(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119487651 A
(43)申请公布日 2025.02.18

(21)申请号 202380051263.2

(22)申请日 2023.06.20

(30)优先权数据
2022-123584 2022.08.02 JP
2022-162742 2022.10.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/022753 2023.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/029216 JA 2024.02.08

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本

(72)发明人 篠田圭织 杉本裕太 宫崎晃畅

(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 4/525*(2006.01)
*H01M 4/131*(2006.01)
*H01M 4/36*(2006.01)
*H01M 4/62*(2006.01)
*H01M 10/0562*(2006.01)

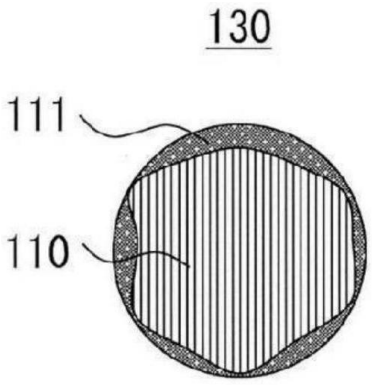
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

# 被覆活性物质、正极材料以及电池

(57)摘要

本公开的被覆活性物质具备活性物质和被覆层,所述被覆层包含第1固体电解质,且被覆所述活性物质的表面的至少一部分,所述第1固体电解质包含Li、M1、O以及X1,所述M1为选自Ta及Nb中的至少一种,所述X1为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种,所述被覆层的厚度大于0nm并且为75nm以下,所述Li与所述M1的摩尔比Li/M1为0.60以上且2.4以下,所述O与所述X1的摩尔比O/X1为0.16以上且0.35以下。




CN 119487651 A

1.一种被覆活性物质,其具备活性物质和被覆层,所述被覆层包含第1固体电解质,且被覆所述活性物质的表面的至少一部分,

所述第1固体电解质包含Li、M1、O以及X1,

所述M1为选自Ta及Nb中的至少一种,

所述X1为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种,

所述被覆层的厚度大于0nm并且为75nm以下,

所述Li与所述M1的摩尔比Li/M1为0.60以上且2.4以下,

所述O与所述X1的摩尔比O/X1为0.16以上且0.35以下。

2.根据权利要求1所述的被覆活性物质,其中,

所述厚度为5nm以上且47nm以下。

3.根据权利要求1所述的被覆活性物质,其中,

所述第1固体电解质包含在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.05°以上且13.86°以下的衍射角2θ的范围中存在峰的晶相。

4.根据权利要求1所述的被覆活性物质,其中,

所述摩尔比Li/M1为0.96以上且1.20以下。

5.根据权利要求1所述的被覆活性物质,其中,

所述X1为Cl。

6.根据权利要求1所述的被覆活性物质,其中,

所述活性物质为正极活性物质。

7.根据权利要求6所述的被覆活性物质,其中,

所述正极活性物质为包含Ni及Co的复合氧化物。

8.根据权利要求6所述的被覆活性物质,其中,

所述正极活性物质具备由氧化物形成的反应抑制层。

9.一种正极材料,其具备权利要求6所述的被覆活性物质和第2固体电解质。

10.根据权利要求9所述的正极材料,其中,

所述第2固体电解质为卤氧化物固体电解质。

11.根据权利要求10所述的正极材料,其中,

所述卤氧化物固体电解质具有与所述第1固体电解质相同的组成。

12.根据权利要求10所述的正极材料,其中,

所述卤氧化物固体电解质具有与所述第1固体电解质不同的组成。

13.根据权利要求10所述的正极材料,其中,

所述卤氧化物固体电解质包含Li、M1、M2、O及X2,

M2为选自Zr、Y、La以及Al中的至少一种,

X2为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。

14.根据权利要求13所述的正极材料,其中,

所述卤氧化物固体电解质含有在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.08°以上且15.63°以下的衍射角2θ的范围中具有峰的晶相。

15.根据权利要求13所述的正极材料,其中,

所述X2为选自Cl及Br中的至少一种。

16.根据权利要求13所述的正极材料,其中,

所述M2与所述M1及所述M2的合计的摩尔比大于0并且为0.60以下。

17.根据权利要求13所述的正极材料,其中,

F与所述X2的摩尔比为0以上且0.50以下。

18.一种电池,其具备:

包含权利要求9至17中任一项所述的正极材料的正极;

负极;和

配置于所述正极与所述负极之间的电解质层。

# 被覆活性物质、正极材料以及电池

## 技术领域

[0001] 本公开涉及被覆活性物质、正极材料以及电池。

## 背景技术

[0002] 专利文献1中公开了一种电池,该电池使用了正极活性物质的表面的至少一部分由卤氧化物固体电解质被覆了的正极材料。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2021/220924号

## 发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本公开的目的在于,提供一种能够降低电池的界面电阻的被覆活性物质。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 本公开的被覆活性物质具备活性物质和被覆层,上述被覆层包含第1固体电解质,且被覆上述活性物质的表面的至少一部分,

[0010] 上述第1固体电解质包含Li、M1、O以及X1,

[0011] 上述M1为选自Ta及Nb中的至少一种,

[0012] 上述X1为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种,

[0013] 上述被覆层的厚度大于0nm并且为75nm以下,

[0014] 上述Li与上述M1的摩尔比Li/M1为0.60以上且2.4以下,上述O与上述X1的摩尔比O/X1为0.16以上且0.35以下。

[0015] 发明效果

[0016] 本公开能够降低电池的界面电阻。

## 附图说明

[0017] 图1是示出实施方式1的被覆活性物质的概略构成的剖视图。

[0018] 图2是示出实施方式2的正极材料的概略构成的剖视图。

[0019] 图3是示出实施方式3的电池的概略构成的剖视图。

[0020] 图4是示出第1固体电解质的X射线衍射图的曲线图。

[0021] 图5是实施例1的电池的3.85V下的奈奎斯特图。

[0022] 图6是实施例2的电池的3.85V下的奈奎斯特图。

[0023] 图7是实施例3的电池的3.85V下的奈奎斯特图。

[0024] 图8是比较例1的电池的3.85V下的奈奎斯特图。

## 具体实施方式

[0025] (成为本公开的基础的见解)

[0026] 专利文献1中提到,通过使用将正极活性物质的表面的至少一部分用卤氧化物固体电解质被覆了的正极材料,能够提高电池的充放电效率。

[0027] 此处,本发明人们发现,在由电解质被覆的活性物质界面处,锂离子的授受变得容易,但电子的授受限速,其结果是引起界面的电阻增加以及特性降低。为了解决该课题,需要将被覆的厚度最佳化。

[0028] 以下,在参照附图的同时,对本公开的实施方式进行说明。

[0029] (实施方式1)

[0030] 实施方式1的被覆活性物质具备活性物质和被覆层,上述被覆层包含第1固体电解质,且被覆上述活性物质的表面的至少一部分。第1固体电解质包含Li、M1、O以及X1。M1为选自Ta及Nb中的至少一种。X1为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种。被覆层的厚度大于0nm并且为75nm以下。

[0031] 图1是示出实施方式1的被覆活性物质130的概略构成的剖视图。实施方式1的被覆活性物质130包含活性物质110和被覆层111。活性物质110的形状例如为粒子状。被覆层111被覆着活性物质110的表面的至少一部分。

[0032] 被覆层111为包含第1固体电解质的层。在活性物质110的表面上设有被覆层111。

[0033] 通过具备被覆层111,活性物质110界面处的锂离子的授受变得容易。另外,通过使被覆层111的厚度为75nm以下,活性物质110间的接触性提高,能够降低电子电阻。即,由于被覆层111的厚度薄到足以在被覆活性物质130彼此被压接时被覆层111压扁而确保活性物质110彼此的物理接触,因此能够降低电子电阻。因而,实施方式1的被覆活性物质130能够降低电池的界面电阻。

[0034] 被覆层111的厚度例如可以通过利用离子研磨的方法进行剖面处理、并对剖面利用扫描型电子显微镜(SEM)进行直接观察而求出。可以利用照射电压为1kV、倍率为50000倍的二次电子像或反射电子像来测定厚度。可以对1个粒子在任意的多个位置(例如4点)进行厚度测定,对10个粒子实施该操作而将所测定的厚度的平均值视为被覆层111的厚度。

[0035] 被覆层111可以均匀地被覆活性物质110。

[0036] 被覆层111也可以局部地被覆活性物质110的表面。经由没有由被覆层111被覆的部分,活性物质110的粒子彼此直接接触,由此提高活性物质110的粒子间的电子传导性。其结果是,能够实现电池以高输出工作。

[0037] 对活性物质110以及被覆层111进一步详细说明。

[0038] (被覆层111)

[0039] 被覆层111被覆活性物质110的表面的至少一部分。被覆层111的厚度大于0nm并且为75nm以下。

[0040] 被覆层111的厚度可以为5nm以上且47nm以下。根据以上说明,能够进一步降低电子电阻,能够降低电池的界面电阻。

[0041] 被覆层111包含第1固体电解质。第1固体电解质包含Li、M1、O以及X1。M1为选自Ta及Nb中的至少一种。X1为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。

[0042] 被覆层111可以包含第1固体电解质作为主成分,也可以仅包含第1固体电解质。

“主成分”意指以质量比计最多地被包含的成分。所谓“仅包含第1固体电解质”,意指除去不可避免的杂质以外没有有意地添加第1固体电解质以外的材料。例如,第1固体电解质的原料、制作第1固体电解质时产生的副产物等被包含在不可避免的杂质中。不可避免的杂质的质量相对于被覆层111的整体的质量的比率可以为5%以下,也可以为3%以下,也可以为1%以下,也可以为0.5%以下。

[0043] 为了进一步提高锂离子传导性,第1固体电解质可以实质上由Li、M1、O以及X1形成。此处,所谓“第1固体电解质实质上由Li、M1、O以及X1形成”,意指Li、M1、O以及X1的物质的量的合计与构成第1固体电解质的全部元素的物质的量的合计的摩尔比为90%以上。作为一个例子,该摩尔比可以为95%以上。

[0044] 为了进一步提高锂离子传导性,第1固体电解质可以包含在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.05°以上且13.86°以下的衍射角2θ的范围中存在峰的晶相。

[0045] 此处,所谓“峰”,意指X射线衍射图中的衍射峰。

[0046] 实施方式1的第1固体电解质的X射线衍射图可以通过使用Cu-Kα射线(波长1.5405Å及1.5444Å、即波长0.15405nm及0.15444nm)并利用采用θ-2θ法进行的X射线衍射测定来取得。

[0047] Li与M1的摩尔比Li/M1为0.60以上且2.4以下,O与X1的摩尔比O/X1为0.16以上且0.35以下。由此,锂离子传导性提高。

[0048] 利用数学式:(Li的物质的量)/(Ta及Nb的物质的量的合计)算出摩尔比Li/M1。利用数学式:(O的物质的量)/(F、Cl、Br以及I的物质的量的合计)算出摩尔比O/X1。

[0049] 为了进一步提高锂离子传导性,摩尔比Li/M1可以为0.96以上且1.20以下。

[0050] X1可以为选自Cl、Br以及I中的至少一种。X1也可以为Cl。O与Cl的摩尔比O/Cl可以为0.16以上且0.35以下。也可以是Li与M1的摩尔比Li/M1为0.60以上且2.4以下,并且O与Cl的摩尔比O/Cl为0.16以上且0.35以下。

[0051] (活性物质110)

[0052] 活性物质110可以为正极活性物质。

[0053] 正极活性物质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,例如可以使用含锂过渡金属氧化物、过渡金属氟化物、聚阴离子材料、氟化聚阴离子材料、过渡金属硫化物、过渡金属氧硫化物以及过渡金属氧氮化物等。作为含锂过渡金属氧化物的例子,可以举出$Li(NiCoAl)O_2$、$Li(NiCoMn)O_2$以及$LiCoO_2$等。特别是在使用含锂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。

[0054] 正极活性物质也可以为包含Ni及Co的复合氧化物。具有此种构成的正极活性物质能够提高电池的能量密度及充放电效率。

[0055] 活性物质110可以具备由氧化物形成的反应抑制层。被覆层111可以被覆具备由氧化物形成的反应抑制层的活性物质110的表面的至少一部分。

[0056] 反应抑制层可以包含$LiNbO_3$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、$Li_2SO_4$等Li-S-O化合物、$Li_4Ti_5O_{12}$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、或$Li_3PO4$等Li-P-O化合物。

[0057] 根据以上的构成,能够抑制被覆层111中包含的第1固体电解质的氧化。

[0058] ＜第1固体电解质的制造方法＞

[0059] 被覆层111中包含的第1固体电解质例如可以利用下述的方法来制造。

[0060] 以具有目标组成的方式准备并混合原料粉。原料粉的例子为氧化物、氢氧化物、卤化物或卤氧化物。

[0061] 作为一个例子,在第1固体电解质由Li、Ta、O以及Cl构成的情况下,将$Li_2O_2$及$TaCl_5$以$Li_2O_2$:$TaCl_5$摩尔比为1:2地进行混合作为原料粉。

[0062] 使原料粉的混合物在行星式球磨机之类的混合装置内以机械化学方式相互反应,得到反应产物。该方法经常被称作机械化学研磨。反应产物可以在真空中或不活泼气氛中被烧成。或者,也可以将混合物在真空中或不活泼气体气氛中烧成,得到反应产物。利用这些方法,可以得到实施方式1的被覆活性物质130中的第1固体电解质。不活泼气氛例如为氩气氛或氮气氛。

[0063] 通过选择原料粉、原料粉的混合比以及反应条件,可以将实施方式1的被覆活性物质130中的第1固体电解质的峰的位置、即晶相的构成调整为目标者。

[0064] 第1固体电解质的组成例如可以利用感应耦合等离子体发射光谱分析法或离子色谱法来确定。例如,可以利用感应耦合等离子体发射光谱分析法来确定Li及M1的组成,可以利用离子色谱法来确定X1的组成。

[0065] ＜被覆活性物质的制造方法＞

[0066] 被覆活性物质130例如可以利用下述的方法制造。

[0067] 以给定的质量比率准备活性物质110的粉末和第1固体电解质的粉末。例如,准备$Li(NiCoAl)O_2$的粉末作为活性物质110,准备$LiTaOCl_4$的粉末作为第1固体电解质。将这两种材料投入同一反应容器,利用旋转的叶片对两种材料施加剪切力。或者,也可以利用喷射气流使两种材料碰撞。通过赋予机械能量,可以在正极活性物质的表面的至少一部分被覆第1固体电解质。

[0068] 也可以在对活性物质110的粉末及第1固体电解质的粉末的混合物赋予机械能量前对混合物进行研磨处理。研磨处理可以使用球磨机等混合装置。为了抑制材料的氧化,可以在干燥气氛并且不活泼气氛中进行研磨处理。

[0069] 被覆活性物质130可以利用干式粒子复合化法来制造。利用干式粒子复合化法进行的处理包含对活性物质110及第1固体电解质赋予选自冲击、压缩及剪切中的至少一种机械能量的操作。活性物质110与第1固体电解质被以适当的比率混合。

[0070] 被覆活性物质130的制造方法中使用的装置没有特别限定,可以是能够对活性物质110与第1固体电解质的混合物赋予冲击、压缩以及剪切等机械能量的装置。作为能够赋予机械能量的装置,可以举出球磨机、喷射式粉碎机、“Mechanofusion”(细川密克朗制)、“Nobilta”(细川密克朗制)等压缩剪切式加工装置(粒子复合化装置)、“Hybridization System(高速气流中冲击装置)”(奈良机械制作所制)等。

[0071] “Mechanofusion”是使用了通过对多个不同的坯料粒子施加强的机械能量而进行的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。在Mechanofusion中,对投入到旋转的容器与压头间的粉体原料赋予压缩、剪切以及摩擦等机械能量,由此发生粒子的复合化。

[0072] “Nobilta”是使用了为了以纳米粒子作为坯料原料进行复合化而发展粒子复合化技术而成的干式机械复合化技术的粒子复合化装置。Nobilta对多个原料粉末赋予冲击、压缩以及剪切的机械能量,由此制造复合粒子。

[0073] 就“Nobilta”而言,在水平圆筒状的混合容器内,以在与混合容器的内壁之间具有给定的间隙的方式配置的转子高速旋转,对原料粉末反复进行多次使之强制性地通过间隙的处理。由此,能够对混合物施加冲击、压缩以及剪切的力,制作出活性物质110与第1固体电解质的复合粒子。可以适当地调节转子的转速、处理时间、投料量等条件。

[0074] 就“Hybridization System”而言,一边在高速气流中分散原料粉末,一边施加以冲击为主体的力。由此,制作出活性物质110与第1固体电解质的复合粒子。

[0075] (实施方式2)

[0076] 以下对实施方式2进行说明。适当地省略与上述的实施方式1重复的说明。

[0077] 图2是示出实施方式2的正极材料1000的概略构成的剖视图。

[0078] 实施方式2的正极材料1000包含实施方式1的被覆活性物质130和第2固体电解质100。第2固体电解质100的形状例如为粒子状。根据第2固体电解质100,能够充分地确保正极材料1000的离子传导性。

[0079] 活性物质110通过被覆层111与第2固体电解质100隔开。活性物质110可以不与第2固体电解质100直接接触。这是因为,被覆层111具有离子传导性。

[0080] 被覆层111可以均匀地被覆活性物质110。被覆层111抑制活性物质110与第2固体电解质100的直接接触,抑制第2固体电解质100的副反应。其结果是,不仅电池的充放电效率提高,而且电池的反应过电压的上升可以得到抑制。

[0081] 第2固体电解质100例如包含锂离子传导率高的材料。例如,第2固体电解质100具有高锂离子传导率。此处,所谓高锂离子传导率,例如为$1\times10^{-3}$mS/cm以上。即,实施方式2的正极材料1000中含有的第2固体电解质100例如可以具有$1\times10^{-3}$mS/cm以上的离子传导率。

[0082] 第2固体电解质100也可以为卤氧化物固体电解质。通过应用本公开的技术,可以获得更高的效果。

[0083] 卤氧化物固体电解质可以具有与实施方式1的第1固体电解质相同的组成。根据以上的构成,由于第1固体电解质及第2固体电解质100是具有同样的晶相的电解质材料,因此在第1固体电解质与第2固体电解质100之间形成良好的界面。由此,能够提高电池的充放电效率。

[0084] 卤氧化物固体电解质也可以具有与实施方式1的第1固体电解质不同的组成。即,第2固体电解质100也可以是具有与第1固体电解质不同的组成的卤氧化物固体电解质。如上所述,被覆层111抑制活性物质110与第2固体电解质100的直接接触,抑制第2固体电解质100的副反应。根据以上的构成,由于能够使用锂离子传导性更高的材料作为第2固体电解质100,因此能够提高电池的特性。例如,第2固体电解质100可以具有比第1固体电解质更高的锂传导性。

[0085] 卤氧化物固体电解质可以包含Li、M1、M2、O以及X2,M2为选自Zr、Y、La及Al中的至少一种,X2为选自F、Cl、Br及I中的至少一种。

[0086] 为了进一步提高锂离子传导性,第2固体电解质100可以实质上由Li、M1、M2、O以及X2形成。此处,所谓“第2固体电解质100实质上由Li、M1、M2、O以及X2形成”,意指Li、M1、M2、O

以及X2的物质的量的合计与构成第2固体电解质100的全部元素的物质的量的合计的摩尔比为90％以上。作为一个例子,该摩尔比可以为95％以上。

[0087] 为了进一步提高锂离子传导性,第2固体电解质100可以仅由Li、M1、M2、O以及X2形成。

[0088] 卤氧化物固体电解质可以含有在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.08°以上且15.63°以下的衍射角2θ的范围中具有峰的晶相。即,第2固体电解质100可以含有在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.08°以上且15.63°以下的衍射角2θ的范围中具有峰的晶相。具有以上的构成的第2固体电解质100由于易于形成用于锂离子扩散的通路,因此具有高锂离子传导率。

[0089] 第2固体电解质100的X射线衍射图可以通过使用Cu-Kα射线(波长1.5405Å及1.5444Å、即波长0.15405nm及0.15444nm)并利用采用θ-2θ法进行的X射线衍射测定来取得。

[0090] X2可以为选自F、Cl以及Br中的至少一种。X2可以为选自Cl及Br中的至少一种。

[0091] 在第2固体电解质100中,M2与M1及M2的合计的摩尔比可以大于0并且为0.60以下。

[0092] 利用数学式:(M2的物质的量)/(M1的物质的量+M2的物质的量)算出M2与M1及M2的合计的摩尔比。以下,M2与M1及M2的合计的摩尔比也被称作“M2/(M1+M2)摩尔比”。

[0093] 为了提高第2固体电解质100的电化学稳定性,F与X2的摩尔比可以为0以上且0.50以下。

[0094] F与X2的摩尔比也被称作“F/X2摩尔比”。利用数学式:(F的物质的量)/(F、Cl、Br及I的物质的量的合计)算出F与X2的摩尔比。

[0095] 第2固体电解质100的形状没有特别限定。在第2固体电解质100为粉体的情况下,其形状例如可以为针状、球状、椭圆球状等。例如,第2固体电解质100的形状可以为粒子状。

[0096] 例如,在第2固体电解质100的形状为粒子状(例如球状)的情况下,中值粒径可以为100μm以下。在中值粒径为100μm以下的情况下,被覆活性物质130与第2固体电解质100可以在正极材料1000中形成良好的分散状态。因此,电池的充放电特性提高。实施方式1中,第2固体电解质100的中值粒径可以为10μm以下。

[0097] 根据以上的构成,在正极材料1000中,被覆活性物质130与第2固体电解质100可以形成良好的分散状态。

[0098] 实施方式1中,第2固体电解质100的中值粒径可以小于被覆活性物质130的中值粒径。

[0099] 根据以上的构成,在正极材料1000中第2固体电解质100与被覆活性物质130可以形成更加良好的分散状态。

[0100] 被覆活性物质130的中值粒径可以为0.1μm以上且100μm以下。

[0101] 在被覆活性物质130的中值粒径为0.1μm以上的情况下,在正极材料1000中,被覆活性物质130与第2固体电解质100可以形成良好的分散状态。其结果是,电池的充放电特性提高。

[0102] 在被覆活性物质130的中值粒径为100μm以下的情况下,被覆活性物质130内的锂的扩散速度得到充分确保。因此,电池能够以高输出工作。

[0103] 被覆活性物质130的中值粒径可以大于第2固体电解质100的中值粒径。由此,被覆

活性物质130与第2固体电解质100可以形成良好的分散状态。

[0104] 此处,所谓中值粒径,意指以体积为基准的粒度分布中的累积体积等于50%时的粒径。以体积为基准的粒度分布例如利用激光衍射式测定装置或图像分析装置来测定。

[0105] 在实施方式2的正极材料1000中,第2固体电解质100与被覆活性物质130可以如图2所示地相互接触。此时,被覆层111与活性物质110相互接触。

[0106] 实施方式2的正极材料1000可以包含多个第2固体电解质100的粒子和多个被覆活性物质130的粒子。

[0107] 在实施方式2的正极材料1000中,第2固体电解质100的含量与被覆活性物质130的含量可以相同,也可以不同。

[0108] 根据以上的构成,能够抑制充电时的电池的内部电阻的上升。

[0109] 第2固体电解质100的组成例如可以利用感应耦合等离子体发射光谱分析法或离子色谱法来确定。例如,可以利用感应耦合等离子体发射光谱分析法来确定Li及M1以及M2的组成,利用离子色谱法来确定X2的组成。

[0110] <正极材料的制造方法>

[0111] 通过将被覆活性物质130与第2固体电解质100混合,可以得到正极材料1000。将被覆活性物质130与第2固体电解质100混合的方法没有特别限定。例如,可以使用研钵等器具将被覆活性物质130与第2固体电解质100混合,也可以使用球磨机等混合装置将被覆活性物质130与第2固体电解质100混合。被覆活性物质130与第2固体电解质100的混合比率没有特别限定。

[0112] (实施方式3)

[0113] 图3是示出实施方式3的电池2000的概略构成的剖视图。

[0114] 实施方式2的电池2000具备正极201、电解质层202和负极203。正极201包含上述的实施方式2中的正极材料(例如正极材料1000)。电解质层202配置于正极201与负极203之间。根据以上的构成,能够提高电池2000的初始效率。

[0115] 关于正极201中含有的被覆活性物质130与第2固体电解质100的体积比率“v1:100-v1”,可以满足30≤v1≤98。此处,v1表示将正极201中含有的被覆活性物质130及第2固体电解质100的合计体积设定为100时的被覆活性物质130的体积比率。在满足30≤v1的情况下,可以确保充分的电池的能量密度。在满足v1≤98的情况下,电池2000以高输出工作变得更加容易。

[0116] 正极201的厚度可以为10μm以上且500μm以下。在正极201的厚度为10μm以上的情况下,电池2000的能量密度得到充分确保。在正极201的厚度为500μm以下的情况下,能够实现以高输出工作。

[0117] 电解质层202是包含电解质的层。该电解质例如为固体电解质。电解质层202中含有的固体电解质被称作第3固体电解质。即,电解质层202可以包含第3固体电解质。电解质层202也可以为固体电解质层。

[0118] 第3固体电解质可以为卤氧化物固体电解质。可以使用具有与实施方式1的第1固体电解质相同的组成或相同的晶相的固体电解质、或者具有与实施方式2的第2固体电解质100相同的组成或相同的晶相的固体电解质作为第3固体电解质。即,电解质层202可以包含具有与实施方式1的第1固体电解质相同的组成或相同的晶相的固体电解质、或者具有与实

施方式2的第2固体电解质100相同的组成或包含相同的晶相的固体电解质。

[0119] 另外,第3固体电解质可以为具有与第1固体电解质不同的组成的卤氧化物固体电解质,也可以为具有与第2固体电解质100不同的组成的卤氧化物固体电解质。即,电解质层202可以包含具有与第1固体电解质不同的组成的卤氧化物固体电解质,也可以包含含有与第2固体电解质100的组成不同的组成或含有不同的晶相的卤氧化物固体电解质。

[0120] 第3固体电解质也可以为卤化物固体电解质。

[0121] 卤化物固体电解质与卤氧化物固体电解质的差异在于是否有意地包含氧。

[0122] 在第3固体电解质为卤化物固体电解质时,可以使用$Li_3YX'_6$、$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、Li(Al、Ga、In)$X'_4$以及$Li_3$(Al、Ga、In)$X'_6$等作为卤化物固体电解质。此处,X'为选自Cl及Br中的至少一种。

[0123] 第3固体电解质也可以为硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、高分子固体电解质、或络合氢化物固体电解质。

[0124] 在第3固体电解质为硫化物固体电解质时,可以使用$Li_2S$-$P_2S_5$、$Li_2S$-$SiS_2$、$Li_2S$-$B_2S_3$、$Li_2S$-$GeS_2$、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$等作为硫化物固体电解质。可以在它们中添加LiX、$Li_2O$、$MO_q$、$Li_pMO_q$等。“LiX”中的元素X为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种元素。“$MO_q$”及“$Li_pMO_q$”中的元素M为选自P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe以及Zn中的至少一种元素。“$MO_q$”及“$Li_pMO_q$”中的p及q各自为独立的自然数。

[0125] 根据以上的构成,由于电解质层202包含还原稳定性优异的硫化物固体电解质,因此能够使用石墨或金属锂等低电位的负极材料,能够提高电池2000的能量密度。

[0126] 在第3固体电解质为氧化物固体电解质时,例如可以使用以$LiTi_2(PO_4)_3$及其元素取代物为代表的NASICON型固体电解质、(LaLi)$TiO_3$系的钙钛矿型固体电解质、以$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、$Li_4SiO_4$、$LiGeO_4$及其元素取代物为代表的LISICON型固体电解质、以$Li_7La_3Zr_2O_{12}$及其元素取代物为代表的石榴石型固体电解质、$Li_3N$及其H取代物、$Li_3PO_4$及其N取代物、以及以$LiBO_2$及$Li_3BO_3$等Li-B-O化合物为基础材料并添加$Li_2SO_4$、$Li_2CO_3$等材料而成的玻璃或玻璃陶瓷等作为氧化物固体电解质。

[0127] 在第3固体电解质为高分子固体电解质时,例如可以使用高分子化合物与锂盐的化合物作为高分子固体电解质。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,高分子化合物能够含有大量锂盐。因此,能够进一步提高离子传导率。可以使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$以及$LiC(SO_2CF_3)_3$等作为锂盐。作为锂盐,可以单独地使用选自上述这些中的一种锂盐,也可以使用选自上述这些中的两种以上的锂盐的混合物。

[0128] 在第3固体电解质为络合氢化物固体电解质时,例如可以使用$LiBH_4$-LiI、$LiBH_4$-$P_2S_5$等作为络合氢化物固体电解质。

[0129] 电解质层202可以包含第3固体电解质作为主成分。即,电解质层202例如可以以相对于电解质层202的整体而言的质量比例计包含50%以上(即50质量%以上)的第3固体电解质。

[0130] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的充放电特性。

[0131] 电解质层202也可以以相对于电解质层202的整体而言的质量比例计包含70%以上(即70质量%以上)的第3固体电解质。

[0132] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的充放电特性。

[0133] 电解质层202可以在包含第3固体电解质作为主成分的同时,进一步包含不可避免的杂质、或合成第3固体电解质时使用的起始原料、副产物及分解产物等。

[0134] 电解质层202例如可以在除了不可避免地混入的杂质以外以相对于电解质层202的整体而言的质量比例计包含100%(即100质量%)的第3固体电解质。

[0135] 根据以上的构成,能够进一步提高电池2000的充放电特性。

[0136] 如上所示,电解质层202可以仅由第3固体电解质构成。

[0137] 需要说明的是,电解质层202可以包含作为第3固体电解质举出的材料之中的两种以上。例如,电解质层202可以包含卤化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0138] 电解质层202的厚度可以为1μm以上且300μm以下。在电解质层202的厚度为1μm以上的情况下,能够更加可靠地分离正极201与负极203。另外,在电解质层202的厚度为300μm以下的情况下,能够实现以高输出工作。

[0139] 负极203包含具有插入及脱插金属离子(例如锂离子)的特性的材料。负极203例如包含负极活性物质。

[0140] 负极活性物质中可以使用金属材料、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,可以举出锂金属、锂合金等。作为碳材料的例子,可以举出天然石墨、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。

[0141] 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的材料例示的固体电解质材料。根据以上的构成,能够提高负极203内部的锂离子传导性,能够实现以高输出工作。

[0142] 负极活性物质粒子的中值粒径可以为0.1μm以上且100μm以下。在负极活性物质粒子的中值粒径为0.1μm以上的情况下,在负极中,负极活性物质粒子与固体电解质材料能够形成良好的分散状态。由此,电池的充放电特性提高。另外,在负极活性物质粒子的中值粒径为100μm以下的情况下,负极活性物质粒子内的锂扩散变快。因此,电池能够以高输出工作。

[0143] 负极活性物质粒子的中值粒径可以大于固体电解质材料的中值粒径。由此,可以形成负极活性物质粒子与固体电解质材料的良好的分散状态。

[0144] 关于负极203中含有的负极活性物质粒子与固体电解质材料的体积比率“v2:100-v2”,可以满足30≤v2≤95。在30≤v2的情况下,能够确保充分的电池的能量密度。另外,在v2≤95的情况下,能够实现以高输出工作。

[0145] 负极203的厚度可以为10μm以上且500μm以下。在负极203的厚度为10μm以上的情况下,能够确保充分的电池的能量密度。另外,在负极203的厚度为500μm以下的情况下,能够实现以高输出工作。

[0146] 出于提高粒子彼此的密合性的目的,在选自正极201、电解质层202和负极203中的至少1个中,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,可以举出聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、

聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸已酯、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。另外,可以使用选自四氟乙烯、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、丙烯酸以及已二烯中的两种以上的材料的共聚物作为粘结剂。另外,也可以将选自上述这些物质之中的两种以上混合后使用作为粘结剂。

[0147] 出于提高电子传导性的目的,选自正极201和负极203中的至少1个可以包含导电助剂。例如可以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作为导电助剂。在使用碳导电助剂的情况下,能够实现低成本化。

[0148] 需要说明的是,实施方式3的电池可以作为硬币型、圆筒型、方型、片型、纽扣型、扁平型、层叠型等各种形状的电池来构成。

[0149] (其他实施方式)

[0150] (附注)

[0151] 通过以上的实施方式的记载,公开下述的技术。

[0152] (技术1)

[0153] 一种被覆活性物质,其具备活性物质和被覆层,上述被覆层包含第1固体电解质,且被覆上述活性物质的表面的至少一部分,

[0154] 上述第1固体电解质包含Li、M1、O以及X1,

[0155] 上述M1为选自Ta及Nb中的至少一种,

[0156] 上述X1为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种,

[0157] 上述被覆层的厚度大于0nm并且为75nm以下,上述Li与上述M1的摩尔比Li/M1为0.60以上且2.4以下,上述O与上述X1的摩尔比O/X1为0.16以上且0.35以下。

[0158] 利用该构成,活性物质界面处的锂离子的授受变得容易。另外,通过将被覆层的厚度设定为75nm,活性物质间的接触性提高,能够实现电子电阻的降低。因此,能够降低电池的界面电阻。另外,利用该构成,易于在第1固体电解质中形成锂离子传导率高的晶相,因此第1固体电解质具有更高的锂离子传导率。因而,技术1的被覆活性物质能够提高电池的特性。

[0159] (技术2)

[0160] 根据技术1中记载的被覆活性物质,其中,上述厚度为5nm以上且47nm以下。利用该构成,活性物质界面处的锂离子的授受变得容易。另外,通过将被覆层的厚度设定为5nm以上且47nm以下,活性物质间的接触性提高,能够实现电子电阻的降低。因此,技术2的被覆活性物质能够降低电池的界面电阻。

[0161] (技术3)

[0162] 根据技术1或2中记载的被覆活性物质,其中,上述第1固体电解质包含在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.05°以上且13.86°以下的衍射角2θ的范围中存在峰的晶相。利用该构成,易于在第1固体电解质中形成用于锂离子扩散的通路,因此第1固体电解质具有高锂离子传导率。因而,技术3的被覆活性物质能够提高电池

的特性。

[0163] (技术4)

[0164] 根据技术1中记载的被覆活性物质,其中,上述摩尔比Li/M1为0.96以上且1.20以下。利用该构成,更易于在第1固体电解质中形成锂离子传导率高的晶相,因此第1固体电解质具有更高的锂离子传导率。因而,技术4的被覆活性物质能够提高电池的特性。

[0165] (技术5)

[0166] 根据技术1至4中任一项记载的被覆活性物质,其中,X1为Cl。技术5的被覆活性物质能够提高电池的特性。

[0167] (技术6)

[0168] 根据技术1至5中任一项记载的被覆活性物质,其中,上述活性物质为正极活性物质。利用该构成,能够提高电池的能量密度及充放电效率。

[0169] (技术7)

[0170] 根据技术6中记载的被覆活性物质,其中,上述正极活性物质为包含Ni及Co的复合氧化物。利用该构成,能够提高电池的能量密度及充放电效率。

[0171] (技术8)

[0172] 根据技术6或7中记载的被覆活性物质,其中,上述正极活性物质具备由氧化物形成的反应抑制层。利用该构成,能够抑制被覆层中含有的第1固体电解质的氧化。因此,技术7的被覆活性物质能够提高电池的特性。

[0173] (技术9)

[0174] 一种正极材料,其具备技术6至8中任一项记载的被覆活性物质和第2固体电解质。

[0175] 利用该构成,能够降低电池的界面电阻。

[0176] (技术10)

[0177] 根据技术9中记载的正极材料,其中,上述第2固体电解质为卤氧化物固体电解质。利用该构成,能够提高电池的充放电效率。

[0178] (技术11)

[0179] 根据技术10中记载的正极材料,其中,上述卤氧化物固体电解质具有与上述第1固体电解质相同的组成。利用该构成,可以在第1固体电解质与第2固体电解质之间形成良好的界面。因此,能够提高电池的充放电效率。

[0180] (技术12)

[0181] 根据技术10中记载的正极材料,其中,上述卤氧化物固体电解质具有与上述第1固体电解质不同的组成。根据该构成,能够使用锂离子传导性更高的材料作为第2固体电解质。因此,能够提高电池的特性。

[0182] (技术13)

[0183] 根据技术10至12中任一项记载的正极材料,其中,上述卤氧化物固体电解质包含Li、M1、M2、O及X2,M2为选自Zr、Y、La以及Al中的至少一种,X2为选自F、Cl、Br以及I中的至少一种。由于易于在第2固体电解质中形成用于锂离子扩散的通路,因此第2固体电解质具有高锂离子传导率。因此,能够提高电池的特性。

[0184] (技术14)

[0185] 根据技术10至13中任一项记载的正极材料,其中,上述卤氧化物固体电解质含有

在利用使用了Cu-Kα射线的X射线衍射测定而得到的X射线衍射图中在11.08°以上且15.63°以下的衍射角2θ的范围中具有峰的晶相。利用该构成,第2固体电解质具有高锂离子传导率,因此能够提高电池的特性。

[0186] (技术15)

[0187] 根据技术13中记载的正极材料,其中,上述X2为选自Cl及Br中的至少一种。利用该构成,能够提高第2固体电解质的离子传导率,因此能够提高电池的特性。

[0188] (技术16)

[0189] 根据技术13或15中记载的正极材料,其中,上述M2与上述M1及上述M2的合计的摩尔比大于0并且为0.60以下。利用该构成,能够提高第2固体电解质的电化学稳定性,因此能够提高电池的特性。

[0190] (技术17)

[0191] 根据技术13、15以及16中任一项记载的正极材料,其中,F与上述X2的摩尔比为0以上且0.50以下。利用该构成,能够提高第2固体电解质的离子传导率,因此能够提高电池的特性。

[0192] (技术18)

[0193] 一种电池,其具备:

[0194] 包含技术9至技术17中任一项记载的正极材料的正极;

[0195] 负极;以及

[0196] 配置于上述正极与上述负极之间的电解质层。

[0197] 通过使用包含本公开的被覆活性物质的正极材料作为正极,能够提高初始效率。

[0198] 实施例

[0199] 以下,使用实施例及比较例对本公开的详情进行说明。

[0200] 《实施例1》

[0201] [第1固体电解质及第2固体电解质的制作]

[0202] 在露点为-60℃以下的氩气氛中,称量作为原料粉的$Li_2O_2$以及$TaCl_5$以使得以摩尔比计$Li_2O_2$:$TaCl_5$=1:2。其后,使用行星式球磨机(FRITSCH公司制、P-7型),在12小时、600rpm的条件下对所得的混合物进行研磨处理。继而,在200℃处理3小时,得到由Li、Ta、O以及Cl形成的实施例1的第1固体电解质及第2固体电解质的粉末。即,第1固体电解质及第2固体电解质为具有彼此相同的组成的材料。

[0203] 由于通过预实验确认了所得的固体电解质的组成的测定值与投料比大致相同,因此此处将所得的固体电解质的组成以投料比表示。实施例1的第1固体电解质的Li与Ta的摩尔比Li/Ta为1.0,O与Cl的摩尔比O/Cl为0.22。

[0204] 在具有-50℃以下的露点的干燥环境中,使用X射线衍射装置(Rigaku公司、MiniFlex600),利用θ-2θ法测定出实施例1的第1固体电解质的X射线衍射图。使用Cu-Kα射线(波长1.5405Å及1.5444Å)作为X射线源。图4是示出第1固体电解质的X射线衍射图的曲线图。第1固体电解质在11.05°以上且13.86°以下的衍射角2θ的范围中确认到峰。由于第2固体电解质是与第1固体电解质同样地进行操作而制作的具有相同组成的材料,因此显示出同样的X射线衍射图。

[0205] [被覆活性物质的制作]

[0206] 在露点为-60℃以下的氩气氛中,以使作为正极活性物质的$Li(NiCoAl)O_2$(以下表述为NCA)与实施例1的第1固体电解质的体积比率为100:1的方式进行称量。将这些材料投入干式粒子复合化装置Nobilta(细川密克朗制),在3000rpm、60分钟的条件下实施复合化处理,由此在正极活性物质的粒子的表面上形成由第1固体电解质形成的被覆层。由此,制作出实施例1的被覆活性物质。

[0207] [正极材料的制作]

[0208] 在露点为-60℃以下的氩气氛中,称量实施例1的被覆活性物质和第2固体电解质以使得质量比率为被覆活性物质:第2固体电解质=77.68:24.32。将这些材料在研钵中混合,由此制作出实施例1的正极材料。

[0209] 《实施例2》

[0210] [被覆活性物质的制作]

[0211] 除了将NCA与第1固体电解质的体积比率设定为NCA:第1固体电解质=100:5以外,与实施例1同样地进行操作而制作出实施例2的被覆活性物质。

[0212] [正极材料的制作]

[0213] 在露点为-60℃以下的氩气氛中,称量实施例2的被覆活性物质和第2固体电解质以使得质量比率为被覆活性物质:第2固体电解质=78.12:21.88。将这些材料在研钵中混合,由此制作出实施例2的正极材料。

[0214] 《实施例3》

[0215] [被覆活性物质的制作]

[0216] 除了将NCA与第1固体电解质的体积比率设定为NCA:第1固体电解质=100:10以外,与实施例1同样地进行操作而制作出实施例3的被覆活性物质。

[0217] [正极材料的制作]

[0218] 在露点为-60℃以下的氩气氛中,称量实施例3的被覆活性物质和第2固体电解质以使得质量比率为被覆活性物质:第2固体电解质=81.45:18.55。将这些材料在研钵中混合,由此制作出实施例3的正极材料。

[0219] 《比较例1》

[0220] 比较例1中,未实施正极活性物质的被覆层的制作。即,称量没有形成被覆层的NCA及第2固体电解质以使得NCA:第2固体电解质=74.91:25.09,将这些材料在研钵中混合,由此得到比较例1的正极材料。

[0221] [被覆层的厚度剖面SEM测定]

[0222] 使用上述的实施例1至3的被覆活性物质,进行被覆层的厚度测定。在将被覆活性物质与金属粉混合并进行造粒后利用离子研磨实施剖面处理。对1个粒子在任意的多个位置(4点)利用SEM测定出被覆层的厚度。对10个粒子实施该测定,将所测定的厚度的平均值作为被覆层的厚度。根据照射电压为1kV、倍率为50000倍的二次电子像进行厚度测定。

[0223] [电池的制作]

[0224] 使用上述的实施例1至3及比较例1的正极材料,实施了下述的工序。

[0225] 首先,在绝缘性外筒中,依次层叠60mg的$Li_2S$-$P_2S_5$、20mg的$Li_3Y_1Br_2Cl_4$以及正极材料。此时,称量正极材料的质量以使得正极活性物质的质量为10.35mg。对其以720MPa的压力进行加压成形,由此得到正极及固体电解质层。

[0226] 然后,在固体电解质层的与接触正极的一侧相反的一侧,层叠金属Li(厚度200μm)。对其以80MPa的压力进行加压成形,由此制作出由正极、固体电解质层以及负极形成的层叠体。

[0227] 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。

[0228] 最后,使用绝缘性箍,将绝缘性外筒内部与外界气氛隔断及密闭,由此制作出电池。

[0229] 利用以上操作,分别制作出上述的实施例1至3及比较例1的电池。

[0230] [充电试验]

[0231] 分别使用上述的实施例1至3及比较例1的电池,在以下的条件下实施充电试验。

[0232] 将电池配置于25℃的恒温槽中。

[0233] 以相对于电池的理论容量达到0.05C倍率(20小时率)的电流值80μA,恒电流充电至电压4.3V,停歇30min。其后,以达到0.05C倍率(20小时率)的电流值80μA,恒电流放电至电压2.5V,停歇30min。

[0234] 然后,对电池利用交流阻抗法实施测定。电压振幅设定为±10mV,频率设定为$10^{7}$到$10^{-2}$Hz。需要说明的是,测定中使用了Solartron公司制的电气化学测定系统。

[0235] 图5是实施例1的电池的3.85V下的奈奎斯特图。图6是实施例2的电池的3.85V下的奈奎斯特图。图7是实施例3的电池的3.85V下的奈奎斯特图。图8是比较例1的电池的3.85V下的奈奎斯特图。图5至8的横轴及纵轴分别表示阻抗的实部及阻抗的虚部。将奈奎斯特图中所示的半圆弧的波形归属于与正极的电阻成分和与作为负极的金属Li的电阻成分,实施曲线拟合分析,由此对实施例1至3及比较例1分别算出与正极的界面电阻值。

[0236] 表1中给出将比较例1的界面电阻值设定为100时的实施例1至3的各界面电阻值的比率。

[0237] 表1

[0238]

| | 被覆层的厚度（nm） | 第1固体电解质的添加量（体积%） | 界面电阻的比率（%） |
|---|---|---|---|
| 实施例1 | 12.0 | 1 | 18.8 |
| 实施例2 | 46.7 | 5 | 61.0 |
| 实施例3 | 74.8 | 10 | 80.1 |
| 比较例1 | 0 | 0 | 100 |

[0239] 《考察》

[0240] 根据表1所示的实施例1至3及比较例1的结果可知,被覆层的厚度为12nm时电阻值达到最小,随着厚度增大,界面电阻逐渐增加。推测通过被覆可以维持活性物质与电解质的粘接性,降低Li的插入脱插的阻力。此外,通过薄薄地被覆,活性物质间及活性物质与导电助剂的接触性提高,结果界面电阻相对于比较例1而言最大降低至18.8%。

[0241] 产业上的可利用性

[0242] 本公开的电池例如可以被利用作为全固体锂二次电池等。

[0243] 附图标记说明

[0244] 130被覆活性物质,1000正极材料,100第2固体电解质,110活性物质,111被覆层,

2000电池,201正极,202电解质层,203负极。

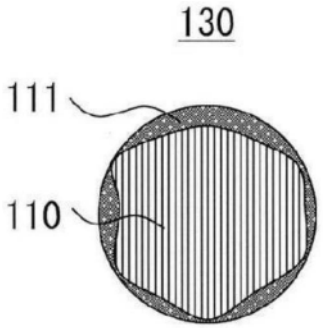

130
111
110

图1

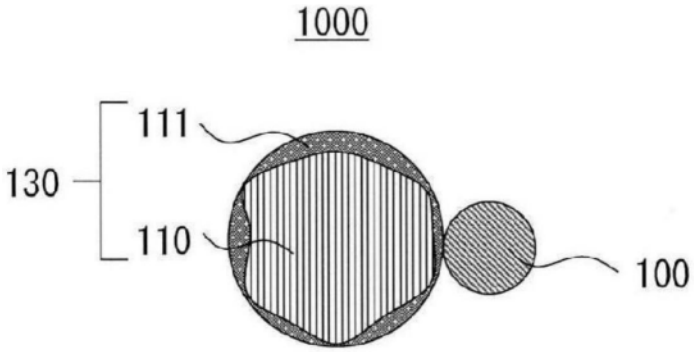

1000
111
130
110
100

图2

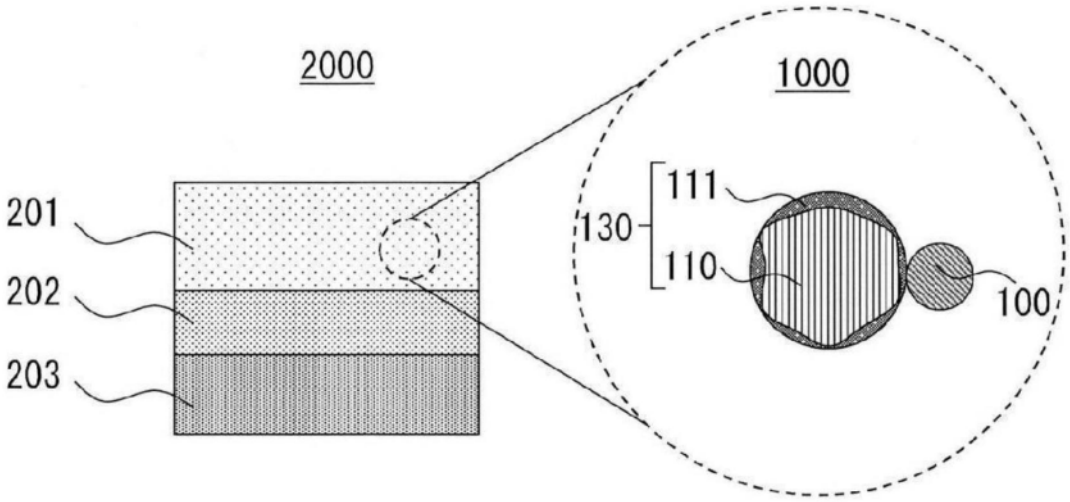

2000
1000
201
202
203
111
130
110
100

图3

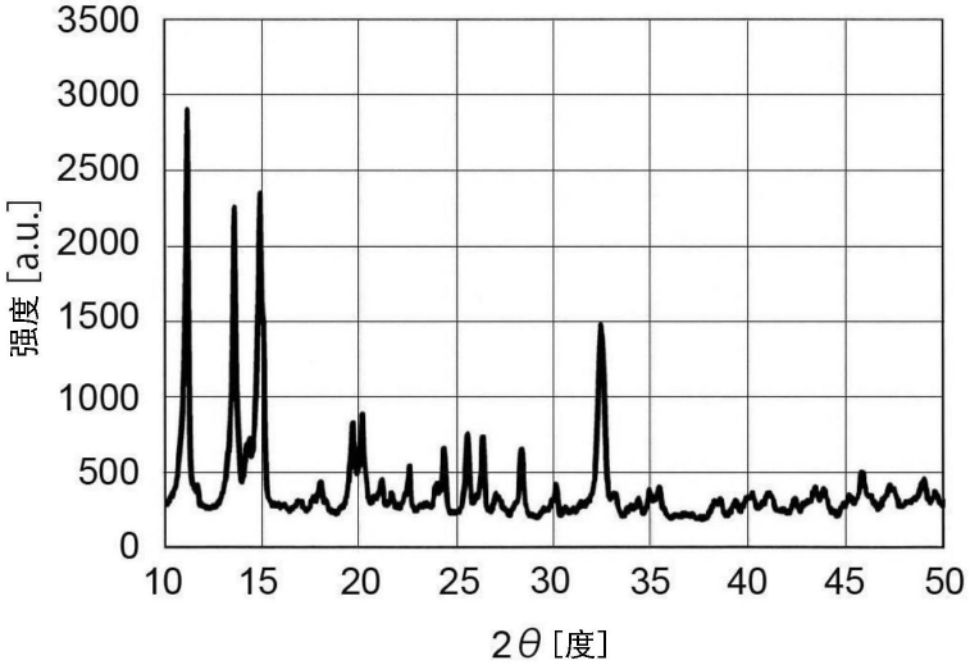

3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度[a.u.]
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ[度]

图4

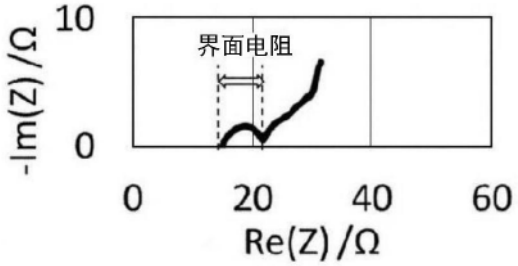

10
0
-Im(Z)/Ω
界面电阻
0
20
40
60
Re(Z)/Ω

图5

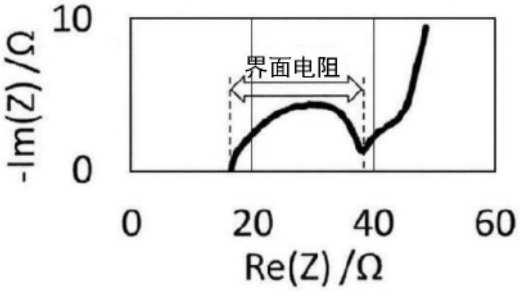

10
0
-Im(Z)/Ω
界面电阻
0
20
40
60
Re(Z)/Ω

图6

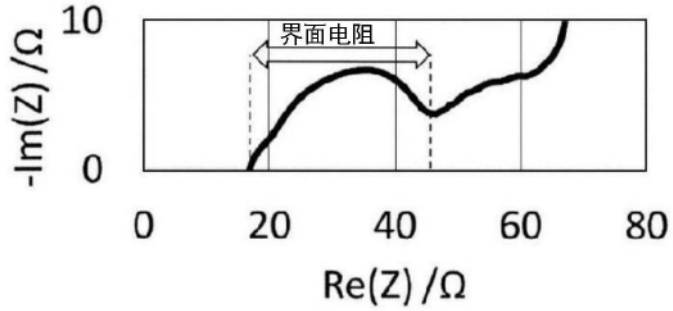

界面电阻
-Im(Z) /Ω
10
0
0
20
40
60
80
Re(Z) /Ω

图7

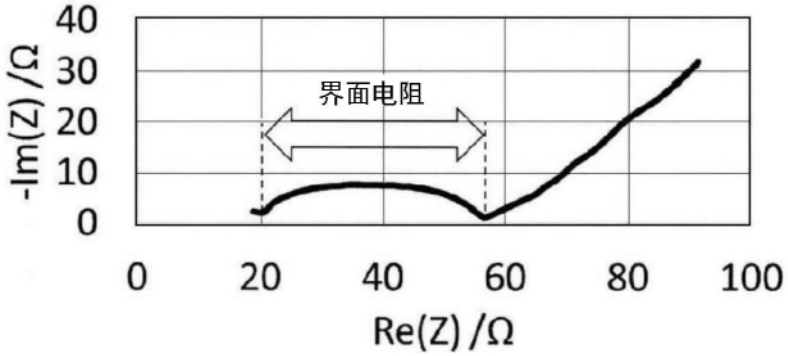

界面电阻
-Im(Z) /Ω
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
Re(Z) /Ω

图8