



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114229920 B

(45) 授权公告日 2024.01.26

(21) 申请号 202111565966.6

H01M 4/1391 (2010.01)

(22) 申请日 2021.12.20

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C01G 53/00 (2006.01)

申请公布号 CN 114229920 A

C01B 19/02 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.25

(56) 对比文件

(73) 专利权人 蜂巢能源科技股份有限公司

US 2017194648 A1, 2017.07.06

地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号

US 2019319264 A1, 2019.10.17

(72) 发明人 郑晓醒 江卫军 李子郟 陈思贤
任海朋 杨红新

CN 112768662 A, 2021.05.07

CN 109560267 A, 2019.04.02

CN 1327274 A, 2001.12.19

CN 110668509 A, 2020.01.10

CN 1382746 A, 2002.12.04

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理有限公司 11463

罗雯. 空心碳球负载二硫化硒复合材料作为锂离子电池正极材料. 物理化学学报. 2016, (08), 全文.

专利代理师 宋南

审查员 李冈效

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种正极材料及其制备方法、正极片和电池

(57) 摘要

本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种正极材料及其制备方法、正极片和电池。一种正极材料,包括正极活性材料,所述正极活性材料的部分表面或者全部表面包覆有包覆层;所述包覆层包括硒和离子导电聚合物的复合物。本发明选择金属单质硒和离子导电聚合物对正极活性材料进行包覆,可有效缓解正极材料释氧,减少正极与电解液之间的副反应,提高电池的安全性能和循环性能。

1. 一种正极材料,其特征在于,包括正极活性材料,所述正极活性材料的部分表面或者全部表面包覆有包覆层;

所述包覆层包括硒和离子导电聚合物的复合物;

所述的正极材料的制备方法,包括以下步骤:

将硒粉、离子导电聚合物和正极活性材料进行混合,得到包覆后的物料;对所述包覆后的物料进行热处理;

所述混合采用的混合设备的转速为500~4000rpm;

所述正极活性材料选自 $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$ 中的至少一种;

其中, $0 \leq e \leq 1$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$, $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.2$; $0 \leq f \leq 1$; $0 \leq d \leq 0.5$; $0 \leq q \leq 1$;

所述 $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$ 中的M分别选自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、Lu、W、Pt 或 Au 中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料中,包覆层的质量含量为500~20000ppm。

3. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述离子导电聚合物包括聚乙二醇、聚偏氟乙烯和聚丙烯腈中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述混合的时间为5~30min。

5. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述硒粉和所述离子导电聚合物的质量比为(2~10):1。

6. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述热处理的温度为220~350℃,所述热处理的时间为1~12h。

7. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,所述热处理于保护性气体条件下进行。

8. 根据权利要求7所述的正极材料,其特征在于,所述保护性气体包括氮气、氩气和氦气中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的正极材料,其特征在于,对所述热处理得到的正极材料进行筛分,所述筛分的筛目数为300~400目。

10. 一种正极片,其特征在于,包括权利要求1~3中任一项所述的正极材料。

11. 一种电池,其特征在于,包括权利要求10所述的正极片。

一种正极材料及其制备方法、正极片和电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体而言,涉及一种正极材料及其制备方法、正极片和电池。

背景技术

[0002] 高能量密度锂离子电池 (LIBs) 是推动下一代可持续能源技术的关键。含氧正极是高电压、高能量密度锂离子电池的主要组成部分。由于石墨在大多数商业化的锂离子电池中用作负极,电池的电化学性能(如能量密度和工作电压)则是由正极材料的选择决定的。目前主要的技术路线是使用高镍、高电压的正极材料,而正极材料高克容量提升的同时带来的问题就是热稳定性下降。高温高压下正极材料分解,大量的氧气释放导致正极性能严重下降,并且迅速释放大量的热量和能量,危及电池的安全,触发热失控,即电池着火。从笔记本电脑、手机到电子烟、耳机、电动汽车甚至飞机,热失控事件都有发生,并对消费者造成了严重的伤害。这进一步强调了抑制正极材料释氧在锂离子电池安全性方面的重要作用。

[0003] 现有技术一提供一种含活性氧去除剂的高镍三元正极材料,提出将金属硫化物作为氧去除剂包覆在正极表面已达到抑制释氧的效果。现有技术二提供一种内部氧气自吸收安全锂电池,在正极片中添加多孔吸氧添加剂(硅铝酸盐、沸石、活性炭、炭黑或分子筛等),通过物理吸附的作用,达到缓解正极释氧的目的。上述两种吸氧添加剂的导电性差,会使正极片的阻抗增大,进而导致电池循环性能降低。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于提供一种正极材料,通过设置特定的包覆层可有效缓解正极材料释氧,减少正极与电解液之间的副反应,提高电池的安全性能和循环性能。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种正极材料的制备方法,简单易行。

[0007] 本发明的另一个目的在于提供一种所述的正极片,包括所述的正极材料。

[0008] 本发明的另一个目的在于提供一种所述的电池,包括所述的正极片。

[0009] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0010] 一种正极材料,包括正极活性材料,所述正极活性材料的部分表面或者全部表面包覆有包覆层;

[0011] 所述包覆层包括硒和离子导电聚合物的复合物。

[0012] 优选地,所述正极材料中,包覆层的质量含量为500~20000ppm。

[0013] 优选地,正极活性材料选自 $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$ 中的至少一种;

[0014] 其中, $0 \leq e \leq 1$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$, $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.2$; $0 \leq f \leq 1$; $0 \leq d \leq 0.5$; $0 \leq q \leq 1$;

[0015] 所述 $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$

中的M分别选自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、Lu、W、Pt或Au中的至少一种。

[0016] 优选地,所述离子导电聚合物包括聚乙二醇、聚偏氟乙烯和聚丙烯腈中的至少一种。

[0017] 如上所述的正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 将硒粉、离子导电聚合物和正极活性材料进行混合,得到包覆后的物料;对所述包覆后的物料进行热处理。

[0019] 优选地,所述混合的时间为5~30min;

[0020] 优选地,所述混合采用的混合设备的转速为500~4000rpm。

[0021] 优选地,所述硒粉和所述离子导电聚合物的质量比为(2~10):1。

[0022] 优选地,所述热处理的温度为220~350℃,所述热处理的时间为1~12h;

[0023] 优选地,所述热处理于保护性气体条件下进行;

[0024] 优选地,所述保护性气体包括氮气、氩气和氦气中的至少一种;

[0025] 优选地,对所述热处理得到的正极材料进行筛分,所述筛分的筛目数为300~400目。

[0026] 一种正极片,包括所述的正极材料。

[0027] 一种电池,包括所述的正极片。

[0028] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0029] (1)本发明通过设置特定的包覆层可有效缓解正极材料释氧,减少正极与电解液之间的副反应,提高电池的安全性能和循环性能。

[0030] (2)本发明正极材料的制备方法简单易行,将各组分混合进行包覆,再进行热处理。

[0031] (3)本发明的正极材料制备得到电化学性优异的正极片,该正极片制备得到的电池具有优异的安全性能和循环性能。

具体实施方式

[0032] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0033] 根据本发明的一个方面,本发明涉及一种正极材料,包括正极活性材料,所述正极活性材料的部分表面或者全部表面包覆有包覆层;

[0034] 所述包覆层包括硒和离子导电聚合物的复合物。

[0035] 本发明提供一种能够缓解正极材料释氧的有机-无机复合包覆材料,其中具有吸氧能力的材料为还原性的硒单质,相比于其他发明中的物理吸氧材料,例如:硅铝酸盐、沸石、活性炭或分子筛等,本发明中的吸氧材料为化学吸氧,便于通过计算对包覆量及吸氧量进行精准的定量控制,其他还原性强的金属单质作为吸氧材料(例如:铁,锌,锡等)对正极进行包覆时,容易将正极材料中的过渡金属还原,降低正极材料的性能。但硒的还原性略

弱,能够保证在不破坏正极原有的结构前提下,达到抑制释氧的效果,提升电池的安全性能。

[0036] 硒具有还原性,当电池出现热失控,正极材料分解出现释氧的情况,包覆在其上的硒能够将氧气还原,形成氧化硒,避免释放的氧气在积累热量的情况下点燃可燃电解液,降低电池热失控的风险。且硒单质本身具有良好的导电性,包覆在正极材料表面,避免影响材料本身的导电性能。但硒不具有离子传导性能,单纯的硒单质包覆在正极材料表面会使材料阻抗增加,倍率和循环性能下降。因此引入离子导电聚合物形成复合包覆层,在正极材料表面构建电子、离子双重导体,提高电池的倍率、循环性能。同时导电聚合物具有造孔剂的作用,能够在电解液中溶解或溶胀,避免出现包覆层过于致密而导致的阻抗上升得现象,提升电池的倍率和循环性能。

[0037] 聚合物与硒单质在正极材料表面形成网络状包覆,聚合物在电解液中有溶解或者溶胀效果,以降低电解液与正极材料的界面阻抗,减小由于包覆层过于致密带来的不良影响。

[0038] 当使用其他还原性单质做吸氧材料时,由于某些金属单质还原性较强,容易将正极材料中的过渡金属还原,降低正极材料的性能,但硒的还原性略弱,能够保证在不破坏正极原有的结构前提下,达到抑制释氧的效果。

[0039] 在一种实施方式中,所述正极材料中,包覆层的质量含量为500~20000ppm。在一种实施方式中,包覆层的质量含量包括但不限于700ppm、1000ppm、2000ppm、3000ppm、5000ppm、6000ppm、8000ppm、10000ppm、12000ppm、14000ppm、15000ppm、17000ppm、18000ppm或19000ppm。本发明通过限定包覆层在正极材料中的适宜比例,进而获得电化学性能更加优异的正极材料。

[0040] 在一种实施方式中,正极活性材料选自 $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$ 中的至少一种;

[0041] 其中, $0 \leq e \leq 1$; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq t \leq 1$, $0 \leq s \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.2$; $0 \leq f \leq 1$; $0 \leq d \leq 0.5$; $0 \leq q \leq 1$;

[0042] 所述 $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 和 $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$ 中的M分别选自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、Lu、W、Pt或Au中的至少一种。

[0043] 本发明的正极活性材料可选择上述中的一种或者至少两种的组合。

[0044] 在一种实施方式中,d包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4或0.5, $\text{LiM}_d\text{Mn}_{2-d}\text{O}_4$ 包括但不限于 $\text{LiNa}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 、 $\text{LiSn}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 、 $\text{LiIn}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 或 $\text{LiNb}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 。

[0045] 在一种实施方式中,f包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9; $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 包括但不限于 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-f}\text{M}_f\text{SiO}_4$ 包括但不限于 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{SiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Rh}_{0.8}\text{SiO}_4$ 。

[0046] 在一种实施方式中,q包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9; $\text{LiFe}_{1-q}\text{M}_q\text{SO}_4\text{F}$ 包括但不限于 $\text{LiFe}_{1.2}\text{Pt}_{0.8}\text{SO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiFe}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{SO}_4\text{F}$ 、 $\text{LiFe}_{1.7}\text{Mo}_{0.3}\text{SO}_4\text{F}$ 。

[0047] 在一种实施方式中,x包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9,y包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9,z包括但不限于0.1、0.2、0.3、

0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9, t 包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9, s 包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9, δ 包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9。 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、包括但不限于 $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.4}$ 。

[0048] 在一种实施方式中, e 包括但不限于0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9; $\text{LiFe}_{1-e}\text{M}_e\text{PO}_4$ 包括但不限于 $\text{LiFe}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{PO}_4$ 或 $\text{LiFe}_{1.5}\text{Pd}_{0.5}\text{PO}_4$ 。

[0049] 在一种实施方式中,所述离子导电聚合物包括聚乙二醇、聚偏氟乙烯和聚丙烯腈中的至少一种。

[0050] 本发明的离子导电聚合物可以选择聚乙二醇、聚偏氟乙烯和聚丙烯腈中的一种或者两种以上的组合。

[0051] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及所述的正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0052] 将硒粉、离子导电聚合物和正极活性材料进行混合,得到包覆后的物料;对所述包覆后的物料进行热处理。

[0053] 本发明的方法简单易行。聚合物与硒单质在正极材料表面形成网络状包覆,聚合物在电解液中有溶解或者溶胀效果,以降低电解液与正极材料的界面阻抗,减小由于包覆层过于致密带来的不良影响。

[0054] 在一种实施方式中,所述混合的时间为5~30min。在一种实施方式中,所述混合的时间包括但不限于7min、10min、12min、15min、17min、20min、22min、25min、27min或29min。

[0055] 在一种实施方式中,所述混合采用的混合设备的转速为500~4000rpm。在一种实施方式中,所述混合采用的混合设备的转速包括但不限于700rpm、1000rpm、1200rpm、1500rpm、1800rpm、2000rpm、2200rpm、2500rpm、2700rpm、3000rpm、3200rpm、3500rpm、3700rpm或3900rpm。

[0056] 本发明通过适宜的混合时间和搅拌转速,更加有利于硒粉、离子导电聚合物对正极活性材料的包覆。

[0057] 在一种实施方式中,所述硒粉和所述离子导电聚合物的质量比为(2~10):1。在一种实施方式中,所述硒粉和所述离子导电聚合物的质量比包括但不限于3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1或9:1。硒粉和所述离子导电聚合物采用适宜的质量比,进而获得电化学性能更加优异的正极材料。

[0058] 在一种实施方式中,所述热处理的温度为220~350℃,所述热处理的时间为1~12h。在一种实施方式中,所述热处理的温度具体为230℃、250℃、270℃、290℃、300℃、310℃、320℃、330℃、340℃或350℃,还可以选择上述范围内的其他数值,在此不做限定。所述热处理的时间具体包括1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h,还可以选择上述范围内的其他数值,在此不做限定。

[0059] 优选地,所述热处理于保护性气体条件下进行。

[0060] 优选地,所述保护性气体包括氮气、氩气和氦气中的至少一种。

[0061] 优选地,对所述热处理得到的正极材料进行筛分,所述筛分的筛目数为300~400目。在一种实施方式中,所述筛分的筛目数包括但不限于300目、350目或400目。

[0062] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及一种正极片,包括所述的正极材料。

- [0063] 本发明的正极片具有优异的电化学性能。
- [0064] 根据本发明的另一个方面,本发明还涉及一种电池,包括如上所述的正极片。
- [0065] 本发明的电池具有优异的循环性能、倍率性能和安全性能。
- [0066] 下面将结合具体的实施例和对比例对本发明作进一步地解释说明。
- [0067] 实施例1
- [0068] 一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0069] 将0.83g硒粉、0.17g聚乙二醇粉末和100g $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 一起加入到混合设备进行混合,混合时间为15分钟,转速为2000rpm;将包覆完的物料在240℃高温,氩气氛围下,处理2小时,冷却后400目筛分得到硒包覆的高镍正极材料。
- [0070] 实施例2
- [0071] 一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0072] 将原料为0.3g硒粉、0.15g聚偏氟乙烯和100g $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 一起加入到混合设备进行混合,混合时间为5分钟,转速为4000rpm;将包覆完的物料在350℃高温,氩气氛围下,处理1小时,冷却后400目筛分得到硒包覆的高镍正极材料。
- [0073] 实施例3
- [0074] 一种正极材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0075] 将原料为1.6g硒粉、0.08g聚丙烯腈和100g $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 一起加入到混合设备进行混合,混合时间为30分钟,转速为500rpm;将包覆完的物料在300℃高温,氩气氛围下,处理1.5小时,冷却后400目筛分得到硒包覆的高镍正极材料。
- [0076] 实施例4
- [0077] 一种正极材料的制备方法,除将原料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 替换为 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$,其他条件同实施例1。
- [0078] 对比例1
- [0079] 未进行包覆的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料。
- [0080] 对比例2
- [0081] 硒包覆的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料。
- [0082] 实验例
- [0083] 将实施例和对比例得到的正极材料分别制备电池,具体方法包括:
- [0084] 制备正极片:取固含量为6.25%聚偏氟乙烯(PVDF)的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液0.3808g,NMP溶液1.6g,导电炭0.136g,正极材料3.148g,进行匀浆,涂布(刮刀间隙22um),烘干,辊压至同一厚度,得到正极片;负极为锂金属,隔膜为PE隔膜,电解液包括电解质和溶剂,电解质为LiPF6(在电解液中浓度为1M),溶剂包括体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC),与上述正极片组装扣式电池。
- [0085] 对上述制备得到的电池在25℃进行电化学性能测试,测试条件为:电压范围3.0~4.3V,另取满电极片进行TG-MS测试,测试结果如表1所示。
- [0086] 表1电化学性能测试结果

实施例和对比例	0.1C 放电比容量 (mAh/g)	0.1C 放电比容量 (mAh/g)	25°C 1C 循环 50 周容量保持率	起始释氧温度 (°C)
[0087] 对比例 1	210.54	190.12	94.77%	199.00
对比例 2	205.85	186.43	95.32%	208.50
实施例 1	214.67	193.18	97.65%	209.80
实施例 2	212.13	191.22	96.91%	205.30
实施例 3	208.11	187.34	96.11%	212.60

[0088] 本发明使用具有还原性的硒粉对正极材料进行包覆,当电池出现热失控,正极材料分解出现释氧的情况,包覆在其上的硒能够将氧气还原,形成氧化硒,避免释放的氧气在积累热量的情况下点燃可燃电解液,降低电池热失控的风险,且硒单质具有良好的导电性,能够降低电池内阻,提高循环性能。加入离子导电聚合物,弥补硒单质导电性能差的缺点,在正极材料表面构建电子、离子双重导体,提高电池的倍率、循环性能。同时导电聚合物具有造孔剂的作用,能够在电解液中溶解或溶胀,避免出现包覆层过于致密而导致的阻抗上升得现象。

[0089] 由表1可知,由本发明的制备方法得到的正极材料制备得到的电池,起始释氧温度高,放电比容量较高,容量保持率较高,具有优异的安全性能、倍率性能和循环性能。对比例1(未进行包覆的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料)和对比例2(硒包覆的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 材料)的正极材料制备得到的电池放电比容量和容量保持率均低于本发明实施例1和实施例2,实施例3相比于对比例1,放电比容量有所下降,这是硒包覆层过厚导致的,实施例3相比于对比例2,加入离子导电聚合物之后,放电比容量及循环保持率均有所上升,且由于硒包覆层比较厚,实施例3的吸氧效果更好。

[0090] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,但本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。