

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 2 日 (02.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/186079 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/081647

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 24 日 (24.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610280918.5 2016 年 4 月 28 日 (28.04.2016) CN

(71) 申请人: 北京大学深圳研究生院 (PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 潘锋 (PAN, Feng); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 段彦栋 (DUAN, Yandong); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 张丙凯 (ZHANG, Bingkai); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 郑家新 (ZHENG, Jiaxin); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 胡锦涛 (HU, Jiangtao); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 刘同超 (LIU, Tongchao); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 郭华 (GUO, Hua); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 林原 (LIN, Yuan); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。

(54) Title: SUPERCAPACITY LITHIUM ION BATTERY ANODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种超容量锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

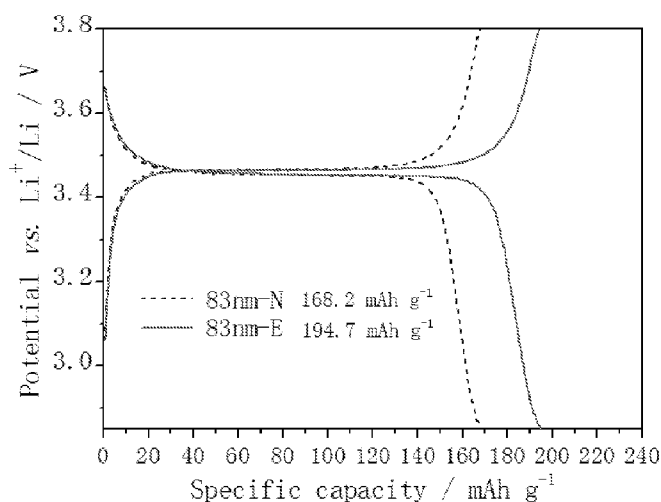


图 1

(57) Abstract: A supercapacity lithium ion battery anode material, a preparation method therefor and an application thereof. The supercapacity lithium ion battery anode material consists of a transition metal-containing lithium ion anode material and carbon which is coated on the surface of the lithium ion anode material. The transition metal on the surface of the lithium ion anode material is coordinated with carbon by means of X-C bonds to form transition metal-X-C chemical bonds, such that carbon stably coats the surface of the anode material, wherein C is SP3 hybridization and/or SP2 hybridization, and X is at least one selected from among N, O and S. The supercapacity lithium ion battery anode material connects the lithium ion anode material and the carbon by means of the transition metal-X-C chemical bonds, and utilizes the transition metal-X-C chemical bonds to repair boundary of lattices on the surface of the



(CN)。李文(LI, Wen); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。宋孝河(SONG, Xiaohe); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。卓增庆(ZHUO, Zengqing); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。刘屹东(LIU, Yidong); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司(DHC IP ATTORNEYS); 中国广东省深圳福田区金田路与福华路交汇处现代国际大厦2201, Guangdong 518048 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

anode material, such that an interface between the lithium ion anode material and a carbon layer can be optimized, to form an interface that can store Li, thereby increasing the per gram capacity of the anode material, and laying the foundation for preparing a supercapacity lithium ion battery.

(57) 摘要: 一种超容量锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。超容量锂离子电池正极材料, 由含过渡金属的锂离子正极材料和包覆于锂离子正极材料表面的碳组成, 锂离子正极材料表面的过渡金属与碳通过X-C键配位, 形成过渡金属-X-C化学键, 使碳稳定包覆于正极材料表面; 其中C为SP³杂化和/或SP²杂化, X为N、O和S中的至少一种。超容量锂离子电池正极材料, 通过过渡金属-X-C化学键连接锂离子正极材料和碳, 利用过渡金属-X-C化学键对正极材料的表面的晶格边界进行修复, 使锂离子正极材料和碳层之间的界面得以优化, 形成可储存Li的界面, 从而增加正极材料克容量, 为制备超容量锂离子电池奠定了基础。

一种超容量锂离子电池正极材料及其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及锂离子电池正极材料领域，特别是涉及一种超容量的锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

迅速发展起来的二次电池工业，构成了新能源领域的重要部分。锂离子电池自从开发成功以来便备受关注，特别是在诸如电动汽车、应急电力储备、风电与太阳能发电的储能设施以及车用辅助电源等设备中开始应用。锂离子电池的性能很大程度上取决于其正极材料，锂离子电池正极材料是影响电池容量的重要因素，也是高容量锂离子电池发展的主要技术瓶颈。现有的锂离子电池的正极材料主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ， $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$) 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 几种。

目前锂离子电池正极材料的一个重要发展和研究方向就是，正极材料的纳米化，纳米化正极材料可以提高电池的快速充放电能力。虽然，纳米化的正极材料比表面积大，但是，在一般的情况下其表面界面不能储锂，反而导致纳米化的正极材料具有比普通正极材料更低的容量，并且具有振实密度低等缺点。

此外，纳米化正极材料的比表面积大，其表面的副反应也比较多。例如 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + 2\text{HF} + \text{Li} + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2 + \text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ ，生成聚碳酸酯、高分子碳氢化合物、 NiO 、 MnCO_3 、 Li_2CO_3 、 Li_xPF_y 、 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 、 NiF_2 、 CoF_2 、 MnF_2 等，这些绝缘产物会增加材料的表面阻抗，影响锂离子的扩散。并且，由于晶格界面破坏，比表面积越大，晶格破坏面就越多，影响正极材料的电化学性能。目前在电动汽车里常用的 LiFePO_4 材料的本征的导电性差，通常采用纳米化，在纳米正极材料表面进行碳包覆，碳包覆的好处是，可以提高正极材料的导电性，加快电子传输，促进 Li^+ 扩散，特别是在高充放电倍率下能够大大降低其自身结构在较大锂离子通量下被破坏的可能性。但是，现有的碳包覆处理方法和复合正极材料，还是没有从根本上解决晶格界面破坏的问题。

发明内容

本申请的目的是提供一种新的超容量的锂离子电池正极材料及其制备方法和应用。

本申请采用了以下技术方案：

本申请的一方面公开了一种超容量锂离子电池正极材料，由含有过渡金属的锂离子正极材料和包覆于锂离子正极材料表面的碳组成，锂离子正极材料表面的过渡金属与碳通过 X-C 键配位，形成过渡金属-X-C 化学键，使得碳稳定的包覆于正极材料的表面；并且，其中 C 为 SP³ 杂化和/或 SP² 杂化，X 为 N、O 和 S 中的至少一种。本申请的超容量锂离子电池正极材料能够界面储锂，即锂离子可以储在含有本申请的包覆层的超容量锂离子正极材料表面上。

需要说明的是，本申请的超容量锂离子电池正极材料与传统的碳包覆锂离子正极材料相比，其关键区别在于，本申请中锂离子正极材料表面的过渡金属与碳通过 X-C 配位形成过渡金属-X-C 化学键，这种结构可以修复晶格界面；一般的电池正极材料或者传统包覆的锂离子正极材料，例如磷酸铁锂，其磷酸铁锂表面是以 Li 原子为终端的表面，表面上的 Fe 周围有五个氧原子，导致 FeO₆ 八面体被破坏，当形成过渡金属-X-C 化学键时，磷酸铁锂表面 Fe 原子被 X-C 结构钝化，从而恢复 FeO₆ 八面体的结构，达到晶格界面修复的作用，修复之后的表面是以 C 原子为终端的表面。

更为重要的是，本申请的超容量锂离子电池正极材料，利用过渡金属-X-C 化学键对正极材料的晶格边界进行修复，不仅克服了晶格边界破损造成的缺陷，而且增加了储锂的位置，可以在锂离子进出的通道的表面增加一个储锂的位置，同时在过渡金属-X-C 化学键的 X 边上增加储锂的位置，进一步增加了正极材料的克容量。可以理解，本申请的关键在于过渡金属-X-C 化学键对晶格边界的修复，至于过渡金属的具体类型，可以是现有的常规的过渡金属氧化物锂离子正极材料中的过渡金属，也可以是其它的不常规的过渡金属，在此不做具体限定；同样的，含有过渡金属的锂离子正极材料也可以是各种常规或不常规的锂离子正极材料，在此不做具体限定。只是，在本申请的优选实现方式中，对几种常规的过渡金属，以及含过渡金属的锂离子正极材料进行了指定。

还需要说明的是，理论上凡是能够与锂离子正极材料表面的过渡金属形成配位，达到晶格界面修复作用的基团都可以用于本申请；但是，经试验证实，其中 O-C 键配位、N-C 键配位和 S-C 键配位的效果较好；当然，在不考虑生产成本或者一些特殊需求中，也可以同时采用 O-C 键配位、N-C 键配位和 S-C 键配位中的两者或三者，在此不做具体限定。

优选的，过渡金属为 Fe、Co、Ni、V、Ti、Mo、Cu 和 Mn 中的至少一种。

优选的，含有过渡金属的锂离子正极材料为磷酸过渡金属锂正极材料、硅酸过渡金属锂正极材料、硼酸过渡金属锂正极材料、氟化硫酸过渡金属锂正极材料、过渡金属氧化物锂正极材料中的至少一种；其中，磷酸过渡金属锂正极

材料、硅酸过渡金属锂正极材料、硼酸过渡金属锂正极材料、氟化硫酸过渡金属锂正极材料、过渡金属氧化物锂正极材料中，过渡金属为 Fe、Mn、Co、Ni、V、Ti、Mo、Cu 中的至少一种；过渡金属氧化物锂正极材料为 $\text{Li}_{1+y}(\text{M}_a\text{Z}_b\text{Y}_c)_{1-y}\text{O}_2$ 和/或 $\text{LiMn}_{2-a'}\text{M}'_{a'}\text{Z}'_{b'}\text{O}_4$ ， $\text{Li}_{1+y}(\text{M}_a\text{Z}_b\text{Y}_c)_{1-y}\text{O}_2$ 中，M、Z、Y 不重复的选自 Ni、Mn、Co、V、Ti、Mo、Cu 中的一种， $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ ，并且 $a+b+c=1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ； $\text{LiMn}_{2-a'}\text{M}'_{a'}\text{Z}'_{b'}\text{O}_4$ 中，M'和 Z'不重复的选自 Cr、Co、Ni、Cu、Fe、Mo、Ti 和 V 中的一种， $0 \leq a' \leq 2$ 、 $0 \leq b' \leq 2$ 。

需要说明的是，磷酸过渡金属锂正极材料、硅酸过渡金属锂正极材料、硼酸过渡金属锂正极材料、氟化硫酸过渡金属锂正极材料中，过渡金属为 Fe、Mn、Co、Ni 中的至少一种，在过渡金属为多种时，各元素按照化学方程式配平即可，在此不累述；同样的， $\text{Li}_{1+y}(\text{M}_a\text{Z}_b\text{Y}_c)_{1-y}\text{O}_2$ 和 $\text{LiMn}_{2-a'}\text{M}'_{a'}\text{Z}'_{b'}\text{O}_4$ 中无论各取值如何，最终也必然满足化学方程式配平，在此不累述。

还需要说明的是，磷酸过渡金属锂正极材料也可以采用通式 $\text{LiM}''_a\text{X}''_b\text{Y}''_c\text{Z}_d\text{PO}_4$ 表达，硅酸过渡金属锂正极材料也可以采用通式 $\text{Li}_2\text{M}''_a\text{X}''_b\text{Y}''_c\text{Z}_d\text{SiO}_4$ 表达、硼酸过渡金属锂正极材料也可以采用通式 $\text{LiM}''_a\text{X}''_b\text{Y}''_c\text{Z}_d\text{BO}_3$ 表达、氟化硫酸过渡金属锂正极材料也可以采用通式 $\text{LiM}''_a\text{X}''_b\text{Y}''_c\text{Z}_d\text{SO}_4\text{F}$ 表达；其中，M''、X''、Y''、Z 不重复的选自 Fe、Mn、Co、Ni， $0 \leq a'' \leq 1$ 、 $0 \leq b'' \leq 1$ 、 $0 \leq c'' \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ ，并且 $a''+b''+c''+d=1$ 。

优选的，本申请的含有过渡金属的锂离子正极材料为核-壳结构，其中，内核为正极活性材料，外壳为磷酸铁锂，磷酸铁锂外壳的表面包覆碳，碳通过 Fe-X-C 的配位结构稳定的包覆于磷酸铁锂外壳表面，其中 X 为 N、O 和 S 中的至少一种；优选的，磷酸铁锂外壳的厚度为 1-100 纳米。

需要说明的是，其中正极活性材料可以是一般的常规的正极活性材料，因为具有磷酸铁锂外壳，可以通过磷酸铁锂中的 Fe 与碳形成配位键从而达到本申请的界面修复效果，因此，作为内核的正极活性材料可以不做具体限定。

本申请的另一面公开了本申请的超容量锂离子电池正极材料在锂离子电池中的应用，包括将超容量锂离子电池正极材料制备成 5nm-100 μm 的正极颗粒材料；该正极颗粒材料中，超容量锂离子电池正极材料表面的 C 彼此连接在一起或者至少有一点接触的连接在一起，形成热稳定的导电子或导锂离子的网络结构。

需要说明的是，本申请的能够界面储锂的超容量锂离子电池正极材料是微纳米级别的，如果直接作为电池正极材料使用，由于其极性，容易存在分散不均匀，易团聚，影响其功能发挥，因此，在作为电池正极材料使用时，通常都

是将其制成 5nm-100 μ m 的正极颗粒材料；而在制备成正极颗粒材料时，超容量锂离子电池正极材料之间是通过其表面包覆的 C 连接形成的热稳定的二次网络结构，该结构能够方便电子和锂离子的传导，从而实现超容量。

还需要说明的是，本申请中 5nm-100 μ m 的正极颗粒材料，在本申请的一种实现方式中是采用喷雾干燥的方式制备的，通常是先制备 5-150nm 的一次颗粒，然后再将一次颗粒由喷雾干燥法制备成 1-100 μ m 的二次颗粒；一般是采用二次颗粒制备正极，当然，也可以直接采用一次颗粒制备正极。

本申请的另一面公开了一种超容量锂离子电池，该超容量锂离子电池中含有本申请的超容量锂离子电池正极材料，可以实现界面储锂，从而增加克容量。

优选的，超容量锂离子电池的制备方法包括，将至少一种本申请的能够界面储锂的超容量锂离子电池正极材料配成悬浮液，然后在 25-220 $^{\circ}$ C 温度下进行喷雾干燥，制成 200nm-100 μ m 的正极二次颗粒材料，用于制备超容量锂离子电池。

需要说明的是，本申请的超容量锂离子电池正极材料，根据其具体的配位键、过渡金属或所包覆的锂离子正极材料不同，可以有很多种类，在制备超容量锂离子电池时，可以单独采用其中一种超容量锂离子电池正极材料，也可以采用多种配合使用，所以是“将至少一种本申请的能够界面储锂的超容量锂离子电池正极材料配成悬浮液”。

还需要说明的是，制成 200nm-100 μ m 的正极二次颗粒材料，通常是先制备 5-150nm 的一次颗粒，然后再将一次颗粒制成二次颗粒材料。

本申请的再一面公开了一种采用本申请的超容量锂离子电池正极材料的全固态锂电池，全固态锂电池的负极为锂金属或锂合金。

可以理解，本申请的超容量锂离子电池正极材料适用于各种锂电池，当然也可以用于制备全固态锂电池。至于全固态锂电池的其它组分和构件都可以参考现有生产和工艺，在此不做具体限定。

优选的，本申请的全固态锂电池的正极片由本申请的超容量锂离子电池正极材料和导电材料、固态电解质制成，导电材料为导电纳米颗粒、导电高分子、导电纳米管和导电纳米片中的至少一种，固态电解质为无机固态电解质、有机固态电解质和有机/无机复合固态电解质中的指示一种，本申请的全固态锂电池的负极为碳基材料、超容量氧化物基材料、硫化物基材料、锂金属或锂合金。

需要说明的是，本申请的导电纳米颗粒、导电纳米管和导电纳米片都可以采用现有的材料，无机固态电解质、有机固态电解质和有机/无机复合固态电解质同样可以采用现有的固态电解质；本申请的关键在于采用本申请的能够界面

储锂的超容量锂离子电池正极材料与导电材料和固态电解质制成电极片，至于具体的导电纳米颗粒、导电纳米管、导电纳米片、无机固态电解质、有机固态电解质和有机/无机复合固态电解质都可以采用生产和试验中常规使用的材料。

另外，全固态锂电池的隔膜也可以是无机陶瓷膜、有机隔膜或是无机陶瓷和有机复合的隔膜。

本申请的再一面公开了一种本申请的超容量锂离子电池正极材料的制备方法，包括将含氧、含硫或含氮的碳源制备成碳源溶液，然后将含有过渡金属的纳米锂离子正极材料和碳源溶液混合，置于球磨机中，球磨直至溶剂完全挥发，将溶剂挥发后的干燥产物在惰性气氛下，升温至 500-800°C，恒温 2-12h，自然冷却，即获得含 O-C 键或 S-C 键或 N-C 键的超容量锂离子电池正极材料。

需要说明的是，本申请的关键在于，含过渡金属的纳米锂离子正极材料和碳源溶液混合在球磨机中球磨，球磨使其干燥，这种方式，能够有利于过渡金属-X-C 化学键的形成，从而达到修复晶格边界的效果。至于球磨的环境，可以在室温环境，也可以是在一定的温度或抽真空环境，该球磨温度，通常是以室温为基础进行适当加热，例如加热到小于 100 度，在此不做具体限定。其中，含氧的碳源条件下即形成过渡金属-O-C 化学键，含硫的碳源条件下即形成过渡金属-S-C 化学键，含氮的碳源条件下即形成过渡金属-N-C 化学键；本申请的优选方案中，在含硫或含氮的条件下时，球磨是在隔绝氧气的真空条件下进行的。

优选的，含氧的碳源为柠檬酸、葡萄糖和蔗糖中的至少一种；含硫的碳源为硫醇和/或噻吩；含氮的碳源为氨基酸和/或三聚氰胺；碳源溶液的浓度为 0.1-2mol/L。优选的，碳源溶液的溶剂为水、异丙醇、乙醇、丙酮、乙二醇中的至少一种。

优选的，惰性气氛为氮气或氩气。

本申请的有益效果在于：

本申请的超容量锂离子电池正极材料，能够界面储锂，通过过渡金属-X-C 化学键连接含过渡金属的锂离子正极材料和碳，利用过渡金属-X-C 化学键对正极材料的晶格边界进行修复，使锂离子正极材料和碳层之间的界面得以优化，形成一个可以储存 Li 的界面，增加的储锂的位置包括在锂离子进出的通道的表面增加一个储锂的位置，同时在过渡金属-X-C 化学键的 X 边上增加储锂的位置，从而增加了正极材料的克容量，为制备超容量锂离子电池奠定了基础。

附图说明

图 1 是本申请实施例制备的常规碳包覆锂离子电池正极材料 83nm-N 和 C-O 键配位碳包覆的超容量锂离子电池正极材料 83nm-E 进行的充放电曲线图, 图中虚线为常规碳包覆锂离子电池正极材料的充放电曲线, 容量为 168.2mAh/g, 实线为超容量锂离子电池正极材料的充放电曲线, 容量为 194.7mAh/g;

图 2 是本申请实施例制备的常规碳包覆锂离子电池正极材料 83nm-N 的 1000 次的循环曲线图, 图中数字表示平均粒径 83nm 的常规碳包覆锂离子电池正极材料制备的电池, 在 10C 135.12mAh/g 下 1000 循环后容量保持率为 99.7%;

图 3 是本申请实施例制备的超容量锂离子电池正极材料 83nm-E 的 1000 次的循环曲线图, 图中数字表示平均粒径 83nm 的超容量锂离子电池正极材料制备的电池, 在 10C 157.60mAh/g 下 1000 循环后容量保持率为 99.5%;

图 4 是本申请实施例制备的常规碳包覆锂离子电池正极材料 83nm-N 和超容量锂离子电池正极材料 83nm-E 的 X-射线光电子能谱图, 图中, 上半部分为超容量锂离子电池正极材料 83nm-E 的 X-射线光电子能谱图, 下半部分为常规碳包覆锂离子电池正极材料 83nm-N 的 X-射线光电子能谱图;

图 5 是本申请实施例制备的常规碳包覆锂离子电池正极材料 83nm-N 不同 SOC 下的软 X-ray 测试结果, a 图为 Fe 元素不同 SOC 下 K 边软 X 射线吸收谱, b 图为对应于 a 图的不同 SOC 标记点, 图中 A、B、C、D、E 分别为不同的 SOC 标记;

图 6 是本申请实施例制备的超容量锂离子电池正极材料 83nm-E 不同 SOC 下的软 X-ray 测试结果, a 图为 Fe 元素不同 SOC 下 K 边软 X 射线吸收谱, b 图为对应于 a 图的不同 SOC 标记点, 图中 A、B、C、D、E、F、G 分别为不同的 SOC 标记;

图 7 是本申请实施例中 LiFePO_4 晶格修复前和修复后的结构示意图, a 为修复前的结构示意图, b 为修复后的结构示意图, 图中 O 表示氧、C 表示碳、Li 表示锂离子;

图 8 是本申请实施例制备的超容量碳包覆锂离子电池正极材料 42nmLiFePO_4 材料生成 C-N 键的 X-射线光电子能谱图;

图 9 是本申请实施例制备的常规碳包覆锂离子电池正极材料 LiFePO_4 和 C-N 键配位碳包覆的超容量锂离子电池正极材料进行的充放电曲线图, 图中虚线为常规碳包覆锂离子电池正极材料的充放电曲线, 容量为 176.7mAh/g, 实线为超容量锂离子电池正极材料的充放电曲线, 容量为 186.1mAh/g;

图 10 是本申请实施例制备的超容量碳包覆锂离子电池正极材料 42nmLiFePO_4 材料生成 C-S 键的 X-射线光电子能谱图;

图 11 是本申请实施例制备的常规碳包覆锂离子电池正极材料 LiFePO_4 和 C-S 键配位碳包覆的超容量锂离子电池正极材料进行的充放电曲线图, 图中虚线为常规碳包覆锂离子电池正极材料的充放电曲线, 容量为 167.5mAh/g , 实线为超容量锂离子电池正极材料的充放电曲线, 容量为 187.3mAh/g ;

图 12 是本申请实施例制备的 C-O 键配位碳包覆的超容量碳包覆锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 的充放电曲线图;

图 13 是本申请实施例制备的全固态 LiFePO_4 锂离子电池的充放电曲线图, 其中 1C、5C、10C、20C 分别表示 1C、5C、10C、20C 倍率下的充放电曲线;

图 14 是本申请实施例中锂离子正极材料的表面晶格修复前和修复后存放锂离子情况的结构示意图, a 为修复前的结构示意图, b 为修复后的结构示意图。

具体实施方式

现有技术中也有碳包覆锂离子正极材料的相关研究, 本申请的发明人在对碳包覆锂离子正极材料进行研究时发现, 发明人所制备的碳包覆 LiFePO_4 锂离子正极材料其容量会有不同程度的提高, 由这些碳包覆锂离子正极材料制备的锂离子电池, 其电池容量可达到 200mAhg^{-1} 以上, 超过了 LiFePO_4 的理论容量 200mAhg^{-1} 。针对这样的新发现, 本申请的发明人对碳包覆锂离子正极材料进行了深入研究, 结果发现, 在含有过渡金属的锂离子正极材料进行碳包覆的时候, 其中锂离子正极材料表面的过渡金属与碳通过 O-C 键配位, 形成过渡金属-O-C 化学键, 这种结构能够修复正极材料破损的晶格界面, 通过量子化学第一性原理的计算证实, 磷酸铁锂表面上的 Fe 周围有五个氧原子, 是破缺的 FeO_5 八面体, 使得锂离子进出的通道上的表面不能储锂, 计算得到的储锂电压是 -0.13V , 因此不能储锂, 当形成可储锂的超容量界面时, 即过渡 Fe-O-C 化学键时, 磷酸铁锂表面 Fe 原子被 O-C 结构钝化, 从而恢复 FeO_6 八面体的结构, 使得表面增加的储锂的位置, 包括在锂离子进出的通道上的表面变为可储锂的位置, 其储锂的电压在 3.2V 左右, 比体相的电压略低, 约低 $0.1-0.2\text{V}$, 同时在过渡 Fe-O-C 化学键的 O 边上又增加储锂的位置, 电压在 2.6V 左右, 从而增强了正极材料的有效储锂的克容量。基于这样的发现, 本申请进一步对过渡金属-O-C 化学键的形成和制备方法进行了研究, 从而提出了本申请的超容量锂离子电池正极材料及其制备方法。

在此基础上, 本申请进一步的对过渡金属-O-C 化学键进行深入研究, 结果发现, 除 O-C 键配位以外, N-C 键配位和 S-C 键配位也能达到相当的效果。从

而提出了通过过渡金属-X-C 化学键, 形成碳包覆锂离子正极材料的超容量锂离子电池正极材料, 其中, X 为 N、O 或 S。

下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明, 不应理解为对本申请的限制。

实施例一

本例分别制备了常规碳包覆的正极材料, 以及过渡金属-O-C 化学键修复晶格界面的碳包覆超容量锂离子电池正极材料。

常规的碳包覆正极材料: 将 1g 平均粒径为 83 纳米的磷酸铁锂、0.2g 葡萄糖及 5mL 分散剂乙醇混合, 常规的加热干燥后将所得产物在氩气气氛下, 升温至 650°C, 恒温 4h, 自然冷却后得到 LiFePO_4/C 复合材料。

超容量锂离子电池正极材料: 将 1g 平均粒径为 83 纳米的磷酸铁锂、0.2g 葡萄糖及 10mL 分散剂乙醇混合后置于球磨机中球磨成纳米浆料, 球磨的转速为 350 转/min, 研磨至干燥, 约球磨 10h, 即分散剂乙醇完全挥发, 然后将其置于氩气气氛下, 升温至 650°C, 恒温 4h, 自然冷却后得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 LiFePO_4 与碳层之间的界面进行测试。结果如图 4 所示, 可见, 本例的超容量锂离子电池正极材料中存在有更多的 C-O 键, 证实 LiFePO_4 与碳层之间形成了一个新的界面, 而常规碳包覆正极材料则没有产生新的界面。

分别将本例制备的常规碳包覆正极材料和超容量锂离子电池正极材料组装成电池, 分别将常规碳包覆和超容量碳包覆正极材料的电池充放电至图 5 和图 6 中 b 图中标记的 SOC, 将电池在手套箱中拆开, 将正极片用二甲基碳酸酯清洗后转移至软 X-ray 测试装置中测试同步辐射软 X-ray 吸收谱。组装超容量锂离子电池时, 将本例制备的锂离子电池正极材料配成悬浮液, 然后在 100°C 下进行喷雾干燥, 制成平均粒径为 12 μm 的复合正极颗粒, 用于制备锂离子电池; 正极片由平均粒径为 12 μm 的复合正极颗粒、乙炔黑及 PVDF 制备成浆料后涂在 Al 箔上制成, 负极为锂片, 锂离子电池的组装参考常规的组装方式, 在此不累述。以常规碳包覆正极材料组装电池时, 直接将常规碳包覆正极材料与乙炔黑和 PVDF 制备成浆料后涂在 Al 箔上制成, 负极同样采用锂片, 采用相同的方法组装成电池。然后测试两个电池在不同 SOC 下的同步辐射软 X-ray 吸收谱结果。

测试结果如 5 和 6 所示, 图 5 为常规碳包覆正极材料组装的电池在不同 SOC

下的软 X-ray 测试结果, a 图为 Fe 元素不同 SOC 下 K 边软 X 射线吸收谱, b 图为对应于 a 图的不同 SOC 标记点, 图 6 为超容量锂离子电池正极材料组装的电池在不同 SOC 下的软 X-ray 测试结果, a 图为 Fe 元素不同 SOC 下 K 边软 X 射线吸收谱, b 图为对应于 a 图的不同 SOC 标记点; 图 6 可见, Fe 在其中始终表现为+2 价, 证明形成了 Fe-O 共价键, 而图 5 的结果显示, Fe 在 LiFePO_4 脱锂后表现为+3 价, 证明没有形成 Fe-O 共价键。

对本例的超容量锂离子电池正极材料进行结构模拟, 如图 7 所示, 图 7 中 a 图为没有形成过渡金属-O-C 化学键时的晶格界面结构示意图, b 图为碳包覆后, 超容量锂离子电池正极材料中形成过渡金属-O-C 化学键的晶格界面结构示意图; 可见, 在没有过渡金属-O-C 化学键的情况下, FeO_6 八面体是不完整的, 呈现出破损的晶格界面, 如图 7 中 a 图所示; 当形成过渡金属-O-C 化学键时, 磷酸铁锂表面 Fe 原子被 O-C 结构钝化, 从而恢复 FeO_6 八面体的结构, 如图 7 中 b 图所示, 从根本上解决晶格界面破坏的问题。

采用 Maccor M4200 电池测试系统测试电池, 在 2.85V-3.8V 的电压范围内测试本例的锂离子电池的容量以及 1000 次循环性能。测试结果分别如图 1、图 2 和图 3 所示。图 1 为充放电曲线图, 由图可见, 采用常规碳包覆正极材料的电池, 其容量为 168.2mAh g^{-1} ; 由超容量锂离子电池正极材料制备的电池, 其容量为 194.7mAh g^{-1} 。图 2 和图 3 为 1000 次的循环曲线图, 图 2 是采用常规碳包覆正极材料的电池 1000 次的循环曲线图, 图 3 是采用超容量锂离子电池正极材料制备的电池 1000 次的循环曲线图, 由图可见, 采用常规碳包覆正极材料的电池和超容量锂离子电池正极材料制备的电池, 两者的循环性能都非常好, 1000 次循环后的电池容量保持率仍然高达 99% 以上。

实施例二

本例的超容量锂离子电池正极材料, 将 1g 平均粒径为 42 纳米 LiFePO_4 和 0.3g 含氮碳源三聚氰胺分散到 10mL 乙醇中, 在氮气条件下球磨至干燥, 然后将其置于惰性气氛下, 升温至 750°C , 恒温 6h, 得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电谱对 LiFePO_4 与碳层之间的界面进行测试, 测试结果如图 8 所示, X 射线光电谱表明有 C-N 键的形成; 证实本例中 LiFePO_4 与碳层之间形成了一个新的界面, 即修复后的晶格界面。

同样的, 将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成电池, 并采用 Maccor M4200 电池测试系统对电池进行测试, 电池的组装以及测试方法与实施例一相

同，在此不累述。测试结果如图 9 所示，采用本例的超容量锂离子电池正极材料组装的电池，其电池容量达到了 186.1mAhg^{-1} 。

实施例三

本例的超容量锂离子电池正极材料，将 1g 平均粒径为 42 纳米 LiFePO_4 和 0.2g 含硫碳源噻吩分散到 8mL 乙醇中，在氮气条件下球磨至干燥，然后将其置于惰性气氛下，升温至 850°C ，恒温 12h，得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 LiFePO_4 与碳层之间的界面进行测试，测试结果如图 10 所示，X 射线光电子能谱表明有 C-S 键的形成；证实本例中 LiFePO_4 与碳层之间形成了一个新的界面，即修复后的晶格界面。

同样的，将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成电池，并采用 Maccor M4200 电池测试系统对电池进行测试，电池的组装以及测试方法与实施例一相同，在此不累述。测试结果如图 11 所示，采用本例的超容量锂离子电池正极材料组装的电池，其电池容量达到了 187.3mAhg^{-1} 。

实施例四

本例的超容量锂离子电池正极材料，采用纳米 LiMn_2O_4 替换实施例一的纳米磷酸铁锂，将纳米 LiMn_2O_4 和蔗糖分散到乙醇中，同样采用球磨至干燥，然后将其置于惰性气氛下，升温至 650°C ，恒温 10h，得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 LiMn_2O_4 与碳层之间的界面进行测试，X 射线光电子能谱表明有 C-O 键的形成；证实本例中 LiMn_2O_4 与碳层之间形成了一个新的界面，即修复后的晶格界面。

将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成电池，并采用 Maccor M4200 电池测试系统对电池进行测试，电池的组装以及测试方法与实施例一相同，在此不累述。测试结果显示，采用本例的超容量锂离子电池正极材料组装的电池，其电池容量达到了 199.2mAhg^{-1} ，1000 次循环后的电池容量保持率仍然高达 99% 以上。

实施例五

本例的超容量锂离子电池正极材料，采用纳米 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 替换实施例一的纳米磷酸铁锂，将纳米 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和蔗糖分散到乙醇中，同样采用球磨至

干燥, 然后将其置于惰性气氛下, 升温至 500°C, 恒温 2h, 得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与碳层之间的界面进行测试, X 射线光电子能谱表明有 C-O 键的形成; 证实本例中 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与碳层之间形成了一个新的界面, 即修复后的晶格界面。

将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成电池, 并采用 Maccor M4200 电池测试系统对电池进行测试, 电池的组装以及测试方法与实施例一相同, 在此不累述。测试结果显示, 采用本例的超容量锂离子电池正极材料组装的电池, 其电池容量达到了 207.5mAhg^{-1} , 1000 次循环后的电池容量保持率仍然高达 99% 以上。

实施例六

本例的超容量锂离子电池正极材料, 采核壳结构的纳米 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 替换实施例一的纳米磷酸铁锂, LiFePO_4 为壳层, 所制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 的磷酸铁锂壳层为 5nm 厚。 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 核壳结构纳米材料采用常规的包覆方法制备, 在此不做具体限定。

$\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 的制备方法:

- ①将硫酸亚铁, 磷酸和氢氧化锂溶解到乙二醇中, 三者的比例设定为 1:1.275:2.7。同时再量取上述硫酸亚铁的十分之一溶解到乙二醇中。
- ②将硫酸亚铁溶液加入到三口烧瓶中伴随持续的搅拌和氩气保护, 10min 后滴加磷酸溶液, 搅拌 10min 然后滴加氢氧化锂溶液, 10min 后开始升温。
- ③升温到 90-120°C 区间内, 将第二份硫酸亚铁溶液滴加到溶液中, 持续升温到 180°C 回流 4h, 然后冷却离心洗涤, 接着在 80°C 的真空干燥箱进行干燥。
- ④取一定量的 3 中的产物, 称一定量的葡萄糖和抗坏血酸与该产物进行混合, 然后在 650°C 煅烧 6h, 最终的产物就为包有碳层的磷酸铁锂包覆磷酸铁锰锂材料。

将纳米 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 和蔗糖分散到乙醇中, 同样采用球磨至干燥, 然后将其置于惰性气氛下, 升温至 800°C, 恒温 5h, 得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 与碳层之间的界面进行测试, X 射线光电子能谱表明有 C-O 键的形成; 证实本例中 $\text{LiFePO}_4/\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 与碳层之间形成了一个新的界面, 即修复后的晶格界面。

将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成电池, 并采用 Maccor M4200 电

池测试系统对电池进行测试, 电池的组装以及测试方法与实施例一相同, 在此不累述。测试结果如图 12 所示, 结果显示, 采用本例的超容量锂离子电池正极材料组装的电池, 其电池容量达到了 156.3mAhg^{-1} , 1000 次循环后的电池容量保持率仍然高达 99% 以上。

实施例七

本例的超容量锂离子电池正极材料, 采用的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 替换实施例一的纳米磷酸铁锂, 将纳米 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 和蔗糖分散到乙醇中, 同样采用球磨至干燥, 然后将其置于惰性气氛下, 升温至 800°C , 恒温 5h, 得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 与碳层之间的界面进行测试, X 射线光电子能谱表明有 C-O 键的形成; 证实本例中 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 与碳层之间形成了一个新的界面, 即修复后的晶格界面。

将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成电池, 并采用 Maccor M4200 电池测试系统对电池进行测试, 电池的组装以及测试方法与实施例一相同, 在此不累述。测试结果显示, 采用本例的超容量锂离子电池正极材料组装的电池, 其电池容量达到了 200.3mAhg^{-1} , 1000 次循环后的电池容量保持率仍然高达 99% 以上。

实施例八

本例的超容量锂离子电池正极材料, 将 1g 平均粒径为 42 纳米的 LiFePO_4 和 0.2g 葡萄糖分散到 5mL 乙醇中, 在氮气条件下球磨至干燥, 然后将其置于惰性气氛下, 升温至 650°C , 恒温 6h, 得到本例的超容量锂离子电池正极材料。

采用 X 射线光电子能谱对 LiFePO_4 与碳层之间的界面进行测试, X 射线光电子能谱表明有 C-N 键的形成; 证实本例中 LiFePO_4 与碳层之间形成了一个新的界面, 即修复后的晶格界面。

将本例的超容量锂离子电池正极材料组装成全固态锂电池, 并采用 Maccor M4200 电池测试系统对电池进行测试, 电池的组装以及测试方法如下:

固态电解质聚合物电解质膜的制备: a. 取 $M_w=4 \times 10^6$ 的聚氧乙烯 0.26 克与乙腈 6 克置于试样瓶中, 60°C 下搅拌直至聚氧乙烯全部溶解。b. 取 0.046 克粒径 30nm 的三氧化二铝置于步骤 a 处理的试样瓶内, 搅拌直至三氧化二铝被均匀分散。c. 取 0.0161 克 LiTFSI 置于步骤 b 处理的试样瓶内, 搅拌, 搅拌速度为 30 转每分钟, 搅拌 24 小时。d. 将步骤 c 处理后的混合物料, 均匀滴在干净的玻璃片上, 置于 80°C 的加热器上蒸走溶剂乙腈, 得到聚合物薄膜。

正极片的制备：将 1 克本例制备的超容量锂离子电池正极材料、0.2 克平均粒径 40nm 的乙炔黑导电纳米颗粒和 0.1 克有机固态电解质充分混匀，然后压成紧密接触的直径为 0.5-2cm 的电极片，即本例的正极片。高温用高性能全固态锂电池组装：按照电池型号及电池类型对正极材料进行裁剪，本例的正极片直径为 2 厘米。依照正极片大小，对聚合物薄膜进行裁剪，聚合物薄膜的直径略大于正极片直径 0.1 ~ 0.2 厘米。本实例中选用的锂片作为负极片。按照正极片、聚合物电解质膜、负极片的梯度顺序进行压合，并用电池外壳进行封装。

测试本例制备的全固态锂电池在 100°C，不同倍率下的充放电曲线，测试结果如图 13 所示。结果显示，100°C 的工作温度下 1C、5C、10C、20C 不同倍率，容量分别为 170.1、165.6、129.0、11.3 mAh/g；说明本例制备的全固态锂电池具有较好的工作稳定性。

实施例九

本例着重对锂离子正极材料中含有的过渡金属进行了研究。实施例 1-7 分别试验了含 Fe、Mn、Co、Ni 等锂离子正极材料，如 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 中的过渡金属能够与 C 形成过渡金属-X-C 化学键，使得碳稳定的包覆于正极材料的表面。其中，X 为 N、O 或 S。

经计算证实，含有过渡金属的锂离子正极材料中，在正极材料的表面，由于过渡金属-O 结构的破坏，会在终端暴露出过渡金属离子，如图 7 中的 a 图所示。在通过本申请的碳包覆或者修饰后，会在过渡金属离子终端产生一个过渡金属-X-C 化学键的结构，如图 7 中的 b 图所示，这种结构会造成在表面上产生多余的 Li 存储位置。典型的结构是 LiMPO_4 ，其中 M 为过渡金属 Fe、Mn 或 Co。

本例，分别计算了未包覆 C 的 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 各位置处的平均电压；以及形成过渡金属 M-X-C 化学键的碳包覆的 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 各位置处的平均电压。测试位置分别为图 14 所示的 S1、S2、S3、S4 四个位置。结果如表 1 所示，表 1 中 $\text{LiMPO}_4\text{-N}$ 为普通 LiMPO_4 ，即没有包覆 C 的 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ ； $\text{LiMPO}_4\text{-E}$ 为超容量 LiMPO_4 ，即本例的包覆 C 的超容量锂离子电池正极材料。

本例采用的计算方法如下：

超容量的研究通过密度泛函理论计算来实现，采用 VASP（全称 Vienna Ab-initio Simulation Package）软件去优化各个系统的几何结构和电子结构。计算采用广义梯度近似（缩写 GGA）的 PBE 泛函来描述电子交换关联势，电子波函数用投影缀加平面波（缩写 PAW），平面波截止能量为 400 eV，布里渊区采用

Monkhorst-Pack 方法。自洽场循环的收敛标准为 10^{-5} eV，几何结构进行全优化，直到原子上的残余力的值小于 0.01 eV/Å 时收敛完成。

晶胞结构的锂 (Li) 平均电压的计算利用能斯特关系，由以下公式 (1) 进行计算：

$$V(x) = -\Delta G/(xF) \quad (1)$$

公式 (1) 中， F 是法拉第常数， x 为嵌入 Li 的个数， ΔG 是吉布斯自由能的变化量。

吉布斯自由能的变化量 ΔG 通过以下公式 (2) 计算：

$$\Delta G = E(\text{LiMPO}_4) - \mu_{\text{Li}} - E(\text{MPO}_4) \quad (2)$$

公式 (2) 中， M 代表不同的过渡金属， μ_{Li} 表示 Li 的化学势， $E(\text{LiMPO}_4)$ 和 $E(\text{MPO}_4)$ 分别是 LiMPO_4 和 MPO_4 晶体结构的能量。

表 1 正极材料表面不同位置上锂的电压

	S1	S2	S3	S4
$\text{LiFePO}_4\text{-N}$	3.46	2.79	-0.13	-0.11
$\text{LiFePO}_4\text{-E}$	3.46	3.02	3.01	2.68
$\text{LiMnPO}_4\text{-N}$	4.00	3.36	-0.17	-0.23
$\text{LiMnPO}_4\text{-E}$	4.00	3.59	3.50	2.69
$\text{LiCoPO}_4\text{-N}$	4.59	4.06	-0.23	-0.37
$\text{LiCoPO}_4\text{-E}$	4.60	4.38	3.40	2.71
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{-N}$	3.68	3.33	-0.15	-0.19
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{-E}$	3.68	3.41	3.02	2.68
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4\text{-N}$	3.99	4.00	-0.10	-0.22
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4\text{-E}$	4.01	4.04	3.09	2.74

表 1 的结果显示了 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) 及其混合结构 (LiFeMnPO_4 、 LiFeCoPO_4)，在没有超容量可储锂界面包覆 (M-X-C) 时，不同储锂位置的电压。首先，在 S1 位置，即 LiMPO_4 结构内部的位置，无论 LiMPO_4 有没有超容量包覆碳结构，锂的电压不发生变化，说明超容量碳包覆对 LiMPO_4 内部存储锂的性质没有任何影响；同样，在 S2 位置，即 LiMPO_4 表面上有一半的锂，在超容量碳包覆 LiMPO_4 之后，锂的电压有微弱增加的趋势，说明碳包覆之后表面锂的电压受到了轻微的影响；在 S3 位置即 LiMPO_4 表面上满锂状态，未包覆碳时，锂的电压很小且是负值，而在超容量碳包覆之后，锂的电压大大增加，接

近体相电压,说明本申请的界面修复的碳包覆后 LiMPO_4 表面上增加新的储锂位置,提高了 LiMPO_4 的容量;在 S4 位置, LiMPO_4 表面上原来不能储锂的位置,在碳包覆之后锂的电压在 2.6-2.8,同样说明在采用本申请的超容量碳包覆之后, LiMPO_4 表面上增加了新的储锂位置,提高了 LiMPO_4 的容量。综上,在 LiMPO_4 表面上只能存放一半的 Li,这部分 Li 的电压与体相接近,能够被利用;而当表面放满 Li 时,新增加的这一半 Li 没有电压或电压很小,所以这部分 Li 不能被利用,如图 14 的 (a) 图所示。然而,超容量 LiMPO_4 -E 复合了碳氧结构之后,在表面形成了 C-O-过渡金属的界面结构,这种结构使得表面能放满 Li,且 Li 的电压接近体相电压,从而使表面多出了 50% 的 Li。同时,在 C-O-过渡金属的结构中间也能存放一部分 Li,这部分 Li 的电压相对比较固定,电压在 2.6-2.8 V 之间,也属于可以利用的部分,如图 14 的 (b) 图所示。因此,只要能够形成过渡金属-X-C 化学键的锂离子正极材料都可以达到本申请的超容量的效果;除实施例 1-7 的含 Fe、Mn、Co、Ni 等过渡金属的锂离子正极材料以外,常规的含过渡金属 V、Ti、Mo 或 Cu 的锂离子正极材料,同样可以形成过渡金属-X-C 化学键,从而使正极材料能够存放更多的 Li。

以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本申请的保护范围。

1.一种超容量锂离子电池正极材料,由含有过渡金属的锂离子正极材料和包覆于所述锂离子正极材料表面的碳组成,其特征在于:所述锂离子正极材料表面的过渡金属与所述碳通过 X-C 键配位,形成过渡金属-X-C 化学键,使得所述碳稳定的包覆于所述正极材料的表面;并且,其中 C 为 SP3 杂化和/或 SP2 杂化, X 为 N、O 和 S 中的至少一种。

2.根据权利要求 1 所述的超容量锂离子电池正极材料,其特征在于:所述过渡金属为 Fe、Co、Ni、V、Ti、Mo、Cu 和 Mn 中的至少一种。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的超容量锂离子电池正极材料,其特征在于:所述含有过渡金属的锂离子正极材料为磷酸过渡金属锂正极材料、硅酸过渡金属锂正极材料、硼酸过渡金属锂正极材料、氟化硫酸过渡金属锂正极材料、过渡金属氧化物锂正极材料中的至少一种;

其中,磷酸过渡金属锂正极材料、硅酸过渡金属锂正极材料、硼酸过渡金属锂正极材料、氟化硫酸过渡金属锂正极材料、过渡金属氧化物锂正极材料中,所述过渡金属为 Fe、Mn、Co、Ni、V、Ti、Mo、Cu 中的至少一种;

所述过渡金属氧化物锂正极材料为 $\text{Li}_{1+y}(\text{M}_a\text{Z}_b\text{Y}_c)_{1-y}\text{O}_2$ 和 / 或 $\text{LiMn}_{2-a}\text{M}'_a\text{Z}'_b\text{O}_4$;

所述 $\text{Li}_{1+y}(\text{M}_a\text{Z}_b\text{Y}_c)_{1-y}\text{O}_2$ 中, M、Z、Y 不重复的选自 Ni、Mn、Co、V、Ti、Mo、Cu 中的一种, $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$, 并且 $a+b+c=1$, $0 \leq y \leq 1$;

所述 $\text{LiMn}_{2-a}\text{M}'_a\text{Z}'_b\text{O}_4$ 中, M'和 Z'不重复的选自 Cr、Co、Ni、Cu、Fe、Mo、Ti 和 V 中的一种, $0 \leq a' \leq 2$ 、 $0 \leq b' \leq 2$ 。

4.根据权利要求 1 或 2 所述的超容量锂离子电池正极材料,其特征在于:所述含有过渡金属的锂离子正极材料为核-壳结构,其中,内核为正极活性材料,外壳为磷酸铁锂,磷酸铁锂外壳的表面包覆碳,所述碳通过 Fe-X-C 的配位结构稳定的包覆于磷酸铁锂外壳表面,其中 X 为 N、O 和 S 中的至少一种;优选的,磷酸铁锂外壳的厚度为 1-100 纳米。

5.根据权利要求 1-4 任一项所述的超容量锂离子电池正极材料在锂离子电池中的应用,包括将所述超容量锂离子电池正极材料制备成 5nm-100 μm 的正极颗粒材料,所述正极颗粒材料中超容量锂离子电池正极材料表面的 C 彼此连接或至少有一点接触在一起形成热稳定的导电子和导锂离子的网络结构。

6.一种超容量锂离子电池,其特征在于:所述超容量锂离子电池中含有权利要求 1-4 任一项所述的超容量锂离子电池正极材料。

7.根据权利要求 6 所述的超容量锂离子电池的制备方法,其特征在于:包括

将至少一种的权利要求 1-4 任一项所述的超容量锂离子电池正极材料配成悬浮液，然后在 25-220°C 温度下进行喷雾干燥，制成 200nm-100 μ m 的正极二次颗粒材料，用于制备所述超容量锂离子电池。

8. 一种采用权利要求 1-4 任一项所述的超容量锂离子电池正极材料的全固态锂电池。

9. 根据权利要求 8 所述的全固态锂电池，其特征在于：所述全固态锂电池的正极片由权利要求 1-4 任一项所述的超容量锂离子电池正极材料和导电材料、固态电解质制成，所述导电材料为导电纳米颗粒、导电高分子、导电纳米管和导电纳米片中的至少一种，所述固态电解质为无机固态电解质、有机固态电解质和有机/无机复合固态电解质中的指示一种，所述全固态锂电池的负极为碳基材料、超容量氧化物基材料、硫化物基材料、锂金属或锂合金。

10. 根据权利要求 1-4 任一项所述的超容量锂离子电池正极材料的制备方法，其特征在于：包括将含氧、含硫或含氮的碳源制备成碳源溶液，然后将含过渡金属的纳米锂离子正极材料和碳源溶液混合，置于球磨机中，球磨直至溶剂完全挥发，将干燥产物在惰性气氛下，升温至 500-1000°C，恒温 2-12h，自然冷却，即获得含 O-C 键或 S-C 键或 N-C 键的超容量锂离子电池正极材料；含氧的碳源为柠檬酸、葡萄糖和蔗糖中的至少一种；含硫的碳源为硫醇和/或噻吩；含氮的碳源为氨基酸和/或三聚氰胺；所述碳源溶液的浓度为 0.1-2mol/L；所述碳源溶液的溶剂为水、异丙醇、乙醇、丙酮、乙二醇中的至少一种。

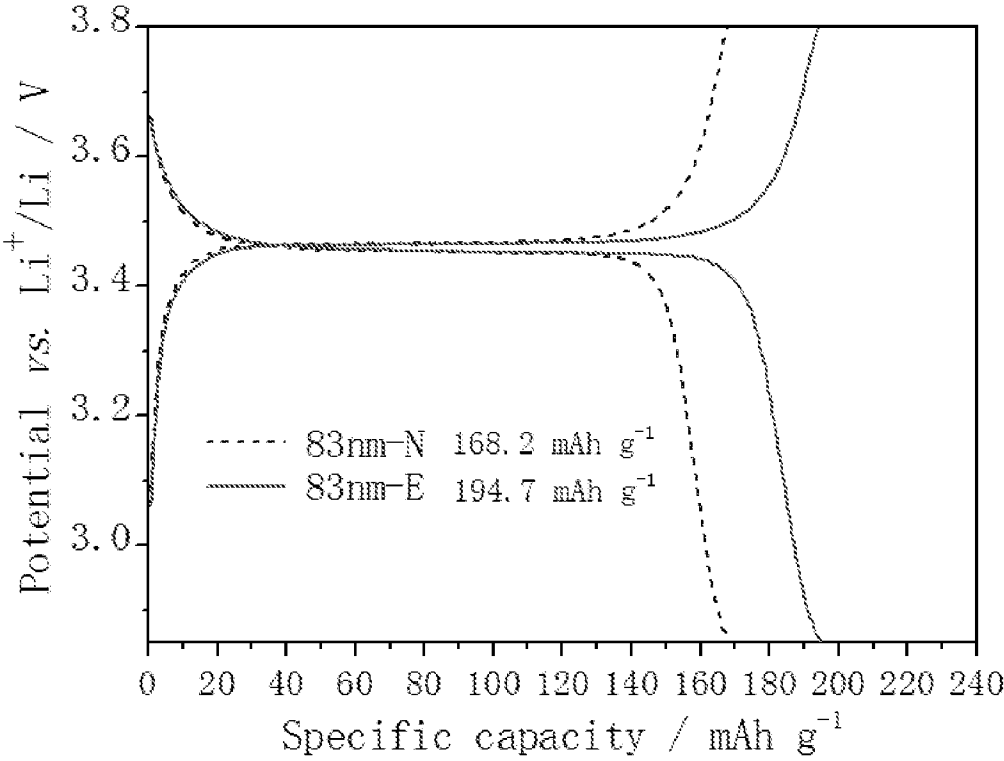


图 1

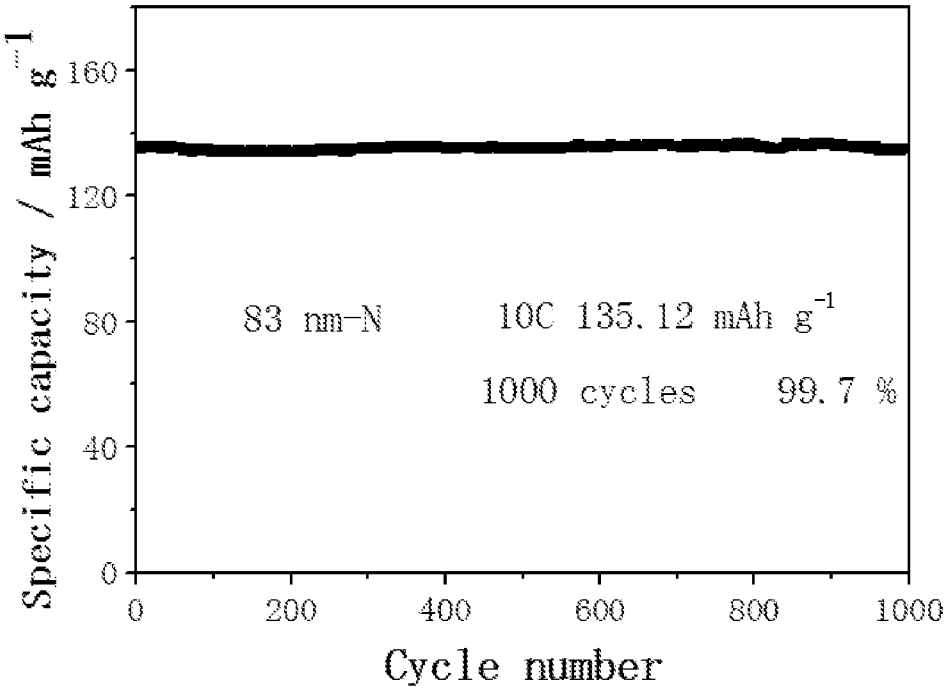


图 2

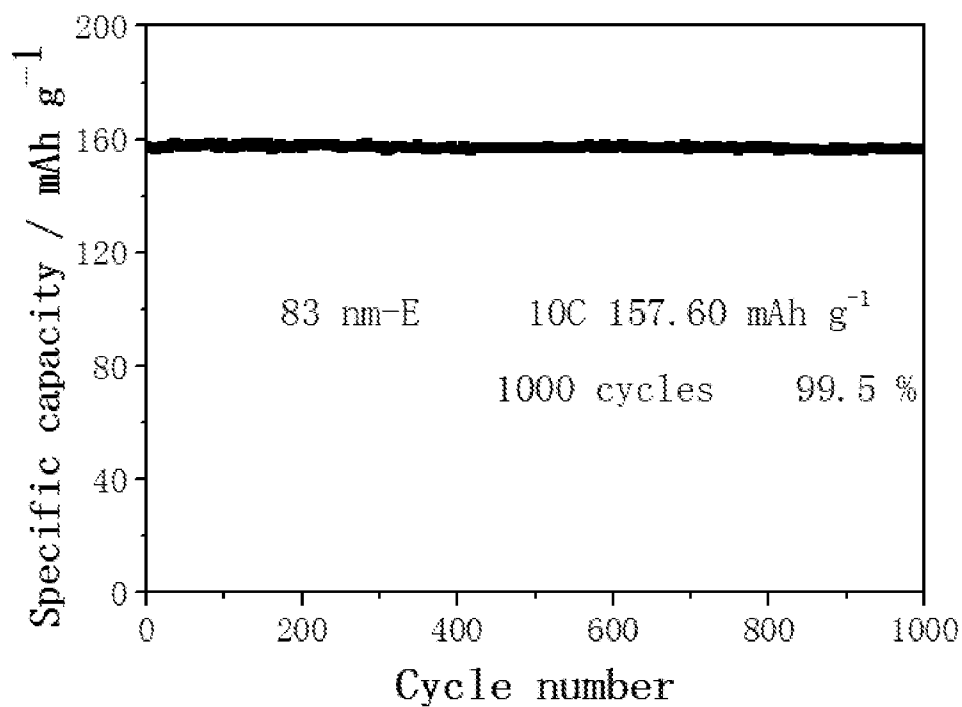


图 3

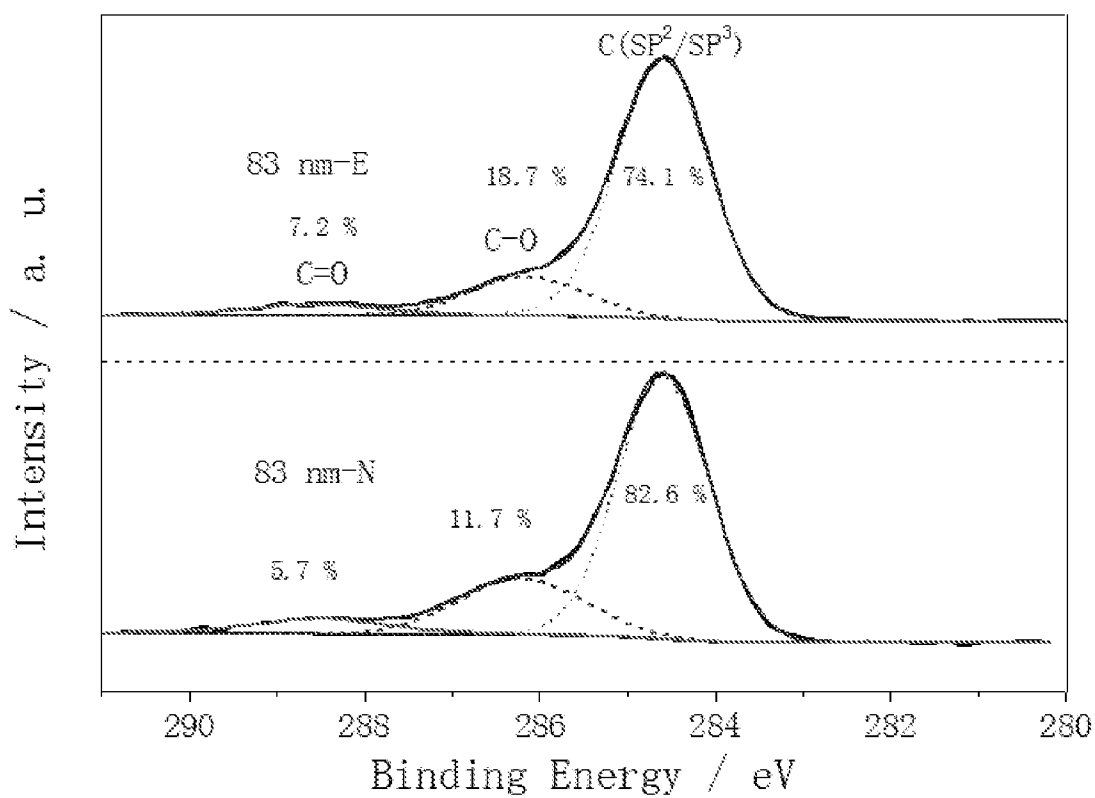


图 4

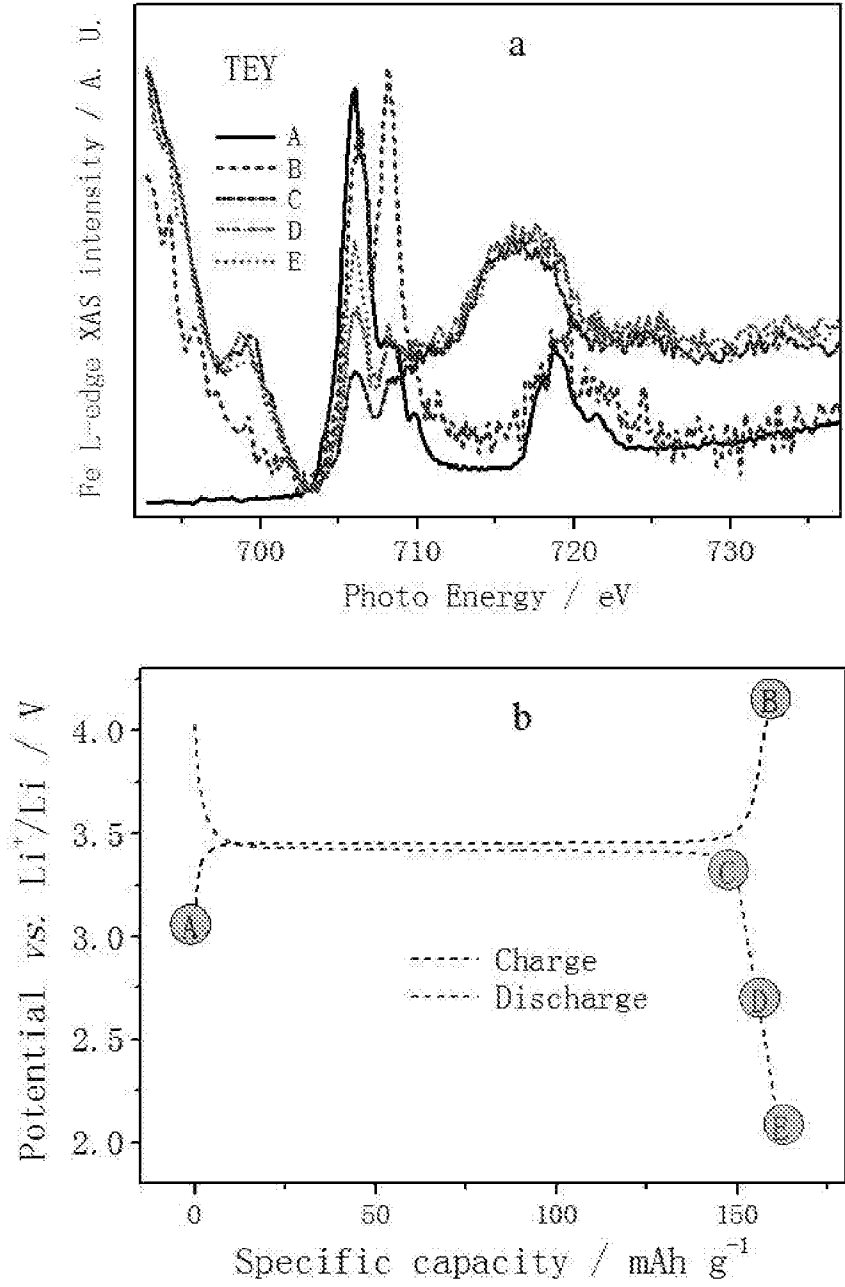


图 5

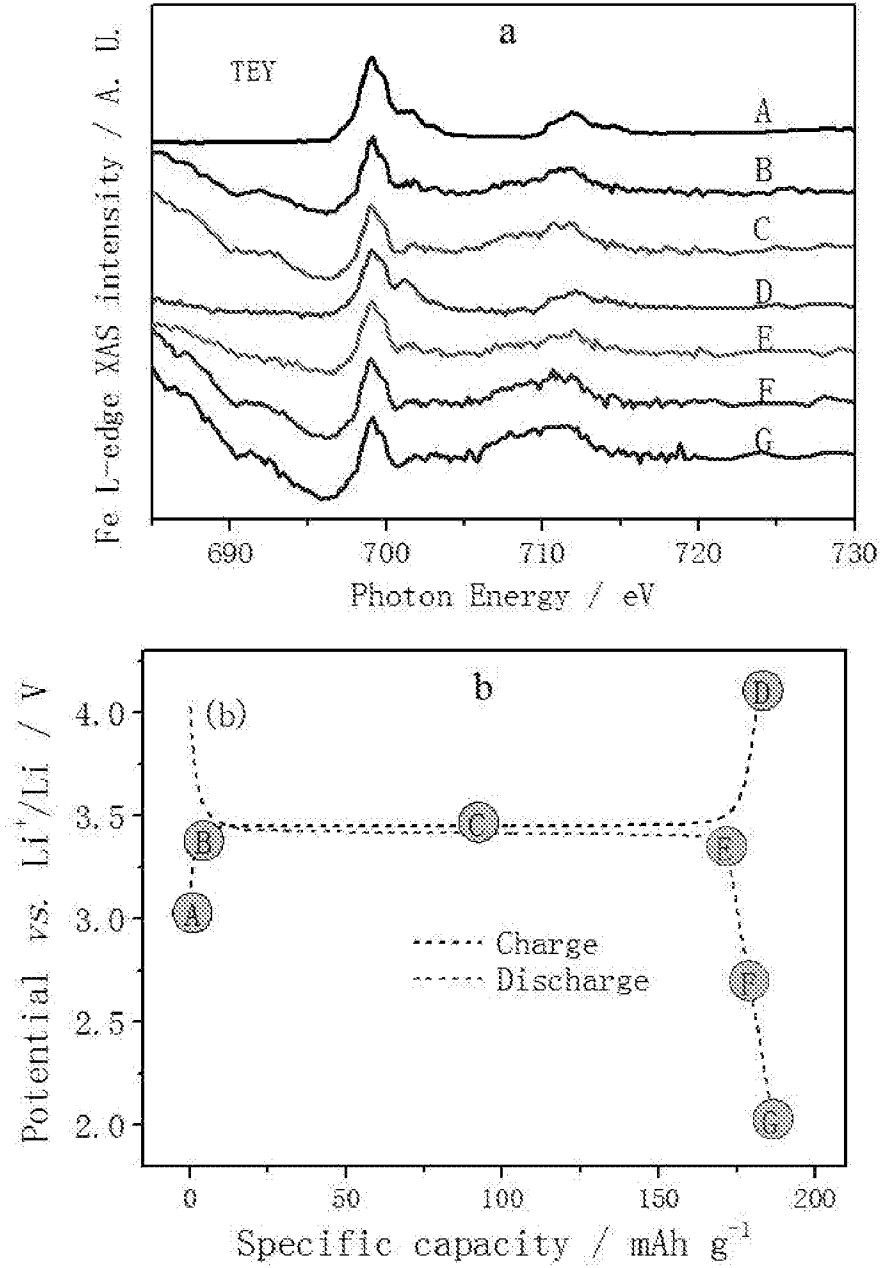


图 6

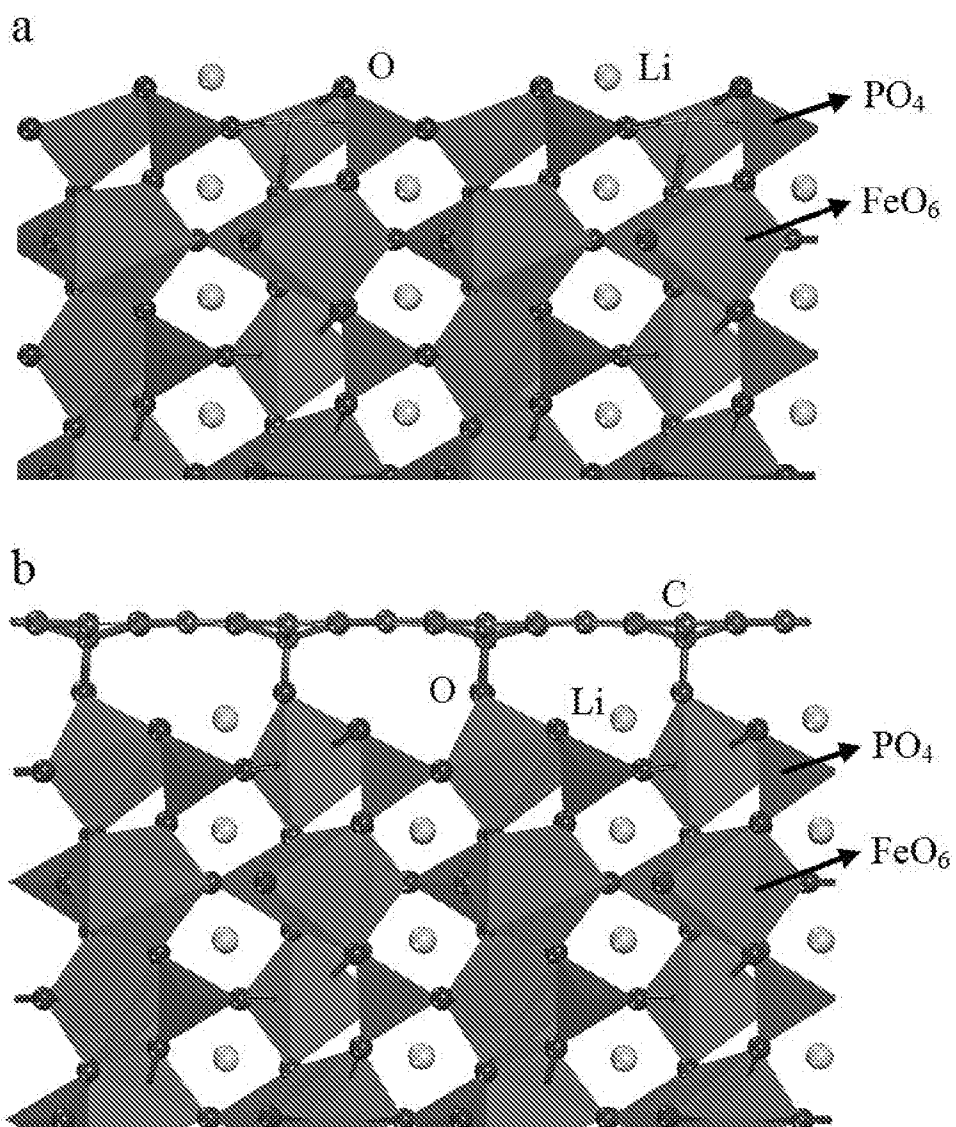


图 7

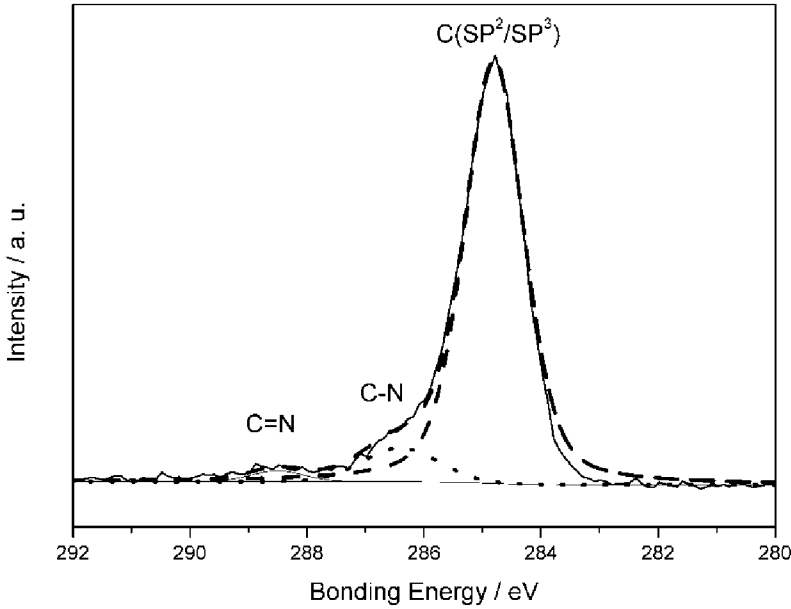


图 8

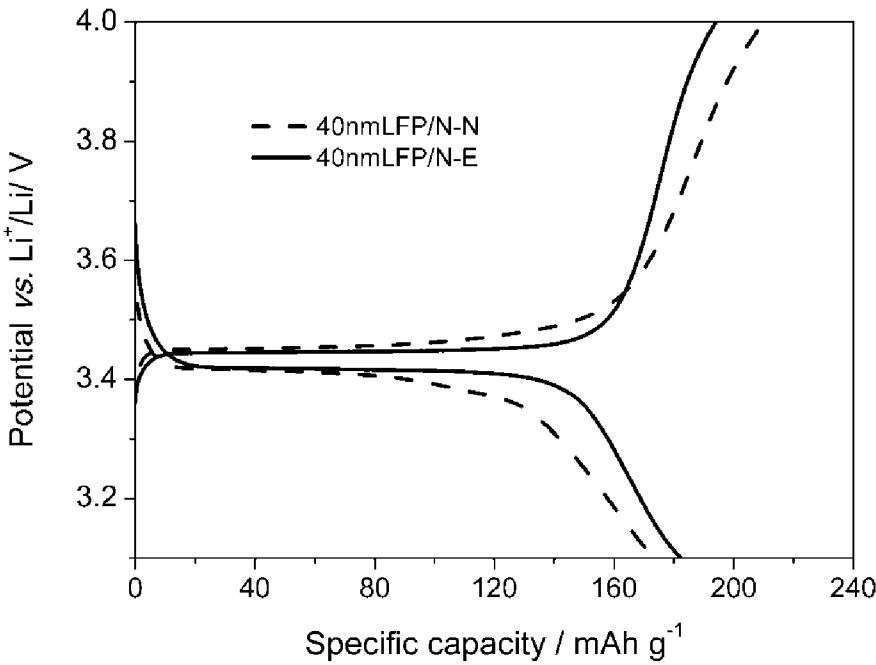


图 9

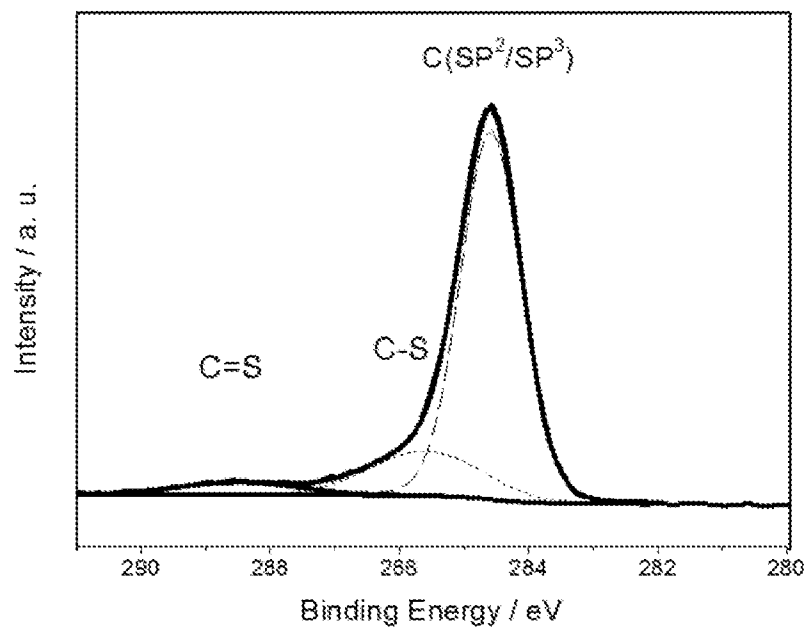


图 10

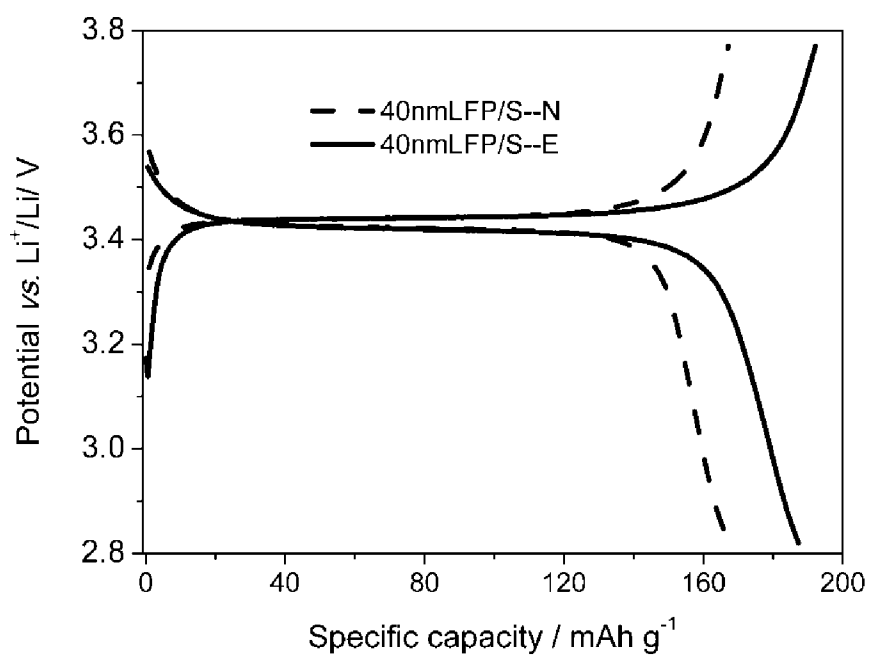


图 11

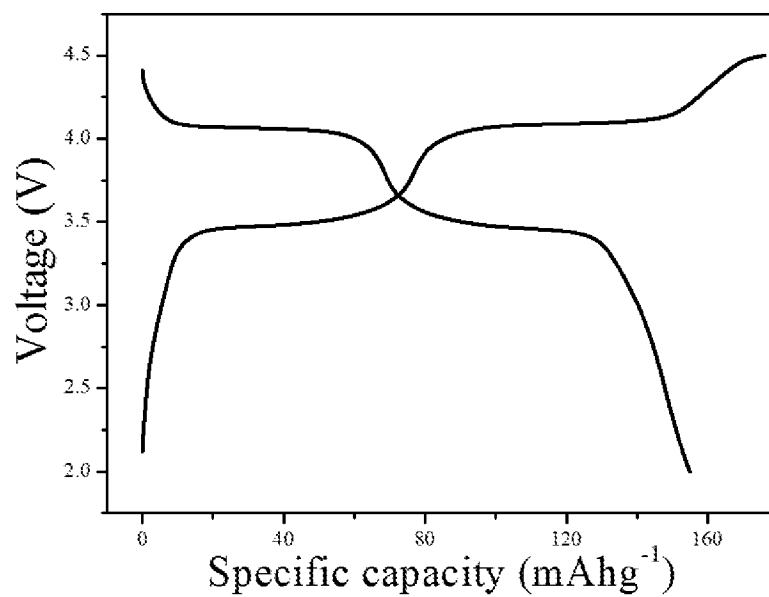


图 12

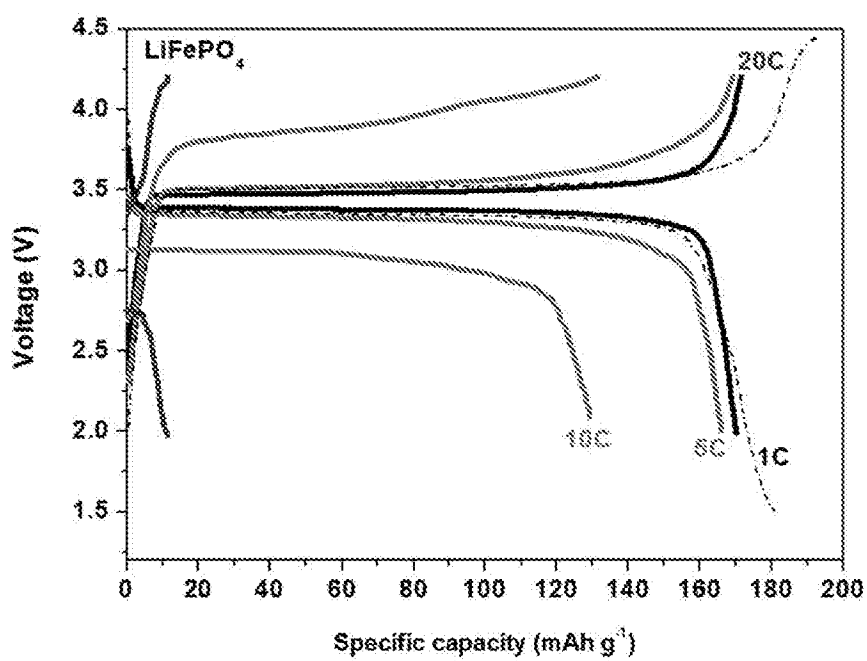


图 13

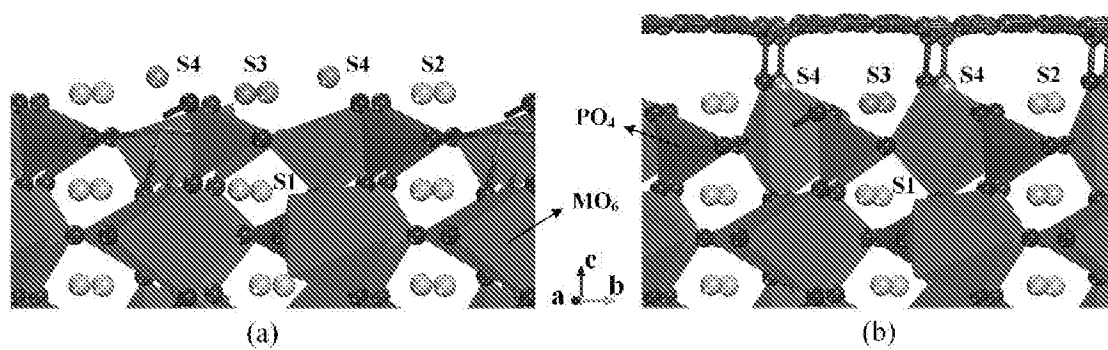


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/081647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; CNKI; Web of knowledge: peking university shenzhen graduate school, pan feng, duan yandong, zhang bingkai, zheng jiaxin, hu jiangtao, liu tongchao,, guo hua, lin yuan, li wen, song xiaohe, zhuo zengqing, liu yidong, C, N, S, O, spray dehydration, positive electrode, coat+, carbon, nitrogen, sulfur, oxygen, lithium ion battery, hybrid, particle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105789596 A (PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) 20 July 2016 (20.07.2016) claims 1-10	1-10
X	WANG, Cong, " Preparation and Electrochemical Properties Modification of Li3V2 (PO4) 3 Cathode Materials for Lithium Ion Batteries " Chinese Doctoral Dissertation Full-text Database engineering technology II, no. 3, 15 March 2016 (15.03.2016) , ISSN:1674-022X, pages 38, 42, 52, 53, 60 and 67	1-3
Y	WANG, Cong, " Preparation and Electrochemical Properties Modification of Li3V2 (PO4) 3 Cathode Materials for Lithium Ion Batteries " Chinese Doctoral Dissertation Full-text Database engineering technology II, no. 3, 15 March 2016 (15.03.2016) , ISSN:1674-022X, pages 38, 42, 52, 53, 60 and 67	2-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 June 2017	Date of mailing of the international search report 21 July 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Ziping Telephone No. (86-10) 62414176

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2017/081647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105047863 A (PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) 11 November 2015 (11.11.2015) description, paragraphs [0007] and [0009]	4-10
Y	CN 104134782 A (ADVANCED TECHNOLOGY & MATERIALS CO., LTD.) 05 November 2014 (05.11.2014) description, paragraphs [0007]-[0014] and [0020]	5, 7, 10
Y	CN 104993139 A (PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) 21 October 2015 (21.10.2015) description, paragraphs [0007] and [0009]	2-10
A	JP 2010-129332 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 10 June 2010 (10.06.2010) claims 1-10	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/081647

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105789596 A	20 July 2016	None	
CN 105047863 A	11 November 2015	None	
CN 104134782 A	05 November 2014	None	
CN 104993139 A	21 October 2015	None	
JP 2010-129332 A	10 June 2010	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/081647

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M4

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;VEN;CNKI;Web of knowledge:北京大学深圳研究生院, 潘锋, 段彦栋, 张丙凯, 郑家新, 胡江涛, 刘同超, 郭华, 林原, 李文, 宋孝河, 卓增庆, 刘屹东, 锂离子, 电池, 正极, 碳, C, 包覆, 包裹, N, 氮, S, 硫, O, 氧, 杂化, 喷雾干燥, 颗粒, positive electrode, coat+, carbon, nitrogen, sulfur, oxygen, lithium ion battery, hybrid

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105789596 A (北京大学深圳研究生院) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-10	1-10
X	王聪. “锂离子电池电极材料Li3V2(P04)3的制备及其电化学性能改性研究” 中国博士学位论文全文数据库 工程科技II辑, 第3期, 2016年 3月 15日 (2016 - 03 - 15), ISSN: 1674-022X, 第38、42、52-53、60、67页	1-3
Y	王聪. “锂离子电池电极材料Li3V2(P04)3的制备及其电化学性能改性研究” 中国博士学位论文全文数据库 工程科技II辑, 第3期, 2016年 3月 15日 (2016 - 03 - 15), ISSN: 1674-022X, 第38、42、52-53、60、67页	2-10
Y	CN 105047863 A (北京大学深圳研究生院) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第7、9段	4-10
Y	CN 104134782 A (安泰科技股份有限公司) 2014年 11月 5日 (2014 - 11 - 05) 说明书第7-14、20段	5、7、10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 6月 15日

国际检索报告邮寄日期

2017年 7月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

吴紫平

电话号码 (86-10)62414176

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 104993139 A (北京大学深圳研究生院) 2015年 10月 21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第7、9段	2-10
A	JP 特开2010-129332 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2010年 6月 10日 (2010 - 06 - 10) 权利要求1-10	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/081647

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105789596	A	2016年 7月 20日	无	
CN	105047863	A	2015年 11月 11日	无	
CN	104134782	A	2014年 11月 5日	无	
CN	104993139	A	2015年 10月 21日	无	
JP	特开2010-129332	A	2010年 6月 10日	无	