



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916906 A

(43) 申请公布日 2024.04.19

(21) 申请号 202280060572.1

(22) 申请日 2022.07.21

(30) 优先权数据

2021-148669 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/JP2022/028285 2022.07.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/037769 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)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

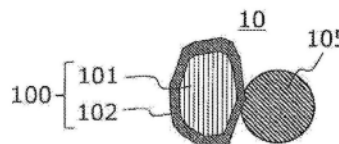
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(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。第1固体电解质的体积相对于第1固体电解质和第2固体电解质(105)的合计体积的比率为4%以上且45%以下。



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, 所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质和所述第2固体电解质的合计体积的比率为4%以上且45%以下。
2. 根据权利要求1所述的正极材料, 所述比率为4.8%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的正极材料, 所述比率为41.2%以下。
4. 根据权利要求1所述的正极材料, 所述比率为8%以上。
5. 根据权利要求1或2所述的正极材料, 所述比率为30%以下。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的正极材料, 所述第2固体电解质包含Li和S。
7. 根据权利要求1~6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。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的正极材料, M包含Al。
9. 根据权利要求1~8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,
$$\text{Li}_\alpha \text{Ti}_\beta \text{M}_\gamma \text{X}_\delta \cdots \text{式(1)}$$
其中, α 、 β 、 γ 和 δ 各自独立地为大于0的值。
10. 根据权利要求1~9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。
11. 根据权利要求10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。
12. 根据权利要求10或11所述的正极材料, 所述基底材料包含铈酸锂。
13. 一种正极,具备权利要求1~12中任一项所述的正极材料。
14. 一种电池,具备权利要求13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] 现有技术中期望抑制电池的内部电阻的增加。

[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] 所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质和所述第2固体电解质的合计体积的比率为4%以上且45%以下。

[0012] 根据本公开,能够抑制电池的内部电阻的增加。

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4A是表示充放电循环前的实施例1的电池的通过电化学阻抗测定得到的Cole-Cole图的图表。

[0017] 图4B是表示充放电循环后的实施例1的电池的通过电化学阻抗测定得到的Cole-Cole图的图表。

具体实施方式

[0018] (成为本公开的基础的见解)

[0019] 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。因此,希望有适合于抑制使用了固体电解质的电池内部电阻增加的技术。

- [0020] (本公开涉及的一个技术方案的概要)
- [0021] 本公开的第1技术方案涉及的正极材料,具备正极活性物质、被覆层和第2固体电解质,
- [0022] 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,
- [0023] 所述第1固体电解质包含Li、Ti、M和X,
- [0024] 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,
- [0025] 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,
- [0026] 所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质和所述第2固体电解质的合计体积的比率为4%以上且45%以下。
- [0027] 根据第1技术方案的正极材料,能够抑制电池的内部电阻的增加。
- [0028] 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,所述比率可以为4.8%以上。根据这样的技术构成,能够进一步抑制电池的内部电阻的增加。
- [0029] 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,所述比率可以为41.2%以下。根据这样的技术构成,能够进一步抑制电池的内部电阻的增加。
- [0030] 本公开的第4技术方案,例如在第1技术方案涉及的正极材料中,所述比率可以为8%以上。根据这样的技术构成,能够进一步抑制电池的内部电阻的增加。
- [0031] 本公开的第5技术方案,例如在第1或第2技术方案涉及的正极材料中,所述比率可以为30%以下。根据这样的技术构成,能够进一步抑制电池的内部电阻的增加。
- [0032] 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。
- [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,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。
- [0034] 本公开的第8技术方案,例如在第1~第7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。
- [0035] 本公开的第9技术方案,例如在第1~第8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。
- [0036] $\text{Li}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{M}_\gamma\text{X}_\delta \cdots$ 式(1)
- [0037] 本公开的第10技术方案,例如在第1~第9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。
- [0038] 本公开的第11技术方案,例如在第10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。

[0039] 本公开的第12技术方案,例如在第10或第11技术方案涉及的正极材料中,所述基底材料可以包含铈酸锂。根据这样的技术构成,能够提高电池的充放电效率。

[0040] 本公开的第13技术方案涉及的正极,具备第1~第12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,能够抑制电池的内部电阻的增加。

[0041] 本公开的第14技术方案涉及的电池,具备第13技术方案的正极。根据本公开,能够抑制电池的内部电阻的增加。

[0042] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开不限于以下的实施方式。

[0043] (实施方式1)

[0044] 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。

[0045] 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。在正极材料10中,第1固体电解质的体积 V_1 相对于第1固体电解质和第2固体电解质105的合计体积 V_t 的比率 V_1/V_t 以百分比表示为4%以上且45%以下。

[0046] “半金属元素”包括B、Si、Ge、As、Sb和Te。

[0047] “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。

[0048] 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增加。

[0049] 在上述比率 V_1/V_t 过低的情况下,第1固体电解质对正极活性物质101的被覆不充分,有可能无法充分得到上述效果。在上述比率 V_1/V_t 过高的情况下,担心正极材料10的电子传导率不足,或者正极材料10的离子传导率不足。比率 V_1/V_t 可以为4.8%以上,也可以为8%以上。比率 V_1/V_t 可以为41.2%以下,也可以为30%以下。

[0050] 第1固体电解质和第2固体电解质105的合计体积 V_t 是第1固体电解质的体积 V_1 与第2固体电解质105的体积 V_2 之和。第1固体电解质的体积 V_1 是正极材料10的粉末中的第1固体电解质的合计体积。第2固体电解质105的体积 V_2 是正极材料10的粉末中的第2固体电解质105的合计体积。即、上述比率 V_1/V_t 是根据一定量的正极材料10的粉末的整体求出的值。

[0051] 上述比率 V_1/V_t 可以根据材料的加入量来计算,也可以采用以下说明的方法来计算。即、用扫描型电子显微镜(SEM-EDX)观察使用了正极材料10的正极的截面,取得元素的二维映射图像。用于取得二维映射图像的扫描型电子显微镜的测定条件例如为倍率1000倍~3000倍、加速电压5kV。以 1280×960 的分辨率取得二维映射图像。分析元素的二维映射图像,根据正极活性物质101、第1固体电解质、第2固体电解质105各自所含的元素的像素数,

能够确定正极活性物质101的体积、第1固体电解质的体积V1和第2固体电解质105的体积V2。

[0052] 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。

[0053] 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 $30 \leq v1 \leq 95$ 。在满足 $30 \leq v1$ 的情况下,能够充分确保电池的能量密度。在满足 $v1 \leq 95$ 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。

[0054] <正极活性物质>

[0055] 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 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 等。

[0056] 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。

[0057] 被覆活性物质100的中值粒径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。在被覆活性物质100的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 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 $100\mu\text{m}$ 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] <被覆层>

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] $\text{Li}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{M}_\gamma\text{X}_\delta$ ···式(1)

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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的物质质量相对于Ti和Al的合计物质质量之比可以为1.12以上且5.07以下。

[0071] 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。

[0072] $\text{Li}_{6-(4-x)b}(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_b\text{F}_6$ ···式(2)

[0073] 在组成式(2)中,满足 $0 < x < 1$ 和 $0 < b \leq 1.5$ 。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。

[0074] 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 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 。

[0075] 在组成式(2)中,可以满足 $0.1 \leq x \leq 0.7$ 。

[0076] 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。

[0077] 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 $0.8 \leq b \leq 1.2$ 。

[0078] 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。

[0079] 卤化物固体电解质可以为结晶质,或者也可以为非晶质。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。

[0084] <卤化物固体电解质的制造方法>

[0085] 卤化物固体电解质例如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。

[0086] 根据目标组成,准备卤化物的原料粉末。卤化物可以由包含卤素元素的3种元素构成的化合物。例如,在制作 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ 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。

[0087] 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°C 以上且 400°C 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。

[0088] 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。

[0089] <第2固体电解质>

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 作为氧化物固体电解质,例如可以使用以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其元素置换体为代表的NASICON型固体电解质、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系的钙钛矿型固体电解质、以 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 及其元素置换体为代表的LISICON型固体电解质、以 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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。

[0094] 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 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。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。

[0095] 作为络合氢化物固体电解质,例如可使用 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 等。

[0096] 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抗氧化性差。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。

[0097] 作为硫化物固体电解质,例如可以使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] <其他材料>

[0102] 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粘性的粘附性。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。

[0103] 基于粘附性优异的理由,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-乙炔-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。

[0104] 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。

[0105] 为了提高电子传导率,正极材料10可以含有上述导电助剂。

[0106] <被覆活性物质的制造方法>

[0107] 被覆活性物质100可采用下述方法制造。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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)。

[0111] “机械融合机MECHANO FUSION”是采用对多个不同的原料粉末施加强大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。

[0112] “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。

[0113] “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。

[0114] 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 etc 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。

[0115] <正极材料的制造方法>

[0116] 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。

[0117] (变形例)

[0118] 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,能够进一步抑制电池的内部电阻的增加。

[0119] 第1被覆层102是相当于参照图1说明了的被覆层102的层。

[0120] 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。

[0121] 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 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] <被覆活性物质的制造方法>

[0127] 被覆活性物质110可以通过下述方法制造。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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LiNbO₃的第2被覆层103的情况下,使用高密度烧结的LiNbO₃作为靶。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] (实施方式2)

[0135] 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,能够抑制电池的内部电阻的增加。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 实施例

[0144] 以下,利用实施例和参考例来说明本发明的详细内容。另外,本发明的电极和电池不限定于以下的实施例。

[0145] <实施例1>

[0146] [第1固体电解质的制作]

[0147] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将作为原料粉末的LiF、TiF₄和AlF₃以LiF:TiF₄:AlF₃=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

$\text{Li}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{F}_6$ (以下记为“LTAF”)表示的组成。

[0148] [被覆活性物质的制作]

[0149] 作为正极活性物质,准备 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (以下记为NCA)的粉末。接着,在NCA的表面上形成由 LiNbO_3 构成的被覆层。被覆层通过使用粒子复合化装置(NOBI-MINI,细川密克隆公司制)进行压缩剪切处理而形成。具体而言,将NCA和LTAF以98:2的体积比率进行称量,在叶片间隙:2mm、转速:6000rpm、处理时间:50min的条件下进行处理。由此,得到实施例1的被覆活性物质。

[0150] <实施例2>

[0151] 将NCA与LTAF的体积比率变更为97:3,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。

[0152] <实施例3>

[0153] 将NCA与LTAF的体积比率变更为95.4:4.6,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。

[0154] <实施例4>

[0155] 将NCA与LTAF的体积比率变更为93:7,除此以外采用与实施例1相同的方法得到实施例4的被覆活性物质。

[0156] <实施例5>

[0157] 将NCA与LTAF的体积比率变更为90:10,除此以外采用与实施例1相同的方法得到实施例5的被覆活性物质。

[0158] <实施例6>

[0159] 将NCA与LTAF的体积比率变更为85:15,除此以外采用与实施例1相同的方法得到实施例6的被覆活性物质。

[0160] <参考例1>

[0161] 使用没有被覆LTAF的NCA作为参考例1的活性物质。

[0162] [第2固体电解质的制作]

[0163] 在露点为 -60°C 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 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 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°C 、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 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (以下记为“LPS”)。

[0164] [正极材料的制作]

[0165] 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。

[0166] 采用与实施例1相同的方法制作了实施例2~6和参考例1的正极材料。在实施例的正极材料中,第1固体电解质的体积 V_1 相对于第1固体电解质(LTAF)和第2固体电解质(LPS)

的合计体积 V_t 的比率 V_1/V_t 以百分率表示,如表1所示。

[0167] [电池的制作]

[0168] 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1~6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。

[0169] [充放电循环后的电阻值相对于充放电循环前的电阻值的比率评价]

[0170] 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,进行了充放电循环后的电阻值相对于充放电循环前的电阻值的比率评价。

[0171] (充放电试验)

[0172] 首先,将电池配置于25℃的恒温槽。

[0173] 以相对于电池的理论容量为0.05C速率(20小时速率)的电流值147 μ A对电池进行恒流充电,直到电压达到4.3V为止,以1MHz~0.01Hz的频率施加10mV的振幅,由此实施了电化学阻抗测定。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。测定使用了搭载有频率响应分析仪的恒电位仪(VMP300,Biologic公司制)。测定温度为25℃。

[0174] 接着,以相对于电池的理论容量为0.05C速率(20小时速率)的电流值147 μ A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。

[0175] 然后,将恒温槽的内部温度变更为60℃,以成为2C速率(1/2小时速率)的电流值5.88mA实施60次循环充放电。

[0176] 接着,使恒温槽的内部温度回到25℃,以相对于电池的理论容量为0.05C速率(20小时速率)的电流值147 μ A对电池进行恒流充电,直到电压达到4.3V为止,以1MHz~0.01Hz的频率施加10mV的振幅,由此实施了电化学阻抗测定。

[0177] 然后,以相对于电池的理论容量为0.05C速率(20小时速率)的电流值147 μ A对电池进行恒流放电,直到电压达到2.5V为止。

[0178] (电阻分析)

[0179] 对于充放电循环前和充放电循环后的电化学阻抗测定的结果,采用以下所示的方法,算出充放电循环前和充放电循环后的电池的电阻值。

[0180] 图4A是表示充放电循环前的实施例1的电池的通过电化学阻抗测定得到的Cole-Cole图的图表。图4B是表示充放电循环后的实施例1的电池的通过电化学阻抗测定得到的Cole-Cole图的图表。在图4A和4B中,纵轴表示阻抗的虚数部分,横轴表示阻抗的实数部分。

[0181] 如图4A和4B的Cole-Cole图所示,电阻分量大致分为以下3个部分。到点 R_1 之前的电阻(体电阻)、点 R_1 与点 R_2 之间的电阻(电荷移动电阻)、以及点 R_2 与点 R_3 之间的电阻(离子扩散电阻)。点 R_1 与点 R_2 之间的电阻,即点 R_1 与点 R_2 的实数值的差值被视为电池的电阻值。根据实施例和参考例各自的Cole-Cole图,使用点 R_1 和点 R_2 的实数值,利用下述数学式(1)算出

充放电循环前和充放电循环后的电池的电阻值R。结果示于表1。

$$[0182] \quad R = R_2 - R_1 \cdots \text{式 (1)}$$

[0183] 对于实施例和参考例,分别基于充放电循环前的电池的电阻值 R_b 和充放电循环后的电池的电阻值 R_a ,算出充放电循环后的电阻值 R_a 相对于充放电循环前的电阻值 R_b 的比率 R_i (%)。具体而言,利用下述数学式(2)算出比率 R_i (%)。结果示于表1。

$$[0184] \quad R_i = (R_a/R_b) \times 100 \cdots \text{式 (2)}$$

[0185] 表1

	LTAF/(LTAF+NCA) (体积%)	V1/Vt (LTAF/(LTAF+LPS)) (体积%)	充放电 循环前 电阻值Rb (Ω)	充放电 循环后 电阻值Ra (Ω)	比率Ri (%)
[0186] 参考例1	0	0	402	1293	322
实施例1	2	4.8	76	90	118
实施例2	3	7.2	63	73	116
实施例3	4.6	11.3	157	71	45
实施例4	7	17.6	91	59	65
实施例5	10	25.9	70	56	80
实施例6	15	41.2	67	75	112

[0187] <考察>

[0188] 如表1所示,在对正极活性物质被覆了卤化物固体电解质的实施例1~6中,充放电循环后的电阻值相对于充放电循环前的电阻值的比率被抑制。推测其原因在于,通过卤化物固体电解质的被覆层抑制了从正极活性物质放出的氧与硫化物固体电解质的反应。这样,在实施例1~6中,抑制了电池的内部电阻的增加。

[0189] 特别是在实施例3、4和5中,内部电阻减小了。即、在第1固体电解质(LTAF)的体积相对于第1固体电解质(LTAF)和第2固体电解质(LPS)的合计体积的比率V1/Vt为8%以上且30%以下的情况下,电池的内部电阻减少了。推测其原因在于,通过上述比率V1/Vt为8%以上,能够充分进行第1固体电解质对正极活性物质101的被覆。另外,推测其原因在于,通过上述比率V1/Vt为40%以下,能够充分确保正极材料的电子传导率和离子传导率。

[0190] 另外,在代替A1,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A1或与A1一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。

[0191] 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。

[0192] 产业可利用性

[0193] 本公开的技术例如可用于全固体锂二次电池。

[0194] 附图标记说明

[0195] 10、20 正极材料

[0196] 100、110 被覆活性物质

- [0197] 101 正极活性物质
- [0198] 102第1被覆层
- [0199] 103第2被覆层
- [0200] 104被覆层
- [0201] 105第2固体电解质
- [0202] 200 电池
- [0203] 201 正极
- [0204] 202 隔膜层
- [0205] 203 负极

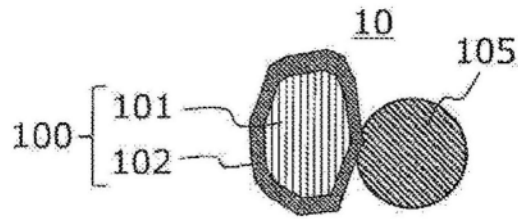


图1

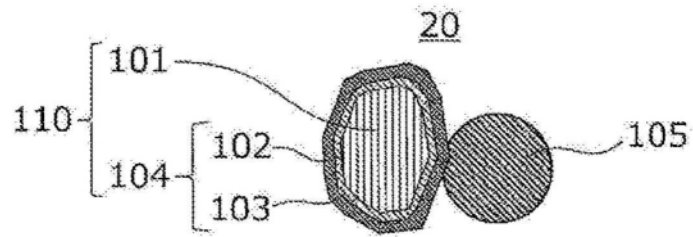


图2

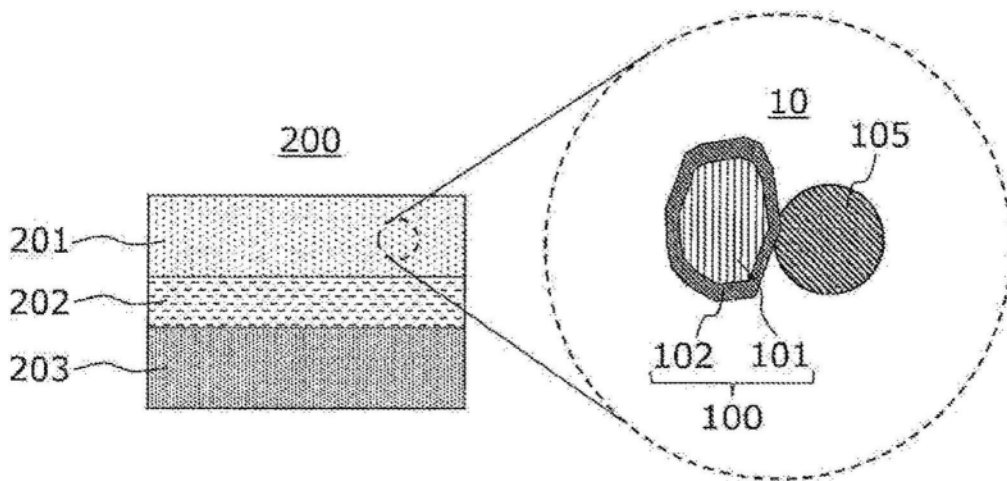


图3

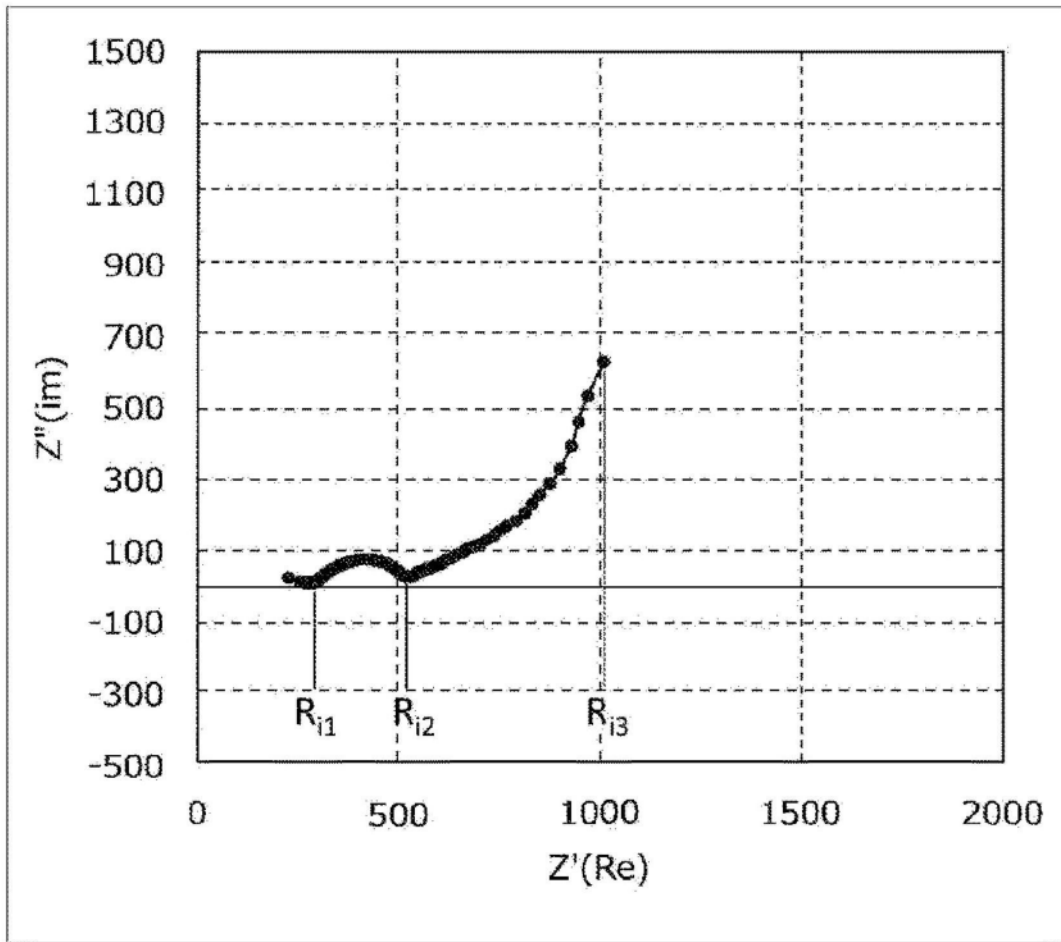


图4A

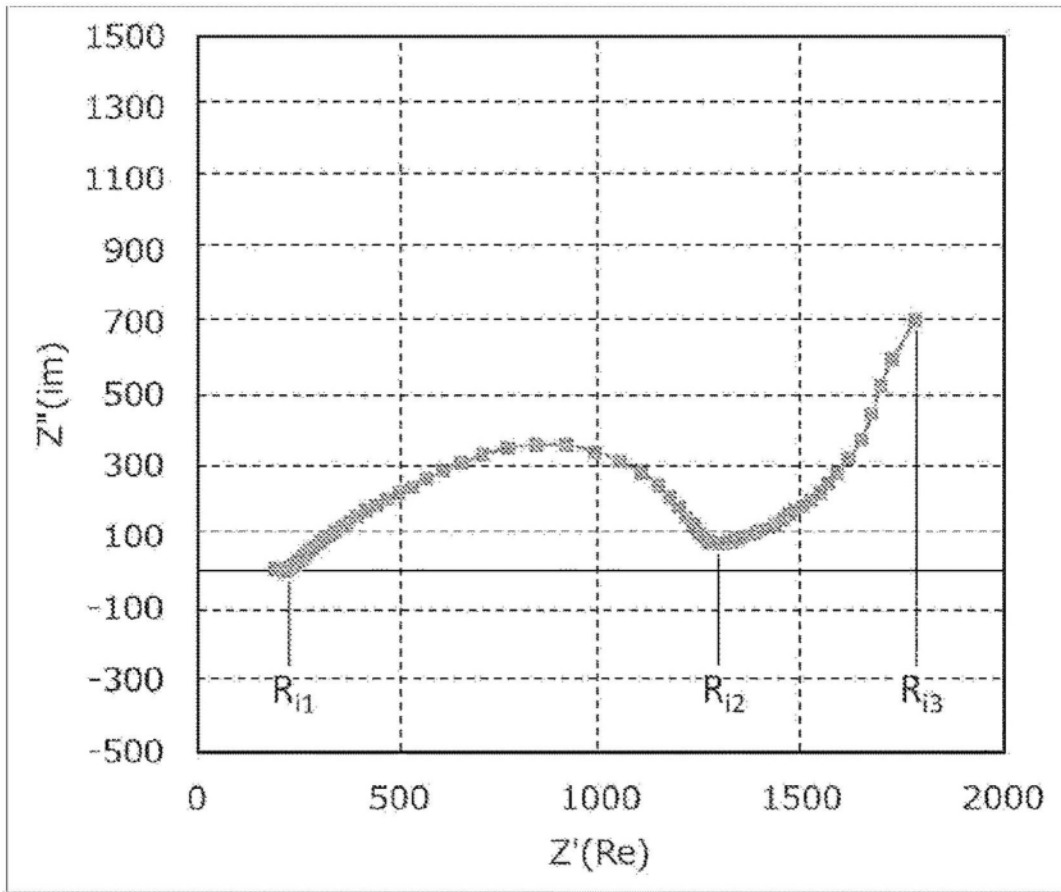


图4B