



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784798 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201710081790.4

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.02.15

(71)申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72)发明人 谭强强 徐宇兴

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

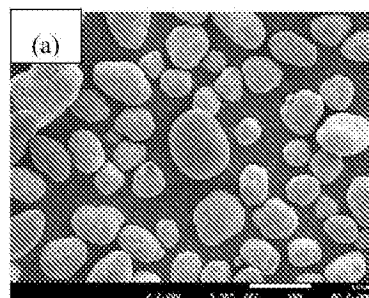
权利要求书3页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

正极活性材料、制备方法及包含其的高性能正极浆料和全固态锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及一种正极活性材料、其制备方法及其包含该正极活性材料的高性能正极浆料和全固态锂离子电池,本发明的正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒,或为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒,富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,外壳为镍钴铝酸锂,本发明还提供了一种高性能正极浆料,包括本发明的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、硫化物固体电解质作为的添加剂和有机溶剂,采用该正极浆料制备由正极集流体、正极浆料层和修饰层构成的正极片,并与硫化物固体电解质和负极片组装成的全固态锂离子电池具有质量比能量和体积比能量高、倍率性能和循环性能好、安全性高等突出优点,具有广阔的应用前景。



1. 一种正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒,所述富镍型核壳结构颗粒是由内核镍钴锰酸锂以及外壳镍钴铝酸锂构成的。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其特征在于,所述内核镍钴锰酸锂中,镍、钴和锰这三种元素的摩尔比为(3-8):1:1;

优选地,所述外壳镍钴铝酸锂的化学组成为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$;

优选地,所述内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的60%-95%。

3. 根据权利要求1或2所述的正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒;

优选地,所述无机化合物包覆层选自 CuO 、 TiO_x 、 Li_2O - ZrO_2 、 LiCoO_2 、 LiAlO_2 、 AlF_3 、 AlPO_4 、 Li_3PO_4 、 ZrO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 MoO_3 中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述无机化合物包覆层的厚度为0.5nm-20nm;

优选地,所述无机化合物包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的0.001%-6%。

4. 如权利要求1-3任一项所述的正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 采用控制结晶沉淀法,调节反应溶液的温度、pH值、浓度和反应时间,得到含有镍钴锰前驱体材料的前驱体溶液;

(2) 继续向步骤(1)的前驱体溶液中加入镍、钴和铝的盐溶液,得到混合溶液,调节混合溶液的温度为 40°C - 60°C ,pH为10.5-11.5,镍离子浓度为 1.8mol/L - 2.2mol/L ,钴离子浓度为 1.8mol/L - 2.2mol/L ,铝离子的浓度为 7.5mol/L - 8.5mol/L ,反应时间为15h-40h,使镍钴锰材料的表面沉积上镍钴铝,从而得到内核为镍钴锰、外壳为镍钴铝的富镍型核壳结构前驱体颗粒;

(3) 将富镍型核壳结构前驱体颗粒与锂源混合,在氧气气氛下进行焙烧,得到富镍型核壳结构颗粒;

优选地,步骤(2)调节所述混合溶液的温度为 45°C - 55°C ;

优选地,步骤(2)所述反应时间为18h-35h,优选为20h-30h;

优选地,所述方法还包括在步骤(2)之后步骤(3)之前进行陈化、洗涤和干燥的步骤;

优选地,所述干燥为真空干燥,所述干燥的温度优选为 80°C - 140°C ,进一步优选为 85°C - 135°C ,特别优选为 90°C - 130°C ;

优选地,步骤(3)所述在氧气气氛下进行焙烧的过程为:在氧气气氛下,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400°C - 600°C ,恒温2h-20h,再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 650°C - 950°C ,恒温6h-24h,然后冷却,得到富镍型核壳结构颗粒。

5. 如权利要求1-3任一项所述的正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(A) 采用控制结晶沉淀法,调节反应溶液的温度、pH值、浓度和反应时间,得到含有镍钴锰前驱体材料的前驱体溶液;

(B) 陈化、洗涤和干燥,得到镍钴锰前驱体颗粒;

(C) 将镍钴锰前驱体颗粒与镍、钴和铝的盐溶液混合,得到悬浊液,经喷雾干燥,得到内核为镍钴锰、外壳为镍钴铝的富镍型核壳结构前驱体颗粒;

(D) 将富镍型核壳结构前驱体颗粒与锂源混合,在氧气气氛下进行焙烧,得到富镍型核壳结构颗粒;

优选地,步骤(D)所述在氧气气氛下进行焙烧的过程为:在氧气气氛下,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400°C - 600°C ,恒温 2h - 20h ,再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 650°C - 950°C ,恒温 6h - 24h ,然后冷却,得到富镍型核壳结构颗粒。

6. 根据权利要求4或5所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在步骤(3)之前进行如下步骤:将富镍型核壳结构前驱体颗粒与 CuO 、 TiO_x 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiAlO_2 、 AlF_3 、 AlPO_4 、 Li_3PO_4 、 ZrO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 MoO_3 中的任意一种或至少两种的组合进行均匀混合获得悬浊液,喷雾干燥,得到表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构前驱体颗粒,再采用该表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构前驱体颗粒进行步骤(3),制备得到表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒;

优选地,所述方法还包括在步骤(D)之前进行如下步骤:将富镍型核壳结构前驱体颗粒与 CuO 、 TiO_x 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiAlO_2 、 AlF_3 、 AlPO_4 、 Li_3PO_4 、 ZrO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 MoO_3 中的任意一种或至少两种的组合进行均匀混合获得悬浊液,喷雾干燥,得到表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构前驱体颗粒,再采用该表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构前驱体颗粒进行步骤(D),制备得到表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒。

7. 一种正极浆料,其特征在于,所述正极浆料包括权利要求1-3任一项所述的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂;

优选地,所述复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯与导电炭黑、超导电炭黑、导电石墨或乙炔黑中的任意一种或至少两种的组合,其中,所述负载有碳纳米管的石墨烯占复合导电剂总质量的 0.001% - 6% ;

优选地,所述负载有碳纳米管的石墨烯中,碳纳米管的负载量为 $0.001\text{wt}\%$ - $2\text{wt}\%$;

优选地,所述复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒与聚乙烯醇、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈PAN、聚偏二氟乙烯PVDF、聚氧化乙烯PEO或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合,优选为负载有碳纳米管的凹土棒与聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合,进一步优选为负载有碳纳米管的凹土棒与聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合,特别优选为负载有碳纳米管的凹土棒与聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述负载有碳纳米管的凹土棒占复合粘结剂总质量的 0.001% - 1% ;

优选地,所述负载有碳纳米管的凹土棒中,碳纳米管的负载量为 $0.05\text{wt}\%$ - $3\text{wt}\%$;

优选地,所述添加剂为硫化物固体电解质,优选为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 Li_6GeS_5 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 、 $0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.36\text{SiS}_2 \cdot 0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $0.57\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.38\text{SiS}_2 \cdot 0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 以及上述这些物质的改性衍生物中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述有机溶剂选自苯、吡咯、二甲基甲酰胺、吡啶、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、脂肪族烃类或乙腈中的任意一种或至少两种的组合。

优选地,以正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的总质量为100%计,所述正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为70-90%:3-10%:2-5%:5-15%。

8.如权利要求7所述的正极浆料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:将权利要求1-3任一项所述的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂与溶剂在真空条件下进行混合,所述混合的方式为高能球磨或高速搅拌分散中的任意一种;

优选地,所述高能球磨过程中,氧化锆磨球和正极浆料的质量比为18:1;

优选地,所述高能球磨过程中,氧化锆磨球和正极浆料的总体积不超过球磨罐容积的2/3;转速为200r/min-550r/min,优选为250r/min-450r/min,进一步优选为300r/min-400r/min;

优选地,所述高能球磨过程中,球磨时间为3h-20h;

优选地,所述高速搅拌分散过程中,搅拌浆的转速范围为400r/min-2000r/min,优选为500r/min-1800r/min,进一步优选为650r/min-1600r/min。

9.一种正极片,其特征在于,所述正极片由正极集流体、涂覆在正极集流体上的权利要求7所述的正极浆料形成的正极浆料层以及涂覆在正极浆料层上的修饰浆料形成的修饰层构成,所述修饰层的化学组成为 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Li}_7\text{Ta}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或至少两种的组合;

优选地,所述正极集流体为铝箔;

优选地,所述修饰层的厚度为0.5nm-15nm;

优选地,所述正极片通过以下方法制备得到:将正极浆料涂覆到正极集流体上,干燥,然后再在得到的正极浆料层上涂覆修饰浆料,干燥,压片,得到正极片;

优选地,所述修饰浆料是 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Li}_7\text{Ta}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或至少两种的组合分散到溶剂中得到的。

10.一种全固态锂离子电池,其特征在于,所述全固态锂离子电池由权利要求9所述正极片、硫化物固体电解质和负极片组成;

优选地,所述硫化物固体电解质为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 Li_6GeS_5 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI} \cdot 0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.36\text{SiS}_2 \cdot 0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $0.57\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.38\text{SiS}_2 \cdot 0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 以及上述这些物质的改性衍生物中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述负极片由负极集流体及涂覆在负极集流体上的负极浆料层构成;

优选地,所述负极集流体为铜箔;

优选地,所述负极浆料层是由涂覆到负极集流体上的负极浆料经干燥而得到的;

优选地,所述负极片通过以下方法制备得到:将负极浆料涂覆到负极集流体上,干燥,压片,得到负极片;

优选地,所述负极浆料中包含负极活性材料,所述负极活性材料为石墨烯与钛酸锂、石墨类材料、硅碳复合材料中的任意一种或至少两种的组合,其中,所述石墨烯占负极活性材料总质量的0.05%-3%。

正极活性材料、制备方法及其包含其的高性能正极浆料和全固态锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,涉及一种正极活性材料、其制备方法及其包含该正极活性材料的高性能正极浆料和全固态锂离子电池,尤其涉及一种正极活性材料、其制备方法、包含该正极活性材料的高性能正极浆料、由该正极浆料制成的正极片和全固态锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长(100%DOD充放电可达900次以上,当采用30%DOD的浅深度充放电时,循环次数可超过5000次)、输出功率大、自放电小(每月10%以下,不到Ni-Cd、Ni-MH的一半)、无记忆效应、可快速充放电(1C充电时容量可达标称容量的80%以上)、充电效率高(第1次循环后基本上为100%)、无需维修等突出优点。因此,锂离子电池自1991年商业化以来一直备受瞩目,在手机、笔记本电脑等便携式电子设备、电动工具、电动自行车等中小型电池领域应用广泛,已经成为21世纪能源经济中一个不可或缺的组成部分。然而,锂离子电池在汽车、储能等大型电池领域应用还存在一些急需解决问题,如,安全性、能量密度和使用寿命等,其中最关键的问题是因使用易挥发易燃易爆的有机电解液而引起的安全问题。因此,发展全固态锂离子电池,采用固体电解质代替易挥发、易燃、易爆的有机电解液是解决电池安全问题的根本途径。

[0003] 除了安全性能卓著外,相比于液态电解质锂离子电池,全固态锂离子电池在提高电池能量密度、拓宽工作温度区间、延长使用寿命方面也有较大的发展空间。固体电解质呈固体形态存在,使得电池单元内通过串联来制备大电压的单体电池成为了可能;热稳定性大幅度提高,避免了漏液及腐蚀问题,可以通过简化电池外壳及冷却系统模块使电池重量减轻,进而提高电池的能量密度;电化学窗口高达5V以上,可以通过与高电压电极材料匹配来提高电池的功率密度及能量密度。由此可见,高性能固体电解质的开发是推动全固态锂离子电池规模化应用的先决条件。目前,应用前景较好的固体电解质主要有聚环氧乙烯及其衍生物体系的聚合物电解质、LiPON薄膜电解质以及玻璃态硫化物体系的无机电解质三类。其中,硫化物电解质的离子导电率(10^{-3} - 10^{-2} S/cm)较高,而且电化学窗口大于5V,在锂离子电池中应用前景较好,是下一代大容量大功率动力电池用电解质的首选材料,配合新型高电压大容量电极材料使用,可以在很大程度上提高电池的能量密度和功率密度。

[0004] 目前,全固态锂离子电池大多是通过单纯的将正极片、固体电解质和负极片简单叠加,虽然解决了安全性问题,但是硫化物电解质的制备条件较为苛刻,成本较高,而且与电极的相容性较差,导致界面接触电阻较大,电化学性能难以满足实际需求,使得实现产业化应用比较困难。

[0005] 截止目前,人们已经在全固态锂离子电池的制备方面做出了很多努力。专利CN105680091A公开了一种高性能全固态锂离子电池及其制备方法,采用超锂离子导体修饰的聚合物电解质贯穿于整个全固态锂离子电池体系,提高了锂离子的传输速率,进而提高

了全固态锂离子电池的倍率充放电能力。专利CN103247823A公开了一种全固态锂离子电池及其制作方法,所选用的固体电解质材料为锆酸锂镧、锶掺杂锆酸锂镧、锆掺杂锆酸锂镧、铝掺杂锆酸锂镧或硅掺杂锆酸锂镧中的至少一种,该全固态锂离子电池具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械加工性能,可以从根本上杜绝漏液、爆炸,使安全性得到保障。2012年,Ogawa M.等(Ogawa M.,Kanda R.,Yoshida K.,Uemura T.,Harada K.J.Power Sources,2012,205-487.)研究了添加Si中间层对LiCoO₂/Li₂S₅-P₂S₅/Li半电池循环性能的影响,其电解质及电极均采用激光脉冲沉积法制备,并在锂电表面溅射沉积了一层约20nm厚的Si层,结果显示对循环稳定性有显著提高,且电池界面阻抗也相应减小,未添加硅中间层时,电池在循环20次后容量衰减加快,100圈后放电容量跌至首次的76%。而添加硅中间层后,循环1000次仍能保持容量不变。

[0006] 但是,上述对全固态锂离子电池的研究中,有研究所采用的固体电解质为聚合物电解质,虽然起到了一些性能上和安全上的改善,但是并不能从根本上大幅度减小电极片和电解质之间接触界面的电阻。有研究采用了无机氧化物固体电解质,在全固态电解质的组装,减少电解质和电极片之间的接触电阻方面并没有实质上的大幅度改善。有研究采用了LiCoO₂作为全固态锂离子电池的正极材料,由于LiCoO₂的比容量低,使得全固态锂离子电池在能量密度的提升上受到了限制。

发明内容

[0007] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种正极活性材料、其制备方法、包含该正极活性材料的高性能正极浆料、由该正极浆料制成的正极片和全固态锂离子电池,旨在解决现有全固态锂离子电池的电化学性能难以满足实际使用需求从而限制了其在大容量电池领域的发展问题。

[0008] 本发明所述“高性能正极浆料”指本发明的正极浆料(包含了本发明所述的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂)具有制备正极极片所需的良好粘度、分散性、均匀性和流动性,而且和集流体的结合力好,由本发明的正极浆料制备正极片并最终制备成的全固态锂离子电池具有高能量密度和优异的循环稳定性,8Ah的全固态锂离子电池的质量比能量可达248Wh/kg,400次循环后容量保持率在91%以上。

[0009] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供一种正极活性材料,所述正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒,所述富镍型核壳结构颗粒是由内核镍钴锰酸锂和外壳镍钴铝酸锂构成的。

[0011] 优选地,所述内核镍钴锰酸锂中,镍、钴和锰这三种元素的摩尔比为(3-8):1:1,例如为3:1:1、3.5:1:1、3.7:1:1、4:1:1、4.5:1:1、5:1:1、5.3:1:1、5.6:1:1、6:1:1、6.5:1:1、7:1:1、7.5:1:1或8:1:1等。

[0012] 优选地,所述外壳镍钴铝酸锂的化学组成为LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂。

[0013] 优选地,所述内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的60%-95%,例如为60%、65%、70%、72.5%、75%、78%、80%、83%、85%、88%、90%、92%、93%或95%等。

[0014] 作为本方法所述正极活性材料的优选技术方案,所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒。

[0015] 本发明所述“表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒”指：由富镍型核壳结构颗粒及包覆在该富镍型核壳结构颗粒表面的无机化合物包覆层构成的复合颗粒。

[0016] 优选地，所述无机化合物包覆层选自CuO、TiO_x、Li₂O-ZrO₂、LiCoO₂、LiAlO₂、AlF₃、AlPO₄、Li₃PO₄、ZrO₂、MgO、CeO₂、Y₂O₃、LiNiPO₄、Li₄P₂O₇和MoO₃中的任意一种或至少两种的组合，所述组合指至少两种物质构成复合包覆层，例如TiO_x和LiCoO₂的组合指由TiO_x和LiCoO₂构成复合包覆层。

[0017] 本发明中所述“Li₂O-ZrO₂”指：由Li₂O和ZrO₂构成的固溶体。

[0018] 优选地，所述无机化合物包覆层的厚度为0.5nm-20nm，例如为0.5nm、1nm、1.5nm、2nm、3nm、3.5nm、4nm、5nm、7nm、9nm、10nm、12nm、13nm、15nm、17nm、19nm或20nm等。

[0019] 优选地，所述无机化合物包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的0.001%-6%，例如为0.001%、0.005%、0.01%、0.03%、0.06%、0.1%、0.2%、0.5%、0.7%、1%、1.5%、1.8%、2%、2.2%、2.4%、2.7%、3%、3.3%、3.5%、4%、4.3%、4.5%、4.75%、5%、5.2%、5.5%、5.75%或6%等。

[0020] 本发明中，正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒，或为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒，本发明的正极活性材料具有高的比容量。

[0021] 第二方面，本发明提供如上所述的正极活性材料的制备方法。

[0022] 由于上述的正极活性材料可以是以下两种：一种是富镍型核壳结构颗粒，另一种是表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒。

[0023] 第一种正极活性材料的制备方法，即富镍型核壳结构颗粒的制备方法为方式一或方式二中的任意一种，

[0024] 其中，方式一为：

[0025] (1) 采用控制结晶沉淀法，调节反应溶液的温度、pH值、浓度和反应时间，得到含有镍钴锰前驱体材料的前驱体溶液；

[0026] (2) 继续向步骤(1)的前驱体溶液中加入镍、钴和铝的盐溶液，得到混合溶液，调节混合溶液的温度为40℃-60℃，pH为10.5-11.5，镍离子浓度为1.8mol/L-2.2mol/L，钴离子浓度为1.8mol/L-2.2mol/L，铝离子的浓度为7.5mol/L-8.5mol/L，反应时间为15-40h，使镍钴锰材料的表面沉积上镍钴铝，从而得到内核为镍钴锰、外壳为镍钴铝的富镍型核壳结构前驱体颗粒；

[0027] (3) 将富镍型核壳结构前驱体颗粒与锂源混合，在氧气气氛下进行焙烧，得到富镍型核壳结构颗粒；

[0028] 优选地，步骤(2)调节所述混合溶液的温度为45-55℃；

[0029] 优选地，步骤(2)所述反应时间为18-35h，优选为20-30h；

[0030] 优选地，所述方法还包括在步骤(2)之后步骤(3)之前进行陈化、洗涤和干燥的步骤；

[0031] 优选地，所述干燥为真空干燥，所述干燥的温度优选为80℃-140℃，进一步优选为85℃-135℃，特别优选为90℃-130℃；

[0032] 优选地，步骤(3)所述在氧气气氛下进行焙烧的过程为：在氧气气氛下，以1℃/min-10℃/min的升温速率升温至400℃-600℃，恒温2h-20h，再以1℃/min-10℃/min的升温速率升温至650℃-950℃，恒温6h-24h，然后冷却，得到富镍型核壳结构颗粒。

[0033] 方式二为：

[0034] (A) 采用控制结晶沉淀法，调节反应溶液的温度、pH值、浓度和反应时间，得到含有镍钴锰前驱体材料的前驱体溶液；

[0035] (B) 陈化、洗涤和干燥，得到镍钴锰前驱体颗粒；

[0036] (C) 将镍钴锰前驱体颗粒与镍、钴和铝的盐溶液混合，得到悬浊液，经喷雾干燥，得到内核为镍钴锰、外壳为镍钴铝的富镍型核壳结构前驱体颗粒；

[0037] (D) 将富镍型核壳结构前驱体颗粒与锂源混合，在氧气气氛下进行焙烧，得到富镍型核壳结构颗粒；

[0038] 优选地，步骤(D)所述在氧气气氛下进行焙烧的过程为：在氧气气氛下，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400°C – 600°C ，恒温2h–20h，再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 650°C – 950°C ，恒温6h–24h，然后冷却，得到富镍型核壳结构颗粒。

[0039] 第一种正极活性材料的制备方法，即表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒的制备方法为：

[0040] 第一步：先采用方式一中步骤(1)–(2)的方法制备富镍型核壳结构前驱体颗粒，或者采用方式二中步骤(A)–(C)的方法制备富镍型核壳结构前驱体颗粒；

[0041] 第二步：将富镍型核壳结构前驱体颗粒与 CuO 、 TiO_x 、 Li_2O – ZrO_2 、 LiCoO_2 、 LiAlO_2 、 AlF_3 、 AlPO_4 、 Li_3PO_4 、 ZrO_2 、 MgO 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 LiNiPO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 MoO_3 中的任意一种或至少两种的组合进行均匀混合获得悬浊液，喷雾干燥，得到表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构前驱体颗粒，再采用该表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构前驱体颗粒进行步骤(3)或进行步骤(D)，制备得到表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒。

[0042] 第三方面，本发明提供一种正极浆料，尤其涉及一种高性能正极浆料，所述正极浆料包括如上所述的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂。所述“包括”，意指该正极浆料除所述组份(正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂)外，还可以包括其他组份，除此之外，所述的“包括”，还可以替换为封闭式的“为”或“由……组成”。

[0043] 优选地，所述正极浆料由如上所述的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成。

[0044] 作为本发明所述正极浆料的优选技术方案，所述复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯与导电炭黑、超导电炭黑、导电石墨或乙炔黑中的任意一种或至少两种的组合，其中，所述负载有碳纳米管的石墨烯占复合导电剂总质量的0.001%–6%，例如为0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.2%、0.3%、0.6%、1%、1.5%、2%、2.4%、2.7%、3%、3.5%、4%、4.2%、4.5%、4.8%、5%、5.3%、5.6%或6%等。

[0045] 所述复合导电剂的组合典型但非限制性实例有：负载有碳纳米管的石墨烯与导电炭黑的混合物，负载有碳纳米管的石墨烯与超导电炭黑的混合物，负载有碳纳米管的石墨烯与导电石墨的混合物，负载有碳纳米管的石墨烯与乙炔黑的混合物，负载有碳纳米管的石墨烯与导电炭黑和导电石墨得到混合物，负载有碳纳米管的石墨烯与导电炭黑、导电石墨和乙炔黑的混合物，负载有碳纳米管的石墨烯与超导电炭黑、导电石墨和乙炔黑的混合物等。

[0046] 优选地,所述负载有碳纳米管的石墨烯中,碳纳米管的负载量为0.001wt%–2wt%,例如为0.001wt%、0.005wt%、0.01wt%、0.03wt%、0.06wt%、0.1wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.6wt%、0.9wt%、1wt%、1.3wt%、1.5wt%、1.6wt%、1.8wt%、1.9wt%或2wt%等。

[0047] 本发明中,“负载有碳纳米管的石墨烯中,碳纳米管的负载量”指:以负载有碳纳米管的石墨烯的总质量为100%计,其中的碳纳米管的质量百分含量。

[0048] 作为本发明所述正极浆料的又一优选技术方案,所述复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒与聚乙烯醇、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈(polyacrylonitrile,PAN)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride,PVDF)、聚氧化乙烯(Polyethylene oxide,PEO)或聚氧化乙烯的衍生物(简称PEO的衍生物)中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:负载有碳纳米管的凹土棒与聚乙烯醇的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与聚丙烯酸酯的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与PAN的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与PVDF的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与PEO的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与PEO的衍生物的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与聚氨酯、PAN和PVDF的混合物,负载有碳纳米管的凹土棒与聚乙烯醇、PAN和PEO的混合,负载有碳纳米管的凹土棒与PAN、聚氨酯、PVDF和PEO的混合物等,优选为负载有碳纳米管的凹土棒与聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合,进一步优选为负载有碳纳米管的凹土棒与聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合,特别优选为负载有碳纳米管的凹土棒与聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合。

[0049] 进一步优选地,所述负载有碳纳米管的凹土棒占复合粘结剂总质量的0.001%–1%,例如为0.001%、0.005%、0.01%、0.02%、0.03%、0.05%、0.06%、0.1%、0.15%、0.18%、0.22%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.5%、0.55%、0.6%、0.65%、0.7%、0.8%、0.85%、0.9%或1%等。

[0050] 优选地,所述负载有碳纳米管的凹土棒中,碳纳米管的负载量为0.05wt%–3wt%,例如为0.05wt%、0.1wt%、0.14wt%、0.17wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.8wt%、1wt%、1.2wt%、1.4wt%、1.5wt%、1.8wt%、2wt%、2.25wt%、2.5wt%、2.6wt%、2.8wt%或3wt%等。

[0051] 本发明中,“负载有碳纳米管的凹土棒中,碳纳米管的负载量”指:以负载有碳纳米管的凹土棒的总质量为100%计,其中的碳纳米管的质量百分含量。

[0052] 优选地,所述添加剂为硫化物固体电解质,优选为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 Li_6GeS_5 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 、 $0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.36\text{SiS}_2 \cdot 0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $0.57\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.38\text{SiS}_2 \cdot 0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 以及上述这些物质的改性衍生物中的任意一种或至少两种的组合。

[0053] 本发明中,所述“ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ”指:由 Li_2S 和 P_2S_5 构成的复合物。

[0054] 本发明中,所述“ $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ ”指:由 Li_2S 和 P_2S_5 构成的复合物中, Li_2S 占该复合物总质量的75%, P_2S_5 占该复合物总质量的25%。

[0055] 本发明中,所述“ $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ ”指:由 B_2O_3 、 Li_2S 和 LiI 构成的复合

物中, B_2O_3 占该复合物总质量的28%, Li_2S 占该复合物总质量的33%, LiI 占该复合物总质量的39%。

[0056] 本发明中, 所述“ $0.63Li_2S \cdot 0.36SiS_2 \cdot 0.01Li_3PO_4$ ”指: 由 Li_2S 、 SiS_2 和 Li_3PO_4 构成的复合物中, Li_2S 占该复合物总质量的63%, SiS_2 占该复合物总质量的36%, Li_3PO_4 占该复合物总质量的1%。

[0057] 本发明中, 所述“ $0.57Li_2S \cdot 0.38SiS_2 \cdot 0.05Li_4SiO_4$ ”指: 由 Li_2S 、 SiS_2 和 Li_4SiO_4 构成的复合物中, Li_2S 占该复合物总质量的57%, SiS_2 占该复合物总质量的38%, Li_4SiO_4 占该复合物总质量的5%。

[0058] 优选地, 所述有机溶剂选自苯、吡咯、二甲基甲酰胺、吡啶、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、脂肪族烃类或乙腈中的任意一种或至少两种的组合, 但并不限于上述列举的有机溶剂, 本领域常用的其他有机溶剂也可用于本发明。

[0059] 优选地, 以正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的总质量为100%计, 所述正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为70-90%:3-10%:2-5%:5-15%, 例如为70%:10%:5%:15%、80%:10%:3%:7%、85%:5%:5%:5%、90%:3%:2%:5%、70%:5%:5%:15%或78%:10%:2%:10%等。

[0060] 作为本发明所述正极浆料的进一步优选技术方案, 所述正极浆料由正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成, 且以正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的总质量为100%计, 所述正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为70-90%:3-10%:2-5%:5-15%;

[0061] 其中, 所述正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒, 或者由富镍型核壳结构颗粒及包覆在所述富镍型核壳结构颗粒表面的无机化合物构成的包覆颗粒;

[0062] 此优选技术方案中, 所述复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(其中的碳纳米管占负载有碳纳米管的石墨烯总质量的0.001%-2%)与导电炭黑、超导电炭黑、导电石墨或乙炔黑中的任意一种或至少两种的组合, 所述负载有碳纳米管的石墨烯占复合导电剂总质量的0.001%-6%;

[0063] 此优选技术方案中, 所述复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(其中的碳纳米管占负载有碳纳米管的凹土棒总质量的0.05%-3%)与聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯或PEO的衍生物中的任意一种或至少两种的组合, 所述负载有碳纳米管的凹土棒占复合粘结剂总质量的0.001%-1%。

[0064] 此优选技术方案中, 所述添加剂为 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $75Li_2S-25P_2S_5$ 、 $Li_{3.25}Po_{0.95}S_4$ 、 $Li_{9.54}Si_{11.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ 、 Li_6GeS_5 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}Po_{0.25}S_4$ 、 $0.28B_2O_3 \cdot 0.33Li_2S \cdot 0.39LiI$ 、 $0.63Li_2S \cdot 0.36SiS_2 \cdot 0.01Li_3PO_4$ 、 $0.57Li_2S \cdot 0.38SiS_2 \cdot 0.05Li_4SiO_4$ 、 $Li_{11}Si_2PS_{12}$ 以及上述这些物质的改性衍生物中的任意一种或至少两种的组合。

[0065] 此优选技术方案中, 所述有机溶剂为苯、吡咯、二甲基甲酰胺、吡啶、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、脂肪族烃类或乙腈中的任意一种或至少两种的组合。

[0066] 本优选技术方案的正极浆料具有制备正极极片所需的良好粘度、分散性、均匀性和流动性, 而且和集流体的结合力好, 由该浆料制备的正极片并最终制备成的全固态锂离子电池具有高能量密度和优异的循环稳定性, 8Ah的全固态锂离子电池的质量比能量可

达248Wh/kg,400次循环后容量保持率在91%以上。

[0067] 第四方面,本发明提供如第三方面所述正极浆料的制备方法,所述方法包括以下步骤:将本发明的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂与溶剂在真空条件下混合,所述混合的方式为高能球磨或高速搅拌分散中的任意一种。

[0068] 本发明所述“高能球磨”指:是利用球磨在一定速度下的转动或振动,使氧化锆磨球在有机溶剂的协助下对正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂进行强烈的撞击、研磨、和搅拌,并最终获得分散性、均匀性和粘度良好的正极浆料的过程或方法。

[0069] 本发明所述“高速搅拌分散”指:采用高速电动搅拌器将正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂进行高速分散,并最终获得的分散性、均匀性和粘度良好的正极浆料的过程或方法。

[0070] 优选地,所述高能球磨过程中,氧化锆磨球和正极浆料的质量比为18:1。

[0071] 优选地,所述高能球磨过程中,氧化锆磨球和正极浆料的总体积不超过球磨罐容积的 $\frac{2}{3}$,转速为200r/min-550r/min,例如为200r/min、240r/min、280r/min、300r/min、325r/min、350r/min、370r/min、400r/min、430r/min、450r/min、475r/min、500r/min或550r/min等,优选为250r/min-450r/min,进一步优选为300r/min-400r/min。

[0072] 优选地,所述高能球磨过程中,球磨时间为3h-20h,例如为3h、5h、8h、10h、12h、15h、16h、18h或20h等。

[0073] 优选地,所述高速搅拌分散过程中,搅拌浆的转速范围为400r/min-2000r/min,例如为400r/min、600r/min、800r/min、1000r/min、1250r/min、1500r/min、1600r/min、1800r/min或2000r/min等,优选为500r/min-1800r/min,进一步优选为650r/min-1600r/min。

[0074] 第五方面,本发明提供一种正极片,所述正极片由正极集流体、涂覆在正极集流体上的第三方面所述的正极浆料形成的正极浆料层以及涂覆在正极浆料层上的修饰浆料形成的修饰层构成,所述修饰层的化学组成为 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Li}_7\text{Ta}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或至少两种的组合。当所述修饰层中的化学成分为至少两种物质的组合时,得到的修饰层为复合修饰层,例如当化学组成为 LiNbO_3 和 LiTaO_3 的组合时,得到的是由 LiNbO_3 和 LiTaO_3 构成的复合修饰层。

[0075] 优选地,所述正极集流体为铝箔。

[0076] 优选地,所述修饰层的厚度为0.5nm-15nm,例如为0.5nm、1nm、3nm、5nm、6nm、7nm、8nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm或15nm等。

[0077] 优选地,所述正极片通过以下方法制备得到:将正极浆料涂覆到正极集流体上,干燥,然后再在得到的正极浆料层上涂覆修饰浆料,干燥,压片,得到正极片。

[0078] 本发明的修饰浆料是由 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 $\text{Li}_7\text{Ta}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的一种或至少两种的组合分散到溶剂中得到的。

[0079] 第六方面,本发明提供一种全固态锂离子电池,所述全固态锂离子电池由第五方面的正极片、硫化物电解质和负极片组成。

[0080] 优选地,所述硫化物固体电解质为 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 Li_6GeS_5 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 、 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 、 $0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.36\text{SiS}_2 \cdot 0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $0.57\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.38\text{SiS}_2 \cdot 0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 以及上述这些物质的改性衍生物中的任意一种或至少两种的组

合。

[0081] 本发明中,制备电池时使用的硫化物固体电解质的种类与正极浆料中的添加剂的种类相同(即均为硫化物固体电解质),更优选为使用相同的物质(例如正极浆料中的添加剂和制备电池时使用的硫化物固体电解质均为 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$),这样更有利于改善锂离子在电极和电解质之间的迁移性,提高电池的电化学性能。

[0082] 本发明中的硫化物固体电解质为无机物,是一种玻璃态硫化物固体电解质。

[0083] 优选地,所述负极浆料层是由涂覆到负极集流体上的负极浆料经干燥而得到的。

[0084] 优选地,所述负极片通过以下方法制备得到:将负极浆料涂覆到负极集流体上,干燥,压片,得到负极片。

[0085] 优选地,所述负极浆料中包含负极活性材料,所述负极活性材料为石墨烯与钛酸锂、石墨类材料、硅碳复合材料中的任意一种或至少两种的组合,其中,所述石墨烯占负极活性材料总质量的0.05%–3%,例如为0.05%、0.1%、0.2%、0.4%、0.5%、0.7%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.25%、2.5%、2.7%、2.8%或3%等。

[0086] 本发明中的石墨类材料例如可为但不限于人造石墨(中间相碳微球、石墨化碳纤维),或者天然石墨(无定型石墨、鳞片石墨),或者经改性后的石墨(通过机械研磨、气相或液相氧化法进行氧化处理、以石墨为核心在其表面包覆上一层热解炭),或者经过金属(K、Mg、Al、Ni、钴、铁等),或非金属(B、N、Si、P、S等)掺杂后的石墨等。

[0087] 本发明中的“硅碳复合材料”例如可为但不限于硅和石墨、无定型碳、碳纳米管、石墨烯等中的一种或多种的复合材料;或者是硅和传统碳材料以及纳米碳材料的复合材料;或者硅和碳材料以及金属材料的复合材料。

[0088] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0089] 在大功率动力电池、大型储能电池、家用多功能救生舱、矿用救生舱、其他类型救生舱以及对安全性有要求的各种锂离子电池应用领域均具有非常广阔的应用前景。

[0090] (1) 本发明在正极浆料中使用了与制备全固态锂离子电池时使用的固体电解质同种类的添加剂,即均为硫化物固体电解质,使用包含这种添加剂的正极浆料制备成正极片,然后将正极片应用到全固态锂离子电池中后,改善了锂离子在电极和电解质之间的迁移效果,提高了电池的电化学性能。

[0091] (2) 本发明在制备正极片时,在正极浆料层的表面涂覆了特定组分的修饰层,解决了因硫化物电解质与氧化物电极之间存在的空间电荷层而导致的电池内阻增大,离子电导率低的问题,可以有效阻断电极与电解质的直接接触,降低电池的内阻,进而大幅度提高电池的电化学性能。

[0092] (3) 本发明中采用了新型的正极活性材料(即富镍型核壳结构颗粒,或由富镍型核壳结构颗粒及包覆在所述富镍型核壳结构颗粒表面的无机化合物包覆层构成的包覆颗粒),使用玻璃态硫化物固体电解质既作为正极浆料中的添加剂,又作为制备全固态锂离子电池时的固体电解质,并结合使用本发明所提供的方法所制备的全固态锂离子电池具有高能量密度、高循环寿命和高安全性,在对安全性要求较高的动力电池应用领域以及各种类型的救生舱领域具有广阔的应用前景。

[0093] (4) 本发明所提供的高性能正极浆料中添加了复合导电剂和复合粘结剂,改善了制备得到的全固态锂离子电池的电化学性能,增强了全固态锂离子电池的可加工性,易于

工业化。

[0094] (5) 本发明所提供的全固态锂离子电池制备方法, 工艺简单, 操作方便, 适合工业化推广应用。

[0095] (6) 本发明的全固态锂离子电池具有质量比能量和体积比能量高、倍率性能和循环性能好、安全性高等突出优点, 全固态锂离子电池在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时的放电比容量在 $125\text{mAh}/\text{g}$ 以上, 400次循环后容量保持率在91%以上。 8Ah 的全固态锂离子电池的质量能量密度和体积能量密度分别可达 $248\text{Wh}/\text{kg}$ 和 $440\text{Wh}/\text{L}$ 。

附图说明

[0096] 图1(a)和图1(b)是实施例1中的表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒的SEM图, 其中, 图1(a)是表面的SEM图, 图1(b)是剖面的SEM图。

具体实施方式

[0097] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0098] 实施例1

[0099] (1) 一种正极活性材料, 所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒(即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层), 其中, 富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂, 而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为8:1:1, 富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, 内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的60%, 无机化合物包覆层为 0.5nm 厚的 Li_3PO_4 包覆层, Li_3PO_4 包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的6%。

[0100] 图1(a)和(b)分别是本实施例中的表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒表面的SEM图和剖面的SEM图, 由图可以看出, 本发明制备出了具有核壳结构的正极活性材料。

[0101] (2) 一种正极浆料, 所述正极浆料由本实施例的正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成, 其中, 正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为70%:10%:5%:15%;

[0102] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为2%)和导电炭黑的混合物, 其中, 负载有碳纳米管的石墨烯占复合导电剂总质量的0.001%;

[0103] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为0.05%)和聚乙烯醇的混合物, 其中, 负载有碳纳米管的凹土棒占复合粘结剂总质量的0.001%;

[0104] 添加剂为硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0105] (3) 正极浆料的制备: 按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为70%:10%:5%:15%称取这几种原料, 并将这几种原料与有机溶剂苯在真空状态下快速搅拌, 实现均匀混合, 制成正极浆料。

[0106] (4) 正极片的制备: 将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层), 干燥后, 在第一层上涂覆厚度为 0.5nm 的 LiNbO_3 修饰层, 经过干燥、压片制成正极片。

[0107] (5) 负极片的制备: 采用石墨烯和钛酸锂的混合物作为负极活性材料, 且石墨烯占

负极活性材料总质量的0.05%，制成负极浆料，然后涂覆在负极集流体铜箔上，经干燥、压片后制成负极片。

[0108] (6) 全固态锂离子电池的制备：将正极片、硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 和负极片组装成厚度为450 μm 的全固态锂离子电池。

[0109] (7) 电化学性能测试：将全固态锂离子电池进行电化学性能测试，结果显示，全固态锂离子电池0.5mA/cm²的电流密度时的放电比容量为110mAh/g，400次循环后容量保持率为95%。

[0110] 实施例2

[0111] (1) 一种正极活性材料，所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒（即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层），其中，富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂，而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为6:2:2，富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ，内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒的总质量的95%，无机化合物包覆层为20nm厚的 LiNiPO_4 包覆层， LiNiPO_4 包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的0.001%。

[0112] (2) 一种正极浆料，所述正极浆料由本实施例的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成，其中，正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为90%:3%:2%:5%；

[0113] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯（碳纳米管的负载量为0.001%）和导电炭黑的混合物，其中，负载有碳纳米管的石墨烯占复合导电剂总质量的6%；

[0114] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒（碳纳米管的负载量为3%）与聚偏二氟乙烯（PVDF）的混合物，其中，负载有碳纳米管的凹土棒占复合粘结剂总质量的1%；

[0115] 添加剂为硫化物固体电解质 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 。

[0116] (3) 正极浆料的制备：按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为90%:3%:2%:5%称取这几种原料，并将这几种原料与有机溶剂N-甲基吡咯烷酮在真空状态下进行高能球磨，实现均匀充分混合，制成正极浆料。

[0117] (4) 正极片的制备：将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层（即正极浆料层），干燥后，在第一层上涂覆厚度为15nm的 LiTaO_3 修饰层，经过干燥、压片制成正极片。

[0118] (5) 负极片的制备：采用石墨烯和钛酸锂的混合物作为负极活性材料，且石墨烯占负极活性材料总质量的3%，制成负极浆料，然后涂覆在负极集流体铜箔上，经干燥、压片后制成负极片。

[0119] (6) 全固态锂离子电池的制备：将正极片、硫化物固体电解质 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 和负极片组装成厚度为450 μm 的全固态锂离子电池。

[0120] (7) 电化学性能测试：将全固态锂离子电池进行电化学性能测试，结果显示，全固态锂离子电池0.5mA/cm²的电流密度时的放电比容量为128mAh/g，400次循环后容量保持率为92%。

[0121] 实施例3

[0122] (1) 一种正极活性材料，所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒（即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层），其中，富镍型

核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为8:1:1,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒的总质量的70%,无机化合物包覆层为5nm厚的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 包覆层, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ 包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的1%。

[0123] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为80%:5%:5%:10%;

[0124] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为0.01%)和导电石墨的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的1%;

[0125] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为0.1%)和聚氧化乙烯(PEO)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.01%;

[0126] 添加剂为硫化物固体电解质 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 。

[0127] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为80%:5%:5%:10%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂乙腈在真空状态下快速搅拌,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0128] (4) 正极片的制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为1nm的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0129] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石墨烯占负极活性材料总质量的0.1%,制成负极浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔上,经干燥、压片后制成负极片。

[0130] (6) 全固态锂离子电池的制备:将正极片、硫化物固体电解质 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 和负极片组装成厚度为450 μm 的全固态锂离子电池。

[0131] (7) 电化学性能测试:将全固态锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,全固态锂离子电池0.5mA/cm²的电流密度时的放电比容量为131mAh/g,400次循环后容量保持率为93%。

[0132] 实施例4

[0133] (1) 一种正极活性材料,所述正极活性材料表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒(即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层),其中,富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为6:2:2,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒的总质量的80%,无机化合物包覆层为10nm厚的由 TiO_x 和 LiCoO_2 两种物质共同构成的复合包覆层,该复合包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的0.1%。

[0134] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:7%:3%:5%;

[0135] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为0.1%)和导电石墨的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的0.5%;

[0136] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为0.5%)和聚氧化乙烯(PEO)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.3%;

[0137] 添加剂为硫化物固体电解质 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 。

[0138] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:7%:3%:5%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂吡咯在真空状态下高能球磨,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0139] (4) 正极片的制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为3nm的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0140] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石墨烯占负极活性材料总质量的0.5%,制成负极浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔上,经干燥、压片后制成负极片。

[0141] (6) 全固态锂离子电池的制备:将正极片、硫化物固体电解质 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 和负极片组装成厚度为450 μm 的全固态锂离子电池。

[0142] (7) 电化学性能测试:将全固态锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,全固态锂离子电池0.5mA/ cm^2 的电流密度时的放电比容量为135mAh/g,400次循环后容量保持率为91%。

[0143] 实施例5

[0144] (1) 一种正极活性材料,所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒(即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层),其中,富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为8:1:1,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的85%,无机化合物包覆层为12nm厚的 MoO_3 包覆层, MoO_3 包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的0.5%。

[0145] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:9%:4%:2%;

[0146] 复合导电剂是负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为0.5%)和乙炔黑的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的2%;

[0147] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为1%)和聚丙烯腈(PAN)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.1%;

[0148] 添加剂为硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 。

[0149] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:9%:4%:2%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂吡咯在真空状态下快速搅拌,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0150] (4) 正极片的制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为3nm的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0151] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石

石墨烯占负极活性材料总质量的2.5%，制成负极浆料，然后涂覆在集流体铜箔上，经干燥、压片后制成负极片。

[0152] (6) 全固态锂离子电池的制备：将正极片、硫化物固体电解质 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 和负极片组装成厚度为 $450\mu\text{m}$ 的全固态锂离子电池。

[0153] (7) 电化学性能测试：将全固态锂离子电池进行电化学性能测试，结果显示，全固态锂离子电池 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时的放电比容量为 $125\text{mAh}/\text{g}$ ，400次循环后容量保持率为92%。

[0154] 实施例6

[0155] (1) 一种正极活性材料，所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒（即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层），其中，富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂，而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为6:2:2，富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ，内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的75%，无机化合物包覆层为18nm的 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 包覆层， $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总重量的4%。

[0156] (2) 一种正极浆料，所述正极浆料由本实施例的正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成，其中，正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为88%:5%:3%:4%；

[0157] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯（碳纳米管的负载量为1%）和乙炔黑的混合物，其中，负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的5%

[0158] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒（碳纳米管的负载量为2%）和聚丙烯腈（PAN）的混合物，其中，负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.5%；

[0159] 添加剂为硫化物固体电解质 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 。

[0160] (3) 正极浆料的制备：按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为88%:5%:3%:4%称取这几种原料，并将这几种原料与有机溶剂吡咯在真空状态下高能球磨，实现均匀充分混合，制成正极浆料。

[0161] (4) 正极片的制备：将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层（即正极浆料层），干燥后，在第一层上涂覆厚度为7nm的 $\text{Li}_7\text{Ta}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 修饰层，经过干燥、压片制成正极片。

[0162] (5) 负极片的制备：采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料，且石墨烯占负极活性材料总质量的1.5%，制成负极浆料，然后涂覆在集流体铜箔上，经干燥、压片后制成负极片。

[0163] (6) 全固态锂离子电池的制备：将正极片、硫化物固体电解质 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.25}\text{S}_4$ 和负极片组装成厚度为 $450\mu\text{m}$ 的全固态锂离子电池。

[0164] (7) 电化学性能测试：将全固态锂离子电池进行电化学性能测试，结果显示，全固态锂离子电池 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时的放电比容量为 $138\text{mAh}/\text{g}$ ，400次循环后容量保持率为95%。

[0165] 实施例7

[0166] (1) 一种正极活性材料，所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒（即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层），其中，富镍型

核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为6:2:2,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的80%,无机化合物包覆层为15nm厚的 LiAlO_2 包覆层, LiAlO_2 包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的2%。

[0167] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:5%:2%:8%;

[0168] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为1.8%)和乙炔黑的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的3%;

[0169] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为1.5%)和聚丙烯腈(PAN)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.8%

[0170] 添加剂为硫化物固体电解质 $0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.36\text{SiS}_2 \cdot 0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。

[0171] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:5%:2%:8%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂吡咯在真空状态下快速搅拌,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0172] (4) 正极片制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为10nm的 $\text{Li}_7\text{Ta}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0173] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石墨烯占负极活性材料总质量的1.5%,制成负极浆料,然后涂覆在集流体铜箔上,经干燥、压片后制成负极片。

[0174] (6) 全固态锂离子电池的制备:将正极片、硫化物固体电解质 $0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.36\text{SiS}_2 \cdot 0.01\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和负极片组装成厚度为450 μm 的全固态锂离子电池。

[0175] (7) 电化学性能测试:将全固态锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,全固态锂离子电池0.5mA/cm²的电流密度时的放电比容量为129mAh/g,400次循环后容量保持率为96%。

[0176] 实施例8

[0177] (1) 一种正极活性材料,所述正极活性材料为表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒(即富镍型核壳结构颗粒及其表面的无机化合物包覆层),其中,富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为6:2:2,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒总质量的92%,无机化合物包覆层为3nm厚的由 LiNiPO_4 和 LiAlO_2 两种物质共同构成的复合包覆层,该复合包覆层的质量占表面包覆了无机化合物包覆层的富镍型核壳结构颗粒总质量的5%。

[0178] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:4%:4%:7%;

[0179] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为1.5%)和导电石墨的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总含量的0.1%;

[0180] 复合粘结剂为负载碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为2.5%)和聚丙烯腈(PAN)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.7%

[0181] 添加剂为硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 。

[0182] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:4%:4%:7%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂N-甲基吡咯烷酮在真空状态下快速搅拌,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0183] (4) 正极片的制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为3nm的由 LiNbO_3 和 LiTaO_3 两种物质共同构成的复合修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0184] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石墨烯占负极活性材料总质量的1.5%,制成负极浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔上,经干燥、压片后制成负极片。

[0185] (6) 全固态锂离子电池的制备:将正极片、硫化物固体电解质 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 和负极片组装成厚度为 $450\mu\text{m}$ 的全固态锂离子电池。

[0186] (7) 电化学性能测试:将全固态锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,全固态锂离子电池 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时的放电比容量为 $133\text{mAh}/\text{g}$,400次循环后容量保持率为95%。

[0187] 实施例9

[0188] (1) 一种正极活性材料,所述正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒,其中,富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为8:1:1,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒的总质量的75%。

[0189] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为80%:5%:5%:10%;

[0190] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为0.01%)和导电石墨的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的1%;

[0191] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为0.1%)和聚氧化乙烯(PEO)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.01%;

[0192] 添加剂为硫化物固体电解质 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 。

[0193] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为80%:5%:5%:10%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂乙腈在真空状态下快速搅拌,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0194] (4) 正极片的制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为1nm的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0195] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石墨烯占负极活性材料总质量的0.1%,制成负极浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔上,经干燥、压片后制成负极片。

[0196] (6) 全固态锂离子电池的制备:将正极片、硫化物固体电解质 $0.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.33\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.39\text{LiI}$ 和负极片组装成厚度为 $400\mu\text{m}$ 的全固态锂离子电池。

[0197] (7) 电化学性能测试:将全固态锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,全固态锂离子电池 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时的放电比容量为 $129.5\text{mAh}/\text{g}$,400次循环后容量保持率为93%。

[0198] 实施例10

[0199] (1) 一种正极活性材料,所述正极活性材料为富镍型核壳结构颗粒其中,富镍型核壳结构颗粒的内核为镍钴锰酸锂,而且Ni、Co、Mn三种元素的摩尔比为7:1.5:1.5,富镍型核壳结构颗粒的外壳为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$,内核镍钴锰酸锂的质量占富镍型核壳结构颗粒的总质量的78%。

[0200] (2) 一种正极浆料,所述正极浆料由本实施例的正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂、添加剂和有机溶剂组成,其中,正极活性材料、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:7%:3%:5%;

[0201] 复合导电剂为负载有碳纳米管的石墨烯(碳纳米管的负载量为0.1%)和导电石墨的混合物,其中,负载有碳纳米管的石墨烯的质量占复合导电剂总质量的0.5%;

[0202] 复合粘结剂为负载有碳纳米管的凹土棒(碳纳米管的负载量为0.5%)和聚氧化乙烯(PEO)的混合物,其中,负载碳纳米管的凹土棒的质量占复合粘结剂总质量的0.3%;

[0203] 添加剂为硫化物固体电解质 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 。

[0204] (3) 正极浆料的制备:按正极活性物质、复合导电剂、复合粘结剂和添加剂的质量比为85%:7%:3%:5%称取这几种原料,并将这几种原料与有机溶剂吡咯在真空状态下高能球磨,实现均匀充分混合,制成正极浆料。

[0205] (4) 正极片的制备:将正极浆料涂布在处理好的正极集流体铝箔上形成第一层(即正极浆料层),干燥后,在第一层上涂覆厚度为3nm的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 修饰层,经过干燥、压片制成正极片。

[0206] (5) 负极片的制备:采用石墨烯和硅碳复合材料的混合物作为负极活性材料,且石墨烯占负极活性材料总质量的0.5%,制成负极浆料,然后涂覆在负极集流体铜箔上,经干燥、压片后制成负极片。

[0207] (6) 全固态锂离子电池的制备:将正极片、硫化物固体电解质 $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$ 和负极片组装成厚度为 $450\mu\text{m}$ 的全固态锂离子电池。

[0208] (7) 电化学性能测试:将全固态锂离子电池进行电化学性能测试,结果显示,全固态锂离子电池 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度时的放电比容量为 $132\text{mAh}/\text{g}$,400次循环后容量保持率为94%。

[0209] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

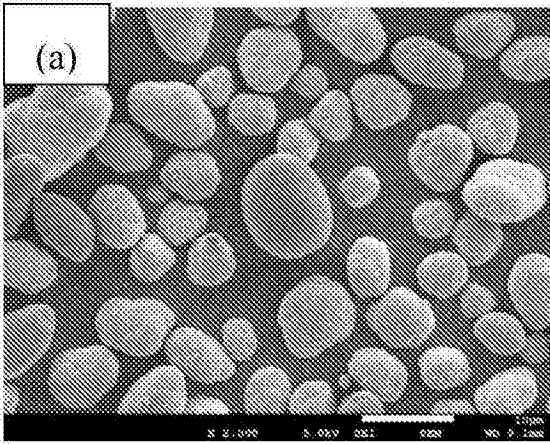


图1 (a)

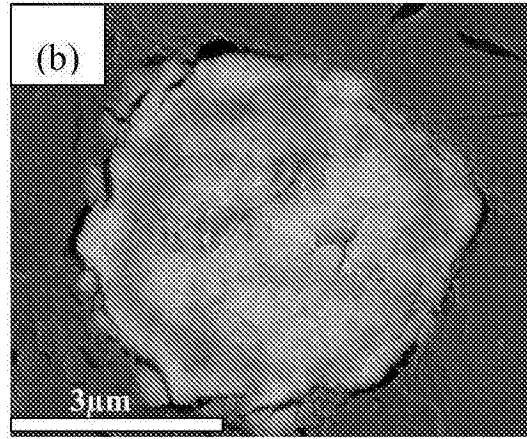


图1 (b)