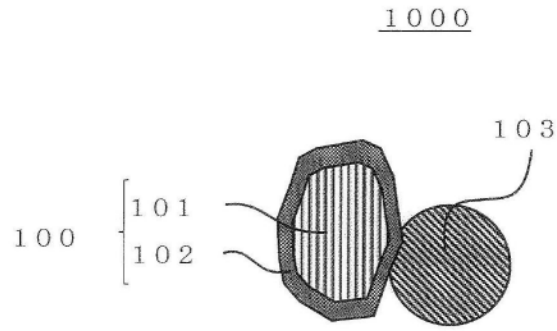


图1

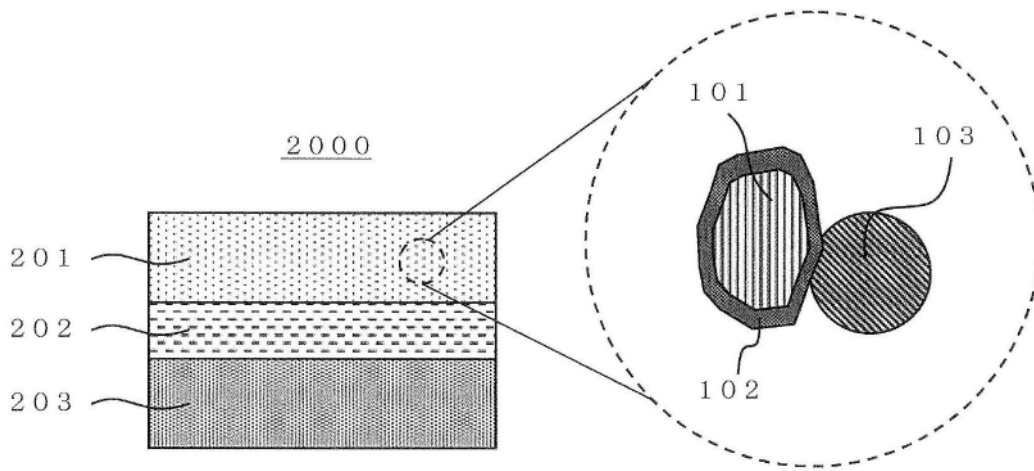


图2