(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
2025 年 1 月 9 日 (09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/007299 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/105921

(22) 国际申请日: 2023 年 7 月 5 日 (05.07.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 **(GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 湖南邦普循环科技有限公司 **(HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。 湖南邦普汽车循环有限公司 **(HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国湖南省长沙市金洲新区金沙东路018号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 虞亚霖 **(YU, Yalin)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 李长东 **(LI, Changdong)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 阮丁山 **(RUAN, Dingshan)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 刘伟健 **(LIU, Weijian)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 陈希文 **(CHEN, Xiwen)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。 罗翠苹 **(LUO, Cuiping)**; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 **(JIAQUAN IP LAW)**; 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (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,

(54) **Title:** FAST-ION-CONDUCTOR-COATED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种快离子导体包覆的正极材料及其制备方法和应用

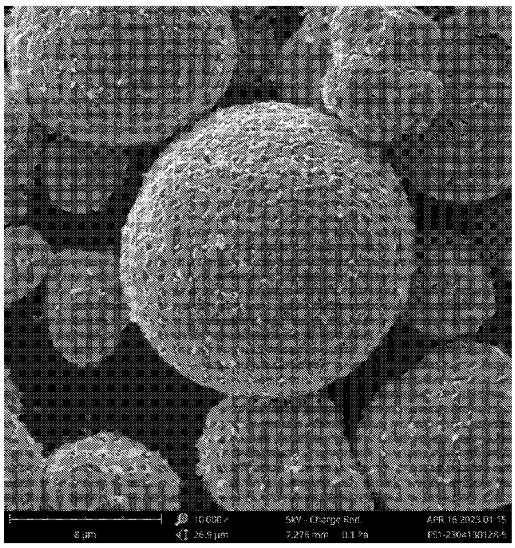


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a fast-ion-conductor-coated positive electrode material, and a preparation method therefor and the use thereof. The general chemical formula of the fast-ion-conductor-coated positive electrode material is $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2@(Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12})_i$, wherein $x>0.8$, $y>0$, $0<1-x-y<0.1$, $0 \le i \le 0.003$, $0 \le \delta \le 1.0$, $0 \le z \le 0.5$, and M is at least one of Al, K, Ca, Nb, Co, Fe, Cu, Zn, Ta and Ti.

(57) 摘要: 涉及一种快离子导体包覆的正极材料及其制备方法和应用，其中该快离子导体包覆的正极材料，其化学通式为：$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2@(Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12})_i$，其中$x>0.8$，$y>0$，$0<1-x-y<0.1$，$0 \leqslant i \leqslant 0.003$，$0 \leqslant \delta \leqslant 1.0$，$0 \leqslant z \leqslant 0.5$，M为Al、K、Ca、Nb、Co、Fe、Cu、Zn、Ta、Ti中的至少一种。

WO 2025/007299 A1

[见续页]

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种快离子导体包覆的正极材料及其制备方法和应用

技术领域

本公开属于电极材料技术领域，特别涉及一种快离子导体包覆的正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

锂离子电池因其具有能量密度高，循环寿命长，环境友好以及可快速充放电等特点目前得到了广泛应用，另外正极材料是决定锂离子电池性能的关键因素之一。目前，商业化的以钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、三元系正极材料为主，主要应用在 3C、动力电池、和储能领域。锂离子电池的研究重难点仍然是电池的循环寿命，电池的循环寿命一般取决于正极材料，主要原因为电池在充放电过程中，正极材料直接与电解液接触，活性物质发生溶解，导致电池容量衰减；另一方面，镍基三元正极材料在可逆充放电过程中，材料的层状结构由于锂离子的嵌入/脱出会发生周期性变化，从而产生应力应变，导致材料生成微裂纹，裂纹会成倍地增加与电解液接触的新表面，产生更加严重的表面副反应和表面相变，使得容量大幅下降。因此亟需开发一种能有效提高电池循环寿命的正极材料。

发明内容

本公开旨在至少解决相关技术中存在的技术问题之一。为此，本公开提出一种快离子导体包覆的正极材料及其制备方法和应用，该快离子导体包覆的正极材料能有效提高电池的循环寿命。

本公开的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的：

一种快离子导体包覆的正极材料，其化学通式为：$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2@(Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12})_i$，其中 $x>0.8$，$y>0$，$0<1-x-y<0.1$，$0\leqslant i\leqslant 0.003$，$0\leqslant\delta\leqslant 1.0$，$0\leqslant z\leqslant 0.5$，M 为 Al、K、Ca、Nb、Co、Fe、Cu、Zn、Ta、Ti 中的至少一种。

在一实施例，所述 M 为 Al、Ta、Ti 中的至少一种，$0\leqslant\delta\leqslant 0.6$，$0\leqslant z\leqslant$

0.3。

在一实施例，所述快离子导体包覆的正极材料的化学式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.001}$ 、$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.002}$ 及 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.003}$ 中的一种。

一种如上所述快离子导体包覆的正极材料的制备方法，包括以下步骤：

（1）将镍基三元前驱体和锂源进行球磨混合，煅烧，得到三元正极材料；

（2）将镧化物、锆化物及 M 化物溶于酚类溶液中，并加入碱性催化剂，得到复合溶液；

（3）向步骤（2）制得的所述复合溶液中加入醛类化合物，反应，制得络合有镧离子、锆离子及 M 离子的酚醛树脂预聚物；

（4）将步骤（3）制得的所述酚醛树脂预聚物溶于溶剂中，搅拌，静置老化，制得水凝胶；

（5）将步骤（1）制得的所述三元正极材料与步骤（4）制得的所述水凝胶混合，冷冻干燥，煅烧，制得所述快离子导体包覆的正极材料。

在一实施例，步骤（1）中，所述镍基三元前驱体中的过渡金属元素与所述锂源中的锂元素的摩尔比为 1：（1.02-1.05）。

在一实施例，步骤（1）中，所述镍基三元前驱体由以下步骤制备而成：将 $NiSO_4·6H_2O$、$CoSO_4·7H_2O$ 和 $MnSO_4·H_2O$ 溶于水中，得到过渡金属硫酸盐水溶液，再加入氨水和 NaOH 搅拌反应，过滤，洗涤，干燥，得到所述镍基三元前驱体，其中干燥是指在 110-130℃下真空干燥 12-24h。

在一实施例，步骤（1）中，所述锂源为 $LiNO_3$、LiCl、LiOH 及 Li_2CO_3 中的至少一种。

在一实施例，步骤（1）中，所述球磨的转速为 100-300r/min。

在一实施例，步骤（1）中，所述煅烧是指在含氧氛围中以 700-1050℃的温度，煅烧 10-24h。

在一实施例，步骤（2）中，所述碱性催化剂为氢氧化锂及氨水中的至少一种。

在一实施例，步骤（2）中，所述酚类溶液为间二苯酚溶液，所述酚

类溶液是由间苯二酚与水的配比按照 10g:(30-100)mL 配制得到。

在一实施例，步骤（2）中，所述镧化物为镧的氧化物、碳酸化物和硝酸化物中的至少一种。

在一实施例，步骤（2）中，所述锆化物为锆的氧化物、碳酸化物和硝酸化物中的至少一种。

在一实施例，步骤（2）中，所述 M 化物为 M 的氧化物、碳酸化物和硝酸化物中的至少一种。

在一实施例，步骤（3）中，所述反应是在 40-60℃水浴加热下进行，所述反应的时间为 1-3h。

在一实施例，步骤（3）中，所述醛类化合物为甲醛或已醛。

在一实施例，步骤（2）中所述酚类溶液中的酚类化合物与步骤（3）中加入的醛类化合物的摩尔比为（0.3-1.0）：1。

在一实施例，步骤（4）中，所述溶剂为浓度为 25wt%-40wt%的乙醇溶液。

在一实施例，步骤（4）中，静置老化是指密闭条件，在 60-90℃下，静置老化 36-48h。

在一实施例，步骤（5）中，所述三元正极材料与所述水凝胶的配比为 1g：（1-5）mL。

本公开的第三个目的在于提供一种锂离子电池：

一种锂离子电池，包括如上所述的快离子导体包覆的正极材料。

在一实施例，所述锂离子电池在 2.8-4.3V 范围内，0.1C 的首圈放电容量能达到 198.3mAh/g 以上，库伦效率能达到 84.9%以上，且在 2.8-4.25V 范围内，以 1C 进行循环性能测试，循环 80 圈后，容量保持率在 91.5%以上。

本公开的有益效果是：

（1）本公开是将 $Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12}$ 包覆在正极材料表面，一方面可以保护电极材料免受电解液的侵蚀，另一方面促进了 Li^+在层间传输，同时又抑制了界面电极和电荷转移电阻在电化学循环过程中的增加，提升材料的电化学性能。本公开的快离子导体包覆的正极材料在 0.1C，2.8-4.3V 条件下，首圈放电容量

能达到 198.3mAh/g 以上，库伦效率能达到 84.9%以上，且在 2.8-4.25V 范围内，以 1C 进行循环性能测试，循环 80 圈后，容量保持率在 91.5%以上，能有效提高电池的循环寿命；

（2）本公开的快离子导体包覆的正极材料是利用醛类和酚类在碱性催化剂的催化作用下合成酚醛树脂当作辅助包覆介质，且 La^{3+}、Zr^{4+}、Al^{3+}等金属离子能进酚醛树脂的骨架发生络合，然后通过冷冻干燥使包覆层包裹在正极材料表面，最后通氧状态下，高温煅烧，去除气凝胶，并在表面重组合成厚度均匀的掺杂石榴石型快离子导体包覆层，改善材料的电子电导率、从而极大提高了正极材料的循环性能；

（3）本公开的快离子导体包覆的正极材料的制备方法中使用氢氧化锂和氨水作为催化剂，在高温烧结时，凝胶被去除，锂离子参与反应形成包覆物，提高材料的利用率和避免引入其它杂质。

（4）本公开的快离子导体包覆的正极材料的制备方法中通过原位合成法，将类钙钛矿 $Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12}$ 在高镍正极材料表面重组。类钙钛矿作为快离子导体材料，它的结构是由钙钛矿结构 La_2NiLiO_5 和层状 La_2O_3 沿着 c 轴叠加得到。因此相比于钙钛矿结构，该类钙钛矿结构沿 c 轴的晶面间距更大，更有利于 Li^+ 的嵌入嵌出。$Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12}$ 包覆在正极材料表面，一方面可以保护电极材料免受电解液的侵蚀，另一方面促进了 Li^+在层间传输，同时又抑制了界面电极和电荷转移电阻在电化学循环过程中的增加，提升材料的电化学性能。

（5）本公开的快离子导体包覆的正极材料能提高正极材料的循环性能，材料成本低廉，且制备工艺简单，与现有的工业制备镍基正极材料工艺完全相容。

附图说明

图 1 为本公开实施例 1 快离子导体包覆的正极材料的 SEM 图；

图 2 为本公开实施例 1-3 和对比例 1-2 的正极材料循环性能测试图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本公开做进一步的说明。

实施例 1：

一种快离子导体包覆的正极材料，其化学式为：$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.001}$，该快离子导体包覆的正极材

料的 SEM 图如图 1 所示。

如上所述的快离子导体包覆的正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1)按照 Ni:Co:Mn=90:5:5 的摩尔比将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶于去离子水，制得 2mol/L 过渡金属硫酸盐溶液 6L，同时，配置 7.2L 浓度为 2mol/L 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 水溶液和 5L 浓度为 5mol/L 的 NaOH 水溶液，将制得的金属硫酸盐水溶液、氨水溶液和氢氧化钠溶液分别用蠕动泵连续注入间歇式反应器中，反应过程中通入氮气做保护气氛，待前驱体陈化、生长至约 8μm 后将其过滤，然后多次洗涤，最后在 120℃下真空干燥 18h，得到前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$；

（2）取 1000g 干燥后的镍钴锰氢氧化物前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$ 和 468.7g 单水氢氧化锂倒入球磨罐子中进行球磨混合，球磨速度为 150rpm，球磨的时间为 6h，得到混合均匀的粉末，将混合粉末在氧气气氛中，以 800℃煅烧 15h，然后过 400 目筛，最后制得 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 三元正极材料，记为 NCM；

（3）按间苯二酚和去离子水的浓度为 0.2g/mL，称取 20g 间苯二酚溶于 100mL 去离子水中，并搅拌 0.5h，得到间苯二酚溶液；

（4）按 NCM：包覆合成物的质量比为 1：0.001，分别称取硝酸镧 0.116g、硝酸锆 0.077g，硝酸铝 0.005g、单水氢氧化锂 0.032g 和适量氨水溶于间苯二酚溶液中，使用磁力搅拌器搅拌 1h，得到混合溶液 A；

（5）50℃水浴加热状态下，往混合溶液 A 中加入 10.92g 的甲醛，反应 2h 至粘稠状，制得酚醛树脂预聚物；La^{3+}、Zr^{4+}、Al^{3+}在反应过程中与酚和醛之间生成络合物，进入酚醛树脂骨架，且生成的络合离子具有中等程度的稳定性；

（6）将酚醛树脂预聚物倒入 50wt%的乙醇溶液中，将其溶解成酚醛树脂预聚物质量分数为 30%的溶液，搅拌 2h，将其倒入密闭容器中，在 80℃下，静置老化 36h，制得水凝胶；

（7）取 100gNCM 倒入 300mL 水凝胶中，搅拌 1h，得到搅拌均匀的混合物；

（8）将混合物进行冷冻干燥，得到气凝胶包覆的三元正极复合材

料；

（9）将复合材料在氧气气氛中，以680℃烧结10h，制得石榴石型快离子导体包覆的 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.001}$ 复合正极材料，记为NCM-LLZ-10。

实施例2：

一种快离子导体包覆的正极材料，其化学式为：$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.002}$。

如上所述的快离子导体包覆的正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1)按照Ni:Co:Mn=90:5:5的摩尔比将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶于去离子水，制得2mol/L过渡金属硫酸盐溶液6L，同时，配置7.2L浓度为2mol/L的 $NH_3·H_2O$ 水溶液和5L浓度为5mol/L的NaOH水溶液，将制得的金属硫酸盐水溶液、氨水溶液和氢氧化钠溶液分别用蠕动泵连续注入间歇式反应器中，反应过程中通入氮气做保护气氛，待前驱体陈化、生长至约8μm后将其过滤，然后多次洗涤，最后在120℃下真空干燥18h，得到前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$；

（2）取1000g干燥后的镍钴锰氢氧化物前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$ 和468.7g单水氢氧化锂倒入球磨罐子中进行球磨混合，球磨速度为150rpm，球磨的时间为6h，得到混合均匀的粉末，将混合粉末在氧气气氛中，以800℃煅烧15h，然后过400目筛，最后制得 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 三元正极材料，记为NCM；

（3）按间苯二酚和去离子水的浓度为0.2g/mL，称取20g间苯二酚溶于100mL去离子水中，并搅拌0.5h，得到间苯二酚溶液；

（4）按NCM：包覆合成物的质量比为1：0.002，分别称取硝酸镧0.232g、硝酸锆0.155g、硝酸铝0.010g、单水氢氧化锂0.064g和适量氨水溶于间苯二酚溶液中，使用磁力搅拌器搅拌1h，得到混合溶液B；

（5）50℃水浴加热状态下，往混合溶液B中加入10.92g的甲醛，反应2h至粘稠状，制得酚醛树脂预聚物；La^{3+}、Zr^{4+}、Al^{3+}在反应过程中与酚和醛之间生成络合物，进入酚醛树脂骨架，且生成的络合离子具有中等程度的稳定性；

（6）将酚醛树脂预聚物倒入 50wt%的乙醇溶液中，将其溶解成酚醛树脂预聚物质量分数为 30%的溶液，搅拌 2h，将其倒入密闭容器中，在 80℃下，静置老化 36h，制得水凝胶；

（7）取 100gNCM 倒入 300mL 水凝胶中，搅拌 1h，得到搅拌均匀的混合物；

（8）将混合物进行冷冻干燥，得到气凝胶包覆的三元正极复合材料；

（9）将复合材料在氧气气氛中，以 680℃烧结 10h，制得石榴石型快离子导体包覆的 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.002}$ 复合正极材料，记为 NCM-LLZ-20。

实施例 3：

一种快离子导体包覆的正极材料，其化学式为：$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.003}$。

如上所述的快离子导体包覆的正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1)按照 Ni:Co:Mn=90:5:5 的摩尔比将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶于去离子水，制得 2mol/L 过渡金属硫酸盐溶液 6L，同时，配置 7.2L 浓度为 2mol/L 的 $NH_3·H_2O$ 水溶液和 5L 浓度为 5mol/L 的 NaOH 水溶液，将制得的金属硫酸盐水溶液、氨水溶液和氢氧化钠溶液分别用蠕动泵连续注入间歇式反应器中，反应过程中通入氮气做保护气氛，待前驱体陈化、生长至约 8μm 后将其过滤，然后多次洗涤，最后在 120℃下真空干燥 18h，得到前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$；

（2）取 1000g 干燥后的镍钴锰氢氧化物前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$ 和 468.7g 单水氢氧化锂倒入球磨罐子中进行球磨混合，球磨速度为 150rpm，球磨的时间为 6h，得到混合均匀的粉末，将混合粉末在氧气气氛中，以 800℃煅烧 15h，然后过 400 目筛，最后制得 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 三元正极材料，记为 NCM；

（3）按间苯二酚和去离子水的浓度为 0.2g/mL，称取 20g 间苯二酚溶于 100mL 去离子水中，并搅拌 0.5h，得到间苯二酚溶液；

（4）按 NCM：包覆合成物的质量比为 1：0.003，分别称取硝酸镧

0.348g、硝酸锆 0.232g、硝酸铝 0.015g、单水氢氧化锂 0.096g 和适量氨水溶于间苯二酚溶液中，使用磁力搅拌器搅拌 1h，得到混合溶液 C；

（5）50℃水浴加热状态下，往混合溶液 C 中加入 10.92g 的甲醛，反应 2h 至粘稠状，制得酚醛树脂预聚物；La^{3+}、Zr^{4+}、Al^{3+}在反应过程中与酚和醛之间生成络合物，进入酚醛树脂骨架，且生成的络合离子具有中等程度的稳定性；

（6）将酚醛树脂预聚物倒入 50wt%的乙醇溶液中，将其溶解成酚醛树脂预聚物质量分数为 30%的溶液，搅拌 2h，将其倒入密闭容器中，在 80℃下，静置老化 36h，制得水凝胶；

（7）取 100gNCM 倒入 300mL 水凝胶中，搅拌 1h，得到搅拌均匀的混合物；

（8）将混合物进行冷冻干燥，得到气凝胶包覆的三元正极复合材料；

（9）将复合材料在氧气气氛中，以 680℃烧结 10h，制得石榴石型快离子导体包覆的 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.003}$ 复合正极材料，记为 NCM-LLZA-30。

对比例 1：（与实施例 1 相比，区别仅在于未利用快离子导体进行包覆）

一种正极材料，其化学式为：$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$。

如上所述的正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1)按照 Ni:Co:Mn=90:5:5 的摩尔比将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶于去离子水，制得 2mol/L 过渡金属硫酸盐溶液 6L，同时，配置 7.2L 浓度为 2mol/L 的 $NH_3·H_2O$ 水溶液和 5L 浓度为 5mol/L 的 NaOH 水溶液，将制得的金属硫酸盐水溶液、氨水溶液和氢氧化钠溶液分别用蠕动泵连续注入间歇式反应器中，反应过程中通入氮气做保护气氛，待前驱体陈化、生长至约 8μm 后将其过滤，然后多次洗涤，最后在 120℃下真空干燥 18h，得到前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$；

（2）取 1000g 干燥后的镍钴锰氢氧化物前驱体 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$ 和 468.7g 单水氢氧化锂倒入球磨罐子中进行球磨混合，球磨速度为 150rpm，球磨的时间为 6h，得到混合均匀的粉末，

将混合粉末在氧气气氛中，以800℃煅烧15h，然后过400目筛，最后制得$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$三元正极材料，记为NCM。

对比例2：（与实施例1相比，区别仅在于快离子导体包覆的正极材料中没有掺杂Al）

一种快离子导体包覆的正极材料，其化学式为：$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_7La_3Zr_2O_{12})_{0.001}$。

如上所述的快离子导体包覆的正极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1)按照Ni:Co:Mn=90:5:5的摩尔比将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶于去离子水，制得2mol/L过渡金属硫酸盐溶液6L，同时，配置7.2L浓度为2mol/L的$NH_3·H_2O$水溶液和5L浓度为5mol/L的NaOH水溶液，将制得的金属硫酸盐水溶液、氨水溶液和氢氧化钠溶液分别用蠕动泵连续注入间歇式反应器中，反应过程中通入氮气做保护气氛，待前驱体陈化、生长至约8μm后将其过滤，然后多次洗涤，最后在120℃下真空干燥18h，得到前驱体$Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$；

（2）取1000g干燥后的镍钴锰氢氧化物前驱体$Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$和468.7g单水氢氧化锂倒入球磨罐子中进行球磨混合，球磨速度为150rpm，球磨的时间为6h，得到混合均匀的粉末，将混合粉末在氧气气氛中，以800℃煅烧15h，然后过400目筛，最后制得$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$三元正极材料，记为NCM；

（3）按间苯二酚和去离子水的浓度为0.2g/mL，称取20g间苯二酚溶于100mL去离子水中，并搅拌0.5h，得到间苯二酚溶液；

（4）按NCM：包覆合成物的质量比为1：0.001，分别称取硝酸镧0.116g、硝酸锆0.078g、单水氢氧化锂0.035g和适量氨水溶于间苯二酚溶液中，使用磁力搅拌器搅拌1h，得到混合溶液D；

（5）50℃水浴加热状态下，往混合溶液D中加入10.92g的甲醛，反应2h至粘稠状，制得酚醛树脂预聚物；La^{3+}、Zr^{4+}在反应过程中与酚和醛之间生成络合物，进入酚醛树脂骨架，且生成的络合离子具有中等程度的稳定性；

（6）将酚醛树脂预聚物倒入无水乙醇中，加水将其溶解成质量分

数为 30%的乙醇溶液，搅拌 2h，将其倒入密闭容器中，在 80℃下，静置老化 36h，制得水凝胶；

（7）取 100gNCM 倒入 300mL 水凝胶中，搅拌 1h，得到搅拌均匀的混合物；

（8）将混合物进行冷冻干燥，得到气凝胶包覆的三元正极复合材料；

（9）将复合材料在氧气气氛中，以 680℃烧结 10h，制得快离子导体包覆的 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_7La_3Zr_2O_{12})_{0.001}$ 复合正极材料，记为 NCM-LLZ。

试验例：

分别将实施例 1-3 及对比例 1-2 的正极材料作为锂离子电池正极材料，按照质量比正极材料：乙炔黑：聚偏二氟乙烯=90:5:5 比例混合制浆后，均匀涂布至光铝箔上制得正极片。以锂片为负极片，在惰性气体手套箱内组装成 CR2430 扣式半电池，并对电池进行性能测试，测试条件为：0.1C，2.8-4.3V，测试结果如表 1 所示。

表 1：性能测试结果

样品名称	首圈充电容量(mAh/g)	首圈放电容(mAh/g)	首圈库伦效率（%）	80 圈后容量保持率（%）	粉末电阻率
NCM-LLZA-10	233.4	198.3	85.0	91.5	247.3
NCM-LLZA-20	234.6	200.1	85.3	92.5	244.3
NCM-LLZA-30	235.9	200.3	84.9	92.0	244.8
NCM	233.3	196.9	84.4	89.5	288.5
NCM-LLZ	232.4	194.0	83.5	89.7	296.5

由图 1 的 SEM 图可以看出，包覆物已均匀覆盖在球形颗粒表面。

由表 1 可知，本公开的快离子导体包覆的正极材料在 2.8-4.3V 范围内，0.1C 的首圈放电容量能达到 198.3mAh/g 以上，库伦效率能达到 84.9%以上，具体为实施例 1 中 NCM-LLZA-10 的首圈放电容量为 198.3mAh/g，库伦效率为 85.0%，实施例 2 中 NCM-LLZA-20 的首圈放电容量为 200.1

mAh/g，库伦效率为 85.3%，实施例 3 中 NCM-LLZA-30 的首圈放电容量为 200.3mAh/g，库伦效率为 84.9%；而对比例 1 中 NCM 材料的首圈放电容量为 196.9mAh/g，库伦效率为 84.4%，而对比例 2 中 NCM-LLZ 的首圈放电容量为 194.0，库伦效率为 83.5%，结果表明原位合成 Al 掺杂石榴石型快离子导体包覆层，会提高材料的放电容量和首圈库伦效率。同时，当包覆比例为 1：0.002 时，材料的首圈放电容量为库伦效率最高 85.3%，但包覆比例提升至 1：0.003 时，首圈库伦效率下降至 84.9%，这是因为当包覆量大于 0.2%时，石榴石型快离子导体开始过度包覆三元正极材料，阻碍锂离子在可逆充放电过程中的传输，从而降低材料的库伦效率。同时对比实施例 1 及对比例 2 可知，对比例 2 中未引入 Al 掺杂时，由于 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 的电子电导率较小，导致其粉末电阻增大，不利于整体正极材料的电化学性能。

同时结合表 1 及图 2 可知，本公开的快离子导体包覆的正极材料在 2.8-4.25V 范围内，以 1C 进行循环性能测试，循环 80 圈后，容量保持率在 91.5%以上，分别为 91.5%，92.5%，92.0%，对比例 1 的容量保持率为 89.5%，对比例 2 的容量保持率为 89.7%，即包覆后材料循环稳定性均有明显的提高。通常由于高镍正极材料在可逆充放电过程中，会有大量的 Li^+从层状结构中嵌入/脱出，容易引起结构坍塌，从而造成大量不可逆容量损失和不可逆的电化学性能衰减。但对比实施例 1 与对比例 2 可知，含 Al 掺杂的石榴石型快离子导体化学性质更加稳定，不易在充放电过程中参与反应，可以保证包覆层在多次循环过程中保持完好，有助于减少材料在充放电过程中产生新的接触面，从而抑制电解液与材料接触而发生的副反应，提高材料循环稳定性。

综上所述，本公开的快离子导体包覆正极材料，可以有效减少电解液和材料直接接触，避免活性物质发生溶解，从而降低界面副反应，抑制电池极化，提高了材料结构稳定性和电化学性能。

权 利 要 求 书

1.一种快离子导体包覆的正极材料，其特征在于：其化学通式为：$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2@(Li_{7-\delta}La_3Zr_2M_zO_{12})_i$，其中 x>0.8，y>0，0<1-x-y<0.1，0≤i≤0.003，0≤δ≤1.0，0≤z≤0.5，M 为 Al、K、Ca、Nb、Co、Fe、Cu、Zn、Ta、Ti 中的至少一种。

2.根据权利要求 1 所述的一种快离子导体包覆的正极材料，其特征在于：所述 M 为 Al、Ta、Ti 中的至少一种，0≤δ≤0.6，0≤z≤0.3。

3.根据权利要求 1 所述的一种快离子导体包覆的正极材料，其特征在于：所述快离子导体包覆的正极材料的化学式为 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.001}$、$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.002}$ 及 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2@(Li_{6.4}La_3Zr_2Al_{0.2}O_{12})_{0.003}$ 中的一种。

4.根据权利要求 1-3 任一项所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：

（1）将镍基三元前驱体和锂源进行球磨混合，煅烧，得到三元正极材料；

（2）将镧化物、锆化物及 M 化物溶于酚类溶液中，并加入碱性催化剂，得到复合溶液；

（3）向步骤（2）制得的所述复合溶液中加入醛类化合物，反应，制得络合有镧离子、锆离子及 M 离子的酚醛树脂预聚物；

（4）将步骤（3）制得的所述酚醛树脂预聚物溶于溶剂中，搅拌，静置老化，制得水凝胶；

（5）将步骤（1）制得的所述三元正极材料与步骤（4）制得的所述水凝胶混合，冷冻干燥，煅烧，制得所述快离子导体包覆的正极材料。

5.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述镍基三元前驱体中的过渡金属元素与所述锂源中的锂元素的摩尔比为 1：（1.02-1.05）。

6.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述镍基三元前驱体由以下步骤制备而成：将 $NiSO_4·6H_2O$、$CoSO_4·7H_2O$ 和 $MnSO_4·H_2O$ 溶于水中，得到过渡金属

硫酸盐水溶液，再加入氨水和 NaOH 搅拌反应，过滤，洗涤，干燥，得到所述镍基三元前驱体。

7.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述锂源为 $LiNO_3$、LiCl、LiOH 及 Li_2CO_3 中的至少一种。

8.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述球磨的转速为 100-300r/min。

9.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（1）中，所述煅烧是指在含氧氛围中以 700-1050℃的温度，煅烧 10-24h。

10.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述碱性催化剂为氢氧化锂及氨水中的至少一种。

11.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述酚类溶液为间二苯酚溶液，所述酚类溶液是由间苯二酚与水的配比按照 10g:(30-100)mL 配制得到。

12.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述镧化物为镧的氧化物、碳酸化物和硝酸化物中的至少一种。

13.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述锆化物为锆的氧化物、碳酸化物和硝酸化物中的至少一种。

14.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中，所述 M 化物为 M 的氧化物、碳酸化物和硝酸化物中的至少一种。

15. 根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（3）中，所述反应是在 40-60℃水浴加热下进行，所述反应的时间为 1-3h。

16.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特

征在于：步骤（3）中，所述醛类化合物为甲醛或已醛。

17. 根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（2）中所述酚类溶液中的酚类化合物与步骤（3）中加入的醛类化合物的摩尔比为（0.3-1.0）：1。

18. 根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（4）中，所述溶剂为浓度为 25wt%-60wt%的乙醇溶液。

19. 根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（4）中，静置老化是指密闭条件，在 60-90℃下，静置老化 36-48h。

20.根据权利要求 4 所述的一种快离子导体包覆的正极材料的制备方法，其特征在于：步骤（5）中，所述三元正极材料与所述水凝胶的配比为 1g：（1-5）mL。

21.一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 1-3 任一项所述的快离子导体包覆的正极材料。

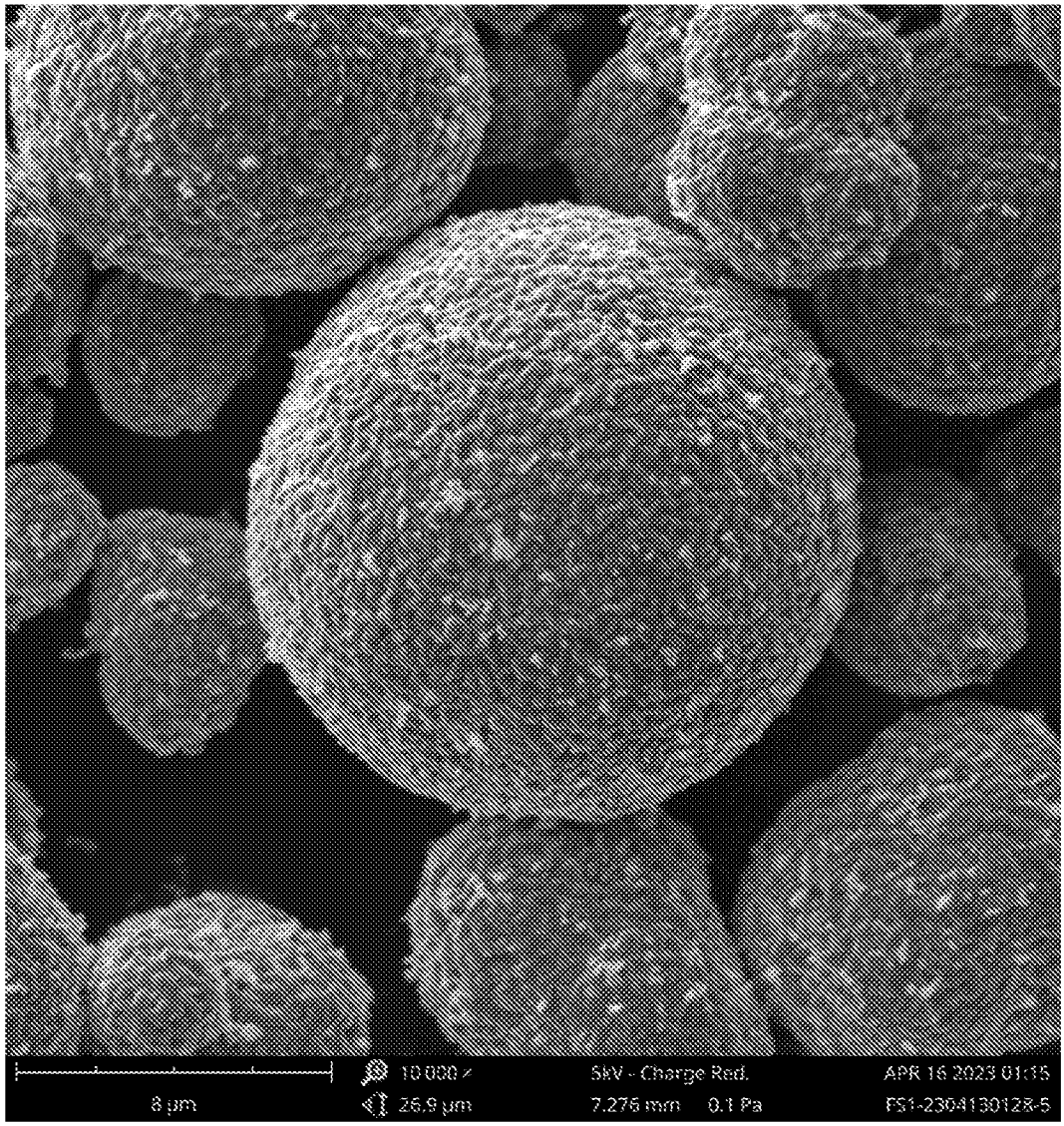

8 µm
10 000 ×
26.9 µm
5kV - Charge Red.
7.276 mm
0.1 Pa
APR 16 2023 01:15
FS1-2304130128-5

图 1

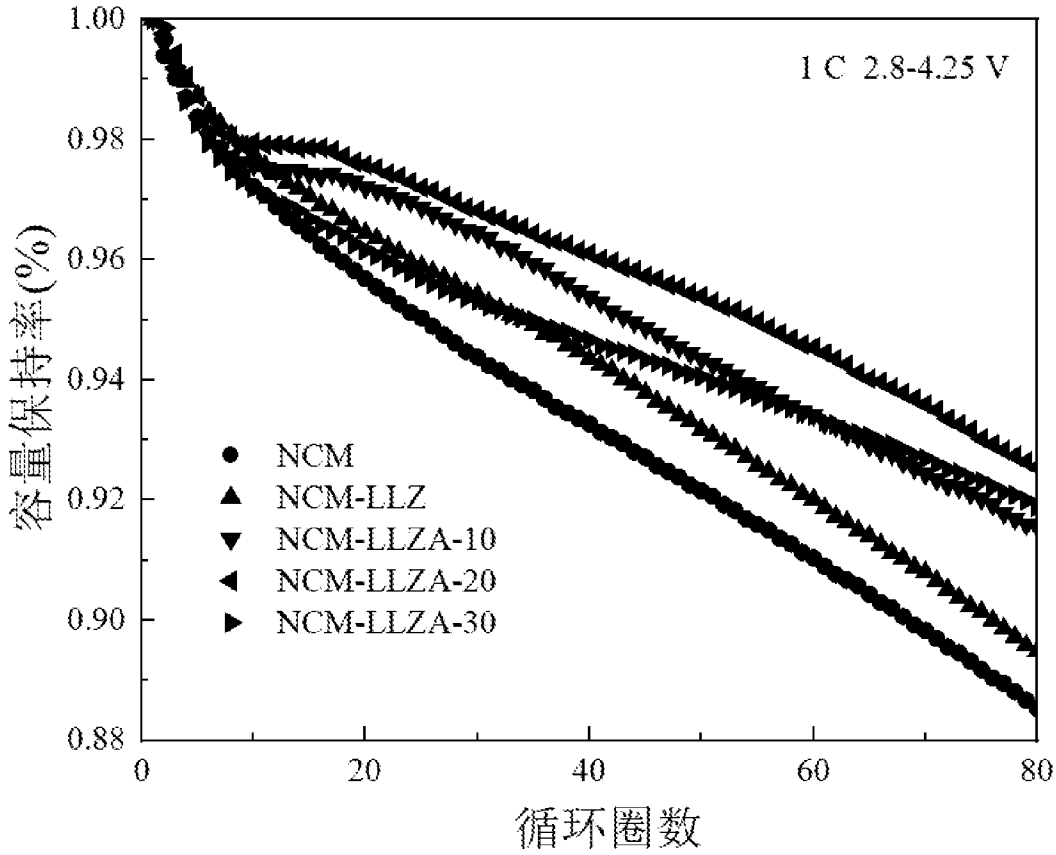

1 C 2.8-4.25 V
容量保持率(%)
循环圈数
NCM
NCM-LLZ
NCM-LLZA-10
NCM-LLZA-20
NCM-LLZA-30
1.00
0.98
0.96
0.94
0.92
0.90
0.88
0
20
40
60
80

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/105921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/505(2010.01)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)

IPC: 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)

CNKI, CNTXT, ENTXTC, ISI_Web of science: 快离子, 包覆, 包裹, 修饰, 壳, 外层, Li, La, Zr, Al, Coating, wrapping, core, shell, outer layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115133016 A (WANHUA CHEMICAL (SICHUAN) CO., LTD. et al.) 30 September 2022 (2022-09-30) description, paragraphs [0020]-[0023], [0044], and [0076]-[0082]	1-3, 21
Y	CN 115133016 A (WANHUA CHEMICAL (SICHUAN) CO., LTD. et al.) 30 September 2022 (2022-09-30) description, paragraphs [0020]-[0023], [0044], and [0076]-[0082]	4-20
Y	CN 108305996 A (CHINA ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE et al.) 20 July 2018 (2018-07-20) description, paragraphs [0006]-[0026]	4-20
A	CN 104810521 A (TIAN DONG) 29 July 2015 (2015-07-29) entire document	1-21
A	CN 105244488 A (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 January 2016 (2016-01-13) entire document	1-21

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
07 December 2023	**13 December 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109879331 A (ZHEJIANG ZOTYE AUTOMOBILE MANUFACTURING CO., LTD.) 14 June 2019 (2019-06-14) entire document	1-21
A	CN 113394401 A (ZHEJIANG POWER NEW ENERGY CO., LTD.) 14 September 2021 (2021-09-14) entire document	1-21
A	CN 115188941 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 October 2022 (2022-10-14) entire document	1-21
A	US 2021221702 A1 (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 July 2021 (2021-07-22) entire document	1-21
A	US 2021367227 A1 (SACHEM, INC.) 25 November 2021 (2021-11-25) entire document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/105921

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 115133016 A	30 September 2022	None	
CN 108305996 A	20 July 2018	None	
CN 104810521 A	29 July 2015	None	
CN 105244488 A	13 January 2016	None	
CN 109879331 A	14 June 2019	None	
CN 113394401 A	14 September 2021	None	
CN 115188941 A	14 October 2022	None	
US 2021221702 A1	22 July 2021	WO 2019075910 A1	25 April 2019
		US 11198621 B2	14 December 2021
US 2021367227 A1	25 November 2021	JP 2021509522 A	25 March 2021
		JP 7204757 B2	16 January 2023
		CA 3087316 A1	04 July 2019
		SG 11202005202 TA	29 July 2020
		KR 20200104874 A	04 September 2020
		EP 3714502 A1	30 September 2020
		US 11201321 B1	14 December 2021
		IL 275095 A	30 July 2020
		IL 275095 B1	01 October 2023
		WO 2019133251 A1	04 July 2019

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2023/105921

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i； H01M4/505(2010.01)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)

IPC: 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））

CNKI,CNTXT,ENTXTC,ISI_Web of science：快离子，包覆，包裹，修饰，壳，外层，Li，La，Zr，Al，Coating, wrapping, core, shell, outer layer

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
X	CN 115133016 A (万华化学（四川）有限公司等) 2022年9月30日 (2022 - 09 - 30) 说明书第[0020]-[0023]、[0044]、[0076]-[0082]段	1-3，21
Y	CN 115133016 A (万华化学（四川）有限公司等) 2022年9月30日 (2022 - 09 - 30) 说明书第[0020]-[0023]、[0044]、[0076]-[0082]段	4-20
Y	CN 108305996 A (中国电力科学研究院有限公司等) 2018年7月20日 (2018 - 07 - 20) 说明书第[0006]-[0026]段	4-20
A	CN 104810521 A (田东) 2015年7月29日 (2015 - 07 - 29) 全文	1-21
A	CN 105244488 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2016年1月13日 (2016 - 01 - 13) 全文	1-21
A	CN 109879331 A (浙江众泰汽车制造有限公司) 2019年6月14日 (2019 - 06 - 14) 全文	1-21
A	CN 113394401 A (浙江帕瓦新能源股份有限公司) 2021年9月14日 (2021 - 09 - 14) 全文	1-21

☑ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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	国际检索报告邮寄日期
2023年12月7日	2023年12月13日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 翟燕燕 电话号码 (+86) 010-53962260

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
A	CN 115188941 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2022年10月14日 (2022 - 10 - 14) 全文	1-21
A	US 2021221702 A1 (UNIV. BEIJING TECHNOLOGY) 2021年7月22日 (2021 - 07 - 22) 全文	1-21
A	US 2021367227 A1 (SACHEM INC.) 2021年11月25日 (2021 - 11 - 25) 全文	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/105921

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	115133016	A	2022年9月30日	无			
CN	108305996	A	2018年7月20日	无			
CN	104810521	A	2015年7月29日	无			
CN	105244488	A	2016年1月13日	无			
CN	109879331	A	2019年6月14日	无			
CN	113394401	A	2021年9月14日	无			
CN	115188941	A	2022年10月14日	无			
US	2021221702	A1	2021年7月22日	WO	2019075910	A1	2019年4月25日
				US	11198621	B2	2021年12月14日
US	2021367227	A1	2021年11月25日	JP	2021509522	A	2021年3月25日
				JP	7204757	B2	2023年1月16日
				CA	3087316	A1	2019年7月4日
				SG	11202005202	TA	2020年7月29日
				KR	20200104874	A	2020年9月4日
				EP	3714502	A1	2020年9月30日
				US	11201321	B1	2021年12月14日
				IL	275095	A	2020年7月30日
				IL	275095	B1	2023年10月1日
				WO	2019133251	A1	2019年7月4日