



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112357977 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 08

(21) 申请号 202011134254.4

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.10.21

C01G 53/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C01B 33/12 (2006.01)

申请公布号 CN 112357977 A

C01B 25/41 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.02.12

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) 专利权人 横店集团东磁股份有限公司

审查员 陈田

地址 322118 浙江省金华市东阳市横店镇

工业区

(72) 发明人 张章明 陆杭烁 曹嘉慧 张胜辉

陈德军 潘凌波

(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

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

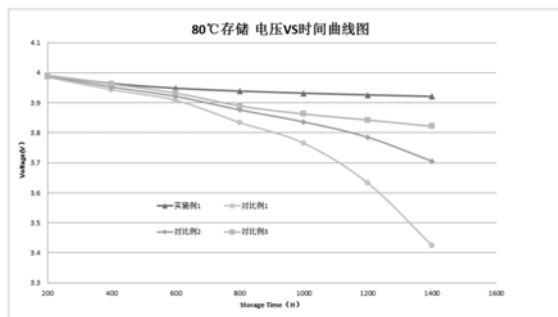
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种正极材料,其制备方法及用途

(57) 摘要

本发明提供了一种正极材料,其制备方法及用途,所述正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和粘结剂。(1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料进行混合反应,形成正极材料预混合物;(2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合,形成正极材料混合物;(3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行干燥,得到正极材料基体;(4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体进行烧结,得到所述正极材料。本发明所提供的正极材料制备的锂离子电池可在80~85℃的环境当中,有效抑制电解液的分解以及正极材料的衰退,并且可以存储两个月以上。



1. 一种正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:
 - (1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料进行混合,形成正极材料预混合物;
 - (2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合,形成正极材料混合物;
 - (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行干燥,得到正极材料基体;
 - (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体进行烧结,得到所述正极材料;步骤(2)中所述胶体式二氧化硅溶胶的制备方法包括:

溶解硅酸钠水溶液,加入CO₂和/或酸,形成胶体式二氧化硅溶胶;所述胶体式二氧化硅溶胶为水性硅溶胶Si(OH)₄。
2. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中以三聚磷酸铝与三元正极材料的总质量为100%计,所述三聚磷酸铝的质量分数为0.1~1%。
3. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述混合的方法为干法混合。
4. 根据权利要求3所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述干法混合为球磨干混。
5. 根据权利要求4所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述球磨干混中球料比为1.5:1~2:1。
6. 根据权利要求4所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述球磨干混中混料时间为5~25min。
7. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述硅酸钠水溶液的浓度为5~25%。
8. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合。
9. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述胶体式二氧化硅溶胶中硅净量为0.1~1%。
10. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述干燥包括真空干燥、鼓风干燥和/或风干干燥。
11. 根据权利要求10所述的正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述干燥为真空干燥。
12. 根据权利要求11所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述真空干燥所用温度为100~150℃。
13. 根据权利要求11所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述真空干燥的真空度为-0.05至0.1Mpa。
14. 根据权利要求11所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述真空干燥的时间为1~10h。
15. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述烧结的温度为450~650℃。
16. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述烧结的时间为1~10h。

17. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)还包括:对所述烧结得到的产品进行后处理。

18. 根据权利要求17所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述后处理的方式包括破碎、筛分或除铁中的任意一种或至少两种的组合。

19. 根据权利要求1所述的正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

(1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料以1.5:1~2:1的球料比进行球磨干混5~25min,混料时间为5-25min,形成正极材料预混合物待用;

(2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合,形成正极材料混合物,其中所述胶体式二氧化硅溶胶的制备方法包括:溶解硅酸钠水溶液,加入酸或CO₂,形成胶体式二氧化硅溶胶;其中,所述硅酸钠溶液的浓度为5~25%;所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合;

(3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物在100~150℃的温度下、-0.05至0.1Mpa的真空度下进行真空干燥1~10h,得到正极材料基体;

(4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体在450~650℃的温度下烧结1~10h,再进行破碎、筛分或除铁,最终获得所述正极材料。

20. 一种正极材料,其特征在于,所述正极材料由权利要求1-19任一项所述的正极材料的制备方法制得。

21. 根据权利要求20所述的正极材料,其特征在于,所述正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和粘结剂。

22. 根据权利要求21所述的正极材料,其特征在于,所述三聚磷酸铝分散于三元正极材料之间以及三元正极材料表面。

23. 根据权利要求21所述的正极材料,其特征在于,所述三聚磷酸铝为纳米颗粒。

24. 根据权利要求23所述的正极材料,其特征在于,所述三聚磷酸铝的颗粒平均尺寸为2~20nm。

25. 根据权利要求21所述的正极材料,其特征在于,所述粘结剂为胶体式的二氧化硅溶胶。

26. 根据权利要求25所述的正极材料,其特征在于,所述胶体式的二氧化硅溶胶干燥后,得到的为包覆于三元正极材料表面的二氧化硅包覆层。

27. 根据权利要求26所述的正极材料,其特征在于,所述二氧化硅包覆层的厚度为1~10nm。

28. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括如权利要求20-27任一项所述的正极材料。

一种正极材料,其制备方法及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及一种正极材料,其制备方法及用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池能量密度高、输出功率大,绿色环保对环境友好,不含有铅、镉汞等有毒物质,在电器设备领域有着广泛的应用前景。锂离子电池正极材料、负极材料和电解液作为锂离子电池的三个主要组成部分,其性能基本决定了锂离子电池的性能。随着锂离子电池应用的快速发展,人们对锂离子电池的要求越来越高,目前普遍的锂离子电池,不能在高温80℃环境下应用,如何拓宽锂离子的应用温度范围成为当下锂离子电池技术提升的一大开发热点。

[0003] 目前的研究结果表明,锂离子电池正极材料在高温存储当中,结构会不断破坏,导致存储失效。同时正极材料的活性表面与电解液产生副反应,会加速正极材料破坏;电解液当中残留的水分会加速 LiPF_6 的分解,导致高温存储失效。

[0004] 同时,锂离子电池在高温存储当中, LiPF_6 锂盐会不断的分解,产生HF与 PF_5 ,这两种物质的产生对于高温存储不利,其中HF会腐蚀正极材料,导致正极材料表面结构破坏。

[0005] CN101308925A公开了一种锂离子电池复合包覆正极材料及其制备方法,包括以 $\text{Li}_{0.8}\sim 1.2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.8}\sim 1.2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{0.8}\sim 1.2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 为基体,晶体结构为六方晶系,基体表面包覆有占基体质量比1~20%的梯度功能材料层,其制备方法包括:粉体制作、原料混合、烧结、表面包覆、热处理、包覆有机物。隔绝高镍三元材料和电解液的接触,提高电池的循环稳定性,但所使用的金属氧化物是惰性材料,离子电导率不高,使正极材料的容量和倍率性能下降,而且其导热能力不足,不能及时将电极材料产生的热散发出去,使热量不断集中,最后使温度升高,造成安全隐患。而且这样使得电池在高温下不易存储。

[0006] CN107742711A公开了一种三元正极材料的表面包覆方法,利用羟丙基胍胶与硼砂反应可生成三维网状效果的凝胶体系,硼砂作为交联剂,硼交联剂与胍胶交联时,首先发生多级电离,产生硼酸盐离子 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,再与胍胶分子中的顺式邻位羟基形成稳定的氢键,通过分子间的交联反应生成粘弹性冻胶,然后经过烧结,将硼化物包覆在其上面,但该方法存在缺点,羟丙基胍胶是一种有机物,高温烧结碳化,会导致正极材料被还原,导致对应结构破坏。

[0007] CN108199047A公开了一种在锂离子三元正极材料表面包覆氧化物的方法,首先将锂离子三元正极材料粉末分散于一定量的去离子水中;待粉末分散均匀后,向其中加入一定量的有机酸或盐和不溶性金属盐,反应一定的时间;再将处理后的三元正极材料烘干,在一定的温度下热处理一段时间,得到氧化物包覆的锂离子三元正极材料。该文献采用湿法包覆沉淀物的方法,采用聚丙烯酸或盐与不溶性盐的方法,采用该方法具有局限性,不溶性盐的粒度严重影响其包覆效果。

[0008] 目前普通的锂离子电池普遍不能耐高温存储,在80℃以上的环境当中,由于电解

液的分解或者正极材料的衰退等原因,基本上就不能使用。

[0009] 如何解决锂离子电池能耐高温存储,尤其是在80~85℃的环境中能够存储两个月以上,是目前急需解决的技术问题。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种正极材料,其制备方法及其用途。本发明通过将三元正极材料与三聚磷酸铝进行混合,能够有效减缓正极材料表面结构的破坏,从而改善高温存储性能。

[0011] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0012] 第一方面,本发明提供一种正极材料的制备方法,所述制备方法具体包括以下步骤:

[0013] (1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料进行混合,形成正极材料预混合物;

[0014] (2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合,形成正极材料混合物;

[0015] (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行干燥,得到正极材料基体;

[0016] (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体进行烧结,得到所述正极材料。

[0017] 本发明所提供的制备方法,可以将胶体式二氧化硅溶胶均匀包覆于三元正极材料表面,三聚磷酸铝均匀地分散于三元正极材料之间以及表面,可以有效的提高锂离子电池在80~85℃的环境中的存储时间,其存储时间可达两个月以上。

[0018] 优选地,步骤(1)中以三聚磷酸铝与三元正极材料的总质量为100%计,所述三聚磷酸铝的质量分数为0.1~1%,例如0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或1.0%等。

[0019] 本发明中,三聚磷酸铝的添加量超过1%会导致正极材料克容量降低;低于0.1%会导致表面包覆不均匀。

[0020] 优选地,步骤(1)中所述混合的方法为干法混合。

[0021] 优选地,所述干法混合为球磨干混。

[0022] 优选地,所述球磨干混中球料比为1.5:1~2:1,例如1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1、2.0:1或2.1:1。

[0023] 优选地,所述球磨干混中大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm。

[0024] 优选地,所述球磨干混中混料时间为5~25min,例如5min、6min、7min、8min、9min、10min、11min、12min、13min、14min、15min、16min、17min、18min、19min、20min、21min、22min、23min、24min或25min等。

[0025] 本发明中,球磨混合可以使三元正极材料与三聚磷酸铝混合均匀,纳米三聚磷酸铝之间的团聚颗粒在球磨剪切力的作用下,团聚颗粒可以打开,与正极材料进行充分的混合。

[0026] 优选地,步骤(2)中所述胶体式二氧化硅溶胶的制备方法包括:

[0027] 溶解硅酸钠水溶液,加酸和/或CO₂,形成硅溶胶。

[0028] 优选地,加入的酸和/或CO₂的摩尔比大于1。

[0029] 优选地,所述硅酸钠溶液的浓度为5~25%,例如5%、6%、7%、8%、9%、10%、

11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%或25%等。

[0030] 优选地,所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合。

[0031] 优选地,所述胶体式二氧化硅溶胶中硅净量为0.1~1%,例如0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或1.0%等。

[0032] 本发明中,胶体式二氧化硅溶胶起到粘合剂的作用,将三聚磷酸铝预充粘合于正极材料表面,其中,所述三聚磷酸铝还分散于三元正极材料之间。

[0033] 优选地,所述胶体式二氧化硅溶胶为水性硅溶胶 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

[0034] 本发明中,水性硅溶胶 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 通过与正极材料表面的活性氧接触,可以形成表面键合作用,能有效降低三元正极材料表面碱含量,提高电池性能。

[0035] 优选地,步骤(3)中所述干燥包括真空干燥、鼓风干燥和/或风干干燥,优选为真空干燥。

[0036] 优选地,所述真空干燥所用温度为100~150℃,例如100℃、110℃、120℃、130℃、140℃或150℃等。

[0037] 优选地,所述真空干燥真空度为-0.05至0.1Mpa,例如-0.05Mpa、-0.04Mpa、-0.03Mpa、-0.02Mpa、-0.01Mpa、0Mpa、0.01Mpa、0.02Mpa、0.03Mpa、0.04Mpa、0.05Mpa、0.06Mpa、0.07Mpa、0.08Mpa、0.09Mpa或0.1Mpa等。

[0038] 优选地,所述真空干燥时间为1~10h,例如1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h等。

[0039] 本发明中,选用真空干燥的原因,可以更快的去除水分,隔绝 CO_2 ,减少表面碳酸锂的生成。

[0040] 优选地,步骤(4)中所述烧结的温度为450~650℃,例如450℃、460℃、470℃、480℃、490℃、500℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、600℃、610℃、620℃、630℃、640℃或650℃等。

[0041] 优选地,步骤(4)中所述烧结时间为1~10h,例如1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h等。

[0042] 优选地,步骤(4)还包括:对所述烧结得到的产品进行后处理。

[0043] 本发明中,经由步骤(2),将胶体式二氧化硅溶胶包覆于三元正极材料后,经过一系列干燥烧结等处理,最终以二氧化硅的形式包覆于三元正极材料表面。

[0044] 优选地,所述后处理的方式包括破碎、筛分或除铁中的任意一种或至少两种的组合。

[0045] 作为优选的技术方案,本发明所述正极材料的制备方法包括:

[0046] (1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料以1.5:1~2:1的球料比进行球磨干混5~25min,混料时间为5-25min,形成正极材料预混合物;

[0047] (2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合,形成正极材料混合物,其中所述硅溶胶的制备方法包括:溶解硅酸钠水溶液,加入酸或 CO_2 ,形成胶体式二氧化硅溶胶;所述硅酸钠溶液的浓度为5~25%;所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合;

[0048] (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物在100~150℃的温度下、-0.05至0.1Mpa

的真空度下进行真空干燥1~10h,得到正极材料基体;

[0049] (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体在450~650℃的温度下烧结1~10h,再进行破碎、筛分或除铁,最终获得所述正极材料。

[0050] 第二方面,本发明提供一种由第一方面所述的正极材料的制备方法制得的正极材料。

[0051] 优选地,所述正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和粘结剂。

[0052] 本发明中,所述正极材料中三聚磷酸铝水解产生三磷酸根离子,可以有效与三元正极材料中的金属离子进行螯合,防止金属离子在负极沉积,保护了SEI膜,进而降低了锂离子电池的高温存储性能,尤其是在80~85℃的环境中。

[0053] 优选地,所述三聚磷酸铝分散于三元正极材料之间以及三元正极材料表面。

[0054] 优选地,所述三聚磷酸铝为纳米颗粒。

[0055] 优选地,所述三聚磷酸铝的颗粒尺寸为2-20nm,例如2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm或20nm等。

[0056] 本发明中,纳米级的三聚磷酸铝,具有较大的比表面积,因此起到了无机粘结剂的作用,其交联网状作用使得包覆物质能够很好的覆盖在活性物质表面,可以全面的覆盖活性位点;但是如果三聚磷酸铝颗粒尺寸过大会因为包覆物质的比表面积太小,导致正极材料被包覆不足,导致包覆不均匀。

[0057] 优选地,所述粘结剂为胶体式的二氧化硅溶胶。

[0058] 优选地,所述胶体式的二氧化硅溶胶干燥后,得到的为二氧化硅包覆层。

[0059] 优选地,所述二氧化硅包覆层的厚度为1~10nm,例如1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm或10nm等。

[0060] 第三方面,本发明还提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括如第二方面所述的正极材料。

[0061] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0062] (1) 本发明所提供的正极材料中的三聚磷酸铝水解产生三磷酸根离子,可以有效地与表面金属离子螯合,从而抑制金属元素溶出,防止金属离子在负极的沉积,增强了SEI膜,进一步提高了锂离子电池的高温存储性能。

[0063] (2) 本发明提供的正极材料中的水性硅溶胶 $\text{Si}(\text{OH})_4$,通过与正极材料表面的活性氧,形成表面键合作用,能有效降低三元正极材料表面碱含量,提高电池性能。

[0064] (3) 本发明中的三聚磷酸铝为纳米级别的,具有较大的比表面积,可以起到无机粘结剂的作用,起交联网状作用能够使得包覆物质很好的覆盖在活性物质表面,更加全面的覆盖活性位点。

[0065] (4) 本发明所提供的锂离子电池可在80~85℃的环境当中,有效抑制电解液的分解以及正极材料的衰退,并且可以存储两个月以上。

附图说明

[0066] 图1是实施例1和对比例1-3所提供的锂离子电池在80℃下存储的电压值曲线图。

具体实施方式

[0067] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0068] 实施例1:

[0069] 一种正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0070] (1) 将颗粒尺寸为2nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行球磨干混,其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为100%计,三聚磷酸铝粉料的质量分数为0.1%,球磨干混中球料比为1.5:1,球磨所用大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm,球磨时间为5min,形成正极材料预混合物待用;

[0071] (2) 先制备胶体状二氧化硅溶胶,溶解浓度为5%的硅酸钠水溶液,加入过量的CO₂,制成硅净量为0.1%的胶体式二氧化硅溶胶,将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)正极材料混合,形成正极材料混合物;

[0072] (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行真空干燥,干燥温度为150℃,真空干燥度调整为-0.05Mpa,干燥1h,得到正极材料基体;

[0073] (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体进行烧结,烧结温度设置为650℃,烧结1h,进行破碎,筛分,除铁,最终获得正极材料。

[0074] 本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与所述三元正极材料的内部;所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中,三聚磷酸铝的质量百分含量为0.1%,二氧化硅包覆层厚度为10nm。将本实施例中得到的正极材料,与导电剂SP、5130PVDF胶,按照96.9%:2%:1.1%比例进行制浆,打浆制成极片,组装成18650锂离子电池,充电至于4.1V,置于80℃高温箱中存储1500小时,每隔200小时测定电压情况。

[0075] 实施例2

[0076] 一种正极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0077] (1) 将颗粒尺寸为20nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行混合反应,其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为100%计,三聚磷酸铝粉料的质量分数为1%,球磨干混中球料比为1.5:1,球磨所用大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm,球磨时间为5min,形成正极材料预混合物待用;

[0078] (2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶,溶解浓度为25%的硅酸钠水溶液,加入过量的CO₂,制成硅净量为1%的胶体式二氧化硅溶胶,将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)正极材料混合,形成正极材料混合物;干燥温度为100℃真空干燥度调整为1Mpa,干燥10h,得到所述正极材料基体;

[0079] (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行真空干燥,干燥温度为135℃,真空干燥度调整为-0.09Mpa,干燥5h,得到所述正极材料基体;

[0080] (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体,进行烧结,烧结温度设置为450℃,烧结10h,进行破碎,筛分,除铁,最终获得正极材料。

[0081] 本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与所述三元正极材料的内部;所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中,三聚磷酸铝的质量百分

含量为1%，二氧化硅包覆层厚度为1nm。

[0082] 本实施例中电池制备以及测试同实施例1保持一致。

[0083] 实施例3

[0084] 一种正极材料，其制备方法包括以下步骤：

[0085] (1) 将颗粒尺寸为10nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行混合反应，其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为100%计，三聚磷酸铝粉料的质量分数为0.5%，球磨干混中球料比为1.5:1，球磨所用大球颗粒为4mm，小球颗粒为2mm，球磨时间为5min，形成正极材料预混合物待用；

[0086] (2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶，溶解浓度为10%的硅酸钠水溶液，加入过量的盐酸，制成硅净量为0.5%的胶体式二氧化硅溶胶，将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物；

[0087] (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行真空干燥，干燥温度为135℃，真空干燥度调整为-0.05Mpa，干燥5h，得到所述正极材料基体；

[0088] (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体，进行烧结，烧结温度设置为550℃，烧结8h，进行破碎，筛分，除铁，最终获得正极材料。

[0089] 本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与所述三元正极材料的内部；所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中，三聚磷酸铝的质量百分含量为0.4%，二氧化硅包覆层厚度为5nm。

[0090] 本实施例中电池制备以及测试同实施例1保持一致。

[0091] 实施例4

[0092] 一种正极材料，其制备方法包括以下步骤：

[0093] (1) 将颗粒尺寸为2nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行混合反应，其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为100%计，三聚磷酸铝粉料的质量分数为0.1%，球磨干混中球料比为1.5:1，球磨所用大球颗粒为4mm，小球颗粒为2mm，球磨时间为5min，形成正极材料预混合物待用；

[0094] (2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶，溶解浓度为10%的硅酸钠水溶液，加入过量的磷酸，制成硅净量为0.5%的胶体式二氧化硅溶胶，将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物；

[0095] (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行真空干燥，干燥温度为135℃，真空干燥度调整为-0.05Mpa，干燥5h，得到所述正极材料基体；

[0096] (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体，进行烧结，烧结温度设置为550℃，烧结8h，进行破碎，筛分，除铁，最终获得正极材料。

[0097] 本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与所述三元正极材料的内部；所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中，三聚磷酸铝的质量百分含量为0.5%，二氧化硅包覆层厚度为4nm。

[0098] 本实施例中电池制备以及测试同实施例1保持一致。

[0099] 实施例5

[0100] 与实施例1相比,除将步骤(1)调整如下外,其它制备步骤与实施例1相同。

[0101] (1)将颗粒尺寸为20nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行混合反应,其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为100%计,三聚磷酸铝粉料的质量分数为1%,球磨干混中球料比为1.5:1,球磨所用大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm,球磨时间为25min,形成正极材料预混合物待用;

[0102] 实施例6

[0103] 与实施例1相比,除将步骤(1)调整如下外,其它制备步骤与实施例1相同。

[0104] (1)将颗粒尺寸为10nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行混合反应,其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为100%计,三聚磷酸铝粉料的质量分数为0.5%,球磨干混中球料比为1.5:1,球磨所用大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm,球磨时间为15min,形成正极材料预混合物待用;

[0105] 实施例7

[0106] 与实施例1相比,除将步骤(2)中胶体式二氧化硅溶胶的制备调整如下外,其它制备步骤与实施例1相同。

[0107] (2)先制备胶体式二氧化硅溶胶,溶解浓度为25%的硅酸钠水溶液,加入过量的CO₂,制成硅净量为1%的胶体式二氧化硅溶胶。

[0108] 实施例8

[0109] 与实施例1相比,除将步骤(2)中胶体式二氧化硅溶胶的制备调整如下外,其它制备步骤与实施例1相同。

[0110] (2)先制备胶体式二氧化硅溶胶,溶解浓度为10%的硅酸钠水溶液,加入过量的盐酸,制成硅净量为0.5%的胶体式二氧化硅溶胶。

[0111] 对比例1

[0112] 本对比例中不对镍钴锰三元正极材料进行任何包覆处理,无球磨混合三聚磷酸铝粉料处理,也没有加入硅溶胶进行混合处理。

[0113] 对比例2

[0114] 与实施例1相比,除将步骤(1)调整如下外,其它制备步骤与实施例1相同。

[0115] (1)将镍钴锰三元正极材料进行球磨,球磨干混中球料比为1.5:1,球磨所用大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm,球磨时间为5min,形成正极材料预混合物待用。

[0116] 本对比例中正极材料包括三元正极材料与胶体式二氧化硅溶胶,所述胶体式二氧化硅溶胶包覆于三元正极材料表面,除此以外,本对比例与实施例1保持一致。

[0117] 对比例3

[0118] 与实施例1相比,本对比例除将步骤(2)省略外,其它制备步骤与实施例1相同。

[0119] (1)将颗粒尺寸为10nm的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料(NCM811)进行混合反应,球磨干混中球料比为1.5:1,球磨所用大球颗粒为4mm,小球颗粒为2mm,球磨时间为5min,形成正极材料预混合物待用。

[0120] 本对比例中正极材料包括三元正极材料与三聚磷酸磷酸铝粉末混合,但无所述胶体式二氧化硅溶胶包覆于三元正极材料表面,除此以外,本对比例与实施例1保持一致。

[0121] 从图1可以看出,实施例1所提供的锂离子电池在80℃下的存储时间明显增加,且衰减更加缓慢。而对比例1-3中的锂离子电池不进行任何包覆或者只是包覆三聚磷酸铝或

二氧化硅,在80℃下的存储时间远远低于实施例1所提供的锂离子电池。

[0122] 表1为不同实施例与对比例的电池在80℃高温箱中存储,每隔200h电压值(V)据值。

[0123] 表1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
200h/ 电压 (V)	3.990 7	3.990 4	3.990 2	3.990 4	3.990 4	3.990 3	3.990 0	3.990 6	3.985 2	3.989 1	3.990 1
400h/ 电压 (V)	3.964 4	3.963 6	3.963 4	3.963 4	3.963 7	3.963 3	3.965 2	3.964 8	3.943 5	3.952 5	3.962 4
600h/ 电压 (V)	3.948 5	3.948 0	3.946 9	3.946 1	3.947 1	3.949 4	3.946 4	3.948 5	3.908 3	3.921 4	3.932 4
[0124] 800h/ 电压 (V)	3.939 0	3.940 0	3.938 7	3.938 8	3.937 8	3.939 5	3.939 7	3.936 4	3.834 3	3.876 3	3.889 5
1000h /电压 (V)	3.932 0	3.931 0	3.929 1	3.931 4	3.930 1	3.931 0	3.932 7	3.929 1	3.765 2	3.836 2	3.862 7
1200h /电压 (V)	3.926 1	3.925 4	3.923 1	3.925 2	3.924 1	3.924 5	3.926 2	3.923 1	3.632 4	3.785 2	3.842 5
1400h /电压 (V)	3.921 2	3.920 4	3.918 6	3.919 3	3.919 6	3.919 7	3.920 5	3.917 8	3.425 3	3.705 5	3.821 4

[0125] 从实施例1-8的电压测试结果可知,在80℃高温箱中,其电压衰减较对比例1-3更加缓慢,可以在80℃高温环境下存储两个月以上;而对比例1中,未进行包覆的镍钴锰正极材料制成的电池其电压值在30天后就开始迅速衰减,严重影响了电池性能;对比例2中,未混合纳米级别三聚磷酸铝的镍钴锰正极材料制成的电池,其电压值在40天后迅速衰减;对比例3中,混合纳米级别的三聚磷酸铝,但无胶体式二氧化硅溶胶作为粘结剂的正极材料,制备而成的电池,其电压值在45天后开始迅速衰减。由此可知,本发明中三元正极材料包覆三聚磷酸铝,以胶体式二氧化硅溶胶作为粘结剂,可以达到提高电池耐高温尤其是80-85℃较长时间存储的技术效果。

[0126] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

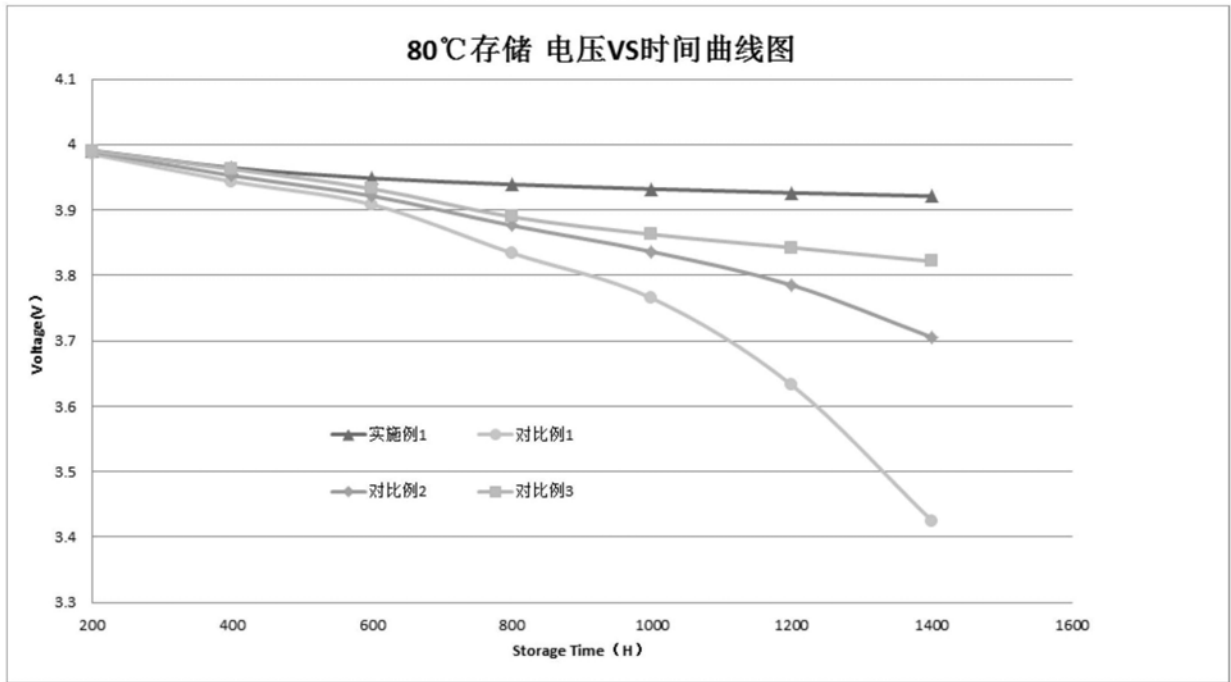


图1