(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108206269 B
(45)授权公告日 2022.08.02

(21)申请号 201711228134.9

(22)申请日 2017.11.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108206269 A

(43)申请公布日 2018.06.26

(30)优先权数据
10-2016-0173264 2016.12.19 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 起亚自动车株式会社
蔚山科学技术院

(72)发明人 权五珉 闵泓锡 尹龙燮 金敬洙
郑允晢 南荣镇 吴大洋 郑成厚

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0565(2010.01)

(56)对比文件
US 2014287324 A1,2014.09.25
US 2014287324 A1,2014.09.25
US 2014308572 A1,2014.10.16
US 2014308572 A1,2014.10.16
US 7070632 B1,2006.07.04
US 2012052396 A1,2012.03.01
CN 103534847 A,2014.01.22
CN 103650230 A,2014.03.19
CN 105556731 A,2016.05.04
CN 103443975 A,2013.12.11
CN 103548186 A,2014.01.29

审查员 杜霞

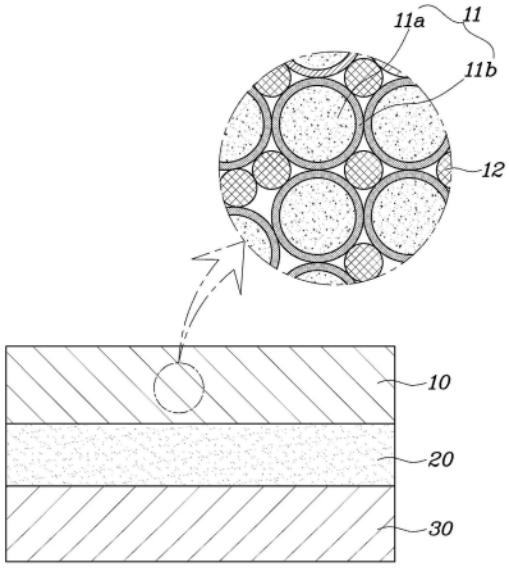
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

正极活性材料、制造它的方法以及包括它的全固体电池

(57)摘要

本申请公开一种能够抑制芯和固体电解质之间的反应的正极活性材料、一种制造该正极活性材料的方法以及一种包括该正极活性材料的全固体电池。本申请提供一种用于全固体电池的正极活性材料，其包括：包含含锂金属氧化物的芯、和涂覆至芯的表面的包含LiI的涂层。



CN 108206269 B

1.一种用于全固体电池的正极活性材料,所述正极活性材料包括:

包含含锂金属氧化物的芯;和

涂覆至所述芯的表面的包含LiI的涂层,

其中所述芯包含$LiCoO_2$,所述涂层由Li_3BO_3和LiI的混合物组成,并且

其中所述涂层以0.05-0.1wt%的量存在,并且以摩尔为基准,所述涂层包含比例为9:1-8:2的Li_3BO_3和LiI。

2.一种制造用于全固体电池的正极活性材料的方法,所述方法包括以下步骤:

制备包含含锂金属氧化物的芯;

通过将氢氧化锂、硼酸和碘化锂LiI与溶剂混合而制备涂料溶液;以及

使所述涂料溶液与所述芯反应,以在所述芯的表面上形成包含Li_3BO_3和LiI的混合物的涂层,

其中形成的所述涂层以0.05-0.1wt%的量存在,并且所述涂层由以摩尔为基准的比例为9:1-8:2的Li_3BO_3和LiI组成。

3.根据权利要求2所述的方法,其中形成所述涂层的步骤还包括以下步骤:

将所述芯浸入所制备的涂料溶液中;

从浸入芯的涂料溶液中蒸发所述溶剂;以及

在所述溶剂蒸发之后,对表面涂覆有剩余的涂料组合物的芯进行热处理。

4.一种全固体电池,所述全固体电池包括:

正极层,其包含正极活性材料和第一固体电解质;

固体电解质层,其包含第二固体电解质;和

负极层,

其中所述正极活性材料包括:

包含含锂金属氧化物的芯;和

涂覆至所述芯的表面的包含LiI的涂层,

其中所述芯包含$LiCoO_2$,所述涂层由Li_3BO_3和LiI的混合物组成,并且

其中所述涂层以0.05-0.1wt%的量存在,并且以摩尔为基准,所述涂层包含比例为9:1-8:2的Li_3BO_3和LiI。

正极活性材料、制造它的方法以及包括它的全固体电池

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种正极活性材料、一种制造该正极活性材料的方法以及一种包括该正极活性材料的全固体电池。更具体地，本公开内容涉及一种能够抑制芯和固体电解质之间的反应的正极活性材料，一种制造该正极活性材料的方法以及一种包括该正极活性材料的全固体电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池可以用作从手机、笔记本电脑和小型家用电子设备到车辆和大容量电力存储设备等的各种电子装置的电源，因此对锂二次电池的需求正在增加。

[0003] 现有的锂二次电池通常使用含有有机物的液体电解质。这些液体电解质有利地具有高的锂离子导电性，但由于高温下的液体泄漏、着火或爆炸的危险，所以需要额外的安全特性。

[0004] 为了解决与液体电解质相关的安全问题，近来已经开发了使用固体电解质的全固体电池。

[0005] 一般的全固体电池大致包括正极层、固体电解质层和负极层。

[0006] 正极层包含正极活性材料和固体电解质，并且还包含导电材料和粘合剂。

[0007] 固体电解质层包含固体电解质并且还包含聚合物。

[0008] 与正极层类似，负极层包含负极活性材料和固体电解质，并且还包含导电材料和粘合剂。

[0009] 然而，全固体电池的问题在于，构成正极层的正极活性材料和固体电解质不稳定，并且相互反应而形成新层，这导致电池性能显著劣化。

[0010] 为了防止这个问题，通过用能够改善界面稳定性的材料涂覆正极活性材料的表面来改善电池性能的研究已在持续进行中。

[0011] 发现通过用Li_3BO_3涂覆正极活性材料的表面，可以改善界面稳定性，同时促进锂离子的传输，从而提高能量密度和功率特性，所述Li_3BO_3是代表性的基于氧化物的固体电解质。

[0012] 然而，与基于硫化物的固体电解质相比，Li_3BO_3的离子导电性低且柔性差。因此，需要改进的正极活性材料。

发明内容

[0013] 本发明通过提供能够抑制电极芯和固体电解质之间的反应的正极活性材料、制造该电极活性材料以及包括该电极活性材料的全固体电池的方法来解决以上问题。

[0014] 根据本公开内容，以上和其它目的可以通过提供一种用于全固体电池的正极活性材料来实现，该正极活性材料包括：包含含锂金属氧化物的芯和涂覆至芯的表面的包含LiI的的涂层。

[0015] 芯可包含$LiCoO_2$，并且涂层可包含Li_3BO_3和LiI的混合物。

[0016] 基于芯和涂层的总重量，涂层可以以约0.001wt％至约20wt％的量存在。

[0017] 涂层优选以约0.05wt％至约0.1wt％的量存在。

[0018] 以摩尔为基准，涂层可包含比例为约9:1至约8:2的Li_3BO_3和LiI。

[0019] 本发明还提供一种制造用于全固体电池的正极活性材料的方法，该方法包括以下步骤：制备包含含锂金属氧化物的芯；将氢氧化锂(LiOH)、硼酸(H_3BO_3)和碘化锂(LiI)作为涂料组合物与溶剂混合以制备涂料溶液；以及使涂料溶液与芯以湿法进行反应以在芯表面上形成包含Li_3BO_3和LiI的混合物的涂层。

[0020] 在替代性实施方式中，芯可包含$LiCoO_2$。

[0021] 形成涂层的过程可包括以下步骤：将芯浸入所制备的涂料溶液中；从浸入芯的涂料溶液中蒸发溶剂；以及在溶剂蒸发后，对所涂覆的芯进行热处理。

[0022] 在又一方面，本公开内容提供一种全固体电池，其包括正极层、固体电解质层和负极层；其中正极层包含正极活性材料和固体电解质，并且其中正极活性材料包括：包含含锂金属氧化物的芯和包含LiI且涂覆至芯的表面的涂层；并且其中涂层抑制芯和固体电解质之间的反应。

[0023] 在替代性的实施方式中，芯可包含$LiCoO_2$，并且涂层可包含Li_3BO_3和LiI的混合物。

附图说明

[0024] 本公开内容的以上和其它目的、特征和其它优点将从以下与附图相结合的详细说明中更清楚地理解，其中：

[0025] 图1示出根据示例性实施方式的正极活性材料和包括该正极活性材料的全固体电池的构造；以及

[0026] 图2-4是示出根据比较例和实施例的全固体电池的特性的图。

具体实施方式

[0027] 现在将详细参照在附图中示出的示例性实施方式。然而，本公开内容不限于这些示例性实施方式，并且可以以各种形式来实施本公开内容。提供实施方式仅仅是为了说明本公开内容。

[0028] 图1示出根据示例性实施方式的正极活性材料以及包括该正极活性材料的全固体电池的构造。

[0029] 如图1所示，根据示例性实施例方式的正极活性材料11包括：包含含锂金属氧化物的芯11a和涂覆至芯11a表面的包含LiI的涂层11b。

[0030] 芯11a优选包含$LiCoO_2$。然而，用于芯11a的材料不限于$LiCoO_2$，而可以是含有Li且通常用作正极活性材料的其它材料。

[0031] 在示例性实施方式中，涂层11b包含Li_3BO_3和LiI的混合物。以摩尔为基准，Li_3BO_3和LiI之间的比例优选为约9:1至约8:2。当Li_3BO_3与LiI的比例低于上述范围时，I(碘)的量过低，导致离子导电性和柔性降低；并且当Li_3BO_3与LiI的比例高于规定范围时，电池容量劣化。

[0032] 基于芯和涂层的总重量，涂层11b的量优选为约0.001wt％至约20wt％。更优选地，涂层11b的量为约0.05wt％至约0.1wt％。当涂层11b的量低于上述范围时，由于涂层11b的

量过少，导致离子导电性和柔性的改善很小或没有改善，并且当涂层11b的量高于上述范围时，由于活性芯材料的量过少，正极层10的性能劣化。

[0033] 接下来，将描述制造正极活性材料的方法。

[0034] 根据示例性实施方式，制造正极活性材料的方法大致包括以下步骤：制备芯11a，制备涂料溶液，以及在芯11a上形成涂层11b。

[0035] 在制备芯11a时，优选芯包含含锂金属氧化物。在示例性实施方式中，芯11a优选包含$LiCoO_2$。然而，芯11a不限于$LiCoO_2$，而可以是含有Li且通常用作正极活性材料的材料或其混合物。

[0036] 制备涂料溶液的步骤包括将用于改善正极活性材料11的离子导电性和柔性的涂料组合物与溶剂混合。在示例性实施方式中，溶剂是蒸馏水。然而，溶剂不限于蒸馏水，而可以是甲醇、乙醇、丙醇、氯甲烷、THF等。

[0037] 在示例性实施方式中，通过将氢氧化锂(LiOH)、硼酸(H_3BO_3)和碘化锂(LiI)作为涂料组合物与作为溶剂的蒸馏水以适当的摩尔比混合来制备涂料溶液。

[0038] 在制备芯11a和涂料溶液之后，将涂料溶液与芯以湿法进行反应，以在芯的表面上形成包含Li_3BO_3和LiI的混合物的涂层11b。然而，用于涂层11b的方式不限于湿法，而可以是干式研磨、气相沉积法(PLD、ALD、CVD等)和喷涂。

[0039] 在制备涂层11b时，首先，将芯11a浸入所制备的涂料溶液中。结果，芯与涂料溶液反应。然后使用旋转蒸发器蒸发溶剂。

[0040] 在溶剂蒸发完成后，对涂覆在芯11a表面上的涂料组合物进行热处理。在示例性实施方式中，热处理在约300℃至约600℃的温度下进行10小时，以在芯的表面上形成Li_3BO_3-LiI涂层，从而产生正极活性材料11。在优选的实施方式中，热处理温度为约600℃。

[0041] 上述实例所描述的正极活性材料11可在全固体电池的制造中并入到正极层10中。

[0042] 如图1所示，全固态电池的示例性实施方式包括以正极层10、固体电解质层20和负极层30这样的顺序依次叠放的上述组分。

[0043] 正极层10包含正极活性材料11和固体电解质12，并且还包含导电材料(未示出)和粘合剂(未示出)。在另一示例性实施方式中，固体电解质12可以是基于硫化物的固体电解质Li_6PS_4Cl，并且导电材料可以是SuperC65。

[0044] 固体电解质层20包含固体电解质并且还包含聚合物。在示例性实施方式中，构成固体电解质层20的固体电解质可以是基于硫化物的固体电解质Li_6PS_4Cl。

[0045] 负极层30包含负极活性材料(未示出)和固体电解质(未示出)，并且还包含导电材料(未示出)和粘合剂(未示出)。在示例性实施方式中，负极活性材料可以是$Li_{0.5}I$粉末。

[0046] 在优选的实施方式中，正极层10、固体电解质层20和负极层30通过挤压而造粒，以堆叠正极层10和负极层30，使得固体电解质层20插入于二者之间。

[0047] 下面描述根据比较例和实施例所制造的全固体电池样品的性能。

[0048] 根据上述正极活性材料和全固体电池的制造方法来制造比较例和实施例的样品。在这些试验中，基于每个样品中热处理温度、涂层的量和LiI的量的变化测量所制造样品的容量变化。

[0049] 在1C＝161mA/g的基础上，以0.2C倍率(C-rate)、0.5C倍率、1.0C倍率、2.0C倍率、5.0C倍率和0.2C倍率的顺序依次改变C倍率，并且以2个循环、5个循环、5个循环、5个循环、5

个循环和35个循环的顺序依次改变循环数的同时，来测量所制造的样品的容量。在这些试验中，与Li相比，电压限于3.0V至4.3V。

[0050] 图2示出作为热处理温度条件的函数的容量变化。

[0051] 样品1-1在300℃的温度下进行热处理，样品1-2在450℃的温度下进行热处理，样品1-3在600℃的温度下进行热处理，并且样品1-4在700℃的温度下进行热处理。

[0052] 从图2可以看出，在低倍率充/放电区域和高倍率充/放电区域中，在300-600℃的温度下进行热处理的样品1-1至1-3比在700℃的温度下进行热处理的样品1-4显示出更高的总体容量。特别是，在低倍率充/放电区域和高倍率充/放电区域中，在600℃的温度下进行热处理的样品1-3显示出最高的容量。

[0053] 图3示出作为所涂覆的涂层量的函数的容量变化。

[0054] 样品2-1在芯上不包括涂层，样品2-2包括以0.05wt％的量涂覆在芯上的涂层，样品2-3包括以0.1wt％的量涂覆在芯上的涂层，样品2-4包括以0.2wt％的量涂覆在芯上的涂层，并且样品2-5包括以0.5wt％的量涂覆在芯上的涂层。

[0055] 从图3可以看出，在低倍率充/放电区域和高倍率充/放电区域中，包括以0.05wt％至0.5wt％的量形成在芯上的涂层的样品2-2至2-5比在芯上不包括涂层的样品2-1显示出更高的总体容量。具体而言，包括以0.05wt％的量涂覆在芯上的涂层的样品2-2在低倍率充/放电区域中显示出高容量，同时包括以0.1wt％的量涂覆在芯上的涂层的样品2-3在高倍率充/放电区域中显示出高容量。因此，就低倍率充/放电区域和高倍率充/放电区域而言，涂层的量最优选维持在约0.05wt％至约0.1wt％。

[0056] 图4示出作为添加到涂层中的LiI的量的函数的容量变化。

[0057] 样品3-1在芯上没有涂层；样品3-2仅包含涂覆在涂层上的Li_3BO_3而没有LiI；样品3-3包含以9:1的摩尔比涂覆在涂层上的Li_3BO_3和LiI；并且样品3-4包含以8:2的摩尔比涂覆在涂层上的Li_3BO_3和LiI。

[0058] 从图4可以看出，在低倍率充/放电区域和高倍率充/放电区域中，包括形成在芯上的涂层的样品3-2至3-4比在芯上不包括涂层的样品3-1显示出更高的总体容量。

[0059] 在低倍率充/放电区域和高倍率充/放电区域中，包含在涂层中分别以9:1和8:2的摩尔比涂覆的Li_3BO_3和LiI二者的样品3-3和3-4，其比包含单独涂覆在涂层中的Li_3BO_3而没有LiI的样品3-2显示出更高的容量。

[0060] 图4的结果显示，使用Li_3BO_3和LiI两者的涂层与未形成涂层或单独使用Li_3BO_3形成涂层时相比产生更高的容量。

[0061] 根据示例性实施方式，正极活性材料的离子导电性能够通过用Li_3BO_3以及含碘(I)(离子尺寸大)的LiI来涂覆芯的表面来改善。

[0062] 此外，通过将LiI添加到Li_3BO_3中，能够改变微细结构，从而改善柔性。

[0063] 尽管为了说明的目的已经公开了示例性实施方式，但是本领域技术人员将认识到，在不脱离权利要求所公开的本发明的范围和精神的情况下，可以对本发明进行各种修改、添加和替换。

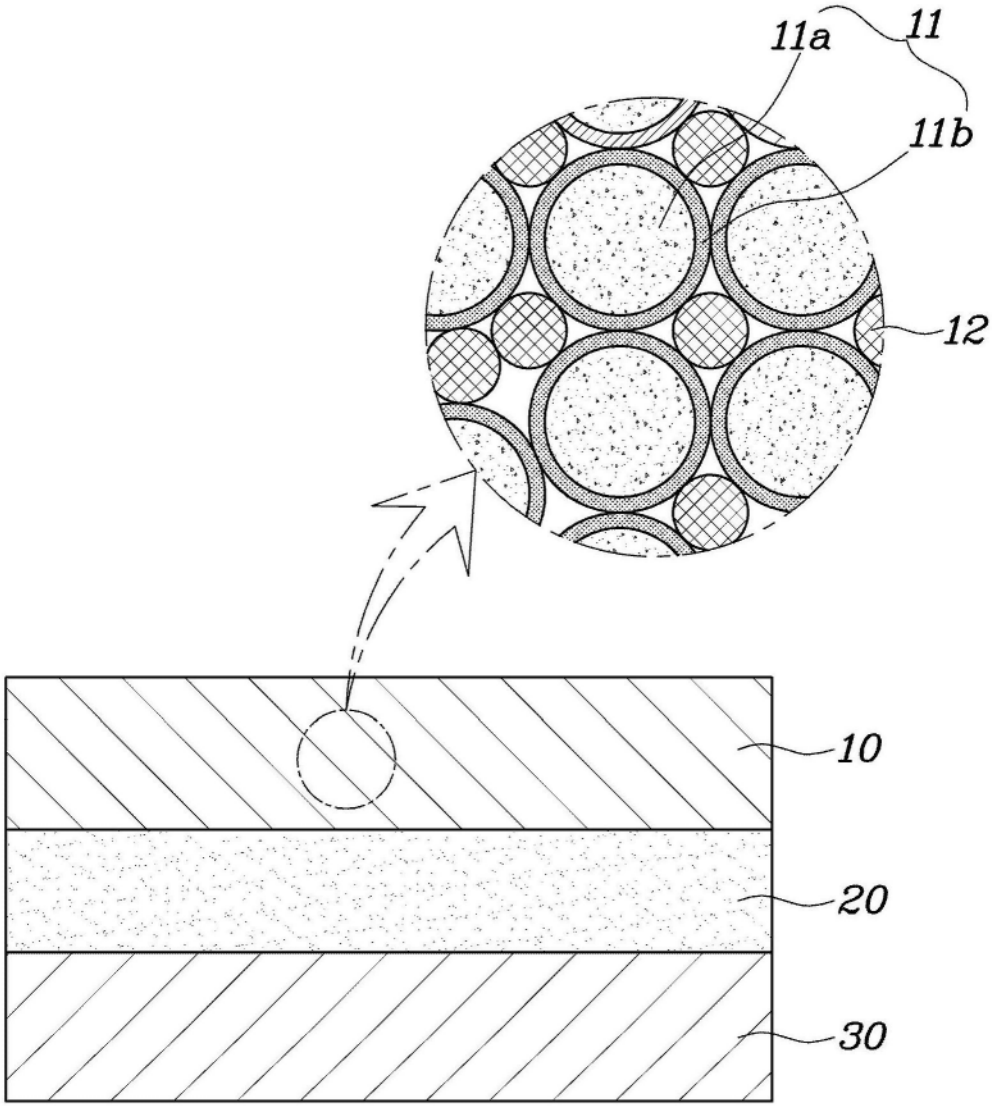


图1

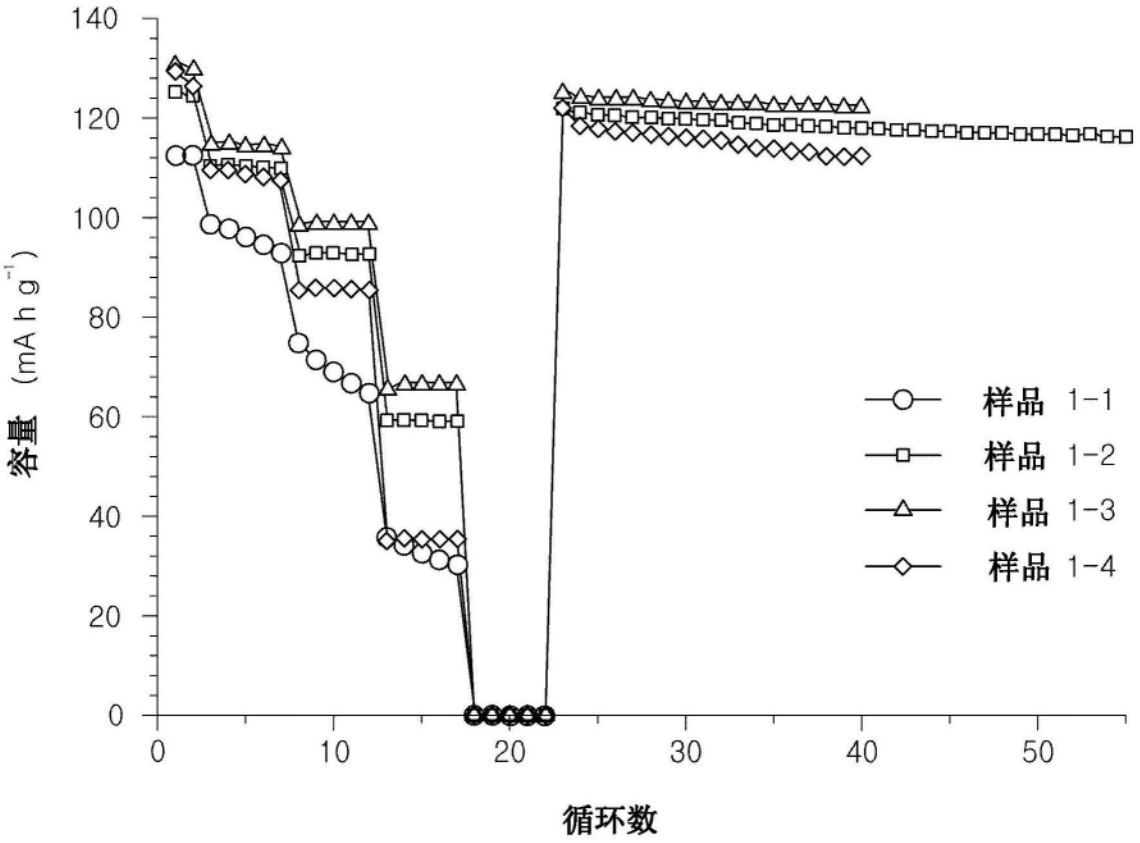

140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
容量 (mA h g⁻¹)
循环数
样品 1-1
样品 1-2
样品 1-3
样品 1-4

图2

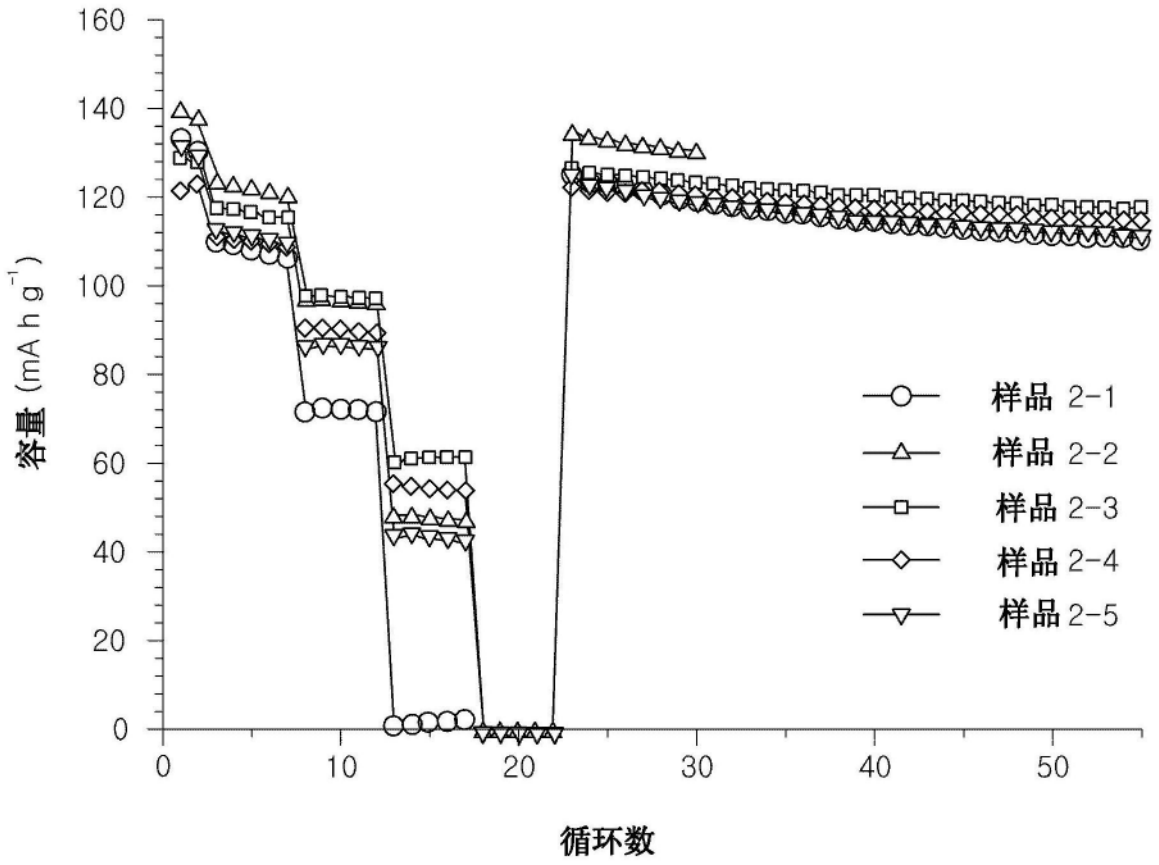

160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
容量 (mA h g^{-1})
循环数
样品 2-1
样品 2-2
样品 2-3
样品 2-4
样品 2-5

图3

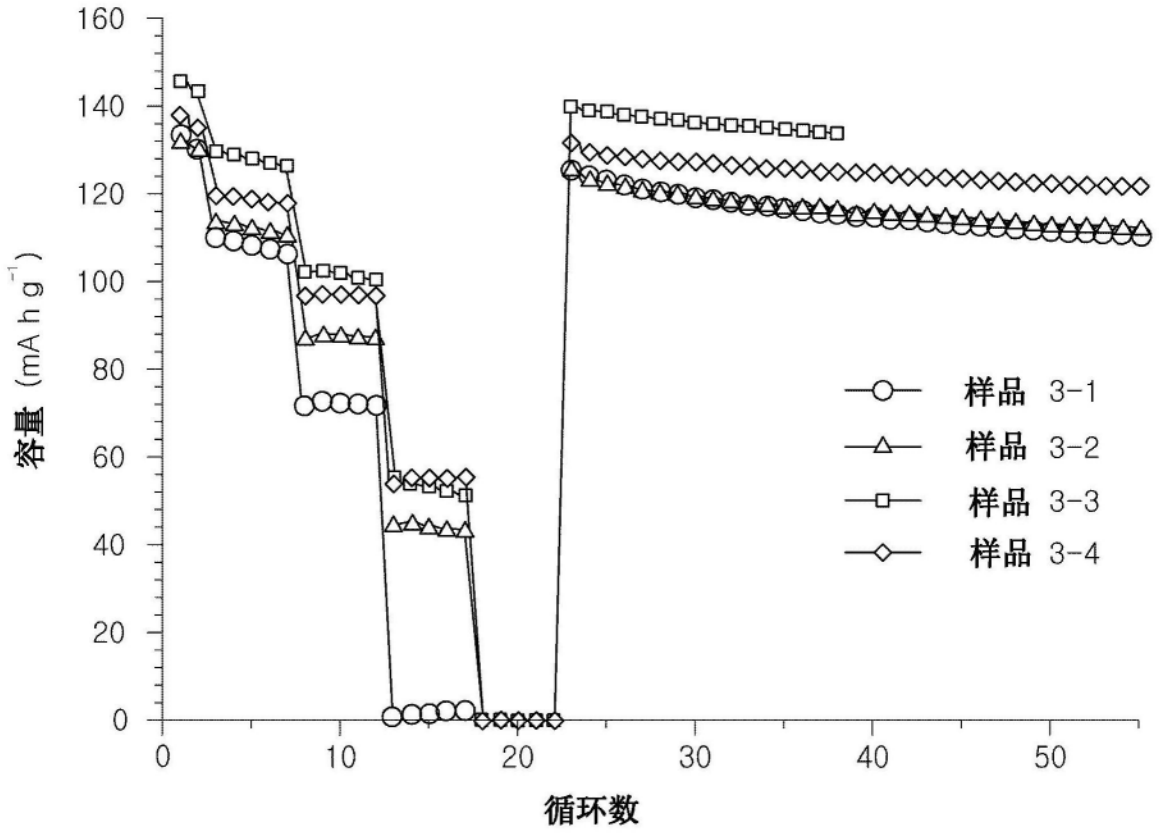

160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
容量 (mA h g⁻¹)
循环数
样品 3-1
样品 3-2
样品 3-3
样品 3-4

图4