



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119318033 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 14

(21) 申请号 202380044688.0

(22) 申请日 2023.05.09

(30) 优先权数据

2022-094641 2022.06.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/017471 2023.05.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/238580 JA 2023.12.14

(71) 申请人 松下控股株式会社

地址 日本

申请人 丰田自动车株式会社

(72) 发明人 长岭健太 长尾贤治

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 李德安

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

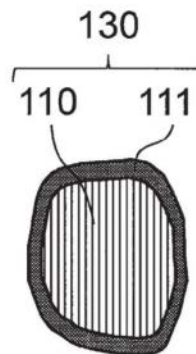
权利要求书1页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

覆盖活性物质、使用了其的电池及覆盖活性物质的制造方法

(57) 摘要

本公开的覆盖活性物质 (130) 具备正极活性物质 (110)、和覆盖正极活性物质 (110) 的表面的至少一部分的覆盖材料 (111)。覆盖材料 (111) 包含通过下述的组成式 (1) 表示的化合物和归属于具有 $288.5 \pm 1.5 \text{ eV}$ 的键合能的 C1s 峰的碳。式 (1) 中, a、b 及 c 为正的实数, M 为 Li 及 O 以外的至少 1 种元素。在覆盖活性物质 (130) 的表面, 碳的原子比率 X_C 与 M 的原子比率 X_M 满足下述式 (2) 的关系。

$$\text{Li}_a \text{M}_b \text{O}_c \quad (1) \quad 0.29 \leq X_C / (X_M + X_C) \quad (2)$$


1. 一种覆盖活性物质,该覆盖活性物质具备:
正极活性物质、和
覆盖所述正极活性物质的表面的至少一部分的覆盖材料,
所述覆盖材料包含通过下述的组成式(1)表示的化合物和归属于具有 $288.5 \pm 1.5\text{eV}$ 的键合能的C1s峰的碳,
式(1)中,a、b及c为正的实数,M为Li及0以外的至少1种元素,
在所述覆盖活性物质的表面,所述碳的原子比率 X_C 与所述M的原子比率 X_M 满足下述式(2)的关系,
$$\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c \quad (1)$$
$$0.29 \leq X_C / (X_M + X_C) \quad (2)。$$
2. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述原子比率 X_C 与所述原子比率 X_M 满足下述式(3)的关系,
$$0.29 \leq X_C / (X_M + X_C) < 0.67 \quad (3)。$$
3. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述碳分布于从所述覆盖活性物质的表面至深度50nm以下的区域中。
4. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述M为选自由金属元素及半金属元素构成的组中的至少1种元素。
5. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述M处于3价的状态、4价的状态、5价的状态、或它们的混合状态。
6. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述M包含铈。
7. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述M包含选自由氮、硫及磷构成的组中的至少1种。
8. 根据权利要求1所述的覆盖活性物质,其中,所述正极活性物质包含具有层状岩盐型结构的含锂过渡金属氧化物。
9. 一种电池,其具备包含权利要求1~8中任一项所述的覆盖活性物质的正极。
10. 一种电池,其具备:
包含权利要求1~8中任一项所述的覆盖活性物质的正极、
负极、和
配置于所述正极与所述负极之间的电解质层。
11. 根据权利要求10所述的电池,其中,所述电解质层包含硫化物固体电解质。
12. 一种覆盖活性物质的制造方法,其包括:
将正极活性物质用覆盖材料进行覆盖、和
使以所述覆盖材料覆盖的正极活性物质与以比大气高的浓度包含二氧化碳气体的处理气体相接触。
13. 根据权利要求12所述的覆盖活性物质的制造方法,其进一步包括一边使以所述覆盖材料覆盖的正极活性物质与所述处理气体相接触一边进行加热。
14. 根据权利要求12所述的覆盖活性物质的制造方法,其中,所述处理气体的主要成分为所述二氧化碳气体。

覆盖活性物质、使用了其的电池及覆盖活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及覆盖活性物质、使用了其的电池及覆盖活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 在专利文献1中,公开了包含碳质的复合活性物质。

[0003] 在专利文献2中,公开了包含碳酸盐的覆盖正极活性物质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2013/099878号

[0007] 专利文献2:国际公开第2015/050031号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 在以往技术中,要求抑制由耐久试验引起的电池的电阻的增加。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开提供一种覆盖活性物质,该覆盖活性物质具备:

[0012] 正极活性物质、和

[0013] 覆盖上述正极活性物质的表面的至少一部分的覆盖材料,

[0014] 上述覆盖材料包含通过下述的组成式(1)表示的化合物和归属于具有 $288.5 \pm 1.5\text{eV}$ 的键合能的C1s峰的碳,

[0015] 式(1)中,a、b及c为正的实数,M为Li及0以外的至少1种元素,

[0016] 在上述覆盖活性物质的表面,上述碳的原子比率 X_c 与上述M的原子比率 X_M 满足下述式(2)的关系。

[0017] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$ (1)

[0018] $0.29 \leq X_c / (X_M + X_c)$ (2)

[0019] 发明效果

[0020] 如果利用本公开的覆盖活性物质,则能够抑制由耐久试验引起的电池的电阻的增加。

附图说明

[0021] 图1是表示实施方式1中的覆盖活性物质130的概略构成的截面图。

[0022] 图2是表示实施方式2中的正极材料1000的概略构成的截面图。

[0023] 图3是表示实施方式3中的电池2000的概略构成的截面图。

[0024] 图4是表示 $X_c / (X_{Nb} + X_c)$ 与初始电阻的关系及 $X_c / (X_{Nb} + X_c)$ 与电阻变化率的关系的图表。

[0025] 图5是表示比较例1的覆盖活性物质的深度方向的元素分布图的图表。

[0026] 图6是表示实施例4的覆盖活性物质的深度方向的元素分布图的图表。

[0027] 图7是表示实施例6及比较例1的覆盖活性物质的C1sXPS光谱的图表。

具体实施方式

[0028] (成为本公开的基础的认识)

[0029] 作为固体电解质使用的材料具有高的离子传导性,另一方面,在化学上不稳定,容易因与其他材料的接触而劣化。因此,固体电解质与其他材料之间的界面设计对电池的电阻降低发挥重要的作用。例如,若锂复合氧化物与硫化物固体电解质处于直接接触的状态,则在两者的界面附近产生元素的扩散,形成劣化层。劣化层的形成以进行充放电时的电池的电阻的增加的形式表现出来。

[0030] 作为用于防止这种劣化的方法,已知有在活性物质的表面上形成铈酸锂等离子传导性氧化物的覆盖层。覆盖层需要以不阻碍离子传导的厚度、例如数纳米~数百纳米的厚度均匀地形成于活性物质的表面上。但是,活性物质由于为在表面具有凹凸的数微米的大小的粒子,因此在其表面上形成覆盖层的方法受限。作为1个方法,可列举出通过将有机金属化合物与活性物质混合并将混合物进行烧成来形成覆盖层的方法。作为另一个方法,可列举出通过一边对活性物质吹附包含金属离子的溶液一边使活性物质干燥来形成覆盖层的方法。任一方法都为液相法,因此覆盖层的厚度变得不均匀,或者产生不存在覆盖层的部分。也可以通过溅射法等气相法来形成覆盖层,但覆盖层的厚度不足而难以充分得到活性物质的保护效果。

[0031] 基于这样的背景,本发明者们对适合于抑制由耐久试验引起的电池的电阻的增加的活性物质的构成进行了深入研究。其结果发现:通过在活性物质的表面上配置特定的碳化合物,能够抑制由耐久试验引起的电池的电阻的增加,从而完成本公开的覆盖活性物质。需要说明的是,“耐久试验”是指如实施例的栏中说明的那样以高温气氛并且高倍率反复充放电的试验。

[0032] (本公开的一个方案的概要)

[0033] 本公开的第1方案的覆盖活性物质是具备

[0034] 正极活性物质、和

[0035] 覆盖上述正极活性物质的表面的至少一部分的覆盖材料的

[0036] 覆盖活性物质,

[0037] 上述覆盖材料包含通过下述的组成式(1)表示的化合物和归属于具有 $288.5 \pm 1.5\text{eV}$ 的键合能的C1s峰的碳,

[0038] 式(1)中, a 、 b 及 c 为正的实数, M 为Li及0以外的至少1种元素,

[0039] 在上述覆盖活性物质的表面,上述碳的原子比率 X_c 与上述 M 的原子比率 X_M 满足下述式(2)的关系。

[0040] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$ (1)

[0041] $0.29 \leq X_c / (X_M + X_c)$ (2)

[0042] 如果利用本公开的覆盖活性物质,则能够抑制由耐久试验引起的电池的电阻的增加。

[0043] 在本公开的第2方案中,例如根据第1方案的覆盖活性物质,其中,上述原子比率 X_c

与上述原子比率 X_M 也可以满足下述式(3)的关系。如果利用这样的构成,则抑制电阻的增大的效果提高。

[0044] $0.29 \leq X_C / (X_M + X_C) < 0.67$ (3)

[0045] 在本公开的第3方案中,例如根据第1或第2方案的覆盖活性物质,其中,上述碳也可以分布于从上述覆盖活性物质的表面至深度50nm以下的区域中。如果利用这样的构成,则不易阻碍覆盖材料的离子传导性。

[0046] 在本公开的第4方案中,例如根据第1~第3方案中任一项的覆盖活性物质,其中,上述M也可以为选自由金属元素及半金属元素构成的组中的至少1种元素。

[0047] 在本公开的第5方案中,例如根据第1~第4方案中任一项的覆盖活性物质,其中,上述M也可以处于3价的状态、4价的状态、5价的状态、或它们的混合状态。如果利用这样的构成,则能够提高覆盖材料的离子传导性,因此电池的电阻可更加降低。

[0048] 在本公开的第6方案中,例如根据第1~第5方案中任一项的覆盖活性物质,其中,上述M也可以包含铈。通过覆盖材料包含铈,能够提高覆盖材料的锂离子传导性。

[0049] 在本公开的第7方案中,例如根据第1~第6方案中任一项的覆盖活性物质,其中,上述M也可以包含选自由氮、硫及磷构成的组中的至少1种。如果利用这样的构成,则覆盖材料的结构变得容易非晶质化,覆盖材料的锂离子传导性提高。

[0050] 在本公开的第8方案中,例如根据第1~第7方案中任一项的覆盖活性物质,其中,上述正极活性物质也可以包含具有层状岩盐型结构的含锂过渡金属氧化物。通过使用这样的材料,可实现优异的充放电特性。

[0051] 本公开的第9方案的电池具备

[0052] 包含第1~第8方案中任一项的覆盖活性物质的正极。

[0053] 本公开的第10方案的电池具备:

[0054] 包含第1~第8方案中任一项的覆盖活性物质的正极、负极、和

[0055] 配置于上述正极与上述负极之间的电解质层。

[0056] 根据本公开,能够提供抑制了由耐久试验引起的电阻的增加的电池。

[0057] 在本公开的第11方案中,例如根据第10方案的电池,其中,上述电解质层也可以包含硫化物固体电解质。如果利用这样的构成,则能够更加提高电池的充放电效率。

[0058] 本公开的第12方案的覆盖活性物质的制造方法包括:

[0059] 将正极活性物质用覆盖材料进行覆盖;和

[0060] 使以上述覆盖材料覆盖的正极活性物质与以比大气高的浓度包含二氧化碳气体的处理气体相接触。

[0061] 根据本公开的制造方法,能够提高以覆盖材料覆盖的正极活性物质的表层部中的构成碳酸根离子的碳的浓度。

[0062] 在本公开的第13方案中,例如第12方案的覆盖活性物质的制造方法也可以进一步包括一边使以上述覆盖材料覆盖的正极活性物质与上述处理气体相接触一边进行加热。通过加热,能够有效地提高以覆盖材料覆盖的正极活性物质的表层部中的构成碳酸根离子的碳的浓度。

[0063] 在本公开的第14方案中,例如根据第12或第13方案的覆盖活性物质的制造方法,其中,上述处理气体的主要成分也可以为上述二氧化碳气体。如果使用二氧化碳气体,则能

够有效地提高以覆盖材料覆盖的正极活性物质的表层部中的碳酸根离子的浓度。

[0064] 以下,对于本公开的实施方式,参照附图进行说明。本公开并不限于以下的实施方式。

[0065] (实施方式1)

[0066] 图1是表示实施方式1中的覆盖活性物质130的概略构成的截面图。

[0067] 覆盖活性物质130包含正极活性物质110及覆盖材料111。覆盖材料111将正极活性物质110的表面的至少一部分覆盖。正极活性物质110的形状例如为粒子状。覆盖材料111的形状例如为层状。覆盖材料111包含通过下述的组成式(1)表示的化合物和归属于具有 $288.5 \pm 1.5\text{eV}$ 的键合能的C1s峰的碳。C1s峰是在XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy:X射线光电子能谱)光谱中出现的峰。归属于具有 $288.5 \pm 1.5\text{eV}$ 的键合能的C1s峰的碳是构成碳酸根离子(CO_3^{2-})的碳。式(1)中,a、b及c为正的实数,M为Li及0以外的至少1种元素。在覆盖活性物质130的表面,构成碳酸根离子的碳的原子比率 X_c 与M的原子比率 X_M 满足下述式(2)的关系。

[0068] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$ (1)

[0069] $0.29 \leq X_c / (X_M + X_c)$ (2)

[0070] 在本说明书中,有时将包含构成碳酸根离子的碳的层称为“碳酸层(carbonate layer)”。

[0071] 在覆盖活性物质130的表面,存在构成碳酸根离子的碳。详细而言,在覆盖材料111中包含构成碳酸根离子的碳。如果利用这样的构成,则即使是存在仅通过式(1)的化合物无法排除生成的缺陷、或存在式(1)的化合物的被膜薄的部分,也能够通过构成碳酸根离子的碳,来防止正极活性物质110与正极中的固体电解质的接触。其结果是,能够抑制由耐久试验引起的电池的电阻的增加。

[0072] 有机物、石墨、无定形碳等中所含的碳由于在电池的工作时引起氧化分解、或者因产生电子传导性而引起固体电解质的劣化,因此不发挥上述那样的效果。

[0073] 构成碳酸根离子的碳也可以为绝缘性。

[0074] 此外,在构成碳酸根离子的碳仅存在于正极活性物质与覆盖材料之间的情况下,难以控制碳的附着量及碳所分布的区域的厚度。因此,碳反而成为阻碍离子传导的要因,或者由碳带来的保护性能变得不充分。例如已知在包含锂和过渡金属的复合氧化物的表面,作为残留碱成分,存在碳酸锂和/或碳酸氢锂。但是,由于没有控制碳的附着量及碳所分布的区域的厚度,因此由作为残留碱成分的碳酸锂和/或碳酸氢锂带来的保护性能不充分。此外,记载为碳酸氢锂的化合物由于为不定形,因此 $\text{Li}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 的比率取任意的值。在 H_2O 的比率大的情况下,碳酸氢锂有可能发生电化学分解或热分解而使电池的特性恶化。

[0075] 规定 $X_c / (X_M + X_c)$ 的下限值的式(2)以排除起因于空气中的二氧化碳的碳的主旨来设定。

[0076] 原子比率 X_c 及原子比率 X_M 也可以满足下述式(3)的关系。如果利用这样的构成,则抑制电阻的増加的效果提高。

[0077] $0.29 \leq X_c / (X_M + X_c) < 0.67$ (3)

[0078] 在 $X_c / (X_M + X_c)$ 的值低于0.67的情况下,在覆盖材料111中包含适宜的量的碳。由于也不易阻碍正极活性物质110与正极中的固体电解质之间的离子传导,因此能够更有效地

抑制电阻的增加。通过 $X_C/(X_M+X_C)$ 的值为0.29以上且低于0.67的范围,可兼顾覆盖材料111的保护性能与离子传导性。

[0079] 原子比率 X_C 及原子比率 X_M 也可以满足下述式(4)的关系。如果利用这样的构成,则抑制电阻的増加的效果更加提高。

$$[0080] \quad 0.29 \leq X_C/(X_M+X_C) \leq 0.60 \quad (4)$$

[0081] 原子比率 X_C 及原子比率 X_M 也可以满足下述式(5)的关系。如果利用这样的构成,则抑制电阻的増加的效果更加提高。

$$[0082] \quad 0.29 \leq X_C/(X_M+X_C) \leq 0.58 \quad (5)$$

[0083] 原子比率 X_C 是指构成碳酸根离子的碳相对于覆盖活性物质130的表面中的全部元素的原子比率(单位:原子%)。同样地,原子比率 X_M 是指元素M相对于覆盖活性物质130的表面中的全部元素的原子比率(单位:原子%)。“表面”的语句未必是指最表面,而是指相当于XPS测定中的光电子的脱出深度的数nm的厚度的区域。

[0084] 覆盖活性物质130的表面中的构成碳酸根离子的碳的原子比率 X_C 及M的原子比率 X_M 可以使用X射线光电分光法(XPS)来确定。

[0085] 碳的原子比率 X_C 可由归属于C1s的峰来算出。归属于C1s的峰在XPS光谱中在282eV~291eV的键合能的范围内出现。在282eV~291eV的键合能的范围内,存在于 288.5 ± 1.5 eV附近的峰是归属于具有来源于碳酸根离子的键的碳的峰。存在于285eV附近的峰是归属于具有其他键的碳的峰。因此,首先,基于在282eV~291eV的键合能的范围内出现的峰来算出全碳的原子比率 $X_{C_{tot}}$ 。接着,通过使用伪Voigt函数来进行C1s峰的峰拟合,将归属于构成碳酸根离子的碳的峰与归属于其他碳的峰进行分离。在归属于构成碳酸根离子的碳的峰的面积相对于C1s峰的总面积的比率以 r_{C1} 表示时,构成碳酸根离子的碳的原子比率 X_C 可以使用 $X_C = X_{C_{tot}} \times r_{C1}$ 的式子来求出。

[0086] M的原子比率 X_M 可以以覆盖材料111中所含的元素、例如金属或半金属元素在典型的键合能的范围内测定。例如,归属于Nb3d的峰在XPS光谱中存在于200eV~212eV的键合能的范围内。可以使用Nb3d峰来算出Nb的原子比率 X_{Nb} 。

[0087] XPS测定中的带电的影响也可以通过将位于C1s最低的键合能侧的峰指定为285eV来修正。

[0088] 构成碳酸根离子的碳也可以分布于从覆盖活性物质130的表面至深度50nm以下的区域中。换言之,包含构成碳酸根离子的碳的层即碳酸层的厚度也可以从覆盖活性物质130的表面朝向内部为50nm以下。通过碳酸层的厚度被抑制为50nm以下,不易阻碍覆盖材料111的离子传导性。这有助于抑制电池的电阻的降低及由耐久试验引起的电阻的増加。通过反复氟蚀刻和XPS测定,能够取得深度方向的碳的分布图。碳酸层的厚度可以使用通过具有已知的厚度的SiO₂薄膜的氟蚀刻而求出的蚀刻条件作为SiO₂换算厚度来算出。

[0089] 在XPS光谱中,存在于285eV附近的峰为来源于具有C-C键的碳的峰。这样的碳为起因于XPS测定中使用的真空泵的油的碳、或者为起因于用于固定试样的碳胶带的碳。存在于288.5eV附近的峰为具有O-C=O键的碳、即构成碳酸根离子的碳的峰。

[0090] 覆盖材料111中所含的化合物即Li_aM_bO_c中的M可以为选自由金属元素及半金属元素构成的组中的至少1种元素。如果利用这样的构成,则能够提高覆盖材料111的锂离子传导性,能够降低电池的电阻。

[0091] 覆盖材料111中所含的化合物即 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$ 中的M可以处于3价的状态、4价的状态、5价的状态、或它们的混合状态。如果利用这样的构成,则能够提高覆盖材料111的离子传导性,因此电池的电阻可更加降低。

[0092] 在M为3价以上的多价离子的情况下,覆盖材料111中所含的氧化物离子与多价离子M更强地键合,因此能够减弱锂离子与氧化物离子的键合。其结果是,能够提高覆盖材料111的锂离子传导性。

[0093] 作为覆盖材料111中所含的化合物、即式(1)所表示的化合物,可列举出 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、 Li_3PO_4 等Li-P-O化合物、 LiNO_3 等Li-N-O化合物、 Li_2SO_3 等Li-S-O化合物。可以单独使用选自这些化合物中的1种,也可以将2种以上组合使用。

[0094] 式(1)所表示的化合物中的M也可以包含铌。即,覆盖材料111也可以包含锂与铌的复合氧化物。通过覆盖材料111包含铌,能够提高覆盖材料111的锂离子传导性,能够降低电池的电阻。

[0095] 式(1)所表示的化合物中的M也可以包含选自由氮、硫及磷构成的组中的至少1种。即,式(1)所表示的化合物也可以包含选自由 Li_3PO_4 等Li-P-O化合物、 LiNO_3 等Li-N-O化合物及 Li_2SO_3 等Li-S-O化合物构成的组中的至少1种。通过覆盖材料111包含选自由氮、硫及磷构成的组中的至少1种,从而覆盖材料111的结构变得容易非晶质化,覆盖材料111的锂离子传导性提高。其结果是,能够降低电池的电阻。

[0096] 包含覆盖材料111的层的厚度也可以为0.1nm以上且100nm以下。在包含覆盖材料111的层具有0.1nm以上的厚度时,在电池的正极中,可充分抑制正极活性物质110与固体电解质的直接接触,可抑制固体电解质的副反应。其结果是,电池的充放电效率提高。在包含覆盖材料111的层具有100nm以下的厚度时,包含覆盖材料111的层不过厚,能够充分减小电池的内部电阻。其结果是,能够提高电池的能量密度。

[0097] 包含覆盖材料111的层的厚度也可以为1nm以上且40nm以下。若包含覆盖材料111的层具有1nm以上的厚度,则可更充分地抑制正极活性物质110与固体电解质的直接接触,可抑制固体电解质的副反应。其结果是,电池的充放电效率提高。若包含覆盖材料111的层具有40nm以下的厚度,则能够更充分地减小电池的内部电阻。其结果是,能够提高电池的能量密度。

[0098] 测定包含覆盖材料111的层的厚度的方法没有特别限定。例如,在XPS测定中,可以一边通过离子束蚀刻对覆盖活性物质130的表面进行蚀刻,一边观测起因于覆盖材料111的特定的峰来推定厚度。或者,也可以通过使用了透射型电子显微镜的直接观察,来测定包含覆盖材料111的层的厚度。

[0099] 覆盖材料111也可以将粒子状的正极活性物质110的表面的全部覆盖。如果利用这样的构成,则可抑制正极活性物质110与固体电解质的粒子的直接接触,能够抑制固体电解质的副反应。因此,能够提高充放电效率。

[0100] 或者,覆盖材料111也可以仅将粒子状的正极活性物质110的表面的一部分覆盖。通过介由不具有覆盖材料111的部分,多个正极活性物质110的粒子彼此直接接触,从而正

极活性物质110的粒子间的电子传导性提高。因此,电池能够以高输出功率工作。

[0101] 正极活性物质110包含具有嵌入及脱嵌金属离子(例如,锂离子)的特性的材料。作为正极活性物质110,例如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、过渡金属硫氧化物、过渡金属氮氧化物等。特别是作为正极活性物质110,在使用含锂过渡金属氧化物的情况下,能够降低制造成本,能够提高平均放电电压。

[0102] 正极活性物质110也可以包含具有层状岩盐型结构的含锂过渡金属氧化物。具有层状岩盐型结构的含锂过渡金属氧化物中锂的脱嵌嵌入容易,每单位重量的容量也大。因此,通过使用那样的材料,可实现优异的充放电特性。

[0103] 作为具有层状岩盐型结构的含锂过渡金属氧化物,可列举出镍-钴-铝酸锂、镍-钴-锰酸锂、钴酸锂等。正极活性物质110可以包含单一的活性物质,也可以包含具有彼此不同的组成的多个活性物质。

[0104] 正极活性物质110也可以包含选自自由镍-钴-铝酸锂及镍-钴-锰酸锂构成的组中的至少1种。正极活性物质110可以为镍-钴-铝酸锂,也可以为镍-钴-锰酸锂。正极活性物质110例如也可以为 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 。正极活性物质110例如也可以为 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 。如果利用这样的构成,则能够更加提高电池的能量密度及充放电效率。

[0105] 正极活性物质110的电子传导性在室温(25℃)下也可以为 10^{-9}Scm^{-1} 以上、 10^{-8}Scm^{-1} 以上、 10^{-7}Scm^{-1} 以上、 10^{-6}Scm^{-1} 以上、 10^{-5}Scm^{-1} 以上、或 10^{-4}Scm^{-1} 以上。在正极活性物质110的电子传导性高的情况下,容易促进电池的正极中的固体电解质的氧化反应。在那样的情况下,本公开的技术更加发挥效果。

[0106] 正极活性物质110例如具有粒子的形状。正极活性物质110的粒子的形状没有特别限定。正极活性物质110的粒子的形状可以为球状、椭圆球状、鳞片状或纤维状。

[0107] 覆盖活性物质130例如可通过以下说明的方法来制造。

[0108] 首先,准备正极活性物质110。正极活性物质110的粉末有被市售。

[0109] 接着,用覆盖材料将正极活性物质110覆盖。覆盖的方法没有特别限定。作为用覆盖材料将正极活性物质110覆盖的方法,可列举出液相覆盖法和气相覆盖法。

[0110] 例如在液相覆盖法中,将覆盖材料的前驱体溶液涂布于正极活性物质110的表面。例如在形成包含铌酸锂的覆盖材料的情况下,前驱体溶液可以为含有铌的过氧络合物($[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$)和锂离子的络合物溶液。络合物溶液例如可通过使用双氧水、铌酸及氨水制备透明溶液后在透明溶液中添加锂化合物来获得。作为锂化合物,可列举出 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 等。

[0111] 将前驱体溶液涂布于正极活性物质110的表面的方法没有特别限定。例如可以使用转动流动造粒涂敷装置将前驱体溶液涂布于正极活性物质110的表面。如果利用转动流动造粒涂敷装置,则能够一边使正极活性物质110转动及流动,一边对正极活性物质110吹附前驱体溶液,将前驱体溶液涂布于正极活性物质110的表面。由此,在正极活性物质110的表面形成前驱体膜。接着,使前驱体膜干燥。也可以同时进行前驱体膜的形成和前驱体膜的干燥。由此,可得到被铌酸锂覆盖的正极活性物质110。干燥条件例如为干燥空气气氛下、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的气氛温度、10分钟以上且720分钟以下。

[0112] 覆盖材料111也可以通过所谓的溶胶凝胶法来形成。即,前驱体溶液也可以为溶

剂、锂醇盐及铌醇盐的混合溶液(溶胶溶液)。作为锂醇盐,可列举出乙醇锂。作为铌醇盐,可列举出乙醇铌。溶剂例如为乙醇等醇。根据覆盖材料的目标组成来调整锂醇盐及铌醇盐的量。根据需要,也可以在前驱体溶液中加入水。前驱体溶液可以为酸性,也可以为碱性。

[0113] 作为气相覆盖法,可列举出脉冲激光沉积(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于正极活性物质110的表面。在形成包含 LiNbO_3 的层的情况下,可使用以高密度烧结的 LiNbO_3 作为靶。

[0114] 接着,进行以覆盖材料覆盖的正极活性物质110的碳酸处理。具体而言,使以覆盖材料覆盖的正极活性物质110与以比大气高的浓度包含二氧化碳气体的处理气体相接触(曝露)。如果利用这样的方法,则能够提高以覆盖材料覆盖的正极活性物质110的表层部中的构成碳酸根离子的碳的浓度。

[0115] 碳酸处理的时间例如为10分钟以上且720分钟以下。

[0116] 碳酸处理可以在常温($20^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$)下进行,也可以在比常温高的温度下进行。即,在碳酸处理中,也可以一边使以覆盖材料覆盖的正极活性物质110与处理气体相接触一边进行加热。通过加热,能够有效地提高以覆盖材料覆盖的正极活性物质110的表层部中的构成碳酸根离子的碳的浓度。加热时的周围温度例如为 50°C 以上且 300°C 以下,优选为 100°C 以上且 300°C 以下。通过适宜地调节加热温度,能够适宜地控制构成碳酸根离子的碳的浓度。

[0117] 在碳酸处理中,可以使用主要成分为二氧化碳气体的处理气体。由此,能够有效地提高以覆盖材料覆盖的正极活性物质110的表层部中的碳酸根离子的浓度。典型而言,可以使用纯二氧化碳气体作为处理气体。所谓“主要成分”是指以体积比计包含最多的成分。

[0118] 经由以上的工序,可得到覆盖活性物质130。

[0119] (实施方式2)

[0120] 图2是表示实施方式2中的正极材料1000的概略构成的截面图。正极材料1000为实施方式1中的覆盖活性物质130与固体电解质100的混合物。

[0121] 在正极材料1000中,包含覆盖活性物质130及固体电解质100。覆盖活性物质130与固体电解质100彼此相接触。

[0122] 固体电解质100也可以包含选自硫化物固体电解质、卤化物固体电解质及酰卤化物固体电解质构成的组中的至少1种。如果利用这样的构成,则能够提高固体电解质100的离子传导率。由此,能够降低电池的电阻。

[0123] 作为卤化物固体电解质,可列举出 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。

[0124] 作为酰卤化物固体电解质,可列举出 $\text{Li}_a(\text{Ta}, \text{Nb})_b\text{O}_c\text{X}_d$ 。a、b、c及d分别独立地为大于0的值。X包含选自F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种。

[0125] 作为硫化物固体电解质,可列举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。也可以在它们中添加 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q 等。其中,“ LiX ”中的元素X为选自F、Cl、Br及I构成的组中的至少1种。“ MO_q ”及“ Li_pMO_q ”中的元素M为选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe及Zn构成的组中的至少1种。“ MO_q ”及“ Li_pMO_q ”中的p及q分别为独

立的自然数。

[0126] 固体电解质100也可以包含选自上述的材料中的2种以上。固体电解质100例如也可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0127] 在本公开中,如“(Al,Ga,In)”那样来表示式中的元素时,该记载表示选自括弧内的元素组中的至少1种元素。即,“(Al,Ga,In)”与“选自由Al、Ga及In构成的组中的至少1种”含义相同。其他元素的情况下也同样。

[0128] 固体电解质100的形状没有特别限定,例如也可以为针状、球状、椭圆球状等。例如,固体电解质100的形状也可以为粒子状。

[0129] 例如在固体电解质100的形状为粒子状(例如,球状)的情况下,中值粒径也可以为100 μm 以下。在固体电解质100的中值粒径为100 μm 以下的情况下,覆盖活性物质130与固体电解质100在正极材料1000中能够形成良好的分散状态。由此,电池的充放电特性提高。在实施方式1中,固体电解质100的中值粒径也可以为10 μm 以下。

[0130] 如果利用以上的构成,则在正极材料1000中,覆盖活性物质130与固体电解质100能够形成良好的分散状态。

[0131] 固体电解质100的中值粒径也可以小于覆盖活性物质130的中值粒径。

[0132] 如果利用以上的构成,则在正极材料1000中固体电解质100与覆盖活性物质130能够形成更良好的分散状态。

[0133] 覆盖活性物质130的中值粒径也可以为0.1 μm 以上且100 μm 以下。

[0134] 在覆盖活性物质130的中值粒径为0.1 μm 以上的情况下,在正极材料1000中,覆盖活性物质130与固体电解质100能够形成良好的分散状态。其结果是,电池的充放电特性提高。

[0135] 在覆盖活性物质130的中值粒径为100 μm 以下的情况下,可充分确保覆盖活性物质130内的锂的扩散速度。因此,电池能够以高输出功率工作。

[0136] 覆盖活性物质130的中值粒径也可以大于固体电解质100的中值粒径。由此,覆盖活性物质130与固体电解质100能够形成良好的分散状态。

[0137] 在正极材料1000中,固体电解质100的粒子与覆盖活性物质130的粒子也可以如图2中所示的那样彼此相接触。固体电解质100也可以将覆盖活性物质130的粒子间填埋。此时,覆盖材料111与固体电解质100彼此相接触。

[0138] 正极材料1000也可以包含多个固体电解质100的粒子和多个覆盖活性物质130的粒子。

[0139] 正极材料1000中的固体电解质100的含量与覆盖活性物质130的含量可以彼此相同,也可以不同。

[0140] 在本说明书中,“中值粒径”是指体积基准的粒度分布中的累积体积等于50%的情况的粒径。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。

[0141] (实施方式3)

[0142] 以下,对实施方式3进行说明。与上述的实施方式1重复的说明适当省略。

[0143] 图3是表示实施方式3中的电池2000的概略构成的截面图。

[0144] 电池2000具备正极201、电解质层202和负极203。

[0145] 正极201包含实施方式1中的正极材料1000。实施方式1中说明的利益可在正极201

中得到。

[0146] 电解质层202配置于正极201与负极203之间。

[0147] 如果利用以上的构成,则能够提高电池2000的充放电效率。

[0148] 正极201的厚度也可以为10 μm 以上且500 μm 以下。在正极201的厚度为10 μm 以上的情况下,可充分确保电池2000的能量密度。在正极201的厚度为500 μm 以下的情况下,能够以高输出功率工作。

[0149] 电解质层202为包含电解质的层。该电解质例如为固体电解质。即,电解质层202也可以为固体电解质层。以下,有时将正极材料1000中所含的固体电解质100称为“第1固体电解质”,将电解质层202中所含的固体电解质称为“第2固体电解质”。

[0150] 作为第2固体电解质,也可以使用实施方式2中例示的材料。即,电解质层202也可以包含与正极材料1000中所含的固体电解质100的组成相同组成的固体电解质。电解质层202例如也可以包含硫化物固体电解质。

[0151] 如果利用以上的构成,则能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0152] 或者,电解质层202也可以包含具有与正极材料1000中所含的固体电解质100的组成不同组成的固体电解质。例如,电解质层202也可以包含具有与固体电解质100的组成不同组成的硫化物固体电解质。

[0153] 如果利用以上的构成,则能够提高电池2000的输出功率密度及充放电效率。

[0154] 电解质层202也可以包含选自由卤化物固体电解质、酰卤化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质及络合物氢化物固体电解质构成的组中的至少1种。作为卤化物固体电解质及酰卤化物固体电解质,可以使用实施方式2中例示的材料。

[0155] 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_3N 及其H置换体、 Li_3PO_4 及其N置换体、在包含 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物的基础材料中添加 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等材料而得到的玻璃或玻璃陶瓷等。

[0156] 作为高分子固体电解质,例如可使用高分子化合物与锂盐的化合物。高分子化合物也可以具有环氧乙烷结构。通过具有环氧乙烷结构,高分子化合物能够含有大量锂盐,因此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种以上的锂盐的混合物。

[0157] 作为络合物氢化物固体电解质,例如可使用 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 等。

[0158] 电解质层202也可以包含第2固体电解质作为主要成分。即,电解质层202也可以以相对于电解质层202的总质量的质量比例计包含50%以上(即,50质量%以上)的第2固体电解质。

[0159] 如果利用以上的构成,则能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0160] 电解质层202也可以以相对于电解质层202的总质量的质量比例计包含70%以上(即,70质量%以上)的第2固体电解质。

[0161] 如果利用以上的构成,则能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0162] 电解质层202也可以包含第2固体电解质作为主要成分,同时进一步包含不可避免

的杂质、或在合成第2固体电解质时使用的起始原料、副产物及分解产物等。

[0163] 电解质层202也可以除了不可避免的杂质以外,以相对于电解质层202的总质量的质量比例计包含100% (即,100质量%)的第2固体电解质。

[0164] 如果利用以上的构成,则能够更加提高电池2000的充放电特性。

[0165] 如以上那样,电解质层202也可以仅由第2固体电解质构成。

[0166] 电解质层202可以仅包含选自上述的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的固体电解质的组中的2种以上的固体电解质。多个固体电解质具有彼此不同的组成。例如,电解质层202也可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0167] 电解质层202的厚度也可以为1 μm 以上且300 μm 以下。在电解质层202的厚度为1 μm 以上的情况下,能够将正极201与负极203更可靠地分离。在电解质层202的厚度为300 μm 以下的情况下,可实现以高输出功率的工作。

[0168] 负极203包含具有嵌入及脱嵌金属离子(例如,锂离子)的特性的材料。负极203例如包含负极活性物质。

[0169] 对于负极活性物质,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。金属材料也可以为单质的金属。或者,金属材料也可以为合金。作为金属材料的例子,可列举出锂金属、锂合金等。作为碳材料的例子,可列举出天然石墨、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。

[0170] 负极203也可以包含固体电解质(第3固体电解质)。如果利用这样的构成,则能够提高负极203的内部的锂离子传导性,以高输出功率工作。作为固体电解质,也可以使用上述的材料。

[0171] 负极活性物质的粒子的中值粒径也可以为0.1 μm 以上且100 μm 以下。在负极活性物质的粒子的中值粒径为0.1 μm 以上的情况下,在负极203中,负极活性物质的粒子与固体电解质能够形成良好的分散状态。由此,电池2000的充放电特性提高。此外,在负极活性物质的粒子的中值粒径为100 μm 以下的情况下,负极活性物质的粒子内的锂扩散变快。因此,电池2000能够以高输出功率工作。

[0172] 负极活性物质的粒子的中值粒径也可以大于负极203中所含的固体电解质的粒子的中值粒径。由此,能够形成负极活性物质与固体电解质的良好的分散状态。

[0173] 负极203中的负极活性物质与固体电解质的体积比率以“v2:100-v2”表示时,负极活性物质的体积比率v2也可以满足 $30 \leq v2 \leq 95$ 。在满足 $30 \leq v2$ 的情况下,可充分确保电池2000的能量密度。此外,在满足 $v2 \leq 95$ 的情况下,能够以高输出功率工作。

[0174] 负极203的厚度也可以为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,可充分确保电池2000的能量密度。在负极203的厚度为500 μm 以下的情况下,能够以高输出功率工作。

[0175] 在正极201、电解质层202和负极203中的至少1者中,出于提高粒子彼此的密合性的目的,也可以包含粘结剂。粘结剂是为了提高构成电极的材料的粘结性而使用的。作为粘结剂,可列举出聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙

烯基吡咯烷酮、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。此外,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、己二烯中的2种以上的材料的共聚物。此外,也可以将选自它们中的2种以上混合,作为粘结剂来使用。

[0176] 正极201和负极203中的至少1者也可以出于提高电子导电性的目的而包含导电助剂。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,能够谋求低成本化。

[0177] 实施方式3中的电池2000可构成硬币型、圆筒型、方型、片材型、纽扣型、扁平型、层叠型等各种形状的电池。

[0178] 实施例

[0179] 以下,使用实施例及比较例,对本公开的详细情况进行说明。

[0180] 《实施例1》

[0181] [覆盖活性物质的制作]

[0182] (络合物溶液的制备)

[0183] 将浓度30质量%的双氧水870g加入容器中,添加离子交换水987g及铌酸($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Nb_2O_5 含水率72%)) 177g。接着,向上述容器中加入浓度为28质量%的氨水87.9g。接着,将容器内的内容物充分地搅拌而得到透明溶液。接着,将氢氧化锂·一水合物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 40g加入到透明溶液中,得到含有铌的过氧络合物及锂离子的络合物溶液。络合物溶液中的Li及Nb的摩尔浓度都为0.47mol/kg。

[0184] (络合物溶液的喷雾及干燥)

[0185] 通过使用转动流动涂敷装置(Powrex公司制、MP-01),对正极活性物质喷雾络合物溶液,并且与喷雾同时使络合物溶液干燥,从而在正极活性物质的粒子的表面形成包含铌酸锂的前驱体的层。络合物溶液的使用量为720g。作为正极活性物质,使用了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA、平均粒径5 μm)。正极活性物质的使用量为2000g。转动流动涂敷装置的运转条件如下。

[0186] 吸气气体:氮

[0187] 吸气温度:200°C

[0188] 吸气风量:0.4 m^3/min

[0189] 转子转速:每分钟400转

[0190] 喷雾速度:10g/min

[0191] (热处理)

[0192] 使用马弗炉,进行了被铌酸锂的前驱体覆盖的正极活性物质的热处理。热处理条件为220°C、4小时。其结果是,得到具有正极活性物质和附着于其表面的铌酸锂的覆盖活性物质。即,实施例1中的覆盖材料为铌酸锂(LiNbO_3)。

[0193] (碳酸处理)

[0194] 将覆盖活性物质配置于管状电炉中之后,使二氧化碳气体(CO_2 气体)以1L/min的流量流通,静置1小时而使二氧化碳气体与覆盖活性物质进行接触。由此,得到实施例1的粉

末状的覆盖活性物质。二氧化碳气体的纯度为99.999%。

[0195] [覆盖活性物质的XPS测定]

[0196] 按照以下的条件来进行实施例1的覆盖活性物质的XPS测定。对于XPS测定,使用了QuanterasXM(ULVAC-PHI公司制)。

[0197] X射线源:Al单色(25W、15kV)

[0198] 电子·离子中和枪:ON

[0199] 光电子取出角:45度

[0200] 作为测定对象元素,选择碳(C),将键合能的扫描范围设定为275eV~295eV(C1s轨道)。进行275eV~295eV的范围的XPS光谱的峰分离,算出各峰的面积。详细而言,将光谱分离成归属于C-C键的峰及归属于O-C=O键的峰,算出各峰的面积(积分峰面积)。即,算出归属于O-C=O键的峰的面积相对于C1s峰的总面积的比率 r_{C1} 。使用 $X_C = X_{C_{tot}} \times r_{C1}$ 的式子,算出构成碳酸根离子的碳的原子比率 X_C 。通过将O-C=O键的比率与碳相对于全部元素(Li、C、O、Al、Co、Ni、Nb)的原子比率 $X_{C_{tot}}$ 相乘,确定构成 CO_3^{2-} 的碳的原子比率 X_C 。在XPS光谱的解析中,通过伪Voigt函数来进行峰拟合。由于各键的峰位置因带电的影响而没有统一决定,因此将各成分所具有的多个峰的相对位置和强度比固定来进行拟合。

[0201] 作为测定对象元素,选择铌(Nb),将键合能的扫描范围设定为200eV~212eV(Nb3d轨道)。使用Nb3d峰来算出Nb的原子比率 X_{Nb} 。

[0202] 构成碳酸根离子的碳的原子比率 X_C 相对于Nb的原子比率 X_{Nb} 与构成碳酸根离子的碳的原子比率 X_C 的合计的比 $X_C / (X_{Nb} + X_C)$ 为0.29。

[0203] [硫化物固体电解质的制作]

[0204] 在露点-60℃以下的Ar气氛的氩手套箱内,将 Li_2S 与 P_2S_5 按照以摩尔比计成为 $Li_2S:P_2S_5=75:25$ 的方式称量。将它们用乳钵进行粉碎及混合而得到混合物。之后,使用行星型球磨机(FRITSCH公司制、P-7型),以10小时、510rpm的条件将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,在不活性气氛中、以270度、2小时的条件进行热处理。由此,得到玻璃陶瓷状的固体电解质即 $Li_2S-P_2S_5$ 。

[0205] [电池的制作]

[0206] (正极的制作)

[0207] 将实施例1的覆盖活性物质与硫化物固体电解质按照成为(覆盖活性物质):(硫化物固体电解质)=7:3的体积比的方式进行称量。将它们与作为导电助剂的气相法碳纤维(VGCF)和作为粘合剂的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)一起加入到四羟基萘溶剂中。将所得到的混合物用超声波均化器充分分散,制作正极糊剂。导电助剂的量相对于100质量份的覆盖活性物质为2质量份。粘合剂的量相对于100质量份的覆盖活性物质为0.4质量份。“VGCF”为Resonac公司的注册商标。

[0208] (负极的制作)

[0209] 将作为负极活性物质的钛酸锂与硫化物固体电解质按照成为(钛酸锂):(硫化物固体电解质)=6.5:3.5的体积比的方式进行称量。将它们与作为导电助剂的气相法碳纤维(VGCF)和作为粘合剂的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)一起加入到四羟基萘溶剂中。将所得到的混合物用超声波均化器充分分散,制作负极糊剂。导电助剂的量相对于100质量份的负极活性物质为1质量份。粘合剂的量相对于100质量份的负极活性物质为2质

量份。

[0210] (全固体电池的制作)

[0211] 通过使用了敷贴器的刮刀法,在作为正极集电体的铝箔上涂布正极糊剂而形成涂布膜。在100℃的热板上使涂布膜干燥30分钟。由此,得到具有正极集电极及正极活性物质层的正极。

[0212] 接着,将正极进行压制。在压制后的正极活性物质层的表面利用模涂机涂布包含硫化物固体电解质的电解质层形成用糊剂,得到正极与涂布膜的层叠体。在100℃的热板上使层叠体干燥30分钟。之后,以2ton/cm的线压进行层叠体的辊压。由此,得到具有正极集电极、正极活性物质层及固体电解质层的正极侧层叠体。

[0213] 在作为负极集电体的镍箔上涂布负极糊剂而形成涂布膜。在100℃的热板上使涂布膜干燥30分钟。由此,得到具有负极集电极及负极活性物质层的负极。

[0214] 接着,将负极进行压制。在压制后的负极活性物质层的表面利用模涂机涂布电解质层形成用糊剂,得到负极与涂布膜的层叠体。在100℃的热板上使层叠体干燥30分钟。之后,以2ton/cm的线压进行层叠体的辊压。由此,得到具有负极集电极、负极活性物质层及固体电解质层的负极侧层叠体。

[0215] 将正极侧层叠体及负极侧层叠体分别进行冲裁加工而整理为规定形状。按照固体电解质层彼此相接触的方式将正极侧层叠体及负极侧层叠体重叠。之后,以130℃、线压2ton/cm的条件将正极侧层叠体及负极侧层叠体进行辊压。由此,得到依次具有正极、固体电解质层及负极的发电要素。在所得到的发电要素上安装正极端子及负极端子,封入到层压膜制的容器中,以5MPa的压力进行约束,由此得到实施例1的全固体电池。

[0216] [直流电阻测定]

[0217] 通过以下的方法来测定全固体电池的直流电阻。以1C的电流进行恒流充电,在电池电压达到2.95V之后,以2.95V进行恒压充电,在充电电流达到0.01C的时刻结束充电。接着,以1C的电流进行恒流放电,在电池电压降低至1.5V的时刻结束放电。

[0218] 为了测定直流电阻,将全固体电池以C/3的电流再次充电至2.2V之后,以4C的电流进行放电。通过将即将以4C放电之前的开路电压与从放电开始时刻经过10秒钟的时刻的电压之差除以4C的电流值来算出直流电阻。将所算出的直流电阻视为耐久试验前的“初始电阻”。将结果示于表1及图4中。

[0219] 在表1及图4中,初始电阻为将比较例1的初始电阻视为“100”时的相对值。图4是表示 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 与初始电阻的关系及 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 与电阻变化率的关系的图表。横轴表示 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 的值。纵轴表示相对于比较例1的初始电阻及电阻变化率的比率。

[0220] [耐久试验]

[0221] 将全固体电池配置在60℃的恒温槽内,进行充放电循环试验,评价全固体电池的电化学的耐久性。首先,以5C的电流进行恒流充电至达到上限电压2.7V为止,之后,进行恒压充电至电流衰减至1/3。接着,以1C的电流进行恒流放电至下限电压1.8V为止。将这一连串的充放电反复90个循环作为耐久试验。由耐久试验引起的电阻的增加小意味着该电池的循环特性优异。

[0222] 在耐久试验后,通过之前说明的方法进行直流电阻测定,算出耐久试验后的直流电阻。基于下述式(6)来算出由耐久试验引起的电阻变化率。将结果示于表1及图4中。在表1

及图4中,电阻变化率是将比较例1的电阻变化率视为“100”时的相对值。

[0223] (电阻变化率) = $100 \times \{(\text{耐久试验后的直流电阻}) / (\text{初始电阻})\} / \{(\text{比较例1的耐久试验后的直流电阻}) / (\text{比较例1的初始电阻})\}$ (6)

[0224] 《实施例2》

[0225] 除了以下述的条件进行碳酸处理以外,通过与实施例1相同的方法制作实施例2的覆盖活性物质。

[0226] (碳酸处理)

[0227] 将覆盖活性物质配置于管状电炉中之后,一边使二氧化碳气体以1L/min的流量流通,一边以5K/min的速度使管状电炉的内部温度上升至100℃,在100℃下保持1小时。之后,将覆盖活性物质慢冷却至管状电炉的内部降低至室温。由此,得到实施例2的粉末状的覆盖活性物质。

[0228] 《实施例3~6》

[0229] 除了以下述的条件进行碳酸处理以外,通过与实施例2相同的方法制作覆盖活性物质。将实施例6的覆盖活性物质的C1sXPS光谱示于图7中。

[0230] (碳酸处理)

[0231] 将覆盖活性物质配置于管状电炉中之后,一边使二氧化碳气体以流量1L/min的流量流通,一边以10K/min的速度使管状电炉的内部温度上升至规定温度,在规定温度下保持1小时。之后,冷却至达到室温附近为止。由此,得到实施例3~6的粉末状的覆盖活性物质。实施例3中的规定温度为150℃。实施例4中的规定温度为250℃。实施例5中的规定温度为300℃。

[0232] 实施例6中的规定温度为350℃。

[0233] 《比较例1》

[0234] 除了省略碳酸处理以外,通过与实施例1相同的方法制作比较例1的覆盖活性物质。将比较例1的覆盖活性物质的C1sXPS光谱示于图7中。

[0235] 对于实施例2~6及比较例1的覆盖活性物质,通过与实施例1相同的方法,将比 $X_C / (X_{Nb} + X_C)$ 、初始电阻及电阻变化率示于表1中。

[0236] 表1

[0237]

	碳酸处理	$X_C / (X_{Nb} + X_C)$	初始电阻(%)	电阻变化率(%)
实施例1	25℃	0.29	96	95
实施例2	100℃	0.34	93	95
实施例3	150℃	0.44	90	97
实施例4	250℃	0.45	86	90
实施例5	300℃	0.56	91	93
实施例6	350℃	0.67	141	99
比较例1	无	0.28	100	100

[0238] ※初始电阻及电阻变化率为将比较例1的各值视为“100”时的相对值

[0239] [考察]

[0240] 在比较例1中,比 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 为0.28。如实施例1~6的结果所示的那样,通过在室温或比室温高的温度下实施碳酸处理,比 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 的值增加。即,构成碳酸根离子的碳的原子比率增加。根据实施例1~5,通过进行碳酸处理,不仅电阻变化率改善,而且电池的初始电阻也降低。得到这样的效果的理由如以下那样推测。在合成正极活性物质时,在正极活性物质的粒子的表面没有有助于反应的锂以 Li_2O 那样的形式残存。 Li_2O 那样的锂化合物吸收空气中的水分和/或二氧化碳,生成 $LiOH$ 、 $LiHCO_3$ 那样的化合物。这些化合物在电化学上不稳定并且活泼。另一方面,通过进行碳酸处理,这些化合物变化为 Li_2CO_3 而稳定化。认为其结果是,可抑制电池的内部的副反应,电池的初始电阻降低。

[0241] 降低初始电阻及电阻变化率的效果在 $250^{\circ}C$ 下变得最大,此时的比 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 为0.45。若比 $X_C/(X_{Nb}+X_C)$ 超过0.45,则初始电阻及电阻变化率显示出增加倾向。作为其理由,认为是由于包含构成碳酸根离子的碳的层(碳酸层)的厚度的增加妨碍了离子传导。在实施例6中,虽然电阻变化率减少,但初始电阻与比较例1相比增加。

[0242] [包含构成碳酸根离子的碳的层(碳酸层)的厚度的评价]

[0243] 对比较例1及实施例4的覆盖活性物质进行氩蚀刻而将表面的元素除去。在预先设定的每个蚀刻时间进行XPS测定,取得元素浓度的分布图。通过对具有已知厚度的 SiO_2 薄膜进行蚀刻,取得蚀刻时间与蚀刻深度的关系。利用蚀刻时间与蚀刻深度的关系,由蚀刻时间算出 SiO_2 换算厚度。将结果示于图5及图6中。

[0244] 图5是表示比较例1的覆盖活性物质的深度方向的元素分布图的图表。检测元素为碳及铌。横轴表示从表面起的深度。纵轴表示碳及铌相对于全部元素的原子比率。在比较例1中,铌的浓度从表面至30nm为止大概恒定。在比30nm深的区域中铌的浓度慢慢减少。认为从表面至30nm附近为止存在 $LiNbO_3$,因比30nm深地进行蚀刻而产生覆盖材料的层的缺损部分,信号降低。

[0245] 图6是表示实施例4的覆盖活性物质的深度方向的元素分布图的图表。在表面附近,铌的浓度低,碳的浓度高。即,在覆盖活性物质的表面形成了包含构成碳酸根离子的碳的层。碳的比率从表面至深度20nm附近急剧地减少。之后,碳的比率缓慢地降低。由于铌的比率在20nm达到最大,因此认为碳酸层的厚度以 SiO_2 换算计至少形成了20nm左右。碳的比率在50nm以后恒定。由此,认为碳酸层的厚度最大为50nm左右。认为碳酸层的厚度随着碳酸处理中的处理温度的上升而增加,随着碳酸处理中的处理时间的增加而增加。

[0246] 在对粉末的试样进行蚀刻的情况下,存在于相对于蚀刻束正交的面中的碳比较快地消失。存在于相对于蚀刻束平行的面中的碳不易消失。在比较例1(图5)中,若蚀刻进展一定程度,则碳的信号消失。这表示表面的碳量非常少。与此相对,在实施例4(图6)中,即使蚀刻进展,碳的信号也没有消失,集中为一定的值。

[0247] 产业上的可利用性

[0248] 本公开的电池例如可作为全固体二次电池来利用。

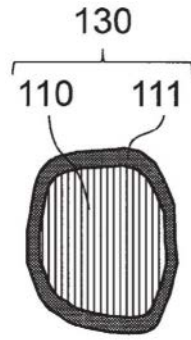


图1

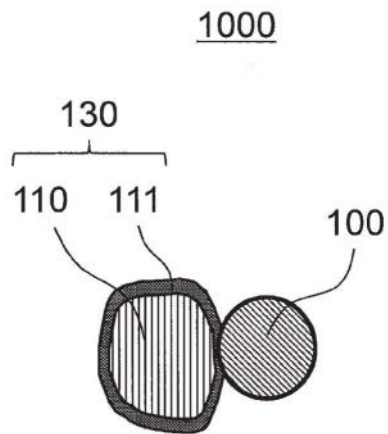


图2

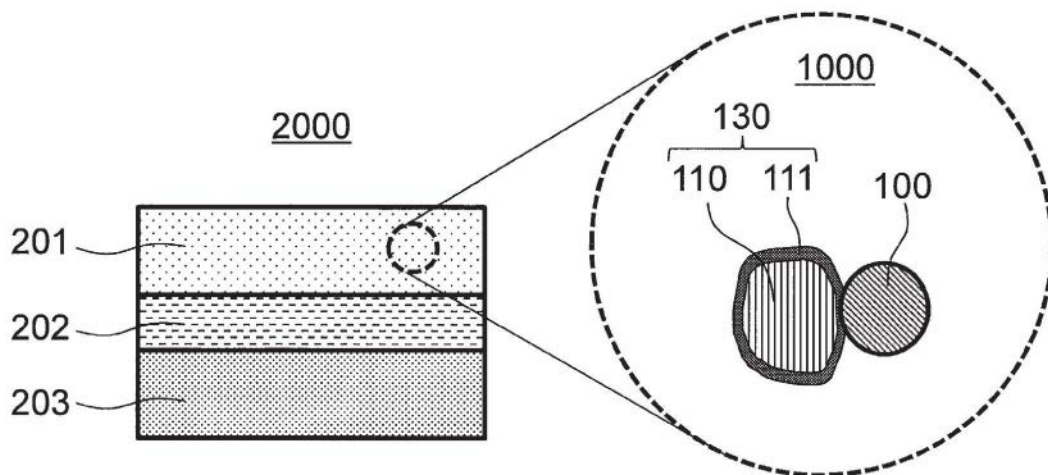


图3

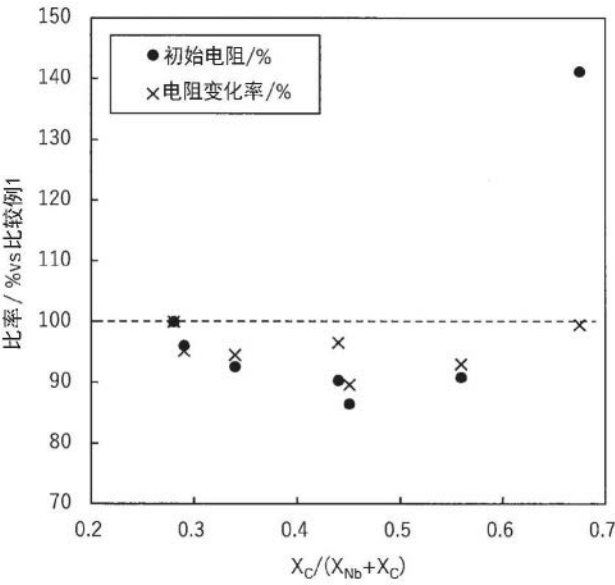


图4

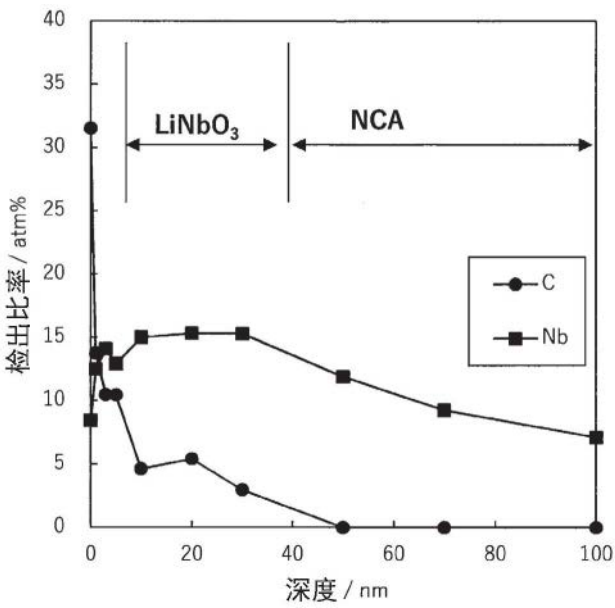


图5

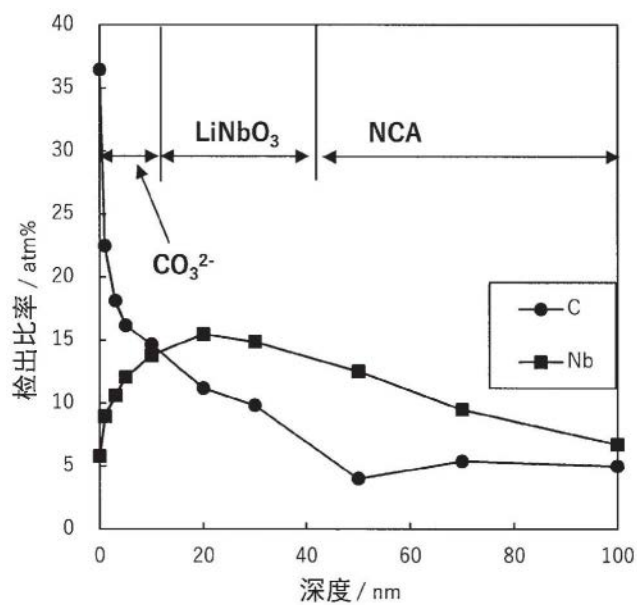


图6

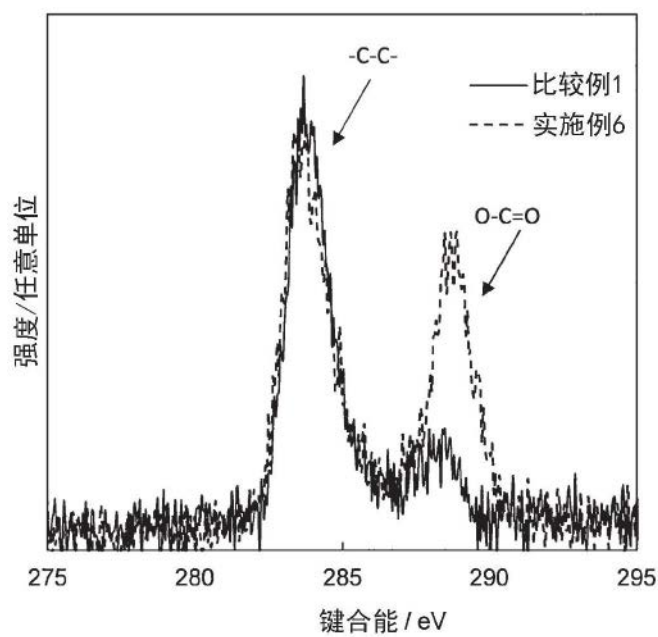


图7