(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117882215 A
(43)申请公布日 2024.04.12

(21)申请号 202280058704.7
(22)申请日 2022.07.26
(30)优先权数据
2021-148737 2021.09.13 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/028825 2022.07.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/037775 JA 2023.03.16
(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 刘凤岭 陈建全
(51)Int.Cl.
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)

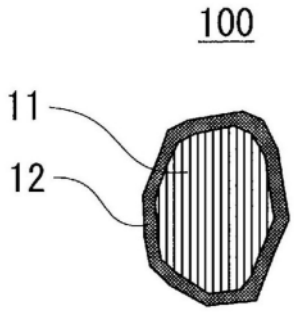
权利要求书2页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

被覆活性物质、被覆活性物质的制造方法、正极材料以及电池

(57)摘要

本公开的被覆活性物质(100)具备正极活性物质(11)和被覆正极活性物质(11)的表面的至少一部分的被覆层(12)。被覆层(12)含有含锂氟化物。在通过Karl-Fischer法测定正极活性物质(11)在25℃～300℃的水分量A_{300}时,水分量A_{300}按正极活性物质(11)的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。本公开的被覆活性物质(100)的制造方法包括以下步骤:以通过Karl-Fischer法测定正极活性物质(11)在25℃～300℃的水分量A_{300}时,水分量A_{300}按正极活性物质(11)的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的方式对正极活性物质(11)进行干燥;以及在干燥后使用含有含锂氟化物的被覆材料被覆正极活性物质(11)的表面的至少一部分。



CN 117882215 A

1.一种被覆活性物质,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分的被覆层;其中,

所述被覆层含有含锂氟化物,

当通过Karl-Fischer法测定所述正极活性物质在25℃～300℃的水分量时,所述水分量按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。

2.根据权利要求1所述的被覆活性物质,其中,

所述含锂氟化物含有Li、Me、Al及F,

所述Me为选自Ti及Zr中的至少1种。

3.根据权利要求1或2所述的被覆活性物质,其中,

所述含锂氟化物用下述的组成式(1)表示,

$Li_{\alpha}Me_{\beta}Al_{\gamma}F_{6}$式(1)

所述Me为选自Ti及Zr中的至少1种,

所述α、β及γ满足$\alpha+4\beta+3\gamma=6$、且$\gamma>0$。

4.根据权利要求3所述的被覆活性物质,其中,所述γ满足$0.5\leq\gamma<1$。

5.根据权利要求3所述的被覆活性物质,其中,所述α、β及γ满足$2.5\leq\alpha\leq2.9$、$0.1\leq\beta\leq0.5$及$0.5\leq\gamma\leq0.9$。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的被覆活性物质,其中,所述正极活性物质包含镍-钴-铝酸锂。

7.一种被覆活性物质的制造方法,其包括以下步骤:

以通过Karl-Fischer法测定正极活性物质在25℃～300℃的水分量时,所述水分量按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的方式对所述正极活性物质进行干燥;以及

在所述干燥后使用含有含锂氟化物的被覆材料,被覆所述正极活性物质的表面的至少一部分。

8.根据权利要求7所述的被覆活性物质的制造方法,其中,包括以下步骤:

在所述干燥与所述被覆之间,通过Karl-Fischer法测定所述正极活性物质在25℃～300℃的水分量。

9.根据权利要求8所述的被覆活性物质的制造方法,其中,包括以下步骤:

在所述测定与所述被覆之间,判断所述水分量是否按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。

10.根据权利要求7～9中任一项所述的被覆活性物质的制造方法,其中,

所述被覆通过干式粒子复合化法进行,

所述干式粒子复合化法包含对所述正极活性物质和所述被覆材料的混合物赋予冲击、压缩及剪切的机械能。

11.一种正极材料,其包含:

权利要求1～6中任一项所述的被覆活性物质;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11或12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固体电解质包含具有与所述第1固体电解质中所含有的固体电解质相同的组成的卤化物固体电解质。

16.根据权利要求14或15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固体电解质包含具有与所述第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14～16中任一项所述的电池,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。

被覆活性物质、被覆活性物质的制造方法、正极材料以及电池

技术领域

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

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了含有正极活性物质及卤化物固体电解质的正极材料。专利文献1中公开了含有锂、钇和选自氯、溴及碘中的至少1种的固体电解质作为卤化物固体电解质。

[0003] 专利文献2中公开了含有通过被覆材料被覆了表面的正极活性物质及固体电解质的正极材料。专利文献2中公开了含有锂、钇和氯及/或溴的卤化物固体电解质作为被覆材料。

[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:国际公开第2019/146236号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本公开提供一种能够降低电池的输出电阻的被覆活性物质。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开的一个方案涉及一种被覆活性物质,其具备:

[0012] 正极活性物质,以及

[0013] 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,

[0014] 所述被覆层含有含锂氟化物,

[0015] 当通过Karl-Fischer(卡尔·费歇尔)法测定所述正极活性物质在25℃～300℃的水分量时,所述水分量按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本公开,能够降低电池的输出电阻。

附图说明

[0018] 图1是表示实施方式1中的被覆活性物质的概略构成的剖视图。

[0019] 图2是表示实施方式1中的被覆活性物质的制造方法的流程图。

[0020] 图3是表示实施方式2中的正极材料的概略构成的剖视图。

[0021] 图4是表示实施方式3中的电池的概略构成的剖视图。

具体实施方式

[0022] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0023] 以下的说明都是示出概括的或具体的例子的说明。以下所示的数值、组成、形状、厚度、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。除此以外,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选的构成要素。

[0024] (成为本公开的基础的见解)

[0025] 专利文献1中记载了含有正极活性物质以及卤化物固体电解质的正极材料,该卤化物固体电解质含有锂、钇和选自氯、溴及碘中的至少1种。

[0026] 另一方面,本发明人进行了潜心的研究,结果发现:在正极材料使用了卤化物固体电解质的电池中,充电中卤化物固体电解质发生氧化分解。氧化分解导致的产物作为电阻层发挥功能,使充电时的电池的内部电阻上升。可以推想充电时的电池的内部电阻的上升起因于卤化物固体电解质中所含有的选自氯、溴及碘中的至少1种元素的氧化反应。

[0027] 专利文献2中记载了一种电池,该电池使用了正极活性物质的表面的至少一部分被含有锂、钇、氯及/或溴的卤化物固体电解质被覆的正极活性物质。与专利文献1同样,专利文献2中所记载的电池在含有氯及/或溴的卤化物固体电解质的耐氧化性方面也存在课题。

[0028] 其中,本发明人发现:使用了被含有含锂氟化物的材料被覆的正极活性物质的电池显示出优异的耐氧化性。这样的正极活性物质可抑制充电时的电池的内部电阻的上升。其机理的详情虽不清楚,但可以推测如下:氟在卤族元素中具有最大的电负性。因此,氟与阳离子强固地键合。所以,在含锂氟化物中,难以进行氟的氧化反应,即从氟夺取电子的副反应。其结果是,难以生成由氧化分解导致的电阻层。

[0029] 另一方面,本发明人对使用了被含有含锂氟化物的材料被覆的正极活性物质的电池的输出电阻进行了研究。其结果是,发现了放电时的输出电阻较高等课题。其机理的详情虽不清楚,但可以推测如下:在正极活性物质中,作为水分可包含物理吸附的水分和结晶水等化学键合的水分。在用含有含锂氟化物材料被覆正极活性物质时,通过正极活性物质中所含有的这样的水分与含锂氟化物发生反应,使含有含锂氟化物的被覆层的一部分有时变质。如果被覆层变质,则在正极活性物质和被覆层的界面上生成电阻层。该电阻层使充放电时的电池的内部电阻增加。

[0030] 基于这些见解,以至本发明人想到了本公开的技术。

[0031] (本公开的一个方案的概要)

[0032] 本公开的第1方案涉及一种被覆活性物质,其具备:

[0033] 正极活性物质,以及

[0034] 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,

[0035] 所述被覆层含有含锂氟化物,

[0036] 当通过Karl-Fischer法测定所述正极活性物质在25℃～300℃的水分量时,所述水分量按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。

[0037] 第1方案的被覆活性物质能够降低电池的输出电阻。

[0038] 在本公开的第2方案中,例如,根据第1方案的被覆活性物质,所述含锂氟化物也可以含有Li、Me、Al及F,所述Me也可以是选自Ti及Zr中的至少1种。

[0039] 第2方案的被覆活性物质能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0040] 在本公开的第3方案中,例如,根据第1或第2方案的被覆活性物质,所述含锂氟化物也可以用下述的组成式(1)表示。

[0041] $Li_{\alpha}Me_{\beta}Al_{\gamma}F_{6}$式(1)

[0042] 所述Me也可以是选自Ti及Zr中的至少1种,所述α、β及γ也可以满足α+4β+3γ=6、且γ>0。

[0043] 第3方案的被覆活性物质能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0044] 在本公开的第4方案中,例如,根据第3方案的被覆活性物质,所述γ也可以满足0.5≤γ<1。

[0045] 第4方案的被覆活性物质能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0046] 在本公开的第5方案中,例如,根据第3方案的被覆活性物质,所述α、β及γ也可以满足2.5≤α≤2.9、0.1≤β≤0.5及0.5≤γ≤0.9。

[0047] 第5方案的被覆活性物质能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0048] 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活性物质,所述正极活性物质也可以含有镍-钴-铝酸锂。

[0049] 第6方案的被覆活性物质能够提高电池的能量密度。

[0050] 本公开的第7方案涉及一种被覆活性物质的制造方法,其包括以下步骤:

[0051] 以通过Karl-Fischer法测定正极活性物质在25℃~300℃的水分量时,所述水分量按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的方式对所述正极活性物质进行干燥;以及

[0052] 在上述干燥后使用包含含锂氟化物的被覆材料,被覆所述正极活性物质的表面的至少一部分。

[0053] 根据第7方案的制造方法,能够制造可降低电池的输出电阻的被覆活性物质。

[0054] 本公开的第8方案中,例如,根据第7方案的被覆活性物质的制造方法,也可以在所述干燥与所述被覆之间包括通过Karl-Fischer法测定所述正极活性物质在25℃~300℃的水分量。

[0055] 根据第8方案的制造方法,能够有效地制造可降低电池的输出电阻的被覆活性物质。

[0056] 在本公开的第9方案中,例如,根据第8方案的被覆活性物质的制造方法,也可以在所述测定与所述被覆之间包含判断所述水分量是否按所述正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。

[0057] 根据第9方案的制造方法,能够有效地制造可降低电池的输出电阻的被覆活性物质。

[0058] 在本公开的第10方案中,例如,根据第7~第9方案中任一项的被覆活性物质的制造方法,所述被覆也可以通过干式粒子复合化法来进行,所述干式粒子复合化法包含对所述正极活性物质和所述被覆材料的混合物赋予冲击、压缩及剪切的机械能。

[0059] 根据第10方案的制造方法,能够更有效地制造可降低电池的输出电阻的被覆活性

物质。

[0060] 本公开的第11方案的正极材料包含:第1～第6方案中任一项的被覆活性物质、以及第1固体电解质。

[0061] 第11方案的正极材料能够降低电池的输出电阻。

[0062] 在本公开的第12方案中,例如,根据第11方案的正极材料,所述第1固体电解质也可以含有卤化物固体电解质。

[0063] 第12方案的正极材料能够提高电池的输出特性。

[0064] 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,所述第1固体电解质也可以含有硫化物固体电解质。

[0065] 第13方案的正极材料能够更加提高电池的输出特性。

[0066] 本公开的第14方案的电池具备:

[0067] 包含第11～第13方案中任一项的正极材料的正极、

[0068] 负极、以及

[0069] 被设置在所述正极与所述负极之间的电解质层。

[0070] 根据第14方案的电池,可降低输出电阻。

[0071] 在本公开的第15方案中,例如,根据第14方案的电池,所述电解质层也可以含有第2固体电解质,所述第2固体电解质也可以包含具有与所述第1固体电解质中所含有的固体电解质相同的组成的卤化物固体电解质。

[0072] 根据第15方案的电池,可提高输出特性。

[0073] 在本公开的第16方案中,例如,根据第14或第15方案的电池,所述电解质层也可以含有第2固体电解质,所述第2固体电解质也可以包含具有与所述第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。

[0074] 根据第16方案的电池,可提高输出特性。

[0075] 在本公开的第17方案中,例如,根据第14～第16方案中任一项的电池,所述电解质层也可以含有第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。

[0076] 根据第17方案的电池,可更加提高输出特性。

[0077] (实施方式1)

[0078] [被覆活性物质]

[0079] 图1是表示实施方式1中的被覆活性物质的概略构成的剖视图。实施方式1中的被覆活性物质100具备正极活性物质11以及被覆层12。被覆层12被覆正极活性物质11的表面的至少一部分。被覆层12与正极活性物质11直接接触。被覆层12含有含锂氟化物。在通过Karl-Fischer法测定正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}时,水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。

[0080] 在正极活性物质11中,作为水分可包含物理吸附的水分和结晶水等化学键合的水分。根据Karl-Fischer法,能够测定正极活性物质11中所含有这样的水分的质量即水分量。被覆活性物质100中,正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}被控制在上述范围。因此,在用被覆层12被覆正极活性物质11的表面时,可抑制因正极活性物质11中所含有的水分与被覆层12中所含有的含锂氟化物发生反应而使被覆层12变质。也就是说,可抑制因被覆层12的变质而在正极活性物质11和被覆层12的界面上生成电阻层。所以,根据被覆活性

物质100,能够降低电池的输出电阻。

[0081] 本公开中,所谓“正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}”,是指将正极活性物质11从25℃升温到300℃时通过Karl-Fischer法测定的累计水分量。对于其它温度范围内的水分量的情况也同样。

[0082] 正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计也可以超过0ppm且200ppm以下。正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计也可以超过0ppm且低于150ppm。根据这样的构成,能够更加降低电池的输出电阻。

[0083] 正极活性物质11的水分量可以采用Karl-Fischer装置(卡尔·费歇尔水分计),如以下那样求出。

[0084] 预先在干燥的氮气气氛下,将测定试样即正极活性物质11(以下简称为测定试样)的导入部加热到300℃,通过干烧使装置稳定化。

[0085] 在装置稳定化后,将导入部的温度设定在120℃。导入部的温度一达到120℃,就测定背景的水分释放量B(μg/秒)。

[0086] 将导入部的温度设定在25℃。导入部的温度一达到25℃,就将测定试样导入至导入部。从25℃到120℃以每分钟10℃的升温速度对测定试样进行加热,使测定试样中所含有的水分气化。用库仑滴定法定量所气化的水分,直到成为背景的水分释放量B以下的值,求出水分量。将此时定量的水分量定义为“在25℃～120℃的水分量A_1”。

[0087] 接着,从120℃到180℃以每分钟10℃的升温速度对测定试样进行加热,使测定试样中所含有的水分气化。用库仑滴定法定量所气化的水分,直到成为背景的水分释放量B以下,求出水分量。将此时定量的水分量定义为“在120℃～180℃的水分量A_2”。

[0088] 另外,从180℃到300℃以每分钟10℃的升温速度对测定试样进行加热,使测定试样中所含有的水分气化。用库仑滴定法定量所气化的水分,直到成为背景的水分释放量B以下,求出水分量。将此时定量的水分量定义为“在180℃～300℃的水分量A_3”。

[0089] “在25℃～180℃的水分量A_{180}”可作为水分量A_1和水分量A_2的累计水分量求算。“在25℃～300℃的水分量A_{300}”可作为水分量A_{180}和水分量A_3的累计水分量求算。

[0090] 本公开中,所谓“测定试样即正极活性物质11”,是指正极活性物质11的粒子组。所以,通过Karl-Fischer法求算的上述水分量是指正极活性物质11的粒子组的水分量。因此,例如,“正极活性物质11在25℃～180℃的水分量A_{180}”与正极活性物质11的粒子组在25℃～180℃的水分量含义相同。“正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}”与正极活性物质11的粒子组在25℃～300℃的水分量含义相同。

[0091] 本公开中,所谓“ppm”,是指质量分率,即wtppm(质量/质量)。因此,例如,所谓“正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm”,是指将测定试样即正极活性物质11(正极活性物质11的粒子组)在25℃～300℃的水分量除以正极活性物质11的粒子组的总质量而得的质量分率超过0ppm且低于250ppm。

[0092] (被覆层)

[0093] 以下,将构成被覆层12的材料称为“被覆材料”。被覆活性物质100含有正极活性物质11以及被覆材料。被覆材料含有含锂氟化物。

[0094] 含锂氟化物也可以由Li、F以及选自Zr、Ti及Al中的至少1种构成。作为这样的含锂氟化物,例如可以列举出Li_2ZrF_6、Li_3ZrF_7、Li_4ZrF_8、Li_3AlF_6、Li_2TiF_6等。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0095] 含锂氟化物也可以含有Li、Me、Al及F,Me也可以是选自Ti及Zr中的至少1种。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0096] 含锂氟化物也可以由Li、Me、Al及F构成,Me也可以是选自Ti及Zr中的至少1种。所谓“由Li、Me、Al及F构成”,是指除不可避免的杂质以外,不有意添加除Li、Me、Al及F以外的材料。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0097] 含锂氟化物也可以用下述的组成式(1)表示。

[0098] $Li_\alpha Me_\beta Al_\gamma F_6$ 式(1)

[0099] 组成式(1)中,Me也可以是选自Ti及Zr中的至少1种。α、β及γ也可以满足$\alpha+4\beta+3\gamma=6$、且$\gamma>0$。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0100] 组成式(1)中,γ也可以满足$0.5\leq\gamma<1$。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0101] 组成式(1)中,α、β及γ也可以满足$2.5\leq\alpha\leq2.9$、$0.1\leq\beta\leq0.5$以及$0.5\leq\gamma\leq0.9$。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0102] 组成式(1)中,Me也可以是Ti。组成式(1)中,Me也可以是Zr。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0103] 含锂氟化物也可以是选自$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$及$Li_{2.8}Zr_{0.2}Al_{0.8}F_6$中的至少1种。根据这样的构成,能够提高含锂氟化物的离子传导率。其结果是,能够更加降低电池的输出电阻。

[0104] 含锂氟化物并不限定于严格地满足组成式(1),也包括除组成式(1)所示的构成元素以外还含有极微量的杂质的物质。例如,在含锂氟化物中,组成式(1)所示的构成元素以外的杂质也可以为10质量%以下。

[0105] 被覆材料也可以含有含锂氟化物作为主成分。也就是说,被覆材料例如也可以含有按相对于整个被覆层12的质量比例计为50%以上的含锂氟化物。

[0106] 被覆材料也可以含有按相对于整个被覆层12的质量比例计为70%以上的含锂氟化物。

[0107] 被覆材料可以含有含锂氟化物作为主成分,而且还可以含有不可避免的杂质或合成含锂氟化物时所用的起始原料、副产物以及分解产物等。

[0108] 被覆材料例如除不可避免地混入的杂质以外,也可以含有按相对于整个被覆层12的质量比例计为100%的含锂氟化物。如上所述,被覆材料也可以只由含锂氟化物构成。

[0109] 被覆材料也可以不含硫。

[0110] 在被覆活性物质100中,被覆层12的体积相对于正极活性物质11的体积和被覆层12的体积的合计之比率也可以为1%以上且10%以下。换句话说,被覆层12的体积V2相对于正极活性物质11的体积V1和被覆层12的体积V2的合计(V1+V2)之比率V2/(V1+V2)也可以在

0.01以上且0.1以下的范围。当被覆层12的体积相对于正极活性物质11的体积和被覆层12的体积的合计之比率为1％以上时，能够通过被覆层12充分地被覆正极活性物质11的表面，因此能够有效地抑制在正极活性物质11与被覆层12之间生成电阻层。当被覆层12的体积相对于正极活性物质11的体积和被覆层12的体积的合计之比率为10％以下时，能够回避被覆层12过于被覆正极活性物质11的表面。其结果是，可适当地确保正极活性物质11的粒子间的电子传导通路。再者，正极活性物质11的体积V1是指被覆活性物质100的粒子组中的正极活性物质11的总体积。被覆层12的体积V2是指被覆活性物质100的粒子组中的被覆层12的总体积。

[0111] 根据以上的构成，能够更加降低电池的输出电阻。

[0112] 被覆层12的体积相对于正极活性物质11的体积和被覆层12的体积的合计之比率例如可以通过如下的方法来求出：对从被覆正极活性物质100的通过扫描电子显微镜(SEM：Scanning Electron Microscope)取得的断面SEM图像之中任意选择的20个点求出体积之比率，从这些测定值算出平均值。除正极活性物质11的体积V1、被覆层12的体积V2以外，还将被覆活性物质100的体积定义为V3时，被覆层12的体积V2能以V3-V1求出。所以，被覆层12的体积相对于正极活性物质11的体积和被覆层12的体积的合计之比率能以(V3-V1)/V3求出。

[0113] 正极活性物质11的体积V1可按以下的方法算出。从由断面SEM图像中提取的正极活性物质11的轮廓中，算出正极活性物质11的面积。算出具有与该面积等价的面积的圆的半径(当量圆直径×1/2)r1。通过将正极活性物质11看作为具有半径r1的圆球，可从半径r1算出正极活性物质11的体积V1。被覆活性物质100的体积V3可按以下的方法算出。从由断面SEM图像中提取的被覆活性物质100的轮廓中，算出被覆活性物质100的面积。算出具有与该面积等价的面积的圆的半径(当量圆直径×1/2)r3。通过将被覆活性物质100看作为具有半径r3的圆球，可从半径r3算出被覆活性物质100的体积V3。被覆活性物质100的体积V3也可按以下的方法算出。在从断面SEM图像算出的正极活性物质11的半径r1中加上被覆层12的平均厚度，将其看作为被覆活性物质100的半径r3。通过将被覆活性物质100看作为具有半径r3的圆球，可从当量圆直径r3算出被覆活性物质100的体积V3。被覆层12的平均厚度例如可通过在从被覆活性物质100的断面SEM图像中任意选择的20点处，测定该被覆层12的厚度，从它们的测定值算出平均值来求出。

[0114] 被覆层12的平均厚度也可以为1nm以上且300nm以下。当被覆层12的平均厚度为1nm以上时，能够通过被覆层12充分地被覆正极活性物质11的表面，因此能够有效地抑制在正极活性物质11与被覆层12之间生成电阻层。当被覆层12的平均厚度为300nm以下时，能够回避被覆层12过于被覆正极活性物质11的表面。其结果是，可适当地确保正极活性物质11的粒子间的电子传导通路。

[0115] 根据以上的构成，能够更加降低电池的输出电阻。

[0116] 基于被覆层12的正极活性物质11的被覆可抑制电池的充电中的由其它固体电解质(例如后述的第1固体电解质21)的氧化分解导致的氧化膜的形成。所以，根据以上的构成，被覆活性物质100能够降低电池的输出电阻。

[0117] 被覆活性物质100例如具有粒子形状。被覆活性物质100的粒子形状没有特别的限定。被覆活性物质100的粒子形状为针状、鳞片状、球状或椭圆球状。

[0118] 被覆活性物质100中所含有的元素的种类及物质量可通过已知的化学分析方法进行特定。

[0119] <含锂氟化物的制造方法>

[0120] 被覆层12中所含有的含锂氟化物例如可通过下述的方法来制造。

[0121] 以成为目标组成的配合比的方式准备原料粉末。例如,在制作$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$的情况下,按2.7:0.7:0.3的摩尔比准备LiF、AlF_3及TiF_4。此外,通过调整原料、配合比及合成工艺,能够调整前面的组成式(1)中的值“α”、“β”及“γ”。

[0122] 在将原料粉末混合后,采用机械化学研磨法使原料粉末彼此混合、粉碎及反应。或者,在将原料粉末混合后,也可以在真空中或不活泼气氛中进行烧成。例如,按100℃～800℃的温度范围、1小时以上的条件进行烧成。由此,可得到具有上述的组成的含锂氟化物。

[0123] 含锂氟化物中的结晶相的构成(晶体结构)能够通过调整原料粉彼此间的反应方法及反应条件来决定。

[0124] (正极活性物质)

[0125] 正极活性物质11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11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。作为聚阴离子材料及氟化聚阴离子材料,例如可以列举出$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、Li_2CoPO_4F、Li_2MnSiO_4、Li_2FeSiO_4等。作为含锂过渡金属氧化物,例如可以列举出具有层状岩盐型结构的Li(Ni、Co、Al)O_2、Li(Ni、Co、Mn)O_2或$LiCoO_2$等。当作为正极活性物质11使用例如含锂过渡金属氧化物时,能够降低正极的制造成本,且提高平均放电电压。

[0126] 在本公开中,在以“(Ni、Co、Al)”的方式表示式中的元素时,该记载表示选自括号内的元素组中的至少1种元素。也就是说,“(Ni、Co、Al)”与“选自Ni、Co及Al中的至少1种”含义相同。对于其它元素的情况也同样。

[0127] 正极活性物质11的形状例如为粒子状。

[0128] 正极活性物质11的中值粒径也可以为0.1μm以上且100μm以下,例如也可以为0.5μm以上且10μm以下。

[0129] 本说明书中,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。

[0130] 正极活性物质11也可以含有镍-钴-铝酸锂。

[0131] 根据以上的构成,能够提高电池的能量密度。

[0132] 正极活性物质11也可以是Li(Ni、Co、Al)O_2。

[0133] Li(Ni、Co、Al)O_2包括除Li、Ni、Co及Al以外还含有至少1种添加元素的物质。添加元素可为选自硼(B)、钠(Na)、镁(Mg)、硅(Si)、磷(P)、硫(S)、钾(K)、钙(Ca)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、锗(Ge)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、铟(In)、锡(Sn)、钨(W)、镧(La)、铈(Ce)中的至少1个或2个以上的元素。

[0134] <被覆活性物质的制造方法>

[0135] 实施方式1中的被覆活性物质100例如可通过下述的方法来制造。

[0136] 图2是表示被覆活性物质100的制造方法的流程图。被覆活性物质100的制造方法

包括:以通过Karl-Fischer法测定正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}时水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的方式对正极活性物质11进行干燥(步骤S1);以及在上述干燥后使用含有含锂氟化物的被覆材料,被覆正极活性物质11的表面的至少一部分(步骤S4)。

[0137] 首先,以通过Karl-Fischer法测定正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}时水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的方式,对正极活性物质11进行干燥(步骤S1)。通过步骤S1,能够使正极活性物质11中所含有的水分例如物理吸附的水分及化学键合的水分减少到上述范围。

[0138] 步骤S1中的干燥温度没有特别的限定。干燥温度可以是足以使正极活性物质11中所含有的水分减少的温度。干燥温度例如也可以为120℃以上且700℃以下。干燥温度也可以为200℃以上且700℃以下。再者,当干燥温度为120℃以上时,在正极活性物质11所含有的水分中,能够更有效地使结晶水等化学键合的水分减少。当干燥温度为700℃以下时,能够抑制产生正极活性物质11的粒子彼此间的凝聚或产生氧缺位(oxygen deficiency)。

[0139] 步骤S1中的干燥时间没有特别的限定。干燥时间可以是足以使正极活性物质11中所含有的水分减少的时间。干燥时间例如也可以在5小时～1星期左右。

[0140] 步骤S1也可以在真空环境下、调整至露点为-70℃的干燥气氛中、或不活泼气氛中进行。步骤S1也可以真空环境下进行。通过在真空环境下进行步骤S1,能够用短时间有效地使正极活性物质11中所含有的水分减少。所谓“真空环境”是指低于大气压的压力环境。

[0141] 实施步骤S1的装置没有特别的限定。例如,能够采用具备强制排气装置的加热装置、干燥装置、热风干燥装置或红外线干燥装置等。

[0142] 在步骤S1结束后,也可以通过上述的Karl-Fischer法测定正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}(步骤S2)。

[0143] 在步骤S2结束后,也可以判断水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计是否超过0ppm且低于250ppm(步骤S3)。从步骤S1到步骤S3也可以反复进行,直到水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计满足超过0ppm且低于250ppm。当水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm时,也可以结束步骤S3。

[0144] 步骤S3中,也可以判断水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计是否超过0ppm且200ppm以下。在这种情况下,从步骤S1到步骤S3也可以反复进行,直到水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计满足超过0ppm且低于200ppm。当水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且200ppm以下时,也可以结束步骤S3。

[0145] 步骤S3中,也可以判断水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计是否超过0ppm且低于150ppm。在这种情况下,从步骤S1到步骤S3也可以反复进行,直到水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计满足超过0ppm且低于150ppm。当水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于150ppm时,也可以结束步骤S3。

[0146] 步骤S3结束后,使用含有含锂氟化物的被覆材料,被覆水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的正极活性物质11的表面的至少一部分(步骤S4)。通过步骤S4,可形成被覆正极活性物质11的表面的至少一部分的被覆层12。由此,可得到被覆活性物质100。

[0147] 步骤S4也可以采用干式粒子复合化法进行。干式粒子复合化法中,按适当的配合

比混合正极活性物质11和被覆材料,在实施了研磨处理后,对混合物赋予机械能。研磨处理中能够使用球磨机等混合装置。为了抑制材料的氧化,也可以在干燥气氛且不活泼气氛中进行研磨处理。

[0148] 采用干式粒子复合化法的处理也可以包括一边对包含正极活性物质11以及被覆材料的混合物赋予冲击、压缩以及剪切的机械能一边进行搅拌的处理。根据干式粒子复合化法,能够有效地制造被覆活性物质100。

[0149] 作为步骤S4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。作为优选的装置,可以列举出球磨机、“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”。

[0150] “MECHANO FUSION”是采用了对多个不同的原材料粒子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MECHANO FUSION中,通过对投入在旋转的容器与压头之间的粉体原料赋予压缩、剪切以及摩擦等的机械能,从而产生粒子的复合化。

[0151] “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是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的技术。

[0152] “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,对原料粒子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。能够适当调节转子的旋转速度、处理时间、投料量等条件。

[0153] 当用干式粒子复合化法制造被覆活性物质100时,混合装置内部的温度有时上升。如果混合装置内部的温度上升,则正极活性物质11中所含有的水分的一部分有时在表面出现。通过出现在表面的水分与被覆层12中所含有的含锂氟化物发生反应,有时使含锂氟化物的组成或结晶性变质。如果含锂氟化物变质,则在正极活性物质11和被覆层12的界面上生成电阻层。该电阻层使充放电时的电池的内部电阻增加。

[0154] 为了抑制混合装置内部的温度上升,也可以在步骤S4中控制混合装置内部的温度。在步骤S4中,例如也可以将混合装置内部的温度控制在70℃以下。

[0155] 根据上述制造方法,能够将正极活性物质11在25℃～300℃的水分量A_{300}控制在上述范围内,因此在用被覆材料被覆正极活性物质11的表面时,可抑制因正极活性物质11中所含有的水分与被覆材料中所含有的含锂氟化物发生反应而使被覆层12变质。也就是说,可抑制因被覆层12的变质而在正极活性物质11和被覆层12的界面上生成电阻层。所以,根据用上述制造方法制造的被覆活性物质100,能够降低电池的输出电阻。

[0156] (实施方式2)

[0157] 以下,对实施方式2进行说明。与实施方式1重复的说明将被适当省略。

[0158] [正极材料]

[0159] 图3是表示实施方式2中的正极材料200的概略构成的剖视图。

[0160] 实施方式2中的正极材料200含有实施方式1的被覆活性物质100以及第1固体电解质21。被覆活性物质100可通过上述的制造方法进行制造。第1固体电解质21的形状例如为

粒子状。根据第1固体电解质21,能够在正极材料200中实现高的离子传导率。

[0161] (第1固体电解质)

[0162] 第1固体电解质21包含具有高的离子传导率的固体电解质。第1固体电解质21也可以含有卤化物固体电解质。卤化物固体电解质具有高的离子传导率以及优异的高电位稳定性。另外,卤化物固体电解质由于具有低的电子传导率以及高的耐氧化性,故而难以因与被覆活性物质100接触而发生氧化分解。因此,通过第1固体电解质21含有卤化物固体电解质,能够提高电池的输出特性。

[0163] 作为卤化物固体电解质,例如可使用$Li_3(Ca、Y、Gd)X_6$、Li_2MgX_4、Li_2FeX_4、$Li(Al、Ga、In)X_4$、$Li_3(Al、Ga、In)X_6$、LiI等。其中,在这些卤化物固体电解质中,元素X为选自Cl、Br及I中的至少1种。

[0164] 卤化物固体电解质也可以不含硫。

[0165] 第1固体电解质21也可以含有硫化物固体电解质。硫化物固体电解质具有优异的离子传导率及柔软性。根据这样的构成,能够提高电池的输出特性。

[0166] 作为硫化物固体电解质,例如可使用$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$等。也可以在其中添加LiX、$Li_2O$、$MO_q$、$Li_pMO_q$等。其中,“LiX”中的元素X为选自F、Cl、Br以及I中的至少1种元素。“MO_q”及“Li_pMO_q”中的元素M为选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe以及Zn中的至少1种元素。“MO_q”及“Li_pMO_q”中的p及q分别为独立的自然数。

[0167] 第1固体电解质21也可以是硫化物固体电解质。也就是说,第1固体电解质1也可以由硫化物固体电解质构成。所谓“由硫化物固体电解质构成”,是指除不可避免的杂质以外,不有意添加除硫化物固体电解质以外的材料。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$Li_2S-P_2S_5$。

[0168] 第1固体电解质21的形状没有特别的限定,例如,也可以是球状、椭圆球状、鳞片状、纤维状。例如,第1固体电解质21的形状也可以是粒子状。

[0169] 当第1固体电解质21的形状为粒子状(例如球状)时,中值粒径也可以为100μm以下。当中值粒径为100μm以下时,被覆活性物质100和第1固体电解质21在正极材料200中能够形成良好的分散状态。其结果是,电池的充放电特性提高。第1固体电解质21的中值粒径也可以为10μm以下。

[0170] 第1固体电解质21的中值粒径也可以小于被覆活性物质100的中值粒径。根据这样的构成,在正极材料200中被覆活性物质100和第1固体电解质21能够形成更良好的分散状态。

[0171] 被覆活性物质100的中值粒径也可以为0.1μm以上且100μm以下。当被覆活性物质100的中值粒径为0.1μm以上时,在正极材料200中,被覆活性物质100和第1固体电解质21能够形成良好的分散状态。其结果是,电池的充放电特性提高。此外,当被覆活性物质100的中值粒径为100μm以下时,正极活性物质11的内部的锂扩散速度提高。因此,电池能以高输出功率工作。

[0172] 被覆活性物质100的中值粒径也可以大于第1固体电解质21的中值粒径。即便是这样的构成,在正极材料200中,被覆活性物质100和第1固体电解质21也能形成良好的分散状态。

[0173] 在正极材料200中,第1固体电解质21和被覆活性物质100也可以如图3所示那样相互接触。此时,被覆层12和第1固体电解质21也相互接触。第1固体电解质21的粒子也可以掩埋于被覆活性物质100的粒子间。

[0174] 在被覆活性物质100中,被覆层12也可以均匀地被覆正极活性物质11。换句话说,通过用被覆层12被覆正极活性物质11的全部表面,也可以形成被覆活性物质100。被覆层12可抑制正极活性物质11与第1固体电解质21的直接接触,从而抑制由第1固体电解质21的氧化分解导致的氧化膜的形成。所以,根据这样的构成,电池的输出电阻更加降低。

[0175] 在被覆活性物质100中,被覆层12也可以只被覆正极活性物质11的表面的一部分。换句话说,通过用被覆层12被覆正极活性物质11的表面的一部分,也可以形成被覆活性物质100。

[0176] 正极材料200也可以含有多个第1固体电解质21和多个被覆活性物质100。

[0177] 相对于正极材料200的第1固体电解质21的含量和相对于正极材料200的被覆活性物质100的含量可以相同,也可以不同。

[0178] <正极材料的制造方法>

[0179] 通过混合被覆活性物质100和第1固体电解质21,可得到正极材料200。被覆活性物质100与第1固体电解质21的混合方法没有特别的限定。例如,也可以采用研钵等器具混合被覆活性物质100和第1固体电解质21,也可以采用球磨机等混合装置混合被覆活性物质100和第1固体电解质21。被覆活性物质100和第1固体电解质21的混合比率没有特别的限定。

[0180] (实施方式3)

[0181] 以下,对实施方式3进行说明。与实施方式1及2重复的说明将被适当省略。

[0182] 图4是表示实施方式3中的电池300的概略构成的剖视图。

[0183] 实施方式3中的电池300具备正极31、电解质层32及负极33。电解质层32被配置在正极31与负极33之间。

[0184] 正极31含有实施方式2的正极材料200。也就是说,正极31含有被覆活性物质100及第1固体电解质21。正极31包含具有嵌入以及脱嵌金属离子(例如锂离子)的特性的材料。

[0185] 根据以上的构成,能够提高电池300的充放电效率。

[0186] 关于正极31中所含有的正极活性物质11的体积与被覆材料及第1固体电解质21的合计体积之比率“v1:100-v1”,也可以满足30≤v1≤95。其中,v1表示将正极31中所含有的正极活性物质11、被覆材料以及第1固体电解质21的合计体积设定为100时的正极活性物质11的体积比率。当满足30≤v1时,容易确保电池300的充分的能量密度。当满足v1≤95时,电池300变得更容易以高输出功率工作。

[0187] 正极31的平均厚度也可以为10μm以上且500μm以下。当正极31的平均厚度为10μm以上时,可充分确保电池300的能量密度。当正极31的平均厚度为500μm以下时,电池300能以高输出功率工作。正极31的平均厚度例如可通过在从电池300的断面SEM图像中任意选择的20点处,测定该正极31的厚度,从这些测定值算出平均值来求出。

[0188] 电解质层32是含有电解质的层。该电解质例如是固体电解质。将电解质层32中所含有的固体电解质称为第2固体电解质。也就是说,电解质层32也可以包含第2固体电解质层。

[0189] 作为第2固体电解质,可使用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、高分子固体电解质及配位氢化物固体电解质中的至少1种。

[0190] 第2固体电解质也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21中所含有的固体电解质相同的组成的固体电解质。

[0191] 当第2固体电解质含有卤化物固体电解质时,第2固体电解质也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21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32也可以包含具有与上述的实施方式2中的第1固体电解质21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。根据这样的构成,能够更加提高电池的输出特性。

[0192] 第2固体电解质也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21中所含有的固体电解质不同的组成的固体电解质。

[0193] 当第2固体电解质含有卤化物固体电解质时,第2固体电解质也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21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32也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21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。根据这样的构成,能够更加提高电池300的输出特性。

[0194] 第2固体电解质也可以含有硫化物固体电解质。第2固体电解质也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21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32也可以包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21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。

[0195] 根据以上的构成,因电解质层32含有还原稳定性优异的硫化物固体电解质,因而能够在负极33中使用石墨或金属锂等低电位负极材料。由此,能够提高电池300的能量密度。此外,当电解质层32包含具有与实施方式2中的第1固体电解质21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时,能够更加提高电池300的输出特性。

[0196] 第2固体电解质也可以含有氧化物固体电解质。作为氧化物固体电解质,例如可使用以$LiTi_2(PO_4)_3$及其元素置换体为代表的NASICON型固体电解质材料、$(LaLi)TiO_3$系的钙钛矿型固体电解质材料、以$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$及其元素置换体为代表的LISICON型固体电解质材料、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材料、Li_3PO_4及其N置换体、以$LiBO_2$、Li_3BO_3等Li-B-O化合物为基并添加了Li_2SO_4、Li_2CO_3等的玻璃以及玻璃陶瓷等。

[0197] 第2固体电解质也可以含有高分子固体电解质。作为高分子固体电解质,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环氧乙烷结构。具有环氧乙烷结构的高分子化合物能够较多地含有锂盐。因此,能够更加提高离子传导率。作为锂盐,可使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$等。锂盐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0198] 第2固体电解质也可以含有配位氢化物固体电解质。作为配位氢化物固体电解质,例如可使用$LiBH_4$-LiI、$LiBH_4$-P_2S_5等。

[0199] 电解质层32也可以含有第2固体电解质作为主成分。也就是说,电解质层32也可以含有按相对于整个电解质层32的质量比例计为50%以上(即50质量%以上)的第2固体电解

质。

[0200] 根据以上的构成,能够更加提高电池300的输出特性。

[0201] 电解质层32也可以含有按相对于整个电解质层32的质量比例计为70%以上(即70质量%以上)的第2固体电解质。

[0202] 根据以上的构成,能够进一步提高电池300的输出特性。

[0203] 电解质层32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者合成第2固体电解质时所用的起始原料、副产物以及分解产物等。

[0204] 电解质层32除不可避免地混入的杂质以外,也可以含有按相对于整个电解质层32的质量比例计为100%(即100质量%)的第2固体电解质。也就是说,电解质层32也可以由第2固体电解质构成。

[0205] 根据以上的构成,能够更加提高电池300的输出特性。

[0206] 电解质层32作为第2固体电解质,也可以含有作为固体电解质所列举出的材料中的2种以上。2种以上的固体电解质具有相互不同的组成。例如,电解质层32也可以含有卤化物固体电解质及硫化物固体电解质作为第2固体电解质。

[0207] 电解质层32的平均厚度也可以为1μm以上且300μm以下。当电解质层32的平均厚度为1μm以上时,正极31和负极33短路的可能性降低。此外,当电解质层32的平均厚度为300μm以下时,电池300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32的平均厚度,则能够确保电池300的充分的安全性,与此同时能够使电池300以高输出功率工作。电解质层32的平均厚度能够采用就正极31的平均厚度所说明的方法来求出。

[0208] 负极33包含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33例如含有负极活性物质(例如负极活性物质粒子)。

[0209] 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。金属材料也可以是合金。作为金属材料的例子,可以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、可石墨化碳、碳纤维、球状碳、人造石墨或非晶质碳等。作为氧化物,可以列举出$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiTi_2O_4$、TiO_2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。

[0210] 负极33也可以含有固体电解质。将负极33中可含有的固体电解质称为第3固体电解质。也就是说,负极33也可以含有第3固体电解质。根据这样的构成,可提高负极33内部的锂离子传导率,电池300变得能以高输出功率工作。作为负极33中可含有的第3固体电解质,能够使用作为电解质层32的第2固体电解质的例子所列举出的材料。

[0211] 负极活性物质的中值粒径也可以大于负极33中所含有的第3固体电解质的中值粒径。由此,负极活性物质和第3固体电解质能够形成良好的分散状态。

[0212] 关于负极33中所含有的负极活性物质的体积和第3固体电解质的体积之比率"v2:100-v2",也可以满足30≤v2≤95。其中,v2表示将负极33中所含有的负极活性物质及第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≤v2时,容易确保电池300的充分的能量密度。当满足v2≤95时,电池300变得更容易以高输出功率工作。

[0213] 负极33的平均厚度也可以为10μm以上且500μm以下。当负极33的平均厚度为10μm以上时,变得容易确保电池300的充分的能量密度。当负极33的平均厚度为500μm以下,电池300变得更容易以高输出功率工作。负极33的平均厚度能够通过就正极31的平均厚度所说

明的方法来求出。

[0214] 选自正极31、电解质层32以及负极33中的至少1个也可以以提高粒子彼此间的密合性为目的而含有粘结剂。粘结剂被用于提高构成电极的材料的粘结性。作为粘结剂,可以列举出聚偏氟乙烯、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、聚丙烯酸已酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸已酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶、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、丙烯酸以及已二烯中的2种以上材料的共聚物。此外,作为粘结剂,也可以将选自它们之中的2种以上混合使用。

[0215] 正极31及负极33中的至少一个也可以以提高电子导电性为目的而含有导电助剂。作为导电助剂,例如可使用天然石墨或人造石墨等石墨类、乙炔黑或科琴碳黑等炭黑类、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。在使用了碳导电助剂时,能够谋求电池300的低成本化。

[0216] 电池300能够以硬币型、圆筒型、方型、片材型、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。

[0217] 电池300例如可以通过以下的方法来制造:分别准备实施方式2中的正极材料200、电解质层32形成用材料以及负极33形成用材料,用公知的方法制作依次配置正极31、电解质层32以及负极33而成的层叠体。由此,可得到电池300。

[0218] 实施例

[0219] 以下,采用实施例及参考例对本公开的详情进行说明。但是,本发明并不限定于下述实施例。

[0220] <<实施例1>>

[0221] [正极活性物质]

[0222] 作为正极活性物质,使用中值粒径为5μm的Li(Ni、Co、Al)O_2(以下记载为NCA)。

[0223] <正极活性物质的干燥>

[0224] 在设置于被控制在露点为-60℃以下的干燥环境下的、且具备强制排气装置的干燥装置的内部设置NCA。将干燥装置内部的温度维持在200℃,在以真空度为1kPa以下的方式减压的状态下将NCA干燥7天。由此,便得到实施例1的正极活性物质。

[0225] [被覆材料(含锂氟化物)的制作]

[0226] 在露点控制为-60℃以下、氧值控制为5ppm以下的氩气氛的手套箱内,以成为$LiF:AlF_3:TiF_4=2.7:0.7:0.3$的摩尔比的方式称量原料粉末的LiF、$AlF_3$及$TiF_4$。通过用玛瑙研钵混合这些原料粉末而得到混合物。接着,采用行星式球磨装置(Fritsch公司制造的P-7型),按500rpm、12小时的条件对混合物进行研磨处理。由此,便得到用$Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$(以下记载为LTAF)的组成式表示的合成物。将合成物与适量的溶剂混合,采用行星式球磨装置,按200rpm、20分钟的条件对合成物进行研磨处理。然后,通过干燥除去溶剂。由此,作为被覆材料(含锂氟化物),得到LTAF的粉末。LTAF的粉末的平均粒径为0.5μm。

[0227] LTAF的平均粒径是从基于扫描式电子显微镜(Keyence制造的3D Real Surface

View显微镜、VE-8800、放大倍数5000倍)的LTAF的平面SEM图像中算出的。具体地说,算出在LTAF的平面SEM图像中任意选择的50个粒子的当量圆直径的平均值,将其作为平均粒径。

[0228] 〈被覆活性物质的制作〉

[0229] LTAF向NCA上的被覆是使用粒子复合化装置(Hosokawa Micron公司制造的NOBILTA、NOB-MINI)来进行的。在NOB-MINI的容器内分别放入NCA 48.5g及LTAF 1.5g。通过按转速为6000rpm、工作时间为60分钟、功率值为550W～740W的条件,对NCA和LTAF进行复合化处理。由此,便得到实施例1的被覆活性物质。LTAF的体积相对于NCA的体积和LTAF的体积的合计之比率为4.6%。

[0230] 〈〈实施例2〉〉

[0231] 在正极活性物质的干燥时,将干燥装置内部的温度维持在250℃。除此以外,按与实施例1相同的方法得到实施例2的正极活性物质以及被覆活性物质。

[0232] 〈〈实施例3〉〉

[0233] [正极活性物质]

[0234] 作为实施例3的正极活性物质,使用实施例1的正极活性物质。

[0235] [被覆材料(含锂氟化物)的制作]

[0236] 在露点控制为-60℃以下、氧值控制为5ppm以下的氩气氛的手套箱内,以成为LiF:AlF_3:ZrF_4=2.8:0.8:0.2的摩尔比的方式称量原料粉末的LiF、AlF_3及ZrF_4。通过用玛瑙研钵混合这些原料粉末而得到混合物。将混合物与适量的溶剂混合,采用行星式球磨装置(Fritsch公司制造的P-7型),按12小时、500rpm的条件对混合物进行研磨处理。然后,通过干燥除去溶剂。由此,作为被覆材料(含锂氟化物),得到了用$Li_{2.8}Zr_{0.2}Al_{0.8}F_6$(以下记载为LZAF)的组成式表示的粉末。LZAF的粉末的平均粒径为0.5μm。LZAF的平均粒径是通过与实施例1的LTAF的粉末的平均粒径相同的方法而求出的。

[0237] 〈被覆活性物质的制作〉

[0238] LZAF向NCA上的被覆与实施例1同样,使用NOB-MINI来进行。在NOB-MINI的容器内分别放入NCA 48.5g及LZAF 1.5g。通过按转速为5600rpm、工作时间为60分钟、功率值为550W～740W的条件,对NCA和LZAF进行复合化处理。由此,便得到实施例3的被覆活性物质。LZAF的体积相对于NCA的体积和LZAF的体积的合计之比率为4.6%。

[0239] 〈〈参考例1〉〉

[0240] 在正极活性物质的干燥时,将干燥装置内部的温度维持在100℃。除此以外,按与实施例1相同的方法得到了参考例1的正极活性物质以及被覆活性物质。

[0241] 〈〈参考例2〉〉

[0242] 在正极活性物质的干燥时,将干燥装置内部的温度维持在150℃。除此以外,按与实施例1相同的方法得到了参考例2的正极活性物质以及被覆活性物质。

[0243] 〈〈参考例3〉〉

[0244] 在正极活性物质的干燥时,将干燥装置内部的温度维持在100℃。除此以外,按与实施例3相同的方法得到了参考例3的正极活性物质及被覆活性物质。

[0245] (正极活性物质的水分量的测定)

[0246] 关于实施例及参考例各自的被覆前的正极活性物质,通过上述说明的Karl-Fischer法,求出了正极活性物质在25℃～180℃的水分量A_{180}及在25℃～300℃的水分量

A_{300}。在正极活性物质的水分量的测定中,采用Karl-Fischer装置(日东精工Analytech公司制造的CA-310)。通过将所算出的水分量A_{180}除以测定中所使用的正极活性物质的总质量,算出了正极活性物质的每单位质量的水分量A_{180}。通过将所算出的水分量A_{300}除以测定中所使用的正极活性物质的总质量,算出了正极活性物质的每单位质量的水分量A_{300}。其结果如表1所示。

[0247] [二次电池的制作]

[0248] 分别使用实施例及参考例的被覆活性物质,实施了下述的工序。

[0249] 在露点为-60℃以下、氧值为5volppm以下的氩气氛的手套箱内,以正极活性物质与被覆材料(含锂氟化物)及第1固体电解质的合计成为75:25的体积比率的方式,称量被覆活性物质和作为第1固体电解质的Li_2S-P_2S_5。另外,以相对于正极活性物质的质量达到1.5质量%的方式称量导电助剂(昭和电工公司制造的VGCF-H)。通过用玛瑙研钵对其进行混合,制作了实施例及参考例的正极材料。"VGCF"为昭和电工公司的注册商标。

[0250] 在绝缘性外筒中投入60mg的作为第2固体电解质的Li_2S-P_2S_5,以80MPa的压力对其进行加压成形,由此得到电解质层。接着,换算成正极活性物质的质量,将15.6mg的正极材料投入绝缘性外筒内,以720MPa的压力进行加压成型,由此得到正极层。接着,在负极侧的电解质层上配置金属Li(厚度为200μm)。通过以80MPa的压力对正极层、电解质层及金属Li的层叠体进行加压成型,从而得到负极层。接着,将不锈钢集电体配置在层叠体的上下,将集电引线附设在集电体上。最后,采用绝缘性箍,将绝缘性外筒内部与外部气氛隔离并密封,从而制作出二次电池。再者,本实施例中所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。

[0251] (输出电阻的评价)

[0252] 分别使用实施例及参考例的二次电池,按以下的条件实施了输出电阻的评价。

[0253] 将二次电池配置在25℃的恒温槽内。以相对于电池的理论容量成为0.1C速率(10小时率)的电流值319μA进行恒电流充电,以电压4.3V(按Li/Li^+基准的电压)结束充电。接着,以电压4.3V进行恒电压充电,在低于成为0.01C速率的电流值31.9μA的时间点结束充电。在暂停20分钟后,同样地按成为0.1C速率的电流值319μA进行恒电流放电,以电压3.62V(按Li/Li^+基准的电压)结束放电。接着,以电压3.62V进行恒电压放电,在低于成为0.01C速率的电流值31.9μA的时间点结束放电。在暂停10分钟后,以成为1.45C速率的4.63mA放电10秒钟,由此从电压降下量通过欧姆定律($R=\Delta V/0.00463$)求出电阻值,通过乘以电极的投影面积而算出输出电阻。通过以上步骤,特定了二次电池的输出电阻。其结果如表1所示。

[0254] 表1

[0255]

	干燥温度[℃]	被覆材料（含锂氟化物）	水分量 A_{180}（25℃～180℃）[ppm]	水分量 A_{300}（25℃～300℃）[ppm]	输出电阻 [ohm·cm^2]
实施例 1	200	LTAF	12	126	33.6
实施例 2	250	LTAF	17	49	33.9
实施例 3	200	LZAF	12	126	36.8
参考例 1	100	LTAF	27	273	36.9
参考例 2	150	LTAF	24	283	37.7
参考例 3	100	LZAF	27	273	37.4

[0256] <<考察>>

[0257] 在实施例1～2及参考例1～2中，采用相同的被覆材料(LTAF)形成了被覆层。可是，在被覆层形成之前进行了正极活性物质的干燥的实施例1～2中，与没有进行正极活性物质的干燥的参考例1～2相比，电池的输出电阻降低。在实施例3及参考例3中，采用相同的被覆材料(LZAF)形成了被覆层。可是，在被覆层形成之前进行了正极活性物质的干燥的实施例3中，与没有进行正极活性物质的干燥的参考例3相比，电池的输出电阻降低。在实施例1～3的正极活性物质中，正极活性物质在25℃～300℃的水分量A_{300}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm。此外，在实施例1～3的正极活性物质中，正极活性物质在25℃～180℃的水分量A_{180}按正极活性物质11的每单位质量计超过0ppm且低于20ppm。

[0258] 在作为被覆材料的含锂氟化物使用除LTAF或LZAF以外的例如Li_2ZrF_6、Li_3ZrF_7、Li_4ZrF_8、Li_3AlF_6或Li_2TiF_6的情况下，也可以推测能够看到与本实施例的结果相同的倾向。这些含锂氟化物与LTAF及LZAF同样，都由Li、F以及选自Zr、Ti及Al中的至少1种构成，因此可以认为具有类似的特性。

[0259] 显而易见，在作为正极活性物质使用除NCA以外的例如钴酸锂($LiCoO_2$)的情况下，也可以看到与本实施例的结果相同的倾向。

[0260] 产业上的可利用性

[0261] 本公开的电池例如可作为全固体锂二次电池等加以利用。

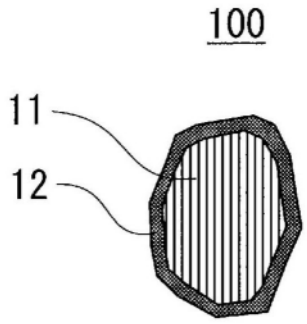


图1

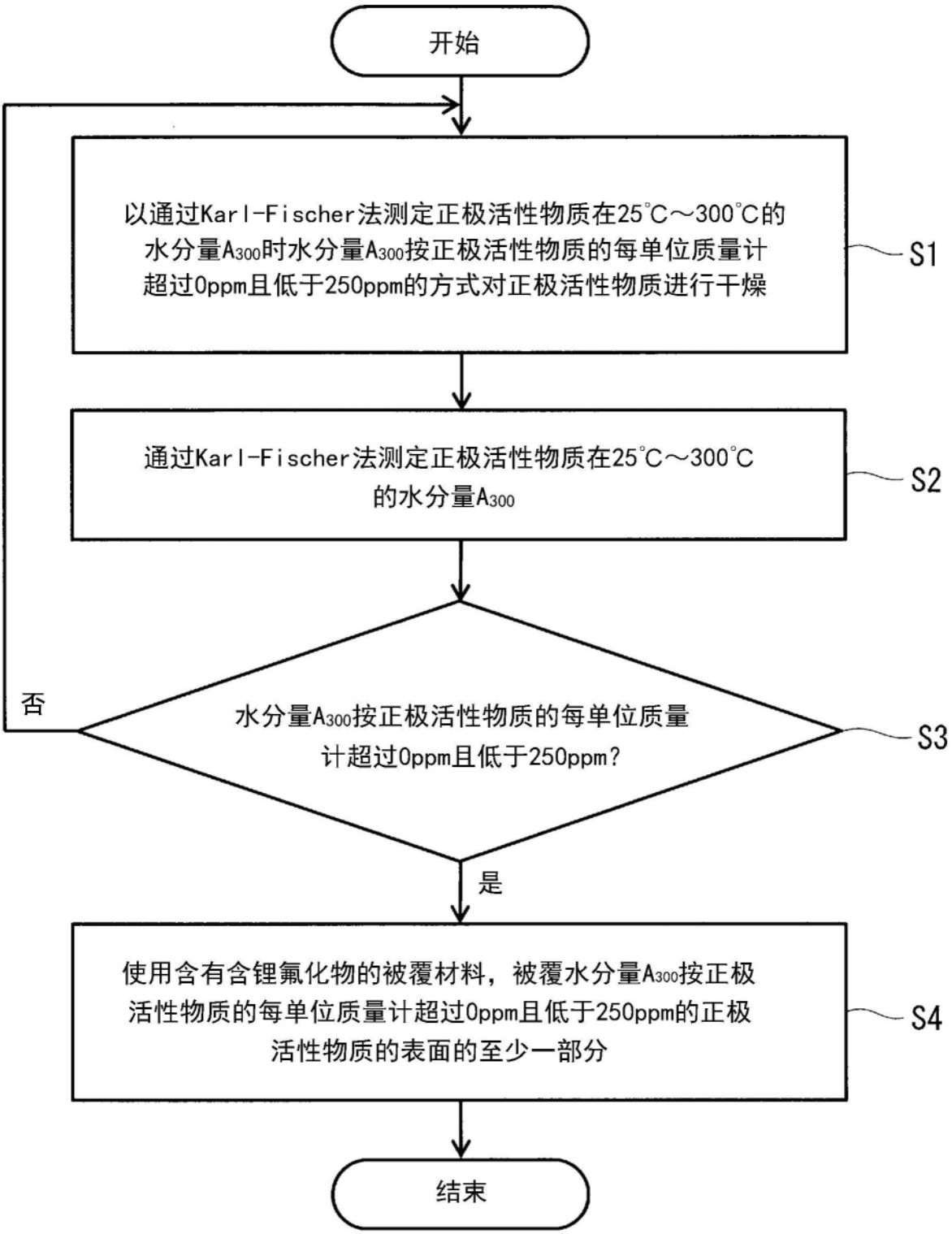

开始
以通过Karl-Fischer法测定正极活性物质在25℃～300℃的水分量A_{300}时水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的方式对正极活性物质进行干燥
S1
通过Karl-Fischer法测定正极活性物质在25℃～300℃的水分量A_{300}
S2
水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm?
S3
否
是
使用含有含锂氟化物的被覆材料，被覆水分量A_{300}按正极活性物质的每单位质量计超过0ppm且低于250ppm的正极活性物质的表面的至少一部分
S4
结束

图2

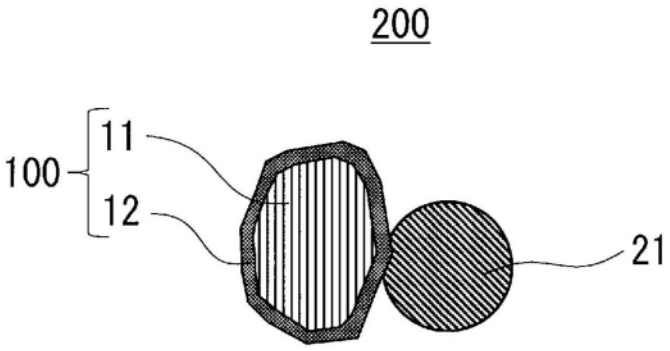


图3

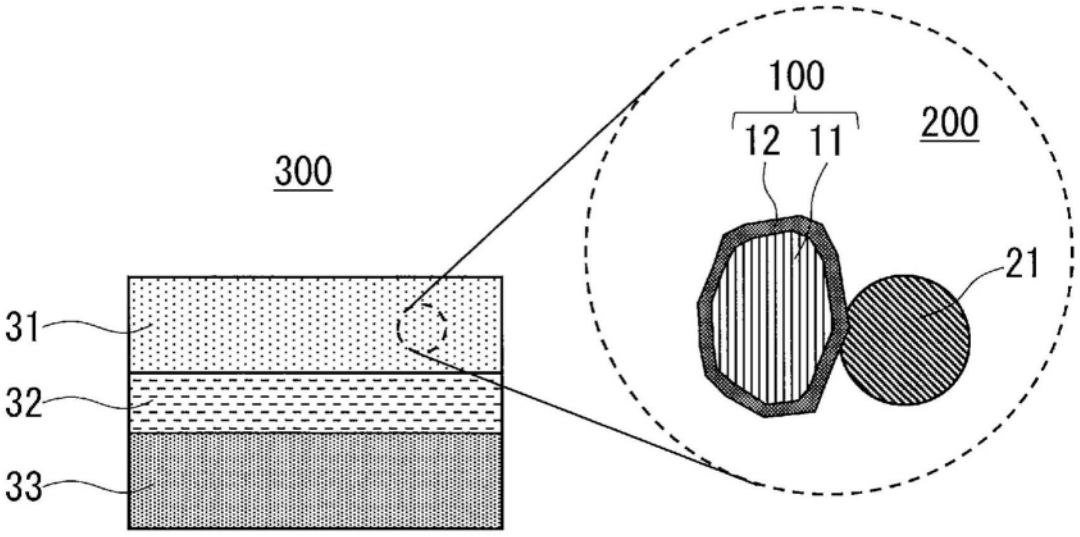


图4