



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114506830 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 17

(21) 申请号 202011284593.0

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.11.17

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 松山湖材料实验室

地址 523000 广东省东莞市松山湖大学创
新城A1栋

(72) 发明人 武恂达 黄学杰 詹元杰 马晓威

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限
公司 44224

专利代理师 王秉丽

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

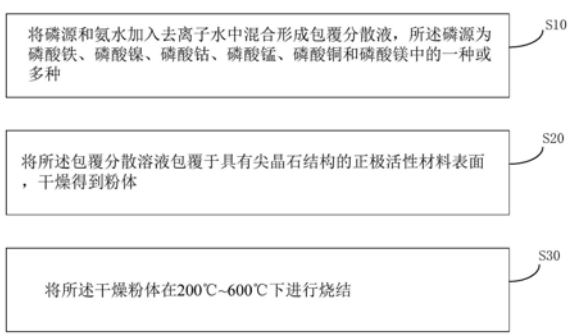
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,包括以下步骤:将磷源和氨水加入去离子水中混合形成包覆分散液,所述磷源为磷酸铁、磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸铜和磷酸镁中的一种或多种;将所述包覆分散液包覆于具有尖晶石结构的正极活性材料表面,干燥得到粉体;以及将所述干燥粉体在200℃~600℃下进行烧结。



1. 一种磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S10、将磷源和氨水加入去离子水中混合形成包覆分散液,所述磷源为磷酸铁、磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸铜和磷酸镁中的一种或多种;

步骤S20、将所述包覆分散液包覆于具有尖晶石结构的正极活性材料表面,干燥得到粉体;以及

步骤S30、将所述干燥粉体在 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下进行烧结。

2. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述正极活性材料的化学式为 $\text{LiMn}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_y$,其中, $0\leq x\leq 0.7$, $3.8\leq y\leq 4.2$,A选自碱土金属元素、准金属元素或过渡金属元素中的一种或多种,优选地,A选自Li、Mg、Zn、Ni、Mn、Fe、Co、Ti、Y、Sc、Ru、Cu、Mo、Ge、W、Zr、Ca、Ta、Al、Nb、B、Si、F、S、P和Sr中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述正极活性材料的粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述包覆分散液中还含有锂前驱体,所述锂前驱体为氢氧化锂。

5. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述氨水的摩尔浓度为 $5\text{mol/L}\sim 50\text{mol/L}$,所述磷源、氨水和锂前驱体的质量为 $(1\sim 5):(20\sim 50):(0.1\sim 2)$ 。

6. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述包覆分散液和所述正极活性材料的质量比为 $(30\sim 300):(20\sim 200)$ 。

7. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,步骤S20包括以下步骤:

将所述正极活性材料放置于环境温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的密闭容器中,并利用气流或机械搅拌使所述正极活性材料翻滚;

将所述包覆分散液以 $1\text{g/s}\sim 200\text{g/s}$ 的喷射速度喷入所述密闭容器中;以及

喷射完后, $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 烘干。

8. 根据权利要求1所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,步骤S20包括以下步骤:

将所述正极活性材料浸渍在所述包覆分散液中,采用喷雾干燥法或真空耙式干燥法进行干燥。

9. 根据权利要求8所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述喷雾干燥的方法包括以下步骤:

将浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液,以 $5\text{g/min}\sim 5\text{kg/min}$ 的喷射速度喷入具有热风循环的腔体中并于所述腔体中停留直至烘干,热风的温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

10. 根据权利要求8所述的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述喷雾干燥的方法包括以下步骤:

将浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液放入密闭容器中加热,加热温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,加热的同时进行搅拌和抽真空,使溶剂挥发。

磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及一种磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池与其他的可充电的电池体系相比,具有工作电压高、重量轻、体积小、无记忆效应、自放电率低、循环寿命长、能量密度高等优点,目前已广泛应用于手机、笔记本电脑、平板电脑等移动终端产品。近年来,出于对环境保护方面的考虑,电动汽车在各国政府和汽车制造商的推动下得到了迅速的发展,而锂离子二次电池凭借其优良的性能成为新一代电动汽车的理想动力源。目前,人们关注的锂离子二次电池的正极活性材料大致可分为三类:以钴酸锂(LiCoO_2)为代表的层状型材料,以磷酸铁锂(LiFePO_4)为代表的橄榄石型材料和以锰酸锂(LiMn_2O_4)为代表的尖晶石结构材料。在这些材料中,尖晶石结构材料因其原料环保、成本低廉、工艺简单、安全性高且倍率性好等优点而被广泛研究。

[0003] 锰基的高压材料,作为一种先进的正极活性材料,而被认为是最有可能成为下一代高性能锂电池的正极活性材料。特别地,具有尖晶石结构的镍锰酸锂的理论比容量为 146.7mAh/g ,工作电压为 4.7Vvs. Li/Li^+ ,理论容量密度可达 695Wh/kg ,是未来电动车用锂离子二次电池的理想材料。具有层状结构的富锂材料,比容量可达 350mAh/g 以上,也属于未来较优的正极材料。

[0004] 但是,对于目前的锰基高压材料,由于传统的碳酸酯类电解液在高压下会生成 H_2O (即便新鲜的电解液中也不可避免地含有痕量的 H_2O), H_2O 与传统的碳酸酯类电解液(含有 LiPF_6)反应生成 HF , HF 进一步腐蚀正极材料表面,进而使正极活性材料表面发生溶解,最终导致活性物质减少。同时,对于镍锰酸锂类正极活性材料,在正极溶解的 Mn 离子会迁移到负极,并在负极沉积,促进负极表面的固体电解质界面膜(SEI膜)分解,消耗电池体系中的活性锂,导致容量的衰减。

[0005] 为了解决该技术问题,人们提出对正极活性材料进行包覆改性,其中采用磷酸锂进行包覆可以达到很好的效果,磷酸锂耐高压,能吸收氢氟酸,而且不含有过渡金属离子,对电池没有副作用。传统的磷酸锂包覆方法包括:(1)将待包覆的正极材料与磷酸锂固相混合并煅烧从而进行包覆;(2)利用溶胶凝胶法对待包覆的正极材料进行磷酸锂包覆。然而传统的磷酸锂包覆方法由于晶格之间的不匹配导致磷酸锂很难均匀的分布在正极活性材料表面,同时传统的固相包覆法包覆效果受到包覆物颗粒尺寸的影响,较大的包覆物颗粒尺寸不利于包覆物的包覆,而获得较小的包覆物颗粒需要对包覆物进行纳米化,具有较高的成本。对于溶胶凝胶的包覆由于在包覆过程中在体系中引入了柠檬酸等有机物,这些有机物需要在更高的温度下烧结才能去除,而高温下大部分包覆物将会发生自身团聚,不利于后续均匀的表面包覆。

发明内容

[0006] 基于此,有必要提供一种磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,能够使磷酸锂均匀的分布在正极活性材料表面。

[0007] 本发明提供一种磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤S10、将磷源和氨水加入去离子水中混合形成包覆分散液,所述磷源为磷酸铁、磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸铜和磷酸镁中的一种或多种;

[0009] 步骤S20、将所述包覆分散液包覆于具有尖晶石结构的正极活性材料表面,干燥得到粉体;以及

[0010] 步骤S30、将所述干燥粉体在 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下进行烧结。

[0011] 在其中一个实施例中,所述正极活性材料的化学式为 $\text{LiMn}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_y$,其中, $0\leq x\leq 0.7$, $3.8\leq y\leq 4.2$,A选自碱土金属元素、准金属元素或过渡金属元素中的一种或多种。

[0012] 在其中一个实施例中,A选自Li、Mg、Zn、Ni、Mn、Fe、Co、Ti、Y、Sc、Ru、Cu、Mo、Ge、W、Zr、Ca、Ta、Al、Nb、B、Si、F、S、P和Sr中的一种或多种。

[0013] 在其中一个实施例中,化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_y$ 中A选自Co和/或Ti;

[0014] 优选地, $0\leq x\leq 0.5$;

[0015] 优选地,所述正极活性材料的粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$,优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0016] 在其中一个实施例中,所述包覆分散液中还含有锂前驱体,所述锂前驱体为氢氧化锂。

[0017] 在其中一个实施例中,所述氨水的摩尔浓度为 $5\text{mol/L}\sim 50\text{mol/L}$,所述磷源、氨水和锂前驱体的质量比为 $(1\sim 5):(20\sim 50):(0.1\sim 2)$ 。

[0018] 在其中一个实施例中,所述包覆分散液和所述正极活性材料的质量比为 $(30\sim 300):(20\sim 200)$ 。

[0019] 在其中一个实施例中,步骤S20包括以下步骤:

[0020] 将所述正极活性材料放置于环境温度为 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的密闭容器中,并利用气流或机械搅拌使所述正极活性材料翻滚;

[0021] 将所述包覆分散液以 $1\text{g/s}\sim 200\text{g/s}$ 的喷射速度喷入所述密闭容器中;以及

[0022] 喷射完后, $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 烘干。

[0023] 在其中一个实施例中,步骤S20包括以下步骤:

[0024] 将所述正极活性材料浸渍在所述包覆分散液中,采用喷雾干燥法或真空耙式干燥法进行干燥。

[0025] 在其中一个实施例中,所述喷雾干燥的方法包括以下步骤:

[0026] 将浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液以 $5\text{g/min}\sim 5\text{kg/min}$ 的喷射速度喷入具有热风循环的腔体中并于所述腔体中停留直至烘干,热风的温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

[0027] 在其中一个实施例中,所述喷雾干燥的方法包括以下步骤:

[0028] 将浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液放入密闭容器中加热,加热温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,加热的同时进行搅拌和抽真空,使溶剂挥发。

[0029] 本发明提供的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,采用含有金属元素的磷酸盐作为磷源,并以氨水作为溶剂形成包覆液,氨水可以络合磷酸盐形成络合物,使得磷酸盐可

以更均匀的形成在正极活性材料表面而不发生团聚,而且本发明技术人员首次发现磷酸盐中含有的镍、钴、锰、铜或镁金属元素,在氨水络合作用后,在低温烧结过程中会扩散入颗粒内部,从而在尖晶石结构的正极活性材料内形成过渡层。这样的过渡层有利于包覆层均匀分布在尖晶石结构的正极活性材料上,起到稳固包覆层和尖晶石结构的正极活性材料的作用,在包覆层和尖晶石结构的正极活性材料之间形成稳定的结构。

附图说明

[0030] 图1为本发明磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法流程图。

具体实施方式

[0031] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0032] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0033] 除了在操作实施例中所示以外或另外表明之外,所有在说明书和权利要求中表示成分的量、物化性质等所使用的数字理解为在所有情况下通过术语“约”来调整。例如,因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,本领域的技术人员能够利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,适当改变这些近似值。用端点表示的数值范围的使用包括该范围内的所有数字以及该范围内的任何范围,例如,1至5包括1、1.1、1.3、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5等等。

[0034] 一般定义的核壳结构是由一种材料通过化学键或其他作用力将另一种材料包覆起来形成的有序组装结构。本发明中定义的一类核壳结构“核”与“壳”实际上是一体的。本发明的改性镍锰酸锂材料结构包括两种相,导致表面层的微观结构与材料内部的微观结构不同,本发明中将这样形成的材料的内部称为“核”,表面层称为“壳”,并将这样结构的材料定义为类核壳结构的材料。

[0035] 请参阅图1,本发明实施例提供一种磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,包括以下步骤:

[0036] S10,将磷源和氨水加入去离子水中混合形成包覆分散液,所述磷源为磷酸铁、磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸铜和磷酸镁中的一种或多种;

[0037] S20,将所述包覆分散液包覆于具有尖晶石结构的正极活性材料表面,干燥得到粉体;以及

[0038] S30,将所述干燥粉体在200℃~600℃下进行烧结。

[0039] 本发明提供的磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法,采用含有金属元素的磷酸盐作为磷源,并以氨水作为溶剂形成包覆液,氨水可以络合磷酸盐形成络合物,使得磷酸盐可以更均匀的形成在正极活性材料表面而不发生团聚,而且本发明技术人员首次发现磷酸盐

中含有的镍、钴、锰、铜或镁金属元素,在氨水络合作用后,在低温烧结过程中会扩散入颗粒内部,从而在尖晶石结构的正极活性材料内形成过渡层。这样的过渡层有利于包覆层均匀分布在尖晶石结构的正极活性材料上,起到稳固包覆层和尖晶石结构的正极活性材料的作用,在包覆层和尖晶石结构的正极活性材料之间形成稳定的结构。

[0040] 优选的,所述磷源为磷酸钴和/或磷酸锰。

[0041] 所述正极活性材料的化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_y$ 中, $0 \leq x \leq 0.7$, $3.8 \leq y \leq 4.2$,A元素为掺杂元素,掺杂元素用于置换过渡金属元素Mn。在一些实施例中,掺杂元素A可由式 $\sum w_i \text{A}_i$ 表示, w_i 是 A_i 在整个掺杂元素A中的原子百分数, $\sum w_i = 1$,其中, $1 \leq i \leq 16$,优选地 $1 \leq i \leq 5$,更优选地 $1 \leq i \leq 3$ 。

[0042] 在一实施例中,A选自Li、Mg、Zn、Ni、Mn、Fe、Co、Ti、Y、Sc、Ru、Cu、Mo、Ge、W、Zr、Ca、Ta、Al、Nb、B、Si、F、S、P和Sr中的一种或多种。优选的,A选自Co和/或Ti。

[0043] 进一步优选地,化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_y$ 中, $0 \leq x \leq 0.5$,在一些实施例中,x为0,在一些实施例中, $0.1 \leq x \leq 0.5$ 。

[0044] 在一优选实施例中,所述正极活性材料的化学式为 LiMn_2O_4 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0045] 所述正极活性材料的粒径可以为 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 之间的任意值,例如还可以为 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$,优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0046] 在一些实施例中,所述包覆分散液中还含有锂前驱体。所述锂前驱体可以给活性材料的界面补锂,为后续生成磷酸锂或磷酸锂盐提供锂的来源,优选的,所述锂前驱体为氢氧化锂。

[0047] 上述磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法形成的磷酸盐包覆层中,磷酸盐为磷酸锂或含有镍、钴、锰、铜或镁金属元素的磷酸锂盐。例如 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCuPO_4 、 LiMgPO_4 和 Li_3PO_4 中的一种或多种。

[0048] 所述氨水的摩尔浓度为 $5\text{mol/L} \sim 50\text{mol/L}$ 。以氨水作为溶剂,氨水易挥发,可以有效地避免在烧结过程中引入其他杂质。

[0049] 所述磷源、氨水和锂前驱体的摩尔比可以为 $(1 \sim 5) : (20 \sim 50) : (0.1 \sim 2)$ 。

[0050] 所述包覆分散液和所述正极活性材料的质量可以比为 $(30 \sim 300) : (20 \sim 200)$ 。

[0051] 步骤S20中,将所述包覆分散液形成在具有尖晶石结构的正极活性材料表面,干燥得到粉体的方法可以有多种。

[0052] 在一实施例中,所述干燥粉体的制备方法可以包括以下步骤:

[0053] S21,将所述正极活性材料放置于环境温度为 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的密闭容器中,并利用气流或机械搅拌使所述正极活性材料翻滚;

[0054] S23,将所述包覆分散液以 $1\text{g/s} \sim 200\text{g/s}$ 的喷射速度喷入所述密闭容器中;以及

[0055] S25,喷射完后, $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 烘干。

[0056] 在液相合成法中,由于固液接触,各相之间存在持续的界面反应,为了避免界面反应带来的影响,通过有效控制界面反应可以实现更好的改性,制备电化学性能更好的正极活性材料。优选的,采用将包覆分散液喷射至所述正极活性材料表面的方法,可以控制固液界面反应时间,精确控制包覆分散液在所述正极活性材料上形成的厚度,因此具有更佳的改性效果,制备的磷酸盐包覆正极活性材料电化学性能更好。

[0057] 优选的,步骤S23中,所述包覆分散液的固含量为20%至40%,所述喷射速度为 1g/

s至10g/s。通过调节所述包覆分散液的固含量和所述包覆分散液的喷射速度可以调节包覆分散液在所述正极活性材料上形成的厚度,在该范围内包覆分散液的固含量和包覆分散液的喷射速度,能够使正极活性材料电化学性能更好。

[0058] 所述密闭容器的环境温度优选为80℃~120℃。

[0059] 在另一实施例中,所述干燥粉体的制备方法可以包括以下步骤:

[0060] S22,将所述正极活性材料浸渍在所述包覆分散液中,采用喷雾干燥法或真空耙式干燥法进行干燥。

[0061] 进一步地,采用步骤S22制备干燥粉体时,所述包覆分散液优选还包括易蒸发的稳定剂。步骤S22中,所述包覆分散液中固相和液相在干燥过程中容易发生分层或沉降,加入稳定剂可以有效避免固相和液相的分离,有利于包覆分散液在正极活性材料表面的均匀分布,使得最终制备的正极活性材料的掺杂界面更均匀。

[0062] 所述稳定剂可以包括聚乙烯醇、聚乙二醇、丙烯腈多元共聚物、聚丙烯酸丁脂、聚丙烯腈中的一种或多种。

[0063] 在一实施例中,步骤S22采用喷雾干燥法进行干燥,包括以下步骤:

[0064] S24,将浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液,以5g/min~5kg/min的喷射速度喷入具有热风循环的腔体中并于所述腔体中停留直至烘干,热风的温度为100℃~200℃。

[0065] 上述喷雾干燥的方法可以使浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液喷洒成极细的雾状液滴,在热风循环中液滴可以迅速气化,形成干燥的粉体。因此,该方法制备干燥粉体的效率更高。

[0066] 在又一实施例中,步骤S22采用真空耙式干燥法进行干燥,包括以下步骤:

[0067] S28,将浸渍有所述正极活性材料的包覆分散液放入密闭容器中加热,加热温度为80℃~200℃,加热的同时进行搅拌和抽真空,使溶剂挥发。

[0068] 上述真空耙式干燥法可以通过控制加热温度和搅拌速度,来控制改性材料的界面状况,调节磷源和待改性的正极活性材料之间的界面反应,使得最终形成的磷酸盐包覆更均匀。

[0069] 所述真空耙式干燥法的加热温度可以为80℃~200℃,优选为100℃~150℃。所述搅拌速度可以为20转/分钟~400转/分钟,优选为50转/分钟~100转/分钟。

[0070] 步骤S30中,所述烧结可以在氧气、空气、氮气、含有还原性气体(如氢气)的气氛或惰性气氛(如氩气)下进行。优选地,所述烧结过程的具体操作为:以0.5~10℃/min的升温速率升温至200℃~600℃,然后经过0.5~10h的烧结,随后以0.5~10℃/min的降温速率降至室温。

[0071] 本发明进一步提供一种由上述磷酸盐包覆正极活性材料的制备方法得到的磷酸盐包覆正极活性材料。

[0072] 所述磷酸盐包覆正极活性材料包括具有尖晶石结构的含锂化合物颗粒和包覆在其表面的磷酸盐包覆层。所述含锂化合物颗粒具有过渡层,所述过渡层含有因烧结而进入所述含锂化合物颗粒中的扩散元素。

[0073] 在一实施例中,所述含锂化合物颗粒的化学式为 $\text{LiMn}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_y$,化学式中x、y和A如上所述。

[0074] 在一实施例中,所述扩散元素为Ni、Co、Mn、Cu和Mg中的一种或多种。

[0075] 所述磷酸盐包覆层中的磷酸盐可以为 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCuPO_4 、 LiMgPO_4 和 Li_3PO_4 中的一种或多种。

[0076] 在一些实施例中,所述磷酸盐为 Li_3PO_4 ,所述扩散元素为Ni、Co、Mn、Cu中的一种或多种。在另一些实施例中,所述磷酸盐为 LiMgPO_4 ,所述扩散元素为Mg。

[0077] 所述磷酸盐包覆层的厚度可以为1nm~50nm之间的任意值,例如还包括2nm、5nm、8nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm,优选为5nm~15nm。

[0078] 所述磷酸盐包覆层在所述含锂化合物颗粒表面的覆盖度可以为1%~100%之间的任意值。在一些实施方案中,所述磷酸盐包覆层在所述含锂化合物颗粒表面的覆盖度为从低端点值10%、20%、30%、40%、50%或60%至高端点值50%、60%、70%、80%或90%。例如,在一些优选地实施方案中,所述磷酸盐包覆层在所述含锂化合物颗粒表面的覆盖度为20%~90%,以及在一些更优选地实施方案为60%~80%。

[0079] 在一些实施例中,所述磷酸盐包覆层可以由单层的磷酸盐颗粒组成。在一些具体实施方案中,所述磷酸盐颗粒的粒径为1nm~50nm,以及在一些优选地具体实施方案中所述磷酸盐颗粒的粒径为5nm~20nm。

[0080] 所述过渡层的厚度可以为0.1 μm ~15 μm 之间的任意值,例如还包括0.15 μm 、0.2 μm 、0.25 μm 、0.3 μm 、0.5 μm 、1 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 、10 μm 、11 μm 、12 μm 、13 μm 、14 μm 。

[0081] 在一些优选地实施例中,所述过渡层的厚度为100nm~250nm。

[0082] 所述过渡层可以分布在距离所述含锂化合物颗粒表面0nm~10nm之间,优选0nm~5nm之间。

[0083] 根据本发明提供的磷酸盐包覆正极活性材料,其中,磷酸盐包覆层和过渡层可以用本领域已知的任何方法测定。例如,可以通过X射线衍射谱和X射线光电子能谱确定磷酸盐包覆层的类型,利用球差校正透射电镜的X射线能谱线扫描测量过渡层中各元素的分布和含量。

[0084] 进一步,本发明还提供一种锂离子二次电池的正极,包括正极集流体和位于所述正极集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括上述的磷酸盐包覆正极活性材料。

[0085] 作为正极集流体,优选如相关技术的锂离子二次电池的正极中所用的由高导电金属形成的导电元件。例如,可以使用铝或包括铝作为主要组分的合金。正极集流体的形状不受特别限制,因为其可取决于锂离子二次电池的形状等而变化。例如,正极集流体可具有各种形状,如杆形、板形、片形和箔形。

[0086] 所述正极活性材料层还包括导电添加剂和粘结剂。

[0087] 所述导电添加剂可以是本领域中常规的导电添加剂,本发明对其没有特别限制。例如,在一些实施方案中,所述导电添加剂为炭黑(例如乙炔黑或Ketjen黑)。

[0088] 所述粘合剂可以是本领域中常规的粘合剂,本发明对其没有特别限制,可以由聚偏二氟乙烯(PVDF)构成,也可以由羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)构成。在一些实施方案中,所述粘合剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)。

[0089] 更进一步地,本发明还提供一种锂离子二次电池,包括:

[0090] 如上所述的正极;

- [0091] 负极,其包括负极集流体和位于所述负极集流体上的负极活性材料层;
- [0092] 隔膜和电解液。
- [0093] 作为负极集流体,
- [0094] 所述负极、隔膜和电解液可以采用本领域中常规的负极集流体、隔膜和电解液材料,本发明对它们没有特别限制。
- [0095] 作为负极集流体可以为铜,负极集流体的形状同样不受特别限制,可以为杆形、板形、片形和箔形,可取决于锂离子二次电池的形状等而变化。所述负极活性材料层包括负极活性材料、导电添加剂和粘结剂。负极活性材料、导电添加剂和粘结剂同样为本领域的常规材料。在一些实施方案中,负极活性材料为金属锂。导电添加剂和粘结剂如上所述,在此不再赘述。
- [0096] 所述隔膜可以选用通常锂离子二次电池中使用的隔膜,可列举出聚乙烯、聚丙烯制膜的微多孔膜;多孔性的聚乙烯膜与聚丙烯的多层膜;由聚酯纤维、芳纶纤维、玻璃纤维等形成的无纺布;以及在它们的表面附着有二氧化硅、氧化铝、二氧化钛等陶瓷微粒而成的基底膜等。在一些实施方案中,隔膜为双面涂覆有氧化铝的PP/PE/PP的三层膜。
- [0097] 所述电解液可以包括电解质和非水有机溶剂。所述电解质优选为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 。所述非水有机溶剂,可以为碳酸酯、酯和醚。其中,可优选采用碳酸酯,如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙基甲基酯(EMC)。在一些实施方案中,所述电解液是 LiPF_6 的浓度为 1mol/L 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)非水系电解液,其中,EC与DMC的体积比为1:1。
- [0098] 以下为具体实施例,旨在对本发明做进一步的详细说明,以帮助本领域技术及研究人员进一步理解本发明,有关技术条件等并不构成对本发明的任何限制。在本发明权利要求范围内所做的任何形式的修改,均在本发明权利要求的保护范围之内。
- [0099] 实施例1
- [0100] (1) 将0.3g磷酸镍、0.15g氢氧化锂和25mL氨水(摩尔浓度为 2mol/L)均匀混合形成包覆分散液。
- [0101] (2) 将10g LiMn_2O_4 (粒径为200nm)放置于环境温度为 100°C 的反应仓中,利用气流使正极活性材料 LiMn_2O_4 翻滚。
- [0102] (3) 将步骤(1)中的包覆分散液从直径为 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 的喷嘴中喷射至反应仓中,使包覆分散液形成在正极活性材料表面。
- [0103] (4) 包覆液喷射完后,在 120°C 下直接烘干,得到干燥粉体。
- [0104] (5) 将步骤(4)中的干燥粉体在空气中 450°C 下烧结3小时,得到磷酸盐包覆正极活性材料。
- [0105] 实施例2
- [0106] (1) 将0.3g磷酸镍、0.1g氢氧化锂和25mL氨水(摩尔浓度为 2mol/L)均匀混合形成包覆分散液。
- [0107] (2) 将10g LiMn_2O_4 (粒径为200nm)浸渍在步骤(1)中的包覆分散液中,然后将浸渍溶液从直径为 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 的喷嘴中喷射至具有热风循环的腔体中,热风的温度为 100°C 。
- [0108] (3) 包覆液喷射完后,在 100°C 下烘干,得到干燥粉体。
- [0109] (4) 将步骤(3)中的干燥粉体在空气中 450°C 下烧结3小时,得到磷酸盐包覆正极活

性材料。

[0110] 实施例3

[0111] (1) 将0.3g磷酸镍、0.1g氢氧化锂和25mL氨水(摩尔浓度为2mol/L)均匀混合形成包覆分散液。

[0112] (2) 将10g LiMn_2O_4 (粒径为200nm) 浸渍在步骤(1)中的包覆分散液中,然后将浸渍溶液放入密闭腔体中进行加热,加热的同时进行搅拌和抽真空,加热温度为120℃,搅拌速度为60转每分钟,使溶剂挥发,得到干燥粉体。

[0113] (3) 将步骤(2)中的干燥粉体在空气中450℃下烧结3小时,得到磷酸盐包覆正极活性材料。

[0114] 实施例4

[0115] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,将 LiMn_2O_4 替换为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

[0116] 实施例5

[0117] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,将磷酸镍替换为磷酸钴。

[0118] 实施例6

[0119] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,将磷酸镍替换为磷酸锰。

[0120] 实施例7

[0121] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,将磷酸镍替换为磷酸铜。

[0122] 实施例8

[0123] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,将磷酸镍替换为磷酸镁。

[0124] 对比例1

[0125] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,不加氨水。

[0126] 性能测试

[0127] 将实施例1~8中制备的磷酸盐包覆正极活性材料按照如下的步骤装配成扣式电池。

[0128] (1) 制备正极极片将实施例中制备的正极活性材料、炭黑作为导电添加剂和聚偏二氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,按照重量比80:10:10分散于N甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,制备成均匀的正极浆料。将均匀的正极浆料均匀涂覆在厚度为15 μm 的铝箔集流体上,在55℃下烘干,形成厚度为100 μm 的极片,将极片置于辊压机下辊压(压力约为1MPa*1.5cm²),裁剪成直径为 ϕ 14mm的圆片,然后置于真空烘箱中于120℃下烘6小时,自然冷却后,取出置于手套箱中用作正极极片。

[0129] (2) 装配锂离子二次电池

[0130] 在充满惰性气氛的手套箱中,以金属锂作为电池的负极,双面涂覆氧化铝的PP/PE/PP的隔膜放在正极和负极之间,滴加1M常用的碳酸酯类电解液,以步骤(1)制备的正极极片为正极,装配成型号为CR2032的扣式电池。

[0131] 高温循环测试:

[0132] 将制备的扣式电池在室温(25℃)条件下静置10个小时后,然后对扣式电池进行充放电活化,随后采用蓝电电池充放电测试仪对上述制备的扣式电池进行充放电循环测试。首先在室温条件下(25℃),以0.1C的倍率循环1周,然后以0.2C的倍率继续循环4周,其中,控制电池的充放电电压范围为3V~4.3V。然后,将扣式电池转移至55℃的高温环境中,以

0.2C的倍率继续循环50周,同时控制电池的充放电电压范围仍为3V~4.3V。

[0133] 实施例2的正极活性材料制备的扣式电池在性能测试中,控制电池的充放电电压范围为3.5V~4.9V。

[0134] 与采用包覆前的正极活性材料 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 作为对照,测得的数据列于表1中。

[0135] 表1.本发明各实施例的正极活性材料的电化学性能

样品	测试温度 $^{\circ}\text{C}$	初始可逆容量 mAh/g	50次循环后可逆容量 mAh/g	50次循环后库伦效率%
LiMn_2O_4	55	115	88	99
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	55	133.6	111.9	98.24
实施例 1	55	114.4	106.8	99.2
实施例 2	55	113.6	109.7	99.4
实施例 3	55	115.2	107.4	99.3
实施例 4	55	133.2	125	98.86
实施例 5	55	113.9	106.7	99.2
实施例 6	55	115.8	105.2	99.2
实施例 7	55	114.8	106.3	99.3
实施例 8	55	113.9	104.8	99.3
对比例 1	55	116.2	92	98.9

[0137] 从上表的数据可以看出,相比于原始正极活性材料 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 以及对比例1,本发明实施例1~8制备的正极活性材料的电化学性能更好。

[0138] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0139] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

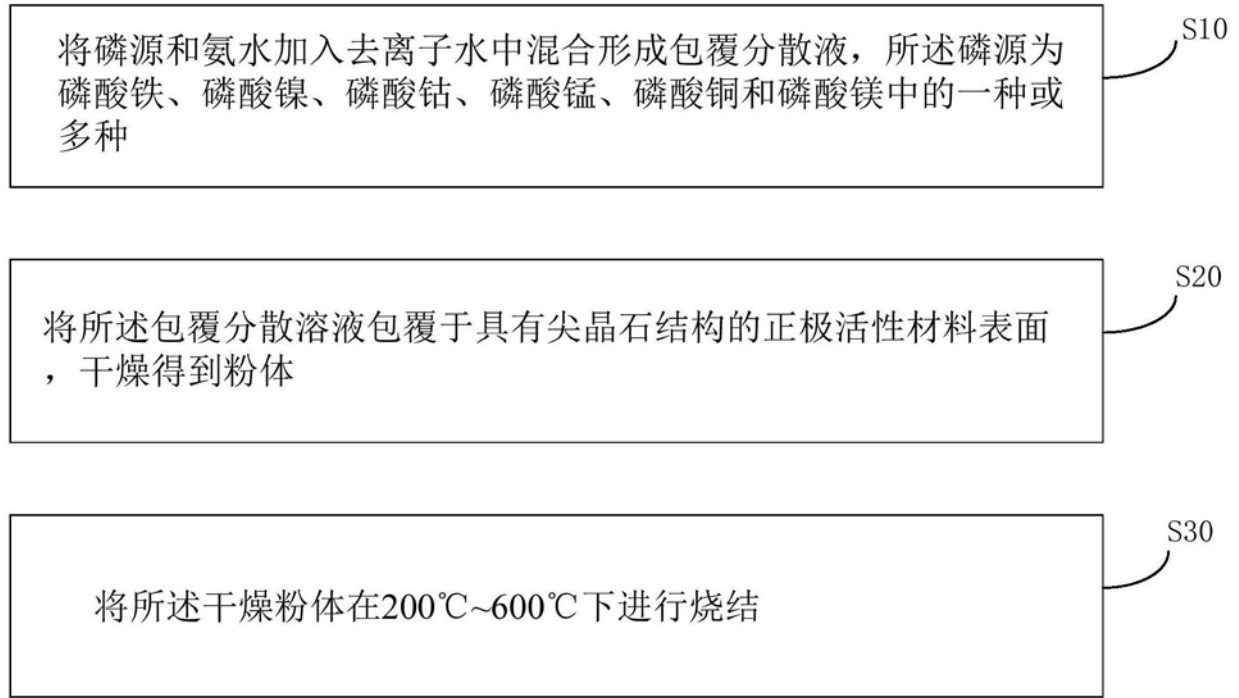


图1