



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116825995 A

(43) 申请公布日 2023.09.29

(21) 申请号 202310800369.X

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2023.06.30

B60K 1/04 (2019.01)

B60L 50/64 (2019.01)

(71) 申请人 天津市捷威动力工业有限公司

地址 300380 天津市西青区西青汽车工业
区开源路11号

(72) 发明人 马晓丽 芦佳雪 尚美 郭建
高秀玲

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 刘逸卿

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种复合包覆正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种复合包覆正极材料及其制备方法和应用,所述复合包覆正极材料包括钴酸锂和包覆在所述钴酸锂表面的复合包覆层,所述复合包覆层的材料包括磷酸铁和氧化钪;通过选择钴酸锂作为基体材料,选择磷酸铁和氧化钪二者搭配作为复合包覆层的材料,在钴酸锂表面形成了紧密的包覆层,能有效防止钴酸锂与电解液直接接触而发生副反应,进而提高了复合包覆正极材料的结构稳定性,同时所述复合包覆层中的磷酸铁能够与SEI膜中聚合物组分相互作用形成有利于锂离子传输的界面层,进而有利于提高复合包覆正极材料的界面传输性,使得包含所述复合包覆正极材料的锂离子电池具有较高的放电容量和优异的循环性能。

1. 一种复合包覆正极材料,其特征在于,所述复合包覆正极材料包括钴酸锂和包覆在所述钴酸锂表面的复合包覆层,所述复合包覆层的材料包括磷酸铁和氧化钪。

2. 根据权利要求1所述的复合包覆正极材料,其特征在于,所述钴酸锂的化学式为 $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$;

其中, $0.9 \leq x \leq 0.99$, M选自B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te、Ir或Bi中的任意一种或者至少两种的组合;

优选地,所述M选自B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te、Ir或Bi中的至少5种的组合;

优选地,所述M选自Ni、Cu、Mg、Mn和Ti的组合;

优选地,所述钴酸锂的化学式为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 或 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Y}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的复合包覆正极材料,其特征在于,所述钴酸锂通过将钴源、锂源和M源共同烧结后得到;

其中, M选自B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te、Ir或Bi中的任意一种或者至少两种的组合;

优选地,所述钴源包括四氧化三钴;

优选地,所述锂源包括碳酸锂和/或氢氧化锂;

优选地,所述M源包括M的硫酸盐和/或M的氧化物;

优选地,所述烧结的温度为500~1200℃,进一步优选为800~1100℃;

优选地,所述烧结的时间为4~20h,进一步优选为8~15h。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的复合包覆正极材料,其特征在于,以所述钴酸锂的质量为100%计,所述磷酸铁的质量百分含量为0.2~10%;

优选地,所述磷酸铁的粒径不高于500nm。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的复合包覆正极材料,其特征在于,所述磷酸铁通过如下方法制备得到,所述方法包括:将铁盐和磷酸盐在有机溶剂中进行混合,反应,得到所述磷酸铁;

优选地,所述铁盐包括氯化铁、硝酸铁或硫酸铁中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述磷酸盐包括磷酸二氢钠;

优选地,所述有机溶剂包括乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇或甘油中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述混合的温度为30~80℃;

优选地,所述混合的时间为2~12h;

优选地,所述反应的温度为100~200℃;

优选地,所述反应的时间为2~15h;

优选地,所述反应结束后还包括干燥的步骤;

优选地,所述干燥的温度为60~100℃;

优选地,所述干燥的时间为6~12h。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的复合包覆正极材料,其特征在于,以所述钴酸锂的质量为100%计,所述氧化钪的质量百分含量为0.2~8%。

7. 一种如权利要求1~6任一项所述复合包覆正极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:将钽源、磷酸铁和钴酸锂在水中混合,经干燥和煅烧,得到所述复合包覆正极材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述钽源包括硝酸钽;

优选地,所述混合的温度为30~80℃;

优选地,所述混合的时间为3~8h;

优选地,所述干燥的温度为80~120℃;

优选地,所述干燥的时间为8~12h;

优选地,所述煅烧的温度为200~1000℃;

优选地,所述煅烧的时间为4~12h。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括如权利要求1~6任一项所述的复合包覆正极材料。

10. 一种如权利要求9所述的锂离子电池在新能源汽车中的应用。

一种复合包覆正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种复合包覆正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 层状钴酸锂作为最常用的商用锂离子电池正极材料之一,其具有较高的理论比容量和工作电压,因此能量密度较高,但是由于过渡金属间存在静电斥力,当超过50%的锂离子从钴酸锂中脱出时,其晶体结构的稳定性会被破坏,因此,钴酸锂的实际比容量仅为其理论比容量的一半。目前,为了提高钴酸锂电池的放电比容量,一方面,其充电截止电压也从最早商业化时的4.20V逐渐提升至4.45V,甚至更高,但是较高的充电截止电压会导致钴酸锂发生不可逆的相变,导致其层状晶体结构容易坍塌、释氧和钴溶出,导致电池的循环寿命变短、安全性变差等;另一方面,用镍元素和锰元素取代钴酸锂中的部分钴元素形成三元材料($\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z$),可以使结构更加稳定,提高容量。

[0003] CN111540890A公开了一种镍钴锰酸锂三元正极材料及其制备方法。其中,该制备方法包括以下步骤:1)通过共沉淀法制备镍钴锰酸锂三元材料碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{CO}_3$,其中, $0.6 \leq x < 1, 0 < y \leq 0.2, 0 < 1-x-y \leq 0.22$;2)将步骤1)制备得到镍钴锰酸锂三元材料碳酸盐前驱体与锂盐、添加剂混合后置于氧气炉中烧结,经冷却、粉碎、筛分得到锂离子电池单晶镍钴锰酸锂三元正极材料,通过该方法制备正极材料与传统的二次颗粒型的正极材料相比,具有更高的压实密度,能有效避免在辊压过程中出现球裂的现象,既提高了能量密度,也保证了颗粒的完整性。

[0004] 但是,镍钴锰酸锂三元材料的晶格中锂离子和镍离子的离子半径接近,易发生元素混排,降低材料的可逆性;并且镍钴锰酸锂三元材料在充放电循环过程中会与电解液直接,进而导致过渡金属离子在电解液中溶解并发生副反应,使其循环性能下降,使得镍钴锰三元材料制备得到的锂离子电池的放电容量和循环性能有待提高。

[0005] 因此,开发一种放电容量高且循环性能优异的复合包覆正极材料,是本领域急需解决的技术问题。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种复合包覆正极材料及其制备方法和应用,所述复合包覆正极材料采用磷酸铁和氧化钨二者搭配对钴酸锂表面进行包覆,不仅有助于提升其界面传输性,且能有效防止钴酸锂与电解液直接接触发生副反应,进而使包含所述复合包覆正极材料的锂离子电池具有优异的循环性能、倍率性能和较高的放电比容量。

[0007] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供一种复合包覆正极材料,所述复合包覆正极材料包括钴酸锂和包覆在所述钴酸锂表面的复合包覆层,所述复合包覆层的材料包括磷酸铁和氧化钨。

[0009] 本发明提供的复合包覆正极材料包括钴酸锂,所述钴酸锂表面均匀包覆有磷酸铁和氧化钨形成的致密的复合包覆层;一方面,复合包覆层中的磷酸铁能够与SEI膜中的聚合物组分相互作用形成有利于锂离子传输的界面层,进而提高了复合包覆正极材料的动力学性能,减少了电极极化反应的发生,从而提高了材料的放电容量和倍率性能;另一方面,采用氧化钨和磷酸铁搭配进行复合包覆,使得复合包覆层的结构稳定性更高,能进一步避免了因电极材料和电解液的直接接触而发生的副反应,从而提高了材料的循环稳定性。

[0010] 综上所述,本发明采用磷酸铁和氧化钨二者搭配复合包覆在钴酸锂表面,在大幅度提升了材料首次放电比容量的同时也保证了该材料具有优异的循环稳定性。

[0011] 优选地,所述钴酸锂的化学式为 $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$;

[0012] 其中, $0.9 \leq x \leq 0.99$ (例如0.91、0.92、0.93、0.94、0.95、0.96、0.97或0.98等),M选自B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te、Ir或Bi中的任意一种或者至少两种的组合。

[0013] 作为本发明的优选技术方案,在钴酸锂材料中掺杂M,M可以当作“支柱”来稳定脱锂状态下钴酸锂的晶体结构,抑制其高电压下的结构变化,提高材料高电压时的稳定性,能够适应锂离子在脱出和嵌入过程中局部相互作用的变化,M的掺杂还可以增大了锂离子层的层间距,提高晶体结构中锂离子的扩散速率,最终使其表现出良好的结构稳定性、优异的长循环性能以及出色的倍率性能。

[0014] 优选地,所述M选自B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te、Ir或Bi中的至少5种的组合。

[0015] 作为本发明的优选技术方案,在钴酸锂材料中所掺杂上述至少5种M元素,可以进一步稳定钴酸锂材料的晶体结构,提高其充放电容量,使得到的复合包覆正极材料具有超高的长循环稳定性以及出色的倍率性能。

[0016] 优选地,所述M选自Ni、Cu、Mg、Mn和Ti的组合。

[0017] 作为本发明的优选技术方案,选择上述5种元素进行协调配合对钴酸锂进行掺杂能够更好的提升复合包覆正极材料的稳定性和电化学性能;其中,Ni、Cu搭配Co负责电荷补,提供有效容量,Mg、Mn和Ti负责调控初始材料的电子结构提升材料的充放电电压,并在锂离子离子脱出/嵌入的过程中稳定框架的晶体结构。

[0018] 优选地,所述钴酸锂的化学式为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 或 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Y}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 。

[0019] 优选地,所述钴酸锂通过将钴源、锂源和M源共同烧结得到;

[0020] 其中,M选自B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Te、Ir或Bi中的任意一种或者至少两种的组合。

[0021] 优选地,所述钴源包括四氧化三钴。

[0022] 优选地,所述锂源包括碳酸锂和/或氢氧化锂。

[0023] 优选地,所述M源包括M的硫酸盐和/或M的氧化物。

[0024] 优选地,所述烧结的温度为 $500 \sim 1200^\circ\text{C}$,例如 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 或 1100°C 等,进一步优选为 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 。

[0025] 优选地,所述烧结的时间为 $4 \sim 20\text{h}$,例如 5h 、 7h 、 9h 、 11h 、 13h 、 15h 、 17h 或 19h 等,进一步优选为 $8 \sim 15\text{h}$ 。

[0026] 优选地,以所述钴酸锂的质量为100%计,所述磷酸铁的质量百分含量为0.2~10%,例如0.5%、1%、1.5%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%或9%等。

[0027] 优选地,所述磷酸铁的粒径不高于500nm,例如450nm、400nm、350nm、300nm、250nm、200nm、150nm或100nm等。

[0028] 作为本发明的优选技术方案,限定磷酸铁的粒径不高于500nm使其能更好的提升复合包覆正极材料的循环性能和放电容量,如果磷酸铁的粒径过大,则会导致无法形成有效包覆且会阻碍锂离子传输,影响最终得到的复合包覆正极材料的充放电性能和循环性能。

[0029] 优选地,所述磷酸铁通过如下方法制备得到,所述方法包括:将铁盐和磷酸盐在有机溶剂中进行混合,反应,得到所述磷酸铁。

[0030] 优选地,所述铁盐包括氯化铁、硝酸铁或硫酸铁中的任意一种或至少两种的组合。

[0031] 优选地,所述磷酸盐包括磷酸二氢钠。

[0032] 优选地,所述有机溶剂包括乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇或甘油中的任意一种或至少两种的组合。

[0033] 优选地,所述混合的温度为30~80℃,例如40℃、50℃、60℃或70℃等。

[0034] 优选地,所述混合的时间为2~12h,例如3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h或11h等。

[0035] 优选地,所述反应的温度为100~200℃,例如110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃或190℃等。

[0036] 优选地,所述反应的时间为2~15h,例如3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h或14h等。

[0037] 优选地,所述反应结束后还包括干燥的步骤。

[0038] 优选地,所述干燥的温度为60~100℃,例如65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃或95℃等。

[0039] 优选地,所述干燥的时间为6~12h,例如7h、8h、9h、10h或11h等。

[0040] 优选地,以所述钴酸锂的质量为100%计,所述氧化钪的质量百分含量为0.2~8%,例如0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%或7%等。

[0041] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述复合包覆正极材料的制备方法,所述制备方法包括:将钪源、磷酸铁和钴酸锂在水中混合,经干燥和煅烧,得到所述复合包覆正极材料。

[0042] 优选地,所述钪源包括硝酸钪。

[0043] 优选地,所述混合的温度为30~80℃,例如35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃或75℃等。

[0044] 优选地,所述混合的时间为3~8h,例如3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h或7.5h等。

[0045] 优选地,所述干燥的温度为80~120℃,例如85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃或115℃等。

[0046] 优选地,所述干燥的时间为8~12h,例如8.5h、9h、9.5h、10h、10.5h、11h或11.5h等。

[0047] 优选地,所述煅烧的温度为200~1000℃,例如300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、

800℃或900℃等。

[0048] 优选地,所述煅烧的时间为4~12h,例如5h、6h、7h、8h、9h、10h或11h等。

[0049] 作为本发明的优选技术方案,所述复合包覆正极材料的制备方法包括如下步骤:

[0050] (1)将钽源溶解在去离子水中,得到0.01~0.1mol/L的钽源水溶液;

[0051] (2)将磷酸铁和钴酸锂加入步骤(1)得到的钽源水溶液中,经干燥和煅烧,得到所述复合包覆正极材料。

[0052] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括如第一方面所述的复合包覆正极材料。

[0053] 第四方面,本发明提供一种如第三方面所述的锂离子电池在新能源汽车中的应用。

[0054] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0055] 本发明提供的复合包覆正极材料包括钴酸锂和包覆在所述钴酸锂表面的复合包覆层,所述复合包覆层的材料包括磷酸铁和氧化钽;通过选择钴酸锂作为基体材料,选择磷酸铁和氧化钽二者搭配作为复合包覆层的材料,在钴酸锂形成了紧密的包覆层,能有效防止钴酸锂与电解液直接接触而发生副反应,进而提高了复合包覆正极材料的结构稳定性,同时所述复合包覆层中的磷酸铁能够与SEI膜中聚合物组分相互作用形成有利于锂离子传输的界面层,进而有利于提高复合包覆正极材料的界面传输性,使得包含所述复合包覆正极材料的锂离子电池具有较高的放电容量和优异的循环性能。

具体实施方式

[0056] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0057] 制备例1

[0058] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$;

[0059] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 TiO_2 和 Al_2O_3 混合按照化学计量比混合均匀,在1050℃的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0060] 制备例2

[0061] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$;

[0062] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 TiO_2 和 Al_2O_3 混合按照化学计量比混合均匀,在1100℃的空气气氛中焙烧8h,得到所述钴酸锂粉末。

[0063] 制备例3

[0064] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Y}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$;

[0065] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 Y_2O_3 和 Al_2O_3 混合按照化学计量比混合均匀,在950℃的空气气氛中焙烧15h,得到所述钴酸锂粉末。

[0066] 制备例4

[0067] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.955}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$;

[0068] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 TiO_2 和 Al_2O_3 混合按照化学计量比混合均匀,在1050℃的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0069] 制备例5

[0070] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.955}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$;

[0071] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 MgO 和 Al_2O_3 混合按照化学计量比混合均匀,在 1050°C 的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0072] 制备例6

[0073] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$;

[0074] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 MgO 、 TiO_2 和 Al_2O_3 混合按照化学计量比混合均匀,在 1050°C 的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0075] 制备例7

[0076] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$;

[0077] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 和 NiO 混合按照化学计量比混合均匀,在 1050°C 的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0078] 制备例8

[0079] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$;

[0080] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 和 NiO 混合按照化学计量比混合均匀,在 1050°C 的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0081] 制备例9

[0082] 一种钴酸锂粉末,其化学式为 LiCoO_2 ;

[0083] 其制备方法包括:将 Co_3O_4 和 Li_2CO_3 按照化学计量比混合均匀,在 1050°C 的空气气氛中焙烧9h,得到所述钴酸锂粉末。

[0084] 制备例10

[0085] 一种磷酸铁粉末,其粒径约为200nm;

[0086] 其制备方法包括:在100mL烧杯中加入60mL乙二醇溶液,将烧杯放入 45°C 的恒温水浴锅中,在不断搅拌下加入0.03mol无水氯化铁,待无水氯化铁完全溶解后,滴入3mL 2mol/L的磷酸二氢钠水溶液,在 40°C 恒温搅拌2h后,将溶液转移至100mL的聚四氟乙烯内衬的反应釜内,在 120°C 的恒温烘箱内反应5h,反应完成后,将反应釜自然冷却至室温,倾去上清液,将沉淀转移至离心管进行离心分离,依次用超纯水和无水乙醇洗涤,将产物放入 80°C 的真空干燥箱中烘干6h,得到所述磷酸铁粉末。

[0087] 制备例11

[0088] 一种磷酸铁粉末,其粒径约为500nm;

[0089] 其制备方法包括:在100mL烧杯中加入60mL乙二醇溶液,将烧杯放入 45°C 的恒温水浴锅中,在不断搅拌下加入0.03mol无水氯化铁,待无水氯化铁完全溶解后,滴入3mL 2mol/L的磷酸二氢钠水溶液,在 40°C 恒温搅拌2h后,将溶液转移至100mL的聚四氟乙烯内衬的反应釜内,在 120°C 的恒温烘箱内反应10h,反应完成后,将反应釜自然冷却至室温,倾去上清液,将沉淀转移至离心管进行离心分离,依次用超纯水和无水乙醇洗涤,将产物放入 80°C 的真空干燥箱中烘干6h,得到所述磷酸铁粉末。

[0090] 制备例12

[0091] 一种磷酸铁粉末,其粒径约为700nm;

[0092] 其制备方法包括:在100mL烧杯中加入60mL乙二醇溶液,将烧杯放入 45°C 的恒温水浴锅中,在不断搅拌下加入0.03mol无水氯化铁,待无水氯化铁完全溶解后,滴入3mL 2mol/L

L的磷酸二氢钠水溶液,在40℃恒温搅拌2h后,将溶液转移至100mL的聚四氟乙烯内衬的反应釜内,在120℃的恒温烘箱内反应16h,反应完成后,将反应釜自然冷却至室温,倾去上清液,将沉淀转移至离心管进行离心分离,依次用超纯水和无水乙醇洗涤,将产物放入80℃的真空干燥箱中烘干6h,得到所述磷酸铁粉末。

[0093] 实施例1

[0094] 一种复合包覆正极材料,其包括钴酸锂(制备例1),钴酸锂表面包覆有磷酸铁(制备例10)和氧化钪;

[0095] 其中,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为1%,氧化钪的质量也为1%;

[0096] 本实施例提供的复合包覆正极材料的制备方法包括如下步骤:

[0097] (1) 将硝酸钪($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于去离子水中,得到摩尔浓度为0.1mol/L的硝酸钪溶液;

[0098] (2) 将钴酸锂、纳米磷酸铁分散于步骤(1)得到的硝酸钪溶液中,在30℃的恒温水浴下搅拌4h,再置于90℃的烘箱中干燥8h,最后再置于600℃的马弗炉中煅烧6h,得到所述复合包覆正极材料。

[0099] 实施例2

[0100] 一种复合包覆正极材料,其包括钴酸锂(制备例2),钴酸锂表面包覆有纳米磷酸铁(制备例10)和氧化钪;

[0101] 其中,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为0.5%,氧化钪的质量为2%;

[0102] 本实施例提供的复合包覆正极材料的制备方法包括如下步骤:

[0103] (1) 将硝酸钪($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于去离子水中,得到摩尔浓度为0.1mol/L的硝酸钪溶液;

[0104] (2) 将钴酸锂、纳米磷酸铁分散于步骤(1)得到的硝酸钪溶液中,在30℃的恒温水浴下搅拌4h,再置于90℃的烘箱中干燥8h,最后再置于600℃的马弗炉中煅烧6h,得到所述复合包覆正极材料。

[0105] 实施例3

[0106] 一种复合包覆正极材料,其包括钴酸锂(制备例3),钴酸锂表面包覆有纳米磷酸铁(制备例10)和氧化钪;

[0107] 其中,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为2%,氧化钪的质量为0.2%;

[0108] 本实施例提供的复合包覆正极材料的制备方法包括如下步骤:

[0109] (1) 将硝酸钪($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于去离子水中,得到摩尔浓度为0.1mol/L的硝酸钪溶液;

[0110] (2) 将钴酸锂、纳米磷酸铁分散于步骤(1)得到的硝酸钪溶液中,在30℃的恒温水浴下搅拌4h,再置于90℃的烘箱中干燥8h,最后再置于600℃的马弗炉中煅烧6h,得到所述复合包覆正极材料。

[0111] 实施例4

[0112] 一种复合包覆正极材料,其与实施例1的区别仅在于,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为10%,氧化钪的质量为0.2%,其他物质、参数和制备方法均与实施例1相同。

[0113] 实施例5

[0114] 一种复合包覆正极材料,其与实施例1的区别仅在于,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为0.2%,氧化钪的质量为8%,其他物质、参数和制备方法均与实施例1相同。

[0115] 实施例6

[0116] 一种复合包覆正极材料,其与实施例1的区别仅在于,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为15%,氧化钪的质量为0.1%,其他物质、参数和制备方法均与实施例1相同。

[0117] 实施例7

[0118] 一种复合包覆正极材料,其与实施例1的区别仅在于,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为0.1%,氧化钪的质量为10%,其他物质、参数和制备方法均与实施例1相同。

[0119] 实施例8~13

[0120] 一种复合包覆正极材料,其与实施例1的区别仅在于,分别采用制备例4~9得到的钴酸锂替换制备例1得到的钴酸锂,其他物质、参数和制备方法均与实施例1相同。

[0121] 实施例14~15

[0122] 一种复合包覆正极材料,其与实施例1的区别仅在于,分别采用制备例11和12得到的磷酸铁粉末替换制备例10得到的磷酸铁粉末,其他物质、参数和制备方法均与实施例1相同。

[0123] 对比例1

[0124] 一种钴酸锂正极材料,其仅为制备例1得到的钴酸锂粉末。

[0125] 对比例2

[0126] 一种包覆正极材料,其包括钴酸锂(制备例1),钴酸锂表面仅包覆磷酸铁(制备例10);

[0127] 其中,以钴酸锂的质量为100%计算,磷酸铁的质量为2%;

[0128] 本对比例提供的复合包覆正极材料的制备方法包括:将钴酸锂、磷酸铁分散于去离子水中,在30℃的恒温水浴下搅拌4h,再置于90℃的烘箱中干燥8h,最后再置于600℃的马弗炉中煅烧6h,得到所述包覆正极材料。

[0129] 对比例3

[0130] 一种包覆正极材料,其包括钴酸锂(制备例1),钴酸锂表面仅包覆氧化钪;

[0131] 其中,以钴酸锂的质量为100%计算,氧化钪的质量为2%;

[0132] 本对比例提供的复合包覆正极材料的制备方法包括如下步骤:

[0133] (1) 将硝酸钪($\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于去离子水中,得到摩尔浓度为0.5mol/L的硝酸钪溶液;

[0134] (2) 将钴酸锂分散于步骤(1)得到的硝酸钪溶液中,在30℃的恒温水浴下搅拌4h,再置于90℃的烘箱中干燥8h,最后再置于600℃的马弗炉中煅烧6h,得到所述包覆正极材料。

[0135] 应用例1

[0136] 一种锂离子电池,其包括正极、负极、隔膜和电解液;

[0137] 其中,正极的材料包括质量百分含量分别为90%、5%、2.5%和2.5%的复合包覆

正极材料(实施例1)、PVDF、多壁碳管和SP;

[0138] 负极的材料包括百分含量分别为95.5%、1.4%、1.1%和2%的石墨、SBR、CMC和SP;

[0139] 隔膜为陶瓷隔膜;

[0140] 电解液包括体积比为35:5:60:1:1的EC、PC、EMC、VC和PS,再加入LiPF₆,使得LiPF₆的浓度为1mol/L;

[0141] 本应用例提供的锂离子电池的制备工艺包括如下步骤:

[0142] (1)将正极的材料和NMP混合,得到固含量为50%的正极浆料,进行涂布、辊压和模切,得到正极极片;

[0143] 将负极的材料和水混合,得到固含量为48%的负极浆料,进行涂布、辊压和模切,得到负极极片;

[0144] (2)将步骤(1)得到的正极极片、负极极片和隔膜进行组装,注入电解液,进行分容、化成,得到所述锂离子电池。

[0145] 应用例2~15

[0146] 一种锂离子电池,其与应用例1的区别仅在于,分别采用实施例2~15得到的复合包覆正极材料替换实施例1得到的复合包覆正极材料,其他物质、用量和制备方法均与应用例1相同。

[0147] 对比应用例1

[0148] 一种锂离子电池,其与应用例1的区别仅在于,采用对比例1得到的钴酸锂材料替换实施例1得到的复合包覆正极材料,其他物质、用量和制备方法均与应用例1相同。

[0149] 对比应用例2~3

[0150] 一种锂离子电池,其与应用例1的区别仅在于,分别采用对比例2~3得到的包覆正极材料替换实施例1得到的复合包覆正极材料,其他物质、用量和制备方法均与应用例1相同。

[0151] 性能测试:

[0152] (1)首次放电容量:在电压范围为3.0~4.5V,采用1C的倍率进行放电,测试放电容量;

[0153] (2)循环性能:在45℃条件下进行1C循环,记录循环20周、30周和50周的容量保持率。

[0154] 按照上述测试方法对应用例1~15和对比应用例1~3提供的锂离子电池进行测试,测试结果如表1所述:

[0155] 表1

	首次放电容量/mAh/g	循环性能/%		
		20 周	30 周	50 周
[0156] 应用例 1	196.5	98.2	97.4	96.3
应用例 2	197.5	98.2	97.4	96.3
应用例 3	196.2	97.8	96.4	96.0
应用例 4	195.2	97.2	96.1	95.7
应用例 5	195.8	98.0	97.4	96.0
应用例 6	194.0	96.0	94.6	92.3
应用例 7	193.8	95.9	94.3	91.9
应用例 8	193.2	95.3	93.2	89.6
应用例 9	192.9	95.1	93.1	89.6
应用例 10	192.1	94.8	92.7	88.6
应用例 11	192.0	94.2	92.1	88.2
应用例 12	192.5	93.6	91.8	87.9
[0157] 应用例 13	190.6	93.3	91.3	87.2
应用例 14	195.1	97.1	95.6	95.1
应用例 15	191.2	94.2	91.4	87.3
对比应用例 1	186.6	91.9	88.2	83.6
对比应用例 2	188.9	92.2	89.1	84.7
对比应用例 3	188.6	92.5	89.6	85.0

[0158] 根据表1数据可以看出：

[0159] 应用例1~15得到的锂离子电池的首次放电容量高达190.6~197.5mAh/g,循环性能显示,循环20周的容量保持率为93.3~98.2%,循环30周的容量保持率为91.3~97.4%,循环50周的容量保持率为87.2~96.3%,具有优异的循环性能。

[0160] 比较应用例1和对比应用例1~3的数据可以看出,正极材料仅为钴酸锂粉末,而未设置包覆层(对比应用例1)、包覆层的材料仅为磷酸铁(对比应用例2)以及包覆层的材料仅为氧化钨(对比应用例3)均会导致得到的锂离子电池的首次放电容量下降,且循环性能变

差。

[0161] 再根据应用例1和应用例6~7的数据还可以发现,包覆层中磷酸铁和氧化钪的添加量也会对最终锂离子电池的循环性能产生影响。

[0162] 再进一步根据应用例1和应用例8~13的数据还可以看出,采用五种元素搭配钴得到的钴酸锂材料制备得到的锂离子电池的综合性能最优。

[0163] 最后根据应用例1和应用例14~15的数据可以看出,包覆的磷酸铁粉末的粒径过大也会影响得到的锂离子电池的首次放电容量和循环性能。

[0164] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明一种复合包覆正极材料及其制备方法和应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。