



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113937263 A

(43) 申请公布日 2022.01.14

(21) 申请号 202111137464.3

(22) 申请日 2021.09.27

(71) 申请人 中国科学院深圳先进技术研究院
地址 518000 广东省深圳市南山区深圳大学
学城学苑大道1068号

(72) 发明人 薛冬峰 彭超 王晓明

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414

代理人 曹柳

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

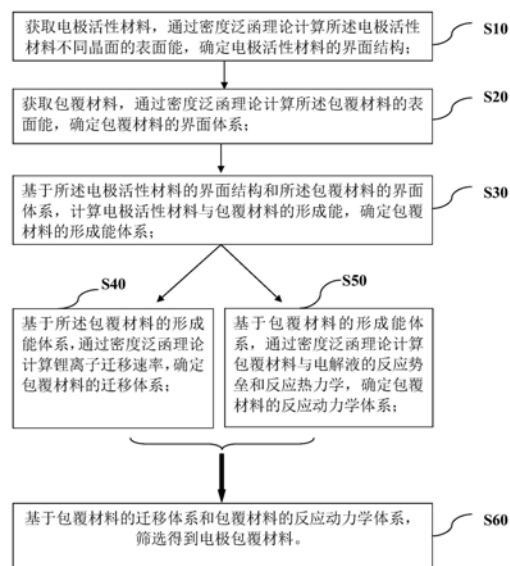
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

电极包覆材料筛选方法、电极材料、二次电池

(57) 摘要

本申请属于电池技术领域,尤其涉及一种电极包覆材料筛选方法,以及一种电极材料,一种二次电池。其中,电极包覆材料筛选方法,包括步骤:确定电极活性材料的界面结构;确定包覆材料的界面体系;基于电极活性材料的界面结构和包覆材料的界面体系,确定包覆材料的形成能体系;基于包覆材料的形成能体系,分别确定包覆材料的迁移体系和确定包覆材料的反应动力学体系;再基于包覆材料的迁移体系和包覆材料的反应动力学体系,筛选得到电极包覆材料。本申请电极包覆材料筛选方法,从界面微结构水平出发构建数据筛选模型,可快速精准的筛选出电极活性材料表面的最佳包覆材料,从而精准改性电极活性材料界面,提高电极活性材料的电化学性能。



1. 一种电极包覆材料筛选方法,其特征在于,包括以下步骤:

获取电极活性材料,通过密度泛函理论计算所述电极活性材料不同晶面的表面能,确定电极活性材料的界面结构;

获取包覆材料,通过密度泛函理论计算所述包覆材料的表面能,确定包覆材料的界面体系;

基于所述电极活性材料的界面结构和所述包覆材料的界面体系,计算电极活性材料与包覆材料的形成能,确定包覆材料的形成能体系;

基于所述包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理论计算锂离子迁移速率,确定包覆材料的迁移体系;

基于所述包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理论计算包覆材料与电解液的反应势垒和反应热力学,确定包覆材料的反应动力学体系;

基于所述包覆材料的迁移体系和所述包覆材料的反应动力学体系,筛选得到电极包覆材料。

2. 如权利要求1所述的电极包覆材料筛选方法,其特征在于,计算所述电极活性材料不同晶面的表面能的步骤包括:对所述电极活性材料进行切面处理,构建不同晶面,通过公式: $\gamma_1 = (E_{\text{slab}} - N \cdot E_{\text{bulk}}) / 2A$ 计算不同晶面的表面能 γ_1 ; 其中, E_{slab} 是电极活性材料表面体系能量, E_{bulk} 是电极活性材料体相结构能量, N 为电极活性材料表面体系原子数, A 为电极活性材料表面体系表面积;

和/或,确定所述电极活性材料的界面结构的步骤包括:筛选表面能低于 $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 的晶面作为所述电极活性材料的界面结构。

3. 如权利要求1或2所述的电极包覆材料筛选方法,其特征在于,计算所述包覆材料的表面能的步骤包括:获取不同的所述包覆材料后进行切面处理,通过公式: $\gamma_2 = (E'_{\text{slab}} - N' \cdot E'_{\text{bulk}}) / 2A'$ 计算不同所述包覆材料的表面能 γ_2 ; 其中, E'_{slab} 是包覆材料表面体系能量, E'_{bulk} 是包覆材料体相结构能量, N' 为包覆材料表面体系原子数, A' 为包覆材料表面体系表面积;

和/或,确定所述包覆材料的界面体系的步骤包括:筛选表面能低于 $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 的包覆材料作为所述包覆材料的界面体系。

4. 如权利要求3所述的电极包覆材料筛选方法,其特征在于,所述计算电极活性材料与包覆材料的形成能的步骤包括:基于所述电极活性材料的界面结构和所述包覆材料的界面体系,选取电极活性材料和包覆材料,通过公式: $E_f = E(\text{Electrode}|\text{shell}) - E(\text{Electrode}) - E(\text{shell})$ 计算选取的所述电极活性材料与所述包覆材料之间的结构形成能 E_f ; 其中, $E(\text{Electrode}|\text{shell})$ 为所述电极活性材料和所述包覆材料形成核壳结构的表面体系能量, $E(\text{Electrode})$ 为所述电极活性材料形成电极的表面体系能量, $E(\text{shell})$ 为所述包覆材料形成壳层的表面体系能量;

和/或,确定所述包覆材料的形成能体系的步骤包括:筛选表面形成能低于 0.8 eV 的包覆材料作为所述包覆材料的形成能体系。

5. 如权利要求1或4所述的电极包覆材料筛选方法,其特征在于,所述计算锂离子迁移速率的步骤包括:从所述包覆材料的形成能体系中选取包覆材料,通过公式: $E_a = E_{\text{过渡态}} -$

$E_{\text{初始态}}$ 计算锂离子从所述包覆材料的壳层迁移至所述活性材料的内核中的迁移能垒 E_a , 其中, $E_{\text{过渡态}}$ 为过渡态结构能量, $E_{\text{初始态}}$ 为锂离子未嵌入活性材料的体系结构能量;

通过公式: $r = A'' \exp(-E_a/kT)$ 计算锂离子迁移速率 r ; 其中, A'' 为置前因子, E_a 为迁移能垒, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度;

和/或, 确定所述包覆材料的迁移体系的步骤包括: 筛选锂离子迁移能垒不高于 0.4eV 的包覆材料作为所述包覆材料的迁移体系。

6. 如权利要求5所述的电极包覆材料筛选方法, 其特征在于, 确定所述包覆材料的反应动力学体系的步骤包括: 筛选与电解液反应势垒不低于 0.7eV, 且与电解液反应热力学大于 0eV 的包覆材料作为所述包覆材料的反应动力学体系;

和/或, 筛选所述电极包覆材料的步骤包括: 选取同时满足所述包覆材料的迁移体系和所述包覆材料的反应动力学体系的包覆材料作为所述电极包覆材料。

7. 如权利要求1所述的电极包覆材料筛选方法, 其特征在于, 所述电极活性材料选自正极活性材料, 所述包覆材料选自正极包覆材料;

或者, 所述电极活性材料选自负极活性材料, 所述包覆材料选自负极包覆材料。

8. 如权利要求7所述的电极包覆材料筛选方法, 其特征在于, 所述正极活性材料选自: 镍钴锰酸锂三元材料、钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂、镍钴铝酸锂中的至少一种;

所述正极包覆材料包括: LiTaO_3 、 Li_3PO_4 、 LiNbO_3 、 Li_2TiO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 中的至少一种。

9. 一种电极材料, 其特征在于, 所述电极材料为核壳结构, 包括电极活性材料内核和包覆在所述内核外表面的壳层, 所述壳层的电极包覆材料由如权利要求1~8任一项所述的电极包覆材料筛选方法筛选得到。

10. 一种二次电池, 其特征在于, 所述二次电池包含有如权利要求9所述的电极材料。

电极包覆材料筛选方法、电极材料、二次电池

技术领域

[0001] 本申请属于电池技术领域,尤其涉及一种电极包覆材料筛选方法,以及一种电极材料,一种二次电池。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车的发展,开发能量密度更高、价格更经济且寿命更长的新型锂离子电池便成为了我国电化学储能领域的重点研究内容。由于在二次电池中,正极是运输离子的供体,同时也决定了电池的能量密度和综合电化学性能。开发高能量密度锂离子电池正极材料便成为了学术界和工业界的研究热点。其中高镍三元正极材料因高电压和高能量密度等优异性质备受关注,产品也得到了系列开发。尽管三元正极材料拥有出色的电化学性能,然而在电池使役过程中,锂离子电池正极材料会存在一定的容量衰减,主要原因包括正极/电解液界面副反应、锂枝晶形成等。

[0003] 为了提高电池的循环寿命和安全性,研究者们相继提出了正极表面包覆以及界面掺杂。目前有效的方法是在正极材料表面包覆一层物质,避免正极表面和电解液的直接接触,或进行表面元素掺杂钝化表面高活性位点,抑制与界面电解液的化学反应。如 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ (NCM532) 表面包覆 Li_2TiO_2 岩盐结构氧化物,能够很好地附着在 NCM532 表面,抑制正极/电解液界面反应; NCM71515 正极表面包覆 Li_2ZrO_3 能有效保护正极结构并促进锂离子输运等。然而,目前正极表面包覆材料仍停留在“试错”阶段,选择一种正极包覆材料并制备正极包覆材料核壳结构后,需组装成全电池进行电化学性质测试,验证包覆材料的效果,该类实验方法效率低下,程序繁琐,如何精准预测包覆材料实现筛选是急需解决的技术问题。

发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种电极包覆材料筛选方法,以及一种电极材料,一种二次电池,旨在一定程度上解决电极包覆材料的筛选方法需要组装成全电池进行电化学性能测试来验证包覆材料的效果,效率低,程序繁琐的问题。

[0005] 为实现上述申请目的,本申请采用的技术方案如下:

[0006] 第一方面,本申请提供电极包覆材料筛选方法,包括以下步骤:

[0007] 获取电极活性材料,通过密度泛函理论计算所述电极活性材料不同晶面的表面能,确定电极活性材料的界面结构;

[0008] 获取包覆材料,通过密度泛函理论计算所述包覆材料的表面能,确定包覆材料的界面体系;

[0009] 基于所述电极活性材料的界面结构和所述包覆材料的界面体系,计算电极活性材料与包覆材料的形成能,确定包覆材料的形成能体系;

[0010] 基于所述包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理论计算锂离子迁移速率,确定包覆材料的迁移体系;

[0011] 基于所述包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理论计算包覆材料与电解液的反应势垒和反应热力学,确定包覆材料的反应动力学体系;

[0012] 基于所述包覆材料的迁移体系和所述包覆材料的反应动力学体系,筛选得到电极包覆材料。

[0013] 第二方面,本申请提供一种电极材料,所述电极材料为核壳结构,包括电极活性材料内核和包覆在所述内核外表面的壳层,所述壳层的电极包覆材料由上述的电极包覆材料筛选方法筛选得到。

[0014] 第三方面,本申请提供一种二次电池,其特征在于,所述二次电池包含有上述的电极材料。

[0015] 本申请第一方面提供的电极包覆材料筛选方法,通过密度泛函理论计算电极活性材料不同晶面的表面能大小,考察电极活性材料表面结构的稳定性,以表面结构稳定的晶面作为电极活性材料的界面结构;同时计算包覆材料的表面能大小,筛选表面结构稳定的包覆材料作为包覆材料的界面体系。通过分别计算表面能,初步筛选易于结合的电极活性材料与包覆材料。再基于表面能筛选的材料进一步计算电极活性材料与包覆材料的形成能,筛选与电极活性材料复合后结构稳定的包覆材料,确定包覆材料的形成能体系,即构建包覆材料稳定性数据库。然后,针对包覆材料的形成能体系中材料,分别计算锂离子的迁移效率,筛选锂离子迁移效率高的包覆层材料;同时,计算包覆材料的形成能体系中材料与电解液的反应势垒和反应热力学等反应动力学参数,筛选与电解液反应活性低的包覆层材料。最后,基于所述包覆材料的迁移体系和所述包覆材料的反应动力学体系,筛选锂离子迁移效率高且与电解液反应活性低的包覆材料作为电极包覆材料,有利于获得综合性能优异的电极材料。本申请电极包覆材料筛选方法,从界面微结构水平出发构建数据筛选模型,通过高通量计算,可快速精准的筛选出电极活性材料表面的最佳包覆材料,从而精准改性电极活性材料界面,提高电极活性材料的电化学性能,为提高二次电池性能打下良好基础。

[0016] 本申请第二方面提供的电极材料,具有核壳结构,其包覆材料通过上述方法筛选得到,因而使得电极材料不但具有较高的容量,且在循环充放电过程中,电极材料结构稳定性好,与电解液反应活性低,副反应少,循环寿命长。

[0017] 本申请第三方面提供的二次电池,由于包含有上述电极材料,该电极材料具有较高的容量,且在循环充放电过程中,电极材料结构稳定性好,与电解液反应活性低,副反应少;从而提高了二次电池能量密度,循环稳定性,循环寿命等电化学综合性能。

附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有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他的附图。

[0019] 图1是本申请实施例提供的电极包覆材料筛选方法的流程示意图。

具体实施方式

[0020] 为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合

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仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0021] 本申请中,术语“和/或”,描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B的情况。其中A,B可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0022] 本申请中,“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。

[0023] 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,而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0024] 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0025] 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。

[0026] 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,用来将目的如物质彼此区分开,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。例如,在不脱离本申请实施例范围的情况下,第一XX也可以被称为第二XX,类似地,第二XX也可以被称为第一XX。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0027] 本申请实施例第一方面提供一种电极包覆材料筛选方法,包括以下步骤:

[0028] S10.获取电极活性材料,通过密度泛函理论计算电极活性材料不同晶面的表面能,确定电极活性材料的界面结构;

[0029] S20.获取包覆材料,通过密度泛函理论计算包覆材料的表面能,确定包覆材料的界面体系;

[0030] S30.基于电极活性材料的界面结构和包覆材料的界面体系,计算电极活性材料与包覆材料的形成能,确定包覆材料的形成能体系;

[0031] S40.基于包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理论计算锂离子迁移速率,确定包覆材料的迁移体系;

[0032] S50.基于包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理论计算包覆材料与电解液的反应势垒和反应热力学,确定包覆材料的反应动力学体系;

[0033] S60.基于包覆材料的迁移体系和包覆材料的反应动力学体系,筛选得到电极包覆材料。

[0034] 本申请实施例第一方面提供的电极包覆材料筛选方法,通过密度泛函理论计算电极活性材料不同晶面的表面能大小,考察电极活性材料表面结构的稳定性,以表面结构稳定的晶面作为电极活性材料的界面结构;同时计算包覆材料的表面能大小,筛选表面结构

稳定的包覆材料作为包覆材料的界面体系。通过分别计算表面能,初步筛选易于结合的电极活性材料与包覆材料。再基于表面能筛选的材料进一步计算电极活性材料与包覆材料的形成能,筛选与电极活性材料复合后结构稳定的包覆材料,确定包覆材料的形成能体系,即构建包覆材料稳定性数据库。然后,针对包覆材料的形成能体系中材料,分别计算锂离子的迁移效率,筛选锂离子迁移效率高的包覆层材料;同时,计算包覆材料的形成能体系中材料与电解液的反应势垒和反应热力学等反应动力学参数,筛选与电解液反应活性低的包覆层材料。最后,基于包覆材料的迁移体系和包覆材料的反应动力学体系,筛选锂离子迁移效率高且与电解液反应活性低的包覆材料作为电极包覆材料,有利于获得综合性能优异的电极材料。本申请实施例电极包覆材料筛选方法,从界面微结构水平出发构建数据筛选模型,通过高通量计算,可快速精准的筛选出电极活性材料表面的最佳包覆材料,从而精准改性电极活性材料界面,提高电极活性材料的电化学性能,为提高二次电池性能打下良好基础。

[0035] 在一些实施例中,上述步骤S10中,电极活性材料既可以是正极活性材料,也可以是负极活性材料,本申请实施例电极包覆材料筛选方法适应于需要进行包覆的任意电极活性材料。尤其适用于高活性正极材料,如三元正极材料等,这些高活性正极材料在电池循环充放电过程中,容易出现过渡金属溶解、与电解液发生副反应、形成锂枝晶等问题,通过本申请实施例电极包覆材料筛选方法可快速精准高效的筛选出三元正极材料等高活性正极材料的最佳包覆材料。

[0036] 在一些实施例中,计算电极活性材料不同晶面的表面能的步骤包括:对电极活性材料进行切面处理,构建不同晶面,通过公式: $\gamma_1 = (E_{\text{slab}} - N \cdot E_{\text{bulk}}) / 2A$ 计算不同晶面的表面能 γ_1 ; 其中, E_{slab} 是电极活性材料表面体系能量, E_{bulk} 是电极活性材料体相结构能量, N 为电极活性材料表面体系原子数, A 为电极活性材料表面体系表面面积。本申请实施例通过计算电极活性材料不同晶面的表面能大小,考察电极活性材料表面结构的稳定性,表面能越小,则对应晶面越大,构建的表面结构越稳定,越有利于与包覆材料结合形成性能稳定的核壳结构复合电极材料。

[0037] 在一些实施例中,确定电极活性材料的界面结构的步骤包括:筛选表面能低于 $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 的晶面作为电极活性材料的界面结构。本申请实施例筛选低表面能的晶面作为电极活性材料的界面结构,所选晶面大,表面结构稳定性好,有利于与包覆材料结合。

[0038] 在一些实施例中,上述步骤S20中,包覆材料与电极活性材料对应,若电极活性材料选自正极活性材料,则包覆材料选自与正极活性材料匹配的正极包覆材料;若电极活性材料选自负极活性材料,则包覆材料选自与负极活性材料匹配的负极包覆材料。

[0039] 在一些实施例中,正极活性材料选自:镍钴锰酸锂三元材料、钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂、镍钴铝酸锂中的至少一种。此时,正极包覆材料包括: LiTaO_3 、 Li_3PO_4 、 LiNbO_3 、 Li_2TiO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 中的至少一种。

[0040] 在一些实施例中,计算包覆材料的表面能的步骤包括:获取不同的包覆材料后进行切面处理,构建不同米勒指数表面,通过公式: $\gamma_2 = (E'_{\text{slab}} - N' \cdot E'_{\text{bulk}}) / 2A'$ 计算不同包覆材料的表面能 γ_2 ; 其中, E'_{slab} 是包覆材料表面体系能量, E'_{bulk} 是包覆材料体相结构能量, N' 为包覆材料表面体系原子数, A' 为包覆材料表面体系表面面积。本申请实施例通过对不同包覆材料的表面能大小进行计算,考察不同包覆材料的结构稳定性,表面能越小,表面结构越稳定,越有利于与电极活性材料结合形成性能稳定的核壳结构复合电极材料。

[0041] 在一些实施例中,确定包覆材料的界面体系的步骤包括:筛选表面能低于 $0.5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ 的包覆材料作为包覆材料的界面体系,低表面能的包覆材料结构稳定性更好,与电极活性材料有更好的结合稳定性。

[0042] 在一些实施例中,上述步骤S30中,计算电极活性材料与包覆材料的形成能的步骤包括:基于电极活性材料的界面结构和包覆材料的界面体系,选取电极活性材料和包覆材料,通过公式: $E_f = E(\text{Electrode}|\text{shell}) - E(\text{Electrode}) - E(\text{shell})$ 计算选取的电极活性材料与包覆材料之间的结构形成能 E_f ;其中, $E(\text{Electrode}|\text{shell})$ 为电极活性材料和包覆材料形成核壳结构的表面体系能量, $E(\text{Electrode})$ 为电极活性材料形成电极的表面体系能量, $E(\text{shell})$ 为包覆材料形成壳层的表面体系能量, $E(\text{Electrode}|\text{shell})$ 、 $E(\text{Electrode})$ 、 $E(\text{shell})$ 分别可通过密度泛函理论(DFT)计算。本申请实施例通过分别计算分别计算电极活性材料与包覆材料的表面能,初步筛选出易于结合的电极活性材料晶面以及包覆材料后,进一步计算电极活性材料和包覆材料的形成能大小,以界面形成能的大小作为变量,形成能越低电极活性材料和包覆材料越容易结合,且结构稳定性越高,从而筛选出与电极活性材料形成能低的包覆材料,筛除形成能大的包覆材料,对包覆材料通过进一步筛选构建包覆材料的形成能体系。

[0043] 在一些实施例中,确定包覆材料的形成能体系的步骤包括:筛选表面形成能低于 0.8 eV 的包覆材料作为包覆材料的形成能体系,该形成能大小的包覆材料与电极活性材料更容易结合,结构稳定性更好。

[0044] 在一些实施例中,上述步骤S40中,计算锂离子迁移速率的步骤包括:

[0045] S41.从包覆材料的形成能体系中选取包覆材料,通过公式: $E_a = E_{\text{过渡态}} - E_{\text{初始态}}$ 计算锂离子从包覆材料的壳层迁移至活性材料的内核中的迁移能垒 E_a ,其中, $E_{\text{过渡态}}$ 为过渡态结构对应能量, $E_{\text{初始态}}$ 为锂离子未嵌入活性材料的体系结构能量;

[0046] S42.通过公式: $r = A'' \exp(-E_a/kT)$ 计算锂离子迁移速率 r ;其中, A'' 为置前因子, E_a 为迁移能垒, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度。

[0047] 本申请实施例进一步从包覆材料的形成能体系中选取包覆材料,考察锂离子从包覆材料壳层表面迁移至电极活性材料内核中的整个过程的迁移能垒变化 E_a ($E_a = E_{\text{过渡态}} - E_{\text{初始态}}$),再通过 $r = A'' \exp(-E_a/kT)$ 计算锂离子迁移效率,研究包覆材料的形成能体系中不同包覆材料的嵌锂动力学,进一步筛选出锂离子迁移效率高,迁移势垒低的包材料,确定包覆材料的迁移体系。另外,还可以通过考察锂离子从包覆材料壳层表面迁移至电极活性材料内核中的整个过程的热力学变化 E_b ($E_b = E_{\text{末态}} - E_{\text{初始态}}$),通过热力学变化从热力学上考察该锂离子迁移过程是否热力学有利,热力学变化 E_b 值越负,则越有利于锂离子迁移。本申请 $E_{\text{末态}}$ 、 $E_{\text{初始态}}$ 通过密度泛函理论DFT计算相应体系结构获取, $E_{\text{过渡态}} - E_{\text{初始态}}$ 可通过轻推弹力带 Nudged elastic band (NEB) 方法获取。

[0048] 在一些实施例中,确定包覆材料的迁移体系的步骤包括:筛选锂离子迁移能垒不高于 0.4 eV 的包覆材料作为包覆材料的迁移体系,即包覆材料的迁移体系中包覆材料的锂离子迁移势垒 $< 0.4 \text{ eV}$,迁移能垒低对应锂离子迁移效率高,因而不高于 0.4 eV 的包覆材料确保了锂离子具有较高的迁移效率。本申请实施例筛选的包覆材料锂离子迁移效率高,迁移势垒低。

[0049] 在一些实施例中,上述步骤S50中,基于包覆材料的形成能体系,通过密度泛函理

论计算包覆材料与电解液的反应势垒和反应热力学,反应势垒越大,热力学越正,包覆材料与电解液的反应越惰性,则包覆材料与电极活性材料形成的复合电极材料在电池循环充放电过程中越稳定。

[0050] 在一些实施例中,确定包覆材料的反应动力学体系的步骤包括:筛选与电解液反应势垒不低于0.7eV,且与电解液反应热力学大于0eV的包覆材料作为包覆材料的反应动力学体系。本申请实施例筛选的包覆材料对电解液反应活性低,稳定性好。

[0051] 在一些实施例中,上述步骤S60中,筛选电极包覆材料的步骤包括:选取同时满足包覆材料的迁移体系和包覆材料的反应动力学体系的包覆材料作为电极包覆材料。本申请实施例基于包覆材料的迁移体系和包覆材料的反应动力学体系,最终筛选出对嵌锂动力学影响小且界面电解液反应活性低的高稳定电极包覆材料。

[0052] 本申请实施例通过上述实施例步骤筛选出稳定性较高即形成能较小的包覆材料,与电极活性材料容易结合且结合稳定好,有利于初步确定电极活性材料/包覆材料复合稳定结构。为进一步确保核壳结构复合电极材料的综合电化学性能,本申请实施例在包覆界面的基础上进一步研究了嵌锂动力学和电解液反应动力学,筛选能同时满足对嵌锂动力学影响小和界面电解液反应活性低的包覆材料,实现对包覆结构及包覆材料的精确筛选,从而使电极活性材料/包覆材料核壳结构复合电极材料有最佳的电化学综合性能。

[0053] 本申请实施例第二方面提供一种电极材料,电极材料为核壳结构,包括电极活性材料内核和包覆在内核外表面的壳层,壳层的电极包覆材料由上述的电极包覆材料筛选方法筛选得到。

[0054] 本申请实施例第二方面提供的电极材料,具有核壳结构,其包覆材料通过上述实施例方法筛选得到,因而使得电极材料不但具有较高的容量,且在循环充放电过程中,电极材料结构稳定性好,与电解液反应活性低,副反应少,循环寿命长。

[0055] 本申请实施例第三方面提供一种二次电池,包含有上述的电极材料。

[0056] 本申请实施例第三方面提供的二次电池,由于包含有上述电极材料,该电极材料具有较高的容量,且在循环充放电过程中,电极材料结构稳定性好,与电解液反应活性低,副反应少;从而提高了二次电池能量密度,循环稳定性,循环寿命等电化学综合性能。

[0057] 为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本申请实施例电极包覆材料筛选方法、电极材料和二次电池的进步性能显著的体现,以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0058] 实施例1

[0059] 一种电极包覆材料筛选方法,包括步骤:

[0060] ①构建NCM811正极不同表面(100)、(001)、(110)、(104)等晶面,计算各晶面表面能大小,筛选出表面能为0.49eV的(104)晶面作为NCM811正极材料的界面结构。表面能(γ_1)计算公式如下: $\gamma_1 = (E_{slab} - N \cdot E_{bulk}) / 2A$ 计算不同晶面的表面能 γ_1 ;其中, E_{slab} 是NCM811正极材料表面体系能量, E_{bulk} 是NCM811正极材料体相结构能量,N为NCM811正极材料表面体系原子数,A为NCM811正极材料表面体系表面面积。

[0061] ②系统选择系列包覆材料,如 $LiTaO_3$ 、 Li_3PO_4 、 $LiNbO_3$ 、 Li_2TiO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 等,构建包覆材料不同表面如(100)、(012)和(110)等晶面,计算表面能大小,筛选表面能为0.43 eV/Å²的材料 $LiNbO_3$ (012)表面和表面能为0.47 eV/Å²的材料 Li_3PO_4 (100)表面,构

建的包覆材料的界面体系数据库。表面能(γ_2)计算公式如下: $\gamma_2 = (E'_{\text{slab}} - N' \cdot E'_{\text{bulk}}) / 2A'$ 计算不同包覆材料的表面能 γ_2 ;其中, E'_{slab} 是包覆材料表面体系能量, E'_{bulk} 是包覆材料体相结构能量, N' 为包覆材料表面体系原子数, A' 为包覆材料表面体系表面面积。

[0062] ③研究包覆材料和NCM811正极材料之间的包覆效果,计算包覆材料包覆正极后的结构形成能($E_f = E(\text{cathode}|\text{shell}) - E(\text{cathode}) - E(\text{shell})$)。 $E(\text{cathode}|\text{shell})$ 、 $E(\text{cathode})$ 和 $E(\text{shell})$ 分别可通过密度泛函理论(DFT)计算cathode|shell核壳体系、正极表面体系和壳层表面体系获取。以界面形成能作为变量,筛选出形成能低于0.8eV的NCM811/LiNbO₃材料和NCM811/Li₃PO₄材料,构建包覆材料的形成能体系数据库。

[0063] ④在筛选出的包覆材料的形成能体系数据库中,进行嵌锂理论研究。考察锂离子从壳层表面迁移至核层正极材料中的整个过程的热力学变化(末态能量-初始态能量)和迁移能垒变化(过渡态能量-初始态能量)。其中,末态能量和初始态能量分别为锂离子嵌入和未嵌入正极材料后的体系结构的能量,可通过DFT计算相应体系结构获取。过渡态可通过Nudged elastic band(NEB)方法获取。然后,基于Arrhenius公式: $r = A'' \exp(-E_a/kT)$ 计算不同包覆材料的锂离子迁移速率 r ;其中, A'' 为置前因子, E_a 为迁移能垒, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度。筛选出迁移势垒低于0.4eV的LiNbO₃材料作为包覆材料的迁移体系。

[0064] ⑤在筛选出的包覆材料的形成能体系数据库中,研究界面电解液反应。计算不同包覆材料与预组装电池体系的电解质和溶剂的反应活性,包括反应热力学变化和能垒变化,筛选出对预组装电池体系的电解液反应惰性的包覆材料LiNbO₃作为包覆材料的反应动力学体系。

[0065] ⑥从步骤④包覆材料的迁移体系和⑤包覆材料的反应动力学体系中,筛选出同时满足包覆材料的迁移体系和包覆材料的反应动力学体系的包覆材料,即LiNbO₃材料,作为NCM811正极最佳的包覆材料。

[0066] 一种电极材料,将筛选出的LiNbO₃包覆材料与NCM811正极材料制成核壳结构复合电极材料,其制备方法为:

[0067] ①分别量取0.8mol的1mol/L的NiSO₄·6H₂O、0.1mol的CoSO₄·7H₂O、0.1mol的MnSO₄·H₂O(Ni:Co:Mn=8:1:1)均匀混合,取5mol/L NaOH溶液和4mol/L的NH₃·H₂O溶液分别加入反应槽中,调节pH值为10,进行共沉淀反应。通过水洗涤、过滤和干燥后,获取Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂前驱体。

[0068] ②以Li:(Ni+Co+Mn)=1:1的摩尔比,将锂源与Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂前驱体在混料罐中进行均匀混合,时间为10小时,之后在氧气下进行两段烧结。首先在500℃下加热预处理5~10小时,然后在800℃下烧结15小时。通过自然冷却至90℃时拿出样品,得到三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)。

[0069] ③称取0.6g Nb₂O₅与110g镍钴锰氧化物前驱体,分散到100g的乙醇和水混合液中(乙醇:水=5:1),转移至油浴锅中搅拌,设置搅拌转速300rpm,温度为90℃。等混合液蒸干,将产物放置匣钵中,转至箱式炉中,调节升温速度为10℃/分钟,达到500℃后放置8小时。之后,进行自然冷却至室温,得到铌酸锂包覆三元正极材料,即NCM811/LiNbO₃复合正极材料。

[0070] 一种锂离子电池,其组装步骤包括:

[0071] 称取0.5g铌酸锂包覆镍钴锰NCM811三元正极材料NCM811/LiNbO₃,0.1g 碳黑导电剂,0.1g聚偏氟乙烯粘结剂,均匀涂覆在铜箔上,得到正极片。隔膜采用PE膜,对电极采用锂

金属片,电解液为1M LiPF_6 /(EC:DMC=1:1),在惰性气体手套箱中组装成纽扣电池,得到锂离子电池。

[0072] 对比例1

[0073] 一种锂离子电池,其制备包括步骤:称取0.5g镍钴锰NCM811三元正极材料,0.1g碳黑导电剂,0.1g聚偏氟乙烯粘结剂,均匀涂覆在铜箔上,得到正极片。隔膜采用PE膜,对电极采用锂金属片,电解液为1M LiPF_6 /(EC:DMC=1:1),在惰性气体手套箱中组装成纽扣电池,得到锂离子电池。

[0074] 对比例2

[0075] 一种锂离子电池,其制备包括步骤:称取0.5g磷酸锂包覆镍钴锰 NCM811/ Li_3PO_4 复合三元正极材料,0.1g碳黑导电剂,0.1g聚偏氟乙烯粘结剂,均匀涂覆在铜箔上,得到正极片。隔膜采用PE膜,对电极采用锂金属片,电解液为1M LiPF_6 /(EC:DMC=1:1),在惰性气体手套箱中组装成纽扣电池,得到锂离子电池。

[0076] 进一步的,为了验证本申请实施例的进步性,对实施例1和对比例1制备的锂离子电池在2~4.2V电压区间和0.1C倍率条件下,进行了循环充放电性能测试,测试结果如下表1所示:

[0077] 表1

测试项目	测试对象		
	实施例 1	对比例 1	对比例 2
首次放电容量 mAh/g	184	184	184
循环 50 圈后容量 mAh/g	175	153	162
容量保持率 %	95	83.1	86

[0079] 由上述测试结果可知,通过本申请实施例实施例1电极包覆材料筛选方法筛选包覆材料后得到的NCM811/ LiNbO_3 复合正极材料,组装的锂离子电池在循环稳定性方面表现出更大的优势,而对比例1未包覆NCM811正极组装的锂离子电池,以及对比例2未经过筛选直接采用 Li_3PO_4 包覆的NCM811复合正极所组装的锂离子电池,容量保持率下降明显,循环稳定性差。

[0080] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

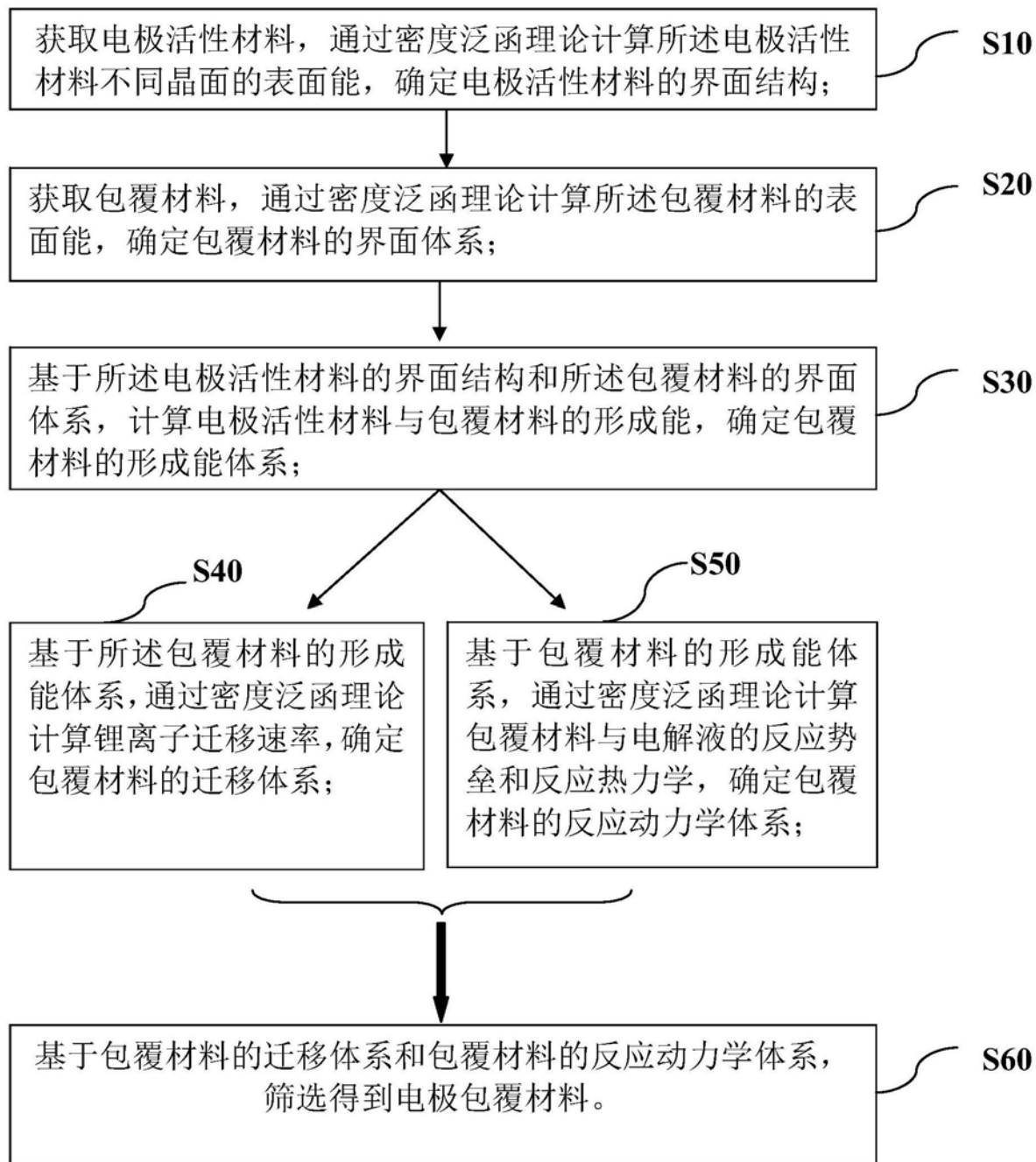


图1