



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104393234 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201410673262. 4

(22) 申请日 2014. 11. 21

(71) 申请人 海宁美达瑞新材料科技有限公司

地址 314400 浙江省嘉兴市海宁市海宁经济  
开发区双联路128号科创中心2号创业  
楼3楼西

(72) 发明人 毛玉琴 韩珽

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有  
限公司 33100

代理人 吴关炳

(51) Int. Cl.

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 4/1391(2010. 01)

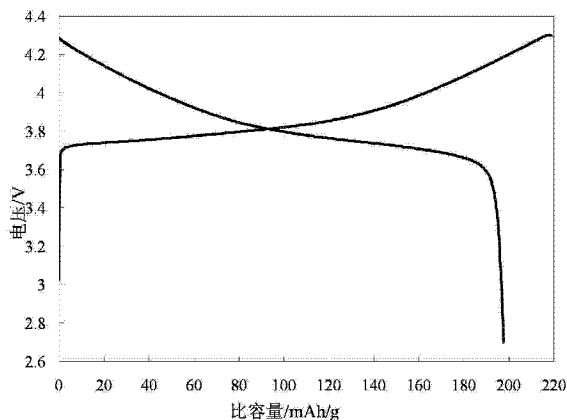
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性的锂离子电池复合正极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种改性的锂离子电池复合正极材料及其制备方法。该复合正极材料由正极材料和锂快离子导体材料组成,其中正极材料为镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、镍钴酸锂或镍锰酸锂,锂快离子导体材料为Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>,锂快离子导体材料和正极材料的摩尔比为0.001~0.2:1。锂快离子导体材料包覆在正极材料表面,或者对正极材料进行体相掺杂改性,从而提高材料的电导率,提高电池的首次效率和倍率性能,并在完成充放电的同时避免电解液在高电压下的分解,提高了离子电池的循环寿命以及稳定性。



1. 一种改性的锂离子电池复合正极材料,其特征在于,由正极材料和锂快离子导体材料组成。

2. 如权利要求 1 所述的改性的锂离子电池复合正极材料,其特征在于,所述的正极材料为镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、镍钴酸锂或镍锰酸锂;所述的锂快离子导体材料为  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ;所述的锂快离子导体材料和正极材料的摩尔比为 0.001 ~ 0.2:1。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料,其特征在于,所述的锂快离子导体材料和正极材料的摩尔比为 0.005 ~ 0.1:1。

4. 一种如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于,将所述的锂快离子导体材料包覆在正极材料表面。

5. 一种如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于,将所述的锂快离子导体材料对正极材料进行体相掺杂改性。

6. 一种如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于,将所述的锂快离子导体材料对正极材料进行体相掺杂改性并同时包覆在正极材料表面。

7. 一种如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将制备正极材料和锂快离子导体所需的原料按照所要制备的改性锂离子电池复合正极材料的化学计量比混合后,在气氛炉中经过高温固相烧结即得到改性的锂离子电池复合正极材料。

8. 一种如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:先按照所要制备的改性的锂离子电池复合正极材料的化学计量比称取制备正极材料和锂快离子导体所需原料分别制备正极材料和锂快离子导体,然后采用固相法或液相法使二者混合均匀后,在气氛炉中高温固相烧结即得到改性的锂离子电池复合正极材料。

9. 一种如权利要求 1 或 2 所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:先按照所要制备的改性的锂离子电池复合正极材料的化学计量比称取制备正极材料所需要的原料制备正极材料,再按照所要制备的改性的锂离子电池复合正极材料的化学计量比称取制备锂快离子导体材料所需要的原料配制成溶液,然后将制得的正极材料加入到该溶液中混合均匀后,在气氛炉中高温固相烧结即得到改性的锂离子电池复合正极材料。

## 一种改性的锂离子电池复合正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池,特别是涉及一种改性的锂离子电池复合正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有能量密度高、放电电压较为稳定、无记忆效应、工作温度范围宽、无污染、循环寿命长、安全性能好等诸多优点,自问世以来,已广泛应用于移动通讯工具以及相机、笔记本等便携式电子设备中。随着移动电池产品功能化的增强,以及锂离子电池向小型电动工具领域的发展,对锂离子电池的能量密度、安全性能、循环寿命和倍率放电等方面提出了更高的要求,而这几个方面的发展主要受限于正极材料。

[0003] 目前应用最多的锂离子正极材料主要有钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂和镍钴锰酸锂三元材料。钴酸锂是最早工业化和商业化的材料,钴酸锂的电化学性能较为稳定、导电性能好、电压平台较高、循环性能好、压实密度能达到  $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ ,但是钴酸锂的比容量相对较低,只有  $140\text{mAh}/\text{g}$ ,并且钴毒性较大,钴资源稀缺,价格昂贵,且其过充安全性能较差。镍酸锂合成困难,材料的重现性差;层状锰酸锂虽然具有较高的比容量,但是结构稳定性较差,而尖晶石型的锰酸锂比容量较低,且高温下的结构有待加强。虽然镍钴锰酸锂三元材料综合了钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂的性能表现,具有热稳定性好,高电位下比容量高和原料成本低等特点,但是三元材料电压平台较低、平台放电时间短、压实密度也较低、循环性能差。

[0004] 为了改善正极材料,常用的方法是对正极材料表面进行包覆改性。目前,已报道的表面包覆包括:含镁、铝、锆、钛等金属氧化物,含铝、镁、钛、锆等金属氟化物等。金属氧化物可以有效阻止正极材料与电解液的反应,提高锂离子电池的循环性能;金属氟化物层能够抑制电解液的氢氟酸与活性物质的反应,降低电池在充放电循环中的容量衰减,但是金属化合物不具有良好的导电性,锂离子在此包覆层中的扩散速度较慢,导致正极材料导电能力变差,增大了电池内阻,影响了电池的放电倍率,降低了电池的电化学性能。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种改性的锂离子电池复合正极材料及其制备方法,该方法采用锂快离子导体材料对锂离子正极材料进行改性,可以有效改善正极材料的导电性能、倍率性能以及循环性能。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

技术方案一:一种改性的锂离子电池复合正极材料,其特征在于,由正极材料和锂快离子导体材料组成。

[0007] 作为优选,所述的正极材料为镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸铁锰锂、镍钴酸锂或镍锰酸锂;所述的锂快离子导体材料为  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ;所述的锂快离子导体材料和正极材料的摩尔比为  $0.001 \sim 0.2:1$ 。

[0008] 作为进一步的优选,所述的锂快离子导体材料和正极材料的摩尔比为  $0.005 \sim$

0.1:1。

[0009] 技术方案二：一种如技术方案一所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于，将所述的锂快离子导体材料包覆在正极材料表面。

[0010] 技术方案三：一种如技术方案一所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于，将所述的锂快离子导体材料对正极材料进行体相掺杂改性。

[0011] 技术方案四：一种如技术方案一所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于，将所述的锂快离子导体材料对正极材料进行体相掺杂改性并同时包覆在正极材料表面。

[0012] 技术方案五：一种如技术方案一所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将制备正极材料和锂快离子导体所需的原料按照所要制备的改性锂离子电池复合正极材料的化学计量比混合后，在气氛炉中经过高温固相烧结即得到改性的锂离子电池复合正极材料。

[0013] 技术方案六：一种如技术方案一所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：先按照所要制备的改性的锂离子电池复合正极材料的化学计量比称取制备正极材料和锂快离子导体所需原料分别制备正极材料和锂快离子导体，然后采用固相法或液相法使二者混合均匀后，在气氛炉中高温固相烧结即得到改性的锂离子电池复合正极材料。

[0014] 技术方案七：一种如技术方案一所述的改性的锂离子电池复合正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：先按照所要制备的改性的锂离子电池复合正极材料的化学计量比称取制备正极材料所需要的原料制备正极材料，再按照所要制备的改性的锂离子电池复合正极材料的化学计量比称取制备锂快离子导体材料所需要的原料配制成溶液，然后将制得的正极材料加入到该溶液中混合均匀后，在气氛炉中高温固相烧结即得到改性的锂离子电池复合正极材料。

[0015] 与现有的技术相比，本发明的最大优点和有益效果如下：

(1)  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  是一种具有三维晶格结构的材料，其三维骨架结构为锂离子的传导提供了连续的空间通道，晶格中具有允许离子通过的小孔，外层结构成了让离子能够运动的通道，锂离子上下方向发生较大的热振动，从而提高材料的电导率，提高电池的首次效率和倍率性能。

[0016] (2) 利用锂快离子导体对正极材料进行表面改性，使得包覆层在隔绝电解液与正极材料的同时使锂离子自由通过，从而在完成充放电的同时避免电解液在高电压下的分解，提高了离子电池的循环寿命以及稳定性。

#### 附图说明

[0017] 图 1 是实施例 1 的改性的锂离子电池复合正极材料的首次充放电曲线图。

[0018] 图 2 是实施例 1 的改性的锂离子电池复合正极材料的循环充放电曲线图。

[0019] 图 3 是实施例 1 的改性的锂离子电池复合正极材料在不同倍率下的放电曲线图。

#### 具体实施方式

[0020] 为了对本发明有更深入的了解，下面结合实施例对技术方案进行清楚、完整地描述，

但是本发明的实施例仅仅是为了解释本发明,并非限制本发明,本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施案例,均属于本发明的保护范围。

[0021] 实施例 1:

以氢氧化镍、四氧化三钴、氧化铝和碳酸锂为原料按  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在氧气气氛中  $800^\circ\text{C}$  恒温 20h。以硫化锂、硫化锗和硫化磷为原料按  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在空气气氛中  $550^\circ\text{C}$  恒温 8h。再以  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  为基体,将  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  包覆在基体颗粒表面,其中  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  和  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的摩尔比为 1:0.05。

[0022] 材料的电化学性能测试采用蓝电电池测试系统在  $25^\circ\text{C}$  下进行测试,倍率性能测试条件:测试电压范围为  $3\text{V} \sim 4.3\text{V}$ ,  $0.2\text{C}$  充放电一次, $0.2\text{C}$  充电  $0.5\text{C}/1\text{C}/5\text{C}/10\text{C}$  各放电一次;循环性能测试条件:测试电压范围为  $2.7\text{V} \sim 4.3\text{V}$ ,以  $1\text{C}$  倍率进行充放电,循环 500 周,考察容量保持率。材料在  $0.2\text{C}$  倍率下的放电比容量为  $190\text{mAh/g}$ , $0.5\text{C}$  倍率下放电比容量为  $185\text{mAh/g}$ , $1\text{C}$  倍率下的放电比容量为  $180\text{mAh/g}$ , $5\text{C}$  倍率下的放电比容量为  $171\text{mAh/g}$ , $10\text{C}$  倍率下的放电比容量为  $161.5\text{mAh/g}$ , $10\text{C}/0.2\text{C}$  放电比率为  $85\%$ ,倍率性能较好。 $1\text{C}$  充放电循环 500 周容量保持率大于  $93\%$ ,循环性能较好。

[0023] 实施例 2:

以氢氧化镍、四氧化三钴、氧化锰、碳酸锂、硫化锂、硫化锗和硫化磷为原料,按所得改性的锂离子电池复合正极材料成分为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2 \cdot 0.01\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在氧气气氛中  $800^\circ\text{C}$  恒温 20h,得到  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  体相掺杂  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的复合正极材料。

[0024] 实施例 3:

以草酸亚铁、磷酸二氢铵和碳酸锂为原料按  $\text{LiFePO}_4$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在氮气气氛中  $800^\circ\text{C}$  恒温 24h,得到  $\text{LiFePO}_4$  正极材料。以硫化锂、硫化锗和硫化磷为原料按  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的化学计量比进行配料,并将上述原料加入到弱碱溶液中,在搅拌的条件下加入  $\text{LiFePO}_4$  正极材料,干燥后在空气气氛中  $550^\circ\text{C}$  恒温 8h,得到  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  包覆  $\text{LiFePO}_4$  的复合正极材料,其中  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的摩尔比为 1:0.03。

[0025] 实施例 4:

以四氧化三钴、碳酸锂、硫化锂、硫化锗和硫化磷为原料,按所得改性的锂离子电池复合正极材料成分为  $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.01\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在氧气气氛中  $800^\circ\text{C}$  恒温 20h,得到  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  体相掺杂  $\text{LiCoO}_2$  的正极材料。以硫化锂、硫化锗和硫化磷为原料按  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在空气气氛中  $550^\circ\text{C}$  恒温 8h。再以  $\text{LiCoO}_2 \cdot 0.01\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  为基体,将  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  包覆在基体颗粒表面,其中  $\text{LiFePO}_4 \cdot 0.01\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  和  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的摩尔比为 1:0.04。

[0026] 实施例 5:

以二氧化锰和碳酸锂为原料,按  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在氧气气氛中  $750^\circ\text{C}$  恒温 15h,冷却,粉碎后, $820^\circ\text{C}$  恒温 20h,得到  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料。以硫化锂、硫化锗和硫化磷为原料按  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的化学计量比进行配料,混合均匀后,在空气气氛中  $600^\circ\text{C}$  恒温 7h。再以  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  为基体,将  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  包覆在基体颗粒表面,其中  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  的摩尔比为 1:0.05。

[0027] 本发明同样适用于其他锂离子正极材料与  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  锂快离子导体的复合, 如磷酸铁锰锂、镍钴酸锂或镍锰酸锂。

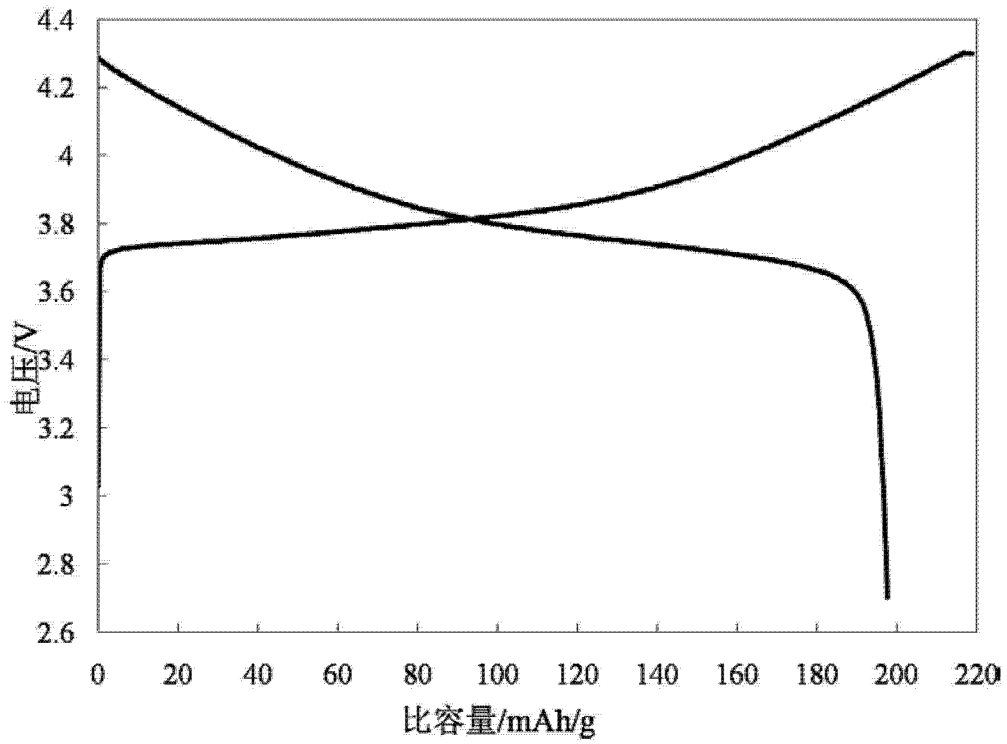


图 1

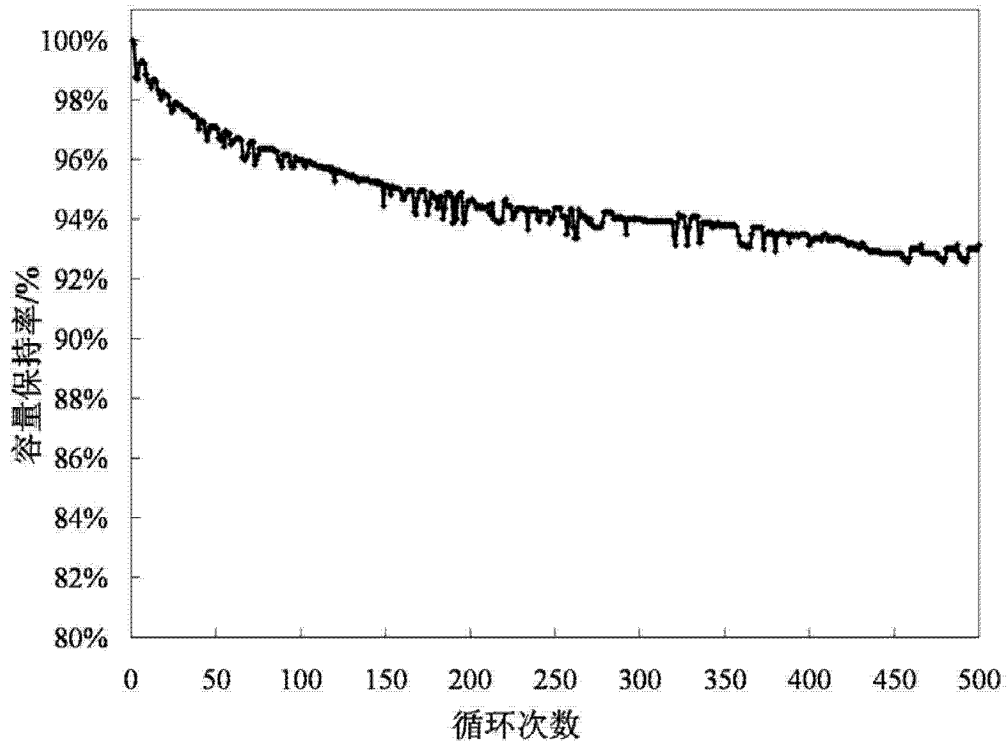


图 2

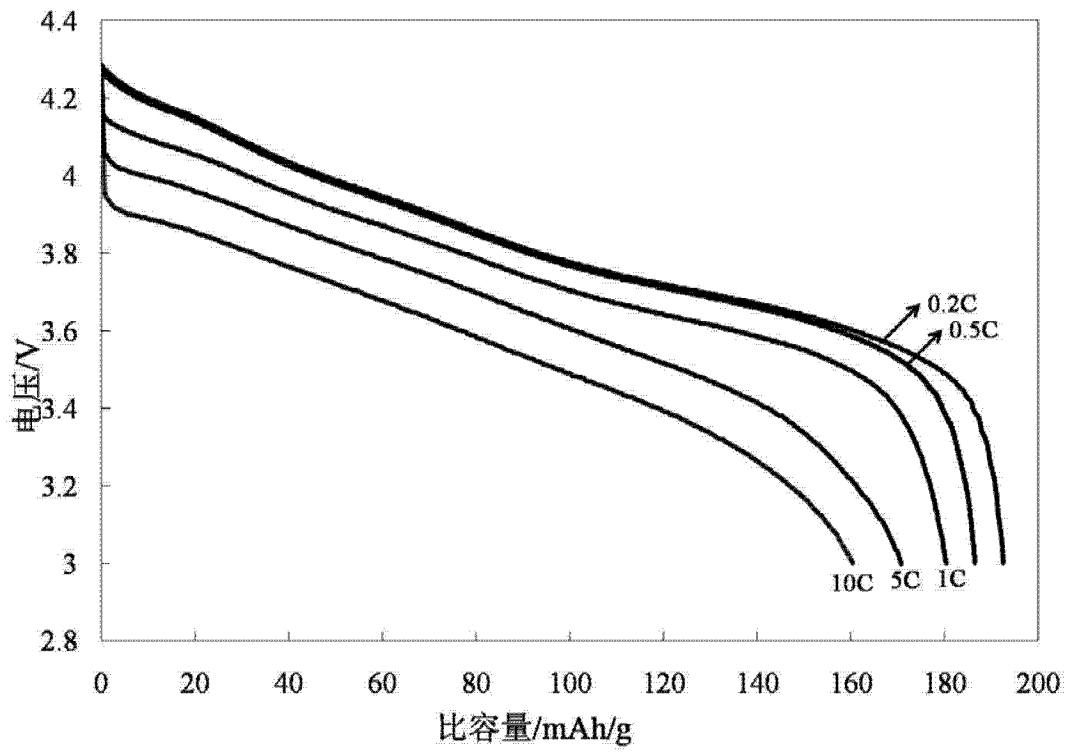


图 3