



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117296165 A

(43) 申请公布日 2023.12.26

(21) 申请号 202280034725.5

(22) 申请日 2022.02.08

(30) 优先权数据

2021-091878 2021.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/004783 2022.02.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/254796 JA 2022.12.08

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 相良晓彦 大户贵司

(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 刘凤岭 陈建全

(51) Int.Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

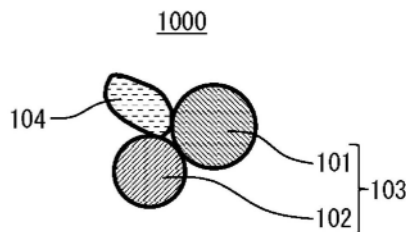
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

电极材料及电池

(57) 摘要

本公开的一个方案中的电极材料含有包含Li、Ti及O的第1活性物质、包含Mo及O的第2活性物质、和固体电解质。本公开的一个方案中的电池具备第1电极、第2电极及配置在上述第1电极和上述第2电极之间的电解质层,选自上述第1电极及上述第2电极中的至少1种含有上述电极材料。



1. 一种电极材料,其中,含有:
第1活性物质,其包含Li、Ti及O;
第2活性物质,其包含Mo及O;和
固体电解质。
2. 根据权利要求1所述的电极材料,其中,所述第1活性物质的质量与所述第1活性物质及所述第2活性物质的合计的质量之比率为50%以上且99%以下。
3. 根据权利要求2所述的电极材料,其中,所述比率为70%以上且95%以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的电极材料,其中,所述第1活性物质含有锂钛氧化物。
5. 根据权利要求4所述的电极材料,其中,所述锂钛氧化物含有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电极材料,其中,所述第2活性物质含有钼氧化物。
7. 根据权利要求6所述的电极材料,其中,所述钼氧化物包含 MoO_2 。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的电极材料,其中,
所述固体电解质含有Li、M及X,
M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,
X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。
9. 根据权利要求8所述的电极材料,其中,所述固体电解质用下述的组成式(1)表示,
 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$ 式(1)
这里, α 、 β 及 γ 分别独立,为大于0的值。
10. 根据权利要求9所述的电极材料,其中,所述固体电解质含有 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。
11. 根据权利要求8~10中任一项所述的电极材料,其中,所述固体电解质不含硫。
12. 一种电池,其中,
具备第1电极、第2电极及配置在所述第1电极与所述第2电极之间的电解质层,
选自所述第1电极及所述第2电极中的至少1种含有权利要求1~11中任一项所述的电极材料。

电极材料及电池

技术领域

[0001] 本公开涉及电极材料及电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中,公开了含有作为负极活性物质的钛酸锂和用卤化物形成的固体电解质的负极材料及使用该负极材料的电池。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2019/146295号

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 在以往技术中,期望兼顾充放电效率和放电容量。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开的一个方案涉及一种电极材料,其含有:

[0010] 第1活性物质,其包含Li、Ti及O;

[0011] 第2活性物质,其包含Mo及O;和

[0012] 固体电解质。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本公开,能够兼顾充放电效率和放电容量。

附图说明

[0015] 图1是表示实施方式1中的电极材料的简略构成的剖视图。

[0016] 图2是实施方式2中的电池的简略构成的剖视图。

[0017] 图3是表示实施例4中的电池的初期充放电试验结果的曲线图。

具体实施方式

[0018] (成为本公开的基础的见解)

[0019] 专利文献1中,公开了作为负极活性物质使用含有钛酸锂的负极材料的电池。已知使用钛酸锂的电池显示出较高的充放电效率。此外,钛酸锂难以发生锂金属的析出。因此,如果负极中使用钛酸锂,则能够防止由析出的金属贯通电解质层而与正极接触所造成的内部短路。另外,钛酸锂具有与锂离子的嵌入及脱嵌相伴的膨胀及收缩较小这样的特征。所以,如果作为活性物质使用钛酸锂,则能够提高电池的安全性。另一方面,钛酸锂存在每单位质量的容量较小的问题。

[0020] 本发明人对用于兼顾充放电效率和放电容量的技术进行了潜心的研究。其结果是,以至想到了本公开的技术。

[0021] (本公开的一个方案的概要)

[0022] 本公开的第1方案涉及一种电极材料,其含有:

[0023] 第1活性物质,其包含Li、Ti及O;

[0024] 第2活性物质,其包含Mo及O;和

[0025] 固体电解质。

[0026] 包含Li、Ti及O的第1活性物质可提高电池的充放电效率。包含Mo及O的第2活性物质可提高电池的放电容量。所以,根据以上的构成,可兼顾充放电效率和放电容量。

[0027] 在本公开的第2方案中,例如,在第1方案涉及的电极材料中,上述第1活性物质的质量与上述第1活性物质及上述第2活性物质的合计的质量之比率为50%以上且99%以下。第1活性物质与第2活性物质相比,与锂离子的嵌入及脱嵌相伴的膨胀及收缩较小。所以,根据以上的构成,能够一边兼顾电池的充放电效率和放电容量,一边提高电池的安全性。

[0028] 在本公开的第3方案中,例如,在第2方案涉及的电极材料中,上述比率也可以为70%以上且95%以下。根据以上的构成,能够一边兼顾电池的充放电效率和放电容量,一边进一步提高电池的安全性。

[0029] 在本公开的第4方案中,例如,在第1~第3方案中的任一项涉及的电极材料中,上述第1活性物质也可以含有锂钛氧化物。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0030] 在本公开的第5方案中,例如,在第4方案涉及的电极材料中,上述锂钛氧化物也可以含有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0031] 在本公开的第6方案中,例如,在第1~第5方案中的任一项涉及的电极材料中,上述第2活性物质也可以含有钼氧化物。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0032] 在本公开的第7方案中,例如,在第6方案涉及的电极材料中,上述钼氧化物也可以含有 MoO_2 。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0033] 在本公开的第8方案中,例如,在第1~第7方案中的任一项涉及的电极材料中,上述固体电解质也可以含有Li、M及X。M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种。X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。根据以上的构成,能够提高电池的输出特性。

[0034] 在本公开的第9方案中,例如,在第8方案涉及的电极材料中,上述固体电解质也可以用下述的组成式(1)表示。

[0035] $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$ 式(1)

[0036] 这里, α 、 β 及 γ 分别独立,为大于0的值。根据以上的构成,能够更加提高电池的输出特性。

[0037] 在本公开的第10方案中,例如,在第9方案涉及的电极材料中,上述固体电解质也可以含有 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。根据以上的构成,能够更加提高电池的输出特性。

[0038] 在本公开的第11方案中,例如,在第8~第10方案中的任一项涉及的电极材料中,上述固体电解质也可以不含硫。根据以上的构成,能够提高电池的安全性。

[0039] 本公开的第12方案涉及一种电池,其具备:

[0040] 第1电极、第2电极及配置在上述第1电极与上述第2电极之间的电解质层,

[0041] 选自上述第1电极及上述第2电极中的至少1种含有第1~第11方案中任一项涉及的电极材料。

[0042] 根据以上的构成,在电池中能够兼顾充放电效率和放电容量。

[0043] 以下,参照附图对本公开的实施方式进行说明。

[0044] (实施方式1)

[0045] 图1是表示实施方式1中的电极材料1000的简略构成的剖视图。

[0046] 电极材料1000含有活性物质103及固体电解质104。活性物质103含有包含Li、Ti及O的第1活性物质101和包含Mo及O的第2活性物质102。

[0047] 包含Li、Ti及O的第1活性物质101可提高电池的充放电效率。包含Mo及O的第2活性物质102可提高电池的放电容量。所以,只要使用电极材料1000,就能够兼顾充放电效率和放电容量。

[0048] 活性物质103也可以只含有第1活性物质101及第2活性物质102。在本公开中,所谓“只含有第1活性物质101及第2活性物质102”,是指除不可避免的杂质以外,在活性物质103中不有意添加除第1活性物质101及第2活性物质102以外的材料。例如,第1活性物质101及第2活性物质102各自的原料、分别制作第1活性物质101及第2活性物质102时产生的副产物等包含在不可避免的杂质中。对于其它物质也同样。

[0049] 第1活性物质101的质量与第1活性物质101及第2活性物质102的合计的质量之比率也可以为50%以上且99%以下。与第2活性物质102相比,第1活性物质101中的与锂离子的嵌入及脱嵌相伴的膨胀及收缩较小。所以,根据以上的构成,能够一边兼顾电池的充放电效率和放电容量,一边提高电池的安全性。

[0050] 第1活性物质101的质量与第1活性物质101及第2活性物质102的合计的质量之比率例如可从第1活性物质101及第2活性物质102各自的体积算出。具体地讲,通过将第1活性物质101及第2活性物质102各自的体积乘以第1活性物质101及第2活性物质102各自的密度,可算出第1活性物质101及第2活性物质102各自的质量。可从所算出的第1活性物质101及第2活性物质102各自的质量算出第1活性物质101的质量与第1活性物质101及第2活性物质102的合计的质量之比率。第1活性物质101及第2活性物质102各自的体积例如可从基于扫描式电子显微镜(SEM)的断面SEM像进行测量。此外,第1活性物质101及第2活性物质102各自的密度例如可使用比重瓶进行测量。

[0051] 第1活性物质101的质量与第1活性物质101及第2活性物质102的合计的质量之比率也可以为70%以上且95%以下。根据以上的构成,能够进一步提高电池的安全性。

[0052] 第1活性物质101的质量与第1活性物质101及第2活性物质102的合计的质量之比率也可以为75%以上且80%以下。根据以上的构成,能够进一步提高电池的安全性。

[0053] 第1活性物质101也可以含有锂钛氧化物。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0054] 第1活性物质101作为主成分也可以含有锂钛氧化物。本公开中,所谓“主成分”,是指以质量比率计含有50%以上的成分。

[0055] 第1活性物质101以相对于整个第1活性物质101的质量比率计也可以含有70%以上的锂钛氧化物。

[0056] 第1活性物质101也可以为锂钛氧化物。

[0057] 作为锂钛氧化物,例如可以列举出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 及 LiTi_2O_4 。当第1活性物质101含有锂钛氧化物时,锂钛氧化物也可以含有选自这些材料中的至少1种。

[0058] 锂钛氧化物也可以含有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0059] 锂钛氧化物也可以为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0060] 第2活性物质102也可以含有钼氧化物。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0061] 第2活性物质102作为主成分也可以含有钼氧化物。

[0062] 第2活性物质102以相对于整个第2活性物质102的质量比率计也可以含有70%以上的钼氧化物。

[0063] 第2活性物质102也可以为钼氧化物。

[0064] 作为钼氧化物,可以列举出 MoO_2 。

[0065] 钼氧化物也可以含有 MoO_2 。根据以上的构成,更容易兼顾充放电效率和放电容量。

[0066] 钼氧化物也可以为 MoO_2 。

[0067] 固体电解质104也可以含有Li、M及X。这里,M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种。X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。根据以上的构成,能够提高固体电解质104的离子传导率。由此,能够提高电池的输出特性。

[0068] 本公开中,所谓“半金属元素”,为B、Si、Ge、As、Sb及Te。所谓“金属元素”,为除氢以外的元素周期表1族~12族中所包含的全部元素以及除B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S及Se以外的元素周期表13族~16族中所含的全部元素。也就是说,所谓“半金属元素”或“金属元素”,是在形成卤族元素和无机化合物时可成为阳离子的元素组。

[0069] 固体电解质104也可以实质上由Li、M及X构成。所谓“实质上由Li、M及X构成”,是指在固体电解质104中,Li、M及X的物质的量的合计与构成固体电解质104的全部元素的物质的量的合计之摩尔比(即摩尔分数)为90%以上。作为一个例子,摩尔比也可以为95%以上。

[0070] 固体电解质104也可以只由Li、M及X构成。所谓“只由Li、M及X构成”,是指在固体电解质104中,Li、M及X的物质的量的合计与构成固体电解质104的全部元素的物质的量的合计之摩尔比为100%。

[0071] 固体电解质104也可以用下述的组成式(1)表示。

[0072] $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{X}_\gamma$ 式(1)

[0073] 在组成式(1)中, α 、 β 及 γ 分别独立,为大于0的值。根据以上的构成,能够更加提高固体电解质104的离子传导率。由此,能够更加提高电池的输出特性。

[0074] 当固体电解质104含有Li、M及X时,M也可以含有选自第1族元素、第2族元素、第3族元素、第4族元素及镧系元素中的至少1种。根据以上的构成,能够更加提高固体电解质104的离子传导率。

[0075] 作为第1族元素,例如可以列举出Na、K、Rb及Cs。作为第2族元素,例如可以列举出Mg、Ca、Sr及Ba。作为第3族元素,例如可以列举出Sc及Y。作为第4族元素,例如可以列举出Ti、Zr及Hf。作为镧系元素,例如可以列举出La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu。

[0076] 当固体电解质104含有Li、M及X时,M也可以含有选自第5族元素、第12族元素、第13

族元素及第14族元素中的至少1种。根据以上的构成,能够更加提高固体电解质104的离子传导率。

[0077] 作为第5族元素,例如可以列举出Nb及Ta。作为第12族元素,例如可以列举出Zn。作为第13族元素,例如可以列举出Al、Ga及In。作为第14族元素,例如可以列举出Sn。

[0078] 当固体电解质104含有Li、M及X时,M也可以含有选自Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中的至少1种。根据以上的构成,能够进一步提高固体电解质104的离子传导率。

[0079] 当固体电解质104含有Li、M及X时,M也可以含有选自Mg、Ca、Sr、Y、Sm、Gd、Dy及Hf中的至少1种。根据以上的构成,能够进一步提高固体电解质104的离子传导率。

[0080] 当固体电解质104含有Li、M及X时,X也可以含有选自Br、Cl及I中的至少1种。根据以上的构成,能够进一步提高固体电解质104的离子传导率。

[0081] 当固体电解质104含有Li、M及X时,X也可以含有Br、Cl及I。根据以上的构成,能够进一步提高固体电解质104的离子传导率。

[0082] 当固体电解质104含有Li、M及X时,M也可以含有Y(=钇)。也就是说,固体电解质104作为金属元素也可以含有Y。根据以上的构成,能够进一步提高固体电解质104的离子传导率。

[0083] 当固体电解质104含有Li、M及X时,M也可以为Y(=钇)。

[0084] 当固体电解质104含有Y时,固体电解质104也可以用下述的组成式(2)表示。

[0085] Li_3YX_6 式(2)

[0086] 在组成式(2)中,X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。

[0087] 当固体电解质104含有Y时,固体电解质104也可以用下述的组成式(3)表示。

[0088] $\text{Li}_3\text{YBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ 式(3)

[0089] 在组成式(3)中,满足 $0 \leq x \leq 6$ 。

[0090] 当固体电解质104含有Y时,固体电解质104也可以用下述的组成式(4)表示。

[0091] $\text{Li}_3\text{YBr}_x\text{Cl}_y\text{I}_{6-x-y}$ 式(4)

[0092] 在组成式(4)中,满足 $0 \leq x \leq 6$ 及 $0 \leq y \leq 6$ 。

[0093] 更具体地讲,固体电解质104也可以是选自 Li_3YCl_6 、 Li_3YBr_6 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 及 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 中的至少1种。

[0094] 固体电解质104也可以含有 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。根据以上的构成,能够更加提高固体电解质104的离子传导率。由此,能够更加提高电池的输出特性。

[0095] 固体电解质104也可以作为主成分含有 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。

[0096] 固体电解质104以相对于整个固体电解质104的质量比率计也可以含有70%以上的 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。

[0097] 固体电解质104也可以为 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。

[0098] 固体电解质104也可以不含硫。根据以上的构成,能够抑制硫化氢气体的发生。由此,能够提高电池的安全性。

[0099] 固体电解质104的形状没有限定。固体电解质104的形状例如也可以为针状、球状、椭圆球状及纤维状等。固体电解质104的形状例如也可以为粒子状。固体电解质104也可以以具有粒料(pellet)状或板状的方式形成。

[0100] 当固体电解质104的形状为粒子状(例如球状)时,固体电解质104的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。根据以上的构成,活性物质103和固体电解质104在电极中能形成良好的分散状态。由此,提高电池的充放电特性。

[0101] 本公开中,所谓“中值粒径”,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可通过激光衍射式测定装置或图像分析装置进行测定。

[0102] 固体电解质104的中值粒径也可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。根据以上的构成,活性物质103和固体电解质104在电极中可形成更良好的分散状态。

[0103] 活性物质103的形状没有限定。也就是说,第1活性物质101及第2活性物质102的形状例如也可以为针状、球状、椭圆球状等。第1活性物质101及第2活性物质102的形状例如也可以为粒子状。

[0104] 当活性物质103的形状为粒子状(例如球状)时,活性物质103的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。如果活性物质103的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则活性物质103和固体电解质104在电极中能形成良好的分散状态。由此,可提高电池的充放电特性。如果活性物质103的中值粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下,则活性物质103内部中的锂的扩散速度加快。由此,电池能以高输出功率工作。

[0105] 活性物质103的中值粒径也可以大于固体电解质104的中值粒径。根据以上的构成,活性物质103和固体电解质104在电极中能形成良好的分散状态。

[0106] 当活性物质103的形状为粒子状(例如球状)时,第1活性物质101的中值粒径也可以大于第2活性物质102的中值粒径。第1活性物质101的中值粒径也可以小于第2活性物质102的中值粒径。第1活性物质101的中值粒径也可以与第2活性物质102的中值粒径相等。

[0107] 选自第1活性物质101及第2活性物质102中的至少1种也可以用被覆材料被覆。第1活性物质101及第2活性物质102中的任一种也可以用被覆材料被覆。第1活性物质101及第2活性物质102中的任一方也可以用被覆材料被覆。

[0108] 作为被覆材料,可使用电子传导率低的材料。作为被覆材料,可使用氧化物材料及氧化物固体电解质等。

[0109] 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 及 ZrO_2 等。

[0110] 作为可以用作被覆材料的氧化物固体电解质,例如可以列举出 LiNbO_3 等Li-Nb-O化合物、 LiBO_2 及 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。

[0111] 被覆材料也可以是氧化物固体电解质。

[0112] 氧化物固体电解质具有较高的离子传导率。氧化物固体电解质具有优异的高电位稳定性。因此,通过使用氧化物固体电解质作为被覆材料,能够更加提高电池的充放电效率。

[0113] 被覆材料也可以均匀地被覆活性物质103(第1活性物质101及/或第2活性物质102)。在此种情况下,由于可抑制活性物质103和固体电解质104的直接接触,所以能够抑制固体电解质104的副反应。因此,能够提高电池的充放电效率。

[0114] 被覆材料也可以被覆活性物质103(第1活性物质101及/或第2活性物质102)的一部分。通过经由没有被覆材料的部分,使多个活性物质103彼此直接接触,因而使活性物质

103的粒子间的电子传导率提高。因此,电池能以高输出功率工作。

[0115] 在电极材料1000中,第1活性物质101、第2活性物质102及固体电解质104也可以相互接触。

[0116] 电极材料1000也可以含有多个第1活性物质101的粒子、多个第2活性物质102的粒子及多个固体电解质104的粒子。

[0117] 在电极材料1000中,活性物质103的含量和固体电解质104的含量既可以相互相同,也可以不相同。

[0118] <电极材料的制造方法>

[0119] 电极材料1000例如可通过下述方法进行制造。

[0120] 通过混合第1活性物质101、第2活性物质102及固体电解质104,得到电极材料1000。混合第1活性物质101、第2活性物质102及固体电解质104的方法没有特别的限定。例如,既可以使用研钵等器具,混合第1活性物质101、第2活性物质102及固体电解质104,也可以使用球磨机等混合装置,混合第1活性物质101、第2活性物质102及固体电解质104。第1活性物质101及第2活性物质102与固体电解质104的混合比率没有特别的限定。

[0121] 再者,固体电解质104例如可通过下述方法进行制造。

[0122] 以达到目标组成的配合比的方式准备原料粉。原料粉例如也可以为卤化物。例如,在作为固体电解质104制作 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 的情况下,以2.0:1.0:1.0的摩尔比准备 LiBr 、 LiCl 及 YCl_3 。也可以按照将合成工艺过程中可能发生的组成变化抵消的方式,以预先调整过的摩尔比将原料粉混合。

[0123] 原料粉的种类并不限定于上述种类。例如,也可以使用 LiCl 和 YBr_3 的组合及 $\text{LiBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 那样的复合阴离子化合物。也可以使用含有氧的原料粉(例如氧化物、氢氧化物、硫酸盐或硝酸盐)和卤化物(例如卤化铵)的混合物。

[0124] 使用研钵及乳棒、球磨机或混合器充分混合原料粉,从而得到混合粉。接着,使用机械化学研磨的方法将混合粉粉碎。这样一来,通过使原料粉发生反应,可得到固体电解质104。或者,在将原料粉充分混合后,通过在真空中或不活泼气氛中对混合粉进行烧成,也可以得到固体电解质104。

[0125] 烧成例如也可以在 100°C 以上且 650°C 以下的范围内,进行1小时以上。由此,可得到含有结晶相的上述固体电解质104。

[0126] 再者,固体电解质104中的结晶相的构成(即晶体结构)可通过选择构成固体电解质104的元素(例如M及X)、固体电解质104的构成元素之比、原料粉彼此的反应方法及反应条件来决定。

[0127] (实施方式2)

[0128] 以下,对实施方式2进行说明。可将与实施方式1重复的说明适当省略。

[0129] 图2是表示实施方式2中的电池2000的简略构成的剖视图。

[0130] 实施方式2中的电池2000具备第1电极201、电解质层202及第2电极203。电解质层202配置在第1电极201与第2电极203之间。选自第1电极201及第2电极203中的至少1种含有实施方式1中的电极材料1000。图2例示出了第2电极203含有电极材料1000的情况。

[0131] 根据以上的构成,在电池2000中,能够兼顾充放电效率和放电容量。

[0132] 第1电极201也可以为正极。此时,第2电极203为负极。第1电极201也可以为负极。

此时,第2电极203为正极。

[0133] 第1电极201及第2电极203也可以都含有电极材料1000。第1电极201及第2电极203中的任一方也可以含有电极材料1000。

[0134] 在第1电极201为正极,第2电极203为负极时,第2电极203也可以含有电极材料1000。也就是说,第2电极203也可以含有作为负极活性物质的活性物质103及作为固体电解质的固体电解质104。

[0135] 当第1电极201含有电极材料1000时,关于第1电极201中所含的活性物质103和固体电解质104的体积比率“ $v_1:100-v_1$ ”也可以满足 $30 \leq v_1 \leq 95$ 。这里, v_1 表示将第1电极201中所含的活性物质103及固体电解质104的合计体积设为100时的活性物质103的体积比率。当满足 $30 \leq v_1$ 时,可确保电池2000的充分的能量密度。当满足 $v_1 \leq 95$ 时,电池2000能以高输出功率工作。

[0136] 当第2电极203含有电极材料1000时,关于第2电极203中所含的活性物质103和固体电解质104的体积比率“ $v_2:100-v_2$ ”,也可以满足 $30 \leq v_2 \leq 95$ 。这里, v_2 表示将第2电极203中所含的活性物质103及固体电解质104的合计体积设为100时的活性物质103的体积比率。当满足 $30 \leq v_2$ 时,可确保电池2000的充分的能量密度。当满足 $v_2 \leq 95$ 时,电池2000能以高输出功率工作。

[0137] 第1电极201的厚度也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下。当第1电极201的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上时,可确保电池2000的充分的能量密度。当第1电极201的厚度为 $1000\mu\text{m}$ 以下时,电池2000能以高输出功率工作。

[0138] 第2电极203的厚度也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下。当第2电极203的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上时,可确保电池2000的充分的能量密度。当第2电极203的厚度为 $1000\mu\text{m}$ 以下时,电池2000能以高输出功率工作。

[0139] 电解质层202是含有电解质的层。电解质例如为固体电解质。也就是说,电解质层202也可以是固体电解质层。

[0140] 作为电解质层202中所含的固体电解质,也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、高分子固体电解质或配位氢化物固体电解质。

[0141] 作为卤化物固体电解质,例如也可以使用在实施方式1中作为固体电解质104所例示的材料。也就是说,电解质层202也可以含有具有与固体电解质104的组成相同的组成的固体电解质。根据以上的构成,能够更加提高电池2000的充放电效率。

[0142] 电解质层202也可以含有具有与固体电解质104的组成不同的组成的卤化物固体电解质。

[0143] 电解质层202也可以含有选自作为固体电解质104所列举的材料中的两种以上的卤固体电解质。

[0144] 电解质层202也可以只含有选自作为固体电解质104所列举的材料中的1种卤固体电解质。

[0145] 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。此外,也可以在这些电解质中添加 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q 等。这里,X包含选自F、Cl、Br及I中的至少1种。此外,M包含选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe及Zn中的至少1种。p及q分别为自然数。可使用选自上述材料中的1种或两种以上的硫化物固

体电解质。

[0146] 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,(LaLi)TiO₃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,以 LiBO_2 、 Li_3BO_3 等Li-B-O化合物为基而添加了 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 等的玻璃、玻璃陶瓷等。

[0147] 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较多地含有锂盐。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。可使用选自上述锂盐中的1种或两种以上的锂盐。

[0148] 作为配位氢化物固体电解质,例如可使用 LiBH_4 -LiI、 LiBH_4 - P_2S_5 等。

[0149] 电解质层202作为主成分也可以含有固体电解质。

[0150] 电解质层202以相对于整个电解质层202的质量比率计也可以含有70%以上的固体电解质。

[0151] 电解质层202也可以只含有固体电解质。

[0152] 电解质层202也可以含有上述作为固体电解质所列举的材料中的两种以上。

[0153] 电解质层202中所含的固体电解质的形状没有限定。固体电解质的形状例如也可以为针状、球状、椭圆球状及纤维状等。固体电解质的形状例如也可以为粒子状。固体电解质也可以以具有粒料状或板状的方式形成。

[0154] 当电解质层202中所含的固体电解质的形状为粒子状(例如球状)时,固体电解质的中值粒径也可以为0.1 μm 以上且100 μm 以下。根据以上的构成,能够提高固体电解质的离子传导率。此外,固体电解质和其它材料在电解质层202中能形成良好的分散状态。由此,可提高电池2000的充放电特性。

[0155] 电解质层202中所含的固体电解质的中值粒径也可以为0.5 μm 以上且10 μm 以下。根据以上的构成,能够进一步提高固体电解质的离子传导率。

[0156] 电解质层202的厚度也可以为1 μm 以上且1000 μm 以下。当电解质层202的厚度为1 μm 以上时,第1电极201和第2电极203不易发生短路。当电解质层202的厚度为1000 μm 以下时,电池2000能以高输出功率工作。

[0157] 第1电极201也可以进一步含有除第1活性物质101及第2活性物质102以外的活性物质。第1电极201也可以含有正极活性物质。第1电极201作为活性物质也可以只含有正极活性物质。正极活性物质例如含有具有可嵌入及脱嵌锂离子等金属离子的特性的材料。

[0158] 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、过渡金属硫氧化物及过渡金属氮氧化物。含锂过渡金属氧化物的例子为 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 及 LiCoO_2 。特别是,在作为正极活性物质使用含锂过渡金属氧化物的情况下,能够降低制造成本,同时能够提高平均放电电压。为了提高电池2000的能量密度,正极活性物质也可以含有镍钴锰酸锂。正极活性物质例如也可以为 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 。

[0159] 在本公开中,化学式中的记载“(A、B、C)”,是指“选自A、B及C中的至少1种”。例如,

“(Ni、Co、Al)”与“选自Ni、Co及Al中的至少1种”同义。

[0160] 第1电极201也可以进一步含有固体电解质。根据以上的构成,在第1电极201中能够提高离子传导率。由此,可提高电池2000的输出特性。

[0161] 作为第1电极201中所含的固体电解质,也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、高分子固体电解质或配位氢化物固体电解质。

[0162] 作为卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或配位氢化物固体电解质,能够使用作为电解质层202中所含的固体电解质所例示的材料。

[0163] 第2电极203也可以进一步含有除第1活性物质101及第2活性物质102以外的活性物质。第2电极203也可以含有负极活性物质。第2电极203作为活性物质也可以只含有负极活性物质。负极活性物质例如含有具有可嵌入及脱嵌锂离子等金属离子的特性的材料。

[0164] 负极活性物质的例子为金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物及硅化合物。金属材料也可以是单质的金属。金属材料也可以是合金。作为金属材料,例如可以列举出锂金属及锂合金等。作为碳材料,例如可以列举出天然石墨、焦炭、可石墨化碳、碳纤维、球状碳、人造石墨及非晶质碳等。通过使用硅(Si)、锡(Sn)、硅化合物及锡化合物等,能够提高电池2000的容量密度。

[0165] 第2电极203也可以进一步含有固体电解质。根据以上的构成,在第2电极203中能够提高离子传导率。由此,可提高电池2000的输出特性。

[0166] 作为第2电极203中所含的固体电解质,也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、高分子固体电解质或配位氢化物固体电解质。

[0167] 作为卤化物固体电解质、硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质或配位氢化物固体电解质,能够使用作为电解质层202中所含的固体电解质所例示的材料。

[0168] 第1电极201及第2电极203中所含的固体电解质的形状没有限定。固体电解质的形状例如也可以为针状、球状、椭圆球状及纤维状等。固体电解质的形状例如也可以为粒子状。固体电解质也可以以具有粒料状或板状的方式形成。

[0169] 当第1电极201及第2电极203中所含的固体电解质的形状为粒子状(例如球状)时,固体电解质的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。根据以上的构成,正极活性物质和固体电解质在第1电极201中能形成良好的分散状态。此外,负极活性物质和固体电解质在第2电极203中能形成良好的分散状态。由此,可提高电池2000的充放电特性。

[0170] 第1电极201及第2电极203中所含的固体电解质的中值粒径也可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。根据以上的构成,正极活性物质和固体电解质在第1电极201中能形成更良好的分散状态。此外,负极活性物质和固体电解质在第2电极203中能形成更良好的分散状态。

[0171] 正极活性物质及负极活性物质的形状没有限定。正极活性物质及负极活性物质的形状例如也可以为针状、球状、椭圆球状等。正极活性物质及负极活性物质的形状例如也可以为粒子状。

[0172] 当正极活性物质及负极活性物质的形状为粒子状(例如球状)时,正极活性物质及负极活性物质的中值粒径也可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。如果正极活性物质及负极活性物质的中值粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则正极活性物质和固体电解质在第1电极201中能形成良好

的分散状态。此外,负极活性物质和固体电解质在第2电极203中能形成更良好的分散状态。由此,可提高电池2000的充放电特性。如果正极活性物质及负极活性物质的中值粒径为100 μm 以下,则第1电极201及第2电极203中锂的扩散速度加快。由此,电池能以高输出功率工作。

[0173] 正极活性物质及负极活性物质的中值粒径也可以大于固体电解质的中值粒径。根据以上的构成,正极活性物质和固体电解质在第1电极201中能形成良好的分散状态。此外,负极活性物质和固体电解质在第2电极203中能形成更良好的分散状态。

[0174] 关于第1电极201中所含的正极活性物质和固体电解质的体积比率“ $v_3:100-v_3$ ”,也可以满足 $30 \leq v_3 \leq 95$ 。这里, v_3 表示将第1电极201中所含的正极活性物质及固体电解质的合计体积设为100时的正极活性物质的体积比率。当满足 $30 \leq v_3$ 时,可确保电池2000的充分的能量密度。当满足 $v_3 \leq 95$ 时,电池2000能以高输出功率工作。

[0175] 关于第2电极203中所含的负极活性物质和固体电解质的体积比率“ $v_4:100-v_4$ ”,也可以满足 $30 \leq v_4 \leq 95$ 。这里, v_4 表示将第2电极203中所含的负极活性物质及固体电解质的合计体积设为100时的负极活性物质的体积比率。当满足 $30 \leq v_4$ 时,可确保电池2000的充分的能量密度。当满足 $v_4 \leq 95$ 时,电池2000能以高输出功率工作。

[0176] 选自第1电极201、电解质层202及第2电极203中的至少1种也可以以提高粒子彼此的密合性为目的而含有粘结剂。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,可以列举出聚偏氟乙烯、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、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、丁苯橡胶、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、己二烯中的两种以上材料的共聚物。此外,也可以将选自上述材料中的两种以上混合物作为粘结剂使用。

[0177] 第1电极201和第2电极203中的至少一方也可以以提高电子传导率为目的而含有导电助剂。作为导电助剂,例如可使用天然石墨及人造石墨等石墨类、乙炔黑及科琴碳黑等炭黑类、碳纤维及金属纤维等导电性纤维类、氟化碳、铝等金属粉末类、氧化锌及钛酸钾等导电性晶须类、氧化钛等导电性金属氧化物、以及聚苯胺、聚吡咯及聚噻吩等导电性高分子化合物等。在作为导电助剂使用碳导电助剂时,能够谋求低成本化。

[0178] 电池2000的形状例如可以列举出硬币型、圆筒型、方型、片材型、钮扣型、扁平型或层叠型等。

[0179] <电池的制造方法>

[0180] 电池2000例如可通过下述方法进行制造。以下,以第2电极203含有实施方式1中的电极材料1000的情况为例,对电池2000的制造方法进行说明。

[0181] 分别准备作为第1电极201的形成用材料、电解质层202的形成用材料及第2电极203的形成用材料的电极材料1000。用公知的方法,制作依次配置有第1电极201、电解质层202及第2电极203的层叠体。由此,便得到电池2000。

[0182] 再者,第1电极201中所含的固体电解质及电解质层202中所含的固体电解质可用与实施方式1中的电极材料1000的制造方法中说明过的固体电解质104的制造方法同样的

方法进行制造。

[0183] 实施例

[0184] 以下,通过使用实施例及比较例对本公开的详情进行说明。以下的实施例为一个例子,本公开并不限于以下的实施例。

[0185] 《实施例1》

[0186] [固体电解质的制作]

[0187] 在露点为 -60°C 以下的氩气氛(以下称为“干燥氩气氛”)下,以按摩尔比达到 $\text{Li}:\text{Y}:\text{Br}:\text{Cl}:\text{I}=3:1:2:2:2$ 的方式称量原料粉即 LiBr 、 LiCl 、 LiI 、 YCl_3 及 YBr_3 。用研钵将原料粉粉碎并混合,从而得到混合物。然后,使用行星式球磨机(Fritsch公司制造,P-7型),按25小时、600rpm的条件对混合物实施研磨处理。由此,作为实施例1的固体电解质得到 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 的粉末。

[0188] [电极材料的制作]

[0189] 作为第1活性物质使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (豊岛制作所公司制造)。作为第2活性物质使用 MoO_2 (高纯度化学公司制造)。作为导电助剂使用气相法碳纤维(昭和电工公司制造,VGCF-H)。在干燥氩气氛下,以按质量比率达到29.7:51.4:17.2:1.7的方式称量实施例1的固体电解质、第1活性物质、第2活性物质及导电助剂。用研钵将这些材料混合。由此,得到实施例1的电极材料。在实施例1的电极材料中,第1活性物质和第2活性物质的质量比率为75:25。再者,“VGCF”为昭和电工株式会社的注册商标。

[0190] [电池的制作]

[0191] 作为第1电极的形成用材料,使用所得到的电极材料。作为电解质层的形成用材料,使用固体电解质即 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (MSE公司制造)。分别称量21.0mg的电极材料和80mg的 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 。依次将电极材料及 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 层叠在电绝缘性外筒中,以720MPa进行加压成形。由此,便制作出由第1电极和电解质层形成的层叠体。接着,在层叠体的电解质层上,依次配置厚度 $200\mu\text{m}$ 的金属In、厚度 $300\mu\text{m}$ 的金属Li及厚度 $200\mu\text{m}$ 的金属In。通过以80MPa的压力对其进行加压成形,便制作出由第1电极、电解质层及In-Li-In层形成的三层层叠体。接着,在三层层叠体的两面上配置不锈钢制的集电体,在各集电体上附设集电引线。最后,使用电绝缘性箍,将电绝缘性外筒的内部与外部气氛遮断并密闭,由此制作出实施例1的电池。

[0192] 《实施例2》

[0193] 在电极材料的制作中,以按质量比率达到26.9:35.8:35.8:1.5的方式称量固体电解质、第1活性物质、第2活性物质及导电助剂。除此以外,用与实施例1同样的方法制作实施例2的电极材料及电池。在实施例2的电极材料中,第1活性物质和第2活性物质的质量比率为50:50。

[0194] 《比较例1》

[0195] 在电极材料的制作中,不使用第2活性物质(MoO_2)。也就是说,在比较例1的电极材料中,第1活性物质和第2活性物质的质量比率为100:0。以按质量比率达到32.3:65.8:1.9的方式称量固体电解质、第1活性物质及导电助剂。除此以外,用与实施例1同样的方法制作比较例1的电极材料及电池。

[0196] 《比较例2》

[0197] 在电极材料的制作中,不使用第1活性物质($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)。也就是说,在比较例1的电

极材料中,第1活性物质和第2活性物质的质量比率为0:100。以按质量比率达到20.4:78.4:1.2的方式称量固体电解质、第2活性物质及导电助剂。除此以外,用与实施例1同样的方法制作比较例2的电极材料及电池。

[0198] (固体电解质的组成的评价)

[0199] 对实施例1的固体电解质,使用ICP(Inductively coupled Plasma:电感耦合等离子体)发射光谱分析法进行了组成的评价。与Li/Y的投料组成的偏移在3%以内。由此结果可以说,行星式球磨机的投料组成和所得到的固体电解质的组成几乎相同。

[0200] (充放电试验)

[0201] 接着,使用实施例1~2及比较例1~2的电池,按以下的条件实施充放电试验。

[0202] 将电池配置在25℃的恒温槽中。以电流值115 μ A对电池进行恒电流充电。在相对于Li的电位达到1.0V时结束充电。接着,以电流值115 μ A进行恒电流放电,在相对于Li的电位达到2.5V时结束放电。基于以上的充放电结果,得到115 μ A放电时的放电容量,同时算出115 μ A充放电时的充放电效率。表1中示出了其结果。

[0203] 表1

	第1活性物质的质量比率 (%)	第2活性物质的质量比率 (%)	115 μ A 放电时的放电容量 (mAh/g)	115 μ A 充放电时的充放电效率 (%)
[0204] 比较例 1	100	0	164	98.9
实施例 1	75	25	166.1	98.8
实施例 2	50	50	170.8	97.0
比较例 2	0	100	177.8	93.2

[0205] 《考察》

[0206] 如表1所示,在作为活性物质含有第1活性物质及第2活性物质的实施例1及2中,放电容量及充放电效率都显示出较高的数值。这样一来,在实施例1及2中,能够兼顾充放电效率和放电容量。

[0207] 如表1所示,伴随着第2活性物质的质量与第1活性物质及第2活性物质的合计的质量之比率的增加,放电容量增加。伴随着第2活性物质的质量与第1活性物质及第2活性物质的合计的质量之比率的增加,充放电效率降低。

[0208] 以下对此进行说明。第2活性物质即MoO₂在与第1活性物质即Li₄Ti₅O₁₂相同的电位区可逆地与锂发生反应。MoO₂的密度及每单位质量的容量为6.47g/cm³及209mAh/g。所以,MoO₂与Li₄Ti₅O₁₂相比,每单位体积的能量密度是较高的。因此,通过将Li₄Ti₅O₁₂的一部分替代为MoO₂,能够提高电池的每单位体积的能量密度。由此,能够提高电池的每单位质量的放电容量。另一方面,MoO₂与Li₄Ti₅O₁₂相比,充放电效率较低。因此,伴随着第2活性物质的质量比率的增加,电池的充放电效率降低。

[0209] 由以上结果可知:特别是通过适当地调节第1活性物质的质量与第1活性物质及第2活性物质的合计的质量之比率,能够一边提高电池的每单位质量的放电容量,一边提高充放电效率。

[0210] 第1活性物质即Li₄Ti₅O₁₂与第2活性物质即MoO₂相比,与锂离子的嵌入及脱嵌相伴

的膨胀及收缩较小。因此,在第1活性物质的质量与第1活性物质及第2活性物质的合计的质量之比率为75%的实施例1中,能够兼顾电池的充放电效率和放电容量,同时与实施例2相比,能够进一步提高电池的安全性。

[0211] 《实施例4》

[0212] [固体电解质的制作]

[0213] 在干燥氩气氛下,以按摩尔比达到 $\text{Li}:\text{Y}:\text{Br}:\text{Cl}=3:1:2:4$ 的方式称量原料粉即 LiBr 、 YBr_3 、 LiCl 及 YCl_3 。用研钵将原料粉粉碎并混合,从而得到混合物。然后,使用行星式球磨机(Fritsch公司制造,P-7型),按25小时、600rpm的条件对混合物进行研磨处理。由此,作为实施例4的固体电解质得到 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 的粉末。

[0214] [正极材料的制作]

[0215] 作为正极活性物质,使用 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 。作为导电助剂,使用气相法碳纤维(昭和电工公司制造,VGCF-H)。在干燥氩气氛下,以按质量比率达到83:16:1的方式称量正极活性物质、实施例4的固体电解质及导电助剂。用研钵将这些材料混合。由此,得到实施例4的正极材料。

[0216] [电池的制作]

[0217] 作为负极材料,使用实施例1的电极材料。分别称量14.0mg的负极材料、80mg的实施例4的固体电解质和8.5mg的正极材料。将负极材料、实施例4的固体电解质及正极材料依次层叠在电绝缘性外筒中,以720MPa进行加压成形。由此,便制作出由正极、电解质层及负极形成的层叠体。接着,在层叠体的两面上配置不锈钢制的集电体,将集电引线附设在各集电体上。最后,使用电绝缘性箍,将电绝缘性外筒的内部与外部气氛遮断并密闭,由此制作实施例4的电池。

[0218] (充放电试验)

[0219] 接着,使用实施例4的电池,按以下的条件实施充放电试验。

[0220] 将电池配置在25℃的恒温槽中。以电流值64 μA ,对电池进行恒电流充电。在相对于Li的电位达到2.75V时结束充电。接着,以电流值64 μA 进行恒电流放电,在相对于Li的电位达到0.95V时结束放电。图3中示出了结果。

[0221] 《考察》

[0222] 图3是表示实施例4中的电池的初期充放电试验的结果的曲线图。图3中,纵轴表示电压(V),横轴表示每单位质量的容量(任意单位)。实施例4中,作为正极材料中所含的固体电解质及电解质层用的固体电解质,使用 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 。作为负极材料中所含的固体电解质,使用 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 。这样一来,在实施例4的电池中,作为固体电解质使用含有Li、M及X的固体电解质。再者,M为选自除Li以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,X为选自F、Cl、Br及I中的至少1种。从图3所示的结果可以确认:作为固体电解质只使用这样的材料的电池可稳定地进行工作。此外,在实施例4的电池中,固体电解质中不含硫。所以,在实施例4的电池中,能够抑制硫化氢气体的发生,从而提高电池的安全性。

[0223] 产业上的可利用性

[0224] 本公开的电池例如可作为全固体锂二次电池等使用。

[0225] 符号说明:

[0226] 1000 电极材料

- [0227] 101 第1活性物质
- [0228] 102 第2活性物质
- [0229] 103 活性物质
- [0230] 104 固体电解质
- [0231] 2000 电池
- [0232] 201 第1电极
- [0233] 202 电解质层
- [0234] 203 第2电极

1000

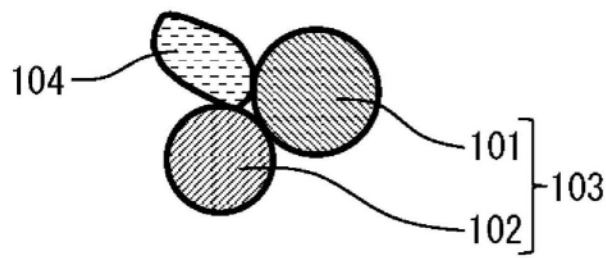


图1

2000

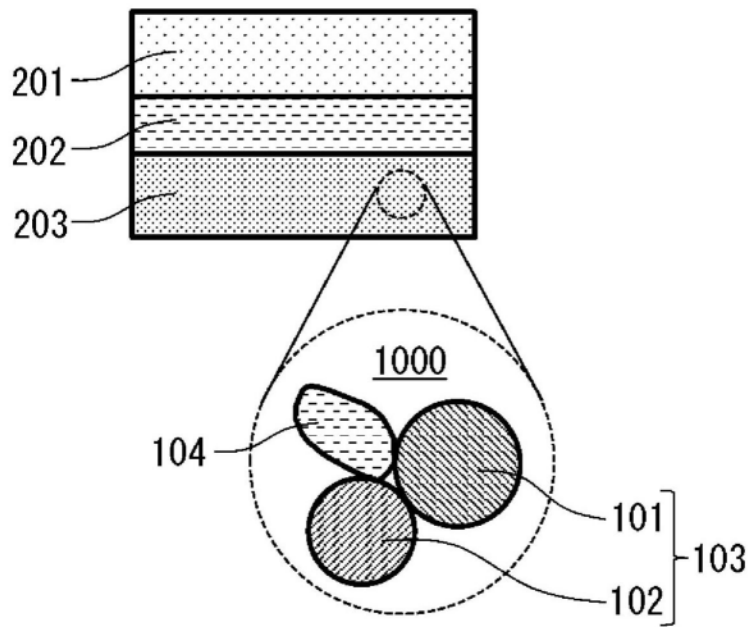


图2

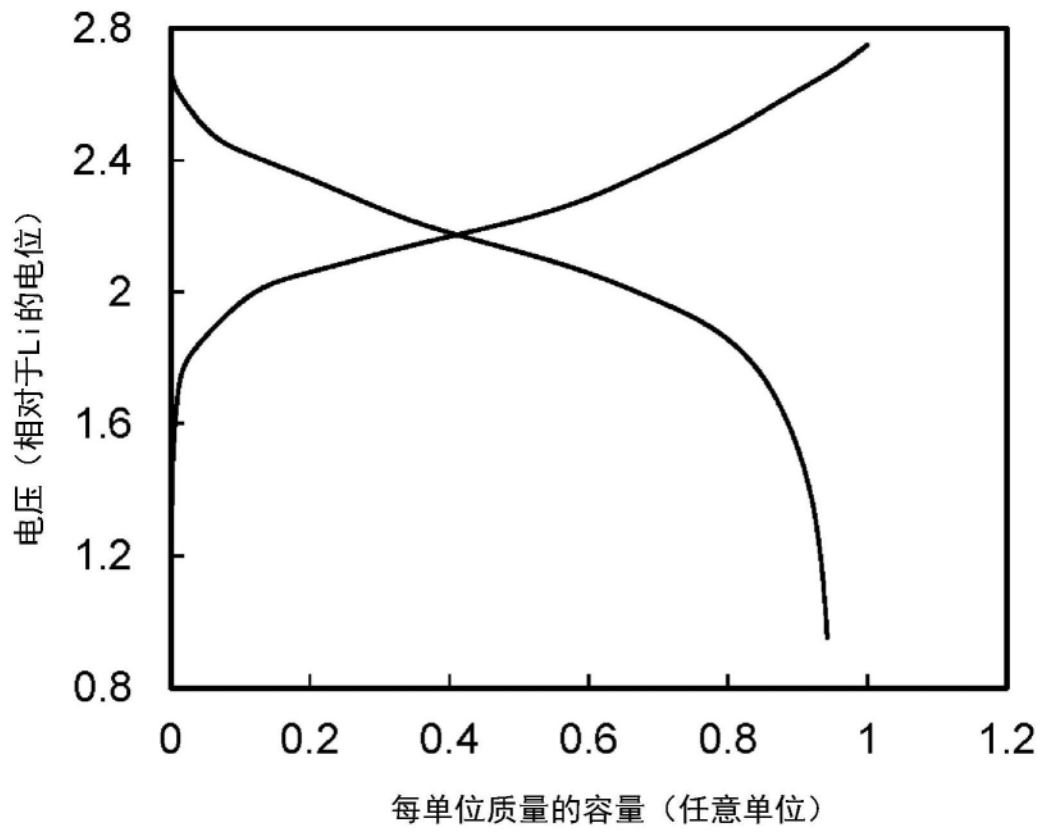


图3