



(21)申请号 201610011571.4

(22)申请日 2016.01.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106960958 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(73)专利权人 江苏华东锂电技术研究院有限公司

地址 215699 江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路

专利权人 清华大学

(72)发明人 何向明 吴英强 王莉 尚玉明
李建军 倪欢 渠建春

(74)专利代理机构 深圳市鼎言知识产权代理有限公司 44311

代理人 郑海威

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

TW 201222949 A, 2012.06.01,

TW I420730 B, 2013.12.21,

CN 102544446 A, 2012.07.04,

JP 2007234350 A, 2007.09.13,

CN 101359733 A, 2009.02.04,

CN 105008280 A, 2015.10.28,

CN 104362322 A, 2015.02.18,

WO 2007092102 A2, 2007.08.16,

审查员 林娟

权利要求书3页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法

(57)摘要

本发明涉及一种正极活性材料包覆液,包括溶剂及能够溶于该溶剂的磷酸盐包覆前驱物,该溶剂至少包括醇类溶剂,该磷酸盐包覆前驱物通过热处理生成一磷酸盐 $Al_mM_nPO_4$,其中M为一种或多种价态为k的碱土金属元素或过渡族金属元素, $0 \leq m < 1$, $0 < n \leq 1$ 且 $3m + kn = 3$ 。本发明还涉及一种正极活性材料包覆液及一种正极活性材料的包覆方法。

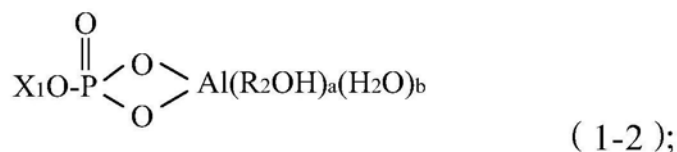
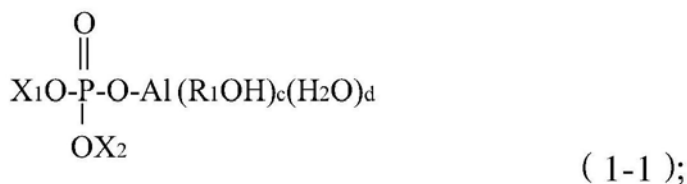
在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液

在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物,该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,即该正极活性材料包覆液

将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物

将该固液混合物干燥并烧结,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层

1. 一种正极活性材料包覆液, 包括溶剂及能够溶于该溶剂的磷酸盐包覆前驱物, 其特征在于, 该溶剂至少包括醇类溶剂, 该磷酸盐包覆前驱物通过热处理生成一磷酸盐 $Al_mM_nPO_4$, 其中M为一种或多种价态为k的碱土金属元素或过渡族金属元素, $0 \leq m < 1$, $0 < n \leq 1$ 且 $3m + kn = 3$, 该磷酸盐包覆前驱物含有式 (1-1) 及 (1-2) 中的至少一种配合物,



其中, 该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子, c 为 $1 \sim 5$, d 为 $0 \sim 4$, 且 $c + d = 5$, a 为 $1 \sim 4$, b 为 $0 \sim 3$, 且 $a + b = 4$, 该 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 为 $-\text{OH}$ 基或碳氧基团, 或者该磷酸盐包覆前驱物含有金属元素M取代Al的式 (1-1) 及 (1-2) 中的至少一种配合物。

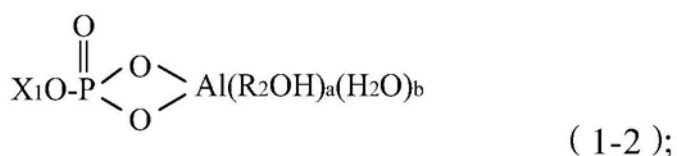
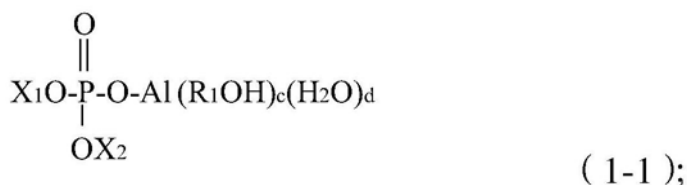
2. 如权利要求1所述的正极活性材料包覆液, 其特征在于, M为+3价的Cr及Fe, +2价的Sn、Ni、Co、Cu及Mn, 及+4价的Zr、Ti中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的正极活性材料包覆液, 其特征在于, 该 $Al_mM_nPO_4$ 中P、Al和改性元素M的摩尔比为 $\text{P} : (\text{Al} + \text{M}) = 4 : 3 \sim 2 : 3$ 。

4. 如权利要求1所述的正极活性材料包覆液, 其特征在于, 该磷酸盐为 $(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{x/2})\text{PO}_4$ ($0 < x \leq 1$)、 $(\text{Al}_{1-y}\text{Mg}_{3y/2})\text{PO}_4$ ($0 < y \leq 1$) 及 $(\text{Al}_{1-z}\text{Ti}_{3z/4})\text{PO}_4$ ($0 < z \leq 1$) 中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的正极活性材料包覆液, 其特征在于, 该醇类溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的至少一种。

6. 一种正极活性材料包覆液, 其特征在于, 为一种均相的澄清溶液, 包括磷酸酯类化合物、铝盐及改性元素M的化合物在醇类溶剂中的混合, 或者包括磷酸和五氧化二磷中至少一种、铝盐及改性元素M的化合物在醇类溶剂中的混合, 该正极活性材料包覆液包括式 (1-1) 及 (1-2) 中的至少一种配合物,

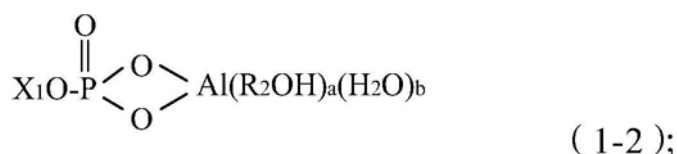
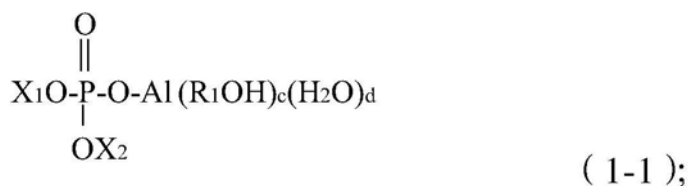


其中, 该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子, c 为 $1 \sim 5$, d 为 $0 \sim 4$, 且 $c + d = 5$, a 为 $1 \sim 4$, b 为 $0 \sim 3$, 且 $a + b = 4$, 该 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 为 $-\text{OH}$ 基或碳氧基团, 或者该正极活性材料包覆液包括改性元素M取代Al的式 (1-1) 及 (1-2) 中的至少一种配合物。

7. 一种正极活性材料包覆液的制备方法, 包括如下步骤:

S1,在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;以及

S2,在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素M的化合物,该铝盐及改性元素M的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,该均相的澄清溶液包括式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物,



其中,该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子, c 为1~5, d 为0~4,且 $c+d=5$, a 为1~4, b 为0~3,且 $a+b=4$,该 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 为 $-\text{OH}$ 基或碳氧基团,或者该均相的澄清溶液包括改性元素M取代Al的式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物。

8.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,该醇类溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂。

9.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,该磷酸酯类化合物为磷酸一甲酯、磷酸二甲酯、磷酸三甲酯、磷酸一乙酯、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸一丁酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸一异丙酯、磷酸二异丙酯、磷酸三异丙酯中的至少一种。

10.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,该铝盐为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上;该改性元素的化合物为硝酸镁、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、醋酸镁、醋酸镍、醋酸钴、醋酸锰、氯化锌、硝酸铜、锆酸四丁酯及钛酸四丁酯中的一种或一种以上。

11.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,该磷酸酯类化合物所含的P元素与铝盐所含的Al元素和改性元素的化合物所含的改性元素M的总和的摩尔比为 $\text{P}:(\text{Al}+\text{M})=4:3\sim 2:3$ 。

12.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,该改性元素的化合物与铝盐的摩尔比为10:1~1:10。

13.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,该步骤S2为:

S21,将该铝盐及该改性元素的化合物的组合物加入到另一醇类溶剂中搅拌至溶解,得到铝盐及改性元素化合物的混合溶液;以及

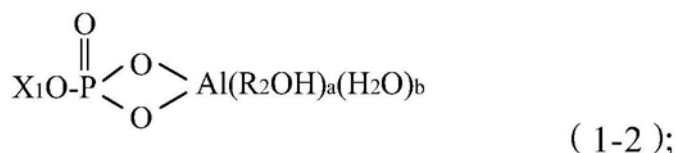
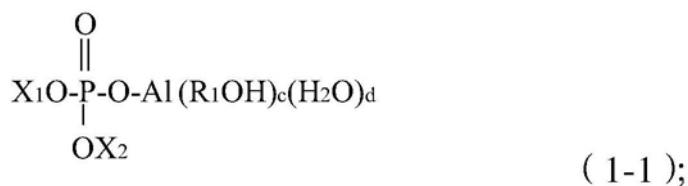
S22,将步骤S1得到的所述磷酸酯溶液与步骤S21得到的所述混合溶液进一步混合,使该铝盐及该改性元素的化合物与该磷酸酯类化合物反应,得到均相的澄清溶液。

14.如权利要求7所述的正极活性材料包覆液的制备方法,其特征在于,进一步包括加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的pH值至6~7。

15.一种正极活性材料的包覆方法,包括以下步骤:

S1,在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;以及

S2,在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素M的化合物,该铝盐及改性元素M的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到正极活性材料包覆液,该正极材料包覆液包括式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物,



其中,该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子, c 为1~5, d 为0~4,且 $c+d=5$, a 为1~4, b 为0~3,且 $a+b=4$,该 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 为 $-\text{OH}$ 基或碳氧基团,或者该正极材料包覆液包括改性元素M取代Al的式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物;

S3,将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物;以及

S4,将该固液混合物干燥并烧结,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法。

背景技术

[0002] 对锂离子电池正极活性材料的颗粒表面采用其它材料形成包覆,是现有技术中对正极活性材料进行改性的常用方法。例如,在磷酸铁锂的颗粒表面包覆一层碳可以有效解决磷酸铁锂导电性较低的问题,使包覆有碳层的磷酸铁锂具有较好的导电性。另外,现有技术已表明,在钴酸锂或其它正极活性材料颗粒表面包覆磷酸铝可以提高锂离子电池正极的热稳定性(请参阅文献“Correlation between AlPO_4 nanoparticle coating thickness on LiCoO_2 cathode and thermal stability”J.Cho, Electrochimica Acta 48 (2003) 2807-2811及专利号为7,326,498的美国专利)。

[0003] 现有技术中用磷酸铝包覆正极活性材料的方法是先制备磷酸铝颗粒分散于水中形成的分散液,并将正极活性材料颗粒加入这种制备好的磷酸铝颗粒的分散液中,通过吸附的作用使磷酸铝颗粒吸附在正极活性材料大颗粒表面,再将分散液中的水蒸干,并在700℃下热处理,形成表面具有磷酸铝颗粒的正极活性材料。然而,由于磷酸铝不溶于水,通过上述方法在正极活性材料表面形成的磷酸铝包覆层不够均匀,从而使应用该正极活性材料的锂离子电池循环性能不好。

发明内容

[0004] 有鉴于此,确有必要提供一种正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法。

[0005] 一种正极活性材料包覆液,包括溶剂及能够溶于该溶剂的磷酸盐包覆前驱物,该溶剂至少包括醇类溶剂,该磷酸盐包覆前驱物通过热处理生成一磷酸盐 $\text{Al}_m\text{M}_n\text{PO}_4$,其中M为一种或多种价态为k的碱土金属元素或过渡族金属元素, $0 \leq m < 1$, $0 < n \leq 1$ 且 $3m + kn = 3$ 。

[0006] 一种正极活性材料包覆液,为一种均相的澄清溶液,包括磷酸酯类化合物、铝盐及改性元素的化合物在醇类溶剂中的混合,或者包括磷酸和五氧化二磷中至少一种、铝盐及改性元素的化合物在醇类溶剂中的混合。

[0007] 一种正极活性材料包覆液的制备方法,包括如下步骤:在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;以及在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物,该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液。

[0008] 一种正极活性材料的包覆方法,包括以下步骤:在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;以及在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物,该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到正极活性材料包覆液;将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物;以及将该固液混合

物干燥并烧结,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

[0009] 相较于现有技术,由于本发明实施例中所述正极活性材料包覆液为一均相澄清溶液,可以较容易地在正极活性材料颗粒表面均形成包覆层,使每个正极活性材料颗粒表面完全被包覆层包覆,包覆层厚度较薄且均匀连续,该包覆层可以避免正极活性材料与电解液之间的副反应,提高了电池的热稳定性以及电池容量保持性能,另一方面由于该包覆层厚度较薄,不会降低锂离子电池的电化学性能。

附图说明

[0010] 图1是本发明实施例提供的正极活性材料包覆液的制备方法及正极活性材料的包覆方法的流程图。

[0011] 图2是本发明另一实施例提供的正极活性材料包覆液的制备方法的流程图。

[0012] 图3是本发明实施例提供的400℃烧结得到的包覆层的XRD测试图。

[0013] 图4是本发明实施例提供的包覆后的锂离子电池的充放电电压曲线图。

[0014] 图5是本发明实施例提供的包覆前的锂离子电池的充放电电压曲线图。

[0015] 图6是本发明实施例提供的包覆后与包覆前的锂离子电池的循环性能比较图。

[0016] 图7是本发明实施例提供的包覆后与包覆前的锂离子电池的安全性能测试图。

具体实施方式

[0017] 以下将结合附图详细说明本发明一种正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法。

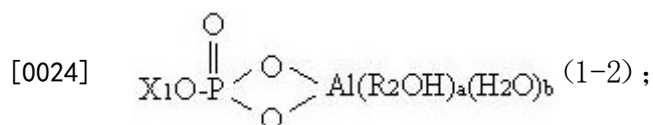
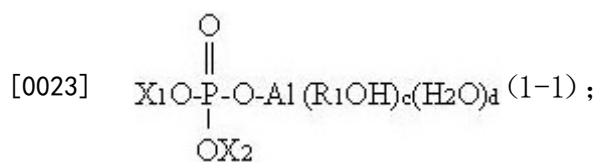
[0018] 本发明实施例首先提供一种正极活性材料包覆液,包括溶剂及能够溶于该溶剂的磷酸盐包覆前驱物。该正极活性材料包覆液为一种均相的澄清溶液,该磷酸盐包覆前驱物完全溶解于该溶剂中。该溶剂至少包括醇类溶剂,并可以进一步包括能够与该醇类溶剂互溶的其他溶剂。

[0019] 该磷酸盐包覆前驱物在通过热处理生成该磷酸盐,该磷酸盐为 $Al_mM_nPO_4$,其中改性元素M为一种或多种价态为k的碱土金属元素或过渡族金属元素,优选为+3价的Cr及Fe,+2价的Sn、Ni、Co、Cu及Mn,及+4价的Zr、Ti中的一种或多种, $0 \leq m < 1, 0 < n \leq 1$ 且 $3m+kn=3$ 。可以理解,当M为两种以上金属元素时,kn是各金属元素的价态与原子数的乘积之和。该磷酸盐中P、Al和改性元素M的摩尔比优选为P:(Al+M)=4:3~2:3。优选地,所述热处理的温度大于300℃。

[0020] 在一优选的实施例中,该磷酸盐分子表达式为 $(Al_{1-x}Mg_{x/2}Ti_{x/2})PO_4$ ($0 < x \leq 1$)、 $(Al_{1-y}Mg_{3y/2})PO_4$ ($0 < y \leq 1$)及 $(Al_{1-z}Ti_{3z/4})PO_4$ ($0 < z \leq 1$)中的至少一种。

[0021] 该正极活性材料包覆液中的溶剂可以仅为有机溶剂,优选仅为醇类溶剂。该正极活性材料包覆液中的溶剂也可以为有机溶剂与水的组合,优选为醇类溶剂与水的组合,更优选地,该溶剂中的水仅为从该磷酸盐包覆前驱物的合成原料引入的结晶水。

[0022] 在一实施例中,该磷酸盐包覆前驱物含有式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物。



[0025] 其中,该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子,可独立的选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或多种。 c 可以为1~5, d 可以为0~4,且 $c+d=5$; a 可以为1~4, b 可以为0~3,且 $a+b=4$,即每个铝原子分别与至少一个醇类溶剂分子配合,并可以与水分子配合。 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 可以为 $-\text{OH}$ 基或与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团,例如可独立的选自 $-\text{OH}$ 、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种。

[0026] 在另一实施例中,该磷酸盐包覆前驱物含有改性元素 M 取代 Al 的式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物。

[0027] 该磷酸盐包覆前驱物在该正极活性材料包覆液中的质量分数优选为0.5%~15%。

[0028] 请参阅图1,本发明实施例进一步提供一种上述正极活性材料包覆液的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0029] S1,在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;以及

[0030] S2,在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物,该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,即该正极活性材料包覆液。

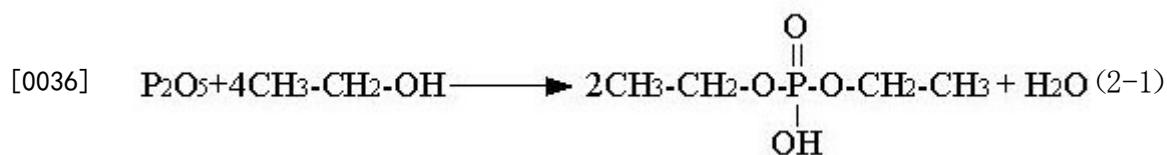
[0031] 该醇类溶剂优选为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂。

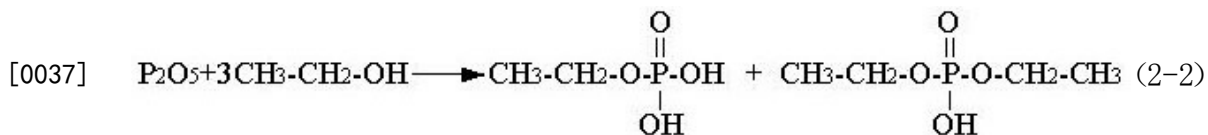
[0032] 该磷酸酯类化合物通式可以为 $\text{A}_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_m$,其中 A 为与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团,如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种, $n=1\sim3$, $m=0\sim2$, $m+n=3$ 。该磷酸酯类化合物具体可举例为磷酸一甲酯、磷酸二甲酯、磷酸三甲酯、磷酸一乙酯、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸一丁酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸一异丙酯、磷酸二异丙酯及磷酸三异丙酯中的至少一种。

[0033] 该磷酸酯类化合物与醇类溶剂的质量比优选为1:1~1:50。

[0034] 该步骤S1可进一步包括将磷酸和五氧化二磷中至少一种加入该醇类溶剂中在0~80℃温度下与该醇类溶剂发生反应生成该磷酸酯类化合物。该醇类溶剂能够使该磷酸和/或五氧化二磷完全反应并过量,优选为磷酸和/或五氧化二磷与醇类溶剂的质量比为1:1~1:50。

[0035] 本实施例中采用五氧化二磷与乙醇反应,发生的反应如式(2-1)及(2-2)所示。





[0038] 该铝盐为醇溶性铝盐,能够在醇类溶剂中解离出铝离子,优选为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上。该醇溶性铝盐总的加入量与醇类溶剂质量比优选为1:1~1:50。该磷酸酯类化合物所含的磷元素与醇溶性铝盐所含的铝元素的摩尔比为1:1。该铝盐可以带有或不带有结晶水。

[0039] 该改性元素的化合物为含有改性元素的醇溶性化合物,能够在醇类溶剂中解离出改性元素的离子,该改性元素为碱土金属或过渡族金属元素中的一种或多种,优选为+3价的Cr及Fe,+2价的Sn、Ni、Co、Cu及Mn,及+4价的Zr、Ti中的一种或多种。该改性元素的醇溶性化合物优选为硝酸镁、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、醋酸镁、醋酸镍、醋酸钴、醋酸锰、氯化锌、硝酸铜、锆酸四丁酯及钛酸四丁酯中的一种或一种以上。该改性元素的化合物加入量与醇溶性铝盐的摩尔比优选为10:1~1:10。该改性元素的化合物可以与该铝盐一起加入该磷酸酯溶液中。该磷酸酯类化合物所含的P元素与醇溶性铝盐及改性元素的化合物所含的Al元素和改性元素M的总和的摩尔比为P:(Al+M)=4:3~2:3。该改性元素的化合物可以带有或不带有结晶水。

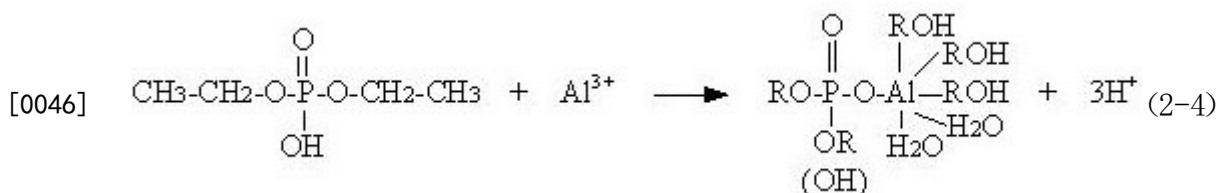
[0040] 该步骤S2中该铝盐在该醇类溶剂中与该磷酸酯类化合物发生反应,使铝离子一方面与磷酸酯类化合物上的氢氧根反应生成P-O-Al结构,另一方面与醇类溶剂分子配合,发生离子溶剂化(ionic solvation),形成配合物。该改性元素的化合物优选为在该醇类溶剂中与该磷酸酯类化合物发生反应,同样一方面生成P-O-M结构,另一方面改性元素与醇类溶剂分子配合而溶剂化。该步骤S2的反应温度优选为20℃~80℃,反应时间优选为30分钟~10小时。当该磷酸酯类化合物通式中m=0,即含有3个酯基取代时,该铝盐和/或改性元素的化合物引入的结晶水也可以使该磷酸酯类化合物发生水解,得到一个氢氧根,从而可以使上述反应进行。

[0041] 该步骤S2优选为:

[0042] S21, 将该铝盐及该改性元素的化合物的组合物加入到另一醇类溶剂中搅拌至溶解,得到铝盐及改性元素化合物的混合溶液;以及

[0043] S22,将步骤S1得到的所述磷酸酯溶液与步骤S21得到的所述混合溶液进一步混合,使该铝盐及该改性元素的化合物与该磷酸酯类化合物反应,得到均相的澄清溶液。

[0044] 在一实施例中,磷酸酯溶液与混合溶液中的铝离子反应,发生的反应如式(2-3)及(2-4)所示。



[0047] 在另一实施例中,磷酸酯溶液与混合溶液中的改性元素M的离子反应,发生的反应与式(2-3)及(2-4)相似,并将M取代Al。

[0048] 由于水对于某些正极活性材料,如高镍含量的三元正极材料及钴酸锂的性能会产生不利影响,该正极活性材料包覆液中优选为不含水,或仅含有由反应原料,即铝盐和/或改性元素的化合物引入的结晶水。在该正极活性材料包覆液的制备方法中,无论是该铝盐溶液及该改性元素化合物溶液,还是该磷酸酯溶液,以及最后得到的均相澄清溶液中优选为不含水,溶剂仅为有机溶剂,或者仅含有由铝盐和/或改性元素的化合物引入的结晶水。并且,非水体系的包覆液具有更小的粘度和表面张力,可以使正极活性材料表面包覆更加均匀。

[0049] 请参阅图2,本发明另一实施例提供另一种上述正极活性材料包覆液的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0050] S1,在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物,得到磷酸酯溶液;以及

[0051] S2,在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物,该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂,并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液,即该正极活性材料包覆液;以及

[0052] S20,加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的pH值至6~7,得到该正极活性材料包覆液。

[0053] 本实施例的正极活性材料包覆液的制备方法中,步骤S1~S2与上一实施例中均相同,区别仅在进一步包括一步骤S20,使得到的该正极活性材料包覆液的pH值为6~7。

[0054] 该步骤S20具体可以为按化学计量比称取该酸度调节剂,分次加入该均相的澄清溶液中,加入过程中不断搅拌使酸度调节剂分散均匀,直至加完。可以理解,该酸度调节剂的量不能过多,避免将该澄清溶液调成碱性,容易使该包覆前驱物分解形成沉淀,而无法得到澄清稳定的包覆液。分次加入且在加入过程中不断搅拌可以避免该酸度调节剂局部过量。

[0055] 包覆液酸性太强会导致某些正极活性材料中活性组分溶出从而使材料性能下降,破坏正极活性材料结构的稳定性。通过加入酸性调节剂将包覆液从酸性调节到接近中性,可以有效减小酸性对正极活性材料的负面影响。该酸度调节剂可以为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上,该酸度调节剂总的加入量按照N:Al摩尔比为1:1~6:1称取。

[0056] 本发明实施例进一步提供一种正极活性材料的包覆方法,应用上述正极活性材料包覆液对正极活性材料进行包覆,包括以下步骤:

[0057] S3,将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀,得到一固液混合物;以及

[0058] S4,将该固液混合物干燥并烧结,得到正极复合材料,该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

[0059] 请参阅图3,在一实施例中,该改性元素M为Mg和Ti,将该包覆液蒸干后在400℃温度下烧结得到的产物进行XRD测试可以证明该包覆层为无定型态的 $(Al_{1-x}Mg_{x/2}Ti_{x/2})PO_4$ 。

[0060] 该包覆层在该正极复合材料中的质量百分比优选为0.3%至5%,厚度优选为5nm~100nm。

[0061] 该正极活性材料可以为层状结构的锂-过渡金属氧化物,尖晶石型结构的锂-过渡

金属氧化物以及橄榄石型结构的锂-过渡金属氧化物中的至少一种,例如,橄榄石型磷酸铁锂、层状结构钴酸锂、层状结构锰酸锂、尖晶石型锰酸锂、锂镍锰氧化物及锂镍钴锰氧化物。

[0062] 在该步骤S3中,该正极活性材料表面形成一层正极活性材料包覆液形成的液相薄层。优选可以将该正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀后过滤,使该固液混合物呈浆料态,该正极活性材料包覆液仅包覆在该正极活性材料表面,有利于获得具有较薄包覆层的正极复合材料。

[0063] 在该步骤S4中,该干燥可为常温自然晾干或加热烘干,只要去除该混合物中的溶剂即可,所述加热烘干的温度优选为30℃~100℃。所述烧结在空气中进行,使该磷酸盐包覆前驱物中的有机基团去除,生成该包覆层。该烧结温度为300℃~800℃,本实施例中为400℃。该烧结时间优选为3小时~8小时。

[0064] 由于本发明实施例中所述正极活性材料包覆液为一均相澄清溶液,可以较容易地在正极活性材料颗粒表面均形成包覆层,使每个正极活性材料颗粒表面完全被包覆层包覆,包覆层厚度较薄且均匀连续,该包覆层可以避免正极活性材料与电解液之间的副反应,提高了电池的热稳定性以及电池容量保持性能,另一方面由于该包覆层厚度较薄,不会降低锂离子电池的电化学性能。进一步地,当在包覆层中增加改性元素时,改性元素部分取代铝元素,多种金属离子的包覆层存在协同作用,能够提高包覆后材料的电化学性能。

[0065] 实施例1

[0066] 将五氧化二磷与乙醇按照摩尔比1:10的比例混合,在室温搅拌使五氧化二磷完全反应生成磷酸酯溶液;将硝酸铝、乙酸镁、钛酸四丁酯按照摩尔比8:1:1溶于乙醇配制成金属盐溶液;将磷酸酯溶液与该金属盐溶液混合,该磷酸酯与金属盐(M=Al+Mg+Ti)混合溶液中P:M的摩尔比为1:1,在50℃搅拌反应得到均相澄清的正极活性材料包覆液。

[0067] 将该正极活性材料包覆液与正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 按照质量比1:5~1:2混合,过滤多余液相,在60℃烘干之后在400℃空气中烧结,得到正极复合材料并组装锂离子电池。该锂离子电池中电解液为 $1.0\text{ mol L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ (EC/EMC=3:7,质量比),负极为金属锂片,进行充放电性能测试。

[0068] 将该正极活性材料包覆液单独在60℃烘干之后在400℃空气中烧结,得到的产物进行XRD测试,结果如图3的 $(\text{Al}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1})\text{PO}_4$ 所示。

[0069] 实施例2

[0070] 与实施例1相同,区别仅在硝酸铝、乙酸镁及钛酸四丁酯的摩尔比为6:2:2,包覆液烘干并烧结产物XRD测试结果如图3的 $(\text{Al}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{PO}_4$ 所示。

[0071] 实施例3

[0072] 与实施例1相同,区别仅在硝酸铝、乙酸镁及钛酸四丁酯的摩尔比为1:1:1,包覆液烘干并烧结产物XRD测试结果如图3的 $(\text{Al}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.33})\text{PO}_4$ 所示。

[0073] 实施例4

[0074] 与实施例1相同,区别仅在不使用硝酸铝,乙酸镁与钛酸四丁酯的摩尔比为1:1,包覆液烘干并烧结产物XRD测试结果如图3的 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{PO}_4$ 所示。

[0075] 对比例1

[0076] 将未包覆的正极活性材料组装锂离子电池,除正极活性材料未进行包覆外,电池的其它组分与充放电性能测试条件与实施例1相同。

[0077] 请参阅图4,将实施例1的锂离子电池在4.6~3.0V电压范围采用不同电流密度进行恒流充放电循环,分别为0.1C充电/0.1C放电,以及0.5C充电/0.5C放电,可以看到电池在大电流放电时仍然具有较高的比容量,且100次循环后衰减较小,具有较好的容量保持率。

[0078] 请参阅图5及图6,以相同条件对对比例1的锂离子电池进行恒流充放电循环,可以看到电池在大电流放电100次循环时放电比容量即明显降低,容量保持率较差。由此可知,包覆对正极活性材料的容量保持率改善明显,能够极大的提高锂离子电池的电化学性能。

[0079] 请参阅图7,将实施例1与对比例1的锂离子电池以1.0A电流充电至10.0V,进行电池的过充电测试,在这一过程对电池温度进行测量,可以看到实施例1比对比例1的电池温度明显降低,对电池的安全性能有明显提升。

[0080] 另外,本领域技术人员还可在本发明精神内作其它变化,当然这些依据本发明精神所作的变化,都应包含在本发明所要求保护的范围内。

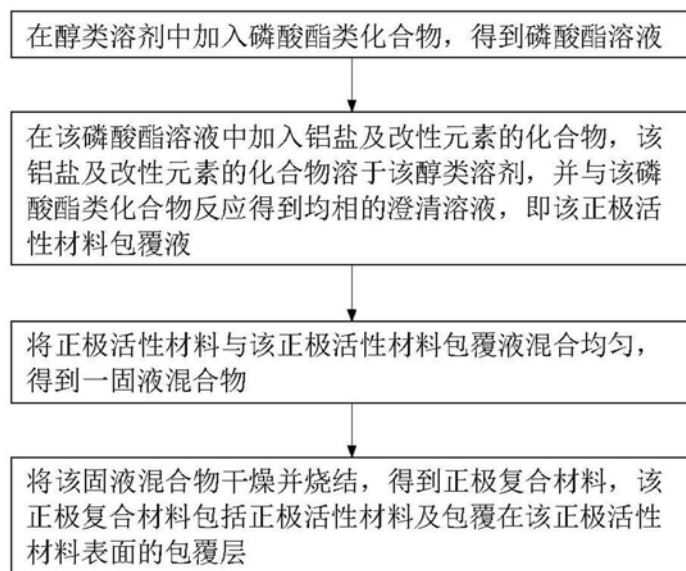


图1

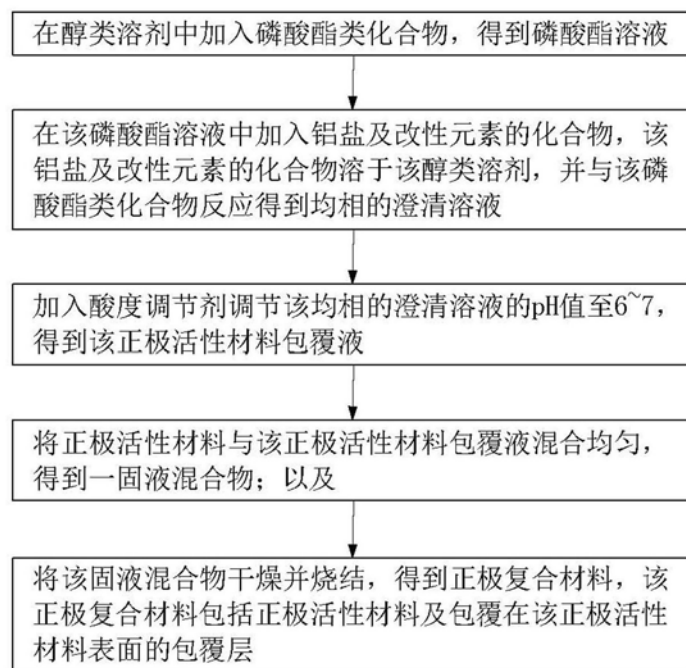


图2

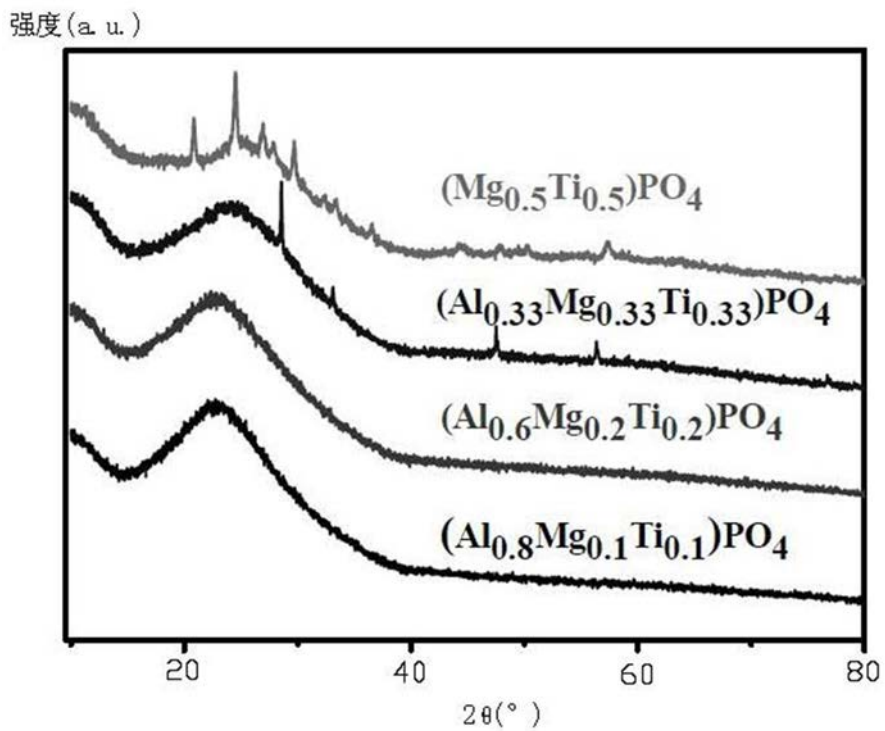


图3

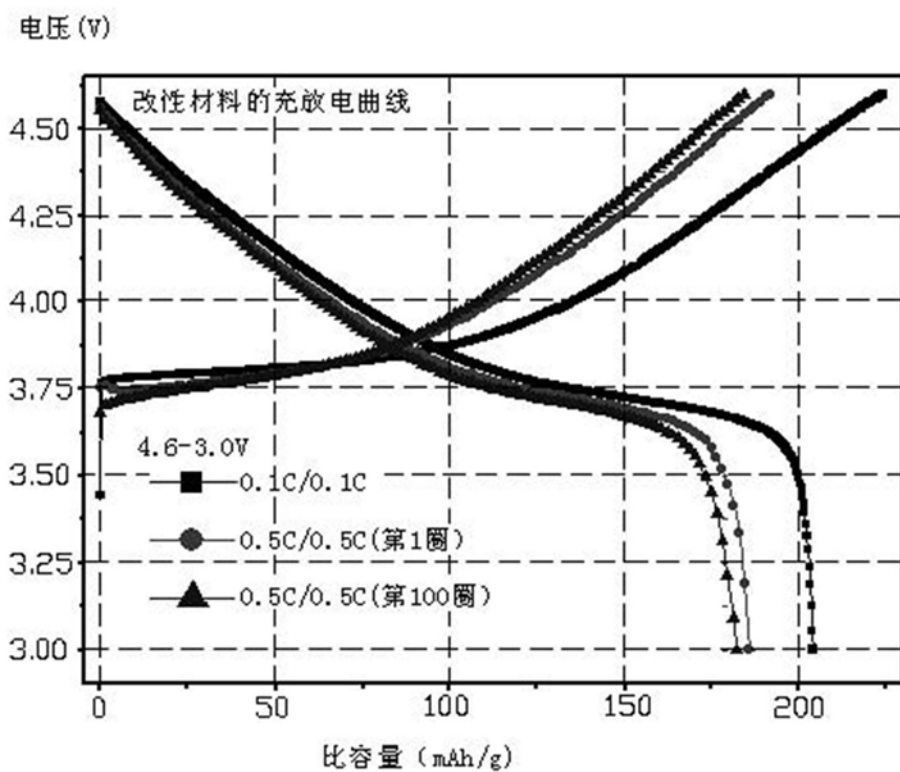


图4

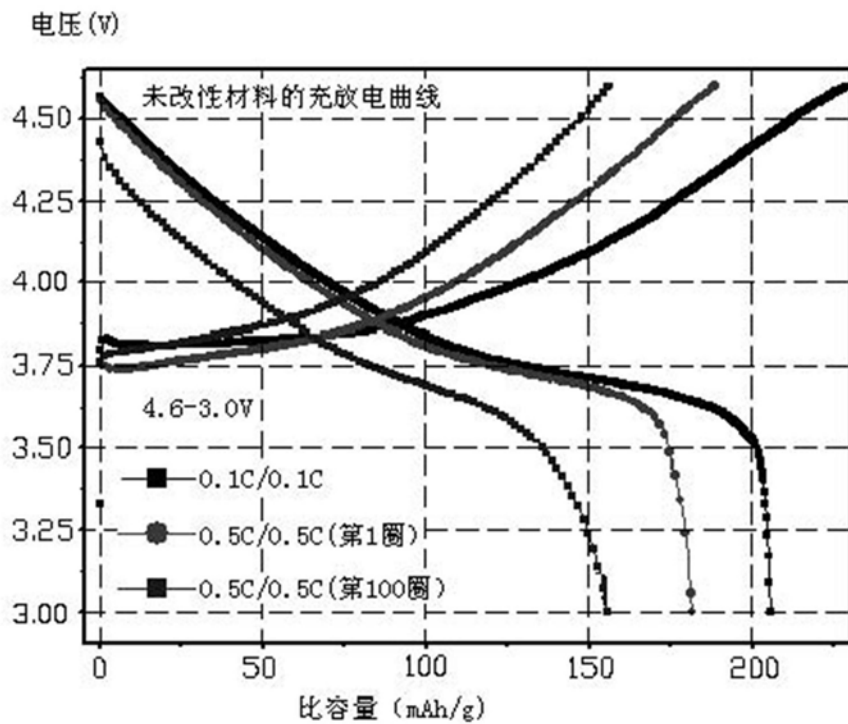


图5

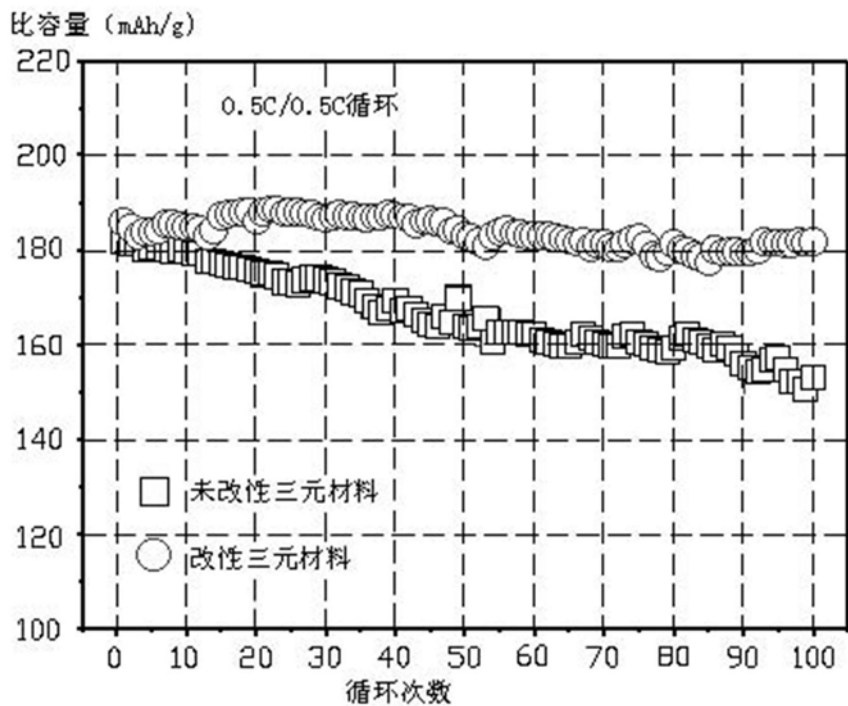


图6

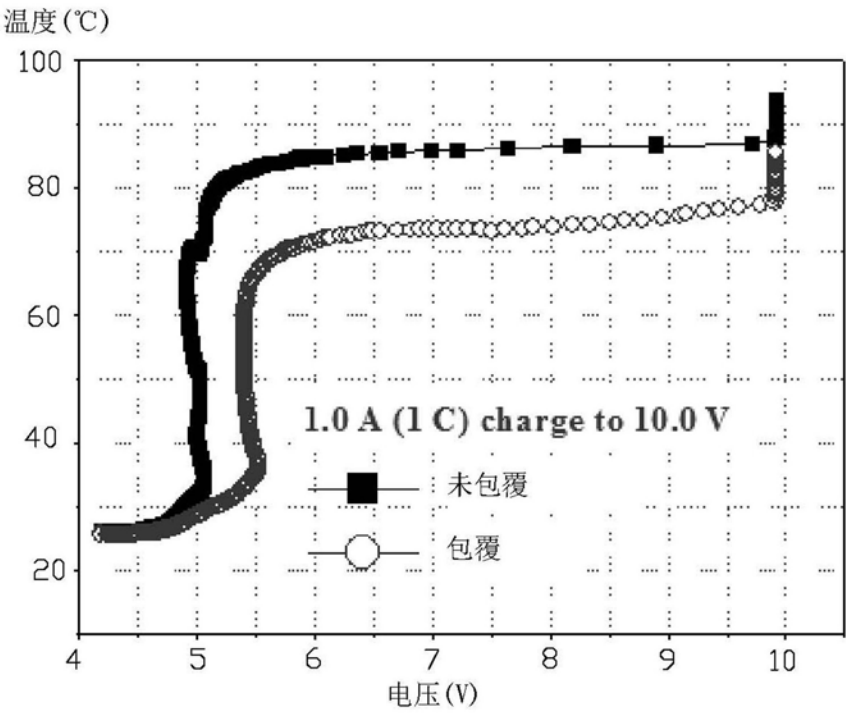


图7