

(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8月3日 (03.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/128983 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/071314
- (22) 国际申请日: 2017年1月16日 (16.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610063735.8 2016年1月29日 (29.01.2016) CN
- (71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。
- (72) 发明人: 谢静 (XIE, Jing); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 马永军 (MA, Yongjun); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 易观贵 (YI, Guangui); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 宋威 (SONG, Wei); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 郭姿珠 (GUO, Zizhu); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。
- (74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼301室, Beijing 100084 (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,

[见续页]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE COMPOSITE MATERIAL FOR ALL-SOLID-STATE LITHIUM ION BATTERY AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREFOR

(54) 发明名称: 全固态锂离子电池正极复合材料及其制备方法和应用

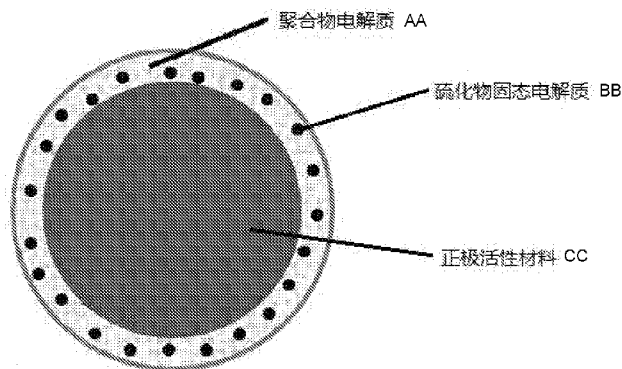


图1

AA POLYMER ELECTROLYTE
BB SULPHIDE SOLID-STATE ELECTROLYTE
CC POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57) Abstract: Provided in the present invention are a positive electrode composite material for an all-solid-state lithium ion battery, and a preparation method and an application therefor, the positive electrode positive material having a core-shell structure, the core comprising positive electrode active material, and the shell comprising a polymer electrolyte and a sulphide solid-state electrolyte. The positive electrode composite material for an all-solid-state lithium ion battery provided in the present invention has a simple preparation procedure, and can effectively improve the interface problem between the positive electrode and inorganic solid electrolyte of a lithium ion battery; an all-solid-state lithium ion battery prepared using said material has good recycling service life and better safety performance.

(57) 摘要: 本发明提出了一种全固态锂离子电池正极复合材料及其制备方法和应用, 其中, 正极复合材料具有核壳结构, 所述核包括正极活性材料, 所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。本发明提供的全固态锂离子电池正极复合材料, 制备工艺简单、且能有效改善锂离子电池正极与无机固体电解质之间的界面问题, 利用其制备得到的全固态锂离子电池具有更好的循环寿命, 安全性能更优。



WO 2017/128983 A1



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))。

全固态锂离子电池正极复合材料及其制备方法和应用

优先权信息

本申请请求 2016 年 01 月 29 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为 5 201610063735.8 的专利申请的优先权和权益，并且通过参照将其全文并入此处。

技术领域

本发明属于锂离子电池领域，尤其涉及全固态锂离子电池正极复合材料及其制备方法、正极材料、正极以及全固态锂离子电池。

10

背景技术

现有技术中，全固态锂离子电池正极的制备方法一般分为三种，即粉末压片型、真空镀膜型和涂覆型。粉末压片型是将正极活性材料、无机固体电解质粉末和导电剂按照一定的比例混合，然后在一定的压力下压制而成，该方法的制备过程中，正极活性材料发生的体
15 积膨胀或体积收缩效应会导致正极活性材料与无机固体电解质颗粒之间的固-固接触界面效应恶化，此外当电池受到外部撞击时，这种固-固接触界面效应对整个电池性能的影响更大；真空镀膜型是采用溅射镀膜、蒸发镀膜、脉冲激光沉积膜或离子镀膜等方式直接将正极活性材料镀膜在集流体上，该方法需要特定的设备，价格昂贵，效率较低，在一定程度上制约了商业化应用；涂覆型正极片是将正极活性材料、无机固体电解质、导电剂和粘接剂
20 按照一定的比例在特定溶剂中混合均匀，然后将混合浆料均与地涂覆在集流体上，该方法在涂覆时需要加入粘结剂，且加入的粘接剂组分为非锂离子导体，会影响正极内部锂离子的传导，从而影响电池的电化学性能。为了解决上述技术问题，现有技术公开了通过在正极材料表面包覆 LiNbO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ni_2S_3 、 Li_3PS_4 等来解决。采用 LiNbO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物进行包覆的方法有流化床法、脉冲激光沉积等，这些方法操作手段复杂，设
25 备昂贵，且包覆层的离子电导率较低，影响正极材料的倍率性能；而采用 Ni_2S_3 、 Li_3PS_4 等硫化物进行包覆时，虽然能够一定程度地提高离子电导率，但是仍然无法解决正极内正极活性材料与硫化物无机固体电解质之间固-固接触界面效应问题。

发明内容

30 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此，本发明的一个目的在于提出了全固态锂离子电池正极复合材料及其制备方法、正极材料、正极以及全固态

锂离子电池，由此可以有效解决现有技术中正极材料与硫化物固态电解质之间存在的固-固界面层问题以及离子电导率低的问题。

根据本发明的一个方面，本发明提出了一种全固态锂离子电池正极复合材料，所述正极复合材料具有核壳结构，所述核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固
5 态电解质。

本发明通过在正极活性材料表面包覆含有聚合物电解质和无机固态电解质的壳层，能够减少正极活性材料与无机固态电解质之间的直接接触，从而改善正极与无机固态电解质之间的界面问题；另外，本发明采用含有聚合物电解质和无机固态电解质的壳层包覆正极活性材料得到正极复合材料，一方面，发明人还发现，壳层含有的聚合物电解质不仅具有良好的锂离子传导性能，同时具有良好的粘结性能，能够减少正极材料涂覆过程中非离子电
10 导组分粘结剂的使用，而且该聚合物电解质组分还有一定的弹性体性质，能够在一定程度缓解正极活性物质在充放电过程中的体积膨胀效应；另一方面，壳层含有的硫化物固态电解质不仅能够提高壳层聚合物电解质的离子电导率，还能够提高壳层聚合物电解质的电化学窗口，使得到的正极复合材料可以匹配高离子电导率的无机固态电解质和负极，得到的
15 电池安全性更高，循环寿命长。

根据本发明的第二方面，本发明还提出了一种全固态锂离子电池正极复合材料的制备方法，根据本发明的实施例，该方法包括：

- (1) 将聚合物和锂盐按照(20~85):(80~15)的质量比溶于有机溶剂中，以便得到聚合物电解质；
- 20 (2) 将步骤(1)中的聚合物电解质与硫化物固态电解质混合，以便得到乳液；
- (3) 向步骤(2)的乳液中加入正极活性材料，使所述乳液包裹所述正极复合材料，并进行烘干，以便得到具有核壳结构的正极复合材料，其中所述核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。

根据本发明的第三方面，本发明进一步提出了一种全固态锂离子电池正极材料，根据本
25 发明的实施例，全固态锂离子电池正极材料包括正极复合材料和正极导电剂，所述正极复合材料为本发明提出的全固态锂离子电池正极复合材料。

根据本发明的第四方面，本发明进一步提出了一种全固态锂离子电池正极，根据本发明的实施例，所述正极包括本申请提出的正极材料。

根据本发明的第五方面，本发明还提出了一种全固态锂离子电池，根据本发明的实施例，
30 全固态锂离子电池包括电池壳体以及位于电池壳体内的电芯，所述电芯包括正极、负极以及位于正极和负极之间的无机固态电解质层，其特征在于，所述正极为本申请提出的锂离子

子电池正极。

附图说明

图 1 为本申请提出的全固态锂离子电池正极复合材料的结构示意图。

5 具体实施方式

为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

根据本发明的第一方面，本发明提出了一种全固态锂离子电池正极复合材料，根据本发
10 明的实施例，所述正极复合材料具有核壳结构，所述核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。

根据本发明的实施例，全固态锂离子电池正极复合材料中，聚合物电解质可以为选自聚
15 氧乙烯基聚合物电解质、聚偏氟乙烯基聚合物电解质、聚丙烯腈基聚合物电解质、聚甲基
丙烯酸甲酯基聚合物电解质、聚乙烯基聚合物电解质中的至少一种；进一步优选地，所述
聚合物电解质选自聚氧乙烯基聚合物电解质、聚偏氟乙烯基聚合物电解质、聚丙烯腈基聚
合物电解质中的至少一种。由此通过采用上述聚合物电解质可以进一步提高壳层的锂离子
20 传导性能，同时使壳体具有良好的粘结性能，进而能够减少正极材料涂覆过程中非离子电
导组分粘结剂的使用，而且该聚合物电解质组分还有一定的弹性体性质，能够在一定程度
缓解正极活性物质在充放电过程中的体积膨胀效应。

20 本发明所述的聚合物电解质，为现有技术中常规意义上的聚合物电解质，即指聚合物和
锂盐在一定条件下发生络合反应生成的聚合物与锂盐的络合物。

发明人在多次试验中发现，采用含有上述聚合物电解质与硫化物固态电解质的壳层包覆
正极活性材料制备用于锂离子电池正极中的正极复合材料，制备得到的电池具有较高的安
全性能和循环性能；后经过多次试验验证，发现该类聚合电解质不仅粘结性能好，且具有
25 很好的离子导电性，在将其与硫化物固态电解质的混合包覆于正极活性材料表面后，制备
得到的正极，不仅与无机固态电解质之间的固-固界面效应得到缓解，正极本身的充放电容
量也得到了很好的提升。

根据本发明上述实施例的全固态锂离子电池正极复合材料中，优选地，所述硫化物固态
电解质选自玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、结晶态的 $\text{Li}_{x'}\text{M}_{y'}\text{PS}_{z'}$ 或玻璃陶瓷态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少
30 一种，其中 M 为 Si、Ge、Sn 中的至少一种， $x' + 4y' + 5 = 2z'$ ， $0 \leq y' \leq 1$ 。

根据本发明的具体实施例，进一步优选地，所述玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 选自玻璃态的

70Li₂S-30P₂S₅、75Li₂S-25P₂S₅、80Li₂S-20P₂S₅ 中的至少一种；所述玻璃陶瓷态的 Li₂S-P₂S₅ 选自玻璃陶瓷态的 70Li₂S-30P₂S₅、75Li₂S-25P₂S₅、80Li₂S-20P₂S₅ 中的至少一种；所述结晶态的 Li_x' M_y' PS_z' 选自 Li₃PS₄、Li₄SnS₄、Li₄GeS₄、Li₁₀SnP₂S₁₂、Li₁₀GeP₂S₁₂、Li₁₀SiP₂S₁₂ 中的至少一种。

5 根据本发明提出的全固态锂离子电池正极复合材料，优选地，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 1:99~99:1；进一步优选地，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 2:8~1:99；或者聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 8:2~99:1；更进一步优选地，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 1:9~1:99；或者所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 9:1~99:1。由此通过采用上述配比的聚合物电解质，可以进一步提高壳层的锂离子传导性能，同时提高壳体粘
10 结性能，减少正极材料涂覆过程中非离子电导组分粘结剂的使用。另外，还可以进一步提高壳层聚合物电解质的离子电导率，还能够提高壳层聚合物电解质的电化学窗口，使得到的正极复合材料可以匹配高离子电导率的无机固态电解质和负极，得到的电池安全性更高，循环寿命长。

15 根据本发明提出的全固态锂离子电池正极复合材料，优选地，所述聚合物电解质和硫化物固态电解质的总质量与所述正极活性材料的质量比为(40~5):(60~95)。采用聚合物电解质与硫化物固态电解质的总量与所述正极活性材料的质量配比为(40~5):(60~95)，不仅能很好的缓解正极与无机固态电解质之间的界面影响问题，还能保证正极的充放电效率。

根据本发明提出的全固态锂离子电池正极复合材料，优选地，所述正极活性材料选自
20 LiFe_xMn_yM_zPO₄(0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤z≤1, x+y+z=1, 其中 M 为 Al、Mg、Ga、Ti、Cr、Cu、Zn、Mo 中的至少一种)、Li₃V₂(PO₄)₃、Li₃V₃(PO₄)₃、LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5-y}M_{x+y}O₄ (-0.1≤x≤0.5, 0≤y≤1.5, M 为 Li、Co、Fe、Al、Mg、Ca、Ti、Mo、Cr、Cu、Zn 中的至少一种)、LiVPO₄F、Li_{1+x}L_{1-y-z}M_yN_zO₂(L、M、N 为 Li、Co、Mn、Ni、Fe、Al、Mg、Ga、Ti、Cr、Cu、Zn、Mo、F、I、S、B 中的至少一种, -0.1≤x≤0.2, 0≤y≤1, 0≤z≤1, 0≤y+z≤1.0)、
25 Li₂CuO₂、Li₃FeO₄ 中的至少一种；优选地，所述正极活性材料选自 LiAl_{0.05}Co_{0.15}Ni_{0.80}O₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiMnPO₄、LiNiPO₄、LiCoPO₄、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、Li₃V₃(PO₄)₃ 等中的至少一种。

当所述正极活性材料为上述锂盐活性材料时，电池中相对应的负极可以采用本领域常规使用的负极，如石墨负极、硅碳负极、金属锂负极或锂-锟合金负极均可。

30 根据本发明提出的全固态锂离子电池正极复合材料，优选地，所述正极活性材料选自 V₂O₅、MnO₂、TiS₂、FeS₂ 中的至少一种。

当所述正极活性材料为上述 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 中的至少一种时，电池中相对应的负极应采用可脱出锂离子的负极活性材料，例如可以采用金属锂负极或锂-铜合金负极。

根据本发明的第二方面，本发明还提出了一种全固态锂离子电池正极复合材料的制备方法。根据本发明的实施例，该方法包括：

5 (1) 将聚合物和锂盐按照(20~85):(80~15)的质量比溶于有机溶剂中制备聚合物电解质；

(2) 将步骤(1)中的聚合物电解质与硫化物固态电解质混合得到乳液；

(3) 向步骤(2)的乳液中加入正极活性材料烘干制备得到具有核壳结构的正极复合材料，其中所述核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。

10 根据本发明提出的锂离子电池正极复合材料的制备方法，优选地，所述步骤(1)中聚合物选自聚氧乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯中的至少一种；所述锂盐选自 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_3)_2$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_3)_2$ 、 $LiN(C_4F_9SO_2)(CF_3SO_3)$ 中的至少一种。

15 由此通过采用上述聚合物和锂盐制备得到的聚合物电解质可以进一步提高壳层的锂离子传导性能，同时使壳体具有良好的粘结性能，进而能够减少正极材料涂覆过程中非离子电导组分粘结剂的使用，而且该聚合物电解质组分还有一定的弹性体性质，能够在一定程度缓解正极活性物质在充放电过程中的体积膨胀效应。

20 根据本发明提出的锂离子电池正极复合材料的制备方法，优选地，所述步骤(1)中包括将聚合物和锂盐按照(20~85):(80~15)的配比溶于有机溶剂后搅拌混合 1-48h，由此通过采用上述配比并搅拌混合 1-48 小时后，可以使得聚合物和锂盐充分发生络合反应，进而有效制备得到聚合物电解质。所述步骤(2)中包括向聚合物电解质中加入硫化物固态电解质后搅拌混合 1-48h 得到乳液。由此可以使得聚合物电解质与硫化物固态电解质混合均匀。

25 根据本发明提出的锂离子电池正极复合材料的制备方法，优选地，所述步骤(2)中加入的硫化物固态电解质的质量满足：所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 1:99~99:1；进一步优选地，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 2:8~1:99；或者聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 8:2~99:1；更进一步优选地，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 1:9~1:99；或者所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 9:1~99:1。由此通过采用上述配比的聚合物电解质，
30 可以进一步提高壳层的锂离子传导性能，同时提高壳体粘结性能，减少正极材料涂覆过程中非离子电导组分粘结剂的使用。另外，还可以进一步提高壳层聚合物电解质的离子电导率，还能够提高壳层聚合物电解质的电化学窗口，使得到的正极复合材料可以匹配高离子

电导率的无机固态电解质和负极，得到的电池安全性更高，循环寿命长。

根据本发明的第三方面，本发明进一步提出了一种全固态锂离子电池正极材料，包括正极复合材料和正极导电剂，所述正极复合材料为本发明提出的全固态锂离子电池正极复合材料。

5 本申请提出的锂离子正极材料，包括本申请所述的正极复合材料，该正极复合材料的核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。

其中，上述正极材料也可以选择性的包含正极粘结剂；由于本申请提供的正极复合材料的壳层的聚合物电解质不仅具有良好的离子导电性，其还具备粘结性能，因此在正极材料中不含正极粘结剂，或者选择性的含有极少量的正极粘结剂。正极粘结剂可以采用用于高压锂离子电池正极中的粘结剂，具体地，所述正极粘结剂可以选自含氟树脂和聚烯烃化合物如聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）和丁苯橡胶（SBR）中的至少一种；
10 优选地，所述正极粘结剂的含量为 0-5%。

上述正极导电剂为用于高压锂离子电池正极中的导电剂，具体地，所述正极导电剂可以选自乙炔黑、碳纳米管、HV、碳黑中的至少一种。

15 根据本发明提出的锂离子电池正极材料，其特征在于，以所述正极复合材料的质量为基准，所述正极导电剂的含量为 0.5%-5%。

根据本发明的实施例，正极材料中采用了本发明上述实施例的正极复合材料，因为该正极复合材料的壳层的聚合物电解质本身具备较好的粘结性能，因此，在制备正极材料的过程中，不需要加入非活性的正极粘结剂后仅需加入少量的正极粘结剂，相对应的也可以
20 减少正极导电剂在正极材料中的添加量。

根据本发明的第四方面，本申请进一步提出了一种全固态锂离子电池正极，所述正极包括本发明上述实施例的全固态锂离子电池正极材料。

本发明对正极的制备方法不作特殊限定，为本领域常规的正极的制备方法，包括将本发明所述的正极复合材料、正极导电剂与有机溶剂混合制备成正极浆料涂覆于正极集流体上
25 烘干得到正极；或将本申请所述的正极复合材料、正极粘结剂和正极导电剂与有机溶剂混合制备成正极浆料涂覆于正极集流体上烘干得到正极。

本申请所述的全固态锂离子电池的正极也可以采用以下方法，包括：

- (1) 将聚合物和锂盐按照(20~85):(80~15) 的配比溶于有机溶剂中制备聚合物电解质；
- (2) 将步骤(1)中的聚合物电解质与硫化物固态电解质混合得到乳液；
- 30 (3) 向步骤(2)乳液中加入正极活性材料和正极导电剂后涂覆于正极集流体的表面烘干得到本申请所述的正极。

其中, 所述步骤(1)中聚合物选自聚氧乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯中的至少一种; 所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 中的至少一种;

所述步骤(1)中包括将聚合物和锂盐按照(20~85):(80~15) 的配比溶于有机溶剂后搅拌混合 1-48h, 该过程中, 聚合物与锂盐发生络合反应得到聚合物电解质; 所述步骤(2)中包括向步骤(1)中加入硫化物固态电解质后搅拌混合 1-48h 得到乳液; 所述正极导电剂为本领域技术人员公知的用于高压锂离子电池正极中的导电剂, 具体地, 所述正极导电剂可以选自乙炔黑、碳纳米管、HV、碳黑中的至少一种。

根据本发明提出的全固态锂离子电池正极的制备方法, 优选地, 所述步骤(2)中加入的硫化物固态电解质的质量满足: 所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 1:99~99:1; 进一步优选地, 所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 2:8~1:99; 或者聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 8:2~99:1; 更进一步优选地, 所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 1:9~1:99; 或者所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为 9:1~99:1。

根据本发明的实施例, 上述全固态锂离子电池正极的制备方法, 优选地, 所述加入的正极导电剂的质量满足: 以所得到的正极材料的总质量为基准, 步骤(3)中加入的正极导电剂的含量为 1%-5%。

所述正极集流体为本领域技术人员公知的正极集流体, 例如, 可以选自铝箔、碳纸、碳纳米管纸、石墨烯纸或不锈钢箔。

根据本发明的第五方面, 本发明还提出了一种全固态锂离子电池, 包括电池壳体以及位于电池壳体内的电芯, 所述电芯包括正极、负极以及位于正极和负极之间的无机固态电解质层, 所述正极为本申请提出的正极。

所述无机固态电解质层包括无机固态电解质和粘结剂; 本发明对无机固态电解质层中的无机固态电解质和粘结剂均没有特殊要求, 为本领域常规的无机固态电解质和粘结剂即可, 优选地, 所述无机固态电解质选自硫化物固态电解质; 优选地, 所述硫化物固态电解质选自玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、结晶态的 $\text{Li}_{x'}\text{M}_{y'}\text{PS}_{z'}$ 或玻璃陶瓷态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少一种, 其中 M 为 Si、Ge、Sn 中的至少一种, $x' + 4y' + 5 = 2z'$, $0 \leq y' \leq 1$; 进一步优选地, 所述玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 选自玻璃态的 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少一种; 所述玻璃陶瓷态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 选自玻璃陶瓷态的 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少一种; 所述结晶态的 $\text{Li}_{x'}\text{M}_{y'}\text{PS}_{z'}$ 选自 Li_3PS_4 、 Li_4SnS_4 、 Li_4GeS_4 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 中的至少一种。所述粘结剂选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、

聚四氟乙烯 (PTFE) 和丁苯橡胶 (SBR) 中的至少一种。本发明对无机固态电解质层的厚度以及无机固态电解质层中无机固态电解质与粘结剂的配比也没有特殊要求, 为本领域常规的无机固态电解质层的厚度以及常规的无机固态电解质层中无机固态电解质与粘结剂的配比, 本申请不作赘述。

5 根据本发明提出的全固态锂离子电池, 优选地, 所述正极活性材料选自 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$, 其中 M 为 Al、Mg、Ga、Ti、Cr、Cu、Zn、Mo 中的至少一种)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ ($-0.1 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 1.5$, M 为 Li、Co、Fe、Al、Mg、Ca、Ti、Mo、Cr、Cu、Zn 中的至少一种)、 LiVPO_4F 、 $\text{Li}_{1+x}\text{L}_{1-y-z}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (L、M、N 为 Li、Co、Mn、Ni、Fe、Al、Mg、Ga、Ti、Cr、Cu、Zn、Mo、F、I、S、B 中的至少一种, $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq y+z \leq 1.0$)、 Li_2CuO_2 、 Li_5FeO_4 中的至少一种; 优选地, 所述正极活性材料选自 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ 等中的至少一种; 此时负极不作特殊限定, 电池中相对应的负极可以采用本领域常规使用的负极, 如石墨负极、硅碳负极、金属锂负极或锂-钢合金负极均可; 具体的, 所述负极包
10 括负极集流体和位于所述负极集流体表面的负极材料。所述负极集流体为本领域技术人员公知的负极集流体, 例如, 可以选自铜箔。

所述负极材料包括负极活性物质和负极粘结剂; 所述负极活性物质可以为本领域常规的负极活性物质; 具体的, 所述负极活性物质选自碳材料、锡合金、硅合金、硅、锡、锆中的至少一种; 进一步地, 所述碳材料可以选自天然石墨、天然改性石墨、人造石墨、石油
20 焦、有机裂解碳、中间相碳微球、碳纤维、锡合金和硅合金中的至少一种, 优选人造石墨和天然改性石墨; 同时, 负极活性物质也可以为金属锂、锂-钢合金等; 通常, 根据实际使用情况, 所述负极材料中还可以含有负极导电剂, 所述的负极导电剂没有特别限制, 可以为本领域常规的负极导电剂, 例如可以为碳黑、乙炔黑、炉黑、碳纤维 VGCF、导电炭黑和导电石墨中的至少一种; 所述的第四粘结剂为本领域公知的用于锂离子电池负极中的粘
25 结剂, 具体地, 所述第四粘结剂可以选自聚噻吩、聚吡咯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、乙烯-丙烯-二烯共聚树脂、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丁二烯、氟橡胶、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、羧丙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素钠、丁苯胶乳中的至少一种。

上述负极材料中, 负极活性物质以及负极粘结剂的含量为本领域技术人员公知, 具体地,
30 以所述负极活性物质的重量为基准, 所述负极导电剂的含量为 0.5-10wt%; 所述负极粘结剂的含量为 0.01-10wt%。

根据本发明提出的全固态锂离子电池，优选地，所述正极活性材料选自 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 中的至少一种；此时相对应的负极应采用能够脱出锂离子的负极，例如可以采用预嵌锂的石墨或硅负极，或直接采用金属锂、锂-钢合金等；优选地，相对应的负极为金属锂、锂-钢合金等。

5 本发明中对电池负极的制备方法不作特殊限定，采用本领域常规的负极的制备方法即可，优选地，包括将含有负极活性、负极粘结剂的负极浆料涂覆于负极集流体上在负极集流体上形成负极材料层。

10 本发明中对锂离子的具体制备方法不作特殊限定，为本领域常规的全固态锂离子电池的制备方法；包括将电芯密封于电池壳体中得到；所述电芯的制备为本领域常规的全固态锂离子电池中的电芯的制备方法，不作特殊限定；包括先制备得到正极，然后在正极表面制备固态电解质层，本申请中的固态电解质层为无机固态电解质层；在正极表面制备无机固态电解质层的方法包括在正极表面涂覆无机固态电解质浆料后烘干，从而在正极表面形成无机固态电解质层；所述无机固态电解质浆料包括无机固态电解质和粘结剂；本申请中，
15 无机固态电解质优选为硫化物固态电解质；粘结剂的种类及无机固态电解质与粘结剂的配比为本领域技术人员公知，本申请不作特殊限定。

在正极表面形成无机固态电解质层之后，将负极贴合在固态电解质层上压合即得到本申请所述锂离子电池。

本申请也可以先在负极表面形成固态电解质层后，将正极与固态电解质贴合进行压合得到本申请所述的锂离子电池。

20 本申请提供的锂离子电池，采用了本申请所述的正极活性材料，不仅正极具有较高的离子电导率，且正极与无机固态电解质层之间的界面影响小，制备得到的电池安全性高、循环性能好。

以下通过实施例对本发明进行进一步详细的说明。

实施例 1

25 (1)称取 7.0g 聚氧乙烯（分子量 60 万）溶于无水乙腈中，随后向其中加入 5.0g 的 $LiN(CF_3SO_3)_2$ ，然后在室温下磁力搅拌 20 h 后，向其中加入 228.0g 玻璃态硫化物固体电解质 $75Li_2S-25P_2S_5$ （玻璃态硫化物固体电解质 $75Li_2S-25P_2S_5$ 预先通过高能球磨的方式制备得到），然后室温下磁力搅拌 6 h 得到乳液；

30 (2) 在步骤(1)的乳液中加入 750.0g $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 和 10.0g 碳纳米管，继续磁力搅拌 2 h，待形成稳定均一的正极浆料后涂覆在铝箔集流体上，然后 80℃烘干，经过辊压机压片后得到正极片 A1。

(3) 将 490g 硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 和 10g SBR 加入到无水正庚烷中，然后在真空搅拌机中搅拌，形成稳定均一的电解质浆料；将该电解质浆料均匀地间歇涂布在上述制备的正极片 A1 上，转入烘箱中 80°C 下烘干，在正极表面形成无机固态电解质层；将铝箔贴合在无机固态电解质层表面，并施加 240 MPa 的压力以压紧，随后进行封装即得到全

5 固态锂离子电池 S1。

实施例 2

(1) 称取 7.0g PEO (分子量 60 万) 溶于无水乙腈中，随后向其中加入 5.0g 的 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ，然后在室温下磁力搅拌 20 h 后，向其中加入 228.0g 玻璃态硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ (玻璃态硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 预先通过高能球磨的方式制备得到)，然后室温

10 下磁力搅拌 6 h 得到乳液；

(2) 在步骤(1)的乳液中加入 750.0g $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，磁力搅拌 2 h，烘干得到球磨得到正极活性材料 B；取该正极活性材料 B 490.0g 加入到有机溶剂无水乙腈中，然后加入 5.0g 碳纳米管，充分分散后得到正极浆料，将正极浆料涂覆在铝箔集流体上，然后 80°C 烘干，经过辊压机压片后得到正极片 A2。

(3) 将 490.0g 硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 和 10.0g SBR 加入到无水正庚烷中，然后在真空搅拌机中搅拌，形成稳定均一的电解质浆料；将该电解质浆料均匀地间歇涂布在上述制备的正极片 A1 上，转入烘箱中 80°C 下烘干，在正极表面形成无机固态电解质层；将铝箔贴合在无机固态电解质层表面，并施加 240 MPa 的压力以压紧，随后进行封装即得到全

15 固态锂离子电池 S2。

20 对比例 1

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)中不加入玻璃态硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 DA1 以及全固态锂离子电池 DS1。

对比例 2

25 采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)中不加入锂盐 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ；制备得到正极片 DA2 以及全固态锂离子电池 DS2。

实施例 3

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)采用 7.0g 聚偏氟乙烯取代聚氧乙烯，采用丙酮代替乙腈，步骤(3)中加入 490.0g 玻璃态硫化

30 物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 A3 以及全固态锂离子电池 S3。

实施例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)采用 7.0g 聚丙烯腈取代聚氧乙烯，采用丙酮代替乙腈，步骤(3)中采用 490.0g 结晶态硫化物固体电解质 Li_3PS_4 取代玻璃态硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 A4 以及全

5 固态锂离子电池 S4。

实施例 5

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)采用 7.0g 聚甲基丙烯酸甲酯取代聚氧乙烯，采用丙酮代替乙腈，步骤(3)中采用 228.0g 结晶

10 态硫化物固体电解质 Li_4SnS_4 取代玻璃态硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 A5 以及全固态锂离子电池 S5。

实施例 6

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)

15 采用 7.0g 聚乙烯取代聚氧乙烯以及采用 5.0g LiPF_6 取代 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ；制备得到正极片 A6 以及全固态锂离子电池 S6。

实施例 7

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(2)

20 中采用 750.0g LiFePO_4 取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；制备得到正极片 A7 以及全固态锂离子电池 S7。

对比例 3

采用与实施例 7 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)中不加入硫化物固体电解质 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 DA3 以及全固态锂离子电池 DS3。

对比例 4

采用与实施例 7 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)

25 中不加入锂盐 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ；制备得到正极片 DA4 以及全固态锂离子电池 DS4。

实施例 8

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(2)

30 中采用 750.0g LiCoO_2 取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；制备得到正极片 A8 以及全固态锂离子电池 S8。

对比例 5

采用与实施例 8 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)

中不加入硫化物固体电解质 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 DA5 以及全固态锂离子电池 DS5。

对比例 6

采用与实施例 8 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)中不加入锂盐 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ；制备得到正极片 DA6 以及全固态锂离子电池 DS6。

5 实施例 9

采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(2)中采用 750.0g V_2O_5 取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；制备得到正极片 A9 以及全固态锂离子电池 S9。

对比例 7

10 采用与实施例 9 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)中不加入硫化物固体电解质 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ；制备得到正极片 DA7 以及全固态锂离子电池 DS7。

对比例 8

采用与实施例 9 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(1)中不加入锂盐 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ；制备得到正极片 DA8 以及全固态锂离子电池 DS8。

实施例 10

15 采用与实施例 1 相同的方法制备正极片以及全固态锂离子电池，不同之处在于，步骤(2)中采用 750.0g TiS_2 取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；制备得到正极片 A10 以及全固态锂离子电池 S10。

性能测试

(1)交流阻抗测试

20 开路电位下，频率范围 100 KHz-0.1 Hz，振幅 50 mV；测试全固态锂离子电池 S1-S10 以及 DS1-DS8 在充放电前的阻抗大小，测试结果见表 1；

具体测试条件为：在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下，将电池 S1-S10 以及 DS1-DS8 恒流 0.01C 充电至一定电压截止（S1-S6 和 DS1-DS2 电池的截止电压设定为 5.0V；S7、DS3 和 DS4 电池的截止电压设定为 3.8V；S8、DS5 和 DS6 电池的截止电压设定为 4.2V；S9、DS7 和 DS8 电池的截止电压设定为 4.0V；S10 电池的该截止电压设定为 3.0V）；搁置 10 分钟；恒流 0.01C 25 放电至一定电压截止（S1-S8 和 DS1-DS6 电池的截止电压设定为 3.0V；S9、S10、DS7 和 DS8 电池的截止电压设定为 1.5V）为 1 次循环，如此对电池进行充放电 30 次循环，记录电池循环 30 次后的阻抗大小，测试结果见表 1。

表 1

电池编号	循环前阻抗/ Ω	循环 30 次后阻抗/ Ω
S1	151	201
S2	165	252
DS1	700	912
DS2	324	1268
S3	182	223
S4	176	208
S5	177	212
S6	198	254
S7	186	235
DS3	806	1153
DS4	265	1225
S8	177	245
DS5	802	1146
DS6	263	1211
S9	181	252
DS7	811	1144
DS8	266	1218
S10	155	211

(2) 充放电循环测试

采用 LAND CT2001C 二次电池性能检测装置， $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下，将电池 S1-S10 以及 DS1-DS8 以 0.01C 进行充放电循环测试。具体测试步骤为：搁置 10 分钟，恒流 0.01C 充电至一定电压截止（S1-S6 和 DS1-DS2 电池的截止电压设定为 5.0V；S7、DS3 和 DS4 电池的截止电压设定为 3.8V；S8、DS5 和 DS6 电池的截止电压设定为 4.2V；S9、DS7 和 DS8 电池的截止电压设定为 4.0V；S10 电池的截止电压设定为 3.0V）；；搁置 10 分钟；恒流放电至一定电压截止（S1-S8 和 DS1-DS6 电池的截止电压设定为 3.0V；S9、S10、DS7 和 DS8 电池的截止电压设定为 1.5V），即为 1 次循环，如此对电池进行充放电 30 次循环，记录首

次充放电容量，并计算库仑效率（%）。30次循环后，记录第30次循环的放电容量，计算循环后容量保持率（%）=第30次循环的放电容量/首次放电容量×100%；测试结果见表2。

表2

电池编号	首次充电容量 /mAh	首次放电容量 /mAh	库仑效率/%	容量保持率/%
S1	1138	1002	88	86
S2	1080	929	86	85
DS1	980	853	87	85
DS2	1100	880	80	76
S3	1121	975	87	86
S4	1058	899	85	85
S5	1108	920	83	84
S6	1118	973	87	85
S7	1313	1129	86	86
DS3	1102	937	85	85
DS4	1270	1016	80	80
S8	1050	903	86	85
DS5	905	769	85	84
DS6	1015	822	81	78
S9	956	803	84	86
DS7	880	739	84	84
DS8	945	756	80	75
S10	968	852	88	88

5 由图1可以看出，聚合物电解质和硫化物固态电解质的混合包覆于正极活性材料表面。

由表1可以看出，实施例1-10中电池S1-S10的初始阻抗值和循环后的阻抗值均小于相应对比实施例DS1-DS8的阻抗值，表明经过复合电解质的包覆后，电池正极内部的极化减小。

由表2可以看出，实施例1-10中电池S1-S10的放电比容量和充放电循环稳定性能也均
10 优于相应对比实施例DS1-DS8的放电比容量和充放电循环稳定性能，表明复合型电解质不

仅很好地充当锂离子传输的导体，提高正极活性材料的活性，而且能有效缓解正极活性材料在充放电过程中的体积收缩膨胀效应，改善正极活性材料与电解质材料之间的动态接触界面，达到了预期的效果。

- 5 在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员
- 10 可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1、一种全固态锂离子电池正极复合材料，所述正极复合材料具有核壳结构，其特征在于，所述核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。

5 2、根据权利要求1所述的正极复合材料，其特征在于，所述聚合物电解质为选自聚氧乙烯基聚合物电解质、聚偏氟乙烯基聚合物电解质、聚丙烯腈基聚合物电解质、聚甲基丙烯酸甲酯基聚合物电解质和聚乙烯基聚合物电解质中的至少一种。

3、根据权利要求2所述的正极复合材料，其特征在于，所述聚合物电解质为选自聚氧乙烯基聚合物电解质、聚偏氟乙烯基聚合物电解质和聚丙烯腈基聚合物电解质中的至少一
10 种。

4、根据权利要求1-3任意一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述硫化物固态电解质为选自玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、结晶态的 $\text{Li}_{x'}\text{M}_{y'}\text{PS}_{z'}$ 和玻璃陶瓷态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少一种，其中结晶态的 $\text{Li}_{x'}\text{M}_{y'}\text{PS}_{z'}$ 中，M为Si、Ge和Sn中的至少一种， $x' + 4y' + 5 = 2z'$ ， $0 \leq y' \leq 1$ 。

15 5、根据权利要求4所述的正极复合材料，其特征在于，所述玻璃态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 为选自玻璃态的 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 和 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少一种；所述玻璃陶瓷态的 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 为选自玻璃陶瓷态的 $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 和 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 中的至少一种；所述结晶态的 $\text{Li}_{x'}\text{M}_{y'}\text{PS}_{z'}$ 为选自 Li_3PS_4 、 Li_4SnS_4 、 Li_4GeS_4 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和 $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ 中的至少一种。

20 6、根据权利要求1-5任意一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为1:99~99:1。

7、根据权利要求6所述的正极复合材料，其特征在于，所述聚合物电解质与硫化物固态电解质之间的质量比为1:9~1:99。

8、根据权利要求6所述的正极复合材料，其特征在于，所述聚合物电解质与硫化物固
25 态电解质之间的质量比为9:1~99:1。

9、根据权利要求1-8任意一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述聚合物电解质和所述硫化物固态电解质的总质量与所述正极活性材料的质量比为(40~5):(60~95)。

10、根据权利要求1-9任意一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述正极活性材料为选自 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ 、 LiVPO_4F 、 $\text{Li}_{1+x}\text{L}_{1-y-z}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 、 Li_2CuO_2 和 Li_5FeO_4 中的至少一种，
30

其中，所述 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ 中， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z=1$ ，其中M为选

自 Al、Mg、Ga、Ti、Cr、Cu、Zn 和 Mo 中的至少一种；

所述 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ 中， $-0.1 \leq x \leq 0.5$ ， $0 \leq y \leq 1.5$ ，M 为选自 Li、Co、Fe、Al、Mg、Ca、Ti、Mo、Cr、Cu 和 Zn 中的至少一种；

所述 $\text{Li}_{1+x}\text{L}_{1-y-z}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 中，L、M、N 分别独立地为选自 Li、Co、Mn、Ni、Fe、Al、Mg、Ga、Ti、Cr、Cu、Zn、Mo、F、I、S 和 B 中的至少一种， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 \leq y+z \leq 1.0$ 。

11、根据权利要求 1-9 任意一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述正极活性材料为选自 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 中的至少一种。

12、一种制备权利要求 1-11 任意一项所述全固态锂离子电池正极复合材料的方法，包括：

(1) 将聚合物和锂盐按照(20~85):(80~15)的质量比溶于有机溶剂中，以便得到聚合物电解质；

(2) 将所述聚合物电解质与硫化物固态电解质混合，以便得到乳液；

(3) 向所述乳液中加入正极活性材料，使所述乳液包裹所述正极复合材料，并进行烘干，以便得到具有核壳结构的正极复合材料，其中所述核包括正极活性材料，所述壳包括聚合物电解质和硫化物固态电解质。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述聚合物为选自聚氧乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯中的至少一种；所述锂盐为选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 中的至少一种。

14、一种全固态锂离子电池正极材料，包括正极复合材料和正极导电剂，其特征在于，所述正极复合材料为权利要求 1-11 任意一项所述正极复合材料。

15、根据权利要求 14 所述的正极材料，其特征在于，以所述正极复合材料的质量为基准，所述正极导电剂的含量为 0.5%-5%。

16、一种全固态锂离子电池正极，其特征在于，所述正极包括权利要求 14-15 任意一项所述的正极材料。

17、一种全固态锂离子电池，包括电池壳体以及位于电池壳体内的电芯，所述电芯包括正极、负极以及位于正极和负极之间的无机固态电解质层，其特征在于，所述正极为权利要求 16 所述的正极。

18、根据权利要求 17 所述的全固态锂离子电池，其特征在于，所述无机固态电解质层中的无机固态电解质选自硫化物固态电解质。

19、根据权利要求 17 或 18 所述的全固态锂离子电池，其特征在于，所述正极活性材料选自 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 中的一种或多种；所述负极为金属锂或锂-钢合金。

5

10

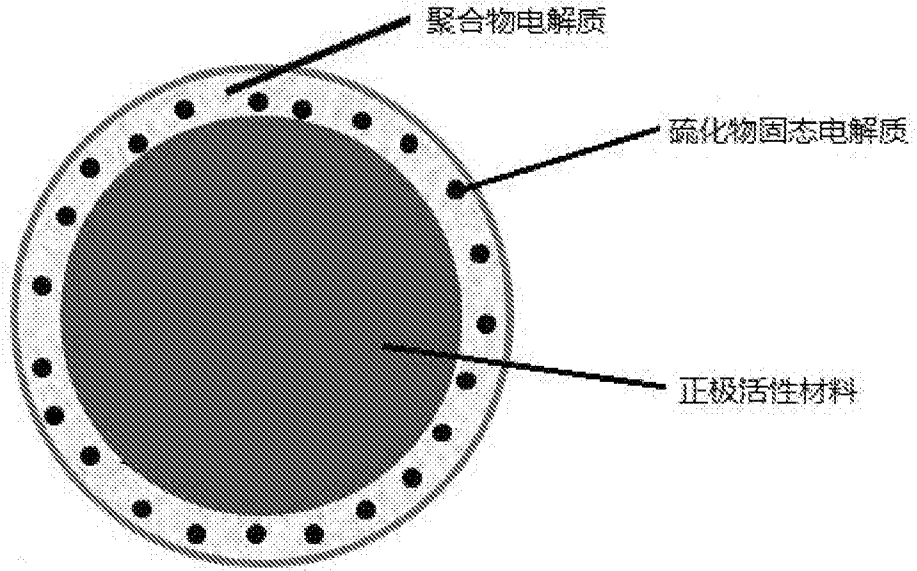


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/071314

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)

H01M 4/-, H01M 10/-

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)

WPI, EPODOC, CPRSABS, CNKI: solid state, solid, lithium, battery, core, shell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103682354 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 26 March 2014 (26.03.2014) description, paragraphs [0005]-[0083]	1-19
Y	CN 103515649 A (TORAY ADVANCED MATERIALS RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.) 15 January 2014 (15.01.2014) description, paragraphs [0003]-[0030]	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 08 March 2017	Date of mailing of the international search report 23 March 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 <p style="text-align: center;">WANG, Hao</p> Telephone No. (86-10) 62411546

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/071314

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103682354 A	26 March 2014	WO 2014044041 A1	27 March 2014
		CN 103682354 B	10 August 2016
CN 103515649 A	15 January 2014	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36 (2006.01) i</p> <p>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</p>											
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M 4/-, H01M 10/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CPRSABS, CNKI: 固态, 锂, 电池, 核, 壳, solid, lithium, battery, core, shell</p>											
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103682354 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书第[0005]-[0083]段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103515649 A (东丽先端材料研究开发中国有限公司) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第[0003]-[0030]段</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 103682354 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书第[0005]-[0083]段	1-19	Y	CN 103515649 A (东丽先端材料研究开发中国有限公司) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第[0003]-[0030]段	1-19
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求									
Y	CN 103682354 A (华为技术有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书第[0005]-[0083]段	1-19									
Y	CN 103515649 A (东丽先端材料研究开发中国有限公司) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第[0003]-[0030]段	1-19									
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>											
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>											
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 3月 8日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 3月 23日</p>									
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10) 62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>王浩</p> <p>电话号码 (86-10) 62411546</p>									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071314

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	103682354	A	2014年 3月 26日	WO	2014044041	A1	2014年 3月 27日
				CN	103682354	B	2016年 8月 10日
CN	103515649	A	2014年 1月 15日	无			