



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114944486 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(21) 申请号 202210676636.2

(22) 申请日 2022.06.15

(71) 申请人 格林美(无锡)能源材料有限公司
地址 214111 江苏省无锡市新吴区新东安路50号

(72) 发明人 陈玉君 周晓燕 许开华 张翔
谢军 李伟 邢利生

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
专利代理师 潘登

(51) Int. Cl.
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

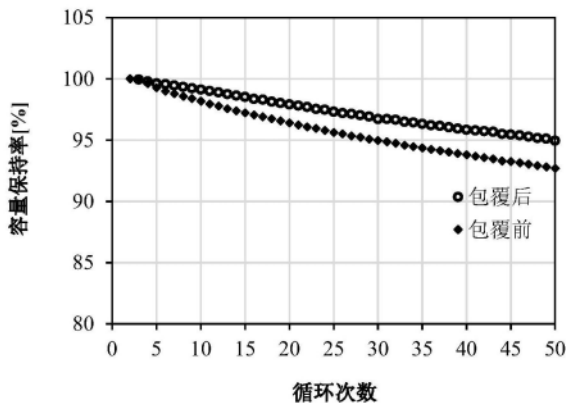
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

正极材料的水洗包覆方法、具有包覆层的正极材料和锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种正极材料的水洗包覆方法、具有包覆层的正极材料和锂离子电池。所述方法包括：正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆，水洗；对水洗的产物进行热处理，得到具有包覆层的正极材料；其中，所述硫化物电解质的化学组成为 $Li_{1-x}Sn_{1-x}M_xS_4$ ，M选自As、Sb和Bi中的至少一种， $0 < x < 0.5$ 。本发明的方法在水洗工序前，选择对湿空气稳定和可恢复的锂离子硫化物电解质对正极材料进行包覆，一方面，可在水洗过程中起到水洗缓冲剂的作用，抑制类NiOOH相杂质产生；另一方面，此物质在经过水浸泡处理后经热处理后其晶体结构可完全恢复，起到固态电解质具超高的离子电导率的作用，改善电化学性能。



1. 一种正极材料的水洗包覆方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆,水洗;
对水洗的产物进行热处理,得到具有包覆层的正极材料;
其中,所述硫化物电解质的化学组成为 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4$,M选自As、Sb和Bi中的至少一种, $0 < x < 0.5$ 。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述正极材料表面有残碱;
优选地,所述正极材料为高镍三元正极材料,所述高镍三元正极材料中镍的摩尔含量 $\geq 80\%$;
优选地, $0.05 \leq x \leq 0.3$;
优选地,以所述具有包覆层的正极材料的质量为基准,所述硫化物电解质的添加量为1000-4000ppm。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆的方法包括:将正极材料和硫化物电解质混合后进行烧结;
优选地,所述正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆的方法中,烧结的气氛为含氧气氛,烧结的温度为400-600℃,烧结的时间为3-8h。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,所述水洗的步骤包括:将包覆硫化物电解质后的正极加入水中,搅拌,分离;
优选地,所述水洗的步骤中,水料比为0.8-1.5;
优选地,所述水洗的步骤中,搅拌的速度为300-500r/min,搅拌的时间为5-30min。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其特征在于,所述热处理的温度为200-600℃,优选为270-500℃,所述热处理的时间为6-10h;
优选地,所述热处理之前,将所述水洗的产物和包覆剂混合;
优选地,所述包覆剂包括硼酸、氧化铝、氧化钛和氧化钨中的至少一种;
优选地,所述热处理的气氛为富氧气氛,所述富氧气氛优选为经过除水和除二氧化碳处理的空气。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的方法,其特征在于,所述水洗之后热处理之前,对水洗的产物进行烘干;
优选地,所述烘干的温度为60-250℃,所述烘干的时间为6-10h。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
S1:将锂盐与高镍三元前驱体 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 进行混合,其中, $x \geq 0.8$, $x+y+z=1$,锂盐和高镍三元前驱体按照摩尔比1.01-1.1配比,之后在700-800℃,富氧气氛下进行烧结8-24h,将烧结后的物料经过粉碎;
S2:将硫化物电解质 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 按照添加量1000-4000ppm与上述粉碎后的一烧品进行混合,并于400-600℃富氧气氛下进行一次包覆;
S3:将一次包覆后的物料加入水溶液中,水料比0.8-1.5,搅拌速度为300-500r/min,经过5-30min后,采用抽滤或压滤的方式分离物料和水分;
S4:在200℃的条件下烘干物料6-10h,将烘干后的物料与包覆剂混合,在200-600℃,进行二次包覆热处理,时间为6-10h,得到所述的具有包覆层的正极材料。
8. 一种具有包覆层的正极材料,其特征在于,所述具有包覆层的正极材料通过采用权

利要求1-7任一项所述的方法制备得到；

所述包覆层包括硫化物电解质,所述硫化物电解质的化学组成为 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4$,M选自As、Sb和Bi中的至少一种, $0 < x < 0.5$ 。

9. 根据权利要求8所述的具有包覆层的正极材料,其特征在于,所述包覆层中还包括氧化硼、氧化铝、氧化钛和氧化钨中的至少一种。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括权利要求8或9所述的具有包覆层的正极材料。

正极材料的水洗包覆方法、具有包覆层的正极材料和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种正极材料的水洗包覆方法、具有包覆层的正极材料和锂离子电池。

背景技术

[0002] 为满足持续升高的电池能量密度需求,近年来高镍三元材料广泛应用于新能源汽车、电动工具、储能电站等领域内。然而,高镍材料表面残碱含量比较高,对环境湿度非常敏感,成为制约其在实际应用中影响电化学性能一个比较突出的问题。一方面是由于在实际生产中,配料时会稍微提高锂金属比来弥补烧结过程中造成的损失。因此多少都会有少量的Li剩余。另一方面,表面的活性氧阴离子会和空气中的CO₂和水分反应生成碳酸根,同时锂离子从本体迁移到表面并在材料表面形成Li₂CO₃。因此,高镍材料在环境湿度较大的情况下会发生吸水的问题,在带来更高比能量的同时,Ni含量的提高也导致三元材料的稳定性下降,循环过程中高镍材料从层状结构向无序尖晶石结构和岩盐结构转变,最终导致界面阻抗的增加和可逆容量的衰降。

[0003] 水洗是去除高镍三元材料表面杂质的一种有效的方法,然而在水洗过程中高镍材料表面容易发生Li⁺/H⁺交换,形成类NiOOH杂质相,而纯NiOOH热稳定性比较差,在80℃左右就开始脱水,260℃开始分解为NiO,并伴随着氧气和水的释放,在600℃完全转变为NiO。因此,当高镍材料水洗后烘干温度达到180℃,羟基氧化物相转变为尖晶石相,继续升高温度至300℃,则会进一步转变为岩盐相。高镍材料表面生成的无序尖晶石或岩盐结构杂相会锁住部分Li,使其失去活性,产生表面惰性层,这不仅会引起材料容量的显著下降,还导致了材料电荷交换阻抗会增加,循环性能显著衰降。

[0004] CN112340784A公开了一种降低高镍三元正极材料表面残余碱的方法,通过采用Li⁺的浓度为500-3000ppm的碱洗涤液来洗高镍三元正极材料表面的残余碱,能够有效地溶解高镍正极材料表面的残余碱(LiOH和Li₂CO₃),同时可以有效减少正极材料与水反应导致材料晶格中Li⁺的析出、抑制了Li⁺的溶解,进一步提升高镍三元正极材料高温循环性能和高温存储性能。

[0005] CN112186156A公开了一种高镍正极材料的水洗方法、其产品及产品的用途,该方法通过将高镍正极材料与硼酸溶液混合,进行反应,烧结,得到水洗后的高镍正极材料。

[0006] 但是,上述通过对洗涤溶液进行改进的方式,对于去除残碱的效果下降,开发一种提升水洗去除残碱效果并有效提升正极材料电化学性能的方法具有重要意义。

发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种正极材料的水洗包覆方法、具有包覆层的正极材料和锂离子电池。

[0008] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供一种正极材料的水洗包覆方法,所述方法包括以下步骤:

[0010] 正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆,水洗;

[0011] 对水洗的产物进行热处理,得到具有包覆层的正极材料;

[0012] 其中,所述硫化物电解质的化学组成为 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4$,M选自As、Sb和Bi中的至少一种, $0 < x < 0.5$ 。

[0013] 其中,x例如0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4或0.45等,优选 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 。

[0014] 研究表明 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4$ (例如 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$)为一种固态电池用空气稳定的硫化物电解质,与水不发生反应,只是吸收水分子形成含13个结晶水的水合物,在加热处理后其晶体结构可以完全恢复。

[0015] 为减少水洗过程中 Li^+/H^+ 交换对材料表面的破坏,本发明的方法在水洗工序前,选择对湿空气稳定和可恢复的锂离子硫化物电解质 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_4$ 对正极材料进行包覆,一方面,此硫化物表现出突出的水分稳定性,可在水洗过程中起到水洗缓冲剂的作用,保护高镍材料避免其与水反应结构的破坏,抑制材料与水的 Li^+/H^+ 交换,抑制类NiOOH相杂质产生;另一方面,此物质在经过水浸泡处理后经热处理(例如 350°C 、 500°C)后其晶体结构可完全恢复,起到固态电解质具超高的离子电导率的作用,改善材料的电化学性能。

[0016] 本发明的上述方法可以抑制高镍三元材料水洗过程类NiOOH杂质相产生,可以通过对水洗后烘干后的材料的电性能观察来判断抑制NiOOH杂质相产生的效果。

[0017] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0018] 优选地,所述正极材料表面有残碱。正极材料的实际生产中,配料时会稍微提高锂金属比来弥补烧结过程中造成的损失,因此多少都会有少量的Li剩余,同时,表面的活性氧阴离子会和空气中的 CO_2 和水分反应生成碳酸根,锂离子从本体迁移到表面并在材料表面形成 Li_2CO_3 。残碱的种类一般可以是LiOH和/或 Li_2CO_3 。

[0019] 优选地,所述正极材料为高镍三元正极材料,所述高镍三元正极材料中镍的摩尔含量 $\geq 80\%$,例如80%、82%、85%、88%、90%、92%或95%等。

[0020] 优选地,以所述具有包覆层的正极材料的质量为基准,所述硫化物电解质的添加量为1000-4000ppm,例如1000ppm、1500ppm、2000ppm、2500ppm、3000ppm、3500ppm或4000ppm等。含量过低,包覆效果不佳,水洗过程材料表面与水接触较多,易产生NiOOH相;含量过高,材料水洗不彻底,残碱较高,恶化电芯表现。

[0021] 作为本发明所述方法的优选技术方案,所述正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆的方法包括:将正极材料和硫化物电解质混合后进行烧结。

[0022] 在一个可选的实施方式中,正极材料在和硫化物电解质混合前进行破碎。此步骤的目的是将烧结后可能存在的团聚体打散。

[0023] 优选地,所述正极材料在水洗前进行硫化物电解质包覆的方法中,烧结的气氛为含氧气氛,烧结的温度为 $400-600^\circ\text{C}$,例如 400°C 、 425°C 、 450°C 、 500°C 、 530°C 、 560°C 或 600°C 等;烧结的时间为3-8h,例如3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h或8h等。

[0024] 优选地,所述水洗的步骤包括:将包覆硫化物电解质后的正极加入水中,搅拌,分离。本发明对分离的方式不作限定,包括但不限于抽滤或压滤中的任意一种,本领域技术人

员可根据需要进行选择。

[0025] 优选地,所述水洗的步骤中,水料比为0.8-1.5,例如0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4或1.5等。

[0026] 优选地,所述水洗的步骤中,搅拌的速度为300-500r/min,例如300r/min、325r/min、350r/min、370r/min、400r/min、420r/min、440r/min、450r/min、470r/min或500r/min等;搅拌的时间为5-30min,例如5min、10min、15min、20min、25min或30min等。

[0027] 优选地,所述热处理的温度为200-600℃,例如200℃、230℃、260℃、300℃、325℃、350℃、370℃、400℃、450℃、500℃、550℃或600℃等,优选为270-500℃;所述热处理的时间为6-10h,例如6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h或10h等。

[0028] 优选地,所述热处理之前,将所述水洗的产物和包覆剂混合。通过此步骤可以达到二次包覆的效果,进一步提升材料的电化学性能。

[0029] 优选地,所述包覆剂包括硼酸、氧化铝、氧化钛和氧化钨中的至少一种。

[0030] 优选地,所述热处理的气氛为富氧气氛,所述富氧气氛优选为经过除水和除二氧化碳处理的空气。

[0031] 作为本发明所述方法的优选技术方案,所述水洗之后热处理之前,对水洗的产物进行烘干。

[0032] 优选地,所述烘干的温度为60-250℃,例如60℃、80℃、100℃、120℃、130℃、150℃、160℃、180℃、200℃、220℃、240℃或250℃等;所述烘干的时间为6-10h,例如6h、7h、8h、9h或10h等。

[0033] 本发明的方法中,对正极材料的制备方法不作限定,本领域技术人员可参照现有技术公开的方法进行制备。示例性而非限制性地,提供一种高镍三元正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0034] 将锂盐与高镍三元前驱体(Ni含量 $\geq 80\%$)和可选的氧化物添加剂进行混合,其中,锂盐和高镍三元前驱体按照摩尔比1.01-1.1配比,之后在700-800℃,富氧气氛下进行烧结8-24h,将烧结后的物料经过粉碎,得到高镍三元正极材料。

[0035] 本发明中,所述“可选的氧化物添加剂”指的是,可以添加氧化物添加剂,也可以不添加氧化物添加剂。

[0036] 上述技术方案中,锂盐和高镍三元前驱体的摩尔比1.01-1.1例如可以是1.01、1.02、1.03、1.05、1.07、1.08或1.1等。烧结的温度例如可以是700℃、725℃、750℃、770℃或800℃等。烧结的时间例如可以是8h、10h、12h、15h、18h、20h或24h等。

[0037] 优选地,氧化物添加剂添加量为500-3000ppm,例如可以是500ppm、600ppm、700ppm、800ppm、1000ppm、1200ppm、1500ppm、1750ppm、2000ppm、2300ppm、2600ppm或3000ppm等。

[0038] 作为本发明所述方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0039] S1:将锂盐与高镍三元前驱体 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ 进行混合,其中, $x \geq 0.8$, $x+y+z=1$,锂盐和高镍三元前驱体按照摩尔比1.01-1.1配比,之后在700-800℃,富氧气氛下进行烧结8-24h,将烧结后的物料经过粉碎;

[0040] S2:将硫化物电解质 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 按照添加量1000-4000ppm与上述粉碎后的一烧品进行混合,并于400-600℃富氧气氛下进行一次包覆;

[0041] S3:将一次包覆后的物料加入水溶液中,水料比0.8-1.5,搅拌速度为300-500r/min,经过5-30min后,采用抽滤或压滤的方式分离物料和水分;

[0042] S4:在200℃的条件下烘干物料6-10h,将烘干后的物料与包覆剂混合,在200-600℃,进行二次包覆热处理,时间为6-10h,得到所述的具有包覆层的正极材料。

[0043] 第二方面,本发明提供一种具有包覆层的正极材料,所述具有包覆层的正极材料通过采用第一方面所述的方法制备得到;

[0044] 所述包覆层包括硫化物电解质,所述硫化物电解质的化学组成为 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4$,M选自As、Sb和Bi中的至少一种, $0 < x < 0.5$ 。

[0045] 优选地,所述包覆层中还包括氧化硼、氧化铝、氧化钛和氧化钨中的至少一种。在某一实施例中,所述包覆层中,上述的包覆物质位于所述硫化物电解质的外侧。

[0046] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括第二方面所述的具有包覆层的正极材料。

[0047] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0048] 本发明的方法在水洗工序前,选择对湿空气稳定和可恢复的锂离子硫化物电解质 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_4$ 对正极材料进行包覆,一方面,此硫化物表现出突出的水分稳定性,可在水洗过程中起到水洗缓冲剂的作用,保护高镍材料避免其与水反应结构的破坏,抑制材料与水的 Li^+/H^+ 交换,抑制类 NiOOH 相杂质产生;另一方面,此物质在经过水浸泡处理后经热处理(例如350℃、500℃)后其晶体结构可完全恢复,起到固态电解质具超高的离子电导率的作用,改善材料的电化学性能。

附图说明

[0049] 图1是实施例1和对比例1的高镍正极材料的充放电曲线图;

[0050] 图2是实施例1和对比例1的高镍正极材料的循环性能图;

[0051] 其中,包覆前对应对比例1,包覆后对应实施例1。

具体实施方式

[0052] 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。

[0053] 实施例1

[0054] 本实施例提供一种正极材料的水洗包覆方法,包括以下步骤:

[0055] 1.将10Kg高镍前驱体 $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ (Ni82)与4.7Kg氢氧化锂和700ppm Mg(OH)₂进行混合,之后在720℃,空气气氛烧结10h,之后经过粉碎,得到一烧的正极材料;

[0056] 其中,氢氧化锂和高镍前驱体按照摩尔比1.06:1配比,Mg(OH)₂的添加量以一烧的正极材料为基准。

[0057] 2.将2000ppm的 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 与上述粉碎后得到的一烧的正极材料混合均匀,于550℃富氧气氛(所述富氧气氛为经过除水和除二氧化碳处理的空气)下烧结6h,得到一次包覆物;

[0058] 其中, $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 的添加量以步骤4制备得到的高镍正极材料为基准。

[0059] 3.将上述一次包覆物料以水料比1:1加入水中,搅拌速度为400r/min,经过10min,采用抽滤进行分离物料和水分;

[0060] 4. 在300℃的条件下烘干物料8h;取300g物料与28.6g硼酸混合,在350℃条件下,包覆6h,得到高镍正极材料,之后将高镍正极材料进行电池组装和测试,具体按照下述方法进行:

[0061] 以实施例1合成的高镍正极材料为正极活性物质,锂片为负极,组装成扣式实验电池。正极片的组成为m(正极活性物质):m(乙炔黑):m(PVDF)=90:5:5。

[0062] 采用蓝电测试系统进行测试,充放电电压为3.0~4.3V,充放电倍率为1.0C,在高温(45℃)环境下进行循环性能测试。45℃时,50次循环充放电后,容量保持率参见表1。

[0063] 图1是实施例1和对比例1的高镍正极材料的充放电曲线图。

[0064] 图2是实施例1和对比例1的高镍正极材料的循环性能图。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例提供一种正极材料的水洗包覆方法,包括以下步骤:

[0067] 1. 将高镍前驱体 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ (Ni88)与氢氧化锂和1000ppm $\text{Zr}(\text{OH})_2$ 进行混合,之后在800℃,空气气氛烧结8h,之后经过粉碎,得到一烧的正极材料;

[0068] 其中,氢氧化锂和高镍前驱体按照摩尔比1.08:1配比, $\text{Zr}(\text{OH})_2$ 的添加量以一烧的正极材料为基准。

[0069] 2. 将3000ppm的 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 与上述粉碎后得到的一烧的正极材料混合均匀,于580℃富氧气氛(所述富氧气氛为经过除水和除二氧化碳处理的空气)下烧结5h,得到一次包覆物;

[0070] 其中, $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 的添加量以步骤4制备得到的高镍正极材料为基准。

[0071] 3. 将上述一次包覆物料以水料比1.2:1加入水中,搅拌速度为350r/min,经过20min,采用抽滤进行分离物料和水分;

[0072] 4. 在200℃的条件下烘干物料6h;取物料与硼酸混合,物料和硼酸的质量比为10:1,在500℃条件下,包覆4h,得到高镍正极材料,之后将高镍正极材料按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例与实施例1的区别在于, $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 的添加量为500ppm。

[0075] 按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0076] 实施例4

[0077] 本实施例与实施例1的区别在于, $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 的添加量为5000ppm。

[0078] 按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0079] 实施例5

[0080] 本实施例与实施例1的区别在于,步骤4中,烘干的温度为60℃,热处理的温度为180℃。

[0081] 按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0082] 实施例6

[0083] 本实施例与实施例1的区别在于,步骤4中,未将物料与硼酸混合,而是直接对物料进行热处理。

[0084] 按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0085] 实施例7

[0086] 本实施例与实施例1的区别在于,步骤4中,烘干的温度不变,而将热处理的温度调整为700℃。

[0087] 按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0088] 对比例1

[0089] 本对比例与实施例1的区别在于,步骤2中,未加入 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 。

[0090] 按照与实施例1相同的方法进行电池组装和测试,结果参见表1。

[0091] 表1

[0092]

	首次放电比容量 (mAh/g)	首效 (%)	容量保持率 (%)
实施例1	194.4	89.6	94.9
实施例2	200.2	88.0	92.0
实施例3	191.5	86.2	92.8
实施例4	190.7	87.9	92.8
实施例5	184.3	85.0	92.4
实施例6	190.7	89.8	92.2
实施例7	190.0	85.3	91.3
对比例1	189.5	85.2	87.5

[0093] 通过表1可知,本发明的方法在水洗工序前,选择对湿空气稳定和可恢复的锂离子硫化物电解质对正极材料进行包覆,不仅可以保护高镍材料避免其与水反应结构的破坏,抑制类NiOOH相杂质产生,还提升材料的离子电导率,改善材料的电化学性能。

[0094] 通过实施例1与实施例3-4对比可知, $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 的添加量过少或过多均会导致产品性能的下降。若添加量过低,包覆效果不佳,水洗过程材料表面与水接触较多,易产生NiOOH相;若添加量过高,材料水洗不彻底,残碱较高,恶化电芯表现。

[0095] 通过实施例1与实施例5对比可知,烘干和热处理的温度均较低,无法充分恢复 $\text{Li}_{3.875}\text{Sn}_{0.875}\text{As}_{0.125}\text{S}_4$ 的晶体结构,进而导致电化学性能的下降。

[0096] 通过实施例1与实施例6对比可知,未采用硼酸进行二次包覆,容量和循环性能有一定的下降。

[0097] 通过实施例1与实施例7对比可知,若热处理温度过高,会发生性能恶化。

[0098] 通过实施例1与对比例1对比可知,通过在水洗工序前,选择对湿空气稳定和可恢复的锂离子硫化物电解质对正极材料进行包覆,可以大幅提升其电化学性能。

[0099] 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。

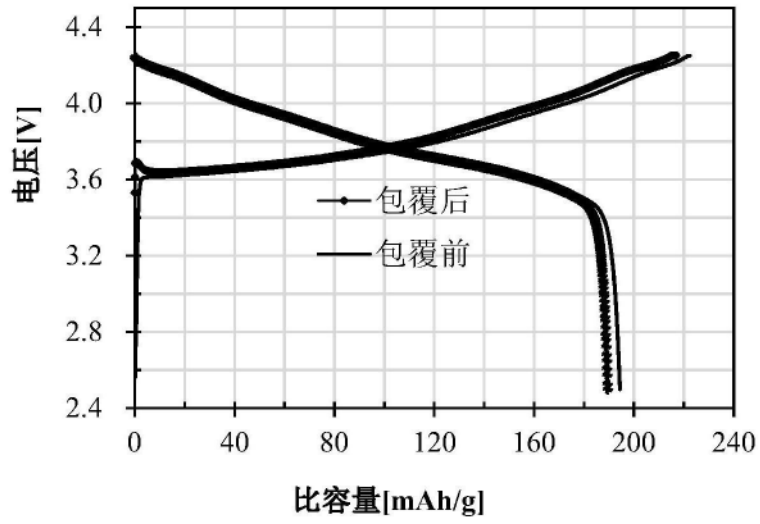


图1

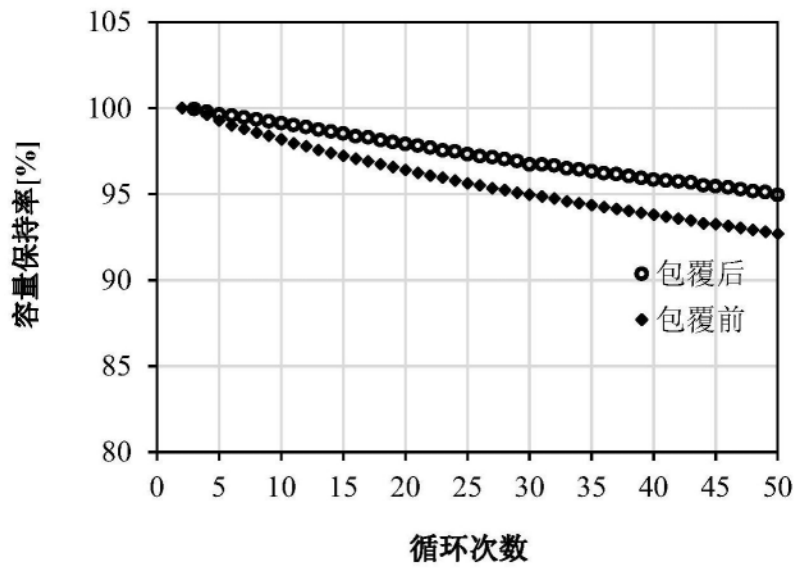


图2