



(10) **DE 10 2023 117 720 A1** 2024.01.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2023 117 720.6**

(22) Anmeldetag: **05.07.2023**

(43) Offenlegungstag: **25.01.2024**

(51) Int Cl.: **H01M 4/08** (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

2022-113131 **14.07.2022** **JP**

(74) Vertreter:

TBK, 80336 München, DE

(71) Anmelder:

TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

(72) Erfinder:

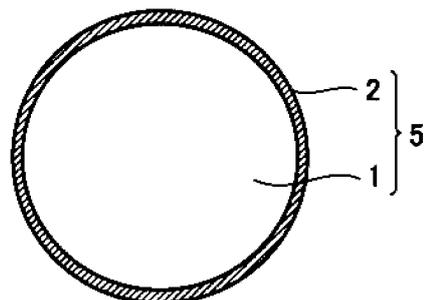
Kubota, Masaru, Toyota-shi, Aichi-ken, JP; Miki, Hidenori, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verbundmaterialteilchen, positive Elektrode, Festkörperbatterie und Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens**

(57) Zusammenfassung: Ein Verbundmaterialteilchen, das aufweist: ein Positivelektrodenaktivmaterialteilchen; und einen Beschichtungsfilm, wobei der Beschichtungsfilm mindestens einen Teil einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens bedeckt und der Beschichtungsfilm Fluor und mindestens ein Element enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphor und einem glasnetzwerkbildenden Element.



Beschreibung

QUERVERWEIS AUF VERWANDTE ANMELDUNGEN

[0001] Diese nicht-provisorische Anmeldung basiert auf der japanischen Patentanmeldung Nr. 2022-113131, die am 14. Juli 2022 beim Japanischen Patentamt eingereicht wurde und deren gesamter Inhalt hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird.

HINTERGRUND

[0002] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf ein Verbundmaterialteilchen, eine positive Elektrode, eine Festkörperbatterie und ein Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens.

Beschreibung des Hintergrunds

[0003] Das japanische Patent Nr. 2003-338321 offenbart eine Hochspannungs-Festkörperbatterie, bei der die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials mit einem anorganischen Festelektrolyten bedeckt ist, der Lithium (Li) beinhaltet.

ZUSAMMENFASSUNG

[0004] Es wurde vorgeschlagen, einen Beschichtungsfilm auf der Oberfläche eines Positivelektrodenaktivmaterialteilchens zu bilden. In einer Sulfid-basierten Festkörperbatterie soll ein solcher Beschichtungsfilm beispielsweise den direkten Kontakt zwischen einem Sulfid-basierten Festelektrolyten und einem Positivelektrodenaktivmaterialteilchen verhindern und dadurch den Anfangswiderstand verringern. Es gibt jedoch Raum für Verbesserungen bei der Erhöhung des Nachbelastungstestwiderstands unter Hochspannung.

[0005] Ein Ziel der vorliegenden Offenbarung ist es, die Erhöhung des Widerstands zu verringern.

[0006] Nachfolgend werden die technische Konfiguration und die Effekte der vorliegenden Offenbarung beschrieben. Es sollte beachtet werden, dass der Aktionsmechanismus nach der vorliegenden Spezifikation eine Vermutung beinhaltet. Der Wirkungsmechanismus schränkt den technischen Umfang der vorliegenden Offenbarung nicht ein.

[0007] [1] Ein Verbundmaterialteilchen, das aufweist:

ein Positivelektrodenaktivmaterialteilchen; und

einen Beschichtungsfilm, wobei

der Beschichtungsfilm mindestens einen Teil einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens bedeckt, und

der Beschichtungsfilm (2) Fluor und mindestens eines, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphor und einem glasnetzwerkbildenden Element, beinhaltet.

[0008] Mit dem Verbundmaterialteilchen nach [1] oben kann ein Beschichtungsfilm mit reduziertem Widerstandsinkrement (insbesondere ein Beschichtungsfilm mit ausgezeichneter Ausdauer unter Hochspannung) bereitgestellt werden.

[0009] Als Ergebnis der Untersuchung von Materialien für die Zugabe zu dem Beschichtungsfilm haben die Erfinder der vorliegenden Offenbarung herausgefunden, dass die Zugabe von F zu einem Beschichtungsfilm, der mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P und einem glasnetzwerkbildenden Element, beinhaltet, das Nachbelastungstestwiderstandsinkrement verringern könnte.

[0010] [2] Das Verbundmaterialteilchen nach [1], wobei das glasnetzwerkbildende Element mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bor (B), Silicium (Si), Stickstoff (N), Schwefel (S), Germanium (Ge) und Wasserstoff (H).

[0011] [3] Das Verbundmaterialteilchen nach [1] oder [2], wobei eine Beziehung des folgenden Ausdrucks (1) erfüllt ist:

$$C_F / (C_P + C_Z) \leq 0,2 \quad (1)$$

wobei

jedes von C_F , C_P und C_Z eine durch Röntgenphotoelektronenspektrometrie gemessene Elementkonzentration darstellt,

C_F eine Elementkonzentration von Fluor darstellt,

C_P eine Elementkonzentration von Phosphor darstellt, und

C_Z eine Elementkonzentration des glasnetzwerkbildenden Elements darstellt.

[0012] [4] Das Verbundmaterialteilchen nach einem der Punkte [1] bis [3], wobei der Beschichtungsfilm ferner ein metallisches Element beinhaltet, und das metallische Element mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium (Al), Titan (Ti) und Zirkonium (Zr).

[0013] [5] Eine positive Elektrode, die aufweist:

das Verbundmaterialteilchen nach einem von [1] bis [4]; und

einem Sulfid-basierten Festelektrolyt.

[0014] [6] Eine Festkörperbatterie, die die positive Elektrode nach [5] aufweist.

[0015] [7] Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens, wobei das Verfahren Folgendes umfasst:

(a) Anfertigen eines Gemischs durch Mischen einer Beschichtungsflüssigkeit und eines Positivelektrodenaktivmaterialteilchens; und

(b) Herstellen eines Verbundmaterialteilchens durch Trocknen des Gemischs, wobei die Beschichtungsflüssigkeit einen gelösten Stoff und ein Lösungsmittel aufweist, und der gelöste Stoff F und mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P und einem glasnetzwerkbildenden Element enthält.

[0016] Die Beschichtungsflüssigkeit, die an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens anhaftet, kann getrocknet werden, um einen Beschichtungsfilm herzustellen. Die Beschichtungsflüssigkeit nach [7] ermöglicht das Herstellen des Beschichtungsfilms nach [1].

[0017] [8] Das Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens nach [7], wobei die Beschichtungsflüssigkeit ferner ein metallisches Element beinhaltet und das metallische Element mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti und Zr ausgewählt.

[0018] Die vorstehenden und andere Gegenstände, Merkmale, Gesichtspunkte und Vorteile der vorliegenden Offenbarung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung der vorliegenden Offenbarung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen deutlicher.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist eine konzeptionelle Ansicht, die ein Verbundmaterialteilchen nach der vorliegenden Ausführungsform zeigt.

Fig. 2 ist eine konzeptionelle Ansicht, die eine Festkörperbatterie nach der vorliegenden Ausführungsform zeigt.

Fig. 3 ist ein schematisches Flussdiagramm für ein Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens nach der vorliegenden Ausführungsform.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0019] Nachfolgend werden eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung (die im Folgenden auch einfach „die vorliegende Ausführungsform“ genannt werden kann) und ein Beispiel der vorliegenden Offenbarung (das im Folgenden auch einfach „das vorliegende Beispiel“ genannt werden kann) beschrieben. Es sei

darauf hingewiesen, dass weder die vorliegende Ausführungsform noch das vorliegende Beispiel den technischen Anwendungsbereich der vorliegenden Offenbarung einschränkt.

<Begriffsdefinitionen usw.>

[0020] Ausdrücke wie „umfassen“, „beinhalten“ und „haben“ und andere ähnliche Ausdrücke (wie z. B. „zusammengesetzt aus“) sind offene Ausdrücke. In einem offenen Ausdruck kann zusätzlich zu einer wesentlichen Komponente eine weitere Komponente enthalten sein oder nicht. Der Ausdruck „bestehen aus“ ist ein geschlossener Ausdruck. Doch selbst wenn ein geschlossener Ausdruck verwendet wird, sind Verunreinigungen, die unter normalen Umständen vorhanden sind, sowie ein zusätzlicher Bestandteil, der für das Verfahren nach der vorliegenden Offenbarung irrelevant ist, nicht ausgeschlossen. Der Ausdruck „besteht im Wesentlichen aus“ ist ein Ausdruck mit halbgeschlossenem Ende. Ein Ausdruck mit halbgeschlossenem Ende toleriert die Hinzufügung eines Elements, das die grundlegenden, neuartigen Merkmale der Technik nach der vorliegenden Offenbarung nicht wesentlich beeinträchtigt.

[0021] Ausdrücke wie „kann“ und „darf“ sollen nicht „muss“ (Verpflichtung) bedeuten, sondern vielmehr „es besteht die Möglichkeit“ (Toleranz).

[0022] Eine Singularform beinhaltet auch ihre Pluralbedeutung, sofern nicht anders angegeben. Zum Beispiel kann „ein Teilchen“ nicht nur „ein einziges Teilchen“, sondern auch „eine Gruppe von Teilchen (Pulver, Teilchen)“ bedeuten.

[0023] Was eine Vielzahl von Schritten, Vorgängen, Prozessen und dergleichen betrifft, die in verschiedenen Verfahren enthalten sind, so ist die Reihenfolge der Durchführung dieser Dinge nicht auf die beschriebene Reihenfolge beschränkt, sofern nicht anders angegeben. Beispielsweise kann eine Vielzahl von Schritten gleichzeitig erfolgen. Beispielsweise können mehrere Schritte in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden.

[0024] Ein Zahlenbereich wie „von m bis n%“ beinhaltet sowohl die Obergrenze als auch die Untergrenze, sofern nicht anders angegeben. Das heißt, „von m bis n%“ bedeutet einen numerischen Bereich von „nicht weniger als m% und nicht mehr als n%“. Außerdem beinhaltet „nicht weniger als m% und nicht mehr als n%“ „mehr als m% und weniger als n%“. Darüber hinaus kann jeder beliebige Zahlenwert aus einem bestimmten Zahlenbereich als neue Obergrenze oder neue Untergrenze verwendet werden. Beispielsweise kann jeder Zahlenwert aus einem bestimmten Zahlenbereich mit einem Zahlenwert kombiniert werden, der an einer anderen Stelle der vorliegenden Beschreibung oder in einer Tabelle oder Zeichnung beschrieben ist, um einen neuen Zahlenbereich festzulegen.

[0025] Wenn eine Verbindung durch eine stöchiometrische Zusammensetzungsformel dargestellt wird (wie z. B. „LiCoO₂“), ist diese stöchiometrische Zusammensetzungsformel lediglich ein typisches Beispiel für die Verbindung. Die Verbindung kann eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen. Wenn Lithiumkobaltoxid beispielsweise als „LiCoO₂“ dargestellt wird, ist das Zusammensetzungsverhältnis von Lithiumkobaltoxid nicht auf „Li/Co/O = 1/1/2“ beschränkt, sondern Li, Co und O können in jedem Zusammensetzungsverhältnis enthalten sein, sofern nicht anders angegeben. Darüber hinaus kann auch eine Dotierung mit einem Spurenelement und/oder eine Substitution toleriert werden.

[0026] „D50“ bezieht sich auf eine Teilchengröße in der volumenbasierten Teilchengrößenverteilung, bei der die kumulative Häufigkeit der Teilchengrößen, die von der Seite der kleinen Größe akkumuliert werden, 50% erreicht. D50 kann durch Laserbeugung gemessen werden. Zum Beispiel kann ein Laserbeugungs-Partikelgrößenverteilungsanalysator „SALD-7500“ (Handelsname), hergestellt von Shimadzu (oder ein ähnliches Produkt), verwendet werden.

[0027] „Ein glasnetzwerkbildendes Element“ bezieht sich auf ein Element, das Glas bilden kann. „Glasbildendes Element“ bedeutet, dass das Element in der Lage ist, sich an Sauerstoff (O) zu binden, um Oxidglas mit einer Netzwerkstruktur zu bilden.

<<XPS-Messung>>

(Verhältnis der Teilchenoberflächenzusammensetzung)

[0028] C_F , C_P und C_Z in dem obigen Ausdruck (1) können nach dem unten beschriebenen Verfahren gemessen werden. Ein XPS-Gerät wird angefertigt. Zum Beispiel kann ein XPS-Gerät „PHI X-tool“ (Handelsname), hergestellt von ULVAC-PHI (oder ein ähnliches Produkt), verwendet werden. Eine aus dem Verbundmaterialteilchen bestehende Pulverprobe wird in das XPS-Gerät geladen. Mit einer Durchlassenergie von 224 eV wird eine Schmalpuranalyse durchgeführt. Die Messdaten werden mit einer Analysesoftware verarbeitet. Zum Beispiel kann eine Analysesoftware „MultiPak“ (Handelsname) von ULVAC-PHI (oder ein ähnliches Produkt) verwendet werden. Die Peakfläche (Integralwert) des F 1s-Spektrums wird in die Elementkonzentration von F umgerechnet (C_F). Die Peakfläche des P 2p-Spektrums wird in die Elementkonzentration von P umgerechnet (C_P). Für Z wird je nach Typ ein geeignetes Spektrum ausgewählt. Zum Beispiel wird für B die Peakfläche des B 1s-Spektrums in die Elementkonzentration von B umgerechnet (C_Z). C_F wird durch die Summe von C_P und C_Z geteilt, um das Verhältnis der F-Zusammensetzung der Teilchenoberfläche ($C_F/(C + C_{PZ})$) zu erhalten.

(Bedeckungsrate)

[0029] Die Bedeckungsrate wird ebenfalls mittels XPS gemessen. Die oben beschriebenen Messdaten werden analysiert, und dabei wird aus der Peakfläche für jedes von C 1s, O 1s, F 1s, P 2p, B 1s, M 2p3 und dergleichen das Elementverhältnis des entsprechenden Elements berechnet.

[0030] Die Bedeckungsrate wird beispielsweise durch die folgende Gleichung (2) berechnet:

$$\theta = (F + P + Z) / (F + P + Z + M) \times 100 \quad (2)$$

[0031] In der obigen Gleichung (2) stellt θ die Bedeckungsrate (%) dar. Jedes von F, P, Z und M stellt das Elementverhältnis des entsprechenden Elements dar.

[0032] Es sollte beachtet werden, dass sich M in „M 2p3“ und in der obigen Gleichung (2) auf ein anderes konstituierendes Element des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens als Li oder Sauerstoff (O) bezieht. Das heißt, das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen kann durch die folgende Formel (3) dargestellt werden.



[0033] M kann aus einer Art von Element bestehen oder aus einer Vielzahl von Elementen bestehen. M kann zum Beispiel aus mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Nickel (Ni), Kobalt (Co), Mangan (Mn) und Aluminium (Al) bestehen. Wenn M eine Vielzahl von Elementen beinhaltet, kann die Summe der Zusammensetzungsverhältnisse der Elemente 1 sein.

[0034] Wenn beispielsweise das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen „ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ “ ist, kann der obige Ausdruck (2) in den folgenden Ausdruck (3') geändert werden.

$$\theta = (F + P + Z) / (F + P + Z + \text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) \times 100 \quad (3')$$

[0035] In dem obigen Ausdruck (3') stellt Ni das Elementverhältnis von Nickel dar, berechnet durch die Peakfläche für Ni 2p3, Co stellt das Elementverhältnis von Kobalt dar, berechnet durch die Peakfläche für Co 2p3, und Mn stellt das Elementverhältnis von Mangan dar, berechnet durch die Peakfläche für Mn 2p3.

<<Messung der Schichtdicke>>

[0036] Die Schichtdicke (die Dicke des Beschichtungsfilms) kann nach dem unten beschriebenen Verfahren gemessen werden. Das Verbundmaterialteilchen wird zur Anfertigung einer Probe in ein Harzmaterial eingebettet. Mit Hilfe eines Ionenfräsgeräts wird ein Querschnitt der Probe freigelegt. Zum Beispiel kann ein Ionenfräsgerät „Arblade (eingetragenes Warenzeichen) 5000“ (Handelsname), hergestellt von Hitachi High-Technologies (oder ein ähnliches Produkt), verwendet werden. Der Querschnitt der Probe wird mit einem SEM (Rasterelektronenmikroskop) untersucht. Zum Beispiel kann ein SEM-Gerät „SU8030“ (Handelsname) von Hitachi High-Technologies (oder ein ähnliches Produkt) verwendet werden. Für jedes der zehn Verbundmate-

rialeilchen wird die Schichtdicke in zwanzig Sichtfeldern gemessen. Das arithmetische Mittel von insgesamt 200 Schichtdickenmessungen gilt als Schichtdicke.

<Verbundmaterialteilchen>

[0037] Fig. 1 ist eine konzeptionelle Ansicht, die ein Verbundmaterialteilchen nach der vorliegenden Ausführungsform zeigt. Ein Verbundmaterialteilchen 5 kann z. B. auch als „bedecktes Positivelektrodenaktivmaterial“ bezeichnet werden. Das Verbundmaterialteilchen 5 beinhaltet ein Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 und einen Beschichtungsfilm 2. Das Verbundmaterialteilchen 5 kann z. B. ein Aggregat sein. Das heißt, ein einzelnes Verbundmaterialteilchen 5 kann zwei oder mehr Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 beinhalten. Das Verbundmaterialteilchen 5 kann einen D50 von 1 bis 50 µm, einen D50 von 1 bis 20 µm oder einen D50 von 5 bis 15 µm haben.

<<Beschichtungsfilm>>

[0038] Der Beschichtungsfilm 2 ist eine Hülle für das Verbundmaterialteilchen 5. Der Beschichtungsfilm 2 bedeckt mindestens einen Teil der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens 1.

[0039] Der Beschichtungsfilm 2 beinhaltet F und mindestens ein Element, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus P und einem glasnetzwerkbildenden Element besteht. Das glasnetzwerkbildende Element kann beispielsweise mindestens eines aus der Gruppe bestehend aus B, Si, N, S, Ge und H beinhalten. Wenn der Beschichtungsfilm 2 F und mindestens eines aus der Gruppe bestehend aus P und dem glasnetzwerkbildenden Element beinhaltet, wird erwartet, dass das Widerstandsinkrement verringert wird.

[0040] Die Bedeckungsrate kann beispielsweise 80% oder mehr betragen. Wenn der Bedeckungsgrad 80% oder mehr beträgt, wird erwartet, dass der Batteriewiderstand abnimmt. Die Bedeckungsrate kann z. B. 85% oder mehr oder 90% oder mehr betragen. Der Abdeckungsgrad kann z. B. 100%, 99% oder weniger oder 95% oder weniger betragen. Die Bedeckungsrate kann z.B. zwischen 80 und 100% liegen.

[0041] Der Beschichtungsfilm 2 kann eine Dicke von 5 bis 100 nm oder eine Dicke von 5 bis 50 nm oder eine Dicke von 10 bis 30 nm oder eine Dicke von 20 bis 30 nm haben.

[0042] Das glasnetzwerkbildende Element kann zusammen mit O Oxidglas bilden. Das heißt, der Beschichtungsfilm 2 kann Oxidglas beinhalten, das eine Netzwerkstruktur hat. Das Oxidglas kann zum Beispiel eine Phosphorsäurestruktur, eine Borsäurestruktur und dergleichen beinhalten. Das heißt, der Beschichtungsfilm 2 kann beispielsweise mindestens eine Struktur aus der Gruppe beinhalten, die aus einer Phosphorsäurestruktur und einer Borsäurestruktur besteht. Wenn beispielsweise Fragmente von PO_2^- , PO_3^- und/oder dergleichen durch TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) des Verbundmaterialteilchens 5 nachgewiesen werden, wird davon ausgegangen, dass der Beschichtungsfilm 2 eine Phosphorsäurestruktur beinhaltet. Wenn beispielsweise Fragmente von BO_2^- , BO_3^- und/oder dergleichen durch TOF-SIMS des Verbundmaterialteilchens 5 nachgewiesen werden, wird davon ausgegangen, dass der Beschichtungsfilm 2 eine Borsäurestruktur beinhaltet.

[0043] Das Verbundmaterialteilchen 5 kann beispielsweise die Beziehung des folgenden Ausdrucks (1) erfüllen:

$$C_F / (C_P + C_Z) \leq 0,2 \quad (1)$$

[0044] C_F , C_P , C_Z beziehen sich auf Elementverhältnisse, die durch XPS gemessen wurden. C_F bezieht sich auf das Elementverhältnis von F. C_P bezieht sich auf das Elementverhältnis von P. C_Z bezieht sich auf das Elementverhältnis des glasnetzwerkbildenden Elements. Wenn der Beschichtungsfilm 2 eine Vielzahl von Arten von glasnetzwerkbildenden Elementen beinhaltet, stellt C_Z das Gesamtelementverhältnis der glasnetzwerkbildenden Elemente dar. Wenn $C_F / (C_P + C_Z) \leq 0,2$ oder weniger beträgt, wird erwartet, dass der Widerstandszuwachs verringert wird. Zum Beispiel kann $C_F / (C + C_{PZ}) \leq 0,15$ oder weniger oder 0,1 oder weniger betragen.

[0045] Verbundmaterialteilchen 5 kann auch die Beziehung des folgenden Ausdrucks (4) erfüllen, zum Beispiel:

$$C_F / C_P \leq 0,2 \quad (4)$$

[0046] Wenn C_F/C_P 0,2 oder weniger beträgt, wird erwartet, dass der Widerstandszuwachs verringert wird. Zum Beispiel kann C_F/C_P 0,15 oder weniger oder 0,1 oder weniger betragen.

[0047] Der Beschichtungsfilm 2 kann zum Beispiel Li, Kohlenstoff (C) und/oder Ähnliches beinhalten. Der Beschichtungsfilm 2 kann ferner mindestens ein metallisches Element beinhalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti und Zr.

[0048] Das Verbundmaterialteilchen 5 kann beispielsweise die Beziehung des folgenden Ausdrucks (5) erfüllen: C

$$C_Y / (C_P + C_Z) \leq 0,1 \quad (5)$$

[0049] C_Y bezieht sich auf das Elementverhältnis von mindestens einem metallischen Element, das aus der aus Al, Ti und Zr bestehenden Gruppe ausgewählt ist, gemessen durch XPS. Wenn der Beschichtungsfilm 2 mehrere Arten von Metallelementen beinhaltet, stellt C_Y das Gesamtelementverhältnis der Metallelemente dar. Wenn $C_Y/(C_P+C_Z)$ 0,1 oder weniger beträgt, wird erwartet, dass der Widerstandszuwachs weiter verringert wird. Zum Beispiel kann $C_Y/(C_P+C_Z)$ 0,05 oder weniger oder 0,03 oder weniger betragen.

[0050] C_Y in dem obigen Ausdruck (5) kann mit dem oben beschriebenen Verfahren gemessen werden. Für Y wird ein geeignetes Spektrum in Abhängigkeit von dessen Typ ausgewählt. Für Al wird zum Beispiel die Peakfläche des Al-2p-Spektrums in die Elementkonzentration von Al (C_Y) umgerechnet. C_Y wird durch die Summe von C_P und C_Z geteilt, um das Verhältnis der Teilchenoberflächenzusammensetzung von mindestens einem metallischen Element, das aus der aus Al, Ti und Zr bestehenden Gruppe ausgewählt ist, zu erhalten ($C_Y/(C_P+C_Z)$).

[0051] Wenn der Beschichtungsfilm 2 außerdem mindestens ein metallisches Element, das aus der aus Al, Ti und Zr bestehenden Gruppe ausgewählt ist, beinhaltet, wird die Bedeckungsrate z. B. nach der folgenden Gleichung (6) berechnet. Die Bedeckungsrate kann mit dem oben beschriebenen Verfahren gemessen werden.

$$\theta = (F + P + Z + Y) / (F + P + Z + Y + M) \times 100 \quad (6)$$

<<Positivelektrodenaktivmaterialteilchen>>

[0052] Das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 ist der Kern des Verbundmaterialteilchens 5. Das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 kann ein Sekundärteilchen (eine Gruppe von Primärteilchen) sein. Das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 (Sekundärteilchen) kann zum Beispiel einen D50 von 1 bis 50 μm oder einen D50 von 1 bis 20 μm oder einen D50 von 3 bis 15 μm haben. Die Primärteilchen können einen maximalen Feret-Durchmesser von z. B. 0,1 bis 3 μm haben.

[0053] Das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 kann jede Komponente beinhalten. Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 1 können beispielsweise mindestens eine Komponente beinhalten, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$, and LiFePO_4 besteht. „(NiCoMn)“ in „ $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ “ bedeutet beispielsweise, dass die Bestandteile in den Klammern zusammen als eine Einheit im gesamten Zusammensetzungsverhältnis betrachtet werden. Solange (NiCoMn) gemeinsam als eine Einheit im gesamten Zusammensetzungsverhältnis betrachtet wird, sind die Mengen der einzelnen Bestandteile nicht besonders begrenzt. $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ kann beispielsweise $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$, und/oder dergleichen beinhalten.

<Festkörperbatterie>

[0054] Fig. 2 ist eine konzeptionelle Ansicht, die eine Festkörperbatterie nach der vorliegenden Ausführungsform illustriert. Eine Festkörperbatterie 100 kann beispielsweise eine Außenverpackung (nicht dargestellt) beinhalten. Die äußere Verpackung kann beispielsweise ein Beutel aus einer mit Metallfolie laminierten Folie und/oder dergleichen sein. Das Außengehäuse kann ein Stromerzeugungselement 50 aufnehmen. Das Stromerzeugungselement 50 beinhaltet eine positive Elektrode 10, eine Separatorschicht 30 und eine negative Elektrode 20. Das heißt, die Festkörperbatterie 100 beinhaltet eine positive Elektrode 10, eine Separatorschicht 30 und eine negative Elektrode 20.

< < Positive Elektrode > >

[0055] Die positive Elektrode 10 hat eine geschichtete Form. Beispielsweise kann die Positivelektrode 10 eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht und einen Positivelektrodenstromabnehmer beinhalten. Zum Beispiel kann ein Positivelektrodenverbundmaterial auf eine Oberfläche des Positivelektrodenstromabnehmers aufgebracht werden, um die Positivelektrodenaktivmaterialschicht zu bilden. Der Positivelektrodenstromabnehmer kann z. B. eine Al-Folie und/oder ähnliches beinhalten. Der Positivelektrodenstromabnehmer kann z. B. eine Dicke von 5 bis 50 μm haben.

[0056] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht kann z. B. eine Dicke von 10 bis 200 μm haben. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist fest mit der Separatorschicht 30 verbunden. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht beinhaltet ein Positivelektrodenverbundmaterial. Das Verbundmaterial der positiven Elektrode beinhaltet das Verbundmaterialteilchen und einen Sulfid-basierten Festelektrolyt. Das heißt, die positive Elektrode 10 beinhaltet das Verbundmaterialteilchen und einen Sulfid-basierten Festelektrolyt. Die Einzelheiten des Verbundmaterialteilchens sind wie oben beschrieben.

[0057] Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann einen Ionenleitungspfad in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht bilden. Die Menge des zu verwendenden Sulfid-basierten Festelektrolyten kann beispielsweise 1 bis 200 Volumenteile oder 50 bis 150 Volumenteile oder 50 bis 100 Volumenteile, bezogen auf 100 Volumenteile des Verbundmaterialteilchens (ein Positivelektrodenaktivmaterial), betragen. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt beinhaltet S. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann z.B. Li, P und S beinhalten. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann außerdem z. B. O, Si und/oder Ähnliches beinhalten. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann ferner z.B. ein Halogen und/oder Ähnliches beinhalten. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann darüber hinaus z.B. Jod (I), Brom (Br) und/oder dergleichen beinhalten. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann z. B. Glaskeramik oder Argyrodit sein. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann z.B. mindestens einen Festelektrolyten beinhalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ und Li_3PS_4 .

[0058] Zum Beispiel bezieht sich „ $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ “ auf einen Sulfid-basierten Festelektrolyten, der durch Mischen von LiI, LiBr und Li_3PS_4 in einem beliebigen molaren Verhältnis hergestellt wird. Der Sulfid-basierte Festelektrolyt kann zum Beispiel durch ein mechanochemisches Verfahren hergestellt werden. „ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ “ beinhaltet Li_3PS_4 . Li_3PS_4 kann z. B. durch Mischen von Li_2S und P_2S_5 in „ $\text{Li}_2\text{S/P}_2\text{S}_5 = 75/25$ (Molverhältnis)“ hergestellt werden.

[0059] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht kann z. B. auch ein leitfähiges Material beinhalten. Das leitfähige Material kann einen Elektronenleitpfad in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht bilden. Die Menge des zu verwendenden leitfähigen Materials kann beispielsweise 0,1 bis 10 Massen-%, bezogen auf 100 Massen-% des Verbundmaterialteilchens (des Positivelektrodenaktivmaterials), betragen. Das leitfähige Material kann eine beliebige Komponente beinhalten. Das leitfähige Material kann beispielsweise mindestens eine Komponente beinhalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Carbon Black, aus der Gasphase gewachsenen Kohlenstofffasern (VGCF), Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) und Graphenflocken.

[0060] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht kann ferner beispielsweise ein Bindemittel beinhalten. Die Menge des zu verwendenden Bindemittels kann beispielsweise 0,1 bis 10 Massen-%, bezogen auf 100 Massen-% des Verbundmaterialteilchens (des Positivelektrodenaktivmaterials), betragen. Das Bindemittel kann eine beliebige Komponente beinhalten. Das Bindemittel kann beispielsweise mindestens eine Komponente aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylidendifluorid (PVdF), Vinylidendifluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer (PVDF-HFP), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Polytetrafluorethylen (PTFE) beinhalten.

<<Negative Elektrode>>

[0061] Die negative Elektrode 20 hat eine geschichtete Form. Zum Beispiel kann die negative Elektrode 20 eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht und einen Negativelektrodenstromabnehmer beinhalten. Zum Beispiel kann ein Negativelektrodenverbundmaterial auf eine Oberfläche des Negativelektrodenstromabnehmers aufgebracht werden, um die Negativelektrodenaktivmaterialschicht zu bilden. Der Negativelektrodenstromabnehmer kann z. B. eine Kupferfolie (Cu), eine Ni-Folie und/oder Ähnliches beinhalten. Der Negativelektrodenstromabnehmer kann z.B. eine Dicke von 5 bis 50 μm haben.

[0062] Die Negativelektrodenaktivmaterialschicht kann z.B. eine Dicke von 10 bis 200 μm haben. Die Negativelektrodenaktivmaterialschicht ist fest mit der Separatorschicht 30 verbunden. Die Negativelektrodenaktiv-

materialschicht beinhaltet ein Negativelektrodenverbundmaterial. Das Negativelektrodenverbundmaterial beinhaltet ein Negativelektrodenaktivmaterialteilchen und einen Sulfid-basierten Festelektrolyt. Das Verbundmaterial für die negative Elektrode kann ferner ein leitfähiges Material und ein Bindemittel beinhalten. Das Verbundmaterial für die negative Elektrode und das Verbundmaterial für die positive Elektrode können die gleiche Art oder unterschiedliche Arten von Sulfid-basierten Festelektrolyten beinhalten. Das Negativelektrodenaktivmaterialteilchen kann jede Komponente beinhalten. Das Negativelektrodenaktivmaterialteilchen kann beispielsweise mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Graphit, Si, $[\text{SiO}_x$ ($0 < x < 2$)] und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beinhalten.

<<Separatorschicht>>

[0063] Die Separatorschicht 30 ist zwischen der positiven Elektrode 10 und der negativen Elektrode 20 angeordnet. Die Separatorschicht 30 trennt die positive Elektrode 10 von der negativen Elektrode 20. Die Separatorschicht 30 beinhaltet einen Sulfid-basierten Festelektrolyt. Die Separatorschicht 30 kann ferner ein Bindemittel beinhalten. Die Separatorschicht 30 und das Verbundmaterial für die positive Elektrode können denselben Typ oder verschiedene Typen von Sulfid-basiertem Festelektrolyt beinhalten. Die Separatorschicht 30 und das negative Elektroden-Verbundmaterial können dieselbe Art von Sulfid-basiertem Festelektrolyt oder unterschiedliche Arten von Sulfid-basiertem Festelektrolyt beinhalten.

<Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialteilchen>

[0064] Fig. 3 ist ein schematisches Flussdiagramm für ein Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens nach der vorliegenden Ausführungsform. Nachfolgend kann „das Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens nach der vorliegenden Ausführungsform“ auch einfach als „das vorliegende Herstellungsverfahren“ bezeichnet werden. Das vorliegende Verfahren beinhaltet „(a) Anfertigen einer Mischung“ und „(b) Herstellen eines Verbundmaterialteilchens“. Das vorliegende Verfahren kann auch „(c) Wärmebehandlung“ und ähnliches beinhalten.

«(a) Anfertigen eines Gemischs»

[0065] Das vorliegende Verfahren beinhaltet das Anfertigen eines Gemischs durch Mischen einer Beschichtungsflüssigkeit und eines Positivelektrodenaktivmaterialteilchens. Die Einzelheiten des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens sind wie oben beschrieben. Das Gemisch kann zum Beispiel eine Suspension oder ein feuchtes Pulver sein. Die Suspension kann zum Beispiel durch Dispergieren des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens (Pulver) in der Beschichtungsflüssigkeit gebildet werden. Das nasse Pulver kann beispielsweise durch Aufsprühen der Beschichtungsflüssigkeit in das Pulver gebildet werden. Bei dem vorliegenden Verfahren kann zum Beispiel jede Mischvorrichtung und/oder jede Granuliertvorrichtung verwendet werden.

[0066] Die Beschichtungsflüssigkeit beinhaltet einen gelösten Stoff und ein Lösungsmittel. Der gelöste Stoff beinhaltet F und mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P und einem glasnetzwerkbildenden Element als Ausgangsmaterial für den Beschichtungsfilm. Die Beschichtungsflüssigkeit kann ferner beispielsweise Schwebstoffe (eine unlösliche Komponente), Sedimente und/oder Ähnliches beinhalten.

[0067] Die Menge des gelösten Stoffes kann beispielsweise 0,1 bis 20 Massen-% oder 1 bis 15 Massen-% oder 5 bis 10 Massen-%, bezogen auf 100 Massen-% des Lösungsmittels, betragen. Solange es den gelösten Stoff lösen kann, kann das Lösungsmittel jede Komponente beinhalten. Das Lösungsmittel kann z. B. Wasser, Alkohol und/oder Ähnliches beinhalten. Das Lösungsmittel kann z.B. ionenausgetauschtes Wasser und/oder ähnliches beinhalten.

[0068] Die Einzelheiten des glasnetzwerkbildenden Elements sind wie oben beschrieben.

[0069] Der gelöste Stoff kann z.B. mindestens einen Stoff beinhalten, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Oxosäure des glasnetzwerkbildenden Elements und einem Oxid des glasnetzwerkbildenden Elements. Der gelöste Stoff kann zum Beispiel mindestens einen Stoff beinhalten, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Germanensäure. Der gelöste Stoff kann z.B. Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Orthoborsäure, Metaborsäure und/oder ähnliches beinhalten.

[0070] In der oben beschriebenen Beschichtungsflüssigkeit kann z.B. die Beziehung des folgenden Ausdrucks (7) erfüllt sein.

$$n_F / (n_P + n_Z) \leq 0,2 \quad (7)$$

[0071] In dem obigen Ausdruck (7) stellt n_F die Molarität von F, n_P die Molarität von P und n_Z die Molarität des glasnetzwerkbildenden Elements dar. Wenn die Beschichtungsflüssigkeit eine Vielzahl von Arten von glasnetzwerkbildenden Elementen beinhaltet, stellt n_Z die Gesamtmolarität der glasnetzwerkbildenden Elemente dar. Wenn das Molverhältnis 0,2 oder weniger beträgt, wird erwartet, dass der Widerstandszuwachs verringert wird. Beispielsweise kann $n_F / (n_P + n_Z)$ 0,15 oder weniger oder 0,1 oder weniger betragen.

[0072] In der oben beschriebenen Beschichtungsflüssigkeit kann beispielsweise auch die Beziehung des folgenden Ausdrucks (8) erfüllt sein.

$$n_F / n_P \leq 0,2 \quad (8)$$

[0073] Wenn das molare Verhältnis 0,2 oder weniger beträgt, wird erwartet, dass das Widerstandsinkrement verringert wird. Zum Beispiel kann n_F / n_P 0,15 oder weniger oder 0,1 oder weniger betragen.

[0074] Der gelöste Stoff kann ferner mindestens ein metallisches Element beinhalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti und Zr. In der Beschichtungsflüssigkeit kann zum Beispiel die Beziehung des folgenden Ausdrucks (9) erfüllt sein.

$$n_Y / (n_P + n_Z) \leq 0,1 \quad (9)$$

[0075] n_Y stellt die Molarität mindestens eines metallischen Elements dar, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al, Ti und Zr. Wenn die Beschichtungsflüssigkeit mehrere Arten von Metallelementen beinhaltet, stellt n_Y die Gesamtmolarität der Metallelemente dar. Wenn das Molverhältnis 0,1 oder weniger beträgt, wird erwartet, dass der Widerstandszuwachs weiter verringert wird. Zum Beispiel kann $n_Y / (n_P + n_Z)$ 0,05 oder weniger oder 0,03 oder weniger betragen.

[0076] Der gelöste Stoff kann ferner eine Lithiumverbindung beinhalten. Der gelöste Stoff kann z.B. Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Lithiumnitrat und/oder ähnliches beinhalten.

<<(b) Herstellen eines Verbundmaterialteilchens>>

[0077] Das vorliegende Verfahren beinhaltet das Herstellen eines Verbundmaterialteilchens durch Trocknen der oben beschriebenen Mischung. Die Beschichtungsflüssigkeit, die an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens anhaftet, wird getrocknet, um einen Beschichtungsfilm herzustellen. Bei dem vorliegenden Verfahren kann jedes beliebige Trocknungsverfahren eingesetzt werden.

[0078] Beispielsweise kann das Verbundmaterialteilchen durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Genauer gesagt, wird eine Suspension aus einer Düse gesprüht, um Tröpfchen zu bilden. Die Tröpfchen beinhalten das Positivelektrodenaktivmaterialteilchen und die Beschichtungsflüssigkeit. Die Tröpfchen können zum Beispiel mit Heißluft getrocknet werden, um das Verbundmaterialteilchen zu bilden. Durch die Sprühtrocknung soll beispielsweise die Bedeckungsrate erhöht werden.

[0079] Der Feststoffgehalt (Volumenanteil) der Suspension für die Sprühtrocknung kann 1 bis 50% oder beispielsweise 10 bis 30% betragen. Der Durchmesser der Düse kann z.B. 0,1 bis 10 mm, oder 0,1 bis 1 mm betragen. Die Temperatur der Heißluft kann z.B. 100 bis 200°C betragen.

[0080] Zum Herstellen des Verbundmaterialteilchens kann z.B. eine taumelnde Wirbelschichtbeschichtungsanlage verwendet werden. Ein solches Wirbelschicht-Beschichtungsgerät kann gleichzeitig „(a) Anfertigen einer Mischung“ und „(b) Herstellen eines Verbundmaterialteilchens“ durchführen.

<<(c) Wärmebehandlung>>

[0081] Das vorliegende Verfahren kann beinhalten, dass das Verbundmaterialteilchen einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Durch die Wärmebehandlung kann der Beschichtungsfilm fixiert werden. Die Wärmebehandlung kann auch als „Kalzinierung“ bezeichnet werden. Bei dem vorliegenden Verfahren kann jedes

beliebige Wärmebehandlungsgerät verwendet werden. Die Temperatur der Wärmebehandlung kann z. B. zwischen 150 und 300°C liegen. Die Dauer der Wärmebehandlung kann z. B. zwischen 1 und 10 Stunden liegen. Die Wärmebehandlung kann beispielsweise an der Luft oder in einer inerten Atmosphäre (z.B. Stickstoff) durchgeführt werden

[Beispiele]

[0082] Im Folgenden wird die vorliegende Ausführungsform anhand von Beispielen beschrieben, aber die vorliegende Ausführungsform ist nicht auf diese Beispiele beschränkt.

<<Nr. 1>>

(Positivelektrode)

[0083] 870,4 Massenteile einer Wasserstoffperoxidlösung (Massen-%) wurden in ein Gefäß gegeben. Dann wurden dem Gefäß 987,4 Massenteile ionenausgetauschtes Wasser und 44,2 Massenteile Niobsäure [$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] zugesetzt. Dann wurden dem Gefäß 87,9 Massenteile einer wässrigen Ammoniaklösung (Massen-%) zugesetzt. Der Inhalt des Gefäßes wurde ausreichend gerührt, um eine Beschichtungsflüssigkeit zu bilden. Die resultierende Beschichtungsflüssigkeit soll einen Peroxo-Komplex von Nb beinhalten.

[0084] Als Positivelektrodenaktivmaterialteilchen wurde $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ angefertigt. 50 Massen-% des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens in Pulverform wurden in 53,7 Massen-% der Beschichtungsflüssigkeit dispergiert, um eine Suspension herzustellen. Es wurde ein Sprühtrockner „Mini Spray Dryer B-290“ (Handelsname) der Firma BUCHI angefertigt. Die Suspension wurde in den Sprühtrockner eingespeist, wodurch ein Pulver aus Verbundmaterialteilchen hergestellt wurde. Die Temperatur der durch den Sprühtrockner zugeführten Luft betrug 200°C, und die Luftzufuhr betrug 0,45 m³/min. Das Verbundmaterialteilchen wurde einer Wärmebehandlung an der Luft unterzogen. Die Temperatur der Wärmebehandlung betrug 200°C. Die Dauer der Wärmebehandlung betrug 5 Stunden. Der Beschichtungsfilm des Verbundmaterialteilchens nach Nr. 1 wird voraussichtlich LiNbO_3 beinhalten. Die Beschichtungsrate wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unten aufgeführt. Auf die gleiche Weise wurde die Bedeckungsrate für die unten beschriebenen Nr. 2 bis 6 gemessen.

[0085] Die folgenden Materialien wurden vorbereitet.

Sulfid-basierter Festelektrolyt: 10LiI-15LiBr-75Li₃PS₄

Leitfähiges Material: VGCF

Bindemittel: SBR

Dispersionsmedium: Heptan

Positivelektrodenstromabnehmer: Al-Folie

[0086] Das Verbundmaterialteilchen, der Sulfid-basierte Festelektrolyt, das leitfähige Material, das Bindemittel und das Dispersionsmedium wurden miteinander vermischt, um eine positive Elektrodenaufschlämmung anzufertigen. Das Mischungsverhältnis zwischen dem Verbundmaterialteilchen und dem Sulfid-basierten Festelektrolyt war „(Verbundmaterialteilchen)/(Sulfid-basierter Festelektrolyt) = 6/4 (Volumenverhältnis)“. Die Menge des zu verwendenden leitfähigen Materials betrug 3 Massen-% bezogen auf 100 Massen-% des Verbundmaterialteilchens. Die Menge des zu verwendenden Bindemittels betrug 3 Massen-%, bezogen auf 100 Massen-% des Verbundmaterialteilchens. Die positive Elektrodenaufschlämmung wurde mit Hilfe eines Ultraschallhomogenisators (Handelsname „UH-50“, hergestellt von SMT) ausreichend aufgerührt. Die Positivelektrodenaufschlämmung wurde auf eine Oberfläche des Positivelektrodenstromabnehmers aufgetragen, um einen Beschichtungsfilm zu bilden. Der entstandene Beschichtungsfilm wurde auf einer Heizplatte bei 100°C 30 Minuten lang getrocknet. Auf diese Weise wurde ein positives Elektroden-Rohblech hergestellt. Aus dem resultierenden positiven Elektroden-Rohblech wurde eine scheibenförmige positive Elektrode ausgeschnitten. Die Fläche der positiven Elektrode betrug 1 cm².

(Negative Elektrode)

[0087] Die folgenden Materialien wurden vorbereitet.

Negativelektrodenaktivmaterialteilchen: Graphit

Sulfid-basierter Festelektrolyt: 10LiI-15LiBr-75Li₃PS₄

Leitfähiges Material: VGCF

Bindemittel: SBR

Dispersionsmedium: Heptan
 Negativelektrodenstromabnehmer: Cu-Folie

[0088] Mit Hilfe einer Rührvorrichtung (FILMIX (eingetragenes Warenzeichen) „Modell 30-L“, hergestellt von PRIMIX) wurden der Sulfid-basierte Festelektrolyt, das leitfähige Material, das Bindemittel und das Dispersionsmedium miteinander vermischt, um eine Aufschlämmung anzufertigen. Die Rührgeschwindigkeit (Anzahl der Umdrehungen) betrug 2000 Umdrehungen pro Minute, und die Rührdauer betrug 30 Minuten. Nach 30 Minuten Rührzeit wurde das Negativelektrodenaktivmaterialteilchen zu der Aufschlämmung hinzugefügt und die Aufschlämmung weiter gerührt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 15000 U/min und die Rührdauer 60 Minuten.

[0089] Das Mischungsverhältnis zwischen dem Negativelektrodenaktivmaterialteilchen und dem Sulfid-basierten Festelektrolyt war „(Negativelektrodenaktivmaterialteilchen)/(Sulfid-basierter Festelektrolyt) = 6/4 (Volumenverhältnis)“. Die Menge des zu verwendenden leitfähigen Materials war 1 Massenteil, bezogen auf 100 Massenteile des Negativelektrodenaktivmaterialteilchens. Die Menge des zu verwendenden Bindemittels betrug 2 Massen-%, bezogen auf 100 Massenteile des Negativelektrodenaktivmaterialteilchens.

[0090] Die Aufschlämmung wurde auf die Oberfläche des Negativelektrodenstromabnehmers aufgetragen, um einen Beschichtungsfilm zu bilden. Der entstandene Beschichtungsfilm wurde auf einer Heizplatte bei 100°C 30 Minuten lang getrocknet. Auf diese Weise wurde ein negatives Elektroden-Rohblech hergestellt. Aus dem resultierenden negativen Elektroden-Rohblech wurde eine scheibenförmige negative Elektrode ausgeschnitten. Die Fläche der negativen Elektrode betrug 1 cm².

(Separatorschicht)

[0091] Die folgenden Materialien wurden angefertigt.

Sulfid-basierter Festelektrolyt: Li-Li₂S-P₂S₅ (Glaskeramiktyp, D50 = 2,5 µm)

Als Pressmatrize wurde ein Keramikzylinder mit einer inneren Querschnittsfläche von 1 cm² angefertigt. In die Matrize wurden 64,8 mg des Sulfid-basierten Festelektrolyten eingebracht, eingeebnet und dann bei einem Druck von 1 t/cm² gepresst und verdichtet, um eine Separatorschicht zu erhalten.

(Festkörperbatterie)

[0092] In der Matrize wurde die positive Elektrode auf einer Seite der Separatorschicht und die negative Elektrode auf der anderen Seite angebracht. Bei einem Druck von 6 t/cm² wurden die negative Elektrode, die Separatorschicht und die positive Elektrode 1 Minute lang zusammengepresst. Ein Edelstahlstab wurde in die positive und die negative Elektrode eingefügt, um bei 0,5 t/cm² ein stromerzeugendes Element zu bilden. Als Gehäuse wurde ein Beutel aus einer aluminiumkaschierten Folie angefertigt. Das Stromerzeugungselement wurde in das Gehäuse eingeschweißt. Auf diese Weise wurde eine Festkörperbatterie gebildet.

<<Nr. 2>>

[0093] In 166 Massen-% ionenausgetauschtem Wasser wurden 10,8 Massen-% Metaphosphorsäure (hergestellt von FUJIFILM Wako Pure Chemical) gelöst, um eine Phosphorsäurelösung zu bilden. In der resultierenden Phosphorsäurelösung wurde Borsäure (hergestellt von Nacalai Tesque) weiter gelöst, so dass das molare Verhältnis von B zu P 1,0 wurde, und so wurde eine Beschichtungsflüssigkeit angefertigt. Abgesehen davon wurde der gleiche Vorgang wie in Nr. 1 durchgeführt, um ein Verbundmaterialteilchen, eine positive Elektrode und eine Festkörperbatterie herzustellen. Bei dem Verbundmaterialteilchen nach Nr. 2 wird erwartet, dass der Beschichtungsfilm B_xPO_y (x und y sind jeweils eine beliebige Zahl) wie z.B. BPO_x beinhaltet; dasselbe gilt für die unten beschriebenen Nr. 3 bis 6.

<<Nr. 3>>

[0094] Ein Verbundmaterialteilchen, eine positive Elektrode und eine Festkörperbatterie wurden auf dieselbe Weise wie in Nr. 1 hergestellt, außer dass die gleiche Beschichtungsflüssigkeit wie in Nr. 2 hergestellt wurde und die Wärmebehandlung für das Verbundmaterialteilchen in einer Stickstoffatmosphäre bei 400°C durchgeführt wurde.

<<Nr. 4>>

[0095] In der Beschichtungsflüssigkeit nach Nr. 2 wurde ferner Ammoniumfluorid (hergestellt von FUJIFILM Wako Pure Chemical) gelöst, so dass das Molverhältnis von F zu P und dem glasnetzwerkbildenden Element B 0,1 wurde, und dadurch wurde eine Beschichtungsflüssigkeit hergestellt. Von diesem Zeitpunkt an wurde der gleiche Vorgang wie in Nr. 1 durchgeführt, um ein Verbundmaterialteilchen, eine positive Elektrode und eine Festkörperbatterie herzustellen. Durch das oben beschriebene Verfahren wurde das Verhältnis der Zusammensetzung der Teilchenoberfläche ($C_F/(C_P+C_Z)$) ($Z=B$) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unten aufgeführt. Auf die gleiche Weise wurde das Verhältnis der Teilchenoberflächenzusammensetzung ($C_F/(C_P+C_Z)$) für die nachfolgend beschriebenen Nr. 5 bis 6 gemessen.

<<Nr. 5>>

[0096] Ein Verbundmaterialteilchen, eine positive Elektrode und eine Festkörperbatterie wurden auf die gleiche Weise wie in Nr. 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die gleiche Beschichtungsflüssigkeit wie in Nr. 4 hergestellt wurde und die Wärmebehandlung für das Verbundmaterialteilchen in einer Stickstoffatmosphäre bei 400°C durchgeführt wurde.

«Nr. 6»

[0097] In der Beschichtungsflüssigkeit nach Nr. 4 wurde ferner Aluminiumnitrat-Nonahydrat (hergestellt von FUJIFILM Wako Pure Chemical) gelöst, so dass das molare Verhältnis des metallischen Elements Al zu P und B 0,05 wurde, und dadurch wurde eine Beschichtungsflüssigkeit hergestellt. Von diesem Zeitpunkt an wurde der gleiche Vorgang wie in Nr. 1 durchgeführt, um ein Verbundmaterialteilchen, eine positive Elektrode und eine Festkörperbatterie herzustellen. Durch das oben beschriebene Verfahren wurde das Verhältnis der Zusammensetzung der Teilchenoberfläche ($C_Y/(C_P+C_Z)$) ($Y=Al$, $Z=B$) gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

<Bewertung>

[0098] Die initiale Kapazität der Festkörperbatterie (im Folgenden auch „die Zelle“ genannt) wurde überprüft. Die Bedingungen für das Laden und Entladen sind wie folgt.

Laden: Konstantstrom-Konstantspannungsmodus, Rate = 1/3 C

Entladen: Konstantstrommodus, Rate = 1/3 C

[0099] Nachdem die initiale Kapazität überprüft worden war, wurde der SOC der Zelle auf 40% eingestellt. Mit einer Rate von 2 C wurde die Zelle 5 Sekunden lang entladen. Anhand des Spannungsabfalls nach 5 Sekunden wurde der initiale Widerstand bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0100] Nach der Messung des initialen Widerstands wurde die Zelle 14 Tage lang in einer thermostatischen Kammer bei 60°C gelagert. Während der Lagerung wurde die Zelle mit einer Erhaltungsladung beaufschlagt, so dass das elektrische Potenzial der positiven Elektrode bei 4,5 V gehalten wurde. Nach Ablauf von 14 Tagen wurde der Nachbelastungswiderstand unter den gleichen Bedingungen wie bei der Messung des initialen Widerstands gemessen. Der Nachbelastungswiderstand wurde durch den initialen Widerstand geteilt, um das Widerstandsinkrement zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

[Tabelle 1]

Nr.	Beschichtungsfilm			Verbundmaterialteilchen			Festkörperbatterie		
	Zusammensetzung	F	Metallisches Element	XPS-Verhältnis der Zusammensetzung der Teilchenoberfläche ($C_F/(C_P+C_Z)$)	XPS-Verhältnis der Zusammensetzung der Teilchenoberfläche ($C_Y/(C_P+C_Z)$)	XPS-Bedeckungsrate (%)	Initialer Widerstand (Ω)	Nachbelastungswiderstand (Ω)	Widerstandskreuzmoment (-)*1
1	LiNbO ₃	Nein	Nein	-	-	95	10	21	2,10
2	BPO _x	Nein	Nein	-	-	95	10	21	2,10
3	BPO _x	Nein	Nein	-	-	94	31	99	3,19
4	BPO _x	Enthalten	Nein	0,12	-	86	12	21	1,75
5	BPO _x	Enthalten	Nein	0,12	-	85	16	29	1,81
6	BPO _x	Enthalten	Enthalten (Al)	0,07	0,02	93	10	18	1,80

*1: Der Wert ist das Verhältnis zwischen dem Nachbelastungswiderstand und dem initialen Widerstand.

<Ergebnisse>

[0101] In Nr. 4 bis 6, wo der Beschichtungsfilm F und mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P und einem glasnetzwerkbildenden Element beinhaltet, nimmt der Widerstandszuwachs ab.

[0102] Obwohl die Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung beschrieben wurden, sind die hierin offenbarten Ausführungsformen in jeder Hinsicht illustrativ und nicht einschränkend. Der Umfang der vorliegenden Offenbarung wird durch die Begriffe der Ansprüche definiert und soll alle Modifikationen innerhalb der Bedeutung und des Umfangs umfassen, die den Begriffen der Ansprüche entsprechen.

[0103] Ein Verbundmaterialteilchen, das aufweist: ein Positivelektrodenaktivmaterialteilchen; und einen Beschichtungsfilm, wobei der Beschichtungsfilm mindestens einen Teil einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens bedeckt und der Beschichtungsfilm Fluor und mindestens ein Element enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphor und einem glasnetzwerkbildenden Element.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2022113131 [0001]
- JP 2003338321 [0003]

Patentansprüche

1. Verbundmaterialteilchen (5), das aufweist:
ein Positivelektrodenaktivmaterialteilchen (1); und
einen Beschichtungsfilm (2), wobei
der Beschichtungsfilm (2) mindestens einen Teil einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens (1) bedeckt, und
der Beschichtungsfilm (2) Fluor und mindestens eines, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphor und einem glasnetzwerkbildenden Element, beinhaltet.

2. Verbundmaterialteilchen (5) nach Anspruch 1, wobei das glasnetzwerkbildende Element mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bor, Silicium, Stickstoff, Schwefel, Germanium und Wasserstoff.

3. Verbundmaterialteilchen (5) nach Anspruch 1 oder 2, wobei eine Beziehung des folgenden Ausdrucks (1) erfüllt ist:

$$C_F / (C_P + C_Z) \leq 0,2 \quad (1)$$

wobei

jedes von C_F , C_P und C_Z eine durch Röntgenphotoelektronenspektrometrie gemessene Elementkonzentration darstellt,

C_F eine Elementkonzentration von Fluor darstellt,

C_P eine Elementkonzentration von Phosphor darstellt, und

C_Z eine Elementkonzentration des glasnetzwerkbildenden Elements darstellt.

4. Verbundmaterialteilchen (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Beschichtungsfilm (2) ferner ein metallisches Element beinhaltet, und das metallische Element mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan und Zirkonium.

5. Positive Elektrode (10), die aufweist:
das Verbundmaterialteilchen (5) nach einem der Ansprüche 1 bis 4; und
einen Sulfid-basierten Festelektrolyt.

6. Festkörperbatterie (100), die die positive Elektrode (10) nach Anspruch 5 aufweist.

7. Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens (5), wobei das Verfahren umfasst:
(a) Anfertigen eines Gemischs durch Mischen einer Beschichtungsflüssigkeit und eines Positivelektrodenaktivmaterialteilchens (1); und
(b) Herstellen eines Verbundmaterialteilchens (5) durch Trocknen des Gemischs, wobei die Beschichtungsflüssigkeit einen gelösten Stoff und ein Lösungsmittel aufweist, und der gelöste Stoff Fluor und mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphor und einem glasnetzwerkbildenden Element, beinhaltet.

8. Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterialteilchens (5) nach Anspruch 7, wobei die Beschichtungsflüssigkeit ferner ein metallisches Element beinhaltet,
und
das metallische Element mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Titan und Zirkonium.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

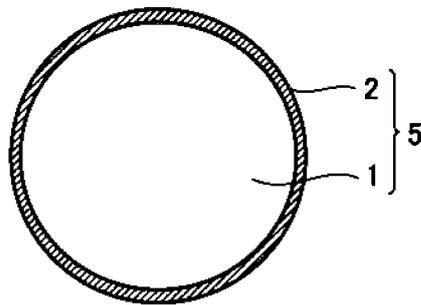


FIG.2

100

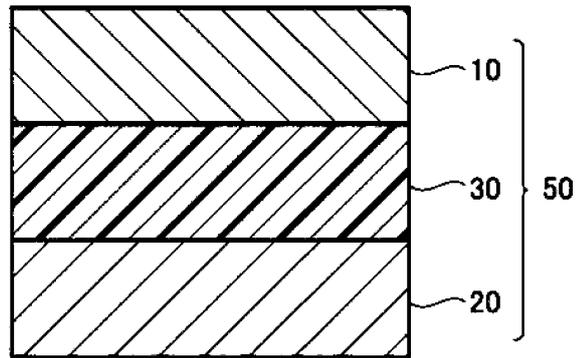


FIG.3

