



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117769766 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 26

(21) 申请号 202280051225.2

(22) 申请日 2022.06.23

(30) 优先权数据

2021-124830 2021.07.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/025014 2022.06.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008006 JA 2023.02.02

(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 桥木和弥

(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)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

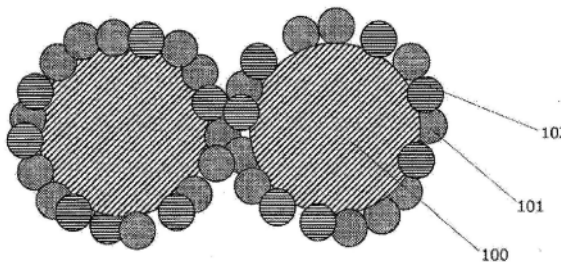
(54) 发明名称

正极材料、正极和电池

(57) 摘要

一种正极活性物质(10),具备正极活性物质(100)、第1固体电解质(101)和第2固体电解质(102)。第1固体电解质(101)含有Li、Zr、M和X。M是选自Li以外的金属元素和准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(102)具有与第1固体电解质(101)不同的组成。第1固体电解质(101)的体积相对于第1固体电解质(101)和第2固体电解质(102)的合计体积的比率为3%以上且60%以下。

10



1. 一种正极材料,具备:
正极活性物质、
第1固体电解质、和
第2固体电解质,
所述第1固体电解质含有Li、Zr、M和X,
M是选自Li以外的金属元素和准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固体电解质的组成与所述第1固体电解质不同,
所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为3%以上且60%以下。
2. 根据权利要求1所述的正极材料,
所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为3.3%以上且50%以下。
3. 根据权利要求2所述的正极材料,
所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为6.7%以上且50%以下。
4. 根据权利要求3所述的正极材料,
所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为33%以上且50%以下。
5. 根据权利要求2所述的正极材料,
所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为3.3%以上且8.0%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固体电解质含有Li和S。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的正极材料,
M含有铝。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的正极材料,
所述第1固体电解质由下述的组成式(1)表示,
$$\text{Li}_\alpha \text{Zr}_\beta \text{M}_\gamma \text{X}_\delta \text{式(1)}$$

其中, α 、 β 、 γ 和 δ 各自独立地为大于0的值。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的正极材料,
所述正极活性物质在至少部分表面具有覆盖层。
10. 根据权利要求9所述的正极材料,
所述覆盖层包含具有锂离子传导性的氧化物固体电解质。
11. 根据权利要求9或10所述的正极材料,
所述覆盖层含有铈酸锂。
12. 一种正极,含有权利要求1~11中任一项所述的正极材料。
13. 一种电池,具备权利要求12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公开了一种活性物质的制造方法和使用该活性物质的电池,所述制造方法将正极活性物质用氧化物系固体电解质覆盖,再用硫化物系固体电解质覆盖。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献1:日本特开2016-18735号公报

发明内容

[0005] 在现有技术中,希望提高电池的安全性。

[0006] 本公开的正极材料具备:

[0007] 正极活性物质、

[0008] 第1固体电解质、和

[0009] 第2固体电解质,

[0010] 所述第1固体电解质含有Li、Zr、M和X,

[0011] M是选自Li以外的金属元素和准金属元素中的至少一种,

[0012] X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种,

[0013] 所述第2固体电解质的组成与所述第1固体电解质不同,

[0014] 所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为3%以上且60%以下。

[0015] 根据本公开,能够提高电池的安全性。

附图说明

[0016] 图1是表示实施方式1的正极材料的概略结构的截面图。

[0017] 图2是表示实施方式1的正极材料的变形例的概略结构的截面图。

[0018] 图3是表示实施方式2的电池的概略结构的截面图。

具体实施方式

[0019] (成为本公开基础的见解)

[0020] 使用固体电解质的电池被认为是安全的,但并不总是那样。例如,有时从正极活性物质产生氧。产生的氧使固体电解质氧化,使电池温度上升。其结果,电池的容器可能劣化及破损,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。

[0021] (本公开一方式的概述)

[0022] 本公开第1方式的正极材料,具备:

- [0023] 正极活性物质、
- [0024] 第1固体电解质、和
- [0025] 第2固体电解质，
- [0026] 所述第1固体电解质含有Li、Zr、M和X，
- [0027] M是选自Li以外的金属元素和准金属元素中的至少一种，
- [0028] X是选自F、Cl、Br和I中的至少一种，
- [0029] 所述第2固体电解质的组成与所述第1固体电解质不同，
- [0030] 所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率为3%以上且60%以下。
- [0031] 根据第1方式的正极材料，能够提高电池的安全性。
- [0032] 在本公开第2方式中，例如根据第1方式的正极材料，所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率也可以为3.3%以上且50%以下。根据第2方式的正极材料，能够进一步提高电池的安全性。
- [0033] 在本公开第3方式中，例如根据第2方式的正极材料，所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率也可以为6.7%以上且50%以下。根据第3方式的正极材料，能够进一步提高电池的安全性。
- [0034] 在本公开第4方式中，例如根据第3方式的正极材料，所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率也可以为33%以上且50%以下。根据第4方式的正极材料，能够进一步提高电池的安全性。
- [0035] 在本公开第5方式中，例如根据第2方式的正极材料，所述第1固体电解质的体积相对于所述第1固体电解质与所述第2固体电解质的合计体积的比率也可以为3.3%以上且8.0%以下。根据第5方式的正极材料，能够进一步提高电池的安全性。
- [0036] 在本公开第6方式中，例如根据第1方式～第5方式中任一项的正极材料，所述第2固体电解质也可以含有Li和S。硫化物固体电解质具有高离子传导率，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，可得到提高电池安全性的高效果。
- [0037] 在本公开第7方式中，例如根据第1方式～第6方式中任一项的正极材料，M也可以含有铝。在M含有铝的情况下，第1固体电解质显示高离子传导率。
- [0038] 在本公开第8方式中，例如根据第1方式～第7方式中任一项的正极材料，所述第1固体电解质也可以由下述的组成式(1)表示， α 、 β 、 γ 和 δ 也可以各自独立地为大于0的值。在电池中使用由组成式(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。
- [0039] $\text{Li}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{M}_\gamma\text{X}_\delta$ 式(1)
- [0040] 在本公开第9方式中，例如根据第1方式～第8方式中任一项的正极活性物质，也可以在其至少部分表面具有覆盖层。根据这样的结构，能够提高电池的充放电效率。
- [0041] 在本公开第10方式中，例如根据第9方式的正极材料，所述覆盖层也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覆盖层，能够进一步提高电池的充放电效率。
- [0042] 在本公开第11方式中，例如根据第9方式或第10方式的正极材料，所述覆盖层也可以含有铈酸锂。根据这样的结构，能够提高电池的充放电效率。

[0043] 本公开第12方式的正极,具备第1方式~第11方式中任一项的正极材料。根据这样的结构,能够提高电池的安全性。

[0044] 本公开第13方式的电池,具备第12方式的正极。根据本公开,能够提高电池的安全性。

[0045] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。本公开不限于以下实施方式。

[0046] (实施方式1)

[0047] 图1是表示实施方式1的正极材料的概略结构的截面图。正极材料10具备正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102。

[0048] 第1固体电解质含有Li、Zr、M和X。M是选自Li、Zr以外的金属元素和准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101与第2固体电解质102的合计体积 V_t 的比率 V_1/V_t 以百分率表示为3%以上且60%以下。

[0049] “准金属元素”包含B、Si、Ge、As、Sb和Te。

[0050] “金属元素”包含除氢以外的周期表1族~12族所含的全部元素,以及除B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S和Se以外的13族~16族所含的全部元素。即,金属元素是在与卤元素形成无机化合物时能够成为阳离子的元素群。

[0051] 第1固体电解质可以是含有卤素的固体电解质,即所谓的卤化物固体电解质。卤化物固体电解质的耐氧化性优异。因此,通过混合第1固体电解质,能够抑制正极的氧化(例如第2固体电解质的氧化)。由此,能够抑制使用了正极材料10的电池发热,进而能够提高使用了正极材料10的电池的安全性。

[0052] 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100和第2固体电解质的氧化反应的抑制不充分,可能无法充分得到上述效果。比率 V_1/V_t 可以为3.3%以上,可以为6%以上,也可以为6.7%以上。在上述比率 V_1/V_t 过高的情况下,担心正极材料10的离子传导率不足。比率 V_1/V_t 优选地可以为50%以下,也可以为40%以下。

[0053] 为了提高电池的安全性,上述比率 V_1/V_t 例如也可以为3.3%以上且50%以下。

[0054] 为了进一步提高电池的安全性,上述比率 V_1/V_t 可以为6.7%以上且50%以下,也可以为33%以上且50%以下。

[0055] 为了进一步提高电池的安全性,上述比率 V_1/V_t 也可以为3.3%以上且8.0%以下。

[0056] 第1固体电解质101与第2固体电解质102的合计体积 V_t 是第1固体电解质101的体积 V_1 与第2固体电解质102的体积 V_2 之和。第1固体电解质101的体积 V_1 是正极材料10的粉末中的第1固体电解质101的合计体积。第2固体电解质102的体积 V_2 是正极材料10的粉末中的第2固体电解质102的合计体积。也就是说,上述比率 V_1/V_t 是从一定量的正极材料10的粉末整体求出的值。

[0057] 上述比率 V_1/V_t 可以根据材料的加料量来算出,也可以通过以下说明的方法来算出。即,用扫描型电子显微镜(SEM-EDX)观察使用了正极材料10的正极截面,取得元素的二维映射像。用于取得二维映射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。以分辨率 1280×960 的分辨率取得二维映射像。分析元素的二维映射像,根据正极活性物质100、第1固体电解质101、第2固体电解质102各自所含的元素的像素数,能够确定正极活性物质100的体积、第1固体电解质101的体积 V_1 和第2固体电解质102的体

积V2。

[0058] 在正极材料10中,正极活性物质100的体积与固体电解质的体积的比率“ $v1:100-v1$ ”也可以满足 $30 \leq v1 \leq 95$ 。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101与第2固体电解质102的合计体积。

[0059] <正极活性物质>

[0060] 正极活性物质100包含具有吸藏和放出金属离子(例如锂离子)的特性的材料。作为正极活性物质100,可使用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、过渡金属氧硫化物、过渡金属氧氮化物等。特别是在使用含锂过渡金属氧化物作为正极活性物质100的情况下,能够降低电池的制造成本,提高平均放电电压。作为含锂过渡金属氧化物,可举出 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 等。

[0061] 正极活性物质100例如具有粒子的形状。正极活性物质100的粒子的形状没有特别限定。正极活性物质100的粒子的形状可以是球状、椭圆球状、鳞片状或纤维状。

[0062] 正极活性物质100的中位径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。在正极活性物质100的中位径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上的情况下,在正极材料10中,正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102能够形成良好的分散状态。其结果,电池的充放电特性提高。在正极活性物质100的中位径为 $100\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够充分确保正极活性物质100内部的锂的扩散速度。因此,电池能够以高输出工作。

[0063] 正极活性物质100的中位径也可以大于第1固体电解质101和第2固体电解质102的中位径。由此,正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102能够形成良好的分散状态。

[0064] 在本说明书中,“中位径”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。

[0065] <第1固体电解质>

[0066] 第1固体电解质101例如具有离子传导性。离子导电性典型地为锂离子传导性。第1固体电解质101的原料、制作第1固体电解质101时产生的副产物等包含在不可避免的杂质中。不可避免的杂质的质量相对于第1固体电解质101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。

[0067] 第1固体电解质101是含有Li、Zr、M和X的材料。M和X如上所述。这样的材料的离子传导性和耐氧化性优异。因此,使用具有第1固体电解质101的正极材料的电池,使电池的充放电效率和电池的热稳定性提高。

[0068] 作为第1固体电解质101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。

[0069] $\text{Li}_\alpha\text{Zr}_\beta\text{M}_\gamma\text{X}_\delta$ 式(1)

[0070] 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效率。

[0071] M也可以含有Al(=铝)。即,卤化物固体电解质也可以含有Al作为金属元素。在M含有Al的情况下,卤化物固体电解质显示高离子传导率。

[0072] 也可以卤化物固体电解质实质上由Li、Zr、Al和X构成。在此,“卤化物固体电解质实质上由Li、Zr、Al和X构成”是指,Li、Zr、Al和X的合计物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量之比(即摩尔分数)为90%以上。作为一例,该摩尔比(即摩尔分数)也可以为95%以上。卤化物固体电解质也可以仅由Li、Zr、Al和X构成。

[0073] 为了进一步提高固体电解质的离子传导性,卤化物固体电解质中,Li的物质质量相对于Zr和Al的合计物质量之比也可以为1.12以上且5.07以下。

[0074] 卤化物固体电解质也可以由以下的组成式(2)表示。

[0075] $\text{Li}_{6-(4-x)b}(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)_b\text{F}_6$ 式(2)

[0076] 在式(2)中,满足数学式: $0 < x < 1$ 和 $0 < b \leq 1.5$ 。这种卤化物固体电解质具有高离子传导率。

[0077] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导性,在式(2)中,也可以满足数学式: $0.01 \leq x \leq 0.99$ 。优选地,也可以满足数学式: $0.2 \leq x \leq 0.95$ 。

[0078] 式(2)中的x的范围的上限值和下限值可由选自0.01、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95和0.99的数值中的任意组合来规定。

[0079] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导性,在式(2)中,也可以满足数学式: $0.7 \leq b \leq 1.3$ 。优选地,也可以满足数学式: $0.9 \leq b \leq 1.04$ 。

[0080] 式(2)中的b的范围的上限值和下限值可由选自0.7、0.8、0.9、0.96、1、1.04、1.1、1.2和1.3的数值中的任意组合来规定。

[0081] 卤化物固体电解质可以是晶质的,或者也可以是非晶质的。

[0082] 卤化物固体电解质的形状没有限定。该形状的例子是针状、球状或椭圆球状。卤化物固体电解质也可以是粒子。

[0083] 在卤化物固体电解质的形状例如为粒状(例如球状)的情况下,该固体电解质也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中位径。中位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。

[0084] 卤化物固体电解质也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。卤化物固体电解质也可以还含有氧作为卤素元素以外的阴离子。

[0085] <卤化物固体电解质的制造方法>

[0086] 作为第1固体电解质的卤化物固体电解质,例如可通过下述方法制造。

[0087] 以成为目标组成的方式,准备原料粉并混合。原料粉例如也可以是卤化物。

[0088] 作为一例,在目标组成为 $\text{Li}_{2.64}\text{Zr}_{0.48}\text{Al}_{0.48}\text{F}_6$ 的情况下,LiF、 ZrF_4 和 AlF_3 以2.64:0.48:0.48左右的摩尔比混合。原料粉可以以预先调整好的摩尔比混合,以抵消合成工艺中可能发生的组成变化。

[0089] 使原料粉在行星型球磨机之类的混合装置中以机械化学方式(即,使用机械化学研磨的方法)彼此反应,得到反应物。反应物也可以在真空或惰性气氛中烧成。或者,也可以将原料粉的混合物在真空中或惰性气氛中烧成,得到反应物。烧成例如优选在 100°C 以上且

400℃以下进行1小时以上。为了抑制烧成中的组成变化,原料粉优选在石英管之类的密闭容器内烧成。

[0090] 通过这些方法,可得到卤化物固体电解质。

[0091] <第2固体电解质>

[0092] 第2固体电解质102也可以含有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。

[0093] 作为卤化物固体电解质,可举出之前作为第1固体电解质101说明过的材料。不过,第2固体电解质102的组成与第1固体电解质101不同。在此,不同的组成是指构成元素不一致的组成,或者即使构成元素一致,构成元素的比率也不同的组成。

[0094] 氧化物固体电解质是含有氧的固体电解质。氧化物固体电解质也可以还含有除硫和卤素元素以外的阴离子作为氧以外的阴离子。

[0095] 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 及其N置换体、在含有 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等的Li-B-O化合物的基体材料中添加了 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等材料的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0096] 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。高分子化合物也可以具有环氧乙烷结构。具有环氧乙烷结构的高分子化合物能够可以含有许多锂盐。因此,能够进一步提高离子传导率。作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。可以单独使用选自它们中的1种锂盐,也可以使用选自它们中的2种以上锂盐的混合物。

[0097] 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。

[0098] 第2固体电解质102也可以含有Li和S。换言之,第2固体电解质102也可以含有硫化物固体电解质。硫化物固体电解质具有高离子传导率,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。在电池中包含硫化物固体电解质作为第2固体电解质102的情况下,通过应用本公开的技术可得到高效果。

[0099] 作为硫化物固体电解质,可使用 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。也可以向其中添加 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是各自独立的自然数。

[0100] 第2固体电解质102也可以含有作为固体电解质举出的材料中的2种以上。第2固体电解质102例如也可以含有卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0101] 第2固体电解质102的锂离子传导率也可以比第1固体电解质101的锂离子传导率高。

[0102] 第2固体电解质102也可以含有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101。

[0103] <其他材料>

[0104] 出于提高粒子彼此的密合性的目的,正极材料10也可以含有粘结剂。粘结剂是为提高构成正极的材料的粘结性而使用的。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、聚乙烯基吡咯烷酮、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、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,也可以组合使用2种以上。

[0105] 出于粘结性优异的理由,粘结剂也可以是弹性体。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。粘结剂也可以含有热塑性弹性体。作为热塑性弹性体,可举出苯乙烯-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)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)等。可以单独使用选自它们中的1种,也可以组合使用2种以上。

[0106] 出于提高电子传导性的目的,正极材料10也可以含有导电助剂。作为导电助剂,例如可使用天然石墨或人造石墨的石墨类、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。

[0107] <正极材料的制造方法>

[0108] 正极材料10通过将正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102混合而得到。将正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102混合的方法没有特别限定。可以使用研钵等器具将正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102混合,也可以使用球磨机等混合装置将正极活性物质100、第1固体电解质101和第2固体电解质102混合。

[0109] (变形例)

[0110] 图2是表示实施方式1的正极材料的变形例的概略结构的截面图。在该变形例中,正极活性物质是在至少部分表面具有覆盖层的覆盖型活性物质。即,正极材料20具有覆盖型活性物质220、第1固体电解质201和第2固体电解质202。覆盖型活性物质220具有正极活性物质200和覆盖层203。

[0111] 覆盖层203也可以含有氧化物材料、氧化物固体电解质等电子传导性低材料。

[0112] 作为氧化物材料,可举出 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。

[0113] 覆盖层203也可以是具有锂离子传导性的固体电解质。覆盖层203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覆盖层203,能够提高电池的充放电效率。

[0114] 覆盖层203的材料也可以是含有Nb的材料。覆盖层203典型地含有铌酸锂(LiNbO_3)。根据这样的结构,能够提高电池的充放电效率。作为覆盖层203的材料的氧化物固体电解质,也可以使用之前说明过的材料。

[0115] 覆盖层203的厚度例如为1nm以上且500nm以下。如果适当调整覆盖层203的厚度,则能够充分抑制正极活性物质200与第2固体电解质202的接触。

[0116] 覆盖层203的厚度可通过用离子研磨等方法将覆盖型活性物质220薄片化,用透射型电子显微镜观察覆盖型活性物质220的截面来确定。可以将任意多个位置(例如5个)测定出的厚度的平均值视为覆盖层203的厚度。

[0117] 覆盖型活性物质220可通过下述方法制造。

[0118] 首先,在正极活性物质200的表面形成覆盖层203。形成覆盖层203的方法没有特别限定。作为形成覆盖层203的方法,可举出液相覆盖法和气相覆盖法。

[0119] 例如,在液相覆盖法中,将基底材料的前体溶液涂布到正极活性物质100的表面。在形成含有 LiNbO_3 的覆盖层203的情况下,前体溶液可以是溶剂、烷醇锂和烷醇铌的混合溶液(溶胶溶液)。作为烷醇锂,可举出乙醇锂。作为烷醇铌,可举出乙醇铌。溶剂例如为乙醇等醇。根据覆盖层203的目标组成,调整烷醇锂和烷醇铌的量。也可以根据需要向前体溶液加入水。前体溶液可以是酸性的,也可以是碱性的。

[0120] 将前体溶液涂布到正极活性物质200的表面的方法没有特别限定。例如,可以使用滚动流化造粒涂布装置将前体溶液涂布到正极活性物质200的表面。根据滚动流化造粒涂布装置,能够一边使正极活性物质200转动和流动,一边向正极活性物质200喷出前体溶液,将前体溶液涂布到正极活性材料200的表面上。由此,在正极活性物质200的表面形成前体被膜。然后,对由前体被膜覆盖的正极活性物质200进行热处理。通过热处理进行前体被膜的凝胶化,形成覆盖层203。

[0121] 作为气相覆盖法,可举出脉冲激光沉积(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),使升华后的离子传导材料沉积在正极活性物质100的表面。在形成 LiNbO_3 的第2覆盖层103的情况下,使用烧结成高密度的 LiNbO_3 作为靶。

[0122] 但是,覆盖层203的形成方法不限于上述方法。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来形成覆盖层203。

[0123] (实施方式2)

[0124] 图3是表示实施方式2的电池的概略结构的截面图。电池300包含正极301、隔膜层302和负极303。隔膜层302配置在正极301与负极303之间。正极301含有实施方式1中说明过的正极材料10和正极材料20中的至少一者。根据这样的结构,能够提高电池300的安全性。

[0125] 正极301和负极303各自的厚度也可以为10 μm 以上且500 μm 以下。在正极301和负极303的厚度为10 μm 以上的情况下,能够确保足够的电池能量密度。在正极301和负极303的厚度为500 μm 以下的情况下,能够实现电池300的高输出工作。

[0126] 隔膜层302是含有电解质材料的层。隔膜层302也可以含有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。各固体电解质的详情如实施方式1中说明过的那样。

[0127] 隔膜层302的厚度也可以为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。在隔膜层302的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上的情况下,能够更切实地分离正极301和负极303。在隔膜层302的厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下的情况下,能够实现电池300的高输出工作。

[0128] 负极303包含具有吸藏和放出金属离子(例如锂离子)的特性的材料作为负极活性物质。

[0129] 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。金属材料也可以是单质金属。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,可举出天然石墨、焦炭、石墨化碳、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。

[0130] 负极活性物质的粒子的中位径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0131] 负极303也可以含有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中说明过的材料。

[0132] 实施例

[0133] 以下,使用实施例和比较例说明本公开的详细内容。再者,本公开的正极材料和电池不限于以下实施例。

[0134] <实施例1>

[0135] [覆盖型活性物质的制作]

[0136] 在氩气手套箱内,将 5.95g 的乙醇锂(高纯度化学公司制)和 36.43g 的乙醇铌(V)(高纯度化学公司制)溶解在 500mL 超脱水乙醇(和光纯药公司制)中,制作覆盖溶液。

[0137] 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。在用于在NCA的表面上形成 LiNbO_3 的覆盖层的处理中,使用滚动流化造粒涂布装置(パウレック公司制、FD-MP-01E)。NCA的投入量、搅拌转速和覆盖溶液的送液速率分别为 1kg 、 400rpm 和 6.59g/分钟 。调整覆盖溶液的投入量以使得 LiNbO_3 的膜厚成为 10nm 。使用活性物质的比表面积和 LiNbO_3 的密度算出覆盖溶液的投入量。使用滚动流化造粒涂布装置的一系列工序在露点 -30°C 以下的干燥气氛下实施。用于形成 LiNbO_3 的覆盖层的处理结束后,将得到的粉末放入氧化铝制坩埚,在大气气氛、 300°C 且1小时的条件下进行热处理。将热处理后的粉末用玛瑙乳钵再次粉碎。由此,得到具有 LiNbO_3 的覆盖层的NCA。覆盖层由铌酸锂(LiNbO_3)形成。以下,将具有 LiNbO_3 的覆盖层的NCA表示为“Nb-NCA”。

[0138] [第1固体电解质的制作]

[0139] 在露点 -60°C 以下的氩气手套箱内,以 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4:\text{AlF}_3=2.5:0.5:0.5$ 的摩尔比称量作为原料粉末的 LiF 、 ZrF_4 和 AlF_3 。将它们用研钵粉碎并混合,得到混合物。得到的混合粉使用行星型球磨机,以 500rpm 进行12小时的研磨处理。这样,得到实施例1的卤化物固体电解质的粉末。实施例1的第1固体电解质具有由 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{F}_6$ (以下记为“LZAF”)表示的组成。

[0140] [第2固体电解质的制作]

[0141] 在露点 -60°C 以下的氩气手套箱内,以按摩尔比计 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 的方式称量作为原料粉末的 Li_2S 和 P_2S_5 。将它们用研钵粉碎并混合,得到混合物。然后,使用行星型球磨机(フリチュ公司制、P-7型),在10小时且 510rpm 的条件下对混合物研磨处理。由此,得到玻

璃状固体电解质。对于玻璃状固体电解质,在惰性气氛中,在270℃且2小时的条件下热处理。由此,得到作为玻璃陶瓷状固体电解质的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (以下记为“LPS”)。

[0142] [正极材料的制作]

[0143] 在氩气手套箱内,以Nb-NCA与固体电解质的体积比率(即Nb-NCA:固体电解质)为70:30,第1固体电解质(即LZAF)与第2固体电解质(即LPS)的体积比率(即LZAF:LPS)为6.7:93.3的方式,称量实施例1的正极活性物质、LZAF和LPS。将它们用玛瑙研钵混合,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LZAF和LPS的合计体积。

[0144] <实施例2>

[0145] 除了将LZAF和LPS的体积比率(即LZAF:LPS)变更为15:75以外,用与实施例1相同的方法得到实施例2的正极材料。

[0146] <实施例3>

[0147] 除了将LZAF和LPS的体积比率(即LZAF:LPS)变更为23.3:76.7以外,用与实施例1相同的方法得到实施例3的正极材料。

[0148] <实施例4>

[0149] 除了将LZAF和LPS的体积比率(即LZAF:LPS)变更为33.3:66.7以外,用与实施例1相同的方法得到实施例4的正极材料。

[0150] <实施例5>

[0151] 除了将LZAF和LPS的体积比率(即LZAF:LPS)变更为50:50以外,用与实施例1相同的方法得到实施例5的正极材料。

[0152] <比较例1>

[0153] 不使用作为第1固体电解质的LZAF,仅使用第2固体电解质,即仅使用LPS作为固体电解质,得到比较例1的正极材料。

[0154] 在实施例和比较例的正极材料中,LZAF体积相对于LZAF与LPS的合计体积的比率如表1所示。

[0155] [电池的制作]

[0156] 以含有14mg的Nb-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。以720MPa的压力对得到的层叠体加压成形。接着,以与LPS层接触的方式配置金属锂,再次以40MPa的压力加压成形。由此,制作由正极、固体电解质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,而将外筒的内部与外部气体气氛隔断。经过以上工序,制作了实施例1~6和比较例1的电池。通过用4根螺栓从上下约束电池,对电池施加面压150MPa的压力。

[0157] [热分析样品的制作]

[0158] 将电池置于25℃的恒温槽中。以相对于电池的理论容量为0.05C速率(20小时率)的电流值147 μA ,对电池进行恒流充电直至电压达到4.3V。以4.3V进行恒压充电直至电流值达到2.9 μA 。

[0159] 将充电状态的电池在氩气手套箱中拆开,仅取出正极材料。将2mg的正极材料封入到不锈钢制的密闭容器中。由此,得到实施例1~5和比较例1的热分析样品。

[0160] [热分析的実施]

[0161] 使用实施例1~5和比较例1的热分析样品,在以下条件下实施热分析。

[0162] 热分析使用示差扫描量热仪(TA Instrument公司制的Q1000)。升温条件是从0℃到400℃,10℃/分钟。在热分析曲线中,将峰的立起的温度视为放热开始温度。将结果示于表1。

[0163] 表1

	LZAF/Nb-NCA (体积%)	LZAF/(LZAF+LPS) (体积%)	发热开始温度 (℃)
实施例 1	2	6.7	197.71
实施例 2	4.6	15	192.86
实施例 3	7	23.3	191.09
实施例 4	10	33.3	196.04
实施例 5	15	50	196.04
比较例 1	0	0	182.90

[0165] <考察>

[0166] 如表1所示,在正极材料中,第1固体电解质的体积V1相对于第1固体电解质和第2固体电解质的合计体积Vt的比率V1/Vt在3%以上且60%以下的范围内的实施例1~5的电池中,相对于比较例1的电池,发热开始温度上升。也就是说,表明了通过正极材料在上述体积范围内含有第1固体电解质,可抑制从正极活性物质放出的氧与硫化物固体电解质的反应,由此电池的安全性提高。

[0167] 推测在LZAF的体积相对于Nb-NCA的体积小于1%的情况下,难以抑制从正极活性物质放出的氧。因此,LZAF的体积相对于Nb-NCA的体积的比率优选为1%以上。LZAF的体积相对于Nb-NCA的体积的比率的上限值例如为15%。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 本公开的技术可用于例如全固体锂二次电池。

[0170] 附图标记说明

[0171] 10、20正极材料

[0172] 100、200正极活性物质

[0173] 101、201第1固体电解质

[0174] 102、202第2固体电解质

[0175] 203覆盖层

[0176] 220覆盖型活性物质

[0177] 300电池

[0178] 301正极

[0179] 302隔膜层

[0180] 303负极

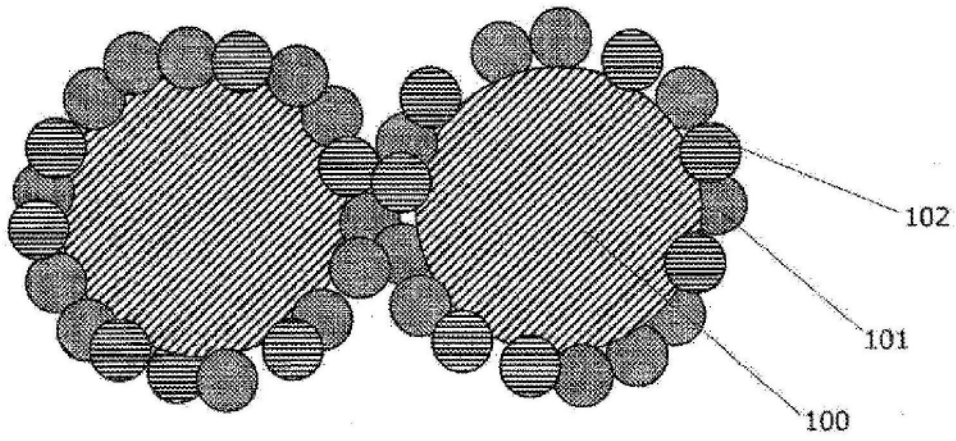
10

图1

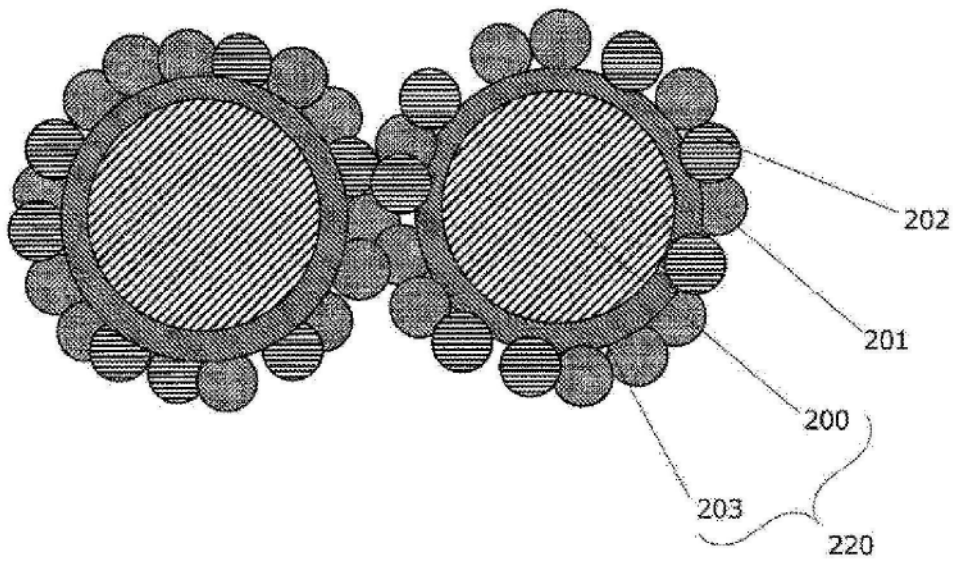
20

图2

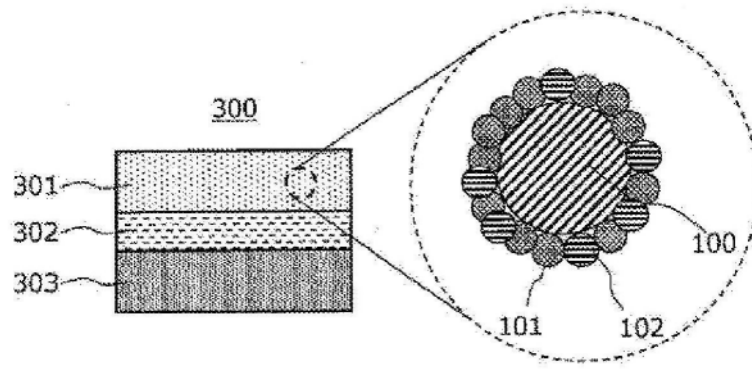


图3