



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109473636 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201810412171.3

(22)申请日 2018.05.03

(71)申请人 北京当升材料科技股份有限公司  
地址 100160 北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号

(72)发明人 王霄鹏 刘亚飞 陈彦彬 李晶晶 邵宗普

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

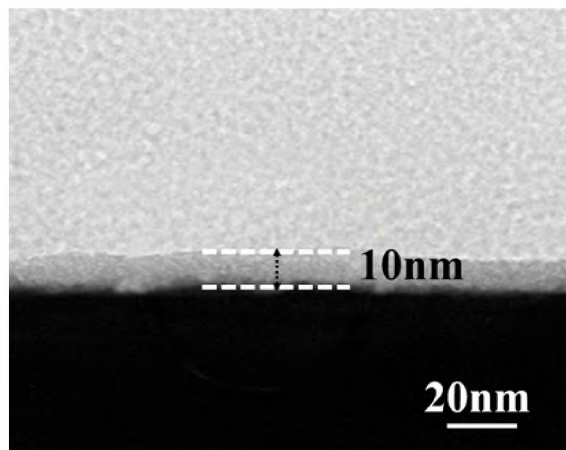
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种固态锂电池用表面改性正极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种固态锂电池用表面改性正极材料及其制备方法,所述改性正极材料由正极活性物基体 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 以及表面包覆层 $\text{Li}_{4-\alpha}\text{M}'_\alpha\text{Ti}_{5-\beta-\gamma}\text{M}''_\beta\text{M}'''_\gamma\text{O}_{12-\delta}\text{G}_\delta$ 组成。该包覆层可以有效避免正极活性物基体对聚合物固态电解质的催化腐蚀,同时具备良好的锂离子、电子传导能力,提高正极材料界面稳定性、降低界面阻抗。采用本发明正极材料制备的固态锂电池具有出色的电性能。



1. 一种固态锂电池用表面改性正极材料,其特征在于,包括正极活性物基体和基体表面的活性包覆层,平均粒径 $D_{50}$ 为 $2\sim 30\mu\text{m}$ ;

所述正极活性物基体为镍钴锰酸锂,化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ,其中 $0.95\leq a\leq 1.05$ , $0\leq z\leq 0.05$ , $x+y+z=1$ ,M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素;

所述活性包覆层的化学式为 $\text{Li}_{4-\alpha}\text{M}'_{\alpha}\text{Ti}_{5-\beta-\gamma}\text{M}''_{\beta}\text{M}'''\gamma\text{O}_{12-\delta}\text{G}_{\delta}$ ,其中 $0\leq\alpha\leq 0.4$ , $0\leq\beta\leq 0.4$ , $0\leq\gamma\leq 0.4$ , $0\leq\delta\leq 0.5$ ,且 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 不同时为零;M'为Cu、Mg、Zn、Ca中的至少一种元素;M''为W、Mo、Nb、V中的至少一种元素;M'''为Ce、Zr、Ge、Al中的至少一种元素;G为F、Cl、Br、I中的至少一种元素。

2. 根据权利要求1所述的固态锂电池用表面改性正极材料,其特征在于,所述的活性包覆层厚度为 $2\sim 100\text{nm}$ ,被覆率为 $70\sim 100\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的固态锂电池用表面改性正极材料,其特征在于,所述的正极活性物基体中的M优选为La、Mo、Zr、W、Nb、Al中至少一种元素。

4. 根据权利要求1所述的固态锂电池用表面改性正极材料,其特征在于,所述的活性包覆层中的M'优选为Mg、Zn、Ca中至少一种元素。

5. 根据权利要求1所述的固态锂电池用表面改性正极材料,其特征在于,所述的活性包覆层中的M''优选为W、Mo、V中至少一种元素。

6. 一种固态锂电池,包括正极、负极,和聚合物电解质,其特征在于,所述的正极包含权利要求1-5任意一项的固态锂电池用表面改性正极材料。

7. 一种固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 分别配制过渡金属Ni、Co、Mn的混合盐溶液、含M源的掺杂物溶液、碱溶液以及络合剂溶液;

(2) 将步骤(1)的混合盐溶液、掺杂物溶液、碱溶液和络合剂溶液,以并流的方式连续加入反应器中进行反应,将产物经过过滤、洗涤、烘干、筛分后得到前驱体;

(3) 将锂源与前驱体,按照 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{M})$ 的摩尔比 $=0.95\sim 1.05$ 进行混料处理,在 $600\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $4\sim 24\text{h}$ ,最后将烧结产物进行过破碎、过筛得到正极活性物基体;

(4) 按照包覆物 $\text{Li}_{4-\alpha}\text{M}'_{\alpha}\text{Ti}_{5-\beta-\gamma}\text{M}''_{\beta}\text{M}'''\gamma\text{O}_{12-\delta}\text{G}_{\delta}$ 的化学计量比,将钛源、锂源、M'源、M''源、M'''源、阴离子G源溶于溶剂,并加入添加剂,充分搅拌后形成混合液A;

(5) 将正极活性物基体加入步骤(4)的混合液A,在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下持续加热搅拌 $1\sim 5\text{h}$ ,随后干燥,得到干粉;

(6) 将所述干粉过筛处理后进行煅烧,反应结束后冷却至室温,粉碎、过筛,得到固态锂电池用表面改性正极材料;

所述的M源为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素的金属盐;

所述的M'源为Cu、Mg、Zn、Ca、中至少一种元素的金属盐;M''源为W、Mo、Nb、V中至少一种元素的金属盐;M'''源为Ce、Zr、Ge、Al中至少一种元素的金属盐;G源为可溶性的Li、M'、M''或M'''元素的金属卤化物中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法,其特征在于,所述的络合剂溶液为柠檬酸、水杨酸、氨水、磺基水杨酸、乙二胺四乙酸中的一种或几种;所述

的碱溶液为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或几种溶液；所述的锂源为LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COOLi中的任意一种。

9. 根据权利要求7所述的固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法，其特征在于，步骤(3)中所述的煅烧温度优选为600~1000℃，煅烧时间优选为5~15h。

10. 根据权利要求7所述的固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法，其特征在于，步骤(4)中所述的钛源为硫酸氧钛、钛酸四丁酯、异丙醇钛中的任意一种。

11. 根据权利要求7所述的固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法，其特征在于，步骤(4)中所述的添加剂为柠檬酸、乙二醇、三乙醇胺、甘氨酸、氨水中的至少一种。

12. 根据权利要求7所述的固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法，其特征在于，步骤(6)中所述的煅烧温度为400~900℃，煅烧时间为2~10h。

## 一种固态锂电池用表面改性正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种固态锂电池用表面改性正极材料及其制备方法,属于锂电池领域。

### 背景技术

[0002] 固态锂电池使用固态电解质替代传统液态电解质,大为简化电池结构,具有高安全、高能量密度的特点,已成为先进锂电池发展的重要方向。

[0003] 聚合物基固体电解质高温工作性能较好,且易成膜、易加工,可制备薄膜电池和大容量电池,因而聚合物基固态锂电池率先实现小规模商业化生产。目前Bolloré公司采用磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)正极制备的聚合物基固态锂电池已服务于法国的共享汽车和小型电动巴士。

[0004] 相比LiFePO<sub>4</sub>,正极采用高容量、高电压三元镍钴锰酸锂(LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub>,简称NCM)可进一步提高固态电池能量密度。然而,该类材料中镍、钴易催化分解聚合物固态电解质,导致电池性能衰减。如何提高三元正极材料与聚合物固态电解质兼容性成为开发高比能聚合物基固态锂电池的关键问题之一。

[0005] 利用锂离子导体做包覆层可避免正极与固态电解质直接接触,是解决正极材料在固态电池体系兼容性的有效手段。其中,包覆材料的选择、包覆层厚度的控制、被覆率的调节决定改性正极材料在固态电池体系中的性能发挥。专利CN106099050A将锂离子导体LiNbO<sub>3</sub>作为包覆层有效阻断了硫化物固体电解质对正极材料的腐蚀,提高正极材料兼容性并促进电池性能。

[0006] 然而,针对NCM在聚合物基固态电池体系(尤其是高工作电压条件下)的改性研究还处于初始阶段。Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>具有良好的锂离子传导能力,与聚合物固态电解质有良好的兼容性(参考文献:电源技术, 2013, 37(1): 74-77),但电子电导偏低。改性的Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>兼具优异离子、电子传导能力,可作为正极材料包覆层,提高NCM在聚合物基固态电池的电性能。

### 发明内容

[0007] 针对上述问题,本发明的目的之一是提供一种固态锂电池用表面改性正极材料。通过设计正极活性物基体Li<sub>a</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub>、表面活性包覆层Li<sub>4-α</sub>M'<sub>α</sub>Ti<sub>5-β-γ</sub>M''<sub>β</sub>M'''<sub>γ</sub>O<sub>12-δ</sub>G<sub>δ</sub>的组成和结构,调控包覆层厚度,制备了表面具有高离子、电子传导能力的改性正极材料。所述正极材料利用表面活性包覆层实现活性物基体与聚合物固态电解质间的离子传输,可以有效避免活性物基体对聚合物固态电解质的催化腐蚀,提高兼容性。本发明提供的改性正极材料在聚合物基固态锂电池中呈现出优异的电性能,材料制备方法简单,成本低廉。

[0008] 本发明提供的固态锂电池用表面改性正极材料,包括正极活性物基体和基体表面的活性包覆层,平均粒径D<sub>50</sub>为2~30μm;

所述正极活性物基体为镍钴锰酸锂,化学式为Li<sub>a</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub>,其中0.95≤a≤

1.05,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $x+y+z=1$ , M为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素;

所述活性包覆层的化学式为 $\text{Li}_{4-\alpha}\text{M}'_{\alpha}\text{Ti}_{5-\beta-\gamma}\text{M}''_{\beta}\text{M}'''\gamma\text{O}_{12-\delta}\text{G}_{\delta}$ , 其中 $0 \leq \alpha \leq 0.4$ ,  $0 \leq \beta \leq 0.4$ ,  $0 \leq \gamma \leq 0.4$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.5$ , 且 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 不同时为零; M'为Cu、Mg、Zn、Ca中的至少一种元素; M''为W、Mo、Nb、V中的至少一种元素; M'''为Ce、Zr、Ge、Al中的至少一种元素; G为F、Cl、Br、I中的至少一种元素。

[0009] 所述固态锂电池用表面改性正极材料的活性包覆层厚度为2~100nm, 被覆率为70~100%。

[0010] 上述正极活性物基体中的M优选为La、Mo、Zr、W、Nb、Al中至少一种元素。

[0011] 上述活性包覆层中的M'优选为Mg、Zn、Ca中至少一种元素。

[0012] 上述活性包覆层中的M''优选为W、Mo、V中至少一种元素。

[0013] 本发明还提供一种聚合物基固态锂电池, 包括正极、负极, 和聚合物电解质, 所述的正极包含上述的固态锂电池用表面改性正极材料。

[0014] 本发明的另一目的在于提供一种固态锂电池用表面改性正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 分别配制过渡金属Ni、Co、Mn的混合盐溶液、含M源的掺杂物溶液、碱溶液以及络合剂溶液;

(2) 将步骤(1)的混合盐溶液、掺杂物溶液、碱溶液和络合剂溶液, 以并流的方式连续加入反应器中进行反应, 将产物经过过滤、洗涤、烘干、筛分后得到前驱体;

(3) 将锂源与前驱体, 按照摩尔比 $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{M}) = 0.95 \sim 1.05$ 进行混料处理, 在600~1100℃煅烧4~24h, 最后将烧结产物进行过破碎、过筛得到正极活性物基体;

(4) 按照包覆物 $\text{Li}_{4-\alpha}\text{M}'_{\alpha}\text{Ti}_{5-\beta-\gamma}\text{M}''_{\beta}\text{M}'''\gamma\text{O}_{12-\delta}\text{G}_{\delta}$ 的化学计量比, 将钛源、锂源、M'源、M''源、M'''源、阴离子G源溶于溶剂, 并加入添加剂, 充分搅拌后形成混合液A;

(5) 将正极活性物基体加入步骤(4)的混合液A, 在50~100℃下持续加热搅拌1~5h, 随后干燥, 得到干粉;

(6) 将所述干粉过筛处理后进行煅烧, 反应结束后冷却至室温, 粉碎、过筛, 得到固态锂电池用表面改性正极材料;

上述制备方法中, 所述的M源为Ga、Sc、In、Y、Ce、Co、La、Cr、Mo、Mn、Fe、Hf、Zr、W、Nb、Sm、Al中至少一种元素的金属盐;

上述制备方法中, 所述的M'源为Cu、Mg、Zn、Ca中至少一种元素的金属盐; M''源为W、Mo、Nb、V中至少一种元素的金属盐; M'''源为Ce、Zr、Ge、Al中至少一种元素的金属盐; G源为可溶性的Li、M'、M''或M'''元素的金属卤化物中的至少一种。

[0015] 上述制备方法中, 所述的络合剂溶液为柠檬酸、水杨酸、氨水、磺基水杨酸、乙二胺四乙酸中的一种或几种; 上述制备方法中, 所述的碱溶液为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或几种溶液; 上述制备方法中, 所述的锂源为LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COOLi中的任意一种。

[0016] 上述制备方法中, 步骤(3)中所述的煅烧温度优选为600~1000℃, 煅烧时间优选为5~15h。

[0017] 上述制备方法中, 步骤(4)中所述的钛源为硫酸氧钛、钛酸四丁酯、异丙醇钛中的

任意一种。

[0018] 上述制备方法中,步骤(4)中所述的添加剂为柠檬酸、乙二醇、三乙醇胺、甘氨酸、氨水中的至少一种。

[0019] 上述制备方法中,步骤(6)中所述的煅烧温度为400~900℃,煅烧时间为2~10h。

[0020] 本发明的有益效果如下:

(1)活性包覆层 $\text{Li}_{4-\alpha}\text{M}'_{\alpha}\text{Ti}_{5-\beta-\gamma}\text{M}''_{\beta}\text{M}'''\gamma\text{O}_{12-\delta}\text{G}_{\delta}$ 与聚合物固态电解质相容性良好,包覆在正极活性基体表面,可以有效避免对聚合物固态电解质的催化腐蚀,提高固态电池的循环稳定性。

[0021] (2)上述活性包覆层具有良好的锂离子传导能力,为正极活性基体与聚合物固态电解质提供通畅的离子传输通道,可以有效降低界面电阻,促进电池的性能发挥。

[0022] (3)在上述活性物包覆层中引入的 $\text{M}'$ 可实现Li位掺杂;引入的 $\text{M}''$ 、 $\text{M}'''$ 可实现Ti位掺杂,引入阴离子元素可替代晶格氧,使部分 $\text{Ti}^{4+}$ 转变为 $\text{Ti}^{3+}$ ,从而产生电荷补偿,显著提高了包覆层的电子传导能力;当包覆层100%覆盖正极基体时,保证正极活性物基体与电极间的电荷转移,大大缓解电极极化。

[0023] (4)活性包覆层中合理引入 $\text{M}''$ 元素可以稳定包覆层结构,调控包覆层厚度,促进锂离子扩散。

## 附图说明

[0024] 图1为实施例1制备的表面改性正极材料的透射电子显微图。

[0025] 图2为实施例1制备的表面改性正极材料和正极活性物基体在固态锂电池中0.1C下的循环测试图。

[0026] 图3为实施例1制备的表面改性正极材料和对比例制备的表面改性正极材料在固态锂电池中测得的电化学交流阻抗图。

## 具体实施方式

[0027] 以下结合实施例附图及具体实施例对本发明做进一步描述,这些实施例仅用于说明本发明,并不是对本发明保护范围的限制。

[0028] 以下实施例中材料的微观形貌通过透射电子显微镜测量。

[0029] 以下实施例中材料的电化学交流阻抗通过电化学工作站测量。

[0030] 以下实施例1~6中固态锂电池组装工艺为:

(1)正极极片的制备:将PEO、PS、LiTFSI按照重量比2:1溶于乙腈形成均匀溶液,随后将改性正极材料、乙炔黑分别按照锂盐重量的5倍、2倍加入上述溶液制备成浆料。然后将所述浆料涂覆于涂碳铝箔,并在60℃真空干燥10h,得到正极极片。

[0031] (2)固态电解质的制备:将PEO、LiTFSI、固态电解质 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 纳米颗粒按照重量比6:3:1的比例溶于乙腈,均匀混合后形成浆料。将所述浆料涂于聚四氟乙烯膜,在60℃干燥12h后,揭去聚四氟乙烯膜得到固态电解质。

[0032] (3)固态锂电池的制备:将上述正极极片、固态电解质、金属锂片叠加在一起,辊压后得到固态锂电池。

[0033] 上述电池组装过程在充满氩气的手套箱中完成,电池测试在60℃恒温条件下完

成。

#### [0034] 对比例

(1) 按照Ni、Co、Mn、La元素摩尔比为6:2:1.8:0.2的比例,配制2mol/L硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰及硝酸镧混合盐溶液。配制7mol/L氢氧化钠碱溶液;配制6mol/L氨水络合剂溶液。

[0035] (2) 将混合盐溶液、碱溶液、氨水络合剂溶液以并流的方式连续加入搅拌器中进行反应,搅拌转速为120转/分钟。同时控制混合盐溶液进液流量为40L/h,控制碱溶液进液流量为15~25L/h,络合剂溶液进液流量为5~8L/h,控制pH为11.5~11.7,整个体系温度控制在55℃。当反应完成,保持温度、搅拌转速不变,继续搅拌20min,然后将得到的镍钴锰氢氧化物浆料进行固液分离、洗涤,滤饼100℃烘干10h后筛分,将产物进行水洗、过滤与干燥,得到La元素掺杂的前驱体。

[0036] (3) 将上述前驱体与碳酸锂以 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{La})=1.02$ 的比例混合均匀,在880℃烧结10h,将产物进行过破碎、过筛处理,得到正极活性物基体,平均粒径 $D_{50}$ 为10 $\mu\text{m}$ 。

[0037] (4) 按照包覆物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中各元素计量比称取原料乙酸锂,钛酸四丁酯。将上述原料溶于乙醇溶液,并加入0.01mol/L柠檬酸后常温搅拌,随后向上述溶液中加入氨水形成pH=10的混合溶液。

[0038] (5) 将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在60℃下搅拌1h后,将其转移至真空干燥箱100℃下完全干燥,得到干粉。

[0039] (6) 将上述干粉过筛处理,随后600℃烧结5h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为10nm,被覆率为100%。

[0040] 本对比例制备的正极改性材料组装成固态锂电池,其0.1C倍率循环100次后电池能量密度为275 Wh/kg。

#### [0041] 实施例1

(1) 正极活性物基体的制备方法与对比例保持一致。

[0042] (2) 按照包覆物 $\text{Li}_{3.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 中各元素计量比,称取原料乙酸锂、碳酸镁、钛酸四丁酯、硝酸锆溶液。将上述原料溶于乙醇溶液,并加入0.01mol/L柠檬酸后常温搅拌,随后向上述溶液中加入氨水形成pH=10的混合溶液。

[0043] (3) 将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在60℃下搅拌1h后,将其转移至真空干燥箱100℃下完全干燥,得到干粉。

[0044] (4) 将上述干粉过筛处理,随后600℃烧结5h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_{3.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为10nm,被覆率为100%。

[0045] 图1透射电子显微镜可以明显看出 $\text{Li}_{3.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{4.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 包覆层厚度仅为10nm,且均匀包覆在正极活性物基体表面。

[0046] 图2为表面改性正极材料与活性物基体的循环性能曲线,可以看出经过均匀包覆改性的正极材料循环性能明显优于基体,100周循环后电池能量密度依然达到300Wh/kg;说明包覆层有效避免了活性物基体对聚合物固态电解质的催化腐蚀,从而大为提升固态电池的电性能。此外,本实施例所制的正极材料在固态电池中循环性能明显优于对比例,说明包覆层引入Mg、Zr元素后有利于正极材料结构稳定。

[0047] 图3为电化学交流阻抗图,图中可以看出实施例1阻抗明显小于对比例,说明包覆层引入Mg、Zr元素后促进了正极材料的电子传导能力。

#### [0048] 实施例2

(1) 正极活性物基体的制备方法与与对比例保持一致。

[0049] (2) 按照包覆物 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{12}$ 中各元素计量比称取原料硝酸锂、硫酸氧钛、钼酸铵。将上述原料溶于乙醇与水混合溶液(乙醇:水=1:3),常温搅拌,随后向上述溶液中加入三乙醇胺形成pH=9.2的混合溶液。

[0050] (3) 将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在70℃下搅拌1h后,将其转移至真空干燥箱120℃下完全干燥。

[0051] (4) 将上述干燥产物过筛处理,随后700℃烧结6h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{12}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为15nm,被覆盖率为70%。

[0052] 本实施例制备的正极改性材料组装成固态锂电池,其0.1C倍率循环100次后电池能量密度为283 Wh/kg高于活性物基体对应的电池能量密度260 Wh/kg。

#### [0053] 实施例3

(1) 正极活性物基体的制备方法与对比例保持一致。

[0054] (2) 按照包覆物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}$ 中各元素计量比称取原料溴化锂、硫酸氧钛。将上述原料溶于乙醇与水混合溶液(乙醇:水=1:3),常温搅拌,随后向上述溶液中加入氨水形成pH=9.8的混合溶液。

[0055] (3) 将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在80℃下搅拌50min后,将其转移至真空干燥箱120℃下完全干燥。

[0056] (4) 将上述干燥产物过筛处理,随后750℃烧结5h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为20nm,被覆盖率为70%。

[0057] 本实施例制备的正极改性材料组装成固态锂电池,其0.1C倍率循环100次后电池能量密度为280 Wh/kg高于活性物基体对应的电池能量密度260Wh/kg。

#### [0058] 实施例4

(1) 按照Ni、Co、Mn元素摩尔比为8.3:1:0.7的比例配制1.5mol/L硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰混合盐溶液。配制6.5mol/L氢氧化钠碱溶液;配制6.5mol/L氨水络合剂溶液。

[0059] (2) 将混合盐溶液、碱溶液、氨水络合剂溶液以并流的方式连续加入搅拌器中进行反应,搅拌转速为110转/分钟。同时控制混合盐溶液进液流量为40L/h,控制碱溶液进液流量为16~24L/h,络合剂溶液进液流量为4~8L/h,控制pH为11.2~11.5,整个体系温度控制在60℃。当反应完成,保持温度、搅拌转速不变,继续搅拌30min,然后将得到的前驱体浆料进行固液分离、洗涤,滤饼100℃烘干5h后筛分,将产物进行水洗、过滤与干燥。

[0060] (3) 将上述前驱体与氢氧化锂以1:1.03的比例混合均匀,在氧气气氛下,750℃烧结12h,将产物进行过破碎、过筛处理,得到正极活性物基体。

[0061] (4) 按照包覆物 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$ 中各元素计量比称取原料硝酸锂,硫酸氧钛、醋酸铈、氟化锂。将上述原料溶于水溶液后常温搅拌,随后向上述溶液中加入乙二醇形成pH=9.7的混合溶液。



[0062] (5)将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在60℃下搅拌1.5h后,将其转移至真空干燥箱100℃下完全干燥。

[0063] (6)将上述干燥产物过筛处理,随后600℃烧结8h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为20nm,被覆率为75%。

[0064] 本实施例制备的正极改性材料组装成固态锂电池,其0.1C倍率循环100次后电池能量密度为290 Wh/kg高于活性物基体对应的电池能量密度270Wh/kg。

[0065] 实施例5

(1)按照Ni、Co、Mn、Zr元素摩尔比为6:2:1.9:0.1的比例配制2mol/L硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰及硝酸锆混合盐溶液。配制7mol/L氢氧化钠碱溶液;配制6mol/L氨水络合剂溶液。

[0066] (2)将混合盐溶液、碱溶液、氨水络合剂溶液以并流的方式连续加入搅拌器中进行反应,搅拌转速为110转/分钟。同时控制混合盐溶液进液流量为40L/h,控制碱溶液进液流量为14~24L/h,络合剂溶液进液流量为5~9L/h,控制pH为11.5~11.7,整个体系温度控制在60℃。当反应完成,保持温度、搅拌转速不变,继续搅拌20min,然后将得到的镍钴锰氢氧化物浆料进行固液分离、洗涤,滤饼100℃烘干10h后筛分,将产物进行水洗、过滤与干燥,得到前驱体。

[0067] (3)将上述前驱体与碳酸锂以 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Zr})=1.03$ 的比例混合均匀,在870℃烧结10h,将产物进行过破碎、过筛处理,得到正极活性物基体,平均粒径 $D_{50}$ 为12 $\mu\text{m}$ 。

[0068] (4)按照包覆物 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{V}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ 中各元素计量比称取原料碳酸锂,硝酸铝,钒酸铵、钛酸四丁酯。将上述原料溶于乙醇溶液后常温搅拌,随后向上述溶液中加入柠檬酸形成pH=9.6的混合溶液。

[0069] (5)将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在60℃下搅拌1h后,将其转移至真空干燥箱100℃下完全干燥。

[0070] (6)将上述干燥产物过筛处理,随后650℃烧结5h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{V}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为22nm,被覆率为85%。

[0071] 本实施例制备的正极改性材料组装成固态锂电池,其0.1C倍率循环100次后电池能量密度为278 Wh/kg。

[0072] 实施例6

(1)正极活性物基体的制备方法与实施例5保持一致。

[0073] (2)按照包覆物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$ 中各元素计量比称取原料氟化锂,异丙醇钛、碳酸锂。将上述原料溶于乙醇溶液后常温搅拌,随后向上述溶液中加入氨水形成pH=10.1的混合溶液。

[0074] (5)将正极活性物基体加入上述混合溶液中,在60℃下搅拌1h后,将其转移至真空干燥箱100℃下完全干燥。

[0075] (6)将上述干燥产物过筛处理,随后600℃烧结6h,待冷却至室温后,粉碎、过筛,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{F}_{0.2}$ 包覆的固态锂电池用表面改性正极材料,该材料包覆层厚度为15nm,被覆率为90%。

[0076] 本实施例制备的正极改性材料组装成固态锂电池,其0.1C倍率循环100次后电池

能量密度为282 Wh/kg。

[0077] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

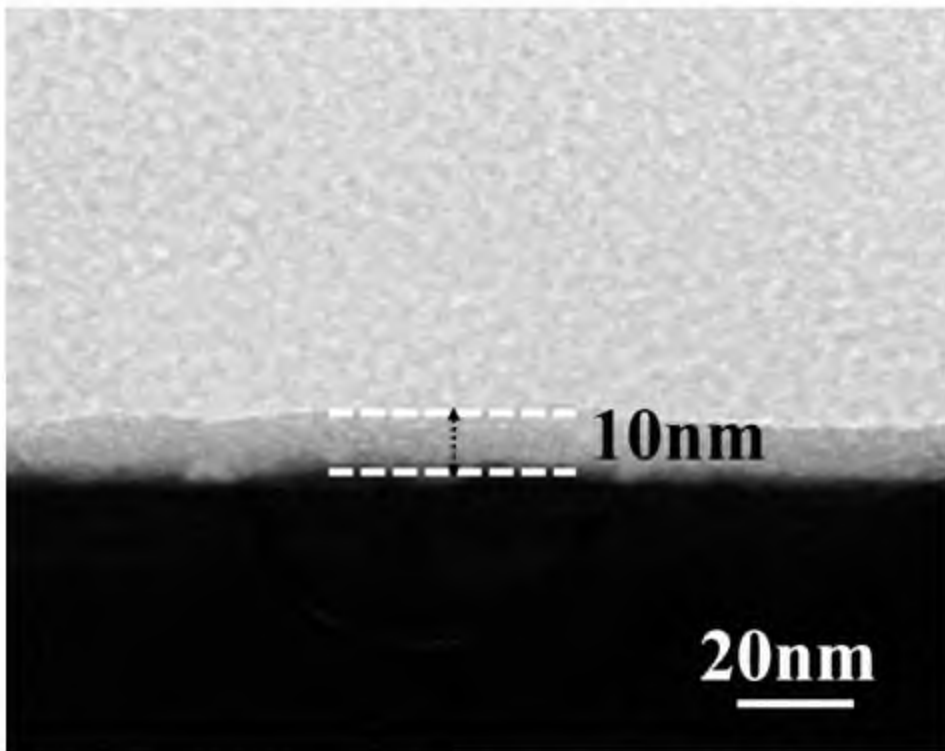


图 1

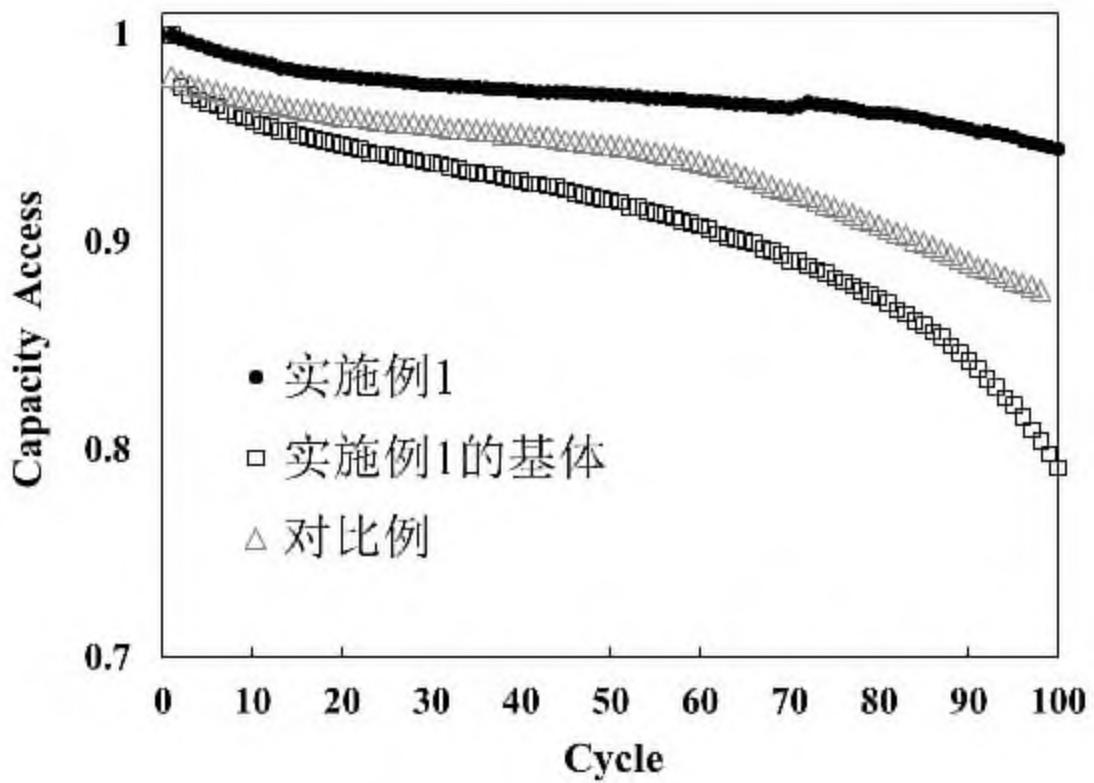


图 2

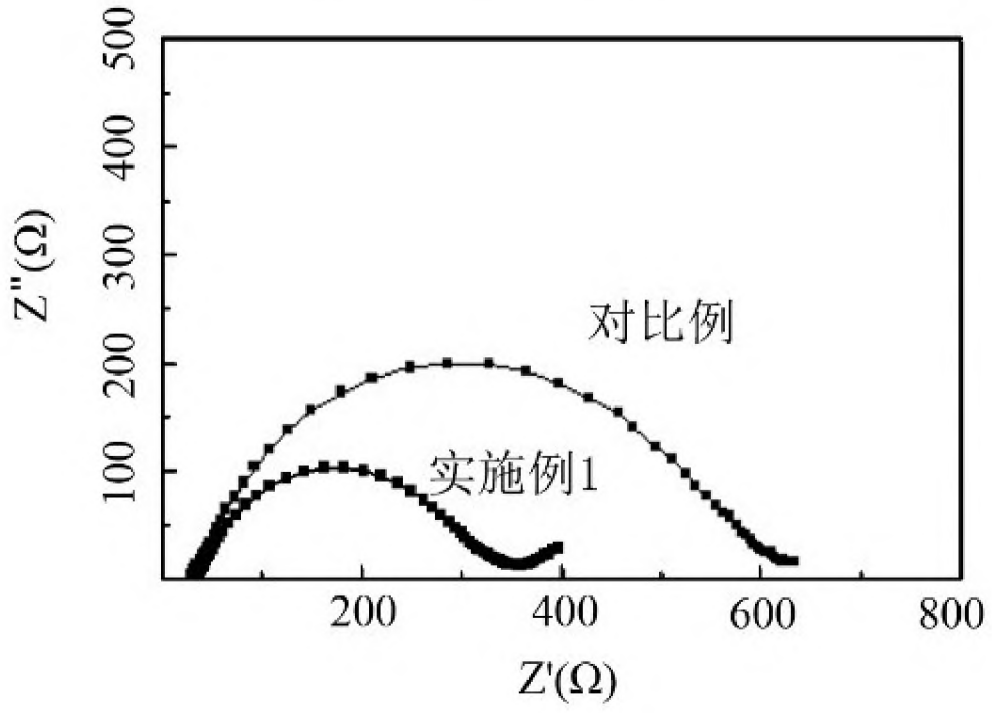


图 3