



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111201643 B

(45) 授权公告日 2024.05.28

(21) 申请号 201880064478.7

(22) 申请日 2018.12.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111201643 A

(43) 申请公布日 2020.05.26

(30) 优先权数据
2018-011524 2018.01.26 JP
2018-011531 2018.01.26 JP
2018-011532 2018.01.26 JP
2018-173449 2018.09.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/046261 2018.12.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/146308 JA 2019.08.01

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 大岛龙也 杉本裕太 佐佐木出
宫崎晃畅

(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 4/133 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)
H01M 10/0562 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105355871 A, 2016.02.24
CN 111492517 A, 2020.08.04
JP 2017054614 A, 2017.03.16

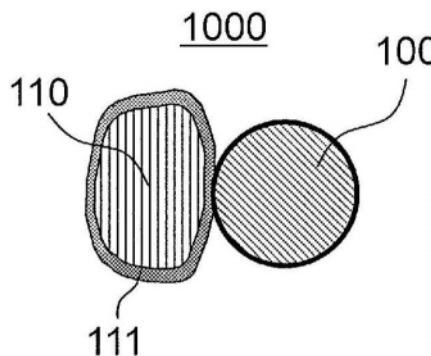
审查员 杜婷
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

电极材料和电池

(57) 摘要

一种电极材料,包含电极活性物质、第1固体电解质材料和被覆材料,所述第1固体电解质材料包含Li、M和X并且不含硫,M包含选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种,X是选自Cl、Br和I中的至少一种,所述被覆材料位于所述电极活性物质的表面。



1. 一种电极材料, 包含电极活性物质、第1固体电解质材料和被覆材料, 所述第1固体电解质材料包含Li、M和X并且不含硫, M包含钇, X是选自Cl、Br和I中的至少一种, 所述被覆材料位于所述电极活性物质的表面, 所述被覆材料是硫化物固体电解质, 所述硫化物固体电解质包含硫化锂和硫化磷。
2. 根据权利要求1所述的电极材料, 所述硫化物固体电解质是 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ 。
3. 根据权利要求1所述的电极材料, 所述第1固体电解质材料由下述组成式(1)表示, $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma \cdots$ 式(1) 其中, α 、 β 和 γ 都是大于0的值, 所述M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种。
4. 根据权利要求3所述的电极材料, 满足 $2 \leq \gamma / \alpha \leq 2.4$ 。
5. 根据权利要求3所述的电极材料, 所述X包含氯。
6. 根据权利要求3所述的电极材料, 满足 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。
7. 根据权利要求3所述的电极材料, 满足 $2.5 \leq \alpha \leq 2.7$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。
8. 根据权利要求3所述的电极材料, 满足 $\alpha = 2.7$ 、 $\beta = 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。
9. 根据权利要求1所述的电极材料, 所述电极活性物质是石墨。
10. 根据权利要求1所述的电极材料, 所述电极活性物质是正极活性物质。
11. 根据权利要求1所述的电极材料, 所述电极活性物质是负极活性物质。
12. 一种电极材料, 包含电极活性物质、第1固体电解质材料和被覆材料, 所述第1固体电解质材料包含Li、M和X并且不含硫, M包含钇, X是选自Cl、Br和I中的至少一种, 所述被覆材料位于所述电极活性物质的表面, 所述被覆材料是高分子固体电解质, 所述高分子固体电解质是聚环氧乙烷与锂盐的复合化合物。
13. 根据权利要求12所述的电极材料, 所述锂盐是双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂。

14. 根据权利要求12所述的电极材料，
所述第1固体电解质材料由下述组成式(1)表示，
$$\text{Li}_{\alpha}\text{M}_{\beta}\text{X}_{\gamma} \cdots \text{式(1)}$$

其中， α 、 β 和 γ 都是大于0的值，
所述M是选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种。
15. 根据权利要求14所述的电极材料，
满足 $2 \leq \gamma / \alpha \leq 2.4$ 。
16. 根据权利要求14所述的电极材料，
所述X包含氯。
17. 根据权利要求14所述的电极材料，
满足 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。
18. 根据权利要求14所述的电极材料，
满足 $2.5 \leq \alpha \leq 2.7$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。
19. 根据权利要求14所述的电极材料，
满足 $\alpha = 2.7$ 、 $\beta = 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。
20. 根据权利要求12所述的电极材料，
所述电极活性物质是石墨。
21. 根据权利要求12所述的电极材料，
所述电极活性物质是正极活性物质。
22. 根据权利要求12所述的电极材料，
所述电极活性物质是负极活性物质。
23. 一种电池，具备正极、负极、以及设置在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1~8、10、12~19、21中任一项所述的电极材料。
24. 根据权利要求23所述的电池，
所述电解质层包含所述第1固体电解质材料。
25. 根据权利要求23所述的电池，
所述电解质层包含与所述第1固体电解质材料不同的卤化物固体电解质材料。
26. 一种电池，具备正极、负极、以及设置在所述正极与所述负极之间的电解质层，
所述负极包含权利要求1~9、11~20、22中任一项所述的电极材料。
27. 根据权利要求26所述的电池，
所述电解质层包含所述第1固体电解质材料。
28. 根据权利要求26所述的电池，
所述电解质层包含与所述第1固体电解质材料不同的卤化物固体电解质材料。

电极材料和电池

技术领域

[0001] 本公开涉及电池用的电极材料和电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了使用含铟的卤化物作为固体电解质的电池。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献1:日本特开2006-244734号公报

[0005] 专利文献2:日本特开2016-207570号公报

发明内容

[0006] 现有技术中,期望电池的充放电效率的进一步提高。

[0007] 本公开的一技术方案涉及的电极材料,包含电极活性物质、第1固体电解质材料和被覆材料,所述第1固体电解质材料包含Li、M和X并且不含硫,M包含选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种,X是选自Cl、Br和I中的至少一种,所述被覆材料位于所述电极活性物质的表面。

[0008] 根据本公开,能够使电池的充放电效率提高。

附图说明

[0009] 图1是表示实施方式1中的电极材料1000的大致结构的截面图。

[0010] 图2是表示实施方式2中的电池2000的大致结构的截面图。

[0011] 图3是表示实施方式2中的电池3000的大致结构的截面图。

具体实施方式

[0012] 以下,参照附图对本公开的实施方案进行说明。

[0013] (实施方式1)

[0014] 实施方式1中的电极材料包含电极活性物质、第1固体电解质材料和被覆材料。

[0015] 第1固体电解质材料是由下述组成式(1)表示的材料。

[0016] $\text{Li}_{\alpha}\text{M}_{\beta}\text{X}_{\gamma}$ ···式(1)

[0017] 其中, α 、 β 和 γ 都是大于0的值。

[0018] M包含选自除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种。

[0019] X是选自Cl、Br和I中的至少一种。

[0020] 被覆材料位于所述电极活性物质的表面。

[0021] 根据以上的技术构成,能够使电池的充放电效率提高。

[0022] 专利文献1中提到,在包含由含铟的化合物构成的固体电解质的全固体二次电池中,优选正极活性物质相对于Li的电位平均为3.9V以下,负极活性物质相对于Li的电位平均为0.7V以下,由此能够良好地形成由电解质的氧化分解和还原分解的分解生成物构成的

皮膜,得到良好的充放电特性。另外,作为相对于Li的电位平均为3.9V以下的正极活性物质,公开了 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等一般的层状过渡金属氧化物正极,作为相对于Li的电位平均为0.7V以下的负极活性物质,公开了Li金属、碳系活性物质等一般的负极活性物质。另外,关于氧化分解、还原分解的详细机制尚不明确。

[0023] 另一方面,本发明人认真研究的结果,发现在将卤化物固体电解质(即第1固体电解质材料)用于正极材料的电池中,即使在使用相对于Li的电位平均为3.9V以下的正极活性物质的情况下,也存在充电中卤化物固体电解质氧化分解,与此相伴电池的充放电效率降低的课题,其原因是由于卤化物固体电解质中所含的卤素元素的氧化反应。具体而言,除了从正极材料中的正极活性物质取出锂和电子的通常的充电反应以外,还会发生从与正极活性物质接触的卤化物固体电解质也取出电子的副反应,副反应会消耗电荷。因此导致充放电效率降低。

[0024] 另外,伴随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会形成缺乏锂离子传导性的氧化层,其在正极的电极反应中作为大的界面阻力发挥作用。为解决该课题,需要抑制相对于卤化物固体电解质的电子授受,抑制氧化层形成。

[0025] 另外,在将卤化物固体电解质用于负极材料的电池中,即使在使用相对于Li的电位平均为0.7V以下的负极活性物质的情况下,也会在充电中卤化物固体电解质还原分解。与此相伴存在电池的充放电效率降低的课题,其原因是由于卤化物固体电解质中所含的金属元素的还原反应。具体而言,除了向负极材料中的负极活性物质的锂插入和电子接收的通常的充电反应以外,还会发生与负极活性物质接触的卤化物固体电解质也接受电子的副反应,副反应会消耗电荷。因此导致充放电效率降低。为解决该课题,需要抑制相对于卤化物固体电解质的电子授受,抑制还原层形成。

[0026] 本公开的技术构成中,在电极活性物质与卤化物固体电解质之间存在被覆材料。通过该被覆材料,相对于卤化物固体电解质的电子授受得到抑制。因此,能够不发生卤化物固体电解质的副反应,提高充放电效率。

[0027] 再者,“半金属元素”是指B、Si、Ge、As、Sb和Te。

[0028] 另外,“金属元素”是指除了氢以外的周期表1族~12族中所含的所有元素以及除了B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S和Se以外的全部的13族~16族中所含的元素。即、是在与卤素化合物形成了无机化合物时,能够成为阳离子的元素群。

[0029] 再者,组成式(1)中,M可以包含Y(=钇)。

[0030] 即、第1固体电解质材料可以包含Y作为金属元素。

[0031] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0032] 作为包含Y的第1固体电解质材料,例如可以是由 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{X}_6$ (满足 $a+mb+3c=6$ 且 $c>0$)(Me:除了Li、Y以外的金属元素和半金属元素中的至少一种)(m:Me的价数)的组成式表示的化合物。

[0033] 作为Me,可以使用选自Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta和Nb中的至少一种。

[0034] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。

[0035] 再者,在组成式(1)中,可以满足 $2 \leq \gamma/\alpha \leq 2.4$ 。

[0036] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子传导率。由此,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0037] 再者,组成式(1)中,可以满足 $2.5 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。

[0038] 或者,组成式(1)中,可以满足 $2.5 \leq \alpha \leq 2.7$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。

[0039] 或者,组成式(1)中,可以满足 $\alpha = 2.7$ 、 $\beta = 1.1$ 和 $\gamma = 6$ 。

[0040] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0041] 再者,组成式(1)中,X可以包含Cl(=氯)。

[0042] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0043] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式(A1)表示的材料。

[0044] $\text{Li}_{6-3d}\text{Y}_d\text{X}_6 \cdots$ 式(A1)

[0045] 其中,组成式(A1)中,X是选自Cl、Br和I中的两种以上元素。另外,组成式(A1)中,满足 $0 < d < 2$ 。

[0046] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0047] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式(A2)表示的材料。

[0048] $\text{Li}_3\text{YX}_6 \cdots$ 式(A2)

[0049] 在此,组成式(A2)中,X是选自Cl、Br和I中的两种以上元素。

[0050] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0051] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式(A3)表示的材料。

[0052] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Cl}_6 \cdots$ 式(A3)

[0053] 在此,组成式(A3)中,满足 $0 < \delta \leq 0.15$ 。

[0054] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0055] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式(A4)表示的材料。

[0056] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta}\text{Br}_6 \cdots$ 式(A4)

[0057] 在此,组成式(A4)中,满足 $0 < \delta \leq 0.25$ 。

[0058] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0059] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式(A5)表示的材料。

[0060] $\text{Li}_{3-3\delta+a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ 式(A5)

[0061] 在此,组成式(A5)中,Me是选自Mg、Ca、Sr、Ba和Zn中的至少一种元素。

[0062] 另外,组成式(A5)中,满足 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3-3\delta+a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x+y) \leq 6$ 。

[0063] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0064] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式(A6)表示的材料。

[0065] $\text{Li}_{3-3\delta}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A6)

[0066] 在此,组成式 (A6) 中,Me是选自Al、Sc、Ga和Bi中的至少一种元素。

[0067] 另外,组成式 (A6) 中,满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x + y) \leq 6$ 。

[0068] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0069] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式 (A7) 表示的材料。

[0070] $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A7)

[0071] 在此,组成式 (A7) 中,Me是选自Zr、Hf和Ti中的至少一种元素。

[0072] 另外,组成式 (A7) 中,满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x + y) \leq 6$ 。

[0073] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0074] 再者,第1固体电解质材料可以是由下述组成式 (A8) 表示的材料。

[0075] $\text{Li}_{3-3\delta-2a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{Me}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ··· 式 (A8)

[0076] 在此,组成式 (A8) 中,Me是选自Ta和Nb中的至少一种元素。

[0077] 另外,组成式 (A8) 中,满足 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 和 $(x + y) \leq 6$ 。

[0078] 根据以上的技术构成,能够进一步提高第1固体电解质材料的离子导电率。由此,能够使电池的充放电效率进一步提高。

[0079] 再者,作为第1固体电解质材料,例如可使用 Li_3YX_6 、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 等。其中,X包含选自Cl、Br和I中的至少一种元素。

[0080] 电极活性物质包含正极活性物质或负极活性物质。

[0081] 电极活性物质可以包含负极活性物质。

[0082] 再者,通过设置被覆层得到的第1固体电解质材料的副反应抑制效果,在电极活性物质包含负极活性物质的情况下更为显著,能够进一步提高电池的充放电效率。

[0083] 负极活性物质可以具有吸藏和释放金属离子(例如锂离子)的特性。负极活性物质例如可使用金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物、硅化合物等。金属材料可以是单体的金属。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、锂合金等。作为碳材料的例子,可举出天然石墨、焦炭、石墨化中间相炭、碳纤维、球状炭、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。

[0084] 再者,实施方式1中,负极活性物质可以是石墨。

[0085] 根据以上的技术构成,能够进一步提高电池的循环性能、能量密度和充放电效率。

[0086] 正极活性物质可以具有吸藏和释放金属离子(例如锂离子)的特性。正极活性物质可使用含锂的过渡金属氧化物(例如 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 等)、过渡金属氟化物、聚阴离子和氟化聚阴离子材料、以及过渡金属硫化物、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的情况下,能够降低制造成本,能够提高平均放电电压。

[0087] 作为被覆材料,可使用电子传导性低的材料。作为被覆材料,可使用硫化物固体电

解质、高分子固体电解质、氧化物材料等。

[0088] 作为硫化物固体电解质,可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。另外,这些中可以添加 LiX ($\text{X}:\text{F}、\text{Cl}、\text{Br}、\text{I}$)、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q ($\text{M}:\text{P}、\text{Si}、\text{Ge}、\text{B}、\text{Al}、\text{Ga}、\text{In}、\text{Fe}、\text{Zn}$ 中的任一者)($p、q$:自然数)等。

[0089] 再者,实施方式1中,被覆材料可以是硫化物固体电解质。例如,硫化物固体电解质可以包含硫化锂和硫化磷。例如,硫化物固体电解质可以是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0090] $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 的离子导电率高,相对于氧化还原稳定。因此,通过使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$,能够进一步提高电池的充放电效率。

[0091] 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复合化合物。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,能够含有较多锂盐,能够进一步提高离子导电率。作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 (以下记为 LiTFS)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (以下记为 LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (以下记为 LiTFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等。作为锂盐,可以单独使用选自这些之中的一种锂盐。或者,作为锂盐,也可以使用选自这些之中的两种以上锂盐的混合物。

[0092] 再者,实施方式1中,被覆材料可以是高分子固体电解质。例如,高分子固体电解质可以是聚环氧乙烷(PEO)与锂盐的复合化合物。例如,锂盐可以是双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(即 LiFSI)。

[0093] PEO- LiFSI 复合化合物的离子导电率高,相对于氧化还原稳定。因此,通过使用PEO- LiFSI ,能够进一步提高电池的充放电效率。

[0094] 作为氧化物材料,例如可使用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 等。

[0095] 另外,氧化物材料可以是显示锂离子传导的氧化物固体电解质、氧氮化物固体电解质。作为氧化物固体电解质,例如可使用 Li_3PO_4 等 $\text{Li}-\text{P}-\text{O}$ 化合物、 LiNbO_3 等 $\text{Li}-\text{Nb}-\text{O}$ 化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等 $\text{Li}-\text{B}-\text{O}$ 化合物、 LiAlO_2 等 $\text{Li}-\text{Al}-\text{O}$ 化合物、 Li_4SiO_4 等 $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ 化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{O}$ 化合物、 Li_2ZrO_3 等 $\text{Li}-\text{Zr}-\text{O}$ 化合物、 Li_2MoO_3 等 $\text{Li}-\text{Mo}-\text{O}$ 化合物、 LiV_2O_5 等 $\text{Li}-\text{V}-\text{O}$ 化合物、 Li_2WO_4 等 $\text{Li}-\text{W}-\text{O}$ 化合物等。作为氧氮化物固体电解质,例如可使用磷酸锂氧氮化物(LiPON)等 $\text{Li}-\text{P}-\text{O}-\text{N}$ 化合物等。

[0096] 再者,实施方式1中,被覆材料可以是氧化物固体电解质。例如,氧化物固体电解质可以是磷酸三锂。

[0097] 磷酸三锂的离子导电率高,相对于氧化还原稳定。因此,通过使用磷酸三锂,能够进一步提高电池的充放电效率。

[0098] 图1是表示实施方式1中的电极材料1000的大致结构的截面图。

[0099] 实施方式1中的电极材料1000包含第1固体电解质粒子100、电极活性物质粒子110和被覆层111。

[0100] 电极活性物质粒子110与第1固体电解质粒子100由被覆层111隔开,不直接接触。

[0101] 被覆层111是包含被覆材料的层。即、在电极活性物质粒子110的表面设有被覆层111。

[0102] 再者,被覆层111的厚度可以为1nm以上且100nm以下。

[0103] 通过被覆层111的厚度为1nm以上,能够抑制电极活性物质粒子110与第1固体电解质粒子100的直接接触,抑制第1固体电解质材料的副反应。因此,能够提高充放电效率。

[0104] 另外,通过被覆层111的厚度为100nm以下,被覆层111的厚度并不太厚。因此,能够充分减小电池的内部电阻。其结果,能够提高电池的能量密度。

[0105] 再者,被覆层111可以一致地被覆电极活性物质粒子110的粒子。能够抑制电极活性物质粒子110与第1固体电解质粒子100的直接接触,抑制第1固体电解质材料的副反应。因此,能够提高充放电效率。

[0106] 或者,被覆层111可以被覆电极活性物质粒子110的一部分。经由不具有被覆层111的部分,多个电极活性物质粒子110彼此直接接触,由此提高电极活性物质粒子110之间的电子传导性。因此,电池能够以高输出进行工作。

[0107] 另外,实施方式1中的第1固体电解质粒子100的形状不特别限定,例如可以是针状、球状、椭圆球状等。例如,实施方式1中的第1固体电解质粒子100的形状为球状的情况下,中位径可以为100 μm 以下。中位径为100 μm 以下的情况下,电极活性物质粒子110和第1固体电解质粒子100在电极材料中可以形成良好的分散状态。因此,充放电特性提高。另外,实施方式1中,中位径可以为10 μm 以下。

[0108] 根据以上的技术构成,在电极材料中,电极活性物质粒子110和第1固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。

[0109] 另外,实施方式1中,第1固体电解质粒子100的中位径可以小于电极活性物质粒子110的中位径。

[0110] 根据以上的技术构成,在电极中,第1固体电解质粒子100和电极活性物质粒子110能够形成更良好的分散状态。

[0111] 电极活性物质粒子110的中位径可以为0.1 μm 以上且100 μm 以下。

[0112] 电极活性物质粒子110的中位径为0.1 μm 以上的情况下,在电极材料中,电极活性物质粒子110和第1固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。其结果,电池的充放电特性提高。另外,电极活性物质粒子110的中位径为100 μm 以下的情况下,电极活性物质粒子110内的锂扩散变快。因此,电池能够以高输出进行工作。

[0113] 电极活性物质粒子110的中位径可以大于第1固体电解质粒子100的中位径。由此,电极活性物质粒子110和第1固体电解质粒子100能够形成良好的分散状态。

[0114] 再者,实施方式1的电极材料1000中,第1固体电解质粒子100与被覆层111如图1所示可以相互接触。

[0115] 另外,实施方式1的电极材料1000可以包含多个第1固体电解质粒子100和多个电极活性物质粒子110。

[0116] 另外,实施方式1的电极材料1000中的第1固体电解质粒子100的含量和电极活性物质粒子110的含量可以彼此相同,也可以不同。

[0117] 在电极活性物质粒子110上形成被覆层111的方法不特别限定。例如,在使用硫化物固体电解质作为被覆层111的情况下,可举出将电极活性物质粒子110和被覆层111机械粉碎混合的方法。混合方法可以是干式法和湿式法的任一种。尤其是干式混合能够简便地制作被覆层。

[0118] 使用高分子固体电解质作为被覆层111的情况下,例如有使电极活性物质粒子110分散于被覆层111的被覆材料溶液中并进行干燥的方法。如果采用这样的方法,则能够简单且均匀地形成被覆层。

[0119] 在使用氧化物材料作为被覆层111的情况下,例如可举出蒸镀法。蒸镀法可以是CVD法和PVD法的任一种,可采用作为CVD法的一种的原子层沉积法(ALD法)、作为PVD法的一种的溅射法等。但作为被覆层111使用的材料与在电极活性物质粒子110上形成被覆层的方法的组合不限于上述例子,也可以采用其它组合。

[0120] <第1固体电解质材料的制造方法>

[0121] 实施方式1中的第1固体电解质材料例如可采用下述方法制造。

[0122] 以目标的组成的配合比准备二元系卤化物的原料粉。例如在制作 Li_3YCl_6 的情况下,将 LiCl 和 YCl_3 以3:1的摩尔比准备。

[0123] 此时,通过选择原料粉的种类,能够确定上述组成式中的“M”、“Me”和“X”。另外,通过调整原料、配合比和合成工艺,能够调整上述“ α ”、“ β ”、“ γ ”、“d”、“ δ ”、“a”、“x”和“y”的值。

[0124] 将原料粉充分混合后,采用机械化学研磨的方法使原料粉彼此混合、粉碎、反应。或者,也可以将原料粉充分混合后,在真空中进行烧结。

[0125] 由此,得到包含如上所述的结晶相的固体电解质材料。

[0126] 再者,固体电解质材料中的结晶相的构成(即结晶构造)可以通过原料粉彼此的反应方法和反应条件的调整来确定。

[0127] (实施方式2)

[0128] 以下,对实施方式2进行说明。适当省略与上述实施方式1重复的说明。

[0129] 图2是表示实施方式2中的电池2000的大致结构的截面图。图3是表示实施方式2中的电池3000的大致结构的截面图。

[0130] 实施方式2中的电池2000具备正极201、电解质层202和负极203。

[0131] 至少正极201、负极203中的任一者包含上述实施方式1中的电极材料(例如电极材料1000)。图2示出在正极201中包含电极材料1000的电池2000,图3示出在负极203中包含电极材料1000的电池3000。

[0132] 电解质层202配置在正极201与负极203之间。

[0133] 根据以上的技术构成,能够提高电池的充放电效率。

[0134] 再者,上述实施方式1中的电极材料,可以作为负极材料或正极材料使用。更优选,上述实施方式1中的电极材料可作为负极材料使用。

[0135] 根据以上的技术构成,能够进一步提高电池的充放电效率。

[0136] 在正极201包含电极材料1000的情况下,关于正极201中所含的电极活性物质粒子110与第1固体电解质粒子100的体积比率“ $v:100-v$ ”,可以满足 $30 \leq v \leq 95$ 。在 $v \geq 30$ 的情况下,可确保充分的电池的能量密度。另外,在 $v \leq 95$ 的情况下,可实现高输出的工作。

[0137] 在负极203包含电极材料1000的情况下,关于负极203中所含的电极活性物质粒子110与第1固体电解质粒子100的体积比率“ $v:100-v$ ”,可以满足 $30 \leq v \leq 95$ 。在 $v \geq 30$ 的情况下,可确保充分的电池的能量密度。另外,在 $v > 95$ 的情况下,高输出的工作有可能变得困难。

[0138] 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,可确保充分的电池的能量密度。再者,在正极201的厚度为 $500\mu\text{m}$ 以下的情况下,可实现高输出的工作。

[0139] 负极203的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。再者,在负极203的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上

的情况下,可确保充分的电池的能量密度。再者,在负极203的厚度为500 μm 以下的情况下,可实现高输出的工作。

[0140] 电解质层202是包含电解质材料的层。该电解质材料例如为固体电解质材料(即第2固体电解质材料)。即、电解质层202可以是固体电解质层。

[0141] 作为电解质层202中所含的第2固体电解质材料,可以使用卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质、络合氢化物固体电解质。

[0142] 作为卤化物固体电解质,可以使用上述实施方式1中的第1固体电解质材料。即、电解质层202可以包含上述实施方式1中的第1固体电解质材料。

[0143] 根据以上的技术构成,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0144] 另外,作为电解质层202中所含的第2固体电解质材料,可以是与上述实施方式1中的第1固体电解质材料不同的卤化物固体电解质材料。即、电解质层202可以包含于上述实施方式1中的第1固体电解质材料不同的卤化物固体电解质材料。

[0145] 根据以上的技术构成,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0146] 作为硫化物固体电解质,可以使用在实施方式1中作为被覆材料例示出的硫化物固体电解质。

[0147] 具体而言,作为硫化物固体电解质,可使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。另外,这些中可以添加 LiX (X:F、Cl、Br、I)、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q (M:P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、Zn的任一者)(p、q:自然数)等。

[0148] 作为氧化物固体电解质,可以使用在实施方式1中作为被覆材料例示出的氧化物固体电解质。

[0149] 具体而言,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、将 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物作为基体并添加有 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等的玻璃、玻璃陶瓷等。

[0150] 作为高分子固体电解质,可以使用在实施方式1中作为被覆材料例示出的高分子固体电解质。

[0151] 具体而言,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,能够含有较多锂盐,能够进一步提高离子导电率。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,可以单独使用选自这些之中的一种锂盐。或者,作为锂盐,也可以使用选自这些之中的两种以上锂盐的混合物。

[0152] 作为络合氢化物固体电解质,例如可使用 LiBH_4-LiI 、 $\text{LiBH}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。

[0153] 再者,固体电解质层可以包含第2固体电解质材料作为主成分。即、固体电解质层例如可以包含按相对于固体电解质层整体的重量比例计为50%以上(50重量%以上)的第2固体电解质材料。

[0154] 根据以上的技术构成,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0155] 另外,固体电解质层例如可以包含按相对于固体电解质层整体的重量比例计为70%以上(70重量%以上)的第2固体电解质材料。

[0156] 根据以上的技术构成,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0157] 再者,固体电解质层可以包含第2固体电解质材料作为主成分,并且还包含不可避免的杂质或在合成第2固体电解质材料时使用的起始原料、副产物和分解产物等。

[0158] 另外,固体电解质层中例如除了不可避免混入的杂质以外,可以包含按相对于固体电解质层整体的重量比例计为100% (100重量%)的第2固体电解质材料。

[0159] 根据以上的技术构成,能够使电池的充放电特性进一步提高。

[0160] 如上所述,固体电解质层可以仅由第2固体电解质材料构成。

[0161] 再者,固体电解质层可以包含作为第2固体电解质材料列举出的材料中的两种以上。例如,固体电解质层可以包含卤化物固体电解质材料和硫化物固体电解质材料。

[0162] 电解质层202的厚度可以为1 μm 以上且300 μm 以下。电解质层202的厚度为1 μm 以上的情况下,能够将正极201和负极203分离。另外,电解质层202的厚度为300 μm 以下的情况下,可实现高输出的工作。

[0163] 正极201、负极203可以包含固体电解质材料。作为固体电解质材料,可以使用作为构成电解质层202的材料例示出的固体电解质材料。根据以上的技术构成,能够提高正极201、负极203内部的锂离子传导性,以高输出进行工作。

[0164] 正极201、电解质层202和负极203中的至少一者,可以出于提高粒子彼此的密合性的目的而包含粘结剂。粘结剂用于提高构成电极的材料的粘结性。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两种以上材料的共聚物。另外,可以将选自这些之中的两种以上混合作为粘结剂使用。

[0165] 正极201和负极203中的至少一者,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等石墨类、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。

[0166] 再者,实施方式2中的电池可以构成为硬币型、圆筒型、方型、片型、纽扣型、扁平型、层叠型等各种形状的电池。

[0167] 对于电池的工作温度不特别限定,可以为-50 $^{\circ}\text{C}$ ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 。随着温度越高,被覆层111的被覆材料的离子传导率提高。特别是在被覆层111的被覆材料的熔点以上,离子传导度飞跃性地提高,能够谋求电池的高输出工作。

[0168] 实施例

[0169] 以下,利用实施例和比较例对本公开的详细情况进行说明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0170] 《实施例1-1》

[0171] [第1固体电解质材料的制作]

[0172] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将原料粉LiCl和YCl₃以摩尔比为LiCl:YCl₃=2.7:1.1进行称量。然后使用行星式球磨机(フジチユ公司制,P-5型),以25小时、600rpm进行研磨处理,由此得到第1固体电解质材料Li_{2.7}Y_{1.1}Cl₆的粉末。

[0173] [负极活性物质被覆层的制作]

[0174] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将Li₂S和P₂S₅以摩尔比为Li₂S:P₂S₅=75:25进行称量。将它们在乳钵中粉碎并混合。然后使用行星式球磨机(フジチユ公司制,P-7型),以10小时、510rpm进行研磨处理,由此得到玻璃状的固体电解质。对于所得到的玻璃状的固体电解质,在惰性气氛中以270℃进行2小时热处理。由此得到玻璃陶瓷状的固体电解质Li₂S-P₂S₅。

[0175] 通过利用玛瑙乳钵进行的混合,在负极活性物质(石墨)上形成Li₂S-P₂S₅被覆层。在氩气手套箱内,将被覆材料(Li₂S-P₂S₅)和负极活性物质(石墨)以1:4的重量比率称量。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此得到被覆负极活性物质。

[0176] [负极材料的制作]

[0177] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)重量比率成为40wt%的方式称量了实施例1-1的第1固体电解质材料和被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例1-1的负极材料。

[0178] 《实施例1-2》

[0179] [负极活性物质被覆层的制作]

[0180] 在氩气手套箱内,将实施例1的被覆材料(Li₂S-P₂S₅)和负极活性物质(石墨)以1:2的重量比率进行称量。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此得到被覆负极活性物质。

[0181] 除了负极活性物质被覆层的制作以外的项目,与上述实施例1-1的方法同样地实施,得到了实施例1-2的负极材料。

[0182] 《实施例1-3》

[0183] [负极活性物质被覆层的制作]

[0184] 在氩气手套箱内,将实施例1的被覆材料(Li₂S-P₂S₅)和负极活性物质(石墨)以1:8的重量比率进行称量。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此得到被覆负极活性物质。

[0185] 除了负极活性物质被覆层的制作以外的项目,与上述实施例1-1的方法同样地实施,得到了实施例1-3的负极材料。

[0186] 《实施例1-4》

[0187] [第1固体电解质材料的制作]

[0188] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将原料粉LiCl、YCl₃和ZrCl₄以摩尔比为LiCl:YCl₃:ZrCl₄=5:1:1进行称量。然后使用行星式球磨机(フジチユ公司制,P-5型),以25小时、600rpm进行研磨处理,由此得到第1固体电解质材料Li_{2.5}Zr_{0.5}Y_{0.5}Cl₆的粉末。

[0189] [负极材料的制作]

[0190] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)重量比率成为40wt%的方式称量了实施例4的第1固体电解质材料和实施例1的被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例1-4的负极材料。

[0191] 《实施例1-5》

[0192] [第1固体电解质材料的制作]

[0193] 在露点为-60℃以下的氩气手套箱内,将原料粉LiBr、LiI、YCl₃和YBr₃以摩尔比为LiBr:LiI:YCl₃:YBr₃=3:6:2:1进行称量。然后使用行星式球磨机(フリッチュ公司制,P-5型),以25小时、600rpm进行研磨处理,由此得到第1固体电解质材料Li₃YBr₂Cl₂I₂的粉末。

[0194] [负极材料的制作]

[0195] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)重量比率成为40wt%的方式称量了实施例5的第1固体电解质材料和实施例1的被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例1-5的负极材料。

[0196] 《比较例1-1》

[0197] 除了不实施负极活性物质被覆层的制作,使用了没有形成被覆层的石墨以外的项目,与上述实施例1-1的方法同样地实施,得到比较例1-1的负极材料。

[0198] 《比较例1-2》

[0199] 除了不实施负极活性物质被覆层的制作,使用了没有形成被覆层的石墨以外的项目,与上述实施例1-4的方法同样地实施,得到比较例1-2的负极材料。

[0200] 《比较例1-3》

[0201] 除了不实施负极活性物质被覆层的制作,使用了没有形成被覆层的石墨以外的项目,与上述实施例1-5的方法同样地实施,得到比较例1-3的负极材料。

[0202] [电池的制作]

[0203] 对于上述实施例1-1~1-5和比较例1-1~1-3的负极材料,利用电化学电池进行了评价。

[0204] 首先,在绝缘性外筒之中,将80mg的Li₂S-P₂S₅、12mg的负极材料依次层叠。以370MPa的压力对它们进行加压成型,由此得到负极和固体电解质层。

[0205] 接着,在固体电解质层的与负极接触的一侧的相反侧,以金属In(厚度200μm)、金属Li(厚度300μm)、金属In(厚度200μm)的顺序层叠。以80MPa的压力对它们进行加压成型,由此得到由负极(工作电极)、固体电解质层、对电极构成的双极式电化学电池。

[0206] 然后,在层叠体的上下配置不锈钢集电体,在集电体上附设集电引线。

[0207] 接着,使用绝缘性套管,将绝缘性外筒内部与外部气氛隔绝密封。

[0208] 最后,利用4个螺栓将电化学电池从上下进行束缚,由此对由负极(工作电极)、固体电解质层、对电极构成的层叠体施加150MPa的面压。

[0209] 通过以上,分别制作了上述实施例1-1~1-5和比较例1-1~1-3的电池。

[0210] [充放电试验]

[0211] 分别使用上述实施例1-1~1-5和比较例1-1~1-3的电池,在以下的条件下实施了充放电试验。

[0212] 将电池配置在25℃的恒温槽中。

[0213] 以相对于负极活性物质(石墨)的理论容量为0.04C速率(24小时速率)的电流值70μA进行恒流充电,在充电容量为360mAh/g(石墨的理论容量372mAh/g的97%)时结束充电。

[0214] 接着,同样以0.04C速率的电流值70μA进行放电,在电压为0V时结束放电。

[0215] 通过以上,得到了上述实施例1-1~1-5和比较例1-1~1-3的电池各自的初次充放电效率(=初次放电容量/初次充电容量)。其结果示于下述表1

[0216] 表1

	第 1 固体电解质材料	被覆层材料	重量比率 wt. %	充放电效率 %
实施例 1-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	25	40.5
实施例 1-2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	50	51.3
实施例 1-3	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	13	36.8
实施例 1-4	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	25	35.5
实施例 1-5	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$	25	71.5
比较例 1-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	无	0	28.6
比较例 1-2	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	无	0	22.2
比较例 1-3	$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$	无	0	69.6

[0217] 《考察》

[0219] 由表1所示的实施例1-1和比较例1-1的结果可知,通过包含第1固体电解质材料、并在负极活性物质的表面设置包含被覆材料的被覆层,电池的充放电效率提高,所述第1固体电解质材料由组成式 $\text{Li}_{\alpha}\text{M}_{\beta}\text{X}_{\gamma}$ 表示, α 、 β 和 γ 为大于0的值,并且M包含除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种,并且X包含选自Cl、Br、I中的一种或两种以上元素。

[0220] 由表1所示的实施例1-1~1-3和比较例1的结果可知,无论形成被覆层的硫化物固体电解质的担载量如何,充放电效率都提高。

[0221] 由表1所示的实施例1-1、1-4、1-5和比较例1-1、1-2、1-3的结果可知,无论电极材料中所含的第1固体电解质材料是哪一种,充放电效率都提高。

[0222] 《实施例2-1》

[0223] [第1固体电解质材料的制作]

[0224] 在露点为 -60°C 以下的氩气手套箱内,将原料粉LiCl和 YCl_3 以摩尔比为 $\text{LiCl}:\text{YCl}_3=2.7:1.1$ 进行称量。然后使用行星式球磨机(フリュチュ公司制,P-5型),以25小时、600rpm进行研磨处理,由此得到第1固体电解质材料 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 的粉末。

[0225] [负极活性物质被覆层的制作]

[0226] 将高分子化合物聚环氧乙烷(PEO,分子量为 4×10^6)和锂盐 LiCF_3SO_3 (即LiTFS)以环氧乙烷单元:锂盐=10:1的摩尔比率进行称量。将它们溶解于乙腈,制作了高分子电解质PEO-LiTFS复合体溶液。将被覆材料(PEO-LiTFS)和负极活性物质(石墨)以1:8的重量比率进行称量,将石墨添加于高分子电解质溶液中。利用超声波分散机使它们分散后,使用自转公转混合机(THINKY制ARE-310)以1600rpm混合了3分钟。将它们在培养皿中展开,进行 70°C 、1小时的真空干燥,得到被覆负极活性物质。

[0227] [负极材料的制作]

[0228] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)成为整体的40重量%的方式称量实施例2-1的第1固体电解质材料和被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例2-1的负极材料。

[0229] 《实施例2-2》

[0230] [负极活性物质被覆层的制作]

[0231] 在负极活性物质被覆层的制作中,将被覆材料(PEO-LiTFS)和负极活性物质(石墨)以1:40的重量比率混合,由此得到被覆负极活性物质。

[0232] 除了负极活性物质被覆层的制作以外的项目,与上述实施例2-1的方法同样地实施,得到实施例2-2的负极材料。

[0233] 《实施例2-3》

[0234] [负极活性物质被覆层的制作]

[0235] 在负极活性物质被覆层的制作中,将被覆材料(PEO-LiTFS)和负极活性物质(石墨)以1:4的重量比率混合,由此得到被覆负极活性物质。

[0236] 除了负极活性物质被覆层的制作以外的项目,与上述实施例2-1的方法同样地实施,得到实施例2-3的负极材料。

[0237] 《实施例2-4》

[0238] [负极活性物质被覆层的制作]

[0239] 将高分子化合物聚环氧乙烷(PEO,分子量为 4×10^6)和锂盐 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (即LiTFSI)以环氧乙烷单元:锂盐=10:1的摩尔比率进行称量。将它们溶解于乙腈,制作了高分子电解质PEO-LiTFSI复合体溶液。将被覆材料(PEO-LiTFSI)和负极活性物质(石墨)以1:8的重量比率进行称量,将石墨添加于高分子电解质溶液中。利用超声波分散机使它们分散后,使用自转公转混合机(THINKY制ARE-310)以1600rpm混合了3分钟。将它们在培养皿中展开,进行70°C、1小时的真空干燥,得到被覆负极活性物质。

[0240] [负极材料的制作]

[0241] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)成为整体的40重量%的方式称量实施例2-1的第1固体电解质材料和实施例2-4的被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例2-4的负极材料。

[0242] 《实施例2-5》

[0243] [负极活性物质被覆层的制作]

[0244] 将高分子化合物聚环氧乙烷(PEO,分子量为 4×10^6)和锂盐 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (即LiFSI)以环氧乙烷单元:锂盐=10:1的摩尔比率进行称量。将它们溶解于乙腈,制作了高分子电解质PEO-LiFSI复合体溶液。将被覆材料(PEO-LiFSI)和负极活性物质(石墨)以1:8的重量比率进行称量,将石墨添加于高分子电解质溶液中。利用超声波分散机使它们分散后,使用自转公转混合机(THINKY制ARE-310)以1600rpm混合了3分钟。将它们在培养皿中展开,进行70°C、1小时的真空干燥,得到被覆负极活性物质。

[0245] [负极材料的制作]

[0246] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)成为整体的40重量%的方式称量实施例2-1的第1固体电解质材料和实施例2-5的被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例2-5的负极材料。

[0247] 《实施例2-6》

[0248] [第1固体电解质材料的制作]

[0249] 在露点为-60°C以下的氩气手套箱内,将原料粉 LiCl 、 YCl_3 和 ZrCl_4 以摩尔比为 $\text{LiCl}:\text{YCl}_3:\text{ZrCl}_4=5:1:1$ 进行称量。然后使用行星式球磨机(フリッシュ公司制,P-5型),以25

小时、600rpm进行研磨处理,由此得到第1固体电解质材料 $\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_6$ 的粉末。

[0250] [负极材料的制作]

[0251] 在氩气手套箱内,以负极活性物质(石墨)重量比率成为40wt%的方式称量实施例2-6的第1固体电解质材料和实施例2-5的被覆负极活性物质。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例2-6的负极材料。

[0252] 《比较例2-1》

[0253] 除了不实施负极活性物质被覆层的制作,使用了没有形成被覆层的石墨以外的项目,与上述实施例2-1的方法同样地实施,得到比较例2-1的负极材料。

[0254] 《比较例2-2》

[0255] 除了不实施负极活性物质被覆层的制作,使用了没有形成被覆层的石墨以外的项目,与上述实施例2-6的方法同样地实施,得到比较例2-2的负极材料。

[0256] [硫化物固体电解质材料的制作]

[0257] 在露点为 -60°C 以下的氩气手套箱内,将 Li_2S 和 P_2S_5 以摩尔比为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 进行称量。将它们在乳钵中粉碎混合。然后使用行星式球磨机(フリッチュ公司制,P-7型),以10小时、510rpm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,在惰性气氛中以 270°C 进行2小时热处理。由此得到玻璃陶瓷状的固体电解质 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0258] [电池的制作]

[0259] 对于上述实施例2-1~2-6和比较例2-1~2-2的负极材料,利用电化学电池进行了评价。

[0260] 首先,在绝缘性外筒之中,将80mg的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、12mg的负极材料依次层叠。以370MPa的压力对它们进行加压成型,由此得到负极和固体电解质层。

[0261] 接着,在固体电解质层的与负极接触的一侧的相反侧,以金属In(厚度 $200\mu\text{m}$)、金属Li(厚度 $300\mu\text{m}$)、金属In(厚度 $200\mu\text{m}$)的顺序层叠。以80MPa的压力对它们进行加压成型,由此得到由负极(工作电极)、固体电解质层、对电极构成的双极式电化学电池。

[0262] 然后,在层叠体的上下配置不锈钢集电体,在集电体上附设集电引线。

[0263] 接着,使用绝缘性套管,将绝缘性外筒内部与外部气氛隔绝密封。

[0264] 最后,利用4个螺栓将电化学电池从上下进行束缚,由此对由负极(工作电极)、固体电解质层、对电极构成的层叠体施加150MPa的面压。通过以上,分别制作了上述实施例2-1~2-6和比较例2-1~2-2的电池。

[0265] [充放电试验]

[0266] 分别使用上述实施例2-1~2-6和比较例2-1~2-2的电池,在以下的条件下实施了充放电试验。

[0267] 将电池配置在 70°C 的恒温槽中。

[0268] 以相对于负极活性物质(石墨)的理论容量为0.04C速率(24小时速率)的电流值 $70\mu\text{A}$ 进行恒流充电,在充电容量为 360mAh/g (石墨的理论容量 372mAh/g 的97%)时结束充电。

[0269] 接着,同样以0.04C速率的电流值 $70\mu\text{A}$ 进行放电,在电压为0V时结束放电。

[0270] 通过以上,得到了上述实施例2-1~2-6和比较例2-1~2-2的电池各自的初次充放电效率(=初次放电容量/初次充电容量)。其结果示于下述表2。

[0271] 表2

	第 1 固体电解质材料	被覆层材料	重量比率 wt. %	充放电效率 %
实施例 2-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFS	13	26.4
实施例 2-2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFS	3	19.1
实施例 2-3	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFS	25	26.9
实施例 2-4	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiTFSI	13	29.1
实施例 2-5	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	PEO-LiFSI	13	25.8
实施例 2-6	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	PEO-LiFSI	13	25.0
比较例 2-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	无	0	16.9
比较例 2-2	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	无	0	18.9

[0272] 《考察》

[0274] 由表2所示的实施例2-1和比较例2-1的结果可知,通过包含第1固体电解质材料、并在负极活性物质的表面设置包含被覆材料的被覆层,电池的充放电效率提高,所述第1固体电解质材料由组成式 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$ 表示, α 、 β 和 γ 为大于0的值,并且M包含除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种,并且X包含选自Cl、Br、I中的一种或两种以上元素。

[0275] 由表2所示的实施例2-1~2-3和比较例2-1的结果可知,无论形成被覆层的高分子固体电解质的重量比率如何,充放电效率都提高。

[0276] 由表2所示的实施例2-1、2-4、2-5和比较例2-1的结果可知,无论形成被覆层的高分子固体电解质的种类如何,充放电效率都提高。

[0277] 由表2所示的实施例2-5、2-6和比较例2-1、2-2的结果可知,无论电极材料中所含的第1固体电解质材料是哪一种,充放电效率都提高。

[0278] 《实施例3-1》

[0279] [第1固体电解质材料的制作]

[0280] 在露点为 -60°C 以下的氩气手套箱内,将原料粉LiCl和 YCl_3 以摩尔比为 $\text{LiCl}:\text{YCl}_3=2.7:1.1$ 进行称量。然后使用行星式球磨机(フリュッチョ公司制,P-5型),以25小时、600rpm进行研磨处理,由此得到第1固体电解质材料 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 的粉末。

[0281] [负极活性物质被覆层的制作]

[0282] 采用原子层体积法(ALD法),在负极活性物质(天然石墨)的表面上将 Li_3PO_4 制膜,得到被覆负极活性物质。

[0283] [负极材料的制作]

[0284] 在氩气手套箱内,将实施例3-1的第1固体电解质材料和实施例3-1的被覆负极活性物质(形成了被覆层的石墨)以40:60的重量比率进行称量。将它们在玛瑙乳钵中混合,由此制作了实施例3-1的负极材料。

[0285] 《实施例3-2》

[0286] [负极活性物质被覆层的制作]

[0287] 采用溅射法,在负极活性物质(天然石墨)的表面上将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (以下记为LTO)制

膜,得到被覆负极活性物质。

[0288] 除了负极活性物质被覆层的制作以外的项目,与上述实施例3-1的方法同样地实施,得到实施例3-2的负极材料。

[0289] 《实施例3-3》

[0290] [负极活性物质被覆层的制作]

[0291] 采用溅射法,在负极活性物质(天然石墨)的表面上将 SiO_2 制膜,得到被覆负极活性物质。

[0292] 除了负极活性物质被覆层的制作以外的项目,与上述实施例3-1的方法同样地实施,得到实施例3-3的负极材料。

[0293] 《比较例3-1》

[0294] 除了不实施负极活性物质被覆层的制作,使用了没有形成被覆层的天然石墨以外的项目,与上述实施例3-1的方法同样地实施,得到比较例3-1的负极材料。

[0295] [硫化物固体电解质材料的制作]

[0296] 在露点为 -60°C 以下的氩气手套箱内,将 Li_2S 和 P_2S_5 以摩尔比为 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ 进行称量。将它们在乳钵中粉碎混合。然后使用行星式球磨机(フリッチュ公司制,P-7型),以10小时、510rpm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,在惰性气氛中以 270°C 进行2小时热处理。由此得到玻璃陶瓷状的固体电解质 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0297] [电池的制作]

[0298] 对于上述实施例3-1~3-3和比较例3-1的负极材料,利用电化学电池进行了评价。

[0299] 首先,在绝缘性外筒之中,将80mg的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、12mg的负极材料依次层叠。以740MPa的压力对它们进行加压成型,由此得到负极和固体电解质层。

[0300] 接着,在固体电解质层的与负极接触的一侧的相反侧,以金属In(厚度 $200\mu\text{m}$)、金属Li(厚度 $300\mu\text{m}$)、金属In(厚度 $200\mu\text{m}$)的顺序层叠。以80MPa的压力对它们进行加压成型,由此得到由负极(工作电极)、固体电解质层、对电极构成的双极式电化学电池。

[0301] 然后,在层叠体的上下配置不锈钢集电体,在集电体上附设集电引线。

[0302] 接着,使用绝缘性套管,将绝缘性外筒内部与外部气氛隔绝密封。

[0303] 最后,利用4个螺栓将电化学电池从上下进行束缚,由此对由负极(工作电极)、固体电解质层、对电极构成的层叠体施加150MPa的面压。

[0304] 通过以上,分别制作了上述实施例3-1~3-3和比较例3-1的电池。

[0305] [充放电试验]

[0306] 分别使用上述实施例3-1~3-3和比较例3-1的电池,在以下的条件下实施了充放电试验。

[0307] 将电池配置在 70°C 的恒温槽中。

[0308] 以相对于负极活性物质(石墨)的理论容量为0.04C速率(24小时速率)的电流值 $70\mu\text{A}$ 进行恒流充电,在充电容量为 360mAh/g (石墨的理论容量 372mAh/g 的97%)时结束充电。

[0309] 接着,同样以0.04C速率的电流值 $70\mu\text{A}$ 进行放电,在电压为0V时结束放电。

[0310] 通过以上,得到了上述实施例3-1~3-3和比较例3-1的电池各自的初次充放电效率(=初次放电容量/初次充电容量)。其结果示于下述表3。

[0311] 表3

	第 1 固体电解质材料	被覆层材料	充放电效率 %
[0312] 实施例 3-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	Li_3PO_4	28.3
实施例 3-2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	27.2
实施例 3-3	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	SiO_2	25.5
比较例 3-1	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$	无	20.8

[0313] 《考察》

[0314] 由表3所示的实施例3-1和比较例3-1的结果可知,通过包含第1固体电解质材料、并在负极活性物质的表面设置包含被覆材料的被覆层,电池的充放电效率提高,所述第1固体电解质材料由组成式 $\text{Li}_{\alpha}\text{M}_{\beta}\text{X}_{\gamma}$ 表示, α 、 β 和 γ 为大于0的值,并且M包含除Li以外的金属元素和半金属元素中的至少一种,并且X包含选自Cl、Br、I中的一种或两种以上元素。

[0315] 另外,根据表3所示的实施例3-1~3-3和比较例3-1的结果可知,无论形成被覆层的氧化物材料是哪一种,充放电效率都提高。

[0316] 产业可利用性

[0317] 本公开的电池例如可以作为全固体锂二次电池等利用。

[0318] 附图标记说明

[0319] 1000 电极材料

[0320] 100 第1固体电解质粒子

[0321] 110 电极活性物质粒子

[0322] 111 被覆层

[0323] 2000、3000 电池

[0324] 201 正极

[0325] 202 电解质层

[0326] 203 负极

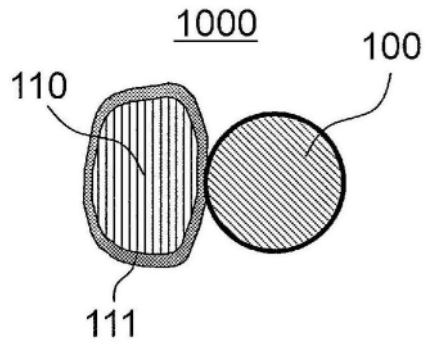


图1

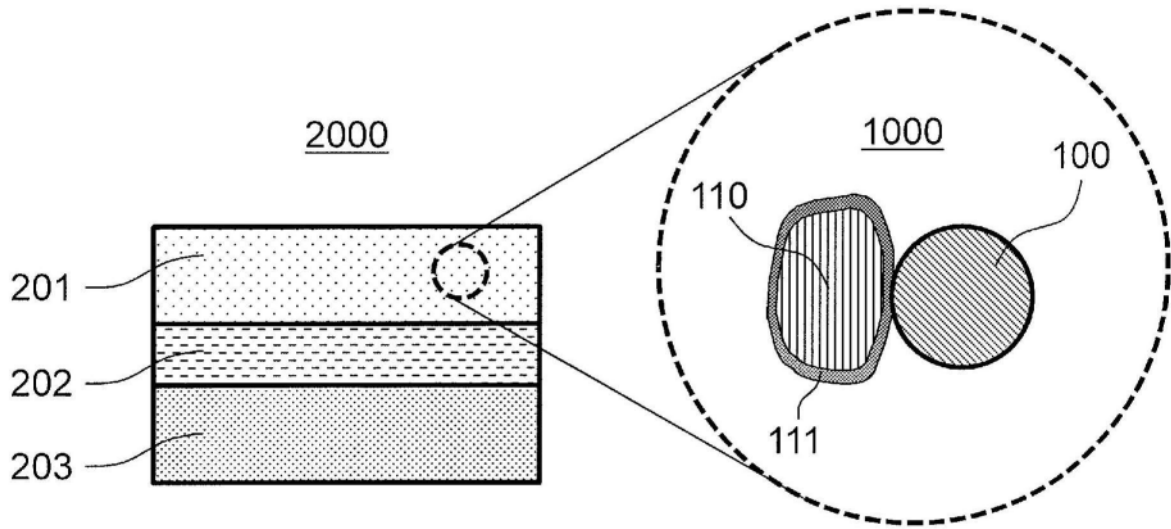


图2

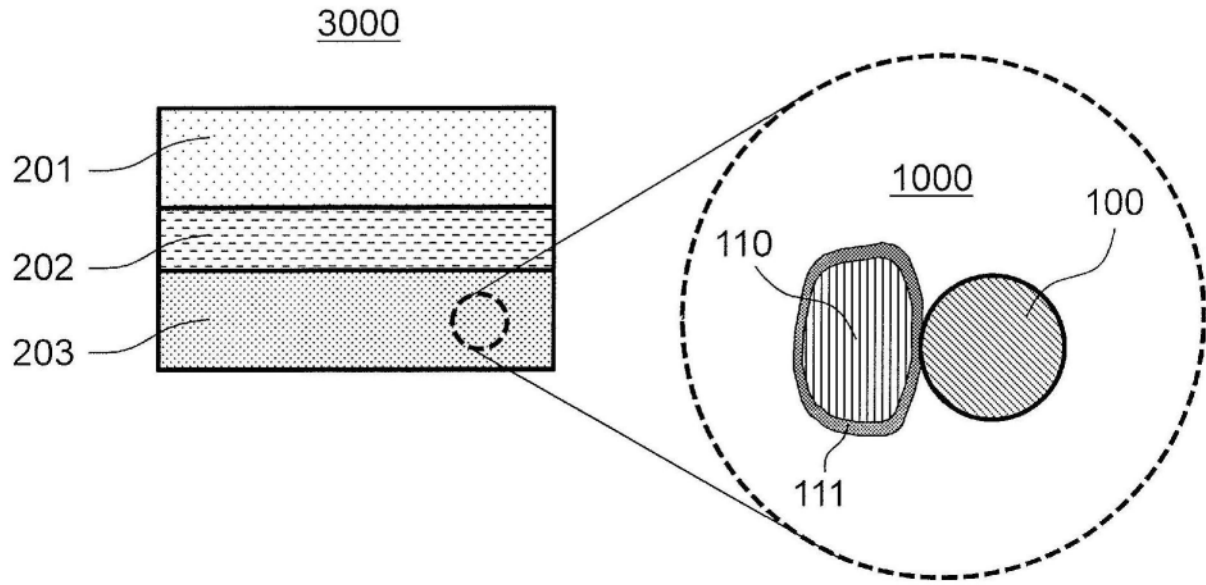


图3