



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113471414 A

(43)申请公布日 2021.10.01

(21)申请号 202010244340.4

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2020.03.31

(71)申请人 北京卫蓝新能源科技有限公司

地址 102488 北京市房山区窦店镇启航西街一号

(72)发明人 张振宇 董彬彬 林建楠 俞会根

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

代理人 卢泽明

(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)

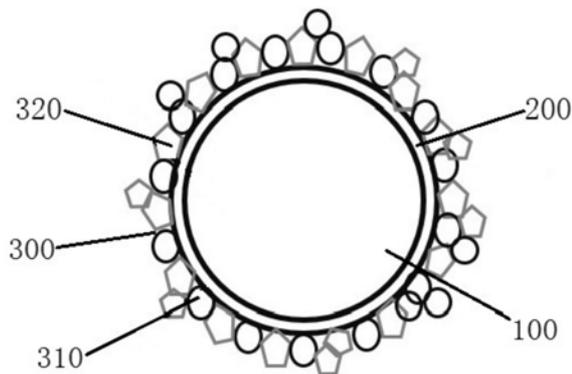
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

一种锂离子电池复合正极材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池复合正极材料及其制备方法和应用,属于锂离子电池正极材料技术领域。该锂离子电池复合正极材料包括正极基体材料、以及依次包覆在所述正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层;所述贫锂态中间层为尖晶石结构的 $Li_xM_{x1}Mn_{2-x1}O_4$,所述复合包覆层包含电子导体和离子导体;其是将尖晶石结构的贫锂态中间层、电子导体与离子导体组成的复合包覆层复合包覆在正极基体材料的表面而得。本发明的复合正极材料通过贫锂态中间层和复合包覆层对正极基体材料的包覆,有效提升了复合正极材料的倍率性能和库伦效率,并改善了复合正极材料的循环性能。



1. 一种锂离子电池复合正极材料,其特征在于:包括正极基体材料、以及依次包覆在所述正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层;所述贫锂态中间层为尖晶石结构的 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$,其中 $0 \leq x < 2$, $0 \leq x1 < 2$,M为Ni、V、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Al、La、Mg、Ca、Ge、Gd、B中的一种或多种;所述复合包覆层包含电子导体和离子导体。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述贫锂态中间层在所述锂离子电池复合正极材料中所占的质量分数为0.01%~15%。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述正极基体材料为磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸铁锰锂、磷酸钴锂、磷酸钒锂、钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂和富锂层状氧化物中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述复合包覆层在所述锂离子电池复合正极材料中所占的质量分数为0.01%~40%。

5. 根据权利要求1或4所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述电子导体为无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物中的一种或多种。

6. 根据权利要求1或4所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述导电聚合物选自聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯或聚双炔中的至少一种。

7. 根据权利要求1或4所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述离子导体包括 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 、 LiF 中的一种或多种;其中, $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 2/3$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq n \leq 3$, $0 \leq m \leq 2$,M'为Ge和Al中的至少一种,M''为Nb、Ta、Te与W中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池复合正极材料,其特征在于:所述正极基体材料的中值粒径 D_{50} 不大于 $30\mu\text{m}$;所述贫锂态中间层的厚度不大于 500nm ;所述复合包覆层的厚度不大于 $5\mu\text{m}$ 。

9. 一种锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1、将贫锂态中间层前驱物包覆在所述正极基体材料上,得到第一复合物;将第一复合物在 $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1 \sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层包覆正极基体材料的正极材料包覆物;

S2、将电子导体前驱物和离子导体前驱物分散在液体试剂中,加入步骤S1所制得的所述正极材料包覆物,使电子导体前驱物和离子导体前驱物包覆在所述正极材料包覆物上,得到第二复合物;将第二复合物在惰性气氛中于 $50 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1 \sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层和复合包覆层包覆正极基体材料的锂离子电池复合正极材料。

10. 根据权利要求9所述的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中的贫锂态中间层前驱物为 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$,其中 $0 \leq x < 2$, $0 \leq x1 < 2$,M为Ni、V、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Al、La、Mg、Ca、Ge、Gd、B中的一种或多种;或为可以合成 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$ 的相应M的化合物、Mn的化合物和Li的化合物。

11. 根据权利要求9所述的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中的电子导体前驱物为无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、

富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物中的一种或多种；或为能够合成无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物的相应物质。

12. 根据权利要求9所述的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于：所述步骤S2中的离子导体前驱物为 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 、 LiF 中的一种或多种，其中， $0 \leq a \leq 2$ ， $0 \leq b \leq 2/3$ ， $0 \leq c \leq 2$ ， $0 \leq y \leq 2$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq n \leq 3$ ， $0 \leq m \leq 2$ ， M' 为Ge和Al中的至少一种， M'' 为Nb、Ta、Te与W中的一种或多种；离子导体前驱物或为能够合成 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 或 LiF 的相应物质。

13. 根据权利要求9所述的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于：所述步骤S2中的液体试剂为水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、苯甲醇、乙酸、N-甲基吡咯烷酮、丙酮、乙腈、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、苯、甲苯、二甲苯、甲醚、乙醚和乙二醇二甲醚中的至少一种。

14. 根据权利要求9所述的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于：所述步骤S2中的惰性气氛为氮气、氩气、氦气、氖气、一氧化碳、二氧化碳中的一种或者多种。

15. 一种如权利要求1~8中任一项所述的锂离子电池复合正极材料在制备锂离子电池中的应用，其特征在于：所述锂离子电池为液态锂离子电池、混合固液锂离子电池、混合固液金属锂电池、全固态锂离子电池或全固态金属锂电池。

一种锂离子电池复合正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,具体涉及一种锂离子电池复合正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池已经在消费类电子设备、储能设备和电动工具等领域上得到了广泛应用。正极材料作为锂离子电池的核心材料之一,针对不同应用领域也开展了很多的研究,目前商业化的正极材料主要有钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂。以上正极材料在锂离子电池中或多或少都会存在表界面问题,例如电解液和正极材料表面产生副反应,固态电解质和正极材料之间的界面电阻较大。表界面问题的存在,与正极材料表面的稳定性、离子迁移和电子迁移特性、表面反应、表面残余锂等息息相关,也与正极材料表面和电解质之间的兼容性关系很大。因此,如何在正极材料上构筑合适的表界面是一个重要的研究领域。

[0003] 正极材料表面包覆是有效改善表界面问题的手段之一。目前正极材料表面包覆方法一般有以下几种:一是可以在正极材料表面包覆金属氧化物,然后通过退火形成稳固的包覆层,这种包覆方法可以很好的隔绝正极材料与电解质之间的副反应,但是包覆量不能太大,否则会对正极材料的电化学性能造成很大的负影响;另一种方法是在正极材料表面包覆快离子导体,对材料表面的离子传导有很好的帮助作用,但是快离子导体的电子电导通常较差,该类包覆的量也不宜太大;还有一种方法是在正极材料表面包覆电化学活性物质,该方法不会降低材料的性能,甚至在一定程度上会有提升,不过表面包覆的电化学活性物质由于具有一定活性,仍会带来新的表界面问题。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种锂离子电池复合正极材料,该复合正极材料通过贫锂态中间层和复合包覆层对正极基体材料的包覆,有效提升了正极材料的倍率性能和库伦效率,并改善了正极材料的循环性能。

[0005] 本发明的另一目的是提供上述锂离子电池复合正极材料的制备方法。

[0006] 为解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种锂离子电池复合正极材料,其包括正极基体材料、以及依次包覆在所述正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层;所述贫锂态中间层为尖晶石结构的 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$, 其中 $0 \leq x < 2$, $0 \leq x1 < 2$, M为Ni、V、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Al、La、Mg、Ca、Ge、Gd、B中的一种或多种;所述复合包覆层包含电子导体和离子导体。

[0008] 作为本发明优选的实施方式,所述贫锂态中间层在所述锂离子电池复合正极材料中所占的质量分数为0.01%~15%。

[0009] 作为本发明优选的实施方式,所述正极基体材料为磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸铁锰锂、磷酸钴锂、磷酸钒锂、钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂和富

锂层状氧化物中的至少一种。

[0010] 作为本发明优选的实施方式,所述复合包覆层在所述锂离子电池复合正极材料中所占的质量分数为0.01%~40%。

[0011] 作为本发明优选的实施方式,所述电子导体为无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物中的一种或多种。

[0012] 作为本发明优选的实施方式,所述导电聚合物选自聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯或聚双炔中的至少一种。

[0013] 作为本发明优选的实施方式,所述离子导体包括 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 、 LiF 中的一种或多种;其中, $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 2/3$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq n \leq 3$, $0 \leq m \leq 2$, M' 为Ge和Al中的至少一种, M'' 为Nb、Ta、Te与W中的一种或多种。

[0014] 作为本发明优选的实施方式,所述正极基体材料的中值粒径 D_{50} 不大于 $30\mu\text{m}$;所述贫锂态中间层的厚度不大于 500nm ;所述复合包覆层的厚度不大于 $5\mu\text{m}$ 。

[0015] 一种锂离子电池复合正极材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0016] S1、将贫锂态中间层前驱物包覆在所述正极基体材料上,得到第一复合物;将第一复合物在 $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1 \sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层包覆正极基体材料的正极材料包覆物;

[0017] S2、将电子导体前驱物和离子导体前驱物分散在液体试剂中,加入步骤S1所制得的所述正极材料包覆物,使电子导体前驱物和离子导体前驱物包覆在所述正极材料包覆物上,得到第二复合物;将第二复合物在惰性气氛中于 $50 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1 \sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层和复合包覆层包覆正极基体材料的锂离子电池复合正极材料。

[0018] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S1中的贫锂态中间层前驱物为 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$,其中 $0 \leq x < 2$, $0 \leq x1 < 2$,M为Ni、V、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Al、La、Mg、Ca、Ge、Gd、B中的一种或多种;或为可以合成 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$ 的相应M的化合物、Mn的化合物和Li的化合物。

[0019] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S2中的电子导体前驱物为无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物中的一种或多种;或为能够合成无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物的相应物质。

[0020] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S2中的离子导体前驱物为 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 、 LiF 中的一种或多种,其中, $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 2/3$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq n \leq 3$, $0 \leq m \leq 2$, M' 为Ge和Al中的至少一种, M'' 为Nb、Ta、Te与W中的一种或多种;离子导体前驱物或为能够合成 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、

LiNbO₃、Li₄SnS₄、Li₄Ti₅O₁₂、Li₄SiO₄、Li₂SiO₃、LiTaO₃、Li₂CO₃、Li₄GeO₄或LiF的相应物质。

[0021] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S2中的液体试剂为水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、苯甲醇、乙酸、N-甲基吡咯烷酮、丙酮、乙腈、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、苯、甲苯、二甲苯、甲醚、乙醚和乙二醇二甲醚中的至少一种。

[0022] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S2中的惰性气氛为氮气、氩气、氦气、氟气、一氧化碳、二氧化碳中的一种或者多种。

[0023] 本发明还提供了一种如上所述的锂离子电池复合正极材料在制备锂离子电池中的应用,所述锂离子电池为液态锂离子电池、混合固液锂离子电池、混合固液金属锂电池、全固态锂离子电池或全固态金属锂电池。

[0024] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0025] 本发明所提供的锂离子电池复合正极材料,是将尖晶石结构的贫锂态中间层、电子导体与离子导体组成的复合包覆层复合包覆在正极基体材料的表面而得,其具有以下优点:

[0026] (1) 本发明使用的贫锂态中间层是尖晶石结构的电化学活性材料,具有三维的锂离子传输通道,将其包覆在正极基体材料表面,可以提升正极基体材料表面的离子电导率,与外层的复合包覆层结合之后,可以充当具有高离子电导率的中间介质,并阻止正极基体材料和复合包覆层中离子导体的元素互扩散;此外,贫锂态中间层的存在,可以在一定程度上消除正极基体材料表面的残余锂,从而提升材料的导电性,因此有效提升了复合正极材料的倍率性能和库伦效率;

[0027] (2) 本发明中所采用的电子导体具有较高的电子电导率、离子导体具有较高的离子电导率,两者的复合包覆产生了很好的协同作用,使得正极材料表面同时具有很好的电子电导率和离子电导率,从而很好的提升了复合正极材料的库伦效率和倍率性能;

[0028] (3) 本发明所包覆的复合包覆层,不仅能够很好的隔绝正极基体材料与电解液/电解质的直接接触,还具有一定的弹性,为正极基体材料在脱嵌锂过程中产生的体积变化提供一定的缓冲,从而使得材料的循环性能得到改善;

[0029] (4) 本发明所包覆的复合包覆层,不仅可以与电解液很好的浸润并起到保留电解液的作用,也能够与固态电解质很好的接触和兼容,使得复合正极材料在液态锂离子电池、混合固液锂离子电池、混合固液金属锂电池、全固态锂离子电池以及全固态金属锂电池体系中的相容性也得到了很好的改善。

附图说明

[0030] 图1为本发明的锂离子电池复合正极材料的结构示意图;

[0031] 图2为本发明实施例1中所述的正极基体材料的SEM图像;

[0032] 图3为本发明实施例1中所述的正极材料包覆物的SEM图像;

[0033] 图4为本发明实施例1中所制得的锂离子电池复合正极材料的SEM图像;

[0034] 图5为本发明实施例1中改进前样品和改进后样品分别所制得的液态锂离子电池的首周充放电曲线图;

[0035] 图6为本发明实施例1中改进前样品和改进后样品分别所制得的液态锂离子电池的倍率性能曲线图;

[0036] 图7为本发明实施例1中改进前样品和改进后样品分别所制得的液态锂离子电池的100周循环性能曲线图。

[0037] 附图标号说明:100、正极基体材料;200、贫锂态中间层;300、复合包覆层;310、电子导体;320、离子导体。

具体实施方式

[0038] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0039] 一种锂离子电池复合正极材料,如图1所示,其包括正极基体材料100、以及依次包覆在正极基体材料100表面的贫锂态中间层200和复合包覆层300;复合包覆层300包含电子导体310和离子导体320。

[0040] 其中,正极基体材料为磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸铁锰锂、磷酸钴锂、磷酸钒锂、钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍锰酸锂和富锂层状氧化物中的至少一种。正极基体材料的中值粒径 D_{50} 不大于 $30\mu\text{m}$,优选不大于 $20\mu\text{m}$ 。

[0041] 贫锂态中间层为尖晶石结构的 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$,其中 $0\leq x<2, 0\leq x1<2$,M为Ni、V、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Al、La、Mg、Ca、Ge、Gd、B中的一种或多种。贫锂态中间层在锂离子电池复合正极材料中所占的质量分数为 $0.01\%\sim 15\%$,优选 $0.05\%\sim 5\%$ 。贫锂态中间层的厚度不大于 500nm ,优选不大于 50nm 。

[0042] 其中,电子导体为无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物中的一种或多种;导电聚合物包括但不限于常见的导电聚合物及其衍生物,例如可以是聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯撑、聚苯撑乙烯或聚双炔等。离子导体包括 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 、 LiF 中的一种或多种,其中, $0\leq a\leq 2, 0\leq b\leq 2/3, 0\leq c\leq 2, 0\leq y\leq 2, 0\leq z\leq 1, 0\leq n\leq 3, 0\leq m\leq 2$,M'为Ge和Al中的至少一种,M''为Nb、Ta、Te与W中的一种或多种;离子导体为晶态、非晶态或晶态-非晶态的混合态。复合包覆层在锂离子电池复合正极材料中所占的质量分数为 $0.01\%\sim 40\%$,优选 $0.1\%\sim 15\%$ 。复合包覆层的厚度不大于 $5\mu\text{m}$,优选不大于 $1\mu\text{m}$ 。

[0043] 本发明还提供了上述的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0044] S1、将贫锂态中间层前驱物包覆在正极基体材料上,得到第一复合物;将第一复合物在 $300\sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1\sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层包覆正极基体材料的正极材料包覆物;

[0045] S2、将电子导体前驱物和离子导体前驱物分散在液体试剂中,加入步骤S1所制得的正极材料包覆物,使电子导体前驱物和离子导体前驱物包覆在正极材料包覆物上,得到第二复合物;将第二复合物在惰性气氛中于 $50\sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1\sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层和复合包覆层包覆正极基体材料的锂离子电池复合正极材料。

[0046] 其中,步骤S1中可以通过溶剂热法、化学气相沉积法、蒸发溶剂法、原子层沉积法、喷雾干燥法、流化床法、喷淋法、溶胶凝胶法、沉淀法、球磨法、颗粒融合法、磁控溅射法和脉冲激光沉积法等方法中的一种或多种将贫锂态中间层前驱物包覆在正极基体材料上。以上

方法中有部分方法需要用到溶剂,该溶剂为水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、苯甲醇、乙酸、N-甲基吡咯烷酮、丙酮、乙腈、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、苯、甲苯、二甲苯、甲醚、乙醚和乙二醇二甲醚中的至少一种。

[0047] 进一步地,步骤S1中的贫锂态中间层前驱物为 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$ 或者是可以合成 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$ 的相应M的化合物、Mn的化合物和Li的化合物。当贫锂态中间层前驱物为 $\text{Li}_x\text{M}_{x1}\text{Mn}_{2-x1}\text{O}_4$ 时,贫锂态中间层前驱物的中值粒径不大于500nm,优选不大于50nm,其中 $0 \leq x < 2, 0 \leq x1 < 2$,M为Ni、V、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Al、La、Mg、Ca、Ge、Gd、B中的一种或多种。其中,M的化合物为M酸锂、M的硝酸盐、M的硫酸盐、M的甲基磺酸盐、M的苯基磺酸盐、M的苯甲基磺酸盐、M的碳酸盐、M的草酸盐、M的乙酸盐、M的甲醇盐、M的乙醇盐、M的丙醇盐、M的异丙醇盐、M的正丁醇盐、M的叔丁醇盐、M的乙酰丙酮盐、M的甲基化合物、M的乙基化合物、M的丙基化合物、M的异丙基化合物、M的正丁基化合物、M的叔丁基化合物、M的苯基化学物、M的苯甲基化合物、M的硫化物、M的氢氧化物和M的氧化物的至少一种。Mn的化合物为Mn酸锂、Mn的硝酸盐、Mn的硫酸盐、Mn的甲基磺酸盐、Mn的苯基磺酸盐、Mn的苯甲基磺酸盐、Mn的碳酸盐、Mn的草酸盐、Mn的乙酸盐、Mn的甲醇盐、Mn的乙醇盐、Mn的丙醇盐、Mn的异丙醇盐、Mn的正丁醇盐、Mn的叔丁醇盐、Mn的乙酰丙酮盐、Mn的甲基化合物、Mn的乙基化合物、Mn的丙基化合物、Mn的异丙基化合物、Mn的正丁基化合物、Mn的叔丁基化合物、Mn的苯基化学物、Mn的苯甲基化合物、Mn的硫化物、Mn的氢氧化物和Mn的氧化物的至少一种。Li的化合物为Li的硝酸盐、Li的硫酸盐、Li的甲基磺酸盐、Li的苯基磺酸盐、Li的苯甲基磺酸盐、Li的碳酸盐、Li的草酸盐、Li的乙酸盐、Li的甲醇盐、Li的乙醇盐、Li的丙醇盐、Li的异丙醇盐、Li的正丁醇盐、Li的叔丁醇盐、Li的乙酰丙酮盐、Li的甲基化合物、Li的乙基化合物、Li的丙基化合物、Li的异丙基化合物、Li的正丁基化合物、Li的叔丁基化合物、Li的苯基化学物、Li的苯甲基化合物、Li的硫化物、Li的氢氧化物和Li的氧化物的至少一种。

[0048] 具体地,步骤S2可以采用以下两种方法进行:

[0049] 第一种方法是首先将电子导体前驱物和离子导体前驱物加入液体试剂中制备成溶液/分散液/溶胶;然后加入步骤S1中得到的正极材料包覆物并通过蒸发溶剂法、溶胶凝胶法、溶剂热法或者喷雾干燥法的至少一种将上述电子导体前驱物和离子导体前驱体包覆在正极材料包覆物上,得到第二复合物;将上述第二复合物在惰性气氛中 $50 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1 \sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层和复合包覆层包覆正极基体材料的锂离子电池复合正极材料。

[0050] 第二种方法是首先将电子导体前驱物和离子导体前驱物加入液体试剂中制备成溶液/分散液/溶胶;然后通过溶剂热法或者溶胶凝胶法制备得到电子导体和离子导体复合材料,并加入到液体试剂中制备成复合材料浆料/分散液;将步骤S1中得到的正极材料包覆物加入到上述复合材料浆料/分散液中并通过蒸发溶剂法、溶胶凝胶法、溶剂热法或者喷雾干燥法的至少一种将上述电子导体和离子导体复合材料包覆在正极材料包覆物上,得到第二复合物;将上述第二复合物在惰性气氛中 $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.1 \sim 30\text{h}$,得到贫锂态中间层和复合包覆层包覆正极基体材料的锂离子电池复合正极材料。

[0051] 其中,步骤S2中的电子导体前驱物为无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物中的一种或多种;也可以是能够合成无定型碳、导电石墨、纳米石墨、导电炭黑、碳纳米管、碳纤维、富勒烯、石墨

烯、导电聚合物或部分碳化的导电聚合物的相应物质,例如能够合成无定型碳的有机碳源、能够合成石墨烯的石墨烯氧化物/氧化石墨烯/有机碳源、能够合成导电聚合物的相应单体等。

[0052] 其中,步骤S2中的离子导体前驱物为 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 、 LiF 中的一种或多种,离子导体前驱物的中值粒径不大于 $30\mu\text{m}$,优选不大于 500nm ,其中, $0\leq a\leq 2$, $0\leq b\leq 2/3$, $0\leq c\leq 2$, $0\leq y\leq 2$, $0\leq z\leq 1$, $0\leq n\leq 3$, $0\leq m\leq 2$, M' 为Ge和Al中的至少一种, M'' 为Nb、Ta、Te与W中的一种或多种。离子导体前驱物也可以是能够合成 $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{Ge}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3b}\text{La}_{2/3-b}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiZr}_{2-c}\text{Ti}_c(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+y}\text{Al}_y\text{Ti}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{4-z}\text{Ge}_{1-z}\text{P}_z\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{7-2n-m}\text{M}'_n\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{M}''_m\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 Li_3PS_4 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 LiPO_3 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 LiNbO_3 、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_4GeO_4 或 LiF 的相应物质,例如能够合成 Li_3PO_4 的相应磷酸/磷酸盐和Li的化合物等。

[0053] 步骤S2的两种方法中所采用的液体试剂为水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙二醇、苯甲醇、乙酸、N-甲基吡咯烷酮、丙酮、乙腈、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、苯、甲苯、二甲苯、甲醚、乙醚和乙二醇二甲醚中的至少一种。其中,第二种方法中前后两次才使用的液体试剂可以是同一种或者不同种。

[0054] 其中,步骤S2中的惰性气氛为氮气、氩气、氦气、氟气、一氧化碳、二氧化碳中的一种或者多种。

[0055] 本发明还提供了一种如上所述的锂离子电池复合正极材料在制备锂离子电池中的应用,锂离子电池为液态锂离子电池、混合固液锂离子电池、混合固液金属锂电池、全固态锂离子电池或全固态金属锂电池。

[0056] 实施例1

[0057] 一种锂离子电池复合正极材料,包括正极基体材料、以及依次包覆在正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层。其中,正极基体材料为中值粒径为 $12\mu\text{m}$ 左右的 LiCoO_2 (即为改进前样品),其SEM图像如图2所示;贫锂态中间层为 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,复合包覆层中的电子导体为石墨烯、离子导体为 Li_3PO_4 。

[0058] 以上锂离子电池复合正极材料的制备方法如下:

[0059] S1、通过蒸发溶剂的方法先将 0.004mol 乙酸锂、 0.0025mol 乙酸镍和 0.0075mol 乙酸锰包覆在 1mol 的 LiCoO_2 (97.87g)上得到第一复合物;然后将上述第一复合物在空气气氛中 850°C 煅烧 5h ,得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 包覆 LiCoO_2 的正极材料包覆物,其SEM图像如图3所示;

[0060] S2、先将 1g 石墨烯氧化物、 0.01mol 磷酸和 0.03mol 氢氧化锂加入 100mL 水中分散均匀,然后加入 1mol 步骤S1中得到的正极材料包覆物并通过蒸发溶剂法得到第二复合物;将上述第二复合物在氮气气氛中 500°C 煅烧 2h ,得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、电子导体石墨烯和离子导体 Li_3PO_4 复合包覆的 LiCoO_2 复合正极材料(改进后样品)。

[0061] 其中,贫锂态中间层在复合正极材料中的质量分数约为 0.898% ,复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为 2.14% ,电子导体在复合包覆层中的质量分数约为 46.34% 。 LiCoO_2 复合正极材料的SEM图像如图4所示,图中颗粒即为改进后的形貌,可以看到颗粒表

面有一层包覆物。

[0062] 将改进前的正极基体材料和改进后的复合正极材料分别制作成极片,并作为工作电极组装成液态锂离子电池、混合固液锂离子电池、混合固液金属锂电池、全固态锂离子电池以及全固态金属锂电池,对以上电池进行充放电测试,电压范围2.8~4.5V,0.1C/0.1C下测试首次放电比容量和首次库伦效率,0.1C/0.1C两周、0.2C/0.2C两周、0.5C/0.5C两周、0.5C/1C两周、1C/1C两周下测试倍率性能,1C/1C下测试100周循环容量保持率,结果如图5~图7和表1所示。

[0063] 由图5可知,采用实施例1的复合正极材料(改进后样品)所制得的液态锂离子电池的放电平台和放电容量相对于采用正极基体材料(改进前样品)所制得的液态锂离子电池有所提升,且首次库伦效率显著提高。由图6可知,采用实施例1改进后的复合正极材料所制得的液态锂离子电池样品的倍率性能有明显提升。由图7可知,采用实施例1改进后的复合正极材料所制得的液态锂离子电池样品的循环性能亦得到很好的改善。

[0064] 表1首次放电比容量、首次库伦效率和循环性能结果对比

项目	电池类型	首次放电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	100周循环保持 率(%)	
[0065]	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	190	96.4	88
	改进前	混合固液锂离子电池	184	93.5	25
	改进后	混合固液锂离子电池	189	96.1	86
	改进前	混合固液金属锂电池	187	95.0	20
[0066]	改进后	混合固液金属锂电池	193	97.2	81
	改进前	全固态锂离子电池	175	90.2	0
	改进后	全固态锂离子电池	186	95.1	75
	改进前	全固态金属锂电池	179	92.2	0
	改进后	全固态金属锂电池	189	96.3	70

[0067] 由表1可见,采用本发明的方法改进后复合正极材料制得的液态锂离子电池、混合固液锂离子电池、混合固液金属锂电池、全固态锂离子电池以及全固态金属锂电池的首次放电容量、首次库伦效率和100周循环保持率相对于改进前的正极基体材料均有所提高。

[0068] 实施例2

[0069] 一种锂离子电池复合正极材料,包括正极基体材料、以及依次包覆在正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层。其中,正极基体材料为中值粒径为12 μ m左右的LiCoO₂样品;贫锂态中间层为Li_{0.8}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄,复合包覆层中的电子导体为石墨烯、离子导体为Li₃PO₄。

[0070] 以上锂离子电池复合正极材料的制备方法如下:

[0071] S1、通过蒸发溶剂的方法先将0.004mol乙酸锂、0.0025mol乙酸镍和0.0075mol乙酸锰包覆在1mol的LiCoO₂(97.87g)上得到第一复合物;然后将上述第一复合物在空气气氛中850 $^{\circ}$ C煅烧5h,得到贫锂态中间层Li_{0.8}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄包覆LCO的正极材料包覆物,其SEM图像如图3所示;

[0072] S2、先将1g石墨烯氧化物、0.01mol磷酸和0.03mol氢氧化锂加入20mL水中分散均

匀,使用溶剂热法制备得到电子导体(石墨烯)和离子导体(Li_3PO_4)的复合材料,然后加入到100mL乙醇中分散均匀得到复合材料分散液;将1mol步骤S1中得到的正极材料包覆物加入复合材料分散液中并通过蒸发溶剂法得到第二复合物;将上述第二复合物在氮气气氛中500℃煅烧2h,得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、电子导体石墨烯和离子导体 Li_3PO_4 复合包覆的 LiCoO_2 复合正极材料。

[0073] 其中,贫锂态中间层在复合正极材料中的质量分数约为0.898%,复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为2.14%,电子导体在复合包覆层中的质量分数约为46.34%。

[0074] 性能对比实验一:

[0075] 将实施例1~2所制得的复合正极材料分别制作成极片,并作为工作电极组装成液态锂离子电池并对电池进行充放电测试,电压范围2.8~4.5V,0.1C/0.1C下测试首次放电比容量和首次库伦效率,0.1C/0.1C两周、0.2C/0.2C两周、0.5C/0.5C两周、0.5C/1C两周、1C/1C两周下测试倍率性能,1C/1C下测试100周循环容量保持率,结果见表2。

[0076] 由表2可知,在进行步骤S2时,使用第一种方法和第二种方法对正极材料包覆物进行包覆,得到的复合正极材料性能相当。

[0077] 表2实施例1~2的测试结果对比

[0078]	步骤S2	首次放电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	100周循环保持率 (%)
实施例1	第一种方法	190	96.4	88
实施例2	第二种方法	190	96.3	88

[0079] 实施例3:

[0080] 一种锂离子电池复合正极材料,包括正极基体材料、以及依次包覆在正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层。其中,正极基体材料为中值粒径为 $10\mu\text{m}$ 左右的 LiCoO_2 (即为改进前样品);贫锂态中间层为 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,复合包覆层中的电子导体为碳纳米管、离子导体为 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0081] 以上锂离子电池复合正极材料的制备方法如下:

[0082] S1、通过喷雾干燥的方法先将0.0035mol乙酸锂、0.0020mol乙酸镍、0.0005mol乙酸钴和0.0075mol乙酸锰包覆在1mol的 LiCoO_2 (97.87g)上得到第一复合物;然后将上述第一复合物在空气气氛中800℃煅烧5h,得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 包覆钴酸锂的正极材料包覆物;

[0083] S2、先将2g碳纳米管、0.03mol磷酸、0.01mol氢氧化锂、0.02mol $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 加入300ml乙醇中分散均匀,然后加入1mol步骤S1中得到的正极材料包覆物并通过蒸发溶剂法得到第二复合物;将上述第二复合物在氮气气氛中1000℃煅烧0.5h,得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、电子导体碳纳米管和离子导体 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合包覆的 LiCoO_2 复合正极材料(改进后样品)。

[0084] 其中,贫锂态中间层在复合正极材料中的质量分数约为0.856%,复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为6.41%,电子导体在复合包覆层中的质量分数约为29.54%。

[0085] 实施例4:

[0086] 一种锂离子电池复合正极材料,包括正极基体材料、以及依次包覆在正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层。其中,正极基体材料为中值粒径为 $5\mu\text{m}$ 左右的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (即为改进前样品);贫锂态中间层为 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,复合包覆层中

的电子导体为碳纳米管、离子导体为 Li_3PO_4 。

[0087] 以上锂离子电池复合正极材料的制备方法如下：

[0088] S1、通过蒸发溶剂的方法先将0.0035mol碳酸锂、0.0040mol草酸镍、0.0010mol草酸钴和0.0150mol草酸锰包覆在1mol的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (96.55g) 上得到第一复合物；然后将上述第一复合物在空气气氛中700℃煅烧6h，得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极材料包覆物；

[0089] S2、先将1g碳纳米管、16g Li_3PO_4 加入100ml乙醇中分散均匀，然后加入1mol步骤S1中得到的正极材料包覆物并通过喷雾干燥得到第二复合物；将上述第二复合物在氮气气氛中600℃煅烧4h，得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、电子导体碳纳米管和离子导体 Li_3PO_4 复合包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 复合正极材料(改进后样品)。

[0090] 其中，贫锂态中间层在复合正极材料中的质量分数约为1.556%，复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为14.62%，电子导体在复合包覆层中的质量分数约为5.88%。

[0091] 实施例5：

[0092] 一种锂离子电池复合正极材料，包括正极基体材料、以及依次包覆在正极基体材料表面的贫锂态中间层和复合包覆层。其中，正极基体材料为中值粒径为10 μm 左右的 LiCoO_2 (即为改进前样品)；贫锂态中间层为 $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，复合包覆层中的电子导体为无定型碳、离子导体为 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0093] 以上锂离子电池复合正极材料的制备方法如下：

[0094] S1、通过水热剂的方法先将0.0005mol氢氧化锂、0.0005mol乙酸钴和0.0015mol乙酸锰包覆在1mol的 LiCoO_2 (97.87g) 上得到第一复合物；然后将上述第一复合物在空气气氛中450℃煅烧20h，得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 包覆钴酸锂的正极材料包覆物；

[0095] S2、先将5gPEG、0.5g Li_3PO_4 加入100mL乙醇中分散均匀，使用溶剂热法制备得到电子导体(无定型碳)和离子导体(Li_3PO_4)的复合材料，然后加入到100mL乙醇中分散均匀得到复合材料分散液；然后加入1mol步骤S1中得到的正极材料包覆物并通过蒸发溶剂法得到第二复合物；将上述第二复合物在氮气气氛中400℃煅烧6h，得到贫锂态中间层 $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、电子导体无定型碳和离子导体 Li_3PO_4 复合包覆的 LiCoO_2 复合正极材料(改进后样品)。

[0096] 其中，贫锂态中间层在复合正极材料中的质量分数约为0.148%，复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为1.05%，电子导体在复合包覆层中的质量分数约为66.66%。

[0097] 实施例6-8：

[0098] 实施例6-8与实施例1的区别在于：实施例6-8将电子导体石墨烯氧化物分别替换成0.5g碳纳米管、3g导电炭黑、5g聚吡咯，其他与实施例1相同。

[0099] 实施例9：

[0100] 实施例9与实施例4的区别在于：将0.0035mol碳酸锂、0.0040mol草酸镍、0.0010mol草酸钴替换成0.040mol乙酸锂、0.020mol乙酸镍、0.005mol乙酸钴和0.075mol乙酸锰，并且将第一复合物的烧结制度改成在氧气气氛中800℃煅烧4h，其他与实施例4相同。

[0101] 实施例10：

[0102] 实施例10与实施例2的区别在于：将S2步骤中的0.01mol磷酸和0.03mol氢氧化锂分别换成0.06mol磷酸、0.04mol氢氧化锂、0.01mol三氧化二铝、0.02mol二氧化钛，其他与

实施例2相同。

[0103] 实施例11-13:

[0104] 实施例11-13与实施例1的区别在于:将步骤S1中的制备方法分别换成蒸发溶剂法、喷雾干燥法、溶胶凝胶法,其他与实施例1相同。

[0105] 实施例14-16:

[0106] 实施例14-16与实施例5的区别在于:将基体材料分别替换成相当量的中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 的 LiFePO_4 、中值粒径为 $0.8\mu\text{m}$ 的 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、中值粒径为 $4.5\mu\text{m}$ 的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

[0107] 对比例1:

[0108] 一种锂离子电池复合正极材料,包括正极基体材料、以及包覆在正极基体材料表面的复合包覆层。其中,正极基体材料为中值粒径为 $12\mu\text{m}$ 左右的 LiCoO_2 (即为改进前样品);复合包覆层中的电子导体为石墨烯、离子导体为 Li_3PO_4 。

[0109] 其制备方法如下:将1g石墨烯氧化物、 0.01mol 磷酸和 0.03mol 氢氧化锂加入100mL水中分散均匀,然后加入 1mol LiCoO_2 并通过蒸发溶剂法得到复合物;将上述复合物在氮气气氛中 500°C 煅烧2h,得到电子导体石墨烯和离子导体 Li_3PO_4 复合包覆的 LiCoO_2 复合正极材料(即为改进后样品)。

[0110] 其中,复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为2.16%,电子导体在复合包覆层中的质量分数约为46.35%。

[0111] 对比例2:

[0112] 一种锂离子电池复合正极材料,包括正极基体材料、以及包覆在正极基体复合包覆层。其中,正极基体材料为中值粒径为 $10\mu\text{m}$ 左右的 LiCoO_2 (即为改进前样品);复合包覆层中的电子导体为碳纳米管、离子导体为 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

[0113] 其制备方法如下:将2g碳纳米管、 0.03mol 磷酸、 0.01mol 氢氧化锂、 0.02mol $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 加入300mL乙醇中分散均匀,然后加入 1mol LiCoO_2 并通过蒸发溶剂法得到复合物;将上述复合物在氮气气氛中 1000°C 煅烧0.5h,电子导体碳纳米管和离子导体 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 复合包覆的 LiCoO_2 复合正极材料(即为改进后样品)。其中,复合包覆层在复合正极材料中的质量分数约为6.47%,电子导体在复合包覆层中的质量分数约为29.54%。

[0114] 对比例3:

[0115] 对比例3与对比例2的区别在于:将基体材料换成中值粒径为 $5\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,其他与对比例2相同。

[0116] 对比例4:

[0117] 对比例4与对比例2的区别在于:将 0.03mol 磷酸、 0.01mol 氢氧化锂、 0.02mol $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 换成 2g LiAlO_2 ,并且S1步骤中的烧结条件改为 500°C 烧结14h,其他与对比例2相同。

[0118] 性能对比实验二:

[0119] 将实施例3~16中改进前的正极基体材料和改进后的复合正极材料,以及对比例1~4中的复合材料分别制作成极片,并作为工作电极组装成混合固液锂离子电池或者液态锂离子电池,对以上电池进行充放电测试,除实施例14和15测试电压为2.5-3.7V外,其他案例的测试电压范围为2.8~4.5V, $0.1\text{C}/0.1\text{C}$ 下测试首次放电比容量和首次库伦效率, $0.1\text{C}/0.1\text{C}$ 两周、 $0.2\text{C}/0.2\text{C}$ 两周、 $0.5\text{C}/0.5\text{C}$ 两周、 $0.5\text{C}/1\text{C}$ 两周、 $1\text{C}/1\text{C}$ 两周下测试倍率性能, $1\text{C}/$

1C下测试100周循环容量保持率,结果如表3以及表4所示。

[0120] 表3实施例3~16中样品首次放电比容量、首次库伦效率和循环性能结果对比

	项目	电池类型	首次放电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	100周循环保持率 (%)
实施例 3	改进前	混合固液锂离子电池	185	93.6	34
	改进后	混合固液锂离子电池	1898	96.1	90
实施例 4	改进前	混合固液锂离子电池	188	89.6	67
	改进后	混合固液锂离子电池	190	91.4	91
实施例 5	改进前	混合固液锂离子电池	183	92.4	42
	改进后	混合固液锂离子电池	185	94.1	89
实施例 6	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	188	95.4	87
实施例 7	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	186	96.5	89
实施例 8	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	189	95.8	85
实施例 9	改进前	液态锂离子电池	188	89.6	67
	改进后	液态锂离子电池	189	90.5	92
实施例 10	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	190	96.3	90
实施例 11	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	190	96.4	88
实施例 12	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	189	95.9	89
实施例 13	改进前	液态锂离子电池	185	93.9	26
	改进后	液态锂离子电池	190	96.1	88
实施例 14	改进前	液态锂离子电池	156	96.5	81
	改进后	液态锂离子电池	161	98.8	91
实施例 15	改进前	液态锂离子电池	157	94.2	56
	改进后	液态锂离子电池	160	96.8	86
实施例 16	改进前	液态锂离子电池	223	80.5	12
	改进后	液态锂离子电池	235	89.7	74

[0123] 由表3可见,采用本发明的方法改进后复合正极材料制得的混合固液锂离子电池的首次放电容量、首次库伦效率和100周循环保持率相对于改进前的正极基体材料均有较大提高。

[0124] 表4实施例1、3及对比例1~4中样品首次放电比容量、首次库伦效率和循环性能结果对比

	项目	电池类型	首次放电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	100 周循环保持率 (%)
实施例 1	改进前	混合固液锂离子电池	184	93.5	25
	改进后	混合固液锂离子电池	189	96.1	86
实施例 3	改进前	混合固液锂离子电池	185	93.6	34
	改进后	混合固液锂离子电池	188	96.1	90
对比例 1	改进后	混合固液锂离子电池	185	92.6	54
对比例 2	改进后	混合固液锂离子电池	186	93.3	66
对比例 3	改进后	混合固液锂离子电池	185	94.1	74
对比例 4	改进后	混合固液锂离子电池	183	91.3	46

[0125] 由表4可以看到,虽然对比例1~4中改进后的样品性能较改进前有一定的提高,但是实施例1和实施例3中改进的样品具有更优的电化学性能。

[0126] 对比例1~4的样品制备过程,除没有加入贫锂态中间层前驱物,其他制备过程分别与实施例1、实施例3的制备过程相同或相似。对比例1~4的样品中,除了没有贫锂态尖晶石相中间层,基体表面也包覆了离子导体以及电子导体。但是由于制备过程中没有贫锂态中间层的存在,在烧结过程中,电子导体材料可能会与基体发生一定的化学反应,对基体造成一定的结构破坏,进而影响循环性能。同时贫锂态尖晶石相中间层具有三维锂离子传输通道,有利于提高材料电化学性能。所以通过贫锂态中间层、离子导体以及电子导体复合包覆层改性的样品较只是包覆离子导体和电子导体的样品具有更加优异的电化学性能。

[0127] 本发明使用的贫锂态尖晶石结构中间层可以提高正极基体材料表面的离子电导率,协同电子导体以及离子导体包覆层的作用,使得正极材料表面同时具有很好的电子电导率和离子电导率,从而很好的提升了复合正极材料的库伦效率和倍率性能。而且本发明所包覆的复合包覆层,不仅能够减少正极基体材料与电解液/电解质的直接接触,还能为正极基体材料在脱嵌锂过程中产生的体积变化提供一定的缓冲,从而使得材料的循环性能得到改善。

[0128] 上述实施方式仅为本发明的优选实施方式,不能以此来限定本发明保护的范围,本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范围。

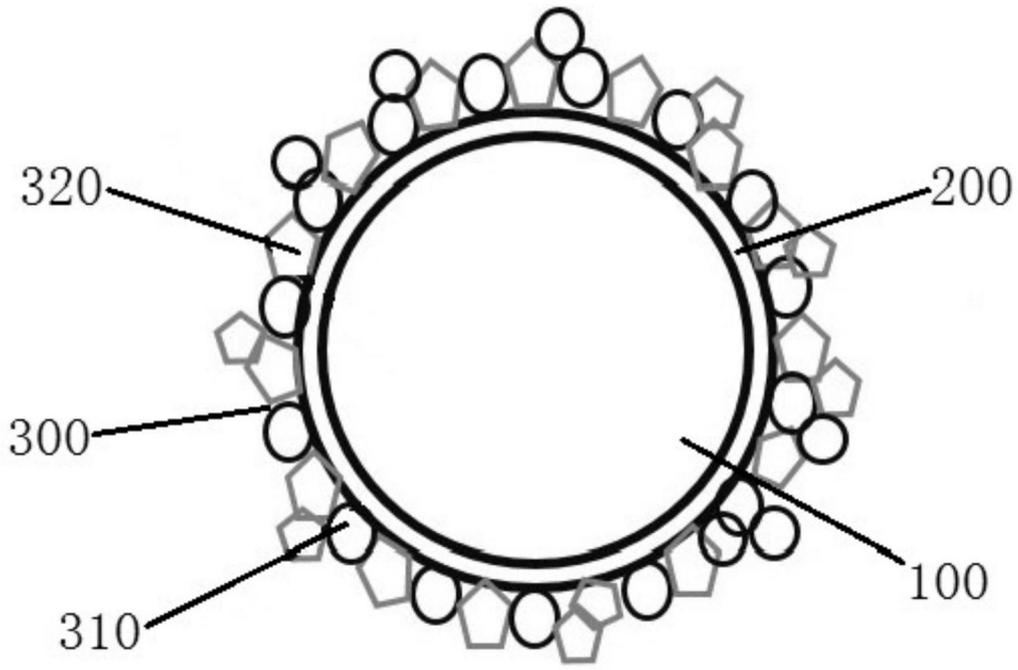


图1

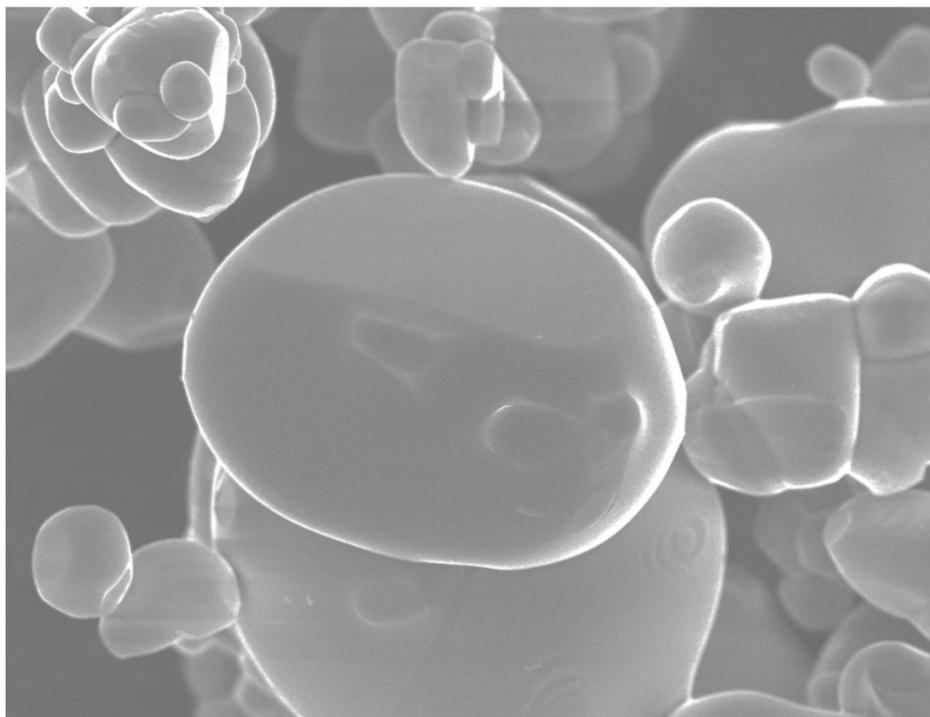


图2

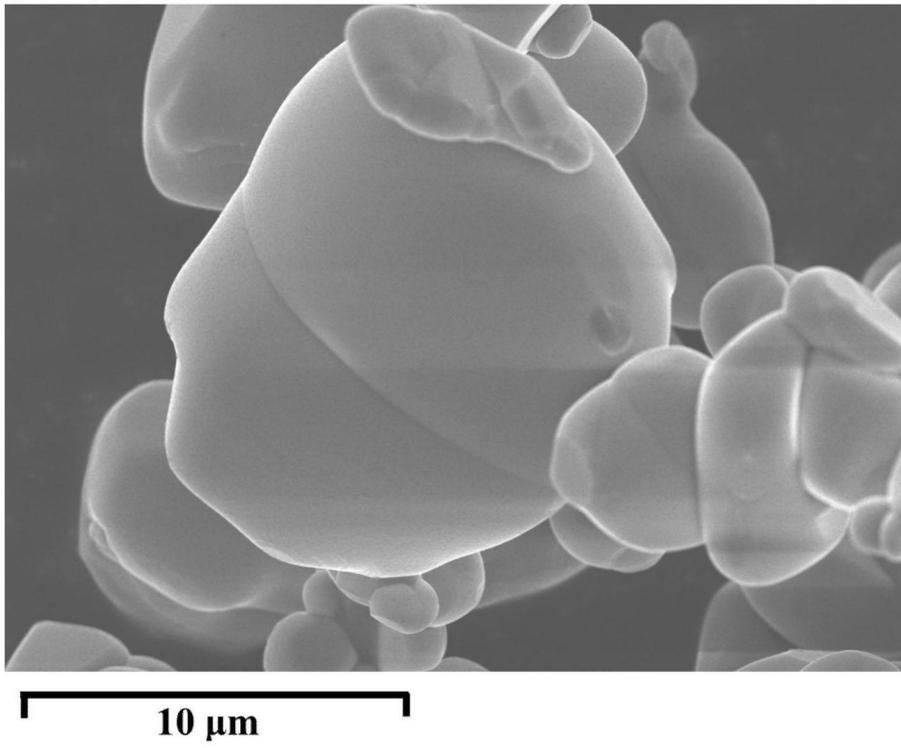


图3

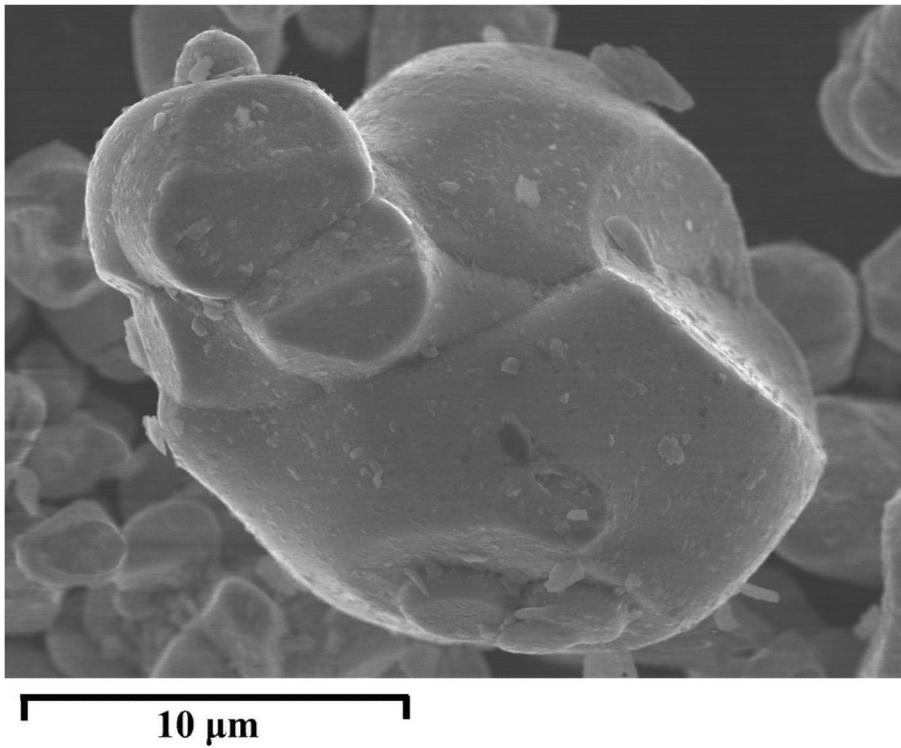


图4

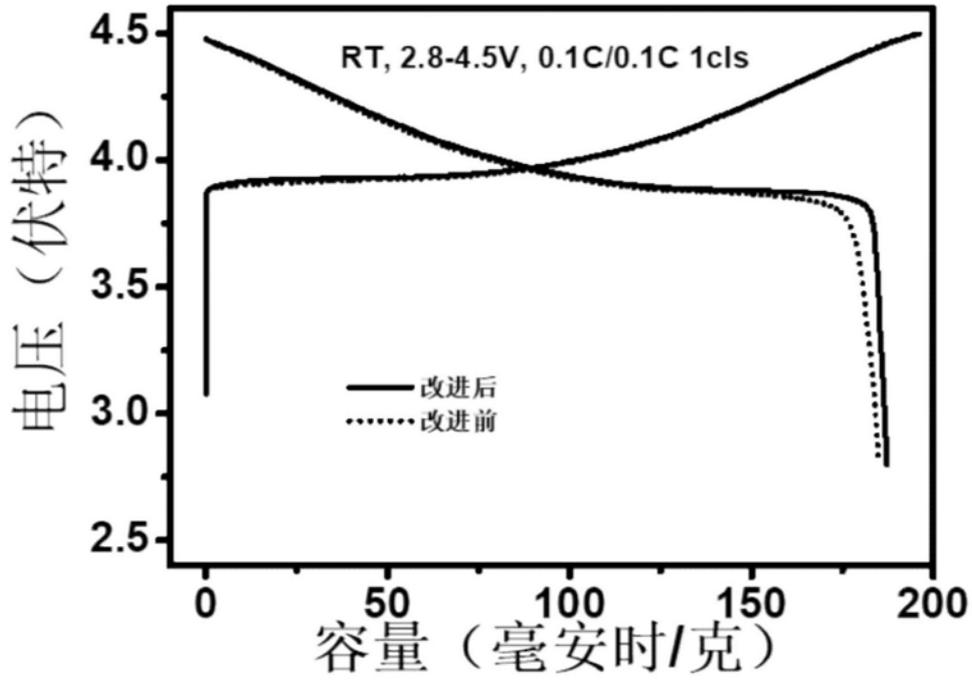


图5

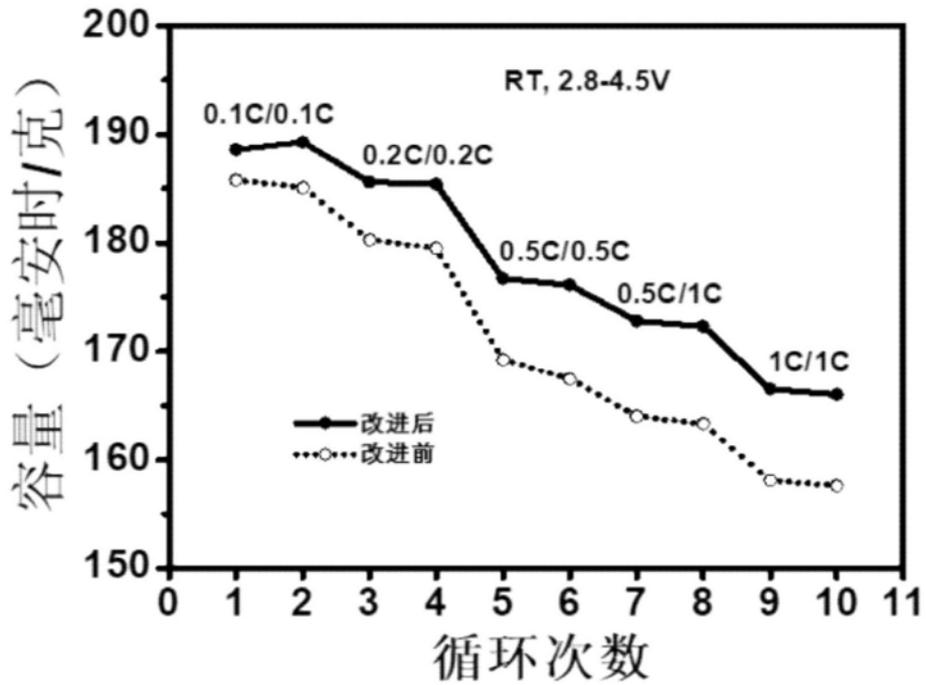


图6

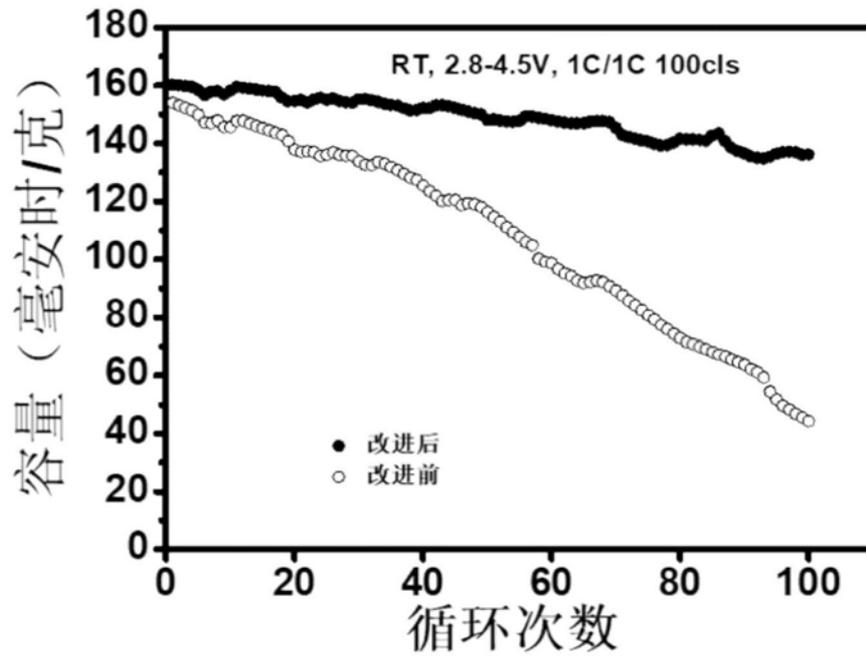


图7