



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114122343 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 01

(21) 申请号 202110627265.4

(22) 申请日 2021.06.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114122343 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(30) 优先权数据
10-2020-0110731 2020.09.01 KR

(73) 专利权人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
专利权人 起亚株式会社 蔚山科学技术院

(72) 发明人 河雅凛 成柱咏 金容九 宋仁雨
闵泓锡 尹龙燮 金润星 卢圣友
张容准 李尚宪 曹在弼 李晓明

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 李静

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件
US 2018323435 A1, 2018.11.08
CN 105336915 A, 2016.02.17

审查员 周杨

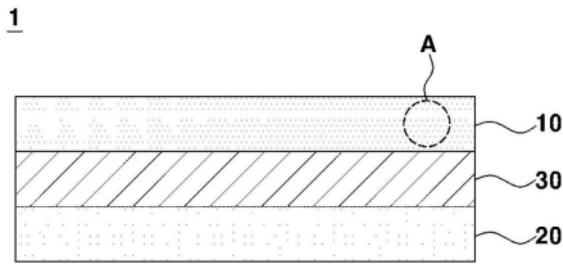
权利要求书2页 说明书9页 附图11页

(54) 发明名称

用于全固态电池的包含含有三元氧化物涂层的阴极活性材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及用于全固态电池的包含含有三元氧化物涂层的阴极活性材料及其制造方法。具体地,本发明涉及一种用于全固态电池的阴极活性材料,包含:活性材料颗粒;和覆盖活性材料颗粒的至少一部分表面的涂层,其中涂层包含锂(Li)、铌(Nb)和至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素。



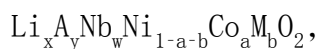
1. 一种用于全固态电池的阴极活性材料,所述阴极活性材料包含:

活性材料颗粒;和

涂层,所述涂层覆盖所述活性材料颗粒的至少一部分表面并且包含锂(Li)、铌(Nb)和至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,

其中所述活性材料颗粒包含由以下化学式1表示的化合物:

[化学式1]



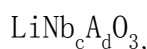
其中,在化学式1中,A为至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,

M是至少一种选自锰(Mn)、铝(Al)、镁(Mg)及它们的组合的元素,和

x、y、w、a和b分别为 $0.98 \leq x \leq 1.02$ 、 $0 \leq y \leq 0.01$ 、 $0 \leq w \leq 0.8$ 、 $0 < a \leq 0.1$ 和 $0 \leq b \leq 0.1$,

其中所述涂层包含由以下化学式2表示的氧化锂:

[化学式2]



其中在化学式2中,

A为至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,且c和d分别为 $0 < c \leq 0.8$ 和 $0 < d \leq 0.01$,并且

其中所述钒(V)以5,400ppm至8,600ppm的浓度被包含。

2. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中所述铌(Nb)以11,000ppm至12,000ppm的浓度被包含。

3. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中所述锆(Zr)以5,400ppm至8,600ppm的浓度包含在内。

4. 一种用于全固态电池的阴极活性材料的制造方法,所述方法包括:

制备混合物,其包含活性材料颗粒前体、锂(Li)前体、铌(Nb)前体以及至少一种选自钒(V)前体、锆(Zr)前体及它们的组合的元素;

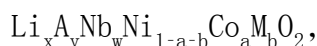
搅拌所述混合物;和

在搅拌后煅烧所述混合物,

其中所述阴极活性材料包含活性材料颗粒和覆盖所述活性材料颗粒的至少一部分表面并且包含锂(Li)、铌(Nb)和至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素的涂层,

其中所述活性材料颗粒包含由以下化学式1表示的化合物:

[化学式1]



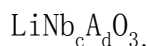
其中,在化学式1中,A为至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,

M是至少一种选自锰(Mn)、铝(Al)、镁(Mg)及它们的组合的元素,和

x、y、w、a和b分别为 $0.98 \leq x \leq 1.02$ 、 $0 \leq y \leq 0.01$ 、 $0 \leq w \leq 0.8$ 、 $0 < a \leq 0.1$ 和 $0 \leq b \leq 0.1$,

其中所述涂层包含由以下化学式2表示的氧化锂:

[化学式2]



其中在化学式2中,

A为至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,且c和d分别为 $0 < c \leq 0.8$ 和 $0 < d \leq$

0.01,并且

其中所述钒(V)以5,400ppm至8,600ppm的浓度被包含。

5.根据权利要求4所述的方法,其中制备所述混合物包括:

将溶剂添加至锂(Li)前体和至少一种选自钒(V)前体、锆(Zr)前体及它们的组合的物质并进行混合;

添加混合所得物至铌(Nb)前体并进行混合;和

添加混合所得物至活性材料颗粒前体。

6.根据权利要求4所述的方法,其中所述活性材料颗粒前体、所述锂(Li)前体和所述锆(Zr)前体在粉末相中,并且所述铌(Nb)前体和所述钒(V)前体在液相中。

7.根据权利要求4所述的方法,其进一步包括在搅拌所述混合物之后进行干燥。

8.根据权利要求4所述的方法,其中将搅拌后的所述混合物在氧气气氛中在300°C至800°C的温度下煅烧1小时至5小时。

9.根据权利要求4所述的方法,其中所述铌(Nb)以11,000ppm至12,000ppm的浓度被包含。

10.根据权利要求4所述的方法,其中所述锆(Zr)以5,400ppm至8,600ppm的浓度被包含。

用于全固态电池的包含含有三元氧化物涂层的阴极活性材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及用于全固态电池的阴极活性材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 本节中的陈述仅提供与本公开相关的背景信息,并且不会构成现有技术。

[0003] 自1990年代初锂二次电池商业化以来,为了提高能量密度,在用于阴极和阳极的材料或电池设计方面取得了许多进步。而且,这些电池被应用于各种领域,从诸如移动电话、笔记本电脑等的小型产品到诸如电动车辆和能量存储系统的中型至大型产品。

[0004] 当前广泛使用的锂二次电池主要使用由有机溶剂组成的液体电解质,但是如果内部短路或温度升高,则液体电解质具有爆炸的危险。为了应对这种风险,已经开发了使用固体电解质的全固态电池。全固态电池非常安全,因此从简化安全装置和生产率的角度来看,它被认为具有优于其他类型电池的优势。因此,正在积极地进行具有高离子电导率的固体电解质的开发,并且已经尝试通过关注固体电解质与阴极活性材料之间的界面反应来改善全固态电池的性能。

[0005] 同时,当前正在积极研究和开发的阴极活性材料的实例可以包括 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 等。

[0006] 然而, LiNiO_2 难以合成,并且还具有差的热稳定性,难以对其进行商品化。 LiMn_2O_4 是一种低价产品,在某些情况下已经商品化,但是由于 Mn^{3+} 引起的Jahn-Teller变形,其使用寿命并不理想。 LiFePO_4 便宜并且具有优异的安全性,因此目前正在进行许多研究,目的是将其用于混合动力电动车辆(HEV)中,但是由于其低电导率,其实际应用一直很困难。

[0007] 近年来最受欢迎的材料是 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 。与 LiCoO_2 相比,这种材料便宜且具有高容量,并且还可以在高压条件下使用。然而,高温下的倍率性能和寿命特性不好。正在对用具有高电导率的金属涂覆阴极活性材料的表面,或用诸如Al、Mg、Ti、Zr、Sn、Ca、Ag和Zn的材料掺杂其内部的方法进行深入的研究。

[0008] 例如,韩国专利第10-277796号公开了一种通过用诸如Mg、Al、Co、K、Na或Ca的金属涂覆阴极活性材料的表面并在氧化气氛中进行热处理来形成金属氧化物涂层的技术。

[0009] 然而,仍然需要通过降低阴极活性材料与固体电解质之间的电阻并提高电导率来改善电池性能的附加研究。

发明内容

[0010] 本公开提供了一种用于全固态电池的阴极活性材料及其制造方法,该阴极活性材料包含含有三元氧化物的涂层,该涂层能够降低电池电阻并由此提高电池性能。

[0011] 本公开不限于前述内容,能够通过以下描述被清楚地理解并且通过权利要求中描述的手段及它们的组合来实现。

[0012] 本公开的一种形式提供了用于全固态电池的阴极活性材料,包含:活性材料颗粒;

和覆盖活性材料颗粒的至少一部分表面的涂层,其中涂层包含锂(Li)、铌(Nb)和至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素。

[0013] 活性材料颗粒可以包括由以下化学式1表示的化合物:

[0014] [化学式1]

[0015] $\text{Li}_x\text{A}_y\text{Nb}_w\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{M}_b\text{O}_2$ 。

[0016] 在化学式1中,A是至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,M是至少一种选自锰(Mn)、铝(Al)、镁(Mg)及它们的组合的元素,并且x、y、w、a和b分别为 $0.98 \leq x \leq 1.02$ 、 $0 \leq y \leq 0.01$ 、 $0 \leq w \leq 0.8$ 、 $0 < a \leq 0.1$ 和 $0 \leq b \leq 0.1$ 。

[0017] 涂层可以包括由以下化学式2表示的氧化锂:

[0018] [化学式2]

[0019] $\text{LiNb}_c\text{A}_d\text{O}_3$ 。

[0020] 在化学式2中,A是至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,并且c和d分别为 $0 < c \leq 0.8$ 和 $0 < d \leq 0.01$ 。

[0021] 阴极活性材料可以包含浓度为11,000ppm至12,000ppm的铌(Nb)。

[0022] 阴极活性材料可以包含浓度为5,400ppm至8,600ppm的钒(V)。

[0023] 阴极活性材料可以包含浓度为5,400ppm至8,600ppm的锆(Zr)。

[0024] 本公开的另一形式提供了一种用于全固态电池的阴极活性材料的制造方法,包括:制备混合物,其包含活性材料颗粒前体、锂(Li)前体、铌(Nb)前体,以及至少一种选自钒(V)前体、锆(Zr)前体及它们的组合的材料;搅拌混合物;和煅烧搅拌所得物。

[0025] 可以通过将溶剂添加至锂(Li)前体以及至少一选自钒(V)前体、锆(Zr)前体及它们的组合的种物质并进行混合,添加所得混合物至铌(Nb)前体并进行混合,以及添加所得混合物至活性材料颗粒前体来制备混合物。

[0026] 活性材料颗粒前体、锂(Li)前体和锆(Zr)前体可在粉末相中,且铌(Nb)前体和钒(V)前体可在液相中。

[0027] 该方法可以进一步包括在搅拌混合物之后进行干燥。

[0028] 在该方法中,搅拌所得物可以在氧气气氛中在300℃至800℃下煅烧1小时至5小时。

[0029] 根据本公开,可以减小电池电阻,并且因此可以获得具有诸如电池容量、库仑效率等的改善的电池性能的全固态电池。

[0030] 本公开的效果不限于前述,并且应当理解包括可以从以下描述中合理预期的所有效果。

[0031] 根据本文提供的描述,其他适用性领域将变得显而易见。应该理解,描述和具体实例仅旨在用于说明的目的,并不旨在限制本公开的范围。

附图说明

[0032] 为了可以很好地理解本公开,现在将通过实施例的方式参考附图描述其各种形式,其中:

[0033] 图1示出了根据本公开的全固态电池;

[0034] 图2是图1所示的阴极的部分A的放大图;

- [0035] 图3示出了根据本公开的阴极活性材料；
- [0036] 图4是示出根据本公开的阴极活性材料的制造工艺的流程图；
- [0037] 图5示出了测试实施例1的各种样品的粒度分布的分析结果；
- [0038] 图6A、6B和6C示出了实施例1的阴极活性材料的涂层的X射线光电子能谱 (XPS) 分析的结果,图6A示出了O1s的XPS光谱结果,图6B示出了Nb 3d的XPS光谱结果,且图6c示出了V 2p的XPS光谱结果；
- [0039] 图7示出了实施例1的阴极活性材料的表面上的扫描电子显微镜/能量色散X射线能谱 (SEM-EDS) 分析的结果；
- [0040] 图8示出了实施例2的阴极活性材料的表面上的SEM-EDS分析的结果；
- [0041] 图9示出了实施例3的阴极活性材料的表面上的SEM-EDS分析的结果；
- [0042] 图10示出了实施例1的阴极活性材料的表面上及内部中的透射电子显微镜 (TEM) 分析的结果；
- [0043] 图11是实施例1的阴极活性材料的TEM-EDS光谱结果；
- [0044] 图12示出了实施例1至3以及比较实施例1和2的全固态电池的电池容量的测量结果；
- [0045] 图13示出了实施例1的全固态电池的阴极层的横截面的SEM分析结果；
- [0046] 图14示出了实施例1的全固态电池的阴极层的横截面的EDS分析结果；且
- [0047] 图15示出了实施例1的全固态电池的阴极层的横截面的EDS光谱结果。
- [0048] 本文描述的附图仅用于说明目的,并不旨在以任何方式限制本发明的范围。

具体实施方式

[0049] 以下描述本质上仅是示例性的,并且不旨在限制本公开内容、应用或用途。应当理解,在整个附图中,相应的附图标记表示相同或相应的部件和特征。

[0050] 从以下结合附图的优选形式中,将更清楚地理解本公开的上述和其他目的、特征和优点。然而,本公开不限于本文公开的各种形式,并且可以被修改成不同的形式。提供这些形式以透彻地解释本公开并将本公开的精神充分传递给本领域技术人员。

[0051] 在整个附图中,相同的附图标记将指代相同或相似的元件。为了本公开清楚起见,将结构的尺寸描绘为大于其实际尺寸。将理解的是,尽管诸如“第一”、“第二”等的术语在本文中可用于描述各种元件,但是这些元件不受这些术语限制。这些术语仅用于将一个元件与另一个元件区分开。例如,在不脱离本公开的范围的情况下,下面讨论的“第一”元件可以被称为“第二”元件。类似地,“第二”元件也可被称为“第一”元件。如本文所用,单数形式旨在也包括复数形式,除非上下文另有明确指示。

[0052] 还进一步理解,术语“包括”、“包含”、“具有”当用于本说明书时指定所述特征、整数、步骤、操作、元件、组件或它们的组合的存在,但并不排除存在或添加其一个或多个其他特征、整数、步骤、操作、元件、组件或它们的组合。而且,将理解的是,当诸如层、膜、区域或片的元件被称为在另一元件“之上”时,它可以直接在另一元件上,或者在它们之间可以存在中间元件。类似地,当诸如层、膜、区域或片的元件被称为在另一元件“之下”时,它可以直接在其他元件之下,或者在它们之间可以存在中间元件。

[0053] 除非另有说明,否则表示本文所用的组分、反应条件、聚合物组合物和混合物的量

的所有数字、值和/或表示均被认为包括影响测量值的各种不确定性的近似值,这些不确定性本质上在获得这些值时出现的,因此应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。此外,当在本说明书中公开数值范围时,除非另有说明,否则范围是连续的并且包括从所述范围的最小值到其最大值的所有值。此外,当这样的范围属于整数值时,除非另有说明,否则包括含有最小值到最大值的所有整数。

[0054] 图1示出了根据本公开的全固态电池。参照此,全固态电池1包括阴极10、阳极20以及插入在阴极10和阳极20之间的固体电解质层30。

[0055] 图2是图1所示的阴极10的部分A的放大图。参照此,阴极10可包括阴极活性材料11和设置在阴极活性材料11周围的固体电解质12。

[0056] 本公开旨在增加由阴极活性材料11和阴极10内部的固体电解质12形成的界面的稳定性,从而降低电池的内阻。

[0057] 固体电解质12不受特别限制,并且可以是例如基于氧化物的固体电解质或基于硫化物的固体电解质。然而,可能期望使用具有高锂离子电导率的基于硫化物的固体电解质。

[0058] 基于硫化物的固体电解质的实例可以包括 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (其中m和n为正数,且Z为Ge、Zn和Ga中的任一种)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (其中x和y为正数,且M为P、Si、Ge、B、Al、Ga和In中的任一种)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等。

[0059] 图3示出了根据本公开的阴极活性材料11。参照此,阴极活性材料11可以包括活性材料颗粒111和覆盖活性材料颗粒111的至少一部分表面的涂层113。

[0060] 在本公开中,为了增加阴极活性材料11和固体电解质12之间的界面的稳定性并增加锂离子的电导率,可以向活性材料颗粒111和/或涂层113添加或掺杂铌(Nb)和至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素。

[0061] 具体地,活性材料颗粒111可以包括由以下化学式1表示的化合物:

[0062] [化学式1]

[0063] $\text{Li}_x\text{A}_y\text{Nb}_w\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{M}_b\text{O}_2$ 。

[0064] 在化学式1中,A是至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,M是至少一种选自锰(Mn)、铝(Al)、镁(Mg)及它们的组合的元素,并且x、y、w、a和b分别为 $0.98 \leq x \leq 1.02$ 、 $0 \leq y \leq 0.01$ 、 $0 \leq w \leq 0.8$ 、 $0 < a \leq 0.1$ 和 $0 \leq b \leq 0.1$ 。

[0065] 此处,当A包含钒(V)和锆(Zr)两者时,化学式1的化合物可以如下所示表示。

[0066] $\text{Li}_x(\text{V}_{1-z}\text{Zr}_z)_y\text{Nb}_w\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{M}_b\text{O}_2$ (其中z是小于1但大于0的数字)

[0067] 而且,涂层113可以包含由以下化学式2表示的氧化锂:

[0068] [化学式2]

[0069] $\text{LiNb}_c\text{A}_d\text{O}_3$ 。

[0070] 在化学式2中,A是至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素,并且c和d分别为 $0 < c \leq 0.8$ 和 $0 < d \leq 0.01$ 。

[0071] 当A包含钒(V)和锆(Zr)两者时,化学式2的化合物可以如下所示表示。

[0072] $\text{LiNb}_c(\text{V}_{1-z}\text{Zr}_z)_d\text{O}_3$ (其中z是小于1但大于0的数字)

[0073] 在本公开中,为了添加或掺杂含铌(Nb)和至少一种选自钒(V)、锆(Zr)及它们的组合的元素的活性材料颗粒111和/或涂层113,通过溶胶-凝胶法制造阴极活性材料11。

[0074] 图4是示出根据本公开的阴极活性材料的制造工艺的流程图。参照此,该方法包括制备混合物,该混合物包含活性材料颗粒前体、锂(Li)前体、铌(Nb)前体以及至少一种选自钒(V)前体、锆(Zr)前体及它们的组合(S1)的物质,搅拌混合物(S2),和煅烧搅拌所得物(S3)。

[0075] 可以通过添加溶剂与锂(Li)前体以及至少一种选自钒(V)前体、锆(Zr)前体及它们的组合的物质并进行混合,将混合所得物添加铌(Nb)前体并进行混合,并且将混合所得物添加活性材料颗粒前体来制备混合物。

[0076] 锂(Li)前体没有特别限制,但是可以是例如,乙醇锂,并且可以在粉末相中使用。

[0077] 钒(V)前体没有特别限制,但是可以是例如,乙醇钒,并且可以在液相中使用。

[0078] 锆(Zr)前体没有特别限制,但是可以是例如,乙醇锆,并且可以在粉末相中使用。

[0079] 铌(Nb)前体没有特别限制,但是可以是例如,乙醇铌,并且可以在液相中使用。

[0080] 如本文所用,“活性材料颗粒前体”不表示用于添加或掺杂诸如锂(Li)前体等的特定元素的原料,而是指在被掺杂铌(Nb)、钒(V)、锆(Zr)等之前,上述活性材料颗粒的原始状态。具体地,活性材料颗粒前体可以由 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 表示的化合物。

[0081] 所使用的活性材料颗粒前体可以在粉末相中。

[0082] 可以没有限制地使用溶剂,只要它能够分散和/或溶解前体即可,并且可以包括例如,无水乙醇。

[0083] 用于制备混合物的各个混合条件没有特别限制,例如,可以在25°C至50°C的温度下以300rpm至500rpm的速率进行混合1分钟至3小时。

[0084] 之后,搅拌混合物以提供搅拌所得物,其中锂(Li)、钒(V)、锆(Zr)等以元素、化合物或氧化物的形式连接到活性材料颗粒前体(S2)的表面。然后,可以将由此获得的结果干燥以提供粉末。

[0085] 最后,将搅拌所得物在氧气气氛中煅烧,从而获得上述阴极活性材料(S3)。煅烧条件没有特别限制,例如,煅烧可以在氧气气氛中在300°C至800°C的温度下进行1小时至5小时。

[0086] 通过以下实施例可以获得对本公开的更好的理解。这些实施例仅是为了说明本公开而提出的,并且不应被解释为限制本公开的范围。

[0087] 实施例1至3和比较实施例1和2

[0088] 使用下表1中所示的量的组分制备相应的混合物。

[0089] [表1]

	分类	比较实施例 1	实施例 1	实施例 2	比较实施例 2	实施例 3
[0090]	活性材料颗粒前体[重量份]	100	100	100	100	100
	乙醇锂[重量份]	-	0.3	0.3	0.3	0.3
	乙醇铌[重量份]	-	1.8	1.8	1.8	1.3
	乙醇钒[重量份]	-	0.2	0.5	1	-
	乙醇锆[重量份]	-	-	-	-	0.3

[0091] [实施例1]

[0092] 在根据表1的实施例1的组合物中,将乙醇锂(粉末)和乙醇钒(液体)加入到无水乙醇中,并在约350rpm和35°C的条件下搅拌约15分钟。将搅拌所得物添加乙醇铌(液体)并在相同条件下搅拌。之后,向其中添加活性材料颗粒前体,从而制备混合物。

[0093] 将混合物在约350rpm和45°C的条件下搅拌约1小时至1小时30分钟,然后干燥以获得粉末状产物。

[0094] 将由此获得的产物在约400°C下煅烧约3小时,以提供阴极活性材料。

[0095] 将阴极活性材料、基于硫化物的固体电解质、导体(超级-P)、粘结剂和分散剂以76.8:18.5:1.4:2.3:1的比例混合以制备浆料,然后将其施加到基板上并干燥,从而形成阴极层。

[0096] 将阳极活性材料、固体电解质、粘结剂和分散剂以75.8:19.0:2.2:2.9的比例混合以制备浆料,然后将其施加到基板上并干燥,从而形成阳极层。

[0097] 将取决于阴极层的重量和面积的负载水平调整为约20.0mg/cm²,并将取决于阳极层的重量和面积的负载水平调整为约11.0mg/cm²。

[0098] 用基于硫化物的固体电解质形成固体电解质层,然后将阴极层和阳极层置于其相对侧上,并在32MPa的压力下加压约5分钟,从而完成全固态电池。

[0099] [实施例2]

[0100] 以与实施例1相同的方式制造阴极活性材料和全固态电池,不同之处在于,使用根据表1的实施例2的组合物制备混合物。

[0101] [实施例3]

[0102] 在根据表3的实施例1的组合物中,将乙醇锂(粉末)和乙醇锆(粉末)加入到无水乙醇中,并在约350rpm和35°C的条件下搅拌约15分钟。将搅拌所得物添加乙醇铌(液体)并在相同条件下搅拌。之后,向其中添加活性材料颗粒前体,从而制备混合物。

[0103] 将混合物在约350rpm和45°C的条件下搅拌约1小时至1小时30分钟,然后干燥以获得粉末状产物。

[0104] 将由此获得的产物在约700°C下煅烧约5小时,以提供阴极活性材料。

[0105] 以与实施例1相同的方式进行后续步骤,从而制造全固态电池。

[0106] [比较实施例1]

[0107] 如上表1所示,所使用的阴极活性材料是单独的活性材料颗粒前体,没有在其上形成的单独的涂层。除此以外,以与实施例1相同的方式制造全固态电池。

[0108] [比较实施例2]

[0109] 以与实施例1相同的方式制造阴极活性材料和全固态电池,不同之处在于,使用根据表1的比较实施例2的组合物制备混合物。

[0110] 测试实施例1-粒度分布分析

[0111] 使用Cilas1090和Scinco分析实施例1至3以及比较实施例1和2的阴极活性材料的粒度分布。其结果示于下表2和图5中。

[0112] [表2]

分类	粒度		
	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]
比较实施例 1	3.7	6.4	10.3
[0113] 实施例 1	3.6	6.7	11.0
实施例 2	3.6	6.5	10.5
比较实施例 2	3.5	6.1	10.1
实施例 3	3.8	6.8	11.2

[0114] 从表2和图5可以明显看出,实施例1至3以及比较实施例1和2的阴极活性材料在粒径上几乎没有差异。因此,可以得出结论,其中没有发生阴极活性材料聚集的现象。

[0115] 测试实施例2-XPS(X射线光电子能谱)分析

[0116] 对实施例1的阴极活性材料的涂层进行XPS分析。其结果示于图6A至6C中。

[0117] 图6A示出了O1s的XPS光谱结果,图6B示出了Nb 3d的XPS光谱结果,且图6C示出了V 2p的XPS光谱结果。

[0118] 从图6A可以看出,涂层具有Nb₂O₅和V₂O₅键。另外,从图6B可以看出,NbO₂和Nb₂O₅被涂覆在活性材料颗粒的表面上。另外,从图6C可以看出,出现了V₂O₅的峰。因此,可以得出结论,在实施例1的阴极活性材料中,NbO₂、Nb₂O₅和V₂O₅在改善全固态电池的性能中起作用。

[0119] 测试实施例3-阴极活性材料表面上的SEM-EDS分析

[0120] 在实施例1至实施例3的阴极活性材料的表面上进行SEM-EDS(扫描电子显微镜/能量色散X射线光谱法)分析。其结果示于图7至9中。

[0121] 图7示出了实施例1的阴极活性材料的表面上的SEM-EDS分析的结果,图8示出了实施例2的阴极活性材料的表面上的SEM-EDS分析的结果,且图9示出了实施例3的阴极活性材料的表面上的SEM-EDS分析的结果。

[0122] 基于以上结果,可以发现铌(Nb)和钒(V)或锆(Zr)均匀地分布在根据本公开的阴极活性材料的活性材料颗粒的表面上。

[0123] 测试实施例4-阴极活性材料的表面上和内部中的TEM(透射电子显微镜)分析

[0124] 在实施例1的阴极活性材料的表面上和内部中进行TEM分析。具体地,使用JEM-ARM300F(JEOL)以160kV的加速电压进行分析。其结果示于图10中。另外,图11示出了实施例1的阴极活性材料的TEM-EDS光谱结果。

[0125] 由此,可以发现铌(Nb)和钒(V)分布在阴极活性材料的表面上和内部中,表明铌

(Nb) 和钒 (V) 有助于锂离子的移动。

[0126] 测试实施例5-电感耦合等离子体 (ICP) 分析

[0127] 在实施例1至3以及比较实施例1和2的阴极活性材料上进行ICP分析。其结果示于下表3中。

[0128] [表3]

ICP结果	比较实施例1	实施例1	实施例2	比较实施例2	实施例3
Nb [ppm]	-	12,000	11,230	11,120	8,900
V [ppm]	-	5,400	8,600	11,200	-
Zr [ppm]	-	-	-	-	5,700

[0130] 从表3可以看出,发现实施例1至实施例3的阴极活性材料包含浓度为11,000ppm至12,000ppm的铌 (Nb)。

[0131] 另外,发现实施例1和实施例2的阴极活性材料包含浓度为11,000ppm至12,000ppm的铌 (Nb) 和浓度为5,400ppm至8,600ppm的钒 (V)。

[0132] 另外,发现实施例3的阴极活性材料包含浓度为11,000ppm至12,000ppm的铌 (Nb) 和浓度为5,400ppm至8,600ppm的锆 (Zr)。

[0133] 测试实施例6-电池容量和库仑效率分析

[0134] 测量实施例1至3以及比较实施例1和2的全固态电池的电池容量和库仑效率。具体地,为了评估初始形成,将全固态电池暂停4小时,在0.05C下以恒流 (CC) 模式充电至高达4.3V,然后以恒压 (CV) 模式充电至对应于0.025C的电流。然后,在0.05C下以CC模式放电至低至2.5V。其结果示于图12和下表4中。

[0135] [表4]

分类	初始形成容量 [mAh/g]	初始库仑效率 [%]
比较实施例1	171	75.8
实施例1	182	80.9
实施例2	178	79.4
比较实施例2	169	74.5
实施例3	182	80.7

[0137] 参照此,与比较实施例1和比较实施例2相比,实施例1和实施例2表现出高的容量和初始库仑效率。在比较实施例2的情况下,大量使用钒 (V) 并在电池中用作电阻,从而降低电池容量和初始库仑效率。

[0138] 同时,从实施例3的结果可以发现,当以适当的量添加锆 (Zr) 时,可以获得具有高容量和初始库仑效率的全固态电池。

[0139] 基于上述结果,可以确认,当在活性材料颗粒的表面上和内部中以适当的量存在铌 (Nb) 和钒 (V) 或锆 (Zr) 时,通过降低电池电阻和改善锂离子电导率增加全固态电池的性能。

[0140] 测试实施例7-阴极层的横截面上的SEM分析

[0141] 在实施例1的全固态电池的阴极层的横截面上进行SEM分析。其结果示于图13中。另外,在阴极层的横截面上进行EDS分析。其结果示于图14中。如图13和14所示,活性材料颗粒被铌 (Nb) 和钒 (V) 包围。

[0142] 另外,图15示出了阴极层的横截面的EDS光谱结果。由此,可以确认在电极层的内部存在铌(Nb)和钒(V)。

[0143] 尽管已经参考附图描述了本公开的特定形式,但是本领域技术人员将理解,可以其他特定形式来体现本公开,而不改变其技术精神或基本特征。因此,上述各种形式应被理解为以各种方式是非限制性的和说明性的。

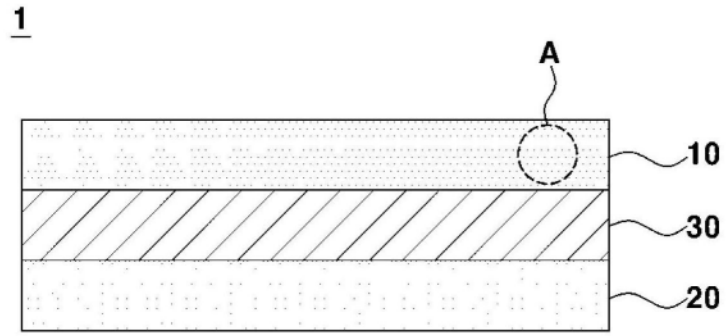


图1

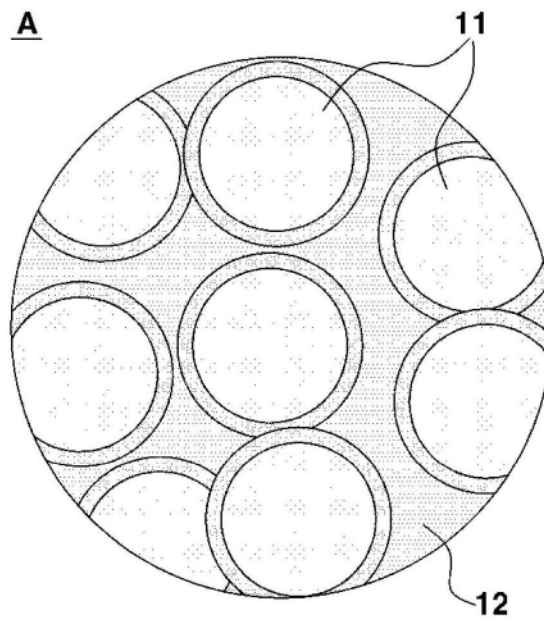


图2

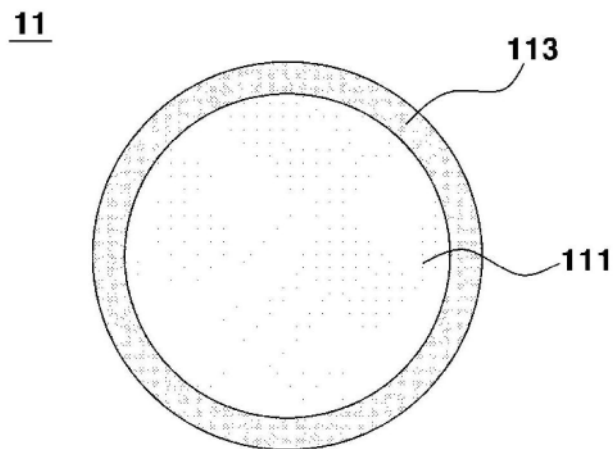


图3

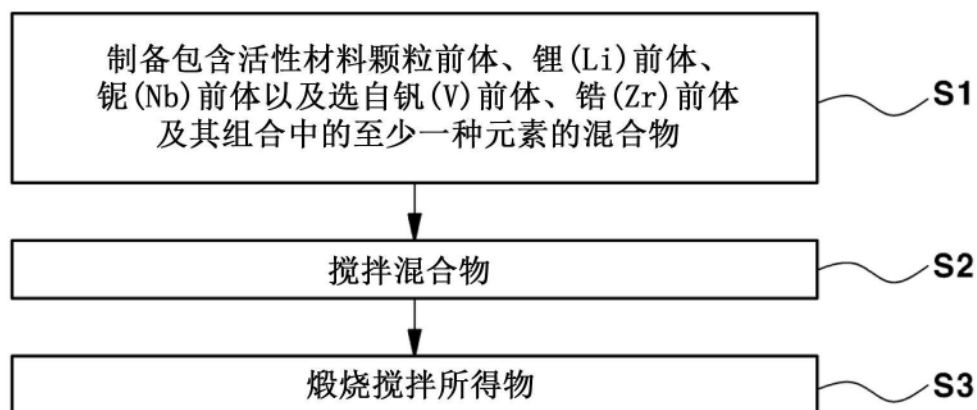


图4

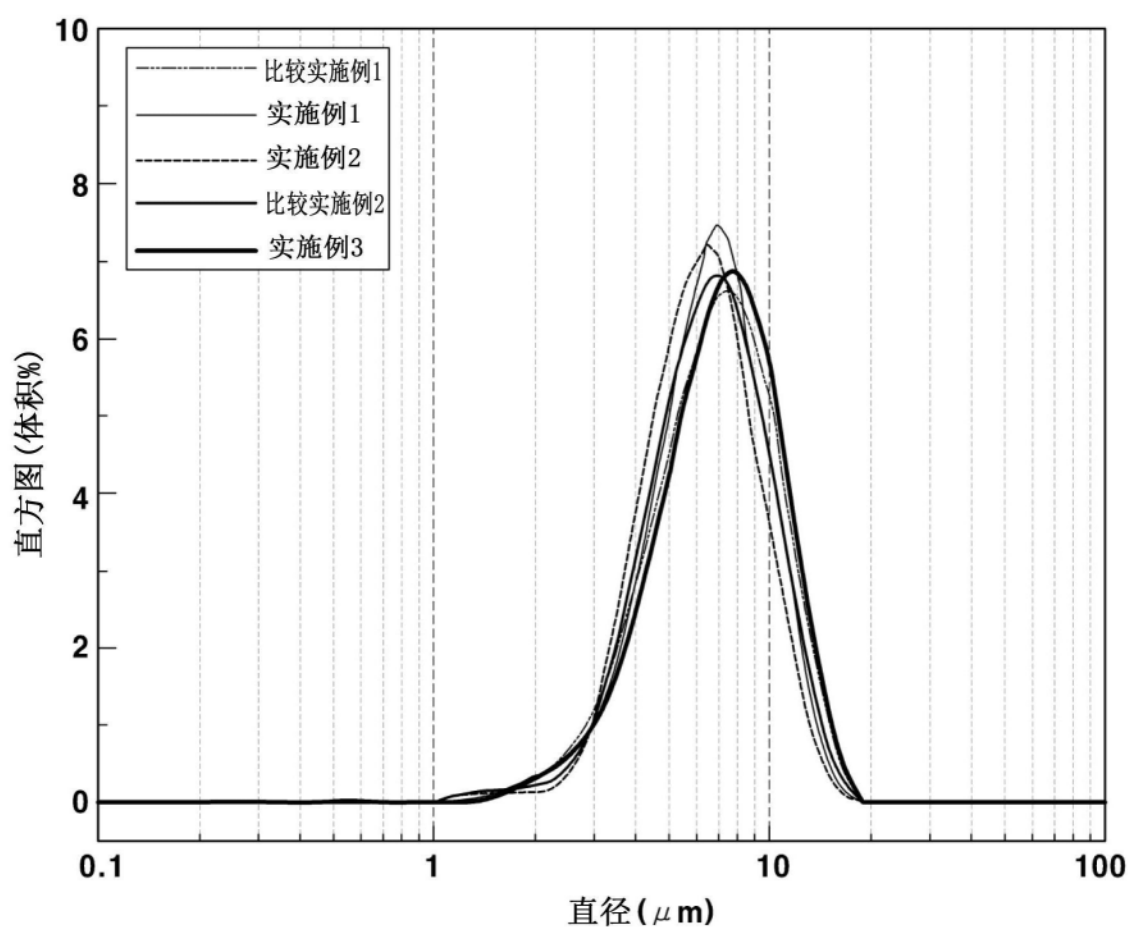


图5

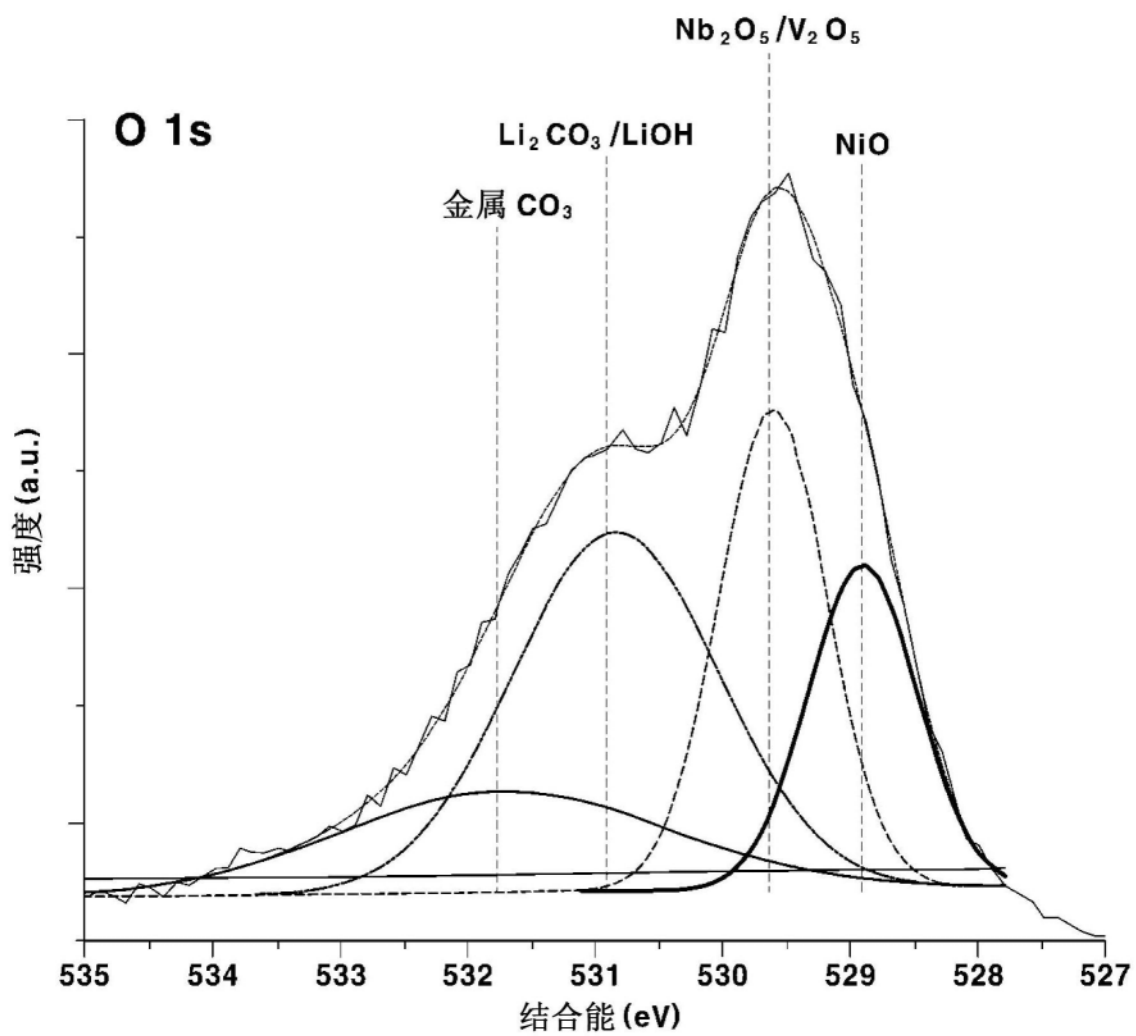


图6A

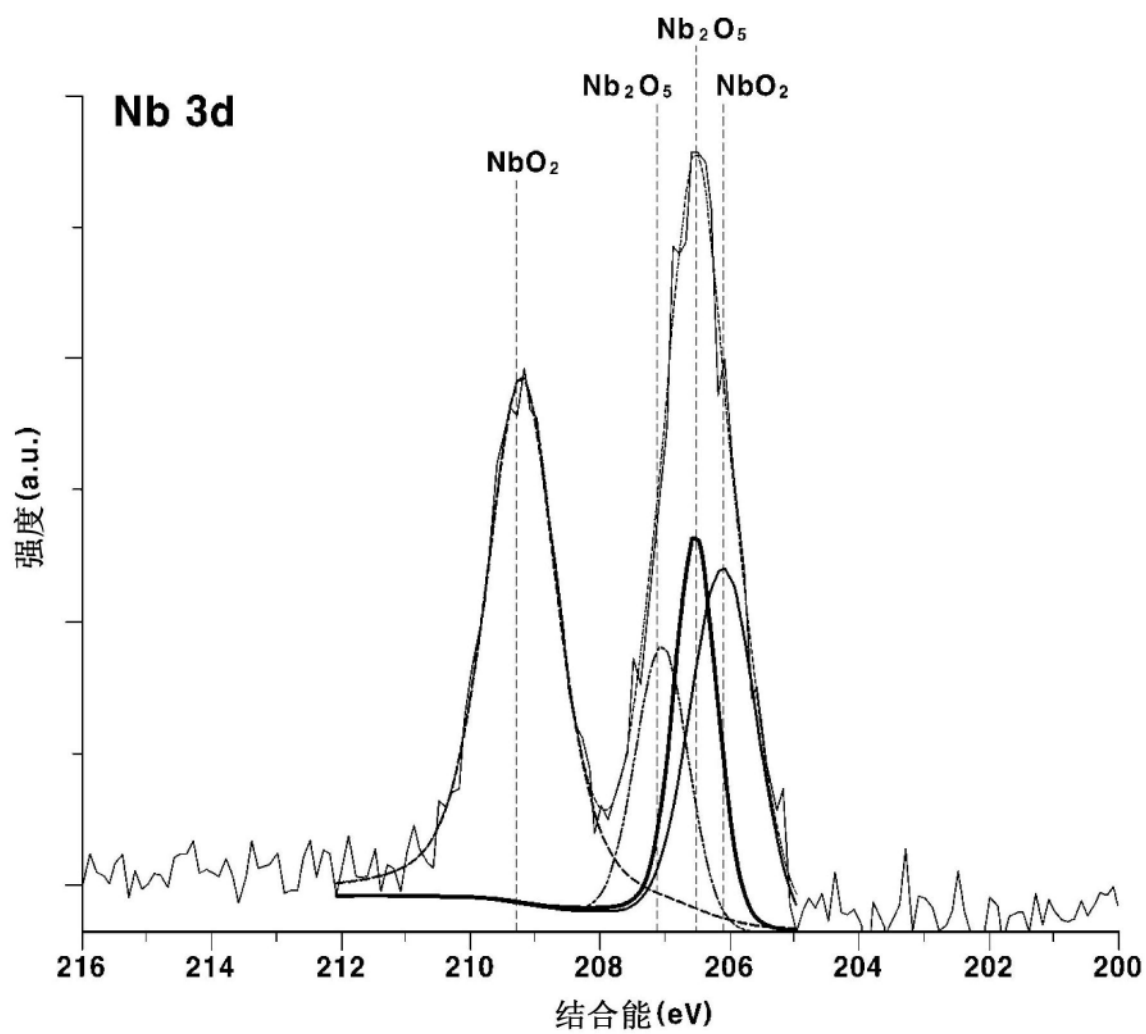


图6B

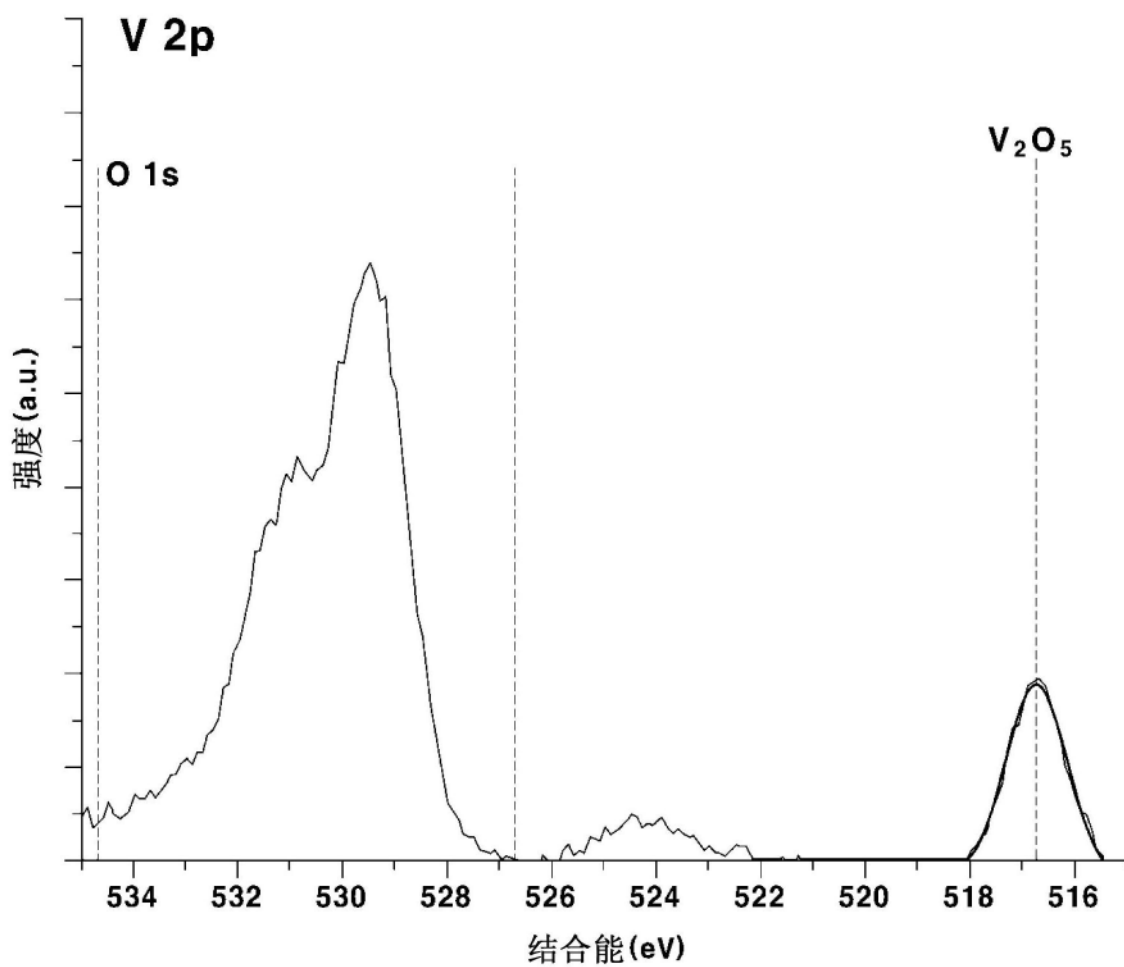


图6C

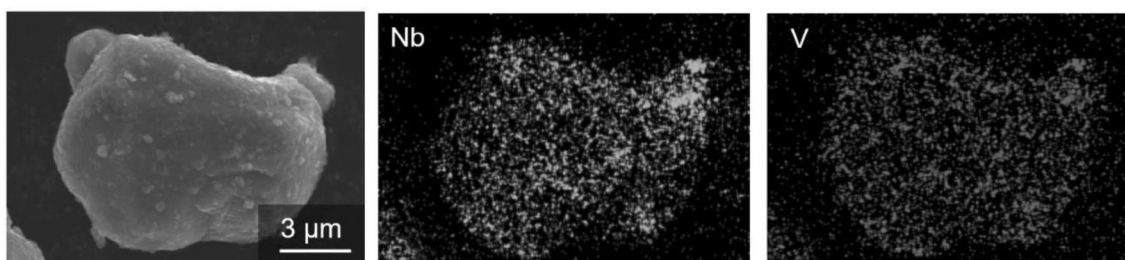


图7

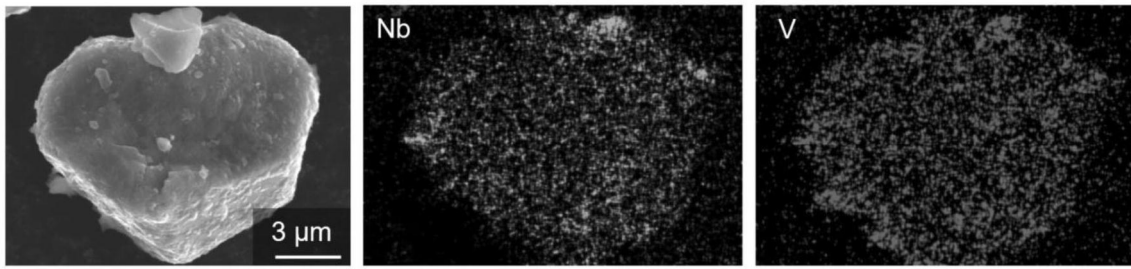


图8

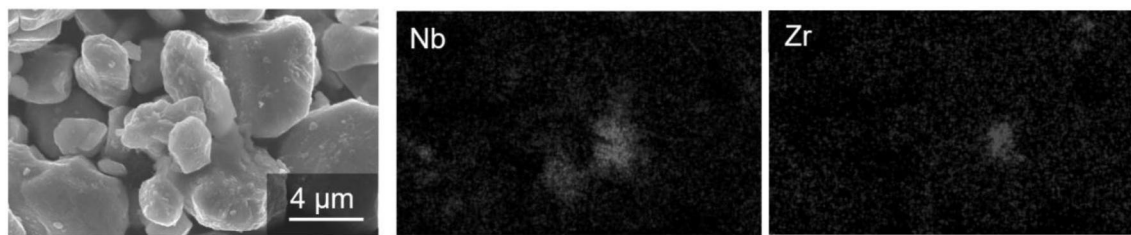


图9

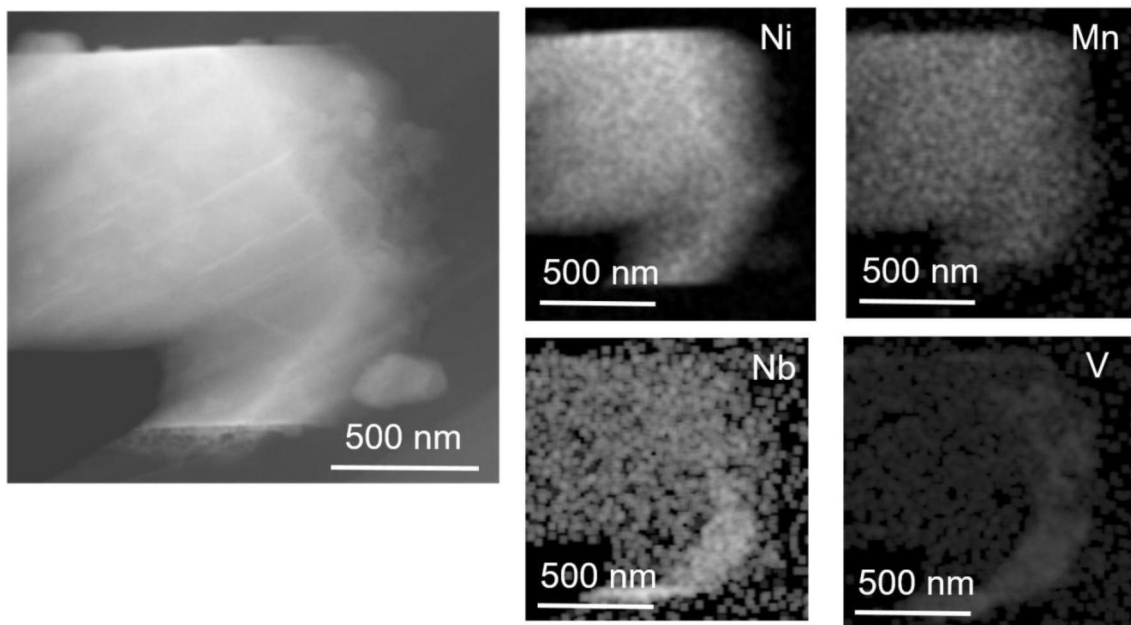


图10

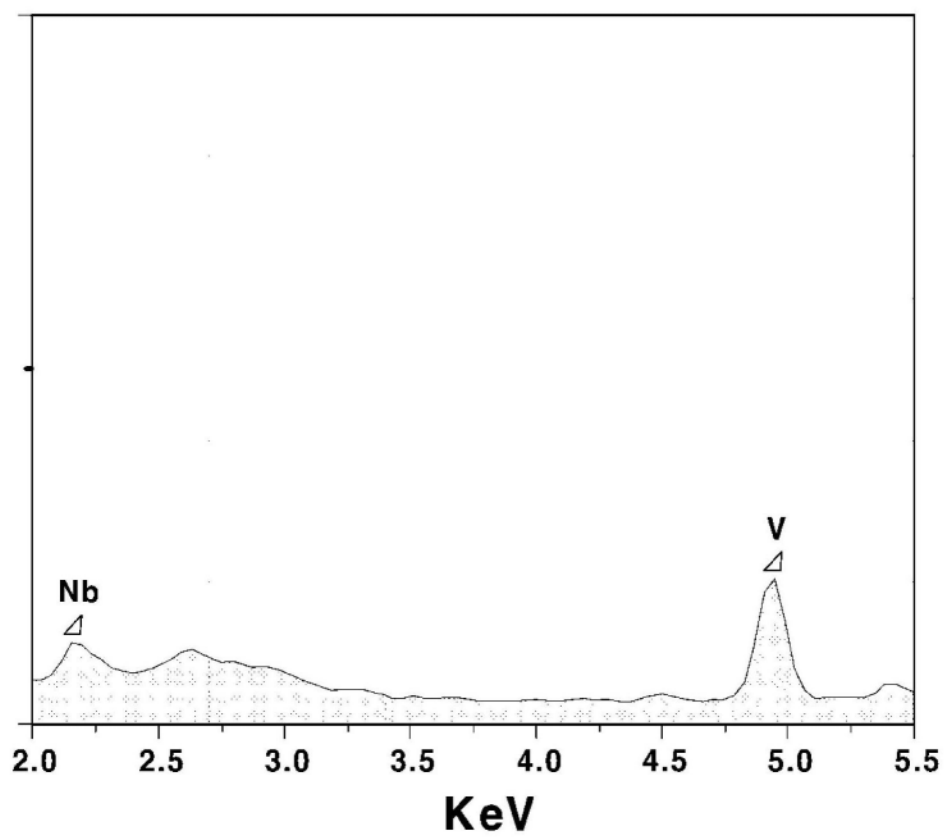


图11

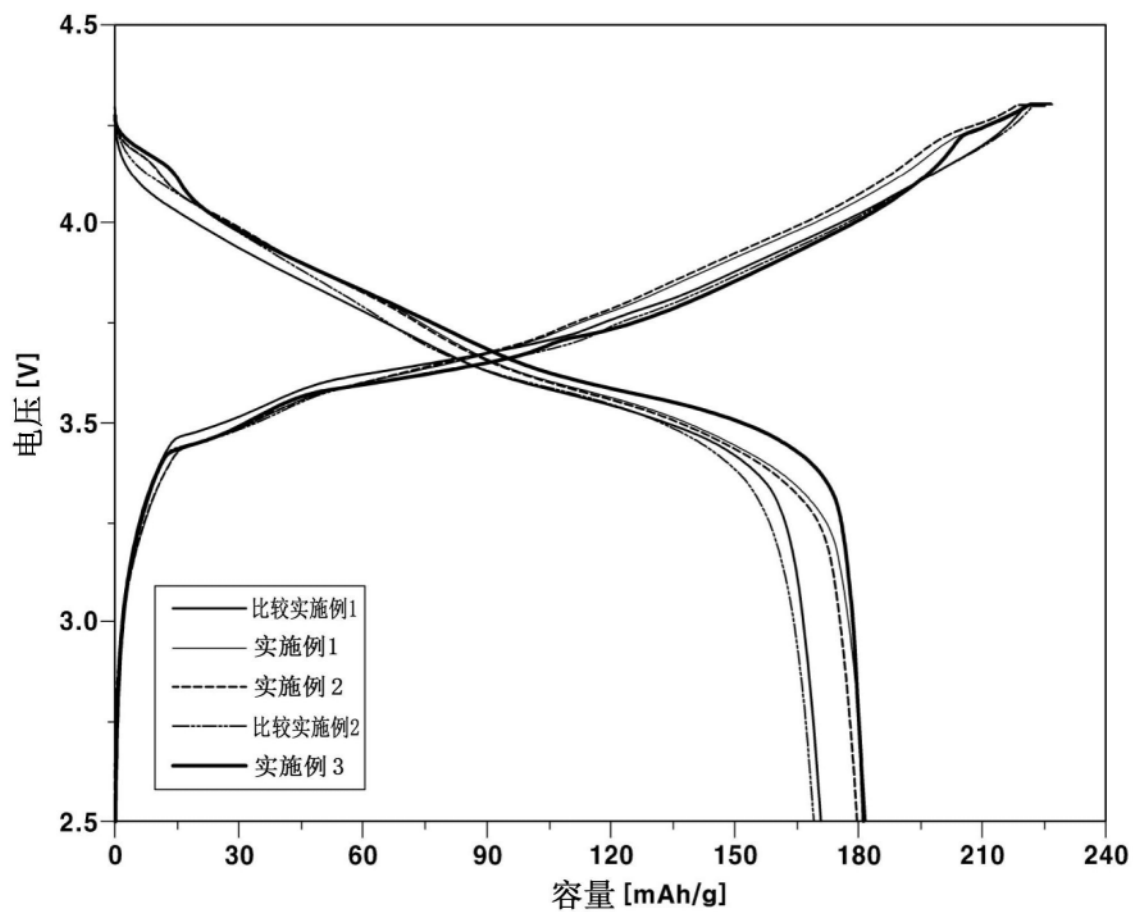


图12

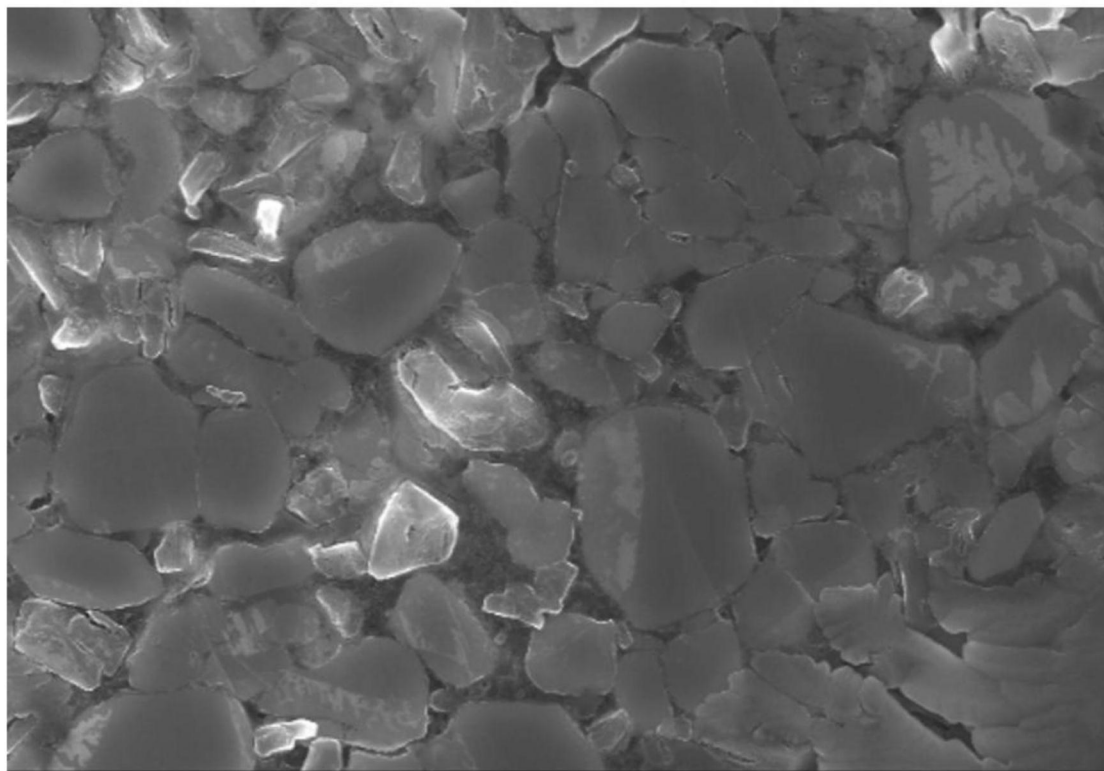


图13

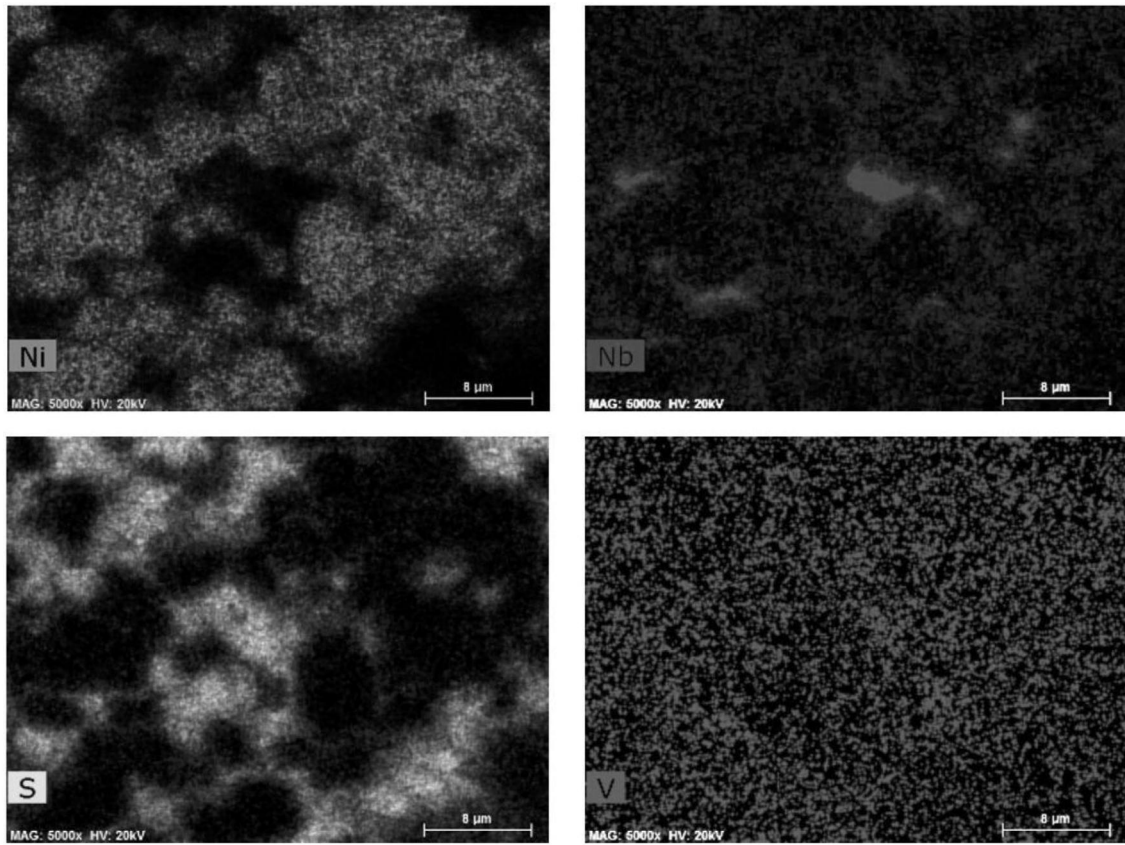


图14

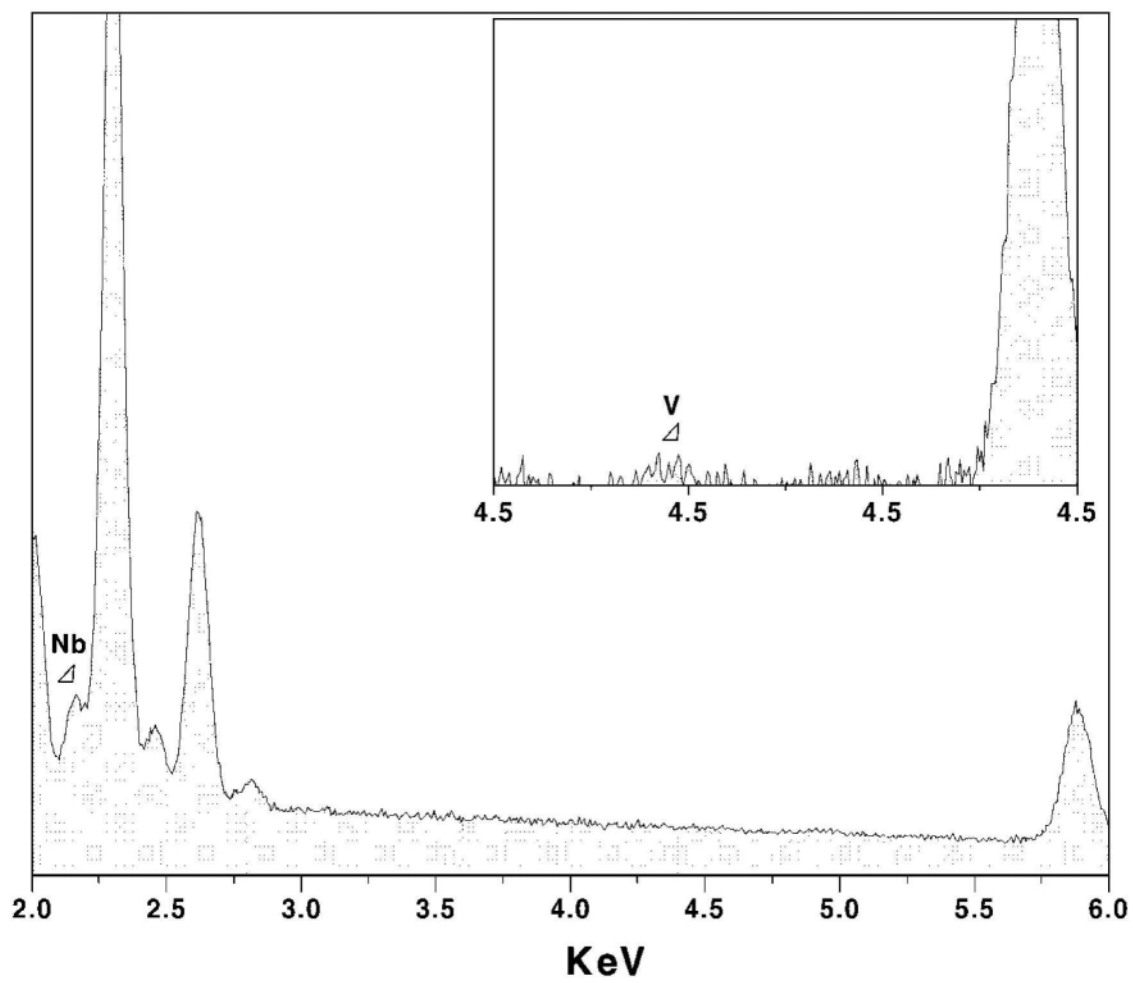


图15