



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935849 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201511018959.9

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935849 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

(72)发明人 张百爽 焦晓朋 李世彩

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 103311545 A,2013.09.18,

CN 103618061 A,2014.03.05,

CN 103996823 A,2014.08.20,

审查员 宋于锋

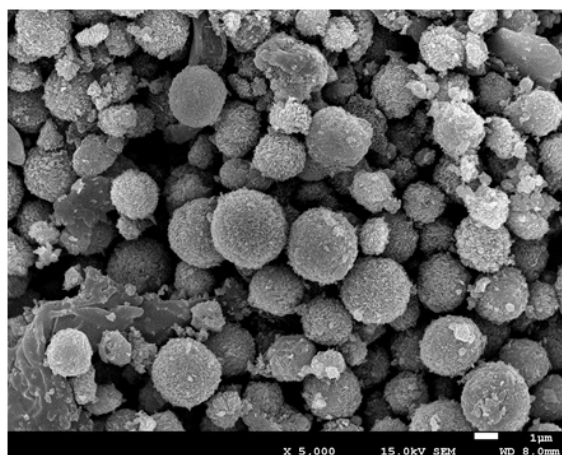
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

(57)摘要

一种锂离子电池正极材料及其制备方法,所述正极材料包括多孔碳球和分布在多孔碳球中的磷酸钴锂材料,所述磷酸钴锂材料的X射线衍射峰的峰强满足 $1.5 > I_{(200)} / I_{(131)} > 0.8$,所述多孔碳球的平均粒径为0.8-10微米,多孔碳球的孔容为 $0.01-0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$,所述正极材料的碳含量为2%-10%。采用本发明的制备得到的磷酸钴锂材料颗粒大小均一,放电比容量、循环容量保持率等电化学特性优异。



1. 一种锂离子电池正极材料,所述正极材料包括多孔碳球和分布多孔碳球中的磷酸钴锂材料,所述磷酸钴锂材料的X射线衍射峰的峰强满足 $1.5 > I_{(200)} / I_{(131)} > 0.8$,所述多孔碳球的平均粒径为0.8-10微米,所述多孔碳球的孔容为 $0.01-0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$,所述正极材料的碳含量为2%-10%;

所述正极材料的制备方法包括将钴盐和磷酸盐溶解于含醇水溶液中,形成复合溶液,将含有锂盐的溶液或LiOH溶液滴加到搅拌中的复合溶液中,加热反应,得到前驱体,将前驱体在惰性气氛中加热烧结得到所述正极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述多孔碳球的平均粒径为1-3微米,孔容为 $0.01-0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池正极材料,其中,所述正极材料的碳含量为2%-5%,比表面积为 $20-50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述磷酸钴锂材料的X射线衍射峰的半高宽满足 $\text{FWHM}_{(200)} / \text{FWHM}_{(131)} < 0.95$ 。

5. 根据权利要求3所述的锂离子电池正极材料,其中,所述加热反应的条件为 $120-300^\circ\text{C}$ 下反应2—24h。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述加热反应在回流装置中进行。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述滴加速度为20滴/分钟-5滴/分钟。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述钴盐为 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 、 CoCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoSO_4 中的一种或几种,所述磷酸盐为 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述加热烧结的条件为 $400-800^\circ\text{C}$ 烧结2-20h。

10. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,含有锂盐的溶液中的锂盐为 Li_2CO_3 、 CH_3COOLi 、 LiNO_3 中的一种或几种。

11. 根据权利要求1所述的锂离子电池正极材料,其中,所述含醇水溶液为醇和水的混合溶液,其中,醇和水的体积比为20:1-5:1。

12. 根据权利要求11所述的锂离子电池正极材料,其中,所述醇为多元醇,所述多元醇为二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、二丙二醇中的一种或几种。

一种锂离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种磷酸钴锂及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有电压高、能量密度大、重量轻,又具有高可靠性、低自放电、长循环寿命、无记忆效应等优点,因此被广泛应用于便携式手提电子设备、电动汽车等众多领域。目前商用锂电池正极的首选正极活性物质为 LiCoO_2 (钴酸锂),安全性能较低。具有规则橄榄石型的 LiCoPO_4 (磷酸钴锂)安全性能较钴酸锂有所提升,同时,较磷酸亚铁锂制备方法简单,产品一致性良好,有利于大规模生产。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了提供一种产品一致性良好且电化学性能较好的磷酸钴锂材料及其制备方法。磷酸钴锂材料与磷酸铁锂材料相同,存在导电性较差的缺陷,因此,一般会在磷酸钴锂材料进行包碳或者掺杂碳,但是什么样的材料才会使磷酸钴锂材料在满足导电性这一参数的同时,使放电容量比容量和体积比容量达到商业需求是技术难点,本发明的发明人经过大量实验发现了一种可以有效控制该材料,使该材料的导电性、放电容量比容量、循环性能均满足产业化需求是本发明要解决的技术问题。

[0004] 一种锂离子电池正极材料,所述正极材料包括多孔碳球和分布在多孔碳球中的磷酸钴锂材料,所述磷酸钴锂材料的X射线衍射峰的峰强满足 $1.5 > I_{(200)} / I_{(131)} > 0.8$,所述多孔碳球的平均粒径为0.8-10微米,所述多孔碳球的孔容为 $0.01-0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$,所述正极材料碳含量为2%-10%。

[0005] 本发明还提供一种上述正极材料的制备方法,该方法包括将钴盐和磷酸盐溶解于含醇水溶液中,形成复合溶液,将含有锂盐的溶液滴加到搅拌中的复合溶液中,加热反应,得到前驱体,将前驱体在惰性气氛中加热烧结得到所述正极材料。

[0006] 采用本发明的制备得到的磷酸钴锂材料颗粒大小均一,放电比容量、循环容量保持率等电化学特性优异。

附图说明

[0007] 图1为本发明的适时例1制备的锂离子电池正极材料的XRD衍射图;

[0008] 图2为本发明的实施例1制备的锂离子电池正极材料的SEM图;

[0009] 图3为本发明的对比例2制备的锂离子电池正极材料的SEM图。

具体实施方式

[0010] 本发明提供一种锂离子电池正极材料,所述正极材料包括多孔碳球和分布在多孔碳球中的磷酸钴锂材料,所述磷酸钴锂材料的X射线衍射峰的峰强满足 $1.5 > I_{(200)} / I_{(131)} > 0.8$,所述多孔碳球的平均粒径为0.8-10微米,所述多孔碳球的孔容为 $0.01-0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$,所述

正极材料的碳含量为2%-10%。本申请所述的正极材料指锂离子电池中的正极活性材料。

[0011] 优选地,所述多孔碳球的平均粒径为1-3微米,所述多孔碳球的孔容为0.01-0.05cm³/g。

[0012] 优选地,所述正极材料的碳含量为2%-5%,所述正极材料的比表面积为20-50 m²/g。对于该多孔碳球的粒径和孔容的选择,可以得到较优的比表面积。比表面积太大,不利于压实密度的提高;比表面积太小又会降低材料的电化学性能。同时,对于碳含量进行选择,可以得到较为合适的导电性,碳含量过高会影响材料的放电比容量。

[0013] 优选地,所述磷酸钴锂材料的X射线衍射峰的半高宽满足 $\text{FWHM}_{(200)} / \text{FWHM}_{(131)} < 0.95$ 。

[0014] 本发明还提供一种上述正极材料的制备方法,该方法包括将钴盐和磷酸盐溶解于含醇水溶液中,形成复合溶液,将含有锂盐的溶液滴加到搅拌中的复合溶液中,加热反应,得到前驱体,将前驱体在惰性气氛中加热烧结得到所述正极材料。

[0015] 为了防止烧结过程中的磷酸钴锂颗粒被氧化,所述前驱体在惰性气氛中加热烧结得到所述正极材料,所述的惰性气氛指不与反应物和产物发生化学反应的任意一种气体或气体混合物,如氮气、元素周期表零族气体中的一种或几种。该惰性气氛可以是静态气氛,优选为气体流速为2-50升/分钟的流动气氛。

[0016] 其中,所述钴盐为本领域常见的钴盐,例如Co(Ac)₂、CoCO₃、Co(NO₃)₂、CoSO₄中的一种或几种,所述磷源可以选自用于制备锂正极材料的各种常规的磷化合物,如(NH₄)₃PO₄、(NH₄)₂HPO₄、NH₄H₂PO₄中的一种或几种。

[0017] 其中,所述加热反应的条件为120-300℃下回流反应2-24h。所述的滴加方式即可,一般为20滴/分钟-5滴/分钟。

[0018] 其中,所述加热反应在回流装置中进行。

[0019] 其中,所述加热烧结的条件为400-800℃烧结2-20h。所述烧结的方法和条件为本领域技术人员所公知,在此不再赘述。

[0020] 其中,含有锂盐的溶液中的锂盐可以选自用于制备锂正极材料的各种常规的锂化合物,如LiOH、Li₂CO₃、CH₃COOLi、LiNO₃中的一种或几种。

[0021] 其中,所述含醇水溶液为醇和水的混合溶液,其中,醇和水的体积比为20:1-5:1。

[0022] 所述醇为多元醇,所述多元醇为二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、二丙二醇中的一种或几种。所述醇作为碳源,有利于提高所述磷酸钴锂的导电性能,所述醇的种类和用量为本领域技术人员所公知,可以选自二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、二丙二醇中的一种或几种,这些有机化合物在较低的温度下无氧分解,生成纳米级碳,具有较高的活性,在较低的温度下就具有还原性,能防止二价钴的氧化,同时还起到抑制大颗粒生成的作用。

[0023] 所述锂源、磷源和钴源材料的用量只要保证锂:钴:磷的摩尔比为(1-1.07):1:1。

[0024] 下面将通过具体实施例对本发明做进一步的描述。

[0025] 实施例1

[0026] 该实施例说明本发明提供的制备磷酸钴锂材料及制备方法;

[0027] 将0.06摩尔钴盐、0.06摩尔(NH₄)₃PO₄溶解于110ml的含醇水溶液,形成复合溶液,所述含醇水溶液为二丙二醇和水的混合溶液,其中,二丙二醇和水的体积比为10:1;

[0028] 将0.06摩尔LiOH溶解于去离子水中,形成含有锂盐的溶液10ml;

[0029] 将复合溶液加热到200℃,水浴保温,同时,将含有锂盐的溶液以10滴/分钟,滴加到搅拌中的复合溶液中,回流反应6h,得到前驱体,将前驱体在氮气气氛中加热烧结700℃烧结10h得到所述正极材料A1;

[0030] 采用Rigaku公司的D/MAX-2200/PC型X射线粉末衍射仪测得的该材料的XRD衍射图如图1所示;

[0031] 采用日本岛津公司(Shimadzu)生产的SSX-550型扫描电镜测得的该材料的SEM图如图2所示。

[0032] 实施例2

[0033] 该实施例说明本发明提供的制备磷酸钴锂材料及制备方法;

[0034] 将0.06摩尔钴盐、0.06摩尔 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶解于110ml的含醇水溶液,形成复合溶液,所述含醇水溶液为二甘醇和水的混合溶液,其中,二甘醇和水的体积比为20:1;

[0035] 将0.06摩尔 Li_2CO_3 溶解于去离子水中,形成含有锂盐的溶液10ml;

[0036] 将复合溶液加热到150℃,水浴保温,同时,将含有锂盐的溶液以10滴/分钟,滴加到搅拌中的复合溶液中,回流反应6h,得到前驱体,将前驱体在氮气气氛中加热烧结800℃烧结9h得到所述正极材料A2。

[0037] 实施例3

[0038] 该实施例说明本发明提供的制备磷酸钴锂材料及制备方法;

[0039] 将0.06摩尔钴盐、0.06摩尔 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶解于110ml的含醇水溶液,形成复合溶液,所述含醇水溶液为二甘醇和水的混合溶液,其中,二甘醇和水的体积比为6:1;

[0040] 将0.06摩尔 Li_2CO_3 溶解于去离子水中,形成含有锂盐的溶液10ml;

[0041] 将复合溶液加热到150℃,水浴保温,同时,将含有锂盐的溶液以20滴/分钟,滴加到搅拌中的复合溶液中,回流反应3h,得到前驱体,将前驱体在氮气气氛中加热烧结800℃烧结9h得到所述正极材料A3。

[0042] 实施例4

[0043] 该实施例说明本发明提供的制备磷酸钴锂材料及制备方法;

[0044] 将0.06摩尔钴盐、0.06摩尔 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶解于110ml的含醇水溶液,形成复合溶液,所述含醇水溶液为三甘醇和水的混合溶液,其中,三甘醇和水的体积比为6:1;

[0045] 将0.06摩尔 Li_2CO_3 溶解于去离子水中,形成含有锂盐的溶液10ml;

[0046] 将复合溶液加热到180℃,水浴保温,同时,将含有锂盐的溶液以5滴/分钟,滴加到搅拌中的复合溶液中,回流反应15h,得到前驱体,将前驱体在氮气气氛中加热烧结800℃烧结9h得到所述正极材料A4。

[0047] 实施例5

[0048] 将0.06摩尔钴盐、0.06摩尔 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶解于110ml的含醇水溶液,形成复合溶液,所述含醇水溶液为三甘醇和水的混合溶液,其中,三甘醇和水的体积比为6:1;

[0049] 将0.06摩尔 Li_2CO_3 溶解于去离子水中,形成含有锂盐的溶液10ml;

[0050] 将复合溶液加热到250℃,水浴保温,同时,将含有锂盐的溶液以5滴/分钟,滴加到搅拌中的复合溶液中,回流反应5h,得到前驱体,将前驱体在氮气气氛中加热烧结800℃烧结9h得到所述正极材料A5。

[0051] 对比例1

[0052] 与实施例1的区别在于,回流反应30h。得到所述正极材料C1。

[0053] 对比例2

[0054] 与实施例1的区别在于,对前驱体进行去离子水清洗并离心洗涤,其它条件均相同。得到所述正极材料C2。采用实施例1的测试方法对该正极材料进行SEM测试。

[0055] 对比例3

[0056] 与实施例1的区别在于,二丙二醇和水的体积比为3:1。得到所述正极材料C3。

[0057] 实施例6-10

[0058] 下面的实施例说明采用本发明提供的正极活性物质磷酸亚铁锂制备成电池后对电池进行性能测试。

[0059] (1)电池的制备

[0060] 正极的制备

[0061] 分别将实施例制得的正极活性物质、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)和导电剂super P按质量比90:5:5加入到N-甲基吡咯烷酮中,均匀混合制成正极浆料。

[0062] 将该正极浆料均匀地涂布在厚度为20微米的铝箔的两侧,然后150℃下烘干、辊压、裁切制得尺寸为540×43.5毫米的正极,其中含有5.82克活性成分LiCoPO₄。

[0063] 负极的制备

[0064] 将负极活性成分人造石墨与导电碳、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)按质量比90:5:3:2加入到水中,均匀分散形成负极浆料。

[0065] 将该负极浆料均匀地涂布在厚度为12微米的铜箔的两侧,然后在90℃下烘干、辊压、裁切制得尺寸为500×44毫米的负极,其中含有2.6克活性成分人造石墨。

[0066] 电池的装配

[0067] 分别将上述的正、负极与聚丙烯膜卷绕成一个方型锂离子电池的极芯,随后将LiPF₆按1摩尔/升的浓度溶解在EC/EMC/DEC = 1: 1:1的混合溶剂中形成非水电解液,将该电解液以3.8g/Ah的量注入电池铝壳中,密封,分别制成锂离子二次电池A1-A5。

[0068] 电池放电C率是电池放电速率,表示放电快慢的一种量度。例如:额定容量为100Ah的电池,1小时放电完毕,称为1C放电;5小时放电完毕,则称为1/5=0.2C放电。

[0069] (2)电池性能测试

[0070] 将上述制得的锂离子A1-A5电池分别放在测试柜上,分别以该电池的设计容量的0.1倍和0.5倍,即0.1C和0.5C的电流进行恒流充电至上限电压为3.85伏,然后恒压充电2.5小时;搁置20分钟后,分别以0.1C和0.5C的电流从3.85伏放电至2.5伏,记录电池的首次放电容量,并重复上述循环100次后,再次记录电池的放电容量,如表1所示。

[0071] 对比例4-6

[0072] 下面的对比例说明采用对比例1-3制备得到的正极活性物质制成电池后对电池进行性能测试。

[0073] 按照实施例6-10的方法制备对比电池C1-C3,并测试电池的首次放电容量和电池循环性能,并计算电池在循环前后的质量比容量,不同的是,制备电池所用的正极活性物质为由对比例1-3的方法得到的正极活性物质,结果如下表1所示。

[0074] 表1

[0075]

实施例 编号	电池编 号	0.1C 放电容 量 (毫安时/ 克)	0.5C 放电容 量 (毫安时/ 克)	循环 100 次 容量保持率
实施例 1	A1	148	140	99.5%
实施例 2	A2	125	118	92.3%
实施例 3	A3	120	113	91.0%
实施例 4	A4	135	128	96.7%
实施例 5	A5	130	125	95.8%
对比例 1	C1	115	103	89.0%
对比例 2	C2	90	70	65.0%
对比例 3	C3	100	90	88.3%

[0076] 从图1中可以看出,本发明的正极材料A1的衍射峰与标准样对应,且未观察到杂相峰,由此可见,所述磷酸钴锂粉末具有很高的纯度。

[0077] 以实施例2的方法为例,图2为由采用本发明的方法得到正极材料放大5000倍的扫描电镜照片,从图中可以看出,该材料结晶颗粒大小均一,颗粒粒径分布均匀,大部分颗粒的直径在1-3微米之间。而图3为对比例2方法得到正极材料放大5000倍的扫描电镜照片,从图中可以看出,该材料呈现片状,且片层之间存在团聚现象。

[0078] 从表1中的数据可以看出,由本发明的方法得到的正极活性物质的电池的放电容量优异于对比例,且该材料的循环容量保持率优异,间接反映出该材料的导电性能优异,是满足产业化需求的一种比较理想的正极材料。

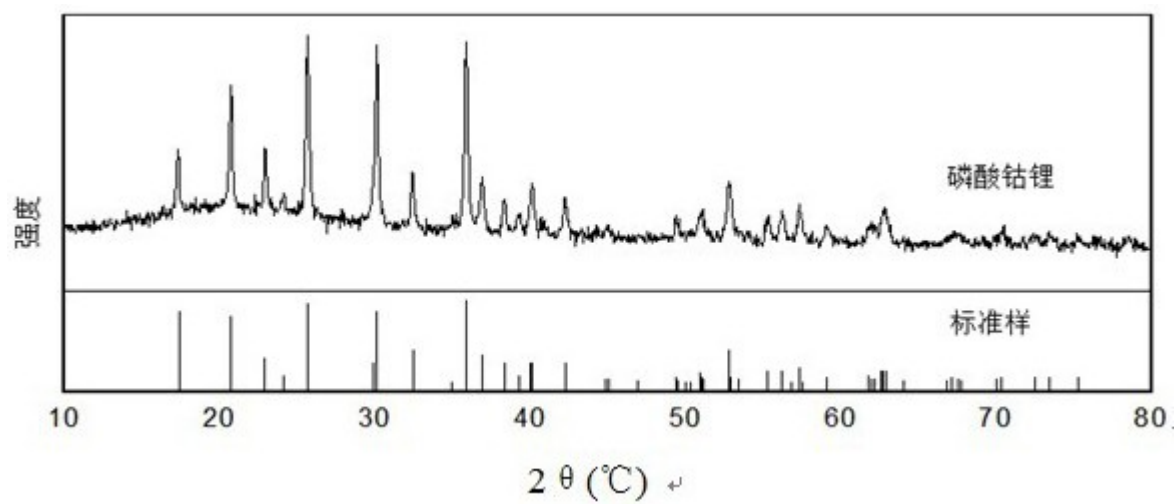


图1

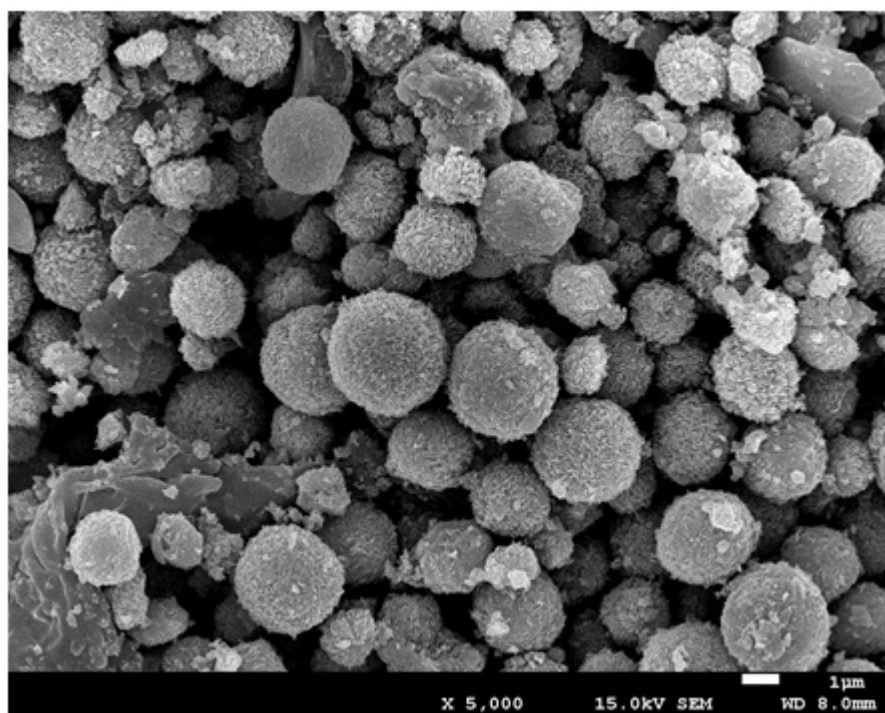


图2

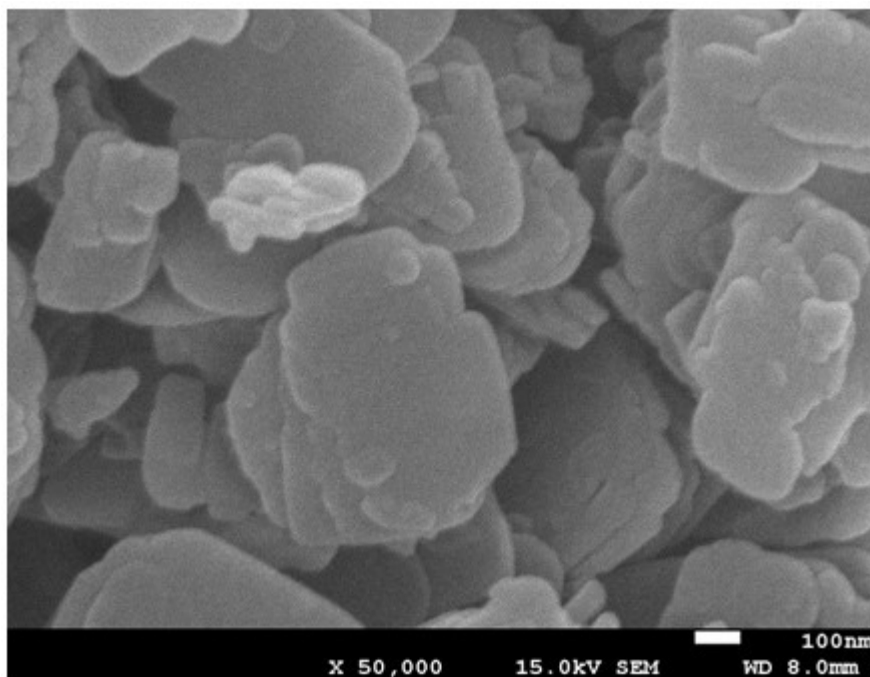


图3