



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117321801 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280035043.6

(22) 申请日 2022.03.14

(30) 优先权数据

2021-085587 2021.05.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/011260 2022.03.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244416 JA 2022.11.24

(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 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王磊 刘静

(51) Int.Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

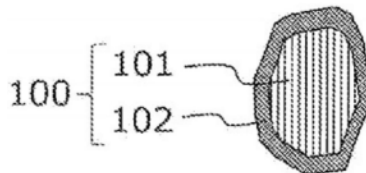
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

复合正极活性物质、正极材料和电池

(57) 摘要

本公开的复合正极活性物质(100),具备正极活性物质(101)和被覆正极活性物质(101)的至少一部分表面的被覆层(102)。其中,被覆层(102)包含第1被覆材料和第2被覆材料,第1被覆材料是氟化物固体电解质,第2被覆材料是与选自水和氟化氢中的至少一者反应后生成选自氧化锂和氟化锂中的至少一者的材料。



1. 一种复合正极活性物质,具备正极活性物质和被覆所述正极活性物质的至少一部分表面的被覆层,

其中,所述被覆层包含第1被覆材料和第2被覆材料,

所述第1被覆材料是氟化物固体电解质,

所述第2被覆材料是与选自水和氟化氢中的至少一者反应后生成选自氧化锂和氟化锂中的至少一者的材料。

2. 一种复合正极活性物质,具备正极活性物质和被覆所述正极活性物质的至少一部分表面的被覆层,

其中,所述被覆层包含Li、Ti、M、P、O和F,

M是选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一者。

3. 根据权利要求2所述的复合正极活性物质,

所述被覆层包含第1被覆材料和第2被覆材料,

所述第1被覆材料包含Li、Ti、M和F,

所述第2被覆材料包含Li、P和O。

4. 根据权利要求1或3所述的复合正极活性物质,

所述第1被覆材料由下述组成式(1)表示,

$\text{Li}_\alpha \text{Ti}_\beta \text{M}_\gamma \text{F}_6 \cdots$ 式(1)

其中, α 、 β 和 γ 满足 $\alpha+4\beta+3\gamma=6$ 且 $\gamma>0$ 。

5. 根据权利要求2~4中任一项所述的复合正极活性物质,

M是Al。

6. 根据权利要求4所述的复合正极活性物质,

γ 满足 $0.5 \leq \gamma < 1$ 。

7. 根据权利要求4或6所述的复合正极活性物质,

α 、 β 和 γ 满足 $\alpha=2.7$ 、 $\beta=0.3$ 、 $\gamma=0.7$ 。

8. 根据权利要求1、3、4、6或7所述的复合正极活性物质,

所述第2被覆材料包含磷酸锂。

9. 根据权利要求1、3、4、6、7或8所述的复合正极活性物质,

所述第2被覆材料的体积相对于所述第1被覆材料的体积的比率在2%以上且小于100%的范围内。

10. 根据权利要求9所述的复合正极活性物质,

所述比率在2%以上且50%以下的范围内。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的复合正极活性物质,

所述被覆层的体积相对于所述正极活性物质的体积的比率在1%以上且10%以下的范围内。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的复合正极活性物质,

所述正极活性物质包含镍钴铝酸锂。

13. 一种正极材料,具备权利要求1~12中任一项所述的复合正极活性物质和第1固体电解质。

14. 根据权利要求13所述的正极材料,

所述第1固体电解质包含卤化物固体电解质。

15. 根据权利要求13或14所述的正极材料，
所述第1固体电解质包含硫化物固体电解质。

16. 一种电池，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，
所述正极包含权利要求13~15中任一项所述的正极材料。

17. 根据权利要求16所述的电池，
所述电解质层包含第2固体电解质，
所述第2固体电解质包含具有与所述第1固体电解质中所含的固体电解质的组成相同的组成的固体电解质。

18. 根据权利要求16所述的电池，
所述电解质层包含第2固体电解质，
所述第2固体电解质包含具有与所述第1固体电解质中所含的固体电解质的组成不同的组成的卤化物固体电解质。

19. 根据权利要求16所述的电池，
所述电解质层包含第2固体电解质，
所述第2固体电解质包含硫化物固体电解质。

20. 一种复合正极活性物质的制造方法，是制造权利要求1~12中任一项所述的复合正极活性物质的方法，

所述制造方法包括采用干式粒子复合化法对包含所述正极活性物质和构成所述被覆层的材料的混合物进行处理，

所述干式粒子复合化法包括对所述混合物赋予冲击、压缩和剪切的机械能。

复合正极活性物质、正极材料和电池

技术领域

[0001] 本公开涉及复合正极活性物质、正极材料和电池。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了一种包含由硫化物固体电解质被覆的正极活性物质的全固体锂电池。

[0003] 专利文献2公开了一种包含由卤化物固体电解质被覆的正极活性物质和固体电解质的正极材料。卤化物固体电解质含有锂、钪以及氯和/或溴。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2019/135322号

[0006] 专利文献2:国际公开第2019/146236号

发明内容

[0007] 本公开提供一种抑制在施加热时电池的输出电阻上升的技术。

[0008] 本公开提供一种复合正极活性物质,其具备正极活性物质和被覆所述正极活性物质的至少一部分表面的被覆层,

[0009] 其中,所述被覆层包含第1被覆材料和第2被覆材料,

[0010] 所述第1被覆材料包含氟化物固体电解质,

[0011] 所述第2被覆材料是与选自水和氟化氢中的至少一者反应后生成选自氧化锂和氟化锂中的至少一者的材料。

[0012] 根据本公开,能够抑制在施加热时电池的输出电阻上升。

附图说明

[0013] 图1是表示实施方式1中的复合正极活性物质的大致结构的剖视图。

[0014] 图2是用于说明图1所示的复合正极活性物质发挥的作用和效果的图。

[0015] 图3是表示实施方式2中的正极材料的大致结构的剖视图。

[0016] 图4是表示实施方式3中的电池的大致结构的剖视图。

具体实施方式

[0017] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0018] 以下的说明均表示概括的或具体的例子。以下所示的数值、组成、形状、膜厚、电特性、二次电池的结构、电极材料等只是一个例子,并不限定本公开。此外,未记载于表示最上位概念的独立权利要求中的构成要素为任意的构成要素。

[0019] (成为本公开的基础的见解)

[0020] 在专利文献1中,正极活性物质由硫化物固体电解质被覆。硫化物固体电解质是离子传导率高的材料,但在抗氧化性方面存在问题。

[0021] 在专利文献2中,使用含有氯和/或溴的卤化物固体电解质。本发明人经过深入研究,结果发现如果含有氯和/或溴的卤化物固体电解质包含在正极材料中,则卤化物固体电解质会在电池的充电中氧化分解,随之导致电池的充放电效率降低。

[0022] 具体而言,在将含有氯或溴的固体电解质与相对于Li电位平均为3.7V以上的正极活性物质组合使用的情况下,有时在充电中固体电解质通过氧化反应而分解,其氧化分解物作为电阻层发挥作用。在此,所谓氧化反应,除了从正极材料中的正极活性物质中抽出锂和电子的通常的充电反应外,还包括从与正极活性物质接触的固体电解质中抽出电子的副反应。认为伴随该氧化反应,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物的电阻层,该电阻层作为大的界面电阻发挥作用。

[0023] 本发明人对用于抑制正极活性物质与固体电解质之间的高电阻层的生成的技术进行了研究。研究结果表明,使用了由氟化物固体电解质被覆的正极活性物质的电池显示出优异的抗氧化性,能够抑制充电时电池的内部电阻的上升。其机制的详细情况尚不明确,但推测如下。氟在卤族元素中具有最大的电负性,因此与氟化物固体电解质中的阳离子牢固结合。其结果,氟的氧化反应、即从氟抽出电子的副反应难以进行。所以,氟化物固体电解质显示出优异的抗氧化性。

[0024] 另外,本发明人研究了由氟化物固体电解质被覆的正极活性物质对于热的稳定性。研究的结果,发现了如果正极活性物质经过100°C以上的热过程则放电时的电池的输出电阻上升的课题。其机制的详细情况尚不明确,但推测如下。正极活性物质经过热过程,从而由正极活性物质中存在的水、水合物和氢氧化物的一部分产生水分。产生的水分与氟化物固体电解质反应而产生氟化氢。进而,氟化氢与正极活性物质反应,由此再次产生水。通过这些反应反复进行,在正极活性物质与氟化物固体电解质的界面形成电阻层。

[0025] 根据上述见解,本发明人进行了深入研究,结果发现通过用特定的材料被覆正极活性物质,能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0026] (本公开涉及的一个技术方案的概要)

[0027] 本公开的第1技术方案涉及的复合正极活性物质,具备正极活性物质和被覆所述正极活性物质的至少一部分表面的被覆层,

[0028] 其中,所述被覆层包含第1被覆材料和第2被覆材料,

[0029] 所述第1被覆材料是氟化物固体电解质,

[0030] 所述第2被覆材料是与选自水和氟化氢中的至少一者反应后生成选自氧化锂和氟化锂中的至少一者的材料。

[0031] 本公开的第2技术方案涉及的复合正极活性物质,具备正极活性物质和被覆所述正极活性物质的至少一部分表面的被覆层,

[0032] 其中,所述被覆层包含Li、Ti、M、P、O和F,

[0033] M是选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一者。

[0034] 根据本公开的复合正极活性物质,能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0035] 本公开的第3技术方案,例如在第2技术方案涉及的复合正极活性物质中,所述被覆层可以包含第1被覆材料和第2被覆材料,所述第1被覆材料可以包含Li、Ti、M和F,所述第2被覆材料可以包含Li、P和O。根据这样的技术构成,能够有效抑制被覆材料与水的反应、以及被覆材料与氟化氢的反应。

[0036] 本公开的第4技术方案,例如在第1或第3技术方案涉及的复合正极活性物质中,所述第1被覆材料可以由下述组成式(1)表示。其中, α 、 β 和 γ 满足 $\alpha+4\beta+3\gamma=6$ 且 $\gamma>0$ 。根据这样的技术构成,能够提高被覆材料的离子传导率。

[0037] $\text{Li}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{M}_\gamma\text{F}_6 \cdots$ 式(1)

[0038] 本公开的第5技术方案,例如在第2~第4技术方案中任一方案涉及的复合正极活性物质中,M可以是Al。根据这样的技术构成,能够提高被覆材料的离子传导率。

[0039] 本公开的第6技术方案,例如在第4技术方案涉及的复合正极活性物质中, γ 可以满足 $0.5 \leq \gamma < 1$ 。根据这样的技术构成,能够进一步提高被覆材料的离子传导率。

[0040] 本公开的第7技术方案,例如在第4或第6技术方案涉及的复合正极活性物质中, α 、 β 和 γ 可以满足 $\alpha=2.7$ 、 $\beta=0.3$ 、 $\gamma=0.7$ 。根据这样的技术构成,能够进一步提高被覆材料的离子传导率。

[0041] 本公开的第8技术方案,例如在第1、第3、第4、第6或第7技术方案涉及的复合正极活性物质中,所述第2被覆材料可以包含磷酸锂。 Li_3PO_4 与水和氟化氢反应,生成氧化锂和氟化锂,使持续的反应停止。

[0042] 本公开的第9技术方案,例如在第1、第3、第4、第6、第7或第8技术方案涉及的复合正极活性物质中,所述第2被覆材料的体积相对于所述第1被覆材料的体积的比率可以在2%以上且小于100%的范围内。当该比率被适当调整时,能够抑制介于正极活性物质、氟化物固体电解质、水和氟化氢之间的持续的反应,并且确保被覆材料的离子传导率。

[0043] 本公开的第10技术方案,例如在第9技术方案涉及的复合正极活性物质中,所述比率可以在2%以上且50%以下的范围内。根据这样的技术构成,能够进一步抑制电池的输出电阻的上升。

[0044] 本公开的第11技术方案,例如在第1~第10技术方案中任一方案涉及的复合正极活性物质中,所述被覆层的体积相对于所述正极活性物质的体积的比率可以在1%以上且10%以下的范围内。在该比率被适当调整的情况下,正极活性物质的表面由适当量的被覆材料被覆。

[0045] 本公开的第12技术方案,例如在第1~第11技术方案中任一方案涉及的复合正极活性物质中,所述正极活性物质可以包含镍钴铝酸锂。根据这样的技术构成,能够提高电池的能量密度。

[0046] 本公开的第13技术方案涉及的正极材料,具备第1~第12技术方案中任一复合正极活性物质和第1固体电解质。

[0047] 通过复合正极活性物质,给正极材料带来期望的效果。

[0048] 本公开的第14技术方案,例如在第13技术方案涉及的正极材料中,所述第1固体电解质可以包含卤化物固体电解质。卤化物固体电解质的抗氧化性优异。

[0049] 本公开的第15技术方案,例如在第13或第14技术方案涉及的正极材料中,所述第1固体电解质可以包含硫化物固体电解质。硫化物固体电解质的离子传导率和柔软性优异。

[0050] 本公开的第16技术方案涉及的电池,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,

[0051] 所述正极包含第13~第15技术方案中任一正极材料。

[0052] 由于正极材料中包含本公开的复合正极活性物质,因此给电池带来期望的效果。

[0053] 本公开的第17技术方案,例如在第16技术方案涉及的电池中,所述电解质层可以包含第2固体电解质,所述第2固体电解质可以包含具有与所述第1固体电解质中所含的固体电解质的组成相同的组成的固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池的输出特性。

[0054] 本公开的第18技术方案,例如在第16技术方案涉及的电池中,所述电解质层可以包含第2固体电解质,所述第2固体电解质可以包含具有与所述第1固体电解质中所含的固体电解质的组成不同的组成的卤化物固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池的输出特性。

[0055] 本公开的第19技术方案,例如在第16技术方案涉及的电池中,所述电解质层可以包含第2固体电解质,所述第2固体电解质可以包含硫化物固体电解质。如果还原稳定性优异的硫化物固体电解质包含在电解质层中,则能够在负极使用石墨、金属锂等低电位的负极材料。

[0056] 本公开的第20技术方案涉及的复合正极活性物质的制造方法,是制造第1~第12技术方案中任一复合正极活性物质的方法,

[0057] 所述制造方法包括采用干式粒子复合化法对包含所述正极活性物质和构成所述被覆层的材料的混合物进行处理,

[0058] 所述干式粒子复合化法包括对所述混合物赋予冲击、压缩和剪切的机械能。

[0059] 通过干式粒子复合化法,能够有效制造本公开的复合正极活性物质。

[0060] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0061] (实施方式1)

[0062] (复合正极活性物质)

[0063] 图1是表示实施方式1中的复合正极活性物质的大致结构的剖视图。复合正极活性物质100具有正极活性物质101和被覆层102。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包含第1被覆材料和第2被覆材料。第1被覆材料是氟化物固体电解质。第2被覆材料是与选自水和氟化氢中的至少一者反应后生成选自氧化锂和氟化锂中的至少一者的材料。在本说明书中,有时将构成被覆层102的材料称为“被覆材料”。在仅提到“被覆材料”的情况下,是指第1被覆材料和第2被覆材料这两者。通过使被覆材料位于正极活性物质101的至少一部分表面而形成被覆层102。根据这样的技术构成,能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0064] 被覆层102可以包含Li、Ti、M、P、O和F。M是选自Ca、Mg、Al、Y和Zr中的至少一者。根据这样的技术构成,复合正极活性物质100能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0065] 在本实施方式中,被覆层102包含第1被覆材料和第2被覆材料。第1被覆材料包含Li、Ti、M和F。第2被覆材料包含Li、P和O。根据这样的技术构成,能够有效地抑制被覆材料与水的反应、以及被覆材料与氟化氢的反应。由此,能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0066] 图2是用于说明复合正极活性物质100发挥的作用和效果的图。首先,如步骤1所示,当对复合正极活性物质100施加热时,由存在于正极活性物质101的内部或表面的水、水合物和氢氧化物产生水分(H_2O)。接着,如步骤2的式(a)所示,通过产生的水分与被覆层102中所含的氟化物固体电解质($LiMF_6$)反应,产生氟化氢(HF)。进而,如步骤3的式(b)所示,氟

化氢与正极活性物质101反应,由此正极活性物质101的表面被侵蚀或被氟化。另外,氟化氢与正极活性物质101 ($\text{LiM}'\text{O}_x$) 反应而产生水。如果步骤1~步骤3的反应反复进行,则会在正极活性物质101与被覆层102的界面形成电阻层。电阻层典型地包含含有氧和氟作为阴离子的氟氧化物。

[0067] 在此,在被覆层102中含有上述第2被覆材料的情况下,与步骤2的反应竞争而发生步骤2.1的反应。即、如步骤2.1的式(c)所示, Li_3PO_4 之类的化合物与水反应,生成氧化锂(Li_2O),反应停止。另外,与步骤3的反应竞争而发生步骤3.1的反应。即、如步骤3.1的式(d)所示, Li_3PO_4 之类的化合物与氟化氢反应,生成氟化锂(LiF),反应停止。由此,阻止了电阻层的形成,所以抑制了施加热时电池的输出电阻的上升。另外,在步骤2.1和步骤3.1的反应中,除了氧化锂和氟化锂以外,有时还生成磷酸二氢锂之类的磷酸氢锂($\text{Li}_x\text{H}_y\text{PO}_4$)、磷酸类(PO_xH_y)等。

[0068] 第1被覆材料可以由下述组成式(1)表示。在组成式(1)中, α 、 β 和 γ 满足 $\alpha+4\beta+3\gamma=6$ 且 $\gamma>0$ 。根据这样的技术构成,能够提高被覆材料的离子传导率。

[0069] $\text{Li}_\alpha\text{Ti}_\beta\text{M}_\gamma\text{F}_6$ ··· 式(1)

[0070] 在组成式(1)中,M可以是Al。根据这样的技术构成,能够提高被覆材料的离子传导率。

[0071] 在组成式(1)中, γ 可以满足 $0.5\leq\gamma<1$ 。根据这样的技术构成,能够进一步提高被覆材料的离子传导率。并且,容易抑制电池的输出电阻的上升。

[0072] 在组成式(1)中, α 、 β 和 γ 可以满足 $\alpha=2.7$ 、 $\beta=0.3$ 、 $\gamma=0.7$ 。根据这样的技术构成,能够进一步提高被覆材料的离子传导率。并且,容易抑制电池的输出电阻的上升。

[0073] 第2被覆材料是与选自水和氟化氢中的至少一者反应后生成选自氧化锂和氟化锂中的至少一者的材料。第2被覆材料典型地是含锂的磷酸盐。作为第2被覆材料,可以举出 Li_3PO_4 、 $\text{LiMe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFePO_4 、它们的元素置换体等。Me是选自Ti、Zr、Ge和Si中的至少一者。可以使用选自这些中的1种或2种以上的混合物作为第2被覆材料。通过适当的第2被覆材料的作用,能够抑制介于正极活性物质、氟化物固体电解质、水和氟化氢之间的持续的反应。由此,能够抑制在正极活性物质101与被覆层102的界面形成电阻层。作为上述的含锂的磷酸盐的元素置换体,可以举出 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 等。作为具体的组成,可以举出 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 等。

[0074] 第2被覆材料典型的是磷酸锂(Li_3PO_4)。如参照图2所说明的那样, Li_3PO_4 与水和氟化氢反应,生成氧化锂和氟化锂,使持续的反应停止。

[0075] “被覆材料”并不限定于严格满足上述组成式的材料。“被覆材料”也包括除了该组成式中示出的构成元素以外还含有微量杂质的材料。例如,除了组成式中示出的构成元素以外还包含在被覆层102中的杂质为被覆层102的整体的5质量%以下。

[0076] 第1被覆材料和第2被覆材料中所含的杂质的合计质量相对于被覆层102的总质量的比率可以为5%以下,可以为3%以下,可以为1%以下,也可以为0.5%以下。

[0077] 被覆层102可以实质上由第1被覆材料和第2被覆材料构成,也可以仅由第1被覆材料和第2被覆材料构成。“实质上由……构成”是指将改变所述材料的本质特征的其它成分排除在外。“仅由……构成”是指除了不可避免的杂质以外没有特意添加其他成分。

[0078] 第1被覆材料和第2被覆材料也可以不含硫。该情况下,能够防止硫化氢气体的产生。

[0079] 在被覆层102中,第2被覆材料的体积相对于第1被覆材料的体积的比率例如在2%以上且小于100%的范围内。如果适当地调整该比率,则能够抑制介于正极活性物质、氟化物固体电解质、水和氟化氢之间的持续的反应,并且确保被覆材料的离子传导率。由此,能够有效地抑制正极活性物质101与被覆层102之间的电阻层的生成,进而能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。第2被覆材料的体积相对于第1被覆材料的体积的比率可以为50%以下。

[0080] 第2被覆材料的体积相对于第1被覆材料的体积的比率是根据复合正极活性物质100的多个粒子而算出的平均值。该比率可以通过以下方法来确定。例如,根据采用X射线光电子能谱法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)得到的复合正极活性物质100的XPS光谱,算出构成被覆层102的阳离子的元素比率。由元素比率算出第1被覆材料和第2被覆材料各自的摩尔比率。由第1被覆材料和第2被覆材料各自的摩尔质量和密度可以算出第2被覆材料的体积相对于第1被覆材料的体积的比率。

[0081] 被覆层102的体积相对于正极活性物质101的体积的比率例如在1%以上且10%以下的范围内。在适当调整该比率的情况下,正极活性物质101的表面由适量的被覆材料被覆。该情况下,能够有效地抑制正极活性物质101与被覆层102之间的电阻层的生成,进而能够抑制电池的输出电阻的上升。正极活性物质101的粒子间的电子的授受也顺畅。这也有助于抑制电池的输出电阻的上升。

[0082] 被覆层102的体积相对于正极活性物质101的体积的比率可以通过以下的方法来确定。例如,对从采用扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)取得的复合正极活性物质100的截面SEM图像中任意选择的20个求出体积比率,通过计算它们的平均值可以求出。将正极活性物质101的体积定义为 V_1 、将复合正极活性物质100的体积定义为 V_2 时,被覆层102的体积($V_2 - V_1$)相对于正极活性物质101的体积 V_1 的比率由 $(V_2 - V_1) / V_1$ 求出。正极活性物质101的体积 V_1 可以通过以下的方法算出。根据从截面SEM图像提取的正极活性物质101的轮廓,计算出正极活性物质101的面积。计算出具有与该面积等价的面积的圆的半径(当量圆径) r_1 。将正极活性物质101视为具有当量圆径 r_1 的真球,可以根据当量圆径 r_1 计算出正极活性物质101的体积 V_1 。被覆层102的体积可以作为复合正极活性物质100的体积 V_2 减去正极活性物质101的体积 V_1 的值($V_2 - V_1$)而算出。复合正极活性物质100的体积 V_2 可以通过以下的方法算出。在由截面SEM图像算出的正极活性物质101的当量圆径 r_1 上加上被覆层102的平均厚度,将其视为复合正极活性物质100的当量圆径 r_2 。将复合正极活性物质100视为具有当量圆径 r_2 的真球,可以由当量圆径 r_2 计算出复合正极活性物质100的体积 V_2 。被覆层102的平均厚度例如可以通过如下方式求出:对从复合正极活性物质100的截面SEM图像中任意选择的20个,测定各粒子中的任意16点的被覆层102的厚度,由这些测定值算出平均值。

[0083] 被覆层102可以是单一的层。根据这样的技术构成,容易形成被覆层102,能够抑制复合正极活性物质100的制造成本的增加。另外,能够在被覆层102整体中均匀地得到期望的效果。

[0084] 被覆层102包含第1被覆材料和第2被覆材料的混合物。根据这样的技术构成,能够

在被覆层102整体中均匀地得到期望的效果。

[0085] 被覆层102具有实质均匀的组成。即、在被覆层102中,第1被覆材料和第2被覆材料均匀地混合。根据这样的技术构成,能够在被覆层102整体中均匀地得到期望的效果。

[0086] 被覆层102可以由多个层构成。被覆层102可以通过在正极活性物质101的表面被覆第2被覆材料后,再被覆第1被覆材料而形成。即、被覆层102可以具有由第2被覆材料被覆正极活性物质101的至少一部分表面的第1被覆层、和由第1被覆材料被覆具备第1被覆层的正极活性物质101的至少一部分表面的第2被覆层。如果由第2被覆材料形成的第1被覆层较多地位于正极活性物质101的表面,则能够有效地抑制介于正极活性物质、氟化物固体电解质、水和氟化氢之间的持续的反应。其结果,能够有效地抑制在正极活性物质101与被覆层102的界面形成电阻层,进而能够进一步抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0087] 被覆层102的厚度例如为1nm以上且300nm以下。被覆层102的厚度可以通过前面说明的方面来测定。

[0088] 复合正极活性物质100例如具有粒子的形状。对于复合正极活性物质100的粒子的形状没有特别限定。复合正极活性物质100的粒子的形状为针状、鳞片状、球状或椭圆球状。

[0089] (被覆材料的制造方法)

[0090] 第1被覆材料例如可以采用下述方法制造。

[0091] 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 $\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{F}_6$ 的情况下,将 LiF 、 AlF_3 和 TiF_4 以2.7:0.7:0.3的摩尔比进行准备。另外,通过调整原料、配合比和合成工艺,可以调整前面的组成式(1)中的值“ α ”、“ β ”和“ γ ”。

[0092] 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、粉碎和反应。或者,也可以在混合原料粉末后,在真空中或惰性气氛中进行烧成。例如,在 $100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围、1小时以上的条件下进行烧成。由此,得到具有上述组成的第1被覆材料。

[0093] 第1被覆材料中的结晶相的构成(结晶结构)可以通过原料粉末之间的反应方法和反应条件的调整来确定。

[0094] 第2被覆材料例如可以采用下述方法制造。

[0095] 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_3PO_4 的情况下,将 Li_2CO_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以3:2的摩尔比进行准备。

[0096] 将原料粉末混合后,在空气中烧成。例如,在 $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围、1小时以上的条件下进行烧成。由此,得到作为第2被覆材料的 Li_3PO_4 。或者,也可以使用市售的 Li_3PO_4 试剂。

[0097] 第2被覆材料中的结晶相的构成(结晶结构)可以通过原料粉末之间的反应方法和反应条件的调整来确定。

[0098] 被覆材料例如可以采用下述方法制造。

[0099] 以成为目标体积比率的方式准备第1被覆材料和第2被覆材料。例如,使用 $\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{F}_6$ 作为第1被覆材料,使用 Li_3PO_4 作为第2被覆材料。在将第2被覆材料的体积相对于第1被覆材料的体积的比率调整为50%的情况下,将 $\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{F}_6$ 和 Li_3PO_4 以1:1的体积比率进行准备。通过混合这些原料粉末,可以得到目标被覆材料。通过调整第1被覆材料与第2被覆材料的体积比率,可以调整被覆材料的组成。

[0100] (正极活性物质)

[0101] 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,可以举出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。作为含锂的过渡金属氧化物,可以举出 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 等。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,能够降低正极的制造成本,并且能够提高电池的平均放电电压。

[0102] 为了提高电池的能量密度,正极活性物质101也可以是镍钴铝酸锂。正极活性物质101也可以是 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 。

[0103] 作为正极活性物质101,也可以使用表面设有包含锂金属氧化物的被膜的正极活性物质。即、也可以在正极活性物质101与被覆层102之间设置由锂金属氧化物构成的被膜。作为锂金属氧化物,可以举出 LiNbO_3 (铌酸锂)等。通过在正极活性物质101的表面设置含有锂金属氧化物的被膜,充电中正极活性物质101与被覆层102之间的副反应得到抑制。因此,根据这样的技术构成,能够进一步抑制在正极活性物质101的表面形成电阻层。

[0104] 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。

[0105] (复合正极活性物质的制造方法)

[0106] 复合正极活性物质100例如可以采用下述方法制造。

[0107] 将正极活性物质101的粉末和被覆材料的粉末以适当的比例混合,得到混合物。对混合物进行研磨处理,对混合物赋予机械能。研磨处理可以使用球磨机等混合装置。为了抑制材料的氧化,可以在干燥气氛且惰性气氛中进行研磨处理。

[0108] 复合正极活性物质100可以通过干式粒子复合化法制造。干式粒子复合化法的处理包括一边对包含正极活性物质101和被覆材料的混合物赋予冲击、压缩和剪切的机械能一边进行搅拌。采用干式粒子复合化法能够有效制造复合正极活性物质100。

[0109] 对于被覆工序中使用的装置没有特别限定,可以是能够对混合物赋予冲击、压缩、剪切等机械能的装置。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)。其中,更优选“机械融合机MECHANO FUSION”和“干法粒子复合化设备NOBILTA”,进一步优选“干法粒子复合化设备NOBILTA”。

[0110] “机械融合机MECHANO FUSION”是采用对多个不同的材料粒子施加强机械能的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。在机械融合机中,通过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、摩擦等机械能,引起粒子的复合化。

[0111] “干法粒子复合化设备NOBILTA”是为了以纳米粒子为原材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”采用对多个原料粉末赋予冲击、压缩和剪切的机械能而制造复合粒子的技术。

[0112] “干法粒子复合化设备NOBILTA”,在水平圆筒状的混合容器内,使以与混合容器的内壁之间具有预定间隙的方式配置的转子高速旋转,多次反复进行使原料粒子强制性地通过间隙的处理。由此,使冲击、压缩、剪切的力作用于混合物,能够制作正极活性物质101和被覆材料的复合粒子。转子的旋转速度、处理时间、装料量等条件可以适当调节。

[0113] 复合正极活性物质100中所含的元素的种类和物质量可以通过已知的化学分析方法来确定。

[0114] (实施方式2)

[0115] (正极材料)

[0116] 图3是表示实施方式2中的正极材料的大致结构的剖视图。

[0117] 正极材料110包含实施方式1的复合正极活性物质100和第1固体电解质103。通过复合正极活性物质100,对正极材料110带来实施方式1中说明的效果。

[0118] 第1固体电解质103可以包含卤化物固体电解质。卤化物固体电解质的抗氧化性优异。作为卤化物固体电解质,可以举出 $\text{Li}_3(\text{Ca}, \text{Y}, \text{Gd})\text{X}_6$ 、 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。 X 是选自 Cl 、 Br 和 I 中的至少一者。在本公开中,将式中的元素表示为“(Al, Ga, In)”时,该表述表示选自括号内的元素组中的至少一种元素。即、“(Al, Ga, In)”与“选自Al、Ga和In中的至少一者”同义。在其他元素的情况下也是一样的。卤化物固体电解质可以不含硫。

[0119] 第1固体电解质103可以包含硫化物固体电解质。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。也可以向其中添加 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q 等。在此, X 是选自 F 、 Cl 、 Br 和 I 中的至少一者。“ MO_q ”和“ Li_pMO_q ”中的元素 M 是选自 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Fe 和 Zn 中的至少一者。“ MO_q ”和“ Li_pMO_q ”中的 p 和 q 是各自独立的自然数。

[0120] 第1固体电解质103可以包含硫化物固体电解质。硫化物固体电解质的离子传导率和柔软性优异。例如,硫化物固体电解质可以包含硫化锂和硫化磷。硫化物固体电解质可以是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0121] 第1固体电解质103例如具有粒子的形状。对于第1固体电解质103的粒子的形状没有特别限定。第1固体电解质103的粒子的形状可以是球状、椭圆球状、鳞片状或纤维状。

[0122] 在第1固体电解质103的形状为粒子状(例如球状)的情况下,中位径可以为 $100\mu\text{m}$ 以下。在第1固体电解质103的中位径为 $100\mu\text{m}$ 以下的情况下,在正极材料110中,复合正极活性物质100和第1固体电解质103能够形成良好的分散状态。由此,电池的充放电特性提高。第1固体电解质103的中位径可以为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0123] 第1固体电解质103的中位径可以小于复合正极活性物质100的中位径。根据这样的技术构成,在正极材料110中,复合正极活性物质100和第1固体电解质103能够形成良好的分散状态。

[0124] 复合正极活性物质100的中位径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。在复合正极活性物质100的中位径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的情况下,在正极材料110中,复合正极活性物质100和第1固体电解质103容易形成良好的分散状态。其结果,电池的充放电特性提高。在复合正极活性物质100的中位径为 $100\mu\text{m}$ 以下的情况下,正极活性物质101的内部的锂扩散速度足够快。因此,电池能够以高输出工作。

[0125] 复合正极活性物质100的中位径可以大于第1固体电解质103的中位径。由此,复合正极活性物质100和第1固体电解质103能够形成良好的分散状态。

[0126] 在本说明书中,“中位径”是指体积基准的粒度分布中的累计体积等于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。

[0127] 在正极材料110中,第1固体电解质103与复合正极活性物质100可以相互接触。此时,被覆层102与第1固体电解质103也相互接触。在复合正极活性物质100的粒子之间可以填埋第1固体电解质103的粒子。

[0128] 正极材料110可以包含多个第1固体电解质103的粒子和多个复合正极活性物质100的粒子。

[0129] 在正极材料110中,第1固体电解质103的含量与复合正极活性物质100的含量可以相同,也可以不同。

[0130] (实施方式3)

[0131] 以下,对实施方式3进行说明。适当省略与上述实施方式1和2重复的说明。

[0132] 图4是表示实施方式3中的电池的大致结构的剖视图。

[0133] 电池200具备正极201、电解质层202和负极203。电解质层202配置于正极201与负极203之间。

[0134] 正极201包含实施方式2中说明的正极材料110。由于在正极材料110中包含复合正极活性物质100,因此给电池200带来实施方式1中说明的效果。

[0135] 将正极活性物质101的体积定义为 v_1 。将被覆层102和第1固体电解质103的合计体积定义为 $(100-v_1)$ 。体积 v_1 表示将正极活性物质101、被覆层102和第1固体电解质103的合计体积定义为100时的正极活性物质101的体积。在将体积 v_1 与合计体积 $(100-v_1)$ 的比率定义为“ $v_1:100-v_1$ ”时,可以满足 $30 \leq v_1 \leq 95$ 。在满足 $30 \leq v_1$ 的情况下,容易确保电池200的能量密度。在满足 $v_1 \leq 95$ 的情况下,电池200能够以高输出工作。

[0136] 正极201的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。在正极201的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够充分确保电池200的能量密度。在正极201的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下的情况下,电池200能够以高输出工作。

[0137] 电解质层202是包含电解质的层。该电解质例如是固体电解质。即、电解质层202可以是固体电解质层。以下,有时将电解质层202中所含的固体电解质称为“第2固体电解质”。

[0138] 作为第2固体电解质,可以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、高分子固体电解质和络合氢化物固体电解质中的至少一者。

[0139] 第2固体电解质可以包含具有与第1固体电解质103中所含的固体电解质的组成相同的组成的固体电解质。

[0140] 例如,第2固体电解质可以包含具有与第1固体电解质103中所含的卤化物固体电解质相同的组成的卤化物固体电解质。即、电解质层202可以包含与第1固体电解质103中所含的卤化物固体电解质的组成相同的组成的卤化物固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池200的输出特性。

[0141] 第2固体电解质可以包含具有与第1固体电解质103中所含的卤化物固体电解质不同的组成的卤化物固体电解质。即、电解质层202可以包含具有与第1固体电解质103中所含的卤化物固体电解质的组成不同的组成的卤化物固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池200的输出特性。

[0142] 第2固体电解质可以包含硫化物固体电解质。第2固体电解质可以包含与第1固体电解质103中所含的硫化物固体电解质的组成相同的组成的硫化物固体电解质。即、电解质层202可以包含具有与第1固体电解质103中所含的硫化物固体电解质的组成相同的组成的

硫化物固体电解质。如果电解质层202中包含还原稳定性优异的硫化物固体电解质,则能够在负极203使用石墨、金属锂等低电位的负极材料。由此,能够提高电池200的能量密度。另外,在电解质层202包含与第1固体电解质103中所含的硫化物固体电解质的组成相同的组成的硫化物固体电解质的情况下,能够进一步提高电池200的输出特性。

[0143] 第2固体电解质可以包含氧化物固体电解质。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、向包含 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物的基质材料中添加 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等材料而得到的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0144] 第2固体电解质可以包含高分子固体电解质。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能够含有较多锂盐。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。

[0145] 第2固体电解质可以包含络合氢化物固体电解质。作为络合氢化物固体电解质,例如可以使用 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 等。

[0146] 电解质层202可以包含第2固体电解质作为主成分。即、电解质层202可以包含以相对于电解质层202的总质量的质量比例计为50%以上(即、50质量%以上)的第2固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池200的输出特性。

[0147] 电解质层202可以包含以相对于电解质层202的总质量的质量比例计为70%以上(即、70质量%以上)的第2固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池200的输出特性。

[0148] 电解质层202可以包含第2固体电解质作为主成分,并且还包含不可避免的杂质、或在合成第2固体电解质时使用的起始原料、副产物和分解产物等。

[0149] 电解质层202中除了不可避免的杂质以外,可以包含以相对于电解质层202的总质量的质量比例计为100%(即、100质量%)的第2固体电解质。根据这样的技术构成,能够进一步提高电池200的输出特性。

[0150] 电解质层202可以仅由第2固体电解质构成。

[0151] 电解质层202可以仅包含选自上述固体电解质的组中的1种固体电解质,也可以包含选自上述固体电解质的组中的2种以上固体电解质。多种固体电解质具有彼此不同的组成。例如,电解质层202可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0152] 电解质层202的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。在电解质层202的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够将正极201和负极203切实地分离。在电解质层202的厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下的情况下,电池200能够以高输出工作。如果适当调整电解质层202的厚度,则能够兼顾安全性和输出特性。

[0153] 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。负极203例如包含负极活性物质。

[0154] 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金属,也可以是合金。作为金属材料,可举出锂金属、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,可以使用硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0155] 负极203可以包含固体电解质(第3固体电解质)。根据这样的技术构成,负极203的内部的锂离子传导率提高,因此电池200能够以高输出工作。作为第3固体电解质,可以使用作为第2固体电解质的例子列举的材料。

[0156] 负极活性物质的粒子的中位径可以大于负极203中所含的第3固体电解质的粒子的中位径。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。

[0157] 将负极活性物质的体积定义为 v_2 。将第3固体电解质的体积定义为 $(100-v_2)$ 。体积 v_2 表示将负极活性物质和第3固体电解质的合计体积定义为100时的负极活性物质的体积。在将体积 v_2 与体积 $(100-v_2)$ 的比率定义为“ $v_2:100-v_2$ ”时,可以满足 $30 \leq v_2 \leq 95$ 。在满足 $30 \leq v_2$ 的情况下,容易确保电池200的能量密度。在满足 $v_2 \leq 95$ 的情况下,电池200能够以高输出工作。

[0158] 负极203的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。在负极203的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够充分确保电池200的能量密度。在负极203的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下的情况下,电池200能够以高输出工作。

[0159] 在选自正极201、电解质层202和负极203中的至少一者中,为了提高粒子之间的密合性,可以包含粘结剂。粘结剂用于提高构成电极的材料的粘结性。作为粘结剂,可以举出聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳纶树脂、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、聚醚醚、聚醚砜、六氟聚丙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素等。另外,作为粘结剂,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、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯中的2种以上材料的共聚物。另外,可以将选自这些中的2种以上混合,作为粘结剂使用。

[0160] 正极201和负极203中的至少一者,为了提高电子导电性,可以包含导电助剂。作为导电助剂,可以使用天然石墨、人造石墨等石墨类;乙炔黑、科琴黑等碳黑类;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。在使用碳导电助剂的情况下,能够实现电池200的低成本化。

[0161] 电池200可以构成为硬币型、圆筒型、方型、薄片型、纽扣型、扁平型、层叠型等各种形状的电池。

[0162] 电池200可以采用以下方法制造。首先,分别准备正极材料110、用于形成电解质层202的材料、以及用于形成负极203的材料。采用公知的方法制作由正极201、电解质层202和负极203依次配置而成的层叠体。由此得到电池200。

[0163] 实施例

[0164] 以下,参照实施例对本公开进行更详细的说明。

[0165] (试样1~3)

[0166] [被覆材料A的制作]

[0167] 在露点为 -60°C 以下、氧值为5ppm以下的氩气气氛手套箱内,将作为原料粉末的 LiF 、 AlF_3 和 TiF_4 以 $\text{LiF}:\text{AlF}_3:\text{TiF}_4=2.7:0.7:0.3$ 的摩尔比进行称量。将这些原料粉末在玛瑙研钵中混合,得到混合物。接着,使用行星式球磨机装置(fritsch公司制,P-7型)在12小时、500rpm的条件下对混合物进行研磨处理。由此,得到由组成式 $\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{F}_6$ (以下记为LTAF)表示的合成物。将合成物和适量的溶剂混合,使用行星式球磨装置在20分钟、200rpm的条件下对合成物进行研磨处理。然后,通过干燥除去溶剂。由此,得到作为第1被覆材料的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的LTAF的粉末。

[0168] 将 Li_3PO_4 (以下记为LP0)的粉末与适量的溶剂混合,得到混合物。使用行星式球磨装置在20分钟、200rpm的条件下对混合物进行研磨处理。然后,通过干燥除去溶剂。由此,得到作为第2被覆材料的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的LP0的粉末。

[0169] 接着,将LP0和LTAF以1:2的体积比率进行称量。将它们在玛瑙研钵中混合。由此,制作被覆材料A。

[0170] 被覆材料的平均粒径,根据由扫描型电子显微镜(keyence公司制,3D高清晰度电子显微镜VE-8800,倍率5000倍)得到的被覆材料的平面SEM图像算出。具体而言,算出在被覆材料的平面SEM图像中任意选择的50个粒子的当量圆径的平均值作为平均粒径。

[0171] [正极活性物质]

[0172] 作为正极活性物质,使用平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (以下记为NCA)。

[0173] [复合正极活性物质的制作]

[0174] 使用粒子复合化装置(干法粒子复合化设备NOBILTA,NOB-MINI,细川密克朗公司制)将被覆材料A向正极活性物质被覆。在NOB-MINI的容器内放入49.1g的NCA和0.9g的被覆材料A。在转速6000rpm、工作时间60分钟、功率值550W~740W的条件下,将NCA与被覆材料A复合化。由此,得到试样1~3的复合正极活性物质。被覆材料A的体积相对于正极活性物质的体积的比率为3体积%。

[0175] [复合正极活性物质的热处理]

[0176] 使用试样1~3的复合正极活性物质,实施下述热处理工序。在露点为 -60°C 以下、氧值为5ppm以下的氩气气氛手套箱内,将复合正极活性物质的粉末放入氧化铝制坩埚中。接着,将坩埚放入电炉中,对复合正极活性物质进行1小时热处理。热处理温度在试样1中为 100°C ,在试样2中为 200°C ,在试样3中为 300°C 。将热处理后的粉末在玛瑙研钵中再次粉碎。由此,得到试样1~3的复合正极活性物质(已热处理)。

[0177] (试样4~6)

[0178] 将LP0与LTAF的体积比率变更为1:1,除此以外采用与试样1相同的方法制作被覆材料B。

[0179] 在NOB-MINI的容器内放入48.8g的NCA和1.2g的被覆材料B。在转速为6000rpm、工作时间为60分钟、功率值为550W~740W的条件下,将NCA与被覆材料B复合化。由此,制作了试样4~6的复合正极活性物质。被覆材料B的体积相对于正极活性物质的体积的比率为4体积%。

[0180] 使用试样4~6的复合正极活性物质,采用与试样1~3相同的方法实施热处理工序。热处理温度在试样4中为 100°C ,在试样5中为 200°C ,在试样6中为 300°C 。将热处理后的

粉末在玛瑙研钵中再次粉碎。由此,得到试样4~6的复合正极活性物质(已热处理)。

[0181] (试样7~9)

[0182] 将LP0与LTAF的体积比率变更为2:98,除此以外采用与试样1相同的方法制作被覆材料C。

[0183] 在NOB-MINI的容器内放入46.8g的NCA和3.2g的被覆材料C。在转速为6000rpm、工作时间为60分钟、功率值为550W~740W的条件下,将NCA与被覆材料C复合化。由此,制作了试样7~9的复合正极活性物质。被覆材料C的体积相对于正极活性物质的体积的比率为10体积%。

[0184] 使用试样7~9的复合正极活性物质,采用与试样1~3相同的方法实施热处理工序。热处理温度在试样7中为100℃,在试样8中为200℃,在试样9中为300℃。将热处理后的粉末在玛瑙研钵中再次粉碎。由此,得到试样7~9的复合正极活性物质(已热处理)。

[0185] (试样10~12)

[0186] 作为被覆材料D,准备了在试样1中使用的LTAF的粉末。

[0187] 在NOB-MINI的容器内放入49.4g的NCA和0.6g的被覆材料D。在转速为6000rpm、工作时间为60分钟、功率值为550W~740W的条件下,将NCA与被覆材料D复合化。由此,制作了试样10~12的复合正极活性物质。被覆材料D的体积相对于正极活性物质的体积的比率为2体积%。

[0188] 使用试样10~12的复合正极活性物质,采用与试样1~3相同的方法实施热处理工序。热处理温度在试样10中为100℃,在试样11中为200℃,在试样12中为300℃。将热处理后的粉末在玛瑙研钵中再次粉碎。由此,得到试样10~12的复合正极活性物质(已热处理)。

[0189] (试样13~15)

[0190] 作为被覆材料D,准备了在试样1中使用的LTAF的粉末。

[0191] 在NOB-MINI的容器内放入46.8g的NCA和3.2g的被覆材料D。在转速为6000rpm、工作时间为60分钟、功率值为550W~740W的条件下,将NCA与被覆材料D复合化。由此,制作了试样13~15的复合正极活性物质。被覆材料D的体积相对于正极活性物质的体积的比率为10体积%。

[0192] 使用试样13~15的复合正极活性物质,采用与试样1~3相同的方法实施热处理工序。热处理温度在试样13中为100℃,在试样14中为200℃,在试样15中为300℃。将热处理后的粉末在玛瑙研钵中再次粉碎。由此,得到试样13~15的复合正极活性物质(已热处理)。

[0193] (试样16)

[0194] 不进行复合正极活性物质的热处理,除此以外采用与试样1相同的方法制作试样16的复合正极活性物质。

[0195] (试样17)

[0196] 不进行复合正极活性物质的热处理,除此以外采用与试样4相同的方法制作试样17的复合正极活性物质。

[0197] (试样18)

[0198] 不进行复合正极活性物质的热处理,除此以外采用与试样7相同的方法制作试样18的复合正极活性物质。

[0199] (试样19)

[0200] 不进行复合正极活性物质的热处理,除此以外采用与试样10相同的方法制作试样19的复合正极活性物质。

[0201] (试样20)

[0202] 不进行复合正极活性物质的热处理,除此以外采用与试样13相同的方法制作试样20的复合正极活性物质。

[0203] [二次电池的制作]

[0204] 使用试样1的复合正极活性物质,实施下述工序。在露点为 -60°C 以下、氧值为5ppm以下的氩气气氛手套箱内,称量复合正极活性物质和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。将复合正极活性物质和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的量调整为以体积比率计满足(正极活性物质):(被覆材料+ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$)=75:25的关系。另外,相对于正极活性物质的质量称量1.5质量%的导电助剂(VGCF-H,昭和电工公司制)。将它们在玛瑙研钵中混合。由此制作试样1的正极材料。“VGCF”是昭和电工公司的注册商标。

[0205] 在绝缘性外筒中放入60mg的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$,在80MPa的压力下进行加压成型,形成电解质层。接着,换算为正极活性物质的质量将15.6mg的试样1的正极材料放入绝缘性外筒中,以720MPa的压力进行加压成型。由此制作正极。然后,在负极侧的电解质层的表面上配置金属Li(厚度为200 μm)。以80MPa的压力对正极、电解质层和金属Li的层叠体进行加压成型,形成负极。接着,在层叠体的上下配置不锈钢集电体,在集电体上附设集电引线。最后,用绝缘性金属箍密封绝缘性外筒,以使绝缘性外筒的内部与外部气氛隔绝。经过这些工序,得到试样1的电池。另外,绝缘性外筒的内径为9.5mm,电极的投影面积为0.71 cm^2 。

[0206] 采用与试样1相同的方法,制作试样2~20的电池。

[0207] [输出电阻的评价]

[0208] 在以下条件下对试样1~20的电池进行评价。

[0209] 将电池配置于 25°C 的恒温槽中。

[0210] 以相对于电池的理论容量成为0.1C速率(10小时速率)的电流值319 μA 进行恒流充电,在电压4.3V(Li/Li⁺基准的电压)结束充电。接着,以电压4.3V进行恒压充电,在低于成为0.01C速率的电流值31.9 μA 的时刻结束充电。停止20分钟后,以成为0.1C速率的电流值319 μA 进行恒流放电,在电压3.62V(Li/Li⁺基准的电压)结束放电。然后,以电压3.62V进行恒压放电,在低于成为0.01C速率的电流值31.9 μA 的时刻结束放电。停止10分钟后,以成为1.45C速率的电流值4.63mA放电10秒钟,根据电压下降量通过欧姆定律($R = \Delta V / 0.00463$)算出输出电阻。接着,以成为0.1C速率的电流值319 μA 进行恒流放电,在电压为2.5V(Li/Li⁺基准的电压)结束放电。最后,以电压2.5V进行恒压放电,在低于成为0.01C速率的电流值31.9 μA 的时刻结束放电。通过以上,确定了试样1~20的电池的输出电阻。结果示于表1。

[0211] 表1

	LPO 与 LTAF 的体积比率 (LPO:LTAF)	被覆层的体积比率 (%)	热处理温度 (°C)	输出电阻 (Ω)
试样 1	1:2	3	100	54
试样 2	1:2	3	200	58
试样 3	1:2	3	300	103
试样 4	1:1	4	100	55
试样 5	1:1	4	200	59
试样 6	1:1	4	300	95
试样 7	2:98	10	100	114
试样 8	2:98	10	200	126
试样 9	2:98	10	300	202
试样 10	0:100	2	100	58
试样 11	0:100	2	200	63
试样 12	0:100	2	300	197
试样 13	0:100	10	100	138
试样 14	0:100	10	200	143
试样 15	0:100	10	300	215
试样 16	1:2	3	—	50
试样 17	1:1	4	—	49
试样 18	2:98	10	—	80
试样 19	0:100	2	—	49
试样 20	0:100	10	—	93

[0212]

[0213] 如表1所示,将经过100°C以上的热过程的试样相互比较,试样1~3的电池的输出电阻比试样10~12的电池的输出电阻低。试样4~6的电池的输出电阻比试样10~12的电池的输出电阻低。特别是,将经过300°C以上的热过程的试样相互比较时,试样3和6的电池的输出电阻比试样12的输出电阻低。另外,在被覆层的体积相对于正极活性物质的体积的比率相同的情况下,试样7~9的电池的输出电阻比试样13~15的电池的输出电阻低。

[0214] 如表1所示,通过添加LPO,能够抑制施加热时电池的输出电阻的上升。根据表1,作为第2被覆材料的LPO的体积相对于作为第1被覆材料的LTAF的体积的比率在2%以上且小于100%(准确地说,LPO的体积相对于LPO和LTAF的合计体积的比率为2%以上且50%以下)的范围内时,能够充分抑制施加热时电池的输出电阻的上升。将试样1~3的结果与试样4~6的结果进行比较可知,如果LPO的体积的比率提高,则电池的输出电阻略有下降。因此,可以说LPO的体积相对于LTAF的体积的比率可以为50%以下。另外,被覆层的体积相对于正极活性物质的体积的比率为1%以上且10%以下的范围内,能够充分抑制施加热时电池的输出电阻的上升。

[0215] 推测在使用LTAF以外的氟化物固体电解质(LTMF)作为第1被覆材料的情况下也能看到相同的倾向。这是由于LTMF的优异的抗氧化性主要是由氟带来的效果。

[0216] 产业可利用性

[0217] 本公开的技术可用于全固体锂二次电池等电池。

[0218] 附图标记说明

[0219] 100 复合正极活性物质

[0220] 101 正极活性物质

[0221] 102 被覆层

- [0222] 103 第1固体电解质
- [0223] 110 正极材料
- [0224] 200 电池
- [0225] 201 正极
- [0226] 202 电解质层
- [0227] 203 负极

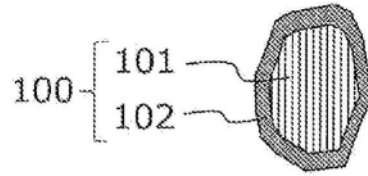


图1

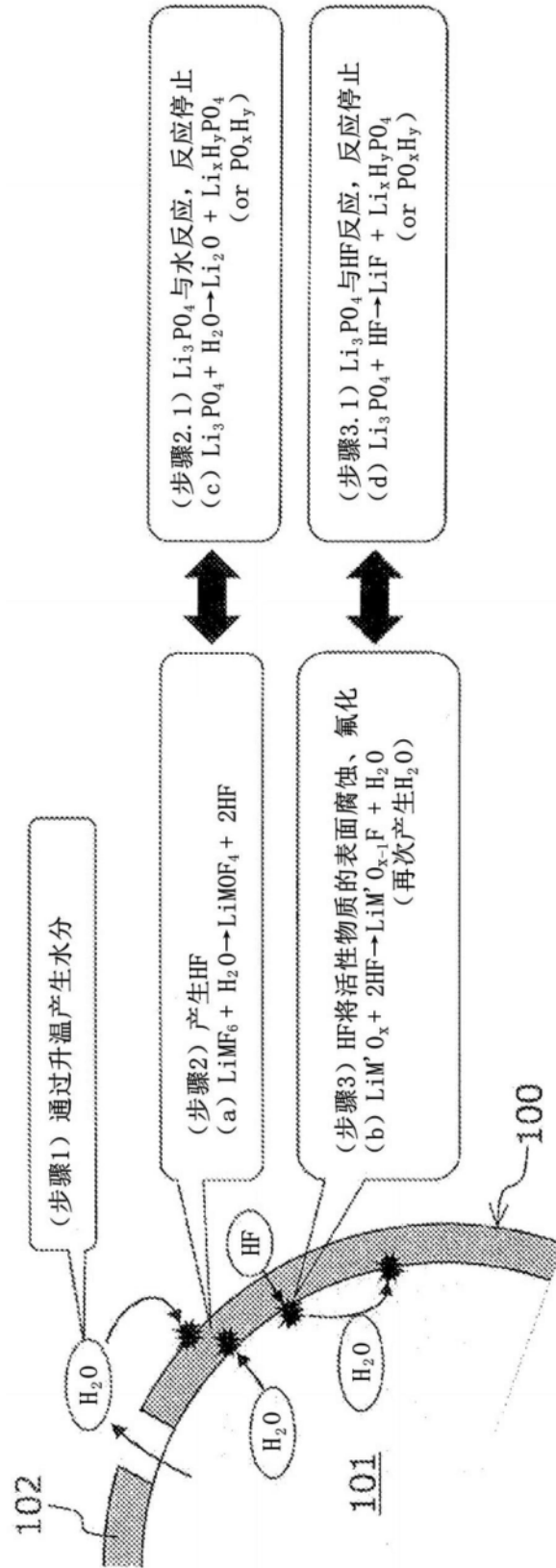


图2

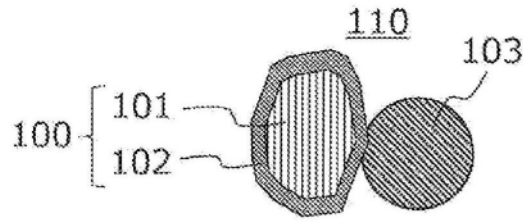


图3

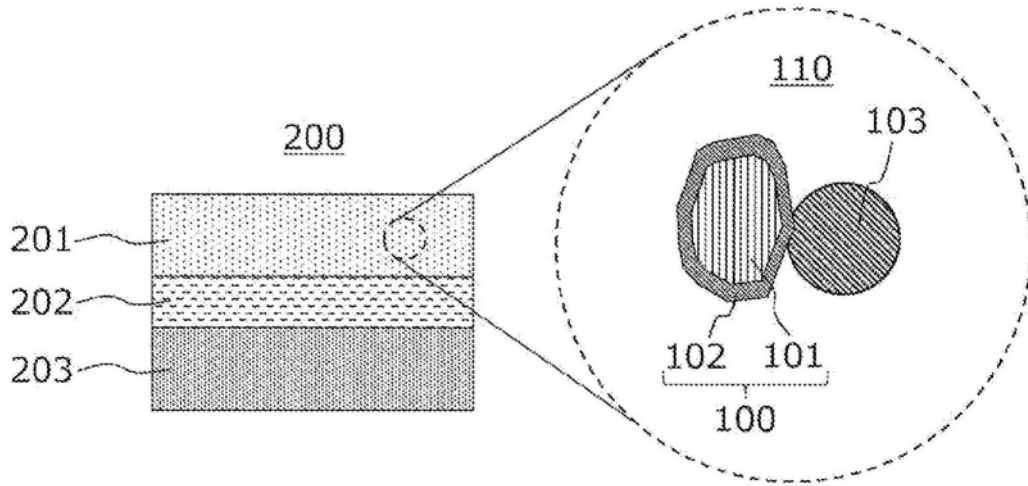


图4