(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
2024 年 11 月 21 日 (21.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/234591 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/131304

(22) 国际申请日: 2023 年 11 月 13 日 (13.11.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310543265.5 2023年5月15日 (15.05.2023) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 **(CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED)** [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 靳超 **(JIN, Chao)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。严观福生 **(YAN, Guanfusheng)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。叶永煌 **(YE, Yonghuang)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。代志鹏 **(DAI, Zhipeng)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴子睿 **(WU, Zirui)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 **(SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,LTD.)**; 中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆社区深南大道6008号深圳特区报业大厦33层, Guangdong 518034 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 正极材料及其制备方法、正极极片、电池及用电装置

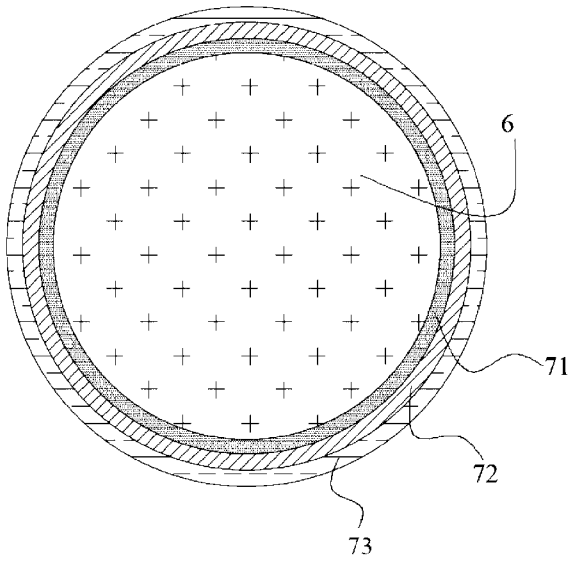


图 5

(57) **Abstract:** A positive electrode material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, a battery, and an electric device. The positive electrode material comprises a positive electrode active material, and a one-dimensional conductive material and an additive distributed on the surface of the positive electrode active material, wherein at least part of the one-dimensional conductive material is wrapped by the additive, and the additive comprises a chalcogen with reducibility. By introducing the additive containing a chalcogen with reducibility to the surface of the positive electrode active material, a residual lithium compound on the surface of the positive electrode active material can be effectively removed by means of the additive; moreover, the one-dimensional conductive material is further introduced to the surface of the positive electrode active material, at least part of the one-dimensional conductive material is wrapped by the additive, and the one-dimensional conductive material is used as a carrier to anchor the additive, and can also construct a three-dimensional conductive system to improve the conductivity of the positive electrode material.

WO 2024/234591 A1

[见续页]

(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, ME, 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))。

(57) 摘要: 一种正极材料及其制备方法、正极极片、电池及用电装置，正极材料包括正极活性物质及分布在正极活性物质的表面的一维导电材料和添加剂，至少部分一维导电材料被添加剂包裹，添加剂包含具有还原性的硫属元素。通过在正极活性物质表面引入包含具有还原性的硫属元素的添加剂，利用添加剂可以有效去除正极活性物质表面的残留锂化合物，同时在正极活性物质表面还引入一维导电材料，至少部分一维导电材料被该添加剂包裹，利用一维导电材料作为载体来锚定添加剂，同时一维导电材料还可以构筑三维导电体系从而提升正极材料的导电性。

正极材料及其制备方法、正极极片、电池及用电装置

本申请要求于2023年05月15日在中国专利局提交的、申请号为2023105432655、发明名称为“正极材料及其制备方法、正极极片、电池及用电装置”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及电池技术领域，具体涉及一种正极材料及其制备方法，一种正极极片、电池及用电装置。

背景技术

锂离子电池作为二次电池能将化学能和电能可逆地转化，是人类利用和储存能源的理想载体。自锂离子电池问世以来，由于其具有长寿命、高能量密度和低维护成本等优势而被广泛的应用。目前锂离子电池已经用于便携式电子设备、新能源汽车、储能系统等多种领域。

正极活性物质作为影响锂离子电池性能的关键因素，往往决定了锂离子电池的循环寿命、能量密度和功率密度等。受正极活性物质制备工艺或正极活性物质自身特性的影响，正极活性物质表面容易形成残留锂化合物(RLCs)，例如氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂等。通常残留锂化合物导电性较差，会增加正极/电解质界面阻抗，加剧电池极化，恶化放电容量和循环稳定性能，对电池性能造成负面影响。

申请内容

本申请实施例的目的在于：提供一种正极材料及其制备方法、正极极片、电池及用电装置，旨在缓解正极活性物质中残留锂化合物对电池性能的负面影响。

本申请实施例采用的技术方案是：

第一方面，提供了一种正极材料，包括：正极活性物质及分布在所述正极活性物质的表面的一维导电材料和添加剂，至少部分所述一维导电材料被所述添加剂包裹，所述添加剂包含具有还原性的硫属元素。

第二方面，提供了一种正极材料的制备方法，包括：

将一维导电材料和添加剂进行混合处理得到混合料，所述添加剂包含具有还原性的硫属元素；

将所述混合料进行烧结处理以使得所述添加剂融化，至少部分所述一维导电材料被所述添加剂包裹，从而得到烧结料；

将所述烧结料与正极活性物质搅拌处理，得到正极材料。

第三方面，提供了一种正极极片，包括正极集流体和结合在所述正极集流体上的正极材料层，所述正极材料层包括本申请实施例第一方面提供的正极材料或本申请实施例第二方面提供的正极材料的制备方法制备得到的正极材料。

第四方面，提供了一种电池，包括本申请实施例第三方面提供的正极极片。

第五方面，提供了一种用电装置，包括本申请实施例第四方面提供的电池。

本申请实施例提供的正极材料的有益效果在于：通过在正极活性物质表面引入添加剂，添加剂包含具有还原性的硫属元素(通常为低价态的硫属元素)，添加剂中具有还原性的硫属元素容易被氧化并与正极活性物质表面的残留锂化合物(例如 LiOH、Li_2O、Li_2CO_3 等)作用进而在正极活性物质表面原位生成含中间价态的硫属元素的中间产物(例如 $Li_2S_2O_3$、$Li_2Se_2O_3$、$Li_2Te_2O_3$ 等)，并且在后续的化成过程中，中间产物继续反应，且具有还原性的硫属元素也会继续被氧化并与残留锂化合物作用，并且最终都生成含高价态的硫属元素的终产物(例如 Li_2SO_3、Li_2SO_4、Li_2SeO_3、Li_2SeO_4、Li_2TeO_3、Li_2TeO_4 等)，同时在化成过程中终产物进一步在正极活性物质表面形成正极-电解质界面(CEI)膜，从而实现除去正极活性物质表面的残留锂化合物，并改善正极活性物质的导电性及电化学性能。进一步，在正极活性物质表面引入一维导电材料，由于一维导电材料位于正极活性物质表面并可以相互搭接在一起从而构筑导电体系，提升材料整体的导电性；同时，至少部分一维导电材料被添加剂包裹，可以增大添加剂与一维导电材料之间物理结合的面积，又由于一维导电材料本身具备较高的比表面，进一步使得添加剂与一维碳材料之间结合面积增大，添加剂与一维导电材料之间的结合力增加，从而提升二者结合的稳定性，实现对添加剂的锚定。由于添加剂是包裹在一维导电材料的表面，在一维导电材料搭接在一起时，添加剂也会将一维导电材料搭接的结点包裹在内，从而不会影响一维导电材料构筑的导电体系。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

图 1 为本申请一些实施例的车辆的结构示意图；

图 2 为本申请一些实施例的电池的爆炸结构示意图；

图 3 为本申请一些实施例的电池单体的爆炸结构示意图；

图 4 为本申请一些实施例的电极组件的结构示意图；

图 5 为本申请一些实施例提供的正极材料的结构示意图。

具体实施方式中的附图标号如下：

10、极片；

20、电极组件；101、负极极片；102、正极极片；201、负极极耳；202、正极极耳；203、隔离膜；

30、电池单体；301、壳体；302、端盖；303、负极转接片；304、正极转接片；305、绝缘件；

40、电池；401、箱体；4011、箱本体；4012、箱盖体；

50、用电装置；501、控制器；502、马达；

6、正极活性物质颗粒；

71、第一子包覆层；72、第二子包覆层；73、第三子包覆层。

具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请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用以解释本发明，并不用于限定本申请。

需说明的是，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项（个）或复数项（个）的任意组合。例如，“a,b,或 c 中的至少一项（个）”，或，“a,b,和 c 中的至少一项（个）”，均可以表示：a, b, c, a-b（即 a 和 b）, a-c, b-c, 或 a-b-c，其中 a,b,c 分别可以是单个，也可以是多个。

应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不应对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

本申请实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量，也可以表示各组分间重量的比例关系，因此，只要是按照本申请实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请实施例说明书公开的范围之内。具体地，本申请实施例说明书中的质量可以是 μg、mg、g、kg 等化工领域公知的质量单位。

为了说明本申请所提供的技术方案，以下结合具体附图及实施例进行详细说明。

本申请通过在正极活性物质表面引入添加剂，添加剂包含具有还原性的硫属元素(通常

为低价态的硫属元素)，添加剂中具有还原性的硫属元素容易被氧化并与正极活性物质表面的残留锂化合物(例如 LiOH、Li_2O、Li_2CO_3 等)作用进而在正极活性物质表面原位生成含中间价态的硫属元素的中间产物(例如 $Li_2S_2O_3$、$Li_2Se_2O_3$、$Li_2Te_2O_3$ 等)，并且在后续的化成过程中，中间产物继续反应，且具有还原性的硫属元素也会继续被氧化并与残留锂化合物作用，并且最终都生成含高价态的硫属元素的终产物(例如 Li_2SO_3、Li_2SO_4、Li_2SeO_3、Li_2SeO_4、Li_2TeO_3、Li_2TeO_4 等)，同时在化成过程中终产物进一步在正极活性物质表面形成正极-电解质界面(CEI)膜，从而实现除去正极活性物质表面的残留锂化合物，并改善正极活性物质的导电性及电化学性能。进一步，在正极活性物质表面引入一维导电材料，由于一维导电材料位于正极活性物质表面并可以相互搭接在一起从而构筑导电体系，提升材料整体的导电性；同时，至少部分一维导电材料被添加剂包裹，可以增大添加剂与一维导电材料之间物理结合的面积，同时由于一维导电材料本身具备较高的比表面，进一步使得添加剂与一维导电材料之间结合面积增大，添加剂与一维导电材料之间的结合力增加，从而提升二者结合的稳定性，实现对添加剂的锚定。由于添加剂是包裹在一维导电材料的表面，在一维导电材料搭接在一起时，添加剂也会将一维导电材料搭接的结点包裹在内，从而不会影响一维导电材料构筑的导电体系。

本申请的一些实施例公开的电池可以但不限用于车辆、船舶或飞行器等用电装置中。可以使用具备本申请公开的电池等组成该用电装置的电源系统。

本申请的一些实施例提供一种使用电池作为电源的用电装置，用电装置可以是但不限于车辆、手机、便携式设备、笔记本电脑、轮船、航天器、电动玩具和电动工具等等。车辆可以是但不限于燃油汽车、燃气汽车或新能源汽车，新能源汽车可以是但不限于纯电动汽车、混合动力汽车或增程式汽车等；航天器包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等等；电动玩具包括固定式或移动式的电动玩具，例如，游戏机、电动汽车玩具、电动轮船玩具和电动飞机玩具等等；电动工具包括金属切削电动工具、研磨电动工具、装配电动工具和铁道用电动工具，例如，电钻、电动砂轮机、电动扳手、电动螺丝刀、电锤、冲击电钻、混凝土振动器和电刨等等。

以下实施例为了方便说明，以本申请一实施例的一种用电装置为车辆为例进行说明。

请参照图 1，图 1 为本申请一些实施例提供的车辆的结构示意图。车辆的内部设置有电池 40，电池 40 可以设置在车辆的底部或头部或尾部。电池 40 可以用于车辆的供电，例如，电池 40 可以作为车辆的操作电源。车辆还可以包括控制器 501 和马达 502，控制器 501 用来控制电池 40 为马达 502 供电，例如，用于车辆的启动、导航和行驶时的工作用电需求。

在本申请一些实施例中，电池 40 不仅可以作为车辆的操作电源，还可以作为车辆的驱

动电源，代替或部分地代替燃油或天然气为车辆提供驱动动力。

在本申请一些实施例中，电池 40 为二次电池，二次电池有多种不同形式，包括但不限于电池单体、电池模组和电池包等。这里二次电池指的是在电池放电后可通过充电的方式使活性物质激活而继续使用的电池。

请参照图 2，图 2 为本申请一些实施例提供的电池 40 的爆炸图。电池 40 包括箱体 401 和电池单体 30，电池单体 30 容纳于箱体 401 内。其中，箱体 401 用于为电池单体 30 提供容纳空间的部件，箱体 401 可以采用多种结构。

在一些实施例中，箱体 401 可以包括箱本体 4011 和箱盖体 4012，箱本体 4011 和箱盖体 4012 相互盖合并共同限定出用于容纳电池单体 30 的容纳空间。可选地，箱本体 4011 可以为一端开口的空心结构，箱盖体 4012 可以为板状结构，箱盖体 4012 盖合于箱本体 4011 的开口侧。

在电池 40 中，电池单体 30 可以是多个，多个电池单体 30 之间可串联或并联或混联。混联是指多个电池单体 30 中既有串联又有并联。多个电池单体 30 之间可直接串联或并联或混联在一起，再将多个电池单体 30 构成的整体容纳于箱体 401 内；当然，电池 40 也可以是多个电池单体 30 先串联或并联或混联组成电池模块形式，多个电池模块再串联或并联或混联形成一个整体，并容纳于箱体 401 内。电池 40 还可以包括其他结构，例如汇流部件(图未示)，用于实现多个电池单体 30 之间的电连接。其中，电池单体 30 可呈圆柱体、扁平体、长方体或其它形状等。

请参照图 3，图 3 为本申请一些实施例中电池单体 30 的爆炸图。电池单体 30 是指实现化学能和电能相互转化的基本单元，也是组成电池的最小单元。如图 3，电池单体 30 包括有壳体 301、端盖 302、电极组件 20 以及其他的功能性部件。

壳体 301 是具有一端开口的中空结构，壳体 301 用于配合端盖 302 以形成容纳电极组件 20、电解液以及其他的功能性部件的内部环境。壳体 301 可以是多种形状和多种尺寸的，例如长方体形、圆柱体形、六棱柱形等。具体地，壳体 301 的形状可以根据电极组件 20 的具体形状和尺寸大小来确定。壳体 301 的材质可以是但不限于铜、铁、铝、不锈钢、铝合金、塑胶等，在此不作限定。

端盖 302 是指盖合于壳体 301 的开口处以将电池单体 30 的内部环境隔绝于外部环境的部件。可选地，端盖 302 的形状可以与壳体 301 的形状相适应以配合壳体 301。可选地，端盖 302 可以由具有一定硬度和强度的材质（如铝合金）制成，这样，端盖 302 在受挤压碰撞时就不易发生形变，使电池单体 30 能够具备更高的结构强度，安全性能也可以有所提高。端盖 302 的材质可以是但不限于铜、铁、铝、不锈钢、铝合金、塑胶等，在此不作限

定。

在一些实施例中，电池单体 30 还包括负极转接片 303 和正极转接片 304 等功能性部件，其中负极转接片 303 用于与电极组件 20 上的负极极耳电连接，正极转接片 304 用于与电极组件 20 上的正极极耳电连接，以用于输出或输入电池单体 30 的电能。可以理解地，负极转接片 303 采用导电材料制成，负极转接片 303 的材质可以是但不限于铜、铁、铝等。正极转接片 304 采用导电材料制成，正极转接片 304 的材质可以是但不限于铜、铁、铝等。

在一些实施例中，电池单体 30 还包括绝缘件 305，绝缘件 305 位于壳体 301 的内侧，以用于隔离壳体 301 与电极组件 20，降低短路的风险。示例性的，绝缘件 305 可以是塑料、橡胶等。

壳体 301 内可以包含一个或多个电极组件 20。

请参照图 4，图 4 为本申请一些实施例中电极组件 20 的结构示意图。电极组件 20 是电池单体 30 中发生电化学反应的部件。电极组件 20 主要由负极极片 101 和正极极片 102 集成为一体的极片结构卷绕或层叠放置形成，并且通常在相邻的负极极片 101 和正极极片 102 之间设有隔离膜 203。

负极极片 101 包括负极集流体和负极材料层，负极材料层涂覆于负极集流体的表面。以锂离子电池为例，负极集流体的材料可以包括铜，负极材料层包括负极材料，负极材料可以包括硅基材料等。

正极极片 102 包括正极集流体和正极材料层，正极材料层涂覆于正极集流体的表面。以锂离子电池为例，正极集流体的材料可以包括铝，正极材料层包括正极材料，正极材料可以包括钴酸锂、磷酸铁锂、三元锂或锰酸锂等。

隔离膜 203 是一种多孔塑料薄膜，能够让电解液中的锂离子自由通过，但隔离负极极片 101 和正极极片 102，使电池内部的电子不能自由穿过。

负极集流体和正极集流体还存在未涂覆活性材料层的部分，这些不具有活性材料层的部分设有连接极耳。具体地，负极集流体连接有负极极耳 201，正极集流体连接有正极极耳 202。在电池的充放电过程中，正极材料层和负极材料层与电解液发生反应，负极极耳 201 连接负极转接片 303 且正极极耳 202 连接正极转接片 304 以形成电流回路。当然，在一些实施例中，负极集流体和正极集流体中未涂覆活性材料层的部分各自构成极耳。

本申请的一些实施例提供一种正极材料，正极活性物质及分布在正极活性物质的表面的一维导电材料和添加剂，至少部分一维导电材料被添加剂包裹，添加剂包含具有还原性的硫属元素。

正极材料包括正极活性物质，正极活性物质指的是具有三维锂离子通道的化合物，其

用于正极上以供锂离子可逆地插入及脱出。可选地，正极活性物质包括但不限于镍钴酸锂、镍锰酸锂和镍钴锰酸锂中的至少一种。镍钴酸锂($LiNi_{1-x}Co_xO_2$，简称 NC 二元材料)为层状结构，具有较好的电化学性能和热稳定性。镍锰酸锂($LiNi_xMn_{2-x}O_4$，简称 NM 二元材料)是基于对原有尖晶石型锰酸锂进行改进而制备出的同样具备尖晶石型结构的材料，与锰酸锂相比，其具有更高的循环稳定性和电压平台。镍钴锰酸锂(简称 NCM 三元材料)包含 Ni，Co 和 Mn 三种过渡金属元素，它有效的克服了 $LiNiO_2$，$LiCoO_2$ 和 $LiMnO_2$ 这三种材料各自的缺点，并且在电化学性能和热稳定性测试中，这三种过渡金属在这种材料中都能表现出各自特点，具有很高的发展潜力。可选地，还可以对正极活性物质进行掺杂改性。可选地，掺杂元素包括但不限于 Zr、Zn、Cu、V、Ti、Sr、Sb、Y、W、Nb、B、Ba、Ce、Si、Ga、Sn、Mo、P、Al、Fe、Mg、Cr、F、N、S、Cl 中的至少一种。

一维导电材料指的是电子仅在一个非纳米尺度方向上自由移动的纤维状或管状材料。一维导电材料包括但不限于金属纳米线、一维导电碳材料。金属纳米线包括但不限于银纳米线、铜纳米线等。一维导电碳材料可以为一维纳米碳材料或一维微米碳材料。可选地，一维导电碳材料包括碳纤维、纳米碳纤维和碳纳米管中的至少一种。

添加剂包含具有还原性的硫属元素，这里硫属元素指的是硫元素及具有与硫元素相似化学性质的元素。可选地，硫属元素包括氧族元素中除氧之外的元素。可选地，硫属元素包括硫(S)元素、硒(Se)元素和碲(Te)元素中的至少一种。添加剂包含硫属元素，这里添加剂可以是化合物，硫属元素作为该化合物的组成元素之一，添加剂还可以是单质，例如硫属元素单质本身作为添加剂使用。硫属元素具有还原性，即硫属元素可以通过氧化还原反应提升价态。可选地，硫属元素的化合价小于或者等于零价，也即低价硫属元素，此时硫属元素易于被氧化为高价硫属元素。作为示例，硫属元素包括硫，低价硫的化合价为-2 价或者零价，高价硫的化合价为+6 价或+4 价。

一维导电材料和添加剂分布在正极活性物质的表面，可以是一维导电材料和添加剂松散的分布在正极活性物质的表面，也可以是一维导电材料和添加剂形成包覆层包裹在正极活性物质的表面。

至少部分一维导电材料被添加剂包裹指的是至少部分一维导电材料的表面覆盖有添加剂。可以是添加剂以膜层的形式附着在一维导电材料的表面，使得添加剂与一维导电材料构成皮芯结构，其中一维导电材料为芯层，添加剂为皮层；也可以是添加剂形成为基材层，一维导电材料至少部分嵌入在基材层内部并形成导电网络结构。作为示例，可以是将添加剂熔化后在一维导电材料的表面凝固，从而实现添加剂包裹覆盖在一维导电材料的表面。作为示例，可以是将添加剂升华为气态后在一维导电材料的表面凝固，从而实现添加剂包

裹在一维导电材料的表面。这里添加剂包裹在一维导电材料的表面，针对单根一维导电材料，可以一维导电材料的表面全部被添加剂包裹，也可以是一维导电材料的部分表面被添加剂包裹，例如在添加剂含量较少时可能一维导电材料的大部分表面被添加剂包裹，一维导电材料的小部分表面裸露，或者添加剂含量较高但受工艺的影响，存在一维导电材料的小部分表面没有包裹上添加剂而裸露。至少部分一维导电材料被添加剂包裹指的是针对所有的一维导电材料，可以是其中一部分一维导电材料被添加剂包裹，也可以是所有的一维导电材料（即每一根一维导电材料）都被添加剂包裹。

本申请实施例提供的正极材料包括正极活性物质、一维导电材料和添加剂，至少部分一维导电材料被添加剂包裹，一维导电材料和添加剂分布在正极活性物质的表面，添加剂包含具有还原性的硫属元素。通过在正极活性物质表面引入添加剂，添加剂包含具有还原性的硫属元素(通常为低价态的硫属元素)，添加剂中具有还原性的硫属元素容易被氧化并与正极活性物质表面的残留锂化合物(例如 LiOH、Li_2O、Li_2CO_3 等)作用进而在正极活性物质表面原位生成含中间价态的硫属元素的中间产物(例如 $Li_2S_2O_3$、$Li_2Se_2O_3$、$Li_2Te_2O_3$ 等)，并且在后续的化成过程中，中间产物继续反应，且具有还原性的硫属元素也会继续被氧化并与残留锂化合物作用，并且最终都生成含高价态的硫属元素的终产物(例如 Li_2SO_3、Li_2SO_4、Li_2SeO_3、Li_2SeO_4、Li_2TeO_3、Li_2TeO_4 等)，同时在化成过程中终产物进一步在正极活性物质表面形成正极-电解质界面(CEI)膜，从而实现除去正极活性物质表面的残留锂化合物，并改善正极活性物质的导电性及电化学性能。进一步，在正极活性物质表面引入一维导电材料，由于一维导电材料位于正极活性物质表面并可以相互搭接在一起从而构筑导电体系，提升材料整体的导电性；同时，至少部分一维导电材料被添加剂包裹在内，可以增大添加剂与一维导电材料之间物理结合的面积，同时又由于一维导电材料本身具备较高的比表面，进一步使得添加剂与一维导电材料之间结合面积增大，添加剂与一维导电材料之间的结合力增加，从而提升二者结合的稳定性，实现对添加剂的锚定。由于添加剂是包裹在一维导电材料的表面，在一维导电材料搭接在一起时，添加剂也会将一维导电材料搭接的结点包裹在内，从而不会影响一维导电材料构筑的导电体系。

综上所述，在本申请实施例中，一维导电材料不仅作为承载体对添加剂进行锚定，同时一维导电材料分布在正极活性物质的表面，借助一维导电材料构筑的导电网络，使得正极材料整体的导电性较佳；另外，一维导电材料具有较大的比表面，在促进其对添加剂进行锚定的同时也提高了一维导电材料与正极活性物质的接触面积，加快正极材料上电子/离子传输速率和硫属元素的动力学反应速度。

在一些实施例中，硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种。

可选地，硫属元素包括硫元素，即添加剂包含具有还原性的硫元素。作为示例，添加剂为硫单质，通过将硫单质 S 和一维导电材料引入正极活性物质(例如富镍活性物质)的表面得到正极材料，正极材料中部分硫单质 S 会与正极活性物质中的金属阳离子发生氧化还原反应，同时参与反应的还有正极活性物质表面的残留锂化合物(例如 LiOH、Li_2O、Li_2CO_3等)，在该过程中硫单质 S 被氧化并与残留锂化合物结合形成 $Li_2S_2O_3$，进一步将正极材料制备成正极极片并应用在电池上，在电池进行化成的过程中，$Li_2S_2O_3$ 会被进一步氧化并转化为 Li_2SO_3 和/或 Li_2SO_4，同时，正极材料中的硫单质 S 还会继续与残留锂化合物发生反应并生成 Li_2SO_3 和/或 Li_2SO_4。在化成过程中，电池进行充放电，会在电池的正极上形成 CEI 膜，而 Li_2SO_3 和/或 Li_2SO_4 可以参与 CEI 膜的生长，从而实现将对电池性能造成负面影响的残留锂化合物转化为 CEI 膜，改善电池的电化学性能；此外，在硫单质 S 与残留锂化合物反应并生成 Li_2SO_3 和/或 Li_2SO_4 时通常还会释放额外的锂离子，锂离子可以可用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

可选地，硫属元素包括碲元素，即添加剂包含具有还原性的碲元素。作为示例，添加剂为碲单质，通过将碲单质 Te 和一维导电材料引入正极活性物质(例如富镍活性物质)的表面得到正极材料，与硫单质 S 类似，正极材料中部分碲单质 Te 先与残留锂化合物结合形成 $Li_2Te_2O_3$，并在后续电池进行化成的过程中，$Li_2Te_2O_3$ 和碲单质 Te 被进一步转化为 Li_2TeO_3 和/或 Li_2TeO_4 并参与 CEI 膜的生长，改善电池的电化学性能；在此过程中同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

可选地，硫属元素包括硒元素，即添加剂包含具有还原性的硒元素。作为示例，添加剂为硒单质，通过将硒单质 Se 和一维导电材料引入正极活性物质(例如富镍活性物质)的表面得到正极材料，与硫单质 S 类似，正极材料中部分硒单质 Se 先与残留锂化合物结合形成 $Li_2Se_2O_3$，并在后续电池进行化成的过程中，$Li_2Se_2O_3$ 和硒单质 Se 被进一步转化为 Li_2SeO_3 和/或 Li_2SeO_4 并参与 CEI 膜的生长，改善电池的电化学性能；在此过程中同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

可选地，硫属元素包括硒元素和硫元素。可选地，硫属元素包括硫元素和碲元素。可选地，硫属元素包括硒元素和碲元素。可选地，硫属元素包括硫元素、硒元素和碲元素。

通过将添加剂设置为包含具有还原性的硫属元素，硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种，利用上述硫属元素可以与残留锂化合物发生作用，消耗残留锂化合物的同时促进正极上 CEI 膜的生长，改善电池的电化学性能；在此过程中同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

在一些实施例中，硫属元素包括硫元素，添加剂包括硫单质、金属硫化物、多硫化物、

含硫有机聚合物或共聚物和聚合硫中的至少一种。

硫属元素包括硫元素，即添加剂包含硫元素，添加剂可以是硫单质也可以是含硫化合物。可选地，含硫化合物包括金属硫化物。可选地，金属硫化物包括过渡金属硫化物，过渡金属硫化物(Transition Metal Dichalcogenides，TMDs)基本化学式为 MS_2，其中 M 代表过渡金属元素，包括 Ti、V、Ta、Mo、W、Re 等。可选地，含硫化合物包括多硫化物，多硫化物是含多硫离子的化合物。可选地，多硫化物为碱金属或碱土金属的多硫化物。可选地，多硫化物包括多硫化锂(Li_2S_n，其中 n=2~8)。可选地，含硫化合物包括含硫有机聚合物或共聚物。可选地，含硫化合物包括聚合硫，聚合硫是硫单质与有机物在高温下发生聚合反应后得到的产物。

上述添加剂中均包含硫元素，且硫元素的化合价较低，硫元素具有还原性，利于消除正极活性物质表面的残留锂化合物。

在一些实施例中，添加剂包括硫属元素单质。

添加剂包括硫属元素单质，可选地，硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种，则添加剂包括硫单质、硒单质以及碲单质中的至少一种。

硫属元素单质的化合价为零价，硫属元素单质本身具有较强的还原性，这样易于硫属元素单质消除残留锂化合物，同时硫属元素单质的组成单一，将硫属元素单质引入正极活性物质的表面，可以减少其他元素的引入，从而减小副反应发生的风险。

在一些实施例中，一维导电材料包括一维导电碳材料。

一维导电碳材料指的是电子仅在一个非纳米尺度方向上自由移动的纤维状或管状碳材料。

一维导电碳材料除了具有较大的比表面积外还具有较强的吸附能力，使得一维导电碳材料能对附着在一维导电碳材料表面的添加剂进行有效的吸附，增强一维导电碳材料与添加剂之前的结合能力，提升一维导电碳材料对添加剂的锚定作用。

在一些实施例中，一维导电碳材料包括短碳纤维丝、纳米碳纤维和碳纳米管中的至少一种。

短碳纤维丝指的是长度较短、直径较小的碳纤维丝。可选地，地短碳纤维丝的长度小于 10 微米。可选地，短碳纤维丝的直径小于 1 微米。

纳米碳纤维也称碳纳米纤维(Carbon Nanofiber，简称 CNF)，其直径一般在 50nm～500nm，长度分布在 50μm～100μm，是介于碳纳米管和普通碳纤维之间的一维导电碳材料。

纳米碳管(carbon nanotubes，简称 CNT)为管状的纳米级石墨晶体，是单层或多层石墨片围绕中心轴按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管。纳米炭管直径通常在 50nm 以下。

上述一维导电碳材料导电性好，利于构筑更发达的导电网络，同时还具有较大的比表面积，利于提高一维导电碳材料与添加剂的接触面积，提升对添加剂的锚定作用。

在一些实施例中，短碳纤维丝包括 PAN 基碳纤维、酚醛基碳纤维、黏胶基碳纤维、沥青基碳纤维、生物质基碳纤维以及活性碳纤维中的至少一种。

PAN 基碳纤维是由氨基甲酸酯(PA)和尼龙(N)经高温热固液相聚合而成。

酚醛基碳纤维是由酚醛原丝制成的非晶质碳纤维。

粘胶基碳纤维是指以粘胶纤维经过预氧化、碳化所制备的碳纤维。

沥青基碳纤维是指以沥青等富含稠环芳烃的物质为原料，通过聚合、纺丝、不熔化、碳化处理制备的一类碳纤维。

生物基碳纤维是以来自树木的纤维素和木质素为原料制成。

活性碳纤维是经过活化的含碳纤维。具体地，将某种含碳纤维（如酚醛基纤维、PAN 基纤维、黏胶基纤维、沥青基纤维等）经过高温活化（不同的活化方法活化温度不一样），使其表面产生纳米级的孔径，增加比表面积。

上述短碳纤维丝不仅导电性好、比表面积大，且原料易得，性价比高。

在一些实施例中，短碳纤维丝的直径为 100nm -500nm。

通常短碳纤维丝的直径会影响短碳纤维丝的比表面，短碳纤维丝的直径越小，短碳纤维丝的比表面积越大，然而短碳纤维丝的直径过小会导致短碳纤维丝聚合，不利于短碳纤维丝分散，反而会影响导电体系的搭建，进而影响正极材料的导电性。

可选地，短碳纤维丝的直径为 100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm 和 500nm 中的任一点值或者任意两点值之间的范围值。

通过将短碳纤维丝的直径设置为 100nm -500nm，利于保证短碳纤维丝具有较大的比表面积，提升对添加剂的锚定效果，同时短碳纤维丝具有较好的分散性，利于提升正极材料的导电性。

在一些实施例中，短碳纤维丝的长度为 1μm -5μm。

短碳纤维丝的长度越长，短碳纤维丝更容易缠绕并搭接在一起，从而构筑起三维导电网络，但是通常正极活性物质为颗粒状，短碳纤维丝分布在正极活性物质的表面，短碳纤维丝的长度过长将不利于短碳纤维丝与正极活性物质接触，影响电流在不同材料之间的传输；短碳纤维丝的长度过短会影响短碳纤维丝之间搭接的效果，尤其是在短碳纤维丝包裹上添加剂后，短碳纤维丝容易被添加剂完全包裹起来而产生导电死角，进而降低正极材料的导电效果。

可选地，短碳纤维丝的长度为 1μm、1.5μm、2μm、2.5μm、3μm、3.5μm、4μm、4.5μm

和 5μm 中的任一点值或者任意两点值之间的范围值。

通过将短碳纤维丝的长度设置为 1μm -5μm，利于保证短碳纤维丝与正极活性物质的表面的接触效果，同时短碳纤维丝之间能很好地搭接在一起并构筑出导电网络，提升正极材料的导电性。

在一些实施例中，基于正极材料的总质量，硫属元素的质量百分数为 0.02wt%~5wt%。

正极材料中硫属元素的含量会影响残锂化合物的去除效果，正极材料中硫属元素的含量过低，尤其是在正极材料中硫属元素的质量百分数低于 0.02wt%时，正极活性物质表面的残锂化合物难以被消除，而残锂化合物的存在会影响正极材料的导电性，同时也会导致副反应的发生，进而导致电池的循环稳定性变差。通常正极材料中负载的硫属元素的量越大，越利于硫属元素分散在正极活性物质表面并与残锂化合物作用以消除残锂化合物，然而，在正极材料中硫属元素的质量百分数大于 5wt%时，容易导致添加剂残留，降低正极材料的导电性，增大电池极化，电池内阻(DRC)增加，且在电池存储时会持续消耗电池内部的活性锂，电池性能会发生恶化。

可选地，基于正极材料的总质量，硫属元素的质量百分数为 0.02wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%和 5wt%中的任一点值或者任意两点值之间的范围值。

通过将正极材料中硫属元素的质量百分数设置为 0.02wt%~5wt%，可以有效除去正极活性物质表面的残锂化合物，同时防止硫属元素过量而导致电池极化增大。

在一些实施例中，基于正极材料的总质量，一维导电材料的质量百分数大于 0 且小于或者等于 1wt%。

一维导电材料主要用于提升正极材料的导电性，正极材料中一维导电材料的含量越高，正极材料的导电性越好，然而一维导电材料本身容易团聚，正极材料中一维导电材料的含量过高会，尤其是在正极材料中一维导电材料的含量大于 1wt%时容易导致正极材料颗粒表面能增加，容易发生物理凝胶，正极材料的加工性能变差。

可选地，基于正极材料的总质量，一维导电材料的质量百分数为 0.001wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%和 1wt%中的任一点值或者任意两点值之间的范围值。

通过将正极材料中一维导电材料的质量百分数设为大于 0 且小于或者等于 1wt%，使得正极材料兼具较佳的导电性及加工性能。

请参见图 5，在一些实施例中，正极活性物质的表面包覆有包覆层，包覆层包括第一子包覆层 71，第一子包覆层 71 包含一维导电材料和包裹在一维导电材料上的添加剂。

具体地，正极活性物质包括正极活性物质颗粒 6，一维导电材料和添加剂分布在正极活性物质的表面为一维导电材料和添加剂包裹在正极活性物质颗粒 6 的表面并构成包覆层。为了便于区分，将包含一维导电材料和包裹在一维导电材料上的添加剂的包覆层定义为第一子包覆层 71。包覆层包括第一子包覆层 71，在一些实施方式中，包覆层可以仅包括第一子包覆层 71，在另外一些实施例中，包覆层可能还包括其他子包覆层。

通过将包裹有添加剂的一维导电材料包裹在正极活性物质的表面并形成第一子包覆层 71，利于添加剂将正极活性物质表面的残留锂化合物消除，改善正极活性物质的性能。

请参见图 5，在一些实施例中，包覆层还包括第二子包覆层 72，第二子包覆层 72 设置在第一子包覆层 71 远离正极活性物质的一侧，第二子包覆层 72 包含导电剂、粘结剂和添加剂，第二子包覆层 72 中硫属元素的含量大于或者等于 0 且小于第一子包覆层 71 中硫属元素的含量。

具体地，包覆层包括至少两层子包覆层，分别为第一子包覆层 71 和第二子包覆层 72，其中第一子包覆层 71 直接包覆在正极活性物质颗粒 6 的表面，第二子包覆层 72 设置在第一子包覆层 71 的外侧，即第一子包覆层 71 设置在正极活性物质颗粒 6 与第二子包覆层 72 之间。这里第一子包覆层 71 和第二子包覆层 72 可以是直接接触，也可以是间隔设置。进一步，第二子包覆层 72 包含导电剂、粘结剂和添加剂。第二子包覆层 72 中的导电剂包括但不限于导电炭黑、碳纳米管、导电石墨、石墨烯、乙炔黑和纳米碳纤维中的至少一种。也就是说第二子包覆层 72 中的导电剂可以选用上述的一维导电材料，也可以使用其他导电材料，这样就增大了第二子包覆层 72 的选材范围，利于控制正极材料的成本。第二子包覆层 72 中的粘结剂用于将导电剂和添加剂粘接在一起并进一步与第一子包覆层 71 粘接，该粘结剂包括但不限于聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-氟化烯烃的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚胺酯、氟化橡胶和聚乙烯醇中的至少一种。第二子包覆层 72 中硫属元素的含量大于或者等于 0 且小于第一子包覆层 71 中硫属元素的含量，可以理解，第二子包覆层 72 中可以包含添加剂(即硫属元素的含量大于 0)，也可以不包含添加剂(即硫属元素的含量等于 0)，在第二子包覆层 72 中包含添加剂时，第二子包覆层 72 中硫属元素的含量小于第一子包覆层 71 中硫属元素的含量。

通过在正极活性物质的表面依次包覆第一子包覆层 71 和第二子包覆层 72，且第一子包覆层 71 中硫属元素的含量大于第一子包覆层 71 中硫属元素的含量，第一子包覆层 71 作为内层，第一子包覆层 71 中采用高比表面的一维导电材料作为导电物质，利于对添加剂进行固定，抑制硫属元素向外扩散，第二子包覆层 72 作为外层其可以采用一维导电材料作为导电剂也可以采用其他碳材作为导电剂，从而扩大了选材范围，利于控制成本，且第二子

包覆层 72 中硫属元素的含量小于第一子包覆层 71 中硫属元素的含量，一方面第二子包覆层 72 中硫属元素含量减小，可以减少硫属元素向外扩散，同时外层的第二子包覆层 72 可以对内层的第一子包覆层 71 形成阻挡，缓解第一子包覆层 71 中硫属元素向外扩散，因为硫属元素向外扩散后容易流向负极，在负极硫属元素再与活性锂反应而造成耗锂，降低电池容量。

请参见图 5，在一些实施例中，第二子包覆层 72 中硫属元素的含量大于 0，包覆层还包括第三子包覆层 73，第三子包覆层 73 包覆在第二子包覆层 72 的表面，第三子包覆层 73 包含导电剂和粘结剂。

具体地，包覆层包括至少三层子包覆层，分别为第一子包覆层 71、第二子包覆和第三子包覆层 73，其中第二子包覆层 72 中包含添加剂，而第三子包覆层 73 中不包含添加剂。第三子包覆层 73 包含导电剂和粘结剂。

通过在正极活性物质的表面依次包覆第一子包覆层 71、第二子包覆和第三子包覆层 73，且由内到外，各子包覆层中硫属元素的含量递减，同时作为最外侧的第三子包覆层 73 中不包含硫属元素，其可以提供硫属元素扩散空间，增强对硫属元素的阻挡作用，尽可能多的将硫属元素限制在正极材料内部。

在一些实施例中，包覆层的厚度为 100nm~1000nm。

包覆层的厚度指的是包覆层的总厚度，在包覆层中包括多个子包覆层时，包覆层的厚度是各自包覆层厚度的总和。作为示例，包覆层仅包括第一子包覆层 71 时，包覆层的厚度就是第一子包覆层 71 的厚度。作为示例，在包覆层包括第一子包覆层 71、第二子包覆和第三子包覆层 73 时，包覆层的厚度是上述三者厚度的总和。

包覆层中主要包含导电材料和添加剂，其对电池容量几乎没有贡献，包覆层的厚度过大会导致正极材料的理论比容量降低，包覆层的厚度过小会导致包覆不均，从而影响残留锂化合物的去除效果。可选地，包覆层的厚度为 100nm~1000nm，具体地，包覆层的厚度可以为 100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm 和 1000nm 中的任一点值或者任意两点值之间的范围值。

通过将包覆层的厚度设置为 100nm~1000nm，在有效去除残留锂化合物的同时保证正极材料的理论比容量。

在一些实施例中，基于正极材料的总质量，包覆层的质量百分数为 0.01wt%~6wt%。

如上所述，包覆层对电池容量几乎没有贡献，正极材料中包覆层的质量百分数过大会降低正极材料的理论比容量，过小会影响残留锂化合物的去除效果。可选地，正极材料中包覆层的质量百分数为 0.01wt%~6wt%，具体地，包覆层的质量百分数为 0.01wt%、0.05wt%、

0.1wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%和6wt%中的任一点值或者任意两点值之间的范围值。

可选地，包覆层的质量百分数为0.1wt%~1wt%。在该范围内正极材料中残留锂化合物的除去效果和正极材料的理论比容量达到最佳平衡。

通过将正极材料中包覆层的质量百分数设置为0.01wt%~6wt%，在有效去除残留锂化合物的同时保证正极材料的理论比容量。

在一些实施例中，正极活性物质包括化学式为$Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$的富镍活性物质，其中M包括Mn和Al中的至少一种，其中$m\geq0.6$，$n\leq0.2$，$0.9\leq a\leq1.2$。

富镍活性物质的化学式为$Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$，其中M包括Mn和Al中的至少一种。作为示例，M包括Mn，富镍活性物质的化学式为$Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$。作为示例，M包括Al，富镍活性物质的化学式为$Li_aNi_mCo_nAl_{1-m-n}O_2$。具体地，$m\geq0.6$，通过增大m的值来提升富镍活性物质中镍元素的含量，进而提高正极材料的可逆嵌锂容量。可选地，m为0.6、0.7、0.8、0.9、0.95和0.99中的任意一者或者任意两者之间的范围值。可选地，$m\geq0.9$，在该范围内正极材料的可逆嵌锂容量较大。具体地，$n\leq0.2$，富镍活性物质通常为层状结构，Co可以稳定层状结构，但由于Co价格昂贵会导致富镍活性物质成本增加，通过控制$n\leq0.2$可以控制富镍活性物质的成本。可选地，n为0.05、0.1、0.15和0.2中的任意一者或者任意两者之间的范围值。$0.9\leq a\leq1.2$，即富镍活性物质中锂的含量可以是大于1，也可以是等于1，还可以是小于1。在a大于1时，富镍活性物质为富锂正极材料。作为示例，对富镍活性物质是经过预锂化得到的材料，Li的含量可以实现大于1。可选地，a为0.9、0.95、1、1.05、1.1、1.15和1.2中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

然而富镍活性物质中镍元素呈碱性，随着镍元素含量的增大，富镍活性物质暴露在空气中容易吸收水分和二氧化碳，并在其表面生成残留锂化合物(RLCs)，例如氢氧化锂(LiOH)、碳酸锂(Li2CO3)等，进一步增加富镍活性物质的PH，严重影响富镍活性物质的电化学性能和存储性能。

基于此，本申请通过在富镍活性物质表面引入添加剂，添加剂包含具有还原性的硫属元素，富镍活性物质中的Ni、Co、Mn以Ni^{3+}/Ni^{2+}、Co^{3+}和Mn^{4+}离子的形式存在，添加剂中具有还原性的硫属元素容易被富镍活性物质氧化并与富镍活性物质表面的残留锂化合物作用进而在富镍活性物质表面原位生成含中间价态的硫属元素的中间产物，并且在后续的化成过程中，中间产物继续反应，且具有还原性的硫属元素也会继续被氧化并与残留锂化合物作用，并且最终都生成含高价态的硫属元素的终产物(例如Li_2SO_3、Li_2SO_4、Li_2SeO_3、Li_2SeO_4、Li_2TeO_3、Li_2TeO_4等)，同时在化成过程中终产物进一步在富镍活性物质表面形成

正极-电解质界面(CEI)膜，从而实现除去富镍活性物质表面的残留锂化合物，并改善富镍活性物质的导电性及电化学性能；在此过程中还会同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

在一些实施例中，正极活性物质的 DV50 粒径为 5μm ~15μm。

平均粒径一般以 DV50 表示，是指大于和小于该粒径的粉末粒子各占 50%。通常正极活性物质为颗粒状，正极活性物质的粒径大小会影响正极材料的加工性能和电化学性能产生影响。通常，正极活性物质的粒径越大，那么锂离子在正极活性物质中的迁移路径越长，影响电池的倍率性能，然而正极活性物质的粒径越小，会使得正极材料在制浆过程中浆料的粘度不稳定，影响后续的浆料涂覆效果。

可选地，正极活性物质的 DV50 粒径为 5μm、6μm、7μm、8μm、9μm、10μm、11μm、12μm、13μm、14μm 和 15μm 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

通过将正极活性物质的 DV50 粒径设置为 5μm~15μm，可以保证正极材料具有较佳的加工性能和电化学性能。

本申请的一些实施例还提供一种正极材料的制备方法，包括：

将一维导电材料和添加剂进行混合处理得到混合料，添加剂包含具有还原性的硫属元素；

将混合料进行烧结处理以使得添加剂融化，至少部分一维导电材料被添加剂包裹，从而得到烧结料；

将烧结料与正极活性物质搅拌处理，得到正极材料。

如上所述，一维导电材料指的是电子仅在一个非纳米尺度方向上自由移动的纤维状或管状材料。一维导电材料包括但不限于金属纳米线、一维导电碳材料。金属纳米线包括但不限于银纳米线、铜纳米线等。一维导电碳材料可以为一维纳米碳材料或一维微米碳材料。可选地，一维导电碳材料包括碳纤维、纳米碳纤维和碳纳米管中的至少一种。

添加剂包含具有还原性的硫属元素，这里硫属元素指的是硫元素及具有与硫元素相似化学性质的元素。可选地，硫属元素包括氧族元素中除氧之外的元素。可选地，硫属元素包括硫(S)元素、硒(Se)元素和碲(Te)元素中的至少一种。添加剂包含硫属元素，这里添加剂可以是化合物，硫属元素作为该化合物的组成元素之一，添加剂还可以是单质，例如硫属元素单质本身作为添加剂使用。硫属元素具有还原性，即硫属元素可以通过氧化还原反应提升价态。可选地，硫属元素的化合价小于或者等于零价，也即低价硫属元素，此时硫属元素易于被氧化为高价硫属元素。作为示例，硫属元素包括硫，低价硫的化合价为-2 价或者零价，高价硫的化合价为+6 价或+4 价。

将一维导电材料和添加剂进行混合处理指的是将添加剂和一维导电材料混合在一起，使得添加剂预先附着在一维导电材料上。

烧结处理指的是将混合料在适宜温度下进行热处理，以使得添加剂融化成，但是添加剂仅仅是物理形态发生变化，而不会发生化学反应。添加剂在烧结处理过程中融化成流动性更强的液态，液态的添加剂会铺展分散在一维导电材料表面，在温度降低后，液态的添加剂凝固为固态的添加剂，并保持铺展的状态，及添加剂以薄膜和/或块体的形式包裹住一维导电材料。这时候，一维导电材料与添加剂之间是物理结合，但是由于接触的面积比较大，从而使得添加剂的结合稳定性增强。可选地，在保护气氛下对混合料进行烧结处理，利用保护气氛隔绝氧气，防止混合料高温氧化。这里保护气氛可以是惰性气体，也可以是氮气。可以理解地，硫属元素有多种，那么添加剂会有更多种，不同的添加剂融化温度不同，那么烧结处理的温度也会不同，只要烧结的温度控制为使得添加剂融化即可。

本申请实施例提供的正极材料的制备方法通过将一维导电材料和添加剂混合后烧结处理以使得添加剂融化，且至少部分一维导电材料被添加剂包裹，增大添加剂与一维导电材料的物理接触面积，结合一维导电材料自身较大的比表面积，使得添加剂与一维导电材料的结合能力增强，实现对含硫属元素的添加剂进行有效固定。进一步将烧结处理后得到的烧结料与正极活性物质进行搅拌混合，使得表面包裹有添加剂的一维导电材料分布在正极活性物质表面，从而形成正极材料，由于一维导电材料本身具有较佳的导电性，利用一维导电材料搭接出导电网络，即使在包裹上添加剂后，导电网络也能较好地连通，从而保证正极材料整体的导电效果。另外，包裹在一维导电材料表面的添加剂会与正极活性物质接触，在这过程中添加剂中具有还原性的硫属元素会与正极活性物质中的金属阳离子发生氧化还原反应并消耗正极活性物质表面的残留锂化合物以在正极活性物质表面原位生成含中间价态的硫属元素的中间产物(例如 $Li_2S_2O_3$、$Li_2Se_2O_3$、$Li_2Te_2O_3$ 等)，并且在后续的化成过程中，中间产物继续反应，且具有还原性的硫属元素也会继续被氧化并与残留锂化合物作用，并且最终都生成含高价态的硫属元素的终产物(例如 Li_2SO_3、Li_2SO_4、Li_2SeO_3、Li_2SeO_4、Li_2TeO_3、Li_2TeO_4 等)，同时在化成过程中终产物进一步在正极活性物质表面形成正极-电解质界面(CEI)膜，从而实现除去正极活性物质表面的残留锂化合物，并改善正极活性物质的导电性及电化学性能。在具有还原性的硫属元素转化为 CEI 膜的过程中，还会同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。另外，本申请实施例提供的正极材料的制备方法简单，易于操作，利于实现工业化。

在一些实施例中，硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种。

如前所述，通过将添加剂设置为包含具有还原性的硫属元素，硫属元素包括硫元素、

硒元素以及碲元素中的至少一种，利用上述硫属元素可以与残留锂化合物发生作用，消耗残留锂化合物的同时促进正极上 CEI 膜的生长，改善电池的电化学性能；在此过程中同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

在一些实施例中，添加剂包括硫属元素单质。

添加剂包括硫属元素单质，可选地，硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种，则添加剂包括硫单质、硒单质以及碲单质中的至少一种。

硫属元素单质的化合价为零价，硫属元素单质本身具有较强的还原性，这样易于硫属元素单质消除残留锂化合物，同时硫属元素单质的组成单一，将硫属元素单质引入正极活性物质的表面，可以减少其他元素的引入，从而减小副反应发生的风险。

在一些实施例中，一维导电材料包括一维导电碳材料。

一维导电碳材料指的是电子仅在一个非纳米尺度方向上自由移动的纤维状或管状碳材料。

一维导电碳材料除了具有较大的比表面积外还具有较强的吸附能力，使得一维导电碳材料能对附着在一维导电碳材料表面的添加剂进行有效的吸附，增强一维导电碳材料与添加剂之前的结合能力，提升一维导电碳材料对添加剂的锚定作用。

在一些实施例中，添加剂包括硫单质，烧结处理的温度为 180℃~220℃，和/或，烧结时间为 5h~7h。

通常烧结处理的温度会影响硫单质的融化效果，温度过低硫单质无法融化，温度过高会使得硫单质发生化学反应。

可选地，烧结处理的温度为 180℃、185℃、190℃、195℃、200℃、205℃、210℃、215℃和 220℃中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

烧结时间会影响一维导电材料表面包覆的硫单质的量，烧结时间过短会使得正极材料中硫单质的含量过低，除残留锂化合物的效果不佳，烧结时间过长会使得正极材料中硫单质的含量过高，会导致硫残留，最终会影响电池的内阻，增大电池极化。

可选地，烧结时间为 5h、5.5h、6h、6.5h 和 7h 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

通过以硫单质作为添加剂，相比于其他添加剂，硫单质的化学性质更加活泼，除残留锂化合物的效果更好，且硫单质的原料易得，成本低，将硫单质作为添加剂使用，性价比高。进一步，通过将烧结处理的温度设置为 180℃~220℃，在该温度范围内硫单质能够以熔融液态的形式稳定性存在，进而包覆在一维导电材料表面。还有，通过将烧结时间设置

为 5h~7h，可以有效控制正极材料中硫单质的含量，使得硫单质在有效除去残留锂化合物的同时不会导致电池极化增大。

在一些实施例中，添加剂的 DV50 粒径大于 0 且小于或者等于 1 μm。

通常在制备正极材料中，需要先将添加剂和一维导电材料混合处理，使得添加剂预负载在一维导电材料上，在这个过程中，添加剂与一维导电材料的结合力很弱，如果添加剂的粒径过大，不利于添加剂预负载，但是如果添加剂的粒径过小，有会导致添加剂发生团聚而不能很好的分散在一维导电材料上，一样会影响预负载效果。

可选地，添加剂的 DV50 粒径为 10nm、100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm 和 1 μm 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

可选地，添加剂的 DV50 粒径为 100nm~500nm。在该粒径范围内，添加剂的分散性及与一维导电材料的结合性达到最佳平衡。

通过将添加剂的 DV50 粒径设置为大于 0 且小于或者等于 1 μm，在该范围内，添加剂的分散效果好，且添加剂与一维导电材料预负载时二者的结合性较好。

在一些实施例中，混合处理包括球磨处理。

为了防止添加剂发生团聚，通常选用的添加剂的粒径较大，但是添加剂的粒径较大又会使得添加剂与一维导电材料的预负载时的结合性较差，基于此，在混合处理过程中设计球磨处理，使得添加剂与一维导电材料在初始混合的过程中添加剂粒径较大且分散较好，然后通过球磨处理使得添加剂的粒径减小，提升添加剂与一维导电材料的结合稳定性。

通过在混合处理中设计球磨处理，一方面可以降低对混合处理前添加剂的粒径大小的限制，而且通过球磨处理还可以使得添加剂的粒径减小，提升添加剂与一维导电材料的结合稳定性。

在一些实施例中，搅拌处理的转速为 400 r/s ~1000r/s。

可选地，搅拌处理的转速为 400 r/s、500r/s、600r/s、700r/s、800r/s、900r/s 和 1000r/s 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

通过将搅拌处理的转速设置为 400 r/s ~1000r/s，可以使得烧结料和正极活性物质有效混合在一起。

在一些实施例中，正极活性物质包括化学式为 $Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$ 的富镍活性物质，其中 M 包括 Mn 和 Al 中的至少一种，其中 $m \geq 0.6$，$n \leq 0.2$，$0.9 \leq a \leq 1.2$。

富镍活性物质的化学式为 $Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$，其中 M 包括 Mn 和 Al 中的至少一种。作为示例，M 包括 Mn，富镍活性物质的化学式为 $Li_aNi_mCo_nMn_{1-m-n}O_2$。作为示例，M 包括 Al，富镍活性物质的化学式为 $Li_aNi_mCo_nAl_{1-m-n}O_2$。具体地，$m \geq 0.6$，通过增大 m 的值来提

升富镍活性物质中镍元素的含量，进而提高正极材料的可逆嵌锂容量。可选地，m 为 0.6、0.7、0.8、0.9、0.95 和 0.99 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。可选地，m≥0.9，在该范围内正极材料的可逆嵌锂容量较大。具体地，n≤0.2，富镍活性物质通常为层状结构，Co 可以稳定层状结构，但由于 Co 价格昂贵会导致富镍活性物质成本增加，通过控制 n≤0.2 可以控制富镍活性物质的成本。可选地，n 为 0.05、0.1、0.15 和 0.2 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。0.9≤a≤1.2，即富镍活性物质中锂的含量可以是大于 1，也可以是等于 1，还可以是小于 1。在 a 大于 1 时，富镍活性物质为富锂正极材料。作为示例，对富镍活性物质是经过预锂化得到的材料，Li 的含量可以实现大于 1。可选地，a 为 0.9、0.95、1、1.05、1.1、1.15 和 1.2 中的任意一者或者任意两者之间的范围值。

然而富镍活性物质中镍元素呈碱性，随着镍元素含量的增大，富镍活性物质暴露在空气中容易吸收水分和二氧化碳，并在其表面生成残留锂化合物(RLCs)，例如氢氧化锂(LiOH)、碳酸锂(Li_2CO_3)等，进一步增加富镍活性物质的 PH，严重影响富镍活性物质的电化学性能和存储性能。

基于此，本申请通过在富镍活性物质表面引入添加剂，添加剂包含具有还原性的硫属元素，富镍活性物质中的 Ni、Co、Mn 以 Ni^{3+}/Ni^{2+}、Co^{3+}和 Mn^{4+}离子的形式存在，添加剂中具有还原性的硫属元素容易被富镍活性物质氧化并与富镍活性物质表面的残留锂化合物作用进而在富镍活性物质表面原位生成含中间价态的硫属元素的中间产物，并且在后续的化成过程中，中间产物继续反应，且具有还原性的硫属元素也会继续被氧化并与残留锂化合物作用，并且最终都生成含高价态的硫属元素的终产物(例如 Li_2SO_3、Li_2SO_4、Li_2SeO_3、Li_2SeO_4、Li_2TeO_3、Li_2TeO_4 等)，同时在化成过程中终产物进一步在富镍活性物质表面形成正极-电解质界面(CEI)膜，从而实现除去富镍活性物质表面的残留锂化合物，并改善富镍活性物质的导电性及电化学性能；在此过程中还会同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，从而保证电池的容量。

请参见图 4，本申请的一些实施例还提供一种正极极片 102，包括正极集流体和结合在正极集流体上的正极材料层，正极材料层包括上述正极材料或根据上述正极材料的制备方法制备得到的正极材料。

集流体是电池中用于汇集电流的结构或零件。集流体通常为金属箔。正极集流体指的是电池中正极用于汇集电流的结构或零件。正极集流体包括但不限于铝箔。

正极材料层指的是设置在正极集流体上并包含正极活性物质的膜层。可以是在正极集流体的一侧表面设置正极材料层，也可以是在正极集流体的双侧表面设置正极材料层。可选地，正极材料层中包括导电剂和粘结剂。

本申请实施例提供的正极极片 102 包括正极集流体和正极材料层，正极材料层中包括上述正极材料，从而该正极极片 102 中残留锂化合的含量较低，正极极片 102 整体的导电效果提升，循环性能得到改善。

请参见图 2，本申请的一些实施例还提供一种电池 40，该电池 40 包括上述正极极片 102。

可选地，电池 40 为二次电池，二次电池有多种不同形式，包括但不限于电池单体、电池模组和电池包等。

本申请实施例提供的电池 40 包括上述正极极片 102，该电池 40 的循环性能稳定、倍率性能好。

请参见图 1，本申请的一些实施例还提供一种用电装置 50，该用电装置 50 包括上述电池 40。

如上所述，用电装置 50 可以是但不限于车辆、手机、便携式设备、笔记本电脑、轮船、航天器、电动玩具和电动工具等等。

下面结合具体实施例进行说明。

实施例 1

S1.正极材料的制备：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM($LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}$)混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 0.02:0.5:99.48。

S2. 正极极片的制备：将上述 S1 制备得到的正极材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按重量比为 96.5:1.5:2 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，充分搅拌混合均匀后得到正极浆料；之后将正极浆料均匀涂覆于带有底涂的正极集流体上，之后经过烘干、冷压、分切，得到正极极片。

S3.负极极片的制备：将负极活性物质石墨、硅、导电剂乙炔黑、丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）按照重量比为 90:5:2:2:1 溶于溶剂去离子水中均匀混合后制备成负极浆料，将浆料涂布在铜箔上，烘干后经过冷压分切，获得负极极片。

S4.二次电池的制备：将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极极片和负极极片之间以起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80℃下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得二次电池产

品。上述隔离膜为 PE 隔膜，其表面涂敷 PVDF 和氧化铝涂层，改善粘接力和耐热性。上述电解液的制备过程为将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比 1:1:1 混合，然后将 $LiPF_6$：LiFSI（2:8）均匀溶解在上述溶液中，得到电解液，该电解液中，锂盐的浓度为 1mol/L。

实施例 2

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 1:0.5:98.5。

实施例 3

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 3:0.5:96.5。

实施例 4

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 5:0.5:94.5。

实施例 5

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 6:0.5:93.5。

实施例 6

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 6:1.5:92.5。

实施例 7

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性

气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 3:0.02:96.98。

实施例 8

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 3:1:96。

实施例 9

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维丝球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 3:1.5:95.5。

实施例 10

同实施例 3，区别在于 S1：将硫单质、聚丙烯基碳纤维球磨混合均匀，然后在惰性气氛中烧结处理，其中烧结的温度为 200℃，烧结的时间为 6h，最后将得到的烧结料与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到表面含有第一包覆层的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 2.5:0.5:96.5；所得正极材料再与硫单质、导电炭黑、PVDF 按质量比为 100：2：2：1:混合，得到表面含有双层包覆的正极材料；再与导电炭黑、PVDF 按质量比 95：3：2 混合，得到三层包覆的正极材料。

对比例 1

同实施例 1，区别在于 S1：不添加硫单质和聚丙烯基碳纤维丝。

对比例 2

同实施例 1，区别在于 S1：将硫单质与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中硫单质：正极活性物质 NCM 为 0.02: 99.98。

对比例 3

同实施例 1，区别在于 S1：将聚丙烯基碳纤维丝与正极活性物质 NCM 混合，在转速为 600r/s 的条件下进行搅拌混合，得到改性的正极材料，按质量比，正极材料中聚丙烯基碳纤维丝：正极活性物质 NCM 为 0.5:99.5。

为了验证本申请实施例的进步性，现对实施例 1 至 10 及对比例 1 至 3 制备得到的二次电池进行如下测试：

1. 二次电池放电 DCR 测试：

将制作好的各二次电池于 25℃静置 30min，以 1/3C 的倍率充电至 4.25V，恒压至 0.05C 结束。静置 10min，以 1/3C 的倍率放电至电芯的电量为满充时的 50%，将其称之为 50%SOC；静置 60min，以 4C 的倍率放电 10s，记录电芯的 DCR 值。

2.存储测试：

将制作好的各二次电池于 60℃、97%SOC 下存储，存储前和存储过程中 C0 和 Cn 分别取电芯的初始可逆容量和实际可逆容量，间隔 15 天取出测试一次。测试过程如下：将各二次电池于 25℃下静置 30min，以 1/3C 的倍率充电至 4.25V，恒压至 0.05C 结束，静置 30min，以 1/3C 的倍率放电至 2.8V，记录初始可逆容量 C0。间隔 15d 测试一次，记录 Cn（n=1、2、3、4、5……）；Cn/C0≤80%时，记录 n；EOL 存储天数=15*n。

3.循环测试：

调节温度至 45℃，保温 2h。静止 5min，1/3C 充电至 4.25V，4.25V 恒压充电至 0.05C 结束。静置 5min，0.5C 放电至 2.8V。静置 5min，重复以上流程，直至容量衰减至 80%。

测试结果如表 1 所示。

表 1

组别	硫单质含量 (wt%)	碳纤维含量 (wt%)	梯度	加工性	存储前		存储 60 天后			500 圈循环后
					容量 (mAh)	DCR (Ω)	容量 (mAh)	DCR (Ω)	容量保持率	容量保持率
实施例 1	0.02	0.5	无	OK	2780	15	2558	20	92%	89%
实施例 2	1	0.5	无	OK	2750	17	2557.5	22	93%	90%
实施例 3	3	0.5	无	OK	2710	18	2547	23	94%	92%
实施例 4	5	0.5	无	OK	2700	19	2565	24	95%	92%
实施例 5	6	0.5	无	OK	2690	20	2502	25	93%	91%
实施例 6	6	1.4	无	NG	2700	18	2511	23	93%	91.5%
实施例 7	3	0.02	无	OK	2700	20	2538	25	94%	92%
实施例 8	3	1	无	OK	2720	15	2557	20	94%	93%
实施例 9	3	1.5	无	NG	2730	14	2566	19	94%	93%
实施例 10	3	0.5	有	OK	2700	16	2592	21	96%	93%
对比例 1	0	0	无	OK	2630	21	2340.7	26	89%	88%
对比例 2	0.02	0	无	OK	2690	22	2421	27	90%	89%
对比例 3	0	0.5	无	OK	2640	15	2349.6	19	89%	89%

从表 1 中实施例 1 与对比例 1 的比对可以看出，相比于不添加硫单质和碳纤维，在正极活性物质 NCM 中同时添加硫单质和碳纤维，电池无论是存储后容量保持率还是循环后容量保持率均得到提升，这是因为正极活性物质 NCM 表面同时引入硫单质和碳纤维丝，碳纤维丝可以在正极活性物质 NCM 表面构筑导电网络提升正极材料的导电性，降低电池的极化损失，同时碳纤维丝对硫单质进行锚定，实现在正极活性物质 NCM 表面引入硫单质，促进硫单质与正极活性物质 NCM 表面的残留锂化合物充分作用并在正极活性物质 NCM 表面生成人工 CEI 膜，有效降低残留锂化合物的量，从而减少电池中副反应的发生，提升正极上正极材料结构的稳定性和界面稳定性，利于保持电池的容量，在硫单质与残留锂化合物作用的过程中还会同步释放额外的锂离子用于补偿电池由于形成 SEI 膜而造成的锂离子损失，保证活性锂的存量，进一步保证电池的容量。

从表 1 中实施例 1 与对比例 2 的比对可以看出,相比于仅添加硫单质，在正极活性物质 NCM 中同时添加硫单质和碳纤维，电池无论是存储后容量保持率还是循环后容量保持率均得到提升，这是因为硫单质本身导电性不好，仅添加硫单质会使得正极材料的导电性不佳，电池极化增大，同时硫单质在正极活性物质 NCM 锚定不足，容易脱离正极活性物质 NCM，使得硫单质与残留锂化合物反应不充分，无法有效保持电池的容量。

从表 1 中实施例 1 与对比例 3 的比对可以看出,相比于仅添加碳纤维，在正极活性物质 NCM 中同时添加硫单质和碳纤维，电池无论是存储后容量保持率还是循环后容量保持率均得到提升，这是因为仅添加碳纤维，正极材料的导电性得到改善，但是正极活性物质 NCM 表面的残留锂化合物无法消除，残留锂化合物的存在一方面会影响正极活性物质 NCM 的导电性，同时还会促进副反应的发生，从而影响电池的容量。

从表 1 中实施例 1 至实施例 5 的可以看出，碳纤维含量固定，随着硫单质含量增大，电池的存储后容量保持率和循环后容量保持率均增大，但是在硫单质含量大于 5wt%后，存储后容量保持率和循环后容量保持率反而降低，这是因为硫单质含量过大导致硫残留，降低正极材料的导电性，增大电池极化，且在电池存储时会持续消耗电池内部的活性锂，电池性能会发生恶化。

从表 1 中实施例 7、实施例 3、实施例 8 和实施例 9 的可以看出，硫单质含量固定，增大碳纤维的含量的增大，电池 DCR 降低，电池的存储后容量保持率和循环后容量保持率均比较高。

从表 1 中实施例 6 和实施例 9 可以看出，虽然增大碳纤维的含量可以降低电池 DCR，但是碳纤维的含量大于 1wt%时，例如为 1.4 wt%或 1.5wt%，正极材料在制浆时容易发生物理凝胶，正极材料的加工性能变差。

另外，从表 1 中实施例 3 和实施例 10 的比对可以看出，在正极活性物质 NCM 表面设置多层包覆层，且由里到外，各包覆层中硫单质的含量依次减少，电池的存储后容量保持率得到显著提升，这是因为硫单质含量低的外层包覆层可以对硫单质含量高的内层包覆层进行阻挡作用，尽可能多的将硫单质限制在正极材料内部，抑制硫单质流向负极与活性锂反应而造成耗锂，从而提升电池容量保持率。

以上仅为本申请的可选实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种正极材料，其特征在于，包括：正极活性物质及分布在所述正极活性物质的表面的一维导电材料和添加剂，至少部分所述一维导电材料被所述添加剂包裹，所述添加剂包含具有还原性的硫属元素。

2. 根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于，所述硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极材料，其特征在于，所述硫属元素包括硫元素，所述添加剂包括硫单质、金属硫化物、多硫化物、含硫有机聚合物或共聚物和聚合硫中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述添加剂包括硫属元素单质。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述一维导电材料包括一维导电碳材料。

6. 根据权利要求 5 所述的正极材料，其特征在于，所述一维导电碳材料包括短碳纤维丝、纳米碳纤维和碳纳米管中的至少一种；可选地，所述短碳纤维丝包括 PAN 基碳纤维、酚醛基碳纤维、黏胶基碳纤维、沥青基碳纤维、生物质基碳纤维以及活性碳纤维中的至少一种。

7. 根据权利要求 6 所述的正极材料，其特征在于，所述短碳纤维丝的直径为 100nm -500nm；和/或，所述短碳纤维丝的长度为 1μm -5μm。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一项所述的正极材料，其特征在于，基于所述正极材料的总质量，所述硫属元素的质量百分数为 0.02wt%~5wt%。

9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述的正极材料，其特征在于，基于所述正极材料的总质量，所述一维导电材料的质量百分数大于 0 且小于或者等于 1wt%。

10. 根据权利要求 1 至 9 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述正极活性物质的表面包覆有包覆层，所述包覆层包括第一子包覆层，所述第一子包覆层包含所述一维导电材料和包裹在所述一维导电材料上的所述添加剂。

11. 根据权利要求 10 所述的正极材料，其特征在于，所述包覆层还包括第二子包覆层，所述第二子包覆层设置在所述第一子包覆层远离所述正极活性物质的一侧，所述第二子包覆层包含导电剂和粘结剂，所述第二子包覆层中所述硫属元素的含量大于或者等于 0 且小

于所述第一子包覆层中所述硫属元素的含量。

12. 根据权利要求 11 所述的正极材料，其特征在于，所述第二子包覆层中所述硫属元素的含量大于 0，所述包覆层还包括第三子包覆层，所述第三子包覆层包覆在所述第二子包覆层的表面，所述第三子包覆层包含所述导电剂和所述粘结剂。

13. 根据权利要求 10 至 12 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述包覆层的厚度为 100nm~1000nm。

14. 根据权利要求 10 至 13 任一项所述的正极材料，其特征在于，基于所述正极材料的总质量，所述包覆层的质量百分数为 0.01wt%~6wt%；可选地，所述包覆层的质量百分数为 0.1wt%~1wt%。

15. 根据权利要求 1 至 14 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述正极活性物质包括化学式为 $Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$ 的富镍活性物质，其中 M 包括 Mn 和 Al 中的至少一种，其中 $m \geq 0.6$，$n \leq 0.2$，$0.9 \leq a \leq 1.2$；可选地，所述 $m \geq 0.9$。

16. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述正极活性物质的 DV50 粒径为 5μm ~15μm。

17. 一种正极材料的制备方法，其特征在于，包括：

将一维导电材料和添加剂进行混合处理得到混合料，所述添加剂包含具有还原性的硫属元素；

将所述混合料进行烧结处理以使得所述添加剂融化，且至少部分所述一维导电材料被所述添加剂包裹，从而得到烧结料；

将所述烧结料与正极活性物质搅拌处理，得到正极材料。

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，所述硫属元素包括硫元素、硒元素以及碲元素中的至少一种。

19. 根据权利要求 17 或 18 任一项所述的正极材料的制备方法，其特征在于，所述添加剂包括硫属元素单质；和/或，所述一维导电材料包括一维导电碳材料。

20. 根据权利要求 19 所述的正极材料的制备方法，其特征在于，所述添加剂包括硫单质，所述烧结处理的温度为 180℃~220℃，和/或，烧结时间为 5h~7h。

21. 根据权利要求 17 至 20 任一项所述的正极材料的制备方法，其特征在于，所述添加剂的 DV50 粒径大于 0 且小于或者等于 1μm；可选地，所述添加剂的 DV50 粒径为 100nm~500nm。

22. 根据权利要求 17 至 21 任一项所述的正极材料的制备方法，其特征在于，所述混合处理包括球磨处理；和/或，所述搅拌处理的转速为 400r/s ~ 1000r/s。

23. 根据权利要求 17 至 22 任一项所述的正极材料的制备方法，其特征在于，所述正极活性物质包括化学式为 $Li_aNi_mCo_nM_{1-m-n}O_2$ 的富镍活性物质，其中 M 包括 Mn 和 Al 中的至少一种，其中 $m \geq 0.6$，$n \leq 0.2$，$0.9 \leq a \leq 1.2$；可选地，所述 $m \geq 0.9$。

24. 一种正极极片，其特征在于，包括正极集流体和结合在所述正极集流体上的正极材料层，所述正极材料层包括根据权利要求 1 至 16 任一项所述的正极材料或根据权利要求 17 至 23 任一项所述的正极材料的制备方法制备得到的正极材料。

25. 一种电池，其特征在于，包括根据权利要求 24 所述的正极极片。

26. 一种用电装置，其特征在于，包括根据权利要求 25 所述的电池。

附　图

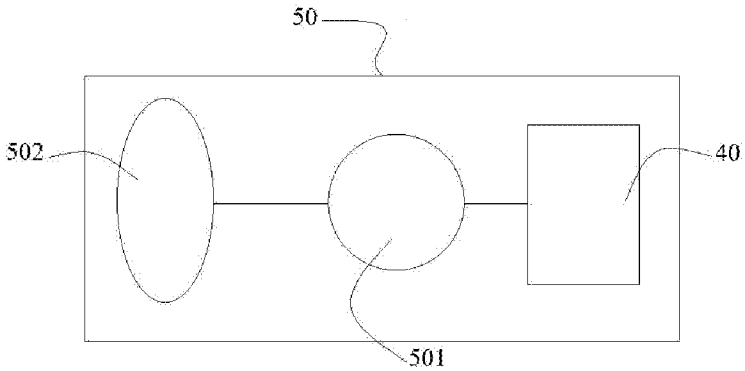


图 1

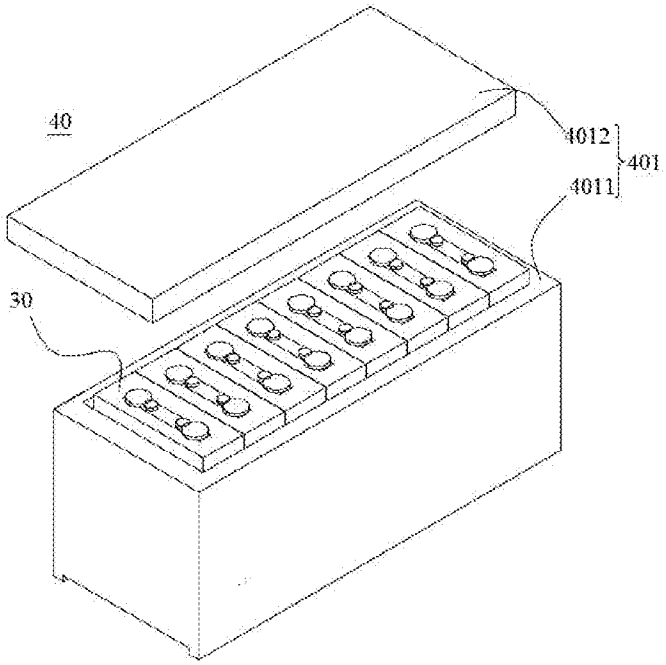


图 2

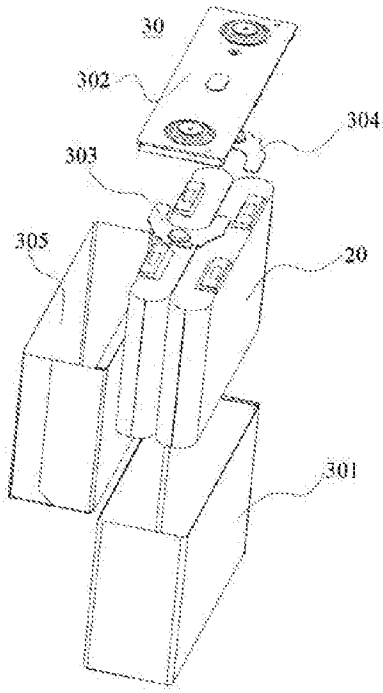


图 3

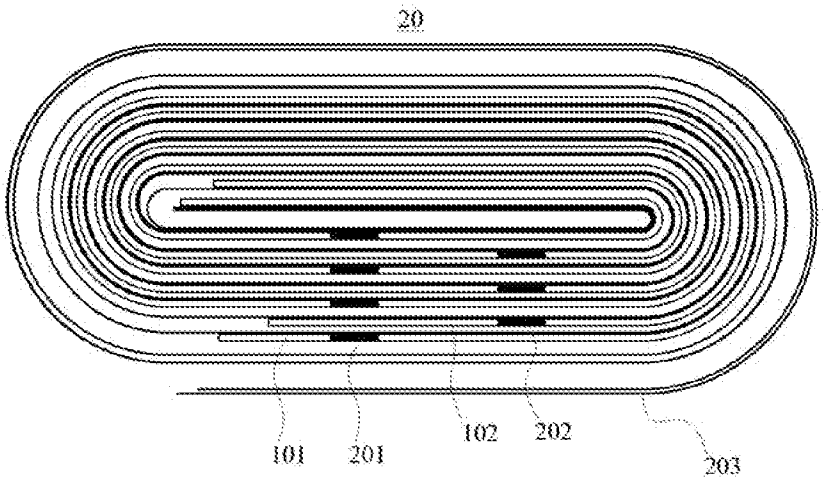


图 4

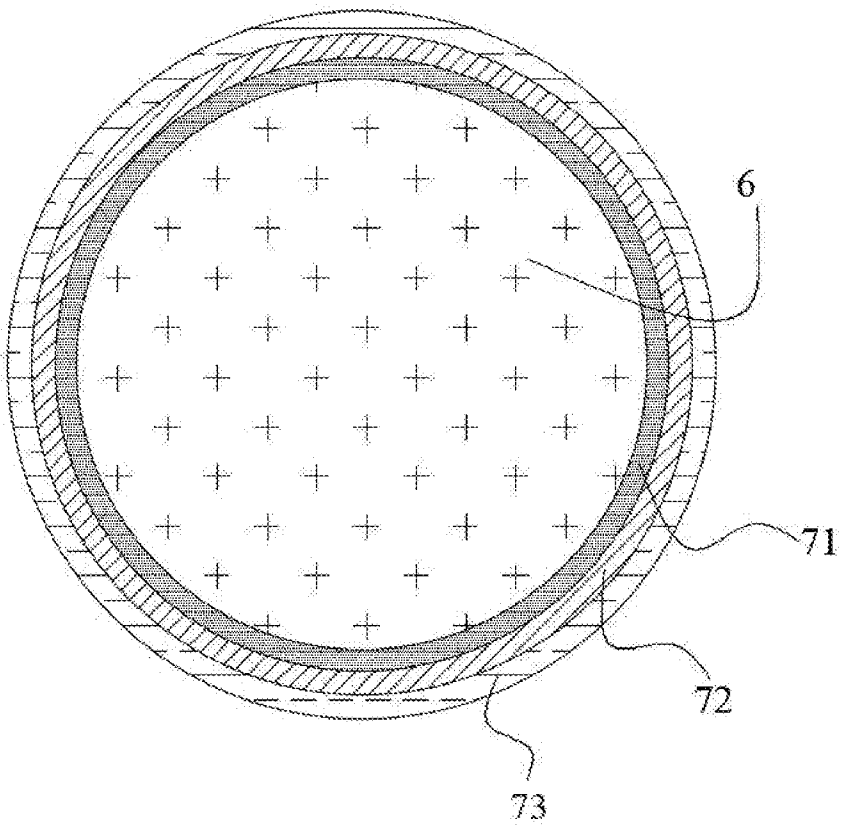


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/131304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/525(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)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)

IPC:H01M4/-

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)

CJFD, CNTXT, ENTXTC, DWPI: 正极极片, 电池, 正极, 活性, 导电, 硫, 硒, 碲, 镍, 碳纤, 炭纤, 碳纳米管, 炭纳米管, 碳材料, battery, cell, negative, electrode, sulfur, S, selenium, Se, tellurium, Te, nickel, carbon, nanotube, fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115832299 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 March 2023 (2023-03-21) description, paragraphs 43-68, 74-75, 80, and 88-98	1-26
Y	CN 112768662 A (NANCHANG UNIVERSITY) 07 May 2021 (2021-05-07) description, paragraphs 3-17	1-26
Y	US 2022173382 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 02 June 2022 (2022-06-02) description, paragraphs 51-71 and 101-115	1-26
Y	CN 104716296 A (SHANGHAI INSTITUTE OF SPACE POWER-SOURCES) 17 June 2015 (2015-06-17) description, paragraphs 7-16	1-26
Y	CN 107978741 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 01 May 2018 (2018-05-01) description, paragraphs 9-25	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 2024	**25 January 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/131304

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 115832299 A	21 March 2023	None	
CN 112768662 A	07 May 2021	None	
US 2022173382 A1	02 June 2022	WO 2021010625 A1	21 January 2021
		EP 3940822 A1	19 January 2022
		EP 3940822 A4	21 September 2022
		JP 2022528136 A	08 June 2022
CN 104716296 A	17 June 2015	None	
CN 107978741 A	01 May 2018	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/131304

A. 主题的分类

H01M4/62(2006.01)i；H01M4/505(2010.01)i；H01M4/525(2010.01)i；H01M4/131(2010.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01M4/−

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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））

CJFD,CNTXT,ENTXTC,DWPI:正极极片，电池，正极，活性，导电，硫，硒，碲，镍，碳纤，炭纤，碳纳米管，炭纳米管，碳材料， battery, cell, negative, electrode, sulfur, S, selenium, Se, tellurium, Te, nickel, carbon, nanotube, fiber

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 115832299 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 说明书第43−68、74−75、80和88−98段	1−26
Y	CN 112768662 A (南昌大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第3−17段	1−26
Y	US 2022173382 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 2022年6月2日 (2022 - 06 - 02) 说明书第51−71，101−115段	1−26
Y	CN 104716296 A (上海空间电源研究所) 2015年6月17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第7−16段	1−26
Y	CN 107978741 A (中南大学等) 2018年5月1日 (2018 - 05 - 01) 说明书第9−25段	1−26

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年1月19日	2024年1月25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 赵晓娣 电话号码 (+86) 010−53962303

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/131304

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	115832299	A	2023年3月21日	无			
CN	112768662	A	2021年5月7日	无			
US	2022173382	A1	2022年6月2日	WO	2021010625	A1	2021年1月21日
				EP	3940822	A1	2022年1月19日
				EP	3940822	A4	2022年9月21日
				JP	2022528136	A	2022年6月8日
CN	104716296	A	2015年6月17日	无			
CN	107978741	A	2018年5月1日	无			