



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935850 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201511034558.2

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2015.12.31

C01B 25/26(2006.01)

C01B 25/45(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935850 A

审查员 司莉敏

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 惠州比亚迪电池有限公司

地址 516083 广东省惠州市大亚湾响水河

(72)发明人 游军飞 徐茶清 肖峰

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 韩冰 李婉婉

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

正极活性材料及其制备方法以及电池浆料
和正极与锂电池

(57)摘要

本发明公开了一种正极活性材料及其制备方法以及电池浆料和正极与锂电池。其中,该正极活性材料包括磷酸锰铁锂类活性组分,以及包覆在所述磷酸锰铁锂类活性组分表面的包覆层,所述包覆层中含有五氧化二磷。该正极活性材料通过在磷酸锰铁锂类活性组分的表面包覆含有五氧化二磷的包覆层,能够有效降低正极活性材料的表面pH值,并能够改善相应电池的常温循环性能和高温循环性能。

1. 一种正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料包括磷酸锰铁锂类活性组分,以及包覆在所述磷酸锰铁锂类活性组分表面的包覆层,所述包覆层中含有五氧化二磷;

其中,所述正极活性材料的表面pH值为7-8;

所述磷酸锰铁锂类活性组分包括具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部, $0 < x < 1$;以及包覆在所述核部表面的壳层,所述壳层为外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层;

所述磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为700-850重量ppm;

所述磷酸锰铁锂类活性组分中核部的粒径 D_{50} 为100-500nm;包覆在所述核部表面的壳层的厚度为5-25nm。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,所述包覆层的厚度为10-50nm。

3. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,以磷酸锰铁锂类活性组分100重量份为基准,所述包覆层的重量为3-5重量份。

4. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中, $0.5 \leq x < 1$ 。

5. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,所述磷酸锰铁锂类活性组分的核部中磁性物的含量为900-1150重量ppm。

6. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,所述磷酸锰铁锂类活性组分的壳层中磷、铁、锂的摩尔比为1:1:(0.9-1.1)。

7. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,所述磷酸锰铁锂类活性组分的壳层中碳含量为壳层总重量的1.5-3wt%。

8. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,所述磷酸锰铁锂类活性组分中,以所述核部材料以磷计100mol%为基准,所述壳层以磷计含量为5-30摩尔%。

9. 根据权利要求8所述的正极活性材料,其中,所述磷酸锰铁锂类活性组分中,以所述核部材料以磷计100mol%为基准,所述壳层以磷计含量为10-20摩尔%。

10. 一种正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

S1、提供磷酸锰铁锂类活性组分;

S2、将所述磷酸锰铁锂类活性组分与五氧化二磷搅拌混合后进行烧结处理,得到所述正极活性材料。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述S2中磷酸锰铁锂类活性组分与五氧化二磷的重量比为100:3-5。

12. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述S2中烧结处理的条件包括在100-200℃下烧结处理5-10h。

13. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述S1中磷酸锰铁锂类活性组分的制备方法包括以下步骤:

S11、提供具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料, $0 < x < 1$;

S12、在水热合成条件下,将所述核部材料与第一锂源、第一铁源、第一磷源和第一碳源混合接触,即得所述磷酸锰铁锂类活性组分。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,所述S11中提供磁性物的含量为900-1150重量ppm的所述核部材料。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其中,所述核部材料的粒径 D_{50} 为100-500nm。

16. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,所述S11包括以下步骤:

A1、将第二锂源、第二铁源、锰源、第二磷源和第二碳源按比例混合,获得前驱体浆料;
A2、将所述前驱体浆料依次经过喷雾干燥、烧结处理形成所述具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料。

17. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,所述A1中将各原料按比例乳化混合获得前驱体浆料。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其中,所述乳化混合的条件包括:在转速为2000-3000rpm,温度为25-35℃条件下,将各原料同时混合或依次添加混合,每次加料后混合时间为30-120min。

19. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,所述A2中烧结处理的温度为550-850℃,烧结处理的时间为1-10h。

20. 根据权利要求19所述的制备方法,其中,所述A2中烧结处理的温度为600-750℃。

21. 根据权利要求19所述的制备方法,其中,所述A2中烧结处理的时间为2-6h。

22. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,所述S12包括以下步骤:

B1、将所述核部材料与溶解于溶剂中的所述第一锂源、所述第一铁源、所述第一磷源和所述第一碳源混合,得到混合浆料;

B2、水热合成条件下,在所述混合浆料中核部材料的表面形成混合有第一碳源的磷酸铁锂化合物材料层,形成正极活性材料前驱体;

B3、将所述正极活性材料前驱体过滤洗涤后,经干燥处理得到所述正极活性材料。

23. 根据权利要求22所述的制备方法,其中,所述B1中核部材料以磷计与所述第一磷源以磷计的摩尔比为1:(0.05-0.3);且所述第一磷源以磷计,所述第一铁源以铁计,所述第一锂源以锂计的摩尔比为1:1:(0.9-1.1),第一碳源的用量使得最终产品中碳元素的含量为所制备的磷酸锰铁锂类材料重量的1.5wt%-3wt%。

24. 根据权利要求23所述的制备方法,其中,所述B1中核部材料以磷计与所述第一磷源以磷计的摩尔比为1:(0.1-0.2)。

25. 根据权利要求22所述的制备方法,其中,所述B1中将各原料混合后进行乳化处理以获得所述混合浆料。

26. 根据权利要求25所述的制备方法,其中,所述乳化处理的条件包括:转速为2000-3000rpm,时间为30-60min,温度为25-35℃。

27. 根据权利要求22所述的制备方法,其中,所述B2中水热合成条件包括:在150-300℃下,持续反应1-10h。

28. 根据权利要求27所述的制备方法,其中,所述B2中水热合成条件包括:在150-200℃下,持续反应2-6h。

29. 一种正极活性材料,其特征在于,所述正极活性材料由上述权利要求10至28中任意一项所述的制备方法制备而成。

30. 一种电池浆料,所述电池浆料包括正极活性材料、粘结剂、导电剂和溶剂,其特征在于,所述正极活性材料为权利要求1至9、以及29中任意一项所述的正极活性材料。

31. 一种正极,所述正极包括集流体和设置在所述集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括权利要求1至9、以及29中任意一项所述的正极活性材料。

32. 一种锂电池,所述锂电池内部装有正极,其中,所述正极包括权利要求31所述的正极。

正极活性材料及其制备方法以及电池浆料和正极与锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池制备领域,具体地,本发明涉及一种正极活性材料;本发明还涉及一种前述正极活性材料的制备方法;本发明进一步涉及一种包含有前述正极活性材料的电池浆料,以及包含有前述正极活性材料的正极,以及包括该正极的锂电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池是新型绿色高能可充电电池,其具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应、工作范围宽等众多优点,广泛应用于移动电话、笔记本电脑、便携电动工具、电子仪表、武器装备等,在电动汽车中也具有良好的应用前景,目前已成为世界各国竞相研究开发的重点。正极是锂离子电池的一个很重要组成部分,在锂离子电池充放电过程中,不仅要提供在正负嵌锂化合物中往复嵌/脱所需要的锂,而且还要提供负极材料表面形成SEI膜所需要的锂,因此,研究和开发高性能的正极材料是锂离子电池发展的关键所在。

[0003] 在锂离子电池正极中,磷酸锰铁锂在综合性能上表现最优,目前被认为是较为理想的锂离子二次动力电池正极材料。现有的磷酸锰铁锂产品的制备方法主要是高温固相法,其工艺步骤包括:(1)将锰源和磷源按照摩尔比1:1反应合成磷酸锰,洗涤干燥得到核层磷酸锰前驱体;(2)将步骤(1)核层磷酸锰前驱体分散于水中,配成溶液A;(3)将铁源溶解于水,配成溶液B;(4)将步骤(3)中的溶液B加入到步骤(2)中的溶液A中,在氮气保护下,搅拌并加热反应,洗涤干燥后,得到核壳磷酸亚铁锰前驱体;(5)称取锂源化合物和步骤(4)核壳磷酸亚铁锰前驱体,按照锂源和磷酸亚铁锰前驱体摩尔比为1.0-1.2:1的比例混合均匀,在混合物中加入5wt%-13wt%的碳源,氮气气氛中加热至250-500℃,并在250-500℃下持续煅烧2-8h,然后冷却至室温,得到核壳磷酸亚铁锰锂前驱体;(6)将步骤(5)得到的磷酸亚铁锰锂前驱体粉碎,继续在氮气气氛中加热至700-900℃,并在700-900度下持续煅烧5-20h,然后冷却至室温,能够得到磷酸铁锰锂材料。

[0004] 现有的高温固相法所合成磷酸锰铁锂材料虽然能够作为锂离子电池的电极材料,然而,随着锂离子二次电池的广泛应用,消费者对于锂离子二次电池的使用性能,特别是电池的常温循环性能和高温循环性能提出了更高的要求。如何进一步改善电池的常温循环性能和高温循环性已经成为锂离子二次电池研发领域的研究重点。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种正极活性材料及其制备方法以及电池浆料和正极与锂电池,以提高相应电池的常温循环性能和高温循环性能。

[0006] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供一种正极活性材料,该正极活性材料包括磷酸锰铁锂类活性组分,以及包覆在所述磷酸锰铁锂类活性组分表面的包覆层,所述包覆层中含有五氧化二磷。

[0007] 根据本发明的第二个方面,提供了一种正极活性材料的制备方法,该制备方法包

括以下步骤:S1、提供磷酸锰铁锂类活性组分;S2、将所述磷酸锰铁锂类活性组分与五氧化二磷搅拌混合后进行烧结处理,得到所述正极活性材料。

[0008] 根据本发明的第三个方面,提供了一种正极活性材料,该正极活性材料由本发明正极活性材料的制备方法制备而成。

[0009] 根据本发明的第四个方面,提供了一种电池浆料,所述电池浆料包括正极活性材料、粘结剂、导电剂和溶剂,该正极活性材料为本发明正极活性材料。

[0010] 根据本发明的第五个方面,提供了一种正极,该正极包括集流体和设置在所述集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括本发明正极活性材料。

[0011] 根据本发明的第六个方面,提供了一种锂电池,所述锂电池内部装有正极,该正极包括上述正极。

[0012] 本发明的发明人通过多次试验后,在偶然中发现,通过在磷酸锰铁锂类活性组分的表面包覆含有五氧化二磷的包覆层,能够有效降低正极活性材料的表面pH值,并能够改善相应电池的常温循环性能和高温循环性能。

[0013] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0014] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0015] 针对于背景部分所提及的“现有电池的常温循环性能和高温循环性能还有待于进一步改进”的问题。根据本发明的第一个方面,提供了一种正极活性材料,该正极活性材料包括磷酸锰铁锂类活性组分,以及包覆在所述磷酸锰铁锂类活性组分表面的包覆层,所述包覆层中含有五氧化二磷。

[0016] 本发明上述正极活性材料,通过在磷酸锰铁锂类活性组分的表面包覆含有五氧化二磷的包覆层,能够有效降低正极活性材料的表面pH值,并能够改善相应电池的常温循环性能和高温循环性能。

[0017] 根据本发明所提供的正极活性材料,其中对于正极活性材料的表面pH值并没有特殊要求,只要在磷酸锰铁锂类活性组分的表面包覆含有五氧化二磷的包覆层就能够在一定的程度上降低本发明正极活性材料的表面pH值。然而,为了进一步优化电池的常温循环性能和高温循环性能。在本发明中优选所述正极活性材料的表面pH值为7-8。

[0018] 根据本发明所提供的正极活性材料,其中对于磷酸锰铁锂类活性组分和包覆层的含量比例并没有特殊要求,只要将含有五氧化二磷的包覆层包覆在磷酸锰铁锂类活性组分的表面就能够在一定程度上实现本发明的目的。然而,为了进一步优化相应电池的常温循环性能和高温循环性能,在本发明中优选所述包覆层的厚度为10-50nm,优选在本发明中优选以磷酸锰铁锂类活性组分100重量份为基准,所述重量为3-5重量份。

[0019] 根据本发明所提供的正极活性材料,对于磷酸锰铁锂类活性组分的组成并没有特殊要求,任意现有的磷酸锰铁锂类材料均可以作为本发明正极活性材料的活性组分,只要将含有酸性氧化物的包覆层包覆在磷酸锰铁锂类材料的表面上,就能够改善相应磷酸锰铁锂类材料表面的pH值,进而改善相应电池的常温循环性能和高温循环性能。然而,为了进一步优化电池的常温循环性能和高温循环性能,发明人对磷酸锰铁锂类材料及其制备方法进

行了大量的研究,发现在磷酸锰铁锂类材料中必不可少的会含有磁性物(具有磁性的物质),而通过降低所制备的磷酸锰铁锂类材料中磁性物的含量,有利于改善电池的循环性。

[0020] 基于这一情况的发现,本发明的发明人再一次对磷酸锰铁锂类材料及其制备方法,以及电池的应用进行了大量的研究,并根据本发明的第一个方面,提出了一种正极活性材料。该正极活性材料具有核壳结构,其包括具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部, $0 < x < 1$,优选 $0.5 \leq x < 1$;以及包覆在所述核部表面的壳层,所述壳层为外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层。

[0021] 在本发明中具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分由内到外依次为 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 颗粒、第一碳层、磷酸铁锂化合物材料层、第二碳层。在本发明“具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分”为碳包覆磷酸锰铁锂材料。在本发明中所提供的正极活性材料由内到外依次为 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 颗粒、第一碳层、磷酸铁锂化合物材料层、第二碳层。本发明所提供的上述正极活性材料,通过在具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分的外表面进一步形成外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层,能够有效地降低正极活性材料中磁性物的含量,进而改善电池的循环性能。

[0022] 根据本发明所提供的上述正极活性材料,只要在具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部的表面形成外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层,就能够在一定的程度上降低所制备的正极活性材料中磁性物的含量,进而提高电池的高温循环性能。然而,为了进一步优化电池的常温和高温循环性能,根据本发明的一个方面中,上述磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为700-850重量ppm,根据本发明的另一个方面所述磷酸锰铁锂类活性组分的核部中磁性物的含量为900-1150重量ppm。在本发明中磁性物的含量是采用JSII-G1磁性物分析仪进行测试获得。

[0023] 根据本发明所提供的上述正极活性材料,对于核部的粒径和壳层的厚度并没有特殊要求,只要壳层能够整体包裹在核部外周即可。优选地,具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分的粒径 D_{50} 为100-500nm;所述外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层的径向厚度为5-25nm。将上述正极活性材料核部和壳层的厚度限定在上述范围内,有利于在保持磷酸亚锰铁锂材料的高能量密度的同时降低材料中的磁性物的含量。在本发明中“粒径 D_{50} ”为体积平均粒径,其是通过将待测粉体分散在水中,然后超声震荡后,用激光粒度仪进行粒度测试获得。

[0024] 根据本发明所提供的上述正极活性材料,对于磷酸锰铁锂类活性组分的核部中铁和锰的含量并没有特殊要求,然而,为了优化正极活性材料的能量密度性能,优选所述具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部中 $0.5 \leq x < 1$ 。同时,磷酸锰铁锂类活性组分中碳的含量也并没有特殊要求,然而,为了优化正极活性材料的导电性能,优选基于具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分的总重量,所述具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分中碳含量为1.5-3wt%。其中,碳包覆的磷酸锰铁锂(即 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构)材料中碳是在材料烧结过程中形成在材料的表面上,其中碳含量是依照投料量进行换算得到。

[0025] 根据本发明所提供的上述正极活性材料,对于所述磷酸锰铁锂类活性组分的壳层中各元素的用量并没有特殊要求,只要能够降低材料中磁性物的含量即可。在本发明中优选所述壳层(外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层)中磷、铁、锂的摩尔比为1:1:0.9-1.1,优选基于外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层的总重量,外表面包覆碳层的磷酸

铁锂化合物材料层中碳含量为1.5-3wt%。其中,壳层中(外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层)中碳元素是在材料干燥过程中形成在材料的表面上,其中碳含量是依照投料量进行换算得到。

[0026] 根据本发明所提供的上述正极活性材料,对于所述磷酸锰铁锂类活性组分中核部和壳层的含量比并没有特殊要求,只要将壳层整体的包覆在核部的表面即可。然而,为了进一步优化电池的常温和高温循环性能,在本发明中磷酸锰铁锂类活性组分中,以所述磷酸锰铁锂类活性组分中,以所述核部材料以磷计100mol%为基准,所述壳层以磷计含量为5-30摩尔%,优选为10-20摩尔%。

[0027] 根据本发明的第二个方面,还提供了一种正极活性材料的制备方法,该制备方法包括以下步骤:S1、提供磷酸锰铁锂类活性组分;S2、将所述磷酸锰铁锂类活性组分与酸性氧化物搅拌混合后进行烧结处理,得到所述正极活性材料。

[0028] 本发明所提供的这种正极活性材料的制备方法,通过将磷酸锰铁锂类活性组分与酸性氧化物搅拌混合后进行烧结处理,能够将酸性氧化物包覆在磷酸锰铁锂类活性组分表面,以降低能够有效降低正极活性材料的表面pH值,并能够改善相应电池的常温循环性能和高温循环性能。同时,本发明所提供的这种方法,通过干法混合后烧结处理将酸性氧化物粘附在磷酸锰铁锂类活性组分的表面,酸性氧化物的粘附效果较好,不易脱落。

[0029] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法,其中对于磷酸锰铁锂类活性组分和酸性氧化物的投料比例并没有特殊要求,只要将酸性氧化物与磷酸锰铁锂类活性组分混合,使得酸性氧化物包覆在磷酸锰铁锂类活性组分的表面就能够在一定程度上实现本发明的目的。然而,为了进一步优化相应电池的常温循环性能和高温循环性能,在本发明中优选以磷酸锰铁锂类活性组分100重量份为基准,所述包覆层重量为3-5重量份。

[0030] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法,其中对于酸性氧化物的使用并没有特殊要求,只要不对正极活性材料的作用造成影响,并能够降低正极活性材料表面的pH值即可。优选在本发明中可以使用的所述酸性氧化物包括但不限于五氧化二磷、二氧化硅和氧化硼中的一种或多种。

[0031] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法,其中对于S2中磷酸锰铁锂类活性组分和酸性氧化物的混合方法并没有特殊要求,只要能够使两者充分混合即可,在本发明中优选将两者以2000-3000rpm的速率持续混料20-40min,然后将混合物进行烧结处理。

[0032] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法,其中对于S2中烧结处理的条件并没有特殊要求,只要能够在不影响磷酸锰铁锂类活性组分的性能,且能够酸性氧化物固定在磷酸锰铁锂类活性组分的表面即可。例如在本发明中优选所述烧结处理的条件包括在100-200℃下烧结处理5-10h。优选地,所述烧结处理的条件还包括,将混合物以3-5℃/min的升温速度升温至100-200℃。

[0033] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法,其中对于S1中所提供的磷酸锰铁锂类活性组分的组成并没有特殊要求,任意现有的磷酸锰铁锂类材料均可以作为本发明正极活性材料的活性组分,只要将含有酸性氧化物的包覆层包覆在磷酸锰铁锂类材料的表面上,就能够改善相应磷酸锰铁锂类材料表面的pH值,进而改善相应电池的常温循环性能和高温循环性能。然而,为了进一步优化电池的常温循环性能和高温循环性能,在本发明中优选磷酸锰铁锂类活性组分为磷酸铁锂包覆的磷酸锰铁锂材料,其制备方法包括以下步骤:

S11、提供具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料, $0 < x < 1$; S12、在水热合成条件下, 将所述核部材料与第一锂源、第一铁源、第一磷源和第一碳源(在溶剂中)混合接触, 在所述核部材料的表面形成外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层, 即得所述磷酸锰铁锂类活性组分。其中所述第以磷源、第一铁源、第一锂源和第一碳源均为可溶性材料。

[0034] 本发明上述磷酸铁锂包覆的磷酸锰铁锂材料的制备方法, 通过简单的水热合成即可在具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分的外周形成相对均匀的外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层, 这样就能够有效地降低材料中磁性物的含量, 进而进一步改善电池的循环性能, 并提高电池的使用寿命。

[0035] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法, 其中对于磷酸锰铁锂类活性组分的核部材料并没有特殊要求, 其可以是市售产品, 也可以是自制产品。在本发明中优选所述S1中提供磁性物的含量为900-1150重量ppm的所述活性组分, 优选地, 所述活性组分的粒径 D_{50} 为100-500nm, 更优选活性组分中, $0.5 \leq x < 1$, 特别优选活性组分中碳含量为1.5-3wt%。

[0036] 根据本发明所提供的正极活性材料的制备方法, 其中对于磷酸锰铁锂类活性组分的核部材料的制备方法并没有特定的要求, 例如可以采用高温固相法、水热法等, 这些工艺方法均可以参照本领域的常规技术手段。在本发明中优选采用高温固相法合成, 采用高温固相法合成具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分, 具有导电性好的优势。

[0037] 以下将结合高温固相法进一步说明本发明所提供正极活性材料的制备方法中, 所采用的磷酸锰铁锂类活性组分的核部材料的制备方法。

[0038] 在本发明中磷酸锰铁锂类活性组分的核部材料的制备方法的S11中包括以下步骤: A1、将第二锂源、第二铁源、锰源、第二磷源和第二碳源按比例混合, 获得前驱体浆料; A2、将所述前驱体浆料依次经过喷雾干燥、烧结处理形成所述具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料。其中所述第二磷源和所述第一磷源相同或不同, 所述第二铁源和第一铁源相同或不同, 所述第二锂源和第一锂源相同或不同, 所述第二碳源和第一碳源相同或不同。其中:

[0039] 在步骤A1中, 将第二锂源以锂计, 第二铁源和锰源以铁和锰的总量计, 第二磷源以磷计按摩尔比为(0.9-1.1):1:1混合, 并加入前述最终所形成的外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层中碳含量为1.5wt%-3wt%的碳源, 然后将所得到的混合物, 获得前驱体浆料。

[0040] 优选地, 在步骤A1包括: (1) 采用去离子水将第二锂源配成(0.1-2.0) mol · L⁻¹的溶液; (2) 采用第二磷源配成(0.1-2.0) mol · L⁻¹的溶液; (3) 采用去离子水将锰源配成(1.0-2.0) mol · L⁻¹的悬浮液; (4) 采用去离子水将第二铁源配成(0.1-1.0) mol · L⁻¹的悬浮液; (5) 采用适量去离子水将碳源溶解, 然后再将各原料按比例混合。

[0041] 优选地, 在A1中将各原料按比例乳化混合获得前驱体浆料, 其中所述乳化混合的条件包括: 优选所述乳化混合的条件包括: 在转速为2000-3000rpm, 温度为25-35℃条件下, 将各原料同时混合或依次添加混合, 每次(同时混合算一次加料, 乳化混合一次)加料后混合时间为30-120min。例如: 将配好的含第二磷源溶液缓慢引流至配好的含第二锂源溶液当中, 同时开启乳化机进行乳化, 乳化(30-60)min后加入配好的含有第二锰源的悬浮液继续乳化(30-60)min, 随后缓慢加入已分散好的含有第二铁源的悬浮液继续乳化(30-120)min, 得到(纳米级的)浆料, 加入葡萄糖溶液继续乳化(30-60)min, 得到(纳米级的)前驱体浆料。

[0042] 优选地, 该乳化处理过程是在惰性气体存在下进行。在本发明中可以使用的惰性

气体包括但不限于N₂或Ar。在惰性气体存在下进行乳化处理有利于避免原材料被氧化。

[0043] 优选地,在步骤A2中喷雾干燥的条件可以为进口温度在280-400℃之间,出料口温度控制在100-130℃之间。其中,喷雾干燥是以惰性气体做载气对前驱体浆料进行喷雾干燥。以惰性气体作为载气具有在喷雾干燥过程当中避免被氧化的效果。在本发明中可以使用的惰性气体包括但不限于N₂或Ar。

[0044] 优选地,在步骤A2中对于烧结处理的温度和时间并没有特殊要求,可以参照本领域所常规采用的工艺条件。例如烧结处理的温度为550-850℃烧结处理的时间为1-10h。在本发明优选烧结处理的温度为600-750℃,优选烧结处理的时间为2-6h。将烧结温度和烧结时间控制在该范围内,有利于合成磁性物的含量在900-1150重量ppm之间的具有LiMn_xFe_{1-x}PO₄/C结构的活性组分。优选地,烧结是在惰性气氛下进行,在本发明中可以使用的惰性气体包括但不限于N₂或Ar。

[0045] 本发明所提供的正极活性材料的制备方法中,对于第二锂源、第二铁源、锰源、第二磷源和第二碳源的选择并没有特殊要求,可以参照本领域的常规选择。在本发明中可以使用的第二锂源包括但不限于氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂和醋酸锂的一种或多种;可以使用的第二铁源包括但不限于磷酸铁、草酸亚铁、乙酸亚铁和碳酸亚铁中的一种或多种;可以使用的锰源包括但不限于磷酸锰、草酸亚锰、乙酸亚锰和碳酸亚锰中的一种或多种;可以使用的第二磷源包括但不限于磷酸、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、磷酸钠、磷酸一氢钠和磷酸二氢钠中的一种或多种;可以使用的第二碳源包括但不限于葡萄糖、果糖和蔗糖中的一种或多种。

[0046] 在本发明中磷酸锰铁锂类活性组分的制备方法的S12中包括以下步骤:B1、将所述核部材料与溶解于溶剂中的所述第一锂源、所述第一铁源、所述第一磷源和所述第一碳源混合,得到混合浆料;B2、水热合成条件下,在所述混合浆料中核部材料的表面形成混合有第一碳源的磷酸铁锂化合物材料层,形成正极活性材料前驱体;B3、将所述正极活性材料前驱体过滤洗涤后,经干燥处理得到所述正极活性材料。

[0047] 优选地,在B1中核部材料以磷计与所述第一磷源以磷计的摩尔比为1:(0.05-0.3),优选为1:(0.1-0.2);且所述第一磷源以磷计,所述第一铁源以铁计,所述第一锂源以锂计的摩尔比为1:1:(0.9-1.1)。第一碳源的用量为最终产品中碳元素的含量为所制备的磷酸锰铁锂类材料重量的1.5wt%-3wt%。

[0048] 优选地,在B1中将各原料混合后进行乳化处理的步骤,优选所述乳化处理的条件包括:转速为2000-3000rpm,时间为30-60min,温度为25-35℃。优选地,该乳化处理过程是在惰性气体存在下进行。在本发明中可以使用的惰性气体包括但不限于N₂或Ar。

[0049] 优选地,所述B1包括:(1)将1-100重量份步骤S1中制备的具有LiMn_xFe_{1-x}PO₄/C结构的活性组分溶于(0.1-1)L去离子水当中,持续搅拌;(2)采用去离子水将第一铁源配成(0.1-0.2)mol·L⁻¹的溶液;(3)采用去离子水将第一磷源配成(0.1-0.2)mol·L⁻¹的溶液;(4)采用去离子水将第一锂源配成(0.1-0.7)mol·L⁻¹的溶液;(5)将第一碳源溶解于去离子水当中;(6)在惰性气氛保护下,配置好的第一锂源、第一铁源、第一磷源的溶液同时以50-200mL/min的速度泵入已制备好的具有LiMn_xFe_{1-x}PO₄/C结构的活性组分浆料当中,加入含有第一碳源的溶液得到混合浆料。

[0050] 优选地,在B2中水热合成条件为在150-300℃,优选150-200℃下,持续反应1-10h,

优选2-6h。将水热合成条件限定在上述范围内,有利于获得磁性物的含量在700-850重量ppm范围内的本发明正极活性材料。

[0051] 优选地,在B3中干燥处理的温度为200-500℃烘干。将干燥稳定限定在该范围内有利于防止干燥浆料被氧化。

[0052] 本发明所提供的磷酸锰铁锂类活性组分的制备方法中,对于第一锂源、第一铁源、第一磷源和第一碳源的选择并没有特殊要求,只要能够溶解在溶剂中即可,具体原料可以参照本领域的常规选择。在本发明中可以使用的第一锂源包括但不限于氢氧化锂、乙酸锂和醋酸锂的一种或多种;可以使用的第一铁源包括但不限于硫酸亚铁、氯化亚铁和硝酸亚铁中的一种或多种;可以使用的第一磷源包括但不限于磷酸、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、磷酸钠、磷酸一氢钠和磷酸二氢钠中的一种或多种;可以使用的第一碳源包括但不限于葡萄糖、果糖和蔗糖中的一种或多种。

[0053] 根据本发明的第三个方面,还提供了一种正极活性材料,该正极活性材料由本发明上述制备方法制备而成。该正极活性材料,包括磷酸锰铁锂类活性组分,以及包覆在所述磷酸锰铁锂类活性组分表面的包覆层,所述包覆层中含有五氧化二磷。

[0054] 优选地,该正极活性材料的表面pH值为7-8。

[0055] 优选地,以磷酸锰铁锂类活性组分100重量份为基准,所述包覆层重量为1-10重量份。

[0056] 优选地,所述磷酸锰铁锂类活性组分包括具有 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部, $0 < x < 1$,优选 $0.5 \leq x < 1$;以及包覆在所述核部表面的壳层,所述壳层为外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层。

[0057] 优选地,所述磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为700-850重量ppm,优选所述磷酸锰铁锂类活性组分的核部中磁性物的含量为900-1150重量ppm。

[0058] 优选地,所述磷酸锰铁锂类活性组分中核部的粒径 D_{50} 为100-500nm;包覆在所述核部表面的壳层的径向厚度为5-25nm。

[0059] 优选地,所述磷酸锰铁锂类活性组分的壳层中磷、铁、锂的摩尔比为1:1:(0.9-1.1),优选地,所述磷酸锰铁锂类活性组分的壳层中碳含量为壳层总重量的1.5-3wt%。

[0060] 优选地,所述磷酸锰铁锂类活性组分中,以所述核部材料以磷计100mol%为基准,所述壳层以磷计含量为5-30摩尔%,优选为10-20摩尔%。

[0061] 对于这种由本发明上述正极活性材料的制备方法所制备的正极活性材料的说明可以参照本发明前述第一方面对于正极活性材料的介绍,再次不再赘述。

[0062] 根据本发明的第四个方面,还提供了一种电池浆料,该电池浆料包括正极活性材料、粘结剂、导电剂和溶剂,其中正极活性材料为本发明所提供的或所制备的正极活性材料,优选地,该电池浆料的固含量为10-70wt%。

[0063] 根据本发明所提供的这种电池浆料,其中粘结剂、导电剂和溶剂的原料和用量均可以参照本领域常规选择,例如粘结剂可以为聚偏氟乙烯,导电剂可以为乙炔黑,溶剂可以选自水、甲醇或乙醇中的一种或几种,且磷酸锰铁锂类材料(正极活性材料)与导电剂和粘结剂的重量比为80:10:10。

[0064] 根据本发明的第五个方面,还提供了正极,该正极包括集流体和设置在所述集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括本发明所提供或所制备的正极活性材

料。优选地,上述集流体可以参照本领域常规使用的金属材料,例如包括但不限于铂(Pt)、钯(Pd)、铝(Al)箔等。

[0065] 根据本发明的第六个方面,还提供了一种锂电池,该锂电池内部装有正极,该正极包括(为)上述的正极。通过采用本发明上述正极活性材料的电池浆料制备而成正极。

[0066] 以下将结合具体实施例与对比例进一步说明本发明正极活性材料及其制备方法与电池浆料和锂电池,及其有益效果。

[0067] 在如下实施例及对比例中所涉及的测试项目及测试方法如下:

[0068] 磁性物的含量:采用JSII-G1磁性物分析仪进行测试,测试条件为:取10g样料放入测量筒内直接测量;

[0069] 粒径 D_{50} :采用winner 2000zd型粒度测试仪进行测试,测试条件为:称取0.1g料放入10ml烧杯中超声分散10min;

[0070] 壳层厚度:采用高倍率透射电镜进行测试,测试条件为:强度300keV;电镜放大倍数:100K;扫速:2nm/s。

[0071] pH值:采用试剂勺将3g正极活性材料勺入盛有80L去离子水的烧杯中,在25℃条件下采用磁力持续搅拌10min,随后停止搅拌,静置5min;将上层清液取出测溶液pH值。

[0072] XPS图谱的测试条件包括:

[0073] 分析区域:直径约800 μm 的圆形,信息深度:约10nm;

[0074] 原子个数百分比检测下限:0.1%;

[0075] 测试环境:温度:23.6℃,相对湿度:50%,真空度: 5.0×10^{-8} Torr。

[0076] 电压:15kV,电流:23mA,功率:350W;

[0077] X射线扫描角度:45.0°。

[0078] 实施例1-10

[0079] 用于说明核部为具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料(磁性物的含量为920重量ppm)的正极活性材料及其制备方法。

[0080] 实施例1

[0081] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备。

[0082] 将57.7g H_3PO_4 、42.1g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通过机械搅拌分别溶解于去离子水当中配成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 和 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,将57.5g碳酸亚锰、75.5g磷酸铁分别分散在去离子水中配成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,将18.66g葡萄糖溶解于去离子水当中;将配好的磷酸溶液以100mL/min速度缓慢引流至配好的氢氧化锂溶液当中,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件包括:转速为2500rpm,温度为30℃),乳化0.5h后加入配好的碳酸亚锰悬浮液继续乳化0.5h,随后缓慢加入已分散好的磷酸铁悬浮液继续乳化1.0h,加入葡萄糖溶液继续乳化0.5h,得到前驱体浆料;将前驱体浆料进行喷雾干燥(喷雾干燥的条件包括:进口温度在300℃,出料口温度控制在120℃),将干燥后的粉末进行700℃烧结,烧结10h;自然冷却后得到粒径 D_{50} 为200nm的具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料。

[0083] 通过高倍率透射电镜线扫微区能谱可以看出该部材料表面形成有包覆层,通过高倍率透射电镜线扫微区能谱可以看出该核部材料表面包覆的是碳层,且通过X射线光电子(简称XPS)检测该核部材料的内部材料进行检测可知,核部材料的内部中包括元素磷、铁、锰、锂和氧,经计算可知:磷、铁、锰、锂摩尔比约等于1:0.5:0.5:1,由此可见,上述核部材料

具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构;经检测该具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料中磁性物的含量为920重量ppm。

[0084] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备

[0085] 将158.0g以上步骤得到的具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分配成 1.0mol L^{-1} 的悬浮液,持续搅拌;将27.8g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、11.5g H_3PO_4 (纯度为85wt%)溶于去离子水配成 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液;12.6g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配成 0.3mol L^{-1} 的溶液,1.09g葡萄糖溶于去离子水当中,在氮气气氛保护下将硫酸亚铁、磷酸的混合溶液以及氢氧化锂溶液同时以 $30\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢泵入已制备好的具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分浆料当中,加入已配好的葡萄糖溶液,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件包括:转速为2500rpm,时间为45min,温度为 30°C),将乳化后的混合溶液升温至 180°C ,持续反应4h后自然降温,采用去离子水、1500目的滤布过滤洗涤3遍, 300°C 烘干,获得壳层厚度为0.5nm的磷酸锰铁锂类活性组分。

[0086] 通过高倍率透射电镜线扫微区能谱可以看出该磷酸锰铁锂类活性组分从内到外包括四层,通过高倍率透射电镜线扫微区能谱可以看出其中由内到外的第二层和第四层为碳层,且通过X射线光电子(简称XPS)检测在两个碳层之间的材料层中包括磷、铁、锂和氧,经计算可知,其中磷、铁、锂摩尔比约等于1:1:1,由此可见,上述磷酸锰铁锂类活性组分在具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的表面形成了外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层;经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为820重量ppm,pH值为9.3。

[0087] (3) 包覆层的制备

[0088] 称取3g五氧化二磷、100g的磷酸锰铁锂类活性组分,将两者按质量比3:100的比例一起缓慢倒入高速混料机中,开启高速混料机,以3000rpm的速率持续混料20min,将混好的料从高速混料机中取出,放入管式炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C ,持续烧结10h,自然冷却后,即得所需正极活性材料,

[0089] 经高倍率透射电镜线扫微区能谱检测上述正极活性材料中外表面层含有五氧化二磷,且五氧化二磷包覆层的厚度为30nm;且通过扫描电镜谱图可以看出其包覆层表面均匀、光滑;经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为818重量ppm,pH值为7.3。

[0090] 实施例2

[0091] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0092] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:同实施例1。

[0093] (3) 包覆层的制备:参照实施例1,区别在于,称取5g五氧化二磷、100g的磷酸锰铁锂类活性组分,将两者按质量比5:100的比例一起缓慢倒入高速混料机中,得到厚度为50nm的五氧化二磷包覆层的正极活性材料,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为819重量ppm,pH值为7.5。

[0094] 实施例3

[0095] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0096] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:同实施例1。

[0097] (3) 包覆层的制备:参照实施例1,区别在于,称取5g五氧化二磷、100g的磷酸锰铁锂类活性组分,将两者按质量比8:100的比例一起缓慢倒入高速混料机中,得到厚度为80nm的五氧化二磷包覆层的正极活性材料,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为

827重量ppm,pH值为6.3。

[0098] 实施例4

[0099] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0100] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:同实施例1。

[0101] (3) 包覆层的制备:参照实施例1,区别在于,开启高速混料机,以2000rpm的速率持续混料40min,将混好的料从高速混料机中取出,放入管式炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 100°C ,持续烧结5h,自然冷却后,即得所需正极活性材料,得到厚度为30nm的五氧化二磷包覆层的正极活性材料,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为823重量ppm,pH值为7.5。

[0102] 实施例5

[0103] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0104] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例1,区别在于: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量为55.6g; H_3PO_4 (纯度为85wt%)的用量为23.0g; $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量为25.2g;葡萄糖的用量为3.0g。最终获得壳层厚度为1.0nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为780重量ppm,pH值为8.7。

[0105] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为770重量ppm,pH值为7.2。

[0106] 实施例6

[0107] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0108] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例1,区别在于: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量为13.9g; H_3PO_4 (纯度为85wt%)的用量为5.76g; $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量为6.3g;葡萄糖的用量为0.55g。最终获得壳层厚度为0.24nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为850重量ppm,pH值为9.5。

[0109] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为860重量ppm,pH值为7.7。

[0110] 实施例7

[0111] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分(核部)的制备:同实施例1。

[0112] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例1,区别在于: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量为83.4g; H_3PO_4 (纯度为85wt%)的用量为34.5g; $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量为37.8g;葡萄糖的用量为3.3g。最终获得壳层厚度为1.5nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为750重量ppm,pH值为8.6。

[0113] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为740重量ppm,pH值为7.1。

[0114] 实施例8

[0115] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0116] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例1中方法,区别在于,将各原料混合后不经乳化处理,直接进行水热合成处理,最终获得壳层厚度为1.5nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为860重量ppm,pH值为8.9。

[0117] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为

760重量ppm,pH值为7.3。

[0118] 实施例9

[0119] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例1。

[0120] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例1中方法,区别在于,烘干温度为 500°C 。经检测所制备的磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为850重量ppm,pH值为9.5。

[0121] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为840重量ppm,pH值为7.6。

[0122] 实施例10

[0123] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分的制备:同实施例1中具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备方法。

[0124] (2) 包覆层的制备:同实施例1中酸性氧化物包覆层的制备方法,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为950重量ppm,pH值为9.2。

[0125] 实施例11-13

[0126] 用于说明核部为具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分的正极活性材料及其制备方法。

[0127] 实施例11

[0128] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备

[0129] 将80.8g H_3PO_4 、42.1g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通过机械搅拌分别溶解于去离子水当中配成 $0.7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 和 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,将73.5g碳酸亚锰、56.1g磷酸铁分别分散在去离子水中配成 $0.7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,将8.2g葡萄糖溶解于去离子水当中;将配好的磷酸溶液以100mL/min速度缓慢引流至配好的氢氧化锂溶液当中,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件包括:转速3000rpm,温度为 35°C),乳化0.5h后加入配好的碳酸亚锰悬浮液继续乳化0.5h,随后缓慢加入已分散好的磷酸铁悬浮液继续乳化1.0h,加入葡萄糖溶液继续乳化0.5h,得到前驱体浆料;将前驱体浆料进行喷雾干燥(喷雾干燥的条件为进口温度在 280°C ,出料口温度控制在 130°C),将干燥后的粉末进行 750°C 烧结10h,自然冷却后得到粒径 D_{50} 为21nm的具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料,经检测该具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料中磁性物的含量为940重量ppm。

[0130] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:

[0131] 将158.0g以上步骤得到的具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分配成 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,持续搅拌;13.9g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、5.76g H_3PO_4 (纯度为85wt%)溶于去离子水配成 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液;6.3g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配成 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,1.5g葡萄糖溶于去离子水当中,在氮气气氛保护下将硫酸亚铁、磷酸的混合溶液以及氢氧化锂溶液同时以 $30\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢泵入已制备好的具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分浆料当中,加入已配好的葡萄糖溶液,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件包括:转速为3000rpm,时间为30min,温度为 35°C),将乳化后的混合溶液升温至 200°C ,持续反应2h后自然降温,过滤洗涤3遍, 300°C 烘干,获得壳层厚度为0.25nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为830重量ppm,pH值为9.4。

[0132] (3) 包覆层的制备

[0133] 称取3g五氧化二磷、100g的磷酸锰铁锂类活性组分,将两者按质量比3:100的比例一起缓慢倒入高速混料机中,开启高速混料机,以3000rpm的速率持续混料20min,将混好的料从高速混料机中取出,放入管式炉中以5℃/min升温至200℃,持续烧结10h,自然冷却后,即得所需正极活性材料,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为820重量ppm,pH值为7.4。

[0134] 实施例12

[0135] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例13。

[0136] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例13中方法,区别在于,烘干温度为500℃。经检测所制备的磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为840重量ppm,pH值为9.6。

[0137] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为850重量ppm,pH值为7.7。

[0138] 实施例13

[0139] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料的制备:同实施例13。

[0140] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例13,区别在于: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的用量为27.8g; H_3PO_4 (纯度为85wt%)的用量为11.5g; $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量为12.6g;葡萄糖的用量为1.5g。最终获得壳层厚度为0.5nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为790重量ppm,pH值为9.1。

[0141] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为815重量ppm,pH值为7.3。

[0142] 实施例14-15

[0143] 用于说明核部为具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分(磁性物的含量950重量ppm)的正极活性材料及其制备方法。

[0144] 实施例14

[0145] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部的制备。

[0146] 将103.8g H_3PO_4 、42.1g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通过机械搅拌分别溶解于去离子水当中配成 $0.9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 和 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,将103.5g碳酸亚锰、15.1g磷酸铁分别分散在去离子水中配成 $0.9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,将2.7g葡萄糖溶解于去离子水当中;将配好的磷酸溶液以100mL/min速度缓慢引流至配好的氢氧化锂溶液当中,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件包括转速为2000rpm,温度为25℃),乳化0.5h后加入配好的碳酸亚锰悬浮液继续乳化0.5h,随后缓慢加入已分散好的磷酸铁悬浮液继续乳化1.0h,加入葡萄糖溶液继续乳化0.5h,得到前驱体浆料;将前驱体浆料进行喷雾干燥,将干燥后的粉末进行600℃烧结10h,自然冷却后得到粒径为210nm的具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料,经检测该具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的核部材料中磁性物的含量为950重量ppm。

[0147] 将158.0g以上步骤得到的具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分配成 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,持续搅拌;13.9g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、5.76g H_3PO_4 (纯度为85wt%)溶于去离子水配成 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液;6.3g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配成 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,0.55g葡萄糖溶于去离子水当中,在氮气气氛保护下将硫酸亚铁、磷酸的混合溶液以及氢氧化锂溶液同时以 $30\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢泵入已制备好的具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分当中,加入已

配好的葡萄糖溶液,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件包括:转速为2000rpm,时间为60min,温度为25℃),将乳化后的混合溶液升温至150℃,持续反应6h后自然降温,过滤洗涤3遍,300℃烘干,获得壳层厚度为0.26nm的磷酸锰铁锂类活性组分,经检测该磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为840重量ppm,pH值为9.6。

[0148] (3) 包覆层的制备

[0149] 称取30g五氧化二磷、1000g的磷酸锰铁锂类活性组分,将两者按质量比3:100的比例一起缓慢倒入高速混料机中,开启高速混料机,以3000rpm的速率持续混料20min,将混好的料从高速混料机中取出,放入管式炉中以5℃/min升温至200℃,持续烧结10h,自然冷却后,即得所需正极活性材料,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为830重量ppm,pH值为7.6。

[0150] 实施例15

[0151] (1) 具有 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分(核部)的制备:同实施例16。

[0152] (2) 外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层(壳层)的制备:参照实施例5中方法,区别在于,烘干温度为500℃。经检测所制备的磷酸锰铁锂类活性组分中磁性物的含量为850重量ppm,pH值为9.7。

[0153] (3) 包覆层的制备:同实施例1,经检测所制备的正极活性材料中磁性物的含量为840重量ppm,pH值为7.5。

[0154] 对比例1和2

[0155] 用于对照说明本发明正极活性材料及其制备方法。

[0156] 对比例1

[0157] 将57.7g H_3PO_4 、42.1g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 通过机械搅拌分别溶解于去离子水当中配成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 和 $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,将57.5g碳酸亚锰、75.5g磷酸铁分别分散在去离子水中配成 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的悬浮液,将18.66g葡萄糖溶解于去离子水当中;将配好的磷酸溶液以100mL/min速度缓慢引流至配好的氢氧化锂溶液当中,同时开启乳化机进行乳化(乳化条件为进口温度在300℃之间,出料口温度控制在120℃之间),乳化0.5h后加入配好的碳酸亚锰悬浮液继续乳化0.5h,随后缓慢加入已分散好的磷酸铁悬浮液继续乳化1.0h,得到前驱体浆料,加入葡萄糖溶液继续乳化0.5h;将浆料进行喷雾干燥,将干燥后的粉末进行700℃烧结,自然冷却后得到具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分。经检测该具有 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 结构的活性组分中磁性物的含量为920重量ppm。

[0158] 对比例2

[0159] 按照等摩尔比例称取0.03mol碳酸锰、0.03mol磷酸氢二铵、0.015mol碳酸锂,加入刚玉球磨罐中,并加入适量乙醇,在振动式球磨机中球磨1h,制得第二反应前驱体,将该第二反应前驱体于Ar气流中在600℃温度条件下热处理5小时,制得 LiMnPO_4 材料,称取1.5g LiMnPO_4 与0.91g磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、0.186g氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、0.5g葡萄糖混合,并加入5mL乙醇球磨制得第一反应前驱体。将该第一反应前驱体于Ar气流中600℃热处理10小时,采用此技术制备出磷酸铁锂包覆磷酸锰铁锂复合材料,其中磁性物的含量为1100重量ppm。

[0160] 测试:

[0161] (1) 正极的制备:分别以实施例1-15和对比例1-2所制备的磷酸锰铁锂类材料为正

极活性原料,将该正极活性材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(购自东莞市庆丰塑胶原料有限公司,牌号为FR900)按重量比为80:10:10溶于N-甲基吡咯烷酮中形成固含量为50wt%的电池浆料,并将搅拌均匀后得到的浆料涂敷在厚度为25 μ m的铝箔上,并在110 $^{\circ}$ C $\pm$ 5 $^{\circ}$ C下烘烤,形成厚度为20 μ m的材料层,得到正极S1-S15及DS1-DS2。

[0162] (2) 锂离子单片电池的制备:分别应用正极S1-S15及D1-D2制作锂离子单片电池,所制作的电池中负极材料为天然石墨,隔膜材料为商购自Celgard公司的Celgard PE膜,电解液为1mol/L LiPF₆/(EC+DMC)(其中LiPF₆为六氟磷酸锂,EC为碳酸乙烯酯,DMC为碳酸二甲酯,EC与DMC的体积比为1:1),所制作的电池分别记为T1-T15及DT1-DT2。

[0163] (3) 测试项目及方法

[0164] 常温循环性能:将前述制备的电池T1-T15及DT1-DT2分别以1C的电流进行恒流恒压循环3000次,第3000次的放电容量与第1次的放电容量的比值即为该电池的3000次常温循环容量保持率。

[0165] 高温循环性能:在45 $^{\circ}$ C烘箱中,将前述制备的电池T1-T15及DT1-DT2分别以1C的电流进行恒流恒压循环3000次,第3000次的放电容量与第1次的放电容量的比值即为该电池的3000次高温循环容量保持率。

[0166] 85 $^{\circ}$ C条件下储存4天后电池容量保持率(寿命测试):先将电池在0.1C电流下充放电一周(7天),记录放电容量C₀;再将电池在0.1C下充满电后在85 $^{\circ}$ C条件下储存4天后,取出电池冷却后,放电到截至电压2.5V,记录剩余容量C₁,电池85 $^{\circ}$ C7天容量保持率为(C₀/C₁)*100%。

[0167] (4) 测试结果:如表1所示。

[0168] 表1

[0169]

测试项目	T1	T2	T3	T4	T5	T6
常温循环容量保持率(%)	99.7	99.3	99.0	99.2	99.8	99.5
高温循环容量保持率(%)	98.7	98.3	98.0	98.1	97.3	92.4
85 $^{\circ}$ C4天容量保持率(%)	96.5	93.4	92.2	93.0	96.9	94.5
测试项目	T7	T8	T9	T10	T11	T12
常温循环容量保持率(%)	99.4	98.7	99.1	88.7	99.0	99.8
高温循环容量保持率(%)	91.7	91.8	98.7	79.4	97.5	98.2
85 $^{\circ}$ C4天容量保持率(%)	93.3	91.4	97.5	83.9	97.3	97.4
测试项目	T13	T14	T15	DT1	DT2	
常温循环容量保持率(%)	99.1	99.3	99.4	85.4	81.7	
高温循环容量保持率(%)	98.4	98.4	99.4	75.4	70.9	
85 $^{\circ}$ C4天容量保持率(%)	97.6	97.9	96.4	80.7	77.4	

[0170] 由实施例1至15以及表1中数据可以知晓,与对比文件1和2相比,根据本发明实施例1至15所制备的正极活性材料,通过在具有LiMn_xFe_{1-x}PO₄/C结构的核部材料的表面形成外表面包覆碳层的磷酸铁锂化合物材料层,能够有效地降低所制备的正极活性材料中磁性物的含量,通过在磷酸锰铁锂类活性组分的表面形成酸性氧化物包覆层,可以有效降低正极活性材料的pH值。

[0171] 在采用实施例1至15所提供的正极活性材料制备的正极时,所做成电池T1-T15能

够明显提高常温下、3000次循环后电池容量保持率、高温(45℃)、3000次循环后电池容量保持率、而且能够明显提高85℃条件下储存4天后电池容量保持率,进而有利于延长电池的使用寿命。

[0172] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0173] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0174] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。