



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115461888 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 09

(21) 申请号 202180030510.1

(22) 申请日 2021.04.26

(30) 优先权数据

2020-079582 2020.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/016566 2021.04.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/221000 JA 2021.11.04

(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 长岭健太 佐佐木出

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 刘静 王磊

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/36 (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)

H01B 1/06 (2006.01)

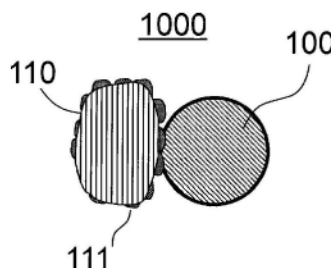
权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

正极材料和电池

(57) 摘要

一种正极材料,包含第1固体电解质、正极活性物质以及覆盖所述正极活性物质的至少部分表面的覆盖材料,所述第1固体电解质由下述组成式(1)表示, $Li_aM_bX_c$ 式(1)。在所述组成式(1)中, a 、 b 和 c 是正实数,并且满足数学式: $a+b<c$, M 是选自除Li以外的金属元素和准金属元素中的至少1种,并且 X 是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,所述覆盖材料含有以非金属或准金属为阳离子的含氧酸盐。



1. 一种正极材料, 包含:
第1固体电解质、
正极活性物质、以及
覆盖所述正极活性物质的至少部分表面的覆盖材料,
所述第1固体电解质由下述组成式(1)表示,
$$\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c \quad \text{式(1)}$$

在所述组成式(1)中,
a、b和c是正实数, 并且满足数学式: $a+b<c$,
M是选自除Li以外的金属元素和准金属元素中的至少1种, 并且
X是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,
所述覆盖材料含有以非金属或准金属为阳离子的含氧酸盐。
2. 根据权利要求1所述的正极材料,
所述正极活性物质的部分表面露出。
3. 根据权利要求1或2所述的正极材料,
由所述覆盖材料覆盖的所述正极活性物质的覆盖表面积相对于所述正极活性物质的总表面积的比例即覆盖率为10%以上且90%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的正极材料,
所述氧化物材料含有选自B、Si、P、Ge和Te中的至少1种。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的正极材料,
所述氧化物材料含有选自P、Si和B中的至少1种。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的正极材料,
所述氧化物材料含有Li。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的正极材料,
所述氧化物材料含有选自磷酸锂、硅酸锂、硼酸锂和磷酸硅锂中的至少1种。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的正极材料,
所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为0.1质量%以上且2.3质量%以下。
9. 根据权利要求8所述的正极材料,
所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为0.1质量%以上且2.0质量%以下。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的正极材料,
所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为0.25质量%以上且1.14质量%以下。
11. 根据权利要求1~10中任一项所述的正极材料,
所述M含有Y。
12. 根据权利要求1~11中任一项所述的正极材料,
所述X含有选自F、Cl和Br中的至少1种。
13. 根据权利要求1~12中任一项所述的正极材料,
所述X含有选自F、Cl和Br中的至少2种。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的正极材料，所述X含有Cl和Br。
15. 根据权利要求1~14中任一项所述的正极材料，所述正极活性物质含有含锂过渡金属氧化物。
16. 一种电池，具备：
正极、
负极、以及
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1~15中任一项所述的正极材料。
17. 根据权利要求16所述的电池，
所述电解质层包含硫化物固体电解质。

正极材料和电池

技术领域

[0001] 本公开涉及正极材料和电池。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了一种使用以下化合物作为固体电解质的电池,该化合物含有铟作为阳离子,并且含有卤族元素作为阴离子。

[0003] 专利文献2公开了一种全固体锂电池,其包含以硫化物为主体的锂离子传导性固体电解质和表面用锂离子传导性氧化物覆盖了的活性物质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献1:日本特开2006-244734号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2007/004590号

发明内容

[0007] 本公开提供一种能够降低电池电阻的正极材料。

[0008] 本公开一方案的正极材料包含:

[0009] 第1固体电解质、

[0010] 正极活性物质、以及

[0011] 覆盖所述正极活性物质的至少部分表面的覆盖材料,

[0012] 所述第1固体电解质由下述组成式(1)表示,

[0013] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 式(1)

[0014] 在所述组成式(1)中,

[0015] a、b和c是正实数,并且满足数学式: $a+b<c$,

[0016] M是选自除Li以外的金属元素和准金属元素中的至少1种,

[0017] X是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,

[0018] 所述覆盖材料含有以非金属或准金属为阳离子的含氧酸盐。

[0019] 本公开提供一种能够降低电池电阻的正极材料。

附图说明

[0020] 图1是表示实施方式1中的正极材料的概略结构的截面图。

[0021] 图2是表示实施方式2中的电池的概略结构的截面图。

[0022] 图3表示比较例1中的电池在3.7V时的奈奎斯特图。

[0023] 图4A表示比较例1中使用的活性物质在X射线光电子能谱法中的01s谱。

[0024] 图4B表示比较例1中使用的活性物质在X射线光电子能谱法中的01s谱和表面未被覆盖材料覆盖的活性物质在X射线光电子能谱法中的01s谱。

[0025] 图5表示比较例4和实施例1~6的活性物质的覆盖率与电阻的相关性。

具体实施方式

[0026] (成为本公开基础的见解)

[0027] 专利文献1公开了一种全固体二次电池,其包含由以下化合物构成的固体电解质,所述化合物含有铟作为阳离子且含有卤族元素作为阴离子。专利文献1中提到,在该全固体二次电池中,希望正极活性物质的对Li电位平均为3.9V以下,由此抑制由固体电解质的氧化分解引起的分解生成物构成的被膜的形成,可得到良好的充放电特性。另外,作为对Li电位平均为3.9V以下的正极活性物质,公开了 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等一般的层状过渡金属氧化物正极。再者,在专利文献1中,关于氧化分解的详细机理尚不明确。

[0028] 本发明人对卤化物固体电解质针对氧化分解的耐受性进行了研究。本发明人深入研究后发现,在使用卤化物固体电解质作为正极材料所含的固体电解质的电池中,即使在使用对Li电位平均为3.9V以下的正极活性物质的情况下,充电中卤化物固体电解质仍会氧化分解。而且,本发明人还发现,存在随着卤化物固体电解质的氧化分解,使电池的充放电效率降低的课题,其原因在于卤化物固体电解质所含的卤族元素的氧化反应。

[0029] 具体而言,在从正极材料中的正极活性物质脱出锂和电子的通常的充电反应之外,还发生从与正极活性物质接触的卤化物固体电解质脱出电子的副反应,在该副反应(即卤化物固体电解质的氧化反应)中消耗电荷。随着卤化物固体电解质的氧化反应,在正极活性物质与卤化物固体电解质之间形成缺乏锂离子传导性的氧化层。认为该氧化层在正极的电极反应中作为大的界面电阻发挥作用。为了解决该课题,需要抑制向卤化物固体电解质的电子授受,抑制氧化层的形成。

[0030] 专利文献2公开了一种全固体锂电池,其包含以硫化物为主体的锂离子传导性固体电解质和表面用锂离子传导性氧化物覆盖了的活性物质。特别是已知通过将专利文献2公开的铌酸锂(即 LiNbO_3)用作锂离子传导性氧化物,使电极反应的界面电阻降低,能够显著提高输出特性。出于这些理由,在包含以硫化物为主体的锂离子传导性固体电解质的电池中,作为正极活性物质粒子的覆盖材料,合适地使用铌酸锂。

[0031] 另一方面,本发明人深入研究后,新发现了在使用卤化物固体电解质作为正极材料所含的固体电解质的电池中,与覆盖材料含有铌酸锂的情况相比,在含有磷酸锂这样的含氧酸盐的情况下,能够显著降低电池电阻。即,发现根据用作电池的固体电解质的锂离子传导性固体电解质是硫化物还是卤化物,发挥显著效果的覆盖材料不同。虽然其原理尚不十分明确,但认为覆盖材料的耐电压性、用作电池的固体电解质的锂离子传导性固体电解质的耐电压性、覆盖材料与活性物质的反应性、覆盖材料与固体电解质的反应性以及覆盖材料在活性物质表面的覆盖率等各种因素综合性地发挥作用。本发明人进一步发现,在这些因素之中,特别是覆盖率与电池电阻降低的关系重大。

[0032] 通过综合以上见解,本发明人实现了能够降低电池电阻的、以下的本公开的正极材料。

[0033] (本公开一方案的概要)

[0034] 本公开第1方案的正极材料包含:

[0035] 第1固体电解质、

[0036] 正极活性物质、以及

[0037] 覆盖所述正极活性物质的至少部分表面的覆盖材料,

[0038] 所述第1固体电解质由下述组成式(1)表示,

[0039] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 式(1)

[0040] 在所述组成式(1)中,

[0041] a、b和c是正实数,并且满足数学式: $a+b<c$,

[0042] M是选自除Li以外的金属元素和准金属元素中的至少1种,

[0043] X是选自F、Cl、Br和I中的至少1种,

[0044] 所述覆盖材料含有以非金属或准金属为阳离子的含氧酸盐。

[0045] 第1方案的正极材料中,覆盖材料介于正极活性物质与作为卤化物固体电解质的第1固体电解质之间。通过该覆盖材料来抑制电子对于卤化物固体电解质的授受。因此,卤化物固体电解质的副反应得到抑制,所以氧化层的形成被抑制,其结果,电极反应的界面电阻降低。

[0046] 第1方案的正极材料中,覆盖材料还含有氧化物材料。具体而言,含有以非金属或准金属为阳离子的含氧酸盐。由此,能够更高效地降低电池电阻。

[0047] 由于以上理由,第1方案的正极材料能够降低电池电阻。其结果,第1方案的正极材料能够提高电池的充放电效率。

[0048] 本公开第2方案例如在第1方案的正极材料中,正极活性物质的部分表面也可以露出。

[0049] 第2方案的正极材料,在含有卤化物固体电解质的正极材料中,覆盖正极活性物质的覆盖材料包含第1方案中的氧化物材料,且没有完全覆盖正极活性物质的整个表面。即,正极活性物质的部分表面露出。如上所述,如果正极活性物质与固体电解质直接接触,则在对电池充电时正极的电位变高时,电子从固体电解质脱出,产生氧化层。为了防止这种情况,使由覆盖材料形成的层介于其间是有效的。但是,由覆盖材料形成的层例如将活性物质与导电助剂的电子接触、以及活性物质彼此的电子接触都截断。因此,如果正极活性物质的表面被覆盖材料完全覆盖,则从电池的集电体向各活性物质粒子的电子通路被切断,孤立的活性物质无助于充放电反应。该情况下,电极上的表观活性物质质量减少,反应面积减小,因此电阻会增加。第2方案的正极材料没有用覆盖材料覆盖活性物质的整个表面,而是通过使部分表面露出,能够同时实现副反应的抑制和电子通路的确保。

[0050] 本公开第3方案例如在第1方案或第2方案的正极材料中,由覆盖材料覆盖的正极活性物质的覆盖表面积相对于正极活性物质的总表面积的比例即覆盖率也可以为10%以上且90%以下。

[0051] 第3方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。

[0052] 本公开第4方案例如在第1方案~第3方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料也可以含有选自B、Si、P、Ge和Te中的至少1种。

[0053] 第4方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。

[0054] 本公开第5方案例如在第1方案~第4方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料也可以含有选自P、Si和B中的至少1种。

[0055] 第5方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。

[0056] 本公开第6方案例如在第1方案~第5方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料也可以含有Li。

[0057] 第6方案的正极材料能够提高在正极活性物质与第1固体电解质的界面处的载流子浓度。因此,第6方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。

[0058] 本公开第7方案例如在第1方案~第6方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料也可以含有选自磷酸锂、硅酸锂、硼酸锂和磷酸硅锂中的至少1种。

[0059] 第7方案的正极材料能够提高覆盖材料中的锂离子传导率。具体而言,认为通过覆盖材料含有磷酸或硅酸之类的被称为玻璃形成氧化物的氧化物的锂化合物,覆盖材料的一部分非晶质化,离子传导通路变宽,因此能够提高锂离子传导率。由此,第4方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。

[0060] 本公开第8方案例如在第1方案~第7方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率也可以为0.1质量%以上且2.3质量%以下。

[0061] 通过所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为0.1质量%以上,能够有效地抑制正极活性物质与第1固体电解质的副反应。因此,第8方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。另外,通过所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为2.3质量%以下,能够增加正极中的正极活性物质和第1固体电解质的比例。因此,第8方案的正极材料能够增加电池的能量密度。

[0062] 本公开第9方案例如在第1方案~第8方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率也可以为0.1质量%以上且2.0质量%以下。

[0063] 通过所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为0.1质量%以上,能够有效地抑制正极活性物质与第1固体电解质的副反应。因此,第9方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。另外,通过所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为2.0质量%以下,能够增加正极中的正极活性物质和第1固体电解质的比例。因此,第9方案的正极材料能够增加电池的能量密度。

[0064] 本公开第10方案例如在第1方案~第9方案中任一项的正极材料中,所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率也可以为0.25质量%以上且1.14质量%以下。

[0065] 通过所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为0.25质量%以上,能够有效地抑制正极活性物质与第1固体电解质的副反应。因此,第10方案的正极材料能够更高效地降低电池电阻。另外,通过所述氧化物材料相对于所述正极活性物质的质量比率为1.14质量%以下,能够增加正极中的正极活性物质和第1固体电解质的比例。因此,第10方案的正极材料能够增加电池的能量密度。

[0066] 本公开第11方案例如在第1方案~第10方案中任一项的正极材料中,所述M也可以含有Y(即钇)。

[0067] 第11方案的正极材料能够更加提高第1固体电解质的离子传导率。由此,第11方案的正极材料能够更加提高电池的充放电效率。

[0068] 本公开第12方案例如在第1方案~第11方案中任一项的正极材料中,所述X也可以含有选自F、Cl和Br中的至少1种。

[0069] 第12方案的正极材料能够更加提高第1固体电解质的离子传导率。由此,第12方案的正极材料能够更加提高电池的充放电效率。

[0070] 本公开第13方案例如在第1方案~第12方案中任一项的正极材料中,所述X也可以含有选自F、Cl和Br中的至少2种。

[0071] 第13方案的正极材料中,能够更加提高第1固体电解质的离子传导率。由此,第13方案的正极材料能够更加提高电池的充放电效率。

[0072] 本公开第14方案例如在第1方案~第13方案中任一项的正极材料中,所述X也可以含有Cl和Br。

[0073] 第14方案的正极材料中,能够更加提高第1固体电解质的离子传导率。由此,第14方案的正极材料能够更加提高电池的充放电效率。

[0074] 本公开第15方案例如在第1方案~第14方案中任一项的正极材料中,所述正极活性物质也可以含有含锂过渡金属氧化物。

[0075] 第15方案的正极材料能够提高电池的能量密度。

[0076] 本公开第16方案的电池具备:

[0077] 正极、

[0078] 负极、以及

[0079] 配置于所述正极与所述负极之间的电解质层,

[0080] 所述正极包含第1方案~第15方案中任一项的正极材料。

[0081] 第16方案的电池能够提高充放电效率。

[0082] 本公开第17方案例如在第16方案的电池中,所述电解质层也可以包含硫化物固体电解质。

[0083] 第17方案的电池能够提高充放电效率。

[0084] 以下,参照附图说明本公开的实施方式。

[0085] (实施方式1)

[0086] 图1是表示实施方式1中的正极材料1000的概略结构的截面图。实施方式1中的正极材料1000包含第1固体电解质100、正极活性物质110以及覆盖正极活性物质110的表面的覆盖材料111。如图1所示,第1固体电解质100和正极活性物质110可以是粒状的。正极活性物质110的部分表面露出而没有被覆盖材料111覆盖。即,正极活性物质110和第1固体电解质100被覆盖材料111隔开,存在接触部分和未接触部分。覆盖材料111包含氧化物材料。

[0087] 第1固体电解质100由下述组成式(1)表示。

[0088] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_c$ 式(1)

[0089] 在上述组成式(1)中,a、b和c是正实数,并且满足数学式: $a+b<c$ 。M是选自除Li以外的金属元素和准金属元素中的至少1种。X是选自F、Cl、Br和I中的至少1种。

[0090] 再者,关于第1固体电解质100的组成式(1)的M,“准金属元素”是B、Si、Ge、As、Sb和Te。“金属元素”是指除氢以外的周期表第1族~第12族中所含的全部元素、以及除B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S和Se以外的全部第13族~第16族中所含的元素。即,是在形成卤素化合物和无机化合物时可成为阳离子的元素群。

[0091] 本实施方式的正极材料1000中,覆盖材料111介于正极活性物质110与作为卤化物固体电解质的第1固体电解质100之间。通过该覆盖材料111,抑制电子对于卤化物固体电解质的授受。因此,卤化物固体电解质的副反应得到抑制,所以氧化层的形成被抑制,其结果,电极反应的界面电阻降低。另外,本实施方式的正极材料1000包含卤化物固体电解质,覆盖正极活性物质110的覆盖材料111包含氧化物材料,并且没有完全覆盖正极活性物质110的整个表面。即,正极活性物质110的部分表面露出。因此,本实施方式中的正极材料1000能够

同时实现充电时的正极的副反应抑制和电子通路的确保。由于这些理由,本实施方式中的正极材料1000能够降低电池电阻。其结果,能够提高电池的充放电效率。

[0092] 为了更加抑制电池的副反应,更高效地降低电池电阻,由覆盖材料111覆盖的正极活性物质的覆盖表面积相对于正极活性物质110的总表面积的比例即覆盖率可以为10%以上且90%以下。为了更高效地降低电池电阻,上述覆盖率可以为18%以上,且可以为87%以下。为了更高效地降低电池电阻,上述覆盖率可以为30%以上且70%以下,也可以为40%以上且60%以下。

[0093] 上述覆盖率可以通过将X射线光电子能谱法(XPS)中的O1s峰分离来求出。例如,在作为正极活性物质110使用Li(Ni,Co,Mn)O₂且作为覆盖材料111使用磷酸锂的情况下,可以通过将以529eV附近为峰顶的来自正极活性物质的O1s峰的面积除以从出现在532eV附近的O1s峰减去出现在531eV附近的来自碳酸的O1s峰而得到的面积,来求出覆盖比例。

[0094] 在难以采用上述方法准确地求出覆盖比例的情况下,作为替代方法,也可以通过XPS测定,求出活性物质110中的金属,例如Ni、Co和Mn的元素量以及覆盖材料111中的阳离子种类,例如P或Si的元素量,并根据它们的比率求出覆盖率。

[0095] 覆盖材料111所含的氧化物材料可以含有含氧酸盐。通过覆盖材料111含有含氧酸盐,能够更高效地降低电池电阻。含氧酸盐可以是以非金属或准金属为阳离子的含氧酸盐。如上所述,“准金属元素”是B、Si、Ge、As、Sb和Te。“非金属元素”是N、P、S、Cl、Br和I。即,这些元素是与氧结合而生成含氧酸的元素群。

[0096] 覆盖材料111所含的氧化物材料可以含有选自B、Si、P、Ge和Te中的至少1种。根据该结构,能够在活性物质110的表面形成电子传导性低的覆盖材料111,因此能够更加降低电池的副反应。B、Si、P、Ge和Te之类的元素与氧形成强共价键。因此,形成覆盖材料111的材料中的电子非局域化,因此电子传导性降低。因此,即使在由覆盖材料111形成的覆盖层厚度变薄的情况下,也能够阻断活性物质110与第1固体电解质100的电子授受,因此能够更高效地抑制副反应。

[0097] 再者,覆盖材料111所含的氧化物材料可以含有选自P、Si和B中的至少1种。根据该结构,能够在活性物质110的表面形成电子传导性更低的覆盖材料111,因此能够更加降低电池的副反应。P、Si和B之类的元素与氧形成更强共价键。因此,形成覆盖材料111的材料中的电子非局域化,因此电子传导性降低。因此,即使在由覆盖材料111形成的覆盖层厚度变薄的情况下,也能够阻断活性物质110与第1固体电解质100的电子授受,因此能够更高效地抑制副反应。

[0098] 覆盖材料111所含的氧化物材料可以含有Li。根据该结构,能够提高在正极活性物质110与第1固体电解质100的界面处的载流子浓度,所以能够更高效地降低电池电阻。

[0099] 覆盖材料111可以含有选自磷酸锂、硅酸锂、硼酸锂和磷酸硅锂中的至少1种。根据该结构,能够提高覆盖材料111中的锂离子传导率。由此,能够更高效地降低电池电阻。

[0100] 认为通过覆盖材料111含有磷酸、硅酸或硼酸之类的被称为玻璃形成氧化物的氧化物的锂化合物,覆盖材料111的一部分非晶质化,离子传导通路变宽,因此,能够提高锂离子传导率。由此,正极材料1000能够更高效地降低电池电阻。

[0101] 覆盖材料111所含的氧化物材料相对于正极活性物质110的质量比率可以为2.0质量%以下,也可以为1.14质量%以下。根据该结构,能够增加活性物质110或第1固体电解质

100在正极中的比例,因此能够增加电池的能量密度。

[0102] 覆盖材料111所含的氧化物材料相对于正极活性物质110的质量比率可以为0.1质量%以上,也可以为0.25质量%以上。根据该结构,能够有效地抑制活性物质110与第1固体电解质100的副反应,因此能够更高效地降低电池电阻。

[0103] 覆盖材料111所含的氧化物材料相对于正极活性物质110的质量比率的求出方法,例如,可以在将正极用酸等溶解而形成水溶液后,采用电感耦合等离子体(ICP)发光光谱分析,对所含的元素进行定量,求出质量比率。此时,可以根据活性物质110和覆盖材料111中的仅一者所含的元素的定量值,假定为化学计量组成来求出。例如,在 LiNiO_2 被 Li_3PO_4 覆盖的情况下,可以根据Ni和P的定量值,假定为 LiNiO_2 和 Li_3PO_4 以化学计量组成存在,求出覆盖材料的质量比率。

[0104] 在上述组成式(1)中,M可以含有Y(=钇)。即,第1固体电解质100可以含有Y作为金属元素。根据该结构,能够更加提高第1固体电解质100的离子传导率。由此,能够更加提高电池的充放电效率。

[0105] 在上述组成式(1)中,可以满足

[0106] $2.5 \leq a \leq 3$ 、

[0107] $1 \leq b \leq 1.1$ 和

[0108] $5.4 \leq c \leq 6.6$ 。

[0109] 根据以上结构,能够更加提高第1固体电解质100的离子传导率。由此,能够更加提高电池的充放电效率。

[0110] 再者,在上述组成式(1)中,X可以含有选自F、Cl和Br中的至少1种元素。根据该结构,能够更加提高第1固体电解质100的离子传导率。由此,能够更加提高电池的充放电效率。

[0111] 再者,第1固体电解质100所含的X(=阴离子)在选自F、Cl、Br和I中的至少1种元素之外,可以还含有氧。根据该结构,能够更加提高第1固体电解质100的离子传导率。由此,能够更加提高电池的充放电效率。

[0112] 上述组成式(1)中的X可以含有Cl和Br。根据该结构,能够更加提高第1固体电解质100的离子传导率。由此,能够更加提高电池的充放电效率。

[0113] 再者,正极活性物质110可以是含锂过渡金属氧化物。根据该结构,能够提高电池的能量密度。

[0114] 作为第1固体电解质100,例如可使用 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 或 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 等。

[0115] 正极活性物质110例如是具有吸藏和放出金属离子(例如锂离子)特性的材料。正极活性物质的例子是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等。含锂过渡金属氧化物的例子是 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 或 LiCoO_2 等。作为正极活性物质,例如在使用含锂过渡金属氧化物的情况下,能够降低正极的制造成本,且能够提高平均放电电压。

[0116] 为了提高电池的能量密度,正极活性物质110可以是镍钴锰酸锂。例如,正极活性物质110可以是 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 。

[0117] 根据以上结构,能够更加提高电池的能量密度和充放电效率。

[0118] 再者,覆盖材料111可以含有磷酸锂或硅酸锂作为主成分,并且还含有不可避免的杂质、或者形成覆盖材料时使用的起始原料及副产物以及分解生成物等。即,覆盖材料111作为磷酸锂和硅酸锂的合计,例如以相对于覆盖材料111的整体的质量比例计可以含有50%以上(50质量%以上)。覆盖材料111作为磷酸锂和硅酸锂的合计,例如除了不可避免混入的杂质以外,以相对于覆盖材料111整体的质量比例计可以含有100%(100质量%)。

[0119] 覆盖材料111的厚度可以为1nm以上且100nm以下。

[0120] 通过覆盖材料111的厚度为1nm以上,能够抑制正极活性物质110与第1固体电解质100的直接接触,抑制第1固体电解质的副反应。因此,能够提高充放电效率。

[0121] 另外,通过覆盖材料111的厚度为100nm以下,覆盖材料111的厚度不会过厚。因此,能够充分减小电池的内阻。其结果,能够提高电池的能量密度。

[0122] 覆盖材料111的厚度可以为2nm以上且40nm以下。

[0123] 通过覆盖材料111的厚度为2nm以上,能够更好地抑制正极活性物质110与第1固体电解质100的直接接触,抑制第1固体电解质100的副反应。因此,能够更好地提高充放电效率。

[0124] 另外,通过覆盖材料111的厚度为40nm以下,能够更加减小电池内阻。其结果,能够提高电池的能量密度。

[0125] 测定覆盖材料111的厚度的方法并无特别限定,例如,可以通过使用透射型电子显微镜等直接观察覆盖材料111的厚度来求出。另外,也可以通过Ar溅镀一边磨削覆盖层一边测定XPS,根据来自活性物质的光谱变化来求出。

[0126] 实施方式1中的第1固体电解质100的形状没有特别限定,例如可以是针状、球状、椭圆球状等。例如,第1固体电解质100的形状可以是粒子。

[0127] 例如,在实施方式1中的第1固体电解质100的形状为粒状(例如球状)的情况下,中位径可以为100 μm 以下。如果中位径大于100 μm ,则正极活性物质110和第1固体电解质100可能无法在正极材料1000中形成良好的分散状态。因此,充放电特性降低。另外,在实施方式1中,中位径可以为10 μm 以下。

[0128] 根据以上结构,在正极材料1000中,正极活性物质110和第1固体电解质100能够形成良好的分散状态。

[0129] 另外,在实施方式1中,第1固体电解质100可以小于正极活性物质110的中位径。

[0130] 根据以上结构,在电极中第1固体电解质100和正极活性物质110能够形成更良好的分散状态。

[0131] 正极活性物质110的中位径可以为0.1 μm 以上且100 μm 以下。

[0132] 如果正极活性物质110的中位径小于0.1 μm ,则在正极材料1000中,正极活性物质110和第1固体电解质100可能无法在正极材料1000中形成良好的分散状态。其结果,电池的充放电特性降低。另外,如果正极活性物质110的中位径大于100 μm ,则正极活性物质110内的锂扩散变慢。因此,有时电池以高输出工作变困难。

[0133] 正极活性物质110的中位径可以大于第1固体电解质100的中位径。由此,正极活性物质110和第1固体电解质100能够形成良好的分散状态。

[0134] 再者,在实施方式1的正极材料1000中,如图1所示,第1固体电解质100和覆盖材料111可以彼此接触。

[0135] 实施方式1中的正极材料1000可以包含多个粒状的第1固体电解质100和多个粒状的正极活性物质110。

[0136] 另外,实施方式1的正极材料1000中,第1固体电解质100的含量与正极活性物质110的含量可以彼此相同,也可以不同。

[0137] <第1固体电解质的制造方法>

[0138] 实施方式1中的第1固体电解质例如可以采用下述方法制造。

[0139] 准备成为目标组成的配合比的二元系卤化物的原料粉。例如,在制作 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ 的情况下,以3:1的摩尔比准备 LiBr 和 YCl_3 。

[0140] 此时,可以通过选择原料粉的种类,来确定上述组成式中的“M”和“X”。另外,可以通过调整原料、配合比和合成工艺,来调整上述值“a”、“b”和“c”。

[0141] 在将原料粉充分混合后,采用机械化学研磨的方法将原料粉彼此混合、粉碎并使其反应。或者,也可以在将原料粉充分混合后,在真空中烧结。

[0142] <由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制造方法>

[0143] 用覆盖材料111覆盖的正极活性物质110可以采用以下方法制造。

[0144] 首先,准备正极活性物质110的粉末。正极活性物质110的粉末例如采用共沉淀法制作。共沉淀法中,可通过制作由金属氧化物构成的前体,并将该前体与锂源一起烧成,来制作正极活性物质110。另外,市售有各种组成的正极活性物质110的粉末,它们可以容易地得到。

[0145] 接着,在正极活性物质110的粒子表面形成覆盖材料111。形成覆盖材料111的方法没有特别限定。作为形成覆盖材料111的方法,可举出液相覆盖法和气相覆盖法。

[0146] 例如,在液相覆盖法中,将覆盖材料111的前体溶液涂布到正极活性物质110的表面。在形成含有磷酸锂的覆盖材料111的情况下,前体溶液可为溶剂、氢氧化锂和磷酸三乙酯的混合溶液。

[0147] 再者,原料只要被溶解或分散于溶剂中,就没有任何限定。锂源的例子是叔丁基锂之类的烷基锂、甲氧基锂、乙氧基锂、异丙醇锂、叔丁醇锂之类的锂醇盐、碘化锂、溴化锂、氯化锂、碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂或金属锂。磷酸源的例子是磷酸三甲酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸、磷酸二氢一铵、磷酸一氢二铵或磷酸三铵。可以使用含有磷酸和锂的原料。

[0148] 溶剂例如是乙醇等醇。不过,溶剂只要能够溶解或分散原料就没有任何限定,可以根据原料选择各种溶剂。溶剂的例子是甲醇、丙醇、异丙醇、丁醇、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲基亚砷、四氢呋喃、己烷、苯、甲苯、二氯甲烷、丙酮或乙腈。

[0149] 根据覆盖材料111的目标组成,调整氢氧化锂和磷酸三乙酯的量。可以根据需要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。

[0150] (实施方式2)

[0151] 以下,说明实施方式2。与实施方式1重复的说明被适当省略。

[0152] 图2是表示实施方式2中的电池2000的概略结构的截面图。

[0153] 实施方式2中的电池2000具备正极201、电解质层202和负极203。

[0154] 正极201包含实施方式1中的正极材料1000。

[0155] 电解质层202配置在正极201与负极203之间。

[0156] 根据以上结构,能够提高电池2000的电池的充放电效率。

[0157] 对于正极201所含的正极活性物质110与第1固体电解质100的体积比率“ $v_1:100-v_1$ ”，可以满足 $30 \leq v_1 \leq 95$ 。在此， v_1 表示正极201所含的正极活性物质110和第1固体电解质100的合计体积为100时的正极活性物质110的体积比率。在满足 $30 \leq v_1$ 的情况下，容易确保足够的电池2000的能量密度。在满足 $v_1 \leq 95$ 的情况下，电池2000更容易以高输出工作。

[0158] 正极201的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。再者，在正极201的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下，能够确保足够的电池2000的能量密度。再者，在正极201的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下的情况下，能够实现电池2000以高输出工作。

[0159] 电解质层202配置在正极201与负极203之间。

[0160] 电解质层202是包含电解质材料的层。该电解质材料例如是固体电解质（即第2固体电解质）。即，电解质层202可以是固体电解质层。

[0161] 作为电解质层202所含的第2固体电解质，可举出上述实施方式1中说明的第1固体电解质。即，电解质层202可以包含上述实施方式1中说明的第1固体电解质。

[0162] 根据以上结构，能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0163] 作为电解质层202所含的第2固体电解质，可以是与上述实施方式1中说明的第1固体电解质不同的卤化物固体电解质。即，电解质层202可以包含与上述实施方式1中说明的第1固体电解质不同的卤化物固体电解质。

[0164] 根据以上结构，能够提高电池2000的输出密度和充放电效率。

[0165] 电解质层202所含的卤化物固体电解质可以含有Y作为金属元素。

[0166] 根据以上结构，能够更加提高电池2000的输出密度和充放电效率。

[0167] 作为电解质层202所含的第2固体电解质，可以使用硫化物固体电解质。即，电解质层202可以包含硫化物固体电解质。

[0168] 根据以上结构，包含还原稳定性优异的硫化物固体电解质，因此，能够使用石墨或金属锂等低电位负极材料，能够提高电池2000的能量密度。

[0169] 硫化物固体电解质的例子是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 或 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。另外，也可以向其中添加 LiX_2 （ X_2 :F、Cl、Br、I）、 Li_2O 、 M_2O_q 、 $\text{Li}_p\text{M}_2\text{O}_q$ （ M_2 :P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、Zn中的任意种）（ p 、 q :自然数）等。

[0170] 作为电解质层202所含的第2固体电解质，可以使用氧化物固体电解质、高分子固体电解质或络合氢化物固体电解质。

[0171] 作为氧化物固体电解质，例如可使用以 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其元素置换体为代表的NASICON型固体电解质、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系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_3N 及其H置换体、 Li_3PO_4 及其N置换体、以 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、玻璃陶瓷等。

[0172] 作为高分子固体电解质，例如可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。通过具有环氧乙烷结构，能够含有许多锂盐，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 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐，可单独使用从它们中选择的1种锂盐。或者，作为锂盐，可使用选自它们中的2种以上锂盐的混合物。

[0173] 作为络合氢化物固体电解质，例如可使用 LiBH_4 -LiI、 LiBH_4 - P_2S_5 等。

[0174] 再者,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可以含有例如以相对于电解质层202整体的质量比例计为50%以上(50质量%以上)的第2固体电解质。

[0175] 根据以上结构,能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0176] 另外,电解质层202可以包含例如以相对于电解质层202整体的质量比例计为70%以上(70质量%以上)的第2固体电解质。

[0177] 根据以上结构,能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0178] 再者,电解质层202可以包含第2固体电解质作为主成分,并且可以还含有不可避免的杂质、或者合成第2固体电解质时使用的起始原料及副产物以及分解生成物等。

[0179] 另外,电解质层202例如除了不可避免混入的杂质以外,可以以相对于电解质层202整体的质量比例计包含100%(100质量%)的第2固体电解质。

[0180] 根据以上结构,能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0181] 如上所述,电解质层202可以仅由第2固体电解质构成。

[0182] 再者,电解质层202可以含有作为第2固体电解质举出的材料之中的2种以上。例如,固体电解质层可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0183] 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,正极201与负极203短路可能性降低。另外,在电解质层202的厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下的情况下,容易以高输出工作。即,如果适当地调整电解质层202的厚度,则能够确保电池2000足够的安全性,并且能够使电池2000以高输出工作。

[0184] 负极203包含具有吸藏和放出金属离子(例如锂离子)的特性的材料。负极203例如包含负极活性物质。

[0185] 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金属。或者,金属材料也可以是合金。作为金属材料的例子可举出锂金属或锂合金等。作为碳材料的例子,可举出天然石墨、焦炭、半石墨化碳、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,可以优选使用硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0186] 负极203可以包含第3固体电解质。根据以上结构,能够提高负极内部的锂离子传导性,以高输出工作。作为负极203所含的第3固体电解质,可以使用作为电解质层202的第2固体电解质的例子举出的材料。

[0187] 负极活性物质粒子的中位径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。如果负极活性物质粒子的中位径小于 $0.1\mu\text{m}$,则在负极203中,负极活性物质粒子与第3固体电解质出现无法形成良好分散状态的可能性。由此,电池2000的充放电特性降低。另外,如果负极活性物质粒子的中位径大于 $100\mu\text{m}$,则负极活性物质粒子内的锂扩散变慢。因此,有时电池以高输出工作困难。

[0188] 负极活性物质粒子的中位径可以大于第3固体电解质的中位径。由此,负极活性物质粒子与固体电解质能够形成良好的分散状态。

[0189] 对于负极203所含的负极活性物质粒子与固体电解质的体积比率“ $v_2:100-v_2$ ”,可以满足 $30 \leq v_2 \leq 95$ 。在满足 $30 \leq v_2$ 的情况下,容易确保足够的电池2000的能量密度。在满足 $v_2 \leq 95$ 的情况下,电池2000更容易以高输出工作。

[0190] 负极203的厚度可以为10 μm 以上且500 μm 以下。在负极203的厚度为10 μm 以上的情况下,容易确保足够的电池2000的能量密度。在负极203的厚度为500 μm 以下的情况下,电池2000更容易以高输出工作。

[0191] 出于提高粒子彼此的密合性的目的,选自正极201、电解质层202和负极203中的至少一者可以包含粘结剂。为了提高构成电极的材料的粘结性,可使用粘结剂。作为粘结剂,可举出聚偏二氟乙烯、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、聚醚砜、六氟聚丙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、羧甲基纤维素等。另外,作为粘结剂,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、偏二氟乙烯、氯三氟乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸和己二烯中的2种以上材料的共聚物。另外,也可以将从它们之中选出的2种以上混合作为粘结剂使用。

[0192] 出于提高电子传导性的目的,正极201和负极203中的至少一者可以包含导电助剂。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。在使用碳导电助剂的情况下,能够实现低成本化。

[0193] 再者,实施方式2中的电池2000可作为硬币型、圆筒型、方型、片型、纽扣型、扁平型、层叠型等各种形状的电池而构成。

[0194] 实施方式2中的电池2000的形状例如可举出硬币型、圆筒型、方型、片型、纽扣型、扁平型和层叠型等。

[0195] 实施方式2中的电池2000,例如可以分别准备实施方式1中的正极材料1000、电解质层形成用材料、负极形成用材料,采用公知方法,制作依次配置有正极、电解质层和负极的层叠体来制造。

[0196] 实施例

[0197] 以下,参照实施例和比较例,更详细地说明本公开。

[0198] 《比较例1》

[0199] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0200] 在露点-60 $^{\circ}\text{C}$ 以下的Ar气氛的氩气手套箱内(以下记为“氩气氛中”),将9.5mg氢氧化锂和24.0mg磷酸三乙酯溶解于适量的超脱水乙醇(和光纯药制)中,制作覆盖材料溶液。在覆盖材料溶液中,锂与磷的摩尔比率为3:1。

[0201] 在玛瑙研钵上准备2g作为正极活性物质的 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ (以下记为NCM)后,一边慢慢向其中添加制作出的覆盖材料溶液一边搅拌。

[0202] 添加全部覆盖材料溶液后进行搅拌,直到目视确认干固为止。

[0203] 将干固后的粉末放入氧化铝制坩埚中,在氧气氛下进行400 $^{\circ}\text{C}$ 且3小时的热处理。

[0204] 将热处理后得到的粉末用玛瑙研钵再粉碎,由此得到表面由覆盖材料覆盖了的比较例1的正极活性物质。该覆盖材料是磷酸锂。

[0205] [硫化物固体电解质的制作]

[0206] 在氩气氛中,以按摩尔比计 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 的方式称量 Li_2S 和 P_2S_5 。将它们用研

钵粉碎并混合。然后,使用行星型球磨机(Fritsch公司制、P-7型),以510rpm研磨处理10小时,由此得到玻璃状固体电解质。在惰性气氛中,以270°C对玻璃状固体电解质进行2小时热处理。由此,得到玻璃陶瓷状固体电解质 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0207] [电池的制作]

[0208] 在氩气氛中,以85:15的质量比率准备用作为覆盖材料的磷酸锂覆盖了的正极活性物质、以及作为硫化物固体电解质的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。将它们用玛瑙研钵混合,制作正极合剂。

[0209] 在绝缘性外筒中,依次层叠硫化物固体电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (80mg)、LYBC粉末 (20mg) 和上述正极合剂 (19.5mg)。对其施加720MPa的压力,得到正极和电解质层。

[0210] 接着,在电解质层的与正极接触一侧的相反侧,层叠Li箔。对其施加80MPa的压力,制作正极、电解质层和负极的层叠体。由Li箔形成负极。

[0211] 接着,在层叠体的上下配置不锈钢制的集电体,在集电体上设置集电引线。最后,使用绝缘性套圈,将绝缘性外筒的内部与外部空气气氛隔断并密闭。

[0212] 由此,制作了比较例1的电池。

[0213] [充放电试验]

[0214] 比较例1的电池配置在25°C的恒温槽中。以0.140mA的电流值对电池进行恒流充电,在4.3V的电压下结束充电。接着,同样以0.140mA的电流值放电,在2.5V的电压下结束放电。

[0215] [电阻测定]

[0216] 图3表示比较例1中的电池在3.7V时的奈奎斯特图。比较例1的电池配置在25°C的恒温槽中。然后,将其连接到搭载有频率响应分析器的电位器上。然后,以0.140mA的电流值对电池进行恒流充电,在3.7V的电压下结束充电。然后,采用交流阻抗法评价电阻分量的频率依赖性。此时,通过曲线拟合将出现在 10^5-10^2Hz 附近的电阻分量分离,得到来自活性物质-固体电解质界面的电阻。通过该测定,估计比较例1的电池的电阻为53ohm(欧姆)。

[0217] [电阻变化率]

[0218] 不用覆盖材料覆盖表面地使用比较例1中使用的正极活性物质,除此以外采用与比较例1的电池同样的方法制作电池。使用该电池作为基准电池。采用与比较例1的电池电阻相同的方法测定基准电池的电阻。估计基准电池的电阻为2300ohm。比较例1的电池的电阻变化率是将比较例1的电池电阻除以基准电池的电阻乘以100,从得到的值减去100而得到的值。即,是表示通过用覆盖材料覆盖正极活性物质,使电池电阻发生了何种程度变化的值。

[0219] [覆盖率的测定]

[0220] 图4A是表示比较例1中使用的活性物质的XPS法中的O1s谱的图。采用XPS法,得到了用磷酸锂覆盖了的正极活性物质表面的O1s谱。作为XPS的射线源,使用Al-K α 射线。再者,后述的实施例1中,使用了与比较例1中使用的活性物质相同的活性物质。即,图4A所示的活性物质的XPS法中的O1s谱也是表示实施例1中使用的活性物质的XPS法中的O1s谱的图。因此,图4A中,O1s谱表示为实施例1中使用的活性物质的谱。

[0221] 观测到了以528eV为中心的峰和以532eV为中心的峰。528eV的峰是来自正极活性物质中的M-O (Ni-O、Mn-O、Co-O) 的峰。另外,532eV峰是作为表面杂质的碳酸锂中的C-O的峰与磷酸锂中的P-O的峰重叠的峰。从覆盖的活性物质的532eV附近的峰面积,减去在氧气

氛下以400℃对未覆盖材料覆盖的活性物质进行烧成而得到的产物的532eV附近的峰面积,由此除去来自碳酸锂的影响,算来自覆盖材料的峰面积。图4B是表示比较例1中使用的活性物质的XPS法中的O1s谱和表面未被覆盖材料覆盖的活性物质的XPS法中的O1s谱的图。再者,后述的比较例4中,使用了表面未被覆盖材料覆盖的、比较例1中使用的正极活性物质NCM。即,图4B所示的未被覆盖材料覆盖表面的活性物质的XPS法中的O1s谱也是表示比较例4中使用的活性物质的XPS法中的O1s谱的图。因此,图4B中,2个O1s谱分别表示为在实施例1和比较例4中使用的活性物质的谱。

[0222] 根据这些峰,求出O1s中的M-0和P-0的比例,推定覆盖率。比较例1中使用的活性物质的磷酸锂的覆盖率推定为47%。

[0223] 《比较例2》

[0224] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0225] 在氩气氛中,将5.95g乙氧基锂(高纯度化学制)和36.43g五乙氧基铌(高纯度化学制)溶解在500mL超脱水乙醇(和光纯药制)中,制作覆盖材料溶液。

[0226] 为了在正极活性物质NCM上形成覆盖材料,使用滚流造粒涂布装置(POWREX公司制、FD-MP-01E)。正极活性物质的投入量、搅拌转速、覆盖材料溶液的送液速率分别为1kg、400rpm、6.59g/分钟。

[0227] 将处理后的粉末放入氧化铝制坩埚中,在大气气氛下取出。

[0228] 接着,在大气气氛下以300℃进行1小时的热处理。

[0229] 将热处理后的粉末用玛瑙研钵再粉碎,由此得到表面被覆盖材料覆盖的比较例2的正极活性物质。该覆盖材料是铌酸锂(LiNbO₃)。

[0230] [电池的制作]

[0231] 使用比较例2的正极活性物质,除此以外采用与比较例1相同的方法制作电池。

[0232] [充放电试验]

[0233] 采用与比较例1相同的方法,进行电池的充放电试验。

[0234] [电阻测定]

[0235] 采用与比较例1相同的方法,进行电池的电阻测定。

[0236] [电阻变化率]

[0237] 使用比较例1中使用的基准电池作为基准电池,采用与比较例1同样的方法求出比较例2的电阻变化率。

[0238] [覆盖率的测定]

[0239] 来自铌酸锂的Nb-0的O1s峰出现在530eV附近。根据该值,与比较例1同样地求出覆盖率。比较例2中使用的活性物质的覆盖率约为100%。

[0240] [考察1]

[0241] 表1表示比较例1和比较例2中使用的活性物质的覆盖率和使用硫化物固体电解质作为第1固体电解质时的电阻变化率。

[0242] 将比较例1和比较例2的电阻变化率进行比较可知,比较例2的电阻变化率在负的方向上较大,电阻更加降低。已知活性物质与硫化物固体电解质直接接触时,在表面形成电阻高的层。因此,认为其结果是由于覆盖率高的铌酸锂防止了活性物质与硫化物固体电解质的接触,能够抑制电阻层的生成。可知在使用硫化物作为固体电解质的情况下,覆盖率高

的铈酸锂覆盖更高效。

[0243] 表1

	覆盖材料	第1固体电解质	覆盖率	电阻变化率
[0244] 比较例1	磷酸锂	硫化物固体电解质 (Li ₂ S-P ₂ S ₅)	47%	-97.7%
比较例2	铈酸锂	硫化物固体电解质 (Li ₂ S-P ₂ S ₅)	100%	-99.3%

[0245] 《实施例1》

[0246] [卤化物固体电解质的制作]

[0247] 在氩气氛中,以LiCl:LYCl₃:YBr₃=3.000:0.333:0.666的摩尔比准备LiCl、YCl₃和YBr₃作为原料粉。将它们用研钵粉碎并混合。接着,将得到的原料粉的混合物在氩气氛中,使用电炉以500℃烧成3小时。使用研棒和研钵将得到的材料粉碎。由此,得到第1固体电解质的粉末。以下将其记载为LYBC。

[0248] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0249] 采用与比较例1同样的方法,制作表面由作为覆盖材料的磷酸锂覆盖的正极活性物质。

[0250] [电池的制作]

[0251] 在氩气氛中,以正极活性物质:LYBC:VGCF=80:18:2的质量比率,准备表面用磷酸锂覆盖的正极活性物质、作为第1固体电解质的LYBC、作为导电助剂的气相生长碳纤维(VGCF;昭和电工制)。将它们用玛瑙研钵混合,由此制作正极合剂。此后,与比较例1同样地制作实施例1的电池。

[0252] [充放电试验]

[0253] 采用与比较例1相同的方法,进行电池的充放电试验。

[0254] [电阻测定]

[0255] 采用与比较例1相同的方法,进行电池的电阻测定。

[0256] [电阻变化率]

[0257] 没有用覆盖材料覆盖表面地使用实施例1中使用的正极活性物质,除此以外采用与实施例1的电池同样的方法制作电池。使用该电池作为基准电池。采用与比较例1的电池电阻相同的方法测定基准电池的电阻。基准电池的电阻估计为73ohm。实施例1的电池的电阻变化率是将实施例1的电池电阻除以基准电池的电阻乘以100,从得到的值减去100后的值。即,是表示通过用覆盖材料覆盖正极活性物质,使电池电阻发生了何种程度变化的值。

[0258] [覆盖率的测定]

[0259] 与比较例1同样地求出实施例1的覆盖率。实施例1中使用的活性物质的覆盖率推定为47%。

[0260] 《比较例3》

[0261] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0262] 采用与比较例2同样的方法,制作表面由作为覆盖材料的磷酸锂覆盖的正极活性物质。

[0263] [二次电池的制作]

[0264] 在氩气氛中,以正极活性物质:LYBC:VGCF=80:18:2的质量比率,准备用铈酸锂覆盖了的活性物质、作为第1固体电解质的LYBC和作为导电助剂的气相生长碳纤维(VGCF;昭和电工制)。将它们用玛瑙研钵混合,由此制作正极合剂。此后,与比较例1同样地制作比较例3的电池。

[0265] [覆盖率的测定]

[0266] 与比较例2同样地求出比较例3的覆盖率。比较例3中使用的活性物质的覆盖率推定为约100%。

[0267] [考察2]

[0268] 表3表示实施例1和比较例3中使用的活性物质的覆盖率以及使用卤化物固体电解质作为第1固体电解质时的电阻变化率。

[0269] 将实施例1和比较例3的电阻变化率比较可知,实施例1的电阻变化率为负且大,与比较例3相比能够更加降低电阻。在卤化物固体电解质与活性物质直接接触时,电解质中的卤族元素氧化,因此与使用硫化物固体电解质时同样地,通过覆盖活性物质来防止它们的直接接触,对于抑制电池电阻增大是有效的。但是,在使用卤化物固体电解质作为第1固体电解质的情况下,如果使用覆盖率高的铈酸锂,则活性物质与活性物质的接触、活性物质与导电助剂的接触也同样丧失,因此,正极合剂中的电子传导性不足。另一方面,在使用磷酸锂的实施例1中,只有活性物质的反应性高的结晶面被覆盖,能够抑制反应,同时,活性物质的一部分露出,因此能够确保电子连接。这样,从实施例1和比较例3的对比确认到,在使用卤化物固体电解质的情况下,希望活性物质的一部分露出。

[0270] 表2

	覆盖材料	第1固体电解质	覆盖率	电阻变化率
[0271] 实施例1	磷酸锂	卤化物固体电解质 (LYBC)	47%	-61.2%
比较例3	铈酸锂	卤化物固体电解质 (LYBC)	100%	-52.1%

[0272] 《比较例4》

[0273] [电池的制作]

[0274] 在氩气氛中,以NCM:LYBC:VGCF为80:18:2的质量比率准备未由覆盖材料覆盖的正极活性物质NCM、作为第1固体电解质的LYBC和作为导电助剂的气相生长碳纤维(VGCF;昭和电工制)。将它们用玛瑙研钵混合,由此制作正极合剂。除了使用该正极合剂以外,采用与比较例1同样的方法制作电池。对于得到的电池,与比较例1同样地进行电阻的评价。

[0275] 《实施例2》

[0276] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0277] 在氩手套箱内,将3.2mg氢氧化锂和8.0mg磷酸三乙酯溶解在适量的超脱水乙醇(和光纯药制)中,制备覆盖材料溶液。除此以外采用与实施例1同样的方法,制作表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质。

[0278] [电池的制作]

[0279] 使用实施例2的由覆盖材料覆盖了表面的正极活性物质制作正极合剂,除此以外采用与实施例1同样的方法制作电池。对于得到的电池,与比较例1同样地进行电阻的评价。

[0280] [覆盖率的测定]

[0281] 与比较例1同样地求出实施例2的覆盖率。

[0282] 《实施例3》

[0283] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0284] 在氩气氛中,将6.3mg氢氧化锂和16.0mg磷酸三乙酯溶解在适量的超脱水乙醇(和光纯药制)中,制作覆盖材料溶液。除此以外采用与实施例1同样的方法,制作表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质。

[0285] [电池的制作]

[0286] 使用实施例3的由覆盖材料覆盖了表面的正极活性物质制作正极合剂,除此以外采用与实施例1同样的方法制作电池。对于得到的电池,与比较例1同样地进行电阻的评价。

[0287] [覆盖率的测定]

[0288] 与比较例1同样地求出实施例3的覆盖率。

[0289] 《实施例4》

[0290] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0291] 在氩气氛中,将14.2mg氢氧化锂和36.0mg磷酸三乙酯溶解在适量的超脱水乙醇(和光纯药制)中,制作覆盖材料溶液。除此以外采用与实施例1同样的方法,制作表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质。

[0292] [电池的制作]

[0293] 使用实施例4的由覆盖材料覆盖了表面的正极活性物质制作正极合剂,除此以外采用与实施例1同样的方法制作电池。对于得到的电池,与比较例1同样地进行电阻的评价。

[0294] [覆盖率的测定]

[0295] 与比较例1同样地求出实施例4的覆盖率。

[0296] 《实施例5》

[0297] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0298] 在氩气氛中,将10.5mg氢氧化锂、11.4mg磷酸三乙酯和13.1mg原硅酸四乙酯溶解在适量的超脱水乙醇(和光纯药制)中,制作覆盖材料溶液。除此以外采用与实施例1同样的方法,制作表面由覆盖材料覆盖了的正极活性物质。

[0299] [电池的制作]

[0300] 使用实施例5的由覆盖材料覆盖了表面的正极活性物质制作正极合剂,除此以外采用与实施例1同样的方法制作电池。对于得到的电池,与比较例1同样地进行电阻的评价。

[0301] [覆盖率的测定]

[0302] 与比较例1同样地求出实施例5的覆盖率。

[0303] 《实施例6》

[0304] [表面由覆盖材料覆盖的正极活性物质的制作]

[0305] 在氩气氛中,将11.5mg氢氧化锂和25.0mg原硅酸四乙酯溶解在适量的超脱水乙醇(和光纯药制)中,制作覆盖材料溶液。除此以外采用与实施例1同样的方法,制作表面由覆盖材料覆盖了的正极活性物质。

[0306] [电池的制作]

[0307] 使用实施例6的由覆盖材料覆盖了表面的正极活性物质制作正极合剂,除此以外采用与实施例1同样的方法制作电池。对于得到的电池,与比较例1同样地进行电阻的评价。

[0308] [覆盖率的测定]

[0309] 与比较例1同样地求出实施例6的覆盖率。

[0310] [考察3]

[0311] 表3表示比较例4、实施例1~6的覆盖材料、预想厚度、覆盖量、覆盖率和3.7V时的电阻。另外,图5是表示比较例4和实施例1~3及5、6的活性物质的覆盖率与电阻的相关性的图。

[0312] 预想厚度是根据活性物质的BET比表面积和覆盖材料的密度,假定在可用BET比表面积测定的表面的整个面积上被覆盖而算出的。其中,活性物质的BET比表面积为 $0.5\text{m}^2\text{g}^{-1}$,磷酸锂的密度为 2.54gcm^{-3} ,硅酸锂的密度为 2.47gcm^{-3} ,而且硅酸锂的密度为 2.39gcm^{-3} 。

[0313] 覆盖量是作为覆盖材料的氧化物材料相对于正极活性物质的质量比率。假定从被添加的覆盖原料中使水和二氧化碳之类的挥发成分全部挥发时残存有目标覆盖材料、例如磷酸锂,计算出覆盖相对于活性物质的质量比率。将预想的反应式示于下述式(3)。

[0314] $3\text{LiOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4 + 15/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}\uparrow + 6\text{CO}_2\uparrow$ 式(3)

[0315] 将比较例4的电阻与实施例1~6的电阻进行比较可知,通过用磷酸锂、磷酸硅锂或硅酸锂覆盖正极活性物质的表面,能够降低电池电阻。

[0316] 如图5所示,从覆盖率和电阻的关系来看,覆盖率从10%到47%,电阻随着覆盖率的增大而降低。另一方面,从47%到90%,覆盖率增大时电阻也增大。这表明活性物质露出的比例在一定范围内时电阻的降低效果更显著。表明在本发明中,覆盖率为10%~90%的范围内,与未覆盖相比能够显著降低电池电阻。

[0317] 表3

	覆盖材料	覆盖材料的预想厚度 [nm]	覆盖量 [质量%]	覆盖率 [%]	电阻 [ohm]
比较例 4	无	0	0.00	0	73
实施例 2	磷酸锂	2	0.25	10	53
实施例 3	磷酸锂	4	0.76	18	51
实施例 1	磷酸锂	6	0.51	47	27
实施例 4	磷酸锂	9	1.14	—	24
实施例 5	磷酸硅锂	6	0.74	87	42
实施例 6	硅酸锂	6	0.72	90	62

[0319] 产业上的可利用性

[0320] 本公开的电池例如可以用作全固体锂二次电池等。

[0321] 附图标记说明

[0322] 1000 正极材料

[0323] 100 第1固体电解质

- [0324] 110 正极活性物质
- [0325] 111 覆盖材料
- [0326] 2000 电池
- [0327] 201 正极
- [0328] 202 电解质层
- [0329] 203 负极

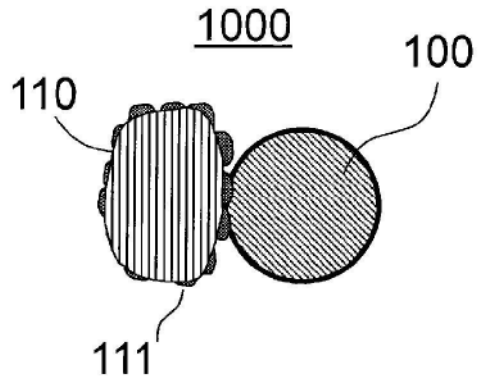


图1

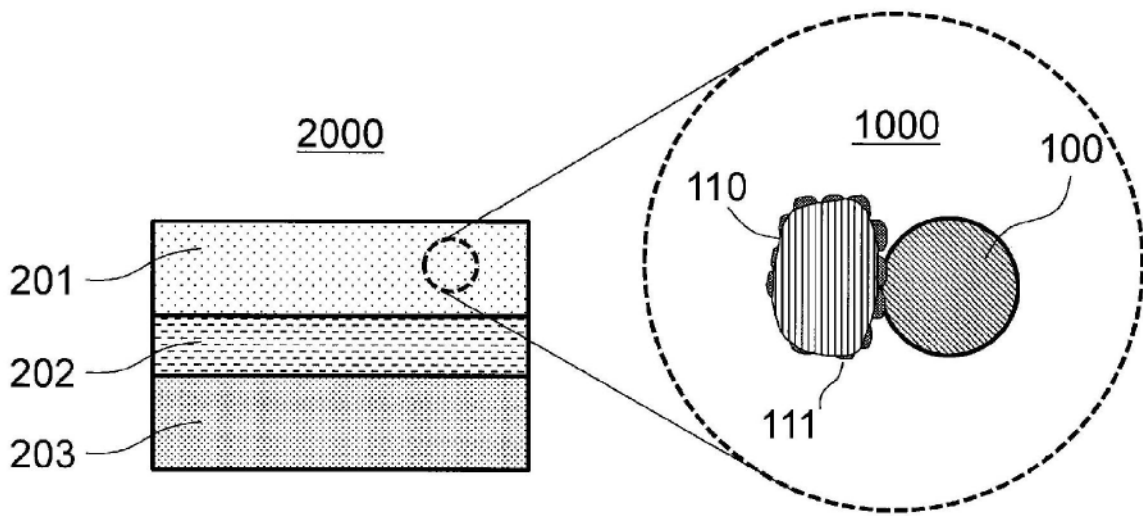


图2

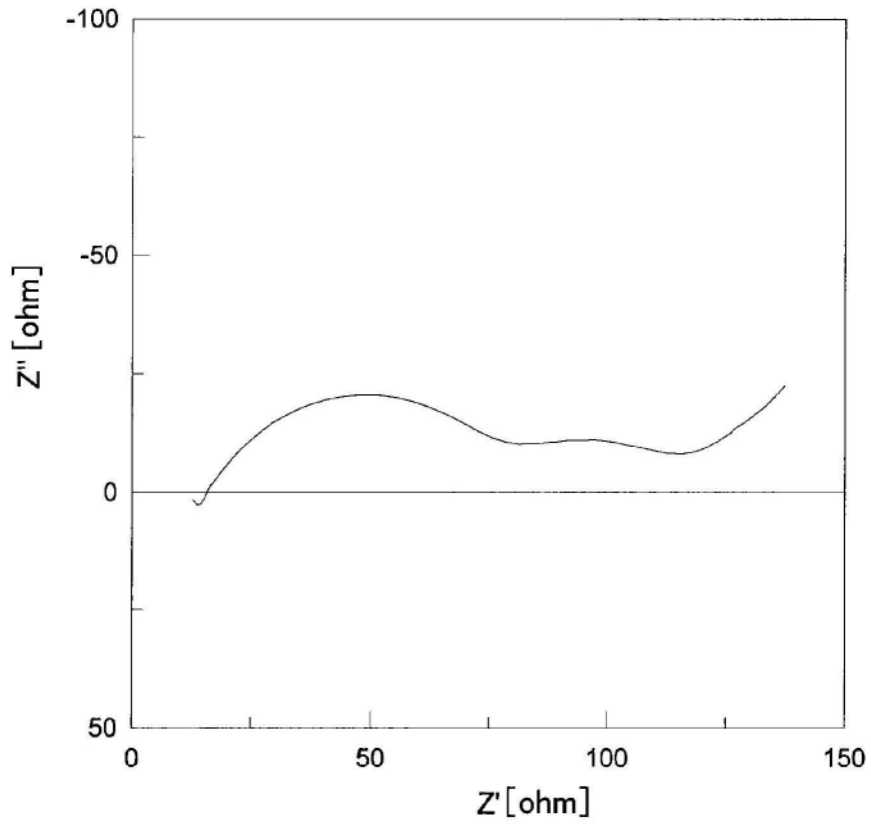


图3

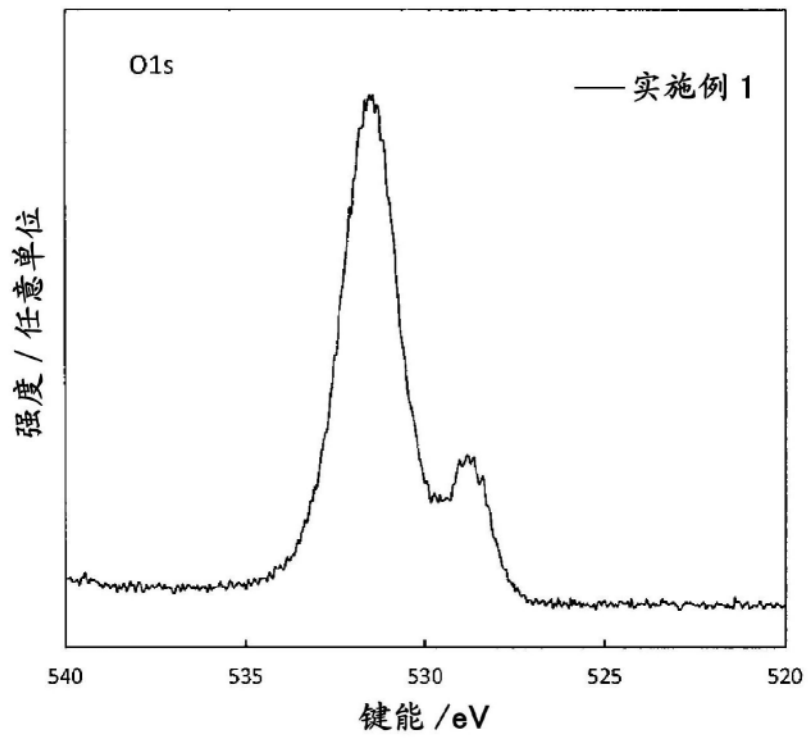


图4A

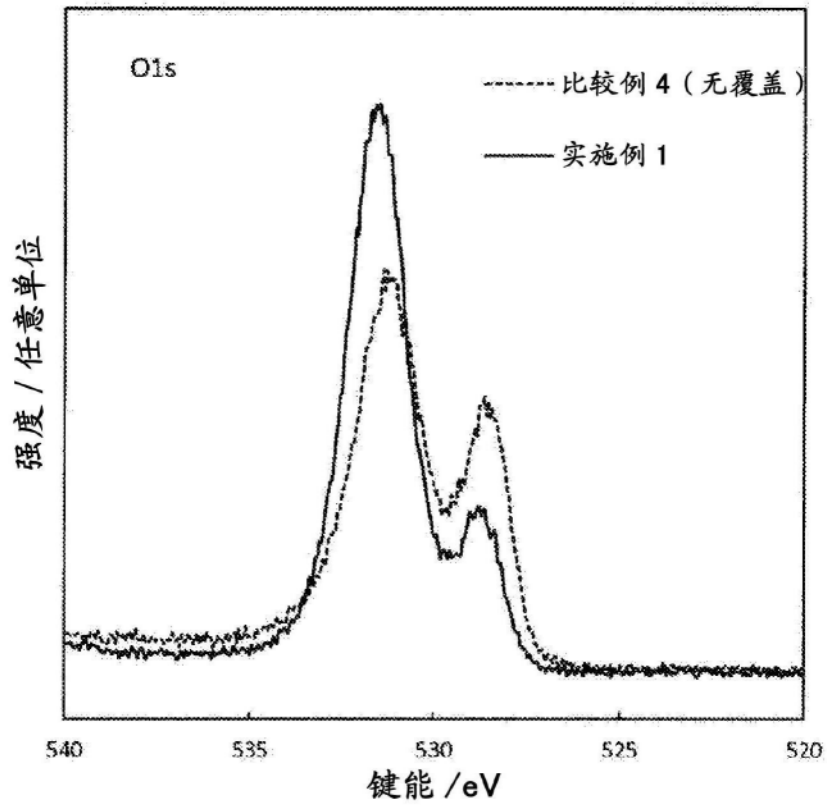


图4B

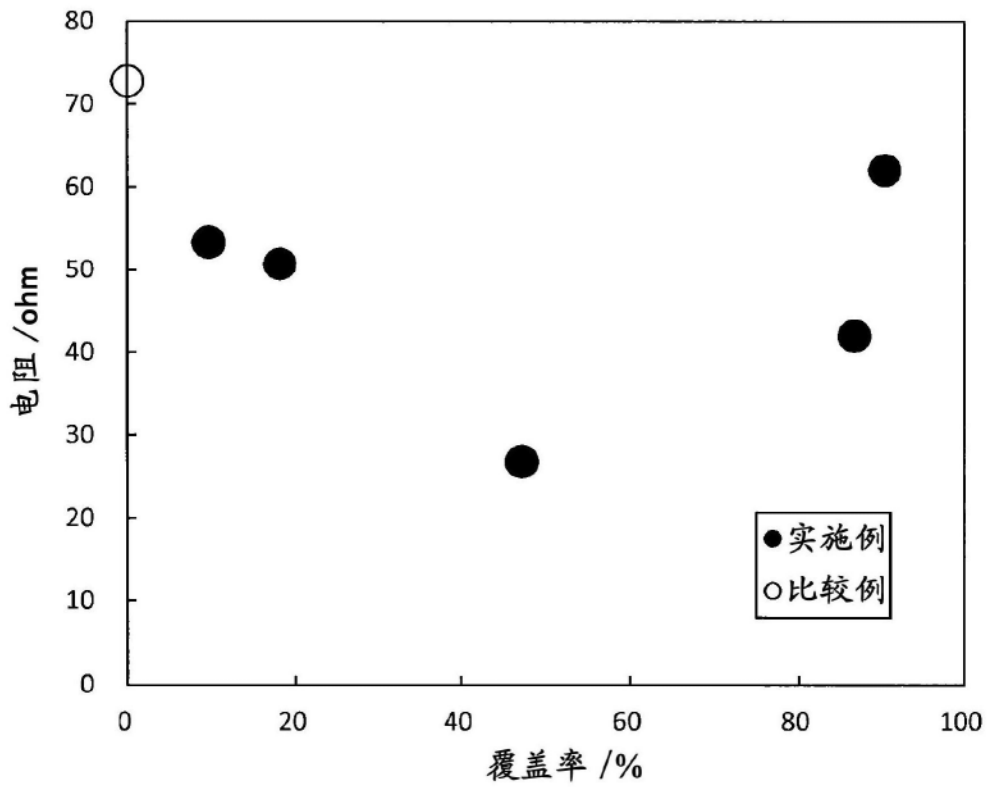


图5