

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101567447 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 13

(21) 申请号 200910069157. 9

H01M 4/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 05

审查员 程三飞

(73) 专利权人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

(72) 发明人 郭瑞松 崔妍 赵晓丽

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 4/38 (2006. 01)

H01M 4/48 (2006. 01)

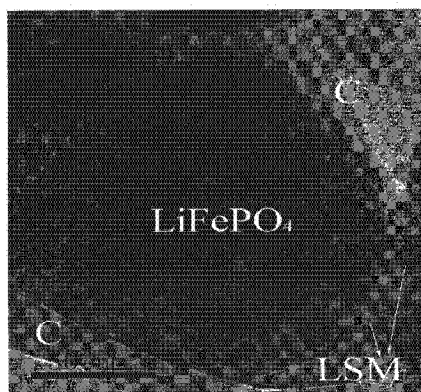
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

C 和金属氧化物包覆 LiFePO_4 锂离子电池正极材料及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及 C 和金属氧化物包覆 LiFePO_4 锂离子电池正极材料及制备方法。以 LiFePO_4 为基体, 在其表面包覆 C 和 LSM 或 C 和 CuO , C 的含量占 LiFePO_4+C 的质量百分比 2 ~ 20%, LSM 或 CuO 含量占 $\text{LiFePO}_4+\text{C}+\text{LSM}$ 或 $\text{LiFePO}_4+\text{C}+\text{CuO}$ 的质量百分比 0. 5 ~ 10%。本发明对锂离子电池正极材料 LiFePO_4 , 进行 C 和 LSM 或者 C 和 CuO 包覆, LSM 或 CuO 的包覆修复了 C 包覆层的不连续性, 并利用其自身的导电性, 使得 LiFePO_4 表面形成了一层完整的 C 和 LSM 或 C 和 CuO 纳米导电层, 与单纯 C 包覆相比, 大大改善了 LiFePO_4 颗粒之间界面电子传导性能, 此外还阻止了 LiFePO_4 颗粒与电解液直接接触, 降低了 LiFePO_4 被电解液的腐蚀, 提高了电池的循环特性, 特别是提高了高倍率电化学性能。



1. 一种 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料,其特征是组成和质量百分含量如下:

以 LiFePO_4 为基体,在其表面包覆 C 和 LSM 或 C 和 CuO ,C 的含量占 LiFePO_4+C 的质量百分比为 2 ~ 20%,LSM 或 CuO 含量占 $\text{LiFePO}_4+\text{C}+\text{LSM}$ 或 $\text{LiFePO}_4+\text{C}+\text{CuO}$ 的质量百分比 0.5 ~ 10%;对锂离子电池正极材料 LiFePO_4 ,进行 C 和 LSM 或者 C 和 CuO 包覆,LSM 或 CuO 的包覆修复了 C 包覆层的不连续性,并利用其自身的导电性,使得 LiFePO_4 表面形成了一层完整的 C 和 LSM 或 C 和 CuO 纳米导电层。

2. 权利要求 1 的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法,将 LiFePO_4/C 粉体和 LSM 粉体按照比例称量,分别溶于无水乙醇或水中, LiFePO_4/C 质量浓度 2 ~ 20%,LSM 质量浓度 0.5 ~ 20%,超声振荡 0 ~ 60 分钟后于室温下搅拌 0 ~ 8 小时;然后将 LSM 溶液一滴滴加入 LiFePO_4/C 溶液,于室温 -80°C 搅拌,使液体蒸发至成为糊状,之后放在烘箱中干燥,在还原性气氛中于 200 ~ 800°C 热处理 1 ~ 10 小时,研磨,过筛,得到 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{LSM}$ 目标粉体。

3. 权利要求 1 的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征是将 LiFePO_4/C 粉体和 LSM 粉体按照比例称量后,以无水乙醇为液体介质,球磨混合 1 ~ 10 小时,料浆质量浓度为 5 ~ 50%;在烘箱中干燥,在还原性气氛中于 200 ~ 800°C 热处理 1 ~ 10 小时,研磨,过筛,得到 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{LSM}$ 目标粉体。

4. 权利要求 1 的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征是将 LiFePO_4/C 粉体和氯化铜按照比例称量后分别加入无水乙醇作为分散剂, LiFePO_4/C 质量浓度 2 ~ 30%,氯化铜质量浓度 0.1 ~ 20%,二者混合后于室温充分搅拌的条件下,逐滴加入 0.1mol/L 氢氧化钠溶液,逐渐产生氢氧化铜沉淀;将混合物洗涤,经 80°C 烘干,在还原性气氛中于 200 ~ 800°C 热处理 1 ~ 10 小时,研磨,过筛,得到 $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{CuO}$ 最终产物。

5. 如权利要求 2、3 或 4 所述任意一项的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征是采用固相法或者湿化学法制备 LiFePO_4/C 粉体。

6. 如权利要求 2 或 3 所述任意一项的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法,其特征是采用固相法或者湿化学法制备 LSM。

C 和金属氧化物包覆 LiFePO_4 锂离子电池正极材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源材料技术领域,特别涉及 C 和金属氧化物包覆 LiFePO_4 锂离子电池正极材料及制备方法。

背景技术

[0002] 近年来世界经济发展迅速,与此同时使得能源匮乏和环境污染加剧。新能源的不断开发是人类社会可持续发展的重要基础,随着能源和环境危机的日益严重及信息技术的迅猛发展、空间技术和军事高精尖武器装备的迫切需要,致使各国争相寻找新能源和开发新的交通工具,人们对可移动电源的需求愈来愈强烈,特别是对纯电动交通工具的要求不断提高,价廉、安全、性能优异、环境友好的化学电源技术已经成为一个国家能源安全的重要组成部分,锂离子电池正是为适应这种需求趋势而诞生的时代产物。锂离子电池正极材料主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 等,由于钴有毒且资源有限、 LiNiO_2 制备困难、 LiMn_2O_4 的循环性能和高温性能差,因此,这些锂离子电池正极材料无法满足锂离子电池向比容量高、寿命长、成本低和环境兼容方面发展的需求。人们一直致力于探索新型的锂离子电池正极材料。在锂离子电池正极材料中, LiFePO_4 材料具有结构稳定、来源广泛、价格低廉、环境性能好、理论容量高、安全性能好等优点,受到普遍关注,很多研究人员进行了大量研究工作,取得了显著的进展,采用固相法制备的 LiFePO_4/C (C 包覆 LiFePO_4) 材料已经批量生产,现已广泛用作家用电器如移动电话、便携式计算机、数码相机等的电源,并已在航空、航天、航海、人造卫星、小型医疗仪器及军用通讯设备领域中逐步替代传统的电池。

[0003] 但是, LiFePO_4 正极材料的室温电子电导率低和锂离子扩散速率比较慢,从而使其电化学性能不是非常理想,并制约了其高倍率充放电性能。人们采取很多措施,以提高其电化学性能。一是降低 LiFePO_4 颗粒尺寸,提高 Li^+ 的嵌入和脱出的能力;二是通过包覆 C 或者某些贵金属,提高 LiFePO_4 颗粒之间的电子电导率,使用贵金属成本很高,单纯使用 C 包覆其高倍率性能仍然不能满足人们预期的使用要求;三是通过高价金属离子掺杂,在 LiFePO_4 的晶格中掺杂金属离子,使其产生晶格缺陷,促进 Li^+ 扩散,可以改善晶体内部导电性能;四是改进合成工艺,优化技术参数;五是一些研究人员采用多种金属氧化物(如 Li_2CO_3 、 ZnO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 等)纳米涂层,改善了正极材料的电化学性能,其作用机理是抑制了在首次充放电时 LiFePO_4 晶格常数的变化所带来的电化学性能衰退。尽管开展了大量工作,但是目前 LiFePO_4 正极材料性能的改善程度依然有限,特别是在大电流充放电时容量衰减迅速,高倍率性能较差。

[0004] 为了改善 LiFePO_4 的低电导率和高倍率充放电性能,本发明采用了 C 和具有一定导电性金属氧化物(如 LSM 或 CuO 等)包覆新思路,对 LiFePO_4 分别进行了 C 和 LSM 或 C 和 CuO 包覆,研究包覆改性对 LiFePO_4 电化学性能的影响,并总结出制备高性能 LiFePO_4 正极材料的较优工艺和适宜的添加剂及其添加量,获得了具有优良高倍率电化学性能的锂离子电池正极材料,为开发其在大电流充放电情况下的应用,奠定了良好的基础。

发明内容

[0005] 本发明对锂离子电池正极材料 LiFePO_4 , 进行 C 和 LSM 或者 C 和 CuO 包覆, LSM 或 CuO 的包覆修复了 C 包覆层的不连续性, 并利用其自身的导电性, 使得 LiFePO_4 表面形成了一层完整的 C 和 LSM 或 C 和 CuO 纳米导电层, 与单纯 C 包覆相比, 大大改善了 LiFePO_4 颗粒之间界面电子传导性能, 此外还阻止了 LiFePO_4 颗粒与电解液的直接接触, 降低了 LiFePO_4 被电解液的腐蚀, 提高了电池的循环特性, 特别是提高了高倍率电化学性能。

[0006] 本发明的技术如下:

[0007] C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料, 组成和质量百分含量如下:

[0008] 以 LiFePO_4 为基体, 在其表面包覆 C 和 LSM 或 C 和 CuO , C 的含量为 2 ~ 20% (占 LiFePO_4 +C 的百分比), LSM 或 CuO 含量为 0.5 ~ 10% (占 LiFePO_4 +C+LSM 或 LiFePO_4 +C+ CuO 的百分比)。

[0009] 本发明的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法, 将 LiFePO_4 /C 粉体和 LSM 粉体按照比例称量, 分别溶于无水乙醇或水中, LiFePO_4 /C 质量浓度 2 ~ 30%, LSM 质量浓度 0.5 ~ 20%, 超声振荡 0 ~ 60 分钟后于室温下搅拌 0 ~ 8 小时; 然后将 LSM 溶液一滴滴加入 LiFePO_4 /C 溶液, 于室温 ~ 80°C 搅拌, 使液体蒸发至成为糊状, 之后放在烘箱中干燥, 在还原性气氛 (氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}} : V_{\text{氢气}} = 95 : 5 \sim 0 : 100$) 中于 200 ~ 800°C 热处理 1 ~ 10 小时, 研磨, 过筛, 得到 LiFePO_4 /C/LSM 目标粉体;

[0010] 还可以将 LiFePO_4 /C 粉体和 LSM 粉体按照比例称量后, 以无水乙醇或者水为液体介质, 球磨混合 1 ~ 10 小时, 料浆质量浓度为 5 ~ 50%。在烘箱中干燥, 在还原性气氛中于 200 ~ 800°C 热处理 1 ~ 10 小时, 研磨, 过筛, 得到 LiFePO_4 /C/LSM 目标粉体。

[0011] 本发明的 C 和 CuO 包覆的锂离子电池正极材料的制备方法, 是将 LiFePO_4 /C 粉体和氯化铜按照比例称量后分别加入无水乙醇或者水作为分散剂, LiFePO_4 /C 质量浓度 2 ~ 30%, 氯化铜质量浓度 0.1 ~ 20%, 二者混合后于室温充分搅拌的条件下, 逐滴加入 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液, 逐渐产生氢氧化铜沉淀; 将混合物洗涤, 经 80°C 烘干, 在还原性气氛中于 200 ~ 800°C 热处理 1 ~ 10 小时, 研磨, 过筛, 得到 LiFePO_4 /C/ CuO 最终产物。

[0012] 本发明的 C 和金属氧化物包覆的锂离子电池正极材料的制备方法, 采用固相法或者湿化学法制备 LiFePO_4 /C 粉体; 采用固相法或者湿化学法制备 LSM。

[0013] 以包覆的 LiFePO_4 (过 280 目筛) 作为正极活性物质, 乙炔黑为导电剂, 64% 的聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 为粘结剂, 按照质量比为 80 : 15 : 5 混合。用无水乙醇做分散剂, 超声波振荡 15 分钟, 然后反复搅拌至成团, 于双辊轧膜机上压为薄膜。于 120°C 干燥 1 小时, 然后从薄膜上冲出直径约 10mm, 厚度小于 200 μm 的正极片以备用。负极采用圆片状金属锂。混合时加入粘结剂的作用一是电极制备过程中对活性物质起分散作用和对活性物质的浆料起增稠作用, 以便于将活性物质均匀涂覆在集流体上, 二是防止活性物质在电极使用的过程中从集流体上脱落, 以延长寿命。

[0014] 电池的装配在充满氩气的手套箱 (Etelux Lab2000) 进行, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC) 混合液 (EC 和 DMC 的体积比为 1 : 1)。具体装配工艺过程为: 在相对湿度 < 2% 的手套箱中先把正极材料放在下盖的中央, 加入适量的 1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC) 混合液, 然后放入一层

Celgard2400 聚丙烯微孔膜隔膜,再放入负极材料锂片,使其置于中央,正好与锂片相对,最后放入垫片,盖好上盖,组装成模拟电池。将装好的模拟电池放入电池模具中,用扳手上紧,测其电压以确保未发生短路现象。把装好的模拟电池移出手套箱。组装电池所用的上、下盖和垫片都要事先用酒精清洗干净后进行干燥,组装的全过程也必须在高纯氩气的保护下进行。

[0015] 电池的充放电容量、循环性能等测试均在计算机控制的高精度电池性能测试系统(深圳市新威尔电子有限公司)上进行。把新组装的扣式电池放置 24 小时以上,待电池稳定后再进行充放电测试。先用 0.05 小倍率(1 倍率=170mAh/g)电流进行电池材料活化,然后在 25℃下采用 0.1 倍率、0.2 倍率、0.5 倍率和 1 倍率对组装的电池进行恒电流充放电循环测试,测试电压范围为 2.5~4.2V。采用上海辰华仪器公司 CHI660C 电化学工作站进行交流阻抗及循环伏安测试,测试均在 25℃下进行。其中交流阻抗测试频率范围为 0.1Hz~100kHz,循环伏安测试扫速为 0.1mV/s,扫描电压区间为 2.5~4.2V。

[0016] 本发明采用了 C 和具有导电性金属氧化物(如 LSM 或 CuO 等)包覆新思路,制备了优良电化学性能的锂离子电池正极材料,为开发其在高倍率充放电情况下的应用,打下了良好的基础。

附图说明

[0017] 图 1:实施例 1 的微观透射电镜照片;

[0018] 图 2:实施例 6 的微观透射电镜照片。

具体实施方案

[0019] 采用溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 材料,具体工艺过程为:0.004mol Li_3PO_4 和 0.008mol H_3PO_4 溶于 80mL 去离子水中,于 70℃下搅拌 1 小时;0.012mol $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和适量草酸溶于 120mL 去离子水中,于 60℃下搅拌 1 小时。将两溶液混合,并在 60℃下加热搅拌直至形成溶胶。将所得到的溶胶于 80℃烘干得到干凝胶,研磨过 60 目筛后在管式气氛炉中以升温速率 8~12℃/分钟加热至 200~800℃,保温时间 1~10 小时(一次合成)或先加热至 200~400℃保温 2 小时,研磨后再热到 400~800℃,保温时间 1~10 小时(二次合成),合成是在还原性气氛(氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=95:5\sim 0:100$)下进行,合成后粉末过 280 目筛,得到 LiFePO_4/C 锂离子电池正极材料。

[0020] 通过改变草酸的加入量,可以制备 C 的含量占 LiFePO_4/C 的质量百分比为 2~20% LiFePO_4/C 正极材料,都使用于下述实施例中。

[0021] 实施实例 1

[0022] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用二次合成工艺(保温 8 小时)获得含碳量为 9.5%的 LiFePO_4/C 基体材料,采用溶胶凝胶自燃法制备 LSM。将 0.98 克基体材料分散于 48 毫升乙醇中(浓度 2.5%),于室温下搅拌 4 小时,将 0.02 克 LSM 分散于 12.5 毫升乙醇中(浓度 0.2%),将 LSM 悬浮液一滴滴加入 LiFePO_4/C ,于 60℃搅拌,使酒精蒸发至成为糊状,之后放在烘箱中干燥,在还原性气氛(氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=95:5$)于 400℃热处理 4 小时,研磨,过筛,得到 2% LSM 包覆 LiFePO_4/C 材料,其电化学性能良好。电池首先以 0.1 倍率充放电 10 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环,

0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,最后以 0.2 倍率充电 1 倍率放电 10 个循环,0.1 倍率的最高放电比容量为 142.4mAh/g;1 倍率放电比容量为 126mAh/g,10 循环后为 122mAh/g 容量损失率为 3.2%,如图 1 微观透射电镜照片所示。

[0023] 实施实例 2

[0024] 取市售固相法制备的 LiFePO_4/C (C 含量 10%) 正极材料,用溶胶凝胶自燃法制备 LSM。取 0.995 克基体材料分散于 60 毫升乙醇中 (浓度 2%),室温下搅拌 4 小时,将 0.005 克 LSM 分散于 12.5 毫升乙醇中 (浓度 0.5%),将 LSM 悬浮液一滴滴加入 LiFePO_4/C ,于 60°C 搅拌,使酒精蒸发至成为糊状,之后放在烘箱中干燥,在还原性气氛 (氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=80:20$) 于 400°C 热处理 4 小时,研磨,过筛,得到 0.5% LSM 包覆 LiFePO_4/C 材料,其电化学性能良好。电池首先以 0.1 倍率充放电 15 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环,0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,结果表明具有较好的高倍率充放电性能。

[0025] 实施实例 3

[0026] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用一次合成工艺 (保温 10 小时) 获得含碳量为 2% 的 LiFePO_4/C 基体材料,采用固相法制备 LSM。取 0.95 克基体材料分散于 22.5 毫升乙醇中 (浓度 5%),室温下搅拌 4 小时,将 0.05 克 LSM 分散于 6.2 毫升乙醇中 (浓度 1%),将 LSM 悬浮液一滴滴加入 LiFePO_4/C ,于 60°C 搅拌,使酒精蒸发至成为糊状,之后放在烘箱中干燥,在还原性气氛 (氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=50:50$) 于 400°C 热处理 4 小时,研磨,过筛,得到 5% LSM 包覆 LiFePO_4/C 材料,其电化学性能良好。电池首先以 0.1 倍率充放电 15 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环,0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,结果表明具有较好的高倍率充放电性能。

[0027] 实施实例 4

[0028] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用一次合成工艺 (保温 10 小时) 获得含碳量为 20% 的 LiFePO_4/C 基体材料,用溶胶凝胶自燃法制备 LSM。取 9 克 LiFePO_4/C 基体材料和 1 克 LSM,加乙醇 12.5 毫升 (浓度 50%),球磨混合 10 小时,烘干、研磨、过筛后,得到 10% LSM 包覆 LiFePO_4/C 材料。电池首先以 0.1 倍率充放电 10 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环,0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,其电化学性能较好。

[0029] 实施实例 5

[0030] 取市售固相法制备的 LiFePO_4/C (C 含量 10%) 正极材料,用固相法制备 LSM。取 9.5 克基体材料和 0.5 克 LSM 分散于 237.5 毫升乙醇中 (浓度 5%),球磨混合 8 小时,之后放在烘箱中干燥,在氢气中于 400°C 热处理 1 小时,研磨,过筛,得到 5% LSM 包覆 LiFePO_4/C 材料,其电化学性能良好。电池首先以 0.1 倍率充放电 15 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环,0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,结果表明具有较好的高倍率充放电性能。

[0031] 实施实例 6

[0032] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用二次合成工艺 (保温 8 小时) 获得含碳量为 9.5% 的 LiFePO_4/C 基体材料。然后将 0.985 克基体材料分散于 48 毫升乙醇中 (浓度 2.5%),将 0.025 克氯化铜分散于 15.6 毫升乙醇中 (浓度 0.2%),混合后于室温下搅拌 4 小时,再逐滴加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,继续在室温下搅拌 6

小时,然后经过滤洗涤,烘干研磨,在还原性气氛(氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=95:5$)于 400°C 热处理得 1.5% CuO 包覆 LiFePO_4/C 材料,其电化学性能良好。电池首先以 0.1 倍率充放电 10 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环, 0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,最后以 0.2 倍率充电, 1 倍率放电 20 个循环, 0.1 倍率的最高放电比容量为 141.8mAh/g ; 1 倍率放电比容量为 124.4mAh/g , 20 循环后为 120.5mAh/g 容量损失率为 3.1% ;如图2微观透射电镜照片所示。

[0033] 实施实例 7

[0034] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用二次合成工艺(保温 7 小时)获得含碳量为 2% 的 LiFePO_4/C 基体材料。然后将 0.995 克基体材料分散于 61 毫升乙醇中(浓度 2%),将 0.008 克氯化铜分散于 10 毫升乙醇中(浓度 0.1%),混合后于室温下搅拌 4 小时,再逐滴加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,继续在室温下搅拌 6 小时,然后经过滤洗涤,烘干研磨,在还原性气氛(氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=50:50$)于 200°C 热处理 10 小时得 0.5% CuO 包覆 LiFePO_4/C 材料。电池首先以 0.1 倍率充放电 10 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环, 0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,最后以 0.2 倍率充电, 1 倍率放电 20 个循环,结果表明其电化学性能良好。

[0035] 实施实例 8

[0036] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用二次合成工艺(保温 9 小时)获得含碳量为 20% 的 LiFePO_4/C 基体材料。然后将 9 克基体材料分散于 26.3 毫升乙醇中(浓度 30%),将 1.7 克氯化铜分散于 19 毫升乙醇中(浓度 10%),混合后于室温下搅拌 4 小时,在逐滴加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,继续在室温下搅拌 6 小时,然后经过滤洗涤,烘干研磨,在纯氢气气氛中于 800°C 热处理 1 小时得 10% CuO 包覆 LiFePO_4/C 材料。电池首先以 0.1 倍率充放电 10 个循环,然后紧接着以 0.2 倍率充放电 10 个循环, 0.2 倍率充电 0.5 倍率放电 10 个循环,其比容量高,循环性能稳定。

[0037] 实施实例 9

[0038] 采用上述的溶胶凝胶法制备 LiFePO_4/C 正极材料干凝胶,采用一次合成工艺(保温 4 小时)获得含碳量为 20% 的 LiFePO_4/C 基体材料。取 8 克基体材料分散于 32 毫升水中(浓度 20%),取 1.5 克氯化铜分散于 13.5 毫升水中(浓度 10%),混合后于室温下搅拌 4 小时,再逐滴加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,继续在室温下搅拌 6 小时,然后经过滤洗涤,烘干研磨,在还原性气氛(氮氢混合气体 $V_{\text{氮气}}:V_{\text{氢气}}=80:20$)于 800°C 热处理 1 小时得 10% CuO 包覆 LiFePO_4/C 材料,获得了具有较好电化学性能的包覆正极材料。

[0039] 实施实例 10

[0040] 取市售固相法制备的 LiFePO_4/C (C 含量 10%) 正极材料 8 克分散于 72 毫升水中(浓度 10%),取 0.3 克氯化铜溶解于 59.7 毫升水中(浓度 5%),混合后于室温下搅拌 8 小时,再逐滴加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,继续在室温下搅拌 2 小时,然后经过滤洗涤,烘干研磨,在 400°C 热处理得 2% CuO 包覆 LiFePO_4/C 材料,获得了具有较好电化学性能的包覆正极材料。

[0041] 本发明提出的 C 和金属氧化物包覆 LiFePO_4 锂离子电池正极材料及制备方法,对 LiFePO_4 材料采用 C 和 LSM 或 C 和 CuO 进行包覆,LSM 或 CuO 的包覆修复了 C 包覆层的不连续性,并利用其自身的导电性,使得 LiFePO_4 表面形成了一层完整的 C 和 LSM 或 CuO 纳米导电

层,与单纯 C 包覆相比,大大提高了 LiFePO_4 颗粒之间的电子导电性,此外还阻止了 LiFePO_4 颗粒与电解液的直接接触,降低了 LiFePO_4 被电解液的腐蚀,从而提高了正极材料的性能。本发明所指金属氧化物具有导电性,包含 LSM、CuO 等物质,但不仅仅局限于此二者。上述均已通过实施例进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明的内容、精神和范围内对本文所述的内容进行改动或适当变更与组合,来实现本发明。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,他们都被视为包括在本发明的精神、范围和内容中。

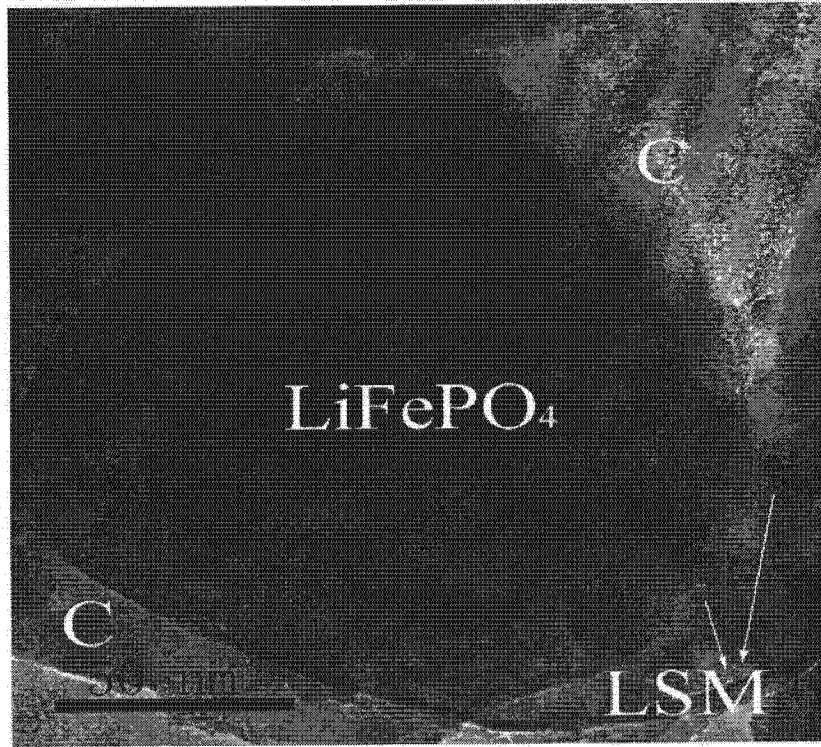


图 1

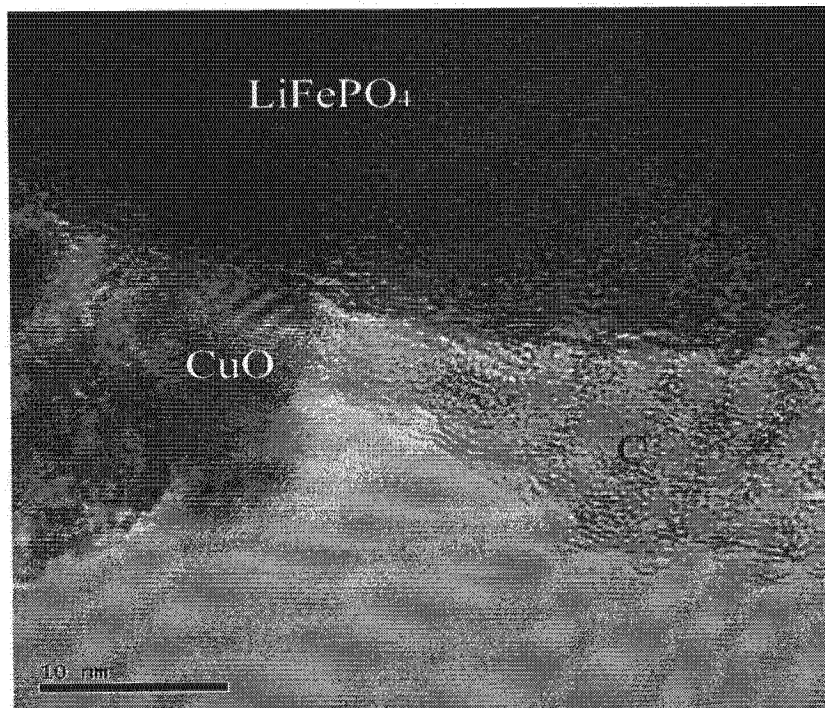


图 2