



(10) 授权公告号 CN 112437992 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 15

(21) 申请号 201980005694.9

(22) 申请日 2019.12.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112437992 A

(43) 申请公布日 2021.03.02

(30) 优先权数据
2019-116758 2019.06.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/047955 2019.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/261600 JA 2020.12.30

(73) 专利权人 JX金属株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 櫻村利英

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)
H01M 10/0562 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016009614 A, 2016.01.18
CN 103518283 A, 2014.01.15
CN 105845902 A, 2016.08.10
JP 2016042417 A, 2016.03.31
JP 2010225309 A, 2010.10.07
JP 2018120705 A, 2018.08.02
US 2016122548 A1, 2016.05.05
US 2017084912 A1, 2017.03.23

审查员 杨颢

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

全固体锂离子电池用正极活性物质、全固体
锂离子电池用正极、全固体锂离子电池以及全固
体锂离子电池用正极活性物质的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种可抑制在与硫化物系固体
电解质的界面生成高电阻层,可改善电子传导
性,在应用于全固体锂离子电池时具有良好的输
出特性的全固体锂离子电池用正极活性物质、使
用了该全固体锂离子电池用正极活性物质的全
固体锂离子电池用正极、全固体锂离子电池以及
全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法。
一种全固体锂离子电池用正极活性物质,其具
有:核正极活性物质,组成由下式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$
(式中,M是选自Mn、V、Mg、Ti以及Al中的至少一种
元素, $1.00 \leq a \leq 1.02$, $0.8 \leq b \leq 0.9$, $b+c+d=1$)
表示;以及覆盖部,形成于核正极活性物质的表

面,覆盖部从核正极活性物质的表面起依次具有
铈酸锂层和碳层。

1. 一种全固体锂离子电池用正极活性物质, 其具有:

核正极活性物质, 组成由下式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ 表示, 式中, M是选自Mn、V、Mg、Ti以及Al中的至少一种元素, $1.00 \leq a \leq 1.02$, $0.8 \leq b \leq 0.9$, $b+c+d=1$; 以及

覆盖部, 形成于所述核正极活性物质的表面,

所述覆盖部从所述核正极活性物质的表面起依次具有铌酸锂层和碳层,

相对于所述核正极活性物质中的Ni、Co以及M的总含量, 所述覆盖部的Nb的含量的比例为0.5~1.5mol%,

相对于所述覆盖部的Nb的含量, 所述覆盖部的碳的含量的比例为10~50mol%,

所述覆盖部的碳是碳单质。

2. 一种全固体锂离子电池用正极, 其具备权利要求1所述的全固体锂离子电池用正极活性物质。

3. 一种全固体锂离子电池, 其包括权利要求2所述的全固体锂离子电池用正极、负极以及固体电解质。

4. 一种全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法, 其是权利要求1所述的全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法, 所述制造方法包括:

在所述核正极活性物质的表面, 用铌酸锂进行全面覆盖的工序; 以及

在用所述铌酸锂进行全面覆盖之后, 进一步使用碳靶材通过滚筒溅射来覆盖碳的工序。

全固体锂离子电池用正极活性物质、全固体锂离子电池用正极、全固体锂离子电池以及全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全固体锂离子电池用正极活性物质、全固体锂离子电池用正极、全固体锂离子电池以及全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 就现在所使用的锂离子电池而言,作为正极活性物质,使用层状化合物 LiMeO_2 (Me是以平均成为+III价的方式选择的阳离子,必须包含氧化还原阳离子)、尖晶石化合物 LiMeQO_4 (Q是以平均成为+IV价的方式选择的阳离子)、橄榄石系化合物 $\text{LiX}^1\text{X}^2\text{O}_4$ (X^1 是以成为+II价的方式选择的阳离子,必须包含氧化还原阳离子; X^2 是以成为+V价的方式选择的阳离子)、萤石型化合物 Li_5MeO_4 等,另一方面,为了能充分发挥其特性,电解液等构成要件正在逐年改善。

[0003] 但是,在锂离子电池的情况下,电解液多半为有机化合物,即使使用阻燃性的化合物也无法断言完全没有造成火灾的危险性。作为这样的液体系锂离子电池的代替候选,电解质为固体的全固体锂离子电池近年来备受关注。其中,添加了作为固体电解质的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等硫化物、在该硫化物中添加了卤化锂的全固体锂离子电池正在成为主流。

[0004] 在全固体锂离子电池中,为了抑制在正极活性物质与硫化物系固体电解质的界面生成高电阻层,覆盖正极活性物质表面的技术成为普遍。

[0005] 例如,在专利文献1中,公开了一种用含有碳的 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的反应抑制层来覆盖正极活性物质的技术。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2012-243443号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 然而,覆盖层中的碳不仅包含单质,也包含氧化物、氢氧化物等,因此,电阻大,无法得到充分的输出特性。此外,因覆盖层的碳而导致与硫化物系固体电解质的反应抑制效果降低,高电阻层的生成抑制变得不充分。

[0011] 在本发明的实施方式中,其目的在于,提供一种可抑制在与硫化物系固体电解质的界面生成高电阻层,可改善电子传导性,在应用于全固体锂离子电池时具有良好的输出特性的全固体锂离子电池用正极活性物质、使用了该全固体锂离子电池用正极活性物质的全固体锂离子电池用正极、全固体锂离子电池以及全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人进行了各种研究,结果发现了:根据具有具备规定的组成的核正极活性物质和形成于核正极活性物质的表面的覆盖部、所述覆盖部由铌酸锂和碳构成的全固体锂离子电池用正极活性物质,可解决上述的问题。

[0014] 以上述见解为基础而完成的本发明在实施方式中是一种全固体锂离子电池用正极活性物质,其具有:核正极活性物质,组成由下式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (式中,M是选自Mn、V、Mg、Ti以及Al中的至少一种元素, $1.00 \leq a \leq 1.02$, $0.8 \leq b \leq 0.9$, $b+c+d=1$)表示;以及覆盖部,形成于所述核正极活性物质的表面,所述覆盖部从所述核正极活性物质的表面起依次具有铌酸锂层和碳层。

[0015] 对于本发明的全固体锂离子电池用正极活性物质而言,在另一实施方式中,相对于所述核正极活性物质中的Ni、Co以及M的总含量,所述覆盖部的Nb的含量的比例为0.5~1.5mol%,相对于所述覆盖部的Nb的含量,所述覆盖部的碳的含量的比例为10~50mol%。

[0016] 对于本发明的全固体锂离子电池用正极活性物质而言,在又一实施方式中,所述覆盖部的碳是碳单质。

[0017] 本发明在另一实施方式中是一种全固体锂离子电池用正极,其具备本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质。

[0018] 本发明在又一实施方式中是一种全固体锂离子电池,其包括本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极、负极以及固体电解质。

[0019] 本发明在又一实施方式中是一种本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法,其包括:在所述核正极活性物质的表面,用铌酸锂进行全面覆盖的工序;以及在用所述铌酸锂进行全面覆盖之后,进一步使用碳靶材通过滚筒溅射(barrel sputter)来覆盖碳的工序。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能提供一种可抑制在与硫化物系固体电解质的界面生成高电阻层,可改善电子传导性,在应用于全固体锂离子电池时具有良好的输出特性的全固体锂离子电池用正极活性物质、使用了该全固体锂离子电池用正极活性物质的全固体锂离子电池用正极、全固体锂离子电池以及全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法。

具体实施方式

[0022] (全固体锂离子电池用正极活性物质)

[0023] 本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质具有:核正极活性物质,组成由下式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (式中,M是选自Mn、V、Mg、Ti以及Al中的至少一种元素, $1.00 \leq a \leq 1.02$, $0.8 \leq b \leq 0.9$, $b+c+d=1$)表示;以及覆盖部,形成于核正极活性物质的表面。

[0024] 在全固体锂离子电池中,以往,据说:通过将 LiNbO_3 覆盖于正极活性物质粒子表面,与未覆盖的情况相比,电池特性得到改善。这是因为,在使用了一般的氧化物系正极活性物质或将硫化物系固体电解质用作电解质的情况下,存在正极—电解质界面的能隙变大的倾向,但通过将具有晶格弛豫效果的 LiNbO_3 置于中间,使正极—电解质界面的总能隙变小。然而,通过覆盖 LiNbO_3 能抑制硫化物系电解质与正极材料的反应,能抑制前述的高电阻层的生成,但包含覆盖层的活性物质整体的电阻大,因此存在无法得到充分的输出特性和循环特性的问题。

[0025] 此外,以往,存在用含有碳的 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{—Li}_4\text{SiO}_4$ 的反应抑制层来覆盖正极活性物质,由此得到电子传导性优异的正极的技术,但覆盖层中的碳不仅包含单质,也包含氧化物、氢氧化物等,因此,电阻大,无法得到充分的输出特性。此外,因覆盖层的碳而导致与硫化物系固体电解质的反应抑制效果降低,高电阻层的生成抑制变得不充分。

[0026] 相对于此,本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质的覆盖部从核正极活性物质的表面起依次具有铈酸锂层和碳层。即,本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质为如下结构:在核正极活性物质的表面覆盖成为反应抑制层的铈酸锂,并且在铈酸锂的表面覆盖碳。根据这样的构成,核正极活性物质由构成覆盖部的内侧的层的不含碳的铈酸锂覆盖,因此可抑制高电阻层的生成。此外,进一步用构成覆盖部的外侧的层的碳进行覆盖,由此能使电子传导性提高。并且,可改善正极活性物质与固体电解质的界面的离子传导性和电子传导性,由此能得到输出特性和循环特性优异的全固体电池。

[0027] 对于本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质而言,优选的是,相对于核正极活性物质中的Ni、Co以及M的总含量,覆盖部的Nb的含量的比例为0.5~1.5mol%。根据这样的构成,在用于全固体锂离子电池时,该电池的容量降低变少,输出特性和循环特性变得良好。相对于核正极活性物质中的Ni、Co以及M的总含量,覆盖部的Nb的含量的比例可以为0.6mol%以上、0.8mol%以上、1.0mol%以上,可以为1.4mol%以下、1.2mol%以下、1.0mol%以下。

[0028] 对于本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质而言,优选的是,相对于覆盖部的Nb的含量,覆盖部的碳的含量的比例为10~50mol%。如果覆盖部的碳的含量的比例相对于覆盖部的Nb的含量为10mol%以上,则正极活性物质与固体电解质的界面的电子传导性进一步提高。此外,如果覆盖部的碳的含量的比例相对于覆盖部的Nb的含量为50mol%以下,则正极活性物质与固体电解质的界面的离子传导性进一步提高。相对于覆盖部的Nb的含量,覆盖部的碳的含量的比例可以为20mol%以上、30mol%以上,可以为40mol%以下、30mol%以下。

[0029] 当覆盖部的碳也包含氧化物、氢氧化物等时,电阻大,恐怕会无法得到充分的输出特性。因此,对于本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质而言,优选的是,覆盖部的碳是碳单质。

[0030] 对于本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质而言,优选的是,覆盖部从核正极活性物质的表面起依次具有铈酸锂层和碳层。根据这样的构成,覆盖部的上层的碳能使电子传导性进一步提高,能使正极活性物质的电阻进一步降低。此外,核正极活性物质由覆盖部的下层的铈酸锂覆盖,因此可更良好地抑制与硫化物系固体电解质的反应中的高电阻层的生成。其结果是,可进一步改善正极活性物质与正极活性物质的界面、以及正极活性物质与固体电解质的界面的离子传导性和电子传导性,能得到输出特性优异的全固体电池。

[0031] (锂离子电池)

[0032] 可以使用本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质来制作全固体锂离子电池用正极,进一步使用该全固体锂离子电池用正极、负极以及固体电解质来制作全固体锂离子电池。

[0033] (全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法)

[0034] 接着,对本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质的制造方法详细地进行说明。

[0035] (1)核正极活性物质的制作工序

[0036] 作为本发明的实施方式的核正极活性物质的制造方法,首先,准备Ni组成按摩尔比计为0.8以上的Ni/Co/M的复合氢氧化物、或者Ni/Co/M的复合氢氧化物的前驱体。在此,M是选自Mn、V、Mg、Ti以及Al中的至少一种元素。接着,在该复合氢氧化物中,将Li源(碳酸Li、氢氧化Li等)调整各原料的混合比例并用亨舍尔混合机等进行干式混合,然后在700~800℃的温度下烧成12~24小时,由此得到烧成体。之后,根据需要,例如使用粉磨机(pulverizer)等对烧成体进行破碎,由此得到核正极活性物质的粉体。

[0037] (2)核正极活性物质的覆盖工序

[0038] 在本发明的实施方式的覆盖方法中,用铌酸锂对上述核正极活性物质的粉体进行全面覆盖。作为该覆盖方法,没有特别限定,例如,可以用含有 LiOC_2H_5 和 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 的溶液,使用规定的涂覆装置,在核正极活性物质的表面覆盖铌酸锂。

[0039] 接着,使用碳靶材,通过滚筒溅射等进行溅射,在用铌酸锂进行了全面覆盖的核正极活性物质上进一步覆盖碳。如此,能制作出本发明的实施方式的全固体锂离子电池用正极活性物质。

[0040] [实施例]

[0041] 以下,提供用于更好地理解本发明及其优点的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0042] [实施例1]

[0043] (1)核正极活性物质的制作工序

[0044] 将市售的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰制成水溶液,以Ni、Co、M的摩尔比率成为规定值的方式进行混合,一边充分搅拌一边使其与碱(氢氧化钠)溶液进行共沉淀反应,实施过滤、清洗。反应方法按照常规方法实施。之后,以Li相对于Ni、Co以及M的合计的摩尔比($\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$)成为规定值的方式,将上述共沉淀反应物与氢氧化锂一水合物混合,在辊道窑(roller hearth kiln)中进行烧成(烧成温度720℃,烧成时间24小时),使用辊磨机(roll mill)和粉磨机进行破碎,得到粒径D50为4.5μm的核正极活性物质。

[0045] (2)核正极活性物质的覆盖工序

[0046] 用含有 LiOC_2H_5 和 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 的溶液,使用滚动流动层涂覆装置,对核正极活性物质 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 的表面覆盖1.0mol%的 LiNbO_3 。之后,将用 LiNbO_3 覆盖后的粉体放入滚筒溅射装置内,使用碳(C)靶材,在输出功率300~700W的条件下进行滚筒溅射,以相对于Nb成为30mol%的方式覆盖碳单质。之后,进行400℃-1H的热处理,得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0047] [实施例2]

[0048] 以相对于Nb成为10mol%的方式覆盖碳单质,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0049] [实施例3]

[0050] 以相对于Nb成为50mol%的方式覆盖碳单质,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0051] [实施例4]

[0052] 覆盖0.5mol%的 LiNbO_3 ,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0053] [实施例5]

[0054] 覆盖1.5mol%的 LiNbO_3 ,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0055] [实施例6]

[0056] 核正极活性物质的组成是 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0057] [实施例7]

[0058] 核正极活性物质的组成是 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0059] [实施例8]

[0060] 核正极活性物质的组成是 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{V}_{0.03}\text{O}_2$,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0061] [实施例9]

[0062] 核正极活性物质的组成是 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0063] [实施例10]

[0064] 核正极活性物质的组成是 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0065] [实施例11]

[0066] 核正极活性物质的组成是 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$,除此以外,与实施例1同样地得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0067] [比较例1]

[0068] 与实施例1同样地制作核正极活性物质 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$,用含有 LiOC_2H_5 和 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 的溶液,使用滚动流动层涂覆装置,对核正极活性物质的表面覆盖1.0mol%的 LiNbO_3 之后,进行 $400^\circ\text{C}-1\text{H}$ 的热处理,得到在核正极活性物质上覆盖有铌酸锂和碳单质的正极活性物质。

[0069] (评价)

[0070] 使用这样制成的各实施例和比较例的样品在下述的条件下实施了各评价。

[0071] 一核正极活性物质和覆盖部的组成的评价一

[0072] 使用电感耦合等离子体(ICP:Inductively Coupled Plasma)发射光谱分析装置对核正极活性物质和覆盖部的覆盖层1(铌酸锂层)的组成进行了评价。覆盖部的覆盖层2(碳单质层)使用CHN分析装置通过非分散型红外分析法进行了评价。

[0073] 一电池特性的评价(全固体锂离子电池)一

[0074] 按7:3的比例称量实施例和比较例的正极活性物质与LPS($0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$),进行混合而制成正极合剂。在内径10mm的模具中依次填充Li-In合金、LPS($0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$)、正极合剂、Al箔,以500MPa进行压制。对于该压制后的成型体,使用金属制夹具以

100MPa进行约束,由此制作出全固体锂离子电池。关于该电池,测定在充放电速率0.05C下得到的初始容量(25℃,充电上限电压:3.7V,放电下限电压:2.5V)作为放电容量1。接着,在充放电速率1C下重复10次充放电(25℃,充电上限电压:3.7V,放电下限电压:2.5V)。将在充放电速率1C下的第一次放电中得到的容量作为放电容量2,将(放电容量2)/(放电容量1)的比以百分率的形式作为输出特性(%)。

[0075] 将评价条件和结果示于表1。

[0076] [表1]

[0077]

	核正极活性物质的组成: $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$						覆盖层1	覆盖层2	放电容量1	放电容量2	输出特性
							LiNbO_3	C	0.05C 负载	1C 负载	维持率
	Li	Ni/(Ni+Co+M)	Co/(Ni+Co+M)	M/(Ni+Co+M)	M		Nb/(Ni+Co+M)	C/Nb	mAh/g	mAh/g	%
	(a)	(b)	(c)	(d)	种类		mol%	mol%			
实施例1	1.02	0.82	0.15	0.03	Mn		1.0	30	195	175	89.7
实施例2	1.02	0.82	0.15	0.03	Mn		1.0	10	195	170	87.2
实施例3	1.02	0.82	0.15	0.03	Mn		1.0	50	192	172	89.6
实施例4	1.02	0.82	0.15	0.03	Mn		0.5	30	193	173	89.6
实施例5	1.02	0.82	0.15	0.03	Mn		1.5	30	190	170	89.5
实施例6	1.00	0.82	0.15	0.03	Mn		1.0	30	194	174	89.7
实施例7	1.02	0.90	0.07	0.03	Mn		1.0	30	200	179	89.5
实施例8	1.02	0.82	0.15	0.03	V		1.0	30	194	173	89.2
实施例9	1.02	0.82	0.15	0.03	Mg		1.0	30	193	173	89.6
实施例10	1.02	0.82	0.15	0.03	Ti		1.0	30	194	173	89.2
实施例11	1.02	0.82	0.15	0.03	Al		1.0	30	194	175	90.2
比较例1	1.02	0.82	0.15	0.03	Mn		1.0	-	180	160	88.9