



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117321796 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280035495.4

(22) 申请日 2022.04.19

(30) 优先权数据

2021-091713 2021.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/018140 2022.04.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/254985 JA 2022.12.08

(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 杉本裕太 桥本和弥 宫崎晃畅

长尾贤治 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 王磊 刘静

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

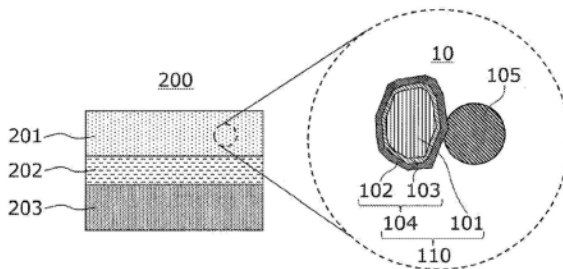
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

被覆活性物质、正极材料、正极和电池

(57) 摘要

被覆活性物质 (110) 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 (104), 被覆层 (104) 包含含有第1固体电解质的第1被覆层 (102) 和含有基底材料的第2被覆层 (103), 第1被覆层 (102) 位于所述第2被覆层 (103) 的外侧, 第1固体电解质包含Li、M和X, M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一者, X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者, 被覆活性物质 (110) 的比表面积相对于由第2被覆层 (103) 被覆的正极活性物质 (101) 的比面积的比率为42%以下。



1. 一种被覆活性物质,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,

所述被覆层包含含有第1固体电解质的第1被覆层和含有基底材料的第2被覆层,

所述第1被覆层位于所述第2被覆层的外侧,

所述第1固体电解质包含Li、M和X,

M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一者,

X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者,

所述被覆活性物质的比表面积相对于由所述第2被覆层被覆的所述正极活性物质的比表面积比率为42%以下。

2. 根据权利要求1所述的被覆活性物质,

所述比率为40%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的被覆活性物质,

所述比率为32%以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的被覆活性物质,

M包含钇。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的被覆活性物质,

所述第1固体电解质由下述组成式(1)表示,

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

其中, α 、 β 和 γ 各自独立地为大于0的值。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的被覆活性物质,

所述基底材料包含含锂的氧化物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的被覆活性物质,

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。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的被覆活性物质,

所述基底材料包含铈酸锂。

9. 一种正极材料,具备权利要求1~8中任一项所述的被覆活性物质和第2固体电解质。

10. 根据权利要求9所述的正极材料,

所述第2固体电解质包含Li和S。

11. 一种正极,具备权利要求9或10所述的正极材料。

12. 一种电池,具备权利要求11所述的正极。

被覆活性物质、正极材料、正极和电池

技术领域

[0001] 本公开涉及被覆活性物质、正极材料、正极和电池。

背景技术

[0002] 专利文献1记载了一种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,期望提高电池的安全性。

[0006] 本公开提供一种被覆活性物质,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,

[0007] 所述被覆层包含含有第1固体电解质的第1被覆层和含有基底材料的第2被覆层,

[0008] 所述第1被覆层位于所述第2被覆层的外侧,

[0009] 所述第1固体电解质包含Li、M和X,

[0010] M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一者,

[0011] X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者,

[0012] 所述被覆活性物质的比表面积相对于由所述第2被覆层被覆的所述正极活性物质的比表面积的比率为42%以下。

[0013] 根据本公开,能够提高电池的安全性。

附图说明

[0014] 图1是表示实施方式1涉及的被覆活性物质的大致结构的剖视图。

[0015] 图2是表示实施方式2涉及的正极材料的大致结构的剖视图。

[0016] 图3是表示实施方式3涉及的电池的大致结构的剖视图。

具体实施方式

[0017] (成为本公开的基础的见解)

[0018] 使用固体电解质的电池被认为是安全的,但并不总是这样。例如,有时会从正极活性物质中产生氧。产生的氧会使固体电解质氧化,使电池的温度上升。其结果,电池的容器有可能劣化和破损,或有可能引起电池的工作不良。因此,对于使用固体电解质的电池,也期待进一步提高安全性。

[0019] (本公开涉及的一个技术方案的概要)

[0020] 本公开的第1技术方案涉及的被覆活性物质,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,

- [0021] 所述被覆层包含含有第1固体电解质的第1被覆层和含有基底材料的第2被覆层，
- [0022] 所述第1被覆层位于所述第2被覆层的外侧，
- [0023] 所述第1固体电解质包含Li、M和X，
- [0024] M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一者，
- [0025] X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者，
- [0026] 所述被覆活性物质的比表面积相对于由所述第2被覆层被覆的所述正极活性物质的比表面积的比率为42%以下。
- [0027] 根据第1技术方案的被覆活性物质，能够提高电池的安全性。
- [0028] 本公开的第2技术方案，例如在第1技术方案涉及的被覆活性物质中，所述比率可以为40%以下。根据这样的技术构成，能够进一步提高电池的安全性。
- [0029] 本公开的第2技术方案，例如在第1或第2技术方案涉及的被覆活性物质中，所述比率可以为32%以上。根据这样的技术构成，能够避免被覆层的厚度变得过厚，并且提高电池的安全性。
- [0030] 本公开的第4技术方案，例如在第1~第3技术方案中任一方案涉及的被覆活性物质中，M可以包含钇。在M包含Y的情况下，卤化物固体电解质显示出高的离子传导率。
- [0031] 本公开的第5技术方案，例如在第1~第4技术方案中任一方案涉及的被覆活性物质中，所述第1固体电解质可以由下述组成式(1)表示， α 、 β 和 γ 可以各自独立地为大于0的值。在将由组成式(1)表示的卤化物固体电解质用于电池的情况下，能够提高电池的输出特性。
- [0032] $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma \cdots$ 式(1)
- [0033] 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被覆活性物质中，所述基底材料可以包含含锂的氧化物。通过使用含锂的氧化物作为基底材料，能够提高电池的充放电效率。
- [0034] 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被覆活性物质中，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，能够提高电池的充放电效率。
- [0035] 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被覆活性物质中，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。
- [0036] 本公开的第9技术方案涉及的正极材料，具备第1~第8技术方案中任一方案涉及的被覆活性物质和第2固体电解质。
- [0037] 根据第9技术方案的正极材料，能够提高电池的安全性。
- [0038] 本公开的第10技术方案，例如在第9技术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。但另一方面，硫化物固体电解质的抗氧化性差。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高的效果。
- [0039] 本公开的第11技术方案涉及的正极，具备第9或第10技术方案的正极材料。根据这样的技术构成，能够提高电池的安全性。
- [0040] 本公开的第12技术方案涉及的电池，具备第11技术方案的正极。根据本公开，能够提高电池的安全性。

[0041] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行了说明。本公开不限于以下的实施方式。

[0042] (实施方式1)

[0043] 图1是表示实施方式1涉及的被覆活性物质的大致结构的剖视图。被覆活性物质110包含正极活性物质101和被覆层104。被覆活性物质110的形状例如为粒子状。被覆层104被覆正极活性物质101的至少一部分表面。被覆层104可以仅被覆正极活性物质101的一部分表面,也可以一致地(均匀地)被覆正极活性物质101的表面。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。在第1被覆层102中,第1固体电解质包含Li、M和X。M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一者。X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者。被覆活性物质110的比表面积S相对于由第2被覆层103被覆的正极活性物质101的比表面积 S_0 的比率 S/S_0 为42%以下。

[0044] “半金属元素”包括B、Si、Ge、As、Sb和Te。

[0045] “金属元素”包括除氢以外的周期表1族~12族中所含的全部元素、以及除了B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S和Se以外的13族~16族中所含的全部元素。即、金属元素是在与卤素化合物形成无机化合物时能够成为阳离子的元素群。

[0046] 第1固体电解质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,通过用第1固体电解质被覆正极活性物质101,能够抑制正极中所含的固体电解质等其他材料的氧化。由此,能够抑制使用了被覆活性物质110的电池的发热,进而提高使用了被覆活性物质110的电池的安全性。

[0047] 上述比率 S/S_0 高意味着第1固体电解质对正极活性物质101的被覆不充分。因此,在比率 S/S_0 过高的情况下,有可能无法充分得到上述效果。根据后述的实施例,比率 S/S_0 可以为42%以下。比率 S/S_0 优选为40%以下。

[0048] 上述比率 S/S_0 的下限值可以根据由第2被覆层103被覆的正极活性物质101的比表面积 S_0 、正极活性物质101的平均粒径、以及与该平均粒径相对应的真球粒子的比表面积来确定。在本公开中,比率 S/S_0 的下限值可以为32%。

[0049] 在本说明书中,被覆活性物质110的比表面积是指被覆活性物质110的粒子群的比表面积。同样,由第2被覆层103被覆的正极活性物质101的比表面积是指由第2被覆层103被覆的正极活性物质101的粒子群的比表面积。

[0050] 比表面积可通过下述方法测定。首先,使用气体吸附量测定装置测定吸附等温线。通过BET(Brunauer-Emmett-Teller)分析法,由吸附等温线算出比表面积(单位: m^2/g)を算出する。

[0051] 由第2被覆层103被覆的正极活性物质101的比表面积可以通过使用无机或有机溶剂从被覆活性物质110的比表面积中选择性地除去第1被覆层102来测定。例如,在第1被覆层102中所含的第1固体电解质是包含卤素的固体电解质的情况下,通过用水、乙醇等溶剂清洗被覆活性物质110,能够选择性地除去第1被覆层102。

[0052] <正极活性物质>

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] <第1被覆层>

[0056] 第1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。离子传导性典型地是锂离子传导性。第1被覆层102可以包含第1固体电解质作为主成分,也可以仅含第1固体电解质。“主成分”是指以质量比计含有最多的成分。“仅含第1固体电解质”是指除了不可避免的杂质以外,没有特意添加第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、以及制作第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第1被覆层102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。

[0057] 第1固体电解质是包含Li、M和X的材料。关于M和X如上所述。这样的材料,离子传导性和抗氧化性优异。因此,具有包含第1固体电解质的第1被覆层102的被覆活性物质110,使电池的充放电效率和电池的热稳定性提高。

[0058] 作为第1固体电解质的卤化物固体电解质例如由下述组成式(1)表示。在组成式(1)中, α 、 β 和 γ 各自独立地为大于0的值。 γ 可以为4或6。

[0059] $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma \cdots$ 式(1)

[0060] 由组成式(1)表示的卤化物固体电解质与仅由Li和卤族元素构成的LiI等卤化物固体电解质相比,具有更高的离子传导率。因此,在将由组成式(1)表示的卤化物固体电解质用于电池的情况下,能够提高电池的充放电效率。

[0061] M可以包含Y(=钇)。即、卤化物固体电解质中作为金属元素可以包含Y。在M包含Y的情况下,卤化物固体电解质显示出高的离子传导率。

[0062] 包含Y的卤化物固体电解质例如由下述组成式(2)表示。

[0063] $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{X}_6 \cdots$ 式(2)

[0064] 组成式(2)满足 $a+mb+3c=6$ 且 $c>0$ 。在组成式(2)中,Me包含选自除了Li和Y以外的金属元素以及半金属元素中的至少一者。 m 是Me的价数。在Me包含多种元素的情况下, mb 等于各元素的组成比乘以该元素的价数的值的总和。例如,在Me包含元素Me1和元素Me2、元素Me1的组成比为 b_1 、元素Me1的价数为 m_1 、元素Me2的组成比为 b_2 、元素Me2的价数为 m_2 的情况下, $mb=m_1b_1+m_2b_2$ 成立。在组成式(2)中,X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者。

[0065] Me是选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、Gd和Nb中的至少一者。

[0066] 卤化物固体电解质可以是以下的材料。以下的卤化物固体电解质显示出高的离子传导率。因此,正极材料10的离子传导率也提高。由此,使用了正极材料10的电池的充放电效率也提高。

[0067] 卤化物固体电解质可以由下述组成式(A1)表示的材料。在此,在组成式(A1)中,X是选自Cl、Br和I中的至少一者。在组成式(A1)中,满足 $0<d<2$ 。

[0068] $\text{Li}_{6-3d}\text{Y}_d\text{X}_6 \cdots$ 式(A1)

[0069] 卤化物固体电解质可以由下述组成式(A2)表示的材料。在此,在组成式(A2)中,

X是选自Cl、Br和I中的至少一者。

[0070] Li_3YX_6 ··· 式 (A2)

[0071] 卤化物固体电解质可以是由下述组成式 (A3) 表示的材料。在此,在组成式 (A3) 中,满足 $0 < \delta \leq 0.15$ 。

[0072] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Cl}_6$ ··· 式 (A3)

[0073] 卤化物固体电解质可以是由下述组成式 (A4) 表示的材料。在此,在组成式 (A4) 中,满足 $0 < \delta \leq 0.25$ 。

[0074] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Br}_6$ ··· 式 (A4)

[0075] 卤化物固体电解质可以是由下述组成式 (A5) 表示的材料。在此,在组成式 (A5) 中,Me是选自Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一者。在组成式 (A5) 中,满足 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3-3\delta+a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、以及 $(x+y) \leq 6$ 。

[0076] $\text{Li}_{3-3\delta+a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A5)

[0077] 卤化物固体电解质可以是由下述组成式 (A6) 表示的材料。在此,在组成式 (A6) 中,Me是选自Al、Sc、Ga和Bi中的至少一者。在组成式 (A6) 中,满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、以及 $(x+y) \leq 6$ 。

[0078] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A6)

[0079] 卤化物固体电解质可以是由下述组成式 (A7) 表示的材料。在此,在组成式 (A7) 中,Me是选自Zr、Hf和Ti中的至少一者。在组成式 (A7) 中,满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3-3\delta-a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、以及 $(x+y) \leq 6$ 。

[0080] $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A7)

[0081] 卤化物固体电解质可以是由下述组成式 (A8) 表示的材料。在此,在组成式 (A8) 中,Me是选自Ta和Nb中的至少一者。在组成式 (A8) 中,满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3-3\delta-2a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、以及 $(x+y) \leq 6$ 。

[0082] $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A8)

[0083] 作为卤化物固体电解质,具体而言,可以使用 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 等。在此,X是选自F、Cl、Br和I中的至少一者。

[0084] 在本公开中,当式中的元素表示为“(Al, Ga, In)”时,该表述表示选自括号内的元素群中的至少一种元素。即、“(Al, Ga, In)”与“选自Al、Ga和In中的至少一者”同义。其他元素的情况也是同样的。

[0085] Li_3YX_6 的代表组成例如为 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 。卤化物固体电解质可以是 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 。

[0086] 卤化物固体电解质也可以是 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、 Li_3YBr_6 或 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 。

[0087] 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与其他固体电解质的接触。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。

[0088] 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等含硫气体。不含硫的固体电解质是指由不含硫的组成式表示的固体电解质。因此,包含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。卤化物固体电解质还可以含有氧作为卤族元素以外的阴离子。

[0089] 对于卤化物固体电解质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,卤化物固体电解质的形状可以是粒子状。

[0090] 卤化物固体电解质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。

[0091] 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族元素的2种元素构成的化合物。例如,在制作 Li_3YCl_6 的情况下,作为原料粉末将 LiCl 和 YCl_3 以3:1的摩尔比进行准备。此时,通过适当选择原料粉末的种类,能够确定组成式(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,能够调整组成式(1)中的“ α ”、“ β ”和“ γ ”的值。

[0092] 将原料粉末混合并粉碎后,采用机械化学研磨法使原料粉末彼此反应。或者,也可以将原料粉末混合并粉碎后,在真空中或惰性气氛中进行烧成。烧成例如在 $100^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 、1小时以上的条件下进行。经过这些工序,得到卤化物固体电解质。

[0093] 卤化物固体电解质的结晶相的构成(即、结晶构造)可以通过原料粉末彼此的反应方法和反应条件来调整和确定。

[0094] <第2被覆层>

[0095] 第2被覆层103位于第1被覆层102与正极活性物质101之间。在被覆活性物质110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可以包含氧化物材料、氧化物固体电解质等电子传导性低的材料作为基底材料。

[0096] 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中的1种,也可以是2种以上的混合物。

[0097] 基底材料可以是含锂的氧化物。含锂的氧化物的高电位稳定性优异。通过使用含锂的氧化物作为基底材料,能够提高电池的充放电效率。

[0098] 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。

[0099] 基底材料可以是含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。

[0100] 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,进一步抑制电池的正极所使用的其他材料的氧化。

[0101] 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100nm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与其他固体电解质的接触。各层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各层的厚度。

[0102] <被覆活性物质的制造方法>

[0103] 被覆活性物质110可以通过下述方法制造。

[0104] 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,可举出液相被覆法和气相被覆法。

[0105] 例如,在液相被覆法中,将基底材料的前体溶液涂布于正极活性物质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,可以向前体溶液中添加水。前体溶液可以是酸性的,也可以是碱性的。

[0106] 对于将前体溶液涂布于正极活性物质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于正极活性物质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转动和流动,一边向正极活性物质101喷射前体溶液,将前体溶液涂布于正极活性物质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。

[0107] 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(Cheical 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),使升华的离子传导材料沉积在正极活性物质101的表面。在形成 LiNbO_3 的第2被覆层103的情况下,使用烧结成高密度的 LiNbO_3 作为靶。

[0108] 第2被覆层103的形成方法不限于上述。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形成第2被覆层103。

[0109] 形成第2被覆层103后,通过下述方法形成第1被覆层102。

[0110] 将具有第2被覆层103的正极活性物质101的粉末和第1固体电解质的粉末以适当比例混合而得到混合物。对混合物进行研磨处理,赋予混合物机械能。研磨处理可以使用球磨机混合装置。为了抑制材料的氧化,可以在干燥气氛且惰性气氛下进行研磨处理。

[0111] 被覆活性物质110也可以通过干式粒子复合化法制造。采用干式粒子复合化法进行的处理,包括将选自冲击、压缩和剪切中的至少一种机械能赋予正极活性物质101和第1固体电解质。具有第2被覆层103的正极活性物质101和第1固体电解质以适当比率被混合。

[0112] 对于在被覆活性物质110的制造中使用的装置没有特别限定,可以是能够对具有第2被覆层103的正极活性物质101和第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)。

[0113] “机械融合机MECHANO FUSION”是采用对多个不同的原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,对投入到旋转的容器与压头之间的原料粉末赋予压缩、剪切和摩擦等机械能。由此,引起粒子的复合化。

[0114] “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。

[0115] “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、以及剪切的力作用于混合物,能够制作具有第2被覆层103的正极活性物质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,能够控制第1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、被覆活性物质110的比表面积等。

[0116] 但是,上述装置的处理不是必须的。被覆活性物质110也可以通过使用研钵、混合器等将具有第2被覆层103的正极活性物质101和第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,在具有第2被覆层103的正极活性物质101的表面沉积第1固体电解质。

[0117] (实施方式2)

[0118] 图2是表示实施方式2涉及的正极材料的大致结构的剖视图。正极材料10具有被覆活性物质110和第2固体电解质105。第2固体电解质105经由被覆层104而与正极活性物质101相接。被覆活性物质110的结构如实施方式1中说明的那样。通过正极材料10,能够提高电池的安全性。

[0119] 在正极材料10中,第2固体电解质105和被覆活性物质110可以相互接触。此时,第1固体电解质和第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110的粒子。

[0120] 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,能够实现电池的高输出工作。“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。

[0121] 体积比率可以由材料的装料量算出,也可以通过以下说明的方法算出。即、通过扫描型电子显微镜(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电子显微镜的测定条件例如为倍率1000倍~3000倍、加速电压5kV。二维映射图像以 1280×960 的分辨率取得。分析元素的二维映射图像,根据正极活性物质101、第1被覆层102、第2固体电解质105各自所含的元素的像素数,可以确定正极活性物质101的体积、第1固体电解质的体积和第2固体电解质105的体积。

[0122] 被覆活性物质110的中位径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。在被覆活性物质110的中位径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的情况下,在正极材料10中,被覆活性物质110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110的中位径为 $100\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够充分能确保被覆活性物质110的内部的锂的扩散速度。因此,电池能够以高输出工作。被覆活性物质110的中位径优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $8\mu\text{m}$ 以下。

[0123] 被覆活性物质110的中位径可以大于第2固体电解质105的中位径。由此,被覆活性物质110和第2固体电解质105能够形成良好的分散状态。

[0124] 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。

[0125] <第2固体电解质>

[0126] 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。

[0127] 作为卤化物固体电解质,可举出前面作为第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固体电解质相同,也可以不同。

[0128] 氧化物固体电解质是包含氧的固体电解质。氧化物固体电解质中作为除氧以外的阴离子,还可以包含硫和卤族元素以外的阴离子。

[0129] 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、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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。但另一方面,硫化物固体电解质的抗氧化性差。在电池中包含硫化物固体电解质作为第2固体电解质105的情况下,通过应用本公开的技术能够得到高的效果。

[0133] 作为硫化物固体电解质,例如可以使用 Li_2S - P_2S_5 、 Li_2S - SiS_2 、 Li_2S - B_2S_3 、 Li_2S - 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。可以向这些中添加 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 第2固体电解质105可以包含在合成固体电解质时所使用的起始原料、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。

[0137] <其他材料>

[0138] 在正极材料10中,为了提高粒子彼此的密合性,可以包含粘结剂。粘结剂用于提高构成正极的材料粘结性。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、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、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、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。可以单独使用选自这些中的1种,也可以组合2种以上使用。

[0139] 由于粘结性优异的原因,粘结剂也可以是弹性体。弹性体是具有橡胶弹性的聚合物。作为粘结剂使用的弹性体可以是热塑性弹性体,也可以是热固性弹性体。粘结剂可以包含热塑性弹性体。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。可以单独使用选自这些中的1种,也可以组合2种以上使用。

[0140] 在被覆层104中,为了提高电子传导性,可以包含导电助剂。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、科琴黑等碳黑类、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。

[0141] 在正极材料10中,为了提高电子导电性,也可以包含上述导电助剂。

[0142] <正极材料的制造方法>

[0143] 正极材料10通过将被覆活性物质110和第2固体电解质105混合而得到。对于将被覆活性物质110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110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110和第2固体电解质105混合。

[0144] (实施方式3)

[0145] 图3是表示实施方式3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2中说明的正极材料10。根据这样的技术构成,能够提高电池200的安全性。

[0146] 正极201和负极203各自的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。在正极201和负极203的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够确保充分的电池的能量密度。在正极201和负极203的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够实现电池200的高输出工作。

[0147] 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。

[0148] 负极203包含具有吸藏且释放金属离子(例如锂离子)的特性的材料作为负极活性物质。

[0149] 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、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,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,可优选使用硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物、锡化合

物等。

[0150] 负极活性物质的粒子的中位径可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0151] 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。

[0152] 实施例

[0153] 以下,利用实施例和参照例来说明本公开的详细情况。再者,本公开的电极和电池不限于以下的实施例。

[0154] <实施例1>

[0155] [第1固体电解质的制作]

[0156] 在露点为 -60°C 以下的氩气手套箱内,将作为原料粉末的 YCl_3 、 LiCl 和 LiBr 以 YCl_3 : LiCl : $\text{LiBr}=1:1:2$ 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。使用电炉在2小时、 520°C 的条件下将混合物烧成。由此,得到卤化物固体电解质 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ (以下记为“LYBC”)。向LYBC中添加对氯甲苯,使用湿式微粉碎分散机将LYBC粉碎,然后使其干燥。由此,得到作为第1固体电解质的LYBC的粉末(中位径 $D_{50}=0.4\mu\text{m}$)。

[0157] [被覆活性物质的制作]

[0158] 在氩气手套箱内,将 5.95g 的乙氧基锂(高纯度化学公司制)和 36.43g 的五乙氧基铌(高纯度化学公司制)溶解于 500mL 的超脱水乙醇(和光纯药公司制)中,制作被覆溶液。

[0159] 作为正极活性物质,准备了 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (以下记为NCA)的粉末。用于在NCA的表面上形成 LiNbO_3 的被覆层的处理中,使用了滚动流动造粒涂布装置(Powrex公司制,FD-MP-01E)。NCA的投入量、搅拌转速、被覆溶液的送液速率分别为 1kg 、 400rpm 、 $6.59\text{g}/\text{分钟}$ 。调整被覆溶液的投入量,以使得 LiNbO_3 的膜厚成为 10nm 。利用活性物质的比表面积和 LiNbO_3 的密度计算出被覆溶液的投入量。使用滚动流动造粒涂布装置的一些列工序,在露点为 -30°C 以下的干燥气氛中实施。用于形成 LiNbO_3 的被覆层的处理结束后,将得到的粉末放入氧化铝制坩埚,在大气气氛、 300°C 、1小时的条件下进行热处理。将热处理后的粉末在玛瑙研钵中再次粉碎。由此,得到具有 LiNbO_3 的被覆层的NCA。被覆层由铌酸锂(LiNbO_3)制成。以下,将具有 LiNbO_3 的被覆层的NCA记为“Nb-NCA”。

[0160] 接着,在Nb-NCA的表面上形成由LYBC制成的第1被覆层。第1被覆层是通过使用了粒子复合化装置(NOBI-MINI,细川密克朗公司制)的压缩剪切处理而形成的。具体而言,将Nb-NCA和LYBC以 $90:10$ 的体积比进行称量,在叶片间隙: 2mm 、转速: 7000rpm 、处理时间: 20min 的条件下进行处理。由此,得到实施例1的被覆活性物质。

[0161] [比表面积的测定]

[0162] 在以下的条件下测定了被覆活性物质的比表面积。将 3g 的被覆活性物质放入测定用试管中,将测定用试管与比表面积·细孔分布测定装置(Microtrac Bell公司制,BELSORP MAX)连接。在 80°C 、真空下、1小时的条件下实施前处理。然后,在吸附温度 77K 、吸附相对压力上限 $0.99(P/P_0)$ 的条件下实施了氮气吸附试验。使用分析软件Belmaster7,在吸附等温线的直线区域中通过BET法实施分析,算出比表面积。

[0163] 实施例1的被覆活性物质的比表面积为 $0.30\text{m}^2/\text{g}$ 。采用同样的方法测定了Nb-NCA的比表面积。Nb-NCA的比表面积为 $0.81\text{m}^2/\text{g}$ 。实施例1的被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率以百分率表示为 37.0% 。

[0164] <参照例1>

[0165] 将粒子复合化装置的转速变更为5500rpm,将处理时间变更为30分钟,除此以外采用与实施例1相同的方法得到参照例1的被覆活性物质。参照例1的被覆活性物质的比表面积为 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ 。参照例1的被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率以百分率表示为43.2%。

[0166] <参照例2>

[0167] 将粒子复合化装置的转速变更为4000rpm,将处理时间变更为60分钟,除此以外采用与实施例1相同的方法得到参照例2的被覆活性物质。参照例2的被覆活性物质的比表面积为 $0.66\text{m}^2/\text{g}$ 。参照例1的被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率以百分率表示为81.5%。

[0168] <参照例3>

[0169] 使用玛瑙研钵代替粒子复合化装置,将Nb-NCA和LYBC混合30分钟。参照例3的活性物质的比表面积视为等于Nb-NCA的比表面积 $0.81\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0170] <参照例4>

[0171] 将粒子复合化装置的转速变更为2800rpm,将处理时间变更为60分钟,除此以外采用与实施例1相同的方法得到参照例4的被覆活性物质。参照例4的被覆活性物质的比表面积为 $0.85\text{m}^2/\text{g}$ 。参照例1的被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率以百分率表示为104.9%。

[0172] [硫化物固体电解质的制作]

[0173] 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 以摩尔比计为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 进行称量。将它们在研钵中粉碎并混合,得到混合物。然后,使用行星式球磨机(Fritsch公司制,P-7型),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,得到玻璃陶瓷状的固体电解质 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (以下记为“LPS”)。

[0174] [正极材料的制作]

[0175] 在氩气手套箱内,以Nb-NCA与固体电解质的体积比率成为75:25的方式,称量实施例1的被覆活性物质和LPS。将它们在玛瑙研钵中混合,由此制作实施例1的正极材料。在Nb-NCA与固体电解质的体积比率中,“固体电解质”是指LYBC和LPS的合计体积。

[0176] 通过与实施例1相同的方法,制作参照例1~4的正极材料。

[0177] [电池的制作]

[0178] 称量正极材料,使其含有14mg的Nb-NCA。在具有绝缘性的外筒中依次层叠LPS和正极材料。以720MPa的压力对所得到的层叠体进行加压成型。接着,以与LPS层相接的方式配置金属锂,再次以40MPa的压力进行加压成型。由此,制作由正极、固体电解质层和负极构成的层叠体。然后,在层叠体的上下配置不锈钢制的集电体。在各集电体安装集电引线。接着,使用绝缘性金属箍将外筒密封,由此将外筒的内部与外部气氛隔断。经过以下的工序,制作了实施例和参照例的电池。通过用4根螺栓从上下约束电池,对电池施加面压力为150MPa的压力。

[0179] [热分析试样的制作]

[0180] 将电池配置在 25°C 的恒温槽中。以相对于电池的理论容量成为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达到电压4.3V。以4.3V进行恒压充电直到达到电流值2.9 μ A。

[0181] 将充电状态的电池在氩气手套箱中分解,仅取出正极材料。将2mg的正极材料封入不锈钢制的密闭容器中。由此,得到实施例和参照例的热分析试样。

[0182] [热分析的实施]

[0183] 使用实施例和参照例的热分析试样,在以下的条件下实施热分析。

[0184] 热分析使用了差示扫描量热测定装置(TAInstrument公司制Q1000)。升温条件为以10 $^{\circ}$ C/分钟从0 $^{\circ}$ C到400 $^{\circ}$ C。在热分析曲线中,将峰上升的温度视为发热开始温度。结果示于表1。

[0185] 表1

	第1被覆层的形成方法	比表面积 (m^2/g)	被覆活性物质的比表面积 /Nb-NCA的比表面积 (%)	发热开始温度 ($^{\circ}$ C)
[0186] 实施例1	NOBILTA (7000rpm、20分钟)	0.30	37.0	198.35
参照例1	NOBILTA (5500rpm、30分钟)	0.35	43.2	179.91
参照例2	NOBILTA (4000rpm、60分钟)	0.66	81.5	180.01
参照例3	研钵 (30分钟)	0.81	100	182.79
参照例4	NOBILTA (2800rpm、60分钟)	0.85	104.9	181.70

[0187] <考察>

[0188] 如参照例1~4的结果所示,即使被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率(%)减少,发热开始温度也未见显著的变化。如实施例1的结果所示,当被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率(%)进一步减少时,发热开始温度急剧上升。认为其原因如下。即、在被覆活性物质的表面存在多个孔(凹凸)的情况下,从这些孔放出氧,孔成为起点开始发热。如参照例1~4那样,比表面积大于某一数值时,在被覆活性物质的表面存在足够数量和足够大小的孔。该情况下,即使比表面积发生变化,发热开始温度也未见大的变化。与此相对,如实施例1这样比表面积低于某一数值时,被覆活性物质的表面的孔几乎消失,失去发热的起点。其结果,认为发热开始温度急剧上升。

[0189] 根据实施例1,启示了从正极活性物质放出的氧与硫化物固体电解质的反应得到抑制,由此使电池的安全性提高。被覆活性物质的比表面积相对于Nb-NCA的比表面积的比率(%)减少,意味着Nb-NCA被第1固体电解质均匀地被覆。启示了通过Nb-NCA被第1固体电解质均匀地被覆,电池的安全性提高。

[0190] 在实施例1与参照例1之间观察到燃烧开始温度的急剧上升。因此,被覆活性物质的比表面积S相对于Nb-NCA的比表面积 S_0 (0.81 m^2/g)的比率(S/S_0)为42%以下时,燃烧开始温度能够上升。比率(S/S_0)优选为40%以下。

[0191] 实施例和参照例中使用的NCA的平均粒径为5 μ m。5 μ m的真球的比表面积为0.26 m^2/g 。如果忽视由铌酸锂形成的第2被覆层的厚度,则被覆活性物质的比表面积S相对于Nb-NCA的比表面积 S_0 (0.81 m^2/g)的比率(S/S_0)的下限值可以为32%。根据这样的技术构成,能够避免被覆层的厚度变得过厚,并且提高电池的安全性。

[0192] 实施例1的热分析试样,显示出比参照例3的热分析试样的发热开始温度更高的发

热开始温度。也就是说,教导了与通过在玛瑙研钵中混合Nb-NCA和LYBC而得到的活性物质相比,通过利用粒子复合化装置混合Nb-NCA和LYBC而得到的被覆活性物质具有更高的安全性。认为这是由于通过粒子复合化装置,能够利用LYBC均匀被覆Nb-NCA的粒子的表面。

[0193] 产业可利用性

[0194] 本公开的技术例如可用于全固体锂二次电池。

[0195] 附图标记说明

[0196] 10 正极材料

[0197] 110 被覆活性物质

[0198] 101 正极活性物质

[0199] 102第1被覆层

[0200] 103第2被覆层

[0201] 104被覆层

[0202] 105第2固体电解质

[0203] 200 电池

[0204] 201 正极

[0205] 202 隔膜层

[0206] 203 负极

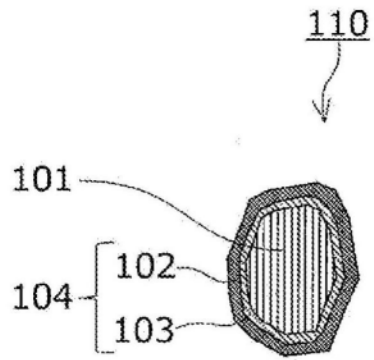


图1

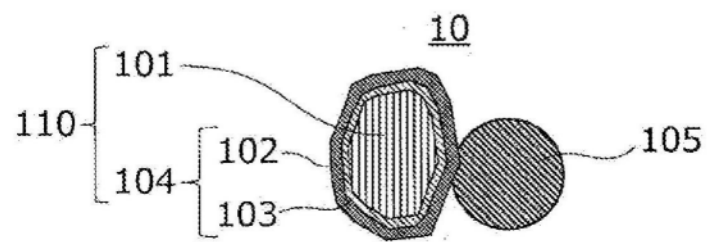


图2

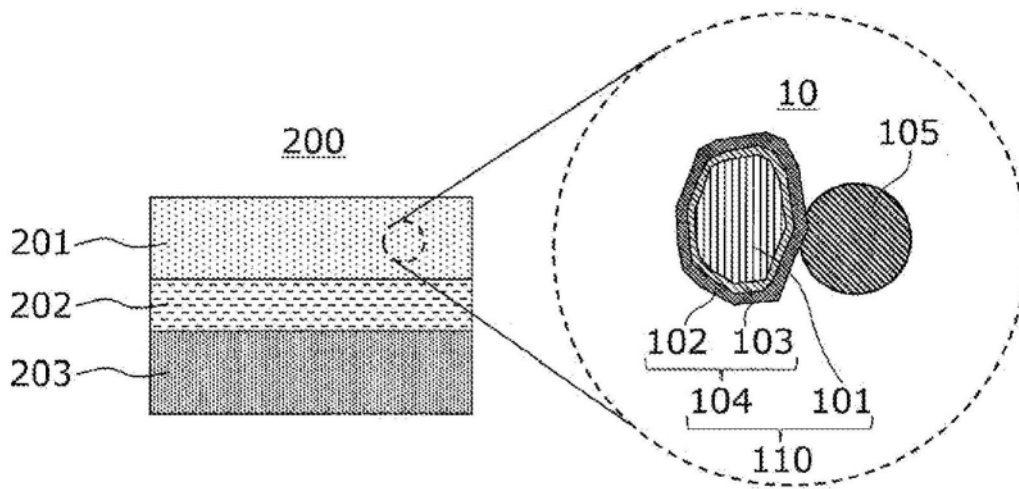


图3