



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920947 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710261445.9

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.04.20

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 尹鸽平 申斌 徐星 左朋建

杜春雨 高云智 程新群 马玉林

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 侯静

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

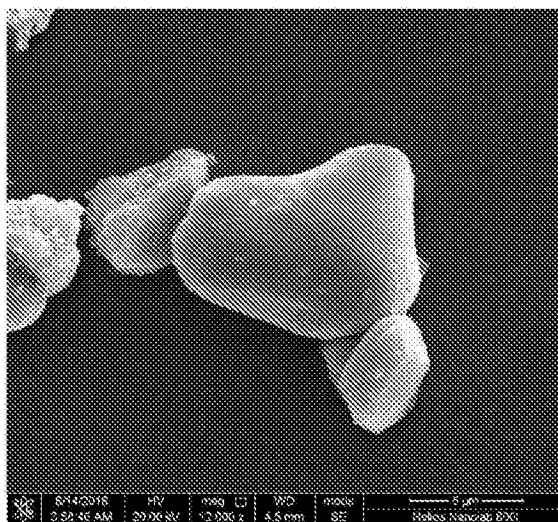
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性
钴酸锂复合材料及其制备方法

(57)摘要

一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性
钴酸锂复合材料及其制备方法,本发明涉及锂离子
电池正极材料及其制备方法领域。本发明要解决
4.55V高电压下钴酸锂正极材料循环性能、倍
率性能及其与电解液的相容性差的技术问题。复
合材料为钴酸锂正极材料被包覆一层含锂的氟
磷酸盐,其中被包覆的钴酸锂正极材料为层状材
料,化学式为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$,其中 $0 \leq x \leq 0.2$,包覆
层材料的化学式为 $\text{LiM}'\text{PO}_4\text{F}_{1+y}$, $0 \leq y \leq 1.2$;方
法:一、制备包覆层材料溶液;二、制备浆料;三、
干燥、四、烧结。本发明制备工艺简单,并且成本
低、易于实现产业化。本发明制备的氟磷酸盐类
锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料用于
锂离子二次电池。



1. 一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料,其特征在于该复合材料为钴酸锂正极材料被包覆一层含锂的氟磷酸盐,其中被包覆的钴酸锂正极材料为层状材料,化学式为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$,其中 $0 \leq x \leq 0.2$,M为Mg、Ca、Cu、Ni、Al、Fe、Ti、Mn和Zr中的一种或多种组合;包覆层材料的化学式为 $\text{LiM}'\text{PO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$, $0 \leq y \leq 1.2$,其中M'是Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Ba、Ce、Sn、Sb、La和Bi中的一种或多种组合。

2. 根据权利要求1所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料,其特征在于所述的包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.005~0.1。

3. 根据权利要求1所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料,其特征在于所述的包覆层材料的厚度为2~200nm。

4. 如权利要求1所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,其特征在于该方法具体是按照以下步骤进行的:

一、将锂源、M'源、磷源和氟源与溶剂混合均匀,加入分散剂,得到包覆层材料溶液;其中M'源为可溶性金属硝酸盐、金属盐酸盐、金属硫酸盐、金属醋酸盐和金属草酸盐中的一种或几种的混合,其中金属元素为Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Ba、Ce、Sn、Sb、La和Bi中的一种或多种组合;其中按照 $\text{LiM}'\text{PO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$ 中锂、M'、磷和氟原子数之比称取锂源、M'源、磷源和氟源, $0 \leq y \leq 1.2$;

二、将钴酸锂正极材料加入步骤一得到的包覆层材料溶液中,搅拌均匀,得到浆料;其中包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.005~0.1;

三、将步骤二得到的浆料在温度为50~200℃条件下,干燥处理0.5~5h,得到固体滤饼;

四、控制升温速度为2~10℃/min,将固体滤饼在温度为400~1000℃条件下进行烧结,保温2~20h,冷却,然后过筛,得到一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

5. 根据权利要求4所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中锂源为乙酸锂、碳酸锂、硝酸锂、氯化锂和氢氧化锂中的一种或几种的混合。

6. 根据权利要求4所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中磷源为磷酸二氢氨、磷酸、磷酸氢二氨、磷酸氨、磷酸锂和五氧化二磷中的一种或几种的混合。

7. 根据权利要求4所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中氟源为氢氟酸、氟化锂、氟化铵、氟化氢铵和氟化钠中的一种或几种的混合。

8. 根据权利要求4所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中分散剂为氨水、氯化铵、碳酸铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵、EDTA、柠檬酸铵、乙二胺、乙酸、氟化钠、酒石酸、马来酸、琥珀酸、柠檬酸和丙二酸中的一种或其中几种的混合。

9. 根据权利要求4所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中分散剂与锂源的摩尔量相等。

10. 根据权利要求4所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料

的制备方法,其特征在于步骤四中过筛时,孔径为200目。

一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料及其制备方法领域。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有能量密度大、工作电压高、循环性能好、自放电小、体积小等优点,已经在移动通信设备、小型电子产品、航空航天及生物医药等领域得到广泛应用,也逐渐应用于纯电动汽车、混合电动汽车等动力电池领域。

[0003] 锂离子二次电池的性能主要由其正极材料决定,目前市场上使用最多的是钴酸锂材料。但近年来随着电子产品的不断发展,消费市场对锂离子电池的容量、循环寿命、安全性能等综合性能提出更高要求。然而,由于受到其结构稳定性的影响,实际应用中的钴酸锂的比容量只能发挥其理论容量(273mAh/g)的一半左右,约140mAh/g。而且,随着充电电压的上升,钴酸锂中三价钴离子氧化至+4价,其很强的氧化性会不断氧化电解液中的有机成分,从而沉积出一层薄膜在正极的表面,导致在循环过程中钴酸锂的容量逐渐衰减。目前,主要通过体相掺杂和表面包覆等改性技术来提高钴酸锂正极材料的各项性能,并且得到广泛的应用,其中,表面包覆改性的方法易于操作,且改性效果明显更加受到人们的关注。

[0004] 常见的包覆材料主要有氧化物、氟化物、磷酸盐、硅酸盐、固态电解质类等。氧化物是最早应用于包覆改性钴酸锂的一种材料,这是由于同钴酸锂晶体结构一样,氧化物也是又金属离子和氧离子组成的八面体堆叠形成的晶体,这就使得氧化物与钴酸锂具有较好的晶格相容性,从而易于在钴酸锂表面形成较好的包覆层。与在含LiPF₆电解液体系中,由于痕量水的存在而生成能影响钴酸锂结构的HF,氧化物能与HF反应,抑制其对LiCoO₂结构的破坏。常用于包覆的氧化物有Al₂O₃, MgO, ZnO, ZrO₂, TiO₂等。Zhao等人[Electrochimica Acta, 2015 (174):384-390]采用蒸汽辅助水解方法制备了不同Al₂O₃包覆的钴酸锂材料,物理测试结果表明Al₂O₃包覆层均匀的分布在钴酸锂颗粒表面,Al₂O₃的包覆没有影响到钴酸锂的晶体结构,包覆层的厚度约为20nm。电化学测试结果显示,在3-4.5V的测试电压范围内,所有Al₂O₃包覆的材料显示优于未掺杂材料循环稳定性和倍率性能。与氧化物和氟化物相比,聚阴离子结构的磷酸盐和硅酸盐拥有更加稳定的结构,且含锂的磷酸盐或者硅酸盐大部分具有较好的锂离子传导特性,所以也较常用于对正极材料的表面包覆改性。Jaepi Cho等人[Angewandte Chemie International Edition, 2003 (42):1618-1621.]首次采用液相法制备了纳米AlPO₄包覆的钴酸锂材料,研究结果表明纳米AlPO₄的包覆有效的改善了钴酸锂材料的过充能力和热稳定性。作者认为性能的提升主要是由于AlPO₄包覆层中,P=O双键键能较大(5.64eV),不易发生化学反应,且聚阴离子PO₄³⁻和Al³⁺之间的强共价键作用保证了材料的热稳定性。除此之外,含锂化合物主要包括Li₂TiO₃、Li₂SiO₃、Li₂ZrO₂、Li₃PO₄及LiPON等固态电解质类材料也被应用于钴酸锂材料的表面包覆,与氧化物等相比,这一类材料在一定程度上改善了保护层的锂离子传导特性。但是,由于氧化物等包覆层较低的锂离子传导率和锂离子传导材料的低电子电导制约了钴酸锂材料性能的进一步提升,故有必要

设计一种同时具有较高锂离子电导率和一定电子电导率的包覆层用于进一步提升钴酸锂材料在高电压下的电化学性能。

发明内容

[0005] 本发明要解决4.55V高电压下钴酸锂正极材料循环性能、倍率性能及其与电解液的相容性差的技术问题,而提供一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料及其制备方法。

[0006] 一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料为钴酸锂正极材料被包覆一层含锂的氟磷酸盐,其中被包覆的钴酸锂正极材料为层状材料,化学式为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$,其中 $0 \leq x \leq 0.2$,M为Mg、Ca、Cu、Ni、Al、Fe、Ti、Mn和Zr中的一种或多种组合;包覆层材料的化学式为 $\text{LiM}'\text{PO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$, $0 \leq y \leq 1.2$,其中M'是Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Ba、Ce、Sn、Sb、La和Bi中的一种或多种组合。

[0007] 一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0008] 一、将锂源、M'源、磷源和氟源与溶剂混合均匀,加入分散剂,得到包覆层材料溶液;其中M'源为可溶性金属硝酸盐、金属盐酸盐、金属硫酸盐、金属醋酸盐和金属草酸盐中的一种或几种的混合,其中金属元素为Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Ba、Ce、Sn、Sb、La和Bi中的一种或多种组合;其中按照 $\text{LiM}'\text{PO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$ 中锂、M'、磷和氟原子数之比称取锂源、M'源、磷源和氟源, $0 \leq y \leq 1.2$;

[0009] 二、将钴酸锂正极材料加入步骤一得到的包覆层材料溶液中,搅拌均匀,得到浆料;其中包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.005~0.1;

[0010] 三、将步骤二得到的浆料在温度为50~200℃条件下,干燥处理0.5~5h,得到固体滤饼;

[0011] 四、控制升温速度为2~10℃/min,将固体滤饼在温度为400~1000℃条件下进行烧结,保温2~20h,冷却,然后过筛,得到一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

[0012] 具有钠超离子导体结构的锂超离子导体具有较高的锂离子传导率和稳定的晶体结构。其中氟磷酸金属锂盐,例如氟磷酸铝锂(LiAlPO_4F),具有较好的锂离子传导能力,调整其中F的含量($\text{LiAlPO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$),可以得到部分F取代O晶格缺陷,从而提升材料的电子传导能力。采用该类氟磷酸盐对钴酸锂进行表面包覆改性可以有效的改善包覆层的锂离子和电子的传导特性,提升钴酸锂在高电压条件下的循环性能和倍率性能。

[0013] 本发明的有益效果是:

[0014] 1. 锂离子电池正极材料表面在包覆锂离子-电子混合导体材料过程中,首先包覆材料在液相中混合分散均匀,蒸干溶剂后形成网状结构的薄膜覆盖在正极材料表面,使锂离子电池正极材料表面实现均匀一致的包覆层。

[0015] 2. 包覆层中含有的磷酸盐在由于较强的磷氧键,在高电压的环境下也不会与电解液发生反应,能够有效地抑制充放电过程中正极材料表面电解液分解等副反应。

[0016] 3. 在电化学循环过程中,通过本发明方法制得的锂离子电池正极材料表面氟磷酸盐包覆层能够有效阻止正极材料与电解液的副反应发生,减缓电解液中HF对锂离子电池正

极材料的侵蚀,提高锂离子电池正极材料的循环稳定性。

[0017] 4.在电化学循环过程中,通过本发明方法制得的锂离子电池正极材料表面氟磷酸盐包覆层同时具有较好的锂离子传导特性和一定的电子电导特性,改善了材料的锂离子电导率和电子电导率,提高锂离子电池正极材料的倍率性能。

[0018] 5.本发明的制备工艺简单,并且成本低、易于实现产业化。

[0019] 本发明制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料用于锂离子二次电池。

附图说明

[0020] 图1为实施例一中使用的原始材料钴酸锂正极材料 LiCoO_2 扫描电镜图;

[0021] 图2为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@ LiCoO_2 锂离子电池正极材料扫描电镜图;

[0022] 图3为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@ LiCoO_2 锂离子电池正极材料透射电镜图;

[0023] 图4为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@ LiCoO_2 锂离子电池正极材料X射线衍射图谱;

[0024] 图5为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@ LiCoO_2 锂离子电池正极材料与原始材料的电化学循环曲线对比图;其中曲线1代表原始材料,曲线2代表氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料;

[0025] 图6为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@ LiCoO_2 锂离子电池正极材料与原始材料的电化学倍率性能对比图;其中曲线1代表原始材料,曲线2代表氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

具体实施方式

[0026] 本发明技术方案不局限于以下所列举的具体实施方式,还包括各具体实施方式之间的任意组合。

[0027] 具体实施方式一:本实施方式一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料为钴酸锂正极材料被包覆一层含锂的氟磷酸盐,其中被包覆的钴酸锂正极材料为层状材料,化学式为 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$,其中 $0 \leq x \leq 0.2$,M为Mg、Ca、Cu、Ni、Al、Fe、Ti、Mn和Zr中的一种或多种组合;包覆层材料的化学式为 $\text{LiM}'\text{PO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$, $0 \leq y \leq 1.2$,其中M'是Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Ba、Ce、Sn、Sb、La和Bi中的一种或多种组合。

[0028] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:所述的包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.005~0.1。其它与具体实施方式一相同。

[0029] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:所述的包覆层材料的厚度为2~200nm。其它与具体实施方式一或二相同。

[0030] 具体实施方式四:具体实施方式一所述的一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0031] 一、将锂源、M'源、磷源和氟源与溶剂混合均匀,加入分散剂,得到包覆层材料溶液;其中M'源为可溶性金属硝酸盐、金属盐酸盐、金属硫酸盐、金属醋酸盐和金属草酸盐中

的一种或几种的混合,其中金属元素为Zr、Fe、Sm、Pr、Nb、Ga、Zn、Y、Mg、Al、Cr、Ca、Ti、Cu、Sr、Ba、Ce、Sn、Sb、La和Bi中的一种或多种组合;其中按照 $\text{LiM}'\text{PO}_{4-y}\text{F}_{1+y}$ 中锂、M'、磷和氟原子数之比称取锂源、M'源、磷源和氟源, $0 \leq y \leq 1.2$;

[0032] 二、将钴酸锂正极材料加入步骤一得到的包覆层材料溶液中,搅拌均匀,得到浆料;其中包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.005~0.1;

[0033] 三、将步骤二得到的浆料在温度为50~200℃条件下,干燥处理0.5~5h,得到固体滤饼;

[0034] 四、控制升温速度为2~10℃/min,将固体滤饼在温度为400~1000℃条件下进行烧结,保温2~20h,冷却,然后过筛,得到一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

[0035] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式四不同的是:步骤一中锂源为乙酸锂、碳酸锂、硝酸锂、氯化锂和氢氧化锂中的一种或几种的混合。其它与具体实施方式四相同。

[0036] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式四或五不同的是:步骤一中磷源为磷酸二氢氨、磷酸、磷酸氢二氨、磷酸氨、磷酸锂和五氧化二磷中的一种或几种的混合。其它与具体实施方式四或五相同。

[0037] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式四至六之一不同的是:步骤一中氟源为氢氟酸、氟化锂、氟化铵、氟化氢铵和氟化钠中的一种或几种的混合。其它与具体实施方式四至六之一相同。

[0038] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式四至七之一不同的是:步骤一中分散剂为氨水、氯化铵、碳酸铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵、EDTA、柠檬酸铵、乙二胺、乙酸、氟化钠、酒石酸、马来酸、琥珀酸、柠檬酸和丙二酸中的一种或其中几种的混合。其它与具体实施方式四至七之一相同。

[0039] 上述具体实施方式多种物质混合时按任意比例。

[0040] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式四至八之一不同的是:步骤一中分散剂与锂源的摩尔量相等。其它与具体实施方式四至八之一相同。

[0041] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式四至九之一不同的是:步骤四中过筛时,孔径为200目。其它与具体实施方式四至九之一相同。

[0042] 采用以下实施例验证本发明的有益效果:

[0043] 实施例一:

[0044] 本实施例一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0045] 一、将二水合乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢氨和氟化铵(NH_4F)与水混合均匀,加入与乙酸锂等摩尔量的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$),采用去离子水定容浓度为0.1mol/L,得到包覆层材料溶液($\text{LiAlPO}_{3.95}\text{F}_{1.05}$);其中二水合乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢氨和氟化铵(NH_4F)的摩尔比为1:1:1:1.05;

[0046] 二、将5g钴酸锂正极材料加入步骤一得到的包覆层材料溶液中,搅拌均匀,得到浆料,其中按照包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.02,称取包覆层材料溶液;

[0047] 三、将步骤二得到的浆料在温度为100℃条件下,干燥处理4h,得到固体滤饼;

[0048] 四、控制升温速度为10℃/min,将固体滤饼在温度为600℃条件下进行烧结,保温4h,冷却,然后过筛,孔径为200目,得到一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

[0049] 图1为实施例一中使用的原始材料钴酸锂正极材料LiCoO₂扫描电镜图;

[0050] 图2为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@LiCoO₂锂离子电池正极材料扫描电镜图;

[0051] 图3为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@LiCoO₂锂离子电池正极材料透射电镜图;

[0052] 图4为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@LiCoO₂锂离子电池正极材料X射线衍射图谱;

[0053] 图5为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@LiCoO₂锂离子电池正极材料与原始材料的电化学循环曲线对比图;其中曲线1代表原始材料,曲线2代表氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料;

[0054] 图6为实施例一制备的氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料氟磷酸铝锂@LiCoO₂锂离子电池正极材料与原始材料的电化学倍率性能对比图;其中曲线1代表原始材料,曲线2代表氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

[0055] 实施例二:

[0056] 本实施例一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0057] 一、将二水合乙酸锂(CH₃COOLi·2H₂O)、九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)、磷酸二氢氨和氟化铵(NH₄F)与水混合均匀,加入与乙酸锂等摩尔量的柠檬酸(C₆H₈O₇),采用去离子水定容浓度为0.1mol/L,得到包覆层材料溶液(LiAlPO_{3.95}F_{1.05});其中二水合乙酸锂(CH₃COOLi·2H₂O)、九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)、磷酸二氢氨和氟化铵(NH₄F)的摩尔比为1:1:1:1.05;

[0058] 二、将5g钴酸锂正极材料加入步骤一得到的包覆层材料溶液中,搅拌均匀,得到浆料,其中按照包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.01,称取包覆层材料溶液;

[0059] 三、将步骤二得到的浆料在温度为100℃条件下,干燥处理4h,得到固体滤饼;

[0060] 四、控制升温速度为10℃/min,将固体滤饼在温度为550℃条件下进行烧结,保温4h,冷却,然后过筛,孔径为200目,得到一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

[0061] 实施例三:

[0062] 本实施例一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0063] 一、将二水合乙酸锂(CH₃COOLi·2H₂O)、九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)、磷酸二氢氨和氟化铵(NH₄F)与水混合均匀,加入与乙酸锂等摩尔量的柠檬酸(C₆H₈O₇),采用去离子水定容浓度为0.1mol/L,得到包覆层材料溶液(LiAlPO_{3.95}F_{1.05});其中二水合乙酸锂(CH₃COOLi·2H₂O)、九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)、磷酸二氢氨和氟化铵(NH₄F)的摩尔比为1:1:1:1.05;

[0064] 二、将5g钴酸锂正极材料加入步骤一得到的包覆层材料溶液中,搅拌均匀,得到浆料,其中按照包覆层材料与钴酸锂正极材料的质量比为0.04,称取包覆层材料溶液;

[0065] 三、将步骤二得到的浆料在温度为100℃条件下,干燥处理4h,得到固体滤饼;

[0066] 四、控制升温速度为10℃/min,将固体滤饼在温度为700℃条件下进行烧结,保温4h,冷却,然后过筛,孔径为200目,得到一种氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性钴酸锂复合材料。

[0067] 为了测定采用本发明氟磷酸盐类锂离子-电子混合导体改性层状正极材料的电化学性能,将上述合成的表面改性的钴酸锂正极材料、乙炔黑以及PVDF(聚偏氟乙烯)按照85:5:10的比例在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铝箔基底上。将得到的正极极片在120℃条件下烘干后,在一定压力下压紧,继续在120℃下烘干10小时,然后将正极极片裁冲剪成面积为1.54cm²的圆形薄片作为正极,以锂片为负极,以浓度为1mol/L的LiPF₆的EC+EMC+DEC(体积比1:1:1)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成实验电池。

[0068] 实验电池采用新威电化学测试通道进行充放电循环测试。充放电电流为100mA/g,充电截止电压为4.55V,放电截止电压为2.75V。从附图5充放电曲线中可以发现,改性之后的钴酸锂正极材料的初始容量略低于未改性材料。随着循环的进行,未包覆钴酸锂材料的比容量出现了明显的下降趋势,50次循环后其放电比容量下降到初始容量的34.8%。而氟磷酸盐包覆钴酸锂材料的循环性能得到了明显的提升,50次循环后容量保持率分别为90.8%。这一结果表明,氟磷酸盐的包覆均有效地改善了钴酸锂材料的循环稳定性能,从附图6的倍率性能曲线中可以发现,改性之后的锂离子电池正极材料与未改性的材料倍率性能相比也得到了显著的提升,尤其在8C的大倍率条件下,未包覆材料基本不能放出容量,而氟磷酸盐包覆的材料放电容量已让能达到100mAh/g以上。

[0069] 将本发明表面改性技术制得的锂离子电池正极材料在HitachiS-4000电子扫描显微镜上进行颗粒大小和形貌观察。从附图1和附图2可以发现,采用本发明的表面改性技术制得的钴酸锂材料与原始材料相比,其表面的粗糙度有所增大,说明表面被氟磷酸盐覆盖,但是颗粒大小没有发生变化,也没有出现破碎现象,附图3中可以看出包覆层的厚度在15nm左右,说明本发明的表面改性技术可以很好的维持正极材料的原有形貌和结构。

[0070] 将本发明表面改性技术制得的钴酸锂正极材料的晶体结构采用RigakuB/Max-2400X射线衍射仪进行分析。从附图4中可以发现表面改性材料具有标准的层状结构,无杂质相存在,表明本发明的表面改性技术是非常温和的技术,不会对材料的本体结构产生影响。

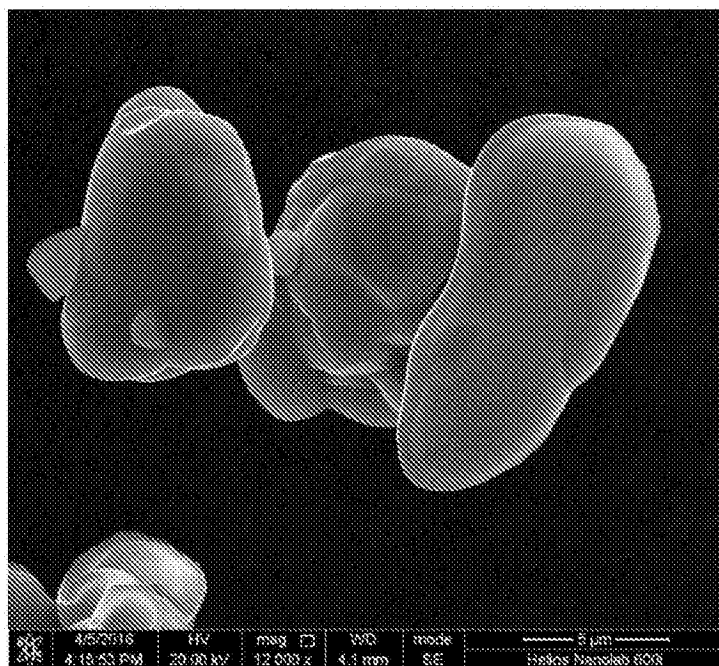


图1

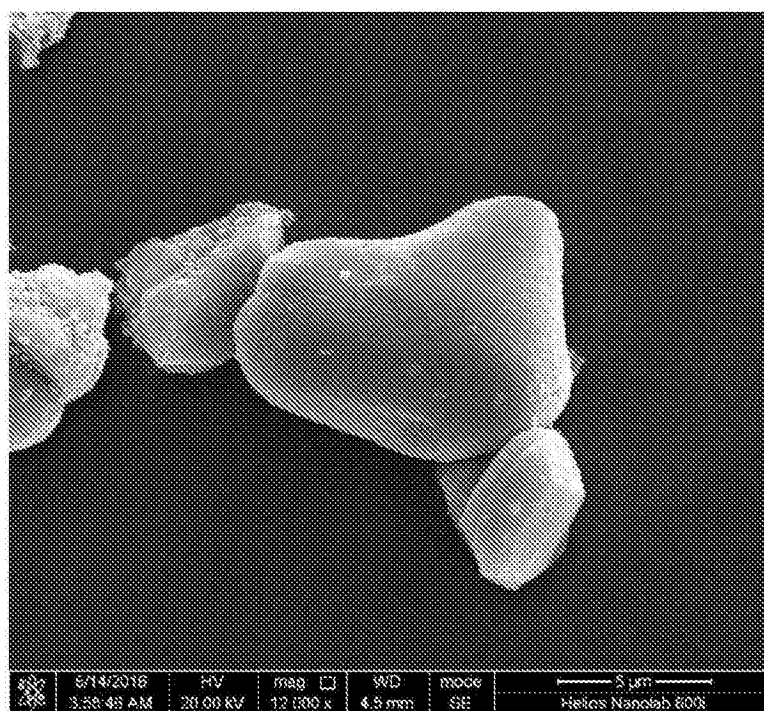


图2

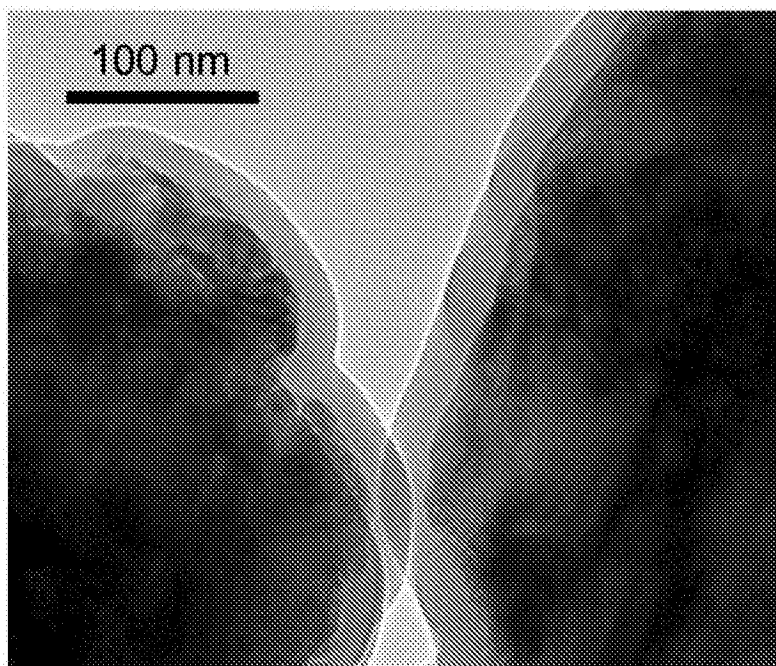


图3

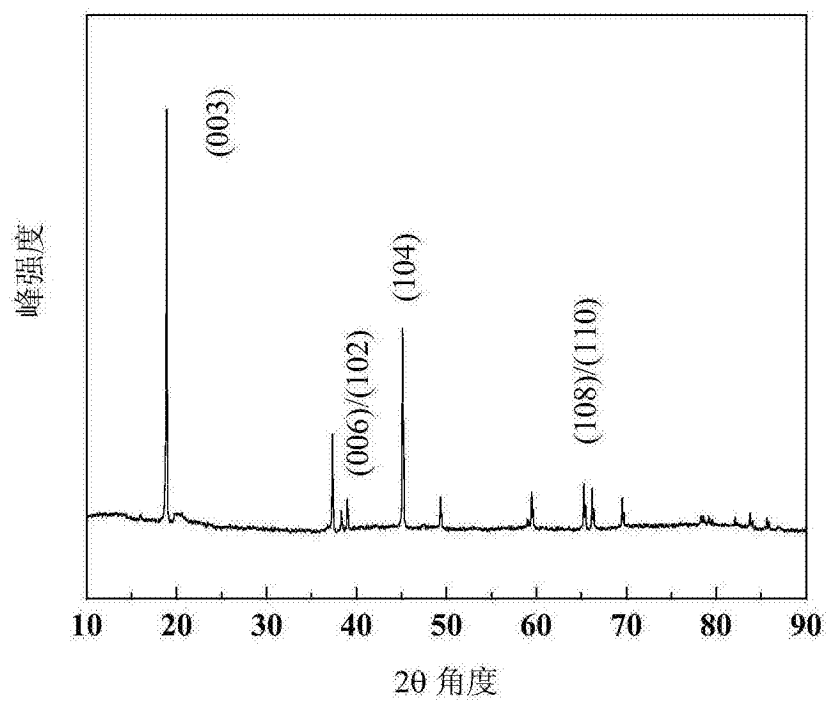


图4

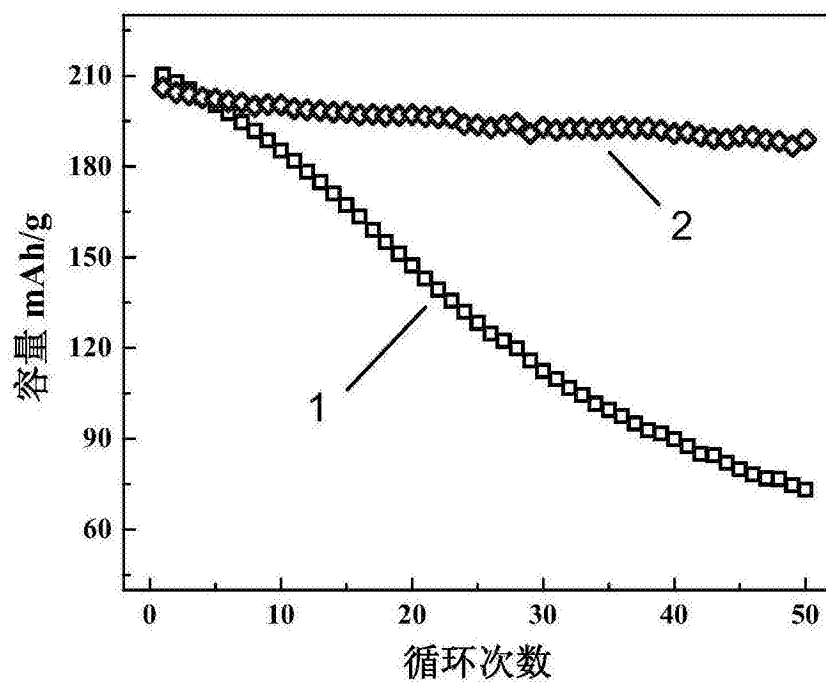


图5

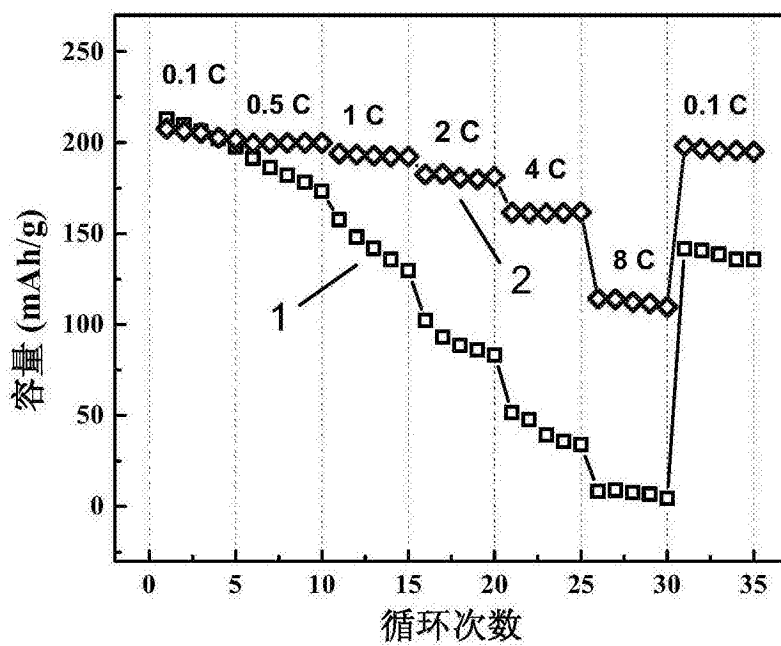


图6