

(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
2020年9月24日 (24.09.2020)

(10) 国际公布号
WO 2020/187273 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/080044

(22) 国际申请日: 2020年3月18日 (18.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910204698.1 2019年3月18日 (18.03.2019) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人: 唐伟超 (TANG, Weichao); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519100 (CN)。 李素丽 (LI, Suli); 中国广东省珠

海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519100 (CN)。 赵伟 (ZHAO, Wei); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519100 (CN)。 袁号 (YUAN, Hao); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519100 (CN)。 李俊义 (LI, Junyi); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519100 (CN)。 徐延铭 (XU, Yanming); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519100 (CN)。

(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM); 中国北京市海淀区西直门北大街32号枫蓝国际A座8F-6, Beijing 100082 (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,

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种复合材料及其制备方法及其锂离子电池

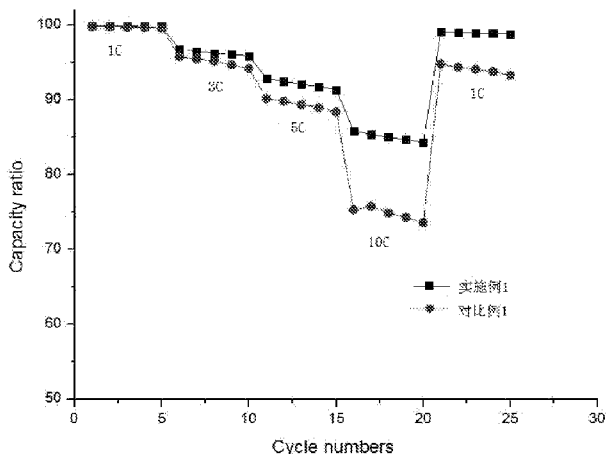


图 1

(57) Abstract: The present application relates to the technical field of lithium ion batteries, and provides a composite material and a preparation method therefor, and a lithium ion battery. The specific solution is as follows: the composite material is an oxide electrolyte-coated nano-attapulgite composite material; the thickness of an oxide electrolyte coating is less than or equal to 20 μm ; the rod-like crystal of nano-attapulgite has a length of 100 nm to 50 μm and a width of 10 nm to 120 nm; the nano-attapulgite is organically modified natural nano-attapulgite and/or lithium cation-exchanged natural nano-attapulgite. The oxide electrolyte-coated attapulgite has a lithium ion rapid transmission channel of a rod-like structure in a nanometer level, so that transmission of lithium ions can be improved and good lithium ion conductivity and excellent mechanical properties are enabled.



WO 2020/187273 A1

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请提供一种复合材料及其制备方法及锂离子电池, 属于锂离子电池技术领域, 具体方案如下: 该复合材料是一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料, 所述氧化物电解质包覆层厚度 $\leq 20\mu\text{m}$, 所述纳米凹凸棒石的棒晶长 $100\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$, 宽 $10\text{nm}\sim 120\text{nm}$, 所述纳米凹凸棒石为经有机改性的天然纳米凹凸棒石和/或锂离子交换的天然纳米凹凸棒石。氧化物电解质包覆后的凹凸棒石在纳米层次具有棒状结构的锂离子快速传输通道, 能提升锂离子的传输, 具有良好的锂离子电导率和优良的机械性能。

一种复合材料及其制备方法及其锂离子电池

本申请要求于 2019 年 3 月 18 日提交中国专利局、申请号为 201910204698.1、申请名称为“一种复合材料及其制备方法及其锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请属于锂离子电池技术领域，尤其涉及一种复合材料及其制备方法及其锂离子电池。

10

背景技术

锂离子电池因具备能量密度高、使用寿命长等特点，在数码产品和动力电源等领域得到广泛应用。但液态锂离子电池的电解液具有易挥发、低闪点等缺点，在使用过程中可能存在漏液、着火、爆炸等安全性问题，与此同时，在能量密度需求日益提升的背景下，350Wh/kg 或将接近液态锂电池的极限，能量密度瓶颈日益凸显，液态锂离子电池的安全性能和能量密度限制了其应用范围。

固态电池具有较好的安全性和较高的能量密度，是锂离子电池发展的趋势。目前全固态锂离子电池电解质体系分为聚合物、氧化物和硫化物三种。其中氧化物电解质存在界面接触不佳、电导率低等问题，硫化物电解质存在成本高、生产条件苛刻，难以大规模生产等问题。固态聚合物电解质主要有聚醚、聚碳酸酯、单离子导体等，是有望最早突破商业化应用的电解质，但是目前存在锂离子电导率较低等问题。当前固态电解质的主流路线是采用有机无机复合聚合物电解质和硫化物电解质，如何在固态电池正极和固态电解质中实现锂离子稳定且快速的传导，提升固态电池整体性能，是固态电池的研究重点。

为提升全固态电池的性能，申请号为 CN201810400093.5 的中国专利申请公开了一种具有双层结构的有机-无机复合电解质，固态电解质包括氧化物电解质、锂盐、成膜剂、传导锂离子聚合物、增塑剂和溶剂，复合电

解质膜的柔韧性好、电导率高，但存在厚度较厚且与锂金属兼容性差等缺点。申请号为 CN201711328036.2 的中国专利申请公开了一种有机-无机复合固体电解质及制备方法，采用有机聚合物和无机氧化物固体电解质粉体复合，提高无机氧化物固体电解质的含量，能提升固态电池性能。目前大部分氧化物在固态电池应用中主要是以粉体纳米颗粒形式存在，未进行有效改善，性能尚未满足工业化生产和应用的要求。

发明内容

本申请的第一个目的在于提供一种复合材料，氧化物电解质包覆后的凹凸棒石复合材料在纳米层次具有棒状结构的锂离子快速传输通道，能提升锂离子的传输，具有良好的锂离子电导率和优良的机械性能。

本申请的第二个目的是提供一种复合材料的制备方法，通过包覆工艺和包覆材料，控制包覆层厚度、包覆层结构，在一定范围内改善包覆后的纳米凹凸棒石与负极材料、复合固态锂离子电解质、固态锂离子正极的相容性，提升材料的锂离子电导率和稳定性。

本申请的第三个目的是提供一种正极，该正极包括上述复合材料，因此可以具有优异的锂离子电导率力学性能，具有工业化应用价值。

本申请的第四个目的是提供一种负极，该负极包括上述复合材料，因此可以具有优异的锂离子电导率力学性能，具有工业化应用价值。

本申请的第五个目的是提供一种电解质，该电解质包括上述复合材料，因此可以具有优异的锂离子电导率力学性能，具有工业化应用价值。

本申请的第六个目的是提供一种锂离子电池，所述锂离子电池含有氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料用于锂离子电池中能有效改善锂离子电池性能。

为了实现上述目的，本申请的技术方案如下：

一种复合材料，所述复合材料包括氧化物电解质和纳米凹凸棒石，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石。

进一步的，所述氧化物电解质包覆层厚度 $\leq 20\mu\text{m}$ ，所述纳米凹凸棒石的棒晶长 100nm~50 μm ，宽 10nm~120nm。

进一步的，所述纳米凹凸棒石为经有机改性的天然纳米凹凸棒石和/或锂

阳离子交换的天然纳米凹凸棒石。

进一步的，所述氧化物电解质包覆层的锂离子电导率数量级为 10^{-5} S/cm 至 10^{-3} S/cm。

进一步的，所述氧化物电解质为磷酸锂、钛酸锂、磷酸钛锂、磷酸钛铝
5 锂、钛酸镧锂、钽酸镧锂、磷酸锆铝锂、磷酸硅锂、硅铝酸锂、三氧化二硼
掺杂磷酸锂、镧锆锂氧、镧锆铝锂氧、铈掺杂锂镧锆氧、钽掺杂锂镧锆氧、
铈掺杂锂镧锆氧中的一种或几种的组合。

一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一：按摩尔份数计，将 6.60~140.00 份锂源、0~237.60 份镧源、0~93.40
10 份硼源、0~42.60 份锆源、0~420.00 份磷源、0~424.20 份钛源、0~46.60 份铝
源、0~13.20 份钽源、0~140.00 份锆源、0~140.00 份硅源、0~5.00 份铈源、0~5.20
份钨源配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 0.01~5 质量份的纳
米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸摩尔比为 1:1.2~1:2，搅拌均匀后加入
15 氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 60°C ~ 90°C
并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波
 180°C ~ 300°C 反应 2~8h，冷却后用低沸点试剂洗涤，真空干燥得到前躯体粉
末 A 体系；

步骤二：将所述前躯体粉末 A 体系加热至 400°C ~ 500°C ，保温 0.5~2h，
然后在 700 ~ 1300°C 烧结，保温 3~10h 后，自然冷却至室温，得到复合材料，
20 所述复合材料为氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料。

进一步的，步骤一中所述锂源、镧源、硼源、锆源、磷源、钛源、铝源、
钽源、锆源、硅源、铈源、钨源均为水溶性盐。

进一步的，所述锂源为高氯酸锂、氯化锂、四氟硼酸锂、溴化锂、硫酸
锂、硝酸锂中的一种或多种的组合；所述镧源为氯化镧、硫酸镧、硝酸镧等；
25 所述硼源为硼酸和/或硼酸钠；所述锆源为硝酸锆、硫酸锆、氯化锆中的一
种或多种的组合；所述磷源为磷酸；所述钛源为硫酸钛、硫酸钛酰、四氯化钛、
钛酸四丁酯中的一种或多种的组合；所述铝源为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝中
的一种或多种的组合；所述钽源为五氯化钽；所述锆源为二乙基二氯化锆和/
或三(3-甲基丁基)锆乙酸盐；所述硅源为硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝中的一种或
30 多种的组合；所述铈源为五氯化铈、草酸铈、苹果酸铈、酒石酸铈和柠檬酸

铌中的一种或多种的组合；所述钨源为钨酸铵。

进一步的，步骤一中真空干燥的温度为 60℃~100℃，时间为 12~48h。

进一步的，步骤一中所述低沸点试剂为去离子水、乙醇、丙酮中的至少一种。

一种正极，所述正极包括上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

5 一种负极，所述负极包括上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

一种电解质，所述电解质极包括上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

一种锂离子电池，所述锂离子电池的正极、电解质、负极中的至少一种包含有氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

10 进一步的，所述锂离子电池包括液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池和固液混合锂离子电池。

本申请的有益效果：

本申请区别于传统的导锂材料，采用包覆法制备氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料。在一定反应条件下形成具有氧化物电解质包覆的纳米棒状凹凸棒石结构，该结构表面氧化物电解质具有良好的导锂功能且该棒状表面氧化物电解质具有连续导锂结构，在锂离子电池中能形成连续棒状导锂通道。

天然凹凸棒石为一种晶质水合镁铝硅酸盐矿物，具有独特的层链状结构特征，在其结构中存在晶格置换，棒状晶体呈针状、纤维状或纤维集合状态。天然凹凸棒石晶体形态呈棒状，棒晶长 1-5um，宽 20-70nm，是天然纳米结构棒状结构矿物材料且性能稳定，是良好的负载体材料。

20 纳米凹凸棒石是经有机改性或锂离子交换的天然纳米凹凸棒石，将氧化物电解质包覆在纳米凹凸棒石表面，可以在纳米凹凸棒石表面形成一层锂离子通道。锂离子导体包覆的纳米凹凸棒石具有棒状纳米结构，尤其在复合固态锂离子电解质及固态锂离子正极中，氧化物电解质包覆的纳米凹凸棒石结构在其中形成有效堆积，可以提高复合固态锂离子电解质及固态锂离子正极中锂离子电导率，还可以改善复合固态锂离子电解质及固态锂离子正极的力学性能，具有工业化应用价值。

25 与此同时，在该申请中可以通过包覆工艺和包覆材料，控制包覆层厚度、包覆层结构，在一定范围内改善包覆后的纳米凹凸棒石与负极材料和复合固态锂离子电解质及固态锂离子正极的相容性，提升材料的锂离子电导率和稳

定性。本申请中采用氧化物电解质包覆的纳米凹凸棒石，在液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池和固液混合锂离子电池中具有良好的应用潜力。

5 附图说明

图 1 为包括实施例 1 和对比例 1 中的固态正极的锂离子电池的倍率充放电曲线图；

图 2 为实施例 1 和对比例 1 中的锂离子电池的循环充放电曲线图。

10 具体实施方式

具体实施方式一

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，所述氧化物电解质包覆层厚度 $\leq 20\mu\text{m}$ ，所述纳米凹凸棒石的棒晶长 $100\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ ，宽 $10\text{nm}\sim 120\text{nm}$ ，所述纳米凹凸棒石为经有机改性的天然纳米凹凸棒石和/或锂离子交换的天然纳米凹凸棒石。

进一步的，所述有机改性的天然纳米凹凸棒石和锂离子交换的天然纳米凹凸棒石已商品化。

进一步的，所述氧化物电解质包覆层的锂离子电导率数量级为 10^{-5} S/cm 至 10^{-3} S/cm 。

进一步的，所述氧化物电解质为磷酸锂、钛酸锂、磷酸钛锂、磷酸钛铝锂、钛酸镧锂、钽酸镧锂、磷酸锆铝锂、磷酸硅锂、硅铝酸锂、三氧化二硼掺杂磷酸锂、镧锆锂氧、镧锆铝锂氧、铈掺杂锂镧锆氧、钽掺杂锂镧锆氧、铈掺杂锂镧锆氧中的一种或几种的组合。

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一：按摩尔份数计，将 6.60~140.00 份锂源、0~237.60 份镧源、0~93.40 份硼源、0~42.60 份锆源、0~420.00 份磷源、0~424.20 份钛源、0~46.60 份铝源、0~13.20 份钽源、0~140.00 份锆源、0~140.00 份硅源、0~5.00 份铈源、0~5.20 份钨源配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 0.01~5 质量份的纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:1.2~1:2，搅拌均匀后加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$

并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波180℃~300℃反应2~8h，冷却至室温用低沸点试剂洗涤，真空干燥得到前躯体粉末A体系；

步骤二：将所述前躯体粉末A体系加热至400℃~500℃，保温0.5~2h以消除残留有机物，然后在700~1300℃烧结，保温3~10h后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料。

进一步的，步骤一中所述锂源、镧源、硼源、锆源、磷源、钛源、铝源、钽源、锗源、硅源、铌源、钨源均为水溶性盐。

优选的，所述锂源为高氯酸锂、氯化锂、四氟硼酸锂、溴化锂、硫酸锂、硝酸锂中的一种或多种的组合；所述镧源为氯化镧、硫酸镧、硝酸镧等；所述硼源为硼酸和/或硼酸钠；所述锆源为硝酸锆、硫酸锆、氯化锆中的一种或多种的组合；所述磷源为磷酸；所述钛源为硫酸钛、硫酸钛酰、四氯化钛、钛酸四丁酯中的一种或多种的组合；所述铝源为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝中的一种或多种的组合；所述钽源为五氯化钽；所述锗源为二乙基二氯化锗和/或三(3-甲基丁基)锗乙酸盐；所述硅源为硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝中的一种或多种的组合；所述铌源为五氯化铌、草酸铌、苹果酸铌、酒石酸铌和柠檬酸铌中的一种或多种的组合；所述钨源为钨酸铵。

进一步的，步骤一中真空干燥的温度为60℃~100℃，时间为12~48h。

进一步的，步骤一中低沸点试剂为去离子水、乙醇、丙酮中的至少一种。

一种正极，所述正极包括上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

在一种实施方式中，按质量份计，将70~96份的正极活性物质、1~10份粘结剂、0~20份导锂材料、1~10份导电剂、0.5~5份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后形成正极极片，其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或几种的组合。该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池中。

一种负极，所述负极包括上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

在一种实施方式中，按质量份计，将10份~20份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、0.5份~5份粘结剂、20份~80份储锂活性物质、3~12份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥

压制后制备成复合负极。其中储锂活性物质可以为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、铋基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物 MO(M=Co、Ni、Cu、Fe)、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化物、磷化物中的一种或多种的
5 组合，该负极可用于液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池中。

一种电解质，所述电解质极包括上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石的复合材料。

在一种实施方式中，按质量份计，将 80 份~100 份固态电解质或半固态电解质、1 份~10 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布
10 压制后制备成固态电解质或半固态电解质，其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体系、氧化物体系、聚合物体系。

一种锂离子电池，所述锂离子电池的正极、电解质、负极中的至少一种包含有氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料。

优选的，所述锂离子电池包括液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固
15 态锂离子电池和固液混合锂离子电池。

以下实施例中的纳米凹凸棒晶石的长度为 5 μ m，宽度为 50nm，且为锂阳离子交换的天然纳米凹凸棒石。

实施例 1

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：
20 步骤一：按摩尔份数计，将 140.00 份硝酸锂、420.00 份磷酸、280.00 份硫酸钛配置成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 12.4 质量份的纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:1.2，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 60 $^{\circ}$ C 并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 180 $^{\circ}$ C 反应 2h，
25 冷却至室温，用去离子水洗涤，60 $^{\circ}$ C 真空干燥 12h 得到前躯体粉末 A 体系；

步骤二：将所述前躯体粉末 A 体系加热至 400 $^{\circ}$ C 保温 0.5h 以消除残留有机物，然后在 700 $^{\circ}$ C 烧结，保温 10h 后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的氧化物电解质为磷酸钛锂 LiTi₂(PO₄)₃。

30 上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，

包括以下：

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：
按质量份计，将 70 份的正极活性物质、5 份粘结剂、20 份导电剂、5 份导电剂、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥
5 后形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池，其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或几种的组合。

本实施例中，将 70 份的磷酸铁锂、5 份 PVDF、20 份聚氧化乙烯、5 份导电炭黑、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在 500 份乙腈和 200
10 份 NMP 中均匀混合后，在铝箔上涂布干燥后，得到实施例 1 正极极片。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半固态电解质中的应用：按质量份计，将 100 份固态电解质或半固态电解质、
10 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质。其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物
15 体系、氧化物体系、聚合物体系。

本实施例中，将 20 份聚氧化乙烯、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在 100 份乙腈中均匀混合，经涂布压制后，得到实施例 1 固态电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池负极中的应用：
按质量份计，将 10 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、0.5 份粘结
20 剂、20 份储锂活性物质、3 份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极。其中储锂活性物质可以为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、锑基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物 $MO(M=Co、Ni、Cu、Fe)$ 、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的
25 氧化物和磷化物中的一种或多种组合。该复合负极可用于液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。

本实施例中，将 10 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、0.3 份聚丁二烯-co-苯乙烯橡胶、0.2 份羧甲基纤维素钠、20 份硅粉、3 份导电炭黑
30 均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到实施例 1 的复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过化成、分选后得到实施例 1 的锂离子电池。

对比例 1

将 70 份的磷酸铁锂、5 份 PVDF、20 份聚氧化乙烯、5 份导电炭黑在 500 份乙腈和 200 份 NMP 中均匀混合后，在铝箔上涂布干燥后，得到本对比例的正极极片。

将 20 份聚氧化乙烯，在 100 份乙腈中均匀混合，经涂布压制后，得到本对比例的固态电解质。

将 0.3 份聚丁二烯-co-苯乙烯橡胶、0.2 份羧甲基纤维素钠、20 份硅粉、3 份导电炭黑均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到对比例 1 的复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过化成、分选后得到对比例 1 的锂离子电池。

实施例 2

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、按摩尔份数计，将 140.00 份硫酸锂、60.00 份硝酸镧、35.00 份氯化锆、5.00 份五氯化铌配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 4.2 质量份的纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:1.6，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 70℃ 并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 200℃ 反应 4h，冷却至室温，用乙醇洗涤，真空干燥 90℃、24h 得到前驱体粉末 A 体系；

步骤二、将所述前驱体粉末 A 体系加热至 490℃ 保温 0.9h 以消除残留有机物，然后 900℃ 烧结，保温 6 小时后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的氧化物电解质为铌掺杂锂镧锆氧 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 。

上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，包括以下：

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：
按质量份计，将 96 份的正极活性物质、1 份粘结剂、1 份导电剂、0.5 份氧化

物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池；其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中一种或几种的组合。

5 本实施例中，将 96 份的钴酸锂、1 份 PVDF、1 份碳纳米管、0.5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、100 份 NMP 中均匀混合后，在铝箔上涂布干燥后，得到实施例 2 正极极片。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半固态电解质中的应用：按质量份计，将 80 份固态电解质或半固态电解质、1
10 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质。其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体系、氧化物体系和聚合物体系。

本实施例中，将 80 份聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物凝胶电解质、1 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、300 份乙腈均匀混合，经涂布压制后，
15 得到实施例 2 的电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料用在锂离子电池负极中的应用：按质量份计，将 15 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、5 份粘结剂、
20 80 份储锂活性物质、12 份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极；其中储锂活性物质为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、铋基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物 MO(M=Co、Ni、Cu、Fe)、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化物或磷化物；该复合负极可用于液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。

本实施例中，将 15 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、5 份聚
25 丙烯酸酯、80 份氧化亚硅、12 份导电炭黑均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到实施例 2 复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过化成、分选后得到实施例 2 的锂离子电池。

实施例 3

30 一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、按摩尔份数计，将 140.00 份氯化锂、93.40 份硼酸、420.00 份磷酸、70.00 份氯化铝、140.00 份二乙基二氯化锆配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 14.5 份质量份纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸摩尔比为 1:1.8，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 65℃ 并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 240℃ 反应 3h，冷却至室温，用丙酮洗涤，真空干燥 70℃、30h 得到前躯体粉末 A 体系；

步骤二、将所述前躯体粉末 A 体系加热至 450℃ 保温 1.2h 以消除残留有机物，然后在 800℃ 烧结，保温 4h 后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的氧化物电解质为硼掺杂磷酸锆铝锂 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 。

上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，包括以下：

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：按质量份计，将 80 份的正极活性物质、10 份粘结剂、10 份导锂材料、10 份导电剂、3 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或几种的组合。

本实施例中，将 80 份的镍钴锰三元电池材料、10 份 PVDF、10 份 LAGP 氧化物电解质、10 份碳纳米管、3 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，200 份 NMP 均匀混合后，经涂布干燥后，得到实施例 3 的正极极片。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半固态电解质中的应用：按质量份计，将 90 份固态电解质或半固态电解质、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质。其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体系、氧化物体系、聚合物体系。

本实施中，将 90 份聚碳酸酯固态电解质、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、200 份乙腈均匀混合，经涂布压制后，得到实施例 3 的固态电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池负极中的应用：
按质量份计，将 18 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、4 份粘结剂、
70 份储锂活性物质、5 份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质
的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极，其中储锂活性物质可以为
5 碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基
合金、锑基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡
金属氧化物 MO(M=Co、Ni、Cu、Fe)、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化
物和磷化物；该复合负极可用于液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态
锂离子电池。

10 本实施例中，将 18 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、4 份聚
丙烯酸、70 份石墨均匀、5 份碳纳米管 100 份水均匀混合后，涂布在镀了所
述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到实施例 3 的复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过
化成、分选后得到实施例 3 的锂离子电池。

15 实施例 4

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、按摩尔份数计，将 6.60 份溴化锂、6.60 份硝酸铝、6.60 份硅酸
钾配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 0.1 质量份纳米凹凸棒石，
其中金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:1.5，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的
20 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 85℃ 并进行抽真空处理，水
溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 280℃ 反应 5h，冷却至
室温，用去离子水和乙醇的混合试剂对固体体系洗涤，真空干燥 85℃、40h
得到前躯体粉末 A 体系；

步骤二、将所述前躯体粉末 A 体系加热至 470℃ 保温 1.0h 以消除残留有
25 有机物，然后在 1100℃ 烧结，保温 5h 后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质
包覆纳米凹凸棒石复合材料。所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的
氧化物电解质为为硅铝酸锂 LiAlSiO_4 。

上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，
包括以下：

30 氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：

按质量份计，将 90 份的正极活性物质、5 份粘结剂、10 份导电剂、5 份导电剂、4 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元
5 电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或几种的组合。

本实施例中，将 90 份的镍钴铝三元电池材料、5 份 PVDF、10 份聚氧化乙烯、5 份导电剂、4 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、200 份乙腈、200 份 NMP 均匀混合后，经涂布干燥后，得到实施例 4 正极极片。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半
10 固态电解质中的应用：按质量份计，将 85 份固态电解质或半固态电解质、3 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质，其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体系、氧化物体系、聚合物体系。

本实施例中，将 80 份 LiAlSiO_4 固态电解质、5 份聚氧化乙烯、3 份氧化
15 物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、100 份乙腈均匀混合，经涂布压制后，得到实施例 4 固态电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池负极中的应用：
按质量份计，将 16 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、3 份粘结剂、
60 份储锂活性物质、10 份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质
20 的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极；其中储锂活性物质可以为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、锑基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物 $\text{MO}(\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe})$ 、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化物和磷化物中的一种或几种的组合；该复合负极可用于液态锂离子电池、固
25 态锂离子电池、半固态锂离子电池。

本实施例中，将 16 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、3 份聚乙二醇甲基丙烯酸酯、60 份锂金属粉末、10 份导电炭黑均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到实施例 4 复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过
30 化成、分选后得到实施例 4 的锂离子电池。

实施例 5

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：

5 步骤一、按摩尔份数计，将 128.00 份高氯酸锂、60 份硫酸镧、28 份硝酸钪、12 份五氯化钽配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 8 份质量份纳米凹凸棒石，其中，金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:2，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 90℃ 并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 300℃ 反应 8h，冷却至室温，用去离子水洗涤，真空干燥 100℃、48h 得到前躯体粉末 A 体系；

10 步骤二、将所述前躯体粉末 A 体系加热至 500℃ 保温 2h 以消除残留有机物，然后在 1300℃ 烧结，保温 3h 后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料。所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的氧化物电解质为钽掺杂镧钪钪氧 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 。

15 上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，包括以下：

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：按质量份计，将 90 份的正极活性物质、8 份粘结剂、15 份导电剂、8 份导电剂、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或几种的组合。

20

本实施例中，将 90 份的锰酸锂、8 份 PVDF、15 份 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 、8 份碳纳米管、5 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、50 份 NMP 均匀混合后，经涂布干燥后，得到实施例 5 正极极片。

25 氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半固态电解质中的应用：按质量份计，将 95 份固态电解质或半固态电解质、4 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质。其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体系、氧化物体系、聚合物体系。

30 本实施例中，将 95 份聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯、4 份氧化物电解质包覆

纳米凹凸棒石复合材料、50份乙腈均匀混合，经涂布压制后，制备成实施例5固态电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池负极中的应用：按质量份计，将20份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、5份粘结剂、5
80份储锂活性物质、8份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极；其中储锂活性物质可以为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、锑基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物MO(M=Co、Ni、Cu、Fe)、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化
10 物和磷化物的一种或几种的组合；该复合负极可用于液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。

本实施例中，将20份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、5份聚丙烯酸锂、60份氧化亚硅、20份锂粉储锂活性物质、8份导电炭黑均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到实
15 施例5复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过化成、分选后得到实施例5的锂离子电池。

实施例6

一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：
20 步骤一、按摩尔份数计，将135.00份四氟硼酸锂、60.00份氯化镧、35.00份硫酸锆、5.00份钨酸铵配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和3份质量份纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为1:1.9，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的pH值保持在7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至70℃并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波
25 190℃反应7h，冷却至室温，用乙醇洗涤，真空干燥80℃、30h得到前躯体粉末A体系。

步骤二：将所述前躯体粉末A体系加热至480℃保温0.8h以消除残留有机物，然后在1200℃烧结，保温8h后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的氧化物电解质为钨钽掺杂锂镧锆氧 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_{12}$ 。
30

上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，包括以下：

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：按质量份计，将 85 份的正极活性物质、9 份粘结剂、8 份导锂材料、9 份导电剂、4 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或几种的组合。

本实施例中，将 85 份的镍钴锰三元材料、9 份 PVDF、8 份 LLZO、9 份碳纳米管、4 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后，得到实施例 6 正极极片。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半固态电解质中的应用：按质量份计，将 95 份固态电解质或半固态电解质、8 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质；其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体系、氧化物体系、聚合物体系。

本实施例中，将 80 份聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯、15 份聚氧化乙烯、8 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、500 份乙腈均匀混合，经涂布压制后，制备成实施例 6 固态电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池负极中的应用：按质量份计，将 12 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、3 份粘结剂、50 份储锂活性物质、10 份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极；其中储锂活性物质可以为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、锑基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物 MO(M=Co、Ni、Cu、Fe)、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化物和磷化物的一种或几种的组合；该复合负极可用于液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池。

本实施例中，将 12 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、3 份聚丙烯酸、40 份硅、10 份锂金属、10 份导电炭黑均匀混合后，涂布在镀了所述

储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后。得到实施例 6 复合负极。

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过化成、分选后得到实施例 6 的锂离子电池。

实施例 7

5 一种氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、按摩尔份数计，将 140.00 份硝酸锂、60.00 份硝酸镧、60.00 份氯化锆配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 10.5 质量份纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:2，搅拌均匀并加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 80℃ 并进行抽真空处
10 理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 290℃ 反应 6h，冷却至室温，用去离子水洗涤，真空干燥 75℃、36h 得到前躯体粉末 A 体系；

步骤二、将所述前躯体粉末 A 体系加热至 460℃ 保温 1.8h 以消除残留有机物，然后在 1000℃ 烧结，保温 9h 后，自然冷却至室温，得到氧化物电解质
15 包覆纳米凹凸棒石，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的氧化物电解质为锂镧锆氧 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。

上述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池中的应用，包括以下：

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池正极中的应用：按质量份计，将 75 份的正极活性物质、4 份粘结剂、6 份导电剂、4 份导电剂、2 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合后，经涂布干燥后
20 形成正极极片，该正极极片可用于固液混合锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池；其中正极活性物质包括磷酸铁锂、钴酸锂、镍钴锰三元电池材料、锰酸锂、镍钴铝三元电池材料、硫中的一种或多种的组合。

本实施例中，将 50 份钴酸锂、25 份镍钴锰三元电池材料、4 份 PVDF、6
25 份 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、4 份导电炭黑、2 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、200 份 NMP 均匀混合后，经涂布干燥后，得到实施例 7 正极极片。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池固态电解质、半固态电解质中的应用：按质量份计，将 90 份固态电解质或半固态电解质、6
30 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后制备成固态电解质或半固态电解质。其中固态电解质和半固态电解质包括硫化物体

系、氧化物体系、聚合物体系。

本实施例中，将 90 份 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、6 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料均匀混合，经涂布压制后，得到实施例 7 固态电解质。

氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料在锂离子电池负极中的应用：

- 5 按质量份计，将 15 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、2 份粘结剂、40 份储锂活性物质、5 份导电剂均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后制备成复合负极；其中储锂活性物质可以为碳材料、金属铋、锂金属、氮化物、硅基材料、锡基氧化物、锡化物、锡基合金、锑基合金、锆基合金、铝基合金、铅基合金、钛的氧化物、纳米过渡金属氧化物 $\text{MO}(\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe})$ 、铁的氧化物、铬的氧化物、钼的氧化物和磷化物中的一种或多种的组合；该复合负极可用于液态锂离子电池、固
- 10 态锂离子电池、半固态锂离子电池。

- 本实施例中，将 15 份氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料、2 份粘结剂、20 份锂铝合金、5 份碳纳米管均匀混合后，涂布在镀了所述储锂活性物质的铜基集流体上，经干燥压制后，得到实施例 7 复合负极。
- 15

上述正极、电解质、负极可采用叠片形式组装成二次电池电芯，并经过化成、分选后得到实施例 7 的锂离子电池。

试验例

- 1、将实施例 1~7 制备得到的氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料以及商用聚合物聚氧化乙烯电解质进行室温电导率以及锂离子迁移数检测，测试结果如下表所示。
- 20

- 室温离子电导率的测试方法：将实施例 1~7 的电解质及对比聚氧化乙烯电解质，组装成不锈钢/电解质/不锈钢的扣电，在辰华电化学工作站 CHE06 型号对其进行交流阻抗测试，并采用 $\text{电导率}=\text{厚度}/(\text{阻抗}*\text{接触面积})$ 计算公式，
- 25 得到室温离子电导率。

锂离子迁移数的测试方法：主要采用交流阻抗法和恒稳电流法的组合方法进行电导率测试，在辰华电化学工作站 CHE06 对其进行交流阻抗测试。

序号	室温离子电导率 (S/cm)	锂离子迁移数
聚氧化乙烯	1.16×10^{-5}	0.32
实施例 1	3.14×10^{-4}	0.97
实施例 2	2.19×10^{-4}	0.96
实施例 3	9.76×10^{-4}	0.94

实施例 4	8.64×10^{-5}	0.96
实施例 5	1.34×10^{-4}	0.98
实施例 6	1.17×10^{-4}	0.96
实施例 7	2.28×10^{-4}	0.93

由上表的结果可以看出，常规的聚氧化乙烯聚合物电解质常温下的电导率为 1.36×10^{-5} S/cm，本申请的氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料常温下的电导率约为 10^{-4} S/cm 左右且具有接近 1 的锂离子迁移数，和聚氧化乙烯相比具有更优越的室温锂离子电导率。

- 5 2、将实施例 1 中的固态电解质、对比例 1 中的固态电解质，分别进行电化学窗口、室温离子电导率、锂离子迁移数、力学性能测试，测试结果如下表所示。其中，室温离子电导率、锂离子迁移数的检测方法与前述相同。

电化学窗口的测试方法：组成成不锈钢/电解质/锂片扣电，在辰华电化学工作站 CHE06 型号对其进行电化学窗口的稳定性测试。

- 10 力学性能测试方法，参考 GB/T 1040.1-2018。电池循环性能测试：采用蓝电测试柜，对制备的锂离子电池进行充放电测试。

	室温离子电导率 (S/cm)	锂离子迁移数	电化学窗口 (V)	拉伸强度 (MPa)
实施例 1	3.14×10^{-4}	0.97	4.25	1.2
对比例 1	1.21×10^{-5}	0.31	3.80	0.5

- 15 由上表的结果可以看出，对比例 1 固态电解质常温下与实施例 1 固态电解质的电导率、锂离子迁移数、电化学窗口和拉伸强度进行对比，可知实施例 1 的氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的添加能够有效改善固态电解质的电导率、锂离子迁移数、电化学窗口和力学性能。

实施例 2~7 中的固态电解质的电导率、锂离子迁移数、电化学窗口和力学性能与实施例 1 的固态电解质的相应参数相当。

- 20 3、将实施例 1 中的固态正极、对比例 1 中的固态正极，分别与聚氧化乙烯固态电解质和锂金属组装成锂离子电池，采用蓝电测试柜，对制备的锂离子电池进行 1C/1C、2C/2、5C/5C、10C/10C、1C/1C 倍率充放电测试。

图 1 为包括实施例 1 和对比例 1 中的固态正极的锂离子电池的倍率充放电曲线图。

- 25 由图 1 可知，对比例 1 制备的固态正极组装的电池与实施例 1 制备的固态正极组装的电池在 1C、3C、5C、10C 倍率下循环，其中实施例 1 制备的固态正极组装的电池性能明显优于对比例 1 制备的固态正极组装的电池。因此，

实施例 1 的氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的添加能够有效改善固态正极中的锂离子传输，提升电池的倍率性能。

实施例 2~7 中的固态正极与聚氧化乙烯固态电解质和锂金属组装成锂离子电池的倍率充放电性能与图 1 中含有实施例 1 的固态正极的锂离子电池的性能相当。

4、采用蓝电测试柜，对实施例 1 和对比例 1 中的锂离子电池在 0.5C 倍率下的循环性能进行检测。

图 2 为实施例 1 和对比例 1 中的锂离子电池的循环充放电曲线图。

由图 2 可知，对比例 1 的电池与实施例 1 的电池在 0.5C 倍率下循环，实施例 1 的电池性能明显优于对比例 1 的电池。因此，实施例 1 中氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料的添加能够有效改善锂离子电池中的锂离子传输，提升电池循环性能。

实施例 2~7 中的锂离子电池的循环性能与实施例 1 的锂离子电池的循环性能相当。

15 本申请的氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石结构，通过设计包覆层氧化物电解质，能得到锂离子电导率高、性能稳定的氧化物电解质包覆凹凸棒石结构，该氧化物电解质包覆的棒晶状结构，在微观层面上具有更好的锂离子传导率，在固态锂离子电池和半固态锂离子电池的电解质和正极中具有良好的应用前景。

20 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

25

权利要求书

1. 一种复合材料，其特征在于：所述复合材料包括氧化物电解质和纳米凹凸棒石，所述氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石。

2. 根据权利要求 1 所述的一种复合材料，其特征在于：所述氧化物电解质包覆层厚度 $\leq 20\mu\text{m}$ ，所述纳米凹凸棒石的棒晶长 $100\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ ，宽 $10\text{nm}\sim 120\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种复合材料，其特征在于：所述纳米凹凸棒石为经有机改性的天然纳米凹凸棒石和/或锂离子交换的天然纳米凹凸棒石。

4. 根据权利要求 1 所述的一种复合材料，其特征在于：所述氧化物电解质包覆层的锂离子电导率数量级为 10^{-5} S/cm 至 10^{-3} S/cm 。

5. 根据权利要求 1 所述的一种复合材料，其特征在于，所述氧化物电解质为磷酸锂、钛酸锂、磷酸钛锂、磷酸钛铝锂、钛酸镧锂、钽酸镧锂、磷酸锆铝锂、磷酸硅锂、硅铝酸锂、三氧化二硼掺杂磷酸锂、镧锆锂氧、镧锆铝锂氧、铈掺杂锂镧锆氧、钽掺杂锂镧锆氧、铈掺杂锂镧锆氧中的一种或几种的组合。

6. 一种权利要求 1-5 任一权利要求所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一：按摩尔份数计，将 6.60~140.00 份锂源、0~237.60 份镧源、0~93.40 份硼源、0~42.60 份锆源、0~420.00 份磷源、0~424.20 份钛源、0~46.60 份铝源、0~13.20 份钽源、0~140.00 份锆源、0~140.00 份硅源、0~5.00 份铈源、0~5.20 份钨源配制成混合水溶液，向混合水溶液中加入柠檬酸和 0.01~5 质量份的纳米凹凸棒石，其中金属阳离子与柠檬酸摩尔比为 1:1.2~1:2，搅拌均匀后加入氨水，使溶液的 pH 值保持在 7，继续搅拌直至形成凝胶，加热至 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 并进行抽真空处理，水溶液挥发完全后得到混合体系，将所述混合体系微波 $180^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 反应 2~8h，冷却后用低沸点试剂洗涤，真空干燥得到前躯体粉末 A 体系；

步骤二：将所述前躯体粉末 A 体系加热至 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ ，保温 0.5~2h，然后在 $700\sim 1300^\circ\text{C}$ 烧结，保温 3~10h 后，自然冷却至室温，得到复合材料，所述复合材料为氧化物电解质包覆纳米凹凸棒石复合材料。

7. 根据权利要求 6 所述的复合材料的制备方法，其特征在于：步骤一中所述锂源、镧源、硼源、锆源、磷源、钛源、铝源、钽源、锗源、硅源、铌源、钨源均为水溶性盐。

8. 根据权利要求 6 所述的复合材料的制备方法，其特征在于：所述锂源为高氯酸锂、氯化锂、四氟硼酸锂、溴化锂、硫酸锂、硝酸锂中的一种或多种的组合；所述镧源为氯化镧、硫酸镧、硝酸镧等；所述硼源为硼酸和/或硼酸钠；所述锆源为硝酸锆、硫酸锆、氯化锆中的一种或多种的组合；所述磷源为磷酸；所述钛源为硫酸钛、硫酸钛酰、四氯化钛、钛酸四丁酯中的一种或多种的组合；所述铝源为氯化铝、硝酸铝、硫酸铝中的一种或多种的组合；所述钽源为五氯化钽；所述锗源为二乙基二氯化锗和/或三(3-甲基丁基)锗乙酸盐；所述硅源为硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝中的一种或多种的组合；所述铌源为五氯化铌、草酸铌、苹果酸铌、酒石酸铌和柠檬酸铌中的一种或多种的组合；所述钨源为钨酸铵。

9. 根据权利要求 6 所述的一种复合材料的制备方法，其特征在于：步骤一中真空干燥的温度为 60℃~100℃，时间为 12~48h。

10. 根据权利要求 6 所述的一种复合材料的制备方法，其特征在于：步骤一中所述低沸点试剂为去离子水、乙醇、丙酮中的至少一种。

11. 一种正极，其特征在于，所述正极包括权利要求 1-5 任一项所述的复合材料。

12. 一种负极，其特征在于，所述负极包括权利要求 1-5 任一项所述的复合材料。

13. 一种电解质，其特征在于，所述负极包括权利要求 1-5 任一项所述的复合材料。

14. 一种锂离子电池，其特征在于：所述锂离子电池的正极、电解质、负极中的至少一种包含有权利要求 1-5 任一项所述的复合材料。

15. 根据权利要求 14 所述的一种锂离子电池，其特征在于：所述锂离子电池包括液态锂离子电池、固态锂离子电池、半固态锂离子电池和固液混合锂离子电池。

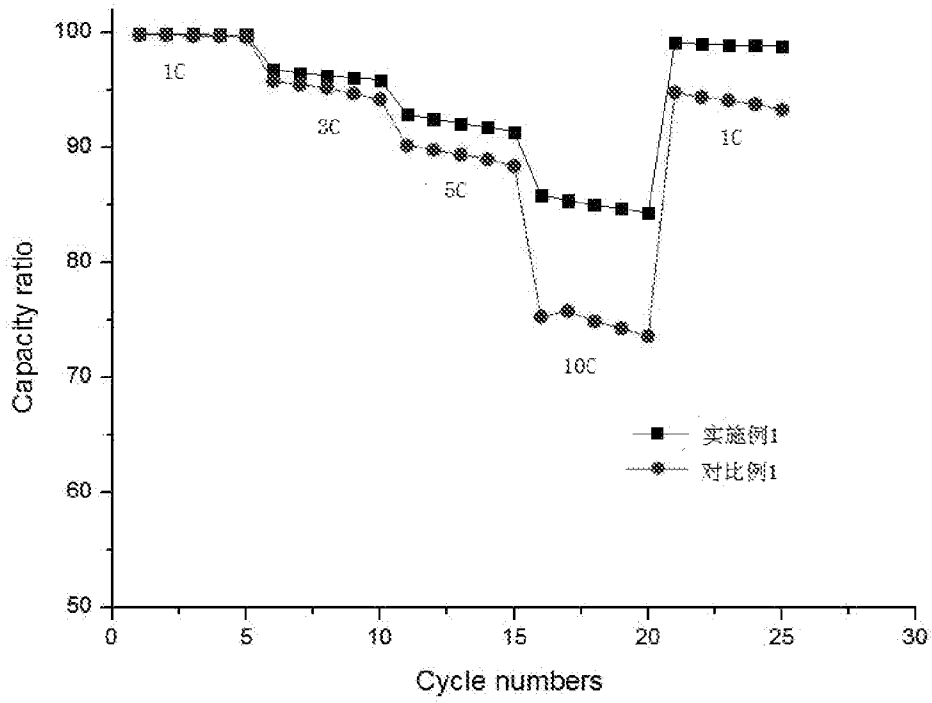


图 1

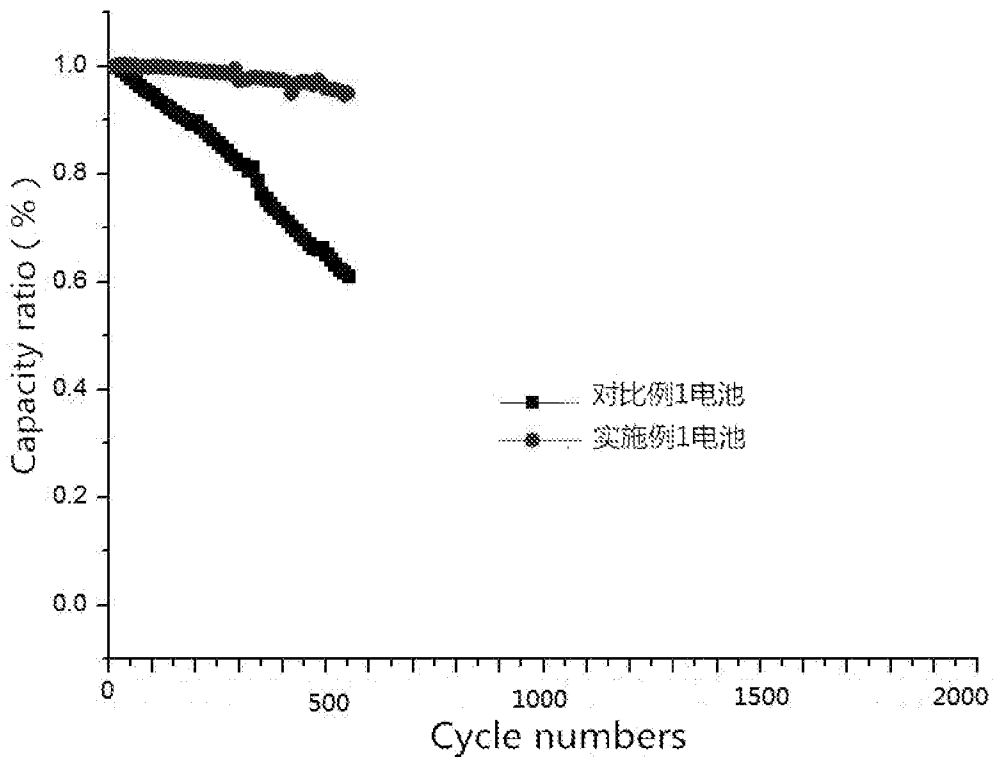


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/080044**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; B82Y 30/00(2011.01)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)

H01M

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)

SIPOABS, CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI: 锂离子, 氧化, 电池, 凹凸棒, 坡缕, 硅酸盐, 包, Li, ion, oxide, battery, cell, attapulgate, ATP, palygorskite, silicate, coat

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109755641 A (ZHUHAI COSLIGHT BATTERY CO., LTD.) 14 May 2019 (2019-05-14) claims 1-10, and description, paragraphs [0025]-[0039]	1-15
X	CN 108565479 A (HUAIYIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 21 September 2018 (2018-09-21) claims 1-9, and description, paragraphs [0005]-[0022]	1-5, 11-15
A	CN 108511662 A (TONGJI UNIVERSITY) 07 September 2018 (2018-09-07) entire document	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2020

Date of mailing of the international search report

02 July 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China**

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/080044

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109755641	A	14 May 2019	None			
CN	108565479	A	21 September 2018	None			
CN	108511662	A	07 September 2018	CN	108511662	B	14 February 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/080044

A. 主题的分类

H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; B82Y 30/00(2011.01)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)

H01M

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))

SIPOABS, CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI:锂离子, 氧化, 电池, 凹凸棒, 坡缕, 硅酸盐, 包, Li, ion, oxide, battery, cell, attapulgit, ATP, palygorskite, silicate, coat

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 109755641 A (珠海光宇电池有限公司) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 权利要求1-10, 说明书第[0025]-[0039]段	1-15
X	CN 108565479 A (淮阴工学院) 2018年 9月 21日 (2018 - 09 - 21) 权利要求1-9, 说明书第[0005]-[0022]段	1-5, 11-15
A	CN 108511662 A (同济大学) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文	1-15

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

2020年 6月 16日

国际检索报告邮寄日期

2020年 7月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

授权官员

常莎莎

传真号 (86-10)62019451

电话号码 010-62412320

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/080044

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	109755641	A	2019年 5月 14日	无			
CN	108565479	A	2018年 9月 21日	无			
CN	108511662	A	2018年 9月 7日	CN	108511662	B	2020年 2月 14日