



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117751464 A

(43) 申请公布日 2024.03.22

(21) 申请号 202280049810.9

(22) 申请日 2022.06.28

(30) 优先权数据

2021-130373 2021.08.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/025777 2022.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/013305 JA 2023.02.09

(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 境田真志

(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 陈建全

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

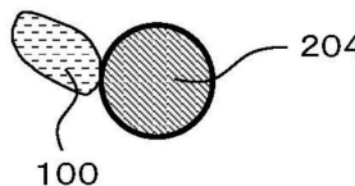
(54) 发明名称

正极材料、使用该正极材料的电池以及电池的充电方法

(57) 摘要

本公开的正极材料(1000)包含正极活性物质(204)和卤化物固体电解质(100)。卤化物固体电解质(100)含有F。正极活性物质(204)在相对于锂超过4.3V下能够嵌入以及脱嵌锂离子。本公开的电池具备正极、负极以及设置于所述正极和所述负极之间的电解质层,所述正极含有上述本公开的正极材料。

1000



1. 一种正极材料,其包含正极活物质和卤化物固体电解质,所述卤化物固体电解质含有F,所述正极活物质在相对于锂超过4.3V下能够嵌入以及脱嵌锂离子。
2. 根据权利要求1所述的正极材料,其中,F的物质的量相对于构成所述卤化物固体电解质的阴离子的物质的量的合计之比为0.50以上且1.0以下。
3. 根据权利要求1或2所述的正极材料,其中,所述卤化物固体电解质含有选自由Ti、Zr以及Al组成的组中的至少一种、Li和F。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的正极材料,其中,所述卤化物固体电解质由以下的组成式(1)表示,
$$\text{Li}_{6-(4-x)b}(\text{M}_{1-x}\text{Al}_x)_b\text{F}_6 \quad (1)$$
这里,M是选自由Ti以及Zr组成的组中的至少一种,满足 $0 < x < 1$ 以及 $0 < b \leq 1.5$ 。
5. 根据权利要求4所述的正极材料,其中,在所述组成式(1)中,满足 $0.7 \leq x \leq 0.8$ 。
6. 根据权利要求4或5所述的正极材料,其中,在所述组成式(1)中,M为Ti。
7. 根据权利要求4或5所述的正极材料,其中,在所述组成式(1)中,M为Zr。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的正极材料,其中,所述正极活物质选自由含锂过渡金属氧化物以及含锂过渡金属氧氟化物组成的组中的至少一种。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的正极材料,其中,所述正极活物质具有选自由层状岩盐型结构、岩盐型结构以及尖晶石型结构组成的组中的至少一种晶体结构。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的正极材料,其中,所述正极活物质含有Ni。
11. 根据权利要求10所述的正极材料,其中,所述正极活物质含有 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ 。
12. 一种电池,其具备:正极;负极;以及设置于所述正极和所述负极之间的电解质层,所述正极含有权利要求1至11中任一项所述的正极材料。
13. 一种电池的充电方法,其是权利要求12所述的电池的充电方法,其包含:以所述正极的充电电位相对于锂为超过4.3V的方式对所述电池进行充电。

正极材料、使用该正极材料的电池以及电池的充电方法

技术领域

[0001] 本公开涉及正极材料、使用该正极材料的电池以及电池的充电方法。

背景技术

[0002] 专利文献1公开了使用卤化物固体电解质的全固体电池。

[0003] 专利文献2公开了使用硫化物固体电解质的全固体电池。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2018/025582号

[0007] 专利文献2:国际公开第2018/168505号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本公开的目的在于提供一种适合在高工作电位范围内使用的正极材料。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本公开的正极材料包含正极活性物质和卤化物固体电解质,所述卤化物固体电解质含有F,

[0012] 所述正极活性物质在相对于锂超过4.3V下能够嵌入以及脱嵌锂离子。

[0013] 发明效果

[0014] 本公开提供一种适合在高工作电位范围内使用的正极材料。

附图说明

[0015] 图1是表示根据第一实施方式的正极材料1000的剖面图。

[0016] 图2是表示根据第一实施方式的电池1100的剖面图。

[0017] 图3是表示根据实施例1至2以及比较例1至2的电池的初始充放电特性的图表。

具体实施方式

[0018] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0019] (第一实施方式)

[0020] 根据第一实施方式的正极材料包含正极活性物质和卤化物固体电解质。卤化物固体电解质含有F。正极活性物质在相对于锂超过4.3V下能够嵌入以及脱嵌锂离子。

[0021] 根据以上的构成,能够提供一种适合在高工作电位范围内使用的正极材料。

[0022] 作为用于提高电池的能量密度的方法之一,有提高正极的工作电位范围的方法。也就是说,使电池在比目前在具有高能量密度的电池中所利用的4.3Vvs.Li/Li⁺更高的电位下工作。

[0023] 在专利文献1中,公开了卤化物固体电解质。但是,含有Cl、Br或I作为卤族元素的

卤化物固体电解质,在高于4.3Vvs.Li/Li⁺的电位下发生氧化分解。其结果是,电池的充放电特性降低。

[0024] 在专利文献2中,公开了硫化物固体电解质。硫化物固体电解质由于耐氧化性低,因此如果使正极在高于4.3Vvs.Li/Li⁺的电位下工作,则不能得到良好的充放电特性。

[0025] 根据第一实施方式的正极材料中所含的卤化物固体电解质由于含有F,因此能够具有高耐氧化性。这是因为F具有高的氧化还原电位。因此,如果使用根据第一实施方式的正极材料,即使在超过4.3Vvs.Li/Li⁺的高电位下使电池工作,也能够实现具有优异的充放电效率的电池。电池的工作电位范围的上限没有特别限定,例如为6.0Vvs.Li/Li⁺以下。

[0026] 如上所述,根据第一实施方式的正极材料适合在高工作电位范围内使用,即,能够提高正极的工作电位范围。因此,根据第一实施方式的正极材料能够提高电池的能量密度。

[0027] 为了提高正极材料的离子传导性,卤化物固体电解质也可以含有F以外的阴离子。该阴离子的例子为Cl、Br、I、O、S或Se。

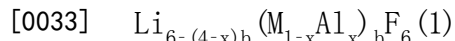
[0028] 为了提高正极材料的耐氧化性,F的物质的量相对于构成卤化物固体电解质的阴离子的物质的量的合计之比也可以为0.50以上且1.0以下。

[0029] 为了提高正极材料的离子传导性,卤化物固体电解质也可以含有选自Ti、Zr以及Al组成的组中的至少一种、Li和F。

[0030] 卤化物固体电解质实质上可以由Li、M、Al以及F形成。这里,M是选自Ti以及Zr组成的组中的至少一种。另外,“卤化物固体电解质实质上由Li、M、Al以及F形成”意指Li、M、Al以及F的物质的量的合计相对于构成卤化物固体电解质的所有元素的物质的量的合计之比(即摩尔分数)为90%以上。作为一个例子,该比(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、M、Al以及F形成。

[0031] 卤化物固体电解质也可以含有不可避免地混入的元素。该元素的例子为氢、氧或氮。这样的元素能够存在于固体电解质材料的原料粉或用于制造或保管固体电解质材料的气氛中。

[0032] 卤化物固体电解质也可以由以下的组成式(1)表示。



[0034] 这里,M为选自Ti以及Zr组成的组中的至少一种。在式(1)中,满足 $0 < x < 1$ 以及 $0 < b \leq 1.5$ 。由这样的式(1)表示的卤化物固体电解质具有高的离子传导率。

[0035] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导性,在式(1)中,可以满足 $0.01 \leq x \leq 0.99$,可以满足 $0.2 \leq x \leq 0.95$,可以满足 $0.6 \leq x \leq 0.9$,可以满足 $0.65 \leq x \leq 0.85$,也可以满足 $0.7 \leq x \leq 0.8$ 。

[0036] 式(1)中的x的范围的上限值以及下限值能够通过选自0.01、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95以及0.99的数值的任意的组合来规定。

[0037] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导性,在式(1)中,可以满足 $0.7 \leq b \leq 1.3$,也可以满足 $0.9 \leq b \leq 1.04$ 。

[0038] 式(1)中的b的范围的上限值以及下限值能够通过选自0.7、0.8、0.9、0.96、1、1.04、1.1、1.2以及1.3的数值的任意的组合来规定。

[0039] 在式(1)中,M也可以是Zr。

[0040] 在式(1)中,M也可以是Ti。

[0041] 卤化物固体电解质也可以是 $\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$ 或 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ 。

[0042] 卤化物固体电解质可以是晶质,或者也可以是非晶质。

[0043] 卤化物固体电解质也可以含有式(1)表示的晶相。

[0044] 卤化物固体电解质的形状没有限定。该形状的例子为针状、球状或椭圆球状。卤化物固体电解质也可以是粒子。卤化物固体电解质也可以具有颗粒或板的形状。

[0045] 在卤化物固体电解质的形状例如为粒子状(例如球状)的情况下,该固体电解质可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径,也可以具有 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。由此,卤化物固体电解质以及其他材料(例如活性物质)能够良好地分散。中值粒径意指以体积为基准的粒度分布中的累积体积为50%的粒径。以体积为基准的粒度分布例如通过激光衍射式测量装置或图像分析装置来测量。

[0046] 正极活性物质的例子为含锂过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子、氟化聚阴离子材料、过渡金属氧氟化物、过渡金属氧硫化物或过渡金属氧氮化物。含锂过渡金属氧化物的例子为 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 或 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 。 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 例如也可以是 LiCoO_2 。 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 例如也可以是 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ 。

[0047] 在本公开中,化学式中的“(A,B,C)”意指选自由“A、B以及C组成的组中的至少一种”。化学式中的“(A,B)”意指选自由“A以及B组成的组中的至少一种”。

[0048] 特别是作为在高电位下工作的正极活性物质,也可以使用含锂过渡金属氧化物或含锂过渡金属氧氟化物。该正极活性物质的晶体结构的例子为层状岩盐型结构、岩盐型结构或尖晶石型结构。

[0049] 根据第一实施方式的正极材料可以含有选自由含锂过渡金属氧化物以及含锂过渡金属氧氟化物组成的组中的至少一种作为正极活性物质。在根据第一实施方式的正极材料中,正极活性物质可以具有选自由层状岩盐型结构、岩盐型结构以及尖晶石型结构组成的组中的至少一种晶体结构。

[0050] 为了提高电池的工作电位,正极活性物质也可以含有Ni。

[0051] 作为正极活性物质,也可以使用具有尖晶石型结构的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ 。

[0052] 图1是表示根据第一实施方式的正极材料1000的剖面图。

[0053] 根据第一实施方式的正极材料1000包含正极活性物质204和卤化物固体电解质100。卤化物固体电解质100含有F。

[0054] 正极活性物质204的形状不限于特定的形状。正极活性物质204也可以是粒子。正极活性物质204也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。在正极活性物质204具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径的情况下,正极活性物质204以及其他材料(例如,卤化物固体电解质100)能够良好地分散。由此,电池的充放电特性提高。在正极活性物质204具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径的情况下,正极活性物质204内的锂扩散速度提高。由此,电池能够以高输出功率工作。

[0055] 正极活性物质204也可以具有大于卤化物固体电解质100的中值粒径。由此,正极活性物质204以及卤化物固体电解质100能够良好地分散。

[0056] 也可以在正极活性物质204的表面的至少一部分上形成被覆层。被覆层例如能够与导电助剂以及粘结剂混合之前形成在正极活性物质204的表面上。被覆层中所包含的被覆材料的例子为硫化物固体电解质或氧化物固体电解质。

[0057] (第二实施方式)

[0058] 以下,对第二实施方式进行说明。适当地省略在第一实施方式中所说明的事项。

[0059] 图2示出了根据第一实施方式的电池1100的剖面图。

[0060] 根据第二实施方式的电池1100具备正极201、电解质层202以及负极203。电解质层202设置于正极201和负极203之间。

[0061] 正极201含有根据第一实施方式的正极材料(例如正极材料1000)。

[0062] 根据以上的构成,能够提高电池的能量密度。

[0063] 为了使根据第二实施方式的电池表现出优异的放电特性,在根据第二实施方式的电池的控制方法(例如充电方法)中,正极的充电电位相对于锂也可以超过4.3V。即,根据第二实施方式的电池的充电方法例如也可以包含以正极201的充电电位相对于锂为超过4.3V的方式对电池进行充电。

[0064] 正极201含有正极活性物质204以及固体电解质110。即,固体电解质110是在第一实施方式中所说明的卤化物固体电解质。

[0065] 电解质层202含有电解质材料。

[0066] 负极203含有负极活性物质205以及固体电解质110。电解质层202中所包含的固体电解质110也可以是在第一实施方式中所说明的卤化物固体电解质。

[0067] 为了提高电池1100的能量密度以及输出功率,在正极201中,正极活性物质204的体积相对于正极活性物质204的体积以及固体电解质110的体积的合计之比也可以是0.30以上且0.95以下。

[0068] 为了提高电池1100的能量密度以及输出功率,正极201也可以具有10 μ m以上且500 μ m以下的厚度。

[0069] 电解质层202含有电解质材料。该电解质材料例如是固体电解质材料。电解质层202也可以是固体电解质层。电解质层202中所包含的固体电解质材料也可以是在第一实施方式中所说明的卤化物固体电解质。

[0070] 作为正极201、电解质层202以及负极203中所包含的固体电解质的例子,除了在第一实施方式中所说明的卤化物固体电解质以外,还可以举出硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、卤化物固体电解质或有机聚合物固体电解质。

[0071] 硫化物固体电解质的例子为 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 或 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0072] 氧化物固体电解质的例子为:

[0073] (i) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或其元素取代物那样的NASICON型固体电解质、

[0074] (ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿型固体电解质、

[0075] (iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 或其元素取代物那样的LISICON型固体电解质、

[0076] (iv) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或其元素取代物那样的石榴石型固体电解质、或

[0077] (v) Li_3PO_4 或其N取代物。

[0078] 卤化物固体电解质的例子为 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 或 LiI 。这里,X为选自由F、Cl、Br以及I组成的组中的至少一种。

[0079] 卤化物固体电解质材料的其他例子为由 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ 表示的化合物。这里,满足 $a+mb+3c=6$ 以及 $c>0$ 。Me为选自由Li以及Y以外的金属元素和半金属元素组成的组中的至少一

种。Z为选自自由F、Cl、Br以及I组成的组中的至少一种。m表示Me的价数。“半金属元素”是指B、Si、Ge、As、Sb以及Te。“金属元素”是指周期表第1族至第12族中所包含的所有元素(但是,氢除外)、以及周期表第13族至第16族中所包含的所有元素(但是,B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S以及Se除外)。

[0080] 为了提高卤化物固体电解质的离子传导性,Me也可以为选自自由Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta以及Nb组成的组中的至少一种。

[0081] 卤化物固体电解质也可以是 Li_3YCl_6 或 Li_3YBr_6 。

[0082] 有机聚合物固体电解质的例子为高分子化合物以及锂盐的化合物。

[0083] 高分子化合物也可以具有氧化乙烯结构。具有氧化乙烯结构的高分子化合物由于可以大量含有锂盐,因此能够进一步提高离子传导率。

[0084] 锂盐的例子为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。可以单独使用选自它们中的一种锂盐。或者,也可以使用选自它们中的两种以上的锂盐的混合物。

[0085] 电解质层202也可以含有两种以上的固体电解质材料。在电解质层202中,两种以上的固体电解质材料也可以均匀地分散。由第一固体电解质材料形成的层以及由第二固体电解质材料形成的层也可以沿着电池1100的层叠方向层叠。

[0086] 根据第二实施方式的电池也可以依次具备正极201、第二电解质层、第一电解质层以及负极203。这里,第一电解质层中所包含的固体电解质材料也可以具有比第二电解质层中所包含的固体电解质材料低的还原电位。由此,能够将第二电解质层中所包含的固体电解质材料在不使其还原地进行使用。其结果是,能够提高电池的充放电效率。

[0087] 为了提高电池的能量密度以及输出功率,电解质层202也可以具有 $1\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下的厚度。

[0088] 负极203含有能够嵌入以及脱嵌金属离子(例如锂离子)的材料。该材料例如为负极活性物质205。

[0089] 负极活性物质205的例子为金属材料、碳素材料、氧化物、氮化物、锡化合物或硅化合物。金属材料可以是单质金属,或者也可以是合金。金属材料的例子为锂金属或锂合金。碳素材料的例子为天然石墨、焦炭、石墨化中间碳、碳纤维、球状碳、人造石墨或非晶质碳。从容量密度的观点出发,负极活性物质的优选例子为硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物或锡化合物。

[0090] 负极活性物质205的形状不限于特定的形状。负极活性物质205也可以是粒子。负极活性物质205也可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径。在负极活性物质205具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上的中值粒径的情况下,在负极203中,负极活性物质205以及固体电解质110能够良好地分散。由此,电池1100的充放电特性提高。在负极活性物质205具有 $100\mu\text{m}$ 以下的中值粒径的情况下,负极活性物质205内的锂扩散速度提高。由此,电池1100能够以高输出功率工作。

[0091] 负极活性物质205也可以具有大于固体电解质110的中值粒径。由此,在负极203中,负极活性物质205以及固体电解质110能够良好地分散。

[0092] 为了提高电池1100的能量密度以及输出功率,在负极203中,负极活性物质205的体积相对于负极活性物质205的体积以及固体电解质110的体积的合计之比也可以为0.30

以上且0.95以下。

[0093] 为了提高电池1100的能量密度以及输出功率,负极203也可以具有10 μm 以上且500 μm 以下的厚度。

[0094] 为了促进锂离子的授受,并提高电池的输出功率特性,选自由正极201、电解质层202以及负极203组成的组中的至少一种也可以含有非水电解质溶液、凝胶电解质或离子液体。

[0095] 非水电解液包含非水溶剂以及溶解于该非水溶剂中的锂盐。

[0096] 非水溶剂的例子为环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂或氟溶剂。环状碳酸酯溶剂的例子为碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯。链状碳酸酯溶剂的例子为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯。环醚溶剂的例子为四氢呋喃、1,4-二噁烷或1,3-二氧戊环。链状醚溶剂为1,2-二甲氧基乙烷或1,2-二乙氧基乙烷。环状酯溶剂的例子为 γ -丁内酯。链状酯溶剂的例子为乙酸甲酯。氟溶剂的例子为氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟苯、氟代碳酸甲乙酯或氟代碳酸二亚甲酯。可以单独使用选自它们中的一种非水溶剂。或者也可以使用选自它们中的两种以上的非水溶剂的组合。

[0097] 锂盐的例子为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。可以单独使用选自它们中的一种锂盐。或者也可以使用选自它们中的两种以上的锂盐的混合物。锂盐的浓度例如在0.5mol/L以上且2mol/L以下的范围内。

[0098] 作为凝胶电解质,能够使用浸渍有非水电解液的聚合物材料。聚合物材料的例子为聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或具有氧化乙烯键的聚合物。

[0099] 离子液体中所包含的阳离子的例子为:

[0100] (i) 四烷基铵或四烷基磷那样的脂肪族链状季盐类、

[0101] (ii) 吡咯烷鎓类、吗啉鎓类、咪唑啉鎓类、四氢嘧啶鎓类、哌嗪鎓类或哌啶鎓类那样的脂肪族环状铵、或

[0102] (iii) 吡啶鎓类或咪唑鎓类那样的含氮杂环芳香族阳离子。

[0103] 离子液体中所包含的阴离子的例子为 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 或 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。

[0104] 离子液体也可以含有锂盐。

[0105] 为了提高粒子彼此的密合性,选自由正极201、电解质层202以及负极203组成的组中的至少一种也可以含有粘结剂。

[0106] 粘结剂的例子为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳香族聚酰胺树脂、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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟聚丙烯、丁苯橡胶或羧甲基纤维素。共聚物也能够用作粘结剂。这样的粘结剂的例子为选自由四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸以及己二烯组成的组中的两种以上的材料的共聚物。也可以使用选自它们中的两种以上的材料的混合物作为粘结剂。

[0107] 为了提高电子传导性,选自正极201以及负极203的至少一者也可以含有导电助剂。

[0108] 导电助剂的例子为:

[0109] (i)天然石墨或人造石墨那样的石墨类、

[0110] (ii)乙炔黑或科琴黑那样的炭黑类、

[0111] (iii)碳纤维或金属纤维那样的导电性纤维类、

[0112] (iv)氟化碳、

[0113] (v)铝那样的金属粉末类、

[0114] (vi)氧化锌和钛酸钾那样的导电性晶须类、

[0115] (vii)氧化钛那样的导电性金属氧化物、或

[0116] (viii)聚苯胺、聚吡咯或聚噻吩那样的导电性高分子化合物。

[0117] 为了低成本化,也可以使用上述(i)或(ii)的导电助剂。

[0118] 根据第二实施方式的电池的形狀的例子为硬币型、圆筒型、方型、片型、纽扣型、扁平型或层叠型。

[0119] 根据第二实施方式的电池例如也可以通过下述的步骤来制造:准备用于形成正极的材料、用于形成电解质层的材料以及用于形成负极的材料,用公知的方法制作正极、电解质层以及负极依次配置而成的层叠体。

[0120] 实施例

[0121] 以下,参照实施例以及比较例,对本公开更详细地进行说明。

[0122] <实施例1>

[0123] (卤化物固体电解质的制作)

[0124] 在具有 -60°C 以下的露点的氩气氛(以下,称为“干燥氩气氛”)中,作为原料粉,准备 LiF 、 ZrF_4 以及 AlF_3 以使得成为 $\text{LiF}:\text{ZrF}_4:\text{AlF}_3=2.8:0.2:0.8$ 的摩尔比。这些原料粉在研钵中被粉碎、混合。将得到的混合粉作为有机溶剂与 γ -丁内酯一起投入球磨罐中。接着,使用星式球磨机,在500rpm下研磨处理12小时。此时的固形分比率为50%,使用了 $1\text{mm}\Phi$ 的球。所谓固形分比率用 $\{(\text{投入原料的质量})/(\text{投入原料的质量}+\text{投入溶剂的质量})\}\times 100$ 来计算。研磨处理后分离球,得到浆料。使用覆套式电阻加热器,在氮流下,在 200°C 下将得到的浆料干燥1小时。通过将得到的固体物在研钵中粉碎,得到实施例1的卤化物固体电解质的粉末。实施例1的卤化物固体电解质材料具有由 $\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$ 表示的组成。

[0125] (电池的制作)

[0126] 在干燥氩气氛中,以成为40:60的体积比的方式准备实施例1的卤化物固体电解质以及作为活性物质的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_2$ 。将这些材料在玛瑙研钵中混合。这样地进行操作,得到实施例1的正极材料。

[0127] 在具有9.5mm的内径的绝缘性筒中,依次层叠 Li_3PS_4 (57.41mg)、实施例1的卤化物固体电解质(26mg)、实施例1的正极材料(9.9mg)。对得到的层叠体施加720MPa的压力,形成第一电解质层、第二电解质层以及正极。即,第二电解质层被夹在第一电解质层和正极之间。第一电解质层和第二电解质层的厚度分别为 $450\mu\text{m}$ 和 $150\mu\text{m}$ 。

[0128] 接着,在第一电解质层上层叠金属Li(厚度: $200\mu\text{m}$)。对得到的层叠体施加10MPa的压力,形成负极。

[0129] 接着,将由不锈钢形成的集电体安装在正极以及负极上,并在该集电体上安装集电引线。

[0130] 最后,使用绝缘性套圈,将绝缘性筒的内部与外部空气气氛隔断,该筒的内部被密闭。这样地进行操作,得到根据实施例1的电池。

[0131] (充放电试验)

[0132] 图3是表示根据实施例1的电池的初始放电特性的图表。初始充放电特性通过下述方法测量。另外,图3所示的纵轴的电压是相对于锂的电压,即相当于“电极电位[Vvs.Li/Li⁺]”。

[0133] 根据实施例1的电池被配置在85℃的恒温槽中。

[0134] 以18μA/cm²的电流密度,对根据实施例1的电池进行充电,直至达到5.0V的电压。该电流密度相当于0.01C倍率。

[0135] 接着,以18μA/cm²的电流密度,对根据实施例1的电池进行放电,直至达到3.5V的电压。

[0136] 充放电试验的结果是,根据实施例1的电池具有83.7%的初始充放电效率。

[0137] <实施例2>

[0138] (卤化物固体电解质的制作)

[0139] 在干燥氩气氛中,作为原料粉,准备LiF、TiF₄以及AlF₃以使得成为LiF:TiF₄:AlF₃=2.7:0.3:0.7的摩尔比。这些原料粉在研钵中被粉碎、混合。使用行星式球磨机,对得到的混合粉以500rpm研磨处理12小时。这样地进行操作,得到实施例2的卤化物固体电解质的粉末。实施例2的卤化物固体电解质具有由Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F₆表示的组成。

[0140] (电池的制作)

[0141] 在干燥氩气氛中,以成为40:60的体积比的方式准备实施例2的卤化物固体电解质以及作为活性物质的Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₂。将这些材料在玛瑙研钵中混合。这样地进行操作,得到实施例2的正极材料。

[0142] 除了上述的事项以外,与实施例1同样地进行操作,得到实施例2的电池。

[0143] (充放电试验)

[0144] 使用实施例2的电池,与实施例1同样地进行操作来进行充放电试验。实施例2的电池与实施例1的电池同样地良好地进行充电以及放电。根据实施例2的电池具有81.4%的初始充放电效率。

[0145] <比较例1>

[0146] 使用Li₃PS₄代替实施例1的卤化物固体电解质,与实施例1同样地进行操作来进行充放电试验。但是,不使用第一电解质层而制作电池。此外,第二电解质层的厚度设定为600μm。即,在比较例1的电池中,在正极和负极之间,设置厚度为600μm的Li₃PS₄层作为电解质层。

[0147] 充放电试验的结果是,比较例1的电池的初始充放电效率为75.6%。

[0148] <比较例2>

[0149] 使用Li_{2.7}Y_{1.1}Cl₆代替实施例1的卤化物固体电解质。

[0150] 在干燥氩气氛中,以成为2.7:1.1的摩尔比的方式准备LiCl以及YCl₃作为原料粉。原料粉的混合物在氩气氛下,在550℃下被烧成1小时。这样地进行操作,得到固体电解质

$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 。

[0151] 使用 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 代替实施例1的卤化物固体电解质,与实施例1同样地进行操作来进行充放电试验。

[0152] 充放电试验的结果是,比较例2的电池的初始充放电效率为77.2%。

[0153] 表1

	组成	初始充放电效率[%]
实施例1	$\text{Li}_{28}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{F}_6$	83.7
实施例2	$\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$	81.4
比较例1	Li_3PS_4	75.6
比较例2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	77.2

[0155] <考察>

[0156] 实施例1以及2的电池均在85℃下具有超过80%的高初始充放电效率。另一方面,比较例1以及2的电池的充放电效率小于80%。

[0157] 如上所述,使用了根据本公开的正极材料的电池即使在超过4.3Vvs.Li/Li⁺的高电位工作范围内,也显示出良好的充放电特性。

[0158] 工业实用性

[0159] 本公开的正极材料例如用于全固体锂离子二次电池。

[0160] 附图标记说明

[0161] 100卤化物固体电解质

[0162] 101固体电解质材料的粉末

[0163] 110固体电解质

[0164] 201正极

[0165] 202电解质层

[0166] 203负极

[0167] 204正极活性物质

[0168] 205负极活性物质

[0169] 300加压成形模具

[0170] 301冲头上部

[0171] 302框模

[0172] 303冲头下部

[0173] 1000正极材料

[0174] 1100电池。

1000

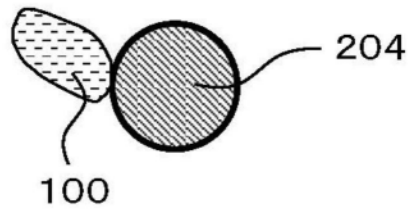


图1

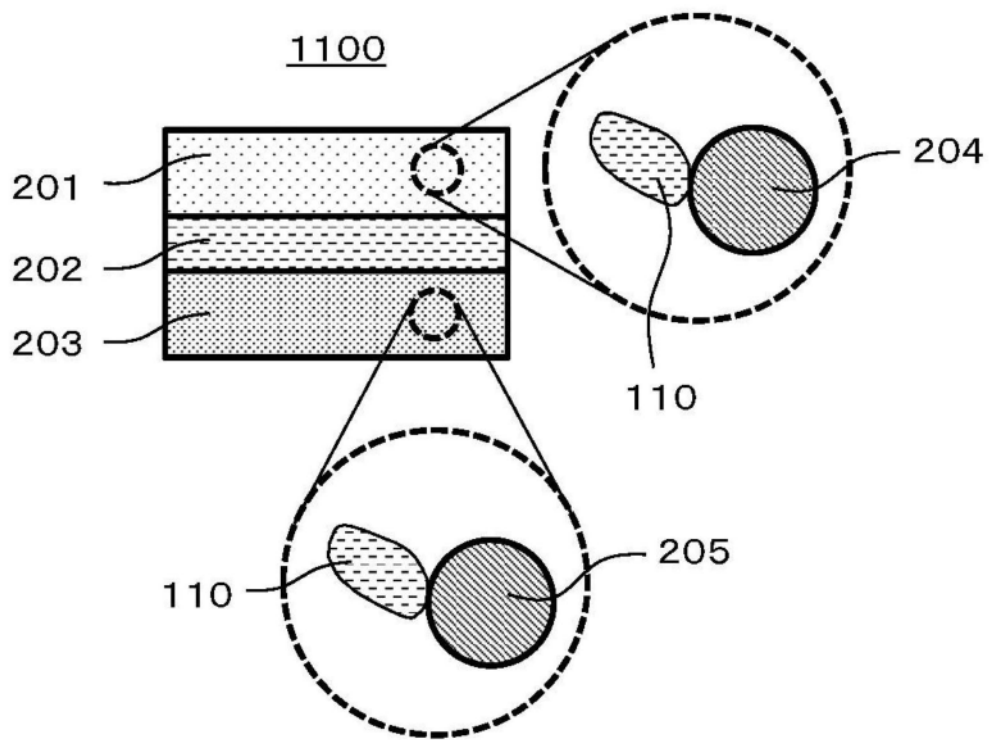


图2

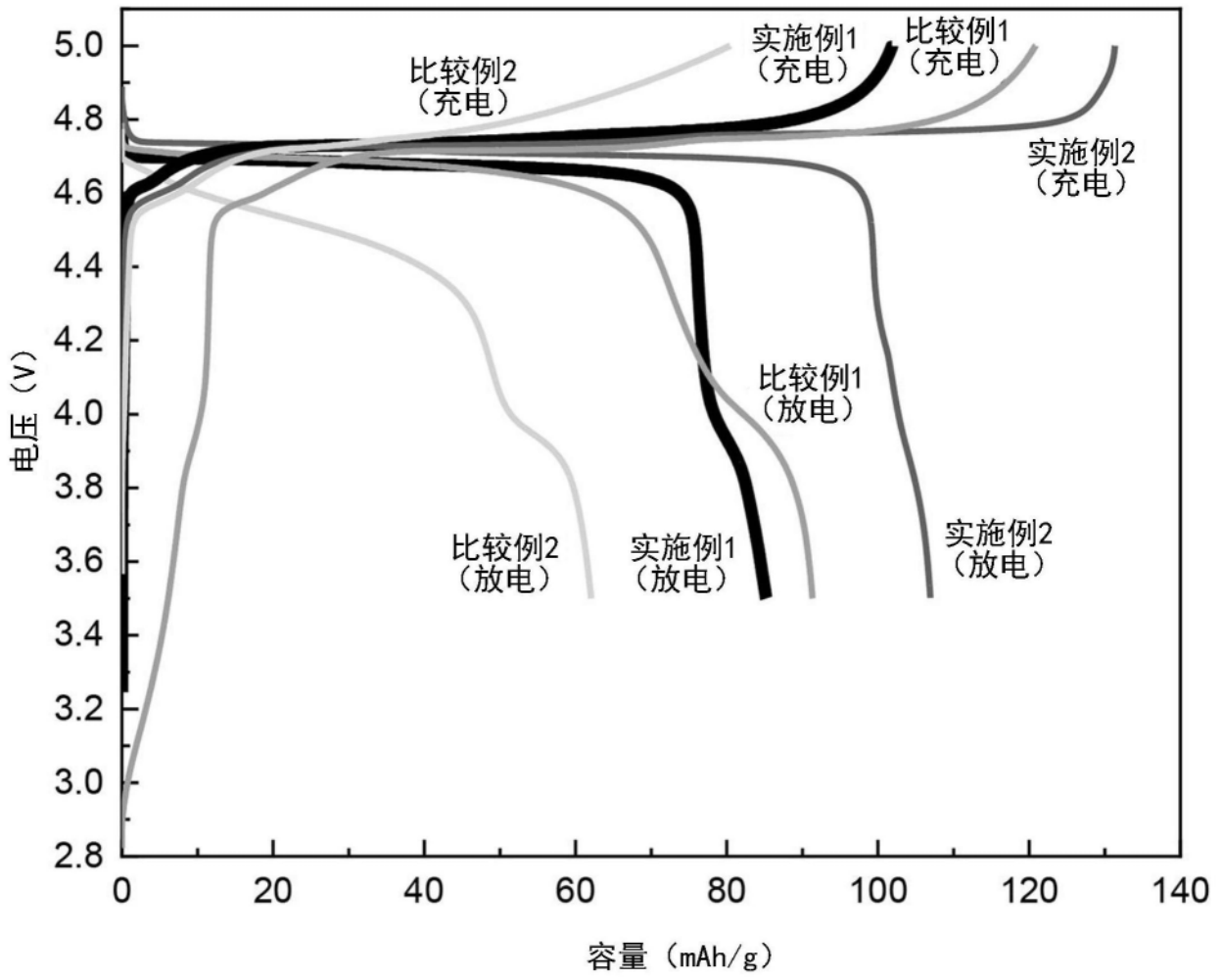


图3